

Argomenti del corso: parte 1

Introduzione alla bioremediation

Il cometabolismo

Il suolo e batteri

Bioremediation in situ

Bioremediation ex situ

Phytoremediation

PHYTOREMEDIATION

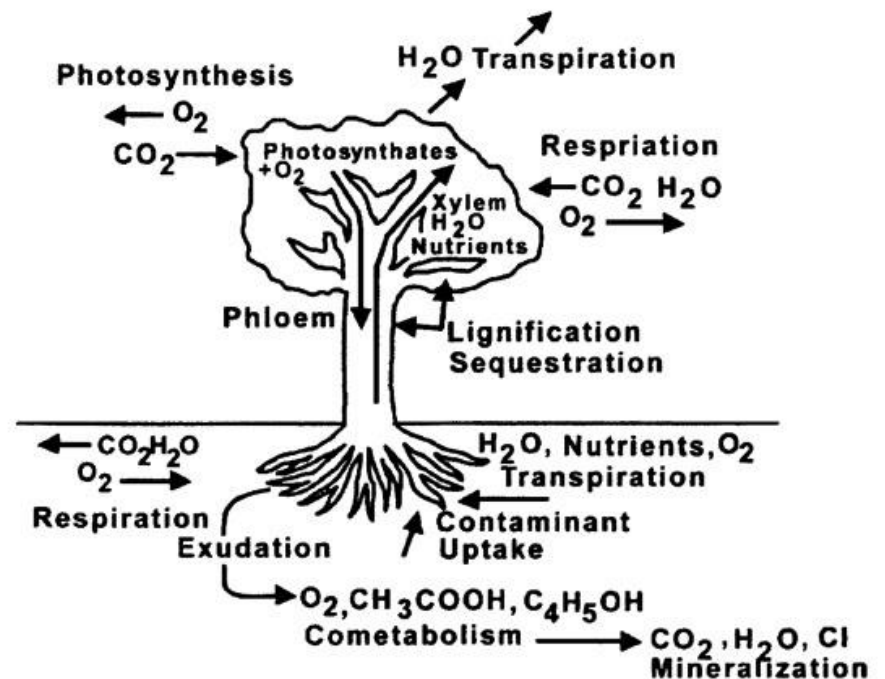
(fitodepurazione)

La *phytoremediation* (fitodepurazione) è un processo di basso costo e bassa tecnologia. sfrutta la capacità depurativa delle piante per la bonifica *in situ* di suoli, sedimenti ed acque contaminate
estraendo, accumulando e/o rendendo innocui contaminanti ambientali.

Nelle piante che crescono o vengono coltivate, in un sito contaminato o meno, i composti presenti vengono:

- assorbiti dalle radici con l'acqua del terreno e degradati,
- metabolizzati e/o sequestrati nella pianta,

mentre la evapo-traspirazione dalle parti aeree rende massimo il trasferimento dell'acqua e quanto in essa presente dal terreno alla pianta.



Sono noti

i meccanismi d'assorbimento e di trasformazione operati dalle piante nei confronti di composti chimici xenobiotici di natura organica (solventi clorurati, composti derivati dal petrolio, pesticidi ed esplosivi),

nonché i meccanismi d'estrazione ed accumulo di contaminanti inorganici come i metalli pesanti (piombo, cadmio, zinco, nichel) e radionuclidi (cesio, uranio, stronzio).



- La phytoremediation è una tecnica utile alla bonifica dei siti inquinati, come prevista dal D.M. 471/99, poiché soddisfa i seguenti requisiti:
- a) privilegiare le tecniche di bonifica che **riducono permanentemente e significativamente** la concentrazione nelle diverse matrici ambientali, gli effetti tossici e la mobilità delle sostanze inquinanti;
- b) privilegiare le tecniche di bonifica tendenti a trattare e riutilizzare il suolo nel sito, **trattamento in-situ ed on-site** del suolo contaminato, con conseguente riduzione dei rischi derivanti dal trasporto e messa a discarica di terreno inquinato;
- **salvaguardare** le matrici ambientali presenti nel sito e nell'area interessata dagli effetti dell'inquinamento ed **evitare ogni aggiuntivo degrado** dell'ambiente e del paesaggio.

Elenco delle tecnologie di bonifica per il suolo redatto dall'ISPRA

	Composti Inorganici							Composti Organici														Tempi	Necessità di manutenzione/ monitoraggio a lungo termine	Impatti a breve e lungo termine sulle risorse naturali	
	Arsenico	Cadmio	Cromo	Piombo	Mercurio	Zinco	Altri metalli e composti inorganici	Idrocarburi Aromatici	Idrocarburi Policiclici Aromatici	Idrocarburi Alifatici clorurati cancerogeni	Idrocarburi Alifatici clorurati non cancer.	Idrocarburi Alifatici alogenati cancer.	Nitrobenzeni	Clorobenzeni	Fenoli non clorurati	Fenoli clorurati	Ammine aromatiche	Fitofarmaci	Diossine e furani						
Suolo																									
- trattamento biologico in situ																									
- Bioventing	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- Bioremediation (aerobica)	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- Bioremediation (anaerobica)	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- Phytoremediation	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- trattamento chimico-fisico in situ																									
- Ossidazione chimica	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- Ossidazione elettrochimica	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- Separazione elettrocinetica	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- Soil Flushing	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- Soil Vapour Extraction	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- Solidificazione/Stabilizzazione	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- trattamento termico in situ																									
- Trattamento termico	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- trattamento biologico ex situ (con escavazione)																									
- Biopile	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- Compostaggio	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- Landfarming	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- Bioreattori	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- trattamento chimico-fisico ex situ (con escavazione)																									
- Estrazione chimica	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- Ossidazione/riduzione chimica	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- Dealogenazione	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- Separazione (Gravità, Magnetica, Fisica)	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- Soil Washing	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- Solidificazione/Stabilizzazione	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- trattamento termico ex situ (con escavazione)																									
- Incenerimento/ Pirolisi	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- Desorbimento termico	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- altro																									
- Copertura superficiale (Capping)	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			
- Scavo e smaltimento in discarica	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖			

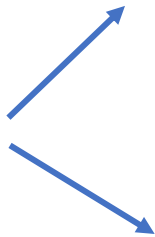
Elenco delle tecnologie di bonifica per le acque sotterranee redatto dall'ISPRA

	Composti Inorganici							Composti Organici													Tempi	Necessità di manutenzione/ monitoraggio a lungo termine	Impatti a breve e lungo termine sulle risorse naturali
	Arsenico	Cadmio	Cromo	Piombo	Mercurio	Zinco	Altri metalli e composti inorganici	Idrocarburi Aromatici	Idrocarburi Policiclici Aromatici	Idrocarburi Alifatici clorurati cancerogeni	Idrocarburi Alifatici clorurati non cancer.	Idrocarburi Alifatici alogenati cancer.	Nitrobenzeni	Clorobenzeni	Fenoli non clorurati	Fenoli clorurati	Ammine aromatiche	Fitofarmaci	Diossine e furani				
Acque sotterranee																							
- trattamento biologico in situ																							
- Bioremediation	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠
- Attenuazione naturale monitorata	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠
- Phytoremediation	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠
- trattamento chimico-fisico in situ																							
- Air Sparging	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠
- Ossidazione chimica	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠
- Ossidazione elettrochimica	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠
- In-Well Air Stripping	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠
- Dual/Multi Phase Extraction	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠
- Barriere permeabili reattive	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠
- trattamento biologico ex situ																							
- Bioreattori	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠
- Lagunaggi	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠
- trattamento chimico-fisico ex situ (con estrazione delle acque e conferimento in idoneo impianto)																							
- Processi di ossidazione avanzata	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠
- Air Stripping	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠
- Carboni attivi	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠
- Pump and treat	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠
- Scambio ionico	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠	⚠

La *phytoremediation* si è sviluppata rapidamente poiché si tratta di una tecnologia “pulita” ed economica che può essere applicata per lunghi periodi

Il successo dei sistemi di fitodepurazione è imputabile a fattori economici e pratici.

- Costi di costruzione moderati
- Costi di esercizio e manutenzione più bassi
- Il loro impatto sul paesaggio è nullo se non positivo



La sola fonte di energia esterna necessaria è spesso solo quella solare.

manutenzione degli stessi, limitata a periodici controlli, può essere eseguita da personale anche non specializzato.

La *phytoremediation* può costituire una soluzione efficace:

- **in presenza di contaminanti tossici, laddove altre tecnologie sarebbero troppo costose o impraticabili, o**
- **nei casi di livelli di contaminazione da bassi a moderati, quando è richiesto un trattamento di affinamento della bonifica da poter applicare a lungo termine,**
- **infine, in associazione ad altre tecnologie, come copertura finale di siti già bonificati.**

I limiti della *phytoremediation* risiedono

- **nel pericolo di contaminazione della catena alimentare**
- **nei lunghi tempi di trattamento richiesti per raggiungere gli obiettivi di bonifica**
- **e nella difficoltà di operare con le piante in presenza di elevati livelli di contaminazione (fitotossicità).**

Le piante

Gli elementi nutritivi essenziali per la vita delle piante (**N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Cl, Zn, Mn, Cu, B, Mo**), presenti in forma disciolta nell'acqua del terreno, vengono assorbiti attraverso il sistema radicale.

Oltre ai nutrienti essenziali, le piante possono assorbire anche composti inorganici non essenziali considerati potenziali inquinanti, come **sali, As, Cd, Na, Se e Pb**.

Allo stesso modo, elementi normalmente considerati nutrienti per le piante, come **Cu, Zn e Mn**, possono diventare tossici se presenti ad alte concentrazioni.

Numero atomico																		Simbolo																		Nome																		Massa atomica																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
1	H	1,00794	2	He	4,002602	3	Li	6,941	4	Be	9,012182	5	B	10,811	6	C	12,011	7	N	14,00674	8	O	15,9994	9	F	18,998403	10	Ne	20,1797	11	Na	22,989768	12	Mg	24,3050	13	Al	26,981539	14	Si	28,0855	15	P	30,973762	16	S	32,066	17	Cl	35,4527	18	Ar	39,948	19	K	39,0983	20	Ca	40,078	21	Sc	44,955910	22	Ti	47,867	23	V	50,9415	24	Cr	51,9961	25	Mn	54,93805	26	Fe	55,845	27	Co	58,93320	28	Ni	58,6934	29	Cu	63,546	30	Zn	65,39	31	Ga	69,723	32	Ge	72,61	33	As	74,92159	34	Se	78,96	35	Br	79,904	36	Kr	83,80	37	Rb	85,4678	38	Sr	87,62	39	Y	88,90585	40	Zr	91,224	41	Nb	92,90638	42	Mo	95,94	43	Tc	[98]	44	Ru	101,07	45	Rh	102,90550	46	Pd	106,42	47	Ag	107,8682	48	Cd	112,411	49	In	114,818	50	Sn	118,710	51	Sb	121,760	52	Te	127,60	53	I	126,90447	54	Xe	131,29	55	Cs	132,90543	56	Ba	137,327	†	72	Hf	178,49	73	Ta	180,9479	74	W	183,84	75	Re	186,207	76	Os	190,23	77	Ir	192,217	78	Pt	195,08	79	Au	196,96654	80	Hg	200,59	81	Tl	204,3833	82	Pb	207,2	83	Bi	208,98037	84	Po	[209]	85	At	[210]	86	Rn	[222]	87	Fr	[223]	88	Ra	[226]	‡	104	Rf	[267]	105	Db	[268]	106	Sg	[271]	107	Bh	[272]	108	Hs	[270]	109	Mt	[276]	110	Ds	[281]	111	Rg	[280]	112	Cp	[285]	113	Uut	[284]	114	Uuq	[289]	115	Uup	[288]	116	Uuh	[293]	117	Uus	[7]	118	Uuo	[294]	† Lantanidi	57	La	138,9055	58	Ce	140,115	59	Pr	140,90765	60	Nd	144,24	61	Pm	[145]	62	Sm	150,36	63	Eu	151,965	64	Gd	157,25	65	Tb	158,92534	66	Dy	162,50	67	Ho	164,93032	68	Er	167,26	69	Tm	168,93421	70	Yb	173,04	71	Lu	174,967	‡ Attinidi	89	Ac	[227]	90	Th	232,0381	91	Pa	231,03588	92	U	238,0289	93	Np	[237]	94	Pu	[244]	95	Am	[243]	96	Cm	[247]	97	Bk	[247]	98	Cf	[251]	99	Es	[252]	100	Fm	[257]	101	Md	[258]	102	No	[259]	103	Lr	[262]

Elementi essenziali per i vegetali, assorbiti da aria e acqua	Elementi essenziali per i vegetali, assorbiti dal terreno	Elementi benefici, forse essenziali per i vegetali	Elementi benefici, ma non essenziali per i vegetali	Elementi essenziali per alghe o batteri	Elementi non essenziali, che possono essere assorbiti dai vegetali
---	---	--	---	---	--

Le piante e i microrganismi

Tramite il processo di fotosintesi, il biossido di carbonio presente in atmosfera penetra all'interno delle piante tramite gli stomi e viene fissato in composti organici.

Questi prodotti vengono trasferiti all'intera pianta fino alle radici, metabolizzati durante la respirazione cellulare per produrre energia, o essudati nella zona radicale.

Gli essudati radicali comprendono un'ampia varietà di composti: amminoacidi, proteine, acidi organici, carboidrati e altro materiale cellulare.

Si è stimato che la quantità di composti carboniosi essudati dalle piante può raggiungere il 50% del totale dei prodotti di fotosintesi.

L'alto contenuto di materiale organico che si riscontra in prossimità delle radici favorisce la proliferazione di varie comunità microbiche, che traggono vantaggio dalla presenza delle **piante:**

queste, infatti, oltre a fornire loro **composti carboniosi, influenzano favorevolmente i valori di **pH**, di concentrazione di **ossigeno** e di **umidità** del terreno, stimolando in tal modo la loro capacità di biodegradazione.**

I **microorganismi, d'altra parte, agiscono favorendo l'assorbimento dell'**acqua** e dei **nutrienti** da parte del sistema radicale, consentendo alle piante di svilupparsi anche in terreni contaminati.**

La regione di suolo interessata da queste attività è denominata rizosfera, e si estende all'incirca da 1 a 3 mm dalla superficie delle radici.

La **composizione della comunità microbica** nella rizosfera dipende dal tipo e dell'età della pianta, dal tipo di suolo e dall'esposizione a specie xenobiotiche.

Comunità tipiche sono costituite da

$5 \cdot 10^6$ batteri,

$9 \cdot 10^5$ attinomiceti

e $2 \cdot 10^3$ funghi

per grammo di suolo,

con colonie che arrivano a coprire fino al 10% della superficie delle radici.

L'attività dei microorganismi della rizosfera non è l'unica responsabile della degradazione dei contaminanti;

le stesse piante, infatti, sono in grado di produrre proteine, enzimi e cofattori che agiscono **trasformando i composti organici inquinanti in prodotti meno tossici.**

Tutte queste trasformazioni sono mediate da una vasta gamma di enzimi:

- Nitroreduccasi → composti nitroaromatici come gli esplosivi (TNT, RDX, HMX).
- Dealogenasi → solventi clorurati come il percloroetilene (PCE), il tricloroetilene (TCE) e il dicloroetilene (DCE)
- Glutazione → solventi clorurati come il percloroetilene (PCE), il tricloroetilene (TCE) e il dicloroetilene (DCE)
- Citocromo P450 monoossigenasi. → solventi clorurati come il percloroetilene (PCE), il tricloroetilene (TCE) e il dicloroetilene (DCE)
- Laccasi, perossidasi, tirosinasi → solventi clorurati
composti fenolici

Un composto organico, una volta assorbito dalla pianta, viene sottoposto ad una serie di trasformazioni che possono essere riassunte in tre fasi.

- ❖ **Fase I - Trasformazione:** il composto viene sottoposto a reazioni di ossidazione, riduzione, idrolisi.
- ❖ **Fase II - Coniugazione:** il prodotto della fase I viene successivamente legato a molecole quali glutazione, zuccheri, o amminoacidi.
- ❖ **Fase III - Compartimentalizzazione:** il composto coniugato durante la fase II viene convertito in un altro coniugato e immagazzinato nei vacuoli, o legato a materiali costituenti le pareti cellulari (emicellulosa o lignina). A differenza dei mammiferi, infatti, le piante non posseggono un sistema di escrezione delle sostanze di rifiuto e immagazzinano i prodotti del loro metabolismo in “comparti” nei quali risultano innocui.

Lo sfruttamento della capacità degradativa degli enzimi prodotti dalle piante, costituisce una delle principali applicazioni della *phytoremediation*, la **fitodegradazione**.



I nutrienti, così come i contaminanti, devono trovarsi disciolti nella fase acquosa del suolo per poter essere assorbiti dalle piante.



Il processo di traspirazione inizia nel momento in cui l'acqua viene assorbita dal terreno attraverso le radici e termina quando questa evapora in atmosfera attraverso microscopiche aperture delle foglie, gli stomi.



Il processo di traspirazione è alla base delle applicazioni di controllo idraulico e di contenimento degli inquinanti, nonché di liberazione in atmosfera di composti organici e inorganici (**fitovolatilizzazione**).

Fitotecnologie

Alcune specie vegetali posseggono la capacità di assorbire e di trasformare contaminanti organici in sottoprodotti metabolici meno tossici

(fitodegradazione)

e, in alcuni casi, liberarli in atmosfera tramite processo di traspirazione

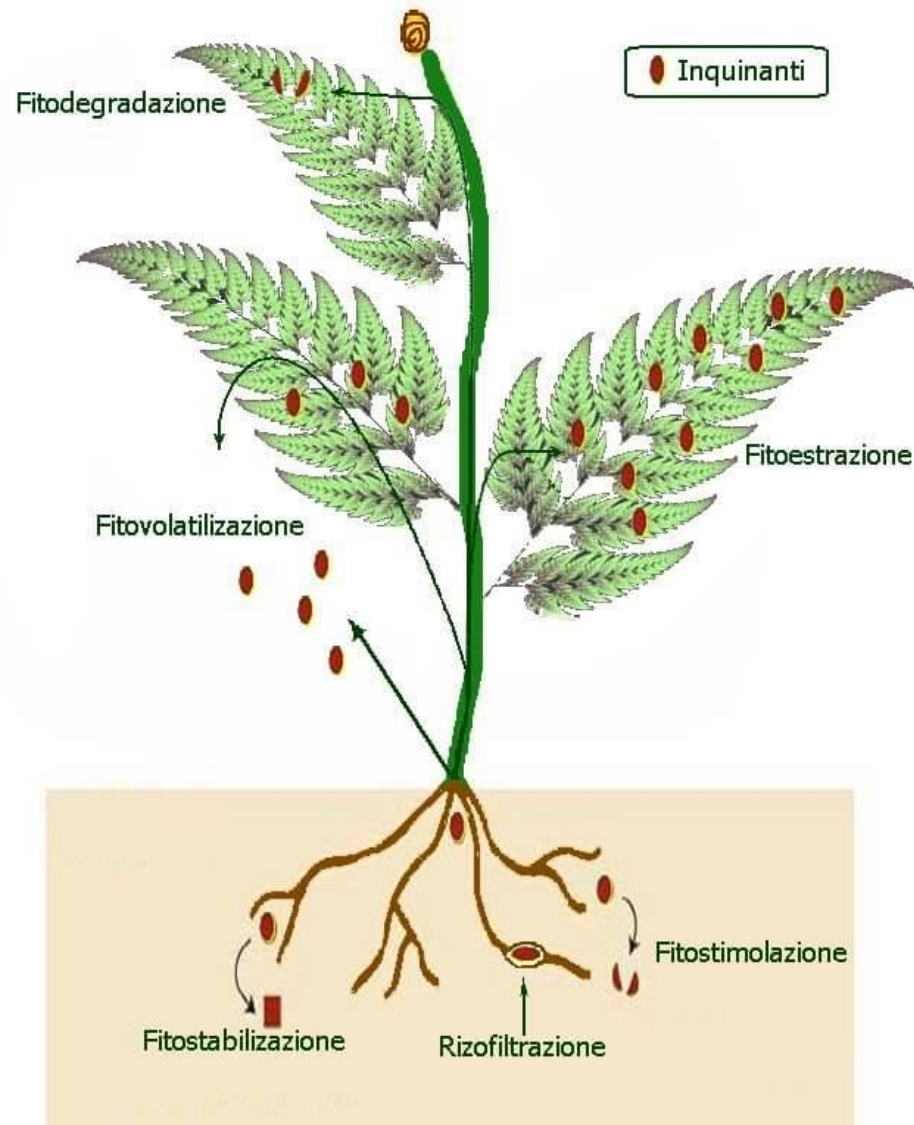
(fitovolatilizzazione)

Altre invece, sono in grado di estrarre dal suolo ed accumulare negli organi aerei elevate concentrazioni di metalli, senza presentare fenomeni di tossicità

(fitoestrazione)

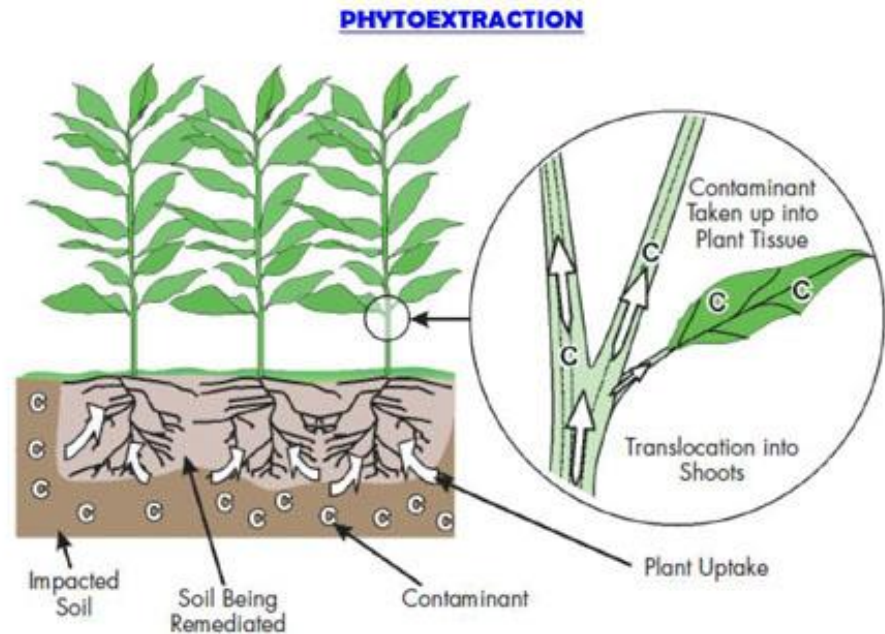
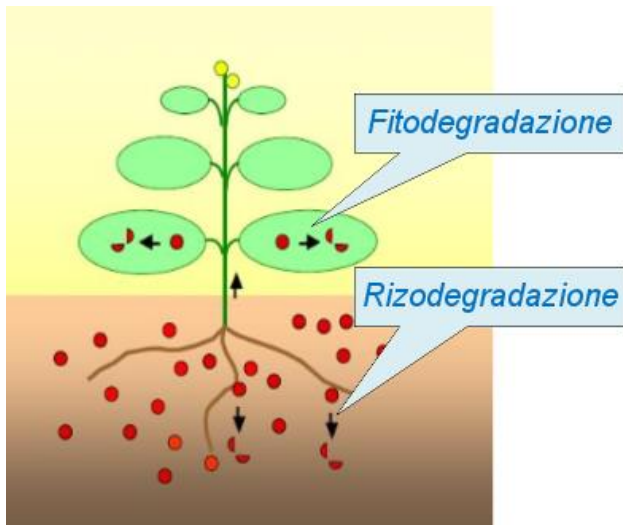
Le piante inoltre possono agire stimolando la degradazione microbica di inquinanti organici nella rizosfera tramite la produzione di essudati radicali ed enzimi nel suolo

(rizodegradazione)



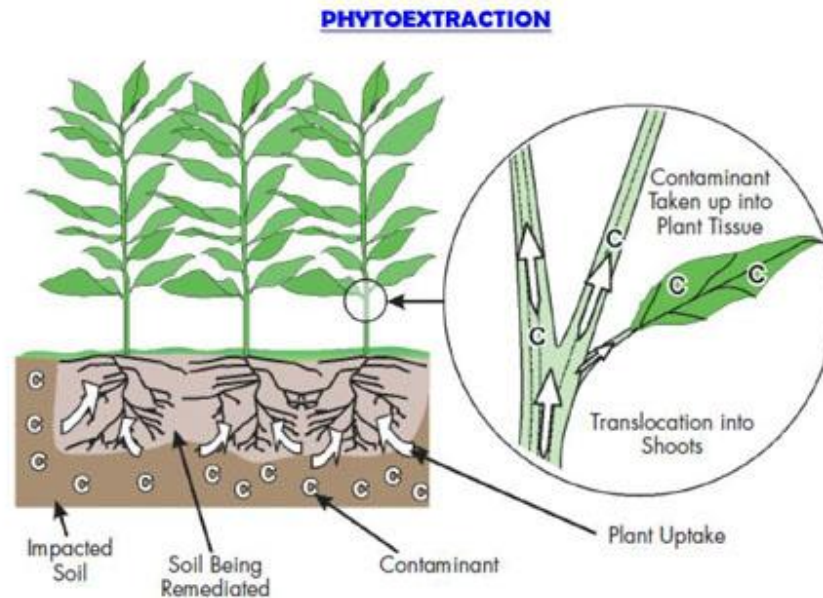
Infine, le radici possono svolgere direttamente un effetto di filtro nei confronti di metalli presenti nelle acque
(*rizofiltrazione*)

o stabilizzare gli inquinanti tramite processi di controllo idraulico
(*fitostabilizzazione*)



Fitoestrazione

La **fitoestrazione**, nota anche come **fitoaccumulazione**, è una tecnica che si basa sull'assorbimento di contaminanti inorganici da parte delle piante e sulla loro traslocazione agli organi aerei.

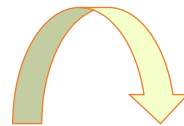


Gli inquinanti inorganici che le piante sono in grado di estrarre sono principalmente **metalli (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn)**, **metalloidi (As, Se)** e **radionuclidi (^{137}Cs , ^{239}Pu , ^{90}Sr , ^{234}U , ^{238}U)**.

L'interesse per le piante nella depurazione dei suoli da metalli ha avuto origine a seguito della scoperta di specie vegetali endemiche in suoli minerali, naturalmente arricchiti di metalli pesanti.

Queste piante, definite “iperaccumulatrici”, sono in grado di assorbire concentrazioni di questi elementi incredibilmente elevate, a partire da 1.000 mg/kg di sostanza secca (0.1 % del peso secco) fino a 10.000 mg/kg di s.s. (1% del peso secco), a seconda dello specifico elemento.

Questi valori sono considerati normalmente tossici per la gran parte delle specie vegetali.



Nelle zone temperate dell'Europa, la maggior parte delle piante metallofite appartiene alla famiglia delle *Cruciferae* (*Brassicaceae*).

Specie del genere *Alyssum* possono accumulare concentrazioni di Ni fino al 2% del peso secco;



**specie del genere *Thlapsi* possono accumulare Zn oltre il 3% ,
Cd fino allo 0.1% e
Pb fino allo 0.8% del peso secco.**

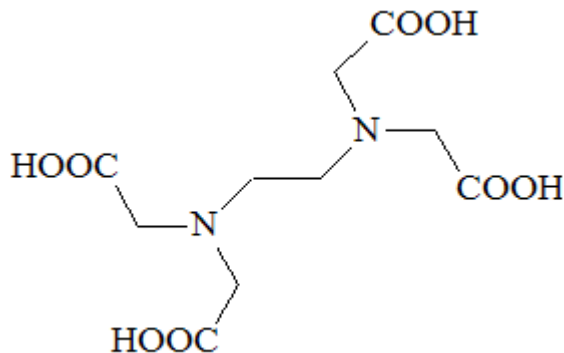
Poiché i suoli minerali sono sottili e poco fertili, queste piante producono una limitata quantità di biomassa e sono caratterizzate da crescita lenta e contenuta.



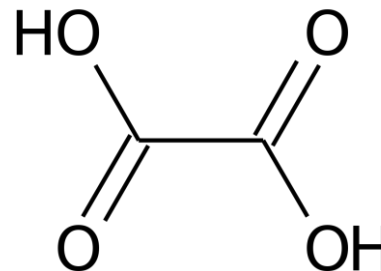
Oltre alla capacità delle piante di accumulare metalli e alla loro produttività in biomassa, un fattore chiave nel processo di fitoestrazione è la **biodisponibilità del contaminante**

Spesso, infatti, la quantità di metallo effettivamente assorbibile dalla pianta è solo una piccola frazione rispetto al totale presente nel suolo.

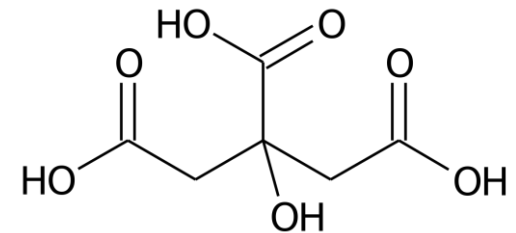
Si può intervenire allora con l'aggiunta, nella matrice da trattare, di particolari sostanze chelanti (EDTA (acido etilendiammino tetracetico), acido ossalico, acido citrico), che formano con i metalli composti solubili in acqua e, quindi, potenzialmente assorbibili dalla pianta.



EDTA



Acido ossalico



Acido citrico

L'assorbimento del complesso metallo-chelante è un processo acuto che si compie in una-due settimane, al termine delle quali, quando sulla pianta appaiono evidenti sintomi di tossicità, la stessa viene raccolta e smaltita.

Peraltro, va osservato che nella fitoestrazione assistita la tossicità per la pianta spesso sembra essere associata, più che al metallo, al chelante in eccesso (normalmente associato a Ca^{2+} e Mg^{2+}), che presumibilmente modifica gli equilibri tra micro e macro nutrienti, regolati con estrema precisione in tutte le cellule.

Vi sono quindi due diversi approcci per l'applicazione della fitoestrazione di metalli:

- ***la fitoestrazione continua*** che impiega specie vegetali che si sono evolute su suoli minerali come “accumulatrici” di metalli e che sono in grado di assorbire elevate concentrazioni di inquinante durante l'intero ciclo di vita, pur producendo poca biomassa;
- ***la fitoestrazione indotta o assistita*** che impiega specie agrarie ad elevata produttività in biomassa, in grado di assorbire per tempi limitati quote consistenti di metallo, dopo che lo stesso è stato mobilizzato nel suolo ad opera di un chelante.

Nella fitoestrazione indotta la somministrazione del chelante viene effettuata immediatamente prima della fioritura, quando ormai le piante hanno prodotto la maggior parte della biomassa.

Al termine di un intervento di bonifica tramite fitoestrazione, è importante programmare la gestione delle masse vegetali prodotte, valutando il sistema di smaltimento più adatto in relazione al tipo e alla concentrazione dei contaminanti presenti, e alle prescrizioni normative in materia di rifiuti .

Fitostabilizzazione

La **fitostabilizzazione** è una tecnica che si fonda sulla capacità delle piante di immobilizzare gli inquinanti presenti nel suolo e nella falda acquifera.

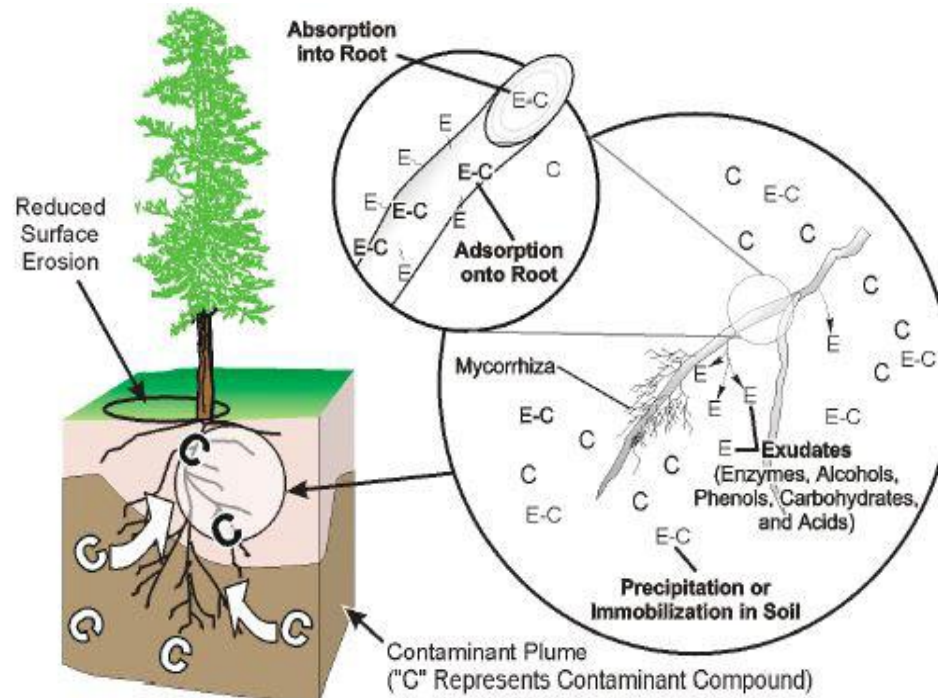
Questo avviene attraverso meccanismi di assorbimento e accumulo all'interno delle radici, adsorbimento sulla superficie radicale, precipitazione nella rizosfera, e stabilizzazione fisica del suolo.

La sua applicazione è particolarmente indicata per i contaminanti inorganici, metalli (Pb, Cd, As, Cr, Cu, Zn, Se) e radionuclidi (^{90}Sr , ^{234}U , ^{238}U),

ma risulta efficace anche per composti organici idrofobici (IPA, PCB, diossine, furani, PCP, dieldrin).

Tre sono i processi di fitostabilizzazione:

- **Fitostabilizzazione nell'area radicale:** le piante rilasciano nella rizosfera proteine ed enzimi che provocano la precipitazione o l'immobilizzazione dei contaminanti nel suolo circostante; in questo modo viene ridotta la frazione di inquinante biodisponibile nel terreno



L'aggiunta di ammendanti quali fosfati, calce, gesso e sostanza organica, possono migliorare le capacità sequestranti nei confronti di alcuni metalli (Pb, Cd, Zn, As). Inoltre, la presenza di micorrize nella rizosfera, in particolare ectomicorrize, può incrementare l'immobilizzazione dei contaminanti inorganici e contemporaneamente avere effetti benefici sulla nutrizione delle piante.

Per micorriza (dal greco mykos: fungo, e rhiza: radice) si intende un particolare tipo di associazione simbiotica tra un fungo ed una pianta superiore, localizzata nell'ambito dell'apparato radicale del simbiote vegetale, e che si estende, per mezzo delle ife o di strutture più complesse come le rizomorfe, nella rizosfera e nel terreno circostante

L'effetto della micorrizzazione è essenzialmente un enorme aumento della superficie e del volume radicale.

La simbiosi porta a:

- Incremento delle capacità di assorbimento di acqua, macro e micro elementi da parte delle radici della pianta.**
- Capacità di resistenza della pianta a livelli di salinità elevati.**
- Insorgenza di un parziale effetto di “barriera meccanica” nei confronti di funghi patogeni e nematodi.**
- Riduzione degli effetti della crisi da trapianto.**
- Possibilità di assorbimento, da parte della pianta, di metalli pesanti.**

- ***Fitostabilizzazione sulle membrane radicali:*** proteine ed enzimi, associati alle pareti delle cellule delle radici, sono in grado di legare e stabilizzare il contaminante sulla superficie esterna delle membrane radicali; in questo modo si evita il suo ingresso all'interno della pianta.
- ***Fitostabilizzazione nelle cellule radicali:*** proteine ed enzimi, presenti nelle pareti cellulari, possono facilitare il trasporto dei contaminanti attraverso le membrane radicali. Una volta assorbiti, questi possono essere trattenuti nei vacuoli delle cellule radicali, evitando così il loro trasferimento agli organi aerei

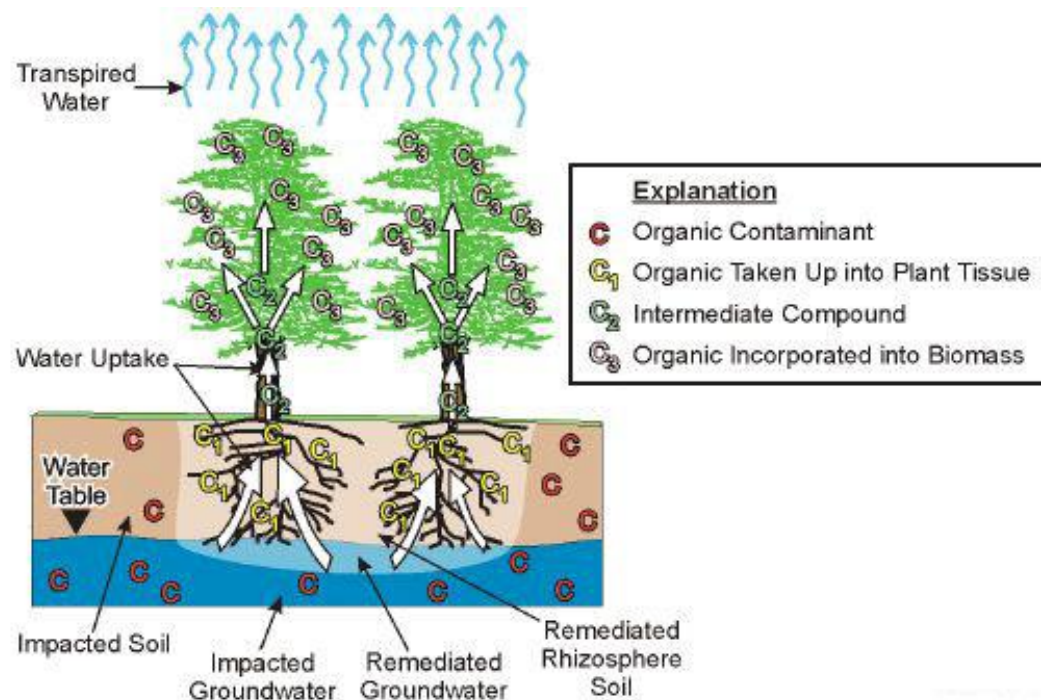
La fitostabilizzazione non può essere definita una vera e propria tecnica di bonifica, poiché non coinvolge processi di accumulo o degradazione.

Rimane comunque una soluzione valida quando la concentrazione degli inquinanti è troppo elevata per poter applicare la fitoestrazione.

In questi casi, infatti, si rende urgente un intervento di messa in sicurezza del sito, evitando che gli effetti tossici di un contaminante possano disperdersi nell'ambiente circostante.

Fitodegradazione

La **fitodegradazione**, nota anche come fitotrasformazione, consiste nell'assorbimento di contaminanti presenti in suolo, sedimenti e acque, e la loro successiva trasformazione all'interno delle piante.



In alternativa, gli inquinanti possono essere degradati all'esterno, nella rizosfera, grazie all'azione diretta di essudati radicali. Ogni altro processo che coinvolge i microorganismi associati alle radici rientra invece nella tecnica di **rizodegradazione**.

La fitodegradazione trova applicazione per molti contaminanti organici quali **solventi clorurati** (TCE), **erbicidi** (atrazina, alachlor), **esplosivi** (TNT, RDX), **composti aromatici** (BTEX),
e per **nutrienti inorganici** (NO_3^- , NH_4^+ , HPO_4^{3-}).

La composizione e la concentrazione del contaminante, la specie vegetale utilizzata e le caratteristiche del sito, sono fattori che influenzano la capacità del contaminante di raggiungere la rizosfera.

**Sono invece le proprietà chimiche del composto inquinante a determinarne l'assorbimento e il trasporto attraverso le membrane radicali:
queste comprendono solubilità, polarità e idrofobicità.**

In una serie di prove condotte su un gran numero di contaminanti organici, è emerso che il coefficiente di ripartizione ottanolo- acqua, K_{ow} è un fattore chiave in questo processo

In una serie di prove condotte su un gran numero di contaminanti organici, è emerso che il coefficiente di ripartizione ottanolo- acqua, K_{ow} è un fattore chiave in questo processo

L'assorbimento di un composto da parte delle radici è favorito se i valori di $\log K_{ow}$ rientrano nell'intervallo 1-3.5, ovvero nel caso di specie chimiche moderatamente idrofobe.

I composti organici idrofobici ($\log K_{ow} > 3.5$), infatti, non sono abbastanza solubili in acqua o sono così fortemente legati alla superficie radicale che non riescono ad essere traslocati all'interno della pianta.

I composti altamente polari e molto solubili in acqua ($\log K_{ow} < 1$), non sono invece sufficientemente assorbiti dalle radici né possono essere trasportati in maniera efficiente attraverso le membrane delle piante, a causa della loro alta polarità.

Sono soprattutto benzene, toluene, etilbenzene e xilene (BTEX), i solventi clorurati e i composti alifatici a catena corta, a rientrare nell'intervallo dei valori di $\log K_{ow}$ tra 1 e 3.5, e questo li rende disponibili alla fitodegradazione.

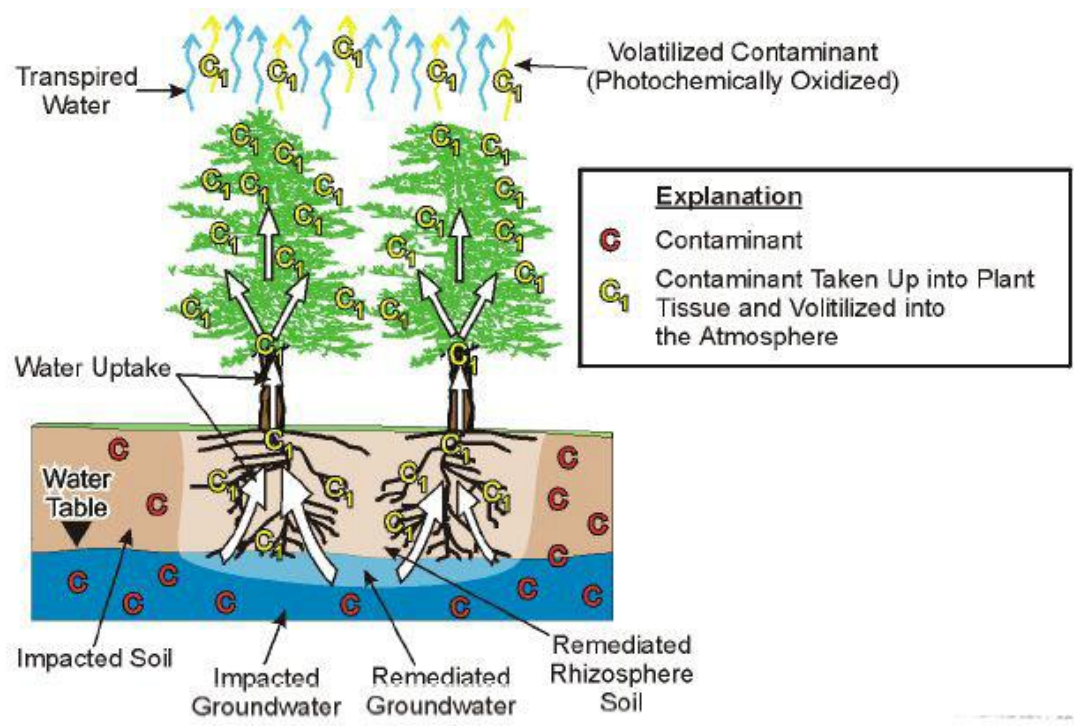
L'efficienza di assorbimento dipende, inoltre, dalle proprietà del suolo, dalle caratteristiche chimico-fisiche del contaminante nel suolo, dalla sua speciazione chimica, e dalla stessa pianta.

Una volta che un composto organico inquinante è stato assorbito, la pianta può immagazzinare lo stesso e/o i suoi sottoprodotti nella biomassa, tramite la creazione di legami covalenti nella lignina;

in alternativa, la pianta può metabolizzare, volatilizzare o mineralizzare completamente il contaminante a CO_2 e H_2O .

Fitovolatilizzazione

La **fitovolatilizzazione** consiste nell'assorbimento dell'inquinante, eventuale fitotrasformazione, e volatilizzazione attraverso il sistema di traspirazione della pianta.



Questa tecnica si applica principalmente alle acque di falda, ma è utilizzata anche per suoli, sedimenti e fanghi.

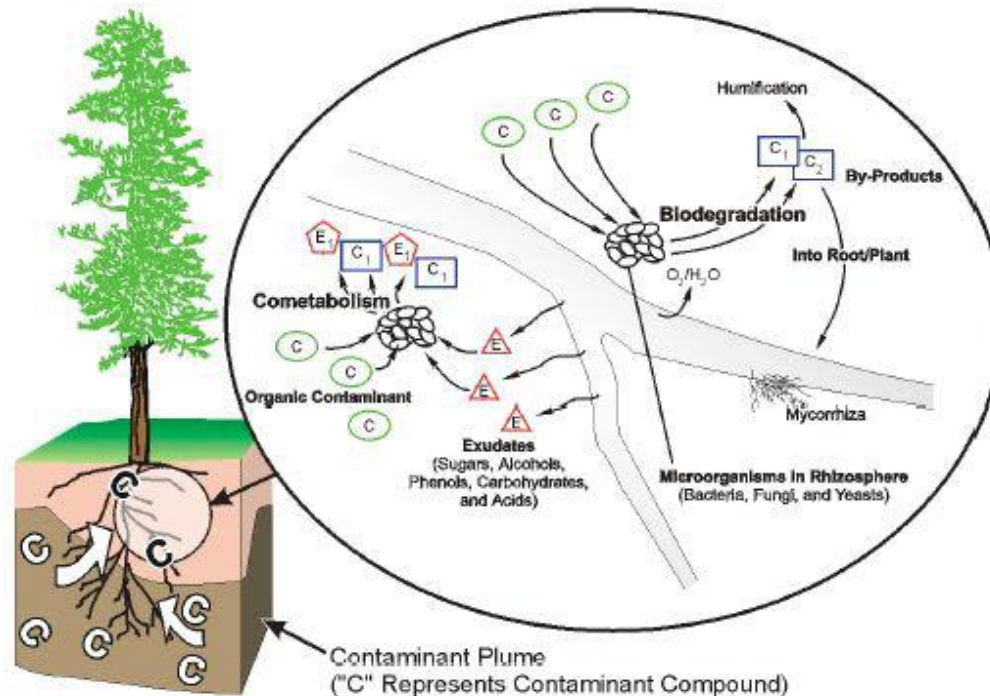
I contaminanti trattati comprendono composti organici volatili (TCE, MBTE) e elementi inorganici (Se, Hg, As).

Una volta volatilizzati, alcuni composti organici volatili, considerati recalcitranti nel suolo e nelle acque, in atmosfera reagiscono rapidamente con radicali idrossilici, prodotti durante la riduzione fotochimica dell'ozono.

La velocità di reazione della foto-ossidazione in atmosfera per tali composti è di uno o due ordini di grandezza maggiore della velocità di degradazione nel suolo e nelle acque.

Rizodegradazione

La **rizodegradazione**, definita anche fitostimolazione, bioremediation nella rizosfera o degradazione assistita dalle piante, consiste nella degradazione dei contaminanti presenti nel suolo grazie all'attività biologica della rizosfera.



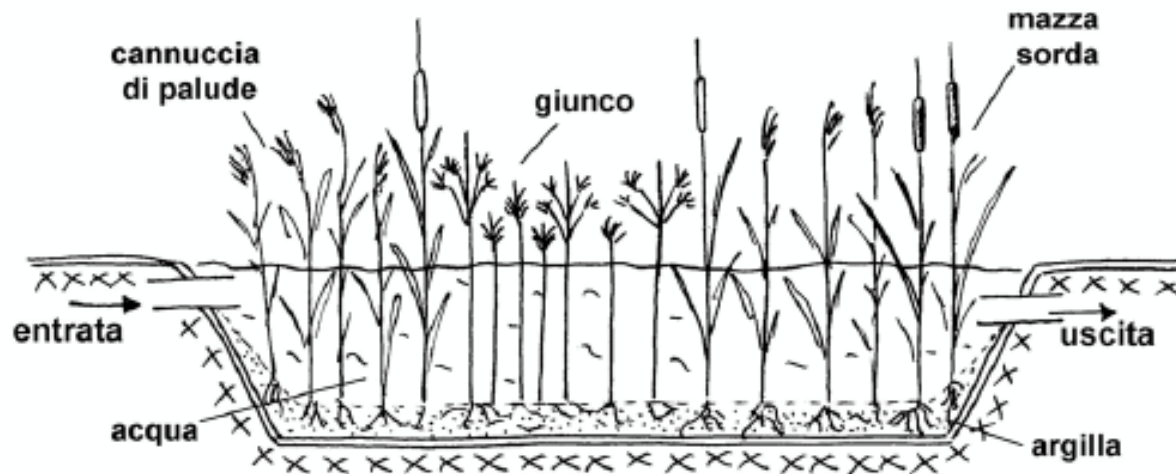
La relazione di tipo simbiotico che si instaura tra microrganismi (batteri, funghi e lieviti) e piante costituisce il fattore chiave su cui si fonda questa tecnica.

La presenza delle radici nel suolo crea le condizioni favorevoli allo sviluppo di comunità di microrganismi in grado di metabolizzare una grande varietà di contaminanti organici, quali idrocarburi, IPA, BTEX, pesticidi, solventi clorurati, PCB, surfattanti.

Dal momento che il contatto tra il sistema radicale e la matrice contaminata è indispensabile per il successo di questa tecnologia, l'estensione delle radici, in termini di densità e profondità, svolge un ruolo fondamentale nel trattamento di siti contaminati da composti organici.

Rizofiltrazione

La **rizofiltrazione** si applica al trattamento di acque sotterranee, superficiali e reflue, contaminate da metalli (Pb, Cd, Cu, Ni, Zn, Cr) e radionuclidi (^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{234}U , ^{238}U), generalmente in condizioni di bassa concentrazione.



I contaminanti vengono trattati tramite diversi processi:

- **assorbimento radicale,**
- **adsorbimento e precipitazione sulla superficie delle radici.**

A seconda del tipo di contaminante, può anche verificarsi la successiva traslocazione agli organi aerei della pianta.

Inoltre, la produzione di essudati radicali può provocare la precipitazione di alcuni metalli.

L'effetto finale risulta nel contenimento e nell'immobilizzazione delle sostanze inquinanti, che successivamente possono essere rimosse sradicando la pianta.

Applicazioni

Gli impianti di fitodepurazione sono sistemi molto flessibili, che rispondono bene alle variazioni di carico organico e idraulico e possono essere concepiti come moduli aggregabili a seconda delle esigenze del caso.

Spesso i sistemi di fitodepurazione vengono applicati per la depurazione dei reflui come:

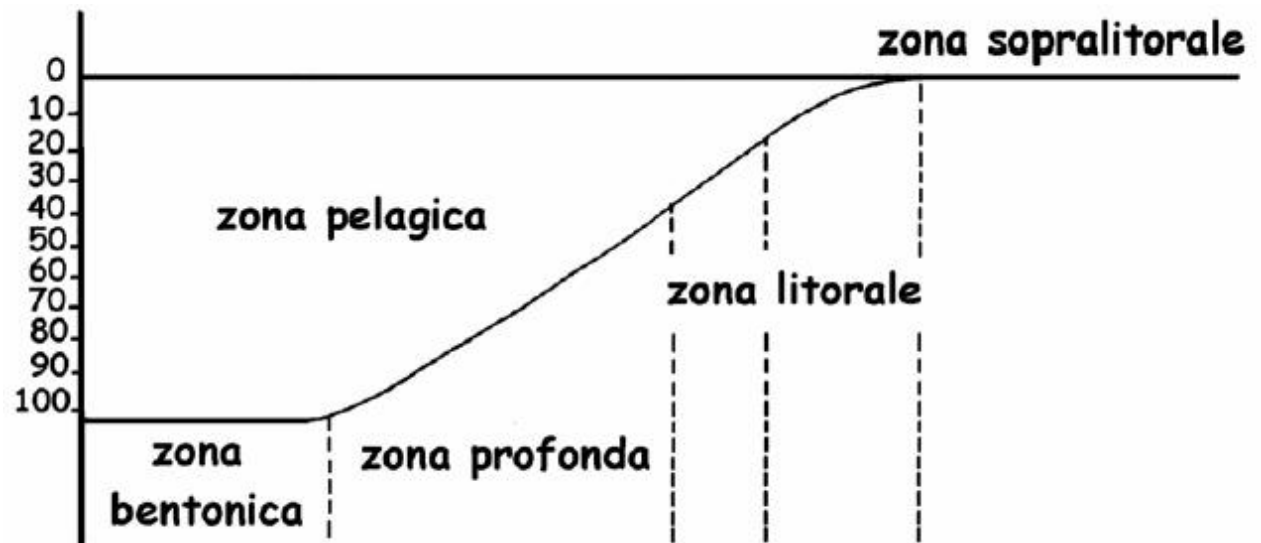
- **trattamenti secondari (dopo una sedimentazione) per scarichi civili o misti → non necessita di clorazioni e trattamenti chimico-fisici successivi**
- **trattamenti terziari (di affinamento), per scarichi industriali, percolati di discarica o per acque di dilavamento di strade e autostrade.**

Le specie vegetali

Le specie vegetali utilizzate in fitodepurazione sono piante acquatiche superiori e/o alghe (macrofite e microfite), che vivono normalmente nelle zone umide naturali (laghi, stagni, paludi, ecc.).

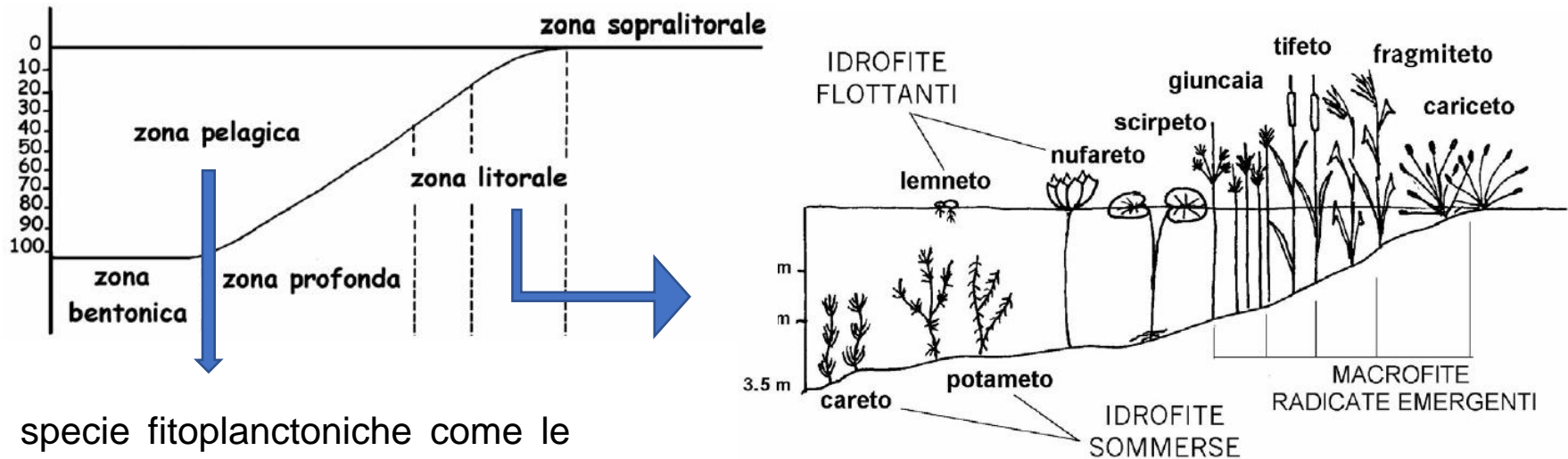
In un lago è possibile individuare in relazione alla profondità dell'acqua tre zone:

- Litorale
- Zona pelagica (zona eufotica)
- Zona bentonica (zona afotica)



Le specie vegetali

Le piante acquatiche tendono ad occupare diverse nicchie ecologiche a seconda della profondità dell'acqua.



specie fitoplanctoniche come le microfite o microalghe

Nome scientifico	Nome comune
<i>Phragmites australis</i>	Cannuccia di palude
<i>Typha latifolia</i>	Mazza sorda
<i>Juncus effusus</i>	Giunco comune
<i>Schoenoplectus lacustris</i>	Lisca lacustre o giunco da stuoie
<i>Carex elata</i>	Carice spondicola
<i>Trapa natans</i>	Castagna d'acqua
<i>Lemna</i> spp, <i>Spirodela</i> sp , ecc.	Lenticchie d'acqua
<i>Nymphaea alba</i>	Ninfea comune
<i>Nuphar lutea</i>	Ninfea gialla
<i>Potamogeton crispus</i>	Lattuga ranina

La scelta delle piante da utilizzare deve essere effettuata tenendo conto dell'efficacia depurativa delle differenti specie, della loro ecologia, della compatibilità con l'ambiente e della loro disponibilità sul territorio.

Inoltre il tipo e l'estensione dello sviluppo radicale sono parametri importanti da tenere in considerazione in fase progettuale perché influenzano da un lato il trasferimento d'ossigeno e dall'altro la superficie di contatto tra il refluo e la rizosfera.

Pianta acquatica	Profondità acqua	range ottimale	Penetrazione radici
<i>Phragmites australis</i>	1 m	5-15 cm	70 cm
<i>Typha latifolia</i>	1 m	15-60 cm	30 - 40 cm
<i>Schoenoplectus lacustris</i>	1-1.5 m	-	76 cm
<i>Juncus effusus</i>	1-1.5 m	5-15 cm	60 - 90 cm
<i>Sparganium spp</i>	-	60-120 cm	-
<i>Scirpus acutus</i>	-	60-200 cm	-
<i>Carex elata</i>	50 cm	-	60 cm

**PHYTOPET (PHYTOremediation of PETroleum hydrocarbon
contaminants) PHYTOREM (PHYTOREmediation of Metals)**

Fasi di progettazione di un intervento di phytoremediation

- 1. Test di laboratorio** → **Simulazione in ambiente controllato i processi chimici, fisici e biologici che potranno avvenire in campo durante le varie fasi del processo di phytoremediation.**
- 2. Impianti pilota** → **Simulare i fenomeni che avvengono in pieno campo, osservare i meccanismi di trasferimento dei metalli dal terreno contaminato ai vegetali, e valutare contemporaneamente gli effetti ambientali collaterali al processo di assorbimento.**
- 3. Valutazione dei Costi** → **La spesa che comporta l'applicazione di una particolare tecnologia di bonifica è uno dei fattori principali nella valutazione della migliore tecnica da applicare ad un determinato sito.**

Gli impianti di fitodepurazione

Gli impianti di fitodepurazione → **“constructed wetlands”**

sistemi umidi costruiti artificialmente in modo tale da ottimizzare gli effetti della depurazione sulle acque reflue simulando un ambiente naturale.

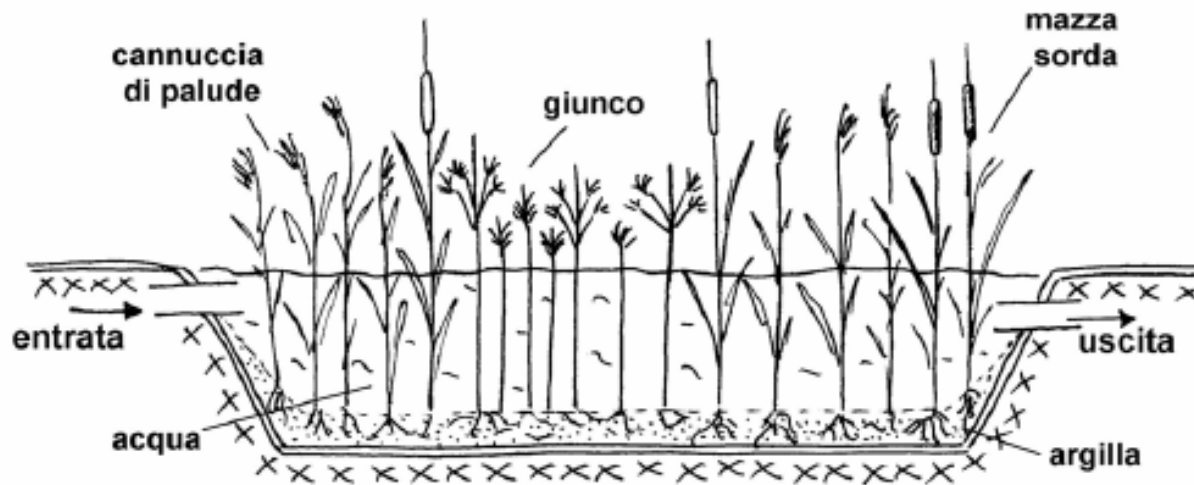
Le zone umide naturali sono caratterizzate da un'estrema variabilità delle loro componenti funzionali.

Le aree umide artificiali offrono un maggior grado di controllo, permettendo una precisa valutazione della loro efficacia sulla base della natura del substrato, delle tipologie vegetali e dei percorsi idraulici.

Inoltre permettono:

- scegliere il sito dell'impianto,
- dimensionare l'area e la sua geometria
- operare il controllo dei flussi idraulici e dei tempi di ritenzione dei reflui all'interno dell'impianto stesso.

Sistemi a flusso superficiale (FWS- Free water surface)



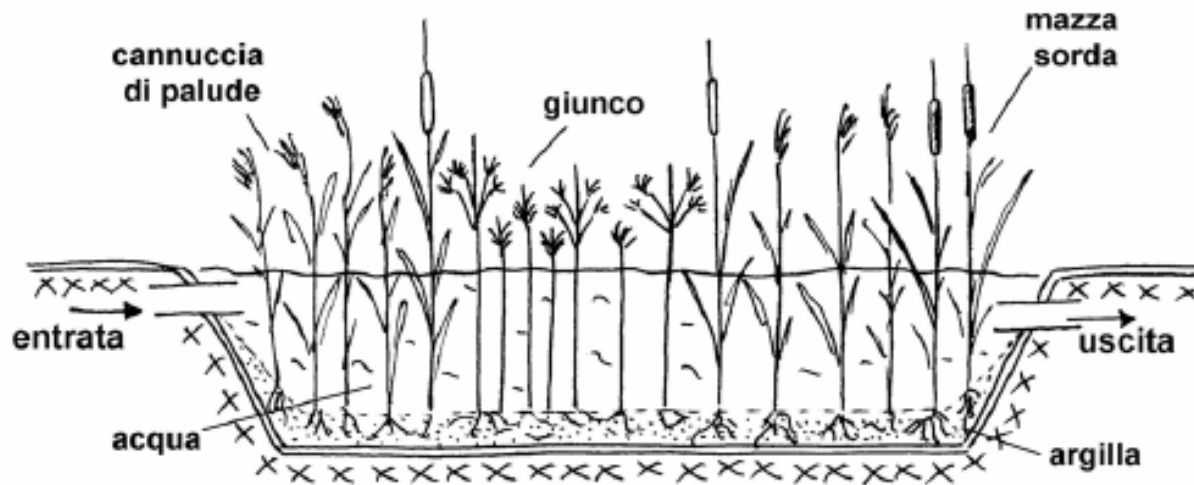
Consistono in vasche o canali dove la superficie dell'acqua è esposta all'atmosfera ed il suolo, costantemente sommerso, costituisce il supporto per le radici delle piante.

La colonna d'acqua è a contatto con diverse parti della pianta.

L'ambiente in un sistema FWS è in genere aerobico vicino alla superficie dell'acqua e tende a diventare anossico e fino all'anaerobico man mano che ci si avvicina al fondo.

Questo tipo di impianti è più adatto per il trattamento terziario dei reflui

Sistemi a flusso superficiale (FWS- Free water surface)



Vantaggi

1. Contenuti costi di costruzione,
2. Gestione semplificata e costi nulli o ridotti.

Svantaggi

1. Elevate superfici di ingombro
2. Possibile insorgenza di cattivi odori e insetti.

Sistemi a flusso sommerso (SSF- Subsurface Flow)

In questi sistemi l'acqua scorre al di sotto della superficie e quindi non c'è un diretto contatto tra la colonna d'acqua e l'atmosfera.

L'acqua scorre attraverso il medium di riempimento (ghiaia, sabbia, ecc.) in cui si trovano le radici delle piante radicate emergenti.

Con questi sistemi c'è un aumento delle rese depurative a parità di superficie occupata.

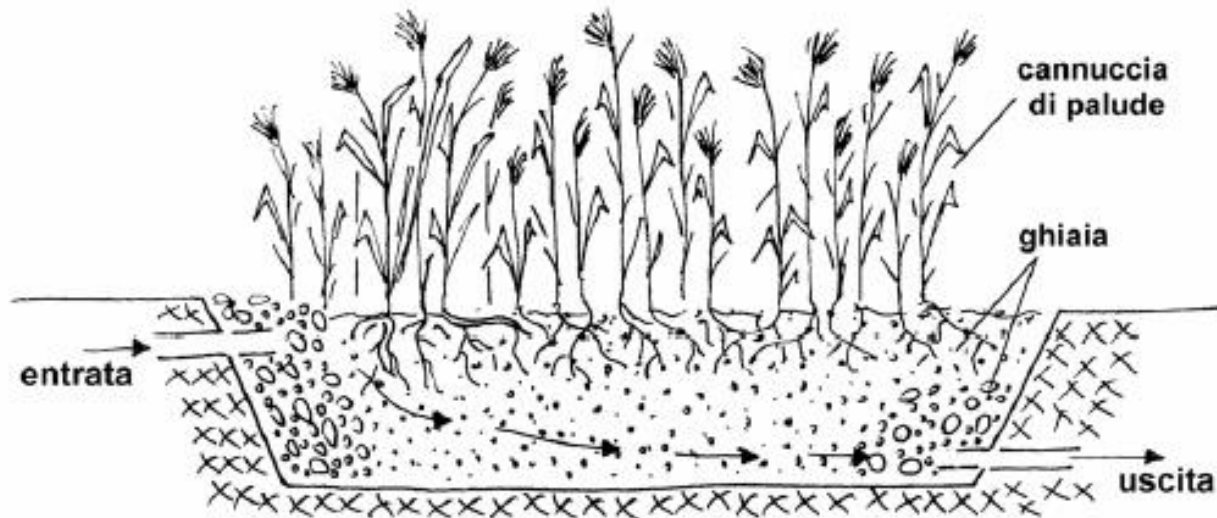
Questi sistemi sono particolarmente adatti e utili per il trattamento secondario.

Si distinguono in:

- A flusso orizzontale (HF)**
- A flusso verticale (VF)**

Sistemi a flusso sommerso (SSF- Subsurface Flow)

A flusso orizzontale (HF)



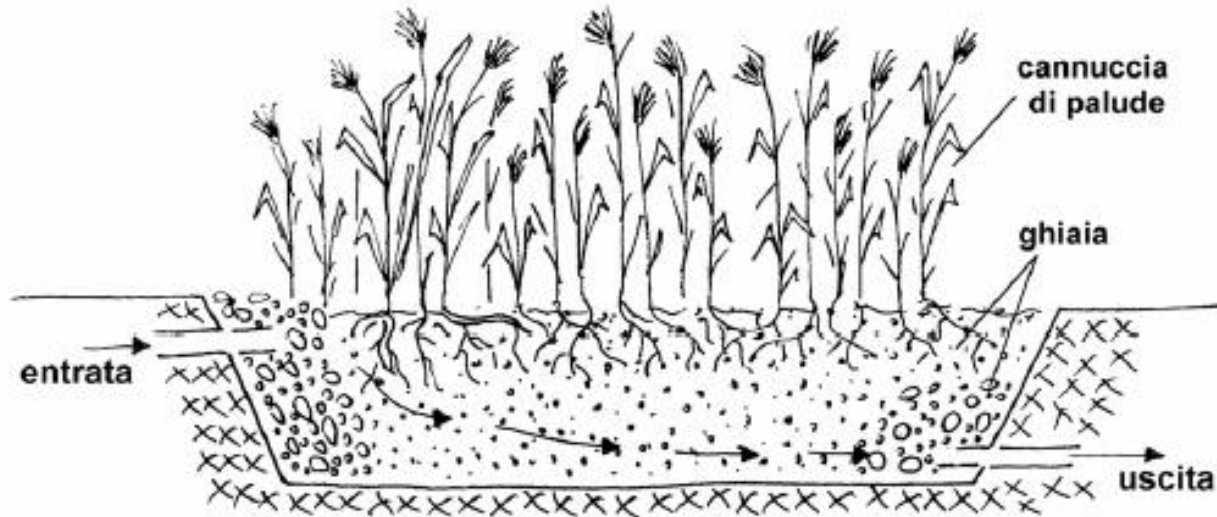
L'acqua si depura in una o più vasche della profondità di 70-80 cm, contenenti materiale inerte su cui si sviluppano le radici delle macrofite.

Il flusso dell'acqua reflua rimane costantemente al di sotto della superficie del medium e scorre in senso orizzontale grazie ad una leggera pendenza del fondo del letto.

Sono sistemi che funzionano soprattutto in anaerobiosi.

Sistemi a flusso sommerso (SSF- Subsurface Flow)

A flusso orizzontale (HF)



Vantaggi

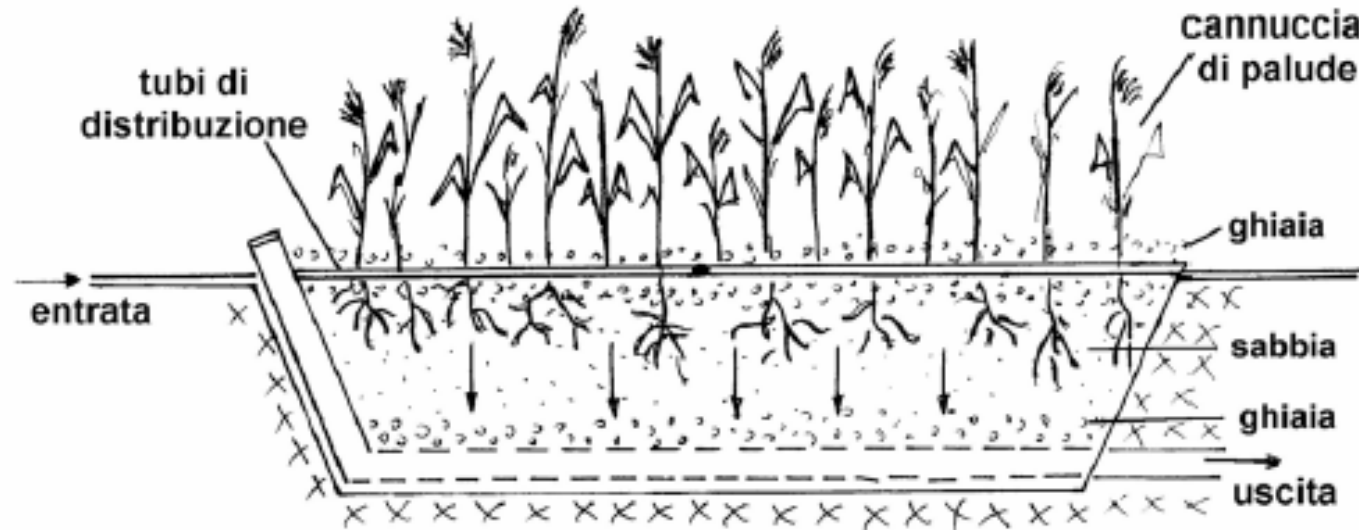
1. Richiesta contenuta di superfici,
2. Semplice gestione,
3. Ridotto impatto ambientale,
4. Assenza di cattivi odori e insetti.

Svantaggi

1. Variazioni stagionali delle rese,
2. Bassa capacità di nitrificazione
3. Problemi d'intasamento del sistema.

Sistemi a flusso sommerso (SSF- Subsurface Flow)

A flusso verticale (VF)

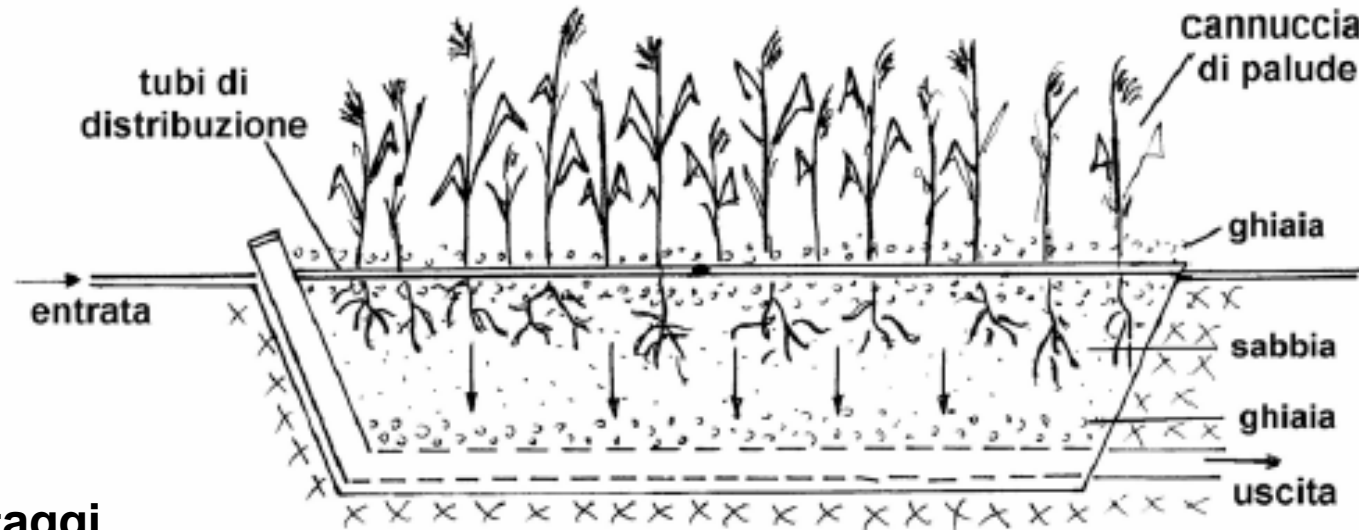


Il substrato che costituisce il medium di filtrazione del refluo è costituito da materiale inerte con diversa granulometria (suolo ricostruito). Le specie vegetali sono quelle tipiche dei terreni umidi ma mai saturi d'acqua, e comprendono sia specie graminacee che arbustive.

L'acqua da depurare viene distribuita omogeneamente sulla superficie del terreno in modo intermittente e segue un percorso verticale verso il fondo impermeabilizzato, dove viene raccolto da un sistema di drenaggio.

Sistemi a flusso sommerso (SSF- Subsurface Flow)

A flusso verticale (VF)



Vantaggi

1. Richiesta contenuta di superfici,
2. Semplice gestione,
3. Ridotto impatto ambientale,
4. Assenza di cattivi odori e insetti.
5. Rese depurative non soggette a variazioni stagionali
6. Buone rimozioni dell'azoto ammoniacale

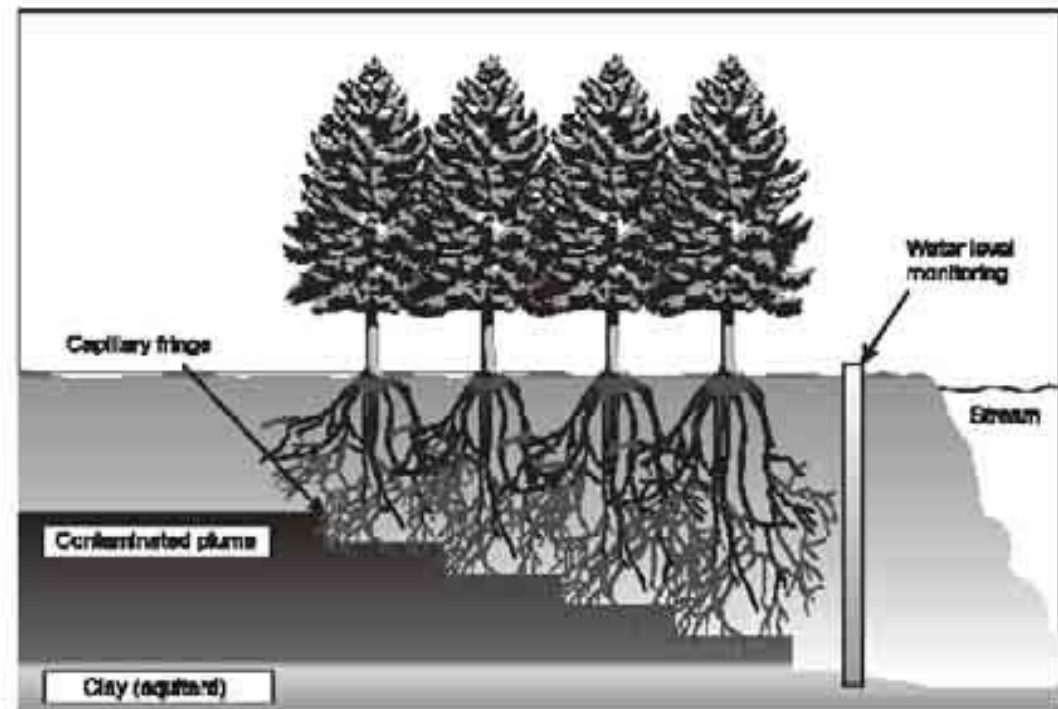
Svantaggi

1. Maggior manutenzione e controllo
2. Problemi d'intasamento del sistema.

Barriere idrauliche

Le piante che posseggono un esteso apparato radicale, vengono spesso utilizzate per il controllo idraulico delle acque sotterranee, poiché sono in grado di assorbire e consumare grandi volumi di acqua, tramite il processo di evapotraspirazione.

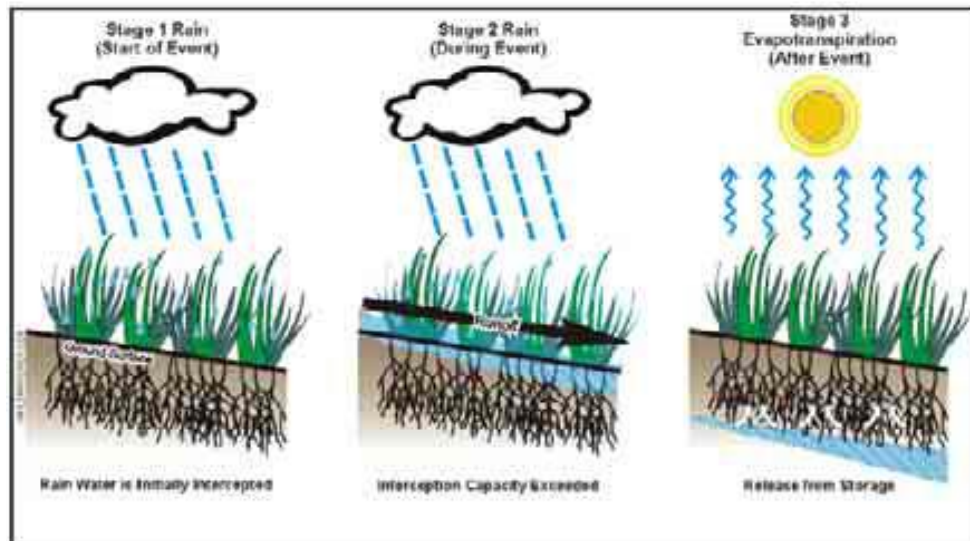
Quest'azione consiste nella formazione di un cono di depressione, che può essere sfruttato per prevenire la contaminazione di acqua pulita, impedendo il suo ingresso in una zona contaminata, o viceversa, per bloccare la migrazione di acqua contaminata da una specifica area ad un'altra



Sistemi di copertura vegetativa

Copertura vegetale, applicata a lungo termine e in grado di auto-sostenersi, che cresce su materiali che rappresentano un rischio ambientale; la presenza di piante riduce questo rischio fino ad un livello accettabile, necessitando di interventi minimi di mantenimento

Lo scopo dei sistemi di copertura vegetativa di suoli contaminati è duplice: favorire il processo di evapotraspirazione dalla superficie del suolo e contemporaneamente svolgere un'azione di biodegradazione dei contaminanti.



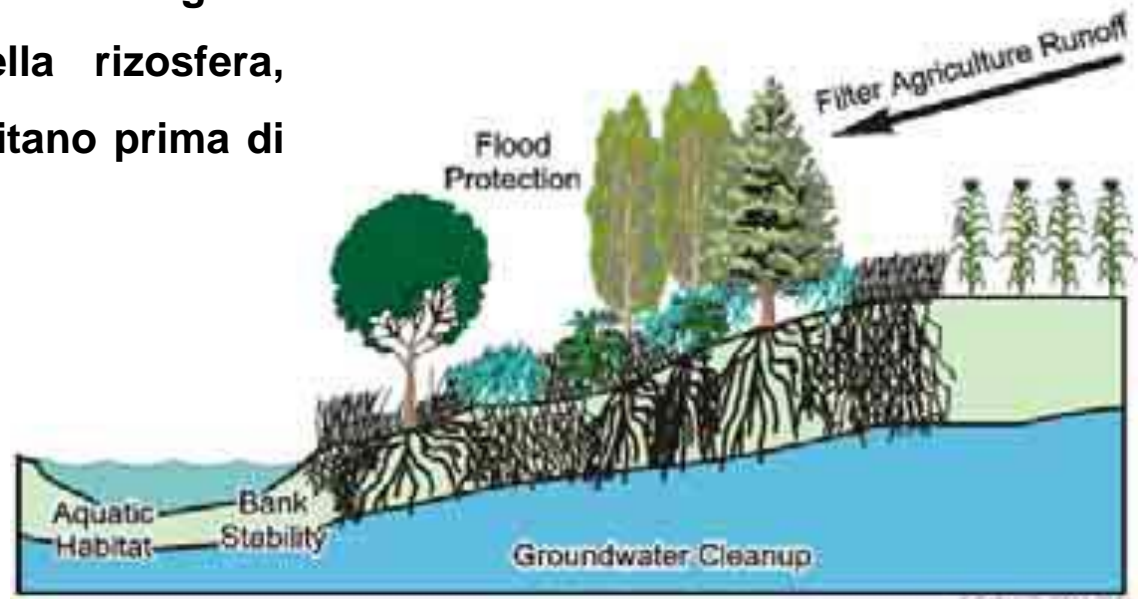
Zone tampone (buffer zones)

I corsi d'acqua superficiali spesso risentono dell'impatto di fonti d'inquinamento diffuse: acque di dilavamento di attività agricole, strade e aree urbane, sostanze utilizzate in agricoltura (nutrienti, pesticidi), rifiuti animali, olii rilasciati dai veicoli, anche grandi quantità di materiale particolato e sedimenti.

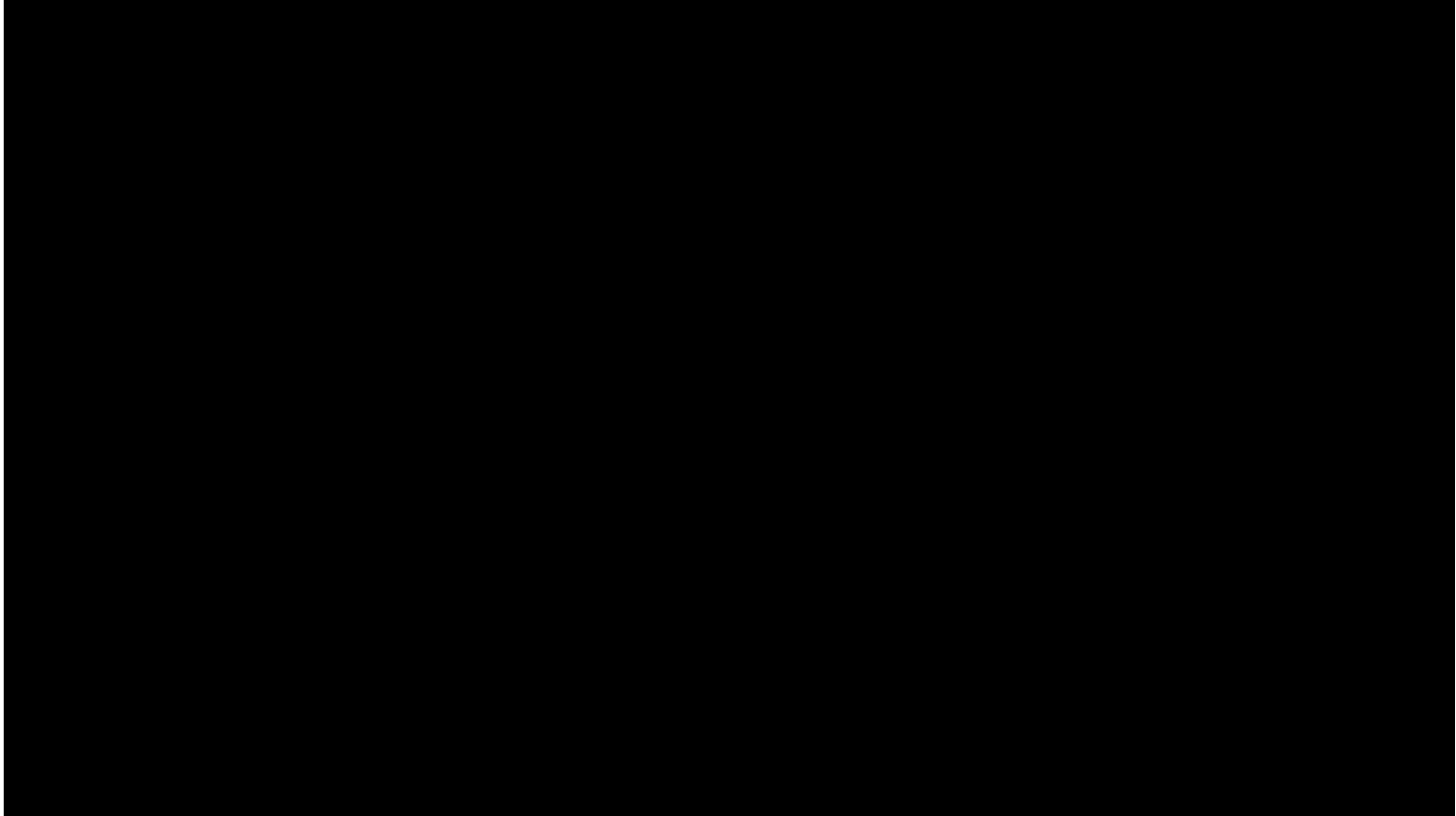
«Zone di transizione con copertura vegetativa mista»

Gli inquinanti in forma solubile vengono intercettati e immobilizzati nella rizosfera, mentre i solidi sospesi si depositano prima di raggiungere il corso d'acqua.

E' importante che il flusso d'acqua sia sufficientemente lento da permettere al particolato di sedimentare



Riassumendo...



Video di:  Consiglio Nazionale delle Ricerche



Riassumendo...

Tipi di impianti:

- Costruted Wetlands →
 - Sistemi a flusso superficiale
 - Sistemi a flusso sommerso →
 - HF
 - VF

➤ Barriere idrauliche

➤ Sistemi di copertura vegetativa

➤ Zone tampone (buffer zones)