

УДК 620.193.81

БАКТЕРИАЛЬНАЯ КОРРОЗИЯ ЦИНКА И ЕЕ АКТИВАЦИЯ ИОНОЛОМ

© 2011 г.

Д.В. Белов, А.А. Калинина, М.В. Челнокова, Т.Н. Соколова,
В.Р. Карташов

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

777aleksa777_87@mail.ru

Поступила в редакцию 03.12.2010

Установлено, что ионол, адсорбированный на поверхности цинка, активирует его бактериальную коррозию. Показано, что активирующая роль связана с протеканием на поверхности цинка химических процессов, в которые вовлекаются, с одной стороны, фенольные соединения, с другой – супероксидный анион-радикал, образующийся в процессе жизнедеятельности микроорганизмов.

Ключевые слова: супероксидный анион-радикал, биокоррозия, цинк.

Ранее в ходе исследований коррозии металлов при воздействии микроскопических грибов было сделано предположение об участии в начальной стадии процесса супероксидного анион-радикала $O_2^{\cdot-}$, выделяемого в окружающую среду микроорганизмами в процессе их жизнедеятельности [1–3]. Подтверждением иницирующей роли $O_2^{\cdot-}$ явились результаты по усилению коррозии цинка при адсорбции на его поверхности 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенола (ионола) [4]. В продолжение этих исследований в настоящей работе изучается возможность участия $O_2^{\cdot-}$ в иницировании бактериальной коррозии цинка и ее активации ионолом.

В качестве тест-культур использовали мутейные штаммы бактерий: *Echerichia coli* 321-5, *Proteus vulgaris* 1212, *Pseudomonas aeruginosa* 969₁, *Staphylococcus aureus* 956, *Staphylococcus epidermidis* 1061 (Всероссийская коллекция микроорганизмов, г. Пушкино Московской области).

Подготовку поверхности образцов цинка осуществляли по ГОСТ 9.905-82 [5]. Адсорбция ионола (ACROS ORGANICS, США) на поверхность металла проводилась путем выдерживания образца в гексановом растворе фенольного соединения (0.01 М) в течение 12 часов. После испарения растворителя с поверхности образца его помещали на мясо-пептонный агар (в чашки Петри), предварительно засеянный суспензией суточных культур, выращенных в пробирках на скошенном агаре. Затем образец переносили в суховоздушный термостат для культивирования бактерий при температуре $37 \pm 2^\circ\text{C}$ и влажности воздуха 90%.

Анализ продуктов бактериального окисления ионола осуществляли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах *Silufol* UV 254 фирмы «Kavalier» (Чехословакия) (элю-

ент: гексан – диэтиловый эфир в соотношении 9.5:0.5) и методом ГЖХ (хроматограф *Kristall-4000* с плазменно-ионизационным детектором) при следующих условиях: длина капиллярной колонки 30 м; сорбент – неподвижная жидкая фаза (метилсиликоновый эластомер SE-30); температурный режим – программирование температуры колонки от 160 до 220°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$; температура испарителя – 280°C , детектора – $280\text{--}250^\circ\text{C}$; расход газа-носителя азота – $60\text{ см}^3/\text{мин}$; расход водорода $30\text{ см}^3/\text{мин}$; расход воздуха $300\text{ см}^3/\text{мин}$; объем пробы составлял 1–5 мкл.

Анализ коррозионной активности исследованных бактерий по отношению к цинку выявил общие с микромицетной коррозией физико-химические закономерности, главной из которых является появление на ранних стадиях экспозиции (12–48 часов) жидкой фазы (экссудата), которая формируется на отдельных участках поверхности металла. Методами микрохимического анализа, описанными в работах [1–3], установлено, что жидкая фаза содержит ионы OH^- , K^+ , Na^+ , а также пероксид водорода. Основность экссудата в течение первых 3–7 суток увеличивается со значения $\text{pH} \approx 7.5$ до $\text{pH} \approx 11$ в конце этого периода. С течением времени экссудат через стадию гелеобразования переходит в твердое состояние. Анализ химического состава кристаллоподобной фазы, собранной механически с поверхности цинка через 60 суток с начала экспозиции, показал наличие в ней преимущественно ZnO . Кроме того, методами, описанными в работе [6], обнаружены органические кислоты. На рис. 1а и 2а представлено характерное состояние поверхности цинка под воздействием *Pseudomonas aeruginosa* 969₁ через 7 и 60 суток с начала экспозиции соответственно.

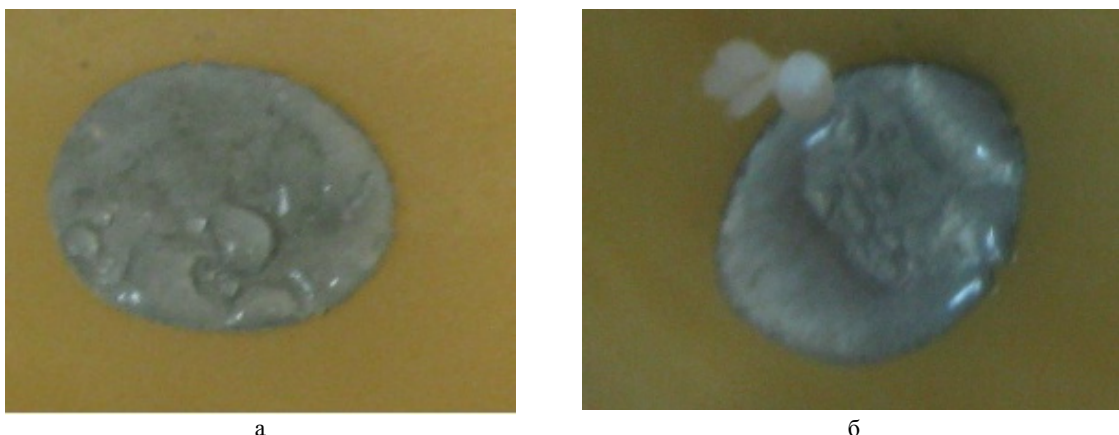


Рис. 1. Внешний вид поверхности цинка: а – под воздействием *Pseudomonas aeruginosa* 969₁ через 7 суток с начала экспозиции, pH ≈ 11; б – под воздействием *Pseudomonas aeruginosa* 969₁ через 7 суток с начала экспозиции с адсорбированным ионолом

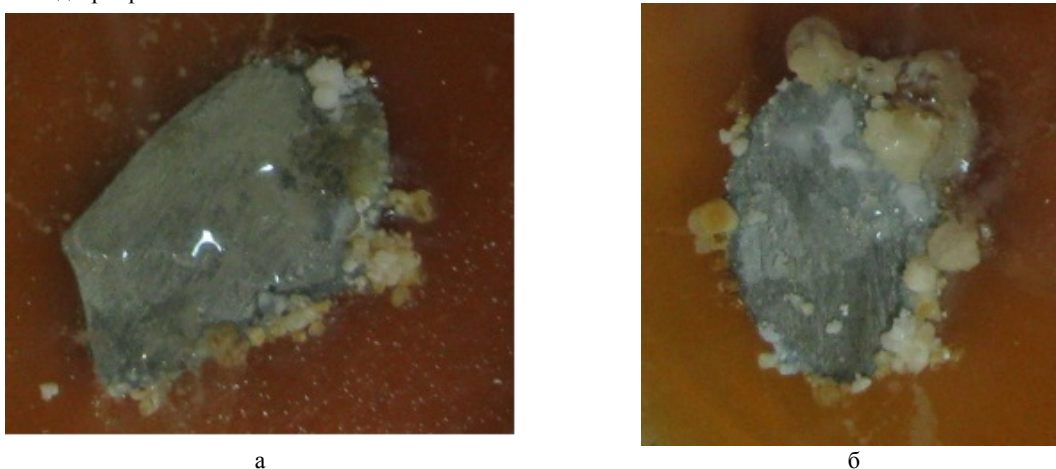
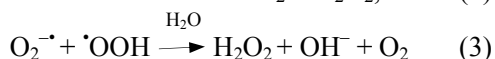
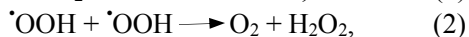


Рис. 2. Внешний вид образца цинка под воздействием *Pseudomonas aeruginosa* 969₁ через 60 суток с начала экспозиции (а) и при тех же условиях с адсорбированным ионолом (б)

Химический состав жидкой фазы на поверхности цинка, которая формируется в начальный период, дает основание считать, что инициирование коррозии вызвано участием в процессе супероксидного анион-радикала $O_2^{\cdot-}$, образующегося при жизнедеятельности бактерий [7]. Известно, что в среде, содержащей воду, $O_2^{\cdot-}$ существует в виде равновесной системы (1) [8], компоненты которой в результате очень быстрых реакций (2), (3) превращаются в H_2O_2 и OH^- :



Образующиеся в реакциях (2), (3) OH^- и H_2O_2 , видимо, и выполняют роль главных деструкторов в начальной стадии, согласно схеме, предложенной в [1, 3]. Следует отметить, что возможное деструктивное воздействие H_2O_2 на металлы при бактериальной коррозии отмечалось в работе [9]. На поздних стадиях процесса основную роль деструкторов, по-видимому, играют органические кислоты.

Фенольные соединения с высокими скоростями (10^3 – 10^5 л/моль·сек) взаимодействуют как с $O_2^{\cdot-}$, так и радикалом $\cdot OOH$ [8]. Исходя из этих данных, можно полагать, что фенольные соединения могут оказывать существенное влияние на коррозионный процесс, если он инициируется равновесной системой (1). Возможное влияние фенольных соединений на бактериальную коррозию цинка было исследовано нами при использовании в качестве субстрата ионола (I).

Выбор данного соединения для этих целей обусловлен тем, что продукты его взаимодействия с различными окислительными системами, в том числе и с радикалами, хорошо изучены [10, 11].

Для исследуемых бактерий, за исключением *Echerichia coli* 321-5, действительно наблюдалось более интенсивное образование экссудата, когда на поверхности цинка был адсорбирован ионол (рис. 1б).

Более того, и в целом коррозионные повреждения поверхности цинка при длительной экспозиции (60 суток) существеннее, чем на кон-

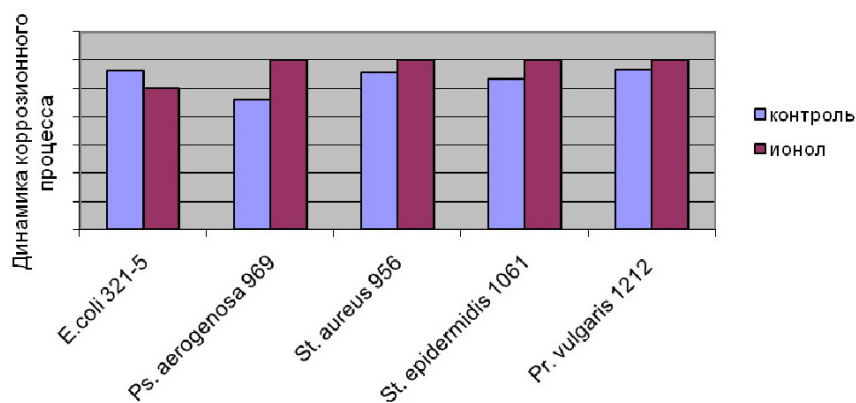
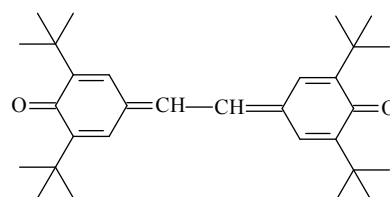
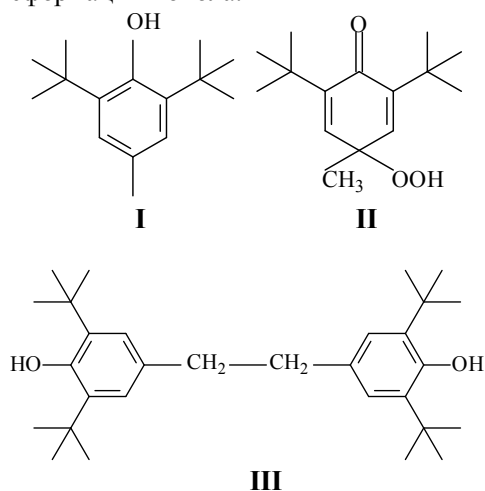


Рис. 3. Гистограмма динамики коррозии цинка под воздействием бактерий через 60 суток с начала экспозиции

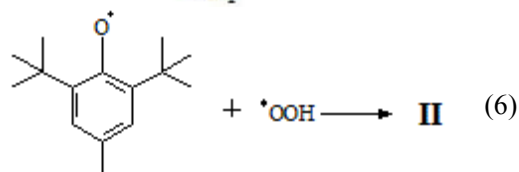
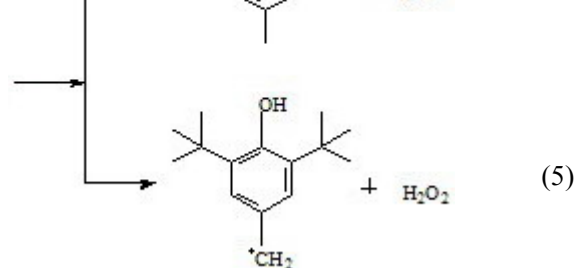
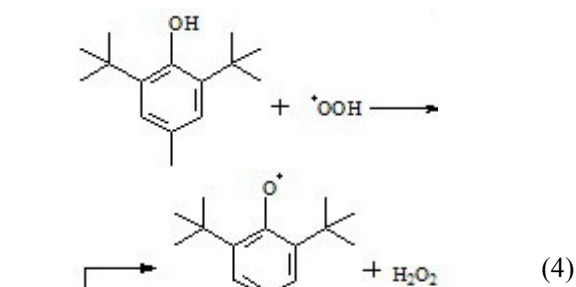
трольных образцах при отсутствии на поверхности ионола (рис. 2б, 3). На рис. 3 представлена динамика бактериальной коррозии в сравнении с контрольным образцом, не обработанным ионолом [1, 2].

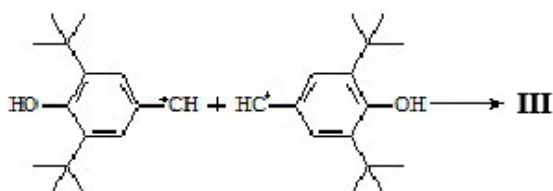
Для определения возможной схемы влияния ионола на коррозию цинка нами исследована бактериальная трансформация ионола под действием *Pseudomonas aeruginosa 969*. Бактериальную культуру выращивали в течение 24 часов на минеральной среде, содержащей K_2HPO_4 (7 г), KH_2PO_4 (3 г), $MgSO_4$ (0.1 г), $(NH_4)_2SO_4$ (1 г), глюкозу (1 г), воду дистиллированную (1 л). Спустя 24 часа в опытные колбы с реакционной смесью вносили в виде порошка 17 мг/мл ионола. Через 27 суток инкубирования образовавшиеся метаболиты экстрагировали гексаном. Методом ТСХ И ГЖХ с использованием веществ-свидетелей, полученных встречным синтезом [12, 13], в бактериальном экстракте были идентифицированы, кроме ионола **I**, соединения **II–IV**. В контрольном опыте в отсутствие культуры *Pseudomonas aeruginosa 969* ионол химических превращений не претерпевал. Продолжительность эксперимента определялась появлением в исследуемой системе желтой окраски, обусловленной накоплением продуктов биотрансформации ионола.



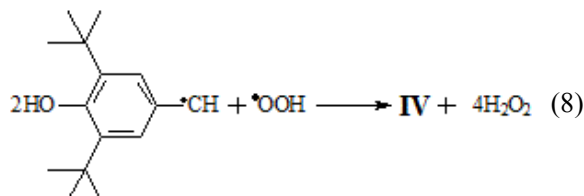
IV

Исходя из данных по взаимодействию равновесной системы $O_2^- \cdot$ и $\cdot OOH$ с фенольными соединениями [9, 11], активацию бактериальной коррозии цинка ионолом и образование продуктов биотрансформации **II–IV** можно объяснить следующим образом. Обычно реакционноспособные радикалы взаимодействуют с фенолами путем отрыва атома водорода от гидроксильной группы [8, 11]. Однако гидроксильная группа в ионоле сильно экранирована, поэтому взаимодействие гидропероксидного радикала с ионолом может проходить по двум направлениям (4), (5) с последующими реакциями (6)–(8):

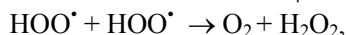
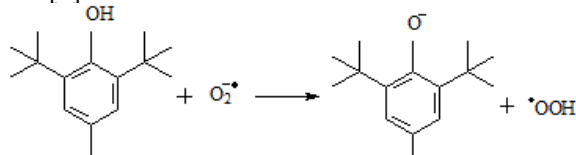




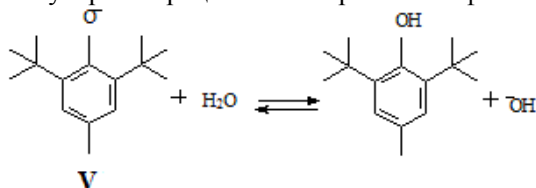
Фенольное соединение **III** далее быстро превращается в устойчивый хинон **IV** с дополнительным образованием коррозионно-активного соединения H_2O_2 по реакции:



При взаимодействии $O_2^{\cdot-}$ с одноосновными фенолами происходит перенос протона гидроксильной группы на супероксидный анион-радикал [8]:



фенольный анион **V** подвергается далее гидролизу с регенерацией некоторой части фенола



Эти превращения могут проходить до тех пор, пока pH экссудата не достигнет значения, при котором равновесие будет полностью сдвинуто влево. В дальнейшем фенолятный анион под действием $O_2^{\cdot-}$, H_2O_2 и кислорода воздуха подвергается окислительному разложению [10, 11].

Из проведенного рассмотрения следует, что активация биокоррозии ионолом обусловлена воздействием на металл таких же деструкторов (OH^{\cdot} , H_2O_2), что и в процессе на чистой поверхности цинка. Но в последнем случае они образуются в результате взаимодействия компонентов равновесной смеси (HO_2^{\cdot} , $O_2^{\cdot-}$), концентрация которых очень мала. При наличии нанесенного ионола они могут также реагировать с фенольным адсорбатом, присутствующим на поверхности металла в значительных количествах. Очевидно, в этом случае возможно дополнительное образование деструкторов, способных вызвать существенное усиление коррозионных процессов, особенно на начальном этапе.

Вовлечение ионола в коррозионный процесс подтверждено обнаружением методами ГЖХ и ЖХ в массе продуктов, собранных с поверхности цинка, обработанного ионолом, соединений **II–IV**.

Отсутствие активирующего действия ионола на коррозию цинка под действием *Echerichia coli* 321-5, вероятно, связано с особенностью функционирования этой культуры на поверхности цинка с адсорбированным ионолом. Известно, что физико-химические процессы на поверхности начинаются с адгезии на ней микроорганизма. На адгезию влияют многие факторы, такие как структура клеточной поверхности, заряд, подвижность клеток и ряд других, а также физико-химическое состояние и структура поверхности металла. Вероятно, поверхность цинка с адсорбированным ионолом для *Echerichia coli* 321-5 менее благоприятна для адгезии и функционирования, чем поверхность чистого металла.

Список литературы

1. Белов Д.В., Соколова Т.Н., Смирнов В.Ф. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 9. С. 36–41.
2. Белов Д.В., Соколова Т.Н., Карташов, В.Р. и др. // Известия ВУЗов. Сер. Химия и химическая технология. 2007. Т. 50. № 6. С. 60–62.
3. Смирнов В.Ф., Белов Д.В., Соколова Т.Н. // Прикладная биохимия и микробиология. 2008. Т. 44. № 2. С. 213–218.
4. Белов Д.В., Челнокова М.В., Соколова Т.Н. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 11. С. 43–48.
5. ГОСТ 9.905-82 ЕСЗКС. Методы коррозионных испытаний. Общие требования М.: Стандарт, 1999. 6 с.
6. Белов Д.В. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Н. Новгород: НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 2007. 24 с.
7. Auchere F., Rusnak F. // J. Biol. Inorg. Chem. 2002. V. 7. P. 664–667.
8. Bielski B.H.J., Cabelli D.E., Arudi R.L., Ross A.B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. P. 1041–1100.
9. Busalmen J.P., Vazquez M., de Sanchez S.R. // Electrochimica Acta. 2002. V. 47. P. 1857–1865.
10. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно замещенные фенолы. М.: Химия, 1972. 339 с.
11. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. М.: Наука, 1988. 247 с.
12. Clinton D.C., Norris G. N., Flanagan H.R. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 77. P. 1783–1785.
13. Clinton D.C. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 2758–2759.

BACTERIAL CORROSION OF ZINC AND ITS ACTIVATION WITH IONOL

D.V. Belov, A.A. Kalinina, M.V. Chelnokova, T.N. Sokolova, V.R. Kartashov

We have found that ionol adsorbed on the surface of zinc activates bacterial corrosion. Its activation role is shown to be due to chemical processes on the zinc surface involving phenolic compounds as well as superoxide anion radical formed in the process of microbial activity.

Keywords: superoxide anion radical, biocorrosion, zinc.