

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-
СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

В.Ф. Строганов, Е.В. Сагадеев

БИОПОВРЕЖДЕНИЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Казань
2018

УДК 691
ББК 38.3
С86

Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В.

С86 Биоповреждение строительных материалов: Учебное пособие /В.Ф. Строганов, Е.В. Сагадеев.– Казань: Изд-во Казанск. гос. архитектур.-строит. ун-та, 2018. – 61 с.

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Казанского государственного архитектурно-строительного университета

В учебном пособии изложены основные аспекты проблемы биологического повреждения основных видов строительных материалов: бетонов, металлов, древесины, полимеров. Приведены сведения об основных видах биодеструкторов строительных материалов. Проанализированы имеющиеся экспериментальные подходы в области биоповреждения строительных материалов и, в частности, методы испытания материалов на биостойкость. Изложены методы защиты строительных материалов от биокоррозии, вызванной различными факторами эксплуатационного воздействия.

Пособие предназначено для магистров высших учебных строительных заведений, обучающихся по направлению подготовки «Строительство», профиль «Ресурсосберегающие технологии стеновых, отделочных и изоляционных материалов и изделий» и аспирантов, обучающихся по направлению подготовки 08.06.01 «Техника и технологии строительства», направленность (профиль) «Строительные материалы и изделия».

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор КНИТУ (КГТУ)

С.Ю. Гармонов

Кандидат технических наук, доцент КГАСУ

О.В. Спирина

УДК 691
ББК 38.3

© Казанский государственный
архитектурно-строительный
университет, 2018

© Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В.,
2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. Технологические аспекты процессов биоповреждения строительных материалов	5
2. Биодеструкторы строительных материалов	6
2.1. Бактерии	7
2.2. Микроскопические грибы	8
2.3. Метаболиты микроорганизмов	10
3. Факторы, влияющие на процессы биоповреждения	13
3.1. Химические факторы	14
3.2. Физические факторы	17
4. Биокоррозия строительных материалов и их защита от биоповреждения	19
4.1. Биокоррозия металлов	24
4.2. Биокоррозия бетонов	26
4.3. Биокоррозия древесины	31
4.4. Биокоррозия полимеров	34
4.5. Биокоррозия лакокрасочных материалов	37
4.6. Биокоррозия резины	40
4.7. Защита строительных материалов от биоповреждения	42
5. Методы испытаний строительных материалов на биостойкость	45
5.1. Испытания строительных материалов на биостойкость согласно ГОСТ	45
5.2. Эмпирические экспресс-методы определения и оценки биостойкости строительных материалов	50
5.3. Испытания строительных материалов на биостойкость в промышленных сооружениях	51
5.4. Моделирование процессов биоповреждения минеральных строительных материалов в растворах карбоновых кислот	52
Заключение	57
Список литературы	58

Введение

Проблема биологического повреждения различных материалов является весьма многогранной и охватывает все виды промышленности, включая космическую, авиационную, судостроительную, оборонную и строительную отрасли, что свидетельствует о важности и актуальности проблемы биологической коррозии, что, безусловно, вызывает большой научный и практический интерес.

Среди существующих видов коррозии (химическая, электрохимическая и др.) биологическая коррозия материалов в силу ряда объективных причин является наименее изученной. Механизмы биологической коррозии являются более сложными и многостадийными по сравнению с «чисто» коррозионными процессами, обусловленными только химическими агрессивными средами – кислотными, щелочными и соевыми.

Известно, что одной из наиболее значимых отраслей по влиянию биокоррозии является строительная отрасль. Биокоррозия минеральных строительных материалов, как правило, включает в себя комплекс различных факторов: микробиологических (образование колоний микроорганизмов), химических (коррозия), физических (температура, влажность), механических (образование микротрещин в материалах) и др.

Результатом процесса биокоррозии строительных материалов является:

- изменение окраски и появление плесневых пятен различного цвета на строительных изделиях и конструкциях;
- снижение эксплуатационных характеристик, приводящее к потере прочности и разрушению строительных изделий и конструкций;
- деструкция строительных изделий и конструкций, приводящая в итоге к их разрушению.

Сравнительно малое количество фундаментальных работ в области биокоррозии, препятствует разработке методических подходов для разработки механизмов и комплексных мероприятий по эффективной защите строительных материалов от биологической коррозии.

В этой связи чрезвычайно актуальным является вопрос разработки относительно простых, надежных и недорогих количественных методов оценки биоповреждения строительных материалов.

1. Технологические аспекты процессов биоповреждения строительных материалов

Приступая к рассмотрению технологических аспектов процессов биоповреждения строительных материалов, необходимо остановиться на основных терминах и определениях, применяемых в литературе.

Согласно Своду правил 28.13330.2012 «Защита строительных конструкций от коррозии» [1] вводятся следующие термины и определения.

Биоповреждение – изменение физических и химических свойств материалов вследствие воздействия живых организмов в процессе их жизнедеятельности.

Биодеструкция – совокупность разрушающих строительный материал химических и физических процессов, вызванных действием организмов.

Биодеструктор – организм, повреждающий материал.

Биологические агенты разрушения древесины – бактерии, грибы, насекомые, моллюски и ракообразные, разрушающие древесину.

Биоцидный раствор – раствор химического вещества (биоцида), способного уничтожать живые организмы.

Биоповреждение – это реакция окружающей среды, биосферы Земли на новые виды строительных материалов и изделий, которые вносит в нее человек [2, 3]. Конкретными «реагентами» биосферы являются практически все виды живых организмов земной флоры и фауны: микроорганизмы (бактерии), низшие и высшие растения, все виды грибов, лишайники, насекомые (термиты), ракообразные, моллюски, а также водоросли. Изменение физико-химических свойств, конструктивных характеристик, внешних качеств строительных материалов и изделий, вплоть до их полного разрушения, вызывается в первую очередь различными микроорганизмами. В литературе описаны различные группы микроорганизмов, специфичные для тех или иных субстратов, относящиеся к широкому кругу родов и видов [2, 4]. Это различного рода нитрифицирующие, тионовые, сульфатредуцирующие, цианобактерии, и плесневые грибы, продуцирующие органические кислоты (табл. 1.1).

Объектом атаки биодеструкторов являются как природные, так и искусственные строительные материалы, эксплуатируемые в условиях повышенной влажности: чаще всего это здания без соответствующей вентиляции, северные стены домов и памятников. Так, следы плесени

можно встретить на внутренних стенах церквей и монастырей, пищевых предприятий, плавательных бассейнов и жилых помещений. Плесневые грибы обнаружены также внутри египетских пирамид и храмов, этрусских гробниц, известковых пещер, где они росли за счет органических веществ, выщелачиваемых из почвы. В результате роста плесневые грибы выделяют метаболиты, которые меняют химическую структуру материала.

Таблица 1.1

Основные биодеструкторы строительных материалов [2, 4]

Материал	Мицелиальные грибы	Бактерии
Каучук и резины	<i>Aspergillus, Chaetomium, Cladosporium, Penicillium, Trichoderma</i>	<i>Bacillus, Mycobacterium, Nocardia, Streptomyces, Achromobacter, Pseudomonas</i>
Пластмассы	<i>Alternaria, Aspergillus, Chaetomium, Cladosporium, Penicillium, Trichoderma</i>	<i>Mycobacterium, Nocardia, Streptomyces, Achromobacter, Pseudomonas</i>
Лако-красочные покрытия	<i>Alternaria, Aspergillus, Cladosporium, Penicillium, Trichoderma, Aureobasidium</i>	<i>Flavobacterium marinum, Pseudomonas</i>
Бетон, камень, мрамор	<i>Aspergillus, Penicillium</i>	Нитрифицирующие, тионовые, цианобактерии, <i>Arthrobacter, Pseudomonas, Streptomyces</i>
Металлы и сплавы	<i>Aspergillus, Penicillium, Trichoderma, Auerobasidium</i>	<i>Crenothrix, Gallionella, Leptothrix, Acidithiobacillus, Sphaerotilus</i> , сульфатредуцирующие бактерии

Следует отметить, что в настоящее время существующий диапазон биоповреждаемых материалов значительно расширился. Это, очевидно, связано с тем, что с расширением номенклатуры выпускаемых строительных материалов и изделий биологические агенты приспособляются к новым условиям и приводят в негодность практически все, что создал человек: строительные материалы, лакокрасочные покрытия, клеи, резины, стекло и даже металлы.

2. Биодеструкторы строительных материалов

Строительные материалы в процессе эксплуатации подвержены коррозионным разрушениям, обусловленным жизнедеятельностью живых

организмов. К числу важнейших биодеструкторов относят: микроорганизмы (бактерии, плесневые грибы, актиномицеты и микроскопические водоросли), а также мхи, лишайники, некоторые высшие растения и животных. Наиболее агрессивными биодеструкторами строительных материалов являются микроорганизмы. На их долю приходится более 40% всех биоповреждений [5]. Ущерб, вызываемый микроорганизмами, исчисляется десятками миллиардов долларов ежегодно.

2.1. Бактерии

В биокоррозионном процессе участвуют бактерии многих видов, совместно обуславливающие биокоррозию. При биоповреждениях промышленных материалов, имеющих неорганическую природу, играет роль особенность многих бактерий существовать без использования органических веществ из окружающей среды. Бактерии, использующие в качестве источника энергии неорганические вещества, относятся к группе *литотрофных*. Эта группа бактерий получает энергию при окислении минеральных соединений, то есть является хемоавтотрофами. К таким бактериям относятся [2, 4]:

- а) водородные, окисляющие водород до H_2O ;
- б) нитрифицирующие, окисляющие аммиак до HNO_3 ;
- в) тионовые, окисляющие сероводород H_2S до элементарной серы или элементарную серу до H_2SO_4 , или сульфат железа (II) до сульфата железа (III);
- г) железобактерии, окисляющие двухвалентное железо до трехвалентного в нейтральной среде;
- д) метанобразующие, стимулирующие природный синтез метана из CO_2 и H_2 в анаэробных условиях;
- е) сульфатвосстанавливающие или сульфатредуцирующие (СВБ или СРБ), жизнедеятельность которых происходит за счет процесса восстановления сульфатов до сероводорода H_2S ;
- ж) нитратвосстанавливающие, вызывающие в почве процесс денитрификации – восстановления окисленных форм азота по схеме: нитрат – азот – аммиак.

Из литотрофных бактерий наиболее активными агентами биоповреждений являются сульфатредуцирующие, тионовые, нитрифицирующие и железобактерии.

Бактерии способны развиваться на поверхности различных материалов при содержании влаги более 90%. Их питание осуществляется благодаря способности использовать как органический, так и неорганический субстрат. Бактерии в коррозионном разрушении материалов также действуют на строительные материалы за счет продуцирования агрессивных метаболитов (органических кислот, перекиси водорода, сероводорода, аммиака и др.). Наиболее биоагрессивными бактериями являются тионовые (род *Thiobacillus*), нитрифицирующие (род *Nitrobacter*, род *Nitrospira*, род *Nitrococcus* и др.), сульфатредуцирующие (род *Desulfovibrio*, род *Desulfotomaculum*), железобактерии (род *Lipthothrix*, род *Sphaerotilus*, род *Ohrobium* и др.).

Следует отметить, что процесс биокоррозии бактериями строительных материалов может протекать как в кислородных (аэробных) условиях, так и в бескислородных (анаэробных) условиях. В коррозионном процессе участвуют бактерии многих видов, совместно обуславливающие биокоррозию. Часто анаэробные условия могут быть созданы деятельностью аэробных бактерий. При аэрации почвы восстанавливающие бактерии погибают, а окисляющие – развиваются. В природе аэробные и анаэробные бактерии существуют совместно. В почве наиболее интенсивная биокоррозия наблюдается в болотистых местах с рН среды 6,8–7,8, насыщенных органическими растительными остатками с пониженным содержанием кислорода. Уместно отметить, что поверхность таких металлических конструкций, как трубопроводы, становится анодной по отношению к участкам, контактирующим с более аэрированной почвой, и коррозия ускоряется. В анодных зонах происходит окисление гидроксида железа (II) железобактериями. Бактерии также могут инициировать коррозию меди, свинца и других металлов с образованием сульфидов.

2.2. Микроскопические грибы

Микроскопические грибы широко распространены в природе и встречаются во всех районах земного шара на различных растительных субстратах, реже – на субстратах животного происхождения. Они

принимают активное участие в разложении органических остатков и в почвообразовательном процессе [2, 4].

Грибы – это обширная группа микроорганизмов, объединяющая свыше ста тысяч видов [2, 4]. Грибы – особый вид организмов, похожий некоторыми свойствами и на растения, и на животных, и все же это ни то, ни другое. Пока грибы рассматривают как один из отделов растительного царства, но все большее число специалистов склонно относить их к самостоятельной группе живых организмов, отличающейся как от растений, так и от животных. Характерно, что в клетках грибов нет хлорофилла, как у обычных растений, поэтому они не могут сами синтезировать питательные вещества, а получают их в готовом виде (если от умерших организмов – сапрофиты, от живых организмов – паразиты).

Обследование зданий и сооружений, эксплуатируемых в условиях биологически агрессивных сред, показало наличие значительного количества плесневых грибов на поверхности строительных материалов. Согласно современным представлениям, грибы (*Fungi*) делят на две большие группы:

- слизевики, или миксомицеты (*Myxomycota*), вегетативное тело которых представлено голой плазменной массой с многочисленными ядрами или плотными скоплениями амёб;

- настоящие грибы (*Fumycota*), вегетативное тело абсолютного большинства которых представлено в виде гиф, образующих мицелий. Они представлены классами: хитридиомицеты (*Chytridiomycetes*), оомицеты (*Oomycetes*), зигомицеты (*Zygomycetes*), трихомицеты (*Trichomycetes*), аскомицеты (*Ascomycetes*), базидиомицеты (*Basidiomycetes*), несовершенные грибы дейтеромицеты (*Deuteromycetes, Fungi imperfecti*).

Наибольшее количество биоразрушителей строительных материалов относится к классу дейтеромицетов, они представлены такими родами, как *Geotrichum, Scopulariopsis, Alternaria, Cladosporium, Aspergillus, Fusarium, Paecilomyces, Penicillium, Trichoderma, Trichosporiella*.

Высшие грибы формируют плодовые тела, и их называют макромицетами (от греческого *makros* – большой и *mykes* – гриб). Например, шляпочные грибы, или базидиомицеты, являются макромицетами.

Низшие грибы являются микроскопическими организмами, не формирующими плодовых тел, и их нередко называют микромицетами (плесневыми грибами). Высокая деструктирующая активность

микромикетов обусловлена способностью адаптироваться к материалам различной химической природы, что связано, прежде всего, с наличием у них хорошо развитого, мощного и мобильного ферментативного аппарата. Видовое многообразие грибов, их высокая приспособляемость к условиям обитания приводит к тому, что объем материалов, повреждаемых грибами, значительно превышает объем разрушений, производимый бактериями.

Многочисленные группы грибов наносят большой экономический ущерб, повреждая древесину, все синтетические полимерные материалы, сталь, бетон, железобетон, силикатное стекло, кремнийорганические материалы, природную и синтетическую резину, лакокрасочные покрытия, асфальт, природный камень и другие строительные материалы.

Строение тела гриба. Вегетативное тело большинства грибов представляет собой грибницу, или мицелий, из ветвящихся нитей – гиф, толщина которых колеблется от 2 до 3 мкм. Такие грибы называют мицелиальными (еще их называют плесенями). Гифа представляет собой цилиндрическую трубочку, имеющую обычно 5–10 мкм в поперечнике. В оболочке гифы заключена многоядерная протоплазма, непрерывно образующая новые клетки на своем конце.

Из плотного сплетения гиф состоят так называемые плодовые тела грибов, в которых находятся органы размножения. Мицелий начинает свое развитие из спор, прорастающих при определенной температуре и влажности. Сначала спора набухает, поглощая влагу из окружающей среды, затем оболочка ее разрывается и появляется одна или несколько ростовых трубок, являющихся началом нового мицелия. Первое время развитие гиф идет за счет запасных веществ споры, а в дальнейшем – путем адсорбции питательных веществ из субстрата. В зависимости от характера роста различают субстратный и воздушный мицелии.

2.3. Метаболиты микроорганизмов

Метаболизм плесневых грибов протекает по типу окислительного брожения. Окислительное брожение – это биохимический ферментативный энергообразующий окислительно-восстановительный процесс, для протекания которого необходим кислород воздуха, и в котором имеет место неполное использование энергии перерабатываемого субстрата (продукты метаболизма плесневых грибов – органические карбоновые

кислоты – способны к дальнейшим окислительным превращениям). По первому признаку процесс *окислительного брожения* сходен с процессом обычного аэробного дыхания, но конечными продуктами настоящего аэробного дыхания является вода и углекислота, которые не могут дальше окисляться с выделением энергии; по второму признаку он подобен настоящему брожению, но последнее является анаэробным процессом, а окислительное брожение – аэробным. Окислительное брожение, вызываемое плесневыми грибами, может происходить только в случае, если у микроорганизмов есть особые ферменты – оксидоредуктазы, катализирующие окислительно-восстановительные реакции неполной деструкции углеводов в присутствии кислорода воздуха. В качестве промежуточных продуктов этого биохимического процесса образуются органические кислоты (уксусная, глюконовая, щавелевая, фумаровая, янтарная, лимонная и др.), вызывающие коррозию строительных материалов и конструкций.

В качестве пищевого субстрата для микроорганизмов в настоящее время выступают различные строительные и конструкционные материалы (металлы, бетон, полимерные материалы, резина, лаки, краски), в результате «колонизации» которых сапрофитами формируется своеобразная сборная группа бактерий и грибов-технофилов.

Биоповреждение строительных материалов и изделий плесневыми грибами происходит за счет механического разрушения разрастающимся мицелием, биозагрязнения и, главным образом, вследствие воздействия ферментов и органических кислот. Биоповреждение же бактериями происходит в основном за счет воздействия ферментов и протекания окислительно-восстановительных реакций.

Рассмотрим факторы, влияющие на процессы разрушения строительных материалов метаболитами микроорганизмов: ферментами, органическими кислотами.

Разрушение строительных материалов ферментами: общая характеристика ферментов. Все разнообразные и многочисленные биохимические реакции, протекающие в микроорганизмах в связи с обменом веществ, совершаются при участии ферментов – биологических катализаторов, вырабатываемых клетками организма.

Ферменты микроорганизмов обладают очень высокой каталитической активностью. Ничтожно малого количества фермента достаточно, чтобы вовлечь в реакцию значительную массу реагирующего вещества (субстрата). Ферменты действуют чрезвычайно быстро. Молекула фермента за одну минуту может вызвать превращение десятков и сотен тысяч молекул соответствующего субстрата.

Разрушение строительных материалов под влиянием ферментов происходит в результате различных реакций – окисления, восстановления, декарбоксилирования, этерификации, гидролиза и др.

Разрушение строительных материалов органическими кислотами

Сильнейшими агрессивными метаболитами микроорганизмов являются органические кислоты. Они вызывают быструю и глубокую деструкцию строительных материалов, как органических, так и неорганических, включая металлы.

Из культур плесневых грибов удалось выделить более сорока видов одно-, двух- и трехосновных органических карбоновых кислот [2, 6]. Установлено наличие в метаболитах микромицетов уксусной, пропионовой, масляной, фумаровой, янтарной, яблочной, молочной, лимонной, винной, глюконовой и щавелевой кислот. Грибы рода *Penicillium* выделяют главным образом лимонную и глюконовую кислоты, рода *Aspergillus* – лимонную, глюконовую и щавелевую, а род *Mucor* – янтарную, фумаровую и щавелевую.

Обычно один и тот же вид мицелиального гриба способен синтезировать разнообразные родственные кислоты. В зависимости от количества синтезируемых органических кислот все микромицеты можно условно разделить на три большие группы:

– грибы, выделяющие в окружающую среду относительно большое количество органических кислот (*Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*);

– грибы, продуцирующие небольшие количества кислот (к ним относится большинство других видов *Penicillium*, *Aspergillus*, *Trichoderma*);

– грибы, выделяющие в среду незначительные количества кислот (*Mucor sp.*, *Alternaria tenuis*).

Разные виды плесневых грибов, встречающихся на строительных материалах, выделяют в качестве продуктов своей жизнедеятельности целый комплекс кислот. Чаще всего в больших количествах плесневые грибы образуют такие одно-, двух и трехосновные карбоновые кислоты: уксусную, лимонную, янтарную, щавелевую, яблочную, глюконовую, фумаровую, молочную [2].

Конкретные механизмы деструкции отдельных видов строительных и конструкционных материалов органическими кислотами в большинстве случаев исследованы недостаточно.

Органическим кислотам принадлежит ведущая роль в разрушении лакокрасочных покрытий. Повреждающее действие лимонной, винной и фумаровой кислот проявляется уже при достаточно низких концентрациях (0,09–0,4%). Сильными разрушителями лакокрасочных покрытий являются пировиноградная, глюконовая, уксусная, щавелевая кислоты.

Особого внимания заслуживает коррозия металлов под влиянием органических кислот. В некоторых случаях под их действием металлы корродируют даже более интенсивно, чем при действии неорганических кислот. Выделяемые микроорганизмами органические кислоты, ферменты, пигменты и др. вызывают существенные изменения физико-механических, диэлектрических и др. характеристик строительных материалов, и в итоге резко ухудшают их технологические свойства.

Рассмотрев природу основных видов биодеструкторов строительных материалов, необходимо изучить воздействие факторов внешней среды, с которыми неразрывно связана жизнедеятельность микроорганизмов.

3. Факторы, влияющие на процессы биоповреждения

Развитие и жизнедеятельность микроорганизмов тесно связаны с условиями среды, в которой они обитают. Внешняя среда может стимулировать или подавлять рост биодеструкторов [2].

При решении основных проблем, связанных с микробиологическими повреждениями материалов, большое значение имеет знание физиологии микроорганизмов. Под физиологией понимают процессы обмена веществ организма со средой, его рост и развитие, реакцию на воздействие внешней среды и приспособление к ней.

Обмен веществ микроорганизмов представляет собой сложный комплекс разнообразных химических превращений веществ пищи, поступающей в клетки из внешней среды (субстрата). Процесс переработки питательных веществ, поступивших в клетку, называется *анаболизмом*. Процесс получения клеткой энергии для осуществления жизненных функций называется *катаболизмом*. Эти два процесса находятся в тесном взаимодействии, обуславливая рост, развитие и размножение организма.

Микроорганизмы растут и развиваются при наличии доступных исходных веществ, используемых для питания и получения энергии. Некоторые микроорганизмы обладают исключительной способностью приспосабливаться к использованию в процессе жизнедеятельности самых разнообразных субстратов, вызывая повреждение сырья, материалов и изделий различной химической и физической структуры.

Вместе с тем развитие микроорганизмов, помимо зависимости от источников питания и энергии, во многом обусловлено теми факторами окружающей среды, которые могут оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на их жизнедеятельность.

Рост микроорганизмов на строительных материалах тесно связан с условиями среды, в которой они находятся. Важное значение для обеспечения жизнедеятельности микроорганизмов имеют различные химические и физические факторы, среди которых определяющую роль играют источники питания, кислотность, влажность и температура среды.

3.1. Химические факторы

Источники питания. Для роста и размножения микроорганизмов необходимо присутствие в среде доступных источников энергии и исходных материалов для биосинтеза [2, 4]. Основой обмена веществ с окружающей средой являются два процесса: биосинтез веществ клетки (пластический обмен) и получение энергии (энергетический обмен). Оба процесса происходят в организме в виде сопряженных химических реакций, при протекании которых иногда используется одно и то же соединение.

Метаболизм включает поступление веществ в клетку и выделение продуктов обмена из организма в окружающую среду.

Состав необходимых веществ для роста микроорганизмов в первую очередь виден из химического состава клетки. Как уже отмечалось, 80–

90% общей массы клеток приходится на долю воды, поэтому ее присутствие в окружающей среде в доступной форме необходимо. В состав сухого вещества клетки в наибольшем количестве (95%) входят шесть элементов, называемых органогенами: С, N, P, S, H, O. Почти все микроорганизмы нуждаются также и в микроэлементах: Fe, Mn, Mg, Cu, Cl, K, Ca, Zn, Na и пр.

Источники углерода. В зависимости от используемого в конструктивном обмене источника углерода микроорганизмы делят на две группы: автотрофы и гетеротрофы.

Автотрофы (от греч. *autos* – сам, *trophe* – пища) используют в качестве единственного или главного источника углерода для синтеза органических веществ двуокись углерода (CO₂). Биосинтез органических веществ из CO₂ протекает с потреблением энергии. Одни автотрофы в этих целях используют световую энергию, другие – энергию химических реакций окисления неорганических соединений.

Гетеротрофы (от греч. *heteros* – другой, *trophe* – пища) в качестве источника углерода используют в основном органические соединения. Необходимую энергию они получают путем окисления органических соединений. Для гетеротрофов характерной особенностью является то, что для энергетического и пластического обмена часто используется одно и то же соединение, тогда как для других групп организмов существует различие между источником энергии и углерода.

Кислород и энергетический обмен у микроорганизмов. Синтез веществ клеток микроорганизмов из поступивших в нее питательных веществ и многие другие процессы жизнедеятельности протекают с затратой энергии. У автотрофов источником энергии служит либо видимый свет, либо энергия химических реакций, получаемая при окислении органических или неорганических соединений (NH₃, H₂S и др.).

Гетеротрофы получают энергию в процессе окисления органических соединений. Любое природное органическое вещество и многие синтетические могут быть использованы гетеротрофами.

В зависимости от возможности использования молекулярного кислорода в энергетических процессах микроорганизмы подразделяют на две группы:

- *аэробы*, которые окисляют органические вещества с использованием молекулярного кислорода;
- *анаэробы*, не использующие кислород в своих энергетических процессах.

Многие аэробные микроорганизмы, к которым относятся грибы, некоторые виды дрожжей, многие бактерии, подобно высшим организмам (растения, животные), окисляют органические вещества полностью до углекислого газа и воды. Процесс этот называется *дыханием*.

Анаэробные микроорганизмы подразделяют на *облигатные*, или безусловные, анаэробы, для которых кислород не только не нужен, но и вреден, и *факультативные*, или условные, анаэробы, среди которых различают два типа. Одни лучше развиваются в анаэробных условиях, хотя могут жить в присутствии кислорода, но не способны его использовать.

Для аэробных микроорганизмов характерно приостановление жизнедеятельности при недостатке кислорода. Например, в результате нехватки кислорода дереворазрушающие и деревоокрашивающие грибы сравнительно быстро погибают в древесине при ее затоплении во время сплавов. На этом принципе основано предохранение древесины от загнивания методом дождевания.

Кислотность среды. Реакция среды (рН), то есть степень ее щелочности или кислотности, оказывает большое влияние на жизнедеятельность микроорганизмов. Большое значение для развития микроскопических грибов имеет активная кислотность среды. От уровня кислотности среды зависит активность ферментов, образование витаминов, пигментов, токсинов и другие функциональные особенности грибов.

Величина рН среды влияет:

- на ионное состояние среды, следовательно, на доступность многих метаболитов и неорганических ионов для организма;
- на активность ферментов, в связи с чем может меняться биохимическая активность микроорганизмов;
- на электрический заряд поверхности клетки, что обуславливает изменение проницаемости клетки для отдельных ионов;
- на морфологию, например, мицелия, на размножение и образование грибами пигментов.

Жизнедеятельность каждого вида микроорганизмов возможна при прочих благоприятных условиях лишь в более или менее определенных границах рН среды, выше и ниже которых она угнетается. Большинство бактерий лучше развивается в зоне рН, равной 6,8–7,3, то есть в нейтральной или слабощелочной среде. За небольшим исключением бактерии не развиваются при рН ниже 4,0 и выше 9,0, но многие виды могут длительно сохранять свою жизнеспособность и при параметрах рН, отличающихся от приведенных.

Мицелиальные грибы могут развиваться в широком диапазоне рН от 1,2 до 11,0. Споры грибов прорастают в более узком интервале рН по сравнению с мицелием. Для большинства мицелиальных грибов наиболее благоприятна слабокислая среда с рН 5,0–6,0. Например, оптимальный рост дереворазрушающих грибов наблюдается при рН 3,0, тогда как верхняя граница их жизнедеятельности лежит в области рН 7,0–7,5. Как правило, грибы испытывают угнетение, если рН отклоняется в ту или другую сторону от оптимума. Очень кислая и очень щелочная реакции среды токсичны для большинства грибов. В большинстве случаев микроорганизмы изменяют рН среды, в которой они развиваются.

3.2. Физические факторы

Среди физических факторов окружающей среды, определяющих жизнедеятельность микроорганизмов, наиболее важными являются влажность, температура, освещенность и некоторые другие [2].

Влажность среды. Влажность среды оказывает огромное влияние на развитие микроорганизмов. В клетках большинства микроорганизмов содержится до 75–85% воды, с которой в клетку поступают питательные вещества и удаляются из нее продукты жизнедеятельности.

Потребность во влаге у различных микроорганизмов колеблется в широких пределах. По величине минимальной потребности во влаге для роста различают следующие группы микроорганизмов: гидрофиты – влаголюбивые (развиваются при относительной влажности более 30%), мезофиты – средневлаголюбивые (влажность 10–30%) и ксерофиты – сухолюбивые (влажность менее 10%). Преобладающее большинство бактерий – гидрофиты. Многие мицелиальные грибы и дрожжи – мезофиты, но имеются также гидрофиты и ксерофиты.

Влажность среды – важнейший фактор, определяющий жизнедеятельность плесневых грибов. Для большинства грибов минимальный уровень относительной влажности воздуха равен 70%; для бактерий – 95%. Почвенные грибы начинают развиваться при влажности выше 75%, а оптимум влажности составляет 90%. Относительная влажность воздуха изменяется в зависимости от температуры: с понижением температуры воздуха уменьшается его влагосодержание, и наоборот. В этой связи при снижении температуры в процессе хранения материалов имеющееся количество водяных паров в воздухе может оказаться выше предела его насыщения, что приводит к увлажнению поверхности материала и способствует развитию находящихся на нем микроорганизмов.

Любой субстрат (материал), способный к поглощению влаги, находится в состоянии влажностного равновесия с воздухом. Если влажность воздуха повышается, материал впитывает влагу, если уменьшается – отдает.

Температура среды. Температура среды – один из основных факторов, определяющих возможность и интенсивность развития микроорганизмов. Каждая группа микроорганизмов может развиваться лишь в определенных пределах температуры: для одних эти пределы узкие, для других – относительно широкие, и исчисляются десятками градусов [2].

Рост микроорганизмов возможен в широком диапазоне температур. Гриб *Serpula lacrymans*, повреждающий лесоматериалы, не в состоянии расти, если температура ниже +8 °С или выше +27 °С, оптимальное развитие его наблюдается при температуре +23 °С.

Значения минимальной и максимальной температур определяют границы, за которыми роста микроорганизмов не происходит, как бы долго ни продолжалась инкубация, а температура максимального их роста считается оптимальной.

На основании температурного диапазона роста микроорганизмов их подразделяют на три большие группы: психрофилы, мезофилы и термофилы.

Психрофилы (от греч. *психрос* – холод) – холодолюбивые микроорганизмы, хорошо размножающиеся и проявляющие химическую активность при относительно низких температурах. Для них характерны:

температурный минимум от $-(12-10)$ °С до 0 °С, оптимум при $-(10-15)$ °С и максимум – около -30 °С. К ним относятся, например, микроорганизмы, обитающие в почве полярных регионов, в северных морях.

Термофилы (от греч. *термо* – тепло) – теплолюбивые микроорганизмы, лучше всего развиваются при относительно высоких температурах. Температурный минимум для них составляет не ниже $+30$ °С, оптимум – $+(50-60)$ °С, максимум – около $+(70-80)$ °С. Термофилы встречаются в самонагревающихся скоплениях органических материалов (кучах древесных стружек, опилок) и являются причиной их самовозгорания.

Мезофилы (от греч. *мезос* – средний, промежуточный) – микроорганизмы, для которых температурный минимум составляет около $+(5-10)$ °С, оптимум $+(25-35)$ °С, максимум $+(45-50)$ °С. Большинство микроорганизмов, вызывающих повреждения материалов, относятся к мезофилам.

4. Биокоррозия строительных материалов и их защита от биоповреждения

Биокоррозию можно рассматривать самостоятельно, но чаще всего она протекает совместно с атмосферной или почвенной, в водных растворах или в электролитах; она инициирует и интенсифицирует эти виды коррозии. Биокоррозии подвержены как строительные и конструкционные материалы и изделия, так и подземные и надземные сооружения, оборудование нефтяной промышленности, трубопроводы при контакте с почвой и водными средами и др. Проблему защиты материалов от биокоррозии следует отнести к межотраслевой. В этой связи биокоррозия актуальна как для космических аппаратов, морских кораблей, так и для строительных сооружений.

В общем виде биокоррозию подразделяют на бактериальную, протекающую при наличии в почве и воде особого вида бактерий, и на микологическую (грибную), протекающую в атмосферных условиях, при контакте с почвой, при увлажнении поверхности, при наличии органических загрязнений, спор, мицелия и продуктов жизнедеятельности грибов. Причем микроорганизмы могут воздействовать даже на строительные материалы, обладающие высокой коррозионной стойкостью.

Как известно, микроорганизмы распространены повсеместно. Они населяют почву, воду, воздух [2, 4]. Но все же их основным местом

обитания является почва, а видовой состав и количество микроорганизмов зависят от ее природных и химических особенностей. Наиболее ими насыщен верхний слой почвы на глубине 5–15 см. Так, один ее грамм содержит до 10^8 единиц микроорганизмов [2]. Один грамм почвы может содержать десятки тысяч спор грибов, а общая длина гиф мицелия гриба может достигать ста метров и более [2]. Распределение различных групп микроорганизмов определяется типом почвы. Микроорганизмами-космополитами всех типов почв являются мицелиальные грибы родов *Penicillium*, *Aspergillus* и бактерии родов *Bacillus mycoides*, *Bacillus megaterium*.

Состав микроорганизмов в атмосферном воздухе зависит от их содержания в почве и воде, а также от времени года и метеорологических условий (температуры, относительной влажности, скорости ветра).

На основании всего вышесказанного можно сделать вывод, что механизм биодеструкции строительных материалов является весьма сложным многостадийным процессом и включает в себя ряд последовательных этапов [2].

Первый этап – перенос микроорганизмов на поверхность строительных материалов и конструкций. Перенос микроорганизмов осуществляется посредством воздушных потоков, несущих бактерии, мицелий и споры грибов с частицами почвы и опадающей листвой. Менее вероятен, но возможен путь переноса микроорганизмов посредством влаги атмосферного воздуха и с проникающими почвенными водами. Нельзя исключать также из рассмотрения и перенос микроорганизмов на поверхность строительных конструкций насекомыми: мухами, бабочками, жуками и пауками. В наибольшей степени явление переноса микроорганизмов наблюдается на поверхностях строительных материалов или изделий, непосредственно контактирующих или находящихся вблизи почвы, травы и листвы деревьев. Проникновение микроорганизмов с загрязненных поверхностей может носить также технологический характер при производстве и сборке строительных изделий и конструкций, а также при их ремонте и обслуживании. Микроорганизмы могут вноситься в состав строительных композиционных материалов в процессе их изготовления, например, при введении наполнителей, зараженных биологическими агентами. Один грамм минерального адсорбента поглощает

от ста миллионов до ста миллиардов чистых культур микроорганизмов [2]. Так, например, один грамм кварцевого песка фракции 20–100 мкм при рН среды 5,1 адсорбирует до пяти миллионов бактериальных клеток *Azotbacter chroococum*; такое же количество каолина при рН среды 5.6 поглощает до восьмидесяти миллионов клеток микроорганизмов, а один миллиграмм диатомита способен адсорбировать до пятисот тысяч бактерий. Многие виды микробиологического загрязнения непреднамеренно осуществляются самим человеком при выполнении операций технологического цикла, когда на поверхностях строительных материалов остаются смазочные масла, органические добавки, волокна тканей, частицы пыли и др.

Второй этап – адсорбция микроорганизмов (плесневых грибов) на поверхностях строительных изделий и конструкций. Как уже отмечалось выше, процесс адсорбции или точнее адгезии («клетка–субстрат») весьма сложен и зависит от строения, свойств микроорганизмов, характера поверхности и особенно степени ее шероховатости и гидрофобности, характера контакта между микроорганизмами и поверхностью материала, состояния окружающей среды: наличия кислорода в воздухе (аэробный режим), температурно-влажностных условий, рН среды на поверхности образца. Степень биоповреждения строительных материалов зависит от прочности сцепления клеток микроорганизмов с поверхностью образцов материалов (или с частицами органических загрязнений на них) и от условий эксплуатации строительных сооружений и конструкций.

Третий этап – прорастание спор (конидий) или вегетативных элементов микромицетов на субстрате. После заселения клетками микроорганизмов поверхности строительного материала они некоторое время не приступают к размножению, что может быть вызвано самыми различными причинами. В частности, при размножении плесневых грибов спорами требуется определенное время для их прорастания. Необходимо отметить, что вегетативные клетки микромицетов не сразу начинают размножаться на поверхности субстрата по причине неблагоприятных условий внешней среды, например, трудной усвояемости питательных веществ субстрата или органических загрязнений на нем.

Четвертый этап – развитие грибного мицелия на поверхности строительного материала с образованием микроколоний и их рост до размеров, видимых невооруженным глазом. Этот этап сопровождается появлением коррозионно-активных метаболитических продуктов и, в частности, органических карбоновых кислот и ферментов и локальным закислением поверхности образцов строительных материалов.

Пятый этап – накопление продуктов метаболизма, образующихся в результате жизнедеятельности микроорганизмов на поверхностях повреждаемых объектов, и начало физико-химического разрушения материалов. Как уже отмечалось выше, несовершенные грибы дейтеромицеты продуцируют десятки видов различных органических карбоновых кислот. Например, грибы рода *Aspergillus niger* продуцируют щавелевую, фумаровую, янтарную, малеиновую, яблочную, глюконовую, винную и молочную кислоты. Органические кислоты понижают рН на поверхности образцов строительных материалов, повышая, таким образом, агрессивность среды и стимулируют процессы биодеструкции. Кроме того, карбоновые кислоты, выделяемые микромицетами, служат источником питания для других видов микроорганизмов.

Микроорганизмы, выделяющие в окружающую среду окислительно-восстановительные и др. виды ферментов, играют большую роль в процессе биоповреждении полимерных строительных материалов. К наиболее активным ферментам микроорганизмов относятся оксидоредуктазы (каталаза, пероксидаза, полифенилоксидаза) и эстеразы (фосфатаза, липазы). Особенно существенный вклад вносят ферменты микроорганизмов в процесс низкотемпературной деструкции строительных материалов.

Шестой этап – стимулирование процессов биоразрушения строительных материалов за счет одновременного воздействия метаболитов микроорганизмов и факторов окружающей среды – влажности и температуры. Бактерии могут стимулировать процессы биокоррозии в широких интервалах температур, грибы – в широком интервале относительной влажности.

Седьмой этап – синергизм биоразрушений, который происходит как результат воздействия ряда внешних факторов и взаимного

стимулирования процессов разрушения при развитии биоценоза микроорганизмов на поверхности материала. Синергизм биоповреждений возможен при взаимодействии различных групп, родов и видов микроорганизмов. В процессе жизнедеятельности одни микроорганизмы подготавливают условия для развития других видов. Так, например, известен рост грибов одного вида на погибающих колониях грибов другого вида [2]. Это обстоятельство может способствовать накоплению продуктов метаболизма и усилению эффекта биоповреждения. Борьба с биокоррозией на этой стадии биоповреждения строительного материала носит запоздалый характер и во многом бесполезна.

Таким образом, анализируя этапы, отражающие механизм биоповреждения, необходимо отметить, что в основном процессы биоразрушения строительных материалов начинаются с пятого этапа биоповреждения – накопления продуктов метаболизма микроорганизмов и их непосредственного влияния на строительный материал. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что основную роль в биоразрушении строительных материалов играют метаболиты микроорганизмов в совокупности с факторами внешней среды. Это обстоятельство необходимо учитывать при оценке биостойкости строительных материалов.

Результатом роста микроорганизмов на поверхности строительных материалов является ухудшение их физико-механических и эксплуатационных характеристик (снижение адгезии между отдельными компонентами материала, снижение прочности и т.д.) и изменение их внешнего вида (обесцвечивание, вспучивание, расслоение поверхности, образование пигментных пятен самого различного вида, появление специфического запаха и т.д.). Кроме того, развитие плесневых грибов стимулирует биофизические и биоэлектрические коррозионные процессы.

Интенсивность протекания процессов биокоррозии определяется, таким образом, видом биодеструктора, а также, структурой, химическим составом материалов и составляющих их компонентов, технологией изготовления, степенью «старения», наличием в строительном материале минеральных и органических загрязнений и биозащитных компонентов.

Высокая приспособляемость микроорганизмов к условиям обитания и источникам питания делает, таким образом, невозможным получение биостойких строительных материалов на достаточно долгий период времени и унификацию средств биозащиты.

Анализируя проблему биоповреждения, необходимо более подробно остановиться на биокоррозии основных видов строительных и конструкционных материалов и их защите от биоразрушения.

4.1. Биокоррозия металлов

Наиболее часто биокоррозия металлов и сплавов обуславливается действием следующих видов грибов: *Aspergillus niger*, *Aspergillus amstelodami* и *Penicillium cyclopium*, а также бактерий: тионовых, сульфатвосстанавливающих, железобактерий и нитрифицирующих бактерий.

Следует отметить, что среди конструкционных материалов индивидуальные металлы и сплавы наиболее устойчивы в отношении микробиологических повреждений. Грибная биокоррозия металлов обычно протекает в атмосферных и почвенных условиях, как правило, в местах с ограниченным воздухообменом. Биокоррозия металлов под действием грибов носит вторичный характер. Грибы поселяются и развиваются на органических материалах, контактирующих с металлом, а затем мицелий, распространяясь на металл, вызывает биокоррозию своими метаболитами (органическими кислотами и ферментами). В результате жизнедеятельности микроорганизмов на поверхности металла формируется специфическая агрессивная среда: прежде всего, падает значение рН среды на поверхности металла, разрушается его пассивная пленка, происходит увеличение термодинамической вероятности протекания анодного процесса. Удерживая на поверхности металлов влагу и выделяя органические кислоты, грибы способствуют коррозии металлических изделий. Продукты коррозии, а также мицелий грибов вызывают появление электролитов на поверхности металлов, что и приводит к развитию электрохимической коррозии. Грибостойкость металлических изделий и конструкций определяется структурой их поверхности: большая пористость и шероховатость создают наиболее благоприятные условия для развития грибов. Плесневые грибы способны инициировать и резко интенсифицировать различные виды коррозии. Многие бактерии могут инициировать коррозию даже обычно

коррозионно-стойких металлов и сплавов, таких, например, как медь, свинец и др. Грибная коррозия наиболее часто проявляется на технических изделиях (оборудование, приборы, сложные узлы и агрегаты), в которых металлические детали контактируют с органическими материалами, способствующими развитию грибов [2, 4].

Колонии микроорганизмов могут создавать на поверхности металлов наросты и пленки мицелия или слизи, под которыми может развиваться язвенная (питтинговая) коррозия в результате разности электрических потенциалов на различных участках поверхности металла.

Предлагается двухстадийный механизм биовоздействия грибов на металлы. На первой стадии процесса происходит внедрение гифов гриба в доступные участки поверхности металла. Большое значение здесь имеет состояние поверхности, качество защитного покрытия, наличие предварительного повреждения в результате атмосферной коррозии, контакт металла с материалами, являющимися питательным субстратом для грибов. На второй стадии происходит действие продуктов метаболизма на металл, в особенности, органических кислот. Увеличение скорости коррозии металлических изделий и конструкций в присутствии грибов происходит вследствие активирования или разрушения защитных и пассивных пленок на поверхности металлов.

Наиболее часто биокоррозия металлов и сплавов вызывается также действием сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ) родов *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*, (осуществляющих восстановление сульфатов до сероводорода), тионовых бактерий рода *Tiobacillus* (окисляющих серу и ее соединения до серной кислоты) [7], железобактерий рода *Callionella* и *Sperotilus* (окисляющих двухвалентное железо до трехвалентного в нейтральной среде), а также бактерией *Pseudomonas aeruginosa*.

Другим бактериальным агентом, наиболее часто вызывающим биокоррозию металлов и сплавов, являются тионовые бактерии рода *Tiobacillus*. При участии данных бактерий в природных условиях происходит окисление сульфидов и выщелачивание металлов. Роль тионовых бактерий как фактора, усиливающего образование агрессивных сред, очень велика. Тионовые бактерии, обладающие мощным ферментативным аппаратом, по своей окислительной активности могут конкурировать с агентами процессов химического окисления сульфидов

металлов, элементарной серы, сульфата закиси железа. Известно, что скорость бактериального окисления дисульфида железа в условиях кислой среды в миллионы раз выше скорости химического окисления [2].

4.2. Биокоррозия бетонов

Приступая к рассмотрению процессов биокоррозии бетонов, необходимо остановиться на основных терминах и определениях, применяемых в литературе. Согласно ГОСТ 30515-97. «Цементы. Общие технические условия» [8] вводятся следующие термины и определения.

Цемент – порошкообразный строительный вяжущий материал, который обладает гидравлическими свойствами, состоит из клинкера и, при необходимости, гипса или его производных и добавок.

Портландцемент – цемент, полученный на основе портландцементного клинкера.

Цементный клинкер – продукт, получаемый обжигом до спекания или плавления сырьевой смеси надлежащего состава и содержащий, главным образом, высокоосновные силикаты и (или) высоко- или низкоосновные алюминаты кальция.

Портландцементный клинкер – клинкер, состоящий преимущественно из высокоосновных силикатов кальция, а также алюминатов и алюмоферритов кальция.

Цементное тесто – однородная пластичная смесь цемента с водой.

Цементный раствор (цементно-песчаный раствор) – однородная смесь цемента, кварцевого песка и воды в любых соотношениях.

Водоцементное отношение (сокращенно В/Ц) – отношение массы воды затворения к массе цемента.

Затворение цемента – смешивание цемента с водой.

Гидратация цемента – химическое взаимодействие цемента с водой с образованием кристаллогидратов.

Твердение цементного теста – процесс формирования прочной структуры цементного камня.

Цементный камень – материал, образующийся в результате гидратации и твердения цемента.

Бетон – искусственный каменный строительный материал, получаемый в результате твердения правильно подобранной, тщательно перемешанной

и уплотненной смеси вяжущего вещества (цемент), воды, заполнителей и др. (в случае необходимости) специальных добавок.

Как уже отмечалось выше, биологическая коррозия – это прямое или косвенное воздействие низших форм живых организмов (бактерий, плесневых грибов, морских водорослей, лишайников, мхов и т.д.), влияющих и на внешний вид, и на физико-механические свойства бетона.

Несмотря на то, что в современном промышленно-гражданском строительстве используются различные методы повышения коррозионной стойкости бетона, проблема биокоррозии материала в условиях ухудшающейся экологии, агрессивности техногенных сред становится все более актуальной для изделий и конструкций из бетона и железобетона.

Биостойкость бетонных и железобетонных изделий и конструкций зависит в значительной степени от их структуры, которая формируется в процессе твердения [2]. Структура цементного камня и бетона определяется соотношением твердой и жидкой фаз в цементном тесте и бетонной смеси (водоцементным отношением), качеством и гранулометрическим составом заполнителей, тонкостью помола и видом цемента, характером контактной зоны. Направленно формируя ту или иную структуру, можно в широких пределах изменять свойства бетонов и повышать их долговечность. Главная особенность структуры цементных бетонов заключается в высокой степени ее неоднородности, в наличии раздела фаз различных материалов, в наличии пор и микротрещин, а также в разном количественном содержании компонентов бетона, отличающихся по химическим, физико-химическим и физико-механическим свойствам. Цементный бетон – это многоструктурное твердое тело. В бетонах выделяют три типа структуры (уровня): микроструктуру – структуру цементного камня; мезоструктуру – структуру цементно-песчаного раствора; макроструктуру – структуру бетона как систему из заполнителя и цементно-песчаного раствора. Микроструктура цементных бетонов может быть трех типов: коагуляционная, конденсационная и кристаллизационная. Коагуляционная структура наблюдается в свежесозданном цементном тесте. Конденсационная структура формируется за счет слабых молекулярных сил типа Ван-дер-Ваальса. В процессе твердения эта структура постепенно переходит в кристаллизационную. Компоненты этой структуры бетона связаны между собой химическими ковалентными, ионно-ковалентными и ионными связями. Именно эти химические связи и обеспечивают долговечность цементным бетонам.

Строение и взаимосвязь структурных элементов, размеры и характер пор и капилляров, соотношения между фазовыми составляющими зависят от минералогического состава цемента, количества воды затворения, технологии укладки, времени и режима твердения и других факторов [2]. Цементный камень является капиллярно-пористым телом и представляет собой трехфазную гетерогенную систему, состоящую из твердой, жидкой и газообразной фаз. Твердая фаза цементного камня формируется из продуктов гидратации минералов и оставшихся непрогидратированными зерен исходного цемента (клинкерный фонд). Цементный камень – система нестабильная. В ней постоянно протекают химические, физико-химические превращения.

Как уже отмечалось выше, активность действия микроорганизмов на бетоны и строительные растворы зависит от плотности этих материалов, связанной с количеством воды затворения. Так, наибольшая степень биоповреждения отмечается у образцов минеральных строительных материалов с бóльшим водоцементным отношением. Чем выше водоцементное отношение, тем больше воды в образце и тем выше его пористость, чем меньше водоцементное отношение, тем прочнее бетон [2]. Теоретически для гидратации цемента достаточно $V/C = 0,2$, однако у такого бетона слишком низкая пластичность, поэтому на практике используются $V/C = 0,3–0,5$. Композиции цементно-песчаных образцов с $V/C = 0,3$ оказались непроницаемы для бактерий, в отличие от остальных составов цементно-песчаных растворов. Образцы цементно-песчаного раствора с $V/C = 0,8$ показали наибольшую степень инфицирования микроорганизмами [2]. Приведенные результаты свидетельствуют о недопустимости применения на практике цементно-песчаных растворов и бетонов с высоким водоцементным отношением во избежание опасности инфицирования строительных конструкций микроорганизмами.

Анализ литературных данных [2, 4] свидетельствует, что наиболее благоприятной средой для развития микроорганизмов являются строительные композиты на основе гипсовых вяжущих, характеризующихся оптимальным значением щелочности, а цементные композиты, благодаря высокой щелочности, менее благоприятны для развития микроорганизмов. Однако следует отметить, что в процессе длительной эксплуатации они подвергаются карбонизации, и далее в ходе реакции карбонизации гидроокись кальция $Ca(OH)_2$ в присутствии влаги

взаимодействует с углекислым газом воздуха с образованием нерастворимого в воде карбоната кальция CaCO_3 . Это приводит к снижению щелочности поверхности бетона и заселению ее микроорганизмами. Обычно значение рН поровой воды в бетоне находится в пределах от 10,5 до 11,5, но если вследствие карбонизации оно уменьшается до 9 и ниже, то начинается биокоррозия как арматуры, так и самого бетона. Кроме того, повышение пористости строительных материалов вызывает усиление их поражения плесневыми грибами.

Биоповреждения неорганических строительных материалов, к которым относится бетон, преимущественно сводятся к нарушению сцепления составляющих компонентов этих материалов в результате воздействия минеральных или органических кислот бактериального или грибного происхождения. Бетонные сооружения разрушаются вследствие химических реакций между цементным камнем и продуктами жизнедеятельности микроорганизмов.

Основными факторами, определяющими коррозионную стойкость бетона, являются: вид, активность, тонкость помола и гранулометрический состав цемента; условия твердения бетона; вид и количество поверхностно-активных пластифицирующих и воздухововлекающих добавок. Грибостойкость строительных композитов на минеральной основе в основном определяется щелочностью среды и их пористостью.

Известно, что наиболее часто биокоррозия бетонных и железобетонных конструкций обуславливается действием различного рода бактерий: сульфатовосстанавливающих, тионовых, железобактерий и нитрифицирующих бактерий, продуцирующих сероводород и неорганические кислоты. Так, первые упоминания о возможном участии бактерий в коррозии бетона относятся к 1901 году [2]. При обследовании бетонного водопроводного канала в поверхностном слое поврежденного бетона были обнаружены нитрифицирующие бактерии, из более глубоких слоев выделены *Vibrio desulfuricans*, *Micrococcus radiates* и *Bacterium croceum*. Было установлено, что из трех видов бактерий только *Bacterium croceum* наиболее сильно разрушает бетон.

Согласно двухступенчатой схеме биокоррозии канализационных бетонных труб, механизм воздействия микроорганизмов на бетон можно представить следующим образом [2]. Как уже отмечалось выше, при

твердении бетон покрывается защитной пленкой, образованной двууглекислым кальцием CaCO_3 . Пока пленка цела, она препятствует диффузии воды внутрь бетонной кладки и тем самым защищает бетон от разрушения. Согласно этой схеме, на первой стадии биокоррозии первичным коррозионным агентом является H_2S , образуемый, главным образом, анаэробными сульфатредуцирующими бактериями. При этом pH среды на поверхности бетона составляет 11–9. На второй стадии биокоррозии интенсивно развиваются аэробные тионовые бактерии вида *Thiobacillus*, окисляющие сероводород и другие серосодержащие соединения (молекулярную серу, тиосульфат, политионаты) до сульфатов. Таким образом, на конечном этапе коррозии образуется серная кислота, и pH среды на поверхности бетона снижается до 9–5. Тионовые бактерии, поселяющиеся на поверхности карбонатного слоя, за счет образуемой ими серной кислоты растворяют защитную карбонатную пленку бетона и разрушают его поверхность. Далее открывается доступ сульфатов в глубину структуры бетона и происходит образование комплекса гидросульфоалюмината кальция (этtringита) $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \times 26\text{H}_2\text{O}$, сопровождающееся увеличением в объеме, что влечет за собой растрескивание и разрушение бетонной конструкции.

Таким образом, коррозия бетонных канализационных труб наступает в результате функционирования специфического биоценоза: сульфатредуцирующих бактерий, восстанавливающих сульфат-ион до сероводорода; тионовых бактерий, окисляющих сероводород до серной кислоты, непосредственно разрушающей бетон.

Наиболее часто биокоррозия бетонных и железобетонных конструкций обуславливается действием следующих видов грибов: *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Mycelia sterilia* и др. [9]. Как уже отмечалось выше, разрушающее действие микромицетов на бетон обусловлено агрессивным воздействием метаболитов грибов на отдельные компоненты материалов [10]. Продуктами жизнедеятельности микроорганизмов, поселяющихся на поверхности бетона, является спектр одно-, двух- и трехосновных низкомолекулярных органических карбоновых кислот [2]. Максимальное продуцирование кислот культурами грибов наблюдается при температурах до 40 °С и низких значениях pH

среды [2]. Все вышеперечисленные органические кислоты в процессе жизнедеятельности выделяются микроорганизмами в достаточно больших количествах, образуя на внешней поверхности бетона агрессивную кислотную «пленку» с достаточно низким значением pH среды. При взаимодействии карбоновых кислот с бетоном происходит высвобождение ионов магния и кальция, и на его поверхности протекают реакции комплексообразования [10]. Эти процессы обуславливают появление микротрещин, которые с течением времени постепенно расширяются и углубляются. При проникании в микротрещины дождевой воды в зимний период времени она замерзает, трещины постепенно увеличиваются в размере, и коррозия, таким образом, прогрессирует. По-видимому, именно процесс биоповреждения инициирует процесс разрушения поверхности бетона и, соответственно, коррозию бетонных и каменных конструкций [10]. Показано, что скорость химических реакций на поверхности минеральных строительных материалов определяется диффузией микроорганизмов и продуктов их метаболизма в структуру материала [2]. Определяющим фактором в процессе распространения микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности является диффузия культуральной жидкости в структуру минерального материала.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что для защиты бетонных и железобетонных конструкций необходимо разработать комплекс мер по защите их от биоповреждения.

Рассмотрев основной строительный материал – бетон, следует рассмотреть и другой важнейший и «исторически более первый» строительный материал, которым является древесина.

4.3. Биокоррозия древесины

Древесина – ценный, веками используемый строительный материал. У нее немало достоинств: она легко обрабатывается, обладает ценными эксплуатационными качествами, может быть использована самостоятельно и в сочетании с другими материалами [11]. Важна химическая и биологическая стойкость сухих деревянных конструкций, не укрепленных металлом.

Древесина наряду с металлами (и совместно с металлами – нагели) и силикатными материалами (бетон, кирпич) составляет группу самых распространенных материалов, применяемых человеком [2]. Ежегодно в

России заготавливается около 200 млн м³ древесины, а ее расход в строительстве в два раза превышает по объему расход сборного железобетона. Однако в отличие от металлов и силикатных материалов, являющихся неорганическими веществами, древесина имеет и существенный недостаток – будучи органическим материалом природного происхождения, она служит источником углеродного питания для живых организмов и при определенных условиях подвергается воздействию биологических агентов – дереворазрушающих грибов и насекомых.

Деревянные конструкции и сооружения служат многие десятки и даже сотни лет. Они экологически чисты, радиопрозрачны, химически стойки и не оказывают отрицательных воздействий на биологическую активность человека и животных по сравнению с каменными, железобетонными и пластмассовыми конструкциями. Однако следует отметить, что если при проектировании строительных конструкций не учитывать отрицательных эксплуатационных качеств древесины (высокую влажность, «закупорку влаги» из-за отсутствия надежного проветривания и просушивания и др.) и не предусматривать меры по предотвращению условий, способствующих развитию дереворазрушающих грибов и разрушению древесины при возведении и эксплуатации деревянных зданий и сооружений, последние могут быстро выйти из строя. Например, пол из влажных досок, покрытый линолеумом, перекрытие из сырой древесины, которое не «дышит» или закрыто штукатуркой, разрушаются уже через один-два года.

Важным фактором при использовании древесины в различных изделиях и конструкциях являются знания, которые необходимо учитывать при их изготовлении: структура древесины, механизмы и условия ее разрушения и способы ее защиты.

Известно, что деревянные конструкции при определенной температуре, влажности и других факторах подвергаются гниению в результате разрушения грибами, а также жуками-точильщиками и иными видами древооточцев [2].

Наибольший ущерб древесине причиняют дереворазрушающие грибы, большинство из которых принадлежит к классу базидиомицетов. К их числу относятся домовые грибы родов *Serpula*, *Coniophora*, *Corilus*,

Fomitopsis, почвенные грибы родов *Serpula*, *Corilus* и др., атмосферные грибы *Gloeophyllum*, *Fomitopsis* и аэроводные грибы *Cheatomium*, *Coniothecium*, *Ceratocystis* и др. [11]. Дереворазрушающие грибы разрушают структурные компоненты – клеточные стенки древесины. Они поражают живую древесину, влажные и сырые древесные материалы и изделия из них. Среди них имеются виды, лучше усваивающие целлюлозу, и виды, которые усваивают и целлюлозу, и лигнин, и гемицеллюлозу. Домовые грибы быстро развиваются в непроветриваемых подвалах отапливаемых построек, в местах протечек и т.п. Почвенные дереворазрушающие грибы вызывают разрушения деревянных столбов, свай и опор мостов, шпал, деревоземляных сооружений, длительно находящихся в условиях повышенной влажности. Аэроводные дереворазрушающие грибы вызывают гниение изделий и сооружений из древесины, систематически орошаемых водой, например, оросителей градирен.

Среди грибов, вызывающих биоповреждения древесины, выделяют три основные группы:

- грибы поверхностной плесени (плесневые);
- деревоокрашивающие;
- дереворазрушающие.

Грибы не имеют хлорофилла, поэтому для своей жизнедеятельности они используют органические вещества, созданные другими организмами.

В зависимости от способа извлечения органических веществ для питания, грибы делятся на основные группы: *паразиты* и *сапрофиты*. К первой группе относятся грибы, развивающиеся на растущих деревьях. Ко второй – грибы, развивающиеся только на мертвой древесине, а также на органических остатках растительного или животного происхождения. Грибы, разрушающие только древесину в строительных конструкциях, относятся к *сапрофитам*. Всего существует около шестидесяти видов дереворазрушающих грибов.

Биологическая сущность разрушения древесины грибами состоит в том, что они развиваются за счет клетчатки древесины, состоящей в основном из целлюлозы (40–50%) и веществ, содержащихся в клетках: дубильных, белковых, красящих. Вследствие развития дереворазрушающих грибов, питающихся древесиной, она гниет, высыхает,

растрескивается. Древесина начинает гнить при определенных условиях: влажности выше 20%, температуре от 25 до 35 °С, застойном воздухе и заражении ее грибами.

В зависимости от характера и условий эксплуатации различают медленный (хронический) и быстрый (острый) тип биоповреждений древесины.

К медленному типу относятся случаи биоповреждения древесины, находящейся в контакте с атмосферой (кровля и стены домов, настилы, платформы и т.п.), и в более «тяжелых» условиях – в контакте с почвой (опорные столбы, сваи, нижние венцы домов и т.п.). При условии отсутствия конструктивных погрешностей и при правильной эксплуатации такие повреждения могут развиваться десятки лет.

Случаи быстрых биоповреждений древесины происходят, как правило, в результате строительных и конструкционных ошибок и нарушений правил эксплуатации, например, при плохой гидроизоляции от грунта, недостаточной вентиляции подполья, неисправностей водостоков, протечек кровли и др.

Другим важным строительным материалом являются полимерные материалы.

4.4. Биокоррозия полимеров

В связи с широким внедрением в строительную отрасль полимерных материалов (ПМ) и полимерных композиционных материалов (ПКМ) все более актуальной становится проблема биоповреждения строительных материалов на их основе. Биоповреждение ПКМ может быть вызвано как плесневыми грибами, так и продуктами их жизнедеятельности. Известно, что свыше 60% используемых в строительстве полимерных материалов не обладают достаточной микробиологической стойкостью [2, 12].

Наиболее часто биокоррозия полимеров вызывается действием следующих видов грибов: *Aspergillus wamori*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*, *Trichoderma sp.*, *Aspergillus amstelodami*, *Aspergillus flavus*, *Chaetomium globosum*, *Trichoderma lignorum*, *Cephalosporium aeremonium*, *Penicillium sp.*, *Rhizopus nigricans*, *Fusarium roseum*, *Neurospora sitophila* [2].

Биоповреждение ПКМ плесневыми грибами прежде всего проявляется в изменении внешних признаков и эстетических свойств: потускнение и обесцвечивание окраски, изъязвление поверхности и др.

Кроме того, происходит потеря функциональных характеристик ПКМ: изменение диэлектрических параметров, поверхностного сопротивления, твердости и др. Повреждения ПМ часто носят поверхностный характер и проявляются только в обрастании мицелием, после удаления которого заметного влияния на рабочие характеристики материала или изделия отмечено не будет. В других случаях биоповреждения могут носить более глубокий характер, когда наряду с изменением внешнего вида меняются физико-химические, физико-механические и другие свойства материалов. Кроме того, плесневые грибы синтезируют пигменты, которые вызывают пигментацию светлоокрашенных ПМ и изделий. В результате, даже после уничтожения колоний микроорганизмов на ПМ их поверхность остается тусклой, пятнистой, с кажущейся «грязью» на ней.

Процесс биоповреждения ПМ происходит, как правило, одновременно с процессом их старения под действием внешних факторов окружающей среды (солнечная радиация, перепады температур и влажности воздуха и т.д.). Установлено, что старение материалов также влияет на их стойкость к плесневым грибам. Причем степень влияния зависит от длительности воздействия факторов, вызывающих старение в атмосферных условиях. Доказано, что причиной снижения грибостойкости эластомерных материалов являются факторы климатического и ускоренного термического старения, вызывающие структурно-химические превращения этих материалов.

Полимерные строительные материалы, как и многие другие полимерные композиционные материалы, представляют собой композиции, состоящие из полимеров и различных добавок к ним: наполнителей, стабилизаторов, пластификаторов, окрашивающих агентов. Подсчитано, что из числа повреждений, вызываемых микроорганизмами, на детали из пластмасс приходится более 25% [13]. Однако рассматривать биоповреждения пластмасс следует дифференцированно, покомпонентно, так как биостойкость каждого из них может отличаться от биостойкости другого. Следует также иметь в виду возможность синергетического эффекта, то есть возможность влияния компонентов друг на друга, с повышением или понижением эффекта собственной биостойкости. Как отмечалось выше, ПМ имеют различную биостойкость в зависимости от химической структуры макромолекулы, длины полимерной цепи, наличия боковых разветвлений и др. Большинство ПМ, как синтетических, так и

природных, весьма нестойки по отношению к биоповреждениям. Легко разрушаются ПМ, макромолекулы которых представляют собой углеводородные цепи (полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, натуральный и синтетический каучуки). Полимеры, в макромолекулах которых часть атомов водорода замещена другими атомами или атомными группировками, как правило, более стойки к биоповреждениям. Так, полистирол (каждый четвертый атом водорода в цепочке полиэтилена замещен на бензольное кольцо) устойчивее полиэтилена, поливинилхлорид (ПВХ – каждый четвертый атом водорода замещен на хлор) также более стоек, чем полиэтилен. Дальнейшее замещение (поливинилиденхлорид – в нем каждый второй атом водорода замещен на атом хлора) приводит к еще большей устойчивости материала. Одним из самых биостойких ПМ является политетрафторэтилен. Полимеры, макромолекулы которых в основной цепи наряду с атомами углерода содержат и другие атомы – кислорода, азота, более устойчивы, чем углеводородные цепи. Особенно стойкими являются полимеры, в цепях макромолекул которых атомов углерода нет вообще. Это кремнийорганические и элементоорганические полимеры. Они не только сами не подвергаются биокоррозии, но и могут служить защитным средством для бионестойких ПМ. Эта особенность используется в строительной практике: лаками на основе кремнийорганических и элементоорганических полимеров покрывают строительные изделия, склонные к биокоррозии.

Одним из важных компонентов в составе многих ПМ являются пластификаторы. Как правило, пластификаторами служат сложные эфиры дикарбоновых и поликарбоновых алифатических и ароматических кислот. Содержание пластификаторов обычно составляет 30–50% от массы ПМ, поэтому от их биостойкости в большой мере зависит и биостойкость всего материала. Проведенные исследования стойкости к поражению плесневыми грибами наиболее распространенных пластификаторов ПМ – эфиров фталевой и адипиновой кислот, показали, что эфиры фталевой кислоты (бензол-1,2-дикарбоновая кислота) являются более биостойкими, чем эфиры адипиновой кислоты (алифатическая 1,4-бутандикарбоновая кислота) [13]. Еще более низкой грибостойкостью обладают эфиры другой алифатической кислоты – себациновой (1,8-октандикарбоновая кислота).

Другим важным компонентом ПМ являются наполнители, которые вводят в композиции для придания соответствующих технологических и технических характеристик, в том числе – прочностных свойств. Наиболее устойчивы минеральные наполнители. Наполнители же из природных органических продуктов микробиологически неустойчивы [2]. К их числу относятся древесная мука, бумага. Однако их низкая грибостойкость не всегда может оказать решающее влияние на биостойкость, например, у древесных пластиков. В то же время такие биостойкие наполнители, как стекловолокно и асбест, не гарантируют биостойкости стеклопластиков и асбoplastиков, хотя и не ухудшают эти свойства.

Некоторые целевые (функциональные) добавки к полимерным материалам (термостабилизаторы, светостабилизаторы, антиоксиданты и др.), которые вводят в состав композиций для повышения устойчивости и стабильности свойств полимеров, могут выполнять также функцию биоцидов.

4.5. Биокоррозия лакокрасочных материалов

Микробиологические повреждения лакокрасочных материалов (ЛКМ) – наиболее часто встречающиеся биоповреждения [2, 12]. Основными агентами микробиологических повреждений ЛКМ являются плесневые грибы. Наиболее часто биокоррозия ЛКМ вызывается действием грибов следующих родов: *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Trioderma*, *Alternaria*, *Cephalosporium*, *Pullularia*. Бактериальные поражения встречаются существенно реже и вызываются бактериями родов *Pseudomonas*, *Flavobacterium* [2, 12].

Характерные признаки грибного биоповреждения ЛКМ – это появление серо-зеленых, бурых, темных и др. окрашенных пятен и налетов плесени мицелия грибов и бактериальной слизи на окрашенных поверхностях в местах с повышенной влажностью, растрескивание и отслаивание покрытий, образование бугров и отверстий и др. Бактериальные поражения встречаются существенно реже, они характеризуются появлением бесцветного или окрашенного слизистого налета на поверхности ЛКМ. Под слоем краски встречаются микробиоценозы сложного состава, включающие бактерии и грибы.

Повреждения ЛКМ грибами происходят либо за счет компонентов, входящих в состав ЛКМ, либо под действием метаболитов, выделяемых

грибным мицелием, который растет за счет веществ, загрязняющих покрытия. Видовой состав грибов, повреждающих ЛКМ, специфичен для различных почвенно-климатических зон. Он формируется из видов, составляющих сообщество, характерное для почв той или иной зоны. Один и тот же вид гриба может поражать лакокрасочные покрытия различного состава. Биоповреждения ЛКМ чаще встречаются в условиях влажного тропического и субтропического климата, а также в сооружениях и помещениях с повышенной влажностью и температурой.

Большое влияние на микробиологическую стойкость ЛКМ оказывают такие внешние факторы, как солнечная радиация, колебания температуры и влажности воздуха, загрязнение поверхности пылью и солями, воздействие различных газов и др. Все эти факторы способствуют процессам старения ЛКМ и подготавливают питательную среду для микроорганизмов. Микробиологическим повреждениям ЛКМ благоприятствуют также нарушения технологий нанесения покрытий и требований по уходу за ними в процессе эксплуатации. Например, при исследовании эпоксидных эмалей (ЭП-525, ЭП-567), нанесенных по грунту АК-070, выявлено, что основными факторами, снижающими физико-механические и защитные свойства ЛКМ, являются влажность воздуха, температура и метаболиты грибов [13]. Наибольшее снижение прочностных характеристик наблюдается в первые 15–30 суток в период активного роста грибов. Изменение свойств ЛКМ наступает в результате протекания различных реакций – окисления, восстановления, декарбоксилирования, этерификации, гидролиза и др. Все эти процессы атмосферного старения полимерных материалов могут как предшествовать биоповреждению ЛКМ, так и протекать одновременно с ним.

Решающее значение для микробиологической стойкости ЛКМ имеет химический состав пленкообразующего полимера и физические свойства полученной из него пленки покрытия (набухаемость, твердость, пористость, гидрофобность и др.) [2]. Используемые в качестве пигментов вещества, в зависимости от наличия в них биоцидных свойств, могут существенно влиять на стойкость ЛКМ к микроорганизмам. Окись железа в составе ЛКМ стимулирует рост микроорганизмов, двуокись титана – инертна, а окись цинка замедляет его [2]. Из наполнителей асбест и тальк увеличивают, а карбонат кальция уменьшает интенсивность роста. Низкая

грибостойкость ряда ЛКМ связана с наличием в их составе в качестве наполнителя окиси магнезия, которая, обладая гигроскопичностью, поглощает влагу, набухает, и тем способствует интенсивному развитию микроорганизмов [2]. Синтетические пленкообразующие полимеры (термопластичные и терморезистивные) менее склонны к повреждению микроорганизмами, чем природные. Грибостойкость этих покрытий уменьшается в следующем ряду: эпоксидные, полиуретановые, меламиноалкидные, пентафталевые. Повышению грибостойкости способствует увеличение скорости отверждения пленкообразующего вещества, уменьшение водопоглощения, шероховатости и пористости защитной пленки. Гладкие блестящие ровные пленки более биостойки из-за того, что на них труднее адсорбируются (закрепляются) споры грибов и они меньше загрязняются во времени.

Водорастворимые пленкообразующие вещества, в качестве которых используют производные целлюлозы, белковые соединения (декстрины, камеди, желатин, альбумин, казеин и др.), интенсивно повреждаются плесневыми грибами. Пониженная биостойкость водорастворимых пленкообразователей органического происхождения связана с их гигроскопичностью и способностью к набуханию.

Одним из важных компонентов, от которого зависит биостойкость ЛКМ, являются пигменты. Пигменты придают краскам нужный цвет и кроющую способность, регулируют вязкость, улучшают стойкость к солнечной радиации и водостойкость покрытия. Благодаря повышенной твердости частицы пигментов механически затрудняют рост и развитие грибного мицелия, а также могут оказывать токсическое действие на плесневые грибы и бактерии. Оксид цинка, оксид меди (I), метаборат бария и некоторые другие пигменты обладают фунгицидными свойствами и поэтому повышают биостойкость содержащих их ЛКМ. Вместе с тем такие пигменты, как мел, желтый хром, двуокись титана, алюминиевая пудра, оксид хрома, сажа (технический углерод) не имеют биоцидных свойств, но тем не менее масляные краски на их основе обладают грибостойкостью. Меньшей грибостойкостью отличаются масляные краски с пигментами на основе окислов сурьмы, свинца, литопона (смеси сульфата бария с сульфидом цинка). Ряд неорганических пигментов и наполнителей, например, тальк, графит, слюда-мусковит, снижают стойкость ЛКМ к биоповреждению грибами.

Биостойкость ЛКМ зависит также и от состава материала, на который наносится покрытие (подложка, субстрат). Так, покрытия на древесине сохраняются лучше, чем на металле или силикатных строительных материалах. ЛКМ на подложках из черных металлов часто бывают менее биостойкими, чем на цветных.

Другой распространенной и важной группой композиционных материалов являются резины.

4.6. Биокоррозия резины

Многочисленные случаи микробиологических повреждений резинотехнических изделий (РТИ) отмечаются в различных трубопроводах, в том числе в водопроводах, в канализационных сетях – словом везде, где применяются резиновые прокладки и уплотнения. Биоповреждения происходят как внутри трубопроводов, так и снаружи их, в местах контакта с почвой или воздухом.

Интенсивность роста микроорганизмов на РТИ обычно связывают с процессами их старения под воздействием внешних факторов (свет, температура, давление, озон, влага и др.) [2], в результате чего происходит разрыв макромолекулярных цепей, разрушение поверхностного слоя резины и структурные изменения материала. Эти процессы создают благоприятные условия для развития микроорганизмов.

Микробиологическая стойкость РТИ во многом зависит от их компонентного состава. Известно о низкой стойкости к воздействию микроорганизмов основного компонента резин – каучука [2]. Натуральный каучук – линейный полимер *цис*-1,4-изопрена, получаемый из латекса растений-каучуконосов, с микробиологическими повреждениями которого (в виде окрашенных пятен) сталкиваются уже на начальных стадиях его производства.

Чаще всего источниками биоповреждения натурального каучука являются бактерии рода *Acetobacter* и актиномицеты родов *Streptomyces*, *Actinomices* и др. Например, известны случаи микробных повреждений вулканизатов натурального каучука при соприкосновении изделий с почвой, морской и водопроводной водой, сточными водами. Поверхностные дефекты и прокрашивания особенно заметны на вулкани-

затах со светлыми наполнителями. Они могут появляться уже на четвертый день пребывания РТИ в почве.

Среди агентов биоповреждений, выделенных с вулканизатов натурального каучука, часто встречаются бактерии рода *Pseudomonas sp.*, актиномицеты *Streptomyces* и грибы *Fusarium*, *Aspergillus*.

Синтетические каучуки представляют большую группу эластомеров, отличающихся как по спектру химического состава, так и по своей биостойкости. Установлена общая зависимость для синтетических каучуков и других полимеров: их биостойкость увеличивается по мере увеличения длины макромолекулярной цепи.

Известно, что отечественные синтетические каучуки марок наирит А и наирит Б обладают наибольшей стойкостью к повреждению бактериями и грибами [2]. Среди других синтетических каучуков следует отметить биостойкость фтор- и бутилкаучуков и меньшую биостойкость – этиленпропиленовых каучуков.

Вспомогательные компоненты, входящие в рецептуры резиновых смесей (в качестве наполнителей, ускорителей вулканизации, пластификаторов), довольно сильно влияют на биостойкость конечного продукта.

Наполнители резиновых смесей по грибостойкости подразделяют на следующие виды:

- стойкие – асбест, оксид цинка, мел, тальк, слюда;
- умеренно стойкие – белая сажа (гидратированный диоксид кремния) и каолин;
- нестойкие – аэросил (коллоидный диоксид кремния), оксид магния.

Применяемые в качестве наполнителей РТИ *сажи* (технический углерод) различаются по своей грибостойкости. Более грибостойкими являются печная и термическая сажи; негрибостойкими – форсуночная и антраценовая сажи.

Пластификаторы и мягчители резин, как правило, обладают недостаточной грибостойкостью. Повреждающему воздействию плесневых грибов подвержены практически все мягчители – льняное масло, парафин, вазелиновое масло, канифоль; пластификаторы – дибутилфталат и диоктилсебацат, а также активаторы вулканизации – стеарин и воск.

Степень грибостойкости резин также связана с технологией изготовления РТИ, в частности она зависит от процесса вулканизации [2].

На основании всего вышесказанного представляется необходимым изучить защиту строительных материалов от биоповреждения.

4.7. Защита строительных материалов от биоповреждения

Одним из наиболее эффективных и длительно действующих способов защиты строительных материалов и конструкций от поражений микроорганизмами является применение биоцидных соединений [2, 4]. Последние вводятся в состав строительного материала или в процессе его изготовления, или после изготовления методом пропитки. Кроме того, на поверхность строительных материалов и изделий, подверженных биологическому поражению, наносятся биоцидные лакокрасочные и клеящие покрытия.

Химическая структура и свойства биоцидов. Для защиты материалов и конструкций от воздействия микроорганизмов используются неорганические, органические и элементоорганические вещества, обладающие *биоцидными* свойствами. Биоциды, применяемые для уничтожения плесневых грибов, называют фунгицидами. По химическому строению их можно условно разделить на следующие четыре группы.

- Органические соединения: монохлорацетоаминоканифоль, 4,5,6-трихлор-бензоксазолин, *n*-доцилбензилпиридиний-хлорид, бензизостазолин-3-ОН, 2-бензилгендазолларбамат, гептахлорнафтол и др.
- Металлорганические соединения: этилмеркуртиосалицилат натрия, фенилацетат ртути, фенилмеркурацетат, нафтенат меди, триметилолово-метакрилат, триэтилоловохлорид, трибутилметаларилоксистаннат и др.
- Неорганические соединения: хлорокись меди, хлорокись цинка, окись цинка, хлорид цинка, бихромат аммония, тетрафторборат аммония, фтористый натрий, пиросульфат натрия, йод и др.
- Антибиотики: нистатин, биомицин, тетрацилин, трихотецин, гризеофульвин, стрептомицин, пурамицин и др.

В поисках эффективных средств борьбы с биоповреждениями синтезируют все новые и новые *биоцидные* химические вещества, нередко очень сложные по строению и довольно дорогие. Хотя они и эффективны, но их производство в промышленных масштабах вызывает определенные

сложности. Более рентабельно вкладывать средства в расширение масштабов производства простых и общедоступных веществ. Одним из таких веществ является *йод* – эффективный антисептик, препятствующий заражению бактериями и грибами. Его антисептические свойства известны давно. При действии йода погибает почти вся известная микрофлора. Привыкания микроорганизмов к нему, по-видимому, не происходит, тогда как ко многим другим средствам уничтожения они довольно быстро приспосабливаются. Йод эффективен как антисептик для обработки различных материалов, однако для этой цели его практически не используют из-за трех причин: во-первых, йод не производится в должном количестве в промышленном масштабе; во-вторых, он довольно быстро испаряется (сублимируется) из обработанного им материала; и, в-третьих, йод – цветной антисептик, поэтому изменяет цвет изделий, которые им обрабатывались. Однако перечисленные проблемы довольно легко могут быть решены на практике. Извлечение йода из золы морских водорослей – основной способ его промышленного получения в мире. В России йод до сих пор извлекают менее перспективным и более затратным методом из буровых нефтяных вод. Вторую проблему – летучесть йода – можно решить, используя в качестве антисептика не сам йод, а его химические нелетучие соединения, йодофоры – комплексные соединения йода с поверхностно-активными веществами (йодонат – комплекс из йода и сульфоната).

С учетом полифункциональности создаваемых покрытий для строительных конструкций предпочтение на практике часто отдается кремнийорганическим полимерам, оксидам и силикатам. Их совместное использование позволяет обеспечить надежную защиту строительных материалов различной химической природы и конструкций от воздействия внешней среды (биодеструкторы, холод, тепло, солнечная радиация) и эксплуатационных факторов (механические воздействия, вибрация, удары, эрозия, агрессивные вещества, излучение и высокотемпературный нагрев). Наиболее существенным преимуществом кремнийорганических соединений перед другими соединениями при создании полифункциональных защитных покрытий, наряду с повышенной термостойкостью, является образование в процессе термоокислительной деструкции минерального остатка. При этом может быть достигнуто существенное расширение

температурного интервала их службы за счет взаимодействия дисперсного SiO_2 с наполнителями и образование неорганических защитных покрытий, что в свою очередь обеспечит комплексную защиту при различных температурах эксплуатации.

Как уже отмечалось выше, эффективное использование биоцидов возможно, если они отвечают ряду определенных требований:

- обладают способностью проникновения и накапливания внутри или на поверхности клетки биодеструктора;

- позволяют обеспечить высокую стойкость строительных материалов к микробиологическим повреждениям в течение всего срока их эксплуатации и при этом не выдуваются с поверхности, не вымываются из материала и не изменяются химически;

- имеют высокую токсичность для микроорганизмов, позволяющую вводить в материал небольшие количества фунгицидов;

- имеют высокую термостойкость (способность сохранять биоцидные свойства после различных видов технологических термообработок);

- не оказывают каких-либо отрицательных воздействий на механические свойства и внешний вид строительных материалов;

- обладают возможно малой токсичностью для людей, животных и растений, то есть не оказывают отрицательного воздействия на экосистему, причем этим свойством характеризуется не только сам фунгицид, но и его метаболиты;

- производство фунгицидов должно базироваться на доступном сырье и на отработанной технологии;

- не изменяются при хранении и не повреждают тару, которая должна быть изготовлена из доступного материала.

Сложность выбора заключается также в высокой адаптационной способности микроорганизмов к биоцидам.

Рассмотрев основополагающие аспекты биоповреждения основных видов строительных и конструкционных материалов и их защиту от биоразрушения, необходимо изучить методы испытаний строительных материалов на биостойкость.

5. Методы испытаний строительных материалов на биостойкость

5.1. Испытания строительных материалов на биостойкость согласно ГОСТ

В области защиты от коррозии и биокоррозии в России разрабатывается и уже частично действует серия государственных стандартов, объединяемых общим названием «Единая система защиты от коррозии и старения» (ЕСЗКС). Эта система нацелена на то, чтобы охватить все аспекты данной проблемы. Она направлена на ускорение прогресса в области создания средств защиты от коррозии и биоповреждений. Конкретными примерами стандартов, входящих в систему, являются следующие.

- ГОСТ 9.102-91. Единая система защиты от коррозии и старения. Воздействие биологических факторов на технические объекты. Термины и определения [14].

- ГОСТ 9.048-89. Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов [15].

- ГОСТ 9.049-91. Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов [16].

- Свод правил 28.13330.2012. Защита строительных конструкций от коррозии [1].

Стандарты содержат методы испытаний, которые заключаются в выдерживании изделий или материалов, зараженных спорами плесневых грибов, в условиях, оптимальных для их развития, с последующей оценкой грибоустойчивости. Методы устанавливают, являются ли испытываемые материалы источником питания для развития плесневых грибов, а также наличие или отсутствие у материалов фунгицидных свойств и влияние внешних загрязнителей на грибоустойчивость материалов и изделий.

Если, несмотря на немалое количество государственных стандартов, встречаются ситуации, которые ими не предусмотрены, то возникает необходимость в разработке нового отраслевого стандарта – ОСТ.

Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов согласно ГОСТ 9.049-91. Испытания материалов на грибостойкость и наличие фунгицидных свойств осуществляются в соответствии с ГОСТ 9.049-91 [16]. В качестве тест-организмов

используются следующие виды микромицетов: *Aspergillus niger* van Tieghem, *Aspergillus terreus* Thorn, *Aspergillus oryzae* (Ahlburg) Cohn, *Chaetomium globosum* Kunze, *Paecilomyces varioti* Bainier, *Penicillium funiculosum* Thorn, *Penicillium chrysogenum* Thorn, *Penicillium cyclopium* Westlmg, *Trichoderma viride* Pens, ex Fr.

Сущность методов заключается в выдерживании материалов, зараженных спорами грибов, в условиях, оптимальных для развития, с последующей оценкой грибостойкости по степени развития плесневых грибов и (или) по изменению характерных показателей свойств материалов. Методы устанавливают:

1 – грибостойкость материалов и их компонентов при отсутствии минеральных и органических загрязнений.

2 – грибостойкость материалов и их компонентов в условиях, имитирующих минеральные загрязнения.

3 – наличие фунгицидных и фунгистатических свойств и грибостойкость материалов и их компонентов в условиях, имитирующих минеральные и органические загрязнения.

Метод 1. Сущность метода заключается в том, что материал заражают спорами плесневых грибов в воде. Плесневые грибы растут только на питательных веществах, содержащихся в материале. С помощью метода 1 устанавливается, является ли полимерный материал источником питания для микромицетов.

Метод 2. Сущность метода заключается в том, что материал заражают спорами плесневых грибов в водном растворе минеральных солей. Плесневые грибы растут за счет солей минеральной среды и питательных веществ, содержащихся в материале.

Метод 3. Сущность метода заключается в том, что материал заражают спорами плесневых грибов в растворе минеральных солей с добавлением сахара (среда Чапека–Докса).

При оценке грибостойкости по степени развития грибов образцы, изготовленные прессованием, вырубкой или др. способом, не вызывающим изменения структуры и химического состава, должны иметь форму пластин размером 30×30 или 50×50 мм, или дисков диаметром 30–50 мм.

Образцы материалов помещают в чашки Петри. Поверхность образцов заражают суспензией спор грибов равномерным опрыскиванием, не допуская слияния капель. Испытания проводят при температуре $(29 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха более 90%.

Продолжительность испытаний при оценке грибостойкости материалов по степени развития грибов составляет 28 суток с промежуточным осмотром через 14 суток.

В качестве характеристики для оценки микробиологической стойкости материалов рассматривается степень обрастания грибами. Согласно ГОСТ 9.048-89 она оценивается качественно по шестибальной шкале (табл. 5.1), а определение количественных характеристик биостойкости материалов не производится. Оценка грибостойкости материалов по степени развития плесневых грибов по ГОСТ 9.049-91 также носит качественный характер (табл. 5.2). Определение степени биоповреждения строительных конструкций зданий и сооружений, вызванных действием биодеструкторов по Своду правил 28.13330.2012, оценивается также качественно, по четырехбальной шкале (табл. 5.3).

Следует отметить, что стандарты Единой системы защиты от коррозии и старения не позволяют решить вопрос о пригодности материалов и изделий к эксплуатации в зависимости от степени роста на них плесневых грибов. Материал или изделия считаются выдержавшими испытания на грибостойкость при оценке степени роста, равной 2 баллам (с предварительной очисткой материала от внешних загрязнений) и 3 баллам (без предварительной очистки). Однако многочисленными исследованиями показано, что изделие, получившее оценку 3 балла, нормально функционирует, соответствуя своему назначению, а материалы, грибостойкость которых оценивается в 2 балла, что допустимо по существующим стандартам, оказываются совершенно непригодными, так как происходят явные изменения их физико-химических параметров [2].

Таблица 5.1

Критерии оценки биостойкости по ГОСТ 9.048-89 [15]

Балл	Характеристика балла
0	Под микроскопом прорастания спор и конидий не обнаружено
1	Под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий
2	Под микроскопом виден развитый мицелий, возможно спороношение
3	Невооруженным глазом мицелий и (или) спороношение едва видны, но отчетливо видны под микроскопом
4	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих менее 25% испытываемой поверхности
5	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих более 25% испытываемой поверхности

Таблица 5.2

Оценка грибостойкости материала по степени развития плесневых грибов по ГОСТ 9.049-91 [16]

Метод	Степень развития плесневых грибов	Оценка материала
1	2	3
1	0	Материал не является питательной средой (нейтрален или фунгистатичен)
	1,2	Материал содержит питательные вещества, которые обеспечивают незначительное развитие грибов
	3, 4, 5	Материал содержит достаточное количество питательных веществ, благоприятствующих развитию грибов
2	0	Материал не является питательной средой для грибов и грибоустойчив при наличии минеральных загрязнений
	1, 2, 3	Материал содержит питательные вещества или загрязнен в такой степени, что это способствует лишь незначительному развитию грибов

1	2	3
2	4, 5	Материал не обладает сопротивлением к поражению плесневыми грибами и содержит питательные вещества, способствующие развитию грибов при наличии минеральных загрязнений
3	0	Сильный фунгистатический эффект
	0	Сильное влияние фунгицидного эффекта из-за диффундирования вещества в питательную среду
	1	Слабая фунгицидность
	2–5	Фунгицидный эффект отсутствует

Таким образом, на основании всего вышесказанного еще раз следует подчеркнуть, что существующие на настоящий момент ГОСТ «Единой системы защиты от коррозии и старения» по испытанию материалов на грибостойкость не предусматривают определение количественных характеристик (прочностных характеристик материалов на сжатие, изгиб) биостойкости материалов. В ряде ГОСТ четко не оговаривается присутствие внешних загрязнений на испытуемых материалах, что может приводить к неадекватности оценки при учете результатов испытаний одних и тех же материалов, проведенных в разных условиях. Необходимо отметить, что существующие ГОСТ не позволяют выявить биоповреждения ряда строительных изделий, которые могут возникать в результате присутствия спор грибов внутри самого изделия.

Следует отметить, что наиболее значимый и существенный недостаток всех ГОСТ по испытанию материалов на грибостойкость заключается в их длительности. Поэтому важнейшей задачей в области испытания строительных материалов на биостойкость является проблема разработки современных экспресс-методов, для которых характерны быстрота, высокая чувствительность и точность [2].

5.2. Эмпирические экспресс-методы определения и оценки биостойкости строительных материалов

Основные требования, предъявляемые к экспресс-методам испытаний по оценке устойчивости материалов к воздействию биодеструкторов, должны обеспечивать: надежность метода, высокую воспроизводимость полученных результатов, малую длительность и низкую стоимость испытаний, а также максимальную приближенность условий лабораторных испытаний к условиям природной биодegradации материалов [2]. Лабораторные методы испытаний материалов на устойчивость к воздействию микроорганизмов должны опираться на унифицированные и однозначные критерии оценки биостойкости материалов.

Экспресс-методы испытания материалов на биостойкость по способу, заложенному в основе определения степени поражения и контаминации различных материалов, в общем виде можно разделить на следующие четыре группы: физические, химические, биохимические, микробиологические. Классификация эта довольно условная, так как часто разные подходы применяются в одной и той же методике оценки строительных материалов на биостойкость [17].

Физические методы. К основным методам структурного анализа строительных материалов при оценке их биостойкости относятся: инфракрасная и электронная микроскопия, рентгенография, спектрофотометрия, фотоколориметрия. Микроскопические методы основаны на измерении спектров поглощения материалом излучений в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра.

Среди **химических** экспресс-методов исследования биоповреждений строительных материалов, кроме собственно химических, в литературе в основном представлены различные хроматографические методики.

Биохимические методы при оценке биологического разрушения материалов позволяют использовать критерии, основанные на изучении метаболизма микромицетов в процессе биодеструкции строительных материалов. При этом определяются ферментная активность микроорганизмов и количество их метаболитов (аминокислот, карбоновых кислот и др.) как критерии биоповреждения материалов.

5.3. Испытания строительных материалов на биостойкость в промышленных сооружениях

В литературе описаны исследования испытаний образцов полимерных и других материалов на биостойкость в промышленных сооружениях систем биологической очистки сточных вод, содержащих биологически активную среду (БАС): аэротенки [18] и в технологических сооружениях для охлаждения воды (градирни) [19]. Привлекательность и целесообразность использования промышленных сооружений для испытания материалов на биостойкость обусловлено тем, что в них создаются условия, оптимальные для роста и развития микроорганизмов. Кроме того, в отличие от других методов, промышленные сооружения позволяют испытывать на биостойкость крупногабаритные образцы строительных материалов.

Известно, что в работе [19] для испытания строительных материалов на биостойкость использовались промышленные технологические сооружения градирни – устройства для охлаждения большого количества воды направленным потоком атмосферного воздуха. В настоящее время градирни в основном применяются в системах оборотного водоснабжения для охлаждения теплообменных аппаратов (как правило, на тепловых электростанциях, ТЭЦ, АЭС).

Суть испытаний заключалась в следующем. Бетонные образцы помещались в градирню на определенное время. Для погружения в градирню использовалась следующая конструкция: к металлическому тросу прикреплялись металлические крюки, через каждый крюк, как через блок, перекидывалась веревка, на концах которой крепились образцы испытуемых материалов. Через 28 суток [15] образцы бетонных материалов извлекались из градирни и оценивалась степень их повреждения.

Существенным недостатком этого метода испытаний является то, что при погружении описанной конструкции в градирню, под действием водной среды и воздушных потоков, образцы материалов соприкасаются между собой, а также с металлическим тросом, что ведет к их механическому разрушению, что негативно влияет на результаты испытаний.

Известен также метод испытаний образцов строительных материалов в очистных сооружениях биологической очистки сточных вод в условиях воздействия биологически активной среды (БАС – активный ил) [18]. Для этих целей наиболее привлекательно применение аэротенков. Это обусловлено тем, что в них создаются условия, наиболее оптимальные для роста и

развития микроорганизмов. Микробиальная масса в аэротенке пребывает во взвешенном состоянии в виде отдельных хлопьев, представляющих собой зоогельные скопления микроорганизмов, простейших и более высокоорганизованных представителей фауны (коловратки, черви, личинки насекомых), а также водных грибов и дрожжей. Этот биоценоз микроорганизмов, развивающихся в аэробных условиях на органических загрязнениях, содержащихся в сточной воде, получил название активного ила. Доминирующая роль в нем принадлежит различным группам бактерий, одноклеточным подвижным микроорганизмам с достаточно прочной внешней мембраной, способным не только извлекать из воды и разлагать растворенные и взвешенные в ней органические вещества, но и самоорганизовываться в колонии – хлопья.

Среди известных схем работы аэротенков для решения поставленной задачи предпочтительнее использовать аэротенк-вытеснитель ввиду возможности выбора различных условий испытаний (из-за разной нагрузки на активный ил по длине аэротенка).

В ходе проведения испытаний исследуемые образцы материалов помещались в среду аэротенка на 28 суток. Для обеспечения надежной фиксации образцов в среде аэротенка разработано несколько вариантов промышленных устройств (на которые были получены патенты РФ), которые с помощью тросов и карабинов закрепляются на ограждении (бетонной стене) очистного сооружения [18].

Биостойкость образцов минеральных строительных материалов в соответствии с ГОСТ 25881-83 [20] определяли по значениям коэффициентов химической стойкости ($K_{сж}$, $K_{изг}$), характеризующим изменение прочностных характеристик образцов на сжатие и изгиб до и после экспозиции в активной среде.

5.4. Моделирование процессов биоповреждения минеральных строительных материалов в растворах карбоновых кислот

Как известно, экспериментальные исследования биоповреждения строительных материалов с использованием штаммов микроорганизмов в силу объективных причин трудоемки, дороги, представляют опасность для здоровья экспериментаторов и не позволяют изучать кинетику процессов биокоррозии. В этой связи для проведения исследований процессов

биоповреждения строительных материалов нами предлагаются и используются следующие методы и подходы [2, 10, 21].

Известно, что продуктами метаболизма плесневых грибов, осуществляющих биологическую коррозию минеральных строительных материалов, является спектр органических карбоновых кислот, создающих на поверхности образцов материалов высоко реакционную среду с низкими значениями рН. Причем максимальная концентрация кислот будет наблюдаться при повышенной температуре среды. Таким образом, по сути дела, не столько сами микроорганизмы, сколько продукты их метаболизма проявляют биокоррозионную активность по отношению к минеральным строительным материалам. Следовательно, возможно искусственно создать условия, максимально приближенные к реальным, и моделирующие процесс биологической коррозии минеральных строительных материалов без использования живых микроорганизмов [5].

Сформулированный подход позволил разработать способ оценки биостойкости строительных материалов в модельных средах. Суть его заключается в следующем: образцы исследуемых строительных материалов укладывают в емкость, изготовленную из материала, стойкого к воздействию агрессивных сред, таким образом, чтобы расстояние между ними составляло не менее 20 мм, и заливают модельной средой так, чтобы верхняя кромка среды была выше верхней грани образцов. Затем емкость герметично закрывают, и образцы выдерживают в течение 28 суток. В процессе экспозиции рН среды поддерживается на одном уровне (не выше 3). Постоянство рН среды достигается постоянным добавлением модельной среды (с рН = 3, как наиболее рекомендуемой в литературе [6]), с помощью дозирующего устройства.

Для аппаратного обеспечения предложенного метода разработано несколько запатентованных вариантов кинетической лабораторной установки, позволяющей испытывать строительные материалы на биостойкость в широком интервале температур и рН среды [17]. Последний, наиболее совершенный вариант лабораторной установки (рис. 5.1), включает в себя испытательную емкость, в которой установлены испытываемые образцы цементно-песчаного раствора, погруженные в модельную среду, а также подпиточную, сливную емкости, измерительную емкость для определения рН модельной среды и градуировки рН-электрода, а также электронный блок управления, выполняющий функции

замера рН, температуры модельной среды и поддержания их на заданном уровне. Лабораторная установка для испытания образцов строительных материалов на биостойкость в модельных средах функционирует круглосуточно в течение длительного периода времени (28 суток и более).

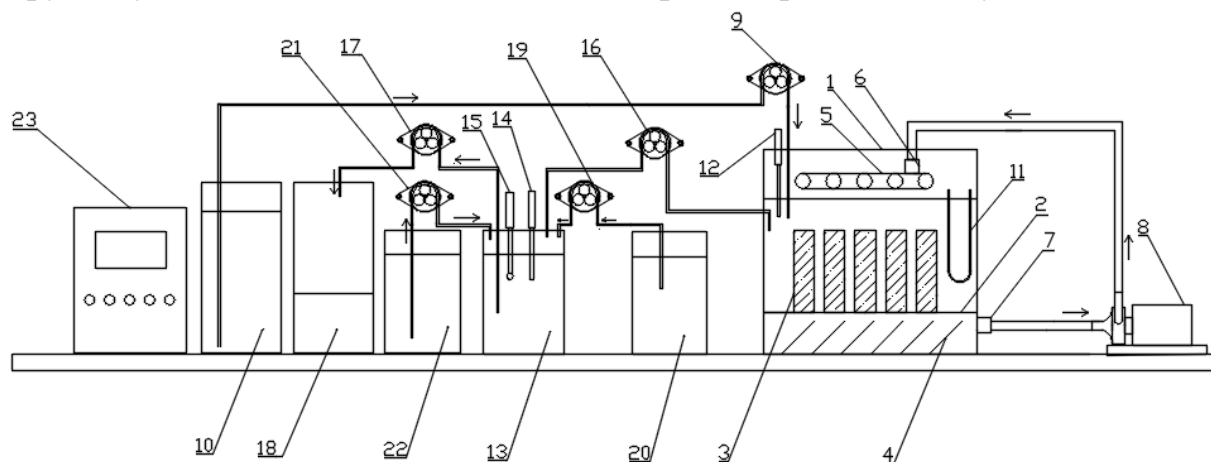


Рис. 5.1. Схема лабораторной кинетической установки

1 – испытательная емкость; 2 – перфорированное двойное дно испытательной емкости; 3 – испытуемые образцы строительных материалов; 4 – установленные под углом пластины на дне испытательной емкости, образующие тонкослойный отстойник; 5 – распределитель потока модельной среды в испытательной емкости; 6 – патрубок для подачи модельной среды в испытательную емкость; 7 – патрубок для всасывания модельной среды из тонкостенного отстойника в насос; 8 – центробежный насос для всасывания модельной среды; 9 – перистальтический насос для добавления модельной среды из подпиточной емкости с раствором; 10 – подпиточная емкость с раствором; 11 – электронагреватель модельной среды; 12 – датчик температуры модельной среды; 13 – измерительная емкость для определения рН модельной среды и градуировки рН-электрода; 14 – датчик температуры модельной среды в измерительной емкости; 15 – рН-электрод модельной среды в измерительной емкости; 16 – перистальтический насос для перекачивания модельной среды из испытательной емкости в измерительную; 17 – перистальтический насос для перекачивания модельной среды из измерительной емкости в сливную; 18 – сливная емкость; 19 – перистальтический насос для перекачивания раствора фиксанала с рН = 1,65 из емкости 20 в измерительную емкость; 20 – емкость с раствором фиксанала с рН = 1,65; 21 – перистальтический насос для перекачивания раствора фиксанала с рН = 9,18 из емкости 22 в измерительную емкость; 22 – емкость с раствором фиксанала с рН = 9,18; 23 – электронный блок управления

В испытательную емкость 1 лабораторной кинетической установки заливают модельную среду так, чтобы верхняя кромка среды была выше верхней грани образцов на 10–15 см. Поток модельной среды поступает из подпиточной емкости 10 в емкость 1 и проходит через отверстия перфорированного двойного дна 2. В случае присутствия в потоке модельной среды нерастворимых частиц они оседают на пластинах 4 тонкослойного отстойника. Далее поток модельной среды поступает во всасывающий патрубок 7 центробежного насоса 8 и далее через подающий патрубок 6 распределителя потока 5 вновь подается в испытательную

емкость 1. Подачу подпиточного раствора (модельной среды) из подпиточной емкости 10 осуществляют при помощи перистальтического насоса 9. Замер температуры модельной среды осуществляется при помощи датчика температуры 12, установленного внутри испытательной емкости 1 и погруженного в модельную среду. Контроль показателя рН модельной среды осуществляют рН-электродом 15, установленным в измерительной емкости 13, в которую модельную среду из испытательной емкости 1 перекачивают перистальтическим насосом 16. После замера рН модельной среды ее перекачивают из измерительной емкости 13 в сливную емкость 18 перистальтическим насосом 17. При несовпадении заданного значения рН с текущим значением производят порционную подачу модельной среды из подпиточной емкости 10 в испытательную 1 перистальтическим насосом 9. После подачи подпиточной жидкости производят повторный замер показателя рН модельной среды. Процесс подпитки повторяют до достижения заданного значения рН модельной среды в испытательной емкости 1.

Установка снабжена электронным блоком управления 23, регистрирующим и поддерживающим постоянство значений рН и температуры среды и регистрирующим время работы дозирующего перистальтического насоса 9, перекачивающего подпиточную среду, для определения ее расхода.

Градуировку рН-метра производят через каждые 2–3 суток. В измерительную емкость 13 из емкости 20 с раствором фиксанала с рН = 1,65, перистальтическим насосом 19 перекачивают фиксированную порцию раствора фиксанала. Далее производят замер показателя рН раствора фиксанала, и полученные данные автоматически записываются в память блока управления 23. Далее использованный раствор фиксанала перекачивают перистальтическим насосом 17 в сливную емкость 18. Аналогично производят градуировку рН-электрода другим раствором фиксанала с рН = 9,18, перекачиваемым перистальтическим насосом 21 из емкости 22. После замера рН раствора фиксанала использованный раствор также перекачивается насосом 17 в сливную емкость 18. Полученные данные сохраняются в блоке управления 23.

С целью автоматического регулирования температуры модельной среды и поддержания ее на постоянном уровне 25–45 °С (с точностью 0.01 °С) испытательная емкость 1 снабжена электронагревателем 11

модельной среды и датчиком температуры 12. При снижении температуры модельной среды ниже установленного значения модельная среда нагревается электронагревателем 11 до достижения заданного значения температуры.

Модельные среды представляют собой как водные растворы одно-, двух- и трехосновных карбоновых кислот (молочная, щавелевая, яблочная, янтарная, лимонная и др.) с различной концентрацией, так и смеси кислот.

По окончании экспозиции исследуемые образцы строительных материалов извлекаются из емкости, сушатся, взвешиваются и подвергаются испытаниям на биостойкость в соответствии с ГОСТ 25881-83 [20].

Лабораторная кинетическая установка не требует дорогостоящего оборудования, получения разрешения органов санитарно-эпидемиологического надзора, является безопасной для здоровья экспериментатора, так как при ее работе отсутствует контакт с патогенными микроорганизмами. Использование предложенного варианта лабораторной кинетической установки позволяет не только существенно повысить точность изучения процессов биоповреждения минеральных строительных материалов, но и определять кинетические параметры процесса биокоррозии, а также существенно сокращает время испытаний, так как согласно эмпирическому правилу Вант-Гоффа, при повышении температуры модельной среды на десять градусов скорость процесса биокоррозии увеличивается в два–четыре раза [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный в учебном пособии анализ исследований процессов биоповреждения строительных материалов, изделий и конструкций показывает актуальность, значимость и многогранность проблемы биоповреждения и возможные пути ее решения.

В учебном пособии изучена природа основных видов биодеструкторов строительных материалов – бактерий и мицелиальных грибов, а также комплексное воздействие факторов внешней среды, с которыми неразрывно связана жизнедеятельность микроорганизмов. Проведен анализ процессов биокоррозии, вызываемых микроорганизмами в результате биоповреждения строительных материалов. Рассмотрены процессы биокоррозии основных видов строительных и конструкционных материалов: металлов, бетонов и железобетонов, древесины, лакокрасочных материалов, резины, а также результаты анализа методов защиты строительных материалов от биоповреждения, в том числе с использованием для этих целей различных классов биоцидных соединений и препаратов на их основе. Проведен сравнительный анализ существующих методов испытаний строительных материалов на биостойкость: методов, утвержденных государственными стандартами, эмпирических экспресс-методов определения и оценки биокоррозии строительных материалов, методов испытаний на биостойкость в промышленных сооружениях (градирнях, аэротенках), а также моделирования процессов биоповреждения минеральных строительных материалов в модельных средах – растворах органических кислот.

На основании всего вышесказанного можно сделать вывод, что проблема биоповреждения строительных материалов, изделий и конструкций весьма далека от своего разрешения и необходимость исследований в этой области становится все более актуальной и насущной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свод правил 28.13330.2012. Защита строительных конструкций от коррозии. – М.: Минрегион России, 2012.
2. Строганов В.Ф. Введение в биоповреждение строительных материалов: монография / В.Ф. Строганов, Е.В. Сагадеев. – Казань: Изд-во Казанск. гос. архитектур.-строит. ун-та, 2014.– 200 с.
3. Allsopp D., Seal K. J., Gaylarde Ch. C. Introduction to biodeterioration, 2nd edn. Cambridge University Press, Cambridge. 2004. 252 p.
4. Карамова Н.С. Методы исследования и оценки биоповреждений, вызываемых микроорганизмами: Учебно-методическое пособие/ Н.С. Кара-мова, Г.В. Надеева, Т.В. Багаева.– Казань: Изд-во Казанского федерального университета, 2014. – 36 с.
5. Строганов В.Ф. Биоповреждение строительных материалов / В.Ф. Строганов, Е.В. Сагадеев // Строительные материалы, 2015, № 5. С. 5–9.
6. Сазанова К.В. Органические кислоты грибов и их эколого-физиологическое значение: автореферат дис. ... кандидата биологических наук. СПб гос. ун-т. Санкт-Петербург, 2014, 26 с.
7. Соколова Т.С. Влияние тионовых бактерий на коррозию стали / Т.С. Соколова, В.Д. Коновалова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Серия «Химическая технология и биотехнология», 2017, № 2. С. 7–18.

8. ГОСТ 30515-97. Цементы. Общие технические условия. Госстрой России. – М.: ГУП ЦПП, 1998. –53 с.

9. Фатыхова Ю.Н. Роль структуры сообществ хемолитотрофных микроорганизмов в разрушении строительных силикатных материалов: автореферат дис. ... кандидата биологических наук. Томский гос. архитектур.-строит. ун-т. Томск, 2006, 22 с.

10. Строганов В.Ф. Проблемы биоповреждения минеральных строительных материалов в модельных средах / В.Ф. Строганов, Е.В. Сагадеев // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета., 2014, № 3 (29). С. 140–147.

11. Строганов В.Ф. Биоповреждение древесных материалов и конструкций / В.Ф. Строганов, В.А. Бойчук, Е.В. Сагадеев // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2014, № 2 (28). С. 185–193.

12. Handbook of biodegradable polymers. Editor Catia Bastioli. Rapra Technology Limited, 2005. 549 p.

13. Сахно О.Н. Биологическая устойчивость полимерных материалов: Учебное пособие / О.Н. Сахно, О.Г. Селиванов, В.Ю. Чухланов. – Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-т. им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, 2014. – 64 с.

14. ГОСТ 9.102-91. Единая система защиты от коррозии и старения. Воздействие биологических факторов на технические объекты. Термины и определения. – М.: Издательство стандартов. 1992. – 8 с.

15. ГОСТ 9.048-89. Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. – М.: Издательство стандартов, 1989.

16. ГОСТ 9.049-91. Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. – М.: Издательство стандартов. 1992. –15 с.

17. Строганов В.Ф. Лабораторный кинетический экспресс метод оценки биостойкости минеральных строительных материалов /Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В., Вахитов Б.Р. // Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам. – 2016, № 10. С. 65–73.

18. Строганов В.Ф. Метод оценки биостойкости минеральных строительных материалов в аэротенках / В.Ф. Строганов, Е.В. Сагадеев, Б.Р. Вахитов // Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам. – 2016, № 8. С. 6–11.

19. Жеребятъева Т.В. Разработка составов биостойких бетонов для ремонта и защиты строительных конструкций: автореф. дис. ... к.т.н. – Волгоград: ВолГАСУ, 2010. – С. 22.

20. ГОСТ 25881-83. Бетоны химически стойкие. Методы испытаний. – М.: Издательство стандартов, 1983. –11 с.

21. Строганов В.Ф. Применение модельных сред для оценки биостойкости минеральных строительных материалов / В.Ф. Строганов, Е.В. Сагадеев, Б.Р. Вахитов // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. –2017, № 3 (41). С. 196–202.

Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В.

БИОПОВРЕЖДЕНИЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Редактор В.Н. Слостникова

Издательство

Казанского государственного архитектурно-строительного университета

Подписано в печать 27.12.18

Формат 60×84/16

Заказ № 393

Печать ризографическая

Усл. печ. л. 3,81

Тираж 30 экз.

Бумага офсетная № 1

Уч.-изд. л. 3,81

Отпечатано в полиграфическом секторе

Издательства КГАСУ.

420043, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1.