

5. Rondestvedt C. S. Arylation of Unsaturated Systems by Free Radicals. VII. The Meerwein Reaction. V.<sup>1</sup> Further Arylations of Maleimides. Ultraviolet Spectra of Arylmaleimides, Arylmaleic Anhydrides and Arylmaleo- and Fumaronitriles / C. S. Rondestvedt Jr., M. J. Kalm, O. Vogl // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – Vol. 78, N. 23. – P. 6115–6120.
6. Vogl O. Arylation of Unsaturated Systems by Free Radicals. VI. The Meerwein Reaction. IV. The Stereochemistry of the Arylation of Maleic and Fumaric Acid Derivatives / C.S. Rondestvedt, Jr., O. Vogl // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – V. 78, N. 15. – P. 3799-3803.
7. Cleland G.H. The Meerwein in amino acid synthesis. I.  $\square$ -Bromo-o-, m-and p-chlorohydrocinnamic acid and the corresponding chlorophenylalanines;  $\square$ -Bromo and  $\square$ -Chlorohydrocinnamamide / G. H. Cleland // J. Org. Chem. – 1961. – V. 26. – № 9. – P. 3362-3364.
8. Taylor E. C. The Preparation and Identity of Phenylmaleic Acid and Phenylfumaric Acid / E. C. Taylor Jr., E. J. Strojny // J. Am. Chem. Soc. – 1954. – V. 76, N. 7. – P. 1872, 1873.

Поступило до редакції 22.05.2012 р.

**М. С. Полутренко**

**Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу**

УДК 625.85, 665.775:691.58

## **БАКТЕРИЦИДНА АКТИВНІСТЬ НІТРОГЕНОВМІСНИХ ІНГІБИТОРІВ КОРОЗІЇ МОДИФІКОВАНИХ МАСТИК**

Надійність та тривалість експлуатації підземних нафтогазопроводів, покритих ізоляційними матеріалами на базі мастикових покриттів, значною мірою залежить від їх біостійкості до дії ґрунтових корозійно небезпечних мікроорганізмів. На сьогодні найдієвішим способом захисту від мікробіологічного забруднення ізоляційних покриттів є включення до їх складу інгібіторів корозії (біоцидів) [1-4], які б одночасно виявляли біоцидну дію щодо корозійно активних мікроорганізмів та гальмували електрохімічну корозію металу. Біоцидами можуть виступати як неорганічні сполуки, так і органічні речовини (спирти, феноли, аміни, четвертинні амонійні солі (ЧАС), елементоорганічні речовини, які пригнічують ріст і розвиток мікроорганізмів різних фізіологічних груп. Концентрація неорганічних біоцидів в ізоляційних покриттях сягає до 20% мас., ефективна концентрація органічних речовин складає всього 0.5-1.0% мас. Основною перевагою органічних біоцидів перед неорганічними є висока ефективність дії при мінімальних концентраціях та стійкість біоцидної активності, яка пов'язана, ймовірно, з їх структурою.

В умовах підземного середовища металеві конструкції піддаються корозії внаслідок дії на них асоціації ґрунтових мікроорганізмів: сульфатвідновлювальних (СВБ), вуглеводеньокиснювальних (ВОВ), денітрифікувальних (ДНБ) бактерій.

Практичний інтерес для пригнічення життєдіяльності сульфатвідновлювальних бактерій, як найбільш агресивних серед ґрунтових мікроорганізмів, здебільшого викликають аміни та четвертинні амонійні солі загальної формули  $[R_3(R^1)N]^+X^-$ , де: R і  $R^1$  – вуглеводневі радикали, X – атом галогену. Біологічна дія четвертинних амонійних солей полягає у тому, що вони порушують структуру клітинних мембран і спричиняють денатурацію білків, а також знижують активність ключових ферментів [4-5].

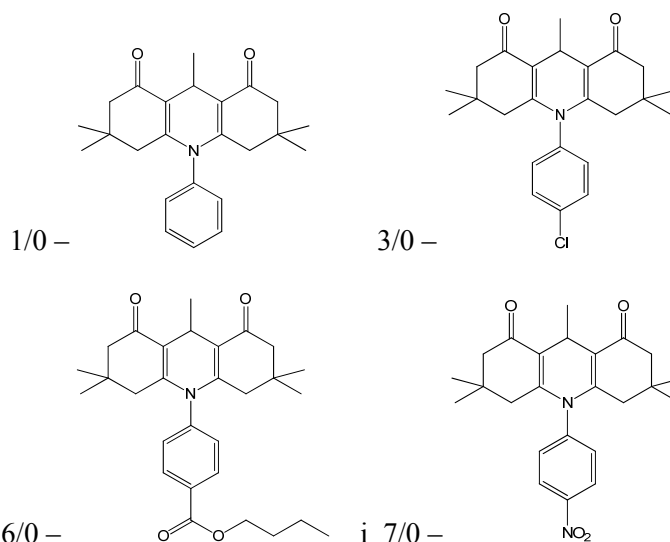
Природа вуглеводневого радикалу в молекулах четвертинних амонійних солей також впливає на їх біоцидну активність. Так, наприклад, збільшення довжини ланцюга до  $C_{12}$  або наявність в молекулах двох  $C_{10}$  – ланцюгів призводить до зниження інгібуючої концентрації з 800 до 100 мг/л. Ще декількома перевагами використання четвертинних амонійних солей як біоцидів є те, що вони забезпечують високий ступінь захисту сталі від корозії в присутності сульфатвідновлювальних бактерій (90-94%), характеризуються високими бактерицидними властивостями, є нетоксичними, відносяться до IV класу небезпеки і можуть успішно використовуватися в умовах анаеробної корозії, зумовленої сульфатвідновлювальними бактеріями, не завдаючи шкоди довкіллю [6].

Не зважаючи на широкий асортимент біоцидних добавок, на сьогодні проблема підбору ефективних інгібіторів корозії з біоцидними властивостями й надалі залишається актуальною.

Раніше нами було показано [7-8], що модифікація базової мастики марки МБПД-1 органічними інгібіторами корозії (діаміни, четвертинні амонійні солі, солі нафтових кислот, етаноламін, ненасичені жирні кислоти) дозволяє отримувати бітумно-полімерні мастики з підвищеними адгезійними показниками та покращеними пластифікуючими і гідрофобними властивостями.

Метою даної роботи було вивчення бактерицидної активності органічних нітрогеновмісних інгібіторів корозії різних класів, які можуть використовуватися для модифікації мастик на бітумно-полімерній основі.

Предметом проведених досліджень були органічні нітрогеновмісні інгібітори різних класів: «К», «Л», «М», «Н» та похідні діоксодекагідроакридину\*:



\* Інгібітори 1/0, 3/0, 6/0 і 7/0 синтезовані в лабораторії ІФНТУНГ доц. Калин Т.І.

Акридиновий цикл, відомий як протимікробний фармакофор [9].

З комерційних міркувань назви інгібіторів «К», «Л», «М», «Н» не розкриваються. Доречно зазначити, що інгібітори «К», «Л» і «М» відносяться до четвертинних амонійних солей, інгібітор «Н» на основі поліалкіленгуанідину.

#### Експериментальна мікробіологічна частина

Методом дифузії в агаризоване середовище, засіяне культурами бактерій, проведено дослідження бактерицидної активності нітрогеновмісних інгібіторів корозії різних класів, здатних пригнічувати ріст бактерій згідно ДСТУ 3999-2000.

Випробування проводили у чашках Петрі, простерилізованих у сушильній шафі при  $160^{+2}_{-10}$  °С впродовж  $150 \pm 5$  хв. З фільтрувального паперу нарізали диски діаметром 1 см, розміщували їх у чашках Петрі і стерилізували. Культури бактерій вирощували на м'ясопептонному агарі (МПА) впродовж двох діб. Виготовлення МПА – за ГОСТ 9.082.

Для виготовлення бактеріальних суспензій культури бактерій переносили за допомогою бактеріологічної петлі в окремі пробірки, що містили  $10 \text{ см}^3$  стерилізованої води. Концентрація бактеріальних клітин у суспензії складала не менше ніж  $2 \cdot 10^6 / \text{см}^3$ . Приготовлені суспензії струшували і зливали у рівних об'ємах у стерильну пробірку. При цьому термін використання суспензії не повинен перевищувати  $120 \pm 5$  хв.

Розчини досліджуваних інгібіторів готували в етиловому спирті, рекомендовану концентрацію інгібітора вибирали згідно ГОСТ 9.506 в наступному ряду: 25, 50, 100, 200, 400  $\text{мг}/\text{дм}^3$ , після чого приступали до проведення досліджень.

Конічну колбу ємністю  $500 \text{ см}^3$ , яка містила  $200\text{--}300 \text{ см}^3$  МПА, поміщали на водяну баню і витримували при  $100 \pm 2$  °С, поки середовище не розтопиться повністю (ГОСТ 9.085). Розтоплене середовище охолоджували до  $45 \pm 5$  °С і заражали суспензією бактерій, стерильною піпеткою вносили  $2 \text{ см}^3$  суспензії на  $100 \text{ см}^3$  середовища. Далі у стерильні чашки Петрі розливали по  $20 \text{ см}^3$  середовища, зараженого суспензією бактерій, і після того як середовище застине, на його поверхні розміщували пінцетом п'ять дисків із фільтрувального паперу. На поверхню кожного диску наносили стерильною градуйованою піпеткою  $0,1 \text{ см}^3$  розчинів інгібіторів. Контрольним був розчинник, в якому розчиняли інгібітор, нанесений на поверхню паперового диску. Всі чашки Петрі поміщали у термостат при  $28 \pm 2$  °С і витримували впродовж двох діб. Повторення експерименту трикратне.

Після закінчення випробувань чашки Петрі виймали з термостата і оглядали неозброєним оком, виявляючи зони відсутності росту бактерій навколо паперових дисків, просочених інгібіторами корозії та вимірюючи радіус зони пригнічення. Якщо радіус зони пригнічення росту культур бактерій становив від 1.0 до 1.5 см та більше, то досліджуваний інгібітор вважали біоцидом, і його рекомендували вводити до складу покриття.

Як тест-мікроорганізми були використані вуглеводеньокиснювальні бактерії (ВОБ) та денітрифікувальні бактерії (ДНБ), які були виділені з пошкодженого бітумного покриття магістрального газопроводу «Пасічна-Долина». Для оцінки бактерицидної активності досліджуваних інгібіторів визначали діаметр зон затримки росту мікроорганізмів.

Одержані результати мікробіологічних досліджень (табл. 1) свідчать, що всі досліджувані інгібітори, за винятком інгібітора «К», мають бактерицидну активність. При цьому слід зазначити, що у інгібітора «К» всі чотири вуглеводневі радикали є однаковими з малим числом атомів карбону. При збільшенні вуглеводневого радикалу на чотири атоми карбону при переході від інгібітора «Л» до «М» бактерицидна активність практично не змінилася. Дещо вищою бактерицидною активністю характеризується інгібітор «Н» на основі поліалкіленгуанідину, механізм бактерицидної дії якого подібний до механізму дії четвертинних амонійних солей.

Статистичну обробку результатів проводили з ймовірністю достовірних даних 0.95, число вимірювань 3.

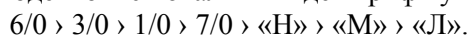
Таблиця 1

**Бактерицидна активність нітрогеновмісних інгібіторів відносно суспензії ВОБ та ДНБ бактерій**

Інгібітор	Радіус пригнічення росту, мм
«К»	0
«Л»	11.0 ± 0.20
«М»	12.0 ± 0.29
«Н»	13.2 ± 0.19
1/0	15.2 ± 0.21
3/0	18.1 ± 0.19
6/0	20.0 ± 0.20
7/0	14.6 ± 0.20

Серед інгібіторів 1/0, 3/0, 6/0 і 7/0 - похідних діоксодекагідроакридину найвища бактерицидна активність спостерігається для структури 6/0, дещо нижчий рівень характерний для 3/0, практично однакова активність притаманна структурам 1/0 і 7/0, що пов'язано, ймовірно з впливом замісників у фенільному радикалі в позиції N-10.

Аналіз експериментальних даних дає можливість розмістити досліджені інгібітори за ефективністю пригнічення життєдіяльності вуглеводеньокиснювальних і денітрифікувальних бактерій в наступний ряд:



Як видно з цього ряду, максимальну мікробіологічну стабільність проявляє інгібітор 6/0 на основі діоксодекагідроакридину. В даний час проводяться дослідження зразків базової мастики, модифікованої даним біоцидом, по визначенню фізико-механічних показників та гідрофобності.

Таким чином, результати дослідження бактерицидної активності органічних нітрогеновмісних інгібіторів корозії різних класів свідчать про їх поліфункціональність та здатність гальмувати не тільки електрохімічну корозію, а й проявляти біоцидні властивості, за винятком інгібітора «К».

Модифікація базової мастики дослідженими біоцидами дозволяє одержувати біостійкі модифіковані мастики з підвищеними адгезійними характеристиками та гідрофобністю, що відкриває перспективи для їх використання на таких проблемних ділянках траси як заболочені та замулені ґрунти, де найбільший ризик розвитку мікробіологічної корозії, зумовленої анаеробними мікроорганізмами.

**РЕЗЮМЕ**

Вивчено бактерицидну активність органічних нітрогеновмісних інгібіторів корозії: «К», «Л», «М», «Н» та похідних діоксодекагідроакридину до ВОБ, ДНБ бактерій. Встановлено, що всі досліджувані інгібітори, за винятком інгібітора «К», володіють бактерицидною активністю. За ефективністю пригнічення життєдіяльності ВОБ і ДНБ бактерій, всі досліджувані інгібітори розміщуються в наступний ряд: 6/0 > 3/0 > 1/0 > 7/0 > «Н» > «М» > «Л». Результати дослідження бактерицидної активності органічних нітрогеновмісних інгібіторів корозії різних класів свідчать про їх поліфункціональність, здатних гальмувати не тільки електрохімічну корозію, а й проявляти біоцидні властивості, введення яких до складу базової мастики, дозволить отримувати інноваційні біостійкі модифіковані мастики з перспективою використання на проблемних ділянках траси, де найбільший ризик розвитку мікробіологічної корозії.

**РЕЗЮМЕ**

Изучено бактерицидную активность органических азотсодержащих ингибиторов коррозии: «К», «Л», «М», «Н» и производных диоксодекагидроакридина к воздействию ВОБ, ДНБ бактерий. Установлено, что все исследуемые ингибиторы, за исключением ингибитора «К», обладают бактерицидной активностью. По

ефективности подавления жизнедеятельности ВОБ и ДНБ бактерий, все исследуемые ингибиторы размещаются в следующий ряд: 6/0> 3/0> 1/0> 7/0> "Н"> "М"> «Л». Результаты исследования бактерицидной активности органических азотсодержащих ингибиторов коррозии различных классов свидетельствуют об их полифункциональности, способных тормозить не только электрохимическую коррозию, но и проявлять биоцидные свойства, введение которых в состав базовой мастики, позволит получать инновационные биостойкие модифицированные мастики с перспективой использования на участках трассы, где наибольший риск развития микробиологической коррозии.

### SUMMARY

The bactericidal activity of organic corrosion nitrogen-containing inhibitors: "K", "L", "M", "N" and derivatives dioxodekahydroacridine to VOB DNB bacteria was studied. It was found that the all investigated inhibitors, except inhibitor "K", has bactericidal activity. For efficient suppression of life VOB and DNB bacteria, all investigated inhibitors are placed in the following series: 6/0> 3/0> 1/0> 7/0> "N"> "M"> "L". The results of bactericidal activity nitrogen-containing organic corrosion inhibitors of different classes show their polyfunctionality able to inhibit not only electrochemical corrosion, but also exhibit biocide properties, putting them into the base mastic will receive innovative biostable modified mastic with a view of the problematic areas of road where greatest risk of microbiological corrosion.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Розанова Е. П. Возбудители биогенной сульфатредукции / Е. П. Розанова, Е. С. Кузнецова. – М.: Наука, 1980 – 188 с.
2. Бойченко С. В. Забезпечення біологічної стабільності вуглеводневих палив / С. В. Бойченко, Н. М. Кучма // Вісник НАУ. – 2004. – № 4. – С. 161-164.
3. Hamilton W. A. Sulfate-reducing bacteria and anaerobic corrosion/ W. A. Hamilton // Ann. Rev. Microbiol. – 1985. – V. 39. – P. 195–217.
4. Андреюк К. І. Мікробна корозія підземних споруд / К. І. Андреюк, І. П. Козлова, Ж. П. Коптева [та ін.]. – К.: Наукова думка, 2005 – 258 с.
5. Козлова І. П. Геохімічна діяльність мікроорганізмів та її прикладні аспекти / І. П. Козлова, О. С. Радченко, Л. Г. Степура [та ін.]. – К.: Наукова думка, 2008. – 527 с.
6. Пуриш Л. М. Влияние сульфатредуцирующих бактерий на коррозию стали в присутствии ингибиторов / Л. М. Пуриш, И. С. Погребова, И. А. Козлова // Микробиол. журн. – 2002. – Т. 64, № 6. – С. 67–72.
7. Крижанівський Є. І. Забезпечення мікробіологічної стійкості бітумно-полімерного ізоляційного покриття / Є. І. Крижанівський, Я. Т. Федорович, М. С. Полутренко [та ін.] // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2009, №3 (32). – С. 72–79.
8. Пат. 822775 Україна, МПК (2006) C23F 11/00, F 16L 58/02 Спосіб захисту підземних нафтогазопроводів від корозії / Крижанівський Є. І., Федорович Я. Т., Полутренко М. С. Гужов Ю. П., Федорович І. В. ; заявник і патентовласник Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу. - № a200610107; опубл. 12.05.2008, Бюл.№ 9, 2008 р.
9. Гуцуляк Б. М., Корнилов М. Ю., Мельник М. В. [и др.] // Журн. орг. химии. – 1980. – Т. 16. – С. 1875–1881.
10. ДСТУ 3999-2000.«Покриття захисні полімерні, нафтобітумні та кам'яновугільні. Методи лабораторних випробувань на біостійкість». - Київ.: Держстандарт України, 2001. – 16 с.
11. ГОСТ 9.082. «Единая система защиты от коррозии и старения. Масла и смазки. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию бактерий». Госстандарт СССР, 1987. – 27 с.
12. ГОСТ 9.506 . «Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов в водонефтяных средах. Методы определения защитной способности». Госстандарт СССР, 1990. – 16 с.
13. ГОСТ 9.085 «Единая система защиты от коррозии и старения. Жидкости смазочно-охлаждающие. Методы испытаний на биостойкость». Госстандарт СССР, 1978. – 32 с.

*Поступило до редакції 21.08.2012 р.*