

Agnieszka Staniszevska*, Alina Kunicka-Styczyńska, Krzysztof Ziemiński

Instytut Technologii Fermentacji i Mikrobiologii,
Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka

Wpłynęło w styczniu, zaakceptowano w czerwcu 2017 r.

1. Wprowadzenie. 2. Drobnoustroje w podziemnych magazynach gazu. 3. Mikroorganizmy w gazociągach. 4. Podsumowanie

Microbiological contaminations of underground gas storage facilities and natural gas pipelines

Abstract: The growing demand for natural gas is primarily due to an increase in the share of gas in electricity production. Replacing coal with natural gas results in a significant decrease in emissions of greenhouse gases and dusts. The presence of microorganisms may be the cause of underground gas storage (UGS) facilities and pipelines deterioration. Microorganisms and their metabolic products contribute to the formation of sudden and unexpected failure causing loss of energy security by: decline in the quality of stored gas or disruption of its transmission. The paper presents a variety of microbiomes of the underground storage facilities and pipelines, showing that not only the sulfate-reducing bacteria are able to grow and develop in these extreme environments. Microorganisms producing CH₄ may change the composition of the gas, and the produced H₂S and CO₂ are not only gas pollutants, but also generate corrosion of transmission networks. At the same time, the presence of bacteria and archaea in pipelines hinders the correct operation of the network, through the accumulation of biofilm and reduction in the pipe diameter.

Introduction. 2. Microorganisms in underground gas storage facilities. 3. Microorganisms in natural gas pipelines. 4. Summary

Słowa kluczowe: gazociągi, gaz ziemny, mikroorganizmy, podziemne magazyny gazu

Key words: natural gas pipelines, natural gas, microorganisms, underground gas storage facilities

1. Wprowadzenie

Wzrost zużycia źródeł energii elektrycznej jest skutkiem postępu technologicznego, wzrostu standardu życia i szeroko rozumianego rozwoju gospodarczego. Zachowanie niezawodnego i trwałego sektora energetycznego jest czynnikiem warunkującym stabilny rozwój oraz funkcjonowanie każdego państwa oraz całej Wspólnoty Europejskiej [10, 11]. Zapewnienie bezpieczeństwa energetycznego jest istotne w sferze społecznej, ekonomicznej, gospodarczej i politycznej. Zgodnie z Ustawą „Prawo energetyczne” [45], bezpieczeństwo energetyczne definiuje się jako „stan gospodarki umożliwiający pokrycie bieżącego i perspektywicznego zapotrzebowania odbiorców na paliwa i energię w sposób techniczny oraz ekonomicznie uzasadniony, przy zachowaniu wymagań ochrony środowiska”. Zwiększenie dbałości o środowisko i konieczność ograniczenia emisji CO₂ w sektorze energetycznym, skutkuje wzrostem zużycia gazu ziemnego, a zapewnienie jego dostaw staje się kluczowe dla gospodarki kraju. Surowiec ten jest najbardziej ekologicznym paliwem spośród kopalnych źródeł energii.

Produkcja energii elektrycznej z gazu ziemnego rozwijana jest głównie w państwach o dużych własnych zasobach gazu ziemnego (USA, Norwegia) lub w tych, w których ceny importowanego surowca są stosun-

kowo niskie (Wielka Brytania, Włochy). Ponadto, przyjęte np. w Unii Europejskiej cele klimatyczne stymulują państwa członkowskie do podobnych działań. W 2014 roku w Polsce udział gazu ziemnego w strukturze wytwarzania energii elektrycznej stanowił 2,06%, jednak do roku 2030 planowany jest wzrost nawet do 10% [7]. W tabeli I przedstawiono zużycie gazu ziemnego do produkcji energii elektrycznej na przykładzie

Tabela I
Udział gazu ziemnego kierowanego do produkcji energii elektrycznej w wybranych państwach

Państwo	Gazu ziemny przeznaczony do produkcji energii elektrycznej (%)			
	Rok			
	2000	2005	2010	2014
USA	17,3	21,2	26,0	26,4
Kanada	6,6	7,3	11,2	11,2
Norwegia	0,7	1,2	10,0	7,0
Wielka Brytania	25,4	25,7	30,4	24,3
Włochy	18,2	20,0	16,2	10,6
Niemcy	11,6	6,1	7,7	2,7
Francja	0,7	1,2	7,6	2,2
Czechy	0,6	0,5	0,2	0,1

Opracowanie własne na podstawie [15, 16]. Przedstawiono dane procentowe w odniesieniu do całkowitego zużycia gazu w danym kraju.

* Autor korespondencyjny: Agnieszka Staniszevska, Instytut Technologii Fermentacji i Mikrobiologii, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka, ul. Wólczajska 171/173, 90-924 Łódź; tel. 42 631 34 79; e-mail: 800075@edu.p.lodz.pl

wybranych państw [16]. Ze względu na intensywny rozwój odnawialnych źródeł energii, po roku 2010 obserwowano, zwłaszcza w Europie, obniżenie produkcji energii elektrycznej z gazu ziemnego. Jednak ciągle rosnące wydobywanie i konsumpcja surowca również na cele energetyczne, z 36% do 40,2% ogólnej konsumpcji (odpowiednio w 2000 i 2012 roku), świadczy o konkurencyjności gazu ziemnego w produkcji energii [15].

Na bezpieczeństwo energetyczne oparte na sektorze gazu ziemnego mogą wpływać awarie instalacji i urządzeń wykorzystywanych do magazynowania oraz transportu tego paliwa. Dodatkowym czynnikiem może być też ograniczenie inwestycji w odnawianie infrastruktury gazowej, jak również obniżenie jakości transportowanego i przechowywanego w podziemnych magazynach gazu (PMG) błękitnego paliwa. Jedną z przyczyn awarii, skutkujących obniżeniem stopnia bezpieczeństwa energetycznego, mogą być mikroorganizmy i produkty ich przemiany materii.

Drobnoustroje, szczególnie prokariotyczne, charakteryzują się elastycznością metabolizmu, a liczba i rodzaj wytwarzanych enzymów jest zwykle indukowana czynnikami środowiskowymi. Szybka odpowiedź komórki na silny, wielokierunkowy stres środowiskowy umożliwia rozwój specyficznych mikroorganizmów nawet w niesprzyjających rozwojowi niszach ekologicznych [40, 44, 46]. Drobnoustroje rozprzestrzeniają się w środowiskach ekstremalnych takich jak PMG i gazociągi, gdzie dostępność składników odżywczych (makro- i mikroelementów) i wody jest utrudniona [12, 17, 18, 20, 21, 42]. Zdolność do wytwarzania różnorodnych enzymów, którą charakteryzują się bakterie i archeony, pozwala na kolonizację niemal wszystkich powierzchni abiotycznych, pod warunkiem obecności przynajmniej śladowych ilości wody. Niewielkie ilości wody zgromadzonej w skalnych przestrzeniach porowatych czy też wody kondensacyjnej w rurociągach gazowych umożliwiają rozwój drobnoustrojów prokariotycznych. Mikroorganizmy powodują nie tylko uszkodzenia materiałów technicznych (osłabienie struktury), ale również wytwarzają związki lotne jak np. siarkowodor [14]. Aktywność metaboliczna drobnoustrojów może być początkiem i/lub zwiększać szybkość procesów chemicznych i elektrochemicznych, skutkiem których jest zanieczyszczenie i obniżenie jakości magazynowanego gazu ziemnego, korozyja mikrobiologiczna gazociągów oraz zmniejszenie wydajności systemu przesyłowego w wyniku „zarastania” rurociągów [20, 21, 23, 38]. Ponadto, powstałe na skutek nadmiernego rozwoju drobnoustrojów przerwy w pracy instalacji oraz ewentualne awarie niosą zagrożenie dla środowiska naturalnego i ludzi oraz generują koszty utrzymania sieci [5, 43].

W niniejszej pracy przedstawiono różnorodność mikrobiomów znajdujących w istniejących obiektach

podziemnego magazynowania gazu oraz w sieci gazociągów. Celem autorów było również wskazanie problemów generowanych przez nadmierny i niekontrolowany rozwój bakterii i archeonów w tych obiektach.

2. Drobnoustroje w podziemnych magazynach gazu

Podziemne magazyny gazu (PMG) są najdogodniejszym sposobem gromadzenia i przechowywania gazu ziemnego. Gaz magazynuje się w szcerpanych złożach gazu ziemnego, w kawernach solnych lub w warstwie wodonośnej. Każdy ze sposobów magazynowania ma inną charakterystykę ekonomiczną, techniczną, różniąc się: kosztami operacyjnymi i inwestycyjnymi, mocami napełniania i odbioru, pojemnością i przepuszczalnością [4, 34]. Rolą wszystkich PMG jest zapewnienie ciągłości dostaw i niwelowanie nagłych różnic pomiędzy popytem a podażą gazu, czyli zapewnienie krótkookresowego i sezonowego bezpieczeństwa energetycznego. Bardzo ważne jest, aby obiekty te działały sprawnie, a magazynowane w nich paliwo nie zmieniało jakości [19, 22]. Ze względu na funkcję jaką PMG pełnią w utrzymaniu bezpieczeństwa energetycznego oraz potencjalne zagrożenie ekologiczne jakie ze sobą niosą w przypadku rozszczelnienia, obiekty te są stale monitorowane.

Magazynowanie gazu w podziemnych obiektach, w warunkach naturalnych obarczone jest trudnościami wynikającymi ze zmiany składu magazynowanego gazu oraz pojawienia się biogenego siarkowodoru o silnych właściwościach korozyjnych. Za przyczynę tych zaburzeń uważa się mikroorganizmy, głównie bakterie redukujące siarczany (SRB – Sulfate-Reducing Bacteria). Ponieważ są one mikroflorą towarzyszącą powstawaniu naturalnych złóż węglowodorów, w tym gazu ziemnego, spodziewano się ich obecności również w PMG [39, 43]. Obecność tych drobnoustrojów w PMG potwierdziły m.in. badania przeprowadzone przez Ivanovą i wsp. [17, 18]. Wykazano, że zatłaczany do magazynów gaz zawiera do 10^6 komórek bakterii beztlenowych w 1 ml. W mikrobiomie stwierdzono zróżnicowane fizjologicznie bakterie anaerobowe, w tym: redukujące żelazo ($10^2 \div 10^6$ kom/ml) i siarczany (pojedyncze komórki $\div 10^6$ kom/ml), acetogenne ($10 \div 10^4$ kom/ml) oraz metanogenne archeony ($10 \div 10^2$ kom/ml). Dodatkowo zauważono, że wraz ze wzrostem liczby cykli zatłaczania gazu wzrasta zarówno liczba drobnoustrojów, jak i poziom wytwarzanych przez nie metabolitów [18]. Podczas odbioru zmagazynowanego gazu w tym samym obiekcie, potwierdzono obecność archeonów metanogennych oraz różnych grup bakterii beztlenowych (redukujących siarczany i azotany, acetogennych, fermentujących) i tlenowych (utleniających węglowodory) [17]. Odnotowano, że mikroorganizmy znajdujące się w gazie istotnie zmieniają jego skład podczas magazynowania.

W badaniach przeprowadzonych w latach 2008–2015 stwierdzono, że wśród bakterii kolonizujących PMG dominują te, które wykazują zdolność do redukcji siarczanów (SRB) i tiosiarczanów (TRB – Thio-sulfate Reducing Bacteria), ale również obecne są bakterie redukujące azotany i żelazo. W głębokich warstwach magazynów mogą żyć mikroorganizmy mezofilne, fermentujące, metanogenne czy kwasotwórcze. Właściwości te wykazują bakterie z rodzaju: *Mesotoga*, *Eubacterium*, *Desulfovibrio*, *Sporomusa*, *Desulfocurvus* i archeony *Methanobacterium* oraz *Methanosarcina*, które zidentyfikowano w mikrobiomach PMG zlokalizowanych na terenie Rosji [2, 3, 33, 38]. W badaniach podziemnych magazynów gazu na terenie Niemiec, jako dominujące wskazano bakterie z rodzaju *Eubacterium*, *Acetobacterium* i *Sporobacterium* [6]. Wyniki badań różnorodności mikrobiomów PMG zebrano w tabeli II.

Badania próbek wody, pobranych z największego na świecie PMG utworzonego w szcerpanym złożu gazu ziemnego North Stavropol w Rosji [38], wskazują na przewagę w strukturze mikrobiomu mikroorganizmów beztlenowych, zdolnych do produkcji octanów, metanu i redukcji siarczanów. Badania nie doprowadziły do

identyfikacji występujących tam bakterii i archeonów do poziomu gatunku, lecz wskazano ich bliskie podobieństwo do *Desulfovibrio desulfuricans*, *Eubacterium limosum*, *Methanobacterium formicicum*, *Methanosarcina barkeri*, czy *Sporomusa sphaeroides*. Jednakże, w przeciwieństwie do mikroorganizmów do których są porównywane, nowo poznane szczepy są odporne na wysokie stężenie metanolu (nawet powyżej 50 g/l) i mogą intensywnie rozmnażać się w środowisku zawierającym do 20 g metanolu/l. Z gazu ziemnego z PMG Severo-Stavropolskoye w rejonie Północnego Kaukazu (Rosja), wyizolowano, a następnie scharakteryzowano nowy gatunek bakterii określany jako umiarkowanie termofilny. Bakterie te w warunkach beztlenowych były zdolne do redukcji azotanów, tiosiarczanów i siarki (S⁰). Jedną z ciekawych cech tych organizmów była zdolność do wzrostu w warunkach obniżonego do 10% stężenia tlenu w gazie ziemnym. Ze względu na właściwości metaboliczne, wyizolowane bakterie zaliczono do klasy *Bacilli*, charakteryzującej się znaczną różnorodnością. W oparciu o homologię 16S rRNA, stwierdzono wysokie podobieństwo (95%) do bakterii *Vulcanibacillus modesticaldus*. Jednak, ze względu na swoisty charakter

Tabela II
Mikroorganizmy znajdujące w wybranych podziemnych magazynach gazu – PMG

Mikroorganizmy	Charakterystyka mikroorganizmów	Lokalizacja PMG	Piśmiennictwo
<i>Morella perchloratireducens</i> sp. nov	bakterie termofilne redukujące chlorany (ClO ₃ ⁻) i nadchlorany (ClO ₄ ⁻) do chlorków (Cl ⁻)	Rosja brak lokalizacji PMG	[3]
<i>Desulfovibrio</i> sp., <i>Desulfotomaculum</i> sp.	bakterie redukujące siarczany	Polska	[39]
<i>Thiobacillus ferroxidans</i>	bakterie utleniające związki siarki i żelaza	PMG Wierzchowice (utworzony w szcerpanym złożu gazu ziemnego)	
<i>Thiobacillus thioeparus</i>	bakterie utleniające związki siarki		
<i>Sporomusa</i> sp. szczep An4	w obecności (nad)chloranów metabolizują substancje organiczne (tj. glukoza, celobioza, ryboza, maślany, szczawiooctany, glikol, glicerol, cytrynian) głównie do dwutlenku węgla i niewielkich ilości octanów	Rosja brak lokalizacji PMG (utworzony w szcerpanym złożu gazu ziemnego)	[2]
Szczep AG12 blisko spokrewniony z <i>Eubacterium limosum</i> Szczep AG8-2 blisko spokrewniony z <i>Sporomusa sphaeroides</i>	bakterie wytwarzające octany – acetogeny	Rosja PMG North Stavropol (największy na świecie PMG utworzony w szcerpanym złożu gazu ziemnego)	[38]
Szczep MG134 blisko spokrewniony z <i>Methanobacterium formicicum</i> Szczep MGZ3 blisko spokrewniony z <i>Methanosarcina barkeri</i>	bakterie wytwarzające metan – metanogeny		
Szczep SR12 blisko spokrewniony z <i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	bakterie redukujące siarczany		
<i>Tepidibacillus fermentans</i> sp. nov.	bakterie umiarkowanie termofilne, w warunkach beztlenowych redukują tiosiarczany, siarkę (S ⁰) i azotany	Rosja PMG Severo-Stavropolskoye (utworzony w szcerpanym złożu gazu ziemnego) bakterie fermentujące	[33]
<i>Eubacterium</i> sp., <i>Acetobacterium</i> sp., <i>Sporobacterium</i> sp.		Niemcy brak lokalizacji PMG	[6]

szczepu wyodrębniono go jako nowy rodzaj *Tepidibacillus* sp. i gatunek *Tepidibacillus fermentans* [33].

Wśród mikroorganizmów zasiedlających PMG zlokalizowanych na obszarze Federacji Rosyjskiej, po raz pierwszy zidentyfikowano bakterie termofilne redukujące chlorany (ClO_3^-) i nadchlorany (ClO_4^-) do chlorków (Cl^-). Na podstawie homologii 16S rRNA oraz zawartości G+C w DNA stwierdzono, że są one najbliższe spokrewnione ze szczepami *Moorella thermoacetica* i *Moorella thermoautotrophica* (97%). Jednakże, w odróżnieniu od nich, nowo zidentyfikowane bakterie nie były zdolne do wykorzystania kwasów: mrówkowego, szczawiowego i glioksalowego jako źródła węgla. Bakterie te sklasyfikowano jako nowy gatunek z rodzaju *Moorella* – *Moorella perchloratireducens* sp. nov [3]. Innymi mikroorganizmami, zdolnymi do redukcji (nad)chloranów do chlorków, zasiedlającymi PMG w Rosji są bakterie z rodzaju *Sporomusa*. Wyizolowany szczep w obecności chloranów (ClO_3^-) i nadchloranów (ClO_4^-) metabolizował glukozę, celobiozę, rybozę, szczawiooctan, maślan, glikol, glicerol i cytrynian głównie do ditlenku węgla i octanów wytwarzanych w niewielkich ilościach. Przy braku w środowisku chloranów i nadchloranów produktem metabolizmu były jedynie octany [2]. Nowo sklasyfikowane bakterie z rodzaju *Sporomusa* i *M. perchloratireducens* charakteryzują się zdolnością do redukcji azotanów w obecności chloranów (ClO_3^-).

W prowadzonych w Polsce badaniach podziemnych magazynów gazu w obiektach PMG Wierzchowice i PMG Mogilno, stwierdzono występowanie siarkowodoru (H_2S), któremu towarzyszyła obecność anaerobowych bakterii należących do grupy SRB [35, 42]. Bakterie z rodzaju *Desulfovibrio* i *Desulfotomaculum*, odpowiedzialne za tworzenie siarkowodoru zwykle charakteryzują się znaczną tolerancją na ekstremalne warunki środowiska i odpornością na biocydy. Ze względu na silne właściwości adaptacyjne i zdolność do tworzenia biofilmu, drobnoustroje te stosunkowo szybko nabywają oporność na aktywne składniki biocydów. Mikroorga-

nizmy te trudno jest usunąć z powierzchni magazynowych, a walka z nimi jest długa i kosztowna [37, 39].

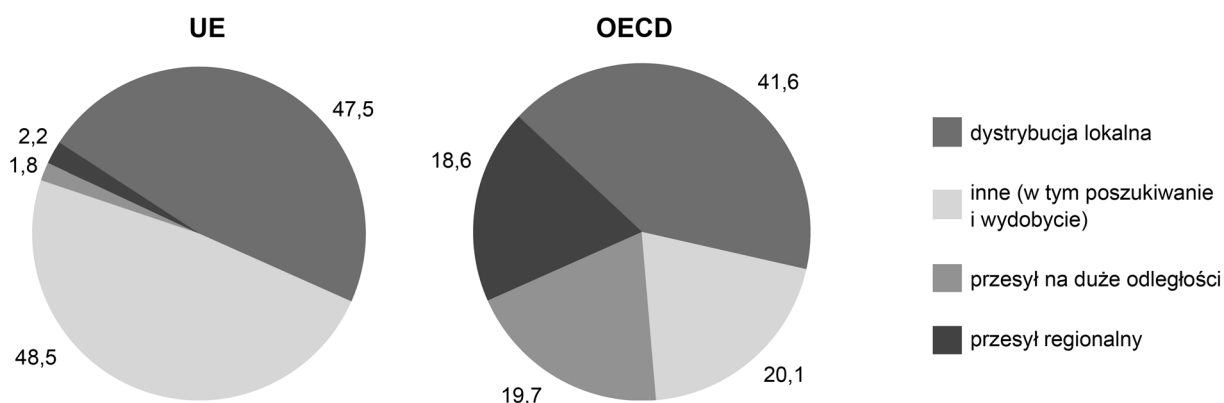
Dotychczasowe prace prowadzone w PMG, potwierdziły negatywny wpływ mikroorganizmów na jakość magazynowanego gazu i stan infrastruktury magazynowej [43]. Wytwarzany H_2S stanowi jedną z głównych przyczyn korozji mikrobiologicznej urządzeń i elementów, używanych w technologii magazynowania. Niekontrolowany i niczym nieograniczony rozwój mikroorganizmów i akumulacja biomasy może, skrajnych przypadkach, doprowadzić do zapychania urządzeń i spadku ciśnienia w magazynach, powodując straty ekonomiczne.

Eliminacja zaburzeń o charakterze mikrobiologicznym w czasie eksploatacji PMG jest bardzo ważna ze względu na zachowanie funkcji jakie spełniają te obiekty. Co gorsza, przenoszone wraz z gazem bakterie wywierają negatywny wpływ na stan techniczny i bezpieczeństwo gazociągów.

3. Mikroorganizmy w gazociągach

Najprostszym i najczęstszym sposobem przesyłu gazu ziemnego są gazociągi. Ta metoda transportu surowca do odbiorców ostatecznych jest stosunkowo tania, bezpieczna i przyjazna środowisku [28].

Gazociągi, którymi przesyłany jest gaz, różnią się zasięgiem, maksymalnym ciśnieniem roboczym, czy materiałem z którego zostały wykonane. Jednakże niezależnie od typu, są one poprowadzone na dużych głębokościach w glebie i pod wodą [37]. Taka lokalizacja utrudnia utrzymanie linii w dobrym stanie technicznym, monitorowanie powstałych uszkodzeń i wykonywanie niezbędnych napraw. Skutki wystąpienia awarii i powstałe zmiany w środowisku generują koszty. Tylko w ostatnich trzydziestu latach XX w. ok. 80% spośród odnotowanych wypadków w sektorze gazowym miało miejsce w czasie transportu gazu [31]. Rysunek 1



Rys. 1. Struktura wypadków w sektorze gazowym w latach 1969–2000

Dane wyrażone w %: UE – kraje Unii Europejskiej, OECD – kraje zrzeszone w Organisation for Economic Co-operation and Development [8].

przedstawia strukturę wypadków w sektorze gazowym w latach 1969–2000 w państwach ówczasie należących do Organizacji Współpracy Gospodarczej i Rozwoju – OECD – Organisation for Economic Co-operation and Development oraz w państwach Unii Europejskiej.

Najczęściej stosowanym materiałem do budowy linii gazowych są rury stalowe. Można je stosować niezależnie od przeznaczenia gazociągu i ciśnień w nim panujących. Szerokie możliwości eksploatacyjne rur stalowych wynikają z łatwości modyfikowania właściwości mechanicznych i technologicznych samej stali. Jedną z głównych przyczyn pojawienia się usterek i przerw w pracy gazociągów jest korozja. Rosnąca skala zjawiska jak i rozmiar strat z nią związanych przyczyniły się do rozwoju badań nad inicjacją i przebiegiem tego procesu. Dotychczasowe doniesienia i doświadczenia w zakresie ochrony sieci gazowych przed korozją ich powierzchni zewnętrznej, pozwoliły na ograniczenie rozwoju tego zjawiska [32]. Stosowane obecnie powłoki izolacyjne i wymuszony przepływ prądu elektrycznego od strony gleby do powierzchni gazociągu nie wyeliminowały jednak korozji wzbudzonej przez mikroorganizmy (MIC – Microbiologically Influenced/Induced Corrosion) po wewnętrznej stronie rurociągów.

Rozwojowi drobnoustrojów wewnątrz gazociągów sprzyja zarówno skład gazu ziemnego, jak i rur stalowych. Obecność azotu, czy śladowych ilości dwutlenku węgla i pary wodnej, których nie można całkowicie usunąć w procesie uzdatniania gazu ziemnego, stymuluje rozwój mikroorganizmów [12]. Ponadto, pierwiastki chemiczne wchodzące w skład rur stalowych (tabela III) są źródłem makroelementów (np.: siarki, fosforu, żelaza) i mikroelementów (m.in.: manganu) [9].

Korozja wywołana przez mikroorganizmy, obok strat materiałowych związanych z tzw. „cyklem życia” gazociągów, uważana jest za główną przyczynę usterek gazociągów. Korozja metalu stymulowana przez

drobnoustroje jest określona różnymi terminami i opisywana jako biodeterioracja, korozja biologiczna, biokorozja lub też korozja wywołana przez mikroorganizmy (MIC) [13]. Z dotychczasowych badań wynika, że około 40% przypadków korozji gazociągów to korozja wywołana przez mikroorganizmy [21, 26, 29]. Szacuje się również, że szkody spowodowane korozją biologiczną stanowią nawet 20–30% ogólnych kosztów ponoszonych na skutek korozji gazociągów [1].

Pierwszych obserwacji i wyjaśnienia zjawiska korozji w warunkach beztlenowych dokonali Van Wolzonghe Kühr i Van der Vlugt w 1934. Sformułowana przez nich teoria katodowej depolaryzacji metali opiera się na zdolnościach bakterii redukujących siarczany (SRB) do wykorzystania jonów wodorowych w procesach metabolicznych [9]. Od tego czasu bakterie redukujące siarczany (SRB) i tiosiarczany (TRB) są najczęściej opisywaną grupą mikroorganizmów odpowiedzialnych za biokorozję [13, 21, 29, 41, 42]. Jest to grupa obejmująca ponad 200 gatunków, zróżnicowana pod względem morfologicznym. Wytwarzany przez te bakterie enzym hydrogenaza, umożliwia komórkom wykorzystanie wodoru w procesie redukcji siarczanów. W efekcie powstaje siarkowodór, który powoduje silną korozję metali. W obecności anaerobowych bakterii redukujących siarczany szybkość korozji jest proporcjonalna do aktywności hydrogenaz [23, 28]. Porównując tempo korozji w środowisku sterylnym i w obecności SRB stwierdzono, że w obecności tych mikroorganizmów korozja postępuje nawet 70–90-krotnie szybciej [13].

Pomimo zdolności SBR do kolonizowania powierzchni stali i wywoływania biokorozji, nie stanowią one dominującej grupy bakterii w próbkach osadów i płynów pobranych z wnętrza gazociągów. Potwierdzają to badania mikrobiomu gazociągów przemysłowych w USA [44], jak i zlokalizowanych w rejonie Zatoki Meksykańskiej [20, 21]. W obu przypadkach

Tabela III

Skład chemiczny wybranych rur stalowych do mediów palnych stosowanych obecnie w przemyśle

Oznaczenie stali	Maksymalna zawartość [%]							
	C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti
Stale dla rur ze szwem i bez szwu								
L245NB	0,16	0,40	1,10	0,025	–	–	–	–
L415NB	0,21	0,45	1,60	0,025	0,15	0,15	0,05	0,04
Stale dla rur bez szwu								
L360QB	0,16	0,45	1,40	0,025	0,02	0,08	0,05	0,04
L555QB	0,16	0,45	1,80	0,025	0,02	0,10	0,06	0,06
Stale dla rur ze szwem								
L245MB	0,16	0,45	1,50	0,025	0,02	0,04	0,50	–
L450MB	0,16	0,45	1,60	0,025	0,02	0,10	0,50	0,06

Na podstawie [25].

wśród SRB opisywanych jako bakterie odpowiedzialne za korozję, zidentyfikowano *Desulfovibrio desulfuricans*, a ponadto rozpoznano *D. aminophilus* (Meksyk) i *D. vulgaris* (USA). W gazociągach rejonu Zatoki Meksykańskiej wykryto również *Clostridium celer-crescens*, *C. sporogenes*, *C. perfringens*, jednakże są to bakterie odległe taksonomicznie od grupy clostridiów redukujących siarczany. Badane w Meksyku próbki biofilmu pochodziły z gazociągu transportującego kwaśny gaz ziemny (zawierający: siarkowodór, węglowodory o niskiej masie cząsteczkowej, ditlenek węgla i azot), możliwe więc, że mała różnorodność bakterii redukujących siarczany wynikała w tym przypadku ze specyficznych warunków środowiskowych. Badania prowadzone przez zespół pod kierownictwem Jan-Roblero [20, 21] wykazały ponadto obecność mikroorganizmów z rodziny *Enterobacteriace*, tj.: *Citrobacter*, *Enterobacter*, *Klebsiella*, czy *Shewanella*. Bakterie te wykazują zdolność do produkcji pozakomórkowych polisacharydów (EPS – Extracellular Polymeric Substances), które ułatwiają formowanie biofilmu na powierzchniach wewnętrznych gazociągów. Ponadto, w wyniku przemian metabolicznych *Citrobacter freundii* i *C. amalonticus* powstaje biogeny H_2S , który jest silnym czynnikiem korozyjnym.

W próbkach pobranych z gazociągów przemysłowych USA [47] dominowały bakterie *Comomonas denitrificans* i *Escherichia coli*, do tej pory niespotykane w środowisku gazu ziemnego. Wysoka częstotliwość występowania *C. denitrificans* w badanych próbkach wskazuje, że zdolność do metabolizowania azotu determinuje skład gatunkowy bakterii występujących wewnątrz gazociągów. Analiza mikrobiomu wskazuje również na obecność bakterii z rodzaju *Clostridium*, *Propionibacterium*, *Anaerofilum*, *Bacteroides* czy *Klebsiella*.

W skład konsorcjum mikroorganizmów zasiedlających gazociągi mogą również wchodzić metanogenne archeony, zaliczane do rzędu: *Methanobacteriales*, *Methanomicrobiales*, *Methanosarcinales* [47].

Koegzystencję różnych gatunków bakterii i archeonów, wywołujących MIC wewnątrz rurociągów transportujących gaz ziemny, można obserwować w formie osadów luźno związanych z powierzchnią metalu, bądź narośli, a nawet wżerów i ubytków materiału [27]. Powstałe osady korozyjne mogą charakteryzować się różną barwą i zapachem [9, 29]. Objawem korozji, w której udział biorą bakterie żelazowe, są rude i brązowe osady. Czarne produkty MIC i towarzyszący im zapach siarkowodoru wskazuje, że w procesie biorą udział bakterie redukujące siarczany, a zewnętrzną powłokę guzka tworzy najczęściej magnetyt (Fe_3O_4). Objawem korozji biologicznej w gazociągach może być charakterystyczny dla tych instalacji czarny osad (tzw. „black powder”) [12]. Jest on bardzo drobny, lekki

i zwienny kiedy jest suchy, może też być smołowaty w obecności wilgoci. W jego skład wchodzi głównie tlenki i wodorotlenki żelaza, syderyt ($FeCO_3$) oraz zanieczyszczenia takie jak elementarna siarka, węglowodory, odłamki metali, piasek i kurz. Zarówno forma sucha, jak i mokra tego osadu przysparzają kłopotów operatorom gazociągów, ponieważ są czynnikami erozyjnymi materiałów, z których zbudowane są gazociągi. Ponadto, kumulacja „black powder” prowadzi do zapychania i zmniejszenia przepustowości rurociągów.

Zmiany powstałe w efekcie rozwoju mikroorganizmów wewnątrz linii gazowych zakłócają prawidłową i bezawaryjną pracę systemu przesyłu gazu. W wyniku rozwoju biofilmu, drobnoustrojów, czy narastania „black powder” może dochodzić nawet do zmniejszenia przekroju gazociągu i obniżenia jego przepustowości [12, 23], co generuje straty ponoszone w gałęziach przemysłu dla których gaz ziemny jest podstawowym surowcem. Ponadto, wpływają na obniżenie właściwości mechanicznych materiałów, a nawet powodują ich ubytki. Konsekwencją tych zmian może być pęknięcie gazociągu i gwałtowny wyciek gazu.

4. Podsumowanie

Z dotychczasowych badań wynika, że mikroorganizmy są często niedocenianym zagrożeniem dla podziemnych magazynów gazu i gazociągów, a ich działalność skutkuje zasiarczeniem gazu ziemnego oraz korozyjnymi zniszczeniami infrastruktury magazynowej i przesyłowej. Rozwój populacji mikroorganizmów prowadzi również do spadku ciśnienia w podziemnych magazynach gazu i zmniejszenia światła (zarastania) rur, którymi płynie gaz, a także nagłych awarii i niekontrolowanych wycieków paliwa. W konsekwencji, rosną koszty ponoszone przez operatorów systemu gazowego i użytkowników gazu ziemnego, obniża się bezpieczeństwo energetyczne i wzrasta zagrożenie skażenia środowiska naturalnego.

Obecnie nie ma jednego uniwersalnego i niezależnego sposobu na zahamowanie korozji biologicznej w sektorze gazu ziemnego. Dostępne rozwiązania zapobiegające lub ograniczające rozwój drobnoustrojów, które wykorzystują np. nanocząsteczki i biocydy, w systemach magazynowania i przesyłu gazu ziemnego nie są stosowane w wystarczającym stopniu ze względu na rozmiar i lokalizację PMG i gazociągów. Do biocydów zalecanych do stosowania w przemyśle naftowym należą głównie substancje zawierające aminy czwartorzędowe oraz pochodne triazyny [39]. Korozję biologiczną wewnątrz sieci gazowej można ograniczyć poprzez osuszanie przesyłanego paliwa. Akceptowalna ilość wody dla gazu na terenie Europy wynosi 84 ppm [12]. Poza tym, operatorzy gazociągów i PMG mogą

jedynie monitorować stan podległej im infrastruktury i usuwać i/lub naprawiać skorodowane fragmenty.

Rozpoznane i opisane dotychczas mikroorganizmy rozwijające się w środowisku gazu ziemnego to głównie bakterie i archeony. Wyniki badań prowadzonych w podziemnych magazynach gazu i gazociągach wskazują na różnice w składzie konsorcjum poszczególnych siedlisk, ze względu na zróżnicowane warunki w PMG i liniach przesyłowych. Niektóre grupy mikroorganizmów wchodzi w skład zarówno mikrobiomów zbiorników gazu, jak i linii przesyłowych, co wskazuje na możliwość ich przemieszczania się wraz z tonią gazu i rozprzestrzeniania się w systemie gazowym. Chociaż badania nad strukturą konsorcjów mikroorganizmów funkcjonujących w gazociągach i PMG przyczyniły się do poszerzenia wiedzy na temat bioróżnorodności oraz wykrycia niespecyficznych dla atmosfery gazu ziemnego mikroorganizmów, to skład tych konsorcjów nie został jeszcze w pełni poznany.

Podjęte próby ograniczenia rozwoju mikroorganizmów w systemach składowania i przesyłu gazu ziemnego nie wyeliminowały problemu biokorozji. Dopiero rozpoznanie mikrobiomów tych środowisk i dokonanie ich charakterystyki umożliwi opracowanie nowych, skutecznych sposobów ochrony systemów gazu ziemnego przed biokorozją.

Podziękowania

Artykuł powstał w wyniku realizacji projektu finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2015/17/N/NZ9/03683.

Autorzy składają podziękowania prof. dr hab. Zofii Żakowskiej za merytoryczną korektę manuskryptu.

Piśmiennictwo

- Al Abbas F.M., Spear J.R., Kakpovbia A., Balhareth N.M., Olson D.L., Mishra B.: Bacterial attachment to metal substrate and its effects on microbiologically-influenced corrosion in transporting hydrocarbon pipelines. *J. Pipeline Eng.* **1**, 63–72 (2012)
- Balk M., Mehboob F., van Gelder A.H., Rijpstra W.I.C., Damsté J.S.S., Strams A.J.M.: (Per)chlorate reduction by an acetogenic bacterium, *Sporomusa* sp., isolated from an underground gas storage. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **88**, 595–603 (2010)
- Balk M., van Gelder T., Weelink S.A., Strams A.J.M.: (Per)chlorate reduction by the thermophilic bacterium *Moorella perchloratireducens* sp. nov., isolated from underground gas storage. *Appl. Environ. Microbiol.* **74**, 403–409 (2008)
- Bankes N., Gaunce J.: Natural Gas Storage Regimes in Canada: A Survey. ISEEE Research Paper, December 2009, dostęp: http://www.law.ucalgary.ca/files/law/bankes_and_gaunce_natural-gas_storage_regimes_in_canada-1.pdf (04.01.2017)
- Bartling C.: Microbially induced corrosion: The silent killer of infrastructure. *Pipeline Gas J.* **1**, 73–74 (2016)
- Bombach P., van Almsick T., Richnow H.H., Zenner M., Krüger M.: Microbial life in an underground gas storage reservoir. *Geophys. Res. Abstr.* **17**, EGU2015-15756 (2015)
- Bućko P.: Perspektywy wykorzystania gazu ziemnego do produkcji energii elektrycznej w Polsce. *Rynek Energii*, **3**, 17–22 (2015)
- Burgherr P., Hirschberg S.: Severe accident risks in fossil energy chains: A comparative analysis. *Energy*, **33**, 538–553 (2008)
- Cwalina B.: Metale i stopy (w) *Mikrobiologia materiałów*, red. B. Zyska, Z. Żakowska, Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2005, s. 413–445
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/72/WE z dnia 13 lipca 2009 r. dotycząca wspólnych zasad rynku wewnętrznego energii elektrycznej i uchylająca dyrektywę 2003/54/WE. Dz. U. UE L 09.211.55
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/73/WE z dnia 13 lipca 2009 r. dotycząca wspólnych zasad rynku wewnętrznego gazu ziemnego i uchylająca dyrektywę 2003/55/WE. Dz. U. UE L 09.211.94
- El-Sherik A.: Managing black powder in sales-gas transmission pipelines. *J. Pipeline Eng.* **1**, 19–24 (2016)
- Enning D., Garrelfs J.: Corrosion of iron by sulfate-reducing bacteria: New views of an old problem. *Appl. Environ. Microbiol.* **80**, 1226–1236 (2014)
- Gutarowska B.: Niszczanie materiałów technicznych przez drobnoustroje. *LAB*, **18**, 10–14 (2013)
- International Energy Agency: Natural gas information 2016 edition, http://wds.iea.org/wds/pdf/Gas_documentation.pdf (04.01.2017)
- International Energy Agency: Statistics search, <https://www.iea.org/statistics/statisticssearch/> (04.01.2017)
- Ivanova A.E., Borzenkov I.A., Tarasov A.L., Milekhina E.I., Belyaev S.S.: A microbiological study of an underground gas storage in the process of gas extraction. *Microbiology*, **76**, 461–468 (2007a)
- Ivanova A.E., Borzenkov I.A., Tarasov A.L., Milekhina E.I., Belyaev S.S.: A microbiological study of an underground gas storage in the process of gas injection. *Microbiology*, **76**, 453–460 (2007b)
- Janusz P., Kaliski M., Szurlej A.: Role of underground gas storage in the EU natural gas market. *AGH Drilling, Oil, Gas*, **31**, 11–23 (2014)
- Jan-Roblero J., Romero J.M., Amaya M., Le Borgne S.: Phylogenetic characterization of a corrosive consortium isolated from a sour gas pipeline. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **64**, 862–867 (2004)
- Jan-Roblero J., Posadas A., Zavala Díaz de la Serna J., García R., Hernández-Rodríguez C.: Phylogenetic characterization of bacterial consortia obtained of corroding gas pipelines in Mexico. *World J. Microbiol. Biotechnol.* **24**, 1775–1784 (2008)
- Kaliski M., Janusz P., Szurlej A.: Podziemne magazyny gazu jako element krajowego systemu gazowego. *Nafta – Gaz*, **5**, 325–332 (2010)
- Khan T.S., Al-Shehhi M.S.: Review of black powder in gas pipelines – An industrial perspective. *J. Natural Gas Sci. Eng.* **25**, 66–76 (2015)
- Mehanna M., Basséguy R., Délia M.-L., Bergel A.: Effect of *Geobacter sulfurreducens* on the microbial corrosion of mild steel, ferritic and austenitic stainless steel. *Corros. Sci.* **51**, 2596–2604 (2009)
- Materiały informacyjne firmy Mistal sp. z o.o. <http://mystal.pl/en10208#norma> (04.01.2017)
- Mori K., Tsurumaru H., Harayama S.: Iron corrosion activity of anaerobic hydrogen-consuming microorganisms isolated from oil facilities. *J. Biosci. Bioeng.* **110**, 426–430 (2010)
- Ossai Ch. I.: Advances In Asset Management Techniques: An overview of corrosion mechanisms and mitigation strategies for

- oil and gas pipelines. *Int. Schol. Res. Network ISRN Corrosion*, DOI: 10.5402/2012/570143 (2012)
28. Papavinasam S.: Oil and gas industry network (w) Corrosion Control in the Oil and Gas Industry, red. S. Papavinasam, Elsevier, Amsterdam, 2014, s. 41–132
 29. Rajasekar A., Anadkumar B., Maruthamuthu S., Ting Y.-P., Rahman P.K.S.M.: Characterization of corrosive bacterial consortia isolated from petroleum-product-transporting pipelines. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **85**, 1175–1188 (2010)
 30. Rubio C., Ott C., Amiel C., Dupont-Moral I., Travert J., Mariey L.: Sulfato/thiosulfato reducing bacteria characterization by FT-IR spectroscopy: A new approach to biocorrosion control. *J. Microbiol. Methods*, **64**, 287–296 (2006)
 31. Rusik A., Stolecka K.: Poważne uszkodzenia rurociągów i ich skutki. *Rynek Energii*, **6**, 97–102 (2009)
 32. Rządkowski J.: Uszkodzenia korozyjne rurociągów. *Rurociągi*, **34**, 12–15 (2004)
 33. Sobodkina G.B., Panteleeva A.N., Kostrikina N.A., Kopitsyn D.S., Bonch-Osmolovskaya E.A., Slobodkin A.I.: *Tepidibacillus fermentans* gen. nov., sp. nov.: a moderately thermophilic anaerobic and microaerophilic bacterium from an underground gas storage. *Extremophiles*, **17**, 833–839 (2013)
 34. Stopa J., Rychlicki S., Kosowski P.: Rola podziemnego magazynowania gazu w kawernach solnych. *Gospod. Surowcami Min.* **24**, 11–23 (2008)
 35. Such P., Turkiewicz A., Kapusta P., Stopa J., Rychlicki S.: Zastosowanie biocydów w celu ograniczenia rozwoju flory bakteryjnej w PMG. *Wiertnictwo Nafta Gaz*, **24**, 553–558 (2007)
 36. Szurlej A., Kamiński J., Janusz P., Iwicki K., Mirowski T.: Rozwój energetyki gazowej w Polsce a bezpieczeństwo energetyczne. *Rynek Energii*, **6**, 33–38 (2014)
 37. Szymczyk K.: Tradycyjne a rozwojowe rozwiązania w metodach dystrybucji gazu ziemnego na świecie. *Logistyka*, **1**, 33–35 (2015)
 38. Tarasov A.L., Borzenkov I.A., Chernykh N.A., Belyayev S.S.: Isolation and investigation of anaerobic microorganisms involved in methanol transformation in an underground gas storage facility. *Microbiology*, **80**, 171–179 (2011)
 39. Turkiewicz A.: Metody przeciwdziałania procesom tworzenia się biogenego H₂S w podziemnych magazynach gazu. *Nafta – Gaz*, **3**, 220–227 (2009)
 40. Turkiewicz A.: The role of microorganisms in the oil and gas industry. *Rocznik Ochrony Środowiska*, **13**, 227–239 (2011)
 41. Turkiewicz A., Brzeszcz J., Kapusta P.: The application of biocides in the oil and gas industry. *Nafta – Gaz*, **2**, 103–111 (2013)
 42. Turkiewicz A., Kania M., Janiga M.: Badanie mikrobiologiczne i analizy chemiczne zawartości związków siarki w mediach złożowych pochodzących z warstw solnych obiektu magazynowania gazu ziemnego. *Nafta – Gaz*, **8**, 588–598 (2013)
 43. Turkiewicz A., Kapusta P., Brzeszcz J.: Mikroorganizmy i procesy mikrobiologiczne w przemyśle naftowym. *Nafta – Gaz*, **10**, 805–811 (2009)
 44. Turkiewicz M.: Drobnoustroje psychrofilne i ich biotechnologiczny potencjał. *Kosmos*, **4**, 307–320 (2006)
 45. Ustawa z dnia 10 kwietnia 1997 r. Prawo energetyczne, Dz. U. z 1997 r., Nr 54, poz. 348
 46. Węgrzyn A., Żukrowski K.: Biotechnologiczne zastosowanie ekstremozymów pozyskiwanych z archeonów. *Chemicz*, **68**, 710–722 (2014)
 47. Zhu X.Y., Lubeck J., Kilbane II J.J.: Characterization of microbial communities in gas industry pipelines. *Appl. Environ. Microbiol.* **69**, 5354–5363 (2003)