海洋环境微生物腐蚀机理研究进展*

张 盾[1, 2] 吴佳佳[1, 2①]

(1. 中国科学院海洋研究所 青岛 266071; 2. 中国科学院海洋大科学研究中心 青岛 266071)

摘要 微生物腐蚀(microbiologically influenced corrosion, MIC)是海洋环境中一种非常重要的腐蚀形式，其是微生物、环境、材料共同作用的结果，本文自 MIC 对海洋环境、菌株、材料性质的依赖性三个方面概述其机理的研究进展。在 MIC 对海洋环境的依赖性方面，突出溶解氧浓度和营养水平的影响规律与机制。在 MIC 对菌株的依赖性方面，首先介绍典型单菌株的腐蚀影响机制，然后分析混合菌株间不同菌株的腐蚀协同与拮抗作用，最后阐述复杂微生物群落的影响。在 MIC 对材料性质的依赖性方面，在总结基体化学成分与结构影响的基础上，介绍对 MIC 有抑制作用的典型表面的特性及其作用机制。

关键词 海洋腐蚀; 微生物腐蚀; 环境; 菌株; 材料性质

中图分类号 P755.3 doi: 10.11693/hyhz20200300061

海洋腐蚀是人类开发利用海洋所借助的工程装备与设施必须面临的考验，由于海洋环境的腐蚀苛刻性，海洋腐蚀危害严重。一方面海洋腐蚀造成巨大的经济损失。根据我国最新的腐蚀调查结果，2014 年我国由腐蚀造成的经济损失约占当年 GDP 的 3.34% (Hou *et al*, 2017)，而海洋腐蚀损失占总腐蚀损失的三分之一左右、数值超过 7000 亿元，相当于当年整个甘肃省的 GDP 被海洋腐蚀损失掉。另一方面海洋腐蚀威胁人身安全与海洋生态环境。由海洋腐蚀引起的英国北海“亚历山大基定德”号钻井平台坍塌、英国石油公司墨西哥湾“深水地平线”钻井平台爆炸、山东黄岛排水暗渠爆炸等事故分别造成 123、11 和 62 人遇难，“深水地平线”钻井平台爆炸还造成了超过 400 万桶的原油泄漏环境灾害(侯保荣等, 2016)。海洋环境的腐蚀苛刻性不仅来自海水因含有大量的盐类所具备的强电解质溶液性质，而且与其生物活性密切相关。微生物作为海洋环境生物活性的重要标志，微生物腐蚀(microbiologically influenced corrosion, MIC)在海洋工程装备与设施的金属材料的腐蚀失效中的作用不可忽视，如钢桩在紧邻低潮线下发生的低水位加速腐蚀现象就是 MIC 的典型实例(吴佳佳等, 2018)。

MIC 是指受微生物活性影响的腐蚀。金属材料的 MIC 有几个显著特点：首先，MIC 是一电化学过程；其次，微生物能够影响腐蚀的程度和过程；再次，MIC 的发生除需要微生物外，还需要水、能量来源、碳源、电子供体、电子受体等。早在 19 世纪中叶到 20 世纪 20 年代，人们就已意识到了微生物参与并影响腐蚀过程，而且确定了硫酸盐还原菌(sulphate-reducing bacteria, SRB)在 MIC 中的重要性。随后，在 20 世纪 20 年代到 60 年代之间，出现许多里程碑式的研究结果，如氧化还原电位可作为 MIC 的重要指示、氢化酶的发现、首例由 MIC 导致的地下管道破坏事故的确定、SRB 经典阴极去极化理论的提出等。在 20 世纪 80 年代以后，随着不同学科之间交流的加强以及研究手段的不断进步与融合，MIC 研究报道在数量和质量上有了突跃发展，人们对 MIC 机理的认知也在不断深化。

中国科学院海洋研究所在海洋腐蚀研究方面已有近 70 年的积累，近十几年来，本研究组在国家 973 计划、国家重点研发计划、国家自然科学基金等国家

* 国家自然科学基金, 41806087 号, 51771180 号, U1906226 号; 国家重点研发计划, 2016YFB0300604 号; 美丽中国生态文明建设科技工程专项, XDA23050104 号。张 盾, 博士生导师, 研究员, E-mail: zhangdun@qdio.ac.cn

① 通信作者: 吴佳佳, 副研究员, E-mail: wujiajia@qdio.ac.cn

收稿日期: 2020-03-08, 收修改稿日期: 2020-05-07

级项目及中国科学院、地方政府一些项目的支持下，围绕海洋环境 MIC 机理开展了大量研究工作，并取得了一些重要进展。由于 MIC 是微生物、环境、材料共同作用的结果，因此本文将结合自己的研究积累从这三个方面对海洋环境 MIC 机理研究进展进行概述，以期促进该研究方向的更好发展。

1 微生物腐蚀的海洋环境依赖性

海洋环境的物理、化学、生物等因子的变化具有三大梯度特征，包括从赤道到两极的维度梯度、从海面到深海海底的深度梯度、从沿岸到开阔大洋的水平梯度。由于环境是材料腐蚀必不可少的因素，环境的复杂变化可引起腐蚀过程的复杂变化，作为一种重要腐蚀形式的 MIC 也不例外。在海洋腐蚀研究中，人们习惯上以海面到深海海底的深度方向为基准，将海洋环境划分为五个腐蚀区带，即海洋大气区、浪花飞溅区、潮差区、海水全浸区和海底泥土区。海洋环境因子在维度与水平方向的变化，可作为一变化参量融入上述五个腐蚀区带中。

海水全浸区和海底泥土区是MIC作用最突出的区带，由于全浸区的影响范围更广、加之相较于海底泥土区其更容易在实验室条件下模拟，所以目前的海洋环境 MIC 研究大多以海水全浸区为背景。海水全浸区环境的物理因子主要包括温度、流速等，化学因子主要包括盐度、pH、溶解氧浓度、营养水平、污染物水平等，生物因子主要包括生物种类与数量等。其中，溶解氧浓度、营养水平对海水全浸区 MIC 的影响是目前研究比较多的，以下将对其分别进行概述。

1.1 溶解氧浓度

溶解氧是非常重要的阴极去极化剂，海洋环境中的金属材料除镁等高反应活性材料外，在溶解氧存在的情况下大多发生氧阴极去极化腐蚀，多种因素综合作用下的溶解氧还原反应速率决定了金属材料的腐蚀速率。溶解氧浓度从热力学的角度可影响溶解氧还原反应的平衡电位，从动力学的角度可影响氧还原反应的电流密度，因而在海洋腐蚀中扮有重要角色。针对 MIC，溶解氧浓度除影响阴极反应的电位和电流密度外，还可通过影响微生物的生长代谢物影响腐蚀过程。

溶解氧浓度对 MIC 的影响与微生物的生长代谢特征密切相关。溶解氧浓度对好氧微生物作用下金属材料腐蚀的影响相对小，这是因为 MIC 主要通过生物膜实现。对好氧微生物而言，其在金属材料表面的附着成膜将使得界面溶解氧浓度显著降低，进而对腐蚀产生影响；体系中溶解氧浓度的高低变化，对生物膜中溶解氧浓度的影响相对小，因而对腐蚀影响微弱。溶解氧对好氧与厌氧微生物共同作用、既可好氧又可厌氧代谢的微生物作用下金属材料腐蚀具有显著影响，且影响因微生物体系不同而不同。本研究组前期研究了以脱硫弧菌为主的混合菌体系中，不同溶解氧浓度下脱硫弧菌的生长与 Q235 碳钢的腐蚀，发现溶解氧浓度的增加抑制了脱硫弧菌的生长、加速了其衰亡，但使得腐蚀速率增加(Wan *et al*, 2010) (图 1)。我们最近的研究结果表明，溶解氧浓度可显著改变泰坦尼克号单胞菌对低合金钢腐蚀的影响，在有氧条件下，该菌株以溶解氧为最终电子受体，抑制了低合金钢的腐蚀；而在无氧条件下，泰坦尼克号单胞菌以铁氧化物为最终电子受体，促进了低合金钢的腐蚀，相关工作的论文正在评审中。

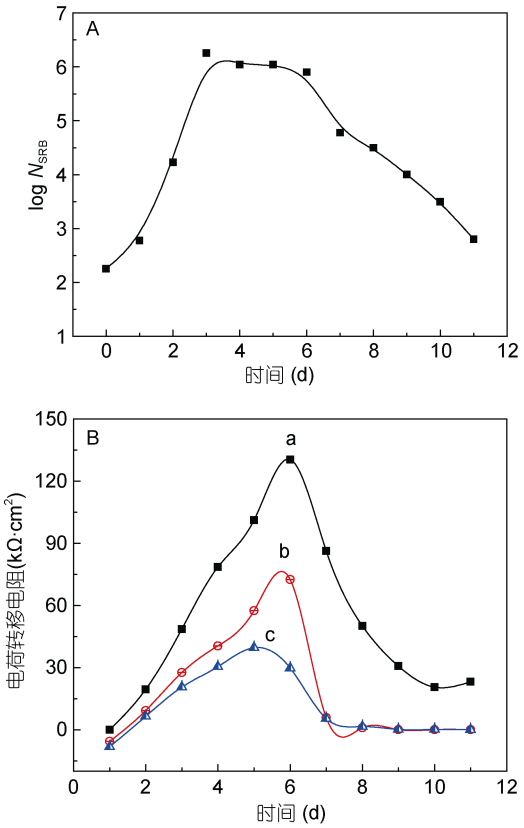


图 1 不同介质中脱硫弧菌的生长曲线(A)与浸泡在其中的 Q235 碳钢的电荷转移电阻随时间的变化曲线(B) (Wan *et al*, 2010)

Fig.1 Growth curves of *Desulfovibrio* sp. (A) and time-dependence of charge transfer resistance of Q235 carbon steel immersed in different media (B) (Wan *et al*, 2010)

注：N_{SRB}：硫酸盐还原菌 SRB 的数量；a：氮气饱和介质；b：空气饱和介质；c：氧气饱和介质

1.2　营养水平

营养水平直接影响微生物的生长代谢，因而可对海洋环境 MIC 产生直接影响，典型的营养物包括有机碳、无机盐等。美国俄亥俄大学的顾停月教授研究组围绕有机碳水平对脱硫弧菌等厌氧微生物作用下金属材料的腐蚀影响研究做了大量研究工作，发现当在碳钢表面预生长生物膜后暴露在不同有机碳水平的介质中时，碳饥饿会导致生物膜中微生物的数量降低，但会使得最大点蚀深度与腐蚀失重增大，即有机碳水平的降低促进了这些具有胞外电荷传递功能的微生物的腐蚀活性。当有机碳充足时，生物膜以有机碳为电子供体，而当有机碳匮乏时，微生物则会通过胞外电子传递利用铁作为电子供体，进而促进腐蚀(Xu *et al*, 2014; Jia *et al*, 2017, 2018; Dou *et al*, 2019)。但在不同的体系中，最大点蚀深度、腐蚀失重的峰值对应的有机碳水平不同，有的为 0%有机碳(Jia *et al*, 2017)、有的为 1%有机碳(Xu *et al*, 2014)、还有的为 20%有机碳(Dou *et al*, 2019)，这可能与不同体系中微生物代谢差异有关。

硝酸盐作为一种非常重要的无机盐，常被加入到用于石油工业的海水采注水中，其可通过促进硝酸盐还原菌的生长来与硫酸盐还原菌竞争有机物、抑制其生长，进而削弱由硫酸盐还原菌引起的管道腐蚀、石油酸化问题(Agrawal *et al*, 2012)。然而也有报道指出添加硝酸盐并不能完全阻止金属材料的腐蚀，硝酸盐对金属材料腐蚀的影响效果与其浓度和所在的环境有很大的关系。如 Schwermer 等(2008)进行了石油工业海水注入管道内加硝酸盐的原位试验，发现 1mmol/L 硝酸盐的加入使得生物膜内微生物量提高、微生物多样性降低、微生物群落的硫化物生成能力降低，使得均匀腐蚀减弱、但对点蚀无明显影响。除石油工业采注水外，随着工业、农业的不断发展，含有大量无机氮(主要是硝酸盐)的废水被排放到海洋里，造成海水的富营养化，进而可能影响海水中金属材料的腐蚀。Melchers 等(2013)研究发现，钢桩的由微生物活性引起的加速低水位腐蚀的严重程度与无机氮的浓度呈正相关，即无机氮的浓度越高、加速低水位腐蚀越明显。本研究组前期开展了不同硝酸盐水平下 EH40 低合金钢腐蚀的研究工作，发现当天然海水中硝酸盐的添加浓度在 0—100mmol/L 范围时，EH40 钢的腐蚀失重随硝酸盐浓度的升高而增大(图 2)，硝酸盐对 EH40 钢腐蚀的影响被认为与其对微生物群落的影响密切相关。

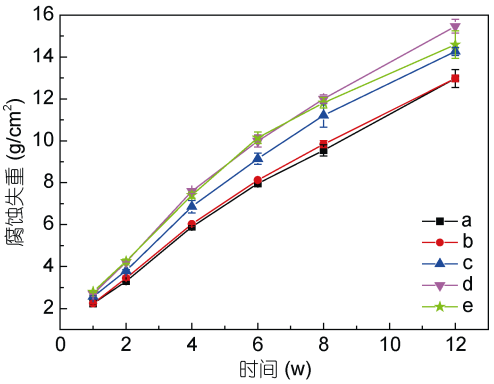


图 2　EH40 钢在添加有不同浓度硝酸盐的天然海水中的腐蚀失重随时间的变化曲线

Fig.2　The time-dependent weight loss of EH40 steel in natural seawater added with nitrate in different concentrations

注：a：0mmol/L 硝酸盐；b：0.1mmol/L 硝酸盐；c：1mmol/L 硝酸盐；d：10mmol/L 硝酸盐；e：100mmol/L 硝酸盐

2　微生物腐蚀的菌株依赖性

同其他自然环境一样，海洋环境中工程装备与设施的表面往往覆盖由复杂微生物群落组成的生物膜，生物膜可以为微生物的生存生长繁殖提供保护。在生物膜的不同深度，溶解氧、有机物、无机盐等的浓度不同，使得分布在不同阶层的微生物种类存在差异(图 3)。在接近流体相的生物膜表层，溶解氧含量高、营养物质供给方便，该层的微生物进行有氧代谢，降解有机物产生简单聚合物和有机酸，硝化细菌、锰氧化菌、铁氧化菌(IOB)、硫氧化菌(SOB)等均可在此层出现。随着生物膜深度的增加，溶解氧浓度降低，可以利用来自表层微生物的代谢产物的兼性厌氧菌得以生存，如某些进行发酵、反硝化代谢的微生物。在靠近金属基体的生物膜底层，溶解氧浓度非常低、处于贫氧状态，这利于厌氧微生物的生存，包括甲烷菌、硫酸盐还原菌(SRB)、铁还原菌(IRB)等。为了深层次的揭示 MIC 机理，人们往往采用点面结合的方式进行 MIC 机理研究，既从点的角度专注于某些典型微生物的腐蚀影响研究，又从面的角度融入混合菌株、复杂微生物群落的腐蚀影响，以下将从单菌株、混合菌株、复杂微生物群落三个层次概述 MIC 的菌株依赖性。

2.1　单菌株

海洋环境 MIC 研究中涉及的微生物种类繁多，微生物的影响既可以是腐蚀促进又可以是腐蚀抑制，这与菌株特性有关。针对海洋工程最常用的碳钢、低合金钢材料，大多数在近中性 pH 体系中生存的好氧微生物起腐蚀抑制作用，主要的作用机制为有氧呼吸

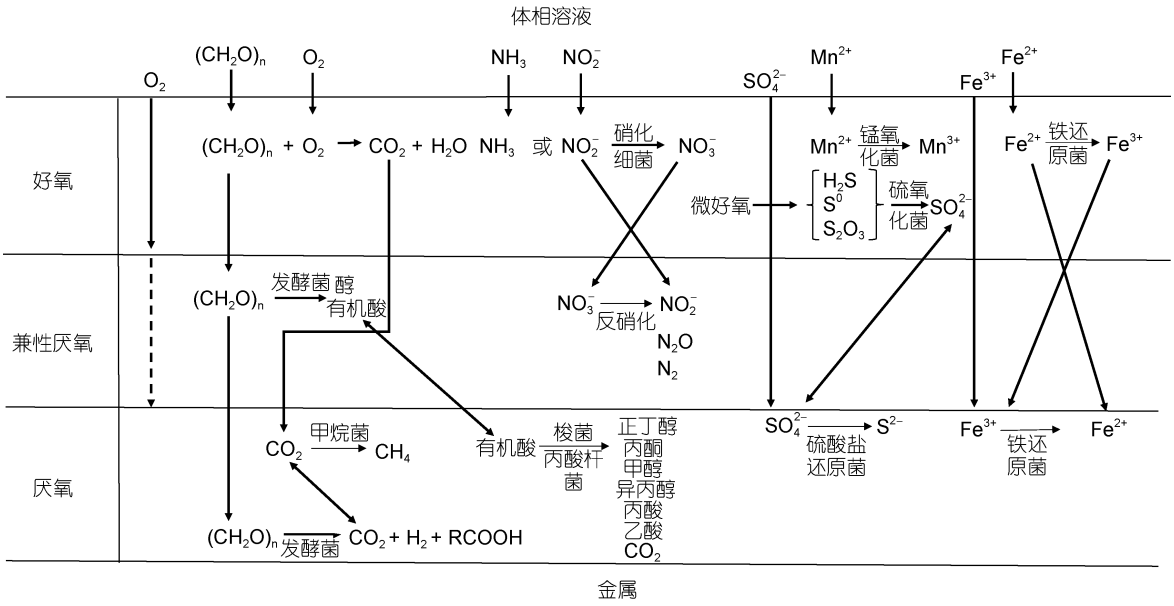


图 3 腐蚀金属表面典型生物膜的层状特征及可能的反应

Fig.3 Layer characteristic of typical biofilm on corroded metal surface and possible reactions

消耗溶解氧降低阴极反应速率。尽管很多好氧微生物产生有机酸导致生物膜内 pH 降低有利于腐蚀过程的发生，但这种腐蚀促进作用往往小于溶解氧浓度降低所引起的腐蚀抑制效应，典型代表性菌株如假交替单胞菌(Wu *et al*, 2016)。相反，大多数的厌氧微生物则使得碳钢、低合金钢的腐蚀速率大大提高，其中的典型代表为 SRB，这类微生物是 MIC 研究的热点。由于微生物的腐蚀促进作用严重威胁海洋工程装备与设施的安全服役，我们在此只介绍典型的腐蚀促进菌株(如 SRB、SOB、IOB、IRB 等)的作用机理。

2.1.1 硫酸盐还原菌 SRB 长期以来被认为是最重要的厌氧腐蚀微生物，由其造成的腐蚀损失约占整个 MIC 损失的一半以上。SRB 的突出特征为可将硫酸盐还原为硫化物从中获取能量。自 1934 年经典的阴极去极化理论的提出以来，已有多种腐蚀机理被报道。阴极去极化理论的核心在于氢化酶可将阴极还原产生的吸附氢利用、实现阴极的去极化，该理论第一次从电化学的角度诠释了 SRB 对腐蚀的影响，但其存在一定的问题，比如按照该理论腐蚀的 Fe 与生成的 FeS 的摩尔比为 4∶1，但在实际情况下，比值为 0.9—1。随后，硫化物的去极化作用、挥发性磷化物的加速作用、阳极去极化理论、胞外多聚物螯合金属离子理论、应力腐蚀开裂理论、硫化物的生物矿化理论等被提出，这些理论弱化了微生物的直接作用。2004 年 Dinh 等(2004)提出了直接获取电子理论，该理论针对特定的自养型 SRB 物种，它们可以导致腐蚀速率的显著增加，而不需要消耗氢气。SRB 一方面通过与金属材料的直接接触获取来自阳极 Fe 溶解释放的电子，另一方面伴随着 FeS 腐蚀产物的积累，SRB 与基体金属材料之间被 FeS 隔离，但由于 FeS 是良好的电子导体，因而附着在和包裹于 FeS 的 SRB 依然可以直接获取来自金属基体氧化释放的电子。与其他 SRB 物种作用下的腐蚀产物相比，该理论下的腐蚀产物层主要以无机硬质形式存在，而不存在大量的菌体细胞和胞外多聚物。顾停月等在前人研究的基础上，创新性的从生物能量学角度出发，提出了生物催化阴极硫酸盐还原理论(Li *et al*, 2018; Gu *et al*, 2019)。该理论的核心为 SRB 可通过胞外电子传递以 Fe 为电子供体获取能量维持生存，即从生物能量学的角度很好的解释了 SRB 为什么要腐蚀钢铁材料，该理论极大的推动了人们对 SRB 腐蚀机理的认知，与其相关的胞外电荷传递机制研究依然是目前微生物电化学领域的研究热点。值得一提的是，生物催化阴极理论也适用于硝酸盐还原菌(NRB)对钢铁材料的腐蚀影响(Xu *et al*, 2013)。

2.1.2 硫氧化菌 SOB 的突出特征为利用硫化物、单质硫、硫代硫酸盐、亚硫酸盐等还原态硫化物氧化为硫酸的转变获取能量。一般认为，SOB 通过酸腐蚀机理加速材料的腐蚀，其代谢产生的硫酸能够降低 pH、不利于某些保护性腐蚀产物的沉积，从而促进腐蚀的发生。目前，对 SOB 的腐蚀研究主要集中于金属材料的加速低水位腐蚀和混凝土的加速腐蚀。

2.1.3　铁氧化菌　　IOB 利用 Fe(II)到 Fe(III)的氧化获取能量，其往往被认为与管道中锈瘤的形成密切相关。IOB 生物膜及 Fe(III)腐蚀产物在金属表面的沉积使得被覆盖部分溶解氧浓度降低成为贫氧区，而未覆盖部分溶解氧含量高作为阴极区，小阳极大阴极的结构使得覆盖区电流密度大。阳极溶解产生的金属离子发生水解产生 H^+使得局部 pH 降低，同时，大量 H^+的积累引起体相溶液中腐蚀性阴离子(如 Cl^-)向阳极区迁移，从而诱发点蚀。

2.1.4　铁还原菌　　IRB 是一类具备将 Fe(III)还原为 Fe(II)能力的微生物，从对氧的需求角度来讲，IRB 包括严格厌氧菌和兼性厌氧菌，在流动体系氧被频繁引入的情况下，兼性厌氧菌比严格厌氧菌更有竞争优势。IRB 对腐蚀的影响既可以是促进，又可以是抑制。腐蚀促进可以通过将保护性的 Fe(III)氧化物还原为可溶性的 Fe(II)以破坏保护膜的方式实现(Little *et al*, 2002)，也可通过我们课题组所提出的促进局部腐蚀的形式实现(Chen *et al*, 2019)，还可通过与氢共存时的氢氧化理论实现(Moreira *et al*, 2014)。腐蚀抑制作用的发挥可通过兼性 IRB 的消耗溶解氧(Dubiel *et al*, 2002)、形成蓝铁矿等保护性产物层(Cote *et al*, 2015)、经由纳米线传递电子产生阴极电流(Yan *et al*, 2008)等途径实现。因此，在 IRB 的腐蚀影响机理研究中，需要特别注意菌株与环境的协同。

2.2　混合菌株

海洋环境中一种微生物的生长代谢会受到与其共同生存的其他微生物的影响，因而在深入解析单菌株对金属材料腐蚀影响的基础上，研究两种或多种微生物共同作用下的腐蚀可更接近实际环境，进而为复杂海洋环境下 MIC 的解析提供基础。相较于单菌株，混合菌株对金属材料腐蚀的影响既可以通过菌株间的协同作用实现，又可以通过拮抗作用实现。

2.2.1　菌株间的协同作用　　如果一种菌株的存在对另外菌株的生长代谢有利或不同菌株的存在对彼此的生长代谢都有利，那么这些混合菌株体系下的 MIC 将是菌株间协同作用的结果(Jin *et al*, 2019)。从对溶解氧需求的角度，好氧微生物与厌氧微生物的协同作用可表现在好氧微生物代谢消耗溶解氧创造贫氧条件，为厌氧微生物的生存生长代谢提供便利，进而使其发挥腐蚀活性，典型例子如本研究组所报道的空气饱和海水中好氧微生物假交替单胞菌与厌氧微生物脱硫弧菌共同作用下 Q235 碳钢的局部腐蚀加速(Wu *et al*, 2016)；好氧微生物与产氧微生物的协同作用可表现在好氧微生物代谢产生的二氧化碳可作为产氧微生物的原材料进而促进产氧微生物的生长代谢，使产氧微生物的腐蚀活性发挥，如本研究组前期报道的空气饱和海水培养基中好氧微生物假交替单胞菌与产氧微生物聚球藻共同作用下 Q235 碳钢的腐蚀失重加速(Tan *et al*, 2018)(图 4)。从元素循环的角度，当代谢过程使得某一元素价态升高的微生物与具备使同一元素价态降低代谢特征的微生物共存时，会实现对同一元素的循环利用，保障不同微生物腐蚀活性的发挥，典型例子如 SRB 与 SOB、IOB 与 IRB 的协同。

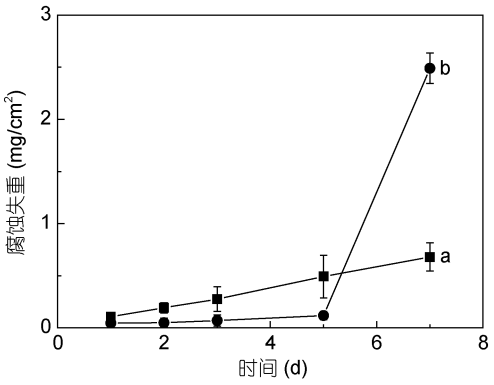


图 4　Q235 碳钢在不同体系中腐蚀失重随时间的变化曲线
Fig.4　Time dependent weight loss of Q235 carbon steel in different systems
注：a：单纯聚球藻体系；b：聚球藻与假交替单胞菌混合体系

2.2.2　菌株间的拮抗作用　　如果一种菌株的存在抑制了另外菌株的生长代谢，那么菌株间通过拮抗作用对金属材料的腐蚀起作用。拮抗作用的实现方式既可以是对相同营养物质的竞争，如介质中硫酸盐与硝酸盐并存时，SRB 与 NRB 对有机碳的竞争所产生的对腐蚀的影响；又可以是代谢产物的生长抑制，如当短芽孢杆菌与脱硫芽孢弯曲菌共存时，前者所分泌的短杆菌肽 S 抗生素可抑制后者的生长，进而使腐蚀速率降低 20 余倍(Zuo *et al*, 2004)。值得注意的是，混合菌株间的拮抗作用并不一定导致金属材料的腐蚀抑制，这取决于不同菌株腐蚀活性的差异和不同菌株生长代谢的受影响程度。

2.3　复杂微生物群落

海洋环境中金属材料的 MIC 是多种微生物共同作用的结果，研究复杂微生物群落作用下金属材料的腐蚀机理更具实际应用价值。但遗憾的是，在实验室条件下难以构筑与实海环境相近的复杂微生物群落，因而复杂微生物群落作用下的金属材料腐蚀研究滞后。目前，在实验室条件下开展的海洋复杂微生物群

落对腐蚀的影响研究工作，一般通过比较灭菌海水和天然海水中金属材料的腐蚀差异来实现(吴进怡等, 2010)。由于对天然海水的供应要求，海洋复杂微生物群落作用下的金属材料腐蚀研究主要集中于临海的研究单位，这就大大削弱了研究力量。加之，海洋环境微生物群落具有海域、季节等的依赖性，再现性比较差，进一步增加了这方面的研究难度。值得庆幸的是，随着现代分子生物学技术的进步，基因组学、蛋白组学、转录组学、代谢组学等手段正逐步被利用到复杂微生物群落的腐蚀影响研究中，使得微生物群落在物种多样性解析、功能预测等方面有了质的提高，实现了更加科学与全面的剖析复杂微生物群落与腐蚀的相关性(Zhang *et al*, 2019a, 2019b)。由于目前有关海洋环境复杂微生物群落对腐蚀影响的报道还比较少，难以提取出群落结构组成、功能等对金属材料腐蚀的调控规律，调控机制的解析则更需等待。

3 微生物腐蚀的材料性质依赖性

与其他腐蚀形式相似，材料性质对海洋环境 MIC 具有重要影响。在相同的微生物体系中，材料性质的差异可导致腐蚀过程与机制的不同。金属材料的性质受两方面影响，一是基体化学成分与结构，二是表面处理特性，以下将从这两个方面概述海洋环境 MIC 的材料性质依赖性。

3.1 基体化学成分与结构

出于对性能与成本的综合考虑，多种金属材料被应用于海洋工程装备与设施的构筑中，如碳钢、低合金钢、不锈钢、铜合金等。这些金属材料不可避免的遭受 MIC 的威胁，目前已有文献按材料种类对 MIC 进行了综述，突出了典型金属材料的 MIC 特性，如天然海水中不锈钢等钝性金属材料的腐蚀电位正移现象等(田丰等, 2018)。但是目前在相同的微生物体系中，研究不同种类金属材料腐蚀的文献并不多，根据这些文献可以总结出一些基本规律。首先，相同微生物体系下不同种类金属材料的 MIC 促进效应差异大，一般可形成致密保护性钝化膜的金属材料具有更好的抗 MIC 能力。如 Javed 等(2017)在相同的条件下研究了 SRB 对十种金属材料腐蚀的影响，发现碳钢和铜镍合金的腐蚀速率显著被提高，不锈钢、Inconel 合金、钛的腐蚀基本不受影响(图 5)。其次，相同微生物体系下不同种类金属材料的 MIC 机理差别大，从生物能量的角度这与材料主元素的氧化还原电位密切相关。如顾停月等从生物能量的角度分析得出铁氧化与硫酸根还原的耦合在热力学上是可行的、而铜氧化与硫酸根还原的耦合在热力学上是不可行的，这预示胞外电子传递机制在 SRB 作用下的碳钢腐蚀中可行、而这种机制不适用于 SRB 作用下的铜腐蚀，进一步的实验也验证了 SRB 对碳钢的腐蚀促进为胞外电子传递机制、而其对铜的腐蚀促进为代谢产物机制(Dou *et al*, 2018)。第三，相同微生物体系下同类金属材料合金元素的差异可引起 MIC 行为的差异，但这种差异随合金元素与微生物种类的变化而不同。如杨柯、徐大可等围绕含铜不锈钢做了大量工作，发现合金元素铜的添加可使得铜绿假单胞菌作用下 2205 双相不锈钢的腐蚀被抑制(Liu *et al*, 2018b)，但可加速硫酸盐还原菌作用下 316L 不锈钢的腐蚀，且这种腐蚀加速作用可因低含量合金元素镧和铈的加入而减弱(Liu *et al*, 2018a)。第四，相同微生物体系下同类或同种金属材料微观结构的差异可引起 MIC 敏感性的差异。如不锈钢的焊接接头是 MIC 的敏感部位，Sreekumari 等(2001)发现在假单胞菌作用下 304L 不锈钢的焊缝区由于相较于基体金属具有更高的单位面积晶界量、而微生物倾向于在晶界处附着导致焊缝区的 MIC 更严重。

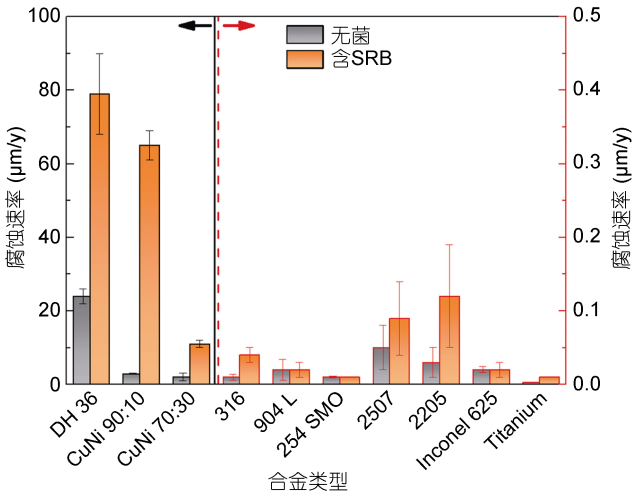


图 5 不同金属在无菌与含 SRB 的 MB 介质中浸泡 90 天后的腐蚀速率(Javed *et al*, 2017)

Fig.5 Corrosion rate of different metals under abiotic and SRB-containing MB media after 90 days of immersion (Javed *et al*, 2017)

3.2 表面处理特性

基于金属材料的 MIC 敏感性，为了保障其安全使用，表面处理常被用于其防护，因而表面处理特性的重要性不言而喻。与其他的腐蚀形式相比，MIC 的生物膜特性赋予其某些独特的表面处理方式，这些处

理方式按防护作用机制可划分两类：一类是经由表面化学活性起作用，另一类是经由表面物理活性起作用。前者主要通过在表面修饰或固载杀菌剂，通过杀菌剂对微生物的杀灭作用抑制 MIC，杀菌剂的种类与数量成为影响 MIC 的重要因素。为了提高杀菌剂的靶向杀菌效率，智能释放防护涂层是非常重要的发展方向。我们研究组前期基于 SRB 的代谢特性，在铝表面构筑了具有硫离子响应的金属-多酚超分子膜层，硫离子浓度高于 10mmol/L 时可刺激膜层中分子阀门的打开实现对负载的三氯生杀菌剂的可控释放，从而抑制腐蚀(Cai *et al*, 2020)。后者主要通过改变表面的润湿性、弹性模量等物理特性来抑制微生物的附着，进而抑制 MIC。这类表面的典型代表为溶胶-凝胶膜层和超滑膜层，水化层和类流体特性是这两类表面实现 MIC 防护的根本。针对超滑表面，我们的研究结果表明其在静态和动态条件下均可抑制 SRB 的附着进而抑制腐蚀，且润滑油的类型对 SRB 附着影响微弱(Wang *et al*, 2016)。

4　结语

尽管人们已对 MIC 机理进行了大量研究，并取得了一些重要进展。但微生物种类繁多且具有强的环境适应灵活性、海洋环境的宏观时空差异性与局部潜在特殊性(如浒苔绿潮的暴发)、金属材料的多样性与微观结构复杂性使得海洋环境 MIC 非常复杂，MIC 机理研究依然任重道远。在后续研究中，一方面可强化实验室研究与实际海洋环境的关联性，实现最大可能地揭示近实海环境下的 MIC 机制；另一方面可建立一涵盖微生物信息、环境特征、金属材料特性的 MIC 数据库，充分发挥大数据与人工智能的优势，为 MIC 的预测与控制提供基础。

参　考　文　献

田　丰, 白秀琴, 贺小燕等, 2018. 海洋环境下金属材料微生物腐蚀研究进展. 表面技术, 47(8): 182—196

吴进怡, 柴　柯, 肖伟龙等, 2010. 25 钢在海水中的微生物单因素腐蚀. 金属学报, 46(6): 755—760

吴佳佳, 王　鹏, 张　盾, 2018. 海洋环境低水位加速腐蚀研究进展. 装备环境工程, 15(10): 27—32

侯保荣, 张　盾, 王　鹏, 2016. 海洋腐蚀防护的现状与未来. 中国科学院院刊, 31(12): 1326—1331

Agrawal A, Park H S, Nathoo S *et al*, 2012. Toluene depletion in produced oil contributes to souring control in a field subjected to nitrate injection. Environmental Science & Technology, 46(2): 1285—1292

Cai H Y, Wang P, Chen X T *et al*, 2020. Sulfide ions-induced release of biocides from a metal-phenolic supramolecular film fabricated on aluminum for inhibition of microbially influenced corrosion. Corrosion Science, 167: 108534

Chen S Q, Zhang D, 2019. Corrosion behavior of Q235 carbon steel in air-saturated seawater containing *Thalassospira* sp. Corrosion Science, 148: 71—82

Cote C, Rosas O, Basséguy R, 2015. *Geobacter sulfurreducens*: an iron reducing bacterium that can protect carbon steel against corrosion?. Corrosion Science, 94: 104—113

Dinh H T, Kuever J, Mussmann M *et al*, 2004. Iron corrosion by novel anaerobic microorganisms. Nature, 427(6977): 829—832

Dou W W, Jia R, Jin P *et al*, 2018. Investigation of the mechanism and characteristics of copper corrosion by sulfate reducing bacteria. Corrosion Science, 144: 237—248

Dou W W, Liu J L, Cai W Z *et al*, 2019. Electrochemical investigation of increased carbon steel corrosion via extracellular electron transfer by a sulfate reducing bacterium under carbon source starvation. Corrosion Science, 150: 258—267

Dubiel M, Hsu C H, Chien C C *et al*, 2002. Microbial iron respiration can protect steel from corrosion. Applied and Environmental Microbiology, 68(3): 1440—1445

Gu T Y, Jia R, Unsal T *et al*, 2019. Toward a better understanding of microbiologically influenced corrosion caused by sulfate reducing bacteria. Journal of Materials Science & Technology, 35(4): 631—636

Hou B R, Li X G, Ma X M *et al*, 2017. The cost of corrosion in China. npj Materials Degradation, 1: 4

Javed M A, Neil W C, McAdam G *et al*, 2017. Effect of sulphate-reducing bacteria on the microbiologically influenced corrosion of ten different metals using constant test conditions. International Biodeterioration & Biodegradation, 125: 73—85

Jia R, Yang D Q, Xu D K *et al*, 2018. Carbon steel biocorrosion at 80°C by a thermophilic sulfate reducing archaeon biofilm provides evidence for its utilization of elemental iron as electron donor through extracellular electron transfer. Corrosion Science, 145: 47—54

Jia R, Yang D P, Xu J *et al*, 2017. Microbiologically influenced corrosion of C1018 carbon steel by nitrate reducing *Pseudomonas aeruginosa* biofilm under organic carbon starvation. Corrosion Science, 127: 1—9

Jin Y T, Li Z, Zhou E Z *et al*, 2019. Sharing riboflavin as an electron shuttle enhances the corrosivity of a mixed consortium of Shewanella oneidensis and Bacillus licheniformis against 316L stainless steel. Electrochimica Acta, 316: 93—104

Li Y C, Xu D K, Chen C F *et al*, 2018. Anaerobic microbiologically influenced corrosion mechanisms interpreted using bioenergetics and bioelectrochemistry: a review. Journal of Materials Science & Technology, 34(10): 1713—1718

Little B, Ray R, 2002. A perspective on corrosion inhibition by biofilms. Corrosion, 58(5): 424—428

Liu J L, Jia R, Zhou E Z *et al*, 2018b. Antimicrobial Cu-bearing 2205 duplex stainless steel against MIC by nitrate reducing *Pseudomonas aeruginosa* biofilm. International Biodeterioration & Biodegradation, 132: 132—138

Liu H W, Xu D K, Yang K *et al*, 2018a. Corrosion of antibacterial Cu-bearing 316L stainless steels in the presence of sulfate reducing bacteria. Corrosion Science, 132: 46—55

Melchers R E, Jeffrey R J, 2013. Accelerated low water corrosion of steel piling in harbours. Corrosion Engineering, Science and Technology, 48(7): 496—505

Moreira R, Schütz M K, Libert M *et al*, 2014. Influence of hydrogen-oxidizing bacteria on the corrosion of low carbon steel: Local electrochemical investigations. Bioelectrochemistry, 97: 69—75

Schwermer C U, Lavik G, Abed R M M *et al*, 2008. Impact of nitrate on the structure and function of bacterial biofilm communities in pipelines used for injection of seawater into oil fields. Applied & Environmental Microbiology, 74(9): 2841—2851

Sreekumari K R, Nandakumar K, Kikuchi Y, 2001. Bacterial attachment to stainless steel welds: Significance of substratum microstructure. Biofouling, 17(4): 303—316

Tan F Q, Wu J J, Zhang D *et al*, 2018. Corrosion of Q235 carbon steel influenced by the introduction of aerogenic and aerobic bacteria. Materials and Corrosion, 69(9): 1196—1204

Wan Y, Zhang D, Liu H Q *et al*, 2010. Influence of sulphate-reducing bacteria on environmental parameters and marine corrosion behavior of Q235 steel in aerobic conditions. Electrochimica Acta, 55(5): 1528—1534

Wang P, Zhang D, Lu Z *et al*, 2016. Fabrication of slippery lubricant-infused porous surface for inhibition of microbially influenced corrosion. ACS Applied Materials & Interfaces, 8(2): 1120—1127

Wu J J, Zhang D, Wang P *et al*, 2016. The influence of *Desulfovibrio* sp. and *Pseudoalteromonas* sp. on the corrosion of Q235 carbon steel in natural seawater. Corrosion Science, 112: 552—562

Xu D K, Gu T Y, 2014. Carbon source starvation triggered more aggressive corrosion against carbon steel by the *Desulfovibrio vulgaris* biofilm. International Biodeterioration & Biodegradation, 91: 74—81

Xu D K, Li Y C, Song F M *et al*, 2013. Laboratory investigation of microbiologically influenced corrosion of C1018 carbon steel by nitrate reducing bacterium *Bacillus licheniformis*. Corrosion Science, 77: 385—390

Yan B Z, Wrenn B A, Basak S *et al*, 2008. Microbial reduction of Fe (III) in hematite nanoparticles by *Geobacter sulfurreducens*. Environmental Science & Technology, 42(17): 6526—6531

Zhang Y M, Ma Y, Duan J Z *et al*, 2019a. Analysis of marine microbial communities colonizing various metallic materials and rust layers. Biofouling, 35(4): 429—442

Zhang Y M, Ma Y, Zhang R Y *et al*, 2019b. Metagenomic resolution of functional diversity in copper surface-associated marine biofilms. Frontiers in Microbiology, 10: 2863

Zuo R J, Wood T K, 2004. Inhibiting mild steel corrosion from sulfate-reducing and iron-oxidizing bacteria using gramicidin-S-producing biofilms. Applied Microbiology and Biotechnology, 65(6): 747—753

RESEARCH PROGRESS ON THE MECHANISMS OF MICROBIOLOGICALLY INFLUENCED CORROSION IN MARINE ENVIRONMENT

ZHANG Dun[1, 2], WU Jia-Jia[1, 2]

(1. *Institute of Oceanology*, *Chinise Academy of Sciences*, *Qingdao* 266071, *China*; 2. *Center for Ocean Mega-Science*, *Chinise Academy of Sciences*, *Qingdao* 266071, *China*)

Abstract Microbilogically influenced corrosion (MIC) is a very substantial corrosion pattern in marine environment, and it is a joint consequence of microorganism, environment, and material factors. In this paper, we reviewed the research progress on MIC mechanisms from the aspects of marine environment, bacterial strains, and material characteristics. The impact rules and function mechanisms of dissolved oxygen concentration and nutrient level were focused in the view of marine environment dependence of MIC. For the dependence of MIC on bacterial strains, the corrosion impact mechanisms of typical pure strains were introduced, and then corrosion synergistic and antagonism among different strains in mixed cultures were analyzed. The effect of microbial communities with complex structures was described. In addition, dependence of MIC on material characteristics was discussed from two aspects: substrates and surfaces. To our understanding, the former is related to chemical compositions and structures of substrates, while the latter refers to the mechanisms of the features and functions of typical surfaces inhibiting MIC.

Key words marine corrosion; microbiologically influenced corrosion; environment; bacterial strain; material characteristic