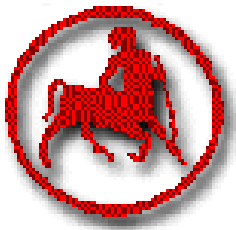


## Διάλεξη 4

*Μέθοδοι βιολογικής απορρύπανσης,  
Βιολογική απορρύπανση Ανόργανων  
ρύπων*



# Μέθοδοι Απορρύπανσης

- Χημικές
- Φυσικές
- Σταθεροποίηση
- Θερμικές
- Βιολογικές



# Βιολογικές Μέθοδοι Απορρύπανσης

**Βιολογική Απορρύπανση:** Η χρήση της μεταβολικής ικανότητας μικροοργανισμών ή φυτών για την απορρύπανση και αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών, υδροφόρων συστημάτων και λοιπών οικοσυστημάτων



# Τι προβλήματα έχει να αντιμετωπίσει η βιολογική απορρύπανση στην εφαρμογή της

- **Ετερογένεια Αποβλήτων:** Συνήθως οργανικά και ανόργανα απόβλητα έχουν διαχυθεί ανομοιογενώς στο έδαφος. Οι ρύποι μπορεί να βρίσκονται σε αέρια, υγρή ή στερεή μορφή, να βρίσκονται διαλυμένοι στο εδαφικό διάλυμα ή προσροφημένοι στα εδαφικά κolloειδή (χαμηλή διαθεσιμότητα)



# Τι προβλήματα έχει να αντιμετωπίσει η βιολογική απορρύπανση στην εφαρμογή της

- **Συγκέντρωση Ρύπων:** Οι ρύποι στο έδαφος μπορεί να βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις ώστε να μην μπορούν να υποστηρίξουν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών ή την ενεργοποίηση των καταβολικών ενζυμικών μηχανισμών ή σε ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις που μπορεί να είναι τοξικές για ορισμένους μικροοργανισμούς



# Τι προβλήματα έχει να αντιμετωπίσει η βιολογική απορρύπανση στην εφαρμογή της

- **Υπολειμματικότητα ή Τοξικότητα Ρύπων:** Πολλοί ρύποι είναι ανθεκτικοί στην βιοαποδόμηση ή απαιτείται συνδυασμένη δράση πολλών μικροοργανισμών για τον μεταβολισμό τους



# Τι προβλήματα έχει να αντιμετωπίσει η βιολογική απορρύπανση στην εφαρμογή της

## ➤ **Ιδανικές Συνθήκες Μικροβιακής Ανάπτυξης:**

Βιοαποδόμηση των ρύπων θα πραγματοποιηθεί μόνο σε συνθήκες ευνοϊκές για την ανάπτυξη της μικροβιακής κοινότητας. Η εφαρμογή και διατήρηση ιδανικών συνθηκών ανάπτυξης για την μικροβιακή κοινότητα είναι δύσκολη



# Πλεονεκτήματα Βιο. Απορρύπανσης

- Χαμηλό κόστος εφαρμογής σε σχέση με συμβατικές μεθόδους
- Περιβαλλοντικά φιλική μέθοδος
- Οδηγεί σε πλήρη απομάκρυνση των ρύπων

---

<i>Τεχνολογία</i>	<i>Κόστος (λίρες/m<sup>3</sup>)</i>
<b>Βιολογική απορρύπανση</b>	<b>10-80</b>
Χημική	10-100
Καύση	100-400
Προσρόφηση	20-180
Απομάκρυνση/Μεταφορά	30-75

---





# Μειονεκτήματα Βιο. Απορρύπανσης

- Για αποτελεσματική απορρύπανση απαιτείται η βελτιστοποίηση των θρεπτικών και περιβαλλοντικών συνθηκών που συνήθως απαιτεί σημαντική εργασία, χρόνο και κόστος
- Οι ενδογενείς μικροοργανισμοί ίσως να προτιμούν να χρησιμοποιούν άλλα πιο άμεσα διαθέσιμα υποστρώματα για την αύξηση και ανάπτυξη τους με αποτέλεσμα να μεταβολίζουν τους ρύπους με αργό ρυθμό. Συνεπώς, οι μικροοργανισμοί θα πρέπει να χρησιμοποιούν τους ρύπους για την αύξηση και ανάπτυξη τους αποκομίζοντας ενέργεια από την διάσπασή τους



# Μειονεκτήματα Βιο. Απορρύπανσης

- Το φυσικό ρυττασμένο περιβάλλον ίσως να περιέχει σημαντικό αριθμό άλλων τοξικών ρύπων ή μίγματα ρύπων που δεν μπορούν να αποδομηθούν βιολογικά αλλά πιθανόν να είναι και τοξικοί για την μικροβιακή κοινότητα
- Θέματα ασφάλειας, υγείας και περιβαλλοντικά προβλήματα που περιορίζουν την εφαρμογή των βιολογικών μεθόδων



# Στρατηγικές βιο. απορρύπανσης

- Βιολογική Ενεργοποίηση (Biostimulation)
- Βιολογικός Εμπλουτισμός (Bioaugmentation)
- Προσθήκη εξωγενών καταβολικών ενζύμων
- Φυτική Απορρύπανση (Phytoremediation)



# Βιολογική ενεργοποίηση (Biostimulation)

Η ενεργοποίηση της ενδογενούς μικροβιακής κοινότητας τους εδάφους ώστε να μεγιστοποιηθεί η αποδομητική της ικανότητα

Η εφαρμογή περιλαμβάνει **προσθήκη θρεπτικών συστατικών, βελτιστοποίηση του αερισμού και διατήρηση της θερμοκρασίας και υγρασίας σε ιδανικά επίπεδα** ώστε να δημιουργηθούν ιδανικές συνθήκες για την αύξηση και ανάπτυξη των ενδογενών μικροοργανισμών



# Χρήσεις Βιο. Ενεργοποίησης

- **Η συνηθέστερη στρατηγική βιολογικής απορρύπανσης**
- Στηρίζεται στην παρουσία, σε ρυπασμένες περιοχές, μικροοργανισμών που έχουν την ικανότητα να αποδομούν τους ρύπους και να τους χρησιμοποιούν για αύξηση και ανάπτυξη τους
- Προτιμάται για την απορρύπανση περιοχών που **έχουν εκτεθεί σε πολλαπλές χρήσεις και συνεπώς περιέχουν μίγμα διαφόρων ρύπων**
- Σε τέτοιες περιοχές **οι ρύποι βρίσκονται συνήθως σε συγκεντρώσεις από μέτριες ως υψηλές** και δεν υπάρχει πίεση χρόνου για αποκατάσταση των ρυπασμένων υλικών

# Βιολογικός Εμπλουτισμός

Προσθήκη εξωγενών μικροοργανισμών με αυξημένη και εξειδικευμένη καταβολική ικανότητα με στόχο την επιτάχυνση της αποδόμησης των ρύπων

Η προσθήκη καταβολικών μικροοργανισμών χρησιμοποιείται είτε **ως επικουρική μέθοδος** ώστε να βοηθήσει την αποδομητική δραστηριότητα της ενδογενούς μικροβιακής κοινότητας είτε **ως αυτοδύναμη μέθοδος** με την προσθήκη σημαντικού πληθυσμού μικροοργανισμών που θα πρέπει να ανταγωνισθούν με την ενδογενή μικροβιακή κοινότητα για χώρο και υποστρώματα



# Χρήσεις Βιολογικού Εμπλουτισμού

- Η συγκέντρωση των ρύπων είναι πολύ υψηλή
- Απαιτείται **άμεση απορρύπανση** της περιοχής
- Οι ρύποι είναι ιδιαίτερα τοξικοί
- Οι ρύποι είναι γενικά υπολειμματικά μόρια ανθεκτικά στην διάσπαση αλλά βιοδιαθέσιμα
- Διαπιστωμένη απουσία ενδογενών μικροοργανισμών που μπορούν να επιφέρουν διάσπαση των ρύπων



# Προέλευση μικροοργανισμών που χρησιμοποιούνται στον Βιο. Εμπλουτισμό

- Ενδογενείς μικροοργανισμοί οι οποίοι έχουν απομονωθεί από το ρυπασμένο έδαφος
- Εξωγενείς μικροοργανισμοί ή κοινότητες (consortia) μικροοργανισμών που έχουν απομονωθεί από άλλο έδαφος ή περιβάλλον
- Ενδογενείς ή εξωγενείς μικροοργανισμοί που έχουν γενετικώς τροποποιηθεί για την διάσπαση των ρύπων ???





# Ιδανικοί Μικροοργανισμοί

- Γρήγορη δράση
- Μικρή υπολειμματικότητα στο έδαφος
- Κινητικοί στο έδαφος
- Ανθεκτικοί σε αντίξοες περιβαλλοντικές συνθήκες
- Χαμηλό κόστος μαζικής παραγωγής και εφαρμογής τους
- Ευρύ φάσμα αποδομητικής ικανότητας



# Παράδειγμα Βιοενεργοποίησης - Βιοπροσθήκης

**Vandenberg air force base:** Έδαφος ρυπασμένο με υψηλές συγκεντρώσεις MTBE αποκαταστάθηκε με την εφαρμογή βιοενεργοποίησης (διάχυση  $O_2$  στα βαθύτερα εδαφικά στρώματα) και βιοεμπλουτισμού (προσθήκη βακτηρίων *Methylobium petroleophilum*)



# Προσθήκη Καταβολικών Ενζύμων

Τα προβλήματα εφαρμογής που παρουσιάζουν οι βιολογικές μέθοδοι απορρύπανσης όπου προστίθενται αυτούσιοι μικροοργανισμοί μπορούν να λυθούν με την εφαρμογή ενζύμων

Ένζυμα με εξειδικευμένη δράση στην αποδόμηση οργανικών ρύπων έχουν απομονωθεί από πλήθος μικροοργανισμών και η πειραματική εφαρμογή τους για την απορρύπανση εδαφών έχει παρουσιάσει ικανοποιητικά αποτελέσματα

**Βασικό πρόβλημα** η έλλειψη μεθόδων και τεχνολογιών εφαρμογής ώστε να μεγιστοποιηθεί η επαφή των ενζύμων με το υπόστρωμα-ρύπο στο περιβάλλον



# *Βιολογική απορρύπανση ανόργανων ρύπων*



Το βασικότερο πρόβλημα που έχει να αντιμετωπίσει η βιολογική απορρύπανση είναι η ανθεκτικότητα των μετάλλων στην μικροβιακή διάσπαση με συνέπεια οι μικροοργανισμοί να έχουν αναπτύξει **άλλους μηχανισμούς** για την απομάκρυνση τους



# Βασικοί Ανόργανοι Ρύποι

- Ανιόντα
- Μέταλλα
- Ραδιονουκλεΐδια



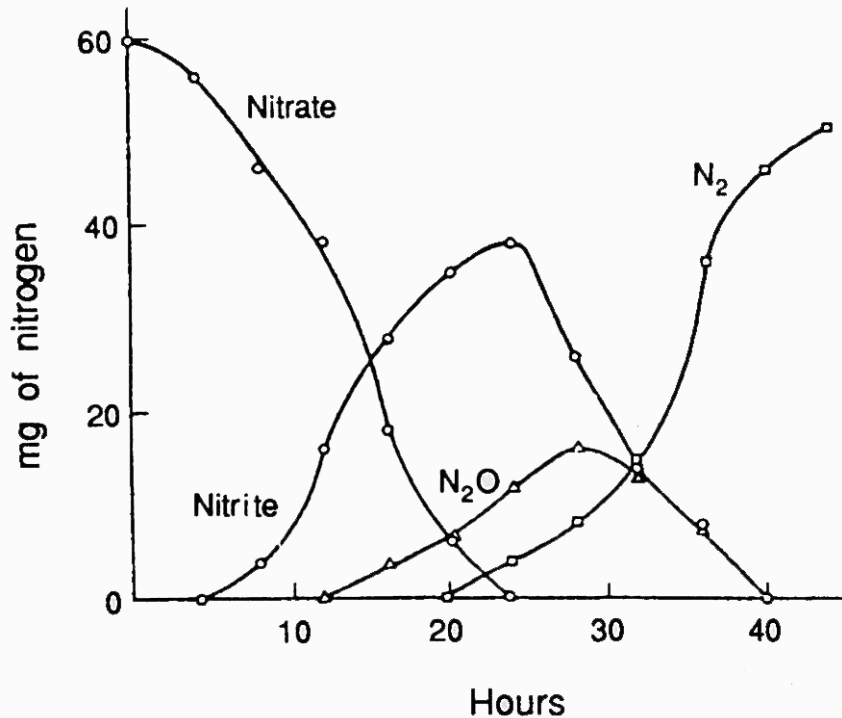
# Βιολογική Απομάκρυνση Ανιόντων

- $\text{NO}_3$  και  $\text{PO}_4$
- Η απομάκρυνση  $\text{NO}_3$  περιλαμβάνει κυρίως την διεργασία της απονιτροποίησης
- Η απομάκρυνση των  $\text{PO}_4$  περιλαμβάνει κυρίως την διεργασίες συσσώρευσης φωσφορικών ιόντων σε μικροβιακά κύτταρα με την μορφή πολυφωσφορικών πολυμερών



# Απονιτροποίηση

Αναερόβια διεργασία κατά την οποία  $\text{NO}_3^-$  ανάγονται προς  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  και ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα



Οι ποσότητες των ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων που σχηματίζονται κατά την **απονιτροποίηση**





# Απονιτροποίηση

Πραγματοποιείται από βακτήρια που παράγουν ATP κατά την μεταφορά  $e^-$  μέσω της κυτοχρωμικής αλυσίδας από ένα δότη  $e^-$  σε  $\text{NO}_3^-$

- *Thiobacillus sp.*
- *Pseudomonas sp.*
- *Paracoccus denitrificans*
- *Thiosphaera pantotropha*

Η απονιτροποίηση πραγματοποιείται χαμηλών συγκεντρώσεων  $\text{O}_2$  διότι σε αερόβιες συνθήκες οι μικροοργανισμοί προτιμούν το  $\text{O}_2$  από το  $\text{NO}_3$  και συνεπώς δεν πραγματοποιείται απονιτροποίηση



# Εφαρμογές – Βιολογική απομάκρυνση $\text{NO}_3$

Παραδοσιακά, η **απονιτροποίηση** βρίσκει εφαρμογή στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις  $\text{NO}_3$

Εφαρμογή αναερόβιων ζωνών ή δεξαμενών στην βιολογική επεξεργασία αποβλήτων και προσθήκη οργανικών υποστρωμάτων ως δότες ηλεκτρονίων (μεθανόλη, οξικό οξύ) οδηγούν στην απομάκρυνσης  $\text{NO}_3$  από τα υγρά απόβλητα



# Βιολογική Απομάκρυνση Φωσφόρου

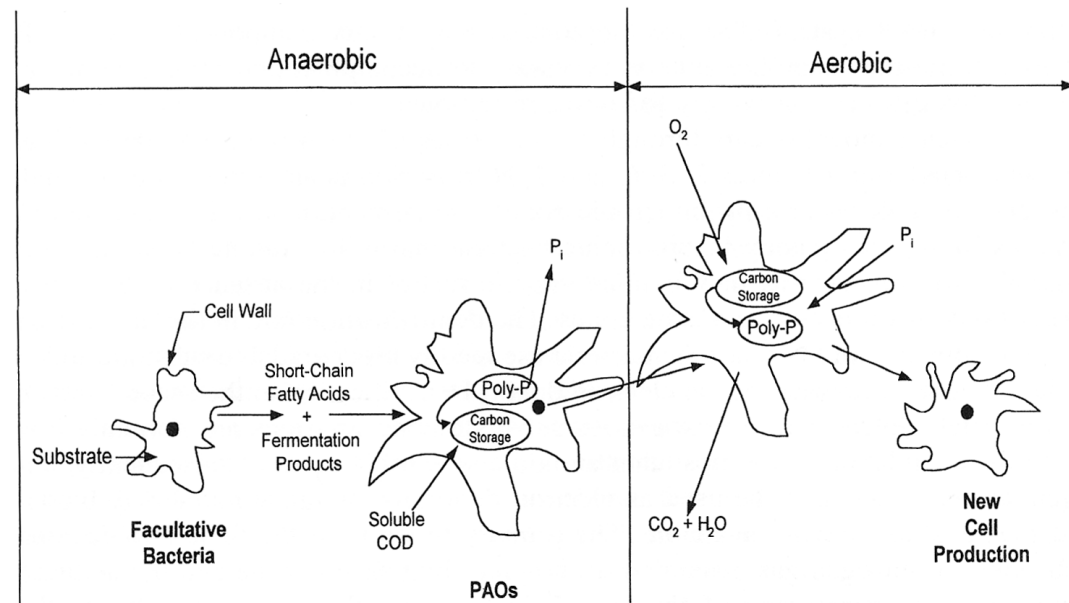
Διαδικασία που χρησιμοποιείται στην απομάκρυνση φωσφορικών από υγρά απόβλητα και περιλαμβάνει την πρόσληψη και συσσώρευση από εξειδικευμένα βακτήρια φωσφορικών με την μορφή πολυφωσφορικών κόκκων στο εσωτερικό του κυττάρου ή εξωκυτταρικών πολυμερών



# Βιολογική Απομάκρυνση Φωσφόρου

Τα βακτήρια υπό αερόβιες συνθήκες και παρουσία πηγών C συσσωρεύουν φωσφορικά υπό την μορφή πολυφωσφορικών (ως και  $10^4$  μονομερή)

Υπό αναερόβιες συνθήκες τα βακτήρια υδρολύουν τα πολυφωσφορικά για την παραγωγή ATP (ενέργειας) με παράλληλη ελευθέρωση των φωσφορικών



# Βιολογική Απομάκρυνση Φωσφόρου

*Στελέχη βακτηρίων από τα παρακάτω γένη έχει βρεθεί ότι συμμετέχουν στην βιολογική απομάκρυνση φωσφορου*

- *Acinetobacter* sp.
- *Xanthobacter* sp.
- *Moraxella* sp.
- *Micrococcus* sp.



# Εφαρμογές - Phosphate stripping

Παρουσία **PAOs** και εναλλαγή αερόβιων και αναερόβιων συνθηκών σε συστήματα επεξεργασίας αποβλήτων μπορούν να απομακρυνθούν ( $10-20 \text{ mg L}^{-1}$ ) φωσφορικά από υγρά απόβλητα

Στο αερόβιο τμήμα τα εξειδικευμένα βακτήρια, που αποτελούν τμήμα της βιομάζας του συστήματος, συσσωρεύουν πολυφωσφορικά ενώ στο αναερόβιο σύστημα τα βακτήρια ελευθερώνουν τα φωσφορικά τα οποία στην συνέχεια μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν με χημική καθίζηση



# Εφαρμογές βιολογικής απομάκρυνσης $\text{NO}_3$ και $\text{PO}_4$

Παραδοσιακά στα συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων επιτυγχάνεται η ταυτόχρονη απομάκρυνση φωσφορικών και νιτρικών με συνδυασμό χημικής αδρανοποίησης των φωσφορικών και βιολογικής απομάκρυνσης των νιτρικών



# Βιολογική Απομάκρυνση Μετάλλων

- Βιοπροσρόφηση (Biosorption) / Βιοσυσσώρευση (Bioaccumulation)
- Αναγωγή (Reduction)
- Κατακρήμνιση (Precipitation)
- Μεθυλίωση (Methylation)





# Βιολογική Απομάκρυνση Μετάλλων

- **Βιοπροσρόφηση (Biosorption) /  
Βιοσυσσώρευση (Bioaccumulation)**
- Αναγωγή (Reduction)
- Κατακρήμνιση (Precipitation)
- Μεθυλίωση (Methylation)



# Βιοπροσρόφηση / Βιοσυσσώρευση

Η παθητική (βιοπροσρόφηση) ή ενεργητική (βιοσυσσώρευση) προσρόφηση ή απορρόφηση μετάλλων από τους μικροοργανισμούς

## Κύρια Χαρακτηριστικά

- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί νεκρή (AlgaSORB®) ή ζωντανή μικροβιακή μάζα
- Τεράστιες διαφορές στην ικανότητα προσρόφησης μετάλλων από τους διάφορους μικροοργανισμούς (εξειδίκευση?)



Microorganism	Element	Uptake (% of dry weight)
<i>Zoogloea</i> sp.	Co	25
	Ni	13
<i>Citrobacter</i> sp.	Cd	170
	U	900
<i>Bacillus</i> sp.	Cu	15
	Zn	14
<i>Chlorella vulgaris</i>	Au	10
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Pb	10
	Ag	5.4
	Hg	5.8
<i>Aspergillus niger</i>	Th	19

<sup>a</sup> From Gadd (1992).



# Βιοπρόσρρηση και Βιοσυσσώρευση

## Μηχανισμοί

1. Δημιουργία οργανικών συμπλόκων μεταξύ μετάλλων και εξωκυτταρικών πολυμερών που παράγουν οι μικροοργανισμοί
2. Δέσμευση των κατιόντων μετάλλων στα αρνητικά φορτισμένα συστατικά των κυτταρικών μεμβρανών όπως τειχικό οξύ (θετικά κατά Gram βακτήρια) και στα στρώματα S (θετικά κατά Gram βακτήρια και Αρχαία)



# Βιοπροσρόφηση και Βιοσυσσώρευση

## Εφαρμογές

Βασική απαίτηση για εμπορική εκμετάλλευση η χρήση φθηνής βιομάζας για την προσρόφηση των μετάλλων

- Μικροβιακή μάζα που παράγεται σε ζυμώσεις
- Μικροβιακή μάζα από άλγη
- Μικροβιακή μάζα από συστήματα επεξεργασίας αποβλήτων



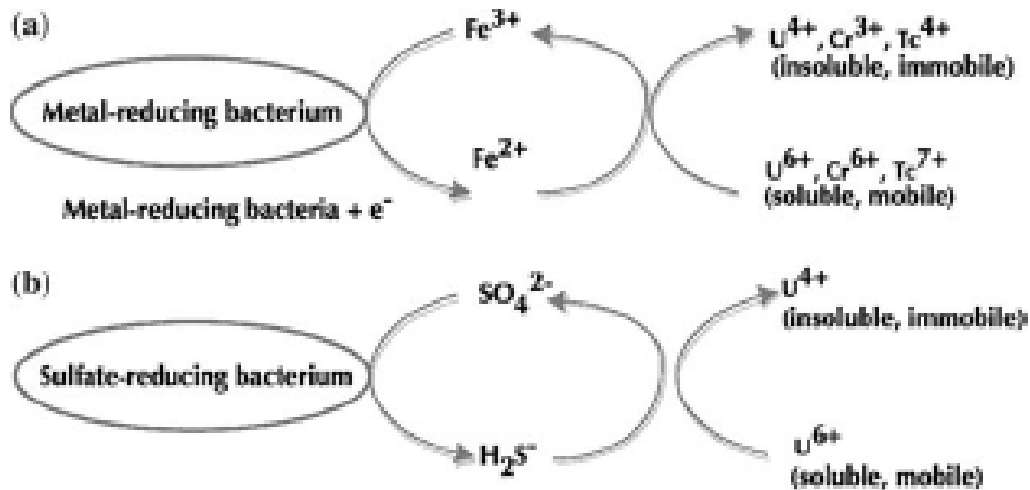
# Βιολογική Απομάκρυνση Μετάλλων

- Βιοπροσρόφηση (Biosorption) / Βιοσυσσώρευση (Bioaccumulation)
- **Αναγωγή (Reduction)**
- Κατακρήμνιση (Precipitation)
- Μεθυλίωση (Methylation)



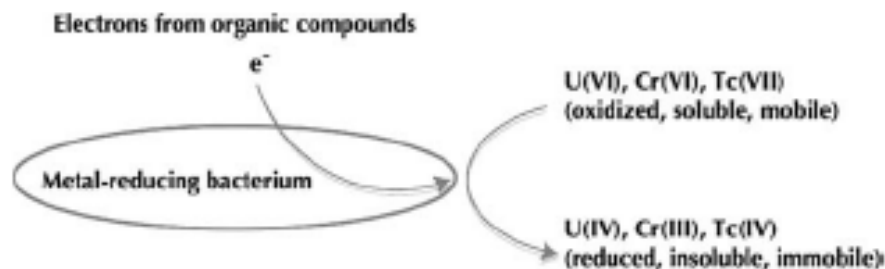
# Αναγωγή

Μικροοργανισμοί έχουν την ικανότητα να ανάγουν μέταλλα και συνήθως αυτό οδηγεί σε μορφές με χαμηλότερη διαλυτότητα και άρα περιορισμένη διαθεσιμότητα των μετάλλων για το περιβάλλον



# Αναγωγή

Οι μικροοργανισμοί αυτοί συνήθως **υπό αναερόβιες συνθήκες** και **παρουσία κάποιου οργανικού μορίου ως δότη ηλεκτρονίων και πηγή C**, χρησιμοποιούν τα μέταλλα (ή οξειδωμένες τους μορφές) ως **τερματικούς δέκτες ηλεκτρονίων** για την παραγωγή ενέργειας (ATP)



*Figure 3.* Direct enzymatic reduction of soluble heavy metals and radionuclides by metal-reducing bacteria. Non-hazardous organic compounds, such as lactate or acetate, provide electrons used by these microorganisms. Note, however, that if complexed, the reduced species may become mobile.





# Πόσο καλοί τερματικοί δέκτες ηλεκτρονίων είναι τα μέταλλα?

Tz

Reaction	$\Delta G^\circ$ (kcal/mol e <sup>-</sup> )
$1/4 \text{O}_{(g)} + 1/2 \text{H}_2 \rightarrow 1/2 \text{H}_2\text{O}$	-23.55 <sup>a</sup>
$1/5 \text{NO}_3^- + 1/5 \text{H}^+ + 1/2 \text{H}_2 \rightarrow 1/10 \text{N}_{2(g)} + 1/5 \text{H}_2\text{O}$	-20.66 <sup>a</sup>
$1/2 \text{MnO}_{2(s)} + \text{H}^+ + 1/2 \text{H}_2 \rightarrow 1/2 \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	-22.48 <sup>b</sup>
$1/2 \text{UO}_2^{2+} + 1/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + 1/2 \text{UO}_{2(s)}$	-18.89 <sup>c</sup>
$1/2 \text{SeO}_4^{2-} + 1/2 \text{H}^+ + 1/2 \text{H}_2 \rightarrow 1/2 \text{HSeO}_3^- + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	-15.53 <sup>b</sup>
$1/2 \text{CrO}_4^{2-} + 5/3 \text{H}^+ + 1/2 \text{H}_2 \rightarrow 3/2 \text{Cr}^{3+} + 4/3 \text{H}_2\text{O}$	-10.76 <sup>b</sup>
$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + 2 \text{H}^+ + 1/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	-10.49 <sup>b</sup>
$1/4 \text{HSeO}_3^- + 1/4 \text{H}^+ + 1/2 \text{H}_2 \rightarrow 1/4 \text{Se} + 3/4 \text{H}_2\text{O}$	-8.93 <sup>b</sup>
$1/2 \text{H}_2 \text{AsO}_4^- + 1/2 \text{H}^+ + 1/2 \text{H}_2 \rightarrow 1/2 \text{H}_2 \text{AsO}_3 + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	-5.51 <sup>d</sup>
$1/4 \text{SO}_4^{2-} + 1/4 \text{H}^+ + 1/2 \text{H}_2 \rightarrow 1/4 \text{HS}^- + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	-0.10 <sup>d</sup>



# Αναγωγή

Μικροοργανισμοί που συμμετέχουν στην αναγωγή μετάλλων:

- Θειο-αναγωγικά βακτήρια (*Desulfonibrio* spp.)
- Μέταλο-αναγωγικά βακτήρια (*Geobacter* spp.)



# Βιολογική Απομάκρυνση Μετάλλων

- Βιοπροσρόφηση (Biosorption) / Βιοσυσσώρευση (Bioaccumulation)
- Αναγωγή (Reduction)
- **Κατακρήμνιση (Precipitation)**
- Μεθυλίωση (Methylation)



# Κατακρήμνιση

Η ικανότητα διαφόρων μικροοργανισμών να μετατρέπουν διαλυτοποιημένες μορφές μετάλλων σε αδιάλυτες μορφές όπως σουλφίδια (MS) ή σύμπλοκα με φωσφορικές ομάδες



# Κατακρήμνιση - Μηχανισμοί

Υπό αναερόβιες συνθήκες και παρουσία οργανικών υποστρωμάτων τα θείο-αναγωγικά βακτήρια μετατρέπουν διαλυτά μέταλλα ή διαλυτές μορφές μετάλλων προς αδιάλυτα σουλφίδια (MS)



# Κατακρήμνιση - Εφαρμογές

- Χρήση τεχνητών υδροβιοτόπων στους οποίους διοχετεύονται υγρά απόβλητα που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις διαλυτών μετάλλων (αναεροβικό ίζημα + οργανικά υποστρώματα)
- Βιοαντιδραστήρες που εμβολιάζονται με θειο-αναγωγικά βακτήρια για την αποτοξικοποίηση αποβλήτων πλούσιων σε Cd, Zn, Ni



# Εφαρμογή Κατακρήμνισης σε συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Η επεξεργασία υπογείων νερών από περιοχή της Ολλανδίας που βρισκόταν κοντά σε ορυχεία Zn και παρουσίαζαν πρόβλημα ρύπανσης

Η επεξεργασία των νερών έγινε σε βιοαντιδραστήρα που περιείχε πληθυσμό θειϊκών-αναγωγικών βακτηρίων και οδήγησε σε υψηλής ποιότητας νερό με συγκεντρώσεις Zn σε επίπεδα ppb. Το σύστημα επεξεργασίας έχει αναπτυχθεί πλέον σε βιομηχανικό επίπεδο με ικανότητα επεξεργασίας  $7000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$



# Βιολογική Απομάκρυνση Μετάλλων

- Βιοπροσρόφηση (Biosorption) / Βιοσυσσώρευση (Bioaccumulation)
- Αναγωγή (Reduction)
- Κατακρήμνιση (Precipitation)
- **Μεθυλίωση (Methylation)**





# Μεθυλίωση

Η μεθυλίωση διαφόρων μετάλλων μπορεί να οδηγήσει σε πιο τοξικά παράγωγα (Hg) ή σε πτητικά παράγωγα με χαμηλή τοξικότητα που ελευθερώνονται στον αέρα (Se)



*Παραδείγματα εφαρμογών  
βιολογικής απορρύπανσης για  
επιμέρους μέταλλα*



# Σελήνιο - Αναγωγή

Η μετατροπή  $\text{SeO}_4^{-2}$ ,  $\text{SeO}_3^{-2}$  σε στοιχειακό  $\text{Se}^0$ , που είναι δυσδιάλυτο έχει παρατηρηθεί σε διάφορα βακτήρια

Βακτήρια χρησιμοποιούν το  $\text{SeO}_4^{-2}$  ως τερματικό δέκτη ηλεκτρονίων, αντίθετα η παραπέρα αναγωγή του  $\text{SeO}_3^{-2}$  από μικροοργανισμούς είναι μάλλον διεργασία αποτοξικοποίησης και όχι διεργασία παραγωγής ενέργειας



# Σελήνιο - Μεθυλίωση

Μικροβιακή μεθυλίωση Se προς πτητικά και λιγότερα τοξικά προϊόντα όπως **διμέθυλο σελίνιο ( $\text{CH}_3\text{SeCH}_3$ )** έχει παρατηρηθεί σε αρκετά βακτήρια και μύκητες

Το **διμέθυλοσελίνιο** σχηματίζει στο αέρα οξειδωμένα παράγωγα που δεσμεύονται σε σωματίδια και μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις

Το διμέθυλοσελίνιο είναι 700 φορές λιγότερο τοξικό από το  $\text{SeO}_4^{-2}$  και μετά από εισπνοή στον ανθρώπινο οργανισμό δεν εμφανίζει τοξικότητα σε συγκεντρώσεις ως 8000 ppm



# Σελήνιο - Βιοσυσσώρευση

Το βακτήριο *Desulfonibrio desulfuricans* έχει την ικανότητα να ανάγει  $\text{SeO}_3^{-2}$  σε στοιχειακό  $\text{Se}^0$  που αποθηκεύεται υπό μορφή κόκκων στο κυτόπλασμα



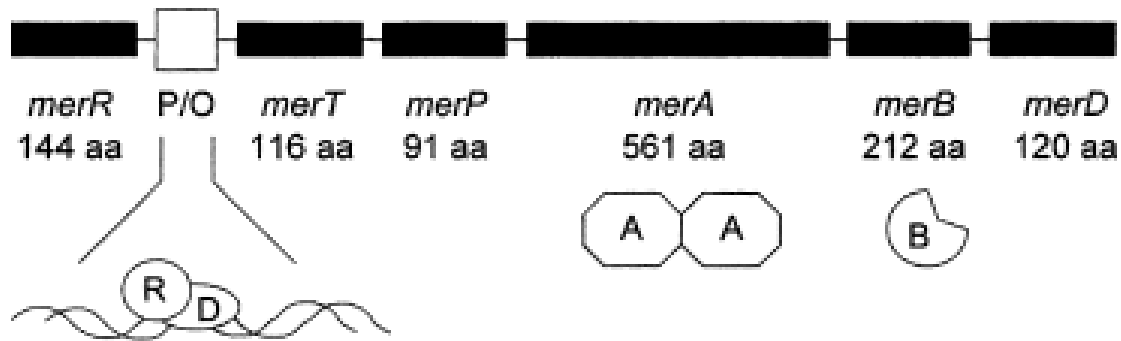
# Υδράργυρος

- Διάφορα βακτήρια έχουν την ικανότητα να μεταβολίζουν **Hg<sup>+2</sup> προς Hg<sup>0</sup>** το οποίο λόγω πτητικότητας ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα με παράλληλη μείωση της τοξικότητας του Hg στο περιβάλλον
- **Η μεθυλίωση του Hg οδηγεί σε αύξηση της τοξικότητας**



# Υδράργυρος

Ο γενετικός μηχανισμός ανθεκτικότητας των βακτηρίων στον υδράργυρο είναι πλέον γνωστό και ελέγχεται από 6 γονίδια που βρίσκονται σε ένα οπερόνιο (*mer* γονίδια)



# Αρσενικό

- Μικροβιακή μεθυλίωση As προς πτητικά και λιγότερα τοξικά προϊόντα όπως τριμέθυλο-αρσενικό έχει παρατηρηθεί σε αρκετά βακτήρια και μύκητες
- Αναγωγή προς αδιάλυτα σουλφίδια του αρσενικού ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) από θείο-αναγωγικά βακτήρια (*Desulfotomaculum auripigmentum*)





# Χρώμιο

Διάφορα βακτήρια έχουν την ικανότητα να ανάγουν το  $\text{Cr}^{+6}$  σε  $\text{Cr}^{+3}$  που παρουσιάζει χαμηλότερη τοξικότητα και είναι δυσδιάλυτο

Αερόβια και αναερόβια βακτήρια που παρουσιάζουν ανεκτικότητα σε υψηλές συγκεντρώσεις Cr μπορούν να απομακρύνουν >99% της αρχικής ποσότητας Cr



# Βιολογική Απορρύπανση Ραδιονουκλεϊδίων

Μικροοργανισμοί με αυξημένη ανεκτικότητα σε ραδιενέργεια έχουν απομονωθεί από εγκαταστάσεις παραγωγής πυρηνικής ενέργειας, ιζήματα ρυπασμένα με υψηλές συγκεντρώσεις ραδιενεργών ρύπων

- *Bacillus* sp., *Staphylococcus* sp.,
- *Arthrobacter* sp., *Rhodococcus* sp.
- *Deinococcus radiodurans*



# Βιολογική Απορρύπανση Ραδιονουκλεϊδίων

- Υψηλές ποσότητες ραδιενέργειας δεν είναι απαραίτητα τοξικές σε όλους τους μικροοργανισμούς
- Μικροοργανισμοί που απομονώθηκαν από περιοχές ρυπασμένες με ραδιενεργούς ρύπους αποτελούν τα χρησιμότερα εργαλεία για την βιολογική αποκατάσταση τέτοιων ρυπασμένων οικοσυστημάτων



# Βιολογική Απορρύπανση Ραδιονουκλεϊδίων

Τα δύο βασικά ραδιονουκλεοτίδια που αποτελούν ποσοτικά σημαντικούς περιβαλλοντικούς ρύπους είναι τα **Ουράνιο (U)** και **Τεχνήτιο (Te)** που αποτελεί προϊόν της επεξεργασίας του U



# Μηχανισμοί Βιολογικής Απορρύπανσης Ουρανίου

1. Αναγωγή διαλυτού  $U^{+6}$  προς αδιάλυτο  $U^{+4}$
2. Αδρανοποίηση U με τη μορφή συμπλόκων με φωσφορικά που παράγονται από διάφορους μικροοργανισμούς
3. Βιολογική προσρόφηση στις κυτταρικές μεμβράνες μικροοργανισμών



# Αναγωγή διαλυτού $U^{+6}$ προς αδιάλυτο $U^{+4}$

Πραγματοποιείται από θείο-αναγωγικά βακτήρια του γένους *Geobacter* sp., και *Anaeromixobacter* sp.

**Αντιδράσεις παρόμοιες με αυτές που περιγράφηκαν για την αναγωγή μετάλλων** από μικροοργανισμούς και οδηγούν στην μετατροπή διαλυτών μορφών ( $U^{+6}$ ) σε αδιάλυτες μορφές ( $U^{+4}$ )



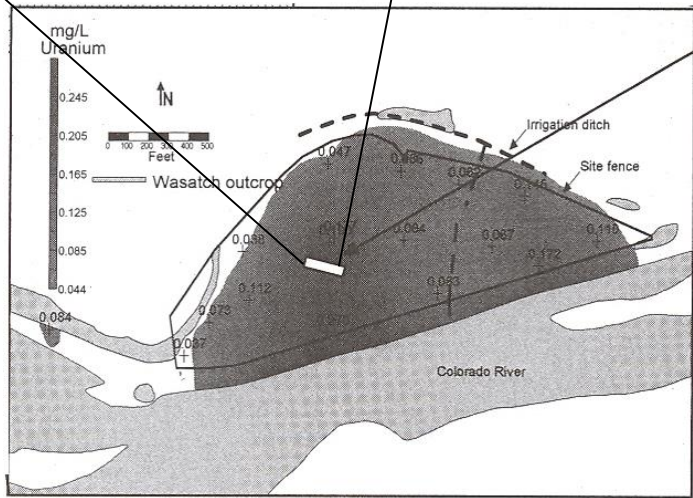
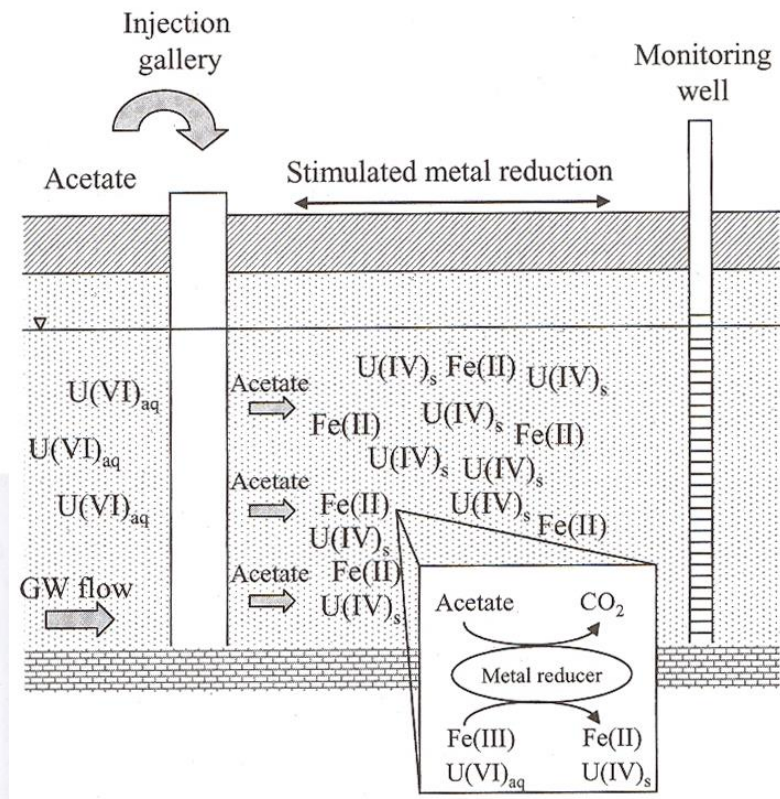
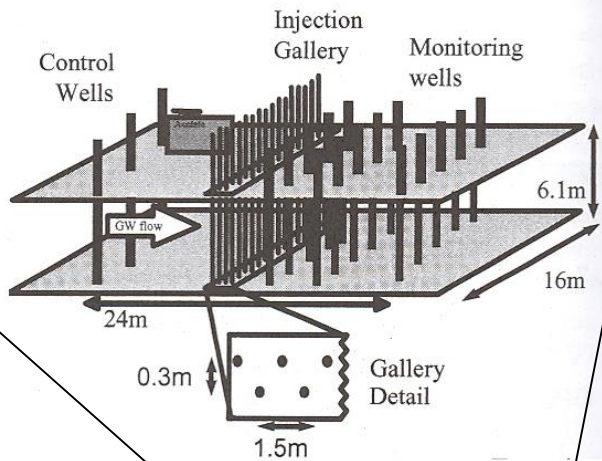
# Εφαρμογή Βιολογικής Απορρύπανσης Ουρανίου

Βιολογική απορρύπανση υπόγειων νερών σε περιοχές εξόρυξης U με βιολογική ενεργοποίηση μέταλλο – αναγωγικών βακτηρίων.

Περιοχές εξόρυξης ουρανίου στις ΗΠΑ (Κολοράντο, Νέο Μεξικό) παρουσιάζουν έντονα προβλήματα ρύπανσης των υπογείων υδροφόρων συστημάτων με ουράνιο ( $U^{+6}$ ) και ξεκίνησε μια προσπάθεια **βιολογικής απορρύπανσης -**

**βιοενεργοποίησης**





Τα μέταλλο-αναγωγικά βακτήρια όταν τους παρέχεται οξικό οξύ, ως πηγή ηλεκτρονίων, μπορούν να χρησιμοποιήσουν τα ηλεκτρόνια αυτά για να ανάγουν  $Fe^{+3}$  και  $UV^{+6}$  προς  $Fe^{+2}$  και  $UV^{+4}$  που αποτελεί δυσδιάλυτη μορφή