

## ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ И БИОТЕХНОЛОГИИ

УДК 620.193.8

Д.В. Белов<sup>1</sup>, М.В. Челнокова<sup>1</sup>, Т.Н. Соколова<sup>1</sup>, А.А. Калинина<sup>1</sup>,  
В.Ф. Смирнов<sup>2</sup>, В.Р. Карташов<sup>1</sup>

### ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ФЕНОЛОВ И РОДСТВЕННЫХ ИМ СОЕДИНЕНИЙ НА БИОЛОГИЧЕСКУЮ КОРРОЗИЮ ЦИНКА

Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева<sup>1</sup>,  
НИИ химии Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского<sup>2</sup>

Выявлены эффекты усиления и ингибирования ранних стадий биокоррозии цинка, что проявляется в участии фенолов и родственных им соединений, адсорбированных на поверхности металла, образованием экзогенных активных форм кислорода.

*Ключевые слова:* активные формы кислорода (АФК), биокоррозия металлов, микроскопические грибы, фенолы, супероксид анион-радикал.

Интенсивные исследования причин разрушения металлов под воздействием микроорганизмов начались в 50–60-е годы прошлого столетия [1]. К настоящему времени сформировалась отдельная область науки – биологическая коррозия, объектами исследования которой являются системы «металл – микроорганизм».

Несмотря на многочисленность экспериментальных фактов, их оказывается недостаточно для создания теоретического фундамента, на котором могли бы базироваться наши представления и знания о причинах, определяющих коррозионный процесс, и факторах, позволяющих влиять на динамику коррозионного разрушения.

Ранее, при изучении воздействия широкого ряда микроорганизмов на различные металлы, нами было выдвинуто предположение, что одной из первопричин инициирования коррозии могут быть активные формы кислорода (АФК), в том числе супероксид анион-радикал  $O_2^{\cdot -}$ , которые образуются и выделяются в окружающую среду в процессе жизнедеятельности микромицетов [2]. Пути образования АФК в клетке и их влияние на развитие микроскопических грибов описаны достаточно подробно, в том числе и в обзорных работах [3].

Известно также, что жизнедеятельность микромицетов, их устойчивость к внешним факторам и окислительным стрессам определяются, в первую очередь, состоянием компонентов антиоксидантной защиты клетки – ферментов супероксиддисмутазы (СОД) и каталазы, которые способны непосредственно снижать уровень клеточных АФК – супероксид анион-радикала  $O_2^{\cdot -}$  и перекиси водорода  $H_2O_2$ . Вместе с тем, наряду с главными антиоксидантными системами, большую роль в защитной функции могут играть и некоторые соединения, например, фенолы, которые способны ингибировать многие свободнорадикальные процессы, иницируемые в клетке АФК [4]. Более того, известен антиокислительный эффект замещенных фенолов и “in vitro”. На этом основано их широкое использование как антиокислителей в пищевой, косметической промышленности и других производствах.

Ранее в одной из работ [5] на примере ионола нами были предприняты попытки выявить антиоксидантные свойства замещенных фенолов при коррозионном воздействии на

цинк микромицета *Aspergillus terreus*. Однако, вместо ожидаемого ингибирования коррозии, была обнаружена ее активация, сопровождаемая более глубокой деструкцией металла. Было сделано предположение, что причиной усиления коррозионного разрушения может быть дополнительная генерация свободных фенольных радикалов, а в щелочной среде и супероксид анион-радикала  $O_2^{\cdot-}$  [5–7].

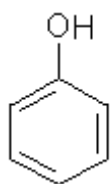
В настоящей работе расширен круг как исследуемых микроскопических грибов, воздействующих на поверхность цинка, так и адсорбированных на поверхности производных фенола, некоторые из которых широко известны как антиоксиданты.

В качестве тест-организмов использовали штаммы следующих видов микроскопических грибов: *Aspergillus niger* ВКМ F-1119, *Aspergillus terreus* ВКМ F-1025, *Aspergillus oryzae* ВКМ F-2096, *Chaetomium globosum* ВКМ F-109, *Fusarium moniliforme* ВКМ F-136, *Gliocladium roseum*, *Paecilomices variotii* ВКМ F-378, *Penicillium ochro-chloron* ВКМ F-1702, *Penicillium chrysogenum* ВКМ F-245, *Penicillium martensii* ВКМ F-310, *Penicillium cyclopium* ВКМ F-265, *Penicillium brevi-compactum*, *Trichoderma viride* ВКМ F-1117. Все микроорганизмы были предоставлены Всероссийской коллекцией микроорганизмов (г. Пущино Московской области).

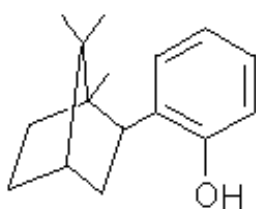
Опыты проводили в чашках Петри на плотной питательной среде Чапека-Докса на семисуточных культурах микроскопических грибов при температуре  $(27 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Подготовку поверхности образцов цинка осуществляли в соответствии с ГОСТ 9.905-82 [8].

Коррозионную стойкость металлических образцов оценивали в баллах по интенсивности коррозионного воздействия микроскопических грибов по ГОСТ 9.048-89 [9]. Каждому образцу присваивали балл коррозионной стойкости.

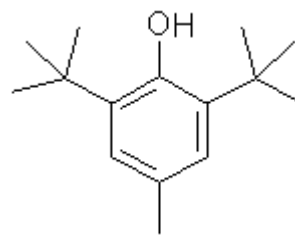
Цинковые образцы обрабатывали 0,01 М растворами фенола, производных фенола и родственных ему соединений. В качестве растворителей использовались следующие вещества – для соединений I, IX – этиловый спирт, IV – VIII, X – ацетон, II, III – гексан. Адсорбцию проводили в течение 12 ч, после чего образцы извлекали из раствора, высушивали на воздухе при температуре  $25^\circ\text{C}$  и помещали на газон микромицетов. Динамику коррозии обработанных образцов изучали в сравнении с коррозией необработанных (контрольных) образцов. Каждый опыт проводили в четырех повторностях.



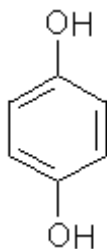
I  
фенол  
(оксибензол)



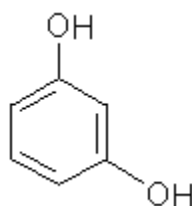
II  
орто-изоборнилфенол  
(1,7,7-экзотриметил-2-экзо  
(2-гидрокси)бицикло[2,2,1]гептан)



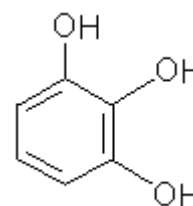
III  
ионол  
(2,6-ди-трет-бутил-4-  
метилфенол)



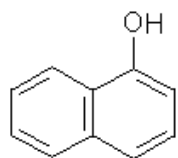
IV  
гидрохинон  
(1,4-диоксибензол)



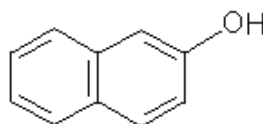
V  
резорцин  
(1,3-диоксибензол)



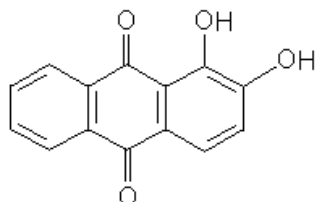
VI  
пирогаллол  
(1,2,3-триоксибензол)



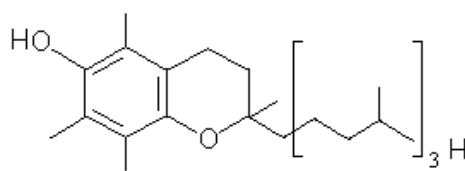
VII  
α-нафтол  
(1-оксинафталин)



VIII  
β-нафтол  
(2-оксинафталин)



IX  
ализарин  
(1,2-диоксиантрахинон)



X  
токоферол  
(2,5,7,8-тетраметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-6-оксихроман)

В ходе проведенных исследований было однозначно показано, что адсорбция всех производных фенола (I) – (X) приводит к более глубоким разрушениям металла при экспозиции более 14 суток в сравнении с контрольными образцами, вне зависимости от вида микромицета. На рис. 1 в качестве примера приведены гистограммы динамики коррозии при обработке поверхности цинка β-нафтолом (VIII), фенолом (I) и ализарином (IX).

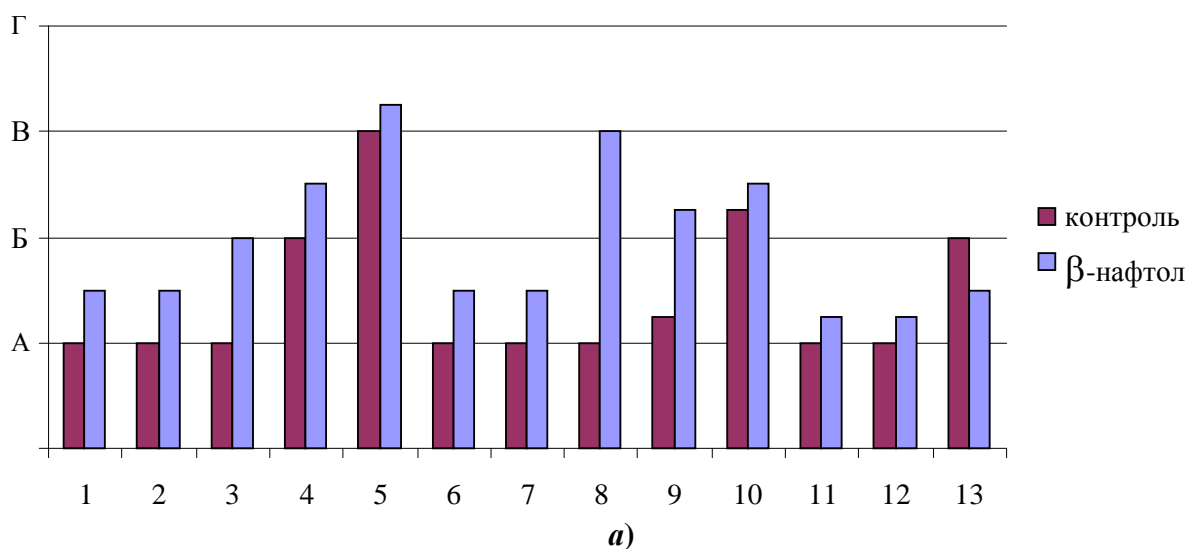


Рис. 1. Гистограммы динамики коррозионного разрушения образцов цинка на трое суток:

а – с адсорбированным β-нафтолом; б – с адсорбированным фенолом;  
в – с адсорбированным ализарином;

\* А – потускнение поверхности металла после появления экссудата в виде прозрачной жидкости, преимущественно с торцов и на гранях металла; Б – образование специфических матовых пятен неправильной формы в местах скопления экссудата; В – гелеобразование, превращение прозрачного экссудата в подвижный полупрозрачный гель, который легко удаляется с поверхности металла; Г – кристаллизация геля с образованием продуктов коррозии оксидной природы; Д – появление специфических по цвету продуктов коррозии металла коричневого и серого оттенков; Е – коррозия металла по всей его поверхности с образованием продуктов коррозии, покрывающих более 50 % его поверхности.

Микромицеты: 1 – *A. niger*; 2 – *Paec. variotii*; 3 – *Trichoderma viride*; 4 – *A. terreus*; 5 – *A. oryzae*; 6 – *P. martensii*; 7 – *Gliocladium roseum*; 8 – *P. brevi-compactum*; 9 – *Fus. moniliforme*; 10 – *P. ochro-chloron*; 11 – *Chaet. Globosum*; 12 – *P. cyclopium*; 13 – *P. chrysogenum*

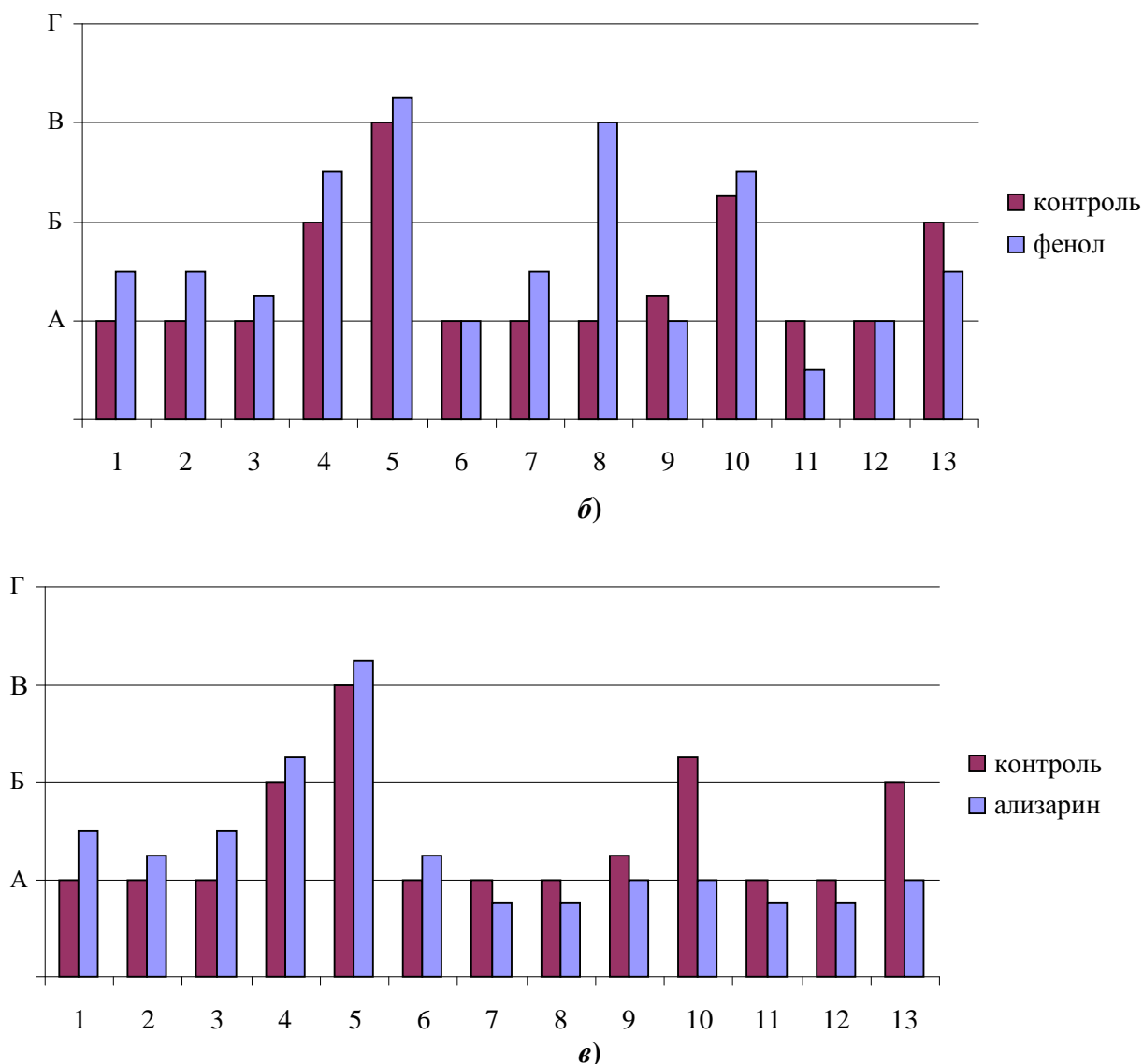


Рис. 1. (окончание)

В предложенной ранее схеме биокоррозии [6, 7] с участием  $O_2^-$  показательной, на наш взгляд, является ранняя стадия, когда на поверхности начинается образование жидкого экссудата с  $pH > 7$  (для цинка 8,5 – 10,0). Чем раньше с начала экспозиции образуется экссудат, тем активнее микромицеты с точки зрения образования и выделения в окружающую среду АФК при оптимальных для микромицета условий жизнедеятельности.

Как следует, например, из гистограммы, представленной на рис. 1, б, фенол существенно усиливает образование экссудата только при воздействии микромицета *P. brevicompactum*, активацию можно наблюдать для микромицетов *A. oryzae*, *Paec. varioti*, *A. terreus*. Микромицеты *Chaet. globosum*, *P. chrysogenum* ингибируют начало коррозии, остальные микромицеты заметного действия фенола не испытывают.

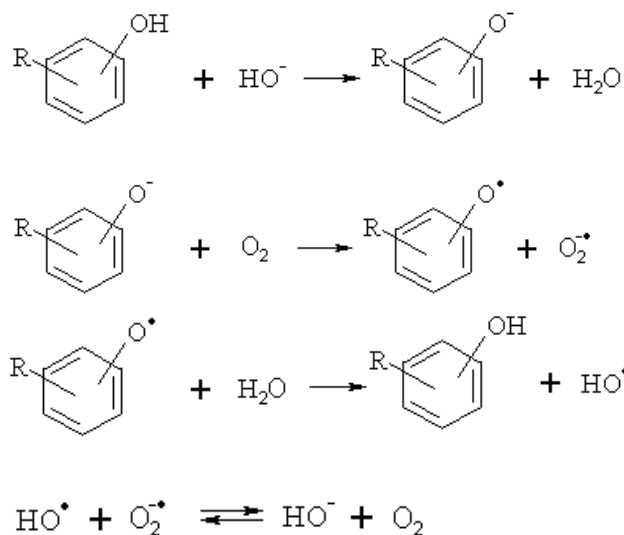
Адсорбция всех соединений исследуемого ряда приводит к усилению коррозии цинка на ранней стадии (3 сут. с начала экспозиции) под воздействием микроскопических грибов (1) – (5); и к ослаблению – под влиянием микромицета (13). В остальных случаях результаты не столь однозначны. Так, ализарин вызывает ингибирование начальной стадии коррозии цинка под воздействием более половины исследуемых микромицетов (7) – (13), а  $\beta$ -нафтол – только у микромицета *P. chrysogenum* (13).

Однако, несмотря на неоднозначность результатов, они не противоречат выдвинутой ранее концепции о влиянии АФК на коррозионный процесс. Для дискуссионного обсужде-

ния может быть представлено следующее предположение – радикальные частицы, в том числе и АФК, которые образуются вследствие химических свойств замещенных фенолов [10], особенно в основной среде экссудата, могут оказывать негативные воздействия не только на поверхность металла, но и на жизнедеятельность микроскопических грибов. Таким образом, возникает система взаимосвязанных процессов.

Метаболические окислительно-восстановительные процессы, процессы в митохондриальной электронно-транспортной цепи приводят к образованию и выделению [3, 4] не нейтрализованных в клетке АФК в окружающую среду; при наличии металла инициируется коррозионный процесс, сопровождающийся увеличением рН.

Выделение  $O_2^{\cdot-}$  микромицетами, изменение рН среды, образование на поверхности металла экссудата способствуют развитию радикальных реакций с участием производных фенола, адсорбированных на поверхности. Возникают новые радикальные частицы, в том числе  $O_2^{\cdot-}$  [5, 10, 11], концентрация АФК возрастает:



Микромицеты в зависимости от вида по-разному реагируют на изменение концентрации  $O_2^{\cdot-}$  в окружающей среде.

В принципе АФК являются токсичными для всех типов клеток. Но можно предположить, что чувствительность и защитные свойства микромицетов от воздействия внешних АФК могут быть разными. В связи с этим, чем эффективнее протекают радикальные процессы адсорбированного производного фенола, тем заметнее может быть ингибирование начальной стадии коррозии в случае чувствительного к АФК микромицета. Например, такое развитие событий можно прогнозировать для *P. chrysogenum* при адсорбции на цинке соединений (I) – (X).

В то же время, можно допустить определенную устойчивость к незначительному изменению внешнего фона АФК таких микромицетов, как: *A. niger*, *Paec. variotii*, *Trichoderma viride*, *A. terreus*, *A. oryzae*, в результате коррозия на ранних стадиях активизируется.

### Выводы

1. Показано, что адсорбированные на поверхности цинка фенолы и родственные им соединения усиливают инициирование коррозии под воздействием микроскопических грибов (1) – (5) *A. niger*, *Paec. variotii*, *Trichoderma viride*, *A. terreus*, *A. oryzae* и ослабляют при участии микромицета (13) *P. chrysogenum*.

2. Сделано предположение, что динамика биокоррозии на ранних стадиях связана с реакцией микромицетов на увеличение в окружающей среде АФК, образующихся дополнительно в свободнорадикальных процессах с участием адсорбированных фенолов.

## Библиографический список

1. **Остаплюк, А.В.** Влияние грибов на коррозию металлов // Микология и фитопатология. 1970. Т. 4. №2. С. 193–197.
2. **Гесслер, Н.Н.** Активные формы кислорода в регуляции развития грибов (обзор) / Н.Н. Гесслер, А.А. Аверьянов, Т.А. Белозерская // Биохимия. 2007. Т. 72. №10. С. 1342–1364.
3. **Белозерская, Т.А.** Активные формы кислорода и стратегия антиоксидантной защиты у грибов (обзор) / Т.А. Белозерская, Н.Н. Гесслер // Прикладная биохимия и микробиология. 2007. Т. 43. № 5. С. 565–575.
4. **Метелица, Д.И.** Инициирование и ингибирование свободнорадикальных процессов в биохимических пероксидазных системах (обзор) / Д.И. Метелица, Е.И. Карасева // Прикладная биохимия и микробиология. 2007. Т. 43. № 5. С. 537–564.
5. О роли активных форм кислорода в инициировании коррозии металлов микроскопическими грибами / Д.В. Белов [и др.] // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 11. С. 43–48.
6. Коррозия алюминия и его сплавов под воздействием микроскопических грибов / Д.В. Белов [и др.] // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 9. С. 36–41.
7. **Смирнов, В.Ф.** Микробиологическая коррозия материалов на основе алюминия / В.Ф. Смирнов, Д.В. Белов, Т.Н. Соколова // Прикладная биохимия и микробиология. 2008. Т. 44. № 2. С. 213–218.
8. ГОСТ 9.905-82 ЕСЗКС. Методы коррозионных испытаний. Общие требования. – М.: Стандарт, 1999. – 6 с.
9. ГОСТ 9.048-89 ЕСЗКС. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. – М.: Госстандарт, 1989. – 22 с.
10. **Ершов, В.В.** Пространственно-затрудненные фенолы / В.В. Ершов, Г.А. Никифоров, А.А. Володькин. – М.: Химия, 1972. – 352 с.
11. **Nagai, F.** DNA cleavage by metabolites of butylated hydroxytoluene / F. Nagai, K. Ushiyama, I. Kano // Arch. Toxicol. 1993. 67. 552–557.

*Дата поступления  
в редакцию 29.03.2010*

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

### **INFLUENCE OF ADSORBED ON THE SURFACE OF PHENOLS AND RELATED COMPOUNDS ON THE BIOLOGICAL CORROSION OF ZINC**

Identified the effects of activating and inhibiting the early stages of corrosion of zinc, which are shown in the participation of phenols and related compounds adsorbed on the metal surface, the formation of exogenous reactive oxygen species.

*Key words:* reactive oxygen species (ROS), biological corrosion of metals, microscopic fungi, phenols, superoxidation radical.