

# INDICE

<b>INDICE .....</b>	<b>I</b>
<b>INTRODUZIONE .....</b>	<b>3</b>
<b>1 LA BIODEGRADAZIONE.....</b>	<b>5</b>
<b>1.1 Principali reazioni mediate da microrganismi .....</b>	<b>5</b>
<b>1.2 Metabolismo di crescita batterica.....</b>	<b>9</b>
<b>1.3 Cometabolismo .....</b>	<b>9</b>
<b>1.4 Fattori che influenzano la biodegradazione.....</b>	<b>10</b>
1.4.1 Effetto della temperatura.....	10
1.4.2 Effetto del pH.....	11
1.4.3 Limitazione dei nutrienti .....	12
<b>2 DEFINIZIONE E USODELLE COSTANTI CINETICHE DI BIODEGRADAZIONE .....</b>	<b>15</b>
<b>1.5 L'equazione di MONOD.....</b>	<b>15</b>
<b>1.6 La cinetica enzimatica e la legge di Michaelis-Menten.....</b>	<b>16</b>
<b>1.7 Cinetica di reazione .....</b>	<b>18</b>
1.7.1 Ordini di reazione.....	18
1.7.2 Cinetiche proposte per la biodegradazione .....	19
<b>3 VALUTAZIONE DI CINETICHE DEL PRIMO ORDINE PER LE PRINCIPALI SOSTANZE CHE TRANSITANO IN LAGUNA .....</b>	<b>23</b>
<b>1.8 Metodi per la stima delle costanti cinetiche di biodegradazione .....</b>	<b>24</b>
<b>1.9 la temperatura di riferimento .....</b>	<b>26</b>
<b>1.10 BTEX.....</b>	<b>28</b>
1.10.1 BENZENE.....	28
1.10.2 TOLUENE .....	29
1.10.3 ETILBENZENE .....	30
1.10.4 XILENE .....	31
<b>1.11 Aldeidi / Chetoni.....</b>	<b>33</b>
1.11.1 ACETONE .....	33
1.11.2 ACETALDEIDE .....	34
<b>1.12 Residui clorurati.....</b>	<b>35</b>
1.12.1 1,2-DICLOROETANO .....	35
1.12.2 CLORURO DI VINILE .....	36
<b>1.13 Alcheni.....</b>	<b>38</b>
1.13.1 ETILENE .....	39
1.13.2 PROPILENE .....	40
1.13.3 BUTADIENE .....	40
<b>1.14 Alcoli – Dioli.....</b>	<b>41</b>
1.14.1 METANOLO .....	42
1.14.2 GLICOL ETILENICO .....	43
<b>1.15 Residui inorganici non contenenti carbonio .....</b>	<b>44</b>
1.15.1 SODA CAUSTICA (NaOH).....	44
1.15.2 ACIDO SOLFORICO .....	45
1.15.3 AMMONIACA .....	45
<b>1.16 Altri.....</b>	<b>46</b>
1.16.1 ACRILONITRILE .....	46

---

1.16.2	CUMENE .....	47
1.16.3	M.T.B.E ( metil-t-butil etere).....	48
<b>CONCLUSIONI .....</b>		<b>49</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>		<b>51</b>

## INTRODUZIONE

La laguna di Venezia è uno degli ecosistemi costieri più estesi (60.000 ettari di superficie) e una delle zone umide naturali (wetland) più importanti d'Europa e dell'intero bacino Mediterraneo, con un immenso patrimonio storico, economico, biologico, faunistico e floristico che la rendono un luogo unico al mondo.

Si tratta di un ambiente che sopravvive grazie ad un delicato equilibrio tra acque saline e dolci e tra erosione del fondo causata dalle onde di marea e apporto di detriti e sostanze nutritive da parte dei fiumi.

La laguna racchiude, oltre alla città di Venezia, varie isole con importanti testimonianze storiche ed artistiche di una civiltà irripetibile. Venezia con la sua laguna è infatti protetta dall'UNESCO come patrimonio culturale dell'intera umanità e a tutti sono note le inestimabili ricchezze d'arte, di storia e di cultura che essa custodisce e che ne giustificano la salvaguardia e gli interventi indirizzati verso la conservazione.

Tale delicato e prezioso ecosistema convive con una delle zone industriali più importanti del paese: la zona di Porto Marghera. Questa è una delle aree a più elevata concentrazione di stabilimenti a rischio di incidente rilevante (cd. Stabilimenti "Seveso") del paese. Per tali tipologie di impianti, il Decreto Legislativo 334/99 prevede come obbligo lo studio degli effetti di un possibile incidente valutando frequenza e magnitudo degli eventi credibili. Appare chiaro come in una tale area risulta di fondamentale importanza valutare, oltre ai danni sul ricettore uomo, anche le conseguenze ambientali del rilascio di sostanze pericolose sull'ecosistema lagunare.

La valutazione degli effetti ambientali di un rilascio di sostanza pericolosa è estremamente complessa e non ancora completamente standardizzata in campo internazionale, per le innumerevoli variabili in gioco, sia legate alle condizioni al contorno, sia legate alle specie coinvolte.

A tal fine i modelli predittivi da utilizzarsi devono essere locali, e tenere conto del comportamento idrodinamico della zona studiata e delle trasformazioni attese che la sostanza subisce nel corso della dispersione

L'obiettivo di questo lavoro è lo studio approfondito del fenomeno della biodegradazione batterica delle principali sostanze pericolose presenti e in transito nell'area, definendo le costanti cinetiche di rimozione e le equazioni che meglio approssimano il comportamento reale.

Le costanti cinetiche individuate con il seguente studio andranno a popolare un database contenente le principali proprietà delle sostanze di interesse che andranno ad integrare il modello agli elementi finiti SHYFEM.

---

# 1 LA BIODEGRADAZIONE

Le trasformazioni biologiche sono quei processi che necessitano della mediazione di organismi viventi per esplicarsi e sono spesso una delle più importanti vie di decadimento per le sostanze organiche presenti nelle acque naturali.

I microrganismi sono ubiquitari negli ambienti acquatici e sono chimicamente molto attivi grazie alla loro abilità di fornire energia per le reazioni con normali processi metabolici e di catalizzare reazioni attraverso attività enzimatica.

Reazioni chimiche che procederebbero molto lentamente o addirittura non avverrebbero in assenza di batteri possono arrivare a velocità di undici ordini di grandezza superiori in presenza di enzimi biologici.

Frequentemente, la degradazione biologica, o biodegradazione, è la più importante, se non il solo processo che possa decomporre un inquinante organico in ambiente acquatico.

I processi di biotrasformazione dei composti organici naturali sono essenziali per la mineralizzazione della materia organica al fine di riciclare gli elementi e i composti semplici nel perenne ciclo ambientale della vita.

Solamente i processi biologicamente mediati, seppur utilizzando le reazioni convenzionali della chimica organica, sono i soli a portare la materia organica alla forma più spinta di mineralizzazione. Vale a dire che solo il prodotto finale di una trasformazione biologica può essere l'acqua, l'anidride carbonica, i solfati o lo zolfo molecolare, l'azoto ecc.

I processi di biotrasformazione sono molto complessi e di molti ancora poco si conosce. La motivazione di ciò sta nel fatto che non è possibile definire una precisa procedura di biotrasformazione a cui i batteri si debbano attenere; in realtà i microrganismi sono condizionati dalle condizioni ambientali di ossigeno, umidità, temperatura nonché dal tipo di materiale su cui si trovano ad interagire.

Questo significa che, ad esempio, in una miscela di composti che possono essere utilizzati come materia nutriente per il microrganismo sarà data preferenza a quello per il quale il microrganismo (o le popolazioni microbiche) già trovano una risposta biochimica preferenziale.

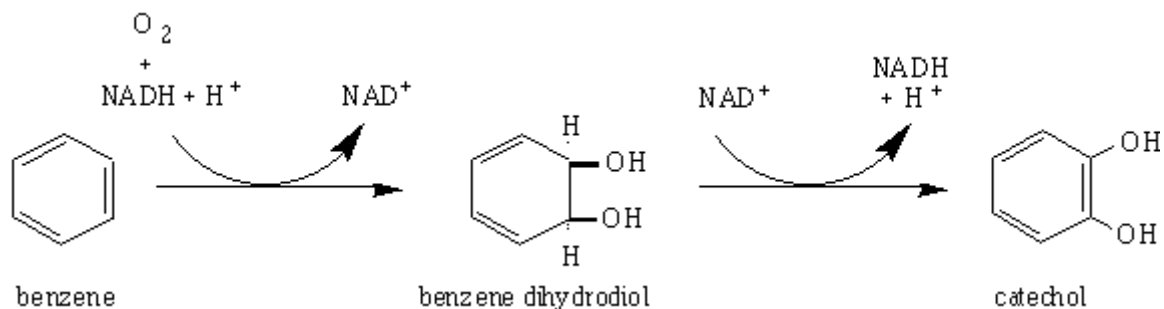
In assenza del composto chimicamente affine al loro metabolismo, i microrganismi possono adattarsi autonomamente ed utilizzare il nuovo composto quale alimento.

## 1.1 PRINCIPALI REAZIONI MEDIATE DA MICRORGANISMI

Le colonie batteriche possono catalizzare un grandissimo numero di reazioni, tuttavia molte di queste ricadono in poche importanti classi di reazioni:

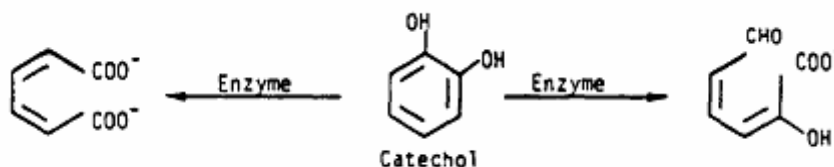
Le reazioni di ossidazione appartengono a una delle più importanti classi di reazioni biochimiche, l'idrossilazione di un composto aromatico, come il benzene, è un esempio di

reazione ossidativa mediata da enzimi che genera un composto polare a partire da uno non polare



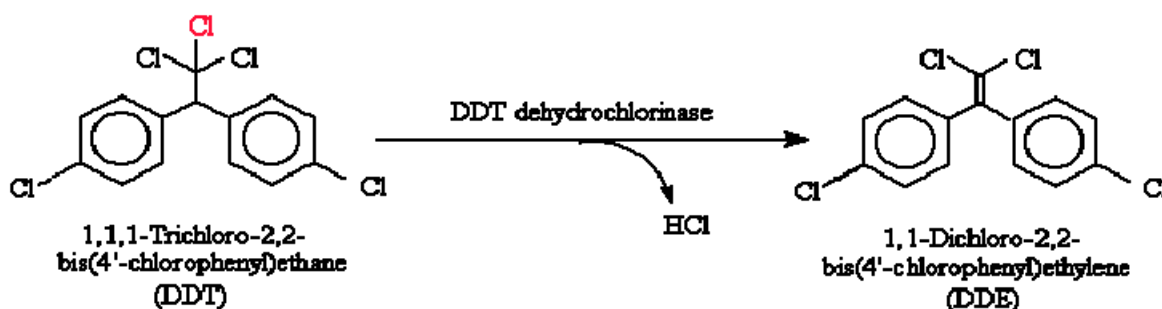
*Fig. 1 : Ossidazione del benzene in catecolo*

Una reazione estremamente importante unica degli organismi microbici è la rottura degli anelli aromatici



*Fig. 2 : Rottura di un anello aromatico di catecolo*

I microrganismi catalizzano anche reazioni riduttive, un esempio noto è la deidroclorurazione del Diclorodifeniltricloroetano (DDT) per produrre DDE



*Fig. 3 : Reazione di deidroclorurazione del DDT*

Gli enzimi possono catalizzare anche reazioni idrolitiche che altrimenti sarebbero lente naturalmente: Per esempio la reazione enzimatica di idrolisi degli organofosfati (OPH)

Il termine "biodegradazione" comprende questi ed altri processi mediati biologicamente che alterano chimicamente un inquinante. Anche se ogni reazione causa la scomparsa o la degradazione primaria di un composto, le reazioni che influenzano la tossicità del residuo sono identificate in un altro modo (Alexander 1980). Taprocessi sono:

- **Mineralizzazione:** si riferisce alla completa degradazione di un residuo organico in prodotti inorganici:

Residui Organici Tossici  $\rightarrow$   $\text{CO}_2$  ;  $\text{H}_2\text{O}$  + Prodotti Inorganici ( $\text{NO}_3^-$  ;  $\text{PO}_4^{3-}$  ;  $\text{SO}_4^{2-}$ )

In alcune reazioni, tuttavia, rimangono prodotti organici.

- **Detossificazione:** vengono prodotti metaboliti innocui a partire da sostanze tossiche:

Residui Organici Tossici  $\rightarrow$  Composti innocui

- **Reazioni di attivazione:** i microrganismi convertono un residuo innocuo in uno tossico:

Residui innocui  $\rightarrow$  Residuo Tossico

Il Disinnesco dei residui potenzialmente pericolosi avviene quando il biota produce un residuo innocuo prima che sia generata una forma nociva del composto

Composto Potenzialmente Tossico  $\rightarrow$  Residuo innocuo

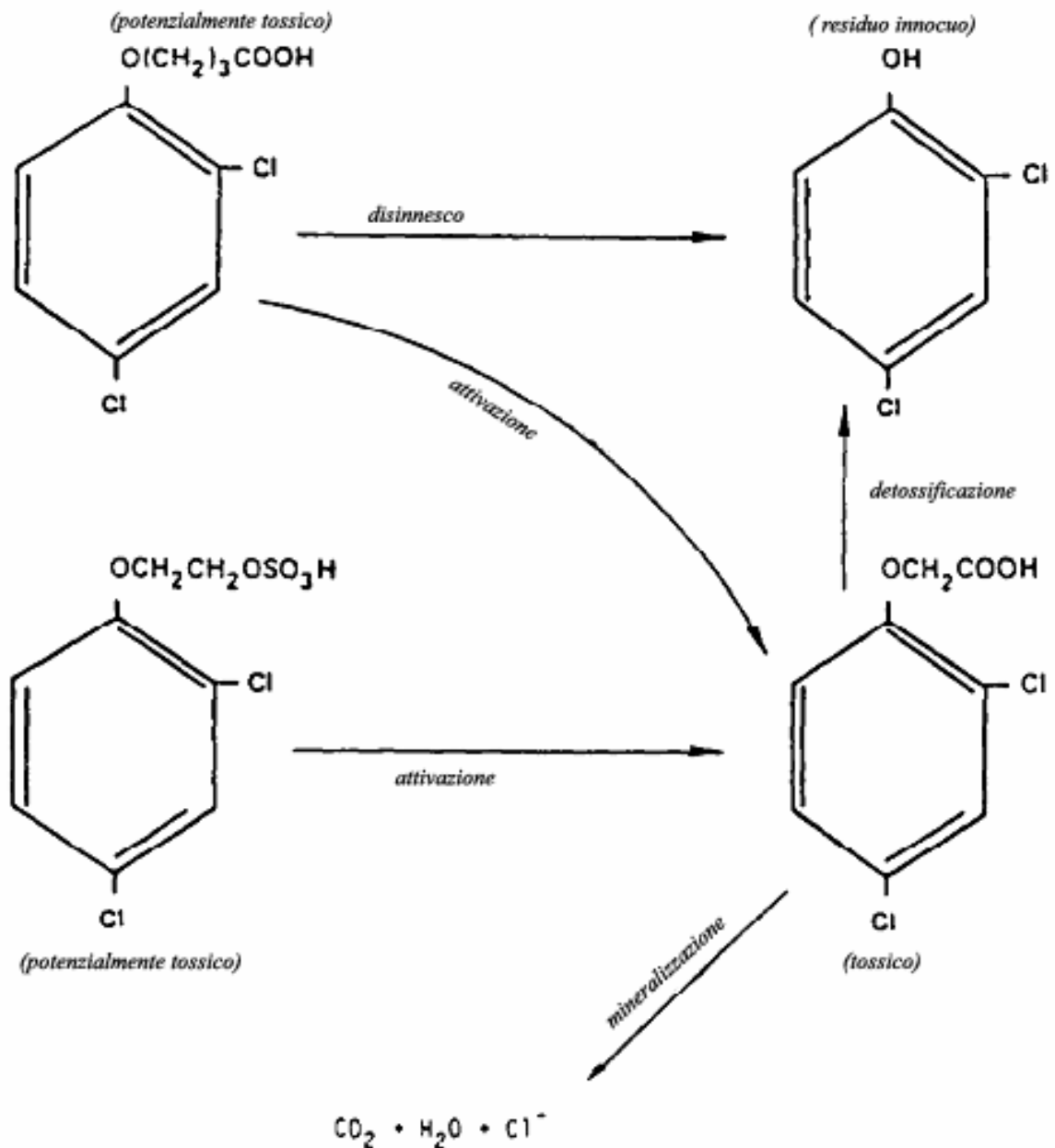
Infine, un inquinante tossico può essere trasformato chimicamente, ma mantenere tuttavia la sua tossicità. Come ad esempio le reazioni che intercorrono nella trasformazioni di alcuni erbicidi fenossici:

A causa di questa molteplicità di varianti che caratterizzano il fenomeno della biodegradazione è facile concludere che i processi di biotrasformazione nell'ambiente, andrebbero studiati di volta in volta in funzione delle condizioni in cui il processo si realizza poiché non è possibile, come in vitro, avere condizioni sperimentali estremamente controllate.

Esaminando il comportamento di una cultura di microrganismi ambientali nel confronto di una sostanza xenobiotica si possono avere i seguenti casi:

- vi è una immediata utilizzazione della sostanza (costruzione della cellula); per produrre energia o per scopo plastico
- l'utilizzazione e, quindi, la biotrasformazione avviene solo dopo un certo periodo con un ritardo di ore, giorni o settimane (lag-phase);

- l'utilizzazione del composto avviene solo come co-metabolismo
- non vi é alcuna possibilità metabolica poiché il composto é troppo xenobiotico.



Source: Alexander (1980)

Fig. 4 : Trasformazioni biologiche di un erbicida fenossico

Per semplificare possiamo riassumere le principali reazioni di rimozione in due categorie principali: parleremo di “metabolismo di crescita batterica” quando un residuo viene utilizzato come fonte principale di carbonio mentre di “cometabolismo” nel caso non venga utilizzato come fonte di energia ma venga ugualmente degradato



## 1.2 METABOLISMO DI CRESCITA BATTERICA

Quando i microrganismi sono in grado di ricavare l'energia necessaria alla loro crescita dalla demolizione di residui organici che vengono utilizzati come fonte primaria di carbonio, si parla di metabolismo di crescita batterica.

Questo fenomeno è caratterizzato inizialmente da un tempo di adattamento più comunemente noto come lag time che varia in base ad alcuni fattori come:

- La popolazione batterica deve essere sufficientemente grande
- Esposizioni precedenti dei batteri all'inquinante accelerano il tempo di adattamento
- Presenza di sostanze carboniose facilmente degradabili
- Concentrazione dell'inquinante : se troppo bassa il processo non inizia, se troppo alta potrebbe essere tossica per i microrganismi

Il tempo di adattamento stimato da Shamat e Maier per vari inquinati in diversi ambienti e compreso nell'intervallo tra 2 e 50 giorni, tuttavia in acque cronicamente esposte ad un certo tipo di inquinamento, tra queste può essere considerata la Laguna di Venezia, il lag time solitamente è trascurato o a massimo posto uguale a 5 giorni per le specie chimiche la cui degradazione è più difficoltosa.

Una volta adattati, i batteri iniziano il processo di biotrasformazione che per quei residui, fonte primaria di carbonio, viene adeguatamente descritto dalla classica equazione di Monod:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y} \frac{dB}{dt} = -\frac{\mu_{\max}}{Y} \frac{BS}{K_s + S}$$

dove:

S= Concentrazione dell'inquinante in acqua

B= Concentrazione della biomassa

$\mu_{\max}$ = Massimo fattore di crescita della biomassa

Y = Coefficiente di rendimento (  $\mu\text{g}$  di biomassa /  $\mu\text{g}$  di sostanza consumata )

$K_s$ = Costante di concentrazione del substrato alla quale il tasso di crescita batterica è pari alla metà del tasso massimo di crescita,  $\mu=0.5\mu_{\max}$  (costante di emisaturazione)

## 1.3 COMETABOLISMO

Alcuni microrganismi sono in grado di alterare dei composti anche se questi non vengono usati direttamente come nutrienti o per la loro crescita cellulare. Molto spesso questo

tipo di processo cambia solo marginalmente la struttura degli inquinanti che quindi mantengono la loro tossicità.

Il cometabolismo non necessita di un periodo di adattamento e non ha effetti sulla crescita della biomassa anche se la velocità con cui avviene è ovviamente proporzionale all'entità della massa batterica B.

$$\frac{dS}{dt} = -k_{cb2}BS = -k_{cb}S$$

dove:

$k_{cb2}$  = costante di cometabolismo del secondo ordine

$k_{cb}$  = costante di cometabolismo del primo ordine

È importante osservare che in genere questo fenomeno rappresenta un meccanismo di degradazione biologica piuttosto marginale, rispetto al più comune metabolismo di crescita batterica, per cui viene spesso trascurato ai fini della valutazione della concentrazione di un inquinante.

## 1.4 FATTORI CHE INFLUENZANO LA BIODEGRADAZIONE

Vengono descritte di seguito le principali variabili che influenzano il processo di degradazione batteriche in un corpo idrico.

### 1.4.1 Effetto della temperatura

L'attività batterica su un residuo soggetto a biodegradazione è influenzata dalle condizioni ambientali in cui lo stesso viene riversato, uno dei fattori che alterano la risposta microbica in maniera significativa è la temperatura.

La temperatura ha conseguenze un po' in tutte le reazioni, sia biotiche che abiotiche, in quanto è in grado di aumentare o diminuire, rispettivamente se la temperatura sale o scende, l'energia interna di tutto sistema, in particolare il suo innalzamento è in grado di fornire l'energia di attivazione necessaria ai processi a un maggior numero di elementi del sistema di riferimento velocizzandone la risposta.

Bisogna tener conto però che le popolazioni batteriche sono piuttosto sensibili alle variazioni di questo parametro e che un cambiamento elevato potrebbe avere effetti piuttosto negativi sui microrganismi arrivando a bloccare il processo di degradazione per temperature troppo alte (>di  $T_{max}$ ).

Nonostante la complessità dei rapporti di dipendenza tra temperatura e biota è possibile descrivere il fenomeno con questa equazione empirica [16] che adatta la k di biodegradazione alle condizioni ambientali opportune:

$$k_b(T) = k_b(T_0) \cdot \theta^{(T-T_0)}$$

dove:

$k_b(T)$  = costante di biodegradazione ad una specifica temperatura T

$k_b(T_0)$  = costante di biodegradazione stimata alla temperatura di riferimento  $T_0$

T = temperatura dell'acqua, °C

$T_0$  = temperatura di riferimento per la costante di biodegradazione  $k_b(T_0)$ , °C

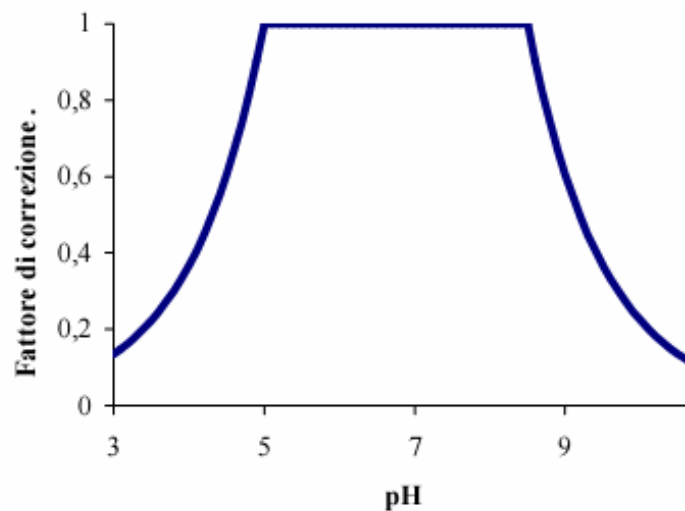
$\theta$  = coefficiente correttivo di temperatura per la biodegradazione che assume valori compresi tra 1,047 e 1,072 (si utilizza il valore standard di 1,047) per temperature >19°C, altrimenti si utilizza la relazione  $1,185 - 0,00729 \cdot T$ .

Se la temperatura è maggiore della  $T$  massima il decadimento è nullo.

### 1.4.2 Effetto del pH

Il pH non influisce sulla velocità di biotrasformazione quando i suoi valori sono compresi in un range ottimale tra 5 e 9. Molti funghi e microrganismi infatti sviluppano molto rapidamente per pH tra 5 e 6 (Lyman, W.J., W.F. Reehl, & D.H. Rosenblatt. 1982) e tra 6 e 9 circa (Alexander, 1977), mentre l'ossidazione batterica procede velocemente per pH tra 6 e 8.

Per valori esterni all'intervallo ottimale si ha una diminuzione esponenziale del grado di attività biologica.



*Fig. 5 : Limitazione causata dal pH*

Quando si verifica che il pH assuma valori minori di 5 si ha l'equazione:

$$pH_{corr} = \exp(pH - pH_{min})$$

dove:

$pH$  = pH dell'ambiente

$pH_{\min}$  = 5, pH minimo sotto il quale si ha una limitazione della biodegradazione

Quando si verifica che il pH assuma valori maggiori di circa 9 si ha l'equazione:

$$pH_{corr} = \exp(pH_{\max} - pH)$$

dove:

$pH_{\max}$  = circa 9, pH massimo sopra il quale si ha una limitazione alla biodegradazione

Studi dell'ARPAV, riportati sul testo "Rapporto sulle acque di transizione" del 2004, evidenziano come il pH medio della Laguna sia stato stimato nell'intervallo tra 7,5 e 8,5.

Di conseguenza in questo particolare ambiente non è necessario tenere conto del coefficiente di correzione di pH per la biotrasformazione.

### 1.4.3 Limitazione dei nutrienti

I microrganismi hanno bisogno di nutrienti quali l'azoto e il fosforo per metabolizzare una sostanza organica. Vari studi hanno dimostrato che la limitazione di nutrienti inorganici è un fattore che influenza significativamente il rateo di biodegradazione in ambiente acquatico.

Ward and Brock (1976) hanno rilevato un'importante correlazione tra la velocità di degradazione degli idrocarburi e la concentrazione di fosforo presente naturalmente nelle acque, che può essere espressa in questo modo:

$$k_b(C_P) = k_b(C_P^*) \frac{0.0277 \cdot C_P}{1 + 0.0277 \cdot C_P}$$

con:

$k_b(C_P)$  = rateo specifico di biodegradazione misurato alla concentrazione di fosforo inorganico disciolto  $C_P$

$C_P$  = concentrazione di fosforo inorganico disciolto in acqua  $\mu\text{g/L}$

$k_b(C_P^*)$  = rateo di biodegradazione non limitato dai nutrienti

Questa relazione dovrebbe servire come buon indicatore della possibile limitazione alla biodegradazione causata dal fosforo.

Solitamente le acque superficiali recettrici di scarichi domestici o acque provenienti dal trattamento delle piante non sono caratterizzate dalla mancanza dei nutrienti azoto e fosforo.

L'equazione si deve applicare solamente quando i nutrienti carbonio e l'azoto non sono in basse concentrazioni tanto da risultare loro stessi limitanti.



## 2 DEFINIZIONE E USO DELLE COSTANTI CINETICHE DI BIODEGRADAZIONE

### 1.5 L'EQUAZIONE DI MONOD

La conoscenza della cinetica di biodegradazione è essenziale per la valutazione della persistenza di sostanze organiche e per quantificare il loro grado di esposizione ad esseri umani, animali e piante.

Col passare del tempo un composto andrà a degradarsi con una specifica velocità. La cinetica di biodegradazione dipenderà dalle condizioni ambientali, dalla disponibilità e dalla concentrazione del substrato. L'equazione di MONOD è stata sviluppata per descrivere il tasso di crescita di una popolazione di microrganismi in presenza di una fonte di carbonio, dalla quale ricavano il nutrimento per vivere. Se la concentrazione del substrato è bassa, la popolazione microbica sarà conseguentemente limitata. Al contrario, con l'aumento, la popolazione crescerà finché non avrà raggiunto il suo massimo tasso di crescita ( $\mu_{\max}$ ).

Questo è matematicamente descritto dall'equazione:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S}$$

dove:

$\mu$  = Tasso di crescita dei microrganismi

$\mu_{\max}$  = Tasso massimo di crescita dei microrganismi

S = Concentrazione del substrato

$K_s$  = Costante di concentrazione del substrato alla quale il tasso di crescita batterica è pari alla metà del tasso massimo di crescita,  $\mu=0.5\mu_{\max}$  (costante di emisaturazione)

Il valore di  $K_s$  rappresenta l'affinità dei microrganismi al nutriente organico (substrato S); più basso è il valore, più alta sarà l'affinità dei batteri per quella molecola.

$K_s$  può assumere valori che spaziano in un intervallo piuttosto ampio. Per un singolo batterio, il valore di  $K_s$  cambia col variare del substrato, per un singolo substrato il valore dipenderà dal batterio. Inoltre un microrganismo potrebbe avere un valore di  $K_s$  con basse concentrazioni di substrato ed un altro con alte concentrazioni del medesimo. (Alexander 1999).

Se viene trascurato il cometabolismo e supposto che i processi di biodegradazione siano direttamente legati alla crescita batterica, l'equazione generale del processo di degradazione diventa:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\mu \cdot B}{Y}$$

dove:

Y = Coefficiente di rendimento (  $\mu\text{g}$  di biomassa /  $\mu\text{g}$  di sostanza analizzata ) che viene considerato costante durante la degradazione

B = Biomassa specifica (  $\mu\text{g/L}$  )

Combinando le due equazioni precedenti, la scomparsa del substrato può essere spiegata così:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\mu_{\max} \cdot B \cdot S}{Y \cdot (S + K_s)} = \left( -\frac{\mu_{\max} \cdot X \cdot S}{S + K_s} \right)$$

Questa è la forma generale del modello di Monod. La misura di B può essere difficoltosa ( B si riferisce al numero specifico di organismi degradanti ) ma non necessaria per la determinazione di  $\mu_{\max}$  e  $K_s$ , quindi il rapporto B/Y può essere sostituito da X, ossia la quantità di substrato necessario a produrre una popolazione di densità B.

I processi di biotrasformazione nell'equazione di Monod possono essere descritti da semplici cinetiche del primo e del secondo ordine dove i microrganismi sostituiscono le specie chimiche abiotiche utilizzate nell'equazione di Michaelis-Menten.

Per batteri che si sviluppano sensibilmente, la quantità di substrato deve essere sufficientemente alta rispetto al numero di cellule attive sul residuo altrimenti l'equazione di Monod potrebbe non essere sufficientemente accurata.

Se la densità delle cellule batteriche è alta rispetto alla concentrazione del substrato, è possibile che vi sia una crescita lieve o addirittura nulla delle cellule. In questo caso la velocità di biodegradazione è rappresentata più precisamente dalla classica equazione di Michaelis-Menten sulla cinetica degli enzimi, la quale presuppone che il tasso di reazione delle singole cellule dovuta agli enzimi cresca in funzione all' aumento della concentrazione del substrato, mentre rimane pressoché costante il numero di microrganismi.

## 1.6 LA CINETICA ENZIMATICA E LA LEGGE DI MICHAELIS-MENTEN

Uno dei fattori che maggiormente determina la velocità di catalisi è la quantità di substrato presente. Questo elemento ci fa immediatamente comprendere che valutare la velocità iniziale della reazione potrebbe essere relativamente semplice, se non fosse che procedendo con la catalisi, la quantità di substrato diminuisce e di conseguenza diminuisce anche la velocità.

La velocità iniziale viene indicata con  $V_0$  ed aumenta quasi linearmente per concentrazioni relativamente basse di substrato (S). Aumentando in maniera considerevole la



quantità di substrato  $V_0$  raggiunge un livello massimo oltre il quale non può incrementare. Questo livello è definito  $V_{max}$ .

La teoria di Michaelis Menten (1913) spiega la cinetica enzimatica, postulando che, E (enzima) e S (substrato) per prima cosa tendono a combinarsi insieme nel complesso ES (enzima-substrato), in una tappa veloce e reversibile e, successivamente, il complesso così ottenuto si decompone in una tappa relativamente più lenta con la liberazione dell'enzima ed il rilascio del prodotto (P). La lentezza della seconda tappa della catalisi spiega meglio le ragioni dell' aumento lineare di  $V_0$  fino al raggiungimento di  $V_{max}$  non più incrementabile. In un qualunque momento l'enzima può trovarsi nella forma libera o come complesso ES. Per basse concentrazioni di S la maggior parte dell'enzima sarà nella forma libera mentre all'aumentare del substrato sarà nella forma ES. Essendo la seconda tappa della reazione più lenta rispetto al semplice legame enzima-substrato, la velocità tenderà a non esser più incrementabile a causa di una "saturazione" degli enzimi liberi.

Ovviamente il fenomeno di saturazione è temporaneo, poiché col trascorrere del tempo il substrato tenderà a diminuire.

Partendo da queste osservazioni di base, i due studiosi, elaborarono l'equazione di Michaelis-Menten. Oltre agli elementi finora menzionati, dobbiamo considerare la costante di Michaelis-Menten ( $K_m$ ) ricavata dall'equazione  $K_m = (K_2 + K_1) / K_1$  dove  $K_1$  rappresenta la velocità di formazione del complesso [ES],  $K_1 + K_2$  la velocità di demolizione e la concentrazione totale (libero e legato) di enzima ( $E_t$ ). La quantità di enzima libero può essere indicata come:  $[E_t] - [ES]$

A questo punto l'equazione di Michaelis Menten, per il calcolo della velocità di una reazione catalizzata da un solo enzima con un solo substrato, sarà:

$$V_0 = \frac{V_{max} S}{K_m + S}$$

dove:

$V_0$  = velocità di reazione ( $\mu$  nell'equazione di MONOD)

$V_{max}$  = Velocità massima di reazione ( $\mu_{max}$  nell'equazione di MONOD)

S = concentrazione del substrato

$K_m$  = costante di emisaturazione di Michaelis ( $K_s$  nell'equazione di MONOD) (Alexander 1999)

La differenza principale tra l'equazione cinetica di Michaelis-Menten e quella di Monod è che nella prima la quantità di sostanza reattiva (enzimi) rimane costante, mentre nella seconda la quantità di materiale che reagisce (cellule) aumenta a causa della proliferazione batterica. Per questo l'equazione di Monod è più appropriata a descrivere processi legati alla crescita batterica, mentre quella di Michaelis-Menten è spesso utilizzata per descrivere processi di biodegradazione non legati alla crescita microbica. Tuttavia questa sottile differenza spesso viene ignorata, ed entrambi i tipi di rappresentazione vengono interscambiati.

## 1.7 LA CINETICA DI REAZIONE

### 1.7.1 Ordini di reazione

I vari ordini di reazione sono comunemente riassunti dall'equazione:

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n$$

dove:

k= costante di reazione

C= concentrazione totale

n= ordine della reazione

Da questa equazione si deduce che la velocità di degradazione è proporzionale al potere della concentrazione dell'elemento chimico (o substrato, S, in questo contesto)

In una reazione di ordine zero l'equazione sarà:

$$-\frac{dC}{dt} = k$$

La velocità di una reazione di ordine zero è una funzione lineare (una quantità costante del substrato persa per unità di tempo)

In una reazione di primo ordine sarà:

$$-\frac{dC}{dt} = kC$$

Un modo comune di rappresentare una cinetica del primo ordine è tracciare il logaritmo della concentrazione rimanente del residuo come funzione del tempo, se la reazione è del primo ordine si otterrà una linea retta.

In una reazione di secondo ordine sarà:

$$-\frac{dC}{dt} = kC_1C_2$$

In una reazione del secondo ordine, la velocità sarà proporzionale in generale al prodotto delle concentrazioni dei due reagenti ( $\text{rate} = kC_1C_2$ ); un caso particolare si ha quando la velocità è proporzionale al quadrato della concentrazione delle molecole di un singolo reagente ( $\text{rate} = kC^2$ ).

### 1.7.2 Cinetiche proposte per la biodegradazione

Come detto in precedenza il fenomeno della biodegradazione può essere descritto dall'equazione

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{\max} BS}{Y(K_m + S)}$$

In talune occasioni, la reazione sopra descritta può essere approssimata da una cinetica di ordine zero, in cui la degradazione lineare del substrato organico è calcolata, per popolazioni che non si sviluppano, quando la concentrazione del residuo è molto più grande di  $K_m$ , ( $S_0 \gg K_m$ ) in modo che la velocità di biodegradazione non venga influenzata dalla degradazione del substrato; la perdita di sostanza quindi è indipendente dalla concentrazione dei reagenti.

Nei database di biodegradazione, la costante di degradazione di ordine zero è riportata solo in alcuni casi, quando gli autori hanno determinato questo valore; generalmente viene riportato il valore della costante di primo ordine.

Un meccanismo che viene approssimato da una cinetica del primo ordine è previsto quanto la concentrazione chimica del residuo è inferiore a  $K_m$ ,  $S \ll K_m$ , gli organismi non crescono velocemente nel numero, probabilmente perché non c'è una disponibilità di C sufficiente per portare a termine una duplicazione o per la mancanza di qualche altro nutriente. Questo tipo di cinetica è chiamata a volte Half-Life kinetics (cinetica di emi-vita o dimezzamento) perché se metà del residuo è stato degradato al tempo  $t$ , metà di quello che è rimasto sarà a sua volta degradato al tempo  $2t$  e un'altra metà al tempo  $3t$ . In altre parole, se il periodo di dimezzamento di una sostanza è di 20 giorni, la quantità rimanente dopo 20, 40, 60 e 80 giorni sarà rispettivamente  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{8}$  e  $\frac{1}{16}$  della concentrazione iniziale.

Comunemente la cinetica del primo ordine è usata per descrivere la biodegradazione nei modelli matematici ambientali perché la sua espressione matematica può essere inserita facilmente in essi. Sfortunatamente, questa compatibilità con i modelli spesso ha la precedenza su altri test di verifica e valutazione più importanti e quindi l'accettazione incondizionata di questo tipo di cinetica può portare a conclusioni non accurate sulla persistenza di prodotti chimici tossici. E' importante ricordare che un inquinante la cui distruzione segue una cinetica del primo ordine persiste a lungo dopo il tempo di primo dimezzamento perché il livello scende con velocità esponenziale.

In realtà, come si può facilmente osservare dalla relazione di riferimento, essendoci due reagenti appare naturale immaginare in prima battuta la biodegradazione come un processo del secondo ordine: un reagente è il substrato, l'altro la biomassa microbica.

Mentre nei comuni processi abiotici entrambi i reagenti diminuiscono di concentrazione con il procedere delle trasformazioni, spesso nella biodegradazione le cellule o moltiplicano o rimangono costanti. Da questo si ricava che la costante di velocità del modello è pari alla densità microbica specifica in un ambiente per una "intrinseca" costante di secondo ordine.

Pertanto se  $S \ll K_m$ , ipotesi spesso verificabile in comparti ambientali, la relazione precedente può essere approssimata in questo modo

$$-\frac{dS}{dt} = k_{b2}BS = k_{b1}S$$

dove:

$k_{b2} = \mu_{\max}/YK_m =$  Costante del secondo ordine

$k_{b1} =$  Costante del primo ordine

Un valore importante, necessario per determinare la costante del secondo ordine, è il numero di cellule che realmente degradano il substrato, ma è molto difficile da ottenere, in quanto varia molto nei diversi ecosistemi.

Con queste premesse si capisce perché i modelli predittivi e di esposizione semplificano solitamente la cinetica di biodegradazione con una di pseudo-primo ordine con la condizione citata che solamente la porzione disciolta di sostanza sia disponibile ad essere biodegradata. Il modello si considera di pseudo-primo ordine proprio a causa dell'influenza minima che la densità dei microrganismi ha sulla velocità di degradazione rispetto alla concentrazione del substrato ( Paris & Rogers, 1986 ).

In una cinetica dello pseudo-primo ordine la concentrazione di biomassa (B), dopo il tempo adattamento, risulta approssimativamente costante, rendendo possibile un confronto diretto con la costante cinetica del primo ordine.

La costante di biodegradazione dello pseudo primo ordine  $k_b$  risulta quindi pari a:

$$k_b = k_{b1} = k_{b2}B = \frac{\mu_{\max}B}{Y \cdot K_m}$$

La degradazione dello pseudo-primo ordine avrà tempo di dimezzamento indipendente dalla concentrazione:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Recentemente, l'utilizzo della costante cinetica di pseudo-primo ordine, per descrivere la perdita dovuta alla biodegradazione, è stato criticato, tuttavia, ci si serve comunemente di questa costante per analizzare la cinetica nei sistemi naturali a causa della mancanza di sufficienti punti di riferimento e della facilità con cui questo valore può essere calcolato, per esempio, molti studi, dove la concentrazione di BTEX varia da <1 a 5000 ppb, sono descritti adeguatamente da una cinetica del primo ordine (Salanitro 1993).



### 3 VALUTAZIONE DI CINETICHE DEL PRIMO ORDINE PER LE PRINCIPALI SOSTANZE CHE TRANSITANO IN LAGUNA

Il problema del degrado della più grande laguna italiana e della sopravvivenza stessa di Venezia rappresenta ancora oggi argomento di dibattito scientifico e politico. Dopo quasi mezzo secolo di attività industriali ad alto impatto ambientale, la laguna si presenta oggi come un ambiente fortemente contaminato in tutte le sue componenti. Nonostante le cospicue somme di denaro spese per far fronte alle emergenze e nel vano tentativo di ripristinare condizioni ambientali e sanitarie in grado di garantire la sopravvivenza del patrimonio ambientale ed artistico di Venezia e la sua laguna, niente è stato fatto per eliminare le fonti di immissione di inquinanti altamente tossici e persistenti.

Le attività industriali del petrolchimico di Porto Marghera sono tra le maggiori fonti di rilascio di sostanze inquinanti riscontrabili in laguna. L'apporto degli xenobioti avviene attraverso le acque reflue di lavorazione, gli scarichi in atmosfera ed il traffico marittimo.

Nella tabella 1 sono riportate alcune delle sostanze che transitano in Laguna in quantità rilevanti e che quindi potrebbero essere coinvolte in potenziali incidenti.

**Tab. 1:** : Sostanze oggetto di studio

	Residui inquinanti	Formula molecolare	Numero CAS	Frasi di rischio
BTEX	Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	71-43-2	R 45-46-11-36/38
	Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	108-88-3	R 11-38-48/20-63-65-67
	Etilbenzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	100-41-4	R 11-20
	m-Xilene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	108-38-3	R 10-20/21-38
	o-Xilene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	95-47-6	R 10-20/21-38
	p-Xilene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106-42-3	R 10-20/21-38
Residui clorurati	1,2-dicloroetano	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	107-06-2	R 45-11-22-36/37/38
	Cloruro di vinile	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	75-01-4	R 45-12
Chetoni Aldeidi	Acetone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	67-64-1	R 11-36-66-67
	Acetaldeide	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	75-07-0	R 12-36/37-40
Alcheni	Etilene	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	74-85-1	R 12-67
	Propilene	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	115-07-1	R 12
	Butadiene	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	106-99-0	R 12-45-46
Alcoli Dioli	Metanolo	CH <sub>4</sub> O	67-56-1	R 11-23/24/25-39/23/24/25
	Glicol etilenico	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	107-21-1	R 22
Residui inorganici	Acido solforico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7664-93-9	R 35
	Ammoniaca anidra	NH <sub>3</sub>	7664-41-7	R 10-23-34-50
	Soda caustica	NaOH	1310-73-2	R 35
Miscellaneous	Acilonitrile	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	107-13-1	R 11-23/24/25-37/38-41-43-45-51/53
	Cumene (isopropilbenzene)	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	98-82-8	R 10-37-51/53-65
	MTBE (metil-t-butil etere)	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	1634-04-4	R 11-38

Come si vede le sostanze oggetto di studio in questo capitolo sono piuttosto eterogenee, di diversa origine e diversa struttura, per comodità quindi sono state suddivise in gruppi che racchiudono sostanze dalle caratteristiche simili come BTEX, i residui clorurati, gli alcheni, gli alcoli, etc...

Per ogni sostanza sono stati riportate anche i numeri CAS (*Chemical Abstract Service*) per l'identificazione univoca del composto chimico e le caratteristiche frasi di rischio (frasi R) i cui singoli significati sono consultabili nell'appendice 1.

## **1.8 METODI PER LA STIMA DELLE COSTANTI CINETICHE DI BIODEGRADAZIONE**

Per ogni composto chimico riportato nella tabella 1 si è cercato di valutare l'apporto che il fenomeno della biodegradazione ha sulla sua rimozione dall'ambiente, per fare questo è stato necessario effettuare una ricerca per trovare dei valori delle costanti cinetiche compatibile con l'ambiente della Laguna.

Quando possibile il valore di  $k$  utilizzato è stato reperito direttamente in letteratura da dati riferiti a determinazioni sperimentali della costante di biotrasformazione in acqua.

Sono stati usati per questo scopo testi scientifici realizzati da centri di ricerca, come il rapporto SRC per l'EPA[9], e dei database sostanze on-line come il CHEMFATE dal sito della Syracuse Research Corporation ([www.syrres.com](http://www.syrres.com)).

In alcuni casi il valore di  $k$  era chiaramente segnalato e quindi immediatamente utilizzabile, in altri casi venivano riportati i tempi di dimezzamento del residuo in acqua, dai quali si poteva ricavare la costante di biodegradazione applicando l'equazione:

$$C_{50} = C_0 \cdot e^{-kT_{50}}$$

Dalla quale otteniamo:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

dove

$T_{1/2}$  = Tempo di dimezzamento della sostanza in acqua

$k$  = costante cinetica di biodegradazione

Quando non era riportato il tempo di dimezzamento ma venivano segnalati altri riferimenti temporali per la degradazione di un inquinante era ugualmente possibile ricavare



la  $k$  a partire dall'equazione generale per i tempi di rimozione convertendola in funzione dei dati in nostro possesso (es:  $T_{20\%}$ ;  $T_{25\%}$ ) come accaduto nel caso del glicol etilenico.

$$C_{T_x} = C_0 \cdot e^{-kT_x}$$

Quindi  $k$  sarà uguale a:

$$\ln \frac{C_{T_x}}{C_0} = -kT_x \Rightarrow k = \frac{\ln \frac{C_0}{C_{T_x}}}{T_x}$$

dove:

$C_0$  = concentrazione iniziale del residuo

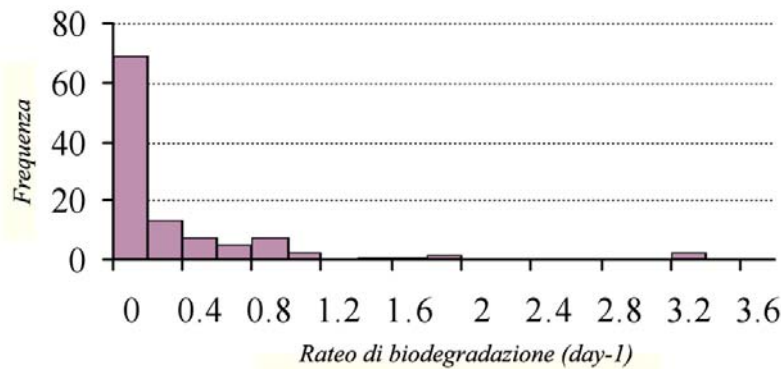
$C_{T_x}$  = concentrazione del residuo calcolata al tempo  $T_x$

$T_x$  = tempo dopo il quale è stata calcolata la perdita del residuo

$k$  = costante cinetica di biodegradazione

In presenza di molteplici esperimenti per la definizione del rateo di biodegradazione di una singola sostanza effettuati in ambienti e condizioni diverse e quindi con esiti differenti per quanto riguarda la definizione di  $k$  si è resa necessaria un'indagine sui risultati per identificare il valore della costante statisticamente più probabile.

Riportiamo l'esempio del benzene che in circa 180 diversi studi ha fatto registrare un intervallo di valori per  $k$  compreso tra 0 (non biodegradabile) e 3,3/giorno ma con ben 118 esperimenti sul totale che davano come risultato un intorno approssimabile a 0.096/giorno che quindi è stato ritenuto un risultato valido ed utilizzabile. La distribuzione delle frequenze dei valori rilevati per le costanti di biodegradazione è visibile ne grafico seguente:



**Fig. 6 : Distribuzione della frequenza delle costanti di biodegradazione registrate per il benzene**

Per tutte le sostanze si è scelto di considerare le costanti di biodegradazione del primo ordine riferite alla rimozione del residuo in ambiente aerobico che solitamente si distinguono da quelle registrate in ambiente anossico per la velocità con cui fanno decorrere il processo; le reazioni che avvengono in presenza di ossigeno sono più rapide delle altre.

In laghi eutrofici e aree marine le concentrazioni di ossigeno decrescono rapidamente con la profondità, in alcuni casi si possono persino avere condizioni anaerobiche, tuttavia per la laguna di Venezia a causa dei suoi bassi fondali, aventi una profondità media di circa 1,2m, si suppone che la concentrazione di ossigeno disciolto sia pressappoco costante ad ogni livello. Sarebbe tuttavia opportuno fare delle valutazioni specifiche sulla concentrazione di ossigeno per quanto riguarda le acque navigabili, come i canali industriali e le bocche di porto dove la profondità dei fondali è di circa 10 metri.[4]

Per la classificazione del tasso di biodegradazione delle sostanze sono stati utilizzati i parametri in accordo con i test-standard sulle analisi delle caratteristiche dei composti chimici (es. OECD guideline for testing of chemicals n° 301/302B-C) che in base al tempo di dimezzamento di un inquinante in acqua attribuiscono al residuo l'aggettivo di readily-biodegradable, inherently biodegradable o not-inherently biodegradable secondo i valori riportati in tabella 2.

**Tab. 2:** : Classificazione delle sostanze secondo le linee guida OECD per testare i composti chimici

Risultato dei test	Costante di biodegradazione k	Tempo di dimezzamento
Readily Biodegradable	0.047	15 giorni
Readily Biodegradable ma fallendo il test finestra 10d-	0.014	50 giorni
Inherently biodegradable	0.0047	150 giorni
Not inherently biodegradable	0	persistente

## 1.9 LA TEMPERATURA DI RIFERIMENTO

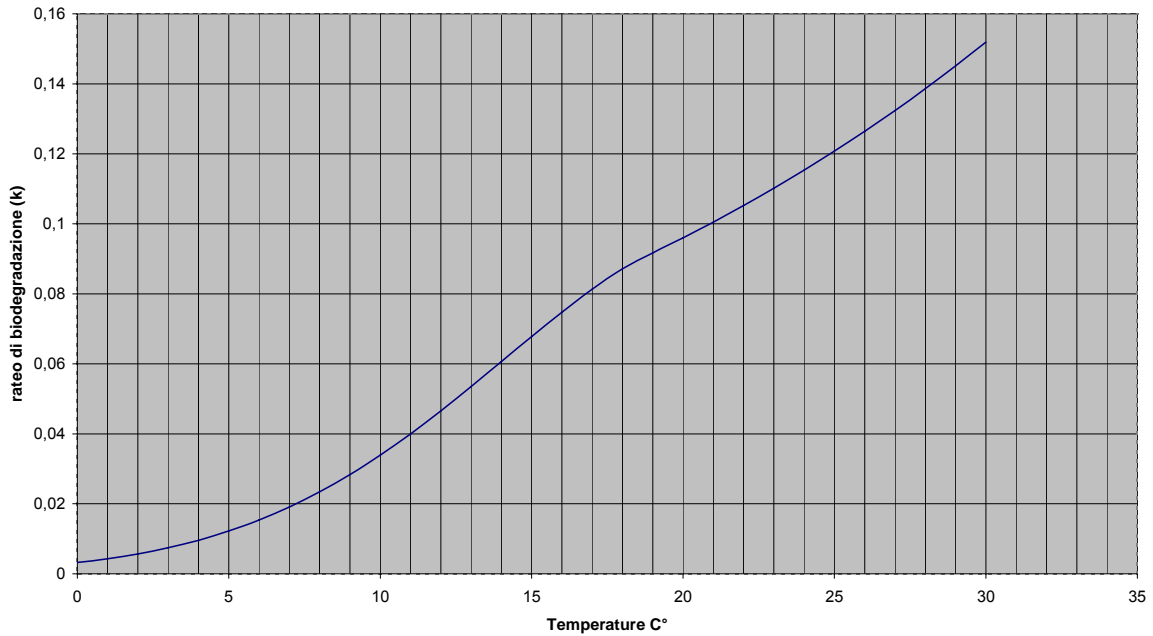
Molto spesso le temperature di riferimento alla quale le costanti di biodegradazione venivano calcolate a causa del gran numero di esperimenti effettuati e delle notevoli varietà di ambienti incontrati, venivano omesse o non riportate precisamente.

Comparando i risultati dei test è stato possibile identificare alcuni intervalli di temperature che identificavano alcuni periodi dell'anno in cui il processo di biodegradazione raggiungeva i suoi massimi o, viceversa, i minimi effetti.

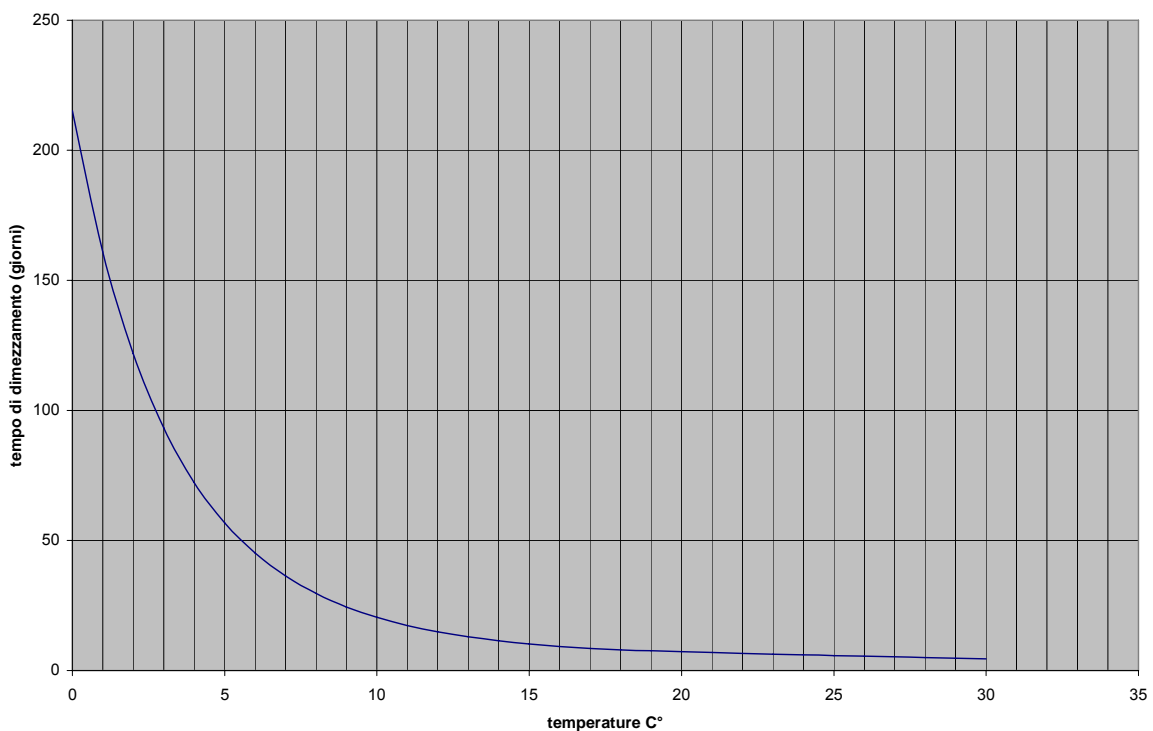
Gli intervalli identificati come più significativi sono stati quello primaverile-estivo in cui la biodegradazione raggiunge il suo massimo con temperature medie tra i 20° e 25° C e quello invernale con temperature medie che non superano i 10° C in cui la biodegradazione è più lenta.

In letteratura, per la maggior parte delle sostanze viene riportata come temperatura di riferimento quella di 20° C

Una volta fissata la temperatura di riferimento per il rateo di biodegradazione è stato possibile effettuare uno studio sulla variazione delle costanti e dei tempi di dimezzamento per le varie sostanze.



*Fig. 7 : Variazione con la temperatura del rateo di biodegradazione per il benzene a*



*Fig. 8 : Variazione del tempo di dimezzamento del benzene rispetto alla temperatura*

Fig. 7 mostra come varia la costante di biodegradazione per il benzene con temperature tra 0° e 30°, mentre Fig. 8 la conseguente modifica dei tempi di dimezzamento

I grafici riportati sono riferiti al benzene, ma possono essere usati per descrivere il fenomeno per le tutte le altre sostanze descritte in questo lavoro, utilizzando ovviamente le costanti di biodegradazioni specifiche.

Dopo questa premessa, passiamo ora all'analisi specifica delle singole sostanze.

## 1.10 BTEX

Il gruppo dei BTEX è composto dai residui monoaromatici, poco solubili in acqua, Benzene, Toluene, Etilbenzene, o-Xilene, m-Xilene e p-Xilene.

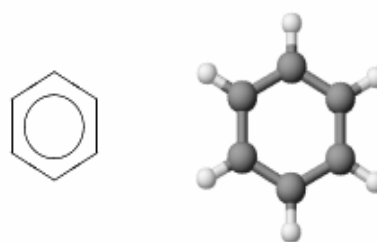
Per questi composti uno dei processi di rimozione principale sarà quello della volatilizzazione ma da fonti bibliografiche si evince che anche il fenomeno della biodegradazione è stato osservato e reputato significativo per la loro degradazione in ambienti acquosi in condizione aerobiche.

Dai dati ritrovati i BTEX possono essere classificati come readily-biodegradable.

I valori delle costanti di biodegradazione provengono da calcoli statistici effettuati tenendo conto dei risultati ottenuti da molteplici esperimenti per ciascuna sostanza in condizioni ambientali differenti, le temperature di riferimento non sono state segnalate precisamente, ma sono state stimate in diversi periodi dell'anno. Nel periodo primaverile-estivo il processo sarà più accentuato con temperature tra i 20° e 25°C mentre in quello invernale subirà un rallentamento con temperature medie entro i 10°C. La variazione della costante in base alle temperature sarà calcolabile con descritta al paragrafo 1.4.6.

### 1.10.1 BENZENE

Il benzene (o benzolo) è un idrocarburo aromatico. Il suo numero CAS è 71-43-2. La sua formula chimica è C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; la sua molecola è planare, i sei atomi di carbonio hanno ibridazione sp<sup>2</sup> e sono disposti ai vertici di un esagono regolare; ad ognuno di essi è legato un atomo di idrogeno.



A temperatura ambiente è un liquido incolore dall'odore caratteristico, poco solubile in acqua (1,77 g/l a 20°C) e completamente miscibile con i solventi organici.

Il benzene è considerato recalcitrante in condizioni anaerobiche, mentre è moderatamente degradabile in presenza di ossigeno.

La degradazione del benzene porta alla formazione di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O attraverso la mineralizzazione dell'intermedio catecolo (Fig 2). Sono necessari circa 3.1mg di ossigeno degradare 1mg di benzene (Wiedemeier et al. 1995).

Nel rapporto finale dell'elaborato Aerobic Biodegradation of organic Chemicals in Environmental media, curato dall' SRC (Syracuse Research Corporation) per L'EPA (Environmental Protection Agency)[9], dopo una serie di esperimenti condotti sia sul campo che in laboratorio, si è concluso che il benzene è una sostanza la cui biodegradazione è ragionevolmente rapida nella maggior parte delle condizioni ambientali in cui vi sia presenza di ossigeno.

Il valore di  $k_{b0}$  ottenuto e ritenuto valido nella descrizione dei fenomeni di biodegradazione del benzene è:  $0.096 \text{ day}^{-1}$  calcolata alla temperatura di riferimento  $20^\circ\text{C}$

$$k_{b0} = 0.096 \text{ day}^{-1}$$

dove

$k_{b0}$  = costante di biotrasformazione determinata da prove sperimentali alla temperatura di riferimento  $T_{b0}$

Da questo possiamo ricavare  $k_b$  a partire dalla temperatura di riferimento  $T_{b0}$

$$T_{b0} = 20^\circ\text{C} = 293,15^\circ\text{K}$$

Quindi  $k_b$  è uguale a:

$$k_b = 0.096 \cdot 1.047^{(T-20)}$$

dove:

T = temperatura rilevata dell'acqua

$k_b$  = costante di biotrasformazione da determinare alla temperatura T

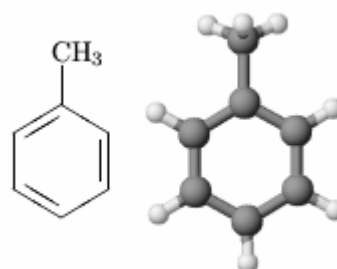
Il tempo di dimezzamento ( $t_{1/2}$ ) medio calcolabile del benzene alla temperatura di riferimento  $T_{b0}$  in ambiente acquatico contaminato ricco di microrganismi, quali l'ambiente Lagunare sarà:

$$t_{1/2} = \frac{0.6931}{0.096} = 7,22 \text{ day}$$

Da test effettuati sia in campo che in laboratorio si è notato che in ambienti non inquinati il periodo di dimezzamento del benzene potrebbe aumentare significativamente, soprattutto a causa della mancanza di organismi demolitori e di un conseguente aumento del tempo di adattamento (lag time).

### 1.10.2 TOLUENE

Il toluene (noto anche come toluolo, nome IUPAC metilbenzene) è un liquido volatile ed incolore dall'odore caratteristico. La sua formula bruta è  $\text{C}_7\text{H}_8$ , il suo numero CAS è 108-88-3. Il toluene è un idrocarburo aromatico; viene usato come solvente in sostituzione del più tossico benzene, cui somiglia sotto



molti aspetti. È anche contenuto nella benzina. Il toluene è il più semplice rappresentate della classe degli alchilbenzeni. Nell'acqua è praticamente insolubile (0,52 g/l), mentre è miscibile in ogni rapporto con il solfuro di carbonio, l'etanolo e l'etere etilico. Si scioglie bene anche in acetone, cloroformio e nella grande maggioranza degli altri solventi organici.

La biodegradazione del toluene avviene prontamente in condizioni aerobiche, si pensa che la degradazione proceda con la formazione prima di 3-metilcatecolo per poi arrivare a CO<sub>2</sub> (Ribbons & Eaton, 1992). Sono necessari 3.13 mg di ossigeno per biodegradare 1 mg di toluene (Wiedemeier et al. 1995). Da dati reperiti in letteratura [9], riferiti a determinazioni sperimentali della costante di biotrasformazione per il toluene in acqua, il valore di  $k$  è stato stimato essere 0.2/day

$$k_{b0} = 0.2 \text{day}^{-1}$$

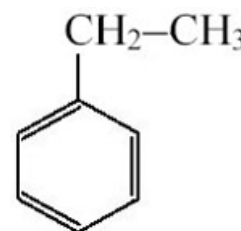
Il tempo di dimezzamento con  $k = a \cdot k_{b0}$  è:

$$t_{1/2} = \frac{0.6931}{0,2} = 3,46 \text{day}$$

La degradazione del toluene può essere limitata dalla bassa concentrazione di nutrienti inorganici, come l'azoto, in ambienti incontaminati. Studi hanno dimostrato che in assenza di azoto la velocità di rimozione diminuisce a tal punto che il valore non è quasi stimabile, mentre una volta addizionato il nutriente si torna a un tempo di dimezzamento di circa 4-5 giorni, in linea con il valore riportato in precedenza. [9]

### 1.10.3 ETILBENZENE

L'etilbenzene è un liquido infiammabile, incolore dall'odore simile alla benzina che si trova in numerosi prodotti naturali come il catrame, il carbone, in manufatti come insetticidi e vernici ed è presente in varie tipologie di carburanti derivati dal petrolio. La sua formula bruta è C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> e il suo numero CAS è 100-41-4. L'etilbenzene viene prevalentemente utilizzato nell'industria per la sintesi di altri composti come derivati stirenici e tecnopolimeri (polistirene cristallo, high impact).



Per le loro grandi caratteristiche di versatilità, queste plastiche possono essere utilizzate per applicazioni ad alto grado d'ingegneria, rivolte alla componentistica per auto, alla telefonia, all'elettronica, all'arredamento.

L'etilbenzene è solubile in etanolo ed etere in qualsiasi rapporto mentre è praticamente insolubile in acqua. (0.015 g/100ml a 20°C).

E' moderatamente degradabile in presenza di ossigeno attraverso la formazione prima di 3-etilcatecolo e poi CO<sub>2</sub> (Ribbons & Eaton, 1992). Sono necessari circa 3,17 mg di ossigeno per degradare 1mg di sostanza in anidride carbonica e acqua (Wiedemeier at. al. 1995).

Nella maggior parte degli studi effettuati risulta che l'etilbenzene degrada velocemente in condizioni aerobiche, un periodo di dimezzamento di oltre 231 giorni è stata rilevata dall' American Petroleum Institute contro un valore medio di circa 5 giorni. Il periodo di dimezzamento così elevato è da attribuirsi alla presenza, nel microcosmo utilizzato per lo studio, di un' alta percentuale di metanolo (circa 85%) che come vedremo per lo xilene può rallentare notevolmente la degradazione di questi idrocarburi. Infatti, una volta riprodotto l'esperimento nelle stesse condizioni ambientali, ma eliminando il metanolo, l' half-life dell' etilbenzene è sceso a soli 22 giorni.

Dai dati rilevati dalla Syracuse Research Corporation [9] è stato possibile stimare una  $k$  di biodegradazione per l'etilbenzene di 0.113/day.

$$k_{b0} = 0.113 \text{ day}^{-1}$$

Il tempo di dimezzamento con  $k = a k_{b0}$  è:

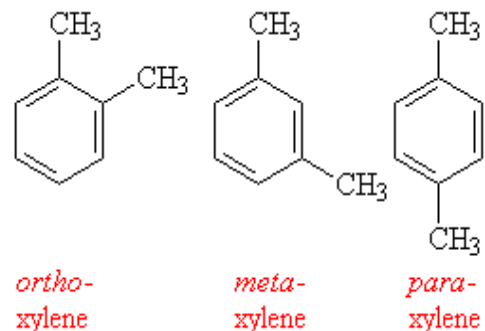
$$t_{1/2} = \frac{0.6931}{0,113} = 6,13 \text{ day}$$

#### 1.10.4 XILENE

Il termine xilene si riferisce a un gruppo di tre derivati dal benzene, chiamati rispettivamente con le desinenze orto-, meta- e para-. Gli isomeri o-, m- e p-specificano dove sono legati gli atomi di carbonio all'anello del benzene. Nella nomenclatura IUPAC l'isomero -o prende il nome di 1,2-dimetilbenzene, quello m- 1,3-dimetilbenzene e quello p- 1,4-dimetilbenzene.

Lo xilene è un liquido incolore avente un odore lievemente dolce, è infiammabile e nocivo. È un prodotto che si trova naturalmente nel petrolio, nel catrame e si può formare anche negli incendi boschivi. Le proprietà chimiche variano leggermente da isomero a isomero, per questo motivo i tre composti avranno costanti di degradazione leggermente diverse. Lo xilene è un idrocarburo aromatico simile al benzene e avendo una struttura planare, è molto stabile. È solubile in alcool e etere ma poco solubile in acqua. Gli xileni sono moderatamente degradabili in ambienti ricchi di ossigeno, si suppone che la degradazione avvenga, come visto in precedenza per gli altri idrocarburi aromatici, con la demolizione di un composto intermedio per poi arrivare alla formazione di CO<sub>2</sub>.

Partendo da o-xilene otteniamo il 3,4-dimetilcatecolo (Gibson and Subramanian 1984), sono necessari 3,17mg di ossigeno per degradare 1mg di o-xilene in CO<sub>2</sub> e acqua. Dal m-xilene otteniamo 2,4-dimetilcatecolo, in questo caso sono necessari 3,13mg di ossigeno per 1mg di m-xilene, mentre dal p-xilene si ottiene 3,6-dimetilcatecolo, anche in questo caso il consumo di ossigeno è pari a 3,13mg per 1mg di p-xilene.



Evidentemente anche le costanti di velocità di degradazione subiranno lievi variazioni tra un isomero e l'altro.

#### **1.10.4.1 o-Xilene**

CAS: 95-47-6

Per l' o-xilene il valore della costante di degradazione primaria riportato è 0.054/day [9].

$$k_{b0} = 0.054 \text{ day}^{-1}$$

Il tempo di dimezzamento con  $k = a k_{b0}$  è:

$$t_{1/2} = \frac{0.6931}{0,054} = 12,84 \text{ day}$$

#### **1.10.4.2 m-Xilene**

CAS: 108-38-3

Per l' m-xilene il valore della costante di degradazione primaria riportato è 0.057/day [9].

$$k_{b0} = 0.057 \text{ day}^{-1}$$

Il tempo di dimezzamento con  $k = a k_{b0}$  è:

$$t_{1/2} = \frac{0.6931}{0,057} = 12,16 \text{ day}$$

#### **1.10.4.3 p-Xilene**

CAS: 106-42-3

Mentre per l' p-xilene il valore della costante di degradazione primaria riportato è 0.052/day [9].

$$k_{b0} = 0.052 \text{ day}^{-1}$$

Il tempo di dimezzamento con  $k = a k_{b0}$  è:

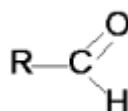
$$t_{1/2} = \frac{0.6931}{0,052} = 13,33 \text{ day}$$



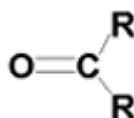
Per tutti e tre gli isomeri, uno studio dell' American Petroleum Institute [23] ha dimostrato che non vi è degradazione in ambienti in cui vi sia un' alta concentrazione di metanolo, questo si suppone avvenga perchè i batteri preferiscano interagire inizialmente con le più semplici molecole dell' alcohol o perchè la concentrazione dello stesso è tossica per i microrganismi.

## 1.11 ALDEIDI / CHETONI

Le aldeidi ed i chetoni sono caratterizzati dal gruppo funzionale carbonile C=O . Il legame C=O è composto da un legame di tipo s e da uno di tipo p ; il carbonio è ibridato sp<sup>2</sup> e la molecola è planare. Nelle aldeidi un gruppo carbonilico è legato a uno o a due atomi di idrogeno e a non più di un radicale alchilico, secondo la formula generale :



Nei chetoni il gruppo carbonile è legato direttamente a due radicali alchilici , secondo la formula:

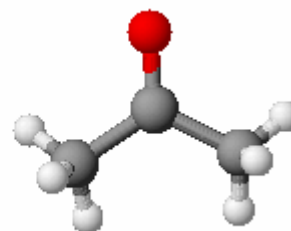
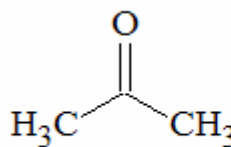


In laboratorio è possibile preparare aldeidi per ossidazione di alcoli primari e chetoni per ossidazione di alcoli secondari. Il nome aldeidi deriva appunto da "alcol deidrogenato", che è una delle possibili modalità di preparazione. In natura vengono prodotte nei processi di fermentazione degli zuccheri, mentre il nome chetone deriva da quello dell'acetone, che è il più semplice composto della serie ed ha formula CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>.

### 1.11.1 ACETONE

L'acetone (anche chiamato dimetil chetone, propanone e beta-chetopropano) è il chetone più semplice esistente. Il suo numero CAS è 67-64-1.

La sua formula chimica è CH<sub>3</sub>-CO-CH<sub>3</sub>; l'atomo di carbonio cui è legato l'atomo di ossigeno ha ibridazione sp<sup>2</sup> ed è pertanto al centro di un triangolo equilatero ai cui vertici stanno l'atomo di ossigeno e gli altri due atomi di carbonio.



L'acetone è un liquido incolore e infiammabile con un caratteristico odore gradevole (fruttato); è solubile in acqua, etanolo e etere e trova principalmente impiego come solvente.

Un processo industriale attraverso cui viene preparato è l'idrolisi dell'idroperossido di cumene, dallo stesso processo si ottiene anche il fenolo.

L'acetone in ambienti ossigenati degrada abbastanza rapidamente la Syracuse Research Corporation [9] ha stimato in 0.035/day il valore della costante di biodegradazione primaria.

$$k_{b0} = 0.035 \text{ day}^{-1}$$

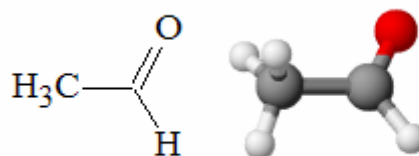
Il tempo di dimezzamento con  $k = a k_{b0}$  è:

$$t_{1/2} = \frac{0.6931}{0,035} = 19,8 \text{ day}$$

Il tempo di dimezzamento di circa 20 giorni può subire notevoli variazioni in base all'ambiente in cui viene riversato il residuo. Uno studio eseguito da Pugh et al. (1996) ha messo in evidenza come in un suolo inquinato proveniente da una discarica di solventi il tempo di dimezzamento dell'acetone superi i 30 giorni, e soltanto dopo l'aggiunta di azoto e fosforo il valore torna normale. Mentre un secondo esperimento eseguito dagli stessi autori ha dimostrato che usando un terreno lasciato acclimatare per circa 30 giorni, riduce il T1/2 dell'acetone a soli 3,6 giorni.

### 1.11.2 ACETALDEIDE

L'acetaldeide (nome IUPAC: etanale; nota anche come aldeide acetica) ha formula chimica  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , il suo numero CAS è 75-07-0. A temperatura ambiente è un liquido incolore volatile e infiammabile dall'odore pungente e irritante. È un'aldeide ovvero la sua molecola contiene un gruppo  $-\text{CHO}$ , dove il carbonio, l'idrogeno e



l'ossigeno sono complanari. Come tutte le aldeidi è facilmente ossidabile ad acido acetico. In maniera analoga alla formaldeide, può formare un trimero ciclico, chiamato paraldeide, che a temperatura ambiente è un liquido incolore che bolle a 123°C circa. È un importante reattivo impiegato nelle sintesi industriali organiche. Nel corpo umano, l'acetaldeide si forma per iniziale ossidazione dell'etanolo nel fegato ad opera dell'enzima alcol deidrogenasi; viene successivamente convertita in acido acetico dall'enzima aldeide deidrogenasi. Essendo più tossica dell'alcol etilico, l'acetaldeide è responsabile di molti dei malesseri associati ad un dopo-sbornia. I farmaci concepiti per combattere l'abuso di alcol (come il disulfiram) agiscono su quest'ultimo stadio rallentando l'ossidazione dell'acetaldeide ad acido acetico con conseguente prolungamento del malessere. Tracce di acetaldeide sono contenute anche nel fumo di tabacco.

Nel database sostanze CHEMFATE (<http://www.syrres.com/esc/chemfate.htm>) è riportato che l'acetaldeide rilasciato in acqua biodegrada o volatilizza molto rapidamente (in un normale fiume la vita media del residuo è solamente 9,3 ore).

Test di laboratorio classificano l'acetaldeide easily-biodegradable in fanghi e acque luride dove i microrganismi sono acclimatati, in ambienti anaerobici e in acque marine.

In questo ultimo caso uno studio riporta che il 25% del composto degrada in 1 ora in contrapposizione a quello che accade in ambienti non inquinati in cui non c'è diminuzione di concentrazione.

Utilizzando il valore riportato di 25%/h al posto del  $T_{1/2}$  nell'equazione standard di riferimento effettuando le dovute correzioni è possibile stimare il valore di  $k$  per l'acetaldeide:

$$k = \frac{\ln \frac{4}{3}}{T_{25\%}} = 6,91 \text{ day}^{-1}$$

$T_{25\%}$  = tempo dopo il quale il residuo esaminato si riduce del 25%

Da questa equazione come visto negli altri casi è semplice ricavare il tempo di dimezzamento in acqua:

$$T_{1/2} = \frac{0.6931}{6,91} = 0,105 \text{ day}$$

pari a circa 2h 31' 12".

Il tempo di dimezzamento così breve potrebbe non essere abbastanza preciso per descrivere la velocità di rimozione dell'acetaldeide, tuttavia i dati ritrovati riportano che il tempo di dimezzamento per questa sostanza, in vari ambienti, varia da poche ore ad un massimo di 24h quindi si ritiene plausibile l'utilizzo della costante calcolata.

## 1.12 RESIDUI CLORURATI

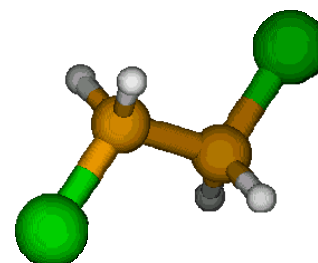
### 1.12.1 1,2-DICLOROETANO

Il 1,2-dicloroetano (o cloruro di etilene) è un alogenuro alchilico, il suo numero CAS è: 107-06-2

A temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore e oleoso dall'odore penetrante di solvente. È un composto cancerogeno, molto infiammabile, nocivo ed irritante per le vie respiratorie.

Libera nell'atmosfera acido cloridrico e flogene durante la combustione.

Il suo principale utilizzo è come intermedio nella sintesi del cloruro di vinile, a sua volta precursore del PVC.



È un buon solvente apolare, trova quindi uso anche come agente sgrassante e diluente per vernici e in passato è stato anche utilizzato come anti-detonante per carburanti, in associazione con il piombo tetraetile.

Il dicloroetano è un compostomolto volatile, e la sua presenza nell'ambiente è dovuta maggiormente a emissioni aeree.

In aria è un composto moderatamente persistente, il suo tempo di vita va da 43 a 111 giorni; una piccola parte può raggiungere la stratosfera dove i radicali di cloro prodotti per fotolisi possono interagire con l'ozono. (Spencer & Hanst, 1978).

Le attività industriali, come accade per porto Marghera, sono responsabili del rilascio del 1,2-dicloroetano negli ambienti acquatici e marini dai quali, tuttavia, ci si aspetta sia rapidamente rimosso per evaporazione.

Il suo tempo di dimezzamento dovuto alla volatilizzazione è dell'ordine di poche ore in laboratorio, e di alcuni giorni nei laghi e in corsi d'acqua superficiali.

Il  $T_{1/2}$  predetto dal modello matematico EXAMS dell' EPA per il dicloroetano è di 9 giorni in un lago caratterizzato da eutrofia e di solamente un giorno per una piuma che si estende in un fiume per 300 km (in entrambi i casi è stata considerata una quantità di 1,2-dicloroetano pari a 0.1kg).

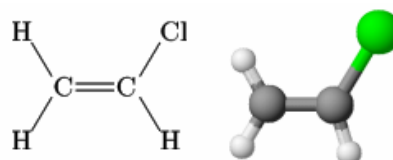
La degradazione chimica e biologica sono fenomeni non previsti per il dicloroetano, probabilmente a causa del poco tempo che viene lasciato all'adattamento microbico dopo la volatilizzazione della sostanza (US EPA 1982) , tuttavia la biodegradazione in acqua è stata osservata in alcuni circostanze, ma è un processo molto lento.

In laboratorio il dicloroetano messo in provetta in ambiente statico controllato con concentrazioni di 5 e 10 mg/L ha registrato, dopo un periodo di adattamento, una perdita dovuta a degradazione aerobica tra 20 e 63% entro 7 giorni, ma una parte che va dal 5 al 27% della perdita totale è attribuita anche in questo caso alla volatilizzazione (Tabak et al. 1981).

Questi dati non saranno utilizzati per compilare la matrice finale da immettere nel modello SHYFEM in quanto condizioni tali si possono verificare solo in ambienti particolari e controllati quali i laboratori, in natura, invece, l' 1,2-dicloroetano, come detto in precedenza sarà soprattutto sottoposto al fenomeno della volatilizzazione, e la biodegradazione avrà un influenza trascurabile nella sua rimozione.

### 1.12.2 CLORURO DI VINILE

Il cloruro di vinile (detto anche CVM, da cloruro di vinile monomero; nome IUPAC: cloroetene) è un composto organico clorurato. Il suo numero CAS è 75-01-4.



A temperatura e pressione ambiente è un gas incolore dal tipico odore dolciastro, insolubile in acqua. Trova principalmente impiego nella produzione del suo polimero, il cloruro di polivinile, più noto come PVC. La sua formula chimica è CH<sub>2</sub>=CH-Cl.

La tossicità del cloruro di vinile ne limita l'uso nei prodotti di consumo, benché fino al 1974 venisse usato come propellente per bombolette spray. I suoi effetti cancerogeni sono stati riconosciuti da tempo e hanno dato luogo a vertenze legali simili a quelle avute per l'amianto, una tra le più note e rilevante per quanto riguarda la zona della laguna di Venezia è stata quella legata al Petrolchimico di Porto Marghera, dove veniva contestato alla dirigenza Montedison di aver volutamente sottovalutato gli effetti tossici del CVM, nonostante questi fossero stati già accertati e resi noti all'azienda sin dal 1972, e di non aver destinato successivamente sufficienti risorse per la tutela della salute dei lavoratori, della popolazione esterna agli impianti e dell'ambiente circostante, con conseguenti gravi danni alle persone e al territorio.

Come per 1,2-dicloroetano anche per il cloruro di vinile la volatilizzazione è un fenomeno molto importante. E' considerato il metodo più rapido di rimozione dalla superficie dell'acqua, mentre non è altrettanto efficace nelle acque sotterranee dove il residuo non è a contatto diretto con l'aria e dove può resistere per anni (Smith & Dragun 1984).

Dagli studi condotti sulla biodegradazione del cloruro di vinile sono emersi dei risultati a volte contraddittori. Nella maggior parte degli ambienti aerobici, come acque superficiali, in acque luride e in ambienti anossici come acque sotterranee non si sono registrate perdite significative dovute a degradazione batterica, il tempo di dimezzamento per questi ambienti può variare da alcuni mesi ad anni (Howard et al 1991), mentre è stata registrata una completa degradazione in un periodo di 3 mesi in un ambiente simulato di acque sotterranee con presenza di ossigeno (Davis & Carpenter, 1990).

Quando la degradazione è segnalata bisogna accertarsi tuttavia che la perdita del residuo sia dovuta effettivamente all'azione dei microrganismi e non ad altri fenomeni come la volatilizzazione dal sistema oggetto di studio.

Una significativa degradazione batterica per il cloruro di vinile è stata rilevata in particolari ambienti contaminati da propano, metanolo, propilene, isopropene e glucosio, la maggior parte dei batteri non utilizzano il CVM come sola fonte di carbonio, ma riescono tuttavia a degradarlo/metabolizzarlo.

I prodotti principali di questo tipo di degradazione sono acido glicolico e CO<sub>2</sub> per trasformazione aerobiche e etano, etene, metano o clorometano per quelle anaerobiche.

Tuttavia non sono stati ottenuti risultati rilevanti per quanto riguarda ambienti marini e per le open-water in generale dove, per la natura stessa dell'ambiente, saranno prevalenti fenomeni di trasporto meccanico primo tra tutti l'evaporazione del residuo. L'aumento di degradabilità avveniva soprattutto in test di laboratorio, in ambienti controllati o in zone umide sotterranee (groundwater) dove lo scambio gassoso con l'atmosfera era molto limitato o assente.

Si può concludere quindi che anche per il cloruro di vinile il fenomeno della biodegradazione nel breve periodo in laguna sia pressoché nullo e trascurabile.

### 1.13 ALCENI

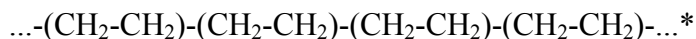
Gli alcheni sono composti organici costituiti solamente da carbonio e idrogeno aventi formula bruta  $C_nH_{2n}$  noti anche come "olefine".

Come nel caso degli alcani, gli atomi carbonio sono uniti tra loro attraverso legami covalenti a formare una catena aperta, lineare o ramificata, due atomi carbonio adiacenti sono però uniti da un legame covalente doppio.

I due atomi di carbonio coinvolti nel doppio legame presentano orbitali ibridi di tipo  $sp^2$ , a differenza di quanto accade negli alcani, la rotazione attorno al doppio legame è impedita. Questo, quando ognuno dei carboni coinvolti nel doppio legame reca sostituenti diversi, crea coppie di isomeri geometrici, che vengono distinti l'uno dall'altro tramite i prefissi "cis-" e "trans-".

La presenza del doppio legame carbonio-carbonio conferisce agli alcheni una reattività superiore a quella dei corrispondenti alcani. Tale reattività si esplica principalmente in reazioni di addizione, che prevedono l'apertura del doppio legame e la sua conversione in due legami semplici. L'addizione di una molecola di alchene ad un'altra identica, ripetuta virtualmente all'infinito produce un esempio di polimero.

Il più semplice alchene esistente è l'etene, o etilene, avente formula  $CH_2=CH_2$ , produce per addizione a sé stesso uno dei più semplici polimeri conosciuti, il polietene, o polietilene:



Dalla ricerca effettuata i tre alcheni che saranno analizzati possono essere considerati come readily-biodegradable in acqua in condizioni aerobiche, tuttavia è da ricordare che per la loro natura in ambienti normali solamente una piccola parte di residuo riuscirà a passare in soluzione e quindi disponibile per i microrganismi acquatici.

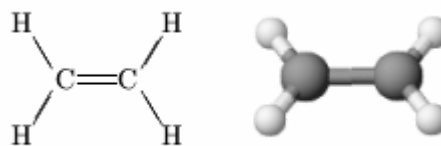
**Tab. 3:** Distribuzione degli alcheni nei vari comparti ambientali in condizioni ambientali standard

Residuo chimico	Distribuzioni nei vari comparti ambientali (%)					
	Aria	Acqua	Suolo	Sedimenti solidi	Sedimenti sospesi	Biota
Etilene	99.99	$8.27 \cdot 10^{-4}$	$9.88 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \cdot 10^{-7}$	$6.87 \cdot 10^{-9}$	$5.58 \cdot 10^{-10}$
Propilene	99.99	$\approx 0.01$	$>0.01$	$>0.01$	$>0.01$	$>0.01$
Butadiene	99.97	$\approx 0.03$	$>0.01$	$>0.01$	$>0.01$	$>0.01$

La ripartizione tra i vari comparti ambientali degli alcheni è riassunta nella tabella che segue.

### 1.13.1 ETILENE

L'etene (o etilene) è il più semplice degli alcheni, la sua formula chimica è  $C_2H_4$ , il suo numero CAS è 74-85-1.



A temperatura e pressione ambiente si presenta come un gas incolore, dal lieve odore dolciastro. È estremamente infiammabile. Oltre ad essere un importante prodotto nell'industria chimica è ad esempio il composto da cui si ottiene il polietilene ed è anche un ormone per molte specie vegetali.

L'elevata reattività dell'etene e di tutti gli alcheni si esplica principalmente attraverso la reazione di addizione al doppio legame e la sua conversione in due legami semplici; tale reazione è esotermica e si accompagna quindi ad uno sviluppo di calore.

L'etene è poco solubile in acqua, 250 ml/l a  $0^\circ C$ , e molto più solubile nei solventi organici apolari., brucia rapidamente all'aria con una fiamma luminosa e fuliginosa. Per via della sua elevata infiammabilità, i contenitori di etene vanno conservati in un luogo ben ventilato. Va tenuto ben lontano da scintille o altre fonti di ignizione, occorre avere inoltre cura di evitare scariche dovute all'accumulo di elettricità statica. forma con l'aria una miscela esplosiva.

L'evaporazione dell'etilene, dovuta alla bassa temperatura di ebollizione,  $-103,7^\circ C$ , sarà molto rapida da qualsiasi superficie in condizioni ambientali normali; a causa del suo lento scioglimento, in acqua rimarrà in superficie formando miscele esplosive con l'aria in percentuali comprese tra il 3% ed il 36%.

La quantità di etilene che riesce a passare in soluzione è circa  $8.24 \cdot 10^{-4} \%$  del totale riversato contro il 99.99% che si disperde in atmosfera.

La frazione di etilene che si scioglie in acqua è considerata dai test eseguiti ready-biodegradable, il tempo di dimezzamento ad opera di microrganismi quindi è stimato essere compreso in un intervallo tra 1 e 28 giorni in condizioni aerobiche, mentre tra 3 e 112 giorni in condizioni anaerobiche, tuttavia la limitata quantità di residuo che può essere sottoposta a demolizione batterica rispetto alla quasi totalità che evapora, ci indirizza a considerare per scopi pratici che tutto l'etilene emesso sia distribuito in atmosfera.

Utilizzando ugualmente i valori standard per la definizione di una sostanza prontamente biodegradabile, almeno 60% di residuo rimosso in 28 giorni, possiamo ugualmente calcolare una  $k$  di biodegradazione indicativa dell'etilene uguale a:

$$k = \frac{\ln 2,5}{28} = 0.033 \text{day}^{-1}$$

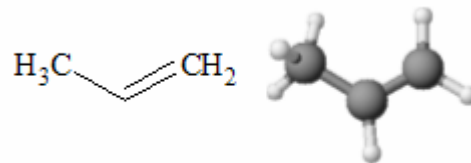
E un tempo di dimezzamento uguale a:

$$T_{1/2} = \frac{0.6931}{0.033} = 21 \text{day}$$

### 1.13.2 PROPILENE

Il propene, o propilene è un alchene di formula  $C_3H_6$  il suo numero CAS è: 115-07-1.

A temperatura e pressione ambiente si presenta come un gas incolore e inodore, poco solubile in acqua, estremamente infiammabile; forma con l'aria miscela esplosive. Viene prodotto industrialmente attraverso il cracking di idrocarburi più pesanti e trova principalmente impiego come intermedio nella sintesi di altri composti chimici. Viene usato a volte anche come combustibile. La maggior parte del propene prodotto è usata per produrre il corrispondente polimero, il polipropilene. Tra i prodotti da esso derivabili si annoverano l'acrilonitrile, l'acroleina, l'acido acrilico, l'acetone ed il glicole propilenico.



L'evaporazione dell'propilene, dovuta alla bassa temperatura di ebollizione,  $-47,6^\circ C$ , sarà molto rapida da qualsiasi superficie in condizioni ambientali normali e a causa del suo lento scioglimento, in acqua formerà pozze in superficie.

La biodegradazione del propilene è un fenomeno piuttosto rapido in ambiente acquoso, molti studi confermano la presenza di organismi che possono utilizzare il residuo come fonte primaria di carbonio, tuttavia, la quantità di propilene che riesce a passare in soluzione è circa lo 0.01 % del totale sversato contro il 99.99% che si disperde in atmosfera, rende di fatto questo fenomeno trascurabile.

Come accade per gli altri alcheni considereremo per praticità che tutto il propilene emesso si dissolva in atmosfera, ciò nonostante volendo stimare una costante di biodegradazione si può utilizzare il tempo di dimezzamento nell'intervallo standard tra 1 e 28 giorni come visto per l'etilene.

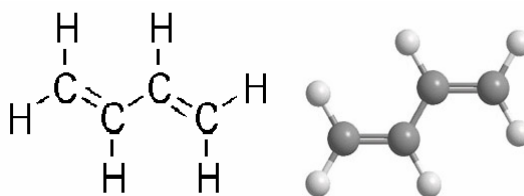
### 1.13.3 BUTADIENE

Il butadiene è un alchene composto da quattro atomi di carbonio che presenta due doppi legami, la sua formula molecolare è  $C_4H_6$  e il suo numero CAS è : 106-99-0

A temperatura e pressione ambiente si presenta come un gas incolore di odore caratteristico, poco solubile in acqua ed estremamente infiammabile alla stregua degli altri alcheni analizzati.

Il butadiene viene utilizzato per preparare elastomeri quali il polibutadiene, il neoprene o copolimeri con stirene (l'SBS) o acrilonitrile, piccole quantità sono utilizzate nella sintesi del nylon via adiponitrile.

E' un residuo cancerogeno per esposizione cronica e può provocare alterazioni genetiche ereditarie.





L'evaporazione del butadiene a temperatura ambiente sarà piuttosto rapida in condizioni normali, ha una temperatura di ebollizione relativamente bassa,  $-4,4^{\circ}\text{C}$  e forma chiazze galleggianti sulla superficie dell'acqua.

La biodegradazione del butadiene è un fenomeno piuttosto rapido in ambiente acquoso, molti studi confermano la presenza di organismi che possono utilizzare il residuo come fonte primaria di carbonio, tuttavia, la quantità di butadiene che riesce a passare in soluzione è circa lo 0.03 % del totale riversato contro il 99.97% che si disperde in atmosfera, rende di fatto questo fenomeno trascurabile.

Come accade per gli altri alcheni considereremo per praticità che tutto il butadiene emesso si dissolva in atmosfera, ciò nonostante volendo stimare una costante di biodegradazione si può utilizzare il tempo di dimezzamento nell'intervallo standard tra 1 e 28 giorni come visto per l'etilene.

## 1.14 ALCOLI – DIOLI

Gli alcoli sono composti organici di struttura simile agli alcani in cui un atomo di idrogeno è sostituito da un gruppo ossidrilico  $-\text{OH}$ , aventi pertanto formula bruta  $\text{C}_n\text{H}_{(2n+2)}\text{O}$ .

I più leggeri tra loro sono, a temperatura ambiente, liquidi incolori con odori caratteristici e miscibili con l'acqua.

La miscibilità in acqua degli alcoli, nonché il loro elevato punto di ebollizione rispetto ad altre molecole organiche di simili dimensioni e strutture è spiegato tramite la formazione di legami a idrogeno tra l'idrogeno del gruppo  $-\text{OH}$  e l'ossigeno delle molecole vicine.

Gli alcoli si ottengono sia da fonti naturali che per sintesi. Esempi comuni di alcoli sono i due più semplici, il metanolo ( $\text{CH}_3\text{-OH}$ ) e l'etanolo ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ). Quest'ultimo, ottenuto in natura dalla fermentazione degli zuccheri, è l'alcol contenuto nelle bevande alcoliche (vino, birra, etc...).

Dal punto di vista della loro struttura chimica, gli alcoli sono classificati come primari, secondari o terziari in funzione del numero di gruppi alchilici legati all'atomo di carbonio cui è legato il gruppo  $-\text{OH}$ :

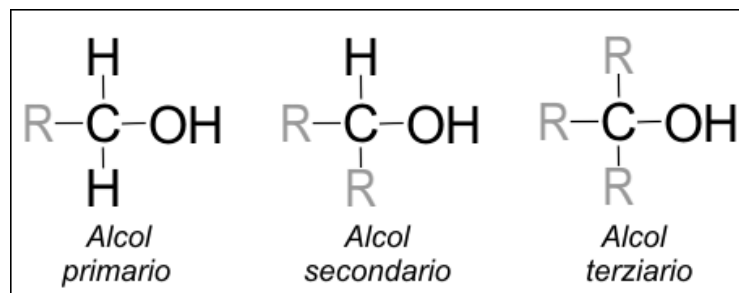


Fig. 9 : Schema della struttura degli alcoli

tale classificazione ha effetto anche sulla reattività chimica dell'alcol stesso.

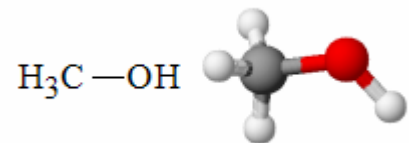
I dioli, industrialmente e commercialmente noti come glicoli, sono composti organici di struttura simile agli alcoli, in cui però due atomi di idrogeno sono sostituiti da due gruppi ossidrilici -OH; hanno pertanto formula bruta  $C_nH_{(2n+2)}O_2$ .

Esempio comune di diolo è l'1,2-etandiolo, o glicol etilenico, avente formula  $HO-CH_2-CH_2-OH$ , normalmente utilizzato in miscela con l'acqua come antigelo.

### 1.14.1 METANOLO

Il metanolo è il più semplice degli alcoli, noto anche come alcol metilico o spirito di legno, la sua formula chimica è  $CH_3OH$ , il suo numero CAS è 67-56-1.

L'atomo di carbonio è al centro di un tetraedro regolare i cui vertici sono occupati dall'atomo di ossigeno e dai tre atomi di idrogeno direttamente legati ad esso.



A temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore dall'odore caratteristico. È molto volatile ed estremamente infiammabile. La fiamma di metanolo è invisibile.

È completamente solubile in molti solventi organici, quali il cloroformio, ed in acqua.

Trova largo utilizzo come solvente e come reattivo nei processi chimici industriali.

Il metanolo è tossico e provoca danni al nervo ottico e alla retina. Una dose letale per un essere umano varia da 0.3 a 1 grammo per chilogrammo di peso corporeo.

Il metanolo nella maggior parte dei casi è rapidamente biodegradabile in condizioni aerobiche, con una costante di degradazione di circa 0.118/day.

Studi di laboratorio hanno evidenziato che la concentrazione di metanolo non decresce in maniera uniforme in presenza di altri composti come l'acetone o l'isopropanolo, questo suggerisce che il metanolo viene prodotto dalla degradazione degli altri residui, e questo maschera in qualche modo la sua effettiva biodegradazione. (Pugh et al. 1996).

L' American Petroleum Institute (1994) riporta che se il metanolo è presente in concentrazioni che vanno da 1000mg/L a oltre 7000mg/L, questo, non degrada in un periodo di oltre 200 giorni.

Queste concentrazioni probabilmente sono troppo elevate e probabilmente tossiche per le popolazioni batteriche. In aggiunta, l'incompleta ossidazione del metanolo porta alla produzione di formaldeide che può agire come inibitore della crescita microbica.

In un ambiente in cui processi fisici come la diluizione e la dispersione hanno inizialmente abbassato la concentrazione di metanolo, la biodegradazione appare essere facilitata.

Per il metanolo la costante di degradazione primaria è 0.118/day alla temperatura di riferimento di 20°C

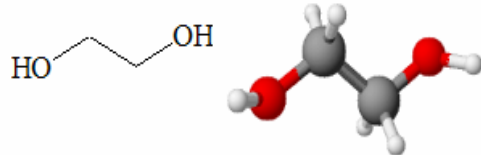
$$k_{b0} = 0,118day^{-1}$$

Da questa ricaviamo il tempo di dimezzamento del metanolo in acqua:

$$t_{1/2} = \frac{0.6931}{0,118} = 5,87day$$

### 1.14.2 GLICOL ETILENICO

Il glicol etilenico, nome IUPAC 1,2-etandiolo, è il più comune dei dioli, il suo numero CAS è 107-21-1. A temperatura ambiente si presenta come un liquido trasparente, miscibile con l'acqua, di aspetto sciropposo e dal sapore dolciastro. Viene prodotto a partire dall'etene, che viene ossidato a ossido di etilene. Quest'ultimo addiziona una molecola di acqua a dare il glicol etilenico. Impiegato largamente come anticongelante, in soluzione o puro; sono ad esempio soluzioni più o meno concentrate di 1,2-etandiolo i liquidi di raffreddamento delle auto e di altri mezzi a motore non raffreddati ad aria. Il glicole etilenico è diventato negli anni anche un importante composto nella produzione di resine e di fibre a base di poliesteri, tra cui il polietilentereftalato, o PET, usato per la produzione di bottiglie trasparenti per uso alimentare.



Molti studi hanno evidenziato che il glicol etilenico è soggetto a biodegradazione in condizioni sia aerobiche che anaerobiche, alcuni test suggeriscono vi sia solitamente un periodo di adattamento mediamente di 3 giorni, ma non è un dato del tutto significativo, in quanto molti altri test non hanno lo hanno riscontrato. La degradazione avviene rapidamente in zone umide fangose adattate e non, in acque sotterranee, nei suoli e nelle acque superficiali, in questo ultimo caso il processo è più veloce nelle acque dolci e più lento in quelle salate.

Price at al. (1974) hanno valutato la biodegradazione del glicol etilenico per le acque dolci e per quelle salate, confrontando i due ambienti per un periodo di 20 giorni.

In acqua dolce, il 34% di degradazione è stato osservato dopo 5 giorni, dopo 10 si era all'86% e dopo 20 quasi la totalità del residuo era sparita. In acqua salata il processo è più lento, infatti i test hanno evidenziato un degradazione del 20% dopo 5 giorni e del 77% dopo 20 giorni.

Dal valore di 20% in 10 giorni ( $T_{20\%}$ ) possiamo ricavare la  $k$  di biodegradazione del glicol etilenico in acqua salata:

$$k_{T_{20\%}} = \frac{\ln \frac{5}{4}}{T_{20\%}} = 0.045day^{-1}$$

E successivamente il tempo di dimezzamento

$$T_{1/2} = \frac{0.6931}{0.045} = 15,4day$$

Se invece prendiamo il valore di 77% in 20 giorni noteremo una variazione della  $k$  di biodegradazione con un conseguente aumento della velocità:

$$k_{T77\%} = \frac{\ln 4,35}{T_{77\%}} = 0.073 \text{day}^{-1}$$

Utilizzando la nuova  $k$  il tempo di dimezzamento si ridurrebbe di qualche giorno:

$$T_{1/2} = \frac{0.6931}{0.073} = 9.5 \text{day}$$

Il valore di  $k$  ricavato dalla seconda equazione ( $k_{T77\%} = 0.073/\text{day}$ ) è da considerarsi per tempi medio-lunghi, con il passare dei giorni infatti la concentrazione iniziale di residuo diminuisce e l'attività dei microrganismi tende a livelli ottimali, questi sono due dei fattori che influiscono l'andamento della velocità di rimozione del glicol etilenico. Per tempi brevi, ancora nella fase acuta del potenziale incidente, sarà invece preferibile utilizzare il valore di  $k$  ricavato dalla prima equazione ( $k_{T20\%} = 0.045/\text{day}$ ). Questo valore infatti, rilevato nei primi 5 giorni del rilascio in acqua del residuo, è più cautelativo del precedente ed eviterà quindi una sottostima dei danni.

## 1.15 RESIDUI INORGANICI NON CONTENENTI CARBONIO

L'acido solforico e la soda caustica sono dei residui inorganici non contenenti carbonio e quindi non saranno soggetti a biodegradazione, il loro comportamento in acqua sarà caratterizzato da classici comportamenti acido-base determinati dal valore della costante di dissociazione (acida o basica) del residuo e dal pH dell'acqua che in laguna è compreso mediamente nell'intervallo tra 7.5 e 8.5.

Un discorso un po' differente è da fare per l'ammoniaca che in acqua pur essendo soggetta a interazioni acido-base, specialmente in condizioni neutre o tendenzialmente alcaline sarà sottoposto anche al fenomeno della nitrificazione da parte di alcuni batteri specializzati.

### 1.15.1 SODA CAUSTICA (NaOH)

L'idrossido di sodio (o idrato di sodio) commercialmente noto come soda caustica è una base minerale forte, solido a temperatura ambiente, la sua formula chimica è NaOH. Il suo numero CAS è 1310-73-2.

È molto solubile in acqua (oltre 1 Kg per litro a 20°C) ed abbastanza solubile in etanolo (139 g/l). La sua dissoluzione è accompagnata da un consistente sviluppo di calore;

nel caso dell'etanolo o di altri solventi organici, tale calore può persino far infiammare i vapori del solvente.

Viene conservato in recipienti sigillati perché igroscopico (tende ad assorbire l'umidità dell'aria) e perché reagisce facilmente con l'anidride carbonica dell'aria trasformandosi in bicarbonato di sodio e carbonato di sodio.

L' NaOH in acqua si dissocerà completamente negli ioni  $\text{Na}^+$  ed  $\text{OH}^-$  con conseguente variazione del pH verso condizioni basiche. Una soluzione di 50 g/l in acqua a  $20^\circ\text{C}$  ha pH circa 14, condizione che non permette la sopravvivenza di microrganismi e organismi superiori.

### 1.15.2 ACIDO SOLFORICO

L'acido solforico è un acido minerale forte, liquido a temperatura ambiente, oleoso, incolore e inodore; la sua formula chimica è  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Il suo numero CAS è 7664-93-9. In soluzione acquosa concentrata (>90%) è noto anche con il nome di vetriolo. Solubile in acqua e in etanolo con reazione esotermica anche violenta, in forma concentrata può causare gravi ustioni per contatto con la pelle.

### 1.15.3 AMMONIACA

L'ammoniaca è un composto dell'azoto di formula chimica  $\text{NH}_3$  è una base debole e il suo numero CAS è 7664-41-7.

A temperatura ambiente l'ammoniaca è un gas incolore dall'odore pungente molto forte e soffocante, è irritante e tossica. In presenza di ossigeno (all'aria) può intaccare l'alluminio, il rame, il nichel e le loro leghe.

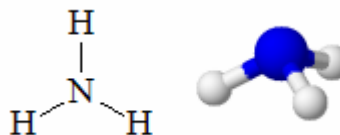
È un composto debolmente basico e reagisce con gli acidi formando i rispettivi sali d'ammonio. È dotata di comportamento riducente, può reagire anche in maniera esplosiva con l'ossigeno, e si combina con gli alogeni per dare le alogenoammine.

È tra i solventi polari non acquosi più conosciuti e studiati infatti l'ammoniaca liquida viene spesso usata come solvente per ospitare reazioni di riduzione in presenza di forti riducenti (sodio metallico) che altrimenti, in acqua, reagirebbero immediatamente.

L'ammoniaca in acqua è soggetta a nitrificazione ossia il processo di ossidazione, mediato da microrganismi specializzati, dell'azoto ammoniacale in nitrato, con formazione intermedia di nitriti.

Questo processo avviene a temperature comprese tra  $5$  e  $45^\circ$  con un intervallo ottimale tra i  $25$  e  $35^\circ\text{C}$  e con valori ottimali di pH tra i  $7.2$  e  $9$ .

Studi effettuati nell'area del Mar Mediterraneo [29] riportano velocità di nitrificazione comprese tra  $50$  e  $120$  nmol/L/giorno con temperature medie del mare di  $13^\circ\text{C}$ .

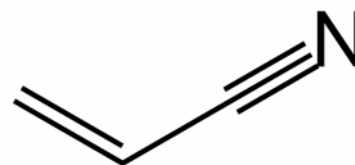


A causa della complessità dei fenomeni che interessano l'azoto nell'ambiente, della disponibilità di un set di dati non ottimali in condizioni difficilmente applicabili all'ecosistema lagunare, non si ritiene stimare un  $k$  di biodegradazione per l'ammoniaca in laguna che risulterebbe allo stato poco significativo.

## 1.16 ALTRI

### 1.16.1 ACRILONITRILE

L'acrilonitrile è un composto chimico di formula  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ , il suo numero CAS è 107-13-1. La sua struttura consiste in un gruppo vinilico  $\text{CH}_2\text{CH}-$  legato ad un nitrile -CN. Si presenta come un liquido incolore dall'odore pungente, spesso con colorazione giallina a causa della presenza di impurità. È un importante monomero utilizzato nella sintesi di materie plastiche. È utilizzato principalmente per la produzione di polimeri sintetici, specialmente il poliacrilonitrile per fibre acriliche. È anche un componente della gomma sintetica.



Da ricerche in letteratura si è riscontrato che gli unici fenomeni di trasformazione e trasporto significativi in acqua per l'acrilonitrile risultano essere la volatilizzazione e la biodegradazione, altri fenomeni come l'idrolisi sono molto più lenti.

L'acrilonitrile degrada in acqua, soprattutto se inquinata da scarichi industriali, ad opera di microrganismi aerobici in particolare se è lasciato loro un tempo sufficiente per l'acclimatazione.

Per l'acrilonitrile viene riportata una  $k$  di biodegradazione di  $4,62 \cdot 10^{-3}/\text{day}$  ad una temperatura di riferimento di  $20^\circ\text{C}$

$$k_{b0} = 0,00462 \text{day}^{-1}$$

Da questa ricaviamo il tempo di dimezzamento dell'acrilonitrile in acqua:

$$t_{1/2} = \frac{0.6931}{0,00462} = 150 \text{day}$$

Questo valore fa rientrare l'acrilonitrile nel gruppo dei composti definiti per la biodegradazione inherently-biodegradable.

La sua persistenza lo rende giustamente un residuo "pericoloso per l'ambiente" quindi risulta appropriata l'assegnazione delle frasi R-51 R-53. [7]

### 1.16.2 CUMENE

Il cumene è il nome comune del composto organico identificato come isopropilbenzene il suo numero CAS è 98-82-8.

È un idrocarburo aromatico liquido incolore con odore caratteristico presente nei petroli; si ottiene per alchilazione del benzene con propilene ed è un intermedio della sintesi di acetone e fenolo.

Solubile in alcoli, eteri, benzolo completamente insolubile in acqua. È un intermedio per sintesi organiche.

Si prepara per sintesi catalitica diretta facendo reagire il propilene sul benzene in presenza di alluminio anidro.

Di per sé il cumene non ha altre applicazioni significative, infatti quasi tutto il cumene prodotto oggi viene utilizzato per la produzione di fenolo e acetone.

In acqua i due principali processi di trasporto e trasformazione del cumene ci si aspetta siano la volatilizzazione, con un tempo di dimezzamento di 4 ore in un tipico fiume, e la biodegradazione aerobica (Kappeler & Wuhrmann 1978) mentre altri processi come ossidazione, fotolisi e reazioni con radicali idrossido non sono mezzi di rimozione significativi (Mill t al 1978).

Studi condotti sul fenomeno della biodegradazione del cumene, tuttavia, hanno fornito esiti contraddittori con notevoli differenze tra acque dolci e salate.

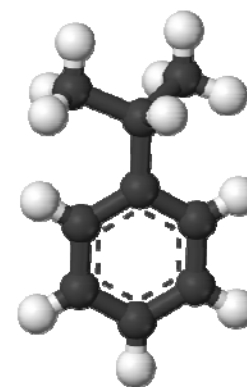
Price et al. (1974) ha condotto un esperimento che dimostra questa disparità tra i due ambienti, lasciando per un periodo di 20 giorni una quantità di cumene pari a 10mg/L sia in acqua dolce che in acqua salata. Passato il periodo di incubazione ha osservato una degradazione del 70% nella prima ma di solamente un 2% nella seconda.

Questo ed altri test evidenziano che il cumene, soprattutto per le acque marine e per ambienti anaerobici non risulta essere una sostanza prontamente biodegradabile e che la costante cinetica calcolabile sarebbe irrilevante rispetto ad altri fenomeni di rimozione (European Risk Assessment Report per il cumene) [25].

Volendo ugualmente stimare un valore di k per il cumene partendo dal valore ricavato da Price nel 1984 abbiamo che:

$$k_{T_{2\%}} = \frac{\ln 100/98}{T_{2\%}} \Rightarrow \frac{\ln 1.02}{20 \text{ day}} = 0.001 \text{ day}^{-1}$$

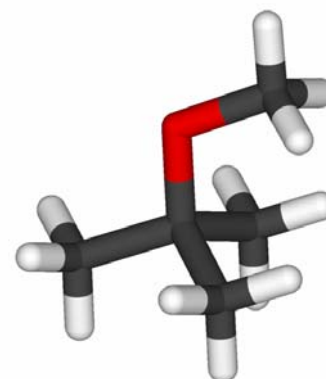
Con un tempo di dimezzamento che sarà:



### 1.16.3 M.T.B.E ( metil-t-butil etere)

Il metil-*t*-butil etere o MTBE, è un etere, di formula chimica  $C_5H_{12}O$ , il suo numero CAS è 1634-04-4. A temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore dall'odore caratteristico.

È un composto organico di sintesi derivante dal metanolo (o alcool metilico) e dal 2-metil-2-propanolo (o alcol *t*-butilico) che viene impiegato come additivo per la benzina per il suo elevato numero di ottano, in sostituzione del piombo tetraetile e del benzene.



Ciò che lo rende temibile, rispetto ad altri idrocarburi contenuti nella benzina, è la sua alta solubilità in acqua: il valore medio di solubilità in acqua degli idrocarburi non supera generalmente gli 0,15 g/l, mentre la solubilità in acqua del MTBE è di circa 50 g/l.

Contrariamente al benzene poi, non viene trattenuto negli strati superficiali del terreno e una volta raggiunta la falda acquifera profonda, si disperde facilmente e vi resta per tempi indefiniti, in quanto scarsamente degradabile.

Il problema della contaminazione delle acque non è di tipo tossicologico o sanitario, ma è piuttosto legato al sapore sgradevole: già in piccole concentrazioni rende l'acqua potabile imbevibile. Tuttavia si sta ridimensionando molto questa presunta innocuità e già si sente parlare di limitazioni all'impiego e alla diffusione.

MTBE non risulta essere prontamente biodegradabile in ambiente acquatico secondo i test standard effettuati.

Un rateo elevato di biodegradazione è stato osservato in test non-standard usando particolari tecniche di inoculo, colture pure e colture sperimentali. Questi studi mostrano che alcune specie microbiche sono capaci di degradare l'MTBE e usarlo come unica fonte di carbonio; anche se questi test non convenzionali suggeriscono che l'MTBE sia soggetto a biodegradazione in certe condizioni ambientali, possiamo concludere che l'MTBE in acqua non sia prontamente biodegradabile in accordo con i test standard per la biodegradazione.[13].



## CONCLUSIONI

Questo lavoro si è concentrato sul problema della biodegradazione di alcune sostanze utilizzate in quantità rilevanti negli impianti industriali presenti a Porto Marghera che, a causa del loro utilizzo, possono essere soggette a rilasci accidentali soprattutto durante le fasi di trasporto, produzione e stoccaggio.

Il fenomeno della biodegradazione è stato analizzato sotto vari aspetti che ne hanno evidenziato le caratteristiche peculiari.

Per la comprensione del fenomeno si è approfondito lo studio di quei processi che alterano la risposta dei microrganismi al substrato da degradare, con la proposta di equazioni che spiegano la dipendenza della biodegradazione dal pH, considerato ininfluenza per l'ambiente lagunare, la variazione di  $k$  dovuta alla temperatura, e la limitazione causata dalla mancanza di nutrienti.

E' stato possibile quindi valutare la velocità di rimozione degli inquinanti in riferimento alla cinetica di reazione della biodegradazione concludendo che la biodegradazione in laguna è approssimabile ad un fenomeno caratterizzato da una cinetica dello pseudo-primo ordine.

La comprensione teorica dei fenomeni e l'analisi sistematica di lavori sperimentali reperiti in letteratura, ha permesso di valutare, per le principali sostanze pericolose presenti nell'area, i valori delle costanti cinetiche di biodegradazione significative, le temperature di riferimento alla quale sono state calcolate e i tempi di dimezzamento.

Questi valori permettono di definire il peso del processo di biodegradazione rispetto agli altri processi concorrenti che la sostanza subisce in ambiente acquatico, quali i processi di volatilizzazione, idrolisi, fotolisi e adsorbimento nei sedimenti.

La metodologia proposta è stata applicata principalmente a sostanze miscibili o parzialmente miscibili in acqua. È in corso lo sviluppo di una analoga metodologia predittiva per quanto riguarda il comportamento e i processi che subisce in acqua il greggio e le sostanze affini. Per tale studio sarà necessario verificare nei processi di weathering i comportamenti relativamente alla biodegradazione, anche con riferimento ai diversi tagli dei petrolii, partendo dalla conoscenza sviluppata nel presente lavoro.

Ulteriore sviluppo del presente lavoro potrebbe essere la valutazione dell'influenza della profondità per la biodegradazione: se tale parametro in generale non appare cruciale vista la bassa profondità media della laguna di Venezia, per i canali industriali o più in generale per altre aree potrebbe divenire rilevante.

La tabella 4 riassume i risultati ottenuti per ciascuna sostanza: sono riportate le costanti di biodegradazione primaria rilevate, le temperature di riferimento e i tempi di dimezzamento calcolati.

**Tab 4:** Tabella finale contenente i valori delle costanti di biodegradazione, temperatura di riferimento e tempi di dimezzamento calcolati

	Residui inquinanti	Classificazione	Costanti di biodegradazione	Temperatura	Tempo di dimezzamento
BTEX	Benzene	Readily-biodegradable	0.096/giorno	20°C	7.22 giorni
	Toluene	Readily-biodegradable	0.2/giorno	20°C	3.46 giorni
	Etilbenzene	Readily-biodegradable	0.113/giorno	20°C	6.13 giorni
	m-Xilene	Readily-biodegradable	0.057/giorno	20°C	12.61 giorni
	o-Xilene	Readily-biodegradable	0.054/giorno	20°C	12.84 giorni
	p-Xilene	Readily-biodegradable	0.052/giorno	20°C	13.33 giorni
Residui clorurati	1,2-dicloroetano	Not inherently-biodegradable / Persistent	non biodegrada in acqua	non rilevata	non rilevata
	Cloruro di vinile	Not inherently-biodegradable / Persistent	non biodegrada in acqua	non rilevata	non rilevata
Chetoni Aldeidi	Acetone	Readily-biodegradable	0.035/giorno	20°C	19.8 giorni
	Acetaldeide	Easily-biodegradable	6.91/giorno	20°C	0.105 giorni
Alcheni	Etilene*	Readily-biodegradable	0.033/giorno	20°C	21 giorni
	Propilene*	Readily-biodegradable	0.033/giorno	20°C	21 giorni
	Butadiene*	Readily-biodegradable	0.033/giorno	20°C	21 giorni
Alcoli Dioli	Metanolo	Readily-biodegradable	0.118/giorno	20°C	5.87 giorni
	Glicol etilenico	Readily-biodegradable	0.045/giorno	20°C	15.4 giorni
Residui inorganici	Acido solforico	/	non biodegrada in acqua	non rilevata	non rilevata
	Ammoniaca anidra	n.a.	da nitrificazione in acqua	/	/
	Soda caustica	/	non biodegrada in acqua	non rilevata	non rilevata
Miscellaneous	Acilonitrile	Inherently-biodegradable	$4,62 \cdot 10^{-3}$ /giorno	20°C	150 giorni
	Cumene (isopropilbenzene)	Not inherently-biodegradable / Persistent	0.001giorno	non rilevata	693,15 giorni
	MTBE (metil-t-butil etere)	Not inherently-biodegradable / Persistent	biodegradazione osservata solo in test di laboratorio	non rilevata	non rilevata

\* Per gli alcheni nonostante siano state calcolate le costanti di biodegradazione, il fenomeno è da reputarsi non significativo

---

## BIBLIOGRAFIA

[1]Decreto Legislativo 17 agosto 1999, n. 334, Attuazione della direttiva 96/82/CE relativa al

controllo dei pericoli di incidenti rilevanti connessi con determinate sostanze pericolose, pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n. 228 del 28 settembre 1999, Supplemento Ordinario n. 177.

[2]Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152, Norme in materia ambientale, pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 88 del 14 aprile 2006 - Supplemento Ordinario n. 96

[3]Rapporto sulle acque di transizione 2004

[4]Lara Piccoli

[5]De Dominics D., Zilli P., Concion M., *Problematiche connesse alla determinazione del rischio ambientale acuto derivante da rilascio massivo di sostanze pericolose*

[6]Alexander M. 1999. *Biodegradation and bioremediation*, 2nd edition, Academic Press

[7]*European Union Risk Assessment Report: Acrylonitrile*

[8]Mills, W. B. (1982) *Water Quality Assessment: a screening procedure for Toxic and Conventional Pollutants*, part I, EPA, Environmental Protection Agency Lab. Athens, GA.

[9]Aronson D., Citra M., Howard P.H., *Aerobic Biodegradation of Organic Chemicals in Environment Media: A Summary of Field and Laboratory Studies.*, SRC

[10]Toräng L., 2003, *Biodegradation rates of chemicals in surface water and groundwater assessed in batch simulation tests*, Environment & Resources DTU Technical University of Denmark

[11] Olefins Panel of the American Chemistry Council (2004), *HPV chemical category summary 201-15584A, Propylene streams category*

[12] Olefins Panel of the American Chemistry Council (2004), *HPV chemical category summary 201-15585A, Low 1,3-butadiene c4 category*

[13] *European Union Risk Assessment Report: MTBE*

[14] D.M. 28 febbraio 2006, Recepimento della direttiva 2004/73/CE recante XXIX adeguamento al progresso tecnico della direttiva 67/548/CEE in materia di classificazione, imballaggio ed etichettatura di sostanze pericolose

[15] OECD guideline for testing of chemicals 302B/302C

[16] Thomann, R.V., and J.A. Mueller. 1987. *Principles of Surface Water Quality Modeling and Control*, Harper Collins: new York N.Y.

[17] Ward, D.H., and T.D. Brock. Hydrocarbon 1976. Environmental Factors Influencing the Rate of Hydrocarbons Oxidation in Temperate Lakes, Applied and Environmental Microbiology

---

[18] Paris, D.F. and Rogers, J.E., 1986. *Kinetic concepts for measuring microbial rate constants*:

*Effects of nutrients on rate constants. Applied and Environmental Microbiology*

[19] Ribbons D.W. and Eaton R.W. *Chemical transformations of aromatic hydrocarbons that support the growth of microorganisms. In: Environmental Microbiology.* Mitchell R. (Ed.). Wiley-Liss Publishers: New York, NY. 1992.

[20] Salanitro J.P. *The role of bioattenuation in the management of aromatic hydrocarbon plumes in aquifers.* Ground Water Monitoring Review

[21] Wiedemeier T., Wilson J.T., Kampbell D.H., Miller R.N. and Hansen J.E. *Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater.* Volume 1. Air Force Center for Environmental Excellence, Technology Transfer Division Brooks AFB, San Antonio, TX. 1995

[22] Gibson D.T. and Subramanian V. *Microbial degradation of aromatic hydrocarbons. In: Microbial Degradation of Organic Compounds.* Chp. 7: 181-252. Gibson D.T. (Ed.). Marcel Dekker, Inc.: New York, NY. 1984.

[23] American Petroleum Institute. *Transport and fate of dissolved methanol, methyl-tertiary-butyl-ether, and monoaromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer.* Appendix H: Laboratory

*Biotransformation Studies.* American Petroleum Institute. Health Environ. Sci. Dept. API Publ. No.4601. April 1994A.

[24] Pugh L.B., Christian B.J. and Carey C.E. *Bioremediation of contaminated soils and groundwater at a former solvent storage site. In: Biotechnol. Indus. Waste Treat. Biorem. International Symposium Implementation Biotechnol. Indus. Waste Treat. Biorem.* Hickey R.F. and Smith G (Eds.). Chapter 12, pp. 195-211. 1996.

[25] *European Union Risk Assessment Report: Cumene*

[26] Price et al (1974) *Brine shrimp bioassay and seawater BOD of petrolchemicals* J. Watt. Poll.

[27] Mill T, Richardson H, Hendry DG (1978) *Oxidation of organic compounds in aquatic systems: The free radical oxidation of cumene.* In: Hutzinger O, Van Lelyveld IH, Zoeteman BCJ, eds. *Aquatic pollutants: Transformation and biological effects.*

[28] Kappeler T, Wuhrmann K (1978) *Microbial degradation of the water-soluble fraction of gas oil*

[29] M. Bianchi, C. Fosset, P. Conan *Nitrification rates in the NW Mediterranean sea* (1999).