

PIONTEK MARLENA^{*}, LECHÓW HANNA^{}**

PRODUKTY BIOBÓJCZE STOSOWANE W OCHRONIE ELEWACJI PRZED KOROZJĄ BIOLOGICZNĄ

Streszczenie

Artykuł ma na celu przybliżenie zagadnień związanych z ochroną elewacji przed czynnikami biologicznymi. Produkty biobójcze (biocydy) są stosowane do zwalczania organizmów, powodujących korozję biologiczną na elewacjach. Zawierają jedną lub więcej substancji czynnych. Różnią się składem, sposobem działania i aplikacji oraz przeznaczeniem. Zapobiegawczo, dodawane są do materiałów już w fazie ich produkcji. Działają biobójczo w miejscu wystąpienia biokorozji oraz jako środki konserwujące powierzchnię. Zastosowanie biocydów opóźnia lub uniemożliwia biodegradację spowodowaną przez mikroorganizmy. Pod wpływem czynników środowiskowych, właściwości produktów biobójczych zmieniają się. Warunkiem koniecznym w przypadku wystąpienia korozji biologicznej jest ustalenie i likwidacja przyczyn jej powstania.

Słowa kluczowe: biocydy, korozja biologiczna, elewacje zewnętrzne

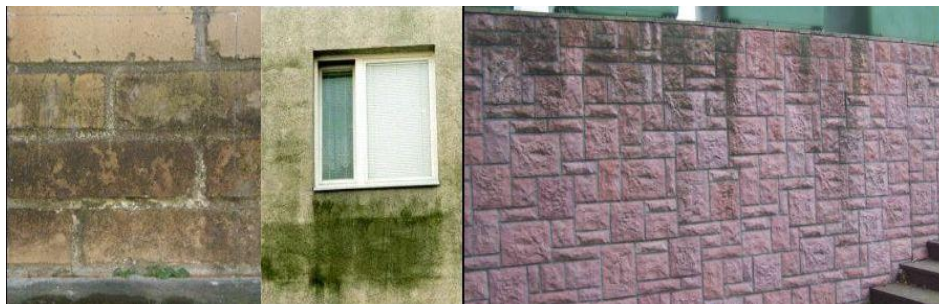
WSTĘP

Elewacje ulegają z czasem korozji biologicznej. Wystawione na działanie czynników środowiskowych (wiatr, deszcz, promieniowanie UV) tracą swoje pierwotne właściwości, szczególnie hydrofobowe. W praktyce nie istnieje materiał, który posiadałby zdolność hamowania rozwoju biokorozji na czas nieograniczony [Wójcik 2008]. Biodegradację wzbudzają organizmy żywe, których obecność negatywnie wpływa na trwałość materiału. Głównym czynnikiem warunkującym powstanie zjawiska jest utrzymująca się w materiale i na jego powierzchni wilgoć, skład chemiczny podłoża oraz warunki środowiskowe [Warscheid i Braams 2000]. Proces degradacji inicjują, gromadzące się na powierzchni elewacji, zanieczyszczenia mineralno-organiczne, stanowiące pożywkę dla osiadających organizmów. Wzbudzona korozja biologiczna powodu-

^{*} Zakład Ekologii Stosowanej, Instytut Inż. Środowiska, Uniwersytet Zielonogórski

^{**} doktorantka kierunku inżynieria środowiska, WILiŚ UZ

je obniżenie walorów estetycznych elewacji, demonstrując się barwnymi przebarwieniami [Piontek i in. 2012] (fot. 1). Najczęściej elewacje atakowane są przez: bakterie, sinice, promieniowce, grzyby, glony, mchy i porosty. Problem występuje powszechnie na całym świecie [Gaylarde i Gaylarde 2005]. W celu przeciwdziałania oraz eliminacji biokorozji stosuje się środki biobójcze.



Fot. 1. Przykładowe elewacje z widoczną korozją biologiczną
Phot.1. Examples of elevations with a visible biological corrosion

Zastosowanie bioaktywnych substancji chemicznych, znacznie ogranicza rozwój korozji biologicznej [Souza de i Gaylarde 2002] (fot. 2).



Fot. 2. Elewacje po zastosowaniu produktu biobójczego w wyznaczonych polach
Phot. 2. Elevations after application of the biocidal product in the designated fields

Produkty biobójcze (biocydy) definiowane są jako środki zawierające jedną lub więcej substancji czynnych, której przeznaczeniem jest niszczenie, odstraszanie, unieszkodliwianie organizmów szkodliwych, zapobieganie ich działaniu lub zwalczanie w jakikolwiek sposób inny, niż działanie czysto fizyczne lub mechaniczne. Termin „substancja czynna” oznacza substancję lub mikroorganizm, działające na organizmy szkodliwe lub przeciwko nim. Wykaz substancji czynnych, zidentyfikowanych jako substancje czynne produktów biobójczych

zamieszczony jest w załączniku I Dyrektywy 98/8/WE oraz w załączniku II Rozporządzenia Komisji (WE) NR 1451/2007 z dnia 4 grudnia 2007 r. Wszystkie produkty biobójcze wprowadzone do obrotu na terytorium Polski podlegają obowiązkowi rejestracji w Urzędzie Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych (URPLW MiPB) i zanim znajdą się na rynku, muszą posiadać pozwolenia na obrót, które wydaje Minister Zdrowia. Na stronie internetowej Urzędu znajduje się aktualny wykaz produktów, na które wydano pozwolenia na obrót lub pozwolenia tymczasowe. Od 1 września 2013 r. Dyrektywę 98/8/WE Parlamentu Europejskiego zastąpi Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 528/2012 z dnia 22 maja 2012 r., które harmonizuje obowiązujące w Unii Europejskiej (UE) przepisy dotyczące udostępniania na rynku i stosowania produktów biobójczych. Umożliwia wprowadzanie biocydów do obrotu bezpośrednio na całym rynku UE bez konieczności wydawania odrębnych pozwoleń krajowych lub stosowania procedury wzajemnego uznawania. Międzynarodowe ustawodawstwo zwiększa nacisk na wymagania ekologiczne w zakresie oddziaływania produktów biobójczych na środowisko. Głównym dążeniem jest zmniejszenie szkodliwego działania biocydów na środowisko naturalne przy zachowaniu jak najlepszej skuteczności. W załączniku nr V Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 528/2012 produkty biobójcze zostały podzielone na 4 kategorie w zależności od ich przeznaczenia (tab. 1).

Tab. 1 Grupy produktowe produktów biobójczych obowiązujące od 01 września 2013 r.

Tab. 1 Biocidal product-types and their descriptions and enters into force on September 1, 2013

| Kategoria Product-type | Grupy Main group | Przeznaczenie The use of |
|---------------------------|--------------------------|---|
| I | Grupy 1-5 Group 1-5 | Produkty do dezynfekcji, glonobójcze, służące do utrzymania higieny człowieka i higieny weterynaryjnej, utrzymanie czystości żywności, pasz i wody do picia Products for disinfection, algaecides, used for human hygiene and veterinary hygiene, cleaning food, feed and drinking water |
| II | Grupy 6-13 Group 6-13 | Produkty do konserwacji błon, drewna, skóry, włókien, gumy, płynów chłodzących, materiałów budowlanych, zapobiegające powstaniu śluzu itp. Products for the preservation of films, wood, leather, fiber, rubber, liquid cooling, building materials, to prevent the formation of mucus, etc. |

| | | |
|-----|----------------------------|---|
| III | Grupy 14-20 Group 14-20 | Produkty do zwalczania gryzoni, ptaków, ryb, owadów i innych Products to control rodents, birds, fish, insects and other |
| IV | Grupy 21-22 Group 21-22 | Inne produkty biobójcze- przeciwporostowe w środowisku wodnym oraz płyny do balsamowania i preparowania Other antifouling biocides in water and fluids for embalming and taxidermist |

Do ochrony elewacji przeznaczone są produkty z kategorii I (grupa 2) oraz kategorii II (grupa 6, 7, 8 i 10).

WYNIKI I DYSKUSJA

Środki biobójcze są dodawane do materiałów budowlanych, takich, jak farby czy tynki już podczas produkcji lub są stosowane jako końcowy element wykończeniowy, tworząc powłokę zabezpieczającą. Obecna oferta rynkowa produktów biobójczych jest bardzo rozbudowana. Zastosowanie biocydów zwykle zapewnia prawidłowe funkcjonowanie elewacji przez co najmniej 10 lat. Niekiedy jednak oznaki korozji biologicznej na powierzchni są widoczne już po kilku miesiącach [Eversdijk i in. 2012]. Spowodowane jest to: wadami konstrukcyjnymi, niewłaściwą hydrofobnością materiału, utratą właściwości biobójczych. Trwałość produktów biobójczych zależy od wielu czynników, do których zalicza się między innymi: odporność materiałów elewacyjnych na wymywanie oraz warunki środowiskowe, w szczególności wilgotność i temperaturę. Biocydy są narażone na wyługowanie z podłoża przez działanie alkaliów, wymywanie przez nadmiar wilgoci oraz utratę skuteczności pod wpływem promieniowania UV [Shirakawa i in. 2010, Wittmer i in. 2011]. Dobór rodzaju i stężenia biocydów ma ogromne znaczenie. Podstawowe kryteria doboru uwzględniają rodzaj i właściwości materiału oraz wrażliwość zwalczanych mikroorganizmów. Najważniejszym czynnikiem decydującym o ochronie materiału przed korozją są właściwości hydrofobowe, inaczej mówiąc utrzymanie tzw. "powłoki suchej" [Gaylarde i Morton 2011]. Największy wpływ na ten czynnik ma panujący w danym rejonie klimat [Shirakawa i in. 2010]. Niezależnie od skuteczności produktu biobójczego, warunkiem koniecznym w przypadku zainicjowanej już biokorozji jest ustalenie i likwidacja przyczyn jej powstania. W przeciwnym razie zastosowanie biocydu będzie rozwiązaniem tymczasowym, niwelującym problem tylko przez pewien okres, a korozja biologiczna ponownie uaktywni się wraz z utratą w czasie właściwości biobójczych zastosowanego środka.

Biocydy różnią się składem, zawartością substancji czynnych oraz przeznaczeniem (tab. 2).

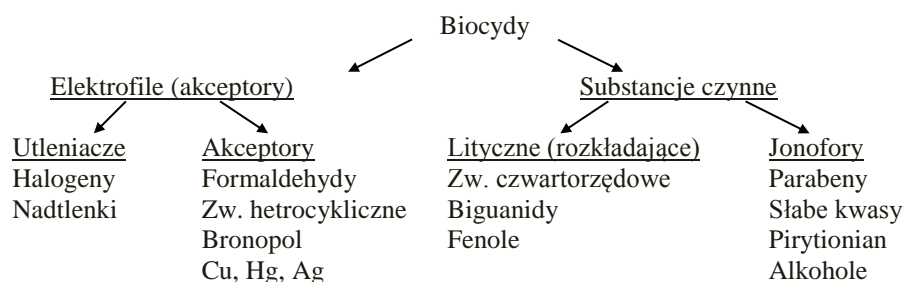
Tab. 2. Skład, przeciwdziałanie i zastosowanie przykładowych biocydów do zastosowań na elewacjach

Tab. 2. The composition, countering and the use of sample biocides for elevations

| Skład Composition | Przeciwdziałanie Countering | Zastosowanie The use of |
|--|--|---|
| czwartorzędowe związki amoniowe, benzylo-C12-16-alkilodimetyl, chlorki zaw. 9-10 g/100ml (zaw. 10%) quaternary ammonium compounds, benzyl-C12-16-alkyldimethyl, chlorides content of 9-10 g/100 ml (incl 10%) | grzyby fungi | do usuwania z powierzchni betonowych, kamiennych (tarasy, balkony, schody, mury, elewacje) to remove from the surface of concrete, stone (terraces, balconies, stairs, walls, facades) |
| tiabendazol, zaw. 98% wag. thiabendazole inc. 98% by weight | grzyby fungi | do konserwacji powierzchni zewnętrznych for the preservation of the external surface |
| alkilodimetylobenzyloamono chlorek, zaw. 3% wag. Alkyldimethylbenzylamino Chloride, incl 3% by weight | grzyby, glony, mech fungi, algae, moss | do usuwania z pow. mineralnych to remove from the surface of mineral |
| 2-oktylo-2H-izotiazol-3-on zaw. 100g/kg 2-octyl-2H-isothiazol-3-one, incl 100 g / kg | grzyby, glony fungi, algae | do konserwacji powierzchni akrylowych (farb, tynków, spoiw) maintenance acrylic surface groups (paint, plaster, adhesives) |

Obecnie na rynku znajduje się szereg produktów biobójczych, wykorzystujących aktywne związki organiczne, skutecznie eliminujące mikroorganizmy. Należą do nich m. in. pochodne fenoli czy węglowodorów alifatycznych oraz heterocykliczne związki zawierające w swym składzie atomy siarki lub azotu.

Biocydy ze względu na mechanizm działania można podzielić na cztery kategorie (rys. 1) [Chapman 2003].

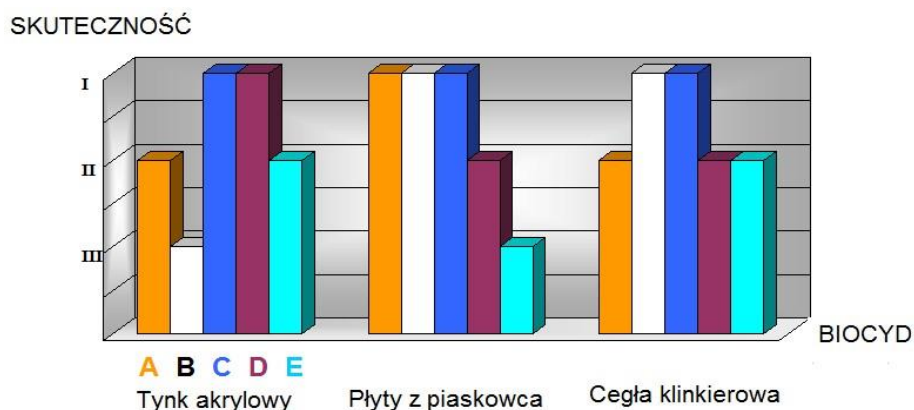


Rys.1 Podział biocydów ze względu na mechanizm działania [Chapman 2003]

Fig. 1 Distribution of biocides due to mechanism of action [Chapman 2003]

Środki elektrofilowe obejmują produkty, zawierające nieorganiczne jony srebra, miedzi i rtęci oraz organiczne na bazie formaldehydu i isotiazolinu. Działają w oparciu o konwencjonalne reakcje podstawienia, substytucji oraz eliminacji chemicznej, powodując dezaktywację enzymów komórkowych, inicjują powstanie wewnątrzkomórkowych wolnych rodników, przyczyniających się do śmierci mikroorganizmów. Utleniacze, takie jak chlorowce czy nadtlenki, charakteryzują się szybkim i bezpośrednim działaniem na skutek radykalnych reakcji utleniania substancji organicznych. Kationowe biocydy: chlorheksydyny, czwartorzędowe związki amoniowe oraz alkohole (np. fenoksyetanol) destabilizują błony, co prowadzi do szybkiego obumierania komórek. Zmieniają przepuszczalność błony komórkowej, co zakłóca właściwą wymianę substancji odżywczych ze środowiskiem, a następnie powoduje denaturację enzymów w membranie cytoplazmy. Słabe kwasy, takie, jak: sorbinowy czy benzoesowy zakłócają zdolność błony komórkowej do utrzymania właściwego poziomu pH, powodując zakwaszenie komórek wewnętrznych i powszechne zakłócenie metabolizmu [Chapman 2003].

Biocydy oparte na pochodnych izotiazolinu są powszechnie stosowane w produktach biobójczych do ochrony farb i lakieru. Pochodne triazyny, chlorofenolu i benzoizotiazolinonu zabezpieczają kleje, spoiwa, powłoki malarskie oraz tynki [Bester i Lamani 2010]. Często zastosowanie znajdują mieszaniny substancji biobójczych, które są kombinacją środków grzybobójczych i algicydów, takich, jak np: N-(3,4-dichlorophenyl)-N, N- dimetylomocznik (diuronu), karbendazym [Chapman 2003]. Kombinacja chlorometyloizotiazolonu i metyloizotiazolonu w stosunku 3:1 jest szeroko stosowanym środkiem konserwującym. Skuteczność działania produktów biobójczych jest różna i zależy od właściwego doboru środka do rodzaju powierzchni oraz zwalczanych mikroorganizmów [Piontek i Lechów 2012] (rys. 2).



A - chlorek alkilobenzylodimetyloamoniowy 1,25%

B - amoniowe środki powierzchniowo czynne 5%

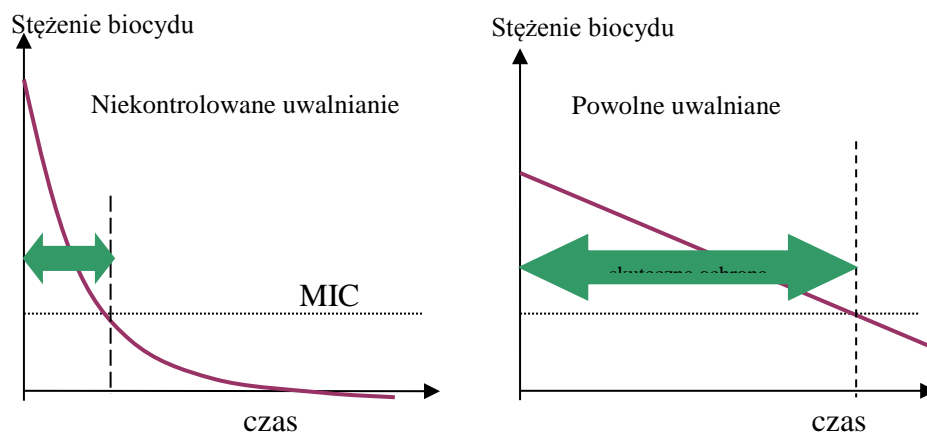
C - chlorek benzalkoniowy-24% **D** - chinochlamina 2-amino-3-chloro-1,4-naftochinon 25%

E - czwartorzędowe związki amoniowe, chlorki benzylo-C12-18-alkilodimetylowe 1,25%

Rys. 2. Wyniki skuteczności środków biobójczych na badanych powierzchniach w ocenie wizualnej, I-wysoka skuteczność, II-średnia skuteczność, III-niska skuteczność [Piontek i Lechów 2012]

Fig. 2. Results of the effectiveness of biocides on the tested surfaces in the evaluation of the visual, I- high efficiency, II- average efficiency, III- low efficiency [Piontek i Lechów 2012]

Na świecie prowadzone są liczne badania mające na celu poprawę skuteczności produktów biobójczych, np. za pomocą technologii powolnego uwalniania biocydu do materiału budowlanego. Modyfikacje oparte są na dążeniu do ograniczenia ilości produktu biobójczego, przy zachowaniu odpowiedniej odporności biologicznej [Wangler i in. 2012]. Nowa technologia powinna umożliwić utrzymywanie stężenia czynnika aktywnego powyżej skutecznego minimalnego stężenia hamującego (MIC-minimum inhibition concentration), przy jednoczesnym zmniejszeniu minimalnego stężenia biobójczego (MBC-minimum biocides concentration) (rys. 3). Organizmy, które przetrwają powyżej wartości MIC uważane są za odporne na działanie biocydu.



Rys. 3. Wpływ metody kontrolowanego uwalniania na stężenie produktu biobójczego w czasie [Eversdijk i in. 2012]
 Fig. 3. Effect of controlled release system on biocide concentrations in time [Eversdijk i in. 2012]

WNIOSKI

Produkty biobójcze stosowane są w celu zapobiegania oraz zwalczania korozji biologicznej, występującej na elewacjach zewnętrznych w budownictwie. Ich działanie opiera się na wykorzystaniu jednej lub wielu substancji czynnych, powodujących degradację organizmów. Charakteryzują się określonym przeznaczeniem do rodzaju materiału oraz gatunku zwalczanych mikroorganizmów. Biocydy dodawane są do materiałów budowlanych (np. tynki, farby) w fazie produkcji oraz jako środki konserwujące powierzchnie. Powoduje to zwiększenie odporności elewacji na biokorozję, prowadzącą do degradacji materiału. Działania te nie zapewniają ochrony na czas nieograniczony. Produkty biobójcze tracą z czasem swoje właściwości. Dzieje się tak na skutek działania czynników środowiskowych (temperatury, promieniowania UV). Największe znaczenie ma hydrofobowość materiału elewacyjnego. Utrzymująca się na powierzchni i w głębi materiału wilgoć, powoduje wymywanie środka biobójczego i tym samym zmniejszenie ochrony przed korozją biologiczną. Najważniejszym czynnikiem przeciwdziałania jest ustalenie i usunięcie przyczyn powstania biokorozji. Rosnące wymagania ekologiczne, powodują szereg zmian na rynku produktów biobójczych. Wzrasta bowiem zagrożenie skażenia środowiska substancjami czynnymi, wchodzącymi w skład biocydów. Dlatego wymaga się, aby ich zawartość w produkcie była możliwie najmniejsza przy zachowaniu skuteczności działania.

LITERATURA

1. BESTER, K.; LAMANI, X.; 2010. Determination of biocides as well as some biocide metabolites from facade run-off waters by solid phase extraction and high performance liquid chromatographic separation and tandem mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography*, Vol. 1217, 5204-5214.
2. CHAPMAN, J.S.; 2003. Biocide resistance mechanisms. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 51, 133-138.
3. EVERSDIJK, J.; ERICH, S.J.F.; HERMANNNS, S.P.M.; ADAN, O.C.G.; DE BOLLE, M.; DE MEYER, K.; BYLEMANS, D.; BEKKER, M.; TEN CATE, A.T.; 2012. Development and evaluation of a biocide release system for prolonged antifungal activity in finishing materials. *Progress in Organic Coatings*, Vol. 74, 640-644.
4. GAYLARDE, C.C.; GAYLARDE, P.M.; 2005. A comparative study of the major microbial biomass of biofilms on exteriors of buildings in Europe and Latin America. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Volume 55, 131-139.
5. GAYLARDE, C.C.; MORTON, L.H.G.; LOH, K.; SHIRAKAWA, M.A.; 2011. Biodeterioration of external architectural paint films - A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 3, 1189-1198.
6. DYREKTYWA 98/8/WE PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY Z DNIA 16 LUTEGO 1998 R. dotycząca wprowadzania do obrotu produktów biobójczych.
7. PIONTEK, M.; LECHÓW H.; 2012. Ocena skuteczności biocydów w zastosowaniach zewnętrznych w budownictwie. *Ochrona przed korozją*. Nr 9s/A, ss 276.
8. PIONTEK, M.; ŁUSZCZYŃSKA, K.; LECHÓW, H.; SZUSZKIEWICZ, A.; 2012. Skuteczność biocydów do zastosowań zewnętrznych w budownictwie. *Ochrona przed korozją 2012*, Vol. 55, nr 1, s. 2-7.
9. ROZPORZĄDZENIE KOMISJI (WE) NR 1451/ 2007 Z DNIA 4 GRUDNIA 2007 r. w sprawie drugiej fazy 10-letniego programu pracy określonego w art. 16 ust. 2 dyrektywy 98/8/WE Parlamentu Europejskiego i Rady dotyczącej wprowadzania do obrotu produktów biobójczych.
10. ROZPORZĄDZENIE PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY (UE) NR 528/ 2012 Z DNIA 22 MAJA 2012 w sprawie udostępniania na rynku i stosowania produktów biobójczych.
11. SHIRAKAWA, M.A.; TAVARES, R.G.; GAYLARDE, C.C.; TAQUEDA, M.E.S.; LOH, K.; JOHN, V.M.; 2010. Climate as the most important factor determining anti-fungal biocide performance in paint films. *Science of the Total Environment*, Vol. 408, 5878-5886.

12. SOUZA DE, A.A.; GAYLARDE, C.C.; 2002. Biodeterioration of varnished wood with and without biocide: implications for standard test methods. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 49, 21-25.
13. WANGLER, T.P.; ZULEEG, S.; VONBANK, R.; BESTER, K.; BOLLER, M.; CARMELIET, J.; BURKHARDT, M.; 2012. Laboratory scale studies of biocide leaching from facade coatings. *Building and Environment*, Vol. 54, 168-173.
14. WARSCHIED, T.; BRAAMS, J.; 2000. Biodeterioration of stone: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 46, 43-368.
15. WITTMER, I.K.; SCHEIDEGGER, R.; STAMM, C.; GUJER, W.; BADER, H.P.; 2011. Modelling biocide leaching from facades. *Water Research*, Vol. 45, 3453-3460.
16. WÓJCIK, R.; 2008. Odporność pocienionych wypraw elewacyjnych na zawilgocenie i porostanie glonami. *Materiały Budowlane*, Nr 3, ss.38.

BIOCIDAL PRODUCTS USED IN FACADE PROTECTION AGAINST BIOLOGICAL CORROSION

S u m m a r y

The article is to explain the issues related to the protection of the facade against biological agents. Biocidal products (biocides) are used to control organisms, causing biological corrosion on facades. Contain one or more active substances. Differ in composition, mode of action, and the application and intended purpose. Preemptively are added to materials already in the stage of their production. Work biocidal in place of biocorrosion, as well as preservatives. The use of biocides retards or prevents the biodeterioration caused by microorganisms. Under the influence of environmental factors, the nature of the biocidal products vary. A prerequisite for developing biological corrosion is to determine and winding-up of its reasons..

Key words: biocides, biological corrosion, external facades