

# ***CHIMICA AMBIENTALE***

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

*Docente  
Pierluigi Barbieri*

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

# Suolo e sedimenti

La contaminazione dei suoli con rifiuti e inquinanti (persistenti e tossici) non è 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>

Ma i residui di combustione hanno iniziato ad impattare localmente sui suoli dal paleolitico [www.nature.com/articles/srep14252](http://www.nature.com/articles/srep14252)

la rivoluzione industriale 1750 -> inquinamento

Accelerazione nell'ultimo secolo, esp. post WWII

Article | [OPEN](#) | Published: 21 September 2015

## Earliest evidence of pollution by heavy metals in archaeological sites

Guadalupe Monge, Francisco J. Jimenez-Espejo , Antonio García-Alix, Francisca Martínez-Ruiz, Nadine Mattielli, Clive Finlayson, Naohiko Ohkouchi , Miguel Cortés Sánchez, Jose María Bermúdez de Castro, Ruth Blasco, Jordi Rosell, José Carrión, Joaquín Rodríguez-Vidal & Geraldine Finlayson

*Scientific Reports* **5**, Article number: 14252 (2015) | [Download Citation](#) 

<https://www.nature.com/articles/srep14252>

## RICADUTE «ARCHEOLOGICHE» NON LOCALI DELL'INQUINAMENTO

[Marshall WA](#)<sup>1</sup>, [Clough R](#), [Gehrels WR](#). **The isotopic record of atmospheric lead fall-out on an Icelandic salt marsh since AD 50.** *Sci Total Environ.* 2009 Apr 1;407(8):2734-48. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.12.009. Epub 2009 Jan 20.

### Abstract

We report a record of atmospheric Pb deposition at a coastal site in western Iceland that spans the last two millennia. The elemental concentrations *of Pb, Al, Li and Ti are determined using ICP-MS from a sediment monolith collected from a salt marsh*. Multicollector (MC) ICP-MS analysis is used to obtain isotopic ratios of stable Pb. *The Pb/Ti and Pb/Li ratios are used to separate natural Pb background concentrations from Pb derived from remote anthropogenic sources*. The pollution record in western Iceland is subdued in comparison with Pb records from the European mainland, but the isotopic character, profile and timing of Pb deposition show good agreement with the atmospheric Pb fall-out reported from sites in Scandinavia and northwestern Europe. *At the bottom of the sequence we isolate a low-level (0.1-0.4 mg kg<sup>-1</sup>) Pb enrichment signal dated to AD 50-150. The isotopic signature and timing of this signal suggest Roman metal working industries as the source*. In the subsequent millennium there was no significant or very low (i.e. elemental concentrations <0.01 mg kg<sup>-1</sup>) anthropogenic Pb deposition at the site up to, and including, the early Medieval period. Above a pumice layer, dated to AD 1226-1227, a small increase in Pb deposition is found. This trend is maintained until a more substantive and progressive increase is signalled during the late 1700s and early 1800s. This is followed by a substantial enrichment signal in the sediments (>3.0 mg kg<sup>-1</sup>) that is interpreted as derived from industrial coal burning and metal working during the 19th and 20th centuries in northern Europe. During the late 20th century, significant fall-out from European fuel additives reached Iceland.

## Geophysical Research Letters

<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2019GL082641>

Research Letter |  Free Access |

### Lead and Antimony in Basal Ice From Col du Dome (French Alps) Dated With Radiocarbon: A Record of Pollution During Antiquity

Susanne Preunkert , Joseph R. McConnell, Helene Hoffmann, Michel Legrand, Andrew I. Wilson, Sabine Eckhardt, Andreas Stohl, Nathan J. Chellman, Monica M. Arienzo, Ronny Friedrich

First published: 07 May 2019 | <https://doi.org/10.1029/2019GL082641>

# Chimica di base del suolo

Piccole particelle solide

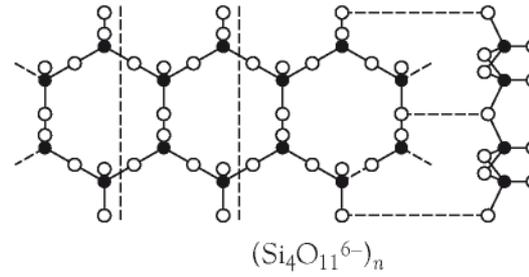
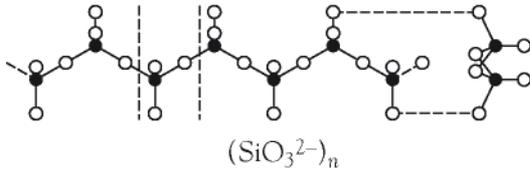
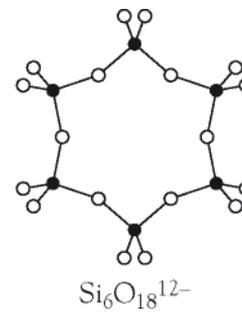
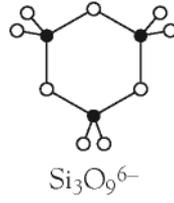
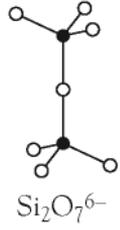
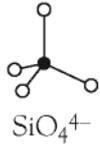
90% natura inorganica (roccia erosa da agenti atmosferici, prevalentemente minerali silicatici)

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

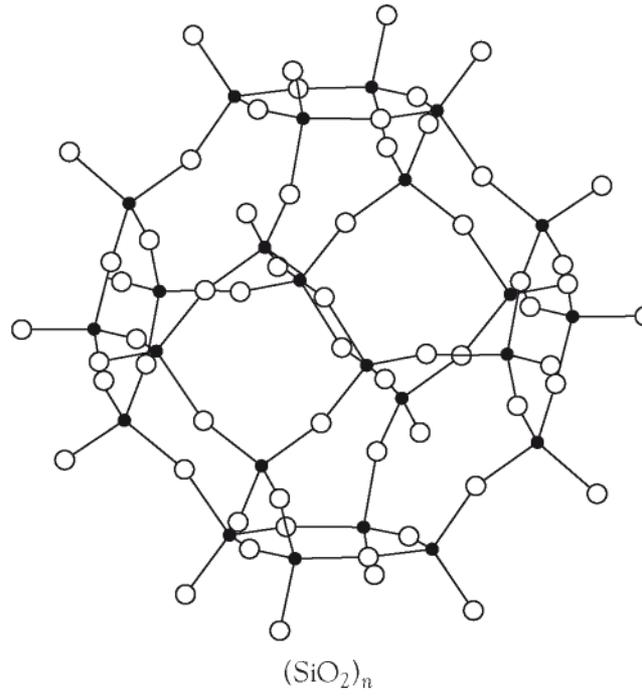
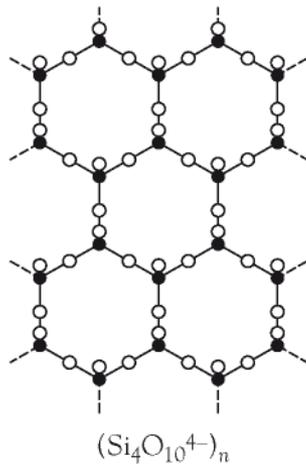
minerali di silicato

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).

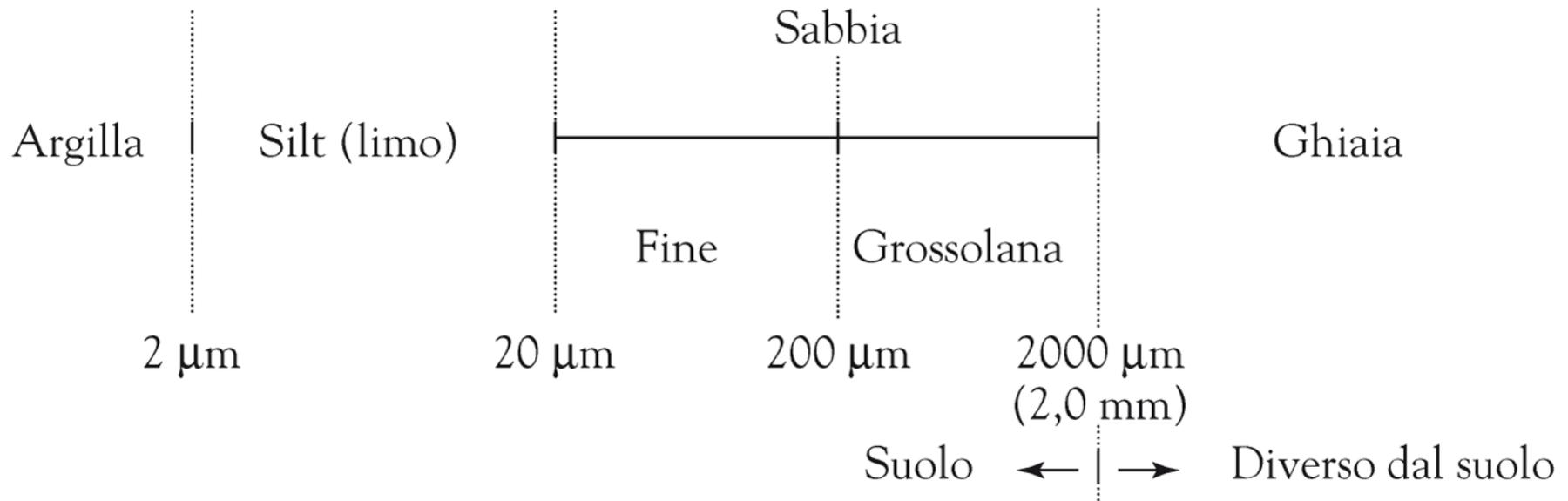


Porzione terminale



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



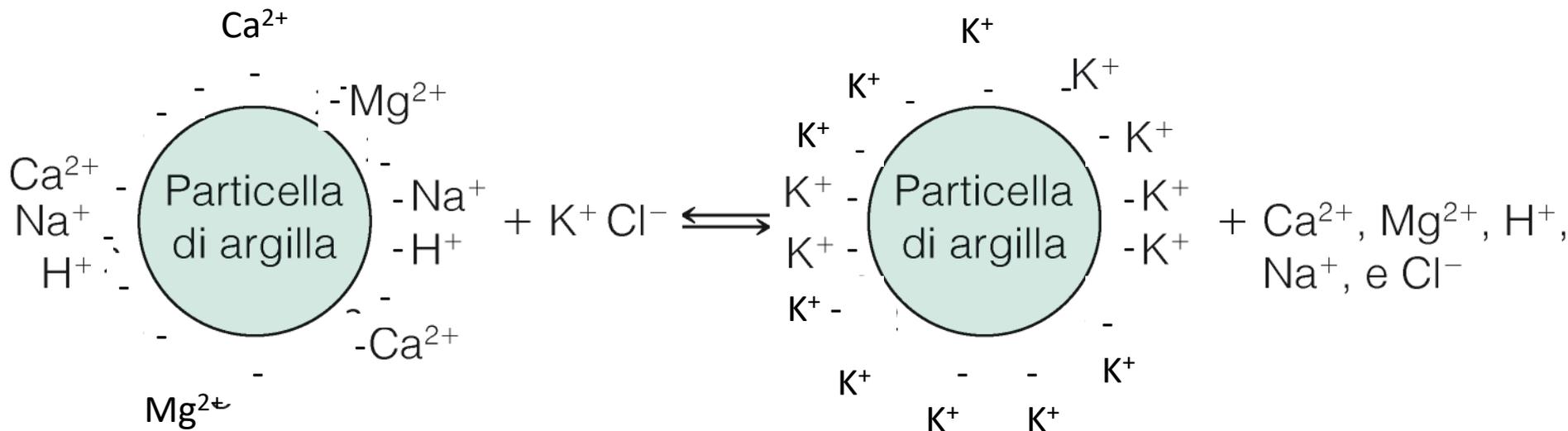
Date le grandi dimensioni delle particelle di sabbia, la sua densità è bassa e ciò consente facile scorrimento dell'acqua attraverso essa. Suolo argilloso è denso ed ha scarso drenaggio e aerazione. Particelle di argilla bagnate formano una massa viscosa. Suolo migliore per agricoltura è formato da combinazione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

## TABELLA: Contenuto elementare dei componenti minerali dei suoli

Elementi Maggiori (%)		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

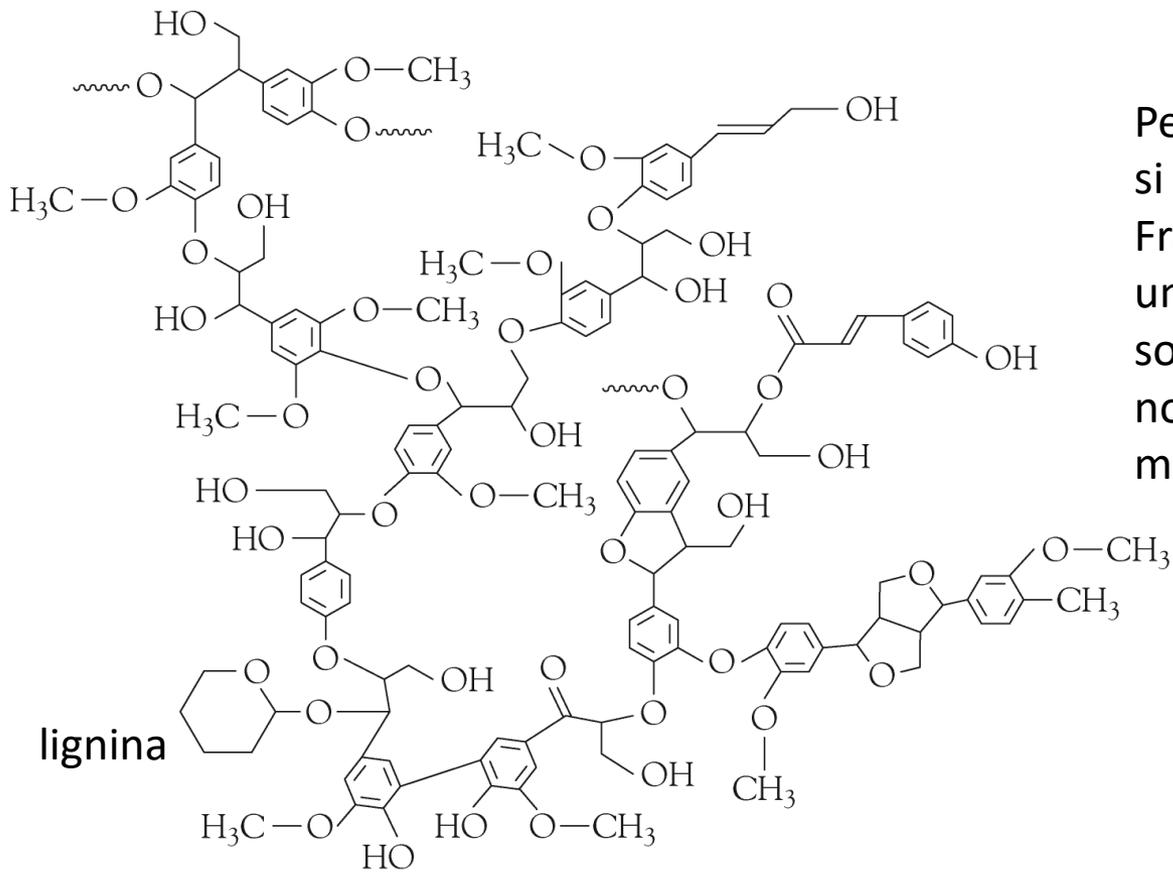
Fonte: G. W. vanLoon and S. J. Duffy, *Environmental Chemistry* (Oxford: Oxford University Press, 2000).

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

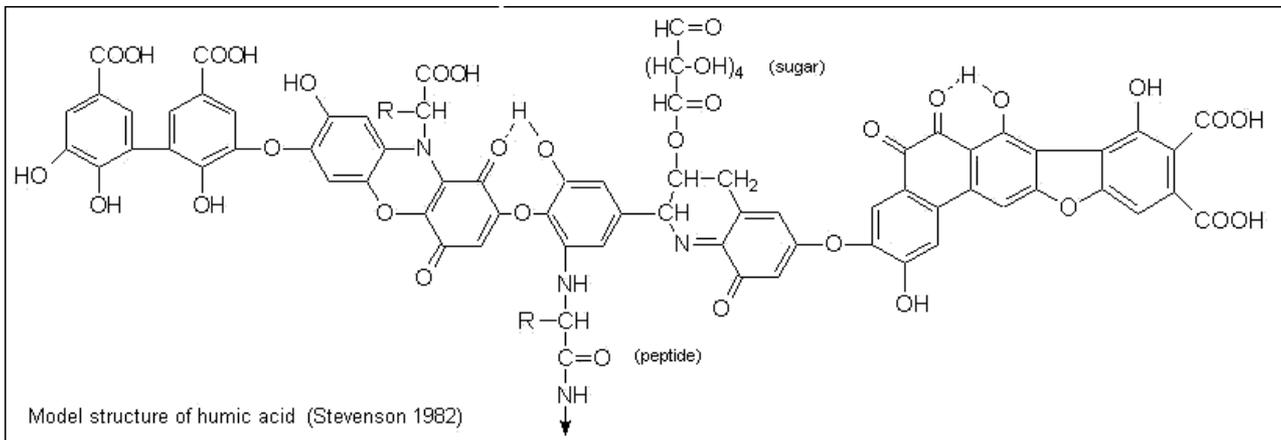
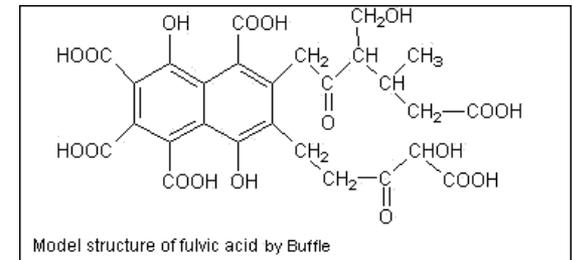


I cationi più comunemente presenti nel suolo sono  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . In base alla loro concentrazione, gli ioni presenti nell'acqua che circonda la particella argillosa possono scambiarsi con gli ioni presenti sulla particella (es acqua ricca di ioni  $\text{K}^+$ ); se suolo è acido, gli ioni saranno rimpiazzati da ioni  $\text{H}^+$ . 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

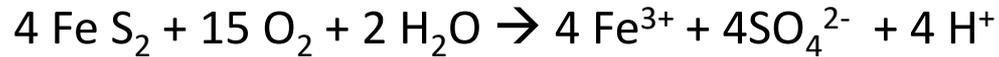


Per parziale ossidazione della lignina si ottengono composti con  $-COOH$ , Frazione di humus contiene acidi umici e fulvici che sono solubili in soluzioni basiche, ma acido umico non si scioglie in soluzione acida mentre acido fulvico si scioglie



# Acidità e capacità di scambio cationico del suolo

Se suolo superficiale ha elementi allo stato ridotto, l'ossidazione con O<sub>2</sub> atm. può produrre **acidità**. Es. pirite



L'acidità è condizionata anche da precipitazioni/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 il 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<sup>+</sup> 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<sup>+</sup>, finché non reagisce con basi.

Calcinazione = aggiunta al suolo di sali come CaCO<sub>3</sub> → carbonati neutralizzano acidi (→ CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O)

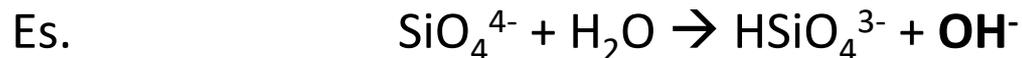
# Salinità del suolo

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).

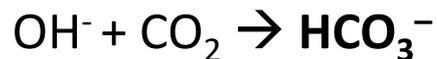
Accumulo avviene anche

In zone semiaride con acqua di scarsa qualità



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

Nei climi aridi:



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

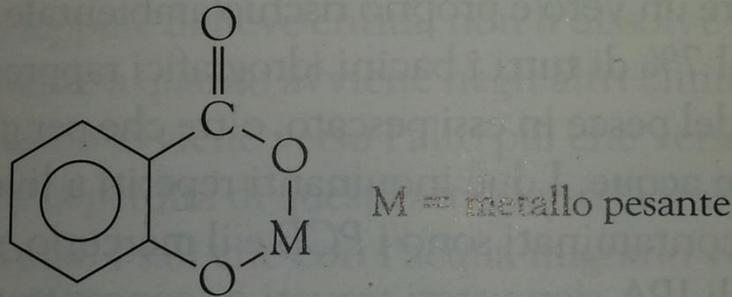
Ricettacolo di metalli pesanti, composti organici come IPA e pesticidi, trasferibili a organismi

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 trattenuti 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)

<https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/etc.5620120812>

# 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) (anche «on site»)

*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  $H_2O_2$*

**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 1982-200
<b>In situ</b>		
Estrazione del vapore dal suolo	276	26
Biorisanamento	62	6
Solidificazione e stabilizzazione	56	4
Estrazione multifase	54	4
Trattamento chimico	24	2
Trattamento termico	22	1
Getto d'acqua	19	2
Fitorisanamento	8	1
<b>Ex situ</b>		
Solidificazione e stabilizzazione	303	18
Incenerimento (non in loco)	111	11
Separazione fisica	48	2
Trattamento chimico	11	1
Estrazione del vapore dal suolo	9	1
Neutralizzazione	9	1

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

**Table 3: Source Remedies Selected in Recent Decision Documents (FY 2012-2014)**

Technology	Total (FY12-14)	Percent Source Decision Documents
<b>In Situ Treatment</b>	<b>44</b>	<b>23%</b>
Soil vapor extraction	14	7%
Chemical treatment	12	6%
Thermal treatment	10	5%
Bioremediation	7	4%
Solidification/stabilization	7	4%
Cap (amended, in situ)	3	2%
Soil amendments	2	1%
Fracturing	1	1%
Multi-phase extraction	1	1%
Phytoremediation	1	1%
<b>Ex Situ Treatment</b>	<b>55</b>	<b>29%</b>
Physical separation	27	14%
Recycling	12	6%
Solidification/stabilization	5	3%
Thermal treatment	4	2%
Chemical treatment	3	2%
Source P&T (leachate)	3	2%
Bioremediation	1	1%
Constructed treatment wetland	1	1%
Soil vapor extraction	1	1%
Unspecified ex situ treatment (off-site)	7	4%
Unspecified ex situ treatment (on-site)	6	3%
<b>Containment or Disposal</b>	<b>131</b>	<b>70%</b>
Off-site disposal	86	46%
On-site containment	80	43%
Drainage and erosion control	34	18%
Vertical engineered barrier	8	4%
<b>MNR or EMNR</b>	<b>5</b>	<b>3%</b>
Sediment MNR	3	2%
Sediment EMNR	2	1%
<b>Institutional Controls</b>	<b>140</b>	<b>74%</b>
<b>Other</b>	<b>29</b>	<b>15%</b>
Fencing and signs	15	8%
Wetlands restoration	8	4%
Revegetation	5	3%
Wetlands replacement	4	2%
Shoreline stabilization	3	2%
Habitat restoration	1	1%
Stream realignment	1	1%

Meglio 17° report (2017) →  
<https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-09/documents/100000349.pdf>

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

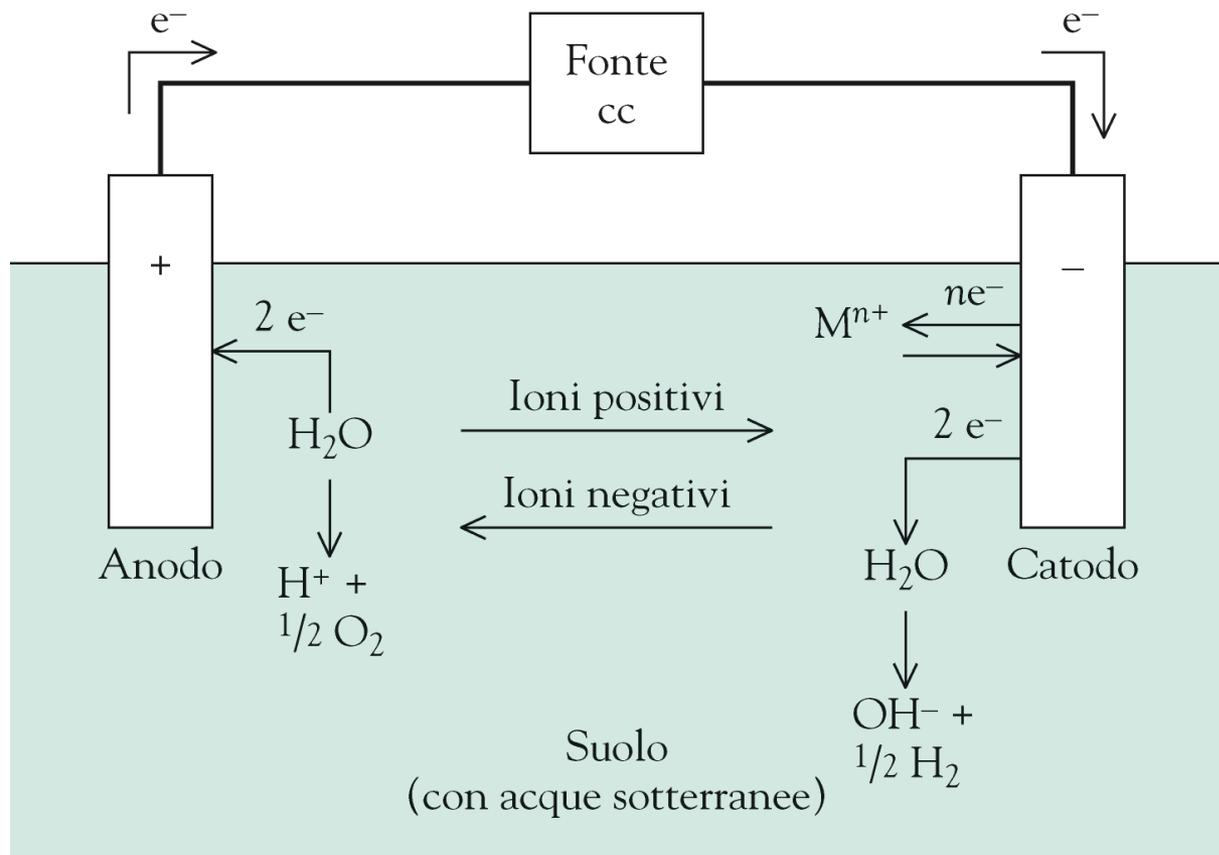
**SOMMARIO**

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](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](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<sup>a,\*</sup>, Filip Pošćić<sup>a</sup>, Sabina Licen<sup>b</sup>, Luca Marchiol<sup>a</sup>, Rita Musetti<sup>a</sup>, Arianna Tolloi<sup>b</sup>, Pierluigi Barbieri<sup>b</sup>, Giuseppe Zerbi<sup>a</sup>

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

<sup>b</sup> 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  $\Sigma$ 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

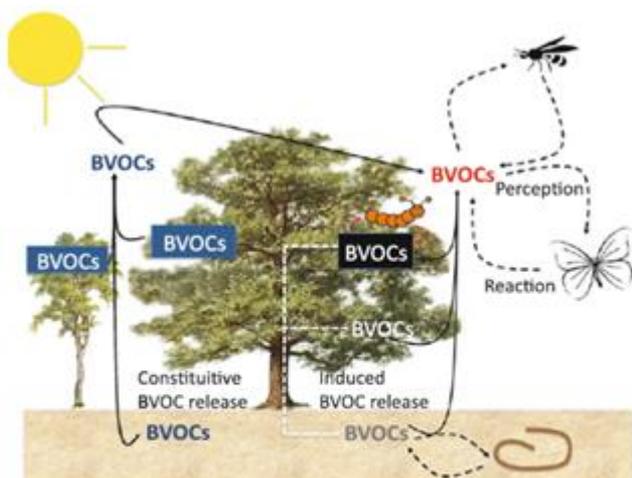
T4

3 novembre 2011

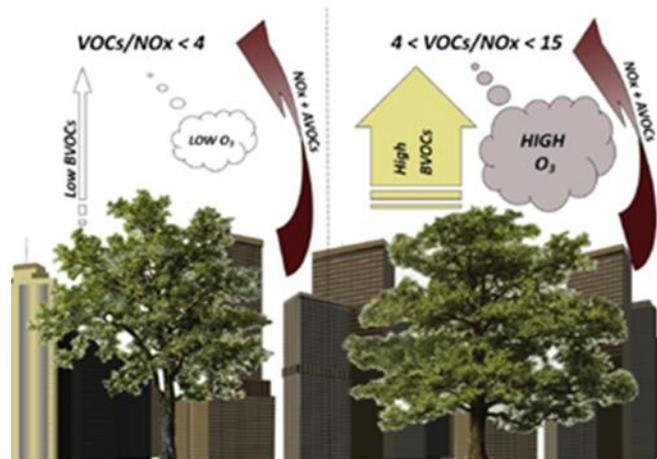
T5

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

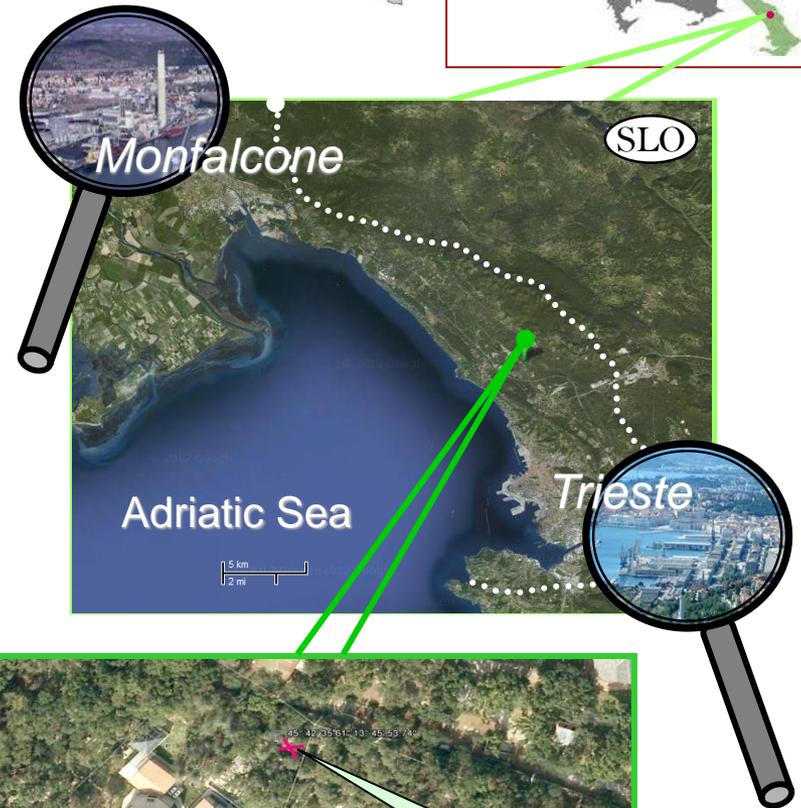
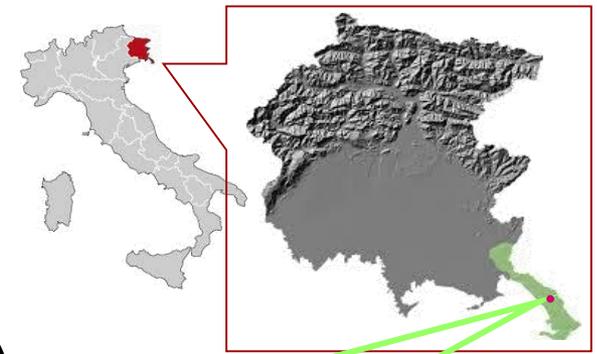
Dottoranda: Dott.ssa Arianna [Tolloi](#)

# 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 PM<sub>10</sub> we found primary biogenic organic compounds derived from cuticular abrasion

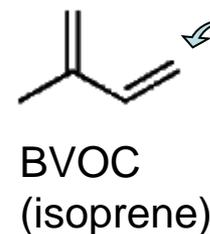
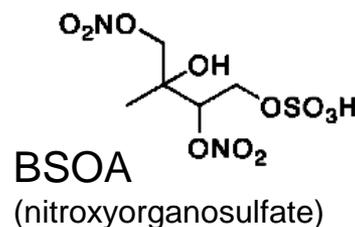
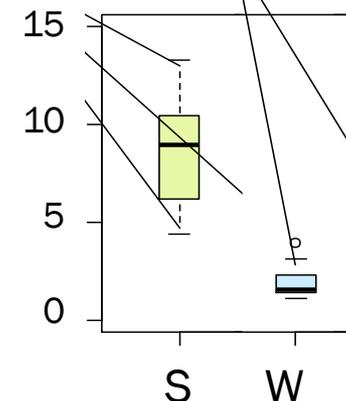


A lot of biogenic organic aerosols (BSOAs) derive from the evolution in atmosphere of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) [NB: estimated 600 Tg/y of isoprene from nature]

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



# BVOCs emission



*Quercus  
pubescens*  
isoprene  
emitter



*Sesleria  
autumn.*  
terpene  
emitter



*Cotinus  
coggygria*  
terpene  
emitter



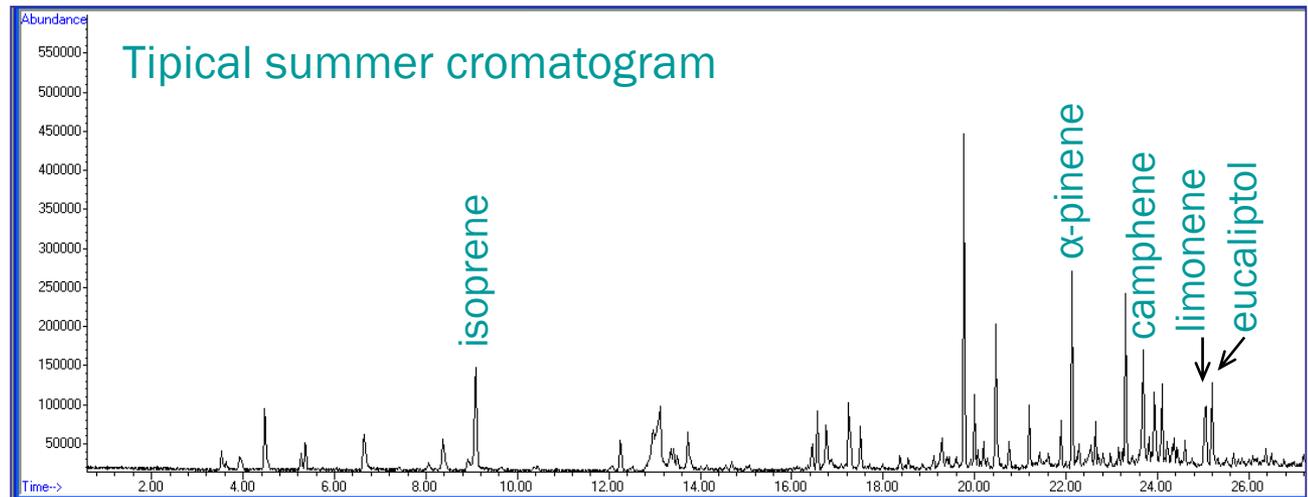
*Juniperus  
communis*  
miscellane  
ous emitter



*Fraxinus  
ornus*  
miscellane  
ous emitter

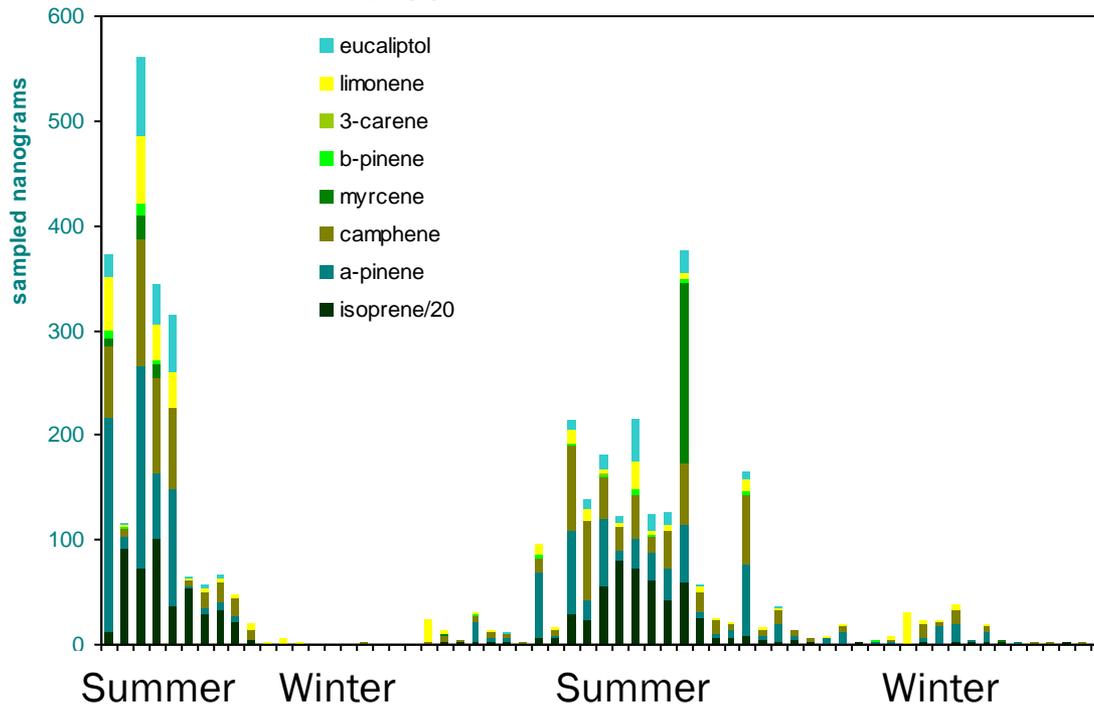
- Phytosociological recognition (ass. *Ostryo-Quercetum pubescentis*)
- individuation of the major BVOC-emitters of the list (cf. emission factors and land coverage)

# BVOCs emission



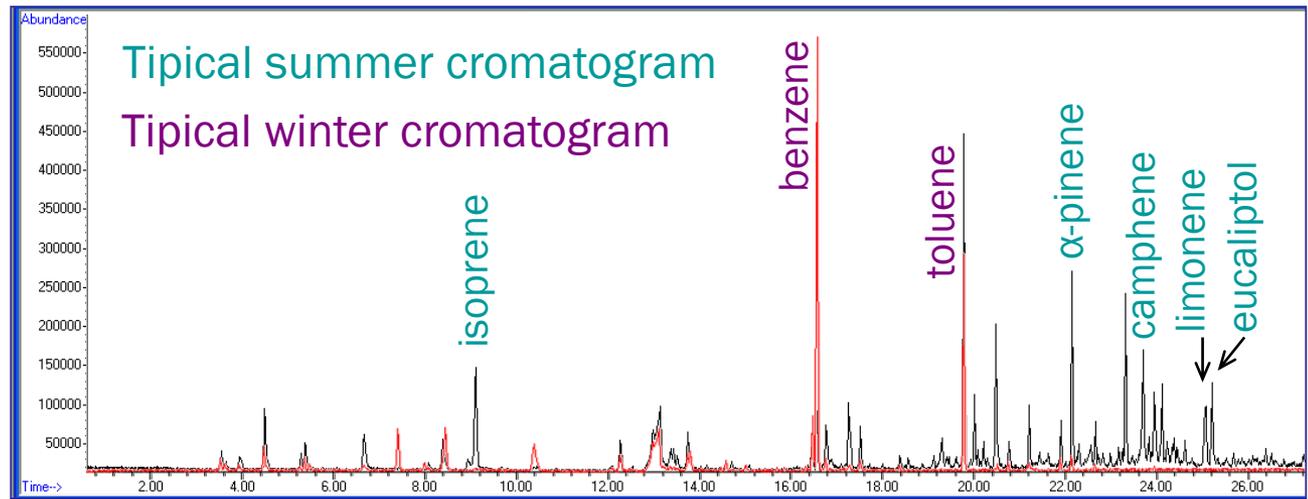
## Seasonal trend (years 2012 - 2013 - 2014)

### BVOC

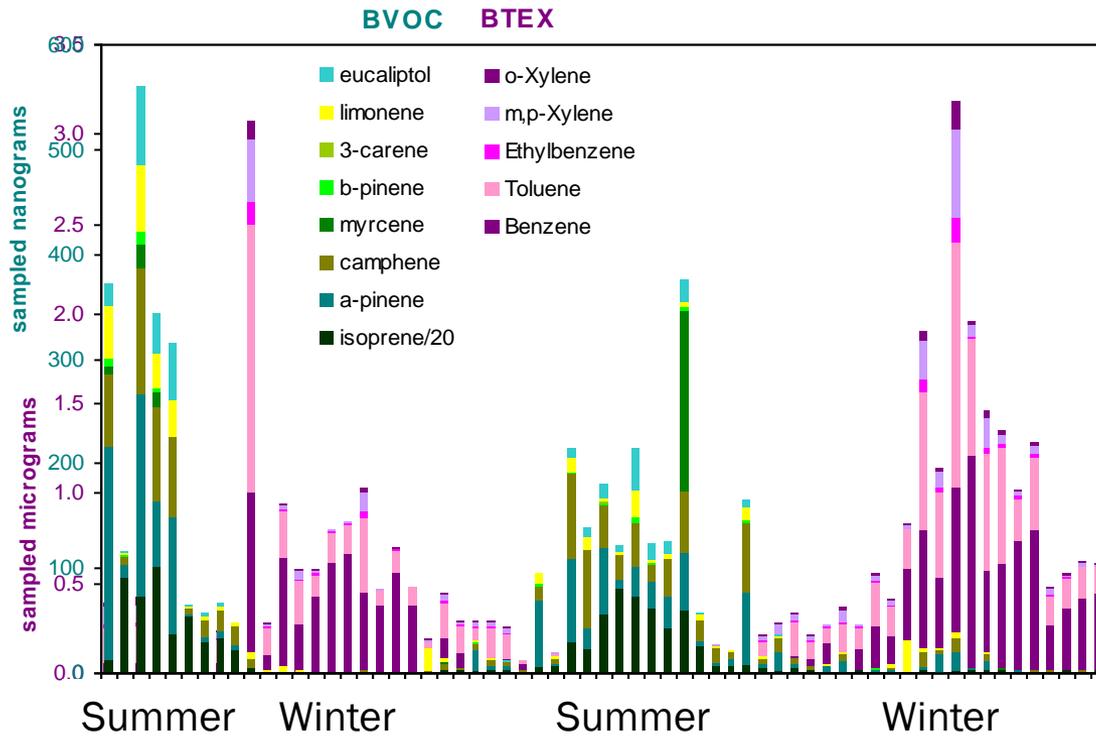


- Phytosociological recognition (ass. *Ostryo-Quercetum pubescentis*)
- individuation of the major BVOC-emitters of the list (cf. emission factors and land coverage)
- Quantification of the most abundant BVOCs emitted in the area (cf. emission factors vs coverage)

# BVOCs emission

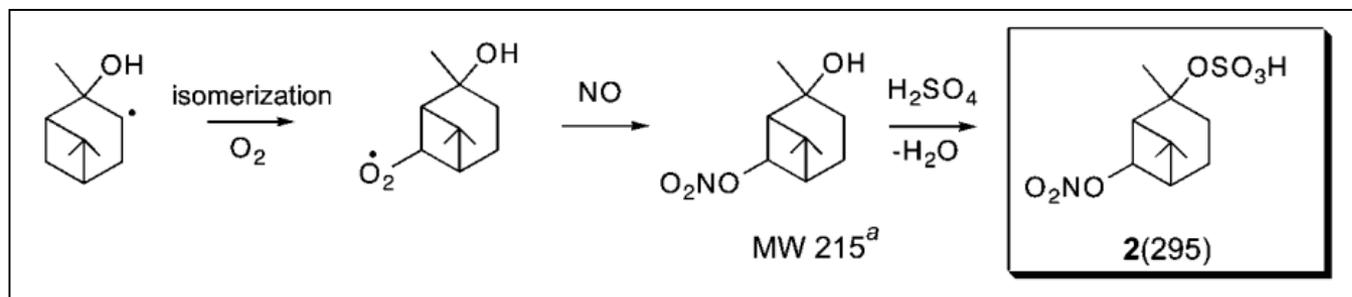
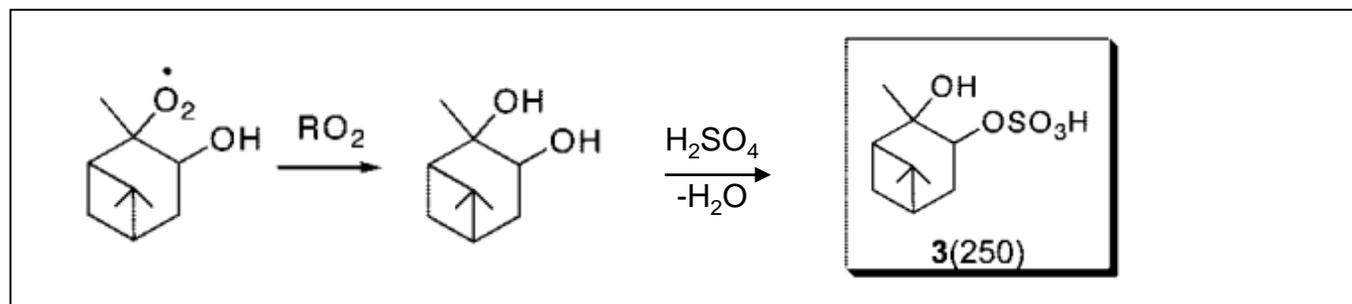
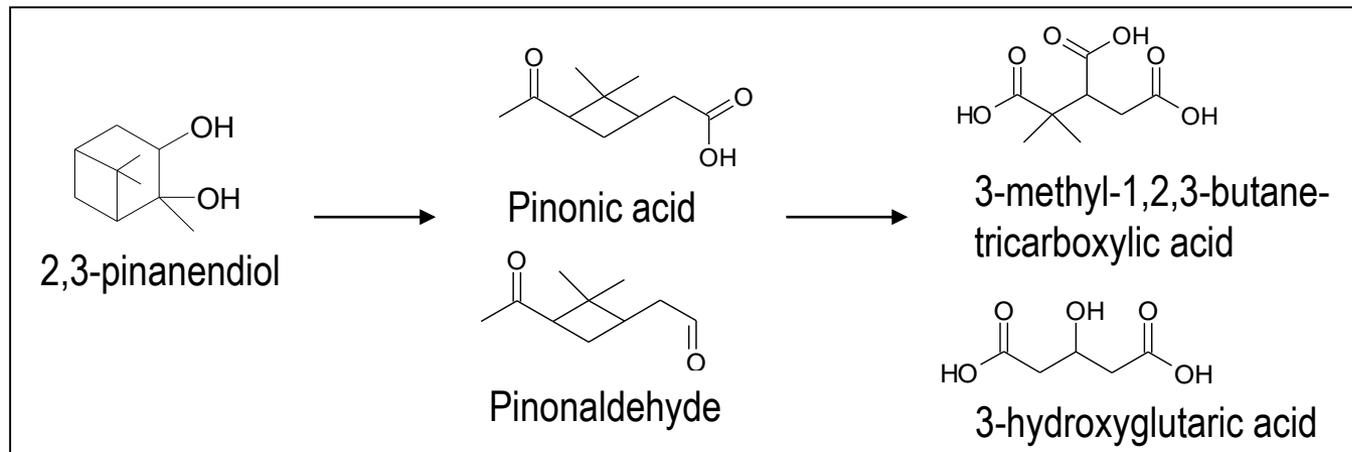
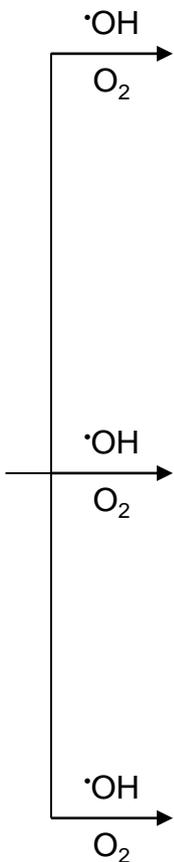
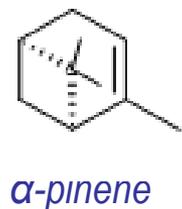


Seasonal trend (years 2012 - 2013 - 2014)



- 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



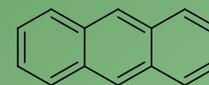
$C_{13}H_{10}$   
166.08

Phenanthrene



$C_{14}H_{10}$   
178.08

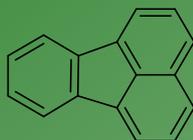
Anthracene



$C_{14}H_{10}$   
178.08

IPA 4-6 ANELLI

Fluoranthene



$C_{16}H_{10}$   
202.08

Pyrene



$C_{16}H_{10}$   
202.08

Benzo[a]anthracene



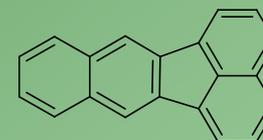
$C_{18}H_{12}$   
228.09

Chrysene



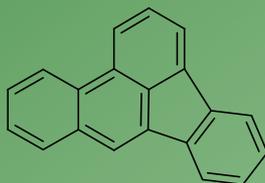
$C_{18}H_{12}$   
228.09

Benzo[k]fluoranthene



$C_{20}H_{12}$   
252.09

Benzo[b]fluoranthene



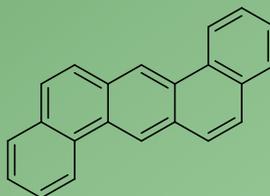
$C_{20}H_{12}$   
252.09

Benzo[a]pyrene



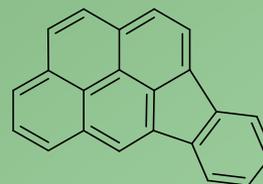
$C_{20}H_{12}$   
252.09

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



# Studi sull'applicabilità del Fitorimedia 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**

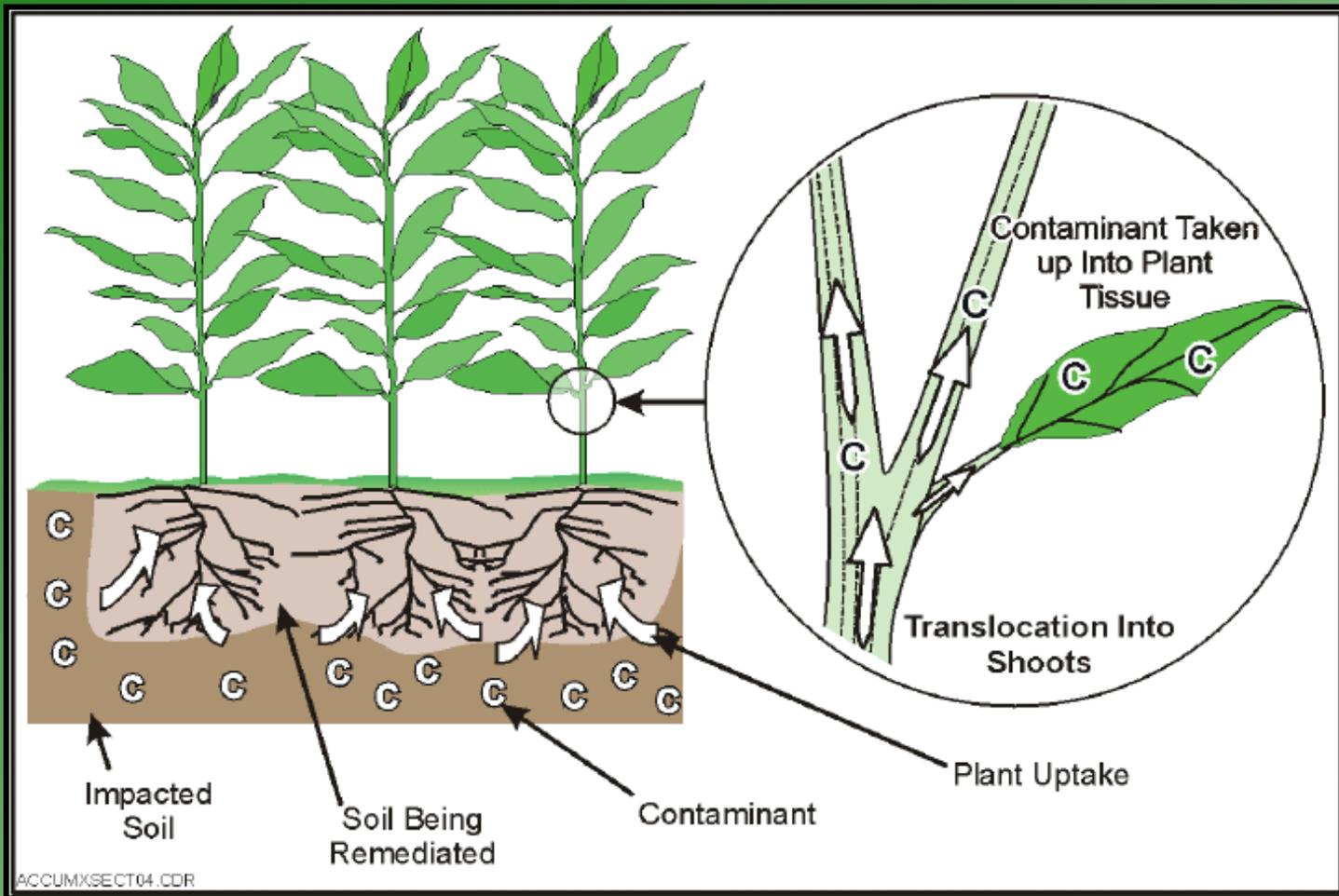
le piante possono **rimuovere metalli dal suolo** per concentrarli e stabilizzarli nei loro tessuti (Kumar et al., 1995)

### **2. RIZODEGRADAZIONE**

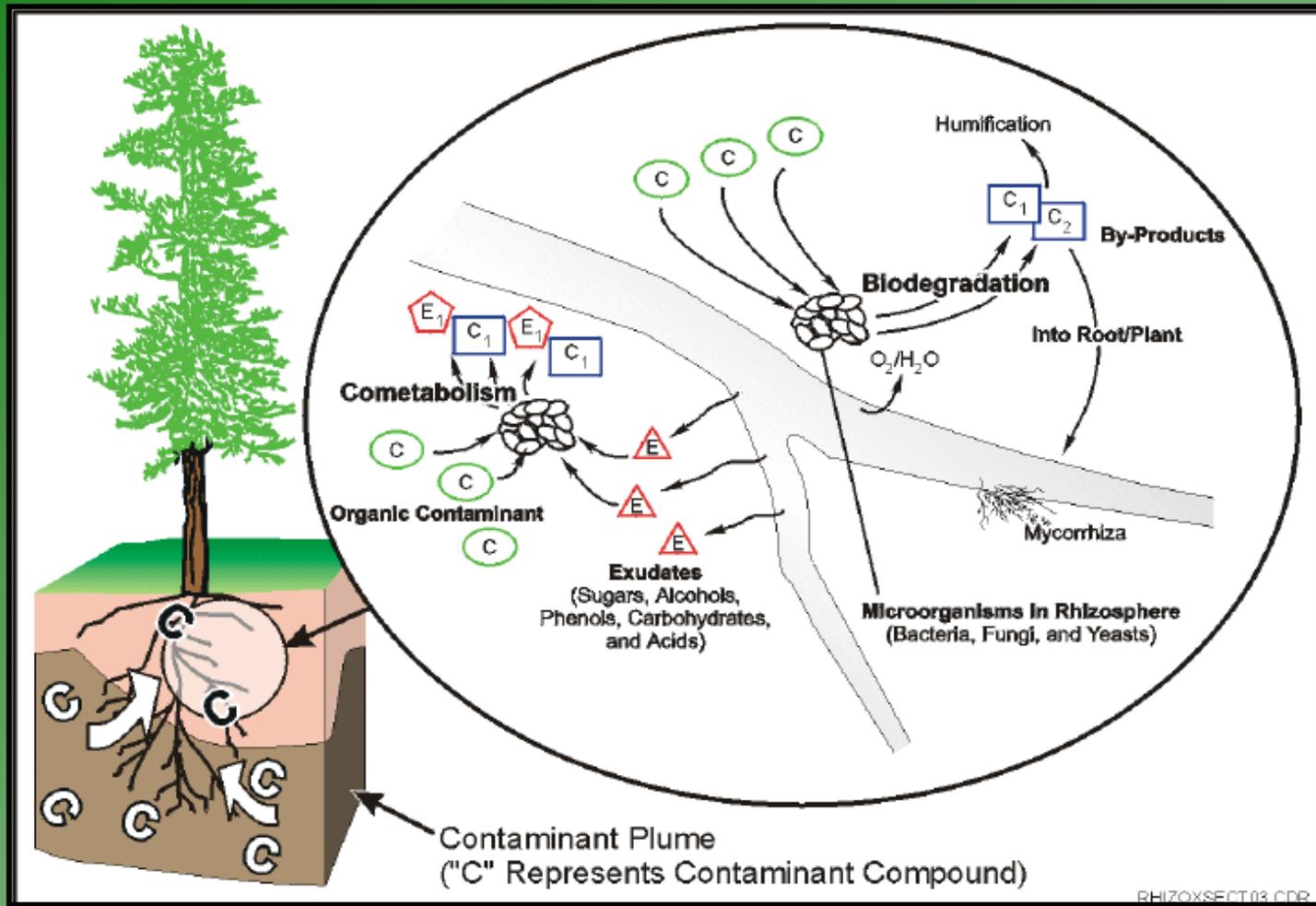
le piante e l'associazione delle comunità microbiche presenti nella rizosfera, possono **degradare inquinanti organici** (Burken and Schnoor, 1997)

### **3. FITOSTABILIZZAZIONE**

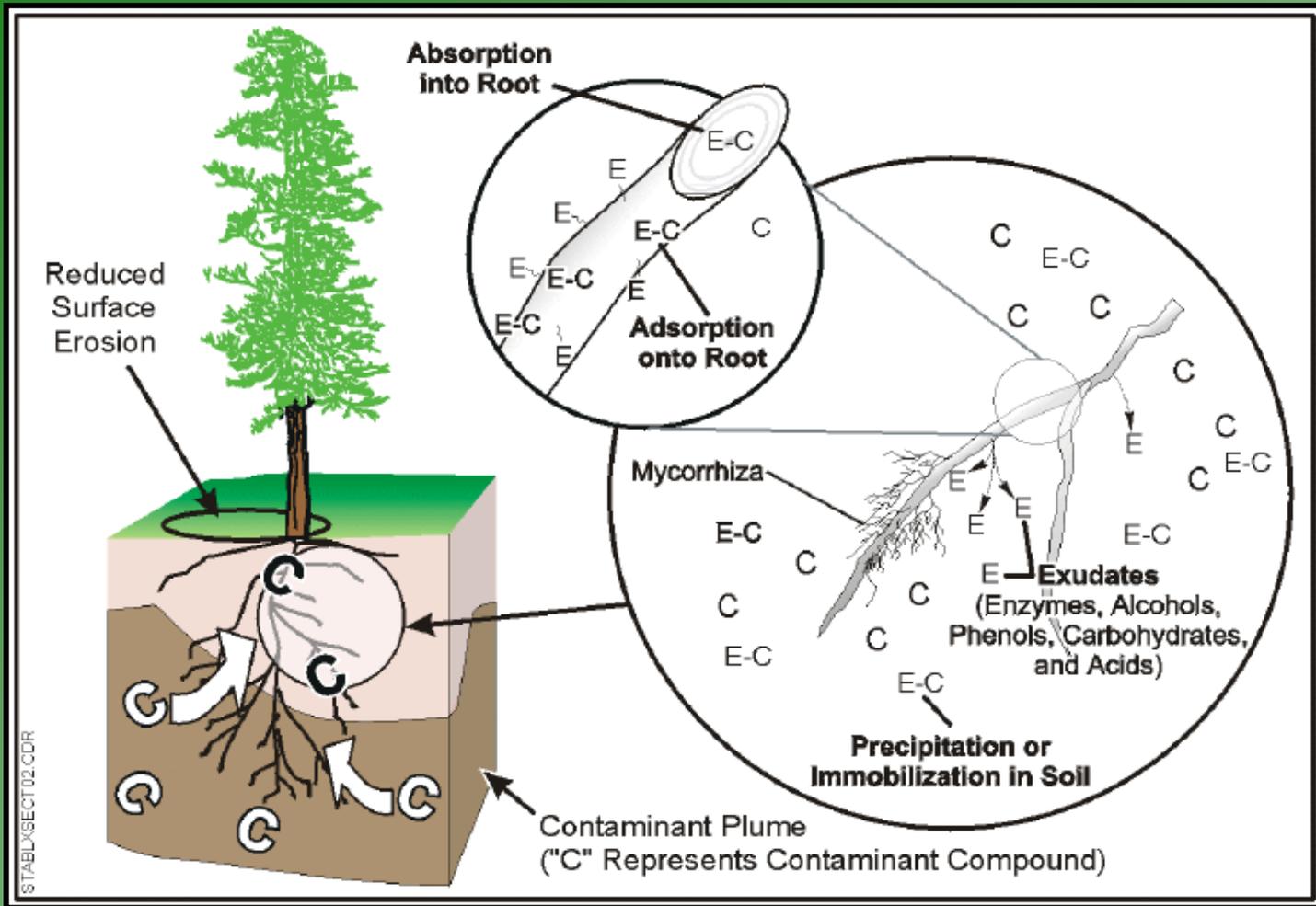
le piante possono **ridurre la mobilità e la biodisponibilità degli inquinanti nell'ambiente**, immobilizzandoli o prevenendone la mobilitazione (Vangronsveld et al., 1995)



**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



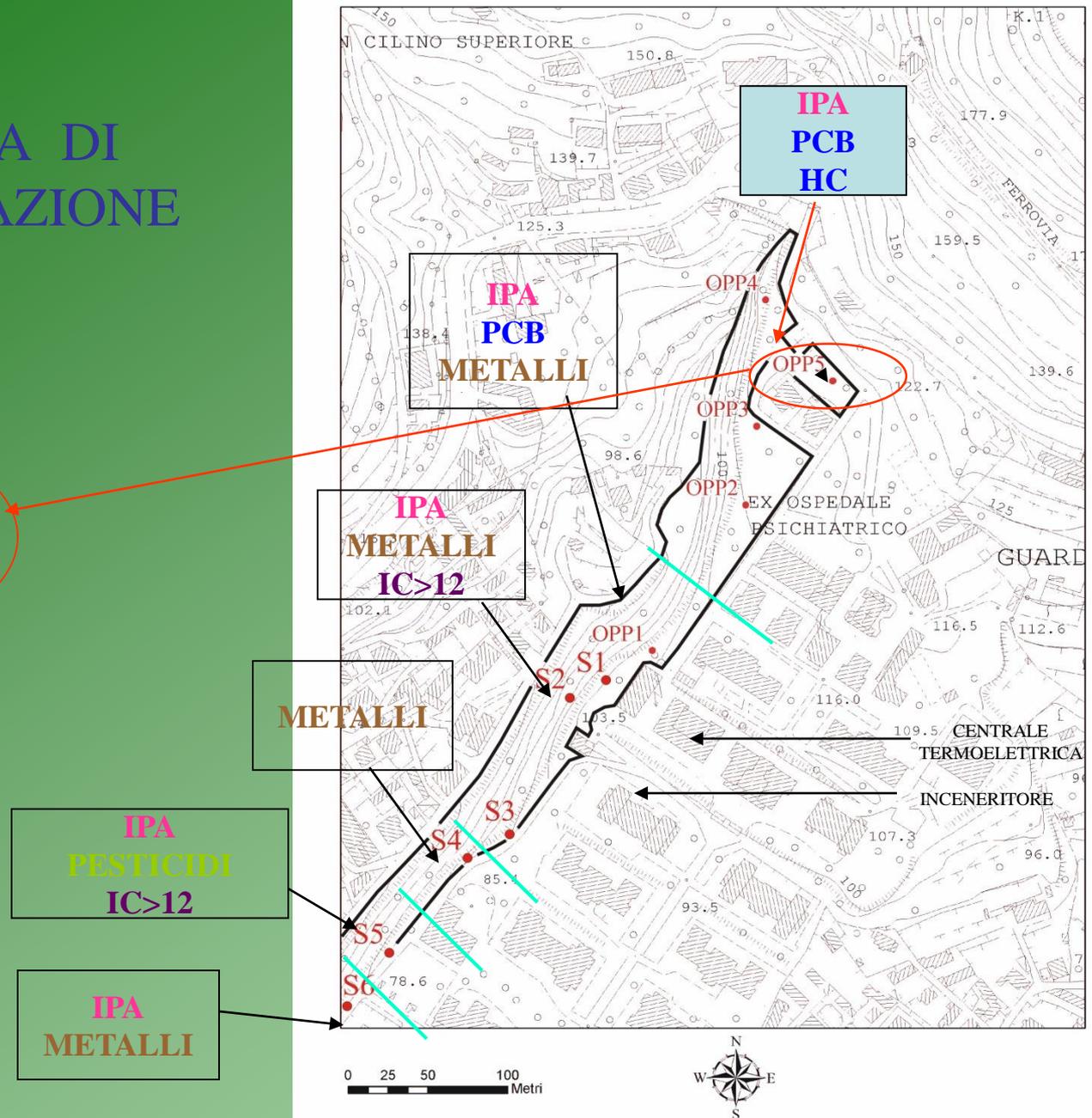
# STORIA COMPENSORIO EX-OPP

- 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

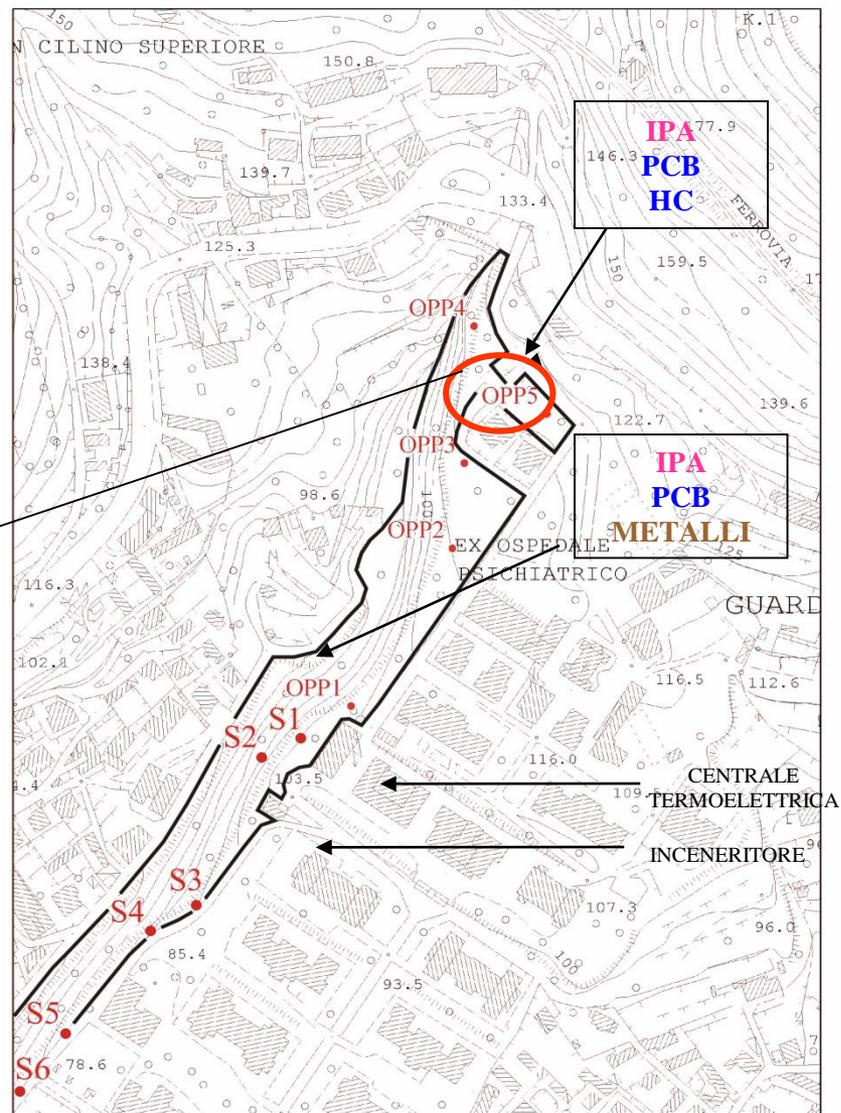
## SPERIMENTAZIONE 2008



*Medicago sativa L.*



*Vetiveria zizanioides L.*



CAMPO  
Lotti sperimentali



Suolo senza semina

3m

*Vetiveta zizanioides* L.

0.60m

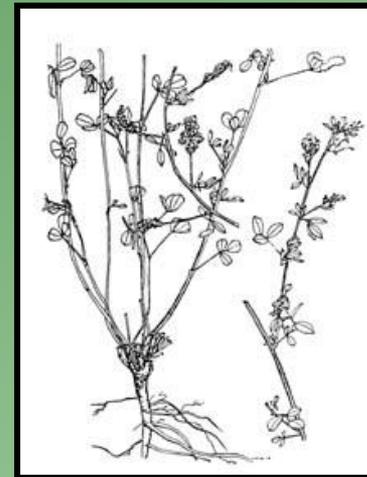
3.40m

LABORATORIO



# *Medicago sativa* L.

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



# *Vetiveria zizanioides* L.

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



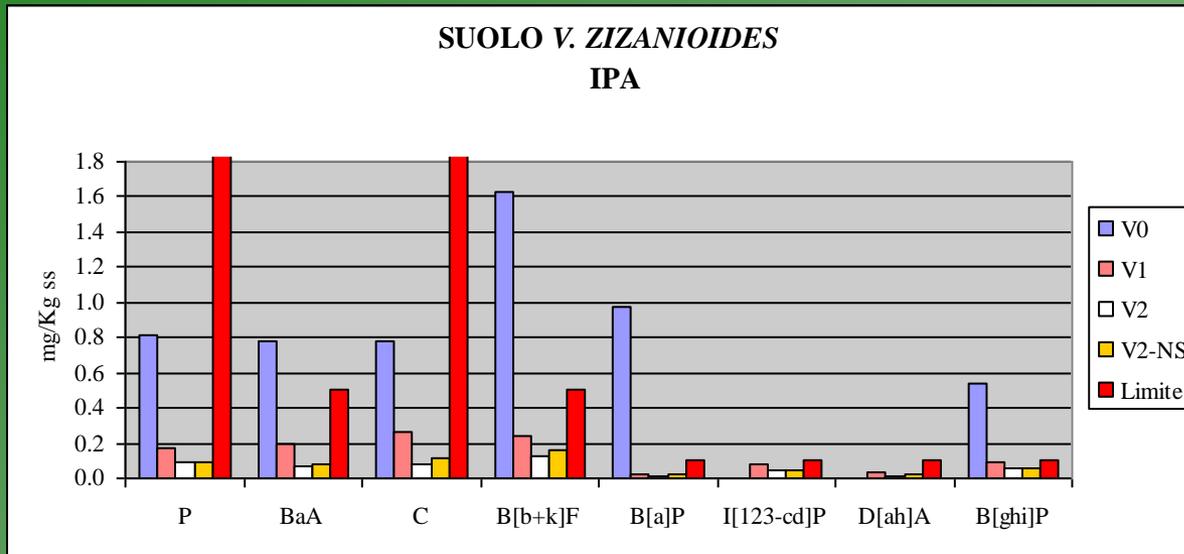
- CAMPIONAMENTI RANDOM
- ENTRO I 20 – 40 cm
- TERRENO COLTIVATO / NON COLTIVATO



**ANALISI IPA  
MICROBIOLOGIA SUOLO**

<b>ANALISI IPA</b>	<b>MICROBIOLOGIA SUOLO</b>	<b>CARBONIO ORGANICO SUOLO</b>
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



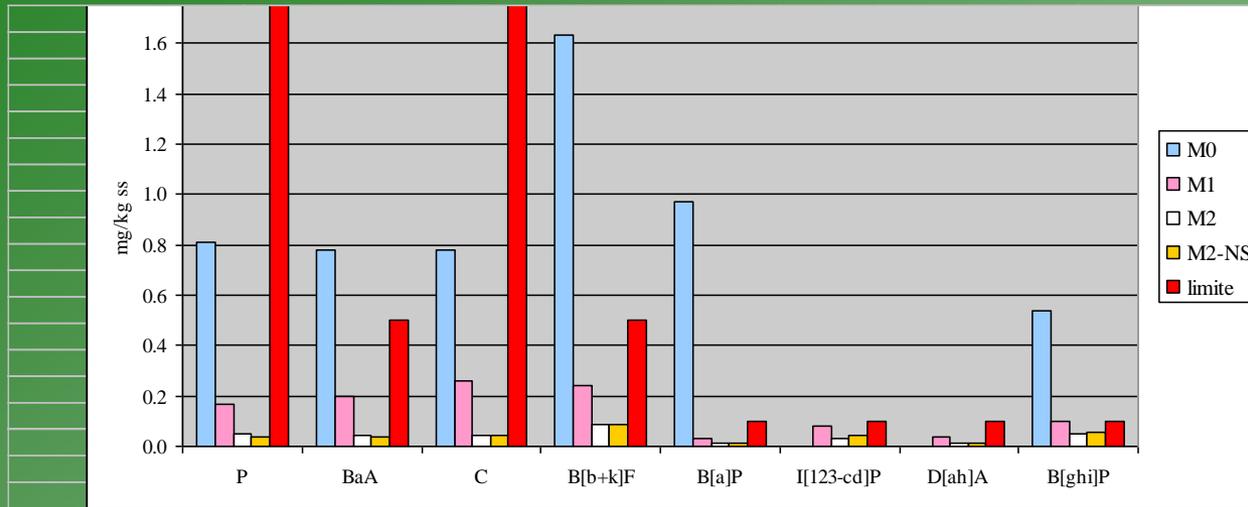
	P	BaA	C	B[b+k]F	B[a]P	I[123-cd]P	D[ah]A	B[ghi]P	TOT IPA
V0	0,810	0,780	0,780	1,630	0,970	0,000	0,000	0,540	5,510
V1	0,168	0,195	0,260	0,241	0,028	0,081	0,035	0,096	1,104
V2	0,090	0,066	0,082	0,122	0,014	0,040	0,014	0,055	0,482
V2-NS	0,091	0,084	0,109	0,157	0,017	0,048	0,022	0,063	0,591
Limite	5,0	0,5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



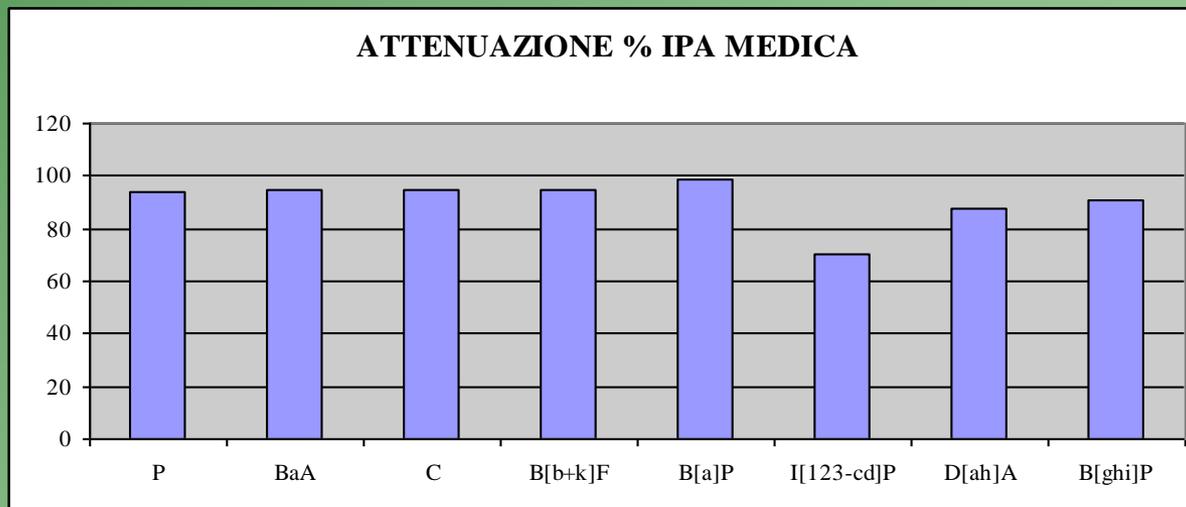
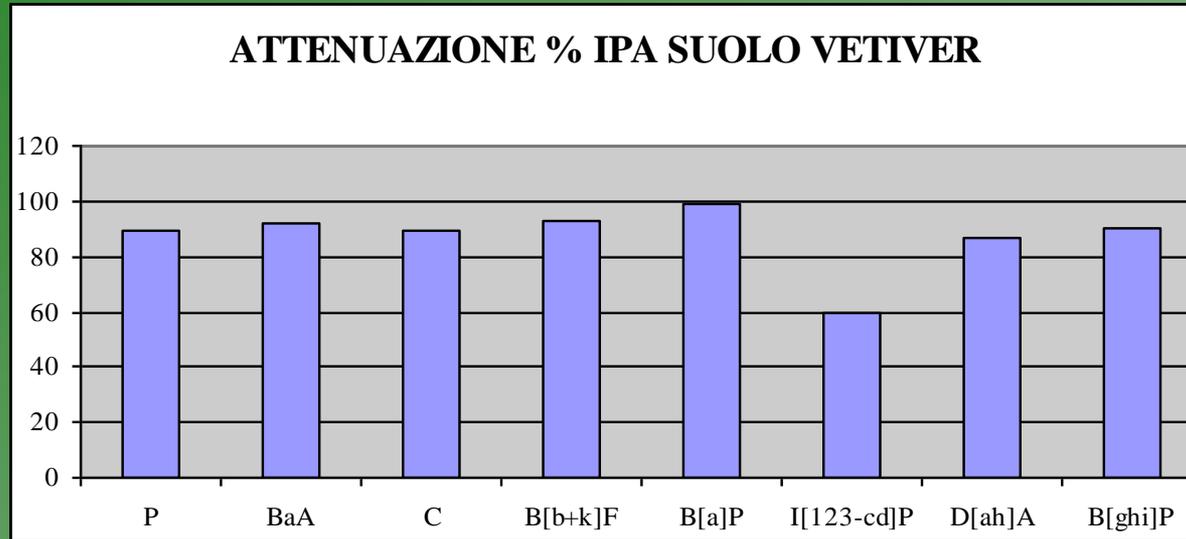
	P	BaA	C	B[b+k]F	B[a]P	I[123-cd]P	D[ah]A	B[ghi]P	TOT IPA
<b>M0</b>	0,810	0,780	0,780	1,630	0,970	0,000	0,000	0,540	5,510
<b>M1</b>	0,168	0,195	0,260	0,241	0,028	0,081	0,035	0,096	1,104
<b>M2</b>	0,048	0,041	0,042	0,084	0,012	0,030	0,012	0,048	0,317
<b>M2-NS</b>	0,038	0,039	0,045	0,086	0,014	0,041	0,015	0,056	0,334
<b>limite</b>	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 T<sub>0</sub> e T<sub>3</sub>



## 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.

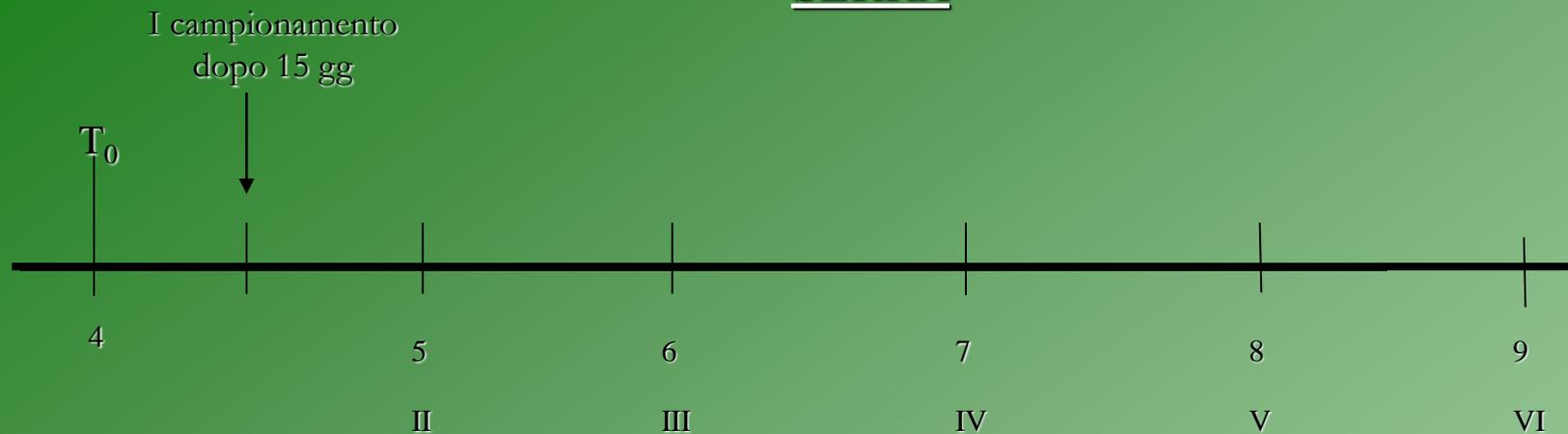
SERRA - CAMPO



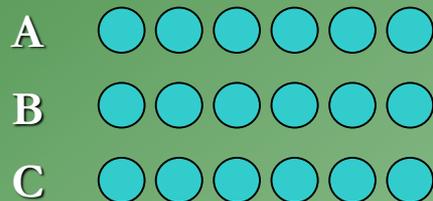
LABORATORIO



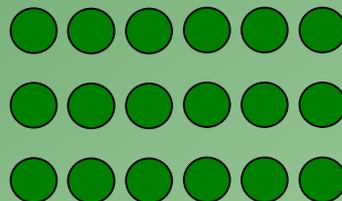
# CALENDARIO CAMPIONAMENTI SERRA



## CONDIZIONI SPERIMENTALI



NON SEMNATO



CONTAMINATO



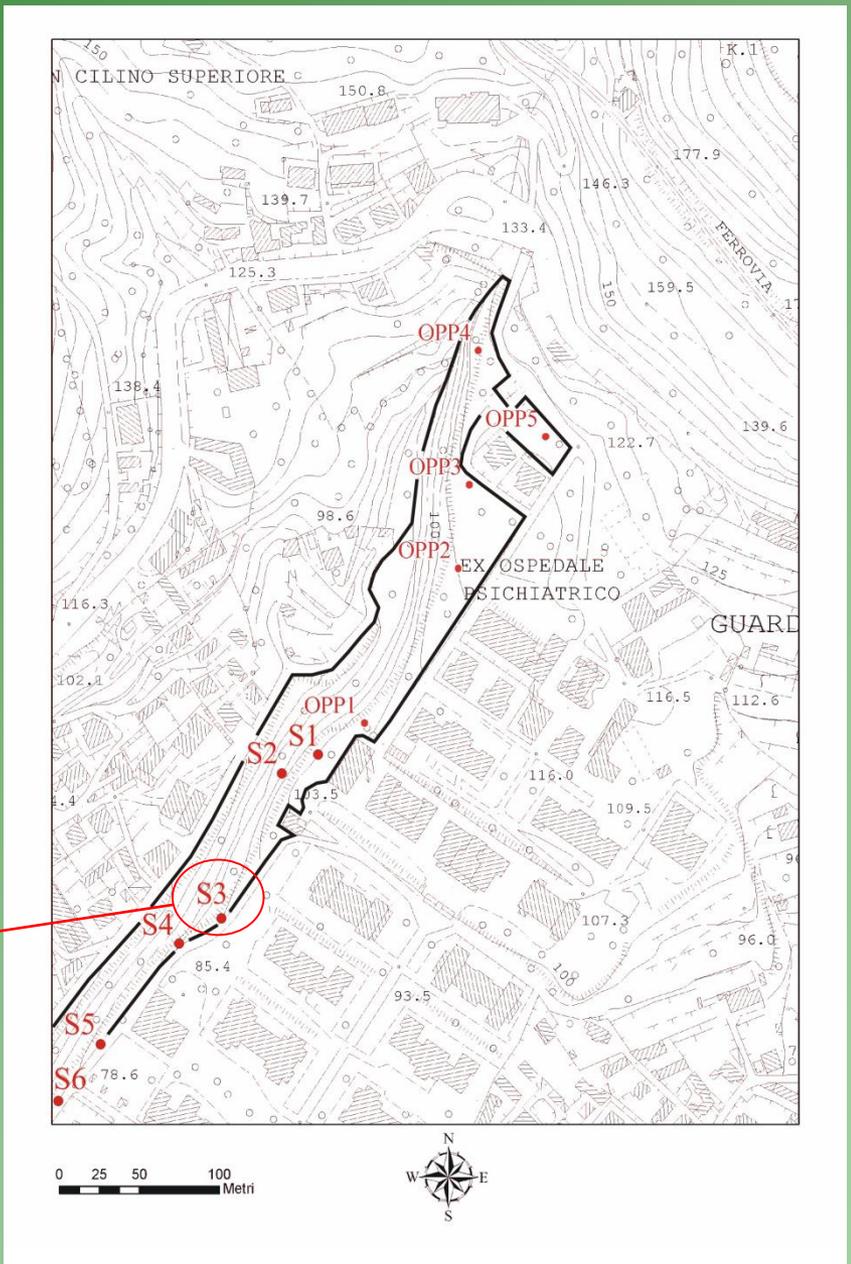
NON CONTAMINATO



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)

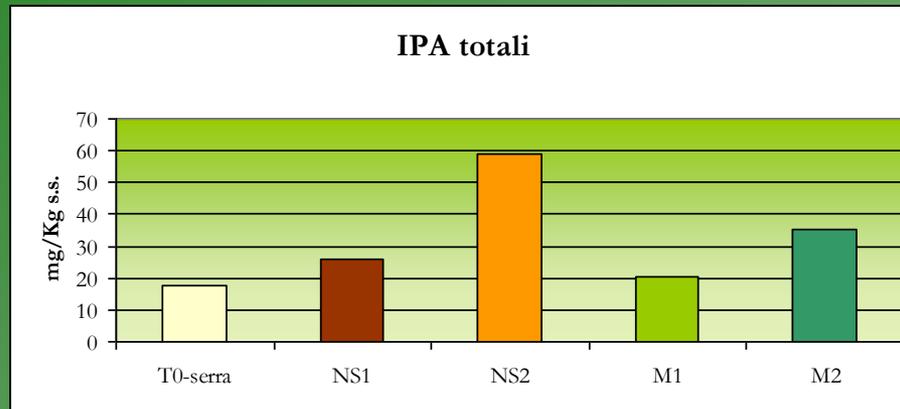
Semi esposti al campione e incubati al buio a T=25° per 72 h

- Numero semi germinati
- Lunghezza apparato radicale



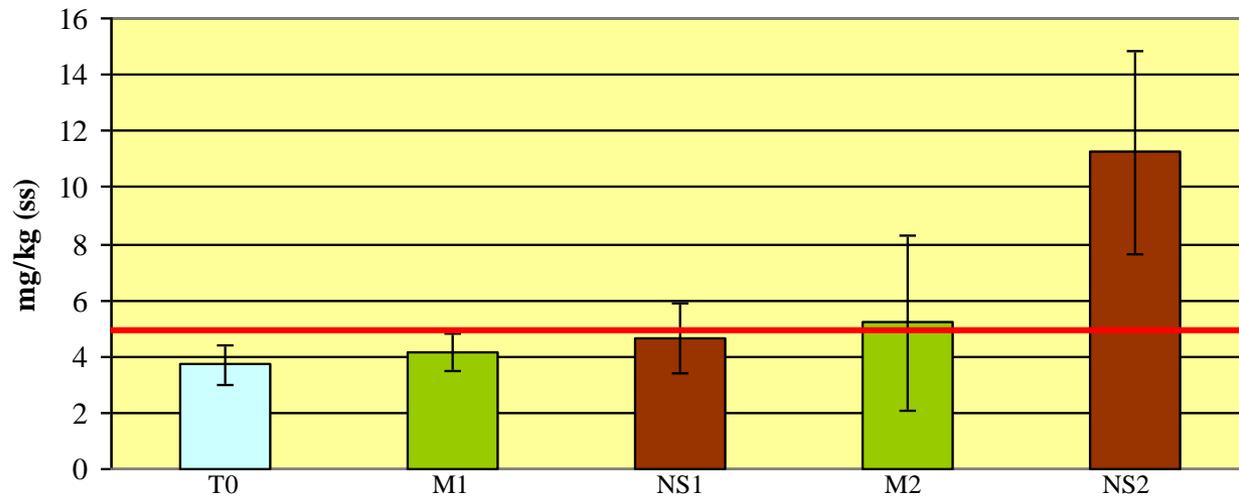
**Indice di Germinazione percentuale (IG%) → effetto della matrice**





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 <sup>nd</sup> 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 pots - blanks = low values].	Chekol T. and Vough L., A study of the use of Alfalfa ( <i>Medicago sativa L.</i> ) for the phytoremediation of TNT-contaminated soil	
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 phytoremediation of TNT-contaminated soil	
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 phytoremediation of PAH-contaminated soil	
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 phytoremediation of PAH-contaminated soil	
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 phytoremediation of PCB-contaminated soil	
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 phytoremediation of PCB-contaminated soil	
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 <sup>2</sup>	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 <sup>2</sup>	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 spiked PCB	Chekol et al. 2004, Phytoremediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soil	
PCB-poychlorinated biphenyl Aroclor 1248		72,0%		100,00	28,00	<i>Lathyrus silvestris</i>	Flatpea	After 4 months; planted treatment have higher microbial activity in the rhizosphere. In unplanted soil remained 82% of the initial spiked 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)***

