

CHIMICA AMBIENTALE

*CdL triennale in
Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e la Natura*

*Docente
Pierluigi Barbieri*

SSD Chimica dell'ambiente e dei beni culturali, CHIM/12

Suolo e sedimenti

La contaminazione dei suoli con rifiuti non è un fenomeno recente

Es. ai tempi degli antichi Romani era già diffusa l'estrazione di minerali metallici e separazione del metallo da scorie con contaminazione delle campagne circostanti

(<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19157518>

<http://www.sabc.uniss.it/articoli/Saturnismo.pdf>)

la rivoluzione industriale 1750 -> inquinamento

Accelerazione nell'ultimo secolo, esp. post WWII

Chimica di base del suolo

Piccole particelle solide

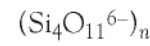
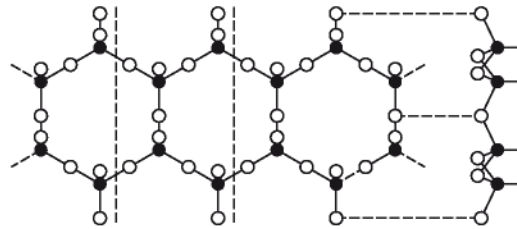
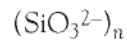
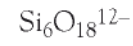
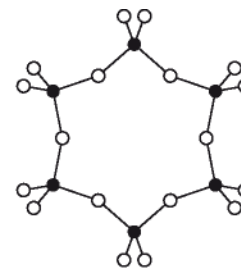
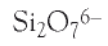
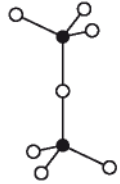
90% natura inorganica (roccia erosa da agenti atmosferici, prevalentemente minerali silicatici)

10% natura organica e spazi porosi (50% aria e 50% acqua)

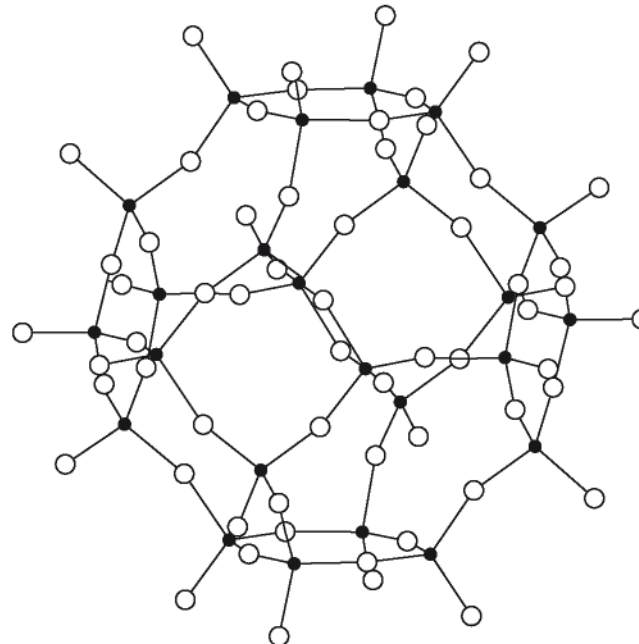
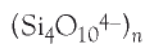
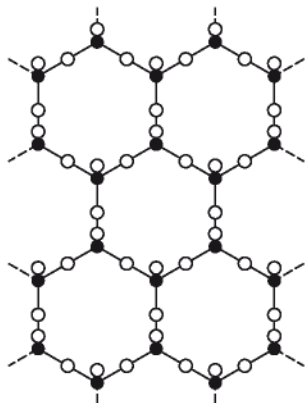
minerali di silicato

Strutture polimeriche inorganiche con unità con un atomo di Si circondato da quattro atomi di O con simmetria tetraedrica. Rete estesa tridimensionale.

Alcune reti hanno il doppio degli atomi di ossigeno O^{2-} rispetto agli atomi di silicio Si^{4+} , risultano neutri SiO_2 . In altre alcuni siti tetraedrici sono occupati da Al^{3+} , carica negativa è bilanciata da cationi H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} . Nel tempo l'erosione delle rocce può comportare reazioni con acqua e acidi e sostituzione degli ioni. Si formano sostanze che costituiscono una classe di materiali noti come **minerali delle argille** (fillosilicati).

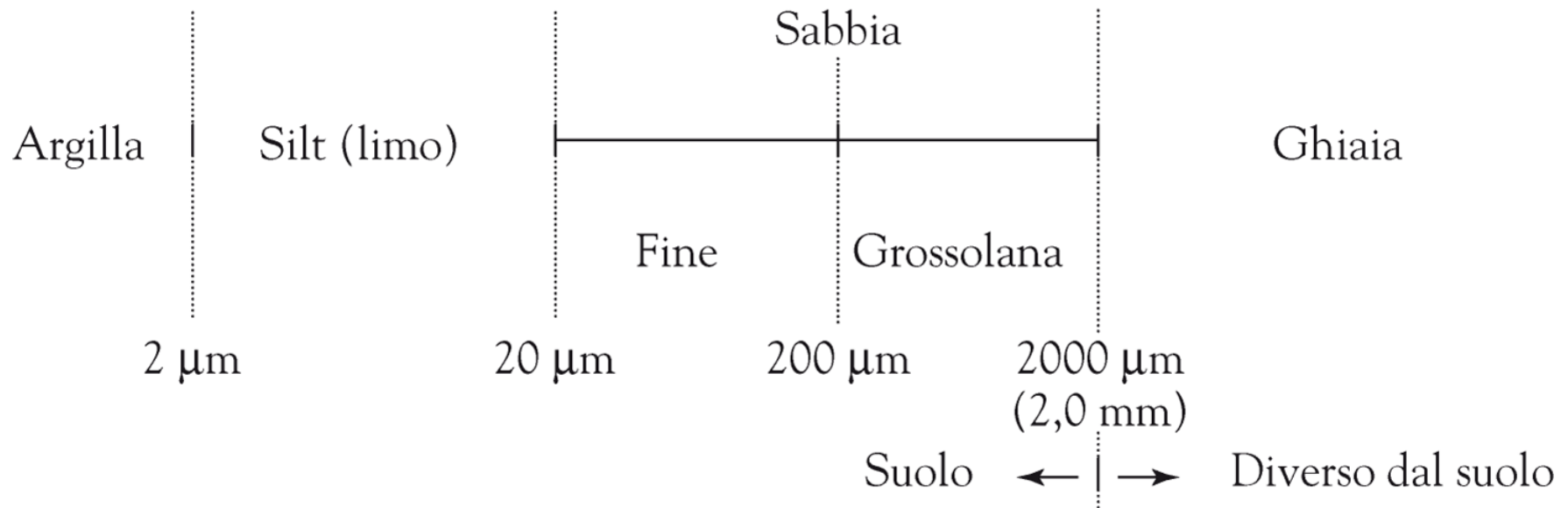


Porzione terminale



Un minerale sotto forma di particelle con dimensioni < 2 micrometri è per definizione una componente della frazione argillosa del suolo.

Esistono altri tipi di suolo, con definizione che si basa sulle dimensioni delle particelle: nel passaggio da un tipo ad altro dimensioni aumentano di un fattore 10

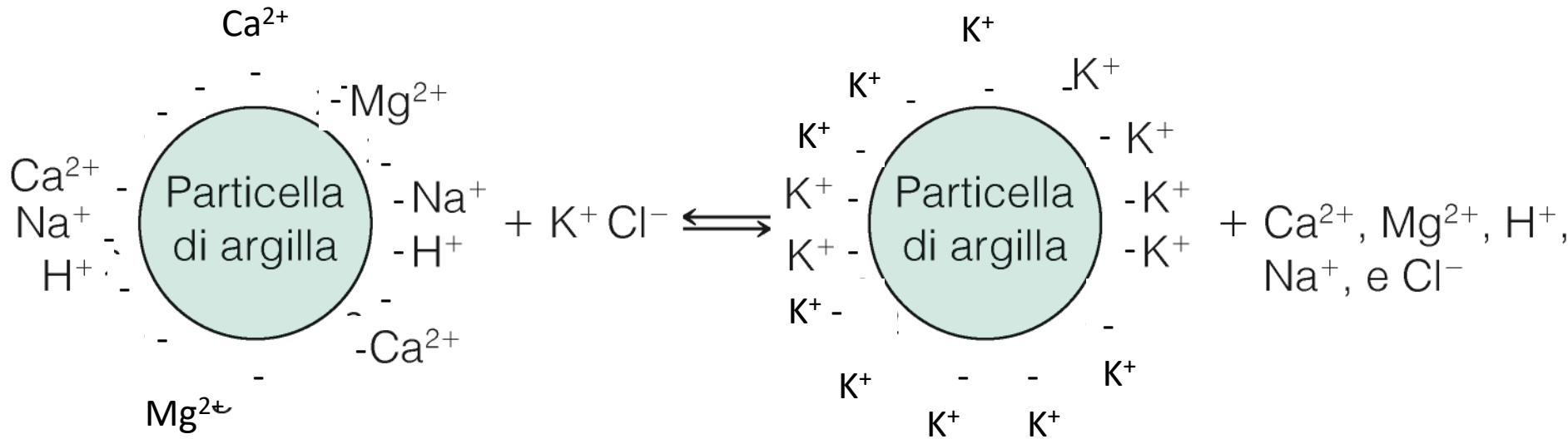


Date le grandi dimensioni delle particelle di sabbia, la sua densità è bassa e ciò consente facile scorrimento dell'acqua attraverso essa. Suolo argilloso è denso ed ha scarso drenaggio e aerazione. Particelle di argilla bagnate formano una massa viscosa. Suolo migliore per agricoltura è formato da combinazione di vari tipi di terreno. Area superficiale di argille per grammo è molto maggiore di altri tipi di suolo.

TABELLA 16.2 • Contenuto in elementi dei componenti minerali del suolo

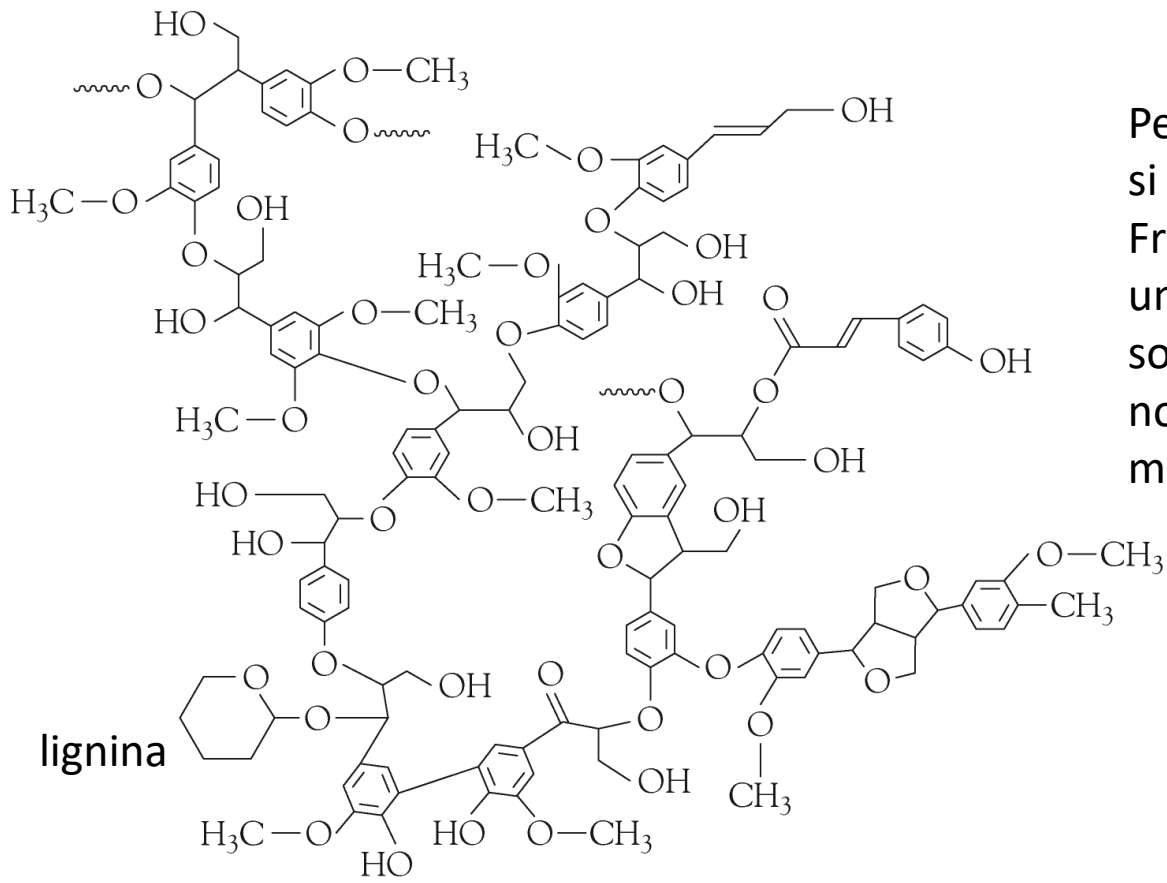
Elementi principali (%)		Elementi minori (ppm)	
Si	30-45	Zn	10-250
Al	2,4-7,4	Cu	5-15
Fe	1,2-4,3	Ni	20-30
Ti	0,3-0,7	Mn	~400
Ca	0,01-3,9	Co	1-20
Mg	0,01-1,6	Cr	10-50
K	0,2-2,5	Pb	1-50
Na	Tracce-1,5	As	1-20

I processi più importanti che avvengono nel suolo si svolgono sulla superficie di particelle colloidali argillose. Esse presentano uno strato esterno formato da cationi legati elettrostaticamente a uno strato interno dotato di carica

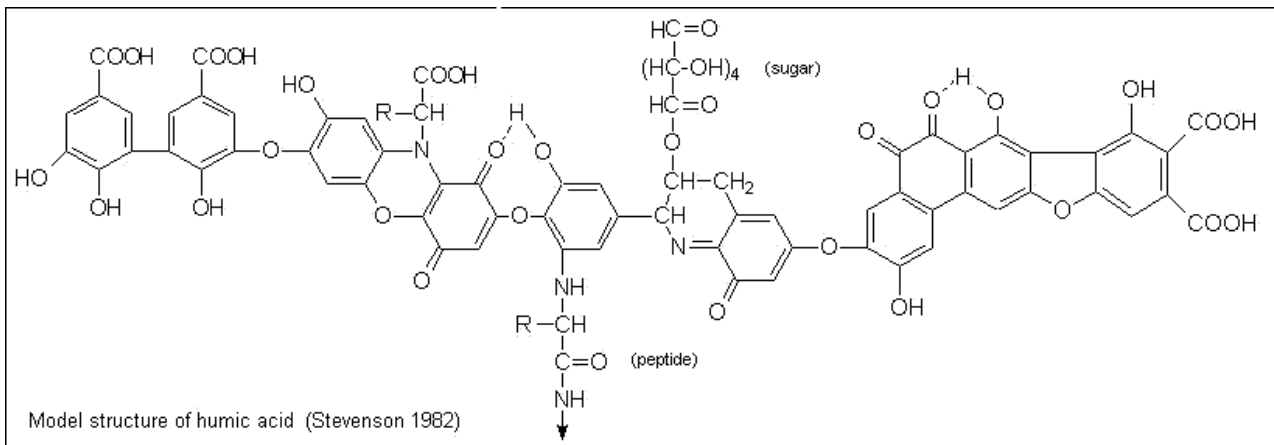
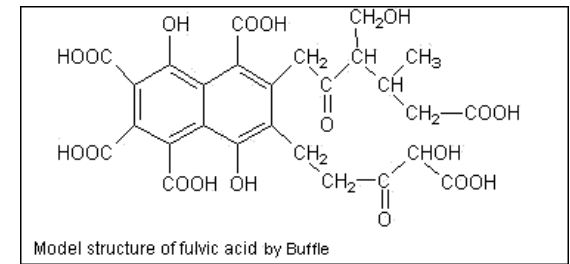


I cationi più comunemente presenti nel suolo sono H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . In base alla loro concentrazione, gli ioni presenti nell'acqua che circonda la particella argillosa possono scambiarsi con gli ioni presenti sulla particella (es acqua ricca di ioni K^+); se suolo è acido, gli ioni saranno rimpiazzati da ioni H^+ . In genere maggiore la carica negativa su un catione, più forte è il legame con la particella. I metalli pesanti sciolti nell'acqua di un suolo, sono spesso adsorbiti sulla superficie di particelle d'argilla

- Materia organica (1-6% di cui 60% è Carbonio), colore scuro, costituito da humus, da piante fotosintetiche le cui componenti hanno subito decomposizione da parte di organismi del terreno; particelle colloidali; materiale non decomposto costituito da lignina e proteine, sostanze polimeriche insolubili; per il resto carboidrati di diverse dimensioni
- Aria
- Acqua

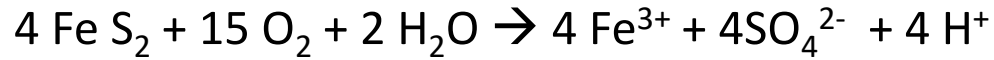


Per parziale ossidazione della lignina si ottengono composti con $-COOH$, Frazione di humus contiene acidi umici e fulvici che sono solubili in soluzioni basiche, ma acido umico non si scioglie in soluzione acida mentre acido fulvico si scioglie



Acidità e capacità di scambio cationico del suolo

Se suolo superficiale ha elementi allo stato ridotto, l'ossidazione con O₂ atm. può produrre acidità. Es. pirite



Anche piogge acide.

La capacità di scambiare cationi è espressa come capacità di scambio cationico (Cation Exchange Capacity) del suolo, ossia la quantità di cationi che sono assorbiti in modo reversibile per unità di massa di materiale asciutto.

Importante agronomicamente per meccanismo di assimilazione di K, Mg, Ca

Processi metabolici nel terreno (radici e microorganismi) producono acido carbonico e acidi deboli. Suolo scambia cationi con H⁺ e acidità rimane bassa.

Una volta esauriti i cationi, il suolo rilascia alluminio.

Il suolo si comporta come un acido debole che mantiene legati i propri H⁺, finché non reagisce con basi.

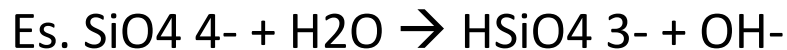
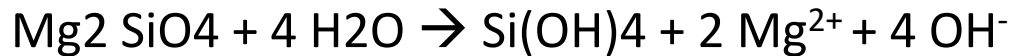
Calcinazione = aggiunta al suolo di sali come CaCO₃ → carbonati neutralizzano acidi (→ CO₂ e H₂O)

Salinità del suolo

Con clima caldo e asciutto sali e alcalinità tendono a accumularsi finché precipitazione non li dissolve drenandoli in profondità. Con clima arido movimento dell'acqua è più verso l'alto nel suolo che verso il basso: evaporazione e traspirazione delle piante è maggiore dell'acqua piovana).

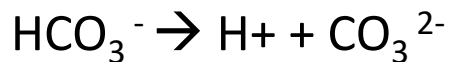
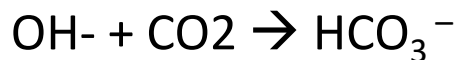
Accumulo avviene anche in zone semiaride con acqua di scarsa qualità

Es. olivina



Idrolisi di minerali di silicato in superficie produce cationi e ioni idrossido

Climi aridi:



Accumulo di sali bicarbonato e carbonato nei suoli; se cationi predominanti sono calcio e magnesio si formano sali insolubili; se sodio e potassio \rightarrow pH elevato in quanto sali solubili e reazione $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$

Problema in Australia

Sedimenti

Sono gli strati di minerali e particelle organiche a grana spesso fine presenti sul fondo di corpi idrici naturali come laghi, fiumi, oceani

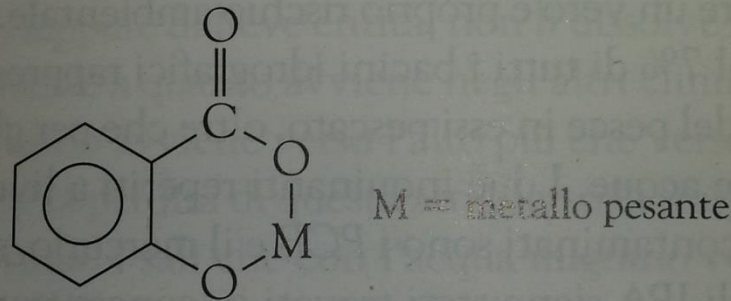
Ricettacolo di metalli pesanti, composti organici come IPA e pesticidi, trasferibili a organismi

Acqua dei pori può contenere inquinanti in equilibrio con quelli adsorbiti su superficie del solido (usata per test di tossicità per valutare contaminazione del sedimento)

Legame dei metalli pesanti al suolo e ai sedimenti

Destino finale dei metalli pesanti e di numerosi composti organici tossici è deposizione e sepoltura nel terreno e nei sedimenti.

I materiali che costituiscono l'humus posseggono notevole affinità per i cationi dei metalli pesanti e li estraggono con scambio ionico dall'acqua che ci passa attraverso.



Di norma gli acidi umici danno luogo a complessi insolubili in acqua, mentre quelli dei più piccoli acidi fulvici sono idrosolubili.

Metalli sono reattenuti dal suolo

Per adsorbimento su particolati minerali

Per complessazione da parte di sostanze umiche (organiche)

Per precipitazione

Lo ione solfuro disponibile a complessarsi con metalli rappresenta la quantità di ione in grado di dissolversi in acido acquoso freddo ed è definito solfuro acido volatile (AVS) ¹³

Residui di scarto della vagliatura nelle miniere

Bonifica del suolo contaminato

Tre tipologie principali di tecniche attualmente disponibili per la bonifica di un suolo contaminato sono

Contenimento o immobilizzazione

Mobilizzazione

Distruzione

Tecniche

in situ (minori rischi)

Ex situ

Contenimento *in situ*

Copertura del sito contaminato

Posizionamento di diaframmi di tenuta a bassa permeabilità

Vetrificazione

Mobilizzazione

Lavaggio del suolo (se in situ immetto liquidi estraenti in pozzi e raccolgo in altri pozzi) tensioattivi

Estrazione del vapore dal suolo

Desorbimento termico

Distruzione

Incenerimento

Biorisanamento – fitorimediazione

Ossidazione in situ con ione permanganato per solventi clorurati o MBTE o per BTEX e IPA immettendo ozono o H₂O₂

TABELLA 16.3 • Progetti per il trattamento di siti altamente contaminati sotto la supervisione U.S. EPA negli anni 1982-2004 e le tecnologie selezionate nel 2005-2008

Tecnologia	Progetti 1982-2004 e tecnologie 2005-2008	% dei progetti dal 1982-2004	% delle tecnologie per i trattamenti selezionate dal 2005-2008
<i>In situ</i>			
Estrazione del vapore dal suolo	276	26	14
Biorisanamento	62	6	4
Solidificazione e stabilizzazione	56	4	7
Estrazione multifase	54	4	5
Trattamento chimico	24	2	4
Trattamento termico	22	1	5
Getto d'acqua	19	2	1
Fitorisanamento	8	1	1
<i>Ex situ</i>			
Solidificazione e stabilizzazione	303	18	14
Incenerimento (non <i>in loco</i>)	111	11	3
Separazione fisica	48	2	13
Trattamento chimico	11	1	1
Estrazione del vapore dal suolo	9	1	1
Neutralizzazione	9	1	1

Fonte: adattamento da EPA Superfund Remedy Report, 13^a ed., 2010. Office of Solid Waste and Emergency Response.

**PROCESSI ELETTRO-CHIMICI
NEL TRATTAMENTO DI SUOLI E ACQUE
CONTAMINATE**

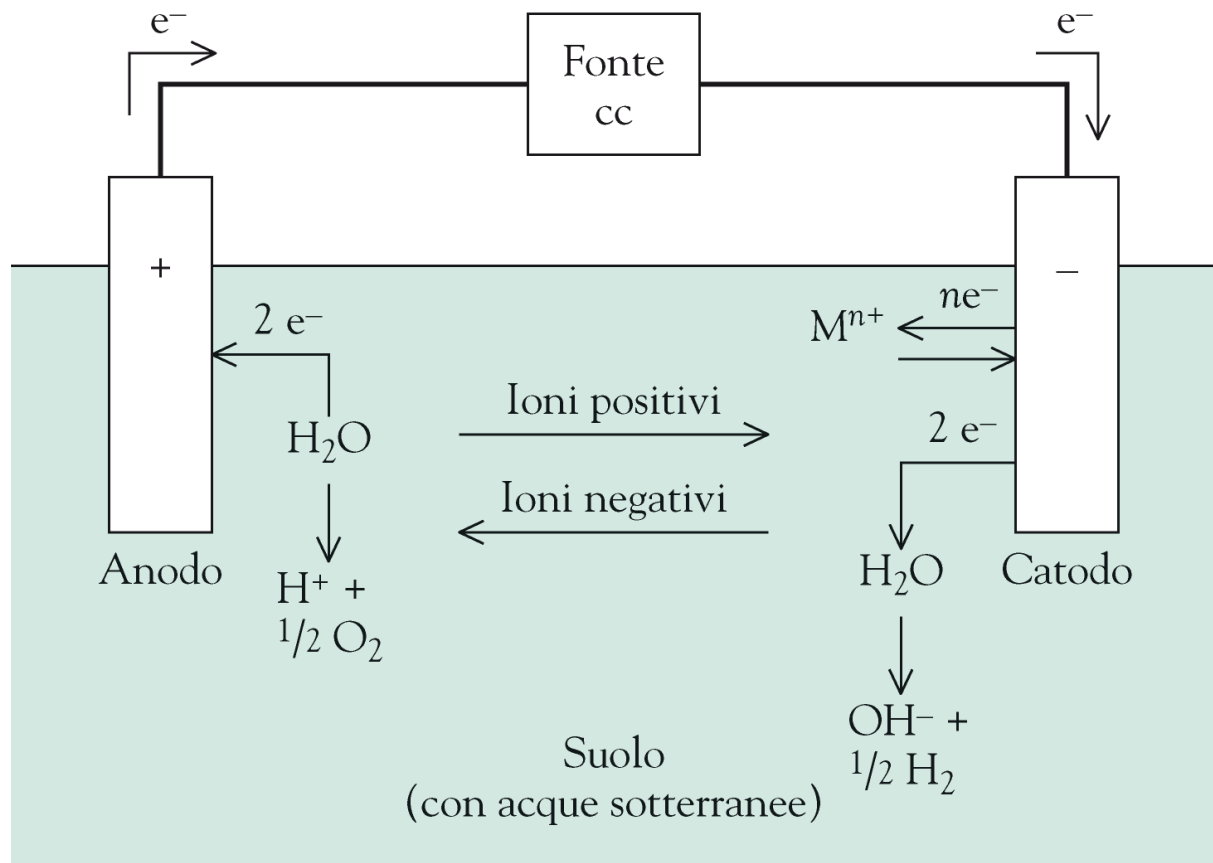
SOMMARIO

Le cosiddette tecnologie DCT sono una classe di processi che utilizzano la corrente continua che passa attraverso almeno due elettrodi per la bonifica di terreni, sedimenti e/o acque sotterranee, sia nelle soluzioni ex - situ che in quelle in - situ.

Le DCT, secondo la terminologia statunitense, comprendono le Tecnologie di Bonifica Elettrochimica (ECRT) e le tecnologie ElettroCinetiche (EK). La principale differenza tra ECRT e EK è il livello della potenza elettrica utilizzata e la metodologia operativa. In circa 11 anni le tecnologie ECRT sono state applicate con successo in Europa in più di 50 progetti di bonifica.

Le tecnologie ECRT comprendono i principi della elettro-chimica, della geofisica e dell'idrogeologia integrandoli con l'ingegneria elettrotecnica e la chimica dei colloidali. Impiegando basse quantità di energia in forma di corrente continua (DC) e di corrente alternata (AC) ECRT genera reazioni redox (riduzione - ossidazione) che abbattano le concentrazioni di inquinanti sino ai livelli ammissibili.

Le tecnologie ECRT si avvalgono principalmente di due processi: la Geo-Ossidazione Elettro-Chimica (ECGO) mirata al trattamento dei contaminanti organici che vengono mineralizzati ai composti base (acqua e anidride carbonica) e la Complessazione Indotta che tratta le sostanze inorganiche inducendo la migrazione e la precipitazione dei metalli pesanti sugli elettrodi di entrambi le polarità.



- **Analisi e bonifica dei sedimenti contaminati**

Biorisanamento dei rifiuti e del suolo

- Biorisanamento della contaminazione da organoclorurati

- Fitorisanamento del suolo e dei sedimenti



Istituto Tecnico Statale GRAZIA DELEDDA - MAX FABIANI
MEETING Corso di Biotecnologie Ambientali - 16 maggio 2017

Verde Pubblico: laboratori all'aperto

Sfide e opportunità per una migliore qualità della vita in città



Contaminazione e fitotecnologie: aspetti generali ed esperienze sul territorio

Prof. Chim. Pierluigi Barbieri (SSD CHIM/12)

Presidente dell'Ordine dei Chimici Provincia di Trieste

Esperto in Inquinamento e Chimica Ambientale per il Comune di Trieste

Componente Comitato Scientifico ARPA-FVG



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche

**CONTAMINAZIONE AMBIENTALE:
FOCUS SU COMPOSTI ORGANICI VOLATILI (BTEX e ODORI E SEMIVOLATILI (IPA)**

CONTAMINAZIONE DELL'ARIA

(es. Servola, Manzano,
emissioni da combustione di
biomasse)

CONTAMINAZIONE DI SUOLI E SEDIMENTI

Es. Caratterizzazione del sito «Acquario» a Muggia,
Aree Parco ex OPP a San Giovanni (TS)



*Gruppo di ricerca
in Chimica Ambientale c/o
DSCF@UniTS dal 2005
+ spin off
ARCoSolutionS srl dal 2010*

BIOACCUMULO DI CONTAMINANTI

in organismi acquatici
(Mytilus, Squilla, Gobius)
e gasteropodi terrestri

Accanto alla caratterizzazione, si è iniziato a **valutare (fito)tecnologie di intervento**

TESI DI DOTTORATO DI RICERCA SUL FITORIMEDIO DI SUOLI CONTAMINATI SVOLTE PRESSO L'UNIVERSITA' DI TRIESTE

Titolo: Valutazioni sulla sostenibilità di interventi di gestione ambientale: applicabilità del fitorimedio per l'attenuazione della contaminazione in siti inquinati e carbon footprint

Autori: [Della Torre, Chiara](#)

Supervisore/Tutore: [Barbieri, Pierluigi](#)

Data: 23-apr-2010

https://www.openstarts.units.it/dspace/bitstream/10077/3513/1/dellaTorre_phd.pdf

Borsa cofinanziata
dalla Provincia di Trieste

APPENDICE I: Utilizzo di GIS e alberi decisionali per valutazioni sull'applicabilità del fitorimedio

Titolo: Fitorimedio di idrocarburi policiclici aromatici: studi di rizodegradazione e biodisponibilità

Autori: [Sesso, Michela](#)

Supervisore/Tutore: [Barbieri, Pierluigi](#)

Data: 21-apr-2011|

Borsa cofinanziata
dalla Cooperativa Agricola
«Monte San Pantaleone»

Editore: Università degli studi di Trieste

https://www.openstarts.units.it/dspace/bitstream/10077/4589/1/sesso_phd.pdf



Original article

PAHs accumulation on leaves of six evergreen urban shrubs: A field experiment

Guido Fellet ^{a, *}, Filip Pošćić ^a, Sabina Licen ^b, Luca Marchiol ^a, Rita Musetti ^a, Arianna Tolloi ^b, Pierluigi Barbieri ^b, Giuseppe Zerbi ^a

^a Department of Agriculture, Food, Animals and Environmental Sciences, University of Udine, via delle Scienze 208, I-33100 Udine, Italy

^b Department of Chemical and Pharmaceutical Sciences, University of Trieste, via Licio Giorgieri 1, I-34127 Trieste, Italy

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 January 2016

Received in revised form

13 May 2016

Accepted 16 May 2016

Available online xxx

Keywords:

Air pollution

Evergreen shrubs

Particulate matter

Stomatal density

Tolerance index

Urban traffic

ABSTRACT

Air pollution refers to the occurrence of toxic substances in the atmosphere which results in detrimental effects to human beings and living environments. Among the most common atmospheric pollutants, Polycyclic Aromatic Compounds (PAHs) are the most common substances originated by vehicles. The aim of the study was to investigate the accumulation of 16 PAHs in leaves of six evergreen shrubs frequently used in Italy for urban landscaping (*Elaeagnus x ebbingei*, *Ilex aquifolium*, *Laurus nobilis*, *Ligustrum japonicum*, *Photinia x fraserii* and *Viburnum lucidum*). The study was conducted in two sites: a public park and a high traffic square. Six samplings were performed in a period of 26 months during Winter. The plants tolerance was investigated considering leaf-extract pH, total chlorophyll, leaf ascorbic acid content and relative leaf water content. A morphological leaf characterization was also carried out considering stomatal density and cuticle width. Phenanthrene, fluoranthene, fluorene and pyrene were the major compounds yielded in the plant leaves accounting for about 83% of Σ PAHs, the contributions being 53%, 11.3%, 10.5% and 8.5%, respectively. Such compounds are related to vehicular emissions. The analysis of the PHAs accumulation and the evaluation of the plants tolerance also revealed that the efficiency in trapping 5- and 6-rings potentially carcinogenic PAHs such as benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene in plant leaves is highest for *Elaeagnus x ebbingei*, *L. japonicum* and *L. nobilis* while *Elaeagnus x ebbingei* and *Photinia x fraserii* resulted to be those most tolerant to air pollution. The role of plants in mitigating traffic pollution is confirmed.

IL RUOLO DEL VERDE URBANO

NELLA MITIGAZIONE DELL'INQUINAMENTO
ATMOSFERICO



Martedì 18 GIUGNO 2013 9.00-13.00

CRA-VIV - Unità di Ricerca Vivaismo Verde Urbano Ornamentale
Via dei Fiori 8, Pescia (PT)

PROGRAMMA

9.00 SALUTI

Francesco Mati

Presidente Nazionale Federazione Florovivaistica Confagricoltura

Gilberto Stanghini

Vicepresidente Associazione Vivaisti Pistoiesi

9.40 – PROGETTO MIA-MIPAAF: PRESENTAZIONE VOLUME

Giuseppe Zerbi (Coordinatore), Università di Udine

10.00 – IL VERDE URBANO E IL SUO RUOLO NEL SEQUESTRO DELL'ANIDRIDE
CARBONICA.

Alessio Fini, Università di Firenze

10.30 – ASSORBIMENTO DI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI IN ELEMENTI DEL
VERDE URBANO.

Luca Marchiol, Università di Udine

11.00 – 11.20 Coffee break

11.20 – VALUTAZIONE DELLA CAPACITÀ DI ARBUSTI ORNAMENTALI SEMPREVERDI DI
ASSORBIRE E IMMOBILIZZARE I METALLI PESANTI NEI TESSUTI.

Maria Eva Giorgioni, Università di Bologna.

11.50 – IL RUOLO DELLE BARRIERE VEGETALI NELLA MITIGAZIONE
DELL'INQUINAMENTO DA PARTICOLATO DA TRAFFICO VEICOLARE.

Jacopo Mori, CRA-VIV Pescia.

Progetto “M.I.A. Valutazione quantitativa delle capacità di specie arbustive e arboree ai fini della mitigazione dell'inquinamento atmosferico in ambiente urbano e perturbano” finanziato dal Ministero delle Politiche Agricole, Alimentari e Forestali,

CAMPIONAMENTO



POSO



CAIR



Viburnum lucidum
(Vib)



Photinia x fraserii
(Pho)



Laurus nobilis
(Lau)



Ligustrum japonicum
(Lig)



Ilex aquifolium
(Ile)



Elaeagnus x ebbingei
(Ela)

Timeline campionamenti

Messa a dimora

T1

26 ottobre 2010

T2

28 dicembre 2010

T3

25 febbraio 2011

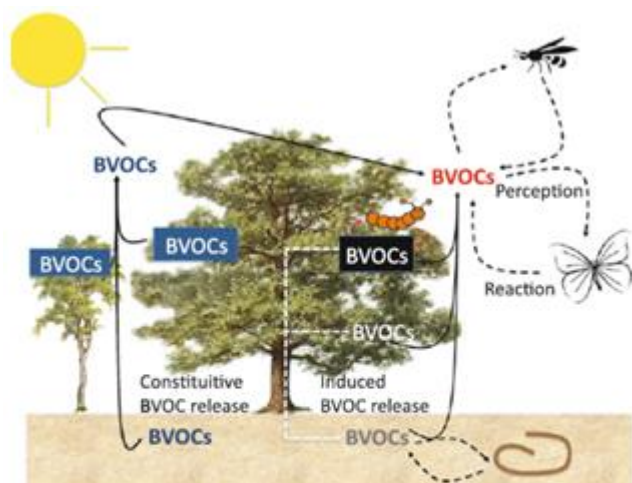
T4

3 novembre 2011

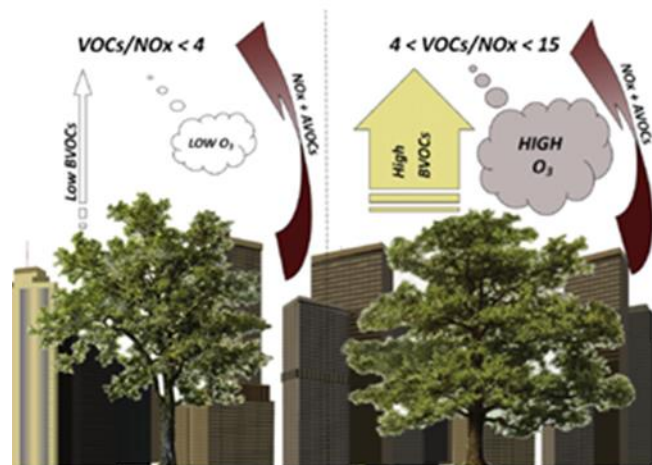
T5

31 gennaio 2012

CARATTERIZZAZIONE DELLE EMISSIONI DI COMPOSTI ORGANICI VOLATILI EMESSI DA PIANTE (BVOCs) – ANCHE PER MITIGARE L'INQUINAMENTO DA OZONO



Risposta ad attacchi di patogeni, richiamo di predatori, richiamo di impollinatori, risposta a condizioni ambientali (irraggiamento solare, temperatura, disponibilità idrica)
([Possell et al., 2013](#)).



Dato che nelle città la formazione di O_3 è VOC-limitata ($NO_x > BVOC$), l'utilizzo di piante a verde pubblico debolmente emittitrici può contribuire a mantenere bassa la concentrazione di O_3 .
([Calfapietra et al., 2013](#)).

Emissioni e assorbimento di composti organici in matrici ambientali

Borsa cofinanziata dalla Società [Cementizillo S.p.A.](#)

Tesi di Dottorato in Biologia Ambientale

CHIM/12 – Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

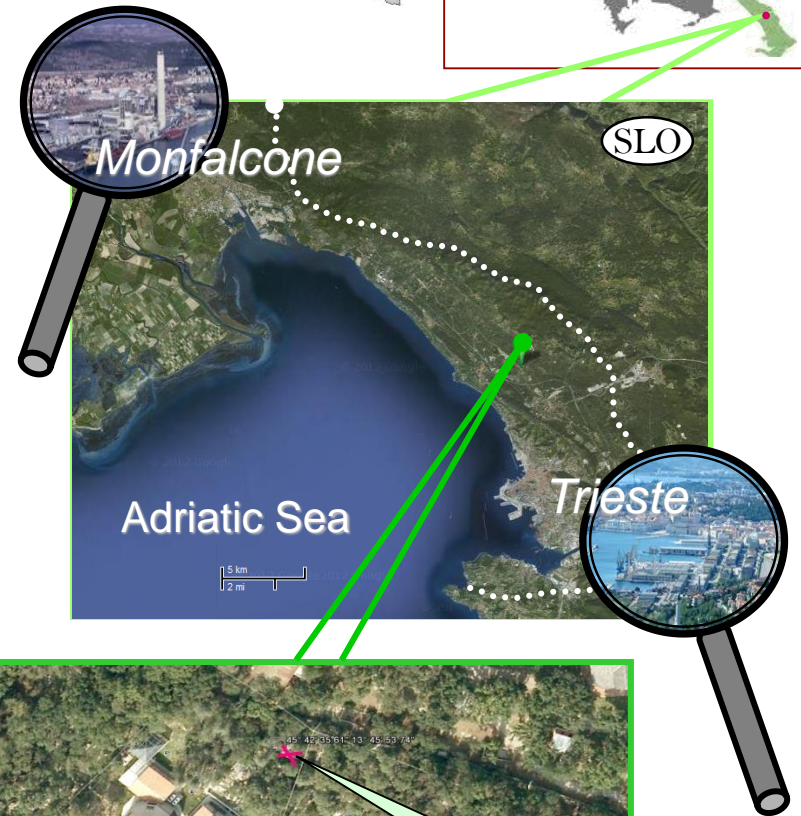
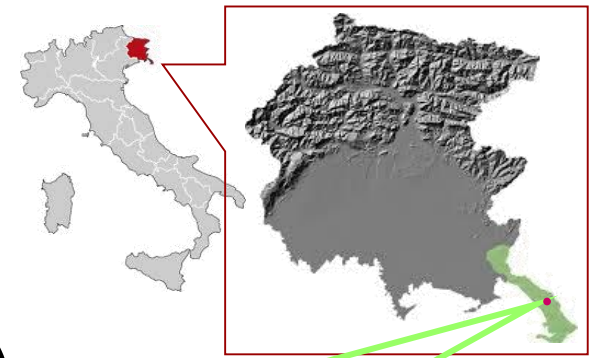
Dottoranda: Dott.ssa Arianna [Tolloi](#)

The selected rural site:

Borgo Grotta Gigante (BGG)

Selected for:

- its relative distance from important urban centers
 - Trieste:
 - 200 000 inhabitants
 - 35 millions tons/year crude oil
 - 500 000 tons/year cast iron
 - and Monfalcone:
 - 30 000 inhabitants
 - Thermoelectric plant 976 MW coal and fuel oil
- and for its logistic.



CNR
meteorological
station

BGG
Sampling
point

What about the influence of biogenic activity at BGG

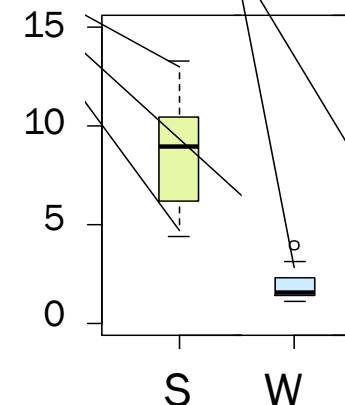
In PM₁₀ we found primary biogenic organic compounds derived from cuticular abrasion



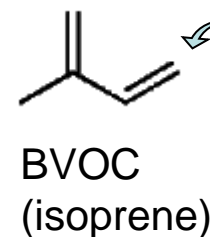
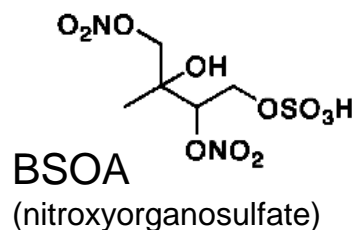
CPI at BGG during Summer and Winter:

$$\text{CPI} = \frac{\sum \text{odd } n\text{-alkanes}}{\sum \text{even } n\text{-alkanes}}$$

→ ≥ 6 foliar abrasion
 → ≈ 1 not biogenic



A lot of biogenic organic aerosols (BSOAs) derive from the evolution in atmosphere of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) [NB: estimated 600 Tg/y of isoprene from nature]



BVOCs emission



*Quercus
pubescens*
isoprene
emitter



*Sesleria
autumn.*
terpene
emitter



*Cotinus
coggygria*
terpene
emitter



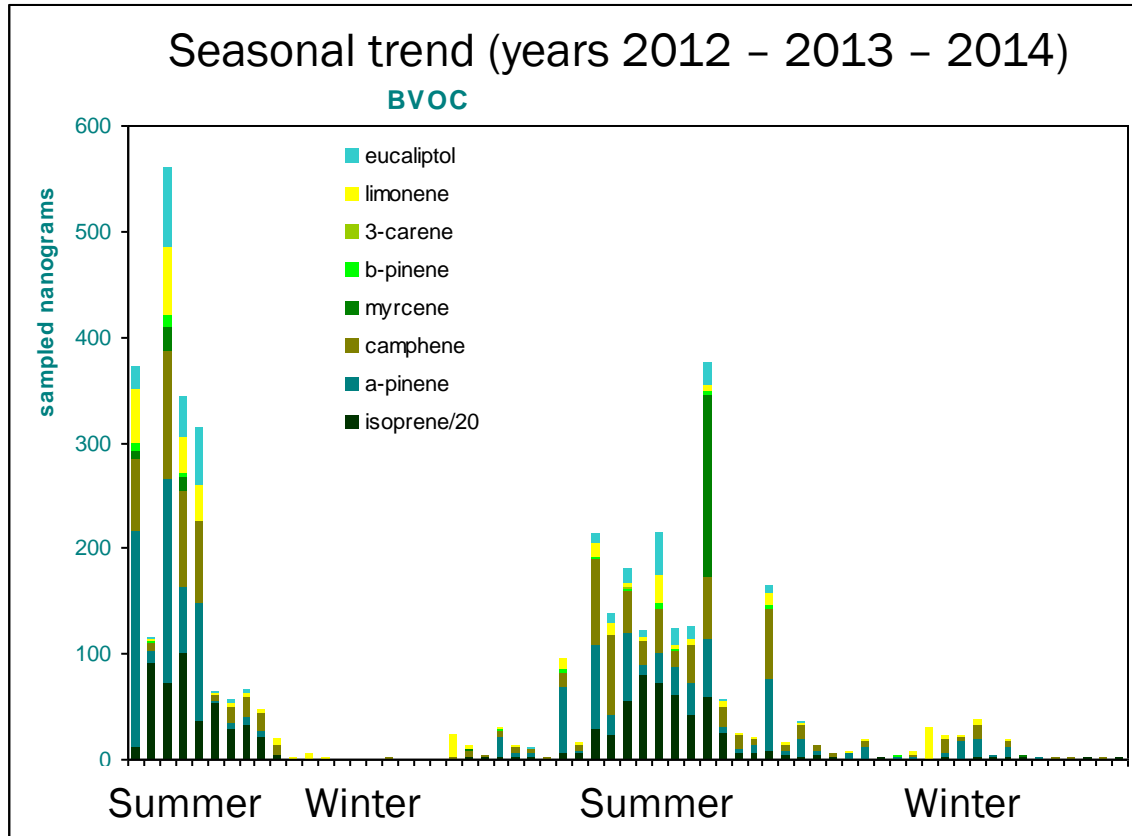
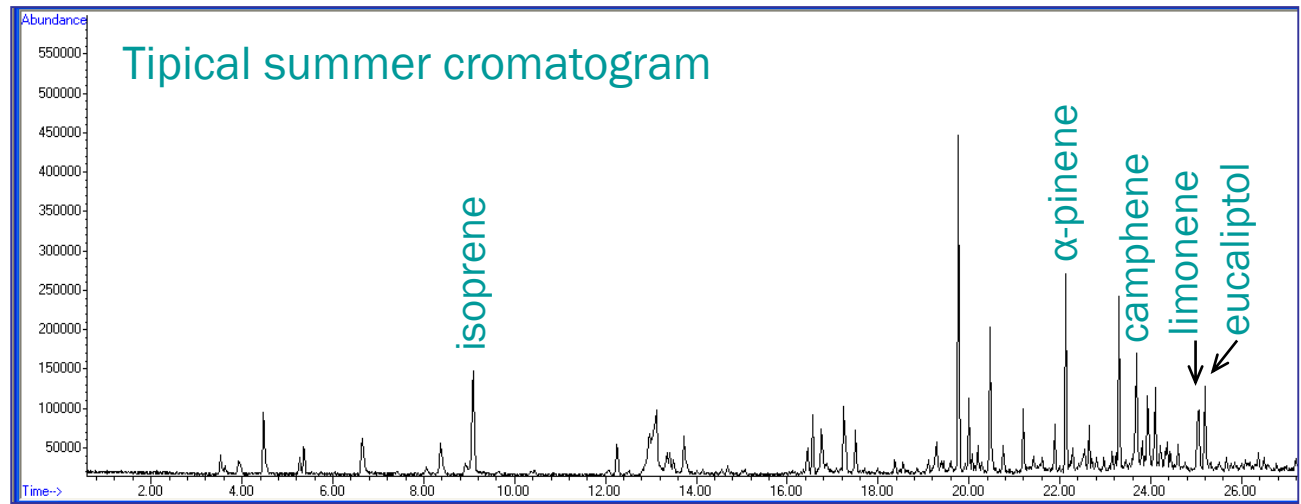
*Juniperus
communis*
miscellane
ous emitter



*Fraxinus
ornus*
miscellane
ous emitter

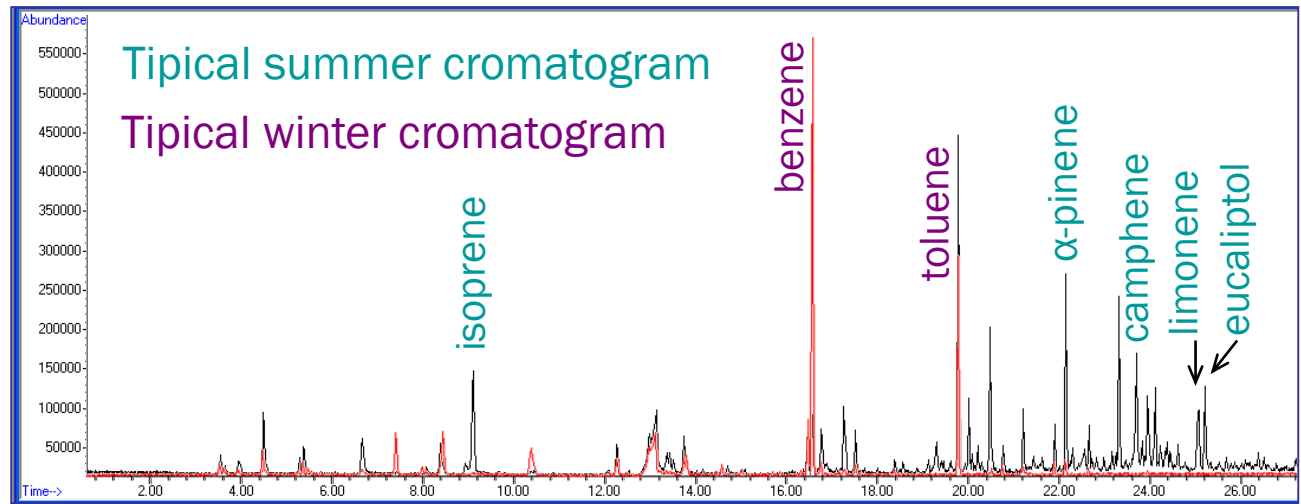
- Phytosociological recognition (ass. *Ostryo-Quercetum pubescentis*)
- individuation of the major BVOC-emitters of the list (cf. emission factors and land coverage)

BVOCs emission

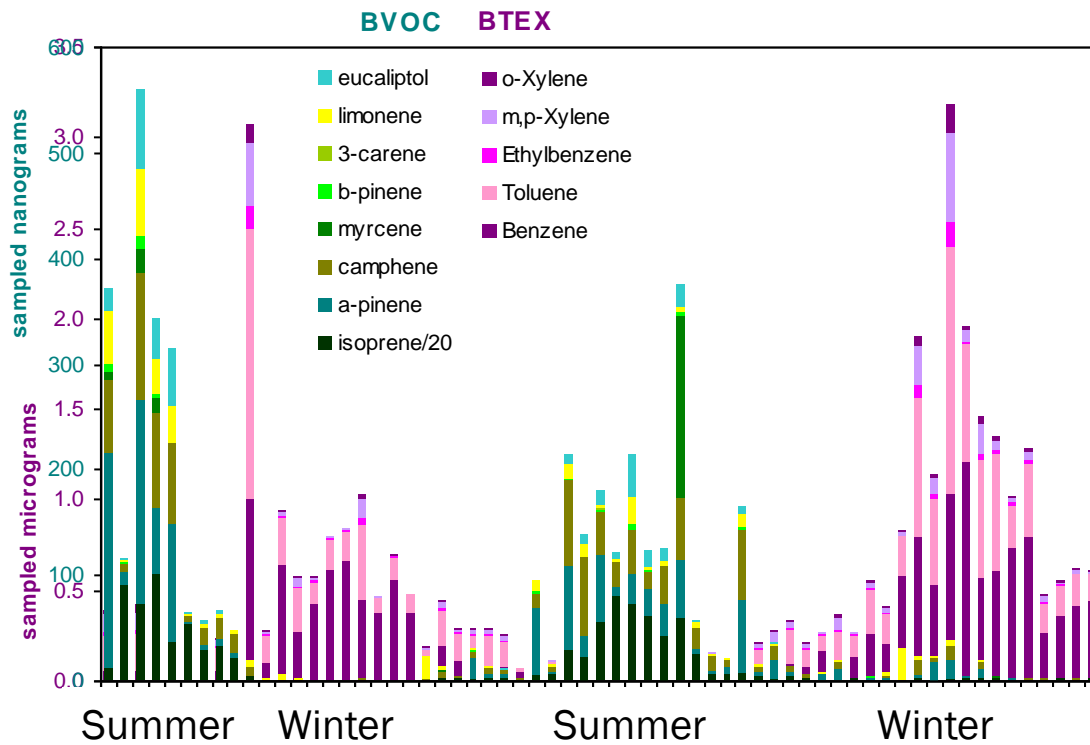


- Phytosociological recognition (ass. *Ostryo-Quercetum pubescentis*)
- individuation of the major BVOC-emitters of the list (cf. emission factors and land coverage)
- Quantification of the most abundant BVOCs emitted in the area (cf. emission factors vs coverage)

BVOCs emission

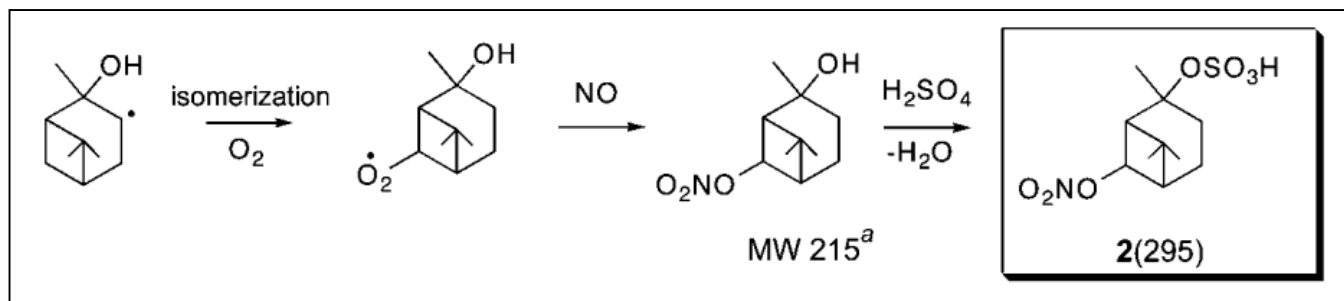
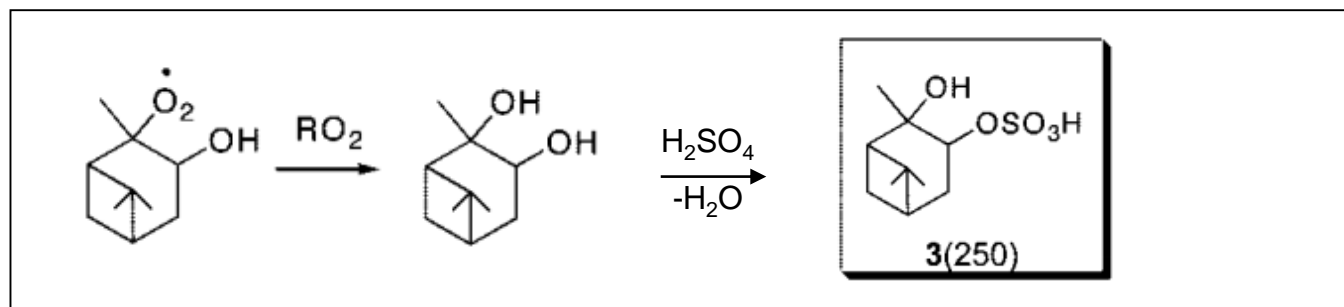
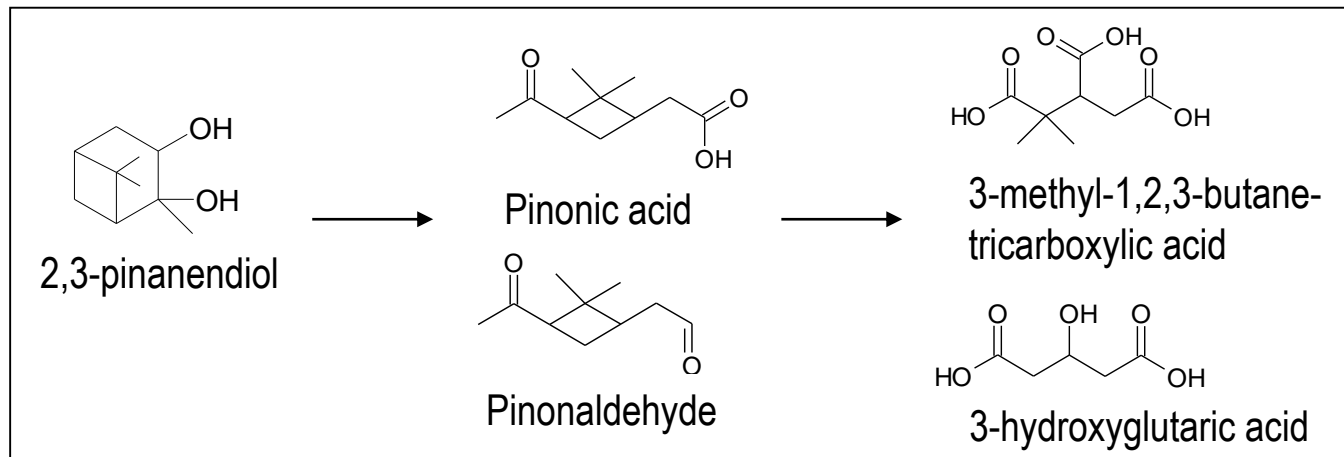
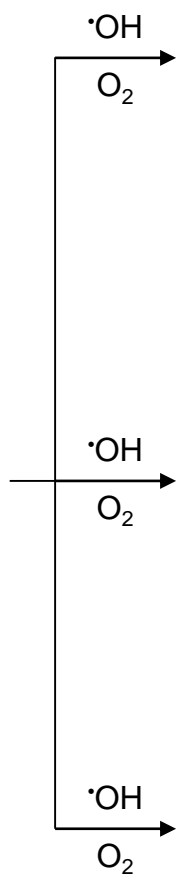
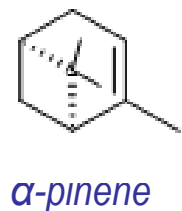


Seasonal trend (years 2012 - 2013 - 2014)



- Phytosociological recognition (ass. *Ostryo-Quercetum pubescentis*)
- individuation of the major BVOC-emitters of the list (cf. emission factors and land coverage)
- Quantification of the most abundant BVOCs emitted in the area (cf. emission factors vs coverage)
- Seasonal cf.

FROM BVOCS TO BSOAS



A
C
I
D
S

O
S

N
O
S

VAPOUR PHASE

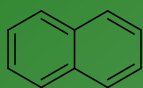
PARTICLE PHASE

Ma oggi siamo interessati ai suoli

IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI

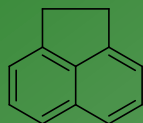
IPA 2-3 ANELLI

Naphthalene



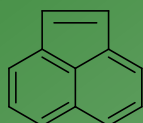
$C_{10}H_8$
128.06

Acenaphthylene



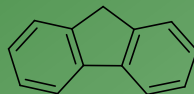
$C_{12}H_{10}$
154.08

Acenaphthene



$C_{12}H_8$
152.06

Fluorene



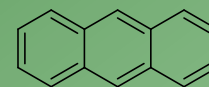
$C_{13}H_{10}$
166.08

Phenanthrene



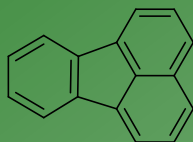
$C_{14}H_{10}$
178.08

Anthracene



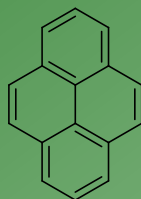
$C_{14}H_{10}$
178.08

Fluoranthene



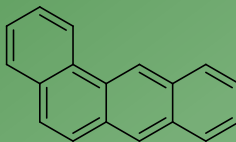
$C_{16}H_{10}$
202.08

Pyrene



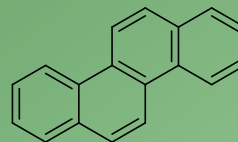
$C_{16}H_{10}$
202.08

Benzo[a]anthracene



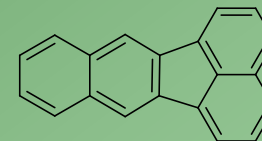
$C_{18}H_{12}$
228.09

Chrysene



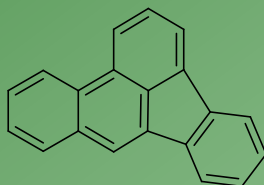
$C_{18}H_{12}$
228.09

Benzo[k]fluoranthene



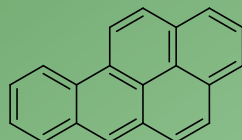
$C_{20}H_{12}$
252.09

Benzo[b]fluoranthene



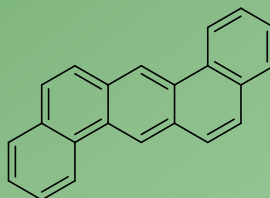
$C_{20}H_{12}$
252.09

Benzo[a]pyrene



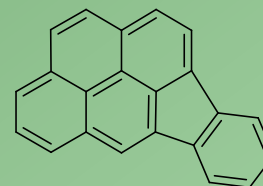
$C_{20}H_{12}$
252.09

Dibenzo[a,h]anthracene



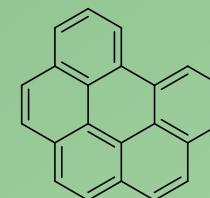
$C_{22}H_{14}$
278.11

Indeno[1,2,3-c,d]pyrene



$C_{22}H_{12}$
276.09

Benzo[g,h,i]perylene



$C_{22}H_{12}$
276.09

IPA 4-6 ANELLI



Studi sull'applicabilità del Fitorimediazione per la degradazione di inquinanti organici



Dottorato di Ricerca in
Metodologie di Biomonitoraggio dell'alterazione ambientale

ciclo XXIII

CHE COS'E' IL FITORIMEDIO?

Il Fitorimedio è una pratica raccomandata dall' Agenzia per la Protezione Ambientale degli Stati Uniti (U.S. EPA) e da molti gruppi in tutto il paese come metodo per ripulire bassi livelli di contaminazione presenti sulla superficie del suolo, o comunque in prossimità delle radici.



Fitorimedio è il nome che viene dato ad un insieme di tecnologie che usano **piante diverse per contenere, degradare o estrarre contaminanti dal suolo.**

Rappresenta una **tecnologia di bonifica economica** rispetto a trattamenti tradizionali, e di recente ha ricevuto particolare attenzione per i risultati dimostrati con prove su campo.

Diversi sono i meccanismi che intervengono nel processo di FITORIMEDIO:

1. FITOACCUMULO

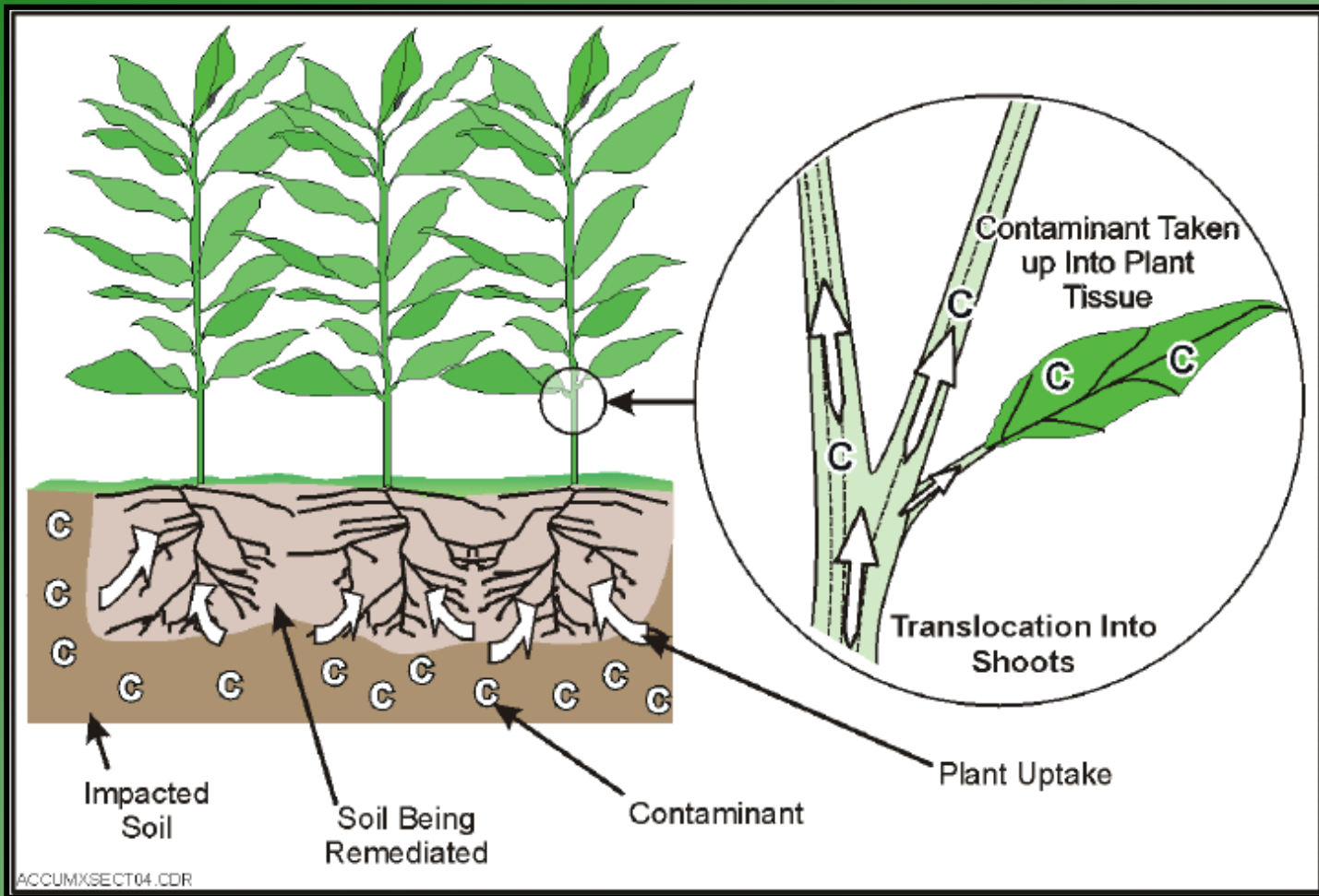
le piante possono **rimuovere metalli dal suolo** per concentrarli e stabilizzarli nei loro tessuti (Kumar et al., 1995)

2. RIZODEGRADAZIONE

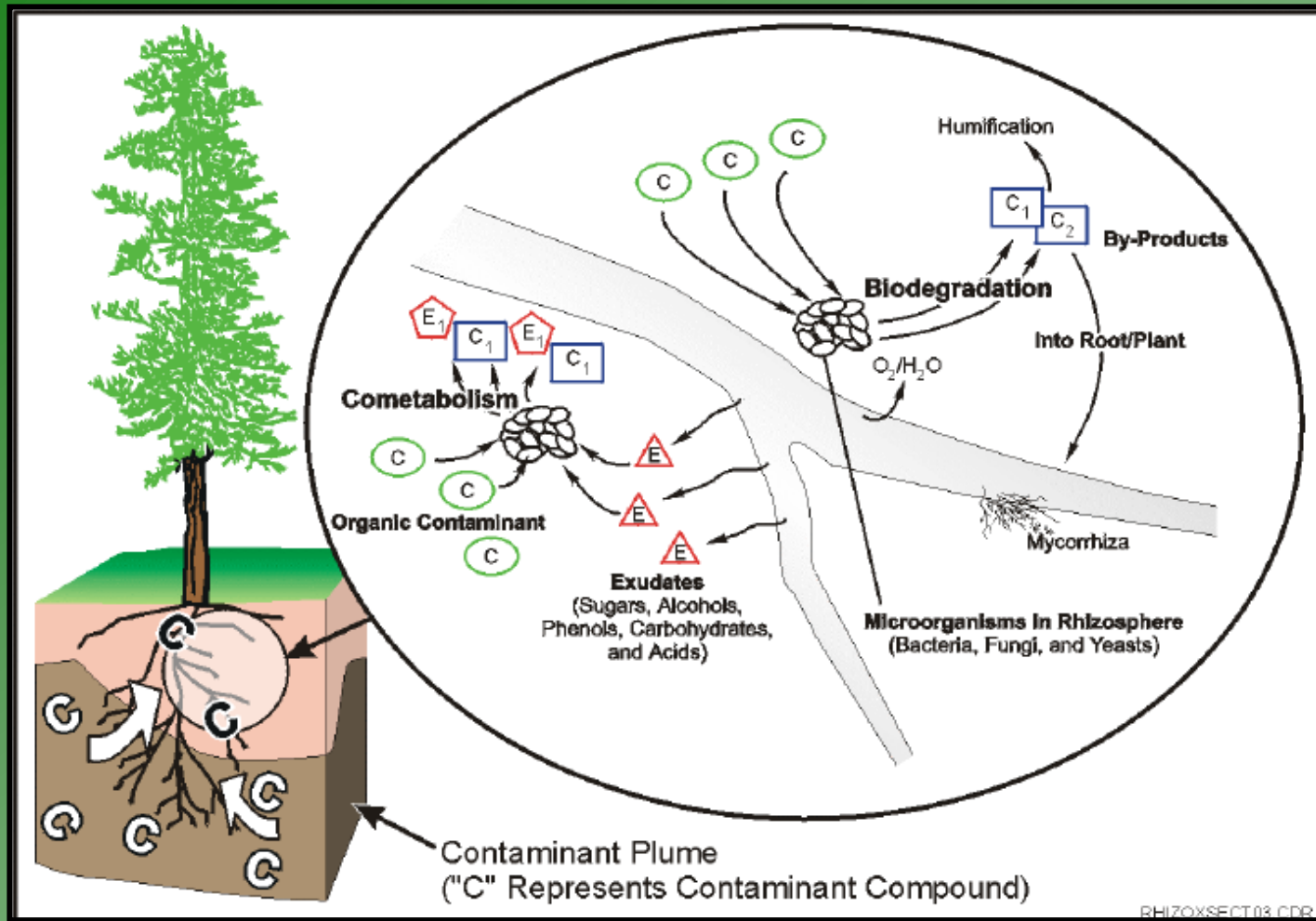
le piante e l'associazione delle comunità microbiche presenti nella rizosfera, possono **degradare inquinanti organici** (Burken and Schnoor, 1997)

3. FITOSTABILIZZAZIONE

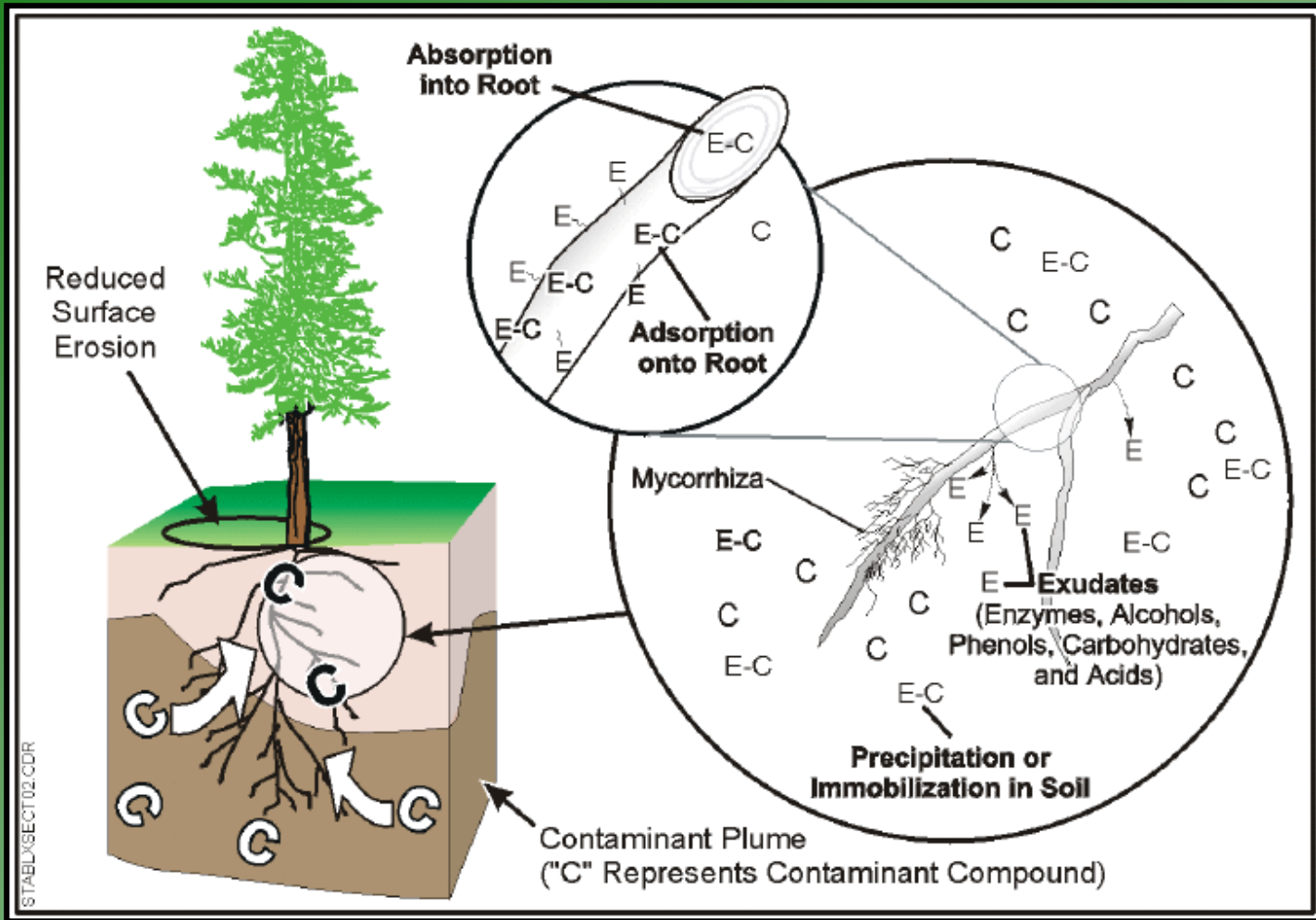
le piante possono **ridurre la mobilità e la biodisponibilità degli inquinanti nell'ambiente**, immobilizzandoli o prevenendone la mobilitazione (Vangronsveld et al., 1995)



Fitoaccumulo di sostanze inorganiche (es. metalli) (*ITRC - Phytotechnology Technical and Regulatory Guidance Document, 2001*)



Rizodegradazione di sostanze organiche (es. idrocarburi policiclici aromatici) (ITRC - *Phytotechnology Technical and Regulatory Guidance Document*, 2001)



Fitostabilizzazione di sostanze inorganiche (es. metalli) (*ITRC - Phytotechnology Technical and Regulatory Guidance Document, 2001*)

REMIDA project/

PHYTOTECHNOLOGY USEFUL PLANTS

*[http://www.ibaf.cnr.it/phytoremediation/
phytoremediation.pdf](http://www.ibaf.cnr.it/phytoremediation/phytoremediation.pdf)*

Database on the botany and the potentialities of some plant species used for phytoremediation, phytostabilization, hydraulic barriers and constructed wetlands

Scopo del lavoro

Sperimentazione della pratica del fitorimedia in ambienti complessi dal punto di vista della contaminazione.

Sperimentare specie vegetali in alternativa ai tradizionali metodi di bonifica.

Verificare le condizioni di crescita e salute delle piante

Rilevare la degradazione di contaminanti organici in relazione al tempo

Valutare il contributo della biomassa microbica nei processi degradativi tra suolo coltivato e non

Determinare il contributo della sostanza organica nel suolo e l'influenza sul sistema suolo-pianta

Possibile applicazione della pratica del fitorimedia a discariche



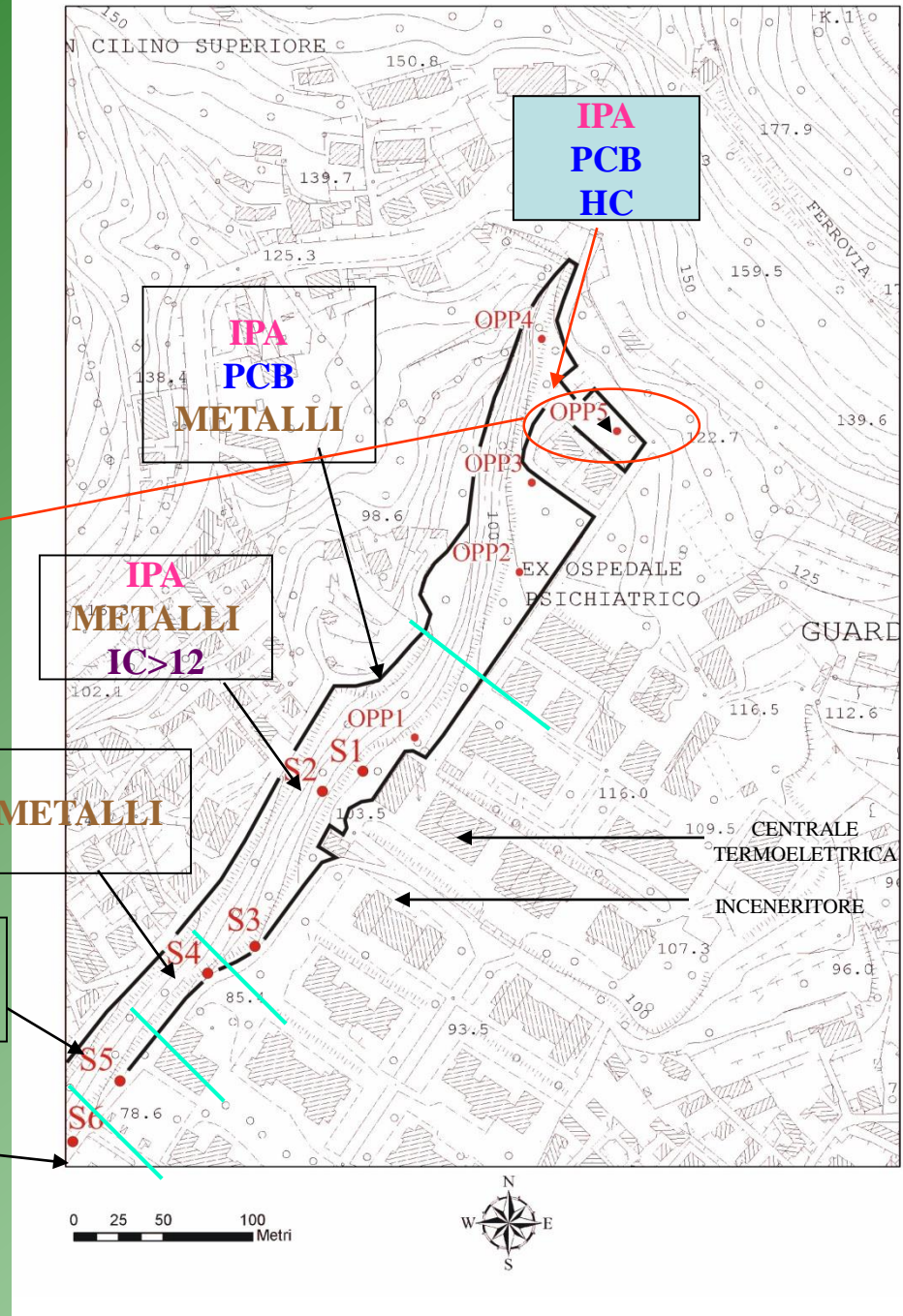
STORIA COMPENSORIO EX-OPP

- Lavori di ristrutturazione Pad.B del dismesso ospedale per lungodegenti “E. Gregoretti”: a seguito delle indagini effettuate emerge una condizione di inquinamento dell’area (rinvenimento di ceneri)
→ Origine : smaltimento ceneri di combustione lungo la scarpata sovrastante Via Verga.
- Periodo smaltimento ceneri di combustione: 1908-1960 (?)
- Periodo funzionamento centrale termica: 1961-1976/77



TIPOLOGIA DI CONTAMINAZIONE

AREA
OGGETTO DI
STUDIO



SITO OPP5

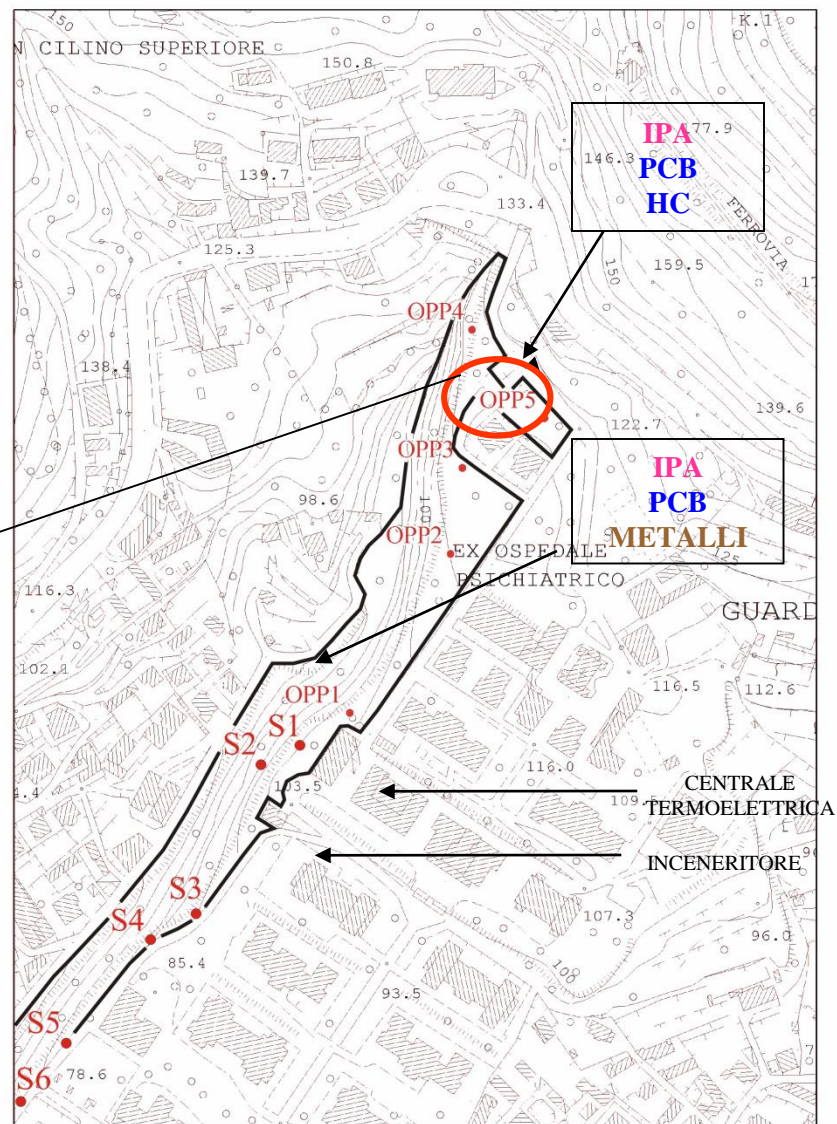
SPERIMENTAZIONE 2008



Medicago sativa L.



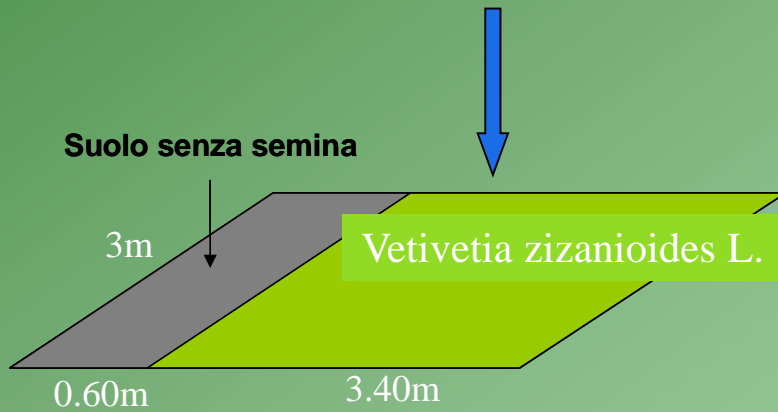
Vetiveria zizanioides L.



CAMPO
Lotti sperimentali

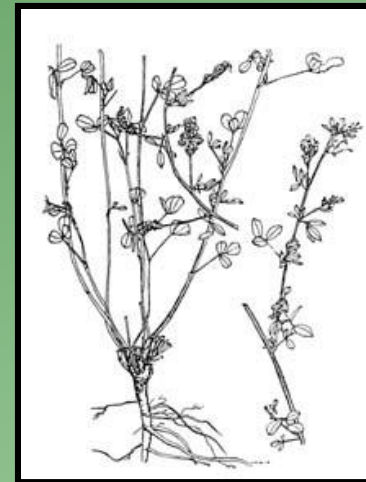


LABORATORIO



Medicago sativa L.

Nome comune	Erba medica
Nome botanico	<i>Medicago sativa</i> L.
Famiglia	Leguminose
Prodotto agrario	parte epigea
Utilizzazione	alimentazione animale
Ciclo biologico	annuale
Portamento	erbaceo
Apparato radicale	rizomatoso
Fusto	eretto
Foglie	stipolate, oblunghe, alterne, trifogliate con margine denticolato.
Fiore	di color violetto, nascono riuniti in racemi all'ascella delle foglie, sono pentapetali
Frutto	legumi spiratati con superficie reticolata e pubescente



Vetiveria zizanioides L.

Nome comune	Vetiveria
Nome botanico	<i>Vetiveria zizanioides</i>
Famiglia	Graminaceae
Prodotto agrario	parte epigea, ipogea
Utilizzazione	ingegneria naturalistica, cosmesi
Ciclo biologico	perenne
Portamento	erbaceo
Apparato radicale	fascicolato
Foglie	lineari, coriacee
Fiore	spighe



Vetiveria zizaniodes

- ❑ E' una pianta erbacea perenne, cespitosa e sterile, non infestante;
- ❑ ha un apparato radicale fitto e fibroso, sottile (0,1-2 mm) ed omogeneo lungo tutto lo sviluppo verticale, profondo fino a 5 metri;
- ❑ si adatta a condizioni pedoclimatiche estreme (reazioni del terreno comprese tra pH 4 e 12, suoli sodici, sassosi, argillosi);
- ❑ resiste in terreni inquinati da idrocarburi e metalli pesanti, svolgendo un'azione disinquinante;
- ❑ resiste a temperature da 5°C a +60°C ed estremamente resistente sia alla siccità sia alla completa immersione per lunghi periodi in acqua, sia ad elevate salinità;
- ❑ le radici hanno una resistenza media alla trazione paragonabile ad 1/6 di quella di un acciaio di media qualità;
- ❑ il costo di realizzazione di un impianto è basso se paragonato ad interventi di tipo tradizionale;
- ❑ l'impianto realizzato richiede una ridotta manutenzione;
- ❑ non soggetto ad attacchi di funghi o insetti.



CAMPIONAMENTI



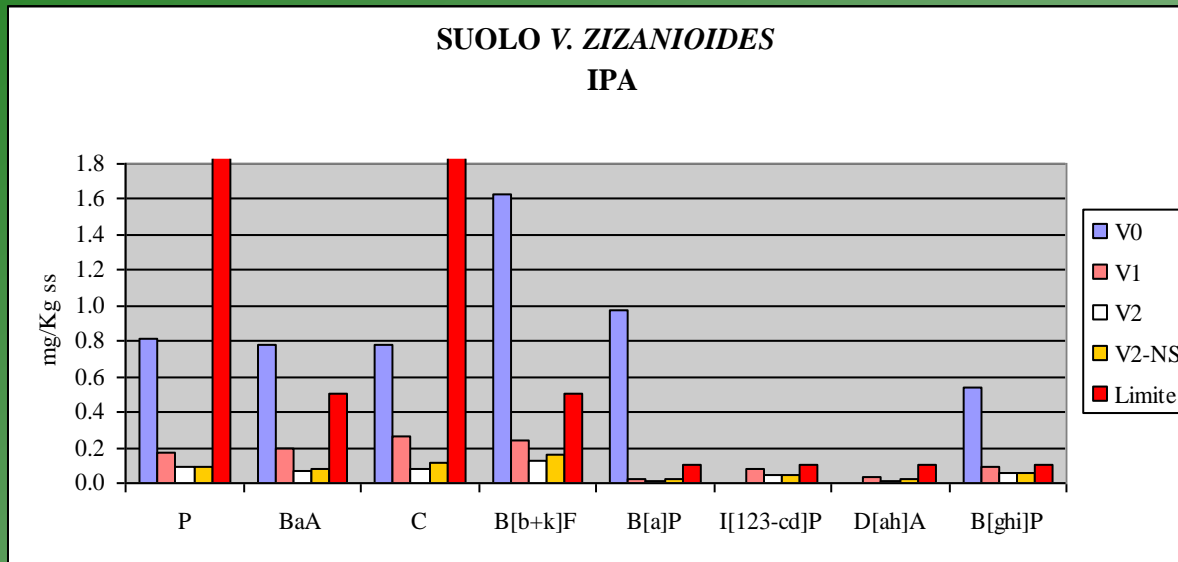
- CAMPIONAMENTI RANDOM
- ENTRO I 20 – 40 cm
- TERRENO COLTIVATO / NON COLTIVATO



**ANALISI IPA
MICROBIOLOGIA SUOLO**

ANALISI IPA	MICROBIOLOGIA SUOLO	CARBONIO ORGANICO SUOLO
07/06/06	07/10/2008	21/06/07
21/06/07		03/09/08
03/09/08		

VALORI DI [] DEGLI IPA NEL SUOLO DI VETIVER (mg/Kg ss) RELATIVI AI TRE CAMPIONAMENTI



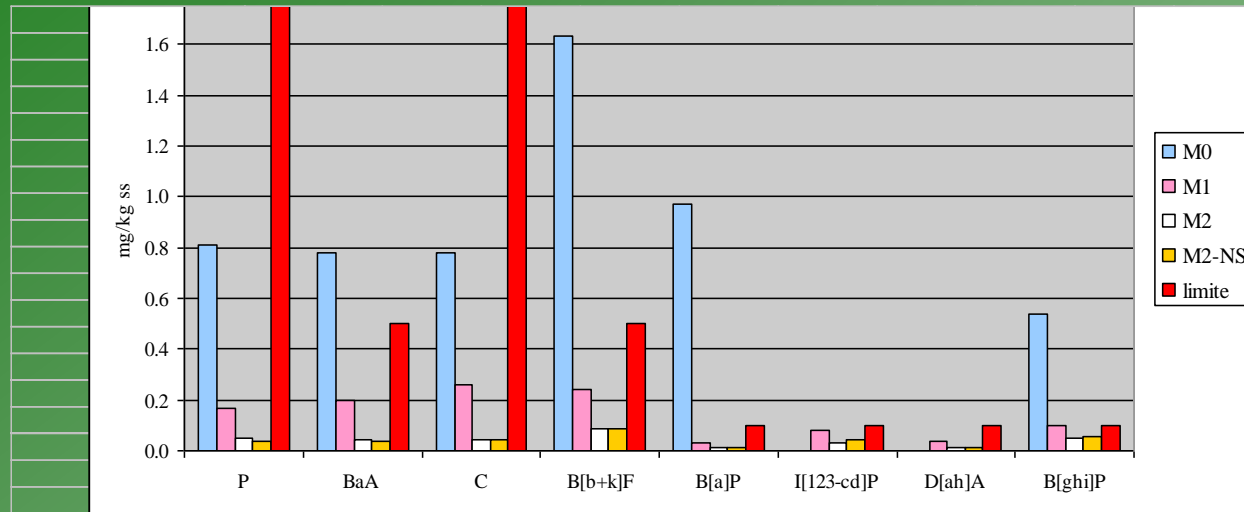
	P	BaA	C	B[b+k]F	B[a]P	I[123-cd]P	D[ah]A	B[ghi]P	TOT IPA
V0	0,810	0,780	0,780	1,630	0,970	0,000	0,000	0,540	5,510
V1	0,168	0,195	0,260	0,241	0,028	0,081	0,035	0,096	1,104
V2	0,090	0,066	0,082	0,122	0,014	0,040	0,014	0,055	0,482
V2-NS	0,091	0,084	0,109	0,157	0,017	0,048	0,022	0,063	0,591
Limite	5,0	0,5	5,0	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	

$$\text{ATTENUAZIONE\%} = \left(1 - \frac{C(t_{\text{finale}})}{C(t_{\text{iniziale}})} \right)$$



91.55%

VALORI DI [] DEGLI IPA NEL SUOLO DI MEDICA (mg/Kg ss) RELATIVI AI TRE CAMPIONAMENTI



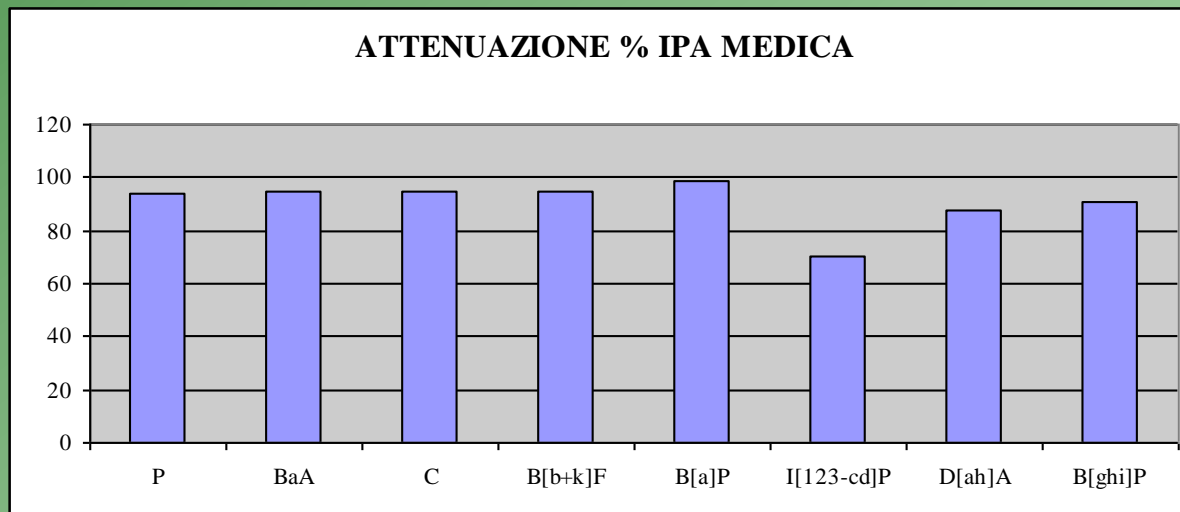
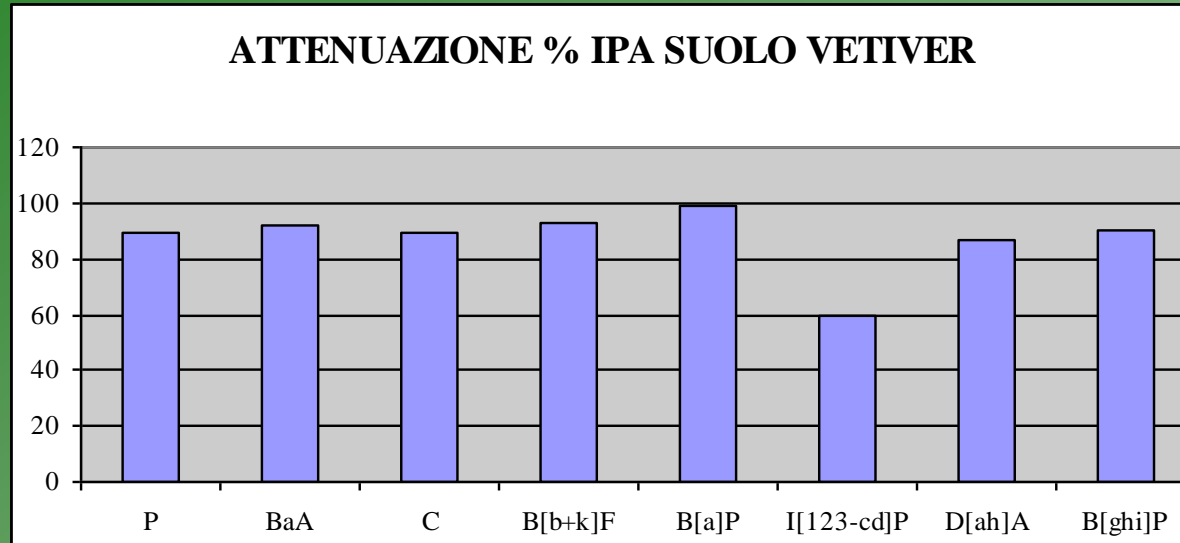
	P	BaA	C	B[b+k]F	B[a]P	I[123-cd]P	D[ah]A	B[ghi]P	TOT IPA
M0	0,810	0,780	0,780	1,630	0,970	0,000	0,000	0,540	5,510
M1	0,168	0,195	0,260	0,241	0,028	0,081	0,035	0,096	1,104
M2	0,048	0,041	0,042	0,084	0,012	0,030	0,012	0,048	0,317
M2-NS	0,038	0,039	0,045	0,086	0,014	0,041	0,015	0,056	0,334
limite	5,0	0,5	5,0	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	

$$\text{ATTENUAZIONE\%} = \left(1 - \frac{C(t_{\text{finale}})}{C(t_{\text{iniziale}})} \right)$$



94.46%

Riduzione % della concentrazione dei singoli IPA nel terreno coltivato a Vetiver e Medica Calcolata come differenza tra il T₀ e T₃



A.S.E. (Accelerated Solvent Extraction)



GC - MS



Metodica messa a punto nel
dipartimento DSCh da:

- dott. Luca Di Monte
- dott. Sergio Cozzutto

Intercalibrata con:

- A.R.P.A. FVG
- ISPRA (ex APAT)

ANALISI MICROBIOLOGIA SUOLO



Fumigazione – estrazione, analisi per determinare il contenuto totale di biomassa microbica;



Idrolisi della Fluoresceina Diacetato (FDA), per determinare le attività enzimatiche del suolo;



Carbonio organico, per determinare la composizione della sostanza organica presente nel suolo e il suo grado di variabilità.

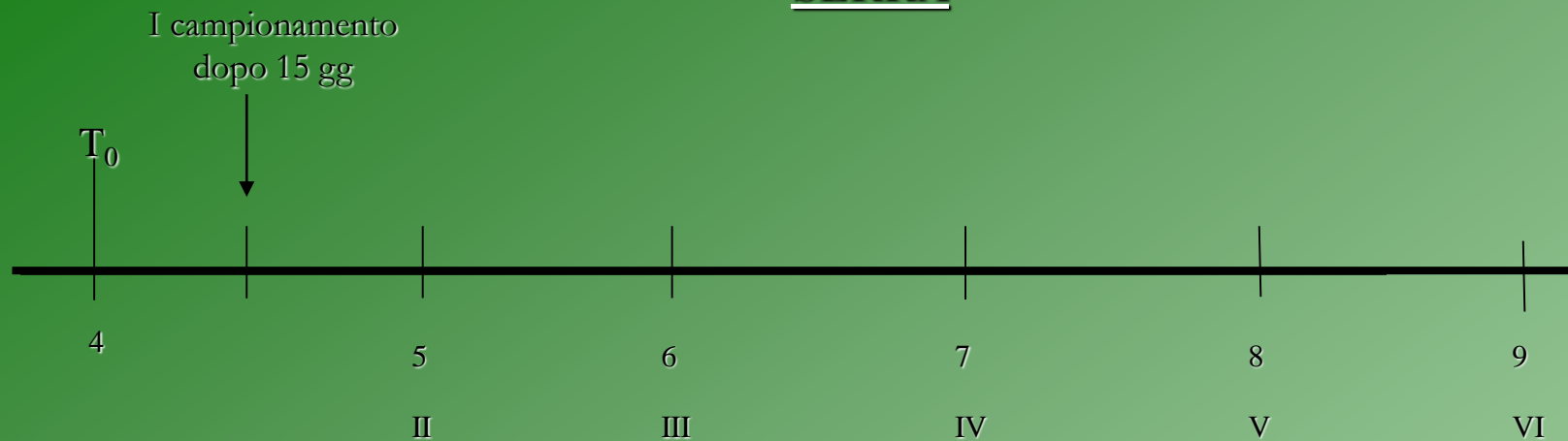
SERRA - CAMPO



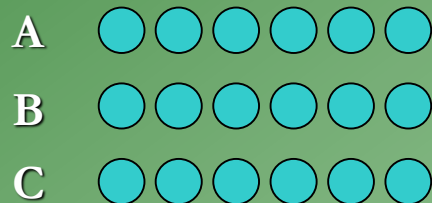
LABORATORIO



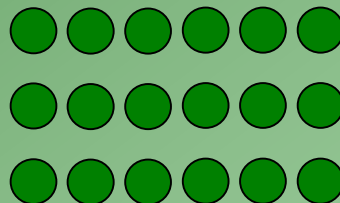
CALENDARIO CAMPIONAMENTI SERRA



CONDIZIONI SPERIMENTALI



NON SEMNATO



CONTAMINATO



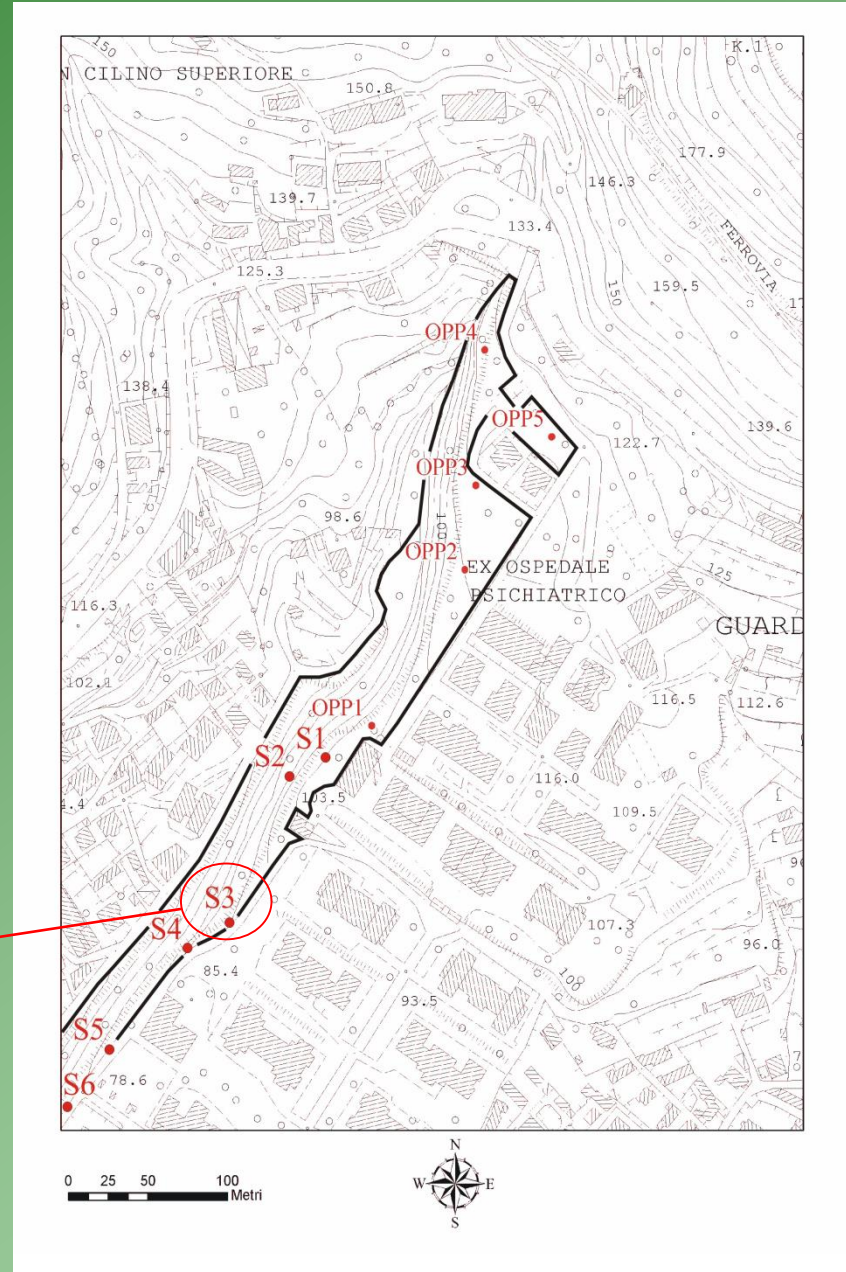
NON CONTAMINATO



Suolo coltivato MEDICA	Non coltivato
----------------------------------	---------------

Pyrene	0.8
Benzo [a] anthracene	24.8
Chrysene	1.0
Benzo [b+k+j] fluoranthene	5.3
Benzo [a] pyrene	15.1
Indeno [123-cd] pyrene	12.8
Dibenzo [ah] anthracene	6.1
Benzo [ghi] perylene	14.6

[IPA]/limite di legge



TEST DI FITOTOSSICITA'

Metodo UNICHIM n. 1651 – Edizione 2003

Determinazione dell'inibizione della germinazione e allungamento radicale di:

- *Cucumis sativus L.* (CETRIOLO)
- *Lepidium sativum L.* (CRESCIONE)
- *Sorghum saccharatum Moench* (SORGO)

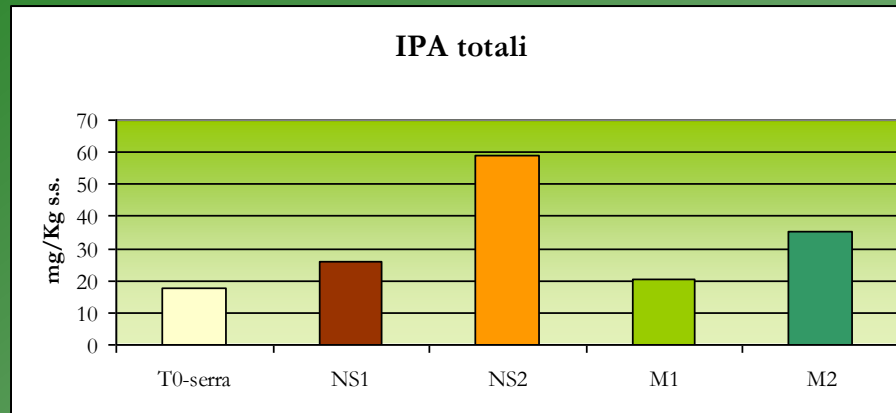
Semi esposti al campione e incubati al buio a T=25° per 72 h

- Numero semi germinati
- Lunghezza apparato radicale



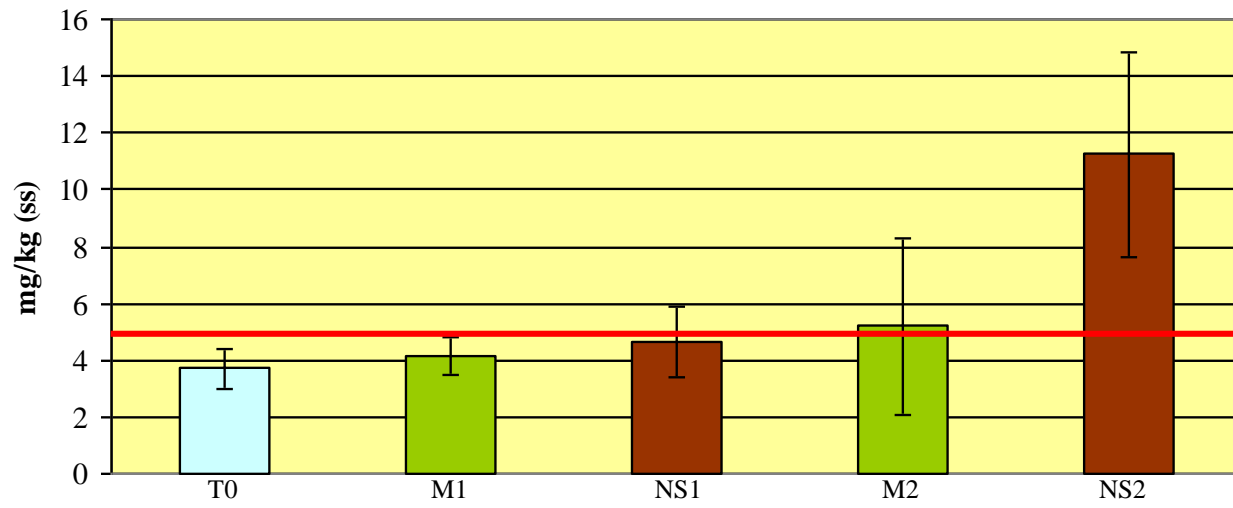
Indice di Germinazione percentuale (IG%) → effetto della matrice





Tessuto di dacron® da utilizzare come
campionatore passivo (1) con involucro
protettivo (2)

Pyrene



DATABASE

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Contaminant	Accumulation rates (in mg/kg of dry weight)	Removal/degradation of contaminant (%)	% of the initial quantity in soil after treatment	Initial contaminant concentration (mg/kg)	Contaminant concentration after treatment (mg/kg)	Latin name	English name	Notes		
TCE	99,00%	99,0%				<i>Populus sp.</i>	Hybrid Poplar	Phytodegradation into trichloroethanol, trichloroacetic acid, and dichloroacetic acid. During spring only in 2 nd year	Newmann et al. 1997, Uptake and Biotransformation of Trichloroethylene by Hybrid	
PAHs			24-38%	519,00	124 – 197	<i>Medicago sativa L.</i>	Alfalfa	< 5 weeks of growth. Initial PAHs quantity: 519 mg/kg	Joner et al. 2004, Priming effects on PAH degradation and ecotoxicity during a phytoremediation	
PAHs			87%			<i>Medicago sativa L.</i>	Alfalfa	> 5 weeks of growth; continued to decrease since 15 weeks after sowing	Joner et al. 2004, Priming effects on PAH degradation and ecotoxicity during a phytoremediation	
TNT-trinitrotoluene		66,0%		100,00	34,00	<i>Medicago sativa L.</i>	Alfalfa	In LOW OM soil (2,6% OM) [15% degradation only in unplanted plots (blank = low values)].	Chekol T. and Vough L., A study of the use of Alfalfa (<i>Medicago sativa L.</i>) for the	
TNT-trinitrotoluene		99,0%		100,00	0,40	<i>Medicago sativa L.</i>	Alfalfa	In HIGH OM soil (6,3%). TNT was not bioavailable (immobilized-covalent binding) during soil residual concentrations measures. DEGRADATION NOT ATTRIBUTED TO THE PLANTS	Chekol T. and Vough L., A study of the use of Alfalfa (<i>Medicago sativa L.</i>) for the	
PAHs-Pyrene		97,0%	3%	100,00		<i>Medicago sativa L.</i>	Alfalfa	In HIGH OM soil (6,3%) DISSIPATION NOT ATTRIBUTED TO THE PLANTS	Chekol T. and Vough L., A study of the use of Alfalfa (<i>Medicago sativa L.</i>) for the	
PAHs-Pyrene		79,0%	21%	100,00		<i>Medicago sativa L.</i>	Alfalfa	In LOW organic matter soil (2,6%) DISSIPATION NOT ATTRIBUTED TO THE PLANTS	Chekol T. and Vough L., A study of the use of Alfalfa (<i>Medicago sativa L.</i>) for the	
PCB-poychlorinated biphenyl Aroclor 1248		77,0%	23%	100,00		<i>Medicago sativa L.</i>	Alfalfa	In LOW organic matter soil (2,6%). PLANT PRESENCE HAD HERE SIGNIFICANT EFFECT ON THE PCB TRANSFORMATIONS.	Chekol T. and Vough L., A study of the use of Alfalfa (<i>Medicago sativa L.</i>) for the	
PCB-poychlorinated biphenyl Aroclor 1248		20,0%	80%	100,00		<i>Medicago sativa L.</i>	Alfalfa	In HIGH OM soil (6,3%). PCB degradation doesn't depend on soil type.	Chekol T. and Vough L., A study of the use of Alfalfa (<i>Medicago sativa L.</i>) for the	
Phenolc compounds		35,0%		5,30	3,40	4 mixed grass species (not specified)	mixed grass	1 and a half year period, with different treatment per plot, each of 50 m ²	Truu et al. 2003, Enhanced biodegradation of oil shale chemical industry solid waste	
Oil products		61,0%		310,00	120,00	4 mixed grass species (not specified)	mixed grass	1 and a half year period, with different treatment per plot, each of 50 m ²	Truu et al. 2003, Enhanced biodegradation of oil shale chemical industry solid waste	
PCB-poychlorinated biphenyl Aroclor 1248		77,0%		100,00	23,00	<i>Medicago sativa L.</i>	Alfalfa	After 4 months; planted treatment have higher microbial activity in the rhizosphere. In unplanted soil remained 82% of the initial spread PCB	Chekol et al. 2004, Phytoremediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soil	
PCB-poychlorinated biphenyl Aroclor 1248		72,0%		100,00	28,00	<i>Lathyrus sylvestris</i>	Flatpea	After 4 months; planted treatment have higher microbial activity in the rhizosphere. In unplanted soil remained 82% of the initial spread PCB	Chekol et al. 2004, Phytoremediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soil	
		74,00%		100,00	28,00			After 4 months; planted treatment have higher microbial activity in the rhizosphere. In		

Qualche considerazione finale

- Le fitotecnologie rappresentano una opzione da considerare per varie criticità ambientali
- La rizodegradazione ed il land-farming hanno mostrato, in casi di moderata contaminazione da IPA, soddisfacente efficacia
- E' opportuno il controllo in corso d'opera di variabili ambientali, quali la contaminazione per deposizione

GRAZIE !

barbierp@units.it

Gruppo di ricerca in Chimica Ambientale (S. Licen, S. Briguglio)
ARCO SolutionS srl (S. Cozzutto, G. Barbieri, A. Fabbris, N. Pettarin)