

УДК 504: 628.336

**О. В. Саввова**, д-р техн. наук;

**О. В. Бабіч**, канд. техн. наук;

**Н. С. Горбань**, канд. біол. наук;

**І. В. Зінченко**

(УКРНДІЕП)

## **ЗАХОДИ ПОПЕРЕДЖЕННЯ БІОКОРОЗІЇ У ВОДНИХ РЕЗЕРВУАРАХ ДЛЯ ПОКРАЩЕННЯ ЯКОСТІ ВОДИ .**

*У статті систематизовані та узагальнені дані аналізу методів попередження та зниження негативного впливу біокорозії матеріалів на навколишнє середовище. Проаналізовано існуючі методи захисту від біокорозії на органічних та неорганічних покриттях, та встановлена їх ефективність. Обґрунтована доцільність використання біоцидних скло-емалевих кальційсилікофосфатних покриттів для захисту сталевих труб від біокорозії.*

**Ключові слова:** будівельні матеріали, корозія, мікроорганізми, способи захисту, склокристалічні біоцидні покриття.

### **Вступ**

В Україні, за останні 50 років, антропогенне навантаження на водні об'єкти зросло в середньому в 2 рази, а в деяких регіонах — багатократно. Одним з небезпечних факторів забруднення є біокорозія матеріалів. Руйнування матеріалів під дією мікроорганізмів є небезпечним для біоти та цілісності конструкцій. Тому на сьогоднішній день актуальним питанням є збереження та подовження строку служби конструкцій водних резервуарів під впливом біокорозії.

Важливе значення з точки зору санітарно-епідеміологічної небезпеки має проблема попередження біокорозії у водних резервуарах для покращення якості води не тільки природних водних об'єктів, а й центрального водопостачання.

**Мета статті.** Аналіз існуючих методів та накопиченого досвіду в сфері попередження біокорозії матеріалів, зокрема, у водяних резервуарах та визначення практичної ефективності використання заходів попередження для впровадження.

---

© О. В. Саввова, О. В. Бабіч, Н. С. Горбань, І. В. Зінченко

## **Аналіз методів попередження біокорозії**

Як відомо, більшість штучних та природних матеріалів (бетон, цегла, дерево і т.д.), які використовуються в господарстві та промисловості, є потенційно сприятливим середовищем для життєдіяльності мікроорганізмів (бактерій, грибів, лишайників і т.д.).

Ступінь розвитку мікроорганізмів на матеріалах визначається фізичними, хімічними і біологічними факторами. Волога на поверхні матеріалів стимулює розмноження грибів. На промислових спорудах джерелами біоуражень служать органічні продукти, що використовуються у виробничих процесах (цукор, жир, білкові сполуки та ін.) та накопичуються на поверхні матеріалів, а також забруднення, які можуть засвоюватися мікроорганізмами.

Руйнування матеріалів при впливі біоорганізмів (макро- і мікроорганізмів) відрізняється від впливу хімічних середовищ. У результаті дії грибів може відбуватися механічне пошкодження за рахунок розростання міцелію, зміна пружньо-міцносних властивостей за рахунок виділення продуктів метаболізму агресивних до матеріалу, використання мікроорганізмами компонентів матеріалів в якості джерела їжі та енергії. Доведено, що найбільші екологічні катастрофи (прориви нафтових резервуарів і трубопроводів) пов'язані з діяльністю в основному, міцеліальних грибів і бактерій.

На поверхні матеріалів вид мікроорганізмів, що розвиваються, залежить від складу, віку матеріалів (як внутрішніх чинників) та гідрогеологічних особливостей і хімічної активності ґрунтових вод (як зовнішніх чинників) [1].

Складні, часто недостатньо вивчені, процеси, що визначають інтенсивність і механізм біопшкоджень матеріалів, знаходяться в прямій залежності від умов навколишнього середовища, ступеня біостійкості матеріалу конструкції і характеру впливу біофакторів. Заходи щодо захисту споруд повинні здійснюватися під час їх виготовлення і передбачатися на період експлуатації. Ділянки ураження мікроорганізмами виникають стихійно, повністю захистити матеріали від руйнівної дії зовнішніх сил не можливо, але цим процесом можна керувати. Таким чином, захист матеріалів від біопшкоджень може проводитися за трьома напрямками:

- вплив на навколишнє середовище;
- підвищення біостійкості матеріалу конструкцій;
- зміна характеру впливу агентів біопошкоджень.

Найчастіше захист матеріалів від біопошкоджень передбачає використання денатуруючих агентів. Так, дія фізичних агентів: висока температура, заморожування, тиск, ультразвук, дія, опромінення, — призводять до руйнування слабких зв'язків у білку. Хімічні агенти, такі як кислоти і луги, помічаються на зміні іонізації іоногенних груп, розриві іонних і водневих зв'язків; сечовина і гуанідингідрохлорид — руйнуванні внутрішньомолекулярних водневих зв'язків у результаті утворення водневих зв'язків з сечовиною; органічні розчинники (спирт, фенол, хлорамін, ацетон, хлороформ) — руйнування гідрофобних та водневих зв'язків; солі важких металів — токсичної дії на мікроорганізми, в результаті утворення меркаптидів та албумінатів.

Одним з ефективних варіантів боротьби з поверхневою біокорозією матеріалів може бути обробка поверхні конструкцій і споруд озоном або анодним гелем, який одержують при електродному розкладанні води постійним електричним струмом. Механізм впливу окислювача полягає в руйнуванні бактерій шляхом інактивації бактеріальних протеїнів, тобто дифузії через мембрану клітини в цитоплазму з ураженням життєвих центрів. Озон може використовуватися як в газоподібній формі, так і у вигляді водних розчинів і аерозолів. Застосування озону дозволяє ефективно вирішувати проблеми стерилізації, дезінфекції, дезодорації та очищення від органічних забруднювачів. Озонову обробку можна використовувати на об'єктах залізничного транспорту і метрополітену, включаючи вокзали, станції, вагони і т.д. [2]. Незважаючи на позитивний вплив озонування (поліпшення органолептичних показників якості питної води) даний метод є вартісним та нетехнологічним для обробки складних за конструкцією та значних за довжиною трубопроводів. А також при озонуванні води органічні забруднюючі речовини піддаються деструкції, в результаті збільшується кількість сполук, які розкладаються біологічно. Це створює сприятливі умови для повторного бактеріального забруднення очищеної води.

Для України особливе значення має попередження біокорозії у водних резервуарах. Трубопроводи піддаються корозійним процесам,

а на їхній внутрішній поверхні утворюються біоплівки, що служать носієм для іммобілізації мікроорганізмів, що створює для них сприятливі умови для життєдіяльності. З іншого боку, погіршуються органолептичні властивості води і зростає небезпека переносу інфекційних токсичних речовин. В зарубіжній літературі повідомляється про виявлення грибів у питній воді з водорозподільної мережі, а саме наявність у водопровідній воді мезофільних грибів, частіше з роду *Aspergillus*, що викликають бронхіти, алергії, дерматомікози. Внутрішня поверхня трубопроводів утримує бактеріальні клітини і спори грибів, а гриби можуть виживати під час обробки води і потрапляти у розподільну мережу через неефективні фільтри. Гриби водного походження суттєво впливають на смак та запах води, особливо при накопиченні токсичних речовин. Вирішенням цієї проблеми є використання ефективних нетоксичних біоцидів [3].

Широко відоме використання жорстких біоцидних добавок (що вбивають мікроорганізми-бідеструктори) в органічних ґрунтовках і фарбах, які наносяться на поверхню сталевих трубопроводів. Однак, жорсткі біоциди токсичні та екологічно шкідливі. Окрім цього, на місці їх дії згодом з'являються нові види, стійкі до дії даного біоциду і, як правило, не менше агресивні до матеріалу.

Більш ефективний інший підхід — використання м'яких біоцидів (не вбивають гриби та бацили-руйнівники, а подавляють їх діяльність на десятки років), які пригнічують діяльність грибів і бацил-руйнівників на десятки років. М'які біоциди можуть бути додані в електроліти, фарби, конверсійні покриття як наповнювачі, а також застосовуватися до і після обробки поверхні, що захищається лакофарбовими матеріалами. При цьому витрата біоцидів на 1 м<sup>2</sup> поверхні обчислюється міліграмами, вартість лакофарбових покриттів з добавками істотно не зростає, між тим, захисний ефект збільшується, як мінімум, у 2 рази. Однак, при використанні лакофарбових покриттів застосовуються біологічно небезпечні органічні розчинники, що випаровуються в повітря після їх нанесення. Лакофарбові покриття є хімічно та механічно нестійкими, що позначається не тільки на цілісності конструкції, а також може значно посилити навантаження на екосистему внаслідок утворення токсичних продуктів реакції. Тому актуальною проблемою є впровадження ефективних методів захисту матеріалів від біокоро-

зії, зокрема, використання біоцидних нетоксичних поліфункціональних матеріалів.

### **Вибір ефективного методу захисту матеріалів від біокорозії**

В умовах ринкової економіки винятково важливим є пошук альтернативних методів захисту, зокрема, розробка та впровадження конкурентоспроможної продукції, яка характеризується високим рівнем техніко-експлуатаційних характеристик і естетико-споживчих властивостей. Вирішення цієї задачі можливо за рахунок використання поліфункціональних склоемалевих покриттів для захисту сталевих конструкцій. Багатофункціональність склоемалевих покриттів визначається їх стійкістю в розчинах неорганічних та органічних кислот, киплячій воді та інших агресивних середовищах, механічною міцністю, зносо- і термостійкістю, а також естетико-декоративними властивостями. Але вказаних позитивних особливостей недостатньо для подальшого застосування традиційних склоемалей для біоцидного надійного довгострокового захисту сталевих виробів в різних галузях в теперішніх екологічних умовах [4].

Для емальованих поверхонь, які контактують з водою (водонагрівачів, труб для транспортування води) проблема швидкого розмноження бактерій та появи плісняви проявляється дуже гостро, оскільки пов'язана з застоєм води [5]. Вченими Інституту силікатів м. Фраунхвер (Німеччина) вивчено характеристики аргентумвмісних матеріалів та їх вплив на розвиток біоплівки [6]. Встановлено, що для забезпечення антибактеріальної дії емалевого покриття необхідне забезпечення рівномірного розподілення іонів аргентуму, особливо в приповерхневому шарі, що досягається за рахунок введення нанопорошків *Fraunhofer IFAM*. Втім дослідження впливу аргентуму на живі організми [7], в т.ч. на здоров'я людини [8, 9], неоднозначно вказують на наявність для даного іону кумулятивного ефекту, який полягає в ускладненому виведенні цього елемента з організму навіть при невеликих концентраціях. Це може призвести до накопичення аргентуму в організмі, яке проявляється в аргрії та виникненні хронічних захворювань нирок, печінки та інших життєво важливих органів. Крім цього, аргентум виявляє вибіркочувливість

по відношенню до різних мікробів: активно пригнічує *Streptococcus* та *Staphelococcus*, тоді як до широко розповсюдженої бактерії *E. Coli* аргентум не виявляє інгібуючих властивостей [10].

Перспективним напрямком є надання біоцидних властивостей матеріалам та покриттям з одночасним захистом їх від біокорозії за рахунок комбінованого застосування активних наповнювачів у їх структурі біоцидних агентів іонів металів мангану, купрум, ніколу, стануму, титану, хрому та цинку. Здатність утримувати у своєму складі катіонів важких металів вказує на перспективність використання силікофосфатних стекел як скломатриці при одержанні нетоксичних біоцидних склокомпозиційних покриттів для захисту сталей [11].

Авторами [12, 13] встановлена ефективність застосування нетоксичних неорганічних порошків титанату та фосфату цинку як біоцидних агентів при одержанні склокомпозиційного кальційсилікофосфатного покриття КФ-11 в екстремальних умовах їх експлуатації та близьких до них. Визначено що, при введенні 5 мас. % фосфату цинку до складу скло композиційного покриття КФ 11-2 їх антибактеріальний ефект з  $C_{вих} \text{ КУО } E. Coli = 10^3 \text{ кл/мл}$  впродовж 24 годин за кількісним методом сягає 100 % відносно  $K_{культури}$ . При збільшенні показнику КУО *E. Coli* та *P. Auroginosa* до  $10^6 \text{ кл/мл}$  для скло композиційного покриття з вмістом 1 мас. % фосфату цинку та покриття з вмістом 1 мас. % титанату цинку антибактеріальний ефект впродовж 48 годин за кількісним методом складає відповідно 40 та 15 % відносно  $K_{культури}$ .

Фунгіцидний ефект в екстремальних умовах проявляють СКП КФ 11-1 та КФ 11-3, що містять як бактерицидний наповнювач титанат цинку (1 мас. %) та аргентум азотнокислий (0,1 мас. %) відповідно з показниками для вегетативних клітин спорами гриба *A. Niger* 85 та 69 % відносно  $K_{культури}$ . (рис. 1), що відносить їх до матеріалів з відмінною антимікробною дією.

Дослідження біоцидних властивостей склокомпозиційних покриттів аерозольним методом свідчить про те, що усі дослідні покриття стійкі в екстремальних умовах до дії органічних кислот. Таким чином, доведена перспективність використання розроблених біоцидних склокомпозиційних покриттів при виробництві сталевих труб, що суттєво підвищить їх корозійну стійкість у тому числі до дії мікроорганізмів.

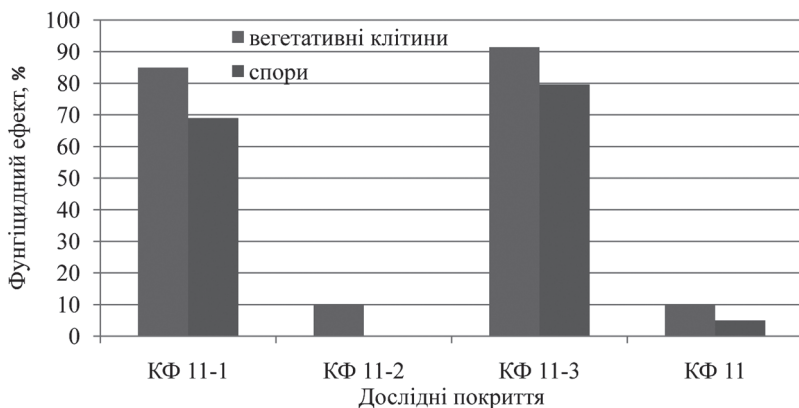


Рис. 1 — Фунгіцидний ефект дослідних покриттів відносно вегетативних клітин та спор з  $C_{вих} KVO = 1,1 \cdot 10^6$  кл/мл *Aspergillus niger* після 14 діб експозиції з  $C_{вих} KVO = 0,55 \cdot 10^6$  кл/мл.

## Висновки

Аналіз сучасного стану методів захисту матеріалів від біокорозії дозволив встановити перспективність використання нетоксичних неорганічних порошків як біоцидних агентів. Встановлено, що розробка та впровадження склокомпозиційних силікофосфатних покриттів з вмістом біоцидного агенту титанату цинку дозволить забезпечити фунгіцидний ефект відносно вегетативних клітин та спор *Aspergillus niger*. Впровадження склокомпозиційних силікофосфатних покриттів при виробництві трубопроводів у господарстві та промисловості дозволить вирішити проблему попередження біокорозії у водяних резервуарах для покращення якості води.

## Література

1. Фатыхова, Ю.Н. Биокоррозия силикатных материалов / Ю. Н. Фатыхова, А. В. Мананков // Экология промышленного производства. — 2006. — № 7. — С. 31–39.
2. Комохов П. Г. Биокоррозия строительных материалов и меры борьбы по мере её развития/ П.Г. Комохов, А.Ю. Чуркин //Материалы меж-

- дународной научно-технической конференции «Биоповреждения и биокоррозия в строительстве»: сборник трудов конференции// ПГУПС. — Саранск: 2004. — 292 с.
3. Жадан Т.О. Мікробіологічне забруднення водних джерел та проблеми його контролю// Т.О. Жадан, А.М. Грек, О.О. Шевцова, О.В. Сақун, С.М. Системи обробки інформації .– 2007.– Вип. 7 (65). — С.109 — 115.
  4. Eckhard Vob. Evaluation of bacterial growth on various materials / Vob Eckhard, Störch Christian // Proc of 20th International Enameller Congress, 15-19 may, 2005. — Istanbul, Turkey, 2005. — P.194 — 210.
  5. Stoor P. Antibacterial effect of a bioactive glass paste on oral microorganisms / P.Stoor, E.Soderling, J.I. Salonen // Acta Odontol. Scand. — London: Informa. — 1998. — Vol. 56. — P. 161–165.
  6. Raether F. Characterization of silver-modified materials for the development of biofilm-inhibiting surfaces. Antimicrobial enamels / F. Raether // Annual report Fraunhofer ISC. — Fraunhofer: Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC. — 2005. — P.52 –53.
  7. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах / Я.М. Грушко. — Л.: Химия, 1979. — 161 с.
  8. Клиническая биохимия / [Бочков В.Н., А.Б. Добровольский и др.]. — [2-е изд. испр. и доп.]. — М.: ГЭОТАР-МЕД, 2005. — 512 с.
  9. Корнелаева Р.П. Санитарная микробиология сырья и продуктов животного происхождения: учебное пособие [для студ. высш. уч. завед.] / [Корнелаева Р.П., Степаненко П.П., Павлова Е.В.] . — М.: Полиграф-сервис, 2006. — С.15 — 18.
  10. Пат. 2207992 Российская Федерация, С 03 С 8/08. Состав стекловидной силикатной эмали / Соболев В.М., Смирнов М.Ю., Цыганков С.В., Козина Н.А., Малахова В.В.; Открытое акционерное общество «Кировский завод». — № 2001124710 ; заявл. 07.09.2001; опубл. 10.07.2003. — 4 с.
  11. Саввова О.В. Исследование биоцидных свойств стеклокристаллических покрытий на основе стекол системы  $R_2O-RO-TiO_2-P_2O_5-R_2O_3-SiO_2$  / О.В. Саввова, Л.Л. Брагина // Стекло и керамика. — Москва: Ладья, 2012. — №1. — С 20 — 25.
  12. Savvova O.V. Antibacterial glass-composite coatings for protection of special purpose steel panels [Electronic resource]/ O.V. Savvova, L.L. Bragina, E.V. Babich // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.— London, 2011. — Vol. 25. — № 1. — P.1 — 9.



13. Пат. 86720 Україна, МПК С03С8/08, С23 D 5/00. Комплексне силікофосфатне склоемалеве покриття / Л.Л. Брагіна, О.В. Саввова, О.В. Шалигіна, Я.О. Покроєва, Г.К. Воронов; заявник та власник НТУ «ХПІ» — № а 2008 06235; заявл.12.05.2008; опубл. 12.05.2009, Бюл. № 9.

## References

1. *Fatyhova, Ju.N. Biokorrozija silikatnyh materialov / Ju.N. Fatyhova, A.V. Manankov // Jekologija promyshlennogo proizvodstva. — 2006. — № 7. — S. 31–39.*
2. *Komohov P.G. Biokorrozija stroitel'nyh materialov i mery bor'by po mere ejo razvitija/ P.G. Komohov, A.Ju. Churkin //Materialy mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii «Biopovrezhdenija i biokorrozija v stroitel'stve»: sbornik trudov konferencii// PGUPS. — Saransk: 2004. — 292 s.*
3. *Zhadan T.O. Mikrobiologichne zabrudnennyya vodnykh dzherel ta problemy yoho kontrolyu// T.O. Zhadan, A.M. Hrek, O.O. Shevtsova, O.V. Sakun, S.M. Systemy obrobky informatsiyi .– 2007.– Vyp. 7 (65). — S.109 — 115.*
4. *Eckhard Vob. Evaluation of bacterial growth on various materials / Vob Eckhard, Störch Christian // Proc of 20<sup>th</sup> International Enameller Congress, 15-19 may, 2005. — Istanbul, Turkey, 2005. — P.194 — 210.*
5. *Stoor P. Antibacterial effect of a bioactive glass paste on oral microorganisms / P.Stoor; E.Soderling, J.I. Salonen // Acta Odontol. Scand. — London: Informa. — 1998. — Vol. 56. — P. 161–165.*
6. *Raether F. Characterization of silver-modified materials for the development of biofilm-inhibiting surfaces. Antimicrobial enamels / F. Raether // Annual report Fraunhofer ISC. — Fraunhofer: Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC. — 2005. — P.52 –53.*
7. *Grushko Ja.M. Vrednye neorganicheskie soedinenija v promyshlennyh stochnyh vodah / Ja.M. Grushko. — L.: Himija, 1979. — 161 s.*
8. *Klinicheskaja biohimija / [Bochkov V.N., A.B. Dobrovol'skij i dr.]. — [2-e izd. ispr. i dop.]. — M.:GJeOTAR-MED, 2005. — 512 s.*
9. *Kornelaeva R.P. Sanitarnaja mikrobiologija syr'ja i produktov zhivotnogo proishozhdenija: uchebnoe posobie [dlja stud. vyssh. uch. zaved] / [Kornelaeva R.P., Stepanenko P.P., Pavlova E.V.] . — M.: Poligraf-servis, 2006. — C.15 — 18.*
10. *Pat. 2207992 Rossyys'kaya Federatsyya, S 03 S 8/08. Sostav steklovodnoy sylykatnoy emaly / Sobolev V.M., Smyrnov M.Yu., Tьhankov S.V., Kozy-*

- na N.A., Malakhova V.V.; *Otkrytoe aktsyonernoe obshchestvo «Kirovskyy zavod»*. — # 2001124710 ; *zayavl. 07.09.2001; opubl. 10.07.2003.* — 4 s.
11. Savvova O.V. *Issledovanie biocidnykh svoystv steklokristallicheskiy pokritiy na osnove stekol sistemy R2O–RO–TiO2–P2O5–R2O3–SiO2* / O.V. Savvova, L.L. Bragina // *Steklo i keramika*. — Moskva: Lad'ya, 2012. — №1. — S 20 — 25.
  12. Savvova O.V. *Antibacterial glass-composite coatings for protection of special purpose steel panels [Electronic resource]* / O.V. Savvova, L.L. Bragina, E.V. Babich // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*.— London, 2011. — Vol. 25. — № 1. — P.1 — 9.
  13. Pat. 86720 *Ukrayina*, МПК S03S8/08, S23 D 5/00. *Kompleksne sylikofosfatne skloemaleve pokryttya* / L.L. Bragina, O.V. Savvova, O.V. Shalyhina, Ya.O. Pokroyeva, H.K. Voronov; *zayavnyk ta vlasnyk NTU «KhPI»* — # a 2008 06235; *zayavl.12.05.2008; opubl. 12.05.2009, Byul. # 9*

**Саввова О. В., Бабіч О. В., Горбань Н. С., Зинченко И. В. МЕРЫ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ БИОКОРРОЗИИ В ВОДНЫХ РЕЗЕРВУАРАХ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ.**

*В статье систематизированы и обобщены данные анализа методов предупреждения и снижения негативного влияния биокоррозии материалов на окружающую среду. Проанализированы существующие методы защиты от биокоррозии на органических и на неорганических поверхностях и установлена их эффективность. Обоснована целесообразность биоцидных стекломалевок, кальцийсиликофосфатных покрытий для защиты стальных труб от биокоррозии.*

**Ключевые слова:** *строительные материалы, коррозия, микроорганизмы, способы защиты, стеклокристаллические биоцидные покрытия.*

**Savova O. V., Babich O.V., Gorban N. S, Zinchenko V. I. PREVENTION OF BIO-CORROSION IN WATER TANKS TO IMPROVE WATER QUALITY.**

*The article systematized and generalized data analysis methods to prevent and reduce the negative impact of bio-corrosion of materials in the environment. Analyzed the existing methods of protection from bio-corrosion on organic and inorganic coatings, and established their effectiveness. This determined expediency of use of biocidal calcium boron-silicate vitreous enamel coatings for protection of steel pipes from bio-corrosion.*

**Key words:** *construction materials, corrosion, microorganisms, methods of protection, vitreous enamel biocidal coating.*