

海洋环境下混凝土的宏观生物腐蚀研究进展

荣 辉^{1,2,3}, 陈肖杰¹, 刘德娥^{1,2}, 张 颖^{1,2}, 张 磊¹, 冯 阳¹, 刘志华¹

(1. 天津城建大学材料科学与工程学院, 天津 300384; 2. 天津城建大学天津市建筑绿色功能材料重点实验室, 天津 300384;
3. 河北工业大学土木与交通工程学院, 天津 300401)

摘 要: 随着国家蓝色海洋战略的推进, 混凝土在各项海洋工程设施(跨海大桥、海底隧道、海港码头等)中得到了广泛应用。混凝土在服役期间会受到物理、化学以及生物作用的协同破坏, 最终导致其劣化, 其中物理和化学作用导致混凝土劣化的机理已研究的比较详尽, 然而在海洋环境中生物作用所引发的混凝土劣化, 尤其是宏观生物(植物型和动物型)对混凝土的劣化作用鲜有研究人员探讨。因此, 对海工混凝土宏观生物的腐蚀机理、影响宏观生物附着行为的因素以及防护措施等方面进行综述。以期得到国内外专家学者的关注, 寻求一种更加合理、高效、经济且环保的海工混凝土腐蚀治理措施。

关键词: 海工混凝土; 宏观生物; 生物腐蚀; 混凝土劣化; 腐蚀机理

中图分类号: TU528.33 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)02-0503-09

网络出版时间: 2022-01-20



Research Progress on Macro Biological Corrosion of Marine Concrete

RONG Hui^{1,2,3}, CHEN Xiaojie¹, LIU De-E^{1,2}, ZHANG Ying^{1,2}, ZHANG Lei¹, FENG Yang¹, LIU Zhihua¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China;

2. Tianjin Key Laboratory of Building Green Functional Materials, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China;

3. School of Civil and Transportation Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

Abstract: With the promotion of the national blue ocean strategy, concrete is widely used in various marine engineering facilities (*i.e.*, cross-sea bridges, sub-sea tunnels, harbour terminals, *etc.*). However, concrete suffers from physical, chemical and biological synergistic effects during its service, eventually leading to its deterioration. The mechanism of concrete deterioration caused by physical and chemical effects is well known. In the marine environment, however, the mechanism of concrete deterioration caused by organisms, especially macro organisms (*i.e.*, plant type and animal type) is still unclear. Therefore, this review represented recent work on the corrosion mechanism of macroscopic organisms in marine concrete, some factors affecting the attachment behavior of macroscopic organisms, and the related protective characterizations as well for more reasonable, efficient, economic and environmentally friendly corrosion management of marine concrete used.

Keywords: marine concrete; macroscopic organisms; biocorrosion; concrete deterioration; corrosion mechanisms

近年来海工混凝土的设计寿命已达百年, 但海工混凝土所面对的环境考验比普通混凝土更加苛刻, 因为海工混凝土不仅要抵抗物理和化学破坏, 还要抵抗海洋生物破坏, 其中以藻类和动物类为代表的海洋生物对混凝土的宏观影响比较显著。它不

仅影响混凝土的外形美观, 而且可以渗入混凝土内部, 使混凝土暴露于有腐蚀化学介质和污损生物介质的环境之中, 最终劣化混凝土、降低其使用寿命^[1-4]。海洋生物作用产生的生物酸、代谢物以及腐质有机质会导致混凝土逐渐劣化, 严重时会造成混

收稿日期: 2021-08-26。 修订日期: 2021-09-05。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51978439); 天津市重点研发计划科技支撑计划重点项目(20YFZCSN00520); 天津市交通运输科技发展计划项目(2018-38); 中国博士后科学基金项目(2019M651000)。

第一作者: 荣 辉(1983—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 刘德娥(1990—), 女, 博士, 讲师。

Received date: 2021-08-26. Revised date: 2021-09-05.

First author: RONG Hui (1983—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: huirongtcu@126.com

Correspondent author: LIU De-E (1990—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: liudee@tcu.edu.cn

凝土的剥落、开裂和钢筋的锈蚀,从而给社会经济、环境带来巨大的损害^[5]。全球海域中的污损生物有 4 000 多种^[6–7],常见的宏观生物有大型藻类、贻贝、藤壶、海鞘、水媳、尤介虫、盘管虫、牡蛎等^[8–10]。在世界范围内,生物污损给海水养殖业、航运业和其他产业带来巨大的经济损失,总共造成各行业每年经济损失近 2 000 亿美元^[11–13]。据估计,现独联体国家由于混凝土遭受生物腐蚀所造成的每年经济损失在 20 世纪 90 年代初已达 5.5 亿美元,而且还有继续增加的趋势^[14]。目前,国内外对混凝土宏观生物腐蚀的研究较少, Hughes^[15]、Gowell^[16]、Chlayon^[17]、Kawabata^[18]、LV^[19]、Yao^[20]、Wang^[21]等探究了宏观生物与混凝土相互作用后的宏观现象和微观现象、影响因素等,而宏观生物在混凝土上的附着机理研究和对混凝土整个生命周期的影响尚不明确。

本文对海工混凝土宏观生物的腐蚀机理、影响宏观生物附着行为的因素以及防护措施进行阐述,以拓展研究人员对宏观生物与混凝土相互作用的认识,为解决海工混凝土的宏观生物腐蚀提供方向。

1 宏观生物腐蚀机理

海洋中宏观污损生物会对混凝土及其防护涂层产生机械腐蚀和生物化学腐蚀。宏观生物在混凝土上附着以后会立刻与混凝土发生相互作用,从附着到定殖的过程受到生物因素、环境因素和基质因素的影响,使得生物附着分为永久附着和非永久附着。宏观生物腐蚀主要从混凝土表面涂层开始,其次是混凝土基体,最后深入到混凝土中的钢筋部分直至其锈蚀失效。

1.1 宏观生物附着过程

海洋中的宏观生物只有附着在混凝土上才能与混凝土产生相互作用,即使混凝土会有一系列的防护措施,也不能完全阻挡宏观生物的附着^[22]。

混凝土接触海水几十秒或者几分钟内,海洋中的有机质便开始聚集沉淀,在混凝土表面形成以糖蛋白为主要成分且厚度在 10~20 nm 之间的有机薄膜^[23]。有机薄膜自身带有负电荷并且具有很强的粘附力,它不仅能改变混凝土表面物理化学性质,也为海洋中生物的定殖提供了营养物质^[5]。混凝土接触海水 1~4 d 左右,海洋生物细菌、真菌、硅藻以及单细胞生物开始在有机质薄膜处沉降,生成一种含有多聚糖类且厚度不超过 1 000 nm 的胞外聚合物(EPS),随着 EPS 不断增加,相互联络,最终形成

一层可以为其他生物提供定殖场所和营养物质的具有粘弹性和网络交联结构的生物膜^[24–25]。生物膜内的“化学信号分子”会诱导生物沉降,动物型和植物型宏观生物会在混凝土表面不断探索,直至找到合适的附着点,逐渐聚集形成生物群落。混凝土接触海水 15 d 左右在混凝土表面可以观测到海洋原生动物藻类孢子、真菌、藤壶等生物。与此同时,牡蛎、贻贝则可通过分泌含有“化学信号”的黏液附着在混凝土表面^[26–27]。随着附着的海洋生物越来越丰富,污损面积和厚度不断增加,混凝土接触海水 20 d 左右则可以观测到大型藻类和一些无脊椎动物等后生污损生物幼体附着在混凝土表面^[8]。其中包括成长快、适应环境强的大型海洋无脊椎动物的定居和生长以及大型藻类的繁殖和生长,至此在混凝土表面形成了大型宏观生物群落。

混凝土被宏观生物附着以后,生物代谢产生的酸性物质(乙酸和丙酸)具有羧基,可以络合金属离子和碱金属离子,对水泥水化产物有侵蚀分解作用,同时生物代谢产生的丙三醇的醇羟基具有亲水性,可在一定程度上改变混凝土表面特性,而且由生物呼吸作用产生的 CO₂,使混凝土表面碳化,侵蚀层 CaCO₃ 含量增加, Ca(OH)₂ 分解,从而导致混凝土芯样的 pH 值下降^[28–29]。因此宏观生物附着量越多,侵蚀混凝土深度越深^[28]。

1.2 宏观生物与混凝土涂层的作用

海洋中宏观生物在混凝土涂层上的劣化是一个从点蚀延伸到面蚀的逐渐分解过程。混凝土涂层的破坏主要来自于海洋生物生长与繁殖过程中产生的有机酸和无机酸^[26, 30]。如水虱、石笋等穿洞型海洋生物,一旦形成稳定的群落,在生物作用和物理作用下混凝土会随着涂层一起开裂、剥落;藤壶死亡后其外壳和有机体会被其他微生物分解,产生有机酸和无机酸溶解藤壶底盘,从而进一步分解混凝土涂层和腐蚀混凝土^[4]。

混凝土被海洋中宏观生物定殖之后不仅导致涂层退化、起泡和剥落,而且也会引起涂层变色以及涂层性质(亮度、光滑度、疏水性和保水性)的改变^[31],从而降低涂层的使用价值。涂层的表面可以附着多种多样的生物群落,如细菌(包括放线菌和蓝细菌)、藻类、小动物(原生动物、轮虫和线虫)和各种真菌^[32–33]。其中丝状藻类可以穿透涂层破坏涂层表面结构,其生长与繁殖过程中释放的代谢物还会与涂层发生化学反应,降低其有效性和使用寿命^[34]。

1.3 宏观生物与混凝土的相互作用

藻类对混凝土的破坏主要通过藻丝深入混凝土内部,且在混凝土内部水泥与骨料之间自由生长,从而导致混凝土开裂^[15]。藻丝穿透水泥基质不仅能破坏混凝土与骨料的粘结,而且也能在掺有纤维的混凝土内部自由生长。值得注意的是,藻丝不仅可以为其它微生物进入混凝土内部提供通道,而且还担当CI⁻的传送带,使CI⁻快速渗入到混凝土内部,从而加快混凝土内钢筋的锈蚀^[17]。

Hughes^[35]等观察到藻丝嵌入纤维混凝土内部,可以降低纤维与混凝土之间的粘合力,加速混凝土的劣化,并提出一个用于预测海洋混凝土中合成纤维的降解整体模型^[15]。Gowell^[16]等得出藻类的树冠不仅可以减少盐结晶的发生频率,还可以缓冲水分波动来保护岩石。Chlayon^[36]研究表明海藻丝使混凝土更容易受到氯化物侵蚀,但海藻叶片附着在混凝土表面可以降低CI⁻向混凝土内部渗入。

藤壶、牡蛎对混凝土可以起到保护作用,有时也会产生破坏作用,主要受试验时限、条件和测试方法等的影响。固着结壳生物(藤壶、牡蛎等)通过有机钙质粘合蛋白牢固地附着在混凝土表面,可以充当天然涂层降低CI⁻的渗透率,因此固着结壳生物不仅可以抵挡海水中CI⁻向混凝土的渗入,而且也可以抵御因浪潮带给混凝土的物理劣化作用^[37-38];藤壶的附着会增加混凝土的侧面受力,贻贝会吸收混凝土基体中的Ca元素,从而劣化混凝土^[20-21]。固着型生物(藤壶、牡蛎等)在混凝土表面附着过程中就已经开始劣化混凝土,藤壶、牡蛎等宏观生物会嵌入混凝土内部^[39],由生物生长与繁殖产生的生物有机酸与混凝土中的晶体Ca(OH)₂反应生成石膏,从而分解混凝土中的胶凝材料水化硅酸钙,生成无胶结作用的SiO₂晶体,石膏在海洋环境中可与混凝土中铝酸三钙的水化产物进一步反应生成钙矾石,降低混凝土的耐久性^[5]。藻类附着在混凝土表面,首先会吸收水泥浆中的Ca、Si和Mg等化学物质,然后在混凝土表面形成产生裂缝的起始点“空腔”^[2, 15],从而改变混凝土基体性能。安进博等^[40]的研究表明牡蛎在混凝土表面的附着不仅可以提高混凝土本身的抗渗性能,而且可以降低混凝土的吸水性。Kawabata等^[18]报道了海洋中宏观生物藤壶、牡蛎、藻类在生长过程中产生的基质粘膜可以阻碍CI⁻在混凝土内部蔓延。LV^[19]等研究表明在中低潮带的混凝土表面会附着一层致密的牡蛎层,可以阻碍CI⁻在混凝土表面的渗入,从而提高了混凝土的耐

久性。Wang^[21]等研究表明藤壶会增加海洋结构物的静荷载和动荷载。当混凝土表面覆盖藤壶时,作用于混凝土单位面积表面的应力为未覆盖藤壶时的1.53倍。Guo^[20]等得出贻贝在混凝土上附着繁殖会使混凝土中的Ca元素流失,进而导致混凝土抗压强度降低。

2 影响宏观生物附着行为的因素

探究宏观生物在混凝土表面定殖的影响因素,对缓解海洋中宏观生物腐蚀具有重要意义。宏观生物附着在混凝土表面是其劣化混凝土的第一步,解决宏观生物劣化混凝土需要了解影响其附着的因素,其中最重要的影响因素有生物因素、环境因素和基质因素,它们为生物腐蚀提供了必要条件。

2.1 生物因素

海洋中的宏观生物不仅存在捕食与被捕食的生物链关系,而且存在资源竞争关系、生物协同关系^[41-44]。如某些藤壶更喜欢在特殊的褐藻表面附着、随着混凝土表面湿度降低一些绿藻科植物可被蓝藻逐渐取代^[44]。海洋中的动物,如藤壶会以藻类为食物来维持自身的生长发育,一些软体动物也会释放“有毒物质”来抑制其它生物在周围定殖^[45-46]。除此之外,海洋中的细菌也对海洋中宏观生物有所影响。Ganesan^[47]等得出假交替单胞菌生物膜可能对贻贝幼虫产生致命的毒素,大球菌和芽孢杆菌的生物膜均可增加贻贝幼虫的沉降。海洋中的生态关系随着生物群落的多样性而变得复杂,了解海洋中宏观生物的生态链有利于了解宏观生物在混凝土表面的综合作用。

2.2 环境因素

海水中的光照、湿度、温度、pH值、营养物质、溶解氧以及水流等因素都会影响海洋中宏观生物的生长与繁殖,同样会影响宏观生物在混凝土表面的附着^[48-52]。Armendáriz-Ontiveros^[53]等的研究表明温度、溶解氧和pH值直接影响基质表面的生物膜发育、活细胞数和总细胞数,即合适的温度、溶解氧和pH值可以促进生物附着。

海洋中环境因素会随着海水深度、地域、季节的不同而不同^[54-55]。研究表明,海洋中水温越高所生长的宏观生物越多,在四季交替下,海洋中某些宏观生物会出现快速繁殖或者生长受阻的现象。其中藻类需要光照进行光合作用为生命活动提供能量,贝壳类生物需要充足的钙质以保证自身外壳正常发育,如果混凝土中K⁺、Mg⁺、Ca⁺等离子缺少

就会抑制藤壶幼体的附着^[44]。另外,水流速度也会影响海洋中宏观生物的定殖,当海洋水流速度较大,水流冲刷力大于宏观生物在混凝土表面的粘附力时,宏观生物就不容易在混凝土表面附着,甚至会因水流速度过大而产生剥落。同时,水流速度也会影响宏观生物捕捉和捕食^[56]。藤壶的幼虫可以通过吸盘分泌黏胶质,固化后附着在混凝土表面,当水流速度大于 2.2 m/s 时则被海水冲走剥落^[54]。路浩然等在不同流速污水冲刷条件下对生物膜进行了测试,发现 0.5 m/s、1.0 m/s、1.5 m/s 流速条件的质量损失分别为 3.12%、4%、5.8%,混凝土在不同流速溶液冲刷条件下,流速越大腐蚀越严重^[50]。

2.3 基质因素

混凝土自身的物理性质会影响海洋中宏观生物在混凝土表面的附着,如混凝土材料成分、结构、粗糙度、孔隙率^[57],其中混凝土中成分的差异会吸引或者排斥不同的海洋生物,混凝土表面的粗糙度和孔隙率会影响宏观生物在混凝土表面的沉降^[58–62]。研究表明,混凝土表面粗糙度和毛细孔隙率越大,藻类对混凝土的敏感性越大,有利于藻类在混凝土表面附着^[62]。材料的表面浸润性、表面能、亲疏水性等性质也会影响海洋中宏观生物在材料表面的定殖,如表面能低的光滑表面、带电混凝土表面、有毒物释放的混凝土表面不利于海洋中宏观生物的附着。

3 宏观生物腐蚀的防护措施

在 19 世纪中期,生物腐蚀的防护措施从尝试各种材料炼制成的护套开始,逐渐发展到使用轻盈便捷涂料来替代沉重的护套,涂料的种类和功能也因组成成分的不同而异^[63]。与海洋相关的混凝土工程,为了保证海工混凝土具有足够的耐久性并能缓

解宏观生物腐蚀,必须进行一系列的防护措施。目前研究表明,防止混凝土因宏观生物腐蚀而劣化的措施主要有物理防护措施、化学防护措施、生物防护措施以及复合防护措施 4 种^[64]。

3.1 物理防护措施

物理防护措施按照驱除生物方式可以分为主动防护措施和被动防护措施,主动防护措施包括混凝土改性、涂料法、过滤装置过滤法等;被动防护措施主要有手工或机械清除法、加热法等^[64]。

3.1.1 机械铲除 物理防护措施中简单且经济的防腐方式是机械清除。机械清除所用的工具和使用方法各有不同,有用高压水枪清除附着在混凝土表面的藻类或动物,也有用刮刀清除混凝土表面的污损生物^[65]。随着科技的不断进步,物理清除由集中半自动清洗模式已经向全自动清洗模式转换,用机器代替人工对海洋有关的混凝土进行除污。机器的利用可以完成人工不能发挥极致作用的深海工作,既节省了劳动力,又加快了清洗速率。但是,机械铲除混凝土表面附着物往往对混凝土表面产生一定的危害,且不能完全铲除藻类和动物在混凝土表面产生的粘膜。

3.1.2 混凝土自身的优化 保护混凝土不被藻类或者动物类宏观生物的劣化,以保证海工混凝土有足够的强度来确保其在使用期间的安全性,即保证海工混凝土有足够的耐久性。提高混凝土的耐久性往往从混凝土材料、混凝土配合比、改性混凝土、纤维增强混凝土等几个方面来考虑。

Chlayon 等^[36]研究表明,含粒化高炉矿渣 (GGBS) 的海工混凝土可以利用新的水化反应生成的水化硅酸钙凝胶 (C-S-H) 来修补混凝土因劣化而产生的裂缝 (如图 1 所示)。含有 GGBS 的海工混凝土不仅能够减少海水中金属的浸出量,提高海工混凝

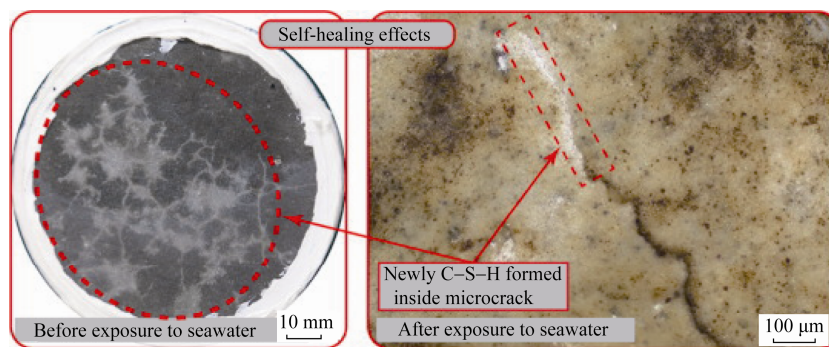


图 1 (平滑表面; 含 GGBS 的海工混凝土)暴露于海水前(左)和后(右)的部分自愈合效果^[36]

Fig. 1 (Smooth surface; marine concrete containing GGBS) the partial self-healing healing effect before (left) and after (right) exposure to seawater^[36]

土的耐久性, 而且还能阻碍 Cl^- 向混凝土内部扩散, 同时还能降低藻类对混凝土的穿透率。Uthaman 等^[66]通过在混凝土材料中添加水泥质量分数为 2% 的纳米二氧化钛和纳米碳酸钙可以降低 Cl^- 的渗透率和提高混凝土内部 pH 值。

3.1.3 涂料防护 涂料是最常见的防污材料。在几百年前, 防污两字与生物灭菌剂有着异曲同工之妙。含有三丁基锡(TBT)和三丁基锡氧化物(TBTO)的生物灭菌剂曾被认为是最有效的防污涂料^[67]。但是这些有机锡化合物不仅污染海洋环境, 甚至会影响海洋生态平衡^[68]。也曾把重金属铜和锌作为涂料的成分, 但是这些金属会扩散于海水之中, 在抑制藻类或者动物类生长的同时也破坏了周围的环境和其它生物的生长, 甚至导致其它生物死亡^[69]。Maury-Ramirez^[70]等研究表明二氧化钛基涂层能够显著降低藻类在混凝土表面的覆盖率, 而只添加有二氧化钛的水泥对藻类在混凝土表面的定殖没有影响。基于对生态环境与社会经济的考量, 具有生物相容性的环境友好型防污涂料正悄然崛起, 如仿生涂料、生态活性涂料、智能涂料等^[71-72]。

仿生涂料的灵感来自于自然界的生物, 如荷叶、鲸鲨等。利用微观形状的大小和排列方式组成具有功能性的微观地形, 从而改变材料的表面性质, 以达到减少或者防止生物污损的目的。Petersen 等^[73]研究表明, 聚二甲基硅氧烷制成纤维状微结构后的高度、直径、纵横比和柔性会对藤壶的初始沉降以及成年藤壶的永久附着产生影响。Mikula^[74]等证明了仿生聚甲基丙烯酸酯可以有效抑制蓝细菌(铜绿微囊藻和长聚球藻)和绿藻(莱茵衣藻和四尾韧带藻)。生态活性涂料是从自然生物中提取的活性化合物, 然后再用于抑制海洋生物的附着和生长。Bers 等^[75]得出贻贝的防御系统可以产生几种生物活性成分, 这些成分可以针对性的控制污损生物的沉降或生长。除此之外, 还有温度和 pH 响应性智能涂料, 也有基于酶的生物催化作用的环保型酶基防污技术^[76]。

3.1.4 其他物理防护 除了机械铲除、涂层保护以及混凝土自身优化之外, 利用藻类和动物类宏观生物的生存特性, 还有紫外线照射法、超声波照射法、机器人智能清洗等技术能够对海工混凝土进行物理防护^[77-78]。Perepelizin^[79]等研究结果表明, 在水体相对清澈的情况下, 贻贝幼虫对 UVC 有着高度的敏感性, 即紫外线照射法有可能控制贻贝的生长, 从而控制贻贝对海洋工程的污染。陈雅雪等^[80]

依据海洋管道设置建立一个基于磁化原理的海洋污损生物抑制装置, 从而更加主动的抑制海洋宏观生物在混凝土构件上的定殖与劣化。

3.2 化学防护措施

化学防护措施防护最为有效, 但是也会对海洋中生态环境产生一定的伤害。目前都是将杀菌剂加入混凝土材料或者涂料中进行一系列防护措施。化学防护措施有涂料或者电解法来防止宏观生物在混凝土表面的定殖, 但是由于社会经济的快速发展, 地球的生态环境逐渐被破坏, 人们对生态环境的保护越来越重视, 所以有毒性渗出型涂料的研究已逐渐转化为无毒、无害且与自然环境友好等方面。

3.2.1 杀菌剂 杀菌剂的作用不仅取决于杀菌剂的种类, 而且还取决于杀菌剂的浓度^[81]。Alum 等^[82]得出 20% 氧化锌对混凝土的抑藻效果最好, 但是高浓度的重金属锌会导致藻类细胞变薄和伸长, 几天内甚至会出现藻类细胞死亡。除此之外, 锌还会阻碍 pH 值在 5~7 之间的水生环境的自然食物链的循环。杀菌剂与基质的连接更常见的是嵌入成膜有机质中, 暴露于海水中的基于杀菌剂的防污系统^[22], 海水渗透到有机质载体溶解杀菌剂, 并再次扩散到主体相海水中, 从而达到抑制生物生长的效果。为了避免长扩散路径的累积和降低释放速率, 杀菌剂在有机质载体的孔隙内与海水(和海水离子)发生缓慢反应, 一旦该反应在海水-有机质载体界面达到一定的转化率, 黏合剂相就会释放出来, 则可控制杀菌剂浸出层的厚度^[24]。

3.2.2 阴极保护法 有学者研究提出阴极电化学保护法, 其原理是电子转移可以直接发生在电极和微生物细胞之间, 从而致使细胞内物质的电化学氧化来杀死或者抑制海洋生物^[83]。电解海水制氯主要是依赖海水电解产生的含氯物质来抑制或杀死生物, 达到防污目的。但是电解海水制氯无疑增加海水中 Cl^- 的浓度, 会加速混凝土的腐蚀, 也能破坏海洋环境。此外, 还有利用电解产生的有毒重金属离子来抑制及毒杀污损生物的电解铜-铝防污技术。

3.3 生物防护措施

生物防护措施是最环保的一项防护措施, 这不仅需要生物学家、化学学家、材料学家等的周密计算与研究, 而且还需生态学家依据生物群落生长的特性对生态系统进行精心设计。在熟知各生物对混凝土的劣化程度下, 以最优的组合设计出最有效的防护。

生态设计关乎社会、经济、生态的可持续发展,

将生态设计与混凝土连接在一起以实现地球建设的可持续发展是当今社会发展的必然趋势。Pioch 等^[84]基于微观、中观和宏观层面创造复杂的栖息地自然生态系统以及改变栖息地表面的生态系统为原则,试图通过引入一种新的反射式土木工程方法来减少海洋基础设施的负面影响。将混凝土工程技术引入的同时考虑环境因素,最大限度的减小因生态环境问题对混凝土工程产生的迫害。

生物防护措施不仅仅涉及基于生物协同或者竞争的作用,它需要结合混凝土工程从设计到寿命使用结束全周期动态应用。除此之外,还涉及到生物修复问题。目前海洋中的宏观生物与人工混凝土结构的相互作用机理还需进一步研究。尽管在微生物作用下混凝土的生物修复问题正在推进,但是部分藻类植物嵌入混凝土内部导致混凝土产生裂缝的问题及其结合藻类特殊组织结构的微生物修复问题还未得到有效解决。

3.4 复合防护措施

海水中的混凝土一般在 1~20 a 内便会有稳定的宏观生物群落的形成,之后对混凝土产生一系列的生物作用,在物理作用和化学作用的叠加下可以逐渐劣化混凝土,使其表层剥落、开裂以及钢筋腐蚀^[85]。为了延长海水中混凝土的使用寿命,通常采取多种防护措施在互不降低各自的防护效果下叠加使用。近年来,涂料防腐、改性混凝土、钢筋阻锈剂、阴极保护等多种方法的叠加使用已应用到实际工程之中。除了不同种类的防护措施同时使用之外,还可以在单一防护措施中改变或者叠加不同的材料成分来获取最优的防护措施^[86]。Muynck 等^[87]评价了防水剂、杀菌剂及其组合对藻类在混凝土表面的定殖作用,发现防水剂和杀菌剂的组合抑制混凝土上生物定殖的效果最好。

4 结束语与展望

目前,对于海工混凝土中宏观动植物的劣化过程和机理研究不多。本文对海工混凝土的宏观生物腐蚀未来发展方向提出以下建议,以期引起相关学者给予宏观生物腐蚀更多的关注与研究。

1) 实际上,海工混凝土受其生物腐蚀是各种生物叠加的效果,目前实验所涉及单个生物或者植物对混凝土腐蚀较多,很少有研究报道多种不同生物种群协同作用下对混凝土的劣化作用及其劣化机理。

2) 海洋固着生物的生命周期在 1 a 到 10 a 之

间,其寿命长短大有不同,且不同季节、不同环境中生物优势群种有所不同。若宏观生物经过自然死亡或者其他原因死亡后,那么留在混凝土中的宏观生物对混凝土后期劣化起到什么作用以及生物的二次附着行为需要学者持续关注。

3) 海洋中宏观生物腐蚀劣化机理是一门集生物、化学、生态、材料、物理等的综合性学科。需要学者有足够全面的知识体系,才能系统、全面、准确的把握海洋中宏观生物对混凝土的作用机理,更需要相关领域的学者相互合作和交流。

参考文献:

- [1] JAYAKUMAR S, SARAVANANE R. Biodeterioration of coastal concrete structures by marine green algae[J]. Int J Civ Eng, 2010, 8(4): 352–361.
- [2] QUADRI S A, QUADRI S A, SIDEK O, et al. Quantification of biofilm on flooring surface using image classification technique[J]. Neural Comput Appl, 2014, 24(7): 1815–1821.
- [3] GIOVANNACCI D, LECLAIRE C, HORGNIER M, et al. Algal colonization kinetics on roofing and façade tiles: Influence of physical parameters[J]. Constr Build Mater, 2013(48): 670–679.
- [4] HAUER T. Phototrophic biofilms on the interior walls of concrete Iterson-type cooling towers[J]. J Appl Phycol, 2010, 22(6): 733–736.
- [5] 马士德, 王在东, 赵杰, 等. 海洋污损生物对海工混凝土工程腐蚀性分析[J]. 广西科学院学报, 2015, 31(3): 209–213.
MA Shide, WANG Zaidong, ZHAO Jie, et al. J Guangxi Acad Sci (in Chinese), 2015, 31(3): 209–213.
- [6] STAFSLIEN S J, BAHR J, DANIELS J, et al. High-Throughput screening of fouling-release properties: an overview[J]. J Adhes Sci Technol, 2011, 25(17): 2239–2253.
- [7] GROZEA C M, WALKER G C. Approaches in designing non-toxic polymer surfaces to deter marine biofouling[J]. Soft Matter, 2009, 5(21): 4088–4100.
- [8] 曹杉. 海洋底栖硅藻附着机理及其防污技术研究[D]. 北京: 清华大学, 2014.
CAO Shan. Research on adhesion mechanism and antifouling technologies of a marine benthic diatom (in Chinese, dissertation). Beijing: Tsinghua University, 2014.
- [9] 贺小燕. 海洋生物污损条件膜和生物膜的形成及调控机制研究[D]. 宁波: 中国科学院大学(中国科学院宁波材料技术与工程研究所), 2017.
HE Xiaoyan. Formation and regulation mechanisms of conditioning layer and biofilm during marine biofouling (in Chinese, dissertation). Ningbo: University of Chinese Academy of Sciences, 2017.
- [10] 蔡杰龙, 杨永民, 潘志权, 等. 淡水壳菜污损体系及其对输水建筑物侵蚀现状分析[J]. 人民珠江, 2019, 40(6): 111–116, 129.
CAI Jielong, YANG Yongmin, PAN Zhiqian, et al. Pearl Riv (in Chinese), 2019, 40(6): 111–116, 129.
- [11] FITTRIDGE I, DEMPSTER T, GUENTHER J, et al. The impact and control of biofouling in marine aquaculture: a review[J]. Biofouling, 2012, 28(7): 649–669.
- [12] GULE N P, BEGUM N M, KLUMPERMAN B. Advances in biofouling mitigation: A review[J]. Crit Rev Env Sci Tech, 2015, 46(6): 535–555.

- [13] CALLOW M E, CALLOW J A. Marine biofouling: a sticky problem[J]. *Biologist*, 2002, 49(1): 10–15.
- [14] 杜洪彦, 邱富荣, 林昌健. 混凝土的腐蚀机理与新型防护方法[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2001(3): 156–161.
DU Hongyan, QIU Furong, LIN Changjian. *Corros Sci Protect Technol* (in Chinese), 2001(3): 156–161.
- [15] HUGHES P, FAIRHURST D, SHERRINGTON I, et al. Microscopic examination of a new mechanism for accelerated degradation of synthetic fibre reinforced marine concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 41: 498–504.
- [16] GOWELL M R, COOMBES M A, VILES H A. Rock-protecting seaweed? Experimental evidence of bioprotection in the intertidal zone[J]. *Earth Surf Proc Land*, 2015, 40: 1364–1370.
- [17] CHLAYON T, IWANAMI M, CHIJIWA N. Combined protective action of barnacles and biofilm on concrete surface in intertidal areas[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 179: 477–487.
- [18] KAWABATA Y, KATO E, IWANAMI M. Enhanced long-term resistance of concrete with marine sessile organisms to chloride ion penetration[J]. *J Adv Concr Technol*, 2012, 10: 151–159.
- [19] LV J, MAO J, BA H. Influence of *Crassostrea gigas* on the permeability and microstructure of the surface layer of concrete exposed to the tidal zone of the Yellow Sea[J]. *Biofouling*, 2014, 31(1/2): 61–70.
- [20] YAO G, XU M, AN X. Concrete deterioration caused by freshwater mussel *Limnoperna fortunei* fouling[J]. *Int Biodeter Biodegr*, 2017, 121: 55–65.
- [21] WANG G, ZHENGMAO Y B W. The change of stress on marine concrete covered with barnacles[J]. *Appl Mech Mater*, 2014, 584/586: 1031–1034.
- [22] YEBRA D M, KIIL S, DAM-JOHANSEN K. Antifouling technology - past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings[J]. *Prog Org Coat*, 2004, 50(2): 75–104.
- [23] 王瑞刚. 非光滑表面纹理与海洋污损生物附着关系研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
WANG Ruigang. Research of non-smooth surface texture's effect on marine fouling organisms (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014.
- [24] LARMAN V N, GABBOTT P A. Settlement of cyprid larvae of *Balanus balanoides* and *Elminius modestus* induced by extracts of adult barnacles and other marine animals[J]. *J Mar Biol Assoc UK*, 1975, 55(1): 183–190.
- [25] AL-AIDAROOS A M, SATHEESH S, DEVASSY R P. Biochemical analysis of adhesives produced by the cypris larvae of barnacle *amphibalanus amphitrite*[J]. *Thalassas: Inter J Mar Sci*, 2016, 32(1): 37–42.
- [26] CRAGG S M, PITMAN A J, HENDERSON S M. Developments in the understanding of the biology of marine wood boring crustaceans and in methods of controlling them[J]. *Int Biodeter Biodegr*, 1999, 43(4): 197–205.
- [27] ANIL A C, KHANDEPARKER L, DESAI D V, et al. Larval development, sensory mechanisms and physiological adaptations in acorn barnacles with special reference to *Balanus amphitrite*[J]. *J Exp Mar Biol Ecol*, 2010, 392(1): 89–98.
- [28] 杨永民, 潘志权, 蔡杰龙, 等. 淡水壳菜对大型输水工程混凝土表面侵蚀及防护措施研究[J]. *广东水利水电*, 2018(2): 50–56.
YANG Yongmin, PAN Zhiqian, CAI Jielong, et al. *Guangdong Water Resour Hydropower* (in Chinese), 2018(2): 50–56.
- [29] 李榕. 输水工程中以淡水壳菜为主的污损体系对混凝土的侵蚀及其防护研究[D]. 华南理工大学, 2017.
LI Rong. Erosion of Golden Mussels-based Fouling Organisms on Concrete in Water Transfer Project and the Related Protection Methods (in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [30] 王海涛, 张东兴, 郑岩. 防除海洋污损生物附着的技术研究进展[J]. *水产学杂志*, 2018, 31(6): 47–50.
WANG Haitao, ZHANG Dongxing, ZHENG Yan, et al. *Chin J Fish* (in Chinese), 2018, 31(6): 47–50.
- [31] BANOVA A. *Paints and Coatings Handbook*[M]. Michigan: Structures Publishing Company, 1978.
- [32] GAYLARDE P M, GAYLARDE C C. Algae and cyanobacteria on painted buildings in Latin America[J]. *Int Biodeter Biodegr*, 2000, 46(2): 93–97.
- [33] GAYLARDE P M, GAYLARDE C C. Algae and cyanobacteria on painted buildings in Southern Brazil[J]. *Braz J Microbiol*, 1999, 30: 209–213.
- [34] GAYLARDE C C, MORTON L H G, LOH K, et al. Biodeterioration of external architectural paint films – a review[J]. *Int Biodeter Biodegr*, 2011, 65(8): 1189–1198.
- [35] HUGHES P, FAIRHURST D, SHERRINGTON I, et al. Microscopic study into biodeterioration of marine concrete[J]. *Int Biodeter Biodegr*, 2013, 79: 14–19.
- [36] CHLAYON T, IWANAMI M, CHIJIWA N. Impacts from concrete microstructure and surface on the settlement of sessile organisms affecting chloride attack[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 239: 117863.
- [37] LV J, MAO J, BA H. Influence of *Crassostrea gigas* on the permeability and microstructure of the surface layer of concrete exposed to the tidal zone of the Yellow Sea[J]. *Biofouling*, 2015, 31(1): 61–70.
- [38] KAMINO K. Mini-review: Barnacle adhesives and adhesion[J]. *Biofouling*, 2013, 29(6): 735–749.
- [39] NAYLOR L A, COOMBES M A, VILES H A. Reconceptualising the role of organisms in the erosion of rock coasts: A new model[J]. *Geomorphology*, 2012, 157/158: 17–30.
- [40] 安进博. 混凝土诱导牡蛎附着机理及性能试验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2018.
AN Jinbo: Experimental Study on the Effect of Inducer on Oyster Adhesion Mechanism on Concrete Surface and Concrete Performance (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Engineering University, 2018.
- [41] 杜永芬, 徐奎栋, 类彦立. 海洋微型和小型底栖生物相互作用研究综述[J]. *海洋科学集刊*, 2008, 49(1): 168–178.
DU Yongfang, XU Kuidong, LEI Yanli. *Stud Mar Sin* (in Chinese), 2008, 49(1): 168–178.
- [42] 史航, 王鲁民. 海洋污损生物藤壶的附着机理及防除[J]. *广东农业科学*, 2006(6): 72–73, 81.
SHI Hang, WANG Lumin. *Guangdong Agr Sci* (in Chinese), 2006(6): 72–73, 81.
- [43] JENKINS S R, NORTON T A, HAWKINS S J. Settlement and post-settlement interactions between *Semibalanus balanoides* (L.) (Crustacea: Cirripedia) and three species of fucoid canopy algae[J]. *J Exp Mar Biol Ecol*, 1999, 236(1): 49–67.
- [44] 黄英, 柯才焕, 周时强. 国外对藤壶幼体附着的研究进展[J]. *海洋科学*, 2001, 25(3): 30–32.
HUANG Ying, KE Caihuan, ZHOU Shiqiang. *Mar Sci* (in Chinese),

- 2001, 25(3): 30–32.
- [45] GOHAD N V, ALDRED N, HARTSHORN C M, et al. Synergistic roles for lipids and proteins in the permanent adhesive of barnacle larvae[J]. *Nat Commun*, 2014, 5(1): 4414.
- [46] HUGGETT M J, NEDVED B T, HADFIELD M G. Effects of initial surface wettability on biofilm formation and subsequent settlement of *Hydroides elegans*[J]. *Biofouling*, 2009, 25(5): 387–399.
- [47] GANESAN A M, ALFARO A C, BROOKS J D, et al. The role of bacterial biofilms and exudates on the settlement of mussel (*Perna canaliculus*) larvae[J]. *Aquaculture*, 2010, 306(1): 388–392.
- [48] APOLINARIO M, COUTINHO R. 6-Understanding the biofouling of offshore and deep-sea structures[M]. Britain: Woodhead Publishing, 2009, 132–147.
- [49] DARRIGRAN G, BONEL N, COLAUTTI D, et al. An alternative method to assess individual growth of the golden mussel (*Limnoperna fortunei*) in the wild[J]. *J Freshwater Ecol*, 2011, 26(4): 527–535.
- [50] 路浩然. 水流冲刷对污水管内混凝土腐蚀的作用机制研究[D]. 石家庄: 石家庄铁道大学, 2019.
- LU Haoran. Simulation study of the effect of surface washing on the corrosion of concrete in sewage pipes (in Chinese, dissertation). Shijiazhuang: Shijiazhuang Tiedao University, 2019.
- [51] COOMBES M A, VILES H A, NAYLOR L A, et al. Cool barnacles: Do common biogenic structures enhance or retard rates of deterioration of intertidal rocks and concrete?[J]. *Sci Total Environ*, 2017, 580: 1034–1045.
- [52] FLETCHER R L. Brief review of the role of marine algae in biodeterioration[J]. *Int Biodeter*, 1988, 24(3): 141–152.
- [53] ARMENDÁRIZ-ONTIVEROS M M, ÁLVAREZ-SÁNCHEZ J, DÉVORA-ISIORDIA G E, et al. Effect of seawater variability on endemic bacterial biofouling of a reverse osmosis membrane coated with iron nanoparticles (FeNPs)[J]. *Chem Eng Sci*, 2020, 223: 115753.
- [54] 王甲春, 阎培渝. 海洋混凝土污损生物腐蚀机理的研究进展[J]. *混凝土*, 2009(10): 24–26.
- WANG Jiachun, YAN peiyu. Concrete (in Chinese), 2009(10): 24–26.
- [55] NBAB C, JALG D, FCB C, et al. Seasonality combined with the orientation of surfaces influences the microbial community structure of biofilms in the deep Mediterranean Sea[J]. *Deep-Sea Res Pt II*, 2020, 171: 104703.
- [56] RAJAGOPAL S, VENUGOPALAN V P, VAN DER VELDE G, et al. Mussel colonization of a high flow artificial benthic habitat: Byssogenesis holds the key[J]. *Mar Environ Res*, 2006, 62(2): 98–115.
- [57] COOMBES M A, NAYLOR L A, THOMPSON R C, et al. Colonization and weathering of engineering materials by marine microorganisms: an SEM study[J]. *Earth Surf Proc Land*, 2011, 36(5): 582–593.
- [58] RAMAN S, KARUNAMOORTHY L, DOBLE M, et al. Barnacle adhesion on natural and synthetic substrates: Adhesive structure and composition[J]. *Int J Adhes Adhes*, 2013, 41: 140–143.
- [59] COOMBES M A, LA MARCA E C, NAYLOR L A, et al. Getting into the groove: Opportunities to enhance the ecological value of hard coastal infrastructure using fine-scale surface textures[J]. *Ecol Eng*, 2015, 77: 314–323.
- [60] ZERIOUH O, MARCO ROCAMORA A, REINOSO MORENO J V, et al. New insights into developing antibiofouling surfaces for industrial photobioreactors[J]. *Biotechnol Bioeng*, 2019, 116(9): 2212–2222.
- [61] HOWELL D, BEHREND S. A review of surface roughness in antifouling coatings illustrating the importance of cutoff length[J]. *Biofouling*, 2006, 22(6): 401–410.
- [62] TANACA H K, DIAS C M R, GAYLARDE C C, et al. Discoloration and fungal growth on three fiber cement formulations exposed in urban, rural and coastal zones[J]. *Buil Environ*, 2011, 46(2): 324–330.
- [63] KEDZIERSKI M, WIEJAK A, JANISZEWSKA J, et al. Efficiency of selected biocide compounds in the protection of building coatings against colonization by mold fungi, cyanobacteria and algae[J]. *Polimery*, 2020, 65(5): 371–379.
- [64] 黄运涛, 彭乔. 海洋生物污损的防治方法及研究进展[J]. *全面腐蚀控制*, 2004(1): 3–5.
- HUANG Yuntao, PENG qiao. Total Corros Control (in Chinese), 2004(1): 3–5.
- [65] 胥震, 欧阳清, 易定和. 海洋污损生物防除方法概述及发展趋势[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2012, 24(3): 192–198.
- XU Zhen, OU YANG Qing, YI Dinghe. *Corros Sci Prot Technol* (in Chinese), 2012, 24(3): 192–198.
- [66] UTHAMAN S, VISHWAKARMA V, GEORGE R P, et al. Enhancement of strength and durability of fly ash concrete in seawater environments: Synergistic effect of nanoparticles[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 187: 448–459.
- [67] KIRSCHNER C M, BRENNAN A B. Bio-Inspired Antifouling Strategies[J]. *Annu Rev Mater Res*, 2012, 42(1): 211–229.
- [68] 马士德, 刘传安, 陈旭淼. 防污涂料/海水界面的原生动植物初探[J]. *广西科学院学报*, 2017, 2(33): 114–118.
- MA Shide, LIU Chuanan, CHEN Xumiao. *J Guangxi Acad Sci* (in Chinese), 2017, 2(33): 114–118.
- [69] 严涛, 黎祖福, 胡煜峰, 等. 中国沿海无柄蔓足类研究进展[J]. *生态学报*, 2012, 32(16): 5230–5241.
- YAN Tao, LI Zufu, HU Yufeng, et al. *Acta Ecol Sin* (in Chinese), 2012, 16(32): 5230–5241.
- [70] MAURY-RAMIREZ A, DE MUYNCK W, STEVENS R, et al. Titanium dioxide based strategies to prevent algal fouling on cementitious materials[J]. *Cem Concr Comp*, 2013, 36: 93–100.
- [71] CHAMBERS L D, STOKES K R, WALSH F C, et al. Modern approaches to marine antifouling coatings[J]. *Surf Coat Tech*, 2006, 201(6): 3642–3652.
- [72] GADEMANN K. Cyanobacterial natural products for the inhibition of biofilm formation and biofouling[J]. *Chimia Inter J Chem*, 2007, 61: 373–377.
- [73] PETERSEN D S, SCHULTZ M, GORB S N, et al. A systematic investigation into the effect of fibrillar microstructures on the settlement and attachment strength of the bay barnacle *Balanus improvisus* under natural conditions[J]. *Appl Phys A*, 2020, 126(9): 1–11.
- [74] MIKULA P, M MLNÁIKOVÁ, NADRES E T, et al. Synthetic biomimetic polymethacrylates: Promising platform for the design of anti-cyanobacterial and anti-algal agents[J]. *Polymers*, 2021, 13(7): 1025.
- [75] BERS A V, D'SOUZA F, KLIJNSTRA J W, et al. Chemical defence in mussels: antifouling effect of crude extracts of the periostracum of the blue mussel *Mytilus edulis*[J]. *Biofouling*, 2006, 22(3/4): 251–259.
- [76] 李跃瑞, 蔺存国, 王利. 海洋污损生物黏附机制与酶防污技术研究进展[J]. *舰船科学技术*, 2017, 39(7): 1–7.
- LI Yuerui, LIN Cunguo, WANG Li. *Ship Sci Technol* (in Chinese), 2017, 39(7): 1–7.
- [77] 王丹, 董海杰, 于超. 超声波防海生物技术标准在海上平台应用[J].

- 中国石油和化工标准与质量, 2018, 38(24): 7-9.
- WANG Dan, DONG Haijie, YU Chao. China Pet Chem Stand Qual (in Chinese), 2018, 38(24): 7-9.
- [78] BRANSCOMB E S, RITTSCHOF D. An investigation of low frequency sound waves as a means of inhibiting barnacle settlement[J]. J Exp Mar Biol Ecol, 1984, 79(2): 149-154.
- [79] PEREPELIZIN P V, BOLTOVSKOY D. Effects of 254 nm UV irradiation on the mobility and survival of larvae of the invasive fouling mussel *Limnoperna fortunei*[J]. Biofouling, 2014, 30(2): 197-202.
- [80] 陈雅雪, 杨沈阳, 彭竞仪. 新型海洋污损生物抑制装置[J]. 科技与创新, 2020(16): 49-51.
- CHEN Yaxue, YANG Shenyang, PENG Jingyi. Sci Tech Innov (in Chinese), 2020(16): 49-51.
- [81] GAYLARDE C C, MORTON L H G. Deteriogenic biofilms on buildings and their control: A review[J]. Biofouling, 1999, 14(1): 59-74.
- [82] ALUM A, RASHID A, MOBASHER B, et al. Cement-based biocide coatings for controlling algal growth in water distribution canals[J]. Cem Concr Comp, 2008, 30(9): 839-847.
- [83] 陈长春, 项凌云, 刘汉奇. 海洋污损生物藤壶的附着与防除[J]. 海洋环境科学, 2012, 31(4): 621-624.
- CHEN Changchun, XIANG Lingyun, LIU Hanqi. Mar Environ Sci (in Chinese), 2012, 31(4): 621-624.
- [84] PIOCH S, RELINI G, SOUCHE J C, et al. Enhancing eco-engineering of coastal infrastructure with eco-design: Moving from mitigation to integration[J]. Ecol Eng, 2018, 120: 574-584.
- [85] 乐建新, 高培伟. 混凝土中微生物的侵蚀机理及其控制的研究[J]. 山东建材, 2007, 28(5): 61-63.
- LE Jian-xin, GAO Pei-wei. Shandong Build Mater (in Chinese), 2007, 28(5): 61-63.
- [86] 荣辉, 於成龙, 马国伟, 等. 污水环境下混凝土的微生物腐蚀研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(5): 988-1000.
- RONG Hui, YU Chenglong, MA Guowei, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(5): 988-1000.
- [87] MUYNCK W D, RAMIREZ A M, BELIE N D, et al. Evaluation of strategies to prevent algal fouling on white architectural and cellular concrete[J]. Int Biodeter Biodegr, 2009, 63(6): 679-689.