

PRZYJACIELE CZY WROGOWIE?

Mikroorganizmy a ropa naftowa

inż. Patrycja Skierska, dr inż. Przemysław Jarosiński

Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, Instytut Chemii,
Politechnika Warszawska

Aktywność mikroorganizmów, które występują w ropie naftowej, może wpływać na jej skład oraz właściwości fizykochemiczne, a co za tym idzie – prowadzić do zmiany wartości ekonomicznej ropy lub warunków jej eksploatacji.

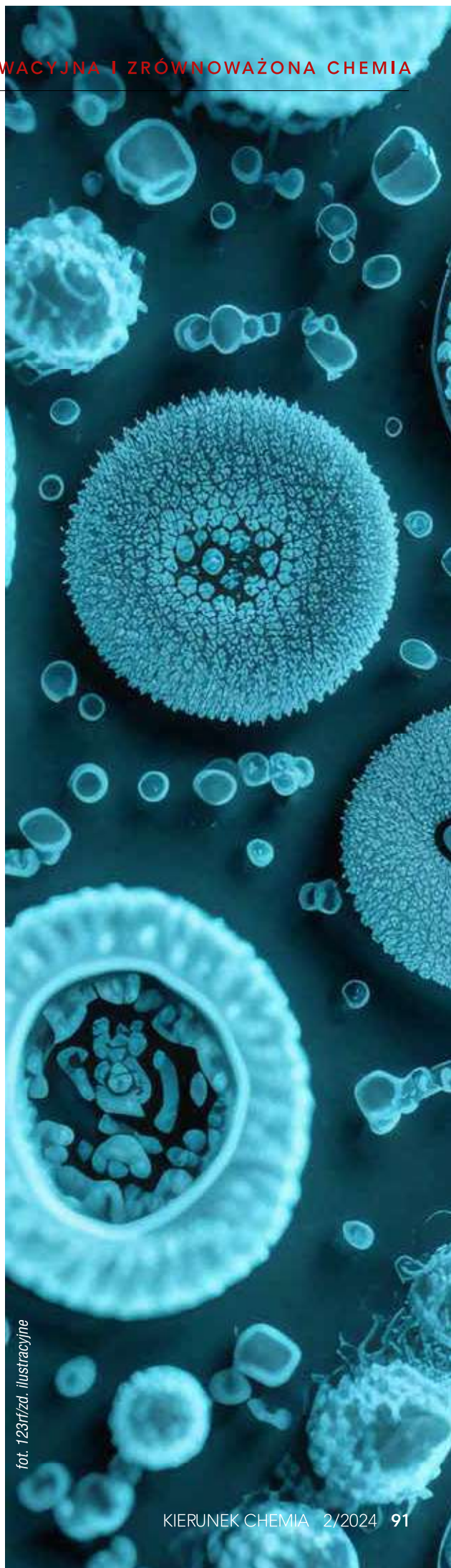
Choć mogłoby się wydawać, że ropa jest nieprzyjaznym środowiskiem dla mikroorganizmów z powodu jej możliwej toksyczności i tendencji do odpychania wody, badania dowodzą, że pewne bakterie, takie jak *Acinetobacter*, *Propionibacterium*, *Sphingobium*, *Bacillales*, *Burkholderia* oraz *Brevundimonas*, występują w środowisku ropy naftowej [1-4].

Złoża ropy składają się z różnych faz, w których mogą rozwijać się mikroorganizmy. Są to: ropa, woda zebrana w procesie formowania się złóż oraz twarde elementy skalne i organiczne. Mikroorganizmy egzystują przytwierdzone do ziaren skalnych w subtelnym filmie wodnym lub w małych kroplach wody znajdujących się w fazie olejowej. Podstawowym źródłem węgla dla bakterii żyjących w ropie są węglowodory, jednak mogą nim być także inne związki organiczne, np. kwasy naftenowe czy też krótkołańcuchowe kwasy karboksylowe, takie jak: octowy, masłowy, mrówkowy, propionowy czy też benzoesowy.

Kluczową rolę w regulacji aktywności życiowej mikroorganizmów odgrywa temperatura. Przyjmuje się, że przy 130-150°C związki biologiczne tracą swoją stabilność, co uniemożliwia przetrwanie organizmów. Takie wartości temperatury odpowiadają głębokościom złoża ropy w przedziale 4030 do 4700 m. Obserwacje wskazują na występowanie mikroorganizmów do głębokości 3500 m oraz w temperaturze do 90°C. Powyżej tej wartości naturalnie występujące bakterie przestają być aktywne.

Pomimo potencjalnej szkodliwości chemicznych składników ropy, w omawianym środowisku zaobserwowano obecność różnych grup mikroorganizmów, w tym:

- bakterii fermentujących,
- bakterii redukujących siarczany,
- bakterii przekształcających żelazo,
- archeonów metanogennych [6, 7].



fot. 123rf/zd. ilustracyjne

Bakterie w ropie naftowej

Procesy metaboliczne bakterii fermentujących w ropie naftowej prowadzą do tworzenia kwasów organicznych i gazów takich jak wodór i dwutlenek węgla, co może skutkować wzrostem ciśnienia w zbiornikach ropy. Te mikroorganizmy są rozważane jako potencjalne narzędzia w metodach mikrobiologicznego wspomagania wydobycia ropy naftowej [5].

Mniej powszechne niż bakterie termofilne – bakterie fermentacji mezofilnej – obejmują gatunki takie jak *Haloanaerobium acetoethylicum*, *H. congolense* i *H. salsugo*, które produkują octany lub etanol w procesie fermentacji węglowodorów. Wspomniane mikroby różnią się pod względem preferencji substratów oraz tolerancji na zawartość soli, która może wynosić do 10%. Na przykład *Spirochaeta smaragdinae*, wyizolowana z kongijskiego pola naftowego, preferuje solność do 5%. Z tego samego źródła pochodzą *Dethiosulfovibrio* z unikatowym metabolizmem. Bakterie te są zdolne do rozkładu ekstraktów białkowych tworząc kwasy: octowy, izomasłowy, izowalerianowy i 2-metylomasłowy, a także zdolne do redukcji tiosiarczanów i preferują solność do 3% NaCl [6].

Bakterie redukujące siarczany, czyli SRB (ang. *sulphate-reducing bacteria*), to grupa bakterii specjalizujących się w życiu w warunkach beztlenowych. Wykorzystują one siarczany, a także inne utlenione związki siarki (siarczyny, tiosiarczyny, tritioniany, tetracioniany) i siarkę elementarną jako końcowe akceptory elektronów w procesach oddychania, w trakcie czego zachodzi redukcja siarczanów do siarkowodoru (H_2S) [8]. Szczepy SRB zdolne są także do całkowitego utleniania węglowodorów takich jak alkanany, ksylen, toluen i naftalen do CO_2 [6]. Mikroorganizmy te od lat są uznawane za wskaźnikowe przy szukaniu nowych zbiorników naftowych. Obecnie doceniono rolę tych bakterii w biodegradacji związków organicznych wchodzących w skład ropy naftowej.

SRB występują w różnorodnych zakresach temperatury, które są zależne od specyfiki poszczególnych gatunków. Ogólnie można je przypisać do trzech podstawowych grup ze względu na ich preferencje temperaturowe:

- **Psychrofile** najlepiej adaptują się do chłodnych warunków, typowo w temperaturze poniżej 20°C. Są one charakterystyczne dla środowisk o niskiej temperaturze, takich jak głębokie morskie osady czy chłodne złoża ropy naftowej.
- **Mezofile** to najliczniejsza grupa SRB, preferująca średnie zakresy temperatury, zazwyczaj między 20°C a 45°C. Te bakterie są powszechnie spotykane

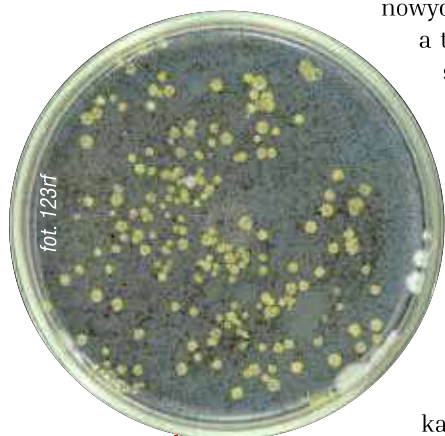
w różnych środowiskach: zarówno naturalnych, jak i przemysłowych, w tym w wielu złożach ropy naftowej. Do tej grupy należą: *Desulfovibrio longus*, *D. vietnamensis* oraz *D. gabonensis* [5].

- **Termofile** najlepiej funkcjonują w wyższych temperaturach, często przekraczających 45°C, a niektóre z nich – bakterie hipertermofilne – są zdolne do przetrwania nawet w temperaturach powyżej 80°C. Znajduje się je w głębokich złożach geotermalnych, gorących źródłach czy głębokich warstwach ziemi, gdzie występuje wyższa temperatura. W tej grupie znaczące są bakterie z rodzaju *Desulfotomaculum*. Bakterię *Desulfotomaculum kuznetsovii* odnaleziono w zbiorniku naftowym w Basenie Paryskim. W norweskiej części Morza Północnego zidentyfikowano bakterie *D. thermocisternum*, które w obecności siarczanów częściowo degradują węglowodory do takich związków jak etanol, butanol, kwasy karboksylowe, aniony octanowy i mleczanowy [6]. Stosunkowo niedawno odkryto beztlenowe bakterie redukujące żelazo wyizolowane z głębokiego, wysokotemperaturowego złoża ropy naftowej w zachodniej Syberii [9].

Archeony metanogenne obecne w środowiskach złóż ropy naftowej stanowią istotną grupę mikroorganizmów. Ich działalność biologiczna, charakteryzująca się produkcją metanu, jest mierzona poprzez szybkość tej produkcji lub objętość wytwarzanego metanu [5]. Proces produkcji metanu przez archeony jest złożony i obejmuje różne grupy mikroorganizmów. Archeony metanogenne wytwarzają metan używając wodoru i dwutlenku węgla jako akceptorów elektronów, podczas gdy inne mikroorganizmy (jak bakterie redukujące siarczany) wytwarzają wodór i inne związki, które mogą być wykorzystane przez archeony jako donory elektronów. Ponadto, niektóre archeony potrafią wykorzystywać węglowodory jako źródło energii [10, 11]. Większość metanogenów to organizmy mezofilne, choć wśród nich znajdują się również ekstremofile, na przykład *Methanopyrus kandleri* zdolny do życia w temperaturze dochodzącej do 110°C. Archeony metanogenne są fizjologicznie zróżnicowane i znane z produkcji siarkowodoru w procesie redukcji siarki [12].

Możliwości oddziaływania mikroorganizmów na ropę naftową

Mikroorganizmy występujące w złożach ropy naftowej rozkładają ją i prowadzą do zmian w jej jakości. Stopień degradacji jest powiązany z całkowitą zawartością wody w złożu ropy, a degradacja mikrobiologiczna ma kluczowe znaczenie dla jakości ropy. Biodegradacja ropy naftowej może zachodzić w kropelkach wody, a niektóre mikroorganizmy żyjące w jeziorach asfaltowych mogą rozkładać ropę naftową od wewnątrz [13]. Ponadto wiele rodzajów bakterii żeruje na ropie naftowej w oceanach. Niedawno nowe badanie rzuciło więcej światła na proces „zużycia” oleju przez drob-



BAKTERIE W ROPIE

Badania dowodzą, że bakterie, takie jak *Acinetobacter*, *Propionibacterium*, *Sphingobium*, *Bacillales*, *Burkholderia* oraz *Brevundimonas* występują w środowisku ropy naftowej, a ich podstawowym źródłem węgla są węglowodory, inne związki organiczne (np. kwasy naftenowe) czy krótkołańcuchowe kwasy karboksylowe

SIEMENS



Cyfrowa rewolucja w Przemysle Chemicznym

Podnieś swoje standardy bezpieczeństwa i efektywność dzięki naszym zaawansowanym narzędziom cyfrowym dla przemysłu procesowego.

[siemens.pl](https://www.siemens.pl)



Kim jesteśmy?

Jesteśmy wiodącym partnerem w dostarczaniu bezpiecznych urządzeń oraz realizacji pod klucz w przemyśle i infrastrukturze gospodarczej. Nasze urządzenia i systemy zapewniają niezawodność pracy i ciągłość procesów produkcyjnych. Specjalizujemy się w rozwiązaniach przeciwpożarowych i przeciwwybuchowych, zawsze stawiając na jakość i innowacje.

W ofercie posiadamy

- urządzenia elektryczne i elementy automatyki w wykonaniu przeciwwybuchowym
- elektryczne systemy grzewcze
- zabezpieczenia przeciwwybuchowe
- systemy detekcji gazu i płomienia
- wykrywanie i gaszenie pożaru
- detekcję wycieków i emisji
- rozwiązania dla zbiorników
- instrumenty pomiarowe

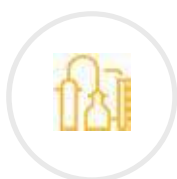
Co nas wyróżnia

- trzydziestoletnie doświadczenie w dziedzinie bezpieczeństwa w strefach zagrożonych wybuchem
- doradztwo, ekspertyzy i szkolenia w zakresie przepisów Ex. Kompleksowa obsługa inwestycji
- najszersza oferta urządzeń stosowanych w przestrzeniach zagrożonych wybuchem
- pełne wsparcie projektowe, związane z właściwym doбором urządzeń i systemów automatyki w wykonaniu przeciwwybuchowym

Działamy w tych obszarach:



przemysł energetyczny



przemysł chemiczny



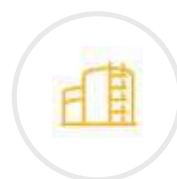
przemysł morski



przemysł spożywczy i browarniczy



przemysł papierniczy i meblarski



przemysł naftowy i gazowniczy

noustroje, ujawniając, że mikroorganizmy (zwłaszcza bakterie) mogą zmieniać kształt kropelek oleju [14]. Bakterie modyfikują ich kształt, aby przyspieszyć proces rozkładu ropy naftowej. Gromadzą się wokół kropli oleju, żeby go biodegradować, tworząc biofilm. Bakterie budują z kropli kulę oleju i utrzymują ją na miejscu aż do spożycia. Wytwarzają także wypustki w postaci kulistego oleju całkowicie pokrytego bakteriami, które przyspieszają proces rozkładu.

Biofilmy wewnątrz rurociągów i zbiorników mogą stanowić poważne wyzwanie dla systemu logistycznego ropy naftowej. Grube warstwy biofilmów mogą znacząco obniżać przepustowość rurociągów, co prowadzi do zmniejszenia wydajności transportu. W skrajnych przypadkach biofilmy mogą całkowicie zablokować przepływ ropy, co wymaga natychmiastowej interwencji.

Różne mikroorganizmy rozkładają różne związki chemiczne i tak na przykład *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Immunobacterium* i *Saccharomyces* mogą skutecznie rozkładać nasycone i monoaromatyczne węglowodory ropy naftowej. *Rhodococcus*, *Pseudomonas* i *Mycobacterium* przyczyniają się do degradacji bardziej złożonych związków występujących w ropie naftowej [15]. Węglowodory nasycone (alkany) są bardziej podatne na rozkład mikrobiologiczny niż związki aromatyczne [6]. Degradacja mikrobiologiczna ma istotny wpływ na jakość ropy naftowej, głównie na granicy faz pomiędzy ropą a wodą w złożach ropy.

Poza procesem biodegradacji, bakterie obecne w jej złożach mogą również wspomagać intensywne wydobywanie ropy (ang. *Enhanced Oil Recovery* – EOR). EOR to metoda wydobywania ropy wykorzystująca różne techniki, takie jak wstrzykiwanie wody, gazu lub substancji chemicznych. Bakterie mogą pomóc zwiększyć wydajność wydobywania. Proces ten obejmuje iniekcję mikroorganizmów i niezbędnych składników odżywczych do odwiertu naftowego. W odpowiednich warunkach środowiskowych populacja mikroorganizmów rośnie wykładniczo. Produkty ich metabolizmu, tj. biopolimery, biosurfaktanty, bioenzymy, biogazy, rozpuszczalniki i kwasy biogenne, mobilizują pozostałą ropę naftową, co upraszcza jej ekstrakcję ze złoża, a także emulgowanie, ułatwiając transport za pomocą rurociągów [16]. Jednakże nie wszystkie mikroorganizmy występujące w zbiornikach ropy są odpowiednie do wykorzystania w procesie MEOR (Microbial EOR). Niektóre z nich, takie jak bakterie redukujące siarczany, mogą negatywnie wpływać na wydobywanie i przetwarzanie ropy naftowej. Często zdarza się, że stosowanie MEOR prowadzi do wzrostu aktywności i produkcji siarkowodoru. Jest to niekorzystne zjawisko, trudne do pełnego kontrolowania [6].

Biokorozja, będąca inną konsekwencją obecności mikroorganizmów, to proces, w którym mikroorganizmy – bakterie redukujące siarczany czy bakterie produkujące kwasy – powodują uszkodzenia metalowych struktur. Te mikroorganizmy inicjują i przyspieszają

korozję przez wytwarzanie substancji takich jak siarkowodor, które niszczą metal, osłabiając jego strukturę i wytrzymałość. Jednak obecność siarkowodoru może zwiększyć ciśnienie w zbiorniku, rozpuścić warstwy węglanowe, zwiększać przepuszczalność, tym samym sprzyjając uwalnianiu ropy naftowej [17].

”

Mikroorganizmy występujące w złożach ropy naftowej rozkładają ją i prowadzą do zmian w jej jakości

Opisana wcześniej biodegradacja węglowodorów przez mikroorganizmy może stanowić zjawisko pozytywne i zostać wykorzystana w procesie bioremediacji. Przemysł naftowy powoduje powstawanie dużej ilości tłustych i gęstych osadów olejowych, które są efektem różnych etapów wydobywania, przesyłu i rafinacji ropy. Zanieczyszczenia węglowodorami ropopochodnymi są jednymi z najczęstszych i szeroko rozprzestrzenionych zanieczyszczeń środowiska, negatywnie wpływających na zdrowie ludzkie i stan środowiska naturalnego. Rozwój efektywnych metod bioremediacji tych zanieczyszczeń jest więc kluczowy. Bioremediacja ma jednak swoje ograniczenia. Nie wszystkie związki chemiczne mogą być efektywnie rozłożone, a niektóre produkty rozkładu mogą być toksyczne dla mikroorganizmów [6].

Zmiany w składzie chemicznym dokonywane przez mikroorganizmy mogą skutkować tym, że ropa naftowa staje się bardziej podatna na rozwarstwianie się lub odparowanie niektórych składników. Zmodyfikowany skład chemiczny danej ropy naftowej może wpływać na jej kompatybilność z innymi gatunkami – zmiana składu chemicznego fazy węglowodorowej może bowiem skutkować destabilizacją dyspersji asfaltenów.

Produkcja gazów przez mikroorganizmy w ropie naftowej jest innym istotnym aspektem potencjalnie oddziałującym na jej stabilność i kompatybilność. Aktywność biologiczna, zwłaszcza fermentacja anaerobowa prowadzona przez niektóre bakterie, prowadzi do powstawania metanu, dwutlenku węgla, siarkowodoru. Gazy produkowane przez mikroorganizmy mogą powodować zwiększenie ciśnienia w zbiornikach przechowywujących ropę naftową. To z kolei może prowadzić do problemów z bezpieczeństwem i wymagać stosowania specjalistycznych systemów kontroli ciśnienia. Także równowaga dyspersji asfaltenów może zostać zakłócona przez zmiany ciśnienia, co wpłynie na stabilność wydobywanej ropy.



DZIAŁALNOŚĆ MIKROORGANIZMÓW

może wpływać korzystnie na ropę naftową, np. zmniejszając jej lepkość, a tym samym ułatwiając jej wydobycie. Może też mieć negatywne skutki, powodując korozję urządzeń wiertniczych za sprawą bakteryjnej produkcji siarkowodoru

fot. 123rf

Trudno wyrokować, czy zmiany w składzie i właściwościach ropy będące efektem obecności mikroorganizmów faktycznie mogą istotnie wpływać na stabilność i kompatybilność. Rozsądek podpowiada, że zmiany te zachodzą na raczej niewielką skalę, jednak ze względu na ogromną różnorodność i złożoność składników ropy oraz ich wzajemnych interakcji, ten sam rozsądek nakazuje nie lekceważyć możliwych konsekwencji tych zmian. Produkcja gazów czy rozkład niektórych węglowodorów przez mikroorganizmy może inicjować lub intensyfikować zakłócenie równowagi składników ropy, tym samym przyczyniając się do problemów ze stabilnością/kompatybilnością. Jest to interesujące, ale niełatwe pole do badań naukowych.

Działalność mikroorganizmów przynosi także inne wyzwania dla przemysłu naftowego. Nadmierna obecność gazów wymaga dodatkowych etapów ich separacji i oczyszczania, co może wpłynąć na wydajność i koszty przetwarzania. Oprócz tego transport ropy naftowej z wysoką zawartością gazów może wymagać specjalnych metod i środków ostrożności. Dodatkowo uwolnienie ich do atmosfery, szczególnie metanu, który jest potężnym gazem cieplarnianym, stanowi zagrożenie dla środowiska. Istotne zagadnienie to również korozja mikrobiologiczna, indukowana przede wszystkim przez bakterie redukujące siarczany.

Z drugiej strony wykorzystanie mikroorganizmów w bioremediacji jest nieocenione, a odpowiednio prowadzony proces MEOR może stanowić istotne wsparcie dla wydobywców „czarnego złota”. W związku z tym odpowiedź na pytanie postawione w tytule brzmi: „to zależy”. Zależy od sytuacji, ludzi, konkretnej ropy czy złoża, w którym się znajduje, konkretnych mikroor-

ganizmów. Pewnym można być natomiast tego, że lepsze poznanie mikroorganizmów i mechanizmów ich oddziaływania na ropę naftową pomoże zarówno lepiej je wykorzystywać, jak i ograniczyć negatywne skutki ich obecności.

Literatura

- [1] Man Cai Yong Nie, Chang-Qiao Chi, Yue-Qin Tang, Yan Li, Xing-Biao Wang, Ze-Shen Liu, Yunfeng Yang, Jizhong Zhou, Xiao-Lei Wu. Crude oil as a microbial seed bank with unexpected functional potentials. *Scientific Reports*, 2015, 5.
- [2] Yamane K Maki H, Nakayama T, Nakajima T, Nomura N, Uchiyama H, Kitaoka M. Diversity and similarity of microbial communities in petroleum crude oils produced in Asia. *Biosci Biotechnol Biochem*. 72, 2008, 11.
- [3] Nobuyuki Yoshida Kazuhiro Yagi, Daisuke Sato, Noriko Watanabe, Takeshi Kuroishi, Kana Nishimoto, Akira Yanagida, Tohoru Katsuragi, Takahiro Kanagawa, Ryuichiro Kurane, Yoshiki Tani, Bacterial communities in petroleum oil in stockpiles. *J Biosci Bioeng*. 99, 2005, 2.
- [4] Pannekens M Kroll L, Müller H, Mbow FT, Meckenstock RU. Oil reservoirs, an exceptional habitat for microorganisms. *N Biotechnol*. 2019, 49.
- [5] Michel Magot Bernard Ollivier & Bharat K.C. Patel. *Microbiology of petroleum reservoirs*, ASM Press, Waszyngton 2005.
- [6] Wolicka D. Borkowski A., *Microorganisms and Crude Oil*, Uniwersytet Warszawski 2012.
- [7] Nikolova C Gutierrez T. Use of Microorganisms in the Recovery of Oil From Recalcitrant Oil Reservoirs: Current State of Knowledge, Technological Advances and Future Perspectives. *Front Microbiol*. 2020, 10.
- [8] Cord-Ruwisch R., Kleinitz, W., and F. Widdel. Sulfate-reducing Bacteria and Their Activities in Oil Production. *J Pet Technol*. 1987, 39.
- [9] Slobodkin A. I., C. Jeanthon, S. L'Haridon, T., Nazina, M. Miroshnichenko, and E. Bonch-Osmolovskaya. Dissimilatory reduction of Fe(III) by thermophilic Bacteria and Archaea in deep-subsurface petroleum reservoirs of western Siberia. *Curr. Microbiol*. 1999, 39.
- [10] Thompson H Angelova A, Bowler B, Jones M, Gutierrez T. Enhanced crude oil biodegradative potential of natural phytoplankton-associated hydrocarbonoclastic bacteria. *Environ Microbiol*. 2017, 19.
- [11] Mouna Mahjoubi Atef Jaouani, Amel Guesmi, Sonia Ben Amor, Ahlem Jouini, Hanen Cherif, Afef Najjari, Abdellatif Boudabous, Nedra Koubaa, Ameer Cherif. Hydrocarbonoclastic bacteria isolated from petroleum contaminated sites in Tunisia: isolation, identification and characterization of the biotechnological potential. *N Biotechnol*. 2013, 30(6).
- [12] Zeikus J.G. & Wolfe, R.S. *Methanobacterium thermoautotrophicus* sp. n., an anaerobic, autotrophic, extreme thermophile, *J. Bacteriol*, 1972, Feb;109(2):707-15.
- [13] RESEARCH FUNDAMENTAL. Microbes living in tar pits show oil can be degraded from within. *CORDIS*, <https://cordis.europa.eu/article/id/429018-microbes-living-in-tar-pits-show-oil-can-be-degraded-from-within>
- [14] Yirka Bob. Oil eating microbes reshape droplets to optimize biodegradation. *Science*. 2023.
- [15] Wu B Xiu J, Yu L, Huang L, Yi L, Ma Y. Research advances of microbial enhanced oil recovery. *Heliyon*. 2022, 8.
- [16] Bo Wu Jianlong Xiu, Li Yu, Lixin Huang, Lina Yi, Yuandong Ma. Research advances of microbial enhanced oil recovery, *Heliyon* 2022, 8.
- [17] Zeyu Zhang Muyang Ni, Mei He, Lei Tian, Yancai Qin, Dong Zhuang, Yonghong Cheng, Yan Lin., Competition and cooperation of sulfate reducing bacteria and five other bacteria during oil production. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2021, Tom 203, 2. ■