

青岛港湾微型污损生物群落研究 ——不同涂层的碳钢/海水界面生物膜初探

马士德¹,董续成^{1,3},康宁²,刘欣²,韩文⁴,段继周¹

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

2. 青岛科技大学材料科学与工程学院,青岛 266042

3. 中国科学院大学海洋学院,北京 100049

4. 青岛东启机械设备有限公司,青岛 266071

摘要 海洋微型污损生物膜会影响金属腐蚀过程和防污涂料性能,是污损生物群落的初级食物链,一直是国内外的研究焦点。研究了冬季青岛中港海水中暴露 100 余天的碳钢表面形成的腐蚀产物膜,以及载玻片、HT 防腐涂层和 NFGP600 防污涂层表面形成的生物膜,采用电化学技术研究材料表面生物膜特征,运用 SEM、EDS、XRD 表征生物膜形态和物质组成,分析生物膜细菌、硅藻和原生动物的种类及形貌。研究表明,生物膜由细菌、硅藻、原生动物和海水无机、有机颗粒组成;钢/海水界面同时发生钢的腐蚀和微型生物附着过程,两个过程互相作用使碳钢表面形成不定型、松软、不连续的腐蚀产物膜;防腐涂层表面生物膜由于原生动物对菌藻的蚕食和碳酸盐的存在,形成了较为疏松的生物膜,而防污涂层表面没有原生动物的影响,形成了致密的生物膜,在一定程度上能够隔绝海水环境。

关键词 海洋污损生物;生物膜;防污涂层;防腐涂层

在海洋环境中,海洋钢结构/海水界面的微型生物膜会引起严重的微生物腐蚀(MIC)^[1],造成有机涂层降解^[2],引发严重的生物污损^[3],进而导致海洋钢结构物失效,给国民经济造成重大损失^[4],从 20 世纪中叶开始引起各国高度重视。微型生物膜是指粒径小于 0.1 mm 的细菌、单胞藻和原生动物借助于胞外聚合物(EPS)黏附于海中物体表面的

生物群体^[5]。EPS 是由细菌硅藻分泌的粘多糖等有机质,对于生物膜的形成和发展起着重要作用^[6-7],EPS 也促使膜内微型生物群落在一时间内保持极其复杂的生态平衡^[8]。

自 20 世纪 70 年代开始,研究者在多种材料表面进行了生物膜的研究^[9-11],发现铜板表面生物膜存在丝状菌,而玻璃、钢、铝等材料表面均是杆状

收稿日期:2020-03-30;修回日期:2021-05-20

基金项目:国家自然科学基金项目(59471054,59071040)

作者简介:马士德,研究员,研究方向为海洋生物污损,电子信箱:qdmashide@163.com

引用格式:马士德,董续成,康宁,等. 青岛港湾微型污损生物群落研究——不同涂层的碳钢/海水界面生物膜初探[J]. 科技导报, 2021, 39(18): 101-110; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2021.18.014

菌^[10],同时生物膜均存在多种硅藻和纤毛虫^[11];生物膜对钢铁设施的腐蚀也有重要影响,研究发现,不同时期形成的生物膜对腐蚀的影响也不同,最终不稳定生物膜脱落形成的异质生物膜会造成材料的局部腐蚀,加速腐蚀速率^[3]。研究者对生物膜的结构和形成过程有了初步认识^[12],同时提出了“生物封闭滞流层”内的腐蚀新概念^[9],生物膜的形成如同给金属穿上了“玻璃外衣”,使金属不能直接与海水接触,微型生物膜体系内形成了新的微海洋环境,开始了海洋腐蚀的新阶段。

运动着的生物和非生物微粒在海洋钢结构/海水界面发生吸附、脱附、聚凝和解离等物理过程^[13];同时也发生酸碱中和、沉淀溶解、氧化还原、络合等化学反应过程;以及微型生物的代谢、生殖繁衍、酶催化等生物学过程^[14],因此在同一材料/海水界面上生物膜同时发生物理、化学和生物的共同作用,其成膜过程基本上是随机、不可逆、非线性的自然过程,很难在实验室复制。虽然近年来显微影像技术和分子生物学技术对生物膜进行了大量研究,也有了新的发现^[15-17],但是生物膜的形成和发展是极为复杂的过程,可以认为生物膜的研究仍然处于起步阶段^[8]。

冬季由于青岛海水无大型污损生物的干扰,是研究生物膜的最佳时机。本研究采用载玻片、碳钢、HT防腐涂层和NFGP600防污涂层4种表面性能不同的材料,在青岛中港冬季海水进行了实海暴露100余天实验,对其表面形成的腐蚀产物膜和生物膜的膜厚、形貌、化学和微型污损生物进行了分析。

1 实验

1.1 海港挂片实验

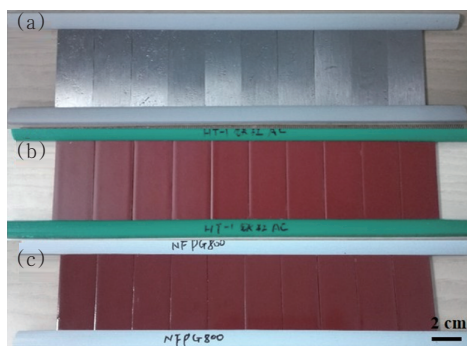
1.1.1 材料与试板的制作

取尺寸为2.5 cm×7.5 cm的玻璃片和Q235碳钢(简称碳钢)清洗,除油,装架,备用。其中,碳钢化学成分(质量分数/%)为0.1% C,0.4% Mn,0.12% Si,0.02% S,0.05% P,余量为Fe。

碳钢防腐涂层的制备:将碳钢用无水乙醇除

油,晾干,涂装一道HT-1铝红环氧厚浆防锈漆底漆(宁波飞轮),约80 μm,再涂装一道HT-铁红环氧厚浆防锈漆面漆(宁波飞轮),约80 μm。

碳钢防污涂层的制备:将碳钢用无水乙醇除油,晾干,涂装一道HT-1铝红环氧厚浆防锈漆底涂(宁波飞轮),约80 μm,再涂装一道NFGP600防污面漆(宁波飞轮),约100 μm。把试片组装成实验架如图1所示,试片两端用塑料夹固定,塑料夹固定试片边缘处有1 cm。



(a) 碳钢;(b) 防腐涂层碳钢;(c) 防污涂层碳钢

图1 试验架

1.1.2 试架投放与取样

2018年12月,将装有玻璃片、碳钢、防腐和防污涂层碳钢的试架固定在尼龙绳上,绳子一端用金属链作重锤,沉入海底,使试架浸入表层海水(距离水面1.0 m)位置处。

2019年3月,将浸入海水的试样分别取出,取出后对试样进行拍照,随后用海水轻轻冲洗试片表面,去除试片表面淤泥和附着不牢固的污损生物,最后放入装有灭菌海水的50 mL离心管中,快速带回实验室进行分析。暴露场地的气候特点和主要的环境参数列于表1^[18]。

1.2 生物膜的检测

1.2.1 微型生物膜形貌分析

试样带回实验室后,锯下一片2.0 cm×2.0 cm带有生物膜的钢板,将试片放入2.5%戊二醛溶液中固定4 h,然后依次用25%、50%、75%和100%的乙醇溶液脱水10 min,最后,使用真空干燥仪干燥试样。在扫描电子显微镜(SEM)观察之前,将试样

表1 暴露试验场地气象数据和海水特征

指标	数据
位置	北纬 36°03', 东经 120°25'
平均气温/°C	12.3
平均空气湿度/%	71.0
平均年降雨量/mm·a ⁻¹	643.0
平均海水温度/°C	13.7
平均海水盐度/‰	31.5
平均海水溶解氧/mg·L ⁻¹	8.4
平均海水/pH值	8.3

表面用 Au 溅射涂覆以确保良好的表面导电性。利用 SEM(JSM-6700F, 日本电子公司)对试样中心表面的微型生物膜形貌进行观察。

1.2.2 微型生物膜的细菌、硅藻和原生动物分析

取出的载玻片样品分成 3 份, 分别用于细菌、硅藻和原生动物检测。用于硅藻和活体纤毛虫检测的玻璃片用过滤海水浸泡, 快速将样品带回实验室镜检^[9]。

细菌分离培养: 采用稀释涂布平板法采用 2216E 液体培养基对细菌进行分离计数, 并按照参考文献[10]的方法进行细菌鉴定。

1.2.3 微型生物膜电化学分析

用海水轻轻冲刷试样表面淤泥后, 利用多通道电化学工作站(武汉科思特仪器有限公司)测试污损生物膜的开路电位、极化曲线, 选择中心位置处(去除两端边缘处)等间距的 4 个点作为测试点。

1.2.4 微型生物膜成分分析

采用能谱仪(EDS。JSM-6700F, 日本电子株式会社)和装有 Cu (Ka) 辐射的 D/max-rA 型(日本理学株式会社)X 射线衍射仪(XRD)检测样品表面的化学组分, 扫描速度为 10°/min, 扫描范围为 10°~80°。

2 结果与分析

2.1 微型生物膜形貌

试样在青岛中港海水中取出后的表面状态如图 2 所示。碳钢表面有很厚的腐蚀产物膜, 锈层覆盖疏松, 容易脱落, 锈层中紧贴金属的是黑色软泥状锈层, 整个锈层横截面由里向外逐渐向橘红色、

深红色过渡, 锈层外碳钢试片表面有少量的硬壳生物附着。用海水冲刷去除表面稀疏附着物后, 从图 2(e)中可以看出碳钢表面有褐色、橘红色和褐绿色腐蚀产物, 其表面形成了三价铁锈和绿锈。碳钢表面腐蚀非常严重, 同时发生钢的腐蚀和微型生物附着过程, 两个过程互相作用使碳钢表面形成不定型、松软、不连续的腐蚀产物膜, 试样局部腐蚀较为严重, 有明显的腐蚀坑。防污涂层和防腐涂层表面生物膜有少量泥土状黑色物质附着, 用海水冲刷后, 从图 2(f)和图 2(g)中可以看出防腐涂料最上面漆大部分被破坏, 甚至边缘位置处露出底层基底, 而防污涂料表面面漆只有少部分破坏, 涂层整体较为完整。

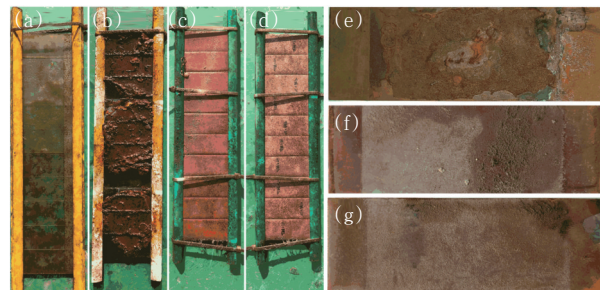
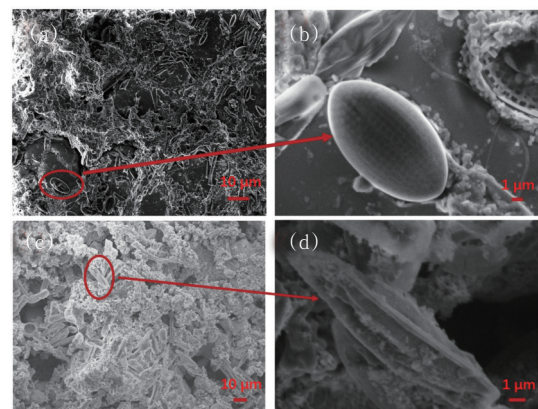


图2 试样暴露后的表面状态
(a) 载玻片; (b) 碳钢; (c) 防污涂层碳钢; (d) 防腐涂层碳钢;
(e) 去除附着物后碳钢; (f) 防污涂层碳钢; (g) 防腐涂层碳钢

图2 试样暴露后的表面状态

载玻片和碳钢的表面状态 SEM 测试结果如图 3 所示, 载玻片上有大量椭圆型的十字卵形藻附

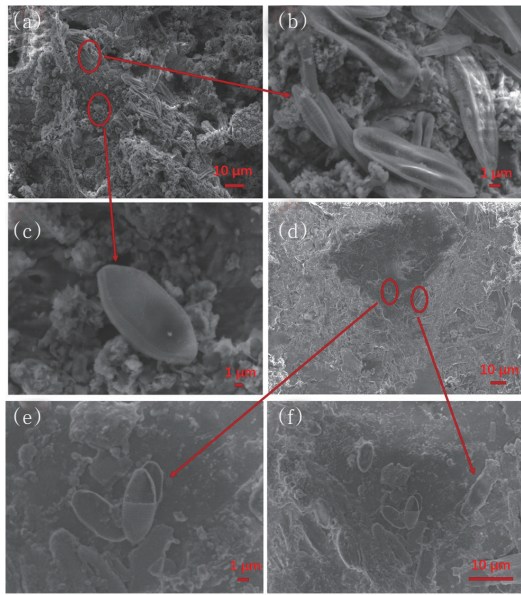


(a)~(b) 载玻片, (c)~(d) 碳钢

图3 载玻片和碳钢表面生物膜和腐蚀产物膜 SEM 图

着;碳钢板上疑似小型舟形藻等多种硅藻附着,腐蚀产物主要呈絮状,疏松的腐蚀产物容易被海水冲刷掉露出新鲜基体,促使基体进一步腐蚀,腐蚀速率较大。

防污和防腐涂层表面状态SEM测试结果如图4所示。



(a)~(c) 防污涂层, (d)~(f) 防腐涂层

图4 防污和防腐涂层碳钢表面生物膜SEM图

可以看出其表面生物膜均发现大量十字卵形藻、小型舟形藻、格氏双眉藻等多种藻类和杆状细菌,细菌和硅藻周围与大量无机有机颗粒黏附。细菌、硅藻和原生动物会在材料表面附着,三者之间存在竞争关系达到一个动态平衡^[10],由于防污涂层有一定的毒性对原生动物的生长有抑制作用,因此细菌硅藻可大量附着生长,微型生物产生的有机聚合物会与海水中的无机盐离子紧密结合,防污涂层表面形成的生物膜较为致密,能够基本隔绝海水环境,从图4(c)中可以看出防污涂层比防腐涂层更为完整。而防腐涂层表面原生动物会蚕食生物膜的细菌、硅藻及其胞外聚合物,破坏其生物膜完整性,并且生物膜含有少量片状盐粒子,其表面生物膜较为疏松、容易破坏,与图4(f)相对应。

2.2 微型生物膜生物分析

初步统计了载玻片、碳钢、防污涂层和防腐涂层试片生物膜中的附着细菌数量及优势种群,如表2所示。载玻片表面生物膜细菌数量最多,为 2.18×10^8 CFU/mL,其次为碳钢和防腐涂层,防污涂料表面菌种类最少,为 0.32×10^8 CFU/mL,防污涂料试片和防腐涂料试片中细菌的数量均低于载玻片和碳钢挂片,说明这防污和防腐材料可以显著地降低污损细菌的数量。

表2 4种样品表面细菌类型及其数量

样品	细菌种类	细菌数量/(CFU·mL ⁻¹)
玻璃板	<i>Bacillus</i> sp.、 <i>Escherichia</i> sp.、 <i>Pseudoalteromonas</i> 、 <i>Vibrio</i> sp.、 <i>Marinomonas</i> sp.、 <i>Alteromonas</i> sp.、 <i>Olleya</i> sp.、 <i>Shewanella</i> sp.	2.18×10^8
碳钢	<i>Vibrio</i> sp.、 <i>Pseudoalteromonas</i> sp.、 <i>Alteromonas</i> sp.、 <i>Vibrio alginolyticus</i>	1.74×10^8
防污涂料	<i>Pseudoalteromonas</i> sp.	0.32×10^8
防腐涂料	<i>Alteromonas</i> sp.、 <i>Vibrio</i> sp.	0.77×10^8

由细菌种类分析表明,载玻片表面生物膜细菌种类最多,一共有3门8属,包括变形菌门中的*Pseudoalteromonas* sp.(交替假单胞菌)、*Vibrio* spp.(弧菌)、*Alteromonas* spp.(交替单胞菌)、*Escherichia* sp.(埃希氏杆菌)、*Shewanella* sp.(希瓦氏菌属)、*Marinomonas* sp(海单胞菌),拟杆菌门中的*Olleya* sp.以及厚壁菌门中的*Bacillus* sp.(芽孢杆菌);碳钢表面腐蚀产物膜微生物有1门4属,均为变形菌门的细菌;防腐涂层表面生物膜细菌共有2种属,防

污涂层最少,只有1种属,均为变形菌门的细菌。

其中,*Vibrio natriegens*(需钠弧菌)是一类广泛存在于近岸海水及其沉积物的细菌,可以对不锈钢和船用钢板DH34碳钢等多种金属造成严重腐蚀^[20],除防污涂层表面生物膜其余材料表面均检测到该细菌。*Alteromonas* spp.(交替单胞菌)会分泌出一种具有独特结构和功能特性的胞外聚合物,该聚合物是一种阴离子杂多糖,以三螺旋结构存在于水溶液中^[21],可为其他细菌硅藻提供营养物质,除

防污涂层其余材料均大量存在。*Pseudoalteromonas* sp.(交替假单胞菌)是一种有鞭毛异养的革兰氏阴性海洋细菌,常与真核生物宿主共生^[22],研究发现该类细菌对大型藻类具有促进生长的作用,在防污涂层表面生物膜中大量存在^[23]。

载玻片表面既不受腐蚀影响也没有会被细菌分解的有机质,其表面状态最为稳定,比较适合观察生物膜中硅藻和原生动形态。图5为显微镜下载玻片表面生物膜中附着的硅藻照片,图5(a)为橙红伯克力藻(*Berkeleya rutilans*),图5(b)为十字卵形藻(*Cocconeis stauroneiformis*),图5(c)为柔软舟形藻(*Navicula mollis*),图5(d)为格氏双眉藻(*Amphora graeffeana*),图5(e)为奇异楔形藻(*Licomophora paradoxa*)。

从SEM图中也可以发现生物膜中以十字卵形藻(*Cocconeis stauroneiformis*)和柔软舟形藻(*Navicula mollis*)为主。十字卵形藻呈椭圆形,长15 μm ,宽8 μm (图5(b)),叶绿体沿着环带面分布,中心纹呈弱放射状,管壁较厚;柔软舟形藻(*Navicula mollis*)长20.6 μm ,宽5 μm (图5(c)),形状披针形,具尖楔形或非常弱具喙,叶绿体沿着每条带子和清晰可见。硅藻是生物膜中重要组成部分,伯克力藻、舟形藻等多种藻类会分泌很长的粘多糖环绕其四周,促使细菌和其他硅藻在其周边附着^[24]。

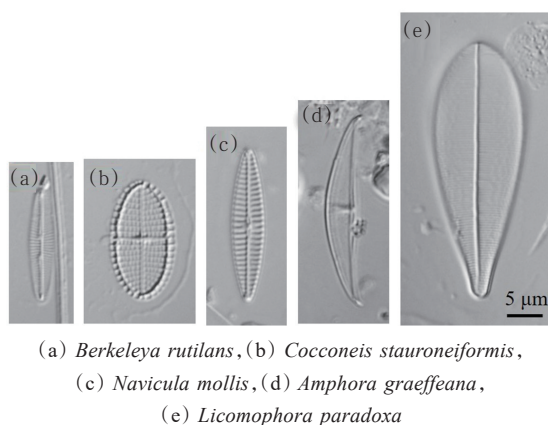
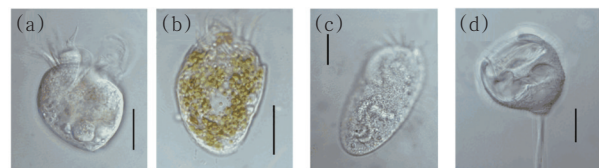


图5 载玻片表面硅藻形貌

对载玻片表面生物膜原生动纤毛虫进行了研究观察,图6(a)为侧扁急游虫(*Strombidium apolatatum*),图6(b)为具头急游虫(*Strombidium* sp.),图

6(c)为四核舍太虫(*Certesias quadrinucleata*),图6(d)为伪钟虫(*Pseudovorticella* sp.)。纤毛虫是海洋微食物网的重要组成部分,在海洋初一次级能量流动和碳循环过程中起着重要的枢纽作用^[25],其中急游虫类纤毛虫在青岛海洋环境中大量存在。侧扁急游虫(*Strombidium apolatatum*)虫体的活体大小为25 μm ×20 μm ,体型长锥形,前端隆起形成柱形前端凸起,后端钝圆且背腹尖平(图6(a)),其体内存在大量共生色素体,卵圆形,直径约2 μm 。具头急游虫(*Strombidium* sp.)虫体活体大小和侧扁急游虫大小相似,体型椭圆形,体内也包含大量绿色小型色素体,射出体针状,5 μm 长,单行排列,体表附着点位于环带动基列上方的体表沟内(图6(b))。



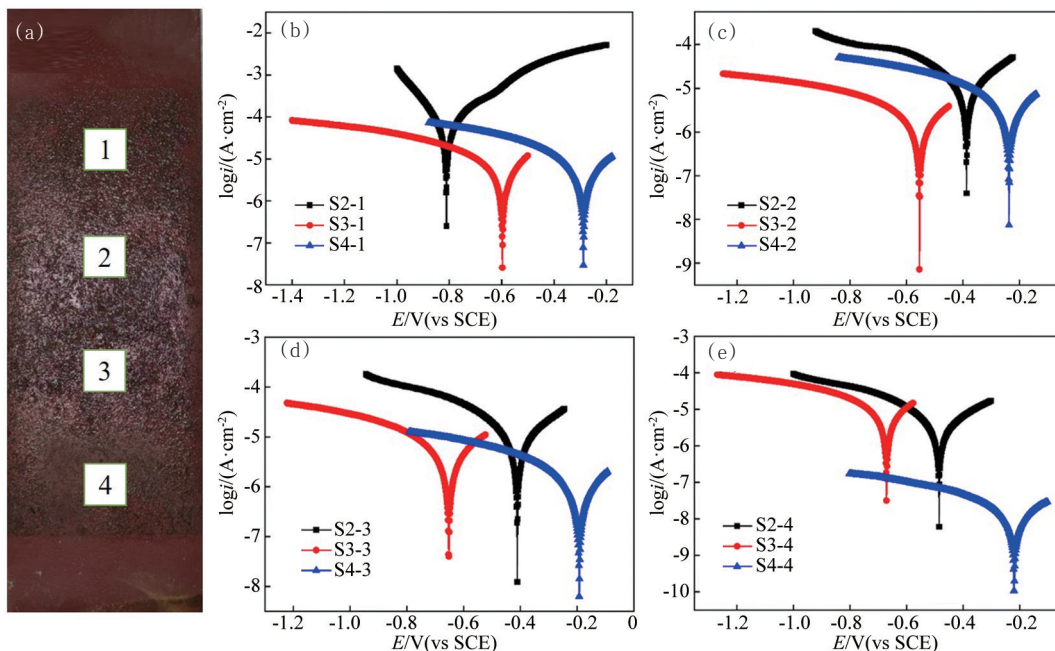
(a) *Strombidium apolatatum*, (b) *Strombidium* sp.,
(c) *Certesias quadrinucleata*, (d) *Pseudovorticella* sp.

图6 载玻片表面纤毛虫活体形貌(标尺为10 μm)

2.3 微型生物膜电化学测试

对3种试样在海水中进行开路电位测试,在整个过程中开路电位趋于稳定,碳钢、防污涂层碳钢和防腐涂层碳钢稳定后的开路电位(Vs. SCE)分别为-0.322、-0.213和-0.241 mV。图7为试样在青岛中港海水中暴露后的极化曲线,对图7(a)中4个位置进行了测试,可以看出,不同位置极化曲线存在差异,对各点极化曲线进行拟合并取其平均值,碳钢、防污涂层和防腐涂层的自腐蚀电位分别为-0.428、-0.640和-0.239 V(Vs. SCE),自腐蚀电流分别为65.253、11.59和10.31 μA 。

防腐涂层和防污涂层相比,自腐蚀电位正移并且自腐蚀电流减小,防腐涂层耐蚀性能更好。碳钢阳极区域没有钝化区,表层腐蚀产物膜较为疏松,对自身没有保护能力。涂有防腐涂层的碳钢自腐蚀电位较高,其表面生物膜活性最低。涂有防污涂层碳钢的腐蚀电流密度较低,其表面形成了致密的



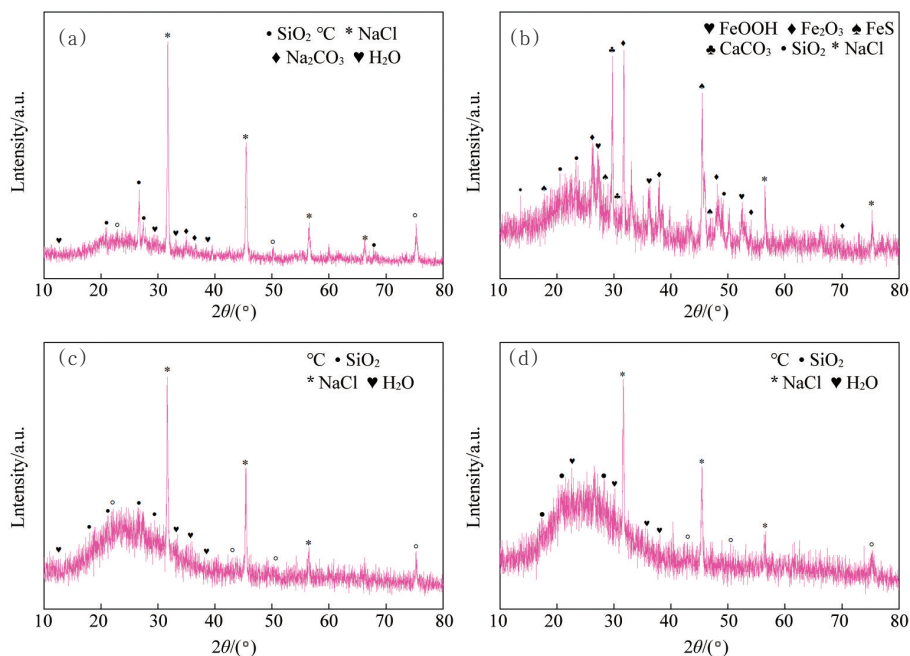
(a) 测试点的4个位置;(b)~(e) 每一个位置点的S2、S3、S4试样;其中,S2为碳钢,S3为防污涂层碳钢,S4为防腐涂层碳钢

图7 试样表面生物膜极化曲线

生物膜,牢固地附着在涂层表面。防污涂层和防腐涂层的碳钢从内部到边缘腐蚀电流密度变大,腐蚀电位基本不变,说明在中间区域形成的微型生物膜较为致密。

2.4 微型生物膜成分分析

对4种材料表面生物膜进行XRD的测试(图8)。载玻片表面生物膜含有大量NaCl、Na₂CO₃等海水盐离子和有机碳,海水盐离子在生物膜表面吸



(a) 载玻片;(b) 碳钢;(c) 防污涂层碳钢;(d) 防腐涂层碳钢

图8 试样表面生物膜XRD图

附性较强。碳钢表面腐蚀产物包括 Fe_2O_3 、 FeOOH 和 FeS , 其中 Fe_2O_3 的峰位于 25.8° 、 32.9° 、 38.1° 、 47.3° 、 54.9° 、 70.1° , FeOOH 的峰位于 26.9° 、 36.2° 、 52.3° 、 54.7° , FeS 的峰位于 17.6° 、 28.4° 、 31.4° 、 45.8° 、 47.1° , 其腐蚀产物内还有少部分 CaCO_3 , 实际海洋环境下碳钢受到海水中的溶解氧、各种盐粒子及海生物附着的影响, 其腐蚀产物成分很复杂。

在相同条件下防污涂层和防腐涂层表面形成的生物膜 XRD 曲线差异很小, 其膜内 NaCl 峰较强, 有机涂层表面粗糙度和比表面积较大, 在相同条件下对 NaCl 的吸附性较强。4 种材料生物膜中均含有 SiO_2 、 CaCO_3 和 C , SiO_2 主要来源于硅藻的遗骸, CaCO_3 的存在可能是由于生物矿化作用或膜内硅藻细菌等微型生物呼吸产生的 CO_2 与海水中钙离

子结合生成的。

图 9 为 4 种试样表面生物膜的 EDS 谱图, 表 3 为生物膜中的元素重量及原子量百分比。从图中可以看出生物膜主要元素是 C 和 O , 说明其含有大量微型生物。所有生物膜中均有 NaCl , 碳钢锈层中 Cl 含量达到 21.89%, 防污和防腐涂层中仅占 9.75% 和 2.20%。由于碳钢板直接与成分复杂的海水相接触, Fe 是锈层的主要元素。防污和防腐涂层对碳钢有较好保护作用, 因此生物膜中只有较少含量 Fe 。在碳钢和防腐涂层的生物膜中检测到了 Ca 元素, 对照图 5 和图 6 生物膜的 SEM 图, 有人认为表面絮鳞状物质是 CaCO_3 ^[26], 但是数量很少。同时所有试样锈层中均有 S , 说明生物膜中可能存在硫酸盐还原菌(SRB)。

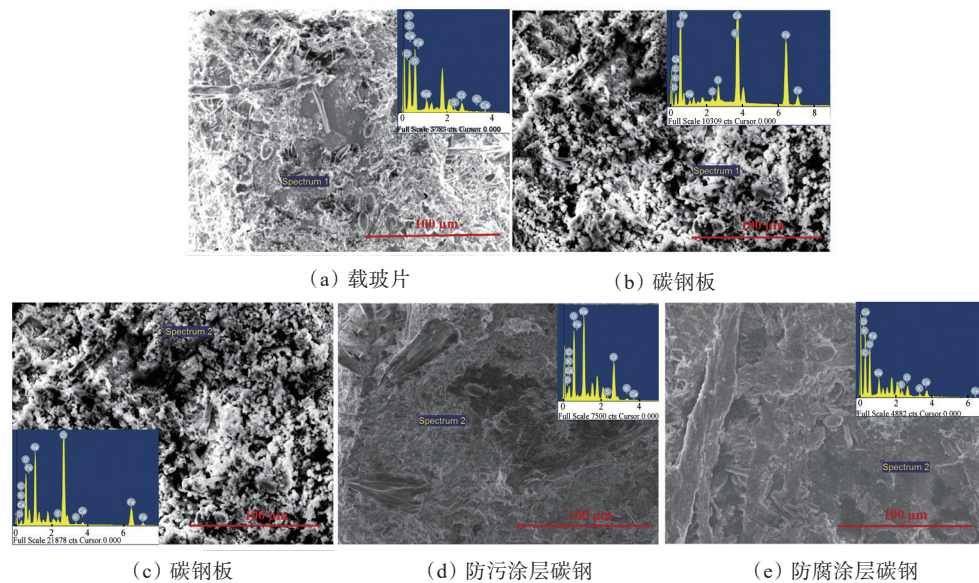


图 9 试样表面生物膜 EDS 图

表 3 微型生物膜所含元素的重量及原子量百分比

种类		C	O	Na	S	Cl	K	Ca	Fe
S_1	重量百分比/%	42.82	51.26	2.81	0.49	2.34	0.17	—	0.13
	原子量百分比/%	51.09	45.91	1.75	0.22	0.95	0.06	—	0.03
S_2	重量百分比/%	12.45	30.08	17.23	0.78	21.89	0.23	0.65	16.70
	原子量百分比/%	22.39	40.62	16.19	0.53	13.34	0.13	0.35	6.46
S_3	重量百分比/%	25.53	44.78	19.09	0.27	9.75	0.49	—	0.07
	原子量百分比/%	35.12	46.25	13.72	0.14	4.55	0.21	—	0.02
S_4	重量百分比/%	49.75	40.93	3.42	0.96	2.20	0.54	1.95	0.25
	原子量百分比/%	59.11	36.51	2.12	0.43	0.88	0.20	0.69	0.06

注: S_1 为载玻片, S_2 为碳钢, S_3 为防污涂层碳钢, S_4 为防腐涂层碳钢。

根据本文对微生物膜膜厚、形貌、成分和微型生物的研究结果初步构造了碳钢表面3种情况下的生物膜结构模型(图10)。材料进入到海水环境后,海洋中的微生物(细菌和硅藻)接触到材料表面,会分泌出胞外多糖物质与海水中有机、无机颗粒粘附^[17]。浸没在海水中的碳钢同时发生钢的腐蚀和微型生物附着过程,两个过程互相作用使碳钢表面形成不定型、松软、不连续的腐蚀产物膜,如图

10(a)所示。涂层表面细菌、硅藻和原生动物存在竞争关系,由于防污涂层具有一定毒性,原生动物的生长会受到抑制,并且膜中细菌硅藻与盐离子结合紧密,形成了最厚且较为致密的生物膜,能够基本隔绝海水环境,如图10(b)所示。防腐涂层表面原生动物会蚕食膜中细菌和硅藻,并且会形成少量絮鳞状CaCO₃,生物膜中物质结合较为疏松,生物膜容易被破坏,如图10(c)所示。

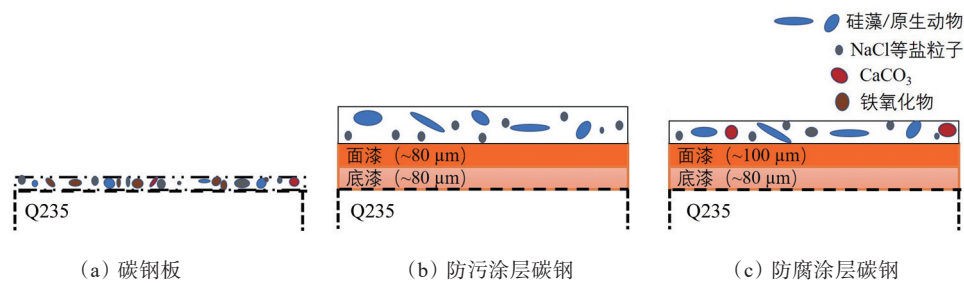


图10 试样表面生物膜模型示意

3 结论

通过对比研究2018年12月至2019年3月在青岛中港海水中暴露百余天碳钢表面形成的腐蚀产物膜,以及载玻片、HT-铁红环氧厚浆防腐涂层和NFGP600环氧防污涂层表面形成的微型生物膜,可以得出以下结论。

1) 细菌、硅藻和原生动物会在材料表面附着形成生物膜,三者之间存在竞争关系最终达到一个动态平衡。有机涂层/海水界面的细菌数量明显少于对照组,其中载玻片上的优势细菌最多,有3门8属;防污涂层表面优势细菌最少,只有1门1属。

2) 生物膜中均含有细菌和硅藻,主要成分为海水盐离子、有机碳和SiO₂,生物膜中硅藻以舟形藻为主,原生动物以急游虫类纤毛虫为主。防污涂层表面没有原生动物干扰,膜中细菌和硅藻产生的有机聚合物与海水中的无机盐离子紧密结合,形成较为致密的生物膜,在一定程度上能够隔绝海水环境;而防腐涂层表面原生动物会蚕食生物膜细菌、硅藻及其胞外聚合物,破坏其生物膜完整性;碳钢在海水中同时发生钢的腐蚀和微型生物附着过程,

两个过程互相作用使其表面形成不定型、松软、不连续的腐蚀产物膜。

3) 防污涂料种类繁多,本实验仅使用一种缓释型防污涂料进行研究,不同类型材质表面可形成不同的生物膜以及微型生物群落,因此仍需要进一步研究。

感谢张林林、李育航和李菊对生物实验的帮助,感谢邵余、王在东、刘超和周子杨对海港取样的帮助。

参考文献 (References)

- [1] Ma Y, Zhang Y M, Zhang R Y, et al. 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.
- [2] Li Y C, Xu D, Chen C F, 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.
- [3] Li Y F, Ning C Y. Latest research progress of marine mi-

- crobiological corrosion and bio-fouling, and new approaches of marine anti-corrosion and anti-fouling[J]. *Bioactive Materials*, 2019, 4: 189-195.
- [4] Hou B R, Li X G, Ma X M, et al. The cost of corrosion in China[J]. *Npj Materials Degradation*, 2017, 1(1): 1-10.
- [5] Dall'Agnol L T, Moura J J. Sulphate-reducing bacteria (SRB) and biocorrosion[M]. Oxford: Woodhead Publishing, 2014.
- [6] Dall'Agnol L T, Cordas C M, Moura J J G. Influence of respiratory substrate in carbon steel corrosion by a sulphate reducing prokaryote model organism[J]. *Bioelectrochemistry*, 2014, 97: 43-51.
- [7] Padmavathi A R, Periyasamy M, Pandian S K. Assessment of 2,4-di-tert-butylphenol induced modifications in extracellular polymeric substances of *Serratia marcescens* [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 188: 185-189.
- [8] Flemming H C. Biofouling and me: My Stockholm syndrome with biofilms[J]. *Water Research*, 2020, 173(5): 115576.
- [9] 马士德. 海洋腐蚀与防护[J]. *海洋科学*, 1978(2): 53-56.
- [10] 马士德, 张林林, 修鹏远, 等. 青岛港湾防污涂料海水界面细菌污损群落变化初探[J]. *中国涂料*, 2019, 34(1): 52-57.
- [11] 马士德. 青岛港湾镜检中的污损生物群落变化及主要物种的初步研究[C]//中国海洋湖沼学会第十次会员代表大会2012海洋腐蚀与生物污损学术研讨会摘要集. 青岛: 中国海洋湖沼学会、中国海洋湖沼学会腐蚀与污损专业委员会, 2012: 60-63.
- [12] 尹衍升, 董丽华, 刘涛, 等. 海洋材料的微生物附着腐蚀[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 57-61.
- [13] Osiro D, Colnago L A, Otoboni A M M B, et al. A kinetic model for *Xylella fastidiosa* adhesion, biofilm formation, and virulence[J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2004, 236(2): 313-318.
- [14] Dang H, Lovell C R. Microbial surface colonization and biofilm development in marine environments[J]. *Microbiology & Molecular Biology Reviews*, 2016, 80(1): 91-138.
- [15] Zhang Y M, Ma Y, Duan J Z, et al. Analysis of marine microbial communities colonizing various metallic materials and rust layers[J]. *Biofouling*, 2019, 35(4): 429.
- [16] Zhang Y M, Ma Y, Zhang R Y, et al. Metagenomic resolution of functional diversity in copper surface-associated marine biofilms[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2019, 10: 2863.
- [17] Katharios-Lanwermeier S, Xi C W, Jakubovics N S, et al. Mini-review: Microbial coaggregation: ubiquity and implications for biofilm development[J]. *Biofouling*, 2014, 30(10): 1235-1251.
- [18] 余秀明. 低合金高强度钢浪花飞溅区点蚀行为及机理研究[D]. 青岛: 中国科学院研究生院, 2016.
- [19] 马士德, 徐利婷, 刘会莲, 等. 青岛港湾污损生物及其量化初探[J]. *中国涂料*, 2019(22): 60-65.
- [20] 范春华, 李国祥, 刘伯洋, 等. 船用钢需钠弧菌附着腐蚀电化学噪声特征分析[J]. *南京航空航天大学学报*, 2016, 48(1): 81-86.
- [21] Sahana T G, Rekha P D. A bioactive exopolysaccharide from marine bacteria *Alteromonas* sp. PRIM-28 and its role in cell proliferation and wound healing in vitro[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 131: 10-18.
- [22] Jeon M S, Oh J J, Kim J Y, et al. Enhancement of growth and paramylon production of *Euglena gracilis* by co-cultivation with *Pseudoalteromonas* sp. MEBiC 03485 [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 288: 121513.
- [23] Marshall K, Joint I, Callow M E, et al. Effect of marine bacterial isolates on the growth and morphology of axenic plantlets of the green alga *Ulva linza*[J]. *Microbial ecology*, 2006, 52(2): 302-310.
- [24] Manjumol C C, Libini C L, Kripa V, et al. New record of marine tube dwelling diatoms *Navicula mollis* and *Navicula rusticensis* from South Andaman, India[J]. *Indian Journal of Geo-Marine Sciences*, 2019, 48(3): 294-296.
- [25] Liu W W, Jiang J M, Xu Y, et al. Diversity of free-living marine ciliates (Alveolata, Ciliophora): Faunal studies in coastal waters of China during the years 2011-2016[J]. *European Journal of Protistology*, 2017, 61: 424-438.
- [26] Mansoori H, Young D, Brown B, et al. Effect of CaCO₃-saturated solution on CO₂ corrosion of mild steel explored in a system with controlled water chemistry and well-defined mass transfer conditions[J]. *Corrosion Science*, 2019, 158: 108078.

The microfouling biofilms in Qingdao harbors —A preliminary study of the carbon steel/seawater interface biofilms of different coatings

MA Shide¹, DONG Xucheng^{1,3}, KANG Ning², LIU Xin², HAN Wen⁴, DUAN Jizhou¹

1. Key Laboratory of Marine Environment Corrosion and Bio-fouling, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China
2. College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China
3. College of Marine Science and Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
4. Qingdao Tony Machinery Equipment Co., Ltd., Qingdao 266071, China

Abstract The marine micro fouling biofilm would affect the metal corrosion process and the antifouling coating performance, as the primary food chain of the fouling biome, and it is a research focus at home and abroad. This paper studies the corrosion product film formed on the surface of the carbon steel exposed for more than 100 days in the sea water of Qingdao Zhonggang Harbour in winter, and the biofilm formed on the surface of the slide, HT anticorrosive coating and the NFGP600 antifouling coating, by means of the electrochemical technique, with the microbial membrane characterized by SEM, EDS, and XRD. The types and the morphology of bacteria, diatoms and protozoa in the biofilm are analyzed. It is shown that the biofilms are composed of bacteria, diatoms, protozoa, inorganic and organic particles in the seawater. At the steel/seawater interface, the steel corrosion and microbiological adhesion processes occur simultaneously. These two processes are interacted to form an unshaped, soft and discontinuous biofilm on the surface of the carbon steel. The biofilm on the surface of the anticorrosive coating is relatively not very compact due to the protozoa's encroachment on the fungal algae and the formation of the carbonate in the film. The biofilm formed on the surface of the antifouling coating is relatively compact.

Keywords marine fouling organisms; biofilm; antifouling coating; anticorrosive coating ●



(责任编辑 徐丽娇)