

Е. А. Овсянникова, Д. А. Дулькин, В. А. Спиридонов,
А. В. Канарский

МИКРООРГАНИЗМЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ БУМАГИ И КАРТОНА

Ключевые слова: микроорганизмы, биопленки, материальные потоки, качество бумаги.

Систематизированы микроорганизмы материальных потоков производства бумаги и картона. Выявлены проблемы, вызываемые микроорганизмами в производстве бумаги и картона. Установлены причины образования биопленок (слизи) в материальных потоках производства бумаги и картона. Приведены основные методы контроля популяции микроорганизмов в материальных потоках производства бумаги и картона.

Keywords: microorganisms, biofilms, material flows, the paper quality.

Systematized microorganisms material flows paper and paperboard production. The problems caused by microorganisms in the production of paper and cardboard. The causes of the formation of biofilms (slime) in the material flows of paper and cardboard. The basic methods of population control microorganisms in material flows paper and paperboard production.

Актуальность. Получение бумаги и картона из макулатуры и гофрированного картона с необходимыми физико-механическими свойствами является весьма сложным технологическим процессом. Этим можно объяснить тенденцию в производстве бумаги и картона из макулатуры использования разнообразных химических вспомогательных веществ (ХВВ), которые в общем случае способствуют повышению прочностных характеристик материалов [1, 2].

Однако применение ХВВ оправдано лишь в том случае, когда исчерпаны все меры традиционного способа подготовки макулатурной массы и работы узлов бумагоделательной машины. В частности, особое внимание следует уделять:

- проведению фибриллирующего размола вторичного волокна;
- усреднению композиции и концентрации массы материального потока;
- оптимизации значений электрокинетических показателей (в том числе, удельной электропроводности, катионной потребности, дзета потенциала) в системе короткой циркуляции БДМ;
- формированию структуры полотна регулированием напорного ящика, сеточного стола, концентрации массы и т.д. [3, 4];
- поддержанию постоянства компонентного состава технологической и оборотной воды при создании условий их очистки и усреднению по составу [7].

На фоне гидромеханических процессов и применения ХВВ в производстве бумаги и картона из макулатуры, появляется весьма сложная проблема микробиологического обрастания материальных потоков [5], которая может быть решена минимизацией жизнедеятельности микроорганизмов в системе водопользования (включая свежую воду). Решение этой проблемы особо актуально в условиях при производстве бумаги и картона из макулатуры при снижении расхода свежей воды и многократного использования оборотной воды.

Цель настоящей работы – оценить важность проблемы микробиологического обрастания

материальных потоков в производстве бумаги и картона.

Для достижения данной цели решались следующие задачи:

- систематизировать микроорганизмы материальных потоков производства бумаги и картона;
- выявить проблемы, вызываемые микроорганизмами в производстве бумаги и картона;
- выявить причины образования биопленок (слизи) в материальных потоках производства бумаги и картона;
- оценить основные методы контроля популяции микроорганизмов в материальных потоках производства бумаги и картона;

Основные микроорганизмы материальных потоков производства бумаги и картона. Наиболее важными источниками микробного загрязнения являются природная вода, сырье, органические и неорганические добавки, используемые в производстве, повторно использованная вода внутри предприятий, почва и воздушная среда. Основные микроорганизмы в технологической и оборотной воде представлены бактериями, грибами, дрожжами и водорослями.

Факторы, которые влияют на популяцию микроорганизмов в производстве бумаги и картона [8]:

- оптимальная температура (°C);
- освещение;
- содержание кислорода (мг/л);
- значение pH.

Технологическая и оборотная вода в производстве бумаги и картона имеет значения температуры и pH сопоставимые со значениями температуры и pH оптимальными для существования микроорганизмов и поэтому являются благоприятной средой для их развития по этим факторам.

Авторы работ, изучавшие проблему микроорганизмов в производстве бумаги, находили широкую гамму микроорганизмов:

- аэробные спорообразующие (*Bacillus*) и не спорообразующие (*Acinetobacter*, *Alcaligenes*,

Klebsiella, *Flavobacterium*, *Leptothrix*, *Micrococcus*, *Pseudomonas*, and *Staphylococcus*) бактерии, анаэробные бактерии (*Desulfovibrio*), грибы, плесень (*Aspergillus*), дрожжи и иногда морские водоросли [9].

- микроорганизмы, встречающиеся во влажных средах *Bacillus*, *Burkholderia*, *Pantoea*, *Ralstonia* и *Thermomonas* [10],

- паразитирующие бактерии *Aerobacter aerogenes* [11],

- в виде пленок *Deinococcus grandis*, *Flectobacillus*, *sp.*; *Methylobacterium zatmanii*, *Micrococcus sp.*; *Roseomonas sp* [12],

- волокнистые бактерии (Filamentous bacteria - *Sphaerotilus natans*),

- загрязняющие крахмал бактерии формирующие споры и кишечные бактерии (*enterobacterias*) [13],

- бактерии, обитающие в сухих условиях *Bacillus Brevibacillus*, *Paenibacillus* [10, 13],

Для сравнения в материальных потоках нефтеперерабатывающих предприятий встречаются анаэробные бактерии *Desulphovibrio desulfuricans*, обычные грибы *Cladosporium resinae*, дрожжи *Candida sp.*, *Saccharomices sp.*

В емкостях встречаются бактерии *Thiobacillus*, продуцирующие соединения серы.

Установлено, что подсеточная вода при производстве бумаги в нейтральной среде может содержать микроорганизмов около 10^6 КОЕ/мл, т.е. 1 м³ подсеточной воды будет содержать 10^{12} КОЕ. При массе одной клетки около 10^{-9} мг, 10^{12} КОЕ должны иметь массу около 1 г.

Идентификацию микроорганизмов в материальных потоках бумажной фабрики проводят используя современные методы. В частности, используется метод *ribosomal DNA Desoxyribonukleinsäure (rDNA-Sequenz)*. В банках данных насчитывается свыше 700 000 соединений «*rDNA-Sequenz*», позволяющих идентифицировать более 6000 микроорганизмов [14].

Проблемы, вызываемые микроорганизмами в производстве бумаги и картона. Локальные изменения температуры, pH, уровня взвешенных веществ и растворенного кислорода в водной системе могут влиять на популяции бактерий. В открытых системах, благоприятных для аэробных бактерий, обычно развиваются отложения слизи. В закрытых системах повышается уровень анаэробных бактерий, вызывающих проблемы в постоянной части БДМ от отложений слизи до неприятного запаха, коррозии под отложениями, ядовитых газов и деградации волокна.

Увеличение температуры и сокращение содержания растворенного кислорода в воде при замыкании цикла водопользования инициируют интенсивный анаэробный бактериальный рост и формирование спор. Кислород участвует в дыхательном процессе, так же как и других биологических функциях. Он используется для окисления органических соединений в клетке, накапливающей энергию, воду и углекислый газ.

Система водопользования обедняется кислородом вследствие растворения твердых

частиц, повышения температуры и расход кислорода на окисление. Непрерывная рециркуляция оборотной воды с низкими уровнями дозирования свежей воды может привести к снижению содержания растворенного кислорода с 8 мг/л до 2 - 4 мг/л (рис. 1) [5].

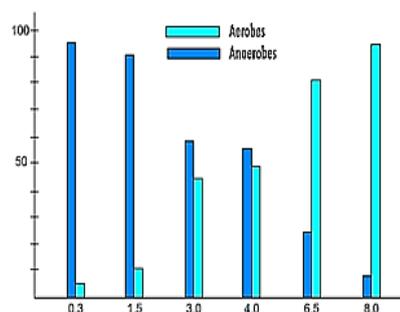


Рис. 1 - Влияние содержания кислорода в технологической воде на популяцию бактерий: по оси абсцисс: содержание кислорода, мг/л; по оси ординат: содержание бактерий, %; в поле рисунка: аэробные и анаэробные бактерии.

Температура, наряду с замкнутым водооборотом в материальных потоках оказывает огромное влияние на динамику роста микробов (рис. 2).

При температуре выше 50 °С стимулируется развитие популяций термофильных (*thermophilic*) бактерий (обладающих способностью развиваться при температурах выше 55 - 60 °С) и подавляется рост мезофильных (*mesophilic*) бактерий (лучше всего растут в пределах 20 - 40 °С). Большинство формирующих слизь бактерий представлены микроорганизмами, функционирующими в мезофильном (*mesophilic*) диапазоне температур. При температуре выше 60 °С развитие аэробных популяций замедляется, но при этом споры, бактерии (в благоприятных условиях), не инактивируются.

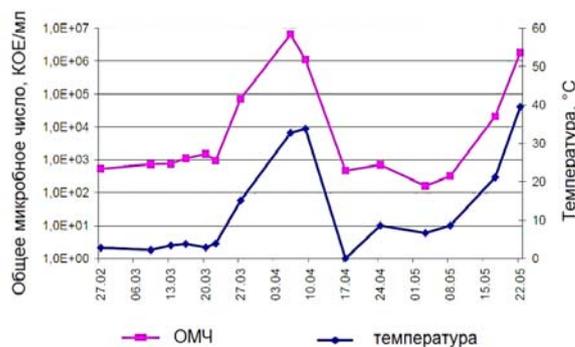


Рис. 2 - Влияние температуры подсеточной воды (white water tower) на содержание бактерий (TBC - Total Bacterial Count): по оси ординат - общее содержание бактерий, CFU/мл (слева); - температура (справа) по оси абсцисс - дата отбора проб CFU – colony forming unit (колоннеобразующая единица - КОЕ)

В общем содержание микроорганизмов увеличивается доля бактерий анаэробной популяции. Увеличение температуры ведёт к росту растворенных органических веществ, повышая питательный потенциал системы водопользования.

Каждый вид микроорганизмов эффективно развивается при определённой температуре в довольно узком диапазоне ($\pm 0,5$ °C), однако выживают они в гораздо большем диапазоне температур. Для большинства микроорганизмов, присутствующих в системе БДМ, благоприятная температура в интервале от 35 до 45 °C [15].

В макулатурной массе велико содержание не только бактерий (аэробных, анаэробных, анаэробных спорообразующих), но и грибов и в том числе дрожжей. Длительное хранение волокнистой суспензии приводит к появлению неприятного запаха и другим проблемам, вызванным микробами [14].



Рис. 3 - Слизь на трубах

Проблемы качества готовой продукции, вызываемые микроорганизмами:

- пятна слизи на коммуникациях и отверстия в бумажном полотне (рис. 3, 4);
- неприятный (*offensive*) запах бумаги и картона;
- изменение цвета и белизны;
- полосы на покрытии;
- пыление.



Рис. 4 - Отверстие в полотне бумаги, вызванное слизью

Микроорганизмы нарушают устойчивость работы БДМ и вызывают прежде всего обрывы полотна бумаги, а также являются причиной засорения

сукон, сеток и сит, что требует проведения не запланированных остановов для промывки и пропарки одежды и узлов БДМ. Продукты метаболизма микробов приводят к снижению pH, которые вызывают коррозию оборудования.

Проблемы техники безопасности. Синтез микроорганизмами дурнопахнущих летучих жирных кислот и токсичного газа – сероводорода нарушает санитарно гигиеническое состояние рабочих мест на БДМ. Микробиологическое обрастание полов и площадок обслуживания на БДМ приводит к нарушению техники безопасности.

Микроорганизмы могут разрушить практически все органические и большинство неорганических соединений. Ниже представлены основные источники питания микроорганизмов, присутствующие в материальных потоках БДМ:

- крахмал, наполнители, пигменты;
- минералы и микроэлементы (соединения азота, фосфора и железа);
- лигнин (25 % - в хвойных породах, 21% – в лиственных породах);
- углеводы (целлюлоза, глюкоза, гемицеллюлозы – глюкоза, манноза, галактоза, ксилоза, арабиноза).

Как указано выше, микроорганизмы в материальных потоках бумажного производства вызывают отложения, биообрастания, коррозию и неприятный запах. Следует подчеркнуть, что основной причиной активности микроорганизмов является технологическая вода - среда благоприятная для роста микроорганизмов и соответствующая по критериям pH, температуры, содержанию водорастворимых органических веществ и другим питательным веществам, а также продолжительности пребывания микроорганизмов в материальном потоке, соответствующее продолжительности цикла культивирования микроорганизмов (прежде всего бактерий) в биореакторе. В результате высокой микробиологической активности образуются биообрастания (*biofouling*) и отложения микробиологического происхождения, которые влияют на производительность БДМ и качество конечной продукции. Влияние микробиологической активности в материальных потоках БДМ более актуальной на бумагоделательных предприятиях с замкнутыми водными контурами.

Биопленки в материальных потоках производства бумаги и картона. Биопленки (слизь) слизь ассоциируются с нарастанием или накоплением микробных клеток на любой находящийся под водой поверхности. В слизи микроорганизмы захватываются (*trapped*) органической полимерной матрицей микробного происхождения - внеклеточными полисахаридами. Эта матрица обеспечивает удержание в слизи отложений из загрязнений, а также выделяемых продуктов метаболизма.

Формирование слизи и её состав зависят от происхождения загрязнений, механизма иницирования и последующих условий роста микроорганизмов. Хотя и были предложены

различные механизмы для описания биопленок и их эволюции, общепризнанным рассматривается механизм из шести этапов, показанных на рис. 5 [16, 17, 18].

Микроорганизмы в пленках имеют преимущества в развитии. Их концентрация внутри слизи на три-четыре порядка выше, чем в жидкой среде рядом с поверхностью и изменяется от 10^4 до 10^{12} КОЕ/см³ [17, 18]. Микробиологическая ассоциация обеспечивает рост микроорганизмов на поверхности материалов, традиционно считающихся токсичными для них [16].

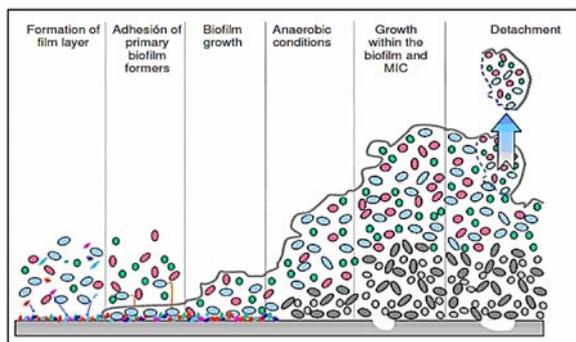


Рис. 5 – Механизм биообразования

Биоплёнки являются динамичными системами и в них наблюдаются явления переноса. При этом очень важны значения pH и градиента концентрации. Изменения в условиях окружающей среды могут вызвать появление анаэробных условий в нижней части слизи, инициирующие рост анаэробных разновидностей микроорганизмов, подобных сульфат восстанавливающим бактериям, и вызывающим проблемы коррозии и запаха [19-21].

Микроорганизмы, присутствующие в биопленках, могут отличаться на разных предприятиях. Кроме того климатические условия и особенности технологи на предприятиях могут инициировать образование биопленок, в которых микроорганизмы представлены различными видами. Существует баланс между экологическими (физическими и относящимися к питанию) и биологическими (*interbiotic*) факторами, которые влияют на состав биопленок, обусловленный тесной связью микроорганизмов, присутствующих на конкретных предприятиях. Однако, и в этом случае у микробиологических отложений (слизи) есть сходство [16]:

Биопленки (слизь) нуждаются в сообществе разновидностей бактерий. При этом широко распространённое микробное сообщество в отложениях слизи представлено бактериями, грибами, водорослями, дрожжами и даже обычными простейшими одноклеточными животными организмами (*protozoa*), и все они вызывают слизь в промышленных средах. Большинство микроорганизмов являются представителями инкапсулированных, быстро растущих разновидностей бактерий, таких как *Pseudomonas*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Proteus*, *Bacillus* и других. Кроме того, бактерии, чаще всего

обнаруживаемые в слизи БДМ и КДМ, включают разновидности *Sphaerotilus*, *Leptothrix*, *Flavobacterium*, *Clavibacter*, и др. Имеются также некоторые грибы, обычно присутствующие в слизи, такие как *Aspergillus*, *Cephalosporium* and *Penicillium*.

У каждого отложения слизи наблюдаются две группы микробных популяций. Первоначально сформированная слизь аккумулирует микробную популяцию бактериальных разновидностей, в которую входят *Enterobacter agglomerans* или *Pseudomonas aeruginosa* и дрожжи (например, *Rhodotorula mucilaginosa*) [16]. Эти основные формирования инициируют рост колоний вторичных микроорганизмов, к которой принадлежат сульфат восстанавливающие виды бактерий и *Penicillium* [16]. Различие между формирующимися первичной и вторичной слизью очень условное (неясное, трудно уловимое), потому что методически сложно оценить важность отдельных видов в популяции микроорганизмов образующих слизь. Такая неопределенность происходит из-за изменений в концентрации питательной среды, присутствия ингибиторов и стимуляторов роста, физических условий, сезонных изменений, природы волокнистой суспензии, чистоты процесса и т.д. [22, 23].

Биопленки, также как и микроорганизмы в жидкой части материального потока, вызывают некоторые проблемы.

При отделении слизи ухудшаются свойства конечной продукции. Слизь может также вызывать потери производительности из-за простоев и высокой стоимости химических обеззараживающих веществ.

Микроорганизмы в слизи могут инициировать микробиологически индуцируемую коррозию (*microbiologically induced corrosion = MIC*) и генерировать газы, вызывающие проблемы неприятного запаха и риск взрывов.

Наличие нежелательных газов создаёт риск взрыва из-за их накопления в очень плохо проветриваемых участках. Установлено, что на предприятиях, вырабатывающих бумагу и картон, где имели место взрывы, последние были вызваны водородом (H₂). Кроме того, более 50 % взрывов произошло при пуске бумагоделательных машин. Водород может выделяться при жизнедеятельности различных микроорганизмов, таких как *Clostridium*, *Eubacterium* и *Fusobacterium* в анаэробных условиях.

Метан (CH₄), продуцируемый бактериями - это ещё один газ, который связан с риском взрывов. Пирит (FeS) получаемый в результате анаэробных реакций железа и серы, может привести к самовозгоранию [16].

Контроль популяции микроорганизмов в биопленках. Для принятия организационно технических решений по снижению популяции микроорганизмов в материальных потоках бумажного производства необходим качественный и количественный контроль. На практике применяются следующие решения для измерения и контроля образования биопленок:

- визуальная оценка чистоты машины;
- развитие иных микробиологических методов (например, анаэробных);
- контроль содержания аденозинтрифосфата (АТФ) как универсального биологического индикатора. Метод основан на принципе биолюминесценции, свечении живых организмов, в основе которого лежит катализируемая специфическим ферментом, люциферазой, хемилюминесцентная реакция. Для измерений используется прибор - люминометр [24, 25, 26];
- измерение содержания слизи в режиме онлайн с использованием конкретных устройств (датчиков).

Выводы

Систематизированы микроорганизмы материальных потоков производства бумаги и картона. Выявлены проблемы, вызываемые микроорганизмами в производстве бумаги и картона. Установлены причины образования биопленок (слизи) в материальных потоках производства бумаги и картона. Приведены основные методы контроля популяции микроорганизмов в материальных потоках производства бумаги и картона.

Литература

1. Roger J. Dexter; Dennis W. Barton. Strength Development in OCC and OCC Mixed Paper Furnishes: A Benchtop and Pilot Plant Study. Part I. (1999).
2. Roger J. Dexter; Dennis W. Barton. Strength Development In OCC and OCC Mixed Paper Furnishes: A benchtop and pilot plant study. Hercules Incorporated Pulp and Paper Division.
3. Синчук А.В., Дулькин Д.А., Спиридонов В.А., Комаров В.И. Целлюлоза. Бумага. Картон. № 7 с. 58-62. (2010).
4. Синчук А.В., Спиридонов В.А., Журнов Д.Н., Овсянникова Е.А. Целлюлоза. Бумага. Картон. № 10. С.56 – 60. (2012).
5. Gudlauskis D.G. Extensive system monitoring and a specific program for handling microbiological growth are necessary when mills "close the loop" Whitewater System Closure Means Managing Microbiological Buildup Pulp and Paper. p. 5-7. (1996).
6. Xu, Y., Deng, Y. "The buildup of dissolved solids in closed white water systems." Tappi J. 3 (8): 17-21 (2004)
7. Hubbe Martin A. *Water, Papermaking*. Measures to Clean Up Process Water Paper technology. p. 23- 30. (2007).
8. Summary report (generic + industrial data) on scaling, fouling and corrosion parameters UCM, HOL, PTS, VITO. AquaFit4Use. 109 p. (2010).
9. Blanco A., Mirand, R., Negro C., García-Suarez C., García-Pro ,C., Sanche, A. Tappi Journal, 6 (1), 19-25. (2007).
10. Väisänen, O.H., Weber A., Bennasa, A., Rainey F. A., Busse H.J., Salkinoja-Salonen M.S. Journal of Applied Microbiology, 84 (6), 1069-1084. (1998).
11. Chaudhary, G. L., Gupta, K., Banerjee, U. Studies on slime-forming organisms of a paper mill: slime production and its control. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 18, 348-352. (1997).
12. Oppong, D., King, V., Zhou, X., Bowen, J. Cultural and biochemical diversity of pink pigmented bacteria isolated from paper mill slimes. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 25, 74-80. (2000).
13. Raaska, L., Sillanpa, J., Sjöberg, A., Suihko, M. Potential microbiological hazards in the production of refined paper products for food applications. Journal of Industrial Microbiology Biotechnology, 28, 225-231. (2002).
14. Cole, J.R. The Ribosomal Database Project: improved alignments and new tools for rRNA analysis. Nucleic Acids Res. P. 141-145. (2008).
15. Markkula. K. Microorganisms in Papermaking. Process Hercules Finland Oy. 36 с. (2003).
16. Blanco A. Microbiology in papermaking, Recent Res. Devel. Applied Microbiol. Biotechnol. 1:87-134. (2003).
17. Johnsrud, S.C. Biotechnology for solving slime problems in the pulp and paper industry, Berlin – Heidelberg (1997).
18. Suihko, M. L., Skytta, E. A study of the microflora of some recycled fibre pulps, boards and kitchen rolls. Journal of Applied Microbiology, 83(2), 199-207 (1997).
19. Briandet R., Bellon-Fontaine M.N. Investigación y Técnica del Papel, 146, 522-554. (2000).
20. Watnick P., Kolter, R. Biofilm, city of microbes. Journal of Bacteriology, 182, 2675- 2679. (2000).
21. Xu K., McFeters G., Stewar P. Biofilm resistance to antimicrobial agents. Microbiology, 146, 547-549. (2000).
22. Johnsrud, S.C. Paper mill micro-organisms. Investigación y Técnica del Papel, 146, 499-508. (2000).
23. Van Loosdrecht M.C.M., Eikelboom D., Gjaltema A., Mulder A., Tjihuis L., Heijnen J.J. Biofilm structures. Water Science and Technology, 32 (8), 35 -43. (1995).
24. Угарова Н.Н., Фрундзян В.Г. Применение биолюминесцентной АТФ-метрии в биоаналитических целях: учеб. пособие для студентов, аспирантов и специалистов, работающих в области биоаналитической химии. Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова. 51 с. (2003).
25. Канарский А.В., Канарская З.А., Дулькин Д.А., Семенов Э.И., Чеботарь В.К., Щербakov А.В., Вест. Казан. технол. унив. Т. 15. № 14. с. 186 – 190. (2012).
26. Манахова Т.Н., Казаков Я.В., Михайлова О.С. Вестник Казан. технол. унив. № 21. с. 38 - 42. (2013).

© Е. А. Овсянникова – нач. отдела охраны окружающей среды, ОАО «Полиграфкартон», аспирант, ovsyannikova.ek@mail.ru; Д. А. Дулькин - профессор, д.т.н., Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, dmdulkin@yandex.ru; В. А. Спиридонов - к.т.н., научный консультант, Управляющая компания «Объединённые бумажные фабрики», spiridonovva@gmail.com; А. В. Канарский - д.т.н., профессор, каф. пищевой биотехнологии, КНИТУ, alb46@mail.ru.