

Mikrobiologie a kontrola slizů v papírenství Microbiology and slime control in papermaking

Prof. Ing. Miloslav Milichovský, DrSc,

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek – oddělení dřeva, celulózy a papíru, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice

Snaha po zefektivnění výroby papíru spojená s úsporou energií a materiálových nákladů vede ke stále většímu uzavírání vodních okruhů papírenských strojů resp. k snižování spotřeby čerstvé a vypouštěné vody. Na druhé straně však toto vyvolává zvyšování teploty a koncentrace rozpuštěných, koloidních a dalších rozdispergovaných látek. Výsledkem je pak zvyšování dávek pomocných aditiv a růst slizů. Slizy způsobují problémy v chodu papírenského stroje, protože vytváří nepříjemné usazeniny, korozi atd. Kontrola slizů tak nabývá v oboru výroby papírů a lepenek čím dál více na významu.

Aiming for more efficient paper production associated with savings of energy and material costs lead to increasing closure of water circuits of paper machines or to reduce the consumption of fresh and discharged water. On the other hand, however, this raises the temperature and increases the concentration of dissolved, colloidal, and other dispersed substances. This results then in increasing doses of auxiliary additives and growth of slime. Mucilaginous slimes are causing problems in the runability of the paper machine, because it creates an unpleasant build-up of deposits, corrosion etc. Slime control so takes in the paper and board production more and more in importance.

Mikroorganismy a tvorba slizů

Slizové usazeniny sestávají hlavně z mikroorganismů a jejich metabolických produktů.

Zřídka se vyskytují jako čisté biologické slizy. Obvykle se jedná o kombinaci biologických složek s větším či menším obsahem plnidel a organických látek. Slizy můžeme rozdělit do tří hlavních skupin:

- biologické
- chemické
- kombinované.

Biologické slizy sestávají z mikroorganismů a z produktů jejich rozkladu. Podstátové vody obsahují množství nutričních látek, které mohou bakterie a houby využívat. Rovněž teplota je často příznivá pro rychlý růst mikroorganismů produkujících slizovité látky.

Chemické slizy mohou být jak organického, tak anorganického původu. Chemické slizy často sestávají např. z hydroxidu hlinitého, pryskyřic, jemných podílů a plnidel.

Nejobvyklejší typ slizů je však tvořený kombinací biologického a chemického slizu a často obsahuje značnou část vláken, jemných podílů a plnidel.

Flóra mikroorganismů se v průběhu času v papírně velice mění. Některé mikroorganismy způsobují zvláště problémy, většina jich je pravděpodobně však neškodlivých. V každém případě je však nutno počítat s tím, že každá papírna má určitou flóru mikroorganismů a není nikdy vůči těmto mikroorganismům sterilní.

Mikroorganismy mohou být rozděleny na bakterie, houby a řasy:

Bakterie – spórující anaerobní

– nespórující aerobní

Houby – plísňe

– kvasinky

Řasy – modro-zelené řasy

– zelené řasy

Bakterie jsou jednobuněčné organismy, které se vyskytují po párech, ve shlucích a pod. Morfologicky se rozdělují na tyčinky, spirály a prstence. Obvykle jsou 0,2–10 mm dlouhé.

Dále je můžeme rozdělit na spórující a nespórující bakterie a na aerobní a anaerobní bakterie.

Houby jsou 1 mm až 10 cm velké. Jejich mikrobiologická aktivita závisí na tvorbě enzymů, které rozkládají neživý substrát.

Řasy jsou rostliny, které se vyskytují ve formě jednoduchých buněk nebo ve skupinách vzájemně rostoucí a tvořících kolonie. Existují dva druhy řas – zelené a modrozelené řasy. Některé řasy jsou pohyblivé, tj. mohou se pohybovat pomocí bičíků nebo dlouhých nití. Poněvadž řasy vyžadují vzduch a vodu a rostou pouze za světla, žijí v povrchových vrstvách vody. Z tohoto důvodu jsou nejčastěji přítomny na hladinách či vstupních otvorech zásobních nádrží, kam má přístup vzduch a světlo. Nevyskytují se významně v okruhových papírenských vodách.

Spórující ale i nespórující bakterie jsou nejčastější příčinou tvorby slizů v papírnách.

Nejdůležitější druhy, které se často vyskytují v okruhových vodách jsou Klebsiella, Bacillus Pseudomonas, Flavobacterium, Alca ligenes, Cellulomonas, Acromobacter atd. Nespórující bakterie zejména typu aerobakterií vytváří nejhorší slizy, naštěstí je však možno je kontrolovat pomocí slimicidů. Spórující bakterie se sice vytváří rychle, ale tvoří pevné a houževnaté slizy, které odolávají jak chemikáliím tak i teple. Chemicky slizy sestávají z extracelulárních polysacharidů (levan) a z fibrilárních proteinů. Složení slizů závisí na tom, kde se vyskytují.

Slizy vždy obsahují bakterie, ale často též další mikroby, kvasinky a houby. Lepivé polysacharidy a niťovité proteiny produkované mikroorganismy působí jako vazebné prostředky slizů. Uvnitř slizů jsou často pryskyřice, vlákna, písek, sádra, kovové částice apod., obklopené baktériemi. Protože mají hydrofobní charakter (proteinné struktury) mnoho baktérií má přirozenou afinitu k pryskyřičným látkám a dalším hydrofobním sloučeninám, které jsou proto z tohoto důvodu přítomny ve slizech.

Výskyt slizů často závisí na kombinaci rozdílných vlivů. Přispívajícími faktory jsou často např. konstrukce stroje, typ mikroorganismu, chemické podmínky, průtokové poměry vody, konzistence a typ buničiny, program organizace použití a dávkování slimicidních prostředků apod.

Vhodnými místy pro adhezi mikroorganismů, vláken a plnidel jsou povrchové nerovnosti, zákruty apod., kde je pomalý tok vody. Zásobníky a další nádrže na buničiny a okruhové vody, plnidla, škroby a ostatní aditiva jsou rovněž silným

zdrojem infekce. Za přítomnosti vhodné teploty jsou taková místa přímým zdrojem kultivace bakterií. Nejdříve se vytvoří buňka bakterie, kolem které se následně ve vhodném vodním prostředí začne vytvářet pevná vrstva slizu. Obvykle se označuje tento proces jako vytváření kapsle. Slizová vrstva obklopuje buňky bakterie tak, aby frikční síly na ni působící z proudící vody, byly minimalizovány. Za vhodných podmínek probíhá buněčné dělení a ve slizovitých usazeninách se objevují další buňky. Počet bakterií tvořících sliz se zdvojnásobuje v průběhu 1–4 hodin. Jakmile tloušťka slizu dosáhne určité velikosti tak spodek buněk z důvodu nízkého přísunu potřebných živin začne odumírat. Sliz nacházející se pod odumřelými buňkami ztratí svou přilnavost k povrchu stěn a uvolní se do proudícího vodního prostředí. Jestliže v okruhových vodách jsou přítomny pevné částice jako pryskyřice, písek a vlákna, tak slizovité mikroby se tvoří kolem nich a tedy kdekoli v potrubním systému.

Protože transport kyslíku skrz ochranný slizovitý obal je omezený, je vyvolávána v slizovitých kapslích anaerobní aktivita. K zabránění této činnosti postačí 3–5 ppm kyslíku.

Anaerobní aktivita je nebezpečná, poněvadž produkty metabolismu těchto bakterií jsou látky jako kyselina octová, máselná, mléčná a pod., které zapříčiňují nepříjemný zápach a zvyšují korozi. Bakterie redukující sírany (*Desulfovibrio*) jsou zvláště nebezpečné a často se vyskytují ve vysoce uzavřených vodních okruzích obsahujících síran hlinitý. V případě, že systém vodních okruhů na papírenském stroji je uzavřen a není-li dostatečný přísun kyslíku, tak mikroflóra se zcela změní z aerobního charakteru na anaerobní.

Slizy jsou rovněž vytvářeny houbami plísňového či kvasinkovitého typu. Houby vytváří želatinizující látky podobné těm, které vytváří slizy tvořící bakterie. Slizovité usazeniny způsobené houbami jsou však často výsledkem skutečnosti, že houbovitě micely zahrnují další složky jako jsou plnidla, vlákna a nerozdispergované částice. Slizy tvořené houbami jsou obvykle docela volné a měkké ve srovnání s tvrdými a silnými slizy produkovanými bakteriemi. Slizy plísni mají tendenci přilepovat se na vnitřní stěny potrubí, z kterých se pak uvolňují ve formě velkých kusů. Tyto kusy jsou pak příčinou přetrhů a tím ztráty výroby na papírenském stroji.

Aby mikroorganismy rostly a rozmnožovaly se, je třeba, aby v systému byly přítomny živiny a stopová množství kovu. Živiny a stopové látky jsou obvykle přítomny v okruhových vodách v dostatečném množství. Bakterie tvoří velmi snadno slizy z oligo- a polysacharidů.

Monosacharidy, celulóza, aminokyseliny, proteiny a uhlovodíky (olej, paliva a mazací prostředky) jsou méně potřebné poživatiny pro bakterie. Je obtížné pro bakterie tvořit sliz z aromatických sloučenin jako je lignin či deriváty benzenu. Nejdůležitějším zdrojem energie pro bakterie jsou škroby a jejich degradační produkty. Nejdůležitějšími živinami jsou fosfor, vápník, hořčík a železo.

Pro většinu bakterií jsou optimální podmínky života při pH 6,0 až 8,5 a teplotě 30–40 °C, zatímco houby často upřednostňují kyselější prostředí o pH menší jak 5 a teplotu mezi 20 až 30 °C. Teplota je důležitá pro tvorbu slizů. Slizy se těžce tvoří při teplotě pod 15 °C. Houby a většina bakteriálních slizů je inaktivní při teplotě nad 45 °C. Avšak některé slizotvorné bakterie, speciálně bacilového typu, byly shledány aktivními při 60 °C a některé až při 80 °C. Takovéto bakterie mající optimální podmínky růstu nad 45 °C se nazývají termofilní bakterie. K infikování mikroorganismy vodních a buničinných systémů dochází z několika zdrojů: ze surové vody, vzduchu, infikovaných buničin a ze zdrojů už přítomných v samotném systému.

Riziko, že zdrojem nákazy může být surová voda je různé a mění se v průběhu času i v té které papírně. Vzduch v papírně představuje i určité riziko kontaminace a toto riziko stoupá tam, kde se nalézají otevřené nádrže, odkryté kanály a vůbec tam, kde čistota a pořádek je na nízké úrovni. Infekce buničin se často vyskytuje u skladovaných a nakupovaných buničin, které jsou často vystavovány napadení v průběhu skladování a dopravy. Dřevovina může být infikována vodou používanou při broušení a ředění, ale často již přímo ze zpracovávaného dřeva. Dřevo je často infikováno houbami. Buničina, která je často nejsilněji infikována v papírně, jsou různé odpadky a zbytky. Nejčastěji je to bakteriemi patřícími do skupin *Aerobacter*, *Escheria Coli*, *Pseudomonas*, *Klebsiella*, *Desulfovibrio*.

Problémy se slizy se obvykle zjistí na první pohled vzrůstem výskytu průhledných skvrn v papíru. Tyto skvrny sestávají z vláken spojených dohromady slizem, přičemž plošná hmotnost těchto skvrn je cca dvojnásobná, než je obvyklé. Průsvitnost těchto skvrn je způsobena slisováním vláknitých svazků v lisové části a posléze na kalandru. Aktuální obsah slizu v těchto skvrnách je těžko měřitelný. Vedle skvrn, tvorba slizů je též indikována zvýšeným počtem přetrhů na papírenském stroji. Jestliže tvorba slizů je abnormální, přerušování výroby z důvodů zanášení plstěnců, ucpávání třidičů a potrubí narůstá.

Slizové problémy můžeme řešit těmito metodami:

- **fyzikálními metodami** např. použitím UV záření při ozařování recirkulujících vod,
- **chemickými metodami** použitím slimicidních prostředků (nejčastější způsob),
- **fyzikálně-chemickými metodami**, tj. kombinací fyzikálního (UV záření) a chemického působení.

Chemické odstraňování slizů

Běžnými činidly používanými k odstraňování a prevenci proti slizům ve vodních systémech papíren jsou slimicidní prostředky. Jelikož slizy jsou většinou mikrobiologického původu, bude se jednat o kontrolu tohoto druhu slizů. Slimicidní prostředky nemusí proto nutně působit pouze smrtícími účinky na tyto mikroorganismy, ale mohou zamezovat i jenom jejich růstu. Takovéto prostředky se označují jako slimicidy se statickým efektem.

Fungistatické prostředky zamezují rozvoji hub, bakteriostatické pak brání rozvoji bakterií. Z tohoto vyplývá, že fungicidní nebo baktericidní prostředky vedle statického působení jsou-li aplikovány ve správné koncentraci, pak mohou zabíjet též i bakterie a houby.

Moderní slimicidní prostředky se rozdělují podle způsobu působení do následujících skupin:

- oxidační dekompozice mikroorganismů (O_2 , ClO_2 , O_3 , peroxidy)
- biocidy (organické, syntetické)
- hydrolyza slizů (enzymy).

Mechanismus, kterým antimikrobiální prostředky působí, závisí na charakteru kontaktu mezi chemikálií a mikroorganismem. Cílem chemického útoku může být jednoduchý enzym, buněčná stěna, intrabuněčný systém, cytoplazma nebo kombinace těchto objektů napadení. Povrchová aktivita např. kvartérních mastných aminů může ovlivňovat osmotickou rovnováhu působením na cytoplasmatickou membránu. Vitaminalogy mohou šidit resp. narušovat metabolismus apod.

Formaldehydové alkyláty např. aminoskupiny a SH-skupiny proteinů a některá chelatační činidla dávající komplexy se železem, který je nutným stopovým prvkem potřebným k zdárnému průběhu metabolismu nebo interferují s enzy-

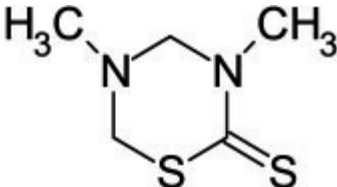
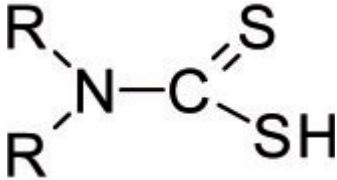
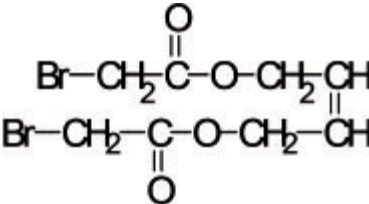
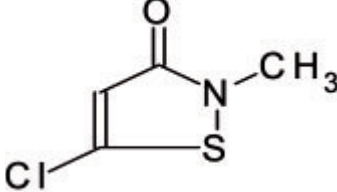
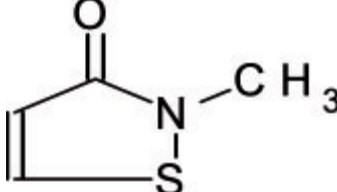
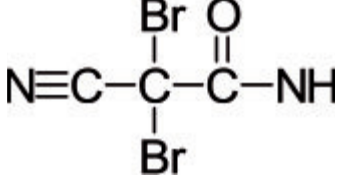
movým systémem, jsou rovněž důležitými antimikrobiálními prostředky. Podrobný mechanismus působení těchto látek však ještě zdaleka není jasný.

Sliz dosti účinně pak ochraňuje mikroorganismy proti aktivním jedům v slimicidních prostředcích. Mnoho slimicidů proto obsahuje dispergátory, které napomáhají slimicidním látkám penetrovat dovnitř slizů.

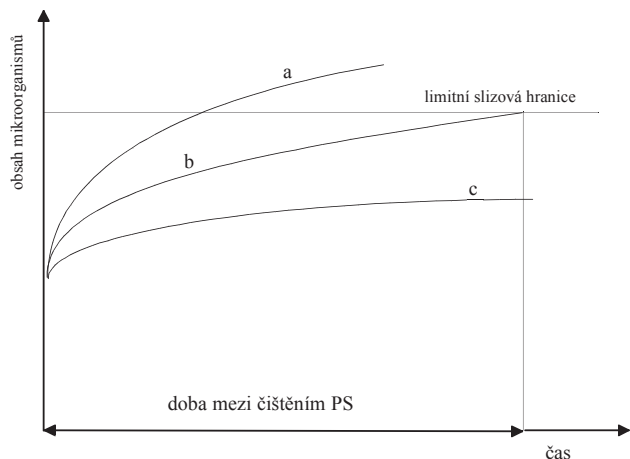
Relativně novou metodou likvidace slizů je použití enzymů. Enzymy byly úspěšně vyvinuty pro použití v kyselém i alkalickém prostředí. Enzym rozkládá sliz hydrolyzou jeho polysacharidu (levan) na ve vodě rozpustné látky. Enzym se vyznačuje specifickým působením, tj. napadá pouze levan, ostatních složek tvořících sliz se netkne. Enzym je aktivní při pH 3,5–10, což je výhodné oproti konvenčním biocidům. Avšak enzym se inaktivuje, překročí-li teplota 60 °C.

Jako staronovou metodu likvidace slizů lze označit použití biocidů na bázi těžkých kovů.

Již dávno je známo, že používání měděných potrubí v papírnách mělo obrovský vliv na potlačování růstu a rozmnožování slizů. Přejedem na nerezová a plastová potrubí a armatury teprve vyvstaly problémy se slizy v dnešní podobě. Nová vlna biocidů se objevila na scéně v souvislosti se stříbrem, o kterém je již po věky známo, že má antimikrobiální vlastnosti, ale efekt resp. způsob zhodnocení těchto vlastností nebyl donedávna jasný. Podstatou problému je technicky zvládnout uvolňování iontů stříbra tak, aby jich bylo optimální množství. Jak uvádí Brunt, řešení spočívá ve vazbě chloridu stříbrného na částice oxidu titaničitého případně oxidu hlinitého o velikosti částic cca 30 μm. Tyto kompozity pak vytváří vyváženou koncentraci několika desítek částic na miliardu iontů Ag⁺ ve vodném prostředí se zbytkem dávky stříbra připraveného k použití v kompozitních částicích. Jakmile jsou ionty stříbra vytrženy z roztoku „smrtnou“ kombinací s klíčovými enzymy uvnitř mikroorganismů, další ionty Ag⁺ jsou

NÁZEV	VZOREC	POZNÁMKA
Methylen bis- thiokyanát (MBT)	$\text{NCS-CH}_2\text{-SCN}$	Vytváří Fe komplexy, působí na všechny mikroby které požadují Fe
Tetrahydro-3,5-dimethyl-2H-1,3,5-thiadiazin-2-thion (Diazomet)		Působí na houby a gram- negativní bakterie, působí na mikroby prostřednictvím svých dekompozičních produktů
Deriváty dithiokyanátu		Fungicidy
Bis (1,4-bromacetoxy-2- butaden) (BBAB)		Působí prostřednictvím svých hydrolyzních produktů
5-chlor-2-methyl-4-isothiasolin-3-on		Vitaminolog k vitaminu B1
2-methyl-4-isothiasolin-3-on		
2,2-dibromkyanacetamid		

Chemické struktury některých důležitých biocidů.



Obr. 1 – Změna obsahu mikroorganismů v okružních vodách mezi dvěma čištěními.

- neošetřený systém,
- použití optimálního množství slimicidního prostředku
- použití nadměrného množství slimicidního prostředku

uvolňovány z kompozitu a roztok je tak udržován neustále ve vyvážené „smrtící“ koncentraci.

Důležitý je přitom fakt, že koncentrace stříbra je pro člověka a další živočichy tak malá, že se ani vzdáleně neblíží rizikovým oblastem. Je to pravděpodobně jediný účinný průmyslový biocid, který nejenom nedráždí a nezpůsobuje zcitlivění při používaných dávkách, ale je též i podobně neškodný ve své koncentrované formě.

Biocidy na bázi stříbra jsou doporučovány zejména do nátěrových směsí a hmot pro povrchové úpravy papírů a lepenek.

Výběr slimicidního prostředku

V současné době je hlavním cílem prevence proti tvorbě slizů. Při výběru slimicidního prostředku pro daný systém by měly být brány v úvahu následující faktory:

- Vlastnosti kultury mikroorganismu. Jednotlivé kultury mohou být více či méně odolné proti působení slimicidních prostředků.
- Počet mikroorganismů. Je-li počet mikroorganismů vysoký, vyšší koncentrace a delší doba působení je vyžadována.
- Stav mikroorganismů. Vnější vlivy jako např. teplota mohou ovlivňovat rozvoj populace mikroorganismů.
- Okolní podmínky. Obsah potravy ve vodě, teplota a pH jsou důležité pro kontrolu slizů. Látky s vysokým obsahem mechanických buničin podporují růst mikroorganismů, zatímco prakticky žádné slizy se netvoří pokud se používá např. bělená sulfátová buničina (bělená klasickými bělicími činidly na chlorové bázi). Růst teploty rovněž do jisté míry zvyšuje růst mikroorganismů.
- Koncentrace slimicidního prostředku a doba jeho aktivního působení v systému. To znamená, že rychlost mortality mikroorganismů závisí na koncentraci slimicidního prostředku dle následujícího vztahu:

$$K \cdot t \cdot c^u = \frac{\log(\text{původní počet mikroorganismů})}{\log(\text{počet přeživších mikroorganismů})}$$

kde K – rychlostní konstanta mortality, t – doba v min.,
c – koncentrace slimicidního prostředku, u – koncentrační konstanta.

Tato koncentrační konstanta je charakteristická pro každý slimicid. Je-li velká, pak k dosažení viditelných změn v ob-

sahu mikroorganismů v systému za určitou reálnou dobu postačuje nízká koncentrace slimicidu. Naopak je-li hodnota u – nízká, tak působení slimicidního prostředku na slizy v reálném čase je nízké, resp. k dosažení potřebného efektu musíme použít jeho větší koncentraci.

- Adsorpce slimicidního prostředku na vláknech a plnidlech snižuje jeho koncentraci v systému, čímž se redukuje účinnost jeho působení (týká se to např. kvarterních amoniových bází vyšších mastných uhlovodíků). Na druhé straně biocidy, které mají malou afinitu k vlákennému systému buničiny mohou, díky své toxicitě a toxicitě produktů svého rozkladu (hydrolyze), způsobovat problémy při vypouštění odpadních vod do recipientu. Na př. Milanova a Sihtolė uvádí, že poměrně rozšířené biocidy na bázi MBT (viz tabulka) jsou toxické vůči pstruhu duhovému. Dávka MBT způsobující cca 50%-ní úmrtnost tohoto pstruha, tzv. LD50, je po 96 hod. působení rovna 0.09 mg/l. Proto toto nebezpečí hrozí zejména u všech biocidů na bázi thiokyanátů, o nichž je známo (Wehner, Hinz), že mají nízkou afinitu k celulózovým vláknitým materiálům ve vodných suspenzích.

Dávkování

Slimicidní prostředky se mohou dávkovat hlavně dvěma způsoby:

- šokovými přídávky v průběhu krátkých časových period,
- dávkovacími čerpadly v průběhu dlouhodobějších period.

Dávkování pomocí dávkovacích čerpadel je značně populární způsob, protože celý režim dávkování je možno automaticky řídit a kontrolovat. Při tomto způsobu dávkování je udržována relativně nízká koncentrace slimicidu, než je tomu při šokovém způsobu dávkování. Krátkodobé dávkování trvá obvykle 15–60 minut a provádí se 1–4× za den. Přidávané množství ve všech případech je přitom řízené tak, aby průměrné dávkované množství slimicidního prostředku bylo cca v rozmezí 10–20 ppm. Doby a množství jsou závislé na struktuře, teplotě, stupni infekce apod. systému a mohou být měněny v závislosti na růstu mikroorganismů, případně i zaměňovány různé slimicidní prostředky, je-li to nutné. Slimicidní prostředky se obvykle nepřidávají v takových množstvích, aby došlo k úplné likvidaci přítomných mikroorganismů, ale je účelné dávkovat taková množství slimicidu, aby se narušoval růst mikroorganismů a tím se snižovala i tvorba slizů.

Důležité z hlediska tvorby slizů je i pravidelné čištění malého okruhu vod papírenského stroje. V době mezi čištěním pak jistý růst mikroorganismů má být omezen pomocí dávkování slimicidních prostředků. Každý papírenský stroj má přitom určitou „limitní hranici slizů“, kterou nesmí mikroorganismy překročit, neboť nad touto hranicí již začínají značné provozní problémy se slizy (viz obr.).

Literatura.

- Eklund, D., Lindstrom, T.: Paper Chemistry – An Introduction, DT Paper Science Publications, Grankulla, Finland 1991, Chap. XII
- Charaklis, W. G. and Marshall, K.C.: Biofilms, John Wiley & Sons, Inc. 1990
- Brunt, K.: Polymers Paint Colour Journal, 1, 507–509 (1994)
- Milanova E., Sihtolė, B.B.: J. Pulp Paper Sci. 24, 6, 173–177 (1998)
- Wehner, D.C. and Hinz, C.F.: „Organic Thiocyanates as Industrial Antimicrobial Agents“, Develop. Ind. Microbiol. 12, 404 (1971)