

Processi di ritossificazione ambientale nei suoli e all'interfaccia terra-mare

M. Dolores Fidelibus

DICATECh – Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, del Territorio, Edile e di Chimica - Politecnico di Bari
d.fidelibus@poliba.it

Sebbene nell'ultimo ventennio un'importante serie di contromisure sia stata messa in campo riguardo al rilascio nell'ambiente d'inquinanti, e le emissioni di molti di questi siano di fatto cessate, i segnali di un generalizzato inquinamento vengono riscontrati con crescente frequenza.

La comparsa di nuovi segnali può meravigliare, poiché il senso comune porta a pensare che in un periodo di ridotte emissioni dovremmo essere di fronte ad un miglioramento dello stato dell'ambiente, piuttosto che a un suo peggioramento: gli effetti ambientali dell'inquinamento pregresso si stanno evidentemente manifestando, a valle di un accumulo degli inquinanti nell'ambiente nel corso dei decenni precedenti, con un *lag* rispetto alle attività che lo hanno generato.

Ciò sarebbe in accordo con Brooks (1996) che sosteneva che se le società industriali traggono alcuni importanti "benefici" socio-economici dall'applicazione a larga scala di tecnologie (benefici che si manifestano in genere su scale temporali brevi), tuttavia questi sono accompagnati da "svantaggi" per l'ambiente e la società che possono variare in modo non-lineare e diventare evidenti in tempi relativamente più lunghi.

Con questa premessa si vuole qui aprire una finestra su alcuni aspetti del comportamento non lineare di suoli e acquiferi. Gli studi sui primi sono più frequenti e consentono di estendere alcune conclusioni ai secondi.

I suoli, specie quelli agricoli, sono stati nel tempo il recapito finale di grandi quantità di materiali tossici per aggiunta di pesticidi e fertilizzanti contaminati: è diffuso il convincimento che i suoli siano il recettore finale (*sink*) dei flussi inquinanti, e che essi abbiano la capacità di trattenere indefinitamente gli inquinanti stessi, tamponandone in tempi brevi gli effetti evidenti. L'affermare che gli inquinanti accumulati rimangono per sempre bloccati e immobili nei suoli può tuttavia alimentare un falso senso di sicurezza: oggi, alla luce di nuovi elementi di riflessione, non è più possibile ignorare che i suoli comportano potenziali impatti a lungo termine.

In generale, le sostanze chimiche aggiunte ai suoli, inavvertitamente o deliberatamente, possono seguire quattro percorsi possibili: tali sostanze (o i loro prodotti di degradazione) possono penetrare rapidamente attraverso il suolo nelle acque sotterranee e superficiali, essere utilizzati dalle colture o da altra vegetazione, volatilizzarsi nell'atmosfera, oppure essere immagazzinati e "memorizzati" nel suolo. Per i primi tre percorsi gli eventuali effetti deleteri sull'ambiente si noteranno entro un breve periodo dopo l'applicazione. Di maggior interesse in termini di potenziali effetti ambientali ritardati e non lineari è il quarto percorso. Infatti, fintanto che la sostanza chimica è memorizzata nel suolo, può anche non manifestare alcun effetto apparente: il potenziale pericolo sta nel fatto che le sostanze chimiche che si accumulano possono

poi essere liberate quando sia superata una qualche soglia di capacità del suolo di trattenere le sostanze stesse.

Per evitare discorsi troppo complessi accenteremo qui l'interesse sui soli metalli pesanti. Alcuni di essi sono presenti nei suoli come prodotti insolubili e/o ioni adsorbiti sulle superfici delle particelle. I meccanismi di ritenzione sono complessi, secondo il tipo di suolo e le sue condizioni fisiche e chimiche: una delle caratteristiche principali dei suoli che contribuisce alla loro capacità di adsorbire i metalli pesanti e di immagazzinarli è la presenza di siti di scambio cationico.

La ri-mobilizzazione di metalli pesanti da suoli/sedimenti è favorita dall'azione di quattro principali fattori: (1) variazione delle condizioni redox, (2) diminuzione del pH, (3) aumento della salinità delle soluzioni circolanti (4) aumento della presenza di agenti complessanti che possono formare complessi metallici solubili. Quindi, se le condizioni chimico-fisiche per le quali i sedimenti fungono da "sink" per i metalli pesanti sono un basso potenziale redox (condizioni anossiche), un pH quasi neutro, e una bassa salinità, gli stessi possono improvvisamente diventare una fonte di metalli pesanti quando aumentano il potenziale redox e la salinità e il pH diminuisce. Stigliani (1991), che definì i suoli/sedimenti inquinati "chemical time bombs", sosteneva che al raggiungimento del limite di ritenzione, ma soprattutto come risposta a variazioni delle condizioni ambientali, si potevano determinare improvvisi rilasci degli inquinanti accumulati nei suoli con un ritardo notevole rispetto alle immissioni. Tale rilascio è alla base del processo di *ritossificazione*, un argomento in merito al quale si hanno relativamente poche informazioni.

Nel ciclo geochimico "naturale" i metalli pesanti permangono nei suoli per tempi anche lunghissimi sino a raggiungere il loro recapito finale rappresentato dai sedimenti oceanici: nell'ambito dell'ampio ciclo geochimico, i sedimenti acquiferi presenti nelle zone costiere possono essere considerati come un "sink" intermedio. Le aree costiere all'interfaccia terra-mare sono sistemi (dinamici non-lineari) in perenne disequilibrio chimico-fisico: tali aree sono complesse quanto agli elementi che le costituiscono e sono soggette ad un insieme di condizioni al contorno variabili (bordi oscillanti con cadenze periodiche e aperiodiche), variazioni cicliche e non delle condizioni climatiche, e forzanti antropiche, permanenti o transitorie, tutte dal comportamento non facilmente prevedibile e agenti su varie scale temporali e spaziali.

La domanda da porsi è: le variazioni dell'insieme delle condizioni agenti possono controllare e/o modificare la forma chimica dei contaminanti in modo tale da trasformare i "sink" in fonti di contaminazione, così convertendo le aree costiere in aree di potenziale *ritossificazione* ambientale?

Molte attività umane possono alterare le proprietà di suoli e

dei sedimenti che costituiscono gli acquiferi, dando luogo a un improvviso e indesiderato rilascio degli inquinanti in forme solubili e biodisponibili: per es., le emissioni in atmosfera di anidride solforosa (SO₂), o le pratiche agricole come la fertilizzazione, sono in grado di provocare diminuzione o aumento del pH del suolo. Anche il potenziale redox può mutare a seguito dell'intervento antropico (drenaggio o irrigazione di suoli, variazione del contenuto in sostanze organiche). La salinità delle soluzioni circolanti è aumentata nei suoli dall'uso di acque irrigue salmastre in aree costiere affette da fenomeni di intrusione marina. La salinizzazione del suolo, attraverso l'alterazione degli equilibri di scambio ionico favorisce la solubilizzazione dei metalli pesanti e pertanto di una loro ri-mobilizzazione all'interno della biosfera; allo stesso modo, l'aumento di salinità delle acque sotterranee nell'ambito d'acquiferi costieri può comportare la solubilizzazione di composti tossici sempre per alterazione dell'equilibrio di scambio ionico, aumento della complessazione dei metalli, e diminuzione delle attività termodinamiche in soluzione.

Recenti studi hanno evidenziato come nelle aree di estuario e costiere la speciazione di tutti gli elementi è affetta dalle alte salinità, determinando differenze sostanziali nella mobilità dei contaminanti accumulati nei sedimenti dei letti fluviali e delle zone di estuario o trasportati dai sedimenti fini o materia organica in sospensione: qui i fenomeni di ritossificazione si rendono visibili a causa della graduale variazione tra le proprietà delle acque marine e quelle non-marine. In particolare, i metalli pesanti subiscono effetti di solubilizzazione per desorbimento quando vengono interessati dall'acqua salmastra (Dassenakis et al., 1997; Carrasco et al., 2003).

A sua volta il flusso a mare di acqua contaminata da metalli desorbiti, comporta alte concentrazioni di questi in organismi marini dell'ambiente costiero, molti dei quali sono fonte di alimentazione per gli esseri umani, gli uccelli ed altri organismi nella catena alimentare.

Altri luoghi di potenziale ritossificazione da metalli pesanti sono i siti contaminati costieri, sede, negli ultimi 60-70 anni, di rilascio incontrollato di rifiuti industriali. È plausibile che le azioni di bonifica di siti contaminati costieri possano alterare gravemente le proprietà fisiche, chimiche e biologiche dei sedimenti e delle acque circolanti in essi, se in comunicazione con il mare, e determinare la ri-mobilizzazione di metalli pesanti.

Più subdoli sono i fenomeni che possono essere scatenati dalla bonifica delle terre in aree costiere. Le condizioni riducenti che caratterizzano le zone umide favoriscono, come già detto, la funzione di "sink" dei sedimenti: i metalli pesanti vi si ritrovano come solfuri insolubili. Tuttavia, all'interno della terra bonificata l'originale acqua salmastra o salata è gradualmente sostituita da acque sotterranee più dolci e i sedimenti marini, originariamente presenti in condizioni alcaline e anossiche sono soggetti a condizioni aerobiche. Ciò scatena reazioni di ossidazione che provocano il rilascio dei metalli dal sedimento in forme solubili. L'effetto dell'inquinamento indotto da una bonifica diventa purtroppo

visibile decine o centinaia di anni dopo gli interventi, e i fenomeni di ritossificazione indotti dalle bonifiche delle terre sono ancora in gran parte ignorati.

I processi di "land reclamation" su larga scala, con conquista di terra al mare, si configurano come luoghi di grande variazione dei sistemi di flusso degli acquiferi costieri, con effetti sostanzialmente simili a quelli evidenziati per la bonifica delle terre. I materiali di riempimento variano notevolmente: terre e rocce da lavori di costruzione del sito, macerie di demolizione, materiali di dragaggio dei porti, rifiuti di varia natura. Hu e Jiao (2010), consapevoli che i lavori di bonifica variano il sistema di flusso costiero, hanno dimostrato che questa è in grado di modificare anche la qualità delle acque e dell'ambiente ecologico costiero per variazione dell'apporto di massa verso mare. Queste informazioni sono largamente ignorate negli studi sulla qualità delle acque marino-costiere e nelle valutazioni d'impatto ambientale.

Che cosa pensare, a questo punto, in merito al destino dei sedimenti, degli acquiferi, dei siti contaminati costieri, delle terre bonificate e conquistate al mare alla luce della tanto temuta risalita del livello mare? Stigliani già nel 1988 paventava gli effetti dei cambiamenti climatici a larga scala: "E quale sarebbe l'effetto, ad esempio, di un aumento di 80 centimetri del livello mare sui sedimenti costieri e di estuario? ... Vi sarà un aumento di salinità nell'entroterra degli estuari che porterà a un aumento della mobilità dei contaminanti? Queste possono essere importanti questioni che meritano risposte ben prima che tali eventi accadano".

Da quanto detto si deduce chiaramente l'importanza che riveste lo studio del comportamento chimico e della mobilità dei metalli pesanti nell'ambito delle indagini ambientali: l'analisi dei fenomeni qui molto sinteticamente illustrati richiede comunque approcci inter-disciplinari che sappiano affrontare la complessità dei processi coinvolti nel trasporto di massa. Gli elementi proposti pongono una serie di pesanti interrogativi sulla gestione delle acque in aree costiere, sulle prassi d'indagine e bonifica riguardanti i siti contaminati e sulle valutazioni d'impatto ambientale delle opere civili che intervengono sulle aree costiere.

BIBLIOGRAFIA

- Brooks H. (1986) The Typologies of Surprises in Technology, Institutions, and Development, Cap. 11:325 - 348. In: Sustainable Development of the Biosphere. Clark W.C. e Munn R.E. (eds.). Cambridge University Press.
- Carrasco M., Lopez-Ramirez J.A., Benavente J., Lopez-Aguayo F., Sales, D. (2003) "Assessment of urban and industrial contamination levels in the bay of Cadiz, SW Spain. Mar Pollut Bull., 46(3):335-45.
- Dassenakis M., Scoullou M., Gaitis A. (1997) Trace Metals Transport and Behaviour in the Mediterranean Estuary of Acheloos River"; Marine Pollution Bulletin, 34(2):103-111, [http://dx.doi.org/10.1016/S0025-326X\(96\)00062-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0025-326X(96)00062-8)
- Hu L.T., Jiao J.J. (2010) Modeling the influences of land reclamation on groundwater systems: a case study in Shekou peninsula, Shenzhen, China, Engineering Geology, 114(3-4): 144-153
- Stigliani WM (ed.) (1991) Chemical Time Bombs: Definition, Concepts, and Examples. IIASA Executive Report ER-91-016 (January 1991)