

微生物腐蚀中生物膜的生成、作用与演变

吕美英, 李振欣, 杜敏, 肖方锬, 陈旭超

(中国海洋大学 化学化工学院 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: 自然界中, 微生物常常附着在材料表面形成生物膜, 影响金属表面的电化学反应, 从而诱发微生物腐蚀。生物膜与微生物腐蚀的发生密切相关, 其结构组成、成膜过程对金属的腐蚀反应类型与速率有着很大的影响。由于微生物活动的复杂性以及缺乏生物膜与金属界面之间交互作用的深刻认识, 微生物腐蚀的发生和发展机制尚不清晰。基于此, 从生物膜的角度阐述了金属微生物腐蚀的作用机制。介绍了易引起材料腐蚀的常见菌种, 如硫酸盐还原菌、硫氧化菌、铁氧化菌、硝酸盐还原菌及其他腐蚀菌, 并对它们的腐蚀机理进行了概述。综合论述了生物膜的特征、生成步骤, 以及它是如何随时间和外部环境进行动态演变的。着重讨论了影响生物膜生成和发展的因素, 包括材料因素以及环境因素, 如温度、溶解氧、pH 值、 Cl^- 、 Fe^{2+} 、水体流速、营养介质、磁场。最后, 针对外界影响因素的复杂性, 阐述了生物膜研究过程中存在的问题, 同时对模拟生物环境过程中合理设计实验方案的重要性进行了展望。

关键词: 微生物腐蚀; 腐蚀微生物; 生物膜; 演变; 材料因素; 环境因素

中图分类号: TG172.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)11-0059-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.11.006

Formation, Function and Evolution of Biofilm in Microbiologically Influenced Corrosion

LYU Mei-ying, LI Zhen-xin, DU Min, XIAO Fang-kun, CHEN Xu-chao

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

ABSTRACT: In nature, microorganisms often adhere to the material surface to form biofilms, which affects the electrochemical process of the metal surface, thereby inducing microbiologically influenced corrosion. Biofilm is closely related to the occurrence of microbiologically influenced corrosion, and its structural composition and formation process have a great influence on the type and rate of corrosion reaction of metals. Due to the complexity of microbial activities and the lack of in-depth understanding of the interaction between biofilm and metal interface, the mechanism of microbiologically influenced corrosion is still unclear. Based on this, the mechanism of microbiologically influenced corrosion was discussed from the perspective of biofilm. The common bacteria that cause corrosion of materials, such as sulfate-reducing bacteria, sulfide-oxidising bacteria, iron-oxidizing bacteria, nitrate-reducing bacteria and other corrosive bacteria, were introduced, and

收稿日期: 2019-07-22; 修订日期: 2019-10-22

Received: 2019-07-22; Revised: 2019-10-22

基金项目: 国家自然科学基金 (51871204)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51871204)

作者简介: 吕美英 (1993—), 女, 博士研究生, 主要研究方向为海洋防腐与防污技术。

Biography: LYU Mei-ying (1993—), Female, Doctoral candidate, Research focus: marine antisepsis and antifouling technology.

通讯作者: 杜敏 (1969—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护技术。邮箱: ssdm99@ouc.edu.cn

Corresponding author: DU Min (1969—), Female, Doctor, Professor, Research focus: marine corrosion and protection technology. E-mail: ssdm99@ouc.edu.cn

their corrosion mechanisms were summarized. The characteristics, formation steps and dynamic evolution with time and external environment of the biofilm were comprehensively discussed. The factors affecting the formation and development of biofilms were emphatically discussed, including material factor and environmental factors, such as temperature, dissolved oxygen, pH, Cl^- , Fe^{2+} , flow velocity, nutrient media and magnetic field. Finally, considering the complexity of external factors, the problems in the process of biofilm research were expounded, and the importance of rational design of experimental schemes in the process of simulating biological environment was prospected.

KEY WORDS: microbiologically influenced corrosion; corrosive microorganisms; biofilm; evolution; material factor; environmental factors

微生物腐蚀 (Microbiologically influenced corrosion, 简称 MIC) 是指由于微生物自身生命活动或通过其代谢产物与金属相互作用, 影响腐蚀反应的阴极过程或阳极过程, 从而影响腐蚀速率和类型的现象。人们对微生物腐蚀的研究已有近百年的历史, 19 世纪 90 年代初, Garrett^[1]初次报道了有关微生物腐蚀的研究。MIC 普遍存在于各种自然环境和工业环境, 如土壤、工业用水和循环冷却水系统、海水淡化设施、油田水系统和航空燃料系统等, 是引起设备和基础设施失效的一个主要原因。由 MIC 带来的危害, 已愈来愈受到世界各国的关注。据统计, MIC 占总腐蚀损失的 20% 以上, 全世界每年因 MIC 形成的经济损失高达 300~500 亿美元, 而且往往会和其他腐蚀过程, 如应力腐蚀、缝隙腐蚀等, 产生协同作用, 造成巨大的安全隐患^[2]。研究表明, 固着在生物膜内的微生物比浮游微生物对材料腐蚀起到更重要的作用^[3], 生物膜的形成是 MIC 发生的关键步骤。然而, 在实际环境中, 生物膜的生长往往受到多种因素的影响, 使得生物膜及其内部环境非常复杂, 对于生物膜的研究十分困难。本文阐述了生物膜的生成、演变及其对腐蚀过程的影响, 讨论了影响生物膜生成和发展的因素, 以期对 MIC 的进一步研究有所帮助。

1 常见腐蚀微生物

自然界中, 微生物种类繁多、种群复杂, 与 MIC 相关的微生物主要包括细菌、古菌、真菌和藻类。其中腐蚀性最强的微生物是细菌, 主要涉及硫、铁、氮、碳等元素的循环, 包括硫酸盐还原菌、硫氧化菌、铁氧化菌、硝酸盐还原菌等。这些细菌通常共存于金属材料表面形成生物膜, 改变生物膜/金属界面的物理化学性质, 导致局部腐蚀的发生, 而这种膜下腐蚀也是引起 MIC 的主要形式^[4-6]。

1.1 硫酸盐还原菌

硫酸盐还原菌 (Sulfate-reducing bacteria, 简称 SRB) 是诱发 MIC 的主要细菌, 几乎可以引起所有金属材料及合金的腐蚀^[7-9]。在厌氧环境中, SRB 通过将硫酸盐还原成 S^{2-} 或 H_2S , 获得能量, 从而导致金属腐蚀加速^[10]。SRB 是严格的厌氧菌, 虽然一些

SRB 具有一定的耐氧能力, 甚至可以暴露在氧气中相当长的时间, 但在有氧条件下, 它们只能存活而不能进行生长繁殖^[3]。

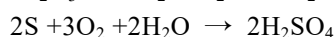
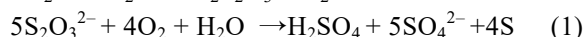
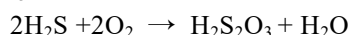
目前已提出多种理论来解释 SRB 诱导的腐蚀机制, 主要包括阴极去极化机理、浓差电池机理、代谢产物机理^[11-14]等。关于 SRB 代谢产生的 H_2S 对金属腐蚀的影响, 有学者提出了不同的看法。Gu^[15]认为, 从外界引入的 H_2S 由于质子的释放 ($\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HS}^- + \text{H}^+$, $\text{HS}^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$), 会导致溶液的酸化加速腐蚀, 而 SRB 代谢产生的 H_2S ($\text{HS}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S}$), 其需要的两个质子最初来源于乳酸氧化和溶液, 因此 SRB 代谢并不会直接导致溶液的酸化。Jia 等人^[16]通过研究 H_2S 在 SRB 诱导腐蚀过程中的作用, 发现随着 H_2S 浓度的降低, 溶液中 SRB 细胞数量增多, 碳钢腐蚀加速。而较高的 H_2S 浓度对细胞具有毒化作用, 抑制了细菌生长。这也证实了 H_2S 的生成并不是 SRB 诱导金属腐蚀的主要因素。近年来, 随着生物电化学的发展, “生物阴极硫酸盐还原理论” (Biocatalytic cathodic sulfate reduction, BCSR)^[17-19]被提及, 研究人员认为微生物通过具有腐蚀能力的生物膜捕获金属溶解释放的电子, 在细胞内进行硫酸盐还原, 从而获得生命所需能量。Venzlaff 等人^[20]研究发现, SRB 通过具有导电能力的硫化亚铁和细胞蛋白 (如细胞色素 c), 捕获金属溶解释放的电子, 在细胞内进行硫酸盐还原, 如果 SRB 失活, 电流会明显下降, 这一结果证实了 BCSR 理论。BCSR 理论从细菌自身的能量交换着手, 分析其腐蚀金属的过程, 为微生物腐蚀研究提供了新的思路。

尽管 SRB 的腐蚀机制已取得较大的研究进展, 但对生物膜与金属基体界面的生物电化学过程仍缺乏清晰的认识, 腐蚀过程复杂且涉及多个生物及物理化学参数, 因此并没有一个单一的机制可以用来解释 SRB 对不同材料所造成的腐蚀。在 MIC 研究中, 除了关注腐蚀过程中金属/溶液界面及代谢产物的改变, 细菌生物膜的研究在 MIC 研究中仍具有重要意义。

1.2 硫氧化菌

硫氧化菌 (Sulfide-oxidising bacteria, 简称 SOB) 是最主要的好氧产酸菌之一, 通过将 S 和 S^{2-} 氧化成

H_2SO_3 或 H_2SO_4 (式 1), 获得能量^[21], 从而加速腐蚀。



由于硫酸化菌的生长会导致溶液 pH 显著下降, 所以被广泛应用于生物浸矿和脱硫工业中。Dong 等人^[22]研究发现, SOB 生物膜下分泌的硫酸和 H_2S 会破坏 S32654 超奥氏体不锈钢的钝化膜, 导致严重的点蚀发生。

1.3 铁氧化菌

铁氧化菌 (Iron-oxidizing bacteria, 简称 IOB) 是地球铁元素循环的重要推动者, 是一类可以将二价 Fe^{2+} 氧化成三价 Fe^{3+} ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$), 以获取维持微生物代谢活动所需能量的细菌。根据生理需氧情况, 可将 IOB 分为好氧 IOB 和厌氧/缺氧 IOB^[23]。而在自然条件下, 厌氧 IOB 主要生活于海底热泉等特殊环境中, 所以 IOB 主要以嗜中性好氧为主。

IOB 通过铁的氧化来获取能量, 加速金属的腐蚀^[24], 同时导致原本可溶的亚铁化合物转变为难溶的三价铁化合物 (如氢氧化铁), 并沉积下来。大量的沉积物和细菌会形成结瘤, 堵塞管道, 甚至促进局部腐蚀的发生^[25-26]。Starosvetsky 等人^[27]研究了 IOB 对不锈钢的腐蚀行为, 发现不锈钢的耐腐蚀性随浸泡时间的延长而明显下降, 同时不锈钢表面被一层致密的沉积层 (铁氧化物) 所覆盖, 他们认为 IOB 对不锈钢的腐蚀是由于缝隙腐蚀机制而引起的。Emerson 等人^[28]发现 IOB 以 O_2 作为最终电子受体, 加速了 Fe^{2+} 的氧化, 其氧化速率远高于普通的化学氧化, 这意味着 IOB 的存在并没有改变金属腐蚀反应的类型, 而是通过加速电子转移来促进腐蚀。

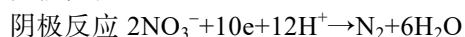
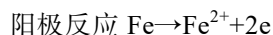
IOB 对金属的腐蚀行为并非一直表现为加速腐蚀, 当生物膜以及腐蚀产物膜形成致密保护层时, 会对金属基底起到一定的保护作用。Lv 等人^[29]研究发现, 在含有 IOB 的体系中, 碳钢腐蚀速率先减小后增大。分析认为, 初期 IOB 形成的生物膜比较致密, 可以对试样起到保护作用, 但后期生物膜的局部脱落促进了溶液介质中腐蚀性离子对试样的侵蚀。

1.4 硝酸盐还原菌

硝酸盐还原菌 (Nitrate-reducing bacteria, 简称 NRB) 是一类可以产生硝酸还原酶, 使硝酸盐在酶作用下还原为亚硝酸盐或直接生成 N_2 或 NH_4^+ 的细菌^[30-31]。在油气工业中, 有时会将 NRB 作为生物抑制剂, 通过加入硝酸盐促进 NRB 生长, 从而抑制 SRB 生长^[32]。

Xu 等人^[33]研究了 NRB (*Bacillus licheniformis*) 对 C1018 碳钢腐蚀行为的影响。他们发现, 在含有 NRB 体系中浸泡 7 天后, 金属试样的腐蚀坑深度高达 $14.5 \mu\text{m}$, 比 SRB 诱导的腐蚀更加严重, 这引起了研究人员的极大关注。Wan 等人^[34]研究了土壤环境中

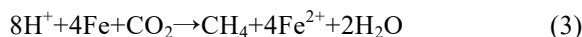
NRB (*Bacillus cereus*) 对 X80 钢的腐蚀行为, 并提出了“生物阴极硝酸盐还原理论” (biocatalytic cathodic nitrate reduction, BCNR)。在这一理论中, NRB 将硝酸盐或亚硝酸盐还原为 N_2 和 NH_4^+ , 反应如下:



在生物膜和腐蚀产物膜下, NRB 从碳钢中获得电子用于硝酸盐还原, 促进了金属点蚀的发生。

1.5 其他腐蚀菌

产甲烷菌 (*Methanogens*) 是重要的环境微生物, 能将自然界中的无机物或有机物 (如乙酸) 厌氧发酵, 得到甲烷和二氧化碳, 是碳循环过程的重要组成部分^[35-36]。在厌氧环境中, 产甲烷菌从有机物或阴极氢中获得电子, 将 CO_2 还原并释放出甲烷, 反应如下:



研究发现, 产甲烷菌会优先将有机物或阴极氢作为电子供体, 只有在饥饿时才会将 Fe 作为电子供体, 从而加速其腐蚀。

产酸菌 (Acid-producing bacteria, 简称 APB) 主要是通过分泌多种有机酸和无机酸, 如亚硝酸、硝酸、亚硫酸、硫酸、乙酸等, 导致局部 pH 值降低, 加快金属溶解^[37-38]。常见的 APB 有氢氧化细菌、醋酸杆菌属等。

产粘液菌 (Slime-producing Bacteria, 简称 SPB), 又称腐生菌, 广泛存在于天然海水中, 数量繁多, 如荧光假单胞菌、巨大芽孢菌、气杆菌以及黄杆菌等。SPB 是指可大量分泌胞外聚合物 (EPS) 且增殖速度较快的一类细菌^[39]。附着在材料表面的 EPS 和细菌菌体相互融合, 导致差异电池的产生, 从而诱发局部腐蚀。

自然界中, 单一的微生物菌落群很难存在, 往往是多种微生物通过生理相互作用共同存在于生物膜内。微生物群落通过释放多种信号分子得以相互“沟通”, 形成协同或竞争代谢, 共同造成金属材料的腐蚀, 因此实际情况中往往是已知的多种机理以不同的方式在腐蚀过程中共同发生作用。对于多种微生物共同存在下的协同腐蚀研究, 有助于揭示实际环境中的 MIC 机理, 为 MIC 的防治策略提供理论支持。

2 生物膜的生成、演变及对腐蚀的影响

MIC 是生物电化学过程, 比非生物腐蚀过程更为特殊和复杂。MIC 除了具有一般的电化学腐蚀特征外, 还具有独特的“界面演变”过程: 微生物的生长、繁殖与衰亡在不断地交替进行, 其生命活动也一直参与到整个腐蚀过程中, 加速或者抑制腐蚀。而这种“界面演变”不仅反应了金属腐蚀的动力学过程, 还意味

着生物膜的持续性和多变性。

生物膜是由一种或多种微生物相互粘附,聚集形成的复杂混合物,由细菌菌体(藻类、真菌、细菌)和胞外聚合物(简称 EPS,由糖类、蛋白质、脂类、少量核酸、DNA 和一些代谢产物组成)组成,其中微生物本身大概占有微生物膜体积的 10%~25%左右,其余 75%~90%是 EPS^[40]。EPS 为膜内细胞提供了安全的生理活动场所,使其远离大型生物和杀菌剂带来的危害;另外,EPS 的存在使生物膜具有一定的黏度和强度,能够保持形态和柔韧性,不会被轻易去除。浮游微生物从水生环境附着到材料表面,形成生物膜的过程十分复杂,通常可分为以下四个阶段:第一阶段,一些溶解态的有机物和无机粒子吸附到材料表面,形成有利于微生物在材料表面吸附、生长的条件膜;第二阶段,微生物通过范德华力、静电作用以及疏水力在材料表面附着;第三阶段,附着的微生物细胞分泌 EPS,并不断进行新陈代谢、生长繁殖,形成具有三维立体结构的细菌群落,膜层逐渐成熟;第四阶段,随着生物膜厚度的增加,水体中的营养物质难以到达膜深处,细菌无法得到足够的养料,最后逐渐死亡。此时生物膜的附着力降低,在外力作用下(如水流的冲刷)易发生脱落,脱落的膜附着到其他位置再次生长,形成新的微生物膜。即使在相对稳定的外部环境中,微生物膜也存在这样的不稳定性,从而处于一个不断演变更新的过程之中。

生物膜的存在为微生物提供了一个完全不同于本体溶液的微生态环境,生物膜内的固着细胞代谢活动旺盛,细胞数量比浮游细胞高出 5~6 个数量级^[41]。据报道,生物膜内的微生物活性占 90%以上。在微生物的作用下,生物膜/金属界面的 pH 值、溶解氧、离子浓度与有机物含量等会发生明显改变,进而对金属的界面状态和腐蚀过程产生影响,主要包括以下几个方面:1)影响金属腐蚀过程的阴阳极反应;2)改变腐蚀反应的类型;3)微生物代谢过程及其代谢产物改变金属的表面性质;4)由微生物生长和繁殖产生的物理屏蔽作用,使金属表面形成局部腐蚀电池;5)创造了生物膜内部的腐蚀微环境。因此生物膜内细菌的生命活动改变了金属界面的电化学过程,最终影响腐蚀过程。反之,金属界面 pH 值、氧浓度、有机物浓度、无机物浓度等环境条件的改变,也会影响生物膜的性质和生长状态^[42]。生物膜与金属基体之间相互作用、相互影响,并且随时间、环境条件的改变,整个复杂体系处在一种动态演变过程中,了解生物膜的特征及生长机制对探究 MIC 的作用机制具有十分重要的意义

对于生物膜如何影响金属腐蚀速率,目前的研究尚存在争议,主要是微生物加速或减缓腐蚀两种^[43-45]。大部分 MIC 是局部腐蚀,但不限于一种形式,而是点蚀、缝隙腐蚀、晶间腐蚀、环境敏感断裂、垢下腐

蚀、电偶腐蚀和冲刷腐蚀等多种形式并存^[46]。同时,研究者们也报道了很多关于生物膜缓蚀的案例,认为生物膜对均匀腐蚀能够起到一定的抑制作用。Chongdar 等人^[44]指出生物膜的存在作为物质扩散屏障,抑制了金属的溶解过程。表层生物的生命活动促进了溶解氧的消耗,同时分布较均匀的 EPS 膜,阻碍了氧气的扩散,从而减缓了材料的腐蚀。但自然条件下的生物膜往往结构、成分复杂且分布不均一,在某种条件下虽然能够对均匀腐蚀起到抑制作用,但却加剧了局部腐蚀的发生。

3 不同材料及环境因素对生物膜的影响

生物膜的形成是一个高度自发的动态过程,很多因素都会影响细菌在基体表面的附着,如材料的性质及环境的温度、溶解氧、pH、Cl⁻含量、Fe²⁺浓度、水动力、营养介质、磁场等,都会使细胞的表面组成和胞外特性发生改变,从而影响生物膜的发展过程。

3.1 材料因素

研究表明,材料的成分、元素含量、组织结构均对微生物在金属表面的附着、生长和生物膜的发展有重要的影响。

铁具有活泼的化学性质,容易在溶液中与氧发生反应,形成结构疏松的氧化产物,有利于微生物的附着与繁殖,从而影响铁的腐蚀过程^[47]。而含 Cu 金属材料对细菌生长具有较好的抑制作用。这主要因为 Cu 离子具有较强的还原性,在与细菌接触时,会使细菌失去电子,氧化它们的细胞核并导致它们的细胞质流失,从而破坏细菌的细胞壁和细胞膜,导致细菌死亡^[48-49]。Nan 等人^[50-51]研究发现,在含 Cu 奥氏体不锈钢中, Cu 离子的析出对大肠杆菌的抑制效果起主导作用。析出的 Cu 离子优先与带负电荷的脂多糖结合,使外细胞膜的渗透性和功能发生改变,导致细胞内大量内容物泄漏,从而死亡。而 Chen 等人^[52]研究发现,SRB 吸附在 Cu 表面生成的生物膜和铜硫化物作为一层保护屏,降低了 Cu 对 SRB 的毒害作用,有利于 SRB 吸附。同时,SRB 的代谢活动降低了金属表面阳极区面积,加速了 Cu 的局部腐蚀过程。金属 Ti 容易失去电子,生成主要成分为 TiO、TiO₂ 的钝化膜覆盖在材料表面,从而使得 Ti 的耐蚀性提高。但也有报道指出,钛及其合金有发生 MIC 的可能^[53-54]。由于钛具有优良的生物相容性,微生物极易在其表面附着形成生物膜。Khan 等人^[55]研究发现,好氧海洋细菌 *Pseudomonas aeruginosa* 形成的生物膜会消耗氧气,使钛表面生成不稳定的 Ti₂O₃,从而导致钝化膜存在缺陷,引发点蚀。Rao 等人^[56]研究发现,SRB 存在的缺氧环境有利于 TiO₂ 钝化膜的分解,而 SRB 代

谢产生的 S^{2-} 会与钛离子形成钛硫化物, 加速钛的阳极溶解, 导致点蚀的发生。此外, 金属材料中 Ni 元素的添加有利于 SRB 的附着以及生长^[57-58]。

Su 等人^[59]对比研究了 4 种不同材料表面(玻璃、316L 不锈钢、聚氯乙烯、有机硅)的微生物附着情况。实验表明, 316L 不锈钢表面的细菌附着量大于聚氯乙烯, 玻璃表面的细菌附着量最小。而细菌在有机硅表面的附着波动较大, 时而大于或小于另外三种材料, 表明材料自身具有不确定性。他们认为 316L 不锈钢表面较大的粗糙度有利于细菌的附着, 玻璃表面虽然有较好的亲水性, 但其均匀光滑的表面形貌不利于细菌附着, 而有机硅材料表面的接触角约为 120° , 是典型的高疏水、低表面能材料, 但在制作过程中有机硅材料表面易产生气泡, 进而导致表面形貌较粗糙, 这些因素均有可能影响细菌在有机硅表面的附着量。可见, 不同材料表面的不同性质及化学组成与细菌的附着呈现一定的相关性。

3.2 温度

每种微生物都有自己适宜的生长温度, 高于或低于该温度都会改变细胞内的生物大分子物质的活性, 导致生物功能降低。Wade 等人^[60]研究了大肠杆菌在不同温度条件下对 1010 碳钢腐蚀行为的影响, 结果表明, 温度会显著影响细胞在试样表面的吸附, 在 37°C 时, 细菌附着量大概为 21°C 的 2.5 倍, 但介质中的浮游细胞数量并没有显著差异。这是由于在较高的温度下, 细菌表面聚合物脂多糖(LPSs)的含量增加, 有利于细菌的吸附^[61-62]。Zhang 等人^[63]研究了温度对海洋细菌 *Bacillus subtilis* 和 *Escherichia coli* 附着以及生物膜形成的影响。在 $4^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ 温度范围内, 随着温度的升高, *Bacillus subtilis* 和 *Escherichia coli* 细菌在玻璃和有机硅上的附着数量增多, 有利于细菌的附着及生物膜的形成。他们认为, 温度升高会增强细胞表面的疏水性, 并促进 EPS 的产生, EPS 中的一些蛋白质、多糖会与材料发生相互作用, 使细菌牢固地粘附在基底材料表面。Dong 等人^[64]通过从嗜热 SRB 中提取 EPS, 发现温度低于 50°C 时, $10\text{ mL } 3.8\text{ mg/mL}$ 的 EPS 在 $3.5\%\text{NaCl}$ 溶液中抑制了碳钢腐蚀, 但随着温度的上升, 由于 EPS 的热解吸作用, 抑制效果减弱。

目前的 MIC 研究大多以细菌为主, 但在特殊环境中, 古菌对腐蚀过程也起着重要的影响。嗜热硫酸盐古菌和 SRB 类似, 能在代谢活动中将硫酸盐还原, 从而引起金属腐蚀。有研究表明, 嗜热硫酸盐古菌大量存在于海底热泉、油藏等 80°C 左右的环境中, 会导致油井酸化^[65-67]。Jia 等人^[68]对嗜热硫酸盐古菌 *Archaeoglobus fulgidus* 进行饥饿实验后发现, *Archaeoglobus fulgidus* 可以将铁作为电子供体, 在碳源不足时加速腐蚀。

3.3 溶解氧

作为较强的去极化剂, 溶解氧的存在会形成大面积的阴极区, 加速腐蚀, 是影响金属电化学腐蚀过程的重要因素。同时, 对于微生物来讲, 溶解氧的存在能够使某些微生物的生长及活性发生改变, 进而影响生物膜内的微生物群落结构。Wang 等人^[69]通过比较不同溶解氧条件下的生物膜特性, 证实了生物膜的形态结构、活性、以及膜内微生物群落组成均会受到溶解氧的影响。Machuca 等^[70]采用 PCR-DGGE 和 DNA 测序方法对生物膜群落结构进行分析, 发现好氧条件下, 生物膜内的微生物多样性升高, 但对腐蚀的影响并没有表现出明显的相关性。Luo 等人^[71]通过模拟原水输水管网, 研究溶解氧含量对出水水质及生物膜微生物的影响, 运用 454-高通量测序方法分析了挂片生物膜的微生物多样性及丰度。结果显示, 在低溶解氧条件下 ($<1.9\text{ mg/L}$), 生物膜较为疏松, 导致管壁腐蚀加剧。随着溶解氧浓度的增大, 微生物数量增多, 生物膜的存在阻碍了氧气到管壁的运输, 从而抑制了管道的腐蚀, 出水浊度下降。但当溶解氧含量 $>5.9\text{ mg/L}$ 时, 微生物繁殖加快, 随着生物膜厚度的增加, 阻碍了营养物质向生物膜内部的传递, 生物膜开始出现老化、脱落, 从而导致水的浊度上升。溶解氧质量浓度的上升会促进微生物种群的多样性和丰度(如硝化细菌)相对增加, 但生物膜中铁细菌和 SRB 的生长均受到抑制。由此可知, 溶解氧的存在不但为电化学腐蚀提供了动力, 也很大程度地影响着微生物的生命活动。

3.4 pH 的影响

pH 值通过氢离子与细胞酶相互作用, 使酶的活性发生改变, 从而对 SRB 的生命活动与微生物腐蚀过程产生影响。Zhang 等人^[63]通过配制 pH 值分别为 7.4、7.8、8.2、8.6、9.2 的菌悬液, 研究了不同 pH 值条件下细菌的附着情况。结果显示, *Bacillus subtilis* 和 *Escherichia coli* 的附着受 pH 值影响十分显著。两种细菌在材料表面的附着随 pH 的上升而增加, 在 pH 为 8.2 时达到最大, 随后开始减少。这是因为 pH 会影响细菌膜孔蛋白孔径的大小: pH 较高时, 孔径蛋白通道会增大, 导致大量的葡萄糖和麦芽糖进入细胞, 对藻酸钠的合成有促进作用。而大量的藻酸钠有利于细菌附着以及细菌生物膜的生成。Liu 等人^[72]通过控制浸矿体系的 pH, 研究嗜酸性 SOB, 发现 pH 对细菌活性影响很大, pH=2.0 时细菌生长情况最好。pH 对不同时期 EPS 成分的影响不同, 但 pH 越低, 细菌分泌的 EPS 含量越多。

3.5 Cl^- 含量

Cl^- 浓度很大程度上影响了介质的盐度, 而盐度会影响细胞内外的渗透压平衡, 过高或过低的盐度都

不利于细菌的生长。此外, Cl^- 是一种半径小、穿透力强的活性阴离子, 会优先吸附在保护膜表面薄弱处, 生成氯化物并水解, 导致局部 pH 下降, 加速金属腐蚀。Xin 等人^[73]研究了 316L 不锈钢在含 SRB 及 Cl^- (Cl^- 质量浓度 200、150、100、30、6 g/L) 的模拟油田采出水中的腐蚀行为。结果表明, Cl^- 质量浓度为 30 g/L 时, SRB 的代谢活动最为旺盛, SRB 在试样表面形成生物膜并与 Cl^- 发生腐蚀协同作用, 促进了不锈钢表面钝化膜的破坏和溶解, 进而加速了不锈钢的腐蚀速度。而较高的 Cl^- 浓度对 SRB 的生长和代谢起抑制作用, 试样表面只有少量的细菌附着, 微生物腐蚀程度减轻。Fang 等人^[74]研究了初始 Cl^- 含量分别为 0.73、1.5、2.5、3.5 g/L 时, SRB 对镁合金的腐蚀行为。结果显示, 当 Cl^- 质量浓度小于 1.5 g/L 时, 镁合金在无菌及有菌介质中的腐蚀形貌差别不大, 试样表面仅出现微小的点蚀坑; 随着 Cl^- 浓度的增加, 腐蚀速率增大, 试样表面的点蚀坑逐渐扩展, 但镁合金在有菌介质中的蚀坑面积明显小于无菌介质。分析认为, SRB 生物膜的存在阻挡了 Cl^- 的扩散, 因此降低了镁合金对 Cl^- 的腐蚀敏感性。

3.6 Fe^{2+} 浓度

腐蚀过程中, 生物膜的存在会抑制 Fe^{2+} 的扩散过程, 导致 Fe^{2+} 在生物膜内富集。研究表明, 细菌数量随生物膜内 Fe^{2+} 浓度的升高而增加, 说明 Fe^{2+} 对细菌的生长可能具有催化作用^[75]。Liu 等人^[76]研究了 SRB 存在下, 不同 Fe^{2+} 浓度对碳钢腐蚀的影响。结果表明, Fe^{2+} 的存在促进了 SRB 的生长繁殖, 随着 Fe^{2+} 浓度的增加, 试样表面附着的细菌数量增加, 生物膜的腐蚀性增强。当 Fe^{2+} 质量浓度 < 50 mg/L 时, 试样表面的生物膜/FeS 膜较为致密, 起到一定的缓蚀作用。当 Fe^{2+} 的质量浓度 > 50 mg/L 时, 生物膜厚而疏松, 此时的 FeS 膜充当腐蚀电池的阴极, 致使碳钢腐蚀加剧。Javed 等人^[77]研究了 Fe^{2+} (0、195 mg/L) 对 SRB 附着和碳钢腐蚀的影响。当浸泡时间 < 60 min 时, 细菌的附着与介质中 Fe^{2+} 的浓度无关。60 min 后, Fe^{2+} 的存在会促进 SRB 的生长, 试样表面细菌的附着量和 EPS 都显著高于不含 Fe^{2+} 的介质, 但两种介质中碳钢的腐蚀速率并没有显著差异。Jia 等人^[78]研究发现, 介质中较高的 Fe^{2+} 浓度可以抵抗 H_2S 所产生的毒化作用, 从而促进 SRB 浮游细胞和固着细胞的生长, 加速腐蚀。Mei 等人^[79]研究了氧化亚铁硫杆菌在不同 Fe^{2+} 浓度下的生长情况。当溶液中初始 Fe^{2+} 质量浓度为 10 g/L 时, 较低浓度的 Fe^{2+} 无法提供足够的能量, 使得细菌生长不充分。当溶液中初始 Fe^{2+} 质量浓度为 30 g/L 时, Fe^{2+} 的氧化率较高, 细菌迅速繁殖, 迟缓期明显缩短, 并达到最大对数期生长速率, 此时溶液中的细菌浓度最高。当溶液中 Fe^{2+} 初始质量浓度大于 30 g/L 时, Fe^{2+} 的氧化率明显下降。这是因为过高浓

度的 Fe^{2+} 抑制了氧化亚铁硫杆菌的生长活性, 使细菌过早地进入了衰退期, 细菌数量降低, 进而对铁的氧化能力下降。

虽然目前的研究表明, 较高的 Fe^{2+} 浓度有利于细菌的附着、生长, 促进金属腐蚀, 但 Fe^{2+} 在 MIC 中的作用十分复杂, 与细菌、生物膜、代谢产物均存在相互作用, 仍需要进一步研究。

3.7 水体流速

研究发现^[80], 水体流速对生物膜的附着更替过程有较为重要的影响。水体流速的变化会对 EPS 的分泌以及形成产生影响, 从而使生物膜的形态结构发生改变^[81]。在流速较快时, 细菌会分泌大量的 EPS, 使细胞间的凝聚力增强、生物膜更致密, 以抵抗水流的剪切作用。Tian 等人^[82]研究了不同流速条件下, 生物膜生长速率及结构的差异, 发现水体流速的增加也加快了营养物质从本体溶液向固体基质的扩散, 使微生物菌落的生长速度加快, 从而促进了生物膜在固液界面的形成及生长。但过高的水体流速会使细菌在材料表面的吸附力小于流体剪切力, 导致细菌脱落。Lee 等人^[83]研究发现, 海水流速与生物膜的形成密切相关。当流速较慢时, 细菌繁殖速度加快, 但 21 天后其成膜厚度仅为 5 μm ; 当流速加快时, 电极表面生物膜生长加快, 21 天后大约有 1000 μm 厚。Liu 等人^[84]采用自制的管流系统, 对油田采出水中 X70 管线钢在不同流速下生物膜的形成过程进行了研究。在 0.2 m/s 的低流速条件下, 细菌群落在试样表面聚集形成生物膜, 进而诱发了微生物腐蚀, 尤其是点蚀。当流体流速增加, 由于所产生的剪切力较大, 抑制了生物膜的形成, 腐蚀速率降低。

3.8 营养介质的影响

关于 MIC 可能的机制存在许多理论, 其过程取决于所涉及的微生物类型和所存在的环境条件。此外, 为了促进微生物的生长, 大部分微生物腐蚀的研究是在富含培养基的介质中进行的, 如 Postgate B、C 或 D 培养基^[85]、Luria Bertani (LB) 培养基^[86-87]以及 Nutrient Broth (NB) 培养基^[88-89]。但需要指出的是, 培养基本身对于腐蚀也会产生一定影响, 特别是对于海洋腐蚀的实际情况来说, 培养基的加入会造成实验环境与实际环境不同。Javed 等人^[90]研究了不同培养介质对大肠杆菌初始附着以及对碳钢腐蚀速率的影响。结果显示, 在不同培养介质中, 大肠杆菌在试样表面的附着均随时间增加, 但附着的菌量以及方式有显著差异。此外, 与葡萄糖相比, 使用乳糖作为碳源会使大肠杆菌的代谢活性减慢, 因此降低了对碳钢的腐蚀。通过改变培养基中磷酸盐的含量, 他们发现, 在无菌的低浓度磷酸盐介质中, 腐蚀加速。他们认为, 磷酸盐通过在钢表面形成一层 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 保护

膜,使钢钝化,从而减缓腐蚀。因此,培养介质成分对细菌的代谢活性以及腐蚀过程的确起着至关重要的作用。

为了探究有机碳源对于微生物腐蚀的影响, Xu 等人^[18]通过减少碳源(以减少乳酸钠为主),发现试样表面固着的细胞数量有所减少,但 SRB 为了维持生存,会把 Fe^0 作为电子供体,通过跨膜电子传递,从金属电极中获得电子,以获得新陈代谢所需能量,从而加速腐蚀。在 90% 缺乏碳源时,细菌腐蚀造成的孔蚀比正常碳源供给时更深,质量损失也更大。在无碳源供给时,由于 SRB 生物膜较为脆弱,对金属的腐蚀能力有所下降。Jia 等人^[30]研究了在不同碳源条件下,铜绿假单胞菌对 C1018 碳钢的腐蚀行为。通过 2 天的预培养,分别将铜绿假单胞菌生物膜转移至 0、10% 和 100% 的碳源介质中。实验结果表明,在 100% 缺乏碳源的培养基中,浮游和固着细胞的细菌数量最少,但对碳钢的腐蚀最严重,点蚀坑最深。他们也认为碳源缺乏时,“饥饿”的细菌更倾向于将金属 Fe^0 作为电子供体(获取生命能量),从而导致更严重的腐蚀。

3.9 磁场的作用

现代生物磁学研究证明^[91],生物普遍具有磁性(顺磁性和反磁性物质),各种生命活动都会产生磁场。细胞作为生物体的基本单元,其体内的水分子、生物小分子、电子、带金属集团的酶分子等均带有一定量电荷,这些粒子在磁场中会受到洛伦兹力的作用,从而导致细胞间的物质运输、信息传递等功能活动发生改变,进而对细胞形态、细胞代谢、细胞迁移活动、细胞膜结构、细胞内遗传物质等产生一系列影响^[92]。Chen 等人^[93]研究了静磁场对 SRB 生物膜形成过程的影响。实验结果显示,在无磁场时,随浸泡时间的延长,SRB 持续地吸附在电极上,形成较厚的生物膜(厚度为 $141.4\ \mu\text{m}$),有效地阻碍了电荷转移过程。而在磁场存在环境中,磁场阻止了 SRB 生物膜在基体表面的吸附和生长,生物膜厚度($67.06\ \mu\text{m}$)远小于无磁场环境,从而生物膜内腐蚀性物质较少,对基体的腐蚀作用较弱。他们同时研究了静磁场下 SRB 对 HSn70-1 铜合金的腐蚀行为^[94],实验分析表明,一方面,磁场对 SRB 的生长活性起抑制作用,使生物膜生长减缓;另一方面,静磁场下 HSn70-1 铜合金表面形成了致密的 Cu_2S 腐蚀产物膜,对基体起到了很好的保护作用。Liu 等人^[24]研究了磁场对碳钢在含 IOB 溶液中生物矿化和腐蚀的影响。实验结果表明,磁场的存在不仅抑制了 IOB 的增长,还使腐蚀产物形态发生了改变,对腐蚀起到抑制作用。无磁场时,腐蚀产物膜没有固定的生长方向,形成多种形态的腐蚀产物;但在磁场存在时,由于洛伦兹力的作用,腐蚀产物沿单一方向生长,形成更为致密且形

态单一的腐蚀产物膜,对碳钢具有保护作用。

4 展望

微生物腐蚀是一个相当复杂的生物/化学过程,涉及环境、微生物、物理、化学、电化学、材料学等多种学科。微生物诱导腐蚀的本质是生物膜的存在及其与金属基体间的相互作用,深入探究这种相互作用的特征和机制,就能够找到改变和控制这种相互作用的外部条件,从而建立控制微生物膜的方法,在实际工程设施中抑制微生物腐蚀的发生。

另外,微生物膜的生成和发展是一个随时间和外界环境不断演变的动态过程,由于生物膜内微生物种类、数量、在膜内的分布、膜的结构、组成及化学性质都不均一,使得生物膜从未被成功地明晰化和模型化。而在自然环境中,外界因素复杂多变,同时也难以控制和定量描述,选择合适的实验条件模拟生物环境对评估微生物对材料腐蚀的影响,对探究微生物腐蚀的机制至关重要。总之,研究过程中需要严格控制外界条件,根据研究目的,合理设计实验方案,这样才能更接近研究的目标条件,对于微生物腐蚀的研究才能更进一步深入。

参考文献:

- [1] GARRETT J H. The action of water on lead: Being an inquiry into the cause and mode of the action and its prevention[M]. HK: Lewis, 1891.
- [2] 张文毓. 海洋微生物腐蚀研究进展[J]. 全面腐蚀控制, 2017, 31(1): 8-12.
ZHANG Wen-yu. Advances in the study of microbiologically influenced corrosion in marine environment[J]. Total corrosion control, 2017, 31(1): 8-12.
- [3] LIU H, XU L, ZENG J. Role of corrosion products in biofilms in microbiologically induced corrosion of carbon steel[J]. British corrosion journal, 2000, 35(2): 131-135.
- [4] GROOTERS M, HARNEIT K, WLLBRINK M, et al. Novel steel corrosion protection by microbial extracellular polymeric substances (EPS)-biofilm-induced corrosion inhibition[J]. Advanced materials research, 2007, 20-21: 375-378.
- [5] 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.
- [6] JIA R, UNSAL T, XU D, et al. Microbiologically influenced corrosion and current mitigation strategies: A state of the art review[J]. International biodeterioration & biodegradation, 2019, 137: 42-58.
- [7] DEC W, MOSIALEK M, SOCHA R P, et al. The effect of sulfate-reducing bacteria biofilm on passivity and development of pitting on 2205 duplex stainless steel[J]. Elec-

- trochimica acta, 2016, 212: 225-236.
- [8] GUAN F, ZHAI X, DUAN J, et al. Influence of sulfate-reducing bacteria on the corrosion behavior of 5052 aluminum alloy[J]. Surface & coatings technology, 2017, 316: 171-179.
 - [9] SUN D, WU M, XIE F. Effect of sulfate-reducing bacteria and cathodic potential on stress corrosion cracking of X70 steel in sea-mud simulated solution[J]. Materials science and engineering: A, 2018, 721: 135-144.
 - [10] LI S Y, JEON K S, KANG T Y, et al. Microbiologically influenced corrosion of carbon steel exposed to anaerobic soil[J]. Corrosion, 2001, 57(9): 815-828.
 - [11] ENNING D, GARRELF S J. Corrosion of iron by sulfate-reducing bacteria: New views of an old problem[J]. Applied & environmental microbiology, 2014, 80(4): 1226-1236.
 - [12] HAMILTON W A. 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.
 - [13] ROMERO M D, DUQUE Z, RODRÍGUEZ L, et al. A study of microbiologically induced corrosion by sulfate-reducing bacteria on carbon steel using hydrogen permeation[J]. Corrosion, 2005, 61(1): 68-75.
 - [14] LV M, 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.
 - [15] GU T, JIA R, UNSAL T, et al. Toward a better understanding of microbiologically influenced corrosion caused by sulfate reducing bacteria[J]. Journal of materials science & technology, 2019, 35(4): 631-636.
 - [16] JIA R, TAN J L, JIN P, et al. Effects of biogenic H₂S on the microbiologically influenced corrosion of C1018 carbon steel by sulfate reducing *Desulfovibrio vulgaris* biofilm[J]. Corrosion science, 2018, 130: 1-11.
 - [17] GU T, ZHAO K, NESIC S. A new mechanistic model for MIC based on a biocatalytic cathodic sulfate reduction theory[J]. Corrosion, 2009, 5: 22-26.
 - [18] XU D, GU T. Carbon source starvation triggered more aggressive corrosion against carbon steel by the *Desulfovibrio vulgaris* biofilm[J]. International biodeterioration & biodegradation, 2014, 91: 74-81.
 - [19] LI Y, XU D, CHEN C, et al. Anaerobic microbiologically influenced corrosion mechanisms interpreted using bioenergetics and bioelectrochemistry: a review[J]. Journal of materials science & technology, 2018, 34(10): 1713-1718.
 - [20] VENZLAFF H, ENNING D, SRINIVASAN J, et al. Accelerated cathodic reaction in microbial corrosion of iron due to direct electron uptake by sulfate-reducing bacteria[J]. Corrosion science, 2013, 66: 88-96.
 - [21] FISCHER K M, BATSTONE D J, VAN L M C, et al. A mathematical model for electrochemically active filamentous sulfide-oxidising bacteria[J]. Bioelectrochemistry, 2015, 102: 10-20.
 - [22] DONG Y, JIANG B, XU D, et al. Severe microbiologically influenced corrosion of S32654 super austenitic stainless steel by acid producing bacterium *Acidithiobacillus caldus* SM-1[J]. Bioelectrochemistry, 2018, 123: 34-44.
 - [23] 张萌, 郑平. 铁氧化菌的类型、生境及富集培养方法[J]. 科技通报, 2012, 28(11): 72-76.
 - [24] ZHANG Meng, ZHENG Ping. Clarification, habitat and enrichment technique of Fe(II)-oxidizing microorganisms[J]. Bulletin of science and technology, 2012, 28(11): 72-76.
 - [25] LIU H, GU T, ZHANG G, et al. The effect of magnetic-field on biomineralization and corrosion behavior of carbon steel induced by iron-oxidizing bacteria[J]. Corrosion science, 2016, 102: 93-102.
 - [26] WAKAI S, ITO K, IINO T, et al. Corrosion of iron by iodide-oxidizing bacteria isolated from brine in an iodine production facility[J]. Microbial ecology, 2014, 68(3): 519-527.
 - [27] LIU H, GU T, ZHANG G, et al. Corrosion inhibition of carbon steel in CO₂-containing oilfield produced water in the presence of iron-oxidizing bacteria and inhibitors[J]. Corrosion science, 2016, 105: 149-160.
 - [28] STAROSVETSKY J, STAROSVETSKY D, POKROY B, et al. Electrochemical behaviour of stainless steels in media containing iron-oxidizing bacteria (IOB) by corrosion process modeling[J]. Corrosion science, 2008, 50(2): 540-547.
 - [29] EMERSON D, MOYER C. Isolation and characterization of novel iron-oxidizing bacteria that grow at circumneutral pH[J]. Applied & environmental microbiology, 1997, 63(12): 4784-4792.
 - [30] 吕亚林, 刘宏伟, 熊福平, 等. 铁氧化菌对 X80 管线钢腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2017, 29(4): 343-348.
 - [31] LV Ya-lin, LIU Hong-wei, XIONG Fu-ping, et al. Corrosion behavior of X80 pipeline steel in oil-field produced water containing iron oxidizing bacteria[J]. Corrosion science and protection technology, 2017, 29(4): 343-348.
 - [32] JIA R, YANG D, XU J, et al. Microbiologically influenced corrosion of C1018 carbon steel by nitrate reducing *Pseudomonas aeruginosa* biofilm under organic carbon starvation[J]. Corrosion science, 2017, 127: 1-9.
 - [33] ETIQUE M, JORAND F D R P, ZEGEYE A, et al. Abiotic process for Fe(II) oxidation and green rust mineralization driven by a heterotrophic nitrate reducing bacteria (*Klebsiella mobilis*)[J]. Environmental science & technology, 2014, 48(7): 3742-3751.
 - [34] 庄文, 段继周, 邵宏波, 等. 油田采出液中硝酸盐还原菌的分离培养及对硫酸盐还原菌的抑制研究[J]. 科学技术与工程, 2010, 10(17): 4125-4130.
 - [35] ZHUANG Wen, DUAN Ji-zhou, SHAO Hong-bo, et al. Isolation of a nitrate-reducing bacteria strain from oil field brine and the inhibition of it with sulfate-reducing bacteria[J]. Science technology and engineering, 2010, 10(17): 4125-4130.
 - [36] XU D, LI Y, SONG F, et al. Laboratory investigation of microbiologically influenced corrosion of C1018 carbon steel by nitrate reducing bacterium *Bacillus licheni-*

- formis*[J]. Corrosion science, 2013, 77(12): 385-390.
- [34] WAN H, SONG D, ZHANG D, et al. Corrosion effect of *Bacillus cereus* on X80 pipeline steel in a Beijing soil environment[J]. Bioelectrochemistry, 2018, 121: 18-26.
- [35] BOOPATHY R, DANIELS L. Effect of pH on anaerobic mild steel corrosion by methanogenic bacteria[J]. Applied & environmental microbiology, 1991, 57(7): 2104-2108.
- [36] ZHU X Y, LUBECK J, KILBANE J J. Characterization of microbial communities in gas industry pipelines[J]. Applied & environmental microbiology, 2003, 69(9): 5354-5363.
- [37] XU D, LI Y, GU T. Mechanistic modeling of biocorrosion caused by biofilms of sulfate reducing bacteria and acid producing bacteria[J]. Bioelectrochemistry, 2016, 110: 52-58.
- [38] SOWARDS J W, MANSFIELD E. Corrosion of copper and steel alloys in a simulated underground storage-tank sump environment containing acid-producing bacteria[J]. Corrosion science, 2014, 87: 460-471.
- [39] HINO S, WATANABE K, TAKAHASHI N. Isolation and characterization of slime-producing bacteria capable of utilizing petroleum hydrocarbons as a sole carbon source[J]. Journal of fermentation and bioengineering, 1997, 84(6): 528-531.
- [40] COSTERTON J W, CHENG K, GEESEY G G, et al. Bacterial biofilms in nature and disease[J]. Annual reviews in microbiology, 1987, 41(1): 435-464.
- [41] SANTEGOEDS C M, FERDELMAN T G, MUYZER G, et al. Structural and functional dynamics of sulfate-reducing populations in bacterial biofilms[J]. Applied & environmental microbiology, 1998, 64(10): 3731-3739.
- [42] 王佳, 李相波, 王伟. 海水环境微生物附着对钝性金属开路电位的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 24(5): 262-266.
- WANG Jia, LI Xiang-bo, WANG Wei. The effect of microorganism attachment on the open-circuit-potential of passive metals in seawater[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2009, 24(5): 262-266.
- [43] 李相波, 王伟, 王佳, 等. 海水中微生物膜的生长对金属腐蚀过程的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(4): 218-222.
- LI Xiang-bo, WANG Wei, WANG Jia, et al. Effect of biofilms on metal corrosion in sea water[J]. Corrosion science and protection technology, 2002, 14(4): 218-222.
- [44] CHONGDAR S, GUNASEKARAN G, KUMAR P. Corrosion inhibition of mild steel by aerobic biofilm[J]. Electrochimica acta, 2005, 50(24): 4655-4665.
- [45] LITTLE B, RAY R. A perspective on corrosion inhibition by biofilms[J]. Corrosion, 2002, 58(5): 424-428.
- [46] 苑海涛, 弓爱君, 高瑾, 等. 硫酸盐还原菌的微生物腐蚀及其防护研究进展[J]. 化学与生物工程, 2009, 26(1): 11-14.
- YUAN Hai-tao, GONG Ai-jun, GAO Jin, et al. Review on microbiologically influenced corrosion by sulfate-reducing bacteria and the protective measures[J]. Chemistry & bioengineering, 2009, 26(1): 11-14.
- [47] DUAN J, WU S, ZHANG X, et al. Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater[J]. Electrochimica acta, 2008, 54(1): 22-28.
- [48] HONG I, KOO C H. Antibacterial properties, corrosion resistance and mechanical properties of Cu-modified SUS 304 stainless steel[J]. Materials science and engineering: A, 2005, 393(1-2): 213-222.
- [49] REN L, NAN L, YANG K. Study of copper precipitation behavior in a Cu-bearing austenitic antibacterial stainless steel[J]. Materials & design, 2011, 32(4): 2374-2379.
- [50] NAN L, YANG W, LIU Y, et al. Antibacterial mechanism of copper-bearing antibacterial stainless steel against *E. coli*[J]. Journal of materials sciences and technology, 2008, 24(2): 197-201.
- [51] NAN L, LIU Y, LV M, et al. Study on antibacterial mechanism of copper-bearing austenitic antibacterial stainless steel by atomic force microscopy[J]. Journal of materials science: materials in medicine, 2008, 19(9): 3057-3062.
- [52] CHEN S, PENG W, ZHANG D. Corrosion behavior of copper under biofilm of sulfate-reducing bacteria[J]. Corrosion science, 2014, 87(5): 407-415.
- [53] YAN S, SONG G L, LI Z, et al. A state-of-the-art review on passivation and biofouling of Ti and its alloys in marine environments[J]. Journal of materials science & technology, 2018, 34: 421-435.
- [54] ANANDKUMAR B, GEORGE R, KAMARAJ K, et al. Electrochemical studies on the passive film integrity of titanium under seawater biofilms[J]. Transactions of the indian institute of metals, 2017, 70(4): 1075-1081.
- [55] KHAN M S, LI Z, YANG K, et al. Microbiologically influenced corrosion of titanium caused by aerobic marine bacterium *Pseudomonas aeruginosa*[J]. Journal of materials science & technology, 2019, 35(1): 216-222.
- [56] RAO T S, KORA A J, ANUPKUMAR B, et al. Pitting corrosion of titanium by a freshwater strain of sulphate reducing bacteria (*Desulfovibrio vulgaris*)[J]. Corrosion science, 2005, 45: 1071-1084.
- [57] LOPES F, MORIN P, OLIVEIRA R, et al. The influence of nickel on the adhesion ability of *Desulfovibrio desulfuricans*[J]. Colloids and surfaces B: Biointerfaces, 2005, 46(2): 127-133.
- [58] LOPES F, MORIN P, OLIVEIRA R, et al. Interaction of *Desulfovibrio desulfuricans* biofilms with stainless steel surface and its impact on bacterial metabolism[J]. Journal of applied microbiology, 2006, 101(5): 1087-1095.
- [59] 苏艳, 段继周, 段东霞, 等. 材料表面性质对微生物附着行为的影响[J]. 海洋科学, 2012, 36(12): 56-63.
- SU Yan, DUAN Ji-zhou, DUAN Dong-xia, et al. Influence of different material surfaces on microbial adhesion[J]. Marine sciences, 2012, 36(12): 56-63.
- [60] WADE S, JAVED M, PALOMBO E, et al. On the need for more realistic experimental conditions in laboratory-based microbiologically influenced corrosion testing[J]. International biodeterioration & biodegradation, 2017, 121: 97-106.
- [61] CAPPELLO S, GUGLIELMINO S P P. Effects of growth

- temperature on the adhesion of *pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 to polystyrene[J]. Annals of microbiology, 2006, 56(4): 383-385.
- [62] GARRETT T R, BHAKOO M, ZHANG Z. Bacterial adhesion and biofilms on surfaces[J]. Progress in natural science, 2008, 18(9): 1049-1056.
- [63] 张晓, 段东霞, 陈西广. 环境因素对细菌附着的影响[J]. 材料开发与应用, 2013, 28(3): 49-54.
ZHANG Xiao, DUAN Dong-xia, CHEN Xi-guang. The effects of environment factors on bacterial adhesion[J]. Material development and application, 2013, 28(3): 49-54.
- [64] DONG Z H, LIU T, LIU H F. Influence of EPS isolated from thermophilic sulphate-reducing bacteria on carbon steel corrosion[J]. Biofouling, 2011, 27(5): 487-495.
- [65] STETTER K O, HUBER R, BLOCHL E, et al. Hyperthermophilic archaea are thriving in deep north sea and alaskan oil reservoirs[J]. Nature, 1993, 365: 743-745.
- [66] DUNCAN K E, GIEG L M, PARISI V A, et al. Biocorrosive thermophilic microbial communities in alaskan north slope oil facilities[J]. Environmental science & technology, 2009, 43: 7977-7984.
- [67] LI X X, LIU J F, YAO F, et al. Dominance of *Desulfotomaculum* in sulfate-reducing community in high sulfate production-water of high temperature and corrosive petroleum reservoirs[J]. International biodeterioration & biodegradation, 2016, 114: 45-56.
- [68] JIA R, YANG D, XU D, et al. 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[J]. Corrosion science, 2018, 145: 47-54.
- [69] 王磊, 李海英, 李雪娟, 等. 低溶解氧对生物膜特性的影响研究[J]. 中国给水排水, 2008, 24(15): 15-19.
WANG Lei, LI Hai-ying, LI Xue-juan, et al. Study on effect of low dissolved oxygen on biofilm characteristics[J]. China water & waste water, 2008, 24(15): 15-19.
- [70] MACHUCA L L, BAILEY S I, GUBNER R, et al. Effect of oxygen and biofilms on crevice corrosion of UNS S31803 and UNS N08825 in natural seawater[J]. Corrosion science, 2013, 67: 242-255.
- [71] 雒江菡, 贾瑞宝, 于瑞洪, 等. 溶解氧对输水管道生物膜微生物群落结构及出水水质影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2016, 48(8): 24-30.
LUO Jiang-han, JIA Rui-bao, YU Rui-hong, et al. Effect of dissolved oxygen concentration on pipeline biofilm microbial community structure and effluent water quality[J]. Journal of harbin institute of technology, 2016, 48(8): 24-30.
- [72] 刘晶. pH 对嗜酸氧化亚铁硫杆菌分泌胞外多聚物及其吸附性能的影响[D]. 中南: 中南大学, 2013.
LIU Jing. Effects of pH on the extracellular polymeric substances and adhesion from *acidithiobacillus ferrooxidans*[D]. Central South : Central South University, 2013.
- [73] 辛征, 于勇, 王元春, 等. Cl 浓度对硫酸盐还原菌体系中 316L 不锈钢腐蚀行为的影响[J]. 材料保护, 2014, 47(5): 57-60.
- XIN Zheng, YU Yong, WANG Yuan-chun, et al. Effect of chloride concentration in sulphate-reducing bacteria medium on corrosion behavior of 316L stainless steel[J]. Materials protection, 2014, 47(5): 57-60.
- [74] 方世杰, 刘耀辉, 王强, 等. SRB 对 AZ91 镁合金在含氯离子溶液中腐蚀的影响[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2008, 36(7): 92-96.
FANG Shi-jie, LIU Yao-hui, WANG Qiang, et al. Influence of SRB on corrosion of AZ91 magnesium alloy in solution containing chlorine ions[J]. Journal of South China University of Technology (natural science edition), 2008, 36(7): 92-96.
- [75] BEECH I B, SUNNER J. Biocorrosion: Towards understanding interactions between biofilms and metals[J]. Current opinion in biotechnology, 2004, 15(3): 181-186.
- [76] 刘宏芳, 董泽华, 许立铭. Fe²⁺对碳钢的微生物腐蚀作用的影响[J]. 腐蚀与防护, 1998(5): 210-213.
LIU Hong-fang, DONG Ze-hua, XU Li-ming. The influence of Fe²⁺ on the microbiological corrosion of carbon steel[J]. Corrosion & protection, 1998(5): 210-213.
- [77] JAVED M A, STODDART P R, WADE S A. Corrosion of carbon steel by sulphate reducing bacteria: initial attachment and the role of ferrous ions[J]. Corrosion science, 2015, 93: 48-57.
- [78] JIA R, WANG D, JIN P, et al. Effects of ferrous ion concentration on microbiologically influenced corrosion of carbon steel by sulfate reducing bacterium *Desulfovibrio vulgaris*[J]. Corrosion science, 2019, 153: 127-137.
- [79] 梅健, 陶秀祥, 袁鹏慧. 高铁离子浓度环境下氧化亚铁硫杆菌的生长行为[J]. 选煤技术, 2007(3): 14-16.
MEI Jian, TAO Xiu-xiang, YUAN Peng-hui. Growth behavior of *Thiobacillus ferrooxidans* under high iron ion concentration[J]. Coal preparation technology, 2007(3): 14-16.
- [80] MORADI M, YE S, SONG Z. Dual role of *Pseudoalteromonas piscicida* biofilm for the corrosion and inhibition of carbon steel in artificial seawater[J]. Corrosion science, 2019.
- [81] 任文畅, 孔晓露. 水动力对水体生物膜附着更替过程的影响研究进展[J]. 资源节约与环保, 2016(12): 27.
REN Wen-chang, KONG Xiao-lu. Research progress on the effect of hydrodynamic force on the adhesion and replacement process of water biofilm[J]. Resource conservation and environmental protection, 2016(12): 27.
- [82] 田鑫, 廖强, 党楠, 等. 营养及水力条件影响光合细菌生物膜生长特性实验[J]. 中国生物工程杂志, 2009, 29(4): 67-72.
TIAN Xin, LIAO Qiang, DANG Nan, et al. Effect of nutrient and hydrodynamic conditions on growth characteristics of photosynthetic bacterial biofilm[J]. China biotechnology, 2009, 29(4): 67-72.
- [83] LEE W, CHARACKLIS W G. Corrosion of mild steel under anaerobic biofilm[J]. Corrosion, 1993, 49(3): 186-199.

- transit, 2016, 19(8): 13.
- [2] WANG W J, GUO J, LIU Q Y, et al. Study on relationship between oblique fatigue crack and rail wear in curve track and prevention[J]. Wear, 2009, 267(1): 540-544.
- [3] ZHONG W, HU J J, SHEN P, et al. Experimental investigation between rolling contact fatigue and wear of high-speed and heavy-haul railway and selection of rail material[J]. Wear, 2011, 271(9): 2485-2493.
- [4] DONZELLA G, FACCOLI M, GHIDINI A, et al. The competitive role of wear and RCF in a rail steel[J]. Engineering fracture mechanics, 2005, 72(2): 287-308.
- [5] TOTIK Y, SADELER R, ALTUN H, et al. The effects of induction hardening on wear properties of AISI 4140 steel in dry sliding conditions[J]. Materials & design, 2003, 24(1): 25-30.
- [6] ZHENG Y, HU Q, LI C, et al. A novel laser surface compositing by selective laser quenching to enhance railway service life[J]. Tribology international, 2017, 106: 46-54.
- [7] CANNON D F, EDEL K O, GRASSIE S L, et al. Rail defects: An overview[J]. Fatigue & fracture of engineering materials & structures, 2003, 26(10): 865-886.
- [8] ORAZI L, FORTUNATO A, CUCCOLINI G, et al. An efficient model for laser surface hardening of hypo-eutectoid steels[J]. Applied surface science, 2010, 256(6): 1913-1919.
- [9] ZAMMIT A, ABELA S, BETTS J C, et al. Discrete laser spot hardening of austempered ductile iron[J]. Surface and coatings technology, 2017, 331: 143-152.
- [10] SORIANO C, LEUNDA J, LAMBARRI J, et al. Effect of laser surface hardening on the microstructure, hardness and residual stresses of austempered ductile iron grades[J]. Applied surface science, 2011, 257(16): 7101-7106.
- [11] WANG W J, GUO J, LIU Q Y, et al. Effect of laser quenching on wear and damage of heavy-haul wheel/rail materials[J]. Journal of engineering tribology, 2013, 228(1): 114-122.
- [12] ZENG D, LU L, LI Z, et al. Influence of laser dispersed treatment on rolling contact wear and fatigue behavior of railway wheel steel[J]. Materials and design, 2014, 54(C): 137-143.
- [13] CAO X, SHI L B, CAI Z B, et al. Investigation on the microstructure and damage characteristics of wheel and rail materials subject to laser dispersed quenching[J]. Applied surface science, 2018, 450: 468-483.
- [14] TRICARICO L, ANCONA A, PALUMBO G, et al. Discrete spot laser hardening and remelting with a high-brilliance source for surface structuring of a hypereutectoid steel[J]. Materials & design, 2017, 115: 194-202.
- [15] DAN W J, LI S H, ZHANG W G, et al. The effect of strain-induced martensitic transformation on mechanical properties of TRIP steel[J]. Materials and design, 2008, 29(3): 604-612.
- [16] COLAÇO R, PINA C, VILAR R. Influence of the processing conditions on the abrasive wear behaviour of a laser surface melted tool steel[J]. Scripta materialia, 1999, 41(7): 715-721.
- [17] SUH N P. An overview of the delamination theory of wear[J]. Wear, 1977, 44(1): 1-16.
- [18] YOUNG C H, BHADESHIA H K D H. Strength of mixtures of bainite and martensite[J]. Materials science and technology, 1994, 10(3): 209-214.

(上接第 68 页)

- [84] LIU T, CHENG Y F, SHARMA M, et al. Effect of fluid flow on biofilm formation and microbiologically influenced corrosion of pipelines in oilfield produced water[J]. Journal of petroleum science and engineering, 2017, 156: 451-459.
- [85] VIDELO H. Manual of biocorrosion[M]. [s. l.]: Routledge, 2018.
- [86] JAYARAMAN A, EARTHMAN J, WOOD T. Corrosion inhibition by aerobic biofilms on SAE 1018 steel[J]. Applied microbiology and biotechnology, 1997, 47(1): 62-68.
- [87] JAYARAMAN A, CHENG E, EARTHMAN J, et al. Axenic aerobic biofilms inhibit corrosion of SAE 1018 steel through oxygen depletion[J]. Applied microbiology and biotechnology, 1997, 48(1): 11-17.
- [88] JIGLETSOVA S, RODIN V, KOBELEV V, et al. Studies of initial stages of biocorrosion of steel[J]. Applied biochemistry and microbiology, 2000, 36(6): 550-554.
- [89] RODIN V, JIGLETSOVA S, KOBELEV V, et al. Development of biological methods for controlling the aerobic microorganism-induced corrosion of carbon steel[J]. Applied biochemistry and microbiology, 2000, 36(6): 589-593.
- [90] JAVED M, STODDART P, PALOMBO E, et al. Inhibition or acceleration: Bacterial test media can determine the course of microbiologically influenced corrosion[J]. Corrosion science, 2014, 86: 149-158.
- [91] 季晓妮, 汲平. 静磁场的细胞生物学效应的研究进展[J]. 口腔颌面修复学杂志, 2010, 11(2): 126-128.
- Ji Xiao-ni, Qi Ping. Advances in cell biological effects of static magnetic field[J]. Chinese journal of prosthodontics, 2010, 11(2): 126-128.
- [92] 智丽媛, 杜莉. 静磁场的细胞生物学效应的研究[J]. 口腔牙病防治, 2008, 16(b07): 650-652.
- Zhi Li-yuan, Du Li. Study on cell biological effects of static magnetic field[J]. Prevention and treatment of oral and dental diseases, 2008, 16(b07): 650-652.
- [93] 陈碧, 秦双, 陈蕾, 等. 静磁场对硫酸盐还原菌生物膜形成过程的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(6): 499-504.
- CHEN Bi, QIN Shuang, CHEN Lei, et al. Influence of static magnetic field on formation of SRB biofilm[J]. Corrosion science and protection technology, 2014, 26(6): 499-504.
- [94] 陈碧, 郑碧娟, 张帆, 等. 静磁场下硫酸盐还原菌对 HSn70-1 铜合金的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(4): 339-345.
- CHEN Bi, ZHENG Bi-juan, ZHANG Fan, et al. Corrosion behavior of HSn70-1 copper alloy in SRB containing medium in atatic magnetic field[J]. Journal of chinese society for corrosion and protection, 2014, 34(4): 339-345.