

SEMINARIO NAZIONALE

FITOTECNOLOGIE PER LA GESTIONE E LA BONIFICA DI SITI CONTAMINATI:
ESEMPI DI BUONE PRATICHE

III sessione Il ruolo e il contributo delle Agenzie Ambientali nell'impiego delle fitotecnologie

Il protocollo per il Phytoscreening

Lucina Luchetti & Antonio Diligenti

** ARTA Abruzzo Distretto Provinciale di Chieti*

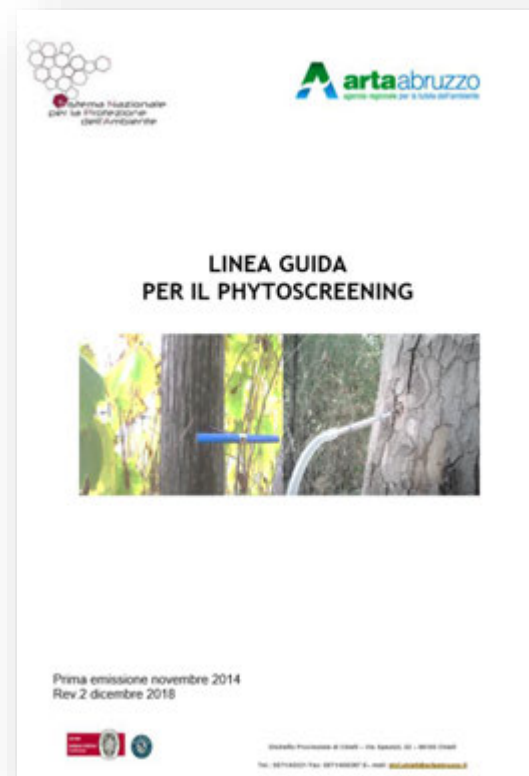
Ufficio Siti contaminati, Materiali da scavo e Discariche

Relatrice: Dr.ssa Geol. Lucina Luchetti

Attività di Phytoscreening ARTA

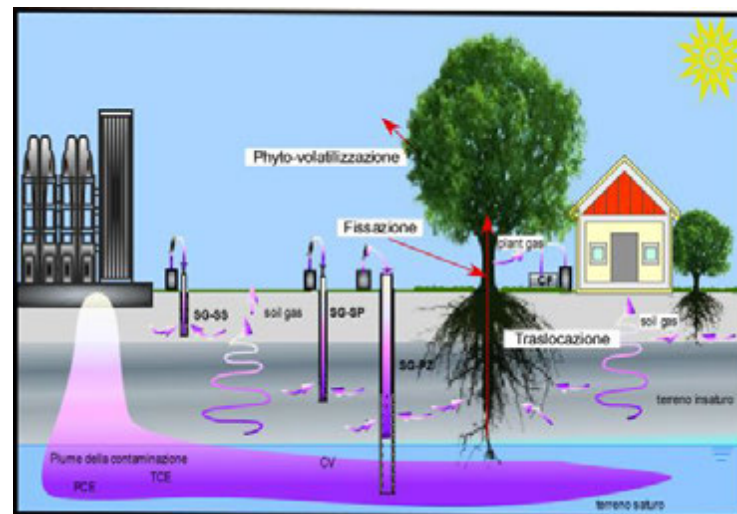
ARTA Abruzzo ha avviato le prime campagne di *phytoscreening* nel 2012 con la finalità di *individuare metodiche supplementari e/o alternative a quelle classicamente utilizzate per la caratterizzazione e il monitoraggio sito-specifici*, previste dall'Allegato 2 della Parte Quarta titolo V "Bonifica dei siti contaminati" del D.lgs. 152/06 e ss.mm.ii.

Dopo la fase di sperimentazione nel 2014 è stato sviluppato un protocollo originale che è stato applicato con successo nel Sito contaminato di interesse nazionale di Bussi sul Tirino (Decreti del MATTM G.U. n.172/08 e n.237/2016), e recentemente aggiornato nel 2018.



Phytoscreening

Metodo d'indagine che consente di caratterizzare terreno, acque sotterranee e soil-gas in siti contaminati da Composti Organici Volatili (BTEX, PCE, TCE, etc.) tramite il campionamento e l'analisi dei tronchi di albero.



Fitotecnologia

L'albero può essere paragonato ad una pompa vivente, i contaminanti VOCs vengono assorbiti dall'apparato radicale e tramite il moto linfatico traslocati lungo il tronco, fino a raggiungere la chioma (rami e foglie), degradati e trasferiti all'aria per volatilizzazione.



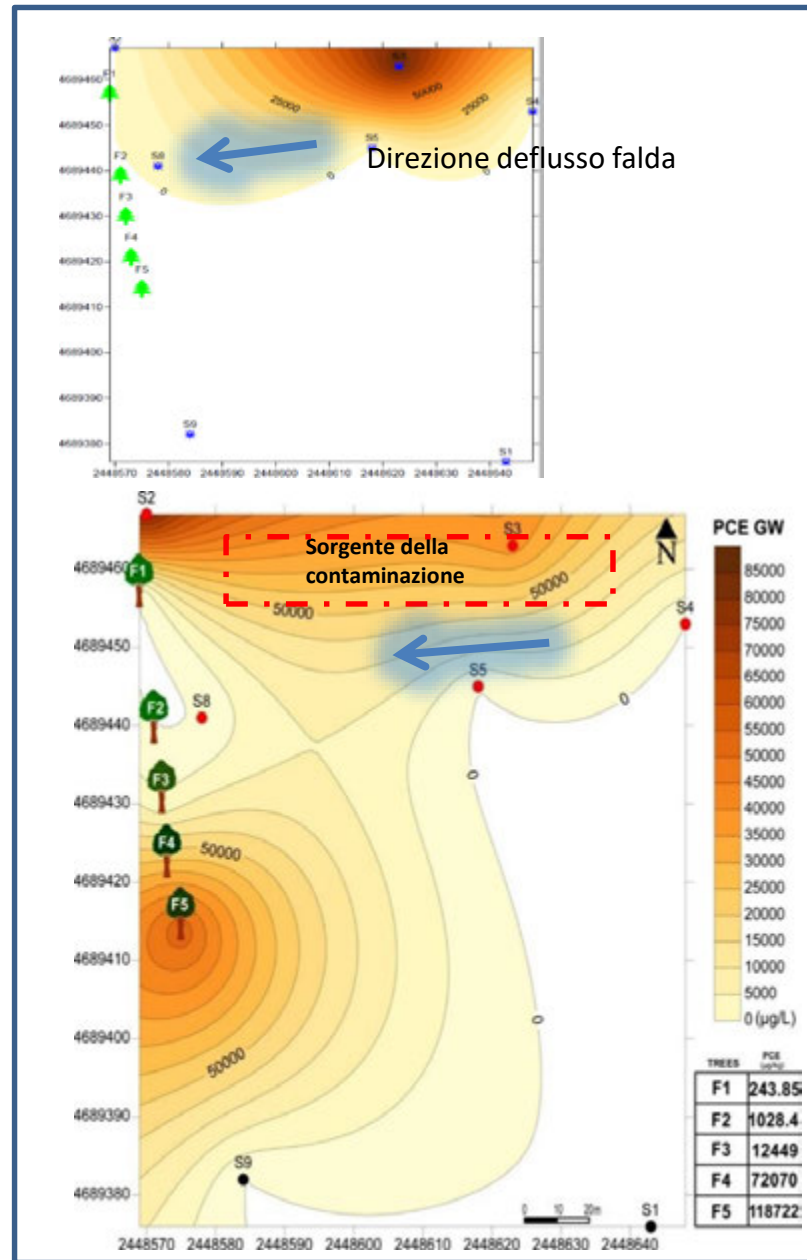
Fonte: USEPA

Phytoscreening: perché sceglierlo?

- Riduzione significativa di tempi e costi di campionamento
- Basso impatto ambientale
- Facilità di accesso (es. aree urbane, discariche abusive)
- Possibilità, tramite gli alberi, di elaborare cartografie semiquantitative del plume della contaminazione
- Metodo attendibile e alternativo alla realizzazione di piezometri/sonde soil-gas
- Valutare la *Natural attenuation*
- Comporre la cronologia di eventi di contaminazione anche ai fini legali.

Phytoscreening: elaborati

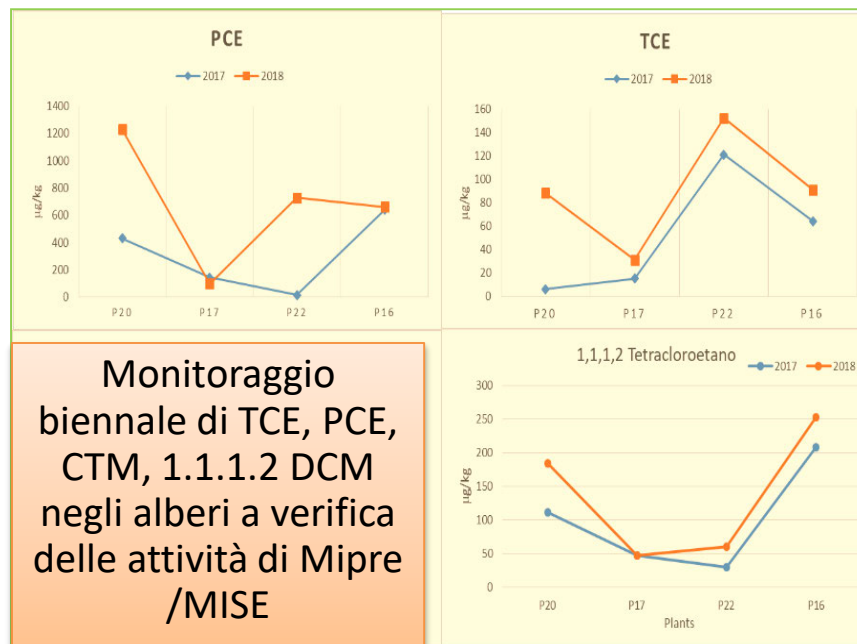
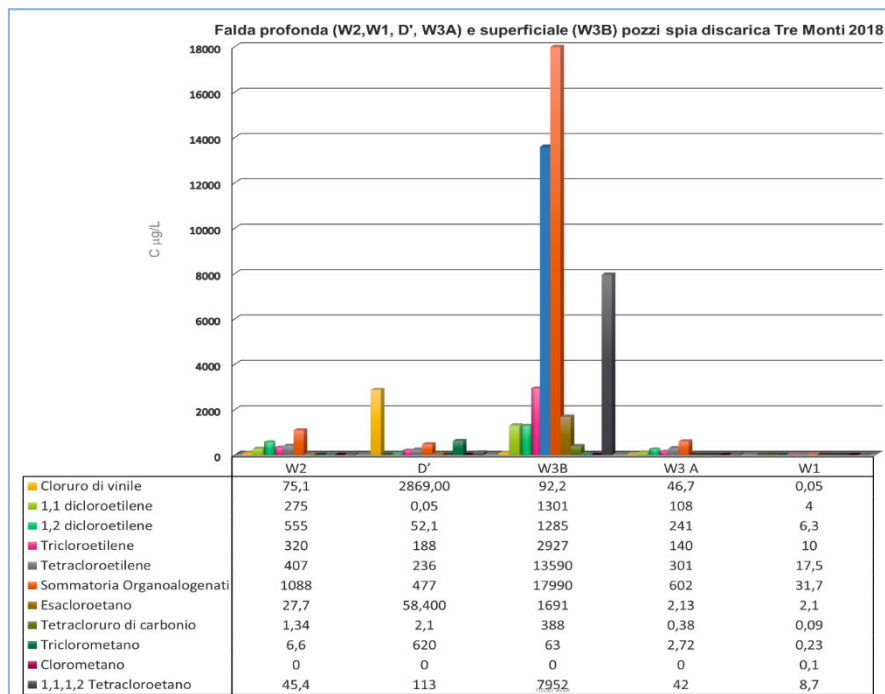
Considerando gli alberi come la sintesi di dispositivi quali piezometri, pompe sommerse e campionatori attivi sia del soil-gas che delle acque sotterranee, i dati analitici possono integrare quelli derivanti dalla caratterizzazione e costituire la base per l'effettuazione di ulteriori valutazioni per l'estrapolazione dei **valori effettivi di esposizione dei recettori** e per una eventuale elaborazione del **rischio ecologico**.



Relatrice: Dott.ssa Geol. Lucina Luchetti
ARTA Abruzzo

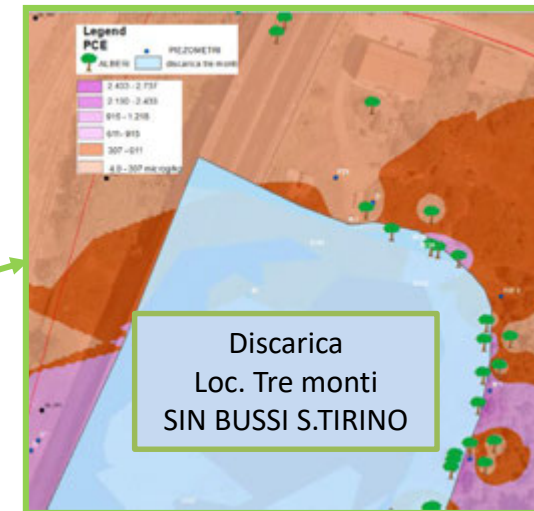
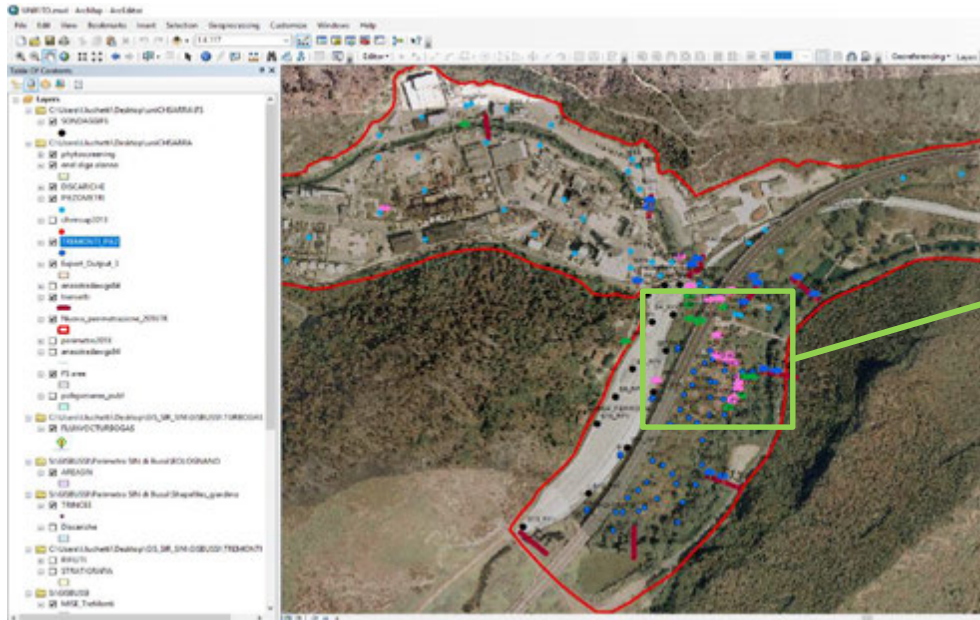
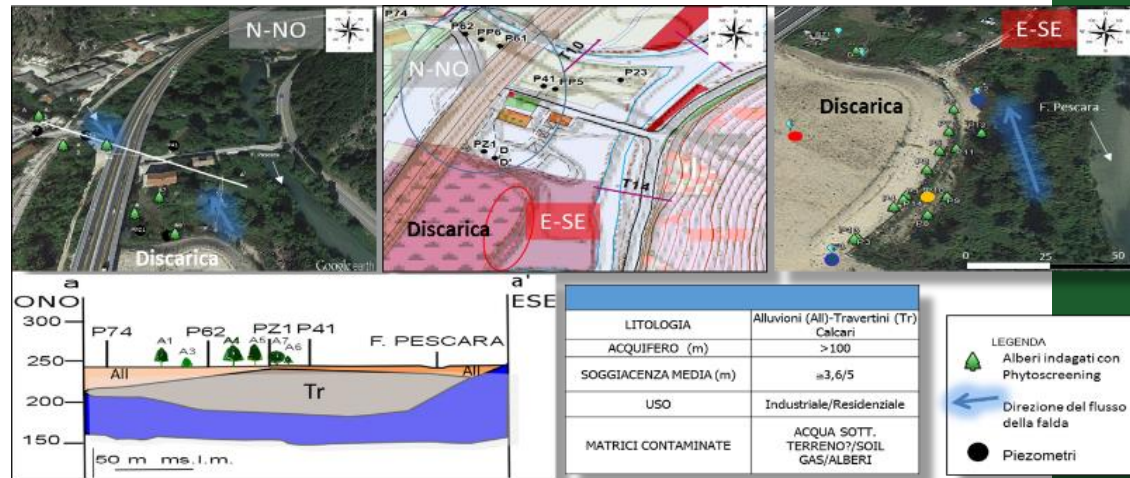
Phytoscreening: elaborati

Considerando gli alberi come la sintesi di dispositivi quali piezometri, pompe sommerse e campionatori attivi sia del soil-gas che delle acque sotterranee, i dati analitici possono integrare quelli derivanti dalla caratterizzazione e costituire la base per l'effettuazione di ulteriori valutazioni per l'estrapolazione dei **valori effettivi di esposizione dei recettori** e per una eventuale elaborazione del rischio ecologico.



Phytoscreening: elaborati

La georeferenziazione degli alberi campionati consente di ottenere cartografie tematiche sia dell'estensione della contaminazione registrata nella matrice vegetale sia, una volta sovrapposti i diversi layers, di verificare una eventuale **riperimetrazione** della contaminazione.



Isoconcentrazioni di PCE (300-2.737 $\mu\text{g}/\text{kg}$) nel tronco di albero

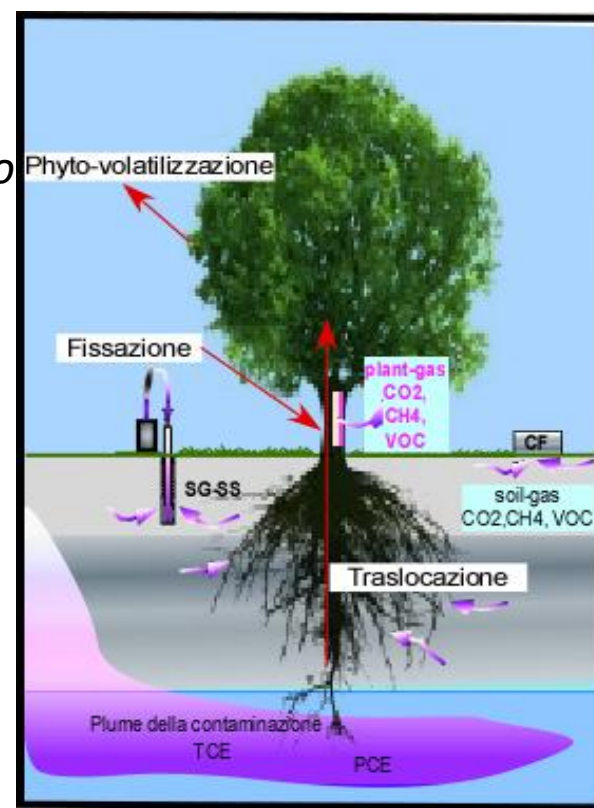
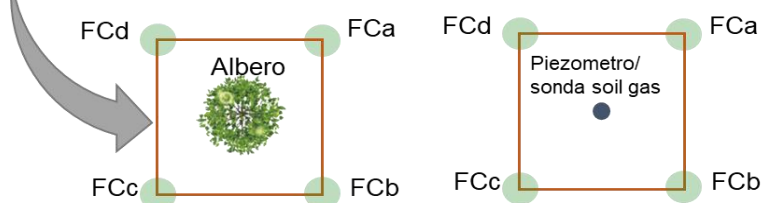
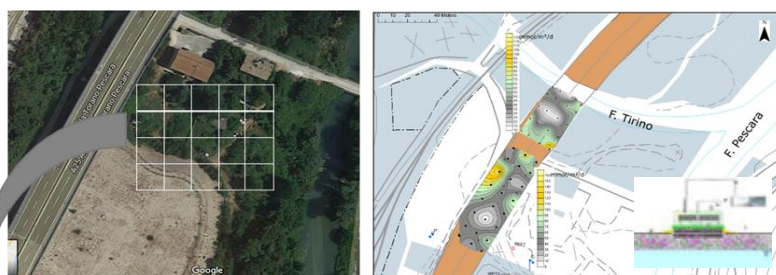
Relatrice: Dott.ssa Geol. Lucina Luchetti
 ARTA Abruzzo

Phytoscreening e flux chamber

Valutazione del percorso di volatilizzazione ai fini delle MiPre e MISE

In ambiti dove gli scenari espositivi sono rilevanti è possibile integrare le tecniche di *phytoscreening* con misure del flusso degli aeriformi dal suolo tramite *flux chamber* per fasi di approfondimento:

- I. *cVOC*, *CO2* e *CH4* nei *plant-gas* del tronco «*in vivo*»
- II. *cVOC*, *CO2* e *CH4* sul suolo nella camera di accumulo
- III. *cVOC* nel tronco in laboratorio
- IV. *cVOC*, *CO2* e *CH4* nei *soil-gas* con sonde *Sgs*



Stato dell'arte

- Prime applicazioni (Vroblevsky et alii, 1999; Ma X., Burken J.G., 2002; Schumacher et alii 2004)
- *Phytoscreening* (Sorek et alii, 2008)
- *Natural attenuation* (Larsen et alii, 2008)
- *Dendrocronology & Phytoforensics* (Balouet, 2007; Balouet, 2012; Burken, 2011)
- European Commission 7° Framework program projects: Model PROBE (Trapp et alii, 2012)
- Prime esperienze in Italia (Luchetti & Diligenti 2013)
- Nuove metodiche analitiche (Sheehan E.M. et alii 2012; Luchetti L. & Diligenti A., 2014; Luchetti, 2017)



PHYTOSCREENING. Individuazione e monitoraggio della contaminazione da solventi clorurati nel sottosuolo attraverso il campionamento e l'analisi dei tronchi di albero

Lucina Luchetti, Diligenti Antonio (ARPA Abruzzo Direzione di Chieti)
Chiara Rossetti (ARPA Abruzzo Pubblica Istruzione di Pescara)

Introduzione

La tecnica di phytoscreening (Sorek et al., 2008) consente nel quadro di campagne di ricerca di alberi nell'ambito chimico-geologico di individuare il sito del contaminante di origine a carico della matrice ambientale, suolo/sottosuolo, acque di falda e nell'acqua. Tali tecniche vengono da tempo utilizzate, nei paesi anglosassoni, per l'individuazione ed il monitoraggio di aree ambientali da parte di competenti autorità e autorità. La loro validità è ampiamente riconosciuta soprattutto perché coniuga i costi contenuti con una notevole velocità di campionamento e con la conseguente rapida fruibilità dei punti di controllo (Trapp et al., 2012). I primi risultati concernono elementi a ridosso dell'inquinazione da VOCs nei campioni di terreno, rilevati in precedenza nelle acque di falda (Vroblevsky et al., 1999). In particolare, l'esperienza riportata da diversi autori testimonia la validità della metodologia per la ricerca di numerosi composti quali PCB, TCE, o DCE (Schumacher et al., 2004; Sorek et al., 2008; Vroblevsky et al., 2004; Vroblevsky, 2008). Inoltre, recenti studi riguardanti il phytoscreening hanno evidenziato la possibilità di individuare altri composti come: BTEX, MTBE, Cloruro di sodio, E1,2,2,2-Tetraclorotano, 1,1,1-Tricloroetano (Vroblevsky, 2008 e bibliografia inclusa).

Le operazioni connesse alle attività di phytoscreening sono state coinvolte nell'individuazione di eventi contaminanti (acque sotterranee, sovraccarichi idrici, ecc.) "senza" intervento. L'insieme di indagini chimico-fisiche, che prevedono l'utilizzo di scame a raggi X, testimonia alle tecniche dendrocronologiche (Balouet et al., 2012). Tale tecnica di indagine ha preso il nome di dendrochimica (dendrochemistry) che a sua volta, in seguito al riconoscimento di una contaminazione del suolo/profondo in una procedura di analisi in situ, ha preso il nome di phytoremediation (Dilgenti et al., 2007; Balouet



Integrazione di tecniche innovative di screening degli seriformi per la caratterizzazione dei siti contaminati

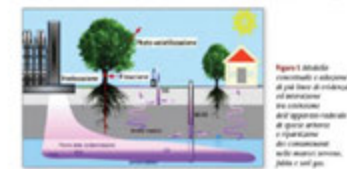
Lucina Luchetti

Agente per la tutela dell'ambiente (ARPA Direzione Regionale di Chieti)

Introduzione

Il presente contributo descrive le tecniche e metodologie operative per l'esecuzione di misure di campo e campionamento utilizzate dall'Agente per la tutela dell'ambiente dell'Abruzzo (ARPA) per la valutazione degli seriformi nei siti contaminati. Tali tecniche prevedono la valutazione in vivo del contaminante in esame nei siti per mezzo, all'interno del tronco, in situ e in laboratorio. La tecnica viene applicata con campionamento di tronchi di alberi e fusti di piante erbacee, dalle caratteristiche di crescita e di sviluppo, che consentano di ottenere dati di qualità e di quantità.

L'individuazione dei punti di campionamento avviene applicando un apparato integrato tra tecniche di phytoscreening e misure in situ (analisi di campo, analisi in laboratorio) e campionamento. Le tecniche di phytoscreening si basano sulla capacità dell'apparato radicale di assorbire specie arboree di serbatoio (contaminanti organici volatili clorurati (COVC), diossidi e composti dell'argento) di infiltrazione, dalla falda o dal gas interstiziale. I COVC assorbono dall'apparato radicale di serbatoio in tempo di essere nel suolo, mentre dalla falda si è a serbatoio in falda (serbatoio a fogli), depositati e trattenuti all'atto per volatilizzazione (Fig. 1).



Le tecniche di campionamento



Diretto: prelievo di «microcarote» estratte dal tronco ed analizzate in laboratorio



***In vivo*: prelievo dei gas all'interno di fori praticati nel tronco ed analizzati in campo (Luchetti e Diligenti, 2014)**



Campionamento

STEP1-dati preliminari-

- ARIA ambiente: CH₄, O₂, CO₂, P e T-Soggiacenza della falda
- Specie, Coordinate, Lunghezza del tronco;
- Diametro ed altezza del tronco nel punto di campionamento.



Succhiello di Pressler

Vials da 40 e 60 mL



Pompa elettrica

Fiale colorimetriche
Tubi e nastri in teflon
paste antibiotiche



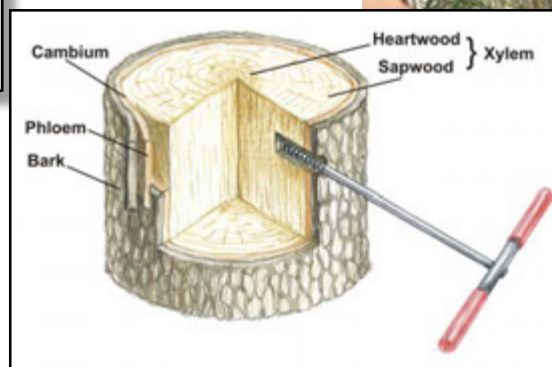
Campionamento



La carota di legno estratta ha diametro di 0,5 cm e lunghezza variabile tra 5 e 10cm.



da Holm et al. 2011



STEP2- campionamento diretto

- Posizionamento all'altezza definita (1m);
- Estrazione della microcarota (5-10cm) dal tronco, rimozione corteccia, frammentazione e rapido inserimento nel vial;
- Trasporto in frigo box a 4°C per le analisi di Laboratorio;
- Conservazione a -20°C con metanolo (analisi non prima di 24/48 h ed entro 14 g);
- Conservazione a 4°C «tal quale» (analisi entro 48 h).

Il campionatore incrementale viene infisso a circa 1m di altezza nel tronco e attraverso una rotazione viene estratta la «microcarota» di tronco.

Tecniche di campionamento

STEP2- campionamento diretto

- Posizionamento all'altezza definita (1m);
- Estrazione della microcarota (5-10cm) dal tronco, rimozione corteccia, frammentazione e rapido inserimento nel vial;
- Trasporto in frigo box a 4°C per le analisi di Laboratorio;
- Conservazione a -20°C con metanolo (analisi non prima di 24/48 h ed entro 14 g);
- Conservazione a 4°C «tal quale» (analisi entro 48 h).

Diretto: stima diretta della contaminazione nella matrice vegetale tramite l'analisi del tronco.



Analisi laboratorio

Caso studio



Conservazione <-20°C e analisi 14 giorni

metanolo Trend nel tronco dicembre 2013



	F3 (0,5m)	F3 (1m)	F3 (1,5 m)
• Tetracloroetilene (PCE) mg/kg	1,381	12,609	8,954
• Tricloroetilene (TCE)mg/kg	0,005	0,109	0,083
• 1,2-Dicloroetilene mg/kg	0,005	0,061	0,068

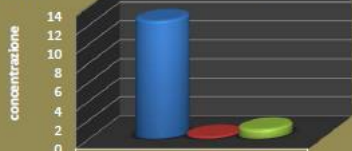
«tal quale» Trend nel tronco aprile 2014



	F3 (0,5m)	F3 (1m)	F3 (1,5 m)
• Tetracloroetilene (PCE) mg/kg	1,488	1,675	2,246
• Tricloroetilene (TCE)mg/kg	0,024	0,022	0,049
• 1,2-Dicloroetilene mg/kg	0,005	0,005	0,022

Conservazione <4°C e analisi 48 ore

«tal quale» Trend nel tronco luglio 2013



	F3 (1m)
• Tetracloroetilene (PCE) mg/kg	12,449
• Tricloroetilene (TCE)mg/kg	0,229
• 1,2-Dicloroetilene mg/kg	1

Individuazione e monitoraggio della contaminazione da solventi clorurati nel sottosuolo attraverso il campionamento e l'analisi dei tronchi di albero - Phytoscreening-

Perché 1m?

Caso studio

Dicembre 2013

- 1,5 m PCE >3ppm
- 1 m PCE 2,2ppm
- 0,5 m PCE 2 ppm

RICERCA, SITI INQUINATI E SISTEMA NAZIONALE PER LA PROTEZIONE DELL'AMBIENTE
WORKSHOP • ROMA 29-30 gennaio 2015

Fiale colorimetriche

Workshop ISPRA

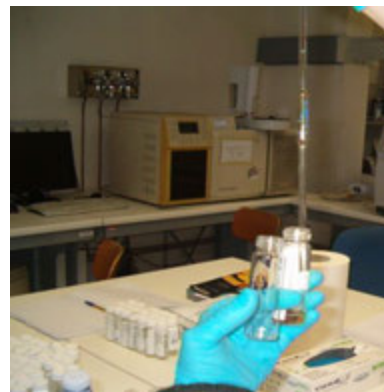
“Approcci innovativi alla caratterizzazione e metodi di bonifica verdi e sostenibili” Roma, 29 -30 gennaio 2015



Metodi analitici di laboratorio

I laboratori ARTA hanno sviluppato un protocollo operativo per la determinazione dei COV nei campioni di origine vegetale combinando diversi metodi EPA impiegati per la determinazione dei composti organici volatili nei terreni e nei sedimenti, ottimizzati in riferimento alla particolare natura della matrice e degli analiti da ricercare (Luchetti et al. 2015).

Temperatura	Conservazione/ Estrazione	Tempi di Conservazione per Analisi	Sostanza	Metodiche
<4°C	10 mL metanolo	<48 ore	Aromatici, Aromatici policiclici, Alifatici clorurati Alifatici alogenati cancerogeni Clorobenzeni, Idrocarburi C<12 MTBE, ETBE	EPA 5035A 2002 + EPA 3550C 2007+ EPA 5030C 2003+EPA 8260C 2006
<-20°C	10 mL metanolo	>24/48 ore ed entro 14 giorni	Aromatici, Aromatici policiclici, Alifatici clorurati Alifatici alogenati cancerogeni Clorobenzeni, Idrocarburi C<12 MTBE, ETBE	EPA 5035A 2002 + EPA 3550C 2007+ EPA 5030C 2003+EPA 8260C 2006
<4°C	TAL QUALE/ Acqua demineralizzata	<48 ore	umidità a 105°C, Idrocarburi C<12, Idr. Aromatici Solventi clorurati (1.1 dicloroetilene, Clorometano, CV)	Metodo EPA 5021A (2003)



Relatrice: Dott.ssa Geol. Lucina Luchetti
ARTA Abruzzo

Tecniche di campionamento

«In vivo»



STEP3- campionamento *in vivo*

- Avvolgimento del nastro in teflon nella parte iniziale della fiala;
- Inserimento nel foro per circa 2 cm;
- Collegamento della fiala alla pompa a basso flusso (0,2L/min) e lettura della concentrazione secondo il tempo di campionamento;
- Lettura dei COV con PID o FT-IR collegato a linea di campionamento inserita nel foro.

Le fiale colorimetriche (UNI EN 1231-1999) consentono di discriminare molti composti chimici fornendo una stima della concentrazione del gas ricercato in tempo reale.

Le fiale, in vetro (chiuso alle estremità), contengono una matrice solida, che, per mezzo di un reagente (sostanza rilevatrice), dopo il passaggio dei gas e in presenza del composto da ricercare, varia di colore.



Tempo di campionamento = T aspirazione + T reazione ($\cong 4$ minuti)

Portata campionamento 0,2 L/min

Concentrazione (ppm) = C fiala * Fc



Relatrice: Dott.ssa Geol. Lucina Luchetti
ARTA Abruzzo





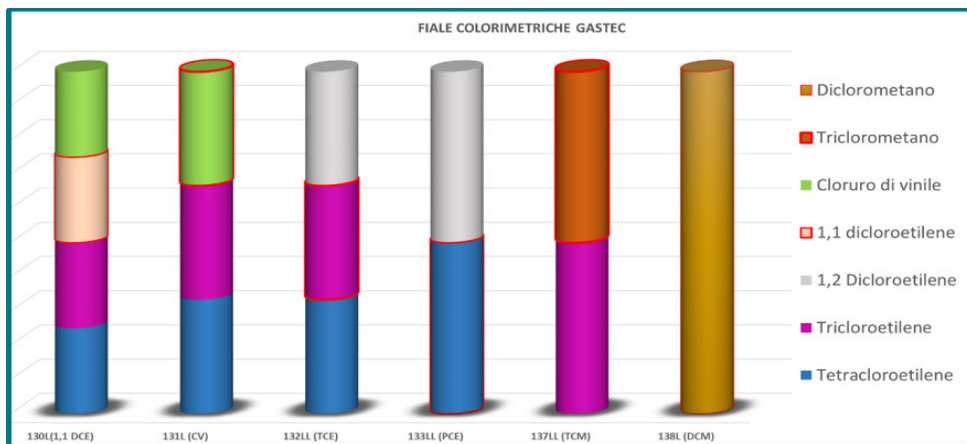
STEP3- campionamento *in vivo*

- Avvolgimento del nastro in teflon nella parte iniziale della fiala;
- Inserimento nel foro per circa 2 cm;
- Collegamento della fiala alla pompa a basso flusso (0,2L/min) e lettura della concentrazione secondo il tempo di campionamento;
- Lettura dei COV con PID o FT-IR collegato a linea di campionamento inserita nel foro.

Tecniche di campionamento «In vivo»

La scelta delle fiale può essere attuata per fasi progressive di approfondimento prediligendo inizialmente quelle aventi più bassi *range* di rilevazione.

L'utilizzo di più fiale nello stesso campionamento permette di discriminare i composti d'interesse.



C Range ppm	130L (1.1 DCE)	131L (CV)	132LL (TCE)	133LL (PCE)	137LL (TCM)	138L (DCM)
min	0,4	0,1	0,1	0,1	0,3	4
max	40,6	6,6	8,8	9	4,5	10



Tecniche di campionamento In vivo

In vivo: misura degli aeriformi nel tronco per stimare in modo indiretto la contaminazione (Luchetti & Diligenti 2014).



- STEP3- campionamento *in vivo***
- Avvolgimento del nastro in teflon nella parte iniziale della fiala;
 - Inserimento nel foro per circa 2 cm;
 - Collegamento della fiala alla pompa a basso flusso (0,2L/min) e lettura della concentrazione secondo il tempo di campionamento;
 - Lettura dei COV con PID o FT-IR collegato a linea di campionamento inserita nel foro.

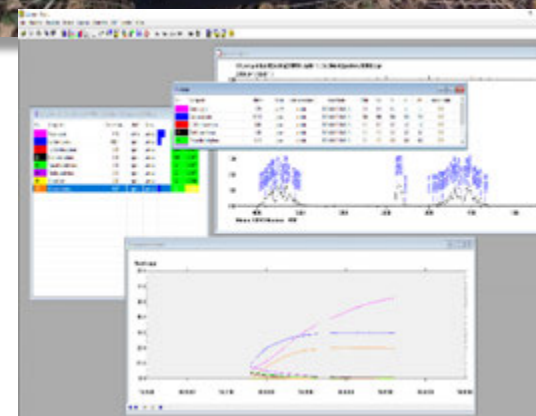


In vivo: misura degli aeriformi nel tronco FT-IR
Spettroscopia ad infrarossi con Trasformata di Fourier

Tecniche di campionamento

Rilevazioni FT-IR di circa 500 composti

PARAMETRI	FORMULA	RANGE max
Vapore acqueo	H ₂ O	3%
Biossido di carbonio	CO ₂	2000 ppm
Monossido di carbonio	CO	200 ppm
Ossido nitroso	N ₂ O	100 ppm
Metano	CH ₄	100 ppm
Benzene	C ₆ H ₆	50 ppm
Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	200 ppm
Stirene	C ₈ H ₈	200 ppm
Etilbenzene	C ₈ H ₁₀	100 ppm
m-Xilene	1.2-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	200 ppm
o-Xilene	1.3-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	200 ppm
p-Xilene	1.4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	100 ppm
Formaldeide	HC OH	50 ppm
Acetaldeide	CH ₃ CHO	200 ppm
Clorometano	CH ₃ CL	200 ppm
Diclorometano	CH ₂ CL ₂	200 ppm
Cloroformio	CHCL ₃	100 ppm
1,1-Dicloroetano	C ₂ H ₄ CL ₂	200 ppm
1,2-Dicloroetano	C ₂ H ₄ CL ₂	200 ppm
1,1,1-Tricloroetano	C ₂ H ₃ CL ₃	100 ppm
1,1-Dicloroetilene	C ₂ H ₂ CL ₂	100 ppm
cis-1,2-Dicloroetilene	C ₂ H ₂ CL ₂	200 ppm
Tricloroetilene(TCE)	C ₂ HCL ₃	100 ppm
Tetracloroetilene (PCE)	C ₂ CL ₄	50 ppm
Ammoniaca	NH ₃	50 ppm



Relatrice: Dott.ssa Geol. Lucina Luchetti
ARTA Abruzzo



In sintesi



Metodologia di campionamento *Phytoscreening*

STEP1-dati preliminari-

- ARIA ambiente: CH₄, O₂, CO₂, P e T-Soggiacenza della falda
- Specie, Coordinate, Lunghezza del tronco;
- Diametro ed altezza del tronco nel punto di campionamento.

STEP2- campionamento diretto

- Posizionamento all'altezza definita (1m);
- Estrazione della microcarota (5-10cm) dal tronco, rimozione corteccia, frammentazione e rapido inserimento nel vial;
- Trasporto in frigo box a 4°C per le analisi di Laboratorio;
- Conservazione a -20°C con metanolo (analisi non prima di 24/48 h ed entro 14 g);
- Conservazione a 4°C «tal quale» (analisi entro 48 h).

STEP3- campionamento *in vivo*

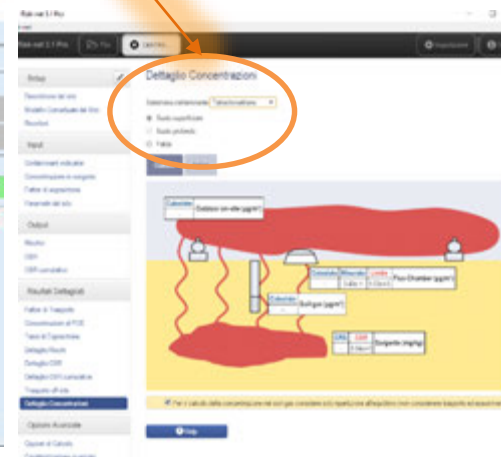
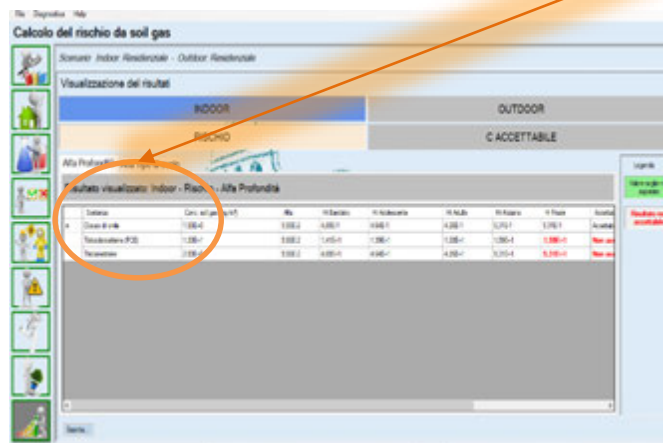
- Avvolgimento del nastro in teflon nella parte iniziale della fiala;
- Inserimento nel foro per circa 2 cm;
- Collegamento della fiala alla pompa a basso flusso (0,2L/min) e lettura della concentrazione secondo il tempo di campionamento;
- Lettura dei COV con PID o FT-IR collegato a linea di campionamento inserita nel foro.

Il MCS e il piano di caratterizzazione

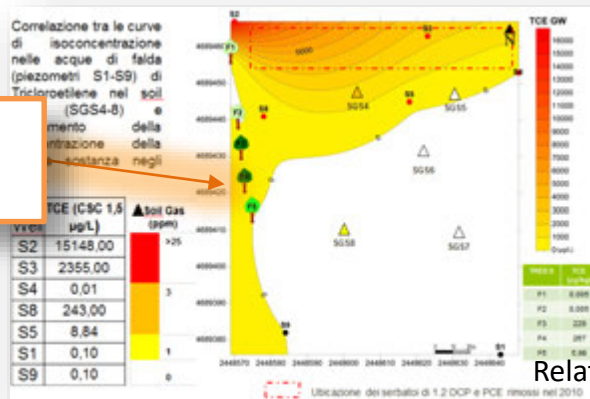
Maturità

Specie significative

Modello Concettuale del Sito



Ubicazione

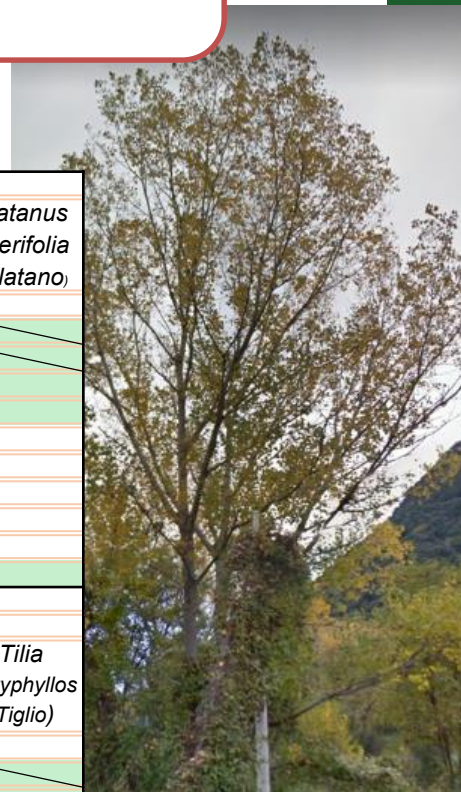
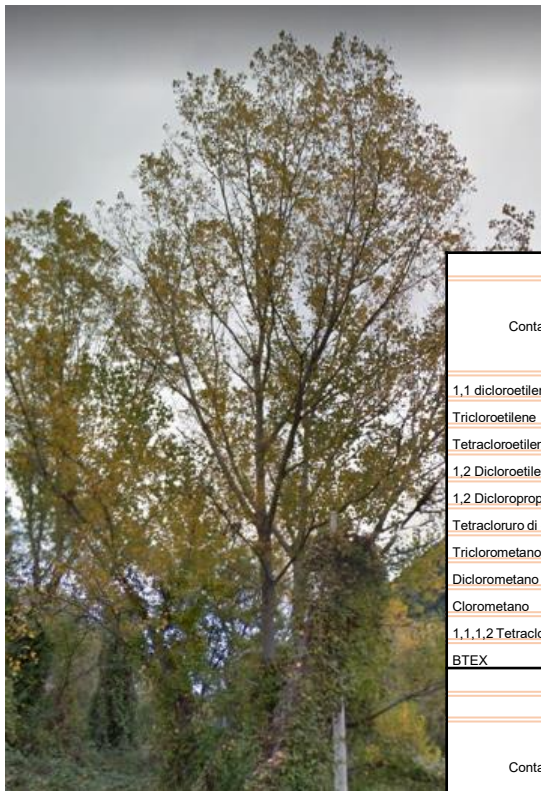


Relatrice: Dott.ssa Geol. Lucina Luchetti
ARTA Abruzzo



Scelta degli esemplari

- ✓ Buona capacità di assorbimento dei contaminanti nei tessuti vegetali
- ✓ Idoneità per le analisi chimiche di laboratorio



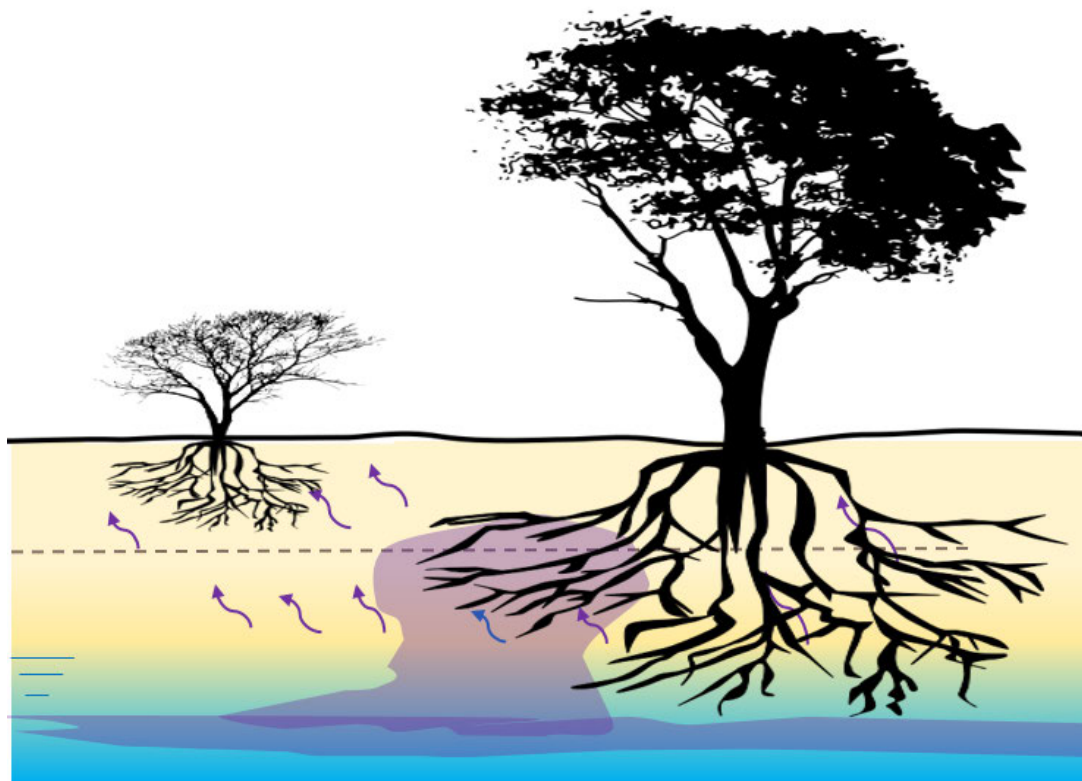
Contaminanti	SPECIE VEGETALE					
	<i>Ailanthus altissima</i> (Ailanto)	<i>Aesculus hippocastanum</i> (Ippocastano)	<i>Carpinus betulus</i> (Carpino)	<i>Cydonia oblonga</i> (Melo cotogno)	<i>Olea europea</i> (Oливо)	<i>Platanus acerifolia</i> (Platano)
1,1 dicloroetilene						
Tricloroetilene						
Tetracloroetilene						
1,2 Dicloroetilene						
1,2 Dicloropropano						
Tetracloruro di carbonio						
Triclorometano						
Diclorometano						
Clorometano						
1,1,1,2 Tetracloroetano						
BTEX						
Contaminanti	SPECIE VEGETALE					
	<i>Populus</i>	<i>Quercus pubescens</i> (Roverella)	<i>Robinia pseudoacacia</i> (Acacia)	<i>Salix alba</i> (Salice bianco)	<i>Tamarix</i> (tamerice)	<i>Tilia platyphyllos</i> (Tiglio)
1,1 dicloroetilene						
Tricloroetilene						
Tetracloroetilene						
1,2 Dicloroetilene						
1,2 Dicloropropano						
Tetracloruro di carbonio						
Triclorometano						
Diclorometano						
Clorometano						
Cloruro di vinile						
1,1,1,2 Tetracloroetano						
BTEX						
Positivo alle analisi in vivo	Positivo alle analisi chimiche					



Maturità degli esemplari

Dimensioni tali da permettere:

- ✓ il campionamento
- ✓ individuare gradienti di contaminazione sia in senso spaziale che temporale

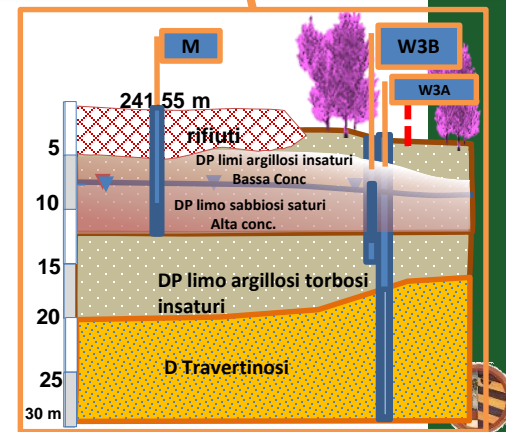
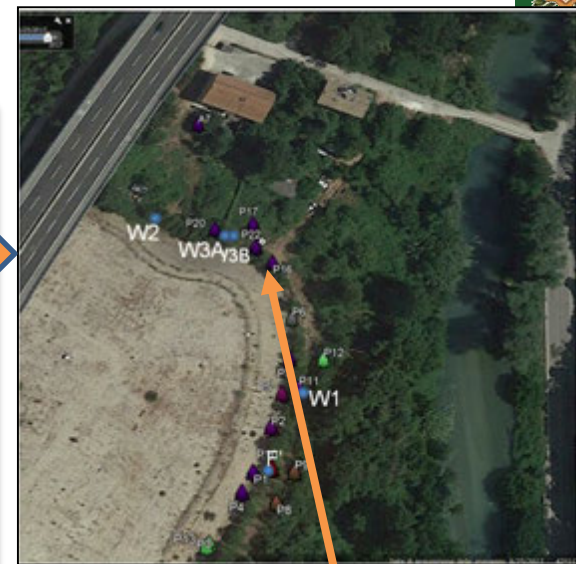
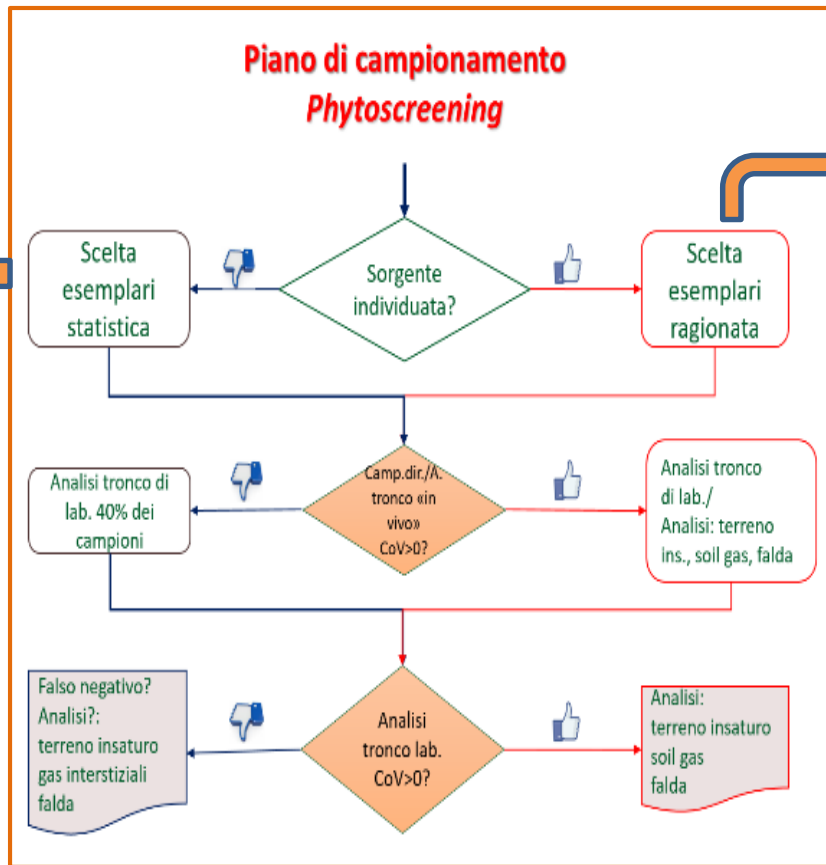


APPARATO RADICALE/
SORGENTE DI CONTAMINAZIONE

Terreno insaturo superficiale e/o soil gas

Terreno insaturo profondo e/o soil gas

falda e/o terreno



Vantaggi del Phytoscreening

Valutazione per un punto d'indagine spinto fino a 8 m di profondità in terreni a granulometria media

CAMPIONAMENTI PHYTOSCREENING

Predisposizione fori per il prelievo di campioni mediante l'impiego di strumentazione a mano

Profondità indagine: dimensione esemplare presenti nel sito

Durata campionamento: 1 ora

Costo per punto: ±€150

CAMPIONAMENTI TERRENI SOIL GAS E ACQUE SOTTERRANEE

Predisposizione ed installazione sondaggio «a rotazione» e piezometro su aree pianeggianti accessibili ai normali mezzi di trasporto

Profondità indagine: 8 m

Durata campionamento terreni e acque sotterranee: 2 giorni

Costo per punto: ± €2300

ANALISI PHYTOSCREENING (VOC):

di laboratorio: ± € 640

In vivo : ± € 135 (fiale colorimetriche)

ANALISI DI LABORATORIO (VOC)

Terreni: ± €1000

Acque sotterranee: ± €450

Soil gas: ± €870

Tot. PHYTOSCREENING (VOC): ± € 925

Tot. Indagini ordinarie (VOC): ± € 4.620

Il Protocollo per il *Phytoscreening* di ARTA consente di individuare in tempo reale:

- Contaminazioni attuali e/o storiche;
- Definire o completare il quadro d'indagine di un'area;
- Monitorare l'andamento di MiPre/MISE/ Bonifica.

GRAZIE PER L'ATTENZIONE



l.luchetti@artaabruzzo.it

a.diligenti@artaabruzzo.it

