

文章编号:1671-6833(2004)03-0033-05

培养基介质中 MBQA 对TGB 菌的抑制机理及模型

黄金营¹, 郑家桢¹, 魏慧芳²

1. 华中科技大学化学系, 湖北 武汉 430074 ;2. 中原油田分公司采油二厂, 河南 范县 457532)

摘 要: 为了深入探讨双季铵盐类化合物(MBQA) 对于腐生菌(TGB) 的抑制作用, 用原子力显微镜、电子探针和扫描电子显微镜等测试方法研究了培养基中双季铵盐类化合物 MBQA 对腐生菌的抑制机理及模型. 结果表明: MBQA 能够在培养基中的碳钢金属表面优先吸附, 形成完整致密的有机吸附膜, 使细菌新陈代谢产生的产物难以到达金属基体表面; 同时, MBQA 使生物膜的沉积变得疏松, 膜下硫酸盐还原菌的腐蚀也受到有效的抑制.

关键词: 双季铵盐; 电子探针; 机理; 模型

中图分类号: Q 939.98; TG 172.7 **文献标识码:** A

0 引言

腐生菌属异养型菌群, 在油田生产系统中的存在极其普遍. 在一定的条件下, 腐生菌能从有机物中得到能量, 其繁殖时产生的粘液对油田注水井和过滤设备均有堵塞作用, 也可产生氧浓差而引起电化学腐蚀, 并会促进硫酸盐还原菌(SRB) 的生长和繁殖, 有恶化水质、增加水体粘度、破坏油层和腐蚀设备等的多重副效反应^[1,2].

双季铵盐化合物是一种具有广阔应用前景的表面活性剂^[3], 被作为硫酸盐还原菌杀菌剂的报道较多, 但其在腐生菌培养基环境中的抑菌机理却极少见诸报道. 在这方面还有许多工作可以进行, 随着新型表面活性剂的发展, 这一领域将更为活跃.

本文以二氯乙醚为联接剂, 利用甲硝唑和十二烷基叔胺合成了一种双季铵盐类化合物(简称 MBQA), 利用原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)、电子探针(EPMA) 等方法研究了 MBQA 在金属表面的吸附、及对 TGB 菌的抑制机理, 同时提出了相应的微观原理模型.

1 实验方法

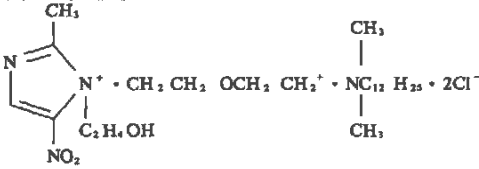
1.1 菌种及TGB 培养基的配制

TGB 菌种从中国石化中原油田分公司某采油厂污水获取, 培养基组成为: 牛肉膏 1.0 g, 蛋白

胨 5.0 g, 右旋葡萄糖 1.0 g, 蒸馏水 1 000 mL ; 在 1 000 mL 蒸馏水中, 逐个加入上述各药品, 搅拌溶解后, 用 NaOH 溶液将 pH 值调到 7.0, 在 0.14 MPa 的蒸汽压下灭菌 30 min 后, 冷却, 备用.

1.2 杀菌剂来源

杂环双季铵盐化合物 MBQA^[4](利用二氯乙醚、十二烷基叔胺和甲硝唑合成), 其结构如下:



1.3 表面吸附膜微观分析

实验试片为 15 mm × 15 mm × 2 mm 的 Q235 钢片数组, 实验前用金相砂纸逐级打磨抛光至镜面, 再用金刚石研磨膏逐级抛光至 0.3 μm, 二次蒸馏水和丙酮清洗后分别浸入空白和加有 0.1 g · L⁻¹ MBQA 的 TGB 含菌(菌量为 × 10⁵ 个/mL) 培养基介质带塞广口瓶中, 40 ± 1 °C 下密闭浸泡 5 d 后取出试片, 用二次蒸馏水冲洗试样表面, 然后采用日本精工生产的 SPA - 400 型扫描探针显微镜(Scanning Probe Microscopy) 观察试片的表面形貌, 实验中采用 Atomic Force Microscopy (DFM) 模式, 探针型号为 SN - AF01; 生物膜成分采用日产 JXA - 8800R 型电子探针分析仪(EPMA) 分析; 生物膜下碳钢试片表面的腐蚀形貌用 JEOL JSM - 35C 扫描电子显微镜(SEM) 进行观察.

收稿日期:2004-04-05; 修订日期:2003-06-28

作者简介: 黄金营 (1972-), 男, 山东省桓台县人, 华中科技大学博士研究生, 主要从事油田腐蚀与缓蚀杀菌剂方面的研究.

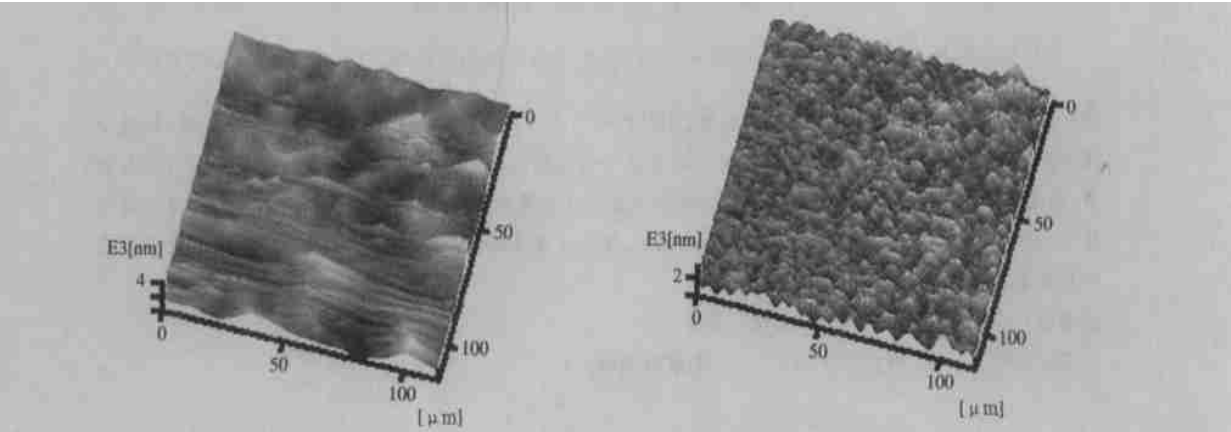
2 结果与讨论

2.1 碳钢试片表面膜的微观分析

2.1.1 DFM 形貌

图 1 显示,在空白含菌培养基介质中碳钢表

面形成了较为完整致密的生物膜,而在含有 $0.1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ MBQA 的含菌培养基中的碳钢试片表面膜则呈现疏松、粗糙的特征.这表明培养基中的 MBQA 对生物膜的形成和生长具有明显的影响.



(a) 空白含菌培养基 (b) 含菌培养基+ $0.1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ MBQA

图 1 Q235 钢试片表面膜的 DFM 图

Fig.1 DFM micrograph of carbon steel coupon in culture medium

2.1.2 电子探针分析

由图 2 可见,空白含菌培养基中碳钢试片表面生物膜的元素探针谱图显示有硫元素的存在,在加有 MBQA 的培养基中则没有硫,而磷元素的含量则远高于空白含菌培养基.因此可以认为,在空白含菌 TGB 培养基中硫元素是硫酸盐还原菌

在生物膜表面或生物膜内进行新陈代谢活动所产生,而磷则作为细菌生命活动的能量源而被细菌消耗或转化^[3].在含菌培养基中加入 MBQA 后,作为双季铵盐化合物,MBQA 对 SRB 具有良好的杀灭作用,有效地抑制了 SRB 的生命活动.同时,磷的消耗也大为减少.

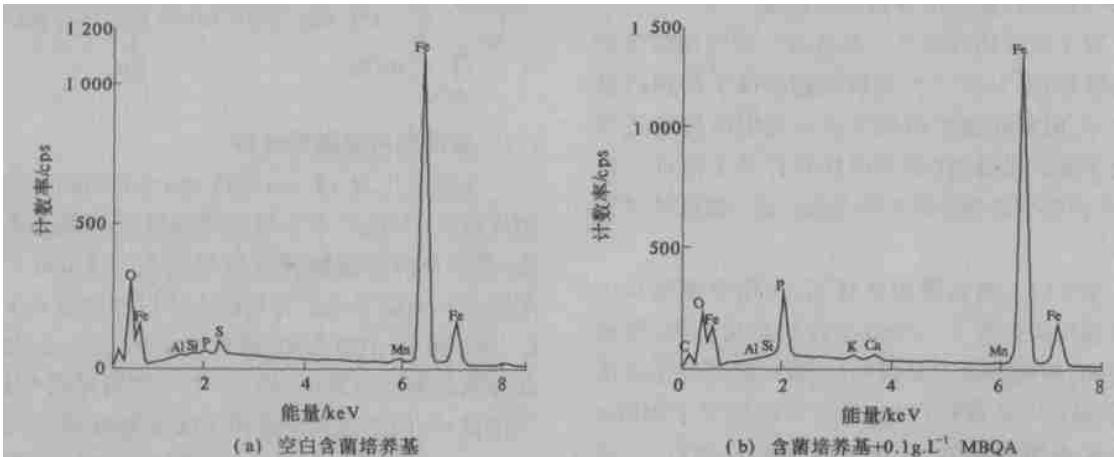


图 2 碳钢试片表面生物膜的元素探针谱图

Fig.2 EPMA spectra of the biofilm on the surface of carbon steel coupon

为了弄清加入 MBQA 后,试片表面膜下成分与膜成分的差别,在试片表面分别选取平均状态的膜表面和膜剥落后的金属基体表面进行 SEM 的形貌观察和电子探针测试.

图 3 为试片表面的 SEM 形貌图,其中位置 1 是吸附膜表面,位置 2 是膜下金属表面.选取这两点进行电子探针的测试,结果见图 4.

通过图中位置 1 和位置 2 电子探针谱图的对比如分析可知,位置 1 是试片表面附着的生物膜表面,该点磷的含量远高于生物膜剥落后露出的表面(位置 2),同时两个位置硫的含量都不高,而由于 MBQA 的加入使沉积膜疏松且不完整,磷之所以没有在疏松的膜下沉积则应该是因为 MBQA 在膜下金属基体表面的优先吸附.

由元素分布图 5 可见,碳钢试片生物膜表面和膜下金属基体表面的硫元素含量很低,磷元素则主要分布在生物膜表面,且并不是均匀分布,而是有富集现象;生物膜下的金属基体表面无磷元素的存在.

图 6 为碳钢试片生物膜表面磷元素在某些点富集的SEM 图,分别选取位置 1(富集点)和位置 2(膜表面)进行电子探针测试,结果见图 7.

通过碳钢试片生物膜表面不同点的磷元素的对比发现,生物膜表面上均匀分布的白色颗粒状物质的含磷量高于其它位置,表明磷元素在此富集.可以推断,生物膜表面有细菌的生命活动,其新陈代谢产物不断沉积使生物膜继续生长.可见,MBQA 在生物膜表面的吸附作用较弱,生物膜的不断沉积使 MBQA 难以在不断生长着的生物膜表面形成完整致密的吸附膜,使细菌的得以在生物

膜的表面进行新陈代谢,尤其是在 MBQA 吸附的薄弱环节,细菌的新陈代谢更为快速,因此造成了磷分布的不均匀性.

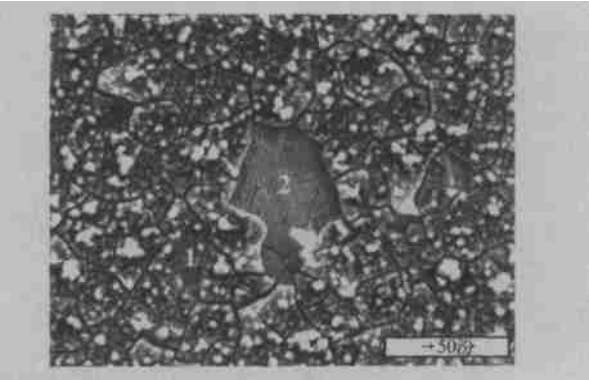


图 3 Q235 钢试片在含菌培养基+0.1 g · L⁻¹ MBQA 介质中的SEM 图
Fig. 3 SEM micrograph of biofilm on the surface of Q235 steel coupon in culture medium +0.1 g · L⁻¹ MBQA

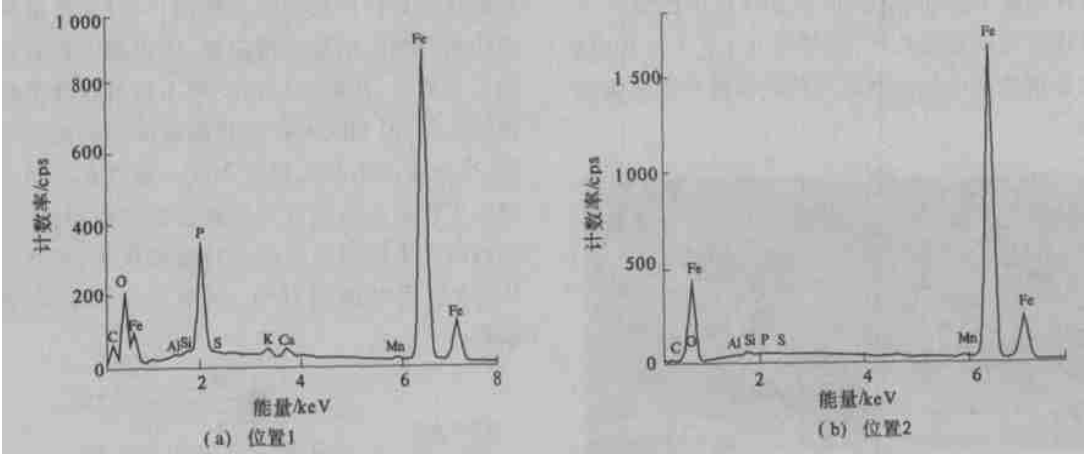


图 4 含菌培养基 + 0.1 g · L⁻¹ MBQA 介质中生物膜的EPMA 谱图
Fig. 4 EPMA spectra of the biofilm in culture medium + 0.1 g · L⁻¹ MBQA

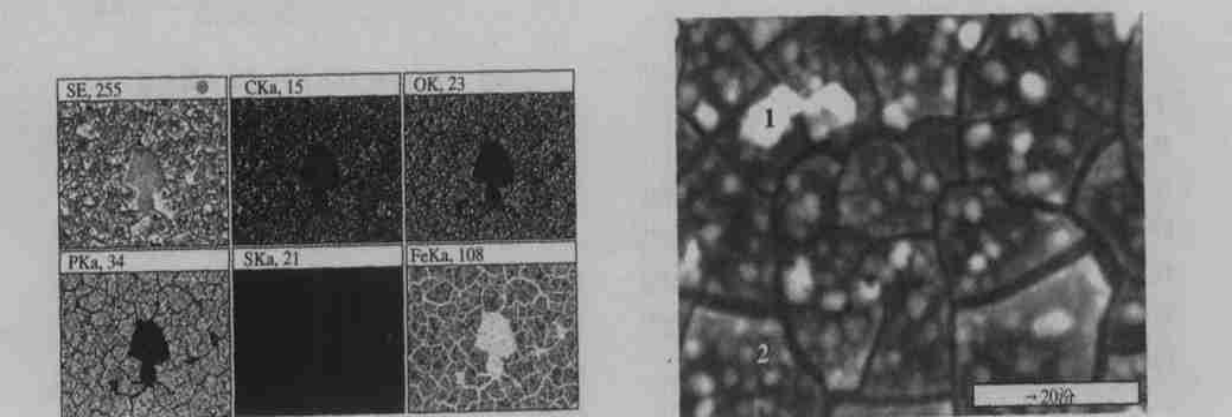


图 5 含菌培养基+0.1 g · L⁻¹ MBQA 介质中碳钢试片表面的元素分布
Fig. 5 Distributing spectra of six elements on the surface of carbon steel coupon in culture medium +0.1 g · L⁻¹ MBQA

图 6 含 0.1 g · L⁻¹ MBQA 的培养基中碳钢表面磷元素富集的SEM 图
Fig. 6 SEM micrograph of phosphorus enrichment on surface of Q235 steel coupon in culture medium + 0.1 g · L⁻¹ MBQA

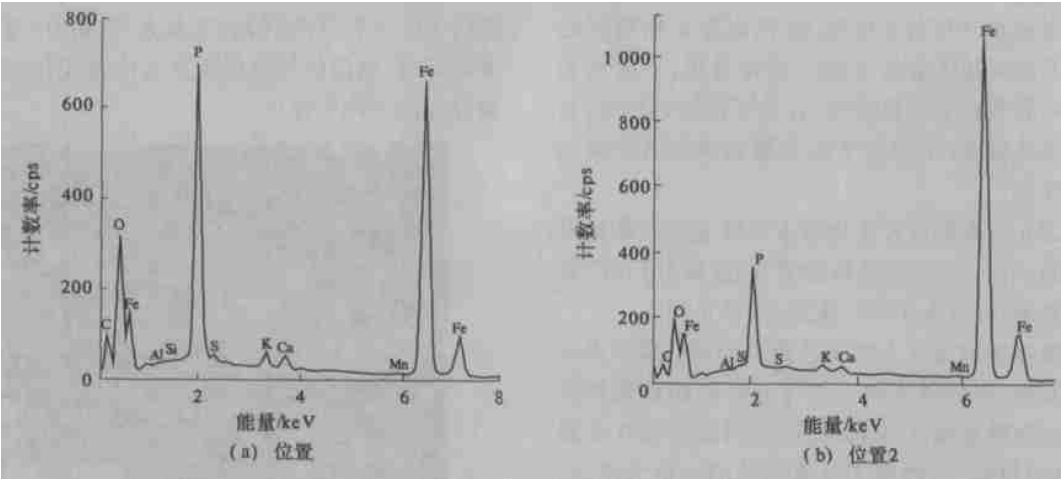
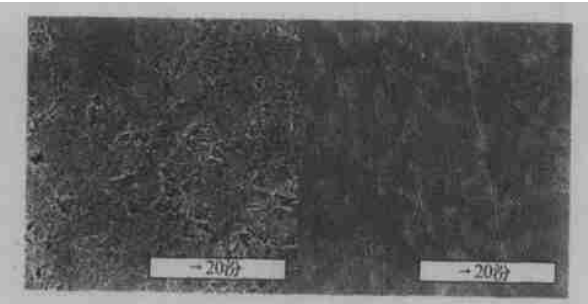


图 7 含 $0.1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ MBQA 的培养基中碳钢试片表面的磷元素对比图

Fig.7 Phosphorus contrast EPMA spectra of the biofilm on different location of the surface of carbon steel coupon

2.1.3 膜下腐蚀形貌的SEM 分析

由图 8 可以看出,用毛刷刷去生物膜后的碳钢试片的膜下表面,空白培养基介质中的试片表面呈现明显的腐蚀特征,而加有 $0.1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ MBQA 的含菌培养基中的碳钢试片的表面则平整无腐蚀迹象.



(a) 空白含菌培养基 (b) 含菌培养基+ $0.1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ MBQA

图 8 生物膜下 Q235 钢试片的SEM 形貌图

Fig.8 SEM micrograph of carbon steel coupon

在加有 $0.1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ MBQA 的含菌培养基中,由于 MBQA 在试片表面的优先吸附,形成了较为完整致密的保护膜,即使生物膜的沉积比较疏松,介质中残留菌(MBQA 没有直接杀死的TGB 菌)的新陈代谢活动也无法在试片表面进行,且细菌新陈代谢产生的腐蚀性产物、细菌体及细胞外高聚物^[3]也难以到达试片表面,因此,碳钢试片受到腐蚀的可能性大大降低.

2.2 MBQA 对TGB 抑制作用的理论模型

根据前面的分析测试结果及图 9 的示意图可以看出:在加有双季铵盐化合物 MBQA 的含菌培养基介质中,MBQA 在金属基体表面优先吸附,形成均匀致密的吸附膜,介质中残留菌(MBQA 没有直接杀死的TGB 菌)的新陈代谢活动也无法在试

片表面进行,且细菌新陈代谢产生的腐蚀性产物、细菌体及细胞外高聚物也难以到达试片表面,对金属基体具有良好的保护作用;同时使形成的细菌代谢产物沉积膜变得疏松,生物膜表面有细菌的生命活动,其新陈代谢产物不断沉积使生物膜继续生长.但 MBQA 在生物膜表面的吸附作用较弱,生物膜的不断沉积使 MBQA 难以在不断生长着的生物膜表面形成完整致密的吸附膜,使细菌的得以在生物膜的表面进行新陈代谢,尤其是在 MBQA 吸附的薄弱环节,细菌的新陈代谢更为顺利.

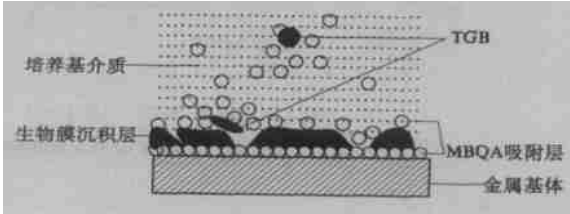


图 9 MBQA 对TGB 抑制机理模型示意图

Fig.9 Schematic mechanism plot of MBQA against TGB

3 结论

TGB 培养基中双季铵盐化合物 MBQA 对生物膜的的形成和生长具有明显的影响作用,使生物膜的沉积变得疏松且不完整;MBQA 在生物膜表面的吸附作用较弱,生物膜的不断沉积使 MBQA 难以在不断生长着的生物膜表面形成完整致密的吸附膜;MBQA 在试片表面的优先吸附,形成了完整致密的保护膜,细菌新陈代谢产生的腐蚀性产物、细菌体及细胞外高聚物也难以到达试片表面,对碳钢起到良好的保护作用.

参考文献：

[1] 张学元,王凤平,杜元龙,等.油气工业中细菌的腐蚀和防垢[J].石油与天然气化工,1999,28(1) :53~55.

[2] 严 瑞.水处理剂应用手册·第二版[M] .北京:化学工业出版社,2003.462~571.

[3] 包永照.季铵盐的研究进展[J].精细化工,2002,19(8) :14.

[4] 黄金营,郑家桢,魏慧芳.模拟油田水介质中双季铵盐的缓蚀性能研究[J].材料保护,2004,37(2) :6~8.

[5] 刘宏芳.生物膜对碳钢腐蚀的影响[J].中国腐蚀与防护学报,1999,19(5) :291~295.

Mechanism and Model of MBQA Against TGB on the Surface of Carbon Steel in the Culture Medium

HUANG Jin -ying¹, ZHENG Jia -shen¹, WEI Hui -fang²

(1.Department of Chemistry ,Huazhong University of Science and Technology ,Wuhan 430074,China ; 2.The Second Oil Production Factory of Zhongyuan Oilfield ,Fanxian 457532,China)

Abstract : With a view to investigating into the restraining effect of bisquats on Total General Bacteria (TGB) , AFM (Atom Force Microscopy) ,EPMA analysis and SEM (Scanning Electronic Microscopy) are used to study the mechanism and model of MBQA (a kind of bisquats synthesized with metronidazole as matrix and dichloroethyl ether as linking agent) against TGB in the culture medium . The experiment results show that MBQA can form an integrated and compact absorptive film on Q²³⁵ steel coupon in the culture medium , it is difficult for production of metabolism by TGB to deposit on the surface of carbon steel . At the same time , corrosion caused by sulfate reducing bacteria under the loose biofilm will be effectively restrained .

Key words : bisquat ; EPMA ; mechanism ; model