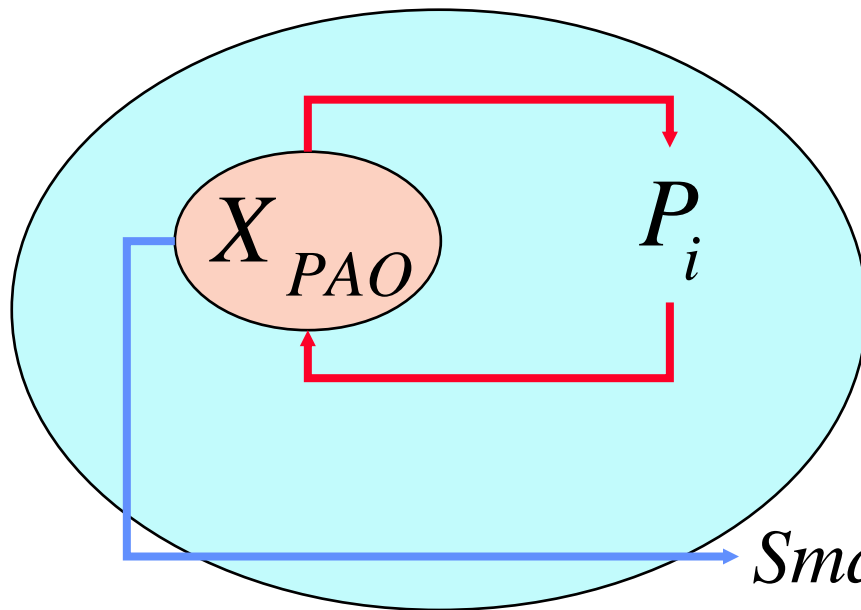
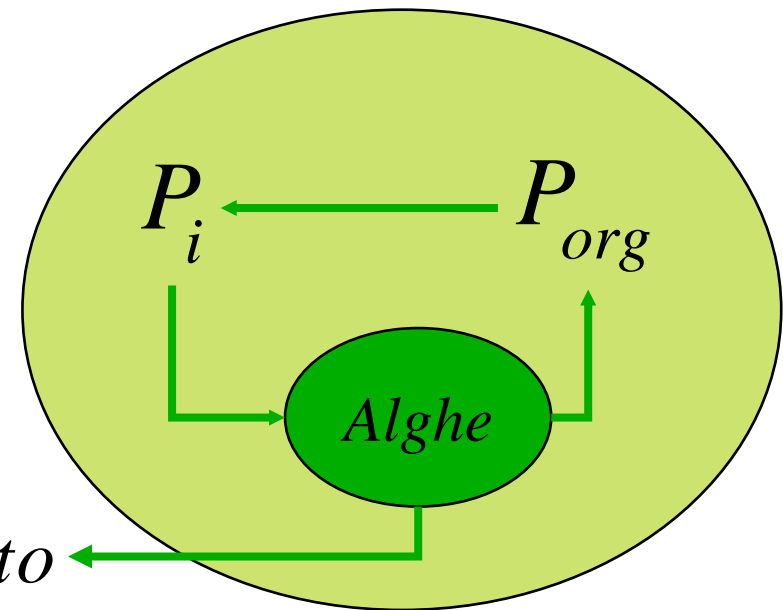


Ciclo Biologico del Fosforo

DEPURATORE



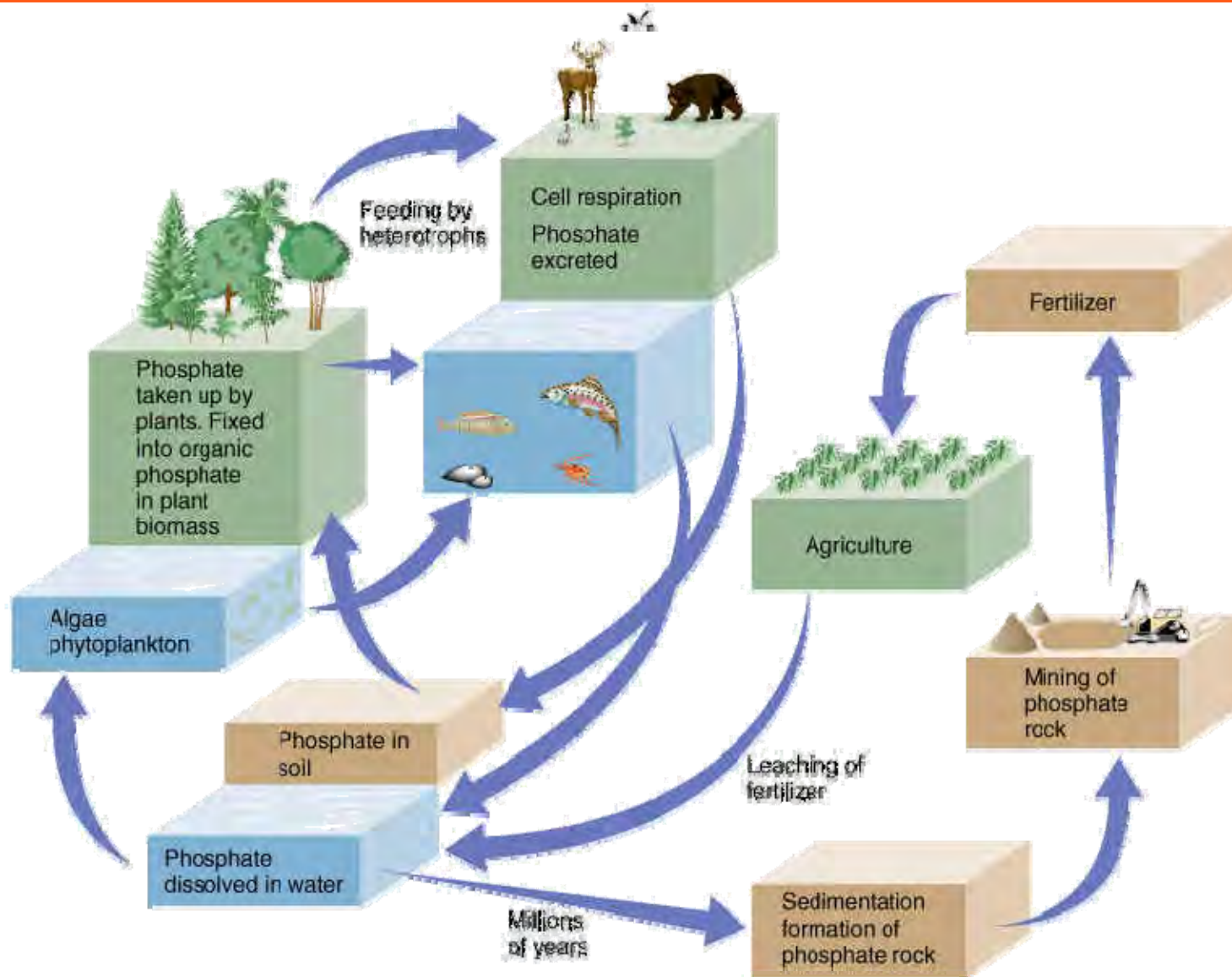
ACQUE NATURALI



Ciclo del Fosforo

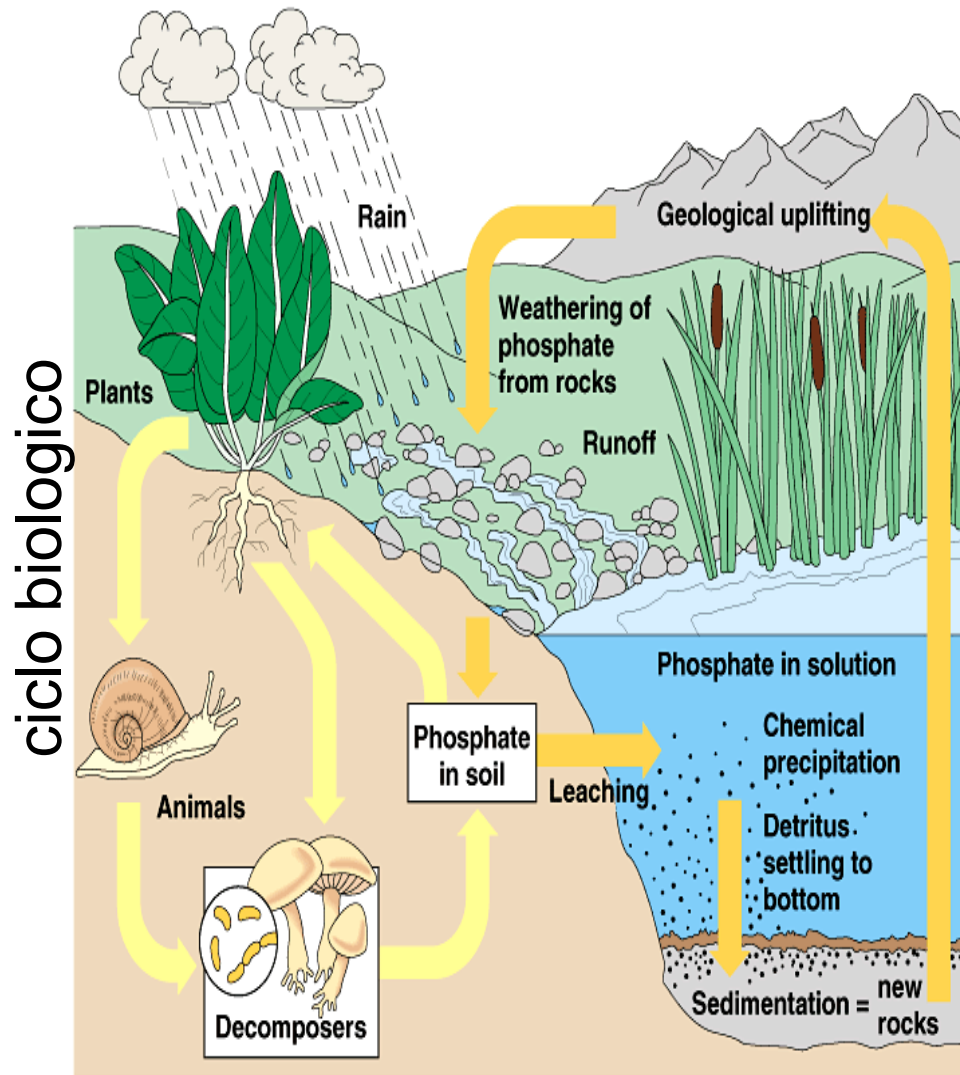
- ☞ E' fortemente **sedimentario con un vasto comparto di riserva** costituito dalle **rocce fosfatiche** che rilasciano fosforo su scala geologica per **azione erosiva atmosferica** o per **solubilizzazione dei fosfati** insolubili.
- ☞ I prodotti di erosione, contenenti fosfati solubili, passano nel terreno, dove possono essere assorbiti e organicati dalle piante, viene incorporato nelle **molecole organiche** ed entra poi nelle **catene alimentari**
- ☞ il fosfato viene assimilato dagli organismi viventi senza che vari il suo numero di ossidazione (+ 5), sia nell'organicazione che nella mineralizzazione: non subisce reazioni di ossido –riduzione
- ☞ Non esiste una **forma gassosa** nel ciclo del fosforo
- ☞ I **microrganismi** del suolo che degradano i detriti vegetali e animali liberano nuovamente **fosforo inorganico**, generalmente sotto forma di fosfati, che vengono riutilizzati dalle piante.
- ☞ Parte dei fosfati presenti nel terreno viene dilavata dalle piogge e portata al mare, dove viene utilizzata parzialmente da alghe e animali marini.
- ☞ Parte del fosfato che arriva in mare viene restituita alla terra come escrementi o sedimenta nella zona litorale e nel fondo del mare. Si chiude così il ciclo sedimentario.

Ciclo globale del Fosforo

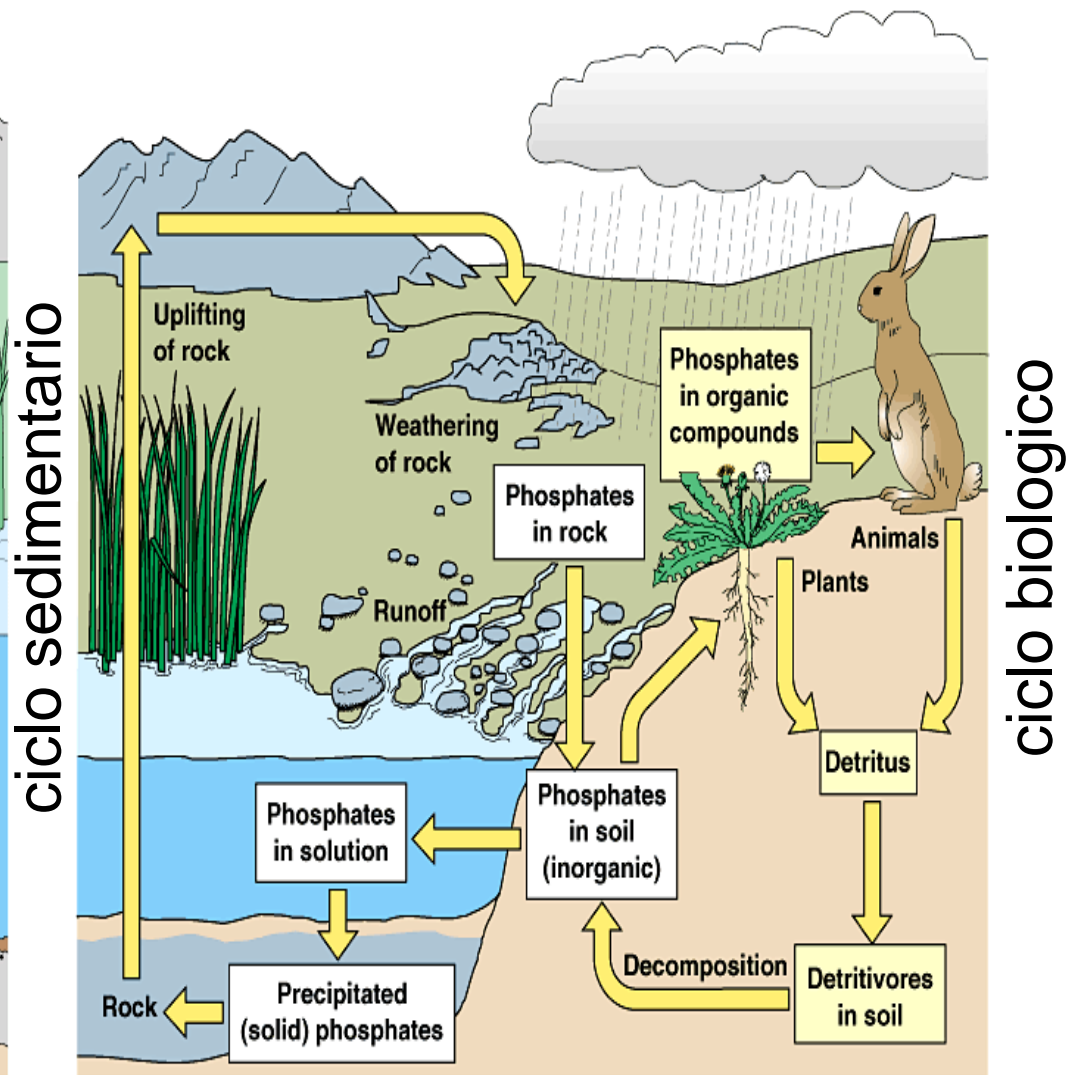


La deposizione nel suolo e nelle profondità marine fa sì che il ciclo del fosforo sia “**aperto**”, cioè la quantità di fosforo che si accumula nei sedimenti marini è superiore a quella che “ritorna” sulla terraferma.

Ciclo del Fosforo

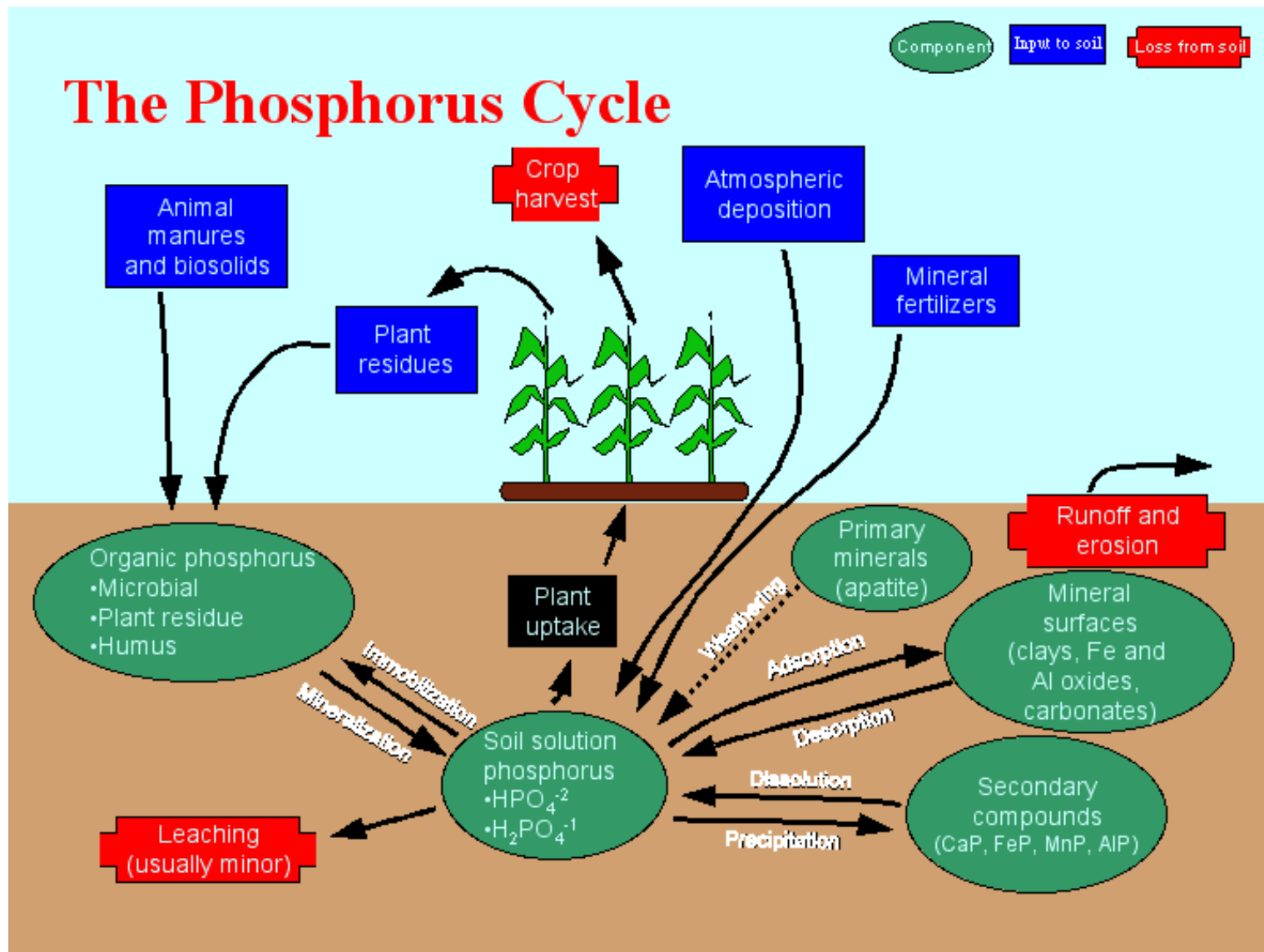


Copyright © Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.

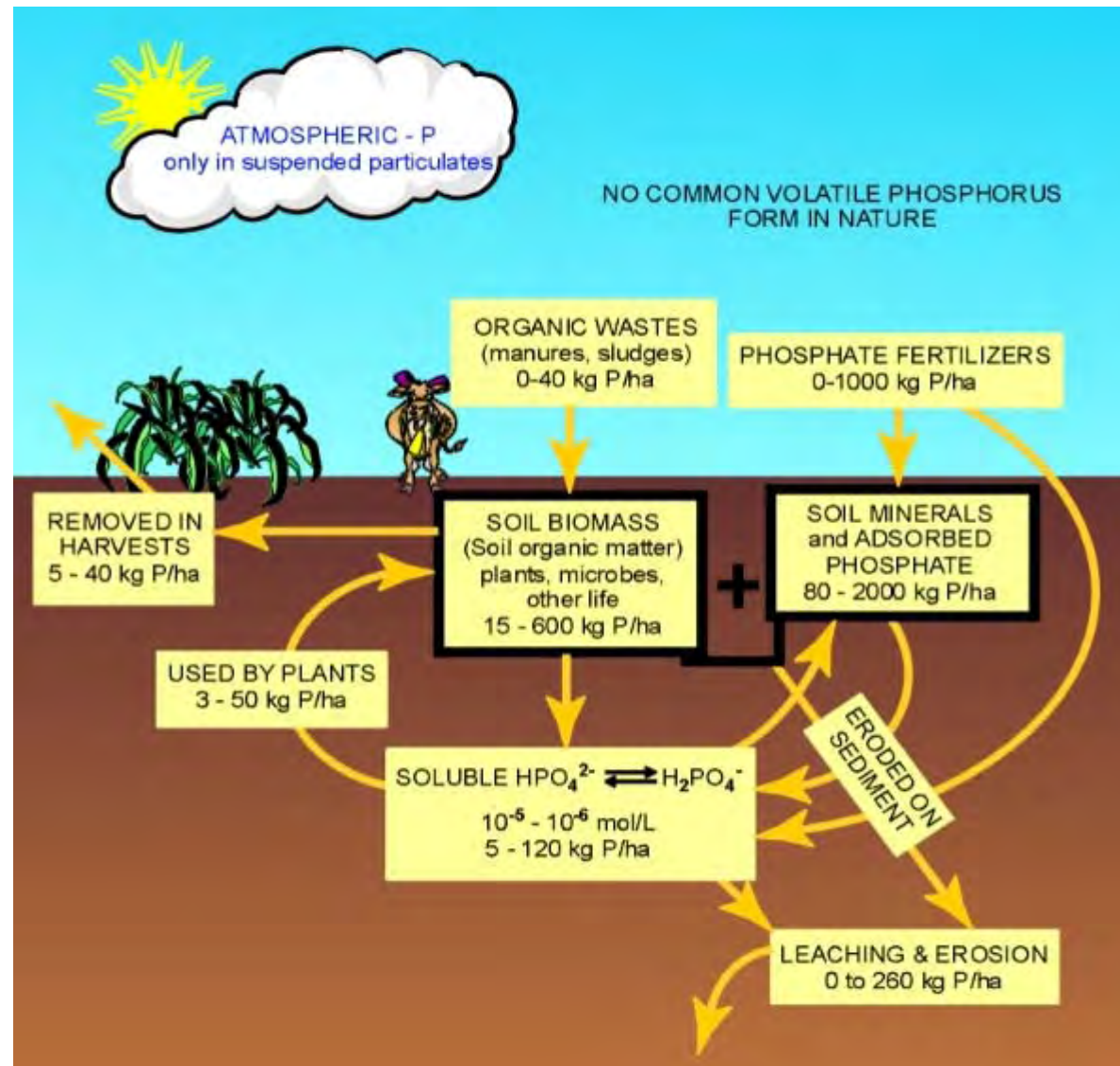


Copyright © 2003 Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.

Ciclo del Fosforo nel terreno



Ratei di trasferimento del Fosforo nel terreno



Ciclo del Fosforo

☞ Nelle *Acque Naturali*

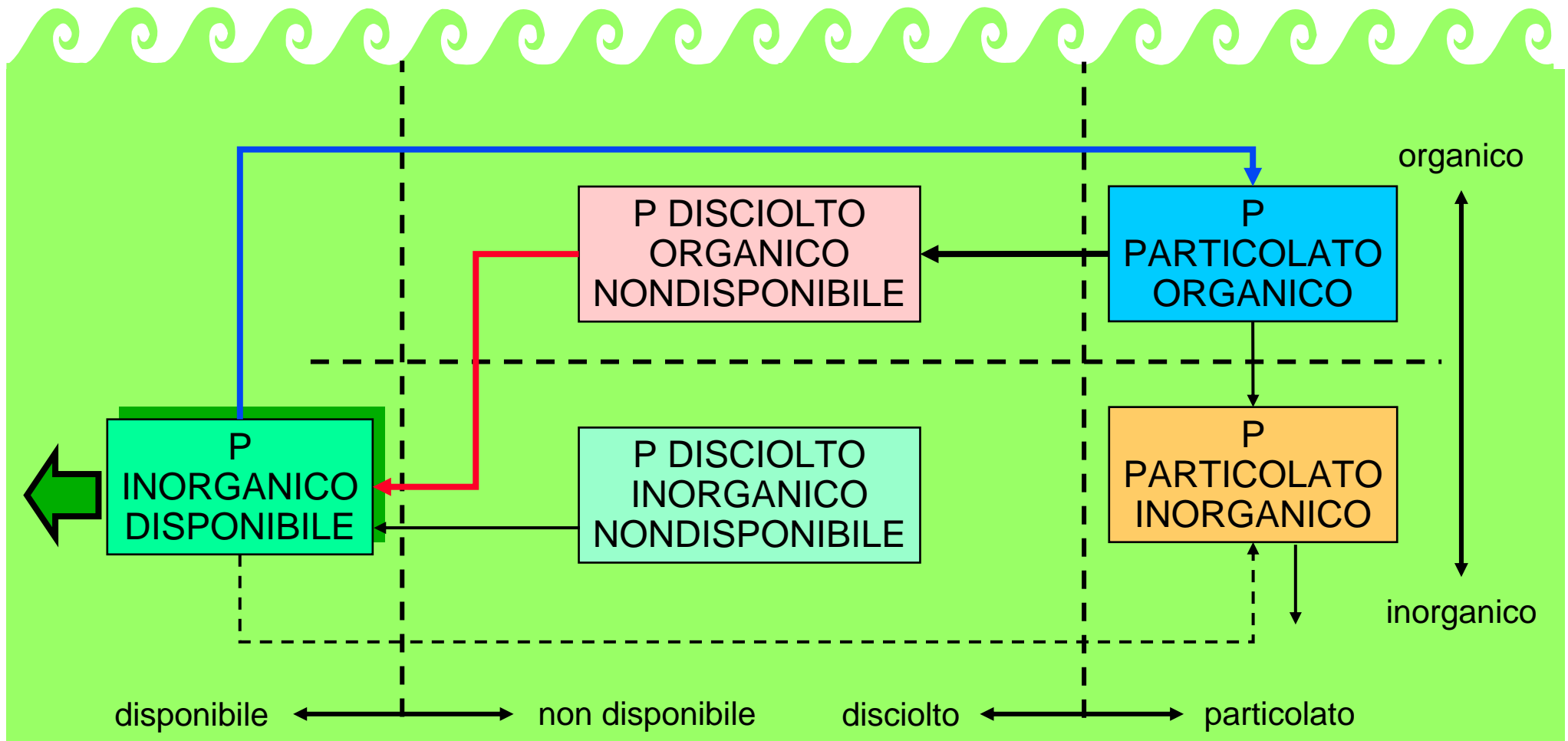
- ⇒ Il Fosforo entra prevalentemente come *Fosforo Organico particolato*
- ⇒ Viene idrolizzato in *Fosforo Organico solubile*
- ⇒ Viene mineralizzato in *Ortofosfato* (PO_4^{3-})
- ⇒ Viene assimilato dalle alghe con meccanismi di accumulo interno
- ⇒ Successivamente viene rilasciato come *Fosforo Organico particolato* di rifiuto e depositato nel sedimento dove
- ⇒ i *Decompositori* lo riciclano come *Fosforo Inorganico o Organico solubile*

☞ Nel *Depuratore*

- ⇒ Se le condizioni sono favorevoli, si possono sviluppare batteri fosforo-accumulatori (PAO)
- ⇒ In condizioni di alternanza aerobiosi/anaerobiosi possono rilasciare/accumulare fosforo inorganico
- ⇒ Dato che utilizzano il fosforo per la crescita, la quantità assorbita è maggiore di quella rilasciata
- ⇒ Smaltendo la biomassa si rimuove il Fosforo

☞ **NOTA: diversamente dall'Azoto non esiste una forma di fosforo gassosa, perciò il fosforo non abbandona mai l'ecosistema**

Bio-disponibilità del Fosforo



Scambio fra epilimnio e sedimento

P_S = Fosforo solubile

P_{sed} = Fosforo disponibile nel sedimento

A = Superficie del lago

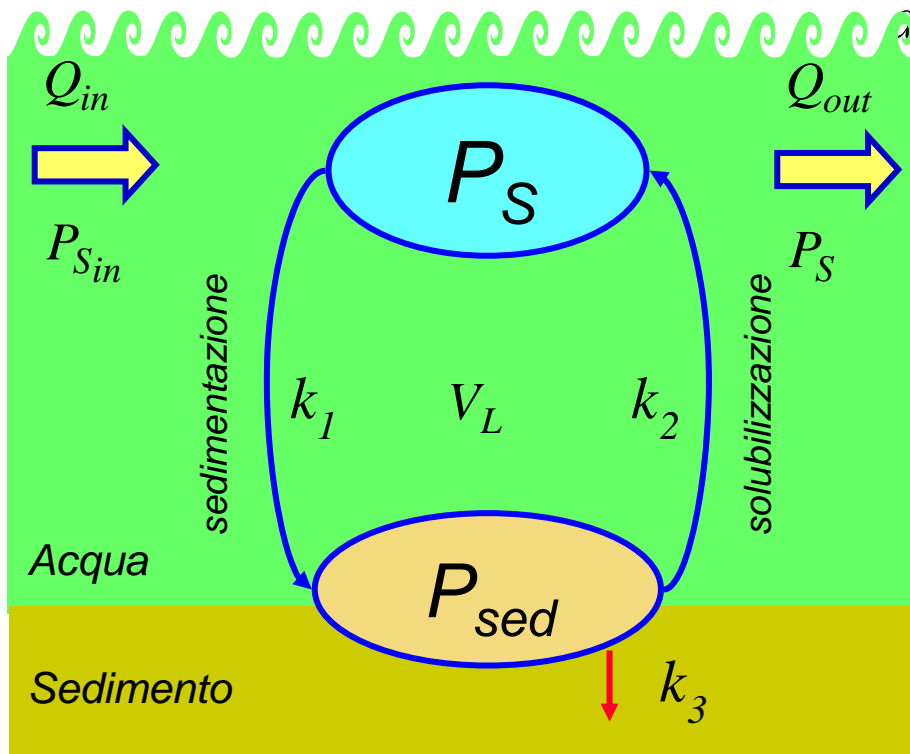
V_L = Volume del lago

Q_{in} , Q_{out} = Portate di ingresso e uscita

Modello Acqua - Sedimento di Lorenzen (1976)

$$\frac{dP_S}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_L} P_{S_{in}} + \frac{A}{V_L} k_2 P_{sed} - \frac{A}{V_L} k_1 P_S - \frac{Q_{out}}{V_L} P_S$$

$$\frac{dP_{sed}}{dt} = -\frac{A}{V_L} k_2 P_{sed} + \frac{A}{V_L} k_1 P_S - k_3 P_{sed}$$



k_1 = rateo di trasferimento di P_S al sedimento

k_2 = Fosforo solubile

k_3 = frazione di P_{sed} non disponibile per la solubilizzazione, eliminato nel sedimento

P_{sin} = concentrazione in ingresso di P solubile

Limiti del modello:

Considera una sola specie di P

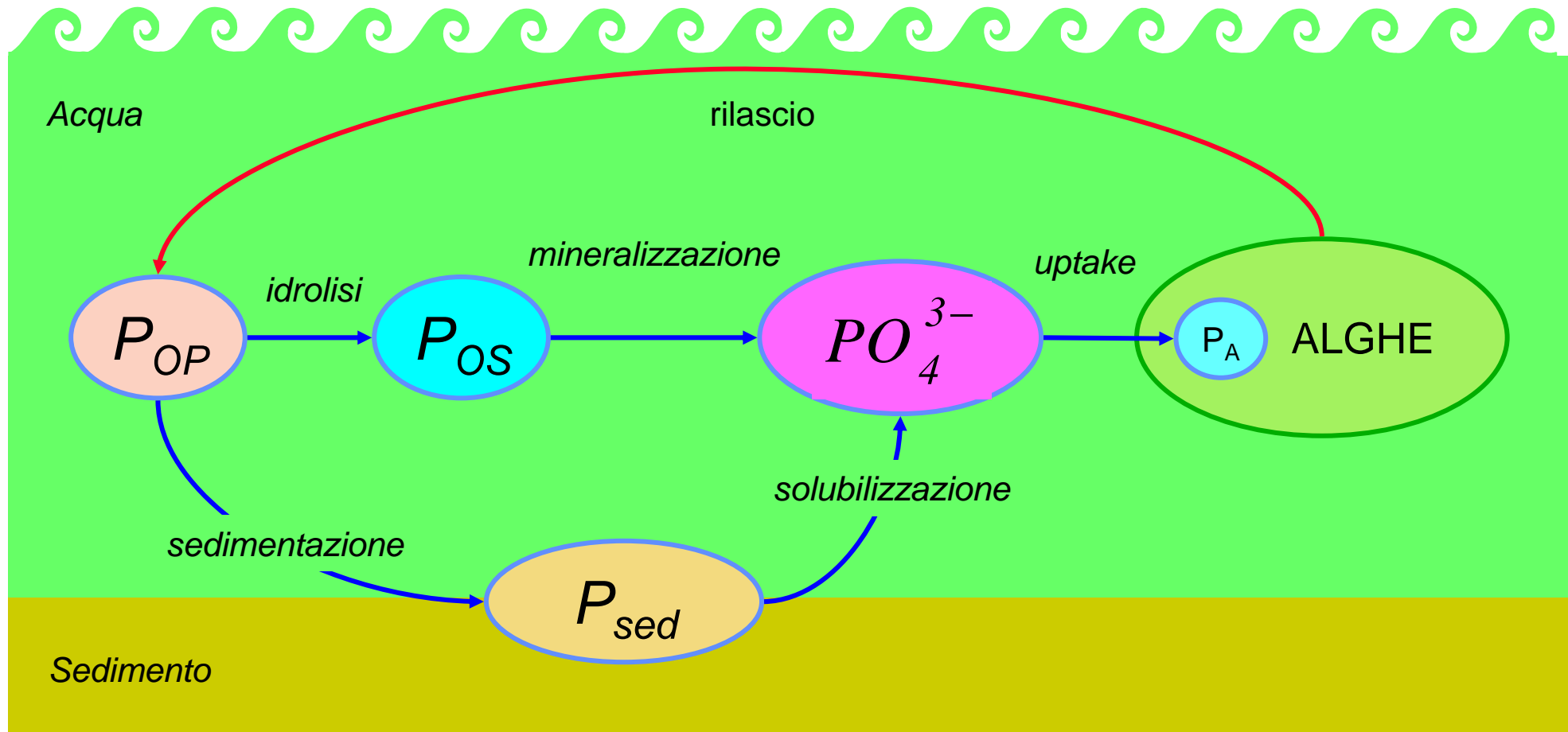
Non tiene conto della presenza della vegetazione

Ciclo del fosforo con alghe e sedimento

P_{OP} = Fosforo organico particolato
 P_{OS} = Fosforo organico solubile

P_{sed} = Fosforo nel sedimento
 P_A = Fosforo nelle alghe

PO_4^{3-} = Ortofosfato

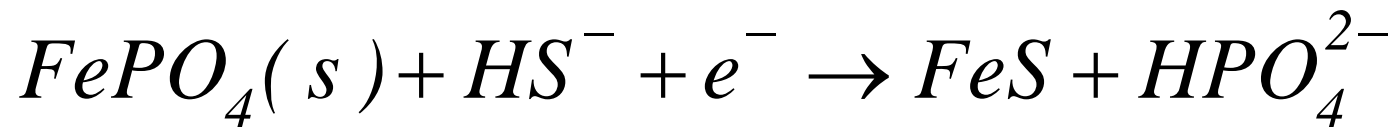


Chimica del sedimento

- ☞ Il fosforo nel sedimento è normalmente bloccato come fosfato di Ferro



- ☞ Se la condizione RedOx del sedimento passa da *ossidata* a *ridotta*, ad esempio a causa dell'anossia provocata dall'eutrofizzazione (crescita e morte di un'abbondante popolazione algale) si ha il rilascio del fosforo secondo la reazione

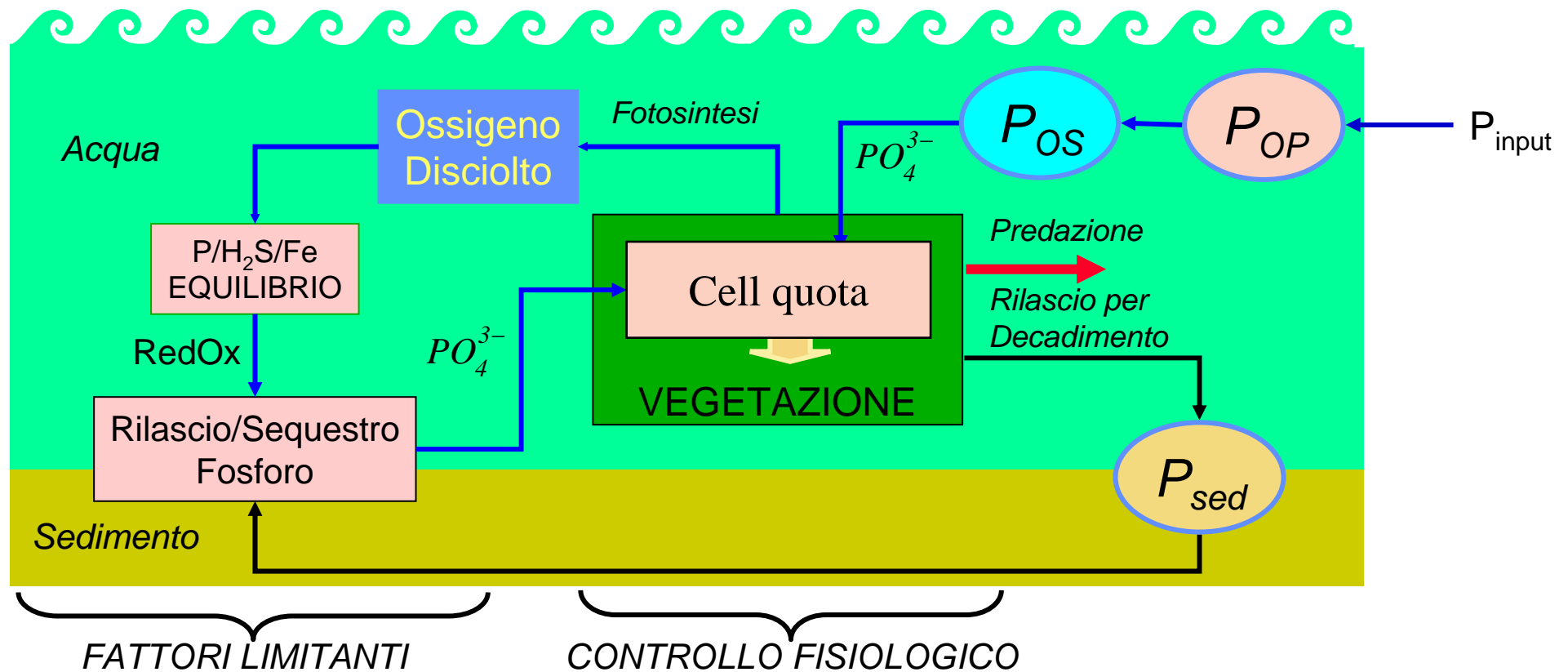


- ☞ Rendendo così disponibile una maggiore quantità di fosfato HPO_4^{2-} per la crescita algale

Modello completo del fosforo nelle acque naturali

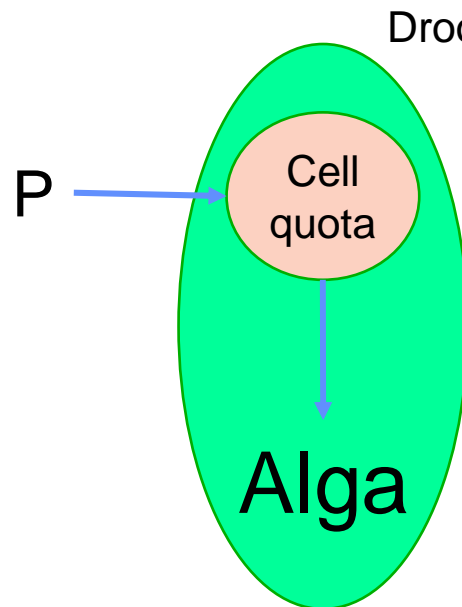
Il Fosforo disponibile nell'acqua proviene in gran parte dal sedimento attraverso i processi di complessazione (Ox)/rilascio (Red) con il Ferro

Il Fosforo viene immagazzinato nella cellula vegetale come *Cell Quota* e successivamente usato per la crescita



Cell Quota

- La crescita algale non dipende direttamente dalla quantità di Fosforo disponibile
- Il Fosforo viene assorbito dall'acqua e immagazzinato nella cellula (*Cell Quota*)
- Successivamente viene parzialmente utilizzato per la crescita (crescita sbilanciata)

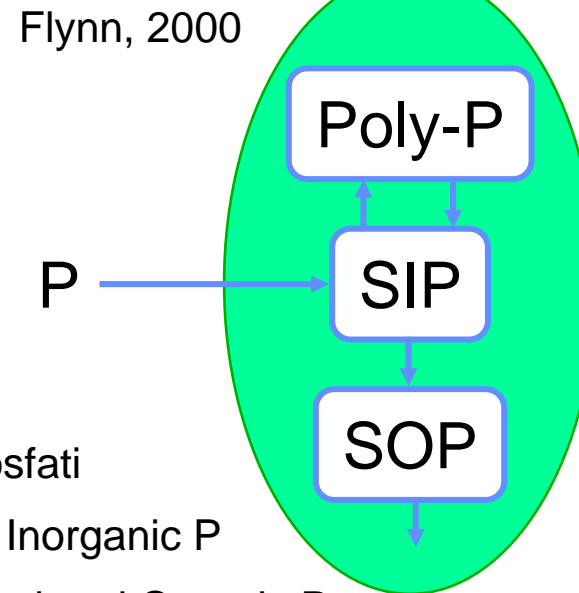


$P:C=0.024$

Poly-P = Polifosfati

SIP = Soluble Inorganic P

SOP = Structural and Organic P



Le riserve di Poly-P sono tali da permettere una lunga crescita anche in assenza di P esterno. Non tutto il Poly-P accumulato è però utilizzabile per la crescita.

Rimozione del fosforo nei processi depurativi

- ☞ Gli effluenti civili ed industriali possono contenere quantità rilevanti di fosforo come fosfato (PO_4^{3-})
- ☞ Diversamente dall'azoto, il fosforo non può essere ridotto a forma gassosa e liberato in atmosfera
- ☞ In opportune condizioni operativi è possibile sviluppare *particolari colonie di batteri che accumulano il fosforo*
- ☞ La conduzione del processo deve mirare ad assicurare condizioni favorevoli allo sviluppo di tali organismi
- ☞ Lo smaltimento del fosforo coincide con lo smaltimento della biomassa fosforo-accumulante in eccesso

Phosphorus Accumulating Organisms (PAO)

- 👉 Batteri in grado di rilasciare ed accumulare fosforo come catene di polifosfati (poly-P) a seconda delle condizioni dell'ambiente di coltura
- 👉 Possono operare in diverse condizioni:
 - 👉 **Anaerobiche in presenza di substrato:** metabolizzazione di Acetato (HAc) a spese dell'energia immagazzinata come poli-P con rilascio di Fosforo e costituzione di riserve interne di Poli-Idrossi-Butirrato (PHB)
 - 👉 **Anossiche/Aerobiche in assenza di substrato:** uptake di fosforo dall'esterno e crescita della biomassa a spese delle riserve di PHB
 - 👉 **Anossiche/Aerobiche in presenza di substrato:** conversione del substrato in PHB e contemporaneo rilascio di Fosforo
- 👉 Hanno un **vantaggio competitivo** rispetto agli altri eterotrofi, perché possono metabolizzare il substrato in assenza di accettori di elettroni esterni (fase anaerobica)

Combinazione della rimozione biologica di N e P

- Tradizionalmente si assume che i *batteri eterotrofi denitrificanti* ed i *batteri fosforo-accumulanti (PAO)* competano per lo stesso substrato carbonioso, a svantaggio della rimozione biologica del fosforo che, in presenza di nitrati, subisce un deterioramento.
- I batteri **PAO** (***Polyphosphate Accumulating Organisms***) sono in grado di accumulare fosforo, sotto forma di polifosfati, e di denitrificare.
- In *condizioni anossiche* utilizzano i *nitrati* come accettori di elettroni.
- La ***defosfatazione anossica*** può realizzare contemporaneamente la ***rimozione del fosforo e la denitro***, utilizzando rilevanti quantità di COD, che rappresenta il principale fattore limitante nella rimozione biologica dei nutrienti.

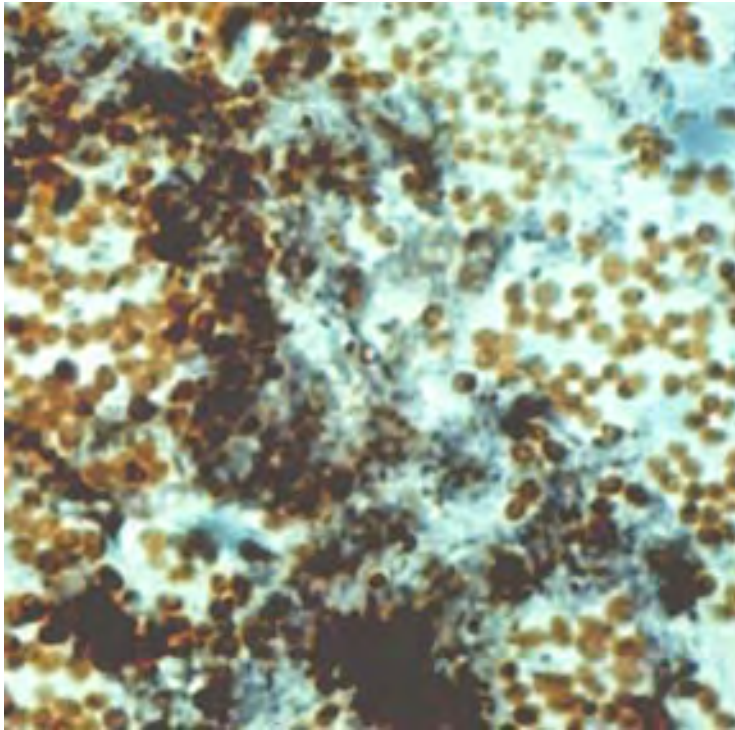
Defosfatazione anossica

- 👉 I PAO, *in assenza di accettori esterni* di elettroni, usano i polifosfati (PHB) come fonte di energia per metabolizzare gli acidi grassi.
- 👉 In *presenza di ossigeno* come accettore di elettroni (fase aerobica) o di nitriti e nitrati (fase anossica) *ed in assenza di substrato esterno*, tali organismi si accrescono utilizzando il substrato accumulato internamente e “sequestrano” dal mezzo circostante il fosforo rilasciato in anaerobiosi.
- 👉 Questo aspetto gli avvantaggia rispetto agli eterotrofi “classici” perché permette loro la crescita anossica in assenza di substrato esterno.
- 👉 Infatti al posto di questo possono utilizzare le riserve interne di PHB.

Impiego dei PAO

- ☞ I PAO possono svilupparsi se l'ambiente è favorevole alle loro condizioni di crescita
- ☞ Sono caratterizzati da una **crescita sbilanciata (feast/famine)**:
 - ⇒ In condizioni **anaerobiche** ed in **presenza di substrato** (C_{org}) accumulano riserve interne, ma non crescono
 - ⇒ In condizioni **anossiche o aerobiche**, ed in **assenza di substrato** esterno, crescono.
- ☞ Dato che essi crescono solamente in condizioni **anaerobiche**, nei normali processi a fanghi attivi (condizioni **aerobiche** con presenza di C_{org}) essi sono svantaggiati
- ☞ Nei **processi alternati aerobici/anaerobici** essi hanno un vantaggio rispetto ai microrganismi aerobici obbligati
 - ⇒ Nell'alternanza di condizioni anaerobiche/aerobiche accumulano più fosforo di quanto ne rilasciano (**defosfatazione anossica**)
 - ⇒ Durante la fase anaerobica/anossica riducono l'azoto dalla forma ossidata ad azoto gassoso ($NO_3^- \rightarrow N_2$) (**denitrificazione**)

Esempi di batteri Fosforo-accumulatori



I granuli di colore giallastro sono i polifosfati accumulati all'interno delle cellule batteriche Poly-P, evidenziati dal mezzo di contrasto



La *Lampropedia* è un batterio poly-P che si dispone in reticoli dalla forma regolare
Questo batterio è stato isolato nei Laboratori ENEA di Bologna

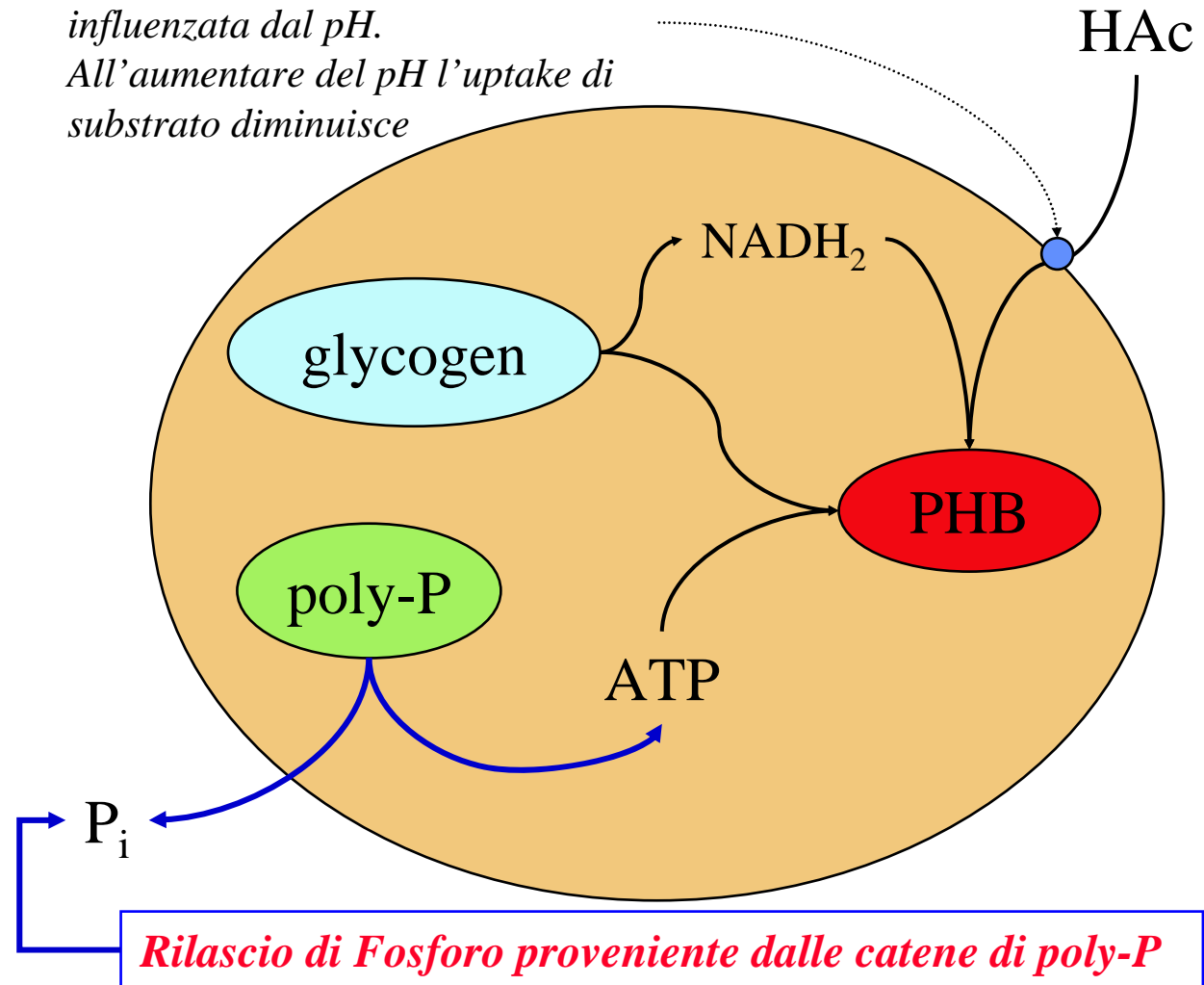
Fase Anaerobica

➡ Trasformazione di substrato (HAc) in Poli-Idrossi-Butirrato (PHB):

➡ L'energia necessaria è fornita dall'ATP che viene fosforilato dalle riserve di polifosfato (poly-P) attraverso l'enzima AMP:fosfotransferasi (*Fosforilazione in assenza di accettori esterni di elettroni*)

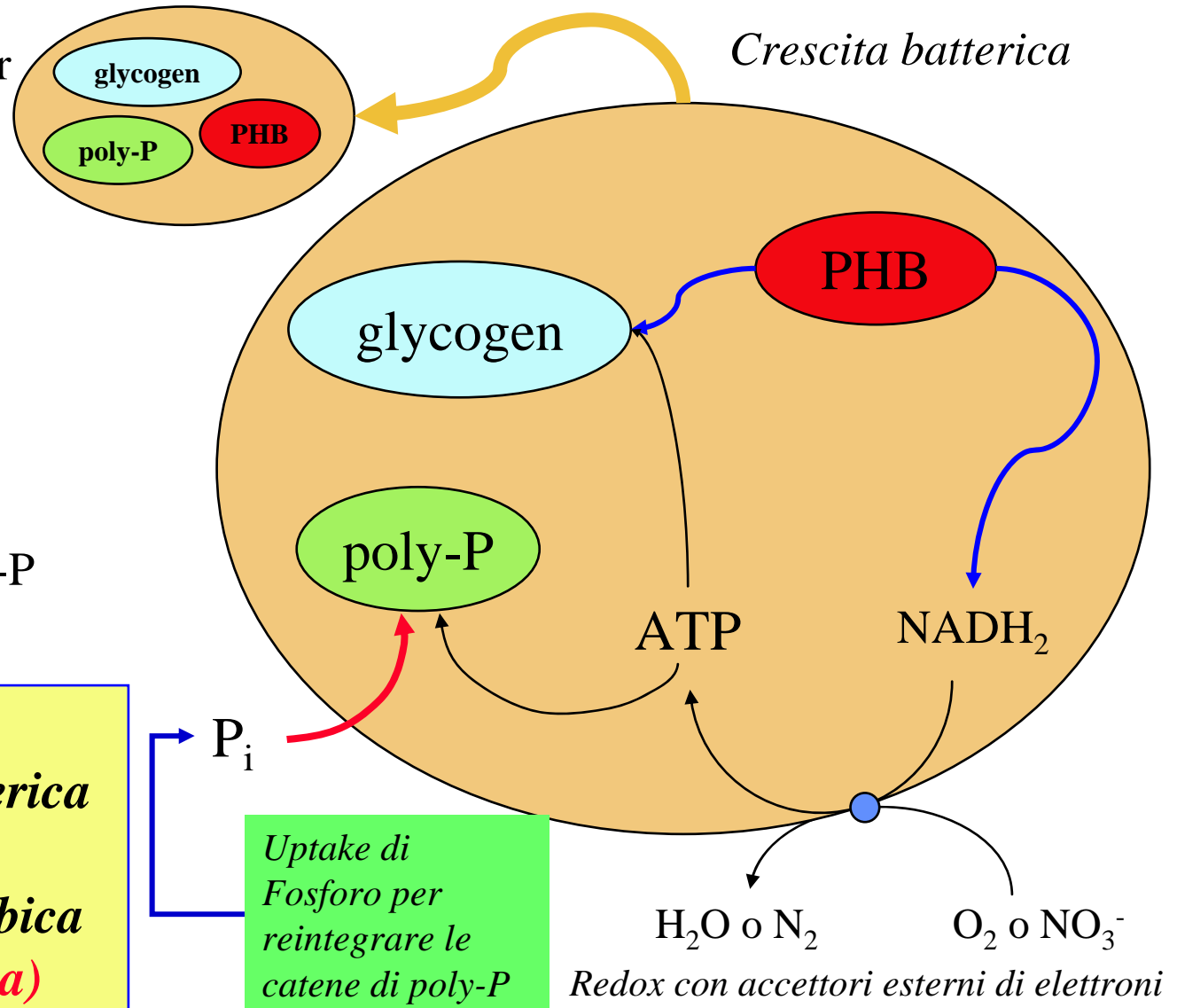
➡ Il potere riducente (NADH_2) viene fornito dal ciclo del glicogeno

*L'energia di trasporto attraverso la membrana è fortemente influenzata dal pH.
All'aumentare del pH l'uptake di substrato diminuisce*



Fase Anossica/Aerobica in assenza di substrato

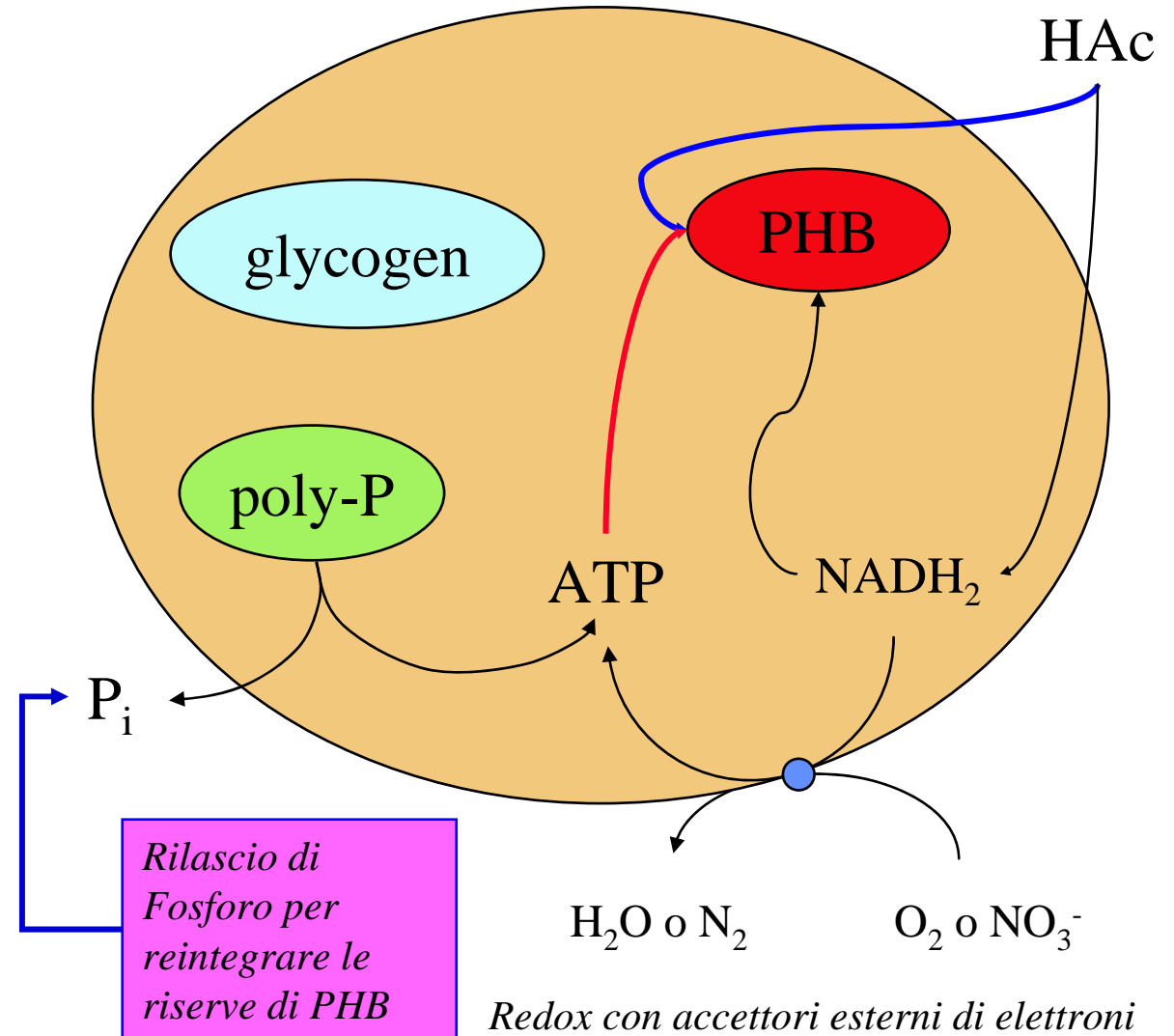
- ☞ Fosforilazione ossidativa per reintegrare ATP usando PHB come substrato
- ☞ Reintegro delle riserve di glicogeno dal PHB immagazzinato che fornisce anche potere riducente
- ☞ Uptake di Fosforo per reintegrare le catene di poly-P
- ☞ **Crescita batterica**



Risultato:
*a causa della crescita batterica
 l'uptake è maggiore
 del rilascio in fase anaerobica
 (Defosfatazione Anossica)*

Fase Anossica/Aerobica in presenza di substrato

- ☞ La strategia dei PAO è di tipo “*Feast/Famine*”:
 - ⇒ *accumulo* di riserve nei periodi di abbondanza
 - ⇒ *crescita* usando queste riserve nei periodi di carestia
- ☞ In presenza di substrato esterno, questo è convertito in PHB invece di essere utilizzato per la crescita
- ☞ Dato che l’accumulo di PHB è a spese dell’ATP, il fosforo viene di nuovo rilasciato durante la fosforilazione



Andamento delle concentrazioni

