

Wpływ mikroorganizmów bytujących w środowisku oleju napędowego i biodiesla na układ paliwowy pojazdów napędzanych silnikami o zapłonie samoczynnym

JAKUB LASOCKI, EWA KARWOWSKA

Politechnika Warszawska

Wiele gatunków bakterii i grzybów wykazuje zdolność do wzrostu w produktach naftowych, z wykorzystaniem ich składników jako źródła węgla i energii. Skutkiem aktywności życiowej mikroorganizmów wewnątrz systemów paliwowych jest rozkład węglowodorów i dodatków uszlachetniających oraz wydzielanie do paliwa metabolitów: wody, związków siarki, substancji powierzchniowo czynnych. Powoduje to zmiany w składzie chemicznym paliwa i wpływa na wartości niektórych parametrów fizycznych, takich jak temperatura wrzenia, liczba kwasowa, lepkość. Biofilm formujący się na powierzchniach metalowych stwarza warunki szczególnie sprzyjające procesom korozyjnym zbiorników paliwa oraz instalacji paliwowej. Wydzielanie zewnątrzkomórkowych substancji powierzchniowo czynnych, osadzających się na włóknach filtrów paliwa i wiążących fragmenty biofilmu, produkty korozji oraz cząstki zawiesin obecne w paliwie wywołuje efekt w postaci niedrożności układów filtracyjnych oraz zaczopowania wtryskiwaczy.

1. Wstęp

Pierwsze zapisy dotyczące rozwoju mikroorganizmów w produktach ropopochodnych pojawiły się już pod koniec XIX wieku [1, 2], w niedługim czasie po wynalezieniu silnika spalinowego. Dynamiczny rozwój motoryzacji, jak również lotnictwa i przemysłu okrętowego oraz związany z tym postępujący wzrost zapotrzebowania na paliwa węglowodorowe spowodował wzrost zainteresowania zjawiskami rozwoju mikroorganizmów w instalacjach paliwowych i samych paliwach [2, 3].

Wzrastające ceny paliwa oraz polityka energetyczna Unii Europejskiej sprzyjają tendencji do wykorzystania paliw alternatywnych. Dyrektywa Unii Europejskiej 2003/30/EG z dnia 8 maja 2003 roku założyła jako cel długofalowy uzyskanie do 2020 roku 20% udziału paliw odnawialnych w całym rynku paliw państw Wspólnoty [4]. Realizacja założeń dyrektywy opierała się między innymi na wprowadzeniu do sprzedaży estrów metylowych kwasów tłuszczowych oraz ich mieszanek z olejem napędowym (biodiesel) nadających się do użycia w silnikach wysokoprężnych. Biodiesel, powstający na drodze transestryfikacji naturalnych olejów roślinnych lub zwierzęcych, w przeciwieństwie do innych paliw pozyskiwanych ze źródeł odnawialnych, nie wymaga przeprowadzania zmian konstrukcyjnych w silniku, który zasila.

W niniejszej pracy omówiono podstawowe zagadnienia związane z wpływem mikroorganizmów bytujących w środowisku oleju napędowego i biodiesla na układ paliwowy silników wysokoprzężnych.

2. Mikrobiologiczne skażenie paliw

Spośród paliw węglowodorowych olej napędowy i biodiesel są w największym stopniu podatne na rozkład na drodze mikrobiologicznej [2, 3, 5, 6]. W związku z tym problem mikrobiologicznego skażenia paliwa występuje sporadycznie nawet w przypadku właściwie eksploatowanych i konserwowanych zbiorników. Objawia się ono niekontrolowanym wzrostem mikroflory oraz zmianami właściwości paliwa, które niejednokrotnie nie nadaje się do użycia w silniku lub powoduje nadmierne zużycie jego elementów [3, 7].

Problem zanieczyszczenia mikrobiologicznego występuje najczęściej w przypadku dużych zbiorników, o dłuższych okresach magazynowania. Przechowywane w ten sposób paliwo trafia później do pojazdów wraz z zawartą w nim mikroflorą oraz szkodliwymi produktami jej metabolizmu, stając się w konsekwencji źródłem skażeń instalacji paliwowych. Intensywny wzrost drobnoustrojów w instalacji możliwy jest bezpośrednio po ich wprowadzeniu, lub dopiero po pewnym czasie, zwłaszcza w przypadku pojazdów eksploatowanych sporadycznie.

2.1. Czynniki warunkujące wzrost mikroorganizmów w paliwach

Warunkiem wzrostu i rozwoju mikroorganizmów w paliwach jest obecność, oprócz organicznych związków węgla, których źródło stanowi samo paliwo, także wody oraz pierwiastków biogennych [1, 2, 6, 8, 9].

Paliwa węglowodorowe charakteryzują się łatwością adsorpcji cząsteczek wody na granicy fazy organicznej, stąd też bez względu na stosowane środki zapobiegawcze jest ona powszechnie występującym zanieczyszczeniem. Wyróżnia się następujące źródła wody w układach paliwowych [2, 3]:

- woda ulegająca separacji w fazie produkcji paliwa, w miarę obniżania temperatury,
- wilgoć z powietrza przedostająca się do zbiornika paliwa podczas tankowania i ulegająca kondensacji na jego ściankach,
- woda dostająca się do zbiorników w czasie transportu i przechowywania rezerw paliw, przez pokrywy, uszczelki, wadliwie zaprojektowane otwory wentylacyjne, punkty poboru próbek.

Należy podkreślić, że biodiesel jest szczególnie podatny na zanieczyszczenie wodą – jej rozpuszczalność w estrach metylowych oleju rzepakowego jest większa niż w tradycyjnym paliwie diesela [5, 10]. Według PN-EN 14214:2004 dopuszczalna zawartość wody w ON wynosi 200 mg/kg, zaś w biodieslu nie powinna przekraczać 500 mg/kg [11]. Według danych literaturowych do rozwoju mikroorganizmów wystarczy zawartość wody na poziomie 1% (v/v) [2, 3, 6], co odpowiada ilości około

10000 mg/kg. Jednakże już cienka warstewka wody skondensowana na wewnętrznej powierzchni zbiornika lub jej śladowe ilości obecne w paliwie mogą sprzyjać zapoczątkowaniu podziałów komórkowych i wzrostu drobnoustrojów. W wyniku procesów metabolicznych drobnoustrojów powstaje pewna ilość wody, która łączy się z tą obecną w paliwie i w ten sposób jej zawartość stopniowo wzrasta [3].

Azot, siarka i fosfor występują w samym paliwie i produktach jego rozkładu lub pochodzą z dodatków uszlachetniających i stabilizujących [2, 3]. Do tej ostatniej grupy zalicza się takie komponenty, jak: aminy alifatyczne, związki chelatujące, detergenty i inhibitory korozji [3]. Pod względem budowy chemicznej olej napędowy pozbawiony jest tlenu, natomiast biodiesel zawiera go stosunkowo znaczną ilość – około 11% [10]. Zasoby tego pierwiastka w paliwie stanowiącym środowisko rozwoju drobnoustrojów zostają każdorazowo uzupełniane podczas napełniania zbiornika. Przy braku tlenu w paliwie rozwijają się obligatoryjnie anaerobowe bakterie redukujące siarczany.

Kluczowym czynnikiem limitującym wzrost drobnoustrojów jest prawdopodobnie dostępność biogenów, w szczególności fosforu, który jest zwykle obecny w paliwie w stężeniu mniejszym niż 1 ppm. Rolę tę mogą pełnić również azot i żelazo, jednakże coraz częstsze stosowanie dodatków uszlachetniających i stabilizujących paliwo, bogatych w te pierwiastki zmniejsza ich znaczenie jako czynników limitujących wzrost mikroflory [3].

2.2. Mechanizm procesu skażenia mikrobiologicznego układów paliwowych

Drobnoustroje mogą dostać się do układu paliwowego różnymi drogami, między innymi wraz z paliwem skażonym podczas przechowywania i transportu, z powietrzem, drobinami gleby oraz wskutek kontaktu z zanieczyszczonymi dystrybutorami na stacjach benzynowych [3]. Skażenie mikrobiologiczne dotyka najpierw dolnej części zbiornika paliwa. Mikroorganizmy rozwijają się najintensywniej w fazie wodnej, w pobliżu jej granicy z paliwem, stanowiącym pożywkę. W czasie cyklu opróżniania i tankowania zbiornika przydenna warstwa wody i nagromadzonych osadów zwykle staje się rezerwuarem mikroflory zanieczyszczającej nową partię paliwa.

W początkowej fazie rozwoju drobnoustrojów dominują organizmy aerobowe. Wykorzystują one tlen rozpuszczony w paliwie i wprowadzony do układu z powietrza atmosferycznego. W sprzyjających warunkach liczba mikroorganizmów może wzrosnąć dwukrotnie w ciągu 20 minut [6]. Następujący po pewnym czasie znaczący spadek stężenia tlenu stanowi impuls do rozwoju organizmów anaerobowych, takich jak bakterie redukujące siarczany (SRB) [1, 3, 6]. Nie występują one praktycznie w zbiornikach z częstą wymianą paliwa.

Martwe komórki oraz produkty przemian metabolicznych żywych mikroorganizmów opadają na dno zbiornika tworząc osad. Jego powstanie jest najbardziej oczywistym i najłatwiejszym do rozpoznania objawem aktywności mikrobiologicznej. Niekiedy obserwuje się ponadto zmianę barwy lub mętnienie paliwa.

2.3. Skład mikroflory bytującej w środowisku diesla i biodiesla

W skład mikroflory stanowiącej zanieczyszczenie paliw wchodzi zarówno drobnoustroje zdolne jedynie do przeżycia przez pewien czas w środowisku paliwa, jak również szczepy aktywnie wykorzystujące jego składniki jako główne źródło węgla i energii. Intensywność wzrostu i rozwoju drobnoustrojów zależy od warunków panujących w zbiornikach paliw i systemach zasilania pojazdów, takich jak skład paliwa, temperatury otoczenia, wilgotność oraz od składu gatunkowego populacji mikroorganizmów zasiedlających instalację. Bento i Gaylarde [12] w trakcie badań mikroorganizmów wyizolowanych z olejów napędowych ze zbiorników magazynowych, stacji paliw i autobusów stwierdzili, że grzyby *Hormoconis resiniae* (*Cladosporium resiniae*), *Aspergillus niger*, *Aspergillus fumigatus* i *Candida silvicola* oraz bakterie *Bacillus* sp. i *Pseudomonas* sp. wykazywały normalny wzrost na podłożach zawierających paliwo typu diesel jako jedyne źródło węgla, podczas gdy szczep *Paecilomyces variotii* rozwijał się bardzo słabo. Z kolei Hettige i Sheridan [13] zaobserwowali intensywny wzrost *Hormoconis resiniae*, *Penicilium corylophilum* i *Paecilomyces variotii* wysianych w postaci czystych hodowli na podłożu zawierającym olej napędowy z wodą, podczas gdy przeprowadzony równolegle test z mieszanymi kulturami *Hormoconis resiniae* i *Paecilomyces variotii* wykazał, iż po sześciu tygodniach w próbie pozostały tylko drobnoustroje należące do pierwszego gatunku. Powyższe wyniki badań świadczą o złożoności relacji między przedstawicielami mikroflory bytującej w paliwach.

Zespoły drobnoustrojów zasiedlających paliwa stosowane w silnikach wysokoobrotowych są bardzo zróżnicowane. Do mikroorganizmów najpowszechniej występujących w paliwach, takich jak diesel i biodiesel zalicza się grzyby pleśniowe z rodzaju *Cladosporium* sp. [6], bakterie *Pseudomonas aeruginosa* [6] oraz bakterie redukujące siarczany, np. *Desulfovibrio* sp. [1].

Szczepy bakterii wyizolowanych z próbek olejów napędowych pobranych zarówno z fazy organicznej, jak i wodnej przedstawiono w tabeli 1. Większość spośród nich była zdolna do bezpośredniego wykorzystywania węglowodorowych składników paliwa jako źródła węgla. Niektóre wymienione szczepy zużywają produkty rozkładu paliw, dodatki uszlachetniające lub związki organiczne obecne w środowisku w efekcie lizy komórek mikroorganizmów [14].

Tabela 1. Drobnoustroje wyizolowane z próbek olejów napędowych [2].
Table 1. Microorganisms isolated from diesel fuel samples [2].

Bakterie	Grzyby strzępkowe i drożdże
<i>Acinetobacter cerificans</i>	<i>Alternaria alternata</i>
<i>Acinetobacter junii</i>	<i>Alternaria</i> sp.
<i>Acinetobacter</i> sp.	<i>Amorphoteca resiniae</i>
<i>Actinomyces</i> sp.	<i>Aspergillus</i>
<i>Aeromonas hydrophila</i>	<i>Aspergillus flavus</i>
<i>Alcaligenes</i> spp.	<i>Aspergillus fumigatus</i>
<i>Arthrobacter</i> sp.	<i>Aspergillus niger</i>
<i>Bacillus cereus</i>	<i>Aspergillus usus</i>
<i>Bacillus firmus</i>	<i>Aspergillus versicolor</i>
<i>Bacillus</i> sp.	<i>Candida</i> sp.
<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Candida guilliermondii</i>
bakterie redukujące siarczany	<i>Candida lipolytica</i>
bakterie żelazowe z rodz. <i>Leptothrix</i>	<i>Candida rugosa</i>
bakterie żelazowe z rodz. <i>Siderocapsa</i>	<i>Candida silvicola</i>
<i>Cochliobolus lunatus</i>	<i>Candida tropicalis</i>
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	<i>Cephalosporium</i> sp.
<i>Desulfovibrio</i> sp.	<i>Cladosporium</i> sp.
<i>Klebsiella</i> sp.	<i>Fusarium</i> sp.
<i>Micrococcus</i> spp.	<i>Humicola</i> sp.
<i>Mycobacterium</i> sp.	<i>Paecilomyces</i> spp.
<i>Nocardia</i> sp.	<i>Paecilomyces variotii</i>
<i>Phialophora</i> sp.	<i>Penicillium citrinum</i>
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	<i>Penicillium</i> sp.
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Penicillium spinulosum</i>
<i>Pseudomonas oleovorans</i>	<i>Rhodotorula glutinis</i>
<i>Pseudomonas</i> sp.	<i>Rhodotorula</i> sp.
<i>Sphaerotilus</i> sp.	<i>Trichoderma viride</i>
<i>Sphingomonas paucimobilis</i>	

2.4. Zawartość drobnoustrojów w paliwach i metody jej badania

W większości stosowanych obecnie paliw liczba drobnoustrojów z reguły nie przekracza 50 jtk/dm³ (jtk - jednostki tworzące kolonie). Jednocześnie jednak paliwo zawierające do 10⁴ drobnoustrojów w 1 dm³ nadal uznaje się za „czyste”, a tym samym nadające się do użycia w silnikach [2].

Stopień zagrożenia skażeniem mikrobiologicznym układu, np. zbiornika paliwa można ocenić w oparciu o analizę liczebności poszczególnych grup drobnoustrojów w zawierającej wodę warstwie przydennej (tab. 2).

Zalecaną metodą badania zawartości drobnoustrojów w paliwach jest norma IP 385/99, opracowana przez Institute of Petroleum Test Methods w Londynie. Procedura ta obejmuje określenie zawartości mikroorganizmów aerobowych w paliwie i jego komponentach o temperaturze wrzenia poniżej 390°C. Obecnie większość badań laboratoryjnych opiera się na tej normie, włącznie z testami jakości paliwa prowadzonymi przez ośrodki spółki PKN Orlen.

Tabela 2. Kryteria oceny skażenia mikrobiologicznego zbiornika w oparciu o liczbę mikroorganizmów w warstwie przydennej [9].

Table 2. Criteria of the evaluation of the microbiological contamination level basing on the number of microorganisms in the bottom layer [9].

Liczba mikroorganizmów w warstwie przydennej [jtk/cm ³]	Stan mikrobiologiczny zbiornika	Stopień skażenia/zagrożenia
10 ³ -10 ⁴ bakterii Nieznaczna ilość grzybów brak bakterii redukujących siarczany (SRB)	prawdopodobny brak wzrostu	brak skażenia / niski
10 ⁵ bakterii i/lub 10 ³ drożdży i/lub 10 ² pleśni i/lub obecne SRB	rozpoczynający się rozwój mikroorganizmów	wzrastający/ średni
10 ⁶ -10 ⁸ bakterii i/lub 10 ⁴ -10 ⁷ drożdży i/lub 10 ³ pleśni i/lub 10 ² SRB	znaczny wzrost mikroorganizmów	bardzo wysoki

Uproszczonym, ale znacznie szybszym i mniej kosztownym sposobem określenia ilości drobnoustrojów w paliwie są dostępne na rynku zestawy typu „kit”, zawierające gotowe podłoże odpowiednie do wzrostu mikroorganizmów, na które aplikuje się próbki paliwa (np. MicrobMonitor2). Zaletą tego rozwiązania jest prostota obsługi testu, który może być wykonywany przez osoby nie zaznajomione z praktyką laboratoryjną.

2.5. Podatność diesla i biodiesla na rozkład mikrobiologiczny

Wyniki prac DeMello i in. [15] oraz Makareviciene i Janulis [16] potwierdziły, że w porównaniu do diesla, biodiesel lub mieszanki z jego udziałem łatwiej ulegają degradacji mikrobiologicznej. Według Owsianiak i in. [17] biodiesel stanowi dużo lepsze źródło węgla dla mikroorganizmów niż diesel, ze względu na obecność grupy estrowej, dzięki czemu podczas biodegradacji mikroorganizmy mogą uzyskać wolne kwasy tłuszczowe w jednej tylko hydrolitycznej reakcji enzymatycznej.

Schleicher i in. [4] w trakcie badań nad stabilnością mikrobiologiczną mieszanek diesla i estrów metylowych oleju rzepakowego (RME) w środowisku bezwodnym stwierdzili, że zagrożenie skażeniem mikrobiologicznym nie rośnie wraz ze wzrostem zawartości biopaliwa w dieslu, lecz osiąga maksimum dla 20% zawartości RME. Jest to bardzo ważne spostrzeżenie ze względu na regulacje prawne [18], uściślające dopuszczalną ilość biokomponentów w paliwie diesla.

Pasqualino i in. [19], Mudge i Pereira [20] oraz Zhang X. i in. [21] zaobserwowali pozytywny efekt synergiczny w przypadku dodatku biodiesla do paliw pochodzących z kopaliny. Polegał on na indukowaniu przez biopaliwo biodegradacji paliwa diesla na drodze kometabolicznej transformacji zawartych w nim węglowodorów, co w rezultacie prowadziło do nasilenia rozkładu całej mieszanki. W przeciwieństwie do

wyników badań Schleicher i in. [4], Pasqualino i in. [19] wykazali, że biodegradowalność mieszanek paliw rosła wraz ze wzrostem zawartości biodiesla, zaś zaobserwowany efekt tłumaczono między innymi obecnością wody w próbkach.

3. Problemy wynikające z rozwoju drobnoustrojów w instalacjach paliwowych

Obecność mikroorganizmów w systemach zasilania wiąże się z szeregiem niepożądanych zjawisk, które powodują spadek wydajności silnika oraz większe zużycie jego podzespołów. Poniżej przedstawiono listę najpowszechniej występujących problemów, a także charakterystyczne grupy drobnoustrojów, które je powodują (tab. 3).

Tabela 3. Skutki rozwoju mikroorganizmów w instalacjach paliwowych [1, 2, 3, 6, 22, 23].

Table 3. Consequences of the microbial growth in fuel systems [1, 2, 3, 6, 22, 23].

Zaobserwowane zjawiska	Odpowiedzialne drobnoustroje
Zapychanie filtrów i przewodów paliwowych w czasie eksploatacji	wszystkie mikroorganizmy, głównie grzyby strzępkowe i bakterie syntetyzujące polimery
Zwiększenie zawartości wody w paliwie	wszystkie mikroorganizmy
wytwarzanie zawieszin cząstek stałych w paliwie i formowanie osadów	wszystkie mikroorganizmy
Wytwarzanie substancji powierzchniowo czynnych powodujących emulsyfikację paliwa w wodzie	grzyby strzępkowe i niektóre bakterie
Korozja zbiornika paliwa oraz przewodów paliwowych	grzyby strzępkowe, bakterie beztlenowe i bakterie redukujące siarczany
Rozkład węglowodorów	grzyby strzępkowe i bakterie tlenowe
Zacopowanie wtryskiwaczy	bakterie tlenowe i grzyby strzępkowe
Wzrost zawartości siarki w paliwie	bakterie redukujące siarczany

Generalnie problemy wynikające ze wzrostu mikroorganizmów w systemach paliwowych można podzielić na trzy grupy:

- korozja zbiornika paliwa oraz przewodów paliwowych,
- niedrożność układów filtracyjnych,
- niekorzystne zmiany własności fizykochemicznych paliwa.

3.1. Korozja zbiornika paliwa oraz przewodów paliwowych

Układ paliwowy stanowi specyficzne środowisko, w którym korozja mikrobiologiczna odgrywa co najmniej równorzędną rolę w stosunku do procesów elektrochemicznych [24, 25, 26, 27]. Biokorozja obejmuje zespół procesów, które są wywołane lub przyspieszane dzięki obecności żywych mikroorganizmów [24, 27]. Aktywność drobnoustrojów na granicy faz metal – roztwór wywiera wpływ zarówno na reakcje anodowe, jak i katodowe.

Oddziaływanie na reakcje anodowe obejmuje: produkcję metabolitów o charakterze korozyjnym (np. wydzielanie kwasów organicznych przez grzyby), produkcję

metabolitów wzmacniających aktywność korozyjną innych substancji chemicznych obecnych w środowisku lub przyspieszających eliminację substancji będących inhibitorami korozji (np. azotanów hamujących korozję aluminium) [26].

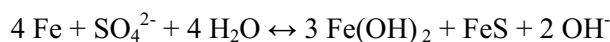
Wpływ drobnoustrojów na reakcje katodowe to przede wszystkim zużywanie lub produkcja głównych reagentów: tlenu i protonów [26].

Szczególne znaczenie dla procesu ma obecność biofilmu formowanego przez mikroorganizmy na powierzchni metalu i zmieniające panujące na niej warunki [28]. W zbiorniku paliwa biofilm tworzy się na jego ściankach i granicy faz paliwo-woda, w postaci żelu składającego się w 95% z wody oraz matrycy zbudowanej z zewnętrzkomórkowych produktów polimerowych (ang. *Extracellular Polymeric Substances* - EPS), głównie polisacharydów, białek, lipidów i kwasów nukleinowych. W matrycy tej osadzone są zarówno komórki mikroorganizmów, jak i cząstki substancji organicznych i nieorganicznych. Poszczególne grupy drobnoustrojów wykazują zdolność wpływania na procesy elektrochemiczne dzięki wzajemnej zależności ich szlaków metabolicznych [24, 28].

Na szybkość tworzenia biofilmu na powierzchni metalu wpływa wiele czynników, takich jak rodzaj metalu, zawartość dodatków stopowych, chropowatość powierzchni, technologia wytwarzania, mikrostruktura, obecność połączeń (spoiny) itp. Najważniejsze zmiany na granicy faz metal – roztwór związane z obecnością biofilmu polegają na modyfikacji transportu związków chemicznych w kierunku od lub do powierzchni metalu, generowaniu tlenowych ogniw stężeńowych przez nierównomierne rozmieszczenie biofilmu na powierzchni metalu, zmianie potencjału redoks na granicy faz metal – ciecz oraz zmianach struktury warstw pasywnych, zwiększaniu ich rozpuszczalności i ułatwianiu odrywania [28].

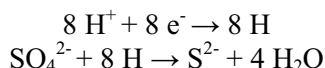
Głównymi typami mikroorganizmów związanych z biokorozją stali węglowych, stali odpornych na korozję i aluminium są bakterie redukujące siarczany, bakterie utleniające siarkę i siarczki, bakterie żelazowe (utleniające Fe(II) do Fe(III)), bakterie utleniające związki manganu, bakterie wydzielające EPS oraz niektóre grzyby strzępkowe [24, 25].

Bakterie redukujące siarczany (ang. *Sulfate Reducing Bacteria* – SRB) mają największy udział w korozji mikrobiologicznej stali węglowych, stopowych oraz żelaza. Udowodniono, że przyspieszają ją nawet ponad 30-krotnie [9]. W wyniku procesów życiowych tych bakterii zachodzi szereg reakcji, których rezultatem jest redukcja jonów siarczanowych do siarkowodoru i/lub siarczków żelaza. Całość procesów można opisać za pomocą ogólnej reakcji :



Niezwykle silna aktywność korozyjna SRB wynika z faktu, iż każde z kolejnych ogniw łańcucha reakcji przez nie zapoczątkowanego działa korozyjnie [8, 27]:

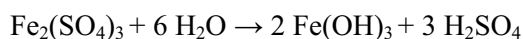
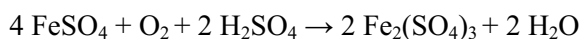
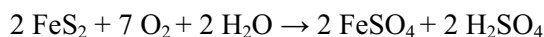
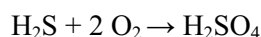
Hydrogenazy wydzielane przez bakterie w miejscach o charakterze katodowym wykorzystują atomowy lub cząsteczkowy wodór (depolaryzacja katodowa) do redukcji siarczanów według reakcji:



Następstwem redukcji siarczanów jest powstanie siarkowodoru, który w obniżonym pH lub/i w warunkach tlenowych działa bezpośrednio korozyjnie na stal. Udowodniono, że zsyntetyzowany chemicznie H_2S jest mniej agresywny, co podkreśla znaczenie SRB w procesie. Wskutek utlenienia H_2S powstaje siarka atomowa, w której obecności ulegają korozji stale średniowęglowe (w warunkach tlenowych i beztlenowych). Sam siarkowódor w reakcji z żelazem tworzy biogenne siarczki, które powodują korozję naprężeniową i pękanie materiału. Dodatkową przyczyną korozji może być wiązanie kationów zewnątrzkomórkowych przez lipopolisacharydy zawarte w otoczkach komórek SRB [8].

Korozja żelaza i stali indukowana przez bakterie redukujące siarczany ma zwykle charakter lokalny lub wżerowy. Jej produkty można rozpoznać po czarnej barwie i silnym zapachu siarkowodoru. Niezbyt silnie przywierają one do powierzchni metalu, która pod ich warstwą nadal pozostaje połyskująca [24]. Warto podkreślić, że nie odnotowano korozji wywołanej przez SRB w przypadku stali nierdzewnej zawierającej 6% i więcej molibdenu [8].

W procesach korozji układów paliwowych zachodzących w warunkach tlenowych uczestniczą bakterie utleniające siarkę i siarczki, głównie z rodzajów *Acidithiobacillus* i *Thiobacillus*. Wytwarzany przez nie kwas siarkowy jest agresywnym czynnikiem korodującym stal węglową. W zależności od dostępnych substratów, w układzie zachodzą różne reakcje, np:



Bakterie żelazowe, takie jak *Leptothrix* sp., *Siderocapsa* sp., *Galionella* sp. czerpią energię z utleniania jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} , pozyskiwanych zarówno z roztworu, jak i z powierzchni metalu. Najbardziej podatne na działanie bakterii żelazowych są stale węglowe i stale odporne na korozję. Charakterystyczną cechą powodowanej przez nie biokorozji jest formowanie gruzełkowatych narośli [24] kryjących wżery w powierzchni metalu. Najczęściej spotyka się je na dolnych blachach zbiorników paliwa, w miejscach kondensacji pary wodnej lub granicy faz paliwo-woda [27].

Bakterie utleniające związki manganu to w większości drobnoustroje z rodzajów *Leptothrix*, *Siderocapsa* i *Galionella*, a więc mikroorganizmy odpowiedzialne również

za utlenianie żelaza. W zależności od warunków środowiska wykorzystują one jeden z dostępnych substratów, powodując powstanie na powierzchni metalu osadów mineralnych bogatych w ich związki. Stwierdzono, że bakterie *Leptothrix discophora* i *Siderocapsa trenbii* tworzące na powierzchni stali stopowych ściśle przylegającą warstwę MnO_2 o grubości od 10 do 20 μm hamują ich korozję. Jednak najczęściej nie jest to warstwa ciągła i w rezultacie silnie rozwija się korozja podosadowa [24].

Liczne bakterie zdolne są do tworzenia osadów w postaci zewnątrzkomórkowych produktów polimerowych (EPS). Z miejsc dotkniętych korozją mikrobiologiczną wyizolowano aktywne szczepy, wśród których zidentyfikowano: *Clostridium* spp., *Flavobacterium* spp., *Bacillus* spp., *Desulfovibrio* spp., *Desulfotomaculum* spp., i *Pseudomonas* spp. Kwasowe grupy karboksylowe polisacharydów, takich jak kwas alginowy wydzielany na granicy metal - biofilm przez *Pseudomonas aeruginosa* nie osiągają wysokich stężeń, dlatego mogą odgrywać rolę w korozji dopiero przy niskich wartościach pH. Przypuszcza się, że EPS mogą niekiedy chronić powierzchnię metalu przed korozją. Na przykład mieszana populacja bakterii składająca się z termofilnych *Bacillus* sp. i *Deleya marina* produkowała polisacharydy wiążące cząstki metalu i redukujące stopień korozji stali węglowej o 94% [25].

Grzyby produkują kwasy organiczne, które wspomagają procesy biokorozji. W piśmiennictwie przytaczane są dane dotyczące korozji zbiorników paliwa wykonanych z aluminium i jego stopów w samolotach odrzutowych spowodowanej rozwojem *Cladosporium resinae*, *Aspergillus* spp., *Penicillium* spp. i *Fusarium* spp. Grzyby te występują także w olejach napędowych. Duże ilości kwasów wytwarzane przez grzyby strzępkowe selektywnie rozpuszczają albo chelatują kationy miedzi, cynku i żelaza na granicach ziaren stopów aluminium. Formują się przy tym wżery, które nie ulegają pasywacji tlenkowej, lecz utrzymują się w warunkach anaerobowych [25].

Rozwój grzybów w zbiornikach paliw pociąga za sobą niezwykle szybki przyrost biomasy i może powodować zlokalizowaną korozję szczelinową [25]. Warstwy biomasy gromadzące się na powierzchni metalu powodują powstawanie tlenowych ogniw stężeńowych, które przyspieszają korozję i powiększają szczeliny [27].

3.2. Niedrożność układów filtracyjnych

Skrócenie żywotności filtrów paliwa, w ogromnej większości przypadków, jest pierwszym symptomem niekontrolowanego mikrobiologicznego skażenia zbiornika paliwa obserwowanym przez użytkownika pojazdu. Niestety jego wystąpienie wynika z wielu procesów mających miejsce długo przed zablokowaniem filtra i świadczy o zaawansowanym wzroście drobnoustrojów w układzie zasilania. Najczęściej prowadzi to do długotrwałych problemów, które skutkują wzrostem kosztów użytkowania, a nawet unieruchomieniem pojazdu. Objawami niedrożności układów filtracyjnych podczas eksploatacji silnika są przede wszystkim jego nierówna praca, nagłe gaśnięcie albo problemy z rozruchem [23].

W normalnych warunkach filtr paliwa o nominalnej średnicy porów 10 μm powinien być zdolny do przefiltrowania 1000 m^3 paliwa zanim stanie się niedrożny. Stwierdzono, że dla silnie skażonych układów objętość ta spada nawet do 100 m^3 [22].

Przyczyną blokowania filtrów są nierozpuszczalne osady pochodzące z zanieczyszczeń i procesów rozkładu paliwa oraz szlam powstały m. in. w wyniku działalności mikroorganizmów. Typowe osady eksploatacyjne składają się z twardych cząstek stałych o kulistym kształcie i średnicy do 3 μm , które łączą się tworząc większe agregaty. Natomiast szlam mikrobiologiczny składa się z długich włóknistych łańcuchów zawierających żywe i martwe komórki [23]. Wiąże on również drobiny z osadu nieorganicznego; taka mieszanina odpowiada za przedwczesne blokowanie filtrów.

Wyróżnia się trzy mechanizmy blokowania filtrów paliwa przez mikroorganizmy [29]:

- Pojedyncze drobnoustroje zatrzymują się na włóknach filtra, gdzie namnażają się i wytwarzają szlam.

Większość bakterii degradujących paliwa osiąga rozmiary mniejsze niż 5 μm długości i 1 μm grubości. Dlatego też pojedyncze komórki w dużej mierze z łatwością przedostają się przez materiał filtracyjny. Komórki grzybów są większe (powyżej 100 μm średnicy) i przeważnie zatrzymują się na włóknach filtra. Wyłapane komórki często ulegają uszkodzeniom mechanicznym, które mogą uniemożliwić późniejsze tworzenie kolonii. W rezultacie wytwarzanie biologicznego szlamu przez mikroorganizmy rozwijające się na/lub w materiale filtracyjnym jest dość rzadkim zjawiskiem.

- Dużych rozmiarów kłaczkę, oderwane z biofilmu, zatrzymują się na włóknach filtra, blokując przepływ paliwa

Biofilm jest dynamiczną strukturą, której fragmenty cyklicznie złuszcza się i regenerują. Kiedy warunki panujące w zbiorniku ulegają gwałtownej zmianie (na przykład po dodaniu stężonej dawki biocydów), biofilm może ulec rozproszeniu. Tworzą się duże, lepkie kłaczkę zawierające drobnoustroje i materiał nieorganiczny. Opadają one na dno zbiornika lub są zasysane do układu filtracyjnego, gdzie skutecznie blokują przepływ paliwa. Ten mechanizm jest prawdopodobnie odpowiedzialny za 20% wszystkich przypadków skrócenia żywotności filtrów paliwa .

- Zanieczyszczenia składające się z kłaczek biofilmu, polimerowych produktów rozkładu węglowodorów, nieorganicznych cząstek i produktów korozji gromadzą się na materiale filtracyjnym i tam zostają związane przez biofilm w zwartą postać szlamu

Z paliwem do filtrów transportowane są również utlenione lub spolimeryzowane związki powstałe z rozkładu węglowodorów, produkty korozji i inne nieorganiczne zanieczyszczenia znajdujące się w paliwie. To głównie one przyczyniają się do zatkania filtrów, zaś mikroorganizmy i biofilm sklejają całość w zwartą strukturę szlamu. Analiza tak powstałego szlamu wykazała, że jedynie niecałe 5% jego masy stanowi węgiel, tlen i wodór (główne pierwiastki tworzące biomasę), pozostała część to atomy żelaza, cynku, niklu, wanadu, kobaltu, molibdenu i innych wchodzących w skład stopów, z których wykonane są zbiorniki. W tym przypadku wyniki badań sugerują mniejszy bezpośredni udział biomasy w szlamie odkładającym się na filtrze, wskazując jednocześnie na istotną rolę przy jego formowaniu. Mechanizm ten prawdopodobnie odpowiada za 30% przypadków przedwczesnego blokowania filtrów [29].

Wg Passmana [29] mikroorganizmy nie mają bezpośredniego wpływu na pozostałe 50% przypadków skrócenia czasu eksploatacji filtrów paliwa. Uczestniczą w nich jednak pośrednio poprzez udział w procesach rozkładu węglowodorów i w korozji.

3.3. Niekorzystne zmiany własności fizykochemicznych paliwa

Procesy życiowe mikroorganizmów rozwijających się w paliwie zawsze powodują zmiany w jego składzie chemicznym. Problem ten ma znaczenie marginalne w pojazdach codziennego użytku, których zbiorniki często ulegają opróżnianiu i napełnianiu. Bardziej narażone są pojazdy eksploatowane sporadycznie, np. wojskowe oraz przede wszystkim zbiorniki magazynowe. Dłuższy czas przechowywania paliwa skażonego mikrobiologicznie może skutkować na tyle dużym wzrostem stężenia zanieczyszczeń, że fizyczne parametry paliwa (np. temperatura wrzenia i lepkość) zaczynają znacząco odbiegać od norm. W wielu przypadkach obserwuje się pienienie się, mętnienie i ciemnienie paliwa, które w normalnych warunkach powinno być jasne i przejrzyste.

Reakcji utleniania i rozkładu komponentów paliwa diesla, a zwłaszcza biodiesla mogą zachodzić w pewnym zakresie również bez udziału drobnoustrojów. Jeśli jednak dojdzie do skażenia układu, rozkład paliwa na drodze mikrobiologicznej zaczyna odgrywać dominującą rolę. Mikroorganizmy wykorzystują paliwo selektywnie, rozkładając przede wszystkim węglowodory alifatyczne, w dużo mniejszym stopniu cykliczne i aromatyczne. W wyniku aktywności metabolicznej drobnoustrojów powstaje wiele produktów ubocznych zawierających węgiel, wydzielanych do paliwa – od dwutlenku węgla, poprzez słabe kwasy organiczne do dużych cząsteczek i ich związków polimerowych, jak aminokwasy, peptydy i polisacharydy. Te ostatnie mają większą masę cząsteczkową i powodują przesunięcie temperatury wrzenia paliwa. Źródło azotu, siarki, fosforu oraz mikroelementów zapewniają dodatki uszlachetniające. W wyniku przemian metabolicznych zachodzących z ich udziałem powstają liczne związki, w tym nieorganiczne tlenki azotu i siarki oraz siarkowodór. W połączeniu z wodą tworzą kwasy nieorganiczne, które wraz ze słabymi kwasami organicznymi wpływają na zwiększenie liczby kwasowej paliwa [22].

Wpływ obecności mikroorganizmów w mieszankach paliwowych diesla i biodiesla na zmiany liczby kwasowej potwierdziły badania Kamińskiego i in. [14]. Zgodnie z nimi, liczba kwasowa paliwa jest proporcjonalna do zawartości estrów. Stwierdzono, że jej wartość znacząco wzrasta w przypadku infekcji bakteryjnej mieszanin o średnim i dużym stężeniu biokomponentów.

Woda powstająca w wyniku procesów metabolicznych odgrywa kluczową rolę w procesie biokorozji. Ze względu na fakt, że z udziałem wody przebiega reakcja hydrolitycznego rozkładu estrów biodiesla do wolnych kwasów tłuszczowych, jest ona jednym z czynników odpowiedzialnych za osłabienie stabilności chemicznej biopaliwa [3, 4].

Niektóre drobnoustroje wydzielają substancje powierzchniowo czynne (biosurfaktanty). Przyspieszają one biodegradację paliwa, gdyż ułatwiają kontakt mikroorganizmów z niepolarnymi cząsteczkami węglowodorów. Bezpośrednią konsekwencją produkcji biosurfaktantów jest emulsyfikacja paliwa w przydennej warstwie wody

oraz przechodzenie cząsteczek wody do fazy organicznej. Wraz z kroplami wody przemieszczeniu ulegają również polarne zanieczyszczenia, które zapoczątkowują procesy polimeryzacji w paliwie i przyspieszają sedymentację [22].

Innym niekorzystnym następstwem obecności mikroorganizmów w zbiorniku jest zwiększanie zawartości zanieczyszczeń stałych w paliwie. Są to głównie produkty biokorozji odrywające się z powierzchni metalu. Powodują one zatykanie filtrów paliwa oraz przyspieszają mechaniczne zużycie precyzyjnych elementów silnika.

4. Sposoby zwalczania lub ograniczenia rozwoju drobnoustrojów w układach zasilania pojazdów

Profilaktyka oraz przeciwdziałanie skażeniom mikrobiologicznym paliw są niezwykle ważnym elementem polityki przemysłu petrochemicznego. Podstawowym warunkiem ochrony zbiorników i instalacji paliwowych jest utrzymywanie czystości systemu. Niedocenianie znaczenia skażenia mikrobiologicznego paliw powoduje, iż jest ono często diagnozowane dopiero w momencie wystąpienia poważnych problemów z instalacjami zasilającymi lub zbiornikami, utrudniających albo uniemożliwiających ich eksploatację.

W celu zapobiegania występowaniu niekontrolowanego wzrostu drobnoustrojów w paliwach lub eliminacji zaistniałego skażenia stosuje się szereg metod fizycznych i chemicznych.

Do fizycznych metod ochrony paliw zalicza się: regularne usuwanie wody i czyszczenie zbiorników, osiadanie i filtrację paliwa oraz odkażanie termiczne. Stosuje się również półśrodki, zapobiegające poszczególnym skutkom skażenia – nakładanie powłok ochronnych na zbiorniki (ochrona antykorozyjna) lub montowanie urządzeń niszczących komórki za pomocą silnego pola magnetycznego w celu przeciwdziałania zapychaniu się filtrów.

Czyszczenie zbiornika paliwa oraz regularne usuwanie wody zmniejsza zdecydowanie zagrożenie skażeniem mikrobiologicznym [3]. Wybór metody czyszczenia powinien uwzględniać obecność spoin spawanych oraz trudnodostępnych stref zbiorników, które niedokładnie oczyszczone mogą stać się źródłem ponownego skażenia lub z czasem zmienić w ogniska korozji wskutek nierównomiernego natlenienia. W praktyce stosuje się czyszczenie mechaniczne, a następnie chemiczne. W pierwszym etapie można wykorzystać każdą fizyczną metodę pozwalającą usunąć szlam, biofilm i produkty korozji przylegające do ścian zbiornika: szczotkowanie, piaskowanie, czyszczenie strumieniem pary wodnej lub wody pod wysokim ciśnieniem. Konieczne jest dokładne usunięcie rdzy i osadów tlenków aż do uzyskania błyszczącej powierzchni metalu. W przeciwnym wypadku po ponownym napełnieniu zbiornika natychmiast powstaną tlenowe ogniwa stężeniowe. Następnie przemywa się wnętrze zbiornika środkami chemicznymi (np. roztworami słabych kwasów) i dokładnie osusza [7].

Zbiorniki pojazdów czyści się stosunkowo trudno ze względu na ich mały rozmiar, lokalizację utrudniającą dostęp oraz specyficzne rozwiązania konstrukcyjne (różni-

cowany kształt, wewnętrzne rury i przegrody). W praktyce w większości wypadków korzystniejsza ekonomicznie jest wymiana całego zbiornika niż jego dokładne czyszczenie. Silne skażenia układów zasilających wymagają dodatkowo wymiany zanieczyszczonych filtrów i przewodów paliwowych, aby nie stały się one przyczyną ponownego zanieczyszczenia. Z tego samego powodu nie zaleca się ponownego używania paliwa wypełniającego zbiornik przed oczyszczeniem.

Nakładanie wewnętrznych powłok ochronnych na zbiorniki jest bardzo dobrym sposobem zapobiegania biokorozji elektrochemicznej. Niestety nie eliminuje ono problemu skażenia mikrobiologicznego [3].

Metodą pozwalającą częściowo na zapobieganie blokowaniu filtrów paliwa przez mikroorganizmy jest wykorzystanie urządzeń generujących silne pole magnetyczne powodujące dezintegrację komórek. Pozostałe fragmenty są na tyle małe, że z łatwością przechodzą przez filtry i razem z paliwem zostają spalone w silniku [30]. Urządzenia te umieszcza się w pojazdach między zbiornikiem paliwa a filtrem. W USA instaluje się je głównie na kutrach rybackich i jachtach, w lokomotywach, samochodach ciężarowych, pojazdach wojskowych oraz zbiornikach magazynowych.

Do chemicznych metod zwalczania lub ograniczania rozwoju drobnoustrojów należy zastosowanie środków o charakterze biobójczym i biostatycznym [31]. Stosuje się je w postaci czystych związków (organicznych i nieorganicznych) lub ich mieszanin [7], przy czym preferowane są substancje o szerokim spektrum oddziaływania antybakteryjnego i grzybobójczego. Przy doborze biocydów do ochrony paliw należy uwzględnić również takie kryteria, jak chemiczna i fizyczna zgodność (brak reakcji) z paliwem i dodatkami uszlachetniającymi, brak wpływu na jakość i własności eksploatacyjne paliwa oraz systemów dystrybucji i układów zasilania pojazdów, neutralność w procesach filtracji paliwa, efektywność działania przy niskich stężeniach, wydajność w użyciu, stabilność podczas długiego czasu przechowywania oraz w szerokim spektrum temperatur, rozpuszczalność w fazie wodnej i organicznej, biodegradowalność i właściwości antykorozyjne [2, 3, 7].

Możliwość adaptacji drobnoustrojów do obecności biocydu stwarza konieczność właściwego doboru stosowanych substancji oraz odpowiednio wysokich ich stężeń.

Shennan [32] wyróżnia cztery kategorie biocydów mających zastosowanie w układach paliwo-woda:

- 1) substancje zdyspergowane w fazie organicznej i rozpuszczające się w fazie wodnej, działające na przydenną warstwę wodną,
- 2) substancje dobrze rozpuszczalne w paliwie oraz częściowo w fazie wodnej (do paliw zawierających mało wody),
- 3) mieszanki rozpuszczone w paliwie, dzielące się na dwa składniki – jeden aktywny w wodzie, drugi w paliwie, do ochrony granicy międzyfazowej i wody przydennej,
- 4) substancje rozpuszczalne w wodzie, dodawane do wodnych warstw przydennych zbiorników.

Współcześnie jednymi z biocydów, które najczęściej stosuje się w celu ochrony paliw są biocydy izotiazolonowe i N-trihalometyloilonowe oraz niektóre polimerowe

analogi czwartorzędowych soli amoniowych, np. Mar-71 (N,N'-metyleno-bis-5-metyloksazolidyna) i Kathlon FP – mieszanina 2 izotiazolonów: 5-chloro-2-metylo-4-izotiazolonu i 2-metylo-4-izotiazolonu [2].

Liczne badania potwierdzają skuteczność biocydów w stosunku do mikroorganizmów bytujących w środowisku diesla i biodiesla. Skuteczność preparatu Kathlon FP wobec bakterii i grzybów wyizolowanych z oleju napędowego potwierdziły badania Bento i Gaylarde [4] oraz Guiamet i Gaylarde [33], przy czym stwierdzono znaczący wpływ składu gatunkowego mikroflory na skuteczność działania środków biobójczych. Kłofutar i Golob [6] potwierdzili efektywność oddziaływania biocydu PBK 2.5 BD (zawierającego N-metylo-izotiazol-3-on i jego związki z chlorem) na bakterie i grzyby bytujące w środowisku biodiesla.

Pomimo 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.

5. Podsumowanie

Rozwój mikroorganizmów w układach paliwowych wywołuje szereg procesów wpływających niekorzystnie na systemy zasilania oraz jakość znajdującego się w nich paliwa. Należą do nich: zatykanie filtrów i przewodów paliwowych, zaczopowanie wtryskiwaczy, korozja zbiornika i przewodów paliwowych, rozkład węglowodorów i dodatków uszlachetniających, zwiększenie zawartości wody i siarki w paliwie, formowanie osadów i zawiesin cząstek stałych w paliwie oraz wytwarzanie substancji powierzchniowo czynnych powodujących emulsyfikację paliwa. Występowanie tych zjawisk skutkuje spadkiem wydajności silnika oraz większym zużyciem jego podzespołów.

Rezultatem procesów życiowych mikroorganizmów, obejmujących rozkład komponentów paliwa i produkcję różnego rodzaju metabolitów, są zmiany w składzie chemicznym paliwa i związana z tym zmiana wartości niektórych parametrów fizycznych, takich jak temperatura wrzenia, liczba kwasowa i lepkość, co może niekorzystnie wpływać na przebieg procesu spalania w silniku.

Wyniki licznych badań wykazały, że spośród wszystkich paliw węglowodorowych olej napędowy i biodiesel są najbardziej podatne na zanieczyszczenie mikrobiologiczne [2, 3, 5, 6]. Wynika to przede wszystkim ze znacznie większej niż w benzynach zawartości wody, stanowiącej niezbędny czynnik warunkujący wzrost mikroorganizmów w paliwach. Obecność tlenu w cząsteczkach estrów biopaliwa może zwiększać ich skłonność do ulegania biodegradacji, co potwierdzają wyniki najnowszych badań nad biodieslem i jego mieszankami [4, 17, 19].

Opracowanie skutecznych metod zwalczania zjawiska mikrobiologicznego skażenia paliw i jego konsekwencji dla układów zasilania pojazdów wymaga dalszych badań o charakterze interdyscyplinarnym, uwzględniających zarówno aspekty technicz-

ne, jak i specyfikę procesów zachodzących w układzie paliwowym przy udziale drobnoustrojów.

Literatura

- [1] HILL T.: *Microbial growth in aviation fuels. Opinion paper.* Aircraft Engineering and Aerospace Technology, 75, 5, 2003.
- [2] JANDA K.: *Mikrobiologiczne skażenie paliw.* Postępy Mikrobiologii, 44, 2, 2005, s. 157-169.
- [3] GAYLARDE C. C., BENTO F., KELLEY J.: *Microbial contamination of stored hydrocarbon fuels and its control.* Revista de Microbiologia, 30, 1, 1999, s. 1-10.
- [4] SCHLEICHER T., WERKMEISTER R., RUSS W., [et.al.]: *Microbiological stability of biodiesel–diesel-mixtures.* Bioresource Technology, 100, 2009, s. 724-730.
- [5] BACZEWSKI K., KAŁDOŃSKI T.: *Paliwa do silników o zapłonie samoczynnym.* Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 2008.
- [6] KLOFUTAR B., GOLOB J.: *Microorganisms in diesel and in biodiesel fuels.* Acta Chimica Slovenica, 54, 2007, s. 744-748.
- [7] VIDELA H. A.: *Prevention and control of biocorrosion.* International Biodeterioration & Biodegradation, 49, 2002, s. 259-270.
- [8] KWIATKOWSKA D., WICHARY H.: *Korozja mikrobiologiczna w systemach technicznych.* Ochrona przed Korozją, 6, 2001, s. 148-151.
- [9] KWIATKOWSKA D., WICHARY H.: *Korozja mikrobiologiczna występująca w zbiornikach paliw.* Ochrona przed Korozją, 5, 2000, s. 118-121.
- [10] SZLACHTA Z.: *Zasilanie silników wysokoprężnych paliwami rzepakowymi.* Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 2002.
- [11] Polska Norma PN-EN 14214:2004 Paliwa do pojazdów samochodowych. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do silników o zapłonie samoczynnym (Diesla). Wymagania i metody badań. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2008.
- [12] BENTO F. M., GAYLARDE C. C.: *Microbial contamination of stored diesel oil in Brazil.* Revista de Microbiologia, 27, 1996, s. 192-196.
- [13] HETTIGE G. E. G., SHERIDAN, J. E.: *Interactions of fungi contaminating diesel fuel oil.* International Biodeterioration, 25, 1989, s. 299-316.
- [14] KAMIŃSKI J., KARWOWSKA E., KURZYDŁOWSKI K. J.: *Wpływ bakterii obecnych w mieszankach paliwowych na zmiany odporności korozyjnej stali węglowej.* Ochrona przed Korozją, 11, 2006, s. 185-188.
- [15] DEMELLO J. A., CARMICHAEL C. A., PEACOCK E. E., [i in.]: *Biodegradation and environmental behavior of biodiesel mixtures in the sea: an initial study.* Marine Pollution Bulletin, 54, 2007, s. 894-904.
- [16] MAKAREVICIENE V., JANULIS P.: *Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester.* Renewable Energy, 28, 2003, s. 2395-2403.
- [17] OWSIANIAK M., CHRZANOWSKI Ł., SZULC A., [i in.]: *Biodegradation of diesel/biodiesel blends by a consortium of hydrocarbon degraders: Effect of the type of blend and the addition of biosurfactants.* Bioresource Technology, 100, 2009, s. 1497-1500.
- [18] Polska Norma PN-EN 590:2006 Paliwa do pojazdów samochodowych. Oleje napędowe. Wymagania i metody badań. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2006.
- [19] PASQUALINO J. C., MONTANE D., SALVADO J.: *Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels.* Biomass and Bioenergy, 30, 2006, s. 874-879.
- [20] MUDGE S. M., PEREIRA G.: *Stimulating the biodegradation of crude oil with biodiesel preliminary results.* Spill Science & Technology Bulletin, 5, 5/6, 1999, s. 353-355.
- [21] ZHANG X., PETERSON C. L., REECE D., [et. al.]: *Biodegradability of biodiesel in the aquatic environment.* Transactions of ASAE 41, 1998, s. 1423-1430.

- [22] PASSMAN F. J.: *Introduction to fuel microbiology*, [w:] Passman, F. J. Ed . Manual 47 - Fuel and Fuel System Microbiology: Fundamentals, Diagnosis and Contamination Control. ASTM International, West Conshohocken, 2003, s. 1-13.
- [23] REDDY R. S.: *Fuel filter plugging by insoluble sediment in diesel fuels*, [w:] Chesneau H. L., Dorris M. M., Distillate Fuel: Contamination, Storage and Handling, ASTM Special Technical Publications, 1005, 1988, s. 82-94.
- [24] BASZKIEWICZ J., KAMIŃSKI M.: *Korozja materiałów*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2006.
- [25] BEECH I. B., GAYLARDE C. C.: *Recent advances in the study of biocorrosion - an overview*. Revista de Microbiologia, 30, 1999, s. 177-190.
- [26] VIDELA H. A.: *Microbially induced corrosion: an updated overview*. International Biodeterioration & Biodegradation, 48, 2001 s. 176-201.
- [27] WATKINS-BORENSTEIN S.: *Microbiologically influenced corrosion handbook*. Woodhead Publishing Ltd, Cambridge 1994.
- [28] VIDELA H. A., HERRERA L. K.: *Microbiologically influenced corrosion: looking to the future*. International Microbiology, 8, 2005, s. 169-180.
- [29] PASSMAN F. J.: *Microbially influenced corrosion and filter plugging - Don't you wish they were easy to diagnose?* [w:] Proceedings of the 4th International Filtration Conference, Southwest Research Institute, San Antonio 2001.
- [30] MCGEECHAN F. X.: *Controlling Microorganisms in Diesel Fuel... A New Solution to an Old Problem*. W: How Technology is Affecting the Maritime World. U.S. Coast Guard Proceedings of the Marine Safety Council, 53, 3, 1996.
- [31] Karta charakterystyki niebezpiecznego preparatu - Olej napędowy, wg rozp. MZ z dnia 3 lipca 2002r. (Dz.U.Nr 140, poz.1171). BP Polska, 2004.
- [32] SHENNAN, J.L.: *Control of microbial contamination of fuels in storage*, [w:] Biodeterioration 7, eds. D.R. Houghton, R.N. Smith and H.O.W. Eggins, Elsevier, Barking, 1988, pp. 248-254.
- [33] GUIAMET P., GAYLARDE C.C.: *Activity of an isothiazolone biocide against Hormoconis resiniae in pure and mixed biofilms*. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 12, 1996, s. 3 95-397.

The influence of microorganisms present in diesel and biodiesel on the fuel systems of vehicles equipped with diesel engines

S u m m a r y

Many species of bacteria and fungi are capable of growing in petroleum products, using their compounds as a source of carbon and energy. The consequence of microbial activity in fuel systems is the degradation of hydrocarbons and fuel additives as well as the production of microbial metabolites such as water, sulphur compounds and surface-active substances. This results in change of chemical composition of fuel and affects its physical properties: boiling temperature, acid number and cohesiveness. A biofilm that is formed on the metal surfaces creates favorable conditions for the corrosion process of fuel tanks and fuel lines. The secretion of microbial extracellular polymeric substances (EPS) which may settle on fuel filter matrix and trap the biofilm fragments, corrosion byproducts and suspended solids results in the premature filter plugging and the clogging of injectors.