

УДК 620.19

Строганов В.Ф. – доктор химических наук, профессор

E-mail: svf08@mail.ru

Сагадеев Е.В. – доктор химических наук, профессор

E-mail: sagadeev@list.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Проблемы биоповреждения минеральных строительных материалов в модельных средах

Аннотация

Рассмотрены основные проблемы процесса биоповреждения минеральных строительных материалов: роль микроорганизмов – плесневых мицелиальных грибов и их метаболитов в процессах биокоррозии, возможные механизмы протекания процессов биологического повреждения минеральных строительных материалов. Проведено комплексное *pH*-метрическое и ИК-спектральное исследование процессов взаимодействия модельных сред с цементно-песчаным раствором. Определены основные параметры биостойкости образцов минеральных строительных материалов.

Ключевые слова: биоповреждение минеральных строительных материалов, модельные испытываемые среды, карбоновые кислоты.

Проблема биологического повреждения минеральных строительных материалов и конструкций на их основе является весьма актуальной и многогранной [1]. Различные виды микроорганизмов (в том числе патогенные) и, в первую очередь, грибы родов *Aspergillus*, *Penicillium* и т.д., заселяя поверхности минеральных строительных материалов, обуславливают их разрушение, подвергают опасности здоровье людей (вызывая заболевания верхних дыхательных путей и аллергические реакции) [2]. Кроме того, эти процессы не только негативно влияют на эстетику помещений или стеновых конструкций, но, самое главное, являются причиной биологического разрушения строительных изделий и конструкций [3]. На начальных этапах процессы биоповреждения проявляются в виде изменения окраски или появления грибковых пятен на строительных конструкциях, которые более известны как «плесень».

Таким образом, биокоррозия – это процесс разрушения строительных конструкционных материалов под действием микроорганизмов и продуктов их метаболизма. Результатом биологической коррозии является изменение свойств материалов, в частности бетонов, деструкция их структуры и снижение эксплуатационных характеристик, приводящее к потере прочности и разрушению строительных изделий и конструкций.

Из публикаций по данной проблеме известно, что механизмы биологической коррозии являются более сложными и многостадийными по сравнению с «чисто» коррозионными процессами, обусловленными только химическими агрессивными средами – кислотными, щелочными, солевыми. Биокоррозия минеральных материалов, как правило, включает в себя комплекс различных факторов: химических (коррозия), физических (температура), механических (образование микротрещин в материалах) [3].

Из всех видов коррозии, биологическая коррозия в силу ряда причин является наименее изученной. Отсутствие фундаментальных работ в этой области препятствует разработке комплекса мероприятий по эффективной защите от биологической коррозии. По этой причине общий ущерб строительным объектам причиняемый в результате биоповреждения до сих пор составляет десятки миллиардов долларов ежегодно [3].

Таким образом, все вышесказанное свидетельствует о важности и актуальности проблемы биологической коррозии, что, безусловно, вызывает большой научный и практический интерес. Анализ литературных источников [2-5] показал, что отличительной особенностью большинства проводимых в настоящий момент исследований процессов биоповреждения минеральных строительных материалов, является их чисто прикладной и, как правило, качественный характер. В большинстве

таких исследований изучаемые образцы строительных материалов искусственно заражают суспензией спор плесневых грибов (культуральной жидкостью) и экспонируют в условиях благоприятных для роста микроорганизмов в течение определенного времени – 28 суток [6]. Относительная оценка биостойкости строительного материала производится по площади обрастания образца грибными пятнами. Результаты этих работ, безусловно, визуальны информативны и представляют определенный научный интерес, однако они не дают никаких количественных параметров процессов биоповреждения минеральных материалов, требуют специальных условий (помещений) для проведения, довольно трудоемки и дороги и, кроме того, представляют значительную опасность для здоровья экспериментаторов, так как в процессе работы им приходится иметь дело с штаммами живых патогенных микроорганизмов. Принципиальным недостатком существующих методов является то, что из-за особенностей жизнедеятельности микроорганизмов исследования могут проводиться только в очень узком интервале температур и при определенном значении pH среды. Таким образом, кинетические исследования, требующие изменения условий и параметров проведения экспериментов, становятся практически невозможными.

Известно [2], что среди различных видов микроорганизмов наибольшее повреждающее воздействие на минеральные строительные материалы оказывают мицелиальные грибы. Их высокая деструктивная активность обусловлена способностью быстро адаптироваться к материалам различной химической природы, что связано, прежде всего, с наличием у них хорошо развитого ферментного аппарата. Разрушающее действие микромицетов на минеральные строительные материалы, в том числе бетоны, обусловлено агрессивным воздействием метаболитов грибов (органических кислот, различных гидролитических и окислительно-восстановительных ферментов) на отдельные компоненты материалов [7-9]. Продуктами метаболизма (жизнедеятельности) микроорганизмов, поселяющихся на поверхности бетона, является спектр одно-, двух- и трехосновных низкомолекулярных органических карбоновых кислот, среди которых исследователи выделяют, в первую очередь, уксусную, щавелевую, малеиновую, яблочную и лимонную кислоты [7]. Установлено, что такие кислоты, как щавелевая и лимонная, могут накапливаться грибами в большом количестве (до 10 %) [2]. Отмечено, что штамм грибов *Aspergillus niger* продуцируя глюконовую и щавелевую кислоты, уже после одиннадцати месяцев контакта вызывают увеличение пористости и потерю связывающей способности (кагезионной прочности) цемента [10]. Аналогичные влияния оказывает и другой штамм грибов – *Mycelia sterila*, продуцируя глюконовую и малоновую кислоты. Максимальное продуцирование кислот культурами грибов наблюдается при температурах до 40 °С и низких значениях pH среды [10]. Все вышеперечисленные органические кислоты в процессе жизнедеятельности выделяются микроорганизмами в достаточно больших количествах, образуя на внешней поверхности бетона агрессивную кислотную «пленку» с достаточно низким значением pH среды. При взаимодействии карбоновых кислот с бетоном происходит высвобождение ионов магния и кальция и на его поверхности протекают реакции комплексообразования [11]. Эти процессы обуславливают появление микротрещин, которые с течением времени постепенно расширяются и углубляются. При проникании в микротрещины дождевой воды, в зимний период времени она замерзает, трещины постепенно увеличиваются в размере и коррозия, таким образом, прогрессирует. По-видимому, именно процесс биоповреждения инициирует процесс разрушения поверхности бетона и, соответственно, коррозию бетонных и каменных конструкций [11]. Показано, что скорость химических реакций на поверхности минеральных строительных материалов определяется диффузией микроорганизмов и продуктов их метаболизма в структуру материала [12]. Определяющим фактором в процессе распространения микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности, является диффузия культуральной жидкости в структуру минерального материала.

В этой связи следует отметить, что отличительной особенностью всех биологических коррозионных процессов с точки зрения кинетики является их сложность и многостадийность. Биологический коррозионный процесс с точки зрения химической кинетики состоит по меньшей мере из трех основных стадий: это перенос реагирующих веществ к поверхности раздела фаз – реакционной зоне, протекание гетерогенной

реакции на границе раздела фаз и отвода продуктов реакции из реакционной зоны [12]. Каждая из этих стадий может состоять из ряда элементарных реакций, протекающих последовательно или параллельно. Очевидно, что результирующая скорость биологического коррозионного разрушения определяется скоростью отдельных стадий процесса. При большой разнице в скоростях реакций решающее значение имеет самая медленная стадия процесса биокоррозии.

В литературе известны примеры попыток теоретического обобщения экспериментальных результатов процессов биоповреждения минеральных строительных материалов, в том числе с использованием кинетических подходов. Например, предложена эволюционно-диффузная математическая модель [12] воздействия микроорганизмов на строительные материалы, а в работе [13] сделана попытка установления кинетических параметров процессов биоповреждения бетонов, модифицированных серой. Однако, как уже отмечалось выше, кинетические исследования с использованием культуральных сред микроорганизмов крайне затруднены.

Таким образом, на основании всего вышесказанного можно сделать вывод о том, что к настоящему времени проблема биоповреждения минеральных строительных материалов, является весьма далекой от своего разрешения и необходимость фундаментальных исследований в этой области становится все более актуальной и насущной.

В этой связи для проведения исследований процессов биоповреждения минеральных строительных материалов нами используются и предлагаются следующие методы и подходы.

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

Процесс взаимодействия органических кислот с образцами минеральных строительных материалов является достаточно сложным и многостадийным. Первый этап биокоррозии начинается с того, что карбоновые кислоты образуют тонкую пленку вокруг образца материала, при этом температура среды составляет $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $pH \approx 3$. Во второй стадии биокоррозии происходит взаимодействие карбоновых кислот (а точнее их гидроксильных групп) с расположенными на поверхности образца ионами магния Mg^{2+} и кальция Ca^{2+} . Далее начинается реакция комплексообразования и идет вымывание в окружающую образец среду продуктов взаимодействия. Все это приводит к появлению на поверхности образцов начальных микротрещин. На третьей стадии биокоррозии преобладает диффузионный процесс, связанный с переносом карбоновых кислот внутрь образца по микротрещинам. Основную роль в диффузионном процессе вначале играют стерически не затрудненные карбоновые кислоты, на пример, одноосновные муравьиная и уксусная кислоты. После этого к химическому взаимодействию с ионами магния и кальция подключаются стерически более объемные двухосновные (щавелевая, янтарная, фумаровая) и далее трехосновные (лимонная) кислоты. Далее, можно считать процесс биоповреждения инициированным и не имеющим тенденции к затуханию.

Известно, что при повышении температуры модельной среды до 30, 35, 40 $^{\circ}\text{C}$ скорость процесса биоповреждения согласно правилу Вант-Гоффа [14] возрастает в разы и процесс биокоррозии резко увеличивается.

Представленный подход к моделированию процесса биоповреждения минеральных строительных материалов невозможен без специального аппаратного оформления. Описанные условия в общем виде могут быть реализованы, например, в виде специального устройства, представляющего собой испытательную емкость, сделанную из материала, стойкого к воздействию рабочих сред или смесей кислот, на определенном уровне которой установлены испытываемые образцы материалов, погруженные в модельную

агрессивную среду, при условии, чтобы верхняя кромка среды должна быть выше верхней грани образцов. Установка для проведения кинетических исследований процессов биоповреждения строительных материалов в модельных средах в лабораторных условиях должна включать в себя три основные емкости: испытательную, подпиточную и сливную, а также блоки регулирования температуры и pH среды. Должна быть предусмотрена автоматическая регистрация pH модельной среды и ее температуры, с поддержанием ее на постоянном уровне и записью на карту памяти. Предполагается круглосуточная работа устройства для испытания образцов строительных материалов на биостойкость в модельных средах в течение длительного периода времени кратного 28 суткам. Температура модельной среды может быть автоматически задана в интервале от 25 до 45 °С с точностью не менее 0,01 °С.

Исследуемые минеральные строительные материалы представляют собой цементно-песчаный раствор (ЦПР), моделирующий собой мелкозернистый бетон [15]. Исследуемые образцы строительных материалов изготавливаются в виде балочек размером 160×40×40 мм [16] на основе цемента серого ПЦ-400-Д0 [17], песка кварцевого [18] фракции 0,5-0,25 мм, воды – бидистиллят, при водоцементном отношении – 0,53.

Модельные среды представляют собой как водные растворы одно-, двух- и трехосновных органических карбоновых кислот (уксусная, щавелевая, яблочная, янтарная, фумаровая, лимонная и др.) с различной концентрацией, так и возможные их комбинации.

Для изучения механизма взаимодействия растворов одно-, двух- и трехосновных карбоновых кислот и их смесей с образцами ЦПР проведены pH -метрические исследования сред в течение 24 часов. Установлено, что кинетическая зависимость $pH \sim \tau$ имеет скачкообразный характер для щавелевой кислоты и ее смеси с лимонной, а во всех остальных случаях – зависимость имеет монотонный характер (рис. 1) [19].

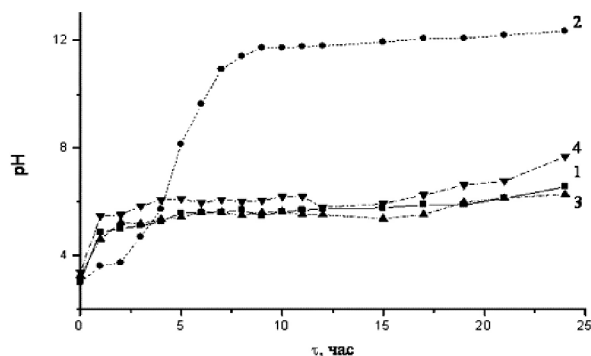
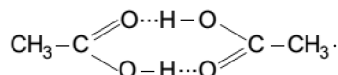


Рис. 1. Динамика изменения pH среды в течение 24 часов при экспозиции образцов ЦПР в кислых средах:

- 1 – уксусная кислота 1 % (1 масс. часть); 2 – щавелевая кислота 0,1 % (1 масс. часть);
3 – лимонная кислота 1 % (1 масс. часть); 4 – смесь кислот: уксусная кислота 1 % (2 масс. части) + щавелевая кислота 0,1 % (3 масс. части) + лимонная кислота 1 % (1 масс. часть)

Для интерпретации характера полученных кинетических зависимостей $pH \sim \tau$ проведены ИК-спектральные исследования растворов карбоновых кислот и их смесей.

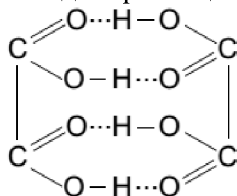
В результате проведенных исследований установлено, что все карбоновые кислоты, как в кристалле, так и в водных растворах находятся в виде димеров, связанных между собой межмолекулярной водородной связью ($2117-2133 \text{ см}^{-1}$). На основании литературных данных [20-22] и результатов проведенного ИК-спектрального исследования можно предположить, что одноосновная уксусная кислота, находящаяся в водном растворе в виде циклических димеров имеет в своем составе только две достаточно слабо диссоциированные гидроксильные группы и поэтому может взаимодействовать только с одним ионом магния или кальция:



Необходимо отметить также, что в уксусной кислоте возможно экранирующее влияние двух стерически объемных метильных групп, препятствующих взаимодействию гидроксильных групп димера с ионами магния или кальция. Этим, очевидно, и объясняется монотонный характер кинетической зависимости $pH \sim \tau$ при взаимодействии уксусной кислоты с ЦПР.

Трехосновная лимонная кислота в водном растворе, по-видимому, находится в форме цепочечной димерной структуры (в виде ленты). Из шести ее гидроксильных групп диссоциированы только две (как и в уксусной кислоте). Взаимодействие лимонной кислоты с ионами магния или кальция, вымываемыми из ЦПР встречает, по-видимому, ряд трудностей, среди которых следует отметить стерические затруднения, возникающие при взаимодействии ионов магния или кальция с объемной ленточной димерной структурой, каждый фрагмент которой, может реагировать только с одним ионом магния или кальция (аналогично уксусной кислоте).

В случае двухосновной щавелевой кислоты, атомы, образующие циклический димер, лежат практически в одной плоскости, а водородные связи почти линейны. В этой связи, можно предположить, что оба плоских димерных цикла находятся в пространстве один над другим, т.е. создается своеобразная жесткая (из-за отсутствия объемных заместителей у атомов углерода) «сэндвичевая» структура, в которой, по-видимому, возможны только небольшие смещения димерных циклов по горизонтали:



«Сэндвичевая» структура димера щавелевой кислоты, по-видимому, и объясняет ее «аномальные» свойства, по сравнению с уксусной и лимонной кислотами, которые проявляются в виде скачкообразной кинетической зависимости $pH \sim \tau$.

Используя выбранные одно-, двух- и трехосновные карбоновые кислоты, исходя из уровня снижения прочностных характеристик ЦПР, экспериментально было подобрано количественное соотношение кислот в модельной смеси. С этой целью образцы ЦПР экспонировались в течение 28 суток в смесях органических кислот с различным их соотношением, при поддержании pH среды на уровне ≈ 3 . Состав модельной среды, используемой в настоящем исследовании, представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав модельной среды для испытания образцов ЦПР на биостойкость

Компонент среды	Массовые части кислот	Концентрация кислот в смеси, %
Уксусная кислота	2	0,33
Щавелевая кислота	3	0,05
Лимонная кислота	1	0,17

Далее ИК-спектрально [20-22] изучены процессы биоповреждения, происходящие при взаимодействии образцов ЦПР с модельной средой:

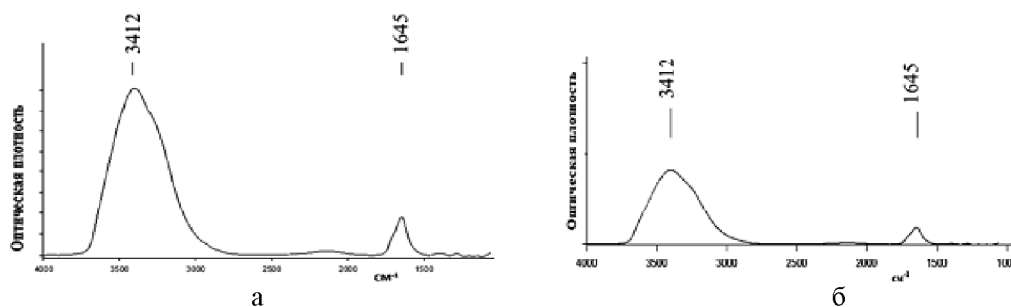


Рис. 2. ИК-спектры модельной смеси до (а) и после (б) взаимодействия с образцом ЦПР

Как можно видеть из приведенных на рис. 2 спектров, после взаимодействия модельной среды с образцами ЦПР, интенсивность отражений характеристических полос значительно снижается, что, по видимому, и свидетельствует о взаимодействии образца ЦПР с модельной средой.

Биостойкость образцов минеральных строительных материалов определяется коэффициентами их химической стойкости ($K_{сж}$, $K_{изг}$), характеризующими изменение прочностных характеристик образцов ЦПР на сжатие и изгиб до и после экспозиции в модельной среде, табл. 2.

Таблица 2

Изменение прочностных характеристик образцов ЦПР при экспозиции в модельной среде

Прочность на сжатие и изгиб, коэффициент химической стойкости	Серия образцов		
	1	2	3
$R_{сж}$, МПа, после экспозиции в среде	10,85	11,6	12,50
$R_{сж}$, МПа, после экспозиции в воде	15,28	15,40	15,80
$R_{изг}$, МПа, после экспозиции в среде	4,3	3,7	3,9
$R_{изг}$, МПа, после экспозиции в воде	5,2	5,0	4,9
$K_{сж}$	0,71	0,75	0,79
$K_{изг}$	0,82	0,74	0,79

В результате проведенных исследований по оценке влияния модельной среды на прочностные характеристики образцов ЦПР (табл. 2), установлено, что уровень снижения прочностных характеристик у трех серий образцов за 28 суток различается сравнительно незначительно, так в среднем, значение коэффициента химической стойкости по прочности на сжатие составило 0,74, а по прочности на изгиб – 0,77.

Представленный подход позволит получить массив данных по кинетическим параметрам процессов биологического повреждения минеральных строительных материалов на основе портландцементов различных марок и получить обобщенную картину процессов биокоррозии строительных материалов.

На основе комплексного анализа кинетических зависимостей $pH \sim \tau$, $K_{сж} \sim \tau$, $K_{изг} \sim \tau$ можно будет сделать основополагающие выводы, которые позволят разработать теоретические основы процессов диффузионного биоповреждения минеральных материалов, что даст возможность создать кинетическую модель процесса биологического повреждения строительных материалов, позволяющую с необходимой точностью описывать процесс биокоррозии минеральных строительных материалов в различных средах и температурах.

Список библиографических ссылок

1. Allsopp D., Seal K. J., Gaylarde Ch. C. Introduction to biodeterioration, 2-nd edn. Cambridge University Press, Cambridge, 2004. – 252 p.
2. Ерофеев В.Т., Богатов А.Д., Богатова С.Н., Казначеев С.Н., Смирнов В.Ф. Влияние эксплуатационной среды на биостойкость строительных композитов // Инженерно-строительный журнал, 2012, № 7 (33). – С. 23-31.
3. Семенов С.А., Гумаргалиева К.З., Калинина И.Г., Заиков Г.Е. Биоразрушения материалов и изделий техники // Вестник МИТХТ, 2007, Т. 2, № 6. – С. 3-26.
4. Кряжев Д.В., Смирнов В.Ф., Смирнова О.Н., Захарова Е.А., Аникина Н.А. Анализ методов оценки биостойкости промышленных материалов (критерии, подходы) // Вестник Нижегородского университета, 2013, № 2 (1). – С. 118-124.
5. Шаповалов И.В. Биоповреждение строительных материалов плесневыми грибами. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.т.н. – Белгород, БГТУ, 2003. – С. 17.
6. ГОСТ 9.048-89. Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. – М.: Издательство стандартов, 1989.
7. Заикина Н.А., Деранова Н.В. Образование органических кислот, выделяемых с объектов, пораженных биокоррозией // Микология и фитопатология, 1975, Т. 9, № 4. – С. 303-306.

8. Popescu A., Ionescu-Homoriceanu S. Biodeterioration aspects at a brick structure and bioprotection possibilities. *Ind. Ceram*, 1991, V. 11, № 3. – P. 128-130.
9. Palmer R., Siebert J., Hirsch P. Biomass and organic acids in sandstone of a weathering building: production by bacterial and fungal isolates. *Microbiol. Ecol*, 1991, V. 21, № 3. – P. 253-266.
10. Perfettini I.V., Revertegat E., Hangomazino N. Evaluation of the cement degradation induced by the metabolic products of two fungal strains. *Mater. et Techn*, 1990, V. 78. – P. 59-64.
11. Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В., Потапова Л.И., Куколева Д.А. Комплексное исследование процессов биоповреждения минеральных строительных материалов // Известия КГАСУ, 2011, № 4 (18). – С. 274-281.
12. Мананков А.В., Подшивалов И.И., Фатыхова Ю.Н., Осипов С.П. Эволюционно-диффузная математическая модель воздействия микроорганизмов на строительные материалы // Известия вузов. Строительство, 2006, № 8 (572). – С. 20-25.
13. Орловская Е.В., Чак Н.А. Микробиологическая и химическая коррозия бетонов, в том числе, модифицированных серой // Строительство и техногенная безопасность. Сборник научных трудов (Украина), 2005, Вып. 12. – С. 101-107.
14. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. – М.: Издательство «Экзамен», 2006. – 416 с.
15. ГОСТ 26633-91. Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1992.
16. ГОСТ 310.4-81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии. – М.: Издательство стандартов, 2003.
17. ГОСТ 10178-85. Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1991.
18. ГОСТ 8736-93. Песок для строительных работ. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2006.
19. Куколева Д.А. Оценка биостойкости цементных растворов и эпоксидных полимеров в модельных средах. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.т.н. – Казань, КГАСУ, 2012. – С. 21.
20. Гремlich Г.У. Язык спектров. Введение в интерпретацию спектров органических соединений: Пособие для пользователей. – М.: ООО «Брукер Оптик», 2002. – 93 с.
21. Colthup N.B., Daly Z.U., Wiberley S.E. Introduction to infrared and roman spectroscopy. – N.Y. – London: Academic Press, 1964. – 511 p.
22. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. – М.: Изд-во Иностранной литературы, 1963. – 592 с.

Stroganov V.F. – doctor of chemical sciences, professor

E-mail: svf08@mail.ru

Sagadeev E.V. – doctor of chemical sciences

E-mail: sagadeev@list.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

The problems of biodeterioration of mineral construction materials in model test

Resume

Biodeterioration problems are actual for all types of mineral construction materials. Biocorrosion is the process of destruction of materials occurring under the action of microorganisms, primarily fungi and their metabolic products – monobasic, dibasic, tribasic carboxylic acids and acid-base enzymes. Biological corrosion is a complicated and multistage process. The current theoretical generalization of biodeterioration processes of mineral materials do not allow describe the processes of biocorrosion necessary integrity. In this regard, we propose a method of studying the biocorrosion process of mineral construction materials in weak organic acid reaction substance, simulating the process of biological corrosion of mineral construction materials, without the use of microorganisms. Comprehensive pH-metric and IR spectral analysis of interaction processes of model substances with cement-sand mortar was undertaken. The main

parameters of the biological stability of samples of mineral construction materials was defined. This will permit to create a mathematical model of the process of biological damage of construction materials, allowing with the required accuracy to describe the process of biocorrosion of mineral construction materials in different substance and temperatures.

Keywords: biodeterioration of mineral construction materials, model tests, carboxylic acids.

Reference list

1. Allsopp D., Seal K.J., Gaylarde Ch.C. Introduction to biodeterioration, 2-nd edn. Cambridge University Press, Cambridge. 2004. – 252 p.
2. Erofeev V.T., Bogatov A.D., Bogatova S.N., Kaznacheev S.N., Smirnov V.F. Influence of the operational environment on the biological stability of construction composites // Engineer construction journal, 2012, № 7 (33). – P. 23-31.
3. Semenov S.A., Gumargalieva K.Z., Kalinina I.G., Zaikov G.E. Biodegradation of materials and products of technology // Vestnik of MITCT, 2007, B. 2, № 6. – P. 3-26.
4. Kryagev D.V., Smirnov V.F., Smirnova O.N., Zaharova E.A., Anikina N.A. Analysis of methods of evaluations of the biological stability of industrial materials (criteria, approaches) // Vestnik of University of Nizhny Novgorod, 2013, № 2 (1). – P. 118-124.
5. Shapovalova I.V. Fungi biodeterioration of construction materials. Candidate's author's abstract. – Belgorod, BGTU, 2003. – P. 17.
6. GOST 9.048-89. Unified system of corrosion and ageing protection. Technical items. Methods of laboratory tests for mould resistance. – M.: Izdatelstvo standartov, 1989.
7. Zaikina N.A., Deranova N.V. The formation of organic acids excreted in the objects affected by biocorrosion // Mycology and Phytopathology, 1975, B. 9, № 4. – P. 303-306.
8. Popescu A., Ionescu-Homoriceanu S. Biodeterioration aspects at a brick structure and bioprotection possibilities. Ind. Ceram, 1991, V. 11, № 3. – P. 128-130.
9. Palmer R., Siebert J., Hirsch P. Biomass and organic acids in sandstone of a weathering building: production by bacterial and fungal isolates. Microbiol. Ecol, 1991, V. 21, № 3. – P. 253-266.
10. Perfettini I.V., Revertegat E., Hangomazino N. Evaluation of the cement degradation induced by the metabolic products of two fungal strains. Mater. et Techn, 1990, V. 78. – P. 59-64.
11. Stroganov V.F., Sagadeev E.V., Potapova L.I., Kukoleva D.A. Integrated research process biological damage mineral building materials // News of the KSUAE, 2011, № 4 (18). – P. 274-281.
12. Manankov A.V., Podshivalov I.I., Fatyhova J.N., Osipov S.P. Evolutionary-diffusive mathematical model of interaction of microorganisms on construction materials // Izvestiya vuzov. Construction, 2006, № 8 (572). – P. 20-25.
13. Orlovskaya E.V., Chak N.A. Microbiological and chemical corrosion of concrete, including modified sulfur concrete // Construction and technological safety. Collection of scientific works (Ukraine), 2005, Issue 12. – P. 101-107.
14. Romanovsky B.V. Fundamentals of Chemical Kinetics. – M.: Publisher «Ekzamen». 2006. – 416 p.
15. GOST 26633-91. Heavy and fine-grained concrete. Specifications. – M.: Izdatelstvo standartov, 1992.
16. GOST 310.4-81. Cements. Methods of tests of bending and compression strengths. – M.: Izdatelstvo standartov, 2003.
17. GOST 10178-85. Portland cement and portland blastfurnace slag cement. – M.: Izdatelstvo standartov, 1991.
18. GOST 8736-93. Sand for construction works. Specifications. – M.: Standartinform, 2006.
19. Kukoleva D.A. Rating of mortars and epoxy polymers biostability in model tests. Candidate's author's abstract. – Kazan, KSUAE, 2012. – P. 21.
20. Gremlih G.U. Language of spectra. Introduction to the spectra interpretation of organic compounds: User's manual. – M.: ООО «Bruker Optik», 2002. – 93 p.
21. Colthup N.B. Daly Z.U., Wiberley S.E. Introduction to infrared and roman spectroscopy. – N.Y. – London: Academic Press, 1964. – 511 p.
22. Bellami L. New data of the infra-red spectrum of complex molecules. – M.: Izdatelstvo inostranoi literatury, 1963. – 592 p.