

ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ

**ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ
ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ**

~~OUT OF SIGHT,
OUT OF MIND~~

ΑΠΟΚΟΔΟΜΗΣΗ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΕΛΑΦΟΣ

Το φυσικό οργανικό υλικό (π.χ. τα φύλλα ή τα κόπρανα των ζώων) αποικοδομείται αμέσως και εύκολα

Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός χημικών συνθετικών ουσιών που αποβάλλονται στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας

Κάποιες ουσίες σχετίζονται δομικά (πολλές φορές πολύ στενά) με ορισμένα φυσικά υποστρώματα, αποικοδομοούνται με αργό ρυθμό από **ένζυμα** που υπάρχουν στη φύση

Άλλες ουσίες έχουν ρυθμό αποικοδόμησης υπερβολικά αργό ή δεν αποικοδομοούνται

- ✓ **Πρόβλημα** : η διύλιση τοξικών ουσιών που δεν αποικοδομούνται ή αποικοδομούνται με πολύ αργό ρυθμό προς τα υπόγεια ύδατα
- ✓ Πηγές τέτοιων τοξικών ουσιών είναι οι χωματερές, παράνομοι βιομηχανικοί σκουπιδότοποι ή παρασιτοκτόνα που χρησιμοποιούνται σε αγροτικές καλλιέργειες
- ✓ Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων προκαλεί τεράστια περιβαλλοντική και οικονομική ζημιά

ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Η μικροβιακή αποικοδόμηση του πετρελαίου και των παραγώγων του παρουσιάζει σημαντική οικονομική σημασία

Το πετρέλαιο αποτελεί πλούσια πηγή οργανικού υλικού και οι υδρογονάνθρακες που περιέχει αποτελούν υπόστρωμα εύκολα αποικοδομούμενο από διάφορους αερόβιους μικροοργανισμούς

Πρώτη καταγραφή μικροβιακής δραστηριότητας σε πετρελαϊκούς Η/Σ έγινε από τον ZoBell το 1946.

Εικοσιένα χρόνια αργότερα :

- βυθίστηκε το υπερτάνκερ Torrey – Canyon
- έγινε αύξηση δραστηριότητας στους τομείς εξόρυξης, μεταφοράς και επεξεργασίας του πετρελαίου και των προϊόντων του. . . . Οπότε . .
- αναπόφευκτα οδήγησαν σε μεγέθυνση του προβλήματος της ρύπανσης.



- ✓ Η μικροβιακή αποικοδόμηση είναι πάντα επιθυμητή στις περιπτώσεις ρύπανσης του περιβάλλοντος
- ✓ Φυσικές μέθοδοι με βασική αρχή την αποτέφρωση των αποβλήτων
- ✓ Χημικές μέθοδοι που στηρίζονται στη χρήση χημικών απορρυπαντικών, γαλακτοματοποίηση του πετρελαίου με πρόσθετες ουσίες και περισυλλογή
- ✓ Βιοεξυγίανση (bioremediation): αποικοδόμηση πετρελαίου ή άλλων ρυπαντών με τη βοήθεια των μικροοργανισμών

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΒΙΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ ΕΝΑΝΤΙ ΑΛΛΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

- ✓ Χαμηλό κόστος εφαρμογής (*in situ*)
- ✓ Μικρή κατανάλωση ενέργειας
- ✓ Δυνατότητα εφαρμογής χωρίς χρονικό περιορισμό
- ✓ Οι τοξικές ουσίες διασπώνται πλήρως ή μεταπίπτουν σε αβλαβείς

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΒΙΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ ΕΝΑΝΤΙ ΑΛΛΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

- ✓ Δεν παράγονται άλλες τοξικές ενώσεις (πχ αέριες)
- ✓ Δεν επιβαρύνεται επιπλέον το οικοσύστημα με οργανικούς διαλύτες και απορρυπαντικά
- ✓ Δεν επιβαρύνει ατμόσφαιρα και υδροφόρο ορίζοντα

✓ Βιοαποικοδόμηση πετρελαϊκών υδρογονανθράκων
στο έδαφος υπό ελεγχόμενες συνθήκες
(**landfarming**)

⇒ αξιοποίηση και εκμετάλλευση του ενδογενούς
μικροβιακού πληθυσμού + ανθρωπογενής παρέμβαση

→ διαβίβαση αέρα στα εσωτερικά στρώματα του εδάφους (π. χ. όργωμα)

→ ψεκασμός του χώματος με διαλύματα αλάτων (συνήθως αζωτούχων και φωσφορούχων)

→ ή προσθήκη λιπασμάτων

→ αύξηση της υδατοπεριεκτικότητας κυρίως τους ξηρούς μήνες

→ εμπλουτισμός των εδαφών με στελέχη μικροοργανισμών με ικανότητες διάσπασης υδρογονανθράκων

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ

- ✓ Περιεκτικότητα του πετρελαίου σε αρωματικούς και αλειφατικούς Η/С
- ✓ рН, θερμοκρασία, ανόργανα άλατα
- ✓ Σύσταση και προΐστορία μικροβιακής κοινότητας

- ✓ Μια μεγάλη ποικιλία βακτηρίων και μυκήτων καθώς και κάποια συγκεκριμένα στελέχη κυανοβακτηρίων και φυκών είναι σε θέση να οξειδώνουν υδρογονάνθρακες

Pseudomonas,
Acinetobacter,
Alcaligenes,
Achromobacter
Arthrobacter

Bacillus
Flavobacterium
Rhodococcus
Streptomyces
Corynebacterium

Το γένος των Στρεπτομυκήτων ειδικότερα :

⇒ παρουσιάζει πολύ καλή προσαρμογή στο έδαφος
(Vionis *et al.*, 1998)

⇒ είναι από τους σημαντικότερους βιοαποικοδομητές
πετρελαϊκών υδρογονανθράκων

⇒ με τη δημιουργία μυκηλιακών υφών συμβάλλει στην
ανάκτηση της γονιμότητας του εδάφους βελτιώνοντας
την υδατοπεριεκτικότητα, τον αερισμό, την υφή και
την ανακύκλωση θρεπτικών συστατικών

⇒ είναι ο βασικός εποικιστής των επιβαρυμένων
περιοχών του Κουβέιτ (Barabas *et al.*, 1995)

ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗΣ ΚΟΙΝΟΤΗΤΑΣ (adaption)

- ✓ Μέσω επαγωγής ή καταστολής συγκεκριμένων ενζυμικών ενεργοτήτων του μεταβολισμού
- ✓ Μέσω φυσικής επιλογής και μεταλλαξογένεσης
- ✓ Με επιλεκτική αύξηση του πληθυσμού καθοριστικών λειτουργικών μικροβιακών ομάδων
- ✓ Με μεταφορά και διασπορά των γονιδίων του καταβολισμού που εντοπίζονται σε πλασμίδια.

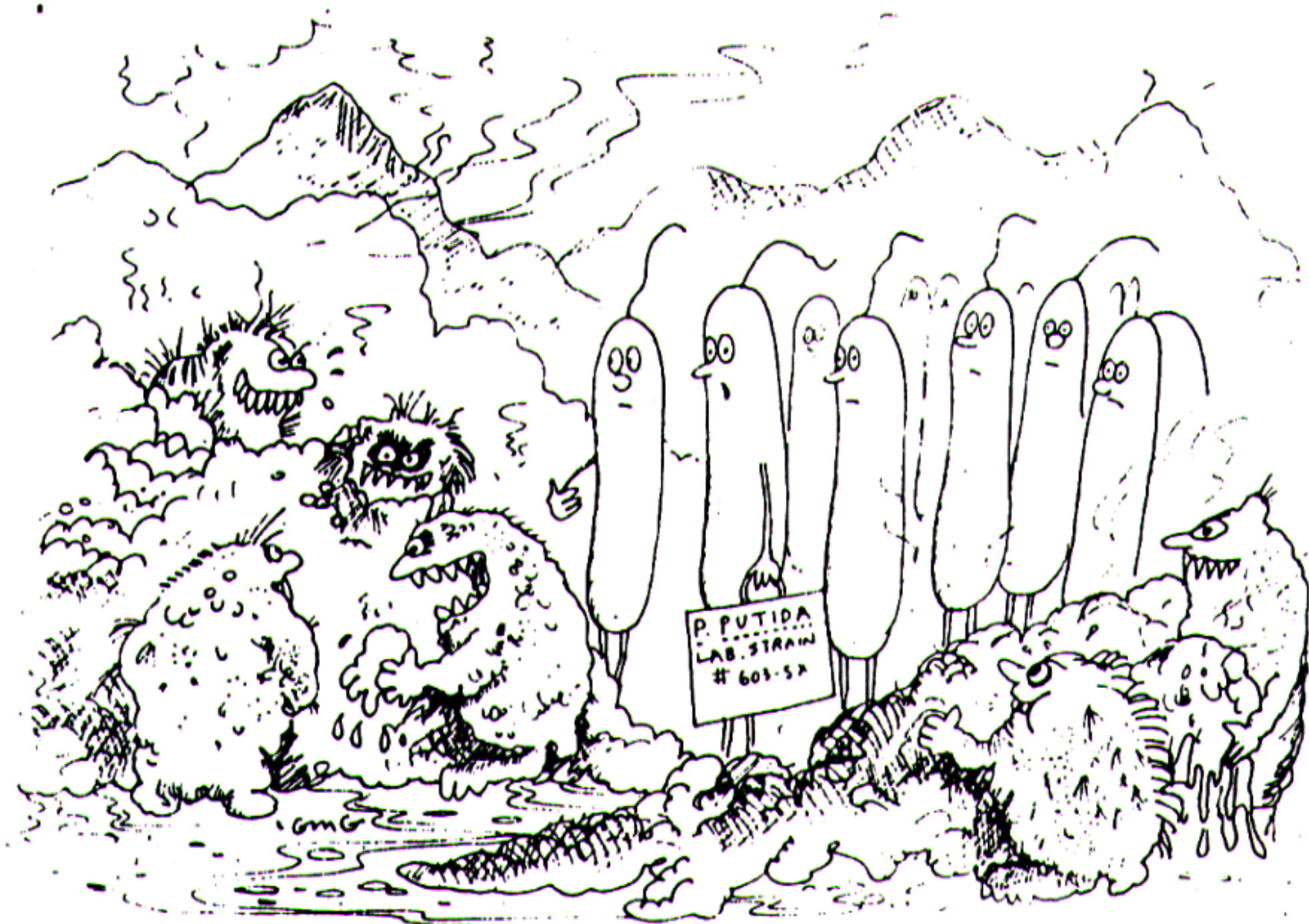
ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗΣ ΚΟΙΝΟΤΗΤΑΣ (adaption)

✓ Η δυνατότητα βιοαποικοδόμησης από ενδογενείς μικροβιακούς πληθυσμούς είναι αυξημένη σε σχέση με εκείνη που επιδεικνύουν εργαστηριακά στελέχη ή πληθυσμοί άλλων περιοχών

✓ Εμπορικά στελέχη από βιολογικό καθαρισμό με απόδοση έως 27 % -

στον ίδιο χρόνο και για τις ίδιες συνθήκες

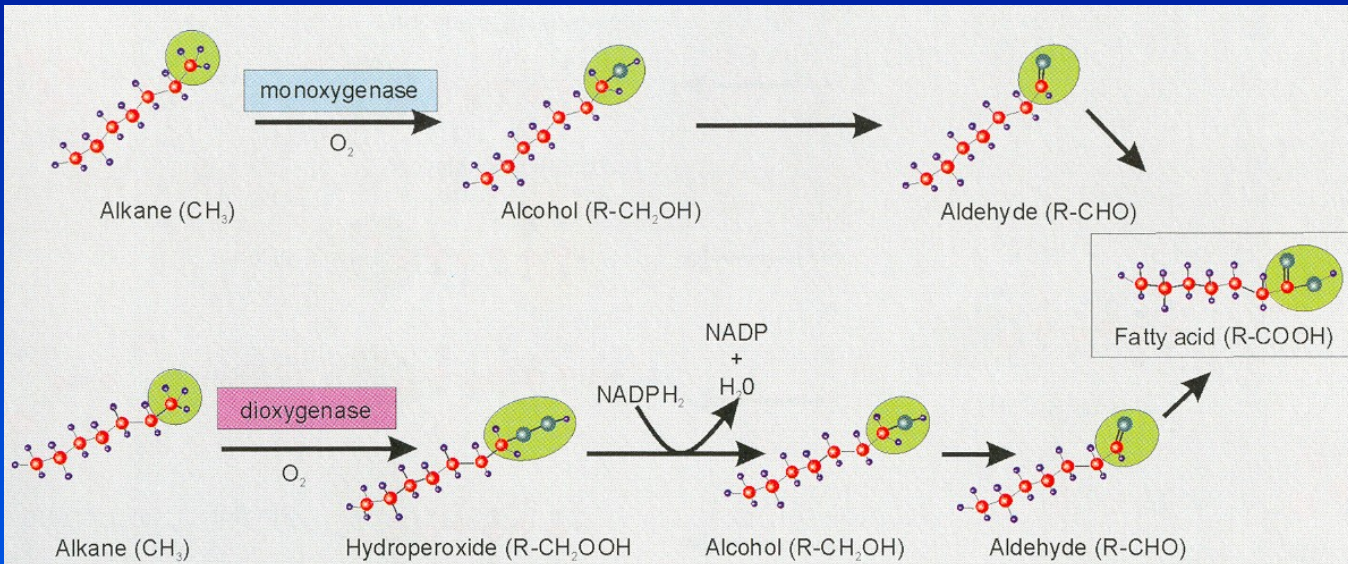
στελέχη από επιβαρυμένες περιοχές, έως και 68 % αποικοδόμηση αργού πετρελαίου



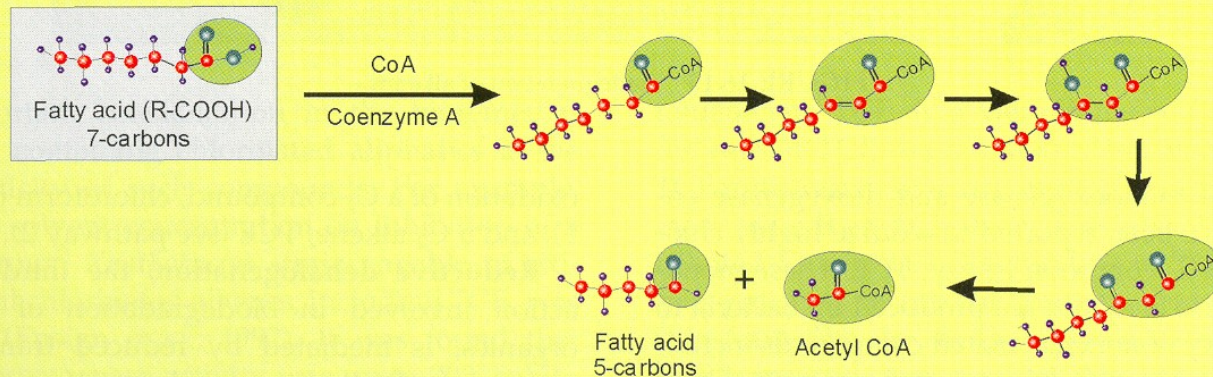
*"Oh dear! I didn't realize 'in the field' would be like this!
We should have stayed in the laboratory."*

- ✓ Παρόλο που τα ένζυμα που είναι υπεύθυνα για την αποικοδόμηση των αλκανίων [υδροξυλάσες (μονοοξυγενάσες), μεταφορείς ηλεκτρονίων και κυττοπλασματικές ή μεμβρανικές αφυδρογονάσες] είναι καλά μελετημένα, τα γονίδιά τους έχουν μελετηθεί μόνο για μικρό αριθμό οργανισμών

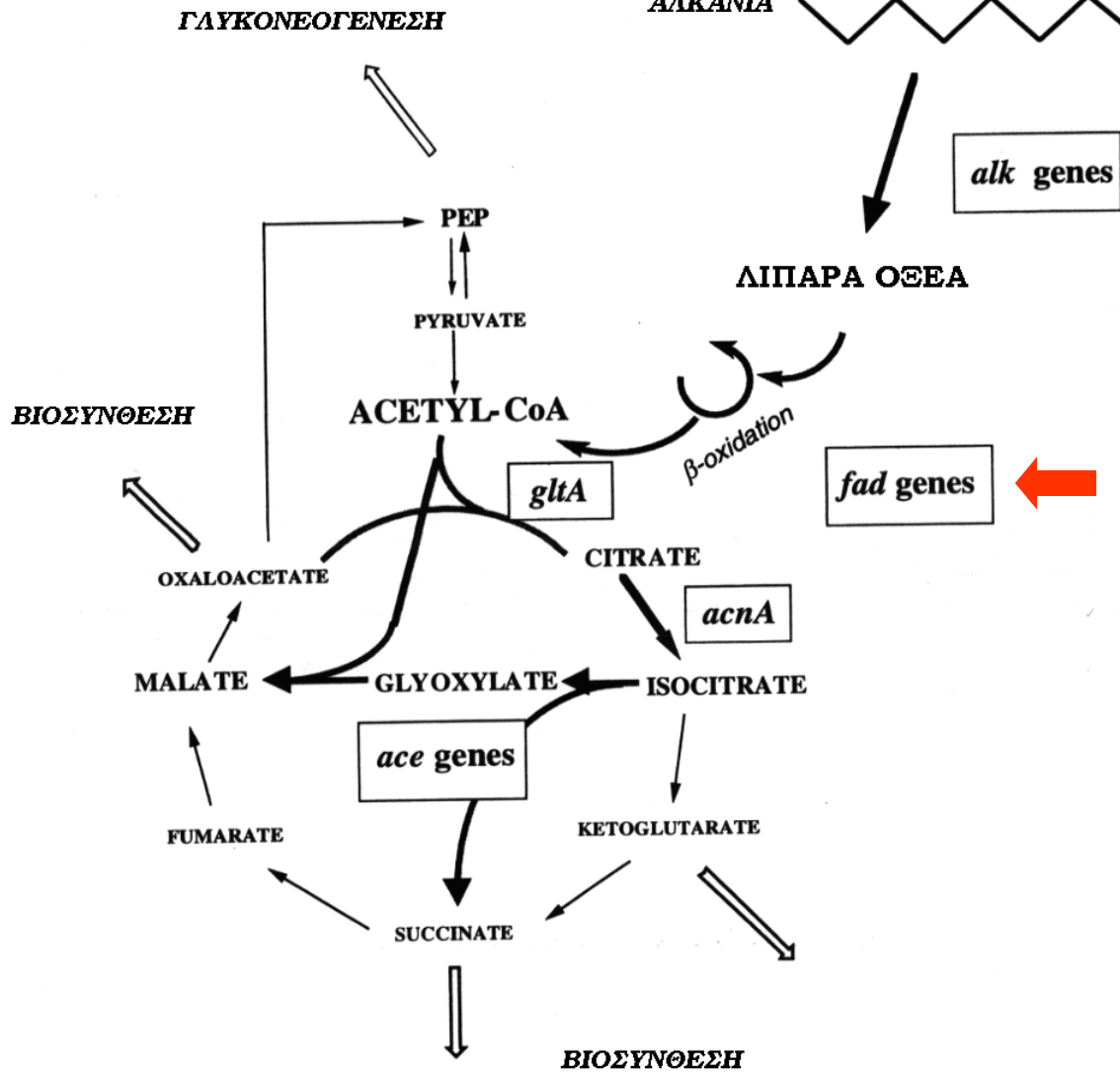
ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΑΛΚΑΝΙΩΝ



β -oxidation



Για την αποικοδόμηση των αλκανίων πολλά ένζυμα του πρωτογενούς μεταβολισμού είναι εξίσου σημαντικά με τα *alk* γονίδια



Η μετατροπή των αλκανίων σε λιπαρά οξέα (*alk* γονίδια), ο καταβολισμός των λιπαρών οξέων σε ακετυλοσυνένζυμο Α (acetyl-CoA) μέσω της β-οξειδωσης (*fad* γονίδια), η οξείδωση του ακετυλοσυνένζυμου Α μέσω του κύκλου του κιτρικού οξέος (TCA), η αφομοίωση του ακετυλοσυνένζυμου Α μέσω του γλυοξυλικού κύκλου και η αναγέννηση των ενδιάμεσων του κύκλου του κιτρικού οξέος αποτελούν απαραίτητες διαδικασίες για αύξηση σε υπόστρωμα που περιέχει αλκάνια

ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΠΑΡΑΣΙΤΟΚΤΟΝΩΝ

ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΠΑΡΑΣΙΤΟΚΤΟΝΩΝ

- ✓ Η χρήση παρασιτοκτόνων για την αντιμετώπιση επιβλαβών για τις καλλιέργειες φυτών, εντόμων και άλλων οργανισμών βρίσκεται σε ευρεία χρήση (πάνω από 1000 γνωστές χημικές ουσίες) τα τελευταία 40 χρόνια
- ✓ Τα συνθετικά παρασιτοκτόνα **δεν αποικοδομούνται αμέσως** αλλά έχουν ρυθμό αποικοδόμησης υπερβολικά αργό ή δεν αποικοδομούνται καθόλου

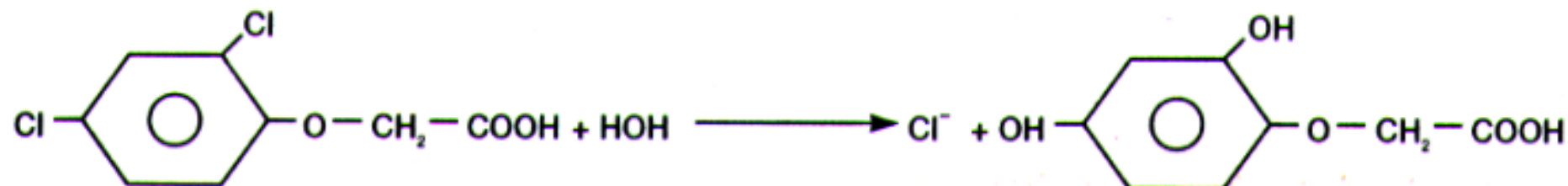
✓ Η αποικοδόμηση μπορεί να χωρισθεί σε τρεις κατηγορίες :

α) στην αποικοδόμηση που προκαλεί μικρές αλλαγές στο μόριο του υποστρώματος (π.χ. αποχλωρίωση)

β) στην αποικοδόμηση που προκαλεί κατάτμηση (η αρχική δομή του υποστρώματος μπορεί να αναγνωρισθεί στις μικρότερες διαφορετικές ουσίες)

γ) στη βιοαποικοδόμηση που οδηγεί σε πλήρη ανοργανοποίηση του οργανικού υποστρώματος

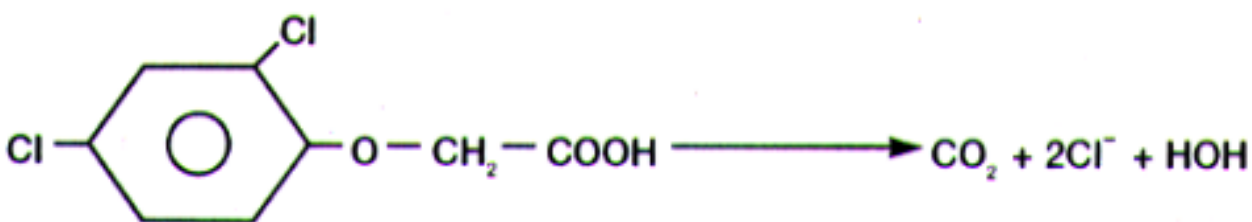
(α) αποικοδόμηση που προκαλεί μικρές αλλαγές στο μόριο του υποστρώματος (αποχλωρίωση)



(β) αποικοδόμηση που προκαλεί κατάτμηση



(γ) αποικοδόμηση που οδηγεί σε πλήρη ανοργανοποίηση του οργανικού υποστρώματος



- ✓ Οι μικροοργανισμοί που μπορούν να μεταβολίζουν παρασιτοκτόνα περιλαμβάνουν γένη βακτηρίων και μυκήτων
- ✓ Μερικά παρασιτοκτόνα αποτελούν πηγή άνθρακα και ενέργειας και μπορούν να οξειδωθούν πλήρως προς CO_2
- ✓ Άλλα όμως παρασιτοκτόνα είναι πολύπλοκα και μεταβολίζονται πολύ αργά ή καθόλου

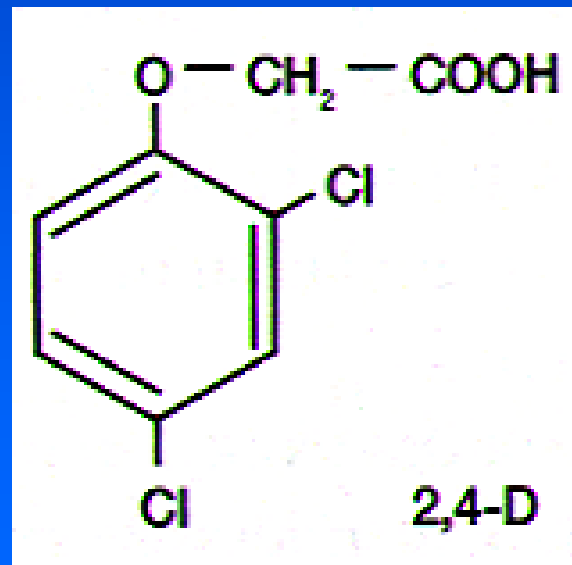
- ✓ Σε τέτοιες περιπτώσεις η αποικοδόμηση για να προχωρήσει θα πρέπει να γίνεται παρουσία υποστρώματος που θα αποτελέσει την πρωτογενή πηγή ενέργειας

(φαινόμενο του συμμεταβολισμού)

- ✓ Ο συμμεταβολισμός αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα διαχείρισης της αποικοδόμησης βιολογικά ανθεκτικών χημικών ρυπαντών

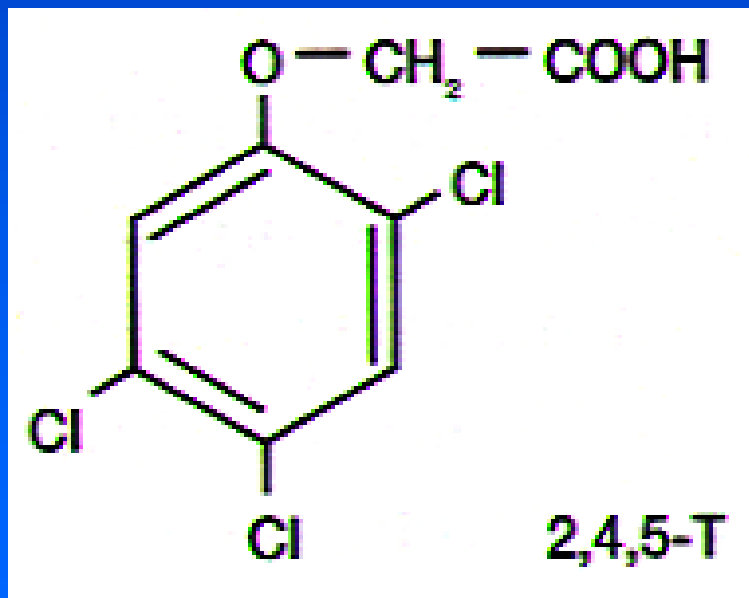
- ✓ Η αποικοδόμηση ενός πολύπλοκου υποστρώματος λαμβάνει χώρα σε διάφορα στάδια
- ✓ Για παράδειγμα σε υποστρώματα που περιέχουν χλώριο η αποχλωρίωση συμβαίνει στα αρχικά στάδια της αποικοδόμησης

Χρόνος
αποικοδόμησης
3 μήνες



- ✓ Ο ρυθμός αποικοδόμησης εξαρτάται από τη θέση του χλωρίου στο μόριο
- ✓ Η παρουσία χλωρίου στη **meta** θέση του μορίου προκαλεί αναστολή της αποικοδόμησης

meta
θέση →



Χρόνος
αποικοδόμησης
2 - 3 χρόνια

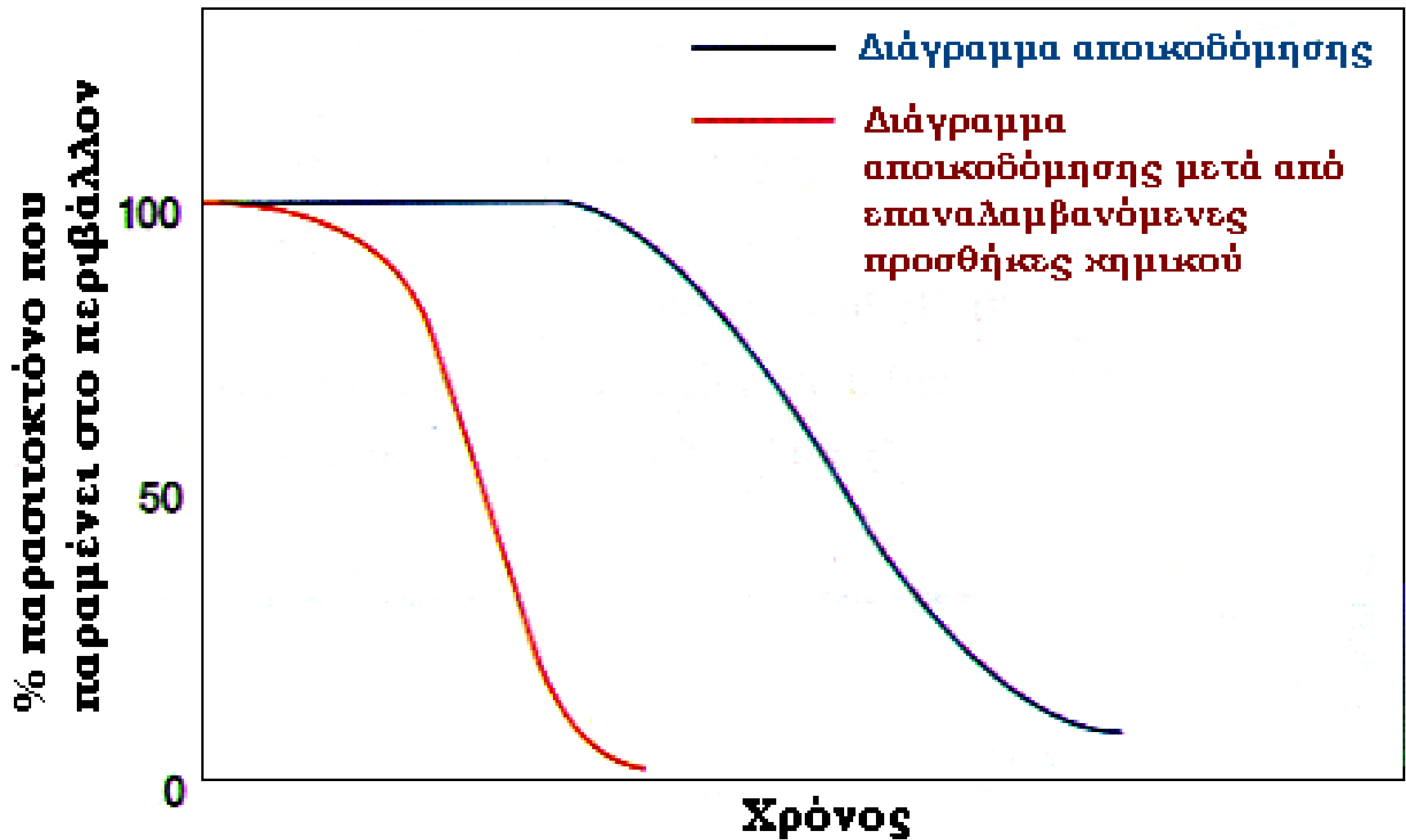
- ✓ Για παράδειγμα τα γένη των θειοβακτηρίων, *Desulfomonile* και *Dehalobacter* μετατρέπουν το 3-χλωροβενζοϊκό οξύ σε βενζοϊκό και Cl⁻.



- ✓ *Alcaligenes eutrophus* και πολλά είδη του γένους *Pseudomonas*

- ✓ Τα χαρακτηριστικά μιας μικροβιακής κοινότητας μπορεί να μεταβληθούν κατά την έκθεσή της σε κάποιο πολύπλοκο οργανικό υπόστρωμα
- ✓ Μετά την επαναλαμβανόμενη έκθεσή της σε κάποια ουσία μπορεί να εμφανισθούν υψηλότεροι ρυθμοί αποικοδόμησης

- ✓ Η μικροβιακή κοινωνία μπορεί να βοηθήσει στη μείωση ή εξάλειψη της αποτελεσματικότητας του παρασιτοκτόνου
- ✓ Για να αντιμετωπισθεί αυτό το φαινόμενο τα παρασιτοκτόνα μπορούν να αλλαχθούν με τέτοιο τρόπο ώστε να αποσταθεροποιήσουν τη μικροβιακή κοινωνία διατηρώντας έτσι την αποτελεσματικότητά τους



Επαναλαμβανόμενη έκθεση σε παρασιτοκτόνο και η επίδρασή της στο ρυθμό αποικοδόμησής του από τους μικροοργανισμούς του εδάφους.

- ✓ Η αποικοδόμηση πολλών παρασιτοκτόνων μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση οργανικών τμημάτων του μορίου τους τα οποία στη συνέχεια προσδέονται στο οργανικό υλικό του εδάφους
- ✓ Η μακροχρόνια τύχη και πιθανή επίδραση τέτοιων ουσιών στο εδαφικό σύστημα, τα φυτά και τους ανώτερους οργανισμούς δεν είναι ακόμα γνωστή

Πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB's)

- Χλωριωμένα παράγωγα του διφαινυλίου
- Ασυνήθιστη σταθερότητα (χημική θερμική)
- Αλόγιστη χρήση μέχρι τη δεκαετία του 1970 σε συστήματα μεταφοράς θερμότητας, υδραυλικά ρευστά και λιπαντικά, υγρά μετασχηματιστών, πυκνωτές και πλαστικοποιητές σε συσκευασίες τροφίμων
- Aroclors, Clophen, Phenoclor, κ.λ.π.
- Χρονολογία ορόσημο: 1968 (Ιαπωνία)

Πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB's)

Επίδραση του βαθμού υποκατάστασης από χλώρια στη βιοαποικοδόμηση των PCB's

PCB chlorine position	Degradation rate (nmol/ml/hr)		PCB chlorine position	Degradation rate (nmol/ml/hr)	
	<i>Alcaligenes sp.</i>	<i>Acinetobacter sp.</i>		<i>Alcaligenes sp.</i>	<i>Acinetobacter sp.</i>
2	>50	>50	2,4,6	3.1	46.0
3	>50	>50	2,5,2'	1.6	5.1
4	>50	>50	2,5,3'	42.1	41.3
2,3	>50	46.4	2,5,4'	21.8	30.4
2,4	>50	>50	2,4,4'	41.3	40.2
2,5	>50	>50	3,4,2'	15.6	38.6
2,6	0	4.1	2,3,4,5	25.8	19.1
3,4	>50	>50	2,3,5,6	0	0
3,5	>50	>50	2,3,2',3'	8.7	7.3
2,2'	6.3	14.0	2,4,2',4'	0	0
2,4'	48.2	49.1	2,4,3',4'	0	0
3,3'	—	18.5	2,5,2',5'	0	3.5
4,4'	16.2	25.2	2,6,2',6'	0	0
2,3,4	35.1	32.0	3,4,3',4'	0	0
2,3,6	0	0	2,4,5,2',5'	0.6	0
2,4,5	46.0	32.4			