

海洋污损生物在钢材料腐蚀过程中的作用研究

吴世凯^{1*}, 吴功果², 王文静³, 戴杰霖⁴, 张其军⁵

¹衡水学院生命科学学院, 河北 衡水

²中海油安全技术服务有限公司湛江分公司, 广东 湛江

³中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台

⁴仲恺农业工程学院化学化工学院, 广东 广州

⁵中海石油(中国)有限公司海南分公司, 海南 海口

Email: *187270528@qq.com

收稿日期: 2021年3月16日; 录用日期: 2021年5月16日; 发布日期: 2021年6月4日

摘要

以浸泡在海水中的钢材料为研究对象, 研究钢板发生腐蚀过程中附着生物过程的变化, 在实验周期内, 理化指标、附着藻类、附着浮游动物和附着微生物进行了监测。实验结果表明: 1) 海水对钢材料表面确实存在腐蚀现象, 腐蚀区域集中在声程值4~12 mm之间。2) 早期的生物附着是随机的, 运动能力强的附着机会更大。3) 有着良好固着能力的藻类和原生动物随后附着并成为优势。4) 浸泡1个月后, 材料表面附着微生物OTU数为377到577, 拟杆菌门和 α -变形菌占比最高。发现加速腐蚀的细菌3种, 与修复过程有关的细菌4种。本研究表明, 多种生物参与了钢材料的腐蚀过程、生物的运动能力和固着能力是腐蚀过程中不容忽视的要素。

关键词

钢材料, 腐蚀, 附着藻类, 微生物, 微囊藻

Study on the Role of Marine Fouling Organisms in the Corrosion Process of Steel Materials

Shikai Wu^{1*}, Gongguo Wu², Wenjing Wang³, Jielin Dai⁴, Qijun Zhang⁵

¹College of Life Sciences, Hengshui University, Hengshui Hebei

²Zhanjiang Branch of CNOOC Safety Technology Service Co., Ltd., Zhanjiang Guangdong

³Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Science, Yantai Shandong

⁴College of Chemical Engineering, Zhongkai Agricultural Engineering College, Guangzhou Guangdong

*通讯作者。

文章引用: 吴世凯, 吴功果, 王文静, 戴杰霖, 张其军. 海洋污损生物在钢材料腐蚀过程中的作用研究[J]. 生物过程, 2021, 11(2): 9-18. DOI: 10.12677/bp.2021.112002

⁵CNOOC Hainan Branch, Haikou Hainan
Email: *187270528@qq.com

Received: Mar. 16th, 2021; accepted: May 16th, 2021; published: Jun. 4th, 2021

Abstract

Objectives: Taking steel immersed in seawater as the research object, the change of biological process during the corrosion process of steel plate was studied. **Methods:** During the experimental period, the physical and chemical indexes, attached algae, attached zooplankton and attached microorganisms were monitored. **Results:** The experimental results show that: 1) There is corrosion on the steel surface by seawater, and the corrosion area is concentrated in the range of 4~12 mm. 2) The early biological attachment is random, and the attachment with strong movement ability is more likely. 3) Algae and protozoa with good fixation ability subsequently attached and became dominant. 4) After soaking for 1 month, the number of OTU on the surface of the materials ranged from 377 to 577, with *Bacteroides* and α -*Proteus* accounting for the highest proportion. It was found that 3 kinds of bacteria accelerated corrosion and 4 kinds of bacteria related to the repair process. **Conclusions:** This study shows that a variety of organisms participate in the corrosion process of steel materials, and the movement ability and fixation ability of organisms are important factors in the corrosion process.

Keywords

Steel Material, Corrosion, Attached Algae, Microorganism, *Microcystis*

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

海洋生物腐蚀过程受到基材、地理方位、环境气候等综合因素影响, 研究认为一般可分为四个阶段[1]。1) 调节膜(Conditioning layer)的形成。基体浸入海水中数分钟后表面便会形成一层由多糖、蛋白质、糖蛋白等组成的有机膜, 称为调节膜。2) 微生物膜形成。细菌和硅藻等微生物在调节膜上沉积, 并通过分泌胞外聚合物牢固结合在调节膜上, 形成微生物膜。3) 海藻孢子和原生动物的附着。4) 大型生物的附着与生长。

海洋污损生物(Marine fouling organisms), 是指栖息、附着及生长在船底、码头、浮标及一切人工设施上, 对人类经济活动产生不利影响的动植物和微生物的总称[2]。海洋污损生物是包括以固着生物为主体的复杂群落, 其种类繁多, 包括细菌、附着硅藻和许多大型的藻类以及自原生动物的多种门类[3]。其中危害较大的种类主要是硬性污损生物, 即具骨架或石灰质外壳且营固着生活的种类, 如无柄蔓足类、双壳类软体动物和苔藓虫等。另一类则是软性无损生物, 如海藻、细菌等[3]。天然海水富含细菌、藻类等各类微生物, 其新陈代谢使得含氧量、有机物和无机物种类发生变化, 影响电化学反应, 从而影响腐蚀。藤壶、牡蛎等软体动物和苔藓等植物也有可能附着在金属材料表面。

目前我国对海洋环境中钢材的腐蚀研究较少, 对于其腐蚀过程附着生物的变化情况鲜有见诸报到。

本研究在采用近海经过砂滤后的海水,选择合适的钢材料,用围隔内海水浸泡的方式进行研究,以用超声探伤仪测量和表面刮片研究表面受腐蚀情况,以及该过程中附着微生物、藻类和附着动物的变化情况,以期了解腐蚀过程中可能的生物参与过程,为进一步的生物腐蚀过程,腐蚀防护研究提供参考。

2. 材料与方法

2.1. 调查范围与时间

2017年4~10月,在深圳大鹏实验临海基地实施海水全浸实验。本实验所选用的材料,为两种钢材材料,每种2块,每块材料的长度均为210 mm、宽度均为148.5 mm。材料编号为A1和A4为一种,厚度均为28 mm、重量均为10.5 Kg。材料编号为A2和A3为一种,厚度均为19 mm、重量均为9.3 Kg。

2.2. 样品的采集与测定

每个月下旬在深圳大鹏进行采样,采样过程按照国家环保总局《水和废水监测分析方法》(2002)要求执行[4]。物理指标采用汉钠仪器有限公司的HI9829-04新型多功能防水测试仪(检测指标有pH、ppmDO、电导率、电阻率、溶解性固体总量、盐度等)。总氮的测定采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(GB11894-89)、总磷的测定采用钼酸铵分光光度法(GB11893-89)、硝酸盐氮采用紫外分光光度法(HJ/T346-2007)。用无菌棉签从实验材料上刮取一定的样品用于分析附着的藻类、动物和微生物;在实验室内通过显微镜鉴定和计算优势附着藻类和附着动物种类和数量;在实验室提取附着微生物样品后,委托华大基因有限公司对样品进行测序。

3. 结果与讨论

3.1. 理化分析

如表1所示,研究期间海水盐度、pH、温度等物理指标相对稳定,盐度(psu)变动范围在30.98~33.53,温度变化在25℃~31.34℃。化学指标总氮指标后期有所上升,硝态氮、总磷和总溶解磷浓度变化不大。

Table 1. Physical and chemical index of water body

表 1. 水体的理化指标

指标	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月
pH	8.83	8.38	8.7	9.07	8.78	9.08	8.95
ppmDO	3.31	ND	ND	3.21	2.01	2.09	5.94
ms/cm	48.73	46.8	48.76	48.13	49.25	48.09	51.32
ppmTds	24.35	23.39	24.38	24.05	24.61	24.13	25.56
psu	31.66	30.38	31.65	31.18	31.95	31.27	33.53
σ _t	19.65	19.90	19.20	18.80	19.00	18.50	22.50
°C	28.63	25.00	30.16	30.17	31.34	31.19	23.92
Psi	14.64	14.63	14.66	14.60	14.52	14.67	14.77
硝酸氮(mg/l)	0.417	0.381	0.474	0.437	0.647	0.458	0.707
总氮(mg/l)	2.398	1.005	1.057	2.075	2.791	3.163	4.298
溶解性总磷(mg/l)	0.041	0.037	0.057	0.033	0.045	0.033	0.039
总磷(mg/l)	0.054	0.043	0.075	0.040	0.045	0.059	0.063

3.2. 超声波探伤及腐蚀过程

波形特点如图 1 所示。实验操作过程中，5 月份的四个钢材料得到的图谱为首个月的数据，可以作为对照。对比后不难发现，随着时间的推移，图谱中的表面峰和近表面峰形的形状，峰的尖锐程度，回波峰高以及峰的数量发生了明显的变化。实验用四块钢材料峰的复杂程度增多，表明腐蚀导致的缺陷愈来愈多且更为明显。

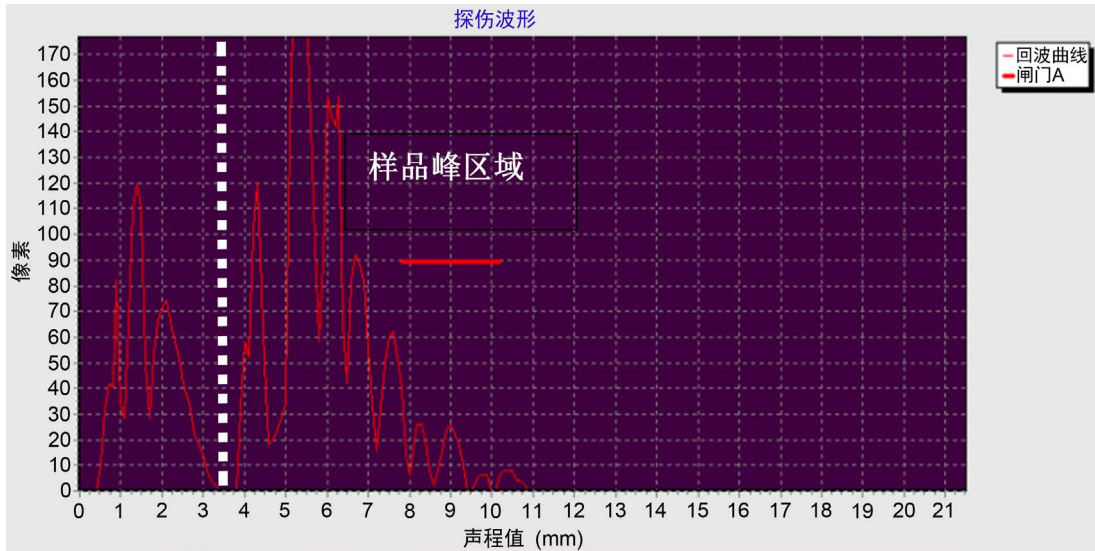
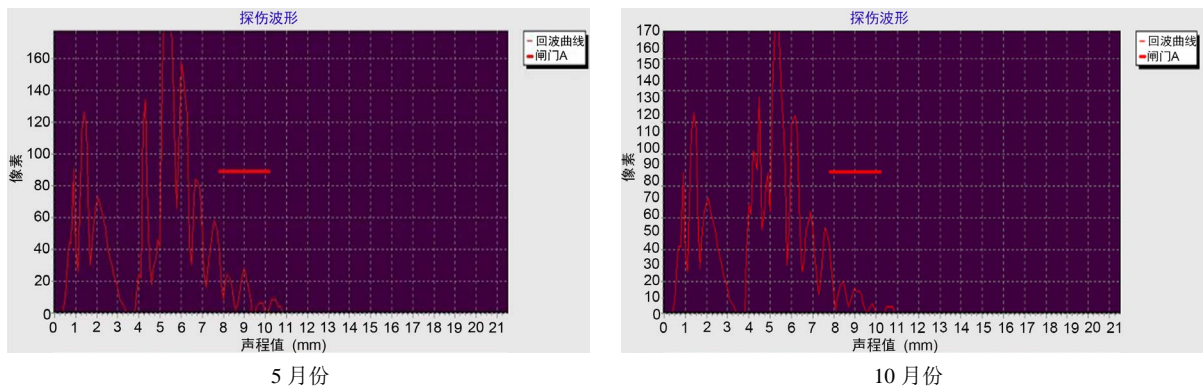


Figure 1. Sample peak area of the flaw detection waveform
图 1. 探伤波形图的样品峰区域

分析 5 月份和 10 月份的图谱，从总体上看：声程值在 4~12 mm 的区间上，出现回波 T 峰，呈不规则的锯齿状。从局部上分析：根据超声波入射钢板的深度可知，如图 2 所示，声程值在 4~5 mm 和在 5~12 mm 的两段区间看作由钢板表面处和近表面处叠加而成的。4~5 mm 区间的峰为一个较为明显的表面特征峰；5~12 mm 区间的峰为齿状回波，峰型呈逐级递减的趋势。这说明，钢板浸没海水中，存在点腐蚀的存在，样品表面变得粗糙而且凹凸不平，超声波入射钢材时候，时间上存在差异，图谱上的波出现一定程度的散射和干涉。

实验中的钢材全浸在海水中，海水中的非生物因素如氧、温度、盐度、以及污损生物因素起着至关重要的作用。



A1

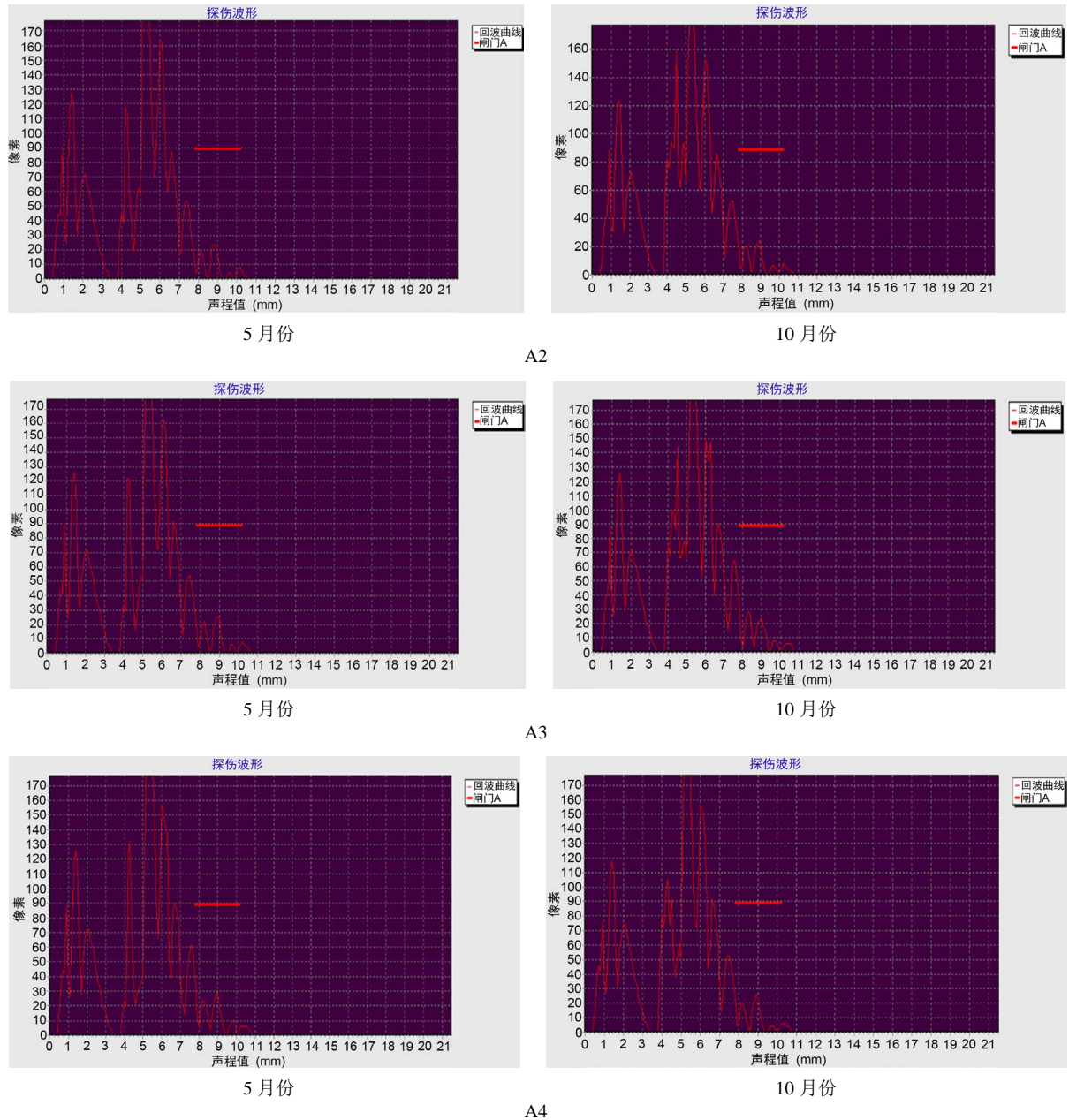


Figure 2. Flaw detection waveform of four pieces of steel
图 2. 四块钢材料的探伤波形图

3.3. 附着植物和动物

自 5 月份到 10 月份以来, 观测到出平台钢板上, 附着的优势藻类有 4 门 12 属, 优势浮游动物 12 种 (表 2)。其中, 藻类分别有绿藻门 2 个属, 衣藻属和刚毛藻属; 硅藻门 7 个属, 根管藻属、舟形藻属、直链藻属、菱形藻属、桥弯藻属、脆杆藻属、针杆藻属; 金藻门 2 个属, 椎囊藻属、金枝藻属; 蓝藻门 1 个属, 微囊藻属。

研究海域属于亚热带季风气候, 季节变化较为明显。在该环境中, 绿藻、硅藻和蓝藻是最主要的藻类群体。

Table 2. Changes and distribution characteristics of dominant adherent algae

表 2. 优势附着藻类植物的变化

		衣藻属	根管藻属	椎囊藻属	舟形藻属	直链藻属	菱形藻属	桥弯藻属	刚毛藻属	金枝藻属	脆杆藻属	针杆藻属	微囊藻属
4 月份	A1	++++	+										
	A2	++++	+										
	A3	++++	+										
	A4	++++	+										
5 月份	A1		+++	++++	++	+	++						
	A2	+++		++++									
	A3	+++		++++	+	+							
	A4	++	+	++++									
6 月份	A1		++	++++	++++			+		++			++++
	A2								++	+			++++
	A3		+++		+++								++++
	A4							+	++	++			++++
7 月份	A1				+++					++			++++
	A2		++		+			+		++	++		++++
	A3		++		++			++		++	++		++++
	A4		++		++					++	++		+++
8 月份	A1		+		++					+	++		++++
	A2		+		++						++		++++
	A3		++		+++					+	+++		+++
	A4		++		+++						+++	++	++
9 月份	A1		++		++						++++		+
	A2				++++						++		+
	A3				++++						++		++++
	A4				++++						++++		++++
10 月份	A1		+		++						++		++
	A2				+						++		+++
	A3				+						+		++++
	A4				++++						++++		++++

+极少见; ++少见; +++多见; ++++优势类群。

由表中数据, 4 月份温度相对较低, 光照强度较弱, 四块钢材料上附着的优势种类为衣藻属, 根管藻属少量, 由于衣藻属有鞭毛, 可以自由运动, 故较早地附着在钢材料表面; 然后黄藻门的椎囊藻属、硅藻门的舟形藻属、菱形藻属等开始出现; 舟形藻属可能具有很好的黏附能力, 一直持续的实验结束都是优势藻类。这些硅藻在在盐湖中的浮游植物的报道中也多见, 属于耐盐种类[5]。从 6 月份开始, 蓝藻门的微囊藻属开始大量出现直至研究结束。整个藻类的附着过程是绿藻门早于硅藻门早于蓝藻门, 而之前的假设认为硅藻率先附着[1]。赵文等[5] [6]在运城、张家口和白城地区所调查的含盐量 0.57~214 g/L 的 22 个内陆盐湖水体中, 蓝藻门数量最多, 并发现一定数量的铜绿微囊藻, 本研究发现蓝藻门以微囊藻为主, 均以群体的形式存在, 可能由于其群体的膜结构保护了细胞, 使之能耐受较高的盐度。可见在该盐度范围运动能力强的藻类优先粘附到钢材料表面, 随后优势被固着能力或粘附能力更强的藻类取代。

3.4. 附着动物的变化

附着动物中包括节肢动物和原生动物。节肢动物有平直蚤属、表壳虫属、海蟑螂属、沙蚕科、轮虫属；原生动物有线虫科、变形虫属、游虫属、泡虫属、茄壳虫属、二态虫属、钟型虫属(表 3)。

Table 3. Changes in dominant attachment animals

表 3. 优势附着动物的变化

时间		平直蚤属	线虫科	变形虫属	游虫属	泡虫属	钟型虫属	轮虫属	二态虫属	表壳虫属	茄壳虫属	海蟑螂属	沙蚕科
4 月	A1												
	A2	+	++										
	A3		+										
	A4		++					+					
5 月	A1		+		+								
	A2		+										
	A3		+										
	A4		++										
6 月	A1	+	+++			+	+		+	+		+	
	A2	+	++								+		
	A3		++										
	A4		+										
7 月	A1		+									+	
	A2		+									+	
	A3		+										+
	A4		+										
8 月	A1	+	+									+	
	A2		+									++	
	A3		+										
	A4		+										
9 月	A1		+	+								++	
	A2		+									+++	
	A3		+	+								+++	
	A4									+	+	++	
10 月	A1		++++	++								++++	
	A2		+									+++	
	A3		+++									++++	
	A4		+++									++++	

+极少见；++少见；+++多见；++++优势类群。

4 月份，发现少量平直蚤属、线虫和轮虫；5 月份发现少量游虫属附着动物，可能这些类群有着较强的运动能力；6 月份线虫数量增加，其他如泡虫属，钟型虫属，二态虫属和海蟑螂幼体也开始出现，线虫和海蟑螂幼虫的优势一直持续到实验结束。海洋线虫对盐度、温度和低氧的耐受力相对较广，具有高度的物种多样性和功能多样性[7] [8] [9]。

此外，研究表明，附着动物是运动能力较强的附着动物和附着藻类同时进行附着，然后粘附性更强的附着动物和藻类(硅藻)进行附着并取得优势，再以后形成一个更加容易粘附的环境后，微囊藻和海螵蛸幼体这些开始附着。

3.5. 微生物群落结构

如表 4 所示，桩腿材料表面微生物中拟杆菌门占 15.83%到 32.65%，高于陈永伟等[10]在不锈钢表面拟杆菌门的占比(7.40%)； α -变形菌占 23.61%到 36.25%，低于陈永伟等在不锈钢表面 α -变形菌的占比(72.30%)； γ -变形菌占 7.45%到 29.94%，高于陈永伟等在不锈钢表面 γ -变形菌的占比(2.1%)；未分类的占 7.08%到 21.09%；其他占 2.56%到 2.93%；有部分桩腿材料表面发现存在蓝藻门、浮霉菌门、厚壁杆菌门、 ϵ -变形菌，其中 ϵ -变形菌占比(1.85%)小于陈永伟等在不锈钢表面 ϵ -变形菌占比(18.10%) [10]。

Table 4. Proportion of each microbe on the surface of the material to the total colony number (total 16S rRNA gene)

表 4. 材料表面附着微生物各分支菌占总菌落数的比例(总 16S rRNA 基因)

编号	拟杆菌门	蓝藻门	浮霉菌门	未分类	α -变形菌	γ -变形菌	ϵ -变形菌	厚壁杆菌门	其他
A1	38.61%	2.37%		7.08%	27.39%	21.62%			2.93%
A2	24.04%	1.98%	2.01%	23.66%	25.43%	20.17%			2.71%
A3	32.65%			21.09%	36.25%	7.45%			2.56%
A4	15.83%		2.57%	15.92%	23.61%	29.94%	1.85%	7.57%	2.71%
文献[10]	7.40%				72.30%	2.10%	18.10%		

材料表面附着微生物中，与海洋腐蚀与修复过程有关的细菌在不同样品中占据的丰度分别为：A1：4.72%；A2：3.81%；A3：4.89%；A4：10.67% (图 3)。

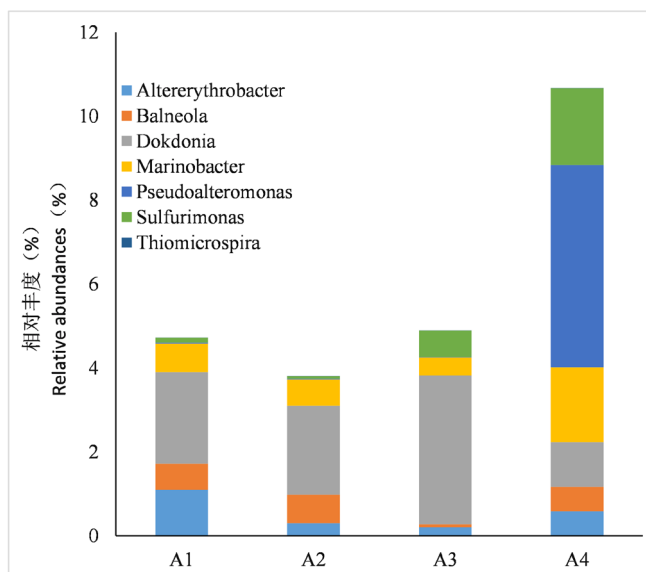


Figure 3. Bacterial diversity in attached microorganisms associated with corrosion and repair processes

图 3. 附着微生物中与腐蚀及修复过程有关的细菌多样性

材料表面微生物附着着加速腐蚀的细菌 3 种，*Sulfurimonas autotrophica* DSM_16294 (硫酸单胞菌属的典型种)，*Thiomicrospira chilensis* (硫微螺菌属)，*Dokdonia* sp.。*Sulfurimonas autotrophica* DSM16294 (硫

酸单胞菌属的典型种),革兰氏阴性,杆状,化能自养菌,可氧化硫酸化合物成为硫,同时参与深海热泉和海洋溜循环的生态功能[11]。*Thiomicrospira chilensis*(硫微螺菌属)是不锈钢表面存在的一种化能自养细菌,它是一种能动的杆状菌,能降解含硫化物,如硫化物、硫代硫酸盐以及元素硫,作为能量来源。它可以利用不锈钢中的硫元素,加速不锈钢的腐蚀[12]。*Dokdonia* sp.是广泛存在于海洋中的一种没有能动性的嗜盐的需氧异养菌,属于黄杆菌科,它会附着在各种基质的表面进行生长[13]。

此外,跟附着修复过程有关的细菌也有4种,*Altererythrobacter* sp. (交替赤杆菌),*Balneolaalkaliphila*,*Marinobacter_salsuginis* (海杆菌属),深海适冷菌 *Pseudoalteromonas* sp. (假交替单胞菌属)。*Altererythrobacter* sp. (交替赤杆菌)可分泌酯酶 E29,是一个海洋来源的新型酯酶,其具有较高的酶活力值、较宽的底物谱以及对部分有机溶剂和金属离子较好的耐受性,在工业方面具有潜在的应用价值[14]。

Balneolaalkaliphila,*Marinobacter_salsuginis* (海杆菌属)等菌群具有所有已知的苯系物代谢的途径,包括单加氧酶或双加氧酶的初始氧化步骤以及邻苯二酚 1,2-双加氧酶和 2,3-双加氧酶催化的芳香环的邻位和间位裂解步骤。该菌群主要靠合成四氢嘧啶及其羟基衍生物等相容性溶质,在高盐条件下调节自身的渗透压平衡。通过对 BTEX 降解菌种及其降解途径关键酶编码基因的鉴定,深化了高盐条件下 BTEX 污染物的自然衰减规律认识,为生物强化修复类似的污染环境提供支持[15]。深海适冷菌 *Pseudoalteromonas* sp. (假交替单胞菌属)是其胞外分泌量的最丰富的一种蛋白酶,该蛋白酶属于嗜热菌素家族的金属蛋白酶[16]。

4. 结论

本研究初步发现,1) 南海采油平台桩腿材料在海洋全浸区中,存在一定的腐蚀,腐蚀区域集中在声程值 4~12 mm 之间。2) 我们认为生物附着的开始阶段没有先后顺序,细菌、藻类和原生动物的附着是随机的,运动能力强的附着机会更大。3) 有着良好固着能力的藻类和原生动物随后开始附着,随后是其它生物附着。4) 浸泡 1 个月后,材料表面附着微生物 OTU 数为 377 到 577,拟杆菌门和 α -变形菌占比最高。发现加速腐蚀的细菌 3 种,与修复过程有关的细菌 4 种。研究表明,多种生物参与了钢材料的腐蚀过程、生物的运动能力和固着能力是腐蚀过程中不容忽视的要素。关于海水物理化学特征、附着藻类、附着动物、附着微生物与桩腿材料的腐蚀过程及相互作用机制,还需要进一步研究。

基金项目

衡水市科技计划项目(2020014027Z)和河北省湿地生态与保护重点实验室(筹)成果。

参考文献

- [1] 马春风,吴博.海洋防污高分子材料的进展[J].高分子通报,2013(9):87-95
- [2] 刘姗姗,严涛.海洋污损生物防除的现状与展望[J].海洋学研究,2006,24(4):53-60
- [3] 严涛,严文侠.海南岛东部海域生物污损研究[J].海洋与湖沼,1998,29(4):374-380
- [4] 国家环境保护局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].第4版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [5] 赵文.中国北方内陆盐水的浮游植物[J].大连水产学院学报,1992,7(z1):49-64.
- [6] 何志辉,赵文.三北地区内陆盐水生物资源及其渔业利用[J].大连水产学院学报,2002,17(3):157-166.
- [7] 史本泽.不同生境中海洋线虫分类及小型底栖生物群落结构研究[D]:[博士学位论文].北京:中国科学院大学,2016
- [8] Appeltans, W., Ahyong, S.T., Anderson, G., Angel, M.V., Artois, T., Bailly, N., et al. (2012) The Magnitude of Global Marine Species Diversity. *Current Biology*, 22, 2189-2202. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2012.09.036>
- [9] Schmidt-Rhaesa, A. (2014) Handbook of Zoology: Nematoda. Vol. 2, De Gruyter, Germany, 75.
- [10] 陈永伟,栾鑫,段继周,池振明.青岛中港海水全浸初期不锈钢表面生物膜的细菌多样性分析[J].海洋与湖沼,

2014, 45(5): 1064-1070

- [11] Sikorski, J., Chertkov, O., Lapidus, A., Nolan, M., Lucas, S., Glavina Del Rio, T., *et al.* (2010) Complete Genome Sequence of *Ilyobacter polytropus* Type Strain (CuHbu1^T). *Standards in Genomic Sciences*, **3**, 304-314. <http://doi.org/10.4056/sigs.1273360>
- [12] Brinkhoff, T., Sievert, S.M., Kuever, J. and Muyzer, G. (1999) Distribution and Diversity of Sulfur-Oxidizing *Thiomicrospira* spp. at a Shallow-Water Hydrothermal Vent in the Aegean Sea (Milos, Greece). *Applied and Environmental Microbiology*, **65**, 3843-3849. <https://doi.org/10.1128/AEM.65.9.3843-3849.1999>
- [13] Park, S., Won, S.-M. and Yoon, J.-H. (2018) *Dokdoniaponticola* sp. nov., a Carrageenan-Degrading Bacterium of the Family *Flavobacteriaceae* Isolated from Seawater. *Current Microbiology*, **75**, 1126-1132. <https://doi.org/10.1007/s00284-018-1496-y>
- [14] Li, Y.L., Xu, L., Guan, Y., Guan, C., Lei, X., Zheng, W., *et al.* (2016) First Evidence of *Altererythrobacter* sp. LY02 with Indirect Algicidal Activity on the Toxic Dinoflagellate, *Alexandrium tamarense*. *Current Microbiology*, **73**, 550-560. <https://doi.org/10.1007/s00284-016-1093-x>
- [15] 张倩. 高盐条件 BTEX 降解菌群多样性、降解基因型及相容性溶质分析[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华东理工大学, 2012
- [16] Vera-Villalobos, H., Pérez, V., Contreras, F., Alcayaga, V., Avalos, V., Riquelme, C., *et al.* (2020) Characterization and Removal of Biofouling from Reverse Osmosis Membranes (ROMs) from a Desalination Plant in Northern Chile, Using *Alteromonas* sp. Ni1-LEM Supernatant. *Biofouling*, **36**, 505-515. <https://doi.org/10.1080/08927014.2020.1776268>