

# PHYTOREMEDIATION

## APPLICAZIONE SPERIMENTALE SU TERRENI CONTAMINATI

La fytoremediation applicata a terreni contaminati da piombo impiegando la Brassica Juncea, l'Helianthus Annuus e lo Zea Mays, oltre ad essere economicamente interessante, ha mostrato elevati valori di up-take per le specie vegetali utilizzate. Grazie alla modellazione numerica è stato però riscontrato che l'aggiunta di un chelante che amplifica gli effetti di up-take, comporta il rischio di contaminazione del suolo sottostante e della falda.

Sebbene la presenza di metalli pesanti nel suolo sia un fatto naturale, nell'ultimo secolo ciò ha assunto delle dimensioni preoccupanti in relazione al rilevante incremento delle attività industriali.

Le conseguenze della contaminazione dei suoli da metalli pesanti possono comportare gravi danni agli ecosistemi, riduzioni delle produzioni agricole, interferenza nella catena alimentare, peggioramento della qualità delle risorse idriche, danni economici non indifferenti e soprattutto problemi per la salute umana.

Per la bonifica dei siti inquinati sono disponibili diversi trattamenti di tipo termico, fisico/chimico, biologico eventualmente combinati tra loro. Il tipico approccio operativo prevede la rimozione del suolo e il successivo trattamento ovvero lo smaltimento in discariche controllate.

Un approccio diverso per la rimozione dei metalli pesanti dai suoli inquinati è la fitodecontaminazione, o fitorisanamento (phytoremediation); definito nel 2000 dalla US EPA come "l'impiego di piante per il contenimento, la degradazione o l'estrazione di xenobiotici da acque o suoli".

L'applicazione di questa tecnologia su larga scala viene ritenuta di particolare interesse soprattutto da un punto di vista economico, risultando decisamente meno costosa rispetto alle altre tradizionali tecni-

che di bonifica [1-4]. Tra i numerosi vantaggi, che l'utilizzo di tale tecnica prevede, vi sono: l'economicità, il ridotto impatto ambientale, la facilità di gestione e l'applicazione ad aree estese. I limiti di tale tecnica sono la contenuta quantità estratta per unità di biomassa, la produzione di biomassa, fortemente legata alla tolleranza ai metalli, la specificità delle modalità di coltivazione e la profondità della zona di trattamento legata all'estensione dell'apparato radicale.

È stato più volte evidenziato come l'aggiunta al suolo di chelanti sintetici quali Edta, Hedta, Egta e Dtpa aumenti sensibilmente la disponibilità di metalli nella soluzione circolante, contrastando i fenomeni di adsorbimento ed insolubilizzazione e favorendo così il loro assorbimento e l'accumulo nei tessuti delle piante [5, 6].

Prove condotte sulla fitoestrazione di metalli in presenza di chelanti sintetici (Edta in particolare), hanno tuttavia messo in luce i rischi ambientali derivanti da questa pratica a causa della loro persistenza nel suolo e della possibile lisciviazione verso gli orizzonti inferiori. Le eventuali piogge a valle della somministrazione del chelante possono infatti incrementare il moto la lisciviazione dei metalli in forma sia ionica sia, in minor misura, come colloidali. Da anni si as-

Giuseppe Mancini\*,  
Paolo Viotti\*\*,  
Antonello Luciano\*\*

\*Università di Catania - Dipartimento di  
Ingegneria Industriale e Meccanica

\*\*Dicea, Sapienza - Università di Roma

# EDIATION

## AMINATI DA METALLI PESANTI

siste quindi ad un dibattito scientifico piuttosto intenso sul ruolo da attribuire ai composti chelanti e soprattutto sul loro utilizzo [7, 8]. Nella maggior parte degli studi descritti è stato osservato come la quantità di metalli solubilizzati dopo l'ammendamento con chelanti sintetici superi di molto quella assorbita dalle radici e come, all'aumentare della dose di chelante applicato, il rapporto tra frazione solubile ed assorbita tenda a crescere [9-11]. Di norma però le piante accumulano soltanto una minima percentuale degli elementi in forma solubile, spesso non oltrepassando l'1% della quantità totale [7]. Ciò evidenzia la necessità di utilizzare agenti chelanti con modalità atte a contenere il pericolo per l'ambiente.

In relazione a quanto esposto, gli obiettivi principali dell'attività di ricerca descritta nel seguito sono stati:

- verificare le

possibilità di impiego di diverse specie vegetali, individuandone le più adatte per la specifica contaminazione trattata;

- misurare la capacità di up-take della/e specie selezionata/e nei confronti dell'elemento inquinante esaminato;
- verificare il potenziale rischio di migrazione dei contaminanti verso altri comparti ambientali (suolo incontaminato, acque sotterranee) attraverso modellazione matematica.





Figura 1 - Sito di campionamento del terreno contaminato da piombo.

Tabella 1 - Denominazione vasi del setup sperimentale

Etichetta (n° vasi)	Pianta	Suolo - Tecnica
Pb (T) - B (1,2)	Brassica Juncea	Miscela T
Pb (T) - M (1,2)	Zea Mays	Miscela T
Pb (T) - G (1,2)	Helianthus Annuus	Miscela T
TC (T) (1)	-	Terreno non contaminato
Pb (TV) - B (1,2)	Brassica Juncea	Miscela TV
Pb (TV) - M (1,2)	Zea Mays	Miscela TV
Pb (TV) - G (1,2)	Helianthus Annuus	Miscela TV
TC (TV) (1)	-	Terreno non contaminato

## Materiali e metodi

### **Prelievo, caratterizzazione e preparazione dei campioni**

Da un sito industriale dismesso in Sicilia (Figura 1), dedicato al recupero del piombo delle batterie esauste, sono stati prelevati circa 30 kg di suolo contaminato, caratterizzato da concentrazioni di piombo di circa 30.000 mg/kg. Il terreno è stato essiccato in stufa a 105 °C, setacciato con passante a 2 mm quindi miscelato con un terreno vegetale non contaminato e con un terreno limo-sabbioso (con un rapporto 1:9 p/p umido). Le due miscele così ottenute, aventi concentrazioni di piombo rispettivamente pari a circa 25.000 mg/kg e 15.000 mg/kg (etichettate con le sigle PbTV e PbT) sono state sottoposte a caratterizza-

zione iniziale. Quest'ultima condotta in accordo con gli Standard methods [12] ha previsto la determinazione dei principali metalli (As, Cr, Fe, Ni, Zn ecc.), del pH, del TOC, della SO (Sostanza Organica), del Coefficiente di Scambio Cationico (CSC).

### **Specie vegetali utilizzate e set-up sperimentali**

La sperimentazione ha previsto l'utilizzo di 3 specie vegetali, scelte su base bibliografica [13-15] che sono state seminate sulle due miscele predisposte: l'*Helianthus Annuus*, la *Brassica Juncea* e la *Zea Mays* (Tabella 1, Figura 2). A tre giorni dall'operazione di semina, iniziata la fase di germogliatura, i vasi sono stati collocati in un'apposita serra e le piante

irrigate regolarmente. Temperatura e umidità dell'aria sono state monitorate giornalmente per l'intera durata della sperimentazione (180 giorni). Un quadro del setup approntato nel corso della sperimentazione è riportato in Tabella 1.

### **Metodi di campionamento ed analitici**

Per il terreno è stato previsto un unico campionamento dopo 180 giorni dalla data della semina, a due differenti profondità: Lsup (a pochi cm dalla superficie in prossimità delle radici) e Linf (a pochi centimetri dal fondo vaso, più distante dalle radici). La biomassa (foglie e fusti) è stata invece raccolta ed analizzata dopo 120 (solo i vasi TV) e 180 giorni. Foglie e fusti sono stati analizzati insieme,



a)



b)

Figura 2 - a-b) set up sperimentale completo e particolari c) *Zea Mays* d) *Brassica Juncea* e) *Helianthus Annuus*.



c)



d)



e)

mentre le radici non sono state caratterizzate in quanto aventi un peso insufficiente per essere analizzate.

Per la determinazione dei metalli [12] prima di essere mineralizzati, i campioni di suolo sono stati essiccati e pestellati, mentre i campioni di biomassa, sono stati triturati e successivamente essiccati (Figura 3).

**Modellazione numerica del rischio di pericolazione in falda di piombo e chelante**

Attraverso l'applicazione di un modello numerico ai risultati di una precedente sperimentazione su colonne di applicazione di Edta (3 mmol/kg SS) ad un terreno contaminato da piombo [16], sono stati valutati, in un primo momento, i parametri idrodinamici del terreno trattato ed è stata, successivamente, effettuata la simulazione del fenomeno di cessione del Pb a seguito dell'applicazione dell'Edta. L'integrazione dell'equazione del trasporto per una sostanza reattiva richiede



a)



b)



c)



d)

Figura 3 - Operazioni di campionamento di terreno (a) e piante (b) Brassica Juncea (c) Zea Mays e (d) Helianthus Annuus.

la conoscenza dei parametri fluidodinamici del terreno. Questi non possono essere determinati direttamente dall'analisi della curva di breakthrough della sostanza, poiché la forma di tale curva dipende, non solo dal trasporto dovuto alle specifiche caratteristiche del mezzo poroso, ma anche dalle reazioni chimiche che si verificano. La determinazione dei parametri fluidodinamici del terreno è stata pertanto condotta, analizzando la curva di breakthrough realizzata dal trasporto, attraverso il terreno in esame, di un tracciante conservativo (NaCl).

La risoluzione numerica dell'equazione del trasporto per il tracciante conservativo, ha consentito di determinare, per assegnati valori di u e di D, la curva di breakthrough del tracciante, cioè di ottenere la funzione C(t) ottenibile integrando alle differenze finite l'equazione (1).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \pm R$$

$$R = \left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_{\text{reazione}} \quad (1)$$

dove:

C è la concentrazione dell'inquinante;  
 D è il coefficiente di dispersione idrodinamica (che tiene conto della diffusione molecolare e della dispersione meccanica);  
 u è la velocità media effettiva del flusso;  
 z è la direzione del moto (nell'ipotesi di moto unidirezionale);  
 t è il tempo.

Dal confronto tra la curva di breakthrough fornita dal modello numerico e quella sperimentale, realizzata dal tracciante in colonna, si è risaliti ai valori effettivi dei parametri u e D, variando opportunamente i valori dei due parametri, per ottimizzare la sovrapposizione tra le due curve.

In questa fase di confronto si è ricorso all'algoritmo del semplice che consente di trovare il minimo di una funzione definita in un dominio a n parametri. Nel caso in esame, i parametri sono due, u e D. L'algoritmo, per assegnati valori di u e di D, è in grado di generare la curva di breakthrough del tracciante; le concentrazioni, così ottenute, vengono confrontate con i valori delle concentrazioni della curva sperimentale ricercando il minimo della seguente funzione obiettivo [17].

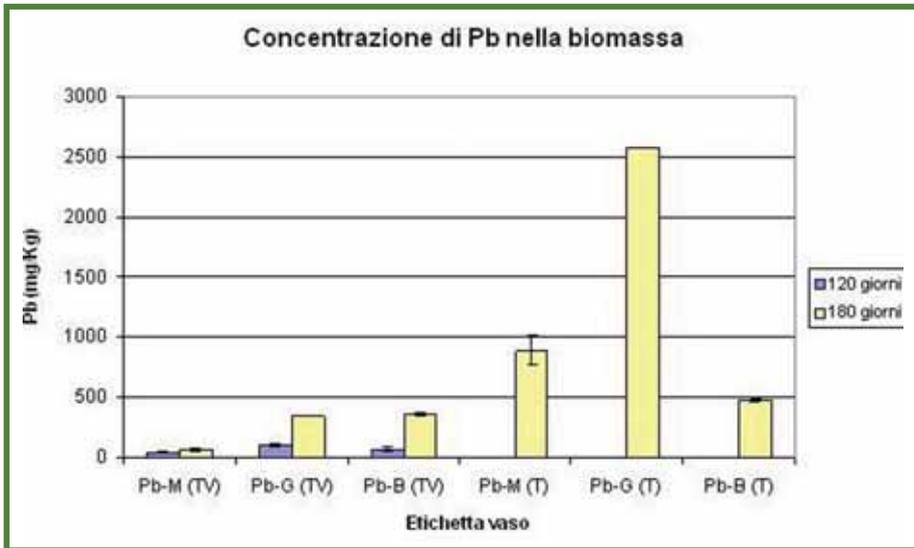


Figura 4 - Concentrazione di Pb nella biomassa (sp. 3).



Tabella 2 - Concentrazione di metalli nelle miscele PbTV e PbT

Miscela	As	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V
Pb(TV)	50	3	36	619	15528	160	49	25115	23
Pb(T)	40	1	37	333	17151	220	34	14891	42

Tabella 3 - Caratterizzazione PbTV e PbT

Parametro	TV	T
pH	7,5	8,0
TOC (g/kg)	89,7	6,5
SO (g/kg)	152,5	11,1
CSC (meq/100 g)	24,9	4,1

$$FO(u,D) = \sum_{i=1}^n w_i [C_{si}(t) - C_{mi}(t,u,D)]^2 \quad (2)$$

## Risultati ottenuti

### Caratterizzazione delle miscele contaminate

In Tabella 2 e 3 sono riportati i risultati ottenuti dalla caratterizzazione iniziale sulle miscele PbT e PbTV, in termini di concentrazione dei principali metalli e di altri parametri quali pH, TOC, SO, CSC.

### Up-take delle diverse specie vegetali

I risultati raggiunti in termini di up-take delle piante utilizzate (Figura 4) sono stati incoraggianti, anche nel confronto con analoghe sperimentazioni. Esperienze condotte con la pianta di *Helianthus Annuus* su terreni contaminati da piombo con concentrazioni rispettivamente di 1.700 mg/kg [18], 1.560 mg/kg [11] e 124 mg/kg [9], hanno infatti fatto registrare up-take da pochi mg/kg, fino a 1.800 mg/kg. Valori significativi sono stati anche ottenuti utilizzando terreni con più elevate (circa 2.400 mg/kg) concentrazioni del

metallo [7]. Range di valori di up-take meno ampi sono stati ottenuti utilizzando la *Brassica Juncea*, variabili da circa 450 mg/kg [19] a 800 mg/kg [5] in sperimentazioni condotte su terreni con concentrazioni di piombo comprese tra 400 e 800 mg/kg.

Come prevedibile è significativa, in particolare, la differenza di up-take registrata tra le specie piantumate sul suolo a prevalente matrice organica (TV) e quelle sul suolo a prevalente natura limo-argillosa (T). In particolare, i valori di up-take per questi ultimi sono risultati particolarmente elevati nonostante valori inferiori di concentrazione di piombo nel suolo. Nel corso dell'intera sperimentazione non sono state registrate, su tutti i vasi, diminuzioni apprezzabili della concentrazione del metallo, indice di una permanenza del piombo nel terreno del vaso e dell'assenza di sue possibili migrazioni verso comparti ambientali diversi (atmosfera, acqua di percolazione) da quello vegetale (Figura 4).

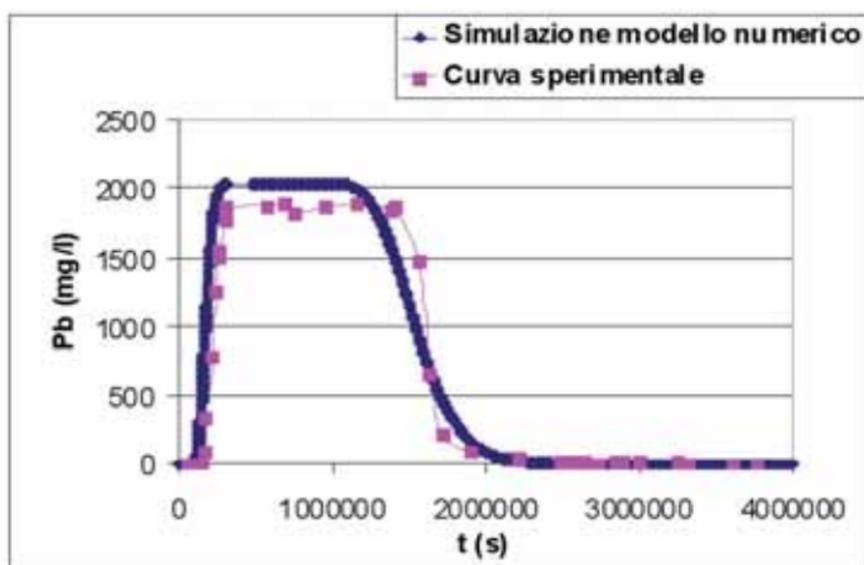
### Modellazione numerica

Analizzando il grafico in Figura 5, dove viene

riportata la cessione (misurata e modellata) del piombo dal terreno in seguito ad un'immissione pulsante di Edta (3 mmol/kg SS), si può osservare che l'andamento della curva, ottenuta con il modello numerico, riproduce in maniera adeguata quello della curva sperimentale.

La sovrapposizione quasi completa del tratto ascendente della curva, nonché quella del tratto discendente, con una lunghezza simile del tratto orizzontale tipico del flusso di tipo plug-flow, indica che i valori delle velocità medie effettive calcolati secondo le ipotesi precedentemente descritte, per ciascuna fase distinta della simulazione, risultano essere ben rappresentativi.

I risultati (integrale della curva) confermano l'elevato rischio di percolazione che porta ad un'importante cessione complessiva del piombo (fino al 20% del totale) verso gli orizzonti inferiori (terreno e/o falda). L'applicazione del chelante (specie nel caso dell'Edta che non è biodegradabile) deve essere quindi assolutamente razionalizzata, rispetto alle comuni indicazioni di letteratura, con riferi-



b)

Figura 5 - a) Set-up percolazione del chelante su colonne e b) confronto tra la curva di cessione del Pb ottenuta sperimentalmente e quella ottenuta mediante simulazione numerica (colonna 2a - 3 mmol/kg di Edta).

mento alla dose da impiegare, alle modalità di applicazione e al rischio di eventi piovosi immediatamente successivi a tale applicazione.

### Conclusioni

La ricerca ha interessato le possibilità di applicazione delle tecniche di phytoremediation su terreni contaminati dai rifiuti derivati dalle attività di recupero degli accumulatori esausti. Le specie utilizzate in questo caso sono state la Brassica Juncea, l'Helianthus Annuus e lo Zea Mays.

I risultati ottenuti da questa applicazione sono stati particolarmente promettenti in termini di estrazione del piombo dai terreni considerati. Per quanto riguarda la biomassa infatti, sono state raggiunte concentrazioni di piombo fino a 2.571 mg/kg per il girasole, a 900 mg/kg per il mais, e a 500 mg/kg per la brassica. Valori di up-take meno dispersi sono stati ottenuti utilizzando la Brassica Juncea. Questi risultati lasciano pertanto prevedere prospettive di impiego per le specie vegetali selezionate alle contaminazioni da piombo.

Occorre comunque osservare come le pur importanti rese, si traducano in una quantità esigua per unità di mas-

sa di terreno trattato (pochi grammi per  $m^3$ ) e come quindi tale tecnica sia applicabile in tempi ragionevoli, solo per terreni di poco superanti i limiti di concentrazione ammissibile per il singolo metallo.

L'applicazione del modello numerico ha inoltre confermato l'elevato rischio di lisciviazione del piombo anche alle concentrazioni di chelante più basse tra quelle indicate in letteratura per queste applicazioni. Il modello che permette di simulare correttamente il fenomeno, può quindi risultare utile per individuare le più opportune modalità di applicazione dei chelanti nelle applicazioni di phytoremediation assistita minimizzandone i rischi ambientali.

**Il presente lavoro si inquadra nell'ambito del progetto "Processi innovativi biologici e chimico-fisici e tecniche di monitoraggio per la bonifica di suoli inquinati" finanziato dal Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca Scientifica tra i Progetti di Ricerca di Interesse Nazionale (Anno finanziario 2004). La bibliografia si trova alla pagina [www.energieambiente.it](http://www.energieambiente.it)**