

**А.Г. Суббота<sup>1</sup>, А.И. Чуенко<sup>1</sup>, С.Н. Остапюк<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Институт микробиологии и вирусологии им. Д.К. Заболотного НАН Украины  
ул. Академика Заболотного, 154, Киев, ГСП, Д03680, Украина

<sup>2</sup> Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
Харьковское шоссе, 48, Киев 02160, Украина

## **РОСТ МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ГРИБОВ НА ПОЛИЭТИЛЕНОВОМ ВНЕШНЕМ АНТИКОРРОЗИОННОМ ПОКРЫТИИ НЕФТЕГАЗОВЫХ ТРУБ**

*Изучены грибоустойкость, естественная контаминация, фунгистатическая и фунгицидная активность полиэтиленового, на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), внешнего антикоррозионного покрытия нефтегазовых труб. Установлено, что интенсивность роста стандартных тест-культур на поверхности полиэтиленового покрытия усиливается в условиях, имитирующих минеральные и органические загрязнения, в результате чего снижается показатель его грибоустойкости. Микроскопические грибы, обнаруженные в процессе изучения естественной контаминации полиэтиленового покрытия и его компонентов, представлены шестью видами, среди которых наиболее часто встречались штаммы *Alternaria sp.**

*Методом ИК спектроскопии установлено наличие примесей азот- и фосфорсодержащих соединений в химическом составе контрольных образцов адгезива и ПЭВП, которые не подвергались воздействию микроскопических грибов. Под влиянием *Penicillium funiculosum* 171703 в поверхностном слое гранул ПЭВП отмечены изменения ИК спектров, свидетельствующие о процессе его незначительного окисления. Предполагается, что рост микромицетов на полиэтиленовом покрытии нефтегазовых труб происходит за счет наличия в химическом составе компонентов ПЭВП примесей азот- и фосфорсодержащих соединений, которые легко усваиваются микроскопическими грибами.*

*Ключевые слова:* биоповреждение, полиэтиленовое антикоррозионное покрытие нефтегазовых труб, полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), грибоустойкость, микроскопические грибы, *Alternaria sp.*, *Penicillium funiculosum*, ИК спектроскопия.

Деструкция промышленных материалов микроскопическими грибами имеет огромное теоретическое и практическое значение и является частью глобальной проблемы биоповреждений [1-4]. Наиболее часто деструкция изделий и материалов вызывается грибами из родов *Penicillium*, *Aspergillus*, *Chaetomium*, *Fusarium*, *Alternaria*, *Trichoderma*, *Rhizopus* [7 - 9, 11, 13, 17].

В последнее десятилетие основным направлением совершенствования борьбы с повреждением нефтегазовых труб является применение защитного наружного изоляционного трехслойного полиэтиленового покрытия на основе ПЭВП, получаемого методом экструзии в заводских условиях [2, 18]. Полимерная цепь макромолекулы синтетических высокомолекулярных соединений слишком велика и прочна, чтобы непосредственно усваиваться бактериями или грибами. Бактерии и микромицеты разрушают материалы с низкой молекулярной массой (ниже 30 000 Да) [2, 3, 9, 16]. Признано, что биоповреждение полиэтилена носит поверхностный характер, зависит от природы стабилизаторов, молекулярной массы полимера и происходит только после предварительного действия на него абиотических факторов, которые ведут к образованию низкомолекулярных фракций [1-3, 9, 12, 13, 16]. Установлено, что под действием солнечной радиации, особенно УФ-лучей, тепла и  $\gamma$ -облучения полиэтилен подвергается старению, в результате чего происходит деструкция полимерных цепей, что резко снижает его биостойкость [1-3, 16]. Для стабилизации наружного слоя полиэтилена, при нанесении трехслойного покрытия на трубы, используется композиция полиэтилена с техническим углеродом (сажей) [18]. Качество и долговечность полиэтиленового покрытия нефтегазовых труб определяется в процессе проведения ряда испытаний, среди которых особое место занимает испытание на грибоустойкость. Однако рост микроскопических грибов на полиэтиленовом внешнем антикоррозионном покрытии труб является неисследованным, что затрудняет адекватно дать оценку грибоустойкости.

© А.Г. Суббота, А.И. Чуенко, С.Н. Остапюк, 2014

Целью настоящей работы было изучение роста микроскопических грибов на полиэтиленовом внешнем антикоррозионном экструдированном трёхслойном полиэтиленовом покрытии нефтегазовых труб.

**Материалы и методы.** Материалами исследования были пять образцов:

№1 – фрагменты свободной пленки экструдированного покрытия труб на основе композиции ПЭВП в виде квадратных пластин черного цвета, размером 50x50 мм, толщиной 3 мм;

№2 – фрагменты стальных труб размером 100x100 мм, толщиной 11,5 мм, с наружным экструдированным трёхслойным полиэтиленовым покрытием на основе ПЭВП, черного цвета, толщиной 3,5 мм;

образцы №3-5 – компоненты трёхслойного полимерного покрытия труб: №3 – ПЭВП в гранулах черного цвета диаметром 4,4 мм, толщиной 3,4 мм, плотность при 23°C 0,947 г/см<sup>3</sup> содержание сажи 2,20%;

№4 – адгезив в полупрозрачных гранулах молочного цвета, диаметром 4,4 мм, толщиной 3,4 мм;

№5 – эпоксидный порошок цвета малахитовой зелени.

В качестве тест-культур для определения грибостойкости использовали 9 видов микроскопических грибов-деструкторов технических материалов из коллекции отдела физиологии и систематики микромицетов Института микробиологии и вирусологии им. Д.К. Заболотного НАН Украины: *Aspergillus niger* van Tieghem F-73001, *Aspergillus oryzae* (Ahlburg) Cohn F-16717, *Aspergillus terreus* Thom F-16718, *Chaetomium globosum* Kunze F-16714, *Paecilomyces variotii* Bainier F-16724, *Penicillium aurantiogriseum* Dierckx F-1644, *Penicillium chrysogenum* Thom F-16719, *P. funiculosum* Thom F-16721, *Trichoderma viride* Pers. ex S.F.Grey F-16713. Тестовые культуры выращивали на питательной среде сусло-агар в пробирках в течение 14 суток, после чего готовили споровую суспензию с содержанием  $1 \times 10^6$  спор грибов в 1 мл стерильной жидкости в зависимости от применяемого метода [6].

Изучение грибостойкости образца №1 проводили с применением трех методов ГОСТ 9.049 – 91 «Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов» [6]. Методы стандарта устанавливают:

- 1-й – грибостойкость материалов и их компонентов при отсутствии минеральных и органических загрязнений, при этом фрагменты заражаются суспензией спор микроскопических грибов, приготовленной в дистиллированной воде; в этом случае микроскопические грибы могут расти только за счет питательных веществ, которые содержит материал образца;

- 2-й – грибостойкость материалов и их компонентов в условиях, имитирующих минеральные загрязнения, что достигается путем заражения фрагментов суспензией спор, приготовленной в минеральной среде Чапека-Докса без сахарозы;

- 3-й – грибостойкость материалов и их компонентов в условиях, имитирующих минеральные и органические загрязнения, в этом случае фрагменты заражаются суспензией спор, приготовленной в питательной среде Чапека-Докса с сахарозой; согласно этому методу определяется наличие естественной контаминации, фунгицидных и фунгистатических свойств образца.

Образцы №2 и №3 испытывались только по методу 2, а образцы №4 и №5 – с использованием метода №3 и только изучалась лишь их естественная контаминация микроскопическими грибами.

Испытания проводились в течение 84 суток с промежуточной оценкой грибостойкости через 28 и 56 суток. Перед испытаниями фрагменты очищали от внешних загрязнений, погружая их на 1 мин. в 70 % этиловый спирт. Согласно требованиям стандарта ГОСТ 9.049 – 91 искусственно инфицированные грибами образцы (вариант «Опыт»), после высыхания нанесенной на них суспензии, помещались в эксикаторы, на дне которых находилась стерильная дистиллированная вода для создания повышенной относительной влажности воздуха (выше 90 %), при температуре  $(29 \pm 2)^\circ\text{C}$ .

В качестве контроля готовили 2 группы образцов: «Контроль 1» и «Контроль 2». В группе «Контроль 1» образцы находились в условиях лаборатории при температуре  $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$  и относительной влажности воздуха  $(55 \pm 5)\%$ . В группе «Контроль 2» образцы находились в условиях, аналогичных варианту «Опыт» и предназначались для сравнительной оценки грибостойкости в условиях высокой влажности воздуха и температуры.

Грибостойкость образцов оценивалась по интенсивности развития грибов согласно 6-бальной шкале (от 0 до 5 баллов в соответствии с ГОСТ 9.048) при тщательном визуальном изучении их роста на поверхности каждого образца и под микроскопом (увеличение 28×, 56×) [5]. Характеристику грибостойкости материала обозначали индексом грибостойкости (ИГ) с трехзначным числовым значением в правом нижнем углу, где последовательно фиксируют баллы, полученные при испытаниях методами 1, 2, 3 (ИГ<sub>1,2,3</sub>) [6]. Если испытания не проводились по одному из перечисленных методов, то в обозначении вместо балла ставят знак «Х».

Согласно нормативным документам образцы считаются выдержавшими испытания, если их грибостойкость не превышает 2-х баллов.

*Определение естественной контаминации*, выделение микроскопических грибов из образцов проводили методом накопления [6, 14]. Исследуемый образец помещается в чашку Петри на стерильную среду Чапека-Докса и выдерживается в термостате при температуре (29±2)°С в течение 28 сут. Выросшие грибы выделяются в чистые культуры и идентифицируются.

Идентификацию выделенных грибов осуществляли по их культурально - морфологическим признакам с помощью определителя [20].

*Для изучения фунгицидных и фунгистатических свойств образцов* в чашки Петри вносили по 1 см<sup>3</sup> суспензии спор отдельно каждой тест-культуры, затем наливали 20 см<sup>3</sup> агаризованной среды Чапека-Докса. После застывания агара на его поверхности размещали испытуемые образцы, очищенные от внешних загрязнений, как указано выше. При наличии фунгицидных или фунгистатических свойств учитывали зону ингибирования роста грибов на образце или вокруг него на питательной среде [6].

О биоповреждении полиэтиленового покрытия после длительного воздействия тест-культур в условиях эксперимента судили по изменениям ИК спектров, используя ИК спектроскопию с преобразованием Фурье [10]. Для проведения исследований готовили срезы с нижней и верхней поверхностей образца. Спектры регистрировали методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на приставке ATR с использованием кристалла ZnSe (глубина проникновения 2-4 мкм) на спектрометре «TENSOR – 37» фирмы «Bruker Optik» (Германия) в Институте химии высокомолекулярных соединений НАН Украины.

**Результаты и их обсуждение.** Изучение грибостойкости образца №1 и №2 показало, что ни через 28, ни через 84 суток на контрольных фрагментах образцов «Контроль 1» и «Контроль 2», микроскопические грибы выявлены не были. На фрагментах образца №1 в варианте «Опыт» с применением метода 1 визуально было выявлено слабое развитие тест-культур микромицетов. При микроскопировании наблюдался разветвленный мицелий и едва заметное спороношение. Обнаруженный рост грибов свидетельствовал о том, что свободная пленка экструдированного покрытия на основе композиции ПЭВП может поддерживать развитие грибов в условиях повышенной влажности воздуха. Грибостойкость оценено в 2 балла на 28-е и 84-е сутки. Под воздействием суспензии тест-культур грибов в минеральной среде Чапека-Докса (метод 2) на 28-е сутки на поверхности фрагментов образца визуально отмечены едва заметные колонии микроскопических грибов. При микроскопировании было хорошо видно разветвленный мицелий и спороношение. Обнаруженный рост тест-культур свидетельствует о том, что образец не устойчив к поражению микроскопическими грибами и содержит вещества, которые могут обеспечивать развитие грибов в условиях, имитирующих минеральное загрязнение. Интенсивность роста микромицетов сохранилась на протяжении всего срока эксперимента – 84 суток, что соответствовало 3 баллам.

Под воздействием суспензии тест-культур грибов в среде Чапека-Докса с сахарозой (метод 3) через 28 суток визуально отмечено колонизацию 25 % поверхности фрагментов образца №1. Под микроскопом наблюдался разветвленный мицелий и обильное спороношение. Особой интенсивности развития достигали отдельные конидиальные головки *A. niger* к концу эксперимента. Также хорошее спороношение отмечено у *A. oryzae*, *P. variotii* и видов рода *Penicillium*. Степень развития грибов на фрагментах соответствовала 4 баллам и сохранялась до последнего срока наблюдения – 84 суток. Индекс грибостойкости по результатам 3-х методов соответствует ИГ<sub>2,3,4</sub> (табл. 1).

Оценка грибостойкости фрагментов свободной пленки экструдированного покрытия на основе композиции ПЭВП (образец № 1)

Метод испытаний	Интенсивность развития грибов (сутки, балл)		
	28	56	84
1 (суспензия спор в дистиллированной воде)	2	2	2
2 (суспензия спор на среде Чапека-Докса без сахарозы)	3	3	3
3 (суспензия спор на среде Чапека-Докса с сахарозой)	4	4	4

Таким образом, испытуемый образец №1 свободной пленки экструдированного покрытия труб на основе композиции ПЭВП не проявил стойкости к воздействию микроскопических грибов в условиях эксперимента. Интенсивность роста грибов свидетельствует о том, что материал покрытия обеспечивает их развитие при наличии минеральных и органических загрязнений.

Изучение естественной контаминации образца №1 показало, что фрагменты свободной пленки экструдированного покрытия труб, на основе композиции ПЭВП, имели спонтанное инфицирование микроскопическими грибами. Среди них преобладал темнопигментированный гриб, у которого на 14-е сутки была выявлена способность к колонизации поверхности фрагментов. Гриб был выделен в чистую культуру и идентифицирован как *Alternaria* 171701 (рис. 1).

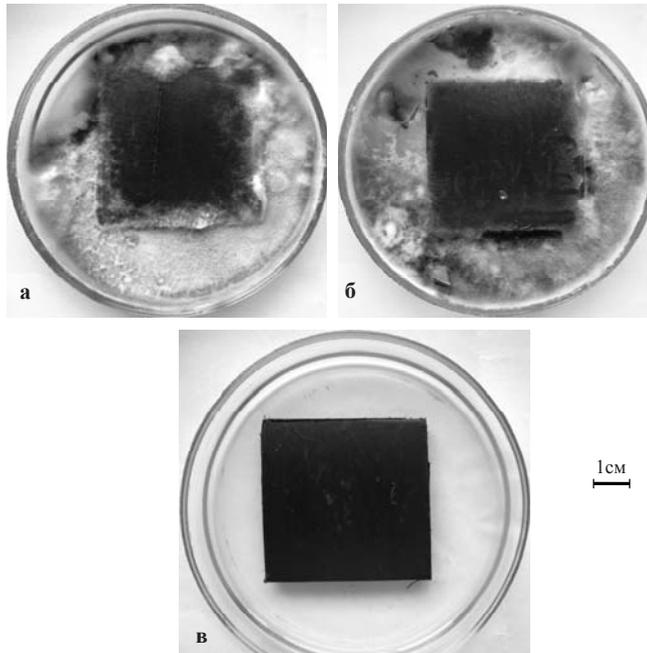


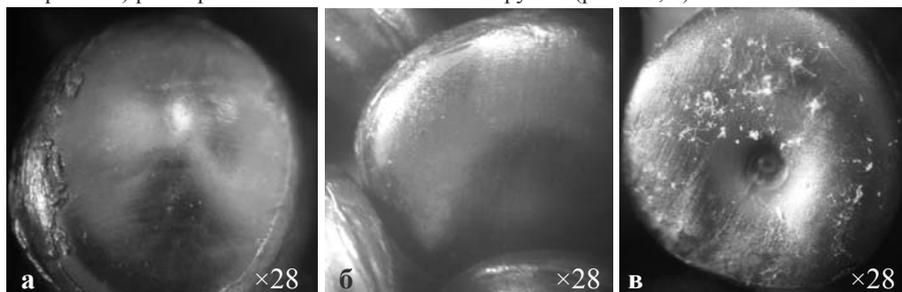
Рис. 1. Гриб *Alternaria* sp., выделенный с поверхности фрагментов образца №1 свободной пленки экструдированного покрытия труб на основе композиции ПЭВП: а, б – неочищенные образцы; в – контрольный образец, очищенный 70%-м раствором этанола.

При изучении фунгицидных и фунгистатических свойств образца №1 на газонах с тест-культурами наблюдалось отсутствие зоны угнетения роста грибов вокруг фрагментов свободной пленки экструдированного покрытия труб. К завершению эксперимента, на 28 сутки, усиливалось обрастание торцов полиэтиленового покрытия видами: *A. niger*, *A. oryzae*, *P. variotii*, *P. aurantiogriseum*, *P. chrysogenum*, *P. funiculosum*. На поверхности фрагментов наблюдался рост едва заметного неразветвленного мицелия. В зависимости от интенсивности зарастания поверхностей фрагментов мы расположили испытываемые грибы по возрастанию активности таким образом: *C. globosum*, *A. terreus*, *T. viride*, *P. variotii*, *A. oryzae*, *A. niger*, *P. aurantiogriseum*, *P. chrysogenum*, *P. funiculosum*.

Изучение грибостойкости образца №2 показало, что в варианте «Опыт» на фрагментах стальных труб с экструдированным трёхслойным полиэтиленовым покрытием, которые подвергались, согласно методу 2, воздействию споровой суспензии и высокой относительной влажности воздуха, через 28 суток при визуализации был обнаружен рост тест-культур микроскопических грибов. При микроскопировании выявлено разветвленный тонкий грибной мицелий и обильное спороношение, преимущественно одного вида гриба *P. funiculosum*. Грибостойкость образца №2 оценено в 3 балла по степени развития грибов на его поверхности (ИГ<sub>хх</sub>).

В результате изучения естественной контаминации образца №2 на поверхности полимерного покрытия фрагментов стальных труб выявлен гриб *Alternaria* sp. 171702, что также свидетельствовало об отсутствии фунгицидного действия полиэтиленового покрытия и наличии в его составе химических соединений, обеспечивающих рост микроскопических грибов.

При изучении грибостойкости образца №3 (ПЭВП), одного из компонентов трехслойного полиэтиленового покрытия труб, на его гранулах в контрольных пробах («Контроль 1» и «Контроль 2») рост грибов-контаминантов не обнаружен (рис. 2 а, б).



**Рис. 2. Состояние поверхности гранул ПЭВП на 28-е сутки эксперимента: а – «Контроль № 1»; б – «Контроль № 2»; в – «Опыт» - мицелий и спороношение тест-культуры *P. funiculosum* на поверхности гранул ПЭВП.**

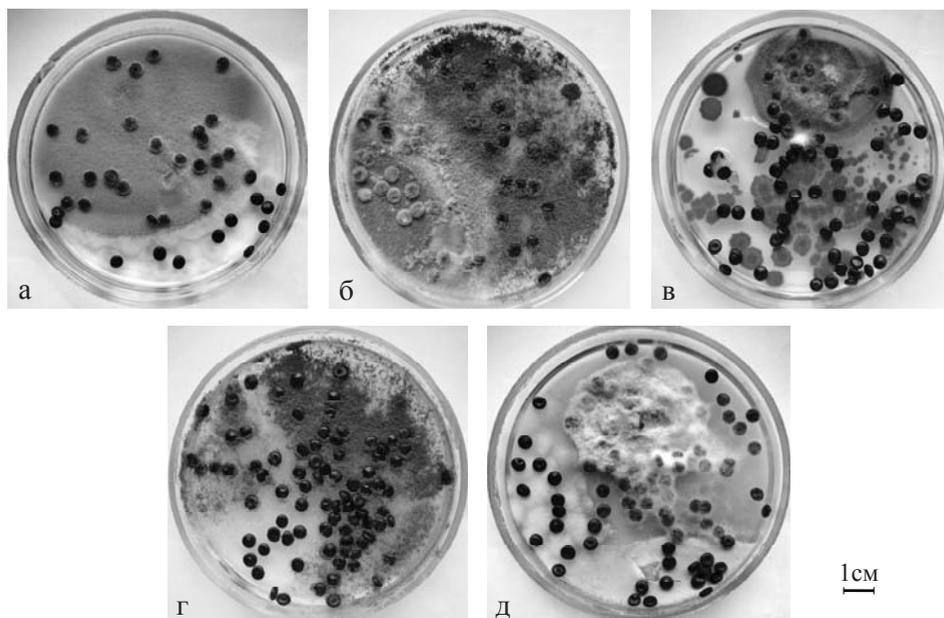
В варианте «Опыт» на гранулах ПЭВП, которые подвергались, согласно методу 2, воздействию споровой суспензии, приготовленной на минеральной среде Чапека-Докса без сахарозы, через 28 суток обнаружен рост тест-культур микроскопических грибов. Визуально было едва заметно наличие локальных грибных колоний и спороношение на гранулах, при увеличении – наблюдался разветвленный тонкий грибной мицелий и спороношение (рис. 2 в). Грибостойкость компонента полиэтиленового трехслойного покрытия была оценена в 3 балла (ИГ<sub>хх</sub>). Грибы, выделенные с поверхности гранул, были идентифицированы. Среди тест-культур преобладал *P. funiculosum*.

Изучение естественной контаминации образца №3 показало, что ПЭВП контаминирован шестью видами микроскопических грибов. С поверхности гранул, неочищенных от внешних загрязнений, на агаризованную питательную среду Чапека-Докса были выделены грибы, идентифицированные как *P. funiculosum* 171703 (рис. 3 а), *Penicillium* sp. 171704 и *A. flavus* 171705 (рис. 3 б), *A. flavus* 171709 (рис. 3 г), *A. ustus* 171706 (рис. 3 в), *Alternaria* sp.171707, *A. terreus* 171708 (рис. 3 д).

Ингибирование роста грибов на образце или вокруг образца на питательной среде не наблюдалось, грибной мицелий обволакивал гранулы, что убедительно подтверждало отсутствие фунгистатических и фунгицидных свойств образца и то, что ПЭВП, также как и образец №2, содержит химические соединения, обеспечивающие рост микроскопических грибов.

Была изучена естественная микобиота компонентов трехслойного полиэтиленового покрытия стальных труб – адгезива (образец №4) и эпоксидного порошка (образец №5). Выявлено, что их микобиоты не были разнообразными по сравнению с ПЭВП: в обоих образцах на 7-е сутки отмечено наличие грибов рода *Alternaria*.

На основании проведенных исследований установлено, что ни один из компонентов полиэтиленового трехслойного покрытия не обладал фунгицидными свойствами. Наибольшее количество – 6 видов микроскопических грибов-контаминантов выделено с поверхностей гранул ПЭВП (образец №3).

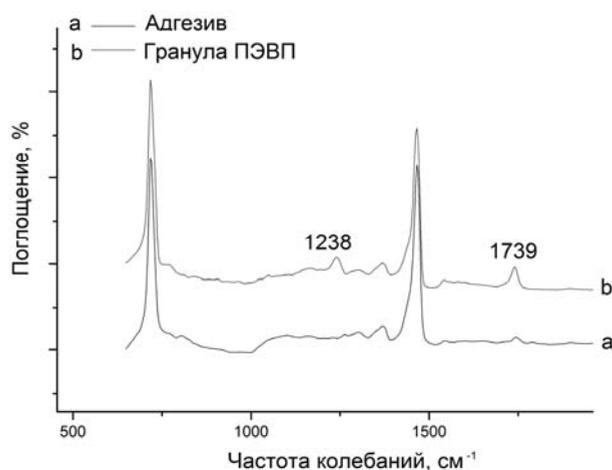


**Рис. 3.** Естественная контаминация гранул ПЭВП: а – *P. funiculosum* 171703; б – *Penicillium* sp. 171704, *A. flavus* 171705; в – *A. ustus* 171706; г – *A. flavus* 171709; д – *Alternaria* sp. 171707, *A. terreus* 171708

Однако следует отметить тот факт, что после удаления мицелия и спороносных структур с поверхностей образцов №1-3 нами не было обнаружено каких-либо их повреждений, что согласуется с данными литературы [16].

Для выяснения причины, способствующей росту грибов на адгезиве и ПЭВП, методом ИК спектроскопии провели изучение наличия других компонентов.

При рассмотрении ИК спектров контрольных образцов адгезива и ПЭВП установлено, что образец полиэтилена, помимо базовых соединений содержал примеси органических эфиров фосфорных кислот, на что указывала полоса поглощения  $1238\text{ см}^{-1}$ . Наряду с этим, содержание примесей алкилэфиров азотистой кислоты в образце полиэтилена было выше, чем у образца адгезива – полоса поглощения  $1739\text{ см}^{-1}$  (рис. 4) [10].



**Рис. 4.** ИК спектры контрольных образцов адгезива и ПЭВП

В эксперименте с *P. funiculosum* 171703 в поверхностном слое гранул ПЭВП отмечены значительные изменения ИК спектров по сравнению с таковыми в контроле (рис. 5).

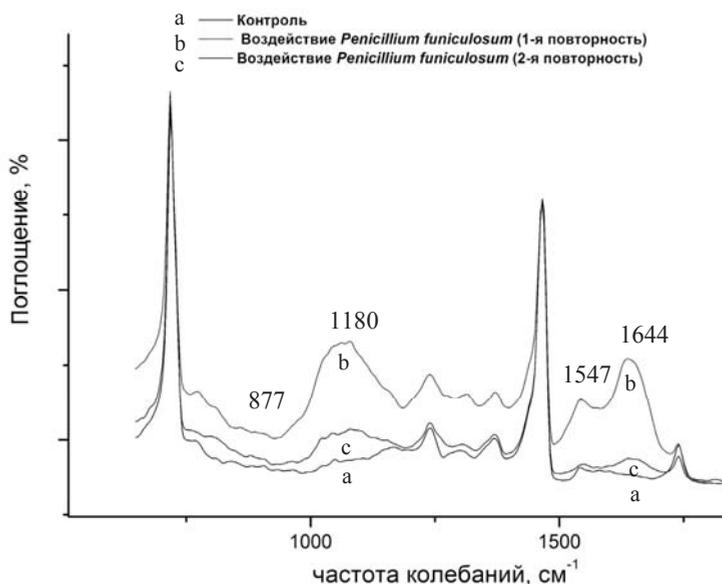


Рис. 5. ИК спектры ПЭВП в эксперименте с *P. funiculosum* 171703 (через 28 сут.)

В повторности 1 (спектр b) через 28 суток пребывания гранул ПЭВП на газоне гриба *P. funiculosum* 171703 наблюдалось значительное увеличение интенсивности полос поглощения 1644, 1547, 1180 и 877  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствовало:

- о возрастании влияния на внешнюю структуру ПЭВП деформационных колебаний (в области 700-900  $\text{см}^{-1}$  и полосе 1644  $\text{см}^{-1}$ ), ( $\delta$ ) C–H при двойной связи (= CH);
- о наличии в образце азотсодержащих низкомолекулярных примесей: аминов и дизамещенных сульфимидов – полосы поглощения 1547 и 1180  $\text{см}^{-1}$ ;
- о процессе незначительного окисления, происходящего на поверхности полиэтиленового покрытия под воздействием *P. funiculosum* 171703 с образованием перекисных связей – полоса поглощения 877  $\text{см}^{-1}$ .

Известно, что амины, азот- и фосфорсодержащие соединения используются в процессе изготовления полимеров [20]. Эти вещества могут усваиваться микроскопическими грибами, что способствует снижению грибостойкости содержащего их материала.

В результате проведенных исследований мы пришли к следующим выводам:

- грибостойкость полиэтиленового трехслойного покрытия на основе ПЭВП зависела от степени минерального и органического загрязнения поверхности этого покрытия при наличии влаги;
- естественными контаминантами ПЭВП и его компонентов были штаммы 6 видов микроскопических грибов: *Alternaria* sp. (171701, 171702, 171707), *A. flavus* (171705, 171709), *A. terreus* 171708, *A. ustus* 171706, *P. funiculosum* 171703, *Penicillium* sp. 171704, среди них штаммы *Alternaria* sp. встречались на всех образцах;
- методом ИК спектроскопии трёхслойного полиэтиленового покрытия установлено, что снижение его грибостойкости произошло за счет наличия в химическом составе компонентов ПЭВП примесей аминов, азот- и фосфорсодержащих соединений, присутствующих в саже;
- после пребывания гранул ПЭВП на газоне с *P. funiculosum* 171703 отмечены изменения ИК спектров в поверхностном слое гранул ПЭВП по сравнению с таковыми в контроле.

Таким образом, методом ИК спектроскопии впервые установлена связь между биоповреждением трехслойного полиэтиленового экструдированного покрытия нефтегазовых труб на основе композиции ПЭВП и наличием примесей аминов, азот- и фосфорсодержащих соединений, присутствующих в саже.

Известно, что азотсодержащие соли влияют на показатель текучести расплава у полимерных композиционных материалов (ПКМ) с регулируемыми физико-механическими свойствами на основе синтетических полимеров, органических и неорганических наполнителей [13]. То есть, с использованием показателя текучести расплава возможно достоверно подтвердить

стойкость полиэтиленового покрытия к воздействию микроскопических грибов. В этой связи целесообразно внести коррективы в соответствующий стандарт. Грибостойкость покрытия должна определяться не только по показателю роста тест-культур микроскопических грибов на его поверхности. Наряду с визуальной оценкой интенсивности их роста необходимо ввести дополнительно изучение физико-механических и реологических свойств испытанных образцов покрытия.

В научном аспекте представляет интерес проведение испытаний биостойкости покрытий непосредственно в грунте.

*Авторы выражают искреннюю благодарность ведущему научному сотруднику Института химии высокомолекулярных соединений НАН Украины к.х.м. В.К. Грищенко за консультативную помощь при интерпретации данных, полученных методом ИК-спектроскопии, а также ведущему инженеру Л.Т. Наконечной (ИМВ НАН Украины) за помощь при идентификации микроскопических грибов.*

**А.Г. Суббота<sup>1</sup>, А.И. Чуенко<sup>1</sup>, С.М. Остапук<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К.Заболотного НАН України, Київ

<sup>2</sup> Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

## **РІСТ МІКРОСКОПІЧНИХ ГРИБІВ НА ПОЛІЕТИЛЕНОВОМУ ЗОВНІШНЬОМУ АНТИКОРОЗІЙНОМУ ПОКРИТТІ НАФТОГАЗОВИХ ТРУБ**

### **Резюме**

Вивчені грибостійкість, природна контамінація, фунгістатична і фунгіцидна активність поліетиленового, на основі поліетилену високої густини (ПЕВГ), зовнішнього антикорозійного покриття нафтогазових труб. Встановлено, що інтенсивність росту стандартних тест-культур на поверхні поліетиленового покриття посилюється в умовах, що імітують мінеральні і органічні забруднення, внаслідок чого знижується показник його грибостійкості. Микроскопічні гриби, що виявлені в процесі вивчення природної контамінації поліетиленового покриття та його компонентів, представлені шістьма видами, серед яких *Alternaria* sp. зустрічається найчастіше.

Методом ІЧ спектроскопії встановлено наявність домішок азот- і фосфоровмісних з'єднань у хімічному складі контрольних зразків адгезиву і ПЕВГ, які не піддавалися впливу микроскопічних грибов. Під впливом *Penicillium funiculosum* 171703 в поверхневому шарі гранул поліетилену високої густини відзначено зміни ІЧ спектрів, що свідчать про процес незначного його окислення. Припускається, що ріст мікроміцетів на поліетиленовому покритті нафтогазових труб відбувається за рахунок наявності в хімічному складі компонентів ПЕВГ домішок азот- і фосфоровмісних сполук, які легко засвоюються микроскопічними грибами.

**Ключові слова:** біопшкодження, поліетиленове антикорозійне покриття нафтогазових труб, поліетилен високої густини (ПЕВГ), грибостійкість, микроскопічні гриби, *Alternaria* sp., *Penicillium funiculosum*, ІЧ спектроскопія.

**A.G. Subbota<sup>1</sup>, A.I. Chuienko<sup>1</sup>, S.N. Ostapuk<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Zabolotny Institute of Microbiology and Virology, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

<sup>2</sup>Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

## **GROWTH OF MICROFUNGI ON THE EXTERNAL POLYETHYLENE ANTICORROSION COATING OF OIL-GAS PIPES**

### **Summary**

The authors have studied the resistance of external anticorrosive polyethylene coat of oil-gas pipes (based on the high-density polyethylene, HDPE) to the action of microfungi, natural contamination, fungistatic and fungicide activity. It was found that the intensity of growth of standard test cultures on the surface of polyethylene coat increases in terms which imitate mineral and organic contaminations, and this results in the decrease of the index of its resistance to the action of microfungi. The microfungi, found in the process of study of natural contamination of polyethylene coat and its components, are presented by six species, *Alternaria* sp. most frequently occurring among them.

The presence of admixtures of nitrogenic and phosphoric organic substances in chemical composition of control standards of adhesive and HDPE, which were not exposed to the influence of microfungi, was established by the method of IR spectroscopy. Changes of the IR spectra were noticed in the surface layer of high density polyethylene pellets under the influence of *Penicillium funiculosum* 171703 that evidences for the process of its slow oxidation. It is assumed that the damaging of the coating components is due to the presence in their chemical composition of impurities of nitrogen- and phosphorus-containing compounds that are easily absorbed by microscopic fungi.

The paper is presented in Russian.

**Key words:** biodeterioration, anticorrosive polyethylene coat of oil-gaseous pipes, high-density polyethylene (HDPE), fungal resistance, microscopic fungi, *Alternaria* sp., *Penicillium funiculosum*, IR spectroscopy.

**The author's address:** *Subbota A.G.*, Zabolotny Institute of Microbiology and Virology, National Academy of Sciences of Ukraine; 154, Acad. Zabolotny St., Kyiv, MSP, D03680, Ukraine.

1. *Аззамов Р.З.* Оценка биологического разрушения и способы деградации полимерных материалов на основе полиэтилена: Автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Казань, 2011. – 20 с.
2. *Андрейко К.І., Козлова І.П., Коптєва Ж.П., Піляшенко-Новошатний А.І., Заніна В.В., Пуріш Л.М.* Мікробна корозія підземних споруд. – Київ: Наук. думка, 2005. – 259 с.
3. *Білай В.Й.* Мікробіологічна корозія металів і неметалевих матеріалів // Вісн. АН УРСР. – 1973. – № 9. – С.40–45.
4. Биоповреждения / Под ред. проф. В.Д. Ильичева. – М.: Высш. шк., 1987. – 358 с.
5. *ГОСТ 9.048 – 89.* Изделия технические. Методы испытаний на устойчивость к воздействию плесневых грибов. – Введ. 01.07.91.
6. *ГОСТ 9.049 – 91.* Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. – Введ. 28. 12. 91.
7. *Еремичева А.М., Мокеева В.Л., Чекунова Л.Н., Копылов А.И., Андрианова Г.П., Холоденко Б.В.* Биоповреждения полимерных пленочных материалов различной структуры плесневыми грибами // Микология и фитопатология. – 2008. – **42**, № 6. – С. 47–54.
8. *Жданова Н.Н., Василевская А.И.* Меланинсодержащие грибы в экстремальных условиях. – Киев: Наук. думка, 1988. – 196 с.
9. *Каневская И.Г.* Биологическое повреждение промышленных материалов. – Ленинград: Наука, 1984. – 232 с.
10. *Казицина Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК- и ЯМР – спектроскопии в органической химии. – М.: Высш. шк., 1971. – 264 с.
11. *Коваль Э.З., Сидоренко Л.П.* Микодеструкторы промышленных материалов. – Киев: Наук. думка, 1989. – 192 с.
12. *Кряжев Д.В.* Экологические и физиологические аспекты деструкции микромицетами композиций с регулируемой грибостойкостью на основе природных и синтетических полимеров: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Нижний Новгород, 2005. – 23 с.
13. *Легонькова О.А.* Биотехнология утилизации органических отходов путем создания гибридных композитов: Автореф. дис. ... д-ра. тех. наук. – Москва, 2009. – 48 с.
14. *Лугаускас А.Ю., Микутьскене А.И., Шляужене Д.Ю.* Каталог микромицетов биодеструкторов полимерных материалов. – Москва: Наука, 1987. – 340 с.
15. *Методы экспериментальной микологии:* Справочник / Под ред. Билай В.И. – Киев: Наук. думка, 1982. – 550 с.
16. *Павлова В.Г., Валуйская Д.П., Пименова М.Н.* Микробиологическая стойкость полимерной изоляции подземных трубопроводов // Микроорганизмы и низшие растения – разрушители материалов и изделий. – М.: Наука, 1979. – С. 119–128.
17. *Суббота А.Г., Карпенко Ю.В., Олішевська С.В., Пашикевич Р.Е., Захарченко В.О.* Вивчення грибостійкості будівельного матеріалу, виготовленого на основі полімерних відходів // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. Львів: Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України. – 2006. – Т.2., № 5. – Спец. вип. – С. 924–926.
18. *Харисов Р.А., Кантемиров И. Ф.* Проведение экспертной оценки для защитных покрытий трубопроводов // Нефтегазовое дело. – 2009. – С. 1–24.
19. *Domsch K.H., Gams W., Anderson T. H.* Compendium of Soil Fungi. 2 ed. – IHV-Verlag Eching, 2007. – 672 p.
20. *Пат. 2345113 МПК, С1* Анаэробная герметизирующая композиция / А.Н. Москвичев. – Опубл. 27.01.09.

Отримано 18.01.2013