

Влияние пестицидов Раундап и Зенкор на биокоррозию стали

Бондарь Е.С.¹, Ткаченко С.В.¹, Макей А.П.¹, Сизая О.И.²

¹ Черниговский национальный педагогический университет

² Черниговский государственный технологический университет

Изучено влияние пестицидов Раундап и Зенкор на процесс биокоррозии малоуглеродистой стали в почве и водно-солевой среде с бактериальной сульфатредукцией в условиях модельного лабораторного эксперимента. Установлено стимулирующее действие пестицидов на начальную скорость коррозии стали в почве, инокулированной коррозийно активными микроорганизмами, и ее замедление в результате образования на поверхности металла слоя продуктов коррозии. Показано, что продукты распада пестицидов в условиях биокоррозии стали в почве отличаются от продуктов их естественной деградации. В водно-солевой среде с бактериальной сульфатредукцией пестициды при концентрации 1 г/л проявляют защитный эффект 78,0–83,4 %.

Ключевые слова: пестициды, малоуглеродистая сталь, биокоррозия.

Вивчено вплив пестицидів Раундап та Зенкор на процес біокорозії маловуглецевої сталі у ґрунті та водно-сольовому середовищі з бактеріальною сульфатредукцією за умов модельного лабораторного експерименту. Встановлено стимулюючу дію пестицидів на початкову швидкість корозії сталі у ґрунті, інокульованому корозійно активними мікроорганізмами, та її уповільнення у результаті утворення на поверхні металу шару продуктів корозії. Показано, що продукти розпаду пестицидів за умов біокорозії сталі у ґрунті відрізняються від продуктів їх природної деградації. У водно-сольовому середовищі з бактеріальною сульфатредукцією пестициди при концентрації 1 г/л проявляють захисну дію 78,0–83,4 %.

Ключові слова: пестициди, маловуглецева сталь, біокорозія.

При разработке и внедрении в сельскохозяйственное производство новых средств защиты растений, являющихся полютантами для окружающей природной среды, осуществляется их всестороннее изучение. При этом определяется значительное количество показателей, в том числе коэффициент биоконцентрации, ЛД₅₀ для млекопитающих и птиц, СК₅₀ для рыб и донных микроорганизмов и др. Для почвенных микроорганизмов оценивается минерализация азота и углерода [1]. Влияние пестицидов на почвенные коррозийно активные микроорганизмы, развитие которых повышает агрессивность почвы и может усиливать скорость биокоррозии металлических материалов и подземных конструкций, как правило, не исследуется.

В работах [2–4] было показано, что некоторые пестициды и продукты их природной деградации являются антропогенным фактором биокоррозии, стимулируют развитие коррозийно активных микроорганизмов почвы и скорость разрушения металла. Влияние Раундапа и Зенкора (рис.1) оставалось не изученным. Не исследовалась также возможность применения данных пестицидов как препаратов, содержа-

щих биологически активные компоненты, для ингибирования биокоррозии в нейтральных водных средах. При этом Раундап — высокоэффективный гербицид сплошного действия на основе изопропиламинной соли глифосата, которая является действующим веществом 29 препаратов, в том числе Урагана Форте, Глифогана, Спрута и др; Зенкор — избирательный гербицид на основе метрибузина. Некоторые показатели, характеризующие эти гербициды, представлены в табл.1.

Цель данной работы — исследование влияния Раундапа и Зенкора на микробиологические и коррозионные показатели процесса биокоррозии малоуглеродистой стали в почве и оценка возможности их применения для защиты стали в водно-солевой среде с бактериальной сульфатредукцией.

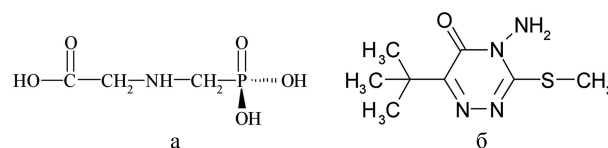


Рис.1. Формула действующего вещества: а — Раундап; б — Зенкор.

Исследование проводили аналитическими (гравиметрия, иодометрическое титрование), физико-химическими (хроматография, электрохимия) и микробиологическими методами.

Для гравиметрических коррозионных исследований использовали сталь СтЗпс: в почве — образцы цилиндрической формы, 9,0 см²; в водно-солевой среде Постгейта «В» (П«В») — пластины, 24 см². Один литр среды П«В» содержит: 0,5 г КН₂Р₀₄; 1,0 г NH₄Cl; 1,0 г CaSO₄ · 2 H₂O; 2,0 г MgSO₄; 3,5 г лактата кальция; 10 мл 5,0 %-го дрожжевого экстракта; 10 мл 5,0 %-го раствора FeSO₄ в 1,0 %-й HCl; 2 мл 5,0 %-го раствора аскорбиновой кислоты. рН до 7,5 доводили 5,0 %-м раствором NaHCO₃ [7]. Использовали стерильную дерново-подзолистую почву с рН 6,47, содержанием гумуса 0,8–1,1 %, Р₂O₅ — 160–170 мг/кг, К₂O — 100–110 мг/кг и влажностью 100 %. В среду вносили 10 % (мас.) суспензии 3-суточного коррозионного микробного сообщества (КМС), основными компонентами которого были сульфатвосстанавливающие (СВБ), железовосстанавливающие (ЖВБ) и денитрифицирующие (ДНБ) бактерии. Титр СВБ — 1·10⁸, ЖВБ — 6·10⁴, ДНБ — 6·10⁷ кл./мл. Микроорганизмы были выделены из почвы, которая непосредственно контактировала с корродирующей металлической поверхностью, методом накопительных культур на соответствующих жидких питательных средах [7].

Время испытаний в жидкой среде — 240 ч, в почве — 1, 3 и 6 мес. Концентрация пестицидов 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 пестицидами) и защитный эффект (Z_m = (1 - 1/γ_m) · 100 %).

Количество (титр) бактерий в ферросфере, суспензии (планктонные клетки) и биопленке (адгезированные клетки) определяли методом предельных 10-кратных разведений при высеве соответствующей суспензии на жидкие питательные среды. СВБ выделяли на среде П«В»,

для выявления ЖВБ использовали среду Калиенка, ДНБ — Гильтая, аммонифицирующих бактерий (АМБ) — мясо-пептонный бульон. [7]. Культивирование микроорганизмов проводили при 28 ± 2 °С. Численность микроорганизмов в ферросфере пересчитывали на 1 г сухой почвы, влажность которой определяли весовым методом. Бактерии из образованной на образцах стали биопленки снимали в фиксированный объем (50 мл) фосфатного буфера (рН 7) концентрацией 0,1 моль/л с использованием ультразвука (частота 35 кГц, дважды по 30 с, интервал 60 с, прибор УЗМ-003/Н).

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

Биоцидные свойства исследованных веществ к накопительным культурам (3-суточные) СВБ (титр — 10⁸ кл./мл), ЖВБ и ДНБ (титр — 10⁶ кл./мл) бактерий определяли методом диффузии в агар с использованием бумажных дисков, пропитанных 0,1, 0,2 и 2,0 %-ми спиртовыми растворами пестицидов и оценивали по диаметру зоны угнетения роста микроорганизмов [7].

Влияние пестицидов на процесс биокоррозии стали в инокулированной КМС среде П«В» исследовали также электрохимическим методом [9]. Концентрация Раундапа и Зенкора составляла 1 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-серебряный; вспомогательный — платиновый. По поляризационным кривым рассчитывали потенциалы (φ_c), ток (i_c), коэффициент торможения (γ) электрохимической коррозии, защитный эффект (Z) и коэффициенты уравнения Тафеля: b_k и b_a. Значения потенциала приведены по стандартной водородной шкале.

Спектральные хромато-масс-характеристики спиртовых вытяжек из почвы снимали на жидкостном хроматографе «Agilent 1100 Series», оснащенном диодно-матричным детектором, масс-селективным детектором «Agilent

Таблица 1. Характеристики пестицидов [5, 6]

Характеристики	Раундап	Зенкор
Действующее вещество	глифосат (2-[(фосфонометил)-амино]-уксусная кислота)	метрибузин (4-амино-6-трет-бутил-3-метилино-1,2,4-триазинон-5)
Состав	500 г/л глифосата + 180 г/л поверхностно активного вещества	700 г/кг метрибузина
Растворимость в воде при 20 °С, мг/л	10500	1165
Период полураспада в почве, дни	12/49	19/11,5

Примечание. В числителе — полевой, в знаменателе — лабораторный.

LC/MSD SL 1956B» и детектором лазерного светорассеивания ELSD 2000ES.

Заряды на атомах молекул глифосата и метрибузина рассчитывали с помощью программы HyperChem 7.0 (Hypercube, Inc.) по методу PM3.

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

Гравиметрическим методом в условиях модельного лабораторного эксперимента (1 мес)

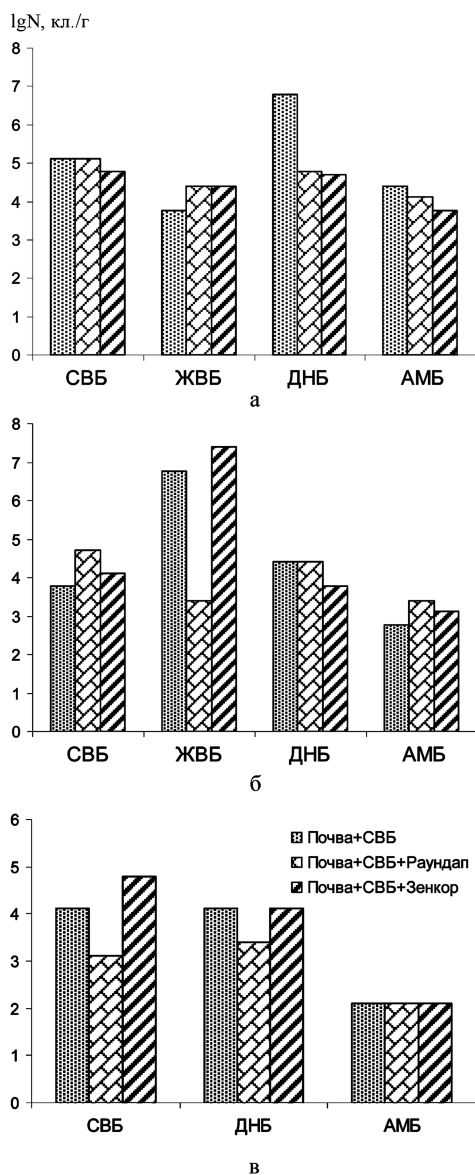


Рис.2. Динамика численности основных групп микробного коррозионного сообщества в ферросфере при биокоррозии стали Ст3пс, мес: а – 1; б – 3; в – 6.

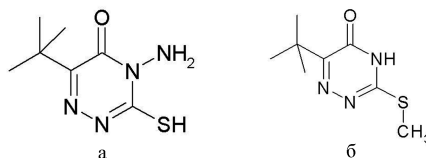


Рис.3. Продукты распада метрибузина: а – деметилированный тиол; б – деазотированный метрибузин.

установлено, что пестициды Раундап и Зенкор ускоряют в 2,9 и 2,3 раза соответственно процесс биокоррозии стали в почве, инокулированной коррозионным микробным сообществом. Такое действие пестицидов объясняется прежде всего их влиянием на численность агрессивных микроорганизмов – основного фактора биокоррозии (рис.2). Так, в опыте с пестицидами в ферросфере выявлено на порядок больше ЖВБ – основных спутников наиболее агрессивного компонента сообщества – сульфатовосстанавливающих бактерий, численность которых определена на уровне контроля. Количество ДНБ снижается на 2 порядка, АМБ – незначительно. Учитывая период полураспада действующих веществ пестицидов в почве (см. табл.1), можно предположить, что определенное влияние оказывают продукты распада пестицидов.

По результатам более длительного эксперимента (3 мес) в опыте с Раундапом установлено увеличение численности СВБ и АМБ на порядок и снижение численности ЖВБ на 3 порядка, а в опыте с Зенкором – увеличение численности ЖВБ на порядок при незначительном изменении СВБ, ДНБ и АМБ (рис.2, б).

Результаты хромато-масс-спектрометрии показали, что продукты распада метрибузина в почве отличаются от продуктов его распада, образующихся в условиях биокоррозии стали. Так, в почве с Зенкором обнаружено соединение с молекулярной массой 200, что соответствует тиольному производному, а также компонент с молекулярной массой 284, идентифицировать который не удалось. В условиях биокоррозии наряду с присутствующим неразложившимся метрибузином обнаружено соединение с молекулярной массой 199, что соответствует деазотированному производному (рис.3).

Результаты испытаний продолжительностью 6 мес. показали (рис.2, в), что в опыте с Раундапом численность СВБ и ДНБ в ферро-

Таблица 2. Показатели коррозии стали Ст3пс в среде П«В», инокулированной КМС

Вариант опыта	$K_m \cdot 10^2$, г/(М ² ч)	γ_m	Z_m , %
П«В» + КМС	2,95	–	–
П«В» + КМС + Раундап	0,49	6,02	83,4
П«В» + КМС + Зенкор	0,66	4,47	78,0

Таблица 3. Микробиологические показатели коррозии стали СтЗпс в среде П«В», инокулированной КМС (концентрация пестицида 1 г/л, 10 сут)

Вариант опыта	H ₂ S, мг/л	Суспензия, кл./мл			Биопленка, кл./мл		
		СВБ	ЖВБ	ДНБ	СВБ	ЖВБ	ДНБ
П«В» + КМС	126	2,5·10 ⁸	2,5·10 ⁵	2,5·10 ⁶	2,0·10 ⁷	6,0·10 ¹	1,3·10 ⁴
П«В» + КМС + Раундап	12	1,3·10 ⁶	1,2·10 ⁴	6,0·10 ⁶	2,5·10 ⁷	1,0·10 ⁴	1,3·10 ⁶
П«В» + КМС + Зенкор	28	2,5·10 ⁶	1,3·10 ⁴	2,5·10 ⁷	1,3·10 ⁴	1,0·10 ⁸	2,5·10 ⁴

сфере оказалась на порядок меньше, а в опыте с Зенкором численность СВБ на порядок больше, чем в контроле. По АМБ и ДНБ для Зенкора различий с контролем не зафиксировано. Согласно данным хромато-масс-спектрометрии, в почве, в которую вносили Зенкор, продукты распада практически не были обнаружены. В почве, инокулированной КМС, в которую был помещен металлический образец, найдены продукты с молекулярной массой 214 и 199, которые могут быть идентифицированы как метрибузин и деметилированный тиол (рис.3). Таким образом, на примере Зенкора установлено, что скорость разложения действующих веществ пестицидов в почве в условиях биокоррозии значительно снижается. Характер модификации молекул метрибузина в условиях биоиспытаний значительно отличается от его распада в отсутствие задействованных микроорганизмов.

По данным эксперимента продолжительностью 3 и 6 мес установлено снижение скорости биокоррозии стали, что обеспечило защитный эффект в опытах с Раундапом и Зенкором соответственно 31,0 и 31,5 % (3 мес.), 43,2 и 29,6 % (6 мес). Это объясняется образованием на поверхности образцов плотной сульфидной пленки продуктов коррозии.

Результаты исследования микробной коррозии стали в среде П«В», инокулированной КМС, представлены в табл.2 (концентрация пестицида 1 г/л, 240 ч). Гравиметрическим методом установлено, что пестициды Раундап и Зенкор при концентрации 1 г/л проявляют защитное действие 83,4 и 78,0 % соответственно. При этом поверхность образцов в опыте с Раундапом оставалась блестящей, без видимой сульфидной пленки, а в опыте с Зенкором — с видимыми продуктами коррозии.

Учитывая, что основной фактор биокоррозии микробиологический и на него влияют количество и активность агрессивных бактерий, исследовали численность СВБ и их спутников в суспензии и биопленке, сформированной на поверхности образца стали (табл.3).

Установлено, что Раундап и Зенкор угнетают развитие планктонных СВБ: их численность уменьшается на два порядка по сравнению с

контролем. Это приводит к уменьшению агрессивности коррозионной среды, показателем чего является концентрация биогенного сероводорода, которая снижается в 10,5 и 4,5 раз для Раундапа и Зенкора соответственно. Численность спутников СВБ в суспензии также изменяется: ЖВБ уменьшается на порядок, а ДНБ незначительно увеличивается для Раундапа и на один порядок для Зенкора.

Пестициды также влияют на формирование биопленки. Биопленка, сформированная в присутствии Раундапа в коррозионной среде, отличается от биопленки, сформированной без пестицидов, по численности ЖВБ (больше на три порядка) и ДНБ (больше на 2 порядка). Зенкор способствует формированию биопленки, в которой численность СВБ 3 порядка меньше, ЖВБ на 7 порядков больше, а ДНБ на уровне контроля. Полученные результаты объясняются действием пестицидов на рост бактерий коррозионного микробного сообщества и их способностью к адсорбции на поверхности металла (табл.4). Нами установлено слабое биоцидное действие Раундапа на СВБ и ДНБ. Зенкор незначительно влияет только на развитие ДНБ, а ЖВБ оказались резистентны к исследованным пестицидам.

Полученные результаты позволяют заключить, что Раундап снижает активность СВБ, что и обеспечивает его защитное действие. Ингибирующие свойства Зенкора можно объяснить способностью молекул метрибузина адсорбироваться на отрицательно заряженной в сероводородсодержащей среде поверхности стали. При этом центрами адсорбции могут быть поло-

Таблица 4. Чувствительность коррозионно агрессивных бактерий к Раундапу и Зенкору при концентрации пестицидов 0,1, 0,2 и 2,0 %

Пестицид	Диаметр зоны угнетения роста накопительной культуры, мм		
	0,1 %	0,2 %	2,0 %
Раундап	10/11	15/15	15/15
Зенкор	нет	нет/10	нет/15

Примечание. В числителе — СВБ, в знаменателе — ДНБ.

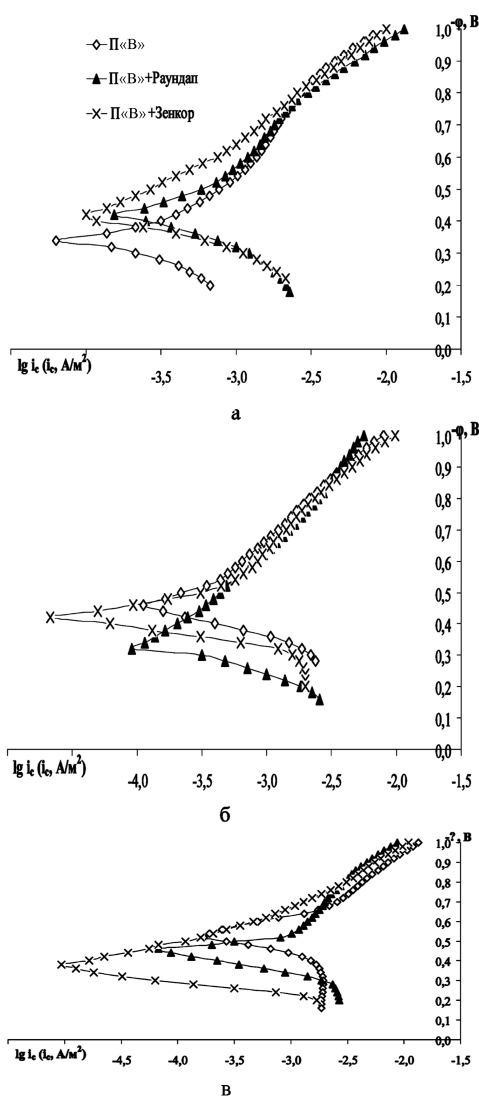


Рис.4. Поляризационные кривые: а – сталь СтЗпс в среде П«В»; б – сталь СтЗпс в среде П«В», иннокулированной КМС; в – сталь 45 в среде П«В», иннокулированной КМС.

жительно заряженные атомы азота гетероцикла ($q = 0,061$) и аминогруппы ($q = 0,0032$).

Влияние пестицидов на коррозионное поведение стали исследовано также электрохимическим методом (табл.5, рис.4). Пестициды смещают стационарный потенциал стали СтЗпс в среде П«В» в катодную область на 75–80 мВ и изменяют параметры коррозионного процесса: b_a снижается, b_k снижается для Раундапа и увеличивается для Зенкора. При этом Раундап ускоряет электрохимическую коррозию в 1,3 раза, а Зенкор проявляет защитный эффект (18 %).

В иннокулированной СВБ среде П«В» стационарный потенциал стали СтЗпс смещается в катодную область на 100 мВ. Введение пестицидов смещает ϕ_c в анодную область на 105 и 20 мВ соответственно для Раундапа и Зенкора. При этом Раундап практически не влияет на торможение биоэлектрохимической коррозии, а Зенкор проявляет защитное действие (69,2 %), что согласуется с гравиметрическими данными.

Зенкор и Раундап тормозят также коррозию стали 45 в среде с бактериальной сульфатредукцией. При этом наблюдается смещение стационарного потенциала в анодную область на 110 и 185 мВ для Раундапа и Зенкора соответственно и изменение параметров сопряженных электродных процессов (b_k и b_a). Защитный эффект Зенкора на 20,5 % выше, что согласуется с данными для стали СтЗпс.

Таким образом, выявлен защитный эффект пестицидов Раундап и Зенкор при биокоррозии стали в жидкой нейтральной среде. Перспективным является Раундап, увеличение концентрации которого до 2 г/л обеспечивает защиту стали СтЗпс в среде с бактериальной сульфатредукцией до 92,0 %, что, учитывая масштабы производства глифосата,

Таблица 5. Электрохимические показатели коррозии стали в среде П«В»

Среда	$-\phi_c$, В	i_c , А/м ²	b_k	b_a	γ_c	Z_c , %
Сталь СтЗПС						
П«В»	0,330	0,143	0,224	0,140	–	–
П«В» + Раундап	0,410	0,186	0,179	0,120	0,77	–
П«В» + Зенкор	0,405	0,117	0,250	0,09	1,22	18,0
П«В» + КСМ	0,430	0,130	0,217	0,100	–	–
П«В» + КСМ + Раундап	0,325	0,133	0,302	0,116	0,98	–
П«В» + КСМ + Зенкор	0,410	0,040	0,100	0,060	3,25	69,2
Сталь 45						
П«В» + КСМ	0,540	0,166	0,111	0,130	–	–
П«В» + КСМ + Раундап	0,430	0,045	0,120	0,092	3,69	72,9
П«В» + КСМ + Зенкор	0,355	0,011	0,143	0,622	15,09	93,4

может использоваться для борьбы с биокоррозией стали.

Список литературы

1. Агроекологічна оцінка мінеральних добрив та пестицидів / За ред. В.П.Патики. — Київ : Основа, 2005. — 300 с.
2. Смикун Н.В. Розвиток корозійно небезпечної мікрофлори ґрунту під впливом деяких пестицидів // Мікробіол. журн. — 2008. — Т. 70, № 6. — С. 71–81.
3. Смикун Н.В., Третьяк А.П., Курмакова И.Н. Антикоррозионное действие некоторых пестицидов в условиях почвенной коррозии // Там же. — 2001. — Т. 63, № 4. — С. 85–90.
4. Курмакова И.Н., Приходько С.В., Демченко Н.Р., Третьяк О.П. Биоразрушение малоуглеродистой стали в присутствии 2,4-Д // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2008. — № 4. — С. 43–47.
5. <http://rupest.ru/ppdb/glyphosate.html>
6. <http://rupest.ru/ppdb/metribuzin.html>
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.

Поступила в редакцию 05.07.11

The Influence of Raundap and Zenkor Pesticides on Steel Biocorrosion

**Bondar E.S.¹, Tkachenko S.V.¹,
Makey A.P.¹, Syza O.I.²**

¹ Chernigov National Pedagogical University

² Chernigov State Technological University

The influence of Raundap and Zenkor pesticides on mild steel biocorrosion process in soil and water-salt medium with bacterial sulphate reduction under model laboratory experiment conditions is investigated. It is established that pesticides stimulating action on steel corrosion initial velocity in soil inoculated by corrosion active microorganisms and corrosion velocity as the result of corrosion products formation on metal surface. It is displayed that pesticides decomposition products in conditions of steel biocorrosion in soil are different from the products of pesticides natural decomposition. The pesticides protective effect of 78,0–83,4 % by 1 g/l pesticides concentration appears in water-salt medium with bacterial sulphate reduction.

Key words: pesticides, biocorrosion, low-carbon steel.

Received July 5, 2011