

Утилизация и биodeградация отходов

УДК 547.565'89+546.9:622:579.6:620.193.81:57.036:502.3 DOI: 10.25514/CHS.2022.1.21007

Оценка бактерицидных и антиоксидантных свойств функционализированных каликс[4]резорцинов и комплексов родия на их основе***Е. В. Гусева¹✉, Т. В. Сахно², А. Р. Кутлахметова³, Е. В. Фесик⁴***

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, e-mail: leylaha@mail.ru

²ООО «Научно-производственный центр Экологический консорциум», Казань, Россия

³ПАО «Татнефть», «Татнефтегазпереработка», Елховский НПЗ, Альметьевск, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 03.02.2022 г.; после доработки: 24.04.2022 г.; принята в печать: 29.04.2022 г.

Аннотация – Представлены результаты сравнительной оценки бактерицидных и антиоксидантных свойств для ряда функционализированных каликс[4]резорцинов и родиевых комплексов на примере химико-биологического моделирования биodeградации нефти и окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в присутствии сульфатвосстанавливающих бактерий рода *Desulfo bacter*. Установлено, что способность уменьшать или усиливать биodeградацию нефти либо ускорять или тормозить процессы окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ зависит от концентрации соединений, типа функциональных групп в их составе и от их структурных характеристик. Усиление бактерицидной и антиоксидантной активности для комплексов объясняется двойным воздействием на микробную клетку в связи с антибактериальными свойствами ионов родия. Приведены рекомендации по использованию соединений в качестве бактерицидов для уменьшения биodeградации нефти и ингибиторов биокоррозии оборудования нефтепромыслов либо в качестве интенсификаторов роста сульфатвосстанавливающих бактерий для переработки нефтеотходов.

Ключевые слова: функционализированные каликс[4]резорцины, комплексы родия, бактерициды, антиоксиданты, свойства, биodeградация нефти, биокоррозия, нефтяные загрязнения, сульфатвосстанавливающие бактерии.

Utilization and biodegradation of wastes

UDC 547.565'89+546.9:622:579.6:620.193.81:57.036:502.3 DOI: 10.25514/CHS.2022.1.21007

Evaluation of bactericidal and antioxidant properties of functionalized calix[4]resorcinols and of rhodium complexes based on them***Elena V. Guseva¹✉, Tamara V. Sakhno², Alsu R. Kutlakhmetova³, and Elena V. Fesik⁴***

¹Kazan National Research Technological University, Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Kazan, Russia, e-mail: leylaha@mail.ru

²«Scientific Production Center Environmental Consortium» LLC, Kazan, Russia

³PJSC «TATNEFT, «Tatneftegazpererabotka», Elkhovsky Refinery, Almetyevsk, Russia

⁴«MIREA - Russian Technological University», Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Moscow, Russia

Received: February 3, 2022; Revised: April 24, 2022; Accepted: April 29, 2022

Abstract – The results of a comparative assessment of bactericidal and antioxidant properties for a number of functionalized calix[4]resorcinols and of rhodium complexes are presented on the example of chemical and biological modeling of oil biodegradation and oxidation $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ in the presence of sulfate-reducing bacteria of the genus *Desulfobacter*. It was found that the ability to reduce or enhance the biodegradation of oil or to accelerate or slow down the oxidation processes $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ depends on the concentration of compounds, the type of functional groups in their composition and on their structural characteristic. The enhancement of the bactericidal and antioxidant activity for the complexes is explained by the double effect on the microbial cell in connection with the antibacterial properties of rhodium ions. Recommendations are given on the use of compounds as bactericides to reduce the biodegradation of oil and inhibitors of biocorrosion of oilfield equipment, or as intensifiers of the growth of sulfate-reducing bacteria for the processing of oil waste.

Keywords: functionalized calix[4]resorcinols, rhodium complexes, bactericides, antioxidants, properties, oil biodegradation, biocorrosion, oil pollution, sulfate-reducing bacteria.

ВВЕДЕНИЕ

Рациональное и эффективное использование природных ресурсов и промышленных отходов является важнейшим элементом устойчивого развития экономики страны. Например, получившая широкое распространение в нефтедобывающей промышленности при добыче нефти технология заводнения для поддержания пластового давления приводит к активному росту в нефтяных пластах сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ) [1]. В схеме процесса жизненного цикла СВБ, приведенном на рисунке 1, показано осуществление переноса электронов в виде атомов водорода с помощью ферментной системы микроорганизмов на серосодержащие вещества, находящиеся в нефти или нефтепромысловых сточных водах (НПСВ) в виде различных соединений серы (S^0 , S^{2+} , S^{4+} , S^{6+}). Конечным продуктом жизнедеятельности СВБ является коррозионно-активный сероводород, продуцирование которого приводит к образованию углеводородов с двойными связями, ухудшающими свойства нефти.

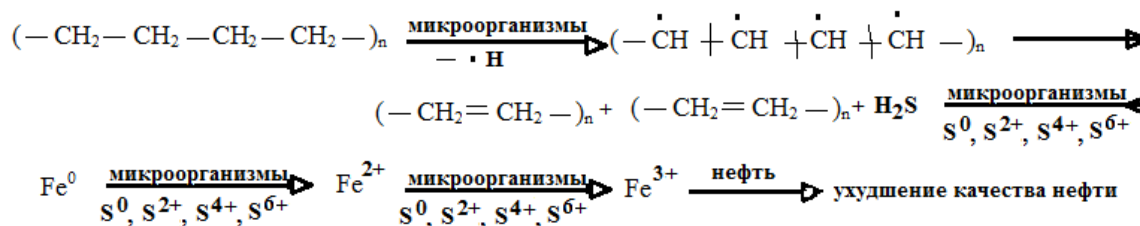


Рис. 1. Схема действия СВБ в окислительных процессах разрушения нефти и металла трубопроводов [2].

Fig. 1. Scheme of SRB action in oxidative processes of destruction of oil and metal of pipelines [2].

Кроме того, под действием **СВБ** постоянно идут окислительные процессы, приводящие к коррозии трубопроводов и оборудования. Так, в ходе окислительных процессов в стали, содержащей до 98% железа (Fe^0), в результате жизнедеятельности **СВБ** вначале Fe^0 окисляется до Fe^{2+} , а далее благодаря присутствию кислорода воздуха и влажной атмосферы доокисляется до Fe^{3+} , являющегося сильным окислителем, разрушающим металл трубопроводов и оборудование скважин, а также нефть.

Таким образом, технологии заводнения способствуют *микробиологической коррозии* или *биокоррозии* нефтепромыслового оборудования и вызывают *биodeградацию нефти* – ухудшение ее качества [3–7].

В то же время наблюдаемый в настоящее время рост добычи *нефти*, *объемов ее переработки и транспортировки* сопровождается увеличением количества нефтеотходов в виде нефтешламов. Ресурсы этих отходов, находящихся в земляных амбарах, оцениваются в 4,5 млн. тонн [8]. По данным Росстата, в 2013 г. общая площадь нарушенных земель в РФ составила 723320 га, из которых рекультивированы только 74651 га. В том числе, вследствие утечки при транзите нефти, газа, продуктов переработки нефти нарушено 920 га, из которых рекультивированы только 141 га: под сельскохозяйственные угодья — 18 га (в том числе под пашню – 17 га), под лесные насаждения — 91 га, под водоемы и другие цели – 31 га. Данные факты способствуют масштабному загрязнению больших территорий [9].

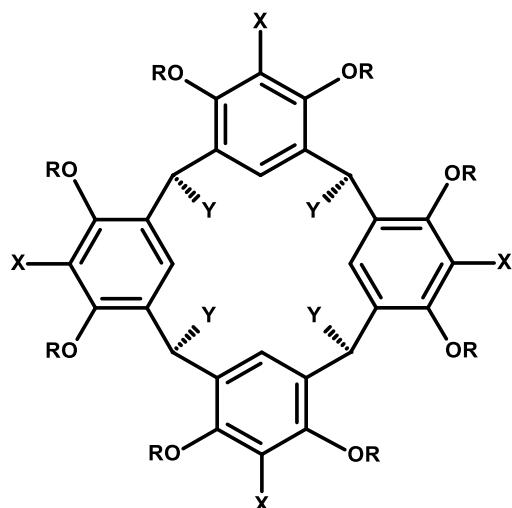
Вышеозначенные проблемы являются актуальными для нефтедобывающей отрасли. В то же время они касаются и проблемы защиты окружающей среды, которая является одной из значимых и фундаментальных, поскольку касается вопросов выживания человека и всего многообразного мира животных и растений на планете. Таким образом, в совокупности эта проблема многогранна и требует комплексного подхода к ней.

Эффективными средствами, подавляющими жизнедеятельность **СВБ**, являются химические соединения — неорганические и органические. Следует отметить, что около 80% коррозионных поражений различного оборудования эксплуатационных скважин связано с деятельностью **СВБ**, а скорость коррозии при этом под действием **СВБ** очень высокая, достигая 5,8 мм/год [6]. Поэтому очень важно, чтобы вещества, проявляющие бактерицидные свойства, являлись одновременно и антиоксидантами [2, 7]. Присутствие этих соединений в небольших количествах может резко снизить скорость растворения металла и уменьшить его возможные вредные воздействия на качество нефти. Выбор ингибитора определяется в каждом случае конкретными химическими, микробиологическими и технологическими факторами. В то же время для биodeградации нефтеотходов важно стимулирование роста **СВБ**.

Использование *функционализированных калекс[4]резорцинов и комплексов на их основе* в качестве бактерицидов и антиоксидантов для ингибирования микробиологической коррозии оборудования и подавления биodeградации нефти либо как стимуляторов роста **СВБ** для очистки загрязненных объектов от нефтешламов представляет значительный интерес,

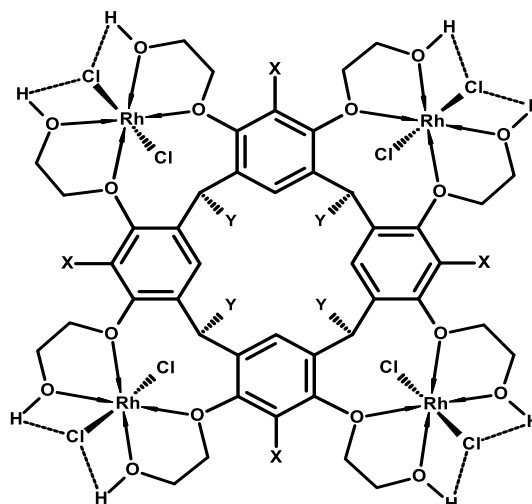
поскольку строение данных соединений может быть преимуществом при их использовании в процессе.

Ранее, в [10–14] фрагментарно опубликованы исследования бактерицидных и/или антиоксидантных свойств изучаемых функционализированных калекс[4]резорцинов и их родиевых комплексов, представленных ниже на рисунках 2 – 3. Состав и характеристики соединений КР1–КР4, 1–4 приводятся ранее в [15–18].



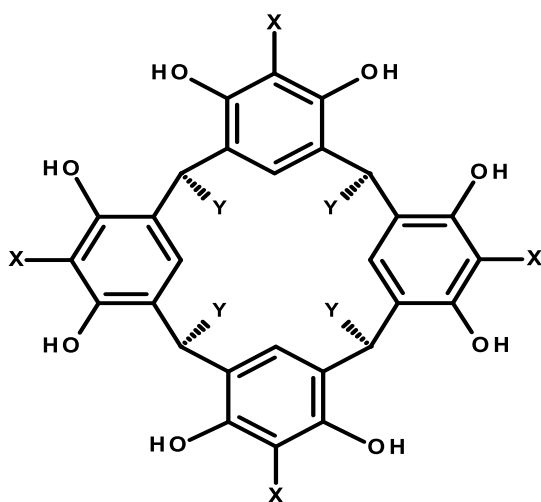
Соединение КР1

$Y = C_5H_{11}$; $X = H$; $R = CH_2CH_2OH$,
конформация «конус», *гссс*-изомер



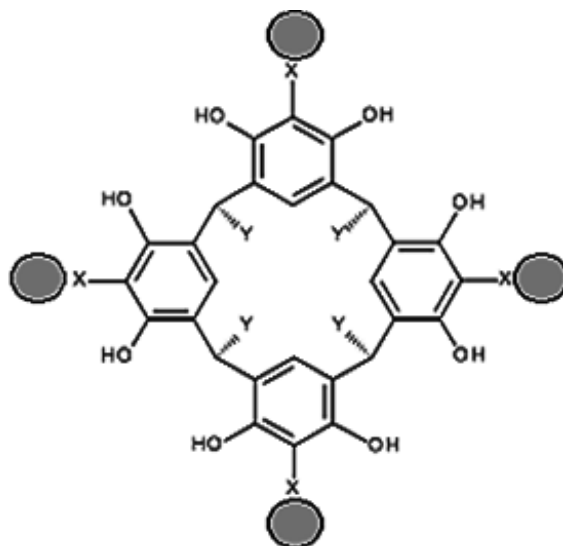
Соединение 1 (кавитанд)

$Y = C_5H_{11}$; $X = H$, конформация «конус»,
гссс-изомер
Формула $\{KP1 \cdot 4[RhCl_2]\}$



Соединение КР2:

$X = CH_2-NMe_2$, $Y = Ar$ или $Y = Ar-Me$;
конформация «конус», *гссс*-изомер

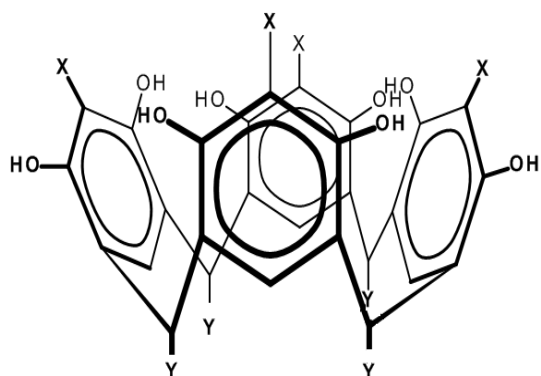


Соединение 2:

конформация «конус», *гссс*-изомер

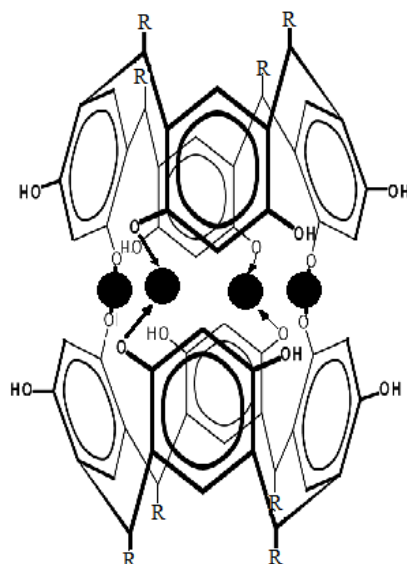


$X = CH_2-NMe_2$, $Y = Ar$ или $Y = Ar-Me$
Формула $\{KP2 \cdot 4[Rh^{III}(O_2^-)2(Cl^-)]\}$



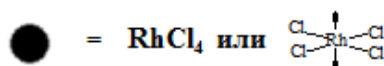
Соединение KP3

X = H, Y = Ar-P(O)(OEt)₂, конформация «конус», rccc-изомер;



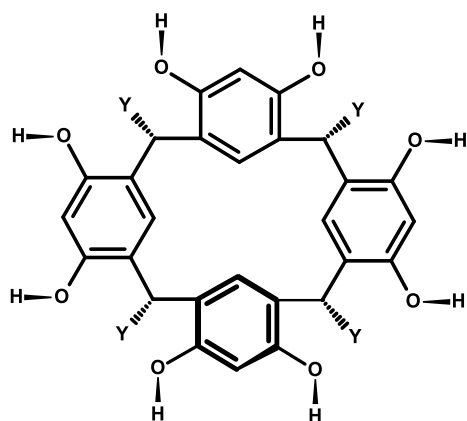
Соединение 3

(R=Ar-P(O)(OH)(OEt), конформация «конус», rccc-изомер, капсульная структура)



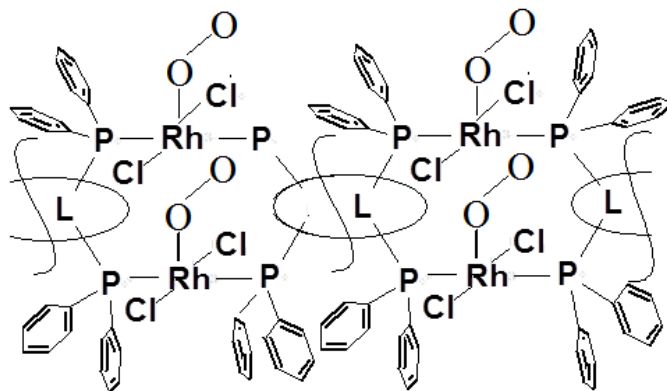
Формула {KP3'•4(RhCl₄)•KP3'}

KP3' – это KP3, в котором группы Y = Ar-P(O)(OEt)₂ переходят в R = Ar-P(O)(OH)(OEt) в процессе реакции комплексообразования в среде ацетона в результате внутрисферных превращений.



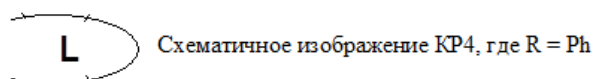
Соединение KP4

Y = Ar-PPh₂, конформация «кресло», rctt-изомеры



Соединение 4 (Разветвленная структура)

конформация «кресло», rctt-изомеры



Формула {KP4•4[Rh^{III}(O₂)₂(Cl⁻)]}

Рис. 2–3. Структурные формулы соединений KP1–KP4, 1–4.

Fig. 2–3. Structural formulas of compounds CR1–CR4, 1–4.

Используемые в исследованиях *функционализированные каликс[4]резорцины* в зависимости от условий проявляют свойства поверхностно-активных веществ (**ПАВ**) [19–21, 14]. Сочетание свойств **ПАВ**, бактерицида и антиоксиданта в одной молекуле может значительно повлиять на процессы развития микроорганизмов и изменить процессы биodeградации нефти. В то же время *функционализированные каликс[4]резорцины и их родиевые комплексы* близки по структуре к веществам, которые используют биохимические системы – рецепторные участки ферментов, антитела иммунной системы, ионофоры.

Цель данной работы состояла в сравнительной оценке бактерицидных и антиоксидантных свойств соединений **КР1–КР4, 1–4** в зависимости от используемых концентраций, функциональной группировки в их составе соединений, влияния ионов родия; выявление наиболее эффективных бактерицидов и антиоксидантов среди изучаемых соединений и выдаче рекомендаций по их оптимальному использованию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение *бактерицидной активности (БА)* и *антиоксидантной активности (АА)* в процессах биodeградации нефти проведено с помощью галофильной культуры **СВБ** рода *Desulfobacter*, оптимум роста которой наблюдается при pH 6,5–7,4 и температуре 20–33°C. Химико-биологическое моделирование проведено на водонефтяной эмульсии (ВНЭ), отобранной с Ромашкинского месторождения РТ.

Наблюдения при исследовании **БА** и **АА** проводились, как изложено в [10–14]. Для развития активной чистой культуры **СВБ** *Desulfobacter* готовили питательные среды А и В:

среда А: KH_2PO_4 – 0,5 г, NH_4Cl – 1,0 г, Na_2HPO_4 – 0,5 г, Na_2SO_4 – 1,0 г, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0,1 г, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 2,0 г, дистиллированная вода – 980,0 мл;

среда В: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5 г, дистиллированная вода – 10,0 мл.

Автоклавирование растворов А и В проводили отдельно в течение 15 минут при 121°C. Раствор А охлаждали и приливали раствор В. С помощью раствора NaOH доводили pH смеси растворов до значения 6,8–7,8, далее, как изложено в [10–14].

Весовым методом определяли остаточное содержание нефти в среде. По убыли веса нефти судили о деструктивной способности микроорганизмов (степени биodeградации нефти). В присутствии соединений **КР1–КР4, 1–4**, начиная от минимальной концентрации веществ (0,06 г/л). В опытах в присутствие **КР1–КР4, 1–4** в питательную среду с 10% активной культуральной средой с **СВБ** *Desulfobacter* добавлялись NaCl (C = 15%), чистая нефть (C = 125 г/л), **НПСВ**; pH среды поддерживали на уровне 6,8–7,8. Контрольный опыт проводили параллельно при тех же условиях, но в отсуствии исследуемых соединений **КР1–КР4, 1–4**.

Для оценки **АА** вели наблюдение за изменением концентрации ионов Fe^{2+} и по содержанию ионов Fe^{3+} в **ВНЭ** в присутствии **СВБ** *Desulfobacter*. Для этого

брали отстоявшуюся **ВНЭ** (250 мл или 700 мл) и проводили два параллельных опыта: в присутствии и отсутствии (контроль) исследуемых соединений. Также вносили $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ из расчета, что на один литр **ВНЭ** приходится 32 г/л ионов Fe^{2+} и 10% культуральной среды *Desulfobacter*. Ведение ионов Fe^{2+} в **ВНЭ** приводит к закислению среды. Поэтому поддерживали условия титрованием NaOH . Для подпитки культуры вносили ионы Fe^{2+} в виде $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ из расчета 9,1 г/л. Общее количество внесенного Fe^{2+} составило 32 г/л. В течение 12 суток отбирались пробы для измерения концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} [22].

Для исследований **АА** брали максимальную концентрацию соединения-добавки (0,3г/л или 0,24г/л), использованную при изучении **БА**, поскольку надо было выявить предельное количество добавляемого вещества, при которой оно работает как *антиоксидант и бактерицид*. При максимальной концентрации у большинства из изучаемых соединений наблюдается уменьшение **БА**. Эффект ингибирования окисления (**ЭИО**) определяли по формуле:

$$\text{ЭИО} = \{C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}} (\text{к}) - C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}} (\text{о}) / \sum C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}} (\text{к})\} \cdot 100\% \quad (\text{II}),$$

где $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}} (\text{к})$ – суммарная концентрация Fe^{3+} в контроле; $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}} (\text{о})$ – суммарная концентрация Fe^{3+} в опыте. Значение **ЭИО** показывает, на, сколько процентов по сравнению с контролем тормозится окисление Fe^{2+} . Отрицательное значение указывает на интенсификацию процесса окисления, положительное – на ингибирование процесса окисления.

Дополнительно проводилось определение остаточной концентрации ионов S^{6+} в **ВНЭ** с помощью прибора «СПЕКТРОСКАНС».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение бактерицидных свойств КР1–КР4, 1–4

Сравним рост **СВБ** *Desulfobacter* и биodeградацию нефти в присутствии **КР1, 1, КР2, 2, КР3, 3, КР4, 4**, представленные на рисунках 4–8.

Соединения **КР1** и **1** (рис. 4–5) ингибируют рост **СВБ** *Desulfobacter* в зоне низких концентраций ($C = 0,01\text{--}0,17$ г/л), **БА** по сравнению с контролем при $C = 0,17$ г/л наибольшая и равна соответственно 88% и 100%, В области $0,17 < C < 0,30$ бактерицидная активность снижается, причем для **1** в большей степени, чем для **КР1**. **БА** при $C = 0,30$ г/л для **КР1, 1** снижается и становится отрицательной – 32% и 47% соответственно.

КР2 и **2** значительно ингибируют (рис. 6) рост **СВБ** *Desulfobacter* до $C = 0,10$ г/л в более низкой зоне концентраций ($C = 0,01\text{--}0,09$ г/л), в отличие от **КР1** и **1**. **БА** по сравнению с контролем при $C = 0,10$ г/л наибольшая и равна для **КР2** и **2** соответственно 94% и 100%. **БА** в зоне $0,10 \text{ г/л} < C < 0,17 \text{ г/л}$ убывает. Для соединений **КР2** и **2** при $C = 0,30$ г/л **БА** по сравнению с контролем более низкая и становится отрицательной – 68% и 83% соответственно.

Критическая концентрация агрегации (**ККА**) для **КР1** и **1** равны 0,17 г/л, а для **КР2** и **2** – 0,10 г/л. При этой концентрации изменяется структура растворов и, как следствие, изменяется способность подавлять рост бактерий. Наиболее максимально обеспечивающей взаимодействие вещества с клетками **СВБ**

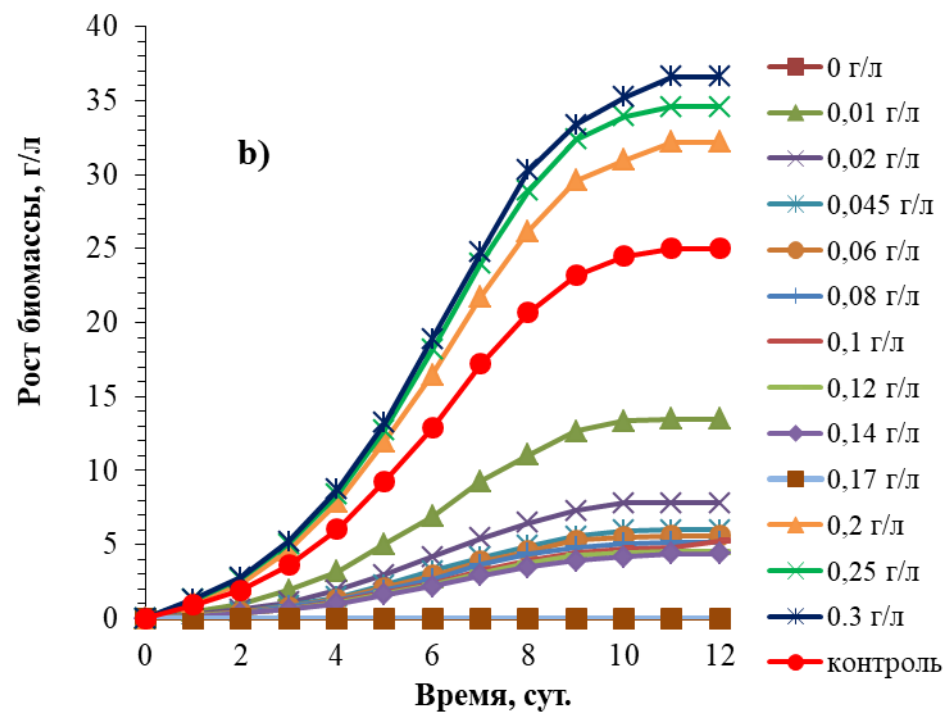
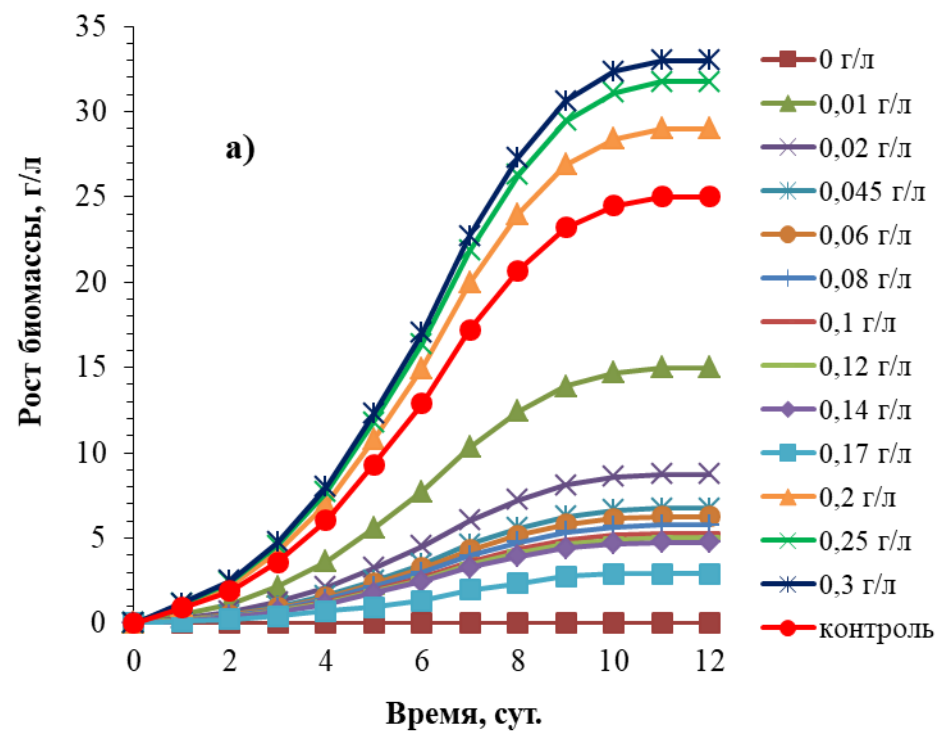


Рис. 4. Рост биомассы в присутствии **KP1** (а), **1** (б).

Fig. 4. Biomass growth in presence **CR1** (а), **1** (б).

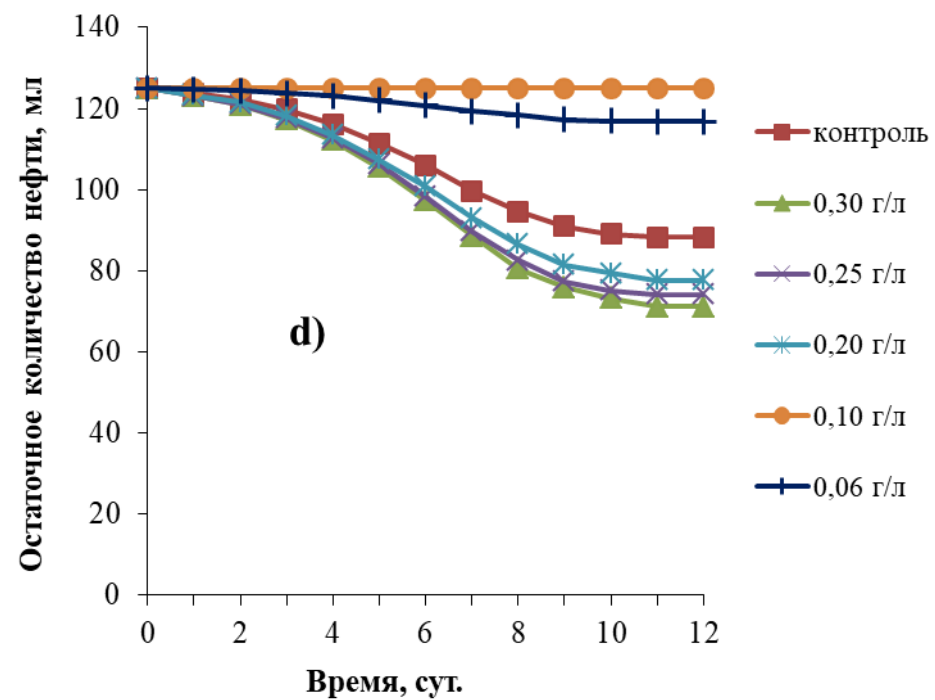
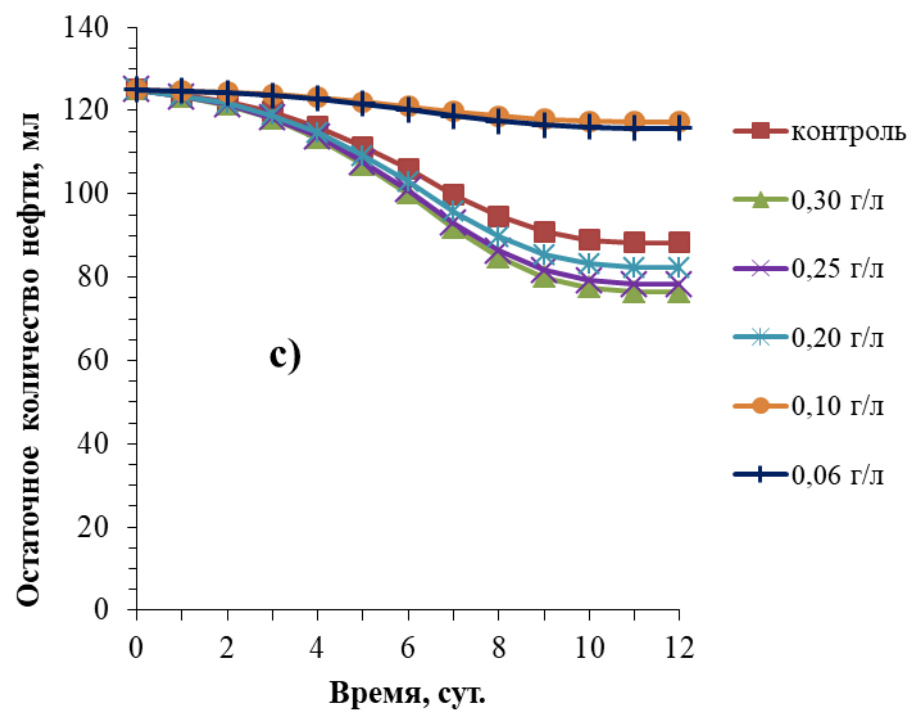


Рис. 5. Остаточная концентрация нефти в присутствии **KP1** (с), **1** (d).

Fig. 5. Residual oil concentration in the presence **CR1** (с), **1** (d).

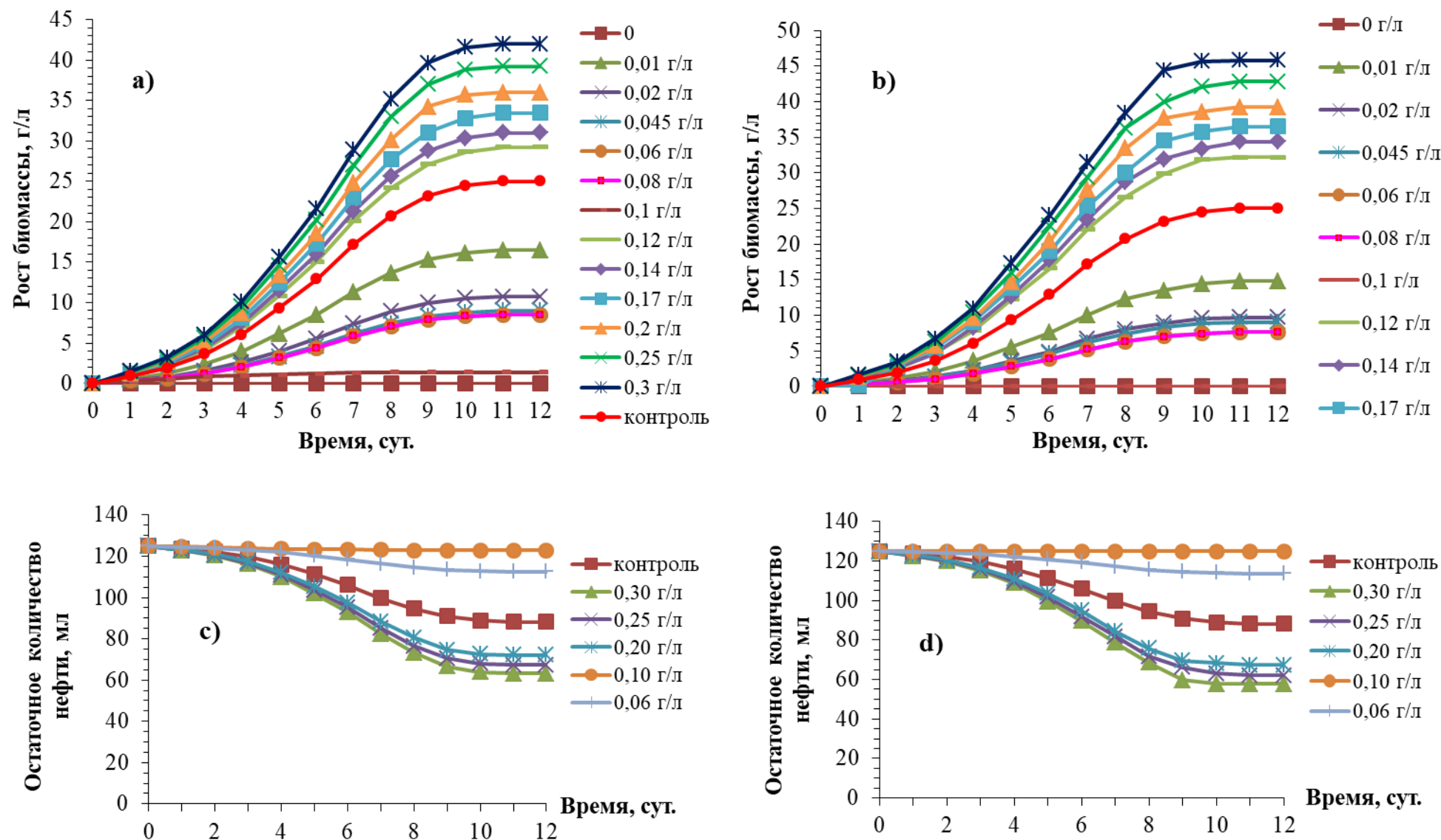


Рис. 6. Рост биомассы в присутствии КР2 (а), 2 (б) и остаточная концентрация нефти в присутствии КР2 (с), 2 (д).

Fig. 6. Residual oil concentration in the presence CR2 (с), 2 (д) and residual oil concentration in the presence CR2 (с), 2 (д).

Desulfobacter является мицелярной формой, при которой внешняя сфера образована резорцинольными фрагментами верхнего обода молекул, несущими в **KP1** – гидроксизетоксигруппы, а в **KP2** – азотсодержащие группы или в **1** – родийсодержащие фрагменты с гидроксизетоксигруппами и хлорид-ионами, а в **2** – родийсодержащие фрагменты с пероксид- и хлорид-ионами. Эта часть молекул выступает как ингибирующая и обеспечивает их гибель. Причем, БА соединений **KP2** и **2** подтверждается исследованиями на патогенных формах бактерий и грибов [23]. Таким образом, **KP2**, **2** и **KP1**, **1** в зоне низких концентраций являются бактерицидами. Причем, бактерицидные свойства **KP1** и **1** наблюдаются в более широком интервале концентраций, чем у **KP2** и **2**. БА соединений **1** и **2** в зоне **ККА** более сильная по сравнению с лигандами **KP1** и **KP2**, что связано с сильными антибактериальными свойствами ионов родия [24].

По сравнению с **KP2**, **2** и **KP1**, **1** соединения **KP3** и **3** (рис. 7) значительно ингибируют рост культуры при низких (0,02 – 0,1 г/л) и высоких (0,12 – 0,24 г/л) концентрациях (до 97%).

Степень ингибирования при добавлении одинаковых концентраций **KP3** и **3** одинакова. При 0,25 г/л < C < 0,02 г/л происходит резкое снижение бактерицидной активности. Таким образом, **KP3** и **3** обладают бактерицидными свойствами в широкой области концентраций.

Очевидно, локализация положительного заряда на атоме фосфора в **KP3** превращает его в катион-активное ПАВ, которое связывает отрицательный заряд микроорганизмов, оказывая тем самым ингибирующее влияние на рост этих клеток. Для бактерицидных свойств соединения **3** большое значение имеет образование структур типа $\{(Rez^*)^-(\rightarrow(Rh^{3+}))\}$ — парамагнитной частицы в составе комплекса, оказывающей очевидно ингибирующее воздействие на рост клеток. Таким образом, **KP3** и **3** в отличие от **KP1**, **KP2**, **1**, **2** обладает бактерицидными свойствами в широкой области концентраций.

Следует отметить особенности изменений БА в присутствии дифенилфосфинсодержащего **KP4** и его родиевого комплекса **4**, представленные на рисунке 8.

Соединения **KP4** и **4** проявляют сильную БА в зоне низких концентраций в узком интервале 0,045–0,14 г/л. Наивысшая БА наблюдается при 0,07 г/л, составляя соответственно 91% и 100 % для соединений **KP4** и **4**. С увеличением C > 0,07 г/л БА соединений плавно снижается. При C = 0,3 г/л БА составляет +27% (-73%) и +13% (-87%) для соединений **KP4** и **4** соответственно, достигая значений приблизительно равных тем, что наблюдаются в зоне низких концентраций 0,01–0,02/л.

Таким образом, соединения **KP4** и **4** проявляют БА в узком интервале концентраций. По сравнению с соединением **KP4** у комплекса **4** в исследуемой области концентраций БА выше на 7 – 10%.

ОЦЕНКА БАКТЕРИЦИДНЫХ И АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ

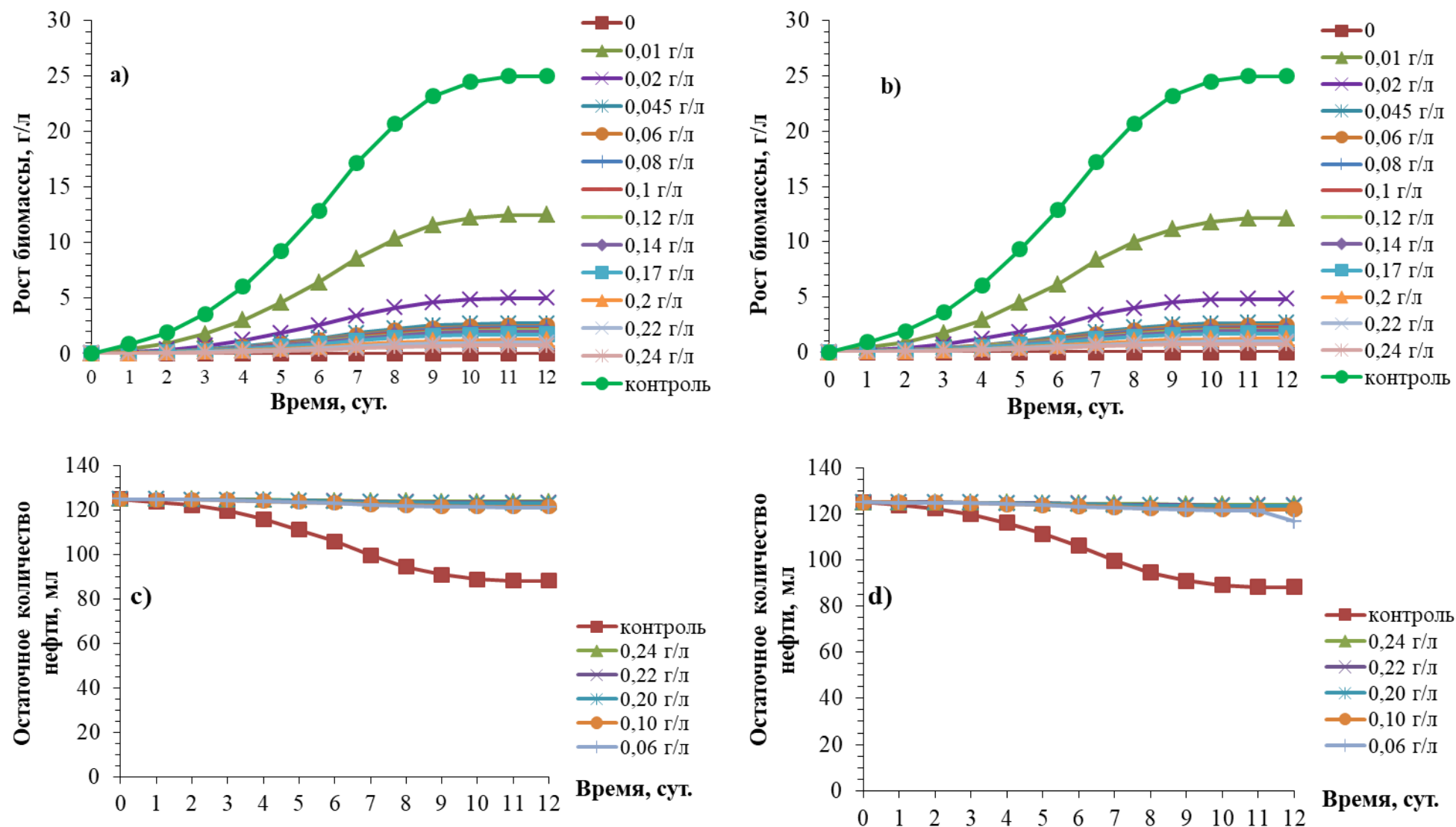


Рис. 7. Рост биомассы в присутствии КРЗ (а), 3 (б) и остаточная концентрация нефти в присутствии КРЗ (с), 3 (д).

Fig. 7. Residual oil concentration in the presence CR3 (c), 3 (d) and residual oil concentration in the presence CR3 (c), 3 (d).

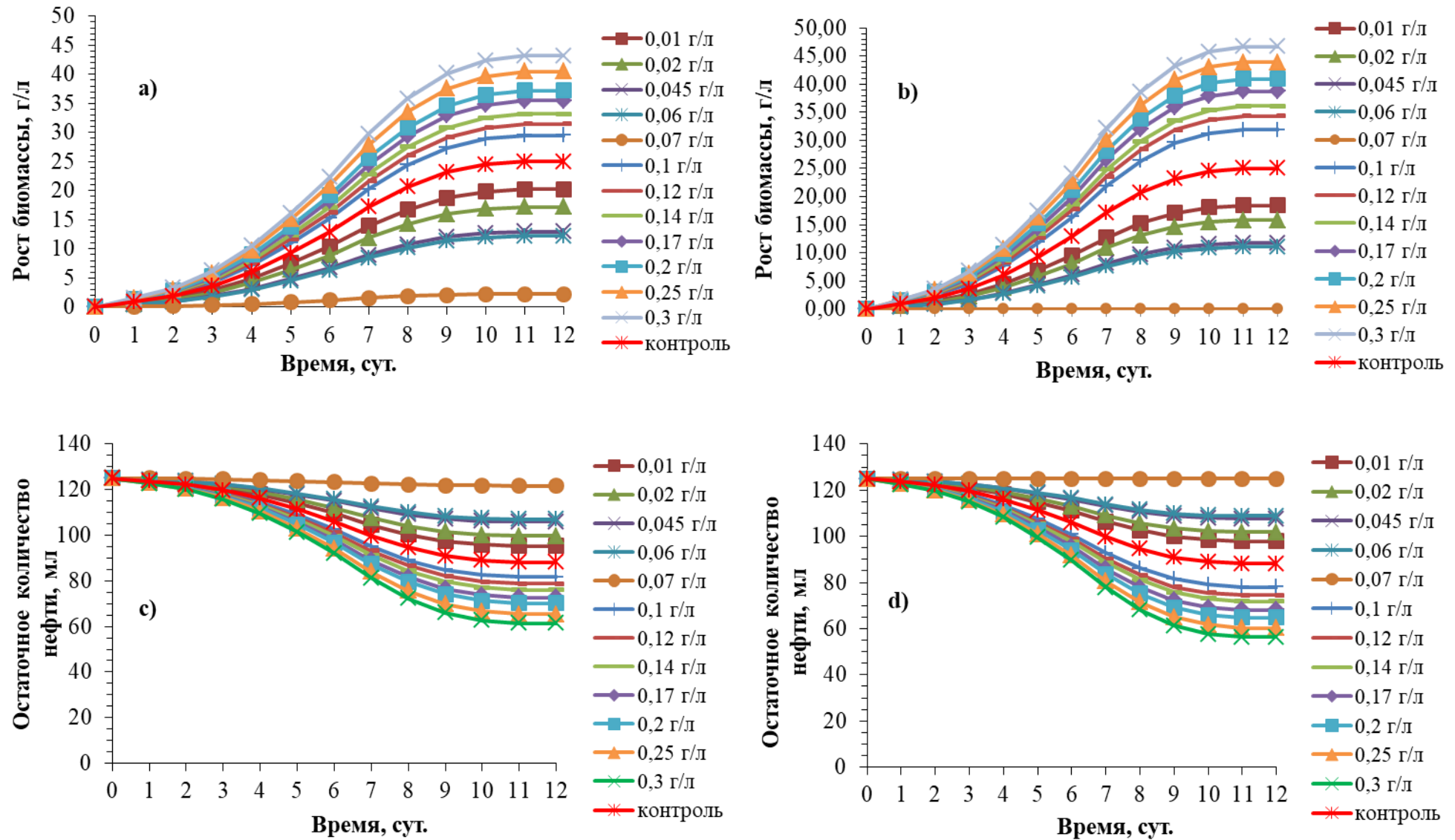


Рис. 8. Рост биомассы в присутствии КР4 (а), 4 (б) и остаточная концентрация нефти в присутствии КР4 (с), 4 (д).

Fig. 8. Residual oil concentration in the presence CR4 (c), 4 (d) and residual oil concentration in the presence CR4 (c), 4 (d).

В **КР4** и **4** каликсрезорциновая матрица находится в конформации «кресло» и *gc*tt-конфигурации. Поскольку максимально обеспечивающей взаимодействие вещества с клетками бактерий является мицеллярная форма, при которой внешняя сфера образована резорцинольными фрагментами верхнего обода молекул, то, очевидно, конформационное и конфигурационное состояние **КР4** и **4** не способствует образованию мицеллярных форм, способствующих проявлению соединением бактерицидных свойств в определенной зоне концентраций. Поэтому соединение **4**, в состав которого входит ион родия, проявляет более сильные бактерицидные свойства, чем его лиганд в свободном состоянии, поскольку в его состав входит пероксокомплекс Rh^{3+} . Ингибирующие свойства соединения **КР4** намного уменьшены также и за счет сопряжения НЭП атома фосфора с π - связями фенильных групп, что в свою очередь уменьшает бактерицидную активность группировок $-P(Ph)_2$.

Таким образом, модельные исследования по изучению кинетики роста и потребления нефти СВБ *Desulfobacter* в ВНЭ в присутствии **КР1–КР4**, **1–4** показали, что они проявляют бактерицидные свойства в процессах биodeградации нефти и поэтому их можно рекомендовать как эффективные бактерициды при следующих условиях:

1) для **КР1**, **1** и **КР2**, **2** наивысшая бактерицидная активность наблюдается соответственно при 0,17 г/л и 0,1 г/л, составляя 88%, 100% и 94% и 100%. При этом ингибирование роста СВБ *Desulfobacter* происходит в зоне низких концентраций – в области 0,01–0,17 г/л и 0,01–0,09 г/л соответственно;

2) соединения **КР3** и **3** ингибируют рост СВБ *Desulfobacter* в широкой области концентраций 0,02–0,24 г/л и одинаково высокая бактерицидная активность наблюдается для всех концентраций данного интервала (до 97%);

3) для соединений **КР4** и **4** бактерицидная активность наблюдается в узком интервале 0,045 г/л–0,07 г/л; наивысшая — при 0,07 г/л, составляя соответственно 91% и 100%.

С другой стороны, модельные исследования по изучению кинетики роста и потребления нефти СВБ *Desulfobacter* в ВНЭ в присутствии **КР1–КР4**, **1–4** показали, что при иных концентрациях данные соединения могут интенсифицировать рост СВБ, что является актуальным при переработке нефтешламов или иных нефтяных загрязнений. А именно:

1) для **КР1** и **1** интенсификация роста СВБ *Desulfobacter* происходит при концентрациях ниже 0,01 г/л и выше 0,17 г/л;

2) для **КР2** и **2** интенсификация роста СВБ *Desulfobacter* происходит при концентрациях ниже 0,01 г/л и выше 0,09 г/л;

3) для **КР3** и **3** интенсификация роста СВБ *Desulfobacter* происходит при концентрациях ниже 0,02 г/л и выше 0,24 г/л;

4) для **КР4** и **4** интенсификация роста СВБ *Desulfobacter* происходит при концентрациях ниже 0,045 г/л и выше 0,07 г/л.

Таким образом, использование соединений со свойствами **ПАВ** позволяет управлять процессами ингибирования и интенсификации роста СВБ *Desulfobacter* либо для безопасности производственных мощностей и качества продукции либо для безопасности окружающей среды.

Сравнение антиоксидантных свойств КР1-КР4, 1–4

Сравним между собой изменение концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} в отобранных пробах в процессе окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и ЭИО в присутствии соединений КР1, 1, КР2, 2, КР3, 3, КР4, 4, представленные в таблицах 1–5. Все вышеперечисленные соединения несут в себе макроциклическую платформу – тетрамерную каликсрезорциновую матрицу, находящуюся в конформации «конус» (КР1, 1, КР2, 2, КР3, 3) или «кресло» (КР4, 4).

Процесс окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в контрольном опытах при моделировании антиоксидантных свойств КР1, 1 (табл. 1) протекает интенсивно в течение всего двенадцатидневного цикла.

Таблица 1. Кинетика изменения концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} в процессе окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и эффект ингибирования окисления (ЭИО) при внесении КР1, 1

Table 1. The kinetics of changes in the concentration of Fe^{2+} and Fe^{3+} during the oxidation of $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ and the effect of inhibition of oxidation (EIO) when adding CR1, 1

Время, сутки	Контроль: $\text{C}_{\text{ионов}}$ (г/л)		Опыт (КР1): $\text{C}_{\text{ионов}}$ (г/л)			Опыт (1): $\text{C}_{\text{ионов}}$ (г/л)		
	$\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}/\text{C}_{\Sigma\text{Fe}^{2+}}$	$\text{C}_{\text{Fe}^{3+}}/\text{C}_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$	$\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}/\text{C}_{\Sigma\text{Fe}^{2+}}$	$\text{C}_{\text{Fe}^{3+}}/\text{C}_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$	ЭИО, %	$\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}/\text{C}_{\Sigma\text{Fe}^{2+}}$	$\text{C}_{\text{Fe}^{3+}}/\text{C}_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$	ЭИО, %
1	2,42/2,42	4,6/4,6	0/0	1,24/1,24	73,04	0/0	1,07/1,07	76,7
2	0,1/2,42	0,56/5,16	0,3/0,3	1,2/2,44	52,7	0,3/0,3	1,03/2,13	58,7
3	0,15/2,57	0,9/6,06	0,25/0,55	1,03/2,23	63,2	0,25/0,55	0,89/1,92	68,3
4	0,44/3,01	1,6/7,66	0,2/0,75	0,86/1,89	75,3	0,2/0,75	0,74/1,63	78,7
5	0,6/3,61	1,56/9,22	0/0,75	0,96/1,82	80,3	0/0,75	0,83/1,57	83,0
6	0,25/3,61	0,2/9,42	0,2/0,95	1,22/2,18	76,9	0,2/0,95	1,1/1,87	80,1
7	0,28/3,71	0,52/9,94	0,13/1,8	1,13/2,35	76,4	0,13/1,8	1,0/2,02	80,0
8	0,35/4,06	1,75/11,69	0,07/1,15	0,9/2,03	82,6	0,07/1,15	0,8/1,75	85,0
9	0,7/4,76	2,7/14,39	0/1,15	0,96/1,86	87,1	0/1,15	0,83/1,60	92,0
10	0,92/5,68	2,21/16,6	0,13/1,28	2,98/3,94	76,3	0,13/1,28	2,56/3,39	80,0
11	1,1/6,78	2,0/18,6	0,26/1,54	5/7,98	57,1	0,26/1,54	4,3/6,86	63,1
12	1,0/7,78	3,72/22,32	0/1,54	2,4/7,4	66,8	0/1,54	2,1/6,36	71,5

На 9 сутки $\text{C}_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$ достигает 14,39 г/л и на 12 сутки увеличивается до $\text{C}_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$ до 22,32 г/л, при этом остаточная $\text{C}_{\Sigma\text{Fe}^{2+}}$ составляет 7,78 г/л. Эти факты указывает на окисление ионов Fe^{2+} культурой *Desulfobacter*.

Для соединений КР1 и 1 при $\text{C} = 0,3$ г/л БА составляет соответственно 68% и 52%. В опытах в присутствии КР1 и 1 (табл. 2) процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} в первые девять суток малоинтенсивен. На девятые сутки $\text{C}_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$ достигает 1,86 г/л в присутствии КР1 и в присутствии 1 – 1,6 г/л. Торможение процесса превращения Fe^{2+} до Fe^{3+} происходит вследствие присутствия в среде КР1 и 1, поскольку последние вступают во взаимодействие с ионами Fe^{2+} .

В течение 9–12 суток процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} усиливается вследствие уменьшения концентрации КР1 и 1 в культуральной среде. Из внесенных 32 г/л Fe^{2+} за 9 суток окислилось до Fe^{3+} 9,5 г/л в присутствии КР1 и

8,29 г/л — в присутствии **1**. Остальное количество ионов Fe^{2+} вступило в реакцию с **КР1** или **1**, благодаря чему тормозится процесс окисления.

Таким образом, соединение **1** проявляет **АА** в течение девятидневного цикла подобно **КР1**. Однако вследствие более жесткой структуры в виде молекулы-кавитанда для соединения **1** существует больше возможностей для взаимодействия с ионами Fe^{2+} с помощью разного рода связей, например, π -катионных взаимодействий. В то же время ионы родия, входящие в состав **1** и обладающие **БА**, могут также самостоятельно воздействовать на микробную клетку. Очевидно, при использовании **1** наблюдается двойное воздействие на клетки СВБ.

Данные таблицы 2, подтверждают вышесказанное: в опытных данных по сравнению с контролем восстанавливается меньшее количество S^{6+} . Внесение **КР1** и **1** тормозит процессы образования сероводорода, начиная с первых суток. Процесс торможения образования сероводорода приостанавливается на 8–10 сутки, что связано с выходом на стационарную фазу роста.

Таблица 2. Остаточная концентрация S^{6+} (г/л) в исследуемых пробах при внесении **КР1**, **1** в процессе окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

Table 2. Residual concentration of S^{6+} (g/l) in the test samples when adding **CR1**, **1** in the process of oxidation $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

Время, сутки	Остаточная концентрация S^{6+}		
	Контроль: $\text{C}_{\text{ионов}}$ (г/л)	Опыт (КР1): $\text{C}_{\text{ионов}}$ (г/л)	Опыт (1): $\text{C}_{\text{ионов}}$ (г/л)
1	1,592	1,021	0,878
2	1,302	0,979	0,842
3	1,302	0,446	0,384
4	1,302	0,335	0,288
5	1,293	0,323	0,278
6	1,278	0,312	0,269
7	1,222	0,299	0,257
8	1,126	0,261	0,224
9	1,126	0,214	0,184
10	1,124	0,207	0,178
11	1,119	0,198	0,171
12	0,734	0,198	0,171

ЭИО в присутствии **КР1** и **1** в большей степени проявляется на 4–10 сутки и достигает максимума на 9 сутки — соответственно 87% и 92% (табл. 1). Следовательно, соединения **КР1** и **1** обладают как бактерицидными, так и антиоксидантными свойствами, что позволяет применить их в качестве ингибиторов микробиологической коррозии (биокоррозии).

Бактерицидная активность **КР3** и **3** при $\text{C} = 0,24$ г/л практически одинакова и составляет 97%. В присутствии **КР3** со 2 суток наблюдается процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} (табл. 3). На 6 сутки из внесенных 32 г/л ионов Fe^{2+} до ионов Fe^{3+} окислилось 10,66 г/л (в контроле – 11,36 г/л). Остальное количество ионов Fe^{2+} вступило в реакцию с **КР3**, благодаря чему тормозился процесс окисления. На 7 сутки **ЭИО** падает до минимальных 6%. В течение

8–9 суток процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} усиливается и ЭИО становится отрицательным. Особенность **КРЗ** состоит в том, что с 10 суток наблюдается увеличение ЭИО с 5% до 25% на 12 сутки.

В присутствие **3** (табл. 3) процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} также начинается со 2 суток, однако протекает менее интенсивно и $C_{\text{Fe}^{3+}}$ в отобранных пробах меньше, чем в присутствии **КРЗ**. На 6 сутки из внесенных 32 г/л ионов Fe^{2+} в присутствие **3** окислилось до ионов Fe^{3+} 9,16 г/л (в контроле – 11,36 г/л, а в присутствии **КРЗ** – 10,66 г/л). Остальное количество ионов Fe^{2+} вступило в реакцию с **2**, благодаря чему тормозился процесс окисления. На 7 сутки ЭИО падает до 19% (в присутствии **КРЗ** до 6%). В течение 8-9 суток процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} усиливается, однако ЭИО не становится отрицательным в отличие от ЭИО для **КРЗ** и составляет 7%. С 9-ых суток наблюдается увеличение ЭИО с 7% до 36% на 12 сутки.

Таблица 3. Кинетика изменения концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} в процессе окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и эффект ингибирования окисления (ЭИО) при внесении **КРЗ, 3**

Table 3. The kinetics of changes in the concentration of Fe^{2+} and Fe^{3+} during the oxidation of $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ and the effect of inhibition of oxidation (EIO) when adding **CR3, 3**

Время, сутки	Контроль: $C_{\text{ионов}}$ (г/л)		Опыт (КРЗ) $C_{\text{ионов}}$ (г/л)			Опыт (3) $C_{\text{ионов}}$ (г/л)		
	$C_{\text{Fe}^{2+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{2+}}$	$C_{\text{Fe}^{3+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$	$C_{\text{Fe}^{2+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{2+}}$	$C_{\text{Fe}^{3+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$	ЭИО, %	$C_{\text{Fe}^{2+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{2+}}$	$C_{\text{Fe}^{3+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$	ЭИО, %
1	0,62/0,62	2,22/2,22	0/0	0/0	100	0/0	0/0	100
2	0,26/0,88	2,14/4,36	0/0	1,38/1,38	68	0/0	1,19/1,19	73
3	0/0,88	2,22/6,36	0/0	1,56/2,94	54	0/0	1,34/2,53	60
4	0/0,88	1,9/8,26	0/0	2,14/5,08	38	0/0	1,84/4,37	47
5	0/0,88	2,6/10,86	0,1/0,1	1,84/6,92	36	0,1/0,1	1,58/5,95	45
6	0/0,88	0,2/11,06	0,12/0,22	1,94/8,86	20	0,12/0,22	1,67/7,62	31
7	0/0,88	0,3/11,36	0/0,22	1,8/10,66	6	0/0,22	1,55/9,16	19
8	0/0,88	0,6/11,96	0/0,22	1,7/12,36	-3	0/0,22	1,46/10,63	11
9	0/0,88	1/12,96	0/0,22	1,7/14,06	-8	0/0,22	1,46/12,09	7
10	0/0,88	1,8/14,76	0/0,22	0/14,06	5	0/0,22	0/12,09	18
11	0/0,88	2,56/17,32	0/0,22	0/14,06	19	0/0,22	0/0	30
12	0/0,88	1,44/18,76	0/0,22	0/14,06	25	0/0,22	1,19/1,19	36

Таким образом, в течение двенадцатидневного цикла роста микроорганизмов ЭИО в присутствии **КРЗ** и **3** имеет минимальные значения на 7–10 сутки. Очевидно, на первые 7 суток **АА** объясняется взаимодействием ионов Fe^{2+} с **КРЗ** за счет ковалентных связей или с **3**, образующего капсульные структуры, например, за счет π -катионных взаимодействий. В то же время ионы родия и образуемые парамагнитные частицы $\{(\text{Re}^{\bullet})^--(\text{Rh}^{3+})\}$ также самостоятельно воздействуют на микробную клетку, на, что указывают более высокие значения ЭИО для **3**, чем для **КРЗ**.

Увеличение $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$ на 8–9 сутки указывает, что число связанных молекул антиоксидантов с Fe^{2+} максимально и механизм связывания Fe^{2+} с **КРЗ** или **3** и дальнейший выход на стационарное количество содержания $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$ (14,06 г/л и 12,09 г/л на 9–12 сутки соответственно) можно объяснить особенностями

воздействия на клетки СВБ фосфорильных групп в **КРЗ** либо фосфоновых групп в **З**. Например, структурированием клеток СВБ с дополнительными добавками антиоксидантов.

Бактерицидная активность **КР2** при $C = 0,3$ г/л составляет 32%. Антиоксидантная активность **КР3** и **КР2** имеют близкий характер (табл. 3 – 4).

С 1 суток в присутствии **КР2** наблюдается процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} . На 6 сутки из внесенных 32 г/л ионов Fe^{2+} окисляется до ионов Fe^{3+} 10,78 г/л (в контроле – 11,6 г/л) и **ЭИО** падает до 7%. На 7 сутки процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} тормозится и начинает расти.

Таблица 4. Кинетика изменения концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} в процессе окисления $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ и эффект ингибирования окисления (**ЭИО**) при внесении **КР2**, 2

Table 4. The kinetics of changes in the concentration of Fe^{2+} and Fe^{3+} during the oxidation of $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ and the effect of inhibition of oxidation (**EIO**) when adding **CR2**, 2

Время, сутки	Контроль: $C_{\text{ионов}}$ (г/л)		Опыт (КР2) $C_{\text{ионов}}$ (г/л)			Опыт (2) $C_{\text{ионов}}$ (г/л)		
	$C_{Fe^{2+}}/$ $C_{\Sigma Fe^{2+}}$	$C_{Fe^{3+}}/$ $C_{\Sigma Fe^{3+}}$	$C_{Fe^{2+}}/$ $C_{\Sigma Fe^{2+}}$	$C_{Fe^{3+}}/$ $C_{\Sigma Fe^{3+}}$	ЭИО, %	$C_{Fe^{2+}}/$ $C_{\Sigma Fe^{2+}}$	$C_{Fe^{3+}}/$ $C_{\Sigma Fe^{3+}}$	ЭИО, %
1	1,8/ 1,8	3,8/ 3,8	0,5/ 0,5	1,46/ 1,46	62	0,5/ 0,5	1,26/1,26	67
2	0,4/ 2,2	1,8/ 5,6	0,16/ 0,66	2,3/ 3,76	33	0,16/0,66	1,98/3,23	42
3	0,4/ 2,6	1,87/ 7,47	0,21/ 0,87	2/ 5,76	23	0,21/0,87	1,72/4,95	34
4	0,4/ 3	2,5/ 9,97	0,24/ 1,11	1,76/ 7,52	25	0,24/1,11	1,51/6,47	35
5	0,6/ 3,6	4,2/ 11,2	0/ 1,11	2,06/ 9,58	14	0/1,11	1,77/8,24	26
6	0/ 3,6	0,4/ 11,6	0/ 1,11	1,2/ 10,78	7	0/1,11	1,03/9,27	20
7	0,26/ 3,86	0,8/ 12,4	0,05/ 1,16	0,4/ 11,18	10	0,05/1,16	0,34/9,61	23
8	0,5/ 4,36	1,41/ 13,8	0,2/ 1,36	0,08/ 11,26	18	0,2/1,36	0,07/9,68	30
9	0,65/ 5,01	2,2/ 16	0,4/ 1,76	0/ 11,26	31	0,4/1,76	0/9,68	40
10	0,49/ 5,5	2,88/ 19	0,25/ 2,01	0/ 11,26	41	0,25/2,01	0/9,68	49
11	0,25/ 5,75	4,6/ 23,4	0/ 2,01	0/ 11,26	52	0/2,01	0/9,68	59
12	0/ 5,75	8/ 31,4	0/ 2,01	0/ 11,26	64	0/2,01	0/9,68	69

Особенность **КР2** состоит в том, что с 6 суток наблюдается увеличение **ЭИО** с 7% до 64% на 12 сутки. Таким образом, проявление антиоксидантных свойств **КР2** в течение двенадцатидневного цикла роста СВБ имеет точку минимума, как и для **КР3**, но не достигает отрицательного значения. Выход на стационарное количество содержания $C_{\Sigma Fe^{3+}}$ (11,26 г/л на 8 – 12 сутки) можно объяснить особенностями воздействия аминокислот на клетки СВБ, например, образованием мицеллярных форм с клетками СВБ, более стойких, чем при использовании **КР3**.

Бактерицидная активность **2** по сравнению с **КР2** при $C = 0,3$ г/л невысокая и составляет 17%. Однако в течение двенадцатидневного цикла роста микроорганизмов **ЭИО** в присутствии **2** по сравнению с данными по **ЭИО** в присутствии **КР2** выше на 5 – 13%, нарастая на 6 – 7-ые сутки.

Рассматривая кинетику превращения Fe^{2+} в Fe^{3+} можно отметить, что процесс окисления в присутствии **2** также начинается с 1 суток, как и в присутствии **КР2**, однако $C_{Fe^{3+}}/C_{\Sigma Fe^{3+}}$ в отобранных пробах в присутствии **2** меньше. Очевидно, в присутствии **2** окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} протекает менее

интенсивно и на 6 сутки из внесенных 32 г/л ионов Fe^{2+} окислилось до ионов Fe^{3+} 9,27 г/л (в **контроле** – 11,36г/л, а в присутствии **КР2** – 10,78 г/л). На 7 сутки **ЭИО** падает до 20% (в присутствии **КР2** до 7%). Таким образом, проявление соединением **2** антиоксидантных свойств в течение двенадцатидневного цикла роста СВБ также имеет точку минимума на 6-ые сутки, как и в присутствии **КР2**, причем с 7-ых суток **ЭИО** начинает усиливаться и к окончанию двенадцатидневного цикла составляет 69%.

Аналогично соединениям **КР1**, **1**, **КР3**, **3**, **КР2** антиоксидантная активность в присутствии **2** в первые 6–7 суток объясняется связыванием Fe^{2+} его молекулами. Выход $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$ на плато (9,68г/л на 8–12 сутки) на 8-ые сутки объясняется уже другими факторами воздействия на процессы окисления, например, образование мицеллярных форм клетками СВБ, в состав которых могут входить Fe^{2+} и само вещество-добавка. В то же время пероксогруппа в составе **2** также будет воздействовать на микробные клетки.

Бактерицидная активность **КР4** при $C = 0,3$ г/л низкая, составляя 27%. Однако процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} наблюдается с 1 суток (табл. 5).

Таблица 5. Кинетика изменения концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} в процессе окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и эффект ингибирования окисления (**ЭИО**) при внесении **КР4**, **4**

Table 5. The kinetics of changes in the concentration of Fe^{2+} and Fe^{3+} during the oxidation of $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ and the effect of inhibition of oxidation (**EIO**) when adding **CR4**, **4**

Время, сутки	Контроль: $C_{\text{ионов}} \text{ (г/л)}$		Опыт (КР4) $C_{\text{ионов}} \text{ (г/л)}$			Опыт (4) $C_{\text{ионов}} \text{ (г/л)}$		
	$C_{\text{Fe}^{2+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{2+}}$	$C_{\text{Fe}^{3+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$	$C_{\text{Fe}^{2+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{2+}}$	$C_{\text{Fe}^{3+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$	ЭИО, %	$C_{\text{Fe}^{2+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{2+}}$	$C_{\text{Fe}^{3+}}/$ $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$	ЭИО, %
1	0,62/0,62	2,22/ 2,22	0/ 0	2,62/2,62	-40	0/ 0	2,25/ 2,25	-1
2	0,26/0,88	2,14/ 4,36	0/ 0	0,76/ 3,38	22	0/ 0	0,65/ 2,91	33
3	0/ 0,88	2/ 6,36	0/ 0	0,96/ 4,34	32	0/ 0	0,83/ 3,73	41
4	0/ 0,88	1,9/ 8,26	0/ 0	1,41/ 5,75	31	0/ 0	1,12/ 4,94	40
5	0/ 0,88	2,6/ 10,86	0/ 0	1,7/ 7,45	31	0/ 0	1,46/ 6,41	41
6	0/ 0,88	0,2/ 11,06	0/ 0	1,5/ 8,95	19	0/ 0	1,29/ 7,70	30
7	0/ 0,88	0,3/ 11,36	0/ 0	1,52/10,47	7	0/ 0	1,31/ 9,00	21
8	0/ 0,88	0,6/ 11,96	0/ 0	1,54/12,01	-0,4	0/ 0	1,32/10,33	14
9	0/ 0,88	1/ 12,96	0/ 0	1,56/13,57	-5	0/ 0	1,34/11,67	10
10	0/ 0,88	1,8/ 14,76	0/ 0	1,56/15,13	-3	0/ 0	1,34/13,01	12
11	0/ 0,88	2,56/ 17,32	0/ 0	0/ 15,13	12	0/ 0	0/ 13,01	25
12	0/ 0,88	1,44/ 18,76	0,56/0,56	0/ 15,13	19	0,56/0,56	0/ 13,01	31

На 8-ые сутки из внесенных 32 г/л ионов Fe^{2+} окисляется до ионов Fe^{3+} 12,01 г/л (в **контроле** – 11,96 г/л). Остальное количество ионов Fe^{2+} вступает в реакцию с **КР4**, благодаря чему тормозится окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} . За 12 суток из внесенных 32 г/л ионов Fe^{2+} окисляется до ионов Fe^{3+} 15,13 г/л (в контроле – 18,76 г/л).

Бактерицидная активность **4** по сравнению с **КР4** при $C = 0,3$ г/л невысокая и составляет 13%. Невысокая она и по сравнению с соединениями **1** (52%) и **3** (97%). Бактерицидная активность в присутствии **2**, также содержащего пероксогруппу, при этой концентрации составляет 17%.

Рассматривая кинетику превращения Fe^{2+} до Fe^{3+} можно отметить, что процесс окисления в присутствии **4** также начинается с 1 суток, как и в присутствии **КР4**. Однако $C_{\text{Fe}^{3+}}$ и $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$ в отобранных пробах в присутствии **4** меньше, чем в присутствии **КР4**. Таким образом, в присутствии **4** окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} протекает менее интенсивно.

На 8 сутки из внесенных 32 г/л ионов Fe^{2+} в присутствии **4** окислилось до ионов Fe^{3+} 10,33 г/л (в **контроле** – 11,96 г/л, а в присутствии **КР4** – 12,01 г/л). Остальное количество ионов Fe^{2+} вступило в реакцию с **4**, благодаря чему тормозился процесс окисления. Со 2-ых на 7-ые сутки **ЭИО** усиливается, проходит максимум (41%) и на 9–10 сутки становится минимальным (10–12%). Но на 11–12-ый день повышается до 25%. Параллельно наблюдается выход $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$ на плато. За 12 суток из внесенных 32 г/л ионов Fe^{2+} окисляется до ионов Fe^{3+} 13,01 г/л (в **контроле** – 18,76 г/л, а в присутствии **КР4** – 15,13 г/л).

Сравнивая **ЭИО КР4** и **4** можно отметить следующие особенности. В присутствии **КР4** со 2-ых на 7-ые сутки **ЭИО** усиливается, проходит максимум (32%) и на 8–10 сутки становится отрицательным (–3%). С 10 на 12 сутки наблюдается рост **ЭИО** до 19%. Параллельно наблюдается выход $C_{\Sigma\text{Fe}^{3+}}$ на плато. В присутствии **4** в течение 12-ти дневного цикла роста бактерий **ЭИО** по сравнению с данными по **ЭИО** в присутствии **КР4** выше на 9–15% и разница значительна уже в 1-ые сутки. Однако оба значения отрицательные и, следовательно, наблюдается интенсивное окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} в первые сутки. Со 2-ых по 6-ые сутки разница по значениям **ЭИО** между **4** и **КР4** колеблется на уровне 9–11%. На 9–10-ые сутки **ЭИО** становится максимальным (15%) и с 11-ых суток снижается. В конце двенадцатидневного цикла разница по значению **ЭИО** в присутствии **4** и **КР4** составляет 12%. Однако, проявление **4** антиоксидантных свойств в течение двенадцатидневного цикла роста СВБ имеет также точку минимума на 8–10-ые сутки, как и в присутствии **КР4**. Аналогично с 10-ых суток **ЭИО** начинает усиливаться и к окончанию двенадцатидневного цикла повышается.

Проявление антиоксидантных свойств **КР2–КР3** в течение двенадцатидневного цикла роста СВБ имеет точки минимума на 6–7 сутки. **КР4** наибольшие антиоксидантные свойства имеет на 7 сутки. В отличие от вышеперечисленных макрогетероциклов для **КР1** наблюдается значительная антиоксидантная активность в течение 12 дневного цикла. Таким образом, среди четырех макрогетероциклов **КР1** обладает наиболее значительными антиоксидантными свойствами.

Соединения **1–4** содержат в своем составе ионы родия в виде хлорокомплексов (**1–4**), а также пероксокомплексов (**2, 4**). Усиление антиоксидантных свойств очевидно объясняется двойным воздействием на клетки СВБ. Во-первых, ионы родия, входящие в состав комплексов, обладают бактерицидной активностью и могут самостоятельно воздействовать на микробную клетку. Во-вторых, строение соединений и входящих групп позволяет говорить о связывании Fe^{2+} с молекулами комплексов, например, с помощью π -катионных или водородных взаимодействий, или связей.

Модельные исследования по изучению кинетики окисления Fe^{2+} в ВНЭ в присутствии СББ *Desulfobacter* и **КР1, 1, КР2, 2, 4, 3** показали, что они проявляют антиоксидантные свойства, которые определяются их бактерицидной способностью. Поэтому их можно рекомендовать в качестве ингибиторов микробиологической коррозии (биокоррозии) при следующих условиях:

а). Соединения **КР1, 1** в концентрации 0,3 г/л. При этом **КР1, 1** из исследованных соединений проявляют наибольшие антиоксидантные свойства.

б). Соединения **КР2, 2, 4** в концентрации 0,3г/л. Для соединений **КР2, 2** наблюдается неравномерный **ЭИО** в течение 12-дневного цикла по сравнению с вышеперечисленными соединениями, но положительный. Для соединения **4** наблюдается небольшой **ЭИО** по сравнению с вышеперечисленными соединениями, но плавный (на уровне 40 – 10%) и положительный в течение 11-дневного цикла. Следует отметить, что, по нашему мнению, незначительный **ЭИО** (-1%) в первый день 12-дневного цикла жизнедеятельности культуры СББ в присутствии соединения **4** не будет оказывать влияние на общий ход процесса.

в). Соединение **3** в концентрации 0,24 г/л. Для соединения **3** наблюдается неравномерный **ЭИО** в течение 12-дневного цикла по сравнению с вышеперечисленными соединениями, но положительный.

Для соединений **КР3** и **КР4** соответственно на 8 – 9 сутки и 8 – 10 сутки наблюдаются отрицательные **ЭИО**. Это негативно скажется как на процессах подавления микробиологической коррозии, так и подавлении биodeградации нефти. Поэтому соединения **КР3** при концентрации 0,24г/л и соединения **КР4** при концентрации 0,3г/л не могут быть использованы как антиоксиданты и ингибиторы микробиологической коррозии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительная оценка бактерицидных и антиоксидантных свойств **КР1–КР4** и **1–4**, проведенная на примере процессов биodeградации нефти и процессов окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в присутствии СББ *Desulfobacter* показала, что вышеперечисленные свойства зависят от концентрации соединений и типа входящих в их состав функциональных групп. Наблюдается связь структурных характеристик соединений со способностью уменьшать или усиливать биodeградацию нефти либо ускорять или тормозить процесс окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Важным элементом, влияющим на процессы роста культуры, является способность к агрегированию исследуемых веществ.

Родиевые комплексы на основе каликс[4]резорцинов по сравнению с лигандами-каликс[4]резорцинами в большинстве случаев проявляют более высокую бактерицидную и антиоксидантную активность. Для родиевых комплексов усиление бактерицидной и антиоксидантной активности объясняется двойным воздействием на микробную клетку, поскольку кроме структурных факторов, связанных со строением комплексов, сами ионы родия также обладают антибактериальными свойствами. Вхождение в состав

комплексов родия пероксид-ионов также усиливает их антимикробные свойства.

Одним из важных доводов в пользу использования родиевых комплексов на основе каликс[4]резорцинов в данных процессах можно привести тот факт, что для достижения высокого эффекта не требуется большое количество соединения. Например, на нефтепромыслах РТ в качестве бактерицида используется формалин, проявляющий активность 80÷85% при $C = 0,1$ г/л. По сравнению с формалином родиевые комплексы **1** и **2** (на основе **КР1** и **КР2** соответственно) при $C = 0,17$ г/л и $0,1$ г/л соответственно проявляют 100% бактерицидную активность. Родиевый комплекс **3** (на основе **КР3**) проявляет бактерицидную активность 97% в широкой области низких концентраций от $0,02$ г/л до $0,24$ г/л. При этом при низкой $C = 0,02$ г/л комплекса **3** бактерицидная активность также достигает 97%. Для родиевого комплекса **4** (на основе **КР4**) бактерицидная активность 100% наблюдается при очень низких концентрациях ($0,045$ г/л– $0,07$ г/л).

Вторым важным доводом в пользу использования родиевых комплексов является возможность сокращения времени биodeградации с трех-пяти лет до одного года, а в некоторых случаях до двух недель. Данный факт значительно удешевляет процессы биodeградации и, в частности, процессы очистки от нефтяных загрязнений воды и почвы (в зависимости от площади очищаемой территории).

Приведенные условия для использования соединений в качестве бактерицидов для уменьшения биodeградации нефти и ингибиторов микробиологической коррозии оборудования нефтепромыслов либо в качестве интенсификаторов роста СББ для переработки нефтеотходов позволяют рекомендовать их для применения в народном хозяйстве. Таким образом, использование соединений со свойствами ПАВ позволяет управлять процессами ингибирования и интенсификации роста СББ *Desulfobacter* либо для безопасности производственных мощностей и качества продукции либо для безопасности окружающей среды.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out using the equipment of the Center for Collective Use of RTU MIREA with the support of the Ministry of Education and Science of Russia

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Беляев С.С., Борзенков И.А., Милехина Е.И. (1990). Развитие микробиологических процессов в пластовых водах нефтяных месторождений. *Микробиология*, 59(6), 1118–1126.
2. Сахно Т.В., Курашов В.М., Емельянов В.М., Кутлахметова А.Р., Гусева Е.В., Половняк В.К., Хайдарова Р.И. (2013). Бактерицидные и антиоксидантные свойства проксанола-168 в присутствии сульфатовосстанавливающих бактерий рода *Desulfobacter*. *Научно-технический вестник Поволжья*, (2), 56–61.
3. Медведева М.Л. (2005). *Коррозия и защита оборудования при переработке нефти и газа*. М.: Нефть и газ РГУ нефти и газа.
4. Афанасьев Е.М., Ефременко В.Н. (2000). Защита нефтепродуктов от микробиологической коррозии. *Прикладная биохимия и микробиология*, 11(4), 152–156.
5. Муромец В.И., Наградова Н.К. (2004). Биологическое поражение нефти и нефтепродуктов и их защита при транспорте и хранении. *Биотехнология*, (1), 77–82.
6. Сорокин Г.М., Ефремов А.П., Саакян Л.С. (2002). *Коррозионно-механическое изнашивание сталей и сплавов*. М.: Изд-во Нефть и газ РГУ нефти и газа.
7. Коханчик Я.А. (2019). Воздействие сульфатовосстанавливающих бактерий на объекты нефтегазового комплекса и методы подавления их жизнедеятельности. *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*, 287(2), 34–39.
[https://doi.org/10.33285/2411-7013-2019-2\(287\)-34-39](https://doi.org/10.33285/2411-7013-2019-2(287)-34-39)
8. Кириллов О.А., Кабанов А.Н., Савинков С.В. (2014). Экономическая эффективность переработки шламов нефтеперерабатывающего предприятия. *Успехи в химии и химической технологии*, XXVIII(10), 105–107.
9. Охрана окружающей среды в России: сборник статей. М.: Росстат, 2014. 78 с.
10. Guseva E.V., & Kutlahmetova A.R. (2019). The study of the effect of concentrations of calix[4]resorcinols and of rhodium complexes based on them on the processes of oil biodegradation. *Materials of the International Conference «Scientific research of the SCO countries: synergy and integration»*: collection of scientific articles, part 3. Beijing, China, P. 137–144.
11. Guseva E.V., & Kutlahmetova A.R. (2019). Chemical-biological modeling of bactericidal, antioxidant and inhibitory activity of hydroxyethoxy derivative calix[4]resorcine and of rhodium (III) complex based on it in the processes of biodegradation of oil. *Polish Journal of Science*, 1(15), 16–23.
12. Гусева Е. В., Кутлахметова А.Р. (2019). Гидроксизтокси-и аминопроизводные каликс[4]резорцинов и их комплексы с ионами родия в процессах биodeградации нефти сульфатовосстанавливающими бактериями рода *Desulfobacter*. *Проблемы и вопросы современной науки*, 2(3), Ч. 2, 49–53. <http://dx.doi.org/10.18411/pivsn-03-2019-19>
13. Гусева Е.В., Кутлахметова А.Р., Сахно Т.В. (2021). Сравнительная характеристика бактерицидных свойств дифенилфосфинсодержащего каликс[4]резорцина и комплекса родия на его основе в процессах биodeградации нефти. Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире». Казань: КНИТУ, С. 1817–1822.
14. Гусева Е.В., Кутлахметова А.Р., Сахно Т.В. (2014). Свойства Р-функционализированных каликс[4]резорцинов. Часть 2. Исследование влияния концентраций Р-функционализированных каликс[4]резорцинов на процесс биodeградации нефти культурой *Desulfobacter*. *Вестник Казанского технологического университета*, 17(20), 14–17.
15. Гусева Е.В., Касымова Э.М., Егоров Г.В., Каюпов А.Р., Хаматгалимов А.Р., Хасаншин Р.А., Бурилов А.Р. (2010). Исследование взаимодействия трихлорида родия с оксиэтилированным каликс[4]резорцином. *Журнал общей химии*, 80(3), 455–461.

16. Гусева Е.В., Буслаева Т.М., Половняк В.К. (2016). Комплексообразование родия с фосфорилсодержащим каликс[4]резорцином. *Журнал неорганической химии*, 61(11), 1490–1499.
17. Гусева Е. В., Морозов В. И., Гаврилова Е. Л., Шаталова Н. И., Гришин Е.И. (2011). Взаимодействие трихлорида родия с N-функционализированным каликс[4]резорцином в ацетоне. *Журнал общей химии*, 81(10), 1585–1590.
18. Гусева Е. В., Буслаева Т. М., Половняк В.К. (2015). Комплексообразование родия и платины с Р-функционализированными каликс[4]резорцинами. *Журнал неорганической химии*, 60(7), 908–916.
19. Гусева Е.В., Кутлахметова А.Р. (2014). Свойства Р-функционализированных каликс[4]резорцинов. Часть 1. Агрегационные свойства. *Вестник Казанского технологического университета*, 17(20), 7–9.
20. Кутлахметова А.Р., Гусева Е.В. (2015). Свойства N-функционализированных каликсрезорцинов. *Вестник технологического университета*, 18(23), 7–9.
21. Guseva E., Ziganshina M.R., Isakov D.R., & Mendelson V.A. (2020) Aggregation properties of p- and n-functionalized calix[4]resorcine in water/oil emulsion in the presence of sulfate reducing desulfobacter bacteria. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 905(012033), https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2020MS&E..905a2033G/doi:10.1088/1757-899X/905/1/012033, <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/905/1/012033/pdf> (дата обращения 22.08.2021).
22. Шарло Г. (1969). *Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений: в 2-х частях*. М.: Химия.
23. Гусева Е.В., Морозов В.И., Гаврилова Е.Л., Шаталова Н.И., Гришин Е.И. (2012). Взаимодействие трихлорида родия с N-функционализированным каликс[4]резорцином. *Журнал общей химии*, 82(10), 1233–1243.
24. Гусева Е.В., Ситало А.В., Галимзянова Л.Р. (2015). Прогнозирование биологической активности комплексов родия на основе диоксидинитробензофуроксана. *Вестник технологического университета*, 18(10), 17–18.

References:

1. Belyaev, S.S., Borzenkov, I.A., & Milekhina, E.I. (1990). Development of microbiological processes in reservoir waters of oil fields. *Microbiology*, 59(6), 1118–1126 (in Russ.).
2. Sakhno, T.V., Kurashov, V.M., Emelyanov, V.M., Kutlakhmetova, A.R., Guseva, E.V., Polovnyak, V.K., & Khaidarova, R.I. (2013). Bactericidal and antioxidant properties of proxanol-168 in the presence of sulfate-reducing bacteria of the genus *Desulfobakter*. *Scientific and technical bulletin of the Volga region*, (2), 56–61 (in Russ.).
3. Medvedeva, M.L. (2005). *Corrosion and equipment protection in oil and gas processing*. Moscow: Oil and Gas, Russian State University of Oil and Gas (in Russ.).
4. Afanasyev, E.M., & Efremenko, V.N. (2000). Protection of petroleum products from microbiological corrosion. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 11(4), 152–156 (in Russ.).
5. Muromets, V.I., & Nagradova, N.K. (2004). Biological damage to oil and oil products and their protection during transport and storage. *Biotechnology*, (1), 77–82 (in Russ.).
6. Sorokin, G.M., Efremov, A.P., & Saakiyan, L.S. (2002). *Corrosion-mechanical wear of steels and alloys*. Moscow: Publishing House of Oil and Gas of the Russian State University of Oil and Gas (in Russ.).
7. Kokhanchik, Ya. A. (2019). The impact of sulfate-reducing bacteria on the objects of the oil and gas complex and methods of suppressing their vital activity. *Environmental protection in the oil and gas complex*, 287(2), 34–39 (in Russ.). [https://doi.org/10.33285/2411-7013-2019-2\)287\)-34-39](https://doi.org/10.33285/2411-7013-2019-2)287)-34-39)

8. Kirillov, O.A., Kabanov, A.N., & Savinkov, S.V. (2014). Economic efficiency of oil refinery sludge processing. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*, XXVIII(10), 105–107 (in Russ.).
9. Environmental protection in Russia: collection of articles. M.: Rosstat, 2014. 78 p. (in Russ.).
10. Guseva, E.V., & Kutlahmetova, A.R. (2019). The study of the effect of concentrations of calix[4]resorcines and of rhodium complexes based on them on the processes of oil biodegradation. *Materials of the International Conference «Scientific research of the SCO countries: synergy and integration»: collection of scientific articles*, part 3. Beijing, China, P. 137–144.
11. Guseva, E.V., & Kutlahmetova, A.R. (2019). Chemical-biological modeling of bactericidal, antioxidant and inhibitory activity of hydroxyethoxy derivative calix[4]resorcine and of rhodium (III) complex based on it in the processes of biodegradation of oil. *Polish Journal of Science*, 1(15), 16–23.
12. Guseva, E.V., & Kutlahmetova, A.R. (2019). Hydroxyethoxy and amino derivatives of calix [4] resorcines and their complexes with rhodium ions in the biodegradation of oil by sulfate-reducing bacteria of the genus *Desulfobacter*. *Problems and issues of modern science*, 2(3), part 2, 49–53 (in Russ.). <http://dx.doi.org/10.18411/pivsn-03-2019-19>.
13. Guseva, E.V., Kutlahmetova, A.R., & Sakhno, T.V. (2021). Comparative characteristics of bactericidal properties of diphenylphosphine-containing calix [4] resorcine and of rhodium complex based on it in oil biodegradation. *Materials of the All-Russian scientific conference with international participation "Innovative technologies for environmental protection in the modern world."* Kazan: KNITU, P. 1817–1822 (in Russ.).
14. Guseva, E.V., Kutlahmetova, A.R., & Sakhno, T.V. (2014). Properties of P- functionalized calix[4]resorcines. Part 2. Investigation of the effect of the concentrations of P-functionalized calix[4] resorcines on the process of oil biodegradation by the *Desulfobacter* culture. Influence of P-functionalized calix[4]resorcines concentration on biodegradation process by *desulfobacter* culture. *Bulletin of Kazan Technological University*, 17(20), 14–17 (in Russ.).
15. Guseva E.V., Kasymova E.M., Egorov G.V., Kayupov A.R., Khamatgalimov A.R., Khasanshin R.A., & Burilov A.R. (2010). Reaction of Rhodium Trichloride with Oxyethylated Calix[4]resorcinarene. *Russian Journal of General Chemistry*, 80 (3), 478–484. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363210030199>
16. Guseva E.V., Buslaeva T.M., & Polovnyak V.K. (2016). Rhodium Complexation with Phosphoryl-Containing Calix[4]resorcine. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 61(11), 1436–1444. <https://doi.org/10.1134/s0036023616110085>
17. Guseva E.V., Morozov V.I., Gavrilova E.L., Shatalova N.I., & Grishin E.I. (2011). Interaction of Rhodium Trichloride with N-Functionalized Calix[4]resorcinol in Acetone. *Russian Journal of General Chemistry*, 81(10), 2039–2044. <https://doi.org/10.1134/S107036321110001X>
18. Guseva E.V., Buslaeva T.M., & Polovnyak V.K. (2015). Complexation of Rhodium and Platinum with P-Functionalized Calix[4]resorcins. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 60(7), 823–831. <https://doi.org/10.1134/S0036023615070062>
19. Kutlahmetova A.R., & Guseva E.V. (2014). Properties of P- functionalized calix[4]resorcines. Part 1. Aggregation properties. *Bulletin of Kazan Technological University*, 17 (20), 7-9 (in Russ.).
20. Kutlahmetova A.R., & Guseva E.V. (2015). Properties of N- functionalized calix[4]resorcines. *Bulletin of the Technological University*, 18(23), 7–9 (in Russ.).
21. Guseva E., Ziganshina M.R., Isakov D.R., & Mendelson V.A. (2020) Aggregation properties of p- and n-functionalized calix[4]resorcine in water/oil emulsion in the presence of sulfate reducing *desulfobacter* bacteria. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 905(012033), https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2020MS&E..905a2033G/doi:10.1088/1757-899X/905/1/012033, <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/905/1/012033/pdf> (дата обращения 22.08.2021).

22. Charlot G. (1969). *Analytical chemistry methods. Quantitative analysis of inorganic compounds*: in 2 parts. M.: Chemistry (in Russ.).
23. Guseva E.V., Morozov V.I, Zinkicheva T.T., Voloshina A. D., & Grishin E.I. (2012). Complexes of Rhodium (III) with N-Functionalized Calix[4]Resorcinolol. *Russian Journal of General Chemistry*, 82(8), 1323–1333. <https://doi.org/10.1134/S1070363212080014>
24. Guseva E. V., Sitalo A.V., & Galimzyanova L.R. (2015). Prediction of the biological activity of rhodium complexes based on dioxidinitrobenzofuroxan. *Bulletin of the Technological University*, 18(10), 17–18 (in Russ.).