

PILOT TEST DI RIDUZIONE DEI CONTAMINANTI IN SITU

UN TEST IN CAMPO DELLA TECNOLOGIA "IN SITU CHEMICAL REDUCTION" HA VERIFICATO LA POTENZIALITÀ DI DEGRADARE EFFICACEMENTE LA CONTAMINAZIONE ESISTENTE NELLE ACQUE SOTTERRANEE DI UN SITO INQUINATO, IN PARTICOLARE I COMPOSTI ORGANO-CLORURATI, TRAMITE L'INIEZIONE DI REAGENTI NEL SOTTOSUOLO.

Con il termine di *In situ chemical reduction* (Iscr) si descrive l'effetto combinato di consumo biologico di ossigeno (favorito dalla fermentazione di una fonte di carbonio organico solubile) e di riduzione chimica diretta (con utilizzo di ferro zerovalente o altri metalli ridotti) dei contaminanti. Le reazioni termodinamiche di decomposizione che avvengono in condizioni di potenziale redox ridotto consentono un'efficace mineralizzazione dei composti di interesse.

Tale tecnologia è stata applicata per l'esecuzione di un test pilota di campo, ai fini della valutazione della tecnologia da adottare per la bonifica di un acquifero contaminato da composti organo-clorurati (principalmente da tricloroetilene).

Nella scelta del reagente Iscr, particolare attenzione è stata rivolta al controllo della proliferazione dei metanogeni e all'eccessiva formazione di metano; è noto infatti come nel range di lavoro dell'Iscr, caratterizzato da potenziali redox decisamente negativi, avvenga la proliferazione dei microrganismi metanogeni *Archea* i quali, avendo un tempo di raddoppio di 1-10 ore, decisamente più basso di quello dei *Dehalococcoides spp.* (24-48 ore), diventano nei primi 1-2 mesi di trattamento Iscr la popolazione dominante e, se non controllati, inibiscono la crescita dei batteri *Dehalococcoides* deputati alla dechlorazione riduttiva dei solventi clorurati di interesse.

La crescita non controllata degli *Archea* comporta inoltre un eccessivo consumo di reagente (la produzione di metano indica infatti che l'idrogeno fornito viene utilizzato dai metanogeni e non dai microrganismi) e potenziali problemi di salute e sicurezza (accumulo di metano nei gas interstiziali e potenziali problemi di *vapor intrusion*).

È vero anche che l'azione dei metanogeni ha effetti benefici riconosciuti (ad esempio l'attività della metano

monoossigenasi e di altri enzimi può stimolare la degradazione cometabolica di Tce/Dce/Vc nelle zone di trattamento), ma la loro crescita deve essere tenuta sotto controllo.

È stato pertanto selezionato il reagente Provect-IR®, brevettato da Provectus Environmental Products Inc., costituito da una miscela di reagenti combinati in un singolo prodotto, favorendo interazioni sinergiche tra fonti di carbonio organico idrofile e ricche di nutrienti, ferro zero valente, *scavenger* dell'ossigeno, fonti di vitamine e minerali e composti antimetageni naturali.

Il Provect-IR® è l'unico reagente presente sul mercato che inibisce la produzione di metano durante i processi di fermentazione del carbonio (necessari nei trattamenti di Iscr). I composti antimetageni naturali incorporati nel Provect-IR® sono l'estratto di riso rosso fermentato e alcuni oli essenziali. Il test pilota di campo per la valutazione dell'*In situ chemical reduction* con il reagente Provect-IR® è stato condotto su un'area di circa 80 m². La configurazione del campo prova è riportata nella figura 1. Il reagente è stato immesso nel sottosuolo per mezzo di 9 postazioni di iniezione fisse, dotate di porte di iniezione da 2 m

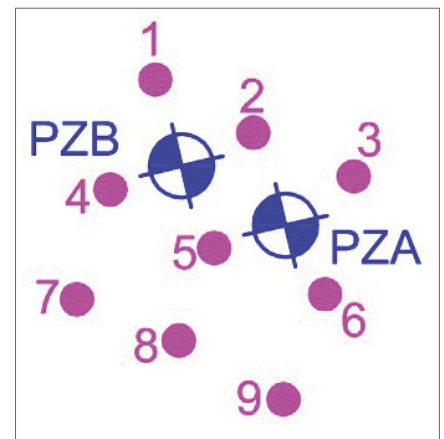


FIG. 1 TEST PILOTA
Configurazione del test pilota di campo.

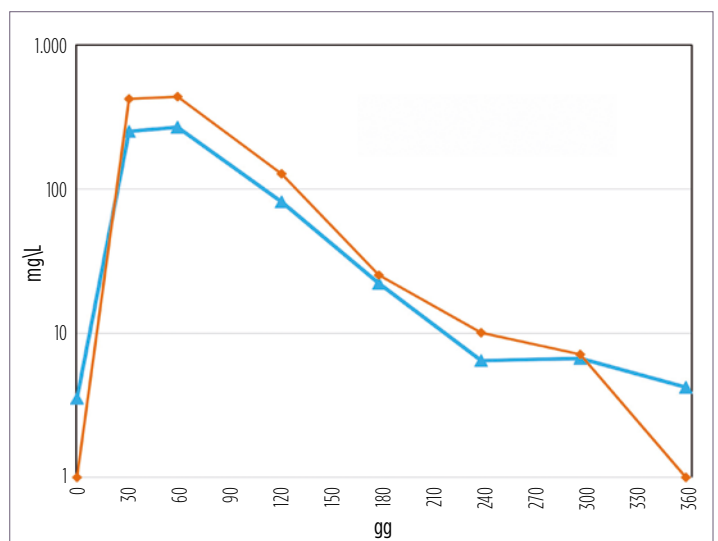
a 10 m dal piano campagna, posizionate ogni 33 cm; complessivamente sono stati immessi 3.500 kg di reagente Provect-IR®, per un quantitativo complessivo di miscela pari a 13.500 litri.

I piezometri specificatamente realizzati all'interno del campo prova sono stati oggetto di un dettagliato piano di monitoraggio per la durata di un anno. Le concentrazioni rilevate degli acidi grassi volatili (comprendenti acido acetico, butirrico, formico, propionico e lattico) hanno evidenziato l'instaurarsi

FIG. 2
CONCENTRAZIONI
VFA E TOC

Andamento delle concentrazioni degli acidi grassi volatili (Vfa) e di carbonio organico totale (Toc) in Pzb.

▲ TOC
◆ VFA



in tempi rapidi di fenomeni di fermentazione, con concentrazioni significative già dopo un mese dalle iniezioni del reagente e valori complessivi di Vfa prossimi al grammo/litro. Tali acidi grassi vengono utilizzati come donatori di elettroni da alcune famiglie microbiche quali dealogenatori e alorespiratori. L'andamento delle concentrazioni di carbonio organico totale è un effetto diretto del Provect-IR® immesso, con concentrazioni ancora significative sei mesi dopo le iniezioni (figura 2). Com'è noto, la degradazione biologica è parte integrante dei processi di Iscr e pertanto l'interpretazione dei fenomeni microbiologici è un aspetto fondamentale nel processo di risanamento di un acquifero contaminato. Pertanto sono stati previsti sistemi di monitoraggio atti a valutare i fenomeni di degradazione; nel caso specifico sono state installate Bio-Trap® nei piezometri prima e dopo l'iniezione dei reagenti.

Tali campionatori passivi, costituiti da una matrice colonizzabile in tempi rapidi dai microorganismi presenti in falda sono stati lasciati per circa 60 giorni nei piezometri e quindi inviati al laboratorio di analisi. Le determinazioni QuantArray-Chlor (Dna) hanno permesso di quantificare simultaneamente i microorganismi responsabili della dechlorazione riduttiva, del cometabolismo metabolico e dei processi concorrenti (tabella 1). I risultati dell'analisi QuantArray-Chlor hanno evidenziato un significativo aumento, fino a 3 ordini di grandezza, della popolazione di *Dehalococcoides* (Dhc) e dei relativi geni Tce, Bvc e Vcr, notoriamente in grado di degradare il contaminante principale e i suoi sottoprodotti, per effetto dell'immissione del reagente Provect-IR® nell'acquifero. Per quanto concerne i contaminanti caratteristici del sito è stata osservata nell'area del campo prova una significativa e complessiva riduzione delle concentrazioni. Nel grafico di figura 3 si riporta l'andamento dei principali composti clorurati nel punto di indagine Pzb.

È stata osservata una riduzione del tricloroetilene, le cui concentrazioni (inizialmente di 1.040 µg/l, con una Csc di 1,5 µg/l) sono state ridotte fino a valori inferiori al limite di rilevanza strumentale dopo circa due mesi dalle iniezioni.

La variabilità osservata nei giorni successivi al 240 è legata all'ingresso di acqua contaminata nell'area di test (area che si trova all'interno di un significativo

TAB. 1 ANALISI

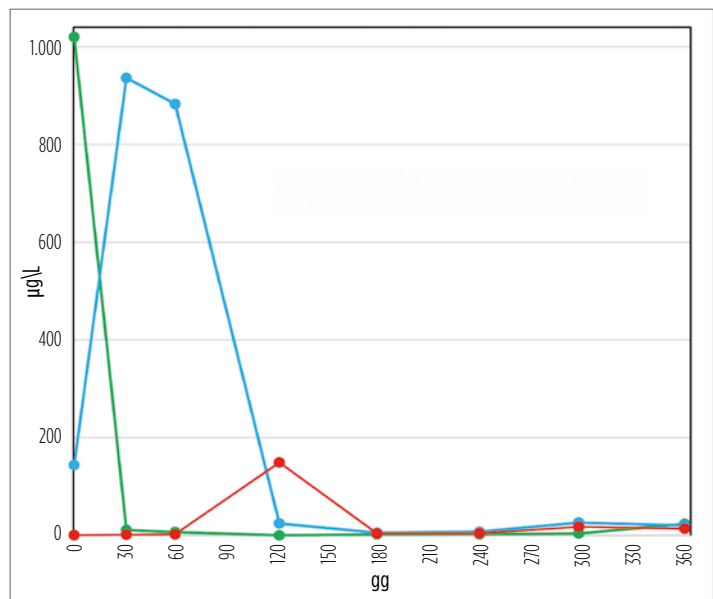
QuantArray-Chlor, risultati delle determinazioni analitiche (U.M. cells/bead).

Quantarray-Chlor	Pzb pre injections	Pzb gg. 150-210
Reductive Dechlorination		
Dehalococcoides (DHC)	<Pql	4,79x10 ³
tceA reductase (Tce)	<2,50x10 ¹	3,83x10 ³
BavI Vc reductase (Bvc)	<Pql	4,13x10 ³
Vinyl chloride reductase (Vcr)	<2,50x10 ¹	3,79x10 ³
Dehalobacter spp. (DHBT)	1,67x10 ⁴	1,82x10 ⁵
Dehalobacter Dcm (Dcm)	<2,50x10 ²	2,89x10 ⁴
Dehalogenimonas spp. (Dhg)	<2,50x10 ²	8,75x10 ⁴
cerA reductase (CER)	<2,50x10 ²	<2,50x10 ²
trans-1,2-DCE reductase (Tdr)	<2,50x10 ²	<2,50x10 ²
Desulfotobacterium spp. (DSB)	4,72x10 ⁴	1,63x10 ⁵
Dehalobium chloroocercia (Deco)	<2,50x10 ¹	2,67x10 ³
Others		
Total Eubacteria (Ebac)	8,50x10 ⁷	1,69x10 ⁶
Sulfate reducing bacteria (Aps)	2,65x10 ⁵	4,20x10 ⁵
Methanogens (mgn)	<Pql	<2,50x10 ¹

FIG. 3 CONCENTRAZIONI CLORURATI

Andamento delle concentrazioni di Tce, 12Dce e Cvm nel piezometro Pzb.

● TCE
● 12DCE
● CVM



plume di contaminazione), che i fenomeni di degradazione non sono più in grado di contrastare (i dati secondari hanno infatti evidenziato una diminuzione dell'attività batterica). Tale fenomeno non si osserverà nell'applicazione *full-scale*, dal momento che tutta l'area contaminata sarà oggetto di trattamento. Sono state osservate significative riduzioni delle concentrazioni anche per gli altri composti clorurati presenti (seppur in valori inferiori), quali 1,1-dicloroetilene, cloroformio, tetracloroetilene e 1,1,2-tricloroetano, con valori anche inferiori alle Csc.

La tecnologia *In situ chemical reduction* con il reagente Provect-IR® si è pertanto dimostrata in grado di degradare la contaminazione esistente (principalmente tricloroetilene) e di garantire il raggiungimento degli obiettivi di bonifica prefissati, anche per i contaminanti presenti in concentrazioni inizialmente inferiori e per gli eventuali sottoprodotti di degradazione.

Claudio Sandrone, Andrea Campi, Matteo Bracco

Baw srl