

УДК 620.1:691.32

Ерофеев В.Т. – доктор технических наук, профессор

E-mail: fac-build@adm.mrsu.ru

Лазарев А.В. – аспирант

E-mail: a.v.lazarev@yandex.ru

Богатов А.Д. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: bogatovad@list.ru

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева

Адрес организации: 430005, Россия, г. Саранск, ул. Большевикская, д. 68

Смирнов В.Ф. – доктор биологических наук, профессор

Смирнова О.Н. – кандидат биологических наук, доцент

Захарова Е.А. – научный сотрудник

E-mail: protectfun@mail.ru

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Адрес организации: 603950, Россия, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

Видовой состав микрофлоры, выделенной с полимерных композитов на основе эпоксидных смол в условиях влажного морского климата

Аннотация

Действие климатических факторов вызывает изменение состава и структуры материалов и, как следствие, меняет видовой состав микроорганизмов, участвующих в деструктивных процессах. В работе приведены результаты исследований по установлению видовой состава микроорганизмов, заселяющихся на эпоксидных композициях при эксплуатации в условиях Черноморского побережья. Выявлены виды потенциальных биодеструкторов, заселяющихся на поверхностях исследуемых материалов при эксплуатации на поверхности почвы и на воздухе на различном удалении от побережья.

Ключевые слова: биологическая стойкость, полимерная композиция, климатическое воздействие, эпоксидная смола, микроскопические организмы.

В настоящее время все более широкое применение в строительстве находят полимерные материалы на основе эпоксидных смол. Они являются эффективными при применении в зданиях с агрессивными средами [1].

Полимерные материалы в зданиях и сооружениях в процессе эксплуатации наряду с физическими и химическими воздействиями подвергаются микробиологическим биоповреждениям, главным образом микроскопическими грибами, которые используют их в качестве источника питания [2]. Важным элементом в поиске причин возникновения биодеструкции является выявление устойчивости к воздействию микроскопических грибов полимерных композиций, получаемых с применением различных компонентов.

Грибостойкость полимерных материалов и их компонентов в лабораторных условиях проверяют по ГОСТам 9.049-91 и 9.050-89. Однако лабораторные исследования не позволяют учесть воздействие климатических факторов на полимерные строительные материалы, т.е. определить степень взаимосвязи интенсивности процессов биоповреждений с климатическим старением. Известно, что действие климатических факторов вызывает изменение состава и структуры полимерных материалов и, как следствие, меняет видовой состав микроорганизмов, участвующих в деструктивных процессах [3]. Целью настоящей работы являлось изучение изменений видовой богатства микрофлоры, выделенной с эпоксидных полимеров в зависимости от их состава и условий эксплуатации (влажный морской климат). Рассматривались композиции на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20, отверждаемые аминофенольным отвердителем марки АФ-2. В отдельные смеси входили пластификаторы: карбамидная смола типа ПКП-2 и диоктилфталат, а также тонкоизмельченный керамический порошок.

Составы (в мас. ч.) включали в себя:

№ 1 Эпоксидная смола – 100, отвердитель – 25;

№ 2 Эпоксидная смола – 100, отвердитель – 25, карбамидная смола – 6;

№ 3 Эпоксидная смола – 100, отвердитель – 25, диоктилфталат – 6;

№ 4 Эпоксидная смола – 100, отвердитель – 25, керамический наполнитель – 200.

Образцы 5 кратной повторности в течение 12 месяцев выдерживались в следующих средах: в условиях атмосферы на расстоянии 25 м от моря; в условиях атмосферы на расстоянии 400 м от моря; на поверхность почвы на расстоянии 400 м от моря.

По истечении 6 месяцев в лабораторных условиях проводилась идентификация вида микромицетов, контаминирующих вышеуказанные образцы. Идентификация микромицетов проводилась на основании их морфолого-культуральных особенностей, используя определители: К.Б. Рейпер, С.А. Том (Raper, Thom, 1949); К.Б. Рейпер, Д.И. Феннел (Raper, Fennell, 1965); Н.М. Пидопличко (1971); М.А. Литвинов (1967); А.А. Милько (1974); Т.С. Кириленко (1977); К. Донш, В. Гамс (Donch, Gams, 1980); А.Ю. Лугаускас, А.Н. Микульскене, Д.Ю. Шляужене (1987); В.И. Билай, Э.З. Коваль (1988) [4].

Результаты исследований видового состава микромицетов, контаминирующих различные рецептуры полимерных композитов, находящихся длительное время в различных климатических условиях, представлены в табл. 1-3.

Таблица 1

Видовой состав грибов, выделенных с эпоксидных композитов, находящихся в условиях атмосферы (25 м от моря)

№ состава	Состав		Виды микромицетов, выделенные с полимерных композитов
	наименование компонента	кол-во, мас.ч.	
1	Эпоксидная смола ЭД-20 Отвердитель АФ-2	100 25	<i>Alternaria brassicae</i> , <i>Aspergillus sydowi</i> , <i>Aspergillus ustus</i> , <i>Penicillium cyclopium</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Cladosporium sphaerospermum</i> , <i>Cladosporium elatum</i> , <i>Cladosporium cladosporioides</i> , <i>Cladosporium macrocarpum</i> , <i>Verticillium tenerum</i> , <i>Fusarium avenaceum</i>
2	Эпоксидная смола ЭД-20 Отвердитель АФ-2 Карбамидная смола ПКП-52	100 25 6	<i>Alternaria brassicae</i> , <i>Alternaria dianthi</i> , <i>Alternaria solani</i> , <i>Penicillium godlewskii</i> , <i>Penicillium notatum</i> , <i>Cladosporium herbarum</i> , <i>Cladosporium macrocarpum</i> , <i>Cladosporium cladosporioides</i> , <i>Cladosporium sphaerospermum</i> ,
3	Эпоксидная смола ЭД-20 Отвердитель АФ-2 Диоктилфталат ДОФ	100 25 6	<i>Alternaria alternata</i> , <i>Alternaria solani</i> , <i>Alternaria dianthi</i> , <i>Alternaria brassicae</i> , <i>Aspergillus ustus</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Penicillium godlewskii</i> , <i>Penicillium notatum</i> , <i>Verticillium tenerum</i> , <i>Fusarium avenaceum</i> , <i>Fusarium moniliforme</i>
4	Эпоксидная смола ЭД-20 Отвердитель АФ-2 Керамический наполнитель	100 25 200	<i>Alternaria brassicae</i> , <i>Alternaria alternata</i> , <i>Alternaria pluriseptata</i> , <i>Alternaria solani</i> , <i>Alternaria alternata</i> , <i>Alternaria pluriseptata</i> , <i>Aspergillus ustus</i> , <i>Aspergillus sydowi</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Penicillium cyclopium</i> , <i>Penicillium notatum</i> , <i>Cladosporium cladosporioides</i> , <i>Chaetomium globosum</i>

Таблица 2

Видовой состав грибов, выделенных с эпоксидных композитов, находящихся в условиях атмосферы (400 м от моря)

№ состава	Состав		Виды микромицетов, выделенные с полимерных композитов
	наименование компонента	кол-во, мас.ч.	
1	Эпоксидная смола ЭД-20 Отвердитель АФ-2	100 25	<i>Alternaria alternata</i> , <i>Aspergillus ustus</i> , <i>Aspergillus clavatus</i> , <i>Paecilomyces variotii</i> , <i>Cladosporium sphaerospermum</i> , <i>Cladosporium elatum</i> , <i>Cladosporium cladosporioides</i> , <i>Cladosporium herbarum</i> , <i>Verticillium tenerum</i> , <i>Fusarium avenaceum</i>
3	Эпоксидная смола ЭД-20 Отвердитель АФ-2 Диоктилфталат ДОФ	100 25 6	<i>Alternaria alternata</i> , <i>Alternaria pluriseptata</i> , <i>Alternaria solani</i> , <i>Aspergillus ustus</i> , <i>Penicillium notatum</i> , <i>Penicillium tardum</i> , <i>Cladosporium sphaerospermum</i> , <i>Cladosporium cladosporioides</i> ,
4	Эпоксидная смола ЭД-20 Отвердитель АФ-2 Керамический наполнитель	100 25 200	<i>Penicillium cyclopium</i> , <i>Penicillium notatum</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus ustus</i> , <i>Cladosporium herbarum</i> , <i>Cladosporium elatum</i> , <i>Cladosporium macrocarpum</i> , <i>Cladosporium cladosporioides</i> , <i>Alternaria alternata</i> , <i>Alternaria brassicae</i> , <i>Alternaria pluriseptata</i> , <i>Chaetomium globosum</i>

Таблица 3

**Видовой состав грибов, выделенных с эпоксидных композитов,
находящихся на поверхности почвы (400 м от моря)**

№ состава	Состав		Виды микромицетов, выделенные с полимерных композитов
	наименование компонента	кол-во, мас.ч.	
1	Эпоксидная смола ЭД-20 Отвердитель АФ-2	100 25	Бактерии+ грибы: <i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus terreus</i> , <i>Aspergillus clavatus</i> , <i>Aspergillus ustus</i> , <i>Aspergillus ruber</i> , <i>Aspergillus versicolor</i> , <i>Penicillium claviforme</i> , <i>Penicillium urticae</i> , <i>Fusarium avenaceum</i> , <i>Verticillium nubilum</i>
2	Эпоксидная смола ЭД-20 Отвердитель АФ-2 Карбамидная смола ПКП-52	100 25 6	Бактерии+ грибы: <i>Aspergillus versicolor</i> , <i>Aspergillus ruber</i> , <i>Penicillium urticae</i> , <i>Penicillium meleagrinum</i> , <i>Cladosporium cladosporioides</i> , <i>Cladosporium elatum</i> , <i>Cladosporium sphaerospermum</i> ,
4	Эпоксидная смола ЭД-20 Отвердитель АФ-2 Керамический наполнитель	100 25 200	Бактерии+ грибы: <i>Aspergillus ruber</i> , <i>Aspergillus versicolor</i> , <i>Penicillium cyclopium</i> , <i>Penicillium meleagrinum</i> , <i>Cladosporium herbarum</i> , <i>Cladosporium macrocarpum</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Mucor circinelloides</i> , <i>Chaetomium globosum</i>

На первом этапе работы нами исследовался состав микофлоры, выделенной с образцов, находящихся в условиях атмосферы и удаленных от моря на 25 м.

С образцов полимерных композитов (Эпоксидная смола ЭД-20+ Отвердитель АФ-2), которая являлась исходной рецептурой (табл.1), было выделено 11 видов микромицетов, относящихся к сем. Moniliaceae (р.р. *Aspergillus* – 2 вида; *Penicillium* – 2; *Verticillium* – 1), Dematiaceae (р.р. *Cladosporium* – 4 вида; *Alternaria* – 1), Tuberculariaceae (р. *Fusarium* – 1 вид). Результаты исследований показали преобладание среди контаминантов данной композиции грибов р. *Cladosporium*. Это, по-видимому, связано с тем, что микромицеты р. *Cladosporium*, имея мощный метаболический аппарат, могут активно разрушать широкий круг полимерных материалов различного химического состава, в т.ч. и углеводороды (циклические углеводороды входят в состав эпоксидных смол).

Добавление к вышеуказанной рецептуре такого ингредиента, как карбамидная смола ПКП-2 (рецептура № 2) приводит к изменению видового состава грибов, контаминирующих данную композицию. Присутствовали микромицеты, относящиеся только к двум семействам: Moniliaceae и Dematiaceae (отсутствует сем. Tuberculariaceae). При этом доминируют представители р.р. *Cladosporium* – 4 вида и *Alternaria* – 3 вида, отсутствуют грибы р. *Aspergillus*.

Добавление к исходной композиции № 1 ДОФ (рецептура № 3) приводит также к изменению видового состава грибов, выделенных с нее. Всего выделено в чистую культуру 11 видов грибов, принадлежащих к трем семействам: Moniliaceae – 5 видов; Dematiaceae – 4; Tuberculariaceae – 2. Имеет место увеличение количества представителей р.р. *Alternaria* и *Fusarium* и отсутствие видов р. *Cladosporium*. Известно, что ДОФ, содержащий в своей структуре сложнэфирные связи, является очень хорошим субстратом для различных грибов, обладающих высокой эстеразной активностью.

При введении в исходную рецептуру № 1 в композит керамического наполнителя (рецептура № 4) среди деструкторов появляется представитель класса Ascomycetes (*Chaetomium globosum*). По-видимому, это связано с тем, что в составе керамического наполнителя могут находиться растительные остатки (целлюлоза), а из научных источников известно, что грибы р. *Chaetomium* – активные продуценты целлюлаз. Следует отметить также, что из 11 видов микромицетов, выделенных с данной композиции значительно преобладают грибы р. *Alternaria* и *Penicillium*. Показано также для рецептуры № 4, по-сравнению с рецептурами № 1 и № 2, увеличение количества представителей р. *Alternaria* и уменьшение количества видов р. *Cladosporium*, что, по-видимому, связано с высокой целлюлазной активностью микромицетов р. *Alternaria*, которые с появлением в составе рецептуры целлюлозы начали активно развиваться, подавляя при этом рост и развитие грибов р. *Cladosporium*.

Результаты исследований, представленные в табл. 2, показали, что количественный состав микофлоры на образцах полимерных композитов, помещенных на длительный период в воздушную среду на расстоянии 400 м от моря, несколько уменьшается по сравнению с микофлорой образцов, находящихся такой же период времени в воздушной среде, но ближе к морю (25 м). Это может быть связано с некоторым уменьшением влажности при удалении от моря (микроскопические грибы развиваются интенсивнее во влажных условиях). Однако, несмотря на это, сохраняется сходная тенденция преобладания тех или иных видов на образцах с различными компонентами (как и в условиях удаления от моря на 25 м.)

Так, с композиции № 1 (Эпоксидная смола ЭД-20+ Отвердитель АФ-2) в этих условиях были выделены также грибы, принадлежащие к трем семействам *Moniliaceae*, *Dematiaceae* и *Tuberculariaceae*. Преобладали также грибы р. *Cladosporium* – 4 вида.

Добавление в рецептуру исходного композита такого ингредиента, как ДОФ, в этом случае не приводит к какому-либо значительному изменению видового состава контаминантов. Обнаружены грибы двух сем. *Moniliaceae* и *Dematiaceae* р.р. *Aspergillus*, *Penicillium*, *Cladosporium* и *Alternaria*, обладающих пулом ферментов с высокой активностью.

На рецептуре (Эпоксидная смола ЭД-20 + Отвердитель АФ-2+ керамический наполнитель) опять же, как и на такой же рецептуре, но находящейся на расстоянии 25 м от моря, отмечено появление целлюлозоразрушающего аскомицета *Chaetomium globosum* и преобладание грибов р. *Alternaria* с высокой целлюлазной активностью.

Таким образом, степень удаления от моря эпоксидных композиций не оказывала существенного влияния на видовое богатство микофлоры, выделенной с образцов различного состава.

Иная картина изменения видового состава микромицетов наблюдалась на вышеуказанных композитах, помещенных на поверхность почвы на расстоянии 400 м от моря (табл. 3).

Отмечено появление среди деструкторов композитов аэробных бактерий и преобладание среди грибов сем. *Moniliaceae* (р.р. *Aspergillus* и *Penicillium*), что, по-видимому, связано с преобладанием этой микофлоры в почве данной климатической зоны. Появление среди деструкторов бактерий связано с некоторым снижением видового богатства грибов на исследуемых композитах.

Так, состав микофлоры, выделенной с исходной композиции (Эпоксидная смола ЭД-20 + Отвердитель АФ-2), представлен 10 видами микромицетов р.р. *Aspergillus*, *Penicillium* и *Verticillium* – сем. *Moniliaceae* и р. *Fusarium* – сем. *Tuberculariaceae*. Полностью отсутствовали представители сем. *Dematiaceae*, котнаминирующих данные рецептуры, находящиеся в атмосферных условиях (р.р. *Cladosporium* и *Alternaria*).

С образцов композиции (Эпоксидная смола ЭД-20 + Отвердитель АФ-2 + карбамидная смола ПКП-2) было выделено в чистую культуру только 7 видов микромицетов, относящихся к сем. *Moniliaceae* р.р. *Aspergillus* – 2 вида *Penicillium*-2. Вместо грибов сем. *Tuberculariaceae* присутствуют микромицеты сем. *Dematiaceae*, которые представлены 3 видами р. *Cladosporium*.

Однако в композите с керамическим наполнителем опять присутствовали представители всех 3 сем. *Moniliaceae* *Tuberculariaceae* и *Dematiaceae* – класс *Hyphomycetes*. Кроме этого, появляется новый вид *Mucor circinelloides* (класс *Zygomycetes*). Так же, как и в двух таких же рецептурах, находящихся в воздушной среде, обнаружен целлюлозоразрушающий гриб *Chaetomium globosum* (класс *Ascomycetes*). Это еще раз подтверждает высказанное нами ранее предположение, что керамический наполнитель содержит в своем составе органические загрязнители различного химического состава.

Выводы:

1. Установлен видовой состав микроорганизмов, заселяющихся на эпоксидных композициях при выдерживании образцов во влажных условиях Черноморского побережья на поверхности почвы и на воздухе на различном удалении от побережья.

2. Показано изменение видового состава в эпоксидных композитах при введении в составы добавок карбамидной смолы, диоктилфталата и керамического наполнителя. В целом видовой состав мицелиальных грибов на материалах сохраняется в зависимости от удаленности распространения образцов от морского побережья с уменьшением роста биомассы, а в почвенной среде наряду с мицелиальными грибами получили развитие бактерии.

Список литературы

1. Ерофеев В.Т., Соколова Ю.А., Богатов А.Д. [и др.]. Эпоксидные полимербетоны, модифицированные нефтяными битумами, каменноугольной и карбамидной смолами и аминокпроизводными соединениями. – М.: Изд-во «Палеотип», 2008. – 244 с.
2. Соломатов В.И., Ерофеев В.Т., Смирнов В.Ф. [и др.]. Биологическое сопротивление материалов. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2001. – 196 с.
3. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь // Наука и жизнь, 2012, № 11. – С. 16-21.
4. Ерофеев В.Т., Родин А.И., Богатов А.Д. [и др.]. Бицидный портландцемент с улучшенными физико-механическими свойствами // International Journal for Computational Civil and Structural Engineering, Volume 8, Issue 3, 2012. – С. 81-92.

Erofeev V.T. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: fac-build@adm.mrsu.ru

Lazarev A.V. – post-graduate student

E-mail: a.v.lazarev@yandex.ru

Bogatov A.D. – candidate of the technical sciences, associate professor

E-mail: bogatovad@list.ru

Mordovian State University

The organization address: 430005, Russia, Saransk, Bolshhevistskay st., 68

Smirnov V.F. – doctor of the biological sciences, professor

Smirnova O.N. – candidate of the biological sciences, associate professor

Zaharova E.A. – research associate

E-mail: protectfun@mail.ru

Nizhny Novgorod State University

The organization address: 603950, Russia, N. Novgorod, Gagarina st., 23

Structure of micro flora's kinds allocated from polymeric composites on the basis of epoxide pitches in the conditions of humid sea climate**Resume**

Practically all construction materials and products are operated in the conditions of microorganisms favorable for reproduction and by that dangers of biological destruction are potentially subject. It is obvious that research of biological firmness of materials and their right choice depending on specific conditions of operation, reduce the biological influence made on a designs and products that in turn, ensures more reliable and stable functioning of buildings and constructions.

It is known that action of climatic factors causes change of basis and structure of polymeric materials and, as a result, changes specific structure of the microorganisms participating in destructive processes. The purpose of the real work was to study the changes of specific wealth of the micro flora, allocated from epoxy polymers depending on their structure and service conditions (humid sea climate). Compositions on the basis of epoxy the ED-20 brands cured by an aminofenoling hardener of the AF-2 brand were considered. Separate mixes included softeners: carbamide pitch of the PKP-2 type and dioktilftalat, and also ceramic powder.

Change of specific structure of microorganisms in epoxy composites is shown at introduction of additives of carbamide pitch in them, dioktilftalat and ceramic filler. It is established that as a whole the specific structure of fungus on materials remains depending on remoteness of distribution of samples from the sea coast with reduction of growth of a biomass, and in the soil environment along with fungus have bacterium development.

Keywords: biological firmness, polymeric composition, climatic influence, epoxide pitch, microscopic organisms.

References

1. Yerofeev V.T., Sokolova Yu.A., Bogatov A.D. [etc.]. Epoxy polymer concrete, modified by oil bitumens, coal and carbamide pitches and amin derivatives of connections. – М.: Paleotip publishing house, 2008. – 244 p.
2. Solomatov V.I., Yerofeev V.T., Smirnov V.F. [etc.]. Biological resistance of materials. – Saransk: Publishing house Mordovian university, 2001. – 196 p.
3. Kablov E.N. Corrosion or life // Science and life, 2012, № 11. – P. 16-21.
4. Yerofeev V.T., Rodin A.I., Bogatov A.D. [etc.]. Biocidal portlandcement with the improved physicomechanical properties // International Journal for Computational Civil and Structural Engineering, Volume 8, Issue 3, 2012. – P. 81-92.