

ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ: Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ**Ε. Αντωνίου^{1*}, Ε. Γοντικάκη¹, Ν.Καλογεράκης¹**¹Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα(*eantoniou@isc.tuc.gr)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Οι πετρελαιοκηλίδες παραμένουν ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα, το οποίο μπορεί να έχει σημαντικές οικονομικές και οικολογικές συνέπειες. Η εξόρυξη πετρελαίου λαμβάνει χώρα πλέον συχνά εντός ανοικτής θάλασσας. Παρά τα πλεονεκτήματα των υπεράκτιων γεωτρήσεων, οι απελευθερώσεις πετρελαίου σε περιβάλλοντα βαθέν υδάτων από ατυχήματα κατά τη διάρκεια διερευνητικών γεωτρήσεων ή παραγωγικών δραστηριοτήτων προκαλούν ιδιαίτερη ανησυχία καθώς η πιθανότητα για τέτοια ατυχήματα αυξάνεται δραματικά με την επέκταση της υπεράκτιας βιομηχανίας σε πιο ακραία και απαιτητικά θαλάσσια περιβάλλοντα. Θυμηθείτε τη διαρροή πετρελαίου Deepwater Horizon 2010, όταν απελευθερώθηκαν τεράστιες ποσότητες πετρελαίου στον Κόλπο του Μεξικού, επηρεάζοντας τη θαλάσσια ζωή. Αυτό που απέτρεψε το χειρότερο αποτέλεσμα ήταν η ικανότητα της φύσης να υποβαθμίζει το πετρέλαιο: τα μικρόβια αποικοδομούν υδρογονάνθρακες καθώς τους χρησιμοποιούν ως πηγή άνθρακα. Αν και έχουν καταβληθεί σημαντικές προσπάθειες σε παγκόσμιο επίπεδο για την ανάπτυξη αποτελεσματικών στρατηγικών απόκρισης μετά το ατύχημα του Deepwater Horizon (DWH), σημαντικά κενά γνώσης παραμένουν.^[1-4]

Γενικά, η εγγενής βιοεξυγίανση μπορεί να είναι αργή και αναποτελεσματική διεργασία. Η βιοαποικοδόμηση μπορεί να ενισχυθεί μέσω της βιοδιεγέρσεως (προσθήκη λιπασμάτων), της βιοενίσχυσης (προσθήκη μικροβίων που αποικοδομούν υδρογονάνθρακες) και των διασκορπιστικών ή (βιο) επιφανειοδραστικών ουσιών.

Προκειμένου να αναπτυχθούν νέες τεχνολογίες μετριασμού και να απαντηθούν οι ερωτήσεις σχετικά με την αποτελεσματικότητα / τοξικότητα του διασκορπισμού του πετρελαίου σε περιβάλλον βαθέν υδάτων, απαιτείται ένας εύχρηστος και οικονομικός αντιδραστήρας υψηλής πίεσης, που να μιμείται περιβαλλοντικές συνθήκες βαθέν υδάτων. Αυτός ο εξοπλισμός υψηλής πίεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για να ελέγξει την αποδοτικότητα των προσεγγίσεων αποκατάστασης του περιβάλλοντος, σε βαθιά νερά μετά από απελευθέρωση πετρελαίου, σε εργαστηριακή κλίμακα. Στόχος είναι να προσδιοριστούν τα δομικά χαρακτηριστικά ενός τέτοιου δοχείου υψηλής πίεσης, οι απαιτούμενες βοηθητικές διατάξεις και οι συνθήκες λειτουργίας που επιτρέπουν την εξομοίωση της τύχης του πετρελαίου στο περιβάλλον της θάλασσας. Θα λειτουργεί υπό συνθήκες υψηλής πίεσης (συνήθως 100 έως 200 bar), θα επιτρέπει την καλλιέργεια πιεζόφιλων μικροβίων, αναπαράγοντας τις συνθήκες κατά τη μετακίνηση του πλευρικού ρεύματος σταγονιδίων υδρογονανθράκων (oil plume) σε σταθερό βάθος, καθώς και τη συμπεριφορά των ανερχόμενων σταγονιδίων ελαίου παρουσία μικροβίων και διασκορπιστικών.^[1]

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Καθώς είχε αυξηθεί ο ρυθμός άντλησης πετρελαίου μέσω χερσαίων γεωτρήσεων και δεδομένου ότι δεν ήταν όλες οι πηγές πετρελαίου εύκολα προσβάσιμες, ή σε ρηχά νερά, ξεκίνησε σύντομα η αναζήτηση κοιτασμάτων πετρελαίου, ακόμα και σε μεγάλα βάθη της θάλασσας. Από το 1896, όπου χρονολογείται η πρώτη άντληση πετρελαίου από υποθαλάσσια γεώτρηση, όλο και περισσότερες πλατφόρμες άντλησης πετρελαίου έχουν εγκατασταθεί στη θάλασσα, ενώ παράλληλα έχει αυξηθεί και η πιθανότητα ρύπανσης από πετρελαϊκούς ρύπους. Η ρύπανση του θαλάσσιου περιβάλλοντος από πετρέλαιο, μπορεί να έχει καταστροφικές συνέπειες για τους

θαλάσσιους οργανισμούς, αλλά και για το περιβάλλον. Ένα από τα πιο καταστροφικά ατυχήματα στην ιστορία άντλησης πετρελαίου από υποθαλάσσια γεώτρηση, αυτό του «Deerwater Horizon» στον κόλπο του Μεξικό, ήταν η αιτία που πυροδότησε το ενδιαφέρον για το πώς η πίεση επηρεάζει τις βιολογικές δομές και διεργασίες^[3,4]. Οι μικροβιακές δραστηριότητες που σχετίζονται με την υποβάθμιση της οργανικής ύλης είναι ευαίσθητες στην πίεση; η υδρόλυση βιοπολυμερών και η παραγωγή βακτηριδίων στα βαθιά νερά της Μεσογείου έχουν αναφερθεί ότι είναι σημαντικά υψηλότερες υπο πίεση *in situ* σε σύγκριση με αυτήν που προκύπτει μετά την αποσυμπίεση. Η επίδραση της πίεσης στην αποικοδόμηση των υδρογονανθράκων έχει μελετηθεί μόνο σε μονοκαλλιέργειες απομονωμένων βακτηρίων. Είναι προφανές ότι οι γνώσεις μας σχετικά με την επίδραση της πίεσης στη μικροβιακή αποικοδόμηση υδρογονανθράκων είναι αξιοσημείωτα περιορισμένες, ιδίως ενόψει της τάσης της βιομηχανίας πετρελαίου να αυξάνει την παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου σε βάθη άνω των 1500 μέτρων.

ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Το έργο αυτό πραγματεύεται τη διεργασία της βιοαποικοδόμησης υπό συνθήκες υψηλής πίεσης με έμφαση στην ενίσχυση της αποδόμησης του αργού πετρελαίου με τη χρήση πιεζόφιλων μικροβίων, λιπασμάτων και (βιο) επιφανειοδραστικών ουσιών με χρήση αντιδραστήρα υψηλής πίεσης. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες είναι σημαντικές επειδή βοηθούν στη διασπορά του ελαίου σε σύννεφο μικροσκοπικών σταγονιδίων ελαίου που ταξιδεύει στη στήλη του νερού όπου το μεγαλύτερο μέρος του αποικοδομείται από μικρόβια και δεν φθάνει ποτέ στην επιφάνεια (Σχήμα 2). Η ιδέα είναι να αναμειχθεί η επιφανειοδραστική ουσία με το πετρέλαιο ακριβώς στην πηγή διαρροής έτσι ώστε να αρχίσει αμέσως η διασπορά και επομένως η υποβάθμιση.

Τέτοια φαινόμενα σε συνθήκες βαθιάς θάλασσας είναι ως επί το πλείστον ανεξερεύνητα και πολλά ερωτήματα παραμένουν ανοιχτά σε συνθήκες υψηλής πίεσης: πόσο γρήγορα τα μικρόβια αποικοδομούν το πετρέλαιο; πώς λειτουργεί η βιοδιέγερση και η βιοεξυγίανση σε υψηλή πίεση; πώς συμπεριφέρονται οι επιφανειοδραστικές ουσίες; Υποθέτουμε ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν βιοεπιφανειοδραστικές ουσίες, αντί των συνθετικών, συχνά τοξικών επιφανειοδραστικών ουσιών που περιλαμβάνονται σήμερα στα σκευάσματα διασκορπισμού πετρελαιοκηλίδων.

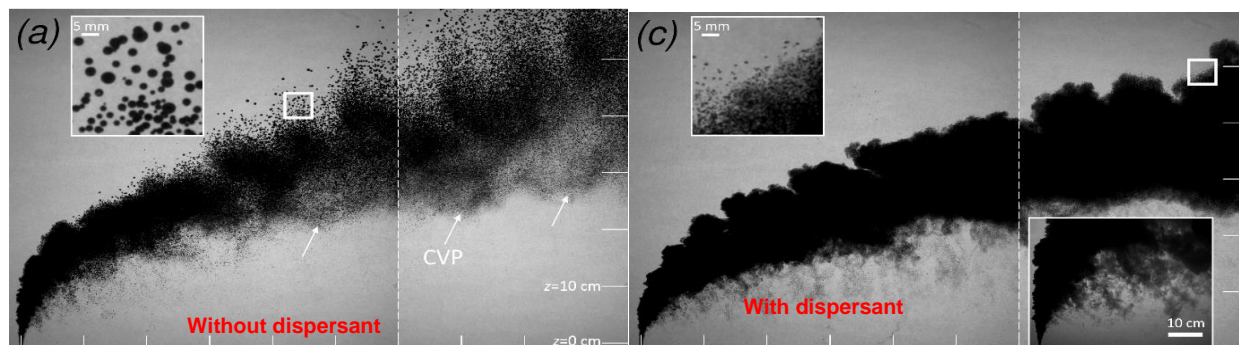
Ένα προηγμένο σύστημα πειραματισμού που αναπτύχθηκε στο Ίδρυμα υποδοχής χρησιμοποιείται για την προσομοίωση της απελευθέρωσης πετρελαίου και φυσικού αερίου υπό πίεση και την παρακολούθηση του πλευρικού ρεύματος σταγονιδίων υδρογονανθράκων (oil plume) σε βαθιά νερά. Ο αντιδραστήρας φαίνεται στο Σχήμα 1.



Σχήμα 1. Αντιδραστήρας υψηλής πίεσης της Parr Instruments.

Οι στόχοι αρχικά είναι 1) να αναπτυχθούν και να βελτιωθούν τρόποι δειγματοληψίας υπό πίεση

χωρίς διαταραχή της συνεχούς πίεσης και 2) μελέτη της τύχης των υδρογονανθράκων σε βαθιά νερά – βιοαποδόμηση του πλούμιου με ή χωρίς χρήση διασκορπιστικών ουσιών (dispersants), και 3) η επίδραση της απελευθέρωσης του πετρελαίου σε βάθος στη μικροβιακή κοινότητα. Η προγραμματισμένη έρευνα περιλαμβάνει δειγματοληψία σε βάθος 1000 μέτρων στην Ανατολική Μεσόγειο και πειραματισμό σε συνθήκες υψηλής πίεσης χρησιμοποιώντας βιοαντιδραστήρα υψηλής πίεσης χωρίς αποσυμπίεση σε οποιοδήποτε στάδιο. Τα πειράματα θα διεξαχθούν υπό διαφορετικά σενάρια αποκατάστασης, συμπεριλαμβανομένων των διαθέσιμων στο εμπόριο χημικών διασκορπιστικών καθώς και των βιοεπιφανειοδραστικών ουσιών και των τεχνικών βιοδιεγέρσεως για την ενίσχυση της φυσικής ικανότητας του οικοσυστήματος να ανακάμψει.



Σχήμα 2. Σχηματισμός πλούμιου με ή χωρίς χρήση διασκορπιστών.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα έχουν περιγραφεί στη βιβλιογραφία^[1]. Ο αντιδραστήρας έχει εξοπλιστεί με δειγματολήπτη κατάλληλο ώστε να μην επηρεάζεται η πίεση του συστήματος κατά τη δειγματοληψία. Πειράματα εξομείωσης πετρελαιοκηλίδας σε βαθιά νερά έχουν διεξαχθεί με χρήση δοχείων υψηλής πίεσης (200bar) προκειμένου να προσδιοριστεί η ποσότητα του πετρελαίου που παραμένει ψευδοδιαλυμένη στην υδατική φάση υπο πίεση (πλούμιο). Η ποσότητα αυτή συγκρίνεται με αυτή που προκύπτει αν αναδεύσουμε πετρέλαιο σε baffled flask στα 200rpm για χρονικά διαστήματα από 10 min έως και 24 h. Προτείνεται συνδεσμολογία δοχείων υψηλής πίεσης σε σειρά προκειμένου να είναι προβλέψιμη η ποσότητα των συστατικών που εισάγουμε στο σύστημα (πετρέλαιο, πλούμιο, θαλασσινό νερό, μικροοργανισμοί) (Σχήμα 3).



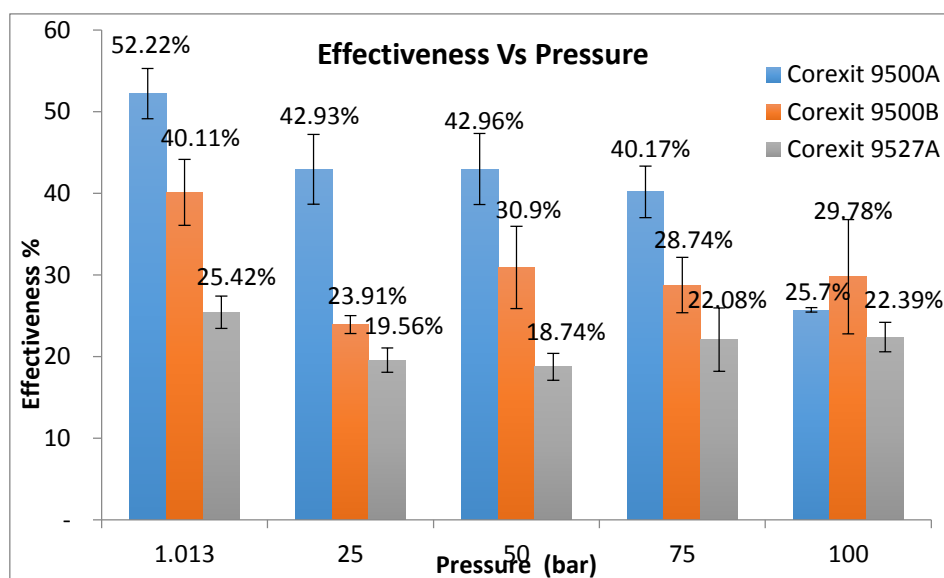
Σχήμα 3. Συνδεσμολογία δοχείων υψηλής πίεσης σε σειρά.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η αποδοτικότητα μέσω διασποράς που χρησιμοποιούνται για επιφανειακές πετρελαιοκηλίδες προσδιορίστηκε σε συνθήκες υψηλής πίεσης και συγκρίθηκε με αυτή σε ατμοσφαιρική με χρήση του αντιδραστήρα υψηλής πίεσης. Με βάση το πρωτόκολλο της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος της Αμερικής (EPA) Baffled Flask Test (Σχήμα 4) αναπτύχθηκε-προσαρμόστηκε νέο πρωτόκολλο για συνθήκες υψηλής πίεσης στη γεωμετρία του αντιδραστήρα. Με βάση αυτό προσδιορίστηκε η επίδραση της πίεσης στην αποτελεσματικότητα των διασκορπιστών στη διαλυτοποίηση του πετρελαίου σε βαθιά νερά (Σχήμα 5).



Σχήμα 4. Baffled Flasks.



Σχήμα 5. Επίδραση της πίεσης 25, 50, 75 και 100 bar στην αποτελεσματικότητα των διασκορπιστικών Corexit.

Η πίεση φαίνεται να επιδρά στην αποδοτικότητα των χημικών διασκορπιστικών Corexit. Αυτό οφείλεται στην επίδραση που έχει η πίεση στη δομή των μικκυλίων καθώς επηρεάζονται ο αριθμός συσσωμάτωσης και η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων (CMC).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αντιδραστήρας υψηλής πίεσης αναπτύχθηκε και βελτιώθηκε προκειμένου να εξομοιωθούν οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που επικρατούν σε θαλάσσια βάθη έως 2000 μέτρα, να μελετηθεί η τύχη του πλουμίου (βιοαποδόμηση), και να χαρακτηριστεί η πιεζόφιλη μικροβιακή κοινότητα. Η αποδοτικότητα των εμπορικών χημικών διασκορπιστικών Corexit φαίνεται να επηρεάζεται από την υψηλή πίεση.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιείται στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Bioremediation of Hydrocarbon Releases in Deep Sea -[DEEPSEA]» (Αρ. έργου 1510), και χρηματοδοτείται από το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛΙΔΕΚ) στα πλαίσια της 1ης Προκήρυξης ερευνητικών έργων ΕΛΙΔΕΚ για την ενίσχυση Μεταδιδακτόρων Ερευνητών. Οι συγγραφείς εκφράζουν θερμές ευχαριστίες προς το Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης για την υποδοχή και φιλοξενία του έργου.



ΕΛΙΔΕΚ.
Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας & Καινοτομίας



**ΓΕΝΙΚΗ ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ
ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Antoniou, E, Nikolopoulou, M, Daskalakis, M, Pasadakis, N, Kalogerakis, N. (2017). 40th AMOP Technical Seminar on Environmental Contamination and Response 2017, Alberta, Canada.
- [2] Antoniou, E, Fodelianakis, S, Korkakaki, E, Kalogerakis, N. (2015). *Front. Microbiol.*, (6) article 274.
- [3] Hazen T. C.; Dubinsky E. A.; DeSantis T. Z.; Andersen G. L.; Piceno Y. M.; Singh N.; et al. "Deep-sea oil plume enriches indigenous oil-degrading bacteria" *Science*, 2010, 330, 204–208.
- [4] Scoma A.; Barbato M.; Hernandez-Sanabria E.; Mapelli F.; Daffonchio D.; Borin S.; Boon N. "Microbial oil-degradation under mild hydrostatic pressure (10 MPa): which pathways are impacted in piezosensitive hydrocarbonoclastic bacteria?" *Sci. Rep.*, 2016, 6:23526.