

Biokorozja w przemysłowych systemach wodnych

Cz. 2. Biokorozja tlenowa i beztlenowa

dr hab. Anna Salek, International Bio-Consulting, Germany

Stwierdzono, że wiele czynników biotycznych i abiotycznych (fizycznych i chemicznych) ma wyraźny wpływ na sposób przylegania (adhezji) bakterii do stałych powierzchni metalowych, włączając takie czynniki fizyczne, jak: siły hydrodynamiczne, efekty ścinania, niesystematyczne dostawy substratów, pewne fizykochemiczne i termodynamiczne czynniki oraz grawitacja, która promuje przyleganie nieruchliwych bakterii do powierzchni. Te i wiele innych czynników, jak chemiczny skład substratów, powierzchnia wolna od energii i siła jonowa roztworów, są uznane jako parametry wpływające w pewien sposób na żywotność i formowanie biofilmu.

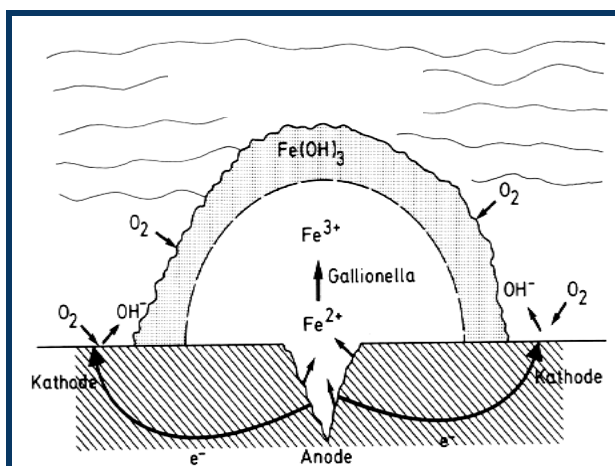
Zrozumienie aktywności mikroorganizmów bytujących na powierzchni i we wnętrzu biofilmu (tab. 1 i 2), jak również wyjaśnienie wpływu rodzaju powierzchni docelowych dla adhezji - prowadzi do trudności w kontroli biokorozji i innych towarzyszących temu biologicznych procesów. Techniki bezpośredniego pomiaru i kontroli potencjału na katodzie zapewniają monitorowanie tempa powstawania zmian korozyjnych.

Wyjaśnienie procesów biokorozji jest ważne w celu integracji chemicznych i fizycznych zjawisk z fizjologią mikroorganizmów. Badanie mikrobiologicznych parametrów, w tym ich indywidualnych cech genetycznych (np. z użyciem 16S rRNA), jest kluczowym sposobem w diagnostyce, jakkolwiek dane na temat aktywności drobnoustrojów wewnątrz biofilmu (badanych przy użyciu mikroelektrod lub techniki mikroskopowej „Kevin Probe Force”, scanningowej, sond fluorescencyjnych) niosą więcej problemów dotyczących korozji, aniżeli sama obecność bakterii. Stopień korozji określają również metody elektrochemiczne, jak np. pomiar potencjometryczno-dynamicznej polaryzacji, amperometryczny pomiar zero-oporności, spektroskopia elektrochemicznej impedancji i in. Mikrosensory, które są podstawą nowoczesnych urządzeń, zapewniają doskonałą precyzyjność pomiarów, koniecznych w badaniach nad przebiegiem procesów biokorozji w systemach aerobowych/anaerobowych.

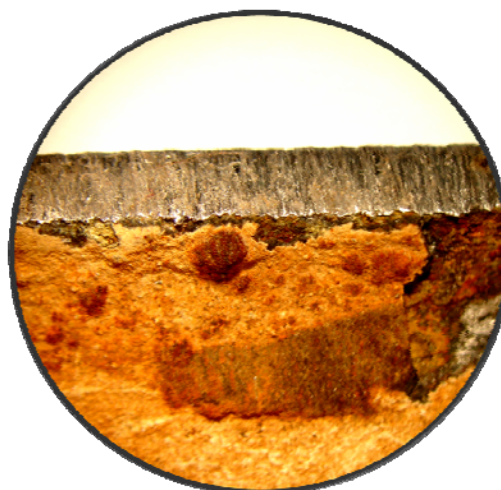
Reasumując, opisane zjawiska biokorozji na powierzchni metali (stali) są obecnie zdefiniowane ilościowo oraz kompleksowo i odnoszą się do ogólnego poglądu na tę sytuację

Drobnoustroje zaangażowane w tlenową biokorozję

W tlenowej (aerobowej), mikrobiologicznie indukowanej korozji (MIC), reakcje anodowe i katodowe przebiegają w zbalansowanej formie i trwają nieco dłużej aniżeli w przypadku korozji abiotycznej (elektrochemicznej), powodując przy tym daleko posunięte ubytki metalu. Przy stałym dopływie tlenu do rejonu katody (gładka powierzchnia stali) i jednoczesnym usuwaniu nierozpuszczalnych tlenków oraz wodorotlenków żelaza z obszaru anody (naruszone miejsca na powierzchni stali), rola mikroorganizmów polega na ciągłej stymulacji, przyspieszaniu i wyraźnym pogłębianiu procesów dekompozycji metalu w wyniku formowania nad anodą tzw. guzków (muldowatych wzniesień), tj. warstwowo akumulowanego biofilmu, o zmiennej koncentracji i o różnym stopniu natlenienia biomasy bakteryjnej (rys. 1). Korozja chemiczna i mikrobiologiczna wzajemnie się uzupełniają [10].



A



B

Rys. 1. Korozja spowodowana przez bakterie żelazowe (*Gallionella*) w warunkach tlenowych: A – Schemat powstawania „guzków” [Brill H. Mikrobielle Materialzerstörung & Materialschutz, Fischer Verlag, 1995], B – Wycinek skorodowanej rury z bakteriami *Gallionella* w skamieniałym osadzie z „guzkami” (fot. A. Salek).

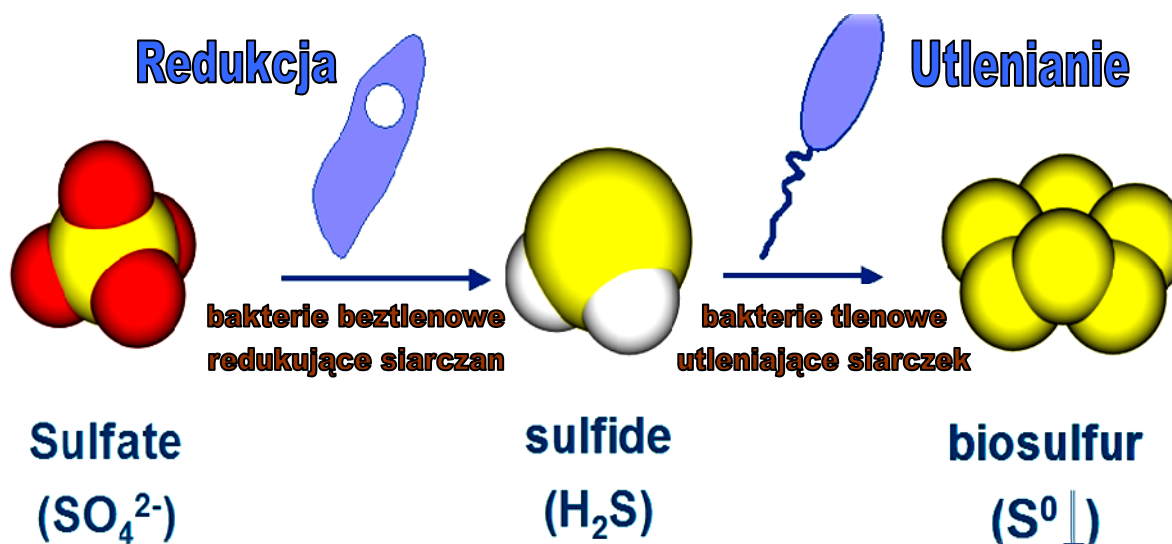
Korozja wywoływana przez bakterie siarkowe

Pewna grupa bakterii tlenowych, tworzących biofilm, może produkować agresywne metabolity, np. kwasy organiczne (octowy, bursztynowy, izo-masłowy) lub kwasy nieorganiczne (jak siarkowy) [3] (tab. 1).

Generalnie do grupy bakterii tlenowych, chemolitotroficznych, tj. organizmów samożywnych, zdobywających energię, m.in. w reakcjach utleniania siarkowodoru do siarki lub kwasu siarkowego (czynnika silnie korozyjnego), należą bakterie *Thiobacillus* [2, 18] (rys. 2).

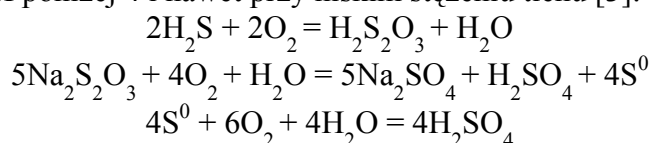
Tabela 1. Mikroorganizmy zaangażowane w korozji żelaza i innych metali [8]

Grupa bakterii	Przykład mikroorganizmów	Mechanizm korozji
Utleniacze siarki lub siarczków	<i>Thiobacillus thiooxidans</i> <i>T. concretivorus</i>	Produkcja kwasu siarkowego;
Bakterie żelazowe,	<i>Gallionella</i>	Utlenianie jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} , uczestniczących w tworzeniu pęcherzy wodorotlenku żelaza na powierzchni metalu;
Bakterie włókniste (filamentous)	<i>Sphaerotilus</i> , <i>Crenothrix</i> , <i>Leptothrix</i> , <i>Clonothrix</i> <i>Pedomicrobium</i> ,	Utlenianie Mn^{2+} do Mn^{4+} (w MnO_2);
Bakterie manganowe	<i>Metalogenium</i> , <i>Leptothrix</i>	Katodowa depolaryzacja;
Bakterie zużywające wodór	<i>Clostridium</i> oraz <i>Desulfovibrio</i>	Jonizacja wodoru;
Bakterie produkujące wodór	<i>Clostridium</i> redukujące siarczany	Katodowa depolaryzacja;
Termofilne bakterie	<i>Desulfovibrio thermophilus</i>	Redukcja jonów Fe^{3+} do rozpuszczalnych związków Fe^{2+} ;
Bakterie tworzące biofilm	<i>Pseudomonas</i> spp.	Tworzenie biofilmu lub szlamu.



Rys. 2. Bakterie redukujące siarczany i utleniające siarkowodór oraz siarczki

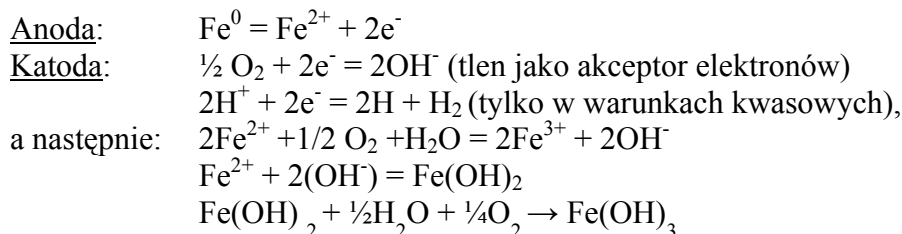
Szczególnie interesujące są bakterie z rodzaju *Acidithiobacillus* spp., np. *Acidithiobacillus thiooxidans*, mikroorganizmy acidofilne (kwasolubne, pH bis 0,7), które charakteryzują się zdolnością do utleniania zarówno związków siarki, jak i żelaza Fe^{2+} , np. pirytu (FeS_2), przy pH poniżej 4 i nawet przy niskim stężeniu tlenu [3]:



Powstające silnie agresywne związki wywołują poważną korozję w systemach pomp przemysłowych.

Korozja spowodowana przez bakterie żelazowe i manganowe

W biotransformacji tlenków żelaza biorą udział dwa typy bakterii: bakterie z rodzaju *Gallionella* (mikroaerofile) i bakterie włókniste z rodzajów *Sphaerotilus*, *Crenothrix*, *Leptothrix* oraz *Clonothrix* (tab. 1, rys. 3) [12, 13], które utleniają różne formy żelaza, np. $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ i tworzą tzw. guzki (muldowate wzniesienia) na powierzchni korodowanej stali. Produkty procesów anodowych i katodowych reagują ze sobą, prowadząc następnie przy współudziale bakterii do powstawania efektów korozji [10]:



W reakcji katalizowanej przez tlen – rozpuszczalny wodorotlenek żelazawy, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, ulega przemianie do wodorotlenku żelazowego $\text{Fe}(\text{OH})_3$, który wytrąca się następnie jako uwodniony tlenek żelaza ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), tworzący rdzę, deponowaną zwłaszcza na szwach (lub w niszach) elementów spawalniczych, wykonanych ze stali nierdzewnej [5, 12].



Rys. 3. Bakterie *Gallionella ferruginea* (a), *Leptothrix* (b) i *Pseudomonas aeruginosa* (c)

Bakterie *Gallionella*, np. *Gallionella ferruginea* są tlenowcami, wytwarzającymi tlenki poszczególnych metali (Fe i Mn) i nierozpuszczalne związki żelaza (rys. 1). Bakterie *Gallionella* mogą na przykład utlenić w środowisku tlenowym lub w obecności azotanów (NO_3^-) jony żelazawe (Fe^{2+}) do jonów żelazowych (Fe^{3+}): $5\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} = 5\text{FeOOH} + 1/2\text{H}_2 + 9\text{H}^+$. Jony żelazowe z kolei przyłączają jony chlorku, tworząc chlorek żelaza, jako niezwykle agresywny czynnik, nawet dla stali nierdzewnej [3]. Chlorek żelaza jest gromadzony w zagłębieniach podniszczonych powierzchni stalowych.

Bakterie *Pedomicrobium manganicum* w systemach wody pitnej utleniają jony manganu i wiążą koloidalny tlenek manganu, MnO_2 , z biofilmem (tj. z pozakomórkowym wielocukrem, zw. *Extracellular Polymeric Substances*, EPS), utleniając jednocześnie w stali jony żelazawe (Fe^{2+}) do jonów żelazowych (Fe^{3+}). Gatunki *Metallogenium*, *Pedomicrobium*, *Gallionella* i *Leptothrix* utleniają jony manganu Mn^{2+} do Mn^{4+} w środowisku tlenowym: $\text{Mn}^{2+} + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+$. Tlenek jest deponowany w postaci soli na zewnątrz ściany komórkowej bakterii [4].

Bakterie żelazowe przyczyniają się do intensywnej korozji wówczas, gdy tworzy się nadmierny szlam (lub bio-fouling), wywołujący zróżnicowane stężenie tlenu i liczby komórek mikroorganizmów wewnątrz biofilmu [19].

Oprócz wymienionych bakterii, szczególnie silnie z przypadkami korozji związane są pałeczki *Pseudomonas* spp. (w tym *Pseudomonas aeruginosa*, pałeczki ropy błękitnej) (rys. 3) [12]. *Pseudomonas* spp. są najczęściej spotykanymi bakteriami w środowisku wód przemysłowych i razem z kilkoma innymi rodzajami drobnoustrojów kolonizują odwracalnie powierzchnię metalu. *Pseudomonas* spp. to tlenowce. Jako mikroaerofile mają możliwość rozwoju w szlamie, zużywając przy tym resztki tlenu, a następnie formując cienkie warstwy biofilmu na powierzchni stali. Powstaje wówczas wolne od tlenu mikrośrodowisko, stwarzające odpowiednie warunki dla innego typu bakterii, odpowiedzialnych za korozję, np. dla bakterii redukujących siarczany (SRB) w warunkach beztlenowych (tab. 2). Wówczas uszkodzona powierzchnia stali wystawiona jest na procesy utleniania. Dalszy rozwój biofilmu z reguły hamuje rozprzestrzenianie się tlenu, gromadząc w jego wnętrzu beztlenowe grupy bakterii [3].

Drobnoustroje zaangażowane w beztlenową biokorozję

Korozja wywoływana przez bakterie siarkowe

Do grupy mikroorganizmów najistotniejszych z punktu widzenia strat ekonomicznych zaliczamy bakterie SRB (*Sulfate Reducing Bacteria*, tab. 2), m.in. najczęściej występujące *Desulfovibrio desulfuricans*, prowadzące procesy życiowe w warunkach beztlenowych [1, 10, 11, 14] (rys. 2).

Według Bartona [1], SRB to najliczniej prezentowane organizmy w mikrobiologicznie indukowanej korozji (MIC). Przyspieszenie procesów korozji obserwuje się w obecności żelaza, poddanego działaniu SRB oraz w wyniku stwarzania zmiennych warunków tlenowych i beztlenowych [10].

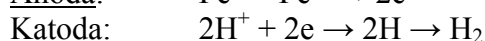
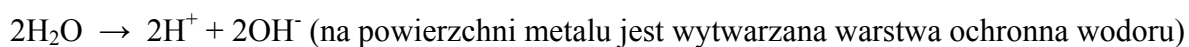
Tabela 2. Typowe bakterie siarkowe zużywające wodór [10]

Gatunki	Źródło węgla	Akceptor elektronów
<i>Desulfovibrio sapovorans</i> <i>Desulfobulbus propionicus</i> <i>Desulfotomaculum acetoxidans</i> <i>Desulfuromonas acetoxidans</i> <i>Desulfobacter postgatei</i> <i>Desulfosarcina viribilis</i> <i>Desulfonema magnum</i>	Kwasy tłuszczowe Propionian Octan Octan Octan Węgiel organiczny i CO ₂ Węgiel organiczny	Siarczan Siarczan, azotan Siarczan Elementarna siarka Siarczan Siarczan Siarczan

Autorzy sugerują, że bakterie obecne wewnątrz anaerobowej populacji oraz utleniające siarczki są aktywowane w wyniku czasowej aeracji i produkują kwaśne metabolity (np. octany), odpowiedzialne za reakcje korozji [10].

Mechanizmy beztlenowej korozji żelaza

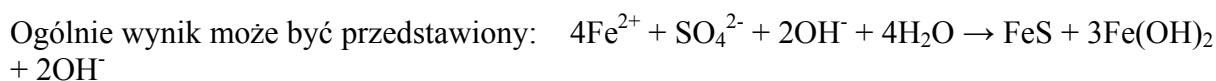
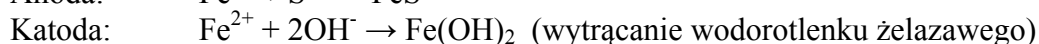
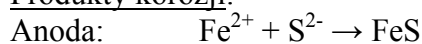
Ogólnie zaakceptowana teoria mechanizmu korozji żelaza mówi o katodowej depolaryzacji, tj. usuwaniu wodoru przez system hydrogenazy bakterii redukujących siarczany (SRB) w środowisku wodnym [12]. Katodowa teoria depolaryzacji jest przedstawiona w następujących równaniach [8]:



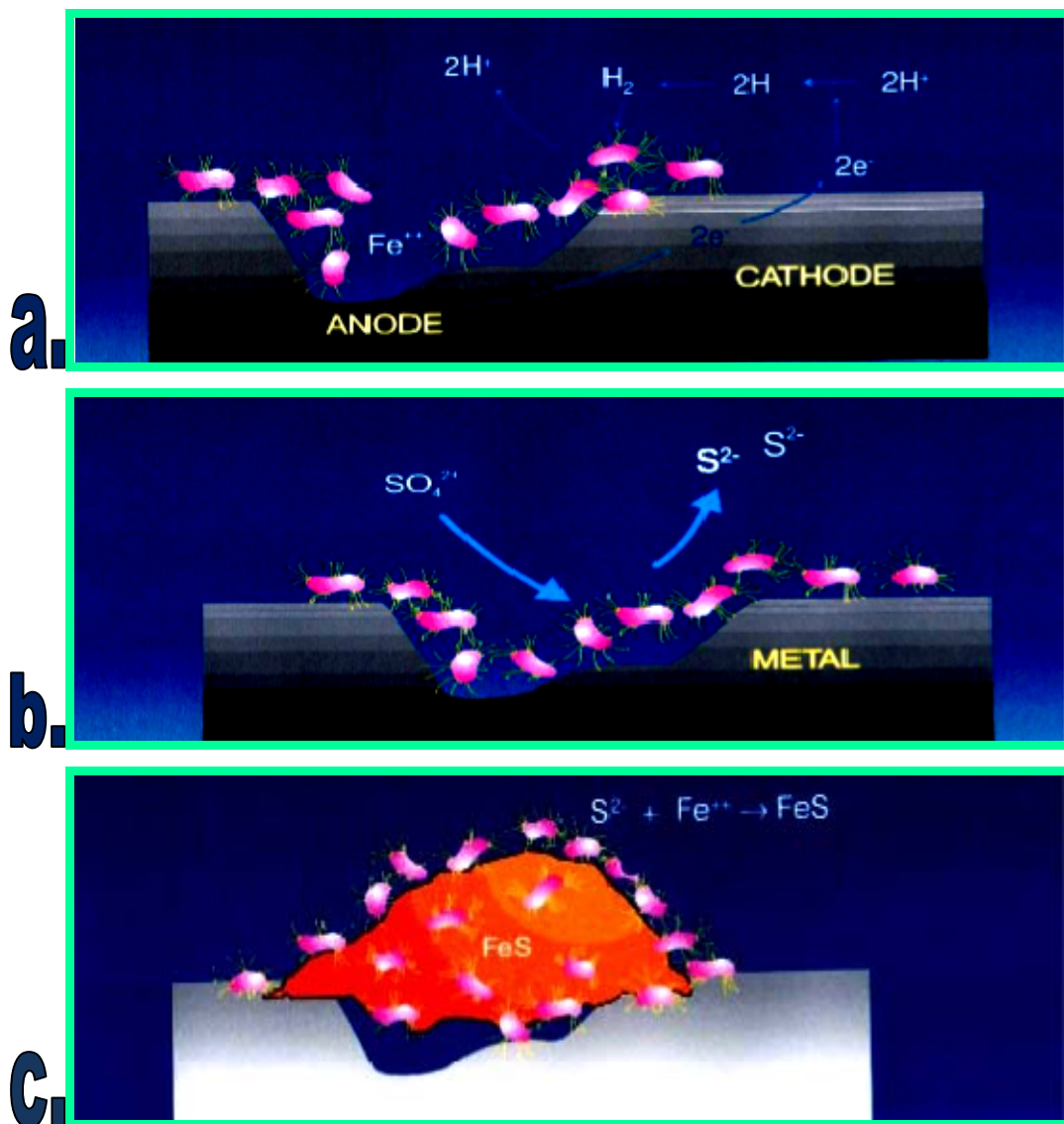
Bakteryjne interakcje to:



Produkty korozji:



Schemat katodowej depolaryzacji (odzwierciedlają to powyższe reakcje i rys. 4) jest pewnym uproszczeniem, bowiem w procesie korozji uczestniczą również inne agresywne czynniki trawiące metal, np siarczek żelaza, który sam może chemicznie depolaryzować, podobnie jak siarkowodór oraz produkty jego utleniania.



Rys. 4. 1., 2. i 3. stadium tworzenia porów w metalu (a, b i c), wywoływane przez SRB i bakterie żelazowe w beztlenowej korozji stali/żelaza [wg Hany Ramadan, Bader Petroleum Company, Operation Department, Bed 3-field, Corrosion Department]

Bakterie redukujące żelazo w mikrobiologicznie indukowanej korozji (MIC)

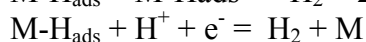
Istnieje niewielka liczba gatunków drobnoustrojów dysymilujących żelazo i/lub redukujących mangan, włączając bakterie beztlenowe i fakultatywne tlenowcowe, o roli których w korozji niewiele wiadomo [15]. Fakultatywne beztlenowce, które są zdolne do wykorzystywania jonów żelazowych, to pałeczki *Alteromonas putrefaciens*, powodujące pośrednio korozję. Sposób działania tych bakterii polega na przyleganiu (adhezji) do stali miękkiej (węglowej) i usuwaniu istniejącej warstwy ochronnej, składającej się z Fe_2O_3 oraz na wytworzeniu ostatecznie gęstego, włóknistego biofilmu, miejscami w postaci tzw. guzków lub muld. Wskutek tego powierzchnia metalu pod warstwą biofilmu staje się porowata, jako efekt depolaryzacji anodowej. Zasugerowany mechanizm dotyczy redukcji jonu żelazowego Fe^{3+} do rozpuszczalnego jonu żelazowego Fe^{2+} . Jony żelazowe jako nierozpuszczalne (za wyjątkiem reakcji przy niskim pH) w postaci soli pełnią rolę ochronną przed dalszą korozją chemiczną. Natomiast sole żelazowe są przeważnie rozpuszczalne, stąd redukcja jonów Fe^{3+} w solach żelazowych do jonów Fe^{2+} w solach żelazowych redukuje warstwę ochronną.

Kombinacja depolaryzacji anodowej i katodowej określa zakres i stopień korozji przewodów wodociągowych [10, 15].

Korozja wywołana przez bakterie metabolizujące wodór

Należą do nich bakterie redukujące siarczan, będący w tych reakcjach akceptorem elektronów. Do niedawna sądzono, że bakterie beztlenowe, indukujące MIC, są reprezentowane tylko przez dwa rodzaje SRB, mianowicie przez bakterie *Desulfovibrio* i *Clostridium* (tab. 2). Jednakże ostatnio wyizolowano nowe gatunki, charakteryzujące się aktywnością systemu enzymu hydrogenazy, która jest ważną metabolicznie cechą wielu beztlenowych mikroorganizmów, odpowiedzialną za utlenianie i produkcję wodoru cząsteczkowego [10]. Uznano przy tym, że obecność i aktywność hydrogenazy to dobry wskaźnik możliwości powstawania biokorozji [17].

System hydrogenazy może być postrzegany jako najważniejszy element, wpływający na różnorodność produktów w fermentacjach beztlenowych oraz w cyklu przemian związków nieorganicznych w przyrodzie [9]. Uznano, że bakterie redukujące siarczany (SRB) dzięki aktywności enzymu hydrogenazy, indukują reakcję korozji w wyniku bezpośredniego lub pośredniego usuwania wodoru atomowego, jak również wodoru katodowego poprzez depolaryzację katody [6]. Przyjmuje się następujący mechanizm reakcji na elektrodzie wodorowej, przy braku H_2S w środowisku, bowiem siarkowodor w tym przypadku powoduje zahamowanie powstawania wodoru cząsteczkowego [14]:



Jednakże akumulację beztlenowych bakterii redukujących siarczany (SRB) na powierzchniach stalowych w systemach wodnych ogranicza odległość dyfuzyjna pomiędzy wodorem na katodzie a bakteriami wewnątrz biofilmu. Stąd tempo wytwarzania wodoru, jako wyznacznika aktywności hydrogenazy, jest parametrem kontrolującym obecność SRB, stymulujących biokorozję [14].

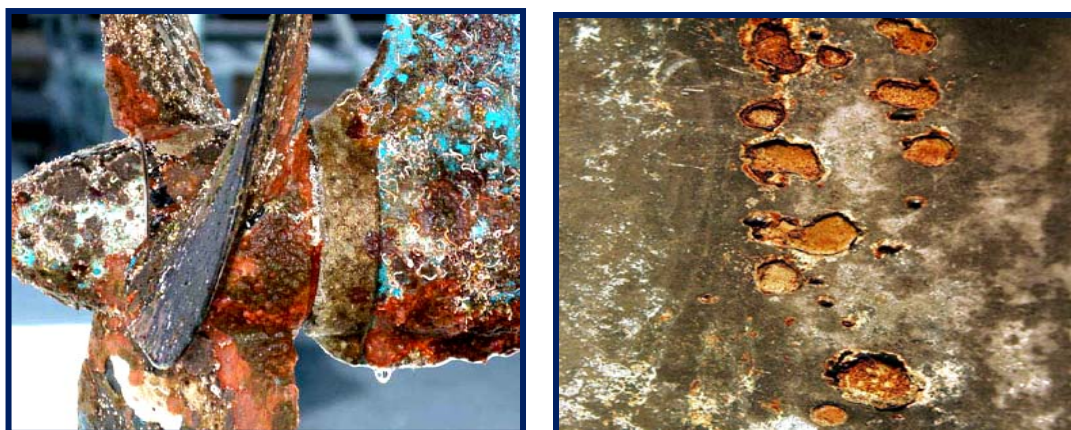
Oprócz typowych bakterii redukujących siarczany (SRB), zdolnych do wykorzystywania wodoru, istnieje również wiele mikroorganizmów nie redukujących siarczany (np. *Chlorophyta* i *Cyanophyta*, gatunki użytkujące wodór katodowy), posiadających jednakże enzym hydrogenazę, który katalizuje wytwarzanie siarczków z częściowo zredukowanych związków siarki nieorganicznej [6]. W przypadku ścisłego przylegania biofilmu do powierzchni metalowych, następuje obniżenie pH (prawdopodobnie z powodu produkcji żrących kwasów organicznych), faworyzującego jednocześnie rozwój bakterii redukujących siarczany (SRB) [12]. Ponadto stwierdzono, że martwe komórki, z tytułu ich biochemicznych właściwości, często aktywnych, mogą dostarczać wszystkich koniecznych składników do katalizy [6].

Rola SRB w beztlenowej korozji

SRB (*Sulfate Reducing Bacteria*) są uznane za najbardziej reprezentatywne mikroorganizmy, współdziałające w mikrobiologicznie indukowanej korozji (MIC). Kontrola ich wzrostu jest ogromnie kłopotliwa z powodu beztlenowego wzrostu w trudnych biologicznie warunkach, jakie stanowi szlam lub biofilm [20]. SRB usieciowane w złożonych warstwach biofilmu tworzą zwarty kompleks dzięki wydzielanym poza komórkę

drobnoustrojów substancjom polimerycznym (EPS, *Extracellular Polymeric Substances*). Obecność SRB sprawia, że stal lub inne stopy żelaza w anoxygenicznym wodnym środowisku ulega czterokrotnie szybszej korozji, aniżeli w warunkach normalnego natlenienia [5].

SRB nie są zwykle grupą organizmów, które inicjują korozję w systemach słodkiej wody [2]. Startową populację mikroorganizmów stanowią drobnoustroje tlenowe, które namnażając się - redukują (elektrochemicznie) środowisko, tworząc biomasę o odwracalnej adhezji do powierzchni stalowych. Zachodzi zmiana stopnia natlenienia środowiska i stopniowe przejście do warunków beztlenowych, po czym do pierwszej warstwy biofilmu przyłączają się i dalej rozwijają SRB, np. *Desulfovibrio desulfuricans*, wykorzystujące przy tym substancje odżywcze, jakimi są pierwotne metabolity tlenowców. Szybko rozwijające się SRB inicjują ośrodki postępującej korozji, wywołanej mikrobiologicznie (MIC), tworząc pewnego rodzaju inkrustacje, jak już wspomniane „guzki”, czy „muldy”, a w dalszej kolejności wżery (rys. 5). Proces ma charakter autokataliczny.



Rys. 5. Efekty biokorozji stali: wżery powstałe w wyniku dekompozycji uprzednio sformowanych tzw. guzków lub muld, w czasie korozji abiotycznej (elektrochemicznej) i biokorozji tlenowej oraz beztlenowej (mikrobiologicznej).

Kombinacja pomiędzy aktywnością SRB, tlenem i żelazem rozpuszczonym (Fe^{2+}) oraz siarczkiem żelaza pogłębia efekt korozji. Obserwuje się brak korelacji pomiędzy biomasą SRB a korozją w przypadku nieobecności Fe^{2+} . Stąd podsumowując można podać cztery główne czynniki sprzyjające mikrobiologicznej korozji, indukowanej przez SRB:

- wysokie stężenia dostępnego siarczanu,
- beztlenowe warunki w systemie wodnym,
- obszary z niską turbulencją przepływu wody lub z jej brakiem,
- obecność biologicznego szlamu [20].

Wg Brözel [4] wiele gatunków SRB może wykorzystywać wodór jako źródło energii, lub co najmniej katalizować utlenianie wodoru, celem zapewnienia własnego wzrostu przy udziale wodoru i siarczanu. Przyspieszanie korozji stali, indukowanej przez SRB może nastąpić w warunkach [4]:

- usuwania przez te mikroorganizmy wodoru jako źródła energii w bezpośrednich reakcjach katodowych i enzymatycznych (uwarunkowanych aktywnością peryplazmatycznego enzymu hydrogenazy, np. u *Desulfovibrio* spp. z biofilmu),
- indukcji produkcji H_2S i w następstwie tego - siarczków żelaza (działanie pośrednie),
- dodatku gazowego H_2 jako donora elektronów, w celu przyspieszenia redukcji siarczanów.

W wielu środowiskach, bakteriom redukującym siarczany towarzyszą bakterie metanogenne, które mogą występować samodzielnie, bez towarzyszących zwykle SRB. Powstający metan jest wynikiem reakcji chemicznej przy niskim poziomie gazu H_2 .

Korozja wywołana przez siarczki żelaza

Wielu badaczy [8] proponuje alternatywny mechanizm dla reakcji katodowej depolaryzacji. Oprócz użytkowania wodoru przez bakteryjny system hydrogenazy, istnieje dowód na depolaryzację katody przez FeS, wytworzony przez bakterie redukujące siarczany (SRB), szczególnie przy niskich stężeniach żelaza Fe^{2+} wewnątrz biofilmu [4].

Bakterie redukujące siarczany (SRB), np. *Desulfovibrio desulfuricans*, działają pośrednio jako katodowe depolaryzatory i produkują żrący siarkowodór, który odgrywa podwójną rolę w inicjowaniu korozji. Katodowa depolaryzacja jest biologicznym procesem, przebiegającym dzięki hydrogenazom obecnym w komórkach SRB. Ich aktywność biochemiczna i obecność wodoru powodują redukcję poziomu siarczanów, obecnych w wodzie, do siarkowodoru. Siarkowodór reaguje z rozpuszczonymi jonami żelazowymi (Fe^{2+}), które lokują się na anodzie, by tworzyć siarczek żelazawy (czarny osad, przyspieszający tempo korozji) [20].

Biogenne siarczki żelaza były identyczne z siarczkami żelaza abiogennymi, wyprodukowanymi w wyniku czysto nieorganicznych procesów. Stąd rozróżnienie ich pochodzenia jest praktycznie niemożliwe [14]. Tak więc zużywanie katodowego wodoru, jak również produkcja siarczku żelaza przez bakterie redukujące siarczany (SRB) mogą istotnie wpływać na beztlenową korozję stali, przy czym siarczek żelaza nie pełni roli ochronnej w tym mikrobiologicznie indukowanym procesie.

Rola siarki elementarnej, jej związków oraz fosforanów w korozji

Elementarna siarka kumuluje się wokół porów (zagłębień) korozyjnych, spowodowanych aktywnością bakterii redukujących siarczany (SRB), określając jednocześnie stopień zaawansowania korozji. Utlenianie siarczku do siarki może przebiegać abiotycznie lub z udziałem bakterii utleniających (rys. 2) [8].

W pobliżu neutralnych wartości pH, siarkowodór wyprodukowany przez SRB, głównie w formie jonów HS^- , reaguje z żelazem, by tworzyć siarczek żelaza, pełniący w pewnym sensie tzw. warstwę stabilizującą stal przed dalszym rozwojem korozji. W warunkach beztlenowych i przy niskich wartościach pH (z powodu kwasów organicznych), siarkowodór koroduje żelazo z wydzieleniem wodoru [8]. Siarkowodór może być samorzutnie albo biologicznie utleniony do siarki elementarnej w obecności tlenu, albo beztlenowo - przez bakterie fotosyntetyczne (np. zielona i purpurowa bakteria siarkowa). Siarka elementarna jest żrąca dla stali miękkiej, zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych [8]. Merkaptany wyprodukowane przez różne mikroorganizmy są również agresywne dla stali i innych materiałów [12].

Fosforany występujące w wodach przemysłowych są strukturalnie podobne do siarczanów. Bakterie *Desulfovibrio desulfuricans* wytwarzają w brzeczce drożdżowej koloidalną formę fosforanu żelaza, który razem z metabolicznym wodorem zwiększa tempo procesu korozji stali węglowej, będącej materiałem budulcowym fermentorów. Zredukowany

fosfor jest wysoko reaktywnym związkiem, przyczyniającym się do szybkiej korozji powierzchni stalowych, szczególnie, gdy nie są osłonięte przez siarczek żelaza [5, 12].

Literatura

1. Barton L.L.: 1997. Sulphate-reducing Bacteria. International workshop on Industrial Biofouling and Biocorrosion. Mulheim, Germany, September.
2. Beech I.B., Gaylarde C.C.: 1999. Recent advances in the study of biocorrosion. An overview. *Revista de Microbiologia*. 30, 177-190.
3. Borenstein S.W.: 1994. Microbiologically influenced corrosion handbook. Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited.
4. Brözel V.S.: 1990. Aspects of bacterial biofouling control in water systems. M.Sc Thesis. University of Pretoria, Pretoria, South Africa.
5. Brözel V.S. & Cloete T.E.: 1989. The role of sulphate-reducing bacteria in microbial induced corrosion. Paper SA11/12/89: 30–36.
6. Bryant R.D. & Laishley E.J.: 1989. The role of hydrogenase in anaerobic biocorrosion. *Canadian J. Microbiol.* 36, 259–264.
7. Coetser S.E., Cloete T.E.: 2005. Biofouling and Biocorrosion in industrial water systems. *Critical Reviews in Microbiology*. 31(4), 213-232.
8. De Bruyn E.: 1992. Microbial ecology of sulphide-producing bacteria in water cooling systems. PhD Thesis. University of Pretoria. South Africa.
9. Fauque G., Peck Jr. H.D., Moura J.J.G., Huynh B.H., Berlier Y., Der Vartanian D.V., Teixeira M., Przybyla A.E., Lespinat P.A., Moura I. i LeGall J.: 1988. The three classes of hydrogenases from sulfate-reducing bacteria of the genus *Desulfovibrio*. *FEMS Microbiology Review*. 54, 299– 344.
10. Ford T. & Mitchell R.: 1990. The ecology of microbial corrosion. *Advances in Microbial Ecol.* 11, 231–262.
11. Hamilton W.A.: 1985. Sulphate reducing bacteria and anaerobic corrosion. *Ann. Rev. Microbiol.* 39, 195–217.
12. Iverson W.P.: 1987. Microbial corrosion of metals. *Advances in Applied Microbiology*. 32, 1–36.
13. Lane R.A.: 2005. Under the microscope: understanding, detecting and preventing MIC. *The AMPTIAC*, 9(1), 3-8.
14. Lee W., Lewandowski Z., Nielsen P.H., Hamilton W.A.: 1995. Role of sulfate-reducing bacteria in corrosion of mild steel: A review. *Biofouling*. 8, 165-194.
15. Little B., Wagner P., Hart K., Ray R., Lavoie D.: 1997. International workshop on Industrial Biofouling and Biocorrosion, Mulheim, Germany, September.
16. Odom J.M.: 1990. Industrial and environmental concerns with sulphate-reducing bacteria. International workshop on Industrial Biofouling and Biocorrosion. Mulheim, Germany, September.
17. Pankhania I.P., Moosavi A.N. and Hamilton W.A.: 1986. Utilization of ca-thodic hydrogen by *Desulfovibrio vulgaris*. *J. General Microbiol.* 132, 3357– 3365.
18. Prescott L.M., Harley J.P. and Klein D.A.: 1990. *Microbiology*. Wm. C. Brown Publishers. United States of America.
19. Von Holy A.: 1985. Microbial Corrosion. International workshop on Industrial Biofouling and Biocorrosion. Mulheim, Germany, September.
20. Von Holy A.: 1987. New approaches to microbiologically induced corrosion. *Water Sewage and Effluent*. 39–44.