

AperTO - Archivio Istituzionale Open Access dell'Università di Torino

## Caratterizzazione della mobilità di metalli in suoli contaminati mediante estrazione sequenziale

### **This is the author's manuscript**

*Original Citation:*

*Availability:*

This version is available <http://hdl.handle.net/2318/52019> since 2015-11-11T15:00:22Z

*Publisher:*

Società Chimica Italiana - Divisione di Chimica Analitica

*Terms of use:*

Open Access

Anyone can freely access the full text of works made available as "Open Access". Works made available under a Creative Commons license can be used according to the terms and conditions of said license. Use of all other works requires consent of the right holder (author or publisher) if not exempted from copyright protection by the applicable law.

(Article begins on next page)

## **CARATTERIZZAZIONE DELLA MOBILITA' DI METALLI IN SUOLI CONTAMINATI MEDIANTE ESTRAZIONE SEQUENZIALE**

*M. Malandrino<sup>1</sup>, O. Abollino<sup>1</sup>, A. Giacomino<sup>1</sup>, E. Mentasti<sup>1</sup>, M. Aceto<sup>2</sup>, R. Barberis<sup>3</sup>*

*1, Dipartimento di Chimica Analitica, Università di Torino*

*2, Dipart. Scienze e Tecnol. Av., Università Piemonte Orientale, Alessandria*

*3, Arpa Piemonte, Area Ricerca e Studi,, Torino*

L'impatto ambientale dell'inquinamento da metalli nel suolo dipende non solo dalla loro concentrazione totale, ma anche dalla loro mobilità e disponibilità, che influenzano il loro rilascio e la loro interazione con altre componenti dell'ecosistema, come acqua, aria e vegetali.

Per valutare la mobilità dei metalli nei suoli si possono utilizzare procedure di estrazione singola e sequenziale. In particolare, nelle estrazioni sequenziali il suolo viene messo in contatto con una serie di estraenti di reattività crescente, che provocano il rilascio di frazioni di metallo con diversa labilità e quindi diversa mobilità. Le frazioni estratte con i reagenti più blandi sono quelle più mobili e quindi più pericolose dal punto di vista ambientale, perché rappresentano la porzione di metallo più facilmente rilasciata dal suolo in altri comparti ambientali, ad esempio nelle acque superficiali e sotterranee.

In questo studio abbiamo preso in esame un suolo contaminato prelevato in Piemonte da un sito inquinato da scarti di attività industriali.

E' stata studiata la distribuzione orizzontale e verticale di 13 metalli (Al, Cr, Cu, Fe, La, Mn, Ni, Pb, Sc, Ti, V, Y, Zn). La concentrazione totale degli analiti è stata determinata mediante spettrometria di emissione atomica a plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES) dopo attacco del suolo con una miscela di acqua regia e acido fluoridrico in un mineralizzatore a microonde. I risultati ottenuti sono stati confrontati con le concentrazioni limite previste nella legislazione italiana sulle bonifiche dei siti contaminati (DM 471/99) e con gli intervalli tipici per il contenuto di metalli nel suolo. Si è riscontrato che il sito in esame è inquinato fortemente da rame, piombo e zinco ed in misura minore da cromo, manganese e nichel.

Successivamente abbiamo applicato il protocollo di Tessier, che permette di ripartire il contenuto totale di metalli in cinque frazioni, definite operativamente come scambiabile, legata a carbonati, legata a ossidi di ferro e manganese, associata alla materia organica e residua. I reagenti utilizzati per le cinque estrazioni sono rispettivamente: cloruro di magnesio, acetato di sodio a pH 5, cloruro di idrossilammonio, miscela di acido nitrico e acqua ossigenata, miscela di acqua regia e acido fluoridrico. L'obiettivo dello studio non è tanto di identificare l'associazione del metallo a specifiche fasi del suolo, quanto di valutare la possibilità di rilascio di metalli in seguito a variazioni nelle caratteristiche del suolo, ad esempio il pH od il potenziale redox, e di prevedere l'efficacia dell'applicazione di tecniche di bonifica per la rimozione dei metalli stessi.

Nelle prime due frazioni sono state trovate quantità rilevabili (fino all'11 % nella prima ed al 42 % nella seconda) di Cu, Pb e Zn. Questo risultato è indice dell'origine prevalentemente antropica di questi metalli, che nei suoli non contaminati sono in genere presenti a livelli molto bassi nelle prime due frazioni, tanto che le percentuali di elementi scambiabili sono spesso inferiori ai limiti di rivelabilità dell'ICP-AES. Rame, piombo e zinco sono presenti in percentuali rilevanti (fino al 60 %) nella terza frazione e più basse (fino al 24 %) nella quarta. La porzione residua dei tre metalli, cioè quella fortemente legata alla matrice minerale del suolo, è in molti casi inferiore al 60 %. Anche questo dato è indice dell'origine prevalentemente non geologica dei metalli in esame.

Per quanto riguarda gli altri analiti presi in considerazione, alluminio e titanio sono presenti in percentuali superiori all'80 % nella frazione residua, mentre un'aliquota significativa di ferro

è contenuta nella terza frazione, presumibilmente sotto forma di ossidi cristallini e amorfi. Per questi metalli si può ipotizzare una origine prevalentemente geologica, anche se non si può escludere un apporto antropico, soprattutto per elementi ampiamente utilizzati come ferro e alluminio. Il manganese è contenuto in misura rilevante nella terza frazione, come prevedibile, ma è presente anche nelle altre quattro frazioni. Nella maggior parte dei campioni il cromo è estratto in percentuali molto basse dai primi quattro reagenti del protocollo di Tessier: questo comportamento può essere dovuto all'inerzia chimica di questo metallo, per cui anche la porzione di origine antropica è difficilmente rilasciata dal suolo. Le concentrazioni di nichel, lantanio, scandio, vanadio e ittrio sono spesso inferiori ai limiti di rivelabilità nella prima e (per Ni, Sc e V) quarta frazione, e sono essenzialmente ripartiti tra la terza frazione e la componente residua. Per questi elementi si può ipotizzare un parziale apporto antropogenico, legato alle attività industriali che hanno causato l'inquinamento del sito.

I risultati dell'estrazione sequenziale sono stati elaborati con due tecniche statistiche: i) l'analisi delle componenti principali (PCA), che consente una rappresentazione grafica dei dati analitici in uno spazio a due-tre dimensioni, e nel contempo evidenzia similitudini e differenze tra i campioni e correlazioni tra le variabili, costituite dagli analiti; ii) il clustering gerarchico agglomerativo (HCA), che permette una classificazione dei campioni a seconda delle loro analogie e differenze.

Dallo studio condotto è emerso che esiste la possibilità di rilascio di metalli dal suolo verso altri comparti ambientali, in particolare in seguito a variazioni di pH o potenziale redox. Si può inoltre ipotizzare che tecniche di bonifica basate sull'estrazione con leganti organici o con reagenti analoghi a quelli utilizzati nella terza frazione possano risultare efficaci per la rimozione degli inquinanti metallici dal suolo in esame.

#### *Bibliografia*

- 1) O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino, E. Mentasti, C. Sarzanini, R. Barberis, "Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutant profiles", *Environ. Pollut.* **119** (2002) 177-193.
- 2) A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson, 1979, "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals", *Anal. Chem.* **51** (1979) 844-851.
- 3) A. Sahuquillo, A. Rigol, G. Rauret, "Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments", *Trend Anal. Chem.* **22** (2003) 152-159.