

Bonifica e ripristino dei siti contaminati

PHYTOREMEDIATION

Phytoremediation

- Impiego di piante per la bonifica di suolo, sedimenti, acque di superficie, atmosfera
- Applicabilità *in situ* ed *ex situ* su:
 - Contaminanti organici: idrocarburi; gas condensati; petrolio greggio; composti clorurati; pesticidi; miscele esplosive.
 - Contaminanti inorganici: sali; metalli pesanti; metalloidi; materiale radioattivo

Phytoremediation – fisiologia delle piante

- Le piante utilizzano la CO₂
 - fotosintesi - sviluppo della biomassa;
 - produzione di energia;
 - rilascio di ossigeno;
 - assorbimento e traspirazione di acqua dal sottosuolo;
 - assorbimento di composti inorganici disciolti attraverso l'apparato radicale (ass. attivo e passivo);
 - rilascio dei prodotti della fotosintesi nell'area radicale.

Phytoremediation – fisiologia delle piante: nutrizione inorganica

- Possono essere assorbiti anche altri composti inorganici non essenziali (sali, Pb, Cd, As, ecc.);
- Alcuni di questi composti non essenziali potrebbero essere tossici ad elevate concentrazioni



Meccanismi per evitare il trasferimento alle sezioni aeree
più sensibili

Phytoremediation – fisiologia delle piante: nutrizione inorganica

- Meccanismi per evitare il trasferimento di sostanze tossiche nelle sezioni aeree:
 - Accumulo dell'elemento inorganico non essenziale nei vacuoli delle cellule della pianta che funzionano da siti di stoccaggio;
 - Legame dei composti al suolo o alle radici

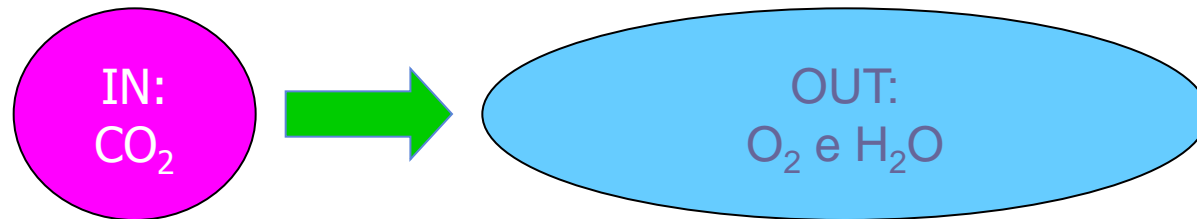
Phytoremediation – fisiologia delle piante: zona attiva o rizosfera

■ Rizosfera:

- zona che comprende il suolo, le radici e gli organismi;
 - Si estende da 1 a 3 mm dalla superficie delle radici.
- La relazione simbiotica tra organismi e radici rappresenta il meccanismo principale per l'eliminazione dei contaminanti organici tramite *phytoremediation*.

Phytoremediation – fisiologia delle piante: scambio di gas e processi di traspirazione

- Traspirazione: scambio di gas attraverso gli stomi nella parte epigea della pianta;



- Traslocazione: flusso di traspirazione che inizia quando il sistema radicale assorbe acqua dal terreno e termina quando l'acqua evapora all'atmosfera attraverso le foglie;

Phytoremediation – meccanismi di azione della phytoremediation: fitostabilizzazione

- Alcune specie di piante immobilizzano i contaminanti nel suolo, nei sedimenti e nelle falde attraverso diversi meccanismi:
 - **Fitostabilizzazione nell'area radicale:** proteine ed enzimi prodotti dalla pianta possono essere essudati nella rizosfera attraverso le radici; alcuni di questi possono immobilizzare e far precipitare i contaminanti nell'area radicale;
 - **Fitostabilizzazione nelle membrane delle radici:** proteine ed enzimi associati alle pareti cellulari delle radici possono legare e stabilizzare il contaminante sulle superficie esterne delle membrane radicali, prevenendo la penetrazione del contaminante nella pianta;

Phytoremediation – meccanismi di azione della phytoremediation: fitostabilizzazione

- **Fitostabilizzazione nelle cellule radicali:** proteine ed enzimi presenti nelle pareti cellulari delle radici sono in grado di facilitare il trasporto, attraverso le membrane radicali, dei contaminanti, che possono essere trattenuti nei vacuoli delle cellule radicali prevenendo trasferimenti nella parte aerea



Possibile utilizzo per stabilizzare siti contaminati in aree spoglie di vegetazione a causa della contaminazione.

Phytoremediation – meccanismi di azione della phytoremediation

- **Rizodegradazione:** (biodegradazione nella rizosfera): rimozione dei contaminanti organici presenti nel suolo attraverso l'attività biologica presente nella rizosfera;

Phytoremediation – meccanismi di azione della phytoremediation: rizodegradazione

- L'attività biologica viene stimolata dalle proteine ed enzimi prodotti ed essudati dalle piante oppure da batteri, lieviti e funghi presenti nel suolo;
- I contaminanti organici possono essere, metabolizzati, degradati, mineralizzati, trasformati in prodotti innocui o in fonti di nutrimento ed energia per le piante;

Phytoremediation – meccanismi di azione della phytoremediation: rizodegradazione

- L'attività biologica può essere anche rinforzata e stimolata in seguito al rilascio di zuccheri, alcoli, carboidrati, acidi contenenti carbonio organico (nutrimento per gli organismi del suolo);
- Le piante inoltre frantumano il terreno e trasportano ossigeno ed acqua nella rizosfera;

Phytoremediation – meccanismi di azione della phytoremediation: fitodegradazione

- La pianta deve essere in grado di assorbire il contaminante al suo interno. L'assorbimento dipende dalla concentrazione e composizione del contaminante, dalla specie vegetale e dalle condizioni del sito;
- Un parametro fondamentale è il coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua (K_{ow}):
 - $\log K_{ow} = 1-3.5 \Rightarrow$ composti accessibili alla pianta;
 - $\log K_{ow} > 3.5 \Rightarrow$ composti idrorepellenti, non trasferibili alla pianta;
 - $\log K_{ow} < 1 \Rightarrow$ composti altamente polari e molto solubili; non assorbiti alle radici e non assorbiti dalla pianta

Phytoremediation – meccanismi di azione della phytoremediation: fitodegradazione

- I composti accessibili alla pianta sono tradizionalmente: benzene, metilbenzene, etilbenzene, xilene, solventi clorurati, alifatici a catena corta;
- Una volta assorbito il contaminante o i suoi sottoprodotti possono essere:
 - Lignificati;
 - Metabolizzati;
 - Mineralizzati.

Phytoremediation – meccanismi di azione della phytoremediation: fitodegradazione

- Gli enzimi specifici prodotti sono:
 - Dealogenasi \Rightarrow catalizza sottogruppi di alogeni e composti come solventi clorurati;
 - Ossigenasi \Rightarrow catalizza l'ossidazione dei contaminanti organici, quali idrocarburi alifatici;
 - Nitroreduttasi \Rightarrow riduce i gruppi che contengono azoto nei composti esplosivi

Phytoremediation – meccanismi di azione della phytoremediation: fitoaccumulazione

- Piante iperaccumulatrici: in grado di accumulare almeno 1000 mg/kg di uno specifico metallo o metalloide (per alcuni > 10000 mg/kg).
- Piante alofite: in grado di tollerare e accumulare grandi quantità di Sali (NaCl, Ca e Mg)



Iperaccumulatrici e alofite selezionate e messe a cultura in funzione dei metalli e sali presenti nel sito ed alla loro concentrazione, oltre alle caratteristiche del sito.

Phytoremediation – meccanismi di azione della phytoremediation: fitoaccumulazione

- Composti inorganici altamente biodisponibili per l'assorbimento dalle piante: Cd, Ni, Zn, As, Se, Cu;
- Composti relativamente biodisponibili: Co, Mn, Fe;
- Composti non molto biodisponibili: Pb, Cr, U



Incremento della biodisponibilità del Pb aggiungendo agenti chelanti e dell'U con l'acido citrico

Phytoremediation – meccanismi di azione della phytoremediation: fitoaccumulazione

- E' indispensabile che il contaminante venga a contatto con le radici



Il contaminante deve essere disciolto nel flusso traspirazionale, che si diffonde nell'area radicale e all'interno della pianta

Phytoremediation – meccanismi di azione della phytoremediation: fitovolatilizzazione

- Il contaminate, o una sua forma modificata;
 - disciolto nel terreno viene assorbito dalla pianta;
 - viene trasferito alle foglie;
 - viene rilasciato nell'atmosfera attraverso la traspirazione.
- Alcuni composti chimici possono venire essudati attraverso gli stomi in forma liquida (ambienti tropicali e subtropicali) ⇒ eliminazione sali in eccesso

Phytoremediation – meccanismi di azione della phytoremediation: fitovolatilizzazione

■ Applicazioni:

- Pioppi per la l'assorbimento e la fitovolatilizzazione del TCE o prodotti della sua degradazione;
- Piante di tabacco modificate per l'assorbimento di metil-mercurio, alterarne la speciazione chimica e fitovolatilizzarlo in atmosfera in forma di mercurio semplice.

Phytoremediation – meccanismi di azione della phytoremediation: evapotraspirazione

■ Effetto delle piante sull'idrologia locale:

- Intercettano una rilevante quantità di pioggia, impedendole di raggiungere il suolo;



Riduzione dell'infiltrazione; limitazione del ricarica delle acque sotterranee

- Questo fenomeno dipende da:
 - Morfologia delle foglie;
 - Struttura (verticale o orizzontale);
 - Cuticola (vollosa o cerosa);
 - Densità (numero di foglie).



Indice dell'area
fogliare: rapporto tra
l'area fogliare e la
superficie del terreno

Phytoremediation – meccanismi di azione della phytoremediation: evapotraspirazione

- L'acqua che perviene al suolo può venire assorbita dalle radici;
- Tale processo viene utilizzato per il controllo idraulico (fitoidraulica):
 - Impiego di alberi e piante per assorbire rapidamente grossi volumi di acqua;
 - Si utilizzano i freatofiti (es. pioppi e salici), piante idrofile, ad alta traspirazione, con radici molto profonde, che possono sopravvivere in condizioni di temporanea saturazione.

Phytoremediation – applicazioni

- Le fitotecnologie sono efficaci se sussistono le seguenti condizioni:
 - spazio sufficiente per la crescita della vegetazione;
 - Applicazione per un lungo periodo;
 - Concentrazioni di contaminante non tossiche per la pianta;
 - Non fruibilità o elevati costi di altri trattamenti di bonifica;
 - Possibilità di integrazione con altri sistemi per raggiungere più rapidamente gli obiettivi della bonifica;
 - Passaggio da un trattamento di primo periodo ad uno di lunga durata, se necessario;
 - Possibilità di impiego della vegetazione come soluzione definitiva per chiudere o risanare il sito

Phytoremediation – applicazioni: bonifica dei suoli contaminati

- Rizodegradazione utilizzata per la bonifica degli idrocarburi del petrolio e per composti recalcitranti, come gli IPA
- Piantumazione di piante alofite e iperaccumulatrici per bonifica da Sali (Na, Mg, Ca) e metalli (Pb, Cd, Zn, Ni, Se, As, Cu) con fitoaccumulazione , fistabilizzazione);
- Range di profondità: 30-60 cm (fino a 1.5 m in particolari condizioni).

Phytoremediation – applicazioni: barriere idrauliche per le acque del sottosuolo

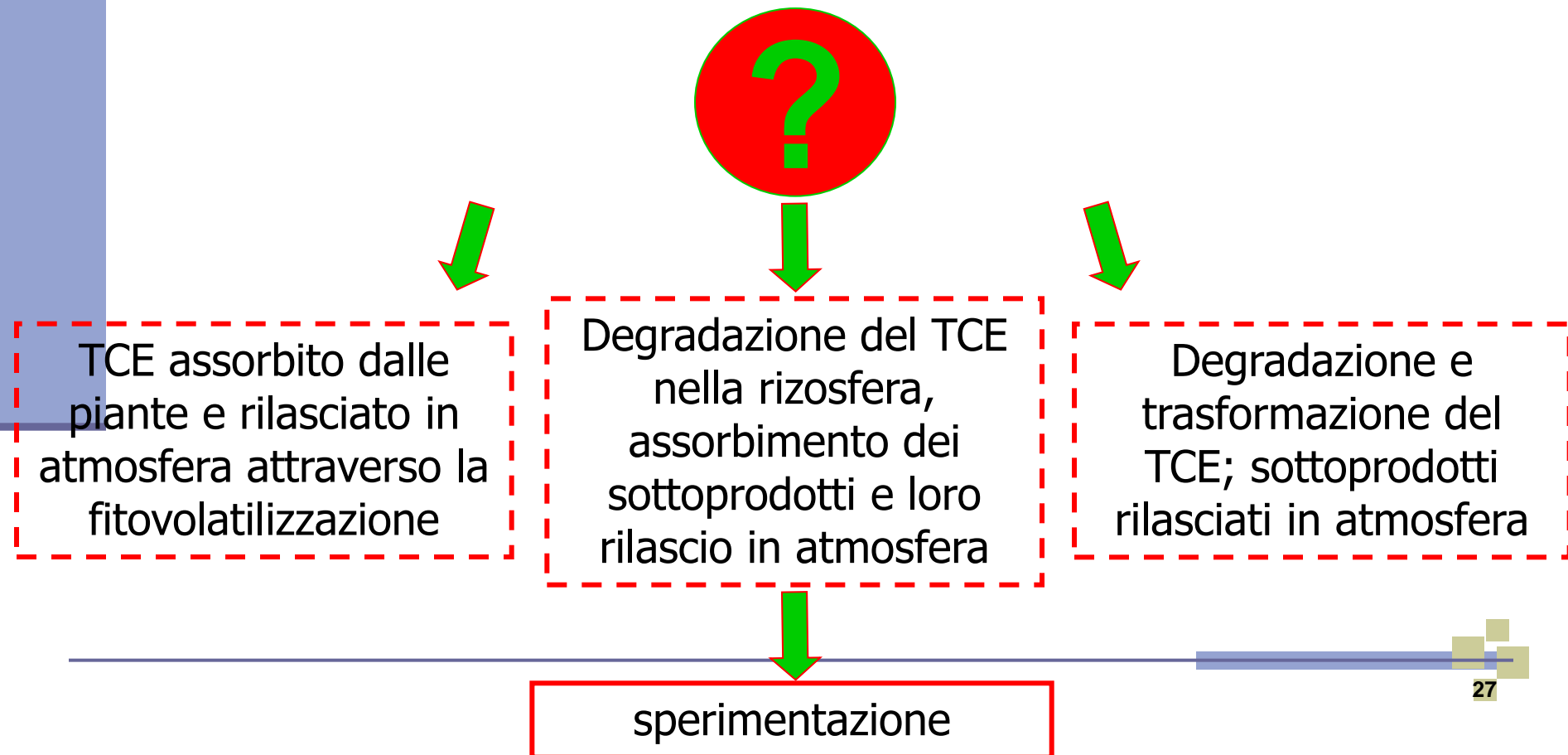
- Necessità di considerare diversi fattori:
 - Ampia superficie di terreno per la barriera idraulica;
 - Tempo necessario affinché gli alberi possano diventare effettivi (\Rightarrow pump and treat);
 - Effetto delle condizioni del clima e delle stagioni sulle percentuali di assorbimento dell'acqua;
 - Effetto del livello di fluttuazione dell'acqua e tolleranza degli alberi alle condizioni di saturazione;
 - Profondità delle radici;
 - Quote di traspirazione difficilmente documentabili o misurabili.

Phytoremediation – applicazioni: barriere idrauliche per le acque del sottosuolo

- Oltre ad alberi possono essere utilizzate anche alcune graminacee (radici fino a 3-4 m di profondità);
- La funzione di barriera idraulica si combina con la bonifica vera e propria di composti inorganici (fitostabilizzazione, fitoaccumulazione e fitovolatilizzazione) e organici (fitostabilizzazione, rizodegradazione, fitodegradazione e fitovolatilizzazione).

Phytoremediation – applicazioni: barriere idrauliche per le acque del sottosuolo

- Utilizzo di alberi per contenere e bonificare TCE



Phytoremediation – applicazioni: trattamento delle acque (rizofiltrazione)

- Applicazione *ex site*: rifornire di acqua contaminata un'area in cui vengono coltivate piante;
- Alternativamente l'acqua può essere fatta passare attraverso una rete di piante artificiali (sistemi idroponici):
 - substrato: terreno artificiale (sabbia mescolata con perlite o vermiculite);
 - piante previamente coltivate in serre e poi le radici vengono alimentate con l'acqua, contaminata;
 - supporto costituito da un reticolato o altri meccanismi fisici.

Phytoremediation – applicazioni: trattamento delle acque (rizofiltrazione)

- Funzionamento per tutto l'arco dell'anno, crescendo le piante in serra;
- Applicazione solo ad acque contaminate da composti organici;
- Quando le piante sono sature di contaminanti vengono raccolte e sostituite.

Phytoremediation – vantaggi rizofiltrazione ex site

- Costi inferiori del 40% rispetto ad altre applicazioni *in situ*;
- Applicazione su aree molto grandi;
- Applicabile in zone remote difficilmente raggiungibili;
- Controllo dell'erosione del suolo, dello scorrimento delle acque di superficie, delle infiltrazioni

Phytoremediation – vantaggi rizofiltrazione ex site

- Applicabile contemporaneamente in più siti con contaminanti multipli o mescolati;
- Riproduzione o recupero di un habitat;
- Ottimo impatto sull'opinione pubblica (riduzione del rumore, esteticamente piacevole);
- Applicabilità in combinazione con la natural attenuation.

Phytoremediation – limiti

- Sistema di crescita della pianta;
- Penetrazione delle radici;
- Quantità di terreno disponibile;
- Contatto tra radici e contaminanti (capacità di trasferimento del contaminante alla zona radicale);
- Azione relativamente lenta;
- Valutazione del rischio.

Phytoremediation – studi di trattabilità

- Fondamentali dove non si abbia un'adeguata informazione specifica:
 - Test di germinazione su scala di laboratorio;
 - Test pilota o in campo per esaminare l'efficacia del trattamento;
- Completati i test, le piante utilizzate possono essere usate per la bonifica o integrate nel progetto definitivo-.

Phytoremediation – studi di trattabilità

- I test devono replicare nel modo più fedele possibile le condizioni in campo (clima, irraggiamento, composizione del terreno);
- Analisi del terreno contaminato e di quello non contaminato circostante;

Phytoremediation – studi di trattabilità

- Tipologie di studi di trattabilità:
 - Studi di screening vegetale: determinano la tolleranza delle specie nei media contaminati;
 - Studi su trasporto, modificazioni ed accumulo dei contaminanti: determinano l'assorbimento e il trasferimento del contaminante oppure la sua trasformazione in sottoprodotti;
 - Studi di screening microbico: determinano la quantità di batteri prodotti naturalmente e capaci di degradare i contaminanti.