

Ökonomische Aspekte der Mikrobiellen Ökologie

Erdöllagerstätten, Biokorrosion, Erzlaugung, Schwermetalle

Mikroorganismen und Erdöl

Von besonderer Bedeutung in der Erdölförderung sind sulfatreduzierende Bakterien.

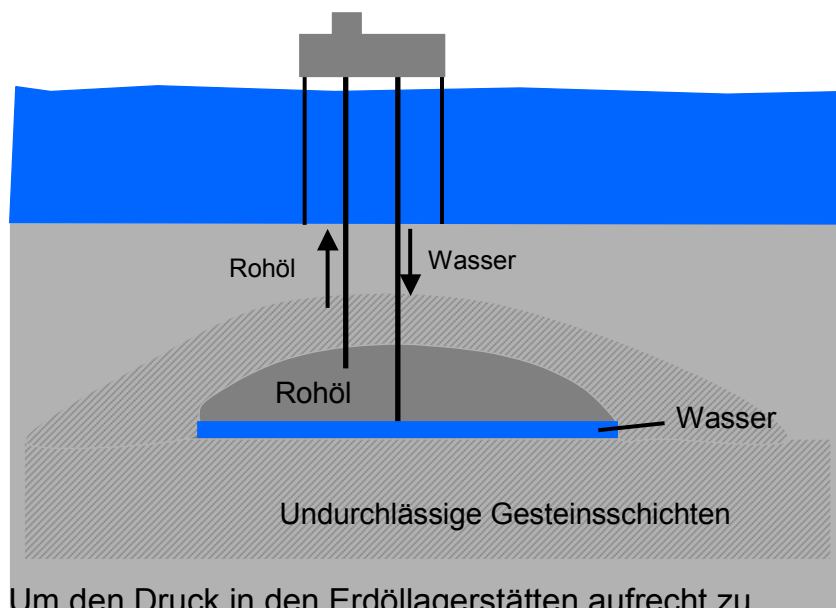
- Sulfidbildung

 - Toxizität,

 - Souring, Bildung von SO_2 bei Verbrennung von H_2S

- Biokorrosion

Wie kommen sulfatreduzierende Bakterien in die Ölfelder?



Um den Druck in den Erdöllagerstätten aufrecht zu erhalten, wird Wasser unter hohem Druck eingepresst.

Eintrag von Nährstoffen (N, P) und Sulfat

(und Mikroorganismen?)

Sind die Mikroorganismen in den Ölfeldern autochthone “*deep subsurface*” Mikroorganismen?

- + Die meisten Isolate aus Öllagerstätten Standorten sind thermophil
z.B. *Desulfotomaculum* sp. *Thermodesulforhabdus* sp., u.a.
- Ein Großteil dieser Isolate wächst nicht auf Rohölbestandteilen.

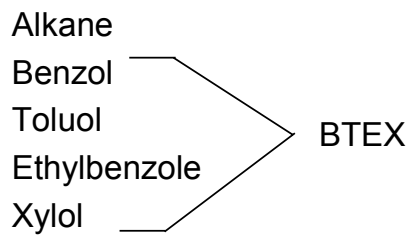
Evtl. syntrophe Mikroorganismengemeinschaft.

Bsp. Mischkultur, die Hexadekan zu CO_2 und CH_4 abbaut, bestehend aus unterschiedlichen Mikroorganismen, u.a. Sulfatreduzierern.

(Zengler et al. 1999, Nature)

Wovon leben die Organismen in den Ölfeldern?

Hauptbestandteile des Erdöls sind:



Gibt es bakterielle Kulturen, die diese schwer abbaubaren Verbindungen anaerob oxidieren können?

Alkanabbau  Hexan

Aerob:

Monooxygenase-Reaktion (Radikalreaktion)



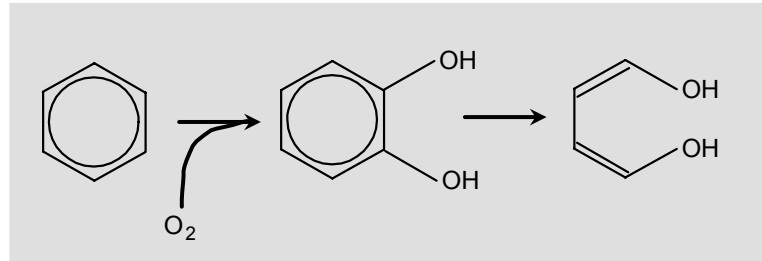
Anaerob:

Noch nicht vollständig aufgeklärt. Es scheint allerdings Unterschiede bei den verschiedenen Organismen zu geben.

Aromatenabbau

Aerob:

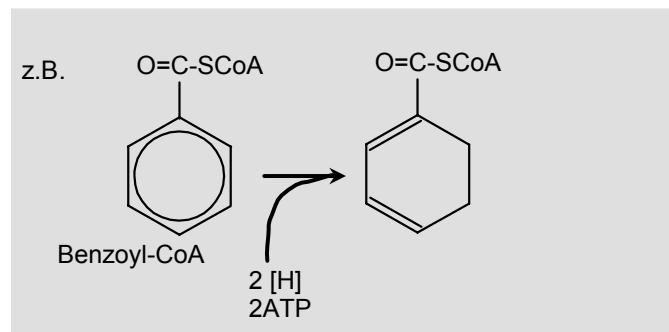
Meist Dioxygenase-Reaktion mit Ringspaltung



Anaerob:

Eine Vielfalt verschiedener Mechanismen, abhängig vom Substrat. Häufig Reduktion des aromatischen Ring und anschließende hydrolytische Spaltung.

Allerdings bislang noch kein anaerobe Kultur, die Benzol abbaut, obwohl der Prozeß in der Natur auftritt.



Abbau von Erdölkomponenten

Ist es wahrscheinlich, daß Alkane und Aromaten umgesetzt werden, wenn leichter abbaubare Substrate zur Verfügung stehen?

Bsp.

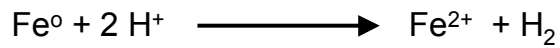
“Amoco Cadiz” Tankerunglück (Normandie, 1978). 223.000 m³ Rohöl liefen aus, davon wurden 10.000 m³ mikrobiell abgebaut. Der Rest hat sich abgesetzt oder ist verdunstet.

(Gundlach et al. 1983 Nature 221:122)

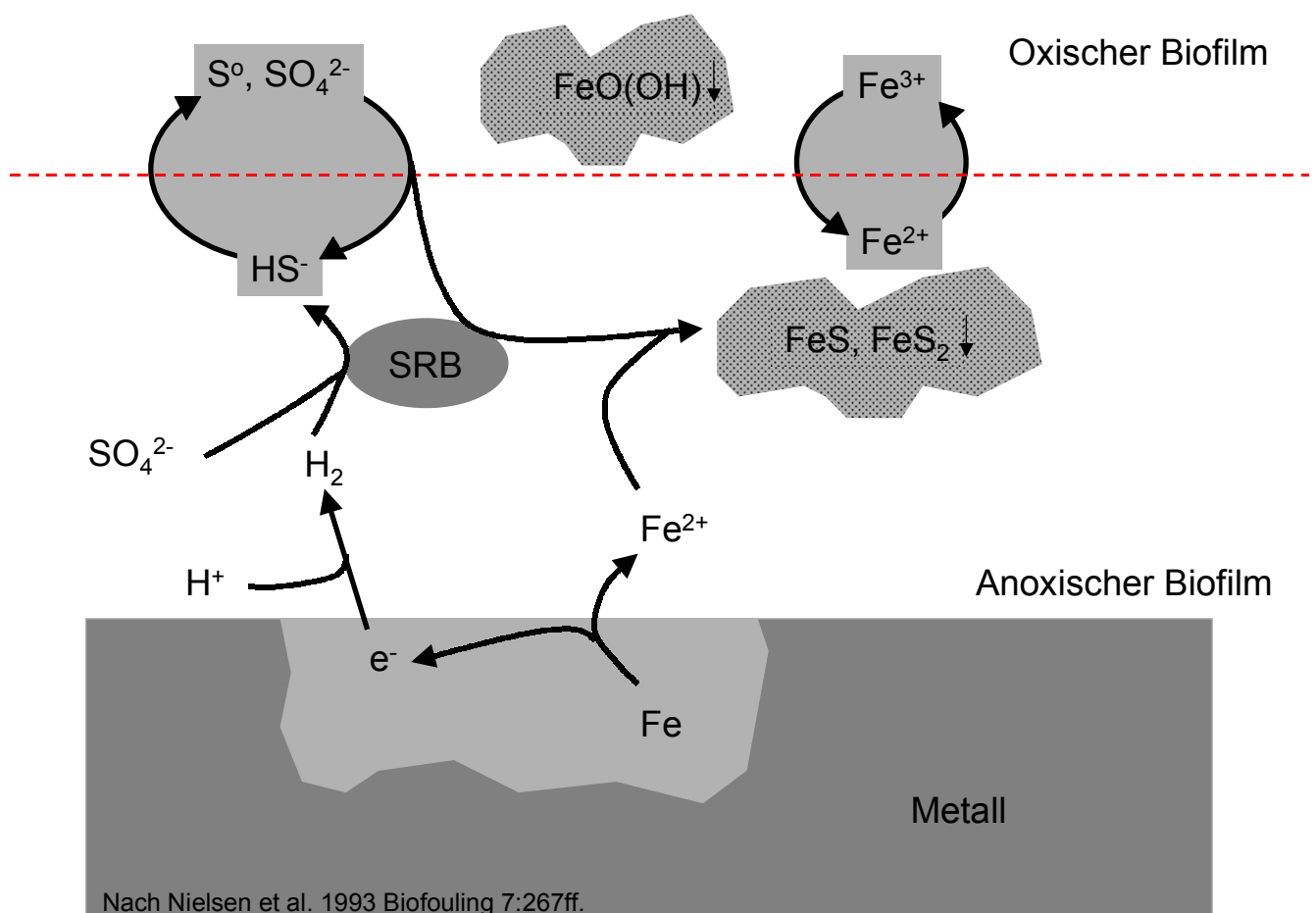
Biokorrosion, *Microbially influenced corrosion* (MIC)

Biokorrosion ist ein Elektrochemischer Prozess, der durch mikrobielle Aktivität gefördert wird.

Die Kathodenreaktion (*Wasserstoffkorrosion*) (von Wolzogen Kuhr & van der Vlugt 1934)



In oxischen Systemen ist die Korrosion mit O_2 fast ausschließlich chemisch. $\text{FeO}(\text{OH})$ fällt aus, die Reaktion läuft spontan ab (Fließgleichgewicht).





Biokorrosion durch
sulfatreduzierende
Bakterien

Als Schutzmechanismus gegen die Korrosion/Biokorrosion werden eingesetzt:

- Spezielle Anstriche (z.B. mit Tributylzinn und Bioziden)
- Einsatz von Schutzkathoden (Opferanoden). Hierzu werden unedlere Metalle verwendet, z.B. Magnesium)
- Verzinkung

Wo spielt Biokorrosion eine wichtige Rolle:

- Pipelines
- Trinkwasserbereich, Trinkwasserleitungen
- Pumpen
- Erdöl- und Erdgasförderung

Erzlaugung, *Bacterial Leaching*

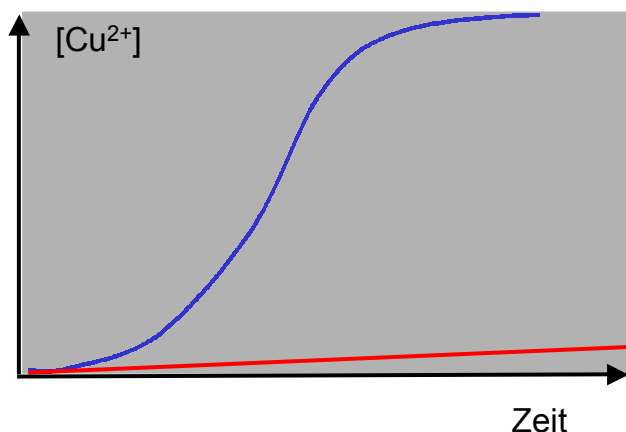
Bakterielle Erzlaugung wird eingesetzt, wenn der Gehalt an dem zu gewinnenden Metall im Erz nicht sehr hoch ist und sich konventionelle Erzanreicherung nicht rentiert (z.B. Kupfererze meist unter 1 % Cu) oder es sich hauptsächlich um sulfidische Erze handelt (z.B. mit Covellit CuS, Pyrit FeS₂).

Metallsulfide sind in der Regel sehr schwer löslich:

CuS	$4 \cdot 10^{-28} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$	Löslichkeitsprodukte einiger Metallsulfide
Ag ₂ S	$1 \cdot 10^{-51} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$	
CdS	$1 \cdot 10^{-29} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$	
FeS	$4 \cdot 10^{-19} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$	
PbS	$1 \cdot 10^{-29} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$	
SnS	$1 \cdot 10^{-28} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$	
ZnS	$1 \cdot 10^{-24} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$	

Schwefelwasserstoff reagiert spontan mit Luftsauerstoff. Metallsulfide reagieren zwar auch mit O₂, die Reaktion läuft aber ungemein langsam ab.

→ Beschleunigung der Auflösung der Metallsulfide
z.B. durch Bakterien wie *Acidithiobacillus ferrooxidans*

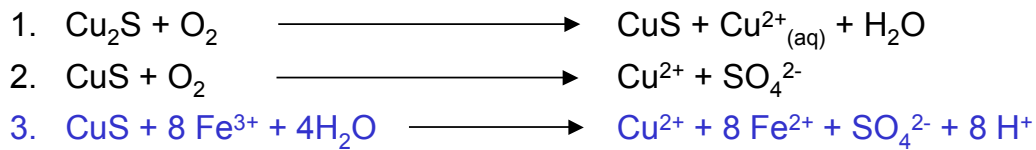


Freisetzung von Cu²⁺ aus einem Erz mit *Acidithiobacillus ferrooxidans* (blau) und in steriler Kontrolle (rot).

Mineralien die leichter spontan oxidieren werden auch von sind auch von Mikroorganismen zuerst aufoxidiert (FeS>CuS>PbS).

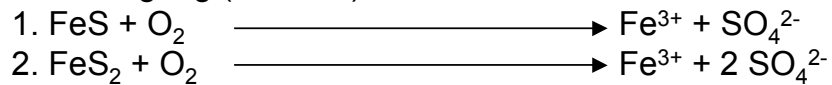
Thiobacillus ferrooxidans kann Metalle (Cu^+ , Fe^{2+}) als auch Sulfid oxidieren.

Kupferlaugung:



(Reaktion 3 ist vermutlich die wichtigste. Fe^{3+} ist ein gutes Oxidationsmittel für Sulfidminerale und wird effektiv von *Thiobacillus* sp. reoxidiert.)

Eisenlaugung (seltener):



Eisen(III) ist nur bei sauren pH-Werten in Lösung. Bei neutralen pH-Werten fällt es als $\text{FeO}(\text{OH})$ aus.

Andere mikrobielle Metalllaugungen:

Uran:



Thiobacillus ferrooxidans, kann Uranerze oxidieren, es sieht allerdings so aus, als ob die Uranerze chemisch durch Eisen(III) oxidiert werden und die Mikroorganismen das Eisen(II) wieder oxidieren.

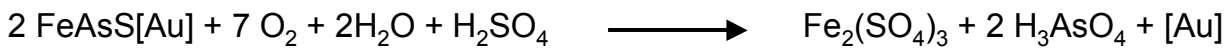
Resturan in den Abraumhalden (z.B. Ronneberg, Aue) wird oxidiert und dadurch mobilisiert.

Gewünscht: mikrobielle Reduktion des UO_4^{2-} zu unlöslichem UO_2

Manche Sulfatreduzierer (*Desulfovibrio* sp.) können UO_4^{2-} als Elektronenakzeptor nutzen.

Gold:

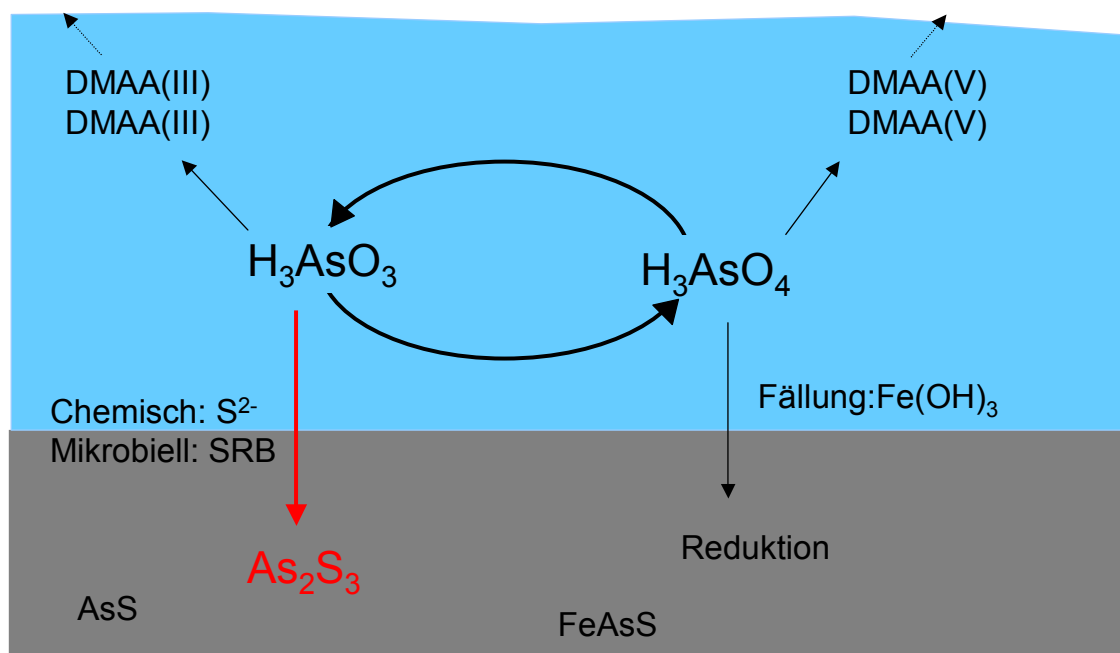
Liegt sehr häufig in Mischerzen mit Eisen und Arsen vor.



Arsenminerale sind in vielen Erzen enthalten, werden aber auch im Goldbergbau freigesetzt (Natürliche Freisetzung aus natürlichen Quellen, Verwitterung: 7.800 t, anthropogene Freisetzungen: 28.000 t)

Arsenkreislauf

Rot: Immobilisierung durch *Desulfotomaculum auripigmentum*, einem Sulfatreduzierer.



DMAA: Monomethylarsonsäure
DMAA: Dimethylarsonsäure

Nach Newman et al. 1998 Geomicrobiol J 15:225ff.

Mikrobielle Arsenatreduktion tritt in verschiedenen phylogenetischen Gruppen auf:

z.B.

α -Proteobakterien

δ -Proteobakterien (*Desulfovibrio* sp., *Desulfomicrobium* sp.)

ϵ -Proteobakterien (*Sulfurospirillum barnesii*)

Firmicutes (Low GC Gram-positive) (*Desulfotomaculum auripigmentum*)

Archaea

Andere mikrobiell reduzierte Metalle:

Selen:

SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} : Selenit, Selenat, löslich.

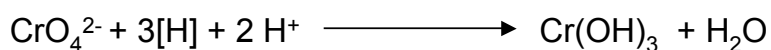
Reduktion zu elementarem unlöslichem Se^0

z.B. *Bacillus selenitireducens*, *Bacillus arseniselenatis*, *Sulfurospirillum barnesii*.

Chrom:

CrO_4^{2-} , Chromat, hoch toxisch, löslich. Cr^{3+} , schwächer toxisch, wenig löslich.

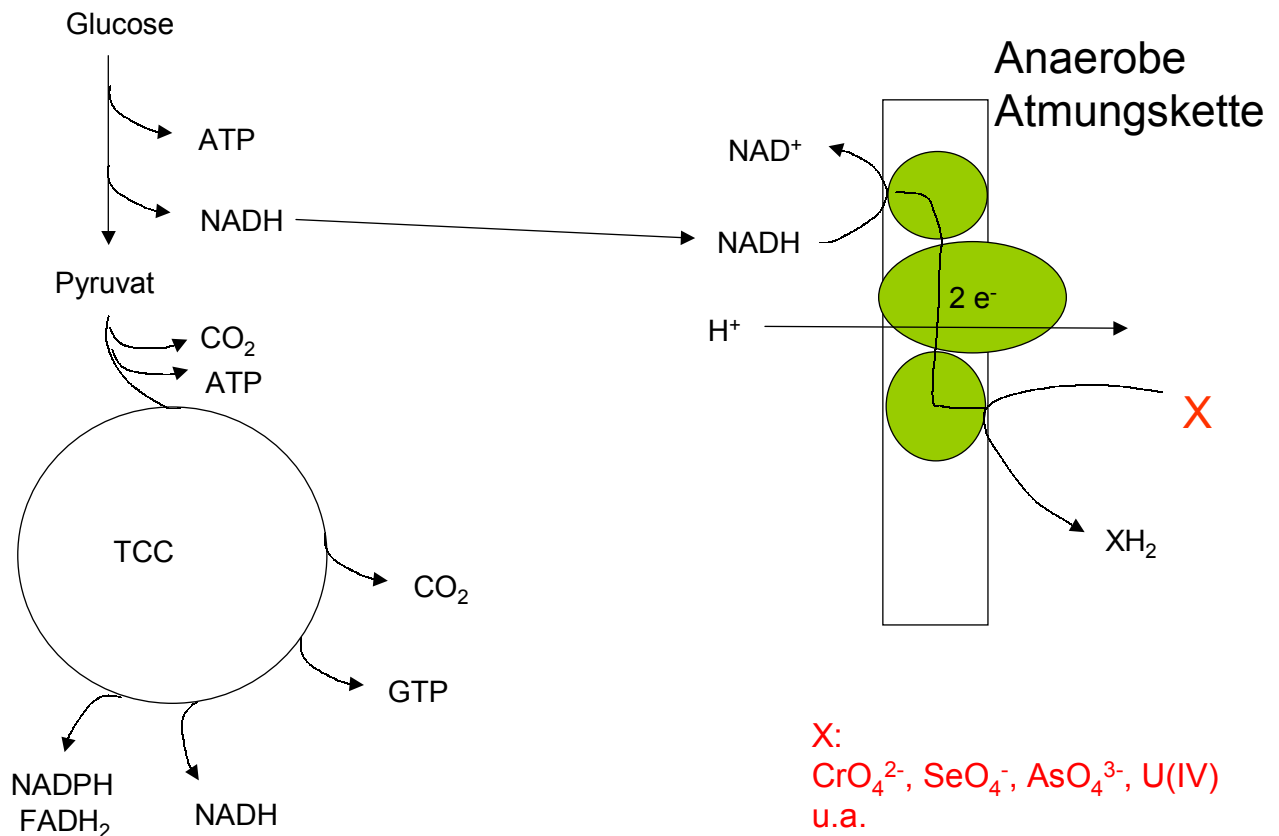
Chromatreduktion:



z.B. *Micrococcus* sp., *Pseudomonas* sp., *Desulfovibrio* sp.

Andere:

Vanadium, Molybän, Tellur, Silber, Technetium



Tagebaurestseen

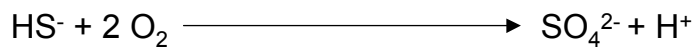
Häufiges Problem: starke Versauerung (*Acid mine drainage*, bis pH 1,5)
 (Braunkohletagebau, Erzabbau)

- wenig Pufferkapazität (kalkarmes Grundgestein)
- mikrobielle Oxidation von Eisensulfiden (v.a. Pyrit FeS₂)
 (*Acidithiobacillus*, *Sulfobacillus*, *Thiobacillus* sp.)

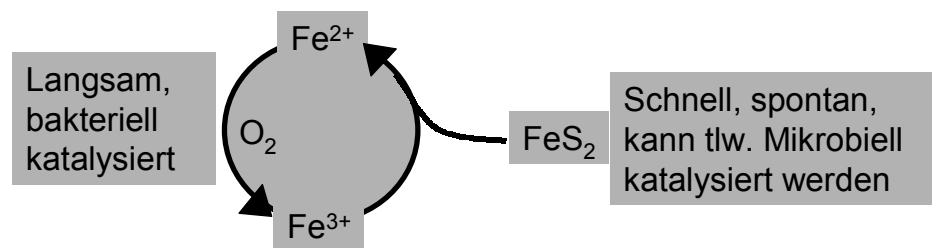
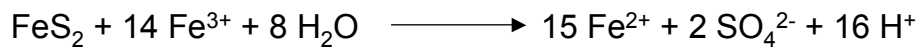
Problem:

In der Regel sind Schwermetalle im sauren Milieu gut löslich.

Eisen- und Sulfidoxidation (FeS):



Pyritoxidation:

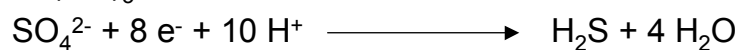
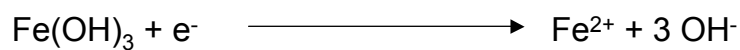


Restaurierung von Tagebaurestseen

Langfristiges Ziel:

Neutralisation der Gewässer, Aufbau stabiler Primärproduzentenpopulation und Festlegung von Eisen und Schwefel im Sediment.

Vorgehen: Produktion von Alkalinität durch Sulfatreduktion und Eisenreduktion.



Diese beiden Prozesse benötigen Elektronendonatoren (org. Material).

Primärproduktion in diesen Gewässern ist meist CO_2 -limitiert.

„Zufüttern“ organischer Substanz.

Probleme:

- Man kennt keine stark säuretoleranten Sulfatreduzierer.
- Organische Säuren und Sulfid/H₂S sind Entkoppler, die unter sauren Bedingungen das Membran-/Protonenpotential der Zellen zerstören.

