

Korrosionsschäden

Mikroorganismen auch in Schiffsdieseln als Täter entlarvt

Eberhard Runge

In recent years a series of cases of corrosion damage on crankshafts, crankshaft bearings and the bearing pins of marine diesels have occurred. On closer investigation, these have been found to be attributable to the activities of microorganisms. Yet microbial destruction of material is a phenomenon of which technicians are almost entirely ignorant. It is therefore high time that they devoted more attention to tackling the problem. Given closer cooperation with the experts, namely, such damage to material is a phenomenon which can be confined with strict limits.

Die mikrobielle Materialzerstörung ist bei Technikern weitgehendst unbekannt. Bevor ich auf die mikrobielle Korrosion in Schiffsantriebsmaschinen komme, erst einmal Beispiele aus der Praxis und die Schädigungsvorgänge sowie etwas Allgemeines über die Mikroorganismen, über die so viel geforscht wird und dennoch der Wissensstand sich erst am Anfang befindet.

Verschiedene Studien haben ergeben, daß die Kosten für die Beseitigung der durch Metallkorrosion verursachten Schäden in den Industrieländern etwa 4 Prozent des Bruttosozialproduktes ausmachen, davon dürfte die Hälfte durch mikrobielle Korrosion verursacht sein.

Die mikrobielle Korrosion beruht mit großer Wahrscheinlichkeit nicht auf der direkten Wechselwirkung von Bakterien mit der Metallphase, sondern auf der Wirkung von Produkten des bakteriellen Stoffwechsels auf die einzelnen Teilschritte des Korrosionsprozesses, da diese unter den Existenzbedingungen der Bakterien bei Metallen immer elektrochemischer Natur sind.

Der korrosive Angriff durch Schimmelpilze an Metallen verläuft nach den gleichen Prinzipien. Auch dort werden organische und anorganische Säuren oder andere Stoffwechselprodukte ausgeschie-

den, die sekundär Korrosionsprozesse in Gang setzen.

Der weitaus größte Teil aller Metallkorrosionsvorgänge ist an das Vorhandensein von freiem Sauerstoff als Oxidationsmittel gebunden (Sauerstoffkorrosion, oxidativer Stoffwechsel). Bei bakterieller Korrosion kann auch der umgekehrte Fall von Bedeutung sein. Anaerobe Mikroorganismen, wie z. B. *Desulfovibrio desulfuricans*, können Korrosionsprozesse auch in Abwesenheit von Sauerstoff in Gang setzen.

In Abbildung 1 sind die wichtigsten Zusammenhänge schematisch dargestellt.

a) Lokale Korrosion durch Ausbildung von Belüftungs- und anderen Konzentrationselementen als Folge der Ansiedlung von Bakterien (z. B. *Pseudomonas*).

Lochkorrosion unter $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Tuberkeln, die durch sulfatreduzierende und eisenoxidierende Spezies entstehen (*Gallionella*).

Lochkorrosion durch Sulfatreduzierer unter Biofilmen.

b) Stimulierung der Säurekorrosion (Wasserstoff aus H_2S) Sulfatreduzierer. Bildung von Eisensulfidschichten, die die Sauerstoffkorrosion beschleunigen.

c) Angriff durch organische Säuren und Komplexbildner in anaerobem Milieu bei Anwesenheit einer C-Quelle und/oder H_2 . Von besonderer Bedeutung sind Bakterien, die Umwandlungen des Schwefels oder von Schwefelverbindungen verursachen. Es werden Verbindungen mit verschiedenen Wertigkeitsstufen des Schwefels gebildet, die unterschiedliche Korrosionsaggressivität besitzen.

Nachweis und Identifizierung von Mikroorganismen

Für den Nicht-Mikrobiologen ist die Beantwortung der Frage, ob Mikroorganismen an diesem oder jenem Schaden beteiligt sind und welche Bedeutung die Mikroorganismen haben könnten, nicht leicht zu beantworten.

Mikrobiologische Untersuchungen, tunlichst verbunden mit mikrochemischen Methoden, geben jedoch eindeutige Einblicke z. B. in Reaktionen, die sich in Biofilmen abspielen.

Mikroorganismen besiedeln Werkstoffe

und Hilfsstoffe. Hierdurch kann es zu negativen Veränderungen von Materialeigenschaften bis hin zur Zerstörung kommen.

Die beteiligten Mikroorganismen sind Bakterien, Pilze, Algen und Flechten.

Mikroorganismen sind im aktiven oder ruhenden Zustand allgegenwärtig und können mit dem bloßen Auge nur wahrgenommen werden, wenn sie in großer Zahl vorliegen. Ihr Vorkommen wird nur durch Fehlen von Wasser und durch Temperaturen begrenzt.

Die Höhe des gesamten Verlustes an volkswirtschaftlichem Vermögen, der durch mikrobiologische Materialzerstörung entsteht, ist schwer abzuschätzen.

In eine solche Rechnung gehen nicht nur die Schäden als solche ein, sondern auch die finanziellen Aufwendungen, die zum Schutz der Materialien ergriffen werden.

Hinzu kommen indirekte Kosten durch Anlagenstillstand und Produktionsausfall.

Soll die erforderliche Forschung auf dem Gebiet der Materialzerstörung und des -schutzes betrieben und gefördert werden, so bedarf es der engen Zusammenarbeit verschiedener Fachrichtungen:

Einmal braucht man Mikrobiologen, die Interesse an angewandten Fragestellungen haben. Zum anderen bedarf es der Zusammenarbeit mit allen Fachgebieten,

die – allgemein formuliert – in naturwissenschaftlichen und technischen Bereichen etabliert sind: Physiker wie Ingenieure und Chemiker aus der Praxis werden gebraucht, um mikrobiologische Schäden nicht nur zu erkennen, sondern die Ursachen zu klären und geeignete Abhilfemaßnahmen zu treffen. Von der Ausbildung und dem Berufsleben her gesehen stehen sich Mikrobiologen und die anderen genannten Fachrichtungen vorerst fremd gegenüber, es gibt Berührungspunkte auf beiden Seiten.

Ein Schaden ist aufgetreten – Mikroorganismen sind als Ursache erkannt worden – Biozide werden eingesetzt – die Schadensverursacher sind beseitigt – der Betrieb läuft wieder weiter, und die Kosten bleiben erträglich. Auf diese Weise lassen sich zwar einige Probleme lösen, doch kann von einem systematischen Materialschutz unter Berücksichtigung aller Randbedingungen, insbesondere der Umweltaspekte, nicht die Rede sein.

Der Autor:

Eberhard Runge ist Projekt-Ingenieur bei der NFV Norddeutsche Filter-Vertriebs-GmbH, Hamburg

Wie bei allen interdisziplinären Fachgebieten sind Fachgespräche von besonderem Wert. Nur so läßt sich die komplizierte Materie effizient erfassen.

Die NFV hat Sitz in einem Arbeitskreis „Mikroorganismen in Mineralölprodukten“ bei der Firma Schülke & Mayr, Nordstedt.

Kenntnisse über Materialzerstörung und -schutz haben einen direkten Bezug zur Umweltpolitik. Was nicht zerstört wird, braucht auch nicht neu produziert zu werden.

In den letzten Jahren sind eine Reihe von Korrosionsschäden an Kurbelwellen, Kurbelwellenlagern und Lagerzapfen von Schiffsdieselmotoren aufgetreten, deren Ursache bei genauer Untersuchung auf die Aktivität von Mikroorganismen zurückgeführt werden konnte.

Z. Z. gibt es noch zu wenig Zahlen, die das Problem mikrobiell bedingter Korrosionsschäden in der Schifffahrt einigermaßen quantifizieren. Dafür gibt es verschiedene Gründe:

1. Korrosion ist ein komplexer Vorgang von chemischen, elektrochemischen, physikalischen und vielfach auch mikrobiologischen Einflüssen. Liegt ein Korrosionsschaden vor, so ist es schwierig, die genaue Ursache nachträglich zu ergründen.

2. Das Phänomen der mikrobiologischen Korrosion ist den verantwortlichen Ingenieuren praktisch unbekannt. Daher ist es an der Zeit, sich mit diesem Problem näher zu befassen, damit sich jeder Verantwortliche selbst ein Bild von der mikrobiologischen Situation in den Kühlwasser- und Umlaufölkreisläufen sowie den Kraftstoffen der ihm anvertrauten Schiffe machen kann.

Um mikrobiologische Korrosion in Schiffsdieselmotoren richtig verstehen zu können, sind einige Grundkenntnisse über Mikroorganismen unerlässlich. Mikroorganismen sind Kleinlebewesen:

Bakterien

Bakterien unterscheiden sich von allen anderen Lebewesen durch das Fehlen eines echten Zellkernes mit Membran (Prokaryonten), durch eine chemisch spezifisch zusammengesetzte Zellwand und durch ihre geringe Größe (etwa 1 µm Durchmesser). Sie können durch Geißeln beweglich sein und Schleimstoffe abgeben.

Pilze einschließlich Hefen

Fadenpilze haben einen echten Zellkern und gehören somit zu den Eukaryonten. Ihre Zellen sind etwa zehnmal dicker als die der Bakterien, sie bilden Zellgeflechte und meist morphologisch hochdifferenzierte Fruchtkörper. Ihre Lebensweise ist heterotroph, Sauerstoff wird immer benötigt.

Hefen bilden in der Regel ovale Zellen und vermehren sich durch Sprossung,

bilden kein echtes Myzel und können auch bei Fehlen von Sauerstoff leben.

Daraus ergibt sich ein beträchtliches Oberflächen/Volumenverhältnis. Dieses große Oberflächen/Volumenverhältnis befähigt Bakterien zu außerordentlich hohen Stoffwechselleistungen. Das soll an einem Beispiel verdeutlicht werden: ein Rind mit einem Gewicht von 500 kg bildet in 24 Stunden ca. 0,5 kg Eiweiß. 500 kg Bakterienzellen können im gleichen Zeitraum unter optimalen Bedingungen mehr als 50000 kg Eiweiß produzieren.

Algen

Algen sind ein- oder vielzellige, grün, gelblich oder braun gefärbte, phototrophe Mikroorganismen, die Fortpflanzungsorgane und -zellen bilden.

Flechten

Flechten entstehen aus einem Verbund von Pilzhypen mit Algen, der zu einer morphologischen und physiologischen Einheit geworden ist.

IMO-Resolution MEPC.60 (33) für Entöler

Die Norddeutsche Filter-Vertriebs GmbH, Hamburg, hat für ihren neuen Bilgenwasserentöler PPT-BWS (Baureihe von 0,1 m³/h–10 m³/h) vom Germanischen Lloyd den Prüfnachweis mit einem Öl von 0,98 g/ml Dichte erhalten. Damit erfüllt dieser Bilgenwasserentöler die Regel 16 des Marpol-Übereinkommens, wonach auf Schiffen mit Schwerölbetrieb ab 30. April 1994 nur noch Entöler geeignet sind, die diesen Prüfnachweis erbracht haben (Annex Part 1, Abs. 1, 2, 4 auf S. 11 des IMO-Rundschreibens MEPC/Circ. 262).

Wachstum und Vermehrung von Mikroorganismen

Wesentlich für die Erkennung und Untersuchung von Materialschäden und für den Materialschutz ist die Kenntnis der Bedingungen, unter denen sich Mikroorganismen vermehren, im Ruhestand verharren oder aber sterben. Die wichtigsten Parameter, die das Mikrowachstum beeinflussen, werden nachfolgend erläutert.

Wasser, Wasseraktivität

Mikroorganismen stellen verschiedene Ansprüche an den Wassergehalt des Standortes.

Wasser enthält immer anorganische und organische Inhaltsstoffe, die als Nährstoffe dienen. Bidestilliertes oder deionisiertes Wasser liefern bereits Anorganika und Organika für eine begrenzte Bakte-

rien- und Algenvermehrung, selbst Perioden völliger Trockenheit können durch die Bildung von Sporen oder bei vegetativen Zellen durch andere Mechanismen, z. B. Schleimbildung, überdauert werden.

Nährstoffe

Erforderlich sind ein ausreichendes und ausgewogenes Nährstoffangebot. Die Elemente Stickstoff, Phosphor und Schwefel sowie Spurenelemente müssen in chemisch gebundener Form vorhanden sein.

Die Elementaranalyse von Mikrobenbiomasse gibt einen ersten Hinweis auf die erforderlichen Nährstoffe. C, O, H, N, S, P, K, Ca, Mg und Fe sind in allen Mikroorganismen enthalten. Spurenelemente wie Mn, Mo, Zn, Cu, Ni, V, B, Cl, Na, Se, Si und Wo werden nicht von allen Mikroorganismen benötigt.

Temperatur

Die Mehrzahl der Mikroorganismen vermehrt sich optimal bei einer Temperatur von 20°C bis 42°C. Diese Aussage wird vielfach gemacht, muß jedoch nicht zwingend sein, da uns Kenntnisse über die Artenzusammensetzung und die Vermehrungsgeschwindigkeit im Milieu zum großen Teil fehlen.

Die Temperaturbereiche werden nicht einheitlich angegeben. Man kann davon ausgehen, daß manche Mikroorganismen nur bei ihrer Standorttemperatur von z. B. + 10°C wachsen und nicht bei höheren Temperaturen. Andere Mikroorganismen aus kalten Standorten lassen sich mit optimaler Vermehrung auch bei 20°C oder 28°C kultivieren.

Auch bei Temperaturen über 44°C vermehren sich Mikroorganismen (Thermophile). Extrem thermophile Bakterien haben ihr Wachstumsoptimum bei 105°C und höher.

Sauerstoff

Viele Bakterien, alle Cyanobakterien, Pilze und Algen sind aerobe Organismen, d. h., sie vermögen nur in Gegenwart von freiem oder in Wasser gelöstem Sauerstoff zu wachsen. Die Mehrzahl der Bakterienspezies kann als „fakultativ anaerob“ bezeichnet werden, weil sie mit und auch ohne Sauerstoff zur Vermehrung kommen. Die Vermehrung ohne Sauerstoff kann zu einer Verlangsamung der Vermehrungsgeschwindigkeit und zu einer qualitativen und quantitativen Veränderung ausgeschiedener Stoffwechselprodukte führen. „Obligat anaerobe Bakterien“ vermehren sich nur bei Fehlen von Sauerstoff.

pH-Wert

Die Mehrzahl der Bakterien- und Algenarten bevorzugt pH-Werte im Milieu und

in der Kultur, die im Bereich des Neutralpunktes, also zwischen 6–8 liegen. Pilze bevorzugen – zumindest in der Laboratoriumskultur – pH-Werte um 5. Es können auch pH-Werte zwischen 2 und 12 toleriert werden.

An speziellen Standorten werden jedoch Mikroorganismen gefunden, die bei stark sauren oder alkalischen pH-Werten optimale Lebensbedingungen finden.

Wachstumkinetik

In der Reinkultur im Laboratorium vermehren sich Mikroorganismen in Abhängigkeit von Art und Gattung schnell oder langsam. Unter optimalen Bedingungen können die Zellteilungen alle 10 Minuten stattfinden. Finden Mikroorganismen eine optimale Nährlösung in einem abgeschlossenen Volumen vor, so durchlaufen die anfangs ruhenden Zellen ein Stadium der *Enzymvermehrung*, in der Folge ein Stadium maximaler Zellteilung und nach wenigen Stunden oder Tagen infolge der Erschöpfung der Nährstoffe oder selbst produzierter Hemmstoffe eine Ruhephase, der ein Stadium des mehr oder minder langen Absterbens folgen kann.

Mikrobiologische Korrosion an metallischen Werkstoffen ist meist ein über lange Zeit fortschreitender Prozeß, der freilich ohne die Beteiligung von Mikroorganismen gar nicht oder weitaus langsamer ablaufen würde.

Wachstumsformen, Biofilmbildung

Metallische Werkstoffe werden an der Oberfläche besiedelt (*Biofilm-Bildung*). Dienen organische Natur- oder Kunststoffe als Nährquelle, so dringen besonders Pilze in das Material ein.

Besondere Bedeutung kommt dem Biofilm als Lebensform mikrobieller Gemeinschaften zu:

Alle Oberflächen in der Natur sind mit Bakterien besiedelbar. Es gibt Schätzungen, daß bis zu 90 Prozent aller mikrobiellen Aktivität in Biofilmen stattfindet. Wenn man berücksichtigt, daß Oberflächen von Werkstoffen der unterschiedlichsten Zusammensetzung von den verschiedensten Mikroorganismen kolonisiert werden, muß man erwarten, daß die Adhäsion nicht mit einem einzigen Mechanismus erklärt werden kann. Bei unsterilem Kontakt zwischen wäßrigem Milieu und festen Oberflächen ist (ohne aktive Gegenmaßnahmen) praktisch immer mit einer Anhaftung von Bakterien zu rechnen. Das Anhaftungsverfahren wird dabei durch drei Komponenten bestimmt:

a) Mikroorganismen (z. B.: Spezies, Zusammensetzung der Mischpopulation, Zellzahl, Wachstumsphase, Ernährungs-

zustand, Oberflächenladung, Hydrophobizität)

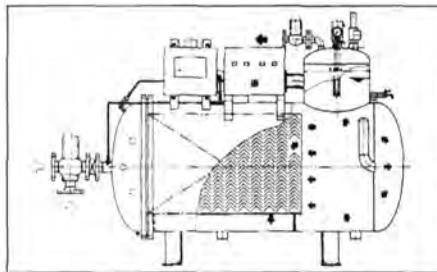
b) Oberfläche: (z. B.: Chemische Zusammensetzung, Oberflächenenergie, Oberflächenladung, Oberflächenspannung, Hydrophobizität, Rauigkeit)

c) Wasser (z. B.: Temperatur, pH, Sauerstoff-Konzentration und Redoxpotential, organische und anorganische Inhaltsstoffe, Viskosität, Oberflächenspannung, Strömungsverhältnisse).

Die bakterielle Adhäsion ist ein zeitabhängiger Prozeß. Dieser Prozeß läßt sich in verschiedene Phasen unterteilen:

1. Phase:

„Conditioning film“: Adsorption von Inhaltsstoffen des Wassers (vor allem bakterielle Stoffwechselprodukte wie Polysaccharide, Huminstoffe, Proteine usw.) an der Oberfläche. Dieser Schritt findet innerhalb von Sekunden statt und führt zur irreversiblen Adsorption der Makromoleküle. Dabei können ursprüngliche Oberflächeneigenschaften (Ladung, Hydrophobizität u. a.) weitgehend maskiert werden.



Bilgenwasserentöler PPT-BWS

2. Phase:

„Reversible Adhäsion“: Die Bakterien werden durch verschiedene Transportmechanismen (Konvektion, Motilität, Chemotaxis, Temperatur, Gravitation) nahe an die Oberfläche gebracht und dort durch elektrostatische oder van-der-Waals-Wechselwirkungen festgehalten. Sie zeigen immer noch Brownsche Molekularbewegung und können leicht durch Scherkräfte (Abspülen mit Wasser) wieder entfernt werden. Sie können sich auch durch Einsatz ihrer Bewegungsorganellen wieder ablösen.

3. Phase:

„Irreversible Adhäsion“: Die Bakterien zeigen keine Brownsche Molekularbewegung mehr und können nicht durch Abspülen entfernt werden. Die Haftung erfolgt durch chemische Bindung (elektrostatisch, kovalent, Wasserstoffbrückenbindung), Dipol-Wechselwirkung und/oder durch hydrophobe Wechselwirkungen.

4. Phase:

„Biofilm“: Die irreversibel anhaftenden Bakterien vermehren sich auf der Oberfläche; weitere Zellen lagern sich auf

dem Biofilm ab, es entsteht ein mehrschichtiger Belag, wobei große Mengen extrazellulären Materials ausgeschieden werden können („Schleime“). Auch an der anhaftenden, inneren Seite des Biofilms vermehren sich die Bakterien. Weil auf dieser Seite ab einem bestimmten Alter des Biofilms Sauerstoffmangel herrscht, handelt es sich dabei zumeist um Anaerobier.

5. Phase:

Ablösung von Teilen des Biofilms: Bei weiterem Wachstum, durch Strömungsbeanspruchung (Scherkräfte) oder sonstige Veränderungen im System kann es dazu kommen, daß Teile des Biofilms von der Oberfläche abgerissen werden. Die dabei freigesetzten Zellen können sich an anderen Stellen wieder anlagern. Eine lokale hohe Zelldichte begünstigt die Adhäsion. Auf diese Weise kann sich der Biofilm komplett durch ein natürliches oder künstliches System verbreiten. Im folgenden soll nur ein kurzer, sehr unvollständiger Einblick in die Vielfalt der Wirkungen von Biofilmen gegeben werden.

Im Bereich der Wasseraufbereitung (Verkeimung von Ionenaustauschern, Umkehrosmose-Membranen, Aktivkohle-Filtern, Rohrleitungen, Wasserbehältern usw.) sowie im Kühlwasserbereich findet eine Oberflächen-Besiedlung in Form von Biofilmen („Biofouling“) statt. Der Biofilm ist Quelle für Kontaminationen des behandelten Wassers. Er kann auch zu einer unerwünschten Zunahme des Strömungswiderstandes und gegebenenfalls zum Verstopfen von Ventilen führen.

Auf der Außenhaut von Schiffen stellen Biofilme den Beginn des Bewuchses dar, der zu einer Abnahme der Geschwindigkeit führt.

Biofilme führen zur Korrosion von hochlegiertem Stahl, wobei auch die verschiedensten Schutz-Beläge sehr häufig keinen Schutz bieten können. Hier stellt der kathodische Korrosionsschutz in den Fällen, wo er praktikabel ist, die beste Methode dar.

Dieser kurze Einblick in die Vielfalt der Mikroorganismen und ihre fast unbegrenzte Anpassungsfähigkeit sollen verdeutlichen, daß das Phänomen der Materialzerstörung durch intensivere Zusammenarbeit mit Fachleuten in starkem Maße begrenzt werden kann.

Biozide, richtig eingesetzt, beseitigen den Schadensverursacher, können aber ein erneutes Wachstum nur bei permanentem Einsatz verhindern, und der schadet der Umwelt!

NFV-Pflegeanlagen für Mineralölprodukte entziehen den Mikroorganismen den wichtigen Bestandteil für ihr Wachstum: das Wasser! ✂