

ВПЛИВ ПЕСТИЦИДІВ НА ПРОЦЕС КОРОЗІЇ СТАЛІ У ГРУНТІ

Н.В.Смикун, І.М.Курмакова, О.П.Третяк

*Чернігівський державний педагогічний університет імені Т.Г.Шевченка
Україна, 14038, Чернігів-38, вул. Свердлова, 53*

INFLUENCING OF PESTICIDES CORROSION PROCESS STEEL IN SOIL

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

*Chernigov State Pedagogical University of T.G.Shevstenko
53 Sverdlova St., Chernigov, 14038, Ukraine*

The pesticides can influence on the corrosion of metal in soil due to biological activity and exhibit properties. The purpose of study was complex corrosion-microbiological research of some sub-standard pesticides (Ramrod (R), Linuron (L), Simazin (S), Gexilur (G), DNOK (D)) operating in conditions of soil corrosion of steel.

Corrosion of steel studied in conditions of a laboratory model experiment during 12 months in chernozem under conditions of full moisture and temperature +27C°. Influencing of pesticides on process of corrosion of steel determined by gravimetric and electrochemical methods. Participation of corrosion-dangerous communities of micro-organisms ferro-orb in biodegradation of steel valued on dynamics of number sulfate reducing (SRB) and denitrifying (DNB) of bacteria.

The relation of alteration of corrosion speed change of steel 45 in soil under influencing of pesticides (P) to time in conditions of experiment is established. It is: extreme with a maximum (L and S), extreme with a minimum (D) and approximated to exponential (R and G). The presence D, G, R, S and products of their natural degradation provided protective effect in definite points of the experiment. But at the end of experiment braking of corrosion steel 45 was not watched. For L and of its natural degradation products protective properties is not detected. Besides under the data of year experiment the half speed of corrosion at the presence of all P was more, than in the control.

The protective action S, R i G can be explained by their capacity to brake electrochemical corrosion. R and S exhibit the greatest inhibiting properties, the protective effect is 79,6 and 80,0 % accordingly. Thus S is inhibitor of a mixed type, and R - anodic. G brakes the process of free corrosion in 1,9 times, that it is most less as contrasted to by other P. Influencing R, S and G on SRB and DNB is ambiguous, but their number did not exceed maximum in the control. For S dynamics of SRB number correlates with change of braking coefficients of free corrosion and its partial processes. For R coefficients of braking during experiment decrease. The number DNB in a case with G remains enough low during experiment, it has biocide operating on the given group of micro-organisms. The high speed of corrosion in presence L is explained by its influencing on corrosion-dangerous micro-organisms. Their number considerably increases during experiment. Therefore, not looking on capacity to brake corrosion process, L increases a corrosion rate. The extreme (presence of a minimum) alteration of speed of corrosion in presence D will be agreed with change of number SRB.

Thus, the presence Gexilure, Ramrod, Simazin and products of their natural degradation on definite time provides protection of steel 45 in conditions of soil corrosion. But the long-lived presence of pesticides, and specially Linuron and DNOK, in soil boosts corrosion process.

Key words: corrosion in soil, biocides, pesticides, , sulfate-reducing bacteria, denitrifying bacteria.

Ключові слова: корозія у ґрунті, біоциди, пестициди, сульфатредуючі бактерії, денітрифікуючі бактерії.

Корозія металу у ґрунті залежить від багатьох чинників, серед яких природа металу, вологість ґрунту, температура, активність корозійно-небезпечних мікробних угруповань, наявність хімічно та біологічно активних речовин [1-3]. Пестициди можуть впливати на цей процес завдяки їх біологічній активності та здатності виявляти властивості інгібіторів корозії [4-6]. Широке застосування пестицидів і недостатність відомостей про їх вплив на біодеградацію металу потребує додаткового вивчення [7].

Метою роботи було комплексне корозійно-мікробіологічне дослідження дії деяких некондиційних пестицидів (Рамрод, Лінурон, Симазин, Гексилур, ДНОК) в умовах ґрунтової корозії сталі.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Корозію сталі вивчали в умовах лабораторного модельного експерименту протягом 12 місяців в чорноземі опідзоленому. Пестициди вносили у ґрунт в кількості 2 мг/100 г ґрунту. Використовували зразки сталі 45 циліндричної форми ($d=17$ мм, $h=8$ мм), що раніше не знаходились під впливом корозії. Після стерилізації в полум'ї пальника зразки вносили в чашки Петрі з ґрунтом, де протягом експерименту підтримувалась повна вологоємність та температура $+27^{\circ}\text{C}$.

Вплив пестицидів на процес корозії сталі досліджували гравіметричним та електрохімічним методами. Швидкість корозії в ґрунті визначали за втратою маси зразків. Розраховували: швидкість корозії $K_m = \Delta m / S \cdot t$ (Δm - втрата маси зразка, S - площа зразка, t - час експерименту), коефіцієнт гальмування корозійного процесу $\gamma_m = K_m / K_m'$ (K_m та K_m' - швидкість корозії без та з внесенням ТЗ).

Електрохімічні параметри корозійного процесу визначали за поляризаційними кривими електроду зі сталі 45, знятими у водних витяжках (10 г ґрунту / 100 мл води, рН 5,5-6,0) від потенціалу вільної корозії за допомогою потенціостата П-5845. Використали скляну трьохелектродну комірку з розділеним катодним та анодним простором. Електрод порівняння - хлорид срібний, допоміжний - платиновий. Потенціал перераховували на стандартну водневу шкалу. Визначали потенціал (φ_{cm}), струм (I_{cm}) та коефіцієнт гальмування (γ_{cm}) вільної корозії, катодного (φ_k, I_k, γ_k) і анодного (φ_a, I_a, γ_a) парціальних процесів. Розраховували захисний ефект $Z = (1 - I/\gamma) \times 100\%$ [8].

Участь корозійно-небезпечних угруповань мікроорганізмів феросфери в біодеградації сталі оцінювали за динамікою чисельності сульфатредуючих (СРБ) та денітрифікуючих (ДНБ) бактерій. Виділення мікробного угруповання та облік кількості мікроорганізмів проводили загальноприйнятими в мікробіології ґрунтів методами на відповідних селективних середовищах [9].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Залежність зміни швидкості корозії сталі 45 під впливом пестицидів (П) у ґрунті від часу наведено на рис. 1. Його аналіз дозволяє виділити три характерних види даної залежності в умовах експерименту: екстремальна з проходженням через максимум (L і S), екстремальна з проходженням через мінімум (D) і наближена до експонентної (R і G). При цьому в певних точках присутність D, G, R і S та продуктів їх природної деградації (D - 1 міс., G - 5-8 міс., R - 2 міс., S - 24 міс. [10]) обумовлювала захисний ефект, але наприкінці експерименту гальмування корозії не спостерігалось. Для L та продуктів його природної деградації (10 міс.) захисні властивості протягом експерименту не виявлено. Крім того, середня швидкість корозії за даними річного експерименту в присутності усіх П виявилась більшою, ніж в контролі.

Динаміку чисельності СРБ та ДНБ наведено на рис. 2 та 3, кінетичні параметри спряжених електродних процесів сталі 45 у водних витяжках з ґрунту - в табл. 1. Захисна дія S, R і G може бути пояснена їх впливом на корозійно-небезпечні угруповання мікроорганізмів та здатністю гальмувати корозійний процес в слабокислих середовищах [4]. R та S виявляють найбільші інгібуючі властивості, $Z_{ст}$ складає 79,6 та 80,0% відповідно. При цьому S є інгібітором змішаного типу, а R - анодного ($\gamma_a > \gamma_k$ у 7 разів). G гальмує процес вільної корозії у 1,9 разів.

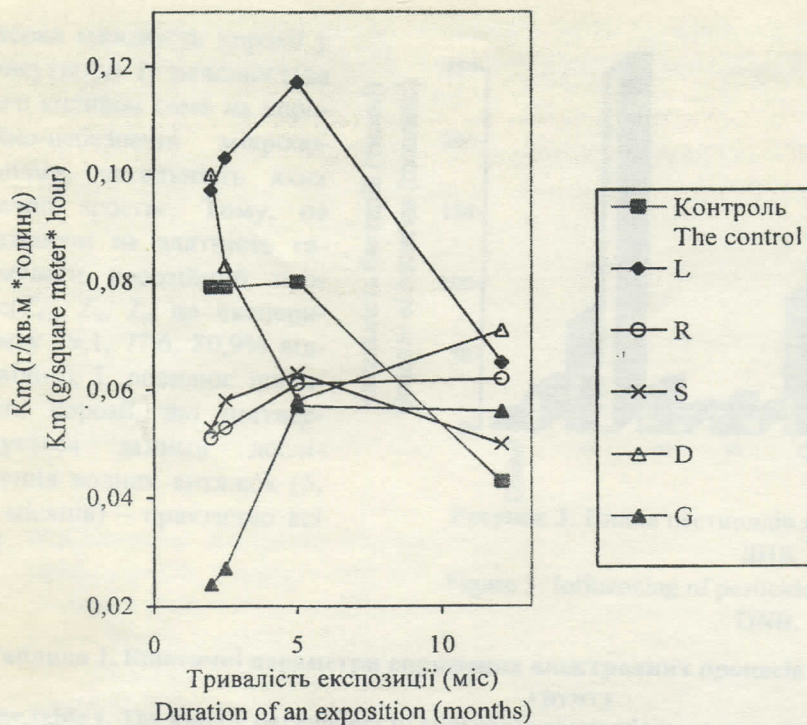


Рисунок 1. Вплив пестицидів на швидкість корозії сталі 45 в ґрунті
 Figure 1. Influencing of pesticides on a corrosion rate steel 45 in soil

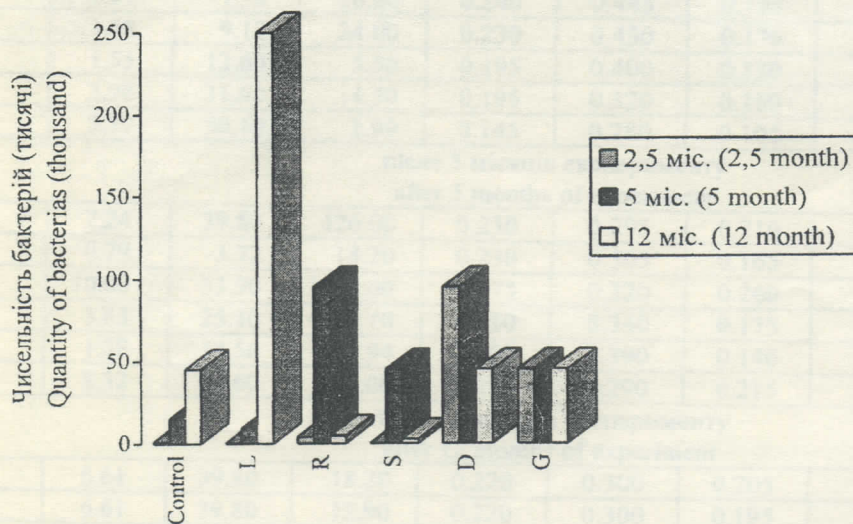


Рисунок 2. Вплив пестицидів на динаміку чисельності СРБ.
 Figure 2. Influencing of pesticides on dynamics of number SRB.

що менше за всі досліджені П. Але при низькому коефіцієнті гальмування катодного процесу, анодний процес гальмується у 8,7 рази ($Z_a=88,5\%$).

Вплив R, S і G на СРБ і ДНБ неоднозначний, але їх чисельність не перевищувала максимальну у контролі. Пестициди R і S однаково впливають на динаміку ДНБ (чисельність у 5 місяців мінімальна) та СРБ (чисельність у 5 місяців максимальна). Для S динаміка чисельності СРБ корелює зі зміною коефіцієнтів гальмування вільної корозії та її парціальних процесів. Для R коефіцієнти гальмування на протязі експерименту зменшуються.

Слід відмітити, що чисельність ДНБ у випадку з G залишається досить низькою, що вказує на його біоцидну дію до даної групи мікроорганізмів. Чисельність СРБ змінюється неоднозначно (зменшується, а потім зростає), що співпадає з даними дослідження водних витяжок. Коефіцієнт гальмування анодного процесу розчинення металу зростає в 1,8 разів, а потім зменшується у 6 разів. При цьому коефіцієнт гальмування вільної корозії та катодного процесу на протязі експерименту зростають.

Висока швидкість корозії у присутності L пояснюється його впливом саме на корозійно-небезпечні мікроорганізми, чисельність яких значно зростає. Тому, не зважаючи на здатність гальмувати корозійний процес ($Z_{ст}$, Z_k , Z_a до експерименту 79,1, 77,6, 80,9% відповідно), L посилює швидкість корозії, що підтверджується даними дослідження водних витяжок (5, 12 місяців) – практично всі $\gamma < 1$

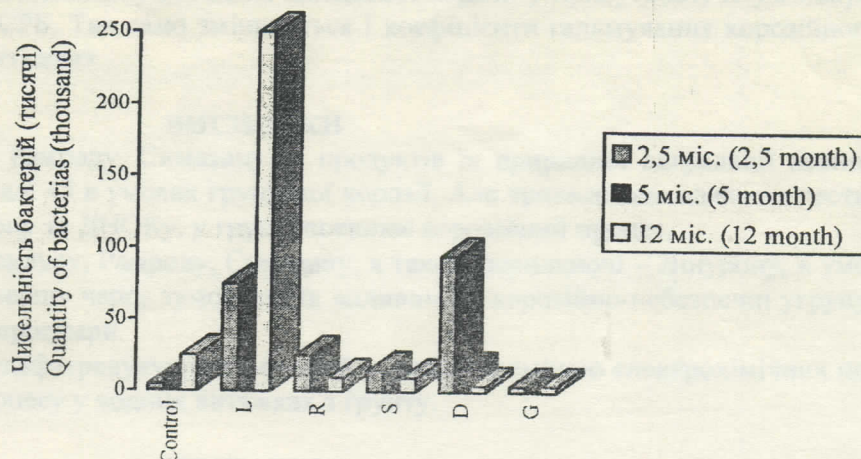


Рисунок 3. Вплив пестицидів на динаміку чисельності ДНБ.
Figure 3. Influencing of pesticides on dynamics of number DNB.

Таблиця 1. Кінетичні параметри спряжених електродних процесів сталі 45 у водних витяжках з ґрунту

The table 1. The kinetic parameters of conjugate electrode processes steel 45 in water extracts from soil

Пестицид Pesticide	Струм корозії Current of corrosion			Потенціал корозії Potential of corrosion			Коефіцієнт гальмування Coefficient of braking		
	$I_{ст} \times 10^2$, A/m ²	$I_k \times 10^2$, A/m ²	$I_a \times 10^2$, A/m ²	$-\varphi_{ст}$, В	$-\varphi_k$, В	$-\varphi_a$, В	$\gamma_{ст}$	γ_k	γ_a
до проведення експерименту before realization of experiment									
-	7.58	40.70	126.00	0.235	0.295	0.210	-	-	-
S	1.51	7.58	28.80	0.240	0.445	0.175	5.0	5.4	4.4
L	1.58	9.12	24.00	0.230	0.430	0.170	4.8	4.5	5.3
R	1.55	12.60	5.50	0.195	0.400	0.130	4.9	3.2	22.9
G	3.98	31.60	14.50	0.195	0.320	0.160	1.9	1.3	8.7
D	3.39	50.10	1.99	0.145	0.280	0.105	2.2	0.8	63.2
після 5 місяців експерименту after 5 months of experiment									
-	7.24	39.80	126.00	0.230	0.295	0.210	-	-	-
S	0.79	3.72	18.20	0.230	0.505	0.165	9.1	10.7	6.9
L	10.00	33.90	1000.00	0.275	0.320	0.260	0.7	1.2	0.1
R	3.63	25.10	25.10	0.210	0.340	0.175	2.0	1.6	5.0
G	1.78	14.50	7.94	0.200	0.390	0.140	4.1	2.8	15.9
D	8.32	42.60	145.00	0.235	0.290	0.215	0.9	0.9	0.9
після 12 місяців експерименту after 12 months of experiment									
-	6.61	39.80	18.20	0.220	0.300	0.205	-	-	-
S	6.61	39.80	12.90	0.220	0.300	0.195	1.0	1.0	1.4
L	17.40	27.50	457.00	0.340	0.335	0.340	0.4	1.4	4×10^{-3}
R	5.24	27.50	25.10	0.240	0.335	0.210	1.3	1.4	0.7
G	1.58	7.94	6.91	0.240	0.440	0.180	4.2	5.0	2.6
D	2.40	13.80	12.90	0.230	0.395	0.195	2.6	2.9	1.4

Примітка. φ_a та φ_k визначали при $lg i = -4.8$; I_k при $\varphi_k = -0.38$ В, I_a при $\varphi_a = -0.16$ В (для 12 міс. при $\varphi_a = -0.20$ В); $\delta\varphi_k/\delta lg I_k = -0.20$; $\delta\varphi_a/\delta lg I_a = -0.06$.

The notice. φ_a and φ_k determined at $lg i = -4.8$; I_k at $\varphi_k = -0.38$ V; I_a at $\varphi_a = -0.16$ V (for 12 months at $\varphi_a = -0.20$ V); $\delta\varphi_k/\delta lg I_k = -0.20$; $\delta\varphi_a/\delta lg I_a = -0.06$.

Екстремальна (наявність мінімуму) зміна швидкості корозії у присутності D узгоджується зі зміною чисельності СРБ. Так само змінюються і коефіцієнти гальмування корозійного процесу сталі 45 у водних витяжках.

ВИСНОВКИ

1. Присутність Гексилуру, Рамроду, Симазину та продуктів їх природної деградації певний час забезпечує захист сталі 45 в умовах ґрунтової корозії. Але тривале знаходження пестицидів, а особливо Лінуруну та ДНОКу, у ґрунті посилює корозійний процес.
2. Захисні властивості Гексилуру, Рамроду, Симазину, а також посилюючі – Лінуруну, в умовах ґрунтової корозії в першу чергу зумовлені їх впливом на корозійно-небезпечні угруповання мікроорганізмів феросфери.
3. Динаміка чисельності сульфатредукуючих бактерій корелює зі зміною електрохімічних показників корозійного процесу у водних витяжках з ґрунту.

ЛІТЕРАТУРА

1. *И.А.Денисон.* Коррозия конструкционных материалов в подземных условиях // Коррозия металлов: Сб. трудов. – М.: ИЛ, 1953 – С.11-27
2. *Андреюк Е.И., Козлова И.А.* Литотрофные бактерии и микробиологическая коррозия. – К.: Наук. думка. – 1977. – 164с.
3. *М.С.Фельдман.* Сравнительно-систематическое исследование физиологически активных веществ плесневых грибов, агрессивных при биокоррозии // Микробиология и научно-технический прогресс: Материалы IV Республ. конф. молод. учёных. К.. Наук. думка, 1983. – С.158-159.
4. Інгібітори корозії на основі невикористаних пестицидів як один з можливих шляхів їх утилізації // *В.Г.Старчак, Ж.В.Замай, І.М.Курмакова та ін.* / Екологія, охорона природи, екологічна освіта і виховання: Зб. праць ЧДП ім. Т.Г.Шевченка. – Чернігів: ЧДП, 1996. – С.98-110.
5. *Смыкун Н.В., Курмакова И.Н., Третьяк А.П.* Влияние техногенного загрязнения на популяцию микроорганизмов в почве // Екологічний стрес та адаптація в біологічних системах: Матеріали I Всеукраїнської наук. конф., 27-29 жовтня 1998 р. Тернопіль. ТДПУ, 1998. – С.107-108.
6. *Смыкун Н.В., Третьяк О.П., Курмакова И.М.* Стимулюючий вплив техногенних забруднювачів на процес біокорозії сталі у ґрунті // Науковий вісник: Сучасна екологія і проблеми сталого розвитку суспільства / Збірник науково-технічних праць. – Львів: УкрДЛТУ. - 1999. – Вип.9.7. – С.205-209.
7. *Землянухин А.А., Райхинштейн М.В., Савенко Л.Г., Сватиков В.П.* К выбору биоцидов для оборотных вод предприятий СК // Биоповреждения в промышленности: Межвуз. сб. – Горький: Изд-во ГГУ, 1983. - С.89-94.
8. *Фокин М.Н., Жигалова К.А.* Методы коррозионных испытаний металлов. –М.: Metallurgia, 1986. – 80с.
9. *Романенко В.И., Кузнецов С.И.* Экология микроорганизмов пресных водоёмов. – Л.: Наука, 1974. – 194 с.
10. *Справочник по пестицидам (гигиена применения и токсикология)* / Под ред. А.В.Павлова. – К.. Урожай, 1986. – 432 с.