

УДК 620.197.3

Е.С. Бондарь, аспирант

Черниговский национальный педагогический университет имени Т.Г. Шевченко, г. Чернигов, Украина

ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА NORFLOXACIN И ETAMSYLATE

Исследованы ингибирующие свойства фармакологических препаратов Norfloxacin и Etamsylate при коррозии малоуглеродистой стали СтЗпс. Достаточно высокая противокоррозионная эффективность выявлена у Norfloxacin: в кислой хлоридной среде $Z_m=75,0-86,5$ % при 0,5-5,7 г/л; в среде с бактериальной сульфатредукцией $Z_m=94$ % при 1 г/л. Ингибирующее действие Etamsylate значительно ниже и при биокоррозии составляет только 20 %.

Ключевые слова: ингибитор, кислотная коррозия, микробная коррозия.

Досліджені інгібувальні властивості фармакологічних препаратів Norfloxacin та Etamsylate при корозії малоуглецевої сталі СтЗпс. Достатньо високу протикорозійну ефективність виявлено у Norfloxacin: у кислому хлоридному середовищі $Z_m=75,0-86,5$ % при 0,5-5,7 г/л; у середовищі з бактеріальною сульфатредукцією $Z_m=94$ % при 1 г/л. Інгібувальна дія Etamsylate значно нижча і при біокорозії становить лише 20 %.

Ключові слова: інгібітор, кислотна корозія, мікробна корозія.

Inhibition properties of drugs Norfloxacin and Etamsylate at corrosion of mild steel St3ps are investigated. High enough anticorrosive efficiency is revealed at Norfloxacin: in acid chloride medium ($Z_m=75,0-86,5$ at concentration 0,5-5,7 g/l) and in the medium with bacterial sulphatereduction ($Z_m=94$ % at concentration 1 g/l). Inhibition action of Etamsylate much lower and at biocorrosion makes only 20 %.

Key words: inhibitor, acid corrosion, microbial corrosion.

Постановка проблемы. Ассортимент эффективных ингибиторов коррозии малоуглеродистой стали требует обновления в связи с тем, что: значительная часть ингибиторов получена на основе отходов производства, деятельность большинства из которых по экономическим причинам приостановлена; повысились санитарно-гигиенические требования; изменились условия проведения процессов с использованием ингибиторов; в случае ингибиторов биокоррозии – снизилась эффективность в результате адаптации к ним коррозионно-опасных бактерий [1-4]. Создание ингибиторов коррозии возможно путем синтеза новых соединений либо выявлением противокоррозионной активности у известных препаратов, в том числе фармакологических. Наибольшего экономического эффекта можно достичь при наличии у предлагаемых ингибитора многофункциональных свойств, в том числе способности замедлять коррозию в кислых средах и средах с бактериальной сульфатредукцией.

Анализ последних исследований и публикаций. Перспективность поиска эффективных ингибиторов кислотной коррозии среди фармакологических препаратов показана в работах [5-9]. Высокое ингибирующее действие в кислых средах найдено у пиперацелина натрия (при концентрации $9 \cdot 10^{-4}$ моль/л в 1М HCl защитный эффект составляет 93 %) [5], препаратов Ceftriaxone (в 1М HCl при концентрации 400 ppm $Z = 90$ %) [6], Rhodanine ($Z = 99$ % в 0,5 М HCl) [7], Sparfloxacin ($Z = 97,5$ % в 2,5М HCl при концентрации 12 моль/л). Их выбор объясняется наличием в молекулах действующих веществ атомов кислорода, азота, серы, которые могут быть активными центрами адсорбции на поверхности металла. Преимуществами таких ингибиторов являются высокие санитарно-гигиенические показатели и налаженная технология производства. В тоже время данных по исследованию возможности применения фармакологических препаратов для ингибирования микробной коррозии в доступных нам источниках не обнаружено.

Биокоррозия относится к наиболее распространенным видам коррозии [4]. Более 50 % поврежденных подземных металлоконструкций, 15-20 % коррозионных повреждений морских судов инициированы сульфатвосстанавливающими бактериями (СВБ). Свойства ингибировать коррозию и угнетать рост СВБ и другие коррозионно опасные микроорганизмы найдены нами у некоторых фармакологических препаратов, действующие вещества которых представляют собой азотсодержащие гетероциклы, в том числе производные хинолина [10].

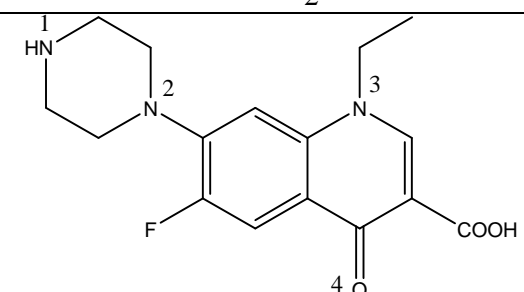
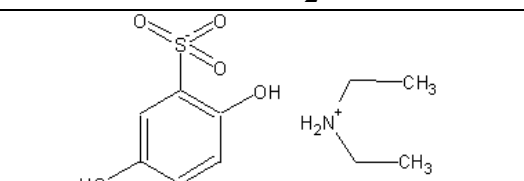
В представленной работе исследовались препараты Norfloxacin (действующее вещество содержит хинолиновый цикл и проявляет антимикробное действие на большинство грамотрицательных и грамположительных микроорганизмов) и Etamsylate (производное диэтиламина и бензолсульфоновой кислоты), производство которых осуществляется в Украине, в том числе ОАО Концерн «Стирол» (г. Горловка), ХФЗ (г. Луганск). При этом известно, что резистентность микроорганизмов к Norfloxacin развивается медленно, что может существенно повысить срок применения препарата без снижения эффективности за счет адаптации к нему микроорганизмов [11].

Формулирование целей статьи. Цель работы – оценить противокоррозионную активность Norfloxacin и Etamsylate в средах с бактериальной сульфатредукцией и кислых хлоридных растворах.

Изложение основного материала исследований. Структурные формулы действующих веществ препаратов Norfloxacin и Etamsylate приведены в табл. 1.

Таблица 1

Структурные формулы молекул действующих веществ исследованных препаратов и их состав

1 Название препарата	2 Структурная формула действующего вещества, массовая доля, %	3 Дополнительные компоненты
Norfloxacin	 <p>75 %</p>	Микрокристаллическая целлюлоза, кроскармелоат натрия, стеарат магния, натриевая соль эфира гликолевой кислоты и крохмала, крохмал кукурузный, шеллак отбеленный, гидроксипропилметил целлюлоза, титана диоксид, краситель желтый закат, воск карнаубский
Etamsylate	 <p>60 %</p>	Гидрофосфат кальция, метабисульфат натрия, крохмал картофельный, поливинилпирролидон, стеарат кальция

Окончание табл. 1

Эффективность веществ как ингибиторов коррозии оценивали гравиметрическим методом на образцах стали Ст3пс (пластинки 23 см²). Коррозионные среды: кислые хлоридные (0,1М, 1М и 2,7М растворы HCl) и водно-солевая нейтральная (Постгейт «В» [12]), инокулированная коррозионным микробным сообществом (титр СВБ – 10⁷ кл/мл), выделенным из ферросферы корродировавшего газопровода методом накопления на селективной среде [12]. Время испытаний: при кислотной коррозии – 24 часа (293 К), 1 час (313 К; 333 К); при биокоррозии 240 часов (301К). Концентрация ингибиторов 0,5-5,7 г/л.

По результатам весовых измерений рассчитывали коэффициент торможения γ_m коррозии ингибиторами ($\gamma_m = K_m / K_m'$, где K_m, K_m' – скорость коррозии без и в присутствии ингибитора) и защитный эффект Z_m .

Титр сульфатовосстанавливающих бактерий в исследованных растворах после коррозионных испытаний образцов стали определяли методом предельных 10-кратных разведений [12]. Для определения бактериального состава биопленки бактерии с металлической поверхности снимали с помощью ультразвука частотой 25 кГц на приборе УЗМ-003/н.

Биоцидные свойства действующего вещества препаратов изучали методом диффузии в агар и оценивали по диаметру зоны подавления роста микроорганизмов [13]. В качестве тест-культур использовано выделенные нами накопительные культуры СВБ (на среде Постгейта «В», титр 10^7 кл/мл), ДНБ (на среде Гильтая, титр 10^5 кл/мл) и штамм СВБ Киев-10, выделенный сотрудниками отдела общей и почвенной микробиологии Института микробиологии и вирусологии НАН Украины (г. Киев).

Для визуальной оценки состояния образцов после испытаний в среде с бактериальной сульфатредукцией фотографировали поверхность через бинокулярный микроскоп МБС-10 (увеличение $\times 25$).

Квантово-механические расчеты проводили с помощью программы Nurgchem 7.0, метод РМЗ.

Статистическую обработку результатов исследований проводили для уровня вероятности 0,95, число измерений $n = 5$.

Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 1-3 и в табл. 2-4. Установлено, что защитный эффект Norfloxacin в кислой хлоридной среде выше, чем у Etamsylate, на 12,9-26,9 % и при увеличении концентрации с 0,5 до 5,7 г/л возрастает с 75,3 до 86,5 % (рис. 1, а).

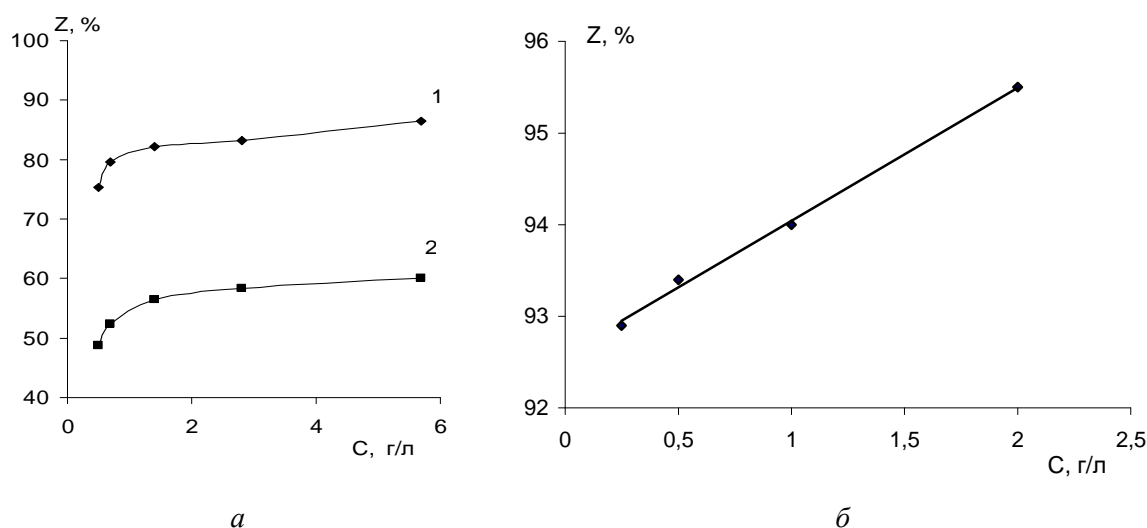


Рис. 1. Графики зависимости защитного эффекта от концентрации ингибитора:

а – Norfloxacin (1) и Etamsylate (2) при коррозии стали СтЗпс в 1М НСl;

б – Norfloxacin при коррозии стали СтЗпс в среде с бактериальной сульфатредукцией

Влияние на защитные свойства температуры и рН коррозионной среды представлено в табл. 2. При повышении температуры с 293 до 333 К защитный эффект Norfloxacin и Etamsylate изменяется неоднозначно. Повышение ингибирующего действия препаратов при 333 К, вероятно, объясняется увеличением вклада хемосорбции при взаимодействии молекул с поверхностью металла.

Таблица 2

Ингибирующее действие Norfloxacin и Etamsylate (1,5 г/л) при коррозии стали СтЗпс в кислой хлоридной среде

С (НСl), моль/л	τ , час	Т, К	Norfloxacin		Etamsylate	
			γ_m	$Z_m, \%$	γ_m	$Z_m, \%$
0,1	24	293	3,3	70,0	2,7	62,9
1,0	24	293	5,6	82,1	2,3	56,5
2,7	24	293	2,0	50,0	1,3	23,1
1,0	1	313	2,0	50,0	1,3	23,1

1,0	1	333	2,5	60,0	3,1	67,8
-----	---	-----	-----	------	-----	------

Повышение кислотности коррозионной среды снижает защитный эффект *Etamsylate*. Максимальное ингибирующее действие *Norfloxacin* проявляет в 1М НСІ. Это объясняется значительным влиянием рН среды на степень протонирования молекул действующего вещества и перераспределением зарядов на адсорбционно-реакционных центрах, прежде всего атомах азота (табл.1, табл. 3). Увеличению защитного эффекта в 1М НСІ способствует увеличение заряда на N2. Снижение заряда на указанном атоме при увеличении степени протонирования приводит уменьшению защитного эффекта в растворе 2,7М НСІ.

Таблица 3

Распределение зарядов на атомах действующего вещества *Norfloxacin* (*Hyperchem 7.0, метод РМЗ*)

Атомы	Непротонированная форма	Протонированная форма	
		+1	+2
N1	-0,056	-0,047	-0,035
N2	-0,03	0,2954	0,065
N3	0,197	0,261	0,74
O4	-0,373	-0,225	-0,175

Norfloxacin выявился более эффективным также и при биокоррозии стали СтЗпс (табл. 4). Зависимость его защитного эффекта от концентрации (рис. 1, б) в интервале 0,2-2 г/л является практически функциональной ($R^2 = 0,9975$). Корреляционное уравнение при этом имеет вид $Z_m = 1,4558C + 92,599$.

Таблица 4

Эффективность при биокоррозии стали СтЗпс иницированной сульфидогенным коррозионным микробным сообществом ($C_{In} = 1$ г/л)

Ингибитор	$K_m \cdot 10^2$, г/(м ² ·час)	$P \cdot 10^2$, мм/год	γ_m	Z_m , %	Титр СВБ	
					суспензия кл/мл	био пленка кл/см ²
–	4,12±0,19	4,61±0,20	–	–	1,3·10 ⁷	2,1·10 ⁵
<i>Norfloxacin</i>	0,29±0,02	0,32±0,02	14,07	94,00	2,5·10 ⁶	1,3·10 ⁴
Действующее вещество <i>Norfloxacin</i>	1,23±0,06	1,38±0,07	3,34	70,0	2,5·10 ⁷	2,1·10 ⁶
<i>Etamsylate</i>	3,26±0,10	3,56±0,15	1,26	20,80	1,3·10 ⁸	2,1·10 ⁶

Высокий защитный эффект *Norfloxacin* объясняется биоцидными свойствами его действующего вещества на денитрифицирующие и сульфатвосстанавливающие бактерии, что установлено как для накопительной культуры, так и штамма Киев-10 (рис. 2). При этом величина диаметра угнетения роста СВБ (до 20 мм) и изменение их численности в планктоне и био пленке (не происходит полного подавления роста) свидетельствуют о биостатическом эффекте действующего вещества *Norfloxacin*, что согласуется с данными о низкой скорости адаптации микроорганизмов к препарату [11].

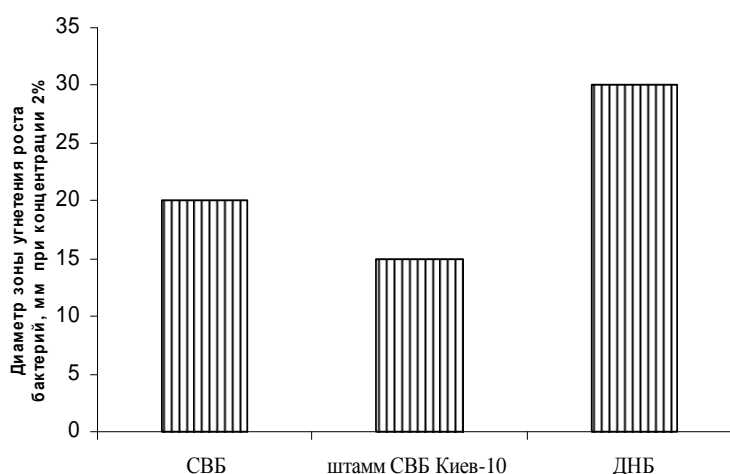


Рис. 2. Биоцидное действие действующего вещества препарата *Norfloxacin*

При ингибировании биокоррозии действующим веществом *Norfloxacin* образуется видимая сульфидная пленка (рис. 3, а), которая существенно отличается по внешнему виду от пленки на поверхности стального образца из неингибированной среды (рис. 2, б).

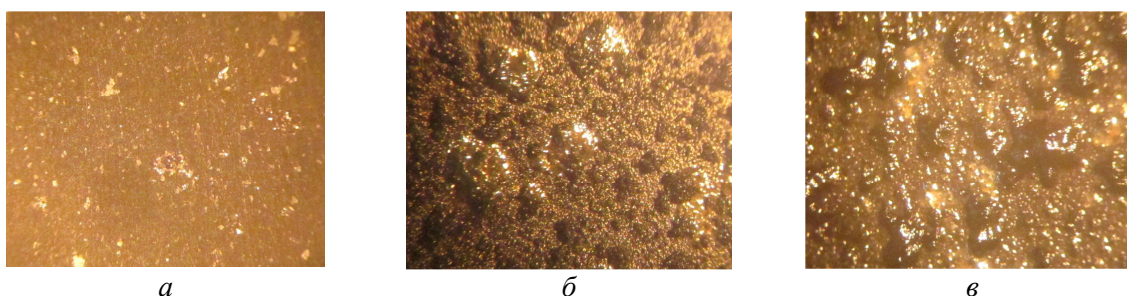


Рис. 3. Фотографии поверхности стали Ст3сп после 240 часов выдержки в среде с бактериальной сульфатредукцией: а – действующее вещество *Norfloxacin*; б – без ингибитора; в – *Etamsylate*

Вероятно, такая пленка может выполнять определенное защитное действие, что и обеспечивает защитный эффект 70 %. Непосредственно препарат *Norfloxacin* проявляет более высокое биоцидное действие на СВБ: диаметр зоны угнетения роста при 2 % составляет 38 мм [10], что вероятно обусловлено синергизмом его компонентов (табл. 1). Его защитный эффект также значительно выше и составляет 94 %. На поверхности стального образца после 240 часов выдержки в среде с бактериальной сульфатредукцией видимой сульфидной пленки нет. Таким образом, можно сделать вывод, что компоненты препарата оказывают синергетическое действие как на биоцидные свойства по отношению к СВБ, так и на ингибирующий эффект. Поверхность образца, выдержанного в среде с *Etamsylate* (рис. 3, в), практически не отличается от образца из неингибированной среды, что согласуется с результатами гравиметрических исследований и его влиянием на численность бактерий в планктоне и биопленке.

Выводы. Фармакологический препарат *Norfloxacin* является достаточно эффективным ингибитором кислотной ($Z_m = 75,0-86,5$ % при 0,5-5,7 г/л) и микробной коррозии малоуглеродистой стали, инициированной сульфатовосстанавливающими бактериями ($Z_m = 94$ % при 1 г/л), что позволяет рекомендовать его для использования в противокоррозионной защите. Ингибирующее действие *Etamsylate* значительно ниже и при биокоррозии составляет только 20 %.

Список использованных источников

1. Романенко И. В. Производные бензимидазола, проявляющие ингибиторную и биоцидную активность / И. В. Романенко // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2000. – Т. 2, № 1. – С. 513-515.
2. Антимикробная активность некоторых производных азипина конденсированного с триазолом и имидазолом / А. П. Третьяк, Н. В. Смыкун, С. В. Приходько [и др.] // Вісник Одеського національного університету. – 2001. – Т. 6, № 4. – С. 313-316.
3. Аббасов В. М. Защита стали от сероводородной коррозии с применением бактерицидов / В. М. Аббасов, И. А. Мамедов, Е. Ш. Абдуллаев // Защита металлов. – 1995. – Т. 31, № 2. – С. 206-208.
4. Мікробна корозія підземних споруд / [К. І. Андреюк, І. П. Козлова, Ж. П. Коптева та ін.]. – К. : Наук. думка, 2005. – 258, [1] с.
5. Shahid, M. Corrosion protection with eco-friendly inhibitors / M. Shahid // Advances In Natural Sciences: Nanoscience And Nanotechnology. – 2011. – Vol 2. – P. 1-5.
6. Kumar, S. S. Ceftriaxone: a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid / S. S. Kumar, M. A. Quraishi // Journal of Applied Electrochemistry. – 2009. – Vol. 39, № 9. – P. 1517-1523.
7. Solmaz, R. The Effect of Rhodanine on the Corrosion Performance of Mild Steel With Immersion Time / R. Solmaz, G. Kardaş, B. Yazıcı, M. Erbil // Фізикохімія поверхності и защита матеріалів. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 522-528.
8. Сизая О. И. Использование некондиционных фармпрепаратов в противокоррозионной защите стали / О. И. Сизая, О. Л. Гуменюк, А. А. Королев // Экологические и ресурсосбережение. – 2005. – № 4. – С. 13-16.
9. Eddy, N. O. Inhibition of the corrosion of mild steel in HCl by sparfloxacin / N. O. Eddy, S. A. Odoemelam, A. J. Mbaba // African Journal of Pure and Applied Chemistry. – 2008. – Vol. 2, № 12. – P. 132-138.
10. Противокоррозионные свойства некоторых фармакологических препаратов / В. Н. Челябинева, О. Л. Гуменюк, Е. С. Бондарь, С. В. Приходько // Вісник ЧДТУ. – 2011. – № 2 (49). – С. 129-135.
11. Режим доступа : <http://www.apteka.ua/article/10328>.
12. Романенко В. И. Экология микроорганизмов пресных водоемов / В. И. Романенко, С. И. Кузнецов. – Л. : Наука, 1974. – 196 с.
13. Руководство к практическим занятием по микробиологии : [практ. пособие] / [под ред. Н. С. Егорова.]. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1983. – 215 с.