

UDK 576.8:620.193

Н.В. Смыкун, А.П. Третьяк, И.Н. Курмакова

Черниговский государственный педагогический университет им. Т.Г. Шевченко,
Украина, 14038 Чернигов, ул. Свердлова, 53

АНТИКОРРОЗИОННОЕ ДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ПЕСТИЦИДОВ В УСЛОВИЯХ ПОЧВЕННОЙ КОРРОЗИИ

Для оценки возможности использования в качестве биоцидных добавок при получении защитных материалов изучено действие некоторых пестицидов (рамрод, линурон, симазин) на коррозионноактивные группы микроорганизмов — сульфатредуцирующие, денитрифицирующие и сапрофитные бактерии, а также их ингибирующие свойства в условиях почвенной коррозии. Показано, что пестициды рамрод и симазин являются перспективными для использования в качестве биоцидных добавок при создании биостойких материалов. Предполагается, что ингибиторы-биоциды можно обнаружить в ряду соединений, полученных при химической модификации пестицидов рамрода и симазина.

Ключевые слова: почвенная коррозия; биоциды — ингибиторы коррозии; пестициды; сульфатредуцирующие, денитрифицирующие и сапрофитные бактерии.

Для обеспечения стабильной работоспособности подземных конструкций особую роль приобретает защита металла от биокоррозии. Повышение биостойкости покрытий в этих условиях достигается введением добавок, обладающих биоцидными свойствами [2—5]. При этом поиск биоцидов следует проводить одновременно с решением такой проблемы, как утилизация пестицидов, которые по своей природе являются биологически активными веществами и обладают свойствами ингибиторов коррозии [6, 9, 11—12].

Целью данной работы было изучение биоцидных свойств некоторых пестицидов и их ингибирующего действия в условиях почвенной коррозии на коррозионноактивные микроорганизмы для определения возможности их использования в качестве биоцидных добавок при получении защитных материалов.

Материалы и методы. Биокоррозию стали изучали в условиях модельного эксперимента в черноземе оподзоленном на протяжении 12 мес.

В качестве биоцидов и ингибиторов исследовали пестициды линурон, рамрод и симазин, которые вносили в количестве 2 мг на 100 г почвы. Не подвергавшиеся коррозионному воздействию образцы стали 45 (d = 17 мм, h = 8 мм) фламбировали в пламени горелки и помещали в почву с пестицидом. Контроль осуществляли по данным, полученным без внесения пестицида. Условия эксперимента: температура 27 °С, влагоемкость — полная, повторность — трехкратная.

Учет численности коррозионноопасных микроорганизмов проводили методом предельных разведений: сульфатредуцирующих бактерий (СРБ) —

© Н.В. Смыкун, А.П. Третьяк, И.Н. Курмакова, 2001

ISSN 0201-8462. Микробиол. журн., 2001, Т. 63, № 4

85

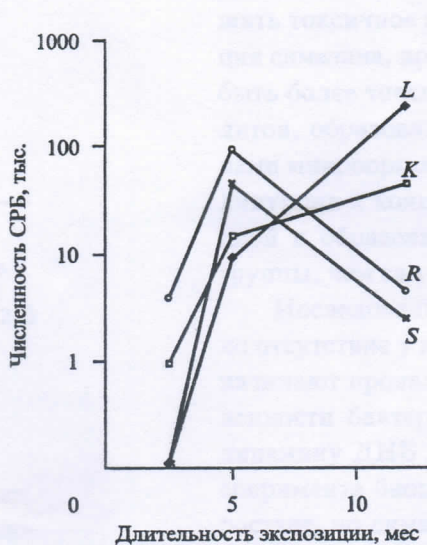


Рис. 1. Динамика численности сульфатредуцирующих бактерий (СРБ). Здесь и на рис. 2, 3 К — контроль, L — линурон, R — рамрод, S — симазин

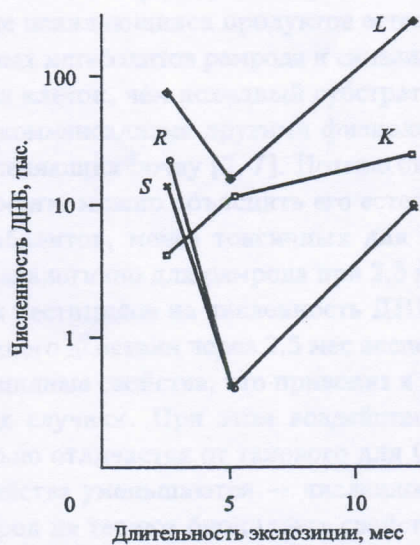


Рис. 2. Динамика численности денитрифицирующих бактерий (ДНБ)

на среде Постгейта "В", денитрифицирующих (ДНБ) — на среде Гильтая, сапрофитных (СБ) — на МПА [8]. Почву для микробиологического исследования отбирали из ферросферы слоя почвы, непосредственно прилегающего к поверхности стали [1].

Влияние пестицидов на процесс биокоррозии стали оценивали гравиметрическим и электрохимическим методами [13]. По данным гравиметрии рассчитывали скорость коррозии в грунте $K_m = \Delta m / S \cdot t$ (S — площадь образца, t — время эксперимента, Δm — потеря массы образца) и коэффициент торможения коррозионного процесса $\gamma_m = K_m / K'_m$ (K_m и K'_m — скорость коррозии без ингибитора и с его добавкой)

Поляризационные кривые электрода (сталь 45) снимали от потенциала свободной коррозии с помощью потенциостата П-5845 в стеклянной трехэлектродной ячейке с отдельным катодным и анодным пространством. Электрод сравнения — хлорсеребряный, вспомогательный — платиновый. Потенциал пересчитывали на стандартную водородную шкалу. Коррозионной средой служили водные вытяжки почвы (10 г на 100 мл воды). По поляризационным кривым рассчитывали потенциал (φ_{cm}), ток (I_{cm}) и коэффициенты торможения свободной коррозии (γ_{cm}), ее катодного (γ_k) и анодного (γ_a) парциальных процессов [13].

Результаты и их обсуждение. Как показали исследования, линурон и симазин проявляют биоцидные свойства по отношению к СРБ (через 2,5 мес эксперимента численность бактерий была минимальной, рис. 1), что обусловлено их химической структурой: эти пестициды представляют собой хлорорганические соединения, содержащие алкильные радикалы с минимальным числом углеродных атомов (линурон — метильный, симазин — этильный) [2, 3, 10]. Рамрод также является хлорорганическим соединением, однако по отношению к СРБ он проявляет стимулирующее действие (численность СРБ возросла в 4 раза по сравнению с контролем). Это можно объяснить более

высокой растворимостью (линурон — 10 мг/л), относительно естественных продуктов

Численность СРБ повышается только у линурона, у симазина же наблюдается токсичное воздействие симазина, проявляющееся в том, что он является более токсичным для микроорганизмов, образующих биопленки, чем сам линурон к концу эксперимента и образование биопленки, чем сам линурон

Исследование в области отсутствия у них (начинают проявлять активность) численности бактерий динамику ДНБ диаметр эксперимента биоцидности растает, но симазин

Исследованные в отношении с контролем (биоцидность)

Биоцидность песчинки положить наличие в почве. Так, скорость в течение времени эксперимента являлись на протяжении естественной деградации стали в водной вытяжке, проявляют также коррозии: наблюдаются процессы, прич

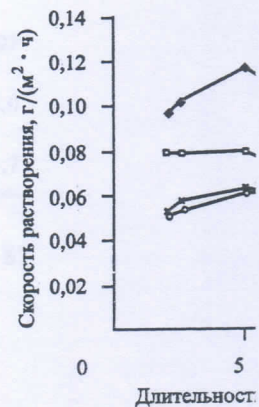


Рис. 3. Скорость растворения

высокой растворимостью рамрода 700 мг/л (симазин 5 мг/л, линурон 75 мг/л), относительно высокой скоростью его деструкции в почве — 2 мес. (линурон 10 мес, симазин 2 года) и отсутствием биоцидных свойств у естественных продуктов деградации.

Численность СРБ через 5 мес возрастает, причем слабым биоцидом остается только линурон. К концу эксперимента биоцидное действие вновь обнаруживается у симазина и появляется у рамрода. Причиной этого может служить токсичное воздействие появляющихся продуктов естественной деградации симазина, промежуточных метаболитов рамрода и симазина, которые могут быть более токсичными для клеток, чем исходный субстрат, а также метаболитов, образованных при комменсализме другими физиологическими группами микроорганизмов, населяющих почву [2, 7]. Потерю биоцидных свойств линурона к концу эксперимента можно объяснить его естественной деградацией и образованием метаболитов, менее токсичных для бактерий данной группы, чем сам линурон (аналогично для рамрода при 2,5 мес наблюдения).

Исследование влияния пестицидов на численность ДНБ (рис. 2) выявило отсутствие у них биоцидного действия через 2,5 мес эксперимента. К 5 мес начинают проявляться биоцидные свойства, что приводит к уменьшению численности бактерий во всех случаях. При этом воздействие пестицидов на динамику ДНБ диаметрально отличается от такового для СРБ. К концу эксперимента биоцидные свойства уменьшаются численность бактерий возрастает, но симазин и рамрод не теряют биоцидных свойств.

Исследованные пестициды угнетают также развитие СБ в почве по сравнению с контролем (табл. 1)

Биоцидность пестицидов по отношению к СРБ, ДНБ и СБ позволяет предположить наличие защитного эффекта в процессе биокоррозии стали в почве. Так, скорость коррозии (рис. 3) в присутствии симазина и рамрода во время эксперимента практически не изменялась, и защитные свойства проявлялись на протяжении 8–9 мес, причем это не связано со временем их естественной деградации в почве. Электрохимические показатели коррозии стали в водной вытяжке из исходной почвы показывают, что симазин и рамрод проявляют также ингибирующие свойства в процессе электрохимической коррозии: наблюдается снижение тока свободной коррозии, катодного и анодного процессов, причем симазин является ингибитором смешанного типа ($\gamma_k \approx \gamma_a$),

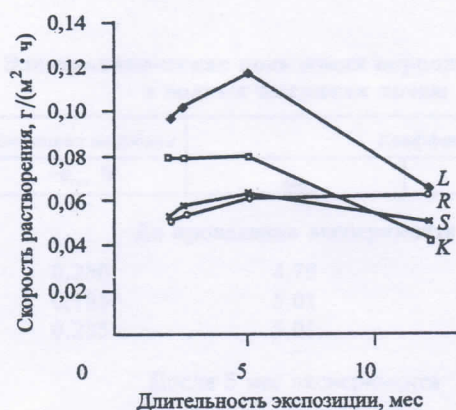


Рис. 3. Скорость растворения стали 45 в почве

Таблица 1
Влияние пестицидов на численность сапрофитных бактерий (СБ)

Вариант опыта	Численность СБ, 10 ⁶ клеток	
	2,5 мес	12 мес
Контроль	6,0 ± 0,6	58,3 ± 11,6
Чернозем + + линурон	5,2 ± 1,0	0,7 ± 0,07
Чернозем + + рамрод	—	12,8 ± 3,0
Чернозем + + симазин	3,5 ± 0,5	12,8 ± 1,7

а рамрод тормозит преимущественно анодный процесс растворения металла (табл. 2)

Коэффициенты торможения, рассчитанные по данным исследования водных вытяжек, полученных после 5 и 12 мес эксперимента, для рамрода оказываются ниже, а для симазина изменяются неоднозначно, но остаются больше единицы (за исключением γ_a для рамрода при $\tau=12$ мес) Потенциал свободной коррозии стали в водной вытяжке, содержащей рамрод, сдвигается в катодную область, а содержащей симазин — изменяется в пределах 0,220 — 0,240 В.

Скорость коррозии стали в почве в присутствии линурона возросла к середине эксперимента, а затем снизилась (рис. 3) При этом торможения процесса коррозии не наблюдалось. При исследовании водной вытяжки из исходной почвы (табл. 2) оказалось, что линурон проявляет свойства ингибитора: скорость свободной коррозии, ее катодного и анодного парциальных процессов тормозится в 4,79; 4,36 и 5,25 раза соответственно, что согласуется с данными других авторов [11] Однако в процессе почвенной коррозии линурон не реализует свои защитные свойства, вероятно, за счет деятельности микроорганизмов ферросферы и накопления агрессивных продуктов их жизнедеятельности. Все коэффициенты торможения (кроме γ_k) для водных вытяжек из почвы, полученных через 5 и 12 мес, меньше единицы (табл. 2) Незначительное торможение катодного процесса обусловлено существенным сдвигом потенциала свободной коррозии в катодную область.

Таким образом, пестициды рамрод и симазин являются перспективными для использования в качестве биоцидных добавок при создании биостойких материалов. Кроме того, вероятно, ингибиторы-биоциды можно обнаружить в ряду соединений, полученных при химической модификации пестицидов

Таблица 2

Электрохимические показатели коррозии стали 45
в водных вытяжках почвы

Пестицид	Потенциал коррозии $-\varphi_{ст}$, В	Коэффициенты торможения		
		$\gamma_{ст}$	γ_k	γ_a
До проведения эксперимента				
Линурон	0,230	4,79	4,36	5,25
Рамрод	0,195	5,01	3,16	25,11
Симазин	0,235	5,01	5,24	4,37
После 5 мес эксперимента				
Линурон	0,270	0,72	1,00	0,12
Рамрод	0,210	1,99	2,88	5,01
Симазин	0,240	9,12	10,00	6,92
После 12 мес эксперимента				
Линурон	0,340	0,45	1,40	0,03
Рамрод	0,240	1,25	1,40	0,80
Симазин	0,220	1,10	0,95	1,50

Примечание. Коэффициенты торможения катодного и анодного процессов определяли при потенциалах $-0,38$ и $-0,16$ В соответственно.

рамрода и симазина; описанные свойства в ус

Авторы выражают благодарность сотрудникам отдела биологии и вирусологии при обсуждении ма

Н.
Чернігівський
АНП

Для оцінки можлих матеріалів вивчено активні групи мікроорганізмів, а також їх інгібування рамродом та симазином. Створені біостійкі матеріали сполук, одержаних:

Ключові слова: сульфатредукуючі бакт

N
T.H.S.

Effect of some sulphate-reducing corrosion-active groups bacteria (DNB), saprophytes of active corrosion have been investigated when producing protective compounds obtained using Ramrod and Simazin.

Key words: sulphate-reducing bacteria, denitrification

The author's Pedagogical University

1. Андреев Е.И., Козлов В.В. Ферросфера — зона восточных биогенных проблем. — М.: Наука, 1979. — 128 с.
2. Анисимов А.А., Семин В.В. Проблемы защиты промышленности // Актуальные проблемы науки и техники. — М.: Наука, 1979. — 128 с.
3. Бобкова Т.С., Злобин В.В. Микроорганизмы в почве. — М.: Наука, 1979. — 128 с.

галла

рамрода и симазина, у которых выявлены как биоцидные, так и ингибирующие свойства в условиях почвенной коррозии [11].

Авторы выражают благодарность д-ру биол. наук И.А. Козловой и сотрудникам отдела общей и почвенной микробиологии Института микробиологии и вирусологии НАН Украины за научные консультации и советы при обсуждении материала данной статьи.

Н.В. Смикун, О.П. Третьак, І.М. Курмакова

Чернігівський державний педагогічний університет ім. Т.Г Шевченка

АНТИКОРОЗИЙНА ДІЯ ДЕЯКИХ ПЕСТИЦИДІВ
В УМОВАХ ГРУНТОВОЇ КОРОЗІЇ

Резюме

Для оцінки можливості використання як біоцидних добавок при одержанні захисних матеріалів вивчено дію деяких пестицидів (рамрод, лінурон, симазин) на корозійно-активні групи мікроорганізмів — сульфатредукуючі, денітрифікуючі та сапрофітні бактерії, а також їх інгібуючі властивості в умовах ґрунтової корозії. Показано, що пестициди рамрод та симазин є перспективними для використання як біоцидні добавки при створенні біостійких матеріалів. Передбачається, що інгібітори-біоциди можна виявити в ряді сполук, одержаних при хімічній модифікації пестицидів рамроду та симазину.

Ключові слова: ґрунтова корозія; інгібітори корозії — біоциди; пестициди; сульфатредукуючі бактерії, денітрифікуючі та сапрофітні бактерії.

N V Smykun, A.P. Tretyak, I.N. Kurmakova

T.H. Shevchenko Chernihiv State Pedagogical University

ANTICORROSION EFFECT
OF PESTICIDES UNDER SOIL CORROSION

Summary

Effect of some sub-standard pesticides (Ramrod, Linuron, Simazin) with respect to corrosion-active groups of microorganisms: sulphate-reducing bacteria (SRB), denitrifying bacteria (DNB), saprophytic bacteria (SB) and their inhibiting properties under the conditions of active corrosion have been studied to estimate a possibility to use them as biocide additions when producing protective materials. It has been shown that the sub-standard pesticides Ramrod and Simazin are promising for to be used as the biocides additions under the protection of bioresistant materials. It is supposed that inhibitors-biocides may be found in a series of compounds obtained under chemical modification of substandard pesticides Ramrod and Simazin.

Key words: soil corrosion; corrosion inhibitors — biocides; pesticides; sulphate-reducing bacteria, denitrifying bacteria, saprophytic bacteria.

The author's address: A.P. Tretyak, T.H. Shevchenko Chernihiv State Pedagogical University; 53 Sverdlov St., Chernihiv, 14038, Ukraine.

1. Андреев Е.И., Козлова И.А., Пиляшенко-Новохатный А.И., Антоновская Н.С. Ферросфера — зона взаимодействия микроорганизмов и металла в подземной среде // Актуальные проблемы биологических повреждений и защиты материалов, изделий и сооружений. — М.: Наука, 1989. — С. 155—165.
2. Анисимов А.А., Семичева А.С., Александрова И.Ф. и др. Биохимические аспекты проблемы защиты промышленных материалов от повреждения микроорганизмами (обзор) // Актуальные вопросы биоповреждений. — М.: Наука, 1983. — С. 77—101.
3. Бобкова Т.С., Злочевская И.В., Чекунова Л.Н. К проблеме поиска новых биоцидов // Микроорганизмы и низшие растения — разрушители материалов и изделий. — М.: Наука, 1979. — С. 46—56.

Таблица 2

жения	γ_a
	5,25
	25,11
	4,37
	0,12
	5,01
	6,92
	0,03
	0,80
	1,50

процессов опреде-

4. Бочаров Б.В. Защита от биоповреждений с помощью биоцидов // Актуальные вопросы биоповреждений. — М.: Наука, 1983. — С. 174—202.
5. Коптева Ж.П., Занина В.В., Коптева А.Е. и др. Бактерицидные свойства антикоррозионных материалов на нефтебитумной и каменноугольной основе // Микробиол. журн. — 1988. — 50, № 1. — С. 87—91
6. Курмакова И.Н. Использование отходов производства в противокоррозионной защите // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 1998. № 6. — С. 34—40.
7. Микроорганизмы и охрана почв / Под ред. Д.Г. Звягинцева. — М.: Изд-во МГУ, 1989. — 206 с.
8. Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. — Л.: Наука, 1974. — 194 с.
9. Смикун Н.В., Третяк О.П., Курмакова И.М. Стимулюючий вплив техногенних забруднювачів на процес біокорозії сталі у ґрунті // Науковий вісник: Сучасна екологія і проблеми сталого розвитку суспільства / Зб. наук.-техн. праць. — Львів: УкрДЛТУ, 1999. — Вип. 9.7 — С. 205—209.
10. Справочник по пестицидам (гигиена применения и токсикология) / Под ред. А.В. Павлова. — Киев: Урожай, 1986. — 432 с.
11. Старчак В.Г., Замай Ж.В., Курмакова И.М. та ін. Інгібітори корозії на основі невикористаних пестицидів як один з можливих шляхів їх утилізації // Екологія, охорона природи, екологічна освіта і виховання. Зб. праць ЧДП ім. Т.Г. Шевченка. — Чернігів, 1996. — С. 98—110.
12. Старчак В.Г., Замай Ж.В., Курмакова И.Н. и др. Производство ингибиторов коррозии с утилизацией гербицидов // Защита металлов. 1997 — 33, № 5. — С. 528—532.
13. Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов. — М.: Металлургия, 1986. — 80 с.

Одержано 23.11.99

УДК 576.852.211 : 615.33

Львів

СТІЙКІСТЬ ШТАМІВ

Проведено бактеріологічне дослідження у Львівській обл. в середовищі хворих з бактеріальними захворюваннями: туберкульозних препаратів у містах.

Ключові слова: туберкульозні препарати, мікробіологія.

Кінець ХХ століття. Цьому сприяли негаразди, недоліки заходів, що мають місце в останніх роках життя з туберкульозом [2, 5, 6, 7]. Особливо туберкульоз легень. Зважаючи на мікобактерію туберкульозу методом мікроскопії

Однією з основних причин є значне поширення бактерій туберкульозу зростання протягом МБТ до протитуберкульозних хворих та сприяє

Метою нашої роботи є дослідження *Mycobacterium tuberculosis* протягом чотирьох

Матеріали і методи. Дослідження мокротиння штамів мікобактерії туберкульозу, етамбутолу та флуоресцентності МБТ

© Р.І. Сибірна, Г.В. Я