



APAT- Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e  
dei Servizi Tecnici

# **La Bonifica di Siti contaminati da Piombo**

**Ing. Andrea Lamonaca**

**Tutor: Ing. Laura D'Aprile**

# INDICE

<b>Introduzione</b>	<b>4</b>
<b>Capitolo 1_ La Normativa</b>	<b>6</b>
1.1 Quadro della normativa italiana in tema di siti contaminati	7
1.2 Il Testo Unico Ambientale	9
1.3 Riferimenti tecnici in tema di Siti Contaminati	23
<b>Capitolo 2_ Il Piombo, caratteristiche ed effetti</b>	<b>25</b>
2.1 I Metalli Pesanti	25
2.2 Il Piombo: caratteristiche ed usi	28
<b>Capitolo 3_ Tecnologie per il trattamento di siti contaminati</b>	<b>35</b>
3.1 Il concetto di suolo	35
3.2 La qualità di un suolo	36
3.3 Le tecnologie di bonifica utilizzate nel trattamento di siti contaminati	38
3.4 Scelta della tecnologia di trattamento più idonea	47
<b>Capitolo 4_ Casi studio: la bonifica di siti contaminati da piombo</b>	<b>53</b>
4.1 Rimozione del Piombo da un terreno calcareo, per mezzo di Decontaminazione Elettrocinetica e aggiunta di EDTA (S. Amrate, T. D.E. Akretche, C. Innocent, P. Seta)	53
4.1.1 Materiali e metodi	55
4.1.2 Apparato sperimentale	57
4.1.3 Risultati	59
4.1.4 Discussione e conclusioni	64
4.2 Bonifica di siti contaminati a piombo tramite immobilizzazione (James A. Ryan and Pengchu Zhang)	66
4.2.1 Caso Studio	67
4.2.2 Conclusioni	69
4.3 Un sistema pilota per la fito-decontaminazione di suoli inquinati da piombo (Monica Bregante, Andrea Paganetto, Paola Magistrelli, Luigi	

<b>Martella, Franco Gambale, GianAttilio Sacchi, Alberto Rivetta e Maurizio Cocucci)</b>	<b>69</b>
4.3.1 Caso Studio	70
4.3.2 Conclusioni	75
<b>4.4 Decontaminazione tramite Soil Washing e immobilizzazione tramite l'utilizzo di calcite (Mashiro Isoyama, Shin-Ichiro Wada)</b>	<b>76</b>
4.4.1 Caso Studio	77
4.4.2 Conclusioni	81
<b>4.5 Trattamenti per la bonifica di Trento Nord, siti contaminati da piombo organico</b>	<b>81</b>
<b>Conclusioni</b>	<b>83</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>84</b>

## **SOMMARIO**

Il problema della salvaguardia ambientale tocca la coscienza individuale di ciascuno di noi, è al centro dell'interesse di grandi trattati e accordi internazionali (Rio, Kyoto) ma anche occasione di discussione nei luoghi pubblici e privati da noi quotidianamente frequentati.

Data l'importanza che oggi ha assunto il problema ambientale e la crescente sensibilità degli Enti Pubblici verso il problema della contaminazione degli insediamenti industriali, aree dismesse, discariche abusive, unitamente all'elevato numero di dismissioni di siti industriali sui quali in molti casi si sono concentrati ingenti interessi economici finalizzati al loro riuso, la bonifica dei siti contaminati non è solo uno strumento volto alla tutela del territorio e della salute umana, ma è un importante indice dello sviluppo socio-economico di un paese e assume una rilevanza strategica per la valorizzazione del territorio.

Lo sviluppo di programmi di bonifica si pone come obiettivo quello di integrare le attività produttive del tessuto urbano, risanare i danni ambientali, recuperare aree per lo sviluppo urbano tutelando nel frattempo terreni naturali non ancora edificati.

L'attività di bonifica deve essere attentamente pianificata e monitorata per quanto concerne qualità e sicurezza nell'esecuzione e rispetto di tempi e costi.

Per sottolineare l'entità del fenomeno, secondo una stima del Ministero dell'Ambiente, in Italia i siti contaminati da inquinamento industriale sarebbero almeno 11.000.

L'interesse per il risanamento di tali aree deriva da numerosi fattori, tra cui: la preoccupazione per i rischi igienico-sanitari ad esse collegati, la necessità di sfruttare al meglio gli spazi disponibili, soprattutto in ambiente urbano, a causa della crescente antropizzazione del territorio, e la salvaguardia dell'approvvigionamento idropotabile.

La presenza di forti interessi legati alla bonifica dei suoli, sia da parte di proprietari, sia da parte di cittadini, impone che le scelte in materia siano fatte in modo esplicito e trasparente, mediante procedure standardizzate.

La bonifica dei siti contaminati è tuttavia un problema complesso, che comprende aspetti tecnologici, ambientali, economici e sociali.

La scelta della tecnologia più adatta richiede una serie di valutazioni relative a tutte le fasi del processo, che consente di individuare caso per caso l'intervento più adeguato in relazione ai costi e ai benefici ad esso associati.

L'obiettivo del presente lavoro è quello di capire quali siano le migliori tecnologie per la bonifica di siti contaminati da piombo organico.

A questo scopo attraverso un'attenta analisi di molteplici casi studio condotti in questi anni si è cercato di evincere quali potessero essere le migliori tecnologie applicabili per il risanamento di siti contaminati da piombo.

Quello che emerge è che di sicuro metodologie di trattamento chimico-fisiche, rispetto alle biologiche, presentano dei risultati nettamente migliori, soprattutto se si ricorre l'aggiunta di additivi e reagenti chimici che esaltano i diversi fenomeni e reazioni che entrano in gioco. Il problema di queste tecnologie sono legati principalmente ai costi elevati che talvolta le rendono inapplicabili.

Ancora oggi, continuano ad essere condotte sperimentazioni finalizzate alla ricerca di tecnologie che, in relazione agli obiettivi prefissati, ottimizzino i benefici ottenibili anche in relazione ai costi.

## **ABSTRACT**

The problem of environmental conservation touches the individual conscience of each of us. It is the centre of interest in academic papers and international accords (Kyoto and Rio, for instance), but it is also a frequently talked about subject in both private and public places.

Given the importance of today's environmental problems and the increasing sensibility of the public sector towards the problems of contaminated industrial installations, deserted industrial areas, and unauthorized dumps – together with the elevated number of abandoned industrial sites which in many cases have become large economic interests for realizing their reuse – the reclamation of contaminated sites is not only an instrument for protecting the territory and the health of human beings, but it is also an important index of the socio-economic development of a country and takes on strategic relevance for increasing the value of the territory. Together with the elevated number of abandoned industrial sites where in many cases they have become large economic interests for realizing their reuse, the reclamation of the contaminated sites is not only an instrument for the protection of the environment and the health of human beings but it is also an important index of the socio-economic development of a country and it takes on a strategic relevance for increasing the value of the territory.

The development of reclamation programs aims to integrate the productive activities of the urban fabric, to restore to health environmental damage, and to recover areas for urban development, while at the same time protecting terrain that is unspoiled, the land that has not been developed. During the implementation of programs, reclamation activities must be attentively planned and monitored with regard to quality and safety and with respect to time and cost.

To underline the extent of the phenomenon, according to the Office of the Environment, in Italy there are at least 11,000 sites contaminated by industrial pollution. The concern for improving such areas derives from numerous factors, particularly the hygienic-sanitary risks connected with them, the necessity to exploit the best available areas, especially in

urban environments where there is increasing anthropical activities, and the safeguarding of the provisioning of drinking water.

The presence of strong interests connected with reclamation of grounds, both from the part of owners as well as citizens, imposes that the choices in selecting materials be made explicit and in a transparent way, primarily through standardized procedures. The reclamation of contaminated sites is nevertheless a complex problem, which involves technological, environmental, economic and social aspects.

The choice of suitable technology requires a series of evaluations related to all phases of the trial; that it allows to individualize case by case the most suitable intervention with regards to the costs and benefits of its associates.

The objective of the present job is to discover the best technologies for the reclamation of sites contaminated by organic lead. To this end, a careful analysis of numerous cases that have been conducted in recent years has tried to deduce the best applicable technologies for improving these sites. What emerges from these studies is the sure methodologies of chemical-physics treatments, in comparison with biological ones – they clearly present the best results, especially when adding additives and chemical reagents that exalt the different phenomena and the reactions that enter into the game. The problem with these technologies is that they are usually too costly to make them applicable.

Today experimentations continue to be conducted with the aim of searching for technologies that, in regard to preset objectives, also optimize obtainable results even with regard to their costs.

## ***INTRODUZIONE***

Il problema della salvaguardia ambientale tocca la coscienza individuale di ciascuno di noi, è al centro dell'interesse di grandi trattati e accordi internazionali (Rio, Kyoto) ma anche occasione di discussione nei luoghi pubblici e privati da noi quotidianamente frequentati.

Ogni giorno, considerando l'importanza di questo problema, vengono proposte nuove tecnologie eco-compatibili, tecnologie idonee a produrre tassi di inquinamento decrescente (auto catalitiche, lampadine a basso consumo, etc.) così come vengono proposte nuove tecnologie di bonifica di siti contaminati per ottenere un ripristino del danno ambientale a tempi e costi sostenibili.

Data l'importanza che oggi ha assunto il problema ambientale e la crescente sensibilità degli Enti Pubblici verso il problema della contaminazione degli insediamenti industriali, aree dismesse, discariche abusive, unitamente all'elevato numero di dismissioni di siti industriali sui quali in molti casi si sono concentrati ingenti interessi economici finalizzati al loro riuso, la bonifica dei siti contaminati non è solo uno strumento volto alla tutela del territorio e della salute umana, ma è un importante indice dello sviluppo socio-economico di un paese e assume una rilevanza strategica per la valorizzazione del territorio.

Lo sviluppo di programmi di bonifica si pone come obiettivo quello di integrare le attività produttive del tessuto urbano, risanare i danni ambientali, recuperare aree per lo sviluppo urbano tutelando nel frattempo terreni naturali non ancora edificati.

L'attività di bonifica deve essere attentamente pianificata e monitorata per quanto concerne qualità e sicurezza nell'esecuzione e rispetto di tempi e costi.



Per sottolineare l'entità del fenomeno, secondo una stima del Ministero dell'Ambiente, in Italia i siti contaminati da inquinamento industriale sarebbero almeno 11.000<sup>1</sup>.

L'interesse per il risanamento di tali aree deriva da numerosi fattori, tra cui: la preoccupazione per i rischi igienico-sanitari ad esse collegati, la necessità di sfruttare al meglio gli spazi disponibili, soprattutto in ambiente urbano, a causa della crescente antropizzazione del territorio, e la salvaguardia dell'approvvigionamento idropotabile.

La presenza di forti interessi legati alla bonifica dei suoli, sia da parte di proprietari, sia da parte di cittadini, impone che le scelte in materia siano fatte in modo esplicito e trasparente, mediante procedure standardizzate.

La bonifica dei siti contaminati è tuttavia un problema complesso, che comprende aspetti tecnologici, ambientali, economici e sociali.

La scelta della tecnologia più adatta richiede una serie di valutazioni relative a tutte le fasi del processo, che consente di individuare caso per caso l'intervento più adeguato in relazione ai costi e ai benefici ad esso associati.

L'obiettivo del presente lavoro è quello di capire quali sono le migliori tecnologie per la bonifica di siti contaminati da piombo organico.

Il lavoro è articolato in tre parti: la prima parte (Capitolo 1), ha lo scopo di inquadrare il problema della bonifica dei siti contaminati alla luce dell'entrata in vigore del nuovo Testo Unico Ambientale che ha introdotto numerose novità nella gestione di tale problematica, in particolare introducendo l'analisi di rischio in luogo dell'approccio tabellare; in una seconda parte (Capitolo 2, 3) vengono descritte le caratteristiche del piombo come metallo e come contaminante e vengono prese in rassegna le diverse tecnologie di bonifica sviluppate a livello internazionale e europeo, cercandone di evidenziandone sia problematiche che prerogative.

Infine (Capitolo 4) è proposta una raccolta di casi studio, da cui è stato possibile trarre informazioni sulle migliori tecnologie sperimentate per la bonifica di siti contaminati da piombo organico.

---

<sup>1</sup> "Introduzione alla bonifica dei siti inquinati" di Marco Giangrasso, Giuseppe Gisotti ed Emilio Tassoni - Atti del corso di aggiornamento *Bonifica dei siti inquinati*, Roma 19-21/03/2003)

# **CAPITOLO I**

## **LA NORMATIVA**

*La contaminazione dei suoli è un'importante questione ambientale emersa negli ultimi anni con crescente insistenza, in seguito alla diffusione a livello mondiale delle attività industriali e degli insediamenti urbani.*

*La crescita esponenziale della problematica dell'inquinamento del suolo è stata determinata in gran parte dall'assenza, per un lungo periodo di tempo, di norme finalizzate a conciliare lo sviluppo industriale con il rispetto dell'ambiente, dalla scarsa conoscenza degli impatti ambientali derivanti dall'impiego di prodotti chimici nei processi produttivi e dalla carenza di informazioni sul reale stato di salubrità delle aree urbane e industriali a rischio.*

*Nei Paesi maggiormente industrializzati, gran parte del fenomeno dei siti contaminati è imputabile a numerosi complessi industriali, spesso abbandonati o frettolosamente dislocati senza le necessarie opere di messa in sicurezza.*

*Allo stato attuale, le politiche di tutela ambientale dell'Unione Europea sono indirizzate a risanare i danni ambientali e a recuperare le aree dismesse per lo sviluppo delle città, tutelando nel contempo i terreni naturali non ancora edificati.*

*In tale ottica, l'opera di bonifica di un sito contaminato, oltre che strumento di tutela del territorio e della salute umana, diviene un importante vettore dello sviluppo sociale ed economico, favorendo la trasformazione di intere aree da zone improduttive a zone di riqualificazione ambientale, urbana ed economica.*

*La scelta della tecnologia più adatta richiede una serie di valutazioni relative a tutte le fasi del processo, che consenta di individuare, caso per caso, l'intervento più adeguato in relazione ai costi e ai benefici ad esso associati.*

*Benché ogni intervento presenti caratteristiche peculiari e richieda studi sito-specifici, possono essere individuate linee comuni di approccio e strutturazione dell'analisi per la selezione della migliore tecnologia.*

## **1.1 Quadro della normativa italiana in tema di siti contaminati**

Il primo tentativo italiano di pianificare gli interventi di bonifica dei suoli contaminati si è avuto con l'emanazione della legge n°441 del 1987, recante “*Disposizioni urgenti in materia di smaltimento dei rifiuti*” in cui, all'Articolo 5, si affidava alle Regioni il compito di elaborare e trasmettere al Ministero dell'Ambiente, entro l'anno successivo, i Piani Regionali di Bonifica. La Legge, tuttavia, non forniva alcuna definizione di area contaminata, né indicazioni su procedure di analisi e campionamento e su criteri di valutazione del rischio. A causa dei limiti del testo, la Legge rimase a tutti gli effetti inapplicata, fatta eccezione per un numero esiguo di Regioni, i cui Piani di Bonifica risultavano però privi di un criterio unitario di elaborazione. Per tale ragione fu emanato dal Ministero dell'Ambiente il DM 185/89, definendo “*Criteri e linee guida per l'elaborazione e la predisposizione, con modalità uniformi da parte di tutte le Regioni e le Province autonome, dei Piani di Bonifica*”. Il Decreto individuava:

- ✓ I soggetti competenti, che dovevano essere coinvolti nella redazione dei Piani Regionali di Bonifica;
- ✓ I criteri di identificazione dei siti potenzialmente contaminati, indicati come:
  - le aree venute in contatto accidentale o continuativo con attività e sostanze legate ai cicli di produzione di rifiuti potenzialmente tossici e nocivi;
  - le aree riconducibili alle tipologie indicate nel D.P.R. 915/82, ovvero aree interessate da attività minerarie in corso o dismesse, aree interessate da attività industriali dismesse, aree interessate da rilasci accidentali o dolosi di sostanze pericolose, aree interessate da discariche non autorizzate, aree interessate da operazioni di adduzione e stoccaggio degli idrocarburi, aree a

destinazione agricola interessate da spandimento non autorizzato di fanghi e residui tossici e nocivi.

✓ Le fasi attraverso cui sviluppare i Piani Regionali di Bonifica.

*Una volta catalogati i siti, come descritto dal Decreto, bisognava estrapolare un “Primo Elenco” di aree da sottoporre a bonifica, tali aree dovevano essere classificate in “ordine decrescente di priorità di intervento”. Veniva considerata come contaminata ogni area in cui fosse ravvisabile la presenza di una o più sostanze riportate nell’Allegato del D.P.R. 915/82 (sostanze tossiche o nocive) in concentrazioni uguali o superiori a quelle indicate nella successiva delibera del 27 Luglio 1984 e successive modificazioni. Per le medesime aree dovevano poi essere elaborati i piani di messa in sicurezza e i progetti tecnici, economici, operativi di bonifica.*

*La generale carenza di “risultanze analitiche ufficialmente disponibili” sul grado di contaminazione delle aree censite ha condizionato negativamente la definizione del “Primo Elenco”, che si è spesso tradotto nella selezione dei siti di documentata o, più spesso, presunta contaminazione. Inoltre, nel DM non è rilevabile la definizione di criteri di qualità dei suoli e di standard di risanamento, con conseguente disomogeneità nella scelta degli obiettivi di bonifica. Alcune regioni, per sopperire alla mancanza di tali indicazioni da parte della Normativa Nazionale, hanno emanato proprie Leggi Regionali, contenenti sia le procedure di prelievo e analisi dei campioni, sia i criteri generali per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino dei siti contaminati. Merito del DM 185/89 è stato, comunque, introdurre la necessità di selezionare i siti più urgenti cui destinare i finanziamenti.*

*Punto di svolta nella legislazione nazionale, in materia ambientale, è rappresentato dall’entrata in vigore del D.Lgs. 22/97 (Decreto Ronchi) e successive modificazioni, che recepisce le direttive 91/156/CEE, 91/689/CEE, 94/62/CEE e detta norme specifiche in merito alla bonifica dei siti inquinati. Tale Decreto provvede alla creazione di criteri uniformi, sia tecnici che amministrativi, sopperendo alla disomogeneità che si era creata per l’emanazione di Leggi Regionali, tra loro non armoniche. Nel testo compaiono per la prima volta le definizioni di bonifica e messa in sicurezza all’Art.6, ma è con l’Art. 17 che vengono affrontate le questioni relative alla bonifica delle aree inquinate in termini di procedure e responsabilità. Tale articolo prevede:*

- ✓ *le procedure per la denuncia dello stato di inquinamento, o pericolo di inquinamento di un sito e per la gestione delle operazioni di bonifica atte a riportare il sito ad uno stato idoneo per il suo utilizzo;*
- ✓ ***l'obbligo di bonifica da parte dell'autore della contaminazione** (secondo il principio comunitario "chi inquina paga<sup>2</sup>") e la definizione della responsabilità oggettiva dello stesso;*
- ✓ *il controllo degli interventi da parte degli enti locali, con il compito di intervento nel caso di inadempienza dei privati.*

*Sono inoltre previste sanzioni (art.51-bis) per cui il responsabile dell'inquinamento, o del pericolo di inquinamento, non viene punito per il danno cagionato, ma per la non esecuzione nei tempi e nei modi previsti dal Decreto.*

*In conclusione, l'emanazione del D.Lgs. 22/97 ha posto le basi affinché, a livello nazionale si elaborassero criteri di valutazione univoci per i suoli contaminati e, in particolare, si afferma che si dovrà procedere all'individuazione dei "valori limite di concentrazione per il suolo e per le acque, superati i quali il sito in oggetto dovrà essere considerato inquinato". Tale concetto verrà poi ripreso e sviluppato nel decreto attuativo 471/99.*

*In ordine cronologico è necessario citare ancora la Legge n°426 del Dicembre 1998, che ha stanziato i fondi per il finanziamento di interventi di bonifica su 15 siti di interesse nazionale ad alto rischio ambientale, in attesa della redazione di un Programma Nazionale di Bonifica e Ripristino ambientale dei siti contaminati.*

## **1.2 Il Testo Unico Ambientale**

Il Testo Unico Ambientale, approvato in via definitiva dal Consiglio dei Ministri il 29 marzo 2006, è stato firmato dal Presidente della Repubblica il 3 aprile 2006.

Il provvedimento, composto da 318 articoli e relativi Allegati Tecnici, riscrive le principali regole in materia ambientale: gran parte della normativa di carattere generale per la tutela dell'ambiente è stata revisionata, abrogata e sostituita.

Il Decreto è articolato in sei sezioni che disciplinano:

---

<sup>2</sup> Tale principio comunitario è stato introdotto, per la prima volta, nell'ambito della Convenzione di Lugano (1993). La convenzione, al fine di garantire una adeguata riparazione dei danni ambientali, optò per l'adozione di un regime di responsabilità oggettiva, identificando, quale responsabile del danno, il soggetto proprietario o gestore dell'attività pericolosa per l'ambiente (Landi Montini, 1999).

- ✓ Disposizioni comuni, finalità, campo di applicazione;
- ✓ Valutazione di impatto ambientale, valutazione ambientale strategica, autorizzazione unica;
- ✓ Difesa del suolo, tutela e gestione delle acque;
- ✓ Rifiuti e bonifiche;
- ✓ Tutela ambientale;
- ✓ Danno ambientale.

Il Testo Unico Ambientale, pensato ed elaborato con scopo di migliorare i livelli di qualità di vita umana, contiene anche le norme regolamentari (limiti di emissione, limiti allo scarico, standard per le bonifiche, etc.).

La parte quarta del Codice dell'ambiente disciplina la gestione dei rifiuti e la bonifica dei siti inquinati anche in attuazione delle direttive comunitarie sui rifiuti, sui rifiuti pericolosi, sugli oli usati, sulle batterie esauste, sui rifiuti di imballaggio, sui policlorobifenili (PCB), sulle discariche, sugli inceneritori, sui rifiuti elettrici ed elettronici, sui rifiuti portuali, sui veicoli fuori uso, sui rifiuti sanitari e sui rifiuti contenenti amianto.

In particolare si prevede:

- ✓ La ridefinizione delle priorità nella gestione dei rifiuti in conformità a quelle stabilite dalla normativa comunitaria;
- ✓ La razionalizzazione della normativa in materia di autorizzazioni;
- ✓ La conferma dell'organizzazione per Ambiti Territoriali Ottimali; l'istituzione della gestione associata delle funzioni degli enti locali ricadenti nel medesimo Ambito Territoriale Ottimale mediante istituzione di un'Autorità d'Ambito dotata di personalità giuridica; la previsione dell'affidamento della gestione tramite procedure ad evidenza pubblica;
- ✓ La revisione della disciplina dei consorzi mediante l'introduzione di istituti volti ad assicurare la massima concorrenzialità nella gestione del sistema e con la previsione della possibilità di costituire ulteriori consorzi di filiera, oltre a quelli già esistenti;
- ✓ La rivisitazione della tariffa per le gestione dei rifiuti urbani mediante una più razionale definizione dell'istituto;

- ✓ Per le bonifiche sono confermati i parametri attualmente in vigore per la definizione di sito inquinato e, per la successiva bonifica, viene avviata l'analisi del rischio.

È in questa sezione che quindi vengono riproposte le tematiche inerenti gli interventi di bonifica e ripristino ambientale dei siti contaminati prima regolamentati dal DM 471/99.

Vengono definite le procedure, i criteri e le modalità per lo svolgimento delle operazioni necessarie per l'eliminazione delle sorgenti di inquinamento e comunque per la riduzione della concentrazione di sostanze inquinanti, in armonia con i principi e le norme comunitarie, con particolare riferimento al principio "chi inquina paga".

Proprio in materia di bonifiche sono state apportate le maggiori novità e si può affermare che il Decreto Ministeriale 471 del 1999 è stato completamente riscritto.

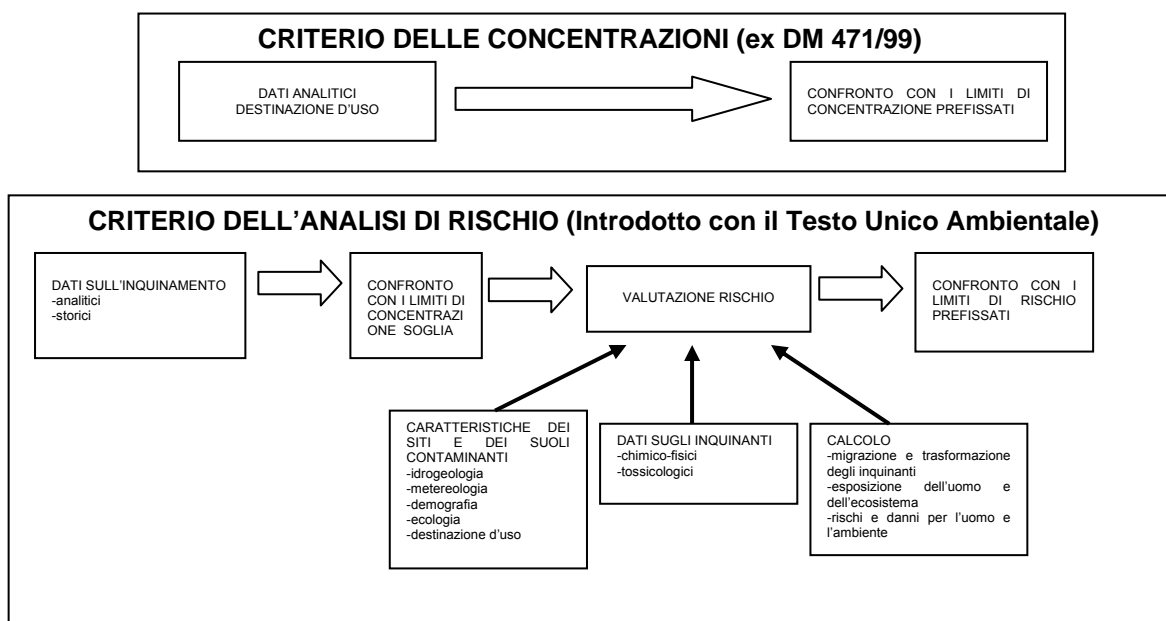
Quelli che erano i limiti tabellari della 471 sono diventati, nel Testo Unico Ambientale, le concentrazioni di soglia di contaminazione (CSC), ovvero i livelli di contaminazione delle matrici ambientali che costituiscono i valori al di sopra dei quali è necessaria una caratterizzazione del sito e l'analisi del rischio sito specifica. Nel caso in cui il sito potenzialmente contaminato sia ubicato in un'area interessata da fenomeni antropici o naturali che abbiano determinato il superamento di una o più concentrazioni soglia di contaminazione, queste ultime si prendono come valore di fondo per tutti i parametri superati.

Parliamo di sito contaminato quando vengono superate le concentrazioni soglia di rischio (CSR), che devono essere determinati con l'analisi di rischio sito specifica.

Il superamento di tali valori richiede la messa in sicurezza e la bonifica.

Se ne deduce che un sito non è contaminato quando la contaminazione delle matrici ambientali risulti inferiore ai valori soglia di contaminazione, oppure, se tali concentrazioni sono superate, comunque si è ancora al di sotto delle concentrazioni soglia di rischio.

In tal modo viene stimato il rischio associato alla contaminazione in funzione delle specifiche problematiche del sito, consentendo di investire il tempo e gli sforzi in modo proporzionato alla complessità ed alla pericolosità della contaminazione.



**Figura 1.1\_ Differenze modalità di approccio alla gestione dei siti contaminati, secondo l'ex D.M. 471/99 e il nuovo Testo Unico Ambientale**

Se il DM 471/99 definisce Bonifica “l’insieme degli interventi atti ad eliminare le fonti di inquinamento e le sostanze inquinanti o a ridurre le concentrazioni delle sostanze inquinanti presenti nel suolo, nel sottosuolo, nelle acque superficiali o sotterranee ad un livello uguale o inferiore ai valori limiti accettabili riportati nelle tabelle”, il Testo Unico Ambientale porrà come obiettivi da conseguire valori inferiori o tutt'al più uguali alle concentrazioni soglia di rischio.

Per gli interventi nei siti con attività in esercizio per i quali sia possibile una messa in sicurezza operativa in attesa dell'intervento di bonifica, effettuata al momento della cessazione dell'attività, sono state definite procedure apposite.

Quando vengono rilevate contaminazioni storiche o un evento potenzialmente inquinante, il responsabile ne deve dare comunicazione alle autorità competenti o al prefetto entro 24 ore.

La Regione, o il Ministero dell'Ambiente, per i siti di interesse nazionale, tramite conferenza di servizi autorizza le varie fasi degli interventi:

- ✓ Piano di Caratterizzazione;
- ✓ Risultati dell'Analisi di Rischio;



✓ Progetto Operativo.

L'autorizzazione del progetto di bonifica sostituisce tutte le autorizzazioni, concessioni, nulla osta, etc. previsti per la realizzazione e l'esercizio degli impianti e delle attrezzature; le autorizzazioni per la gestione delle terre e rocce da scavo; costituisce variante urbanistica; sostituisce la VIA.

Pertanto ricapitolando, nei ventotto articoli "dedicati" alla bonifica dei siti inquinati vengono:

- ✓ Definiti i principi a campo di applicazione;
- ✓ Date le definizioni di: *sito, concentrazione soglia di contaminazione, concentrazione soglia di rischio, sito potenzialmente contaminato, sito contaminato, sito non contaminato, sito con attività in esercizio, sito dimesso, misure di riparazione, messa in sicurezza d'emergenza, messa in sicurezza operativa, messa in sicurezza permanente, bonifica, ripristino e ripristino ambientale, inquinamento diffuso, analisi di rischio sanitario e ambientale sito specifica, condizioni di emergenza;*
- ✓ Fornite le procedure operative ed amministrative cercando di soffermare l'attenzione sui tempi di intervento, sull'importanza di agire in tempi brevi attuando situazioni di emergenza; vengono specificate tutte le attività di controllo, analisi e monitoraggio che è necessario intraprendere per una verifica dell'effettiva contaminazione, il livello a cui essa si è spinta e per una verifica degli interventi, a breve e lungo termine, messi in atto;
- ✓ Viene ribadito il concetto, ormai noto, che colui che causa la contaminazione, anche in maniera accidentale, debba anche provvedere alla messa in sicurezza e alla bonifica del sito in questione. Al verificarsi di un evento che sia potenzialmente in grado di contaminare il sito, il responsabile dell'inquinamento deve mettere in opera entro ventiquattro ore le necessarie misure di prevenzione e darne immediata comunicazione alle autorità competenti. Qualora il responsabile non dovesse essere reperibile, o risulti difficile provare la colpevolezza del singolo inquinatore, soprattutto quando si deve stabilire se nello svolgimento di una determinata attività di gestione di un processo produttivo che ha cagionato l'inquinamento sia stata commessa una negligenza o un'imprudenza, verranno valutate le proposte avanzate dal proprietario del sito o da eventuali interessati. Nel caso in cui si siano verificate



distinte fattispecie di inquinamento individualmente ascrivibili, ogni soggetto coinvolto dovrebbe essere chiamato a rispondere soltanto di una percentuale dei costi di bonifica in proporzione all'entità del danno derivate dall'attività svolta. Viene precisato che in caso di eventi avvenuti anteriormente all'entrata in vigore della nuova normativa sulle bonifiche che si manifestano in assenza di rischio immediato per l'ambiente e per la salute pubblica, il soggetto interessato comunica alla Regione, alla Provincia e al Comune competenti l'esistenza di una potenziale contaminazione unitamente al piano di caratterizzazione del sito, al fine di determinarne l'entità e l'estensione con riferimento ai parametri indicati nelle CSC, ed applica la procedure previste;

- ✓ I siti devono essere registrati e censiti. Alcuni ricadranno in una sfera di interesse nazionale. Verranno registrati anche gli interventi di bonifica già in atto e verrà stabilita una priorità di intervento;
- ✓ Vengono definite le sanzioni e le condanne per coloro che provocano danni all'ambiente e che vengono meno agli obblighi che il presente Decreto impone. Tali sanzioni e condanne saranno diverse in relazione alla misura in cui sono stati violati i vincoli imposti dalla legge.

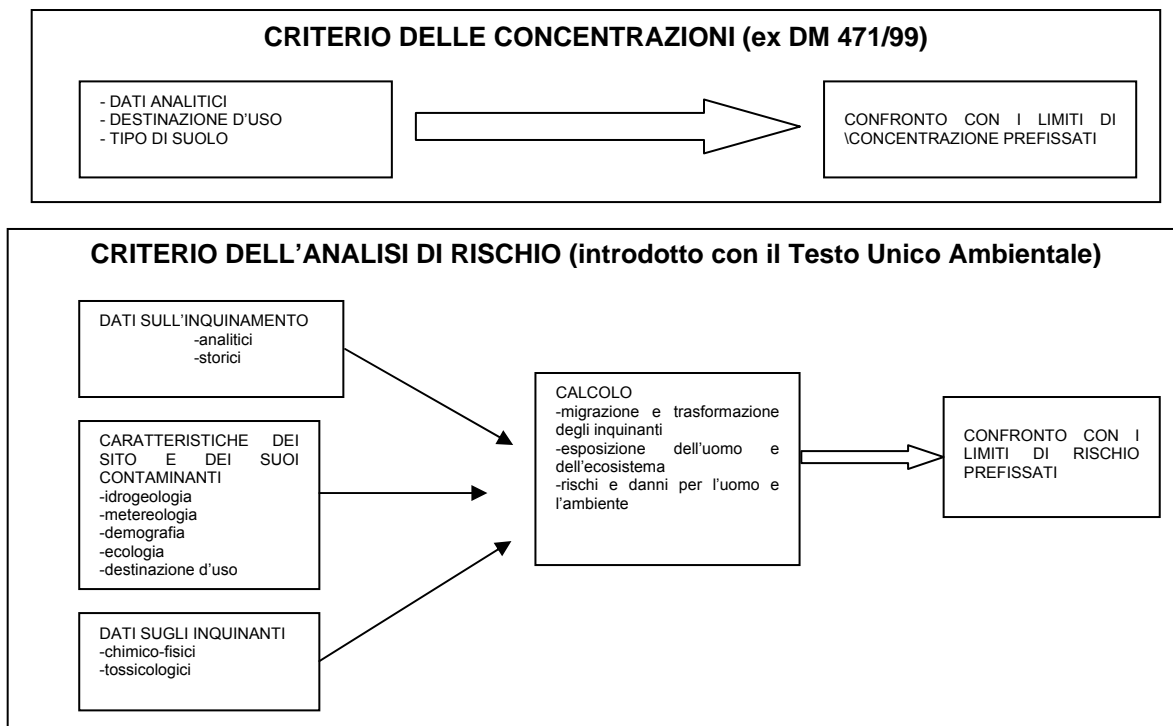
Nell'Allegato 1 alla parte quarta, Titolo V, è riportata la procedura di analisi di rischio sito specifica.

L'analisi di rischio, per un sito contaminato, si propone di:

- ✓ Valutare l'effettiva minaccia che il sito pone per la salute dell'uomo e dell'ambiente, tenendo conto delle caratteristiche specifiche del sito, dei suoi dintorni e dello scenario previsto per il suo uso;
- ✓ Stabilire, nel caso in cui abbia mostrato l'esistenza di condizioni di contaminazione non tollerabili, quali siano gli obiettivi di risanamento che riportino il rischio entro limiti accettabili.

I criteri basati per l'analisi di rischio differiscono da quelli basati sulle concentrazioni limite di tipo tabellare (ex DM 471/99), e consistono nell'individuare le situazioni effettivamente più pericolose per l'uomo e concentrare su di esse gli sforzi e le risorse disponibili per il risanamento.

In figura seguente è mostrato schematicamente un raffronto tra i due diversi metodi, di cui il secondo è stato introdotto dalla normativa in materia ambientale, nota come Testo Unico.



**Figura 1.2\_ Raffronto tra il metodo di Analisi di Rischio riportato nel DM 471/99 e quello riportato nel Testo Unico Ambientale.**

Indipendentemente dalla metodologia utilizzata, dovranno essere parametrizzate le seguenti componenti:

- ✓ Contaminanti indice, desunti dai risultati della caratterizzazione;
- ✓ Sorgenti, delle quali ne dovrà essere valutata la geometria e le dimensioni globali;
- ✓ Vie e modalità di esposizione, per definire se l'esposizione è tipo diretto o indiretto;
- ✓ Ricettori finali.

L'analisi di rischio si svolge idealmente attraverso diverse fasi, di seguito elencate.

- ✓ La raccolta dei dati sul sito e sulle sue vicinanze (dati analitici, quantità e distribuzione spaziale delle sostanze inquinanti), dati idro-geologici, topologici, meteorologici, dati umani e ambientali (demografia, ecologia, destinazione d'uso finale, futura o possibile). I dati preliminari permettono la costruzione del "modello concettuale" del sito, che identifica i contaminanti e i cammini di esposizione potenzialmente pericolosi e indirizza il proseguimento delle indagini.
- ✓ L'elaborazione modellistica dei dati, che può a sua volta essere divisa in due parti: la definizione del "fato" degli inquinanti, cioè dell'andamento spaziale e temporale

delle loro concentrazioni e, sulla base di questo, il calcolo della prevedibile esposizione ad essi delle specie viventi, umane e non. In questa fase è necessario ricorrere a modelli che descrivono sia le migrazioni e trasformazioni delle specie inquinanti, sia le vie con cui esse possono giungere in contatto ed essere assorbite dai componenti sensibili dell'ambiente. Questi modelli, tuttavia, spesso sono complicati e richiedono dati di input non sempre facilmente disponibili.

- ✓ Il calcolo del rischio cui la salute dell'uomo e dell'ambiente è sottoposta a causa dell'esistenza del sito inquinato, che si realizza applicando, alle esposizioni calcolate, i fattori tossicologici relative alle varie sostanze pericolose presenti. Le sostanze cancerogene si distinguono da quelle che non lo sono per il tipo di rischio (probabilistico anziché di soglia), che impone normalmente una maggiore severità dei limiti.
- ✓ Il confronto dei dati ottenuti con i limiti di rischio previsti dalla normativa<sup>3</sup>, contribuisce a decidere le azioni da compiere sul sito: dichiarare il sito non pericoloso, oppure fare altre indagini, risanare (e fino a che punto), isolare il sito, limitarne l'uso temporaneamente o per sempre, e così via.

Per il calcolo dell'esposizione degli inquinanti, sono usati modelli di comportamento di varie tipologie di persone che hanno probabilità di venire a contatto con gli inquinanti; a seconda del tipo di sito può trattarsi di residenti adulti o bambini, lavoratori al chiuso o all'aperto (e in particolare quelli addetti all'edilizia, che movimentano terra). In questi modelli si quantifica per esempio quante ore la persona passa sul sito all'aperto, quante al chiuso, quanta acqua beve, quanta aria respira in un giorno.

Il rischio "accettabile" per la salute umana è definito quantitativamente in vari modi.

Per le sostanze non cancerogene, si assume che l'effetto sulla salute sia "a soglia": al di sotto di certe dosi, il possibile danno diventa rapidamente nullo. Da questo valore di soglia, misurato o stimato, si ricava per ogni contaminante, con fattori di sicurezza che tengono conto anche dell'affidabilità dei dati, qual è la dose giornaliera (per unità di peso corporeo) che, assunta per sempre, "certamente" non causerà danno.

---

<sup>3</sup> Il Testo Unico Ambientale propone  $1 \times 10^{-5}$  come valore di rischio incrementale accettabile nel corso della vita come obiettivo di bonifica nei riguardi delle sostanze cancerogene, mentre per le sostanze non cancerogene si propone il criterio universalmente accettato del non superamento della dose tollerabile o accettabile (ADI o TDI) definita per la sostanza.

Per gli agenti cancerogeni, invece, non c'è un valore di soglia a cui riferirsi: riassume che la probabilità che essi causino un tumore rimanga sempre proporzionale, per piccole quantità, alla dose assunta. Le procedure di valutazione forniscono la probabilità che una persona, rimanga a lungo a contatto con il sito e contragga un cancro per colpa del contaminante in esame. La normativa italiana assume  $10^{-5}$  come valore di rischio "tollerabile" per queste sostanze, cioè una possibilità su 100.000, che "assume" completamente il sito.

L'Allegato 2 descrive invece le modalità con cui deve venir redatto il piano di caratterizzazione. Diversamente dalla normativa precedente, l'intervento di bonifica deve seguire un'unica fase di progettazione, modificabile in base alle conoscenze acquisite in fase di caratterizzazione, essendo la natura degli inquinanti e le caratteristiche del sottosuolo eterogenee e complesse.

Le varie fasi dell'intervento possono essere così schematizzate:

- ✓ **Piano della caratterizzazione**, il cui obiettivo è quello di raccogliere e rappresentare tutti gli elementi che servono a definire l'estensione dell'area da bonificare, i volumi di suolo contaminato, le caratteristiche rilevanti dell'ambiente naturale e costruito, il grado di inquinamento delle diverse matrici ambientali;
- ✓ **Progetto operativo** (unico progetto, a differenza del DM 471/99 che richiedeva approvazione del progetto preliminare e definitivo). L'autorizzazione del progetto di bonifica sostituisce tutte le autorizzazioni e concessioni. Ai soli fini della realizzazione e dell'esercizio degli impianti e delle attrezzature necessarie all'attuazione del progetto operativo, l'autorizzazione regionale dello stesso sostituisce a tutti gli effetti le autorizzazioni, le concessioni, le intese, i nulla osta, e pareri e gli assensi. Il progetto di bonifica si basa, dunque, su principi di comprensività e unitarietà per andare a favore di una maggiore certezza giuridica e di un'attuazione effettiva di quanto annunciato.

L'Allegato 3 prende in rassegna i criteri per la selezione e l'esecuzione degli interventi di bonifica e ripristino ambientale, di messa in sicurezza operativa e permanente, nonché per l'individuazione delle migliori tecniche di intervento a costi sostenibili.

La normativa stabilisce diverse opzioni da prendere in considerazione, sia per pervenire ad un'effettiva eliminazione o riduzione della contaminazione, sia per conseguire un'efficace azione di protezione delle matrici ambientali influenzate dagli effetti del sito, mediante la

messa in sicurezza dello stesso, qualora le tecnologie di bonifica dovessero risultare meno efficaci, ovvero non sostenibili economicamente, ovvero non compatibili con la prosecuzione delle attività produttive.

Tra gli interventi possibili si distinguono:

- ✓ **Interventi di bonifica**, finalizzati ad eliminare l'inquinamento delle matrici ambientali, o a ridurre le concentrazioni di inquinanti nel suolo, sottosuolo, acque sotterranee e superficiali entro valori soglia di rischio (CSR), definiti in base ad una metodologia di Analisi di Rischio condotta per il sito.
- ✓ **Interventi di messa in sicurezza**, finalizzati alla rimozione e all'isolamento delle fonti inquinanti, e al contenimento della diffusione degli inquinanti per impedirne il contatto con l'uomo e con i ricettori ambientali circostanti. Essi sono distinti in:
  - interventi che hanno carattere d'urgenza e che si applicano in caso di rilasci accidentali o di improvviso accertamento di una situazione di contaminazione (**interventi di messa in sicurezza d'urgenza**). Tale intervento deve essere pianificato entro 48 ore dal presunto evento inquinante;
  - interventi specifici per i siti "in esercizio", laddove un intervento di bonifica intensivo comporterebbe delle limitazioni, se non l'interruzione delle attività di produzione (**interventi di messa in sicurezza operativa**). Tali interventi sono finalizzati al contenimento degli inquinanti all'interno del sito ed alla graduale eliminazione delle sorgenti inquinanti secondarie in step successivi programmati, rimandando la bonifica alla dismissione delle attività;
- ✓ **Interventi di messa in sicurezza permanente**, per i siti non interessati da attività produttive in esercizio, per i quali però non sia possibile procedere alla rimozione degli inquinanti pur applicando le migliori tecnologie disponibili a costi sopportabili.

Gli interventi di bonifica devono essere condotti secondo alcuni criteri tecnici generali:

- ✓ 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;



- ✓ Privilegiare le tecniche di bonifica tendenti a trattare e riutilizzare il suolo in situ o on site con conseguente riduzione dei rischi derivanti dal trasporto e messa in discarica di terreno inquinato;
- ✓ Privilegiare le tecniche di bonifica o messa in sicurezza che blocchino le sostanze inquinanti in composti chimici stabili (ad esempio fasi cristalline stabili per metalli pesanti);
- ✓ Privilegiare le tecniche di bonifica che permettono il trattamento e il riutilizzo nel sito dei materiali eterogenei o di risulta utilizzati nel sito come materiali di riempimento;
- ✓ Prevedere il riutilizzo del suolo e dei materiali eterogenei sottoposti a trattamenti off site sia nel sito medesimo che in altri siti che presentino le caratteristiche ambientali e sanitarie adeguate;
- ✓ Privilegiare negli interventi di bonifica e ripristino ambientale l'impiego di materiali organici di adeguata qualità provenienti da attività di recupero di rifiuti urbani;
- ✓ Evitare ogni rischio aggiuntivo a quello esistente di inquinamento dell'aria, delle acque sotterranee e superficiale, del suolo e sottosuolo, nonché ogni inconveniente derivante da rumori e odori;
- ✓ Evitare rischi igienico-sanitari per la popolazione durante lo svolgimento degli interventi;
- ✓ Adeguare gli interventi di ripristino ambientale alla destinazione d'uso e alle caratteristiche morfologiche, della vegetazione e paesistiche dell'area.

I criteri per la selezione e l'esecuzione degli interventi di bonifica e ripristino ambientale, nonché l'individuazione delle migliori tecniche di intervento a costi sostenibili (B.A.T.N.E.E.C. Best Available Technology Not Entailing Excessive Costs) applicabile in un determinato caso di inquinamento di un sito comporta il bilanciamento di vari interessi in presenza di numerose variabili sia di ordine generale che soprattutto sito-specifiche, quali in particolare:

- ✓ Il livello di protezione ambientale da conseguire;
- ✓ L'esistenza o meno di tecniche affidabili in grado di conseguire e mantenere nel tempo detti livelli di protezione;

- ✓ L'entità dei costi di progettazione, realizzazione, gestione, monitoraggio, da sostenere nelle varie fasi dell'intervento.

La formulazione più evoluta cui deve ispirarsi tale bilanciamento è data dalla definizione di "migliori tecnologie disponibili", contenuta nella Direttiva Comunitaria 96/61/CE (IPPC, Integrated Pollution Prevention and Control), recepita nel nostro ordinamento, che per la prevenzione e il controllo integrati dell'inquinamento di talune categorie di impianti considera tale:

*"la più efficiente ed avanzata fase di sviluppo di attività e relativi metodi di esercizio indicanti l'idoneità pratica di determinate tecniche a costituire, in linea di massima, la base dei valori limite di emissione intesi ad evitare oppure, in linea di massima, a ridurre in modo generale le emissioni e l'impatto ambientale sull'ambiente nel suo complesso"*.

E specifica per:

- ✓ <<Tecniche>>, sia le tecniche impiegate sia le modalità di progettazione, costruzione, manutenzione, esercizio e chiusura dell'impianto;
- ✓ <<disponibili>>, le tecniche sviluppate su una scala che ne consenta l'applicazione in condizioni economicamente e tecnicamente valide nell'ambito del pertinente comparto industriale, prendendo in considerazione i costi e i vantaggi, indipendentemente dal fatto che siano applicate o meno o prodotte nello Stato membro di cui si tratta, purché il gestore possa avervi accesso a condizioni ragionevoli;
- ✓ <<migliori>>, le tecniche più efficaci per ottenere un elevato livello di protezione dell'ambiente nel suo complesso.

Nell'Allegato 4 sono riportate le procedure semplificate per aree contaminate di ridotte dimensioni, nel 5, vengono riportate le concentrazioni limite accettabili nel suolo e nel sottosuolo riferiti alla specifica destinazione d'uso dei siti da bonificare<sup>4</sup>.

		SITI AD USO VERDE PUBBLICO E PRIVATO RESIDENZIALE (mg/kg espressi come suolo ss)	SITI AD USO COMMERCIALE E INDUSTRIALE (mg/kg espressi come suolo ss)
	<b>COMPOSTI INORGANICI</b>		
1	Antimonio	10	30
2	Arsenico	20	50
3	Berillio	2	10
4	Cadmio	2	15
5	Cobalto	20	250
6	Cromo totale	150	800

<sup>4</sup> Allegato 5 al Titolo V del D. Lgs. 152/2006;





7	Cromo esavalente	2	15
8	Mercurio	1	5
9	Nichel	120	500
10	Piombo	100	1.000
11	Rame	120	600
12	Selenio	3	15
13	Stagno	1	350
14	Tallio	1	10
15	Vanadio	90	250
16	Zinco	150	1.500
17	Cianuri (liberi)	1	100
18	Fluoruri	100	2.00'
<b>AROMATICI</b>			
19	Benzene	0,1	2
20	Etilbenzene	0,5	50
21	Stirene	0,5	50
22	Toluene	0,5	50
23	Xilene	0,5	50
24	Sommatoria organici (da 20 a 23)	1	100
<b>AROMATICI POLICICLICI<sup>5</sup></b>			
25	Benzo(a)antracene	0,5	10
26	Benzo(a)pirene	0,1	10
27	Benzo(b)fluorantene	0,5	10
28	Benzo(k)fluorantene	0,5	10
29	Benzo(g,h,i)perilene	0,1	10
30	Crisene	5	50
31	Dibenzo(a)pirene	0,1	10
32	Dibenzo(a,h)antracene	0,1	10
33	Indenopirene	0,1	5
34	Pirene	5	50
35	Sommatoria ppoliciclici aromatici (da 25 a 34)	10	100
<b>ALIFATICI CLORURATI CANCEROGENI</b>			
36	Clorometano	0,1	5
37	Diclorometano	0,1	5
38	Triclorometano	0,1	5
39	Cloruro di vinile	0,01	0,1
40	1,2-dicloroetano	0,2	5
41	1,1-dicloroetilene	0,1	1
42	1,2-dicloropropano	0,3	5
43	1,1,2-tricloroetano	0,5	15
44	Tricloroetilene	1	10
45	1,2,3-tricloropropano	0,1	1
46	1,1,2,2-tetracloroetano	0,5	10
47	Tetracloroetilene (PCE)	0,5	20
<b>ALIFATICI NON CANCEROGENI</b>			
48	1,1-dicloroetano	0,5	30
49	1,2-dicloroetilene	0,3	15
50	1,1,1-tricloroetano	0,5	50
<b>ALIFATICI ALOGENATI CANCEROGENI</b>			
51	Tribromometano (bromoformio)	0,5	10
52	1,2-dibromoetano	0,01	0,1
53	dibromoclorometano	0,5	10
54	bromodichlorometano	0,5	10
<b>NITROBENZENI</b>			
55	Nitrobenzene	0,5	30
56	1,2-dinitrobenzene	0,1	25
57	1,3-dinitrobenzene	0,1	25
58	Cloronitrobenzeni	0,1	10
<b>CLOROBENZENI</b>			

<sup>5</sup> Nella tabella sono selezionate, per ogni categoria chimica, alcune sostanze frequentemente rilevate nei siti contaminati. Per le sostanze non esplicitamente indicate in tabella i valori di concentrazione di soglia sono ricavati adottando quelli indicati per la sostanza tossicologicamente più affine.

59	Monoclorobenzene	0,5	50
60	Diclorobenzeni non cancerogeni	1	50
61	Diclorobenzeni cancerogeni	0,1	10
62	1,2,4-triclorobenzene	1	50
63	1,2,4,5-tetraclorobenzene	1	25
64	pentaclorobenzene	0,1	50
65	Esaclorobenzene	0,05	5
<b>FENOLI NON CLORURATI</b>			
66	metilfenolo	0,1	25
67	fenolo	1	60
<b>FENOLI CLORURATI</b>			
68	2-clorofenolo	0,5	25
69	2,4-diclorofenolo	0,5	50
70	2,4,6-triclorofenolo	0,01	5
71	Pentaclorofenolo	0,01	5
<b>AMMINE AROMATICHE</b>			
72	Anilina	0,05	5
73	o-anisidina	0,1	10
74	m,p-anisidina	0,1	10
75	difenilamina	0,1	10
76	p-toluina	0,1	5
77	Sommatoria ammine aromatiche (da 72 a 76)	0,5	26
<b>FITOFARMACI</b>			
78	Alaclor	0,01	1
79	Aldrin	0,01	0,1
80	Atrazina	0,01	1
81	α-esacloroetano	0,01	0,1
82	B-esacloroetano	0,01	0,5
83	γ-esacloroetano	0,01	0,5
84	Clordano	0,01	0,1
85	DDD, DDT, DDE	0,01	0,1
86	Dieldrin	0,01	0,1
87	Endrin	0,01	2
<b>DIOSSINE E FURANI</b>			
88	Sommatoria PCDD, PCDF, con conversione tossicità equivalente	1x10 <sup>-5</sup>	1x10 <sup>-6</sup>
89	PCB	0,001	5
<b>IDROCARBURI</b>			
90	Idrocarburi leggeri (C<12)	10	250
91	Idrocarburi pesanti (C>12)	50	750
<b>ALTRE SOSTANZE</b>			
92	Amianto (fibre libere)	1.000 <sup>6</sup>	1.000
93	Esteri dell'acido ftalico (ognuno)	10	60

**Tabella 1.1\_ Limiti di concentrazione di alcune sostanze per quanto riguarda siti ad uso Verde pubblico privato e residenziale e siti ad uso commerciale ed industriale**

<sup>6</sup> Corrisponde al limite di rilevabilità tecnica analitica (diffrazione a raggi X oppure I.R.-Trasformata di Fourier).

### 1.3 Riferimenti tecnici in tema di Siti Contaminati

L'APAT in tanti anni ha pubblicato diversi lavori sulla bonifica di siti contaminati. Da quanto riportato in diversi articoli non si può trascurare l'importanza dell'analisi di rischio sanitario-ambientale, attualmente considerato lo strumento più avanzato di supporto alle decisioni nella gestione dei siti contaminati che consente di valutare, in via quantitativa, i rischi per la salute umana connessi alla presenza di inquinanti nelle matrici ambientali.

Partendo dallo sviluppo di un Modello Concettuale del Sito (MCS), basato sull'individuazione e parametrizzazione dei 3 elementi principali:

- ✓ la sorgente di contaminazione,
- ✓ i percorsi di migrazione degli inquinanti attraverso le matrici ambientali,
- ✓ i bersagli o recettori della contaminazione nel sito o nel suo intorno.

si può determinare un rischio per la salute umana unicamente nel caso in cui in un dato sito i 3 elementi siano presenti e collegati tra loro.



*Figura 1.3\_ Fasi in cui è articolata l'analisi di rischio sanitario-ambientale*

Il calcolo del rischio così come codificato dalla National Academy of Science (NAS, 1983) segue quattro fasi (Figura 1.3).

Il rischio stimato viene confrontato con i criteri di accettabilità definiti dalla normativa.

Il processo di valutazione, per sua natura, fornisce il grado di importanza dei rischi potenziali esaminati per il caso specifico, da confrontare con una base di riferimento univoca; tale base di giudizio è il livello di accettabilità/attenzione/necessità di bonifica, fissato in linee guida stabilite da parte di Enti ed Organismi di programmazione e salvaguardia ambientale nazionali e/o internazionali.

La valutazione del rischio, o analisi di rischio, connessa ad un sito inquinato, è al momento una delle procedure più avanzate per la valutazione del grado di contaminazione di un'area e per la definizione delle priorità e modalità di intervento nel sito stesso.

Il criterio della analisi assoluta conduce ad una valutazione del rischio connesso ad un sito, in termini di verifica delle possibili conseguenze legate alla sua situazione qualitativa e di definizione degli obiettivi di risanamento vincolati alle condizioni specifiche del singolo sito.

Tale valutazione di rischio si effettua, in genere, su siti che rappresentano un pericolo cronico per l'uomo e/o l'ambiente, stimando un livello di rischio e, conseguentemente, dei valori limite di concentrazione, determinati in funzione delle caratteristiche della sorgente dell'inquinamento, dei meccanismi di trasporto e dei bersagli della contaminazione.

La procedura di analisi di rischio può essere condotta in modalità diretta (forward mode) o inversa (backward mode). La modalità diretta permette di stimare il rischio sanitario per il recettore esposto, sia posto in prossimità del sito (on-site) che ad una certa distanza (off site), conoscendo la concentrazione in corrispondenza della sorgente di contaminazione. Avendo invece fissato il livello di rischio per la salute ritenuto accettabile per il recettore esposto, la modalità inversa permette il calcolo della massima concentrazione in sorgente compatibile con la condizione di accettabilità del rischio.



## ***CAPITOLO II***

### ***IL PIOMBO, CARATTERISTICHE ED EFFETTI***

#### **2.1 I Metalli Pesanti**

I metalli sono elementi, componenti naturali della crosta terrestre, con le seguenti caratteristiche:

- ❖ buona conducibilità termica ed elettrica;
- ❖ fatta eccezione per il mercurio, a temperatura ambiente, sono allo stato solido;
- ❖ sono duttili e malleabili;
- ❖ hanno una certa lucentezza metallica.

Sono elementi chimici che combinandosi con gli acidi danno origine a sali, hanno una densità relativamente alta e che, anche in piccole concentrazioni, possono essere nocivi. Alcuni come piombo, cadmio, mercurio, cromo e manganese, ovvero una serie di elementi appartenenti in massima parte al cosiddetto gruppo degli elementi di transizione, ai quali vengono aggiunti alcuni altri elementi (metalli come Ba e metalloidi quali As, Sb, Bi e Se) che pur non appartenendo a tale gruppo, posseggono proprietà chimiche e fisiche molto simili, sulla base del loro peso atomico e di altre caratteristiche particolari, sono detti *metalli pesanti*.

In linea generale in suoli e rocce la loro concentrazione è dell'ordine dei ppm o dei ppb, e pertanto detti elementi in traccia in contrapposizione a Fe, Al, O, Si, Na, K, Ca e Mg che nella crosta terrestre sono presenti in quantità  $> 0,1\%$ .

Le principali proprietà dei metalli pesanti sono:

- ❖ densità superiore ai  $5,0 \text{ g/cm}^3$  (tabella 2.1);
- ❖ comportamento cationico;



- ❖ presentano bassa solubilità dei loro idrati;
- ❖ hanno una spiccata attitudine a formare complessi;
- ❖ hanno una spiccata affinità per i solfuri, nei quali tendono a concentrarsi;
- ❖ hanno diversi stati di ossidazione in base alle concentrazioni di pH, ed Eh.

## Tabella Densità

Elemento	Densità (g/cm <sup>3</sup> )
Hg	13,5
Pb	11,3
Cd	8,7
As	5,8
H <sub>2</sub> O	1,0
Mg	1,7
Al	2,7

***Tabella 2.1\_ Densità di alcuni fra i più importanti metalli pesanti.***

Come elementi in tracce, alcuni metalli pesanti rappresentano dei micronutrienti (per esempio rame, selenio, zinco): sono essenziali per mantenere il metabolismo del corpo umano; tuttavia, a concentrazioni più alte possono portare ad avvelenamento. I metalli pesanti non possono essere degradati o distrutti, sono quindi pericolosi perché tendono a bioaccumularsi, l'ingresso nella catena alimentare può comportare gravi danni per l'uomo, animali e piante.

Alcune attività umane, in particolare quelle industriali, provocano la mobilitazione dei metalli presenti naturalmente nell'ecosistema. Altre fonti comuni sono vernici e altri prodotti di finitura, combustione di materiali plastici in PVC, fumo di sigaretta, scarichi d'auto, polvere domestica dove si deposita lo smog, pile e termometri a mercurio. I metalli pesanti possono derivare da attività estrattive, nonché dalla dispersione di rifiuti liquidi.

Dal punto di vista naturale la principale fonte di inquinamento è rappresentata dal substrato geologico esistente. Nel corso del processo di alterazione delle rocce il reticolo cristallino dei minerali primari viene distrutto dai processi pedogenetici ed i metalli pesanti presenti nei reticoli sono trasferiti nella soluzione circolante del suolo. Una volta raggiunta la



soluzione circolante essi possono essere lisciviati verso la falda idrica o essere inclusi nei reticoli cristallini dei minerali pedogenetici. Il processo di lisciviazione è influenzato dalle caratteristiche chimico-fisiche dei vari tipi di metalli considerati.

In tabella 2.2 sono riportate le principali emissioni antropiche, in atmosfera, di metalli pesanti.

## Emissioni in Atmosfera di Metalli Pesanti

Tabella T132.1.

**Principali emissioni in atmosfera in Europa, t/a (\*)**

Sorgente t/a	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Carburanti	31	888	888	92	1330	74300	888
Produzione di leghe non ferrose	2156	888	8471	888	140	28022	54920
Produzione di leghe ferrose	58	15400	1710	10770	340	14660	10250
Impianti di riscaldamento	155	1580	2038	1378	7467	1652	1824
Centrali elettriche	101	1196	1377	1011	4580	1138	1316
Miniere	1	888	192	275	1640	1090	460
Inceneritori di rifiuti	84	53	260	114	10	804	5880
Cementifici	15	663	888	888	888	746	888
Fertilizzanti fosfatici	27	888	77	888	77	6	230
<b>Totale</b>	<b>2628</b>	<b>18892</b>	<b>14125</b>	<b>13640</b>	<b>15584</b>	<b>122418</b>	<b>74880</b>

(\*) Tratta da Lee i Minni R., 1989.

**Tabella 2.2\_ Emissioni in atmosfera dei metalli pesanti.**

La tossicità e la pericolosità dei metalli pesanti non è semplicemente legata alla loro presenza nell'ambiente ed al loro possibile contatto con gli organismi viventi, ma soprattutto alla forma chimica in cui essi sono presenti quando vengono a trovarsi in queste situazioni. Il cadmio, mercurio e piombo, sono quelli maggiormente tossici per l'uomo. Questi elementi si accumulano nell'organismo determinando effetti nocivi a breve e lungo termine, diversi a seconda del metallo in questione. Possono causare danni ai reni, al sistema nervoso e al sistema immunitario, e in certi casi avere effetti cancerogeni. I sintomi più classici di intossicazione da metalli pesanti sono l'irritabilità ed instabilità dell'umore, depressione, cefalee, tremori, perdita di memoria, ridotte capacità visive, e i soggetti maggiormente a rischio sono coloro che nella dieta privilegiano pesce e selvaggina, perché

questi alimenti tendono ad accumulare quantità maggiori di contaminanti metallici rispetto alla quantità presente nell'ambiente circostante.

Il piombo è tra i metalli pesanti più diffusi, sorgente di malattie o di intossicazioni anche gravi. L'esposizione al piombo determina nei bambini ritardi nella crescita fisica e mentale, problemi comportamentali, difficoltà di concentrazione.

## **2.2 Il Piombo: caratteristiche ed usi**

**Caratteristiche del piombo.** Il piombo è l'82° elemento nella tavola periodica. Il suo numero atomico è 82 e il peso atomico 207,19. E' un metallo noto dall'antichità ed è relativamente abbondante sulla crosta terrestre (13gr/ton, al 36° posto), in natura può essere rinvenuto nella galena ( $PbS$ ), uno dei più comuni e abbondanti minerali metallici, di natura prevalentemente idrotermale, oppure nella cerussite ( $PbCO_3$ ), ricavata per alterazioni superficiali della galena. Il cristallo ha una struttura cubica a facce centrate. Il piombo è un metallo lucido e bluastrò, diventa grigio opaco all'aria; è piuttosto morbido, molto malleabile e duttile, il più tenero fra i metalli pesanti comuni, è un mediocre conduttore di elettricità. E' molto resistente alla corrosione, ma al contatto con l'aria si ossida: in presenza di ossigeno atmosferico viene lentamente attaccato dagli acidi più deboli e dall'acqua con la quale forma idrossido. Scaldato prolungatamente all'aria si ossida a  $PbO$  che per ulteriore ossidazione forma  $Pb_3O_4$ ; sempre a caldo si combina con gli alogeni, lo zolfo, il tellurio ed il selenio. È un metallo anfotero formando con gli acidi sali di piombo e con le basi idrossoplumbati. Resiste relativamente all'attacco di acido solforico e cloridrico, ma si scioglie in acido nitrico.

**Utilizzi del Piombo.** Il piombo ha molteplici utilizzi, che recentemente si cercano di limitare a causa della consapevolezza della sua tossicità e del danno indotto dalla sua dispersione non controllata nell'ambiente. Viene impiegato negli accumulatori in lega (6-12% con Sb), per gli elettrodi delle batterie, nelle munizioni, nelle tubature, in vernici come il minio, come schermo contro le radiazioni, e in leghe con lo stagno per saldature. Nella benzina, ha una funzione di antidetonante in forma di piombo tetraetile ( $PbEt_4$ ); come è noto l'utilizzo di tale carburante è attualmente in declino, per ragioni ambientali. Inoltre il piombo può essere prodotto e diffuso come inquinante nell'atmosfera durante



l'estrazione e la lavorazione industriale di altri metalli, come argento e oro, bismuto, etc. In lega con l'antimonio migliora la resistenza meccanica. Le leghe di Pb sono usate anche per ottenere resistenza all'acqua, all'aria ed alla corrosione dall' $H_2SO_4$ .

Tubature di piombo, che portano le insegne dell'impero romano e venivano usate come scarichi dei bagni, sono tuttora funzionanti.

**Tossicità del piombo.** Il piombo figura al 2° posto nella lista delle sostanze pericolose indicate dall' ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) nel 1999. La nocività di questo metallo è nota da molto tempo, specie nelle sue manifestazioni acute (colica saturnina). Tuttavia recentemente, come è accaduto per numerosi altri agenti inquinanti, la dose considerata critica è stata notevolmente abbassata. Fino a circa trent'anni fa, l'avvelenamento cronico da piombo era definito dalla presenza di una dose superiore a  $80\mu g/dl$  nel sangue, mentre attualmente viene considerata "alta" una dose di Pb di  $30\mu g/dl$  e potenzialmente nocive, specie nello sviluppo, quantità uguali o superiori a  $10\mu g/dl$  (0.1ppm). E' difficile quindi quantificare i livelli critici di assunzione di piombo, al di sopra dei quali avviene un immagazzinamento eccessivo.

Assorbito essenzialmente attraverso la respirazione e la nutrizione, il piombo non viene metabolizzato, ma per larga parte escreto, mentre il resto (circa 20%) si distribuisce nei tessuti e in particolare:

- ✓ nel sangue, ove circola quasi esclusivamente negli eritrociti;
- ✓ nei tessuti minerali (ossa e denti), ove si accumula;
- ✓ nei tessuti molli (reni, midollo osseo, fegato e cervello);

La presenza di Pb nel sangue, all'interno dei globuli rossi e in massima parte legato all'emoglobina, provoca anemia, che deve però considerarsi non un sintomo, ma una manifestazione tardiva dell'avvelenamento da Pb. Attraverso il sangue, il Pb si distribuisce in tutti gli altri tessuti.

Per la sua capacità di “imitare” il calcio<sup>7</sup>, ovvero di sostituirsi ad esso in molti dei processi cellulari fondamentali che dipendono dal calcio, e quindi soprattutto in caso di insufficiente assunzione di calcio, il piombo si accumula nelle ossa e vi costituisce una componente stabile. Tale componente può essere mobilizzata, e quindi rientrare in circolo nel sangue, in particolari stati fisiologici di stress (gravidanza, allattamento, malattie), ma anche come conseguenza di un accresciuto apporto di calcio nella dieta. Questo accumulo stabile di Pb nelle ossa rende molto lenta la guarigione dalla piombemia, anche dopo un completo allontanamento dall'agente tossico.

Il piombo è in grado di danneggiare praticamente tutti i tessuti, in particolare i reni e il sistema immunitario. La manifestazione più subdola e pericolosa dell'avvelenamento da piombo è quella a carico del sistema nervoso. Negli adulti il danno da piombo si manifesta soprattutto con neuropatia periferica, che si ritiene dovuta a un processo di demielinizzazione delle fibre nervose. L'esposizione intensa ad elevate dosi di piombo (da 100 a 200µg/dl) provoca encefalopatia, i cui sintomi sono: vertigini, insonnia, cefalea, irritabilità e successivamente crisi convulsive e coma. La neuropatia da piombo colpisce soprattutto nello sviluppo, con turbe comportamentali e danni cognitivi. Studi epidemiologici hanno mostrato una forte correlazione fra il livello di piombo nel sangue e nelle ossa e scarse prestazioni in prove attitudinali (test QI o psicometrici); una simile correlazione è stata accertata anche in studi comportamentali su animali esposti al piombo

---

<sup>7</sup> Il piombo può attraversare la membrana cellulare mediante diversi sistemi, non ancora completamente chiariti. Il trasporto di piombo attraverso la membrana degli eritrociti è mediato dallo scambiatore anionico  $\text{Cl}/\text{HCO}_3$ , in un senso e dalla pompa  $\text{Ca-ATPase}$  in senso opposto. In altri tessuti, il piombo permea attraverso i canali al calcio dipendenti dal potenziale, o ancora attraverso altri tipi di canali che trasportano calcio. Una volta entrato nel citoplasma, il piombo continua la sua azione di mimica distruttiva, occupando i siti di legame per il calcio su numerose proteine calcio-dipendenti. Il piombo si lega alla calmodulina, una proteina che, nel terminale sinaptico, funziona come sensore della concentrazione di calcio libero e da mediatore del rilascio di neurotrasmettitore. Inoltre altera il funzionamento dell'enzima proteina chinasi C, una proteina praticamente ubiquitaria di importanza fondamentale per numerose funzioni fisiologiche. La chinasi C viene normalmente attivata da un modulatore esterno alla cellula (ormoni, neurotrasmettitori ecc), attraverso una catena enzimatica e in modo dipendente dal calcio. La proteina attivata, fra l'altro, influenza direttamente l'espressione di geni IERG (immediate early response genes: geni a risposta immediata). Il piombo presenta un'elevata affinità per i siti di legame specifici del calcio su questa proteina; dosi picomolari sono in grado di prendere il posto di dosi micromolari di calcio. In sistemi cellulari modello, è stato mostrato come il piombo sia in grado di stimolare l'espressione genica con un meccanismo mediato dalla proteina chinasi C e si presume che tale effetto possa avere relazione con alterazioni del funzionamento sinaptico. La capacità del piombo di sostituirsi al calcio non ha spiegazioni molto ovvie dal punto di vista chimico. Sia la struttura elettronica dei due elementi è che il loro raggio ionico sono abbastanza diversi. Inoltre mentre il Ca forma preferibilmente legami con ossigeno e azoto, il Pb forma complessi con anche altri ligandi, fra cui i gruppi sulfidrilidici e ioni complessi con  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ .

subito dopo la nascita. Il processo di apprendimento avviene attraverso la formazione e il rimodellamento delle sinapsi e l'effetto tossico del piombo su questo processo suggerisce che questo metallo danneggi specificamente la funzione sinaptica.

Il piombo può ostacolare il normale funzionamento del cervello interferendo e sostituendosi all'azione di altri minerali vitali, come lo zinco, il ferro e il rame, che regolano i processi mentali. Alti livelli di piombo causano danni al sistema nervoso e iperattività. L'intossicazione da piombo nei bambini può provocare disordini nell'apprendimento, dislessia, rallentamento dei riflessi, mancanza di coordinazione occhio-mano e problemi di comportamento. Anche livelli molto bassi possono causare questi disturbi.

E' stato provato il legame tra il piombo ingerito con l'acqua potabile e il ritardo mentale e fisico infantile. Il piombo contenuto nell'acqua potabile ingerito da una donna incinta può attraversare la placenta e depositarsi nel cervello del feto. Circa il 90% del piombo immagazzinato nel corpo della madre può attraversare la placenta. Si ritiene che circa il 16% dei bambini abbia livelli di piombo superiori al normale. Livelli anormalmente alti sono stati trovati nei bambini morti per la sindrome della morte in culla. L'intossicazione da piombo può manifestarsi nei bambini attraverso un fenomeno chiamato pica, che consiste nell'ingerimento di sporcizia, carta o vernici contenenti piombo. Ancora tra i sintomi dell'intossicazione da piombo rientrano la depressione, l'emicrania, l'irrequietezza, l'irritabilità, la difficoltà di concentrazione, l'indebolimento della memoria, l'insonnia, le allucinazioni, la debolezza e i dolori muscolari, la nausea e le indigestioni. Le gengive possono diventare bluastre, può manifestarsi anche paralisi delle estremità, cecità, disturbi mentali e persino follia.

L'intossicazione può causare anche impotenza maschile, sterilità e anemia. Il consumo di alcool facilita il depositarsi del piombo nei tessuti morbidi, incluso il cervello. I danni più gravi sono a carico del cuore, del fegato, dei reni e del sistema nervoso. Alti livelli di piombo possono causare carenza di proteine e se si presenta anche carenza di vitamina E la probabilità di intossicazione è maggiore.

La cura più usata in caso di avvelenamento da piombo consiste in una dieta a base di calcio, iniezioni di una soluzione di cloruro di calcio e l'assunzione di vitamina D. Il calcio impedisce l'accumularsi del piombo nel corpo riducendone l'assorbimento nel tratto

intestinale. Una quantità insufficiente di calcio permette l'accumularsi del piombo nel sangue, nelle ossa e nei tessuti morbidi.

La vitamina C somministrata in dosi che possono raggiungere i 6 grammi al giorno può favorire l'eliminazione del piombo. Sono efficaci anche gli aminoacidi cisteina e metionina e gli altri minerali. La tiamina ha un effetto molto potente nei confronti di questa tossina. Un modo efficace per prevenire l'avvelenamento da piombo è l'assunzione quotidiana di piccole quantità di alginato di sodio. L'alginato di sodio è una sostanza non nutritiva che si trova nelle alghe kelp del Pacifico e viene utilizzata nella preparazione di diversi cibi per dare una consistenza più densa. Si attacca al piombo presente e lo trasporta fuori dal corpo. La particolare vulnerabilità dei bambini è accresciuta dal fatto che essi sono particolarmente esposti all'assunzione di piombo, per esempio se nutriti con latte artificiale preparato con acqua ricca di piombo, ovvero per ingestione di frammenti di vernice al piombo.

I farmaci utilizzati in caso di avvelenamento da piombo esercitano un'azione "chelante" sul metallo, ovvero molecole in grado di legare il piombo formando un complesso stabile che viene escreto. I più utilizzati per questa terapia sono il calcio-EDTA (calcio disodico edetato), il diemercaprola (DMSA o BAL) e la penicillamina, un derivato della penicillina che però non ha azione antibatterica, ma solo chelante.

Un'assunzione eccessiva di piombo può venire dal consumo di distillati alcolici di non chiara provenienza e cibi conservati in ceramiche smaltate a piombo, cotte a temperatura insufficiente per permettere una corretta fissazione del piombo ed evitare che particelle del minerale possano passare negli alimenti. I regolamenti attuali hanno abbassato il contenuto di piombo permesso nelle ceramiche, ma i prodotti di provenienza estera non seguono gli stessi regolamenti.

Alcuni integratori di calcio sotto forma di farina di ossa possono essere contaminati dal piombo. L'avvelenamento da piombo può venire anche dal consumo di acqua acida e dolce che erode il piombo delle tubature, presenti negli edifici costruiti prima degli anni '30, dal metallo per saldare i tubi di rame usato sino al 1986, dai cibi contenuti in recipienti saldati con il piombo (nel 1987 tutti i fabbricanti americani, ad eccezione di una percentuale del 15,9% rispettavano il regolamento che prevede l'uso di altre sostanze), da vernici a base di piombo, cosmetici, sigarette (a causa dell'insetticida a base di piombo usato per il tabacco), dalla combustione del carbone, da scaglie di vernici o rivestimenti a base di piombo e dai

gas di scarico dei motori. L'accumulo di piombo nel corpo umano legato ai gas di scarico dei motori è causato direttamente dall'inalazione e indirettamente dal piombo che si deposita nel terreno e nelle piante lungo le autostrade e nelle zone urbane. Attualmente esiste un certo grado di protezione grazie all'introduzione delle marmitte catalitiche; tuttavia la benzina al piombo è ancora in commercio.

Anche se il livello di inquinamento da piombo nell'aria si è abbassato, rimangono dai 4 ai 5 milioni di tonnellate accumulate nel terreno negli anni '70. Le persone che coltivano terreni nelle vicinanze di strade o autostrade dovrebbero far analizzare il terreno.

***Il piombo nei suoli.*** Quello che si è potuto constatare in tanti anni di studio, è che tra il piombo presente nel terreno e quello rinvenuto nelle piante c'è un legame lineare. Esso si concentra principalmente nelle radici e solo una piccola parte del piombo accumulato viene trasportata all'apparto fogliare. Essendo un metallo pesante, abbiamo già specificato che tali sostanze hanno una spiccata affinità cationica per cui la presenza di cationi fa sì che si leghi in maniera abbastanza stretta con le argille.

Il piombo deprime la respirazione mitocondriale, altera il processo fotosintetico dei vegetali rallentando il metabolismo e quindi lo sviluppo dell'intera pianta.

Il piombo può quindi essere presente nel suolo per diverse ragioni e in diverse forme. L'inquinamento che ne deriva è difficilmente schematizzabile e valutabile, specialmente nel suolo dove i fattori interagenti sono molteplici e di diversa natura.

Come gli altri metalli pesanti giunto al terreno, da qualsiasi fonte esso provenga, che sia di tipo agricola, urbana o industriale, è scarsamente mobile e soprattutto non è soggetto a biodegradazione, anche perché non ha alcun ruolo nella nutrizione di piante ed animali; elevate concentrazioni nei tessuti radicali delle piante provocano un cambiamento fisiologico e strutturale, che può portare ad un'inibizione dello sviluppo.

A titolo di esempio si accenna ad uno studio condotto da Pennelli *ed altri* nel 1999. Egli ha cercato di studiare gli effetti del piombo su una coltura d'orzo. L'esperienza è stata condotta in vasche di vegetazione da 1 m<sup>3</sup> in cui il suolo contenuto era alla capacità di campo. Prima della semina è stato inquinato da Pb sotto forma di solfato e dopo è stato lasciato a riposo ed esposto all'azione degli agenti atmosferici per 3 mesi, al fine di rendere il più uniforme possibile la distribuzione del contaminante.



# APAT

Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici

Confrontando le concentrazioni di piombo tra suolo di controllo e suolo trattato sono state trovate differenze significative. Immissioni di piombo nel terreno creano un rischio di inquinamento nella catena alimentare in quanto piante d'orzo tendono molto ad assimilarlo ed accumularlo nelle radici. La concentrazione all'interno di fusto e foglie raggiunge immediatamente, anche a basse dosi di Pb, la capacità massima di accumulo, facendo sì che ulteriori quantitativi di Pb rimangano nella radice.

## ***CAPITOLO III***

# ***TECNOLOGIE PER IL TRATTAMENTO DI SITI CONTAMINATI***

### **3.1 Il concetto di suolo**

Il suolo è una risorsa estremamente variabile nel tempo e nello spazio<sup>8</sup> ed è indissociabile dall'ambiente in cui evolve. La caratterizzazione dei diversi tipi di suolo e delle loro funzioni, in interazione con gli altri fattori ambientali, è indispensabile per valutare la sostenibilità delle molteplici iniziative, intraprese o ipotizzabili. È una risorsa difficile da indagare: costituito da materia minerale, organica, acqua ed aria, esso coinvolge parecchie discipline, dalla fisica alla chimica, dalla mineralogia all'idrologia e alla microbiologia. I suoli ed i loro molteplici orizzonti (gli strati, di diverso colore e consistenza, che si succedono dalla superficie al materiale roccioso profondo) non possono essere semplificati a seconda della singola disciplina che se ne occupa, nè lo studio può limitarsi ad una attività di laboratorio.

I parametri che descrivono un suolo e le sue parti sono molteplici e possono essere di tipo fisico, chimico, mineralogico, biologico. Se alcuni parametri hanno una varietà stagionale, altri variano nell'arco della stessa giornata. Alcuni parametri rimangono invariati per secoli (sono quei parametri che più propriamente colleghiamo all'azione dei fattori pedogenetici). Il suolo è anche una risorsa difficile da comunicare: la consapevolezza della sua crucialità è spesso legata alla cultura rurale e si è rapidamente dissipata in questi ultimi decenni. È

---

<sup>8</sup> Il suolo è caratterizzato da una variabilità laterale, anche a distanza di pochi metri, ed una variabilità verticale, che si riflette nella diversa morfologia e nelle diverse proprietà che emergono in singoli orizzonti del "profilo di suolo".

una risorsa tipicamente “locale” in quanto non si muove e fluisce come l’aria e l’acqua. Non è una risorsa illimitata, ma anzi è in rapido depauperamento quantitativo e qualitativo, soprattutto nelle aree più fertili del Pianeta, dove viene maggiormente sfruttato. Spesso le profonde interrelazioni fra qualità dei suoli e qualità delle altre componenti ambientali non sono accortamente valutate: molte volte si interviene con misure che tamponano gli effetti senza rimuovere le cause effettive, da collegare ad uso non sostenibile delle risorse pedologiche.

### **3.2 La qualità di un terreno**

In linea di principio, la qualità di un terreno può considerarsi buona quando essa non causa alcun danno agli esseri umani, alle piante e gli animali che vivono a contatto con esso e nello stesso tempo non altera lo svolgimento di cicli naturali che avvengono al suo interno. Se volessimo darne una definizione, la qualità del terreno è l’insieme delle caratteristiche che permettono di soddisfare gli utilizzatori, sia che esso sia volto ad un uso agricolo, edificabile o al mantenimento di aree protette.

Un qualsiasi terreno contiene accanto ai suoi elementi strutturali quali argilla, sabbia, limo, humus, una certa quantità di elementi sia di natura organica che inorganica, nonché altri composti diversi, in quantità e qualità, caratteristici per ogni suolo. La complessità dei suoli e la loro variabilità spaziale fanno sì che non sempre attraverso una descrizione e una rappresentazione semplificata sia possibile fornire un’informazione attendibile.

Una volta disperse nel suolo, le sostanze inquinanti possono migrare attraverso tutti i comparti ambientali con diverse modalità: sulla superficie topografica per effetto della gravità o del trasporto da parte delle acque meteoriche; nell’atmosfera per evaporazione o per trasporto da parte del vento; nell’immediato sottosuolo sempre per effetto della gravità o per lisciviazione da parte delle acque piovane; nelle falde acquifere, una volta superata la fascia di suolo insatura.

Bisogna precisare che l’inquinamento di un determinato sito o di una determinata falda può avere cause sia naturali che artificiali; quello naturale si verifica indipendentemente dalle attività umane e può essere dovuto sia a cause interne che esterne (l’acqua piovana che dilava atmosfera e suolo, e poi si immette nei veloci circuiti carsici è un tipico inquinamento naturale esterno; l’elevata salinità e/o l’alta temperatura dovute a particolari condizioni geologiche è un tipico inquinamento naturale interno). L’inquinamento



### **Capitolo III**

### **Tecnologie per il trattamento di siti contaminati**

artificiale consiste nell'immissione di sostanze nell'ambiente che possono essere tossiche sia per l'ambiente che per la salute umana. La pericolosità di un determinato fenomeno è essenzialmente legato a due fattori: la dose di introduzione nell'ambiente e la frequenza degli apporti. I fenomeni di deterioramento del suolo connessi all'antropizzazione sono continuamente in aumento e prevalgono sui fenomeni naturali, ad esempio il tasso di erosione provocato dagli interventi dell'uomo è 10-15 volte superiore a quello naturale (European Environment Agency , "Environment in the European Union at the turn of the century". 1999).

La presenza di sostanze estranee può danneggiare un terreno e così i comparti ambientali ad esso collegati. In linea generale, come già specificato, la qualità di un terreno non è compromessa fin tanto che non vengono arrecati danni ad essere umani, animali e piante e, i cicli naturali all'interno del terreno non vengono alterati.

Le sostanze che, oltre una certa soglia, non sono più tollerabili da parte degli organismi che popolano un determinato ambiente, possono essere molteplici. Questo ne rende difficile l'individuazione, e ancor più complessa l'eliminazione, che dovrà seguire criteri congrui che portino:

- ✓ A risultati soddisfacenti;
- ✓ Al giusto collocamento dei flussi secondari che si creeranno.

Tra le sostanze maggiormente inquinanti rientrano i cosiddetti metalli pesanti.

Per accertare la qualità di un sito, il primo passo è quello di caratterizzare il terreno avvalendosi di metodologie di campionamento specifiche.

Le aree di campionamento vanno adeguatamente scelte ed un primo metodo può essere quello di suddividerle in:

- ✓ Aree residenziali o a verde pubblico;
- ✓ Aree agricole;
- ✓ Aree industriali.

Essendo diversi gli usi, ci si aspetta, già a monte di un eventuale studio, dei valori di concentrazione delle sostanze presenti differenti.

Un sito contaminato ha valori di concentrazione di contaminati superiori a determinati valori prestabiliti, che in alcuni casi possono imporre l'adozione di interventi di bonifica, in altri, i valori rilevati possono essere tali da non destare situazioni di allarme, ma comunque vanno tenuti sott'occhio.

Un sito può essere nocivo per una propria pericolosità intrinseca dovuta per esempio a radioattività naturale, minerali di mercurio, arsenico, etc. L'origine naturale nulla toglie alla pericolosità di questi siti e pone comunque la necessità di tenere comportamenti adatti a ridurre il rischio che ne deriva e eventualmente, di imporre questi comportamenti per via normativa.

Per concludere possiamo dire che il suolo va considerato, alla stregua delle altre risorse, come finito e non rinnovabile, nel senso che i fenomeni di rigenerazione del suolo, attraverso processi chimici, fisici e biologici delle rocce sottostanti, sono lentissimi. Nei climi umidi si stima che siano necessari in media 500 anni per la formazione di 2,5 centimetri di suolo.

La conservazione del suolo e delle sue funzioni, fondamentali per la stessa sopravvivenza dell'uomo, rivestono pertanto un ruolo di particolare rilevanza per le generazioni presenti (per evitare o ridurre i danni delle frane e delle alluvioni) e per quelle future. L'approccio al "monitoraggio" e alla "tutela" di questa risorsa dovrebbe essere considerato con maggiore attenzione.

### **3.3 Le tecnologie di bonifica utilizzate nel trattamento di siti contaminati**

In base alle metodologie utilizzate, le tecniche di bonifica si possono distinguere in **biologiche**, **chimiche**, **fisiche** e **termiche**. In generale i trattamenti biologici fanno uso di microrganismi per i quali l'inquinante costituisce nutrimento con degradazione dello stesso in anidride carbonica ed acqua; i trattamenti chimici, sfruttando opportune reazioni, trasformano gli agenti inquinanti in sostanze meno tossiche; i trattamenti fisici utilizzando le differenti caratteristiche della sostanza inquinante e del terreno consentono una separazione della fase inquinante, la sua rimozione ed il successivo trattamento; i trattamenti termici mirano sia a distruggere che immobilizzare il contaminante tramite la fusione del mezzo che lo contiene.

Inoltre, le tecnologie possono essere ulteriormente suddivise in base al luogo dove avverrà la bonifica: bonifiche **in situ** (se i metodi sono applicati direttamente sul luogo della contaminazione) o **ex situ** (se la bonifica avviene a seguito della rimozione dei volumi inquinati). I metodi ex situ si suddividono ulteriormente in **on site**, se il trattamento è effettuato sul luogo, e **off site** se i volumi inquinati sono trasportati in impianti diversamente localizzati.

### Capitolo III

### **Tecnologie per il trattamento di siti contaminati**

Ricapitolando, le tecnologie di bonifica possono essere suddivise in:

- ✓ Chimiche: realizzate mediante trattamenti chimici che trasformano gli inquinanti in composti meno tossici o meno mobili;
- ✓ Fisiche: realizzate mediante sistemi idonei a separare il contaminante dalla matrice solida o liquida, per ottenerli in forma concentrata;
- ✓ Termiche: realizzate mediante processi che inducono la separazione dell'inquinante per volatilizzazione o desorbimento o per fissarlo in fusione con la matrice solida o ancora per distruggerlo termicamente;
- ✓ Biologiche realizzate sfruttando le capacità degradative dei microrganismi.

Sono descritte di seguito alcune delle tecnologie più utilizzate nel trattamento dei siti contaminati.

- ✓ **Aspirazione di vapori dal suolo (Soil Vapor Extraction) e Air Sparging**: sono sistemi trattamento in situ, ovvero senza asportazione di terreno inquinato, che si basano su un principio fisico di separazione della frazione volatile degli inquinanti dalle frazioni solide del suolo mediante l'aspirazione eseguita attraverso pozzetti ed aspiratori. Lo SVE (Figura 3.1) si applica quindi su inquinamento di tipo organico con forte presenza di sostanze volatili o semivolatili (benzine, prodotti raffinati dal petrolio, alcuni clorurati) che dopo essere state aspirate sono trattate mediante sistemi a combustione termica o catalitica. Quando il sistema di aspirazione è accoppiato ad un sistema che "inietta" aria nel sottosuolo (Air Sparging, Figura 3.2), si aumenta il tasso di rimozione degli inquinanti e, iniettando aria al di sotto della tavola d'acqua della falda sotterranea, si recuperano anche gli inquinanti presenti nelle acque sotterranee. Tale iniezione causa un arricchimento di ossigeno nel sottosuolo, che stimola ed incrementa l'azione di microrganismi presenti, in grado di degradare biologicamente gli inquinanti organici, con ulteriore beneficio per l'efficacia della bonifica.

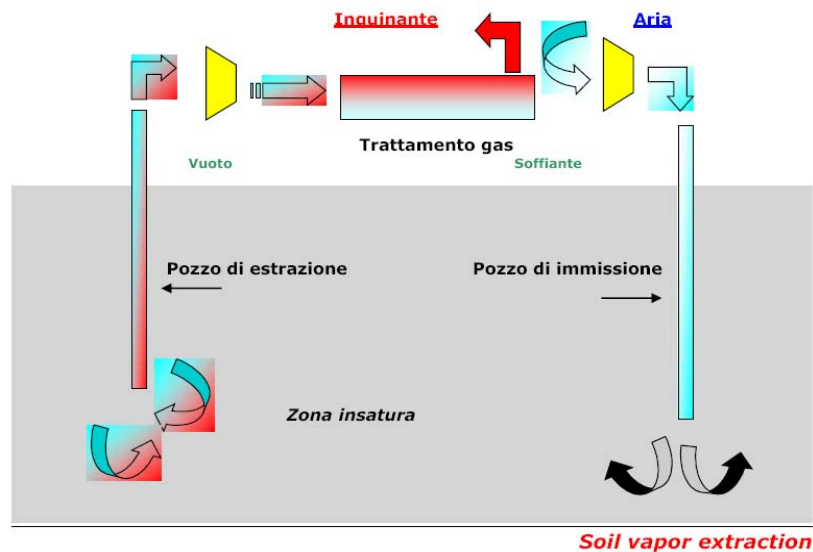


Figura 3.1\_ Schema relativo alla tecnologia Soil Vapor Extraction (SVE)

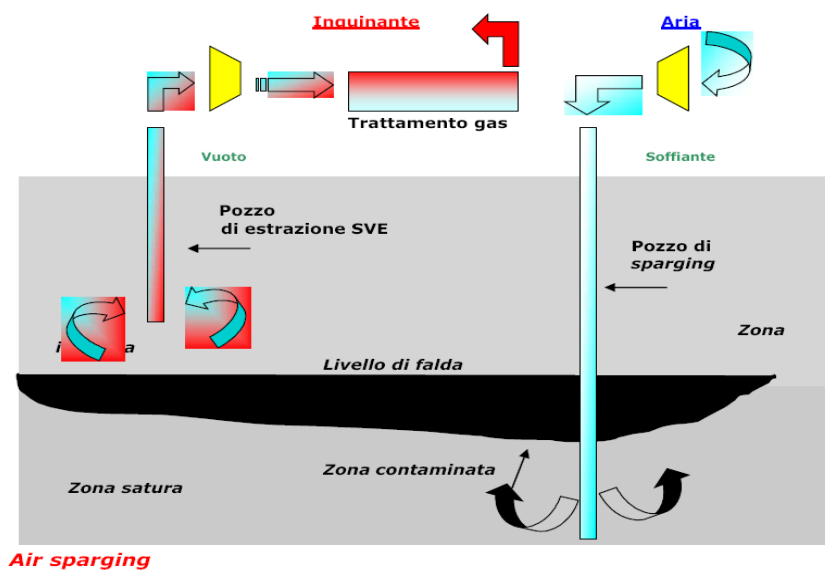


Figura 3.2\_ Schema relativo alla tecnologia Air Sparging

- ✓ **Soil flushing/Bioflushing:** il metodo (in situ) consente l'estrazione degli inquinanti dal terreno dopo averli trasferiti nella fase liquida. Il fluido di lavaggio è in genere costituito da acqua arricchita con reagenti chimici opportunamente scelti, che sono in grado, per contatto con i terreni inquinati, di dissolvere o disperdere l'inquinante nel liquido stesso, che è quindi recuperato mediante idonei sistemi di estrazione. L'acqua estratta carica di inquinanti, è opportunamente trattata con impianti mobili. Questa tecnica ottiene buoni risultati in terreni inquinati sia da composti organici sia da metalli, anche con concentrazioni piuttosto rilevanti, inoltre possono essere

applicati congiuntamente a metodi biologici, nel qual caso si parla di Bioflushing. Fra tutti i metodi è, però quello che ha costo di applicazione più elevato, a causa della complessità degli impianti necessari e del sistema di monitoraggio e controllo.

- ✓ **Pump&Treat:** tale termine si riferisce alla bonifica di acque sotterranee inquinate mediante estrazione con pozzi allineati o disposti su linee sfalsate. I pozzi permettono di estrarre acque contaminate per convogliarle agli impianti di trattamento senza diffusione degli inquinanti.
- ✓ **Desorbimento Termico** (Figura 3.3): tale sistema produce il riscaldamento del terreno inquinato fino a temperature sufficienti a vaporizzare i composti organici volatili e semivolatili, che poi sono trattati con ossidanti, filtri o condensatori. Si possono distinguere due sistemi principali basati sulla temperatura, alta e bassa. Nel primo caso si va dai 90°C ai 320°C e la percentuale di abbattimento di idrocarburi petroliferi raggiunge anche il 95%. I sistemi di trattamento termico hanno come vantaggi principali di poter essere applicati mediante unità mobili di rapida installazione e con tempi di applicazione non eccessivamente rilevanti, nonché la possibilità di applicazione a terreni anche altamente inquinati da inquinanti di vario genere. Come svantaggi principali hanno in genere la necessità di un pretrattamento fisico dei terreni e un accurato monitoraggio in corso d'opera.

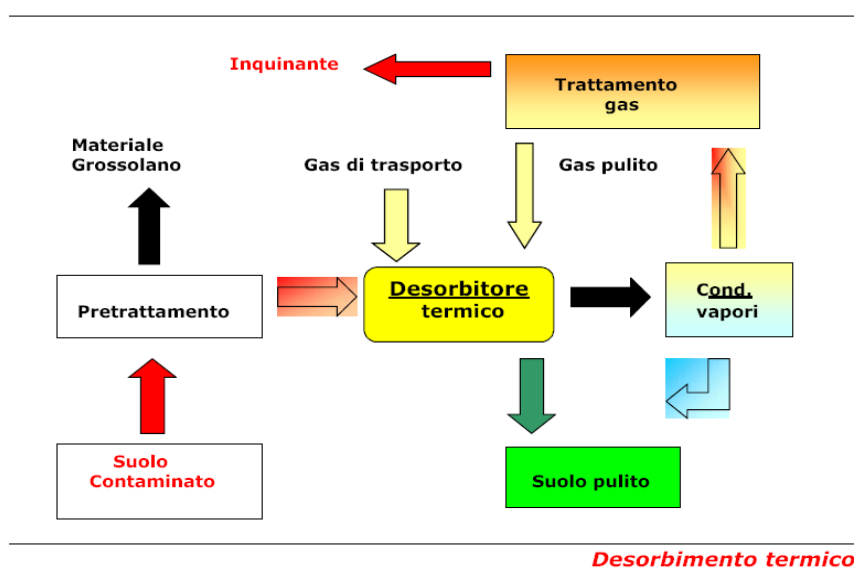


Figura 3.2\_ Schema relativo alla tecnologia di Desorbimento Termico

- ✓ **Landfarming e Biopile:** il landfarming è un trattamento biologico che utilizza l'azione degradativa di microrganismi per abbattere le concentrazioni di inquinanti. Consiste nello stendere un terreno contaminato sopra un letto sabbioso, sistemando un manto impermeabile al fondo dello stesso per proteggere il sottosuolo. Questo terreno così disposto è periodicamente dissodato per garantire un'efficace miscelazione fra i microrganismi naturalmente presenti, o eventualmente inoculati, l'ossigeno, i nutrienti e le sostanze contaminate (idrocarburi e altre sostanze organiche). Paragonato alle altre tecnologie, il landfarming è un trattamento relativamente semplice da installare e da mantenere, ma poiché è strettamente dipendente dalle condizioni climatiche (quasi tutti i processi, infatti, si bloccano sotto ai 10°C) è difficile stabilirne precisamente i tempi di realizzazione. Le biopile sono anch'esse una tecnica di trattamento biologico dei terreni contaminati e consistono nella stesa di strati successivi di terreno inquinati sopra un telo impermeabile di base e la loro successiva copertura con un altro telo, impermeabile o semi-impermeabile. Tra uno strato e l'altro è interposto un sistema di tubi forati con il quale far circolare all'interno della pila i fluidi di degradazione. Tali fluidi possono essere costituiti da ossigeno o miscele degradative con acqua e nutrienti, che incrementano la capacità dei microrganismi presenti di abbattere le concentrazioni degli inquinanti presenti. Tale sistema può essere applicato a terreni contaminati anche con elevate concentrazioni di sostanze organiche (in genere idrocarburi) ed ha un tempo di applicazione piuttosto breve.
  
- ✓ **Soil Washing:** i sistemi di lavaggio ex situ dei terreni inquinati prevedono l'utilizzo di impianti mobili o semi-mobili nei quali i terreni inquinati scavati sono messi in contatto con miscele di estrazione che rimuovono gli inquinanti (figura 3.4). Tale sistema è applicabile ad una vasta gamma di sostanze inquinanti, come metalli pesanti e contaminanti organici di varia origine. Per l'applicazione di tale sistema si opera una selezione preliminare dei materiali scavati separando i terreni a granulometria fine (<2 mm), in cui sono concentrate il 90% delle sostanze inquinanti, dai terreni grossolani. Come fattori limitanti al sistema si possono considerare la complessità di alcune miscele di lavaggio e la necessità di trattare il fluido acquoso residuo.

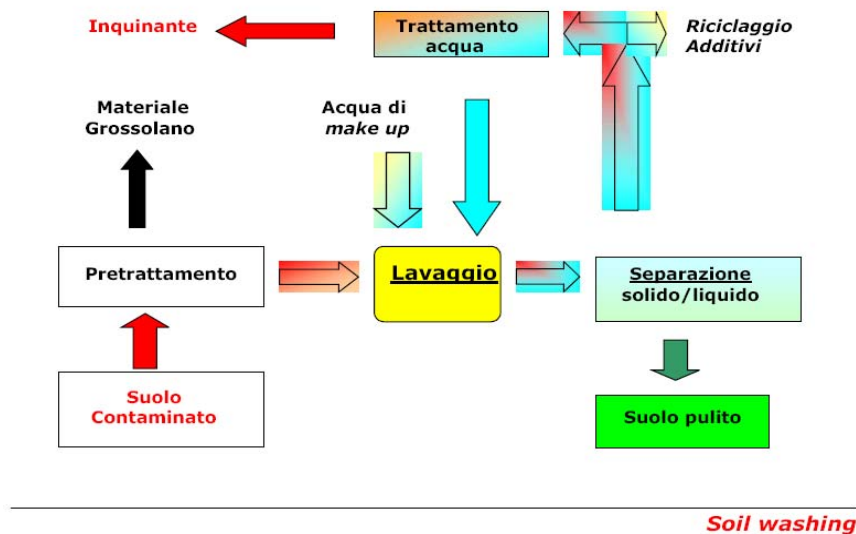


Figura 3.4\_ Schema relativo alla tecnologia Soil Washing

- ✓ **Solidificazione/stabilizzazione:** la solidificazione è una tecnologia che impiega cementi idraulici, gesso, silicati, calce o altri materiali idonei a legare gli inquinanti in una matrice solida. La destinazione del materiale così inertizzato può essere la discarica o il riutilizzo come materiale di riempimento nelle pavimentazioni stradali o in edilizia. La stabilizzazione invece rende meno mobile l'inquinante. Solidificazione e stabilizzazione sono tecnologie adatte per inquinanti inorganici, adottate anche a conclusione di altre forme di bonifica come il soil washing e la bioremediation.
- ✓ **Estrazione con solventi** (Figura 3.5): Si tratta di una tecnologia applicata on site in combinazione con altri metodi quali la bioremediation, la solidificazione/stabilizzazione, l'incenerimento e la vetrificazione. La rimozione dell'inquinante viene assicurata da una fase di estrazione con idonei solventi, segue una fase di separazione solido/liquido con metodi termici o meccanici. Il solvente viene recuperato per distillazione, l'inquinante viene avviato al trattamento finale di inertizzazione o incenerimento. Viene applicata in presenza di inquinanti organici, organoclorurati, idrocarburi e pesticidi. Non è applicabile su inquinamenti inorganici ed è limitata da granulometrie fini e elevati contenuti di umidità della matrice solida.

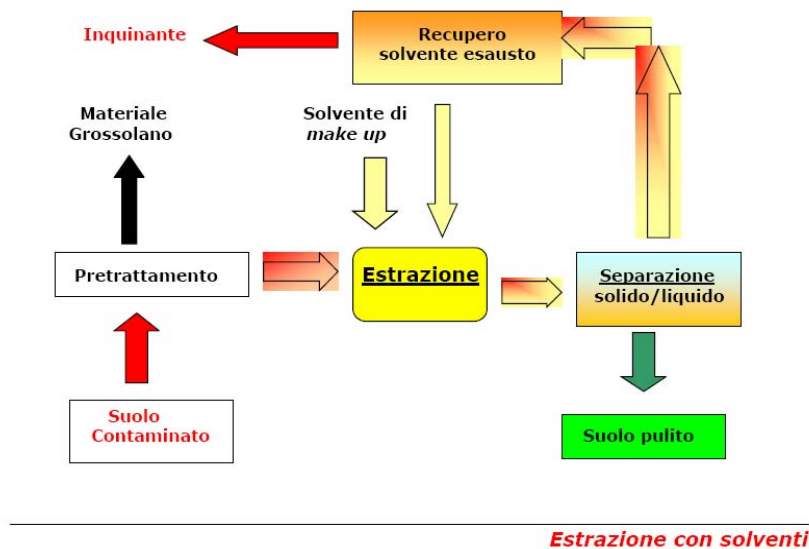


Figura 3.5\_ Schema relativo all'Estrazione con solventi

- ✓ **Dual phase extraction:** tecnologia da applicare in situ che consente di rimuovere contestualmente gli inquinanti (composti volatili alogenati e non e idrocarburi) nella zona satura e nella zona insatura del terreno. Una soluzione minimale consiste nel realizzare l'abbassamento della falda con conseguente aumento dello spessore della zona insatura all'interno della quale vaporizzare le sostanze inquinanti. Tale procedura prevede l'impiego di pompe sommerse e porta alla rimozione sia della fase vapore che di quella liquida. Spesso la dual phase extraction (Figura 3.6) viene associata alla bioremediation.

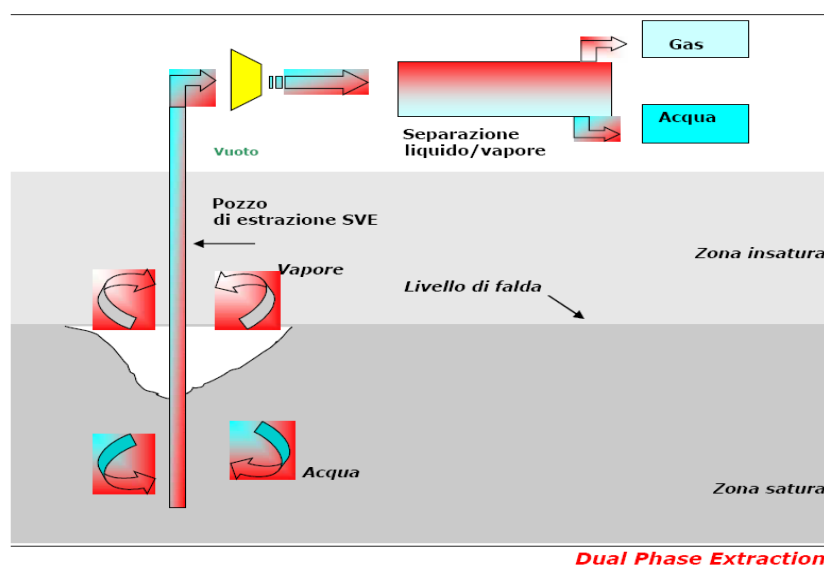


Figura 3.6\_ Schema relativo alla tecnologia Dual Phase Extraction



- ✓ **Elettrocinesi/elettrosmosi (ECRTs):** tecnologia derivata dalla geotecnica, che impiega un basso valore di corrente continua. Questa viene applicata al terreno attraverso elettrodi di materiale opportuno (acciaio, grafite) in modo da stabilire un potenziale elettrico dell'ordine del Volt/cm. È utilizzata per il risanamento di metalli pesanti, sostanze organiche (idrocarburi pesanti, IPA, benzene), applicata anche nel caso di falde contaminate. L'efficacia del trattamento dipende dalla percentuale di acqua contenuta nel terreno: una volta applicata la corrente si verificano elettromigrazione, elettroforesi ed elettrosmosi.
- ✓ **Incenerimento:** tecnologia che prevede l'invio a impianti di trattamento termico ad alta temperatura del materiale contaminato. I composti organici subiscono processi di volatilizzazione e ossidazione con apporto di ossigeno. Gli impianti più usati sono i forni rotanti, i combustori a radiazione infrarossa con apporto d'aria e il letto circolante. I gas prodotti devono essere trattati, gli acidi vengono neutralizzati, il particolato deve essere abbattuto e le ceneri inertizzate. L'incenerimento è particolarmente idoneo per idrocarburi clorurati, PCB e diossine e per esplosivi.
- ✓ **Phytoremediation:** per i suoli sta acquisendo un ruolo sempre più importante l'utilizzo diretto di vegetali per il trattamento di terreni, fanghi, sedimenti e acque inquinate. La coltivazione, e talora il raccolto di piante in un sito inquinato è una tecnica di bonifica esteticamente qualificante, di tipo passivo e con supporto energetico solare, che può essere adottata per inquinamenti superficiali di livello basso o moderato. Con tale sistema possono essere trattati inquinanti come metalli, pesticidi, solventi, greggio ed anche policiclici aromatici. Alcune tipologie di piante possono degradare, o metabolizzare gli inquinanti di tipo organico, mentre altre possono contenere e stabilizzare i metalli agendo come filtri o trappole. Il vantaggio di tale applicazione è la possibilità di poter controllare completamente il circuito di irrigazione, recupero e rilancio delle acque in assoluta sicurezza, ma si ha come contropartita la necessità di disporre di vaste aree.
- ✓ **Barriere Permeabili Reattive:** il sistema consiste nella realizzazione di barriere permeabili permanenti, semi-permanenti o mobili, trasversalmente al flusso di inquinanti che si sposta nel sottosuolo attraverso le acque sotterranee. I

contaminanti sono rimossi attraverso la barriera, mediante processi di tipo biologico, fisico e chimico. Le barriere, infatti, possono contenere dei catalizzatori a base metallica, agenti chimici, nutrienti, ossigeno, etc. Tale sistema ha ottima efficacia con inquinanti di tipo organico (BTEX, Organoalogenati, etc.) e con diversi metalli, e sono attualmente in fase di primissima applicazione anche impianti per il trattamento dei PCB. Le barriere permeabili hanno diversi vantaggi rispetto ai sistemi convenzionali d'estrazione e trattamento di fluidi.

- ✓ **Bioventing:** tecnologia operante in situ che fornisce ossigeno e, se necessario, nutrienti minerali ai microrganismi presenti nel terreno. E' particolarmente indicata per suoli insaturi contaminati da idrocarburi. Non e' adatta su terreni di matrice eterogenea, poco permeabili o prossimi a falde. Il bioventing e' impiegato anche su terreni edificati, ha un basso impatto ambientale e un costo contenuto.
  
- ✓ **Biosparging:** tecnologia analoga alla precedente che si applica in situ accelerando l'azione della flora batterica autoctona con immissione di aria o ossigeno e nutrienti. Si adotta su contaminanti adsorbiti dalle particelle del terreno sotto il livello di falda. Puo' essere combinata con il Soil Vapor Extraction o l'Air sparging in presenza di sostanze volatili. E' indispensabile monitorare l'area trattata con piezometri posti a valle rispetto al movimento della falda. I risultati di questa tecnologia sono condizionati dalla permeabilità della matrice da trattare, dalla distribuzione degli inquinanti, dalla concentrazione e dalla loro biodegradabilità (Figura 3.7).

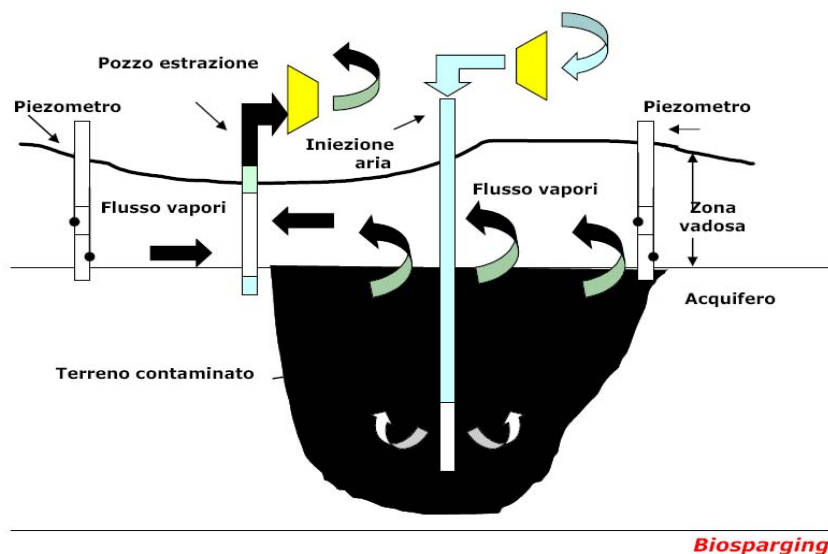


Figura 3.7\_ Schema relativo alla tecnologia Biosparging

- ✓ **Natural attenuation:** tutti gli inquinanti biodegradabili vengono naturalmente abbattuti, osservando il comportamento della popolazione microbica, soprattutto in suoli saturi e nella falda acquifera, si possono realizzare cantieri di Natural attenuation o di Intrinsic bioremediation. Tali tecnologie consistono nel monitoraggio della natura e della distribuzione dei contaminanti, nell'analisi dei fattori critici che influenzano i processi di degradazione naturale (temperatura, acidità, basicità, concentrazione di nitrati, nitriti, ammoniaca, solfati, fosfati, etc.), verifica della popolazione microbica e della progressiva diminuzione del volume della matrice contaminata e della concentrazione degli inquinanti. Tale procedura, per altro lenta, non è applicabile in presenza di inquinanti non degradabili, di contaminazione che possa veicolare sostanze pericolose per la flora, la fauna, il patrimonio naturale o per la salute dell'uomo.

### 3.4 La scelta della metodologia più idonea

In primo luogo andranno fatte considerazioni inerenti la tecnologia stessa. In particolare si dovrà esaminare:

- ✓ i limiti di efficacia del metodo di trattamento e il livello di sviluppo e di confidenza delle tecnologie applicabili;
- ✓ la presenza di effetti indesiderati collaterali al trattamento, quali rumore, cattivi odori, produzione di polveri e vibrazioni, mobilitazione di sostanze inquinanti;

- ✓ il rischio di incidenti associato al metodo di trattamento in relazione al sito.

Di non minor importanza è la natura dei contaminanti che devono essere trattati.

Gli inquinanti rilasciati nel suolo vanno incontro a una serie di fenomeni di migrazione, trasformazione e ripartizione tra le varie componenti del suolo stesso (gas interstiziale, particelle solide, acqua), che determinano sia l'estensione spaziale e temporale della contaminazione, sia la possibilità che essi vengano a contatto con l'uomo e con gli organismi sensibili dell'ambiente.

In generale, essi si possono diffondere dal luogo del rilascio muovendosi in superficie con l'acqua piovana, disciolti in essa o trascinati insieme ai detriti, verso l'atmosfera per volatilizzazione diretta o portate dal vento con la polvere, verso il sottosuolo dilavati dall'acqua piovana o, se in forma fluida, percolando direttamente verso il basso.

La via di migrazione nel sottosuolo è anche la più importante, in genere, per l'estensione spaziale che può assumere l'inquinamento quando viene veicolato da una falda mobile e per la persistenza temporale che ci si può attendere da sostanze assorbite nel terreno.

I fenomeni di trasporto e trasformazione sono in genere complessi e dipendono sia dalle proprietà chimico-fisiche delle sostanze coinvolte nell'inquinamento, sia dalle caratteristiche geologiche ed ecologiche del sito.

In particolare, per quanto riguarda la tipologia di contaminazione deve essere valutata:

- ✓ la biodegradabilità, ossia la resistenza all'attacco microbiologico;
- ✓ le caratteristiche chimico-fisiche che caratterizzano la mobilità e la persistenza dei composti nei suoli (solubilità, volatilità, tensione di vapore, etc.);
- ✓ la forma in cui l'inquinante è presente, se adsorbita sul suolo, disciolta nelle acque o si presenta come prodotto libero negli spazi interstiziali tra le particelle di suolo;
- ✓ la tossicità degli inquinanti, che determina le misure di prevenzione e sicurezza durante le operazioni di bonifica.

È riportata in Tabella 3.1 una matrice di applicabilità delle diverse tecniche di bonifica dei suoli inquinati in relazione alle proprietà chimico-fisiche e biologiche dei contaminanti organici, assai utile nella fase iniziale di scelta della tecnologia ottimale.

	Estrazione di vapori	Soil flushing	strippaggio	Elettrocinesi	phytoremediation	Trattamenti termici	Stabilizzazione solidificazione	Isolamento	Landfarming	compostaggio	Soil washing	Discarica	incenerimento	Desorbimento termico	Bioreattori
Idrocarburi policiclici aromatici	□	■	■	□	□	■	■	■	■	■	■	■	■	■	□
Composti organici volatili	□	□	□	□	□	■	■	■	□	□	□	■	■	■	■
Composti organici semi-volatili	■	■	■	□	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	□
Altri composti chimici (Ammine aromatiche, nitrobenzene)	■	□	■	□	■	■	■	■	■	■	□	■	■	■	■
Pesticidi	—	□	—	—	□	■	■	■	■	□	■	■	■	■	■
PCB, diossine e furani	□	□	—	—	□	■	■	■	—	—	□	■	■	■	□
■ applicabile — non applicabile □ potenzialmente applicabile															

***Tabella\_3.1 Matrice di applicabilità delle diverse tecnologie in funzione delle caratteristiche degli inquinanti (fonte: elaborazione dati A. Colombo P. Perenni "Caratterizzazione degli inquinanti organici nella bonifica dei suoli", 2000)***

La Tabella 3.1 è stata realizzata tenendo conto dell'applicabilità o meno delle tecnologie di bonifica unicamente sulla base delle proprietà degli inquinanti; non sono considerati altri aspetti che, inevitabilmente, influiscono sulla scelta finale della tecnica migliore (aspetti economici, tecnici, sociali, ambientali).

Le diverse tecniche di bonifica, tuttavia, sono confrontabili solo se permettono il raggiungimento e il rispetto dei limiti di concentrazione definiti a livello normativo.

Altri fattori che possono influenzare la scelta della tecnologia di bonifica da adottare, oltre che influire sul costo complessivo della bonifica sono legati strettamente alle caratteristiche del sito e alla matrice da decontaminare (terreno saturo, terreno insaturo, falda).

Influenzano la scelta e l'efficienza di un intervento di bonifica:

- ✓ il tipo di suolo (permeabilità, omogeneità);
- ✓ la vicinanza e la vulnerabilità dell'acquifero, l'idrogeologia del sito, la prossimità dei punti di prelievo della falda, le condizioni meteorologiche locali;
- ✓ la facilità di accesso al sito, l'estensione e la profondità della zona contaminata, la disponibilità di infrastrutture e la prossimità di insediamenti;
- ✓ lo spazio disponibile per il trattamento.

In Tabella 3.2 e in Tabella 3.3 sono indicati alcuni dei parametri condizionanti, relativi alla matrice suolo e alle caratteristiche del sito, che ne determinano l'applicabilità delle diverse

tecnologie (Fonte: A. Colombo P. Perenni “Caratterizzazione degli inquinanti organici nella bonifica dei siti inquinati”, 2000).

CARATTERISTICHE DELLA MATRICE	
<b>DISTRIBUZIONE GRANULOMETRICA</b>	Influisce sul trasporto degli inquinanti e di un fluido. Per trattamenti ex situ, influisce sulla frazione in peso di materiale contaminato. Nel caso di trattamenti biologici in fase slurry, influisce sull'energia necessaria alla miscelazione/sospensione della torbida. Nel lavaggio, influisce sulla separazione fisica delle particelle solide e sulla riduzione di volume contaminato. Nei sistemi di desorbimento termico, influisce sulla velocità di trasferimento di calore nel materiale contaminato e sulla produzione di polveri.
<b>CONTENUTO DI ARGILLA</b>	Influisce sui meccanismi di interazione dei contaminanti con la matrice solida e sulla loro ripartizione tra le fasi.
<b>pH</b>	Può influire sul comportamento chimico-fisico dei contaminanti e sull'attività biologica. Inoltre può danneggiare i macchinari se $< 2$ o $> 12$ .
<b>UMIDITA'</b>	Influisce sull'attività microbica, sul trasporto di aria e acqua nel sottosuolo, sull'energia richiesta per i trattamenti termici, sulla stabilizzazione.
<b>CAPACITA' DI SCAMBO IONICO</b>	Influenza il comportamento di alcuni ioni metallici.
<b>POTENZIALE DI OSSIDO-RIDUZIONE</b>	Può influire sul comportamento chimico-fisico dei contaminanti e sulla attività biologica.
<b>NUTRIENTI</b>	Sono necessari per l'attività microbica. Il loro contenuto è una caratteristica della matrice, ma può essere modificato
<b>CONCENTRAZIONE BIOMASSA ADATTA</b>	Influisce direttamente sulla quantità di substrato biodegradato nell'unità di tempo

**Tabella\_3.2 Parametri condizionanti l'applicabilità delle diverse tecnologie relativi alle caratteristiche della matrice**

CARATTERISTICHE DEL SITO	
<b>SUPERFICIE DA RISANARE</b>	Influisce sui costi di indagine pre-trattamento, e sul quantitativo di materiale da trattare
<b>SPESSORE DA RISANARE</b>	Per i trattamenti in situ, può ad esempio influire sulle portate di fluido (aria, acqua) estratti o iniettati, mentre per i trattamenti ex situ si fa riferimento ai volumi da trattare
<b>PROFONDITA' DELLA CONTAMINAZIONE DAL PIANO CAMPAGNA</b>	Influisce sulla profondità fino alla quale è necessario caratterizzare il sito. Per i trattamenti ex situ influisce sui costi di escavazione, mentre, nel caso di interventi in situ, può influire sulla profondità dei pozzi
<b>PROFONDITA' ACQUIFERO</b>	Influisce sulla diluizione dei contaminanti nella zona satura
<b>FLUTTUAZIONE DEL LIVELLO DELLA FALDA</b>	E' da tenere in considerazione nei trattamenti in situ di zone sature insature per la scelta della profondità dei pozzi e del tratto filtrante. In presenza di LNAPL, ne influenza la distribuzione alla frangia capillare
<b>GRADIENTE IDRAULICO FALDA</b>	Influisce sulla velocità darciana delle acque sotterranee e quindi sulla distribuzione dei contaminanti e sull'estensione dell'inquinamento

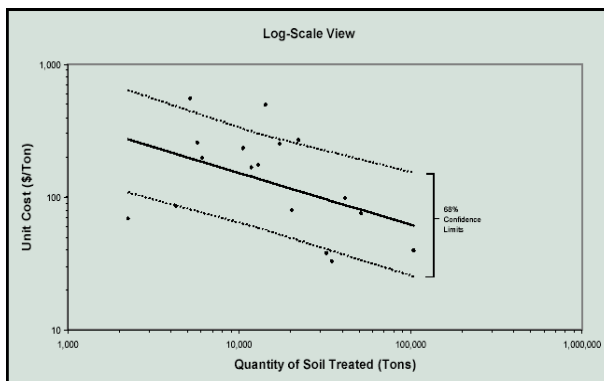
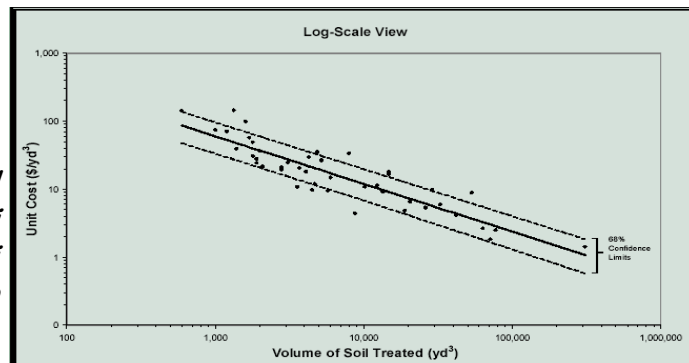
**Tabella\_3.3 Parametri condizionanti l'applicabilità delle diverse tecnologie relativi alle caratteristiche del sito**

Riferendoci alla fattibilità tecnica di una tecnologia, non è comunque sufficiente ad individuare la tecnologia ottimale per l'eliminazione degli inquinanti che contaminano un sito a costi sopportabili.

L'applicazione di una tecnologia di bonifica deve essere valutata anche in funzione della quantità del materiale da trattare: alcune tecnologie possono risultare più convenienti per grandi volumi da trattare (ad esempio lo strippaggio) mentre altre tecnologie (ad esempio l'incenerimento) se applicate a grandi volumi possono diventare proibitive.

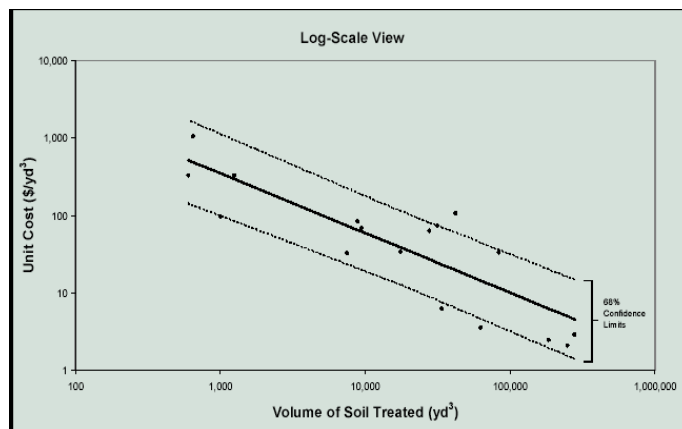
Di seguito (Figure 3.8, 3.9, 3.10) sono riportati dei grafici relativi ad uno studio realizzato dall'EPA nell'anno 2000, relativo ad alcuni degli interventi di bonifica realizzati negli Stati Uniti, in cui sono stati messi in correlazione i costi unitari del trattamento di bonifica con i volumi di suolo trattato<sup>9</sup>. Per ogni grafico in particolare sono riportati i valori puntuali e l'intervallo di confidenza

**Figura 3.8\_ Costo unitario del trattamento di bioventing negli Stati Uniti in funzione dei volumi di terreno trattato ( $1\text{yd}^3 \approx 0,76\text{ m}^3$ ).**



**Figura 3.9\_ Costo unitario del trattamento di desorbimento termico negli Stati Uniti in funzione dei volumi di terreno trattato ( $1\text{yd}^3 \approx 0,76\text{ m}^3$ ), in particolare sono riportati i valori puntuali e l'intervallo di confidenza.**

**Figura 3.10\_ Costo unitario del trattamento dello strippaggio negli Stati Uniti in funzione dei volumi di terreno trattato ( $1\text{yd}^3 \approx 0,76\text{ m}^3$ ), in particolare sono riportati i valori puntuali e l'intervallo di confidenza.**



Per la diversità delle condizioni del mercato delle bonifiche tra gli Stati Uniti e il contesto italiano, i costi unitari delle tecnologie possono essere poco significativi, tuttavia dallo

<sup>9</sup> U.S. Environmental Protection Agency: "Remediation Technology, Cost Compendium year 2000",

studio dell'EPA è emersa, almeno per quanto riguarda il bioventing, il desorbimento termico e sistemi di Pump & Treat, una correlazione di inversa proporzionalità dei costi e la quantità di volume trattato, con importanti economie di scala, riconducibili soprattutto all'incidenza dei costi fissi.

I risvolti economici ed ambientali della bonifica comportano la necessità di valutare i tempi necessari all'adempimento delle operazioni di bonifica. Infatti, nel definire il valore economico devono essere considerati, oltre ai costi complessivi dell'intervento, anche gli oneri commessi al mancato o parziale utilizzo del sito durante i lavori ed i possibili profitti derivabili dalla bonifica legati alla rivalutazione economica dell'area in seguito al risanamento. I tempi di intervento, se lunghi, possono scoraggiare gli investimenti sull'area, in quanto è difficile prevedere l'evoluzione del mercato nel lungo periodo.

Infine, per la scelta della migliore tecnologia di bonifica devono essere valutati anche i diversi fattori economico e sociali. L'intervento di bonifica, infatti, deve essere inserito nell'ambito della pianificazione territoriale.

La normativa nazionale prevede, in relazione alla specifica destinazione d'uso diverse concentrazioni soglia di contaminazione nel suolo nel sottosuolo e nelle acque sotterranee, oltre le quali deve realizzata l'analisi di rischio, facendo una distinzione tra siti ad uso *verde pubblico privato e residenziale* e siti ad uso *commerciale e industriale*, mentre le aree destinate alla produzione agricola e all'allevamento saranno regolamentate con Decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio di concerto con i Ministri delle attività produttive della salute e delle politiche agricole e forestali.

L'analisi di rischio costituisce un criterio quantitativo che stabilisce se le concentrazioni riscontrate nel sito siano tollerabili, e nel caso non lo siano di quanto esse vadano ridotte.

L'analisi di rischio, prevede che siano valutati dati analitici (natura, quantità e distribuzione spaziale delle sostanze inquinanti), dati idro-geologici, topologici, meteorologici, ma anche dati ecologici e sociali (demografia, ecologia, destinazione d'uso attuale, futura o possibile del sito) per valutare l'effettiva minaccia che il sito pone per la salute dell'uomo e dell'ambiente.

E' evidente che la destinazione d'uso finale del sito influisce sia nella determinazione degli obiettivi di bonifica, ma anche nelle future prospettive di sviluppo dell'area.

Grandi aziende potrebbero, infatti, contribuire economicamente agli interventi di bonifica nel caso abbiano, come contropartita, la possibilità di investire nell'area.



## ***CAPITOLO IV***

### ***CASI STUDIO: LA BONIFICA DI SITI CONTAMINATI DA PIOMBO***

#### **4.1 Rimozione del Piombo da un terreno calcareo, per mezzo di Decontaminazione Elettrocinetica e aggiunta di EDTA (S. Amrate,T, D.E. Akretche, C. Innocent, P. Seta)**

In letteratura sono riportati diversi casi studio che mostrano la possibilità di rimozione del Piombo per mezzo della *Decontaminazione Elettrocinetica*.

È una metodologia di bonifica “in situ” sviluppata principalmente per terreni argillosi a bassa permeabilità (McCoy and Associates, Inc., 1992; Acar & Alshaivabkeh, 1993), dove altre tecnologie, quali ad esempio Pump and Treat, divengono poco pratiche (Wong *ed altri*, 1997). Applicando, tramite due elettrodi (quello positivo, o anodo, generalmente realizzato in grafite con diametro di 8-10 cm; quello negativo, o catodo, costruito invece in filo di rame) infissi nel terreno, una corrente continua, si consegue un efficace intrappolamento dei metalli con possibilità di rigenerazione degli strumenti e dei reagenti utilizzati. Gli ioni positivi disciolti nella fase acquosa migrano, per elettrosmosi, assieme alle molecole d'acqua, verso il catodo e vengono quindi rimossi dal suolo (utilizzando una pompa per aspirare in superficie il fluido contaminato raccolto entro il catodo).

Uno dei principali vantaggi nell'adozione di questa tecnologia è legato al contenuto, o meglio, al controllato movimento della specie contaminante, con una significativa riduzione della dispersione di contaminante (Alshawabkeh *ed altri*, 1999).

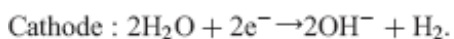
Tuttavia, non mancano alcune preoccupazioni: inquinanti rimossi potrebbero, con relativa facilità, essere trasferiti nei liquidi circolanti ai contorni, per essi è pertanto necessario prevedere un trattamento adeguato prima dello scarico nell'ambiente.

Particolare attenzione va anche prestata se, per migliorare l'efficienza del trattamento, si ricorre all'utilizzo di particolari reagenti chimici. È bene verificare che eventuali reazioni reagente-terreno, reagente-contaminante, non portino alla formazione di composti con tossicità superiore a quelli di partenza.

Come già accennato, l'applicazione della corrente al terreno comporta anche l'elettrolisi dell'acqua, ovvero la dissociazione delle molecole di  $H_2O$  in ioni  $H^+$  ed  $OH^-$  che migrano anch'essi rispettivamente verso il catodo e l'anodo. La generazione del fronte acido è fondamentale ai fini dell'efficienza del processo elettrocinetico, per i seguenti motivi:

- ✓ Gli  $H^+$  possono sostituirsi con facilità agli ioni metallici adsorbiti alle particelle di suolo, liberando tali ioni in soluzione e rendendoli quindi disponibili alla migrazione verso il catodo;
- ✓ Le condizioni di pH basso presenti entro il fronte acido, favoriscono la solubilizzazione di metalli ed ossidi metallici, facilitandone quindi la raccolta al catodo.

Di seguito si riportano le reazioni dell'acqua all'anodo e al catodo.



Gli ioni idrogeno hanno una mobilità nettamente maggiore degli ioni idrossile. Quindi, teoricamente si dovrebbe assistere ad una acidificazione del terreno, tuttavia, spesso (Acar ed Alshawabkeh, 1993; Yeung e Al, 1996), il potere tampone, dovuto presenza dei carbonati e allo scambio cationico, crea un ritardo nella migrazione ioni  $H^+$ , evitando il fenomeno.

Un problema nell'applicazione di questa tecnologia può essere legato alla presenza degli ioni idrossile. Questi, circolando nel terreno, immobilizzano la specie metallica formando idrossidi metallici insolubili, rendendo inefficiente l'estrazione elettrocinetica.

Altra complicanza può nascere da reazioni geochimiche competitive che si possono verificare, in particolar modo in terreni fini, a causa dell'elevata attività superficiale delle

particelle che li compongono (Yeung *ed altri*, 1997). Per evitare questo problema, spesso si ricorre all'utilizzo di specie complessanti ad un elettrodo, agevolando la mobilitazione e l'estrazione del metallo (Wong *ed altri*, 1997). Agenti chelanti, come l'**acido etilenediamintetracetico (EDTA)** sono stati indicati per la decontaminazione di siti contaminati da metalli pesanti (Lo e Yang, 1999; Kedziorek e Bourg, 2000; Kim *ed altri*, 2003). Yeung *ed altri* (1996) hanno studiato l'effetto dell'EDTA per la rimozione del piombo dalla caolinite. I risultati dello studio hanno indicato una migrazione del 90% dell'inquinante verso l'anodo. Wong *ed altri* (1997) hanno studiato possibilità di estrazione del piombo e dello zinco da un terreno sabbioso. Il reagente di chelazione (anche in questo caso si parla di EDTA) trasportato, solubilizza i precipitati metallici ed i complessi risultanti sono trasportati verso l'anodo con riscontro di efficienze soddisfacenti. La rimozione è stata possibile anche in presenza di carbonati e solfati.

Non si è comunque esenti da svantaggi, in primis il notevole sovraccosto legato all'apporto di EDTA, che ossidato all'anodo (Juang *ed altri*, 1999), deve anche essere rigenerato. Juang e Wang (2000) hanno realizzato un recupero simultaneo dei metalli e dell'EDTA dalle loro soluzioni chelate usando una cellula di elettrolisi di due camere separate da una membrana di scambio cationico. I metalli depositandosi sul catodo rendono possibile il recupero dell'EDTA.

Di seguito viene riportato un caso studio, che condotto per far vedere come la decontaminazione elettrocinetica porti a risultati migliori con l'utilizzo di EDTA.

Il terreno in esame era un terreno algerino contaminato da piombo. L'agente inquinante derivava da una fabbrica di batterie situata a 12 chilometri ad Est di Algeri vicino ad una zona agricola. Simultaneamente è stata studiata l'occasione di trattare e riciclare i liquidi, con ricorso a opportuni reagenti chimici ed inserendo membrane di scambio ionico.

#### **4.1.1 Materiali e metodi**

I campioni di terreno contaminato sono stati prelevati vicino allo scarico industriale, situato a 12 chilometri ad Est di Algeri. In Tabella 4.1 sono riportate le proprietà fisiche e chimiche del suolo in esame.

Table 1

Physico-chemical properties of the contaminated soil

Parameter	Data
pH	7.30±0.02
Moisture content (%)	17.4±0.6
Ignition loss at 550 °C (%)	5.0±0.9
Active calcareous (%)	4.9±0.7
C.E.C. (meq/100 g)	4.82±0.17
Organic matter (%)	1.26±0.11
Lead ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	4432±275
Nickel ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	139±13
Cadmium ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	22±8
Quartz (%)	45.0
Calcite (%)	24.5
Dolomite (%)	1.6
Gypse (%)	1.4
Albite (%)	8.3
Chlorite (%)	7.3
Kaolinite (%)	6.3
Illite (%)	2.4
Orthoclase (%)	3.2

***Tabella 4.1\_ Proprietà chimico-fisiche del terreno in questione***

In primo luogo è stato determinato, dopo avere mantenuto il terreno a 378 e a 823 K rispettivamente, il contenuto di umidità e la temperatura di ignizione.

Dopodiché, il terreno è stato lasciato essiccare all'aria e quindi compresso in un vaglio (con apertura a 2 millimetri) per la setacciatura. Le analisi sono state condotte sul setaccio, dimensioni a cui le particelle mostrano una maggiore reattività.

In soluzione di KCl è stato determinato il pH del terreno e in un Calcimetro di Bernard è stato analizzato il componente calcareo attivo. La capienza di scambio cationico (C.C.E.) è stata determinata con il metodo dell'acetato di ammonio e la materia organica è stata calcolata sulla base dell'ossidazione del dicromato del potassio. Il campione (1.00 g) è stato digerito in una miscela di concentrato di  $\text{HNO}_3$  (5 ml) e HCl (20 ml) e portato vicino al limite di essiccazione secondo la procedura sviluppata da Kimbrough e Wakakuwa (1989). Il digerito è stato lavato in una soluzione all'1% di  $\text{HNO}_3$  e 1% di HCl, e filtrato. Il filtro ed il residuo sono stati scaldati in 5ml di HCl e sono stati analizzati usando uno spettrofotometro di Varian AA110.

Ai raggi X sono state determinate le forme mineralogiche dei solidi del terreno, tramite estrazione chimica sequenziale è stata valutata la mobilità degli agenti inquinanti.

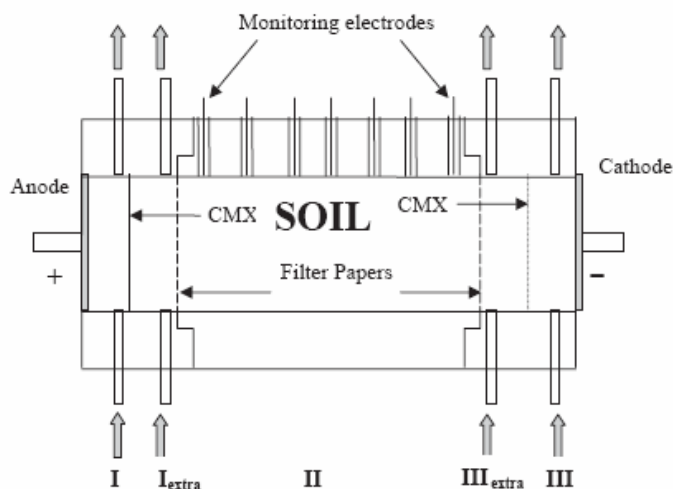
Infine la valutazione del potere tampone del terreno è stata realizzata secondo la procedura usata da Yeung *ed altri* (1996).

#### **4.1.2 Apparato sperimentale**

Le prove elettrocinetiche sono state effettuate in un apparato cilindrico in Teflon suddiviso in tre scompartimenti (più due addizionali). La Figura 4.1 fornisce una descrizione schematica dell'apparato sperimentale.

Lo scompartimento centrale (II) (lunghezza=12.5 centimetri, diametro interno=2.5 centimetri) contiene il campione e dei filtri, sostenuti da una griglia di nylon rigida, (maglia=2 millimetri), lo separano dalla zona anodica e da quella catodica (Whatman N85). La circolazione degli elettroliti da serbatoi graduati separati (250 ml ciascuno) viene resa possibile attraverso una pompa peristaltica multicanale (Watson Marlow 502 S) ad una portata di 15 ml/mn. Omogeneizzando il liquido, è consentita la fuoriuscita del gas generato agli elettrodi. Elettrodi di titanio platinato (diametro=2.5 centimetri) sono disposti alle estremità.

Usando membrane di scambio cationico, su ciascun lato, si crano due scompartimenti aggiuntivi. La circolazione dell'elettrolita nello scompartimento (Iextra) e (III) è effettuata usando lo stesso serbatoio, di modo che la deposizione galvanica del piombo ne consenta il recupero. Un importo pesato (circa  $90.0 \pm 2.0$  g) di terreno è stato inserito nello scompartimento centrale e particolare attenzione è stata prestata per evitare la formazione di eventuali sacche di gas. Prima della disposizione negli altri scompartimenti, il campione è stato bagnato con acqua deionizzata in una posizione verticale fino a che i flussi di affluenza e di uscita non sono diventati uguali. Il campione finale ha un tenore d'acqua medio di  $17.0 \pm 0.5\%$ .



**Figura 4.1\_ Schematizzazione dell'apparato sperimentale**

La tensione applicata viene supportata da una potenza di alimentazione (Consort E802) costante in tutti gli esperimenti effettuati. Per gli esperimenti A e D assume un valore di 15.5 V, di 19.5 V per gli esperimenti E-F. La tensione attraverso la cella è misurata per mezzo di una lamina di platino (diametro=1 millimetro) collegata ad un tester ed inserita ad una profondità di 3 millimetri del terreno, usando il catodo come riferimento.

L'EDTA è disponibile in forma acida o come sale disodico.

La formazione del legame coordinato fra gli ioni metallici e l'EDTA è possibile per la presenza di quattro gruppi acetati e due atomi di azoto con una coppia di elettroni liberi che rendono il legame metallo-EDTA altamente stabile.

È stata effettuata la registrazione della composizione chimica dei liquidi circolanti secondo le condizioni di gestione, riportate in Tabella 4.2. A questo punto si è quindi passati agli esperimenti elettrocinetici.

Composition of the circulating fluids used during the electrokinetic experiments, duration: 240 h, applied electric field: 1 V cm<sup>-1</sup>

Run	Electrolyte I	Electrolyte I <sub>extra</sub>	Electrolyte III <sub>extra</sub>	Electrolyte III
A	H <sub>2</sub> O	Not used	Not used	H <sub>2</sub> O
B	NaOH (0.20 M)	Not used	Not used	EDTA (0.05 M)
C	NaOH (0.20 M)	Not used	Not used	EDTA (0.10 M)
D	NaOH (0.20 M)	Not used	Not used	EDTA (0.20 M)
E	NaOH (0.20 M)	EDTA (0.10 M)	EDTA (0.10 M)	EDTA (0.10 M)
F	NaOH (0.20 M)	EDTA (0.10 M) pH<5	EDTA (0.10 M)	EDTA (0.10 M) pH<5

**Tabella 4.2\_ Composizione dei fluidi circolanti usati durante l'esperimento elettrocinetico, per una durata di 240 h sotto l'azione di un campo elettrico di 1 V/cm**

#### 4.1.3 Risultati

Dalla Tabella 4.1 si evince che il terreno studiato ha un grado di pH prossimo a 7 e un contenuto basso di materia organica. L'analisi dei metalli mostra un alto livello di contaminazione, con concentrazioni di Pb particolarmente alte, che potrebbe essere spiegate dalle attività industriali relative alla fabbrica di batterie. Il terreno in esame contiene oltre il 24% di calcite (CaCO<sub>3</sub>) e circa l'1.6% di dolomite (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). La diffrazione ai raggi X indica una presenza elevata del contenuto di quarzo (45%) e di minerali argillosi (27.5%).

Di seguito sono riportati alcuni grafici significativi relativi al terreno studiato.

Il primo (Figura 4.2) riporta il potere tampone del terreno, evidenziando come processi naturali del terreno si oppongano a variazioni di pH. Il segno meno presente nell'asse delle y indica l'aggiunta di acido, mentre i valori positivi rappresentano un'aggiunta alcalina. L'inclinazione della curva indica una resistenza apprezzabile del terreno al cambiamento di pH specialmente nel campo acido. Effettivamente, un'aggiunta di 100 µl HNO<sub>3</sub> (0.5 M.) altera il pH del surnatante di solo 0.2-0.3 unità.

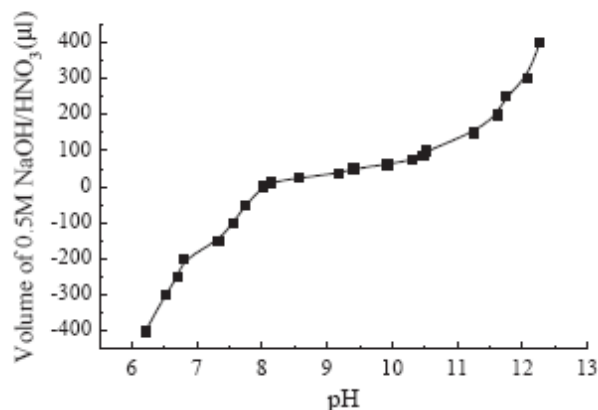


Figura 4.2\_ Potere tampone del suolo contaminato

La tabella 4.3 riporta i risultati ottenuti dallo studio della divisione del piombo nelle diverse frazioni geochimiche. Si può dire che per la maggior parte il piombo è adsorbito sulle superfici minerali. Più di 71% della concentrazione totale è presente nel metallo che contiene la frazione Fe-Manganese, il 9.50% di piombo è limitato ai carbonati che quindi potrebbero essere alterati dal cambiamento di pH. Visto il basso contenuto della materia organica, soltanto 3% di piombo è stato ritrovato in questa frazione.

Speciation of lead in the different geochemical fractions of the soil according to the procedure of Tessier et al. (1979)

Fraction	Lead (mg g <sup>-1</sup> )
F <sub>1</sub> : Exchangeable	0.041
F <sub>2</sub> : Carbonates-bounded	0.428
F <sub>3</sub> : Fe-Mn oxides bounded	3.211
F <sub>4</sub> : Organic matter bounded	0.135
F <sub>5</sub> : Residual	0.691

Tabella 4.3\_ Contenuto di piombo nelle diverse frazioni geochimiche del suolo contaminato

La quantità di piombo prontamente solubile e scambiabile non eccede l'1%. Per concludere, fino a 15% di piombo è stato ritrovato nella frazione residua, che potrebbe essere difficile da rimuovere.

In Figura 4.3 è mostrato l'andamento della corrente durante l'esperimento: ad un aumento di intensità di corrente nella fase iniziale corrisponde la diminuzione da un certo punto in poi in relazione composizione chimica dei fluidi.



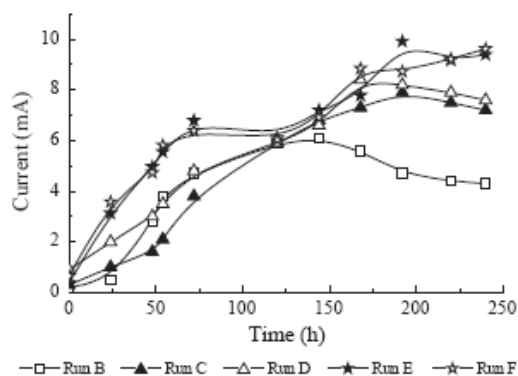


Figura 4.3\_ Variazioni di corrente durante l'esperimento elettrocinetico

In Figura 4.4 è mostrato l'andamento del pH dell'elettrolita, durante una delle prove; in Figura 4.5 quello del suolo.

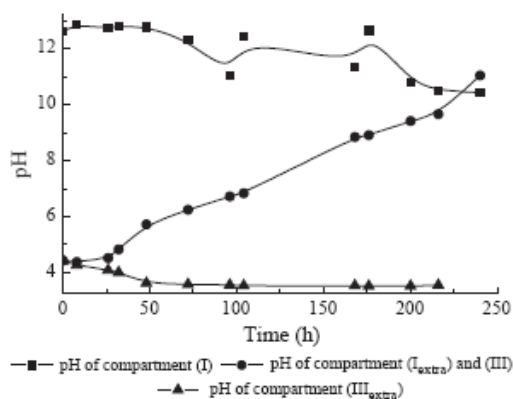


Figura 4.4\_ Andamento del pH dell'elettrolita

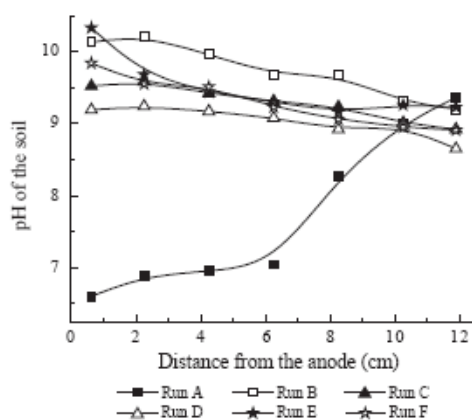
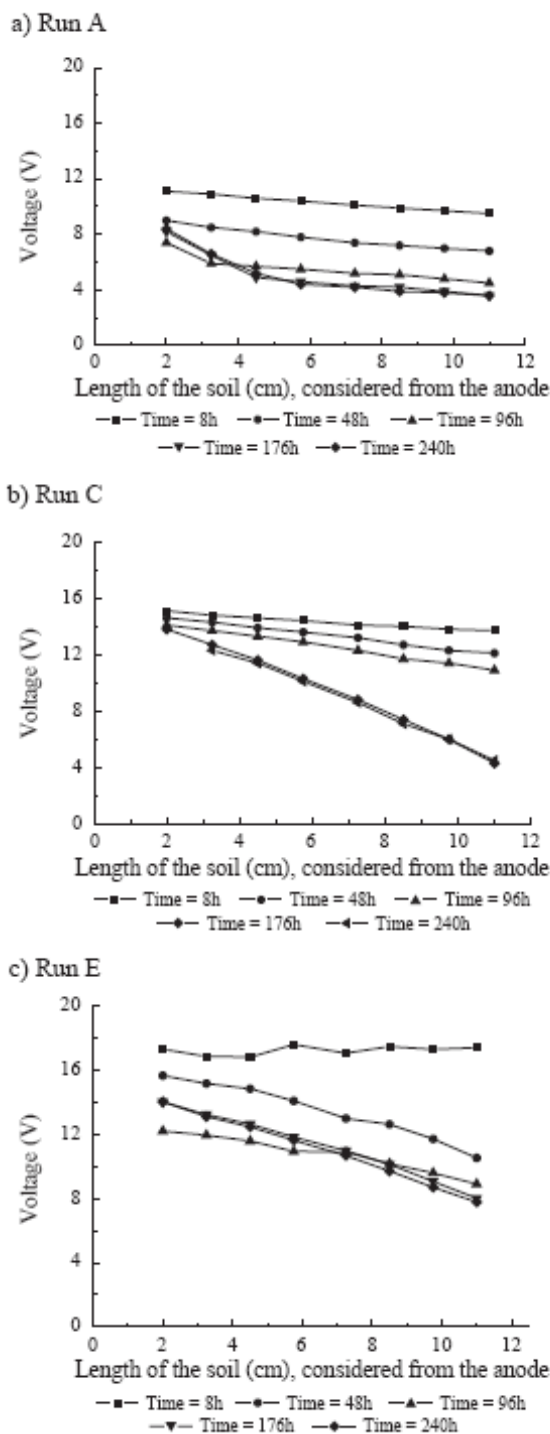


Figura 4.5\_ Andamento del pH del suolo

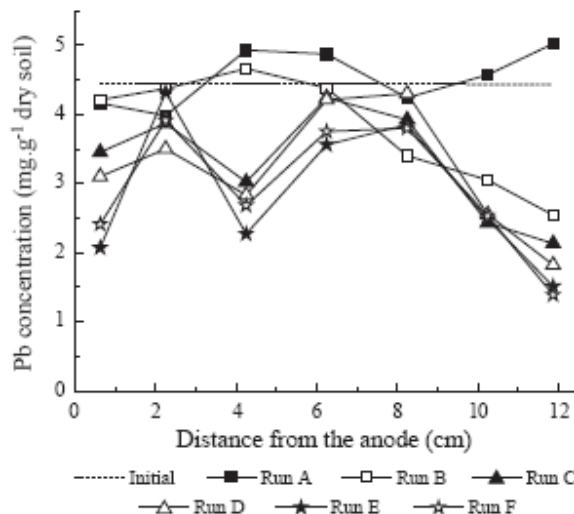
Inoltre sono state eseguite misure sui voltaggi (Figura 4.6).



**Figura 4.6\_ Evoluzione del voltaggio in funzione della distanza dal catodo**

Infine vengono riportati i risultati relativi alla concentrazione di piombo (Figura 4.7).

*S. Amrate et al. / Science of the Total Environment 509 (2015) 103–112*



**Figura 4.7\_ profili relativi alla concentrazione finale di piombo**

Per verificare che tutto l'agente inquinante è stato preso in considerazione, è stato eseguito un bilancio di massa del piombo nei diversi comparti (terreno, liquidi, elettrodi, filtri e membrane). I risultati del bilancio di massa sono riportati in Tabella 4.4.

**Results of mass balance analysis and removal efficiency**

	Run A	Run B	Run C	Run D	Run E	Run F
Pb initial (mg)	414.90	398.70	409.50	405.00	427.70	425.96
Pb remained in soil (mg)	407.92	346.73	301.93	294.70	272.53	280.34
Pb recovered in fluids (mg)	9.40	41.91	48.77	50.28	96.69	75.24
Pb electrodeposited at anode (mg)	0.00	17.20	49.38	70.46	0.05	0.07
Pb electrodeposited at cathode (mg)	0.48	0.07	0.00	0.00	15.46	42.13
Pb (filter paper, membrane) (mg)	0.55	0.18	2.08	5.80	0.39	0.40
Mass balance (%)	101	102	98	104	90	93
Removal efficiency (%)	1.68	13.03	26.27	27.23	36.28	34.19

**Tabella 4.4\_ Bilancio di massa ed efficienza di rimozione**

L'equilibrio totale di piombo ha luogo fra 90 e 104%, che è considerato accettabile poiché il materiale studiato è stato prelevato da un luogo contaminato. Sulla stessa tabella, è anche riportata l'efficienza di rimozione ottenuta. Purtroppo, non sono stati effettuati controlli sull'affinità dell'EDTA. Di conseguenza, non può essere fatta nessuna considerazione riguardo al recupero del legante. Tuttavia, si potrebbe supporre che la quantità di Pb elettrodepositata, corrisponde all'EDTA recuperato.

#### **4.1.4 Discussione e conclusioni**

Durante il primo esperimento, dovendo essere usato come riferimento, la chimica degli elettroliti non era deliberatamente controllata. L'elettrolisi dell'acqua all'anodo ha prodotto protoni che migrando verso il catodo dovrebbero acidificare il mezzo ed aiutare il desorbimento di piombo. Tuttavia, questo fenomeno non avviene a causa dell'elevato potere tampone del terreno, dovuto alla significativa quantità di calcite (25%) presente nel terreno. D'altra parte, gli ioni idrossile generati tramite la riduzione di acqua al catodo, aumentano il pH nelle vicinanze dello scompartimento catodico e generano una precipitazione del metallo in questa zona. Gli idrossidi insolubili del metallo, generando zone di alta resistenza elettrica, fanno diminuire la conducibilità del liquido dei pori. In questo caso studio, il potenziale elettrico applicato ai contorni della cella è costante mentre la corrente varia. In questo modo una grande concentrazione delle specie dissolte contribuiscono alla circolazione di un'elevata corrente. Per contro, l'assenza di elementi portanti correnti causerà, per lo stesso potenziale elettrico applicato, un amperaggio basso. Si potrebbe supporre in questo caso un trasporto inefficace della sostanza inquinante perché l'espansione ionica è inefficiente. Questo risultato è confermato dalla distribuzione di piombo, che è molto poco alterata dopo l'applicazione della tensione. Soltanto 8.6 e 12.5% di piombo sono rimossi dalle sezioni adiacenti all'anodo e la maggior parte di piombo è stata ritrovata accumulata nella parte centrale della cella, e nella parte vicino al catodo. In queste zone, a causa della precipitazione di idrossidi, la mobilità del piombo è ridotta in modo drammatico e l'efficienza di rimozione del processo non eccede il 2%.

Secondo i risultati raccolti durante la prova di riferimento, sembra necessario aiutare il desorbimento dell'agente inquinante, prima del relativo trasporto. A causa della mobilità bassa dei protoni, l'estrazione elettrocinetica si pensa che migliori tramite l'iniezione di EDTA. Nell'esperimento sono state iniettate concentrazioni di 0.05-0.20 M. Idealmente, l'importo molare dell'EDTA minimo per rimuovere il piombo dovrebbe essere pari alla concentrazione di piombo nel terreno. Tuttavia, l'EDTA è un agente di chelazione non specifico e reagisce con altri metalli presenti in terreno. Di conseguenza, nella maggior parte degli studi condotti, per realizzare la massima estrazione del metallo da terreni contaminati, le concentrazioni molari di EDTA usate, superano la concentrazione molare di piombo nel terreno (Wong ed altri, 1997; Kim ed altri, 2003).

Sotto l'effetto del campo elettrico, il legante circola nel terreno e complessa il piombo presente. In questo modo l'anione che si forma comincerà a migrare verso il polo positivo. Tuttavia, per la stabilità della specie formata, il pH deve essere mantenuto alcalino ( $8 < \text{pH} < 10$ ). In ambiente acido, il complesso Pb-EDTA sarebbe probabilmente distrutto, generando quindi  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{H}_4\text{Y}$ . D'altra parte, se il pH è troppo alto, avrò una certa concorrenza fra la complessazione da EDTA e la precipitazione veicolata dagli ioni idrossile. Per questo si introduce una quantità di 0.20 M di NaOH per mantenere il pH in range ottimali.

Dall'analisi dei risultati si è ritrovata un'elevata concentrazione di piombo in corrispondenza dell'anodo, il che farebbe supporre la validità della formazione di un composto anionico del piombo con l'EDTA. L'efficienza di rimozione aumenta dal 13 al 26% quando si utilizza una concentrazione di EDTA tra 0.05 M. e 0.10 M. Per concentrazioni più elevate del legante (0.20 M), non sembrano esserci ulteriori miglioramenti.

L'obiettivo di questo lavoro era proporre un modo che consentisse un recupero dell'agente chelante per rendere competitiva l'estrazione elettrocinetica. Sicuramente l'aggiunta di EDTA da luogo, insieme al piombo, ad un complesso che migra verso l'anodo dove viene ossidato. Se il complesso viene distrutto il piombo rientra nel terreno. Una strategia per impedire che il complesso anionico raggiunga l'anodo, consiste nell'inserimento di una membrana di scambio cationico.

Alcune prove sono state eseguite mantenendo costanti le condizioni di lavoro, mantenendo tramite l'aggiunta di  $\text{HNO}_3$  un valore di pH di circa 5.0. Secondo Juang *ed altri* (1999), facendo diminuire il pH si rende il complesso Pb-EDTA meno stabile, aiutando così la deposizione galvanica del Pb. In queste circostanze sperimentali, l'efficienza di rimozione riguardo ai funzionamenti è di circa 36%. Oltre a recuperare il legante per mezzo delle membrane, l'acidificazione aumenta la deposizione galvanica di piombo da 14% fino ad un valore massimo di 38% con un buon recupero della quantità totale recuperata di agente inquinante. I risultati soddisfacenti sarebbero ottenuti se un periodo più lungo è assegnato al processo. Rinnovando i liquidi circolanti, inoltre, si potrebbero ottenere anche efficienze maggiori. Tuttavia, anche da altre prove non si è mai ottenuta un'efficienza maggiore all'85%.

In questo lavoro, è stata studiata la possibilità di trattare un terreno contaminato da piombo tramite decontaminazione elettrocinetica. L'introduzione di membrane di scambio ionico, ha permesso di verificare che, oltre ad impedire che i prodotti di elettrolisi interferissero durante il trattamento, è possibile il recupero di EDTA, così riciclabile e riutilizzabile.

#### **4.2 Bonifica di siti contaminati a piombo tramite immobilizzazione (James A. Ryan e Pengchu Zhang)**

Il Piombo è un metallo naturalmente presente nei terreni, può trovarsi in sedimenti, nelle acque superficiali e sotterranee. In terreni di natura agricola, la quantità di piombo può variare da 1 a 135 mg/kg con un valore medio di circa 11 mg/kg. Nei suoli "cittadini", invece, si riscontrano valori nettamente maggiori, che possono oscillare dai 1000 ai 50000 mg/kg. Da ciò si può dedurre la maggior parte di piombo riscontrato in aree di tipo urbano ed industriale è legato ad attività antropiche: emissioni industriali, emissioni veicolari e vernici esterne a base di piombo. Ulteriormente, quantità di piombo si riscontrano nel terreno in quanto usato come insetticida, è questo il caso dell'arseniato di piombo, oppure può essere aggiunto in qualità di fertilizzante. Il piombo è un agente inquinante che desta grandi preoccupazioni, in circa un terzo dei luoghi della National Priority List (NPL) ed oltre 400 altri siti sensibili si hanno concentrazioni eccessive di Pb nel terreno.

Quindi, lo sfrenato uso che se ne fa nella società odierna in diversi prodotti (vernici, additivi chimici, attrezzi ed armi, etc.), accoppiati con eliminazione inadeguata o il riciclaggio hanno indotto i sistemi ambientali (terreni) a trasformarsi in depositi per il metallo, dove non solo non viene smaltito, ma si accumula e persiste.

In accordo con il Centro di Controllo per le Malattie (CDC) l'avvelenamento da piombo è una delle malattie più comuni che interessa i bambini di giovane età.

Per questa ragione, in conseguenza agli studi condotti in tanti anni, il livello massimo di assunzione del piombo è passato da 25 a 10 µg/dL, si è riscontrato che già concentrazioni di 10-15 µg/dL possono ridurre notevolmente il quoziente intellettivo dei bambini e la capacità di apprendimento.

Riduzioni dell'utilizzo di piombo hanno mostrato riduzioni di piombo anche nel tasso di sangue dei bambini. Ridurre il piombo è importante e questo comporta anche un ottimo riscontro economico in quanto le cure hanno costi molto alti.

Va anche ricordato che esistono situazioni in cui anche concentrazioni non eccessivamente elevate possono essere nocive. In alcuni casi, lo stile di vita o particolari reazioni chimiche alterano l'esposizione e/o la biodisponibilità del Pb nel terreno, che nelle aree urbane sembra essere maggiore di quella nelle aree agricole. Anche l'estrazione mineraria può apportare grandi quantitativi di piombo.

Sono stati promossi molti studi con lo scopo di trovare delle modalità per ridurre i quantitativi di piombo presenti nel terreno e nelle acque.

I metodi di trattamento ipotizzabili sono diversi e legati alle caratteristiche chimiche e fisiche dei contaminanti e del suolo in cui sono ritrovati. La bonifica di siti contaminati da metalli spesso prevede trattamenti che tendono ad agire sulla solubilità, sulla densità, sulla distribuzione particellare, sull'attività superficiale, sulla suscettività magnetica, etc. Tramite l'utilizzo di acidi organici si possono solubilizzare specie adsorbite sulle argille. Con riferimento alla diversa densità dei metalli si può cercare di ottenere una separazione fisica dei metalli. In alternativa si potrebbe pensare un intrappolamento in una matrice solida o vetrosa.

Ovviamente la scelta oltre ad essere funzione dei risultati ottenibili è anche legata in maniera non trascurabile ai costi di applicazione.

In risposta alla necessità di trovare tecnologie economicamente vantaggiose per immobilizzare il Pb, è stato realizzato uno studio in collaborazione con l'Ohio State University per esaminare la possibilità di immobilizzazione del Pb tramite le rocce fosfatiche. Questo metodo è basato sull'ipotesi che i fosfati del Pb sono più insolubili dei minerali del Pb, i fosfati del Pb sono resistenti all'attacco acido e sono meno biodisponibili di altre forme del Pb. I metodi sperimentali utilizzati in questa ricerca sono studi in scala di laboratorio, e riguardano studi su resine, studi di dialisi, studi del terreno e studi d'alimentazione.

#### **4.2.1 Caso Studio**

Si è constatato che il Pb è precipitato velocemente ed efficacemente dalla soluzione da ortofosfato (P acquosa, da idrossiapatite, o dalla roccia fosfatica) per formare una serie di fosfati di Pb. Usando l'idrossiapatite e la fosforite naturale come fonte primaria P, si è dimostrata l'efficienza per quanto riguarda l'attenuazione del piombo nell'ambiente. Il prodotto finale di immobilizzazione del Pb è soprattutto l'idrossiromorfito

( $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), che è stabile anche a pH bassi (fino a 3). I risultati alla diffrazione chimica e ai raggi X, insieme ad altri tipi di analisi sostengono fortemente il meccanismo di dissoluzione di idrossiapatite e la precipitazione di idrossifiromorfite. La concentrazione acquosa di P è un fattore chiave nella determinazione dell'efficacia di immobilizzazione del Pb e della formazione di idrossifiromorfite, così come il pH è importante poiché determina la solubilità di idrossiapatite o della fosforite naturale. L'idrossiapatite o la fosforite naturale forniscono non soltanto il P per immobilizzare il Pb, ma forniscono il Ca per sostituire il Pb dai luoghi di scambio. Ciò è particolarmente importante in terreni e nei rifiuti solidi contaminati in cui la massa del Pb è nella forma labile piuttosto che solubile. Inoltre si è visto che l'idrossiapatite può immobilizzare efficacemente il Pb acquoso in presenza degli anioni comuni della soluzione del terreno:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , F,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ . Le concentrazioni di piombo sono state ridotte dai livelli iniziali di 5-100 mg/L fino a 15 µg/L tranne per valori di concentrazione molto alte di  $\text{CO}_3^{2-}$ , che di rado si trovano in terreni e scarichi contaminati. L'idrossiapatite è stato trasformato in idrossifiromorfite dopo reazione con  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , in presenza di  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ ; in clorofiromorfite ( $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ ) dopo reazione con  $\text{PbCl}_2$ ; ed in fluorofiromorfite ( $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ) dopo reazione con  $\text{PbF}_2$ . La dissoluzione dell'idrossiapatite seguita da precipitazione di idrossifiromorfite, di clorofiromorfite, o di fluorofiromorfite era il processo principale durante la reazione, ma può anche accadere l'adsorbimento del Pb per sostituzione con il Ca.

Si è anche indagato se la presenza di metalli come Zn, Cu, Ni, Cd, etc. attenuasse l'azione di immobilizzazione. Si è constatato che non solo non influiscono sull'immobilizzazione dell'idrossiapatite ma vengono anch'essi rimossi. Ovviamente fin tanto che le concentrazioni non sono tali da instaurare meccanismi competitivi.

L'idrossiapatite rimuove anche il piombo dal complesso Pb-EDTA, quindi potrebbe essere presa in considerazione per un'eventuale rigenerazione di questo reagente che come visto dallo studio precedente, viene utilizzato per rimuovere il piombo tramite decontaminazione elettrocinetica. I tempi di azione riscontrati in fase sperimentale sono stati di circa 16 settimane.

Inoltre sono stati condotti esperimenti per verificare se una presenza eccessiva di calcio potesse creare una certa instabilità, con sostituzione di Ca al Pb. In questi casi si è



osservato che nel terreno potrebbero esserci dei residui di Pb leggermente più elevati, mentre diminuisce piombo solubile e scambiabile.

#### **4.2.2 Conclusioni**

Negli esperimenti di alimentazione degli animali si è constatato che l'aggiunta di fosfato diminuisce la biodisponibilità del Pb nel terreno contaminato. Questo risultato, insieme agli esperimenti intrecciati che hanno permesso di verificare la stabilità dei precipitati anche in presenza di altri metalli e di calcio, hanno permesso di concludere che l'immobilizzazione chimica del piombo è un tecnologia di risanamento possibile con risultati buoni e costi relativamente contenuti.

### **4.3 Un sistema pilota per la fito-decontaminazione di suoli inquinati da piombo (Monica Bregante, Andrea Paganetto, Paola Magistrelli, Luigi Martella, Franco Gambale, GianAttilio Sacchi, Alberto Rivetta e Maurizio Cocucci)**

Come ripetuto più volte, l'inquinamento del suolo dovuto all'accumulo di metalli come conseguenza delle attività umane sta continuamente e drammaticamente aumentando. Principali cause di contaminazione sono l'accumulo di rifiuti urbani, l'utilizzo di fertilizzanti, il traffico motorizzato, gli inceneritori, le centrali termoelettriche, le emissioni industriali nocive, lo sfruttamento e dismissione di miniere. Questo tipo di inquinamento è uno dei maggiori problemi ambientali nei paesi industrializzati con potenziali gravi conseguenze sulla salute umana. Molte evidenze, infatti, indicano che alte concentrazioni di metalli hanno conseguenze deleterie sulla salute (Patterson, Shirahata e Ericson, 1998; Xintaras, 1998). In molti casi tali effetti sono dovuti al fatto che gli ioni metallici possono sostituirsi ad altri ioni in alcuni processi biologici. In particolare è stato dimostrato che il piombo è carcinogenico, mutagenico e teratogeno; ha azione sui sistemi riproduttivo, nervoso, gastrointestinale, immunitario, renale, cardiovascolare, scheletrico, muscolare ed ematopoietico (Johnson, 1998 ). La decontaminazione di suoli inquinati da metalli è un problema estremamente difficile da trattare. I processi di decontaminazione di tipo meccanico e chimico-fisico, infatti, sono estremamente costosi e tendono a rimuovere l'attività biologica del suolo, modificandone le caratteristiche intrinseche. La bonifica di suoli inquinati da metalli mediante l'utilizzo di piante metallofite e/o agronomiche

(fitoestrazione) emerge quindi come una tecnica estremamente interessante (Gambale, *et al.*, 1996; Miceli, 2001).

#### **4.3.1 Caso Studio**

La fitoestrazione utilizza piante iperaccumulatrici di metalli od agronomiche che operano come pompe ad energia solare assorbendo dal terreno notevoli quantità di metallo che viene concentrato nella parte aerea della pianta (Baker, *et al.*, 1994 Raskin, Smith e Salt, 1997; Salt, Smith e Raskin, 1998). Il successo della fitoestrazione dipende da numerosi fattori quali un'elevata produzione di biomassa delle piante utilizzate, le modalità di coltivazione, la capacità di accumulare metalli tossici. Un altro fattore importante nella riuscita di un processo di fitoestrazione è la biodisponibilità dei metalli nel suolo (Kumar, *et al.*, 1995; Blaylock, *et al.*, 1997). Il piombo, per esempio, ha solubilità limitata nel suolo e scarsa disponibilità all'assorbimento da parte della pianta. Per altro, la bio-disponibilità di un metallo può essere aumentata tramite la somministrazione al terreno di agenti chelanti (Blaylock, *et al.*, 1997) che legano specificamente i diversi metalli favorendone il trasferimento dalla fase insolubile a quella solubile del suolo. In base all'utilizzo o meno di queste sostanze si distinguono due strategie di fitoestrazione: continua ed assistita (Salt, *et al.*, 1998). La fitoestrazione assistita prevede l'uso di sostanze chelanti che aumentano la solubilità dei metalli presenti nel suolo favorendone così l'assimilazione da parte delle piante. La fitoestrazione continua non utilizza alcun chelante ma si basa unicamente sulla capacità della pianta di accumulare, traslocare nella parte aerea e sopravvivere ad alte concentrazioni di metallo.

Il progetto PhyLeS (Phytoextraction of Lead from Soil) è un progetto pilota finanziato dal programma Europeo LIFE/AMBIENTE (DG XI), che si propone di verificare i potenziali vantaggi e la trasferibilità della metodica di fitoestrazione assistita dalla scala di laboratorio a quella di campo. In particolare, il progetto intende verificare le potenzialità della metodica applicata a suoli inquinati da piombo.

L'area selezionata per la realizzazione del progetto si trova nella zona industriale della Piana di Arcola, in provincia di La Spezia. Il campo è confinante con una fabbrica ormai chiusa che si occupava della lavorazione e riciclaggio di batterie esauste di automobili per la realizzazione di manufatti in piombo. Alcuni dei campi contigui alla fabbrica sono stati inquinati per dilavamento delle scorie e per via eolica da concentrazioni di piombo che

variano da 300 mg/Kg fino a valori superiori a 1000 mg/Kg ss. Il sito di sperimentazione è stato organizzato in tre parcelle di campo di dimensioni pari a 2x3m; ciascuna parcella è stata a sua volta ulteriormente suddivisa in sei sub-parcelle di 1x1m. Dopo prove di germinazione e crescita di diverse specie vegetali sul terreno oggetto di studio è stata selezionata una cultivar per le seguenti specie:

- ✓ *Brassica juncea* (senape indiana);
- ✓ *Heliantus annuus* (girasole);
- ✓ *Zea mais* (mais).

Le cultivar prescelte hanno mostrato caratteristiche di sviluppo e produzione di biomassa particolarmente promettenti per la fitoestrazione assistita. Nel campo, accanto alla sperimentazione effettuata in piena terra, sono stati installati 3 gruppi di lisimetri (uno per ogni specie) ciascuno comprendente 6 vasche in vetroresina (1x1x0.8 m<sup>3</sup>) riempite con lo stesso terreno del campo. Ciò consente la coltivazione delle piante e la somministrazione del chelante in condizioni controllate. Un sistema di drenaggio permette la raccolta del percolato che filtra attraverso il terreno nelle vasche (Figura 4.8). Sono stati anche effettuati esperimenti in laboratorio per studiare la combinazione ottimale di parametri importanti per la sperimentazione quali il tipo di chelante più adatto alla fitoestrazione e la concentrazione necessaria. Questo al fine di assicurare una solubilizzazione del metallo nel suolo che sia proporzionata alla capacità di assorbimento e traslocazione nella parte aerea da parte della pianta allo scopo finale di evitare la percolazione del metallo solubilizzato negli strati profondi del terreno o nella falda freatica.

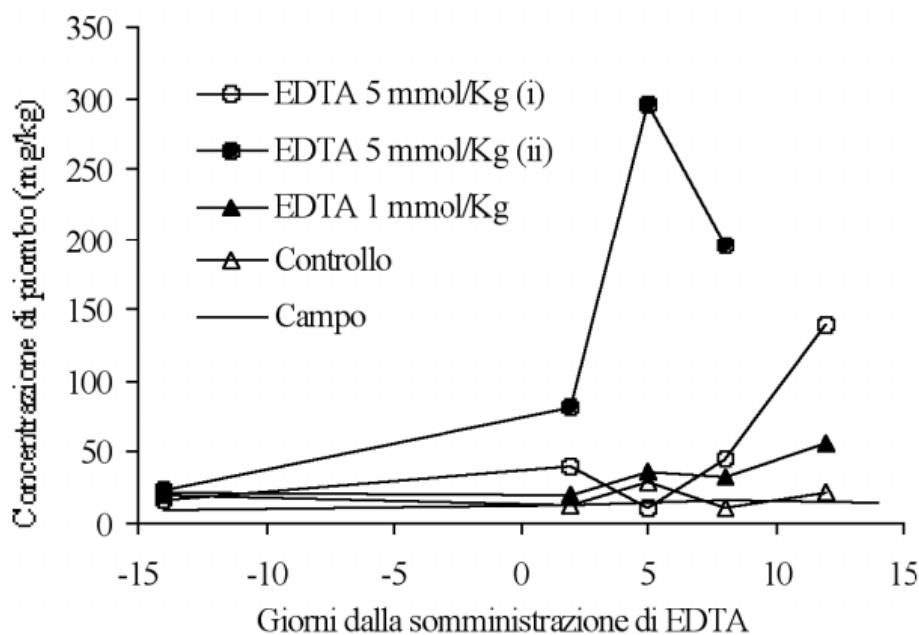
Durante il primo anno di sperimentazione l'EDTA (EthyleneDiamineTetraacetic Acid), il chelante scelto in base ai risultati delle prove di laboratorio, è stato somministrato solo nei lisimetri a concentrazioni 1 e 5 mmol/kg ss (due lisimetri diversi per ogni specie ed ogni concentrazione). Il terreno del campo non è stato, in questa prima fase, trattato con EDTA. Il piombo nel suolo, nella soluzione circolante e quello biodisponibile sono stati determinati secondo le procedure stabilite dal Ministero delle Politiche Agricole e Forestali (procedure ufficiali per l'analisi chimica dei suoli pubblicate sulla Gazzetta Ufficiale in data 13/09/1999) mediante Spettroscopia ad Assorbimento Atomico. La stessa metodica viene utilizzata anche per l'analisi dei campioni vegetali.



*Figura 4.8\_ Il sito in cui si effettua la sperimentazione. Sono visibili i lisimetri, le piante coltivate in campo ed il laboratorio da campo. Il muro alle spalle del laboratorio da campo costituisce il confine che divide il terreno di sperimentazione dalla fabbrica che lavorava il piombo*

Dalle analisi il suolo è risultato franco-limoso, caratterizzato da un valore di pH (7.5) relativamente alcalino e da un contenuto di sostanza organica e da un valore di CSC (Capacità di Scambio Cationico) che riflettono un intenso uso agrario negli ultimi anni. I contenuti di piombo nel terreno di sperimentazione sono nell'intervallo 300-1200 mg/Kg di suolo secco, mentre il livello naturale di piombo in quest'area è dell'ordine di 10-50 mg/Kg (dato ottenuto da analisi e da archivi storici del Comune di Arcola). Le pratiche colturali effettuate dai proprietari durante molti anni di coltivazione di diverse specie ortofrutticole hanno reso la contaminazione del terreno pressoché omogenea; il metallo, infatti, risulta uniformemente distribuito almeno fino a 40 cm di profondità. Le analisi del piombo trasferito dal suolo alle piante hanno dimostrato che la quantità di piombo presente nel fusto di tutte e tre le specie vegetali è minimo paragonato a quello nelle foglie e ciò è vero anche dopo trattamento con EDTA. Per questo, pur effettuando controlli periodici del fusto, le analisi sono state effettuate prevalentemente sulle foglie delle tre specie vegetali utilizzate. In Figura 4.9 è mostrato l'andamento nel tempo dell'accumulazione del piombo in foglie di girasole dopo il trattamento con 1 e 5 mmol/kg EDTA nei lisimetri. Le lettere "i" e "ii" si riferiscono rispettivamente a lisimetri in cui la concentrazione di piombo è rispettivamente dell'ordine di 350 mg/kg ss e 550 mg/kg ss. L'aumento della concentrazione di piombo nella matrice vegetale è confrontato con quello delle piante coltivate nel lisimetro di controllo (non trattato con EDTA) ed in campo. In queste condizioni sperimentali la concentrazione di piombo non raggiunge i livelli riportati in letteratura in esperimenti condotti utilizzando piante coltivate in soluzione idroponica o in vasetti in laboratorio (Blaylock, *et al.*, 1997 Huang, *et al.*, 1997). Si può comunque

osservare che la somministrazione di 5 mmol/kg EDTA al suolo aumenta considerevolmente la concentrazione di piombo nelle foglie come mostrato in Figura 4.9 per il girasole; l'aumento di concentrazione e la cinetica del processo, inoltre, sembrano essere influenzate dalla concentrazione di piombo nel suolo (si confrontino le curve (i) e (ii)).



**Figura 4.9\_ Concentrazione di piombo nelle foglie di girasole (cresciuto nei lisimetri e in campo) riportata in funzione del tempo (giorni) trascorso dalla somministrazione di EDTA. (i) e (ii) indicano rispettivamente i lisimetri con contaminazione di piombo pari a 350 mg/kg ss e 550 mg/kg ss**

La diminuzione di piombo che si osserva nel caso ii trattato con EDTA 5 mmol/kg di suolo secco può essere dovuta ad una variazione statistica dei campioni analizzati oppure al rapido deperimento della pianta che ha assorbito quantità di piombo superiori alla propria soglia di tolleranza. Questo deperimento è osservabile anche nelle fotografie riportate in Figura 4.10 in cui sono mostrate foglie di girasole in condizioni di controllo (a) e in un lisimetro trattato con EDTA 5 mmol/kg suolo secco dopo 5 giorni dal trattamento (b). Risultati simili a quelli di girasole sono stati ottenuti anche in foglie di *B. juncea*. (Figura 4.11). Nel caso della Brassica si è verificato anche che l'assorbimento di metallo è fortemente dipendente dal livello di umidità del terreno. Quando i lisimetri sono stati irrigati a circa il 90% della capacità idrica del terreno (contrassegnata in figura con la

dicitura “alta irrigazione”) la concentrazione di piombo aumenta da poche decine di mg/kg fino a circa 300 mg/kg.



*Figura 4.10\_ a) Foglie di girasole cresciuto in condizioni di controllo*

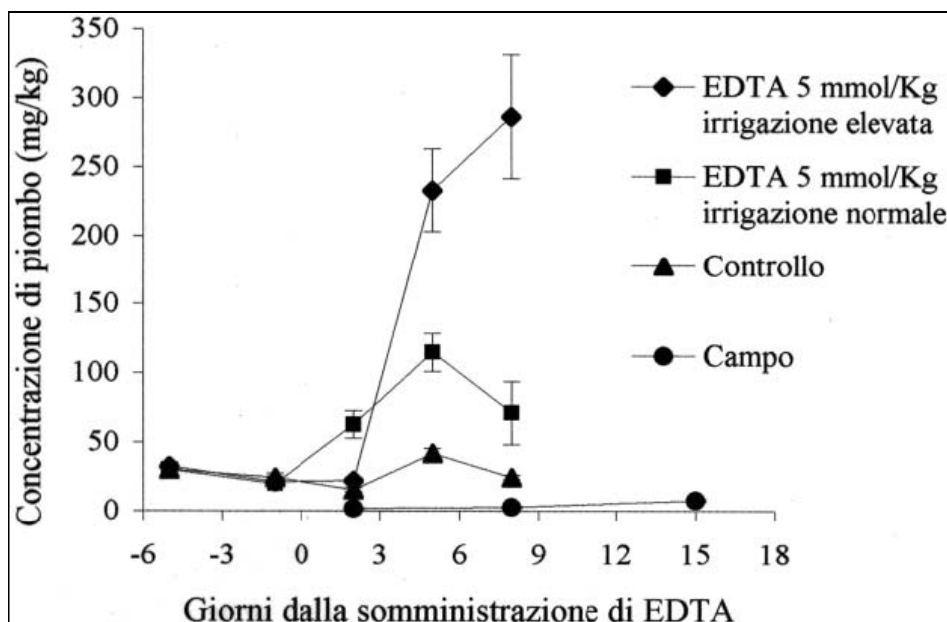


*Figura 4.10\_ b) Un lisimetro trattato con 5 mmol/kg EDTA, 5 giorni dopo il trattamento*

In tutti i lisimetri “trattati” l’EDTA viene somministrato al massimo dello sviluppo della pianta. La raccolta del materiale vegetale viene fatta da 7 (Figura 4.9) a 12 (Figura 4.11) giorni dal trattamento. La concentrazione di piombo nella soluzione circolante a livello delle radici ritorna a valori molto prossimi a quelli del livello di base entro poche settimane dalla somministrazione di EDTA. Dopo la raccolta le piante vengono essiccate ed incenerite a bassa temperatura (600°C) al fine di aumentare la concentrazione di piombo nel residuo e diminuire i volumi da smaltire. La temperatura di incenerimento è tale per cui non si causa immissione dell’inquinante in atmosfera. Ulteriori analisi effettuate per acquisire una valutazione finale del procedimento di concentrazione di piombo rispetto a



quello originale del suolo, hanno mostrato che le concentrazioni di piombo nelle ceneri raggiungono valori di circa 1000 mg/Kg di residuo.



**Figura 4.11\_ Concentrazione di piombo nelle foglie di mostarda indiana (*Brassica juncea*, cresciuta nei lisimetri e in campo) riportate in funzione del tempo (giorni) trascorso dalla somministrazione di EDTA**

#### 4.3.2 Conclusioni

E' necessario ancora molto lavoro per identificare le condizioni sperimentali che consentano di porre in atto un efficiente trasferimento del piombo dal suolo alla parte aerea delle piante. Queste condizioni dipendono evidentemente dalla situazione del terreno da bonificare, dalla natura del suolo, dalla concentrazione di piombo e dalla speciazione del piombo nelle diverse frazioni di suolo. Parametri come umidità del suolo, azione del chelante e acidificazione del suolo sono cruciali per il trasferimento del metallo dal terreno alla pianta (Blaylock, *et al.*, 1997; Huang, *et al.*, 1997). Nelle condizioni specificate il trattamento del suolo con la sostanza chelante aumenta l'efficienza di estrazione del metallo fino a dieci volte. Questo aumento appare ancora modesto se paragonato con i risultati ottenuti in laboratorio (Blaylock, *et al.*, 1997; Huang, *et al.*, 1997) ma è confrontabile con risultati osservati in campo da altri autori (Felix, Kaiser e Schulin, 1999). Se la concentrazione di piombo trasferita nella parte aerea della pianta aumenta in

proporzione sopralineare con il piombo presente nel suolo, ci si può aspettare che l'efficienza della fitoestrazione possa essere maggiore quando aumenta la concentrazione di piombo e l'acidità del terreno. In base agli attuali coefficienti di estrazione si prevede che siano necessarie diverse decine di anni per bonificare tramite fitodecontaminazione un suolo contaminato da piombo. L'uso di chelanti sintetici può comunque rappresentare un approccio promettente ed aprire nuove prospettive per l'applicazione della fitoestrazione in differenti condizioni di contaminazioni del suolo (Huang e Cunningham, 1998). Infatti, riteniamo si possano avere ulteriori sviluppi della metodica tentando nuovi approcci integrati che combinino l'utilizzo di chelanti artificiali con trattamenti complementari. Ci si riferisce, ad esempio, alla possibilità di aumentare la solubilizzazione del metallo utilizzando piante che siano in grado di produrre al livello delle radici chelanti naturali come acidi organici. Interventi di questo tipo possono rappresentare una alternativa per una applicazione della fitoestrazione più sicura e controllata. In generale, per arrivare a realizzare un efficiente sistema di fitodecontaminazione, sarà necessario ottimizzare le pratiche agricole utilizzate quali l'irrigazione e la fertilizzazione. Un'analisi attenta dei tempi di semina, della raccolta e della somministrazione del chelante dovrebbero ulteriormente contribuire a rendere efficiente il processo. Si ritiene peraltro che sia altrettanto importante affiancare ad un approccio di questo genere, che si può definire di carattere "macroscopico-ambientale", anche studi orientati a chiarire i meccanismi responsabili dei fenomeni di tolleranza/resistenza ai metalli nonché dell'assunzione, del trasporto e distribuzione dei metalli nella pianta a livello "microscopico-cellulare".

Il progetto è ancora in corso di sviluppo e avrà una durata ulteriore di due anni. Verrà condotto ancora sia in campo che in lisimetri proprio per verificare se questo tipo di approccio può essere trasferito dal laboratorio al campo in totale sicurezza ed efficienza.

#### **4.4 Decontaminazione tramite Soil Washing e immobilizzazione tramite l'utilizzo di calcite (Mashiro Isoyama, Shin-Ichiro Wada)**

La rimozione dei metalli pesanti da suoli contaminati è una questione su cui ci si sofferma molto, anche perchè i costi delle tecnologie utilizzabili sono spesso molto significativi. Una strada potrebbe essere quella di ridurre la frazione biodisponibile tramite un trattamento di Soil Washing, e pensare da un immobilizzazione dei metalli non rimossi.



#### **Capitolo IV**

#### **Casi studio: la bonifica di siti contaminati da piombo**

In Giappone è stato condotto uno studio per verificare l'applicabilità di quanto detto su tre tipi di suoli differenti. Ciò che li accomunava è che tutti e tre erano contaminati da Piombo, derivante dalla smaltimento di rifiuti. È stato stimato che su 527 suoli contaminati indagati, in 356 la contaminazione era proprio riconducibile allo smaltimento di rifiuti.

In breve diciamo che la tecnologia di Soil Washing prevede:

- ✓ Fase in cui il suolo è mescolato con una soluzione solubilizzante ed estraente;
- ✓ Separazione suolo-soluzione;
- ✓ Trattamento in colonna della soluzione.

Molti studi hanno dimostrato la validità nell'aggiungere alla soluzione estraente agenti acidi e complessanti che agevolassero l'allontanamento del metallo. Come è ovvio, il dosaggio deve essere ben dimensionato e avrà un costo che inciderà sulla realizzazione del processo.

##### **4.4.1 Caso Studio**

Nello studio di seguito si sono analizzati i risultati ottenibili su tre siti differenti:

- ✓ Il sito di Yoshiki, di origine granitica, basso contenuto di sostanza organica e modesta capacità di scambio cationico;
- ✓ Il sito di Chikugo, di origine alluvionale con alta capacità di scambio cationico;
- ✓ Il sito di Goshi, legato alla deposizioni di polveri vulcaniche e pertanto ricco in humus.

In scala di laboratorio in maniera discontinua, è stato applicato un lavaggio con una soluzione contenente acido cloridrico (HCl).

Lo scopo era quello di ridurre il contenuto di piombo al di sotto di  $150 \text{ mgKg}^{-1}$ , limite stabilito dalla legislazione giapponese. Il piombo non estratto è stato invece stabilizzato con l'aggiunta di ammendanti.

I campioni di suolo prelevati sono stati essiccati all'aria aperta e setacciati a 2 mm. È stato esaminato il pH, il contenuto di carbonio organico e quello di cationi scambiabili (si sono eseguite metodologie standard). Il contenuto argilloso è stato determinato tramite il metodo descritto da Wada ed Umegaki.

In tabella 4.5 sono riportati i valori misurati.

**Capitolo IV**

**Casi studio: la bonifica di siti contaminati da piombo**

Selected chemical and mineralogical properties of soil samples used

Sample name	pH	Organic carbon (g kg <sup>-1</sup> )	Clay content (g kg <sup>-1</sup> )	ECEC <sup>a</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	Major ion adsorbent	Total Pb (mg kg <sup>-1</sup> )
Yoshiki	5.3	9	82	1.9	Kaolin, iron oxides	1078
Chikugo	5.7	18	351	21.9	Smectite	1069
Goshi	5.9	71	214	13.0	Allophane, humus	995

<sup>a</sup> Effective cation exchange capacity.

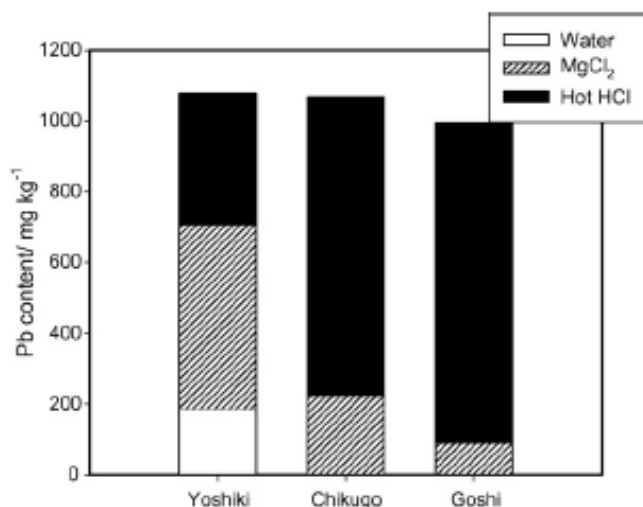
**Tabella 4.5\_ Valori misurati relativi alle caratteristiche dei terreni in esame.**

Tutti e tre i siti hanno mostrato un elevato contenuto di piombo.

Lo studio è stato condotto in scala pilota. Si sono utilizzate 10 bottiglie di plastica da 250 ml e 30 grammi di terreno sono stati messi nella prima bottiglia. È stata inoltre aggiunta una soluzione 1 mol\*L<sup>-1</sup> di HCl. La prima bottiglia è stata agitata per 1h. La frazione in sospensione è stata quindi filtrata. Del filtrato, una parte è stata mandata alla misurazione di Pb e pH, l'altra è stata mandata al secondo "reattore". È stato portato a volume tramite l'aggiunta di una soluzione in HCl. Si è proceduto in questo modo fino alla decima bottiglia. Per rimuovere la parte rimanente di piombo e diminuire l'acidità del terreno è stato anche trattato con CaCl<sub>2</sub>. La soluzione in CaCl<sub>2</sub> è stata riutilizzata per tutti e dieci i reattori.

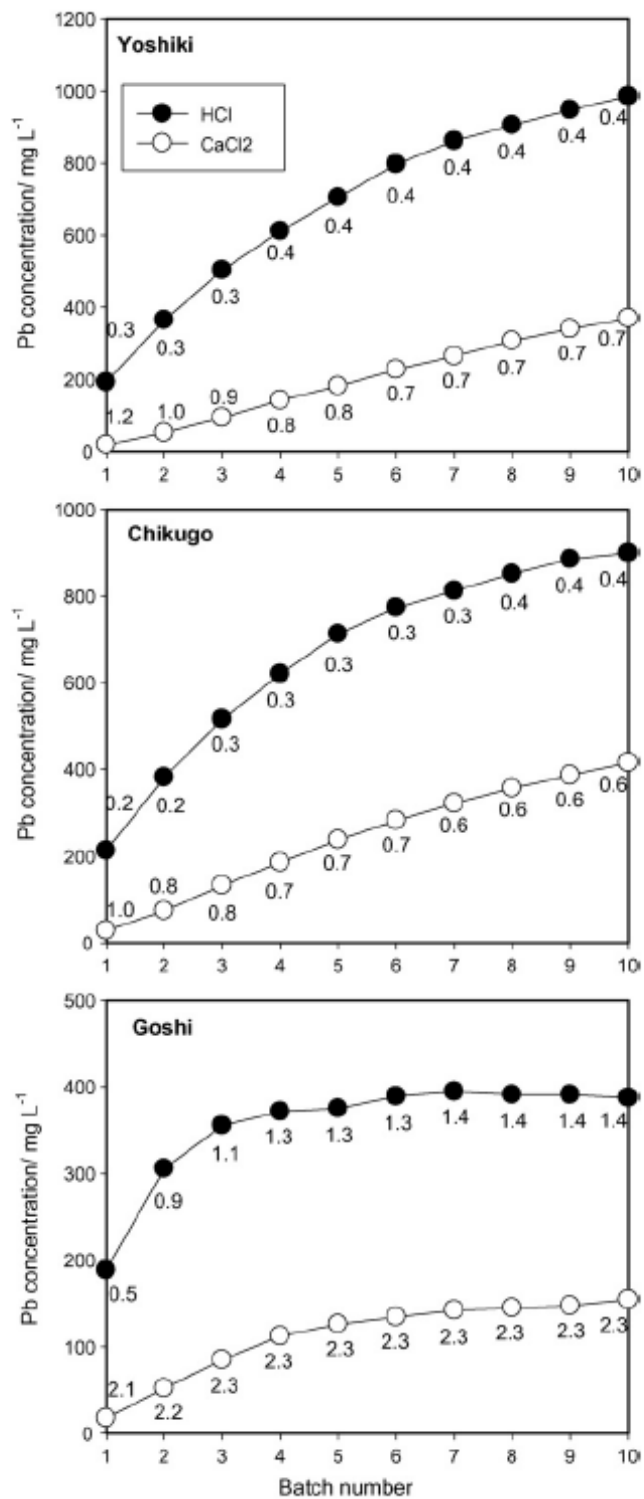
Per l'aliquota di piombo non estratta si è previsto un trattamento di immobilizzazione.

Nelle figure che seguono sono mostrati i risultati delle prove sperimentali. In Figura 4.12 è mostrato come il Piombo si concentra nelle diverse soluzione nei tre siti presi in esame. Nel suolo di Yoshiki, in cui la capacità di scambio cationico era ridotta, sembra che il piombo sia facilmente estraibile ma difficilmente immobilizzabile.



**Figura 4.12\_ Piombo estratto dai campioni**

In Figura 4.13 e 4.14 è mostrato rispettivamente il piombo nelle soluzioni di HCl e CaCl<sub>2</sub> nei tre siti e la quota totale rimossa ad ogni step.



**Figura 4.13\_ Piombo estratto che si ritrova nelle soluzioni**

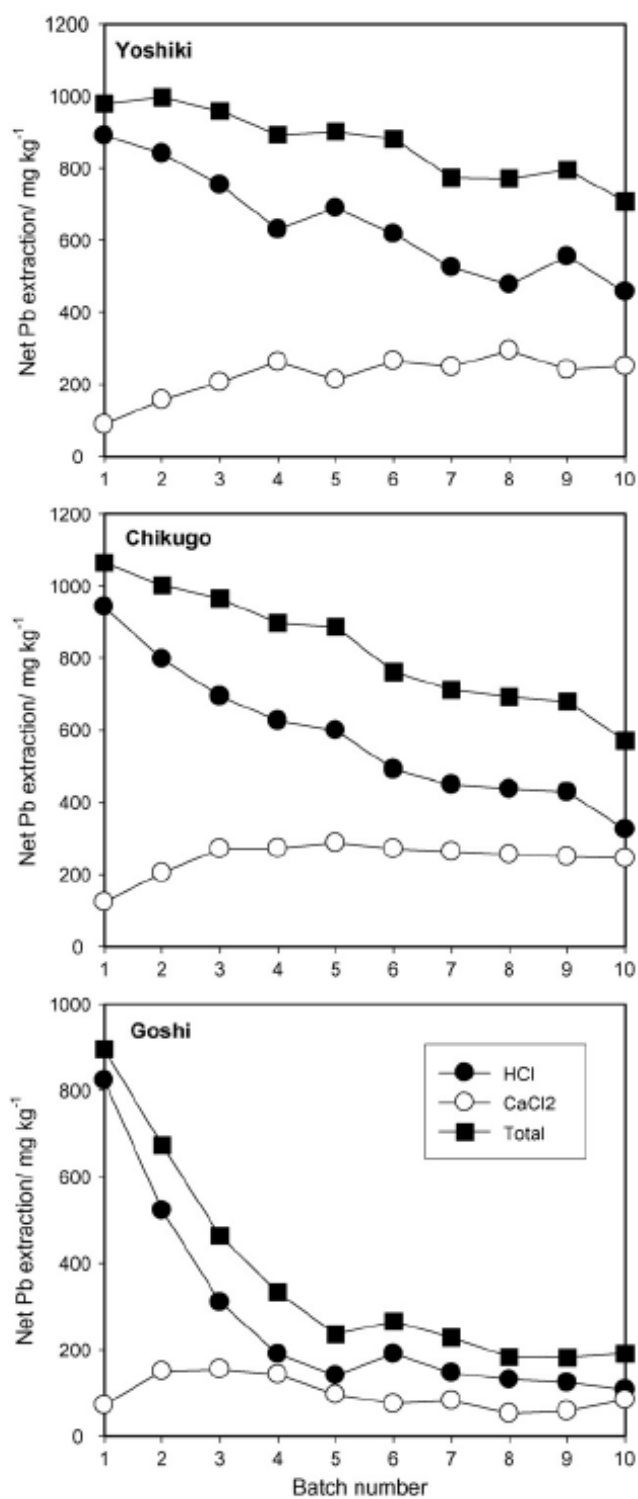


Figura 4.14\_ Quantitativi totali di piombo estratti in ogni passaggio.

#### **4.4.2 Conclusioni**

Il Soil Washing è una tecnica che consente di ottenere dei risultati soddisfacenti in suoli con una certa percentuale di argille. È possibile riutilizzare le soluzioni estraenti più volte senza che i rendimenti decrescano troppo.

L'utilizzo di calcite permette inoltre l'immobilizzazione del piombo non rimosso.

Pertanto tutto sommato, questa potrebbe essere una tecnologia di processo abbastanza vantaggiosa dal punto di vista economico, nel senso che:

- ✓ Andando a trattare solo la quota estraibile, ho dei risparmi abbastanza consistenti, soprattutto se la soluzione viene riciclata più volte;
- ✓ Anche l'immobilizzazione ha un costo nettamente minore in quanto una quota parte di contaminante è già stata rimossa.

Gli svantaggi più grandi potrebbero essere legati al fatto che opero in maniera discontinua e per cui ho periodi in cui si accumulano grandi quantitativi di piombo, ed inoltre il fatto di dover dimensionare separatamente le due fasi onde evitare che siano entrambe inefficienti o entrambe sovradimensionate.

#### **4.5 Trattamenti per la bonifica di Trento Nord, siti contaminati da piombo organico**

Le soluzioni tecniche per bonificare i terreni industriali ci sono ma tutte presentano pro e contro e hanno bisogno di ulteriori studi. A tal proposito è stato condotto dall'Imperial College di Londra uno studio dal titolo "Rassegna delle caratteristiche ambientali e tossicologiche del piombo organico e proposte per la bonifica del sito di Trento Nord". Si tratta di uno studio sulle tecnologie di bonifica per siti inquinati da piombo organico, come è appunto l'area ex Sloi di Trento Nord. È stato fatto il punto sugli studi per la bonifica dell'altra area inquinata di Trento nord, quella della ex Carbochimica, dove gli inquinanti sono soprattutto idrocarburi. Lo studio dell'Imperial London College parte dalle caratteristiche del piombo tetraetile presente nei terreni della ex Sloi, fabbrica che fino al 1978 produceva questo particolare tipo di piombo organico, impiegato come antidetonante nella benzina (oggi non più usato per la sua alta tossicità e sostituito da un'altra sostanza, il benzene). Il piombo tetraetile è molto persistente nell'ambiente, è insolubile in acqua ed è sensibile alla luce ultravioletta. La sostanza tende lentamente a degradarsi, trasformandosi

prima in piombo trietile e poi dietile e infine in piombo inorganico. Il piombo trietile e dietile è invece solubile in acqua. La tossicità dei composti di piombo organico decresce durante il processo di degradazione. Non è del tutto accertato che il piombo tetraetile sia cancerogeno, ma in mancanza di prove certe lo si ritiene tale per motivi di precauzione. Lo studio inglese ha preso in esame 36 casi di inquinamento analizzati in varie parti del mondo: in 24 casi è stata tentata la bonifica, in 11 si sono fatte prove di laboratorio, in uno si è fatto un test pilota. Nella maggior parte dei casi la tecnica adottata è quella della Biodegradazione forzata (EB), che consiste nell'aerare il terreno contaminato per accelerare il processo di degradazione naturale del piombo tetraetile in piombo inorganico. C'è poi la tecnica della Barriera Permeabile Reattiva (PRB), che consiste nel realizzare attorno al sito inquinato barriere in grado di intrappolare gli inquinanti che si biodegradano, in modo da non lasciarli finire nella falda. La Stabilizzazione e Solidificazione (S/S), che consiste nel trattare il suolo con cementi per frenare la dispersione dei prodotti della biodegradazione. Altre tecniche usate sono la Rimozione del suolo contaminato (SR) e il Pompaggio e Trattamento delle acque sotterranee (Pump & Treat). La prima tecnica (EB) è risultata efficace in un test fatto in Germania, ha costi ridotti e non comporta rischi di inquinamento, di rumori o di impatto visivo, ma ha tempi lunghi (almeno 10 anni). La seconda (PRB) è stata applicata con successo, non ha costi di esercizio e non ha impatto visivo, ma ha tempi lunghi e richiede lo smaltimento e la rimozione della barriera alla fine del processo. Il pompaggio (P&T) è stato applicato con successo ma ha costi di esercizio alti e impatto visivo. Anche la Stabilizzazione e Solidificazione (S/S) è stata applicata con successo ma anche questa tecnica ha costi alti, e, se si asporta il materiale, comporta rischi di emissione durante gli scavi, impatto visivo e da rumore; se invece non si sposta il materiale ha costi più limitati. Le conclusioni dello studio dell' Imperial College di Londra raccomandano di avviare i test di laboratorio usando più tecniche in contemporanea, e cioè Biodegradazione forzata (EB), Barriere Permeabili Reattive (PRB), Pump & Treat (P&T) e Solidificazione/Stabilizzazione (S/S). C'è però da porre attenzione anche ad altri inquinanti presenti nel terreno ex Sloi, come i composti utilizzati per la produzione di Etilmix.

## ***CONCLUSIONI***

Tenendo conto della importante diversità delle forme chimiche dei metalli nel terreno, i fattori che influenzano l'assimilabilità dei metalli sono il pH, il potenziale redox, l'attività biologica, la sostanza organica, la quantità e il tipo di argilla e la capacità di scambio cationico del terreno. La disponibilità dei metalli pesanti tende a diminuire all'aumentare del pH per la formazione di precipitati e di adsorbimenti molto forti, oltre che per l'aumentata stabilità dei complessi con la sostanza organica. La presenza di metalli in eccesso nel terreno causa rischi per l'uomo e per l'ambiente. Alcune malattie umane sono dovute al Cd (Nogawa *et al.*, 1987; Kobayashi, 1978; Cai *et al.*, 1990), al Se (Yang *et al.*, 1983) e al Pb presenti nel terreno (Chaney *et al.*, 1999).

Uno dei più grandi problemi per la salute umana è causato dalla contaminazione da Pb. L'esposizione al Pb può verificarsi attraverso molti modi, inclusa l'inalazione di aria e l'ingestione di Pb nel cibo, acqua, terreno o polvere.

Un'eccessiva esposizione al Pb può causare attacchi, disturbi mentali e comportamentali. Il pericolo del Pb è aggravato dalla scarsa mobilità ambientale, anche con forti precipitazioni. In questo contesto si inserisce la necessità di dover bonificare i siti contaminati da piombo. Le tecnologie di bonifica disponibili sono molteplici, ma non sempre sono adattabili alla rimozione del piombo. Sicuramente i processi chimico-fisici, come emerge da diversi casi studi consentono di ottenere dei risultati migliori rispetto a trattamenti di tipo biologico, ma i costi talvolta li rendono poco utilizzabili.

In questi anni, partendo dal presupposto che anche a livello industriale diminuisca l'utilizzo del piombo, continuano ad essere condotte ricerche per cercare tecnologie efficienti ed economicamente compatibili. Molte mostrano risultati soddisfacenti, ma va ricordato che ovviamente anche il passaggio da scala di laboratorio a caso reale comporta

---

### **Conclusioni**

particolari precauzioni perchè nella scelta della tecnologia da adottare ricadono anche considerazioni inerenti alla tipologia di sito da decontaminare.



## BIBLIOGRAFIA

### Riferimenti normativi:

- *Repubblica Italiana, Decreto Legislativo del 3 aprile 2006 n. 152 di attuazione della Legge Delega n. 308/04, conferita al Governo per il “riordino, il coordinamento, e l’integrazione della legislazione in materia ambientale” pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale n. 88 del 14 aprile 2006;*
- *Repubblica Italiana, Decreto Ministeriale 25 ottobre 1999, n. 471: "Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'art. 17 del D.lg. 5 febbraio 1997, n.22 e successive modificazioni e integrazioni", G.U. 15 dicembre 1999, n.293. S.O.;*
- *Repubblica Italiana, Decreto Legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, "Attuazione delle direttive 91/156/CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio", G.U. 15 febbraio 1997, n. 38, s.;*
- *Regione Piemonte (1996) Elenco prezzi opere pubbliche per interventi di bonifica di terreni contaminati. Approvazione con Deliberazione Giunta Regionale n. 35 – 8489 del 6 maggio 1996.*

### Testi e articoli:

- *Musmeci L., "Il nuovo Regolamento sulla bonifica dei siti inquinati, di cui al Decreto Ministeriale 471/99. Aspetti tecnici", Atti del 51° Corso di Aggiornamento in Ingegneria Sanitaria-Ambientale, Ed. Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Ambientale e del Rilevamento - Sezione Ambientale - Politecnico di Milano, 2000;*
- *Convegni e Seminari: “La bonifica dei siti inquinati”, a cura del Comitato scientifico SEP Pollution 2000, PADOVA FIERE, marzo 2000;*
- *ENITECNOLOGIE, ENI CORPORATE UNIVERSITY: “La bonifica biologica di siti inquinati da idrocarburi”, HOEPLI 200;*
- *Atti del corso “Esperto nella Gestione di Siti Contaminati”, Roma 3-6 maggio 2005, a cura di Studio Aglietto s.r.l.;*

- *U.S. Environmental Protection Agency: "Remediation Technology, Cost Compendium year 2000";*
- *U.S. Environmental Protection Agency: "Clean Up The Nation's Waste Sites: Technology trends", 1996;*
- *ANPA, Centro Tematico Nazionale Suolo e Siti Contaminati (CTN-SSC), ARPA: "Atti del seminario nazionale: il contributo del Centro Tematico Nazionale Suolo e Siti Contaminati alla conoscenza del suolo, ottobre 2000;*
- *NATO/CCMS Pilot study: "Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for the Treatment of Contaminated Land and Goundwater: decision support tools", anno 2000;*
- *European Commission, Directorate-General JRC Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies: "Integrated Pollution Prevention and Control, Reference Document on Best Available Technique for the Waste Treatments industries", agosto 2005;*
- *Confindustria Seminario Informativo: "Il nuovo Codice Ambientale, cosa cambia per le imprese", aprile 2006;*
- *Provincia di Milano, Assessorato all'Ambiente U.O. Interventi Acque suolo e sottosuolo: "Relazione riassuntiva a conclusione degli interventi di bonifica nell'area ex-ACNA di Cesano Maderno, Ceriano Laghetto, Bovisio Masciago e Limbiate", febbraio 2000;*
- *Provincia di Milano, Assessorato all'Ambiente U.O. Interventi Acque suolo e sottosuolo: "Esempio di intervento di disinquinamento di aree industriali sotto il controllo dell'Ente Pubblico", ottobre 1997;*
- *CLARINET (2000) Remediation of Contaminated Land Technology Implementation in Europe: A State of the Art of CLARINET WG 7. 8th Draft Document, December2000;*
- *Panno Andrea, Giangrasso Marco, Tassoni Emilio, Leoni Stefano, Perrella Egidio (2001) Il mercato italiano delle bonifiche. Atti del Convegno "Bonificare in Italia", Roma, 4 luglio 2001;*
- *Blaylock M. J. (2001) Phytoextraction application for remediation of lead contaminated soil. [http:// epa.gov/tio/tsp/dpwnload/balylock.pdf](http://epa.gov/tio/tsp/dpwnload/balylock.pdf);*
- *Bregante M., Paganetto A., Magistrelli P., Martella L., Gambale F., Sacchi G., Rivetta A., Cocucci M. (2001) Un sistema pilota per la fitodecontaminazione di suoli inquinati da piombo;*

- Kambhampati M. S., Williams L. (2001) *Phytoremediation of lead contaminated soil using mirabilis jalapa*;
- P. Ferrazza, B. Pennelli, R. Aromolo, C. Beni, A. Marcucci, A. Figliola *Effetti dell'inquinamento da piombo sull'orzo: nota conclusiva*. Da società italiana di chimica agraria atti del XVIII convegno Nazionale pag. 379-384;
- Mecislav Kuras, Martin Kubal *Application and Development technologies for contaminated sites remediation in the Czech Republic*  
<http://www.containment.fsu.edu/cd/pdf/614.pdf>;
- James A. Ryan, Pengchu Zhang *Soil Lead Remediation: is removal the only option?*;
- Masahiro Isoyama, Shin-Ichiro Wada *Remediation of Pb-contaminated soils by washing with hydrochloric acid and subsequent immobilization with calcite and allophanic soil*;
- Zhen-Guo Shen, Xiang-Dong Li,\* Chun-Chun Wang, Huai-Man Chen, and Hong Chua *Lead Phytoextraction from Contaminated Soil with High-Biomass Plant Species*;
- Bilge Alpaslan, Mehmet Ali Yukselen *Remediation of Lead contaminated Soils by Stabilization/Solidification*;
- Z. Samani, S.Hu, A. T. Hanson, D. M. Heil *Remediation of lead contaminated soil by column extraction with EDTA: II Modelling* Water, Air and Soil Pollution, Volume 102, Issue 3, Marzo 1998, pp. 221-238.

**siti internet visitati:**

- <http://ambiente.provincia.milano.it/bonificheonline/>;
- [www.siticontaminati.it](http://www.siticontaminati.it);
- <http://www.apat.gov.it/site/it>;
- <http://www.phyles.ge.cnr.it>;
- <http://it.wikipedia.org/wiki/piombo>;
- <http://lenntech.com/italiano/tavola-periodica-elementi>;
- [http://www.apat.gov.it/site/it-IT/Servizi\\_per\\_l'Ambiente/Siti\\_contaminati/](http://www.apat.gov.it/site/it-IT/Servizi_per_l'Ambiente/Siti_contaminati/).