

КОГДА КРАСКА ПОРТИТСЯ ИЗНУТРИ: МИКРООРГАНИЗМЫ — ДЕСТРУКТОРЫ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Д. С. Мельникова, начальник микробиологической лаборатории ООО «Неохим»



Краска — не инертная система, а активная среда, подверженная влиянию внешних условий

Многие привыкли думать о краске как о чем-то абсолютно инертном: намазал на стену — и она годами держится. Но краска — это сложный многокомпонентный продукт, состоящий из растворителя (органического или воды), пигментов, полимерных связующих, загустителей и различных функциональных добавок. И если для нас это просто отделочный материал, то для микроорганизмов — это разнообразнейший источник питания.

Микроорганизмы используют различные химические соединения для получения необходимых для их жизнедеятельности энергии и питательных веществ. Одни бактерии потребляют органические вещества, которые не могут сами синтезировать: аминокислоты,

углеводы, витамины из окружающей среды. Так, даже незначительные количества органических примесей, присутствующих в воздухе, а также следы загрязнений на производственном оборудовании и поверхностях, способны выступать источником углерода для питания микроорганизмов. Такие микроорганизмы называются гетеротрофами. Другие удовлетворяют потребность в углероде, необходимом для синтеза органических соединений, за счет использования неорганических веществ. Их называют автотрофами.

К воздействию микроорганизмов особенно уязвимы водоразбавляемые краски, количество воды в которых может достигать 40%.

В результате многочисленных исследований воды, систем водоподготовки, сырьевых

компонентов, упаковочных материалов и готовой продукции были выделены основные группы микроорганизмов. К бактериальным контаминантам относятся представители родов *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Escherichia*, *Enterobacter*, *Burkholderia*. Среди грибной микрофлоры преобладают *Aspergillus spp.*, *Penicillium spp.*, *Acremonium spp.*, *Aureobasidium spp.* В связующих нередко встречаются дрожжевые и дрожжеподобные грибы *Candida spp.*, *Rhodothorula spp.* Все эти микроорганизмы демонстрируют способность разлагать те или иные компоненты лакокрасочной системы, используя их в качестве единственного источника углерода и донора электронов в аэробных условиях.

Откуда берутся незванные гости. Наиболее распространенные источники

Количественный анализ микробной обсемененности показывает, что содержание бактерий в сырьевых материалах в среднем варьирует от $1,0 \times 10^6$ до $9,5 \times 10^6$ КОЕ/г, тогда как численность грибов может составлять от $1,25 \times 10^4$ до $6,8 \times 10^4$ КОЕ/г. На поверхности упаковочных материалов также присутствуют микроорганизмы численностью до 10^3 КОЕ/см² поверхности. Вода как неотъемлемый компонент в производстве водоразбавляемых красок способна значительно увеличить микробную нагрузку на выпускаемый продукт.

Вода. Даже используемая система обратного осмоса не обеспечивает стерильность воды и отсутствие в ней микроорганизмов. При наличии накопительных емкостей и при отсутствии их регулярной мойки и санации существует риск заражения бактериями *Pseudomonas aeruginosa* и *Burkholderia cepacia* — типичными первичными источниками заражения в красках. Кроме того, данные бактерии с легкостью развивают устойчивость к широко применяемым биоцидным средствам.

Сырье. Пигменты и наполнители зачастую обсеменены спорообразующими бактериями рода *Bacillus*, способными выживать в осо-

бенно неблагоприятных условиях. Известно, что эти бактерии выделяют экзогенные ферменты, ускоряющие деградацию пигмента и других компонентов системы, таких как лецитин и поверхностно-активные вещества, а также запускают ферментативные реакции, сопровождающиеся газообразованием, появлением неприятного запаха, снижением pH и изменением вязкости. Хотя лецитин сам по себе не является источником микробного загрязнения, он может значительно способствовать увеличению вязкости продукта в случае контаминации продукта бактериями, продуцирующими лецитиназу. Среди исследованных пигментов желтые пигменты обладают наибольшей восприимчивостью к бактериальному разрушению вследствие их органической природы.

Оборудование. В трубопроводах и реакторах могут присутствовать представители родов *Enterobacter* и *Klebsiella* — бактерий, образующих микробные биопленки на границе раздела фаз, устойчивые к действию дезинфицирующих химических веществ — биоцидных препаратов. Высокий уровень гигиены производства способен снизить риск заражения готовой продукции на 20–30%.

Хранение полупродуктов в производственных емкостях. Многие производители лакокрасочных материалов (ЛКМ) практикуют временное хранение полупродуктов до полного завершения производственного цикла. Отсутствие промежуточной консервации газовой фазы в реакторах повышает риск заражения продуктов и полупродуктов, создавая практическую сложность в определении корректных концентраций интритарных биоцидов.

Воздух. Это основной источник спор наиболее распространенных контаминантов *Aspergillus spp.*, *Penicillium spp.*, *Cladosporium spp.*, *Aureobasidium spp.* Споры микромицетов обнаруживаются в воздухе производственных помещений круглогодично, при этом концентрация клеток и видовой состав микрофлоры воздуха могут меняться в зависимости от сезона. Стоит микроорганизмам попасть в тару с готовым продуктом, при



благоприятных условиях и отсутствии у краски фунгицидных свойств, уже через неделю можно невооруженным глазом заметить рост микроскопических грибов на поверхности продукта в таре.

Персонал. Производственная гигиена напрямую зависит не только от санитарного состояния производства, но и от соблюдения персоналом правил личной гигиены. Преобладание в готовой продукции кокковой микрофлоры — грамположительных кокков родов *Staphylococcus* и *Micrococcus* указывает на низкий уровень гигиенических мероприятий на производстве.

Тара. Ненадлежащие условия хранения, например хранение открытой, не упакованной в пленку, тары на открытом воздухе, приводит к ее неизбежной контаминации микроорганизмами из воздуха.

Главную угрозу представляют не сами бактерии, а вещества, которые они выделяют в процессе своей жизнедеятельности. Это и есть истинная опасность микробного заражения водно-дисперсионных ЛКМ.

Развитие микроорганизмов в ЛКМ приводит к изменению реологических свойств, изменению цвета, уменьшению вязкости последних, что нередко сопровождается выделением газов (азота, аммиака, сероводорода), образованием плотного осадка и вздутием заводской упаковки. В связи с этим защита материалов и изделий от биоповреж-

дений и обрастания приобретает особую актуальность.

Биологическая коррозия материалов. Выраженная способность бактерий адсорбироваться на поверхности впоследствии приводит к ее разрушению. Бактериальная деструкция твердых материалов происходит в несколько этапов. При первичном кратковременном контакте биопленкообразующие бактерии легко смываются с поверхности. На втором этапе происходит более прочное прикрепление бактерий с образованием микроколоний на поверхности и последующим формированием прочного экзополисахаридного матрикса. В некоторых случаях разрушение поверхности в месте прикрепления слизиобразующих бактерий является результатом формирования биопленки.

Деструкция материалов кислотами-продуктами. Наиболее агрессивными метаболитами микроорганизмов являются органические кислоты. Их воздействие вызывает быструю и глубокую деструкцию промышленных материалов как органического, так и неорганического происхождения, включая металлы. В ряде случаев под их влиянием коррозия металлов протекает интенсивнее, чем при воздействии неорганических кислот. Органические кислоты, ферменты, пигменты и другие метаболиты, выделяемые микроорганизмами, существенно изменяют физико-механические, диэлектрические и иные свойства материалов, резко ухудшая их эксплуатационные характеристики. Разрушение материалов, как правило, обусловлено не отдельной группой микроорганизмов, а целым сообществом, включающим как бактерии, так и грибы. При этом одна группа микроорганизмов подготавливает субстрат для другой, способствуя образованию новых взаимодействий и формированию устойчивых ассоциаций, обеспечивающих адаптацию и выживание каждого вида.

Расщепление компонентов лакокрасочной системы ферментами. Каждый микроорганизм обладает набором ферментов,



особенности и активность которых определяют его биохимические функции, избирательность к питательным веществам, а также роль в круговороте веществ и процессах биодеструкции. Разрушение материалов под действием ферментов осуществляется через различные реакции: окисление, восстановление, декарбоксилирование, этерификацию, гидролиз и другие. Существенным фактором активной деструкции различных материалов бактериями является низкая специфичность их некоторых экзоферментов. Так, ферменты бактерий *Bacillus subtilis* способны не только гидролизовать белки, но и катализировать гидролиз амидов, эфиров аминокислот и их производных, эфиров низших жирных кислот и даже некоторых триглицеридов, в результате чего краска густеет, комкуется и уже не может равномерно наноситься на поверхность.

Бактерии рода *Pseudomonas* выделяют ферменты, способные расщепляют загустители, в результате чего снижается вязкость краски.

Микроскопические грибы родов *Alternaria*, *Trichoderma*, *Chaetomium*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Cladosporium* обладают высокой способностью к синтезу целлюлозолитических ферментов.

Самые распространенные консерванты на основе СМТ/МТ воздействуют на клеточные мембраны, подавляя деление клеток, однако их эффективность в отношении ферментов, например, таких как лецитиназа, недоста-

точно изучена. Консерванты, выделяющие формальдегид, также нередко демонстрируют ограниченную эффективность при допустимых дозировках. Самым эффективным решением представляется использование консервантов с комбинированным действием — способных как инактивировать ферменты, так и обладать высокой биоцидной активностью в отношении широкого спектра микроорганизмов.

Симбиоз микроорганизмов в лакокрасочных материалах. Отдельные виды грибов и бактерий могут формировать микробные сообщества на поверхности материала, что придает процессам распада сложный биохимический характер. В частности, биодеструкция полимеров, содержащих амидные и сложноэфирные связи, может происходить под действием микроорганизмов, продуцирующих активные протеолитические ферменты.

В то время как бактерии и дрожжи в основном являются деструкторами водно-дисперсионных ЛКМ в таре, микроскопические плесневые грибы могут активно проникать в покрытие уже после нанесения ЛКМ. Здесь следует помнить, что оседающая на неровностях покрытия грязь представляет собой отличный источник питания и провоцирует дальнейшее развитие микроорганизмов, которые напрямую могут и не портить материал, но за счет выделения продуктов жизнедеятельности ускорять процессы климатического старения.

- Метаболиты, выделяемые грибами *Aspergillus spp.* и *Penicillium spp.*, разрушают покрытие, вызывая трещины, вздутие и отслоение.
- Гифы грибов *Cladosporium spp.* и *Alternaria spp.* прорастают в толщу покрытия, окрашивая поверхность в темные пятна.
- Дрожжевые грибы *Candida spp.* и *Saccharomyces spp.* могут бродить прямо в таре, выделяя газы, вызывающие вздутие и неприятный запах.

Такая колонизация не только ухудшает декоративные свойства покрытия, но и, обладая эффектом фитиля, в результате аккумуляции влаги ускоряет биокоррозию материалов, на которые покрытие нанесено. Таким образом, биостойкость покрытия напрямую зависит от его гидрофобных свойств, а видовой состав грибов, повреждающих лакокрасочные покрытия, формируется из видов, составляющих сообщество, характерное для почв той или иной зоны, он специфичен для различных почвенно-климатических зон.

ИСТОРИИ ИЗ ПРАКТИКИ

При проверке 12 партий водоэмульсионных красок в 8 из них были обнаружены бактерии *Pseudomonas spp.*, *Enterobacter spp.* и *Klebsiella spp.* Уже через 30 дней у половины образцов наблюдалась потеря вязкости, появление неприятного запаха и образование окрашенной пленки на поверхности водно-дисперсионных ЛКМ.

В другом случае в результате производственного мониторинга в системе водоподготовки были обнаружены бактерии *Burkholderia ceracia*. Эти бактерии спокойно размножались в накопительных емкостях и трубопроводах, и каждая партия краски выходила зараженной еще на старте.

Основной проблемой, с которой сталкиваются производители водно-дисперсионных красок, является то, что используемые внутритарные консерванты способны справиться только с микроорганизмами, но не с выделенными ими ферментами. То есть жизнеспособные микроорганизмы в краске уже мертвы, а их оружие продолжает действовать.

Чтобы победить микробную экспансию, нужно вести борьбу на всех фронтах одновременно.

Чистота. Регулярная мойка и санация оборудования биоцидными препаратами снижает способность микроорганизмов образовывать биопленки.

Биоциды нового поколения. Поиск и внедрение новых химических соединений, к которым микроорганизмы еще не успели сформировать резистентность. При этом бесконтрольное применение биоцидов может привести к развитию устойчивых штаммов и к непредсказуемым последствиям.

Комбинированная защита. Комплексное синергическое действие биоцидов, обеспечивающих более широкий спектр воздействия на микроорганизмы, всегда сработает эффективнее, чем моноконсервант.

Контроль эффективности применяемых биоцидов. Существуют различные нагрузочные тесты для проверки эффективности внутритарных консервантов, которые позволяют в короткие сроки определить и подтвердить рабочие дозировки. При этом в данных тестах приветствуется дополнительное использование зараженного ЛКМ для выявления устойчивости микроорганизмов к тестируемым биоцидам.

Инновационные материалы. Использование наночастиц серебра, меди и даже специальных полимеров, чтобы лакокрасочная система становилась «несъедобной» для бактерий и грибов.

Человек борется с микробами тысячи лет. Именно это заставляет человечество изобретать новые технологии, улучшать материалы и создавать покрытия, которые служат дольше. Так что даже плесень на стенах служит на благо науки. ♦