

[文章编号] 1004 - 0609(2002)06 - 1109 - 04

不同土壤湿度下硫酸盐还原菌对锌腐蚀的影响^①

孙 成, 韩恩厚

(中国科学院 金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

[摘 要] 利用微生物分析、交流阻抗测试技术等方法, 研究了在不同湿度的同一类型土壤中硫酸盐还原菌对纯锌腐蚀的影响。结果表明: 土壤湿度对菌类生长的影响是显著的, 硫酸盐还原菌量随着湿度的提高有递增现象; 在不同的湿度下, 接菌土壤中纯锌腐蚀速率和点蚀深度都明显大于灭菌土壤; 随着含水量的增大, 纯锌腐蚀速率也增大, 当土壤含水量增大到 10%~15% 时, 腐蚀速率达到最大, 然后腐蚀速率随着湿度增大而趋于减小; 纯锌在接菌及灭菌土壤中的阻抗图谱均表现为单容抗半圆, 在接菌土壤中阻抗值及阻抗半圆均比在灭菌土壤中小很多, 说明硫酸盐还原菌增大了纯锌在土壤中的腐蚀速率。

[关键词] 纯锌; 硫酸盐还原菌; 土壤湿度; 微生物腐蚀

[中图分类号] TG 174.5

[文献标识码] A

硫酸盐还原菌(SRB)广泛存在于土壤、海水、污水等缺氧和局部缺氧的环境中^[1], 我国大多数土壤中都有不同浓度的硫酸盐还原菌^[2]。地下金属构筑物的微生物腐蚀引起了世界各国的广泛关注, 20 世纪 80 年代, 英、美等国相继成立了专门的微生物腐蚀研究机构, 研究的材料除钢铁外, 还扩大到铜、不锈钢、合金及各种有机材料^[3~9]。我国从 1959 年成立全国土壤腐蚀试验网站以来, 收集了大量的有关腐蚀微生物的分布、类型、环境影响因素等数据, 通过不同土壤腐蚀微生物计量土壤理化因素对材料微生物腐蚀影响, 探索土壤微生物腐蚀的规律性^[10]。但是上述有关土壤中微生物菌量的测定以及对材料腐蚀的影响都是在不同土壤中进行。由于我国土壤种类繁多, 难以从不同类型土壤中发现土壤理化因素对材料微生物腐蚀的影响规律。土壤湿度及 Cl⁻ 含量是影响材料在土壤中腐蚀的重要因素, 然而, 有关土壤湿度对微生物在土壤中材料腐蚀作用的影响的研究报道很少^[11]。镀锌作为防护层广泛应用于大气及土壤中, 本文作者主要研究在同一种土壤中不同湿度下硫酸盐还原菌对锌的腐蚀影响。

1 实验方法

1.1 实验材料

实验材料为工业纯锌, 试样规格为 50mm ×

25mm × 2mm, 其成分(质量分数, %)为: Fe 0.012, Cu 0.005, Pb 0.040, Sn < 0.005, Zn 余量。样品经切削加工制成后, 用酒精及丙酮去油。然后酒精火焰上灭菌称量质量。

1.2 实验土壤

土壤为辽中县的壤土。为降低土壤中原有菌的作用, 采用 121 °C 高压蒸气灭菌, 再加 2% 戊二醛。加强菌的作用是在用蒸气灭过菌的土中接种菌量为 0.1%、菌龄为 15 d 的硫酸盐还原菌悬液。土壤的不同含水量(湿度)用无菌蒸馏水配制。含水量测定采用已知质量的铝盒称取埋样深度(10~15 cm)的混合土样 15 g, 精确至 0.05 g, 置于至 105 °C 烘箱中烘 6 h, 移到干燥器冷却, 然后称量质量。

1.3 实验装置

实验在用酒精消过毒的、直径 20 cm、高 25 cm 的塑料桶中进行, 每桶装土约 5 kg。基本保持相同的土层深度(25 cm)。将平行样品 3 个以等深度、等间距埋于距离土表面 10 cm 处。为避免实验期间水分蒸发, 加盖密封。实验在室温下进行, 实验分 2 组: 灭过菌土加杀菌剂及灭过菌土壤接菌, 每组包括 6 个不同含水量, 实验周期为 136 d。

1.4 测试方法

硫酸盐还原菌量用稀释培养法计数, 土壤氧化还原电位采用万用表和铂电极测试。交流阻抗测试

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59899143); 科技部基础性专项资金重点资助项目(2001DEA30038)

[收稿日期] 2002 - 02 - 27; [修订日期] 2002 - 05 - 08

[作者简介] 孙 成(1965 -), 男, 副研究员, 博士研究生。

采用 PARC378 系统, 该系统由 M273 恒电位仪、M5210 锁相放大器、以及相应的软件组成。阻抗测试在室温条件下进行, 采用三电极体系, 辅助电极为石墨电极, 参比电极为 Cu/CuSO₄ 电极; 实验材料为工业纯锌, 面积为 2.0 cm², 环氧树脂密封; 激励信号为 10 mV 的正弦波, 测试频率范围为 0.005 ~ 10⁵ Hz。采用 EQUIVCRT.PAS 软件进行曲线拟合处理, 以确定极化电阻和界面电容的数值。

2 实验结果

2.1 不同湿度的土壤中微生物的生长情况

水分是土壤中微生物生长繁殖的重要条件, 尤其是对硫酸盐还原菌一类的厌氧腐蚀菌, 还需要一个高含水量所创造的厌氧环境。从表 1 中可清楚地看到, 土壤湿度对菌类生长的影响是显著的。硫酸盐还原菌量随着湿度的提高有递增现象, 一般湿度在 20% 以上时比低湿度的土中菌量高 100 倍以上。因湿度不同造成不同的厌氧性, 还可从图 1 中氧化还原电位随湿度的增加而降低得到证明。在所实验的湿度范围内发现, 加杀菌剂的土壤系列, 菌量皆普遍在 100 个/g 以下, 比接菌的土壤低很多, 其中 30% 含水量的土壤两者相差 1 600 倍。说明戊二醛确有较好的杀菌作用。

表 1 不同含水量土壤中 SRB 菌量

Table 1 Number of SRB in different humidity soils

| Water content/ % | Number of SRB/ g ⁻¹ | |
|------------------|--------------------------------|---------|
| | Suspended SRB | Sterile |
| 5 | 50 | 20 |
| 10 | 850 | 30 |
| 15 | 22 000 | 90 |
| 20 | 23 000 | 50 |
| 25 | 35 000 | 110 |
| 30 | 170 000 | 90 |

2.2 不同水含量的土壤中腐蚀电位变化规律

图 2 所示为工业纯锌在接菌及灭菌土壤中的自然腐蚀电位随着土壤中水含量的变化关系。可以发现, 工业纯锌在接菌及灭菌土壤中自然腐蚀电位变化规律相似, 随着土壤中水含量的增大, 其腐蚀电

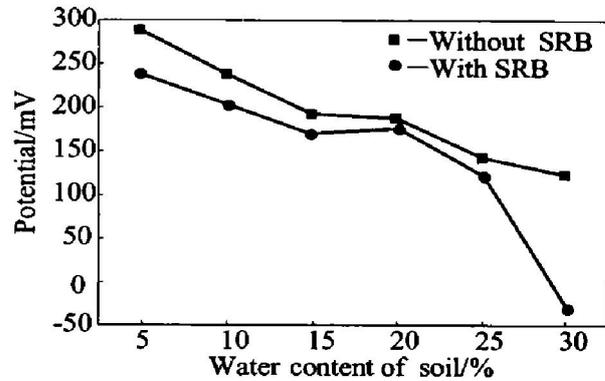


图 1 氧化还原电位随着土壤中水含量的变化关系

Fig. 1 Redox potential of soil vs water content of soils

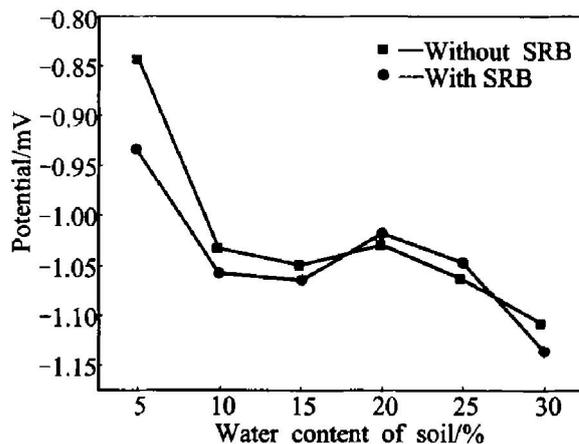


图 2 纯锌腐蚀电位随着土壤中水含量的变化关系

Fig. 2 Corrosion potential vs water content of soils

位均往负方向偏移, 偏移幅度达约 300 mV。

2.3 不同土壤湿度下硫酸盐还原菌对纯锌腐蚀的影响

土壤湿度是影响土壤物化性质最关键的因素, 因而也对土壤中材料的腐蚀起着重要的作用。图 3 和图 4 所示为纯锌腐蚀速率和点蚀深度随着土壤含水量的变化关系。在不同的湿度下, 接菌土壤中纯锌腐蚀速率和点蚀深度都明显大于灭菌土壤, 这说明硫酸盐还原菌增大了纯锌在土壤的腐蚀速率。当土壤含水量为 10% 时, 腐蚀速率达到最大, 然后腐蚀速率随土壤中水含量的增加而减小。图 5 所示为纯锌在 25% 含水量的土壤中的阻抗图谱, 在接菌及灭菌土壤中的阻抗图谱均表现为单容抗半圆。图 6 所示为根据阻抗图谱拟合解析求得的纯锌极化电阻随土壤含水量的变化关系, 可以发现在接菌土壤中阻抗值比在灭菌土壤中小很多^[12]。比较图 3 和图 6 可以发现, 锌的腐蚀速率随土壤含水量的变化关系

同极化电阻随土壤含水量的变化基本呈反对应关系, 在 10%~15% 湿度范围内腐蚀速率最大, 极化电阻最小。而且从图 5 可以看出, 在接菌土壤中纯锌的阻抗半圆比灭菌土壤中小很多, 同样也说明硫酸盐还原菌增大了纯锌在土壤中的腐蚀速率。

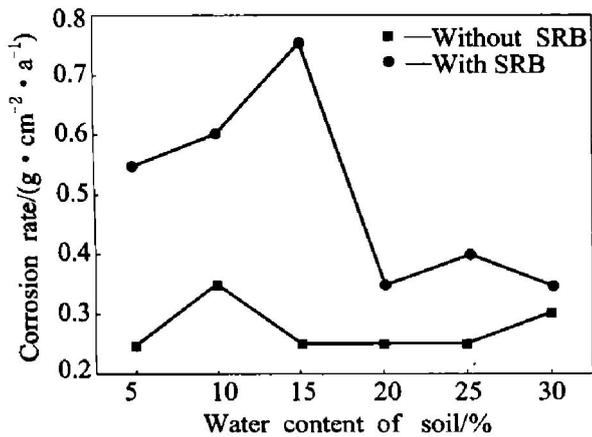


图 3 纯锌腐蚀速率随着土壤含水量的变化关系

Fig. 3 Corrosion rate of Zn vs water content of soils

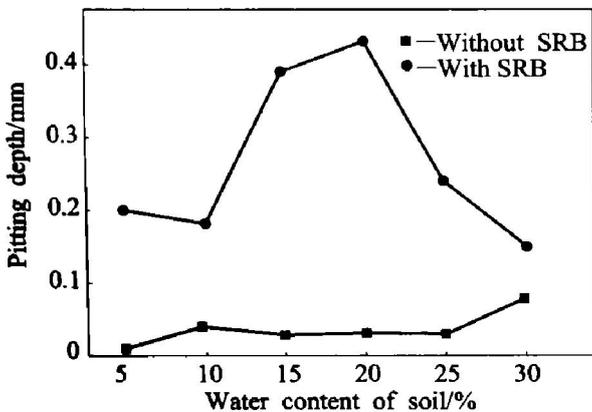


图 4 纯锌点蚀深度随着土壤含水量的变化关系

Fig. 4 Corrosion pitting depth of Zn vs different water content of soils

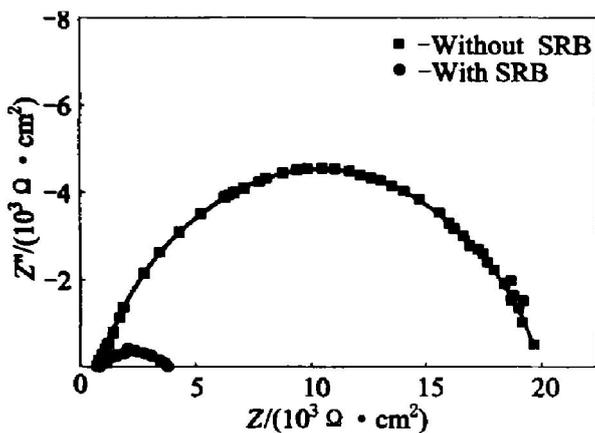


图 5 纯锌在 25% 含水量土壤中的阻抗图谱

Fig. 5 EIS of zinc in 25% humidity soils after 5 d of exposure

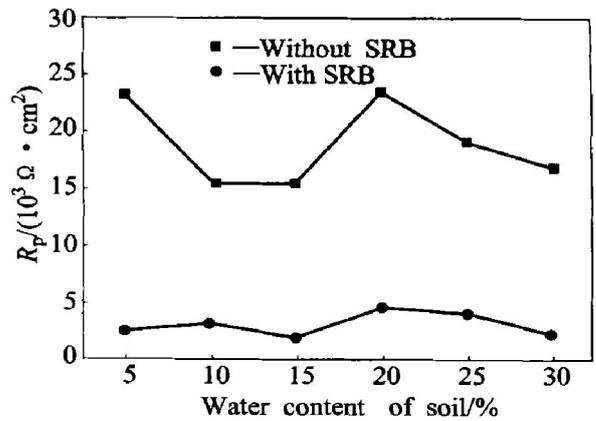


图 6 纯锌的极化电阻随土壤含水量的变化关系

Fig. 6 Variation of R_p of zinc with water content of soils

土壤腐蚀中, 电化学腐蚀及微生物腐蚀交织在一起, 湿度对这两个因素都有显著的影响。随着湿度的变化, 该二因素在腐蚀中的作用也跟着起变化。在低湿度的土壤中土粒细, 样品虽处于较均匀的介质中, 但与金属接触的土壤微结构仍是不一致的。同土粒接触的表面相对透气性差, 氧含量低, 同空隙接触处氧含量高, 导致产生大量氧浓差电池。湿度在 10%~15% 范围内时, 土粒粘合成小团块, 增加了介质的不均匀性, 改变了同金属面接触的固/气相比, 接触固相的阳极区面积缩小使腐蚀电流更集中, 从而形成明显的局部腐蚀。随着湿度的提高, 氧输向阴极受阻滞, 腐蚀速度受阴极过程所控制。此时硫酸盐还原菌的强烈增殖而导致的阴极去极化所促进的腐蚀, 比低湿度情况下有明显的增加, 这从菌量的提高可以说明。大量硫化物在表面局部积聚还促使形成新的腐蚀电池。湿度在 20% 以上时, 土壤空隙几乎全为水所充满。样品在均匀的水饱和土壤中, 氧气很难达到金属表面。低的氧化还原电位有利于硫酸盐还原菌的发育, 硫酸盐还原菌所造成的阴极去极化促进了腐蚀, 但由于样品处于均匀厌氧土壤介质中, 菌能在整个样品表面生长, 大量硫化物的形成及扩散, 很快使整个样品表面盖上一层硫化物保护层, 使腐蚀速度降低。

3 结论

- 1) 土壤湿度对菌类生长的影响是显著的。硫酸盐还原菌量随湿度的提高有递增现象, 一般湿度在 20% 以上时比低湿度的土中高 100 倍以上。
- 2) 在不同的湿度下, 接菌土壤中纯锌腐蚀速率和点蚀深度都明显大于灭菌土壤。随着含水量的

增大, 纯锌腐蚀速率也增大, 当土壤含水量增大到10%~15%时, 腐蚀速率达到最大, 然后腐蚀速率随湿度增大而趋于减小。

3) 纯锌在接菌及灭菌土壤中的阻抗图谱均表现为单容抗半圆, 在接菌土壤中阻抗值及阻抗半圆均比在灭菌土壤中小很多, 说明硫酸盐还原菌增大了纯锌在土壤中的腐蚀速率。

[REFERENCES]

- [1] Widdel F. *Biology of Anaerobic Organisms*[M]. New York: Academic Press, 1988. 114 - 115.
- [2] 国家科委全国土壤腐蚀试验网. 全国土壤腐蚀试验网站资料选编(第一集)[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1987. 101.
- The Selected Information of the National Soil Corrosion Test Networks & Stations, No. 1 [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1987. 101.
- [3] Gonzalez J E G, Santana F J H. Effect of bacterial biofilm on 316 SS corrosion in natural seawater by EIS [J]. *Corrosion Science*, 1998, 40(12): 2141 - 2154.
- [4] Amaya H, Miyuki H. Laboratory reproduction of potential ennoblement of stainless steel in natural seawater[J]. *Corrosion99*, Paper No. 168.
- [5] Kasahara K, Kajiyama F. Role of sulfate reducing bacteria in the localized corrosion of buried pipes[A]. *Proceedings of the International Conference Corrosion Biologically Induced Corrosion*[C]. Gaithersburg, Maryland, 1985. 172 - 183.
- [6] Webster B J, Wells D B, Bremer P J. The influence of potable water biofilm on copper corrosion [J], *Corrosion96 Paper No. 294*.
- [7] Starosvetsky D. Effect of iron exposure in SRB media on pitting initiation[J]. *Corrosion Science*, 2000, 42 : 345 - 359.
- [8] Alanis I. A case of localized corrosion in underground brass pipes[A]. *Proceedings of the International Conference Corrosion Biologically Induced Corrosion* [C]. Gaithersburg, Maryland, 1985. 102- 108.
- [9] 刘宏芳, 许立铭. SRB 生物膜与碳钢腐蚀的关系[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2000, 20(1): 41 - 42.
- LIU Hong-fang, XU Li-ming. Influence of SRB biofilm on corrosion of carbon steel[J]. *J Chinese Society For Corrosion Protection*, 2000, 20(1): 41 - 42.
- [10] 吕人豪. 全国土壤腐蚀试验网站资料选编(第二集) [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1992. 100.
- LU Ren-hao. The Selected Information of the National Soil Corrosion Test Networks & Stations, No. 2[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1992. 100.
- [11] 吕人豪. 湿度对土壤中微生物腐蚀的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1984, 4(2): 134.
- LU Ren-hao. The effects of bacteria on corrosion of steel in different humidity soils [J]. *J Chinese Society For Corrosion Protection*, 1984, 4(2): 134.
- [12] 王 佳, 曹楚南, 林海潮. 孔蚀发展期的电极阻抗频谱特征[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1989, 9(4): 271.
- WANG Jia, CAO Churnan, LIN Haichao. Features of AC impedance of pitting corrosion electrodes during pits propagation[J]. *J Chinese Society For Corrosion Protection*, 1989, 9(4) : 271.

Effects of SRB on corrosion of zinc in different humidity soils

SUN Cheng, HAN Er-hou

(State Key Lab for Corrosion and Protection of Metals, Institute of Metals Research,
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

[Abstract] The effects of sulfate reducing bacterial (SRB) on corrosion of zinc in different humidity soils were studied by using bacterial analyses, electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that the growth and metabolism of SRB increase with the increasing of humidity of soil. The corrosion rate and corrosion pitting depth of zinc in different humidity soils with SRB are larger than those in soils without SRB. The corrosion rate of zinc increases with the increasing of soil humidity and reaches the peak in 10% ~ 15% water content soils, then decreases with the increasing of soil humidity. The EIS spectra exhibits single-layer model in soils with SRB and without SRB. The impedance of zinc in soils with SRB is smaller than those in soils without SRB. The results indicates that the corrosion rate of zinc increases in soils with SRB.

[Key words] zinc; SRB; soil humidity; microbiologically influenced corrosion

(编辑 袁赛前)