



海洋环境下腐蚀微生物研究进展

李晓红^{1#}, 尉鸿飞^{1#}, 陈青¹, 李光¹, 段继周^{2*}

1 枣庄学院生命科学学院, 山东 枣庄 277160

2 中国科学院海洋研究所 环境腐蚀与生物污损重点实验室, 山东 青岛 266071

李晓红, 尉鸿飞, 陈青, 李光, 段继周. 海洋环境下腐蚀微生物研究进展[J]. 微生物学报, 2023, 63(3): 932-945.

LI Xiaohong, WEI Hongfei, CHEN Qing, LI Guang, DUAN Jizhou. Advances on the microorganisms causing corrosion in the marine environment[J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2023, 63(3): 932-945.

摘要: 海洋环境的复杂多变性使海洋腐蚀成为一个日益严重的全球性问题。海洋腐蚀在造成巨大经济损失的同时, 还带来了严重的环境污染以及人员安全问题, 使其成为海洋经济发展中必须要解决的关键问题。据统计海洋环境中 20%的腐蚀由微生物引起, 腐蚀微生物(microbiologically influenced corrosion, MIC)以生物膜的形式存在于金属表面, 其主要包括细菌、古菌、真菌及藻类等。基于对以往研究的综述, 本文总结了这 4 类海洋微生物的研究进展, 阐述了海洋腐蚀环境中腐蚀微生物的种类、群落组成影响因素及其作用机理等内容; 同时, 文中概述了微生物对金属材料促进腐蚀或抑制腐蚀的影响因素及其作用机制, 并归纳了当前海洋环境中微生物腐蚀的防治方法; 最后, 本研究对海洋环境下微生物腐蚀研究及防治的发展趋势进行了论述, 以期对腐蚀机制的研究与防腐工作的实施提供参考。

关键词: 腐蚀微生物; 微生物腐蚀; 促进腐蚀; 抑制腐蚀; 腐蚀机理

资助项目: 自然资源部海洋生态环境科学与技术重点实验室基金(MEEST-2020-9); 枣庄市科学技术发展计划(2020NS10); 枣庄学院博士基金(科研启动经费)(2018BS046); 国家自然科学基金(42076044)

This work was supported by the Ministry of Natural Resources Key Laboratory of Eco-Environmental Science and Technology, China (MEEST-2020-9), the Zaozhuang City Science and Technology Development Plan Project (2020NS10), the Doctoral Fund of Zaozhuang University (2018BS046), and the National Natural Science Foundation of China (42076044).

[#]These authors contributed equally to this work.

*Corresponding author. Tel/Fax: +86-532-82898851, E-mail: duanjz@qdio.ac.cn

Received: 2022-07-18; Accepted: 2022-09-28; Published online: 2022-10-11

Advances on the microorganisms causing corrosion in the marine environment

LI Xiaohong^{1#}, WEI Hongfei^{1#}, CHEN Qing¹, LI Guang¹, DUAN Jizhou^{2*}

1 College of Life Sciences, Zaozhuang University, Zaozhuang 277160, Shandong, China

2 Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Biofouling, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, Shandong, China

Abstract: The complexity and variability of marine environment make marine corrosion an increasingly serious global problem. Marine corrosion not only causes huge economic losses also brings serious environmental pollution and personnel safety problems, becoming a key problem that must be solved for marine economic development. According to statistics, 20% of corrosion in the marine environment is caused by microorganisms, which exist on metal surfaces in the form of biofilm, mainly including bacteria, archaea, fungi, and algae. This paper reviewed the research progress in the four types of marine microorganisms, involving the species, community structure influencing factors, and functioning mechanisms. Furthermore, we elucidated the influencing factors and summarized the mechanisms of the microorganisms to promote or inhibit corrosion of metal materials and introduced the prevention and control methods of microbial corrosion in the marine environment. Finally, we discussed the trend of research and prevention on microbial corrosion in marine environment, aiming to provide reference for the study of corrosion mechanism and the implementation of corrosion prevention work.

Keywords: corrosion-causing microorganisms; microbiologically influenced corrosion (MIC); corrosion promoting; corrosion inhibition; corrosion mechanism

海洋环境腐蚀是指金属材料在海洋环境中服役发生腐蚀而使性能破坏失效的过程。海洋环境具有复杂多变性。在这种环境中,海水本身是一种强的腐蚀介质。从物理空间上看,可将海洋在垂直方向上分为海洋大气区、浪花飞溅区、潮差区、海水全浸区和海泥区。此外,海洋环境的复杂性还体现在特殊海洋环境的存在,比如高污染浓度的河口滨海地区、海洋微表层干湿交替区等。海洋腐蚀是一个日益严重的全球性问题,它不仅造成了巨大的经济损失,还带来了严重的人员安全以及环境污染问题,使其成为经济发展中必须要解决的关键问题。据统计,全球每年腐

蚀成本约为4万亿美元^[1],中国每年腐蚀成本约为21 728亿元,占2014年国内生产总值(gross domestic product, GDP)的3.34%^[2]。其中,我国的海洋腐蚀损失约占腐蚀总损失的三分之一^[3]。此外,海洋腐蚀严重威胁人类的自身安全及生存环境,由腐蚀问题导致的钻井平台及排水暗渠等设施的坍塌爆炸事故造成多人遇难,同时造成原油大量泄漏,严重危害人类的生存环境^[4]。

海水中的含盐量、溶解氧、温度、波浪、流速和海生物等因素影响腐蚀。海洋环境腐蚀的显著特征在于电化学腐蚀行为与环境物理化学因子之间的相互作用,而在海洋环境当中生物因素对

腐蚀也起到很重要的作用,其中又以微生物的电活性腐蚀为显著特征。据统计海洋环境中 20%的腐蚀由微生物引起^[5]。微生物腐蚀(microbiologically influenced corrosion, MIC)一般是指由微生物及其代谢产物的活动直接或间接促进金属腐蚀的现象。MIC 往往是通过形成微坑对材料产生破坏,这种破坏具有局部性,而且难以预测^[6]。MIC 是解决海洋腐蚀问题上必须要克服的难关。

1 腐蚀微生物的分类

微生物通过直接或间接的机制,以生物膜的形式附着在材料表面上,生物膜在金属表面上的附着和定殖是 MIC 发生的先决条件,生物膜可以改变金属/环境界面的物理和化学条件,然后诱发或加速金属的腐蚀^[7-8]。生物膜内由多种微生物及其代谢产物组成,与腐蚀相关的微生物种类很多,包括细菌、真菌、古菌及藻类。到目前为止,大多数研究都集中在细菌对金属的腐蚀上。其中,因硫酸盐广泛分布于缺氧环境中,致使硫酸盐还原菌(sulfate reducing bacteria, SRB)对腐蚀的影响最大^[9]。但是,在极端环境中(如温度可以轻易达到 70 °C或更高),古菌就变得很重要^[10];在温暖潮湿的气候条件下(如东南亚),真菌成为微生物腐蚀的一个重要因素^[11]。

1.1 细菌

细菌为金属腐蚀生物膜内微生物的主要组成成分,其通过改变金属的电化学性能和金属表面状态,对腐蚀速度产生影响,并且造成最为严重的腐蚀^[12-13]。到目前为止,大多数研究都集中在细菌领域^[14-17]。生物膜中的细菌群落组成始终处于一种动态的变化过程之中,细菌种类及数量的变化会导致微生物的腐蚀行为及腐蚀机理不同^[18],研究生物膜内细菌的群落组成是研究 MIC 机理及腐蚀防治的基础。随着微生物学和

分子生物学科学技术水平的提高,腐蚀环境中微生物群落组成的研究手段也发生了很大的变化。从通过宏观的培养计数方法来确定微生物的种类及数量^[19],发展到通过对微生物群落中脱氧核糖核酸(deoxyribo nucleic acid, DNA)的分子进行分析确定^[20],近几年又发展到通过大规模测序来识别微生物群落组成^[21-22],极大地丰富了腐蚀环境中微生物的群落组成类群。按照微生物的功能进行分类,通常与腐蚀直接相关的细菌种类有 SRB、铁氧化细菌(Fe oxidizing bacteria, FOB)、硫氧化细菌(sulfur oxidizing bacteria, SOB)、硝酸盐还原菌(nitrate reducing bacteria, NRB)和产甲烷菌(*Methanogenus*)等。其中,SRB 为一类能把硫代硫酸盐、硫酸盐等硫氧化物及硫元素还原成硫化物的典型厌氧腐蚀性细菌。在 MIC 中具有重要角色,约一半的 MIC 都与其有关^[23-24]。20 世纪 70 年代以来,SRB 一直被认为是引起 MIC 的唯一原因^[25],为此 SRB 作为 MIC 研究中重要的腐蚀菌而得到了广泛的研究^[26]。

按照微生物的分类单位进行分类,较为常见的有变形菌门(*Proteobacteria*)、厚壁菌门(*Firmicutes*)和拟杆菌门(*Bacteroidetes*),也可以检测到软壁菌门(*Tenericutes*)、放线菌门(*Actinobacteria*)、绿弯菌门(*Chloroflexi*)、热袍菌门(*Thermotogae*)、酸杆菌门(*Acidobacteria*)、浮霉菌门(*Planctomycetes*)、螺旋菌门(*Spirochaetae*)和硝化螺旋菌门(*Nitrospirae*)等细菌种类^[21]。此外,根据微生物对氧气的需求,生物膜形成过程中的微生物又可以分为好氧菌、兼性厌氧菌和厌氧菌,它们的组成及丰度均随细胞膜的形成过程呈规律性变化。金属材料在海水中浸泡初期腐蚀产物中的细菌以好氧菌为主,随着浸泡时间的延长大量兼性厌氧菌开始出现,最后厌氧菌也大量出现并逐渐成为优势菌。因此,金属腐蚀环境中

的细菌群落组成会因样品处理时间的不同而呈现出明显的差异性(表 1)。从表 1 中可以看出, 全浸海水 1 个月以内的钢铁试片的优势菌均为好氧菌, 而挂片时间超过 6 个月的钢铁锈层中的优势菌落均为厌氧菌。但研究发现, 即使在一段时间内生物膜内优势菌的呼吸类型一致, 其优势菌群的组成也在不断地发生变化。如 Lee 等^[27]发现钢试片全浸于海水 0–9 h 后, 生物膜的优势菌为假单胞菌属(*Pseudomonas*)、不动杆菌属(*Acinetobacter*)和交替单胞菌属(*Alteromonas*)。然而 24–36 h 的生物膜内的优势菌发生了明显的改变, 为 *Loktanella*、甲基杆菌属(*Methylobacterium*)和远洋杆菌属(*Pelagibacter*)。Li 等^[21]对实海沉

浸 8 年和 6 个月的碳钢锈层样品进行了分析, 结果表明脱硫弧菌属(*Desulfovibrio*)、脱硫杆菌属(*Desulfobacter*)和脱硫肠状菌属(*Desulfotomaculum*)为 8 年钢的优势属, 三者占总属数的 45.87%。虽然脱硫弧菌属(*Desulfovibrio*)和脱硫杆菌属(*Desulfobacter*)为 6 个月钢的优势属, 但仅占总属数的 10.1%, 浸泡 6 个月样品的细菌多样性明显高于浸泡 8 年的样品。除了处理样品的时间外, 生物膜内的细菌群落组成也与环境因素及金属种类等密切相关(表 1)。Li 等^[21]的研究发现, 由于温度等环境因素的不同, 采集于三亚的钢铁锈层样品明显高于采集于厦门的钢铁锈层细菌多样性^[21]。全浸海水 44 个月后的铜,

表 1 腐蚀环境中细菌属水平的多样性

Table 1 Bacterial diversity at genus level in corrosive environments

Metal type	Processing time	Sample source	Method	Dominant genus	References
Carbon steel	24 h	Georgetown, S.C. (33°20'N, 79°11'W)	ARDRA	<i>Roseobacter</i> , <i>Alteromonas</i>	[29]
Carbon steel	72 h	Georgetown, S.C. (33°20'N, 79°11'W)	ARDRA	<i>Roseobacter</i> , <i>Cyanobacteria</i>	[29]
Steel	0–9 h	Sacheon harbor (37°53'N, 128°49'E)	T-RFLP	<i>Pseudomonas</i> , <i>Acinetobacter</i> , <i>Alteromonas</i>	[27]
Steel	24–36 h	Sacheon harbor (37°53'N, 128°49'E)	T-RFLP	<i>Loktanella</i> , <i>Methylobacterium</i> , <i>Pelagibacter</i>	[27]
Carbon steel	1 month	Cherbourg Harbour	16S rRNA genes	<i>Oceanospirillum</i> , <i>Vibrio</i> , <i>Marinobacter</i> , <i>Arcobacter</i>	[30]
Carbon steel	8 month	Cherbourg Harbour	16S rRNA genes	<i>Desulfovibrio</i> , <i>Desulforhopalus</i>	[30]
Steel	24 month	Gulf of Mexico	Illumina MiSeq sequencing	<i>Desulfovibrio</i> , <i>Pelobacter</i>	[31]
Carbon steel	96 month	Hongtang Bay and Gulang	Illumina MiSeq sequencing	<i>Desulfovibrio</i> , <i>Desulfobacter</i> , <i>Desulfotomaculum</i>	[21]
Carbon steel	6 month	Hongtang Bay	Illumina MiSeq sequencing	<i>Desulfovibrio</i> , <i>Desulfobacter</i>	[21]
Copper	44 month	Hongtang Bay	Metagenomic sequencing	<i>Woeseia</i> sp.	[28]
Copper alloy	30 month	Hongtang Bay	Illumina MiSeq sequencing	<i>Lactobacillus</i> , <i>Helicobacter</i> , <i>Pseudomonas</i> , <i>Oceanicella</i>	[22]
Aluminum alloy	30 month	Hongtang Bay	Illumina MiSeq sequencing	<i>Bacillus</i> , <i>Ruegeria</i> , <i>Candidatus</i> , <i>Arthromitus</i>	[22]
Carbon steel	30 month	Hongtang Bay	Illumina MiSeq sequencing	Outer rust layer (<i>Desulfotomaculum</i>); Middle rust layer (<i>Desulfonatronum</i>); Inner rust layer (<i>Desulfovibrio</i> , <i>Desulfobacter</i> , <i>Detaproteobacteria</i> , <i>Desulfotomaculum</i>)	[22]

ARDRA: rRNA gene restriction analysis; T-RFLP: Terminal restriction fragment length polymorphism.

其表面上的生物膜中含有的 *dsr* (与硫化物产生相关的关键基因)的比例低于铝生物膜和海水中的 *dsr* 含量,可抵抗有毒铜离子的兼性厌氧微生物 *Woeseia* sp.为优势菌^[28]。铜合金、铝合金和碳钢全浸于实海 30 个月后形成生物膜的优势菌群也均不相同^[22]。同时,细菌的群落结构组成与其在钢铁锈层中的具体位置具有密切的关系(表 1)。碳钢外锈层的优势属为脱硫肠状菌属(*Desulfotomaculum*);碳钢中锈层的优势属为脱硫弯曲杆菌属(*Desulfonatronum*);碳钢内锈层的优势属为脱硫弧菌属(*Desulfovibrio*)、脱硫杆菌属(*Desulfobacter*)和脱硫肠状菌属(*Desulfotomaculum*)等,这与 Li 等^[21]的研究结果相似。本课题组同时对钢铁锈层中可培养好氧菌和 SRB 的丰度进行了研究,结果表明细菌的丰度同样与海域位置和浸泡时间有关^[32],这与钢铁锈层中细菌的群落结构组成类似。

1.2 古菌

除了细菌和真菌外,古菌也是微生物群落的重要组成部分。古菌和细菌都没有膜结合的细胞器或细胞核,但是古菌因其细胞壁不具有肽聚糖,而允许一些物种在极端环境中生存,成为这些极端环境下主要的微生物。古菌在地球上的分布非常广泛,许多极端微生物都是古生菌,它们可以忍受极端条件,多分布在酸性或碱性土壤、深海、极地或严格的厌氧环境等极端环境中^[33]。古菌可分为多种不同类型,有些古菌是硫酸盐或硝酸盐还原剂,有些产甲烷菌^[34]。根据生存环境的不同,可以分为产甲烷古菌、嗜热古菌、嗜盐古菌、嗜酸古菌和氨氧化古菌^[35]。

早在 20 世纪 90 年代,油气行业就认识到古菌对金属腐蚀的影响^[10]。近些年来,人们越来越认识到,古菌的存在与钢在不同环境中的腐蚀速率增加有密切关系^[36-37]。诸多研究者通过对腐

蚀生物膜中古菌的多样性分析得知,古菌确实大量存在于腐蚀环境中,甚至超越细菌的丰富度而成为优势菌^[22,31,38]。Usher 等^[38]对西澳地区碳钢的海洋锈蚀进行了研究,结果表明腐蚀样品中存在多种细菌和古菌,优势类群为产甲烷古菌,这就表明产甲烷古菌可能是导致碳钢海洋腐蚀的重要因素。Vigneron 等^[31]对墨西哥湾海上石油设施中焊接处的生物膜样品进行古菌多样性鉴定,结果表明所有生物膜样品中的古菌群落均为由 5 种不同的产甲烷菌组成,即甲烷杆菌目(*Methanobacteriales*)、甲烷球菌目(*Methanococcales*)、甲烷微菌目(*Methanomicrobiales*)、*Methanosarcinales* 和 *Methanomassiliicoccales*。Zhang 等^[22]对全浸于实海 30 个月的 3 种不同金属(铜合金、铝合金和碳钢)生物膜中的古菌进行了分析,研究结果表明铜合金和铝合金以氨氧化古菌为主,优势属为氨氧化古菌(*ammonia-oxidizing archaeum*, AOA)、亚硝基古菌(*Candidatusnitrosopumilus*)。碳钢锈层中的古菌群落以产甲烷菌为主,外锈层的优势属为产甲烷球菌属(*Methanococcus*) (53%),中锈层的优势属为产甲烷球菌属(*Methanococcus*) (13%),内锈层的优势属为甲烷热球菌属(*Methanothermococcus*) (67%)。

近年来,有些研究者对古菌的腐蚀性能进行了检测,发现能加速金属腐蚀的古菌主要有产甲烷古菌、嗜热古菌和嗜盐古菌^[38-42]。产甲烷古菌和嗜热古菌主要是从油田和海洋环境下的锈层中分离出来,实验结果表明它们能够显著加速金属的腐蚀,推测某些产甲烷古菌对碳钢的破坏性至少与 SRB 相当^[38-40]。产甲烷菌还可以利用单质铁作为产甲烷的电子源直接造成 MIC^[43-46]。Liang 等^[40]发现 *Methanothermobacter* sp.可以同时利用酵母提取物和碳钢作为能源,加速碳钢的腐蚀。Davidova 等^[39]发现,嗜热古菌 *Thermococcales*

sp.能够在厌氧的条件下将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 同时产生腐蚀性有机脂肪酸, 从而促进碳钢的腐蚀。此外, 一种生活在高盐度环境中的嗜盐古菌 *Natronorubrum tibetense* 能以金属铁为能源进而促进 Q235 碳钢和 304 不锈钢的腐蚀^[41-42,47]。

1.3 真菌

真菌是自然界中普遍存在的真核微生物。真菌的菌丝体能释放多种分泌物, 包括酶、糖蛋白和有机螯合剂, 如草酸、柠檬酸和铁载体^[48]。它们可以在很宽的 pH 值范围内生长^[49]。同时, 它们对干燥具有极强的抵抗力, 在对细菌来说湿度太低的情况下仍能保持活性, 还能形成抗干燥的孢子^[50]。在温暖潮湿的环境中, 真菌可能是微生物腐蚀的主导因素^[7,51]。各种金属包括铜、碳钢、不锈钢和铝的 MIC 中都含有真菌^[52-53]。

真菌主要包括大型真菌、霉菌和酵母, 其中霉菌对微生物腐蚀的影响最为严重, 霉菌最容易引起铝合金等轻金属材料的腐蚀, 其对轻金属材料的腐蚀起到显著增强的作用^[11,54-55]。近年来, 有关霉菌对轻金属腐蚀行为的研究显著增多。相关研究表明, 黑曲霉能够明显促进 5083 铝合金、7075 铝合金以及 AZ31B 镁合金的腐蚀^[11,55-56], 哈茨木霉菌对 AZ31B 镁合金的点蚀也起到了明显的促进作用。真菌可以降解产生有机酸的碳氢化合物^[50], 这些有机酸既可以引起管道的腐蚀和开裂, 也可以作为其他一些腐蚀性微生物(如 SRB)的养料。真菌可能在没有灭菌的润滑剂中作为污染物带进来, 在降解润滑油中的碳氢化合物时产生的有机酸造成了碳钢的局部腐蚀和开裂^[50]。此外, 在自然环境中, 真菌生物膜可以消耗氧气, 有助于为 SRB 等厌氧微生物创造厌氧场所。同时, 真菌通过细胞壁及其分泌的胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)吸附在金属上^[49], 有些可以在金属上制造原电池, 有些可以还原三价铁和硫^[49,57]。但是, 到目

前为止, 有关真菌对金属腐蚀的研究并不充分。

1.4 藻类

近年来, 富营养化被认为是一个世界性的水生生态系统问题, 其最大的威胁是引起藻类大量繁殖^[58-59]。大量藻类附着在金属表面可引起生物污损^[60]。生物污损也是海洋系统中一个世界性的问题^[61], 仅美国海军每年就花费了大约 10 亿美元^[62]。藻类是造成生物污损的主要微生物之一^[63-64]。在腐蚀过程中, 藻类和细菌是互利共生关系。藻类产生氧气和有机基质, 可以被近距离的异养细菌利用; 反过来, 藻类也可以从这些细菌产生的化合物中获得营养, 如维生素和二氧化碳等^[65]。这些相互作用是导致海洋生物腐蚀和污损的主要原因, 造成海洋构筑物的严重损害^[62]。

随着藻类的频繁爆发生长, 藻类对金属腐蚀的危害得到了科学家的重视。近年来, 有关藻类对金属腐蚀影响的研究时有报道。研究结果表明, 藻类对金属腐蚀的作用与藻的种类密切相关。Mert 等^[66]的研究发现, *Spirulina platensis* 在 3.5% NaCl 溶液中能有效地保护碳钢的腐蚀, 降低其腐蚀速率。然而, *Chlorella vulgaris* 容易附着在 316L 不锈钢表面上, 对 316L 不锈钢的局部腐蚀起到加速作用^[67]。此外, 藻类对金属的腐蚀作用与金属的种类也有密切联系。Dong 等^[68]研究了 *Phaeodactylum tricornutum* 及 *Bacillus altitudinis* 的相互作用对碳钢的作用, 研究结果表明细菌和藻类相互作用的腐蚀速率是细菌或藻类菌株单独作用的 4 倍, 而且腐蚀的金属可能是一种促进剂, 可以刺激三角褐指藻的活性, 加剧生物污染。最后形成了腐蚀-生物污垢-加速腐蚀-恶化生物污垢的自促生物污染机制, 藻类完全没有表现出任何抑制金属腐蚀的作用。然而, Dong 等^[69]对 *Phaeodactylum tricornutum* 及 *Bacillus altitudinis* 相互作用对 304 不锈钢影响的研究结果却表明, 与只添加 *Bacillus*

altitudinis 相比, 添加了 *Phaeodactylum tricornutum* 的 304 不锈钢的腐蚀速率降低了 97.7%, 形成了一种基于天然菌藻共生的环保型不锈钢缓蚀的体系。由此可以看出, 腐蚀和防腐性能不仅取决于细菌-藻类共生体系, 而且基质金属对腐蚀和防腐性能也有显著影响。研究多种海洋微生物相互作用对不同金属产生的腐蚀差异及其作用机理, 将具有十分重要的科学意义。

2 微生物对金属材料的腐蚀作用

海洋水环境中的微生物往往以浮游状态的形式存在, 金属表面上的微生物通常附着在固体表面形成生物膜层。膜内微生物不断地生长发育, 最终导致膜内的环境因子与外界海洋的环境因子完全不同, 比如 pH、溶解氧、离子浓度、有机物含量等。在自然海洋环境中, 金属的生物腐蚀就是由生物膜影响或驱动下的一系列电化学反应所致。金属基质与生物膜直接接触, 生物膜内微生物的代谢活性控制着锈层的结构形态和金属表面的电化学反应速率^[70]。由于生物膜的复杂性, 微生物可以在腐蚀过程中发挥双重作用, 加速或抑制腐蚀。微生物通过直接或间接的作用抑制腐蚀的现象被称为微生物缓蚀作用 (microbiological influenced corrosion inhibition, MICI)。在海洋环境中, MIC/MICI 是一个随着腐蚀生物膜和腐蚀产物的形成而演化的动态过程。生物膜的加速或抑制腐蚀作用与金属表面附着的微生物群落、EPS 成分和外界环境条件等因素密切相关^[71]。

2.1 促进腐蚀

通常能够促进金属腐蚀的微生物种类有 SRB、FOB、SOB、NRB、产酸菌 (acid-producing bacteria, APB)、*Methanogenus*、产粘液菌 (slime-producing bacteria, SPB) 等。这些微生物通过改变生物膜内化学物质的组成及浓度、pH 值和

氧浓度水平等条件, 导致金属-溶液界面发生改变^[12,72]。这些变化可以改变金属的电化学行为, 引发和增强 MIC^[9]。

这些微生物在金属表面上形成生物膜的过程十分复杂, 其动态发展遵循一系列的生物定殖过程。随着时间的推移, 金属表面生物膜内的微环境从好氧到厌氧, 这可能会导致生物膜群落内部形成交互代谢稳态, 有利于腐蚀的进行^[71]。图 1 展示了生物膜发展过程^[73]: (1) 浮游细胞初始附着在金属表面, (2) 细菌细胞通过形成 EPS 不可逆地附着, (3) 形成生物膜层, (4) 稳定状态的生物膜层成熟, (5) 细菌细胞从生物膜外表面脱离。在生物膜生长的初始阶段, 微生物和 EPS 的分布很可能不均一, 这会导致金属基质上生物膜的覆盖不均匀, 某些金属基质被生物膜覆盖, 但是相邻区的金属基质暴露于周围环境中, 由于生物膜内微生物的新陈代谢导致氧浓度降低, 从而形成氧浓度差, 导致腐蚀增强, 这就是氧浓差电池理论^[74]。此外, 微生物分泌的 EPS 对金属的腐蚀作用也起到不可忽视的影响。EPS 主要由大量的生物分子组成, 具有电负性, 能够选择性螯合钢铁表面的阳离子^[75]。因此, EPS 可以作为生物膜与金属之间的电子转载体。当合适的电子受体出现时, 氧化还原反应会引起阴极的去极化, 从而加速腐蚀^[76]。Dong 等^[77]的研究结果表明, 碳钢

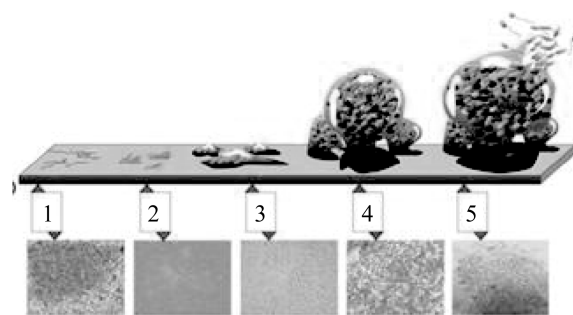


图 1 生物膜的发展阶段^[73]

Figure 1 Stages of biofilm development^[73].

表面上的 *Vibrio natriegens* 通过分泌 EPS 与金属离子络合, 进而加速 MIC。同时, 微生物腐蚀与外界环境具有紧密的关系, 外界因素导致微生物腐蚀的机理更为复杂化。如原油主要通过加强微生物影响腐蚀的作用加速金属腐蚀。在原油污染的沿海表层海水中, 一方面, 原油促进了微生物的氧气呼吸和好氧烃类降解, 同时还加速硝酸盐还原和厌氧烃类降解的过程, 导致钢铁表面形成更加不均匀的微环境。另一方面, 原油导致了原油降解菌 *Alcanivorax* 和 *Marinobacter* 为优势菌, 在微生物腐蚀中替代了 SRB, 发挥了更重要的作用^[78]。由于 MIC 与微生物种类、材料及外界环境等具有紧密的关系, 导致微生物腐蚀的机理更为复杂化, 除了氧浓差电池理论外, 还有阴极去极化理论^[79]等传统的微生物腐蚀机理。近些年, 有学者^[80-81]还提出生物催化阴极还原理论和电化学微生物腐蚀理论等最新金属微生物腐蚀机理。

2.2 抑制腐蚀

随着研究的深入, 发现许多细菌对金属的腐蚀具有抑制作用, 如 *Pseudomonas* spp.、*Serratiamarcescens*、*Shewanella algae*、*Shewanellaoneidensis*、*Pseudomonas flava*、*Bacillus* spp.等^[82-84]。*Vibrio neocaledonicus* sp.形成的抑制层和胞外聚物质可使碳钢的腐蚀速率显著降低, 为此 *Vibrio neocaledonicus* sp.被认为是强腐蚀抑制剂^[85]。此外, *Stenotrophomonas* sp.可以对铜起到保护作用。优势菌 *Stenotrophomonas* sp.在铜表面上形成生物膜的过程中倾向于释放更多的 EPS, 形成具有较强 Cu(II)络合作用的生物膜, 生物膜形成过程中 Cu(II)的还原过程会抑制氧化过程的进行, 导致腐蚀过程受到抑制, 可以有效抑制铜的腐蚀^[86]。

上文提到 EPS 可以通过选择性螯合钢表面的阳离子而导致金属的腐蚀加速, 但是 EPS 的特性会因菌种生长阶段和生长环境的不同而发生变化, 对碳钢的腐蚀速率有正向或负向的影响, 这取决于 EPS 组分的浓度、吸附能力、电荷及三维结构^[87]。即使一些腐蚀性细菌, 如 SRB, 在不同条件下产生的 EPS 对金属腐蚀的影响也不同。Dong 等^[88]的研究结果表明, 一种嗜热性 SRB 产生少量 EPS 时会抑制腐蚀, 但是产生过量的 EPS 就会导致亚铁离子螯合, 促进阳极溶解, 从而加速碳钢的腐蚀速度。此外, 微生物新陈代谢产生的生物表面活性剂可以抑制碳钢的腐蚀。Purwasena 等^[89]的研究发现, *Bacillus* sp.通过产生生物表面活性剂能够有效抑制碳钢 ST37 的腐蚀速度。同时, 细菌通过产生矿化层也能起到抑制金属腐蚀的作用。Shen 等^[90]发现 *Bacillus subtilis* 通过在铝合金表面形成生物矿化膜而有效地抑制了海水对铝合金的点蚀作用, 该矿化膜由紧密排列的三角形菱形 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 颗粒组成, 阻断了氯离子和溶解氧向合金的扩散, 抑制了腐蚀。Lou 等^[87]提出可以将 MICI 机制分为 5 类(图 2): (1) 微生物通过呼吸消耗腐蚀性物质, 如氧气, 好氧或兼性厌氧微生物可以通过好氧呼吸消耗氧气, 致使金属表面低氧或无氧区域的形成, 从而通过阻碍阴极反应来抑制腐蚀; (2) 形成 EPS 保护层, EPS 不仅能在金属表面形成缓蚀屏障, 还能减少微生物的粘附; (3) 微生物通过产生的矿化层抑制金属腐蚀, 包括磷酸矿化层、氧化铁矿化层和碳酸盐矿化层等; (4) 通过竞争性微生物抑制腐蚀, 包括硝酸盐还原细菌诱导抑制和噬菌体诱导抑制等; (5) 通过微生物分泌缓释剂抑制金属腐蚀, 包括群体感应抑制剂、生物表面活性剂和氨基酸缓蚀剂等。

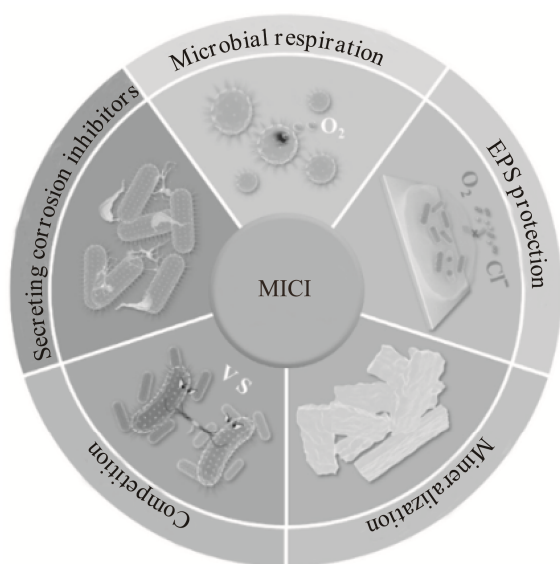


图 2 MICI 机制的分类^[87]

Figure 2 Classification of the MICI mechanisms^[87].

3 微生物腐蚀防治

目前, MIC 的常用防治方法主要有物理方法、阴极保护方法、化学方法、防护性涂层、耐腐蚀材料和微生物法等。

3.1 物理方法

主要包括曝气法、机械清除法、改变介质环境、紫外线和超声波杀菌等。需要注意的是, 短时间的曝气不能够完全杀灭腐蚀微生物, 此外游离氧在杀菌的同时也会对金属造成更为严重的点蚀。

3.2 阴极保护方法

目前, 多数的海洋设备采用保护阴极牺牲阳极的方法防腐, 此种方法可基本有效防止 SRB 的腐蚀。其优点在于安全可靠、方便取材。但是此种方法无法对防腐过程进行实时监测, 也不能自动控制, 为保障良好的防腐效果, 只能设置足够多数量的阳极。此外, 海洋环境中的 SRB 能够加速牺牲阳极自身的溶解, 导致对阴极的保护效果减弱。

3.3 化学方法

目前, 化学方法是抑制微生物对金属材料腐

蚀最常用最简便的方式^[91]。其优点在于操作简单、成本低廉, 并且防腐效果良好。缺点在于这些化学试剂的大量使用势必会对环境造成二次污染^[92]。而且长时间使用也会使微生物对这些化学物质产生抗性。一旦微生物建立了适合其生长的环境, 就很难用同一种化学试剂将其完全消灭^[93]。根据腐蚀微生物的分类及其腐蚀作用机制, 最常见的灭菌剂包括非氧化型和氧化型 2 种杀菌剂。

3.4 防护性涂层

在金属表面涂上疏水涂层或抗菌涂层, 可以减少腐蚀微生物的附着。同时, 具有一定的杀菌防护作用。这可以通过往涂层里添加溶出型或缓释型的杀菌剂提高其杀菌作用。此外, 新型纳米防污涂层的开发, 某些纳米银类等无机抗菌剂使得涂层均有显著抗菌性, 能够有效地减少金属材料的腐蚀。

3.5 其他方法

除了上述几种方法外, 还有微生物法和耐蚀材料方法等。其中, 微生物法的防治机制是利用生物竞争原理, 通过竞争作用使无害甚至对金属具有保护作用的微生物替代促进金属腐蚀的微生物。其优点为绿色环保、成本低、安全, 但是由于微生物腐蚀的复杂性, 将实验室理论运用到实践中仍然难以实现, 微生物防治法将是金属防腐的难点和热点之一。此外, 由于各种材料的耐腐蚀性程度不同, 从材料的选择上可以优先使用抗菌腐蚀性强的材料, 如含银、铜等金属元素成分的金属材料。

尽管上述方法在一定程度上都能减少微生物对金属材料的腐蚀, 但是单个使用效果有限, 多种方法协同作用可达到更好的杀菌效果。如(1)为了增强传统杀菌剂的杀菌效果, 研制了能够分散生物膜的杀菌剂增效剂; (2) 外电场与杀菌剂协同作用, 能够破坏生物膜、防止腐蚀和生物污

染; (3) 引入导电聚合物, 利用其导电特性防止腐蚀和生物污损等^[94]。

4 研究展望

海洋微生物腐蚀过程为一个涉及到微生物学、金属材料、海洋环境科学等多个领域的交叉学科, 海洋微生物种类繁多及海洋工况环境的复杂性, 导致 MIC 机理的研究仍然存在诸多的疑问。(1) 从研究对象上, 在培养海洋微生物时, 选取适当的培养基组成成分, 对培养条件和培养过程也进行优化, 确保能够培养出更多不同种类的腐蚀微生物, 为其腐蚀机理的研究奠定基础; (2) 从研究条件上, 实验室的外界条件及微生物种类都应尽量模拟海洋环境以期能够更加贴近实际腐蚀情况; (3) 从研究方法上, 采用多种不同的研究手段, 从多种角度研究 MIC 的腐蚀机理。如从细胞和分子水平上, 通过观察关键基因的差异表达揭示 MIC 腐蚀的作用机理; 从组学的角度了解微生物在腐蚀过程中的代谢特征及其对于原位环境实时变化的响应机制。此外, 从微生物种类、影响微生物代谢过程的环境因素和生物膜结构等方面研究 MICI, 以期 MICI 能够在实践中成为一种环境友好的生物腐蚀防治新方法。

参考文献

- [1] LI XG, ZHANG DW, LIU ZY, LI Z, DU CW, DONG CF. Materials science: share corrosion data[J]. *Nature*, 2015, 527(7579): 441-442.
- [2] HOU BR, LI XG, MA XM, DU CW, ZHANG DW, ZHENG M, XU WC, LU DZ, MA FB. The cost of corrosion in China[J]. *Npj Materials Degradation*, 2017, 1: 4.
- [3] 张盾, 吴佳佳. 海洋环境微生物腐蚀机理研究进展[J]. *海洋与湖沼*, 2020, 51(4): 821-828.
ZHANG D, WU JJ. Research progress on the mechanisms of microbiologically influenced corrosion in marine environment[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2020, 51(4): 821-828 (in Chinese).
- [4] 侯保荣, 张盾, 王鹏. 海洋腐蚀防护的现状与未来[J]. *中国科学院院刊*, 2016, 31(12): 1326-1331.
HOU BR, ZHANG D, WANG P. Marine corrosion and protection: current status and prospect[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2016, 31(12): 1326-1331 (in Chinese).
- [5] LITTLE BJ, LEE JS. *Microbiologically Influenced Corrosion*[M]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [6] VOORDOUW G, MENON P, PINNOCK T, SHARMA M, SHEN Y, VENTURELLI A, VOORDOUW J, SEXTON A. Use of homogeneously-sized carbon steel ball bearings to study microbially-influenced corrosion in oil field samples[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2016, 7: 351.
- [7] JIA R, UNSAL T, XU DK, LEKBACH Y, GU TY. Microbiologically influenced corrosion and current mitigation strategies: a state of the art review[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2019, 137: 42-58.
- [8] BEECH IB, SUNNER JA, HIRAOKA K. Microbe-surface interactions in biofouling and biocorrosion processes[J]. *International Microbiology: the Official Journal of the Spanish Society for Microbiology*, 2005, 8(3): 157-168.
- [9] LV MY, DU M. A review: microbiologically influenced corrosion and the effect of cathodic polarization on typical bacteria[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2018, 17(3): 431-446.
- [10] STETTER KO, HUBER R, BLÖCHL E, KURR M, EDEN RD, FIELDER M, CASH H, VANCE I. Hyperthermophilic Aarchaea are thriving in deep north Sea and Alaskan oil reservoirs[J]. *Nature*, 1993, 365(6448): 743-745.
- [11] QU Q, WANG L, LI L, HE Y, YANG M, DING ZT. Effect of the fungus, *Aspergillus niger*, on the corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy in artificial seawater[J]. *Corrosion Science*, 2015, 98: 249-259.
- [12] VASTRA M, SALVIN P, ROOS C. MIC of carbon steel in Amazonian environment: electrochemical, biological and surface analyses[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2016, 112: 98-107.
- [13] GIORGI-PÉREZ AM, ARBOLEDA-ORDOÑEZ AM, VILLAMIZAR-SUÁREZ W, CARDEÑOSA-MENDOZA M, JAIMES-PRADA R, RINCÓN-OROZCO B, NIÑO-GÓMEZ ME. Biofilm formation and its effects

- on microbiologically influenced corrosion of carbon steel in oilfield injection water via electrochemical techniques and scanning electron microscopy[J]. *Bioelectrochemistry*, 2021, 141: 107868.
- [14] CHEN SQ, WANG P, ZHANG D. Corrosion behavior of copper under biofilm of sulfate-reducing bacteria[J]. *Corrosion Science*, 2014, 87: 407-415.
- [15] YUAN SJ, LIANG B, ZHAO Y, PEHKONEN SO. Surface chemistry and corrosion behaviour of 304 stainless steel in simulated seawater containing inorganic sulphide and sulphate-reducing bacteria[J]. *Corrosion Science*, 2013, 74: 353-366.
- [16] SHENG XX, TING YP, PEHKONEN SO. The influence of sulphate-reducing bacteria biofilm on the corrosion of stainless steel AISI 316[J]. *Corrosion Science*, 2007, 49(5): 2159-2176.
- [17] COTE C, ROSAS O, BASSEGUY R. *Geobacter sulfurreducens*: an iron reducing bacterium that can protect carbon steel against corrosion[J]. *Corrosion Science*, 2015, 94: 104-113.
- [18] 吴进怡, 柴柯, 肖伟龙, 杨雨辉, 韩恩厚. 25 钢在海水中的微生物单因素腐蚀[J]. *金属学报*, 2010, 46(6): 755-760.
- WU JY, CHAI K, XIAO WL, YANG YH, HAN EH. The single effect of microbe on the corrosion behaviors of 25 steel in seawater[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2010, 46(6): 755-760 (in Chinese).
- [19] HARDY JA. The enumeration, isolation and characterization of sulphate-reducing bacteria from north sea waters[J]. *Journal of Applied Bacteriology*, 1981, 51(3): 505-516.
- [20] PRICE CM. Fluorescence *in situ* hybridization[J]. *Blood Reviews*, 1993, 7(2): 127-134.
- [21] LI XH, DUAN JZ, XIAO H, LI YQ, LIU HX, GUAN F, ZHAI XF. Analysis of bacterial community composition of corroded steel immersed in Sanya and Xiamen seawaters in China via method of illumina MiSeq sequencing[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2017, 8: 1737.
- [22] ZHANG YM, MA Y, DUAN JZ, LI XH, WANG J, HOU BR. Analysis of marine microbial communities colonizing various metallic materials and rust layers[J]. *Biofouling*, 2019, 35(4): 429-442.
- [23] MARCIALES A, PERALTA Y, HAILE T, CROSBY T, WOŁODKO J. Mechanistic microbiologically influenced corrosion modeling—a review[J]. *Corrosion Science*, 2019, 146: 99-111.
- [24] DOU WW, XU DK, GU TY. Biocorrosion caused by microbial biofilms is ubiquitous around us[J]. *Microbial Biotechnology*, 2021, 14(3): 803-805.
- [25] MILLER JDA, TILLER AK. Microbial Corrosion of Buried and Immersed Metal[M]. *Microbial Aspects of Metallurgy*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1971: 61-106.
- [26] LI HB, ZHOU EZ, REN YB, ZHANG DW, XU DK, YANG CG, FENG H, JIANG ZH, LI XG, GU TY, YANG K. Investigation of microbiologically influenced corrosion of high nitrogen nickel-free stainless steel by *Pseudomonas aeruginosa*[J]. *Corrosion Science*, 2016, 111: 811-821.
- [27] LEE JW, NAM JH, KIM YH, LEE KH, LEE DH. Bacterial communities in the initial stage of marine biofilm formation on artificial surfaces[J]. *Journal of Microbiology*: Seoul, Korea, 2008, 46(2): 174-182.
- [28] ZHANG YM, MA Y, ZHANG RY, ZHANG BB, ZHAI XF, LI WQ, XU LT, JIANG QT, DUAN JZ, HOU BR. Metagenomic resolution of functional diversity in copper surface-associated marine biofilms[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2019, 10: 2863.
- [29] DANG H, LOVELL CR. Bacterial primary colonization and early succession on surfaces in marine waters as determined by amplified rRNA gene restriction analysis and sequence analysis of 16S rRNA genes[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2000, 66(2): 467-475.
- [30] BERMONT-BOUIS D, JANVIER M, GRIMONT PAD, DUPONT I, VALLAEYS T. Both sulfate-reducing bacteria and *Enterobacteriaceae* take part in marine biocorrosion of carbon steel[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2007, 102(1): 161-168.
- [31] VIGNERON A, ALSOP EB, CHAMBERS B, LOMANS BP, HEAD IM, TSEMETZIS N. Complementary microorganisms in highly corrosive biofilms from an offshore oil production facility[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2016, 82(8): 2545-2554.
- [32] LI XH, XIAO H, ZHANG WJ, LI YQ, TANG XX, DUAN JZ, YANG ZB, WANG J, GUAN F, DING GQ. Analysis of cultivable aerobic bacterial community composition and screening for facultative sulfate-reducing bacteria in marine corrosive steel[J]. *Journal of Oceanology and Limnology*, 2019, 37(2): 600-614.
- [33] WOESE CR, KANDLER O, WHEELIS ML. Towards a natural system of organisms: proposal for the domains archaea, bacteria, and eucarya[J]. *Proceedings of the*

- National Academy of Sciences of the United States of America, 1990, 87(12): 4576-4579.
- [34] THAUER RK, KASTER AK, SEEDORF H, BUCKEL W, HEDDERICH R. Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2008, 6(8): 579-591.
- [35] LEININGER S, URICH T, SCHLOTTER M, SCHWARK L, QI J, NICOL GW, PROSSER JI, SCHUSTER SC, SCHLEPER C. Archaea predominate among ammonia-oxidizing prokaryotes in soils[J]. *Nature*, 2006, 442(7104): 806-809.
- [36] PARK HS, CHATTERJEE I, DONG XL, WANG SH, SENSEN CW, CAFFREY SM, JACK TR, BOIVIN J, VOORDOUW G. Effect of sodium bisulfite injection on the microbial community composition in a brackish-water-transporting pipeline[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2011, 77(19): 6908-6917.
- [37] LARSEN J, RASMUSSEN K, PEDERSEN H, SØRENSEN K, LUNDGAARD T, SKOVHUS T. Consortia of mic bacteria and archaea causing pitting corrosion in top side oil production facilities[J]. In *Corrosion*, 2010. OnePetro.
- [38] USHER KM, KAKSONEN AH, MACLEOD ID. Marine rust tubercles harbour iron corroding archaea and sulphate reducing bacteria[J]. *Corrosion Science*, 2014, 83: 189-197.
- [39] DAVIDOVA IA, DUNCAN KE, PEREZ-IBARRA BM, SUFLITA JM. Involvement of thermophilic archaea in the biocorrosion of oil pipelines[J]. *Environmental Microbiology*, 2012, 14(7): 1762-1771.
- [40] LIANG RX, GRIZZLE RS, DUNCAN KE, MCINERNEY MJ, SUFLITA JM. Roles of thermophilic thiosulfate-reducing bacteria and methanogenic archaea in the biocorrosion of oil pipelines[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2014, 5: 89.
- [41] QIAN HC, ZHANG DW, LOU YT, LI ZY, XU DK, DU CW, LI XG. Laboratory investigation of microbiologically influenced corrosion of Q235 carbon steel by halophilic archaea *Natronorubrum tibetense*[J]. *Corrosion Science*, 2018, 145: 151-161.
- [42] QIAN HC, ZHANG JT, CUI TY, FAN L, CHEN XD, LIU WL, CHANG WW, DU CW, ZHANG DW. Influence of NaCl concentration on microbiologically influenced corrosion of carbon steel by halophilic archaeon *Natronorubrum tibetense*[J]. *Bioelectrochemistry*, 2021, 140: 107746.
- [43] DANIELS L, BELAY N, RAJAGOPAL BS, WEIMER PJ. Bacterial methanogenesis and growth from CO₂ with elemental iron as the sole source of electrons[J]. *Science*, 1987, 237(4814): 509-511.
- [44] DINH HT, KUEVER J, MUBMANN M, HASSEL AW, STRATMANN M, WIDDEL F. Iron corrosion by novel anaerobic microorganisms[J]. *Nature*, 2004, 427(6977): 829-832.
- [45] KATO S. Microbial extracellular electron transfer and its relevance to iron corrosion[J]. *Microbial Biotechnology*, 2016, 9(2): 141-148.
- [46] MORI K, TSURUMARU H, HARAYAMA S. Iron corrosion activity of anaerobic hydrogen-consuming microorganisms isolated from oil facilities[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2010, 110(4): 426-430.
- [47] QIAN HC, MA LW, ZHANG DW, LI ZY, HUANG LY, LOU YT, DU CW. Microbiologically influenced corrosion of 304 stainless steel by halophilic archaea *Natronorubrum tibetense*[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 46: 12-20.
- [48] LEAKE J, JOHNSON D, DONNELLY D, MUCKLE G, BODDY L, READ D. Networks of power and influence: the role of mycorrhizal mycelium in controlling plant communities and agroecosystem functioning[J]. *Canadian Journal of Botany*, 2004, 82(8): 1016-1045.
- [49] das BK, ROY A, KOSCHORRECK M, MANDAL SM, WENDT-POTTHOFF K, BHATTACHARYA J. Occurrence and role of algae and fungi in acid mine drainage environment with special reference to metals and sulfate immobilization[J]. *Water Research*, 2009, 43(4): 883-894.
- [50] LITTLE B, STAEHLE R, DAVIS R. Fungal influenced corrosion of post-tensioned cables[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2001, 47(2): 71-77.
- [51] 李雪鸣, 胡玉婷, 易盼, 白子恒, 肖葵, 董超芳, 卢琳, 李晓刚, 魏丹. 热带雨林环境中典型霉菌对 PCB-HASL 腐蚀行为的影响[J]. *表面技术*, 2018, 47(9): 126-132.
- LI XM, HU YT, YI P, BAI ZH, XIAO K, DONG CF, LU L, LI XG, WEI D. Effect of typical molds on PCB-HASL corrosion behaviors in tropical rainforest environment[J]. *Surface Technology*, 2018, 47(9): 126-132 (in Chinese).
- [52] COJOCARU A, PRIOTEASA P, SZATMARI I, RADU E, UDREA O, VIŞAN T. EIS study on biocorrosion of some steels and copper in czapek dox medium

- containing *Aspergillus niger* fungus[J]. *RevistaDe Chimie*, 2016, 67: 1264-1270.
- [53] LUGAUSKAS A, BIKULČIUS G, BUČINSKIENĖ D, SELSKIENĖ A, PAKŠTAS V, BINKAUSKIENĖ E. Long-time corrosion of metals (steel and aluminium) and profiles of fungi on their surface in outdoor environments in Lithuania[J]. *Chemija*, 2016, 27(3):135-142.
- [54] DAI XY, WANG H, JU LK, CHENG G, CONG HB, NEWBY BMZ. Corrosion of aluminum alloy 2024 caused by *Aspergillus niger*[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2016, 115: 1-10.
- [55] WANG JL, LI CJ, ZHANG XX, ASIF M, ZHANG TS, HOU BS, LI YY, XIA W, WANG HT, LIU HF. Corrosion behavior of *Aspergillus niger* on 7075 aluminum alloy and the inhibition effect of zinc pyrithione biocide[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(8): G39-G46.
- [56] ZHANG TS, WANG JL, ZHANG GA, LIU HF. The corrosion promoting mechanism of *Aspergillus niger* on 5083 aluminum alloy and inhibition performance of miconazole nitrate[J]. *Corrosion Science*, 2020, 176: 108930.
- [57] OTTOW JC, von KLOPOTEK A. Enzymatic reduction of iron oxide by fungi[J]. *Applied Microbiology*, 1969, 18(1): 41-43.
- [58] LIU HW, XU DK, DAO AQ, ZHANG GA, LV YL, LIU HF. Study of corrosion behavior and mechanism of carbon steel in the presence of *Chlorella vulgaris*[J]. *Corrosion Science*, 2015, 101: 84-93.
- [59] RAJA R, HEMAISWARYA S, KUMAR NA, SRIDHAR S, RENGASAMY R. A perspective on the biotechnological potential of microalgae[J]. *Critical Reviews in Microbiology*, 2008, 34(2): 77-88.
- [60] POULSEN N, KRÖGER N, HARRINGTON MJ, BRUNNER E, PAASCH S, BUHMANN MT. Isolation and biochemical characterization of underwater adhesives from diatoms[J]. *Biofouling*, 2014, 30(4): 513-523.
- [61] VIDELA HA. Microbially induced corrosion: an updated overview[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2001, 48(1/2/3/4): 176-201.
- [62] CALLOW ME, CALLOW JE. Marine biofouling: a sticky problem[J]. *Biologist: London, England*, 2002, 49(1): 10-14.
- [63] de MUYNCK W, RAMIREZ AM, de BELIE N, VERSTRAETE W. Evaluation of strategies to prevent algal fouling on white architectural and cellular concrete[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2009, 63(6): 679-689.
- [64] YOUNGBLOOD JP, ANDRUZZI L, OBER CK, HEXEMER A, KRAMER EJ, CALLOW JA, FINLAY JA, CALLOW ME. Coatings based on side-chain ether-linked poly(ethylene glycol) and fluorocarbon polymers for the control of marine biofouling[J]. *Biofouling*, 2003, 19(sup1): 91-98.
- [65] MIESZKIN S, CALLOW ME, CALLOW JA. Interactions between microbial biofilms and marine fouling algae: a mini review[J]. *Biofouling*, 2013, 29(9): 1097-1113.
- [66] MERT BD, MERT ME, KARDAŞ G, YAZICI B. The role of *Spirulina platensis* on corrosion behavior of carbon steel[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 130(1/2): 697-701.
- [67] LIU HW, SHARMA M, WANG JL, CHENG YF, LIU HF. Microbiologically influenced corrosion of 316L stainless steel in the presence of *Chlorella vulgaris*[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, 129: 209-216.
- [68] DONG YQ, SONG GL, ZHENG DJ. Naturally effective inhibition of microbial corrosion by bacterium-alga symbiosis on 304 stainless steel[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 356: 131823.
- [69] DONG YQ, SONG GL, ZHANG JW, GAO YH, WANG ZM, ZHENG DJ. Biocorrosion induced by red-tide alga-bacterium symbiosis and the biofouling induced by dissolved iron for carbon steel in marine environment[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 128: 107-117.
- [70] JAVED MA, STODDART PR, WADE SA. Corrosion of carbon steel by sulphate reducing bacteria: initial attachment and the role of ferrous ions[J]. *Corrosion Science*, 2015, 93: 48-57.
- [71] MA Y, ZHANG YM, ZHANG RY, GUAN F, HOU BR, DUAN JZ. Microbiologically influenced corrosion of marine steels within the interaction between steel and biofilms: a brief view[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2020, 104(2): 515-525.
- [72] LITTLE B, WAGNER P, MANSFELD F. Microbiologically influenced corrosion of metals and alloys[J]. *International Materials Reviews*, 1991, 36(1): 253-272.
- [73] CHITRA S, ANAND B, BALASUBRAMANIAN V. A review on microbial mediated corrosion on mild steel by inactivating the extracellular polysaccharide secreted by aerobic/anaerobic microorganism[J]. *Chemical Science Reviewand Letters*, 2014, 3: 56-62.

- [74] HAMILTON WA. Microbially influenced corrosion as a model system for the study of metal microbe interactions: a unifying electron transfer hypothesis[J]. Biofouling, 2003, 19(1): 65-76.
- [75] FLEMMING HC. The perfect slime[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011, 86(2): 251-259.
- [76] BEECH IB, SUNNER J. Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metals[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2004, 15(3): 181-186.
- [77] 董耀华, 贺中意, 郭娜, 刘涛, 董丽华. 海洋微生物在船舶用结构钢表面附着成膜过程及其腐蚀研究[J]. 海洋学研究, 2015, 33(1): 39-44.
DONG YH, HE ZY, GUO N, LIU T, DONG LH. The formation process of biofilm of marine microorganism and the influence on the corrosion of the ship structural steel[J]. Journal of Marine Sciences, 2015, 33(1): 39-44 (in Chinese).
- [78] ZHANG YM, ZHAI XF, GUAN F, DONG XC, SUN JW, ZHANG RY, DUAN JZ, ZHANG BB, HOU BR. Microbiologically influenced corrosion of steel in coastal surface seawater contaminated by crude oil[J]. Npj Materials Degradation, 2022, 6: 35.
- [79] GU TY. New understandings of biocorrosion mechanisms and their classifications[J]. Journal of Microbial & Biochemical Technology, 2012, 4: 1-4.
- [80] LI YC, XU DK, CHEN CF, LI XG, JIA R, ZHANG DW, SAND W, WANG FH, GU TY. Anaerobic microbiologically influenced corrosion mechanisms interpreted using bioenergetics and bioelectrochemistry: a review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(10): 1713-1718.
- [81] ZHANG PY, XU DK, LI YC, YANG K, GU TY. Electron mediators accelerate the microbiologically influenced corrosion of 304 stainless steel by the *Desulfovibrio vulgaris* biofilm[J]. Bioelectrochemistry, 2015, 101: 14-21.
- [82] PEDERSEN A, HERMANSSON M. Inhibition of metal corrosion by bacteria[J]. Biofouling, 1991, 3(1): 1-11.
- [83] NAGIUB A, MANSFELD F. Evaluation of microbiologically influenced corrosion inhibition (MICI) with EIS and ENA[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(13/14): 2319-2333.
- [84] GUNASEKARAN G, CHONGDAR S, GAONKAR SN, KUMAR P. Influence of bacteria on film formation inhibiting corrosion[J]. Corrosion Science, 2004, 46(8): 1953-1967.
- [85] MORADI M, SONG ZL, TAO X. Introducing a novel bacterium, *Vibrio neocaledonicus* sp., with the highest corrosion inhibition efficiency[J]. Electrochemistry Communications, 2015, 51: 64-68.
- [86] ZHAI XF, CAO W, ZHANG YM, JU P, CHEN JN, DUAN JZ, SUN CJ. Study on the bacterial communities of the biofilms on titanium, aluminum, and copper alloys at 5 772 m undersea in Yap trench[J]. Frontiers in Microbiology, 2022, 13: 831984.
- [87] LOU YT, CHANG WW, CUI TY, WANG JK, QIAN HC, MA LW, HAO XP, ZHANG DW. Microbiologically influenced corrosion inhibition mechanisms in corrosion protection: a review[J]. Bioelectrochemistry, 2021, 141: 107883.
- [88] DONG ZH, LIU T, LIU HF. Influence of EPS isolated from thermophilic sulphate-reducing bacteria on carbon steel corrosion[J]. Biofouling, 2011, 27(5): 487-495.
- [89] PURWASENA IA, ASTUTI DI, ARDINI FAUZIYYAH N, PUTRI DAS, SUGAI Y. Inhibition of microbial influenced corrosion on carbon steel ST37 using biosurfactant produced by *Bacillus* sp.[J]. Materials Research Express, 2019, 6(11): 115405.
- [90] SHEN YY, DONG YH, YANG Y, LI QH, ZHU HL, ZHANG WT, DONG LH, YIN YS. Study of pitting corrosion inhibition effect on aluminum alloy in seawater by biomineralized film[J]. Bioelectrochemistry, 2020, 132: 107408.
- [91] XU D, JIA R, LI Y, GU T. Advances in the treatment of problematic industrial biofilms[J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2017, 33(5): 97.
- [92] XU D, WEN J, GU T, RAAD I. Biocide cocktail consisting of glutaraldehyde, ethylene diamine disuccinate (EDDS), and methanol for the mitigation of souring and biocorrosion[J]. Corrosion, 2012, 68(11): 994-1002.
- [93] LIU HF, XU LM, ZHENG JS, LIU J. New bactericide for biocide-resistant sulfate-reducing bacteria[J]. Materials Performance, 2000, 39(4): 52-55.
- [94] LI YF, NING CY. Latest research progress of marine microbiological corrosion and bio-fouling, and new approaches of marine anti-corrosion and anti-fouling[J]. Bioactive Materials, 2019, 4: 189-195.