



ASSOLOMBARDA
Confindustria Milano Monza e Brianza

Microorganismi per la riduzione dello ione mercurio

Speaker

Andrea Franzetti

29 giugno 2016



I metalli: tecnologie di bonifica

Tecnologie chimico-fisiche

Suolo e sedimenti:

- ✓ conferimento in discarica
- ✓ desorbimento termico
- ✓ stabilizzazione/solidificazione
- ✓ trattamenti elettrocinetici

elevato costo
energetico

Acque:

- ✓ precipitazione di solfuri
- ✓ agenti chelanti
- ✓ adsorbimento su resine o carboni attivi

elevato costo dei reagenti

Phytoremediation

1. Phytostabilization:

immobilizzazione metalli (Pb, Zn, Cu...) nel suolo tramite adsorbimento e accumulo nelle radici.

Caratteristiche delle piante adatte: elevata tolleranza a metalli, molte radici, ritenzione dei metalli nelle radici.

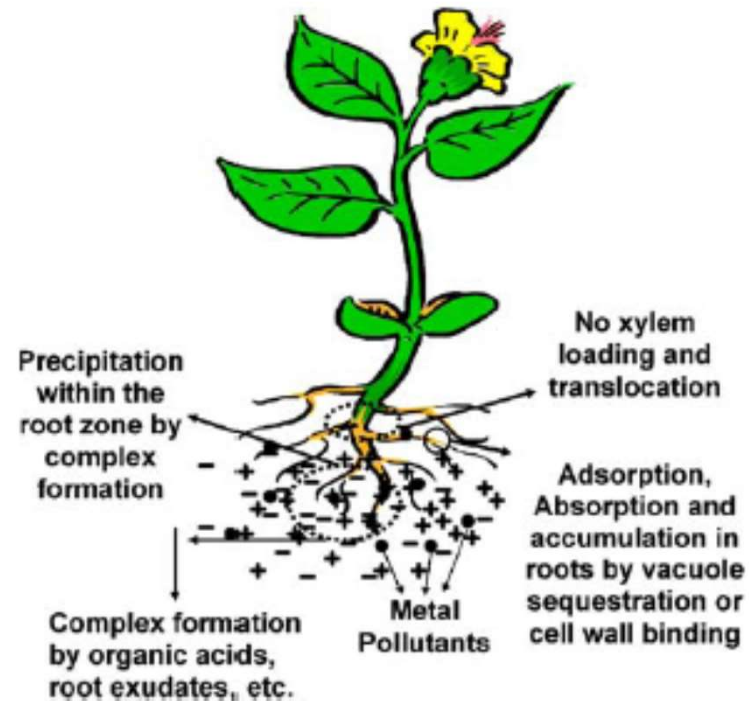


Fig. 3 Schematic mechanism of phytostabilization

Phytoremediation

2. Phytoextraction: uptake e traslocazione dei metalli dalle radici alla parte superiore della pianta.

Caratteristiche delle piante adatte: elevata tolleranza a metalli, elevata capacità di accumulo (1% per Zn e Mn, 0.1% per Co, Cr, Cu, Pb, Al, 0.01% per Cd e Se, 0.001% per Hg), elevata biomassa, crescita rapida, resistenza a malattie, non commestibili.

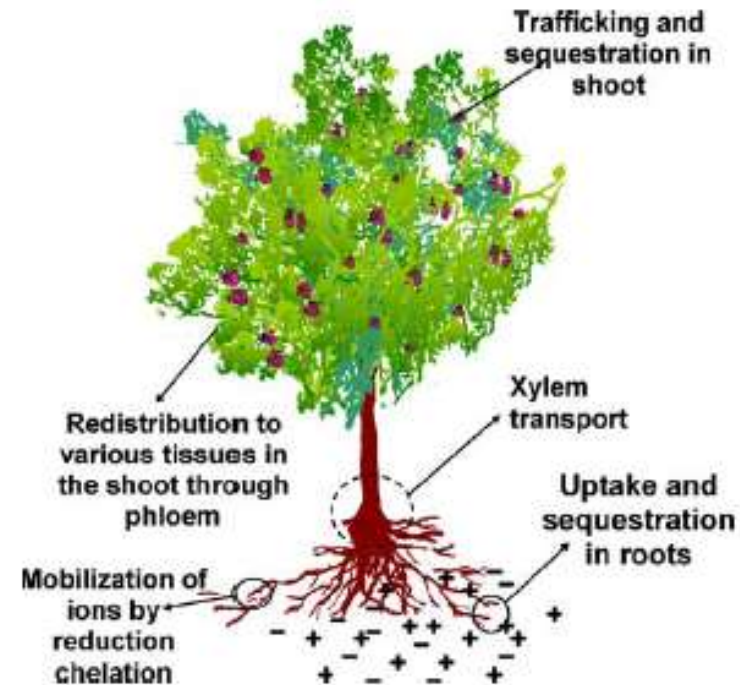


Fig. 5 Schematic mechanism of phytoextraction

Padmavathiamma and Li, 2007. Water Air Soil Pollut 184, 105-126.

Phytoremediation

3. Phytofiltration: utilizzo delle piante per assorbire metalli (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) da acque contaminate

4. Phytovolatilization: trasformazione metalli in specie volatili meno tossiche e rilascio in atmosfera dopo traslocazione attraverso la pianta (Hg e Se).

Meccanismo non naturale:
richiede ingegneria genetica

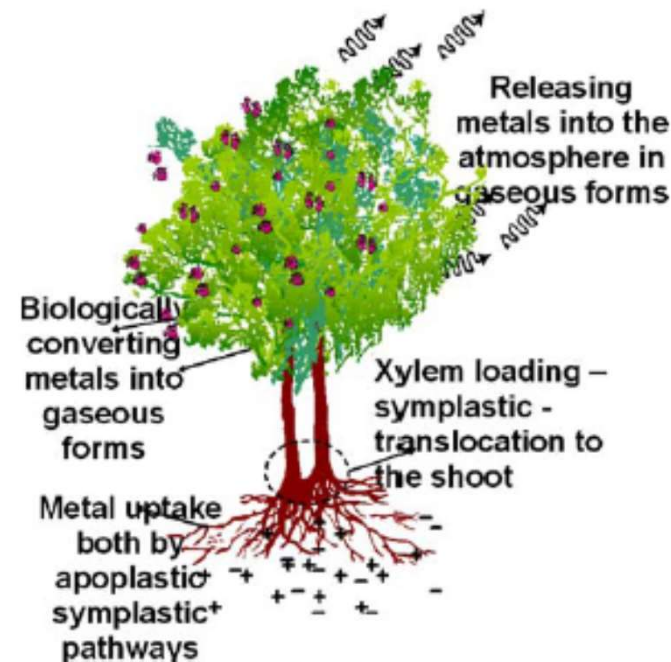


Fig. 4 Schematic mechanism of phytovolatilization

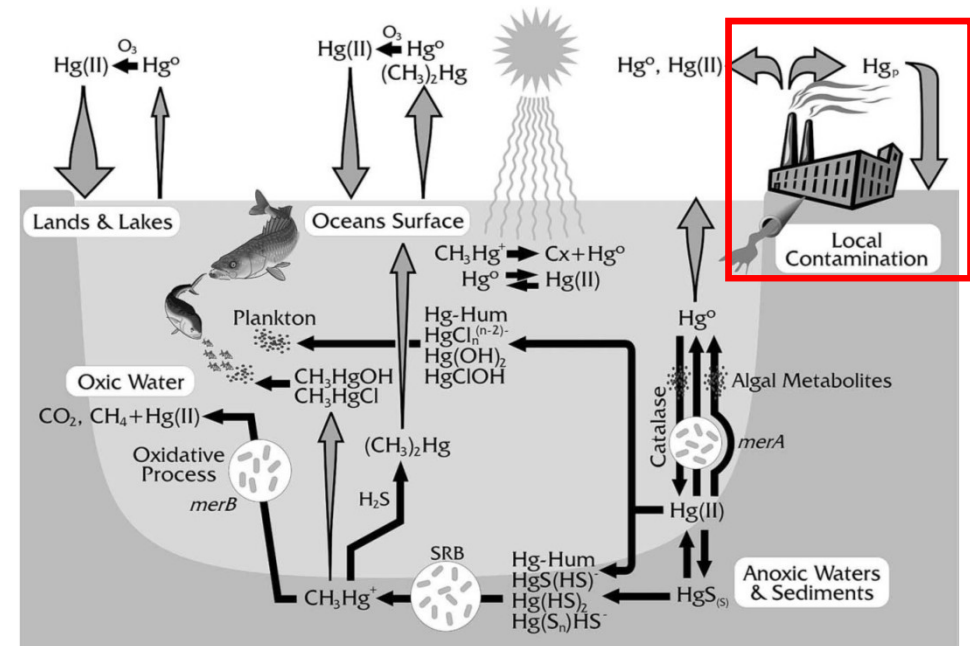
Il caso del mercurio

Contaminazioni da mercurio



problema rilevante delle aree industriali

- ✓ impianti di elettrolisi cloro-soda
- ✓ lavorazione di metalli
- ✓ combustione di carbone
- ✓ catalizzatori e apparecchiature elettroniche
- ✓ fungicidi, disinfettanti, vernici...



Barkay T, Miller SM, Summers AO. 2003. FEMS Microbiol Rev 27:355-384.

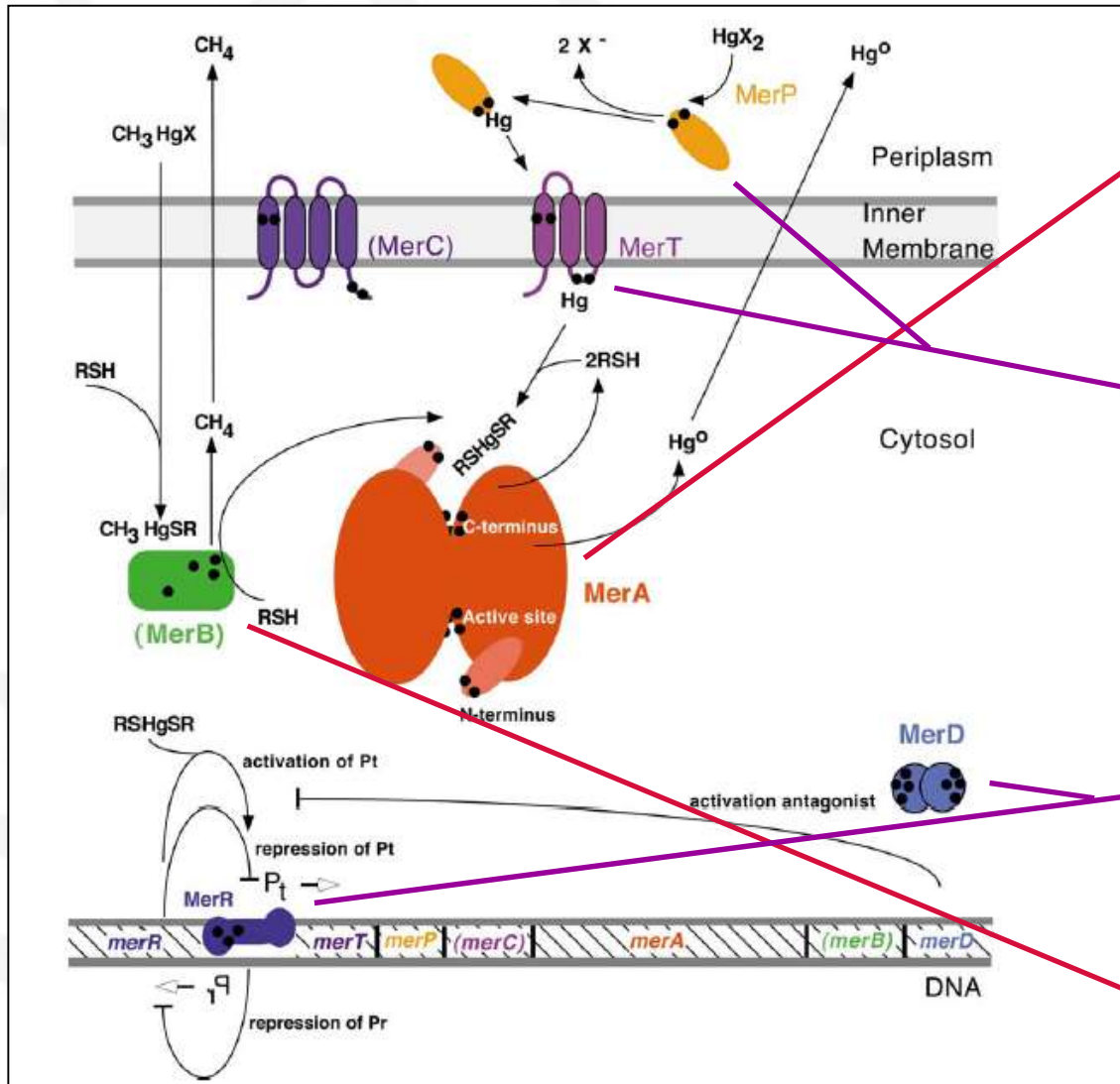
75% delle immissioni totali
nell'ambiente

Meccanismi di resistenza microbica al mercurio

1. polifosfati: sintesi di polifosfati per la chelazione di Hg^{2+}
2. metallotioneine: piccoli peptidi ricchi di Cys che legano Hg^{2+} e formano complessi meno tossici
3. biosorption: presenza nella parete cellulare di gruppi funzionali che legano Hg^{2+} (anioni, OH^- , SH^-)
4. riduzione enzimatica: riduzione a Hg elementare di composti organici e inorganici del mercurio

- ✓ riduzione enzimatica → phytovolatilization
- ✓ le piante transgeniche hanno resistenza 10 volte maggiore al mercurio ionico
- ✓ l'espressione di geni batterici può conferire resistenza a metilmercurio (anche 50 volte rispetto a non transgeniche)
- ✓ dispersione mercurio in atmosfera

Riduzione enzimatica



MerA:
mercurico reduttasi

MerP e MerT: proteine di trasporto

MerR e MerD: proteine di regolazione

MerB:
organomercurico liasi

Barkay T, Miller SM, Summers AO. 2003. FEMS Microbiol Rev 27:355-384.

Geni per la riduzione enzimatica

MerA  resistenza a spettro ristretto
mercurico reduttasi (mercurio inorganico)



Mer A +
Mer B  resistenza ad ampio spettro
organomercurico liasi (composti organici del mercurio)

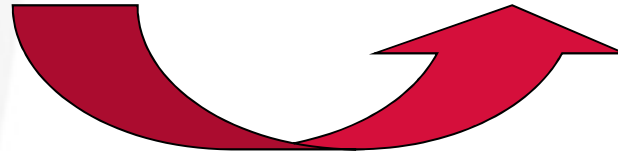
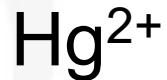


Riduzione enzimatica del Hg

Coefficiente di Henry:
 $7.09 \cdot 10^{-10} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$
(25°C)

Solubilità in acqua
(20°C): 74 g/L

Elevata affinità per i
gruppi tiolici



Coefficiente di Henry:
 $1.14 \cdot 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$
(25°C)

Solubilità in acqua
(25°C): 0.056 mg/L

Scarse interazioni con i
sistemi biologici

- ✓ tecnologia semplice
- ✓ costi contenuti

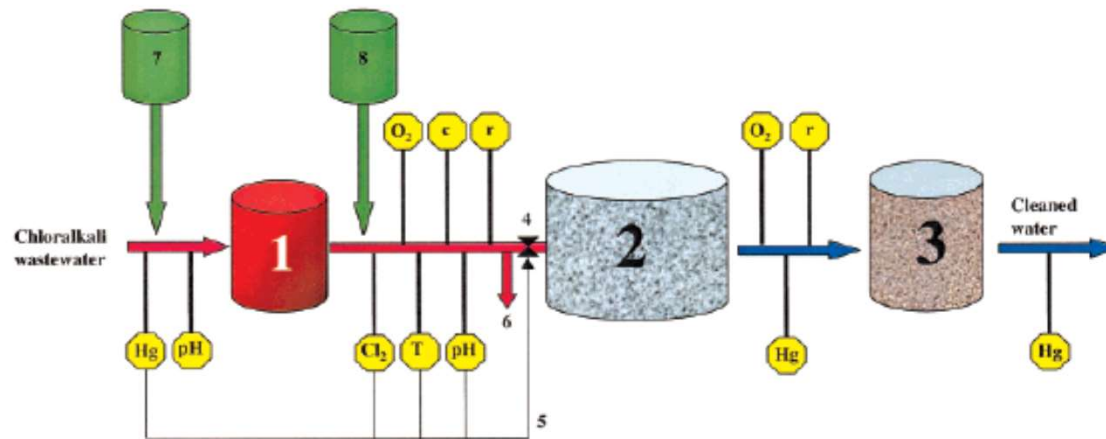
Utilizzo delle capacità microbiche naturali di resistenza al mercurio



Sviluppo di tecnologie biologiche per la rimozione di mercurio da
acque, suoli e sedimenti contaminati

Stato dell'arte

- ✓ scala di laboratorio
- ✓ trattamento limitato alle acque reflue
- ✓ un solo caso di impianto pilota:

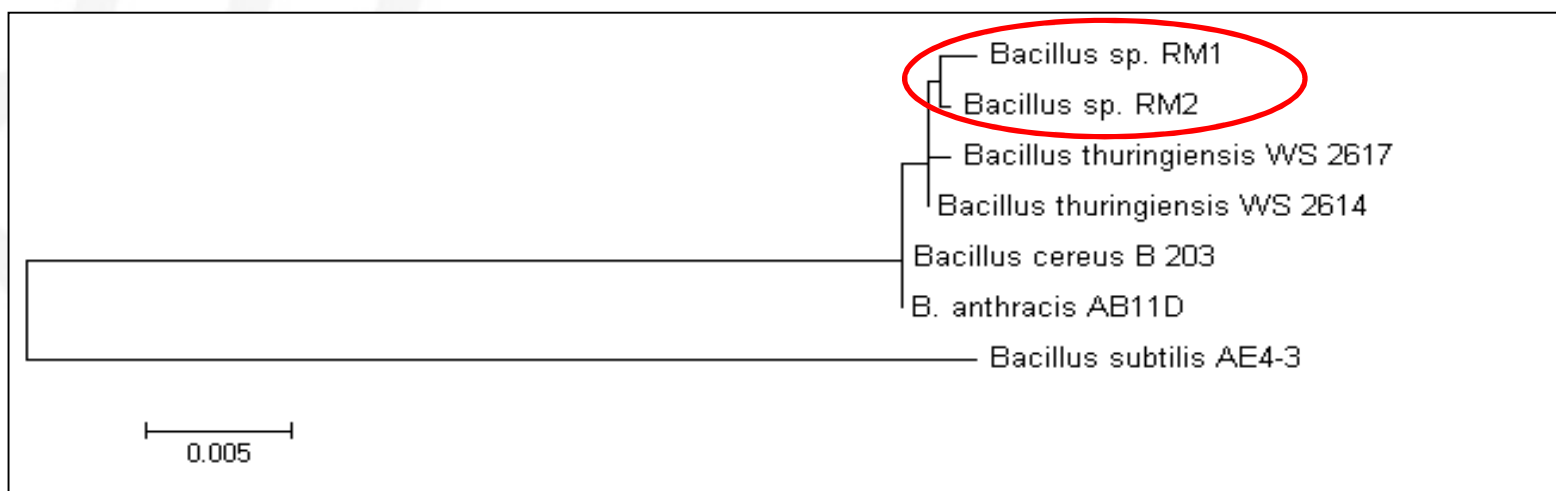
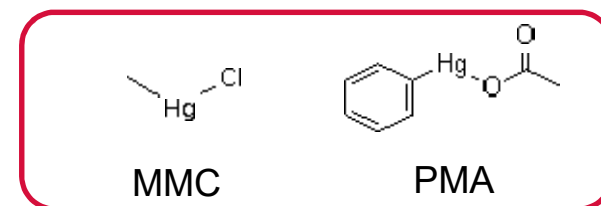


1. neutralizzazione
2. bioreattore
3. filtro a carboni attivi
8. terreno nutriente (saccarosio + estratto di lievito)

Wagner-Döbler I., Von Canstein H., Li Y., Timmis K.N., Deckwer W.-D., 2000. Environ. Sci. Technol. 34, 4628-4634.

Isolamento ceppi mercurio riducenti

MIC (mg/L)	HgCl ₂	MMC	PMA
Ceppo A1	50	1,0	6
Ceppo A2	40	< 0,5	6
Ceppo RM2	50	1,5	10
Ceppo RM1	70	2,5	6
<i>P.fluorescens</i> Fe2	50	2,0	30
Controllo negativo	< 10	< 0,5	< 1



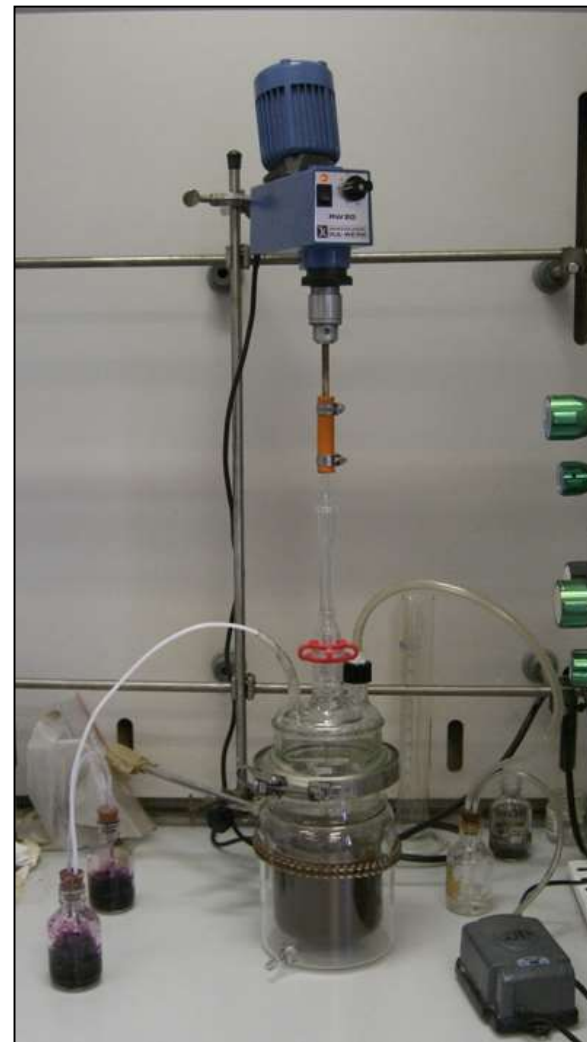
La nostra tecnologia

ITRM20080183 (A1)	
Bibliographic data	
Description	
Claims	
Mosaics	
Original document	
Cited documents	
Citing documents	
INPADOC legal status	
INPADOC patent family	
Quick help —	
→ What is meant by high quality text as facsimile?	
→ What does A1, A2, A3 and B stand for after a European publication number?	
→ What happens if I click on "In my	
Bibliographic data: ITRM20080183 (A1) — 2009-10-08	
★ In my patents list ➤ IT Register 📄 Report data error  Print	
MICROBIOLOGICAL MERCURY REMOVAL FROM CONTAMINATED MATERIALS	
Page bookmark	ITRM20080183 (A1) - MICROBIOLOGICAL MERCURY REMOVAL FROM CONTAMINATED MATERIALS
Inventor(s):	BESTETTI GIUSEPPINA; FRANZETTI ANDREA; GANDOLFI ISABELLA ±
Applicant(s):	UNIV MILANO BICOCCA [IT] ±
Classification:	- international: - cooperative: C02F3/34 ; C12N1/20 ; C12P3/00 ; C12R1/07 ; C22B3/02 ; C22B3/18 ; C22B3/46 ; C22B43/00 ; C22B7/006 ; C02F2101/20 ; C02F2305/04 ; Y02P10/234 ; Y02P10/238
Application number:	IT2008RM00183 20080407
Priority number(s):	IT2008RM00183 20080407
Also published as:	 WO2009125341 (A2)  WO2009125341 (A3)  US2011033913 (A1)  EP2274452 (A2)

Scale up

TEST DI LABORATORIO

Screening e identificazione dei fattori coinvolti nella rimozione del mercurio



Scale up



- Volume: 400 litri
- Aerazione: 1 L/min
- Agitazione: 150 rpm
- Trappole: carbone attivo

Suolo:

- 10% torba
- 20% argilla
- 70% sabbia

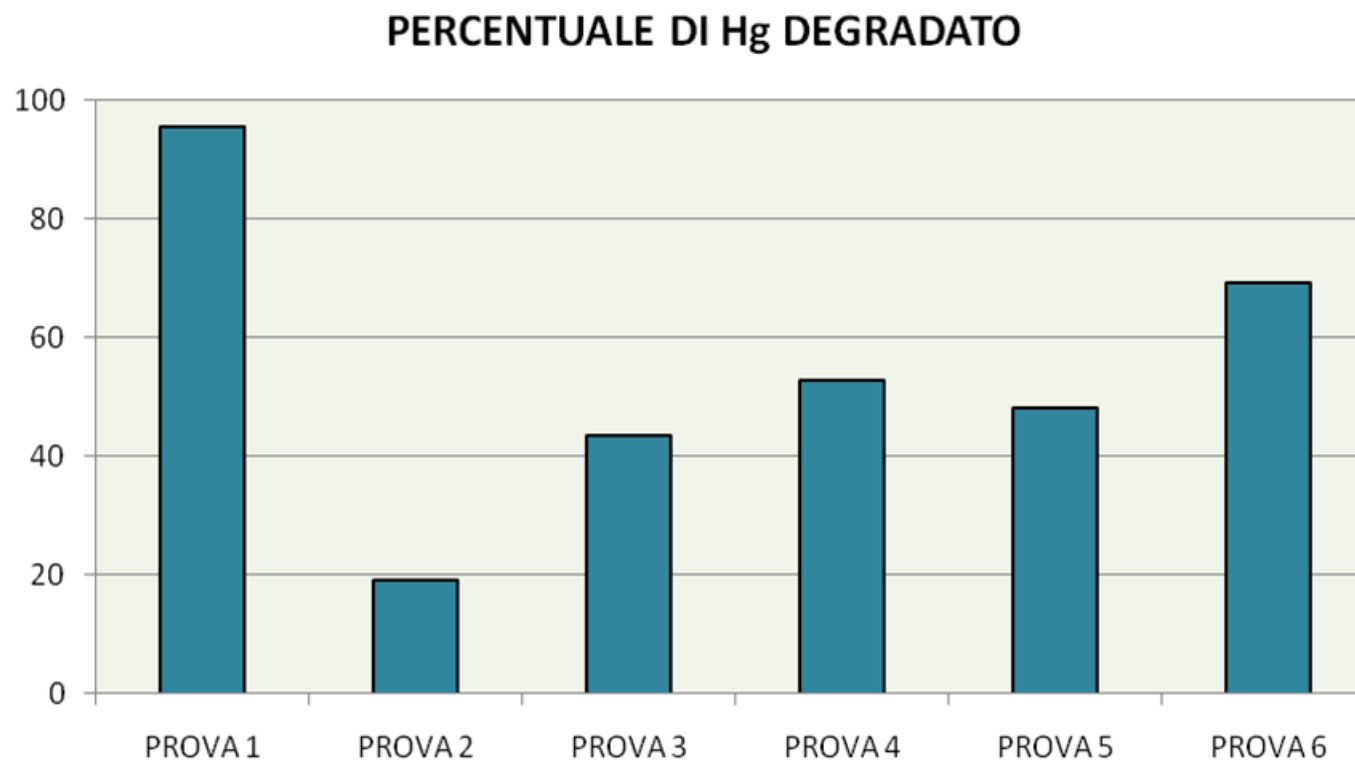
Artificialmente
contaminato con
 HgCl_2

Prove in impianto pilota

Trattamento	Slurry	Nutrienti	OD inoculo	Hg (ppm)	Durata prova
1 (prova in liquido)	No	1 g/L CO(NH ₂) 3 g/L Na ₂ HPO ₄ 0.5 g/L Nutrient Broth	0.01	10	8 giorni
2 (prova con inoculo)	1:10	1 g/L CO(NH ₂) 3 g/L Na ₂ HPO ₄ 2,93 g/L K ₃ PO ₄	0.002	50	8 giorni
3 (prova con inoculo)	1:10	1 g/L CO(NH ₂) 3 g/L Na ₂ HPO ₄ 2,93 g/L K ₃ PO ₄	0.05	50	8 giorni
4 (prova controllo)	1:10	1 g/L CO(NH ₂) 3 g/L Na ₂ HPO ₄ 2,93 g/L K ₃ PO ₄	-	50	8 giorni
5 (prova controllo)	1:10	1 g/L CO(NH ₂) 3 g/L Na ₂ HPO ₄ 2,93 g/L K ₃ PO ₄	-	50	8 giorni
6 (prova con citrato)	1:10	1 g/L CO(NH ₂) 3 g/L Na ₂ HPO ₄ 2,93 g/L K ₃ PO ₄ 0,01 M <u>Citrato</u>	0.05	50	25 giorni

Prove in impianto pilota

Per ovviare al problema dell'adsorbimento al suolo sono state condotte prove in presenza di Citrato (prova 6) il quale ha incrementato la biodisponibilità del mercurio riducendo il suo adsorbimento al suolo e permettendo una degradazione di quasi il 70% del Mercurio





Grazie per la vostra attenzione!



Dipartimento di Scienze
dell' Ambiente e del
Territorio e di Scienze della
Terra

Laboratorio di Microbiologia Ambientale

email: andrea.franzetti@unimib.it

www.sites.google.com/site/envmicrodisat/

 @microDISAT