



LINEA GUIDA PER IL PHYTOSCREENING



Prima emissione novembre 2014
Rev.2 dicembre 2018



Distretto Provinciale di Chieti – Via Spezioli, 52 – 66100 Chieti

Tel.: 0871/42321 Fax: 0871/405267 E- mail: dist.chieti@artaabruzzo.it

Autori

Lucina Luchetti & Antonio Diligenti (ARTA ABRUZZO)

Ringraziamenti

Dr.Chim. Maria Rosita Abbate, Dr.Chim. Emanuel Crescenzi, Dr. Geol. Gianluca Marinelli (ARTA Abruzzo)



Indice

Premessa	3
Introduzione.....	4
Tecniche di campionamento	5
Campionamento diretto.....	8
Campionamento “ <i>in vivo</i> ”	11
Rilevatori colorimetrici	11
Strumentazione portatile PID e FT-IR.....	14
Metodiche analitiche di laboratorio	17
Utilizzo del dato.....	17
BIBLIOGRAFIA	20
ALLEGATO 1.....	23
ALLEGATO 2	25
ALLEGATO 3.....	26



Premessa

Le aree oggetto di contaminazione, derivante da attività antropiche storiche e recenti, definite dal D.Lgs. 152/06 e ss.mm.ii. come “siti contaminati” richiedono un crescente impegno delle istituzioni, del mondo della ricerca e delle imprese nella progettazione e nella realizzazione di interventi di bonifica, ripristino e miglioramento ambientale. Gli interventi di bonifica spesso presentano un elevato costo economico e ambientale, ed è pertanto fondamentale individuare azioni di controllo ed indirizzo che consentano di eseguire una caratterizzazione ambientale del sito con costi contenuti, efficaci e rapidi che permettano la definizione di un modello concettuale accurato ed il monitoraggio delle matrici coinvolte. Arta Abruzzo ha da alcuni anni avviato un programma di ricerca per lo sviluppo di tecniche di campo innovative, tra cui quelle del phytoscreening, che possano indirizzare ed integrare quelle di uso comune previste dall’Allegato 2 della Parte Quarta titolo V “Bonifica dei siti contaminati” del D.lgs. 152/06 e ss.mm.ii.

Tale approccio *green* dei controlli, applicabile in tutti i siti sia dismessi che attivi grazie all’utilizzo di specie arboree di ampia diffusione, è caratterizzato da tempi brevi e costi contenuti diversamente dalle tecniche di bonifica verdi, che pur rappresentando una alternativa economica e sostenibile al problema delle bonifiche, necessitano di tempi lunghi.

Un sentito ringraziamento va ai tecnici del Distretto di Chieti, che hanno sviluppato questo protocollo, e agli altri tecnici, che hanno in particolare messo a punto le metodiche analitiche. L’augurio è quello di proseguire insieme su questo percorso che, attraverso la valorizzazione della biodiversità, cerca soluzioni sostenibili ai passati errori dell’uomo. Questo documento illustra tutte le metodologie utilizzate, la loro applicazione in alcune realtà locali oltre alla particolare attenzione all’utilizzo degli indicatori qualitativi confrontati con quelli stabiliti dalle normative di settore.

3

ARTA Abruzzo, Direttore Generale

Francesco Chiavaroli



Introduzione

L'individuazione, il monitoraggio e la bonifica del sottosuolo contaminato utilizzando tecniche di fitorimediazione ha assunto negli ultimi anni un crescente interesse. In particolare tra queste, il Phytoscreening [1] si è dimostrato essere utile, economico e rapido per la delimitazione dell'estensione della contaminante nel sottosuolo [2-13].

Nell'ambito della caratterizzazione ambientale dei siti contaminati di cui al D.lgs 152/06 e s.m.i., l'U.O. "Siti contaminati, materiali da scavo e discariche" dell'ARTA Abruzzo, Distretto Provinciale di Chieti (DPCh-ARTA) ha avviato le prime campagne di *Phytoscreening* nel 2012 con la finalità di individuare metodiche di campionamento ed analisi supplementari e/o alternative a quelle classicamente utilizzate per la caratterizzazione e il monitoraggio sito-specifici. Per le attività analitiche i Distretti Provinciali di Chieti e di L'Aquila hanno messo a punto la metodica di laboratorio.

L'applicazione del phytoscreening si è basata nelle fasi iniziali sulla bibliografia esistente a livello internazionale [1, 10, 13]. Partendo dai fondamentali lavori del Servizio Geologico americano e dei più recenti sviluppati in Europa [15-20-25] si è quindi sviluppato, tramite attività sperimentali, un protocollo originale nel 2014, che è stato applicato con successo anche nel Sito contaminato di interesse nazionale di Bussi sul Tirino.

Le tecniche di phytoscreening si basano sulla capacità dell'apparato radicale di numerose specie arboree di assorbire i contaminanti organici volatili clorurati (VOCc), ed in particolare di tetracloroetilene (PCE), tricloroetilene (TCE) e idrocarburi aromatici (BTEX) presenti nel sottosuolo. Gli alberi possono essere paragonati ad una pompa vivente. I cVOCs disciolti e trasportati dall'acqua d'infiltrazione, dalla falda o dal gas interstiziale possono essere assorbiti dall'apparato radicale, traslocati lungo il tronco dal moto verticale della linfa fino a raggiungere la chioma (rami e foglie), degradati e trasferiti all'aria per volatilizzazione (Fig. 1). Il modello concettuale nei siti contaminati da cVOCs, può essere utilmente integrato con i dati ottenuti dall'analisi del tronco degli esemplari idonei entro o nelle vicinanze dello sito/area d'interesse.

4

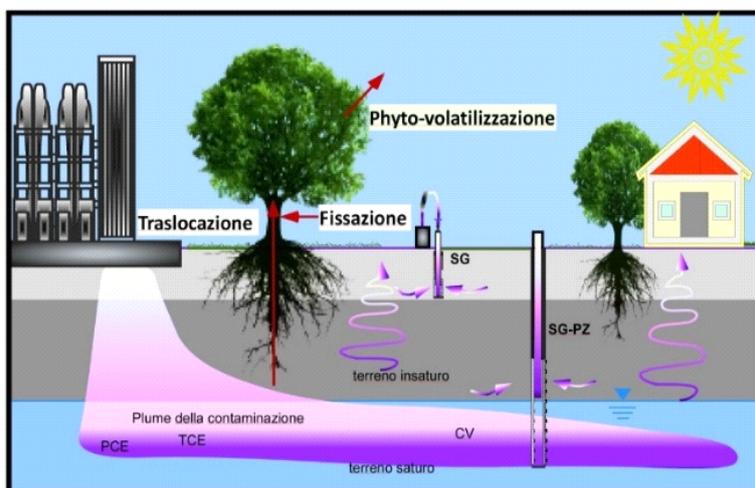


Figura 1 Meccanismi di trasporto e trasformazione ed interazione tra estensione dell'apparato radicale e ripartizione dei contaminanti nelle matrici terreno, falda e soil gas

Le tecniche di phytoscreening prevedono il campionamento di esemplari appartenenti a specie comuni e diffuse e che hanno mostrato una buona capacità di assorbimento e



tollerano significative concentrazioni dei contaminanti nei tessuti vegetali. Le modalità di campionamento e le analisi rapide, con costi contenuti e con un basso impatto ambientale sono uno dei principali vantaggi del metodo. Inoltre consente agli operatori di effettuare le attività in totale sicurezza, poiché non vengono mai a contatto diretto con le matrici terreno e acque sotterranee anche quando altamente contaminate. Ciò lo rende un metodo valido per indagare i singoli siti contaminati ma anche aree ampie interessate da contaminazione diffusa.

Il phytoscreening consente di:

- a) Individuare contaminazioni attuali e/o storiche;
- b) Indagare aree scarsamente agibili per i mezzi pesanti (es.: sonde);
- c) Definire o completare il quadro d'indagine di un'area;
- d) Monitorare l'andamento di MIPRE/MISE/ bonifica;
- e) Valutare la *Natural attenuation*;
- f) Comporre la cronologia di eventi di contaminazione anche ai fini legali.

Lo screening effettuato tramite la vegetazione permette di determinare contaminazioni attuali o storiche anche in aree non soggette a bonifica, individuando la presenza di un analita o di una classe di analiti al di sopra o al di sotto del livello di interesse (presenza, etc.), che consentirà di indirizzare l'esecuzione di indagini dirette quali sondaggi, piezometri e sonde soil gas. Si otterranno quindi informazioni definitive per l'identificazione dell'analita al livello d'interesse nelle matrici acqua, terreno e soil-gas. In aree già soggette a caratterizzazione e bonifica l'analisi della vegetazione consente di ampliare l'area d'indagine ed individuare nuove vie di diffusione della contaminazione consentendo la corretta ricostruzione del plume. L'ubicazione e la maturità degli esemplari forniscono ulteriori informazioni su profondità, diffusione verticale e temporale del contaminante, elementi utili per valutare il potenziale impatto, le azioni di messa in sicurezza (MIPRE/MISE) e bonifica da attuare o attuate e verificare la loro efficacia e rimodulazione. Viste le rapidità di esecuzione e i costi contenuti e la buona attendibilità dei risultati le tecniche del phytoscreening trovano un sempre maggior utilizzo nelle indagini ambientali con fini legali.

5

Tecniche di campionamento

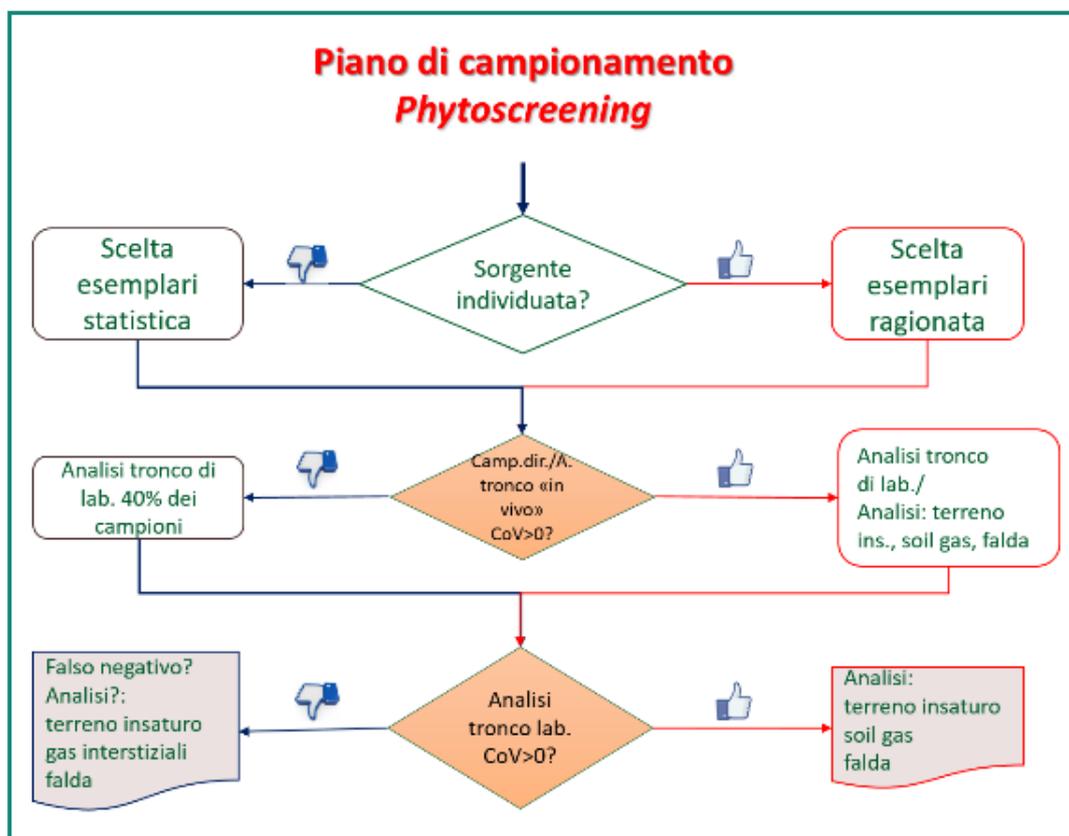
Le concentrazioni dei VOC negli alberi si possono valutare attraverso due modalità di campionamento:

- *diretto*, stima diretta della contaminazione nella matrice vegetale tramite l'analisi del tronco,
- *in vivo*, misura degli aeriformi nel tronco per stimare in modo indiretto la contaminazione.

Le due tecniche attuate in combinazione rendono ancora più rapidi i tempi con cui individuare la contaminazione e modulare le successive attività. Una volta valutato il modello concettuale del sito ed effettuato un primo censimento degli esemplari presenti da sottoporre a campionamento, secondo criteri statistici o ragionati, si procederà alla descrizione delle specie vegetali, nomi scientifici e comuni, dati morfometrici, e loro georeferenziazione con acquisizione dei dati meteo ambientali (Allegato 1 verbale di campionamento di ARTA). Il numero di campioni da sottoporre ad analisi di laboratorio ed *in vivo* potrà essere definito secondo lo schema logico descritto in Figura 2. I passaggi fondamentali sono di seguito riportati. Con l'analisi *in vivo* sarà possibile



discriminare la percentuale di campioni da sottoporre ad analisi di laboratorio. In caso di esito in campo delle fiale negativo si suggerisce di effettuare le analisi di laboratorio su almeno il 40% di tali campioni. Infatti l'esperienza evidenzia che risposte positive dell'analisi *in vivo* sono indice di elevata contaminazione nel sottosuolo e nel tronco mentre l'assenza di risposta può corrispondere a basse concentrazioni nei tronchi e nel sottosuolo. Infine se è vero che alla contaminazione della matrice vegetale corrisponde sempre una nel sottosuolo non è vero il contrario, sono infatti possibili falsi negativi.



6

Figura 2 Fasi di campionamento per le attività di phytoscreening

Nei casi di studio si evidenzia che la selezione degli esemplari da campionare, ai fini delle analisi di laboratorio, deve essere eseguita tra specie che non producono resine vegetali contenenti terpeni volatili. I monoterpeni come il pinene delle conifere, producono infatti problemi alla strumentazione analitica. In generale si sconsiglia, per i fini del phytoscreening, di campionare tronchi di cespugli. Sia dai dati di letteratura che dalle esperienze operative degli scriventi, gli alberi che hanno mostrato una maggior idoneità ai fini del phytoscreening sono quelli appartenenti alle latifoglie. Sono risultati particolarmente utili (Fig. 3) esemplari di *Populus* (pioppo) e *Salix* (salice) ma anche di: *Quercus pubescens* (roverella), *Platanus acerifolia* (platano), *Tilia platyphyllos* (tiglio), *Juglans regia* (noce) infine, risultano molto meno utili *Ailanthus* (ailanto) e *Robinia pseudoacacia* (acacia) [20, 22].



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

Figura 3 Data base ARTA specie indagate e risposte positive alle analisi di laboratorio ed *in vivo* con fiale colorimetriche



Campionamento diretto

Il campionamento che stima in modo diretto la contaminazione del tronco si esegue attraverso l'estrazione di carote di legno dal tronco. Il campione di legno viene prelevato utilizzando un campionatore incrementale (succhiello di Pressler Fig. 4) o un martello incrementale, comunemente utilizzati nelle misure forestali [1, 10, 13, 14].



Figura 4 Succhiello di Pressler o campionatore incrementale.

Perforando con la punta del campionatore il tronco, con una rotazione in senso orario, è possibile con il cucchiaio estrarre una microcarota di legno della lunghezza desiderata, in genere compresa tra 5 e 10 cm, che prima di essere riposta in idonei contenitori per le analisi (vials) viene privata della corteccia (Fig. 5).

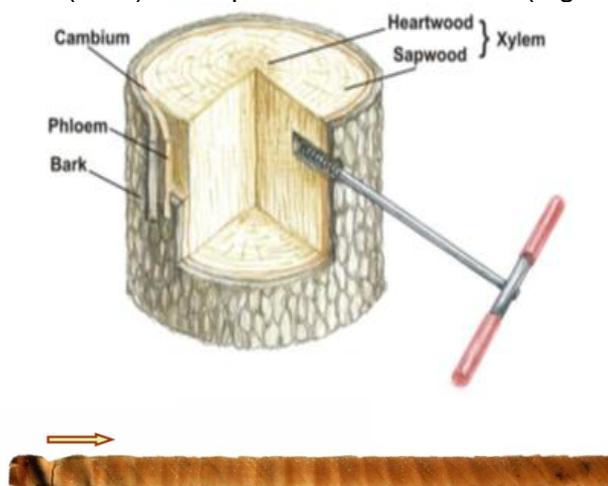


Figura 5 a) Schema di infissione per rotazione del campionatore all'interno del tronco (Trapp et al., 2012), b) campione di tronco estratto dal succhiello.

I dati di letteratura [15] e sperimentazioni eseguite da ARTA [20-23-24-25] hanno dimostrato che è più facile, soprattutto in funzione delle concentrazioni e dei limiti di rilevabilità analitica, rintracciare i cVOCs nel tronco piuttosto che nei rami e nelle foglie o frutti, classicamente utilizzati per la ricerca dei metalli pesanti. Inoltre rami, foglie e/o frutti possono registrare anche una contaminazione incrociata derivante dall'aria atmosferica [15] e fornire dati non riconducibili con sicurezza alla contaminazione del sottosuolo. Da ciò ne deriva che la quota ottimale per il campionamento del tronco, e

che fornisce dati confrontabili nelle diverse stagioni, è a circa un metro dal piano campagna.

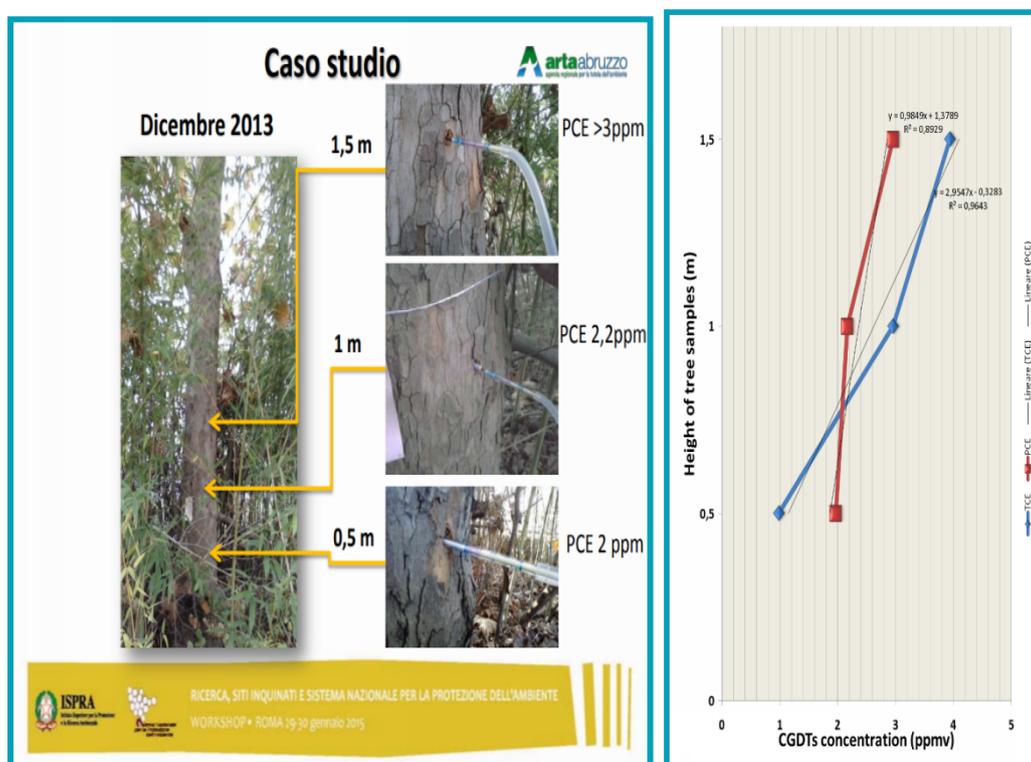


Figura 6 Esempio della distribuzione verticale del PCE con le analisi in vivo.

9

La perforazione del tronco in alberi maturi non ha fino ad oggi evidenziato effetti collaterali irreversibili sulla integrità fisica e dello stato di salute degli alberi investigati [15-25]. Tuttavia è possibile utilizzare paste antibiotiche qualora si supponga la presenza di colonie batteriche.

Il campione di legno per la conservazione ed il trasporto e le analisi chimiche potrà essere conservato, in contenitori di vetro con tappo in teflon (Fig. 7), tal quale o immerso nel solvente (metanolo). In quest'ultimo caso al fine di poter avere tutta la superficie disponibile per l'estrazione con solvente è opportuno ridurre, al momento del campionamento, la microcarota in più frammenti.



Figura 7 Vial con setto in teflon utilizzato per la conservazione del campione.

Si dovrà avere infine l'accortezza di conservare il campione senza solvente qualora si vogliono ricercare gli Idrocarburi con C<12 [27] e valutarne l'umidità.

La conservazione ed il trasporto dei campioni prelevati può essere eseguita senza particolari accorgimenti, infatti, è sufficiente riporli all'interno di borse termiche refrigerate equipaggiate con piastre eutettiche o frigoriferi portatili, mantenendo una temperatura costante intorno ai 4°C.

Qualora il metodo analitico selezionato sia ad esempio l'analisi dello spazio di testa, i campioni devono essere sottoposti alle determinazioni analitiche non oltre le 48 ore successive al campionamento, affinché si garantisca la preservazione dello stato naturale della matrice evitando possibili attacchi batterici o lo sviluppo di colonie micotiche. Inoltre, rispettando tempi brevi di conservazione si evita la possibilità di perdita dei contaminanti eventualmente presenti nel campione, consentendo così di ottenere limiti di rilevabilità analitica sufficientemente bassi.

La resa di estrazione migliora sensibilmente se il solvente rimane in contatto con la matrice vegetale per un periodo di congelamento di 24–48 ore prima dell'analisi strumentale ma comunque non oltre 14 giorni.

Per la valutazione di eventuali contaminazioni (legata ai solventi, ai contenitori, alla manipolazione e al trasporto), i campioni sono affiancati con bianchi di campo costituiti da vials contenenti solo metanolo, che saranno sottoposti alle stesse procedure analitiche previste per le microcarote.

Nella tabella 1 sono riepilogati modalità e tempi di conservazione per le analisi di laboratorio.

TEMPERATURA	CONSERVAZIONE /ESTRAZIONE	TEMPI DI CONSERVAZIONE PER ANALISI	Sostanza	Metodiche
<4°C	10 mL metanolo	<48 ore	Aromatici, Aromatici policiclici, Alifatici clorurati Alifatici alogenati cancerogeni Clorobenzeni, Idrocarburi C<12 MTBE, ETBE	EPA 5035A 2002 + EPA 3550C 2007+ EPA 5030C 2003+EPA 8260C 2006
<-20°C	10 mL metanolo	>24/48 ore ed entro 14 giorni	Aromatici, Aromatici policiclici, Alifatici clorurati Alifatici alogenati cancerogeni Clorobenzeni, Idrocarburi C<12 MTBE, ETBE	EPA 5035A 2002 + EPA 3550C 2007+ EPA 5030C 2003+EPA 8260C 2006
<4°C	TAL QUALE e Acqua demineralizzata	<48 ore	umidità a 105°C, Idrocarburi C<12 Idrocarburi Aromatici Solventi clorurati (1.1 dicloroetilene, Clorometano,CV)	Metodo EPA 5021A (2003).]

Tab. 1 Modalità e tempi di conservazione per le analisi di laboratorio



Campionamento “in vivo”

La tecnica di campionamento “in vivo” (Fig. 8) è una tecnica speditiva che prevede il prelievo dei gas nei fori praticati nel tronco e la loro analisi in campo.

La ricerca di numerosi contaminanti clorurati si effettua tramite l'utilizzo di fiale colorimetriche, direttamente inserite nei fori realizzati nel tronco, per la determinazione qualitativa e semiquantitativa dei cVOCs. Inoltre è in fase di approfondimento anche l'utilizzo in campo di strumentazione ad alta sensibilità a spettroscopia IR in trasformata di Fourier (FTIR), questa procedura che vede l'utilizzo di strumentazione da laboratorio allestito per le attività di campo consente di passare da una stima qualitativa a quella quantitativa delle concentrazioni dei composti.



Figura 8 Campionamento in vivo tramite fiala colorimetrica

RILEVATORI COLORIMETRICI

I rilevatori colorimetrici sono dei tubi in vetro che contengono sostanze ossidanti, le quali decompongono la sostanza chimica volatile che entra all'interno della fiala stessa. Le sostanze, quindi, interagiscono con il reagente posto all'interno producendo un cambiamento di colore. Il viraggio del colore lungo la fiala consente di valutare la concentrazione delle sostanze presenti proporzionalmente alla scala graduata stampata sulla superficie della fiala. Per ogni campagna di misura è necessario rilevare le condizioni meteo, come la temperatura ambiente e la pressione atmosferica, ed il tempo entro cui avviene il cambiamento di colore, elementi necessari al fine di determinare i fattori di correzione da applicare alle concentrazioni misurate con le fiale. La concentrazione può essere stabilita dall'equazione:

$$C = C_f \times F_c$$

dove F_c = Fattore di correzione che può variare in funzione del tempo di reazione della pressione e della temperatura.

Poiché ciascuna fiala è dedicata a una particolare sostanza, tranne in alcuni specifici casi (figura 9, Allegato 2), è necessario valutare, prima di ogni misurazione, un modello

concettuale che consenta di discriminare le eventuali sostanze contaminanti presenti nel suolo/sottosuolo.

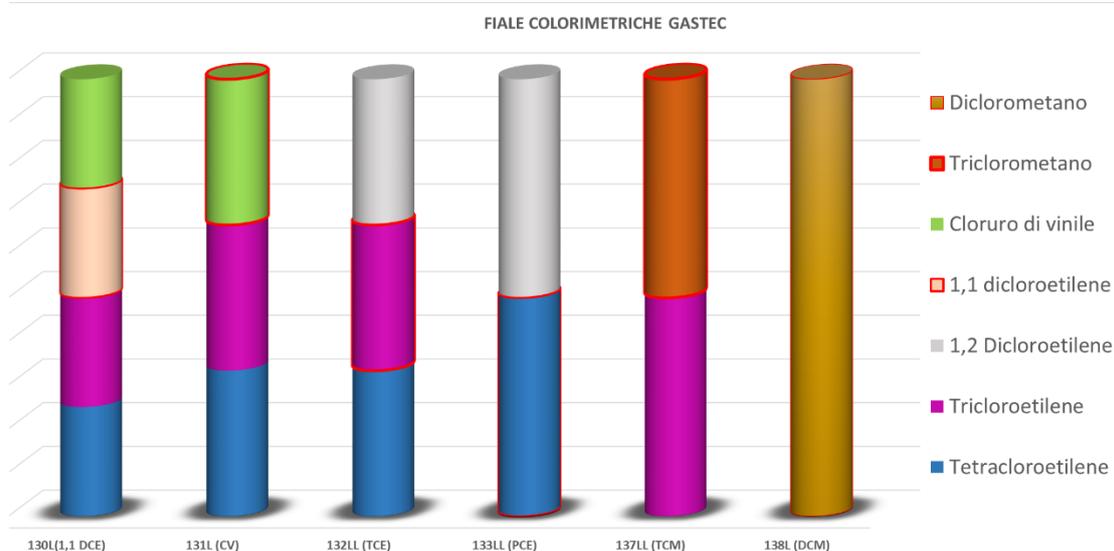


Figura 9 Tipologie di detector tube, ogni colonna riporta i composti rinvenibili dalla fiala,

C Range ppm	130L	131L	132LL	133LL	137LL	138L
min	0,4	0,1	0,1	0,1	0,3	4
max	40,6	6,6	8,8	9	4,5	10

Tabella 1 Tipologie di detector tube con indicazione dei range delle concentrazioni rilevabili.

12

Tutti i tubi rilevatori di gas devono essere posti in luogo buio e a temperatura inferiori a 10°C per garantire una durata di conservazione adeguata.

Una volta definita la fiala da utilizzare, il campionamento del gas dell'albero si esegue utilizzando una pompa elettrica connessa direttamente alla fiala tramite un tubo in Teflon. L'uso di pompe manuali utilizzate di norma in associazione con le fiale non è risultato utile per le indagini di Phytoscreening, si è pertanto preferito l'utilizzo di pompe elettriche in analogia con quanto già applicato nei prelievi dei soil-gas.

I tempi del campionamento dipendono dal *detection limit* (DL) di ciascuna fiala, mentre il DL è strettamente legato al volume di gas che si campiona, pertanto è necessario determinare la portata di campionamento della pompa elettrica.

Il tempo di campionamento è dato dalla somma del tempo di aspirazione e di reazione. In figura 9 è riportato un esempio di utilizzo di una fiala Gastec 133LL [26] in associazione a pompa a basso flusso (fig. 8). Supponendo una concentrazione massima rilevabile compresa da 3 a 9 ppmv se si campionano 50 mL di gas a basso flusso (200 mL/min), il tempo del 1° campionamento sarà pari a 15sec con almeno 45sec di attesa affinché termini la reazione all'interno della fiala. In questo caso il fattore Fc per positività della fiala è posto pari a 3. Qualora si debba proseguire per assenza di reazione, il quantitativo standard di volume da campionare è posto pari a 100 mL (quindi ulteriori 50 mL), per verificare il range di rilevazione pari a 0.2-3 ppmv, il tempo del 2° campionamento è di ulteriori 15 sec, con un tempo di reazione pari a 1.5min. In questo caso il fattore Fc per positività della fiala è posto pari a 1. Ed infine in assenza di reazione dopo le prime due misure, il quantitativo standard di volume da campionare



è posto pari a 200 mL (ulteriori 100mL), per verificare il range di rilevazione pari a 0.1-0.2 ppmv, il tempo di campionamento è di 60sec, con un tempo di reazione pari a 1.5min. In questo caso il fattore Fc per positività della fiala è posto pari a 0,5.

GASTEC 133LL range concentrazione 0,1-9 ppm Contaminante PCE	Volume di campionamento (mL)	Tempo di campionamento (sec)		Fc	Cf conc. misurata sulla fiala (ppm)	C=Cf x Fc (ppm)
		Q 0,2 (L/min)				
		T. aspirazione	T. reazione			
1°campionameto	50	15				
1ªlettura			45	3	1-3	3-9
2°campionameto	50	15				
2ªlettura			90	1	0,2-3	0,2-3
3°campionameto	100	30				
3ªlettura			90	1/2	0,1-0,4	0,1-0,2

Figura 10 Esempio di schema di campionamento con fiale colorimetriche per PCE e pompa a basso flusso.

In base alle specifiche indicate dai diversi produttori, il parametro Fc può essere ulteriormente corretto applicando una formula relativa alla pressione atmosferica misurata in sito.

La correzione dei valori di pressione atmosferica misurata avviene applicando la formula (1):

$$(1) \text{ Valore di lettura della fiala (ppm)} \times 1013 \text{ (hPA)} / \text{ Pressione misurata (hPA)}$$

E' comunque necessario fare sempre riferimento alle specifiche indicate dal produttore per ottenere i valori finali delle concentrazioni, queste ultime dipendenti dalle condizioni meteo rilevate nei siti.

Utile ai fini del confronto con le altre matrici ambientali (es.: acque di falda; terreni etc.) è il *coefficiente di conversione*, che si definisce sulla base del peso molecolare (M) e riferito a 20°C e 760 mmHg con la formula (2) consente di ottenere le concentrazioni rilevate con le fiale in termini di mg/m³ o µg/L:

$$(2) \text{ concentrazione pppm vol} \times M/24,04$$



Tuttavia è necessario considerare la sito specificità delle diverse condizioni in cui ci si può trovare, questa può comportare la scelta di volumi di campionamento più elevati con il fine ultimo di avere concentrazioni stabilizzate nel tempo. Al termine della rilevazione, ogni fiala sarà sigillata ed etichettata con il corrispondente codice relativo all'albero monitorato e conservata in frigo come fine documentale.

Strumentazione portatile PID e FT-IR

La misura diretta nel foro può essere eseguita anche con l'utilizzo di strumentazione portatile quale un fotoinizzatore PID o una strumentazione analitica portatile FT-IR (Spettroscopia IR in trasformata di Fourier).

Il PID rileva i composti organici volatili (COV) totali e singoli in funzione dell'energia della lampada (8.4 eV, 10.2eV, 10.6eV, 11.7eV) e del potenziale di ionizzazione (PI). Il PID è calibrato rispetto all'isobutilene pertanto le misure devono essere corrette con un fattore di risposta (FR).

Il Fattore di Risposta viene calcolato dividendo la concentrazione del gas (C) per la concentrazione rilevata dallo strumento riferita all'Isobutilene (CPID).

$$FR = \frac{C}{CPID}$$

Lo strumento in dotazione ad ARTA presenta una portata di campionamento di 220-250 mL/min inoltre le misure possono essere effettuate con intervalli >1 sec, e registrate in continuo ed in un intervallo di concentrazione compreso tra 1 ppb e 20.000 ppm.

Lo FT-IR è uno strumento analitico utilizzato nell'ambito dei laboratori di analisi chimica per la verifica quantitativa di composti organici volatili attraverso la scansione, con uno specchio mobile, di tutte le frequenze presenti nella radiazione IR generata dalla sorgente mediante interferometro. Infine, con l'applicazione della trasformata di Fourier, l'intensità del segnale viene rappresentata nel dominio della frequenza. Lo strumento in dotazione ad ARTA è munito di una pompa con portata di circa 1,5 L/min, di una camera di analisi con un volume pari a 0,4L, di uno spettrometro con trasformata di Fourier [32]. Lo strumento può essere trasportato in campo e tramite un'antenna *bluetooth* o via cavo essere connesso con un palmare e ad un PC/Laptop per la visualizzazione e l'eventuale elaborazione in tempo reale delle concentrazioni rilevate. La linea di campionamento-analisi così installata consente l'analisi dei campioni di gas e vapori senza preparativa preliminare. Il software in dotazione permette la ricerca di tutti i composti, eccetto O₂, N₂, H₂, Cl₂, F₂ l'analisi si impiega una libreria di spettri di riferimento per ogni singolo gas. Inoltre permette di compensare gli effetti di interferenza incrociata per ogni gas analizzato ed identificare lo spettro dei residui e degli intervalli di confidenza ed identificare i componenti sconosciuti. Particolarmente importate è la verifica dei residui poiché, quando sono ridotti al minimo possibile, indicano che le singole concentrazioni dei gas analizzati sono quelle degli spettri individuali di riferimento utilizzati. Il campionamento può essere effettuato con intervalli >5 sec, i dati acquisiti sono registrati in continuo per essere analizzati anche in modalità off-line. I limiti di quantificazione sono compresi tra il ppb ed il ppm (Allegato 3 - Limiti di quantificazione e massime concentrazioni rilevabili) la metodica analitica applicabile è EPA 320 (2017).



Il campionamento deve essere preceduto da una misura del background/calibrazione giornaliera da effettuarsi in sede prima dell'avvio delle misure e con azoto alla pressione di 1,5 bar e lasciato fluire ad una portata $\approx 2\text{l/min}$ per 1 minuto. Infine è necessario acquisire anche una misura in aria ambiente quale bianco di campo prima di ogni monitoraggio.

Lo FT-IR (figura 11) è utilizzato nelle attività di phytoscreening nell'ambito delle verifiche *in vivo* in analogia con quanto illustrato in [21], le attività prevedono l'esecuzione di analisi dei gas presenti nel foro di estrazione del campione di tronco, quando positivi alle fiale colorimetriche. I principali composti ricercati per le attività di routine sono 25 (PCE, TCE, 1,2 DCE etc.) oltre a umidità, CO₂ e CH₄.



Figura 11 Campionamento *in vivo* tramite FT-IR

La procedura di phytoscreening diretta e *in vivo* con fiale colorimetriche può essere riassunta secondo tre step (fig.12).

Metodologia di campionamento *Phytoscreening*

STEP1-dati preliminari-

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

STEP2- campionamento diretto

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

STEP3- campionamento *in vivo*

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

Figura 12 Step del campionamento del Phytoscreening

Metodiche analitiche di laboratorio

Le metodiche analitiche applicabili, in accordo con quanto evidenziato in [13], sono le stesse comunemente utilizzate nell'ambito analitico per i terreni e le acque sotterranee per l'individuazione dei VOCs. In particolare i metodi analitici utilizzabili sono quelli riconducibili all'analisi dello spazio di testa. Quest'ultima può essere di tipo statico e di tipo dinamico. Nel primo caso, poiché le dimensioni delle "microcarote" non consentono di effettuare direttamente il desorbimento termico, è necessario effettuare l'estrazione in metanolo del campione affinché il concentrato possa essere poi analizzato. Successivamente un volume definito di vapore è prelevato direttamente dal campionatore e trasferito nel gas cromatografo (GC). Nel secondo caso la preparativa prevede estrazione con metanolo, adsorbimento/desorbimento (purge & trap) e infine analisi chimica in ambiente GC/MS. Pertanto le metodiche analitiche selezionate dai laboratori ARTA sono mutate da quelle utilizzate di norma per la matrice suolo/sottosuolo. Gli stessi sono stati ottimizzati in riferimento alla particolare natura della matrice e degli analiti da ricercare per la determinazione dei VOCs nei campioni di origine vegetale combinando diversi metodi analitici dell'Agenzia per la protezione dell'ambiente americana (Environmental Protection Agency EPA) [25-31]. Tali metodi prevedono l'estrazione dei VOCs dalla matrice solida mediante l'uso di metanolo, come agente estraente e stabilizzante dei composti volatili (EPA 5035A 2002 Appendice A), coadiuvata dall'uso del bagno ad ultrasuoni (EPA 3550C 2007) al fine di massimizzare il contatto solvente/analita ed aumentare le rese estrattive e la successiva determinazione gascromatografica GC/MS (EPA 8260C 2006) di una porzione dell'estratto, diluito con acqua, utilizzando la tecnica *purge and trap*. (EPA 5030C 2003) [22]. La ricerca dei composti volatili può essere attuata sia sulla matrice vegetale tal quale che in acqua demineralizzata come previsto per la matrice solida (EPA 5021A). Recenti lavori propongono, per ottimizzare la capacità estrattiva e impedire la perdita dei composti più volatili, l'aggiunta nella vial (40ml) di un quantitativo superiore di acqua pari a 12 ml e tale da sommergere completamente la microcarota di tronco [35].

17

Utilizzo del dato

I dati ottenuti dalle campagne di analisi dei campioni di albero possono essere confrontati con i dati chimici derivanti dalle attività di caratterizzazione delle matrici suolo/sottosuolo, acque sotterranee e soil-gas, ottenendo così un più ampio spettro di valutazione delle condizioni di contaminazione del sito indagato. Si precisa che i risultati devono essere valutati in funzione delle condizioni meteo, infatti in corrispondenza di periodi di elevate precipitazioni meteoriche, i dati possono evidenziare diluizioni mostrando concentrazioni inferiori nella parte basale del tronco (più prossimo al piano campagna) constatabile dal contenuto di umidità del campione. La georeferenziazione degli alberi campionati consente di ottenere cartografie tematiche sia dell'estensione della contaminazione registrata nella matrice vegetale sia, una volta sovrapposti i diversi layers in ambiente GIS, di verificare una eventuale ripermimetrazione della



contaminazione (Fig. 12). Il trend delle concentrazioni rinvenute nei tronchi permette di avvalorare l'ipotesi della presenza di aree sorgenti e di monitorare l'andamento delle attività di MISE (Fig. 13). Considerando infatti gli alberi come la sintesi di dispositivi quali piezometri, pompe sommerse e campionatori attivi sia del soil-gas che delle acque sotterranee, i dati analitici possono costituire la base per l'effettuazione di ulteriori valutazioni sia in seno ad una eventuale elaborazione del rischio ecologico nonché per l'estrapolazione dei valori effettivi nei punti di esposizione dei diversi ricettori.

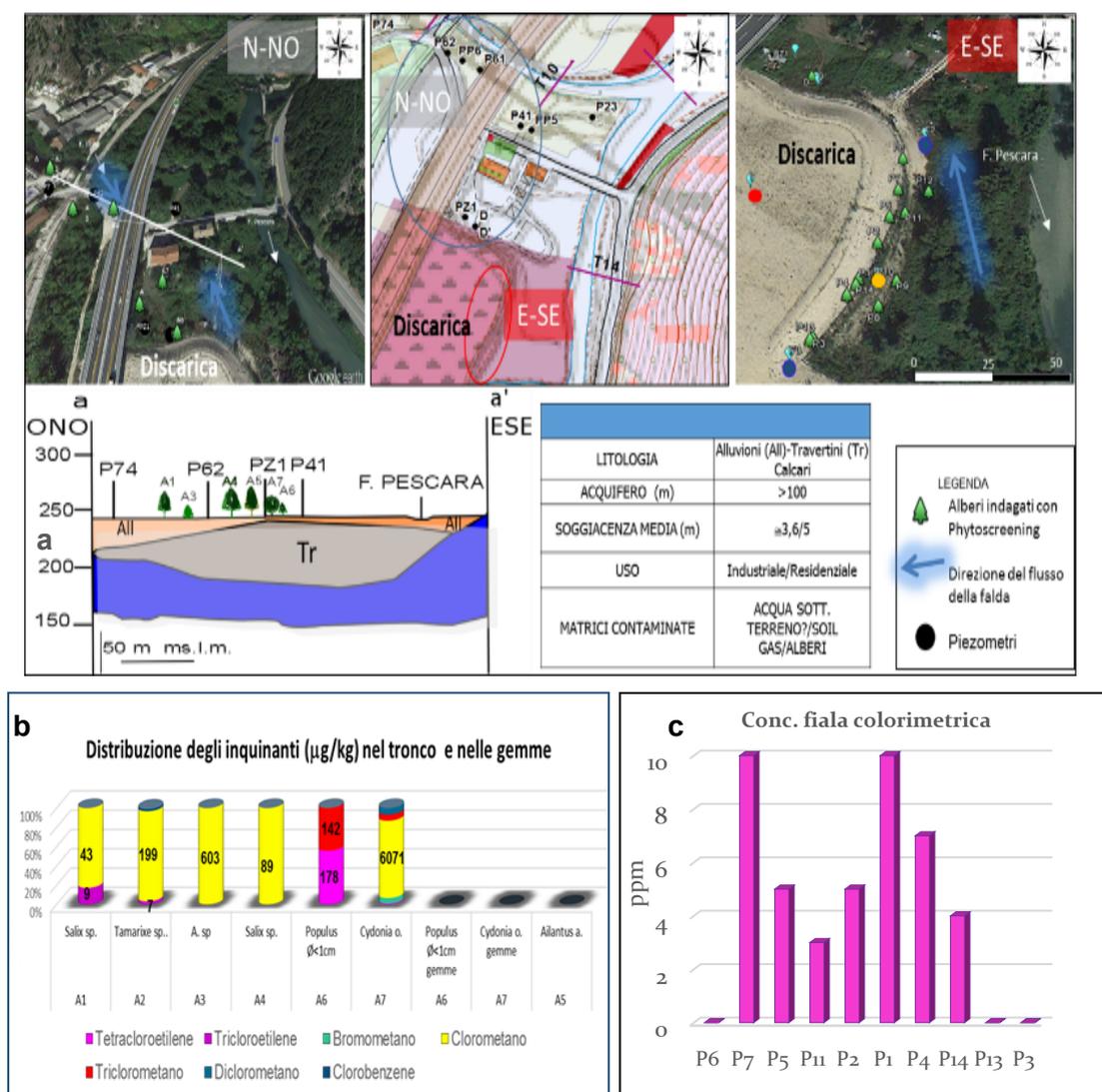


Figura 13 Esempio di phytoscreening negli alberi campionati lungo la discarica in loc. Tre monti nel SIN di Bussi sul Tirino a) e dati delle concentrazioni rilevate nel tronco b) e di PCE in vivo c)

Le rappresentazioni cartografiche quindi consentono ad esempio di verificare eventuali nuove sorgenti di contaminazione (Fig. 15) all'interno di uno stesso sito o di rivalutare le estensioni di plumes della contaminazione [19].

Analita	u.m.	P6	P7	P5	P2	P1SXF	P4	P3	P13
1,1 dicloroetilene	ug/kg	0	16	32	64	<5	42	<5	<5
Tricloroetilene	ug/kg	0	69	85	267	160	224	<5	<5
Tetracloroetilene	ug/kg	27	1733	1141	2021	2432	2810	37	<5
Tetracloruro di carbonio	ug/kg	<5	<5	<5	10	<5	<5	<5	<5
Triclorometano	ug/kg	<5	160	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Diclorometano	ug/kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Clorometano	ug/kg	<5	6933	1440	<5	333	1973	1067	650
1,1,1,2 Tetracloroetano	ug/kg	<5	85	85	181	176	196	<5	<5
Analisi IN VIVO	ppm	0	10	5	5	10	7	0	0

Figura 14 Trend della contaminazione del tronco e nel gas di esemplari di *Populus niger*

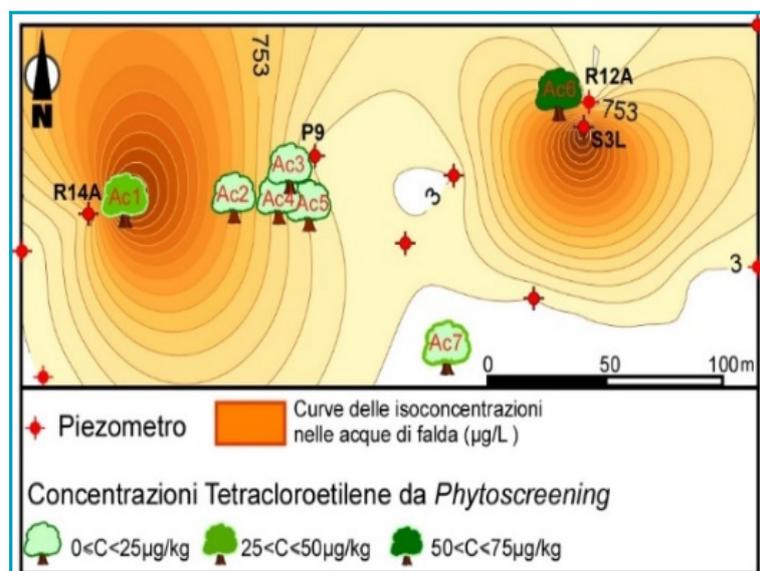
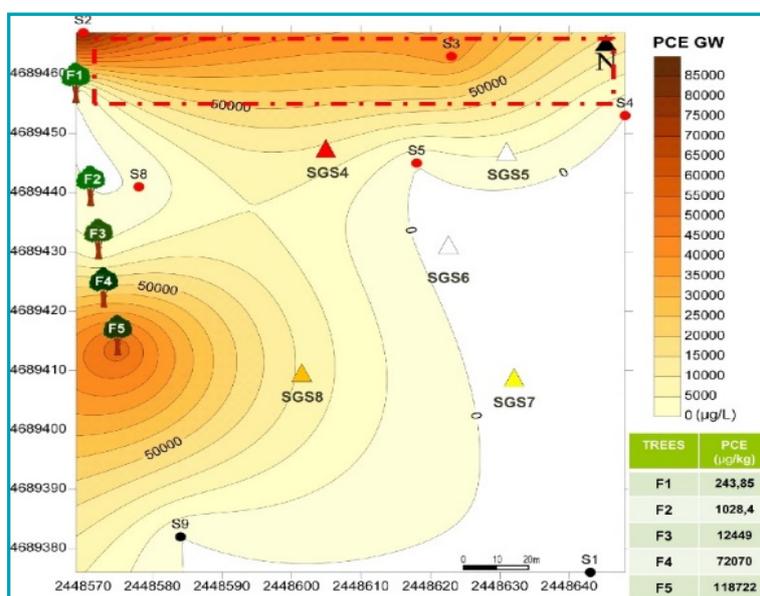


Figura 15 Esempi di cartografia di sintesi ottenuta dalla sovrapposizione delle concentrazioni nelle acque di falda e di quelle rilevate negli alberi campionati.



BIBLIOGRAFIA

- [1] Ma X., Burken J.G. (2002). *VOCs fate and partitioning in vegetation: use of tree cores in groundwater analysis*. Environ Sci Technol 36 (21), 4663-4668.
- [2] Vrobley D.A., Clinton B.D., Vose J.M., Casey C.C., Harvey G.J. and Bradley P.M. (2004). *Ground Water Chlorinated Ethenes in Tree Trunks: Case Studies, Influence of Recharge, and Potential Degradation Mechanism*. Ground Water Monitoring & Remediation, 24 (3), 124–138.
- [3] Schumacher J.G., Struckhoff G.C. & Burken J.G. (2004). *Assessment of subsurface chlorinated solvent contamination using tree cores at the Front Street site and a former dry cleaning facility at the Riverfront Superfund Site, New Haven, Missouri, 1999-2003*. U. S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2004-5049 – 35.
- [4] Vrobley D.A. (2008). *User's guide to the collection and analysis of tree cores to assess the distribution of subsurface volatile organic compounds: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2008–5088*, 59.
- [5] Sorek A., Atzmon N., Dahan O., Gerstl Z., Kushisin L., Laor Y., Mingelgrin U., Nasser A., Ronen D., Tsechansky L., Weisbrod N., Graber ER. (2008), *“Phytoscreening”: the use of trees for discovering subsurface contamination by VOCs*. Environ Sci Technol 42 (2), 536-542.
- [6] Balouet J.-C., Burken J.G., Karg F., Vrobley D.A., Smith K.T., Grudd H., Rindby A., Beaujard F., Chalot M. (2008). *Dendrochemistry of Multiple Releases of Chlorinated Solvents at a Former Industrial Site*. Environ Sci Technol 46, 9541–9547.
- [7] Larsen M, Burken J, Machackova J, Karlson UG & Trapp S. (2008). *Using Tree Core Samples to Monitor Natural Attenuation and Plume Distribution After a PCE Spill*. Environ Sci Technol 42, 1711-1717.
- [8] ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council) (2009). *Phytotechnology Technical and Regulatory Guidance and Decision Trees, Revised. PHYTO-3*. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, Phytotechnologies Team, Tech Reg Update – 187.
- [9] Sheehan E.M. (2009). *Time-weighted average solid-phase microextraction (TWA-SPME) for in-planta detection of chlorinated solvents*. Missouri University of Science and technology. Master Thesis – 76.
- [10] Burken, J.G., Vrobley D.A., Balouet J.G. (2011). *Phytoforensics, Dendrochemistry and Phytoscreening: New Green Tools for Delineating Contaminants from Past and Present*. Environ Sci Technol 45, 6218-6226.
- [11] Landmeyer J.E., Miller S., Campbell B.G., Vrobley D.A., Gill A.C. & Clark A.P. (2011). *Investigation of the potential source area, contamination pathway and probable release history of chlorinated-solvent-contaminated groundwater at the Capital City Plume Site, Montgomery, Alabama, 2008-2011*. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report, 2011-5148 – 53.
- [12] Limmer M.A., Blouet J.C., Karg F., Vrobley D.A., Burken J.G. (2011). *Phytoscreening for chlorinated solvents using quick in vitro SPME sampling: application to urban plume in Verl, Germany*. Environ Sci Technol 45 (19), 8276-8282.
- [13] Holm O., Rotard W., Trapp S., Dési R. (2011). *Guide to Phytoscreening – Using tree core sampling and chemical analyses to investigate contamination in the ground water and soil*. Prepared for the Terra, Aqua and Site remediation Centre of competence TASK-27.
- [14] Sheehan E.M., Limmer M.A., Mayer P., Karlson U.G., Burken J.G. (2012). *Time-Weighted Average SPME Analysis for in Planta Determination of cVOCs*. Environ Sci Technol 46 (6), 3319-3325.
- [15] Trapp S., Algreen M., Rein A., Karlson U., Holm O. (2012). *Phytoscreening with tree cores*. In: Kästner M., Brackevelt M., Döberl G., Cassiani G., Petrangeli Papini M., Leven-Pfister C. & van Ree D. (eds), *Model-Driven Soil Probing, Site Assessment and Evaluation – Guidance Technologies*. Sapienza Università Editrice, 133-148.



- [16] Vroblecky D.A., Nietch C.T. & Morris J.T. (2013). *Chlorinated Ethenes from Groundwater in Tree Trunks*. Environ Sci Technol, 3, 510-515, (1999).
- [17] Wittlingerova Z., Machackova J., Petruzelkova A., Trapp S., Vlk K., Zima J. (2013). *One-year measurements of chloroethanes in tree cores and groundwater at the SAP Mimon Site, Northern Bohemia*. Environ Sci Pollut Res, 20 (2), 834-847.
- [18] Shetty MK, Limmer MA, Waltermire K, Morrison GC, Burken JG. (2013). *In planta passive sampling devices for assessing subsurface chlorinated solvents*. Chemosphere 104, 149-154.
- [19] Limmer M.A., Martin G.D., Watson C.J., Martinez C. and Burken J.G. (2014). *Phytoscreening: a comparison of in planta portable GC-MS and in vitro analyses*. Groundwater Monitoring & Remediation 34 (1), 49-56.
- [20] Luchetti L., Diligenti A. & Crescenzi E. (2013). *Phytoscreening. Individuazione e monitoraggio della contaminazione da solventi clorurati nel sottosuolo attraverso il campionamento e l'analisi dei tronchi di albero*. Atti del "Secondo Workshop Nazionale Bonifica, Recupero Ambientale e Sviluppo del Territorio: Esperienze a Confronto sul Fitorimediaio". Terni, Italia, Novembre 28-29.
- [21] Luchetti L. & Diligenti A., (2014). *Individuazione in tempo reale della contaminazione da solventi clorurati nel sottosuolo attraverso l'utilizzo in vivo di fiale colorimetriche negli alberi*. BEA Il Bollettino degli esperti Ambientali (4) 51-62.
- [22] Luchetti L. Diligenti A., Crescenzi E, Abbate M.(2015). *Il campionamento e l'analisi dei tronchi di albero per stimare la distribuzione dei composti organici volatili nel sottosuolo (phytoscreening)*. ATTI dei Convegni Nazionale Remtech 2015
- [23] Luchetti L. & Diligenti, A. (2015). *Individuazione della contaminazione da solventi clorurati nel sottosuolo attraverso il campionamento e l'analisi dei tronchi d'albero*. Workshop Ricerca, siti inquinati e sistema nazionale per la protezione dell'ambiente, Roma 29-30 gennaio 2015 (Link video) <https://www.youtube.com/embed/jhysoS78k5c>.
- [24] Luchetti L. (2016) *Protocolli Per Il Phytoscreening: L'esperienza Italiana* ATTI dei Convegni Nazionale Remtech 2016
- [25] Luchetti L. (2017) *Integrazione Di Tecniche Innovative di screening degli aeriformi per la caratterizzazione dei siti contaminati*. ATTI dei Convegni Nazionale AIDI 2017
- [26] Kelson P. (2012). *Color-Tec method. A field- based method for quick analysis of total chlorinated volatile organic halocarbons in ex-situ soil and water samples*. Tallahassee: Ecology & Environment – 20.
- [27] EPA, (2002). *Method 5035A Closed-system Purge-and-Trap and extraction for volatile organics in soil and waste samples*, 1-24.
- [28] UNI EN 1231 (1999) *Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Sistemi di misurazione di breve durata con tubo di rivelazione*. GASTEC (2013). Handbook 13th Edition.
- [29] Metodo EPA 5021A (2003). *Volatile organic compounds in various sample matrices using equilibrium headspace analysis*. US Environmental Protection Agency.
- [30] Metodo EPA 5035A (2002). *Closed-system purge-and-trap and extraction for volatile organics in soil and waste samples*, US Environmental Protection Agency.
- [31] Metodo EPA 5030C (2003). *Purge-and-trap for aqueous samples*, US Environmental Protection Agency.
- [32] Metodo EPA 3550C (2007). *Ultrasonic extraction*, US Environmental Protection Agency.
- [33] Metodo EPA 8260C (2006). *Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)*, US Environmental Protection Agency.
- [34] Metodo EPA 320 (2017). *Measurement of vapor phase organic and inorganic emissions by extractive fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy*, US Environmental Protection Agency.



[35] Cecilie B. Ottosen , Vinni Rønne , Stefan Trapp , Poul L. Bjerg , and Mette M. Broholm (2018). Phytoscreening for Vinyl Chloride in Groundwater Discharging to a Stream. Available from:https://www.researchgate.net/publication/322731884_Phytoscreening_for_Vinyl_Chloride_in_Groundwater_Discharging_to_a_Stream



ALLEGATO 1



VERBALE DI PRELIEVO /MODULO DI ACCETTAZIONE

MATERIALE E OGGETTI VARI (Tronchetti)

		Verbale n° _____ del _____	
ALTRE INFORMAZIONI: <u>USO</u> _____		Attività esercitata: _____	
ENTE RICHIEDENTE _____		Ragione sociale: _____	
PROT. RICHIESTA N° _____	DEL _____	PEC _____	
ALLE ORE _____	I Tecnici: _____	tel/cell _____	
LUOGO DI PRELIEVO _____		Responsabile legale _____	
COMUNE _____		nato: _____ Qualifica: _____	
Il responsabile, data conoscenza del motivo della visita, ha invitato la persona _____		Presente all'ispezione _____	
reperita al momento dell'accesso a presenziare ai prelievi.		nato a _____ residente a _____	
		Qualifica _____	

I sottoscritti hanno: effettuato il prelievo preso in carico N. _____ campioni.

23

I campioni prelevati sono successivamente riposti in contenitore refrigerato per il trasporto in laboratorio dove dovranno essere conservati in frigorifero a 4° -25° fino al momento dell'apertura.

PARAMETRI DA RICERCARE

- PHYTOSCREENING (, Cloruro di vinile, 1,2-dicloropropano, 1,2-dicloroetilene; Tricloroetilene; Tetracloroetilene;
 ALTRO ricerca BTEX, Naftalene, Stirene; IDROCARBURI C_{≤12}, Diclorometano, Triclorometano

Tipo di richiesta:

- A) CONTROLLO PDC SITO INQUINATO
 B) CONTROLLO AI SENSI DALL'ART.223DEL CPP DI CUI AL D.LGS. 271/89 E D.LGS 123/93
 C) altro

Nel caso B. Gli interessati prendono atto che il giorno _____ alle ore _____ presso il Distretto Provinciale A.R.T.A di L'Aquila avverrà l'apertura del campione e l'inizio delle analisi, operazioni alle quali potranno presenziare eventualmente con l'assistenza di un consulente tecnico regolarmente designato con formale atto di nomina. Con riguardo alle informazioni raccolte, gli interessati debbono segnalare tempestivamente eventuali inesattezze al Distretto Provinciale di Chieti dell'A.R.T.A. Abruzzo. Il presente Verbale viene redatto in N. 2 copie di cui una viene consegnata, *unitamente ad una aliquota dei campioni*, al presente all'ispezione e/o prelievo che firma per ricevuta e che si impegna a trasmetterlo senza ritardo al responsabile dell'impianto, irreperibile al momento del sopralluogo.

LA DITTA

I VERBALIZZANTI



Verbale n° _____ del _____ pag. _____ di _____
 Le aliquote sono state sigillate e contraddistinte con un cartellino sul quale sono riportate: sigla del punto di prelievo, data e n. verbale. Elenco dei campioni prelevati:

PUNTO DI PRELIEVO (Sigla campione) coordinate	Il campione è stato suddiviso in contenitori da:	1) T-P ambiente;; 2) Altezza del punto di campionamento ; 3) Diametro tronco nel punto di campionamento , 4) lunghezza tronchetto a) cod. Detector Tube, b) Sost., c) Cf (ppm), d) tempo 1ª reazione	Note
n. ___ 40ml n. ___ 40ml (con metanolo)		1) _____ 2) _____ 3) _____ 4) _____ a) _____ b) _____ c) _____ d) _____ a) _____ b) _____ c) _____ d) _____	
n. ___ 40 ml n. ___ 40 ml (con metanolo)		1) _____ 2) _____ 3) _____ 4) _____ a) _____ b) _____ c) _____ d) _____ a) _____ b) _____ c) _____ d) _____	
n. _____ 40 ml n. ___ 40 ml (con metanolo)		1) _____ 2) _____ 3) _____ 4) _____ a) _____ b) _____ c) _____ d) _____ a) _____ b) _____ c) _____ d) _____	

Fatto, letto, confermato e sottoscritto alle ore _____

in data e luogo di cui sopra.

LA DITTA

VERBALIZZANTI



ALLEGATO 2

FIALE COLORIMETRICHE PER IL PHYTOSCREENING

fiala GASTEC	Range conc. (ppm)	Sostanze	fiala Kitagawa	Range conc. (ppm)	Sostanze
132LL TCE	0,125-8,8 (*0,375-6)	TCE PCE *1,2-DCE 1,1,1-TCE	134SB	0,2-36,8	TCE
133LL PCE	0,1-9	PCE 1,2-DCE 1,1,1-TCE	135SB	0,2-10	PCE
131L CV	0,1-6,6	Cloruro di Vinile TCE PCE	132SC	0,1-12	CV
122L Toluene	1-100	TOLUENE Etylene - Idroc. Aromatici	118SE	1-80 0,2-1	Benzene
130L 1,1-DCE	0,4-40,6	1,1-DCE PCE, TCE, CV, 1,1,1- TRICL			
139 1,2-DCE	5-250	1,2-DCE 1,2-DCE			
138L Diclorometano	4-10	Diclorometano Idrocarburi alogenati			
137LL Triclorometano	0,5-10	Triclorometano			



ALLEGATO 3

LIMITI QUANTIFICAZIONE E MASSIMI -FTIR

PARAMETRI	MCDC [ppbV] FTIR	FTIR Cmax [ppm]
CH4	40	100
CO	70	200
Vapore acqueo	0,02%vol	3%vol
CO2	5 ppm	2000
Benzene	200	50
Etilbenzene	60	100
Stirene	160	200
Toluene	190	200
m-Xilene	90	200
o-Xilene	150	200
p-Xilene	180	100
Clorometano -methyl chloride	400	200
Tetracloroetilene (PCE)	200	50
Tricloroetilene(TCE)	100	100
1,2-Dicloroetilene	143	200
Iprite	330	-
Limonene	50	-

MCDC = *Minimum detectable concentration differences (3xSTDV)*. Tale valore rappresenta il minimo valore per cui si distingue un picco dal rumore di fondo. (- non acquisito)

