

中性厌氧环境中硫酸盐还原菌导致锌的腐蚀行为研究

全 雨, 窦雯雯, 韩晓梅, 蒲亚男, 宋 翼, 陈守刚

(中国海洋大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266100)

摘要: 以锌为研究对象, 使用表面表征方法和电化学测试, 研究了一个培养周期内硫酸盐还原菌(Sulfate-reducing bacteria, SRB)*Desulfovibrio vulgaris* (*D. vulgaris*)引起锌(Zn)试样腐蚀行为的影响。实验结果表明, SRB 导致 Zn 试样发生了严重的均匀腐蚀和点蚀。浸泡 7 天后, SRB 体系中的 Zn 试样平均失重为 32.2 mg/cm², 是无菌培养基中试样平均失重的 42 倍, 腐蚀产物主要为 ZnS。生物膜和腐蚀产物膜的累积在培养初期可以减缓金属基体与溶液界面的电子传输过程, 导致腐蚀速率减缓。培养中后期, 由于生物膜和腐蚀产物膜的阻隔作用, 导致混合膜层底部有机碳源缺乏, SRB 转向 Zn 获取自身所需电子, 表现为腐蚀速率上升。

关键词: 硫酸盐还原菌; 微生物腐蚀; 锌; 点蚀; 中性厌氧

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096(2020)11-0028-08

DOI: 10.11759/hyxx20200305001

金属的微生物腐蚀(Microbiologically influenced corrosion, MIC)是指微生物的自身生命活动及其代谢产物直接或间接地加速金属材料腐蚀的过程^[1]。微生物导致的金属腐蚀能在海水、淡水、土壤和油田系统等各种环境中发生。全球每年因腐蚀而造成的损失约为 4 万亿美元^[2], 其中 MIC 占总腐蚀损失的 20%^[3]。2006 年, 美国阿拉斯加州北部的普拉德霍湾输油管道泄漏就是由微生物腐蚀导致, 事件造成了世界原油价格的大幅上涨, 并引发了公众对于微生物腐蚀所引起的经济损失和环境危害的关注^[4]。

硫酸盐还原菌(Sulfate-reducing bacteria, SRB)是缺氧环境中广泛存在的一种细菌^[5], 被认为是厌氧 MIC 最重要的微生物, 因为硫酸盐是厌氧环境中最丰富的氧化剂^[6]。即使是在开放系统中, SRB 诱导的 MIC 仍然可以发生, 因为 SRB 可以在其他好氧微生物形成的生物膜下迅速繁殖生长^[7]。

锌(Zn)是除铜(Cu)和铝(Al)之外最常用的有色金属, 以镀 Zn^[8]、Zn 基合金^[9]等形式在海洋工程领域具有广泛应用。将 Zn 材料置于开放海洋环境中, 能够在短时间内被海洋中的微生物附着并形成生物膜。生物膜主要由细胞和胞外多聚物组成^[10-12]。生物膜一旦形成, 就容易在膜下形成厌氧环境。因此, 生物膜的覆盖为 SRB 提供了良好的生存环境^[13]。

目前已有大量的研究表明, SRB 能够通过直接或间接的方式导致 Fe 和 Cu 的腐蚀加速^[14-16]。孙成

等人研究还发现土壤中的 SRB 能够明显加速 Zn 的腐蚀^[17]。然而, 在中性厌氧环境中, SRB 是否能够像导致 Fe 和 Cu 加速腐蚀一样, 加速 Zn 的腐蚀, 目前尚无报道。因此, 本文主要通过研究中性厌氧环境中微生物 SRB 作用下 Zn 的腐蚀行为, 以期揭示其微生物腐蚀机理, 为 Zn 涂层和 Zn 基合金的微生物腐蚀防护提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品及样品准备

锌样品(99.9%, w/w)尺寸为 1 cm × 1 cm × 0.5 cm。采用 60 目、180 目、400 目砂纸磨制试样六个表面, 每个试样的工作面均为 1 cm², 除工作面外, 其他面使用惰性聚四氟乙烯涂料刷涂。将工作面采用 600 目的砂纸磨平, 样品在使用之前用乙醇清洗, 后转移至无菌氩气氛围的手套箱中于紫外线照射下灭菌。

收稿日期: 2020-03-05; 修回日期: 2020-04-08

基金项目: 中国博士后科学基金(2018M640655, 2019T120610); 国家自然科学基金(51572249, U1806223)

[Foundation: the China Postdoctoral Science Foundation, No. 2018M640655; No. 2019T120610; National Natural Science Foundation of China, Nos. 51572249, U1806223]

作者简介: 全雨(1994—), 女, 山东省青岛人, 硕士研究生, 主要研究方向为微生物腐蚀, E-mail: daisyq777@163.com; 陈守刚(1974—), 通信作者, 男, 博士, 教授, 主要研究方向为腐蚀与防护, 邮箱: sgchen@ouc.edu.cn; 窦雯雯(1987—), 通信作者, 女, 博士, 博士后, 主要研究方向为微生物腐蚀, 邮箱: dww@ouc.edu.cn

1.2 细菌和培养基

脱硫弧菌(ATCC 7757)在 ATCC 1249 培养基中进行培养, ATCC 1249 培养基具体成分详见表 1。将培养基溶液的 pH 调为 7, 后将培养基溶液和厌氧小瓶用灭菌箱加热至 121℃, 保持 30 min。灭菌结束

后, 将培养基在冷水中冷却, 加入硫酸亚铁铵, 通氩气 60 min 以除去培养基中的氧气。将 100×10^{-6} 的半胱氨酸加入到培养基中以除去瓶中残留的氧气。所有的厌氧操作均在无菌氩气氛围的手套箱中进行。

表 1 ATCC 1249 培养基的组成

Tab. 1 Composition of ATCC 1249 medium

组分 I		组分 II		组分 III		组分 IV	
成分	数量	成分	数量	成分	数量	成分	数量
MgSO ₄	2.0 g	K ₂ HPO ₄	0.5 g	NaC ₃ H ₅ O ₃ (乳酸钠)	3.5 g	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂	1.0 g
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ (柠檬酸三钠)	5.0 g	蒸馏水	200 mL	酵母提取物	1.0 g	蒸馏水	200 mL
CaSO ₄ ·2H ₂ O	1.0 g			蒸馏水	200 mL		
NH ₄ Cl	1.0 g						
蒸馏水	400 mL						

1.3 SRB 的培养

每个厌氧小瓶中放置三个锌试样并注入 50 mL ATCC 1249 培养基, 将每个厌氧小瓶分别接种 1 mL SRB 母液。所有厌氧小瓶均置于 37℃ 恒温箱内, 分别孵育 3 天和 7 天后, 取出样品进行分析。

1.4 SRB 生长曲线测定

在 7 天的培养期间, 每天检测厌氧小瓶中的浮游细胞计数和 Zn 试样表面的固着细胞计数。取出试样, 用 pH 为 7.4 的 PBS 溶液轻轻冲洗, 以除去浮游细胞和培养基, 然后使用无菌刷刮擦每个试样上的生物膜至 10 mL pH 为 7.4 的 PBS 溶液中, 最后将试样、无菌刷和 PBS 溶液放入离心管中, 涡旋 1 min, 使细胞均匀地分布在溶液中。在荧光显微镜(FM, Scope.A1, ZEISS)下以 400X 放大倍数使用血细胞计数器进行浮游、固着细胞的计数以及固着细胞的荧光观察。

1.5 生物膜和腐蚀产物的观察

用扫描电子显微镜(SEM, ProX, Phenom)观察细胞、腐蚀产物的形态及去除产物膜后的形貌。首先, 将附有生物膜的试样浸没在 4%(w/w)戊二醛溶液中 4 小时以杀死细胞并固定生物膜, 然后, 将生物膜依次在 25%, 50%, 75%和 100%(v/v)乙醇中脱水 5 min, 最后, 使用真空干燥仪干燥试样。在 SEM 观察之前, 喷金以提高导电性。采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Discovery model, Bruker AXS GmbH)进行样品表面物质的晶体结构物相分析。

1.6 腐蚀分析

根据 ASTM G1-02^[18], 使用 10% (w/w) (NH₄)₂S₂O₈

水溶液去除生物膜与腐蚀产物膜, 使用 SEM 观察凹坑形态, 使用激光共聚焦显微镜(CLSM, Model VK-X250K, Keyence)进行点蚀坑深度的测试, 使用天平进行失重的测试。

1.7 电化学测试

使用电化学工作站(Gamry reference 600, Gamry)进行开路电位(OCP), 线性极化电阻(LPR)的测试。采用三电极法, 工作电极是嵌入环氧树脂中的 Zn 试样, 仅露出一个工作表面(10 mm×10 mm), 参比电极是饱和甘汞电极(SCE), 对电极是铂网板(20 mm×20 mm)。在 450 mL 玻璃瓶中进行电化学测试, 该玻璃瓶中装有 200 mL ATCC 1249 培养基, 接种 2 mL SRB 母液, 在无菌氩气氛围的手套箱中进行组装并密封。LPR 扫描范围为 OCP 上下 10 mV。

2 结果和讨论

图 1 显示了 7 天培养期间培养基中的 SRB 浮游细胞计数以及 Zn 试样上的固着细胞计数。SRB 的数量在培养初期迅速增加, 第 3 天时 SRB 细胞浓度达到峰值 2.4×10^8 个/mL, 3 天后, 培养基中的浮游细胞浓度开始下降, 7 天后浮游细胞浓度达到 4.1×10^7 个/mL, 由此, 细胞进入衰亡期^[19]。Zn 试样上的固着细胞计数与培养基中浮游细胞计数规律一致。

图 2 显示了分别经过 3 天、7 天的培养后, Zn 样品上固着细胞的 FM 图像。经过 3 天培养样品显示出大量的活细胞(绿点)。经过 7 天培养样品上的活细胞减少并出现了大量的死细胞(红点)。此处的 FM 图像结果与图 1 中固着细胞计数结果一致。

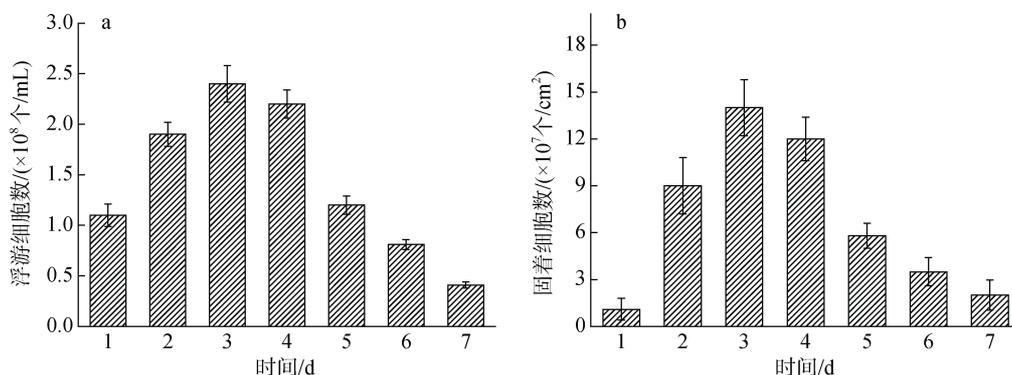


图 1 厌氧瓶中培养 7 天期间脱硫弧菌的浮游细胞计数(a)和 Zn 表面固着细胞计数(b)

Fig. 1 *D. vulgaris* planktonic cell count (a) and sessile cell count on Zn surface (b) during the 7-day incubation in anaerobic vial

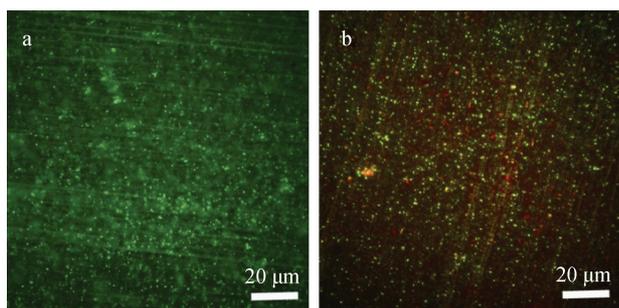


图 2 厌氧小瓶中培养 3 天(a)和 7 天(b)后的 Zn 表面脱硫弧菌固着细胞的 FM 图像

Fig. 2 FM images of *D. vulgaris* sessile cells on Zn coupons after 3-day incubation (a) and 7-day incubation (b) in anaerobic vial

图 3 中的 SEM 图像显示了 Zn 试样表面的固着细胞形态和腐蚀产物形态,可以看出,在含有 SRB 的培养液中浸泡 3 天后,样品表面附着了密集的杆状 SRB 细胞和腐蚀产物,7 天后,腐蚀产物进一步增多,腐蚀产物较为疏松。疏松的腐蚀产物不仅无法起

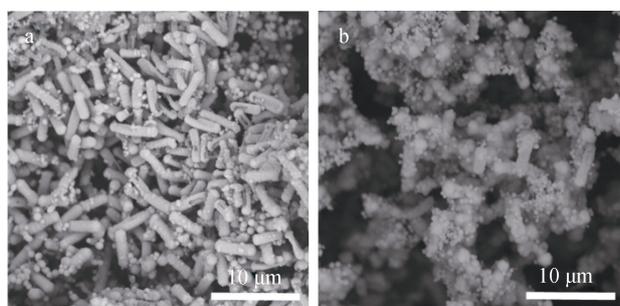


图 3 厌氧瓶中培养 3 天(a)和 7 天(b)后 Zn 表面脱硫弧菌生物膜和腐蚀产物膜的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of *D. vulgaris* biofilms and corrosion product films on Zn coupons after 3-day incubation (a) and 7-day incubation (b) in anaerobic vial

到保护膜的作用,反而对溶液中有机碳的扩散起到阻碍作用。当有机碳难以扩散至腐蚀产物膜与生物膜的混合膜底部时,会导致混合膜底部的 SRB 无法从培养基中的有机碳源获得电子,进而转向 Zn 获取自身所需电子,从而促进对 Zn 试样的腐蚀。

图 4 显示了带有腐蚀产物的试样的横截面图像。在无菌对照组中浸泡 3 天、7 天后,样品表面没有观察到腐蚀产物层。在含有 SRB 的培养基中浸泡 3 天

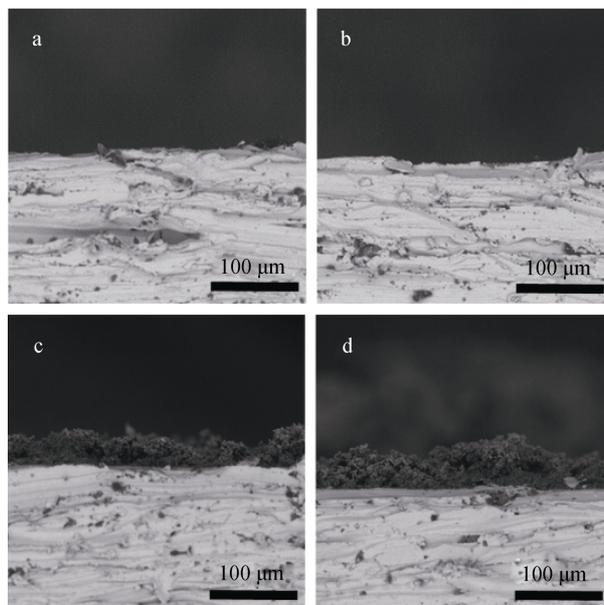


图 4 无菌条件下浸泡 3 天(a)和 7 天(b)后 Zn 的截面 SEM 图像; 脱硫弧菌培养基中浸泡 3 天(c)和 7 天(d)后 Zn 的截面 SEM 图像

Fig. 4 Cross-section SEM images of Zn coupons after 3 days (a) and 7 days (b) in sterile medium; cross-section SEM images of Zn coupons after 3-day incubation (c) and 7-day incubation (d) in *D. vulgaris*-inoculated medium

后, 样品表面形成了 40~50 μm 的腐蚀产物层, 培养 7 天后厚度达到了 70 μm , 腐蚀产物较为疏松且分布不均。图 5 中的 XRD 测试结果表明在有菌条件下腐蚀产物主要是 ZnS。

去除生物膜和腐蚀产物后, 观察点蚀坑。如图 6,

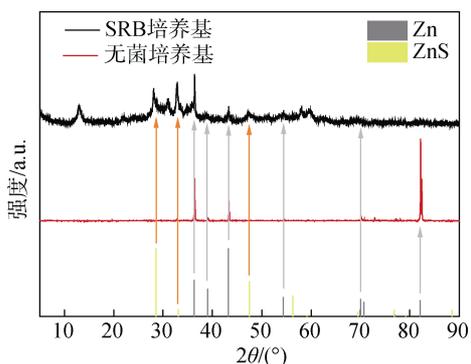


图 5 无菌和有菌培养基中培养 7 天后 Zn 样品表面腐蚀产物的 XRD 图谱和对应的标准峰

Fig. 5 XRD patterns of corrosion products on surfaces of Zn coupons after 7 days in sterile and *D. vulgaris* inoculated media and corresponding standard peaks

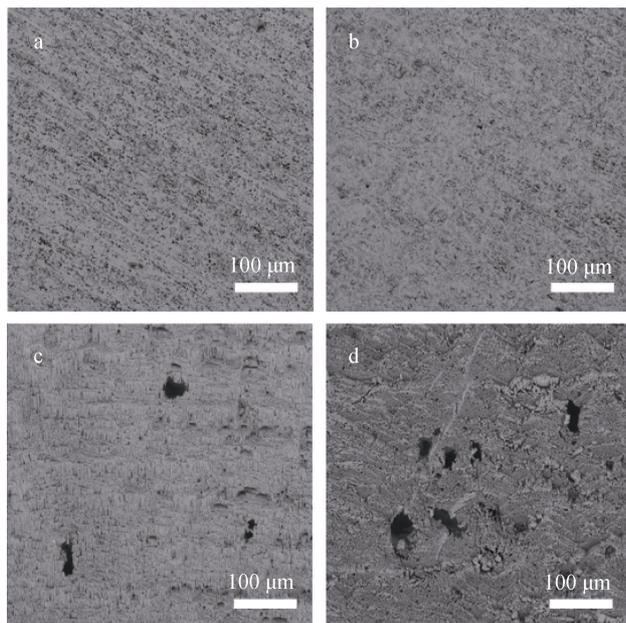


图 6 无菌条件下浸泡 3 天(a)和 7 天(b)并去除腐蚀产物后 Zn 试样表面的 SEM 照片; 脱硫弧菌培养基中浸泡 3 天(c)和 7 天(d)并去除生物膜和腐蚀产物后 Zn 试样表面的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of Zn coupon surfaces with corrosion products removed after 3 days (a) and 7 days (b) in sterile medium; SEM images of Zn coupon surfaces with biofilms and corrosion-product films removed after 3-day incubation (c) and 7-day incubation (d) in *D. vulgaris*-inoculated medium

在无菌对照组中浸泡 3 天、7 天后, 在 Zn 试样表面均未发现明显的点蚀。在含有 SRB 的培养基中浸泡 3 天后, 样品表面变得粗糙, 并出现了较为分散的点蚀坑, 7 天后, 样品表面粗糙度增加, 点蚀坑的密度和尺寸也明显增大。通过 CLSM 在 Zn 试样表面上测量的 3D 点蚀形态和最大凹坑深度如图 7 所示, 在无菌培养基中浸泡 7 天后, 在 Zn 试样表面未发现明显的点蚀。在含有 SRB 的培养基中浸泡 3 天后, 样品出现了较为分散的点蚀坑, 最大点蚀坑深度为 30 μm , 7 天后, 可以看到样品表面发生了严重的不均匀腐蚀, 最大点蚀坑深度达到了 90 μm 。

随着培养时间的增加, 无菌对照组的培养基 pH 值几乎没有变化。含有 SRB 的体系中, 由于 SRB 代谢过程中将 SO_4^{2-} 还原成 HS^- ^[20], 部分 HS^- 结合 H^+ 生成 H_2S 从体系逸出到厌氧小瓶顶部空间, 导致 pH 由 6.92 上升到 7.43^[21](图 8)。这期间 pH 值和培养基的初始值均处于中性, 因此, 在本实验中酸腐蚀不是影响因素。

图 9 显示的是在无菌培养基和含脱硫弧菌培养基中浸泡 3 天、7 天后 Zn 试样的失重。在无菌条件下, Zn 样品的失重可以忽略。在含有 SRB 的体系中浸泡 3 天后, Zn 样品的失重为 15.4 mg/cm^2 , 7 天后, 失重增加至 32.2 mg/cm^2 。这个结果与图 7 中的点蚀情况是相对应的。

图 10 显示了培养 7 天期间在无菌和 SRB 体系下 Zn 样品的 OCP 值随浸入时间的变化情况。从图中可以观察到, 在 SRB 的存在的情况下, OCP 的值明显降低。在无菌对照培养基中, OCP 的值由 -831 mV 缓慢正移至 -793 mV。在含有 SRB 的培养基中, Zn 样品的 OCP 值呈现先升高后降低的趋势, 第一天测量的 OCP 值为 -974.5 mV, 第三天正移至 -937.7 mV 后开始负移, 五天后稳定在 -1 000 mV 左右。从热力学上讲, OCP 的值越负意味着更加容易失去电子, 从而更容易发生腐蚀。

图 11 显示了培养 7 天内, 在无菌和 SRB 体系下 Zn 样品的极化电阻(R_p)值随浸入时间的变化情况。从图中可以看出, 实验组 Zn 样品的 R_p 值明显低于无菌对照组。在无菌对照培养基中, R_p 值持续升高, 表明腐蚀速率的降低。在含有 SRB 的培养基中, 前 4 天 R_p 值逐步升高, 4 天后降低, 并趋于稳定。

生物阴极催化硫酸盐还原理论^[22]认为, 在 SRB 的代谢过程中, 有机碳源(例如乳酸盐)充当电子供体, 硫酸盐充当电子受体, 发生如下反应:

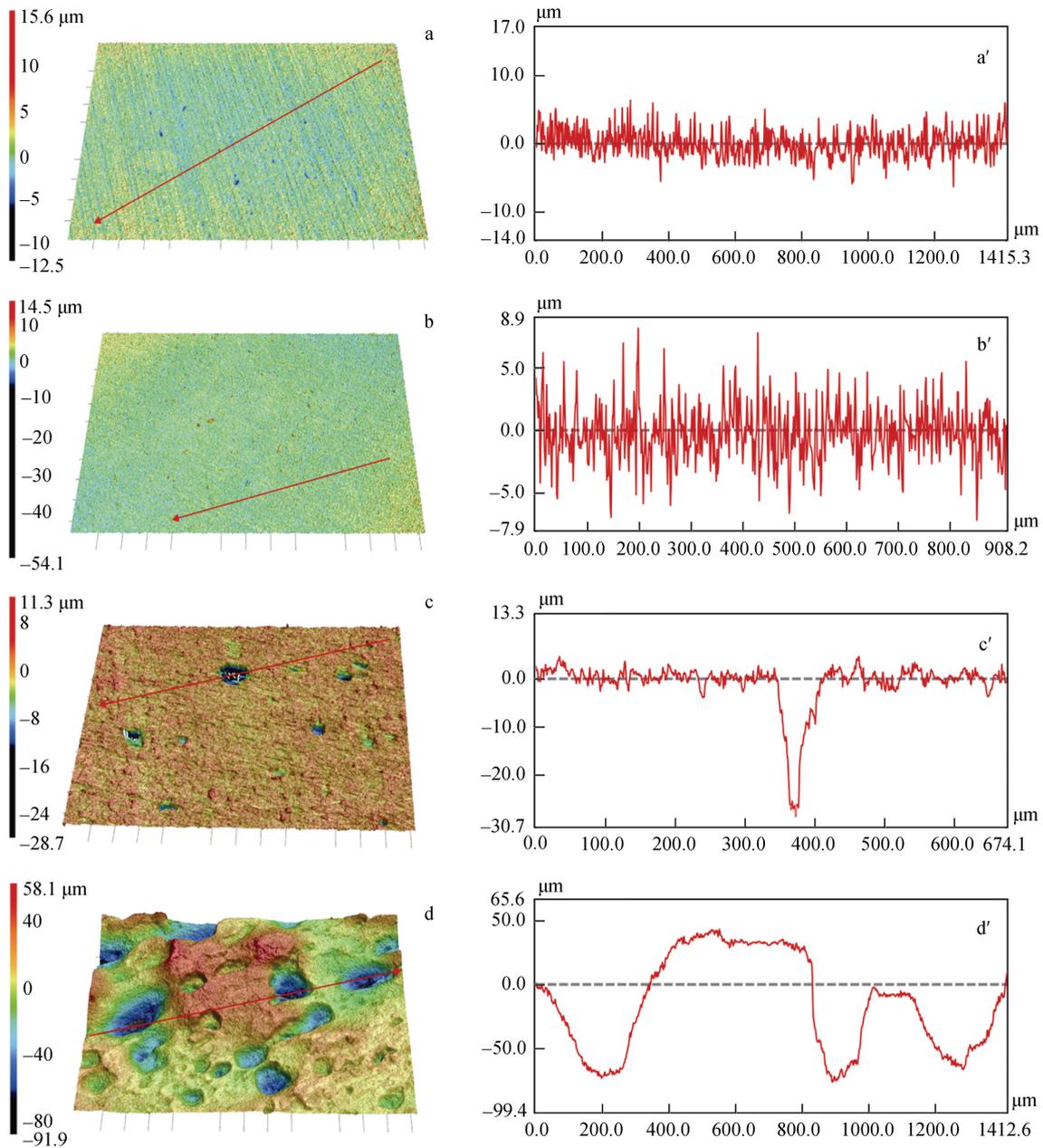


图7 无菌条件下浸泡3天(a)和7天(b)并去除腐蚀产物后 Zn 试样表面的 CLSM 照片; 脱硫弧菌培养基中浸泡3天(c)和7天(d)并去除生物膜和腐蚀产物后 Zn 试样表面的 CLSM 照片

Fig. 7 CLSM images of Zn coupon surfaces with corrosion products removed after 3 days (a) and 7 days (b) in sterile medium; CLSM images of Zn coupon surfaces with biofilms and corrosion-product films removed after 3-day incubation (c) and 7-day incubation (d) in *D. vulgaris*-inoculated medium



反应(1)中的 CO_2 + 醋酸盐/乳酸盐还原电势可以用下面的能斯特方程表示^[23]:

$$E_e = -0.0163\text{V} - \frac{2.3RT}{F}\text{pH} - \frac{RT}{4F} \ln \frac{[\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] P_{(\text{CO}_2)}}$$

其中 F 代表法拉第常数, R 代表气体常数, T 代表绝对温度, p 代表分压。SHE 代表标准氢电极。

反应(2)中的硫酸盐的还原电势可以用以下方程表示^[24]:

$$E_e = 0.252\text{V} - \frac{2.591RT}{F}\text{pH} - \frac{RT}{8F} \ln \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$$

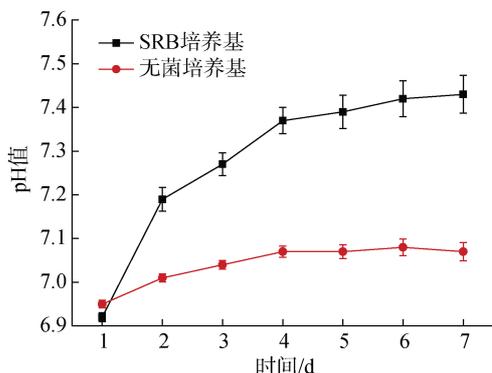


图 8 厌氧瓶中培养 7 天期间无菌对照培养基和脱硫弧菌培养基的 pH 值

Fig. 8 Culture media pH values during 7 days in sterile and *D. vulgaris*-inoculated media in anaerobic vial

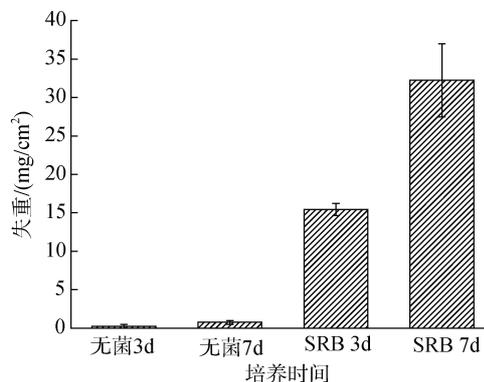


图 9 厌氧瓶中培养 3 天和 7 天后无菌对照培养基和脱硫弧菌培养基中 Zn 样品的失重

Fig. 9 Zn coupon weight losses after 3 and 7 days in sterile and *D. vulgaris*-inoculated media in anaerobic vials

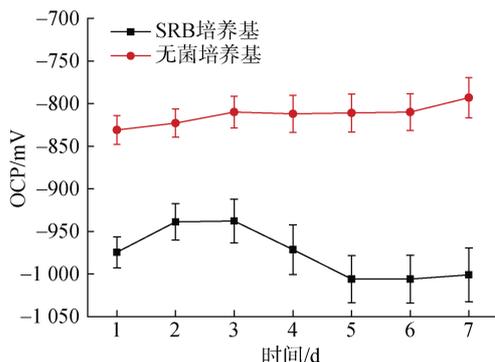


图 10 厌氧瓶中培养 7 天期间无菌对照培养基和脱硫弧菌培养基中 Zn 的开路电位 OCP 值

Fig. 10 OCP values of Zn coupons during 7 days in sterile and *D. vulgaris*-inoculated media in anaerobic vials

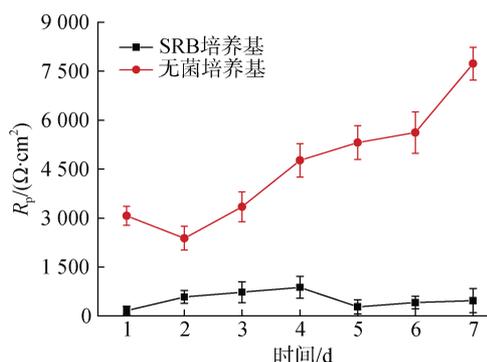


图 11 厌氧瓶中培养 7 天期间无菌对照培养基和脱硫弧菌培养基中 Zn 的线性极化电阻 R_p 值

Fig. 11 Linear polarization resistances R_p values of Zn coupons during 7 days in sterile and *D. vulgaris*-inoculated media in anaerobic vials

当 SRB 细胞无法获得足够的有机碳源时,可能会利用金属直接获取电子以供自身的呼吸作用随即引发胞外电子传输-微生物腐蚀(EET-MIC)^[25-26]。

Zn^{2+}/Zn 反应方程和能斯特方程如下所示:



$$E_c = -0.762V - \frac{RT}{2F} \ln[Zn^{2+}]$$

在 25℃, 1 mol/L 溶液(1 bar 气体)条件下, 硫酸盐还原反应(2)与 Zn 氧化反应(3)的总反应电势 $E_{cell} = +0.545V > 0$, 这说明硫酸盐的还原和 Zn 的氧化总反应在热力学上是一个自发的氧化还原反应过程, 这意味着 Zn 是能够为 SRB 的呼吸作用提供能量的。

R_p 值的变化说明腐蚀速率先降低后升高, 这是因为前 4 天试样表面逐渐形成生物膜和腐蚀产物膜, 导致基体与溶液的界面电子传输速率降低, 4 天后, 随着生物膜和腐蚀产物膜的累积, 溶液中的有机碳难以

扩散至膜层底部, 处于膜底部的 SRB 难以通过溶液获取足够的能量, 从而转向 Zn 获取电子, 进一步加速 Zn 的腐蚀。

3 结论

本文研究了 SRB 导致 Zn 的腐蚀行为, 并对机理进行了探讨。将 Zn 试样分别在无菌和 SRB 培养基中浸泡 7 天后, 得出了以下结论:

(1) 失重及电化学测试结果表明 SRB 引起了 Zn 的平均腐蚀速率成倍增加, 点蚀形貌结果表明 SRB 引发了 Zn 的严重点蚀。

(2) 分析认为, 培养初期, 生物膜和腐蚀产物膜的混合膜层的累积导致了 Zn 基体与溶液界面电子传输速率的降低。培养后期, 因为混合膜层的阻碍作用, 导致膜层底部 SRB 缺乏碳源供给而转向金属 Zn 获取能量以维持自身的新陈代谢, 同时因为不均匀性

混合膜层的作用, 导致 R_p 值在 4 天后的明显降低, 且点蚀程度加剧。

参考文献:

- [1] Zhang P, Xu D, Li Y, et al. Electron mediators accelerate the microbiologically influenced corrosion of 304 stainless steel by the *Desulfovibrio vulgaris* biofilm[J]. Bioelectrochemistry, 2015, 101: 14-21.
- [2] Li X, Zhang D, Liu Z, et al. Materials science: share corrosion data[J]. Nature, 2015, 527(7579): 441-442.
- [3] Javaherdashti R. A review of some characteristics of MIC caused by sulfate reducing bacteria: past, present and future[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 1999, 46: 173-180.
- [4] Jacobson G A. Corrosion at Prudhoe Bay: a lesson on the line[J]. Materials Performance, 2007, 46(8): 26-34.
- [5] 严莉, 王佳. 硫酸盐还原菌对海水状态和碳钢腐蚀行为的影响[J]. 海洋科学, 2004, 28(9): 70-74.
Yan Li, Wang Jia. Effect of sulfate reducing bacteria on seawater state and marine corrosion of D36 carbon steel[J]. Marine Sciences, 2004, 28(9): 70-74.
- [6] Lee W, Lewandowski Z, Nielsen P H, et al. Role of sulfate reducing bacteria in corrosion of mild steel: a review[J]. Biofouling, 1995, 8: 165-194.
- [7] Liu H, Fu C, Gu T, et al. Corrosion behavior of carbon steel in the presence of sulfate reducing bacteria and iron oxidizing bacteria cultured in oilfield produced water[J]. Corrosion Science, 2015, 100: 484-495.
- [8] 李言涛, 黄彦良, 侯保荣. 海洋环境下锌铝喷涂层防护性能研究[J]. 海洋科学, 2005, 29(7): 81-83.
Li Yantao, Huang Yanliang, Hou Baorong. Experiments on the corrosion protection of thermal-sprayed Al and Zn coatings for offshore steel structure: a review[J]. Marine Sciences, 2005, 29(7): 81-83.
- [9] 石磊. 金属 Zn 在 NaCl 溶液与 NaOH 溶液中的腐蚀磨损行为研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2018.
Shi Lei. Corrosive wear behavior of Zn in NaCl solution and NaOH solution[D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2018.
- [10] Videla H, Herrera L K. Microbiologically influenced corrosion: looking to the future[J]. International Microbiology, 2005, 8(3): 169-180.
- [11] Monroe D. Looking for chinks in the armor of bacterial biofilms[J]. PloS Biology, 2007, 5(11): 2458-2461.
- [12] Castaneda H, Benetton X D. SRB-biofilm influence in active corrosion sites formed at the steel-electrolyte interface when exposed to artificial seawater conditions[J]. Corrosion Science, 2008, 50(4): 1169-1183.
- [13] 许昆明. 海洋生物膜的形成及其对金属腐蚀的影响[J]. 海洋科学, 2008, 32(9): 71-75.
Xu Kunming. Marine biofilm formation and its effect on metal corrosion[J]. Marine Sciences, 2008, 32(9): 71-75.
- [14] 赵伟, 苏璐璐, 段继周, 等. 天然海水中微生物膜对碳钢腐蚀行为的影响[J]. 海洋科学, 2012, 36(9): 24-31.
Zhao Wei, Su Lulu, Duan Jizhou, et al. Effect of biofilms on corrosion of carbon steel in seawater[J]. Marine Sciences, 2012, 36(9): 24-31.
- [15] Dou W, Liu J, Cai W, et al. Electrochemical investigation of increased carbon steel corrosion via extracellular electron transfer by a sulfate reducing bacterium under carbon source starvation[J]. Corrosion Science, 2019, 150: 258-267.
- [16] Dou W, Jia R, Jin P, et al. Investigation of the mechanism and characteristics of copper corrosion by sulfate reducing bacteria[J]. Corrosion Science, 2018, 144: 237-248.
- [17] 孙成, 韩恩厚. 不同土壤湿度下硫酸盐还原菌对锌腐蚀的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1109-1112.
Sun Cheng, Han Enhou. Effects of SRB on corrosion of zinc in different humidity soils[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(6): 1109-1112.
- [18] ASTM International. Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens[S/OL]. West Conshohocken, PA, 2017: ASTM G1-03(2017)e1 [2020-2-12]. www.astm.org.
- [19] 朱永艳, 郑传波, 李言涛, 等. 海泥中硫酸盐还原菌数量变化对主要腐蚀环境因子的影响[J]. 海洋科学, 2006, 30(11): 37-40.
Zhu Yongyan, Zheng Chuanbo, Li Yantao, et al. The change in corrosion parameter with SRB growth in sea mud[J]. Marine Sciences, 2006, 30(11): 37-40.
- [20] Jia R, Tan J, Jin P, et al. Effects of biogenic H_2S on the microbiologically influenced corrosion of C1018 carbon steel by sulfate reducing *Desulfovibrio vulgaris* biofilm[J]. Corrosion Science, 2018, 130: 1-11.
- [21] Gu T, Xu D. Why are some microbes corrosive and some not?[J]. Corrosion, 2013, 2336: 17-21.
- [22] Gu T, Zhao K, Nescic S. A new mechanistic model for MIC based on a biocatalytic cathodic sulfate reduction theory[C]. NACE-International Corrosion Series, 2009: 09390.
- [23] Thauer R K, Stackebrandt E, Hamilton W A. Energy metabolism and phylogenetic diversity of sulphate reducing bacteria[M]. Cambridge, Cambridge University Press, 2007: 1-37.
- [24] Xu D, Li Y, Song F, et al. Laboratory investigation of microbiologically influenced corrosion of C1018 carbon steel by nitrate reducing bacterium *Bacillus licheniformis*[J]. Corrosion Science, 2013, 77: 385-390.
- [25] 夏进, 徐大可, 南黎, 等. 从生物能量学和生物电化学角度研究金属微生物腐蚀的机理[J]. 材料研究学报, 2016, 30(3): 161-170.

Xia Jin, Xu Dake, Nan Li, et al. Study on mechanisms of microbiologically influenced corrosion of metal from the perspective of bioelectrochemistry and bio-energetics[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2016, 30(3):

161-170.

[26] Gu T. New understandings of biocorrosion mechanisms and their classifications[J]. Journal of Microbial and Biochemical Technology, 2012, 4(4): iii-vi.

Investigation of zinc corrosion by sulfate-reducing bacteria in a neutral anaerobic environment

QUAN Yu, DOU Wen-wen, HAN Xiao-mei, PU Ya-nan, SONG Yi, CHEN Shou-gang
(School of Material Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Received: Mar. 5, 2020

Key words: sulfate-reducing bacteria; microbiologically influenced corrosion; Zinc; pitting corrosion; neutral anaerobic

Abstract: In this work, we investigated Zn corrosion by *Desulfovibrio vulgaris* (*D. vulgaris*), a type of sulfate-reducing bacteria (SRB), by surface characterizations and electrochemical measurement. The experimental data indicated that the minimum inhibitory concentration (MIC) of Zn by the SRB increased the corrosion rate during a 7-day incubation period, with both uniform and pitting corrosions evident on the coupons. After 7 days of immersion, the presence of *D. vulgaris* caused a weight loss in the Zn of 32.2 mg/cm², which was 42 times larger than that occurring in sterile medium. The corrosion product was ZnS. In the initial stage of incubation, the accumulation of biofilms and corrosion-product films reduced the electron transfer between the metal and solution interface, resulting in a decreased MIC. In the middle and late stages of incubation, biofilms and corrosion-product films formed on the coupons, which resulted in carbon-source starvation. As such, SRB sessile cells were forced to use elemental zinc as a substitute for lactate as the electron donor to achieve sulfate reduction, thereby leading to a more severe MIC.

(本文编辑: 赵卫红)