

Биокоррозия стали в присутствии органических полютантов

Курмакова И.Н., Приходько С.В., Бондарь Е.С.

Черниговский национальный педагогический университет

Изучено влияние органических полютантов, в том числе пестицидов Бетанал, Фундазол и продуктов их природной деградации, на процесс биокоррозии малоуглеродистой стали в почве и водно-солевой среде в условиях модельного лабораторного эксперимента. Установлено, что стимулирующее влияние Бетанала на скорость коррозии стали в почве обусловлено увеличением численности сульфатвосстанавливающих бактерий в ферросфере и ускорением коррозии продуктами его природной деградации, в том числе *m*-аминофенолом. Продукт природной деградации Фундазола 2-аминобензимидазол ингибирует процесс биокоррозии стали в почве за счет биоцидного действия сульфатвосстанавливающих бактерий. Показано, что в инокулированной сульфатвосстанавливающими бактериями среде Постгейта «В» пестициды, *m*-аминофенол и 2-аминобензимидазол тормозят коррозию стали, но ускоряют катодный процесс электрохимической коррозии.

Ключевые слова: полютанты, сульфатвосстанавливающие бактерии, биокоррозия, малоуглеродистая сталь.

Вивчено вплив органічних полютантів, у тому числі пестицидів Бетанал, Фундазол та продуктів їх природної деградації, на процес біокорозії маловуглецевої сталі у ґрунті та у водно-соловому середовищі за умов модельного лабораторного експерименту. Встановлено, що стимулюючий вплив Бетаналу на швидкість корозії сталі у ґрунті зумовлюється збільшенням чисельності сульфатвідновлювальних бактерій у феросфері та прискоренням корозії продуктами його природної деградації, зокрема *m*-амінофенолом. Продукт природної деградації Фундазолу 2-амінобензимидазол інгібує процес біокорозії сталі у ґрунті за рахунок біоцидної дії сульфатвідновлювальних бактерій. Показано, що у інокерованому сульфатвідновлювальними бактеріями середовищі Постгейта «В» пестициди, *m*-амінофенол та 2-амінобензимидазол уповільнюють корозію сталі, але прискорюють катодний процес електрохімічної корозії.

Ключові слова: полютанти, сульфатвідновлювальні бактерії, біокорозія, маловуглецева сталь.

Целенаправленное, систематическое и возрастающее применение пестицидов в практике сельскохозяйственного производства обусловило накопление в почве полютантов — действующих веществ пестицидов и продуктов их природной деградации [1]. Некоторые пестициды являются антропогенным фактором биокоррозии за счет влияния на развитие коррозионно активных микроорганизмов почвы и скорость разрушения металла [2–4]. При этом влияние продуктов природной деградации пестицидов на процесс биокоррозии стали в почве и функционирование коррозионно опасных бактерий как главного фактора микробной коррозии практически не изучено. Данная проблема является актуальной для обеспечения техногенной безопасности, в частности, установления сроков эксплуатации подземных металлических сооружений и организации мониторинга почвы.

К пестицидам, которые широко используют в сельском хозяйстве, можно отнести Бетанал и Фундазол (табл.1).

Фундазол является системным гербицидом для борьбы с болезнями пшеницы, риса, сахарной свеклы, яблони, груши, огурцов, томатов, капусты, хлопка и т.д. Его действующее вещество N-(1-бутилкарбамидобензимидазол-ил)-2-О-метил-карбамат разлагается на 90 % до метилового эфира 2-бензимидазолил карбоновой кислоты, что подтверждено с использованием меченых атомов ¹⁴C [1]. Учитывая свойства эфирной связи, можно предусмотреть превращение эфира до 2-аминобензимидазола согласно схеме на рис.1.

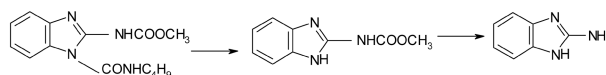


Рис.1.

Таблица 1. Характеристики пестицидов

Название	Норма внесения, кг/га	ПДК в почве, мг/кг	Период полураспада в почве, ч
Бетанал	2,5–3,4	0,25	816
Фундазол	0,3–2,0	0,10	2–19

Бетанал — селективный гербицид для контроля однолетних двудольных сорняков в посевах сахарной и кормовой свеклы. Он имеет широкий спектр действия и может применяться независимо от стадии развития культуры, так как ингибирует ключевую реакцию фотосинтеза. Действующее вещество Бетанала N-3-(N'-(3'-метилфенил)-карбамоил)-фенилметилкарбамат в почве разлагается с образованием этил-3-гидроксикарбоната. Конечным продуктом деградации считается *m*-аминофенол (рис.2) [1]:

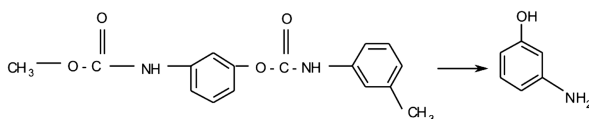


Рис.2.

Таким образом, при использовании Бетанала и Фундазола в почве будут накапливаться такие поллютанты, как *m*-аминофенол и 2-аминобензимидазол.

Цель работы — оценить влияние органических поллютантов, в частности, Бетанала, Фундазола, *m*-аминофенола и 2-аминобензимидазола на процесс биокоррозии малоуглеродистой стали в условиях модельного лабораторного эксперимента.

Исследование проводили аналитическими (гравиметрия, иодометрическое титрование), электрохимическим и микробиологическим методами.

Для гравиметрических коррозионных исследований использовали сталь СтЗпс (пластины, 24 см², и образцы цилиндрической формы, 9,0 см²), которые перед испытанием стерилизовали в пламени. После испытаний образцы обрабатывали механически и химически для удаления с поверхности продуктов коррозии [5]. Коррозионной средой была питательная среда Постгейта «В» (на 1 л среды 0,5 г KН₂РO₄, 1,0 г NH₄Cl, 1,0 г СаSO₄·2H₂O, 2,0 г MgSO₄, 3,5 г лактата кальция; 10 мл 5,0 %-го дрожжевого экстракта, 10 мл 5,0 %-го раствора FeSO₄·7H₂O в 1,0 %-й HCl, 2 мл 5,0 %-го раствора аскорбиновой кислоты, 5,0 %-й раствор NaHCO₃ для доведения pH до 7,5 [6]), инокулированная накопительной культурой сульфатовосстанавливающих бактерий (3-суточная, концентрация инокулята составляла 10 % от объема среды,

начальное количество бактерий в инокуляте 10⁶ кл/мл) и стерильная почва (дерново-подзолистая, pH 6,47, содержание гумуса 0,8–1,1 %, Р₂O₅ — 160–170 мг/кг, К₂O — 100–110 мг/кг, влажность — 100 %) с внесением суспензии коррозионного микробного сообщества (концентрация инокулята 10 % от массы почвы, численность бактерий в инокуляте составляет, кл/мл: сульфатовосстанавливающих (СВБ) — 10⁷; железовосстанавливающих (ЖВБ) — 10⁵; денитрифицирующих бактерий (ДНБ) — 10⁵). Микроорганизмы были выделены из почвы, которая непосредственно контактировала с корродирующей металлической поверхностью, методом накопительных культур на соответствующих жидких питательных средах [6].

Время испытаний в жидкой среде — 240 ч, в почве — 1, 6 и 9 мес. Концентрация поллютантов в водно-солевой среде — 1,0 г/л, в почве — 20,0 мг/100 г почвы. По потере массы образцов рассчитывали скорость коррозии (K_m, г/(м²·ч)), коэффициент торможения коррозионного процесса (γ_m = K_m/K_m', где K_m и K_m' — скорость коррозии без и с поллютантами), защитный эффект (Z_m = (1 - 1/γ_m)·100 %) [5].

Количество (титр) бактерий определяли методом предельных 10-кратных разведений при высеве соответствующей суспензии на жидкие питательные среды. Сульфатовосстанавливающие бактерии выделяли на среде Постгейта «В», для выявления железовосстанавливающих бактерий использовали среду Калиненко, денитрифицирующих бактерий — Гильтака [6]. Культивирование микроорганизмов проводили при температуре 28 ± 2 °С. Определение численности бактерий эколого-трофических групп проводили для ферросферы. Численность микроорганизмов пересчитывали на 1 г сухой почвы [7], влажность которой определяли весовым методом [8].

Бактерии из образованной на образцах стали биопленки снимали в фиксированный объем (50 мл) фосфатного буфера (0,1 моль/л, pH 7) с использованием ультразвука (частота 35 кГц, дважды по 30 с с интервалом 60 с) на приборе УЗМ-003/Н. В полученном смыве определяли численность адгезированных клеток сульфатовосстанавливающих бактерий. В культуральной среде после изъятия металлических образцов определяли численность свободноплавающих в среде (планктонных) клеток сульфатовосстанавливающих бактерий.

Концентрацию биогенного сероводорода в культуральной жидкости после коррозионных испытаний определяли методом иодометрического титрования [8].

Влияние поллютантов на процесс биокоррозии стали в инокулированной накопительной культурой сульфатвосстанавливающих бактерий среде Постгейта «В» исследовали также электрохимическим методом [9]. Концентрация Бетанала и Фундазола (содержание действующего вещества 10 %) — 5 г/л, *m*-аминофенола и 2-аминобензимидазола — 0,5 г/л. Поляризационные кривые (потенциостат П-5848, скорость развертки потенциала 20 мВ/мин) электрода из стали СтЗпс снимали в трехэлектродной ячейке с разделенным катодным и анодным пространством. Электрод сравнения — хлорид-серебрянный; вспомогательный — платиновый. Потенциал приведен по стандартной водородной шкале. Результаты представлены в виде графика зависимости напряжения (Е, В) от логарифма плотности тока (lg *i*, А/см²). По поляризационным кривым рассчитаны потенциал (Е_{st}), ток (i_{st}), коэффициент торможения электрохимической коррозии (γ_{st}) и защитный эффект (Z_{st}).

Биоцидные свойства исследованных веществ к накопительной культуре сульфатвосстанавливающих бактерий (3-суточная, титр — 10⁷ кл/мл) определяли методом диффузии в агар с использованием бумажных дисков, обработанных 0,1, 0,2 и 2,0 %-ми спиртовыми растворами соединений и оценивали по диаметру зоны угнетения роста микроорганизмов [10].

Статистическую обработку результатов (повторность 5-кратная) проводили для уровня значительности 0,05 с учетом *t*-распределения. Относительная погрешность приведенных результатов не превышает 10 %.

Результаты исследования влияния органических поллютантов на процесс биокоррозии стали в почве приведены на рис.3, 4.

При экспозиции 1 мес влияния Бетанала на скорость биокоррозии стали не выявлено, но при увеличении времени эксперимента скорость биокоррозии стали возрастает в 2,23 (6 мес) и 1,53 раза (9 мес). Это объясняется временем деградации действующего вещества Бетанала в почве (см. табл.1) и влиянием *m*-аминофенола, который стимулирует скорость биокоррозии стали в почве в 1,30 раза. Присутствие в почве Фундазола приводит к уменьшению скорости биокоррозии стали в 1,28 раза (1 мес). При более длительной экспозиции в опыте с Фундазолом наблюдается увеличение в 1,60 раза скорости коррозии (6 мес) и со временем (9 мес) его действие нивелируется (рис.3). Это можно объяснить образованием при деградации указанного пестицида соединений, которые влияют на функционирование бактерий коррозионно-ак-

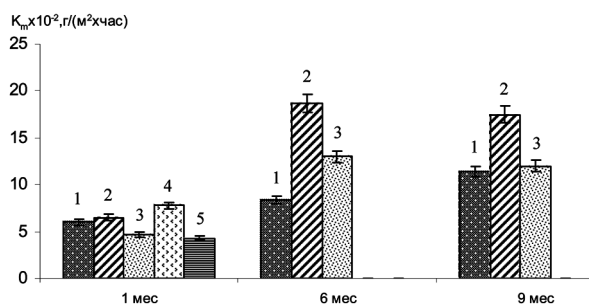


Рис.3. Влияние органических поллютантов на скорость биокоррозии стали СтЗпс в почве: 1 — контроль; 2 — опыт с Бетаналом; 3 — опыт с Фундазолом; 4 — опыт *m*-аминофенолом; 5 — опыт с 2-аминобензимидазолом.

тивного микробного сообщества, и торможением скорости биокоррозии стали 2-аминобензимидазолом в 1,40 раза.

Поскольку формирование коррозионно-активного микробного сообщества происходит в ферросфере — зоне грунта толщиной 3 мм, непосредственно контактирующей с поверхностью металла, в котором доминируют наиболее агрессивные сульфатвосстанавливающие бактерии [11], целесообразно было оценить влияние исследованных поллютантов на численность коррозионно-опасных бактерий ферросферы (рис.4). Установлено, что численность сульфатвосстанавливающих бактерий в ферросфере в опыте с Бетаналом наибольшая и составляет 10¹⁰ кл/г. Как и Бетанал, *m*-аминофенол также стимулирует, хотя в меньшей мере, их развитие. Продукт деградации Фундазола тормозит рост указанной группы бактерий. Незначительное (1–2 порядка) стимулирующее действие на рост железовосстанавливающих бактерий выявлено для Бетанала, Фундазола и 2-аминобензимидазола. Рост денитрифицирующих бактерий незначительно стимулирует Бетанал и тормозит 2-аминобензимидазол. Таким образом, Бетанал стимулирует развитие всех групп коррозионного микробного сообщества, Фундазол — только железовосстанавливающих бактерий. Это обусловлено химической структурой поллютантов: наличие двух доступных для трансформации lgN₆, кл/г

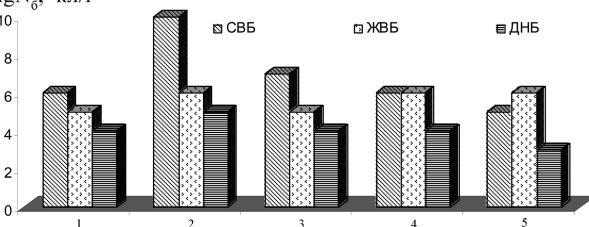


Рис.4. Влияние органических поллютантов на численность коррозионно-опасных бактерий ферросферы N₆ при экспозиции 1 мес образцов стали СтЗпс в почве: 1 — контроль; 2 — опыт с Бетаналом; 3 — опыт с *m*-аминофенолом; 4 — опыт с Фундазолом; 5 — опыт с 2-аминобензимидазолом.

Таблица 2. Показатели процесса биокоррозии стали СтЗпс в инокулированной сульфатвосстанавливающими бактериями среде Постгейта «В» в присутствии поллютантов

Вещество	γ_m	H_2S , % от контроля	Численность СВБ, кл/мл	
			планктон	био пленка
Контроль			10^7	10^5
Бетанал	3,5	10,2	10^3	0
<i>m</i> -Аминофенол	2,0	13,0	10^3	10^2
Фундазол	2,4	91,0	10^3	10^1
2-Аминобензимидазол	13,5	22,1	10^4	10^5

микроорганизмами пептидных связей в молекуле действующего вещества пестицида Бетанал и образование стабильного продукта деградации — стойкая, недоступная для микроорганизмов конденсируемая система в молекуле действующего вещества пестицида Фундазол.

Для выяснения роли биологического фактора в процессе микробной коррозии стали в присутствии органических поллютантов оценивали коррозионное поведение стали СтЗпс в ино-

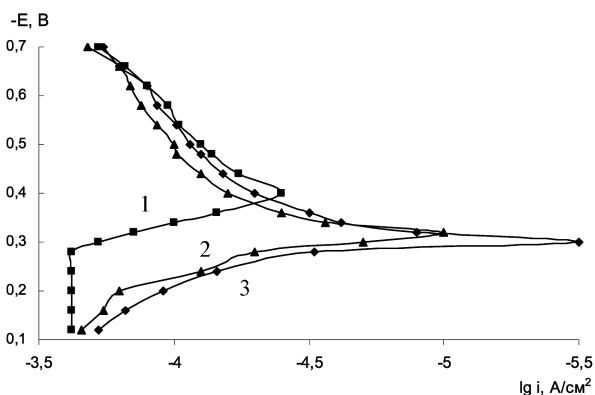


Рис. 5. Поляризационные кривые стали СтЗпс: 1 — среда Постгейта «В» + СВБ; 2 — среда Постгейта «В» + СВБ + Бетанал; 3 — среда Постгейта «В» + СВБ + *m*-аминофенол.

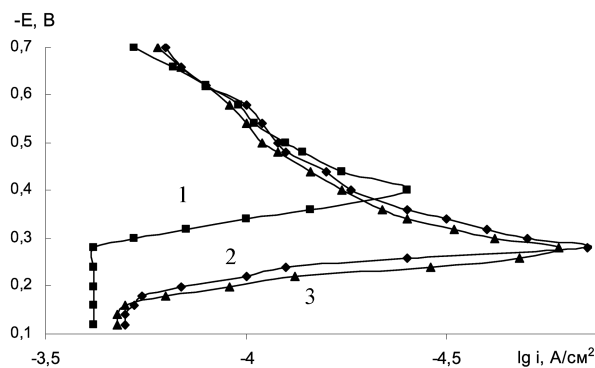


Рис. 6. Поляризационные кривые стали СтЗпс: 1 — среда Постгейта «В» + СВБ; 2 — среда Постгейта «В» + СВБ + Фундазол; 3 — среда Постгейта «В» + СВБ + 2-аминобензимидазол.

кулированной сульфатвосстанавливающими бактериями среде Постгейта «В» в присутствии пестицидов, *m*-аминофенола и 2-аминобензимидазола. Результаты гравиметрических исследований представлены в табл. 2.

Установлено, что поллютанты уменьшают скорость биокоррозии стали в жидкой нейтральной среде в 2,0–13,5 раза. При этом продукт деградации Бетанала имеет меньшее влияние на скорость коррозии и на численность сульфатвосстанавливающих бактерий в био пленке, чем пестицид. Продукт деградации Фундазола, напротив, тормозит скорость коррозионного процесса в 5,6 раз больше, чем пестицид. Влияние исследованных веществ на коррозионный процесс объясняется, в первую очередь, угнетением развития сульфатвосстанавливающих бактерий, численность которых уменьшается в планктоне и в био пленке (кроме 2-аминобензимидазола), и согласовывается с уменьшением концентрации биогенного сероводорода на 77,9–87,0 %. Наибольший защитный эффект проявляет 2-аминобензимидазол, что обусловлено его биоцидным действием по отношению к сульфатвосстанавливающим бактериям (диаметр зоны угнетения роста бактерий при концентрации 2,0 % составляет 40,0 мм). При этом для *m*-аминофенола биоцидного действия не выявлено.

Данные гравиметрии согласовываются с результатами электрохимических исследований (рис. 5, 6, табл. 3). Бетанал уменьшает ток электрохимической коррозии в 3,2 раза, *m*-аминофенол — в 2,0 раза, и они смещают потенциал электрохимической коррозии в анодную область на 74 и 70 мВ соответственно. В опыте с Фундазолом и 2-аминобензимидазолом потенциал электрохимической коррозии смещается в анодную область на 90 и 118 мВ, ток коррозии уменьшается в 1,97 и 2,25 раза соответственно. В то же время все исследованные поллютанты ускоряют катодный процесс, максимальное увеличение характерно в присутствии Бетанала, что объясняет увеличение скорости биокоррозии стали в почве.

Таблица 3. Электрохимические показатели процесса микробной коррозии стали СтЗпс в присутствии пестицидов и продуктов их деградации

Вещество	$-E_{st}$, В	i_{st} , А/м ²	γ_{st}	Z_{st} , %
Контроль	0,386	0,355	—	—
Бетанал	0,312	0,110	3,23	69,0
<i>m</i> -Аминофенол	0,316	0,178	2,0	50,0
Фундазол	0,296	0,180	1,97	49,0
2-Аминобензимидазол	0,268	0,158	2,25	56,0

Таким образом, использование Бетанала, деградирующего с образованием *m*-аминофенола, способствует увеличению агрессивности почвы, что приводит к интенсификации процесса биокоррозии стали. Продукт природной деградации Фундазола — 2-аминобензимидазол — ингибирует процесс биокоррозии стали за счет биоцидного действия на сульфатвосстанавливающие бактерии.

Список литературы

1. Агроекологічна оцінка мінеральних добрив та пестицидів / За ред. В.П.Патіки. — Київ : Основа, 2005. — 300 с.
2. Смикун Н.В., Курмакова І.М., Третьак О.П. Вплив пестицидів на процес корозії сталі у ґрунті // Спецвип. журн. Фізико-хімічна механіка матеріалів : Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів — 2000. — Т. 2. — С. 756–760.
3. Курмакова І., Приходько С., Демченко Н., Третьак О. Пестициди як антропогенний фактор біопшкодження сталі у ґрунті // Там же. — 2008. — Т. 2. — С. 634–638.
4. Курмакова И.Н., Приходько С.В., Демченко Н.Р., Третьак О.П. Биоразрушение малоуглеродистой стали в присутствии 2,4-Д // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2008. — № 4. — С. 43–47.
5. Коррозия : Справ. / Под ред. Л. Л. Шрайера. — М. : Металлургия, 1981. — 630 с.
6. Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. — Л. : Наука, 1974. — 196 с.
7. Методы почвенной микробиологии и биохимии / Под ред. Д.Г.Звягинцева. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1991. — 302 с.
8. Васильев В.П. Аналитическая химия. Гравиметрические и титриметрические методы анализа. — М. : Высш. шк., 1989. — 320 с.
9. Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыскин И.Е. Потенциометрические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. — Л. : Химия, 1972. — 239 с.
10. Егоров Н.С. Основы учения об антибиотиках. — М. : Высш. шк., 1986. — 447 с.
11. Андреюк К.І., Козлова І.П., Коптева Ж.П. та ін. Мікробна корозія підземних споруд. — Київ : Наук. думка, 2005. — 258 с.

Поступила в редакцию 13.07.10

Steel Biocorrosion with Organic Pollutants Presence

Kurmakova I.N., Prihodko S.V., Bondar E.S.

Chernigov National Pedagogical University

The influence of organic pollutants including the Betanal and Phundazol pesticides and their natural degradation products on the process of low-carbon steel biocorrosion in soil and water-salt medium under model laboratory experiment conditions is investigated. It is determined that that Betanal stimulating influence on steel corrosion in soil speed is conditioned by amount of i sulphate-reducing bacteria in ferrosphere ncrease and corrosion acceleration by the products of its natural degradation including *m*-aminophenol. The product of Phundazol-2-aminobenzimidazole natural degradation inhibits the process of steel biocorrosion in soil by biocide action on sulphate-reducing bacteria. It is displayed that pesticides, *m*-aminophenol and 2-aminobenzimidazole decelerate steel corrosion in inoculating by sulphate-reducing bacteria medium of Postgate «B» but accelerate cathode process of electrochemical corrosion.

Key words: pollutants, sulphate-reducing bacteria, biocorrosion, low-carbon steel.

Received July 13, 2010