

БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА ИНГИБИТОРОВ АМДОР ИК-7 И АМДОР ИК-10 СЕРОВОДОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ

© 2012 В. И. Вигдорович¹, К. О. Стрельникова¹, Т. Н. Назина²

¹ Тамбовский государственный технический университет, Советская 106, 392000 Тамбов, Россия

² Институт микробиологии им. С. Н. Виноградского РАН, пр-т 60-летия Октября 7/2, 117312 Москва, Россия

Поступила в редакцию 04.03.2012 г.

Аннотация. Исследованы бактерицидные свойства ряда композиций серии «АМДОР» — эффективных ингибиторов сероводородной и углекислотной коррозии стали, по отношению к сульфатредуцирующим бактериям (СРБ). Оценивали влияние композиций на численность бактериальных клеток и образование сероводорода в питательной среде. Показано, что композиции АМДОР ИК-7 и АМДОР ИК-10 оказывали бактерицидный эффект на СРБ. В зависимости от концентрации (максимально 100 мг/л) и природы композиций численность жизнеспособных бактериальных клеток снижалась на 80–90 %, что коррелировало со снижением образования сероводорода на 80 %.

Ключевые слова: ингибиторы серии «АМДОР», бактерициды, численность сульфатредуцирующих бактерий, сероводород.

ВВЕДЕНИЕ

Основные способы защиты конструкционных материалов и сооружений от биологической коррозии могут быть реализованы на этапах проектирования и строительства объектов посредством выбора устойчивых материалов, а также в процессе их эксплуатации, при введении в материал или коррозионную среду ингибиторов и бактерицидов, замедляющих или полностью подавляющих рост бактерий [1, 2]. С этой целью используют хлорированные фенолы [3], обладающие широким спектром действия на бактерии и грибы. Однако из-за высокой токсичности их применение ограничено. Успешно используются четвертичные соли аммония, которые рекомендуется вводить в коррозионную среду совместно с солями меди [4, 5]. Кроме того, в качестве биоцидов предложены ацилированные алкандиены, олеаты, бутираты, капроаты, диметилбензолсульфонаты, а также соединения, содержащие бор, мышьяк, олово, ртуть [3].

Ингибиторы микробной коррозии по механизму действия могут быть условно разделены на три группы [6]. К первой группе относятся бензоаты, производные тиомочевины, амины и высокомолекулярные полиэтиленалкиловые эфиры, которые

являются эффективными ингибиторами коррозии в стерильной среде (без бактерий). Они слабо влияют на скорость биокоррозии или даже стимулируют ее. Во вторую группу входят азотсодержащие гетероциклические соединения и их комбинации с солями металлов, образующие комплексные соединения, характеризующиеся высокими защитными свойствами, как в стерильной среде, так и в среде с сульфатредуцирующими бактериями (СРБ, Z до 95 %). К третьей группе относятся катионоактивные азотсодержащие ПАВ или их комбинации с солями тяжелых металлов и галогенид-ионов. Эти вещества почти полностью подавляют коррозию стали, обусловленную активностью сульфатредуцирующих бактерий, и считаются наиболее эффективными ингибиторами анаэробной микробной коррозии. Азотсодержащие ПАВ катионного типа, адсорбируясь на поверхности металла, тормозят реакцию восстановления водорода (РВВ) и таким образом ингибируют действие СРБ как катодных деполяризаторов [7, 8].

Целью настоящей работы явилось изучение бактерицидных свойств АМДОР ИК-7 и АМДОР ИК-10 — эффективных ингибиторов сероводородной и углекислотной коррозии стали, по отношению к сульфатредуцирующим бактериям.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Бактерицидные свойства композиций АМДОР ИК-7 и АМДОР ИК-10 по отношению к сульфатредуцирующим бактериям изучали в среде следующего состава, г/л: NH_4Cl — 1,0; K_2HPO_4 — 0,5; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 2,0; CaSO_4 — 1,0; лактат Са — 2,6. В работе использовали накопительную культуру СРБ, в которой доминировали бактерии рода *Desulfomicrobium*, полученную в Институте микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН. Продолжительность экспериментов составляла 168 часов. Бактерии инкубировали при температуре 32 °С в присутствии и в отсутствие ингибиторов и ежедневно определяли численность микроорганизмов и концентрацию биогенного сероводорода в культуральной среде.

Для подсчета СРБ использовали камеру Горяева и микроскоп Motic DM 111. Количество клеток в 1 мл исходной суспензии вычисляли по формуле:

$$M = \frac{a \cdot 1000}{h \cdot s} \times n,$$

где M — число клеток в 1 мл суспензии, a — среднее число клеток в квадрате сетки, h — глубина камеры в мм, S — площадь квадрата сетки в мм^2 , n — разведение исходной суспензии.

Коэффициент подавления числа клеток СРБ исследуемыми композициями, рассчитывали из соотношения:

$$N = \frac{n_0 - n_{\text{инг}}}{n_0} \cdot 100\%,$$

где n_0 и $n_{\text{инг}}$ — численность микроорганизмов соответственно в отсутствие и в присутствии ингибитора при прочих постоянных условиях.

Эффективность действия ингибиторов определяли из величины степени подавления ими жизнедеятельности микроорганизмов:

$$S = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \cdot 100\%,$$

где C_0 и C_i — концентрация биогенного сероводорода соответственно в отсутствие и в присутствии ингибитора.

Ингибитор АМДОР ИК-7 представляет собой 10 %-ый раствор высших аминов C_{10} — C_{16} в смеси апротонных растворителей и АМДОР ИК-10 — смесь имидазолинов и амидоаминов, полученных при взаимодействии полиэтиленполиамина и олеиновой кислоты. Ингибиторы вносили в среду в концентрации 25 и 100 мг/л, что соответствует технологическим требованиям. Концентрацию сероводорода определяли методом йодометрического титрования. Исследования проводили при комнатной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В отсутствие ингибиторов наблюдается активный рост сульфатредуцирующих бактерий в среде с лактатом кальция, выражающийся в увеличении численности бактерий и переходе в экспоненциальную фазу роста уже на первые сутки (рис. 1, кривая 1). Внесение в среду композиции АМДОР ИК-7 в концентрации 25 мг/л в первые сутки приводило к стимуляции роста бактерий, на 3-и сутки наблюдали максимум подавления численности СРБ (порядка 40 %), что отражает систематический нисходящий участок в координатах N , τ на рис. 2 а (кривая 1). Повышение концентрации АМДОР ИК-7 до 100 мг/л сопровождается подавлением жизнедеятельности СРБ, утратой способности к делению, хотя клетки сохраняют жизнеспособность. Величина коэффициента подавления численности бактериальных клеток $N [N = f(\tau)]$ возрастает до 75–80 %, и не

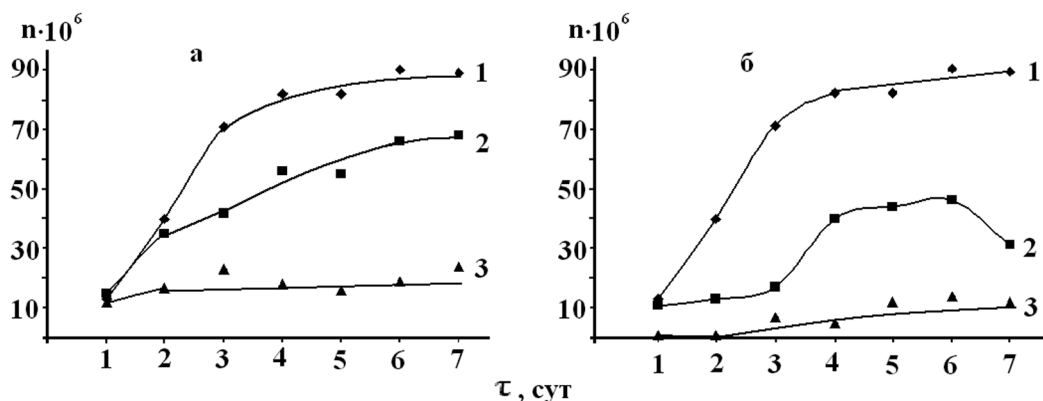


Рис. 1. Численность клеток СРБ ($n \times 10^6$ кл/мл) в питательной среде с лактатом кальция в динамике в отсутствие (1) и в присутствии композиций АМДОР ИК-7 (а) и АМДОР ИК-10 (б) в концентрации 25 мг/л (2) и 100 мг/л (3)

меняется на протяжении всего эксперимента (рис. 2 а, кривая 2).

В случае введения композиции АМДОР ИК-10 в концентрации 25 мг/л наблюдается задержка роста СРБ, но способность клеток к делению сохраняется (рис. 1 б, кривая 2). Функция в координатах N, τ носит более сложный характер, чем при использовании АМДОР ИК-7, ее вид свидетельствовал о том, что указанной концентрации ингибитора недостаточно для стойкого подавления роста бактерий (рис. 1 б и 2 б).

Увеличение концентрации АМДОР ИК-10 до 100 мг/л приводит к подавлению роста бактерий, возрастанию коэффициента подавления N численности бактериальных клеток почти до 100 % (2-е сутки), хотя жизнеспособные клетки при этом сохранялись, что свидетельствует о бактерицидном характере используемой композиции (рис. 2 б, кривая 2).

Сероводород является основным продуктом жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий и обуславливает их участие в процессах кор-

розии. Изменение скорости накопления биогенного сероводорода в среде может быть следствием снижения численности бактериальных клеток, либо снижением их функциональной активности и способности продуцировать H_2S .

Результаты определения образования сероводорода накопительной культурой СРБ в питательной среде с лактатом кальция в отсутствие и в присутствии композиций АМДОР ИК-7 и АМДОР ИК-10 приведены на рис. 3 а, б. В течение двух суток после внесения в среду исследуемые композиции практически не влияют на образование сероводорода. Однако затем наблюдается снижение прироста сероводорода в среде по сравнению с контролем без композиций, которое было максимальным в присутствии АМДОР ИК-7 и АМДОР ИК-10, внесенных в концентрации 100 мг/л.

Полученные результаты (рис. 2 и 3) дают основание полагать, что обе композиции подавляют как деление клеток СРБ, так и образование ими сероводорода.

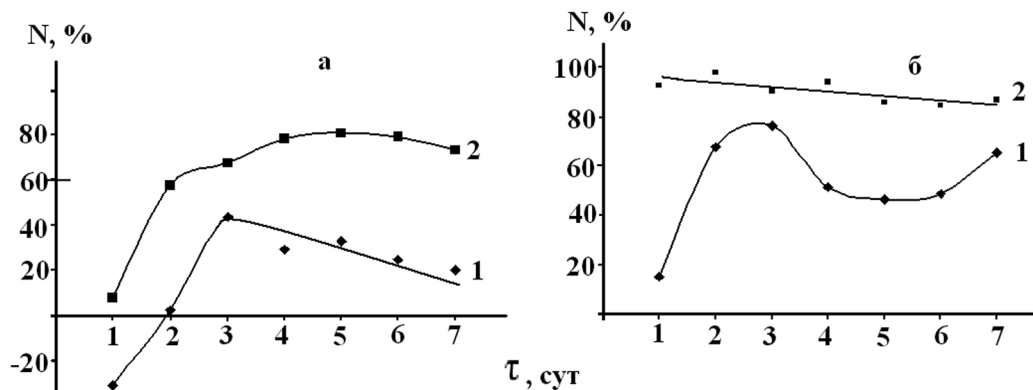


Рис. 2. Величина коэффициента подавления численности N (%) бактериальных клеток в питательной среде с лактатом кальция при внесении АМДОР ИК-7 (а) и АМДОР ИК-10 (б) в концентрации 25 мг/л (1) и 100 мг/л (2)

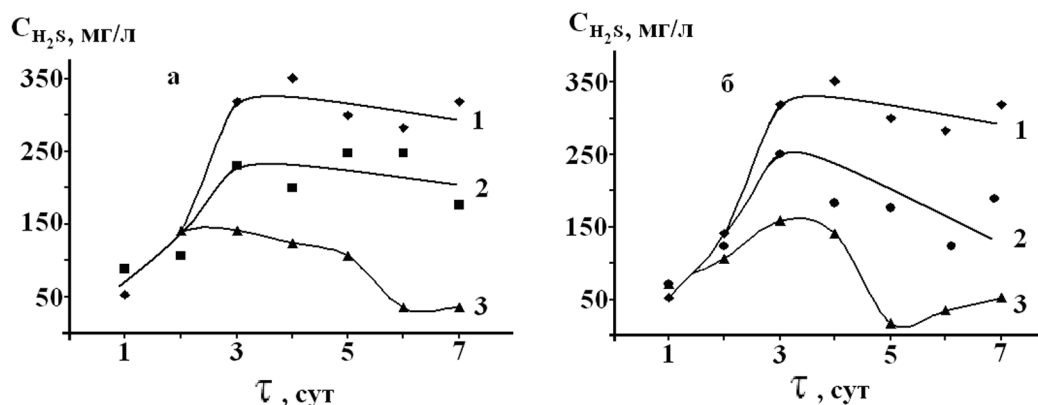


Рис. 3. Образование сероводорода накопительной культурой СРБ в питательной среде с лактатом кальция в отсутствие (1) и в присутствии композиций АМДОР ИК-7 (а) и АМДОР ИК-10 (б) в концентрации 25 мг/л (2) и 100 мг/л (3)

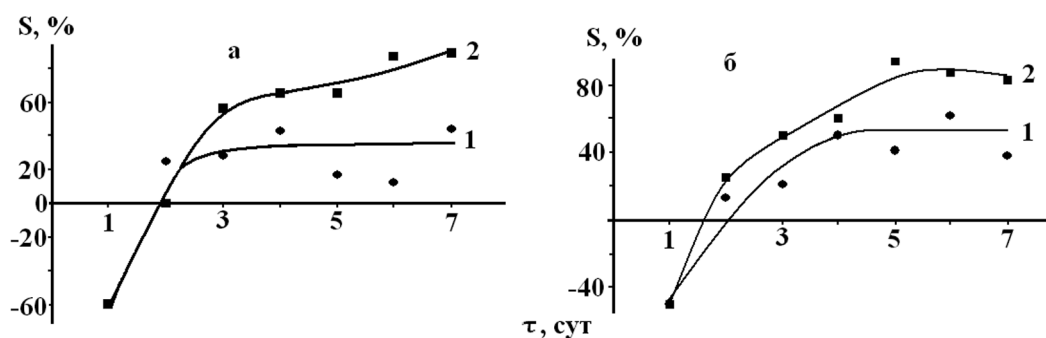


Рис. 4. Степень подавления жизнедеятельности бактерий в среде в присутствии АМДОР ИК-7 (а) и АМДОР ИК-10 (б) в концентрации 25 мг/л (1) и 100 мг/л (2)

Величина степени подавления жизнедеятельности СРБ композициями (по снижению накопления H_2S) нашла отражение на рис. 4. Из рисунка видно, что уже на третьи сутки после внесения композиций увеличивается степень подавления жизнедеятельности СРБ (S , %), которая повышается с возрастанием концентрации композиций с 25 до 100 мг/л среды, достигая максимального значения порядка 80 % в присутствии АМДОР ИК-10.

ВЫВОДЫ

1. Композиции АМДОР ИК-7 и АМДОР ИК-10 обладают бактерицидным действием по отношению к накопительной культуре, содержащей сульфатредуцирующие бактерии рода *Desulfomicrobium*.

2. Внесение в среду композиций АМДОР ИК-7 и АМДОР ИК-10 в концентрации 100 мг/л приводит к подавлению роста численности клеток СРБ на 80—90 % и снижению продукции сероводорода на 80 %.

Работа выполнена при поддержке Миннауки РФ (грант НШ-1189.2012.4)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасименко А. А. // Практика противокоррозионной защиты. 2001. № 2 (20). С. 35—36.
2. Камаева С. С. Биокоррозионная активность грунта как фактор стресс-коррозии магистральных трубопроводов. М.: ИРЦ. Газпром, 1996. 72 с.
3. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е. Ингибирование сероводородной и углекислотной коррозии металлов. Универсализм ингибиторов М.: КАРТЭК, 2011. 244 с.
4. Литвиненко С. Н. Физиологически-активные вещества. Киев: Наукова думка, 1974. С. 122—224.
5. Литвиненко С. Н. Биологическое поражение нефти и нефтепродуктов и их защита при транспортировке и хранении. М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1970. 51 с.
6. Козлова И. А., Контева Ж. П., Пуриш М. И. // Практика противокоррозионной защиты. 1999. № 13. С. 21—27.
7. Вигдорович В. И., Синютин С. Е., Кривенцева Е. Н. и др. // Химия и химическая технология. 2002. Т. 45. № 3. С. 46—50.
8. Вигдорович В. И., Синютин С. Е., Цыганкова Л. Е. и др. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 3. С. 282—294.

Вигдорович Владимир Ильич — д.х.н., профессор кафедры «Химия наноматериалов», Тамбовский государственный технический университет; e-mail: vits21@mail.ru

Стрельникова Кристина Олеговна — аспирант кафедры «Химия наноматериалов», Тамбовский государственный технический университет; e-mail: vits21@mail.ru

Назина Тамара Николаевна — д.б.н., ведущий научный сотрудник, Институт микробиологии им. С. Н. Виноградского РАН

Vigdorovich Vladimir I. — grand PhD (Chem.), professor of «Chemistry of nanomaterials» chair, Tambov State Technical University; e-mail: vits21@mail.ru

Strelnikova Kristina O. — postgraduate student of «Chemistry of nanomaterials» chair, Tambov State Technical University

Nazina Tamara N. — grand PhD (Biol.), lead scientist of the Petroleum Microbiology laboratory, Winogradsky Institute of Microbiology, RAS; e-mail: nazina@inmi.host.ru