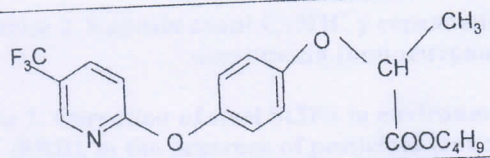
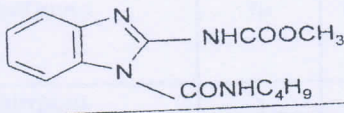
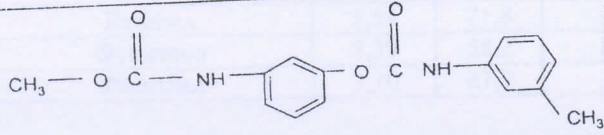


70 mg/kg, K₂O – 100-110 mg/kg вологість – 100%) з внесенням суспензії корозійного мікробного угруповання. До його складу входили бактерії наступних еколого-трофічних груп: сульфатвідновлювальні (СВБ), залізовідновлювальні (ЗВБ) та денітрифікувальні (ДНБ) у кількості, характерній природному агресивному угрупованню, а саме: 10¹⁰, 10⁷ та 10⁶ кл/мл відповідно [2]. Бактерії-деструктори були виділені із феросфери кородуючої металеві конструкції методом накопичення на рідких поживних середовищах. Постгейта "В" для СВБ, Каліненка для ЗВБ, Гільята для ДНБ [5].

Таблиця 1 Досліджені пестициди

Table 1 Pesticides

Назва пестициду	Діюча речовина	
Фюзилад		н-бутиловий ефір 2-[4-(5-три-фтор метилпіридил-2-окси) фенокси] пропіонової кислоти
Фундазол		N-(1-бутилкарбамідобензимидазоліл)-2-О-метилкарбамат
Бетанал		N-3-(N -(метилфенил)карбамоіл) фенил метилкарбамат

Час експерименту у водно-сольовому середовищі 240 годин (концентрація пестициду 1 g/l), у ґрунті – 1, 6 та 9 місяців (концентрація пестициду 0,02 g на 100 g ґрунту). Розраховували: швидкість корозії (K_m у $g/(m^2 \times h)$), коефіцієнт гальмування корозійного процесу ($\gamma_m = K_m/K_m'$, де K_m і K_m' – швидкість корозії зразків без та за присутності пестициду) та захисний ефект ($Z_m = (1 - 1/\gamma_m) \times 100\%$) [6].

Бактерії з біоплівки, утвореної на металевій поверхні зразка в інокульованому асоціації СВБ середовищі Постгейта „В”, знімали у фіксований об'єм (50 ml) 0,1N фосфатного буфера (pH=7) за допомогою ультразвуку (прилад УЗМ-003/Н, частота 25 kHz, 30 s). В утвореному змиві визначали чисельність клітин бактерій.

Титр бактерій (кл/мл) визначали методом граничних розведень на відповідних поживних середовищах [5] Чисельність мікроорганізмів перераховували на 1 cm^2 поверхні зразка та на 1 g абсолютно сухого ґрунту, вологість якого визначали ваговим методом [7] Концентрацію біогенного сірководню визначали методом йодометричного титрування [7]

Біоцидні властивості пестицидів щодо асоціації СВБ (3-х добова культура, титр – 10⁸ кл/мл) вивчали методом дифузії в агар з використанням паперових дисків, оброблених 0,1%, 0,2% та 2% розчинами сполук і оцінювали за діаметром зони пригнічення росту мікроорганізмів [5]

Поляризаційні криві (потенціостат П-5848) торцевого електроду зі сталі Ст3ПС знімали від потенціалу вільної корозії в трьохелектродній комірці з розділеним катодним і анодним простором [8]. Електрод порівняння – насичений хлор-срібний, допоміжний – платина. Значення потенціалів наведено за водневою шкалою. Результати представлені у вигляді графіка залежності напруги (E) від логарифму густини струму ($\lg i$). Визначали потенціал та струм вільної корозії, розраховували коефіцієнт гальмування корозійного процесу та захисний ефект

Статистичне опрацювання результатів експерименту проводили для рівня значності 0,05, повторність трикратна. Відносна похибка результатів не перевищує 5 %.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Фюзилад, Фундазол та Бетанал впливають на процес мікробної корозії сталі СтЗПС у водно-сольовому середовищі. Показники зазначеного процесу наведені у табл.2. Пестициди зменшують швидкість мікробної корозії сталі в 2,39 – 3,54 рази. При цьому максимальний захисний ефект виявляє Бетанал. Інгібуюча дія Бетаналу та Фюзиладу обумовлена біоцидними властивостями щодо асоціативної культури СВБ: діаметр зон пригнічення росту бактерій за концентрації пестицидів 2,0% становить $26,13 \pm 0,70$ mm та $28,83 \pm 0,83$ mm відповідно.

За присутності пестицидів титр планктонних клітин СВБ зменшується на 4-5 порядків (табл. 2), що призводить до зниження продукування сірководню. При цьому фізіологічна активність бактерій за наявності у корозійному середовищу Бетаналу та Фюзиладу менша, ніж для Фундазолу: концентрація біогенного сірководню зменшується в 13,89, 82,70 та 1,10 рази відповідно. Найбільший вплив на чисельність адгезованих до поверхні сталі СтЗПС бактерій має Бетанал. Потужність біоплівки за чисельністю клітин СВБ корелює із втратою маси металу

Таблиця 2. Корозія сталі СтЗПС у середовищі Постгейта „В”, інокульованому СВБ, за присутності пестицидів (концентрація речовин 1 г/л, експозиція 240 год)

Table 2. Corrosion of steel St3PS in environment of Postgate “B”, containing sulphate-reducing bacteria (SRB), in the presence of pesticides (concentration of matters 1 g/l, in 240 hours of the display)

Пестицид	γ_m	$Z_m, \%$	Накопичення H_2S , мг/л	Титр СВБ	
				Планктон, кл/мл	Біоплівка, кл/см ²
Контроль	-	-	$137,28 \pm 1,56$	10^{10}	$2,1 \cdot 10^9$
Бетанал	3,54	71,8	$9,88 \pm 0,25$	10^6	$2,1 \cdot 10^1$
Фундазол	2,39	58,2	$124,95 \pm 0,86$	10^6	$2,1 \cdot 10^4$
Фюзилад	3,10	67,7	$1,66 \pm 0,08$	10^5	$2,1 \cdot 10^2$

Дані гравіметрії узгоджуються з результатами електрохімічних досліджень. Пестициди зміщують потенціал вільної корозії сталі в анодну ділянку на 80-240 mV та зменшують струм вільної корозії в 10,0 – 31,6 рази (рис. 1).

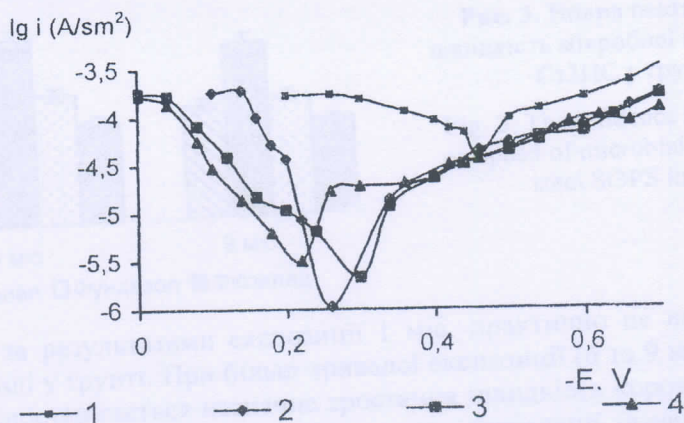


Рис.1 Поляризаційні криві сталі СтЗПС: 1 – Постгейт „В” + СВБ, 2 – Постгейт „В” + СВБ + Бетанал, 3 – Постгейт „В” + СВБ+ Фюзилад, 4 – Постгейт „В” + СВБ+ Фундазол.

Fig. 1. Polarization curves of steel St3PS: 1 – Postgate „B” + SRB, 2 – Postgate „B” + SRB + Betanale, 3 – Postgate „B” + SRB+ Phuzylad, 4 – Postgate „B” + SRB+ Phundazol.

Біоцидна по відношенню до СВБ та інгібуюча за умов мікробної корозії сталі дія Бетаналу забезпечується наявністю в структурі молекули його діючої речовини імідної групи сполученої з *m*-толілом, що узгоджуються з встановленим нами взаємозв'язком між структурою молекул та їх властивостями для ряду похідних триазолоазепіну [10]. Захисний ефект Фундазолу, який не проявив біоцидних властивостей щодо СВБ, можна пояснити синергетичною дією

біогенного сірководню (лише в 1,1 рази менше за контроль) при хемосорбції інгібітору на поверхні сталі, вкритою сульфідною плівкою [2]

Вплив пестицидів на розвиток корозійного мікробного угруповання (рис. 2) та швидкість корозії сталі у ґрунті (рис. 3) відрізняється від такого у водно-сольовому середовищі (табл. 2).

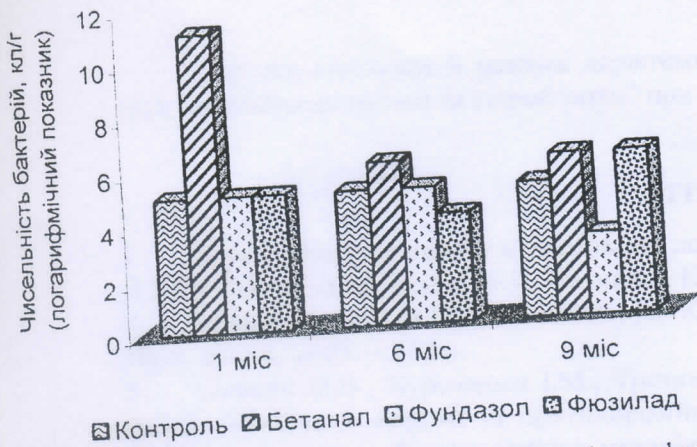


Рис. 2. Динаміка чисельності СВБ у ферросфері за присутності пестицидів.
Fig. 2. Dynamics of quantity of SRB in ferrosphere at the presence of pesticides.

Впливу Фундазолу на кількість СВБ у ферросфері при експозиції 1 та 6 міс. не встановлено. Присутність Фюзилладу виявляється за даними 6 міс. – чисельність СВБ зменшується на порядок порівняно з контролем. При експозиції 9 міс. в досліді з Фундазолом та Фюзилладом кількість СВБ змінюється неоднозначно: зменшується на 2 порядки, та зростає на порядок відповідно. Бетанал, який виявив найбільший захисний ефект у водно-сольовому середовищі (71,8%), збільшує чисельність у ферросфері як СВБ (на 6 порядків), так і їх постійних асоціантів – ЗВБ та ДНБ (на 1 порядок) при експозиції 1 місяць. Отже, сприяє значному підвищенню корозійної агресивності мікробного угруповання ферросфери, що прослідковується протягом усього експерименту

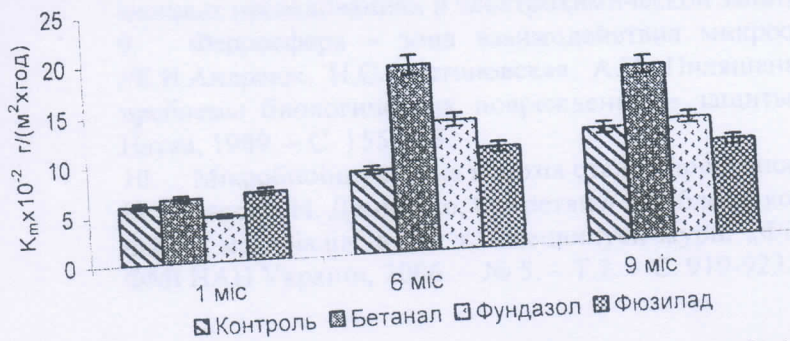


Рис. 3. Вплив пестицидів на швидкість мікробної корозії сталі Ст3ПС у ґрунті.
Fig. 3. The influence of pesticides on speed of microbial corrosion of steel St3PS in soil.

Досліджені пестициди за результатами експозиції 1 міс. практично не впливають на швидкість мікробної корозії сталі у ґрунті. При більш тривалій експозиції (6 та 9 міс.) в досліді з Фундазолом та Фюзилладом спостерігається незначне зростання швидкості корозії. Це можна пояснити періодом напіврозпаду (до 1 міс.) та утворенням при деградації зазначених пестицидів сполук, які не використовуються мікроорганізмами як джерело живлення та енергії. Згідно з [1], Фундазол у ґрунті розкладається приблизно на 90 % до метил-N-(2-бензімідазоліл) карбамату, який є основним та стійким метаболітом пестициду

У досліді з Бетаналом (рис. 3) швидкість корозії сталі більша за контроль у 2,23 (6 міс.) та 1,53 рази (9 міс.). Хімічна структура діючої речовини пестициду (наявність двох пептидних зв'язків) дозволяє припустити, що N-3-(N-(метилфеніл)карбамоіл) феніл метилкарбамат та продукти його деградації у ґрунті використовуються корозійно небезпечними мікроорганізмами для живлення

ВИСНОВКИ

- 1 Пестициди, як техногенні забруднювачі ґрунту, впливають на розвиток корозійно небезпечних мікроорганізмів.
2. Бетанал призводить до зростання чисельності корозійно небезпечних бактерій у ґрунті, що інтенсифікує біопшкодження сталевих конструкцій.

Робота виконана в рамках держтеми “Пестициди, як техногенний чинник впливу на ґрунтові мікроорганізми та гідробіонти” при фінансуванні Міністерства освіти і науки України.

ЛІТЕРАТУРА

- 1 Агроекологічна оцінка мінеральних добрив та пестицидів / В.П. Патики, Н.А. Макаренко, Л.І. Моклячук та ін. За ред. В.П. Патики. – К.: Основа, 2005 – 300 с.
2. Мікробна корозія підземних споруд /К.І. Андреюк, І.П. Козлова, Ж.П. Коптева та ін. – К. Наук. думка, 2005 – 258 с.
- 3 Смикун Н.В., Курмакова І.М., Третяк О.П. Вплив пестицидів на процес корозії сталі у ґрунті //Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів: в 2-х т Спецвипуск журн. „Фізико-хімічна механіка матеріалів” – Львів. ФМІ, 2000. – Т.2. – С. 756-760.
4. Коррозия: Справоч. изд. / Под ред. Л.Л. Шрайера. – М. Металлургия, 1981 – 632 с.
5. Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. – Л. Наука, 1974. – 196 с.
6. Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов. – М.. Металлургия, 1986. – 80 с.
- 7 Васильев В.П Аналитическая химия Гравиметрические и титриметрические методы анализа. – М. Высшая школа, 1989 – 320 с.
8. Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыскин И.Е. Потенциометрические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. -Л. Химия, 1972. – 239 с.
- 9 Ферросфера – зона взаимодействия микроорганизмов и металла в подземной среде //Е.И.Андреюк, Н.С. Антоновская, А.И. Пиляшенко-Новохатный, И.А. Козлова Актуальные проблемы биологических повреждений и защиты материалов, изделий, сооружений. – М.. Наука, 1989 – С. 155-165
10. Мікробноіндукована корозія сталі в присутності похідних триазолоазепіну С.Приходько, І.Курмакова, Н. Демченко, О Третяк / Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів. в 2-х т Спецвипуск журн. „Фізико-хімічна механіка матеріалів” – Львів. ФМІ НАН України, 2006. – № 5 – Т.2. – С. 919-923

НАУКОВО-ВИРОБНИЧА КОМПАНІЯ „ГАЛИЧИНА”



вул. Стрийська, 443
UA-82100 Дрогобич Львівської обл.
УКРАЇНА

Науково-виробниче підприємство нафтохімічного профілю займається розробкою та виробництвом інгібіторів корозії для нафтогазовидобутку, мастильних матеріалів (оливи моторні, гідравлічні, трансмісійні і мастила), а також реалізацією інших продуктів для різних галузей народного господарства.