

**VILNIAUS UNIVERSITETAS**  
**GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS**  
**MIKROBIOLOGIJOS IR BIOTECHNOLOGIJOS KATEDRA**

**FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS**  
**VALSTYBINIS MOKSLINIO TYRIMO INSTITUTAS**  
**MEDŽIAGOTYROS IR KOROZIJOS SKYRIUS**

**DONATAS ANDZIULEVIČIUS**

**MITOSPORINIŲ GRYBŲ VAIDMUO METALŲ (*PLIENAS, AL*)**  
**KOROZIJOS PROCESUOSE IR APSAUGOS PRIEMONIŲ**  
**PAIEŠKA**

**MAGISTRO DARBAS**

**BIOMEDICINOS MOKLSAI, BIOLOGIJA (01B)**

**Darbo vadovai:** prof. fizinių m. habil. dr. **Eimutis Juzeliūnas**

prof. biomedicinos m. habil. dr. **Albinas Lugauskas**

VILNIUS 2010

## TURINYS

<b>Santrauka</b> .....	3
<b>Summary</b> .....	4
ĮVADAS.....	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	7
1.1. <b>Natūralus eksploatuojamų metalų užterštumas mitosporiniais grybais įvairiomis aplinkos sąlygomis</b> .....	7
1.2. <b>Grybų poveikis metalams</b> .....	9
1.3. <b>Metalų korozija</b> .....	13
1.4. <b>Korozijos metu susidarantys metabolitai</b> .....	16
1.5. <b>Taikomos apsaugos priemonės ir naujų paieškos</b> .....	21
2. TYRIMO SĄLYGOS, OBJEKTAI IR METODAI.....	25
3. ATLIKTŲ DARBŲ REZULTATAI.....	33
3.1. <b>Metalų užterštumas mitosporiniais grybais įvairiomis aplinkos sąlygomis</b> .....	33
3.2. <b>Grybų poveikis metalams modelinėmis sąlygomis</b> .....	36
3.3. <b>Mitosporinių grybų kompleksų išskirtų nuo rudijančių plieninių įrenginių eksploatuojamų užterštomis sąlygomis, poveikis plieno ir Al paviršiuje</b> .....	41
3.4. <b>Plieno ir Al lydinių grybinės korozijos FTIR analizė</b> .....	46
3.5. <b>Metalų paviršiaus pokyčiai po sąlyčio su grybai</b> .....	53
3.5.1. <b>Plieno ir aliuminio paviršiaus pokyčių įvertinimas skenuojančiu elektroniniu mikroskopu</b> .....	56
3.5.2. <b>Plieno ir aliuminio paviršiaus pokyčių nanometriniu įvertinimas</b> .....	60
3.5.3. <b>Metalų bandinių poliarizacinės varžos pokyčiai po sąlyčio su grybais</b> .....	64
3.6. <b>NAUDOJAMŲ CINKO DANGŲ ATSPARUMO GRYBŲ POVEIKIUI VERTINIMO REZULTATAI</b> .....	66
<b>GAUTŲ TYRIMO REZULTATŲ APTARIMAS</b> .....	70
<b>IŠVADOS</b> .....	72
<b>LITERATŪROS SĄRAŠAS</b> .....	73
<b>PUBLIKACIJOS</b> .....	80
<b>Priedai</b> .....	81

# Mitosporinių grybų vaidmuo metalų (*plienas, Al*) korozijos procesuose ir apsaugos priemonių paieška

**Donatas Andziulevičius**

*Vilniaus universitetas Gamtos mokslų fakultetas, Mikrobiologijos ir biotechnologijos katedra*

*Čiurlionio 21/27, Vilnius.*

## **Santrauka**

Natūraliomis aplinkos sąlygomis ant organika užterštų plieno ir aliuminio paviršių patekę mitosporiniai grybai pradeda vystytis, išskirti metabolitus. Tokiu būdu jie įsijungia į metalų paviršiaus korozijos procesus ir iš jų pagrindo prisijungia elektronus. Korozijos eiga keičiasi. Atlikti tyrimai su 5 rūšių mitosporiniais grybais (*Chrysosporium merdarium*, *Penicillium cyclopium*, *Arthrimum phaeospermum*, *Cladosporium herbarum*, *Aspergillus niger*), išskirtais nuo natūraliomis lauko sąlygomis ilgą laiką (iki 2 metų) eksponuotų plieno ir Al bandinių. Modelinėmis sąlygomis nustatyta aukščiau nurodytų rūšių mikroorganizmų geba kontaminuoti ir vystytis plieno ir Al paviršiuje, identifikuoti metabolitai, kuriuos kiekvienos rūšies mitosporiniai grybai išskyrė besivystydami glaudžiame sąlytyje su plienu ir Al, nustatyti metalų pakitimai, kuriuos sukėlė tiriamų rūšių mikroorganizmų išskirti metabolitai. Metalų korozijos pokyčiams po sąlyčio su augančiais skirtingais mitosporiniais grybais, pokyčiams įvertinti buvo pasirinktas poliarizacinės varžos kriterijus.

Atliktų tyrimų sąlygomis aktyviausiai plieno ir Al paviršius veikė *Arthrimum phaeospermum*, *Aspergillus niger*, *Chrysosporium merdarium* mitosporiniai grybai. Pabrėžtina, kad šis poveikis priklausė nuo metalo paviršiaus savitumų, užterštumo lygio ir mikroorganizmų gebos vystytis ekstremaliomis sąlygomis, susidariusiomis ant metalų paviršiaus.

Nustatyti plieno paviršiaus, padengto cinko polimerine danga, pokyčiai po 2 metų ekspozicijos skirtingos atmosferos sąlygomis: Baltijos jūros krante (Neringa, Preila), agrarinėje zonoje (Molėtai, Kulionys), miesto zonoje (Vilnius, Visoriai). Išskirti mitosporiniai grybai dalyvavę šiuose procesuose.

**Raktažodžiai:** atmosfera, metalai, korozija, mitosporiniai grybai, metabolitai, veiksniai, paviršių pokyčiai.

# **The influence of mitosporic fungi on the corrosion behaviour of metals (Steel, Al) and searching for means of protection**

**Donatas Andziulevičius**

*Vilnius University, Faculty of Natural Sciences, Department of Microbiology and Biotechnology  
Čiurlionio 21/27, Vilnius*

## **Summary**

In natural environmental conditions the mitosporic fungi having accessed to the steel and aluminium surfaces contaminated with organics start developing, excluding metabolites. Thus they involve into the metal surface corrosion processes and attach electrodes from their base. The course of corrosion changes. The study was carried out with 5 species of mitosporic fungi (*Chrysosporium merdarium*, *Penicillium cyclopium*, *Arthrimum phaeospermum*, *Cladosporium herbarum*, *Aspergillus niger*) excluded from the steel and Al samples exposed for a long time (up to 2 years) in natural open-air conditions. In model conditions the ability of the above-mentioned species of microorganisms to contaminate and develop on the surface of steel and Al was established, metabolites that were excluded by each species of mitosporic fungi when developing in close contact with steel and Al were identified, changes of metals caused by metabolites excluded by microorganisms of the studied species were established. In order to evaluate the changes of metal corrosion after the contact with the growing different mitosporic fungi the criterion of polarized resistance was chosen.

In the conditions of the studies the mitosporic fungi *Arthrimum phaeospermum*, *Aspergillus niger*, *Chrysosporium merdarium* were most active on the steel and Al surfaces. It should be emphasized that this effect depended on the peculiarities of metal surface, contamination level and ability of microorganisms to develop in extreme conditions formed on metal surface.

Established the changes in the surfaces of steel covered with zinc polymeric coating after 2 years of exposure on the shore of the Baltic sea (Neringa, Preila), in village (Molėtai, kulionys), the suburb of city (Vilnius, Visoriai). Isolated mitosporic fungi, with take part in these processes.

**Key words:** atmosphere, metals, corrosion, mitosporic fungi, metabolites, factors, changes of surfaces.

## IVADAS

Atmosfera yra esminis gamtinių ir sintetinių polimerinių medžiagų, metalų ir jų lydinių pažeidimo ir destrukcijos procesų veiksnys, kurį sudaro kritulių, vėjo, temperatūros, saulės spinduliuotės ir kitų natūralių veiksnių visuma bei nuolat gamtoje vykstančių cheminių ir biologinių procesų metabolitų poveikis. Gamtoje vykstantys procesai glaudžiai siejasi su mikroorganizmų veikla, nors apibūdinti jų poveikį aplinkai yra gana sunku. Metalų korozija taip pat yra siejama su mikroorganizmų funkcionavimu, nors manoma, kad korozijos pradžia susijusi su į aplinką patenkančių junginių rūgštėjimu ir SO<sub>2</sub> kiekio didėjimu atmosferoje. Literatūros šaltiniuose nurodomi du metalų korozijos tipai: vieną jų sukelia atmosferos dujos, kitą – mikroorganizmų išskiriami metabolitai. Tačiau jų griežtai atskirti neįmanoma. Bendrąją korozijos vyksmą lemia ne tik atmosferos dujos, bet ir vėjo nešamos oro masėse esančios dulkės ir įvairios kilmės taršos dalelės, mikroorganizmų pradai, drėgmė. Šis fonas kiekvienoje geografinėje zonoje yra skirtingas. Atmosferos užterštumas didelių miestų teritorijose lemia žemą kritulių pH. Šioje aplinkoje susikaupia daug gerai vandenyje tirpstančių sulfatų ir nitratų, žiemą padidėja chloridų kiekis dėl kelių barstymo druska, jūrinėje atmosferoje padidėja chloro koncentracija. Dažniausiai metalų korozija siejama su cheminiu atmosferos užterštumu, neatsižvelgiant į galimą mikroorganizmų poveikį.

Kuras ir kitos techninės paskirties skystos medžiagos yra laikomos didesnės ar mažesnės talpos rezervuaruose bei perduodamos įvairaus diametro vamzdžiais pagamintais iš įvairių plieno ir aliuminio lydinių, kurie eksploatacijos sąlygomis greit užsiteršia organika, kurioje pradeda vystytis mikroorganizmai skatinantys korozijos procesus metalinių junginių paviršiuje. Tai apsunkina įrenginių eksploataciją, trumpina jų naudojimo laiką, teršia laikomus produktus ir aplinką. Tai geras antropogeninio poveikio pavyzdys (Герасименко, 1987; Kikuchi, Serkumari, 2002).

Metalo paviršius yra patogus pagrindas mitosporinių grybų pradams prisitvirtinti. Pradžioje prisitvirtinęs grybas metalo paviršiaus struktūros ir sudėties nekeičia. Dažniausiai metalą grybai pradeda naudoti kaip mitybos šaltinį, įjungdami jį į grybų augimo ir aplinkoje vykstančius medžiagų apykaitos procesus. Kai kurių rūšių grybų galimybės augti ant metalo paviršiaus lemia jų išskiriami metabolitai, įgalinantys grybus adaptuotis prie naujų aplinkos ir mitybos sąlygų. Tokiais atvejais grybų organizme vyksta sudėtingi procesai, kurių metu

fermentinės sistemos pertvarkomos ir nukreipiamos specifinei veiklai vykdyti – asimiliuoti naujus elementus įjungiant juos į adaptacijos procesus. Duomenų apie atskirų rūšių mitosporinių grybų gebą adaptuotis prie metalų yra nedaug.

Lietuvoje korozinis atmosferos aktyvumas skirtinguose ūkinės veiklos ir klimato rajonuose pradėtas tirti tik 2001 metais. Atmosferos veiksnių ir mikroorganizmų poveikio koroziniams procesams teisingas įvertinimas yra teoriškai ir praktiškai svarbus ir būtinas ruošiant metalų koroziją slopinančias priemones. Gauta informacija šiuolaikinių poreikių netenkina, nes tyrimai yra gana sudėtingi, ilgalaikiai, be to, būtina kompleksiskai ištirti daugelį veiksnių. Vienas iš agresyvių veiksnių yra besikeičiančiomis aplinkos sąlygomis metalų paviršiuje funkcionuojantys mikroorganizmai. Juos veikia didėjanti aplinkos tarša, besikeičiantis ozono kiekis, saulės UV spinduliuotė, rūgštieji lietūs ir kiti veiksniai.

Šio darbo tikslas – išskirti ir identifikuoti mitosporinius grybus, gebančius kontaminuoti ir koroduoti plieną ir Al, ieškoti būdų metalų saugai padidinti, korozijos procesams ir ekonominiams nuostoliams bei aplinkos taršai sumažinti.

Siekiant tikslo numatomi spęsti uždaviniai:

1. Išskirti ir identifikuoti mitosporinius grybus aptinkamus ant plieno ir Al mėginių ilgą laiką (iki 2 metų) eksponuojamų įvairiomis atmosferos (kaimo ir miesto) sąlygomis;
2. Išskirti ir identifikuoti mitosporinius grybus aptinkamus ant koroduojančio plieno įrenginių, eksploatuojamų intensyvaus užterštumo sąlygomis;
3. Modelinėmis sąlygomis išaiškinti mitosporinius grybus, gebančius greitai kontaminuoti ir koroduoti plieno ir aliuminio mėginius organika užterštomis sąlygomis;
4. Įvertinti atrinktų grybų gebą pažeisti plieno ir aliuminio mėginių paviršių stabdyti prasidėjusios korozijos procesus;
5. Natūraliomis ir modelinėmis sąlygomis įvertinti taikomų ir kuriamų dangų atsparumą mitosporinių grybų poveikiui.

## 1. LITERATŪROS APŽVALGA.

### 1.1. Natūralus eksploatuojamų metalų užterštumas mitosporiniais grybais įvairiomis aplinkos sąlygomis

Eksplloatuojant metalų atmosferos sąlygomis jų paviršius intensyviai koroduoja. Atmosfera yra esminis metalinių įrenginių pažeidimo veiksnys, kurį sudaro kritulių, vėjo, temperatūros, saulės spinduliuotės ir kitų natūralių veiksnių visuma bei nuolat gamtoje vykstančių cheminių ir biocheminių procesų metabolitų poveikis (Beech et al., 2000; Beech, 2004; Ramanauskas et al., 2005). Gamtoje vykstantys procesai glaudžiai siejasi su mikroorganizmų veikla, nors apibūdinti jų poveikį aplinkai yra gana sunku (Domsch et al., 1980; Frisvad et al., 1988; Javaherdashti, 2008). Metalų korozija dažnai siejama su mikroorganizmų funkcionavimu, nors yra teiginių, kad korozijos pradžia susijusi su į aplinką patenkančių junginių rūgštėjimu ir SO<sub>2</sub> kiekio didėjimu atmosferoje (Крыленков и др., 2003).

Bendrajį korozijos vyksmą lemia ne tik atmosferos dujos, tiesioginė organinė tarša, bet ir vėjo nešamos oro masėse esančios dulkės ir įvairios kilmės taršos dalelės, mikroorganizmų pradai, drėgmė, temperatūra. Šis fonas kiekvienoje geografinėje zonoje yra skirtingas (Ковалб, Сидоренко, 1989; Leydraf, 1995; Lugauskas et al., 1997, 2008; Marchebois et al., 2002; Ramanauskas et al., 2005).

Gamtinėmis sąlygomis mitosporiniai grybai paprastai plinta su oro srovėmis arba tiesioginio sąlyčio būdu su būsimu substratu. Grybų pradai patekę į aplinką kur yra pakankamai drėgmės sudygsta. Pradžioje jie minta tuo kas yra dulkėse, vėliau pradeda maitintis medžiagos ar daikto, ant kurio būdamas sudaigina savo pradus paviršiuje esančiomis medžiagomis. Kuo tokiam substrate yra daugiau medžiagų, kurias grybas gali įsisavinti, tuo jis geriau auga ir vystosi. Micelio sąlyčio su daiktu paviršius didėja, mityba intensyvėja. Grybas sudaro vaisiakūnius, formuoja naują generaciją. Medžiaga, ant kurios įsikūrė grybas pradeda irti. Medžiagai yrant atsiranda nauji irimo metabolitai, kurie jungiasi su grybų išskirtais metabolitais. Taip susidaro palankios sąlygos grybams toliau plisti (Chistensen et al., 1999; Domsch et al., 1980; Frisvad, 1988; Helsen, Breme, 1998; Hughes, Poole 1989; Kikuchi, Streekumari, 2002).

Tais atvejais, kai lengvai įsisavinamų medžiagų nėra arba jų yra labai mažai, pastebimi grybų fiziologiniai pakitimai, dėl kurių jie gali įsisavinti gana įvairius sudėtingus

naujus substratus. Tokius, dažnai kitų organizmų neįveikiamus substratus grybai gali įsisavinti dėl tobulų fermentinių sistemų. Ekstremaliomis mitybos sąlygomis grybai labai kryptingai reaguoja į pakitusią aplinką. Jų organizme sustiprėja veikla tų fermentinių sistemų, kuriomis grybai pamažu adaptuojais prie pakitusios aplinkos gali ardyti sudėtingus junginius ir įsisavinti jų dalis bei išgyventi ir net daugintis. Jų įtaka sunkiai įsisavinamų medžiagų, tokių kaip metalai, destrukcijos procesuose yra mažai ištirta (Roberg 1998; Šulčius, 2006).

Ekstremaliomis sąlygomis, kurios susidaro grybų pradams patekus ant metalų ar ktų sunkiai įsisavinamų medžiagų paviršiaus, tarp atskirų rūšių mikroorganizmų užsimezga nauji tarpusavio ryšiai, todėl gali formotis laikinos bendrai funkcionuojančios mikroorganizmų asociacijos. Tokiomis aplinkybėmis gali lengvai adaptuotis ir išgyventi kiekviena į bendriją įeinanti mikroorganizmų rūšis. Šis procesas yra labai sudėtingas ir sąlygojamas daugybės išorės veiksnių, iš kurių labai svarbus substratas, ant kurio vyksta naujų, dažniausiai laikinų, funkciniais ryšiais susijusių mikroorganizmų bendrijų, kurios priimta vadinti mikrobinėmis asociacijomis formavimasis. Mikroorganizmų rūšių įvairovės ir tam tikrų mikroorganizmų rūšių adaptacinių savitumų ir mikrobinių asociacijų formavimasis ant naujų mitybinių substratų, visu pirma, metalų, tyrimų rezultatai gali būti mikrobinių bendrijų ir asociacijų susidarymo modelis. Funkciniai ryšiai tarp pavienių mikroorganizmų bendrijose gali suintensyvinti jų augimą ir vystymąsi, tuo būdu pagreitinti ar sulėtinti substrato ant kurio jie kartu vystosi, kolonizaciją ir irimą (Lugauskas ir kt., 1997).

Mikroskopiniai grybai gali kontaminuoti ir ardyti visas polimerines medžiagas. Tačiau kolonizavimo ir pažeidimo intensyvumas yra nevienodas. Tai priklauso nuo medžiagos ir mikroorganizmų aktyvumo. Apie mitosporinių grybų galimybes kontaminuoti, pažeisti arba apsaugoti metalus nuo korozijos duomenų yra nedaug, nors pastaruoju metu šie tyrimai pastebimai suintensyvėjo (Ковалб, Сидоренкоб, 1986; Marcus, Oudar, 2002; Juzeliūnas et al., 2006, 2007; Lugauskas et al., 2008), pasirodė keletas užsienio patentų, nurodančių galimybes panaudoti kai kuriuos mitosporinius grybus sporinių bakterijų, sukeliančių metalų koroziją, vystymuisi. Šiomis sąlygomis dažniausiai minimas *Penicillium*, *Aspergillus*, *Alternaria*, *Phoma*, *Gilmoniella*, *Gliocladium*, *Paecilomyces*, *Botrytis* genčių kai kurios rūšys bei gelsvai rausvas sterilus micelis (*Mycelia sterilia*). Minimas susiformavusios aktyvios grybų bendrijos (Boerema, Dorenbosch, 1973; Barton, 1976; Chistensen et al., 1999; Little, Stachle, 2001; Ramanauskas et al., 2005).



## 1.2. Grybų poveikis metalams

Gyvų organizmų ekologijos tyrimai paprastai vykdomi trimis lygiais: atskiro organizmo, populiacijos, susidedančios iš vienos rūšies individų ir bendrijos, susiformavusios iš kelių ar keliolikos skirtingų populiacijų. Tiriant individų ekologinius savitumus svarbu nustatyti kaip individą veikia abiotiniai ir biotiniai aplinkos veiksniai, o taip pat išaiškinti atskirų individų poveikį aplinkai. Tyrinėti mikroorganizmus populiacijų lygyje tokiaime substrate metodiniu požiūriu yra gana sunku, nes nėra galimybių populiacijos savitumus susieti su pagrindiniais aplinkos parametrais, kurie aplinkoje yra labai nepastovūs. Pagrindinis energijos, biologinių elementų ir kitų medžiagų apykaitos srautas aplinkoje vyksta bendrijos lygyje, tačiau visa tai susideda iš sudedamųjų aukščiau paminėtų dalių, kurias galima nagrinėti kaip rūšių funkcinės veiklos įvairovę, kurioje tarpusavio santykiai dar nėra tvirtai susiformavę ir nusistovėję ir bet kuriuo momentu gali būti stipriai paveikti aplinkos veiksnių ir atvirkščiai – lemti.

Mikroorganizmai ant metalų paviršiaus patenka iš atmosferos drauge su dulkėmis, žiedadulkėmis, cheminiais teršalais, kurie yra palankus substratas bakterijų ir mitosporinių grybų gyvybingumui ekstremaliomis sąlygomis palaikyti. Vienų mikroorganizmų pradai lietaus vandens, stipraus vėjo ir kitų aplinkos veiksnių nuo metalo paviršiaus greit pašalinami, kiti palengva adaptuojasi ir pradeda funkcionuoti, išskirti metabolitus ir sužadinti ar toliau veikti jau prasidėjusius korozijos procesus. Mikroorganizmų vystymąsi metalų paviršiuje lemia metalo savitumai, jo geba drėkti ir absorbuoti drėgmę iš aplinkos. Esminis veiksnys mikroorganizmų gyvybingumui palaikyti yra drėgmė. Skirtingi mikroorganizmai nevienodai reaguoja ir į vandens stygių. Mikroorganizmų išlikimą ekstremaliomis sąlygomis dažnai lemia drėgmę absorbuojančio sluoksnio susiformavimas metalų paviršiuje. Šis procesas savo ruožtu priklauso nuo metalo savybių ir tų aplinkos sąlygų, kuriomis šis procesas vyksta. Mikroorganizmų funkcionavimui didelę įtaką daro aplinkos teršalai. Todėl mikroorganizmų rūšių įvairovė ir gausa ant skirtingomis gamtinėmis sąlygomis eksponuojamų Fe, Al metalų paviršiaus pastebimai skyrėsi.

Metalų biokorozija yra jų irimas dėl sąveikos su aplinka. Teigiama, kad pasaulyje kas trisdešimt sekundžių sukoroduoja viena tona plieno. Korozijos nuostoliai kiekvienais metais didėja. Prieš dešimtmetį elektros perdavimo konstrukcijos buvo dengiamos 35 µm storio cinko

danga ir jos 50 metų būdavo apsaugotos nuo korozijos. Dabartiniu metu tokio pat storio cinko danga suyra jau per 10 metų.

Atmosfera yra gamtinių ir sintetinių polimerinių medžiagų, dangų, metalų ir jų lydinių pažeidimo ir destruktijos procesų esminis veiksnys (Te Barke, 1975). Atmosfera jungia įvairių veiksnių derinį, kurį sudaro krituliai, vėjas, aukštos ir žemos temperatūros, Saulės spinduliuotė ir kiti natūralūs aplinkos veiksniai bei juos papildantys taršos nuolat veikiami gamtoje vykstantys cheminiai ir biologiniai procesai. Gamtinėje aplinkoje vykstantys procesai glaudžiai siejasi su mikroorganizmų veikla, nors ją susekti ir nustatyti jos įtakos laipsnį yra gana sunku. Metalų korozija natūraliomis aplinkos sąlygomis yra taip pat tiesiogiai ar netiesiogiai susijusi su mikroorganizmų funkcionavimu. Tačiau korozijos procesų priežastingumo tyrimai dažnai siejami su veiksniais, skatinančiais rūgščios aplinkos susidarymą metalų paviršiuje. Tai paskatino praėjusiame amžiuje sparčiai didėjanti SO<sub>2</sub> koncentracija atmosferoje (Goudie, 2000). Negalima atskirai nagrinėti literatūros šaltiniuose dažniausiai nurodomas metalų korozijos priežastis, kurių viena yra atmosferos tarša, kita – mikroorganizmų išskiriami metabolitai. Gamtinėmis sąlygomis metalų paviršiai pasidengia skysčio plėvele, o reaguodami su vandeniu chloridais, sieros, azoto ir kitais junginiais metalus veikia destruktiviai. Tai stiprus korozinių procesų atsiradimo veiksnys. Tačiau bendrąjį korozijos vyksmo foną formuoja ne tik atmosferos dujos, bet ir ant metalų paviršiaus nusėdusios vėjo pernešamos oro masėse esančios dulkės, mikroorganizmų pradai, organinės dalelės. Šis fonas kiekvienoje geografinėje vietovėje yra skirtingas (Kabayashi, 2001). Atmosferos užterštumas didelių miestų teritorijoje nėra naujas reiškinys, tačiau kiekybiškas jo konstatavimas dažniausiai siejamas su cheminiu ir mechaniniu atmosferos užterštumu, nenagrinėjant mikroorganizmų veiksnių įtakos šiems procesams (Te Barke, 1975).

Lietuvoje sistemingi tyrimai, siekiantys nustatyti atskirų regionų atmosferos korozinį agresyvumą metalams, pradėti tik 2001 m., nors atmosferos veiksnių ir mikroorganizmų poveikio koroziniams procesams išaiškinimas yra teoriškai ir praktiškai svarbus uždavinys. Šiuo metu viso pasaulio mokslininkai atmosferoje vykstančius metalų korozijos procesus tiria mažiau, nei procesus, vykstančius metalų paviršiaus ir skysčio sąlyčio riboje (Beech, 2004; Characlis et al., 1990; Flemming, 1996; Gaylarde, Beech, 2004; Gaylarde, Videla, 1987), nors jau yra pastebėta, kad kritulių kiekiai atvirkščiai koreliuoja su cheminės taršos koncentracija juose, o jų kiekis ir cheminė sudėtis veikia metalų korozijos greitį. Nustatyta, kad drėgno

klimate sąlygomis po pastoge eksponuojami metalai labiau koroduoja, nei eksponuojami atviraime plote (Kabayashi, 2001; Roberg, 1998) ir kad šį skirtumą lemia lietaus vandens išplaunami korozijos produktai. Mokslinių tyrimų rezultatais paremtos informacijos apie įvairių rajonų atmosferos korozinį agresyvumą įvairiuose regionuose yra nedaug, nors dažnai dėl įvairių metalinių konstrukcijų intensyvios korozijos patiriama milijonais skaičiuojamų nuostolių. Metalų korozijos tyrimų laboratorijos sąlygomis rezultatai paaiškina atmosferos drėgmės ir dujų bendrą įtaką korozijos procesui eigai (Barton, 1976; Marcus, Oudar, 2002; Suresh, 1998; Szakalos, 2003). Mokslinių tyrimų, atliktų atmosferos sąlygomis, rezultatai įgalina nustatyti susidariusius ant tiriamų metalų paviršiaus korozijos produktus ir jų seką proceso eigoje (Ashcroft, Mermin, 1988; Helsen, Breme, 1998; Ratner et al., 1996). Tačiau išsamesnių duomenų apie atmosferinę koroziją, metalo ir atmosferos sąlyčio ribose yra nedaug, nes tyrimai yra gana sudėtingi ir reikalauja įvertinti daugelį veiksnių. Ieškant būdų padidinti metalų ir jų lydinių atsparumą atmosferos sąlygomis vykstančiai korozijai bei bandant prognozuoti jos agresyvumo pokyčius didėjant aplinkos taršai, keičiantis ozono kiekiui ir Saulės UV spinduliuotės aktyvumui tokie tyrimai būtini, nes išvardytos priežastys turi įtaką ir besikeičiančios aplinkos sąlygomis funkcionuojantiems mikroorganizmams.

Biokorozijos procesai metaliniuose paviršiuose yra susiję su mikroorganizmais, ar su jų medžiagų apykaitos produktais, apimant fermentus, organines ir neorganines rūgštis, taip pat kaip kintamus junginius tokius kaip amoniakas ar vandenilio sulfidas. Jie gali paveikti katodines ir anodines reakcijas, tokiu būdu keisdami elektrochemiškai metalų paviršių. Įvairūs biokorozijos mechanizmai, atspindėdami veikimo fiziologinę įvairovę, atliktą skirtingų mikroorganizmų tipų, yra identifikuoti, ir nesenas šitų mechanizmų supratimas yra suvoktas. Daug šiuolaikinių tyrimų koncentravosi ties mikroorganizmų daryta įtaka geležinių ir varinių lydinių korozijai. Pagalba studijuojant biokorojizą yra šiuolaikinės analitinės technikos: atominė jėgos mikroskopija, Auger elektronų spektroskopija, Rentgeno fotoelektronų spektroskopija ir Mössbauer spektroskopija, paviršiaus atspindžio spektroskopija (FTIR).

Natūraliose ir dirbtinėse aplinkose korozija įvyksta, kai medžiagos, padarytos iš gryną metalų ar jų lydinių, patiria cheminį pasikeitimą į jonizuotą formą. Korozija yra elektrocheminis procesas, susidedantis iš anodinių reakcijų, apimančių metalo oksidaciją (korozijos reakcija), ir katodinių reakcijų. Daug vadovėlių aptaria pagrindines korozijos sąvokas ir galima konsultuoti kitas detales (Borenstein, 1994; Shreir, 1963). Šitos reakcijos gali

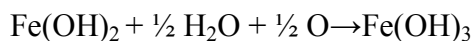
būti įtakojamos mikroorganizmų veiksmo, ypač kai organizmai yra glaudžiamame kontakte su metaliniu paviršiumi.

Nėra jokių oficialių duomenų apie biokorozijos žalą, bet svarbus parodymai įgyti iš atskirų kompanijų ar pramonės sektorių. Escom, Pietų Afrikos nacionalinė elektros energijos bendrovė, kuri aprūpina šalį 90 % elektros energija, aptiko mikroorganizmų įtakotą anglinio plieno biokoroziją faktiškai visose vandens sistemų aušinimo sistemose. Kainos dėl remonto ir prastovos yra milijonai dolerių kasmet (Flemming, 1996). Nuostoliai naftos ir dujų pramonėje yra taip pat svarbus (Jack et al., 1992), įvertinus, kad 34% korozijos nuostolių, patirtų vienos naftos kompanijos, buvo susieti su mikroorganizmais. 1950-aisiais, buvo įvertinta, kad dėl biokorozijos JAV buvo patirtiapytiksliai \$0,5-2 milijardai per metus. Buvo neseniai pranešta, kad biokorozijos pakenktiems magistraliniams dujotiekiams Jungtinėje Karalystėje, pakeitimo kainos buvo £250 milijonų per metus. Dažnai, finansiniai nuostoliai dėl įrangos pakenkimo apima biokorozija ir kylančiu bioužteršimu.

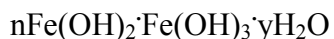
### 1.3. Metalų korozija

Metalų panaudojimas technikoje kiekvienais metais vis didėja. Rusijoje metalų fondas sudaro > 2 mljd. tonų, o tai susidaro ¼ viso pasaulio metalų fondo. Naudojami vis įvairesni ir retesni metalai, kurie atsparesni korozijai. Tačiau ir dabar pagrindinis metalas – geležis (plienas ir ketus). Tokia tendencija bus kelis šimtus metų. Tai nulemia keletas priežasčių: 1) didelės geležies rudų atsargos; 2) geležies gamybose technologijos paprastumas; 3) didelė gerų fizikinių ir cheminių savybių, leidžiančių gauti lydinius geležies pagrindu įvairovė (Šulčius, 2006).

Gamtinėmis sąlygomis naudojamas plienas ir įvairūs geležies lydiniai ypač lengvai koroduoja. Šį procesą dažniausiai sužadina oras: deguonis, drėgmė ir anglies dioksidas. Procesas vadinamas rūdijimu. Vandens, CO<sub>2</sub> ir oro veikiamos geležies ir lydinių paviršiuje susidaro purus FeO·nH<sub>2</sub>O (rūdžių sluoksnis). Vyksta anodinė reakcija, geležis tirpsta. Tirpimas vyksta greitai ir priklauso nuo aplinkos. Geležies tirpimo greitį riboja katodinės reakcijos, kurių greitis ženkliai lėtesnis: sparčiau jos vyksta rūgščiose terpėse, lėčiau šarminėse bei neutraliose. Pagal V. Skučą (2007) deaeruoame vandenyje kambario temperatūroje korozijos greitis yra 0,005 mm/metams, oksidacijos greitis priklauso nuo deguonies difuzijos greičio. Grynos Fe(OH)<sub>2</sub> yra baltas, bet dėl korozijos jo spalva kinta nuo žalios iki juodos. Realiomis sąlygomis geležies korozijos procesas vyksta tokiu būdu: hidratuotos geležies oksidas FeO·nH<sub>2</sub>O geležies paviršiuje sudaro sluoksnį, per kurį turi difunduoti deguonis. Išorinėje oksidinės plėvelės pusėje divalentės geležies oksidas oksiduojasi iki trivalentės geležies:



Tokiu būdu susidaro nuo oranžinės iki raudonos spalvos visiems gerai žinomos rūdys. Šie junginiai mažai tirpūs ir praktiškai nestabdo elektrocheminės korozijos. Rūdys susidaro koroziniame tirpale arti paviršiaus, todėl jų apsauginis veikimas silpnas. Pradžioje susidaro tirpus Fe(II) hidroksidas ir tik po to, kai jis oksiduojasi tirpalo tūryje, susidaro mažai tirpus Fe(III) oksidas. Atmosferinės korozijos atveju rūdys būna geriau sukibusios su paviršiumi ir turi šiokią tokią apsauginį poveikį, jos aprašomos tokia formule:



Pagal aplinką, kurioje vyksta, elektrocheminė korozija skirstoma į atmosferinę, jūrinę ir požeminę. Korozijos greitis priklauso nuo aplinkos ypatybių, pvz., oro užterštumo ir

drėgnumo, dirvos rūgštingumo, laidumo orui, drėgnumo ir jos elektrolito sudėties. Korozijos procesui nemažą reikšmę turi mikrobinė korozija, kurią sukelia aerobiniai mikroorganizmai (jei terpė pralaidi deguoniui) ir anaerobinės bakterijos (jei terpėje deguonies nėra) (Šulčius, 2006).

Pagal pobūdį korozija gali būti vietinė ir ištisinė (1 pav. a, b). Ištisinė tolygioji korozija pasireiškia tada, kai metalas vienodai koroduoja visame paviršiuje, o ištisinė netolygioji – kai įvairios metalo paviršiaus vietos koroduoja nevienodai. Vietinė korozija gali būti: opinė, tarpkristalinė, atrankinė, kavitacinė, kontaktinė ir plyšinė. Opinė (pitinginė) korozija (1 pav. c) gali atsirasti dėl nevienodos deguonies koncentracijos įvairiuose paviršiaus vietose. Opinė korozija vyksta po rūdžių ar kitu apnašų sluoksniu, tap pat tirpalo – oro perskyros riboje. Kadangi metalo paviršiuje, padengtame rūdimis ar kitais kietais korozijos produktais, deguonies koncentracija būna mažesnė negu virš švaraus ar plona plėvele padengto metalo paviršiaus, metalas po storais korozijos produktų sluoksniais tirpsta. Susidarę netirpūs korozijos produktai trukdo į susidariusią opą patekti  $\text{OH}^-$  jonams ir deguoniui, todėl giluminė korozija vyksta dar greičiau. Jei korozija pažeidžia palyginti mažus metalo paviršiaus plotelius, susidaro gilūs taškiniai (pitinginiai) pažeidimai. Jei pažeisti dideli ploteliai, kurie yra ne tokie gilūs, tai tokia korozija vadinama opine.



a



b



c



d

1 pav. **Atmosferinės metalų korozijos tipai užfiksuoti atliktų tyrimų objektuose:** a – vietinė; b – ištisinė; c – opinė, d - jūrinė

Labiausiai paplitusi korozijos rūšis yra atmosferinė, kurios greitis skirtingose vietose yra labai skirtingas. Atmosferinės korozijos intensyvumą lemia du veiksniai: santykinis oro drėgnis ir atmosferos sudėtis. Kuo labiau atmosfera užteršta, tuo agresyvesnė metalo paviršiuje susikondensavusi elektrolito plėvelė. Užterštoje atmosferoje dažnai yra sieros ir jos oksidų. Ištirpusi drėgmėje keturvalentė siera oksiduojasi iki šešiavalentės. Galutinis oksidacijos produktas – sieros rūgštis. Pagal agresyvumą atmosfera skirstoma į: jūrinę, pramoninę, tropinę, arktinę, miesto ir kaimo.

#### 1.4. Korozijos metu susidarantys metabolitai

Pagrindiniais kriterijais charakterizuojant mikroorganizmų rūšį ilgą laiką buvo: grynos kultūros, auginamos ant agarizuotų terpių, kolonijų formavimosi ypatumai, struktūra, pigmentacija ir morfologiniai požymiai, atspindintys rūšies grybų konidiogenezės pobūdį. Pastaraisiais metais juos papildė duomenys apie cheminius ir molekulinis biologinius požymius: baltymų kiekį ląstelėje, izofermentų sudėtį, ubichinonų (5-metil-2, 3-dimetoksi-1, 4-chinonų darinių) sąstatą, serologines savybes. Šiuo metu aprašant rūšį vis plačiau naudojami duomenys apie jai priklausančių taksonų gebą sintetinti įvairius antrinius metabolitus (Frisvad, et al., 1988; Frisvad, Samson 1990), kurių sudėtis yra būdinga tos pačios rūšies skirtingoms padermėms, išskirtoms iš nevienodos sudėties substratų (Flannigan et al. 2001). Vis svarbesnę reikšmę identifikuojant mitosporinius grybus užima molekuliniai – genetiniai metodai, įgalintys patikslinti rūšies identifikacijos tikslumą. Pavyzdžiui, patikslinti *Aspergillus* genties rūšių giminingumą galima panaudojant cytochrome – B geną (Wang et al. 1998). Šiais metodais gauti rezultatai ženkliai papildė duomenis, įgalinančius tiksliau apibūdinti kiekvienos rūšies mikroorganizmų ir populiacijos ekologinius savitumus ir įvertinti jų galią aplinkoje.

Tyrinėjant ant metalų aptiktus mitosporinius grybus dėmesys atkreipiamas į dažnai aptinkamus *Acremonium*, *Alternaria*, *Aspergillus*, *Chrysosporium*, *Cladosporium*, *Paecilomyces*, *Penicillium*, *Trichoderma* ir kitoms gentims priklausančių rūšių grybus, gebančius greit adaptuotis prie įvairių technikoje naudojamų substratų: metalų, dangų, tepalų, polimerinių medžiagų. Paminėti grybai produkuoja įvairias organines rūgštis, fermentus, antibiotikus, mikotoksinus, amino rūgštis ir daugelį kitų biologiškai vertingų medžiagų, todėl jie yra aktyvus ekologinės aplinkos komponentai.

Grybų fiziologinis aktyvumas ir metabolitų gausa suteikia jiems galimybes įsitvirtinti ant įvairių metalų: aliuminio, geležies, vario, nikelio bei kitų įvairių metalo lydinių (Juzeliūnas et al., 2005, 2006; Ramanauskas et al., 2005). Metalinių paviršių apaugimas grybo miceliu glaudžiai siejasi su elektrocheminiais procesais (Juzeliūnas et al., 2007; Milčinskis et al., 2007). Tiriant metalų apaugimą atviroje gamtinėje aplinkoje, pastebėta, kad, grybai intensyviausiai vystosi tose vietose, kur metalas susisiečia su vandeniu ir oru. Teigiama, kad plieno, aliuminio, titano lydinių elektrinius parametrus geba pabloginti kai kurių *Aspergillus*,



*Penicillium*, *Sporotrichum*, *Cladosporium*, *Paecilomyces* gentims priklausančių rūšių grybai (Коваль, Сидоренко, 1989).

Mikroorganizmų pradai, patekę ant metalo paviršiaus dažniausiai naudojami pastaruoju lyg prisitvirtinimo priemone. Tokiu atveju grybas metalo struktūros ir sudėties nekeičia. Kartais metalą grybai pradeda naudoti kaip mitybos šaltinį įjungdami jį į grybų augimo ir aplinkoje vykstančius medžiagų apykaitos procesus. Kai kurių rūšių grybų galimybes augti ant metalo paviršiaus lemia jų išskiriami metabolitai, įgalinantys grybus adaptuotis prie naujų aplinkos ir mitybos sąlygų. Tokiais atvejais grybų organizme vyksta sudėtingi procesai, kurių metu fermentinės sistemos pertvarkomos ir nukreipiamos specifinei veiklai vykdyti – asimiliuoti naujus elementus įjungiant juos į adaptacijos procesus. Duomenų apie atskirų rūšių mitosporinių grybų gebą adaptuotis prie metalų yra nedaug. Kiek plačiau tirta aviacinės paskirties aliuminio ir jo įvairių lydinių reakcija į mitosporinių grybų ir jų metabolitų poveikį (Герасименко, 1987).

Vienu iš požymių patvirtinančių, kad grybas patekęs ant metalo paviršiaus naudoja pastarąjį savo mitybos poreikiams tenkinti, yra metalo ar metalinio lydinio paviršinio sluoksnio sudėties kaita, kurios vyksmas priklauso nuo deguonies kiekio metale. Pastebėta, kad *Aspergillus niger* rūšies kolonijų formavimasis ir spalvą ženkliai priklauso nuo deguonies gausos, esančios metalo lydiniuose. Didėjant deguonies kiekiui vario lydinių paviršiuje stebimas pH mažėjimas, kuris ypač ryškus arčiau grybo augimo zonos, pirmuoju šio proceso laikotarpiu. Nustatyta, kad įvairių rūšių mikroorganizmai ant metalų ir jų lydinių auga nevienodai. Intensyviau vystosi ant metalų tie grybai, kurie išskirti iš organikos arba ja turtingų substratų. Žinoma, kad kiekvienos rūšies grybų vystymuisi reikalingas didesnis ar mažesnis organinių medžiagų kiekis.

Plieno ir ketaus korozijos metu vyksta oksidacijos dekarbonizacijos procesai, kuriuos didele dalimi lemia atmosfera ir jos užterštumo laipsnis. Oksidacijos proceso metu geležis sudaro FeO – vuistitus, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – magnetitus bei Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – hematitus. Kiekvienam iš šių oksidų būdingi saviti ypatumai: struktūra, laidumas ir kitos savybės. Dekarbonizacijos proceso metu metalas netenka anglies. Tai esminiai keičia metalo savybes, mažina tvirtumą, artina nuovargio ribą. Procesų eiga priklauso nuo atmosferos dujų ir metalo sudėties, temperatūros. Pavojingiausiais, šiuo požiūriu, laikomi atmosferoje esantys vandens garai, anglies dioksidas, deguonis, oras. Plieno ir ketaus tvirtumą smarkiai sumažina vandenilio įsiterpimas į jų vidų bei

šių metalų naudojimas amoniaku užterštoje aplinkoje. Šiuo atveju svarbiausios geležies lydinių savybės yra tankis ir vienodumas. Taikomos specialios metalų apdorojimo technologinės priemonės leidžiančios pašalinti vidinius įtempius, pagerinti struktūrą, sumažinti vandenilinių trapumą pašalinant iš technologinių terpių  $H_2S$ , fosforą, arseną, seleno junginius, cianidus. Pagrindinis metalų saugos nuo oksidacijos aukštose temperatūrose būdas yra metalų legiravimas, kai legiruojantis elementas lydinio paviršiuje sudaro apsauginio oksido, trukdančio pagrindinio metalo oksidaciją, sluoksnį, kartais teigiama, kad tokiomis sąlygomis susidaro mišrus oksidai, atsparesni korozijai negu atskiri jų komponentų oksidai.

Apsaugai dažnai naudojamos difuzinės dangos, kurioms būdinga stipri adhezija su metalu ir pagrindu. Šios dangos dengiamos cheminiu būdu bei įvairiais užpurškimo metodais (liepsnos, plazmos, detonaciniu). Pastaruoju metu plačiai naudojami elektroniniai – spinduliniai dengimo vakuume ir cheminių elementų užpurškimo būdai naudojant elektroninius ir magnetinius laukus.

Daugelis metalinių konstrukcijų yra veikiamos šilto ir šalto vandens: vamzdžiai, vandens aušinimo sistemos, šilumokaičiai ir kt. Korozijai vandens aplinkoje turi įtakos vandens tipas: gėlas ar sūrus jūros vanduo. Labiausiai vandens aktyvumą lemia ištirpusio jame deguonies koncentracija. Pažymėtina, kad didinant vandens temperatūrą deguonies tirpumas vandenyje mažėja ir verdančiame vandenyje prilygsta  $0,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Svarbus korozijos veiksnys vandens pH. Rūgščioje terpėje  $<4$  net ir nesant deguonies plienas koroduoja, čia oksidatoriumi tampa  $H^+$ . Vandens pašarminimas ir karbonizacija jo korozinį aktyvumą pastebimai sumažina, o  $SO_4^{-2}$  ir  $Cl^-$  jonų koncentracija – padidina, nors šie jonai sumažina deguonies tirpumą vandenyje, o tuo pačiu lėtina korozijos procesą greitį.

Baltijos jūros vandenyje druskų jonų koncentracija yra nedidelė tesiekia 0,2 – 0,5 % (masės), tuo metu kai Viduržemio jūroje šis rodiklis siekia 3,7 – 3,9 %.  $Cl^-$  jonų koncentracija Baltijos jūroje ties Lietuvos pakrante siekia iki  $5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Korozijos eigą veikia šviesos pralaidumas ir mikroorganizmų veikla metalo paviršiuje. Šie dydžiai jūros bangų pastoviai vilgomų metalinių sijų paviršiuje nuolat kinta, tai lemia metalo oksidacijos eigą, vykstančią po molekulinio iki 10 nm storio drėgmės sluoksnėliu, kuris storėja didėjant drėgnei ir tampa elektrolitu. Prasideda metalo taip vadinamosios “drėgnosios” korozijos vyksmas. Paprastai ši elektrocheminė korozija vyksta esant 50 – 70 % santykinei oro drėgmei.

Plieno korozijos greitį didina ir sukelia korozinius įtrūkimus jo paviršiuje vandenilio sulfido (H<sub>2</sub>S) dujos, azoto oksidai (NO<sub>3</sub>), vandenilio chlorido dujos (HCl), anglies dioksidas (CO<sub>2</sub>). Dujinių teršalų poveikis metalų korozijai priklauso nuo jų koncentracijos atmosferoje ir drėgmės plėvelėje, oro drėgnumo ir kitų sąlygų. Lietus ir sniegas nusodina ir adsorbuoja dalį atmosferoje esančių dujų – teršalų ir kietų dalelių užteršdami aplinką. Kietąsias oro daleles sudaro dirvos dalelės, smėlis, uolienu atplaišėlės, natrio chloridinės ir silikatinės druskos, kietosios dalelės atsiradusios deginant įvairias kuro rūšis, cemento, trašų gamybos metu, įvairios kilmės ir sudėties organinių medžiagų dalelės, augalų žiedadulkės, mikroorganizmų sporos, konidijos ir kiti dariniai, kurie plieno ir kitų metalų korozijos procesus gali veikti tiesioginiu būdu arba tapti drėgmės koncentracijos centrais. Svarbiausiais aplinkos taršos šaltiniais tenka laikyti: pramoninę gamybą, kuro deginimą, automobilių transportą, biomasės utilizavimą, dirvos erozinius procesus.

Lietuvoje pagrindiniais teršalų emisijos į atmosferą šaltiniais laikomi mobilūs teršėjai: autotransportas, žemės ūkis, statybos, geležinkelis, civilinė aviacija, pramonė, energetika. Miestų oro būklę lemia vietinių ir stacionarių transporto priemonių emisijos. Atmosferos oro tarša paprastai nustatoma matuojant kenksmingų priemaišų koncentraciją ore ir ją lyginant su higieniniais normatyvais. Lietuvos miestų oras labiausiai užterštas NO<sub>2</sub>, kurio koncentracija didžiuosiuose miestuose dažnai viršija leistinas normas (=0,04 mg·m<sup>-3</sup>). Tai yra dėl intensyvaus automobilių eismo, energetikos ir pramonės įmonių emisijos. Vilniuje šis rodiklis turi tendenciją didėti.

Sieros dioksido koncentracija didžiųjų miestų atmosferos ore neviršija leistinų normų, o kaip jau buvo minėta SO<sub>2</sub> ir NO<sub>2</sub> emisija lemia aplinkos rūgštėjimo procesus. Lietuvoje atlikti tyrimai parodė, kad didžiausias sieros junginių kiekis į Lietuvą vėjų atnešamas iš Vokietijos (apie 30 %) ir Lenkijos (21 %). Vietiniai sieros junginių šaltiniai sudaro tik apie 20 % srauto į žemės paviršių.

Iš skystųjų ir kietųjų dalelių pakitusių ore sudaryti aerozoliai dažniausiai yra antropogeninės kilmės. Jie gali būti ore ilgą laiką (5 – 10 d.) ir su oro masėmis keliauti šimtus ir tūkstančius kilometrų, priklausomai nuo atmosferos cheminės sudėties ir meteorologinių sąlygų. Apie 65 % aerozolių masės sudaro vandenyje tirpūs sulfato, nitrato, chlorido, natrio, amonio, kalio, kalcio ir magnio jonai.

Viena iš plieno ir kitų metalų korozijos priežasčių Lietuvoje yra rūgštūs lietūs, susidarantys iš sieros ir azoto junginių. Vidutinė kritulių pH vertė Vilniuje 4,18, Palangoje – 4,12, bendrai Lietuvoje - 4,3 – 4,6.

Įvairaus pavidalo nitro junginiai ( $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_4$ ,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_5$ ) adsorbuojasi metalo paviršiuje esančioje vandens plėvelėje ir redukuojasi bei tampa katodinių ir anodinių reakcijų, vykstančių korozijos metu, stimulatoriais.

Pastebėta, kad plieno ir kitų metalų koroziją aktyvina jūrų druskų aerosoliai. Čia druskų aerosoliai nusėda metalų paviršiuje ir susidaro polimolekulinės elektrolito plėvelės, įvyksta cheminė hidratuotų anijonų sąveika su metalų paviršių pasivuojančia oksidų plėvele. Rezultatas – susidaro tirpūs kompleksiniai junginiai, metalo paviršius depasyvuojasi, tampa koroziskai aktyvus. Labai aktyvus yra  $Cl^-$ , todėl netoli jūros esančiose vietovėse plieno ir kitų techninių metalų atsparumas korozijai ženkliai sumažėja.

Vadovaujantis paminėtais samprotavimais ir žiniomis buvo užsibrėžta ištirti mitosporinių grybų poveikį įvairiomis sąlygomis eksploatuojamo plieno korozijos procesų eigai ir aplinkai, kurioje šis procesas vyksta.

## 1.5. Taikomos apsaugos priemonės ir naujų paieškos

Plačiausiai žinomi penki metalų korozijos greičio lėtinimo būdai: racionalus konstravimas, medžiagų parinkimas, supančios aplinkos sąlygų kontrolė, elektrocheminė sauga ir dangos.

Kai pliene be esamų priemaišų specialiai dedamos papildomos priemaišos esamoms savybėms sustiprinti arba suteikti naujas, jos vadinamos modifikatoriais. Legiruotame pliene be Fe, C ir nuolatinių priemaišų yra lydymo metu pridėtų legiruojančių priedų. Plienas, kurio sudėtyje yra mažiau kaip 5 % legiruojančių priedų, vadinamas **mažai legiruotu**, jei 5-10 % - **vidutiniškai legiruotu**, jei > 10 % - **gausiai legiruotu**. Legiruotas plienas yra brangesnis, sunkiau apdirbamas ir trapesnis už anglinį plieną. Metalai legiruojami kitais metalais ir nemetalais. Legiruojančių priedų poveikis įvairus. Vieni jų lydinio paviršiuje sudaro apsauginę korozijos produktų plėvelę, kiti mažina katodinių arba anodinių plotelių aktyvumą. Legiruojančio komponento jonai patenka į metalo oksido gardelę ir pakeičia joje jonų arba atomų difuzijos greitį. Legiruojančių komponentų oksidai lydinio paviršiuje sudaro apsauginį sluoksnį, lėtinantį metalo oksidacijos procesą, arba su pagrindiniu metalu sudaro dvigubus mišrius oksidus, kuriems būdingos antikorozinės savybės. Pavyzdžiui, plienas legiruojamas chromu arba siliciu. Legiravimas yra pagrindinis saugos nuo dujinės korozijos būdas. Pagrindinis komponentas, saugantis plieną nuo oksidacijos didelėse temperatūrose, yra chromas.

Metalų apsaugai nuo agresyvio aplinkos naudojamos dangos, kurių efektyvumas priklauso nuo gaminio, konstrukcijos eksploatacijos sąlygų. Naudojamos metalinės (plakiruotos, aplydytos, metalizuotos, termodifuzinės, cheminės, galvanosteginės), metalų (fosfatinės, oksidinės, didelės lydymosi temperatūros), organinės (gumos, dervų, dažų, lakų, tepalų), neorganinės (keramika, emalės, metalinės – keraminės, cementinės) dangos. Plačiau daugelio minėtų dangų panaudojimą riboja didelės kainos.

Apsauginės metalinės dangos izoluoja metalą nuo agresyvios aplinkos. Pavyzdžiui, automobilių pramonėje plieno apsaugai naudojamos įvairios dangos: metalinės (cinkas; jo lydiniai su Ni, Fe ir kitais metalais, aliuminis), nemetalinės (gruntas, fosfatinės plėvelės) ir dažai. Metalinės dangos skirstomos į anodines ir katodines. Anodinės dangos gaunamos metalinį gaminį padengus aktyvesniu (turinčiu mažesnę potencialą) metalu. Jos saugo metalą

mechaniškai, izoliuodamos jį nuo agresyvios aplinkos, ir elektrochemiškai – pažeidus dangą, koroduoja aktyvesnis, t.y. dangą sudarantis, metalas. Pavyzdžiui, pažeidus cinko dangą plieno paviršiuje, koroduoja cinkas, o plienas nekoroduoja. Plieno anodinei dangai gauti naudojamas cinkas, kadmio ir manganas.

Cinko dangų korozijos įvairiose terpėse greičiai nevienodi.

Cinkas plieną nuo korozijos saugo tik kai temperatūra yra ne didesnė kaip 50 °C. Didesnėse temperatūrose (~60°C) cinko ir plieno elektrodų potencialai nežymiai skiriasi ir cinko potencialas tampa elektroneigiamesniu nei plieno potencialas. Todėl karšto vandens vamzdinai gaminami tik iš plieno. Tokiomis sąlygomis cinkui būdingos korozijai atsparių dangų, o ne protektorinių dangų savybės. Esant tokioms vandens temperatūroms cinko dangą lemia pitingų atsiradimą plieno paviršiuje.

Kadmio dangoms būdingos geresnės nei cinko dangų dekoratyvinės savybės, bet jos brangesnės, mažai atsparios atmosferinei korozijai.

Pastaruoju metu vis plačiau naudojamos mangano ir jo lydinių dangos. Cinko anodinės dangos brangios, bet to cinkas deficitinis metalas. Tuo tarpu manganas nėra deficitinis: jo atsargos žemės plutoje ~7 kartus didesnės nei cinko. KTU Bendrosios chemijos katedroje sukurta anodinių mangano dangų elektronusodinimo technologija.

Katodinės dangos gaunamos dengiant metalą mažiau aktyviu (didesnio potencialo) metalu. Katodinės dangos metalą apsaugo tik mechaniškai. Jas pažeidus, koroduoja metalas-pagrindas. Katodinės dangos plieno paviršiuje gaunamos jį dengiant nikeliu, chromu, sidabru, alavu, variu. Šiuo metu naudojamos kombinuotos, t.y. sluoksniuotos, dangos metalą dengiant keliais sluoksniais. Pavyzdžiui, plienas dengiamas variu (apsauginė danga), po to nikeliu (dekoratyvinė danga) ir pagaliau chromu.

Šiuolaikinės naujų medžiagų gamybos technologijos kelia vis didesnius reikavimus plieninių gaminių apsaugai nuo korozijos. Daugiau kaip 50 % visų praktikoje naudojamų apsauginių dangų sudaro dangos cinko pagrindu. Tai gali būti polimerinės dangos su ideliu (iki 90 %) metalinio cinko miltelių užpildo kiekiu, imersinės dangos, gaunamos iš lydalu, dangos, formuojamos vakuuminiu užgarinimo būdu ar įprastos elektrolitinės dangos. Šios dangos dėl mažo storio ir didesnio, palyginti su kitų metalų dangomis, korozinio atsparumo taikomos bene plačiausiai. Cinkavimo procesų populiarumą ir mokslinių tyrimų svarbą rodo tai, kad nuo 1972 iki 2001 metų cinkavimo technologijoms JAV buvo išduota ~200 patentų. Cinko dangos

pasirenkamos ir dėl jų technologijų pigumo bei cinko gebėjimo suteikti plienui katodine apsaugą. Paties cinko korozijos greitis neagresyviose terpėse mažas, nes ją stabdo metalo paviršiuje susidariusio korozijos produkto pasyvus sluoksnis. Siekiant dar labiau apsaugoti cinko dangas nuo aplinkos poveikio ir suteikti gaminiui dekoratyvinę išvaizdą, jos dengiamos konversinėmis dangomis (Ščit, 2008).

Skelbiama, kad apie 40 – 50 % medžiagų pažeidimų aplinkoje yra susiję su mikroorganizmų veikla, o naftos pramonėje šis skaičius siekia iki 77 % (Крыленков и др., 2003). Tokių pažeidimų dydį lemia aplinkos sąlygos. Mikroorganizmų sukelti medžiagų destruktijos procesai vyksta įvairiuose objektuose (Diaz-Ballote, Ramanauskas, 1999; Huang et al., 2006). Mikroorganizmai gadina skirtingas objektų detales, esančias jų viduje bei išorėje, konstrukcines ir funkcines (Helsen, Breme, 1998; Beech, 2004; Li et al., 2004). Nuo mikroorganizmų veiklos neapsaugoti komunaliniai tinklai, įvairūs tuneliai, požeminės perėjos, kolektoriai, mediniai, mūriniai, metaliniai ir daugiakomponentiniai statiniai bei įrenginiai, geležinkeliai ir kitos transporto priemonės (Hughes, Poole, 1989; Roberg, 1998; Marcus, Oudar, 2002). Mikroorganizmų veikla priklauso nuo jų biologinės įvairovės aplinkoje, jų veiklos specifiškumo ir gebos prisitaikyti prie ekstremalių gamtos sąlygų ir sudėties tų neįprastų substratų, kuriuos sudaro mikroorganizmų kontaminuotas objektas kartu su aplinka (Ramanauskas et al., 1998; 2000; 2005; Narkevičius et al., 2003). Techninius objektus pažeidžia bakterijos, mitosporiniai grybai ir kiti biotai bei jų bendrijos. Jų veiklos produktai (rūgštys, šarmai, fermentai ir daugelis kitų agresyvių cheminių junginių) greit pradeda kontaktuoti su veikiamo objekto sudedamųjų medžiagų komponentais, susidaro nauji cheminiai junginiai, kurie įsijungia į irimo procesus, greitina tolimesnius, gilesnius ir įvairesnius procesus (Barton, 1976; Kyung-Keun Lee et al., 2007; Lichušina et al., 2008). Tenka prisiminti, kad mažiems mikroorganizmams būdingos palyginti didelės paviršinio kontakto su aplinka galimybės, lemiančios jų destruktijos galią. Dauguma mikroorganizmų gamtinėmis sąlygomis gali išgyventi ilgą laiką anabiozės būklėje ir pereiti į aktyvią veiklą tik tada, kai aplinkos santykinė drėgmė pasiekia 60 %, o substrato (konstrukcijų, sienų ir kt.) viršija 50 %. Tokiomis sąlygomis jų veikla tampa agresyviu destruktiviu veiksmu, galinčiu pažeisti metalines konstrukcijas ir kitos cheminės sudėties detales ir sudaryti pavojų žmonių ir kitų biotų sveikatai. Medžiagų mikrobiologines pažeidas skatina aplinkos temperatūros kaita bei užterštumas azoto junginiais, siera, anglies dvideginiu, monoksidu, chloridais, suodžiais,

kuriuos pradžioje mikroorganizmai naudoja savo mitybai (Domsch et al., 1980; Marcus, Oudar, 2002; Hughes, Poole, 1989; Lugauskas et al., 2002).

Intensyviai ieškoma priemonių mikroorganizmų sukeliams pažaidoms riboti, stabilizuoti arba visiškai sustabdyti (Игнатъев, Михайлова, 1987). Mikroorganizmų pažeistų metalinių konstrukcijų ar įrengimų paviršiai supleišėja, atsisluoksniuoja, ženkliai sumažėja jų tvirtumas, sutrumpėja naudojimo laikas. Tokiomis sąlygomis ant metalų aptinkami besivystantys mitosporiniai grybai, kurių gausa ant metalų paviršiaus dažnai lemia korozijos eigą ir intensyvumą (Yang et al., 1996). Metalų apsauga nuo mikroorganizmų pažaidos plačiai naudojamos polimerinės dangos. Šiuo metu daug dėmesio skiriama cinko polimerinėms dangoms, kurios plačiai naudojamos automobilių pramonėje, geležinkelių transporto priemonių, stambiagabaritinių statinių, tiltų ir kitų iš plieno gaminamų objektų apsaugai nuo korozijos ir mechaninių pažaidų (Kikuchi, Streekumari, 2002; Marchebois et al., 2002; Tunc Taken, 2006). Šios dangos sudarytos iš metalinio cinko ir polimero mišinio, kuris saugo pagrindą nuo korozijos, kaip ir galvaninio cinkavimo būdu (anodiškai) gauta cinko danga. Tinkas, kurio preparate yra daugiau nei 95 %, sąveikauja su metalo paviršiumi sudarydamas vienalytę apsauginę plevelę (Marchebois et al., 2004; Jagtap et al., 2007).



## 2. TYRIMO SĄLYGOS, OBJEKTAI IR METODAI

Pateikiamas darbas atliktas Fizinių ir technologijos mokslų centre Medžiagotyros ir korozijos skyriuje. Plieno (Fe) ir Al plokštelės buvo eksponuojamos skirtingomis ekologinėmis klimato sąlygomis specialiai įrengtose aikštelėse: kaimo zonoje – buvusioje Chemijos instituto lauko tyrimų stotyje - Kulionių kaimas, Molėtų rajonas; pajūrio zonoje - ant Baltijos jūros kranto, buvusioje Fizikos instituto eksperimentinėje bazėje – Neringa, Preila; miesto zonoje - buvusi Chemijos instituto eksperimentinė bazė, Vilnius, Visoriai.

Korozijos tyrimų aikštelės buvo įrengtos laikantis ISO 9223, 8565 standartų reikalavimų (1992). Metalinės 10 x 15 cm dydžio ir 1–3 mm storio plokštelės, pagamintos iš skirtingų metalų (plieno ir Al), buvo eksponuotos ant į pietus orientuotų metalinių stendų, išdėsčius jas 45° kampu horizontaliai. Kiekvienoje tyrimo stotyje eksponuota po penkiolika kiekvieno metalo plokštelių. Plokštelės prieš eksponuojant buvo nuplautos organiniais tirpikliais.

Mikroorganizmai buvo išskirti nuo metalinių plokštelių po 3, 6 ir 9 mėnesių, toliau po 1, 1,5 ir 2 metų ekspozicijos tyrimo stotyse ir iš surinkto kritulių vandens per ekspozicijos laiką kontaktavusio su metalinių plokštelių paviršiumi. Mikroorganizmai nuo plokštelių paviršiaus ant agarizuotų mitybinių terpių (alaus misos mitosporiniams grybams ir mėsos peptono agaru bakterijoms) perkelti sterilia metaline kilpele. Mikroorganizmai, esantys kritulių vandenyje, buvo tiriami standartiniais metodais, gaminant suspensijas (Mirčink, 1988). Mikroorganizmai pasėliai auginti termostate  $25 \pm 2$  °C temperatūroje. Mitosporiniai grybai buvo išgryninti iki monokultūrų ir vėliau identifikuoti atsižvelgiant į jų morfologinius ir fiziologinius požymius. Identifikuojant vadovautasi įvairiais apibūdinimais (Boerema, Dorenbosch, 1973; Carmichael et al., 1980; Chistensen et al., 1999; Domsch et al., 1980; Ellis, 1971, 1976; Gams, 1971; Hansworth et al., 1995; Jesenka, Piečkova, 1995; Klich, 2002; Lugauskas ir kt., 1987, 1997, 2002; Milko, 1974; Nelson et al., 1993; Pitt, 1979; Ramirez, 1982; Raper et al., 1965; Raper, Thom, 1949).

Atmosferinės korozijos tyrimų metu metalų paviršiaus drėkinimo laikas ( $t_e$ ) buvo nustatomas naudojant specialius drėgnomačius (Leydraf, 1995), arba apskaičiuojamas remiantis santykinės oro drėgmės matavimo rezultatais. Abu šie  $t_e$  nustatymo metodai turi trūkumų, todėl norint jų išvengti šių korozijos procesų tyrimo metu buvo panaudoti Chemijos

institute sukurti drėgmės matavimo prietaisai, kurių laidininkai buvo tie patys klimato stotyse eksponuojami metalai. Prieš pradėdant metalines plokšteles eksponuoti tyrimų stotyse šie prietaisai buvo sukalibruoti 100% drėgno ir sauso oro sąlygomis.

Kiekvieną savaitę atmosferos oro ir kritulių ėminiai buvo paimti tyrimų vietovėse. Paimtuose oro mėginiuose nustatytos sieros dioksido (dujos), sulfatų, nitratų, amonio (aerozolinės dalelės) koncentracijos. Teršalų koncentravimui iš oro naudoti celiulioziniai WHATMAN 40 filtrai. Prieš naudojant sieros dioksido koncentravimui iš atmosferos filtrai cheminėje laboratorijoje švaraus oro kameroje buvo impregnuoti šarmu.

Sieros dioksido, sulfatų ir nitratų koncentracijos vandeniniuose eliuatuose tirtos chromatografu DIONEX 2010I taikant jonų mainų reakcijų metodą. Amonio jonų koncentracija nustatyta indofenoliniu metodu nenutrūkstamo srauto analizatoriumi CONTIFLO. Anijonų (sulfatų, nitratų ir chloridų) koncentracijoms kritulių vandenyje matuoti naudotas jonų mainų chromatografas DIONEX 2010I (kolonėlės AG4A-SC ir AS4A-SC). Atmosferos kritulių bandiniai rinkti ir pagrindinių cheminių teršalų koncentracijos juose tirtos pagal EMEP bei WMO/GAW rekomendacijas.

Metalinės plokštelės po eksponavimo atmosferos sąlygomis buvo tirtos optinės ir elektroninės mikroskopijos metodais. Tolimesniems mikologiniams tyrimams atrinkti 5 rūšių mitosporiniai grybai išskirti nuo metalų eksponuojamų natūraliomis gamtinėmis sąlygomis ir kuriems būdingi tokie biologiniai savitumai:

1. *Chrysosporium merdarium* (Link ex Grev.) J.W.Carmich, *Syn. Sporotrichum merdarium* Link ex. Grev. ir daugelis kitų. Aptinkami dirvožemyje ant augalinių liekanų, techninių medžiagų, epoksidinių kliju, aromatinių poliamidų, polimetafenilenizo ftalamidų, SiO<sub>2</sub> su bakelitine derva, poliamidų, fluoro junginių ir kitų substratų. Rūšies grybai aktyviai ardo pektiną, chitiną, baltymus. Optimali augimo temperatūra 20°C, minimali – 7°C, maksimali apie 37°C. Substratą dažnai nudažo geltona spalva, literatūros šaltiniuose užsimenama, kad rūšies grybai patekę ant kai kurių substratų gausiai gamina citrininę (antimicinas, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>), priklausantį benzopireno anglies rūgšties medžiagų grupei, kuris yra nervinio ir vėžinio poveikio mikotoksinas.

2. *Penicillium cyclopium* Westling – rūšies mitosporiniai grybai auga greitai per 10 dienų kolonijos pasiekia 4,5 – 5 cm skersmenį, paplitę visų kontinentų dirvožemyje, ant augalų liekanų, medžių, medienos, augalų rizosferoje, ypač jų gausu augalų halofitų šaknyne zonoje.

Aktyviai ardo lignino ir celiuliozės turtingus substratus, aptinkami ant įvairių polimerinių medžiagų, geba ardyti taninus. Aktyviai produkuoja organines rūgštis (ciklopiazono, penicilo, puberulo, puberulinė ir kitos), kurios įgalina juos vystytis ant metalų ir juos koroduoti. Vystosi įvairaus rūgštingumo substratuose (nuo pH 2.0 iki 10.0), osmofilai, geriausiai vystosi kai aplinkoje yra 81 – 84% drėgmės. Į aplinką išskiria daugybę antrinių metabolitų, kurie identifikuojami kaip toksinai. Rūšies mitosporiniai grybai dažnai aptinkami gyvenamosiose ir darbo patalpose, todėl yra potencialūs respiratorinių ir alerginių ligų sukėlėjai.

3. *Arthrinium phaeospermum* (Corda) M.B.Ellis (*Syn. Papularia sphaerosperma* (Pers. ex Gray) Höhn). Rūšies grybai yra plačiai paplitę visame pasauly ant augalų liekanų, dirvožemiuose, dažnai ant kitų gamtinės ir sintetinės kilmės substratų. Optimali augimo temperatūra apie 20 °C, minimali – apie 8°C, maksimali apie 30°C. Geba produkuoti kai kurias specifiskas medžiagas, pavyzdžiui, tetrahidroantrakvinono pigmentą, sukcinio rūgštį, ergosterolį, fenolinį kompaundą, antibiotiniu aktyvumu pasižyminčią  $\alpha$ -threo- $\beta$ -hidroksiasparto rūgštį ir kt. Sintetina ir išskiria į aplinką tetrahidroantrakvinoninį pigmentą bostuciną, kuris priskiriamas antriniams metabolitams, artimiems altersolanolams.

4. *Cladosporium herbarum* (Pers.) Link ex. Gray – paplitę visuose kontinentuose ant įvairių substratų, labai atsparūs išorės veiksniams, gali funkcionuoti ekstremaliomis sąlygomis, trūkstant šviesos, maisto, veikiant cheminėms medžiagoms ir kitiems nepalankiems veiksniams. Optimali augimo temperatūra apie 22°C, minimali apie 0°C, maksimali – apie 35°C, sporos išlieka gyvybingos – aukštesnėje kaip 60°C. Nesunkiai adaptuojasi prie druskingos aplinkos, aktyviai utilizuoja pektiną, celiuliozę, ligniną, dervas, gumas ir daugelį kitų junginių. Rūšies grybai labai įvairūs tiek morfologiniu, tiek funkcinio požiūriu. Šie grybai naudojami biotechnologijoje steroidiniams preparatams (pregnenolonui ir progesteronui) ir alergenams gaminti.

5. *Aspergillus niger* Tiegh. – kolonijos formuojasi greitai, sintetina ir išskiria į aplinką labai daug įvairių metabolitų, funkcinė veikla savita, įgalinanti įsisavinti įvairius substratus ir plačiai paplisti aplinkoje. Aktyviai gamina įvairias rūgštis: kojo, oksalo, fenilacto, indolilacto, dihidroksibenzenkarboksirūgštį, glutakono, 4-hidroksimandolo rūgštį ir daugelį kitų. Pažymėtina šių grybų savybė detoksikuoti kitų šios genties grybų sintetinamus toksinus – aflatoksinus, kartu nurodyta, kad daugelis grybo padermių yra toksiški šiltakraujams, dažni

žmogaus, gyvūnų ir paukščių mikozių sukėlėjai. Gerai auga ir vystosi 35°C ir aukštesnės temperatūros sąlygomis.

Grybų ir metalų sąlytis buvo tiriamas tokia tvarka: metalo (Fe ir Al) plokštelės buvo dedamos į Petri lėkšteles su agarizuota salyklo ekstrakto terpe, į kurią, bakterijų auginimui apriboti, įdėta chloramfenikolio (50 mg l<sup>-1</sup>). Po to į lėkšteles su metalais buvo sėjami aukščiau išvardintų 5 rūšių grybai (1. *Chrysosporium merdarium* (Ch<sub>1</sub>), 2. *Penicillium cyclopium* (P<sub>2</sub>), 3. *Arthrimum phaeospermum* (Arth<sub>3</sub>), 4. *Cladosporium herbarum* (C<sub>4</sub>), 5. *Aspergillus niger* (An<sub>5</sub>), 6. K<sub>1</sub> – metalas laikytas paprastomis kambario temperatūros ir drėgmės sąlygomis, grybais nekrėstas. 7. Terpė su metalo plokštelėmis neužkrėsta grybais (kontrolė - K<sub>2</sub>).

Petri lėkštelės su metalu ir grybais buvo laikomos termostate 26±2 °C temperatūroje. Grybų augimo intensyvumas, metalo oksidacija ir paviršiaus kaita buvo vertinama po 15 ir 30 parų. Grybų augimo ir vystymosi intensyvumas buvo vertinamas vizualiai ir naudojant šviesinį mikroskopą MBC-10, pakitimai vertinami naudojant 5 balų schemą:

- 1 balas\*** – vizualiai augimas nepastebimas, nežymus – stebimas tik pro mikroskopą
- 2 balai** – grybo micelis driekiasi metalo paviršiumi, šakojasi, žiūrint pro mikroskopą stebima konidijų susidarymo pradžia
- 3 balai** – vizualiai stebimas grybų augimas, pro mikroskopą, ryški konidijų susidarymo eiga
- 4 balai** – grybiena padengusi apie 25 % metalo plokštelės paviršiaus
- 5 balai** - grybiena padengusi 50 % plokštelės paviršiaus, stebima sporuliacija

\*balas = pažaidos įvertis pagal Lietuvos standartą (LST EN ISO 10289) Metalinių ir kitų neorganinių dangų ant metalinio pagrindo korozijos tyrimų metodai. Pavyzdžių ir gaminių, patikrintų korozijos tyrimais, įvertinimas. 23 p.; Lugauskas ir kt., 2008.

Svarbus organinės chemijos įrankis yra infraraudonoji spektroskopija, arba "IR". IR spektrai yra gaunami su IR spektrometru. IR yra panaudojamas, kad rinktų informaciją apie mišinio struktūrą, įvertintų jos grynumą, ir kartais ją identifikuotų. Korozijos produktams susidariusiems ant metalų plokštelių paviršiaus tirti buvo naudojamas Nicolet 5700 modelio Furje transformacijos infraraudonasis spektrometras sujungtas su 10 – spec – (10 laipsnių atspindžio paviršių įvertintoju).

Infraraudonoji radiacija yra elektromagnetinio spektro dalis tarp matomų ir mikrobangų srities. Infraraudonoji radiacija yra absorbuojama organinių molekulių ir

paverčiama į molekulinės vibracijos energiją. Skirtingos funkcinės grupės absorbuoja skirtingą infraraudonąją bangos ilgio radiaciją.

Pavyzdžiai buvo padėti ant atspindinčio veidrodžio, ir spektrai buvo išgauti atspindinčio metodu. Visais atvejais spektrinis diapazonas buvo 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , su 4  $\text{cm}^{-1}$  rezoliucija ir 64 skenavimais. Spektrinis manipuliavimas apėmė pagrindinius korekcijos, anglies dvideginio absorbcijos grupių pašalinimo ir vandens garo interferencijos atėmimo taškus. Koroduotų metalinių lėkščių pavyzdžiai buvo valyti su sausu filtro popieriumi. Kaip charakteristikos pavyzdys buvo panaudota metalinė lėkštė, kuri 30 dienų buvo laikyta be jokio biologinio kišimosi. Tokiu būdu, atmosferiniai korozijos produktai ant metalinės lėkštės buvo pašalinti nuo IR spektro, ir korozijos produktai, kuriuos suformavo mikroorganizmai, buvo užregistruoti.

Plieno ir aliuminio plokštelių pagrindo morfologiniai pakitimai buvo tiriami SEM ir AFM metodais. SEM metodas įgalino analizuoti paviršiaus pakitimus susijusius su biokoroziniais pažeidimais mikrometriniame diapozone. Vaizdai buvo analizuojami taikant izogramas "Image J". Pagrindė buvo nustatomi objektų linijiniai dydžiai ir visos nuotraukos Fereti diametras. Reikia pažymėti, kad apskaičiuoti plieno pavyzdžių Fereti diametrą trukdė paviršiaus reljefo nelygumai.

Buvo tyrimams panaudotas šviesinės ir sklaidančiosios elektroninės – skenuojančios mikroskopijos metodas (SEM), naudojant EVO 50 XVP (Carl Zeiss STM AG, Vokietija). Mitosporinių grybų sisteminė priklausomybė nustatyta naudojantis įvairiais šaltiniais (Ellis et al., 1971, 1976; Domsch et al., 1980; Ramirez 1982; Lugauskas ir kt., 1987; Hawksworth et al., 1995; Klick, 2002; Samson, Friswad 2004).

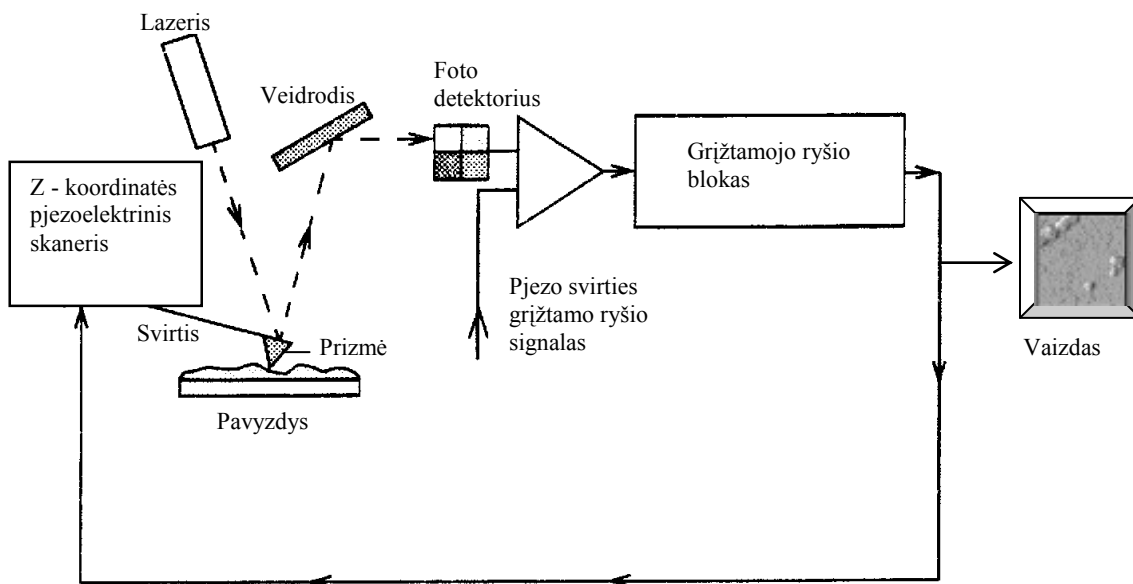
Plieno ir aliuminio plokštelių paviršiaus topografiniai tyrimai buvo atlikti skenuojančio zondo atominės jėgos mikroskopu "TopoMetrix Explorer SPM" (JAV). Principinė prietaiso veikimo schema kontaktiniame režime pavaizduota 2 pav.

Paviršiaus topografinis vaizdas esant kontaktiniam režimui sukuriamas pagal svirties atsilenkimo vertikalioje plokštumoje vertes, registruojamas Z koordinatės pjezo skenerio. Z pjezo skenerio svyravimo dažnis ~5 KHz.

$\text{Si}_3\text{N}_4$  prizmė (prizmės pagrindas – 4  $\mu\text{m}$ , aukštis – 4  $\mu\text{m}$ ) pritvirtinta prie ~100  $\mu\text{m}$  ilgio svirties. Prizmė mikrosraigtais priartinama prie pavyzdėlio paviršiaus tokiu atstumu, kad tarp

jos ir paviršiaus atomų pradeda veikti van der Valso jėgos. Kontaktiniame režime parenkamas toks atstumas, kad prizmė veiktų paviršiu pastovia  $\sim 0,6 \text{ N m}^{-1}$  jėga.

Zondo prizme skenuojant, pavyzdžio paviršių, lazerio spindulys, sufokusuotas į svirties viršūnę, atsispindi nuo jos ir veidrodėliu nukreipiamas į keturių skyrių fotodetektorių. Prizmės nuokrypis nuo pradinės padėties keičia atspindžio intensyvumą, kuris transformuojamas į foto srovę. Foto srovė palyginama su pastovia pradine prizmės ir paviršiaus sąveikos jėga, o šių srovių skirtumas per grįžtamąjį ryšį (grįžtamojo ryšio bloką) nukreipiamas į Z koordinatę kontroliuojantį pjezo skenerį. Tokiu būdu kompensuojamas svirties nuokrypis. Kompiuterinė programa pagal registruojamus svirties atsilenkimus sukuria paviršiaus “elektrinį” topografinį vaizdą. Duomenys apdoroti specialia “SPMLab Version 5.01” programa. Visi matavimai buvo atlikti kambario temperatūroje.



2 pav. AFM principinė aparatūros veikimo schema esant kontaktiniam režimui.

Lydinių paviršiaus šiurkštumas buvo vertinamas pagal  $R_a$  (vidutinis aritmetinis profilio nuokrypis) parametro vertes:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|$$

(4.7.1)

kur  $y_i$  – absoliutus nuokrypis nuo vidurinės profilio linijos,  $n$  – nuokrypių skaičius

Metalu (plieno, Al) korozijos pokyčiams po sąlyčio su augančiais skirtingais mitosporiniais grybais įvertinti buvo pasirinktas poliarizacinės varžos kriterijus. Elektrocheminio impedanso spektroskopija (EIS) yra efektyvus korozinės diagnostikos *in situ* metodas. EIS metodo esmė – elektrodo, pagaminto iš tiriamojo metalo arba lydinio, impedanso  $Z$  (bendra kompleksinė varža kintamajai srovei) priklausomybės nuo srovės dažnio nustatymas ir atitinkamas korozinio proceso modeliavimas. Pusiausvyros būsenoje arba nuostovios būsenos elektrodas, sužadinamas nedidelės (kelių milivoltų) amplitudės  $U_0$  sinusoidine įtampa

$$U = U_0 \sin \omega t \quad (4.5.1)$$

kur  $\omega = 2 \pi f$  – kampinis dažnis,  $f$  – potencialo svyravimo dažnis. Linijinės, simetrinės elektrodo poliarizacinės charakteristikos atveju grandinėje sukeliama srovė

$$I = I_0 \sin (\omega t + \alpha) \quad (4.5.2)$$

taip pat yra sinusoidinės formos ir tokio paties svyravimo dažnumo su fazės postūmiu  $\alpha$ .  $I$  – srovės stiprio momentinė vertė,  $I_0$  – jos amplitudė. Kintamos įtampos signalo amplitudė paprastai neviršija  $5 \div 10$  mV.

Šio metodo pagrindiniai privalumai yra didelis tikslumas, mažas elektrodo sužadinimo laipsnis bei galimybė vienu metu gauti rezistometrinę ir talpuminę informaciją. Iš

trūkumų galima paminėti tai, kad aukšto korozinio atsparumo lydiniais žemų dažnių srityje ne visuomet realizuojama sritis, kurioje poliarizacijos varža ( $R_p$ ) nepriklauso nuo dažnio. Kita vertus, į korozijos srovės išraišką

$$j_{kor} = \frac{b_a b_k}{-0,03(b_a + b_k)} \frac{1}{R_p} \quad (4.5.3)$$

įeina anodinės ir katodinės Tafelio konstantos ( $b_a$  ir  $b_k$  atitinkamai), kurioms nustatyti reikia papildomų elektrocheminių matavimų. Yra žinoma, kad tiesialinijinės Tafelio sritys ne visoms korozinėms sistemoms realizuojamos (pvz., Au–Pd–In atveju dirbtiniuose fiziologiniuose tirpaluose [101,102]).

EIS ir voltamperiniai matavimai buvo atlikti prietaisu IM6 (Zahner, Messtechnik, Vokietija), kurį sudaro vidinis potenciostatas, dažnių generatorius bei impedanso spektrų analizatorius. Voltamperinių matavimų metu automatiškai buvo kompensuojamas ominis įtampos kritimas tarp darbinio elektrodo ir Luginio kapiliaro.

Impedanso spektrų analizatorius aprūpintas SIM (angl. simulation of impedance measurements) programa, kuria galima iš tradicinių elektrinių elementų (varžų ir talpų) sumodeliuoti ekvivalentinę schemą, charakterizuojančią impedanso matavimų rezultatus, ir gauti skaitmenines parametrų reikšmes. Parametrai skaičiuojami priderinant juos prie eksperimentinių duomenų. Sumodeliuoti ir eksperimentiniai duomenys pateikiami Bode arba Naikvisto grafikų pavidalu.

Dalis voltamperinių matavimų buvo atlikta potenciostatu PS–305 (“Elchema”, JAV), panaudojant duomenų surinkimo ir apdorojimo programą “Voltscan” ir “Masterwindows”.

Šiuo metu daug dėmesio skiriama metalų apsaugai nuo mikroorganizmų poveikio. Pastaruoju metu šie tyrimai pradėti intensyviai vystyti užsienio šalyse ir Lietuvoje. Apsaugai plačiai naudojamos cinko polimerinės dangos. Jų tyrimui buvo panaudoti aukščiau aprašyti metodai ir nuo metalų išskirti mikroskopiniai grybai.

Tyrimo rezultatai buvo apdorojami naudojantis MS Office Excel programa.



### 3. ATLIKTŲ DARBŲ REZULTATAI

#### 3.1. Metalų užterštumas mitosporiniais grybais įvairiomis aplinkos sąlygomis

*Mitosporiniai grybai aptikti ant koroduojančių metalų (plieno ir aliuminio) eksponuojamų skirtingomis atmosferos sąlygomis.* Grybų pradai aplinkos sąlygomis ant metalų paviršiaus papuola su dulkėmis, kurios yra gamtinės aplinkos geocheminio fono dalis. Elementų foninius kiekius dulkėse lemia daugelis veiksnių, ypač gausiai aptinkamos dideliu sorbciniu imlumu pasižyminčios smulkiadispersinės organinės medžiagos, kuriose yra Cu, Fe, Ni, Ti, Zn, Co ir kitų elementų. Visa tai sudaro sąlygas gerai išsilaikyti mikroorganizmų pradams, jiems nežūti, o esant pakankamai drėgmės – sudygti, pradėti funkcionuoti ir tapti aktyviu mineralinės taršos šaltiniu ant metalų paviršiaus.

Įvairiomis atmosferos sąlygomis eksponuojamų metalų paviršiaus užterštumas mitosporinių grybų pradais buvo nevienodas. Skirtinga buvo ir išskirtų grybų gausa. Atskirais tyrimo etapais ant to paties metalo paviršiaus buvo aptinkami skirtingų rūšių mitosporiniai grybai. Didžiausia grybų rūšių įvairovė nustatyta ant Al plokštelių po 12 mėn. ekspozicijos Vilniaus m. pakraštyje Visoriuose, ant plieno plokštelių Preiloje. Mikroorganizmų rūšių įvairovę ant metalinių plokštelių lėmė daugelis veiksnių, tarp kurių reikšmingiausia vieta tenka santykinei oro drėgmei, temperatūrai, vėjo intensyvumui, kritulių gausai ir jų rūgštėjimui (pH) bei metalų paviršiaus struktūrai.

Išanalizavus visų atliktų tyrimų duomenis paaiškėjo, kad ant skirtingomis sąlygomis eksponuojamų metalų plokštelių paviršiaus dažniausiai buvo aptinkami šių rūšių mitosporiniai grybai: *Alternaria alternata* (Fr.) Keissl. (aptinkamumo dažnis – 12,5 %, *Aspergillus fumigatus* Fresen. (12,5 %), *Aspergillus niger* Tiegh. (22,5 %), *Cladosporium cladosporioides* (Fresen.) G.A. de Vries (11,5 %), *Paecilomyces parvus* A.H.S. Br. ex G.Sm. (11,25 %), *Penicillium frequentans* Westling (9,6 %), *Rhizopus stolonifer* (Ehrenb. ex Fr.) Vuill. (12,5 %). Pažymėtina, kad ant atskirų metalų dalies mitosporinių grybų aptinkamumo dažnis smarkiai viršija nurodytus dydžius.

Ne visi mitosporiniai grybai aptikti ant gamtinėmis sąlygomis eksponuojamų metalų paviršiaus vienodai veikia čia vykstančius korozijos procesus vieni mikroorganizmai ant metalų paviršiaus išsilaiko labai trumpai ir jokios įtakos čia vykstantiems procesams nepadaro,

nebent žūvus daliai jų pradų metalų paviršius pasipildo organinių medžiagų, kurios tampa kitų mikroorganizmų mitybos šaltiniu. Svarbesni tų rūšių mikroorganizmai, kurie geba ištvirtinti metalų paviršiuje ir lėčiau ar intensyviau funkcionuoti bei išskirti metabolitus.

Remiantis atliktų tyrimų rezultatais ir literatūros šaltiniuose nustatytais duomenimis daugumos ant gamtinėmis sąlygomis eksponuojamų metalų paviršiaus aptinkamų rūšių mitosporiniai grybai geba sintetinti ir išskirti į aplinką įvairias rūgštis ir kitas medžiagas. Grybų išskirti metabolitai daro aplinką agresyvia, žadinančią korozijos procesus. Vienu grybų išskirti metabolitai įsijungia į metalų paviršiuje vykstančius procesus, kiti tampa ant metalų paviršiaus pradėjusių vystytis mikroorganizmų mitybos šaltiniu. Taip susidaro galimybė tiek mitosporiniams grybams vystytis, tiek ir korozijos procesams suaktyvėti. Veikiant grybų išskirtiems metabolitams susidaro tiesioginiai cheminiai ryšiai tarp grybų išskiriamų rūgščių ir elektrocheminių reakcijų produktų.

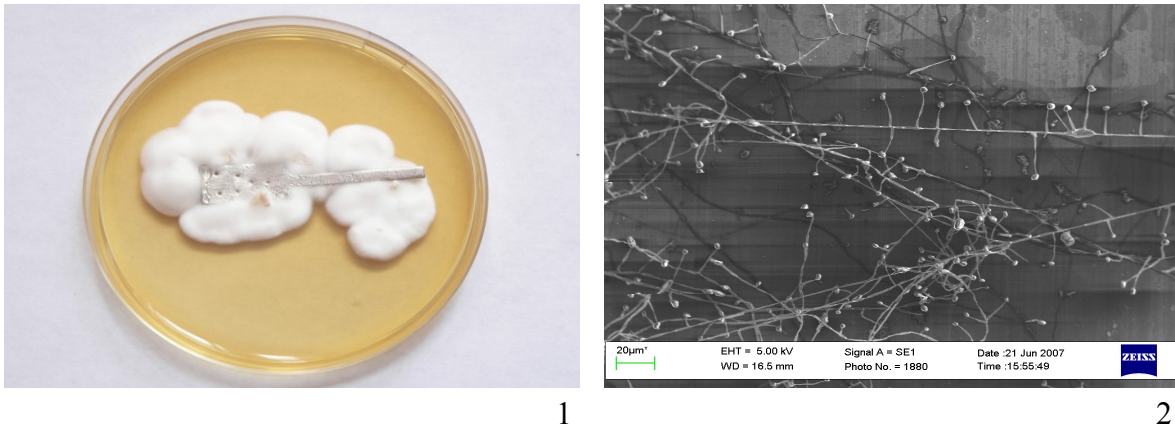
*Mitosporiniai grybai ant rūdijančių plieninių įrenginių judriose Vilniaus gatvėse ir Baltijos jūros rytinėje pakrantėje.* Nuo rūdijančio plieno paviršiaus (1 pav.) buvo išskirta daug įvairių rūšių mitosporinių grybų patekusių ant paviršiaus iš supančios aplinkos. Vieni jų (žiūr. priedą 1 lentelė) buvo aptikti visuose plieno eksploatacijos variantuose. Pastarieji buvo priskirti 29 rūšims. Jų aptinkamumo dažnis buvo nevienodas nuo 20 (2●) iki 80 (8●) %. Be identifikuotų rūšių visuose variantuose buvo gausu sterilaus, dažniausiai gelsvai rausvo micelio, kuriam būdingas intensyvus augimas ir vystymasis ant organika užteršto plieno. Čia jo sutinkamumo dažnis dažnai siekė 100 %. Ant Baltijos jūros vandens vilgamo rūdijančio plieno tokių grybų buvo mažiau (8 rūšys, neskaitant sterilaus micelio), tuo metu kai I variante aptikta 19, o II variante – 17 rūšių (žiūr. priedą 2 lentelė). Prie būdingesnių jūros aplinkai priskirtini *Chrysosporium merdarium*, *Cladosporium cladosporioides*, *Epicoccum purpurescens*, *Heterocephalum aurantiacum* bei gelsvai rausvas sterilus micelis. Kai kuriuos jų NaCl turtingomis aplinkos sąlygomis aptiko ir kitų šalių tyrinėtojai (Domsch et al., 1980; Little, Stachle, 2001; Nieves-Rivera, 2005; Javaherdashti et al., 2006;). Kai kurių rūšių grybai optimaliai auga sūriame jūros vandenyje. Pateikiami duomenys (Pons et al., 1975), kad tokie grybai gali augti tris kartus suresniame vandenyje.

Kai kurių rūšių grybai buvo aptikti tik ant rūdijančio plieno eksploatuojamo atskirų variantų sąlygomis (žiūr. priedą 3 lentelė), kituose variantuose jų sutikti nepavyko. Nuo I varianto sąlygomis esančių objektų buvo išskirta 39 rūšių mitosporiniai grybai, II varianto

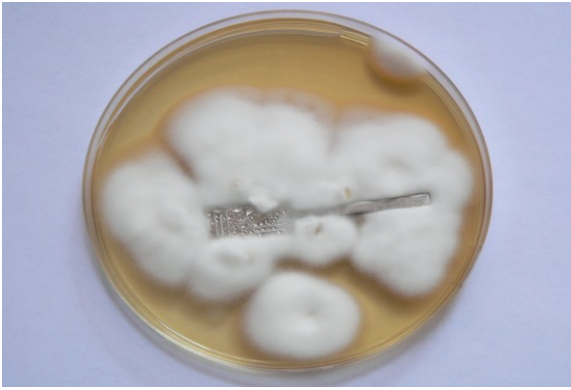
sąlygomis – 34, III variantu – 31. Lyginant šiuos skaičius, susidaro įspūdis, kad grybų įvairovė atskiruose variantuose mažai skiriasi, bet pradėjus ją analizuoti detaliau išryškėja aplinkos įtaka šios sudėties formavimuisi, nors neatmetami ir atsitiktinumo momentai. Labiausiai grybų įvairovę ant gatvėje esančių geležinių paviršių lemia su dulkėmis ir gatvių nešvarumais bei druska ir smėliu patenkantys grybų pradai. Padidintas NaCl kiekis (II variante) ant komunikacinių įrenginių ženklų paviršiaus įgalina greičiau įsitvirtinti tų rūšių mikroorganizmus, kurie greičiau gali prisitaikyti ir funkcionuoti esant padidintam aplinkos druskingumui ir yra atsparesni Cl<sup>-</sup> poveikiui. Tuo galima paaiškinti ir I ir II variantu sąlygomis aptiktų grybų gana didelius rūšių įvairovės skirtumus. Tiriant Baltijos jūros pakrantėse pastatyto tilto plieno paviršiaus grybus, paaiškėjo, kad čia sutinkami su smėliu bei organinėmis liekanomis patekę grybai, kurie paprastai funkcionuoja dirvoje, bet nemažai pasitaiko ir kitomis sąlygomis aptinkamų rūšių grybų: *Athelia rolfsii*, *Ausarthron umbrinum*, turinčius glaudžius ryšius su žaliaisiais dumbliais ir kerpėmis.

### 3.2. Grybų poveikis metalams modelinėmis sąlygomis

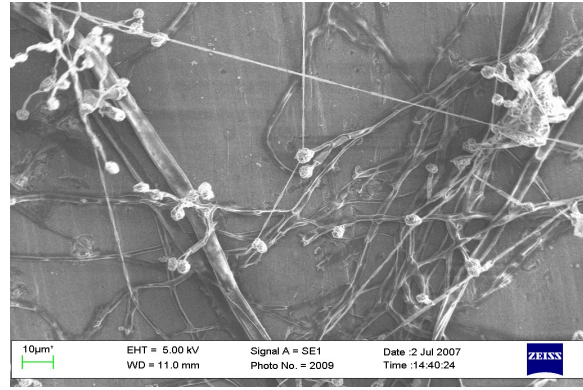
Modelinėmis sąlygomis atliktais tyrimais nustatyta, kad kai kurie grybai lengvai adaptuojasi ir kontaminuoja plieno ir Al plokšteles. Pasinaudojus skenuojančio elektroninio mikroskopo EVO 50 XVP teikiamąsias technines galimybes, nustatyta šių grybų sisteminė priklausomybė. Vienas jų priklauso *Acremonium* Link ex Fr. genčiai, pagal morfologinius požymius panašus į *A. fusidioides* (Nicot) W. Gams rūšies mitosporinius grybus (3 pav.). Tačiau pažymėtina, kad kolonijų spalva visais tyrimų atvejais išlieka balta. Šis grybas gamina antibiotinę medžiagą fuzidino rūgštį, kuriai būdinga specifinis aktyvumas prieš Gr<sup>+</sup> bakterijas ir tuo apsaugoti metalo paviršių nuo neigiamo pastarųjų poveikio.



3 pav. *Acremonium* spp. išskirto nuo Al metalinės plokštelės, eksponuojamos natūraliomis sąlygomis, Vilniaus m.: 1 – kolonijos ant agarizuoto salyklo ekstrakto terpės po 10 d. auginimo, 2 – konidijų susidarymo bendras vaizdas, grybui vystantis ant Al plokštelės



1

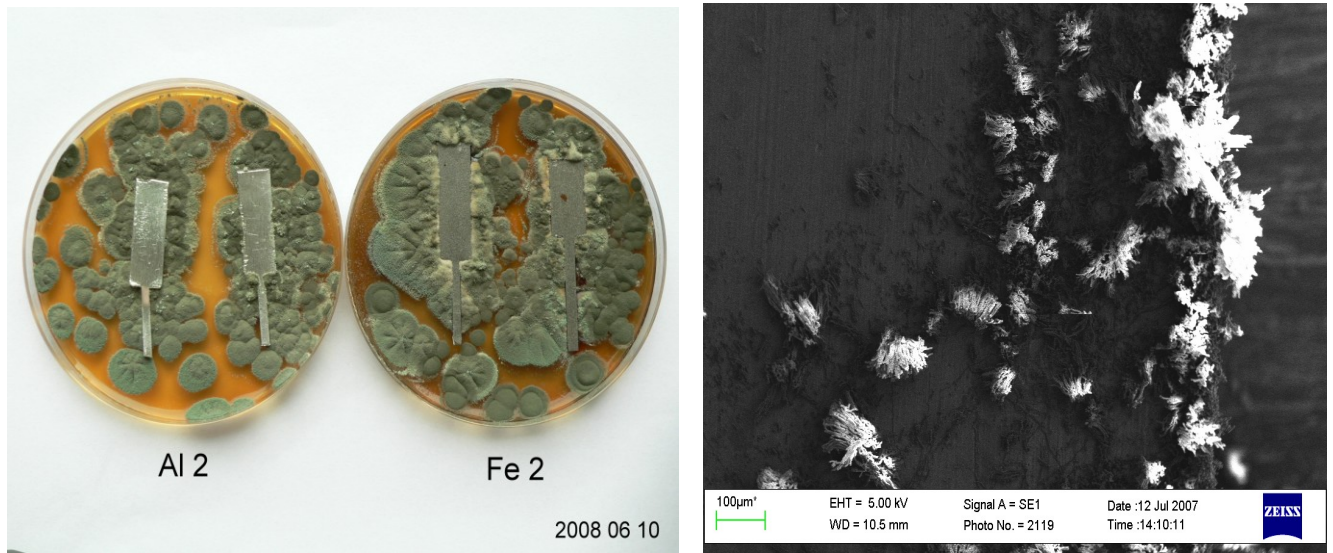


2

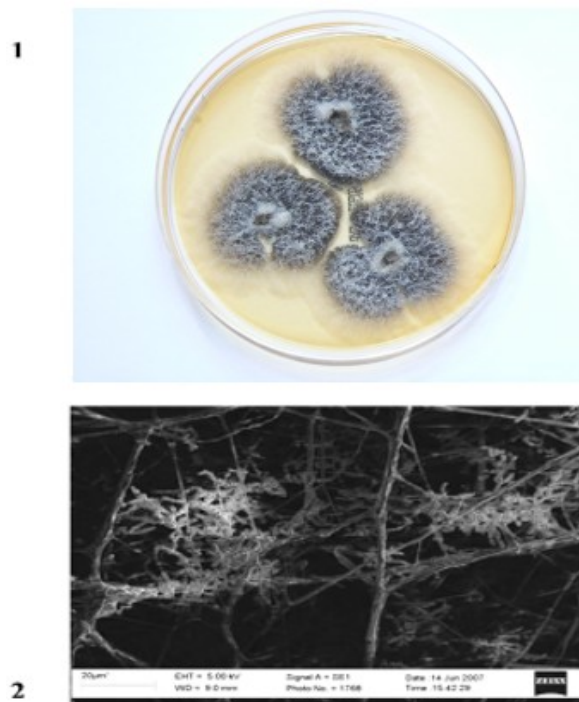
4 pav. *Scopulariopsis parvula* rūšies grybai: 1 – susitelkę ties Fe plokštele; 2 – grybo konidiogenezės vaizdas, užfiksuotas skleidžiamuoju elektroniniu mikroskopu

Antrasis, ant Fe ir Al besivystantis, baltas kolonijas sudarantis mitosporinis grybas priskirtas *Scopulariopsis parvula* Marton et Smith (=Syn. *Paecilomyces parvus* Brown et Smith) (4 pav.). Šis grybas išskirtas nuo metalų, esančių natūralioje gamtinėje aplinkoje. Šios rūšies grybų fiziologiniai savitumai mažai ištirti, nors jais domisi ir medicininės mikologijos specialistai.

Laboratorinėmis sąlygomis atlikti tyrimai parodė, kad Al kontaminuoti ir oksiduoti bei pažeisti metalo paviršių gali ir kitų genčių grybai: *Aspergillus* (= *Eurotium*) *repens* de Bary (5 pav.), gebantis išskirti į aplinką platų spektrą įvairios sudėties metabolitų ir ardyti tokias medžiagas, anglies šaltiniu gali panudoti naftos kilmės degalus, transformuoti triptaminą į indolilacto rūgštį. *Exophiala jeanselmei* (Langeron) McGinnis et A.A. Padhye (6 pav.) grybai aktyviai ardantis nitratus, šlapimą ir kitas azotu turtingas medžiagas bei įsisavinti įvairius cukrus. Pastebėta, kad šios rūšies grybai geba greitai adaptuotis ant metalų paviršių patekę kartu su organinėmis dulkėmis. Būdami atsparūs įvairiems cheminiam junginiams šie grybai yra sunkiai pašalinami nuo medžiagų paviršiaus, net fungicidais.



5 pav. *Aspergillus* (=Eurotium) *repens* grybai: 1 – kolonijos ant agarizuotos salyklo ekstrakto terpės su Al ir Fe metalais, po 10 parų augimo; 2 – rūšies grybai pradėję vystytis ant Al plokštelės paviršiaus



6 pav. *Exophiala jeanselmei* rūšies mitosporiniai grybai: 1. Ant agarizuoto salyklo ekstrakto susiformavusios kolonijos. 2. Ant Al paviršiaus besiformuojančių konidijų mikroskopinis vaizdas

Duomenys apie metalų (plieno ir Al) reakciją į įvairių rūšių mikroorganizmų poveikį pateikiami 4 lentelėje.

Siekiant išsiaiškinti organinėmis medžiagomis turtinguose substratuose besivystančių mitosporinių grybų reakciją į aplinkoje atsiradusius naujus metalinius komponentus, Fe, Al plokštelės, buvo laikomos glaudžiamame sąlytyje su žemės ūkio reikmėms pagamintu durpių kompostu. Rezultatai pateikti 7 paveiksle.

Gauti rezultatai įgalina teigti, kad mikroorganizmai, besivystantys tirtoje aplinkoje aktyviai dalyvauja metalų paviršiaus pažaidos ir ardymo procesuose. Šių procesų eigos intensyvumą lemia aplinkos savitumai, metalo rūšis ir mikroorganizmų adaptacinė galia, kuri priklauso nuo procesuose dalyvaujančių rūšies mitosporinių grybų, biologinių ypatumų, jų populiacijų gausos ir susiformavusių bendrijų fiziologinių savitumų ir tarpusavio santykių.

4 lentelė. **Metalų: plieno (Fe) ir Al reakcija į įvairių mitosporinių grybų poveikį**

Grybo rūšys	Metalo paviršiaus pokyčiai	Pažeidimų įvertis* balais (iš 5)
1	2	3

**Plienas (Fe) po 28 parų ekspozicijos tarpusavio sąlytyje**

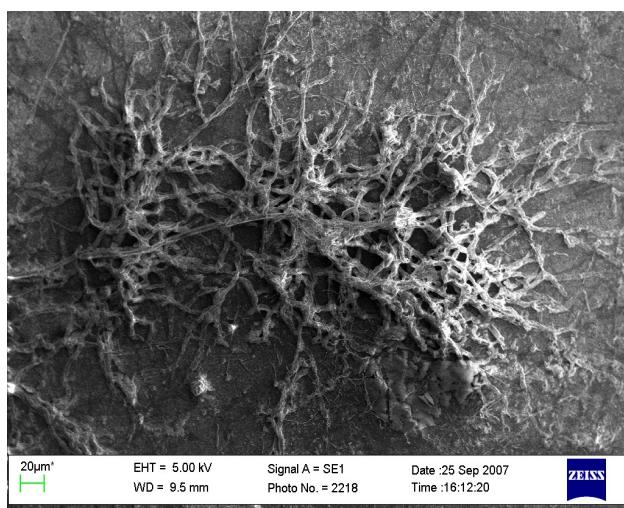
1. <i>Alternaria alternata</i> (Fr.) Keissl.	Metalo paviršius koroduotas, lupasi, trupa, trūkinėja	4.0
2. <i>Aureobasidium pullulans</i> (de Bary) G. Arnoud	Metalo paviršius padengtas plėvele, trūkinėja	4.0
3. <i>Chrysosporium merdarium</i> (Link ex Grev.) J.W.Carmich	Grybas intensyviai augo metalo plokštelės pakraščiuose, viduryje – augimo židiniai, micelis nudažytas gelsva spalva	3.0
4. <i>Fusarium proliferatum</i> (Matsushima) Nirenberg	Metalo paviršius koroduotas, padengtas grybo miceliu, sudarančiu tankaus pūko dangą, metalas rūdija	4.0
5. <i>Rhizomucor pusillus</i> (Lindt) Schipper	Grybas ant metalo paviršiaus neaugo	0
6. <i>Trihoderma harzianum</i> Rifai	Grybas ant metalo paviršiaus neaugo	0

## Ketvirtos lentelės tęsinys

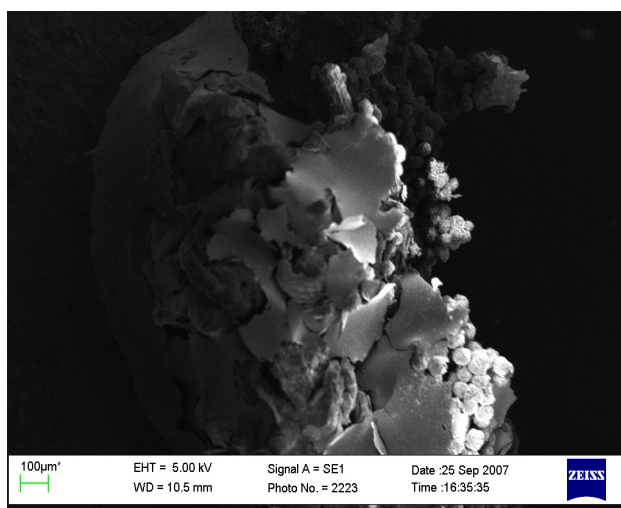
### Aliuminis (Al) po 28 parų ekspozicijos tarpusavio sąlytyje

1. <i>Alternaria alternata</i> (Fr.) Keissl.	Grybas ant metalo paviršiaus neaugo	0
2. <i>Aureobasidium pullulans</i> (de Bary) G. Arnoud	Grybas ant metalo paviršiaus neaugo, intensyviai kaupėsi drėgmė	0
3. <i>Chrysosporium merdarium</i> (Link ex Grev.) J.W.Carmich	Metalo paviršius padengtas iš kraštų tankesniu, viduryje retesniu grybo miceliu, intensyviai kaupėsi drėgmė	3.0
4. <i>Fusarium proliferatum</i> (Matsushima) Nirenberg	Grybas augo metalo paviršiuje reto, besidriekiančio micelio pavidalu	2.0
5. <i>Rhizomucor pusillus</i> (Lindt) Schipper	Grybo miceliu padengti tik metalo plokštelės pakraščiai ir kotelis	1.0
6. <i>Trihoderma harzianum</i> Rifai	Grybas ant metalo paviršiaus neaugo	0

\*Vadovaujantis Lietuvos standartą LST EN ISO 10289 Metalinių ir kitų neorganinių dangų ant metalinio pagrindo korozijos tyrimų metodai. Pavyzdžių ir gaminių, patikrintų korozijos tyrimais, įvertinimas (ISO 10289:1999).



1



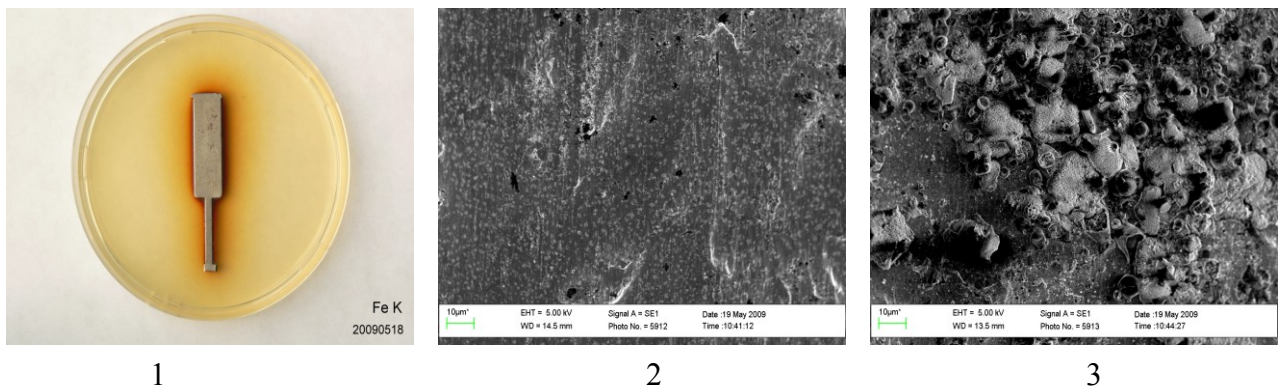
2

7 pav. Durpių komposto masės glaudžios sąveikos su įvairiais metalais rezultatai: 1 – Fe paviršius suyręs, gausu grybo konidijų; 2 – grybo augimas ant Al paviršiaus



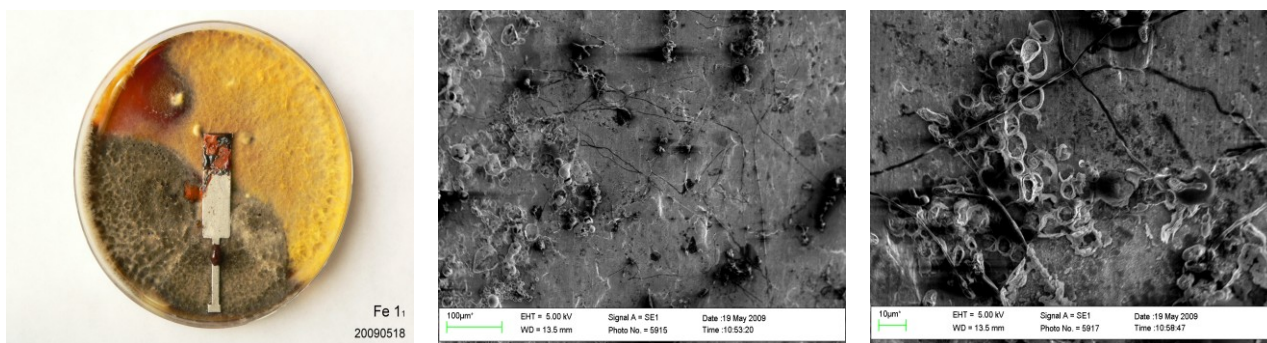
### 3.3. Mitosporinių grybų kompleksų išskirtų nuo rudijančių plieninių įrenginių eksploatuojamų užterštomis sąlygomis, poveikis plieno ir Al paviršiuje

Siekiant nustatyti išskirtų grybų galimybes vystytis ant plieno paviršiaus modelinėmis sąlygomis buvo organizuotas specialus bandymas, kur plieno plokštelės buvo dedamos į Petri lėkšteles su agarizuota salyklo ekstrakto terpe praturtinta chloramfenikoliu ( $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) ir užsėjama išskirtų grybų mišiniu. Kontrolė šiame bandyme buvo plieno plokštelės laikomos tokiomis pat sąlygomis be užkrato grybais (8 pav. Fe K). Tokie bandiniai drėgnomis  $26 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros sąlygomis buvo laikomi 30 d., po to tikrinama jų paviršiaus būklės pokyčiai, lyginant su kontroliniais, nekrėtais mėginiais. Tolimesni bandymai buvo atlikti antram skyriuje nurodytais metodais.



8 pav. **Plieno plokštelės pokyčiai po 30 dienų ekspozicijos sąlytyje su agarizuota salyklo ekstrakto terpe be užkrato: 1. Plokštelės vaizdas po 30 d., 2. Fe paviršiaus mikroskopinis vaizdas. 3. Fe paviršiaus vaizdas plokštelės pakraštyje – prasidėjusios korozijos židinyje**

Užkrėtus bandomąsias plieno plokšteles iš pirmojo varianto tiriamųjų objektų išskirtų grybų mišiniu, bandymo laikotarpiu grybai išaugo, jų micelis padengė du trečdalius tiriamųjų metalo plokštelių paviršiaus, likusią dalį apraizgė micelio siūlais, paviršiuje buvo stebimi grybų konidijų formavimosi vaizdai (9 pav. Fe 1<sub>1</sub>).



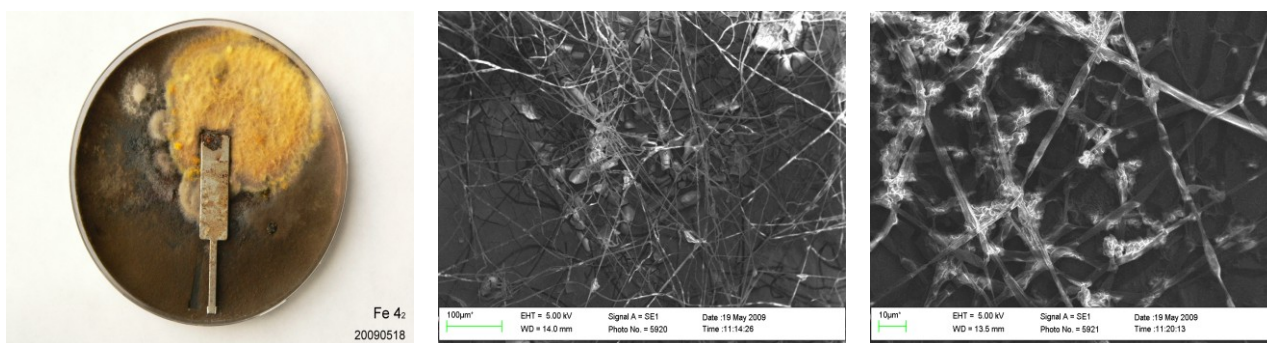
1

2

3

9 pav. Plieno plokštelės pokyčiai po 30 dienų ekspozicijos sąlytyje su grybais išaugusiais ant agarizuotos terpės, užsėjus koroduotos skulptūros “Krantinės arka” paviršiaus ėminio daleles. 1. Plieno pažeidimo vaizdas, 2. Metalo paviršiaus mikroskopinis vaizdas, x500, 3. Metalo paviršiaus mikroskopinis vaizdas, x1500

Užkrėtus bandomąsias plieno plokšteles grybais, vienų jų intensyvus vystymasis sustodavo ties susilietimo su metalo lydiniu riba, tik atskiri grybo hifai šliaužė metalo paviršiumi. Metalo paviršiuje pasirodė nauji, tamsios spalvos, šiomis sąlygomis formuojantys apibrėžtas kolonijas grybai, dažniausiai priklausantys *Cladosporium* genčiai (10 pav. Fe 4<sub>2</sub>).



1

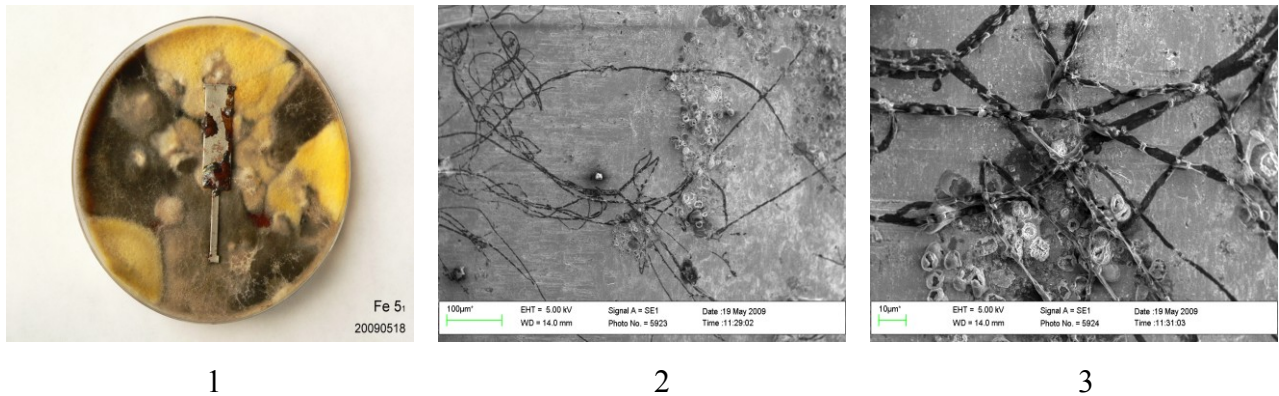
2

3

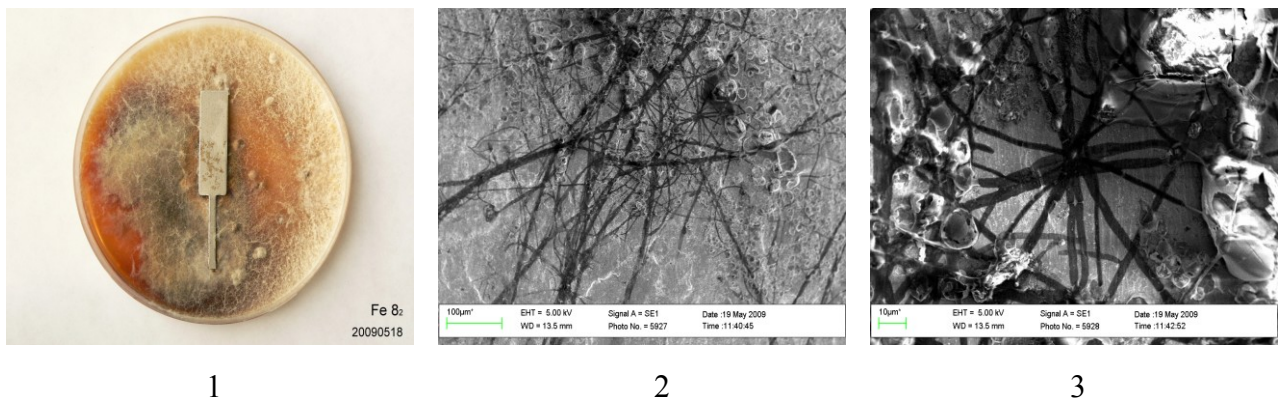
10 pav. Plieno plokštelės vaizdas po 30 d. sąlyčio su agarizuota salyklo ekstrakto terpe, užkrėsta korozijos pažeistų komunikacinių įrenginių paviršiaus ėminių detalėmis: 1. Plieno plokštelės ir augančių grybų bendras vaizdas, 2. Plokštelės paviršiaus mikroskopinis vaizdas, x500, 3. Plokštelės paviršiaus mikroskopinis vaizdas, x1500

Metalo paviršius nelygus, padengtas apnašomis. Tiriant paviršių skenuojančiu mikroskopu stebimas micelio voratinklio pavidalo rezginys ir konidijų formavimosi užuomazgos (11 pav. Fe 5<sub>1</sub>). Ryškesnį poveikį grybų įvairovei daro važiuojamosios kelio dalies teršalai. Tokį teiginį galima grįsti sumažėjusia grybų rūšių įvairove ant surūdijusių

komunikacinių įrenginių: plieninių ženklų (II variantas), likusių rūšių augimu geba intensyviai vystytis metalo paviršiuje (12 pav. Fe 8<sub>2</sub>).



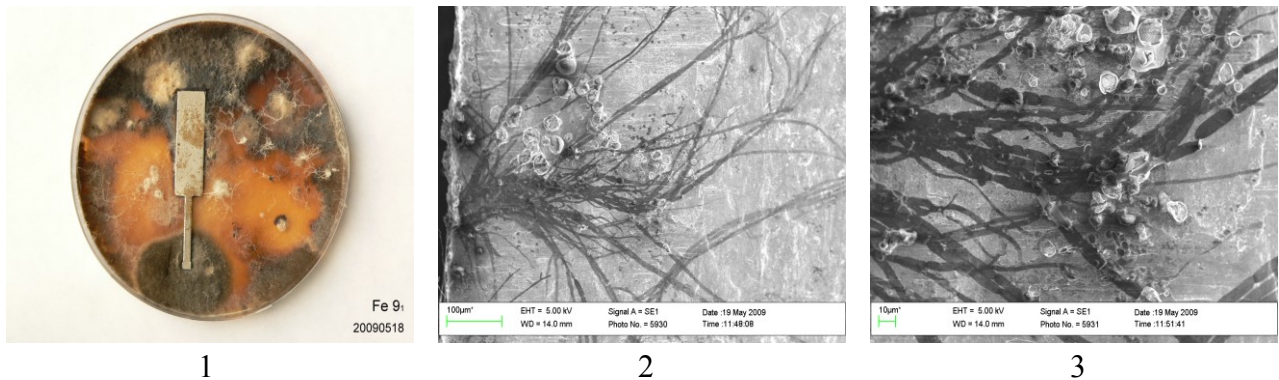
11 pav. Plieno plokštelės vaizdas po 30 d. sąlyčio su agarizuota salyklo ekstrakto terpe, užkrėsta nuo Baltojo tilto per Neries upę korozijos pažeistų šoninių turėklų ėminių detalėmis: 1. Plieno plokštelės ir augančių grybų bendras vaizdas, 2. Plokštelės paviršiaus mikroskopinis vaizdas, x500, 3. Plokštelės paviršiaus mikroskopinis vaizdas, x1500



12 pav. Plieno plokštelės vaizdas po 30 d. sąlyčio su agarizuota salyklo ekstrakto terpe, užkrėsta nuo korozijos pažeistų komunikacijos įrengimų atžymėjimo ženklų, esančių prie pat judrios magistralės, ėminio dalelėmis: 1. Plieno plokštelės ir augančių grybų bendras vaizdas, 2. Plokštelės paviršiaus mikroskopinis vaizdas, x500, 3. Plokštelės paviršiaus mikroskopinis vaizdas, x1500

Saviti grybai vystėsi ant, prieš vienerius metus restauruoto Karaliaus Mindaugo tilto per Neries upę Vilniuje, rūdyti pradėjusių plieninių fragmentų, padengtų dangomis (13 pav. Fe 9<sub>1</sub>): *Penicillium piscarium*, *Trichoderma viride*, *Heterocephalum aurantiacum*, *Aspergillus terreus*, *Rhizomucor pusillus*, *Paecilomyces parva*, *Alternaria tenuissima*, *Candida albicans*. Elektroniniu skenuojančiu mikroskopu stebint metalo paviršiaus vaizdą, matomas tankus grybų

micelio raizginys, sudarytas iš gana stambių hifų ir kitų darinių. Pažeidimo laipsnis didelis (iki 4 balų), nes grybo micelis yra padengęs < 25 % mėginio paviršiaus ploto.



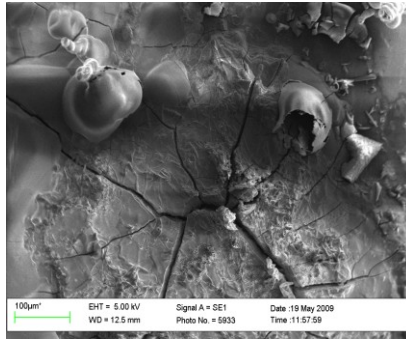
13 pav. **Plieno plokštelės vaizdas po 30 d. sąlyčio su agarizuota salyklo ekstrakto terpe, užkręsta surūdijusios tvoros, esančio ties Karaliaus Mindaugo tiltu, paimto ėminio dalelėmis: 1. Plieno plokštelės ir augančių grybų bendras vaizdas, 2. Plokštelės paviršiaus mikroskopinis vaizdas, x500, 3. Plokštelės paviršiaus mikroskopinis vaizdas, x1500**

Ant Baltijos jūros rytiniame pakraštyje pastatyto tilto plieninių sijų, kurias pastoviai vilgo jūros vanduo, aptikti mitosporiniai grybai aukščiau nurodytomis tyrimų sąlygomis vystėsi gana intensyviai. Jų poveikyje metalo paviršius suaižėjo, buvo stebimi grybų vystymosi ir konidijų susidarymo fragmentai (14 pav. III Fe 1). Šiuose procesuose dalyvauja nevienos rūšies grybai, ką galima stebėti 15 paveiksle užfiksuotuose vaizduose (15 pav. III Fe 2).

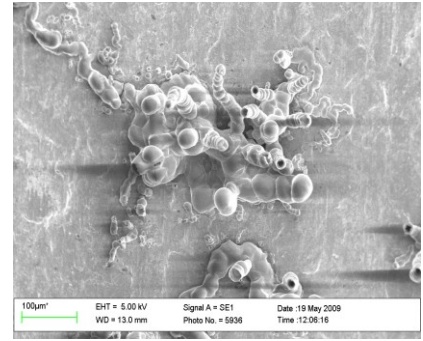
Atmosferinės korozijos pagrindinė sąlyga – elektrolito sluoksnio susidarymas metalinių konstrukcijų paviršiuje. Drėgmės kaupimasi paviršiuje lemia keletas veiksnių: santykinis oro drėgnis, metalo paviršiaus temperatūra, atmosferos krituliai, metalo paviršiaus būklė ir poringumas.



1



2

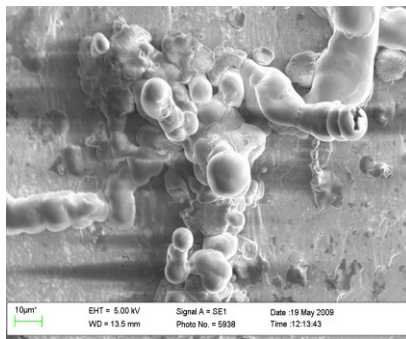


3

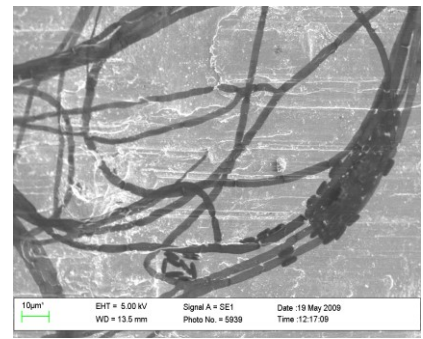
14 pav. Plieno plokštelės vaizdas po 30 d. sąlyčio su agarizuota salyklo ekstrakto terpe, užkrėsta nuo Baltijos jūros rytiniame pakraštyje pastatyto tilto plieninių sijų paimtų rūdžių ėminio dalelėmis: 1. Plieno plokštelės ir augančių grybų bendras vaizdas, 2. Plokštelės paviršiaus mikroskopinis vaizdas, x500, 3. Plokštelės paviršiaus mikroskopinis vaizdas, x1500



1



2



3

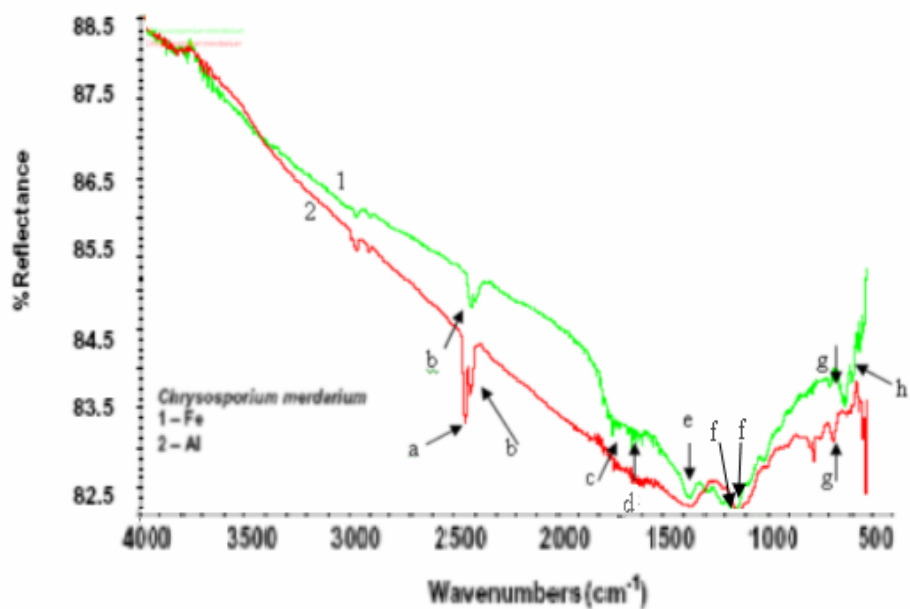
15 pav. Plieno plokštelės vaizdas po 30 d. sąlyčio su agarizuota salyklo ekstrakto terpe, užkrėsta nuo Baltijos jūros rytiniame pakraštyje pastatyto tilto plieninių sijų paimtų rūdžių ėminio dalelėmis: 1. Plieno plokštelės ir augančių grybų bendras vaizdas, 2. Plokštelės paviršiaus mikroskopinis vaizdas, x500, 3. Plokštelės paviršiaus mikroskopinis vaizdas, x1500

### 3.4. Plieno ir Al lydinių grybinės korozijos FTIR analizė

Geležies ir kitų metalų koroziją veikia atmosferos organiniai ir neorganiniai teršalai, kurie ženkliai padidina drėgmės plėvelių, susidarančių metalo paviršiuje, korozinį aktyvumą. Ypač nepalankūs plieno saugai tokie teršalai: sieros dioksidas ( $\text{SO}_2$ ), kuris išsiskiria deginant įvairias kuro rūšis. Pasaulyje per metus į atmosferą išmetama apie 150 mln. tonų  $\text{SO}_2$ , daugiau nei 93 % šio kiekio tenka šiauriniam žemės pusrutuliui. Maždaug 5 – 10 %  $\text{SO}_2$  dujų oksiduojasi į sieros ir sulfito rūgštis, kurios iškrenta kartu su krituliais, kuriuose Baltijos jūros regione sieros rūgštis sudaro  $1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$  per metus. Tačiau yra duomenų, kad per vieną lietų iškrenta 0,1 – 0,2 g sieros rūgštis į vieną kvadratinį paviršiaus ploto metrą.

Panaudojus paviršiaus atspindžio spektroskopijos metodą nustatytą plieno ir Al bandinių paviršiuje likusių organinių medžiagų prigimtis. Tirtų bandinių FTIR spektrai eksponavus juos 30 d. aukščiau aprašytomis sąlygomis yra pateikti 16 - 20 pav. Kontrolinio varianto ( $\text{K}_2$ ) likusių medžiagų FTIR spektrai ant plieno ir Al plokštelių po 30 d. kontakto buvo artimi *Chrysosporium merdarium* užkrėsto varianto spektrams. Labiausiai tikėtini grybų FTIR spektrai yra tarp  $1655$  ir  $1546 \text{ cm}^{-1}$  juostų (aptinkamos amido grupės). Veikiant *Chrysosporium merdarium* mitosporiniais grybais yra aptinkamos organinių medžiagų grupės: proteino amidas ( $1652,3 \text{ cm}^{-1}$ ), chitino amido grupė ( $1558,0 \text{ cm}^{-1}$ ). Galima daryti prielaidą, kad plieną tikrai veikia mikroorganizmai. Al paviršiuje buvo fiksuojama grupė S-OH, tuo tarpu -C-C-deformaciniai svyravimai abiejų metalų atveju praktiškai buvo vienodi (16 pav.)(5 lentelė).

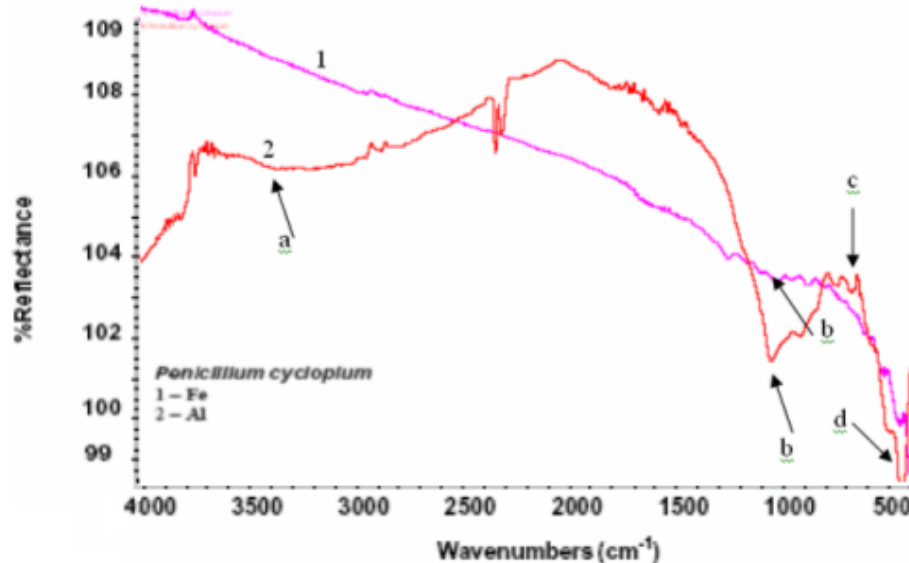
Po 30 d. plieno bandinių kontakto su *Penicillium cyclopium* grybais ant plokštelės paviršiaus organinės medžiagos FTIR būdu užfiksuoti beveik nepavyko, o Al bandinio paviršiuje nustatyti drėgmės pėdsakai, -OH grupės ir įvairūs organiniai junginiai (organinės rūgštys, įvairūs indolo junginiai, trichotecenai ir į juos panašūs junginiai)(17 pav.)(6 lentelė). Ant plieno ir aliuminio plokštelių paviršiaus buvo aptikta angliavandenių pėdsakų (atitinkamai  $1067,3$  ir  $1089,6 \text{ cm}^{-1}$ ). Pagal įvairius literatūros šaltinius angliavandeniai randami apie  $1064 \text{ cm}^{-1}$  srityje. Galima daryti išvadą, kad *Penicillium cyclopium* mitosporiniai grybai galėjo vystytis ant Fe ir Al plokštelių.



16 pav. Tarp *Chrysosporium merdarium* ir plieno bei Al plokštelių po 30 d. sąlyčio

5 lentelė. Organiniai metabolitai aptikti ant plieno bei Al plokštelių po 30 d. sąlyčio po poveikio su *Chrysosporium merdarium* (def – deformaciniai svyravimai)

	<i>Chrysosporium merdarium</i>		Organinių metabolitų pasiskirstymas
	Fe	Al	
a		2389.3	S-OH
b	2359,2	2348.8	P-H
c	1652,3		Proteino amidas
d	1558,0		Chitino amido grupė
e		1259.9	Esteris- COOH
f	1050,5	1032.8	C-C def
g	556,7	564	C-C def
h	493,7		C-C def



17 pav. Tarp *Penicillium cyclopium* ir plieno bei Al plokštelių po 30 d. sąlyčio

6 lentelė. Organiniai metabolitai aptikti ant plieno bei Al plokštelių po 30 d. sąlyčio po poveikio su *Penicillium cyclopium* (def – deformaciniai svyravimai)

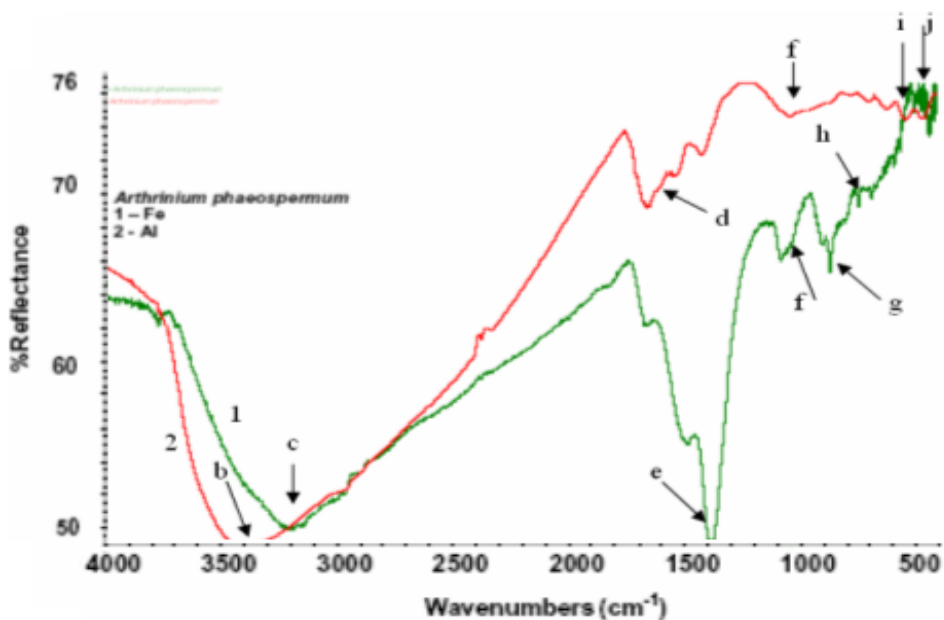
	<i>Penicillium cyclopium</i>		Organinių metabolitų pasiskirstymas
	Fe	Al	
a		3334.1	O-H
b	1089,6	1067.3	C-C
c		695.8	O-H def
d		467.6	C-C def

Po *Arthrinium phaeospermum* poveikio analizės organinių medžiagų spektrai ant Fe ir Al buvo panašūs. Ant plieno paviršiaus buvo surasta intensyvi smailė –OH grupės ir įprastas rinkinys organinių medžiagų likučių, kurie būdingi mitosporiniams grybams: –CH<sub>3</sub> juostų (1368,8 cm<sup>-1</sup>), –C-C- (1070,1 cm<sup>-1</sup>) (18 pav.)(7 lentelė). Ant aliuminio plokštelių buvo aptikta proteino amidinė grupė, kuri dažnai sutinkama mitosporiniuose grybuose. Galima teigti, kad *Arthrinium phaeospermum* veikė plieno ir Al plokštesplienokšteles.

Po *Cladosporium herbarum* grybo veikimo ant Fe užfiksuoti organinių medžiagų pėdsakai ir stebimos sugėrimo juostos ant Al paviršiaus (19 pav.)(8 lentelė). Spektrai išreikšti silpnomis smailėmis. Iš 8 lentelės duomenų galime pasakyti, kad *Cladosporium herbarum* metalines plokšteles beveik neveikė.



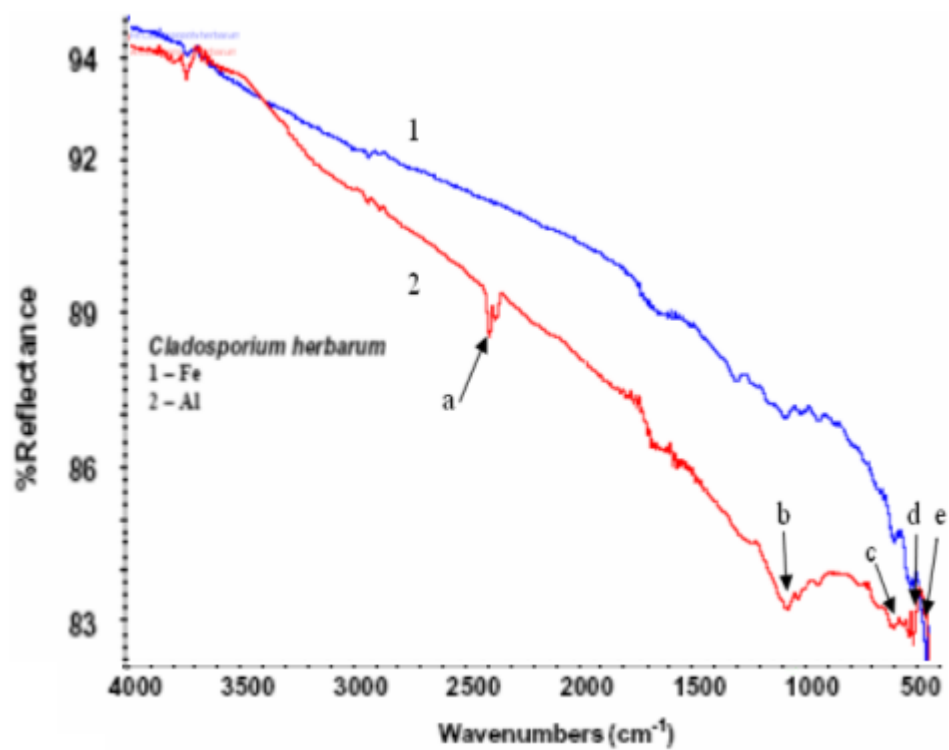
Tuo tarpu po *Aspergillus niger* poveikio ant geležies stebima intensyvi smailė -C-H<sub>3</sub>, -C-C- (atitinkamai 1345,5 ir 1020,0 cm<sup>-1</sup>). Ant Al plokštelių paviršiaus buvo aptiktas didelis rinkinys deformuotų svyravimų 600 – 400 cm<sup>-1</sup> srityje, -C-C- (1023.2 cm<sup>-1</sup>). (20 pav.)(9 lentelė).



18 pav. Tarp *Arthriniium phaeospermum* ir plieno bei Al plokštelių po 30 d. Sąlyčio

7 lentelė. Organiniai metabolitai aptikti ant plieno bei Al plokštelių po 30 d. sąlyčio po poveikio su *Arthriniium phaeospermum* (def – deformaciniai svyravimai)

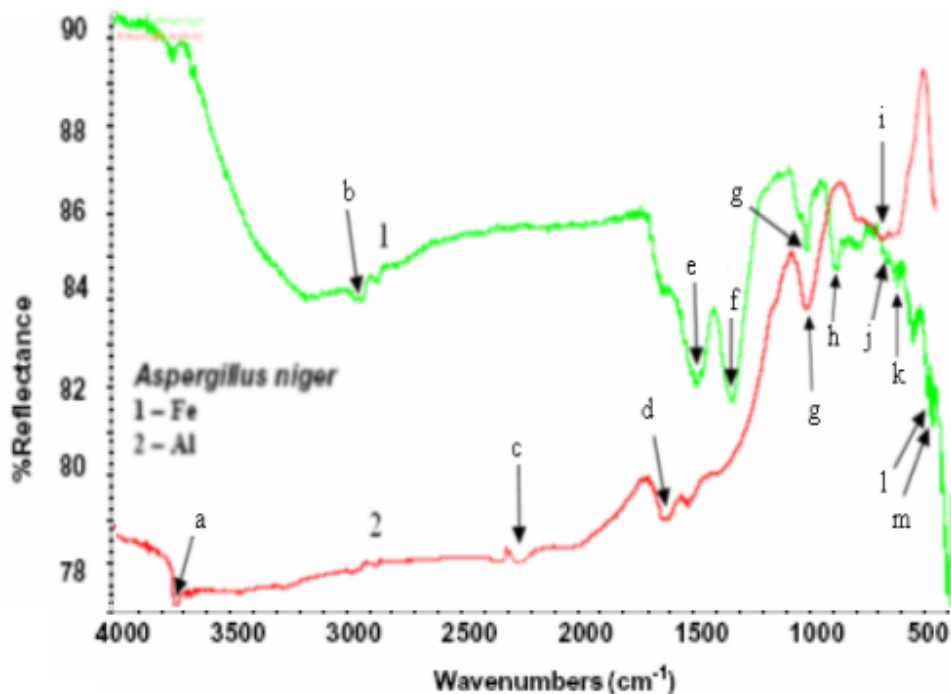
	<i>Arthriniium phaeospermum</i>		Organinių metabolitų pasiskirstymas
	Fe	Al	
a	3776,3		O-H
b		3370.7	O-H
c	3173,1		O-H
d		1642.7	Proteino amidas
e	1368,8		CH <sub>3</sub> def
f	1070,1	1028.6	C-C
g	857,7		C-H
h	733,6		O-H def
i		532	C-C def
j	432,6		C-C def



19 pav. Tarp *Cladosporium herbarum* ir plieno bei Al plokštelių po 30 d. sąlyčio

8 lentelė. Organiniai metabolitai aptikti ant plieno bei Al plokštelių po 30 d. sąlyčio po poveikio su *Cladosporium herbarum* (def – deformaciniai svyravimai)

	<i>Cladosporium herbarum</i>		Organinių metabolitų pasiskirstymas
	Fe	Al	
a		2389.4	S-OH
b		1036.9	C-C
c		488.8	C-C def
d		468.9	C-C def
e	410,		C-C def



20 pav. Tarp *Aspergillus niger* ir pieno bei Al plokštelių po 30 d. sąlyčio

9 lentelė. Organiniai metabolitai aptikti ant pieno bei Al plokštelių po 30 d. sąlyčio po poveikio su *Aspergillus niger* (def – deformaciniai svyravimai)

	<i>Aspergillus niger</i>		Organinių metabolitų pasiskirstymas
	Fe	Al	
a		3731.8	O-H
b	2960,5		C-H
c		2279.6	C-N
d		1630.1	+O-H-O
e	1494,3		CH <sub>2</sub>
f	1345,5		CH <sub>3</sub> def
g	1020,0	1023.2	C-C
h	887,6		CH-CH <sub>2</sub> def
i		695.4	O-H def
j	623,6		O-H def
k	576,5		C-H def
l	494,4		C-C def
m	467,4		C-C def

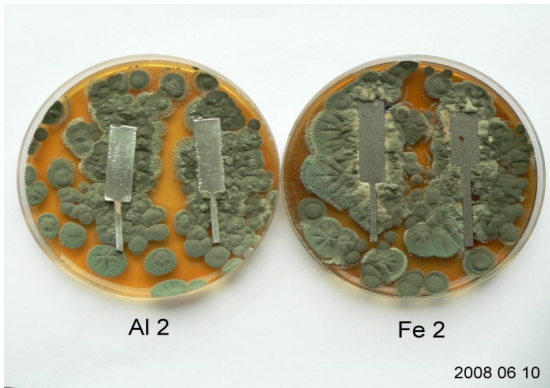
Veikiant plieną ir aliumminį grybais, ryškių pakitimų metaluose neužregistruota. Reikia pažymėti, kad silpni spektrai Fe juostose, 3 ir 4 bandymų variante buvo sukelti to reiškinio, kad grybų gyvybinės veiklos produktai galėjo būti maskuojami oksidų ir hidroksidų sluoksniu, kurie sudarė iškilimus ant paviršiaus pagrindo ir IKA atgarsis dingsta labai gausiai Fe paviršiuje susidariusiuose nelygumuose. Mitosporiniai grybai yra gana sudėtingi tyrimo objektai, todėl vertinti paviršiaus atspindžio spektroskopijos metodą reikia atsargiai. Reikia remtis ir kitais tyrimo būdais. Gana dažnai pasiseka rastik tik organinių metabolitų pėdsakus.

### 3.5. Metalų paviršiaus pokyčiai po sąlyčio su grybai

Vizualiai vertinant metalų paviršiaus ir grybų sąveiką, galima konstatuoti, kad tirti grybai plieno plokšteles kontaminavo nevienodai (21 pav.).

*Chrysosporium merdarium* rūšies grybų micelis ties sąlyčio riba su plieno plokštelėmis sutankėjo, vietomis micelio siūlai driekėsi metalo paviršiumi (Fe<sub>1</sub>). *Penicillium cyclopium* grybo micelis ties riba su plieno paviršiumi pasikeitė, kai kur užslinko ant metalo plokštelės kraštu, matėsi ant paviršiaus adhezavusios grybo konidijos (Fe<sub>2</sub>). *Arthrimum phaeospermum* rūšies grybų micelis palapsniui padengė plieno plokštelės paviršių, pradžioje keitėsi dangos atspalvis, tamsėjo, ypač ties pagrindu (Fe<sub>3</sub>). *Cladosporium herbarum* rūšies grybai formavo kolonijas tiesiog ant plieno plokštelių paviršiaus (Fe<sub>4</sub>). *Aspergillus niger* grybas padengė apie du trečdalius plieno plokštelės paviršiaus, dangą sudarė adhezavę konidijos ir besidriekiantis micelis, matėsi stambūs ekstrakto lašai (Fe<sub>5</sub>) (žiūr. priedą 10 lentelė).

Aluminio bandinių paviršiuje po 30 dienų ekspozicijos matėsi ryškiai susiformavę *Chrysosporium merdarium* grybo kolonijos, vietomis kolonijos susidarė tiesiog ant metalo paviršiaus, kur buvo gausu smulkių ir stambesnių ekstrakto lašų, nuspalvintų gelsva arba tamsiai kaštonine spalva (Al<sub>1</sub>). *Penicillium cyclopium* grybo konidijos buvo pasklidę po aliuminio plokštelės paviršių, ryškus micelio vystymasis buvo stebimas tik ant metalo plokštelės pakraščiu (Al<sub>2</sub>).



*Penicillium cyclopium*



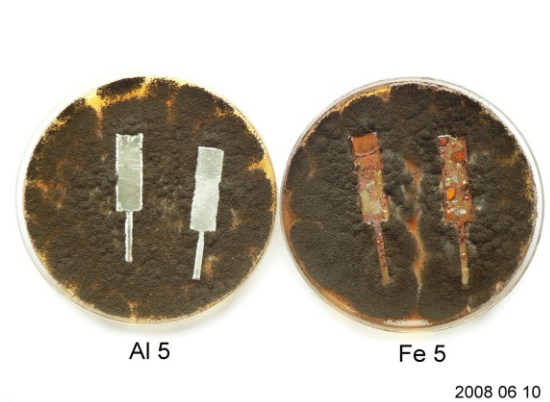
*Chrysosporium merdarium*



*Arthrinium phaeospermum*



*Cladosporium herbarum*



*Aspergillus niger*

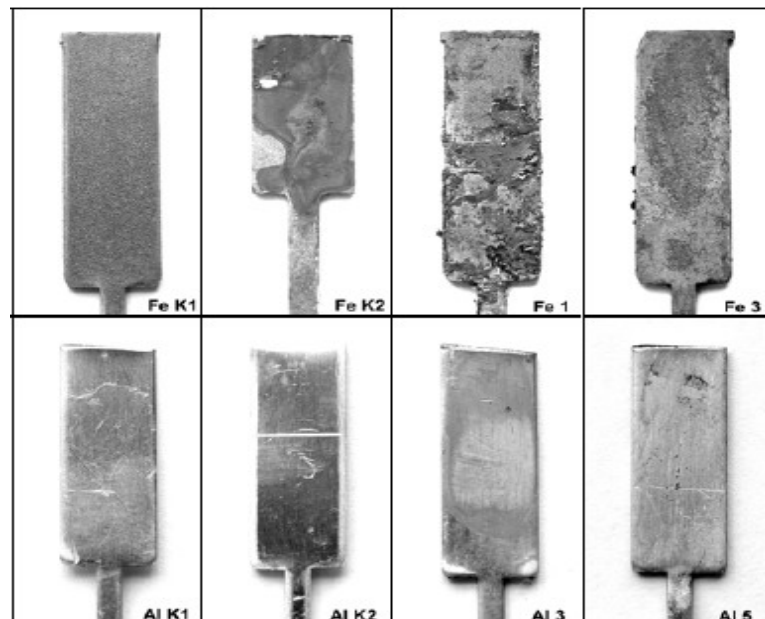


Kontrolė be grybų

21 pav. Mitozporinių grybų augimo ant salyklo ekstrakto terpės su Al ir plieno (Fe) bendras vaizdas po 30 augimo dienų 26±2 °C temperatūroje

*Arthriniium phaeospermum* grybo micelis ištisa danga užklojo aliuminio plokštelių paviršių (Al<sub>3</sub>). *Cladosporium herbarum* rūšių grybų kolonijos ryškiai susiformavo tik pavienėse metalo ir terpės susilietimo vietose (Al<sub>4</sub>) vystėsi ties metalo kraštais ir tik atskirose metalo paviršiaus vietose buvo galima pastebėti grybo kolonijų vystymosi pradžia.

Analizuojant duomenis apie plieno ir aliuminio plokštelių ryškesnius pakitimus vizualiai matomus po 30 d. ekspozicijos laboratorinėmis sąlygomis 26 °C ± 2 °C temperatūroje paaiškėjo, kad labiausiai plieno paviršius pakito veikiant *Chrysosporium merdarium* (Fe<sub>1</sub>) ir *Arthriniium phaeospermum* (Fe<sub>3</sub>) grybams, o aliuminio *A. phaeospermum* (Al<sub>3</sub>) ir *Aspergillus niger* (Al<sub>5</sub>). Pirmojo grybo pavieniai micelio siūlai buvo tvirtai prisitvirtinę prie Al plokštelės paviršiaus, antrojo grybo veikiamas Al paviršius tapo nelygiu (22 pav.).



22 pav. Plieno ir Al paviršiaus žymesni pakitimai po 30 dienų kontakto su įvairių rūšių besivystančiais grybais 26 °C ±2 °C temperatūroje. 1 – Fe K<sub>1</sub> neeksponuota plokštelė, 2 – Fe K<sub>2</sub> eksponuota, grybais neužkrėsta, 3 – Fe<sub>1</sub> užkrėsta *Chrysosporium merdarium* grybais, 4 – Fe<sub>3</sub> užkrėsta *Penicillium cyclopium*, 5 – Al K<sub>1</sub> neeksponuota plokštelė, 6 – Al K<sub>2</sub> eksponuota, grybais neužkrėsta, 7 – Al<sub>3</sub> užkrėsta *Cladosporium herbarum*, 8 – Al<sub>5</sub> užkrėsta *Aspergillus niger*

### 3.5.1. Plieno ir aliuminio paviršiaus pokyčių įvertinimas skenuojančiu elektroniniu mikroskopu

Pateikiamos visų bandymo variantų Fe ir Al plokštelių paviršių ir kontrolinių variantų – be sąlyčio su grybais nuotraukos po 30 dienų kontakto su skirtingais grybais.

Kaip matosi iš 23 paveiksle pateiktų duomenų plieno plokštelių pagrindo paviršiaus pakitimai yra nevienodi. Bandinio, eksponuoto ant terpės be grybų (23 pav. Fe K<sub>2</sub>) paviršius pasidengė pavieniais korozijos židiniams, kurių skersmuo svyruoja tarp 2 ir 3 μm. Tuo tarpu plieno paviršius po kontakto su *Chrysosporium merdarium* (23 pav. Fe<sub>1</sub>) yra nevienalytis, susidarę vėjoaižos, išvarstytos ištisiniais trikampio formos 2-4 μm lankstais ir plėvelės plyšiais, greičiausiai iš geležies oksido, tarp jų stebimi smulkiai disperguoti (1-2 μm) korozijos produktai.

Plieno paviršiuje, eksponuoto ant terpės su *Penicillium cyclopium*, susidarė 10-15 μm Fe oksido žvyneliai su giliais plyšiais tarp jų. Ant žvynelių matosi adhezavę vienodo dydžio (2 μm) grybų konidijų grandinėles, vietomis sudarydamos kolonėles (23 pav. Fe<sub>2</sub>). *Arthrimum phaeospermum* įtakoje plieno plokštelės pagrindo paviršius pasidengė geležies oksido 15-20 μm žvyneliais vietomis stebimos žvynelių 5-7 μm susipūtimo zonos, ant jų išsidėstę dantytos formos kristaliniai dariniai, kurių adatėlės siekia 2-3 μm ilgio ir iki 0,5 μm storio, o taip pat vėduokliška išsidėstę 5-10 μm plokštelės (23 pav. Fe<sub>3</sub>). Tai galimi Fe kristalo hidratavimai, susidarę išdžiūvus korozijos produktams po grybų poveikio į plokštelės pagrindo paviršių. Veikiant *Cladosporium herbarum* grybams stebimi gana stori 0,5 μm Fe oksido sluoksniai, kurių struktūra sulaužyta ir tarp žvynelių gausu smulkiagrūdžių 0,5-2,0 μm korozijos produktų konglomeratų (23 pav. Fe<sub>4</sub>). Dešinėje oksidų paviršiuje stebimos grybų 2-3 μm dydžio konidijos, kurių morfologija ryškiai skiriasi nuo plyšiuose matomų geležies oksido darinių. Veikiant *Aspergillus niger* grybų paveiktas plieno plokštelės pagrindo paviršius išporėjęs, plyšėtas, gausu irimo liekanų, be to paviršiuje stebimas plokščių žvynelių atsisluoksniavimas, trupėjimas, matomos smulkiai akytos struktūros, neviršijančios 0,5 μm (23 pav. Fe<sub>5</sub>). Poros išsidėsčiusios chaotiškai, bet matomos visame atšakų paviršiuje.

Aliuminio plokštelių pagrindo paviršiaus pakitimai veikiant mikroskopiniams grybams skyrėsi nuo plieno pakitimų (24 pav.). Al bandinių, eksponuotų ant terpės be grybų



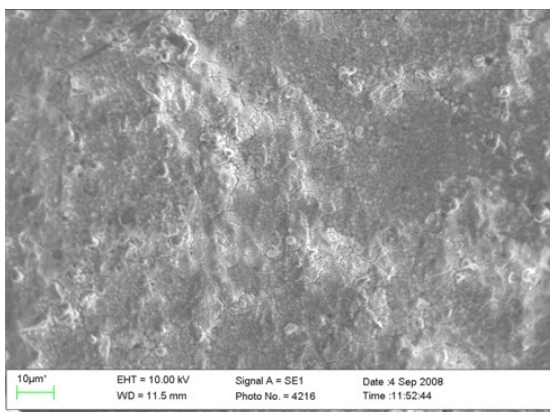
(Al K<sub>2</sub>) paviršiuje stebimi korozijos stambūs židiniai nuo 5 iki 30 µm skersmens. Greičiausiai tai ant paviršiaus susiformavęs aliuminio sulfido ir oksido sluoksnis.

Aluminio plokštelės, kontaktavusios su *Chrysosporium merdarium* grybais paviršiuje stebimas tinklelis iš 2-3 µm siūlų su mazgais ir erdvine struktūra iki 5-7 µm nuo paviršiaus. Tai adhezavusio grybo micelis ir jo dariniai (24 pav. Al<sub>1</sub>).

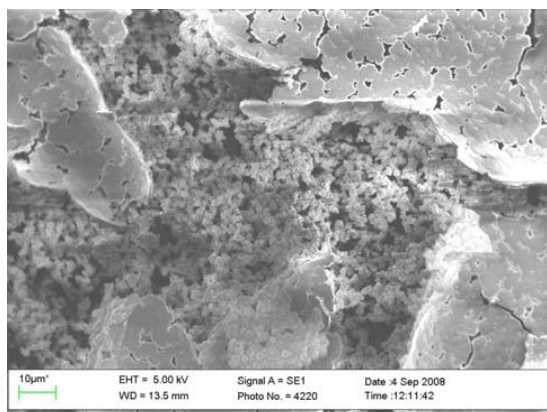
Al plokštelių paviršiaus, veikiamo *Penicillium cyclopium* grybų vaizdas panašus tuo pačiu grybo veikiamo plieno vaizdą, tik siūlinė struktūra čia plokštesnė, daugiau priglundusi prie metalo pagrindo ir paliekanti ryškesnius korozijos pėdsakus (24 pav. Al<sub>2</sub>).

Bandinio, eksponuoto terpejė su *Arthrimum phaeospermum*, paviršiuje susiformavę savitos gilos katilo išvaisdos 2-4 µm siūlinės struktūros, kuriose stebimi į grybų konidijas apvalios truputį elipsinės formos 3-5 µm panašūs dariniai (24 pav. Al<sub>3</sub>).

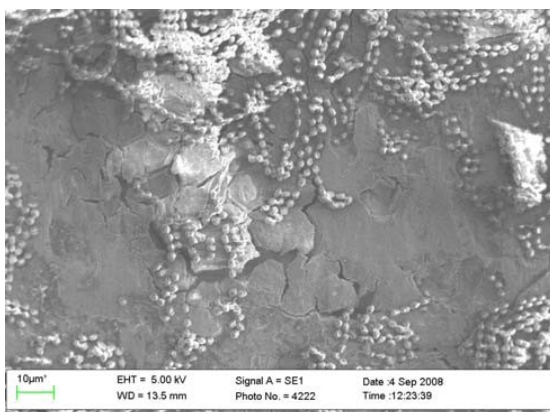
*Cladosporium herbarum* grybų micelis tvirtai adhezavęs prie Al plokštelės paviršiaus, stebimos 2-4 µm pločio korozijos juostos ir apie jas susitelkusios grybų konidijos, kurios yra ovalios formos 1-2 µm dydžio (24 pav. Al<sub>4</sub>). *Aspergillus niger* grybai ant Al plokštelės giliai nesivystė ir siūluotos struktūros nepakito, bet paviršiuje gausu adhezavusių 2-4 µm dydžio konidijų po kuriomis stebimas įvairios formos ir dydžio akytumas ir poringumas (24 pav. Al<sub>5</sub>).



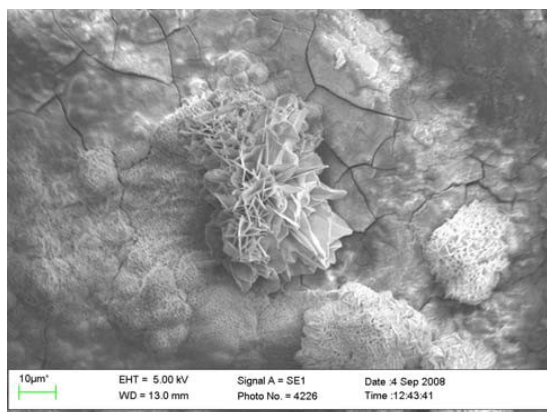
Fe K<sub>2</sub> eksponuota be grybų



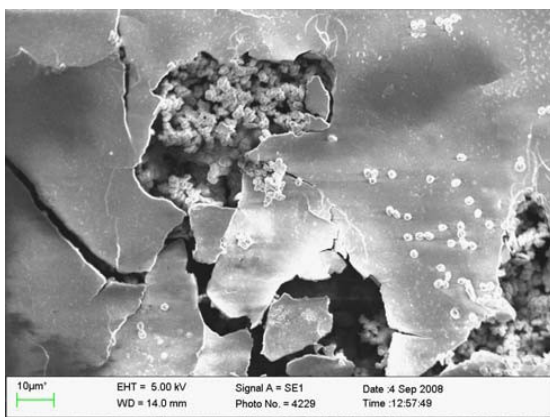
Fe<sub>1</sub>. *Chrysosporium merdarium*



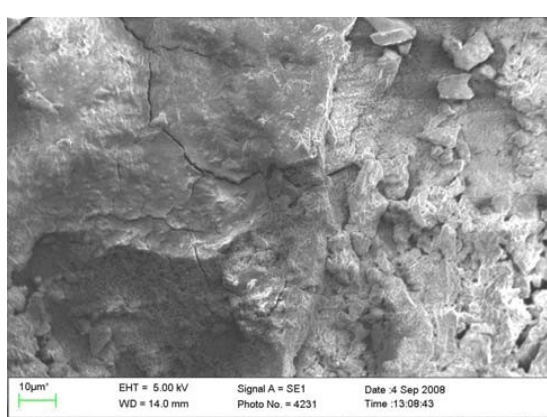
Fe<sub>2</sub>. *Penicillium cyclopium*



Fe<sub>3</sub>. *Arthrinium phaeospermum*

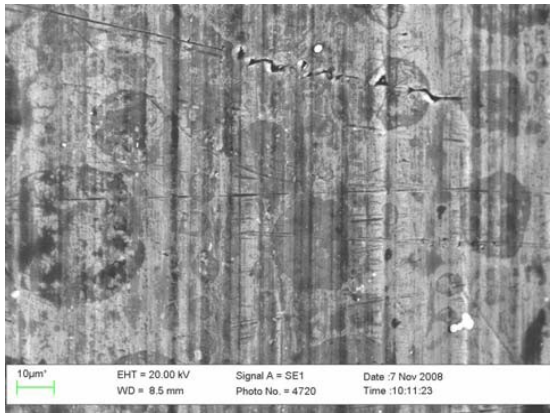


Fe<sub>4</sub>. *Cladosporium herbarum*

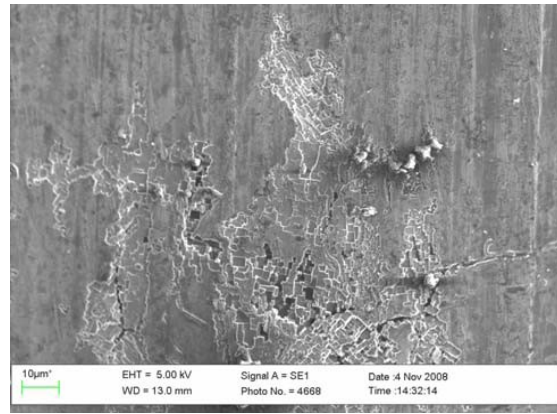


Fe<sub>5</sub>. *Aspergillus niger*

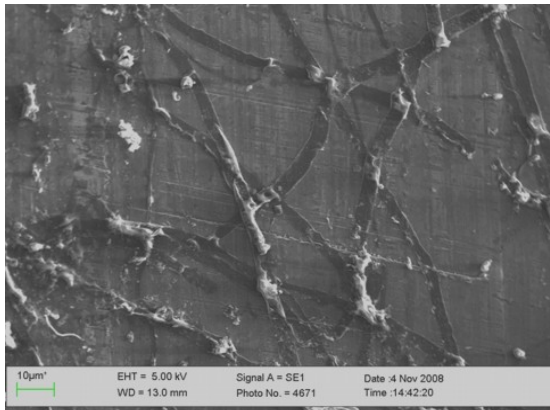
23 pav. Plieno (Fe) plokštelių pažaidų bendras vaizdas po 30 dienų ekspozicijos: K<sub>2</sub> – be užkrėtimo grybais; 1 užkrėstų *Chrysosporium merdarium* grybais; 2 – užkrėstų *Penicillium cyclopium* grybais; 3 – užkrėstų *Arthrinium phaeospermum* grybais; 4 – užkrėstų *Cladosporium herbarum* grybais; 5 – užkrėstų *Aspergillus niger* grybais



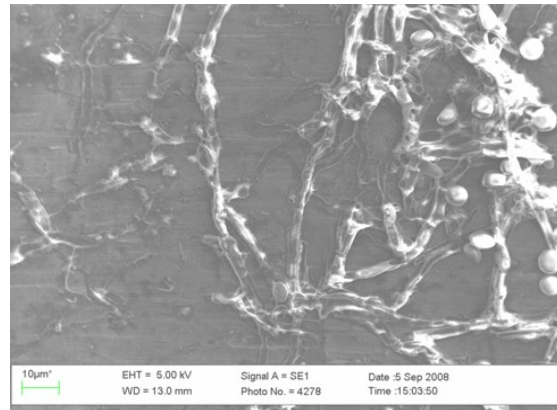
Al K<sub>2</sub> eksponuota be grybų



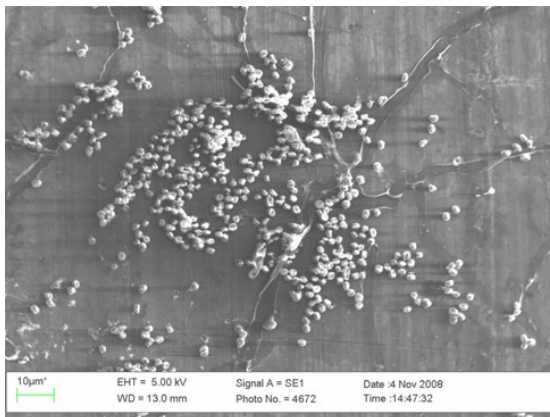
Al<sub>1</sub> - *Chrysosporium merdarium*



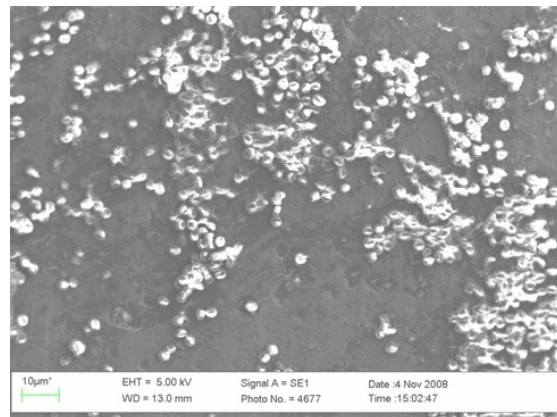
Al<sub>2</sub> - *Penicillium cyclopium*



Al<sub>3</sub> - *Arthrinium phaeospermum*



Al<sub>4</sub> - *Cladosporium herbarum*



Al<sub>5</sub> - *Aspergillus niger*

24 pav. Aliuminio plokštelių paviršiaus bendras vaizdas po 30 dienų ekspozicijos ant mitybinės terpės: K<sub>2</sub> – be grybų; 1 - užkrėstų *Chrysosporium merdarium* grybais; 2 – užkrėstų *Penicillium cyclopium* grybais; 3 – užkrėstų *Arthrinium phaeospermum* grybais; 4 – užkrėstų *Cladosporium herbarum* grybais; 5 – užkrės

### 3.5.2. Plieno ir aliuminio paviršiaus pokyčių nanometriniu įvertinimas

Plieno ir aliuminio paviršiaus vidutinio kvadratinio šiurkštumo (ms,  $R_q$ , nm) pasikeitimas po 30 dienų sąlyčio su skirtingų rūšių mitosporiniais grybais,  $20 \pm 2$  °C temperatūroje, yra pateikiamas 11 lentelėje.

Metalo paviršiai nanometriniame lygmenyje po 30 d. kontakto su grybais *Chrysosporium merdarium* ir *Arthrimum phaeospermum* pateikiami 25 ir 26 paveiksluose. Kitų grybų paveikti plieno plokštelių paviršiai buvo tiek suire, kad AFM metodu juos skenuoti buvo neįmanoma. Kontrolinių variantų ( $K_1$  ir  $K_2$ ) plieno plokštelių paviršius skyrėsi ženkliai tai galima paaiškinti tuo, kad abejais atvejais skenuojamas paviršius gausus geležies oksido žvynelių kur paprastai yra stebimi įvairaus dydžio (200-300  $\mu\text{m}$ ) gauburėliai. Veikiant *Arthrimum phaeospermum* grybams geležies plokštelės paviršiaus gruoblėtumas padidėjo, lyginant su kontrole, 6 kartus ( $\text{Arth}_3$ ), o veikiant *Chrysosporium merdarium* ( $\text{Ch}_1$ ) – 3 kartus. Atsižvelgiant į tai, kad šie tyrimai yra taškinio pobūdžio, gauti duomenys gali būti įvardinami tik sisteminiais pakitimais plieno paviršiaus nanomorfologijoje vykstant biokoroziniams procesams.

11 lentelė. **Plieno ir Al paviršiaus vidutinio kvadratinio šiurkštumo (ms,  $R_q$ , nm) pasikeitimas po 30 dienų sąlyčio su skirtingų rūšių mitosporiniais grybais,  $20 \pm 2$  °C temperatūroje**

Variantas	Plienas rms, $R_q$ , nm	Al rms, $R_q$ , nm
$K_1$ – plokštelės laikytos sausomis kambario sąlygomis	38,45	21,89
$K_2$ – plokštelės laikytos sąlytyje su agarizuota terpe be grybų	262,01	32,57
Plokštelės laikytos sąlytyje su terpe užkrėsta 5 skirtingų rūšių mitosporiniais grybais		
1. <i>Chrysosporium merdarium</i>	57,45	50,49
2. <i>Penicillium cyclopium</i>	*	30,95
3. <i>Arthrimum phaeospermum</i>	160,66	35,18
4. <i>Cladosporium herbarum</i>	*	31,39
5. <i>Aspergillus niger</i>	*	85,44

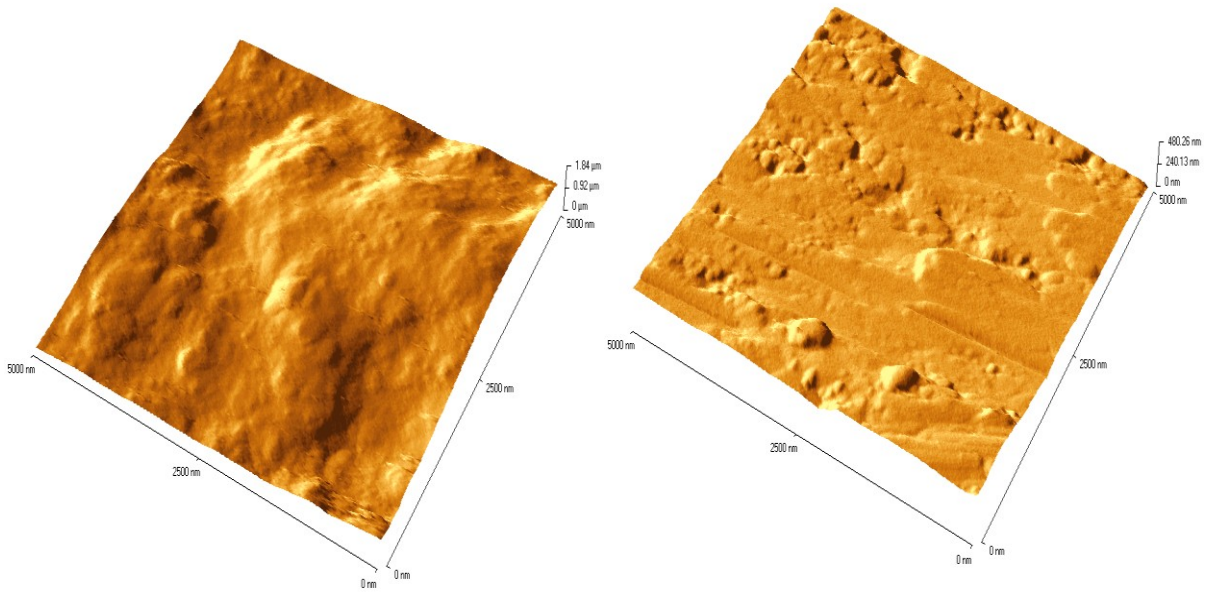
\* - dėl intensyvios korozijos neišmatuota.

Iš 11 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad didžiausią poveikį Al plokštelės pagrindo šiurkštumui padarė *Chrysosporium merdarium* ir *Aspergillus niger* grybai. Dalinai tai patvirtino ir AFM metodu ypač išsiskyrė *Arthrinium phaeospermum* grybais užkrėsto mėginio užfiksuoti pažaidos vaizdai pvz., Arth<sub>3</sub>. Plokštelės paviršiuje stebimi išilginiai iki 5 μm ilgio ir iki 1 μm gylio plyšiai. Tokio pobūdžio pažaidų, kituose bandymo variantuose nustatyti nepavyko.

Iš lentelės matyti, kad topografinio paviršiaus vaizdo pokyčius pavyko nustatyti tik kai kuriuose variantuose: su grybais *Chrysosporium merdarium* (Ch<sub>1</sub>), ir *Arthrinium phaeospermum* (Arth<sub>3</sub>). Šių grybų veikiamo plieno paviršius tapo, lyginant su kontrole (K<sub>1</sub>) giliau duobėtu, netolygiu, šiurkščiu. Kitų mitosporinių grybų (*Penicillium cyclopium*, *Cladosporium herbarum*, *Aspergillus niger*) geležies plokštelių paviršius taip buvo sukorodavęs, šiurkštus, grublėtas, sulūžo kelios prizmės (didelės duobės, žvynelių atsisluoksniavimas). Nepavyko išmatuoti tam tikrą paviršiaus vidutinio kvadratinio šiurkštumo nuokrypių skaičių, todėl 11 lentelėje ties paminėtais grybais duomenis nepateikti. Aliuminis daug atsparus, todėl su visais paminėtais grybais pavyko gauti rezultatus.

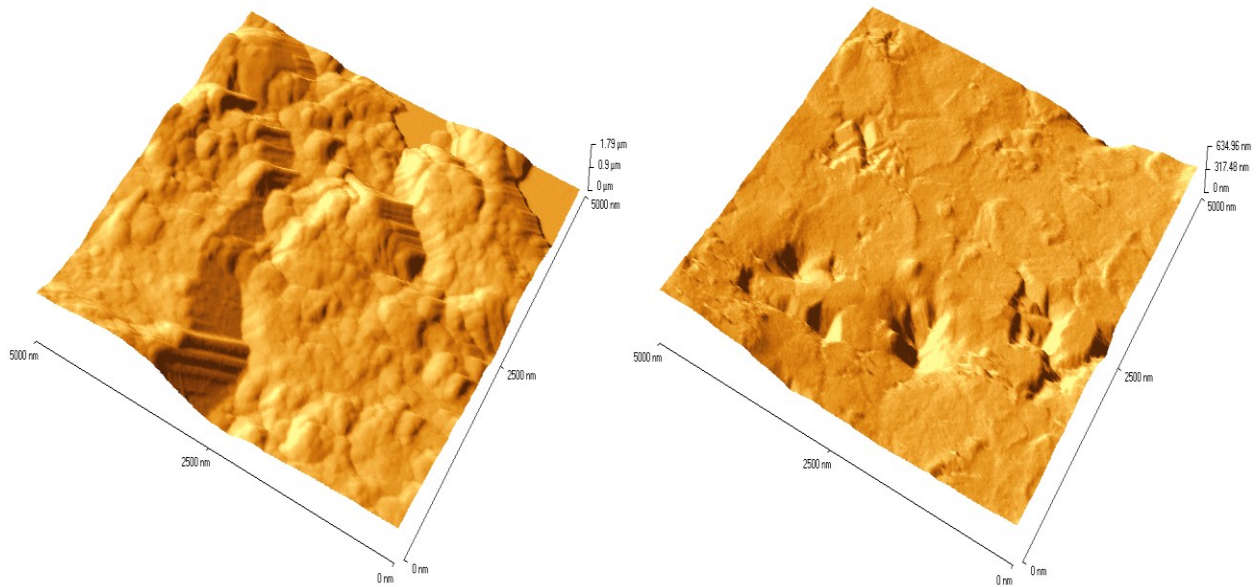
Žvelgiant į lentelės duomenis labiausiai į akis krenta plieno vidutinio kvadratinio šiurkštumo pasikeitimas po 30 d. Palyginus K<sub>1</sub> (neeksponuotos, laikytos sausomis kambario sąlygomis) ir K<sub>2</sub> (laikytos sąlytyje su agarizuota terpe be grybų) plokšteles, atitinkamai 38,45 ir 262,01 nm, galima teigti, kad plienas stipriai koroduoja net ir neveikdamas grybų. Kiti duomenys tai patvirtina. Veikiant plieno plokšteles mitosporiniais grybais *Chrysosporium merdarium*, *Arthrinium phaeospermum*, atitinkamai 57,45 ir 160,66 nm, matyti, kad korozija neintensyvėja (palyginus su K<sub>2</sub>), bet slopsta, mikroorganizmai ją slopina, inhibuoja. Iš šių duomenų galima teigti, kad svarbiausias veiksnys yra atmosferinė korozija ir kai kurie grybai ją gali slopinti.

Veikiant aliuminio plokšteles mitosporiniais grybais rezultatai gavosi gana panašūs, pasiskirstę tam tikrame intervale: K<sub>2</sub> - 32,57 nm, *Penicillium cyclopium* - 30,95 nm, *Cladosporium herbarum* - 31,39 nm, *Arthrinium phaeospermum* - 35,18 nm. Mikrobinė korozija gali būti tik plokšteles veikiant mikroorganizmais *Aspergillus niger* - 85,44 nm, *Chrysosporium merdarium* - 50,49 nm. Galima daryti išvadą, kad ir čia vyravo atmosferinė korozija.



K<sub>1</sub>

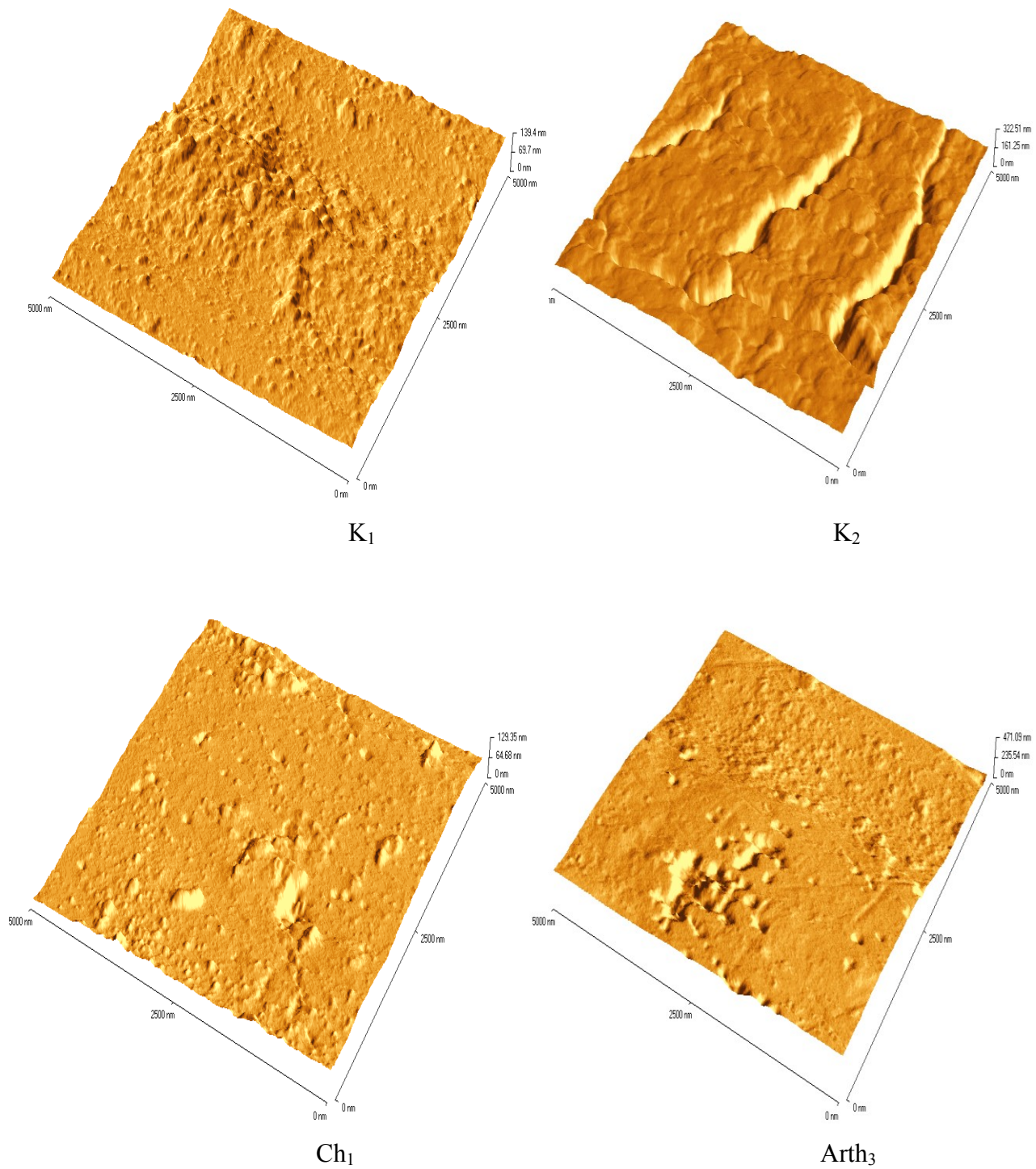
K<sub>2</sub>



Ch<sub>1</sub>

Arth<sub>3</sub>

25 pav. Plieno plokštelės paviršiaus nanomorfinis vaizdas po 30 d. sąlyčio su besivystančiais skirtingų rūšių grybais: K<sub>1</sub> – neeksponuotos plokštelės be grybų, K<sub>2</sub> – eksponuotos plokštelės tomis pačiomis sąlygomis be grybų, Ch<sub>1</sub> – užkrėstos *Chrysosporium herbarum*, Arth<sub>3</sub> – užkrėstos *Arthrimum phaeospermum*



26 pav. Aliuminio plokštelių paviršiaus nanomorfinis vaizdas po 30 d. sąlyčio su besivystančiais skirtingų rūšių grybais: K<sub>1</sub> – neeksponuotos plokštelės, K<sub>2</sub> – eksponuotos plokštelės tomis pačiomis sąlygomis be grybų, Ch<sub>1</sub> – užkrėstos *Chrysosporium herbarum*, Arth<sub>3</sub> – užkrėstos *Arthrimum phaeospermum*

### 3.5.3. Metalų bandinių poliarizacinės varžos pokyčiai po sąlyčio su grybais

Grybų įtaka metalų korozijos eigai nustatyti buvo panaudotas poliarizacijos atsparumo kriterijus, kuris atvirkščiai proporcingas korozijos ( $j_{\text{corr}}$ ) srovės tankiui. Apie plieno ir aliuminio plokštelių pakitimus kontaktuojant su įvairių rūšių grybais atlikto eksperimento metu 30 d. laikotarpiu galima spręsti iš duomenų pateiktų 12 lentelėje.

12 lentelė. **Plieno ir Al elektrodų NaCl tirpale poliarizacinio atsparumo vertė po 30 d. sąlyčio su įvairiais grybais,  $26 \pm 2$  °C temperatūroje**

Variantas	Poliarizacinė varža ( $R_p$ )	
	Plienas, $\Omega/\text{cm}^2$	Al, $\text{k}\Omega/\text{cm}^2$
Kontrolė ( $K_1$ )	742,2	122,9
Kontrolė ( $K_2$ )	143,8	157,8
1. <i>Chrysosporium merdarium</i> ( $Ch_1$ )	147,2	51,1
2. <i>Penicillium cyclopium</i> ( $P_2$ )	184,6	85,7
3. <i>Arthrimum phaeospermum</i> ( $Arth_3$ )	136,5	200,5
4. <i>Cladosporium herbarum</i> ( $Cl_4$ )	145,0	142,2
5. <i>Aspergillus niger</i> ( $An_5$ )	143,3	9,0

Poliarizacinio atsparumo metalų plieno ir Al pokyčių duomenis po sąlyčio su besivystančiais įvairių rūšių grybais, pateikti 12 lentelėje rodo, kad visuose plieno tyrimo variantuose konstatuotas ženklus poliarizacinės varžos sumažėjimas lyginant su pradine - 7442,2,  $\Omega\text{cm}^2$  verte, kuri nustatyta bandiniui, neužkrėtam grybais, iki  $\sim 143,3 \Omega\text{cm}^2$ , kuri nustatyta bandiniui, užkrėtam *Aspergillus niger* grybais. Gautų  $R_p$  verčių palyginimas rodo, kad metalo paviršius gana aktyviai korodavo, bet susidarę korozijos produktai apsauginėmis (pasyvacinėmis) savybėmis nepasižymėjo arba jos buvo neryškios. Eksponavus plieno bandinius ant terpės su grybais buvo užfiksuotos labai artimos  $R_p$  vertės, kintančios  $\sim 137$ - $185 \Omega\text{cm}^2$  intervale, kas rodo, kad ženklesnės įtakos grybai plienui neturėjo, arba pačios terpės agresyvumas buvo gana didelis, kad būtų galima įvertinti MIC poveikį.

Aliuminio bandinių poliarizacinė varža po sąlyčio su augančiais grybais pasikeitė gana skirtingai. Veikiant vien terpei be grybų Al  $R_p$  nežymiai padidėjo nuo pradinės  $\sim 123 \Omega\text{cm}^2$  iki  $158 \Omega\text{cm}^2$  vertės, tuo tarpu grybų poveikis buvo nevienodas. Veikiant



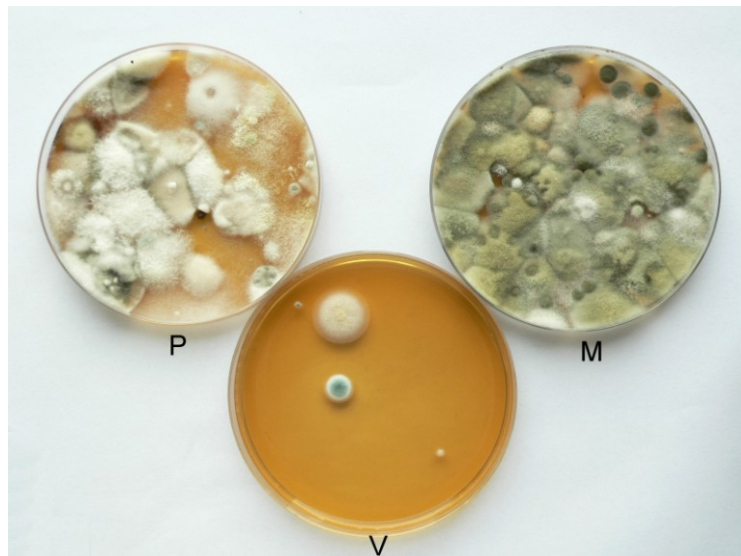
*Chrysosporium merdarium* ir *Penicillium cyclopium* grybais  $R_p$  sumažėjo atitinkamai iki 51 86  $k\Omega\text{cm}^2$ , tuo tarpu *Aspergillus niger* grybų poveikis buvo ženklėsnis, nes Al  $R_p$  tesiekė tik 9  $k\Omega\text{cm}^2$ . Gauti rezultatai rodo, kad minėti grybai gali pagreitinti metalo korozijos procesus. Ypatingai tai tyrimo sąlygomis buvo būdinga *Aspergillus niger* grybams. Tuo tarpu *Cladosporium herbarum* ir *Arthrimum phaeospermum* poveikis buvo priešingas. Minėti grybai tomis pačiomis sąlygomis ženkliai sulėtino Al korozijos greitį. Veikiant šiems grybams Al  $R_p$  padidėjo iki 142,2  $k\Omega\text{cm}^2$  ir 200,5  $k\Omega\text{cm}^2$  atitinkamai.

Atliktų tyrimų rezultatai rodo, kad vykdyto eksperimento sąlygomis plieno korozijos eigai tirti grybai ryškaus poveikio neturėjo. Aliuminio plokštelės yra daug atsparesnės korozijai nei Fe. Al korozijos procesus ženkliai inhibavo *Cladosporium herbarum* grybai, o panaudotas *Aspergillus niger* štamai pasižymėjo stipriomis akceleracinėmis savybėmis. Tai verčia atkreipti dėmesį į nevienodą tos pačios rūšies grybų skirtingų padermių poveikį metalams bei jų reakciją į aplinkos veiksnius.

### 3.6. NAUDOJAMŲ CINKO DANGŲ ATSPARUMO GRYBŲ POVEIKIUI VERTINIMO REZULTATAI

Išskirti ir identifikuoti mitosporiniai grybai aptinkami ant cinko polimerine danga padengto plieno, eksponuoto metodinėje dalyje nurodytomis aplinkos sąlygomis. Nustatyta jų įtaka metalų ir dangų destrukcijos procesams.

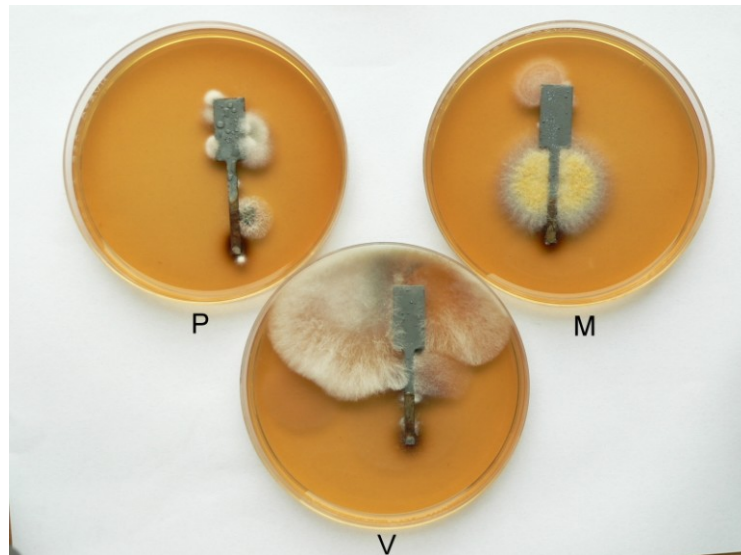
Metalų ekspozicijai parinktos skirtingos ekologinės sąlygos, leido nustatyti mitosporinių grybų gausa aplinkoje, kurioje buvo eksponuojami plieno mėginiai padengti cinko polimerine danga (27 pav.).



27 pav. Oro užterštumas mitosporinių grybų pradais plieno, padengto cinko polimerine danga, natūralios ekspozicijos vietose (P – Neringa, Preila; M – Molėtai, Kulionys; V – Vilnius, Visoriai)

Labiausiai mitosporinių grybų pradais buvo užterštas agrarinės vietovės oras (M - Molėtai, Kulionys), kiek mažiau – Baltijos pajūrio oras (P – Neringa, Preila, kopos). Visiškai nedaug mitosporinių grybų pradų buvo aptikta Vilniaus pakraštyje (V – Visoriai, ant Chemijos instituto bazės stogo įrengta lauko aikštelė). Tenka pažymėti, kad šie duomenys yra sąlyginiai, nes kiekvieno ėminių paėmimo metu aplinkos parametrai gali ženkliai keistis priklausomai nuo ėmimo laiko, drėgmės, temperatūros, vėjo stiprumo ir krypties bei kitų aplinkos sąlygų. Nevienoda ir iš aplinkos oro išskirtų grybų rūšių sudėtis. Pagal šiuos duomenis spręsti apie aplinkos mikologinį agresyvumą metalų ir dangų korozijos ir destrukcijos požiūriu nėra tvirto

pagrindo. Patikimesni duomenys apie grybų, gebančių agresyviau koroduoti, transformuoti ir destruktuoti metalus bei jų dangas gauti tiriant grybus, gebančius tiesiog vystytis ant plieno arba jo dangų konkrečiomis aplinkos sąlygomis (28 pav.).



28 pav. **Plieno, padengto cinko polimerine danga, vienus metus eksponuoto skirtingomis klimato sąlygomis (P – Neringa, Preila; M – Molėtai, Kulionys; V – Vilnius, Visoriai)**

Iš 28 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad visomis sąlygomis eksponuojamas plienas, padengtas cinko polimerine danga yra užterštas mikroskopinių grybų pradais, iš kurių palankiomis sąlygomis pradeda vystytis įvairių rūšių grybai. Ištyrus ir identifikavus nurodytais metodais nuo plieno dangų išskirtus mitosporinius grybus paaiškėjo, kad dalis rūšių grybų aptinkami ant dangų, eksponuojamų visomis nurodytomis ekologinėmis sąlygomis (žiūr. į priedą 13 lentelė).

Iš 13 lentelės pateiktų duomenų matyti, kad didžiausia pradų gausa ant plieno, padengto cinko polimerine danga aptikta *Cladosporium cledosporioides* grybų (atitinkamai P – 58; M – 73; V – 51%); *C.herbarum* (P – 32; M – 36; V – 48%); *Alternaria alternata* (P – 32; M – 43; V – 14%); *Acremonium strictum* (P – 23; M – 38; V – 27%); *Paecilomyces parvus* (P – 21; M – 63; V – 26%); *Penicillium brevicompactum* (P – 63; M – 14; V – 13%); *P.chrysogenum* (P – 21; M – 19; V – 27%); *P.verrucosum* (P – 26; M – 11; V – 22%). Kai kurių rūšių mitosporinių grybų aptinkamumo dažnis atskirose dangų eksponavimo vietovėse ženkliai skyrėsi: *Penicillium olsonii* (P – 14; M – 2; V – 6%); *Sporotrichum aurantiacum* (P –

28; M – 7; V – 13%); *Ulacladium chartarum* (P – 14; M – 8; V – 21%); *Alternaria tenuissima* (P – 3; M – 16; V – 29%); *Arthrimum phaeospermum* (P – 3; M – 22; V – 38%); *Oidiodendron echinulatum* (P – 8; M – 29; V – 16%). Pastebėta, kad Vilniaus pakraštyje, Visoriuose, kur gausiai lankosi balandžiai, žvirbliai ir kiti paukščiai ant dangų gausiau aptinkami mieliagrybiai: *Candida albicans* (P – 1; M – 21; V – 32%); *Rhodotorula rubra* (P – 6; M – 10; V – 23%); *Exophiala jeanselmei* (P – 2; M – 6; V – 17%) bei *Aspergillus fumigatus* (P – 6; M – 13; V – 49%) ir *Eurotium repens* (P – 3; M – 11; V – 23%). Visuose bandymų variantuose, ant plieno, padengto cinko polimerine danga gausu sterilaus micelio, daugiausia baltos ir rausvos spalvos (P – 89; M – 73; V – 84%).

Po 2 metų nuo plieno, padengto cinko polimerine danga, paviršiaus buvo išskirti grybai, aptikti tik vienos ekspozicijos vietovės sąlygomis. Nuo Baltijos jūros kranto kopose eksponuoto plieno, padengto Zn polimerine danga, per 2 metų laikotarpį buvo išskirti 19 rūšių mitosporiniai grybai, kurie kitose ekspozicijos vietose nebuvo aptikti. Šiomis sąlygomis būdingais laikyti *Blastobotrys nivea* (aptinkamumo dažnis 21 %), *Fusarium solani* (19%), *Chaetomium globosum* (16%), *Penicillium atramentosum* (16%), *Acremonium murorum* (14%), *Diplococcum spicatum* (14%), *Chrysosporium pannicola* (13%), *Penicillium mirczynskii* (11%). Kitų rūšių grybų aptinkamumo dažnis neviršijo 10% (žiūr. į priedą 14 lentelė).

Nuo paviršiaus plieno, padengto Zn polimerine danga, eksponuoto agrarinės zonos sąlygomis, šalia jau nurodytų 13-oje lentelėje mitosporinių grybų buvo išskirti 20-ies rūšių grybai, kurių aptikti ant tyrimo objekto kitomis aplinkos sąlygomis nepavyko. Prie agrarinės aplinkos sąlygomis vyraujančių grybų tenka priskirti *Penicillium lanosum* (aptinkamumo dažnis 36%), *P.cyclopium* (34%), *Sporotrichum olivaceum* (29%), *Verticillium alboatrum* (24%), *Gilmaniella humicola* (21%), *Myceliophthora vellerea* (21%), *Penicillium godlewskii* (21%) rūšių grybus.

Didžiausia mikroskopinių grybų rūšių įvairovė aptikta ant Vilniaus pakraštyje Visoriuose eksponuojamų plieno, padengto Zn polimerine danga, bandinių. Išskirti ir identifikuoti 25 rūšių mitosporiniai grybai, nerasti ant Zn polimerine danga padengto plieno eksponuoto kitomis aplinkos sąlygomis. Čia dominantais buvo tokių rūšių grybai: *Oidiodendron tenuissimum* (aptinkamumo dažnis 39%); *Fulvia fulva* (34%); *Penicillium funiculosum* (31%); *Sclerotinia sclerotiorum* (29%), *Rhizomucor pusillus* (27%),

*Chrysosporium pannorum* (23%), *Mucor racemosus* (21%). Kitų rūšių grybų aptinkamumo dažnis neviršijo 20% (14 lentelė). Pagal išskirtų rūšių grybų sudėtį galima spręsti apie šios ekspozicijos vietovės specifinį užterštumą, kur gausu organikos ir kitų nespecifinių taršos komponentų.

Reikia pripažinti, kad dabar aplinka agresyvesnė (rūgštūs lietus, temperatūros pakitimas, Saulės spinduliuotės padidėjimas), metalai greičiau koroduoja. Anksčiau elektros perdavimo konstrukcijos buvo padengiamos 35 µm storio cinko danga ir jos 50 metų būdavo apsaugotos nuo korozijos. Dabar tokio pat storio cinko danga sunyksta jau per 10 metų. Iš gautų duomenų galima teigti, kad cinko polimerinės dangos nėra gera apsauga plienui, reikia iškoti naujų dangų, naujų būdų metalą apsaugoti nuo korozijos.

## GAUTŲ TYRIMO REZULTATŲ APTARIMAS

Mitosporiniai grybai organika užterštos atmosferinės aplinkos sąlygomis yra stiprus ekologinis veiksnys galintis paveikti plieno ir aliuminio korozijos eigą, pakeisti metalų paviršiaus poliarizacinį atsparumą, sužadinti metalų oksidacinius procesus, o atskirais atvejais stabilizuoti arba sumažinti korozinius procesus. Atskirų mitosporinių grybų rūšių poveikis metalams yra nevienodas. Tai priklauso nuo grybo fiziologinių savybių, kurias jie paveldėjo, išvystė ir įtvirtino savyje tam palankiomis, kartais labai specifinėmis aplinkos sąlygomis, susidariusiomis kontaktuojant su konkrečiais metalais.

Metalų atmosferinės korozijos sumažinimo problemų teigiamo sprendimo be biologinių veiksnių, dažnai lemiančių sudėtingų ir specifinių korozijos procesų eigą, pažinimo ir tinkamo įvertinimo tikėtis neverta, nes tyrimo objektai – gyvi organizmai yra labai jautrūs, greit reaguoja į aplinkos pokyčius, keičia metabolizmo pobūdį – sintetina koroziją slopinančias ir skatinančias medžiagas.

Pastaruojų metu intensyviai ieškoma priemonių mikroorganizmų sukeliams pažaidoms riboti, stabilizuoti arba visiškai sustabdyti. Metalų apsaugai nuo mikroorganizmų pažaidos plačiai naudojamos polimerinės dangos. Šiuo metu daug dėmesio skiriama cinko polimerinėms dangoms. Jos plačiai naudojamos automobilių pramonėje, geležinkelių transporto priemonių, stambiagabaritinių statinių, tiltų ir kitų iš plieno gaminamų objektų apsaugai nuo korozijos ir mechaninių pažaidų. Šios dangos sudarytos iš metalinio cinko ir polimero mišinio, kuris saugo pagrindą nuo korozijos, kaip ir galvaninio cinkavimo būdu (anodiškai) gauta cinko danga. Tinkas, kurio preparate yra daugiau nei 95 %, sąveikauja su metalo paviršiumi sudarydamas vienalytę apsauginę plevelę. Atlikti tyrimai parodė, kad Cinko polimerinėmis dangomis padengto plieno ekspozicijos vietovių aplinkos užterštumas mitosporinių grybų pradais ir aptinkamų grybų rūšių įvairovė jose ženkliai skiriasi. 30 rūšių grybai aptikti ant visose ekspozicijos vietovėse 2 metų buvusių bandinių. Kiti ant cinko polimerinių dangų aptikti grybai, kitose vietovėse nepasitaikė. Tokių grybų Baltijos pajūrio zonoje (Neringa, Preila) rasta – 19 rūšių, agrarinėje zonoje (Molėtai, Kulionys) – 20, miesto pakraštyje (Vilnius, Visoriai) – 25.

Vyraujančiais, gebančiais intensyviausiai vystytis ant plieno, padengto cinko polimerine danga laikytini mitosporiniai grybai, priklausantys *Cladosporium cladosporioides*,

*C. herbarum*, *Alternaria alternata*, *Acremonium strictum*, *Paecilomyces parvus*. Konkrečiomis aplinkos sąlygomis ant cinko polimerinių dangų intensyviai geba vystytis *Penicillium brevicompactum* (aptinkamumo dažnis 14-63%), *Penicillium verrucosum* (22-26%), *Sporotrichum aurantiacum* (28%). Molėtų ir Visorių vietovėse – *Arthrinium phaeospermum* (atitinkamai 29 ir 28 %); *Candida albicans* (21 ir 32 %); *Oidiodendron echinulatum* (29 ir 16 %); *Paecilomyces parvus* (69 ir 26 %); *Penicillium chrysogenum* (19 ir 27 %); *Tilachlidium branchiatum* (29 ir 13 %); *Trichosporiella cerebriformis* (29 ir 17%).

Po pusės metų ženkliausiai buvo pažeistas cinko polimerine danga padengtas plienas, eksponuotas ant Baltijos jūros kranto esančiose kopose ir agrarinėje zonoje (Molėtai, Kulionys). Pažymėtina, kad pažeidimo pobūdis skirtingas, grybų konidijogenezės procesai ryškiausiai buvo stebimi grybų besivystančių ant cinko polimerinės dangos, 2 metų eksponuojamos Visoriuose, kur intensyviai vystėsi *Aspergillus fumigatus* ir Preiloje, kur vystėsi *Cladosporium cladosporioides*.

## IŠVADOS

1. Atliktų tyrimų sąlygomis aktyviausiai plieno ir Al paviršius veikė *Arthrimum phaeospermum*, *Aspergillus niger* ir *Chrysosporium merdarium*.
2. Grybų poveikis metalų paviršiuje priklausė nuo metalo paviršiaus savitumų, užterštumo lygio ir grybo gebos vystytis ekstremaliomis sąlygomis, susidariusiomis ant metalo paviršiaus.
3. Atkreiptinas dėmesys į nevienodą tos pačios rūšies grybų skirtingų padermių ir mikogrupių poveikį metalams bei jų reakciją į aplinkos veiksnius.
4. Gamtinės aplinkos sąlygomis eksponuojamos cinko polimerinės dangos palaipsniui netenka masės, eksponuojamose dangose ženkliai pasikeičia sukorodavusio cinko kiekis.



## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. **Ashcroft N.W., Mermin N.D.**, 1988: *Solid state physics*. Holt-Saunders Coll. Publishing, Philadelphia, 704 p.
2. **Barton K.**, 1976: *Protection Against Atmospheric Corrosion*. London, New York: John Wiley & Sons, 194 p.
- 3 **Beech I., Bergel A., Mollica A., Flemming H.-C., Scotto V., Sand W.**, 2000: Simple Methods for the Investigation of the Role of Biofilms in Corrosion. Brite Euram Thematic Network on MIC of Industrial Materials, Task Group1, Biofilm Fundamentals, Brite Euram Thematic Network No. ERB BRRT-CT98-5084.
4. **Beech, I.B.**, 2004: Corrosion of technical materials in the presence of biofilms – current understanding and state-of-the art methods of study. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 53: P. 177-183.
5. **Boerema G.H., Dorenbosch M.J.**, 1973: *The Phoma and Ascochyta species described by Wollenweber and Hockopfel in their Institute of study on fruit-rotting*. Studies in Mycology. 3. Centraalbureaux voor Schimmelcultures, Baarn. The Royal Netherlands Academy of Sciences and Letters, The Netherlands, P. 1-50.
6. **Borenstein S.W.**, 1994: *Microbially influenced corrosion handbook*. Woodhead, Cambridge, UK.
7. **Carmichael J.W., Kendrick B.W., Connors I.L., Sigler L.**, 1980: *Genera of Hyphomycetes*. Canada: The University of Alberta Press, 386 p.
8. **Characlis W.G., Marshall K. C.**, 1990: *Biofilms*. New York: Wiley.
9. **Chistensen M., Frisvald J.C., Tuthill D.**, 1999: Taxonomy of the *Penicillium miczynskii* group based on morphology and secondary metabolites. *Mycol. Res.*, 105(5): P. 527–541.
10. **Diaz-Ballote L., Ramanauskas R.**, 1999: Improving the corrosion resistance of hot dip galvanized Zinc coating by alloying. *Corrosion Review (UK)*, 17: P. 411-422.
11. **Domsch K.H., Gams W., Anderson T.H.**, 1980: *Compendium of Soil Fungi*, 1, London, 857 p.
12. **Ellis M.B.**, 1971: *Dematiaceous Hyphomycetes*. Kew: Common. Mycol. Inst., 606 p.
13. **Ellis M.B.**, 1976: *More Dematiaceous Hyphomycetes*. Kew: Common. Mycol. Inst., 567 p.

14. **Flannigan B., Samson R.A., Miller J.D.**, 2001: Microorganisms in home and indoor work environments. Diversity, Health Impacts, Investigation and Control. Harwood Reading, UK.
15. **Flemming H.-C.**, 1996: Biofouling and microbiologically influenced corrosion (MIC)-an economical and technical overview. Heitz E., Sand W., Flemming H.-C. (Eds.). Microbial Deterioration of Materials. Springer, Heidelberg, P. 5–14.
16. **Frisvad J.C., Bridge P.D., Arora D.K.**, 1988: Chemical fungal taxonomy. Marcel Dekker, New York, 398 p.
17. **Frisvad J.C., Samson R.A.**, 1990: Chemotaxonomy and morphology of *Aspergillus fumigatus* and related taxa. In: Samson RA, Pitt JI (eds). Modern Concepts in *Penicillium* and *Aspergillus* Classification. New York: Plenum Press: 201\_208.
18. **Frisvad J.C., Samson R.A.**, 1991: Mycotoxins produced by species of *Penicillium* and *Aspergillus* occurring in cereals. In: Chelkowski J. (ed.). Cereal Grain. Mycotoxins. Fungi and Quality in Drying and Storage. Elsevier. Amsterdam. London. New York. Tokyo, P. 441–476.
19. **Flannigan B., Samson R.A., Miller J.D.**, 2001: Microorganisms in home and indoor work environments. Diversity, Health Impacts, Investigation and Control. Harwood Reading, UK.
20. **Gaylarde C.C., Beech I. B.**, 1988: Molecular basis of bacterial adhesion to metals. Sequeira C. A. C., Tiller A.K. (Eds.). Microbial Corrosion 1. UK: Elsevier Applied Science, Barking, Essex, P. 20–28.
21. **Gaylarde C.C., Videla H.A.**, 1987: Localised corrosion induced by marine *Vibrio*. International Biodeterioration, 23: P. 91–104.
22. **Gams W.**, 1971: *Cephalosporium – artige Schimmelpilze (Hyphomycetes)*. Jena: WEB Gustav Fisher Verlag, 262 p.
23. **Герасименко А.А.**, (Ред.) 1987: *Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений*. Т. 1 и 2. Машиностроение, Москва. 687 и 783 с.
24. **Goudie A. S.**, 2000: *The Human Impact*. Cambridge. Mass: MIT Press, 448 p.
25. **Hawksworth D.L., Kirk P.M., Sutton B.C., Pagler D.N.**, 1995: *Ainsworth and Bisby's Dictionary of the Fungi*. 8th ed. CAB International the University Press, Cambridge, 616 p.

26. **Helsen J.A., Breme H.J.**, 1998: *Metals as Biomaterials*. New York: John Wiley & Sons, 510 p.
27. **Hill R.A., Wilson D.M., Burg W.R., Shotwell O.L.**, 1984: *Viable in corn dust // Applied and Environmental Microbiology*, 4: P. 84-87.
28. **Huang R.S., Lin C.J., Isaac H.S.**, 2006: Measuring streaking rates of an Al – Zn alloy using a difference imaging technique. *Corrosion Science*, 48: P. 1867-1873.
29. **Hughes M.N., Poole R.K.**, 1989: *Metals and Micro-organisms*. Chapman and Hall, London.
30. **Игнатъев Р.А., Михайлова А.А.**, 1987: Защита техники от коррозии, старения и биоповреждений. Справочник. М., Россельхозиздат, 352 с.
31. **Yang S.S., Ku C.H., Bor H.J., Lin Y.T.**, 1996: Effects of vapor phase corrosion inhibitor on microbial corrosion of aluminum alloys. *The Journal of Corrosion Sciences and Engineering*, 29(1): P. 18–30.
32. **Jack R.F., Ringelberg D.B., White D.C.**, 1992: Differential corrosion rates of carbon steel by combinations of *Bacillus* sp., *Hafnia alvei*, and *Desulfovibrio gigas* established by phospholipid analysis of electrode biofilm. *Corr. Sci.*, 33: 1843-1853.
33. **Jagtap R.N., Nambiara R., Hassana S.Z., Malshea V.C.**, 2007: Predictive power for life and residual life of the zinc rich primer coatings with electrical measurement. *Progress in Organic Coating*, 58(4): P. 253-258.
34. **Jesenka Z., Pieckova E.**, 1995: *Heat-resistant fungi. Czech Mycol.*, 48(1): P. 73–75.
35. **Javaherdashti R., Farinha P.A., Sarker P.K., Nikraz H.**, 2006: On Microbial Corrosion of Concrete: Causes, Mechanisms and Mitigation. *Concrete in Australia*, 32(1): 26-28.
36. **Javaherdashti R.**, 2008: *Microbiologically influenced corrosion*. *Engineering Materials and Processes*, P. 1 - 164.
37. **Juzeliūnas E., Ramanauskas R., Lugauskas A., Samulevičienė M., Leinartas K.** 2005: Microbially influenced corrosion acceleration and inhibition. EIS study of Zn and Al subjected for two years to influence of *Penicillium frequentans*, *Aspergillus niger* and *Bacillus mycoides*. *Electrochemistry Communications*, 7: P. 305–311.
38. **Juzeliūnas E., Ramanauskas R., Lugauskas A., Leinartas K., Samulevičienė M., Sudavičius A.**, 2006: Influence of wild strain *Bacillus mycoides* on metals: from corrosion acceleration to environmentally friendly protection. *Electrochim. Acta* 51(27): 6085-6090.

39. **Juzeliūnas E., Ramanauskas R., Lugauskas A., Leinartas K., Samulevičienė M., Sudavičius A., Juškėnas R.**, 2007: Microbially influenced corrosion of zinc and aluminium – two-year subjection to influence of *Aspergillus niger*. *Corrosion Science*, 49: P. 4098–4112.
40. **Kabayashi J.**, 2001: Distribution on metal in precipitation in Kanazawa City in a 15-month period. *Journal of Health Science*, 47(5): P. 502–507.
41. **Kikuchi Y., Streekumari K.R.**, 2002: Microbially influenced corrosion and biodeterioration of structural metals. *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, 88: P. 620-628.
42. **Kyung–Keun Lee., In–Hwan Lee., Cheul–Ro–Lee., Haeng–Keun Ahr.**, 2007: In situ observation i a scanning electron microscope the expliation behaviour of galvanized Zn–Fe coating layers surface and *Coatings Technology*. 201: P. 6261-6266.
43. **Klich M.A.**, 2002: *Identification of common Aspergillus species*. Utrecht, Netherlands, 116 p.
44. **Ковалб Э.З., Сидоренко Л.П.**, 1989: Микодеструкторы промышленных материалов. Киевб, Наукова Думка, 191 с.
45. **Крыленков В.А., Власов Д.Ю., Дашко П.Е., Старцев С.А.**, 2003: Проблемы сохранения жилой и производственной инфраструктур городов от биоразрушения. *Инфстрой*. *Infstroy*, 5(11): P. 3-11.
46. **Leydraf Ch.**, 1995: *Atmospheric corrosion*. Marcus P., Oudar J. (Eds.). *Corrosion mechanisms in theory and practice*. New York: Marcel Dekker, 1995.
47. **Li Z., Wang F., Liu G.**, 2004: Grain size effect on the electrochemical corrosion Behaviour of Surface Nanocrystalized Low – Carbon Steel. *Corrosion*, 60: P. 891-896.
48. **Lichušina S., Sudavičius A., Juškėnas R., Bučinskienė D., Juzeliūnas E.**, 2008: Deposition of cobalt–rich Zn–Co alloy coatings of a high corrosion resistance. *Transactions of Institute of Metal Finishing*, 86(3): P. 141-147.
49. **Little B., Stachle R.**, 2001: Fungal Infused Corrosion in Post-Tension structures. *The Electrochemical Society Interface*, 44-48.
50. **Lugauskas A., Mikulskienė A., Šliaužienė D.**, 1987: *Katalog micromicetov – biodestruktorov polimernykh materialov*. Moskva: Nauka, 341 p. /rusų k./

51. **Lugauskas A.** (sud.), **Bridžiuvienė D.**, **Levinskaitė L.**, **Paškevičius A.**, **Pečiulytė D.**, **Repečkienė J.**, **Salina O.**, **Varnaitė R.**, 1997: *Mikrobiologiniai medžiagų pažeidimai*. Vilnius, 670 p.
52. **Lugauskas A.**, **Paškevičius A.**, **Repečkienė J.**, 2002: *Patogeniški ir toksiški mikroorganizmai žmogaus aplinkoje*. Vilnius: Aldorija, 434 p.
53. **Lugauskas A.**, **Leinartas K.**, **Grigucevičienė A.**, **Selskienė A.**, **Binkauskienė E.**, 2008: *Possibility of micromycetes detected in dust to grow on metal (Al, Fe, Cu, Zn) and polyaniline-modified Ni*. ISSN 0235-7224 Ekologija, 54(3): P. 149 – 157.
54. **Marchebois H.**, **Touzaina S.**, **Joiretb S.**, **Bernarda J.**, **Savall C.**, 2002: Zinc – rich powder coatings corrosion in sea water: Influence of conductive pigments. *Progress in Organic Coatings*, 45(4): P. 415-421.
55. **Marchebois H.**, **Savall C.**, **Bernarda J.**, **Touzaina S.**, 2004: Electrochemical behaviour of zinc-rich powder coatings in artificial sea water. *Electrochimica Acta*, 45(17-18): P. 2945-2954.
56. **Marcus P.**, **Oudar J.**, 2002: *Corrosion Mechanism in Theory and Practice*. New York, USA: Marcel Dekker, Inc., 768 p.
57. **Milčinskas P.**, **Leinartas K.**, **Uksienė V.**, **Juzeliūnas E.**, 2007: QCM study of microbiological activity during long-term exposure to atmosphere – aluminium colonisation by *Aspergillus niger*. *Journal Solid State Electrochemistry*, 11: P. 909–918.
58. **Mirčink T. G.**, 1988: *Počvenaja mikologija. Moskva*. MGU, 230 p. /rusų k./
59. **Milko A. A.**, 1974: *Opredelitel mukoralnikh gribov*. Kijev: Haykova dumka, 303 p. /rusų k./
60. **Narkevičius A.**, **Bučinskienė D.**, **Samulevičienė M.**, **Ramanauskas R.**, 2003: Corrosion behaviour of Zn Coatings Electrodeposited from Alkaline and Acid Solutions. *Transactions of Institute of Metal Finishing*, 81: P. 93-97.
61. **Nelson P.E.**, **Toussoun T.A.**, **Marasas W.F.O.**, 1993: *Fusarium species. An illustrated manual for identification*. London: The Pennsylvania State University Press, University Park, 193 p.
62. **Nieves-Rivera A-M.**, 2005: Coastal mycology of Puerto Rico: A survey and biological aspects of Marine, Estuarine, and Mangrove Fungi: A dissertation submitted in partial

fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Marine Sciences (Biological Oceanography), 280.

63. **Pitt J. I.**, 1979: *The genus Penicillium and its telemorphic status Eupenicillium and Talaromyces*. London: Academic Press, 634 p.
64. **Pons J., Grateau P., Rigaud A., Pasturel A.**, 1975: Phycomyose faciale. *Revue Stomatol*, 76: 461-468.
65. **Ramanauskas R., Juzeliūnas E., Narkevičius A., Bučinskienė D., Lugauskas A., Pečiulytė D., Levinskaitė L., Ulevičius V., Jasinevičius D.**, 2005: Investigation of microbiologically influenced corrosion. I. Characterization of natural outdoor conditions in Lithuania. *Chemija*, 16(1): P. 25–34.
66. **Ramanauskas R., Mulesnikova L., Maldonado L., Dobrovolskis P.**, 1998: Characterization of the corrosion behaviour of Zn and Zn alloy electrodeposits: Atmospheric and accelerated test. *Corrosion Science*, 40: P. 401-410.
67. **Ramanauskas R., Quintana P., Bartolo–Perez P., Diaz–Ballote L.**, 2000: Effect of corrosion product on atmospheric corrosion of electrodeposited zinc and zinc alloy coatings. *Corrosion Science*, 56: P. 588-597.
68. **Ramirez C.**, 1982: *Manual and atlas of the Penicillia*. Amsterdam, 874 p.
69. **Raper K.B., Thom C.A** 1949: *Manual of the Penicillia*. The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 817 p.
70. **Raper K.B., Fennel D.J., Austwick P.K.C.**, 1965: *The genus Aspergillus*. Baltimore: The Williams and Wilkins Company, 685 p.
71. **Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E.** (Eds.), 1996: *Biomaterials Science, An Introduction to Materials in Medicine*. UK: Academic Press, 516 p.
72. **Roßberg P.R.**, 1998: *Handbook of Corrosion Engineering*. 1140 p.
73. **Samson R.A., Frisvad J.C.**, 2004: *Penicillium subgenus Penecillium: new taxonomic schemes, mycotoxins and other extrolites*. *Studies in Mycobiology* 49, Centraalbureaux voor Schimmelcultures Utrecht, the Netherlands Academy of Sciences and Letters, P. 1-260.
74. **Shreir L.L.**, 1963: The microbiology of corrosion. In: *Corrosion*, J. Wiley, New York, 1: p. 252-264.
75. **Skučas V.**, 2007: *Metalu korozija*. Lietuvos pilys, Vilnius, 90 p.

76. **Suresh S.**, 1998: *Fatigue of Materials*. Cambridge Univ. Press, 678 p.
77. **Szakalos P.**, 2003: Mechanisms of Metal Dusting. Doctoral Thesis (ISBN 91-7283-713-6). Stockholm, Royal Institute of Technology.
78. **Ščit O.**, 2008: Nanostruktūrinių Zn ir jo lydinių dangų nusodinimas impulsine elektrolize ir jų charakterizavimas. Daktaro disertacija, 98 p.
79. **Šulčius A.**, 2006: *Metalu korozija ir sauga*. Technologija, Kaunas, 298p.
80. **Te Barke W.H.**, 1975: Air pollution and fuel crises in reindustrialize London. *Tech. Culture*, 16: P. 337–359.
81. **Tunc Tuken** 2006: Zinc modified polypyrrole coatings on mild steel. *Surface and Coatings Technology*, 201(4): P. 2782-2790.

LST EN ISO 10289 Metalinių ir kitų neorganinių dangų ant metalinio pagrindo korozijos tyrimų metodai. Pavyzdžių ir gaminių patikrintų korozijos tyrimais, įvertinimas (ISO 10289: 1999). 24 p.

## PUBLIKACIJOS

Kartu su bendraautoriais dalyvauta Chemijos instituto ir Vilniaus universiteto 9-ojoje Lietuvos chemikų konferencijoje “**Chemija 2009**”, skirtoje akademiko Juozo Matulio 110 metų gimimo sukakčiai paminėti. Konferencijoje paskelbti 2 pranešimai, kurių bendraautoriumi esu ir aš.

- 1. Lugauskas A., Selskienė A., Narkevičius A., Bučinskienė D., Andziulevičius D., 2009: The some reason of biocorrosion processes at metals (steel, Al) surface. 9<sup>th</sup> National Lithuanian conference “Chemija 2009”. Barcode: 9789986702177. P. 70.**
- 2. Narkevičius A., Bučinskienė D., Ramanauskas R., Lugauskas A., Selskienė A., Andziulevičius D., 2009: Fungi detected on the steel under the protection of zinc polymeric coating exposed at atmospheric conditions. 9<sup>th</sup> National Lithuanian conference “Chemija 2009”. Barcode: 9789986702177. P. 73.**
- 3. Lugauskas A., Prosyčevas I., Narkevičius A., Selskienė A., Bučinskienė D., Binkauskienė E., Pakštas V. Andziulevičius D., 2010: The Influence of Micromycetes on Metal (Steel, Al) Surfaces under Modelling Conditions. Straipsnis įteiktas spaudai Materials Science, Lenkija.**



## Priedai

### 1 lentelė. Ėminių paėmimo vietos ir aptiktų grybų gausa

I variantas

Ėminys	Sėjimų skaičius (100)	Išaugusių grybų %	Rasta grybų rūšių
1. Paminklas esantis Neries upės pakrantėje prieš Vilniaus pedagoginio universiteto centrinį pastatą.	''	80	11
2. Gatvės apšvietimo plieninis rūdijantis stulpas 1,5m nuo žemės aukštyje. Neries upės pakrantė.	''	100	9
3. Tiltas per Neries upę ties Vilniaus pedagoginiu universitetu. Turėklai.	''	40	4
4. Vilniaus. Turėklai Neries krantinėje vedantys prie upės vagos.	''	33,3	6
5. Vilnius. Baltasis tiltas. Surūdiję šoniniai turėklai.	''	100	13
6. Vilnius. Žaliasis tiltas. Šoniniai turėklai.	''	60	7
7. Vilnius. Kelio ženklų laikikliai ties Žaliuoju tiltu.	''	43,3	10
8. Vilnius. Neries upės krantinė. Nuo 2008m. pastatyto paminklo "Laikmečio arka" paviršias.	''	70	13
9. Vilnius. Surūdijusi plieninė tvora ties Karaliaus Mindaugo tiltu.	''	73,3	6
10. Vilnius. Karaliaus Mindaugo tiltas per Neries upe. Įvairios, pradėjusios rūdyti konstrukcijų detalės.	''	19,3	4

II variantas

Ėminys	Sėjimų skaičius	Išaugusių grybų %	Rasta grybų rūšių
1. A. Goštauto g. Komunikacinių įrengimų surūdijęs ženklas, 1 m atstumas nuo gatvės.	''	27	5
2. A. Goštauto g. autobusų sustojimo aikštelė. Metaliniai rūdijantys stotelės stovai, 1,5 m nuo važiuojamosios kelio dalies.	''	14	12
3. A. Goštauto g. Komunikacinių įrengimų surūdijęs ženklas. 1,5 m nuo gatvės.	''	4	7
4. Geležinio vilko gatvė. prie Komunikacinių įrengimų surūdijęs ženklas, 1 m atstumas nuo gatvės	''	16	2
5. Geležinio vilko gatvė. Surūdijęs kelio ženklas prie VU Medicinos fakulteto. Kylant į kalną, 3 m atstumas nuo gatvės.	''	10	6
6. Geležinio vilko gatvė. Surūdiję komunikaciniai ženklai. Pravažiavus tiltą vedantį į Vingio parką, 1,5 m atstumu nuo kelio.	''	17	4
7. Geležinio vilko gatvė. Surūdiję komunikaciniai ženklai ties sankryža su Savanorių prospektu, 2,0 m atstumu nuo kelio.	''	13	7
8. Laisvės prospektas. Komunikacinių įrengimų atžymėjimo surūdiję ženklai.	''	5	5
9. Savanorių prospektas. Surūdiję komunikaciniai ženklai, 2 m nuo kelio.	''	22	5
10. Savanorių prospektas. Komunikacinių įrengimų ženklai, atstumas nuo kelio 2 m.	''	30	2

2 lentelė. Mitosporiniai grybai išskirti nuo rūdijančio pieno, naudojamo skirtingomis aplinkos sąlygomis

Grybų rūšys	Aptinkamumo dažnis* (%) skirtinguose variantuose**		
	I v.	II v.	III v.
<i>Acremonium fusidioides</i> (Nicot) W. Gams	-	2●	-
<i>Acremonium</i> spp.	2●	-	-
<i>Alternaria alternata</i> (Fr.) Keissl.	4●	6●	-
<i>Alternaria tenuissima</i> (Kunze ex Pers.) Wiltshire	3●	-	5●
<i>Aureobasidium pullulans</i> (de Bary) G. Arnaud	2●	-	-
<i>Botrytis cinerea</i> Pers. et Fr.	2●	-	5●
<i>Candida albicans</i> (Robin) Berkhout.	3●	-	-
<i>Candida</i> spp.	-	2●	-
<i>Chrysosporium merdarium</i> (Link ex Grev.) J.W. Carmich.	4●	3●	5●
<i>Cladosporium cladosporioides</i> (Fresen.) G.A. de Vries	4●	8●	5●
<i>Cladosporium herbarum</i> Link ex Grey	3●	5●	-
<i>Cladosporium sphaerospermum</i> Penz.	-	3●	-
<i>Epicoccum purpurascens</i> Ehrenb. ex Wallr.	2●	-	5●
<i>Fusarium moniliforme</i> J. Sheld	-	3●	-
<i>Fusarium solani</i> (Mart.) Appel et Wollenw.	-	2●	-
<i>Heterocephalum aurantiacum</i> Thaxter	2●	-	5●
<i>Humicola grisea</i> Traaen	-	2●	5●
<i>Hypocrea candida</i> Chaverri & Samuels	-	5●	5●
<i>Myceliophthora velerea</i> (Sacc. & Speg.) van Oorschot	-	4●	-
<i>Paecilomyces parva</i> Brown & Smith	4●	-	-
<i>Penicillium commune</i> Thom	-	2●	-
<i>Penicillium islandicum</i> Sopp	2●	-	-
<i>Rhodotorula rubra</i> (Demme) Lodder	2●	5●	-
<i>Spegazzinia tessarthra</i> (Berk. et M.A. Curtis) Sacc.	2●	-	-
<i>Sporotrichum aurantiacum</i> (Bull. ex Fr.) Fr.	4●	-	-
<i>Trichoderma viride</i> Pers.	3●	-	-
<i>Trichosporiella ceribriformis</i> (G.A. de Vries et Kleine-Natrop) W. Gams	3●	-	-
<i>Ulocladium chartarum</i> (Preuss) E.G. Simmons	-	4●	-
<i>Volutella ciliata</i> Alb. et Schwein	2●	-	-
<i>Mycelia sterilia</i>	10●	9●	10●

10 ● = 100 % aptinkamumo dažnis

\*\* I variantas – tiltas per Neries upę, apšvietimo stulpai Vilniaus miesto gatvėse, paminklas Neries upės krantineje; II variantas – Vilniaus miesto komunikaciniai įrenginiai; III variantas – tilto, pastatyto jūros pakrantėje ties Palangos kurortu rūdijančios, sijos.

3 lentelė. Mitosporiniai grybai išskirti nuo rūdijančio pieno eksplotuojamo skirtingomis aplinkos sąlygomis (nurodytos grybų rūšys aptiktos tik atskiruose tyrimo variantuose)

Variantas	Mitosporinių grybų rūšys išskirtos tik nuo nurodyto varianto rūdijančio pieno
1 variantas (Vilnius, tiltai virš Neries upės, paminklai ir gatvių apšvietimai, esantys apie 300 m nuo Neries upės, paminklai)	<p><i>Alternaria dianthi</i> F. Stevens et J.G. Hall; <i>Aspergillus terreus</i> Thom; <i>Aspergillus ustus</i> (Bainier) Thom et Church; <i>Chaetomium globosum</i> Kunze; <i>Cladorrhinum foecundissimum</i> Sacc.&amp; Marchal; <i>Cladosporium sphaerospermum</i> Penz.; <i>Exophiala jeanselmei</i> (Langeron) McGinnis et A.A. Padhye; <i>Fusarium oxysporum</i> Schltdl.; <i>Gliocladium radicola</i> Pidopl.; <i>Gymnoascus reessii</i> Baran.; <i>Hansfordia ovalispora</i> S. Hughes; <i>Hormomyces aurantiacus</i> Bandoni &amp; Bisalputra; <i>Mucor racemosus</i> Fresen.; <i>Mucor strictus</i> Hagem; <i>Mucor</i> spp.; <i>Myceliophthora vellerea</i> (Sacc. &amp; Speg.) van Oorschot; <i>Myrothecium inundatum</i> Tode; <i>Paecilomyces liliacinus</i> (Thom) Samson; <i>Paecilomyces roseolus</i> G. Sm.; <i>Penicillium atramentosum</i> Thom; <i>Penicillium brevicompactum</i> Dierckx; <i>Penicillium carneum</i> (Frisvad) Frisvad; <i>Penicillium chrysogenum</i> Thom; <i>Penicillium commune</i> Thom; <i>Penicillium diversum</i> Raper et Fennell; <i>Penicillium funiculosum</i> Thom; <i>Penicillium janthinellum</i> Biourge; <i>Penicillium piscarium</i> Westling; <i>Penicillium simplicissimum</i> (Oudem.) Thom; <i>Phaeostalagmus cyclosporus</i> S. Hughes; <i>Phoma exigua</i> Desm.; <i>Rhizomucor pusillus</i> Lindt (Schipper); <i>Rhodotorula rubra</i> (Demme) Lodder; <i>Septotrullula bacilligera</i> Höhn.; <i>Talaromyces luteus</i> (Zukal) C.R. Benj.; <i>Tilaclidium brachiatum</i> (Batsch ex Fr.) Petch; <i>Ulocladium botrytis</i> Preuss; <i>Verticicladium trifidum</i> Preuss.; <i>Verticillium alboatrum</i> Reinke et Berthold.</p>
2 variantas, Vilnius, komunikacinių įrenginių ženklai, esantys prie pat Vilniaus judrių gatvių (A. Goštauto, Geležinio vilko, Savanorių prospekto ir kt.)	<p><i>Acremonium carticola</i> (Lindau) W. Gams; <i>Alternaria dianthi</i> F. Stevens et J.G. Hall; <i>Aureobasidium pullulans</i> (de Bary) G. Arnaud; <i>Ceratocladium microspermum</i> Corda; <i>Chaetomium elatum</i> Kunze ex Steud.; <i>Chrysosporium lobatum</i> Scharapov; <i>Chrysosporium synchronum</i> van Oorschot; <i>Codinaeopsis gonytrichoides</i> Shearer &amp; Crane; <i>Cylindrocarpon destructans</i> (Zinssm.) Scholten; <i>Fusarium oxysporum</i> Schltdl.; <i>Fusarium sambucinum</i> Fuckel; <i>Gliocladium radicola</i> Pidopl.; <i>Graphium penicillioides</i> Corda; <i>Helicodendron triglitzensis</i> (Jaap) Linder; <i>Hormomyces aurantiacus</i> Bandoni &amp; Bisalputra; <i>Hypocrea cinnamomea</i> Chaverri &amp; Samuels; <i>Mucor murorum</i> Naumov; <i>Paecilomyces parva</i> Brown &amp; Smith; <i>Penicillium digitatum</i> Sacc.; <i>Penicillium expansum</i> Link; <i>Penicillium godlewskii</i> K.M. Zalesky; <i>Penicillium paxilli</i> Bainier; <i>Penicillium puberulum</i> Bainier; <i>Penicillium stoloniferum</i> Thom; <i>Penicillium verrucosum</i> Dierckx; <i>Phialaphora clavispora</i> W. Gams; <i>Phoma exigua</i> Desm.; <i>Scopulariopsis bruntii</i> Salv.-Duval; <i>Sorocybe resinae</i> (Fr.) S. Hughes; <i>Trichoderma hamatum</i> (Bonord.) Bainier; <i>Trichoderma viride</i> Pers.; <i>Trichosporiella ceribriformis</i> (G.A. de Vries et Kleine-Natrop) W. Gams; <i>Verticillium alboatrum</i> Reinke et Berthold; <i>Virgaria nigra</i> (Link) Nees.</p>

Trečios lentelės tęsinys

<p>3 variantas, Palanga, tilto sijos, nuolat vilgomos Baltijos jūros vandens, 1 pav. d</p>	<p><i>Arthroderma tuberculatum</i> Kuehn; <i>Aspergillus terreus</i> Thom; <i>Athelia rolfsii</i> (Curzi) Tu &amp; Kimbrough; <i>Auxarthron umbrinum</i> (Boud.) Orr Plunkett; <i>Fusarium poae</i> (Peck) Wollenw.; <i>Gonytrichum macrocladium</i> (Sacc.) S. Hughes; <i>Gymnoascus reessii</i> Baran.; <i>Hypomyces chrysospermus</i> Tul.; <i>Leptosphaeria coniothyrium</i> (Fuckel) Sacc.; <i>Monoascus ruber</i> Tiegh.; <i>Mortierella exigua</i> Linnem.; <i>Mucor recemosus</i> Fresen.; <i>Nectria ventricosa</i> C. Booth; <i>Oidiodendron cerealis</i> (Thüm.) Barron; <i>Oidiodendron tenuissimum</i> (Peck) S. Hughes; <i>Paecilomyces farinosus</i> (Holmsk. et Gray) A. H. S. Br. et G. Sm.; <i>Penicillium atramentosum</i> Thom; <i>Penicillium corymbiferum</i> Westling; <i>Penicillium cyclopium</i> Westling; <i>Penicillium digitatum</i> Sacc.; <i>Penicillium frequentans</i> Westling; <i>Penicillium paxilli</i> Bainier; <i>Penicillium restrictum</i> J. C. Gilman et E. V. Abbott; <i>Penicillium variabile</i> Sopp; <i>Penicillium verrucosum</i> Dierckx; <i>Phioliophora malorum</i> (Kidd &amp; Beaum.) McColloch; <i>Pseudeurotium zonatum</i> T. H. Beyma; <i>Pseudogymnoascus roseus</i> Raillo; <i>Rhizomucor pusillus</i> Lindt (Schipper); <i>Sclerotinia sclerotiorum</i> (Lib.) de Bary; <i>Talaromyces flavus</i> (Klöcher) Stolk &amp; Samson; <i>Trichodochium disseminatum</i> H. Syd.</p>
--	--

10 lentelė. **Plieno ir Al reakcija į mitosporinių grybų 30 dienų trukmės poveikį**

Grybo rūšis	Metalų paviršiaus pokyčiai	Pažeidimų įvertis* balais (iš 5)
1	2	3
<b>Plieno (Fe) pokyčiai po 30 dienų ekspozicijos sąlytyje su grybais</b>		
<i>Chrysosporium merdarium</i>	Grybai intensyviai auga metalo plokštelės pakraščiuose, centre augimas mažiau intensyvus, grybų micelis gelsvas	3
<i>Penicillium cyclopium</i>	Grybas dengia tik Fe plokštelių pakraščius, konidijos išsibarsčiusios po visą plokštelių paviršių	2
<i>Arthrimum phaeospermum</i>	Grybas dengia pakraščius ir plonu voratinkliu driekiasi plokštelės vidurio link	2
<i>Cladosporium herbarum</i>	Grybo konidijos susiformavę plokštelės paviršiuje, vietomis pakraščiuose, vystosi ribotai	4
<i>Aspergillus niger</i>	Plokštelės paviršius padengtas išsibarsčiusių konidijų sluoksniu ir retu miceliu, stipriai korodavęs	4
Eksponuotos grybais neužkrėstos Fe plokštelės (K <sub>2</sub> )	Atskirose Fe plokštelės vietose vystosi atsitiktiniai grybai	1
<b>Aluminio (Al) pokyčiai po 30 dienų ekspozicijos sąlytyje su grybais</b>		
<i>Chrysosporium merdarium</i>	Metalas padengtas grybų miceliu, tankiu pakraščiuose, retesniu center, grybu paviršiuje kaupiasi rausvos spalvos eksudatas	3
<i>Penicillium cyclopium</i>	Ant Al plokštelės paviršiaus stebimas adhezavę grybo kolonijos, paviršių dengia micelis	2
<i>Arthrimum phaeospermum</i>	Grybo micelis padengė visą Al plokštelių paviršių	5
<i>Cladosporium herbarum</i>	Grybo kolonijos susiformavę atskirose plokštelės pakraščių vietose	2
<i>Aspergillus niger</i>	Plokštelės paviršius tik pakraščiuose siauru ruožu padengtas grybo miceliu	2
Eksponuotos grybais neužkrėstos Al plokštelės AlN(K <sub>2</sub> )	Atskirose Al plokštelės pakraščio vietose vystosi atsitiktiniai grybai, bet vystymasis neintensyvus	1

\*Vadovaujantis Lietuvos standartą LST EN ISO 10289 Metalinių ir kitų neorganinių dangų ant metalinio pagrindo korozijos tyrimų metodai. Pavyzdžių ir gaminių, patikrintų korozijos tyrimais, įvertinimas (ISO 10289:1999).

13 lentelė. **Mitosporiniai grybai aptikti ant pieno padengto cinko polimerinėmis dangomis visose trijose skirtingose aplinkos sąlygose (pajūris, agrarinė zona, miesto pakraštys)**

Išskirto grybo rūšis	Aptinkamumo dažnis, %		
	Preila	Molėtai	Visoriai
<i>Acremonium strictum</i> W.Gams	23	38	27
<i>Agyriella nitida</i> (Lib.) Sacc.	4	3	2
<i>Alternaria alternata</i> (Fr.) Keissl.	32	43	14
<i>Alternaria tenuissima</i> (Kunze ex Pers.) Wiltshire	3	16	29
<i>Arthrimum phaeospermum</i> (Corda) M.B.Ellis	3	22	38
<i>Aspergillus fumigatus</i> Fresen.	6	13	49
<i>Aureobasidium pullulans</i> (de Bary) G.Arnaud	7	16	14
<i>Botrytis cinerea</i> Pers. et Fr.	4	8	16
<i>Candida albicans</i> (Robin) Berkhaut.	1	21	32
<i>Chaetopsis grisea</i> (Ehrenb. ex Pers.) Sacc.	2	1	3
<i>Chrysosporium merdarium</i> (Link ex Gray) J.W.Carmich.	6	18	9
<i>Cladosporium cladosporioides</i> (Fresen.) G.A. de Vries	58	73	51
<i>Cladosporium herbarum</i> (Pers.) Link ex Gray	32	36	48
<i>Eurotium repens</i> de Bary	3	11	23
<i>Exophiala jeanselmei</i> (Langeran) McGinnis et A.Padhye	2	6	17
<i>Oidiodendron echinulatum</i> G.L.Barron	8	29	16
<i>Paecilomyces farinosus</i> (Holmsk et Gray) A.H.S. Br. ex G.Sm. S.F.Gray) Brown ex Smith	6	18	18
<i>Paecilomyces parvus</i> A.H.S. Br. ex G.Sm.	21	63	26
<i>Penicillium brevicompactum</i> Dierckx	63	14	13
<i>Penicillium chrysogenum</i> Thom	21	19	27
<i>Penicillium janthinellum</i> Biourge	3	1	3
<i>Penicillium olsonii</i> Bainier et Sartory	14	2	6
<i>Penicillium verrucosum</i> Dierckx	26	11	22
<i>Rhodotorula rubra</i> (Demme) Lodder	6	10	23
<i>Sporotrichum aurantiacum</i> (Bull. ex Fr.) Fr.	28	7	13
<i>Tilachlidium branchiatum</i> (Batsch ex Fr.) Petch	5	23	13
<i>Trichosporiella cerebriiformis</i> (G.A. de Vries et Kleinen-Natrop) W.Gams	3	29	17
<i>Ulachladium chartarum</i> (Preuss) E.G.Simmons	14	8	21
<i>Volutella ciliata</i> Alb. et Schwein. ex Fr.	3	4	7
<i>Mycelia sterilia</i> (white et reddish)	89	73	84

14 lentelė. Mitosporiniai grybai išskirti nuo cinko polimerinėmis dangomis padengto plieno 2 m. eksponuoto tik konkrečiomis aplinkos sąlygomis (aptikti tik vienos ekspozicijos vietovės sąlygomis)

Eksponavimo vieta	Išskirti rūšių grybai nuo konkrečioje vietovėje eksponuotų bandinių, aptinkamumo dažnis, %
Baltijos jūros krantas, Neringa-Preila	<i>Acremonium domschii</i> W.Gams – 6; <i>A.murorum</i> (Corda) W.Gams – 14; <i>Blastobotrys nivea</i> v. Klopotek – 21; <i>Chaetomium globosum</i> Kunze – 16; <i>Chrysosporium pannicola</i> (Corda) v. Oorschot et Stalpers – 13; <i>Dennisographium episphaeria</i> Rifai – 1; <i>Diplococcium spicatum</i> Grove – 14; <i>Fusarium avenaceum</i> (Fr.) Sacc. – 2; <i>F.moniliforme</i> J.Sheld. – 8; <i>F. poae</i> (Peck) Wollenw. – 14; <i>F. sambucinum</i> Fuckel – 3; <i>F. solani</i> (Mart.) Appel et Wollenw. – 19; <i>F. sporotrichioides</i> Sherb. – 1; <i>Heterocephalum aurantiacum</i> Thaxter – 1; <i>Mortierella polycephala</i> Coem. – 3; <i>Penicillium atramentosum</i> Thom – 16; <i>P. miczynskii</i> K.M.Zalessky – 11; <i>Sphaeridium candidum</i> Fuckel – 1; <i>Sphaerulomyces coralloides</i> Marvanova – 2.
Agrarinė zona Molėtų rajonas Kulionių kaimas	<i>Alternaria dianthi</i> F.Stevens et J.G.Hall – 18; <i>Amblyosporium botrytis</i> Fresen. – 7; <i>Chrysosporium olivaceum</i> (Link et Fr.) J.J. Taylor – 3; <i>Fusarium oxysporum</i> Schltdl. – 13; <i>Giemaniella humicola</i> G.L. Barron – 21; <i>Minimidochium setosum</i> Pirozynski – 8; <i>Mortierella hyalina</i> (Harz) W.Gams – 14; <i>Myceliophthora vellerea</i> (Sacc. et Speg.) v. Oorschot – 21; <i>Parapericonia angusii</i> M.B.Ellis – 18; <i>Phaeostalagmus cyclosporus</i> (Grave) W.Gams – 7; <i>Penicillium cyclopium</i> Wesling – 34; <i>P. godlewskii</i> K.M.Zalessky – 21; <i>P. lanosum</i> Westling – 36; <i>P. nalgiovense</i> Laxa – 15; <i>Sarcopodium tortuosum</i> (Wallr.) S.Hughes – 9; <i>Sarocladium oryzac</i> (Saw.) W.gams et D.Hawksw. – 16; <i>Scopulariopsis bruntii</i> Salv. – Duval. – 11; <i>Sporotrichum olivaceum</i> (Link ex Fr.) Fr. – 29; <i>Thallospora aspera</i> L.S.Olive – 10; <i>Verticillium alboatrum</i> Reinke et Berthold – 24.
Vilniaus miesto pakraštys, Visoriai	<i>Acremonium humicola</i> (Orions ex Barron) W.Gams – 10; <i>Acrophialophora fusispora</i> (Saksena) Samson – 7; <i>Blastomyces dermatitidis</i> Gilchrist ex Stokes – 6; <i>Calcarisporium arbuscula</i> Preuss – 14; <i>Cerotocystis olivacea</i> (Mathies.) Hunt – 12; <i>Chrysosporium pannorum</i> (Link) S.Hughes – 23; <i>Cochlonema megalosomum</i> Drechsler – 17; <i>Curvularia lunata</i> (Wakker) Boedijn – 15; <i>Fulvia fulva</i> (Cooke) Cif. – 34; <i>Geotrichum candidum</i> Link – 18; <i>Honsfordia ovalispora</i> S.Hughes – 12; <i>Michenera artocreas</i> Berk. ex Curtis – 3; <i>Mucor racemosus</i> Fres. – 21; <i>Oidiodendron tenuissimum</i> (Peck) S.Hughes – 39; <i>Paecilomyces niveus</i> Stollc ex Samson – 17; <i>Pagidospora amaebophila</i> Drechsler – 3; <i>Phoma exigua</i> Desm. – 16; <i>Phymatotrichum finiclola</i> Dring – 7; <i>Penicillium funiculosum</i> Thom – 31; <i>P. nigricans</i> (Bainier) Thom – 17; <i>P. sclerotiorum</i> v.Beyma – 12; <i>Rhizomucor pusillus</i> (Lindt) Schipper – 27; <i>Sclerotimia sclerotiorum</i> (Lib.) de Bary – 29; <i>Trichoderma polysporum</i> (Link) Rifai – 17; <i>Tubercularia vulgaris</i> Tode ex Fr. – 8.