

УДК 678.643.425.033:620.193.8

Строганов В.Ф. – доктор химических наук, профессор

E-mail: svf08@mail.ru

Куколева Д.А. – аспирант

E-mail: daria-zd@rambler.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БИОСТОЙКОСТЬ

АННОТАЦИЯ

Рассмотрена возможность испытания строительных материалов на биостойкость в слабоагрессивных модельных средах. Подобраны оптимальные концентрации и соотношения органических кислот. Разработана методика испытаний.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: биоразрушение, агрессивная среда.

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

Kukoleva D.A. – post-graduate student

Kazan State University of Architecture and Engineering

METHOD OF TEST BUILDING MATERIALS ON BIODETERIORATION

ABSTRACT

Possibility of test of building materials on biodeterioration in poorly aggressive modeling medium is considered. Optimum concentration and parities of organic acids are picked up. The method of tests is developed.

KEY WORDS: biodeterioration, corroding medium.

Проблеме биоповреждения строительных материалов в настоящее время уделяется все больше внимания, о чем свидетельствуют работы, посвященные разработке биостойких добавок в бетоны [1-3]. Становится очевидным, что потребность в биостойких бетонах постепенно возрастает. Однако в настоящее время отсутствует доступная методика испытания строительных материалов на биостойкость в условиях лабораторий заводов-изготовителей.

Целью настоящей работы является разработка методики испытаний строительных материалов.

Введение

В настоящее время испытания материалов на грибостойкость и наличие фунгицидных свойств осуществляются в соответствии с ГОСТ 9.048-89 [4], который предусматривает 4 метода лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов.

Данные методы устанавливают:

1 – правильность выбора материалов и возможных технологических дефектов при изготовлении изделий;

2 – влияние на грибостойкость внешних загрязнений в процессе сборки, эксплуатации и хранения изделий;

3 – влияние внешних загрязнений на грибостойкость и работоспособность изделий;

4 – влияние интенсивного развития плесневых грибов на работоспособность изделий.

Метод 1. Заключается в том, что образцы, очищенные от внешних загрязнений, заражают водной суспензией спор грибов и выдерживают в условиях, оптимальных для их развития, в течение 28 суток. В качестве тест-организмов используются следующие виды микромицетов, поставляемых из ВКМ АН РФ:

Aspergillus niger van Tieghem;

Aspergillus terreus Thom;

Aureobasidium pullulans (de Bary) Arnaud;

Paecilomyces varioti Bainier;

Penicillium funiculosum Thom;
 Penicillium ochro-chloron Biourge;
 Scopulariopsis brevicaulis Bainier;
 Trichoderma viride Pers. ex S.F. Gray.

Очищенные образцы помещают в кассеты или подставки, расстояние между образцами должно быть не менее 20 мм. Кассеты или подставки помещают в бокс. Крупногабаритные изделия допускается размещать непосредственно в испытательной камере. Образцы заражают водной суспензией спор грибов, которую распределяют равномерно по поверхности образцов с помощью пульверизатора. Зараженные образцы выдерживают в боксе при температуре (25+10°C) и относительной влажности воздуха от 70 до 80 % до высыхания капель, но не более 60 минут. Образцы помещают в камеру или эксикатор. Расстояние от стенок камеры или эксикатора не менее 50 мм. Испытание проводят при температуре (29+2°C) и относительной влажности более 90 %. За начало испытаний принимают время получения заданного режима. Продолжительность испытаний 28 суток.

Метод 2. Суть метода заключается в том, что изделие без очистки от внешних загрязнений заражают водной суспензией спор грибов и выдерживают в условиях, оптимальных для их развития, в течение 28 суток. Дальнейшие испытания проводят аналогично методу 1.

Метод 3. Заключается в том, что изделия без очистки от внешних загрязнений заражают суспензией спор грибов и выдерживают в условиях, оптимальных для их развития, в течение 84 суток. Методика испытаний аналогична методу 1.

Метод 4. Заключается в заражении изделий суспензией грибов в питательной среде и выдерживании в условиях, оптимальных для их развития, в течение 28 суток. Состав питательной среды:

Калий фосфорнокислый однозамещенный – 0,7 г;
 Калий фосфорнокислый двузамещенный 3-водный – 0,3 г;
 Магний сернокислый 7-водный – 0,5 г;
 Натрий азотнокислый – 2,0 г;
 Калий хлористый – 0,5 г;
 Сахароза – 30,0 г;
 Вода дистиллированная – до 1000,0 см³.

После испытаний образцы извлекают из камеры и осматривают невооруженным глазом, затем под микроскопом при увеличении 50-60 крат и оценивают грибостойкость каждого образца по интенсивности развития грибов.

Таблица 1

Оценка биостойкости материалов в баллах

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

По методам 1 и 2 изделие считают грибостойким, если развитие грибов на нем не превышает 1 балл. По методу 3 изделие считают грибостойким, если грибы не влияют на параметры изделий.

Однако данный метод не может применяться в условиях лабораторий заводоизготовителей по ряду причин:

- для их использования требуется разрешение органов санитарно-эпидемиологического надзора;
- описанные в ГОСТе методы являются визуальными и позволяют лишь констатировать факт: биостоек тот или иной материал или нет. Проведение дальнейших испытаний строительных материалов на прочностные характеристики проблематично, так как это опасно для здоровья человека из-за вредоносности микроорганизмов.

В связи с указанными причинами возникла необходимость в поиске альтернативных косвенных методов испытания, которые позволят исследовать строительные материалы в условиях лабораторий заводоизготовителей. Как известно, обобщенный механизм биоповреждений микроорганизмами объединяет ряд этапов [5].

Первый этап – перенос микроорганизмов на поверхность конструкций. Наибольшее его проявление на поверхностях изделий или сооружений, контактирующих или находящихся вблизи почв, листья, деревья.

Возможен перенос микроорганизмов посредством воздушных потоков, несущих бактерии, актиномицеты, мицелии и споры грибов с частицами почвы и опадающей листвой. Менее вероятен путь переноса посредством влаги воздуха и проникающими почвенными водами. Нельзя исключать из рассмотрения и перенос микроорганизмов и загрязнений поверхностей эксплуатирующихся конструкций насекомыми (мухами, бабочками, жуками) и пауками. Часты случаи переноса микроорганизмов с загрязненных поверхностей технологического характера, при сборке изделий в условиях производства или при их ремонте, а также при строительстве сооружений.

Эти загрязнения вносит сам человек, выполняя операции технологического цикла. На поверхности остаются смазочные масла, волокна тканей, частицы пыли, компоненты пота.

Второй этап – адсорбция микроорганизмов и загрязнений на поверхностях конструкций. Процесс адсорбции весьма сложен и зависит от строения, свойств микроорганизмов, характера поверхности и особенно степени шероховатости ее, состояния среды (наличия кислорода в воздухе, температурно-влажностных условий, pH водных пленок), характера контакта между микроорганизмами, загрязнениями и поверхностями материалов. Микроорганизмы имеют строение, позволяющее им достаточно прочно прикрепляться к твердым поверхностям. От прочности сцепления микроорганизмов и частиц структуры загрязнений и условий эксплуатации сооружения зависит степень биоповреждения.

Третий этап – образование микроколоний и их рост до размеров, видимых невооруженным глазом, сопровождаемый появлением коррозионно-активных метаболитических продуктов и локальным накоплением электролитов с избыточным содержанием гидроксония H_3O^+ . Состав биоценоза и эффект повреждения материала определяет уровень доступности субстрата для заселения микроорганизмами (с учетом специфики производства и эксплуатации).

Четвертый этап – накопление продуктов метаболизма, образующихся в результате жизнедеятельности микроорганизмов на поверхностях сооружений – представляет значительную опасность. Несовершенные грибы продуцируют десятки различных органических кислот. Например, *Aspergillus niger* образуют щавелевую, фумаровую, янтарную, малеиновую, яблочную, лимонную, глюконовую, винную, молочную кислоты. Такие грибы относят к технофилам. Они встречаются при эксплуатации практически во всех климатических зонах. Органические кислоты повышают агрессивность среды, стимулируя процессы коррозии бетонов, а также служат источником питания для других микроорганизмов. Некоторые микроорганизмы увеличивают щелочность среды или воздействуют на материалы конструкций окислительными ферментами с выделением перекиси водорода и при разложении последней – атомарным кислородом. К таким ферментам относятся оксидоредуктаза (каталаза, пероксидаза, полифенилоксидаза) и эстеразы (фосфатаза, липазы). Особенно существенный вклад вносят ферменты микроорганизмов в процесс низкотемпературной деструкции строительных материалов.

Пятый этап – стимулирование процессов коррозионного разрушения бетонов – явление, сопутствующее биоповреждениям.

Участие в процессе коррозии микроорганизмов снимает известные ограничения по условиям его протекания (температуре и влажности). Бактерии, например, могут стимулировать процессы

биокоррозии в широких интервалах температур; грибы – в широком интервале относительной влажности: более 30 % – гидрофиты, 10-30 % – мезофиты, менее 10 % – ксерофиты.

Шестой этап – синергизм биоповреждений – происходит как результат воздействия факторов и взаимного стимулирования процессов разрушения (коррозии, старения, биоповреждений), а также развития биоценоза. Характер и интенсивность биоповреждений зависят от адаптации и видового отбора микроорганизмов – технофилов. Высокая приспособляемость микроорганизмов к условиям обитания и источникам питания делает невозможным получение биостойких материалов на достаточный долгий период времени и унификацию средств защиты.

Из вышеизложенного можно сделать вывод о том, что биоразрушению строительных материалов способствуют не столько сами микроорганизмы, сколько продукты их метаболизма (преимущественно карбоновые кислоты). В связи с этим нами рассмотрена возможность испытания строительных материалов в агрессивных средах. В качестве слабоагрессивных сред нами аналогично [6] выбраны органические кислоты, которые являются наиболее распространенными метаболитами микроорганизмов, используемых для испытания по ГОСТ 9.048-89: лимонная, щавелевая и уксусная. Кроме того, данные кислоты позволят нам изучить химическое влияние органических кислот различной основности: одноосновных – уксусная, двухосновных – щавелевая, трехосновных – лимонная.

Методы испытаний

В качестве объектов исследования выбраны образцы цементно-песчаного раствора с водно-цементным соотношением 0,6 кубической формы размерами (20x20x20 мм).

Испытания проводились следующим способом: на дно эксикатора (диаметром 200 мм) укладывались образцы таким образом, чтобы расстояние между ними составляло не менее 20 мм, что исключает их контакт друг с другом. Образцы заливали растворами органических кислот таким образом, чтобы зеркало воды было на 20 мм выше верхней грани образцов. Периодически осуществлялся контроль массосодержания, а по окончании экспозиции образцы испытывались на сжатие.

Для сопоставления процессов биоповреждения в модельных средах и естественных условиях проведены эксперименты по экспозиции образцов в присутствии активного ила в течение 28 суток.

Контроль массы осуществлялся на аналитических весах марки ВЛР – 400. Испытания образцов на сжатие осуществлялись согласно ГОСТ 10.180-90. Соотношение органических кислот и их процентное содержание подбиралось исходя из кубиковой прочности на сжатие после экспозиции в каждой из смесей.

Обсуждение результатов

Результаты вышеизложенных испытаний представлены на рисунке. При экспозиции в растворе щавелевой кислоты (рис. а) концентрацией 5 %, 3 % и 1 % масса образцов увеличивается в течение первых семи суток, а затем начинает снижаться, что, вероятно, свидетельствует о разрушении образцов.

Испытание образцов в лимонной кислоте (рис. б) концентрацией 5 % и 3 % показало, что масса образцов значительно уменьшилась по сравнению с изначальной. Кроме того, визуально наблюдались изменения геометрических размеров образцов.

Как показано на рисунке в, масса образцов при выдержке в уксусной кислоте концентрацией 3 % и 5 % возрастает до определенного момента, а затем начинает снижаться, что объясняется разрушением образцов.

Сравнительный анализ вышеприведенных результатов показывает, что для испытания строительных материалов на биостойкость в качестве модельных сред лучше применять органические кислоты следующих концентраций: уксусная кислота – 1 %, щавелевая кислота – 0,1 %, лимонная кислота – 1 %.

Влияние времени экспозиции в различных средах на прочностные характеристики образцов цементно-песчаного раствора представлено в таблицах 2-4.

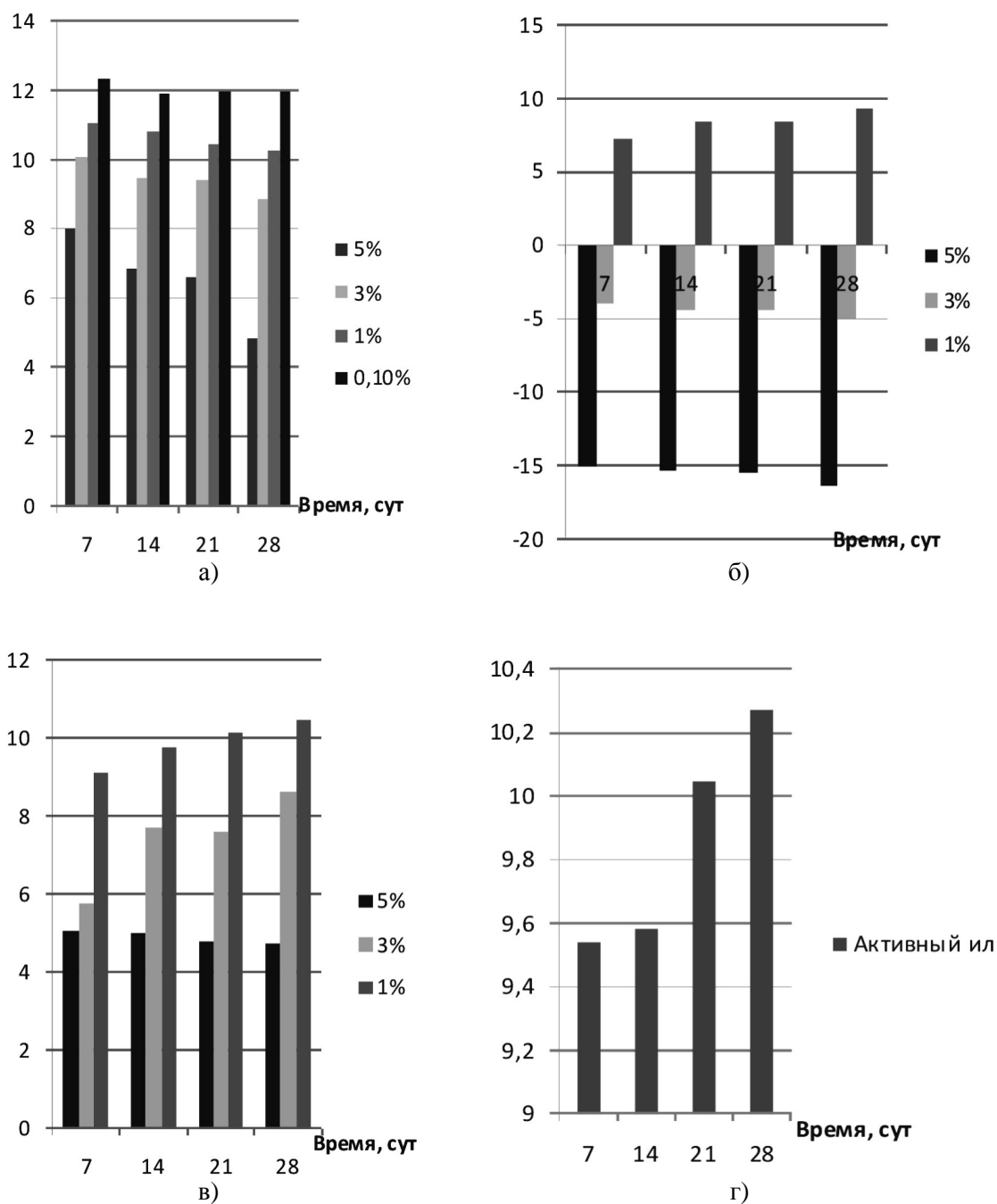


Рис. Изменение массы ($m/\Delta m/m_0$) при экспозиции образцов в водном растворе шавелевой кислоты (а), лимонной кислоты (б), уксусной кислоты (в) и в среде с активным илом (г), в течение 28 суток

Таблица 2

Влияние экспозиции в водном растворе лимонной кислоты (1 %) на массу и прочностные характеристики цементно-песчаного раствора

№ образца	$m/\Delta m/m_0, \text{ г/\%}$					$R_{сж}, \text{ МПа}$
	0 суток	7 суток	14 суток	21 сутки	28 суток	
1	15,58	17,13	17,02	16,99	16,86	0,75
	0	9,89	9,21	9,04	8,20	
2	15,71	16,95	16,86	16,84	16,74	0,87
	0	7,97	7,15	7,14	6,59	
3	15,24	16,75	16,59	16,58	16,32	10,17
	0	9,90	8,83	8,75	7,05	

Таблица 3

Влияние экспозиции в водном растворе уксусной кислоты (1 %) на массу и прочностные характеристики цементно-песчаного раствора

№ образца	m/Δm/m ₀ , г/%					R _{сж} , МПа
	0 суток	7 суток	14 суток	21 сутки	28 суток	
1	15,84	17,33	17,41	17,48	17,44	10,8
	0	9,37	9,84	10,32	10,07	
2	15,62	17,15	17,23	17,31	17,25	14,5
	0	9,78	10,26	10,74	10,40	
3	15,47	16,74	16,89	17,08	17,03	11,2
	0	8,15	9,13	10,30	10,03	

Таблица 4

Влияние экспозиции в водном растворе щавелевой кислоты (0,1 %) на массу и прочностные характеристики цементно-песчаного раствора

№ образца	m/Δm/m ₀ , г/%					R _{сж} , МПа
	0 суток	7 суток	14 суток	21 сутки	28 суток	
1	15,40	17,30	17,23	17,24	17,24	10,2
	0	12,33	11,90	11,94	11,94	
2	15,20	17,10	17,11	17,14	17,14	12,32
	0	12,50	12,61	12,76	12,82	
3	15,70	17,42	17,42	17,45	17,46	12,43
	0	10,98	10,98	11,18	11,26	

Для определения оптимального соотношения оптимального соотношения между кислотами нами проведен ряд экспериментов, результаты которых представлены в таблице 5.

Таблица 5

Влияние экспозиции в смеси карбоновых кислот на прочностные характеристики цементно-песчаного раствора

№ обр	R _{сж} , МПа						
	Среда 1	Среда 2	Среда 3	Среда 4	Среда 5	Среда 6	Среда 7
1	13,75	14,36	14,58	11,7	14,6	14,6	12,5
2	12,50	15,06	14,58	10,7	14,6	12,5	12,0
3	14,50	16,25	14,17	12,5	13,8	14,8	10,0

Среда 1 – Уксусная кислота 1 % (2 части) + щавелевая кислота 0,1 % (1 часть) + лимонная кислота 1 % (3 части).

Среда 2 – Уксусная кислота 1 % (1 часть) + щавелевая кислота 0,1 % (2 части) + лимонная кислота 1 % (3 части).

Среда 3 – Уксусная кислота 1 % (1 часть) + щавелевая кислота 0,1 % (1 часть) + лимонная кислота 1 % (1 часть).

Среда 4 – Уксусная кислота 1 % (2 части) + щавелевая кислота 0,1 % (3 части) + лимонная кислота 1 % (1 часть).

Среда 5 – Уксусная кислота 1 % (1 часть) + щавелевая кислота 0,1 % (3 части) + лимонная кислота 1 % (2 части).

Среда 6 – Уксусная кислота 1 % (3 части) + щавелевая кислота 0,1 % (1 часть) + лимонная кислота 1 % (2 части).

Среда 7 – среда с микроорганизмами.

Из данных, приведенных в таблице 5, можно сделать вывод о том, что среда № 4 и среда № 7 оказывают идентичное влияние на образцы цементно-песчаного раствора. Следовательно, для испытания строительных материалов на биостойкость наиболее целесообразно использовать среду № 4. По результатам испытаний определен оптимальный состав компонентов (табл. 6).

Таблица 6

Состав модельной среды

№ п/п	Наименование компонента	Концентрация, %	Содержание в смеси, %
1	Уксусная кислота	1	35
2	Щавелевая кислота	0,1	49
3	Лимонная кислота	1	16

Выводы

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- выбранный метод является наиболее экологичным и безопасным для человека способом испытания строительных материалов на биостойкость в лабораторных условиях;
- обоснованность выбранного метода подтверждена результатами сравнительных испытаний в среде с микроорганизмами;
- на основе сравнения результатов испытания в модельных средах и при сравнении их с результатами испытаний в естественной среде (в присутствии активного ила).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скороходов В.Д. Защита неметаллических строительных материалов от биокоррозии./ Учеб. пособие. – М.: Высшая школа, 2004. – 204 с.
2. Соломатов В.И., Ерофеев В.Т., Смирнов В.Ф., Семичева А.С., Морозов Е.А. Биологическое сопротивление материалов. – Саранск: Типография Мордовского университета, 2001. – 172 с.
3. Жеребятьева Т.В. Разработка составов биостойких бетонов для ремонта и защиты строительных конструкций. // Автореферат канд. дисс. на соиск. степени канд. тех. наук. – Волгоград, 2010. – 24 с.
4. ГОСТ 9.048-89. Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов.
5. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник: В 2 т. Т. I. / Под ред. А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. – 688 с.
6. Строганов В.Ф., Куколева Д.А., Ахметшин А.С., Строганов И.В., Хабибуллин И.Г. Влияние воды и водного раствора карбоновых кислот на свойства эпоксидных полимерных материалов.// Клеи, герметики, технологии, 2009, № 4. – С. 21-27.

REFERENCES

1. Skorokhodov V.D. Protection of nonmetallic building materials against biocorrosion./ The manual – M.: Vysshaya shkola, 2004. – 204 p.
2. Solomatov V.I., Erofeev V.T., Smirnov V.F., Semicheva A.S., Morozov E.A. Biological resistance of materials. – Saransk: Manufacture of Mordovian University, 2001. – 172 p.
3. Zherebiatieva T.V. Development of biostable concrete composition for repair and protection building construction// Dissertation abstract for competition scientific degree Candidate of Engineering Science. – Volgograd, 2010. – 24 p.
4. GOST 9.048-89. Uniform system of protection against corrosion and aging. Technical products. Methods of laboratory researches on firmness to influence mold fungi.
5. Protection against corrosion, aging and biocorrosion of machine, the equipment and constructions/ Reference book/ Volume 2, edited A.A. Gerasimenko. – M.: Mashinostroeniye, 1987. – 688 p.
6. Stroganov V.F., Kukoleva D.A., Akhmetshin A.S., Khabibullin I.G., Influence of water and water solution carboxylic acids on properties epoxy polymers materials.// Klei. Germetiki. Tekhnologii, 2009, № 4. – P. 21-27.