

БИОДЕГРАДАЦИЯ РАСТВОРОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ**Г.М. Мухаметова, Е.Г. Винокуров, Е.С. Бабусенко, В.Д. Скопинцев**

Гульназ Мунировна Мухаметова, Евгений Геннадьевич Винокуров*, Елена Сергеевна Бабусенко
Кафедра аналитической химии, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Миусская пл., 9, Москва, Российская Федерация, 125047
Email: vin-62@mail.ru*, marinesko-2@mail.ru

Владимир Дмитриевич Скопинцев

Кафедра общей и биоорганической химии, Московский государственный медико-стоматологический университет им. А.И. Евдокимова, Делегатская ул., 20, Москва, Российская Федерация, 127463

В данной статье исследовалась подверженность биодеструкции технологических растворов для никелирования, подбирались фунгицидные средства, соответствующие требованиям. Технологические растворы, характеризующиеся таким приоритетным параметром, как высокая скорость осаждения никелевого покрытия, были подвержены биообрастанию мицелиальными грибами, несмотря на наличие в растворах ионов тяжелых металлов. Установлено, что развитие мицелиальных грибов в растворах приводит к их разложению и ухудшению технологических характеристик. Целью исследования являлся подбор фунгицида и соответствующих его концентраций, не сказывающихся отрицательно на скорости процесса никелирования и качестве покрытия. Были поставлены следующие задачи: исследование устойчивости различных растворов для никелирования к воздействию микроорганизмов; идентификация таксономической принадлежности микроорганизмов, заселяющих растворы; подбор фунгицида, отвечающего требованиям по нейтральности к компонентам раствора, по отсутствию влияния на скорость процесса. По результатам проведенного эксперимента было определено влияние микроорганизмов на технологические характеристики растворов. По прошествии времени с появления и развития колоний мицелиальных грибов в растворах, происходило изменение pH в щелочную область, падала скорость осаждения Ni-P покрытия. В качестве ингибирующих средств были использованы сульфат меди, тетраборат натрия, молочная кислота, хлороформ. Применение фунгицида сульфата меди в концентрациях 0,002-0,005 моль/л привело к ингибированию роста колоний грибов, однако незначительному. Фунгицид тетраборат натрия при концентрации 0,03 моль/л оказал заметное ингибирующее влияние на рост грибов, а также характеризовался положительным влиянием на скорость процесса, что отвечает всем требованиям к данному соединению.

Ключевые слова: химическое никелирование, мицелиальные грибы, биодеградация, биодеструкция

BIODEGRADATION OF SOLUTIONS FOR CHEMICAL NICKELATION

G.M. Mukhametova, E.G. Vinokurov, E.S. Babusenko, V.D. Skopintsev

Gulnaz M. Mukhametova, Eugeny G. Vinokurov*, Elena S. Babusenko

Department of Analytical Chemistry, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya pl., 9, Moscow, 125047, Russia

Email: vin-62@mail.ru*, marinesko-2@mail.ru

Vladimir D. Skopintsev

Department of General and Bioorganic Chemistry, Moscow State Medical-Stomatological University named after A.I. Evdokimova, Delegate st., 20, Moscow, 127463, Russia

In this article, we examined the susceptibility of biodegradation of nickel-containing processing solutions and selected fungicidal products which meet the requirements. Technological solutions are characterized by such a priority parameter as the high deposition rate of the nickel coating were subject to biofouling by mycelial fungi, despite the presence of heavy metal ions in solutions. It is established that the development of mycelial fungi in solutions leads to their decomposition and deterioration of technological characteristics. The purpose of the study was to select the fungicide and its corresponding concentrations, which do not adversely affect the process rate and the quality of the coating. The following tasks were posed: investigation of the stability of various solutions for nickel plating to the action of microorganisms; identification of taxonomic affiliation of microorganisms that populate solutions; selection of fungicide, meeting the requirements for neutrality to the components of the solution, as there is no effect on the rate of the process. Based on the results of the experiment, the influence of microorganisms on the technological characteristics of solutions was determined. After the appearance and development of the colonies of mycelial fungi in time solutions, the pH changed to an alkaline region, the deposition rate of the Ni-P coating dropped. Copper sulfate, sodium tetraborate, lactic acid, chloroform was used as inhibitors. The use of copper sulfate fungicide in concentrations of 0.002-0.005 mol/l led to the inhibition of growth of the fungal colonies, but insignificant. Fungicide sodium tetraborate at a concentration of 0.03 mol/l had a noticeable inhibitory effect on the growth of fungi, and also had a positive effect on the rate of the process, which meets all the requirements for this compound.

Key words: chemical nickel plating, filamentous fungi, biodegradation

Для цитирования:

Мухаметова Г.М., Винокуров Е.Г., Бабусенко Е.С., Скопинцев В.Д. Биодegradация растворов для химического никелирования. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 9-10. С. 89–97

For citation:

Mukhametova G.M., Vinokurov E.G., Babusenko E.S., Skopintsev V.D. Biodegradation of solutions for chemical nickelation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 9-10. P. 89–97

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что ионы тяжелых металлов в концентрациях, значительно превышающих необходимые для питания клетки, способны нарушать метаболические процессы и тем самым разрушать ее. Несмотря на это, большое количество микроорганизмов может претерпевать токсическое действие тяжелых металлов [1-3], а грибы способны накапливать их в клеточных стенках и внутри клетки [4].

В работе [5] при исследовании влияния ионов никеля, кадмия, свинца, хрома на рост различных грибов выяснили, что наибольшую резистентность к смеси ионов металлов имел вид *Aspergillus niger*. В смесях тяжелых металлов их

поглощение грибами было ниже, что авторы связали с конкуренцией металлов за центры связывания. В исследовании [6] определили отношение штаммов *Aspergillus niger*, *Aspergillus foetidus* и *Penicilium simplicissimum* к ионам никеля, кобальта, ванадия, марганца, железа, вольфрама и цинка. Наибольшую толерантность данные грибы оказали к действию марганца и ванадия, наименьшую – к ионам никеля и кобальта.

В результате исследования сорбции ионов меди и цинка штаммами грибов, в работе [7] установили, что при концентрации CuSO_4 0,5 мМ происходил рост всех изучаемых грибов, за исключением *Rhizoctonia solani*. Кроме того, происходили изменения в морфологии клеток у всех грибов, кроме *Aspergillus niger*.

При исследовании влияния никеля, кадмия, марганца, железа и хрома на рост грибов *Eupenicillium sp.*, *Penicillium oxalicum*, *Paecilomyces lilacinus* и *Aspergillus niger* наименьшее ингибирующее влияние проявил марганец; рост всех грибов происходил при концентрации марганца 20 мМ. Наибольшее негативное воздействие оказали ионы никеля и кадмия [8].

При исследовании устойчивости бактерий и грибов к ионам серебра получили, что рост микроорганизмов прекращался при концентрации серебра 1 г/л [9].

В работе [10] изучалась устойчивость мицелиальных грибов к тяжёлым металлам. На устойчивость к мышьяку изучался *Cladosporium herbarum*; данный вид рос в среде с концентрацией мышьяка 0,2 г/л. Все исследованные в работе грибы росли при концентрации меди 0,5 г/л.

При исследовании влияния Cd(II) при концентрациях 1,5 и 10 мМ на *Penicillium chrysogenum* [11] оказалось, что при указанных концентрациях происходило ингибирование роста биомассы на 20, 50 и 60%. При 1 мМ Cd активность глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы, супероксиддисмутазы и глутатионредуктазы достигала максимума, а активность каталазы достигала максимума при концентрации кадмия 5 мМ.

При исследовании влияния ионов Au(III) на *Rhizopus oryzae* [12] обнаружено, что при концентрациях золота менее 130 мкМ происходило увеличение роста мицелия. При концентрациях более 130 мкМ рост *Rhizopus oryzae* уменьшался, наблюдалось повреждение клеточной структуры гриба.

В работе [13] исследовалась устойчивость штаммов *Aspergillus*, *Pythium sp.*, *Acrimonium sp.* и *Curvularia monata* к различным концентрациям

Cd(II), Cu(II), Ni(II). При концентрации меди 1,78 г/л рост грибов не происходил, минимальный рост наблюдался у *Aspergillus niger* при концентрации меди 1,72 г/л. Остальные виды росли при концентрациях меди 0,5-0,7 г/л. При концентрации никеля 1,6 г/л небольшой рост наблюдался у *Aspergillus flavus*, другие виды росли при концентрации никеля 0,25-0,4 г/л.

Краткий анализ опубликованных данных показал возможность существования грибов в средах, содержащих ионы кадмия, никеля, свинца, кобальта и др. Способность грибов развиваться в средах, содержащих соединения тяжелых металлов, приводит к тому, что их рост может наблюдаться не только на металлоконструкциях [14, 15], но и в технологических растворах, например на основе комплексов меди и цинка [16] или никеля [17].

Для ингибирования роста грибов в промышленности и в сельском хозяйстве применяются фунгициды, влияющие на компоненты клеток. Например, соединения меди, ртути способны образовывать комплексы с ферментами [18], что препятствует метаболизму в клетке.

Цель исследования – подбор соединений, предотвращающих биодеструкцию технологических растворов для химического никелирования. Исходя из цели работы, поставлены следующие задачи: 1) определение таксономической принадлежности грибов, растущих на поверхности технологических растворов; 2) подбор фунгицидного средства и исследование его влияния на технологические характеристики растворов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования использовали технологические растворы для химического никелирования. Состав растворов указан в табл. 1.

Таблица 1

Состав (в моль/л) и технологические характеристики растворов для химического никелирования (температура 80 °С)

Table 1. Composition (mol/l) and technological characteristics of solutions for chemical nickel plating (temperature 80 °C)

Компоненты раствора	А (ГОСТ №9.305-84)	Б (ГОСТ №9.305-84)	В [15]	Г [15]	Д [15]
NiSO ₄		0,12			
NH ₂ CH ₂ COOH	-	-	0,13	0,39	0,39
NaH ₂ PO ₂		0,37			
Pb(CH ₃ COO) ₂		0,00001			
NaH ₂ PO ₄	-	-	-	-	0,1
Na ₂ HPO ₄	-	-	-	-	0,1
C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃	-	0,15	-	-	-
CH ₃ CH(OH)COOH	0,45	-	-	-	-
CH ₂ (COOH) ₂	-	-	0,18	-	-
pH	5,0	8,0	6,5	8,0	8,0
Температура при осаждении покрытий, °С	80				
V ₈₀ , мкм/ч	7,0	13,0	19,1	28,9	22,0

Для определения скорости осаждения покрытия наносили на стальные пластины, предварительно обезжиренные венской известью и активированные в растворе серной кислоты (10 масс. %). После каждой стадии обработки проводилась промывка дистиллированной водой. Время осаждения покрытий составляло 30 мин при плотности загрузки 1,3 дм²/л.

Скорость осаждения покрытия определяли по формуле:

$$v = m \cdot 10^4 / (\rho S t),$$

где v – скорость осаждения (мкм/ч), t – время осаждения (ч), m – масса покрытия (г), ρ – плотность покрытия (г/см³), S – площадь покрытия (см²).

Для исследования роста биообъектов технологические растворы объемом 25 мл помещали в открытые чашки Петри и оставляли при комнатной температуре до 270 сут. Появление роста биообъектов наблюдали визуально по образованию колоний на поверхности раствора.

Доля занятой колониями поверхности определялась по формуле:

$$X = \frac{\sum d_{\text{кол}}^2}{d_{\text{чп}}^2}$$

где, X – доля занятой микроорганизмами поверхности, $d_{\text{кол}}$ – диаметр колоний, мм, $d_{\text{чп}}$ – диаметр чашки Петри, мм.

Для определения родовой принадлежности грибов применяли методы микологического и

микроскопического исследований. При микологическом исследовании использовали метод чистых культур. Изучение морфологии грибов проводили на микроскопе марки Микмед-5 (увеличение 1600×) методом «раздавленной капли». Первичную идентификацию микромицетов проводили по определителям [19, 20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании рабочих растворов для химического никелирования было замечено, что при их длительном хранении на поверхности растворов образуется «пушистый» налёт, напоминающий колонии мицелиальных грибов. Постепенно рост грибов увеличивается и колонизирует всю поверхность, и дальнейшее применение растворов затруднено. Попадание микроорганизмов в раствор возможно из воздуха помещения, а также с приспособлений, которые используются для отбора растворов.

В качестве критерия склонности растворов к биодеструкции использовали время до появления первой видимой колонии, которое соответствует началу активного роста биообъектов и резкому возрастанию зависимости доли занятой биообъектами поверхности от времени. Сведения о подверженности технологических растворов биодеструкции представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика подверженности биодеструкции технологических растворов химического никелирования
Table 2. Characteristics of exposure to biodegradation of technological solutions of chemical nickel plating

Условное обозначение раствора и параметры их биодеструкции	А	Б	В	Г	Д
Подверженность биодеструкции	-	+	+	+	+
Время до видимого появления колоний биообъектов, сутки	-	240	19	7	7
Максимальная доля занятой поверхности	-	0,0005	0,07	0,17	0,11
Массовая доля никеля в сухом остатке биообъекта w_{Ni} в сух. ост., %	-	-	32	2,6	4,5
Массовая доля никеля в озолонном остатке биообъекта w_{Ni}^* в золе, %	-	-	44	5,7	6,5

Контрольный образец раствора А не обрастал биообъектами более 240 сут. Такой же результат был отмечен для раствора Б – время появления первой видимой колонии составило 240 сут, а максимальная доля занятой биообъектами поверхности составила ~0,0005. Вероятно, молочная кислота (раствор А) и цитрат натрия (раствор Б) обладают подавляющим воздействием на микроорганизмы; возможно, этим объясняется отсутствие роста грибов. Однако скорости осаждения для растворов были низкими – 7,0 мкм/ч для молочнокислого (раствора А) и 13,0 мкм/ч для цитратного (раствор Б) растворов. Несмотря на устойчивость к биодеструкции, растворы таких составов не дают возможность интенсифицировать нанесение покрытий.

Высокой скоростью осаждения покрытий характеризуются растворы, в состав которых входит аминокислотная кислота, однако в растворе В

время появления первой видимой колонии составило 19 сут, а в растворах Г и Д – 7 сут (рис. 1).

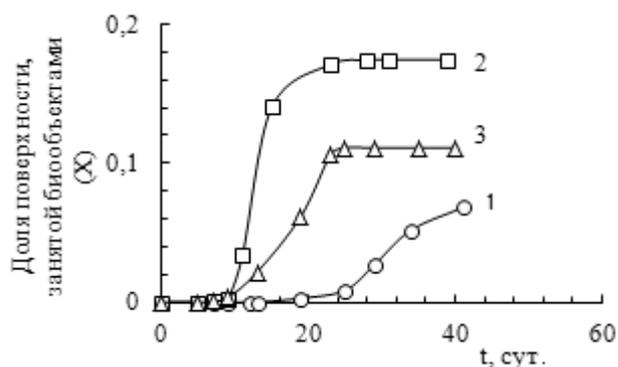


Рис. 1. Зависимость доли занятой поверхности колониями грибов от времени хранения растворов 1 – В, 2 – Г и 3 – Д (обозначения согласно табл. 1)

Fig. 1. The dependence of the fraction of the occupied surface with the fungal colonies on the storage time of solutions 1 – В, 2 – Г, and 3 – Д (designations according to Table 1)

Максимальная доля занятой биообъектами поверхности в этих растворах составляла от 0,07 до 0,17, а содержание никеля в высушенных биообъектах 2,6-32 мас.% и после их озонения 6,5-44 мас.%. Накопление никеля в биообъектах приводит к сни-

жению концентрации Ni^{2+} в растворе и изменению его технологических характеристик (табл. 3).

Скорость осаждения для раствора Г, в котором происходил активный рост плесени, составила 29,0 мкм/ч. Скорость осаждения в растворе Д была 22,0 мкм/ч и в растворе В – 19,1 мкм/ч.

Таблица 3

Влияние времени хранения и роста биообъектов в технологических растворах на pH раствора и скорости осаждения покрытия

Table 3. The influence of the storage and growth time of bioobjects in process solutions on the pH of the solution and the rate of deposition of the coating

Время хранения раствора и роста биообъектов, сутки	pH раствора		Скорость осаждения покрытия, мкм/ч	
	Раствор В	Раствор Д	Раствор В	Раствор Д
0 (свежеприготовленный)	6,51	8,00	19,1	21,5
56	6,68	8,41	19,2	22,0
70	6,82	8,83	-	-
167	-	-	7,8	p-р разложился

Значение pH в растворах переходило в щелочную область: за 70 сут хранения растворов и роста биообъектов pH в растворе В возрос от 6,5 до 6,8, а в растворе Д – от 8,0 до 8,8. Данные результаты соотносятся с результатами литературных источников [21-22]. По мнению авторов [21], при внесении в питательную среду тяжелых металлов, например, ионов меди или цинка, понижалась ацидофицирующая деятельность грибов и происходило возрастание pH, которое в ряде случаев можно связать с влиянием метаболитов грибов, способствующих восстановлению и осаждению металла. При этом металл поглощается поверхностью и внутренней частью клетки [22], что приводит к переходу биомассы с поверхности раствора на дно стакана и способствует разложению раствора химического никелирования (табл. 3).

Для идентификации выросших грибов часть мицелия переносили в чашки Петри с плотной питательной средой. Чашки инкубировали в термостате при температуре 28-30 °С в течение 5 сут. Затем изучали морфологию образовавшихся колоний гриба и морфологию мицелия.

В растворах было выявлено два типа грибов. Колония 1 типа характеризовалась неровной формой и эрозированными краями. Поверхность колоний была плотная и замшевая, с приподнятым центром. Максимальный размер – 3,0 см был на двенадцатые сут. Цвет колонии темно-серый с белой каймой (рис. 2).

2 тип характеризовался колониями двух видов. Форма первого вида колонии круглая, ровная. Центр приподнят, поверхность пушистая и плотная. Цвет колонии белый. Максимальный диаметр составил 3,6 см.



Рис. 2. Колония гриба 1 типа на плотной питательной среде; засев из контроля раствора Д (обозначение раствора согласно табл. 1)

Fig. 2. Colony of type 1 fungus on a dense nutrient medium; seeding from the control of solution Д (designation of the solution according to Table 1)

Форма колонии второго вида круглая, края ровные. Поверхность плоская, в центре кольцевая борозда, от нее идут радиальные борозды. Максимальный размер на девятнадцатые сутки – 3,4 см. Цвет колонии – темно-серый центр, которая светлеет к краю, белая кайма (рис. 3).



Рис. 3. Колонии гриба 2 типа на плотной питательной среде; засев из контроля раствора Д (обозначение раствора согласно табл. 1)
Fig. 3. Colonies of fungus type 2 on a dense nutrient medium; seeding from the control of solution Д (designation of the solution according to Table 1)

При микроскопировании препарата «раздавленная капля» колонии 1 типа отмечено, что мицелий гриба септированный и бесцветный; в наличии септированные конидиеносцы (спороносные гифы), на концах которых расположены конидии (экзоспории) в виде кистей (рис. 4 а).

При микроскопировании колоний 2 типа определили, что гриб данного типа обладает септированным мицелием, бесцветный; присутствуют септированные конидиеносцы. Конидии расположены на утолщенных концах конидиеносцев снаружи в виде цепочек. Конидии гладкие и шаровидные, бесцветные (рис. 4 б).

Проведя первичную идентификацию в соответствии с определителями [19] и [20] данные грибы можно отнести к родам: 1 тип – *Penicillium*, 2 тип – *Aspergillus*.

На следующем этапе проводили подбор соединений, угнетающих рост грибов на поверхности растворов. Из литературы известны соединения, которые обладают фунгицидным или фунгистатическим действием [23] с разным механизмом. Выбор фунгицидов для дальнейших исследова-

ний обусловлен различным механизмом действия каждого из них. Хлороформ взаимодействует с липидами клеточной стенки, меняя ее проницаемость. Катионы меди (сульфат меди) участвуют в комплексобразовании с ферментами клетки, блокируя их действие. Тетраборат натрия коагулирует белковые соединения клеточной оболочки.

Были приготовлены растворы В, Г и Д, которые поместили в химические стаканы по 250 мл. Все растворы были разделены на 2 серии эксперимента. В каждый стакан внесли по 1 мл суспензии, содержащей споры гриба *Aspergillus* в концентрации 100 спор/мл. В первую серию эксперимента добавили сульфат меди в концентрации 0,0016, 0,0032 и 0,0048 моль/л, во вторую серию эксперимента добавили тетраборат натрия в концентрации 0,01, 0,03 и 0,05 моль/л. В каждой серии в качестве контроля использовали раствор со спорами грибов без добавления фунгицида. Наблюдения по прорастанию грибов проводили в течение 40 сут. Результаты исследований приведены в табл. 4.



а



б

Рис. 4. Клетки грибов (увеличение 1600×), вид колонии 1 типа (а) и 2 типа (б)
Fig. 4. Mycelium cells (magnification is 1600 ×), a colony type 1 of type (а) and type 2 (б)

Таблица 4
Влияние фунгицидов на прорастание гриба в рабочих растворах В, Г, Д (40 сут)
Table 4. Effect of fungicides on germination of fungus in working solutions of В, Г, Д (40 days)

Раствор	контроль	Концентрация фунгицида, моль/л						
		СНCl ₃		CuSO ₄		Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O		
		0,012	0,0015	0,003	0,005	0,01	0,03	0,05
В	Время видимого появления колоний, сут	19	-	-	-	-	-	-
	Доля занятой колониями поверхности	0,07	-	-	-	-	-	-
Г	Время видимого появления колоний, сут	7	8	9	9	9	9	13
	Доля занятой колониями поверхности	0,17	0,1	0,09	0,07	0,05	0,07	0,03
Д	Время видимого появления колоний, сут	7	12	6	6	8	22	28
	Доля занятой колониями поверхности	0,11	0,1	0,1	0,06	0,06	0,01	0,005

Из данных, представленных в табл. 4, видно, что для раствора В используемые соединения обладают фунгицидным действием даже в наименьшей исследованной концентрации.

Добавление хлороформа не привело к значительному уменьшению доли занятой поверхности в растворах Г и Д. Доля занятой поверхности в растворе Г на 40 сут составила 0,17, при добавлении хлороформа – 0,1. В растворе Д при добавлении хлороформа доля занятой колониями поверхности составила 0,1, при контроле – 0,11. Вероятно, данная концентрация хлороформа лишь замедляет развитие гриба, т.е. обладает фунгистатическим действием. При добавлении сульфата меди в концентрации 0,0015 – 0,005 моль/л в раствор Г время появления колоний составило 9 сут, в контрольном опыте без присутствия сульфата меди – 7 сут. С увеличением концентрации сульфата меди с 0,0015 до 0,005 моль/л доля занятой поверхности в растворе Г уменьшалась с 0,09 до 0,05 на 41 сут.

При добавлении тетрабората натрия в раствор Г в концентрации 0,01 моль/л время появления колоний составило 9 сут, при контрольном опыте без присутствия тетрабората – 7 сут. При концентрации добавки 0,03 моль/л время видимого появления колоний увеличилось и составило 13 сут. При концентрации добавки 0,05 моль/л появления колоний не наблюдалось.

При добавлении сульфата меди в раствор Д в концентрации 0,0015 и 0,003 моль/л время появления колоний составило 6 сут, при контрольном

ном опыте без сульфата меди – 7 сут. При концентрации сульфата меди 0,005 моль/л время видимого появления колоний составило 8 сут. Однако, несмотря на незначительное изменение времени появления колоний при увеличении концентрации сульфата меди с 0,0015 до 0,005 моль/л, доля занятой колониями поверхности уменьшилась от 0,1 до 0,06 на 41 сут (рис. 5).

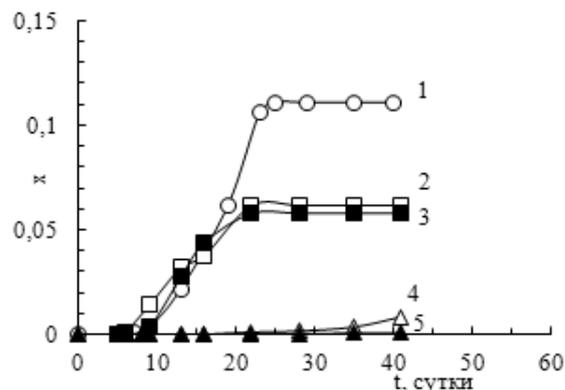


Рис. 5. Зависимость доли занятой поверхности колониями грибов от времени выдержки раствора Д (pH 8,0) с различной концентрацией CuSO₄ (0–0,0048 М) или Na₂B₄O₇ (0–0,05 М) (обозначение раствора согласно табл. 1): 1 – Д, 2 – Д + CuSO₄ (0,003 моль/л), 3 – Д + CuSO₄ (0,005 моль/л), 4 – Д + Na₂B₄O₇ (0,01 моль/л), 5 – Д + Na₂B₄O₇ (0,03 моль/л)

Fig. 5. The dependence of the fraction of the occupied surface with the fungal colonies on the time of holding the solution Д (pH 8.0) with different concentration of CuSO₄ (0-0.0048 M) or Na₂B₄O₇ (0-0.05 M) (designation of the solution according to Table 1): 1 – Д, 2 – Д + CuSO₄ (0,003 моль/л), 3 – Д + CuSO₄ (0,005 моль/л), 4 – Д + Na₂B₄O₇ (0,01 моль/л), 5 – Д + Na₂B₄O₇ (0,03 моль/л)

При добавлении тетрабората натрия в раствор Д в концентрации 0,01 моль/л время появления колоний составило 22 сут. При контрольном опыте без присутствия тетрабората время видимого появления колоний составило 7 сут. При концентрации добавки 0,03 моль/л время видимого появления колоний составило 28 сут. При концентрации добавки 0,05 моль/л появления колоний не наблюдалось.

Таким образом, сульфат меди в низких концентрациях замедляет развитие гриба, а с увеличением концентрации практически полностью подавляет его рост. Внесение в технологические растворы тетрабората натрия приводит к отсутствию роста гриба.

Также установлено, что при добавлении в технологические растворы никелирования сульфата меди или тетрабората натрия скорость осаждения покрытия возрастает с повышением концентрации фунгицидов (рис. 6).

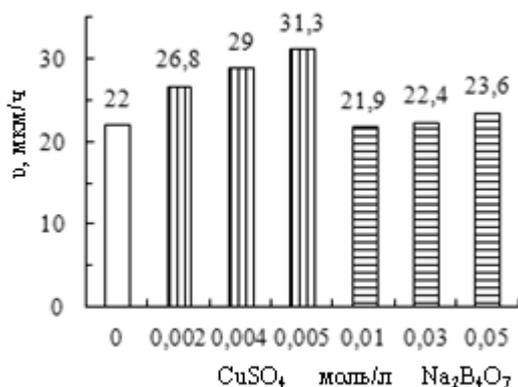


Рис. 6. Влияние концентраций (0-0,005 моль/л) сульфата меди и (0-0,05 моль/л) тетрабората натрия на скорость осаждения покрытия в растворе Д (обозначение раствора согласно табл. 1)

Fig. 6. The effect of concentrations (0-0.005 mol/l) of copper sulfate and (0-0.05 mol/l) sodium tetraborate on the sedimentation rate of the coating in solution Д (the solution designation according to Table 1)

ВЫВОДЫ

В работе было установлено, что при длительном хранении растворы, используемые для

ЛИТЕРАТУРА

1. Sizentsov A.N., Kvan O.V., Vishnyakov A.I., Babushkina A.E., Drozdova E.A. The use of probiotic preparations on basis of bacteria of a genus bacillus during intoxication of lead and zinc. *Life Sci. J.* 2014. V. 11. N 10. P. 18-20.
2. Пешков С.А., Сизенцов А.Н., Никиян А.Н., Кобзев Г.И. Исследование биоаккумуляции тяжелых металлов бактериями рода *Bacillus* с использованием рентгенофлуоресцентного анализа и атомно-силовой спектроскопии. *Современ. пробл. науки и образ.* 2015. № 4.
3. Бузолёва Л.С., Кривошеева А.М. Влияние тяжёлых металлов на размножение патогенных бактерий. *Усп. современ. естествознан.* 2013. № 7. С. 30-33.
4. Кунмова Н.Г., Моисеенко В.Г. Биогенная минерализация золота в природе и эксперименте. *Литосфера.* 2006. № 3. С. 83-95.
5. Joshi P.K., Swarup A., Maheshwari S., Kumar R., Singh N. Bioremediation of heavy metals in liquid media through fungi isolated from contaminated sources. *J. Microbiol.* 2011. P. 482 - 497. DOI: 10.1007/s12088-011-0110-9.
6. Anahid S., Yaghmaei S., Ghobadinejad Z. Heavy metal tolerance of fungi. *Scientia Iranica.* 2011. V. 18. P. 502–508. DOI: 10.1016/j.scient.2011.05.015.
7. Price M.S., Classen J.J., Payne G.A. *Aspergillus niger* absorbs copper and zinc from swine wastewater. *Bioresource Technol.* 2001. V. 77. P. 41-49. DOI: 10.1016/S0960-8524(00)00135-8.
8. Levinskaitė L., Smirnov A., Lukšienė B., Druteikienė R., Remeikis V., Baltrūnas D. Pu(IV) and Fe(III) accumulation ability of heavy metal-tolerant soil fungi. *NUKLEONIKA.* 2009. V. 4. P. 285-290.
9. Pümpel T., Schinner F. Silver tolerance and silver accumulation of microorganisms from soil materials of a silver mine. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1986. V. 24. P. 244–247. DOI: 10.1007/BF00261545.
10. Binsadiq A.R.H. Fungal Absorption and Tolerance of Heavy Metals. *J. Agricult. Sci. Technol.* 2015. V. 5. P. 77-80.

химического никелирования поверхностей, подвергаются обрастанию мицелиальными грибами родов *Penicillium* и *Aspergillus*, причем появление первых признаков и интенсивность развития грибов зависят от состава технологических растворов. Проведена первичная оценка влияния на рост грибов различных соединений, обладающих фунгицидным действием. Показано, что действие исследуемых соединений зависит от их концентрации и состава раствора. Хлороформ в низких концентрациях проявляет фунгистатическое действие, сульфат меди в низких концентрациях (до 0,003 моль/л) также проявляет фунгистатическое действие, но с увеличением концентрации (до 0,005 моль/л) действует как фунгицид. Тетраборат натрия в исследуемых концентрациях (0,01 – 0,05 моль/л) обладает фунгицидным действием.

Исследование проведено при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения базовой части государственного задания 10.4556.2017/6.7.

REFERENCES

1. Sizentsov A.N., Kvan O.V., Vishnyakov A.I., Babushkina A.E., Drozdova E.A. The use of probiotic preparations on basis of bacteria of a genus bacillus during intoxication of lead and zinc. *Life Sci. J.* 2014. V. 11. N 10. P. 18-20.
2. Peshkov S.A., Sizentsov A.N., Nikiyan A.N., Kobzev G.I. Bioaccumulation of heavy metals by bacteria of the genus *Bacillus* using X-ray fluorescence analysis and atomic force spectroscopy. *Sovremennye problemi nauki i obrazovaniya.* 2015. N 4 (in Russian).
3. Buzolova L.S., Krivosheyeva A.M. The influence of heavy metals on the propagation of pathogenic bacteria. *Usp. sovremen. estestvozn.* 2013. N 7. P. 30-33 (in Russian).
4. Kuymova N.G., Moiseenko V.G. Biogenic mineralization of gold in nature and experiment. *Lithosphere.* 2006. N 3. P. 83-95 (in Russian).
5. Joshi P.K., Swarup A., Maheshwari S., Kumar R., Singh N. Bioremediation of heavy metals in liquid media through fungi isolated from contaminated sources. *J. Microbiol.* 2011. P. 482 - 497. DOI: 10.1007/s12088-011-0110-9.
6. Anahid S., Yaghmaei S., Ghobadinejad Z. Heavy metal tolerance of fungi. *Scientia Iranica.* 2011. V. 18. P. 502–508. DOI: 10.1016/j.scient.2011.05.015.
7. Price M.S., Classen J.J., Payne G.A. *Aspergillus niger* absorbs copper and zinc from swine wastewater. *Bioresource Technol.* 2001. V. 77. P. 41-49. DOI: 10.1016/S0960-8524(00)00135-8.
8. Levinskaitė L., Smirnov A., Lukšienė B., Druteikienė R., Remeikis V., Baltrūnas D. Pu(IV) and Fe(III) accumulation ability of heavy metal-tolerant soil fungi. *NUKLEONIKA.* 2009. V. 4. P. 285-290.
9. Pümpel T., Schinner F. Silver tolerance and silver accumulation of microorganisms from soil materials of a silver mine. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1986. V. 24. P. 244–247. DOI: 10.1007/BF00261545.
10. Binsadiq A.R.H. Fungal Absorption and Tolerance of Heavy Metals. *J. Agricult. Sci. Technol.* 2015. V. 5. P. 77-80.

11. **Xingjian Xu, Lu Xia, Wei Zhu, Zheyi Zhang, Qiaoyun Huang, Wenli Chen.** Role of *Penicillium chrysogenum* XJ-1 in the Detoxification and Bioremediation of Cadmium. *J. Microbiol.* 2015. V. 6. P. 6. DOI: 10.3389/fmicb.2015.01422.
12. **Sujoy K. Das, Liang J., Schmidt M., Laffir F., Marsili E.** Biomineralization Mechanism of Gold by Zygomycete Fungi *Rhizopus oryzae*. *ACS Nano.* 2012. V. 6. P. 6165–6173. DOI: 10.1021/nn301502s.
13. **Akhtar S., Mahmood-ul-Hassan M., Ahmad R., Suthor V., Yasin M.** Metal tolerance potential of filamentous fungi isolated from soils irrigated with untreated municipal effluent. *Soil Sci. Soc. Pakistan.* 2013. P. 56-62.
14. **Карпов В.А., Ковальчук Ю.Л., Харченко У.В., Беленева И.А.** Влияние микрообрастания на морскую коррозию металлов и разрушение защитных покрытий. *Коррозия: материалы, защита.* 2011. № 33. С. 11-18.
15. **Ковальчук Ю.Л., Полтаруха О.П., Карпов В.А.** Развитие сообществ макрообрастания и динамика коррозии нержавеющей стали 12x18n10t в тропических водах. *Вода: химия и экология.* 2011. № 10. С. 93-98.
16. **Ваграмян Т.А., Невмятуллина Х.А., Темкин С.М.** Электроосаждение сплава медь-цинк из цитратных растворов. *Защита металлов.* 1991. Т. 27. № 1. С. 146-147.
17. **Винокуров Е.Г., Жигунов Ф.Н., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д.** Осаждение химических покрытий никель-фосфор и никель-фосфор-медь из глицинатных растворов. *Гальванотехника и обработка поверхности.* 2015. Т. 23. № 3. С. 40-46.
18. **Matolcsy G., Nádasy M., Andriská V.** *Fungicides. J. Studies in Environmental Science.* 1988. V. 32. P. 272-486.
19. **Гарибова Л.В., Лекомцева С.Н.** Морфология и систематика грибов и грибоподобных организмов. М.: Товарищество научных изданий КМК. 2005. 220 с.
20. **Саттон Д., Фоттергилл А., Дипальди М.** Определитель патогенных и условно патогенных грибов. М: Мир. 2001. 486 с.
21. **Барина К.В., Власов Д.Ю., Щипарёв С.М.** Влияние цинка и меди на рост и ацидофицирующую активность гриба *Penicillium citrinum* в условиях культуры. *Микология и фитопатология.* 2012. Т. 46. № 6. С. 385-389.
22. **Ховрычев М.П., Мареев И.Ю., Помыткин В.Ф.** Патент РФ № 5048003/25. 1994.
23. **Никитин М.К., Мельникова Е.П.** Химия в реставрации. Л.: Химия. 1990. 304 с.
11. **Xingjian Xu, Lu Xia, Wei Zhu, Zheyi Zhang, Qiaoyun Huang, Wenli Chen.** Role of *Penicillium chrysogenum* XJ-1 in the Detoxification and Bioremediation of Cadmium. *J. Microbiol.* 2015. V. 6. P. 6. DOI: 10.3389/fmicb.2015.01422.
12. **Sujoy K. Das, Liang J., Schmidt M., Laffir F., Marsili E.** Biomineralization Mechanism of Gold by Zygomycete Fungi *Rhizopus oryzae*. *ACS Nano.* 2012. V. 6. P. 6165–6173. DOI: 10.1021/nn301502s.
13. **Akhtar S., Mahmood-ul-Hassan M., Ahmad R., Suthor V., Yasin M.** Metal tolerance potential of filamentous fungi isolated from soils irrigated with untreated municipal effluent. *Soil Sci. Soc. Pakistan.* 2013. P. 56-62.
14. **Karpov V.A., Kovalchuk Y.L., Kharchenko U.V., Belevneva I.A.** Influence of micro-fouling on marine corrosion of metals and destruction of protective coatings. *Corroziya: Materialy, Zashchita.* 2011. N 33. P. 11-18 (in Russian).
15. **Kovalchuk Y.L., Poltaruka O.P., Karpov V.A.** Development of communities in macro-fouling and corrosion dynamics of stainless steel 12x18n10t in tropical waters. *Voda: Khimiya i Ecologiya.* 2011. N 10. P. 93-98 (in Russian).
16. **Vahramyan T.A., Nevmyatullina K.A., Temkin S.M.** Electrodeposition of the copper-zinc alloy from citrate solutions. *Zachita Metallov.* 1991. V. 27. N 1. P. 146-147 (in Russian).
17. **Vinokurov E.G., Zhigunov F.N., Morgunov A.V., Skopintsev V.D.** Precipitation of chemical coatings of nickel-phosphorus and nickel-phosphorus-copper from glycinate solutions. *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti.* 2015. V. 23. N 3. P. 40-46 (in Russian).
18. **Matolcsy G., Nádasy M., Andriská V.** *Fungicides. J. Studies in Environmental Science.* 1988. V. 32. P. 272-486.
19. **Garibova L.V., Lekomtseva S.N.** Morphology and taxonomy of fungi and mushroom-like organisms. M.: Tovarish. Nauch. Izd. KMK. 2005. 220 p. (in Russian).
20. **Sutton D., Fottergill A., Dipaldi M.** The determinant of pathogenic and conditionally pathogenic fungi. M: Mir. 2001. 486 p. (in Russian).
21. **Barinova K.V., Vlasov D.Y., Schiparev S.M.** Influence of zinc and copper on the growth and acidifying activity of the fungus *Penicillium citrinum* in culture conditions. *Mikolog. Fitopatologiya.* 2012. V. 46. N 6. P. 385-389 (in Russian).
22. **Khovrychev M.P., Mareyev I.Y., Pomytkin V.F.** RF Patent N 5048003/25. 1994. (in Russian).
23. **Nikitin M.K., Melnikova E.P.** Chemistry in restoration. L.: Khimiya. 1990. 304 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 21.03.2018

Принята к опубликованию 07.08.2018

Received 21.03.2018

Accepted 07.08.2018