

ИК-спектры лигнина однолетних растений (соломы) изучены мало [4]. Следует отметить, что они близки к спектрам листовенного лигнина. Например, интенсивность полосы 1220 см^{-1} практически аналогична. Однако полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям О-Н ($3400\text{—}3425\text{ см}^{-1}$) характеризуется большей интенсивностью по сравнению с ИК-спектрами хвойного и листовенного лигнинов.

Для изучения ростостимулирующего действия оксидатов лигнинов необходимо предварительно исследовать их функциональный и элементный состав. С этой целью проведен ИК-спектральный анализ рассматриваемых образцов. На рис. 2 представлены ИК-спектры оксидатов гидролизных лигнинов.

Анализ ИК-спектров оксидатов свидетельствует о протекании окислительных процессов. Исчезновение полосы поглощения при 1032 см^{-1} у оксидатов лигнинов хвойных и листовенных пород указывает на окисление спиртовых гидроксидов. Об окислении фенилпропановой структурной единицы исходных лигнинов свидетельствуют смещение и снижение интенсивности полосы поглощения при 1142 см^{-1} . При дальнейшем рассмотрении ИК-спектров оксидатов можно заключить, что происходит деметилирование метоксильных групп. Например, для хвойного лигнина наблюдается смещение полос с 1268 см^{-1} для С-О-С до 1255 см^{-1} для колебаний фенольного гидроксила. Снижение интенсивности полосы поглощения карбонильных групп обусловлено, возможно, протекающим процессом декарбоксилирования. В настоящее время дать количественную интерпретацию ИК-спектров оксидатов лигнинов довольно сложно.

Таким образом, данные ИК-спектральной характеристики оксидатов лигнинов свидетельствуют о явном различии в структуре и функциональном составе полученных продуктов. Это указывает на целесообразность дальнейшего фракционирования и изучения стимулирующего действия каждого вида оксидата в отдельности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sarkanen K.V., Chang H.-M., Ericsson V. Tappi, № 50, Т. 572. 1967.
2. Достижения и проблемы химии лигнина / О.П. Грушников, В.В. Елкин. М.: Наука, 1973. – 296 с.
3. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966.
4. Arseneau D.F., Pepper J.M. Pulp Paper Mag. Can., № 66, Т. 415. 1965.

УДК 620.193.8(083.74): 006.354

Н.А. Белясова, доцент; П.Л. Манько, студент; О.В. Стасевич, студентка;
Н.В. Гриц, доцент

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЦИДНЫХ СВОЙСТВ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

A new method for testing of protective cover properties was developed. This method is more simple and rapid, than standard methods of laboratory tests for mould resistance.

Самая большая доля биоповреждений различных материалов и конструкций связана с деятельностью микроорганизмов, в первую очередь бактерий и грибов. Наиболее опасным и чаще других встречающимся типом биодеструкции является формирование на поверхности материала биопленки, состоящей из микроорганизмов, имеющих высокую степень адгезии к материалу. Эти микроорганизмы могут непосредственно разрушать материал или его покрытие, выделяя комплекс соответствующих ферментов, либо

в процессе жизнедеятельности образовывать продукты, агрессивные по отношению к материалу. Кроме того, формирующаяся на поверхности материала биопленка благоприятствует скоплению влаги и загрязнений, которые, в свою очередь, могут способствовать сокращению срока службы материала.

Бактерии обычно развиваются на увлажненных или погруженных в жидкость материалах, а после подсыхания поверхности они уступают место грибам. При этом следует учитывать, что грибы обладают более разнообразными комплексами ферментов, что позволяет им заселять самые разные субстраты, а нам — считать их вездесущими. К субстратам, подверженным биодеструкции с участием грибов, относят металлы, целлюлозные материалы, полимеры, клеи разных составов, эластомеры, лакокрасочные покрытия, нефтепродукты, бетон и железобетон, керамику, оптические изделия и др.

Многочисленные исследования показывают, что первичное заселение материалов микромицетами происходит локально, в местах загрязнений, содержащих органику. Именно здесь развиваются мицелиальные грибы, и процесс не прекращается до полного исчезновения источников питания. После этого отмершие части грибных талломов служат источниками питания для других микроорганизмов, и эти процессы многократно повторяются.

Особую опасность для материалов представляют грибы, выделяющие кислые продукты метаболизма. К таким грибам относят, в первую очередь, представителей рода *Aspergillus*. Они являются природными продуцентами уксусной, лимонной, итаконовой, глюконовой, щавелевой, яблочной, фумаровой, янтарной кислот. Растворы этих кислот вызывают коррозию металлов, растворение стекла, вспучивание лакокрасочных покрытий и др. повреждения.

Одним из возможных способов борьбы с биоповреждениями является использование гидрофобных биозащитных покрытий, снижение шероховатости и пористости поверхности. Основными компонентами биозащитных покрытий являются пленкообразователи и биоциды, характеризующиеся некоторой растворимостью в воде. При этом эффективность биоцида в составе покрытия, как правило, ниже, чем в свободном состоянии. Поэтому испытанию биостойкости должны подвергаться не только сами биоцидные вещества, но и композиции с их участием.

В идеальном случае для высокой биоцидной эффективности покрытий соотношение между пленкообразователем и твердым биоцидом должно отвечать критической объемной концентрации последнего. Однако на практике такое соотношение недостижимо, так как при высокой степени наполнения ухудшаются физико-механические свойства покрытий.

Сказанное предопределяет необходимость постоянного контроля биоцидных свойств вновь создаваемых покрытий. Для этого должен существовать экспресс-метод, позволяющий с небольшими затратами времени и средств производить оценку эффективности защитных свойств покрытий.

Существующие и используемые в настоящее время стандартные методы испытания изделий и покрытий на устойчивость к воздействию плесневых грибов [1, 2] основаны на обработке изделия суспензией спор грибов с последующим выдерживанием в оптимальных для развития гриба условиях в течение 28–84 сут. При этом оценку степени грибостойкости материала проводят визуально по интенсивности развития грибов. Учитывают только качественные показатели: наличие проросших спор, развитие мицелия (табл. 1). Для осуществления метода, исходя из табл. 1, требуется обязательное использование световой микроскопии, которая, как известно, не может применять-

ся для исследования непрозрачных, крупных объектов, например металлических пластин большой площади. Кроме того, поскольку засев проб в данном методе производится с помощью распыления споровой суспензии на поверхности материала из пульверизатора, некорректно оценивать площадь поражения образца в процентах: при подобном способе инокуляции на единицу площади поверхности всегда будет попадать разное количество спор!

Таблица 1

Показатели стандартного метода (ГОСТ 9.048-89)

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

Предметом настоящего исследования явились разработка и апробирование нового экспресс-метода оценки грибостойкости материалов и покрытий. Сущность метода заключается в размещении на поверхности испытываемого материала (покрытия) агарового блока, содержащего на нижней поверхности равномерный газон гриба. Такой «бутерброд» помещают в чашки Петри с подложкой в виде водного агара – для создания влажной атмосферы и инкубируют посе́вы в оптимальных для развития используемого микромицета условиях в течение 14 сут. После этого учитывают ширину зоны обрастания агарового блока мицелием и стадию развития гриба (рис. 1). При этом ширина зоны обрастания блока мицелием на испытываемой поверхности обратно пропорциональна эффективности биоцида и его концентрации в материале. Контролем может служить аналогичный материал (покрытие), не содержащий биоцидных добавок.



Рис. Схема проведения испытаний по экспресс-методу оценки грибостойкости материалов (покрытий)

Для испытаний на биостойкость из лаборатории полимерных покрытий ИОНХ НАН РБ нам предоставляли металлические квадратные пластины площадью 16 см^2 , на поверхности которых были нанесены различные покрытия на основе эпоксидных ком-

позиций. В общей сложности испытано 96 образцов. В табл. 2 представлены результаты испытаний образцов, сильно различающихся по степени устойчивости к поражению грибами.

Таблица 2

Особенности развития *Aspergillus niger* в составе агаровых блоков на эпоксидных покрытиях

Композиция	Ширина зоны обрастания блока мицелием, мм	Особенности развития гриба
1ЛС	3,5	Серый налет на мицелии (конидиоспоры)
2ЛС	0	Мицелий сохранился на блоке
3ЛС	1,0	Отсутствуют конидиоспоры
4ЛС	2,0	Серый налет (конидиоспоры)
11ЛС	4,5	Темно-серый налет (много конидиоспор)
14ЛС	5,5	Черный налет (очень много конидиоспор)
20ЛС	35,0	Черный налет (очень много конидиоспор)
25ЛС	0	Мицелий погиб за 24 ч
26ЛС	40,0	Черный налет (очень много конидиоспор)
28ЛС	0	Мицелий погиб за 5 сут

Как показано, различия в диаметре зон обрастания блоков мицелием для образцов с высокой степенью биостойкости небольшие (1–5 мм), однако дифференцировать результаты можно также по характеру развития мицелия, в первую очередь наличием спороношения, которое, как известно, наступает только на определенной стадии развития гриба. Самые низкоустойчивые к грибным поражениям образцы за 14 сут полностью покрывались мицелием (табл. 2).

Встречались также образцы (№ 25 ЛС и 28 ЛС), мицелий на которых погибал за первые несколько суток инкубирования. По-видимому, причиной данного явления могло служить проникновение биоцидного вещества в толщу агарового блока, в результате чего происходило быстрое отмирание мицелия. Это наблюдение может служить дополнительной характеристикой свойств покрытия, содержащего биоцид, и может свидетельствовать о способности биоцидного вещества относительно легко выщелачиваться из состава покрытия. Данное качество, по-видимому, является скорее отрицательным для покрытий, призванных защищать материалы длительное время, поскольку их срок службы должен быть ограничен запасами биоцида в них.

Кроме самих покрытий, для испытаний нам был предоставлен биоцидный препарат – твердое порошкообразное вещество, слабо растворимое в воде. Для исследования его фунгицидных свойств использовали характеризующий экспресс-метод. При этом водный раствор биоцида вносили в агаризованную питательную среду в чашках Петри в разных концентрациях, что позволило определить и статистические показатели метода, свидетельствующие о степени воспроизводимости результатов.

В табл. 3 представлена ширина зон обрастания агаровых блоков мицелием на питательных средах с разным содержанием биоцида. Можно заметить четкую тенденцию к уменьшению ширины зон обрастания при увеличении концентрации биоцида. Наибольшей из испытанных концентраций является 1%-ная, что, как указывалось, лимитируется ограниченной растворимостью вещества. При этой концентрации препарат проявляет только фунгистатическое действие, однако степень ингибирования развития гриба достигает 96,2%.

Таблица 3

Ширина зон обрастания блоков мицелием *Aspergillus niger* на средах с биоцидом

Концентрация биоцида	Ширина зоны обрастания блока мицелием ($x_{ср}$, $n=4$), мм	Погрешность измерения (D_x), мм
0	41,50	2,01
0,50	7,75	1,97
0,75	4,75	1,50
1,00	1,50	1,42

Из 96-ти испытанных композиций эпоксидных покрытий с использованием данного метода отобрано 16 образцов, на которых не могли развиваться грибы *Aspergillus niger*. Представлялось интересным сопоставить полученные результаты для данного вида грибов с устойчивостью покрытий по отношению к другим видам микромицетов. В табл. 4 приведены результаты определения ширины зоны обрастания блоков мицелием разных видов грибов на различных покрытиях.

Таблица 4

Особенности развития микромицетов разных видов на эпоксидных покрытиях

Композиция	Ширина зоны обрастания блока мицелием, мм				
	<i>Coriolus hirsutus</i>	<i>Coniophora puteana</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Aspergillus penicilloides</i>	<i>Trichoderma viride</i>
2ЛС	0	0	0	0	0,5; нет спор
28ЛС	0	0	0	0	0,5; нет спор
МК396	0	0	0	0	0
МК398	0	0	2,0; споры	0	1,0; споры
МК399	0	0	1,5; споры	1,0; нет спор	3,0; споры
4А-1	0	0	4,0; много спор	3,0; много спор	5,5; много спор

Как показано, представители базидиомицетов (*Coriolus*, *Coniophora*) за 14 сут не формировали зон роста ни на одном из испытанных материалов. Это можно объяснить очень низкой скоростью роста данных грибов, которые являются активными разрушителями древесины и обладают в основном целлюлолитическим комплексом ферментов. Остальные представители (аскомицеты и несовершенные грибы) в целом дают синхронную картину развития на покрытиях каждого типа.

В табл. 5 представлена сопоставительная характеристика стандартного и разрабатываемого экспресс-метода определения устойчивости материалов (покрытий) к поражению грибами, по которой можно судить об очевидных преимуществах последнего.

**Сопоставительный анализ стандартного и экспресс-метода оценки
грибостойкости материалов**

Признак	Экспресс-метод	Стандартный метод (ГОСТ 9.048–89)
Длительность	14 сут	28–84 сут
Степень безопасности	Отсутствует прямой контакт исследователя с грибными спорами	Создаются аэрозоли суспензий спор с концентрацией $\sim 10^6$ в мл. Работа в специальных помещениях и только в респираторах
Воспроизводимость результатов	Высокая: все блоки для испытания получают из одной чашки Петри (обеспечивается равномерность инокуляции)	Низкая: при обработке из пульверизатора нельзя добиться одинаковой концентрации спор на разных участках поверхности и разных образцах
Адекватность оценки результатов	Возможна количественная оценка	Только качественная оценка, основанная на субъективных критериях
Подготовительный этап	Получение «газона» любой тест-культуры на поверхности агаризованной среды, из любого посевного материала (7 сут)	Длительное выращивание культуры до стадии обильного спороношения, получение суспензии спор, определение ее концентрации (более 14 сут)
Дополнительные возможности	Возможно выявление образцов с высокой степенью выщелачивания биоцида	Не возможно
	Возможно использование в качестве тест-культур базидиальных грибов, не образующих конидиоспоры	Не возможно

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 9.048–89. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов.
2. ГОСТ 9.050–75. Покрытия лакокрасочные. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов.