

BIODEGRADAZIONE DEGLI IDROCARBURI

Definizione: sostanze organiche composte solo da carbonio ed idrogeno; possono essere molecole semplici come metano (CH_4) o benzene (C_6H_6), o complesse e di “grandi” dimensioni come i derivati del petrolio (paraffine, oli, catrami)

-Una caratteristica degli idrocarburi e la loro biodegradabilità aerobica (utilizzati come fonte di carbonio ed energia per la crescita cellulare)

-La velocità di biodegradazione aumenta all'aumentare della “complessità” della molecola e all'aumentare del numero di anelli aromatici

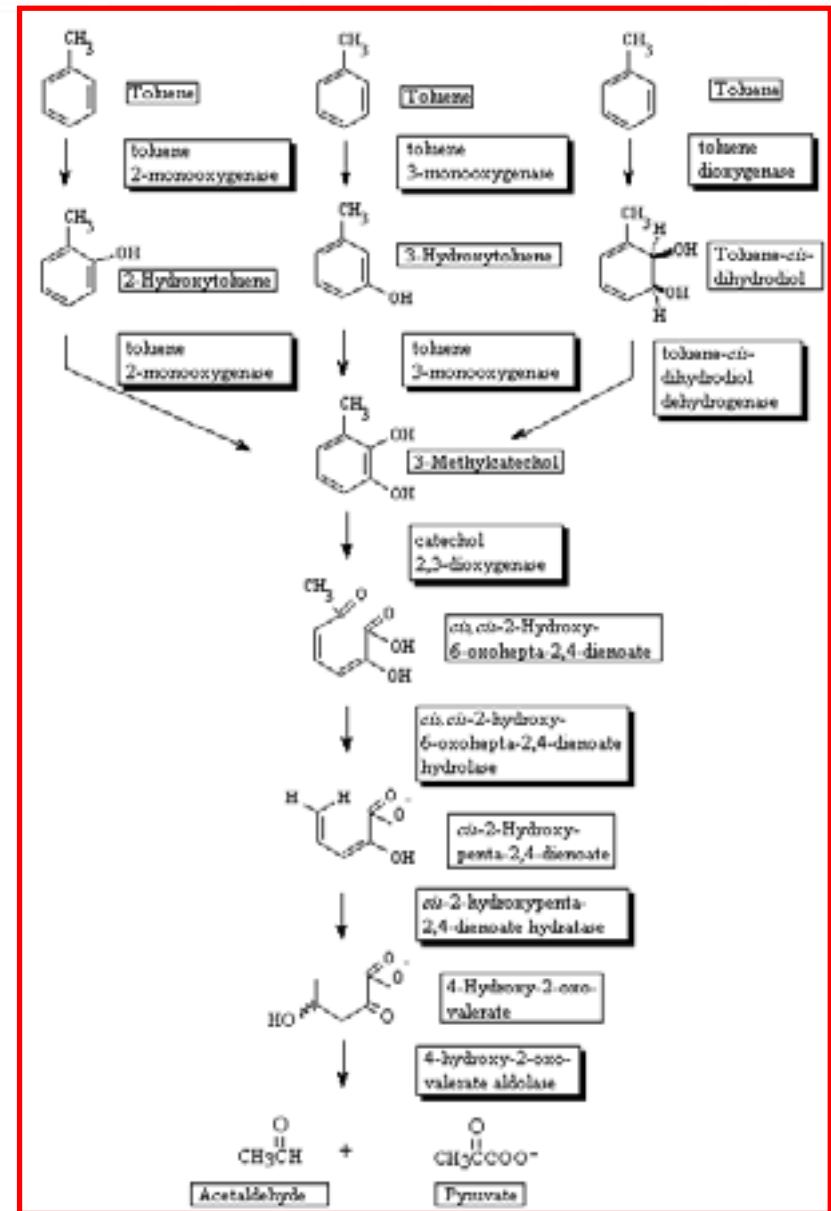
-Un elemento che determina la scarsa biodegradabilità delle molecole più complesse è la limitata solubilità in acqua (limitata biodisponibilità)

-In genere lo stadio iniziale nella biodegradazione degli idrocarburi da parte di batteri è la l'introduzione nella molecola di un atomo di ossigeno (da parte di mono- o di-ossigenasi); queste reazioni richiedono un investimento iniziale di energia (sotto forma di NAD(P)H) da parte del microrganismo

-Le reazioni di ossigenazione convertono gli idrocarburi in prodotti più biodegradabili e più biodisponibili (più solubili in acqua);

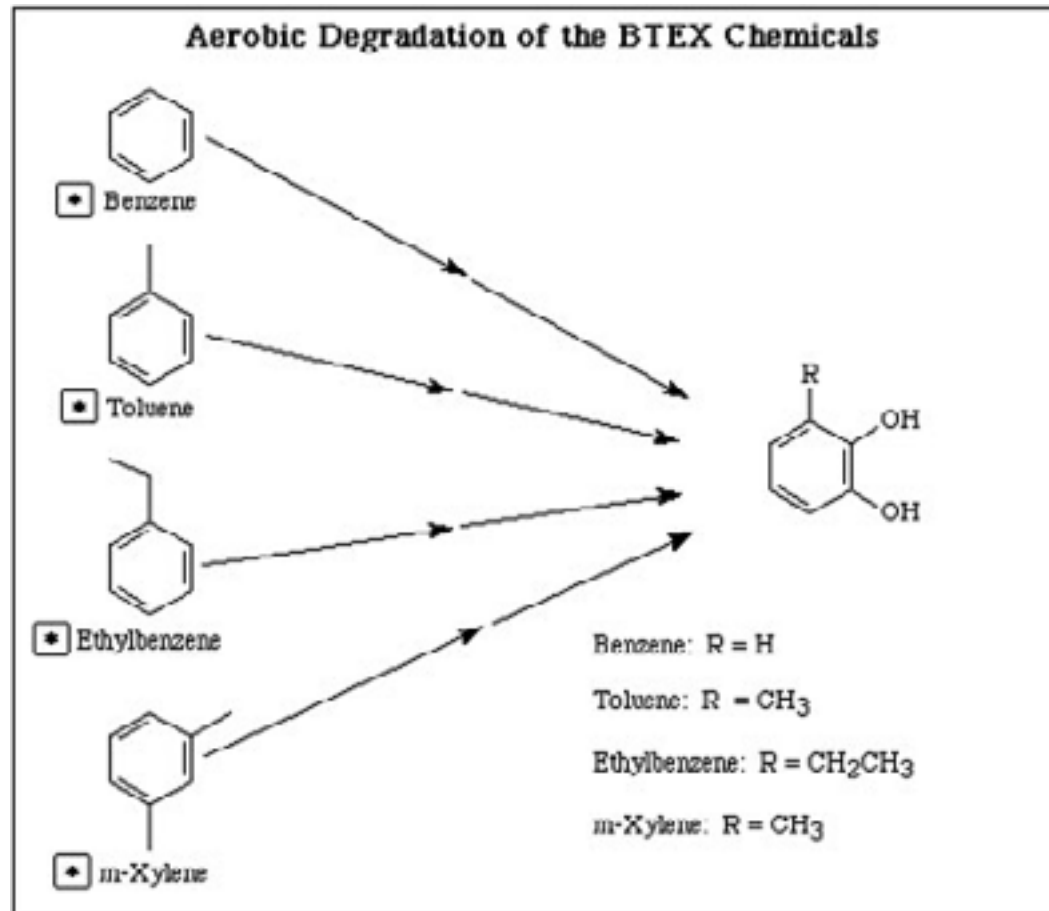
-I prodotti delle reazioni di ossigenazione sono più facilmente metabolizzati attraverso reazioni che producono energia per il microrganismo

BIODEGRADAZIONE AEROBICA DEL TOLUENE



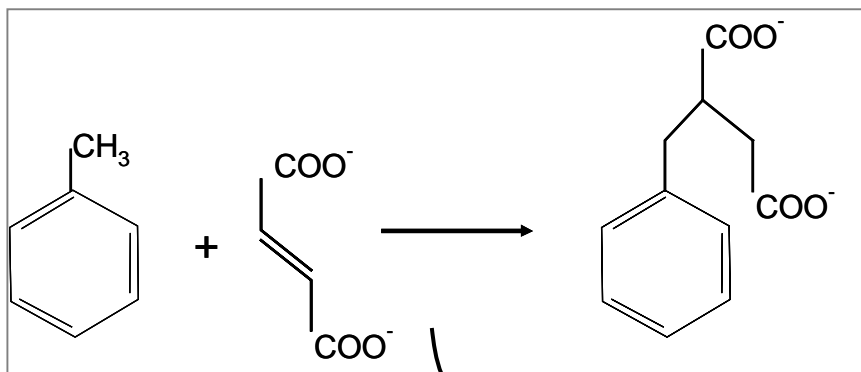
BIODEGRADAZIONE AEROBICA DEI BTEX

Il 22-54% del gasolio è costituito da idrocarburi aromatici quali i BTEX



BIODEGRADAZIONE ANAEROBICA DEI BTEX

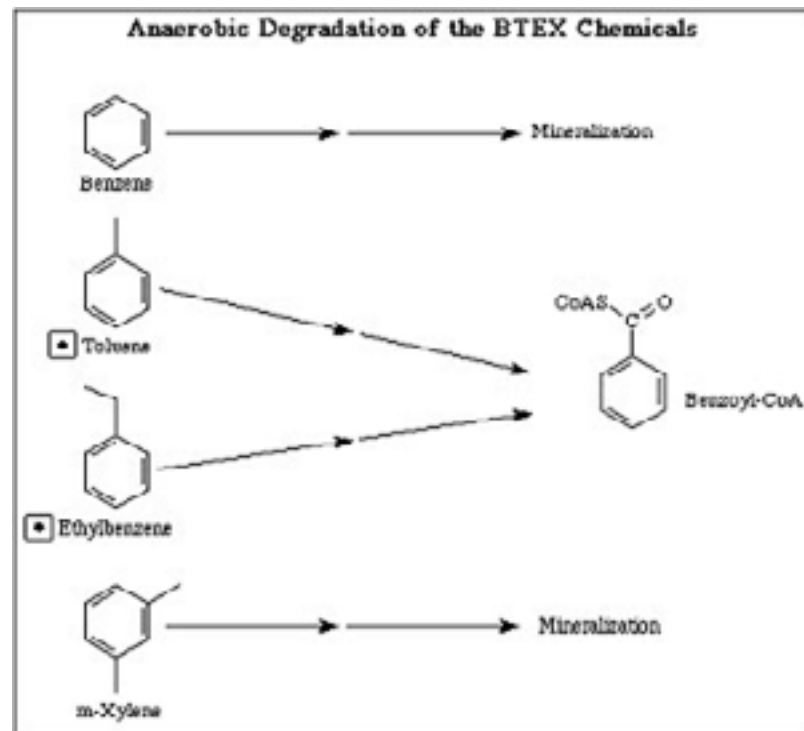
- Scoperta recente
- Ossidazione anaerobica in presenza Fe(III), Mn(IV), Fumarato, come accettori di elettroni
- Possibile ma generalmente più lenta della biodegradazione aerobica



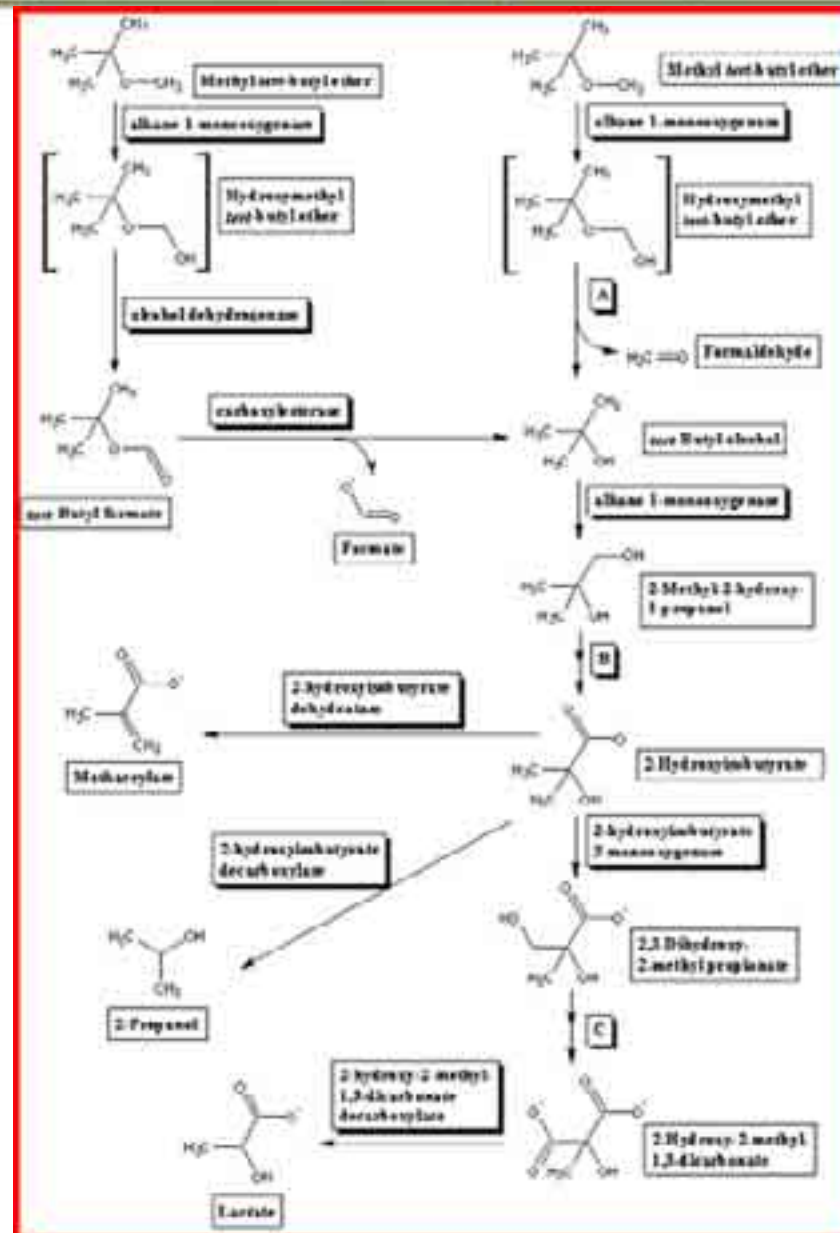
TOLUENE
(Donatore di e⁻)

FUMARATO
(Accettore di e⁻)




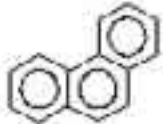
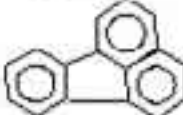

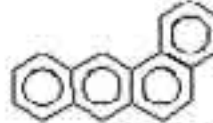

Un modo ingegnoso per inserire degli ossigeni sulla molecola in condizioni anaerobiche al fine di renderla più biodegradabili (Beller e Spormann, 1997)



BIODEGRADAZIONE AEROBICA DEL MTBE

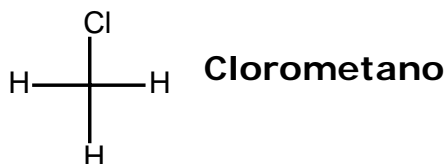


BIODEGRADAZIONE AEROBICA DEGLI IPA

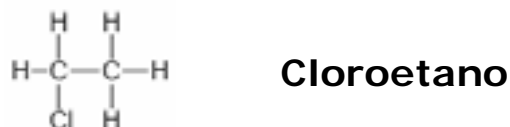
Biorecalcitranza ↓	TPA	Nome	PM	Solubilità (mg/l)
		Naftalene	128.2	31.7
		Acenaftene	154.2	3.9
		Antracene	178.2	0.07
		Fenantrene	178.2	1.3
		Fluorantene	202.3	0.26
		Pirene	202.3	0.14
		Benzantracene	228.3	0.002
		Benzopirene	252.3	0.003

GLI IDROCARBURI CLORURATI (ALIFATICI)

Clorometani



Cloroetani



Cloroeteni (cloroetileni)



PRINCIPALI UTILIZZI INDUSTRIALI DEGLI IDROCARBURI CLORURATI ALIFATICI (1)

- Utilizzati per anni come sgrassanti e solventi di processo in vari settori industriali (ad es. lavaggio a secco, sgrassaggio superfici metalliche...)
- A seguito di pratiche di impiego e procedure di smaltimento non appropriate sono contaminanti ubiquitari delle falde
- Le caratteristiche chimico fisiche ne caratterizzano il comportamento nei suoli e acque di falda (bassa solubilità in acqua, densità maggiore dell'acqua)
- Tendono a formare fasi separate sugli strati impermeabili di acquiferi (DNAPL)

CAH	Abbreviazione	Applicazione
Cloruro di Vinile	VC	produzione PVC
Tricloroetene	TCE	Solvente, lavaggio a secco
Tetracloroetene	PCE	Sgrassante metalli
1,2-dicloroetano	1,2-DCA	produzione PVC
1,1,1-tricloroetano	TCA	Sgrassante metalli
Diclorometano	DCM	Produzione gomme
Tetracloruro di carbonio	CT	Solvente, Industria fibre
Cloroformio	CF	Solvente

(de Best, 1999)

PRODUZIONE INDUSTRIALE DI IDROCARBURI CLORURATI

Compound ¹	Global Production		US Production		European Production	
	t y ⁻¹	Year of estimate	t y ⁻¹	Year of estimate	t y ⁻¹	Year of estimate
Chloromethanes						
CM	530,000 ¹	1983 ^a	390,000	1992 ^a	164,000	1998 ^m
DCM	515,000 ¹	1983 ^a	183,200	1994 ^b	291,000	1998 ^m
CF	325,000 ¹	1983 ^a	254,000	1994 ^a	300,000	1998 ^m
CT	575,000 ¹	1983 ^a	143,000	1991 ^a	48,000	1998 ^m
Chloroethanes						
1,2-DCA	15,868,000 ¹	2002 ^e	9,328,000	2002 ^e		
1,1,1-TCA	600,000 ^a	1984 ^a	364,800	1990 ^f	40,000	1998 ^m
1,1,2-TCA	200,000-220,000 ^a	1984 ^a	170,000	1984 ^a		
Chloroethenes						
1,1-DCE	150,000-200,000 ^a	1986 ^a	104,500	1986 ^f	12,000	1998 ^m
VC	13,600,000	1985 ^a	8,000,000	1992 ^a	5,533,000	1998 ^m
TCE	390,000 ¹	1984 ^a	110,000	1984 ^a	123,000	1998 ^m
PCE	650,000	1993 ^a	123,000	1993 ^g	122,000	1998 ^m
Chloroacetic acid	200,000 ^b	1983 ^b				
Epichlorohydrin					211,000	1998 ^m
3-Chloropropene	800,000	1997 ^a				
Chloro-1,3-butadiene	648,000 ^a	1983 ^a				
Chlorofluorocarbons						
CFC-12	425,000	1987 ⁱ				
CFC-11	382,000	1987 ⁱ				
HCFC-22	243,000	1987 ⁱ				
CFC-113	251,000	1987 ⁱ				
HCFC 141b	113,000	1995 ^j	78,000	1995 ^k		
HCFC 142b	38,000	1995 ^j				

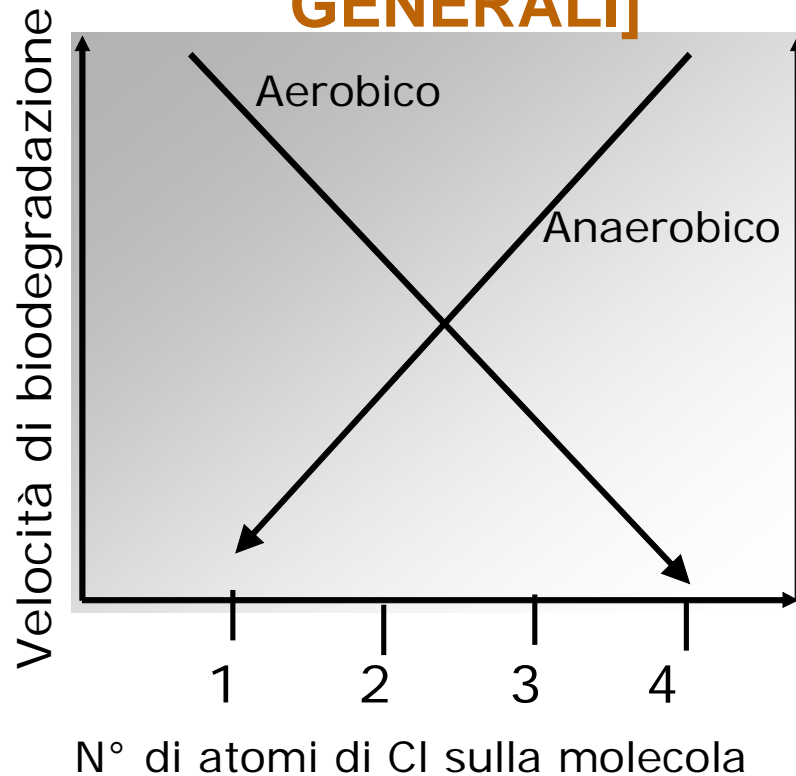
EMISSIONI DI IDROCARBURI CLORURATI

Compound ¹	Global Industrial Emissions		US Emissions			European Emissions at 80 Production Plants in 1997 ⁶	
	t y ⁻¹	Year of estimate	Air t y ⁻¹	Water t y ⁻¹	Year of estimate	Air t y ⁻¹	Water t y ⁻¹
Chloromethanes							
CM	10,000	1990 ^b	2,030	4.8	1996 ^e		
	163,000 ^c	1990 ^b					
DCM	584,400	1990 ^d	18,360	177.6	1998 ^e	810	3.4
	73,000	1999 ^g	6,070	151	1993 ^e	430	16.2
CF	100,000 ^c	1999 ^f					
	90,000	1978-1985 ^e	130	51.8	2001 ^e	97	3.8
CT	100,000 ^c	1990 ^g					
Chloroethanes							
1,2-DCA			250	0.4	1990 ^e	3,460	23.8
1,1,1-TCA	679,000	1980 ^b	52,270	10.6	1992 ^e	0.2	0.6
1,1,2-TCA			10,000-20,000		1979 ^f	164	2.2
Chloroethenes							
1,1-DCE			130	0.4	1991 ^e		
VC	181,800	1982 ^d	460	0.1	1993 ^e	2,470	4.7
TCE	241,400	1990 ^d	13,730	2.5	1993 ^e		
PCE	366,200	1990 ^d	4,870	4.6	1993 ^e	230	2.0
Chlorofluoro-carbons							
CFC-12	550,000	1990 ^g					
CFC-11	440,000	1990 ^g					
HCFC-22	170,000	1990 ^g					
CFC-113	200,000	1990 ^g					

DESTINO BIOLOGICO DEGLI IDROCARBURI CLORURATI ALIFATICI

- Sono biodegradabili in presenza di opportune condizioni ambientali e microrganismi specializzati
- Biodegradazione può avvenire in condizioni **aerobiche** e/o **anaerobiche**
- Utilizzati dai microrganismi come **donatori** di elettroni, **accettori** di elettroni, **fermentazioni**
- Biodegradazioni accoppiate alla crescita dei microrganismi (**processi metabolici**) o trasformazioni fortuite (**cometaboliche**)

DESTINO BIOLOGICO DEGLI IDROCARBURI CLORURATI ALIFATICI [ALCUNE REGOLE GENERALI]

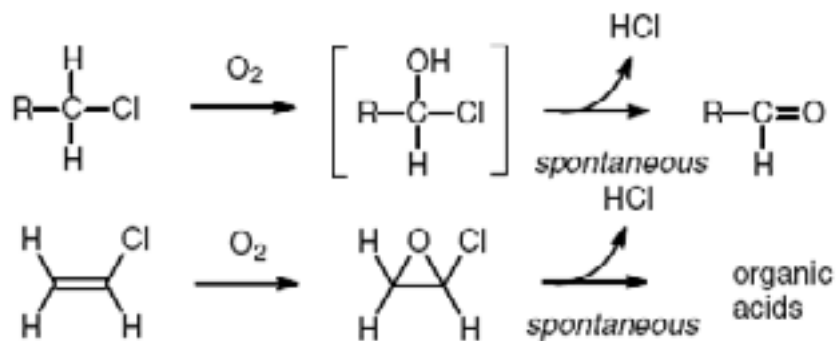


-Tipicamente la velocità di biodegradazione aerobica diminuisce all'aumentare del numero di atomi di cloro sulla molecola

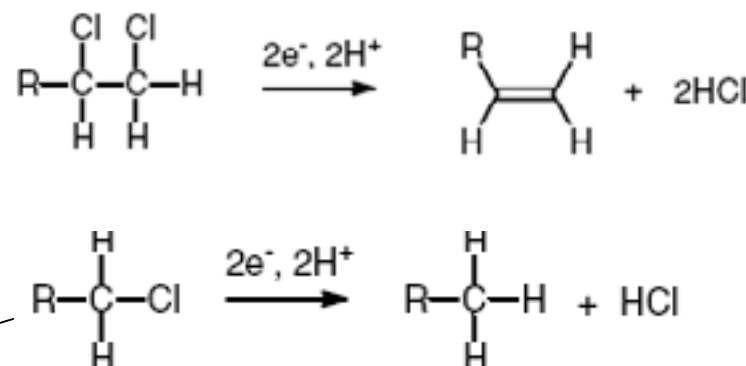
-Al contrario la velocità di biodegradazione in condizioni anaerobiche aumenta all'aumentare del numero di atomi di cloro sulla molecola

ESEMPI DI REAZIONI DI (BIO)DEGRADAZIONE DEGLI IDROCARBURI CLORURATI ALIFATICI

Ossidazioni aerobiche (composto clorurato utilizzato come donatore di elettroni)



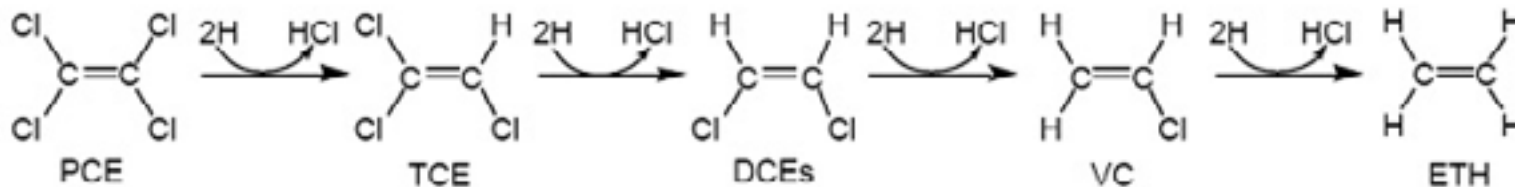
Riduzioni anaerobiche (composto clorurato utilizzato come donatore di elettroni)



Idrogenolisi (declorazione riduttiva)

Dicloroeliminazione

DECLORAZIONE RIDUTTIVA DEL PCE



-Il PCE è recalcitrante alla biodegradazione aerobica (ossidazione) mentre può essere ridotto in condizioni anaerobiche (declorazione riduttiva, RD)

-il PCE è utilizzato come accettore di e⁻

-Quando tale processo è accoppiato alla crescita (metabolico) si tratta di una vera e propria respirazione anaerobica (definita “Dehalorespiration”)

-Il nome del primo microrganismo in grado di compierlo “*Dehalobacter restrictus*”

“RESPIRARE” I SOLVENTI CLORURATI

LA DECLORAZIONE RIDUTTIVA COME NUOVO TIPO DI RESPIRAZIONE ANEROBICA



Science magazine HELP SUBSCRIPTIONS FREQUENTLY ASKED QUESTIONS SEARCH SIGN IN AAAS ORDER THIS ARTICLE

• Previous Article • Table of Contents • Next Article •

Science, Vol 276, Issue 5318, 1521-1522, 6 June 1997
[DOI: 10.1126/science.276.5318.1521]

Perspectives

MICROBIOLOGY:
Breathing with Chlorinated Solvents

[Perry L. McCarty](#)

Chlorinated solvents are effective cleaners, removing dirt and oils from clothes, engines, machines, and electronic parts. In the past, the dirtied solvents were dumped into landfills, stored in disposal tanks that often leaked, or spilled on the ground—only sometimes accidentally. As a result, the most common contaminants of organic groundwater at hazardous waste sites are the two major chlorinated solvents, tetrachloroethylene (perchloroethylene or PCE) and trichloroethylene (TCE) (1). Both are suspected carcinogens. One reason for their widespread persistence is that they, like other chlorinated solvents, are highly resistant to biodegradation. Indeed, no known microorganism can aerobically destroy PCE, although the surprising discovery was made a few years ago that some anaerobic bacteria can use chlorinated solvents for respiration, breaking them down in the process (2). Now, on page 1568 of this issue, Maymón Gatell *et al.* (3) report the isolation of a bacterium (Strain 19D) that can remove all of the chlorine atoms from PCE and TCE by halorespiration to form ethene, an innocuous end product. These halorespiring organisms can potentially be used to destroy chlorinated solvents naturally in the environment or in engineered treatment systems.

BATTERI ANAEROBICI IN GRADO DI LA DECLORAZIONE RIDUTTIVA METABOLICA DEL PCE

Species	Electron Donors	Dechlorination Products	Ref ^a .
Low G+C Gram Positive Bacteria			
<i>Desulfotobacterium frappieri</i> TCE1	H ₂ , lactate, formate, pyruvate, ethanol, butyrate	cDCE	a
<i>Desulfotobacterium</i> sp. strain PCE1	H ₂ , lactate, formate, pyruvate, ethanol, butyrate, succinate	TCE	b
<i>Desulfotobacterium</i> sp. strain Y51	Pyruvate, formate, lactate	cDCE	c
<i>Clostridium bifermentans</i>	Yeast extract, glucose	cDCE	d
<i>Dehalobacter restrictus</i> TEA	H ₂	TCE, cDCE	e
<i>Dehalobacter restrictus</i> PER-K23	H ₂	cDCE	f
δ-Proteobacteria			
<i>Desulfuromonas chloroethenica</i> TT4B	Acetate, pyruvate	cDCE	g, h
<i>Desulfuromonas michiganensis</i> BB1 and DRS1	Acetate, lactate, pyruvate, succinate, malate, fumarate	cDCE	i
ε-Proteobacteria			
<i>Dehalospirillum multivorans</i> [†]	Pyruvate, lactate, ethanol, formate, glycerol, H ₂	cDCE	j
<i>Sulfurospirillum halorespirans</i>	Lactate	cDCE	k
Green Non-Sulfur Bacteria			
<i>Dehalococcoides ethenogens</i> 195 [†]	H ₂	VC, ethene	l, m
<i>Dehalococcoides</i> sp.	H ₂	Ethene	n

^a PCE is only cometabolised if either cDCE or VC is utilised as electron acceptor

[†] *Dehalospirillum multivorans* has recently been reclassified as *Sulfurospirillum multivorans* (Luijten *et al.* 2003)

[‡] References: a- Gerritse *et al.* 1999; b- Gerritse *et al.* 1996; c- Suyama *et al.* 2001; d- Chang *et al.* 2000; e- Wild *et al.* 1997; f- Holliger *et al.* 1998; g- Krumholz 1997; h- Krumholz *et al.* 1996; i- Sung *et al.* 2003; j- Scholzmuramatsu *et al.* 1995; k- Luijten *et al.* 2003; l- Maymo-Gatell *et al.* 1999; m- Maymo-Gatell *et al.* 1997; n- Heet *et al.* 2003a.

presence of Al).

The 35S-C5b construct was also introduced into the genome of papaya plants by particle bombardment (19). C5b transgenic papaya lines contained two- to threefold higher levels of citrate synthase compared with controls transformed with the vector alone (14). Twenty regenerated plants from each papaya C5b line were transferred to rooting media (pH 4.3) containing different concentrations of Al. Root development failed in control plants exposed to 30 μ M or higher concentrations of Al, whereas C5b lines were able to form roots and grow



Fig. 4. Control and citrate-overproducing papaya plants after 30 days of culture in the presence of 300 μ M Al. (Left) C5b transformant; (right) transformant containing the vector without the C5b coding sequence.

1568

was reported by J. L. Donald et al. [J. Biotechnol. 171.

11 December 1999; accepted 8 April 2007

Isolation of a Bacterium That Reductively Dechlorinates Tetrachloroethene to Ethene

Xavier Maymó-Gatell, Yueh-tyng Chien, James M. Gossett, Stephen H. Zinder*

Tetrachloroethene is a prominent groundwater pollutant that can be reductively dechlorinated by mixed anaerobic microbial populations to the nontoxic product ethene. Strain 195, a coccoid bacterium that dechlorinates tetrachloroethene to ethene, was isolated and characterized. Growth of strain 195 with H_2 and tetrachloroethene as the electron donor and acceptor pair required extracts from mixed microbial cultures. Growth of strain 195 was resistant to ampicillin and vancomycin; its cell wall did not react with a peptidoglycan-specific lectin and its ultrastructure resembled δ -layers of Archaea. Analysis of the 16S ribosomal DNA sequence of strain 195 indicated that it is a eubacterium without close affiliation to any known groups.

The solvent tetrachloroethene [perchloroethylene (PCE)] is a common groundwater pollutant (1, 2) that is highly toxic and is suspected to be a human carcinogen. It is

nonbiodegradable by aerobes but can be reductively dechlorinated by natural microbial communities and mixed microbial enrichment cultures under anaerobic conditions according to the reaction sequence shown in Fig. 1 (3). The formation of nontoxic products such as ethene (ETH) (4) and ethane (5) indicates the potential for complete anaerobic detoxification of chloroethenes in situ.

Slow reductive dechlorination of chloro-

X. Maymó-Gatell, Y.-T. Chien, S. H. Zinder, Section of Microbiology, Wing Hall, Cornell University, Ithaca, NY 14853, USA.

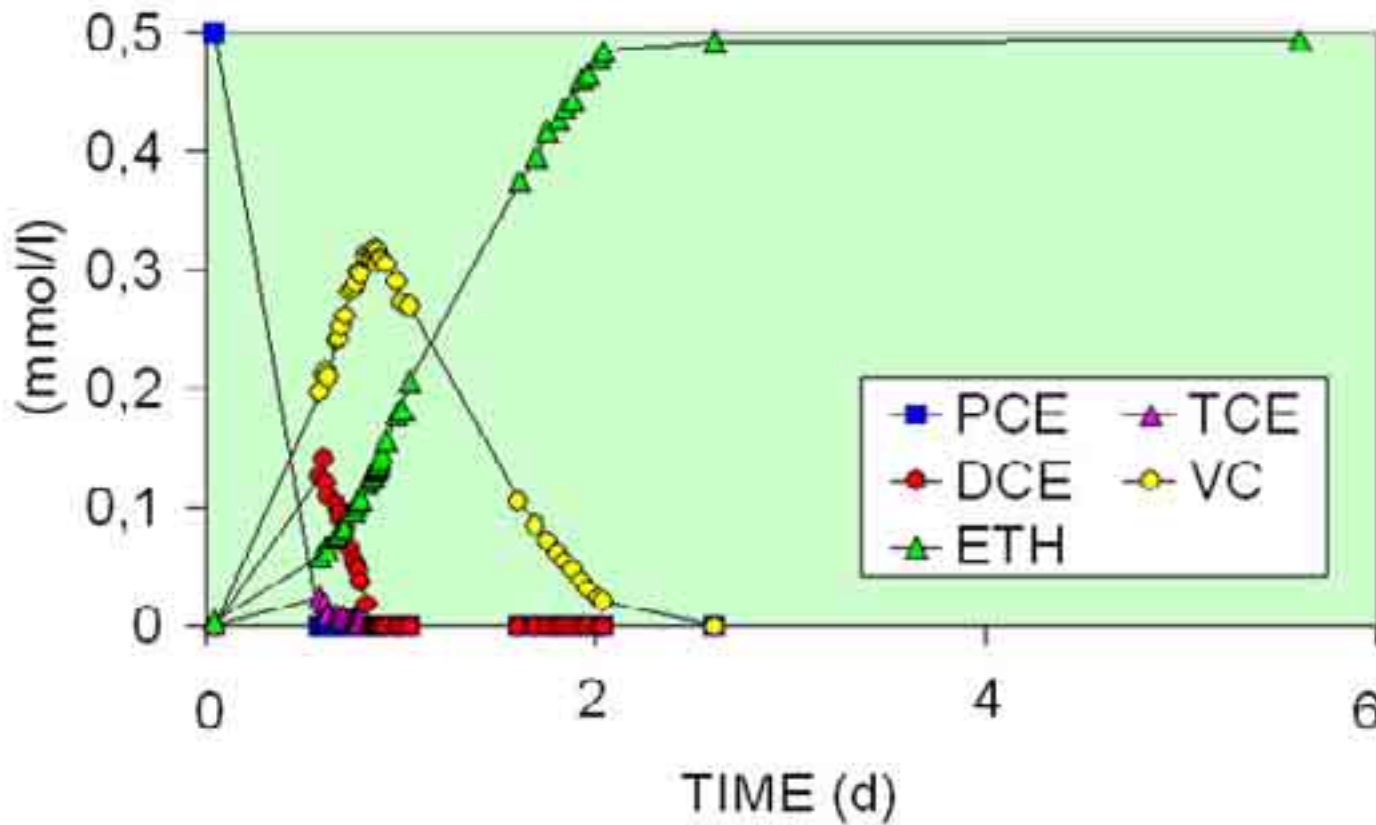
J. M. Gossett, School of Civil and Environmental Engineering, Cornell University, Ithaca, NY 14853, USA.

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: shz1@cornell.edu

SCIENCE • VOL. 276 • 6 JUNE 1997 • WWW.SCIENCE.MAG.ORG

Dehalococcoides è l'unico microrganismo in grado di condurre la completa degradazione anaerobica del PCE ad ETH (anche se lo stadio VC –ETH avviene attraverso cometabolismo), e per questo motivo riveste un grande interesse!

TIPICO ANDAMENTO DELLA RD DEL PCE DA



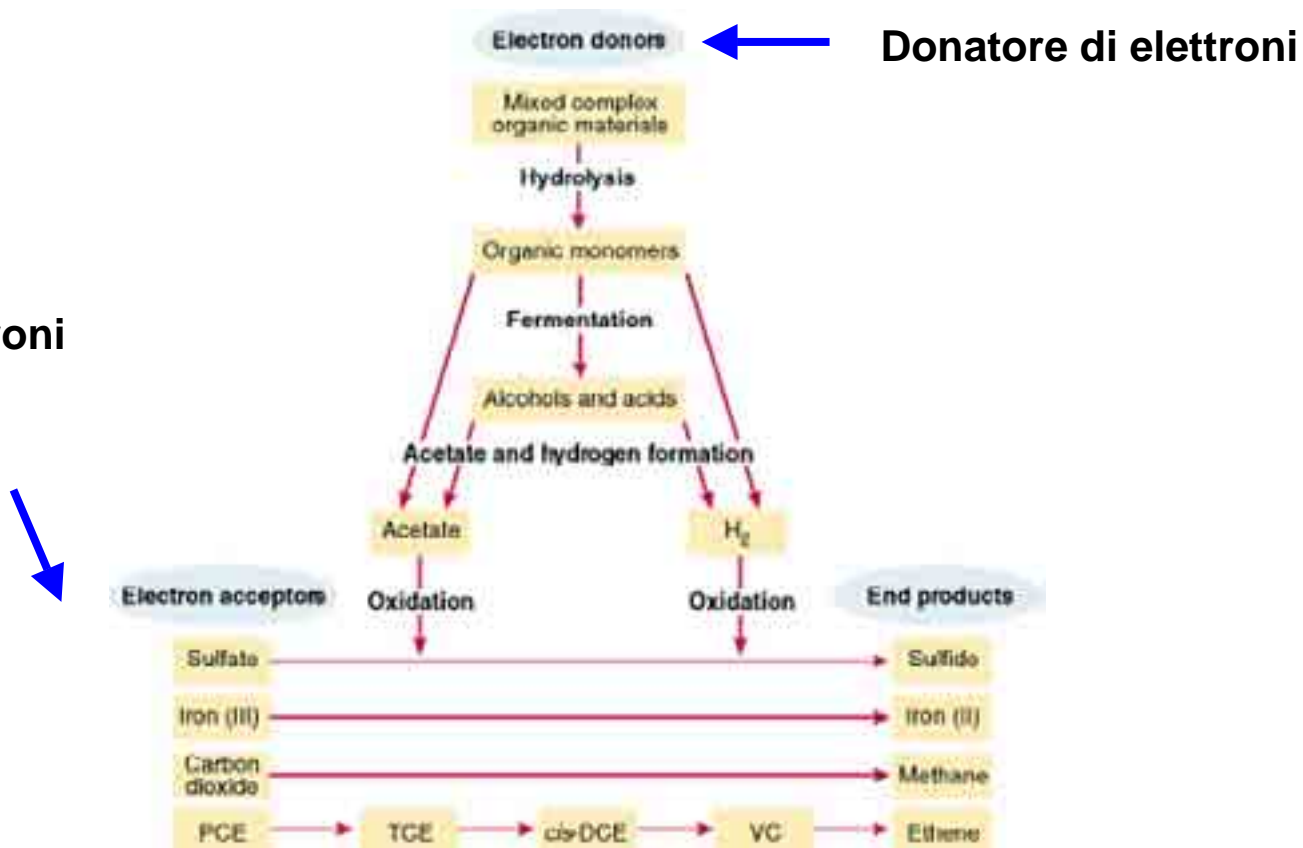
Aulenta F., Gossett JM, Petrangeli Papini, Rossetti S, Tandoi V (2005) **Biotechnology & Bioengineering**. In press

DONATORI DI ELETTRONI PER LA RD DEL PCE

- Per poter avvenire la RD del PCE necessita la presenza di un donatore di elettroni
- Molti substrati carboniosi (lattato, butirrato, benzoato, metanolo) si sono dimostrati ottimi donatori di elettroni per la RD dei solventi clorurati [sia in studi di laboratorio che in studi di campo]
- Nella maggior parte dei casi l' H_2 prodotto dalla fermentazione anaerobica di tali composti è l'effettivo donatore di elettroni utilizzato dai microrganismi dechloranti

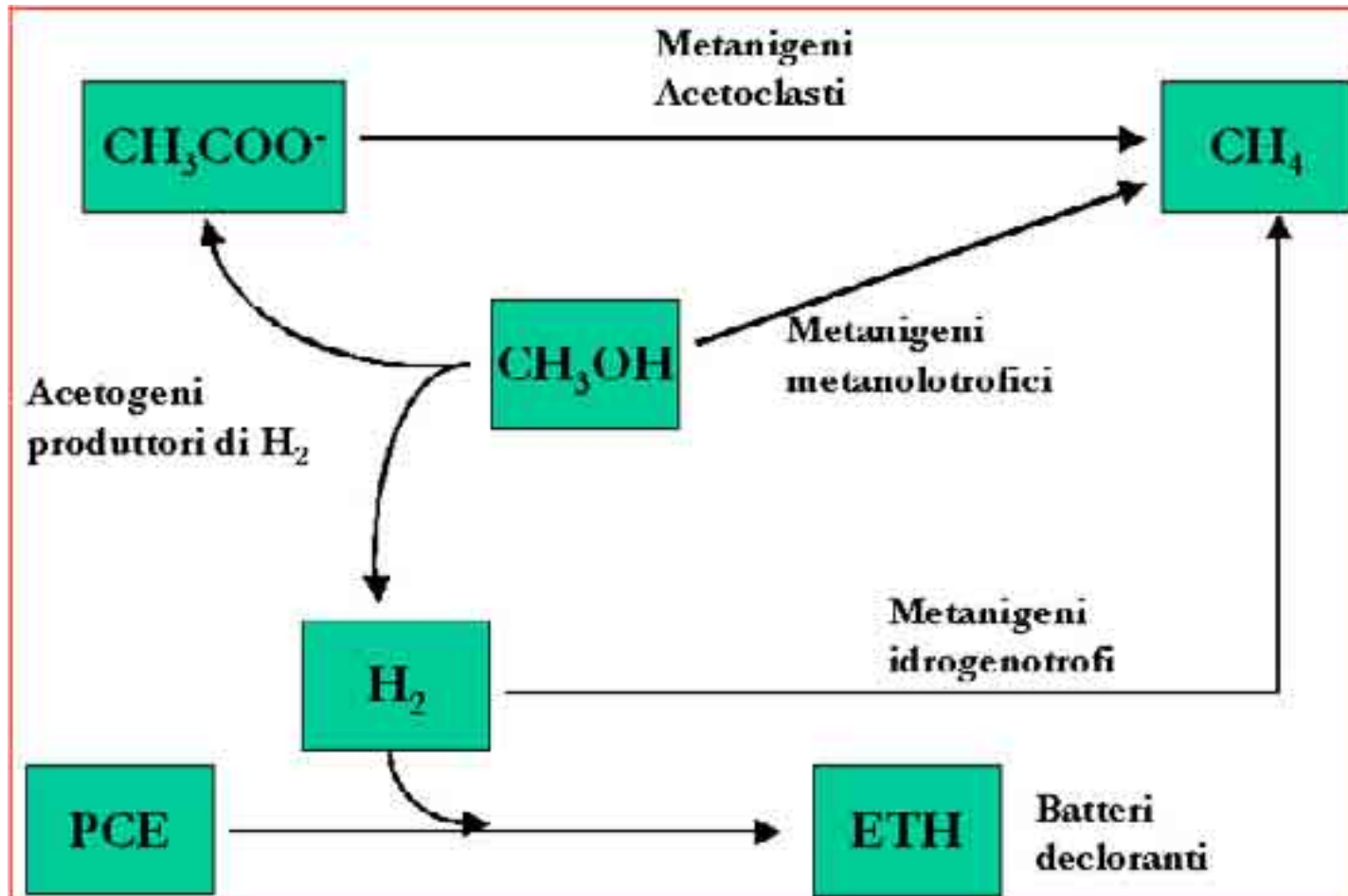
RELAZIONI METABOLICHE IN UN ECOSISTEMA ANEROBICO (DECLORANTE)

Accettori di elettroni
alternativi



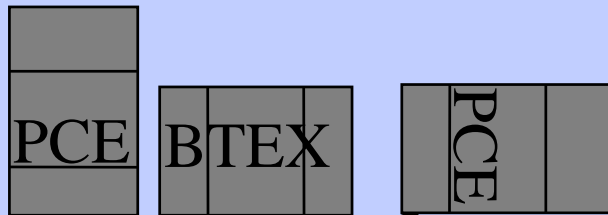
McCarty PL (1997) *Science*, Vol 276, Issue 5318, 1521-1522

INTERAZIONI METABOLICHE IN UN CONSORZIO MICROBICO PCE-DECLORANTE (CON METANOLO QUALE DONATORE DI ELETTRONI)





Anche altri contaminanti organici possono agire come donatori di elettroni per la RD del PCE



Zona Vadosa

Flusso dell'acqua di falda →

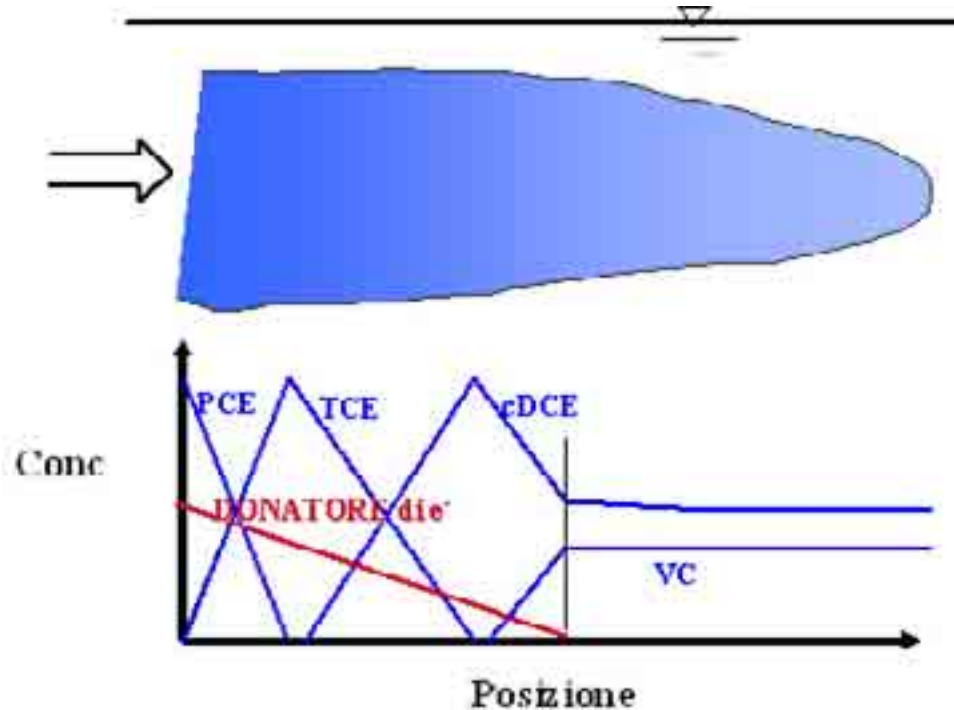
Zona satura

SORGENTE

**ZONA ANEROBICA
(FORMAZIONE DI
cDCE e VC)**

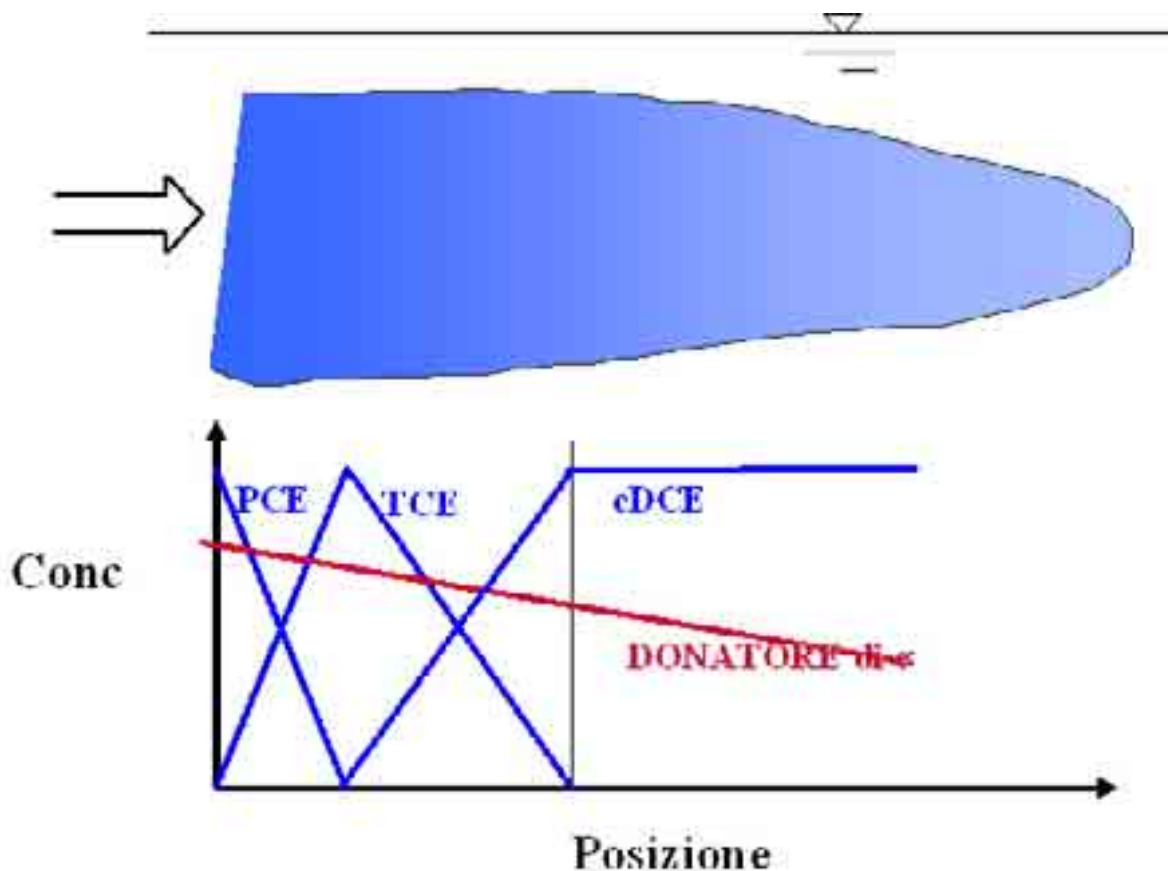
**ZONA AEROBICA
(OSSIDAZIONE
DI VC E cDCE)**

CASI IN CUI LA RD DEL PCE PUÒ RISULTARE INCOMPLETA CON ACCUMULO DI INTERMEDI TOSSICI (1)



- Nel caso riportato in figura la RD è limitata dalla presenza di un donatore di e⁻
- Presente in quantità insufficienti a consentire la completa RD
- Presente potenzialmente in quantità sufficienti ma utilizzato da metabolismi in competizione con la RD

CASI IN CUI LA RD DEL PCE PUÒ RISULTARE INCOMPLETA CON ACCUMULO DI INTERMEDI TOSSICI (2)



-RD è limitata dalla presenza di opportuni microrganismi (ad es. *Dehalococcoides*)

-Microrganismi sono presenti ma le condizioni ambientali non sono favorevoli alla loro attività

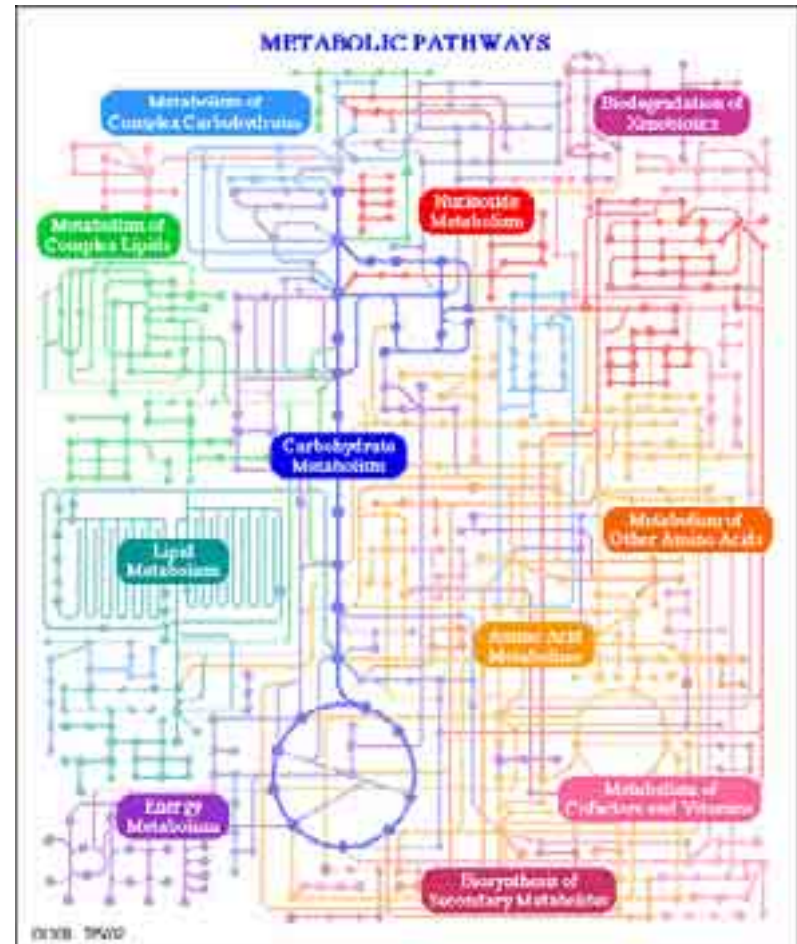
DESTINO DEI PRODOTTI DELLA RD DEL PCE (CDCE E VC)

cDCE e VC possono essere biodegradati in condizioni **aerobiche**

-Molti microrganismi isolati in grado di utilizzare il VC in condizioni aerobiche come unica fonte di carbonio ed energia (*Mycobacterium* spp., *Pseudomonas* spp., *Rhodococcus*, *Xantobacter*, *Nocardioides* spp....)

-1 solo isolato in grado di utilizzare il cDCE come unica fonte di carbonio ed energia (*Polaromonas* JS666) (Coleman et al., 2002)

- Data la rilevanza ambientale di tale microrganismo il Dipartimento dell'energia (US-DoE) in collaborazione con il Joint Genome Institute hanno sequenziato l'intero genoma di tale microrganismo



SOMMARIO SULLA BIODEGRADABILITÀ DEGLI IDROCARBURI CLORURATI

Il principio dell'infallibilità microbica:

“For every naturally occurring organic compound, there exists a microbe or enzyme system capable of its degradation—E.F. Gale (1952)”

Compound	Biodegradability ¹					Highest Values Reported in this Review Article					
	Aerobic		Anaerobic			Growth Rate		Vol. Load (bioreactors)		Environmental ¹ K ¹	
	ED	CoM	ED	EA	CoM	Aerobic ²	Anaerobic ²	Aerobic ³	Anaerobic ³	Aerobic ⁴	Anaerobic ⁴
					d ⁵	d ⁵	g m ⁻³ d ⁻¹	g m ⁻³ d ⁻¹	d ⁶	d ⁶	
DM	--	--	-	?	?	2.86 ⁵	0.55 ⁵	40000	1250		
DGM	--	--	--	?	?	3.65 ⁵	0.89 ⁵				
CP	-	--	-	?	--				78		
CT	-	--	-	?	--				31		0.700
CA	?	--	-	?	*						
1,1-DCA	?	--	-	?	--						
1,2-DCA	--	--	-	--	--	4.96 ⁵		51200	71.8		
1,1,1-TCA	--	--	-	--	--				9.6		0.010
1,1,2-TCA	-	*	-	?	--						
1,1,1,2-TeCA	-	--	-	?	--						
1,1,2,2-TeCA	*	*	*	?	--						
PCA	-	-	-	?	--						
HCA	*	*	*	?	--				30		
VC	--	--	-/+	--	--	0.96 ⁵	0.4 ⁵	30			0.006
1-DOE	?	--	-	--	--						
2-DOE	-	--	-/+	--	--	0.23 ⁵		104			0.002
1-DOE	?	--	-	--	--						
TCE	--	--	-	--	--				20		0.003
PCE	-	-/+	-	--	--	0.65 ⁵			558		0.019

¹ ED = growth linked to use of compound as electron donor; EA = growth linked to use of compound as electron acceptor (halorespiration); CoM = cometabolism (no growth), under aerobic conditions typically cooxidation
 (-) no biodegradation observed; (+) very frequently no biodegradation observed, however biodegradation reported (by one research group); (*), biodegradation observed in one study; (**), biodegradation observed in two or more studies; (?), not studied.

² aerobic bacteria incubated anaerobically

³ genetically-modified microorganisms

⁴ evidence based on observations with mammalian cells

⁵ D = growth rate with compound as electron donor, H = growth rate with compound as electron acceptor (halorespiration)

⁶ first-order rate constant in environmental samples

⁷ first-order rate constant from a sediment column acclimated to HCBD

Compound	Biodegradability ¹					Highest Values Reported in this Review Article					
	AEROBIC		ANAEROBIC			Growth rate		Vol. Load (bioreactors)		Environmental ¹ K ¹	
	ED	CoM	ED	EA	CoM	Aerobic ²	Anaerobic ²	Aerobic ³	Anaerobic ³	Aerobic ⁴	Anaerobic ⁴
					d ⁵	d ⁵	g m ⁻³ d ⁻¹	g m ⁻³ d ⁻¹	d ⁶	d ⁶	
CFC-10	-	-	-	-	-						
CFC-11	-	-	-	-	--				0.03		0.066
HCFC-21	-	--	-	-	*				0.17		0.122
HFCO-22	-	--	-	-	?						
CFC-112a	-	-	-	-	-N				0.24		
CFC-113	-	-	-	-	--						
CFC-113a	-	-	-	-	-N				0.03		
HCFC-123	-	-	-	-	*						
HCFC-123a	-	?	-	-	*						
HCFC-131	-	*	-	-	?						
HCFC-141b	-	*	-	-	?						
HFCO-142b	-	*	-	-	?						
CFC-1111	-	-	-	-	--						
CFC-1112a	-	-N	-	-	?						
HCFC-1121	-	-N	-	-	?						
DCAA	--	--	--	-	?	1.40 ⁵			1700		0.103
DCAA	--	--	?	-	--	1.26 ⁵			26100		0.066
TCAA	--	--	?	*	--	0.46 ⁵	2.77 ⁵				0.048
1,1-DCPpA	*	--	-	-	-	2.10 ⁵					
2,4-DCPpA	?	*	?	?	?						
1,1-DCPpA	?	?	?	?	*						
1,2-DCPpA	-	--	?	--	*				70		
1,3-DCPpA	-	--	?	?	?	2.13 ⁵					
1,2,3-TCPpA	*N	*	?	?	*						
HxCPpA	-	-	-	?	*						
1,3-DCPpE	--	*	?	?	?						
Epichlorohydrin	--	-	?	?	?	3.02 ⁵			399		1.39
2-CBD	-	--N	?	?	?						
HCBD	-	-	?	?	--				12		0.44 ⁷

VALUTAZIONE DEL DESTINO BIOLOGICO DI SOLVENTI CLORURATI IN UNA FALDA CONTAMINATA

I protocolli di caratterizzazione

“RABITT: A treatability test for evaluating the potential applicability of the Reductive Anaerobic Biological In situ Treatment Technology to remediate chloroethenes”.

(DoD; Battelle Memorial Institute; Cornell University; EPA; Air Force Armstrong Laboratory)

Il protocollo valuta se esistono o possono essere stimulate in situ appropriate popolazioni microbiche e/o condizioni idrogeologiche tali da consentire la degradazione biologica dei Solventi Clorurati!

RABITT

Il sistema di valutazione è suddiviso in tre categorie indipendenti:

Evidenza della formazione di sottoprodotti della biodegradazione **Score**

PROFILO del CONTAMINANTE	1 ^a	Presenza di Etilene	25
		Presenza di Cloruro di Vinile	15
		Presenza di Dicloroetilene	5
		Nessun sottoprodotto, ossigeno disciolto > 1 mg/L	0
		Nessun sottoprodotto, ossigeno disciolto < 0.5 mg/L e nitrato < 1 mg/L	-6

RABITT

Il sistema di valutazione è suddiviso in tre categorie indipendenti:

	<i>Conducibilità Idraulica</i>	<i>Score</i>
2^a PROFILO IDROGEOCHIMICO	$K \geq 10^{-3}$ cm/s	25
	$10^{-4} < K < 10^{-3}$ cm/s	0
	$K \leq 10^{-5}$ cm/s	-50

RABITT

Il sistema di valutazione è suddiviso in tre categorie indipendenti:

3^a
PROFILO
GEOCHIMICO

<i>Parametri</i>	<i>Score</i>
Ossigeno Disciolto	-3 → 3
Nitrato	-3 → 3
Solfuro di Idrogeno	0 → 3
Solfato	0 → 2
Potenziale Redox	-1 → 1
Temperatura	-3 → 3
COD	0 → 3
Alcalinità	-1 → 1
Metano	0 → 3
pH	-5 → 3

“TECHNICAL PROTOCOL FOR EVALUATING NATURAL ATTENUATION OF CHLORINATED SOLVENTS IN GROUNDWATER” (EPA).

Tale protocollo verifica la possibilità che nel particolare acquifero considerato i processi di attenuazione naturale (immobilizzazione; adsorbimento; diluizione e degradazione biologica) possano essere da soli in grado di ottenere la decontaminazione del sito.

VALUTAZIONE DEL DESTINO BIOLOGICO DI SOLVENTI CLORURATI IN UNA FALDA CONTAMINATA

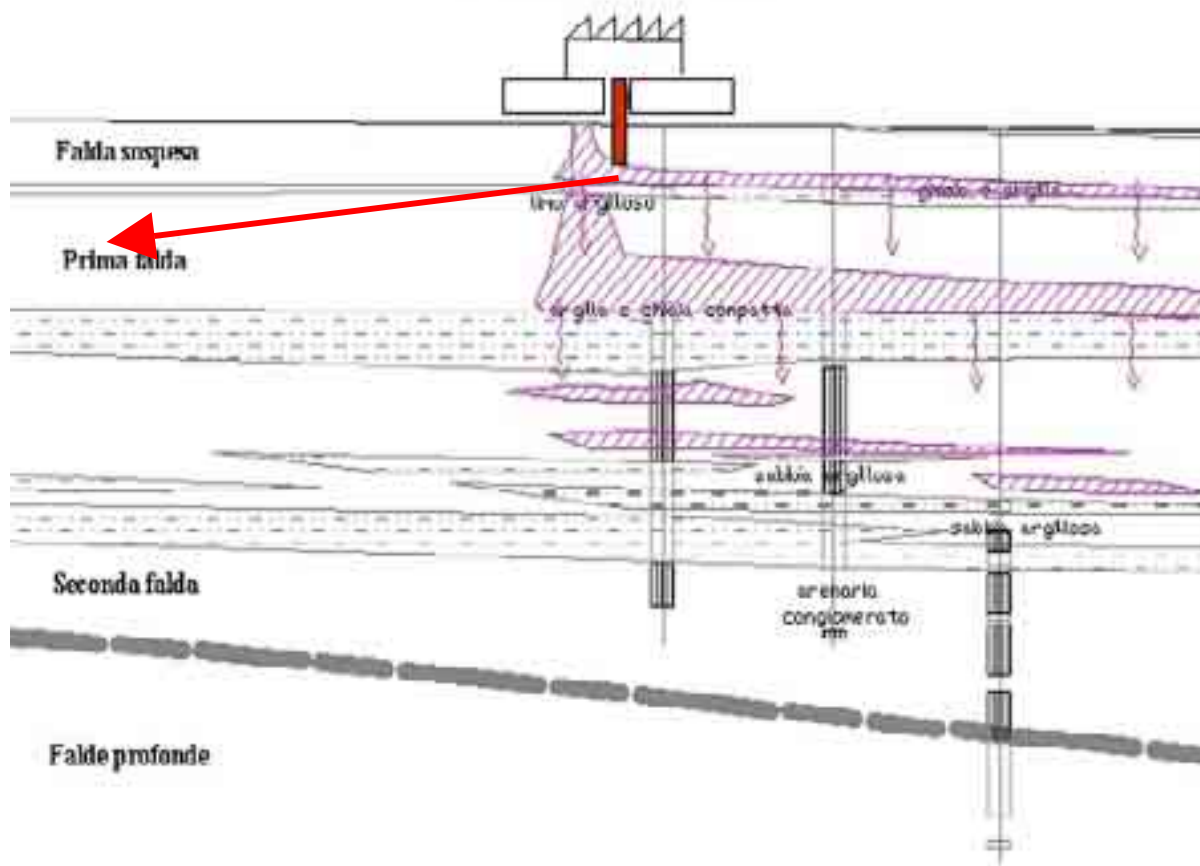
Gli studi di microcosmo

- Suolo e acqua di falda contaminati sono posti in contatto all'interno di bottiglie (microcosmi) in modo da riprodurre le condizioni presenti nella falda o potenzialmente realizzabili con l'aggiunta di ammendanti o microrganismi dall'esterno
- La concentrazione di contaminanti clorurati (ad es. PCE, TCE) e dei relativi prodotti della degradazione (cDCE, VC, Etilene) viene monitorata per un periodo non inferiore a 6 mesi

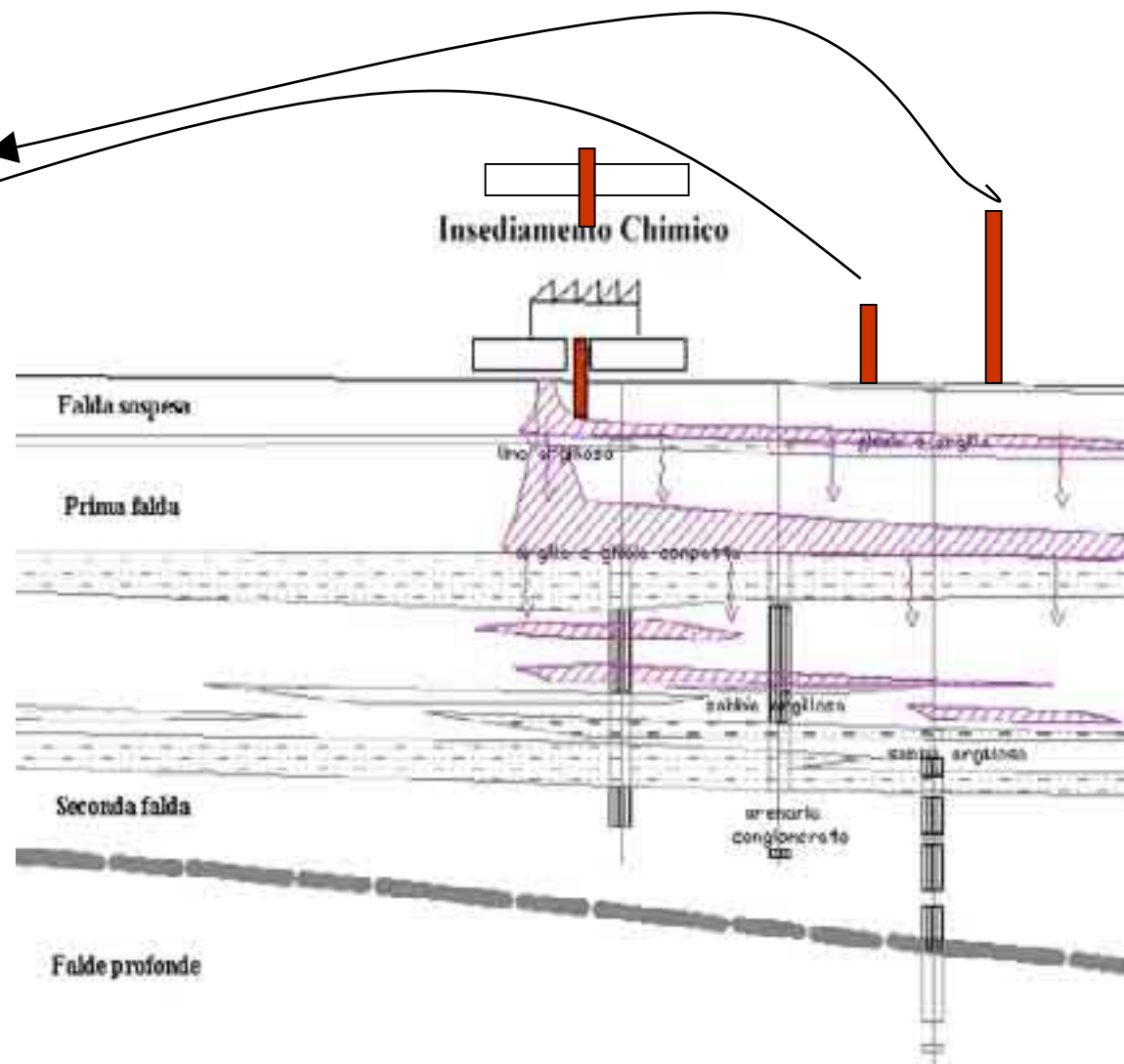
APPLICAZIONE DEI PROTOCOLLI DI CARATTERIZZAZIONE AD UN SITO CONTAMINATO DA SOLVENTI CLORURATI

Insedimento Chimico

Parametro	
TCE ($\mu\text{g L}^{-1}$)	5310
PCE ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2060
t-DCE ($\mu\text{g L}^{-1}$)	380
VC ($\mu\text{g L}^{-1}$)	13
Etilene ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4.3
Cloruri (mg L^{-1})	12.9
Nitrati (mg L^{-1})	12.7
Solfati (mg L^{-1})	401.8
COD (mg L^{-1})	34.6
pH	6.29
Conducibilità (ms)	1.321
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	16.4
DO (mg L^{-1})	0.27
ORP (mV)	196



Parametro	345	346
TCE ($\mu\text{g L}^{-1}$)	< d.l.	138000
PCE ($\mu\text{g L}^{-1}$)	< d.l.	590
t-DCE ($\mu\text{g L}^{-1}$)	< d.l.	0
VC ($\mu\text{g L}^{-1}$)	< d.l.	0
Etilene ($\mu\text{g L}^{-1}$)	< d.l.	0.196
Cloruri (mg L^{-1})	16.1	45.9
Nitrati (mg L^{-1})	39.3	27.3
Solfati (mg L^{-1})	50.6	174.8
COD (mg L^{-1})	19.9	21
pH	5.87	6.73
Conducibilità (ms)	0.411	1.04
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	15.8	14.5
DO (mg L^{-1})	1.54	0.29
ORP (mV)	284	243



RABBIT RATING SYSTEM SCORE SUMMARY TABLE

FOCOLAIO

PARAMETRI DI VALUTAZIONE SCORE

Profilo del contaminante 15

Profilo idrogeologico 25

Profilo geochimico 9

Total Score 49: Soddisfacente. Le condizioni idrogeologiche e geochimiche sono favorevoli ed è probabile che la dechlorazione stia avvenendo.

RABITT RATING SYSTEM SCORE SUMMARY TABLE

A valle del FOCOLAIO

PARAMETRI DI VALUTAZIONE SCORE

Profilo del contaminante 5

Profilo idrogeologico 25

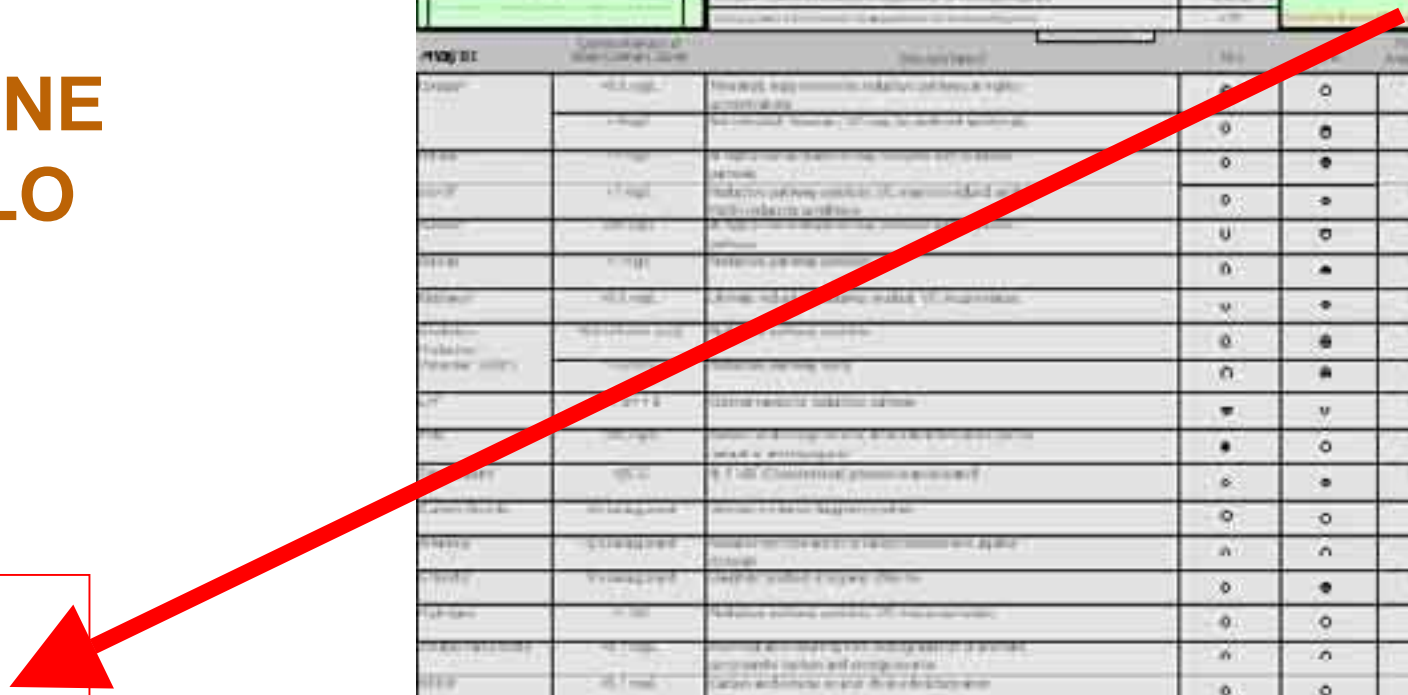
Profilo geochimico 8

Total Score 38: Soddisfacente. Le condizioni idrogeologiche e geochimiche sono favorevoli ed è probabile che la dechlorazione stia avvenendo.

APPLICAZIONE PROTOCOLLO EPA AL FOCOLAIO

Limited evidence
for anaerobic
biodegradation of
chlorinated
organics

Natural Attenuation Screening Protocol	Contaminant	Biodegradation	Evidence	
			Yes	No
1.000-1.000	Chlorinated hydrocarbons (CHC)	Biodegradation of chlorinated hydrocarbons is a complex process and is highly site-specific.	0	0
	Chlorinated hydrocarbons (CHC)	Biodegradation of chlorinated hydrocarbons is a complex process and is highly site-specific.	0	0
	Chlorinated hydrocarbons (CHC)	Biodegradation of chlorinated hydrocarbons is a complex process and is highly site-specific.	0	0
	Chlorinated hydrocarbons (CHC)	Biodegradation of chlorinated hydrocarbons is a complex process and is highly site-specific.	0	0
	Chlorinated hydrocarbons (CHC)	Biodegradation of chlorinated hydrocarbons is a complex process and is highly site-specific.	0	0
	Chlorinated hydrocarbons (CHC)	Biodegradation of chlorinated hydrocarbons is a complex process and is highly site-specific.	0	0
	Chlorinated hydrocarbons (CHC)	Biodegradation of chlorinated hydrocarbons is a complex process and is highly site-specific.	0	0
	Chlorinated hydrocarbons (CHC)	Biodegradation of chlorinated hydrocarbons is a complex process and is highly site-specific.	0	0
	Chlorinated hydrocarbons (CHC)	Biodegradation of chlorinated hydrocarbons is a complex process and is highly site-specific.	0	0
	Chlorinated hydrocarbons (CHC)	Biodegradation of chlorinated hydrocarbons is a complex process and is highly site-specific.	0	0
	Chlorinated hydrocarbons (CHC)	Biodegradation of chlorinated hydrocarbons is a complex process and is highly site-specific.	0	0
	Chlorinated hydrocarbons (CHC)	Biodegradation of chlorinated hydrocarbons is a complex process and is highly site-specific.	0	0
	Chlorinated hydrocarbons (CHC)	Biodegradation of chlorinated hydrocarbons is a complex process and is highly site-specific.	0	0
	Chlorinated hydrocarbons (CHC)	Biodegradation of chlorinated hydrocarbons is a complex process and is highly site-specific.	0	0
	Chlorinated hydrocarbons (CHC)	Biodegradation of chlorinated hydrocarbons is a complex process and is highly site-specific.	0	0
	Chlorinated hydrocarbons (CHC)	Biodegradation of chlorinated hydrocarbons is a complex process and is highly site-specific.	0	0
Chlorinated hydrocarbons (CHC)	Biodegradation of chlorinated hydrocarbons is a complex process and is highly site-specific.	0	0	



VALUTAZIONE DEL DESTINO BIOLOGICO DI SOLVENTI CLORURATI IN UNA FALDA CONTAMINATA

Gli studi di microcosmo

Campionamento
del materiale
acquifero e
dell'acqua di falda



Set completo di
microcosmo
(differenti trattamenti,
ognuno in triplicato)

Preparazione dei
microcosmi
utilizzando una cappa
anaerobica

CONDIZIONI SPERIMENTALI ADOTTATE NEGLI STUDI DI MICROCOSMI PER VALUTARE IL POTENZIALE PER ATTENUAZIONE NATURALE O STIMOLATA

N°	Suolo+Acqua di falda
1	Niente (controllo abiotico, autoclavato)
2	Niente (controllo biotico)
3	Niente + fattori di crescita (GF)
4	Estratto di lievito (YE) (200 mg/l) + GF
5	Lattato (3 mM)+GF
6	Lattato (3 mM)
7	Butirrato (3 mM)+GF
8	Butirrato (3 mM)
9	H ₂ (3 mM)+GF
10	H ₂ (3 mM)
	Acqua di falda
11	H ₂ (3 mM) + inoculo dechlorante + GF
	Suolo
12	Soluzione minerale sintetica + TCE + H ₂ (3 mM) + GF
13	Soluzione minerale sintetica + TCE + Butirrato (3 mM) + GF

Fattori di crescita (GF): Vitamina B₁₂ (0.05 mg/l); Estratto di lievito 20 mg/l

ANDAMENTO DELLA CONCENTRAZIONE DEL TCE IN UN MICROCOSMO AMMENDATO CON ACIDO BUTIRRICO

