

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Майкопский государственный технологический университет»

Методические указания
по дисциплине «Биоповреждаемость непродовольственных товаров»
для бакалавров по направлению подготовки 38.03.07 Товароведение

Майкоп, 2019

Рассмотрено на заседании научно- методического совета по направлению подготовки
38.03.07 "Товароведение "

Составитель Блягоз З. Н. Товароведение. Курс лекций. Учебное пособие: Майкоп,
ФГБОУ ВО МГТУ , 2019.

Представлен конспект лекций по дисциплине «Биоповреждаемость непродовольственных товаров». Предназначено для обучающихся по направлению подготовки 38.03.07
Товароведение

Введение

Целью преподавания дисциплины «Биоповреждаемость непродовольственных товаров» является знакомство с исследованиями повреждаемости сырья, материалов и изделий микроорганизмами, насекомыми и грызунами, способами защиты товаров от биоповреждений с целью повышения качества, надежности и долговечности продукции в условиях хранения, в процессе производства, транспортировки и эксплуатации.

Задачами изучения дисциплины является формирование у обучающихся знаний: - теоретических основ микробиологического повреждения сырья и материалов, проблемы повреждения сырья и материалов микроорганизмами, экономический ущерб, причиняемый биоповреждениями, особенностями микроорганизмов, вызывающих повреждения, их метаболизм, методы оценки биоповреждений; - современных теоретических и практических вопросов биоповреждений промышленных товаров (текстильных, коженнообувных, косметических и моющих средств, пластмасс, бумаги, фото и радиотоваров).

Дисциплина «Биоповреждаемость непродовольственных товаров» способствует овладению обучающимися необходимыми знаниями и умениями в области биоповреждений непродовольственных товаров с тем, чтобы они могли научиться грамотно подбирать условия для хранения товаров определенных групп, а также грамотно подходили к процессу эксплуатации данных товаров.

Лекция 1.

Тема 1. Введение. Цели и задачи курса «Биоповреждаемость непродовольственных товаров». Проблемы, связанные с биоповреждениями и разрушением непродовольственных товаров.

Изучение бактерий, микроскопических грибов и дрожжей как источников биоповреждений непродовольственных товаров

Цель занятия: изучить морфологию и химический состав бактерий, микроскопических грибов и дрожжей

План:

1. ЗНАЧЕНИЕ БИОПОВРЕЖДЕНИЙ МАТЕРИАЛОВ И ТОВАРОВ

1. Значение биоповреждений материалов и товаров

2. Морфология, внутренняя организация и химический состав микроорганизмов

3. Бактерии. Общая характеристика

4. Микроскопические грибы. Общая характеристика

5. Дрожжи. Общая характеристика

1. ЗНАЧЕНИЕ БИОПОВРЕЖДЕНИЙ МАТЕРИАЛОВ И ТОВАРОВ

Бурное развитие техники, освоение необжитых территорий, активное градостроительство, создание новых материалов сделали проблему биоповреждений одной из наиболее актуальных.

Человек издавна боролся с обрастанием судов, с молями и кожеедами, с дереворазрушающими грибами, однако все это составляло лишь ничтожную долю тех потерь, с которыми он столкнулся в наши дни, и те усилий, которые он вынужден тратить на защиту от биоповреждений.

Бактерии, грибы, лишайники, водоросли, высшие растения, простейшие, кишечнорастворимые, черви, мшанки, моллюски, членистоногие, иглокожие, рыбы, птицы, млекопитающие представляют собой разнообразные группы, представители которых выступают в роли биоповреждающих агентов, нанося огромный ущерб хозяйству человека. Агентами биоповреждений являются живые организмы, атакующие сооружения, изделия, материалы и сырьё и вызывающие изменения их свойств.

В реальных условиях хранения и эксплуатации на непродовольственное сырьё, материалы и изделия повреждающее воздействие оказывают микроорганизмы (бактерии, микроскопические грибы), насекомые (моли, жуки-кожееды, жуки-точильщики, термиты, тараканы) и млекопитающие (грызуны: крысы и мыши).

Мишенью биоповреждающего действия стали кирпичные и строительные сооружения, древесина и разнообразные изделия из нее, металл и металлические изделия, бумага, документы, фото архивы, библиотечные фонды, музейные ценности, краски, клеи, кожи, шерсть, одежда, обувь, стекло, силикаты, оптика, разнообразные пластмассы, полимеры, резины, радиоаппаратура и электрооборудование и многое другое.

В одних случаях живые организмы разрушают материалы и изделия, в других – ухудшают их технологические характеристики и свойства, в-третьих, – затрудняют нормальную работу.

Биоповреждения материалов микроорганизмами известны очень давно.

Издавна применялись различные средства защиты от биоповреждения материалов. Некоторые элементы сегодняшней научно обоснованной защиты от биоповреждений существовали уже в те далёкие времена. Однако переломный момент наступил после того, как была установлена роль микроорганизмов в процессах разрушения материалов.

Биоповреждения – особый вид разрушения материалов конструкций и техники, связанный с воздействием микроорганизмов (бактерий, грибов и др.) к биоповреждениям

относят также разрушение промышленных и строительных материалов насекомыми и грызунами, повреждения птицами.

Современный товаровед должен обладать знаниями в области формирования и сохранения качества сырья, материалов и изделий. В связи с расширением внешней торговли, экономических, культурных и политических связей России со странами зарубежья, необходимостью повышения качества экспортируемых товаров возникает проблема повышения их биостойкости, особенно для товаров, экспортируемых в страны с жарким и влажным климатом.

Защиту от биоповреждения сырья, материалов и изделий следует рассматривать не только как один из факторов, способствующих сохранению качества товаров, но и как недостаточно использованный резерв экономики.

В качестве защиты от биоповреждений используют разнообразные средства: нормирование температурно-влажностных режимов, препятствующих развитию микроорганизмов, содержание помещений для хранения товаров в чистоте, обработку промышленного сырья и материалов при необходимости токами высокой частоты, ультрафиолетовым облучением, разнообразными химическими веществами. Для уничтожения микроорганизмов в материалах и товарах применяют методы стерилизации, дезинфекции, консервирования.

В настоящее время координацию работ по исследованию вопросов, связанных с изучением биоповреждений, в нашей стране с 1967 г., проводит научный совет по биоповреждениям РАН. В международном масштабе такие функции осуществляет Международное общество по биоповреждениям со штаб квартирой в Астонском университете в Англии.

2. Морфология, внутренняя организация и химический состав микроорганизмов

Микроорганизмами называются мельчайшие живые организмы, размеры которых измеряются микрометрами ($1\text{ мкм} = 10^{-6}\text{ м}$) или долями микрометров - нанометрами ($1\text{ нм} = 10^{-9}\text{ м}$). Микроорганизмы являются наиболее древними организмами, которые появились за многие миллиарды лет до появления человека.

Микроорганизмы отличаются большой выносливостью, быстрым размножением и приспособляемостью. В природе нет других живых существ, кроме микробов, которые могли бы переносить давление в 800 атм.

Известны микроорганизмы, которые способны существовать при температуре как $+(100 \dots 120)^\circ\text{C}$, так и -250°C . Обнаружены микроорганизмы, которые свободно переносят воздействие концентрированных растворов соляной и серной кислот, живут в керосине, формалине.

Особенностью микроорганизмов является большое разнообразие обменных процессов: различаются потребности в питательных веществах, способы получения энергии. У микробов необычайно интенсивный обмен веществ. За сутки при благоприятных условиях одна клетка перерабатывает массу вещества, в 30 - 40 раз превышающую массу ее тела. Соответственно высока и скорость прироста биомассы микроорганизмов. Основная часть пищи расходуется микроорганизмами в энергетическом обмене, при котором в среду выделяется множество продуктов обмена: кислот, спиртов, углекислого газа, водорода и др.

Важнейшими химическими элементами, преобладающими в клетках микроорганизмов, являются углерод, кислород, водород и азот. Они составляют основу органического вещества, поэтому называются органогенными элементами (90 - 97 % сухого вещества). Другие элементы называются зольными, или минеральными, на их долю приходится 3 - 10 %. Большую часть из них составляет фосфор.

В клетках микроорганизмов находятся в крайне малых количествах микроэлементы: медь, цинк, марганец, молибден и др.

Элементы присутствуют в микробных клетках в виде различных соединений, среди которых преобладает вода. Вода составляет 75 - 85 % массы клеток. Она имеет важное значение в жизни микроорганизмов. Все вещества поступают в клетку с водой, с ней же удаляются и продукты обмена.

Часть воды в клетке находится в связанном состоянии (с белками, углеводами и другими веществами) и входит в клеточные структуры. Остальная вода находится в свободном состоянии. Она служит дисперсной средой для коллоидов и растворителем для различных органических и минеральных соединений, образующихся в клетке при обмене веществ.

Органические вещества составляют сухое вещество клеток микроорганизмов (15 - 25 % массы клеток) и представлены, преимущественно (до 85 - 95 %), органическими соединениями - белками, нуклеиновыми кислотами, углеводами, липидами и др.

Белки являются основными компонентами клетки. Содержание их в бактериях достигает 80 %, дрожжах 60 %, грибах - 40 % сухого вещества. По аминокислотному составу белки микроорганизмов сходны с белками макроорганизмов.

Углеводы входят в состав различных мембран клеток микроорганизмов, используются для синтеза различных веществ в клетке и в качестве энергетического материала. Углеводы могут откладываться в клетке и в виде запасных питательных веществ. В клетках большинства бактерий углеводы составляют 10 - 30 % массы сухого вещества, у грибов содержание углеводов выше - 40 - 60 %. В теле микроорганизмов углеводы встречаются преимущественно в виде полисахаридов.

Липиды в клетках большинства микроорганизмов составляют 3 - 10 % массы сухого вещества. Липиды входят в состав клеточной стенки, цитоплазматической и других клеточных мембран, а также откладываются в виде запасных гранул. Часть липидов связана с другими веществами клетки, образуя сложные комплексы.

В клетках микроорганизмов обнаруживают пигменты и витамины. Пигменты, или красящие вещества, обуславливают окраску микроорганизмов, иногда они выделяются в окружающую среду.

Минеральные вещества. Они составляют не более 5 - 15 % сухого вещества клетки и представлены сульфатами, карбонатами, хлоридами и др. Минеральные соединения играют большую роль в регулировании внутриклеточного осмотического давления и коллоидного состояния цитоплазмы.

1.2. Бактерии. Общая характеристика

Форма и размеры бактерий. Форма бактерий весьма разнообразна. Наиболее распространены сферическая (шаровидная) цилиндрическая (палочковидная) и извитая.

Шаровидные бактерии различают по сочетанию клеток (рис. 1, а): кокки или микрококки, диплококки, стрептококки, сарцины. Кокки - одиночные шарообразные клетки. Шаровидные клетки, соединенные по две, называются диплококками, соединенные в более длинные цепочки - стрептококками, напоминающие грозди винограда - стафилококками, сочетание по четыре кокка, возникающее при делении клетки в двух взаимно перпендикулярных направлениях, - тетракокками. Если деление происходит в трех взаимно перпендикулярных направлениях, то образуются правильные пакеты по восемь и более клеток, так называемые сарцины. Диаметр кокка 0,5 - 1,2 мкм.

Палочковидные бактерии (рис. 1, б) различаются друг от друга размерами. Палочковидные бактерии, образующие в определенных условиях споры, называются бациллами. К ним относятся наиболее крупные из палочковидных форм. Не образующие споры палочковидные формы называются бактериями в узком смысле этого слова. Палочковидные бактерии могут быть одиночными или соединенными попарно - диплобактерии, цепочками по три - четыре и более клеток - стрептобактерии. Соотношения между длиной и толщиной палочек бывают самыми различными.

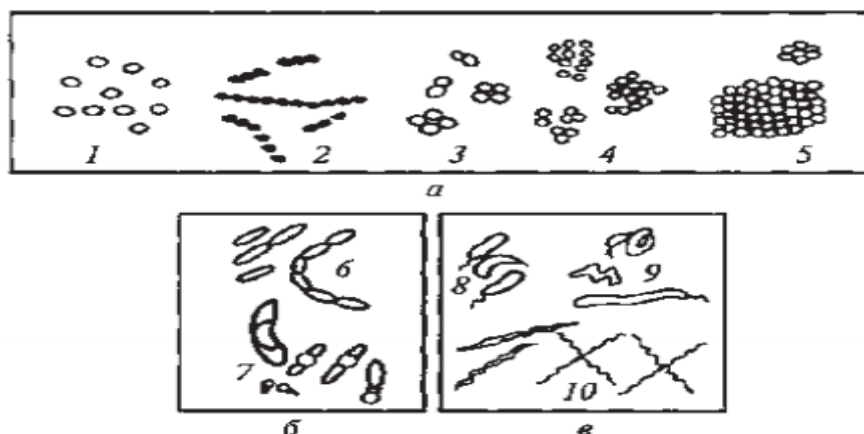


Рис. 1. Формы бактерий:
 а — шаровидные (1 — микрококки, 2 — стрептококки, 3 — диплококки и тетракокки, 4 — стафилококки, 5 — сарцины);
 б — палочковидные (6 — бациллы, 7 — бациллы со спорами (клубеносы));
 в — извитые (8 — вибрионы, 9 — спириллы, 10 — спирохеты)

Длина клеток палочковидных бактерий колеблется от десятых долей мкм до 10 - 15 мкм и более; средняя длина палочковидных бактерий 2 - 5 мкм; диаметр клетки от 0,5 до 1 мкм.

Извитые, или изогнутые, бактерии (рис. 1, в) различаются длиной, толщиной и степенью изогнутости. Палочки, слегка изогнутые в виде запятой, называют вибрионами, палочки с одним или несколькими завитками в виде штопора - спириллами, а тонкие палочки с многочисленными завитками - спирохетами.

Форма бактерий, как и их размеры, может изменяться в зависимости от многих причин, например от условий роста. Масса бактериальной клетки очень мала и составляет приблизительно $4 \cdot 10^{-13}$ г.

Строение бактериальной клетки. Бактериальная клетка состоит из клеточной стенки, цитоплазматической мембраны, ядра и цитоплазмы с включениями (рис. 2).

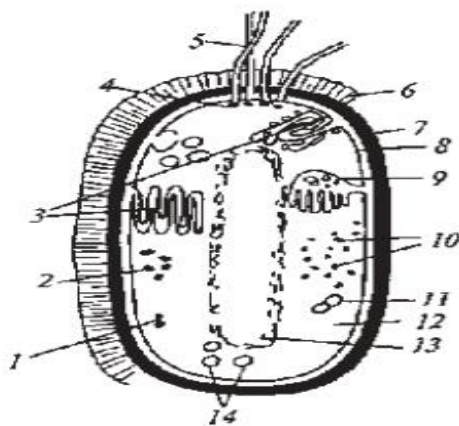


Рис. 2. Схема строения бактериальной клетки:
 1 — жировые капли; 2 — гранулы полифосфата;
 3 — внутрицитоплазматические мембранные образования;
 4 — базальное тельце; 5 — жгутики; 6 — капсула; 7 — клеточная стенка; 8 — цитоплазматическая мембрана; 9 — мезосомы;
 10 — рибосомы; 11 — полисахаридные гранулы; 12 — цитоплазма;
 13 — нуклеоид; 14 — включения серы

Клеточная стенка, толщина которой 0,01 - 0,04 мкм, сохраняет постоянство формы бактерий и выполняет важную роль в жизненных процессах. Вместе с подлежащей цитоплазматической мембраной она регулирует поступление в клетку необходимых питательных веществ и выделение продуктов обмена. На долю клеточной стенки приходится от 5 до 20 % массы сухого вещества клетки. Она обладает эластичностью, служит механическим барьером между протопластом и окружающей средой. Химический

состав клеточной стенки различных видов бактерий неодинаков. Это установлено на основе различной способности клеточных стенок удерживать красители трифенилметанового ряда с йодом. В зависимости от этого с бактерии делятся на две группы. К одной относятся бактерии, в клетках которых комплекс, образуемый красителем и йодом, не обесцвечивается при последующей обработке спиртом. К другой группе принадлежат бактерии, не обладающие свойством удерживать краситель. Этот способ был предложен датским физиком Х. Грамом. Бактерии, окрашивающиеся по Граму, называются грамположительными, а не окрашивающиеся - грамотрицательными. На препарате грамположительные бактерии окрашиваются в сиренево-фиолетовый цвет, грамотрицательные - в розово-малиновый. У грамположительных бактерий клеточные стенки толстые, аморфные. Клеточные стенки грамотрицательных бактерий более тонкие, слоистые, в них содержится много липидов.

Некоторые бактерии снаружи окружены особой слизистой капсулой, выполняющей защитную роль: слизь предохраняет от неблагоприятных воздействий среды, защищает от механических повреждений и высыхания, создает дополнительный осмотический барьер, служит препятствием для проникновения фагов и антител, иногда является источником запасных питательных веществ. Ослизнение клеточных стенок временами бывает настолько сильным, что капсулы отдельных клеток сливаются в массу, в которую вкраплены бактериальные клетки. Ослизнению подвергается, например, козевенное сырье.

Цитоплазматическая мембрана, толщина которой 7 - 10 нм, отделяет от клеточной стенки содержимое клетки. При нарушении целостности цитоплазматической мембраны клетка теряет жизнеспособность. На долю цитоплазматической мембраны приходится 8 - 15 % массы сухого вещества клетки. В мембране содержится до 70 - 90 % липидов клетки, находятся различные ферменты. Цитоплазматическая мембрана полупроницаема, играет важную роль в обмене веществ между клеткой и окружающей средой.

Цитоплазма бактериальной клетки представляет собой полужидкую, вязкую, коллоидную систему. Местами она пронизана мезосомами - мембранными структурами, которые выполняют различные функции. В них и в связанной с ними цитоплазматической мембране находятся ферменты, участвующие в снабжении клетки энергией.

В цитоплазме содержатся рибосомы, ядерный аппарат и различные включения.

Рибосомы рассеяны в цитоплазме в виде гранул размером 20 - 30 нм и состоят примерно на 60 % из рибонуклеиновой кислоты (РНК) и на 40 % из белка. Рибосомы ответственны за синтез белка клетки.

Методом электронной микроскопии было установлено, что носителем генетической информации бактериальной клетки является молекула дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК). ДНК имеет форму двойной спиральной нити, замкнутой в кольцо; ее еще называют бактериальной хромосомой. Она расположена в определенном участке цитоплазмы, но не отделена от нее собственной мембраной. Ядерный аппарат бактериальных клеток называется нуклеоидом.

Цитоплазматические включения бактериальной клетки разнообразны, в основном это запасные питательные вещества, которые откладываются в клетках, когда они развиваются в условиях избытка питательных веществ в среде и потребляются, когда клетки попадают в условия голодания. В клетках бактерий откладываются полисахариды: гликоген и крахмалоподобное вещество, которые используются в качестве источников углерода и энергии, обнаруживаются липиды в виде гранул и капелек, которые служат источником энергии.

При неблагоприятных условиях развития (недостатке питательных веществ, изменениях температуры и pH среды, накоплении продуктов обмена) такой способностью обладают в основном палочковидные бактерии. В каждой клетке образуется одна эндоспора, расположенная в центре или на конце клетки. Споры имеют обычно круглую или овальную форму.

После созревания споры материнская клетка отмирает, оболочка ее разрушается, и спора освобождается. Процесс образования споры протекает в течение нескольких часов.

Под микроскопом споры имеют вид бесцветных, ярко светящихся телец. При обычной окраске мазка они не окрашиваются вследствие слабой проницаемости многослойных оболочек.

Подвижность бактерий. Шаровидные бактерии, как правило, неподвижны. Палочковидные бактерии бывают как подвижные, так и неподвижные. Изогнутые и спиралевидные бактерии подвижны. Движение большинства бактерий осуществляется с помощью жгутиков. Некоторые бактерии перемещаются путем скольжения.

Жгутики - это тонкие, спирально закрученные нити белковой природы, которые могут осуществлять вращательные движения. Длина жгутиков различна, а толщина так мала (10 - 20 нм), что в световой микроскоп их можно увидеть только после специальной обработки клетки. Бактерии с одним жгутиком на конце клетки получили название монотрихов, с пучком жгутиков - лофотрихов, с пучком жгутиков на обоих концах клетки - амфитрихов; бактерии, у которых жгутики находятся на всей поверхности клетки, называются перитрихами. Скорость передвижения таких клеток велика: за секунду клетка со жгутиками может пройти расстояние в 20 - 50 раз больше, чем длина ее тела.

Размножение бактерий. Для бактериальных клеток характерно простое деление клетки надвое. Палочковидные бактерии делятся поперек, шаровидные формы - в разных плоскостях. В зависимости от ориентации плоскости деления и числа делений возникают различные формы: одиночные, парные, цепочки, в виде пакетов и гроздьев.

Особенностью размножения бактерий является быстрота протекания процесса. Скорость деления зависит от вида бактерии, условий культивирования: одни виды делятся через каждые 15 - 20 мин, другие - через 5 - 10 ч. При таком делении число клеток за сутки достигает огромных величин.

Так, парная шкура после снятия сразу подвергается консервированию, так как через два часа она под действием гнилостных бактерий значительно теряет свои товарные качества.

Если не вносить в среду питательные вещества и не удалять конечные продукты обмена, то при попадании (посеве) на питательный субстрат развитие бактерий во времени подчиняется определенной закономерности. Отмечается несколько сменяющих друг друга в определенной последовательности стадий (фаз) развития, в течение которых изменяются скорость размножения, морфологические, физиологические и биохимические свойства микроорганизмов.

В начальной стадии развития (рис. 3, а), фазе задержки роста (лаг-фаза¹) бактерии, попавшие в новую среду, некоторое время не размножаются, как бы приспосабливаясь к ней. При этом клетки увеличиваются в размере, в них возрастает содержание белка и РНК.

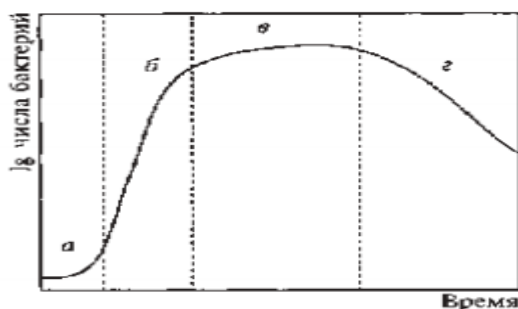


Рис. 3. Кривая роста бактерий:
а — лаг-фаза; б — фаза роста; в — стационарная фаза;
г — фаза отмирания

По мере приспособления к среде бактерии начинают размножаться с возрастающей скоростью. Затем в течение определенного периода деление клеток идет с постоянной,

максимальной скоростью, характерной для каждого вида клеток и определенной среды. Этот период (рис. 3, б) называется фазой роста. Молодые, активные клетки образуют в среде большое количество продуктов жизнедеятельности. Показателем скорости размножения бактерии в этой стадии развития служит продолжительность генерации (g), т.е. время, за которое число клеток удваивается.

К концу фазы роста число клеток достигает максимума, и наступает стационарная фаза развития (рис. 3, в), в течение которой число живых клеток остается более или менее постоянным. Число образующихся клеток примерно соответствует числу отмерших.

Наконец, наступает фаза отмирания (рис. 3, г), когда все большее число клеток теряет жизнеспособность и погибает. Это происходит вследствие истощения питательной среды и накопления в ней продуктов метаболизма.

Длительность отдельных фаз развития может значительно колебаться у разных бактерий и у бактерий одного вида в зависимости от условий роста.

Особенности бактерий-деструкторов. Широкие возможности бактерий в процессе биоповреждения связаны с их способностью использовать практически любые, содержащие азот и углерод, источники энергии и питания, органического и неорганического происхождения.

При биоповреждениях промышленных материалов, имеющих неорганическую природу, играет роль особенность многих бактерий существовать без использования органических веществ из окружающей среды.

Бактерии, способные использовать неорганические вещества, называются литотрофными. Из литотрофных бактерий наиболее активными агентами биоповреждений являются сульфатредуцирующие, тионовые, нитрифицирующие и железобактерии. Коррозия металлов, разрушение бетона, камня, кирпича и других материалов неорганической природы, вызываемые ими, достигают колоссальных размеров.

Наиболее активными разрушителями непродовольственных материалов, сырья и изделий на основе органических веществ являются гнилостные бактерии. Они добывают себе энергию путем окисления органических веществ. Среди них есть спорообразующие и бесспорные, аэробные и анаэробные. Многие из них мезофилы, но есть холодоустойчивые и термостойкие. Большинство их чувствительно к кислотности среды и повышенному содержанию в ней поваренной соли.

Наиболее распространенными гнилостными бактериями являются следующие:

Бактерии рода *Bacillus* - палочковидные, аэробные, подвижные, грамположительные, спорообразующие бактерии (рис. 4, а). Споры их отличаются высокой термоустойчивостью. Температурный оптимум развития этих бактерий лежит в пределах $+ (35... 45) ^\circ\text{C}$, максимум роста - при температуре $+ (55... 60) ^\circ\text{C}$; при температуре ниже $+ 5 ^\circ\text{C}$ они не размножаются.



Рис. 4. Гнилостные бактерии:

а — *Bacillus* (палочки и овальные споры); б — *Pseudomonas*

Бактерии рода *Pseudomonas* - аэробные подвижные палочки с полярным жгутиком, не образующие спор, грамотрицательные. Некоторые виды синтезируют пигменты, их называют флуоресцирующими псевдомонасами. Есть холодоустойчивые виды,

минимальная температура роста которых от $-(2... 5) ^\circ\text{C}$. Многие псевдомонасы, помимо протеолитической, обладают и липолитической активностью; они способны окислять углеводы с образованием кислот, выделять слизь (рис. 4, б).

1.3. Микроскопические грибы. Общая характеристика

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.

Многочисленные группы грибов приносят большой экономический ущерб, повреждая различные промышленные 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).

Отдельные виды микроскопических грибов не имеют мицелия. Это - некоторые представители низших грибов, а также дрожжи, представляющие собой одиночные округлые или удлиненные клетки.

Мицелий одних грибов клеточный - гифы разделены перегородками (септами), а клетки часто многоядерные; мицелий других неклеточный, гифы не имеют перегородок, и весь мицелий представляет собой как бы одну гигантскую клетку с большим числом ядер.

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 мицелий. Мицелий может развиваться частично в субстрате (субстратный мицелий), пронизывая его и всасывая из него воду и питательные вещества, а частично - на поверхности субстрата (воздушный мицелий) в виде пушистых, паутинообразных или тонких налетов, пленок.

Характер роста одного и того же гриба на субстрате может меняться в зависимости от условий среды (состав питательных веществ, влажность и пр.). Однако для некоторых видов этот признак постоянен. Например, образование пышного воздушного мицелия очень типично для многих грибов - разрушителей древесины. Воздушный и субстратный мицелий различаются по химическому составу и биохимической активности. Гифы, погруженные в субстрат, содержат больше резервных питательных веществ (гликоген, белки, жиры), чем воздушные.

В условиях плохой аэрации на жидких питательных средах иногда на поверхностях субстрата или в трещинах древесины грибы образуют пленки, состоящие из гиф, расположенных в разных направлениях. Внешне они напоминают замшу толщиной в несколько миллиметров. В дальнейшем от этой мицелиальной пленки отходят тяжи или простой мицелий, а иногда на ней развиваются плодовые тела.

У некоторых муколовых грибов можно обнаружить образование дугообразных воздушных гиф - столонов. С их помощью грибок быстро распространяется по субстрату. Прикрепление столонов происходит при помощи ризоидов, которые развиваются как реакция на соприкосновение с любым твердым субстратом, например со стеклом (рис. 5).

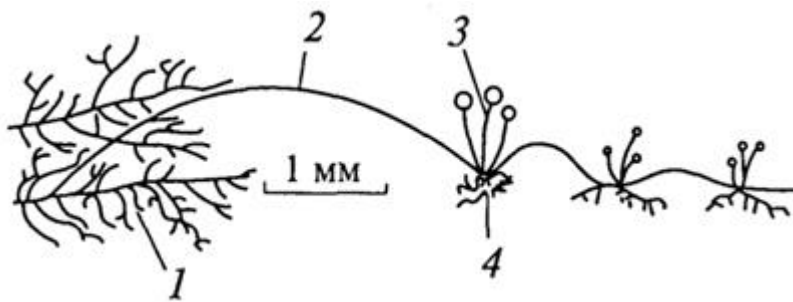


Рис.5. Муконовый гриб *Phizopusstolonifer*: 1 - мицелий; 2 - стolon; 3 - конидиеносец; 4 - ризоиды

Строение грибной клетки. Клетки большинства грибов покрыты жесткой оболочкой, которая состоит из клеточной стенки и различных внеклеточных выделений. Клеточная стенка - основной структурный компонент оболочки. Она придает клетке устойчивую и характерную для нее форму, механически защищает от осмотического давления.

Клеточная стенка состоит на 80 - 90 % из полисахаридов; в небольшом количестве в ней имеются белки, липиды, полифосфаты. Основным полисахаридом клеточной стенки большинства грибов является хитин, некоторых - целлюлоза.

Обычно клеточная стенка имеет толщину около 0,2 мкм. Она составляет от 10 до 50 % сухой массы организма. Количество материала клеточной стенки в течение жизненного цикла грибов изменяется, как правило, с возрастом оно увеличивается.

Под клеточной стенкой расположена трехслойная цитоплазматическая мембрана толщиной около 8 нм. Она служит осмотическим барьером организма, контролирует избирательное поступление веществ в клетку.

Внутреннее содержание клетки можно разделить на мембранные структуры и цитоплазму. Цитоплазма представляет собой коллоидный раствор. В его состав входят ферменты, белки, аминокислоты, углеводы, нуклеиновые кислоты, гранулы запасных веществ. В цитоплазме грибов содержится сильно развитая система внутренних мембран.

К мембранным структурам относятся: эндоплазматический ретикулум; аппарат Гольджи; митохондрии.

Эндоплазматический ретикулум (эндоплазматическая сеть) - мембранная система из взаимосвязанных канальцев (местами суживающихся или расширяющихся), которая пронизывает цитоплазму и связана с цитоплазматической мембраной и мембраной ядра. В этом органоиде происходит синтез многих веществ (липидов, углеводов и др.).

Митохондрии - образования из липопротеиновых мембран, в которых осуществляются энергетические процессы и синтезируется АТФ - вещество, богатое энергией.

Аппарат Гольджи - мембранная система, связанная с ядерной мембраной и с эндоплазматической сетью. К его многообразным функциям относится транспортирование веществ, синтезируемых в эндоплазматической сети, а также удаление из клетки продуктов обмена.

Рибосомы - очень мелкие, округлые, многочисленные образования. Часть их находится в свободном состоянии, часть прикреплена к мембранам. В рибосомах происходит синтез белка.

Лизосомы - мелкие округлые тельца, покрытые мембраной. В них содержатся ферменты, переваривающие (расщепляющие) поступающие извне белки, углеводы, липиды.

Ядро (или несколько ядер) окружено двойной мембраной. В ядре находятся ядрышко и хромосомы, содержащие ДНК. В ядерной оболочке расположены поры, обеспечивающие транспорт веществ от ядра к цитоплазме.

Вакуоли - полости, окруженные мембраной и заполненные клеточным соком, а также включениями запасных питательных веществ.

Способы размножения грибов. Особенностью грибов является большое разнообразие способов и органов размножения. Один и тот же гриб часто имеет несколько форм размножения.

Грибы размножаются вегетативным, бесполом и половым путями.

Вегетативное размножение происходит без образования специализированных органов - любая часть мицелия дает начало новому организму. Вегетативное размножение происходит обычно при поддержании культуры на искусственных питательных средах.

При бесполом и половом размножении образуются специализированные клетки - споры, с помощью которых и осуществляется размножение.

При бесполом способе размножения споры образуются на особых гифах воздушного мицелия, внешне отличающихся от других гиф.

У одних грибов споры образуются экзогенно (открыто) на вершине гиф снаружи их. Такие споры называются конидиями, а гифы, несущие их, - конидиеносцами (рис. 6).

Конидии образуются непосредственно на конидиеносце или на специальных клетках, расположенных на его вершине. Эти клетки обычно имеют форму бутылочек и называются стеригмами. Конидии располагаются на конидиеносцах (или на стеригмах) поодиночке, группами, цепочками и т.д.

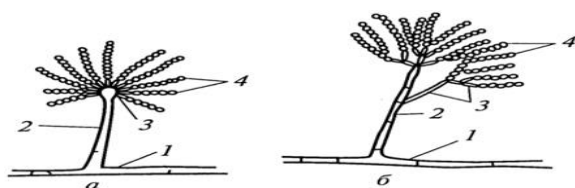


Рис. 6. Конидиеносцы у грибов рода *Aspergillus* (a) и *Penicillium* (б):

1 - вегетативный мицелий; 2 - конидиофор; 3 - стеригмы; 4 - конидии

У других грибов споры образуются эндогенно - внутри особых клеток, развивающихся на концах гиф. Эти клетки - вместилища спор - называются спорангиями, находящиеся в них споры - спорангиоспорами, а гифы, несущие спорангии со спорами, - спорангиеносцами (рис. 7).

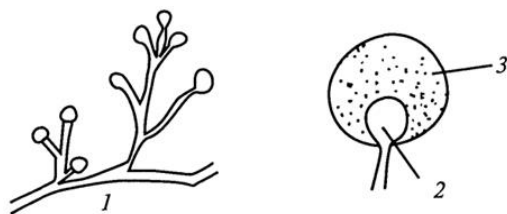


Рис. 7. Спорангии и спорангиеносцы у грибов рода *Mucor*:

1 - плодоносящий мицелий; 2 - спорангиеносец; 3 - спорангий со спорами

У некоторых грибов в спорангиях образуются подвижные споры, снабженные жгутиками - зооспоры.

Спорангиоспоры и конидии бывают различной формы, размера и окраски, благодаря чему грибы в стадии спороношения имеют вид окрашенных налетов. Созревшие конидии осыпаются. При созревании спорангиоспор спорангии лопаются и из них высыпается споры. Конидии и спорангиоспоры пассивно разносятся потоками воздуха на большие расстояния. Попадая в благоприятные условия, споры прорастают в гифы.

Распространение спор грибов, вызывающих повреждения материалов, обычно происходит при помощи ветра, дождя, насекомых, животных и человека. Споры бесполого размножения служат для быстрой колонизации субстрата. Заражение промышленных материалов происходит в основном с помощью спор бесполого размножения.

При половом размножении грибов спорообразованию предшествует половой процесс - слияние половых клеток с последующим объединением их ядер. При этом образуются специализированные органы размножения. Развитие этих органов и формы полового процесса у грибов многообразны.

Большинство грибов может размножаться бесполым и половым путем, такие грибы называют совершенными. Некоторые грибы не способны к половому размножению, их называют несовершенными.

Особенности способов размножения и строения органов размножения используют при распознавании грибов. Эти особенности лежат в основе их классификации.

Особенности грибов, вызывающих биоповреждения. Грибы имеют некоторые морфологические, физиологические и генетические особенности, благодаря которым они занимают доминирующее положение среди организмов, вызывающих биоповреждения.

Грибы очень широко распространены по всему земному шару. Они присутствуют в почве, воде и воздухе. Большинство грибов, вызывающих повреждения материалов, обладает высокой энергией размножения. Например, сухоспоровые формы (виды аспергиллов, пенициллов, триходермы и др.) образуют споры, количество которых исчисляется миллионами и сотнями тысяч. Споры настолько малы и масса их так незначительна, что при малейшем движении воздуха они поднимаются на большую высоту и переносятся на значительные расстояния. Благодаря своим микроскопическим размерам они могут проникать в мельчайшие невидимые глазу трещины и поры, которыми пронизаны даже такие плотные материалы, как гранит и металл.

Иногда грибы обнаруживаются в полимерных материалах на границах раздела высокомолекулярного соединения и компонентов, входящих в состав материалов. Споры могут увлекаться с поверхности диффундирующей водой в глубь некоторых материалов, особенно пористых. Эти примеры свидетельствуют о том, что грибы можно встретить всюду, даже там, куда не проникают другие организмы.

Большую роль при заселении материалов грибами играет способность их спор адсорбироваться на гладкой поверхности. Адгезия является первым этапом биоповреждений твердых нерастворимых субстратов.

Закрепившись на поверхности материалов, при благоприятных условиях споры прорастают, образуя мицелий. Мицелиальное строение грибов является одной из наиболее важных биологических особенностей, определяющих специфику их взаимоотношения со средой. Мицелий быстро распространяется по субстрату и захватывает большие площади.

Доминирующая роль грибов среди микроорганизмов в процессах биоповреждений обусловлена их метаболическими особенностями, которые заключаются в очень богатом ферментативном аппарате. Поэтому они способны привести к преждевременному выходу из строя любое промышленное изделие.

Немаловажную роль в повреждении материалов микроскопическими грибами играет способность последних расти в биологически экстремальных условиях. Споры грибов устойчивы к высушиванию. Известны случаи, когда они выдерживали высушивание

в течение 20 и более лет. Значительная часть грибных спор переносит низкие температуры без потери биохимической активности.

Грибы, вызывающие биоповреждения, входят в группу сапрофитов. Они тесно связаны с субстратом, обладают большой поверхностью всасывания и оказывают активное влияние на окружающую среду через продукты метаболизма. По отношению к субстрату их можно разделить на две группы: неспецифические и специфические сапрофиты.

К неспецифическим сапрофитам относятся грибы-полифаги, встречающиеся на различных субстратах. Из них на промышленных материалах чаще всего развиваются виды родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma*, *Alternaria*, *Fusarium*.

Специфические сапрофиты, встречающиеся на поврежденных материалах, состоят из более или менее специализированных организмов. Они сформировались в процессе приспособительной эволюции к тем или иным субстратам. Например, к грибам такого рода относится домовый гриб *Serpulalacrymans*, развивающийся только на деловой древесине. Другим примером может служить *Cladosporiumresinae*, который растет на производных нефти, предпочитая бензин и керосин.

Из очагов повреждения непродовольственного сырья, материалов и изделий обычно выделяют следующие роды грибов.

Aspergillus (аспергиллус) - грибы этого рода имеют одноклеточные, неразветвленные конидиеносцы. Верхушки конидиеносцев в большей или меньшей степени вздуты и несут на своей поверхности располагающиеся в один или два яруса стеригмы с цепочкой конидий. Конидии чаще всего имеют округлую форму и различную окраску (зеленую, желтую, коричневую). Конидиеносец по внешнему виду сходен с созревшим одуванчиком.

Penicillium (пенициллиум) - у грибов этого рода конидиеносцы многоклеточные, ветвящиеся. На концах разветвлений конидиеносца располагаются стеригмы с цепочками конидий.

Конидии бывают зеленой, голубой, серо-зеленой окраски или бесцветные. Верхняя часть конидиеносца (см. рис. 9) имеет вид кисточки разной степени сложности, отсюда происходит и название гриба пенициллиум (кистевик).

Trichoderma (триходерма) - конидиеносцы сильноветвящиеся; конидии бледно-зеленые или зеленые, яйцевидной формы (иногда эллиптические). Встречаются на полимерных материалах.

Alternaria (альтернания) характеризуется наличием многоклеточных темноокрашенных конидий булабовидной вытянутой формы, сидящих цепочками или одиночно на слабо развитых конидиеносцах. Различные виды *Alternaria* широко распространены в почве и на растительных остатках. Эти грибы повреждают широкий круг полимерных материалов различного химического состава, покрывая их черными пятнами. Некоторые виды альтернании активно разрушают целлюлозу.

Cladosporium (кладоспориум) имеет слабоветвящиеся конидиеносцы, несущие на концах цепочки конидий. Конидии бывают разнообразной формы (округлой, овальной, цилиндрической и др.) и размеров. Мицелий, конидиеносцы и конидии окрашены в оливково-зеленый цвет. Эти грибы характерны тем, что выделяют в среду темный пигмент.

Stemphylium (стемфилиум) - конидиеносцы темно-оливкового, телесного цвета, конидии одиночные, шиповатые или бородавчатые различных размеров и форм.

1.4. Дрожжи. Общая характеристика

Дрожжи являются одноклеточными неподвижными микроорганизмами, широко распространенными в природе; они встречаются в почве, на листьях, стеблях и плодах растений, в разнообразных пищевых субстратах растительного и животного происхождения.

Широкое использование дрожжей в промышленности основано на их способности вызывать спиртовое брожение.

Форма и строение дрожжевой клетки. Форма клеток дрожжей чаще округлая, овально-яйцевидная или эллиптическая, реже цилиндрическая и лимоновидная (рис. 8). Встречаются дрожжи особой формы - серповидные, игловидные, стреловидные, треугольные. Размеры дрожжевых клеток обычно не превышают 10 - 15 мкм.

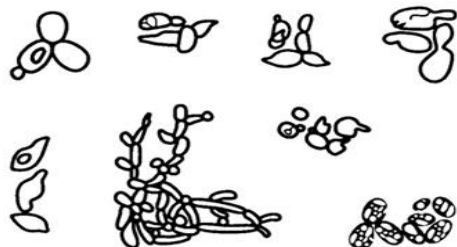


Рис. 8. Дрожжи

Форма и размеры дрожжей могут заметно изменяться в зависимости от условий развития, а также возраста клеток. Внутреннее строение клетки дрожжей сходно со строением клетки грибов.

Размножение дрожжей. Наиболее характерным и широко распространенным у дрожжей вегетативным способом размножения является почкование, лишь немногие дрожжи размножаются делением.

Процесс почкования заключается в том, что на клетке появляется бугорок (иногда их несколько), который постепенно увеличивается. Этот бугорок называют почкой. По мере роста почки в месте соединения ее с материнской клеткой образуется перетяжка, отграничивающая молодую дочернюю клетку, которая затем либо отшнуровывается (отделяется) от материнской клетки, либо остается при ней. При благоприятных условиях этот процесс длится около 2 ч.

Помимо почкования, многие дрожжи размножаются с помощью спор, которые могут образовываться бесполом и половым путями.

Лекция 2 .

1.1. Общие сведения о биоповреждении текстильных материалов

К текстильным относят материалы, вырабатываемые из волокон и нитей: ткани, трикотаж, нетканые материалы, искусственный мех, ковры и ковровые изделия и др.

По происхождению волокна подразделяются на натуральные и химические.

К натуральным относят волокна растительного (хлопок, лубяные волокна), животного (шерсть, шелк) и минерального (асбестовые) происхождения.

Химические волокна получают из модифицированных природных или синтетических высокомолекулярных веществ. Химические волокна подразделяют на искусственные, получаемые химической переработкой природного сырья, как правило, целлюлозы (вискоза, ацетат) и синтетические, получаемые из синтетических полимеров (капрон, лавсан, нитрон, ПВХ-волокна и др.).

Текстильные материалы и волокна могут подвергаться повреждениям микроорганизмами, насекомыми, грызунами и другими агентами биоповреждений. Стойкость волокон и тканей к биоповреждениям зависит прежде всего от химической природы волокон, из которых они изготовлены. Чаще всего микробиологическим повреждениям подвергаются текстильные материалы на основе натуральных волокон - хлопчатобумажных, льняных и других, утилизируемых сапрофитной микрофлорой.

Химические волокна и ткани, особенно синтетические, более биостойки, но и к ним адаптируются микроорганизмы-биодеструкторы.

Разрушение текстильных материалов микроорганизмами зависит от степени их износа, вида и происхождения, органического состава, температурных и влажностных условий, степени аэрации и т.п.

В условиях повышенной влажности и температуры, а также ограниченного воздухообмена микроорганизмы поражают волокна и ткани на разных этапах их изготовления и применения, начиная с первичной переработки волокна, включая прядение, ткачество, отделку и хранение, транспортировку и эксплуатацию текстильных материалов и изделий из них. Интенсивность биоповреждений волокон и тканей резко возрастает при их контакте с почвой и водой, особенно в районах с теплым и влажным климатом.

Бактериальное повреждение текстильных волокон происходит более активно, чем грибное.

Биоповреждения волокон и тканей микроорганизмами обычно сопровождаются потерей массы и механической прочности материала, вследствие, например, разрушения волокон метаболитами микроорганизмов - ферментами, органическими кислотами и др.

Воздействие микроорганизмов на текстильные материалы, приводящее к их разрушению, осуществляется двумя основными путями (прямым и косвенным):

текстильные материалы используются грибами и бактериями в качестве источников питания (ассимиляция);

текстильные материалы повреждаются метаболитами микроорганизмов (деструкция).

Биоповреждения текстильных материалов, вызванные микроорганизмами и продуктами их жизнедеятельности, выражаются в окрашивании (появление пятен на текстильных материалах или их покрытиях), изъязвах, нарушении связей в волокнистых материалах, проникновении микроорганизмов в полость природного волокна, ухудшении механических свойств (например, снижение прочности на разрыв), потере массы, изменении химических свойств (разложение целлюлозы микроорганизмами), выделении летучих веществ и изменении других свойств.

Известно, что после использования микроорганизмами одной части субстрата они способны выделять ферменты, разлагающие другие составные части питательной среды. Установлено, что каждая группа микроорганизмов, разрушающая элементы волокна, в силу своих физиологических особенностей, разлагает определенную составную часть волокна, наносит ему повреждения различного характера и разной степени

Выявлено, что помимо ферментов, в разрушении текстильных материалов участвуют и выделяемые микроорганизмами органические кислоты - молочная, глюконовая, уксусная, янтарная, фумаровая, яблочная, лимонная, щавелевая и др. Обнаружено, что выделяемые микроорганизмами, ферменты и органические кислоты продолжают свое разрушающее действие на текстильные материалы и после отмирания микроорганизмов. Отмечено, что с повышением степени повреждения волокна в нем изменяется содержание целлюлозы, белков, пектинов, растворимых в спирте восков; увеличивается рН и уменьшается содержание растворимых в воде веществ, что, объясняется повышением накопления продуктов метаболизма и потреблением микроорганизмами питательных веществ для своей жизнедеятельности.

1.2. Биоповреждения хлопковых волокон

Зрелое хлопковое волокно представляет собой элементарную вытянутую растительную клетку и под микроскопом имеет вид сплюсненной трубочки со штопорообразной извитостью.

Структура хлопкового волокна формируется в процессе его созревания. При этом происходит не только биосинтез целлюлозы, но и упорядочение расположения макромолекул этого вещества. Из всех растительных волокон хлопок содержит наибольшее количество целлюлозы (95 - 96 %). Волокна хлопка содержат также небольшое количество жировых, воскообразных, красящих, минеральных веществ (примерно 4 - 5 %). Сырой хлопок содержит минеральные вещества (K, Na, Ca, Mg), значительно способствующие росту плесневых грибов. В нем имеются также микроэлементы (Fe, Cu, Zn), стимулирующие рост микроорганизмов. Кроме того, имеются сульфаты, фосфор, глюкоза, глициды и азотистые вещества, также стимулирующие рост микробов. Различия в концентрации этих веществ - причина разной степени агрессивности микроорганизмов в отношении волокна.

Зрелость хлопкового волокна характеризуется его заполнением целлюлозой. С увеличением зрелости волокна повышаются его прочность, упругость, улучшается окрашиваемость.

Микроскопические грибы и бактерии способны разлагать целлюлозу и лигнин, в результате чего в среде накапливается глюкоза, которая используется микроорганизмами в качестве источника питания.

Благоприятными условиями для разрушения хлопка микроорганизмами являются 9 %-влажность волокна и нормальная температура. При машинном сборе хлопок-сырец сильно засоряется посторонними примесями. В него в большом количестве попадают частички листьев, коробочек и веточек с большей, чем волокно, влажностью. Посторонние частицы создают около себя влажную макрозону, в которой и будут усиленно размножаться микроорганизмы.

В более сильной степени микроорганизмами повреждаются низшие сорта хлопка, имеющие большую влажность. При раскрытии хлопковых коробочек число микроорганизмов на них резко увеличивается, так как ветер вместе с пылью заносит на волокна споры грибов и бактерий.

В настоящее время установлено, что степень повреждения хлопкового волокна непосредственно в коробочках может достигать 42 - 59 %. Степень повреждения волокна зависит от его сорта, селекции, условий культивирования и сроков сбора.

Основной причиной повреждения хлопкового волокна являются неспоровые бактерии, относящиеся к так называемым эпифитным микроорганизмам. Неспоровые эпифитные бактерии, которые обитают на хлопчатнике, проникают с семян хлопчатника в канал волокна и начинают в нем развиваться.

Питательная среда канала и влажность стимулируют развитие эпифитных микроорганизмов. Далее, выделяемые микроорганизмами ферменты и продукты жизнедеятельности начинают вызывать гидролиз макромолекул целлюлозы, усиливая поврежденность волокна изнутри.

Поврежденность хлопка приводит:

к значительному снижению прочности самих волокон и изделий, вырабатываемых из них; нарушению технологического процесса переработки (мельчайшие частицы липкой слизи, выделяемой некоторыми видами бактерий и грибов, становятся причиной залипания рабочих органов машин);

повышению обрывистости;

увеличению отходов.

Поражение Х/Б волокон и тканей микроорганизмами в начале приводит к появлению окрашенных пятен желтого, оранжевого, красного. Фиолетового и др. цветов, затем появляется гнилостный запах и снижение прочности

В условиях прядильного производства микрофлора хлопка сохраняет жизненную активность, в результате чего происходит значительное увеличение степени исходной поврежденности хлопка.

Наиболее серьезные повреждения хлопка возникают в процессе его хранения. в помещениях с высокой влажностью.

На биостойкость хлопковых волокон большое влияние оказывает последующая обработка их отделочными растворами - шлихтой и аппретами, - содержащими в своем составе крахмал, муку, смолы и другие вещества, придающие текстильным материалам износостойкость, несминаемость, огнестойкость и т.д. Многие из этих веществ представляют хорошую питательную среду для микроорганизмов, поэтому на стадии шлихтования и аппретирования пряжи и тканей обращается особое внимание на строгое соблюдение санитарно-гигиенических и технологических мер, предотвращающих опасность инфицирования тканей микроорганизмами и биоповреждения их в дальнейшем.

1.3. Биоповреждения лубяных волокон

Волокна, получаемые из стеблей, листьев или оболочек плодов растений, называются лубяными. Из стеблей конопли вырабатывают прочные грубые волокна - пеньку, которая используется для тарных тканей и веревочно-канатных изделий. Грубые технические волокна джут, кенаф, рами и другие получают из стеблей одноименных растений. Из всех лубяных волокон наибольшее применение получило льняное.

Льняное комплексное волокно, из которого изготавливают пряжу и ткани, представляет собой пучок склеенных элементарных волокон (растительных клеток), вытянутых в длину и заостренных к концам. Элементарное волокно льна представляет собой растительную клетку с толстыми стенками, узким каналом и коленообразными утолщениями, называемыми сдвигами. Сдвиги являются следами изломов или изгибов волокна в период роста растения и в особенности при его механической обработке. Концы волокон заостренные, канал замкнут.

Комплексные волокна состоят из пучков элементарных волокон (15 - 30 шт. в пучке), соединенных срединными пластинками. Срединные пластинки состоят из различных веществ: пектиновых, лигнина, гемицеллюлозы и др.

Лубяные волокна содержат несколько меньше целлюлозы, чем хлопковые - около 70 %. Кроме того, они содержат такие компоненты, как лигнин (10 %), воск и макроколичества антибиотиков, некоторые из которых повышают биостойкость волокон. Наличие лигниновых веществ вызывает огрубление (одревеснение) растительных клеток, что обуславливает потерю мягкости, гибкости, эластичности, повышенную ломкость волокон.

Микробиологические повреждения льняных, джутовых и других лубяных волокон и тканей из них проявляются в виде отдельных прокрашиваний (появления цветных пятен либо потемнения волокон) и сопровождаются появлением гнилостного запаха. На пораженных лубяных волокнах обнаруживаются микроскопические поперечные трещины и сколы, микроотверстия и раковины в стенках волокна.

1.4. Биоповреждения искусственных волокон

Искусственные волокна и ткани получают путем химической обработки натуральной целлюлозы, полученной из древесины ели, сосны, пихты. К искусственным волокнам на основе целлюлозы относятся вискозные, ацетатные и др. Получаемые из натурального сырья, эти волокна более аморфны по своей структуре, чем исходный высокомолекулярный природный материал, и поэтому характеризуются меньшей прочностью, повышенной влагоемкостью и набухаемостью.

Вискозные волокна по химической структуре и микробиологической стойкости близки к обычным хлопковым волокнам. Биостойкость этих волокон невысока - многие целлюлозолитические микроорганизмы способны их разрушать. Отдельные виды плесневых грибов в лабораторных условиях за короткое время (не более месяца) вызывают полное разрушение вискозных волокон, в то время как шерстяные волокна в этих же условиях сохраняют до 50 % исходной прочности. Для вискозных тканей потеря прочности под действием почвенных микроорганизмов за 12 - 14 дней составляет от 54 до 76 %. Эти показатели у искусственных волокон и тканей несколько лучше, чем у хлопка. Ацетатные волокна получают из ацетилцеллюлозы - продукта этерификации целлюлозы уксусным ангидридом. Они существенно отличаются по своим свойствам от вискозных и больше напоминают синтетические волокна.

Так, они обладают более низкой гигроскопичностью, меньше набухают, меньше теряют прочность в мокром состоянии. Они более стойки к повреждающему действию целлюлозолитических ферментов бактерий и микроскопических грибов, поскольку в отличие от обычных целлюлозных волокон, имеющих в макромолекулах боковые

гидроксильные группы, макромолекулы ацетатных волокон имеют боковые ацетатные группы, которые препятствуют взаимодействию макромолекул с ферментами.

1.5. Биоповреждения шерстяных волокон

Основной химический компонент шерсти - белок кератин может являться питательной средой для развития микроорганизмов.

Белковые вещества не могут поступать непосредственно в клетки микроорганизмов, поэтому использовать белки могут только микробы, которые обладают протеолитическими ферментами - экзопротеазами, выделяемыми клетками в окружающую среду.

Повреждение шерсти может начинаться еще до стрижки овец, в руне, где создаются благоприятные условия питания (секреты сальных желез, воск, эпителий), температуры, аэрации, влажности.

В отличие от микроорганизмов, вызывающих повреждение растительных волокон, микрофлора шерсти непостоянна и представлена в основном видами, свойственными почве и разлагающимся растительным остаткам.

Повреждения шерстяного волокна, начавшись в руне, могут усиливаться при его хранении переработке и транспортировке в неблагоприятных условиях.

Известно, что потери от биодеструкции шерсти (включая прямые потери и переработку) в британской текстильной промышленности оцениваются в 8 - 10 млн фунтов стерлингов в год.

Так, они обладают более низкой гигроскопичностью, меньше набухают, меньше теряют прочность в мокром состоянии. Они более стойки к повреждающему действию целлюлозолитических ферментов бактерий и микроскопических грибов, поскольку в отличие от обычных целлюлозных волокон, имеющих в макромолекулах боковые гидроксильные группы, макромолекулы ацетатных волокон имеют боковые ацетатные группы, которые препятствуют взаимодействию макромолекул с ферментами.

На поверхности волокна всегда находится специфическая, свойственная только этому волокну микрофлора - эпифитная микрофлора. Представители этой микрофлоры выделяют протеолитические ферменты (в основном пепсин), которые вызывают гидролитическое расщепление кератина по полипептидным связям до отдельных аминокислот.

Преобладающую роль в разрушении шерсти играют бактерии. Грибы на шерсть действуют менее активно. Грибы, используя жир, кожные выделения, создают условия для последующей жизнедеятельности бактерий-разрушителей.

Активность микробиологических процессов, развивающихся на шерсти, зависит от механических повреждений волокна и предварительной обработки шерсти.

Установлено, что проникновение микроорганизмов может происходить через срезы волокна или через микрощели в чешуйчатом слое. Щели могут быть различного происхождения - механического, химического и т.д. Установлено также, что подвергавшаяся интенсивной механической или химической обработкам шерсть легче разрушается микроорганизмами, чем шерсть, которая не подвергалась таким обработкам.

Помимо нарушения структуры волокна, некоторые бактерии и грибы снижают его качество тем, что придают шерсти синюю и зеленую грязную окраску, несмываемую водой и моющими средствами. Цветные пятна, например появляются на шерсти также при воздействии бактерий *Pseudomonas aeruginosa*, (псевдомонас аэругиноза) при этом на цвет влияет рН среды: в слабощелочной среде появлялись пятна зеленого цвета; а в слабокислой - красного. Зеленый цвет пятен на шерсти может быть обусловлен также развитием грибов *Dermatophilus congolensis*.

дерматофилус конголенсис. Черный цвет шерсти придают грибы *Pyronella glomerata* (пиронелла гломерата)

Таким образом, повреждение шерсти приводит к снижению ее прочности, увеличению количества отходов при гребнечесании, а также в приобретении нежелательной синей, зеленой или грязной окраски и появлению гнилостного запаха.

Однако процесс разрушения шерсти под влиянием микроорганизмов

1.6. Повреждения синтетических волокон

Синтетические волокна по структуре принципиально отличаются от натуральных и искусственных волокон и, будучи для микроорганизмов инородным субстратом, повреждаются ими труднее. После появления синтетических тканей примерно в 1950-е гг. предполагали, что они "вечные" и не подвергаются утилизации микроорганизмами. Однако со временем было установлено, что, во-первых, микроорганизмы, хотя и медленнее, но все же способны заселять синтетические ткани и утилизировать их углерод в процессе развития (т.е. вызывать биоповреждения), и, во-вторых, среди синтетических тканей есть и более, и менее стойкие к воздействию микроорганизмов.

Среди микроорганизмов, повреждающих синтетические волокна, идентифицированы грибы рода *Trichoderma*, которые на начальных стадиях развиваются за счет замасливателей и аппретов, не повреждая волокна, а затем опутывают их мицелием, разрыхляют нити и тем самым снижают прочность тканей. Весь процесс воздействия микроорганизмов на волокно можно условно разделить на несколько этапов: прикрепление к волокну, рост и размножение на волокне, использование его в качестве источника питания и энергии.

Ферменты, выделяемые бактериями, действуют только в непосредственной близости от оболочки бактерий. Адсорбируясь на волокне, жизнеспособные клетки закрепляются на поверхности и адаптируются к новым условиям существования. Способность адсорбироваться на поверхности синтетических волокон обусловлена особенностями химической структуры волокон. Так, к адсорбирующим микроорганизмы волокнам относятся полиамидные и поливинилспиртовые; к волокнам, практически не адсорбирующим микроорганизмы, относится, например, волокно фторин;

физической структурой волокна. Например, волокна с меньшей линейной плотностью, с замасливателем на поверхности поглощают большее количество микроорганизмов;

наличием на поверхности волокна электрического заряда, его величиной и знаком. Химические волокна, заряженные положительно, адсорбируют практически все бактерии, а волокна, не имеющие электрического заряда, адсорбируют большинство бактерий, волокна с отрицательным зарядом бактерии практически не адсорбируют. Надмолекулярная структура также обуславливает возможность микроорганизмов и их метаболитов диффундировать во внутренние участки волокна. Освоение волокна микроорганизмами начинается с его поверхности, однако дальнейшее протекание процессов деструкции и их скорость определяется микрофизическим состоянием волокна. Проникновение продуктов жизнедеятельности микроорганизмов во внутренние участки волокон и в глубинные слои кристаллического материала возможно лишь при наличии капилляров.

Повреждению химического волокна, протеканию процессов деструкции, начинающихся с поверхности, во многом способствуют дефекты в виде трещин, сколов, вмятин, которые могут возникнуть в процессе получения и отделки волокон. Не только физическая, но и химическая неоднородность может способствовать процессу биодеструкции синтетических волокон. Химическая неоднородность возникает при производстве полимера и его тепловых обработках и проявляется в

различном содержании в материале мономеров, тех или иных концевых групп. Возможность проникновения продуктов обмена микроорганизмов в структуру синтетических волокон зависит от количества и доступности функциональных концевых групп полимера, которые в большом количестве содержатся в олигомерах.

Способность синтетических волокон к набуханию также облегчает проникновение биологических агентов во внутренние малоупорядоченные участки волокон и приводит к ослаблению межмолекулярных взаимодействий, разориентации макромолекул, деструкции в аморфной и кристаллической областях.

Следствием структурных изменений является снижение прочностных свойств волокон.

Таким образом, наиболее быстрому возникновению и протеканию процесса биодеструкции синтетических волокон способствуют слабая упорядоченность и малая степень ориентации макромолекул волокон, их низкая плотность, невысокая кристалличность, а также наличие дефектов в макро- и микроструктуре волокон, поры и пустоты в их внутренних участках.

Более стойкими к микробиологическим повреждениям являются волокна на основе карбоцепных полимеров - полиолефинов, полихлорвинила, полифторвинила, полиакрилонитрила, поливинилового спирта. Менее биостойки волокна на основе гетероцепных полимеров - полиамидные, полиэфирные, полиуретановые и др.

1.3. БИОПОВРЕЖДЕНИЯ И ЗАЩИТА ДРЕВЕСИНЫ

- Широкое применение древесины основано на ее положительных свойствах: легкости обработки, высокой прочности, возможности длительной эксплуатации в сухой среде, красивом внешнем виде и др. Основными недостатками древесины являются горючесть, загнивание, повышенная гигроскопичность, а также повреждаемость ее насекомыми.
- Различные породы древесины имеют не только неодинаковый химический состав (основу составляет целлюлоза), но и различаются по структуре, плотности, прочности волокон и другим свойствам, которые оказывают влияние на биостойкость материала.
- Древесина наряду с металлами и силикатными материалами (бетон, кирпич) составляет группу самых распространенных материалов, применяемых человеком. Однако в отличие от металлов и силикатных материалов, являющихся неорганическими веществами, древесина, будучи органическим материалом природного происхождения, служит источником углеродного питания для многих живых организмов. Утилизирующие древесину организмы являются источником биоповреждений деловой древесины, деревянных построек, мебели и других изделий из древесины.
- Химический состав абсолютно сухой древесины составляют следующие элементы (в %): С - 49,5 %; Н - 6,3 %; О + N - 44,2 %, а также минеральные вещества, главным образом соли кальция в количестве 0,2- 1,7 %. На поперечном срезе различают элементы строения древесины: сердцевину, ядро (у ядровых пород) - темноокрашенную центральную часть и заболонь - светлую, прилегающую к коре часть, корковый слой. Древесина хвойных пород имеет более простое строение, чем лиственных, но отличается наличием смоляных ходов.
- Древесина состоит из растительных клеток, имеющих разную форму и выполняющих при жизни дерева те или иные функции: трахеиды - сосуды, являющиеся элементами проводящей системы; паренхима, служащая местом отложения запасных питательных веществ (крахмал, жирные масла, сахара и др.); волокна либриформа, выполняющие механическую функцию.

Известно, что древесина многих лиственных пород по сравнению с таковой хвойных, имеет более низкую природную биостойкость. Чем выше естественная биостойкость, тем меньше требуется дополнительной химической защиты. Среди пород древесины выделяют группы - биостойкие, средней стойкости, малостойкие и небиостойкие.

- К биостойким относят: сосну, ясень, ядро лиственницы и дуба;
- к среднестойким - ель, кедр, пихту, заболонь лиственницы, ядро березы;
- к малостойким - вяз, клен, заболонь березы и дуба;
- к нестойким - осину, липу, ольху.

Основными агентами биоповреждений древесины являются развивающиеся на древесине микроскопические грибы (деревонаселяющие), насекомые. В умеренных широтах на долю поражений грибами приходится около 90 % всех биоповреждений древесины. Биоповреждение древесины происходит в основном в результате использования грибами и насекомыми в качестве источника питания целлюлозы, лигнина и других компонентов древесины. Бактерии по сравнению с грибами и насекомыми, непосредственно разрушающими волокна древесины, причиняют меньший ущерб и оказывают косвенное повреждающее действие.

Среди грибов, вызывающих биоповреждения древесины, выделяют три основные группы: грибы поверхностной плесени (плесневые); деревоокрашивающие; дереворазрушающие.

Грибы поверхностной плесени поселяются преимущественно на сырых бревнах, пиломатериалах, а также на различных загрязнениях древесины. Появление налета плесени - один из первых признаков, свидетельствующих о нарушении условий хранения или эксплуатации древесины и изделий из нее. Поверхностные плесени разрушают обычно паренхимные ткани заболони. Грибы родов *Trichoderma*, *Cladosporium*, *Penicillium* вызывают зеленоватое окрашивание различных оттенков, другие вызывают появление черных пятен - *Aspergillus*, *Alternaria*.

При боковой синеве, которая наблюдается в основном у хвойных пород, на боковой поверхности древесины сначала образуются пятна, позднее сливающиеся. Затем окраска проникает по сердцевинным лучам в глубь заболони. На поперечных срезах брёвен она имеет форму клиньев, отдельных сегментов или сплошного кольца, охватывающего наружные слои древесины (сплошная синева).

Торцовая синева, встречающаяся на любых породах, распространяется от торцов во внутренние части сортиментов. На поперечных срезах она проявляется в виде пятен, а на продольных - в виде полос различной ширины.

Подслойная синева окрашивает более глубокие слои древесины, располагаясь под неокрашенным наружным слоем заболони.

При хранении пиломатериалов и шпона может появиться налётная синева, которая имеет вид серых или синевато-чёрных пятен и чаще всего поражает боковые поверхности сортиментов, но иногда проникает и в глубь древесины. При летней сушке досок в штабелях, в местах соприкосновения их с прокладками, встречается так называемая прокладочная синева.

ДЕРЕВОРАЗРУШАЮЩИЕ ГРИБЫ. К их числу относятся грибы родов *Scrpula*, *Coriolus*, *Fomitopsis*, *Serpula*, *Chaetomium* и др. 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, а также виды, которые усваивают и целлюлозу, и лигнин, и гемицеллюлозу.

Среди поражений древесины, вызываемых дереворазрушающими грибами, по окраске и характеру выделяют три типа гнили: белую, бурую и мягкую (умеренную).

Грибы белой гнили разрушают прежде всего лигнин древесины, оставляя нетронутыми целлюлозу и участки твердой древесины.

ГНИЛЬ БЕЛАЯ ВОЛОКНИСТАЯ - данный тип гнили поражает в основном целлюлозу и лигнин, тем самым обесцвечивая древесину. Так же белую гниль называют мраморной гнилью в связи с тем, что пораженная древесина имеет пеструю окраску похожую на мраморный рисунок. Белые пятна гнили, бывают очерчены более темными тканями, образующими тонкие, извилистые линии. Белая гниль чаще всего наблюдается в пределах ядра и ложного ядра. Пораженные участки становятся мягкими, легко разделяются на волокна и крошатся. Белая волокнистая гниль любит лиственные породы, но так же может поражать и пихту.

ГНИЛЬ БУРАЯ ТРЕЩИНОВАТАЯ - данный тип древесной гнили как и белая волокнистая гниль, поражает преимущественно древесную целлюлозу, но рыхлый и темный лигнин оставляет нетронутым. Может иметь сероватый оттенок и иметь в своем составе беловатые или желтоватые грибные пленки. Характеризуется образованием в древесине трещин вдоль и поперек волокон. Имеет призматическую структуру. Гниль наружная трухлявая - это та же бурая трещиноватая гниль возникающая при неправильном длительном хранении лесоматериалов в его ядровой и заболонной частях.

ГНИЛЬ БУРАЯ ТРЕЩИНОВАТАЯ - данный тип древесной гнили как и белая волокнистая гниль, поражает преимущественно древесную целлюлозу, но рыхлый и темный лигнин оставляет нетронутым. Может иметь сероватый оттенок и иметь в своем составе беловатые или желтоватые грибные пленки. Характеризуется образованием в древесине трещин вдоль и поперек волокон. Имеет призматическую структуру. Гниль наружная трухлявая - это та же бурая трещиноватая гниль возникающая при неправильном длительном хранении лесоматериалов в его ядровой и заболонной частях.

МЯГКАЯ ЗАБОЛОННАЯ ГНИЛЬ - гниль с пониженной твердостью древесины. Древесина становится мягкой, легко ломается и поддается деформации.

При поражении древесины гнилью происходит распад целлюлозы, лигнина, пентозанов, смол и жиров. В процессе разрушения в древесине значительно возрастает содержание водорастворимых веществ, а также веществ, растворимых в слабых щелочах, что является, очевидно, основными показателями деструкции. Плотность древесины в зависимости от стадии поражения снижается по сравнению со здоровой древесиной на 32 - 39 %.

Биоповреждения древесины, как правило, сочетаются со старением под действием погодных факторов, механических или других эксплуатационных нагрузок. Под влиянием периодических увлажнений, смены температуры, солнечного света и других факторов происходит разрыхление волокон поверхностного слоя древесины, повышение ворсистости (мацерация). Здесь скапливаются влага и пыль и создаются условия, благоприятные для развития спор грибов. Пораженная гнилью древесина легче впитывает воду. Имеющиеся трещины за счет усадки древесины расширяются. Замерзающая в трещинах вода усиливает разрушения, появляются сколы и осыпи заболони. Более уязвимым становится ядро древесины.

Помимо микроскопических грибов повреждение древесины вызывают насекомые. Хотя в целом ущерб, причиняемый древесине насекомыми, меньше, чем ущерб от грибов, в отдельных случаях и в некоторых районах жуки, и особенно термиты, настолько опасны, что требуют применения специальных мер защиты.

По ГОСТ 2140-81 "Пороки древесины" не допускаются следующие пороки:

наружная трухлявая гниль, при которой пораженная древесина легко распадается и растирается в порошок;

заболонная гниль в виде пятен и полос более $\frac{1}{3}$ площади;

сучки табачные, в которых древесина полностью или частично заменена рыхлой массой табачного или белесого цвета, либо загнившие, имеющие мягкую гниль, занимающую более $\frac{1}{3}$ площади разреза сучка;

червоточины - ходы и отверстия, сделанные в древесине насекомыми (неглубокие, глубокие и сквозные), допускаются только поверхностные, глубиной не более 3 мм при условии заделки.

ЗАЩИТА ДРЕВЕСИНЫ ОТ БИОПОВРЕЖДЕНИЙ

Защита должна осуществляться комплексно, включая мероприятия по профилактике биоповреждений, путем предотвращения увлажнения древесины, рационального использования ее природных защитных свойств, путем подбора соответствующих пород, разработки оптимальных конструктивных решений и, наконец, применения химических средств защиты - биоцидов (в практике защиты древесины их называют антисептиками).

Химическая защита древесины от биоповреждений осуществляется в случаях применения древесины в наиболее жестких условиях, например, при постоянном или периодическом контакте с почвой, влажной атмосферой воздуха и водой. Обработке биоцидами должно подвергаться около 5 - 10 % всей потребляемой в промышленных целях и строительстве древесины. В результате в несколько раз увеличивается срок службы изделий и сооружений. Так, например, при правильном применении антисептирования древесины срок службы стандартных деревянных домов может в среднем увеличиться с 15 до 50 лет.

Антисептики для защиты древесины должны:

защищать древесину от деревокрашающих и плесневых грибов и сохранять ее не менее двух месяцев;

быть устойчивыми к атмосферным влияниям и не окрашивать древесину;

обладать способностью проникновения в достаточном количестве в древесину на глубину не менее 0,5 мм;

хорошо растворяться в воде;

быть безопасными для рабочих и обслуживающего персонала;

быть стойкими при хранении, не испаряться с выделением вредных веществ.

Водорастворимые антисептики - твердые сыпучие порошки, которые применяют в виде водных растворов, суспензий и паст.

Основные антисептики этой группы - бихромат натрия (калия), применяемый обычно в сочетании с сульфатом меди, а также фтористый и кремнефтористый натрий и аммоний, пентафторфенолят натрия. За рубежом распространен препарат на основе оксида меди и хромового ангидрида - селькур. При пропитке им древесины на поверхности волокон образуется слой кислого хромата меди, который плохо растворяется в воде, этим обеспечивается предохранение от вымывания антисептика в процессе эксплуатации древесины.

Недостатком водорастворимых антисептиков является необходимость дополнительной операции по просушке древесины. Кроме того, просушка древесины сопровождается усадкой и образованием трещин.

Существует много способов защитной пропитки древесины антисептиками, которые можно разделить на две группы - пропитка путем погружения древесины в раствор; поверхностная обработка распылением антисептика, нанесение кистью.

При погружении древесины в жидкий антисептик происходит его проникновение в поры, трещины и щели. Плотную древесину с мелкими порами предварительно накалывают на специальных станках для увеличения поглощения антисептика. Пропитку осуществляют в ваннах, заполненных раствором антисептика, в котором выдерживают древесину. Более глубокую пропитку и лучшую защиту обеспечивает пропитка горячим растворителем, а затем холодным раствором антисептика. При нагревании находящийся в трещинах и порах древесины воздух расширяется и частично выходит. Благодаря вакууму,

создающемуся в порах в результате сжатия воздуха при охлаждении, холодный раствор антисептика глубоко проникает в поры.

Обычно защиту древесины от биоповреждений совмещают с защитой от возгорания. Для этого в состав препаратов наряду с антисептиками включают антипирены.

Защитной обработке антисептиками подвергают также некоторые материалы, изготавливаемые из древесины - фанеру, древесно-волоконистые и древесно-стружечные плиты и др. Антисептирование осуществляется путем добавления биоцида в состав клея, применяемого для склеивания листов шпона, или путем пропитки готового материала.

В связи с тем, что бумага является материалом, получаемым в основном из природной целлюлозы, к тому же ее ресурсы весьма значительны, она может конкурировать в качестве питательного субстрата для микроорганизмов с другими природными полимерами.

Биологические обрастания в целлюлозно-бумажной промышленности развиваются на технологическом оборудовании предприятий, в бассейнах и трубопроводах, содержащих жидкую бумажную массу. Суспензия целлюлозы и древесной массы, остатки варочных щелоков и экстракты из древесины при изготовлении древесной массы создают благоприятные условия для обильного развития микрофлоры. Эти обрастания формируются из бактерий и грибов и представляют собой рыхлую слизистую массу, покрывающую внутренние стенки оборудования. В толще обрастаний содержится также волокно и наполнитель, применяемый в производстве бумаги.

Скорость накопления обрастаний составляет 4 - 12 г абсолютно сухой массы на 1 м² за сут. При массе около 100 - 150 г на 1 м² обрастания срываются с поверхности. Срываясь в массный поток в процессе производства бумаги, они приводят к появлению грязных пятен и дыр в готовой бумаге, а также к обрывам полотна бумаги и связанному с этим снижению производительности оборудования.

Состав микрофлоры бумаги во многом обусловлен процессом ее изготовления, средой хранения и эксплуатации. Поэтому микроорганизмы, обитающие на бумаге и вызывающие ее повреждение, необходимо рассматривать в связи со сферой производства и окружения.

В бумажном производстве носителями микроорганизмов, вызывающих повреждение бумаги, могут быть используемое сырье, оборудование, вода, воздух.

Все исходные сырьевые материалы отличаются обилием грибов и бактерий, причем видовой состав их весьма разнообразен. Каждый период производства бумаги также характеризуется разным видовым составом микроскопических грибов в зависимости от влажности и режимов производства.

Отличительной особенностью микроскопических грибов бумажного производства является их низкая устойчивость к неблагоприятным факторам, в частности к высоким температурам, поэтому микроорганизмы бумажной массы погибают во время обезвоживания бумажного полотна на сушильной машине при температуре 120 °С.

Таким образом, на поверхности бумаги непосредственно полученной в конце производства, грибы почти полностью отсутствуют, в дальнейшем попадают в процессе упаковки, хранения, во время транспортировки и переработки в изделия. Бактерии же сохраняются стойко на всех этапах производства. Особое место принадлежит спороносной бактерии *Bac. subtilis*.

Суспензия целлюлозы и древесной массы, остатки варочных щелоков и экстракты из древесины при изготовлении бумажной массы создают благоприятные условия для развития микроорганизмов. Обрастания, образуемые при этом формируются преимущественно из бактерий, в меньшей степени из грибов. Среди бактерий преобладает род *Bacillus*, например, термофильные варианты *Bac. subtilis* с оптимальной температурой развития +(45... 50) °С. При этом отмечено, что рост одних микроорганизмов может усиливаться под влиянием других. Например, бактерии подавляют рост отдельных грибов, тогда как отдельные виды грибов стимулируют рост друг друга.

В условиях хранения на бумаге в основном поселяются микроскопические грибы. Описаны многочисленные случаи поражения микроскопическими грибами полиграфической продукции как во время ее изготовления (например, специфическая микрофлора, присущая условиям переплетных цехов), так и при хранении книг в торговых помещениях.

Число микроорганизмов на поверхности бумажной продукции быстро увеличивается вследствие использования и гигиенического состояния окружающей среды. Так, например, на книгах, поступивших в библиотеку после пользования читателями, обнаружено примерно в четыре раза больше спор грибов, чем на бумаге новых поступлений экземпляров печатной продукции.

Видовой состав микрофлоры бумаги зависит и от материалов, находящихся с ней в контакте при хранении: химических волокон, натуральной, искусственной и синтетической кожи, лаков, красок, различных пластмасс, связующих.

Биостойкость бумаги зависит от многих факторов: вида и способа обработки волокон, состава и качества наполняющих и проклеивающих веществ, особенностей технологии производства, условий эксплуатации. Главным условием предохранения бумаги от воздействия микроорганизмов является соблюдение режима относительной влажности воздуха не выше 55 %.

Из огромного многообразия микроорганизмов, обитающих на бумаге, основная роль в ее разрушении принадлежит грибам и целлюлозоразрушающим бактериям разной видовой и родовой принадлежности. Так, например, в настоящее время перечень грибов, развивающихся на бумаге, составляет 308 названий из 132 родов.

В зависимости от степени повреждения изделий из бумаги и размера нанесенного ущерба грибы могут быть подразделены на пять групп:

Для нормального развития грибов требуется определенное количество кислорода. Поэтому на их развитие положительное влияние оказывает повышенная пористость и воздухопроницаемость картона. Показано, что для развития грибов на картоне решающим фактором является не химический состав субстрата и его физико-химические свойства, а содержание капиллярной влаги, заполняющей поры волокон. Интенсивность разрушения картона особенно усиливается в присутствии легко поражаемых продуктов, главным образом разного рода связующих, покрытий, кожи и др.

Процесс разрушения картона грибами тесно связан со способностью последних синтезировать ферменты, в первую очередь целлюлозоразрушающие. Целлюлоза, содержащаяся в картоне, при повышенной относительной влажности воздуха сильно гидратируется, что значительно увеличивает поражаемость картона. Процесс старения и деструкции картона сопровождается образованием низкомолекулярных продуктов и приводит к общему снижению его микробиологической стойкости, так как грибы, используя эти легко усвояемые вещества, начинают интенсивно функционировать и выделять в окружающую среду целый букет метаболитов, которые ускоряют деструкционный процесс волокон картона.

Микроорганизмы снижают качество бумаги различным образом. Микроскопические грибы, развивающиеся только на поверхности бумаги, оставляют разноокрашенные пятна. Так, гриб *Pullularia pullulans* сообщает бумаге светло-синий цвет, *Trichoderma* или *Penicillium* - зеленый, *Cladosporium* - темный.

Плесени, повреждающие целлюлозные волокна бумаги, разрушают их с поверхности, продырявливают бумагу, прорастая внутрь нее.

Необходимо отметить высокое содержание на картоне представителей рода *Aspergillus*, которые легче переносят термическую обработку и иногда их споры не погибают даже во время технологического процесса изготовления картона. Таким образом, создается потенциальная возможность поражения картона грибами рода *Aspergillus* сразу же после его изготовления.

Высокой устойчивостью к воздействию микроорганизмов должна обладать бумага, используемая в кабельной промышленности для внешней изоляции кабеля; бумага и картон, используемые для упаковки туалетного мыла; бумага, применяемая для хранения различного обмундирования; специальная бумага, предохраняющая изделия от поражения их молью.

грибы, постоянно встречающиеся на бумаге и приводящие ее к полному разрушению (*Afumigatus*, *A. terreus* и т.д., всего 25 видов);

грибы, постоянно встречающиеся на бумаге и вызывающие лишь некоторое нарушение ее текстуры (*A. niger*, *A. flavus* и т.д.);

грибы, использующие отдельные неспецифические компоненты в бумаге - воск, парафин, асфальт, шерсть, каучук, синтетические полимеры и др. Состав грибов этой группы непостоянен и расширяется по мере использования новых соединений в составе бумаги (*Oidium diohamii* и т.д.);

грибы, присутствие которых на бумаге зависит от окружающей микрофлоры. Особенностью грибов этой группы является то, что иногда они преобладают над основными разрушителями бумаги;

случайные представители грибов.

От повреждения микроорганизмами должна быть защищена не только бумага в виде книг, документов, карт и других изделий, требующих долготного хранения. Достаточно биостойкими должны быть бумага и картон длительного хранения, предназначенные для упаковки различных товаров, особенно для пищевых продуктов и товаров, отгружаемых в тропики.

Развитие торговых, культурных, политических и экономических связей России с зарубежными странами, расположенными в районах с жарким и влажным климатом, вызывает необходимость создания специальных видов бумаги и картона, не только устойчивых к повреждению грибами и бактериями, но и обладающих антимикробным действием, что позволит использовать такую бумагу для защиты от повреждения некоторых товаров при их хранении и эксплуатации. Например, таким свойством должны обладать тонкая бумага типа папиросной для упаковки и защиты изделий из черных и цветных металлов от коррозии, коробочный картон для изготовления коробок для подшипников, направляемых в зарубежные страны и др.

В качестве защитных средств в борьбе с биологическими обрастаниями в бумажной промышленности предложено более 300 специально разработанных соединений. Однако практическое применение нашли немногие, так как биоциды для бумаги должны обладать определенными свойствами:

растворяться в воде или образовывать стойкие водные эмульсии;

не изменять свойств при температуре до +70 °С и в интервале кислотности среды (рН 4 - 7);

не сорбироваться на целлюлозных волокнах и не связываться с ними химически;

обладать высокой избирательной токсичностью для микроорганизмов обрастаний бумаги;

не обладать высокой токсичностью для окисляющей микрофлоры биоочистных сооружений.

Свойства применяемых биоцидов должны быть стабильными и длительно сохраняться. Подбор таких соединений является трудной задачей. До настоящего времени не существует средства, которое соответствовало бы всем предъявляемым требованиям.

В качестве биоцидов, проявляющих достаточно высокие защитные действия, в нашей стране используют следующие соединения: силициланилид и различные его галоидо-производные, производные оксихинолина (натриевая соль и др.), некоторые дисульфиды, пептахлор-фенолят натрия, нафтенат меди и др.

Так, например, использование для подавления микробных обростаний пентахлорфенолята натрия на предприятии, выпускающем газетную бумагу, повысило производительность машин, снизило обрывность бумаги и позволило получить значительную экономию. Ликвидация микробного воздействия в этом случае представляет собой значительный резерв увеличения производства бумаги даже на действующем оборудовании.

Для введения биоцидов в бумагу используют следующие способы: пропитка бумаги и картона; нанесение антисептика на поверхность бумаги; пропитка бумаги дисперсией, содержащей

биоцид и гидрофобные добавки; введение биоцида в волокнистую суспензию.

Для борьбы с микрофлорой, повреждающей архивные документы, используют газообразные биоциды типа оксиэтилена и формальдегида.

Несмотря на большое число работ, проведенных в области исследования повреждения бумаги и изыскания защитных средств от воздействия микроорганизмов, задача разработки эффективных антисептиков для бумажной промышленности остается актуальной.

Одним из перспективных направлений в области производства биостойкой бумаги является использование новых полимерных материалов. Например, поли-пара-ксилиленовое покрытие (ППКП) предполагается использовать для консервации документов, что не только увеличивает прочность бумаги, но и защищает ее от поражения микроскопическими грибами.

Обработка бумаги синтетическими полимерными смолами с гидрофобными свойствами, например, полиэтиленом, приводит к образованию защитного барьера, предохраняющего бумагу от повреждения грибами эффективнее, чем при использовании фунгицидов.

Меры по защите бумаги и книг от биоповреждений включают кондиционирование воздуха, с целью поддержания оптимального температурно-влажностного режима, очистку воздуха от пыли и, в случае необходимости, фильтрацию и обеззараживание воздуха с помощью ультрафиолетового света, а также применение химических средств защиты - биоцидов для поверхностной обработки или изготовления антисептированной бумаги

ЛЕКЦИЯ. Биоповреждения и защита лакокрасочных материалов

1.1. Общие сведения о лакокрасочных материалах

Лакокрасочный материал — это композиция (раствор, суспензия), которая при нанесении на поверхность окрашиваемого изделия в результате сложных физико-химических превращений формируется в сплошное полимерное покрытие с определенным комплексом свойств.

Основными составляющими ЛКМ являются пленкообразующие материалы (пленкообразователи), пигменты (красители), наполнители, растворители, пластификаторы, сиккативы.

Пленкообразующие материалы представляют собой масла, природные и синтетические смолы, способные образовывать тонкую прочную пленку, закрывающую поверхность покрываемого материала. Одновременно они являются и связующим, обволакивают и связывают другие составные части покрытия.

Пигменты относятся к красящим веществам минерального или органического происхождения, не растворяющимся в связующем материале. Они придают покрытию определенный цвет и оттенок, повышают твердость, защитные свойства. Благодаря

непрозрачности пигменты делают окрашиваемую поверхность непрозрачной (укрывистой).

Красители в отличие от пигментов растворяются в связующем материале и образуют прозрачные (неукрывистые) покрытия.

Наполнители (мел, тальк, тяжелый шпат, гидрат окиси алю-миния и др.) вводят для удешевления лаков и красок, повышения твердости и других свойств покрытия.

Большинство лакокрасочных товаров используют в виде жидких составов. Для их получения используют растворители и разбавители.

Растворителями служат органические вещества, испаряющиеся с определенной скоростью. При быстром испарении растворителя происходит преждевременное загустевание состава и покрытия, при медленном - задерживается высыхание, увеличивается возможность загрязнения покрытия.

Растворителями являются лаковый бензин (уайт-спирит), скипидар, бензол, толуол, сольвент-нафта (смесь ксилола с толуолом), спирты (этиловый, метиловый, бутиловый и др.), эфиры (метилацетат, бутилацетат и др.), ацетон, хлорбензол и др.

Для удешевления лаков и красочных составов в них вводят **разбавители**—более дешевые органические растворители. Разбавители понижают вязкость концентрированного раствора, они обычно имеют более низкую температуру кипения и улетучиваются быстрее растворителя. Одна и та же легколетучая жидкость может быть в одном случае растворителем, в другом—разбавителем.

Пластификаторы придают покрытиям повышенную эластичность, улучшают адгезию, морозостойкость покрытия. В качестве пластификаторов применяют эфиры кислот (дибутилфталат, крикрезилфосфат и др.), масла (касторовое и др.), алкидные смолы и др.

Сиккативы являются катализаторами, ускоряющими высыхание маслосодержащих лакокрасочных товаров.

Это соединения (окиси или соли) кобальта, марганца, свинца, цинка и других металлов.

В зависимости от состава и назначения ЛКМ подразделяются на: олифы, лаки, краски (в том числе эмалевые краски — эмали), грунтовки, шпатлевки.

Олифа - маслянистая жидкость, получаемая на основе природных или синтетических масел. После высыхания она образует прочную, хорошо прилипающую к поверхности различных материалов и устойчивую к различным воздействиям плёнку. Олифу применяют для обработки поверхности различных материалов перед окрашиванием, для получения маслянистых лаков, масляных и эмалевых красящих составов, замазок, шпаклёвок и т.д. *Олифу получают из масел варкой (термической обработкой) в присутствии сиккативов. В результате химического изменения масла увеличивается его вязкость, изменяется цвет и ускоряется высыхание (соединение масла с кислородом воздуха) с образованием эластичной блестящей плёнки.*

Лаки — растворы пленкообразующих веществ в органических растворителях или в воде. При высыхании или отверждении они образуют прозрачное однородное покрытие.

Краска - это суспензия пигментов или их смеси с наполнителями в масле, олифе, эмульсии, латексе или другом пленкообразующем веществе, образующая после высыхания непрозрачную окрашенную однородную пленку. Краски по природе пленкообразователя подразделяют на масляные, эмали, водно-дисперсионные, клеевые.

Грунтовки - суспензии пигмента или смеси пигментов с наполнителями в связующем веществе, образующие после высыхания непрозрачную однородную пленку. Основное назначение грунтовок - создание надежного сцепления покрытия с окрашиваемой поверхностью и придание ему антикоррозийной защиты.

Шпатлевка - это густая, вязкая масса, предназначенная для заполнения неровностей и сглаживания окрашиваемой поверхности. По составу они аналогичны

грунтовкам, но сухого остатка у них значительно больше, чем пленкообразователя (до 80%).

1.2. Биоповреждаемость ЛКМ

Лакокрасочные материалы и покрытия, применяемые в условиях, благоприятных для роста и развития плесневых грибов, бактерий и других микроорганизмов являются питательным субстратом для этих агентов биоповреждений.

Биоповреждение лакокрасочных покрытий в естественных условиях эксплуатации, как правило, сочетается с воздействием физических и химических внешних факторов (солнечная радиация, повышенная влажность, температура и т.д.), вызывающих старение материалов.

Процессы старения и биоповреждения могут протекать одновременно или не совпадать по времени, но в большинстве случаев они взаимно дополняют друг друга, ускоряя и усугубляя разрушение материалов и ухудшая их эксплуатационно-технические и декоративные свойства. *В реальных условиях бывает трудно определить, в какой мере повреждение лакокрасочного покрытия произошло за счет биологических, а в какой - за счет физико-химических факторов.*

Различают поражения лакокрасочных материалов (в особенности вододисперсионных красок) микроорганизмами, происходящие на стадии их производства (хранения), и биоповреждения отвержденных лакокрасочных защитных и декоративных покрытий, нанесенных на подложки.

В первом случае микроорганизмы обычно попадают в полуфабрикаты лаков и красок в процессе производства с сырьем, водой, из воздуха производственных помещений и т.д., во втором - споры грибов и бактерий оседают на поверхность готовых покрытий из окружающей среды.

Основными агентами микробиологических повреждений лакокрасочных покрытий являются плесневые грибы. Бактериальные поражения встречаются реже, они характеризуются появлением бесцветного или окрашенного слизистого налета. Под слоем краски встречаются микробиоценозы сложного состава, включающие бактерии и грибы.

Среди микроорганизмов, повреждающих лакокрасочные покрытия, часто встречаются грибы родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Trichoderma*, *Alternaria*, *Cephalosporium*, *Pullularia*, бактерии родов *Pseudomonas*, *Flavobacterium*. Повреждения покрытий грибами происходят либо за счет компонентов, входящих в состав покрытия, либо за счет веществ, загрязняющих поверхность покрытия.

Характерными признаками биоповреждения самих красок может быть изменение их цвета, газообразование (вздутие тары), появление постороннего запаха, разжижение и желатинизация.

Биостойкость готовых лакокрасочных покрытий в значительной степени зависит от:

- природы и свойств защищаемого материала (подложки) и, как правило, нарастает в последовательности: древесина, металл, кирпич и другие строительные материалы. При этом покрытия, нанесенные на цветные металлы, разрушаются несколько быстрее, чем лакокрасочные покрытия на черных металлах;

- состава, химической природы полимерного связующего, пигментов и других компонентов лаков и красок (растворители, разбавители, стабилизаторы, отвердители и др.).

Повышенная скорость высыхания пленкообразующего вещества обеспечивает биостойкость защитного покрытия. Чем меньше поглощается влаги при отверждении, тем меньше в дальнейшем вероятность роста плесневых грибов. Увеличению грибостойкости способствует использование пленкообразующих веществ,

дающих гладкие ровные, блестящие пленки, поверхность которых труднее загрязняется в связи с отсутствием неровностей и шероховатостей.

Среди природных пленкообразователей наиболее распространенными являются высыхающие масла растительного происхождения (льняное, хлопковое, конопляное, подсолнечное и др.). Все они обладают сравнительно невысокой грибостойкостью.

Характерными признаками повреждения растительных масел микроорганизмами являются снижение их вязкости, повышение кислотности, ухудшение полимеризационной способности, т.е. скорости образования пленки. Одним из наиболее биостойких пленкообразующих веществ лакокрасочных материалов природного происхождения является канифоль (получают из живицы (смолистого вещества (терпентин), выделяющегося при ранении деревьев хвойных пород) выпариванием летучих веществ). Биостойкость канифоли связывают с присутствием в ее составе терпенов, обладающих фунгицидными свойствами, и образованием кислых продуктов в пленке в процессе формирования защитного покрытия.

Для повышения биостойкости из растительных масел рафинированием удаляют воду, белковые продукты и другие примеси.

Синтетические пленкообразующие полимеры (термопластичные и термореактивные) более биостойки, чем природные. Грибостойкость этих покрытий уменьшается в следующем ряду: эпоксидные, полиуретановые, меламиналкидные, кремнийорганические, пентафталевые.

Высокая стойкость к разрушению микроорганизмами термореактивных смол, применяемых в качестве пленкообразователей лаков и эмалей горячего отверждения, объясняется образованием малопроницаемых твердых гладких пленок. Отдельные реактопласты проявляют фунгицидные свойства (фенопласты, аминопласты, глифталевые смолы и др.). Среди смол этой группы в качестве биостойких защитных покрытий используют фенольные, глифталевые, эпоксидные, мочевино- и меламина-формальдегидные, силиконовые смолы и их смеси.

Модифицирование полимерных термореактивных смол (глифталевых, фенольных и др.) высыхающими маслами или жирными кислотами для улучшения технологических свойств лаков и эмалей горячей сушки, приводит к понижению грибостойкости защитных покрытий, в связи с невысокой стойкостью к плесневым грибам модифицирующих компонентов.

Применяемые в качестве пленкообразователей битумы имеют недостаточную биостойкость. Для повышения биостойкости в состав битумных лаков и битумных защитных покрытий добавляют синтетические смолы.

Термопластичные синтетические смолы на основе хлорированного каучука, сополимеров стирола с бутадиеном и винилхлорида с винилацетатом, применяемые для производства быстросохнущих лаков и необрастающих лакокрасочных покрытий, характеризуются высокой биостойкостью.

Поливинилацетатная дисперсия и изготавливаемые на ее основе краски, покрытия, мастики, грунтовки и другие материалы негрибостойки. Небиостойки не только покрытия из поливинилацетатных красок, но и сами жидкие краски, которые в процессе хранения поражаются грибами и бактериями, при этом снижается их вязкость, образуются газообразные продукты и т.д.

Водорастворимые пленкообразующие вещества, представляющие собой водорастворимые производные целлюлозы, белковые соединения и др. (камеди, декстрин, желатина, альбумин, казеин и другие) могут повреждаться микроорганизмами, использующими углерод этих полимеров в качестве источника питания. Кроме того, пониженная биостойкость водорастворимых пленкообразователей органического происхождения является следствием высокой гигроскопичности и способности к набуханию в воде пленочных покрытий на их основе.

Связующие вещества неорганического происхождения, применяемые в производстве силикатных красок, например, жидкое стекло, характеризуются как грибостойкие.

Большинство пигментов, благодаря повышенной твердости частиц механически затрудняют рост и развитие мицелия, что повышает биостойкость ЛКМ. Кроме того, пигменты могут оказывать токсическое действие на плесневые грибы и другие микроорганизмы. К ним относят оксид цинка, оксид меди (I), метаборат бария и некоторые другие пигменты обладают фунгицидными свойствами и поэтому повышают биостойкость лакокрасочных покрытий.

Вместе с тем, ряд неорганических пигментов и наполнителей, например, тальк, графит, слюда-мусковит, снижают стойкость к повреждению грибами.

1.3. Способы защиты ЛКМ от биоповреждений

Защищать лакокрасочные материалы от поражения микроорганизмами следует уже на стадии их производства. Особенно это относится к водорастворимым краскам. Соблюдение чистоты производственных и складских помещений - необходимое условие предотвращения микробиологического заражения красок и сырья для их изготовления.

Сырье, полуфабрикаты и вспомогательные материалы могут оказаться зараженными микроорганизмами, что проявляется в их прокрашивании, появлении постороннего гнилостного запаха, газообразовании. Такие материалы использовать в производстве лаков и красок недопустимо.

Помимо профилактических мер защиты от биоповреждений, лакокрасочные материалы и лакокрасочные покрытия защищают с помощью биоцидов, которые по стадийности применения делят на две группы

- биоциды для защиты сырья и материалов, используемых в производстве красок, и биоциды, защищающие непосредственно лакокрасочные покрытия.

Биоцид, используемый для защиты от биоповреждений лакокрасочных материалов в процессе их производства, должен удовлетворять ряду технических требований:

сохранять биоцидную активность в широком диапазоне pH в течение длительного времени, иметь незначительную токсичность для людей, быть наиболее универсальным для различных лакокрасочных материалов, не изменять цвет защищаемого продукта и его физико-химические свойства, не ухудшать технологические свойства лакокрасочных материалов, качества покрытия и его адгезии к защищаемой поверхности и др.

В качестве биоцидов для лакокрасочных покрытий общего назначения, предназначенных для наружного и внутреннего применения, могут применяться следующие соединения:

- 1) неорганические пигменты - оксид цинка, оксид меди (I), метаборат бария и др.;
- 2) органические фунгициды - 8-оксихинолят меди (придает лакокрасочным покрытиям окраску от желто-зеленой до коричневой, может применяться в пищевой промышленности из-за низкой токсичности), салициланилид, бромтан, *n*-нитрофенол, тетра- и пентахлорфенол, фталан (трихлор-метилтиофталимид) и др.;
- 3) металл органические фунгициды - оловоорганические (гексабутилдиистанноксан, трибутилоловоакрилат), мышьякорганические (хлорфеноксарсин), ртутьорганические (фенилмеркуролеат и др.), последние из-за высокой летучести и токсичности для человека имеют ограниченное применение.

В настоящее время используются самодезинфицирующиеся краски для отделки помещений лечебных и детских учреждений, на предприятиях пищевой промышленности, на транспорте, в других общественных местах, т.е. там, где потенциально существует повышенная опасность возникновения и распространения инфекционных заболеваний. Бактерицидные и фунгицидные свойства таких красок, сохраняющиеся более двух лет,

обеспечиваются введением в их состав в качестве биоцидного препарата 2, 3, 5, 6-тетрахлор-4-(метилсульфонил) пиридина.

К этой группе красок относятся:

Наружная краска для фасадов на основе акрилатов – обеспечивает длительную защиту против плесени, водорослей и мха, предотвращает микробную инфекцию;

Краска для внутренних работ «плесень-стоп» - подавляет рост плесени в течение 5 лет, не содержит «традиционных» консервантов;

Гигиеническая краска для стен, для внутренних работ - специальная краска для медицинского, промышленного и бытового применения, доказанное антимикробное действие против грибов и бактерий и др.

ЛЕКЦИЯ. БИОПОВРЕЖДЕНИЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ, ВЫЗЫВАЕМЫХ МИКРООРГАНИЗМАМИ. СПОСОБЫ ЗАЩИТЫ.

1.1. Общая характеристика строительных материалов и факторы, способствующие их биоповреждению

Строительные материалы делят на:

- сырьевые (известь, гипс, портландцемент, необработанная древесина и т.д.);
- материалы-полуфабрикаты (ДВП и ДСП, фанера, металлические профили, брус и др.);
- материалы, готовые к применению (кирпич, облицовочная плитка, стеклоблоки и др.).

Строительные материалы и конструкции подвергаются негативному воздействию со стороны бактерий, микроскопических грибов, водорослей, насекомых, грызунов и др. Однако наибольший объем биоповреждений строительных материалов связан с деятельностью микроорганизмов (бактерий, грибов, актиномицетов или лучистых грибов и др.).

К факторам, способствующим биоповреждениям относятся:

- ☐ повышенная влажность строительных материалов;
- ☐ наличие в составе строительных материалов веществ (прежде всего органических), являющихся питательной средой для биодеструкторов;
- ☐ высокая запыленность наружного воздуха и воздуха внутри помещений;
- ☐ загрязнение атмосферы такими газами, как: SO₂, SO₃ (оксиды серы), азота, углерода и т.п.;
- ☐ появление трещин, напряженное состояние конструкции и другие повреждения поверхности строительных материалов и конструкций;
- ☐ загрязнение поверхности строительных материалов веществами, способствующими развитию биодеструкторов;
- ☐ антисанитарные условия в помещениях на прилегающих территориях;
- ☐ использование материалов, зараженных биодеструкторами.

1.2. Микроорганизмы как агенты биоповреждений

Все виды микроорганизмов (микроскопические грибы, бактерии, дрожжи), наиболее часто участвующих в процессах коррозии строительных материалов, специалисты разделяют на четыре основные группы:

- **Фототрофные микроорганизмы** – цианобактерии (сине-зеленые водоросли). Энергию и углерод для построения собственного организма, подобно растению, они получают при фотосинтезе с участием солнечной энергии и оксида углерода воздуха.

□ **Литотрофные** микроорганизмы – бактерии, использующие в качестве источника энергии неорганические вещества. Из литотрофных микроорганизмов наиболее активными агентами биоповреждений являются сульфатредуцирующие, тионовые, нитрифицирующие и железобактерии. Вызывают коррозию металлов, разрушения кирпича, бетона, камня и других материалов неорганической природы.

• **Гетеротрофные** микроорганизмы – многие виды бактерий и микроскопические грибы, использующие в качестве источника энергии и углерода готовые органические соединения. Вызывают деградацию промышленных материалов на основе органических веществ. Также способны участвовать в коррозии металлов, биоповреждении бетона, камня за счет синтеза агрессивных метаболитов (органические кислоты, сероводород, аммиак, перекись водорода и др.).

• **Анаэробные микроорганизмы** – бактерии, получающие энергию при отсутствии доступа кислорода путем субстратного фосфорилирования. (Субстратное фосфорилирование может происходить при различных реакциях промежуточного метаболизма. При дегидрировании некоторых определённых субстратов часть энергии, освободившейся при окислении, сохраняется в форме высокоэнергетического фосфата. Богатая энергией фосфатная группа затем переносится на АДФ с образованием АТФ. Такой процесс называют фосфорилированием на уровне субстрата (субстратное фосфорилирование).

Большинство из них играют важнейшую роль в деструктивных процессах, протекающих в подземном пространстве города.

Причинами биоповреждений при участии микроорганизмов являются три основных процесса биодegradации:

механический (внедрение в материал гиф грибов и сверлящих водорослей - **сверлящие водоросли** биологическая группа водорослей, приспособившихся к существованию в известковых субстратах: раковинах, туфах, камнях, меловых утесах и пр., в которых они высверливают себе особые вместилища.

ассимиляционный (строительные материалы являются для микроорганизмов источником питания и энергии).

диссимиляционный (взаимодействие строительных материалов с агрессивными метаболитами - кислотами и ферментами),

Механическое воздействие могут оказывать разные виды микроорганизмов. Попадая в трещины/микротрещины в строительных материалах, в места сочленения различных конструкций, при благоприятных условиях бактерии, микромицеты (**Микромицеты** — грибы и грибообразные организмы микроскопических размеров, к ним относятся микроскопические сапрофитные и паразитические грибы) начинают развиваться, накапливая биомассу. Мицелии многих грибов способны проникать в микротрещины на любую глубину.

В процессе своей жизнедеятельности микроорганизмы продуцируют ферменты, кетоны, спирты и такие агрессивные метаболиты, как органические и неорганические кислоты, соли, а также аммиак, сероводород, метан, углекислый газ. Продукты их жизнедеятельности могут играть роль мощных катализаторов, ускоряя химические реакции в несколько раз.

Неорганические кислоты. Микроорганизмы могут продуцировать два вида неорганических кислот – азотную и серную.

Серная кислота образуется бактериями рода *Thiobacillus* (тиобациллус) при окислении восстановленных неорганических соединений серы, азотная – в результате окисления аммиака, мочевины *нитрифицирующими* бактериями родов *Nitrisomonas* [нитризомонас], *Nitrosococcus* [нитрозококкус], *Nitrosolobus*, *Nitrobacter*, *Nitrospira*, *Nitrovibrio*, вызывая значительные повреждения минеральных материалов, таких как стекло, бетон, природный камень.

Органические кислоты (щавелевая, глюконовая, янтарная, уксусная, пропионовая, масляная, фумаровая и др.) образуются большинством видов микроорганизмов при метаболизме органических и неорганических соединений.

Соли. Анионы (-) - конечные продукты микробного метаболизма, реагируя с катионными соединениями(+) керамических материалов, образуют соли. При их гидратировании повышается содержание воды в пористых веществах, а при высыхании образуются кристаллы, вызывающие разбухание, в конечном итоге, повреждение материала.

Ферменты. Микроорганизмы обладают богатым набором ферментов, который позволяет им приспосабливаться к широкому кругу субстратов. Особо важную роль при росте на большинстве материалов играют оксидоредуктазы, гидролазы и липазы.

Углеводородсодержащие материалы разрушаются при участии микробных оксидоредуктаз и липаз.

На строительных материалах, содержащих минеральные компоненты способны размножаться микроорганизмы, продуцирующие окислительные ферменты – пероксидазу и каталазу, глюкозооксидазу и полифенолоксидазу.

Наиболее уязвимы при воздействии органогенных сред (микроорганизмов и их метаболитов) материалы, имеющие капиллярно-пористое строение, что облегчает проникновение микроорганизмов и агрессивных продуктов их жизнедеятельности вглубь материала. *Например, виновниками биоповреждений цементных бетонов являются микроскопические грибы, авто- и гетеротрофные бактерии, автотрофные микроскопические водоросли.* Наиболее активные биодеструкторы вызывают не только плесневение, окрашивание и обрастание бетонных поверхностей, но и существенное ухудшение физико-технических свойств изделий, вплоть до разрушения.

1.3. Микроскопические грибы как доминирующие агенты биоповреждений

Микроскопические грибы играют ведущую роль в процессах повреждения строительных материалов различной химической природы, эксплуатируемых в условиях повышенной температуры и влажности. Микровицеты, вызывающие биоповреждения, относятся к группе гетеротрофных сапротрофов (Сапротрофы — организмы, питающиеся мертвым органическим веществом или экскрементами животных). Они тесно связаны с субстратом, обладают большой поверхностью всасывания и оказывают активное влияние на окружающую среду через продукты метаболизма.

Наиболее часто из поврежденных объектов выделяются грибы классов Ascomycetes[аскомицэтэс], Basidiomycetes[басидиомицэтэс], Deuteromycetes, Zygomycetes.

К числу самых многочисленных групп грибов-биодеструкторов относятся представители родов *Aspergillus* (*A. fumigatus*, *A. terreus*, *A. niger*, *A. flavus*, *A. luteus*), *Penicillium* (*P. glaucum*, *P. chrisogenum*, *P. purpurogenum*, *P. funiculosum*, *P. citrinum*, *P. rugulosum*, *P. ochrochloron*), *Trichoderma* (*T. viride*, *T. sp.*), *Cladosporium*[клядоспориум] (*C. cladosporioides*, *C. sphaerospermum*), а также родов *Alternaria*, *Mucor*, *Scopulariopsis*. Следует отметить, что в биоповреждающем действии, как правило, участвуют не один, а несколько видов грибов одновременно, что приводит к возникновению качественно нового повреждающего агента.

Состав миксоценозов (*сообщество одновидовое или многовидовое*) в первую очередь определяется химической природой объекта. При наличии сходного субстрата в

экосистемах состав сообщества микодеструкторов может меняться в зависимости от температуры и влажности.

Результатом роста микромицетов на поверхности строительных материалов является снижение физико-механических и эксплуатационных характеристик материалов (снижение прочности, ухудшение адгезии между отдельными компонентами материала и т. д.), а также ухудшение их внешнего вида (обесцвечивание поверхности, образование пигментных пятен и т. д.). Крайним проявлением биоповреждающего действия в отношении бетонных элементов является их частичное или полное обрушение. Известно, что присутствие плесневых грибов и их метаболитов в окружающей человека среде может оказывать токсическое действие, способствовать развитию микозов, а также провоцировать развитие аллергических реакций.

Кроме того, существует группа заболеваний, объединяемых под общим названием «синдром больных зданий» (*sickbuildingsyndrome*), которыми страдают люди, длительное время находящиеся в «неблагополучных» помещениях, в том числе пораженных плесневыми грибами. Это подтверждается и тем, что количество только больничных микозов каждый год увеличивается на 5-7%, а общее количество микозов, как показано для ряда стран Европы и Азии, каждые 10 лет удваивается. Особую опасность представляют возбудители микозов внутренних органов и глубоких микозов – *Aspergillusniger*, *A. flavus*, *A. nidulans*, *A. fumigatus*, *Fusariumoxysporium*, *F. moniliforme*, *Alternariaflavus* (Hoogetal., 2000). Микогенные аллергические реакции могут возникать в виде бронхиальной астмы, крапивницы, поражения слизистой оболочки глаз, носа, трахеи. Аллергические заболевания могут быть индуцированы присутствием спор условно патогенных микромицетов в воздухе помещений (более 100 000 в 1 м³) (Flannigan, 2001). Микотоксины, образуемые грибами, влияют на обмен веществ хозяина, обладают канцерогенной активностью (Кудинова, 1984). Наиболее изученными являются токсины, синтезируемые грибами рода *Aspergillus* (Болотнянская, 1977) и *Penicillium* (Козловский, 2000). Канцерогенные и мутагенные свойства показаны для таких метаболитов, как афлатоксины, стеригматоцистин, патулин (Lietal., 1979; Lin 1980). Таким образом, экономический ущерб является значительным, но не единственным негативным последствием биоповреждений, вызываемых микромицетами. Микодеструкторы, являясь источником токсичных, канцерогенных и аллергенных веществ, представляют собой особую опасность для здоровья человека. В связи вышеизложенным представляется необходимым контролировать развитие микромицетов внутри зданий, а также изыскивать эффективные способы предотвращения процесса биоповреждений строительных материалов, из которых возведены эти здания.

1.4. ЛЕКЦИИ Стадии тяжести биоповреждений строительных материалов и конструкций

Различают 7 стадий тяжести биоповреждений строительных материалов и конструкций, характеризующихся видимыми и невидимыми проявлениями.

Стадия	Проявления (характерные признаки)	
	видимые	невидимые
1	Локальные изменения в поверхностном слое (отдельные небольшие очаги пигментации, поверхностные шелушения), площадь повреждений до 10 мм	Появление в микроструктуре микроводорослей и бактерий. Возможны следы новообразований (сотые доли процента)
2а	Мокрые пятна, видимая кромка	Появление в микроструктуре отдельных

	капиллярного увлажнения, зеленый налет и локально расположенные темные пятна размером не более нескольких мм, как правило, заселенные сухопутными водорослями или темного цвета микролишайниками	бактериальных колоний, возможно наличие единичных гифов грибов
2б	Появление на фасадных поверхностях налета зеленого и серого цвета в местах постоянного увлажнения слизистых пленок	Для стадии 2б явные следы новообразований (от десятых долей до одного процента)
3а	Заращение лишайниками, мхами. Появление признака слегка заметной шероховатости открытых поверхностей. Возможны белые солевые налеты, прочно сцементированные с материалом	Преобладание биотических структур сообществ мхов и лишайников, наличие колоний бактерий. Перекристаллизация кальцита в рамках углекислотного равновесного процесса. Количество новообразований не более 1%
3б	Концентрация налета от серого цвета до черного. Появление на фасадных поверхностях визуально легко определяемых контуров и площадей с наличием желто-серых масляно-влажных пятен. На соседних участках возможны высолы, легко удаляемые с поверхности, и вздутия. Интенсифицируется процесс отшелушивания наиболее плотных поверхностных слоев. Внутри помещений — интенсивное заращение влажных участков плесневыми грибами и колониями бактерий. Микроорганизмы присутствуют на площадях от десятков см до нескольких метров	Преобладание на поверхности гетеротрофных грибов и гифов внутри камня(использующие в качестве источника энергии и углерода готовые органические соединения). Накапливание в поверхностных слоях кристаллогидратов и веществ, обладающих повышенной гигроскопичностью. На поврежденных участках под поверхностной коркой присутствуют новообразования с преобладанием сульфатов натрия, калия и кальция (сульфатизация свыше 5%)
4а	Отслоение поверхностных корок («патины») в случае нарушения баланса увлажнения в наружных ограждающих конструкциях. Локальныевыкрашивания в лицевом слое материала. Нарушение связности отделочных материалов. Появление на горизонтальных поверхностях и в трещинах растительности	Новообразования при перекристаллизации кальцита(известковый шпат — минерал CaCO_3) в поверхностных слоях. Присутствие в материале метастабильных соединений магния и железа
4б	Растрескивание, отслоение штукатурных слоев. Скалывание, расслоение конструкционных материалов. Полное разрушение связующего кладочного и шовного растворов. Бурный рост культуры грибов или бактерий даже при незначительном нарушении тепловлажностного режима в помещениях	Необратимые изменения фазового состава. <u>Большое содержание загрязнителей — сульфатов, соединений натрия, новообразований, возникших при растворении основных минералов материала (сульфатизация свыше 15%). Частое присутствие хлорида натрия на испаряющих поверхностях конструкций и в объеме материала</u>

1.5. Методы защиты от биоповреждений

Существующие на сегодняшний день способы защиты от биоповреждений разделяют на 3 основные группы: физические и химические.

Физические методы: использование ультрафиолетового, ионизирующего излучений, ультразвука, лазерных лучей и др.

Химические методы: использование биоцидов, которые – искусственно синтезированных химических веществ. На сегодняшний день известно несколько тысяч таких соединений и их композиций. Данный способ считается самым эффективным и наиболее широко применяемым способом защиты от биоповреждений различных материалов.

В качестве биоцидов применяют вещества, относящиеся к различным классам химических соединений, например:

неорганические соединения (окислы и соли бора, меди, хрома, цинка, мышьяка и др.):

- органические соединения (фенолы и хлорфенолы, производные карбоновых, оксикарбоновых, карбаминовых и тиокарбаминовых кислот, гетероциклические и другие соединения); •

элементоорганические и комплексные соединения олова, меди, свинца, мышьяка, кремния, ртути и др.

Для защиты бетона применяют специальные препараты "Сеаланты", которые проникают во все слои и трещины бетона и образует кристаллическую структуру, не пропускающую влагу, в результате чего влажность бетона снижается до процента, при котором коррозия не протекает.

Основным требованием к биоцидам является высокая активность в отношении биофакторов, безопасность в обращении (низкая токсичность для человека) и отсутствие отрицательного влияния на окружающую среду.

Биологическая защита предполагает (антагонизм, конкуренция микроорганизмов).

1.6. Методы исследования и оценки биоповреждений строительных материалов, зданий и сооружений, вызываемых микроорганизмами

При обнаружении очагов биоповреждения прежде всего проводится визуальное обследование. При осмотре строительных конструкций здания (сооружения) необходимо:

1. выявить все участки, имеющие визуальные признаки биоповреждения;
 2. провести фотофиксацию поврежденных участков;
 3. провести сравнительный анализ признаков повреждения различных участков.
- Участки, имеющие схожие (идентичные) признаки биоповреждений, объединить в группы. В одну группу следует включать участки, имеющие одинаковую степень биоповреждения, одинаковые поврежденные материалы, сходные окраску и характер повреждения, одинаковые причины, вызвавшие биоповреждение строительной конструкции. Количество групп определяет количество необходимых проб для микробиологического анализа;

Отбор проб производится с наиболее поврежденной зоны выбранного участка в группе. Перед отбором осуществляется детальная характеристика места взятия пробы, которая включает: подробное описание признаков повреждения на анализируемом участке, оценку степени разрушения материала, характеристику внешних условий. Место отбора пробы фотографируется. В тех случаях, когда имеется нарушение целостности поврежденной поверхности, образование сыпучих и порошащих структур, следует производить отбор разрушающегося материала в количестве не менее 25-30 граммов для проведения комплексного лабораторного исследования. Отбор осуществляется в стерильные чашки Петри или другие стерильные емкости. Емкости должны быть герметичными.

Строительные материалы (штукатурка, краска, побелка, кирпичная кладка, цементный раствор между кирпичами, материалы звукоизоляции и теплоизоляции) отбирают методом соскобов и смывов с поверхностей.

Далее проводят микробиологический анализ и производят подсчет колоний микроорганизмов на поверхности среды. Рассчитывают количество колониеобразующих единиц (КОЕ) на 1 г субстрата.

Лекция. БИОПОВРЕЖДЕНИЯ И ЗАЩИТА СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1. Общие сведения о синтетических полимерных материалах

Синтетические полимерные материалы – это высокомолекулярные соединения, получаемые в результате реакций полимеризации или поликонденсации.

Полимеризация - процесс соединения большого количества ненасыщенных элементарных групп (мономеров) в одну сложную молекулу (полимер) без выделения побочных продуктов.

Поликонденсация - процесс образования сложной молекулы органического вещества из более простых с возникновением связей между углеродными и другими атомами с выделением побочных продуктов (вода, газы).

По отношению к температурному воздействию синтетические смолы делятся на: термопластичные и термореактивные.

Термопластичные смолы при нагреве размягчаются и становятся пластичными. После охлаждения приобретают первоначальное состояние. Они допускают многократный нагрев и охлаждение и при этом не изменяют заметно своих свойств, если нагрев не превышал температуры их разложения (все пластмассы на основе полимеризационных смол, сложных и простых эфиров, целлюлозы и др.).

Термореактивные смолы в нормальных условиях являются вязкими жидкостями. При нагревании вследствие химических преобразований они необратимо переходят в неплавкое и нерастворимое состояние. (в основном пластмассы, изготовленные на основе поликонденсационных смол).

По составу молекулярной цепи синтетические полимеры делят **на карбоцепные** (молекулярная цепь состоит только из атомов углерода) **и гетероцепные** (молекулярная цепь включает атомы других элементов – азота, кислорода, кремния, металлов).

Пластмассы-

это неметаллические композиционные материалы на основе природных и синтетических полимеров (смол), способные под влиянием нагревания и давления формироваться в изделия и устойчиво сохранять в результате охлаждения или отверждения приданную им форму.

В состав пластмасс могут входить различные компоненты:

- связующие вещества;
- пластификаторы;
- наполнители;
- красители;
- порообразователи;
- структурообразователи;
- стабилизаторы;
- антипирены;

Порообразователи - используют для получения пористых материалов (поролон, мипора). В качестве порообразователей используют вещества, которые разлагаются при нагревании с образованием большого количества газов.

Структурообразователи — добавки, применяемые для получения материалов с желаемой структурой.

Стабилизаторы применяют для защиты полимерного связующего от процессов старения, протекающих при переработке пластмасс, а также хранения и эксплуатации пластмасс и изделий на их основе.

Например, фотостабилизаторы и термостабилизаторы.

Антипирены — добавки, снижающие горючесть полимерного материала, затрудняющие его воспламенение, замедляющие процесс распространения в нем пламени или приводящие в оптимальных вариантах к его самозатуханию. В качестве антипиренов используют хлорсодержащие вещества, производные сурьмы, а также эфиры фосфорных кислот.

Отвердители изменяют структуру полимеров, влияя на свойства пластмасс. Чаще используют отвердители, ускоряющие полимеризацию. К ним относятся оксиды некоторых металлов, уротропин и др.

Специальные химические добавки вводят с различными целями; например, сильные органические яды — фунгициды — для предохранения пластмасс от плесени и поедания насекомыми в условиях тропиков.

Смазывающие вещества (стеарин, олеиновая кислота) применяют для предотвращения прилипания пластмассы к оборудованию при производстве и эксплуатации изделий.

1.2. Биоповреждаемость синтетических полимерных материалов

Синтетические полимеры более стойки к разрушению микроорганизмами, чем природные высокомолекулярные соединения. Полимерная цепь макромолекулы синтетических высокомолекулярных соединений слишком велика и прочна, чтобы непосредственно усваиваться бактериями или грибами. Однако и они в ряде случаев повреждаются микроорганизмами.

Наиболее часто повреждения вызываются грибами из родов *Penicillium*, *Aspergillus*, *Chaetomium*, *Fusarium*, *Alternaria*, *Trichoderma* и т.д.

Плесневые грибы вызывают химическое (метаболитами) и механическое (обрастание, прорастание гиф мицелия в толщу материала) повреждения материалов.

Основными химическими продуктами метаболизма грибов, вызывающими повреждения синтетических полимерных материалов путем химической деструкции (гидролиз, окисление и пр.) макромолекул полимеров или низкомолекулярных компонентов (наполнители, пластификаторы и пр.), являются внеклеточные ферменты и органические кислоты.

В результате химического взаимодействия продуктов метаболизма микроорганизмов с полимером или вспомогательными компонентами синтетического материала могут изменяться некоторые физико-механические свойства материала. У негрибостойких материалов могут снизиться прочность, гибкость, диэлектрические характеристики, ухудшиться электроизоляционные свойства, измениться цвет окрашенных поверхностей и др.

Развитие на поверхности полимера культуры плесневых грибов способствует конденсации из атмосферы паров воды, скоплению влаги, что может негативно повлиять на изменение свойств полимерного материала.

Бактерии реже повреждают пластики, их присутствие трудно обнаружить невооруженным глазом. О повреждении можно судить по появлению постороннего запаха, окраски, слизи и т.п.

В биоповреждении пластмасс участвуют бактерии различных родов и видов (*Pseudomonas*, *Bacillus* и др.).

Бактерии адаптируются к синтетическим полимерам и с помощью разнообразных ферментов и продуктов метаболизма разрушают различные по химическому составу высокомолекулярные соединения до низкомолекулярных фракций.

Биоповреждения пластиков, как правило, происходят одновременно с их старением под действием внешних физических и химических факторов окружающей среды

(ультрафиолетовое излучение, влага, перепады температур и т.д.). Оба процесса - биоповреждения и старение дополняют и усугубляют друг друга.

Наличие дефектов в макро- и микроструктуре, молекулярная неоднородность способствуют протеканию процесса биодеструкции.

1.2. Биоповреждения основных компонентов пластиков

Основу пластиков составляют полимерные связующие, в качестве которых используют полимерные смолы.

Полимерные смолы имеют различную биостойкость в зависимости от химической структуры макромолекулы, длины полимерной цепи, наличия боковых разветвлений и др. Так, устойчивость полимеров к микробиологическому повреждению возрастает по мере роста длины цепи макромолекул и молекулярной массы. Линейные карбоцепные полимеры менее биостойки, чем разветвленные или гетероцепные.

Переход от аморфной структуры полимера к кристаллической повышает его биостойкость.

К числу полимерных смол, обладающих повышенной стойкостью к повреждению плесневыми грибами, относят полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид (жесткий), полиамид, полиэтилентерефталат. Менее грибостойки поливинилацетат, поливиниловый спирт, хлорсульфированный полиэтилен и др.

Важным компонентом пластиков являются **пластификаторы**, в качестве которых наиболее часто используются сложные эфиры дикарбоновых и поликарбоновых алифатических и ароматических кислот. Содержание пластификатора может достигать 30 - 50 % от массы пластика, поэтому от его биостойкости в большой мере зависит и биостойкость всего материала.

Пластификаторы типа эфиров гидролизуются до оснований и кислот и утилизируются микроорганизмами, причем этот процесс может происходить при сравнительно невысокой относительной влажности воздуха (50 %) и температуре 20 °С.

Среди органических пластификаторов наиболее устойчивы эфиры ортофталевой кислоты, наименее устойчивы производные пара-, мета-, изо-, терефталевых кислот.

Наполнители представляют собой в основном инертные твердые вещества, которые вводят в состав полимерных материалов для регулирования механических свойств и других целей. Введение наполнителя также снижает стоимость материала и изделий из пластмасс, повышает их прочность, электрические и другие свойства.

Органические наполнители (древесная мука, хлопковые волокна, бумага и т.д.), представляющие собой питательные субстраты для микроорганизмов, понижают грибостойкость полимерных композиций, в то время как наполнители неорганического происхождения (асбест, стекловолокно, кварцевая пыль, каолин) повышают биостойкость.

Используя пластификаторы и наполнители в качестве источника питания, микроорганизмы ускоряют процесс старения пластмасс.

Динамика повреждения пластмасс зависит не только от химического строения, но и от их физической структуры.

Мицелий грибов может использовать для своего развития очень тонкие трещины, поры материала, образующиеся на границе раздела фаз и поверхностей в материале.

1.3. Характеристика биостойкости основных видов полимерных материалов

Полиэтилен - карбоцепный, термопластичный полимер, один из наиболее широко используемых полимеров полиолефинового ряда. Применяется для изготовления пленок, в качестве защитных покрытий, электроизоляционных изделий, тары, упаковки и др. Обладает высокими диэлектрическими свойствами, отличается химической стойкостью.

Микробиологическая стойкость полиэтилена характеризуется общим для всех алканов свойством - чем выше молекулярная масса, тем лучше биостойкость материала. Поражение полиэтилена носит обычно поверхностный характер и наиболее сильно поражается полимер с молекулярной массой менее 25 тыс. Полиэтилен высокой плотности более биостоек, чем полиэтилен низкой плотности.

При эксплуатации в почве в условиях умеренного климата изделия из полиэтилена можно считать стойкими к микробиологическим повреждениям до 8 лет. В тропических условиях срок эксплуатации снижается.

Поверхность полиэтилена, обросшего плесенью, становится шероховатой и покрывается мозаичными черно-коричневыми пятнами.

Чаще всего на полиэтилене развиваются грибы *Aspergillus flavus*, *A. versicolor*, *Penicillium funiculosum* и *P. brevicompactum*.

Полистирол - карбоцепный, термопластичный полимер, получаемый полимеризацией стирола в присутствии различных инициаторов.

Обладает водостойкостью и высокими диэлектрическими свойствами. Из полистирола изготавливают детали радио- и электроаппаратуры, электроизоляционные пленки, пенопласт и др.

Полистирол стоек к действию микроорганизмов. Воздействие смеси штаммов плесневых грибов в течение 8 мес. не приводит к поражению полистирола.

Полиамиды - гетероцепные, термопластичные полимеры, содержащие в цепи амидную группу - CO - NH - .

Полиамиды обладают повышенными механическими свойствами, хорошей диэлектрической способностью, однако малой стойкостью к действию света и окислителей.

Используют в производстве пленок, волокон и самых разных изделий. Микробиологическая стойкость не высокая.

Поливинилхлорид - карбоцепный, термопластичный полимер, один из наиболее широко применяемых в производстве жестких и пластифицированных материалов, из которых изготавливают трубы, листы, пленки, фасонные профили, волокна, защитные покрытия и др.

Биостойкость пластифицированного поливинилхлорида в значительной степени зависит от биостойкости примененных пластификаторов, стабилизаторов и пр.

Пленочный пластифицированный поливинилхлорид в результате воздействия микроорганизмов теряет прочность, что сопровождается также убылью массы и увеличением жесткости, местами наблюдается окрашивание пленки в различные цвета (красный, оранжевый, розовый), снижается светопропускание.

Эти изменения связаны с недостаточной биостойкостью пластификаторов, а также со скоростью их миграции из объема пластика.

Жесткий поливинилхлорид обладает более высокой биостойкостью по отношению к бактериям и плесневым грибам. Так, трубы из жесткого поливинилхлорида после восьмилетнего испытания в почве не снизили заметно своих физико-механических свойств, хотя сам материал был способен поддерживать рост грибов.

Установлено, что ПВХ-пластики, пластифицированные диоктилфталатами и бутадиенакрилонитрилом не поражаются грибами.

Поликарбонаты - гетероцепные, термопластичные полимеры, получаемые поликонденсацией эфиров угольной кислоты и диоксисоединений.

Поликарбонаты обладают повышенными механическими свойствами, влаго- и атмосферостойкостью, являются хорошими диэлектриками, физиологически безвредны. Из них изготавливают детали для электронной аппаратуры, часов, холодильников, пленки, посуду и др.

На поверхности поликарбоната способны расти плесневые грибы в условиях 100 %-й относительной влажности при температуре +30 °С. Поликарбонаты стойки к воздействию бактерий.

Полиуретаны - гетероцепные, термопластичные полимеры, в макромолекуле которых имеется уретановая группа, характеризуются разнообразием областей использования в технике. Из полиуретанов изготавливают гибкие и жесткие пенопласты, эластомеры, волокна, пленки, клеи, лаки, твердые и гибкие оболочки.

Синтетические полимерные материалы на основе полиуретанов характеризуются меньшей стойкостью к действию грибов по сравнению с полиолефинами.

1.3. ЗАЩИТА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ БИОПОВРЕЖДЕНИЯ

К основным методам защиты материалов от биоразрушения микроорганизмами относят:

- механическое удаление загрязнений;
- поддержание правильного санитарно-гигиенического и температурно-влажностного режима;
- физические методы (бактериальные фильтры, электромагнитное и радиоактивное облучение, ультрафиолет, ультразвук, электрохимическая защита);
- гидрофобизирование поверхности (процесс, при котором способность материалов смачиваться водой (водными растворами) резко снижается);
- предотвращение проникновения микроорганизмов к объекту биоповреждений (герметизация, очистка воздуха, вакуум, биоцидная газовая среда);
- удаление одного из элементов, необходимых для роста микробов (использование хелатных соединений железа и магния, связывающих один из металлов нужных для роста микроорганизмов);
- биологическая защита (антагонизм, конкуренция микроорганизмов, отрицательный хемотаксис грибов и бактерий);
- создание материалов с заданными свойствами по их биостойкости (один или несколько компонентов материала обладают биоцидными свойствами);
- химические средства защиты (биоциды).

Биоциды, используемые для уничтожения микроорганизмов, можно разделить на две группы:

фунгициды, применяемые для защиты материалов и изделий от повреждения грибами (главным образом плесневыми);

- бактерициды - для защиты от гнилостных, слизиобразующих, кислотообразующих и других бактерий.

К биоцидам предъявляют следующие требования:

-тепловая и химическая устойчивость, которая заключается в том, что биоциды не должны взаимодействовать с другими компонентами пластмасс и в то же время хорошо совмещаться с пластмассой (с полимером и всеми его компонентами);

широкий спектр антимикробного действия при малых концентрациях, так как высокие концентрации биоцидов могут влиять на снижение физико-механических и электрических свойств изделий из пластмасс;

- безвредность;
- не должен вымываться в процессе эксплуатации.

В качестве биоцидов и фунгицидов используют соединения разных классов: галогенсодержащие, металлоорганические, сульфо- и нитросоединения.

Механизм действия фунгицидов обусловлен их способностью проникать в клетку гриба или накапливаться на ее поверхности, управляя тем или иным жизненно важным процессом жизнедеятельности микроорганизмов и, в конечном счете, ингибировать их ферментные системы.

1.4. Биоразрушаемые полимерные материалы

Отходы полимерных материалов, чрезвычайно медленно разлагающиеся в естественных условиях, являются серьезным источником загрязнения окружающей среды.

Большинство крупнотоннажных видов пластмасс (полиэтилен, полипропилен, полистирол, ПВХ) вследствие своей химической структуры и высокой молекулярной массы очень медленно разрушаются. Микроорганизмы почвы могли бы разрушать эти полимеры, если бы длинные макромолекулы полимеров были расщеплены на более короткие фрагменты.

Существует несколько подходов к созданию биодеструктируемых полимеров:

-создание фоторазрушаемых полимеров, которые благодаря присутствию в них специальных добавок способны разлагаться в естественных условиях до низкомолекулярных фракций, которые в дальнейшем разлагаются почвенной микрофлорой;

-разработка полимерных композиций, содержащих кроме высокомолекулярной основы органические наполнители, являющиеся питательной средой для микроорганизмов (крахмал, целлюлоза, пектин, амилаза и т.д.);

-создание полимеров, имеющих структуру, сходную со структурой природных полимеров;

-синтез полимеров может быть осуществлен методами биотехнологии.

Одним из направлений создания фоторазрушаемых полимеров является введение в полимерную цепь хромофоров, обеспечивающих абсорбцию полимерами УФ-света, вызывающего их деструкцию.

В настоящее время представляют интерес исследования, связанные с разработкой композиций, содержащих кроме высокомолекулярной основы органические наполнители, которые являются питательной средой для микроорганизмов.

Фирмой ArcherDanielsMidland (США) разработаны концентраты марки Polyclean на основе полиэтилена для получения биоразрушаемых пленок. Концентрат содержит 40 % крахмала и окисляющую добавку: количество крахмала в конечном продукте равно 5-6 %. Окисляющий компонент действует как катализатор не только на свету, но и в темноте. Деструкция крахмала облегчает доступ микроорганизмов и кислорода к поверхности полимера, т. е. наблюдается определенный синергический эффект.

В связи с тем, что традиционные источники сырья для синтеза полимеров ограничены, большой интерес представляют исследования, направленные на создание материалов, которые являются не только биоразрушаемыми, но и производятся из возобновляющихся биологических ресурсов. В основном это полимеры на основе крахмала, продукты бактериальной ферментации сахара, термопласты на основе животного крахмала с добавлением нефтехимических продуктов.

Сделать полимеры биоразлагаемыми можно также путем выведения специальных штаммов микроорганизмов, способных разрушать полимеры. Пока это направление увенчалось успехом только в отношении поливинилового спирта. Японские ученые выделили из почвы бактерии *Pseudomonas*, которые вырабатывают фермент, расщепляющий поливиниловый спирт. После разложения фрагменты полимера полностью усваиваются бактериями. Поэтому бактерии *Pseudomonas* добавляют к сточным водам для более полной очистки от этого полимера.

В связи с тенденцией роста в России объемов полимерных упаковок, сельскохозяйственных пленок и других материалов их утилизация после эксплуатации приобретает все возрастающее значение.

1.5.БИОПОВРЕЖДЕНИЯ И ЗАЩИТА ИСКУССТВЕННЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ КОЖ

К искусственным (ИК) и синтетическим кожа (СК) относят кожеподобные материалы, имитирующие натуральные кожи. Они имеют текстильную основу (подложка эта может быть тканевой, трикотажной и нетканой), пропитанную или покрытую полимерным материалом (пленкой).

1) ИК — многослойный материал, полученный путем обработки текстильной основы полимерными пленкообразующими веществами.;*По химическому составу полимерного покрытия её делят на-* поливинилхлоридные;

- полиамидные;
- полиуретановые;
- каучуковые
- нитроцеллюлозные;

2) СК – Синтетическими кожами называют искусственные материалы, пропитку основ и нанесение покрытий на которые осуществляют в процессе синтеза пористой структуры полиуретанов различных марок.

Искусственные и синтетические кожи и изделия из них в процессе хранения и эксплуатации подвергаются воздействию микроорганизмов окружающей среды. Биостойкость искусственных и синтетических кож зависит от следующих факторов:

структуры кож – взаимного расположения основы, пленкообразующего вещества и структуры лицевой пленки,
химического состава структурных элементов кож,
вида и состава воздействующих микроорганизмов.

У искусственных кож наиболее сильно повреждается их основа, так как в большинстве случаев она выполнена из хлопка или искусственных целлюлозных волокон. В условиях эксплуатации обуви из таких кож на подкладке начинают активно развиваться микроорганизмы, специфичные для хлопкового волокна, постоянно на нем присутствующие и повреждающие волокно в условиях повышенной относительной влажности и температуры. В основном это бактерии *Bac. subtilis*, *Bac. mesentericus*, *Ps. fluorescens*, *E. Herbicola*.

У искусственных кож, изготовленных на основе поливинилхлорида при эксплуатации в условиях повышенной влажности и температуры в результате воздействия грибы, относящиеся к родам *Penicillium* и *Aspergillus*, и бактерии из родов *Pseudomonas* и *Streptococcus* появляются вздутия пленочного покрытия и пигментные пятна на поверхности.

Основным способом защиты искусственных кож является подбор ингредиентов рецептуры, максимально стойких к воздействию микроорганизмов, а также введение в ее состав биоцидных веществ.

В производстве искусственных кож используют биостойкую тканевую основу. Биоциды вводят в тканевую основу, из которой они диффундируют по объему материала. Биоцид можно вводить также во внутренние слои пластика, и этого оказывается достаточно для обеспечения эффективной защиты материала от плесневых грибов.

Синтетические кожи выпускаются на основе полиуретанов различных марок.

При биопоражении лицевая поверхность синтетических кож зарастает покровом белого и зеленого цвета. После удаления мицелия грибов на поверхности образца остаются пятна, исчезает блеск. Нетканая основа изменяется сильнее, обнаруживается серая и желтая пигментация субстрата. У подвергнутых микробиологическому воздействию материалов резко уменьшается прочность сцепления пленки с волокнистой основой.

Наибольшую активность в поражении синтетических кож проявили грибы родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma* и др.

Выбор биоцидов осуществляют с учетом технологических особенностей производства искусственной кожи, способности их совмещаться с другими компонентами рецептуры, токсичности и стойкости при хранении и эксплуатации в различных климатических условиях. Из нескольких тысяч испытанных биоцидов положительно зарекомендовали себя цимид, пентахлорфенилацетат, трилан, три-, тетра-, и пентахлорфенолы, их натриевые, медные и цинковые соли, хлорфеноксарин и др.

Лекция. МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И ЗАЩИТА ОТ НЕЕ

Микробиологическая коррозия металлов – это их разрушение под действием микроорганизмов. В повседневной жизни со случаями биокоррозии металлов приходится сталкиваться реже, чем со случаями биоповреждений неметаллических материалов.

Металлы сами по себе являются более биостойкими материалами, а некоторые из них обладают биоцидным действием. В машинах, приборах и других технических изделиях, они, как правило, используются с различными защитными и декоративными лакокрасочными и другими покрытиями, которые первыми принимают на себя воздействие агентов биоповреждений и предохраняют металл от биокоррозии. Внешние проявления биокоррозии под воздействием микроорганизмов мало отличаются от обычной коррозии, сопровождающейся появлением ржавчины. Микробиологическая коррозия протекает совместно с атмосферной или подземной в водных средах, или жидкостях — неэлектролитах (не проводят эл. ток).

Действие микроорганизмов на металлы может происходить различно. Прежде всего, коррозию металлов могут вызывать агрессивные метаболиты микроорганизмов — минеральные и органические кислоты и основания, ферменты и другие. Они создают коррозионно-активную среду, в которой в присутствии воды протекает коррозия по обычным законам электрохимии.

(Сущность электрохимической коррозии состоит в том, что при соприкосновении металла с электролитами создаются условия для возникновения на поверхности обратимых и необратимых электродов, разность потенциалов которых и обуславливает наличие коррозионного тока).

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 и ассимиляции ионов металлов самими микроорганизмами.

Биокоррозия в зависимости от вида микроорганизмов делится на бактериальную, микологическую и смешанную. Чаще всего протекает бактериальная коррозия при pH среды от 1 до 10,5 и температуре от 6 – 40 °C при наличии различных органических и неорганических веществ, содержащих кислород, углерод, водород, железо, азот, калий, серу и т.д.

Процесс микробиологической коррозии протекает в несколько стадий. Сначала происходит транспортировка микроорганизмов из воздушной и водной сред или из почвы на поверхность металлоконструкций или перенос микроорганизмов при технологическом загрязнении поверхностей.

Затем микроорганизмы и загрязнения адсорбируются на поверхность металла. Следующей стадией является образование и рост колоний микроорганизмов до визуально наблюдаемых размеров. Эта стадия сопровождается появлением коррозионно-активных продуктов жизнедеятельности микроорганизмов, которые воздействуют на материал конструкции (кислотное, щелочное, окислительное и ферментативное воздействие).

Обычно в коррозионном процессе участвуют бактерии многих видов, связанные между собой. При этом условия для существования анаэробных бактерий часто могут быть созданы деятельностью аэробных бактерий. В почве наиболее интенсивная коррозия наблюдается в болотистых местах (pH = 6,2 - 7,8), насыщенных органическими остатками, с пониженным содержанием кислорода. Поверхность изделий, имеющих значительную протяженность (трубопровод), становится анодом по отношению к участкам, контактирующим с более аэрированной почвой (*воздухообмен почвы с находящимся над ней слоем наружного воздуха. А. п. зависит от разности суточных температур почвы и воздуха, изменяющегося давления воздуха, степени увлажнения и структуры почвы*), и коррозия усиливается.

Наиболее часто коррозию металлов связывают с деятельностью бактерий, участвующих в превращениях серы: сульфатредуцирующих родов *Desulfovibrio* и *Desulfotomaculum* тионовых бактерий рода *Tiobacillus*, окисляющих серу и соединения серы до серной кислоты; а также железобактерий родов *Callionella* и *Sperotilus*, окисляющих закисное железо до окисного.

Характерной особенностью коррозии металлоконструкций под действием сульфатредуцирующих бактерий является то, что она протекает в анаэробных условиях и характерна для подземных сооружений и конструкций, находящихся в плотных глинистых и водоносных слоях грунта. Источником углерода для них служат органические вещества. Следует отметить, что микробиологическая коррозия этого типа, как правило, является вторичным процессом и развивается вслед за обычной электрохимической коррозией. При этом под слоем ржавчины — продукта коррозии — создаются благоприятные анаэробные условия для развития сульфатредуцирующих бактерий.

Тионовые бактерии окисляют сульфиды (взаимодействие железа с серой — FeS) и другие восстановленные соединения серы до сульфатов — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Скорость бактериального окисления сульфидов может быть в миллионы раз больше, чем скорость обычного химического окисления. В результате в больших количествах и достаточно быстро может образовываться серная кислота, создающая агрессивную коррозионную среду.

Тионовые бактерии также способны окислять *сернистоокисное* железодо серноокислого FeSO_4 — очень агрессивного по отношению к металлическим сооружениям, так как оно является сильным окислителем.

Железобактерии вызывают коррозию металлических поверхностей, соприкасающихся с водой. На месте сварных швов и других поверхностях металла железобактерии образуют слизистые скопления, не смываемые током воды. Под ними возникают участки, не омываемые водой и поэтому слабо аэрируемые, имеющие более низкий потенциал и поэтому действующие как анод. В анодной зоне железо растворяется, и происходит коррозия.

Микологическая коррозия — разрушение металлов и металлических покрытий при воздействии агрессивных сред, формирующихся в результате жизнедеятельности мицелиальных (несовершенных, плесневых) грибов. *Она является частным случаем биоразрушения материалов.*

Метаболиты многих микроскопических грибов вызывают коррозию черных и цветных металлов.

Биокоррозия под действием грибов характерна для атмосферных и почвенных условий.

Типичными представителями грибов, вызывающих биокоррозию в различных климатических зонах, являются грибы родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Cladosporium* и др.

Биокоррозия, вызываемая мицелиальными грибами, имеет характерные признаки и особенности. Мицелиальные грибы не содержат хлорофилла и по способу питания относятся к гетеротрофам, т. е. потребляют углерод из готовых органических соединений, в том числе из ядов (цианидов, фенола и др.). Поэтому на поверхности чистого, незагрязненного металла, не имеющего контакта с органическими материалами, например смазками, полимерными пленками, красками и др., они не могут развиваться.

Биокоррозия металлов под действием грибов носит в связи с этим как бы вторичный характер. Вначале грибы поселяются и развиваются на органических материалах, контактирующих с металлом, а затем мицелий, распространяясь на металл, вызывает коррозию своими метаболитами — кислотами, ферментами. Грибы размножаются разрастанием гиф и спор. Воздушные среды, содержащие углекислоту, аммиак, этиловый спирт и другие вещества, могут стимулировать развитие отдельных видов грибов.

Основным фактором, способствующим развитию грибов, является вода, которая составляет главную часть клеточного тела гриба. Пылевидные частицы, оседающие на поверхность изделия, могут содержать споры грибов, органические соединения,

необходимые для питания грибницы, и, наконец, являясь гигроскопичными, сохранять влагу на поверхности материала.

Большое влияние на прорастание спор оказывает температура. Температурный интервал жизнедеятельности грибов достаточно широк (0—45° С), при этом каждый вид мицелиальных грибов имеет свой температурный оптимум.

Отрицательное влияние на рост грибов оказывает движение воздуха, которое препятствует оседанию спор на поверхности материала и повреждает мицелий.

Значительное увеличение pH (защелачивание) или уменьшение pH (подкисление) также неблагоприятны для развития грибов.

Биохимические реакции жизнедеятельности мицелиальных грибов можно разделить на две группы: реакции, идущие с поглощением энергии, ведут к образованию клеточного материала; реакции, идущие с освобождением энергии, ведут к образованию метаболитов, что ускоряет коррозионные процессы. Грибы являются продуцентами десятков органических кислот.

Кислотообразующая способность грибов зависит от их вида. К сильным кислотообразователям относятся грибы рода *Aspergillus* и др.

1.2. Защита металлов от биокоррозии

Для защиты конструкций от биологической коррозии эффективным и основным способом является обработка поверхности изделий бактерицидными средствами (содержащие хлор, формалин и т.п.). Очень часто бактерицидные вещества вводят в состав лакокрасочных материалов и других видов покрытий.

Большое значение имеет соблюдение санитарно-гигиенических правил при производстве и эксплуатации металлоконструкций и техники.

Для защиты металлов от биокоррозии используют те же биоциды, что и для защиты неметаллических материалов. Существенным требованием к таким биоцидам является то, что они не должны быть агрессивны к металлам и не вызывать их коррозии, так как некоторые биоциды коррозионно опасны в этом отношении.

СПИСОК РЕКОМЕНДАТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература:

1. Пехташева Е.Л. Биоповреждения непродовольственных товаров: Учебное издание для бакалавров [Текст] / Под ред. А.Н. Неверова. М.: Дашков и К°, 2012. 332 с. ISBN 978-5-394-01744-5. Тираж 1500 экз. [1]

2. Дополнительная литература:

1. ГОСТ 9.048-89. ЕСЗКС. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость. К воздействию плесневых грибов. М.: Изд-во стандартов. 1989. 22с. [1]

2. ГОСТ 9.049-91. ЕСЗКС. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на устойчивость к воздействию плесневых грибов. М.: Изд-во стандартов. 1991. 14с. [2]

3. ГОСТ 9.050-86. ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Методы лабораторных испытаний на устойчивость к воздействию плесневых грибов. М.: Изд-во стандартов. 1986. 8с. [3]

4. ГОСТ 9.052-88. ЕСЗКС. Масла и смазки. Методы лабораторных испытаний на устойчивость к воздействию плесневых грибов. М.: Изд-во стандартов. 1988. 10с. [4]

5. ГОСТ 9.053-86. ЕСЗКС. Материалы неметаллические и изделия с их применением. Методы испытаний на микробиологическую стойкость в природных условиях в атмосфере. М.: Изд-во стандартов. 1986. 12с. [5]

6. ГОСТ 9.055-75. ЕСЗКС. Ткани шерстяные. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к повреждению молью. М.: Изд-во стандартов. 1975. 8с. [6]

7. ГОСТ 9.057-75. ЕСЗКС. Материалы полимерные, древесина, ткани, бумага, картон. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к повреждению грызунами. М.: Изд-во стандартов. 1975. 9с. [7]

8. ГОСТ 9.058-75. ЕСЗКС. Материалы полимерные, древесина, ткани, бумага, картон. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к повреждению термитами. М.: Изд-во стандартов. 1975. 10с. [8]

9. ГОСТ 9.060-75. ЕСЗКС. Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению. М.: Изд-во стандартов. 1975. 9с. [9]

10. ГОСТ 9.082-77. ЕСЗКС. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию бактерий. М.: Изд-во стандартов. 1977. 6с. [10]

11. ГОСТ 9.085-78. ЕСЗКС. Жидкости смазочно-охлаждающие. Методы испытаний на биостойкость. М.: Изд-во стандартов. 1978. 8с. [11]

12. ГОСТ 9.102-91. ЕСЗКС. Воздействия биологических факторов на технические объекты. Термины и определения. М.: Изд-во стандартов. 1991. 7с. [12]
13. ГОСТ 9.801-82. ЕСЗКС. Бумага. Методы определения грибостойкости. М.: Изд-во стандартов. 1982. 7с. [13]
14. ГОСТ 9.802-84. ЕСЗКС. Ткани и изделия из натуральных, искусственных, синтетических волокон и смесей. Метод испытания на грибостойкость. М.: Изд-во стандартов. 1984. 6с. [14]
15. ГОСТ 18610-82. ЕСЗКС. Древесина. Метод полигонных испытаний на стойкость к загниванию. М.: Изд-во стандартов. 1982. 7с. [15]
16. ГОСТ 28504-90. ЕСЗКС. Шкурки меховые и овчина шубная невыделанные. Методы определения структурной повреждаемости бактериальной зараженности кожаной ткани. М.: Изд-во стандартов. 1990. 9с. [16]
17. ГОСТ 9.023-74. ЕСЗКС. Топлива нефтяные. Метод лабораторных испытаний биостойкости топлив, защищенных противомикробными присадками. М.: Изд-во стандартов. 1974. 7с. [17]
18. ГОСТ 15152-69. ЕСЗКС. Изделия резиновые технические для районов с тропическим климатом. ОТ. М.: Изд-во стандартов. 1969. 9с. [18]
19. ГОСТ 9.703-79. ЕСЗКС. Пластмассы для изделий, предназначенных для эксплуатации в районах с тропическим климатом. Общие требования к выбору и методы испытаний. М.: Изд-во стандартов. 1975. 8с. [19]
20. ГОСТ 15592-76. Кожа для изделий, предназначенных для эксплуатации в районах с тропическим климатом. ТУ. М.: Изд-во стандартов. 1976. 6с. [20]
21. ГОСТ 15160-69. Ткани и изделия хлопчатобумажные технические с биоцидами для районов с тропическим климатом. ТУ. М.: Изд-во стандартов. 1975. 10с. [21]
22. ГОСТ 10776-78. Ткани льняные и полульняные с водоупорными и биоцидными пропитками. Нормы закрепленных соединений. М.: Изд-во стандартов. 1975. 9с. [22]
23. ГОСТ 15159-76. Войлок технический и детали из него для технических изделий, эксплуатируемых в районах с тропическим климатом. ТУ. М.: Изд-во стандартов. 1976. 12с. [23]
24. ГОСТ 26603-85. Полотна нетканые (подоснова) антисептированные из волокон всех видов для теплозвукоизоляционного линолеума. Метод определения биостойкости. М.: Изд-во стандартов. 1985. 14с. [24]
25. ГОСТ 26604-85. Полотна нетканые (подоснова) антисептированные из волокон всех видов для теплозвукоизоляционного линолеума. ТУ. М.: Изд-во стандартов. 1985. 12с. [25]

26. ГОСТ 15158-78. Бумага и картон с защитной оболочкой для упаковывания продукции и изготовления деталей, технических изделий для районов с тропическим климатом. ОТУ. М.: Изд-во стандартов. 1978. 9с. [26]

27. ГОСТ 15155-89. Изделия из древесины для районов с тропическим климатом. Способы защиты и параметры защищенности. М.: Изд-во стандартов. 1989. 6с. [27]

28. Каневская И.Г. Биологические повреждения промышленных материалов [Текст] / И.Г. Каневская. Л.: Наука, 1984. 232с. [28]

Перечень методических указаний:

1. Биологическая повреждаемость непродовольственных товаров: методические указания по выполнению лабораторных работ / Юго-Зап. гос. ун-т; сост. А.Е. Ковалева. Курск, 2014. Библиогр.: с.21.

2. Биологическая повреждаемость непродовольственных товаров: методические указания по выполнению практических работ / Юго-Зап. гос. ун-т; сост. А.Е. Ковалева. Курск, 2014. Библиогр.: с.29.

3. Биологическая повреждаемость непродовольственных товаров: Тесты / Юго-Зап. гос. ун-т; сост. А.Е. Ковалева. Курск, 2014. 17 с. Библиогр.: с.15