

Rafał KRAKOWSKI

# PROBLEMY ZANIECZYSZCZEŃ WYSTĘPUJĄCYCH W PRODUKTACH NAFTOWYCH I ICH USUWANIE ZA POMOCĄ ŚRODKÓW PRZYJAZNYCH ŚRODOWISKU NATURALNEMU

W artykule przedstawiono ropę naftową jako główny surowiec energetyczno-przemysłowy oraz warunki wzrostu i rozwoju bakterii i grzybów w produktach ropopochodnych, które w następstwie powodują rozkład węglowodorów i dodatków uszlachetniających. Następnie opisano problem i występujące rodzaje zanieczyszczenia paliwa i oleju silnikowego ze szczególnym uwzględnieniem zanieczyszczenia mikrobiologicznego, którego konsekwencją jest powstawanie osadów, widocznych jako cząstki stałe, stanowiące mieszaninę żywych i martwych komórek oraz nieorganicznych produktów ubocznych. Scharakteryzowano również obecnie stosowane metody zwalczania mikroorganizmów w produktach ropopochodnych, do których należą między innymi zastosowanie biocydów mające znaczne skutki uboczne dla środowiska naturalnego, w wyniku czego istnieje potrzeba prac nad środkami przyjaznymi środowisku naturalnemu. W kolejnej części artykułu omówiono środek biobójczy nowej generacji - nanosrebro, czyli mikroskopijne cząsteczki srebra, jego właściwości i mechanizm działania. W ostatniej części artykułu pokazano obecne zastosowania nanosrebra w różnych dziedzinach życia i możliwości jego użycia do zwalczania mikroorganizmów w produktach ropopochodnych

## WSTĘP

Ropa naftowa, czyli olej skalny, jest najważniejszym surowcem węglowodorowym do otrzymywania cennych produktów przemysłowych, np. benzyny, nafty, olejów smarowych, parafiny. Ropa naftowa jest ciemnobrunatną cieczą o gęstości 0,79 - 0,96 g/ml i o swoim zapachu. Barwa jej bywa również jasna i słabo opalizująca, nie rozpuszcza się w wodzie. Głównymi składnikami ropy naftowej są rozmaite węglowodory [16]:

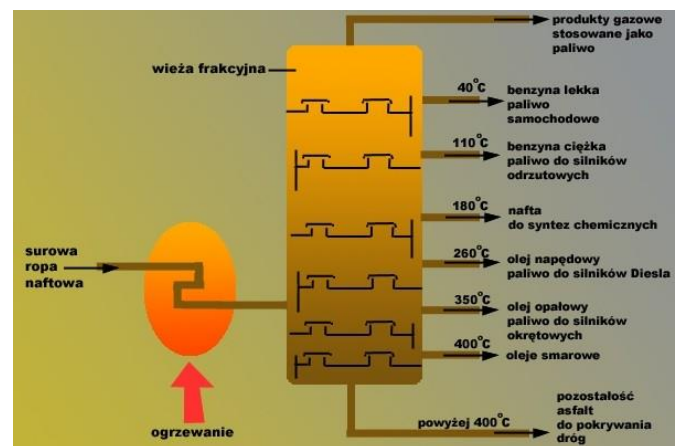
- nasycone węglowodory parafinowe, a więc homologi metanu,
- małe ilości węglowodorów oleinowych (homologi etylenu),
- nasycone węglowodory cykliczne, tzw. węglowodory naftenowe, pochodne cyklopentanu i cykloheksanu o wzorze  $C_nH_{2n}$ ,
- węglowodory aromatyczne, pochodne benzenu  $C_6H_6$ .

Aby rozdzielić tę mieszaninę na poszczególne składniki, należy poddać ją destylacji frakcjonowanej. Cały proces odbywa się w zakładach zwanych rafineriami. Ogrzaną w specjalnych piecach rurowych ropę naftową włącza się do wysokiej wieży zwanej kolumną destylacyjną. Wieża jest chłodzona z zewnątrz. W kolumnie węglowodory najbardziej lotne unoszą się do góry i tam po ochłodzeniu ulegają skropleniu. Na niższych półkach kolumny skraplają się węglowodory mniej lotne (rys.1) [19].

Spośród paliw węglowodorowych olej napędowy i biodiesel (mieszania estrów metylowych kwasów tłuszczowych z olejem napędowym) mających zastosowanie w silnikach wysokoprężnych są najbardziej podatne na rozkład mikrobiologiczny, który występuje nawet w przypadku właściwie eksploatowanych silników.

Warunkiem wzrostu i rozwoju licznych bakterii i grzybów w paliwach jest obecność, oprócz organicznych związków węgla, których źródło stanowi samo paliwo, również wody [6, 10]. Paliwa węglowodorowe charakteryzują się łatwością adsorpcji cząstek wody na granicy faz, stąd też jest ona powszechnie występującym zanieczyszczeniem. W porównaniu do oleju napędowego, biodiesel i mieszanki z jego udziałem łatwiej ulegają degradacji mikrobiolo-

gicznej [4]. Biodiesel stanowi dużo lepsze źródło węgla dla mikroorganizmów niż olej napędowy [2].



Rys. 1. Wieża destylacyjna ropy naftowej [19]

Wiele gatunków bakterii i grzybów posiada zdolność do wzrostu w produktach naftowych, które są źródłem węgla i energii. W związku z tym, aktywność życiowa mikroorganizmów powoduje rozkład węglowodorów i dodatków uszlachetniających oraz wydzielanie do paliwa wody, związków siarki, substancji powierzchniowo-czynnych. Wynikiem tego są zmiany w składzie chemicznym paliwa oraz wartości niektórych parametrów fizycznych, takich jak temperatura wrzenia, liczba kwasowa, czy lepkość. W niniejszej pracy omówiono problem zanieczyszczeń występujących w produktach naftowych i możliwości zastosowania nanosrebra do usuwania skażenia mikrobiologicznego jako alternatywę do metod stosowanych obecnie w tym zakresie.

## 1. PROBLEM ZANIECZYSZCZANIA OLEJÓW NAPĘDOWYCH I SMAROWYCH

### 1.1. Zanieczyszczenie paliwa i oleju silnikowego

Jeżeli silnik wysokoprężny jest prawidłowo użytkowany, to do pogarszania się jego stanu technicznego przyczyniają się przede wszystkim wszelkiego rodzaju zanieczyszczenia mechaniczne i chemiczne, czyli stałe ciała obce oraz aktywne chemicznie substancje wywołujące korozję. Spośród najrozmaitszych zanieczyszczeń, które różnymi drogami z zewnątrz przedostają się do silnika i podzespołów jego osprzętu albo powstają wewnątrz cylindrów, najbardziej szkodliwe są zanieczyszczenia zawarte w paliwie oraz znajdujące się w oleju silnikowym, krążącym w obiegu smarowania silnika. Konieczne jest więc zasilanie silnika wysokoprężnego paliwem zawierającym jak najmniej szkodliwych zanieczyszczeń oraz wymienianie na świeży zużytego oleju silnikowego, kiedy stężenie zawartych w nim niepożądanych zanieczyszczeń staje się zbyt duże. Wszelkie zaniedbania i niedopatżenia w tym zakresie są niedopuszczalne, ponieważ w ich nieuniknionym następstwie części silnika zużywają się ze zwiększoną intensywnością i nawet występują najrozmaitsze jego niedomagania.



Rys. 2. Rodzaje zanieczyszczeń oleju smarującego [15]

Zanieczyszczenia paliw i olejów smarowych (rys. 2) są to znajdujące się w nich wszystkie stałe ciała obce, woda oraz rozpuszczone związki chemiczne (np. siarki) lub niepożądane składniki (np. organiczne substancje o dużej lepkości albo galaretowate itp.). Najbardziej szkodliwymi zanieczyszczeniami są wszelkie stałe ciała obce, czyli tzw. zanieczyszczenia mechaniczne, a więc przede wszystkim drobne i twarde cząstki substancji mineralnych o różnej ziarnistości. Zanieczyszczenia takie częściowo są naturalną pozostałością procesów petrochemicznych, a częściowo przedostają się do paliw i olejów podczas dystrybucji (przewożenia, składowania i przelewania). Szkodliwość zanieczyszczeń mechanicznych w produktach ropopochodnych wynika głównie z ich twardości i odporności na ściskanie. Teoretycznie jako szkodliwe kwalifikuje się wszystkie stałe ciała obce, które w jakikolwiek sposób mogą oddziaływać mechanicznie na części omywane paliwem lub spalinami [11, 15].

Wysoce niepożądanymi zanieczyszczeniami paliwa do samochodowych lub podobnych silników wysokoprężnych są nawet drobne ilości wody, która łatwo przenika do zbiorników z otoczenia — najczęściej w postaci pary wodnej, skraplającej się na ich ściankach wskutek obniżania się temperatury. Woda z uwagi na znacznie większy ciężar właściwy w porównaniu z olejem napędowym gromadzi się w miejscach najniższej usytuowanych wewnątrz przewodów i podzespołów instalacji paliwowej, co nierzadko poważnie zakłóca ich działanie. Wskutek obniżenia się temperatury otoczenia nawet niewiele poniżej 0°C woda znajdująca się w paliwie łatwo zamarza, przestając się w drobne igiełki lodowe, które zaślepiając kanałiki i przeloty elementów instalacji paliwowej niedopuszczalnie zakłócają zasilanie silnika, a nierzadko uniemożliwiają jego działanie.

Przygotowawcze oczyszczanie oleju napędowego jest najsukcesywniejszą metodą zapobiegania przedwczesnemu pogarszaniu się stanu technicznego instalacji paliwowej silnika wysokoprężnego i jego niedomaganiom. Paliwo wlewane do zbiornika instalacji paliwowej silnika powinno bowiem być już możliwie czyste, tj. pozbawione zawartości szkodliwych zanieczyszczeń mechanicznych, wody i zanieczyszczeń miękkich. Decyduje tu okoliczność, że im bardziej zanieczyszczone jest paliwo dopływające do elementów filtracyjnych, tym więcej przepuszczają one szkodliwych zanieczyszczeń i tym wcześniej przestają spełniać zadowalająco swoje zadania. Istotne jest również, że najbardziej niepożądane zanieczyszczenia mechaniczne dają się usuwać z oleju napędowego jedynie odpowiednimi metodami oczyszczania przygotowawczego. Niezależnie od przygotowawczego oczyszczania oleju napędowego któryś z typowych sposobów (czyli przez odstanie, odsączenie lub odwirowywanie), we wszystkich sytuacjach obowiązuje stwarzanie warunków sprzyjających wydzieleniu się zanieczyszczeń z paliwa oraz utrudnianie wszelkimi dostępnymi środkami zwiększania się zawartości szkodliwych zanieczyszczeń w paliwie [13, 15].

### 1.2. Zanieczyszczenie mikrobiologiczne produktów ropopochodnych

W produktach ropopochodnych poważnym problemem jest skażenie mikrobiologiczne, które obejmuje zarówno paliwa samochodowe, lotnicze, jak i okrętowe, oleje transformatorowe i silnikowe oraz smary i emulsje olejowe. W miarę rozwoju przemysłu i szeroko pojętej motoryzacji, obejmującej również lotnictwo i statki, okazało się, że problem zanieczyszczenia drobnoustrojami jest nadal aktualny i staje się coraz powszechniejszy. Badania wykazały, że aktywność życiowa drobnoustrojów może doprowadzić do zakłócenia pracy, a nawet uszkodzenia silników samochodowych, lotniczych lub okrętowych [2, 6].

Rozpatrując zanieczyszczenie mikrobiologiczne produktów ropopochodnych wyróżnia się trzy kategorie mikrobiologicznego rozkładu produktów naftowych:

- pierwsza dotyczy mikrobiologicznego rozkładu produktów stosowanych w silnikach wysokoprężnych; faza wodna jest mała objętościowo w stosunku do fazy olejowej. Procesy te występują na statkach handlowych i okrętach wojennych, a także w samolotach, w tym również naddźwiękowych oraz na platformach wiertniczych;
- druga kategoria ma miejsce, kiedy ograniczona faza wodna jest w kontakcie z fazą olejową lub gdy jest w niej zdyspergowana, a kontakt jest długotrwały. Procesy te występują w olejach smarowych, hydraulicznych oraz w cieczach chłodząco-smarujących stosowanych podczas obróbki metali skrawaniem;
- trzecia kategoria dotyczy emulsji w układzie olej w wodzie, w której jest rozcieńczony, są to oleje stosowane w walcowniach stali i aluminium.

Wzrost mikrobiologicznego skażenia paliw i olejów może być spowodowany szeregiem czynników, do których zalicza się zmiany źródeł paliw i ich jakości, zwiększające się użycie dodatków do paliw, które mogą dostarczać związków do wzrostu mikroorganizmów, zmiany w gospodarowaniu oraz przechowywaniu paliw. Obecność mikroorganizmów w systemie może powodować:

- wytwarzanie związków o działaniu korozyjnym, powodujących niszczenie zbiorników, a tym samym wzrost ilości zanieczyszczeń mechanicznych,
- niekorzystne zmiany właściwości fizykochemicznych, spowodowane rozkładem węglowodorów i dodatków uszlachetniających, co powoduje spadek stabilności chemicznej i termicznej,
- wytwarzanie substancji powierzchniowo-czynnych,

- powstawanie osadów i błon biologicznych na ścianach zbiorników i przewodów, które zanieczyszczają produkt po oderwaniu się od podłoża,
- zapychanie filtrów i przewodów w czasie eksploatacji.

Paliwo dobrej jakości musi być jasne i przejrzyste. Wzrost mikroorganizmów może często przyczynić się do jego mętnienia i ciemnienia. Najbardziej oczywistą i łatwą do poznania konsekwencją aktywności mikrobiologicznej jest powstawanie osadów, widocznych jako cząstki stałe, stanowiące mieszaninę żywych i martwych komórek oraz nieorganicznych produktów ubocznych [5, 6].

## 2. METODY ZWALCZANIA MIKROORGANIZMÓW W PRODUKTACH ROPOPOCHODNYCH

Ważnym elementem jest profilaktyka oraz ochrona produktów ropopochodnych przed zanieczyszczeniem mikrobiologicznym. Taka ochrona może obejmować metody fizyczne, takie jak osiadaanie, filtrację paliwa lub odkażanie termiczne oraz metodę chemiczną. Metody fizyczne są mniej uciążliwe dla środowiska, ale niestety ich zastosowanie jest ograniczone między innymi z tego względu, że nie można przy ich pomocy odkazić np. zbiorników. Z tego względu stosowane są inne środki, do których należą biocydy, czyli związki syntetyczne lub pochodzenia naturalnego do zwalczania szkodliwych organizmów. Stosowane są też środki czyszczące podczas składowania paliwa, które pomagają eliminować wodę, ograniczając osady takie jak rdza. W związku z tym, że metody fizyczne i termiczne są mało skuteczne, a chemiczne używają silnie skoncentrowanych substancji mających szkodliwy wpływ na środowisko naturalne, niezbędne jest opracowanie skutecznych metod zwalczania zjawiska mikrobiologicznego skażenia paliw i olejów, uwzględniających zarówno aspekty techniczne jak i specyfikę procesów zachodzących w układach paliwowym i smarowym z pomocą środków, które będą przyjazne środowisku naturalnemu [10].

### 2.1. Metody zwalczania mikroorganizmów w produktach ropopochodnych

Biocydy należą do pestycydów stosowanych między innymi do zwalczania lub ograniczania rozwoju mikroorganizmów w produktach naftowych. Powinny odznaczać się szerokim spektrum działania na różne grupy drobnoustrojów, rozpuszczać się w fazie wodnej i organicznej, być efektywne w niskich stężeniach oraz wydajne w użyciu, posiadać właściwości antykorozyjne oraz zgodność z różnymi układami ropopochodnymi, nie powinny rozkładać się w temperaturze pracy smarów, nie mogą zawierać składników, dających szkodliwe produkty spalania, nie powinny zmieniać właściwości użytkowych produktów i korodować metali, nie powinny być toksyczne dla ludzi, ani powodować uczuleń, czy podrażnień skóry.

Bardzo ważne jest prawidłowe dozowanie biocydów. Zbyt małe ilości mogą spowodować uodpornienie się drobnoustrojów, a co za tym idzie w konsekwencji stosowanie coraz wyższych dawek w celu zapewnienia oczekiwanej skuteczności.

Niestety większość biocydów niszczy także pożyteczne organizmy oraz wywołuje niekorzystne zmiany w składzie mikroorganizmów. Mimo szeregu korzyści wynikających ze stosowania biocydów, obserwuje się obecnie silne tendencje do ograniczania ich użycia [6]. Są one spowodowane obawą przed szkodliwym wpływem tych silnie skoncentrowanych substancji na środowisko naturalne [1, 12].

Innym obecnie stosowanym sposobem zwalczania mikroorganizmów podczas składowania paliwa jest środki czyszczące, który pomagają eliminować wodę, ograniczając osady takie jak rdza. Dodatek paliwowy Xbee również zmniejsza zanieczyszczenia w

wilgotnych paliwach. Jest to rezultat biologicznej biomasy (drożdże, pleśń, grzyby), które rozwijają się w połączeniu pomiędzy wodą a paliwem. Gdy ilość tej biomasy jest mniejsza, to wtedy ryzyko wystąpienia korozji i zanieczyszczeń również będzie mniejsze. Wspomniany dodatek do paliw usuwa wodę, przez co minimalizuje tworzenie się nieorganicznych osadów i szlamu w zbiornikach. Enzymy Xbee są silnymi naturalnymi surfaktantami i dyspergatorami i redukują również obecność asfaltenów psujących paliwo. Dodanie tego środka do paliwa automatycznie powoduje eliminację wszystkich zanieczyszczeń biologicznych w paliwie systemie paliwowym. Wszystkie te organizmy żywe są naturalnie spalane z paliwem.

Poza środkami zwalczającymi mikroorganizmy i dodatkami o właściwościach czyszczących istnieją również uproszczone sposoby określania ilości drobnoustrojów w paliwie za pomocą zestawów zawierających gotowe podłoże odpowiednio do wzrostu mikroorganizmów. Za ich pomocą można monitorować stan mikrobiologiczny produktu ropopochodnego i dzięki temu zapobiec wielu awariom i podjąć odpowiednie czynności w celu redukcji skażenia drobnoustrojami w produktach naftowych.

## 3. ŚRODKI PRZYJAZNE ŚRODOWISKU NATURALNEMU

Jednym ze sposobów zwalczania mikroorganizmów z uwzględnieniem aspektów ochrony środowiska mogą być efektywne mikroorganizmy (EM), czyli kompleks kultur pożytecznych mikroorganizmów występujących w naturze, niemodyfikowanych genetycznie, pozostających w stanie równowagi, nie tylko nieszkodliwych dla ludzi, zwierząt i środowiska, lecz wręcz niezbędnych do ich prawidłowego funkcjonowania. Są to specjalnie wyselekcjonowane i odpowiednio dobrane najmniejsze organizmy na Ziemi. EM zaczęto używać w ogrodnictwie, ochronie środowiska, medycynie, przemyśle i wielu innych dziedzinach gospodarki. Szerzej ich zastosowanie zostało przedstawione w [9]. Kolejnym środkiem przyjaznym środowisku może być zastosowanie srebra. Pierwiastek ten od dawna stosowany jest w celach ochronnych i leczniczych. Już w badaniach prowadzonych podczas II wojny światowej stwierdzono, że metal ten niszczył zarazki czerwonki, cholery, tyfusu oraz malarii. Srebro stosuje się również w filtrach, a także w celu oczyszczenia powietrza z drobnoustrojów oraz wody w zamkniętych przestrzeniach, np. w samolotach. Metoda jonizacji srebra przyczyniła się do wzmocnienia działania dezynfekcyjnego tego pierwiastka. Jonizacja srebra, podobnie jak jonizacja miedzi, znalazła zastosowanie w eliminacji niektórych bakterii. Dodatkowo naładowane jony miedzi i srebra po połączeniu się z ujemnie naładowanymi ścianami komórkowymi bakterii powodują ich lizę i w konsekwencji śmierć [3, 20]. Srebro jest również stosowane pod postacią nanosrebra.

### 3.1. Czym jest nanosrebro?

Nanosrebro to mikroskopijne cząsteczki - jony srebra, które można obserwować jedynie przez mikroskop elektronowy. Dzięki rozdrobnieniu srebra do nanocząsteczek o wielkości od 1 do 5 nm (od 1 do 5 nanometrów) nieporównywalnie wzrosła skuteczność wykorzystania bakteriobójczych, grzybobójczych i wirusobójczych właściwości srebra. Rozdrobnione srebro do nanocząsteczek ma niewspółmiernie większą powierzchnię czynną, a tym samym nieosiągalną do tej pory potencjał biobójczy. Skuteczność nanosrebra obejmuje likwidację przeszło 99,99% bakterii, grzybów, wirusów i pleśni. Nanosrebro jest w stanie przyłączyć się do błon komórkowych bakterii i zablokować wytwarzanie przez nie enzymów niezbędnych do rozmnażania i wzrostu.

Dobrymi nośnikami dla nanosrebra są włókna węgla aktywnego (ACF – activated carbon fiber), szeroko stosowane w oczyszczalniach ścieków do usuwania organicznych i nieorganicznych zanie-



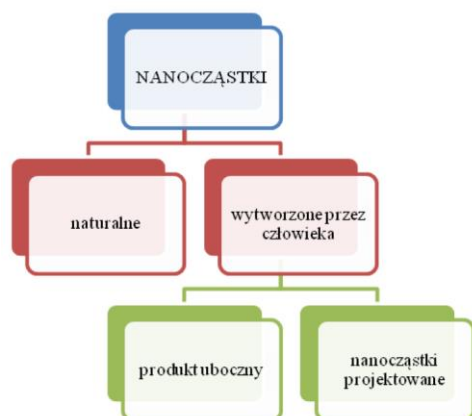
czyszczeń ze względu na swoją dużą powierzchnię, szybką adsorpcję i specyficzną reaktywność powierzchni [3].

**Nanocząstki srebra** można otrzymywać metodami chemicznymi oraz fizycznymi. Metody fizykochemiczne otrzymywania nanosrebra (mniej powszechne od chemicznych) polegają na zastosowaniu promieniowania mikrofalowego, ultradźwięków, naświetlania, mechanicznego rozdrabniania, czy różnego rodzaju matryc (np. polimerowych) [3].

Wśród metod chemicznych można wyróżnić redukcję jonów  $Ag^+$ , metody elektrochemiczne czy fotochemiczne. Nanocząstki srebra można otrzymywać na przykład w wyniku redukcji soli srebra metanolem lub etylenem oraz w reakcji Tollensa, w której jony  $Ag^+$  są redukowane aldehydem albo redukującymi cukrami prostymi (takimi jak glukoza, galaktoza) lub disacharydami (takimi jak laktoza, maltoza). Najczęściej stosowanymi reductorami jonów srebra są borowodór, wodór, cytryniany i askorbiniany. Według analizy przeprowadzonej przez Tolaymat (i in.) najczęściej wytwarzane są nanocząstki srebra w formie kulistej w rozmiarach mniejszych od 20 nm [18].

### 3.2. Właściwości i mechanizm działania nanosrebra

Nanocząstki ze względu na źródło powstawania można podzielić (rys. 3) na naturalnie występujące w środowisku (powstałe w wyniku rozkładu materiałów geologicznych albo organicznych) oraz takie, które pojawiły się na skutek działalności człowieka (zamierzonej albo niezamierzonej) [17]. Obecnie większa uwaga skupia się na nanocząstkach projektowanych celowo wytworzonych przez człowieka.



**Rys. 3.** Podział nanocząstek ze względu na sposób powstawania [17]

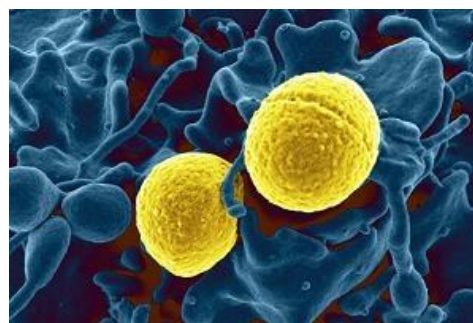
Nanosrebro posiada przede wszystkim właściwości antybakteryjne, grzybobójcze i wirusobójcze, a także antystatyczne. Duża powierzchnia nanocząstek srebra w stosunku do ich objętości wpływa na ich wyższą aktywność wobec mikroorganizmów. Aktywność biologiczna srebra jest także związana z procesem stopniowego utleniania się atomów srebra na powierzchni próbki w obecności tlenu i wody z atmosfery. Działanie antybakteryjne zależne jest również od wymiaru i kształtu nanocząstek. Uważa się, że mikroorganizmy nie stają się odporne na srebro, a także, że nanosrebro nie akumuluje się w organizmie ludzkim. Nanosrebro jest reaktywne zarówno w warunkach normalnego oświetlenia jak i w całkowitej ciemności. Stwierdzono także, że skuteczność nanosrebra rośnie wraz ze spadkiem wielkości cząstek. Im mniejsze cząstki srebra tym bardziej są one reaktywne.

Twierdzi się również, że rozmiar cząstek srebra ma większe znaczenie dla działania srebra od jego stężenia. Ze względu na ich wysoką reaktywność można użyć mniej cząstek nanosrebra niż w przypadku konwencjonalnych cząstek srebra, aby uzyskać ten sam

poziom skuteczności. Nanocząstki srebra mają większą powierzchnię czynną w stosunku do objętości od jonów srebra, co sprawia, że są bardziej reaktywne chemicznie i biologicznie [18].

Mechanizm działania nanosrebra nie jest do końca wyjaśniony i trwają badania nad jego określeniem. Jako sposoby dezaktywacji bakterii przez nanosrebro wskazuje się na utlenianie katalityczne, reakcje ze ścianą komórkową bakterii, denaturację białka i wiązania z DNA. Stwierdza się także, że nanosrebro działa jak „srebrny pocisk”, co oznacza, że nanocząstki srebra wyszukują patogeny i przyciągają je do siebie silnym ładunkiem dodatnim, ponieważ większość drobnoustrojów ma ładunek ujemny. Dane doświadczalne z badań [14] wykazały, że nanocząstki srebra w stężeniu 4 mg/ml całkowicie hamują wzrost bakterii *Staphylococcus aureus*. Wyniki transmisyjnej mikroskopii elektronowej (rys. 4) potwierdziły uszkodzenie ścian komórkowych wywołane przez nanocząstki srebra oraz nagromadzenie tych cząstek w błonie komórkowej bakterii [14].

Nanocząstki srebra są odpowiedzią na poszukiwane nowe środki przeciwdrobnoustrojowe, ponieważ stosowane dotychczas, takie jak m.in.: biocydy, okazują się być toksyczne oraz mało efektywne, przez co nie nadają się do wszystkich zastosowań.



**Rys.4.** Zdjęcie bakterii wrażliwej na działanie nanosrebra, wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym [18]

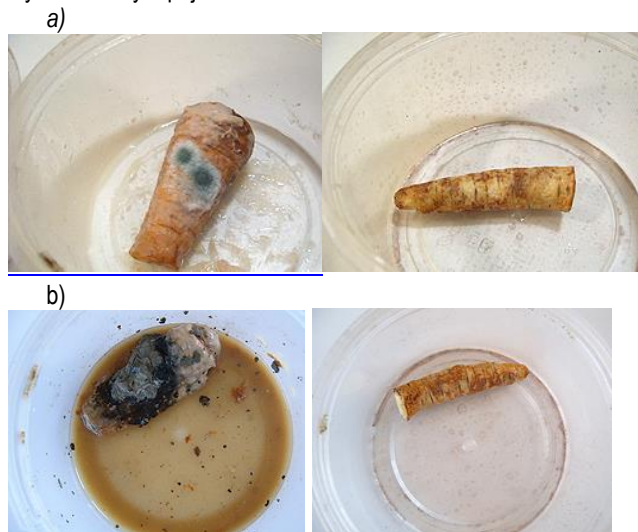
Twierdzi się również, że rozmiar cząstek srebra ma większe znaczenie dla działania srebra od jego stężenia. Ze względu na ich wysoką reaktywność można użyć mniej cząstek nanosrebra niż w przypadku konwencjonalnych cząstek srebra, aby uzyskać ten sam poziom skuteczności. Nanocząstki srebra mają większą powierzchnię czynną w stosunku do objętości od jonów srebra, co sprawia, że są bardziej reaktywne chemicznie i biologicznie [18].

W przypadku właściwości bakteriobójczych jeden z mechanizmów działania nanosrebra polega na osadzaniu jonów tego metalu na błonie komórkowej bakterii i zablokowaniu enzymów odpowiedzialnych za syntezę białek drobnoustrojów. W efekcie nie mogą one wzrastać, a tym samym rozmnażać się.

### 3.3. Zastosowanie nanosrebra do zwalczania drobnoustrojów

Nanocząstki srebra znajdują szerokie zastosowanie ze względu na znane od wieków właściwości przeciwdrobnoustrojowe srebra. Sprowadzenie srebra do nanometrycznego rozmiaru wpływa na zwiększenie powierzchni czynnej cząstek, dzięki czemu aktywność biologiczna i chemiczna srebra wzrasta. Wskazuje to na potencjalną wzmoczoną skuteczność nanocząstek srebra wobec mikroorganizmów [7]. Ze względu na właściwości srebra w nanoskali – czyli m.in. działanie antybakteryjne, antygrzybiczne oraz antywirusowe – jest ono obecnie stosowane w takich produktach jak: pasty do zębów, proszki do prania, środki czyszczące, kosmetyki, produkty higieny osobistej, odświeżacze powietrza, ubrania, produktach związanych z branżą spożywczą, a także w urządzeniach takich jak pralki do prania, odkurzacze, suszarki do włosów, lodówki. Na

rysunku 6 [21] przedstawiono korzeń pietruszki trzymany w szczelnym, plastikowym pudełku spryskanym od wewnątrz nanosrebrem (50 ppm) przez 55 i 167 dni. Po lewej stronie korzeń trzymany w zwykłym szczelnym pojemniku.



**Rys. 6.** Korzeń pietruszki trzymany w szczelnym, plastikowym pudełku spryskanym od wewnątrz nanosrebrem (50 ppm) przez 55 (a) i 167 (b) dni. Po lewej stronie korzeń trzymany w zwykłym szczelnym pojemniku [21].

Na rysunku 7 [21] pokazano przechowywanie produktu w folii bakteriobójczej z nanosrebrem. W obu przypadkach wyraźnie widoczne jest zahamowanie rozmnażania bakterii i spowolnienie procesu rozkładu.



**Rys. 7.** Przechowywanie produktu w folii bakteriobójczej z nanosrebrem [21]

Silne właściwości przeciwdrobnoustrojowe nanosrebra sprawiły, że znajduje ono również zastosowanie w medycynie – w tkankach, powłokach, implantach, materiałach opatrunkowych, w leczeniu ran i oparzeń czy do odkażania wody, a także w elementach urządzeń i przyrządów medycznych. Od kilku lat prowadzone są w różnych ośrodkach naukowych badania nad działaniem antybakteryjnym [8].

Biorąc pod uwagę obecne zastosowania efektywnych mikroorganizmów i ich pozytywny wpływ na rozwiązanie problemów skażenia mikrobiologicznego, ich użycie może mieć wpływ na ograniczenie lub nawet zwalczanie zanieczyszczenia mikrobiologicznego w produktach naftowych. Poza tym mniejsza ilość zanieczyszczeń powinna mieć pozytywny wpływ na ilość szkodliwych związków w spalinach, a w konsekwencji również na środowisko naturalne, co jest szczególnie ważne, ponieważ silniki spalinowe stanowią domi-

nujący napęd wszelkiego rodzaju środków transportu, gdyż napędy alternatywne są nadal w fazie rozwoju.

## PODSUMOWANIE

Spośród paliw węglowodorowych olej napędowy i biodiesel mających zastosowanie w silnikach wysokoprężnych są najbardziej podatne na rozkład mikrobiologiczny, który występuje nawet w przypadku właściwie eksploatowanych silników.

Z wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń najbardziej szkodliwe są zanieczyszczenia zawarte w paliwie oraz znajdujące się w oleju silnikowym, krążącym w obiegu smarowania silnika.

W produktach ropopochodnych poważnym problemem jest skażenie mikrobiologiczne, które obejmuje różne rodzaje paliw i olejów smarowych. Ciągły wzrost zapotrzebowania na paliwa węglowodorowe spowodował wzrost zainteresowania zjawiskami rozwoju mikroorganizmów w paliwach i olejach oraz w instalacjach paliwowej i oleju smarnego.

Ważnym elementem jest profilaktyka oraz ochrona produktów ropopochodnych przed zanieczyszczeniem mikrobiologicznym. Taka ochrona może obejmować metody fizyczne oraz metody chemiczne. Metody fizyczne są mniej uciążliwe dla środowiska, ale niestety ich zastosowanie jest ograniczone, z tego względu stosowane są inne środki, do których należą biocydy, czyli związki syntetyczne lub pochodzenia naturalnego do zwalczania szkodliwych organizmów. Ale niestety ich użycie, mimo szeregu korzyści wynikających z ich stosowania, jest ograniczane. Spowodowane jest obawą przed szkodliwym wpływem tych silnie skoncentrowanych substancji na środowisko naturalne. Stąd istnieje potrzeba znalezienia nowych metod zwalczania skażenia mikrobiologicznego, które nie będą niszczyć pożytecznych mikroorganizmów i będą przyjazne środowisku naturalnemu. Te warunki może spełnić zastosowanie srebra. Pierwiastek ten od dawna stosowany jest w celach ochronnych i leczniczych. Srebro stosuje się również w filtrach, a także w celu oczyszczenia powietrza z drobnoustrojów oraz wody w zamkniętych przestrzeniach, np. w samolotach. Srebro jest również stosowane pod postacią nanosrebra. Nanocząstki srebra znajdują szerokie zastosowanie ze względu na znane od wieków właściwości przeciwdrobnoustrojowe srebra.

W związku z tym w ramach przyszłych prac badawczych planuje się badania najpierw bez zastosowania nanosrebra, a następnie z jego wykorzystaniem i określeniem wpływu między innymi na obecność wody i zanieczyszczeń w olejach napędowych i smarowych, temperaturę zapłonu, smarność i lepkość, skład pierwiastkowy badanych próbek, a w dalszej perspektywie również wpływ na skład spalin i proces starzenia się olejów smarowych.

## BIBLIOGRAFIA

1. Denyer, S. P., *Mechanisms of action of biocides*, Int. Biodeterioration, Nr 26, str. 89-100, 1990.
2. Duda A., *Problemy skażenia mikrobiologicznego w dystrybucji i magazynowania paliw naftowych*, Nafta-Gaz, Z. 58, nr 3, str. 160-167, 2002.
3. Dzikowska A., Gościńska J., Nowak I., *Synteza, właściwości fizykochemiczne oraz zastosowania nanocząstek srebra w kosmetyce*, Kosmetyki – chemia dla ciała, Wydawnictwo Cursiva, str. 163-182, 2011.
4. Gaylarde C. C., Bento F., Kelley J., *Microbial contamination of stored hydrocarbon fuels and its control*, Revista de Microbiologia, nr 30, str. 1-10, 1999.
5. Hill E. C., *Biodegradation of petroleum products. Petroleum microbiology*, red. R. M. Atlas, Macmillan Publ, London, 1984.

6. Janda K., *Mikrobiologiczne skażenie paliw*, Postępy mikrobiologii, nr 44, str. 157-169, 2005.
7. Kim J.S. i in., *Antimicrobial effects of silver nanoparticles*, Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine, nr 3, str. 95-101, 2007.
8. Kozicki M. i in., *Facile and durable antimicrobial finishing of cotton textiles using a silver salt and UV light*, Carbohydrate polymers, nr 91, str. 115-127, 2013.
9. Krakowski R., Zastosowanie efektywnych mikroorganizmów do zwalczania lub ograniczania drobnoustrojów w produktach naftowych, *Autobusy : technika, eksploatacja, systemy transportowe*, nr 12, str. 292-296, 2016.
10. Lasocki J., Karwowska E., *Wpływ mikroorganizmów bytujących w środowisku oleju napędowego i biodiesla na układ paliwowy pojazdów napędzanych silnikami o zapłonie samoczynnym*, Archiwum Motoryzacji, nr 3, str. 167-183, 2010.
11. Lawrowski Z., *Tribologia, tarcie, zużycie i smarowanie*, Politechnika Wroclawska, Wrocław 2008.
12. Łebkowska, M., *Biocydy w paliwach – dyskusja o problemie stosowania*, Paliwa, Oleje i Smary w eksploatacji, Nr 61, str. 9-11, 1999.
13. Malinowska M. Analiza zanieczyszczeń oleju silnikowego stosowanego w silniku Cegielski-Sulzer 3AL25/30, *Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni*, nr 83, str. 194–202, 2014.
14. Mirzajani, F., Ghassempour, A., Aliahmadi, A., Esmaeili, M.A., *Antibacterial effect of silver nanoparticles on Staphylococcus aureus*, Research in Microbiology, nr 162, str. 542-549, 2011.
15. Niewczas A., Wrona J., Wrona R., Zanieczyszczenia oleju smarującego oraz ich wpływ na trwałość silnika spalinowego, *Autobusy : technika, eksploatacja, systemy transportowe*, R. 11, nr 6, wyd. CD, 2010
16. Ptaś S., Jakóbiec J., Ropa naftowa jako główny surowiec energetyczno-przemysłowy, *Nafta-Gaz*, R. 72, nr 6, str. 451–460, 2016.
17. Świdwińska-Gajewska, A.M., Nanocząstki (część 1) – Produkt nowoczesnej technologii i nowe zagrożenie w środowisku pracy, *Medycyna Pracy*, nr 58(3), str. 243-251. 2007.
18. Tolaymat T.M. i in., *An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers*, Science of the Total Environment, nr 408, str. 999 – 1006, 2010.
19. [www.edukator.pl/Przerobka,4873.html](http://www.edukator.pl/Przerobka,4873.html).
20. [www.mydelkoznanosrebrem.pl/nanosrebro.php](http://www.mydelkoznanosrebrem.pl/nanosrebro.php).
21. [www.nano-biotech.pl/zdrowie/wyniki-badan-i-eksperymentow/](http://www.nano-biotech.pl/zdrowie/wyniki-badan-i-eksperymentow/).

### Problems of pollution occurring in the petroleum products and their removal by means of environmentally friendly

*In this article crude oil as the main raw material and energy industry was presented and the conditions of growth and development of bacteria and fungi in petroleum products. Then problem and common types of contaminants in the fuel and engine oil level with particular reference to microbial contamination was described. The consequence is the formation of deposits of impurities, visible as solid particles which are a mixture of live and dead cells, and inorganic products. Current methods of microbial control in petroleum products, which include, inter alia, the use of biocides with significant side effects on the environment have also been characterized. In the next part of the article new generation biocidal products - nanosilver, that microscopic particles of silver, its properties and mechanism of action was discussed. The last part of the article shows the current use of nanosilver in various areas of life and the possibility of its use for the control of microorganisms in petroleum products*

Autor:

dr inż. **Rafał Krakowski** – Akademia Morska w Gdyni, Wydział Mechaniczny, Katedra Siłowni Okrętowych,  
e-mail: [r.krakowski@am.gdynia.pl](mailto:r.krakowski@am.gdynia.pl)