

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ
ЧЕРНОЙ ПЛЕСЕНИ ASPERGILLUS NIGER НА ЗДАНИЯ И СООРУЖЕНИЯ
ПРЕДПРИЯТИЙ ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**PREDICTING THE IMPACT
OF BLACK MOLD ASPERGILLUS NIGER ON BUILDINGS AND STRUCTURES
OF TEXTILE AND LIGHT INDUSTRY**

К.Б. СТРОКИН, Д.Г. НОВИКОВ, В.С. КОНОВАЛОВА, А.В. ОСЫКО, Б.Е. НАРМАНИЯ

K.B. STROKIN, D.G. NOVIKOV, V.S. KONOVALOVA, A.V. OSYKO, B.E. NARMANIYA

**(Сахалинский государственный университет,
Ивановский государственный политехнический университет)**

**(Sakhalin State University,
Ivanovo State Polytechnical University)**

E-mail: strokin07@rambler.ru; denis.g.novikov@gmail.com; kotprotiv@yandex.ru; mechanic4991@gmail.com

*В работе приведены данные о коррозионном массопереносе в цементном бетоне в условиях воздействия на него черной плесени *Aspergillus niger*. Установлено, что в состав продуктов жизнедеятельности черной плесени *Aspergillus niger* входят органические кислоты: лимонная, щавелевая, молочная, яблочная, винная. Представлены профили концентраций органических кислот по толщине бетонного покрытия к поверхности стальной арматуры, позволяющие оценивать кинетику процессов массопереноса и определять срок безопасной эксплуатации конструкций из железобетона. Установлено, что коррозия стальной арматуры в железобетоне начинается через 4 года после заражения поверхности бетона черной плесенью *Aspergillus niger*. Неудовлетворительное состояние железобетонного изделия наступает через 10 лет после начала развития грибковой коррозии при потере стальной арматурой 15% сечения.*

*The paper presents data on the corrosion mass transfer in cement concrete under the influence of black mold *Aspergillus niger*. It is established that the composition of the products of the vital activity of the black mold *Aspergillus niger* includes organic acids: citric, oxalic, lactic, malic, tartaric. The profiles of organic acid concentrations along the thickness of the concrete coating to the surface of steel reinforcement are presented, which allow to evaluate the kinetics of mass transfer processes and determine the period of safe operation of reinforced concrete structures. It is established that corrosion of steel reinforcement in reinforced concrete begins 4 years after infection of the concrete surface with black mold *Aspergillus niger*. The poor state of concrete products occurs within 10 years after the beginning of fungal corrosion in steel reinforcement loss of 15 % of the cross section.*

Ключевые слова: жидкостная коррозия, коррозия арматуры, микробиологическая коррозия, грибковая коррозия, долговечность железобетона, *aspergillus niger*.

Keywords: liquid corrosion, reinforcement corrosion, microbially induced corrosion, fungal corrosion, durability of reinforced concrete, *aspergillus niger*.

Очень большое разнообразие микроорганизмов может увеличить скорость коррозии металлов из-за влияния продуктов метаболических процессов. Физиологическая активность грибов и обилие их метаболитов позволяют им присоединяться к металлам. Металлическая поверхность является удобной основой для прикрепления грибного мицелия. Кислоты, вырабатываемые грибами, вредны для металлов. К ним относятся муравьиная, лимонная и уксусная кислоты [1], [2].

Когда грибы растут на металлических поверхностях, они могут потреблять не только нитраты и серу, но также водород, кислород и другие газообразные продукты, находящиеся в окружающей среде, что приводит к деполяризации металлов и усилению коррозии [3], [4]. Поэтому процессы микробной коррозии на металлических поверхностях связаны с микроорганизмами или продуктами их метаболической активности. Эти продукты метаболизма могут влиять на катодные и/или анодные реакции, тем самым изменяя электрохимические процессы на границе раздела "металлическая поверхность – раствор" [5].

Вызванная микроорганизмами коррозия связана с большинством внутренних проблем коррозии в нефтепроводах, резервуарах для хранения и дренажных системах, включая рост микроорганизмов на промышленных системах и материалах, приводящий к загрязнению и проблемам коррозии с серьезными сопутствующими экономическими последствиями. Грибки могут воздействовать на металлы и конструктивные части зданий, тем самым ускоряя скорость коррозии и ухудшая качество материалов.

Грибки являются важными экологическими факторами окружающей среды, которые часто определяют продолжительность эффективной эксплуатации металлических изделий. Под действием сил адгезии грибы проникают на металлическую поверхность и начинают взаимодействовать с ней даже при самой низкой влажности [6], [7]. Таким образом, они образуют химическую связь с металлом. Однако не все грибы

могут выжить на поверхности металла. Большинство из них погибает от неблагоприятных условий на поверхности металла, таких как переменная влажность, температура, физические, химические и технические параметры [8]. Выжить могут только грибы, способные включить металл в качестве звена в свою цепочку жизнедеятельности, связывающую их с окружающей средой, и функционирование которых помогает минимизировать напряжение между металлом и их жизненными потребностями [9], [10].

Грибы вовлечены в коррозию многих металлов и их сплавов, используемых в производстве и строительстве зданий. Продукты метаболизма грибов повышают агрессивность водной фазы даже после завершения жизненного цикла [11].

Исследование коррозионной стойкости бетона в условиях воздействия черной плесени *Aspergillus niger* проводилось на образцах, изготовленных из портландцемента марки ПЦ 500-Д0 с водоцементным отношением В/Ц = 0,3. Образцы имели форму кубов размером 3х3х3 см.

Для исследования скорости коррозии стальной арматуры в железобетоне изготовлены цилиндрические образцы из прутков арматуры А500С диаметром 10 мм, залитых бетоном на портландцементе марки ПЦ 500-Д0 с водоцементным отношением В/Ц = 0,3. Толщина бетонного покрытия составляла 30 мм.

Испытания проводились после набора образцами прочности в течение 28 суток на воздухе с относительной влажностью 65...70% при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Образцы бетона и железобетона помещались в сосуды с водной средой объемом 1000 см^3 , откуда с периодичностью 14 суток отбирались пробы для анализа объемом 10 см^3 . В качестве реакционной среды при изучении процесса микробиологической коррозии использовалась дистиллированная вода ($\text{pH} = 6,6$). Образцы заражали суспензиями микроорганизмов *Aspergillus niger* van Tieghem для изучения грибковой коррозии бетона. Определение содержания катионов кальция в агрессивной среде

определялось методом комплексометрического объемного титрования раствора трилоном Б в присутствии индикатора хромогена черного.

Для установления электрохимических показателей скорости коррозии проводилось измерение потенциала поверхности и плотности коррозионного тока стальной арматуры, находящейся в бетоне в условиях воздействия черной плесени *Aspergillus niger*.

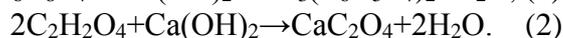
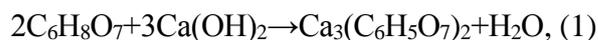
Определение состава продуктов коррозии после воздействия на бетон грибов *Aspergillus niger* van Tieghem проводилось на хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.

Методом газожидкостной хроматографии установлено, что в результате жизнедеятельности грибковых микроорганизмов *Aspergillus niger* van Tieghem на поверхности бетона накапливаются органические кислоты: лимонная (57,5 масс. %), щавелевая (27 масс. %), молочная (8 масс. %), яблочная (6 масс. %), винная (1,5 масс. %). Из представленных органических кислот сильноагрессивными являются молочная и яблочная кислоты, а остальные кислоты представляют собой среду средней агрессивности по отношению к бетону [12].

Изучение кинетики вымывания катионов кальция из бетона при жидкостной коррозии в условиях воздействия грибковых микроорганизмов *Aspergillus niger* позволило установить, что равновесное состояние в системе наступает после 80 суток коррозии, а равновесное значение концентрации составляет 33 мг/л. Для незараженного

черной плесенью бетона в условиях жидкостной коррозии это значение составляет 22 мг/л [12].

Для бетона и стальной арматуры является агрессивной концентрация органических кислот свыше 0,05 г/л [6]. Основное воздействие на бетон и арматуру в нем оказывают лимонная и щавелевая кислоты. Коэффициент диффузии для них в бетоне составляет $2,4 \cdot 10^{-8}$ м²/с. В поровой жидкости протекают реакции растворения компонента бетона гидроксида кальция под действием лимонной (1) и щавелевой (2) кислот:



Данные, полученные при исследовании кинетики выщелачивания цементного бетона в условиях грибковой коррозии, позволяют определить градиенты концентраций переносимого компонента на границе раздела фаз и рассчитать плотность потока массы вещества q из цементного камня в жидкую среду по уравнению:

$$q = \frac{\Delta C_{ж}}{S \cdot \tau}, \quad (3)$$

где $\Delta C_{ж}$ – масса вещества, перешедшего из цементного камня в жидкую среду, кг.

Зная, сколько катионов кальция вымывается из бетона, можно с учетом стехиометрии уравнений протекающих реакций рассчитать, сколько агрессивных компонентов проникает в бетон [13], [14].

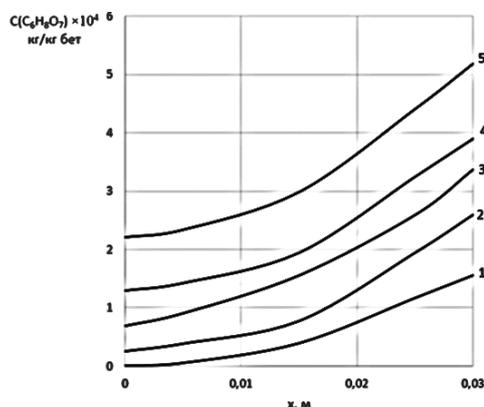


Рис. 1

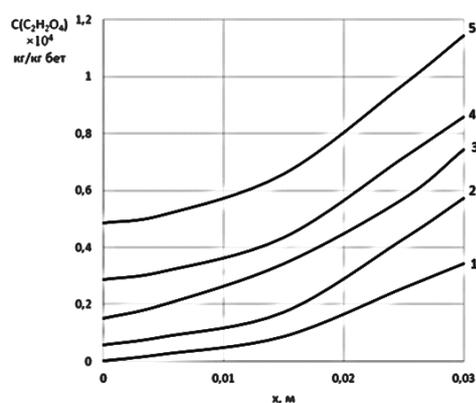


Рис. 2

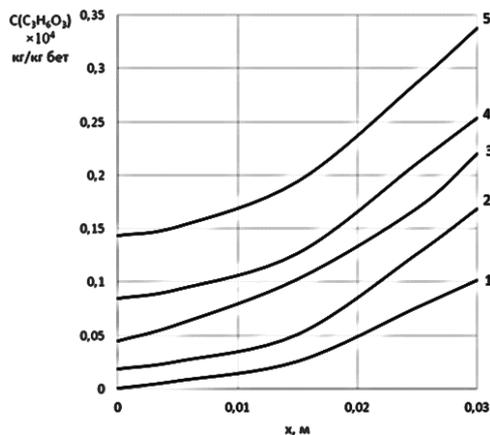


Рис. 3

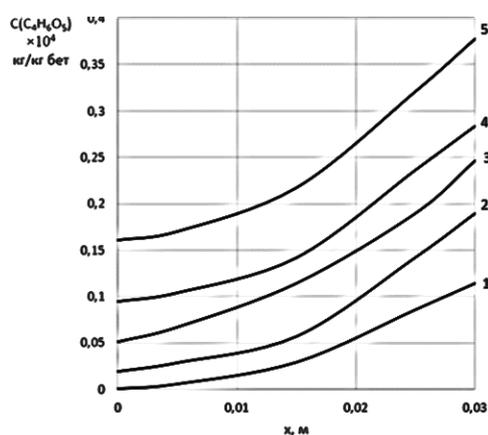


Рис. 4

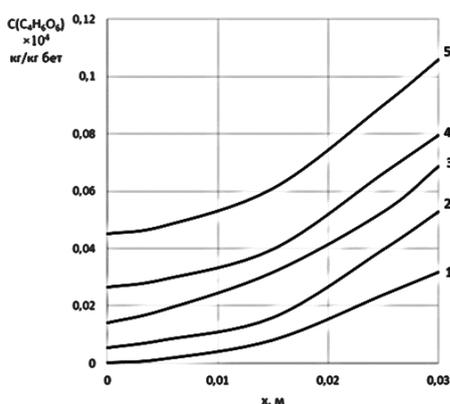


Рис. 5

Для определения срока достижения концентрации 0,05 г/л органических кислот, образующихся на поверхности бетона в результате жизнедеятельности черной плесени, у поверхности стальной арматуры в железобетоне построены профили их концентраций по толщине бетонного покрытия (рис. 1...5 – профили концентраций лимонной (рис. 1), щавелевой (рис. 2), молочной (рис. 3), яблочной (рис. 4) и винной (рис. 5) кислот по толщине бетонного образца в разные промежутки времени (при τ : 1 – 0 сут.; 2 – 14 сут.; 3 – 28 сут.; 4 – 42 сут.; 5 – 56 сут.; 6 – 70 сут.).

Профили концентраций позволяют оценить плотность потока переносимых компонентов по толщине бетона и произвести расчет периодов начала коррозионных разрушений в железобетоне. Достижение значения суммарной концентрации органических кислот 0,05 г/л у поверхности арматуры происходит через 1430...1446 дней (4 года) после заражения поверхности бетона

черной плесенью *Aspergillus niger*. После этого начинается питтинговая коррозия стали со скоростью 0,129 г/м²·ч или 0,115 мм/год. При достижении концентрации кислот у поверхности стальной арматуры 0,07 г/л через 5,5 лет после заражения поверхности бетона черной плесенью *Aspergillus niger* скорость коррозии стали составит 0,142 г/м²·ч или 0,127 мм/год.

Через 10 лет непрерывной жизнедеятельности грибковых микроорганизмов на поверхности бетона концентрация органических кислот у поверхности арматуры составит 0,13 г/л и скорость коррозии стали достигнет значения 0,205 г/м²·ч или 0,183 мм/год. Получается, что за 10 лет глубина точечного повреждения арматуры составит в среднем 1,5 мм. Для стальной арматуры диаметром 10 мм это повреждение составит 15 % потери сечения, а, значит, состояние железобетонного изделия станет неудовлетворительным [15].

ВЫВОДЫ

Ресурс безопасной эксплуатации конструкций из железобетона, подверженного переменному или постоянному воздействию грибковых микроорганизмов, напрямую зависит от скорости происходящих в бетоне массообменных процессов. Проведенные исследования коррозионной стойкости цементного камня при жидкостной коррозии в условиях воздействия черной плесени *Aspergillus niger* позволили определить параметры массопереноса и плот-

ность потока массы вещества из цементного камня в агрессивную среду.

Для прогнозирования скорости поступления органических кислот, образующихся на поверхности бетона в результате жизнедеятельности черной плесени, к поверхности стальной арматуры в железобетоне построены профили их концентраций по толщине бетонного покрытия.

Достижение опасного значения концентрации органических кислот 0,05 г/л у поверхности стальной арматуры происходит через 4 года после заражения поверхности бетона черной плесенью *Aspergillus niger*.

В среднем увеличение скорости коррозии стальной арматуры в условиях воздействия продуктов жизнедеятельности черной плесени в бетоне происходит на 7% в год.

Неудовлетворительное состояние стальной арматуры в бетоне достигается в течение 10 лет после начала воздействия грибковых микроорганизмов на поверхность цементного бетона, когда арматура теряет 15% сечения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Magnuson J.K., Lasure L.L.* Organic Acid Production by Filamentous Fungi // *Advances in Fungal Biotechnology for Industry, Agriculture, and Medicine.* – 2004. P. 307...340.

2. *Телегди Ю., Шабан А., Триф Л.* Микробиологическая коррозия и характеристика биопленок // *Коррозия: материалы, защита.* – 2020, № 6. С. 1...19.

3. *Telegdi J., Shaban A., Vastag G.* Biocorrosion-steels // *Encyclopedia of interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry.* – V. 7, 2018. P. 28...42.

4. *Полякова А.В., Кривушина А.А., Горяшник Ю.С., Петрова В.А.* Изучение процессов биокоррозии металлов // *Все материалы. Энциклопедический справочник.* – 2016, № 11. С. 22...28.

5. *Кушнарченко В.М., Чирков Ю.А., Репях В.С., Ставищенко В.Г.* Биокоррозия стальных конструкций // *Вестник Оренбургского государственного университета.* – 2012, № 6 (142). С. 160...164.

6. *Светлов Д.А., Качалов А.Н.* Микробиологическая коррозия строительных материалов // *Интернет-журнал "Транспортные сооружения".* – 2019, № 4. Т. 6. С. 1...19.

7. *Dvoynenko O.K., Kozlova I.A., Statsenko V.M.* Thin Film Metal Matrixes for Biocorrosion Studies // *Nanostructured Materials and Coatings for Biomedical and Sensor Applications.* NATO Science

Series (Series II: Mathematics, Physics and Chemistry). – V. 102, 2003. P. 181...185.

8. *Unsal T., Cansever N., Ilhan-Sungur E.* Impact of biofilm in the maturation process on the corrosion behavior of galvanized steel: long-term evaluation by EIS // *World Journal of Microbiology and Biotechnology.* – V. 35, 2019. P. 22.

9. *Rovetta S., Abdalla A., Khouri S., Otani C., Miyakawa W.* Biocorrosion of AISI 4340 Steel // *MRS Proceedings.* – V. 1373, 2012, s4. imrc-1373-s4-11.

10. *Jigletsova S.K., Rodin V.B., Kobelev V.S., Aleksandrova N.V., Rasulova G.E., Kholodenko V.P.* Studies of Initial Stages of Biocorrosion of Steel // *Applied Biochemistry and Microbiology.* – V. 36, 2000. P. 550...554.

11. *Ерофеев В.Т., Смирнов В.Ф., Завалишин Е.В., Морозов Е.А., Смирнова О.Н.* Повышение стойкости конструкций зданий и сооружений к биологически агрессивным средам // *Вестник Мордовского университета.* – 2008, № 4. С. 150...158.

12. *Строкин К.Б., Новиков Д.Г., Коновалова В.С., Логинова С.А., Нармания Б.Е.* Определение ресурса безопасной эксплуатации конструкций из железобетона в условиях микробиологической коррозии // *Современные проблемы гражданской защиты.* – 2020, № 4 (37). С. 62...69.

13. *Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Коновалова В.С., Караваев И.В.* Определение ресурса безопасной эксплуатации конструкций из бетона, содержащего гидрофобизирующие добавки // *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности.* – 2017, № 6 (372). С. 268...276.

14. *Румянцева В.Е., Хрунов В.А., Шестеркин М.Е.* Определение ресурса безопасной эксплуатации зданий и сооружений из бетона // *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности.* – 2015, № 4 (358). С. 131...136.

15. *Добромыслов А.Н.* Оценка надежности зданий и сооружений по внешним признакам. – М.: Изд-во АСВ, 2008.

REFERENCES

1. *Magnuson J.K., Lasure L.L.* Organic Acid Production by Filamentous Fungi // *Advances in Fungal Biotechnology for Industry, Agriculture, and Medicine.* – 2004. P. 307...340.

2. *Telegdi Yu., Shaban A., Trif L.* Mikrobiologicheskaya korroziya i kharakteristika bioplenok // *Korroziya: materialy, zashchita.* – 2020, № 6. S.1...19.

3. *Telegdi J., Shaban A., Vastag G.* Biocorrosion-steels // *Encyclopedia of interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry.* – V. 7, 2018. P.28...42.

4. *Polyakova A.V., Krivushina A.A., Goryashnik Yu.S., Petrova V.A.* Izuchenie protsessov biokorrozii metallov // *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik.* – 2016, № 11. S. 22...28.

5. Kushnarenko V.M., Chirkov Yu.A., Repyakh V.S., Stavishenko V.G. Biokorroziya stal'nykh konstruktsey // Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta. – 2012, № 6 (142). S. 160...164.
6. Svetlov D.A., Kachalov A.N. Mikrobiologicheskaya korroziya stroitel'nykh materialov // Internet-zhurnal "Transportnye sooruzheniya". – 2019, №4. T. 6. S. 1...19.
7. Dvoynenko O.K., Kozlova I.A., Statsenko V.M. Thin Film Metal Matrixes for Biocorrosion Studies // Nanostructured Materials and Coatings for Biomedical and Sensor Applications. NATO Science Series (Series II: Mathematics, Physics and Chemistry). – V. 102, 2003. P. 181...185.
8. Unsal T., Cansever N., Ilhan-Sungur E. Impact of biofilm in the maturation process on the corrosion behavior of galvanized steel: long-term evaluation by EIS // World Journal of Microbiology and Biotechnology. – V. 35, 2019. P. 22.
9. Rovetta S., Abdalla A., Khouri S., Otani C., Miyakawa W. Biocorrosion of AISI 4340 Steel // MRS Proceedings. – V. 1373, 2012, s4. imrc-1373-s4-11.
10. Jigletsova S.K., Rodin V.B., Kobelev V.S., Aleksandrova N.V., Rasulova G.E., Kholodenko V.P. Studies of Initial Stages of Biocorrosion of Steel // Applied Biochemistry and Microbiology. – V. 36, 2000. P. 550...554.
11. Erofeev V.T., Smirnov V.F., Zavalishin E.V., Morozov E.A., Smirnova O.N. Povyshenie stoykosti konstruktsey zdaniy i sooruzheniy k biologicheskoy agressivnym sredam // Vestnik Mordovskogo universiteta. – 2008, № 4. S. 150...158.
12. Strokin K.B., Novikov D.G., Konovalova V.S., Loginova S.A., Narmaniya B.E. Opredelenie resursa bezopasnoy ekspluatatsii konstruktsey iz zhelezobetona v usloviyakh mikrobiologicheskoy korrozii // Sovremennye problemy grazhdanskoj zashchity. – 2020, № 4 (37). S. 62...69.
13. Fedosov S.V., Rummyantseva V.E., Krasil'nikov I.V., Konovalova V.S., Karavaev I.V. Opredelenie resursa bezopasnoy ekspluatatsii konstruktsey iz betona, soderzhashchego gidrofobiziruyushchie dobavki // Izv. vuzov. Tekhnologiya tekstil'noy promyshlennosti. – 2017, № 6 (372). S. 268...276.
14. Rummyantseva V.E., Khrunov V.A., Shesterkin M.E. Opredelenie resursa bezopasnoy ekspluatatsii zdaniy i sooruzheniy iz betona // Izv. vuzov. Tekhnologiya tekstil'noy promyshlennosti. – 2015, № 4 (358). S. 131...136.
15. Dobromyslov A.N. Otsenka nadezhnosti zdaniy i sooruzheniy po vneshnim priznakam. – M.: Izd-vo ASV, 2008.
- Рекомендована кафедрой естественных наук и техноферной безопасности ИВГПУ. Поступила 15.01.21.