

# Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 576.8:620.193

## Пестициды как ингибиторы биокоррозии

Курмакова И.Н.<sup>1</sup>, Третьяк А.П.<sup>1</sup>, Лохова В.И.<sup>2</sup>, Смыкун Н.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Черниговский государственный педагогический университет

<sup>2</sup> Институт сельскохозяйственной микробиологии УААН, Чернигов

Исследовано влияние пестицидов, являющихся техногенными загрязнителями, на процесс биокоррозии стали 45 в почве. Проанализированы электрохимические параметры сопряженных процессов коррозии стали в водных вытяжках и изменение численности микроорганизмов (сульфатредуцирующие, денитрифицирующие и железовосстанавливающие бактерии) в почве, содержащей пестициды. Показано, что Рамрод, Симазин, Гексилур ингибируют, а Линурон ускоряет процесс биокоррозии стали.

**Ключевые слова:** пестициды, биокоррозия, почвенные микроорганизмы.

Досліджено вплив пестицидів, які є техногенними забруднювачами, на процес біокорозії сталі 45 у ґрунті. Проаналізовано електрохімічні параметри спряжених процесів корозії сталі у водних витяжках та змінення чисельності мікроорганізмів (сульфатредукуючі, денітрифікуючі та залізовідновлюючі бактерії) у ґрунті, який вміщує пестициди. Показано, що Рамрод, Симазин, Гексилур інгібують, а Лінурон прискорює процес біокорозії сталі.

**Ключові слова:** пестициди, біокорозія, ґрунтові мікроорганізми.

Наиболее опасным видом коррозии является коррозия в почве, протекающая под действием микроорганизмов (биокоррозия) [1, 2]. Накопление в грунте техногенных загрязнителей неоднозначно влияет на микробные сообщества, принимающие активное участие в процессах биокоррозии, что приводит к непрогнозируемым последствиям [3, 4]. К особой группе техногенных загрязнителей можно отнести пестициды, широко применяемые в современной интенсивной агротехнологии. Вовлекаясь в геохимические процессы миграции, пестициды распространяются практически повсеместно и загрязняют почву.

Некоторые пестициды в нейтральных средах могут проявлять свойства как ингибиторов, так и активаторов коррозии [5]. Изучение их влияния на почвенную биокоррозию явилось целью данной работы, так как в [6] оно изуче-

но недостаточно. Характеристики исследуемых пестицидов приведены в табл.1.

Таблица 1

Пестицид	ПДК в воздухе, мг/м <sup>3</sup>	ПДК в воде, мг/л	ЛД <sub>50</sub> , мг/кг	Растворимость в воде, мг/л
Рамрод (P)	0.50	0.01	300-500	700
Линурон (L)	1.00	-	2170	75
Гексилур (G)	-	0.20	10	6
ДНОК (D)	0.05	-	40	128
Симазин (S)	2.00	0	1390	5

Коррозионные испытания проводили гравиметрическим и электрохимическим методами. Использовали образцы стали 45 цилиндрической формы (d = 17 мм, h = 8 мм) отожженной и ранее не подвергавшейся коррозионному воздействию, которые перед проведением эксперимента стерилизовали фломбированием в пламени горелки. Коррозионной средой служила почва

(чернозем оподзоленный, температура — 27 °С, влажность — 100 %). Время испытаний — 1440, 1800 и 3600 ч. По потере массы образцов рассчитывали скорость коррозии  $K_m$ , коэффициент торможения коррозионного процесса  $\gamma_m$  ( $\gamma_m = K_m/K_m'$ , где  $K_m$  и  $K_m'$  — скорости коррозии в почве без и с ингибитором) и защитный эффект  $Z_m$  ( $Z_m = 1 - 1/\gamma_m$ ). Концентрация пестицида — 2 мг/120 г почвы.

Водные вытяжки из почвы (10 г почвы на 100 мл воды) с добавкой пестицидов исследовали электрохимическим методом. Для получения водных вытяжек после 3600 ч эксперимента почву отбирали в области ферросферы [7]. Поляризационные кривые (80 мВ/мин) торцевого электрода из стали 45 снимали от потенциала его свободной коррозии  $\varphi_{ст}$  с помощью потенциостата П-5848 согласно [8, 9]. При исследованиях использовали стеклянную трехэлектродную ячейку с разделенным катодным и анодным пространством. Электрод сравнения — хлоридсеребряный, вспомогательный — платиновый. Потенциал пересчитывали на стандартную водородную шкалу. Температура измерений — 20 °С. По поляризационным кривым рассчитывали потенциалы, токи и коэффициенты торможения свободной коррозии ( $\varphi_{ст}$ ,  $I_{ст}$ ,  $\gamma_{ст}$ ), катодного ( $\varphi_k$ ,  $I_k$ ,  $\gamma_k$ ) и анодного ( $\varphi_a$ ,  $I_a$ ,  $\gamma_a$ ) процессов.

Микробиологические анализы проводили в день отбора проб. Качественный учет отдельных физиологических групп микроорганизмов осуществляли методом предельных разведений. Использовали селективные среды: для сульфат-

редуцирующих бактерий (СРБ) — среда Постгейта В, для денитрифицирующих (ДНБ) среда Гильтая, для железобактерий (ЖБ) — среда Лиске [10].

Статистическую обработку результатов проводили для уровня значимости 0.05 с учетом нормального t-распределения. Относительная погрешность представленных данных не превышает 10 %.

Внесение пестицидов в почву неоднозначно влияет на скорость коррозии стали 45 в почве. Из табл.2 видно, что Р, S и G ингибируют коррозионный процесс, но их защитное действие со временем снижается на 11.8, 11.5 и 21.0 % соответственно, а L стимулирует коррозию с возрастающей интенсивностью. Внесение в почву D постепенно снижает скорость коррозии, и к концу эксперимента (3600 ч) наблюдается торможение коррозионного процесса в 1.38 раза при начальном (1440 ч) его усилении в 1.26 раз.

Действие пестицидов как техногенных загрязнителей на процесс биокоррозии стали следует рассматривать, учитывая, как минимум, их влияние на электрохимические параметры сопряженных электродных процессов стали 45 в водных вытяжках из почвы (табл.3, рис.1) и численность почвенных микроорганизмов на 1 г абсолютно сухой почвы, способствующих биодеградации металла (табл.4).

Потенциал свободной коррозии в водных вытяжках, содержащих пестициды Р и G, сдвигается на 35 мВ в отрицательную область, т.е. при  $\varphi_{ст}$  тормозится преимущественно анодное

Таблица 2

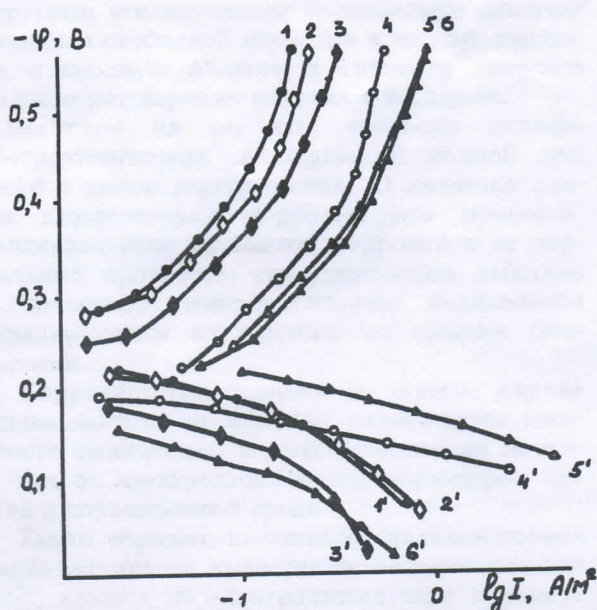
Показатель	P			S			D			L			G		
	1440 ч	1800 ч	3600 ч	1440 ч	1800 ч	3600 ч	1440 ч	1800 ч	3600 ч	1440 ч	1800 ч	3600 ч	1440 ч	1800 ч	3600 ч
$K_m$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч)	0.051	0.053	0.061	0.054	0.058	0.064	0.100	0.083	0.058	0.097	0.103	0.118	0.024	0.027	0.057
$\gamma_m$	1.55	1.49	1.31	1.46	1.36	1.25	0.79	0.95	1.38	0.81	0.77	0.67	1.98	1.96	1.40
$Z_m$ , %	35.5	32.8	23.7	31.5	26.5	20.0	—	—	27.5	—	—	—	49.5	48.9	28.5

Примечание. Без добавки пестицидов  $K_m = 0.079$  г/(м<sup>2</sup>·ч) при 1440 и 1800 ч,  $K_m = 0.080$  г/(м<sup>2</sup>·ч) при 3600 ч.

Таблица 3

Пестицид	Ток коррозии, А/м <sup>2</sup>			Потенциал коррозии, В			Коэффициенты торможения		
	$I_{ст} \cdot 10^2$	$I_k \cdot 10^2$	$I_a \cdot 10^2$	$-\varphi_{ст}$	$-\varphi_k$	$-\varphi_a$	$\gamma_{ст}$	$\gamma_k$	$\gamma_a$
—	7.58	39.80	126.00	0.230	0.295	0.210	—	—	—
S	1.51/0.79	7.59/3.80	28.80/17.40	0.235/0.240	0.440/0.410	0.175/0.165	5.01/9.54	5.24/10.47	4.37/7.24
L	1.58/10.00	9.12/33.90	24.00/1000.00	0.230/0.270	0.430/0.315	0.170/0.260	4.79/0.76	4.36/1.17	5.25/0.12
P	1.51/0.36	12.60/25.10	5.01/26.30	0.195/0.210	0.400/0.340	0.130/0.170	5.01/2.08	3.16/1.58	25.11/4.78
G	3.98/1.78	31.60/14.50	14.40/7.94	0.195/0.200	0.320/0.390	0.160/0.140	1.91/4.26	1.26/2.75	8.70/15.84
D	3.38/8.32	50.10/43.60	2.00/144.00	0.145/0.230	0.280/0.290	0.105/0.215	2.24/0.91	0.79/0.91	63.10/0.87

Примечание. В числителе — до 1440 ч, в знаменателе — после 3600 ч эксперимента;  $\varphi_a$  и  $\varphi_k$  определяли при  $\lg I = -4.8$ ;  $I_k$  при  $\varphi_k = -0.38$  В;  $I_a$  при  $\varphi_a = -0.16$  В; расчет  $\gamma_{ст}$  в конце эксперимента проводили по отношению к  $I_{ст}$  без пестицида в водной вытяжке из почвы.



Поляризационные катодные (1-6) и анодные (1'-6') кривые стали 45 в водных вытяжках из почвы до эксперимента с добавкой пестицидов: 1, 1' — S; 2, 2' — L; 3, 3' — P; 4, 4' — G; 5, 5' — без пестицида; 6, 6' — D.

растворение металла. Для S потенциал свободной коррозии незначительно возрастает (на 5 мВ). Ток свободной коррозии, сопряженных анодного и катодного процессов снижается, что обеспечивает соответствующие коэффициенты торможения (см. табл.3). Причем для P и G коэффициенты торможения анодного процесса значительно выше, чем коэффициентов торможения катодного процесса и свободной коррозии, а для S они практически одинаковы.

Таблица 4

Пестицид	СРБ·10 <sup>3</sup>		ДНБ·10 <sup>3</sup>		ЖБ·10 <sup>3</sup>
	1440 ч	3600 ч	1440 ч	3600 ч	
—	0.9	15.0	4.5	11.5	15.0
L	—	9.0	75.0	16.0	2500.0
G	45.0	—	4.5	0.4	950.0
P	4.0	95.0	25.0	0.4	45.0
S	—	45.0	15.0	0.4	250.0
D	95.0	25.0	95.0	15.0	2500.0

Из табл.4 видно, что S оказывает отрицательное воздействие на СРБ и стимулирует развитие ДНБ, их численность в 3.3 раза выше, чем в контроле. Внесение в почву G практически не влияет на ДНБ, но приводит к увеличению численности СРБ в 50 раз. Пестицид P способствует росту численности СРБ в 4.4 раза, а ДНБ в 5.5 раз. Наблюдаемый в начале эксперимента (1440 ч) для этих пестицидов защитный эффект (31.5, 49.5 и 35.5 % соответственно) обеспечивается электрохимическим кон-

тролем для P и G (максимальный сдвиг потенциала свободной коррозии в анодную область) и микробиологическим (способность угнетать СРБ) в случае S.

Результаты электрохимических исследований вытяжек, полученных из почвы в конце эксперимента, показывают, что для G и S наблюдается увеличение коэффициентов торможения свободной коррозии, ее катодного и анодного процессов. Однако гравиметрический анализ свидетельствует о возрастании скорости коррозионного процесса в 2.4 и 1.2 раза и снижении защитного эффекта на 21.0 и 11.5 %.

Это объясняется увеличением численности СРБ в 3 раза и ЖБ в 16.7 раз для S, ЖБ в 63 раза для G (при этом наблюдается максимальное в 1.7 раза снижение защитного эффекта) по отношению к контролю. По данным электрохимического и гравиметрического анализов, для P токи катодного и анодного процессов увеличиваются в 2.0 и 5.2 раза, снижаются все коэффициенты торможения, в том числе анодного процесса в 5.3 раза, возрастает численность СРБ в 6.3 раза. Таким образом, снижение защитных свойств исследуемых пестицидов связано с увеличением численности почвенных микроорганизмов, принимающих активное участие в биодеградации металла.

Внесение в почву L приводит к увеличению скорости коррозионного процесса в начале и в конце эксперимента соответственно в 1.2 и 1.5 раза. Это согласуется с резким увеличением численности ДНБ (в 16.7 раз) по сравнению с контролем.

К концу эксперимента численность ДНБ в почве с добавкой L снижается в 4.7 раза, но в 9 раз возрастает численность СРБ. Кроме этого, L не влияет на смещение  $\varphi_{ст}$ , хотя и снижает ток свободной коррозии и соответствующих парциальных процессов. Коэффициенты торможения коррозионного процесса в вытяжках, полученных из исходной почвы с добавкой пестицида, составляют 4.36–5.25, а после 3600 ч эксперимента  $\gamma_{ст}$  и  $\gamma_a$  становятся меньше 1 (см. табл.3), что согласуется с данными гравиметрии.

Внесение в почву D привело к увеличению численности СРБ и ДНБ в 105 и 21 раз. Однако на протяжении эксперимента наблюдается тенденция к снижению численности этих микроорганизмов (см. табл.4), что подтверждает данные гравиметрического метода (см. табл.2): при 1440 ч эксперимента D стимулировал коррозионный процесс, а после 3600 ч наблюдался защитный эффект ( $Z_m = 27.5\%$ ). Кроме того, D максимально (на 85 мВ) по сравнению

с другими исследуемыми пестицидами сдвигает потенциал свободной коррозии в водных вытяжках в анодную область и тормозит скорость анодного растворения металла в 63.1 раза.

Несмотря на то, что, согласно данным электрохимических исследований водной вытяжки в конце эксперимента, D является слабым стимулятором коррозионного процесса, увеличивая токи свободной коррозии и ее парциальных процессов, его угнетающее действие на почвенные микроорганизмы оказывается преобладающим во влиянии на процесс биокоррозии.

Коррозионный процесс в данном случае больше зависит от влияния метаболитов микробного сообщества, агрегированного на металле, чем от электрохимических параметров металла в коррозионной среде.

Таким образом, пестициды, являясь коррозионно-активными веществами, загрязняющими почву, влияют на электрохимические параметры коррозионного процесса и на численность микроорганизмов, обуславливающих процесс биодegradации стали в почве. Симазин, Рамрод и Гексилур являются ингибиторами коррозии стали в почве, однако вследствие стимуляции коррозионно-активных микроорганизмов их защитное действие снижается.

Линурон ускоряет коррозионный процесс стали в почве. При оценке процессов коррозии подземных сооружений необходимо учитывать загрязненность почвы пестицидами — соединениями, активно воздействующими на микробные сообщества, обуславливающие биокоррозию.

### Список литературы

1. Андреек Е.И., Козлова И.А. Литотрофные бактерии и микробиологическая коррозия. — Киев Наук. думка, 1977 — 164 с.
2. Wakerley D. Microbial corrosion in U.K. industry a preliminary survey of the problem // Chem. Ind. 1979. — № 19. P 656–658.
3. Рожанская А.М., Козлова И.А., Андреек Е.И. Роль микробных сообществ в создании экстремальной экологической ситуации // Микробиол. журн. — 1993. Т 55, № 3. — С. 73–78.
4. Влияние техногенных факторов на микробные сообщества грунтов / Л.М.Пуриш, А.М.Рожанская, А.И.Пиляшенко-Новохатный, И.А.Козлова // Там же. 1996. Т.58, № 3. — С. 17–24.
5. Замай Ж.В. Исследование и разработка методов утилизации некондиционного пестицида рамрод в технологии обработки металлов Автореф. дис.... канд. техн. наук. Чернигов, 1996. — 16 с.
6. К выбору биоцидов для оборотных вод предприятий СК / А.А.Землянухин, М.В.Райхинштейн, Л.Г.Савенко, В.П.Сватиков // Биоповреждения в промышленности Межвуз. сб. — Горький Изд-во Горьк. ун-та, 1983. — С. 89–94.
7. Андреек Е.И., Козлова И.А. Микробная коррозия современное состояние проблемы и перспективы ее развития // Микробиол. журн. — 1994. — Т 56, № 2. — С. 28–32.
8. Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов. М. Металлургия, 1986. — 80 с.
9. Оценка скорости коррозии металла по данным электрохимических измерений / Г.В.Халдеев, А.Н.Сюр, Ю.А.Харламов и др. — М. ВНИИОЭНГ, 1979. 44 с. (Сер. Коррозия и защита в нефтегазовой пром-сти).
10. Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. Л. Наука, 1974. — 193 с.

Поступила в редакцию 30.12.98

## Pesticides as Inhibitors of Biocorrosion

*Kurmakova I.N.<sup>1</sup>, Tretyk A.P.<sup>1</sup>, Lochova V.I.<sup>2</sup>, Smykun N.V.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Chernigov State Pedagogical University

<sup>2</sup>Institute of Agricultural Microbiology UAAS, Chernigov

Pesticides influencing as man-caused pollutants on biocorrosion process of steel 45 in soil is investigated. Electrochemical parameters of associate processes of steel corrosion in the water extract from and changing a number of microorganisms (SRB, DNB, IRB) in soil with pesticides are analyzed. It is shown that Ramrode, Simazine, Hexilure inhibit and Linurone accelerates a biocorrosion steel process.

Key words: pesticides, biocorrosion, soil microorganisms.

Received December 30, 1998