

專刊第107號

海洋構造物之腐蝕探討講習會 (水文及污損生物之影響)

論 文 集

台灣省政府交通處港灣技術研究所 主辦

中華民國 八十四 年 五 月 二十六 日

海洋構造物之腐蝕探討講習會論文集

(水文及污損生物之影響)

目 錄

1. 海洋結構物之腐蝕與防蝕 1-1
吳建國 國立台灣海洋大學材料工程研究所教授兼教務長
黃 然 國立台灣海洋大學材料工程研究所副教授
2. 生 物 腐 蝕 2-1
劉秀美 國立台灣海洋大學海洋生物所副教授兼所長
3. 海洋附著生物及其調查研究 3-1
邵廣昭 國立台灣海洋大學海洋生物所教授
中央研究院動物研究所研究員

海洋結構物之腐蝕與防蝕

吳建國 * 黃 然 **

壹、前 言

台灣四面環海，所遭受之材料腐蝕損失相當嚴重，港口碼頭，海上平台及海灣或海上之工廠與其附屬設備均易因含高氯離子，高導電性之海水腐蝕破壞，本講題將就腐蝕原理，海水特性，海洋常見腐蝕形態及海洋防蝕措施分別討論。

貳、腐蝕反應

腐蝕的定義是 "金屬與其接觸環境間化學或電化學反應所造成之破壞"，而不包括機械或物理所造成之損壞。腐蝕能使金屬或其他材料破壞，以金屬來講，金屬(M)會失去電子而形成正離子：



腐蝕反應進行時，電子與此正離子之形成反應是氧化反應，也是陽極反應(anodic reaction)；而同時有一非金屬元素(N)或另一金屬元素接受電子之陰極反應(cathodic reaction)：



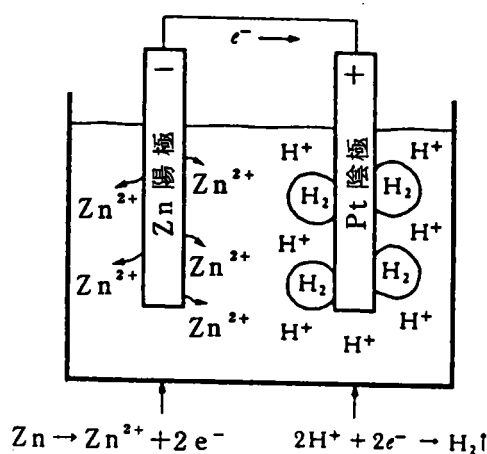
* 國立台灣海洋大學材料工程研究所教授兼教務長

* 國立台灣海洋大學材料工程研究所副教授

因為金屬腐蝕反應是一種電子轉移，作用與電鍍剛好相反。陽極反應是一氧化反應，陰極反應是一還原反應，電子從陽極經外電路而移至陰極。如圖一所示之左邊的電極是陽極，而右邊的電極(陰極)正從外電路接受電子。例如鋅在稀酸中腐蝕時產生氫氣：



(4)式之反應可再區分成陽極與陰極兩個半反應：

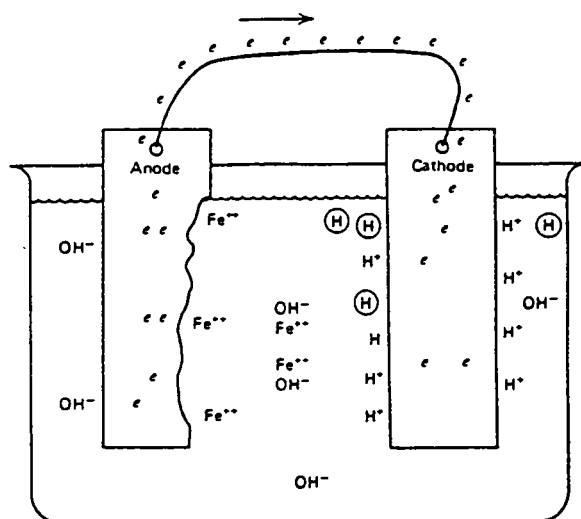


圖一 腐蝕示意圖

參、腐蝕如何發生

當金屬發生腐蝕，金屬離子從金屬表面分開而進入溶液，同時等量的電子流到陰極，分離的正離子常有一個或以上的正電荷。鐵腐蝕時，每一個鐵原子放出兩個電子，形成二價的亞鐵離子，而兩個電子再流到陰極(圖二)，如無電子流動則根本無法腐蝕，當電子流到陰極表面中取陰極附近之氫離子形成氫原子，兩個氫原子合併成氫分子再以氫氣形式

放出。由於氫離子之消耗，相對的遺留濃縮的 OH^- 而使陰極鹼性度增加，當此過程發生時，可以在陰極看到氫氣之氣泡出現。當陰極與陽極在金屬表面形成時，選擇位置之因素有金屬組成之不均勻、表面缺陷、應力、金屬雜質或其他原因如墊圈、一堆砂或是一疊材料所造成之間隙腐蝕。



圖二 鐵離子(Fe^{2+})從陽極中分離出來，電子從電路中流到陰極與氫離子(H^+)中和放出氫氣。

肆、標準電極電位及伽凡尼系列(galvanic series)

各種金屬之氧化傾向不同，金屬釋放電子趨勢常以半電池(half-cell)為基準來測量此金屬與一標準電極間之電位差。為方便起見，以 $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$ 之半電池反應之電位為參考標準，氧化電位愈大，即還原電位愈小，則金屬愈為活潑，目前工程界已廣設採用還原電位值，各種金屬之標準還原電位如表一所示。標準電極電位是在 25°C ，及金屬活性(activity)為一之溶液所測得之平衡電位。

陽極與陰極能夠在金屬表面各部位形成，但如表面有不同之金屬則腐蝕速率會加速。某些金屬較其他金屬有較大的腐蝕趨勢，因這些金屬較具化學活性而趨向於陽極。較不具活性的金屬則成為陰極，金是非常

表一 標準電極電位表 (25°C, 以氫電極為基準之標準還原電位 ϕ°)

電 極 反 應	電 極 電 位 ϕ°	電 極 反 應	電 極 電 位 ϕ°
$\text{Au} = \text{Au}^{3+} + 3e^-$	+1.498	$\text{In} = \text{In}^{3+} + 3e^-$	-0.342
$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	+1.229	$\text{Cd} = \text{Cd}^{2+} + 2e^-$	-0.403
$\text{Pt} = \text{Pt}^{2+} + 2e^-$	+1.2	$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	-0.440
$\text{Pd} = \text{Pd}^{2+} + 2e^-$	+0.987	$\text{Ga} = \text{Ga}^{3+} + 3e^-$	-0.53
$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + e^-$	+0.799	$\text{Cr} = \text{Cr}^{3+} + 3e^-$	-0.744
$2\text{Hg} = \text{Hg}_2^{2+} + 2e^-$	+0.788	$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	-0.763
$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$	+0.771	$\text{Nb} = \text{Nb}^{3+} + 3e^-$	-1.1
$2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2e^-$	+0.535	$\text{Mn} = \text{Mn}^{2+} + 2e^-$	-1.18
$\text{Cu} = \text{Cu}^+ + e^-$	+0.521	$\text{Zr} = \text{Zr}^{4+} + 4e^-$	-1.53
$4\text{OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	+0.401	$\text{Ti} = \text{Ti}^{2+} + 2e^-$	-1.63
$\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2e^-$	+0.337	$\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3e^-$	-1.662
$\text{Sn}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + 2e^-$	+0.15	$\text{Hf} = \text{Hf}^{4+} + 4e^-$	-1.70
$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e^-$	+0.000	$\text{U} = \text{U}^{3+} + 3e^-$	-1.80
$\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2e^-$	-0.126	$\text{Be} = \text{Be}^{2+} + 2e^-$	-1.85
$\text{Sn} = \text{Sn}^{2+} + 2e^-$	-0.136	$\text{Mg} = \text{Mg}^{2+} + 2e^-$	-2.363
$\text{MO} = \text{MO}^{3+} + 3e^-$	-0.2	$\text{Na} = \text{Na}^+ + e^-$	-2.714
$\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2e^-$	-0.250	$\text{Ca} = \text{Ca}^{2+} + 2e^-$	-2.87
$\text{Co} = \text{Co}^{2+} + 2e^-$	-0.277	$\text{K} = \text{K}^+ + e^-$	-2.925
$\text{Tl} = \text{Tl}^+ + e^-$	-0.336	$\text{Li} = \text{Li}^+ + e^-$	-3.05

※標準氧化電位 (E°) 之符號恰與 ϕ° 之符號相反

不活性而成陰極，在伽凡尼系列中約為最低腐蝕電位。表二列出各種金屬與合金在海水伽凡尼系列之不同活性順序。伽凡尼系列又稱為電動勢系列(electromotive series)，即兩種不同金屬連接後浸入電解液會有直流電產生，最活性端之金屬也最容易形成陽極如鋅與鎂，列入表二之極活性與極不活性之金屬分別是鎂與金。任何金屬與其他金屬連接時間可能形成陰極與陽極，並依伽凡尼系列順序而定。

伽凡尼系列中，越接近陽極端的金屬，活性越大。金屬鉀浸入水中反應劇烈，金與鉑放入強硝酸中也不會腐蝕。電動勢系列中，某一金屬

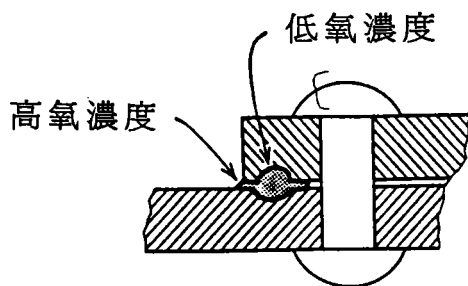
可以被位於該金屬之下之任何金屬離子置換。鐵可以被硫酸銅中銅離子置換，銅離子(Cu^{++})接收鐵氧化時所釋放之兩個電子而還原成金屬銅，所被置換還原之銅覆蓋在被腐蝕的金屬表面。

表二 金屬與合金在海水之伽凡尼系列

陽極端(最易腐蝕)	
鎂	青銅
鋁	銅鋅合金
鋁	鎳
鎳	錫
鋁合金	鉛
鈾	氫
錳	銅
鋅	英高鎳合金
碳鋼	銀
合金鋼	不銹鋼(鈍化)
鑄鐵	蒙乃爾合金
鈷	鈦
不銹鋼(活性)	鉑
黃銅	金
	陰極端(最不腐蝕)

濃差電池(concentration cells)

當一塊金屬上堆積砂石或任何物質而達成高氧區與低氧區之濃差電池，如圖三所示，重疊的金屬以鉚釘或螺絲結合尤其易發生此種腐蝕，小水滴也會造成濃差電池，高氧濃度區是陰極而低氧濃度區是陽極。由於電位之不同而電流通過，並進行低氧濃度區之腐蝕。簡易的觀察法是將一滴輕水置於一光潔鋼面，經過數小時約有一鐵銹圈在水滴之內部（陽極）出現，而外部邊緣(陰極)仍維持清潔明亮。



圖三 濃差電池之間隙阻礙氧之擴散面形成含氧不同區域，低氧區是陽極。

伍、海水特性

天然海水可區分成三種，即公海所取之清潔海水、海岸附近因河水稀釋之清潔海水及受污染之海水。

公海之清潔海水具有下列特性：

- 一、世界各地海水之主要組成濃度比例是固定的。
- 二、高鹽濃度，主要係氯化鈉(NaCl)。
- 三、高導電率。
- 四、pH 值高且定值。
- 五、具緩衝能力 (buffering capacity)。
- 六、溶解氧氣及二氧化碳。
- 七、有多種有機化合物存在。
- 八、有生物存在，可區分成微污生物(microfouling)如細菌及生物所排放之黏液，及巨污生物(macrofouling)如海草、蚌類、貝類及各種魚類。

其中有些因素與物理、化學及生物有關，如海洋深度、溫度、光度及滋養物之獲取，也與季節、日期及潮汐有關。

海水中可以發現多種元素，其中11種主要溶質的組成已佔99.95%，如表三所列。其中又以氯離子濃度最高，海水之各組成濃度也可能因地或因時而略異，如河水、雨水或融冰而稀釋或因蒸發而濃縮。海水可以鹽度(salinity)表示之，其與溶質濃度有關，鹽度即所有溶解之固溶物量，單位是g/kg(‰)，其中少許之溴與碘離子經轉換成等量之氯離子，碳酸根離子則轉換成氧化物，並考慮所有之有機化合物均完全氧化。海水在25°C時之密度是1023g/l，總含鹽度之導電度測量通常在32-35‰間，海水之溫度、溶氧量及pH值亦與時間、位置及海水深度有關。海水之pH值在7.8-8.3間，海水之pH值變化則視溶解之CO₂或未分解之硼酸量之緩衝作用而定，大多數海水表面具超飽和碳酸鈣，而深海處之碳酸鈣呈未飽和狀態。溶氧量與鹽度及溫度有關海水中所含之各種可溶性有機化合物只有2ppm。海水亦為一優良之滋養物，海洋中有相當多的生物賴以為生，海洋上層有多種植物。

表三 鹽度35‰海水在25°C之組成

組成	濃度 gkg ⁻¹ (‰)
Na ⁺	10.77
K ⁺	0.399
Mg ²⁺	1.290
Ca ²⁺	0.4121
Sr ²⁺	0.0079
Cl ⁻	19.354
Br ⁻	0.0673
F ⁻	0.0013
HCO ₃ ⁻	0.140
SO ₄ ²⁻	2.712
B(OH) ₃	0.0257

細菌活性 (bacteriological activity)及污生物(fouling)對金屬之腐蝕影響頗為重要。生物所排放黏液出現之細菌活性，屬雙原子之單

細胞植物。有些細菌與腐蝕過程直接有關，如硫酸還原菌。污生物附著在材料表面，並繼續成長，屬有機生物，有些生物是固定於一處不動，有些是會活動的，所有動植物污生物均具附著生存之特徵。例如藤壺、蠔、蚌類、珊瑚、海藻、海草及海水蛭等。

海水因高鹽度而導電率亦高，海平面之溫度在0-35°C，溫度隨海流、風向及季節而異。海水之流速則因地點、風速及深度而異。

海岸附近之海水可能某程度之淡水稀釋，稀釋程度可使鹽度降至5-10%，但主要離子間之比例並未變化，而微量元素可能變化甚多，近海與公海海水仍有不同處，如因滋養物濃度不同，細菌活性也有顯著變化，污生物之生存較依賴滋養物，近海之固體懸浮物也比公海多。因環境因素之不同如鹽度、污染及淤泥，海港海灣及河口也有不同污生物。

海岸區受污染的來源有二，一是工業、農業或家庭排出廢物如重金屬離子、滋養物(磷酸鹽、硝酸鹽)及可溶性有機物等，另一來源是海水自行產生之細菌及生物過程。

除非一次使用後便排掉用過的海水，否則儲存及循環試驗用天然海水會迅速變質，變化較明顯的有溫度、pH值、生物活性及某些元素之濃度。循環用海水必須安裝適當儀器以監測溫度及pH之變化，同時腐蝕產物必須採用過濾或離子交換除去。

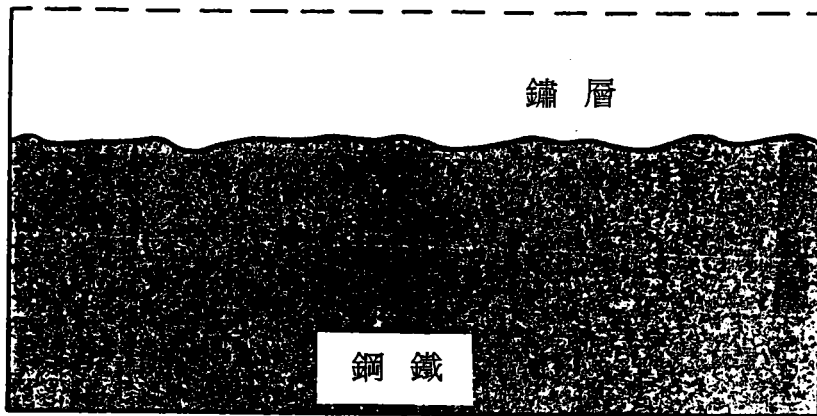
陸、海洋腐蝕的幾種型態

腐蝕的種類有很多種，金屬所受海洋腐蝕破壞並不一定是單一類型之腐蝕所造成，在本講題中介紹幾種常見之海洋腐蝕型態。

一、均勻腐蝕(uniform corrosion)

腐蝕進行時，金屬表面因無特定陽極或陰極區域，而使金屬表面受到均勻的侵蝕，而使金屬變薄，如圖三所示。通常金屬在酸液中所受之均勻腐蝕可能使表面形成一層金屬氧化物之保護膜，或者形成金屬離子溶出。

原來表面

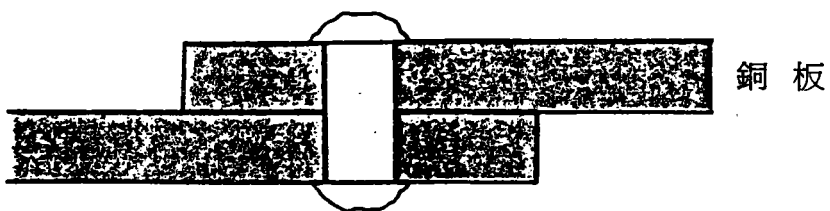


圖四 均勻腐蝕

二、伽凡尼腐蝕(galvanic corrosion)

當兩種不同金屬連在一起時，並暴露在電解液中，活性較大的金屬將因此兩金屬間之電位差存在而加速腐蝕。設計時應避免採用兩種不同金屬接觸，或應在不同金屬間加絕緣材料。特別要避免小陽極與大陰極之設計，例如採用鐵釘鉚接銅板，鐵釘很快就會因伽凡尼腐蝕作用而破壞。如圖五所示。

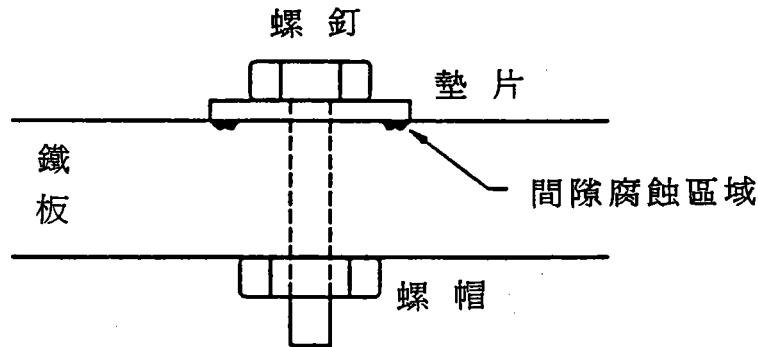
鐵釘被腐蝕



圖五 伽凡尼腐蝕

三、間隙腐蝕(crevice corrosion)

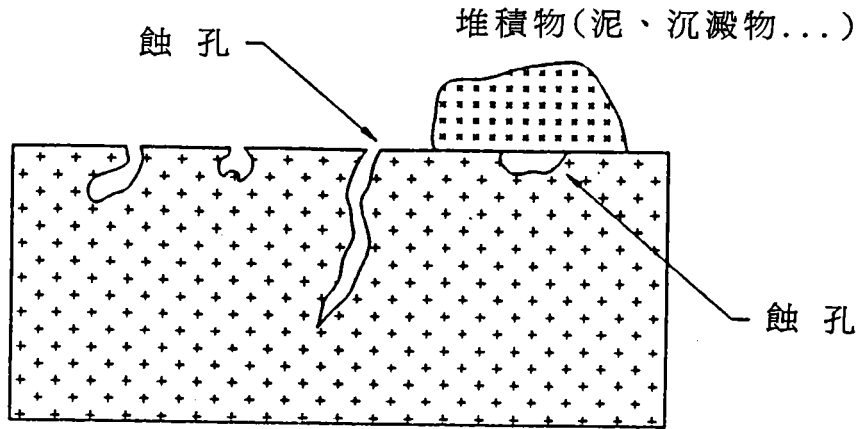
當金屬件存有間隙或因污物之堆積於金屬表面，使各處之化學組成濃度不同，因濃差電池(concentration cell)作用而造成氧氣或其他組成缺乏之間隙或沉積物底部之優先腐蝕。例如螺栓之接合處常易銹死而不易取出，即此種腐蝕(圖六)。



圖六 間隙腐蝕

四、孔蝕(pitting corrosion)

水溶液中含氯離子特別容易造成金屬之孔蝕，氯離子會破壞金屬表面之局部鈍態保護膜，易受孔蝕的金屬有鋼鐵、鋁及鎳等。局部被破壞鈍態膜而露出之金屬面是陽極與未被破壞的鈍態膜(陰極)發生電位差，因此，此小陽極持續腐蝕而形成孔蝕，孔蝕是一種非常不利之腐蝕，往往一條船之鋼板尤新，卻因孔蝕而穿透鋼板而需大修。密接或上有堆積物之鋁或不銹鋼件更易因鈍態膜之破壞而形成孔蝕。孔蝕之示意圖如圖七所示。



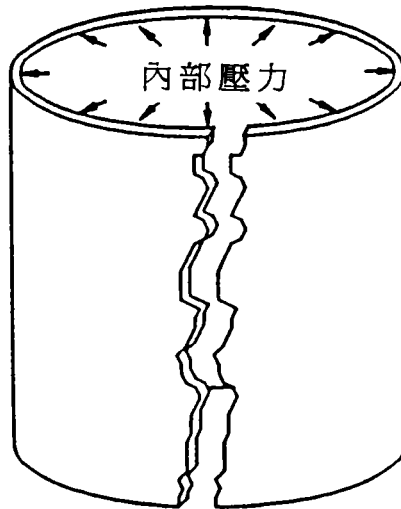
圖七 孔蝕

五、沖蝕腐蝕(erosion corrosion)

高速流動的大氣或媒介造成沖擊力量將金屬保護性薄膜(protective film)沖走，此種腐蝕稱為沖蝕，輪船之推進器因在水中轉動造成船體(陽極)之腐蝕速率增快，泵浦的動葉輪也會發生沖蝕現象，轉動的動葉輪迅速將溶出之金屬離子移走，但輪之中心區速度較慢，金屬離子會濃縮集中在一起，穴蝕(cavitation)是沖蝕之一種，為海水泵浦葉輪常見之破壞形式。

六、應力腐蝕(stress corrosion)

應力與腐蝕環境共存所造成金屬之破壞稱為應力腐蝕。應力腐蝕可再分成應力腐蝕破裂(stress corrosion cracking)及腐蝕疲勞兩種。應力腐蝕之應力有外加者或材料製程中所生之殘留應力。圖八為高壓儲存槽所受之應力腐蝕破裂，破裂的形態又有貫晶式與沿晶式破裂兩種。鋼鐵材料在大氣中承受疲勞應力時，其疲勞曲線有一疲勞限存在，但在腐蝕性環境時，腐蝕溶液會侵入張開之疲勞裂口，加速裂口之進行，其疲勞曲線不再有疲勞限之存在。



圖八 應力腐蝕破裂

七、海生物腐蝕

常用海洋結構物有鋼材，鋁合金，不銹鋼，銅合金及鈦合金也常用於各式船艦。海生物分泌之黏液膜附著金屬表面，使金屬表面產生氧氣濃差電池 (oxygen concentration cell) 作用，貝殼附著物常出現孔蝕。一般銅合金不易附著海生物，因銅離子溶解釋出殺死海生物之故。鈦合金及高鎳合金因其極優之鈍態膜保護也不長海生物。大量繁殖之貝殼附著物除對結構物造成腐蝕問題，也造成過度荷重，船殼附著海生物使船艦行駛阻力增大而需耗費更多能源。細菌活性 (bacteriological activity) 及污生物對金屬之腐蝕影響很大，海生物所排放之黏液出現之細菌屬雙原子單細胞植物，硫酸還原菌 (sulphate reducing bacteria) 將硫酸鹽還原成腐蝕性極強之硫化物會對金屬非常不利，所有動植物污生物均具附著特徵。

海生物腐蝕防止方法有：

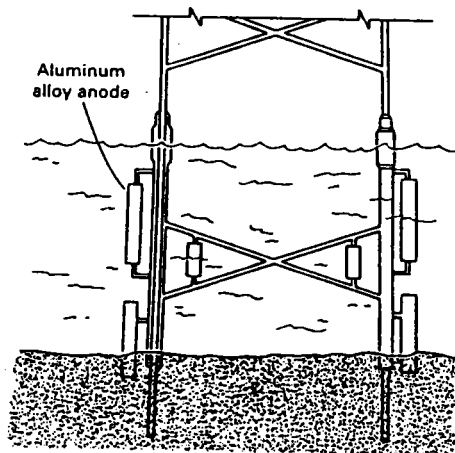
- (一) 防污塗料：早期採用含有銅、砷、鉛、汞等有毒物供作防污塗料，其利用有毒顏料之緩慢溶解釋出而防止海生物之附著。最近歐、美先進國家因環保問題已改採用不含重金屬及有毒性之有機聚合物塗料取代。防污塗料除防銹外，尚可防止海生物之附著。最近發展成

功之一種 Socmet 塗料是一種將銅合金之合成樹脂混合並噴在金屬，混凝土或其他材料上，可有效長期使用。

- (二)殺菌劑：最經濟的方法是採用氯氣，或直接採用次氯酸鈉。中油鑽油平台即採用海水電解所得之氯氣殺除海螞子。
- (三)材料選擇：高鎳鉻合金及鈦合金不受海生物腐蝕破壞，銅合金則能降低海生物之附著。
- (四)其他：近海或船隻海水管可定期充入淡水，經維持一段時間後可殺除附著海生物。採用陰極防蝕雖無法防止海生物附著，但也能防止貝殼附著所造成之腐蝕。

柒、海洋腐蝕防治措施

一般防蝕方法大多可用於海洋防蝕，而耐蝕材料的選用，機件設備之改良、抑制劑、被覆層 (coating)、陰極防蝕，其中以陰極防蝕及被覆法廣用於海洋金屬材料，惟陽極防蝕法最不適用於海洋材料，本講題中將針對陰極防蝕提出介紹，陰極防蝕法係將被保護的金屬連接成陰極，以達到保護的目的，供應被保護金屬之電子來源有兩種方式，一種是外加電流，另一種是利用犧牲陽極，圖九所示為海上平台採用犧牲陽極保護。



圖九 安裝犧牲陽極之海洋結構物

鋼鐵材料廣泛用於港灣之碼頭、船塢、外海平台、海中管線等海洋結構物及船舶上。鋼鐵在海洋環境腐蝕性甚為嚴重，因此防蝕技術格外重要。海洋用鋼材之防蝕方法以陰極防護 (cathodic protection) 最為理想，陰極防蝕包括犧牲陽極(sacrificial anode)及外加電流法 (impressed current system)。

海水中採用犧牲陽極之優點是裝置簡單、不需維護、防蝕可靠性佳。外加電流法則相對裝置複雜，需要維護；雖然犧牲陽極起始成本較高、增加結構物之荷重，但受海洋防蝕業之偏愛。犧牲陽極有鋁、鎂及鋅合金三種，鋁合金具有其可靠性，電流及重量特性均優於鋅合金，鎂合金因電流效率低並不適用於海洋結構物。

陰極防護之規範，最常採用的是0.85V，Cu/CuSO₄參考電極電位，犧牲陽極所需考慮的特性有電流容量 (Ah/kg)，開路電位、電流效率，目前我國已有犧牲陽極特性評估之草案。

海洋結構物施加陽極防護之設計應考慮下列步驟：

- 一、選擇適當之維護電流密度。
- 二、鋼材在海水及海泥中之各表面積，並增列安全因素。
- 三、計算需求保證使用期之陽極材料數量。
- 四、選擇陽極幾何形狀，起始電流密度不超過160mA/m²。
- 五、精打細算的將陽極分佈在結構體上。

生 物 腐 蝕

劉秀美 *

壹、什麼是"生物腐蝕(biocorrosion)"

一、前 言

當細菌在物質表面生活時，會進行各種的新陳代謝。這些代謝的產物通常會造成與細菌接觸物質的表面之損毀。當底層物質是金屬或是合金時，這種損毀就稱為生物腐蝕。在物質表面生活的細菌產生的代謝產物會使存在於物質表面之生物膜(biofilm)上之細菌數增加，而加速生物腐蝕。生物膜通常產生於物質表面與週圍水液之界面，主要是由微生物與微生物產生的聚合物(exopolymer)所組成。生物膜會妨礙溶質與氣體在物質表面與水液間之擴散；生物膜也會促進在物質表面上之細菌發展成較有組織架構之菌群(microbial community)，使菌群內各種細菌可以更有效率地進行新陳代謝，且這種由各種細菌組成的菌群的新陳代謝比起單一細菌聚集的菌群更能促進生物腐蝕。這種生物膜內細菌菌群之生成及變遷與生物腐蝕現象是息息相關的。

二、介 紹

腐蝕現象早先被認為是由水液中之電解質與金屬表面接觸後，經一連串的電化學反應而產生的一種現象。直到最近，生物作用仍被認為只佔了一小部份的腐蝕作用而已。源自微生物所導引之腐蝕一直被認為只發生在產"硫"細菌，而且多發生較在厭氧環境中。Von Wolzogen Kuhr與 Van der Vlugt曾經提出以硫酸根離子造成電化學反應的模式來解釋腐蝕之過程。其後，陸續有學者發表過其他細菌，如甲烷產生菌(methanogen)亦與腐蝕的生成有關。

* 國立海洋大學海洋生物研究所副教授兼所長

三、菌落之附著，造成物質表面不均質(heterogeneity)

當一乾淨之物質表面浸入水液中後，不久水液中之細菌就會開始附著在表面上。這些細菌繁殖一段時間後就會形成一些小菌落。通常這些小菌落之分佈並不均勻。有些表面菌落很少直接與水液接觸。在某些環境，水液內含氧氣較多，由於附於表面之細菌消耗氧氣，在金屬表面與水液間造成氧氣濃度漸減之梯度。與水液接觸的地方氧氣含量較多，而在小菌落之底層則氧氣較少（如圖一所示）。除此之外位於菌落底層之金屬的表面易形成陽極，而與水液接觸之金屬表面則易形成陰極，如此則形成一電池（如圖二所示）。當金屬表面之腐蝕產物不平均分佈時，微生物也會促進金屬表面形成電池，細菌容易附著並群聚在腐蝕產物上。消耗氧氣之細菌在表面進行新陳代謝之後會使接近腐蝕產物底層之氧濃度降低，氧化還原電位也降低。如此，則腐蝕產物之底層便會造成利於兼性或厭氧細菌，如硫酸還原菌、醋酸產生菌等生存之環境。因此雖然在一含氧的水液中，厭氧細菌仍能夠生存。

四、生物膜內之細菌組成(Microbial consortia)

金屬之表面，不論接觸任何一種水液，通常不多久就會有各種細菌附著。這些細菌之組成與接觸之水液有關。這些各式之細菌的聚集會形成一種生物膜。生物膜會防止菌群內細菌之代謝產物擴散至水液內，因此造成生物膜內代謝產物的累積，形成高濃度，容易造成金屬之腐蝕。

五、硫還原菌(Sulfur-reducing bacteria)

硫還原菌之生長需仰賴於生物膜內其他之細菌之存在。因為它們是厭氧菌，必須依賴氧氣異營細菌來降低生物膜內之含氧量。它們亦需仰賴兼性發酵細菌提供他們"電子提供者"(electron donor)。硫還原菌可以利用 fumarate, acetate, propionate及脂肪酸作為電子提供者。就因此硫還原菌，除了利用氫氣為電子提供者外，亦可利用很多其他化學物作為電子提供者。故一般來說硫還原菌之分佈很廣。硫還原菌可經由一些機制促進生物腐蝕作用。例如他們可以經由氫酶之活性來作用（如圖三所示）。氫酶活性可以防止原子態或是分子態之氫存積於陰極，因此防止了陰極的氧化。可是光是氫酶之活性並不能充份地說明野外中所發

現的高腐蝕率。另外一個理論則考慮硫化氫及其他氧化硫對腐蝕之影響。硫化鐵與硫化氫兩者皆為陰極去極化(cathodic depolarizing agent)之媒介(如圖四所示)。在硫離子存在下，元素氫會存積在金屬表面，造成金屬之易碎與易裂。硫離子亦增進金屬之離子化，加速陽極反應(如圖六所示)。硫離子或是氫銻活性對特定之腐蝕作用之造成，則受金屬表面之特性與環境之條件不同而左右。

六、產氫氣之細菌(Hydrogen-producing bacteria)

許多細菌在發酵碳水化合物時會產生氫氣(如圖五所示)。硫離子會減少原子氫氣之附著，因為硫離子妨礙分子氫轉化為原子氫。但是氫氣會造成金屬之易碎及易裂之真正的反應仍待進一步之證實。

七、產酸之細菌(Acid-producing bacteria)

一些細菌在進行新陳代謝時會產生且分泌許多酸。當這些酸之產生速率高於這些酸被利用之速率時，多餘的酸就會在生物膜上存積起來，而造成金屬表面上局部性的酸鹼值梯度(pH gradient)。酸之產物在無氧狀態下會造成陰極之去離子化，因為酸鹼值愈低，愈易形成原子氫(如圖七所示)。過去人們一直相信黴菌*Cladosporium resinae*所產生的酸是造成噴射飛機儲存燃料之鋁桶腐蝕之主因。Little等人亦在發表的一篇報告中指出，isobutyric及 isovaleric acid 是造成 201 nickel brazed joint腐蝕之原因。這些醋酸會溶解金屬表面之保護膜。在比較滅菌過與未滅菌之含酸產生菌水液之金屬腐蝕率時，他們發現滅菌組之金屬腐蝕率很低。

八、鐵還原細菌(Iron reducing bacteria)

鐵還原細菌可以修飾在中碳鋼(mild carbon steel)表面之氧化鐵保護膜，造成表面之去極化(如圖八所示)。兼性厭氧菌如 *Pseudomonas* 可以利用 3價鐵離子或是亞硫酸離子作為電子接受者，利用低分子量之化合物如乳酸(lactate)作為碳源。這些細菌附著在碳鋼上，先去除三氧化二鐵(Fe_2O_3)之膜，換上另一種新膜，而新膜之下面就會形成"破洞"

(pit) 有一鐵還原菌之純株可將金屬表面之陽極去極化。鐵還原作用不影響陰極。可將 2 價鐵離子氧化為 3 價鐵離子之鐵氧化菌在有氧環境下可將不銹鋼之 pipe 腐蝕。3 價鐵氧化物及其他金屬鹽會形成小突起 (tubercle) 然後存積在 pipe 之內層表面。在不銹鋼小突起內常被發現之細菌有 *Sphaerotilus natans*, *Gallionella* 及 *Siderocapsa* 屬之細菌。*Gallionella* 及 *Sphaerotilus* 屬細菌表面會產生或是濃縮 3 價鐵或是 4 價錳於金屬表面(如圖九所示)。在氯離子存在下, 更會促進氧化鐵保護膜之破裂加速破"洞"之形成。

九、生物膜內細菌在形成金屬電池 (metal concentration cell) 所扮演之角色

生物膜內金屬離子之擴散形成的梯度會造成陽極之去極化。生物膜內局部之鐵離子之吸收, 或是連結 (binding) 在金屬表面上都會降低鐵離子之活性。許多細菌、藻類及黴菌具有吸附金屬之能力。

十、胞外聚合物(exopolymers)在形成表面不均質(heterogeneity)所扮演之角色

生理上分歧很大的菌落通常會產生不同之胞外聚合物(exopolymers)。水生細菌、藍綠藻及微藻類產生胞外聚合物尤多。胞外聚合物在細菌與細菌間形成間質, 且能將細菌固定在金屬表面。不同細菌產生之胞外聚合物之化學特性也不同。大部份水中細菌產生之胞外聚合物為酸性, 它們可將金屬離子化或是與金屬離子作用。作用之強弱也依細菌不同而不同。若相連之兩種菌落所產生之胞外聚合物對金屬吸附能力不同時, 亦會產生一種金屬電池。實際上有人報告過, 不同之胞外聚合物因其對銅離子之作用不同, 在金屬銅表面上之生物膜內形成一銅電池。胞外聚合物也會妨礙生物膜內細菌代謝產物擴散至水中。當這些代謝產物濃度增加時會增進金屬表面之損毀。一些腐蝕造成之"破洞"也相信是因生物膜內聚合物累積特別多造成的。

貳、硫酸還原菌在生物腐蝕中所扮演之角色

一、前言

在許多自然環境或是工業環境中發生之生物腐蝕現象，最常被提及的是硫酸還原菌。一般研究硫酸還原作用造成腐蝕之機制也較注意陰極之氫之氧化以及硫化鐵之產生。故大部份的保護措施也集中在陰極之保護。犧牲陽極之利用即此一例。雖然硫酸還原菌為絕對厭氧菌但它仍能在有氧環境中造成生物腐蝕。最近研究之趨勢以及較被研究之方向如下所述。

- (一)腐蝕產物"硫化鐵"之物理以及化學特性之研究。硫化鐵與氧之作用似乎是決定腐蝕速率與程度之主要要因。
- (二)硫酸還原菌存在於附著在金屬表面之複雜的生物膜內。生物膜是一個很有生氣的組織，它含有細胞，胞外聚合物(EPS)以及無機物(包含腐蝕產物)。許多物質在膜內是不易擴散的。在膜內造成之微細環境(microenvironment)不只是對細菌活力，對電化學作用都有很大的影響。

二、介紹

腐蝕是一個綜合名詞它包含一些電化學作用(如金屬破洞之產生、金屬重量之降低、石墨化、表面裂痕之產生、以及易碎、易裂之現象造成等，它們會影響鐵、中鋼(mild steels)、不銹鋼,以及各種鋁、銅、鎳之合金)及生物作用(包含許多種微生物及許多種機制。如 *Gallionella* 將2價鐵氧化成3價，*Cladosporium* 產生有機酸等一些特別之作用)。雖然可將生物腐蝕現象之解說單純化，但是微生物之種類、產物，與機制卻是太多樣而無法單一化。故深入了解多樣化之腐蝕機制對控制腐蝕作用是有必要的。

三、硫酸還原菌與生物腐蝕

提及由硫酸還原菌造成廣泛的與顯著之腐蝕現象時，亦須提及這些

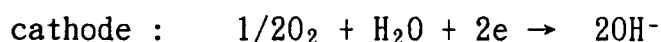
腐蝕作用造成非常大的經濟損失。此菌造成腐蝕現象之特徵是金屬表面有黑色的硫化鐵產物，並且這種腐蝕會讓金屬表面形成破洞。

四、生理與營養

硫酸還原菌是絕對厭氧菌，它們行新陳代謝時利用硫酸根離子作為最後電子接受者，硫酸根離子還原產生硫離子。硫酸還原菌不能利用大的碳水化合物及生物聚合物，它們能利用之碳源有限，只能利用短鏈之有機酸及醇類。許多硫酸還原菌可以氧化氫氣以提供能源或是還原力。

五、腐蝕之機制

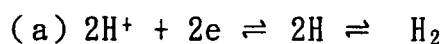
腐蝕造成金屬之流失主要是因帶正電之金屬離子流入水液中。金屬成陽離子時亦會放出電子，這些電子會被陰極吸收。以下之化學式可以簡單地說明這現象(如圖十所示)。



產生之氧化鐵及氫氧化物為腐蝕產物。

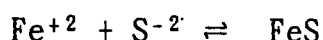
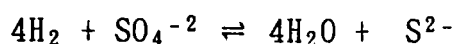
在厭氧狀態下，在陰極氫離子或是硫化氫可為電子接受者。

cathode



硫酸還原菌隨後會氧化分子態氫，如此可以防止氫氣之附著而造成之去極化。產生之硫離子會促成金屬硫化物之形成。

cathode



一些學者也指出硫酸還原菌可利用氧化氫所得之能量作為能源。許多人討論硫酸還原菌造成之腐蝕現象也提出影響腐蝕速率與程度之主要

因子是硫化鐵之結論。以電化學之觀點來說，硫化鐵與未反應鐵成對時，硫化鐵屬陰極，腐蝕產物之堆積會增加陰極表面積提供氫氣之形成與隨後氫氣之氧化。進一步研究指出金屬表面最初形成之腐蝕產物（mackinawite）具有保護作用。但當這保護膜破裂與隨後大量腐蝕產物之堆積會導致很高的腐蝕率。不過這腐蝕率與微生物的生長及氫酶活性無直接關係。

六、有氧/無氧之接觸面

雖然硫酸還原菌為絕對厭氧菌，可是在底泥之環境，有學者指出在有氧/無氧接觸面，及底泥表面之下數公分內之底泥是硫酸還原菌作用最具活力的地方。這現象可以用兩個因素來解釋，一是在此接觸面內有較多的營養元，此營養元通常是被好氧細菌分解後之產物，另一是此接觸面內之好氧或是兼性厭氧細菌可以將硫離子氧化，因硫離子對硫酸還原菌具有毒性。也有一學者做了許多野外調查，發現硫酸還原菌造成之腐蝕現象也在氧量不多不少之地方最嚴重。後面這一現象也可以用硫酸還原現象不是直接與硫酸還原菌之活性成比率，而是與硫化物產量成正比之發現相關。

七、野外調查與研究

到現在為止，我們現有的有關生物腐蝕作用之了解，大都是從實驗室內研究結果得來的。如利用硫酸還原菌之單一菌株(或是純菌種)，培養在一定條件下，添加乳酸作為碳源及能源，在一定之酸鹼值(pH)，一定之氧化還原電位(Eh)研究的。通常研究之時間也只是數週，並不長。若要得到更正確之資料，我們須設計一些實驗將環境條件接近野外實地條件，且實驗花費之時日須再增加。

硫酸還原菌是生物膜內菌落成員之一，在膜內它們與其他細菌息息相關，不論是在營養元之取得或是代謝產物之產生面。因此只拿一個純菌株來研究並不能得到一完整之資料。有人曾利用放射線元素³⁵S-硫酸來測量一完整的生物膜內之硫酸還原率，在一定時間內硫離子之產生量可以知道硫酸還原菌之活力。有人利用掃描電子顯微鏡(scanning ele-

ctron microscopy), X-光分析 (energy dispersive X-ray analysis) 得知腐蝕"破洞"之特性以及腐蝕產物之物理或化學性狀。也有人比較有犧牲陽極存在下, 或是不存在下, 金屬腐蝕之現象。但是這些實驗結果發現, 金屬腐蝕造成之重量損失與硫酸還原菌活力之 3 種指標不直接相關。此 3 種指標是硫酸還原菌之數目, 生物膜內之硫酸還原速率, 以及浸泡時間內產生之硫化物量。

雖然到現在為止資料並不完全, 不過我們發現以下之現象, 當金屬表面有一層很薄之腐蝕膜且此腐蝕膜之主要成份是硫化鐵時, 金屬之腐蝕率較低, 但當金屬表面有一層很鬆厚的腐蝕膜且此腐蝕膜之成份包括氧化鐵與硫化鐵時, 金屬之腐蝕率較高。另外也有資料顯示在犧牲陽極存在下, 金屬表面有一層很薄的腐蝕膜其成份是硫化鐵。一般來說, 當此薄膜破裂後腐蝕速率通常會加速。綜和以上之結果, 我們可以說硫酸還原菌是產生硫化物之主角, 但腐蝕速率則視腐蝕產物之成份(如氧化鐵)之多寡而定。

八、生物膜

當我們要確立腐蝕之方法時, 我們必須透徹地了解生長在金屬表面之生物膜。生物膜依其特性, 可經由微生物之活動以及電化學反應, 影響腐蝕進展之過程。

生物膜內含有各種細菌, 這些細菌有的可以獨立存在, 有的在營養元之利用上須彼此相互依賴。膜內之主要成份是胞外聚合物。物質之進出膜內、細菌之活動、胞外聚合物對金屬離子之作用等, 這些因素都會對膜內之一些梯度, 形成微小的環境以及胞內歧異度形成有影響。生物膜可以用來解釋為什麼在有氧環境下, 絕對厭氧之硫酸還原菌仍是具有活力。生物膜內一些有氧細菌及兼性厭氧細菌之新陳代謝除了產生一些低分子之碳水化合物以提供厭氧菌外, 它們的新陳代謝也去除了許多氧氣, 使在生物膜之底層即與金屬接觸面呈厭氧狀態。加上生物膜在金屬表面之不均質分佈, 容易形成氧量、酸鹼值、或是化學物之梯度, 如此更加速腐蝕作用。除了上述之機制外, 生物膜內之鐵氧化菌會氧化硫化物, 讓此機制更加的複雜。

故除了用電化學反應來解釋生物膜對腐蝕作用之影響外，亦需考慮生物膜造成金屬表面的不均質（如離子濃度，酸鹼值，以及氧化還原電位）對腐蝕之影響。一旦腐蝕作用開始，腐蝕產物也加入生物膜內，生物膜也就被修飾。

參、生物膜

一、前言

細菌喜歡在生物膜內生長，依各種細菌生長之模式，或是生活所須，它們在生物膜內會形成一個很有組織架構之菌群。微藻類並不能形成如此有組織之群落。就因如此之組織架構，它們可以造成一些不溶解固體物質之破壞或是金屬之腐蝕。我們必須深入了解生物膜才能談起怎麼控制生物腐蝕與生物破壞（biodeterioration）。

二、介紹

自從巴斯德發現細菌，傳統研究細菌通常是研究純菌種，很少有人研究附著在自然環境的菌落或是菌群。經過二個世紀的研究，有關細菌之生理，生化，遺傳，知識之蓄積都相當多。疫苗之開發，抗生素的製造，以及遺傳工程修飾細菌之製造等都是這二世紀以來研究之成果。也由二世紀以來研究之成果，我們可以研究在實地環境下的菌落。細菌外部型態之可變性或是伸縮性也是細菌讓人類訝異的地方。由一些研究得知，細菌在純培養下之表現，與在特殊的自然環境下的表現不同。細菌通常會適應各種不同之環境。有人曾經利用外表形態來研究細菌適應各種情況之情形。

三、直接檢驗細菌

最早 Marshall 等人研究海洋細菌時，發現這些細菌喜歡附著在物質之表面，然後分裂繁殖產生小菌落。當仔細地研究自然界或是工業界的一些生態環境，發現在這些生態環境內之細菌大都生長在有胞外聚合物包覆之生物膜內（如圖十一所示）。如此，若要正確地掌握細菌之生理

活性必須直接研究一個完整的含有各種細菌之生物膜。舉個例，以前有人直接檢查在深海營養物質缺乏地方之細菌，發現細菌為了要適應此環境，會形成一種休眠狀態的小細菌（ultramicrobacteria）。將這種細菌在實驗室內培養基中培養，其大小（full-size bacteria）則成為與在深海中存在時大不同。可見營養物質充分或是缺乏會影響細菌之型態。

四、生物膜與生物破裂（biodeterioration）

細菌在生物膜內之環境與水液中之環境是非常不同的。生物膜內之細菌生活在一定的組織架構中，有一定的位置與方向，與其他細菌之分佈也有一定之關係。除如之外它們與它們自己排放的酵素，或是胞外聚合物都接觸地較緊密。生物膜內之細菌可以生長，繁殖，直到菌落彼此間重疊。

故當細菌進行生物破壞作用時，細菌型態之伸縮性，以及生物膜之效率就發揮了他們的功能（如圖十一所示）。大部分之細菌在自然環境中，先附著在物質表面，然後形成生物膜。生物膜內之胞外聚合物可以吸取水液中一些有機與無機物。生物膜吸收營養元之效率就跟濾膜過濾營養元一般。營養元被生物膜吸附後就可以提供細菌利用。環境中之抗菌物質（界面活性劑、抗生素等）也會被生物膜內之陰離子纖維吸附而不致於危害細菌。除此之外生物膜內之細菌有胞外聚合物之保護，防止他們與抗體、殺菌劑、病毒（virus）、吞噬細胞如阿米巴及白血球細胞，直接接觸（如圖十二所示）。

生物膜附著在物質之表面上，他們有分解某些特殊物質能力的話，通常會加速“生物破壞”作用。舉個例，如將纖維物質放入反芻動物之胃液內，在十五分內就被具分解纖維能力之細菌包圍起來佈滿許多菌落（如圖十三所示）。這些細菌分泌之纖維素酶（cellulase）及半纖維素酶（hemicellulase）並不會溶入水液內，通常它們都會留存在生物膜內，如此可以確定生物膜下面之纖維物質會被分解。假如細菌，或是他們分泌之酶不能留存在生物膜，而分散於水液中，則他們不能有效地來分解物質。生物膜之形成可以專對特定物質進行分解。通常物質之表面最先是被覆一種單一細菌組成之薄膜，此薄膜之成長通常不快，因受制於新陳代

謝產物之堆積。Cheng 等人就曾利用 *Fibrobacter succinogenes* 來研究。此細菌附著在纖維質上，成一薄膜，但此薄膜分解纖維質素很慢，可是當它將另一種不是分解纖維素的細菌 *Treponema* 加入生物膜內，此生物膜分解纖維素之速率則增加不少。因為 *Treponema* 屬之細菌可以分解利用 *F. succinogen* 之代謝產物 (butyrate, 丁酸) 減少對 *F. succinogen* 之毒性。我們可以猜測許多 "生物破壞" 之現象是由許多生理上互相依附之細菌組成之菌群 (consortia) 有效率地進行。菌群 (consortia) 內之各種細菌固定在特定之位置，相鄰細菌也是一定的。當 "生物破壞" 之對象是不能溶解之物質 (如纖維質，羊毛)。菌群就先會在此表面形成。有些可溶之物質之分解也須菌群之作用。舉個例：廢水處理槽內形成大的細菌顆粒就是由很複雜的菌群組成的。(特別是昇流式汙泥反應槽 UASB)。這些菌群分佈在間質間，就如生物膜內之細菌，可以非常有效率地分解可溶物質或是化合物。有人曾檢查此細菌顆粒，發現此顆粒核心內之甲烷菌 (methanogen) 可以很有效率地吸收利用外圍醋酸菌製造的醋酸。而這些醋酸菌則可吸收利用更外圍之異營菌製造的丙酸或是丁酸。在反應槽內形成這種細菌顆粒通常需要 3 到 4 個月，可是只要他們一但形成就能很有效率地分解有機物與產生甲烷。

五、沉澱作用 (sedimentary process)

在自然的水域生態環境內有機物質之分解須利用底泥內之菌群來作用。底泥之上數公分仍含有一些氧氣，這可以讓菌群分解一些複雜之物質。一但氧氣被用光就得利用厭氧作用來繼續分解。氧量有限之環境下，較受歡迎之電子接受者是硝酸 (nitrate)，4 價錳與 3 價鐵。它們新陳代謝之結果會降低底泥之氧化還原電位，使發酵作用容易進行。很明顯地，分解到此，一些較易利用之營養元與生長素已被消耗差不多。因不論是在任何條件下，底泥內細菌皆會很有效地吸取他們需要的養分。

假如底泥內有一些微生物能消耗發酵產物-如醋酸，二氧化碳或氫氣，發酵作用就容易進行。若發酵作用受到抑制，底泥內就會有較長鏈之脂肪酸，醇類或是乳酸之存積。發酵作用之後，底泥內可供給作為電子接受者就只剩下硫酸根離子與二氧化碳。當環境中硫酸根離子量足夠的

話，就會利用醋酸作為碳源，行硫酸還原作用。硫酸還原作用後更降低底泥內之氧化還原電位，使產甲烷（methanogenesis）作用進行。故有機物之最後分解者是甲烷菌（methanogen）。它們能利用醋酸，二氧化碳與氫氣產生甲烷。有它們之存在可以使發酵作用、產醋酸作用順利進行。這些甲烷菌是絕對厭氧的，分離純菌株不是一件易事。

六、微生物影響的腐蝕作用

最早發現厭氧底泥內微生物造成的腐蝕現象是在荷蘭。到現在為止被確認的與腐蝕有關的細菌大都是厭氧菌且大都源自底泥。在金屬表面形成的腐蝕之環境可能類似這些細菌在自然生態系中之環境。很多工業界用之器具，由於他們被放置之地點環境，很容易被細菌附著而產生腐蝕作用。有時這些器具之周遭會故意維持在厭氧狀態以防止氧氣對陰極有去極化之作用。亞硫酸鈉，次亞硫酸銨（ammonium bisulphite）是最常被使用之去氧劑。然而這些去氧劑也是硫酸還原作用很好的電子接受者。這種還原狀態是非常有利於腐蝕細菌之生長。就連在有氧之環境下，器具之表面易形成生物膜。生物膜上層之細菌消耗氧氣以致使膜底部呈厭氧狀態。有機物質在生物膜內之轉化分解機制就如同有機物在底泥內之分解一般。好氧細菌分解大且複雜的有機物，提供小的有機物給兼性或是絕對厭氧細菌。

腐蝕抑制劑如磷酸，硝酸反而是細菌之營養元。周遭環境變成厭氧狀態常導致陰極反應變成氫氣形成反應。氫氣是硫酸還原作用的電子提供者。故硫酸還原菌常被指為是腐蝕作用之禍首並不難理解。且硫酸還原菌利用氫氣更加速腐蝕現象之進行。最近一些研究顯示含有氫酶活力之硫酸還原菌會造成金屬表面局部的嚴重的腐蝕。因為氫氣之產生會造成金屬表面陰極之去極化。加上氫氣會促進硫酸還原菌之生長，如此惡性循環加速腐蝕作用（如圖十四所示）。

硫酸還原作用產生硫化氫，此產物在許多條件下亦會促進腐蝕作用。硫化氫水解後會放出氫離子，氫離子在陰極會有反應作用，加上沈澱之硫化鐵亦會促進陰極之去極化。硫化鐵會促進氫離子之還原，如此產生大量的氫氣讓具有氫酶之細菌使用。我們也看過細菌群聚在硫化鐵沈

澱物上。因為細菌之菌落與硫化鐵之沈澱物離陰極最近，加上硫化鐵沈澱物周圍之面積皆屬陰極，如此造成很大的且具活力的陰極。腐蝕學家早就知道大的陰極連結小的陽極對腐蝕作用之影響。陰陽極的不平衡，會促進陽極之活力，促進金屬之流失。這些都會導致金屬表面之穿洞與破裂(如圖十五所示)。

以上是介紹生物膜內細菌與生物腐蝕之關係。

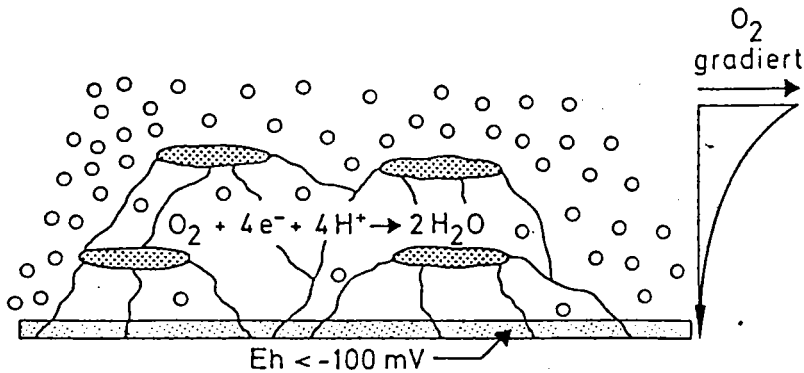


Fig. 1. Oxygen concentration gradient in biofilm caused by respiratory activity of microorganisms

附著在表面之細胞經複製成各種小菌落，可是表面上小菌落之分佈並不平均，有些表面菌落分佈較多，有些表面則與水液接觸，在菌落底層之表面含氧量較低，與水液接觸之地方則含氧量較高，如此情況下形成氧濃度之梯度（oxygen concentration gradient）。

Differential Aeration Cell

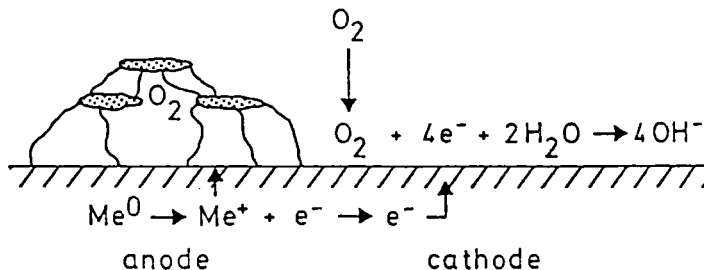


Fig. 2. Differential aeration cell resulting from heterogeneous distribution of biofilm-forming microorganisms over the surface

表面上有菌落的地方與無菌落的地方會形成一種電池，有菌落表面呈陽極，無菌落的表面即接觸水液的表面呈陰極。

Cathodic Depolarization

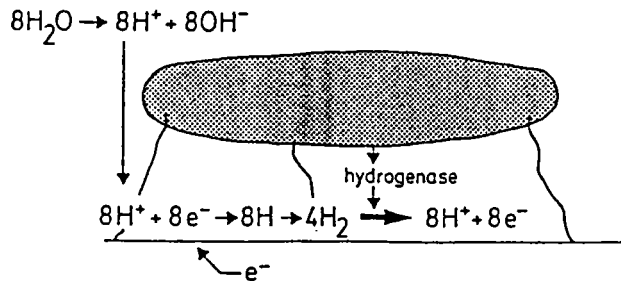


Fig. 3. Cathodic depolarization of surface due to utilization of hydrogen by hydrogenase-producing microorganisms

細菌產生之氫酶會加速氫氣之去除，而促進金屬表面陰極之去極化。

Cathodic Depolarization

(by production of sulfide)

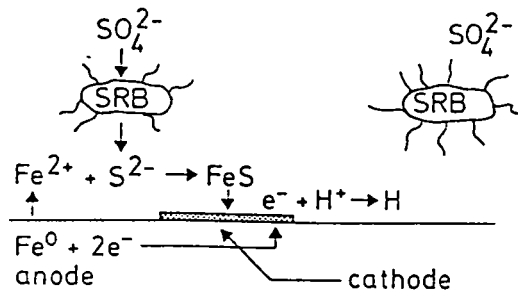


Fig. 4. Cathodic depolarization of surface by iron sulfide as a result of respiration of sulfate by SRB's

光是氫酶之酵素活性並不能充份地解釋很高的腐蝕率。另有人考慮硫化氫(硫酸還原作用之產物)亦是造成腐蝕之禍首。硫化鐵與硫化氫是造成陰極去極化之因子(cathodic depolarization agent)。

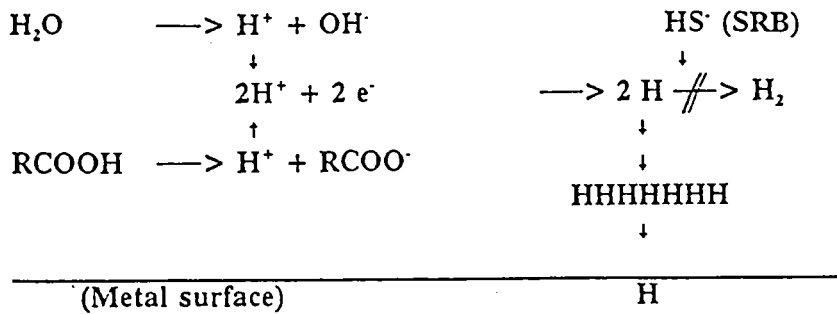


Fig. 5a. Hydrogen embrittlement caused by sulfide generation by SRBs

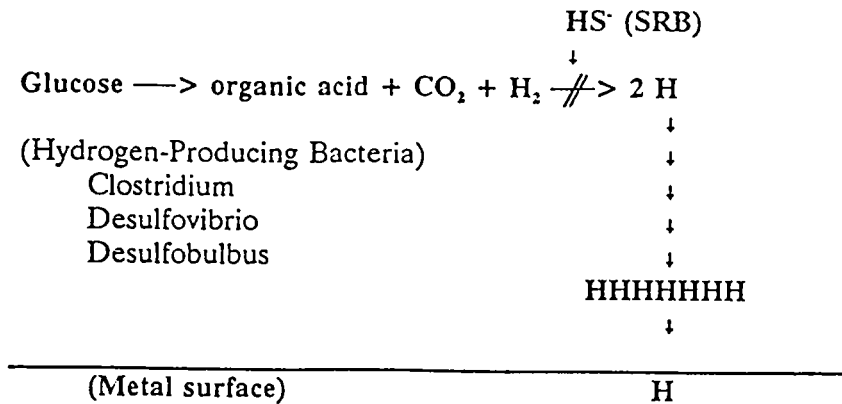


Fig. 5b. Hydrogen embrittlement caused by hydrogen-producing bacteria

許多微生物可將碳水化合物經發酵作用產生氫氣(H₂)，造成材料氫脆。

Anodic Depolarization

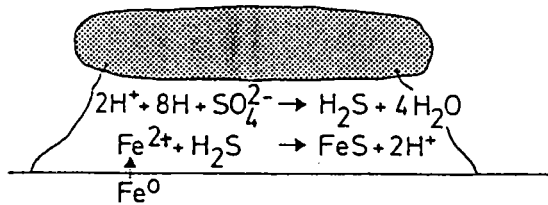


Fig. 6. Anodic depolarization of metal surface caused by reaction of hydrogen sulfide produced by SRBs

2 價鐵與硫化氫之反應，氫離子與元素氫，硫酸根離子之作用，皆有將陽極去極化之作用。

至於硫離子或是氫離子活性對特定的腐蝕現象到底貢獻多少，須依金屬之表面及環境而定。

Acid Production

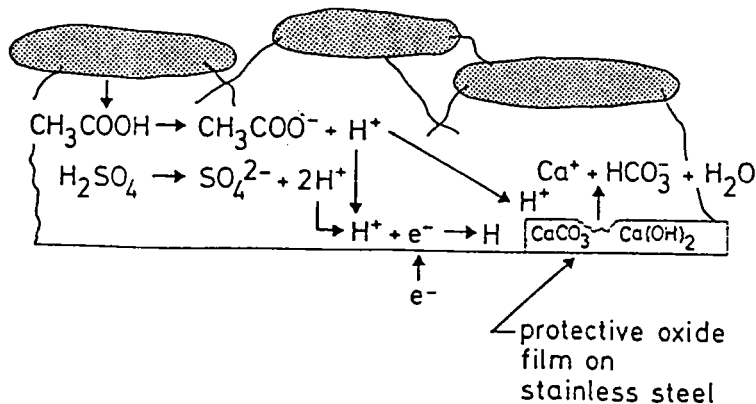


Fig. 7. Acid production (organic and inorganic) by adherent film-forming bacteria with consequent promotion of electron removal from cathode by hydrogen or dissolution of protective calcareous film on stainless steel surface

有些細菌生產與分泌許多酸。當這些酸的生產速率高過於其他細菌利用之速率，這些酸會存積在生物膜內，並造成局部的酸鹼(pH)梯度，酸的存積會促進陰極的電子去除與保護石灰質膜的溶解。

Metal Reduction

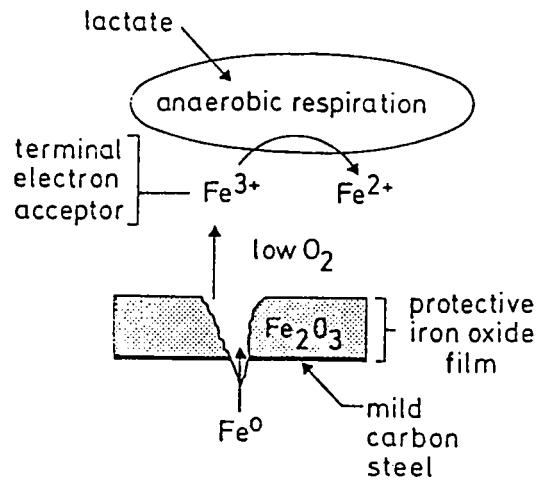


Fig. 8. Iron production by anaerobic respiration of ferric iron associated with protective gamma ferric oxide film on mild carbon steel

鐵還原細菌可以修飾中碳鋼表面，讓其表面去極化。兼性厭氧細菌如 *Pseudomonas* 屬可以利用3價鐵與硫酸作為最終電子接受者，利用低分子量之化合物如乳酸作為碳源。

Metal Oxidation + Precipitation

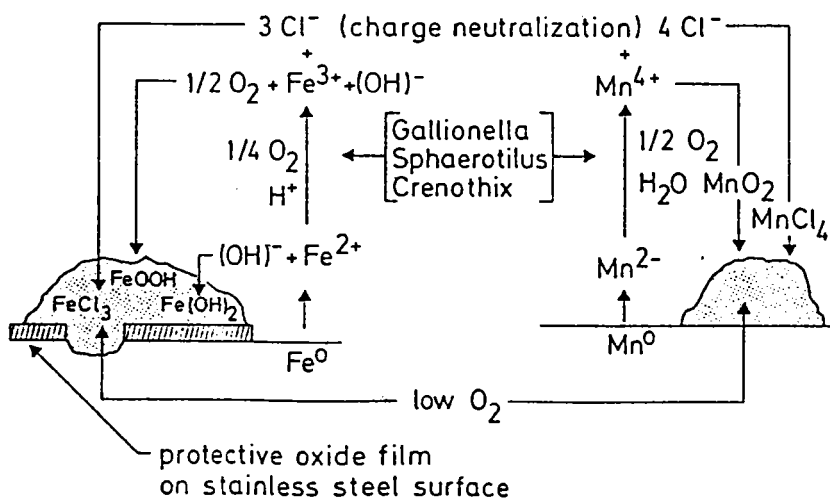
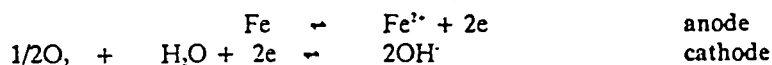


Fig. 9. Iron and manganese oxidation and precipitation in presence of filamentous bacteria. Stainless steel pitting in presence of chloride ions concentrated at surface in response to charge neutralization of ferric and manganic cations

細菌如 *Gallionella* 與 *Sphaerotilus* 會產生或濃縮 Fe^{+3} 或 Mn^{+4} 於金屬表面。在氯離子存在下容易形成氧化鐵，氯化鐵，氧化錳，氯化錳造成不銹鋼表面氧化膜之破裂並促進破洞 (pit) 之形成。

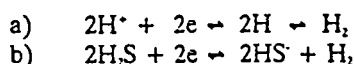
Fig 10. Generalized Mechanisms of Corrosion

Metal loss during corrosion occurs by the passage into solution of positively charged metal ions at the anode of an electrochemical cell. This must be balanced by transfer of the excess electrons to that part of the metal substratum which is cathodic and where a second reaction can absorb the electrons. The simple, non-stoichiometric, equations describing aerobic corrosion or rusting of iron would be:

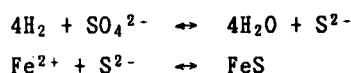


with the subsequent formation of a complex of iron oxides and hydroxides as corrosion products.

In the absence of oxygen, it has been hypothesized that protons (4) or hydrogen sulphide (5) might serve as electron acceptor at the cathode:-



with SRB subsequently oxidizing the molecular hydrogen, thus both preventing polarization of the cathode by adsorbed hydrogen, and giving rise to sulphide and the potential for metal sulphide corrosion products:



腐蝕造成金屬之損失，是因荷正極的金屬離子溶入水液所致。金屬離子化產生之電子則附於陰極。以下這兩個化學式只是簡單地說明在有氧情況之腐蝕作用。在厭氧環境下，氫離子或是硫離子可作為陰極之電子接受者。因為硫酸還原菌可以利用氫氣，陰極不會蓄積太多的電子。硫酸還原作用後會有硫化鐵-腐蝕物之產生。

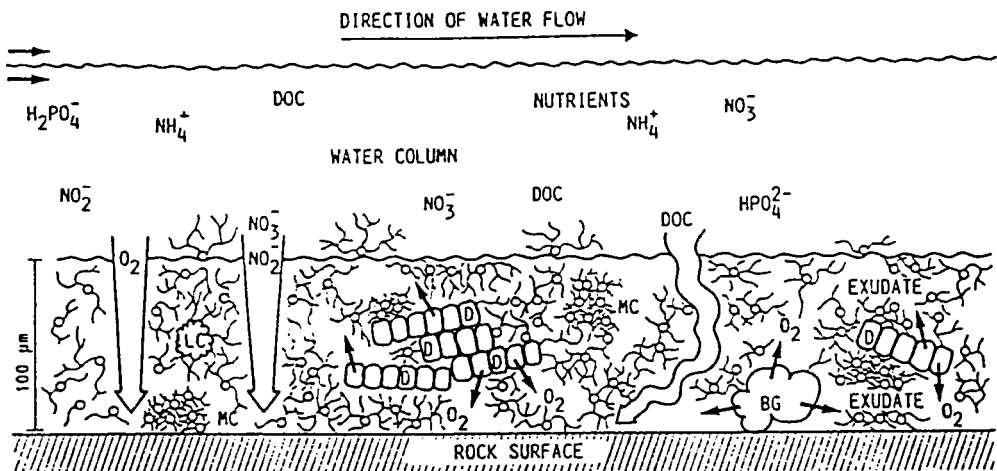


Fig. 11, Diagrammatic representation of a natural adherent biofilm in which bacteria (open circles) live within a continuous matrix of exopolysaccharide made by themselves and by their algal symbionts. The diagram speculates concerning processes within this microbial biofilm, where diatoms and blue-green algae (cyanobacteria) are physiologically integrated with the adherent bacteria. BG: blue-green bacteria; D: diatoms; DOC: dissolved organic carbon; LC: lysed cyanobacteria; MC: microcolony

生物膜內細菌生活在一定組織架構中。此圖可約略說明生物膜內、胞外聚合物、微藻與細菌分佈情況。BG: 藍綠藻; D: 矽藻; DOC: 可溶性有機碳; LC: 破裂之藍綠細菌; MC: 小菌落。

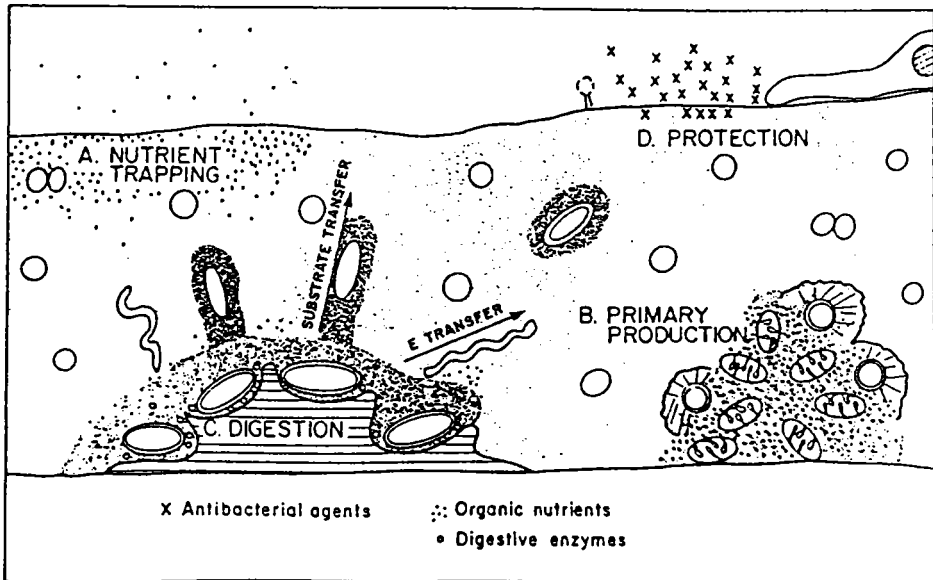


Fig.12. Modes of nutrient acquisition and protection of a bacterial biofilm. (A) Nutrient trapping. (B) Primary production. (C) Formation of a digestive consortium. (D) Exclusion of antibacterial substances

生物膜內之胞外聚合物可以吸收水液中之營養元提供膜內細菌利用外，亦可保護膜內細菌不直接跟抗體、殺菌劑、病毒等接觸。

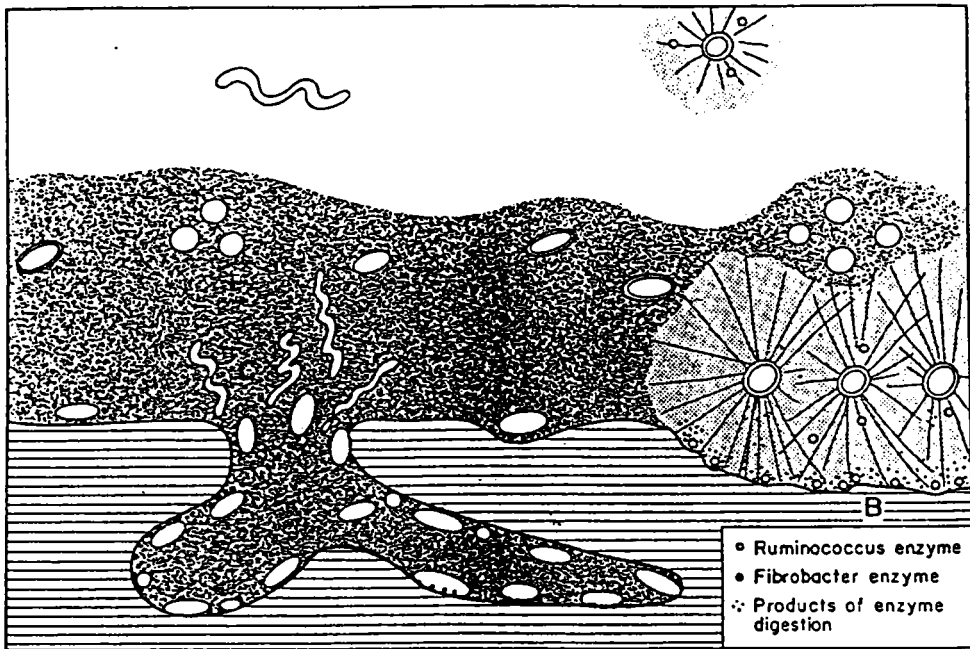


Fig.13. In the bacterial digestion of cellulose, *Ruminococcus* cells remain at some distance from the substrate surface while their enzymes initiate digestion (B). Other cellulolytic bacteria (e.g. *Bacteroides*) adhere intimately to the substrate (A) and detach vesicles and enzymes that cause a focal pitting attack. This attack is accelerated by the metabolic activity of noncellulolytic bacterial members of structured consortia

*Ruminococcus*分解纖維素的方法，是此菌先分泌胞外纖維素酶，利用此酶分解纖維素。當這些菌群分解纖維素時，有非纖維素分解細菌之存在會加速纖維之分解。

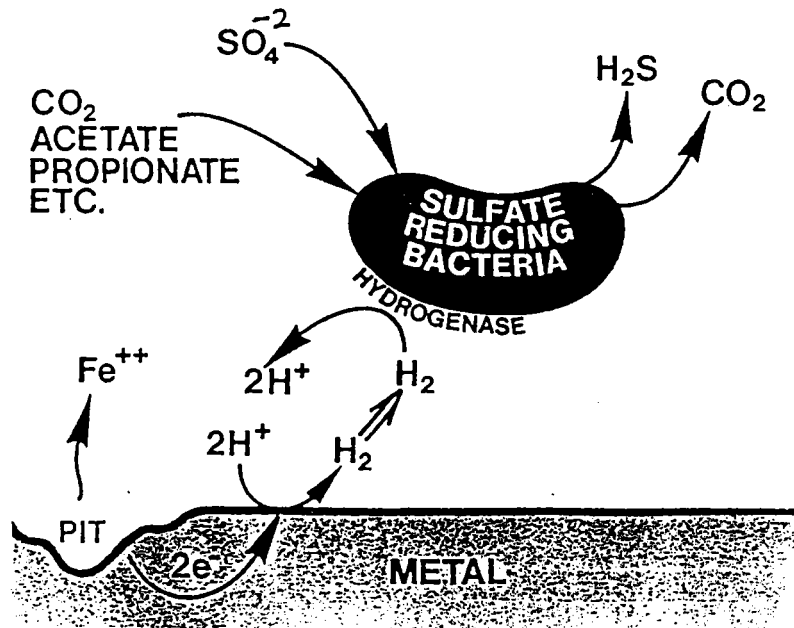


Fig /4. Corrosion ecology of SRB

在陰極產生之氫氣(H₂)會促進硫酸還原菌之生長。同時具氫酶活性之硫酸還原菌會增進陰極之去極化而加速腐蝕作用。

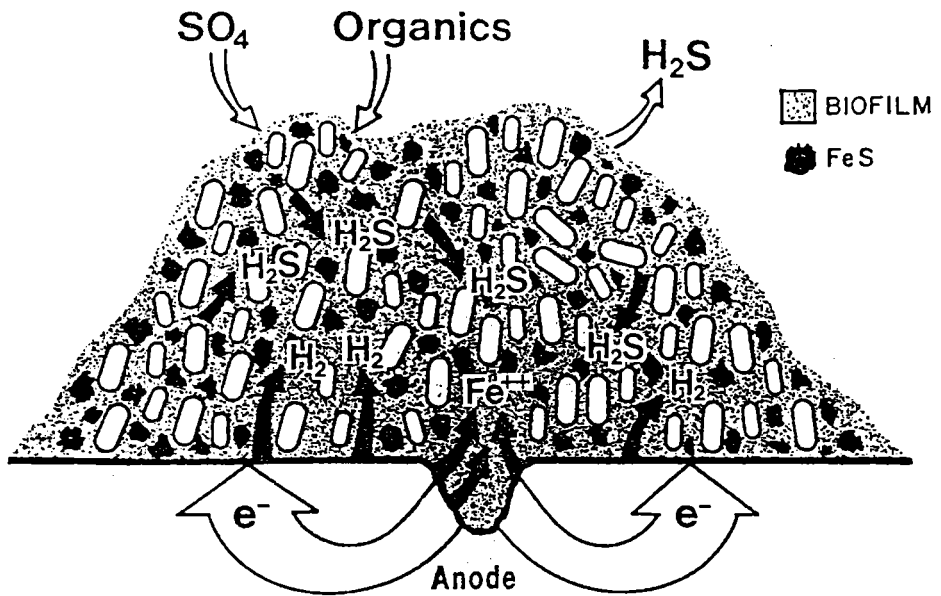


Fig.15. Cathodic iron sulfide colonized by SRB

細菌會群聚在硫化鐵沈澱物上。因硫化鐵沈澱物之面積很大，因此由細菌與沈澱物造成的陰極佔很大的面積造成陰陽極之不平衡。

海洋附著生物及其調查研究

邵 廣 昭 *

壹、海洋附著生物

廣義之海洋附著生物(Sessile organisms, attaching organisms)係指在海中以其基盤行固著生活或在基底表面上生活的生物。是行浮游生活(plankton)、游泳生活(nekton)、及底棲生活(benthos)等三類海洋生物中的底棲生活者。這是因為大多數附著生物雖在幼蟲階段會歷經浮游生活，但成體仍需營附著或固著生活。在水產上有許多種附著生物是有益或具經濟價值之種類，如貽貝、牡蠣等，但若附生在船底、導水管壁上，造成經濟上之損失，則謂污損生物(fouling organisms)或生物污損(biofouling)，包括細微肉眼看不到的微污生物(microfouling organisms)，及肉眼可見之巨污生物(macrofouling organisms)。

污損生物可生長在船底、浮標、輸水管道、冷卻管、沈船、海底電纜、木筏、浮子、浮橋、碼頭木樁、繫碼頭索纜、固定防波堤、橋墩上，當然附著生長在一般天然岩礁上的生物，就不稱為污損生物了。如表1所示，污損生物的種類很多，幾乎各個主要門類的海洋生物中都有，但它們僅是已知海洋動植物中的一小部分(表2)。隨著海事活動、海洋研發活動的展示和研究工作的深入，污損生物的種類還將大大增加。

大陸及台灣沿海最主要的類群是藻類(滌苔、石蓴、多管藻和水云等)、水螅(中胚花筒螅、鮑枝螅和藪枝螅等)、外肛動物(草苔蟲、膜孔苔蟲、裂孔苔蟲和琥珀苔蟲等)、龍介蟲(華美盤管蟲、內刺盤管蟲等)、雙殼類(貽貝、牡蠣等)、藤壺和海鞘(柄瘤海鞘、菊海鞘等)。

* 國立台灣海洋大學海洋生物所教授
中央研究院動物研究所研究員

木材及其他一些工程材料，在海洋中往往遭到污損生物和鑽孔生物的雙重危害。污損生物生長在材料表面，而鑽孔生物則鑽到材料內部。鑽孔動物的主要類群是軟體動物中的船蛆和海尹以及甲殼動物中的蛀木水虱和團水虱等。

研究範圍

生物污損是人們開始海事活動以後才引起的一種生物學現象，污損研究的目的是爲了防污，其中污損生物的生物學研究既是基礎又是本質的問題。

一、生態學

可以把船底和海中設施看成是生物的一種特殊生態環境。船底表面狀況和運動狀態，與海底固定不動的岩礁和經常處於動態中的鯨既有相似之處，又有許多差別，在這種環境中形成了獨特的污損生物群落。研究群落的形成、演替及其結構，並探討其數學模式，以期對污損率進行預報，是群落生態研究的核心。在這個問題中，污損生物的種類、附著季節、數量及其與環境因子的關係，是海洋工程技術人員最關心的，也是生物學家最重視的。污損生物生態學是海洋生態學的特定內容之一，研究成果除了用於實際防污工作外，還將大大充實了海洋生態學的內容。

二、生物學

包括對主要污損生物的繁殖、附著與生長，幼蟲培養、生活史等的研究。這些研究將更加深入地闡明污損生物的一些生物學規律，爲防污工作提供更多生物學依據。

三、微生物粘膜

也稱細菌粘膜、初期粘膜或粘膜，這層膜是由微型污損生物所形成的。粘膜既對海中設施有影響，也和大型生物的附著有關。從宏觀（大型生物）到微觀（微生物）的研究是污損生物研究的進展過程。

防污措施，所以絕大多數船隻的推進器都長有污損生物，即使是高速快艇的螺旋槳，也還是有牡蠣、藤壺、苔蘚蟲和龍介蟲等生物附著在上。螺旋槳中心部分的污損生物往往多在外緣部分，這是因為轉速不同的緣故。船底主要污損生物類群是藤壺、藻類、水螅、苔蘚蟲、龍介蟲（石灰蟲）及雙殼類。這些類群的出現頻率因地而異，但總的趨勢是一致的（圖3）。藤壺是對船底危害最大、出現頻率最高的污損動物；藻類僅生長在水線陽光充足處，茗荷兒是典型的大洋表層污損生物，雙殼類生長周期長，在經常航行的船隻底部數量不大；水螅和苔蘚蟲在船底的覆蓋面積大，但濕重往往很小；龍介蟲主要出現在水流不很急的高鹽水域。此外，長期停靠的船隻，還常有比較多的海鞘、海綿和貽貝附著。此外不同航線由於行經海域不同，也會造成污損生物的差異（圖4）。

二、浮標和水雷的污損生物

浮標一般拋設在航道、海港、漁物及海洋調查和海洋開發海區，這些海域都較開闊，水流也較暢通；同時浮標不像船隻既要航行又得停靠碼頭，所以浮標有利於污損生物的附著與生長。因此，浮標污損生物的種類和數量一般都比船隻多。其中，像海葵、裸鰓類和游走多毛類廣泛分布於浮標，沒有或者很少在船底發現。浮標因拋放時間長短不一，因而污損生物也就有較大的差別，拋放一年至一年半的浮標，污損生物群落就趨於穩定。在特定港灣和海域的浮標污損生物，可以較好地代表該港灣污損生物群落的特點；浮標污損生物，是該海域污損生物區系的很好標識（圖5）。一套浮標系統的水下部分包括浮筒、錨鏈和沉塊三大物件，三者所附著的污損生物的種類和數量截然不同。浮筒上的污損生物隨浮筒的水線、體側、底部、尾外側和尾管而異，但總的特點是稍接近於船舶的污損生物；錨鏈上的污損生物隨水深而變化；沉塊上的污損生物反映所在海底附著型的底棲動物區系。

三、浮動碼頭的污損生物

浮碼頭一般位於岸邊，與浮標相比，在水中浸泡時間相同的情況下，浮碼頭的污損生物比較少。但是，浮碼頭在海中的時間一般比較長，

四、附著機理

污損生物如何附著，附著前後所分泌的物質（如藤壺膠等）的理化特性，有關這些生理學和生物化學方面的問題，也是目前污損生物研究中引人注目的課題。

五、防污

包括化學、生物和機械的防污方法。成效最大，最花人力、物力的是防污塗料的研制，其次為電解海水。綜上所述，污損生物研究涉及生物和防污兩個方面。因此既需要有生物分類、生態、微生物、生理學和生物化學的人員參加，也需要化學、化工、機械、物理人員和船舶設計師進行協調。只有各學科在研究中充分發揮各自的特長，互相聯繫，取長補短，污損問題的研究才能取得更加豐碩的成果。

貳、船舶及水中設施的污損生物

一、船舶的污損生物

船舶的污損生物是多種多樣的，但是特定港口的船舶，其污損生物的種類和數量往往比該港口的固定設施或試驗板上的要少。船隻泊港時間的長短、兩次塢修的間隔時間、船型、航速和航線等的差別，對污損生物的種類和數量都有很大的影響（圖1）。從船舶不同部位來看，一艘船的吃水線、底部和推進器三個部位的污損生物有顯著的差別（圖2）。水線帶大量附著浒苔等綠藻類，這是因光線充足透明度大，藻類可以分布到整個船底部；在透明度小的河口區海域，水線帶往往不長藻類，而大量附著水螅等動物。總之，水線帶污損生物以藻類為主，覆蓋面積大，濕重小。船底之前側、中側、尾側、底部和龍骨突等船底的不同部位，因為通過其表面的水流速度及光照不同，所以污損生物也有一定的差別。通常在靠近船尾底部的污損生物比較多；船頭側面的污損生物比較少，因為這裡受水流的沖刷大，光線也比較充足。推進器因通常不採取

所以經常附著許多個體大、生長期長的生物。浮碼頭的污損生物群落比船隻、浮標更為複雜和多樣，有許多活動性種類是船隻和浮標上沒有或者少見的。

四、固定碼頭及樁柱的污損生物

固定碼頭一般都在岸邊，海上平台一般遠離海岸。兩者的樁柱受生物的污損都比較嚴重，而且污損生物的垂直分布隨潮區而變化。

(一)固定碼頭水泥樁例如大鵬灣西側的大埔圩港，從港內到港外的三座碼頭(三門仔、烏溪沙及平洲)，在潮間區的水泥樁上都有大量污損生物附著，而且在各潮區有明顯的垂直分帶現象。從中潮區開始至潮下，生物量一般都很大。在中潮區都以牡蠣占優勢。圖6 展示了這三座碼頭主要污損生物的垂直分布。

(二)平台樁柱

一般來說，平台樁柱從水面開始到水下50米左右的生物量最大。在淺海區，接近海底的生物量又大大減少，這是由於底部泥沙沖刷之故。

五、海底電纜的污損生物

海底電纜的污損生物隨電纜安置的深度而異，在大洋深處的污損輕，內灣和淺海反之。鋪設在不同底質的海底電纜上的污損生物也不一樣。

(一)在底質為石礫的海底電纜上

污損生物的種類多、濕重大。優勢種分別為：高峰星藤壺、水媳、小卷海齒花、苔蘚蟲，特別是樹枝狀苔蟲的種類多，密度也很大。

(二)在被海底岩礁架空的電纜上

污損生物的濕重僅次於底質為石礫的線段，全部種類都是營吸著或者固著生活。分別是高峰星藤壺、海齒花、苔蘚蟲、龍介蟲，還有少量的水媳。

(三)在底質為泥砂的海底電纜上

污損生物的濕重遠遠小於前述兩種線段。除為數不多的高峰星藤壺、海齒花和龍介蟲外，還有一些爬行的種類，如海膽。

六、管道的污損生物

管道內不受光線影響，水流急，利於附著生物的生長。北半球溫帶水域主要的管道污損生物是紫貽貝，而在熱帶或亞熱帶則以藤壺、龍介蟲、水螅和苔蘚蟲也是習見種類。管道的進水口污損生物最多，離進水口愈遠，數量愈少。冷凝管離入水口遠，雖然也會被大型生物污損，但是，冷凝管的污損生物主要是微生物粘膜(液)。因為實際的需要，管道微生物的粘液問題，已經日益引起人們的重視。

七、網的污損生物

各種漁網、國防上的防潛柵網和工業上的過濾網具(如電廠進水口)等，都會受生物污損。污損生物的種類和數量與網的質地(棉紗、PVC、尼龍和金屬等)、新舊、網線的粗細、網目的大小以及周圍水的流速等有關。進一步的試驗表明，網孔大於 2 英寸者，受污損也較輕。這是因為網目過大，可供附著的基質減少；網目太小，則由於水流不夠暢通，會大量滯留淤泥和形成微生物粘液膜，這都不利污損生物的附著與生長(圖7)。一般來說，舊網比新網受污損嚴重。

參、污損生物的影響

海洋污損生物一般是有害的，因為生物污損所造成的損失難以精確計算。如1974年，美國海軍因生物污損和鑽孔生物的破壞就花費了2.15億以上的美元；二次大戰前，每月計劃增加3%的燃料，以彌補因污損所造成的損失；而修理碼頭、浮標、近岸海底設施、遠岸平台等，每年則要花費2.25億美元。而由於微生物污損所引起的厭氧腐蝕，美國每年所損失的經費估計價值50-60億美元。

一、增加船舶的阻力

大致分三方面：即大型污損生物在船體的附著，大型污損生物在螺旋槳的附著以及微生物粘膜的附著。McEntree用10x20 英尺的鋼板，未塗防污漆就放在海中讓生物附著，然後用 2-9節速度拖曳鋼板並測定其摩擦阻力，最後把污損生物除去，塗上防銹漆後再測定沒有污損生物時的阻力。結果表明，經12個月，生物污損使鋼板的阻力增加四倍。螺旋

槳上的污損生物會增加其表面的粗糙，從而導致其轉速的降低。在漆未乾，功率可達降低 20%。微生物粘膜對阻力也有影響。因為防銹漆附著更多微生物粘膜，所以阻力比防污漆板大。船舶阻力的增加，導致航速的降低和燃料消耗的增加。

二、堵塞管道

管道污損也很引人注目，沿海或者海洋中凡是使用海水的管道，都有道受其危害的可能。如沿海的工廠（特別是火力發電廠）、海上平台、船舶、海上電站（太陽能、核能、溫差和潮汐發電站）、水族館、養殖場和深海熱交換器等，這些設施的引水渠管道防污的主要辦法是注入氯（殘餘氯0.1-0.25ppm），目前也有採用電解海水產生次亞氯酸方法的，還有人嘗試用熱水防污等方法。

三、加速金屬腐蝕

引起海洋腐蝕的原因是多方面的，但最主要的途徑是電化學腐蝕。污損生物也會加快電化學腐蝕的過程和速度，其情況大致有如下幾種。

- （一）鋼板表面的微型污損生物及其粘膜，加速了均勻腐蝕。其中主要是由硫酸鹽還原菌、鐵細菌等產生了 H_2S ，改變了界面的 pH，因而改變電位而導致腐蝕。海洋微生物腐蝕與大氣、土壤中的微生物腐蝕有類似之處。
- （二）藤壺等污損生物附著在金屬表面的塗層上，在生長過程中穿破了漆膜，使金屬裸露而被腐蝕。這種情況在漆膜軟的塗層（如瀝青塗料）尤為嚴重。硬漆膜雖然不易被污損生物穿破，但是，這些生物一旦脫落，往往連同其基底下的塗層一起剝落，同樣使金屬裸露而生銹（圖8）。
- （三）藤壺、牡蠣具有石灰質外殼的污損生物，覆蓋在金屬表面，改變了金屬表面的局部供氧，由於未被覆蓋表面和被覆蓋表面的邊緣的溶解氧有差別，形成了氧濃差電池而加速腐蝕，亦即形成了由生物所引起的孔隙腐蝕。污損生物加速腐蝕是由於改變了腐蝕電位。
- （四）因污損生物中藻類的光合作用，增加了水中的溶解氧，使腐蝕加速，這種情況在水線層和靜止的海水中尤為明顯。

四、使海中儀表及轉動機構失靈

藤壺幼體夏天時，20~30天就可以長到一厘米多。生長如此迅速的污損生物，一旦附著在間歇性轉動的儀器或機械上，即會影響其活動性能。

五、對聲學儀器的影響

岸用及船用聲納、魚群探測儀和海中的水中監聽器等，都可能受到生物污損的影響。這種影響主要表現在兩方面：(1) 聲納等的異流罩或換能器受生物污損後，由於生物吸收聲能，因而影響聲能的輻射並導致聲信號的失真（圖9）；(2) 污損生物會產氣泡，氣泡引起混響，從而導致水聲學儀器效率下降，甚至無法正常工作。

六、對浮標等的影響

人們往往聯想到的是增加這些浮體的重量。大部分污損生物的比重介於1.0-1.4 之間。污損生物的比重這麼小，在水中實際增加的重量就更小了。然而污損生物會破壞浮標、碼頭的漆膜，從而加速腐蝕和造成操作及保養的麻煩。定深水雷和浮標因污損生物而增加了潮流的阻力，從而偏離原定的方位。污損生物也會堵塞浮標的霧笛管子。

七、對水產業的影響

污損生物對水產業的危害主要表現在對養殖網箱、網籠、養殖圍網及定置捕撈的網衣等網孔堵塞，與養殖貝類爭奪附著基底和餌料，以及玷污養殖海帶、紫菜和裙帶菜的葉片。

肆、污損生物的種類

植物界和動物界都有污損生物的代表。植物界主要是菌類（細菌、真菌、放線菌和酵母等）和藻類（主要是硅藻、綠藻、褐藻、紅藻和藍藻等）。動物界的污損生物包括無脊椎動物中的許多門類（原生動物、海綿動物、腔腸動物、外肛動物、環節動物、軟體動物、節肢動物、棘皮動物和原索動物）和少量的脊椎動物。

Hutchins (1952) 根據1853-1946年間所發表的153篇報告和伍茲霍爾海洋研究所的資料，統計了污損生物的種類組成。表3 按這個統計結果，列出各大類的種數。中國沿海（包括香港海域）的污損生物，根據已發表二十多年來的調查結果看，有614種(表4)。上述兩表中所列的種數，基本上反映了污損生物種類組成的概貌。

伍、污損生物群落

生物群落(community) 指的是在一定的自然區域內許多不同生物的總和。船底、碼頭、浮標和管道等的污損生物，都是特定的生物群落，這些生物群落一般通稱為污損生物群落。污損生物群落不同於天然生物群落，它是在人爲設施上形成的。污損生物群落的形成、發展和演替過程通常分爲初始階段、發展階段和穩定階段。群落中的生物是多種多樣的，不同種生物之間或者同一種生物種群內部存在著互相依存和互相制約的關係。在污損生物群落中常可以見到互相重疊覆蓋的現象，從而形成立體結構，這是各種生物對有限面積反復占有的競爭結果，也是對附著空間的有效利用。所以單位面積污損生物的生產力一般都比底棲生物高。

一、群落的結構

污損生物群落中的各種生物，按其活動情況和生活方式，可以大致分爲三種類型。

(一)固著生活

用石灰質外殼或者特殊的固著器官固著在基質上，幼體固著後就終生不移動。這類生物是污損生物群落的主體，包括植物和動物，前者以光合作用製造養料，後者多數是濾食性的，靠水流濾食浮游動植物。如藤壺、牡蠣、龍介蟲類、猿頭蛤和海菊蛤等，都具有石灰質的殼(管)，並牢固固著在附著基上；海藻、海綿、水螅、苔蘚蟲、茗荷和海鞘等則具有非石灰質的固著器。

(二)附著生活

用足絲、基盤和卷枝附著，附著後還可以作短距離運動。這類生物也可以成爲污損生物群落的主體，多數是濾食性的，但有例外。如

也可以成為污損生物群落的主體，多數是濾食性的，但有例外。如貽貝類、珍珠貝類、鉗蛤類、扇貝類以及某些蚶類和銼蛤類都是用足絲附著，海葵和石鰲用基盤吸著，管鉤蝦用泥管附著，海百合用卷枝附著。

(三)活動性生活

包括既非固著也非附著的許多活動性動物，這些生物一般個體不大，但密度有時很大，在群落中僅起陪襯作用，它們的出現與否以及數量的大小受前二類生物所左右。這些生物在污損生物群落中或棲息或覓食或者二者兼有之。如蠣敵荔枝螺、紅螺和某些海星就以牡蠣、藤壺等為餌；某些渦蟲以藤壺為食料並棲息在其死殼中；鋸額瓷蟹、光輝圓扇蟹和小相手蟹是中國沿海污損生物群落中特別常見的種類。麥杆蟲、蓑海牛和麗核螺就經常伴隨著水螅、草苔蟲的出現而存在。沙蠶、鱗沙蠶和端足類等也是污損生物群落中常見的活動性種類。鰱魚科和鰕虎魚科的一些小魚，既棲息在污損生物群落中，又在其中覓食。

二、群落種類的形態

梶原(1964)根據各種污損生物的形態和附著與生長情況，將固著型及附著型的大型污損生物分為群體型(colony formation)及單個個體型(monozoic formation)兩大類，又根據石灰質外殼的有無，個體的大小，呈叢、片、塊狀生長或呈立體、平面生長等方面，再將上述兩大類各分為五小類。梶原根據日本污損生物的具體情況，列舉了這十類的代表種，具體分法如表6所示。這十種類型基本上概括了污損生物群落中主要種類的形態和生態特點。它們在污損生物群落的形成、演替和發展過程中所起的作用各不相同，而且，這種不同又隨不同水域以及不同設施而異，也就是說，在不同的水域或設施上，十種類型的代表種不一樣。

Mslv型：該類型的種類都具有石灰質外殼，個體大，密集附著並得以充分生長，為穩定群落的牢固支柱。這些種類的表面經常重疊附著Mssv、Mts和c等類型的種類，或被這些類型的種類所覆蓋，形成典型的樁柱、碼頭及某些浮標污損生物群落。這些群落的生物種類繁多，濕重特別大，因個體大和重疊附著之故，厚度也往往很大。

- Mslf型**：該類型的種類具石灰質外殼，不密集附著或未能得到充分生長，或雖充分生長，但個體不大。可以成為穩定群落的主導種，但不形成立體結構。與上一類型主要差別呈現在數量方面。
- Mss 型**：具石灰質外殼的小型種類。有些種類在密集附著並迅速生長時，可以呈立體生長或重疊附著，但此類型更多的種類不呈立體生長。如紋藤壺、網紋藤壺和致密藤壺等種類，在船底、浮標和試板上最常見，是群落發展到中期階段的主導種，在穩定的群落中，它們被其他種類所覆蓋。
- Mt 型**：是不具石灰質的單個個體，這些個體的表面一般不再為其他生物覆蓋。該類型又分為大型種和小型種。大型種如柄瘤海鞘、褶瘤海鞘等可以成為穩定群落的主導種。小型的種如太平洋側花海葵，經常大量附著在穩定的群落中大型個體的外殼上。
- C 型**：群體的種類呈叢狀、片狀或塊狀生長，一般不被其他生物所覆蓋。該類型中的叢狀群體(Cg)，如草苔蟲和水媳等，可以成為群落中期階段的主導種。該類型中的片、塊狀群體(Cc)多數是附著在穩定群落中其他生物的外殼上，也有些可以直接在物體表面附著。

在上述各類型之間，互相覆蓋的作用有強弱之差。通常群體型比單獨型強，大型種比小型種強，有石灰質外殼的種類比無石灰質外殼的種類附著牢固。覆蓋作用的大小順序如下：

$$Cc - Mt = Mstv - Mslf - Mssv - Mssf = Cg$$

等號表示作用程度幾乎相同。

三、群落的形成與演替

久置在海中的碼頭、樁柱等所形成的污損生物群落，一般可以代表該水域的穩定群落(stability community),或稱頂極群落(climax community)。這個穩定的污損生物群落的形成、發展與演替過程,大致可以分為初期、中期和穩定三個階段。

(一)初期階段 (微生物粘膜階段)

放在海中的潔淨物體表面,幾分鐘內每平方厘米就會有100多個細菌附著,一天內可增加到幾千個,兩天可達到幾百個之多。隨後便出現矽藻,其數量也在短期內急增。除上述兩類外,尚有其他菌類、原生動物及其他微生物(圖10)。細菌和矽藻分泌粘液,形成了微生物粘膜(slime film),這層膜也稱為初期粘膜(primary film)。

微生物粘膜是一切海域中污損生物群落形成的必經階段。粘膜形成的過程、延續時間的長短、粘膜中微生物的組成及數量等,都因時間和地點而異。在熱帶、亞熱帶海域以及冷水海域的暖季,物體表面的粘膜一般在七天左右即被大型生物的幼蟲所取代。在冷水海域的寒季,因海域中無大型生物的幼體,所以粘膜階段可以延續幾個月,直到暖季才被大型生物取代。圖11展示了美國佛羅里達沿海污損微生物在五個星期中的發展過程。

(二)中期階段

繼微生物粘膜形成後,大型污損生物的幼體開始附著。一些個體密度大、生長迅速的種類即成為群落中期階段的主導種。

群落形成中期階段的特點是,種類數和個體數不斷增多,群落的體積和重量不斷增大,種類之間的演替現象很明顯。

(三)穩定階段

群落經歷中期階段的發展,一些生長期長、個體大的種類(如牡蠣、貽貝等),或者一些呈被覆生長的種類(如海綿等),得到了充分生長,排擠或覆蓋了一些已經附著的中、小型種類,獨占了整個附著基,因而成為穩定群落的主導種。穩定階段的污損生物群落,種類組成比較複雜,體積和重量也比較大。隨著時間的推移,群落的結構也不會發生很顯著的變化。

據Scheer (1945)的研究表明,美國加州新港(Newport)浮標底部污損生物穩定群落的主導種是紫貽貝,這個群落的形成經歷了如圖12所示的演替過程。

著者在廈門港和平碼頭的躉船進行了八周年逐月和逐季的污損生物掛板試驗，並先後檢查了該躉船三次塢修時底部的污損生物群落（每次間隔6年），根據這些資料，擬出了廈門港浮碼頭底部污損生物群落的演替程序（圖13）。

四、群落與環境

污損生物群落中各種生物之間和同一種群的各個個體之間，存在著相互依存又互相制約的關係，明顯地表現在附著空間和食物的競爭。理化因子，特別是溫鹽和附著基的種種性質，也給予群落以莫大的影響。由於群落內部相互間以及外界環境的影響，因而群落就存在明顯的季節變化和變化現象。但是，頂極群落通過一系列的調節機制，使其性質和結構保持了相對的穩定性（圖14）。

不同季節下海的物體表面，污損生物群落的形成、演替和數量的增減都不相同。在廈門港分別於3、6、9和12月各掛放12塊試板，逐月回收一塊，分析結果表明：（1）四組試板在前五個月的濕重一般都不太大，以後的幾個月就急劇的增加；（2）不同月份放的板其結果大不一樣，即使是同一月份不同年度放的板，其結果也有很大的差別，圖15表明了這種差別。

在全年各月份掛放的試板上，每個月所形成的污損生物群落都各具特點，最明顯的特點表現在濕重的差別上。一般來說，高溫月份的濕重大，低溫月份反之。這種逐月差別，年復一年，大致都有相似的輪廓。

以上所述的污損生物年變化的異同點，也表現在污損生物幼體的數量方面。如圖16所示，在美國波弗特(Beaufort)，四周年中，每年11種主要污損生物其幼體附著數量變化的情況大致相同，但不完全吻合。

關於污損生物群落的形成、發展與演替過程及其與環境的相互關係，另有許多研究報告可供參考。我們通過對群落的研究，探討群落的消長模式，以期能對生物污損進行預報。

註：本文內容主要摘自黃宗國著「海洋污損生物及其防除」一書

表1 各大門類中污損生物的種數(Redfield, 1952)

PLANTS	植 物	614
Bacteria	細 菌	37
Fungi	真 菌	14
Algac	藻 類	563
ANIMALS	動 物	1,344
Protozoa	原生動物	99
Porifera	海綿動物	33
Coelenterata	腔腸動物	286
Platyhelminthes	扁形動物	12
Nemertea	紐形動物	11
Trochelminthes	輪 虫	5
Bryozoa	苔蘚虫	139
Brachiopoda	腕足類	1
Anneida	環 虫	108
Arthropoda	節足動物	292
Mollusca	軟體動物	212
Echinodemata	棘皮動物	19
Chordata	脊索動物	127

表2 海洋生物與污損生物種類比較(Redfield, 1952)

類 群	海洋生物種數	污損生物種數	百分比(%)
海洋植物	8,000	614	7.7
海 綿	3,000	33	1.1
水 螅	3,000	200	8.7
海 葵	1,000	12	1.2
多 毛 類	3,500	99	2.8
外肛動物	3,000	139	4.6
腹 足 類	5,900	90	4.0
雙 殼 類	9,000	115	1.3
茗 荷 幾	200	50	25.0
藤 壺	300	60	20.0
端 足 類	3,000	60	2.0
海 鞘	700	116	16.6

* 根據1946年以前的資料整理。

表3 各大類別污損生物在各種設施上出現的種類數(Hutchins, 1952)

類 別	船	燈 船	沉 船	浮 標	浮 碼頭	錨 鏈	繩 索	管 道	閘 門	試 驗 板	全 部 可 採 用 種 數
BACTERIA 細菌										37	37
FUNGI 真菌	2									12	14
ALGAE 藻類											
Diatoms 硅藻	15	2	2	27	6					75	111
Blue-green 藍綠藻	7		6	20							32
Green 綠藻	24	4	24	89	8			1		19	127
Brown 褐藻	7	1	35	53	1					23	88
Red 紅藻	9		80	126	7					26	205
PROTOZOA 原生動物											
Flagellates 鞭毛蟲								1		4	5
Sarcodina 有孔蟲										3	3
Foraminifera 根足蟲						35				8	43
Ciliata 纖毛蟲	3			1	5					33	39
Suctoria 吸管蟲					2					8	9
SPONGES 海绵動物	5		13	6		1			1	19	33
COELENTERATA 腔腸動物											
Hydroids 水螅	69	6	12	171	12	31	9	3	2	30	260
Hydracorals 水螅珊瑚	1										1
Alcyonaria 海鵑冠	1	1	1				3				5
Actinaria 海葵	4	1	1	8				1	1	6	12
Madreporaria 石珊瑚	8			2							8
FLAT WORMS 扁蟲	1		4	2						5	12
NEMERTEA 組蟲	1	1	3	2						6	11
ROTIFERS 輪蟲		1								4	5
BRYOZOA 外肛動物(苔蘚蟲)	54	2	17	21	13	20		1		64	139
BRACHIOPODA 腕足動物							1				1
ANNELIDA 環節動物											
Archannelida 原環蟲			1								1
Errant Polychaetes (游走多毛類)	10	3	14	16	4				2	13	44
Sedentary Polychaetes (固著多毛類)	9	1	11	20	1		1		1	30	55
Oligochaetes 寡毛類										4	4
Leeches 水蛭										4	4
ARTHROPODA 節肢動物											
Copepods 橈足類				7							7
Ostracods 介形類							5				5
Goose Barnacles 茗荷	12		2	8	1		35			5	50
Acorn Barnacles 藤壺	41	3	6	27	2	2			2	19	60
Amphipods 端足類	11	2	4	41	2	4				15	60
Isopods 等足類	3			17		1				3	24
Decapods 十足類	6	3	7	39	2	2				26	76
Pycnogonids 海蜘蛛	1		5	3							8
Insects 昆蟲				1						1	2
MOLLUSCA 軟體動物											
Amphineura 雙神經類										3	3
Nudibranchs 裸鰓類	2		16	13	1					13	32
Pteropods 翼足類			3			1					4
Gastropods 腹足類	4		9	17		6				26	58
Pelecypods 瓣鰓類	35	1	14	27	1	18		6	1	47	115
ECHINODERMATA 棘皮動物											
Crinoidea 海百合	1		2			1				1	3
Asteroidea 海星		1	3	6	1					1	7
Ophiuroidea 蛇尾			1	2							3
Echinoidea 海膽	1	1	2	2		1				1	5
Holothuroidea 海參										1	1
TUNICATES 被囊類(海鞘)	23		6	63	29	1		1	3	55	116
FISH 魚	4		2							5	11
合 計	374	34	306	837	98	166	10	14	13	655	1964

表4 中國沿海污損生物記錄的種類

類	別	種數
Bacillariophyta(Diatoms)	矽藻	73
Chlorophyta	綠藻	23
Phaeophyta	褐藻	11
Rhodophyta	紅藻	8
Cyanophyta	藍藻	2
Protozoa	原生動物	4
Porifera	海綿動物	18
Coelenterate	腔腸動物	
Hydrozoa	水螅類	34
Anthozoa	珊瑚類	12
Ectoprocta	外肛動物	57
Platyhelminthes	扁形動物	2
Nemertinea	紐形動物	2
Nemathelminthes	線形動物	1
Polychaeta	多毛類	
Erranta	游走	65
Sedentaria	管棲	43
Sipunculida	星虫類	2
Mollusca	軟體動物	
Amphineura	雙神經類	2
Gastropoda	腹足類	41
Bivalvia	雙殼類	71
Arthropoda	節肢動物	
Cirripedia	蔓足類	33
Copepoda	橈足類	1
Ostracods	介形類	1
Tanaidacea	異足類	1
Isopoda	等足類	12
Amphipoda	端足類	19
Stomatopoda	口足類	1
Decapoda	十足類(蝦、蟹)	32
Pycnoggonida	海蜘蛛	1
Insecta	昆蟲	2
Echinodermata	棘皮動物	11
Tunicata	被囊類(海鞘)	20
Pisces	魚類	9
合	計	614

表5 污損生物的類型 (梶原 1964)

類	型	代 表 種		
單 體 (M)	有 殼 (Ms)	大 型 (Msl)	立 體 群 (Mslv)	紅巨藤壺, 紫貽貝
		大 型 (Msl)	扁 平 群 (Mslf)	牡蠣, 猿頭蛤
		小 型 (Mss)	立 體 群 (Mssv)	華美盤管虫
			扁 平 群 (Mssf)	紋藤壺, 網紋藤壺, 麗蚌
	無 殼 (Mt)	大 型 (Mtl)	褶瘤海鞘, 玻璃海鞘, 大海葵	
		小 型 (Mts)	小海葵	
群 體 (C)	叢 狀 (Cg)		藻類, 水螅, 草苔虫	
	片、塊狀 (Cc)	有 殼 (Ccs)	片 狀 (Ccsp)	苔蘚虫(擬卵苔虫)
			塊 狀 (Ccsm)	齒舌膜孔苔虫, 珊瑚
		無 殼 (Cct)	夏海鞘, 海鷗頭	

表6 試板的污損生物群落(一個月)

地 點	月 份	生 物 群 落													參 考 文 獻
		濕 重 (kg/m ²)	覆 蓋 面 積 (%)	種數	主 導 種 在 總 濕 重 中 的 百 分 比 (%)										
					皮海 鞘	鮑枝 蟄	中胚花 筒 蟄	曲膝藪 枝 蟄	紅巨 藤壺	三角 藤壺	淡水 棒蟄	個紋 藤壺	泥藤 壺	華美盤 管 虫	
塘沽新港	6	4.30	100	13	86.7										3.20
渤海灣平台	6	1.75	92.5	14		89.5									3.20
呂 泗 海	4	2.60	94.0	5			83.3								3.80
長江口燈浮	10	0.35	98.4	3											3.22
舟山嵎山	8	4.50	98.6	23					55.6	35.1					3.18
寧 波	6	0.41	90.0	2							99.8				3.19
浙江南幾	7	0.45	95.5	15						31.5		49.3			3.90
泉 州	4	2.40	100	6									99		3.17
東山鸞口	7	6.10	100	9								99			3.27
西沙永興	10	0.23	82.3	11										83.6	3.10

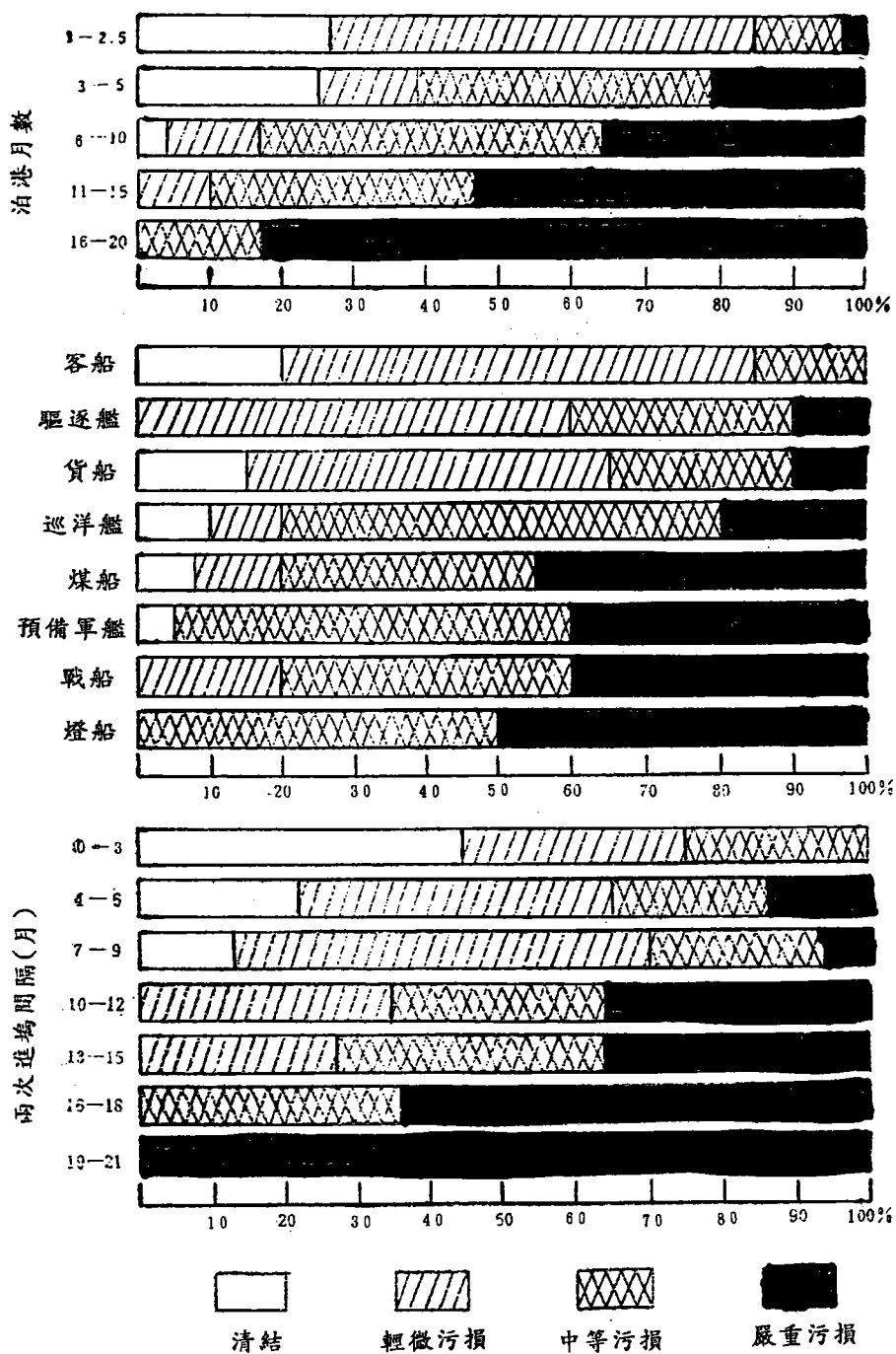


圖1 船隻泊港時間、船型、塢修間隔與污損的關係(Visscher, 1927)

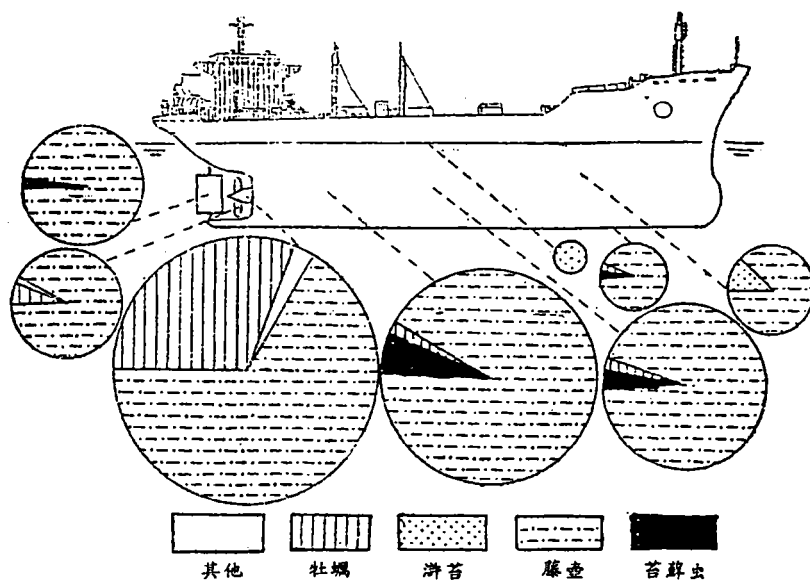


圖2 福建20號船污損生物的分布及相應濕重

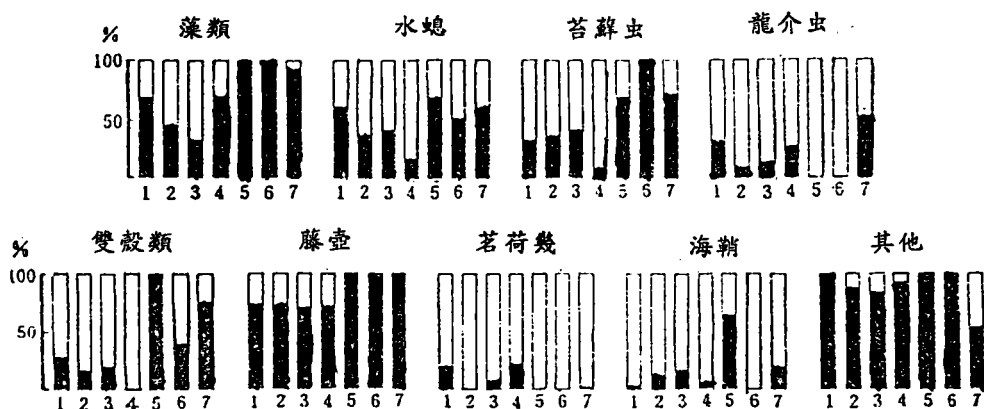


圖3 船底主要污損生物類群的出現頻率

1. 漢堡船塢48艘(Hemtsche, 1922)
2. 美國船塢250艘船(Visscher, 1928)
3. 美國水域100艘船(Visscher, 1928)
4. 漢堡船塢481艘船(Kuhl-ziesemann, 1936-1939)
5. 黑海等水域46艘船(Paspalleff, 1933)
6. 易北河口等水域115艘船(Kuhl, 1934-1955)
7. 中國沿海45艘船(著者等, 1960-1980)

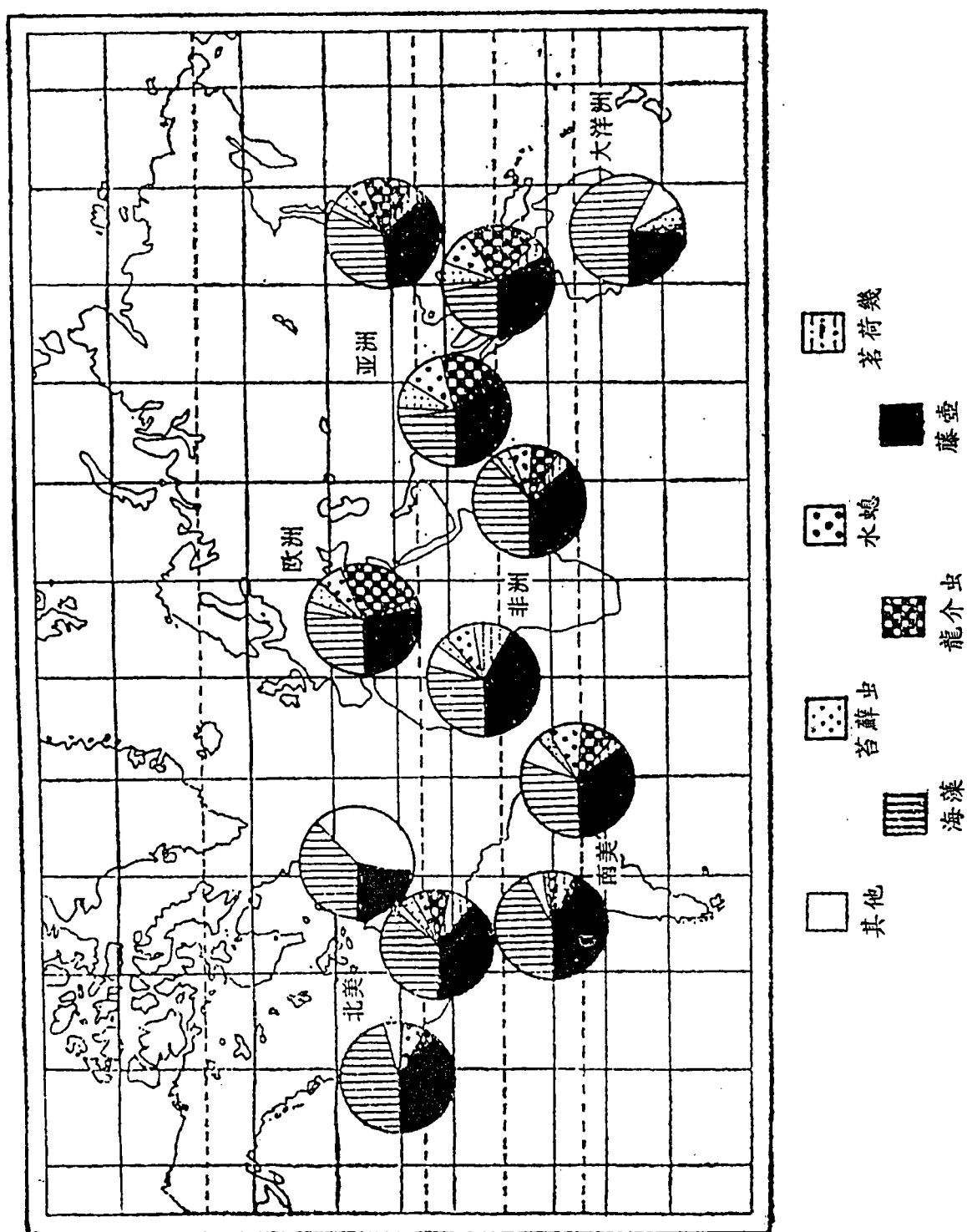


圖4 漢堡船塢各航線船隻底部污損生物的組成(Kuhl, 1962)

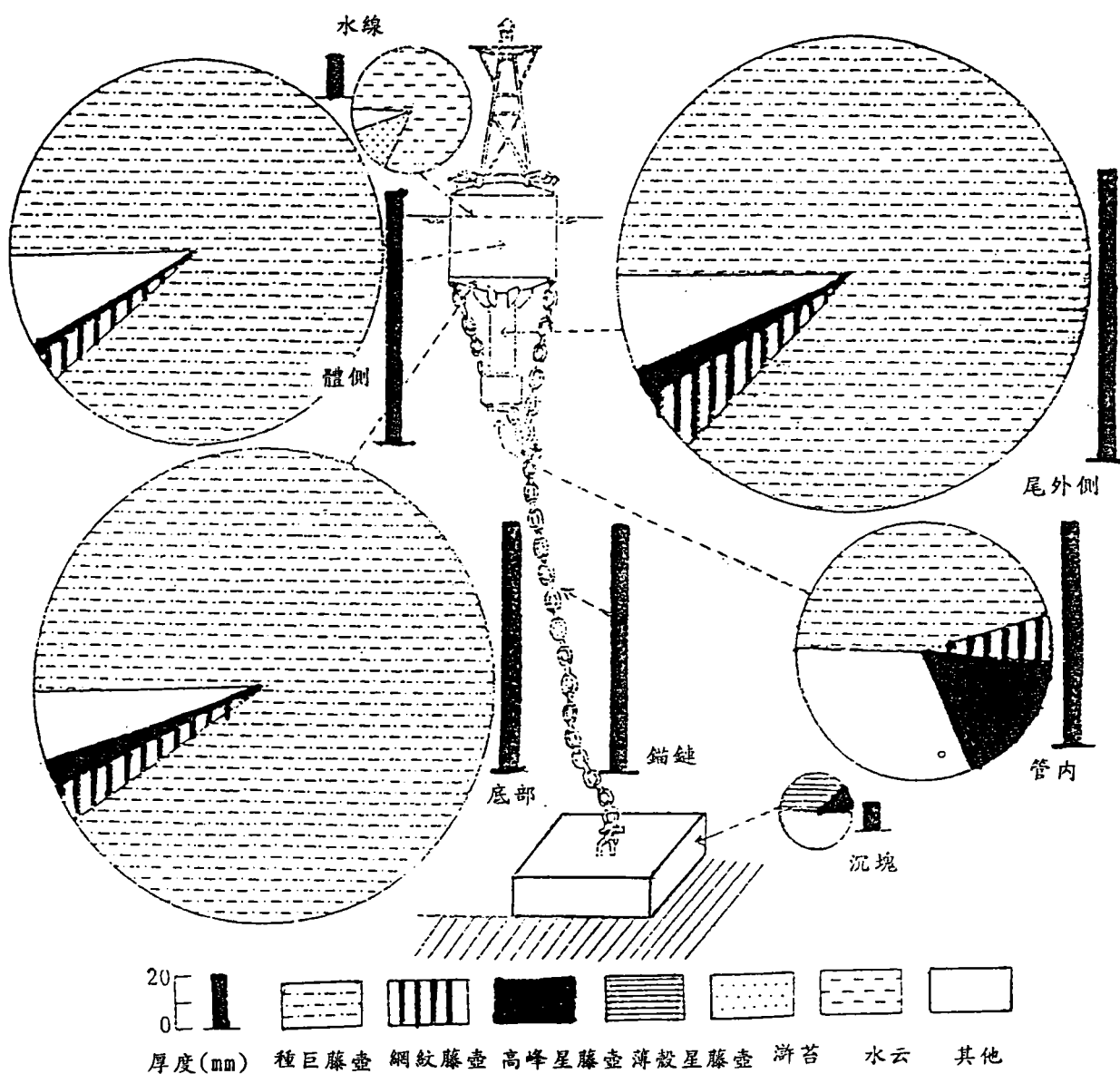


圖5 瓊州海峽3號標各部位污損生物的厚度及濕重(1968.9-1969.2)

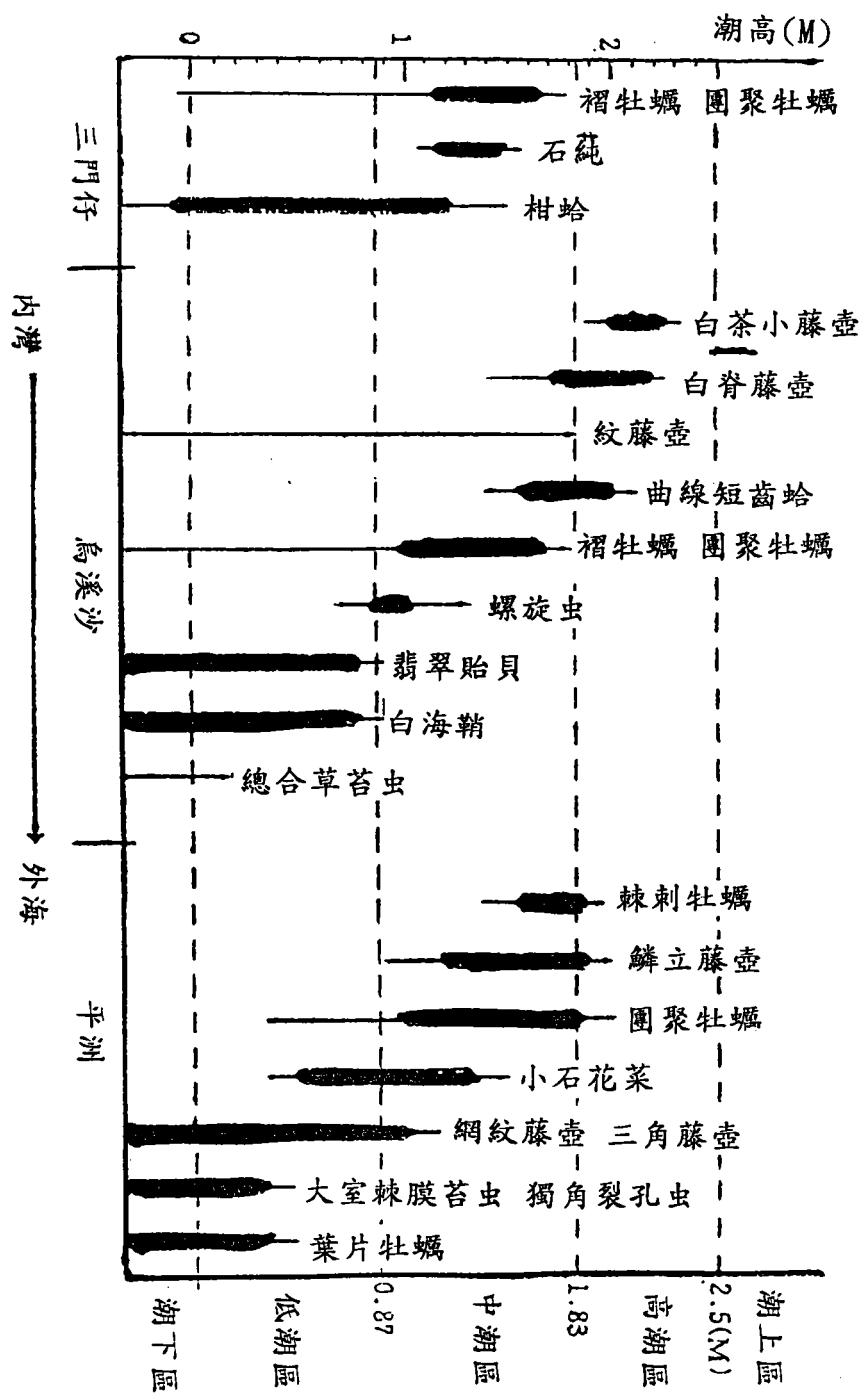


圖6 大鵬灣大埔圩港內外三座碼頭水泥樁污損生物的垂直分布(1980.4)

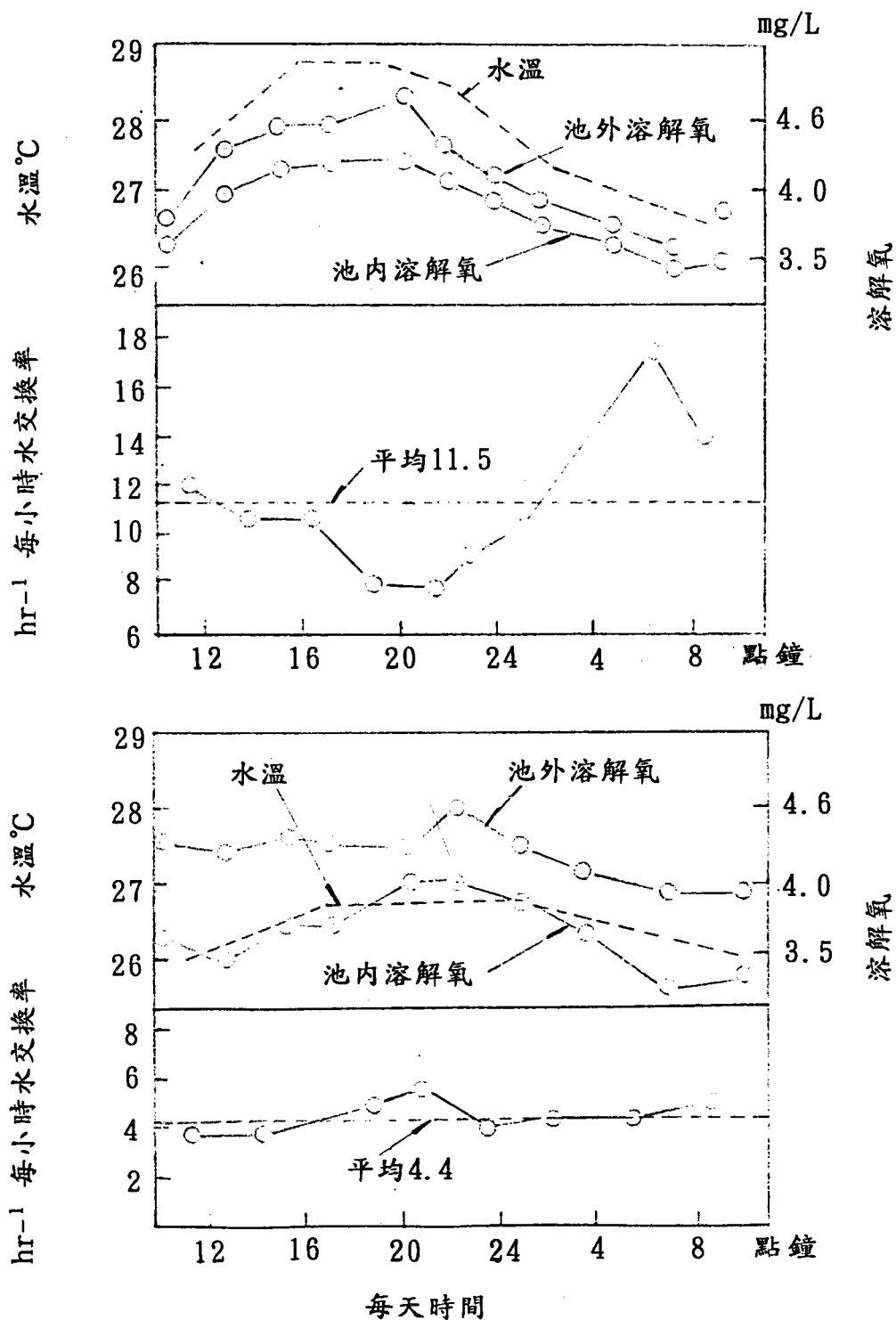


圖7 污損生物堵塞網孔，從而降低了網內外的水交換(井上, 1973)
上圖為剛換網時，下圖為換網後兩周

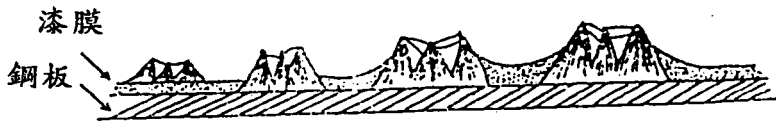


圖8 藤壺在生長過程中穿破漆膜的情況

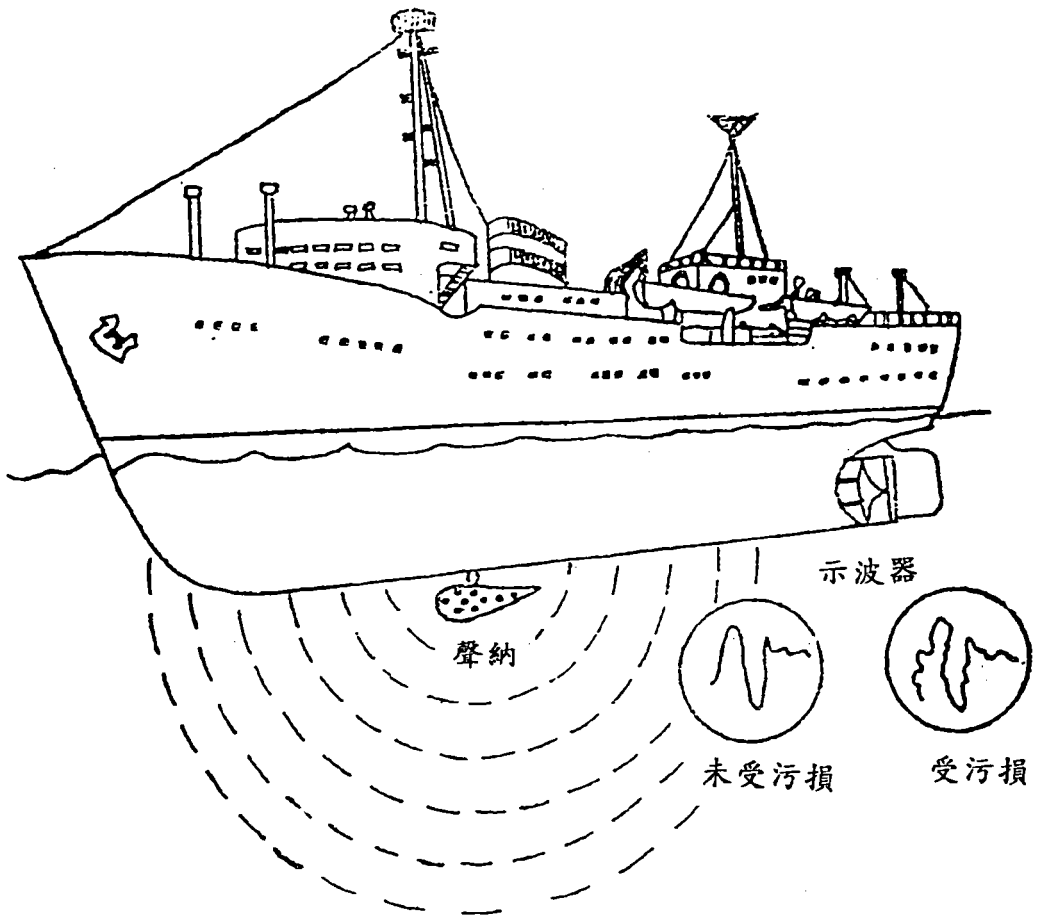


圖9 污損生物使得船用聲納信號波形失真(Long, 1964)

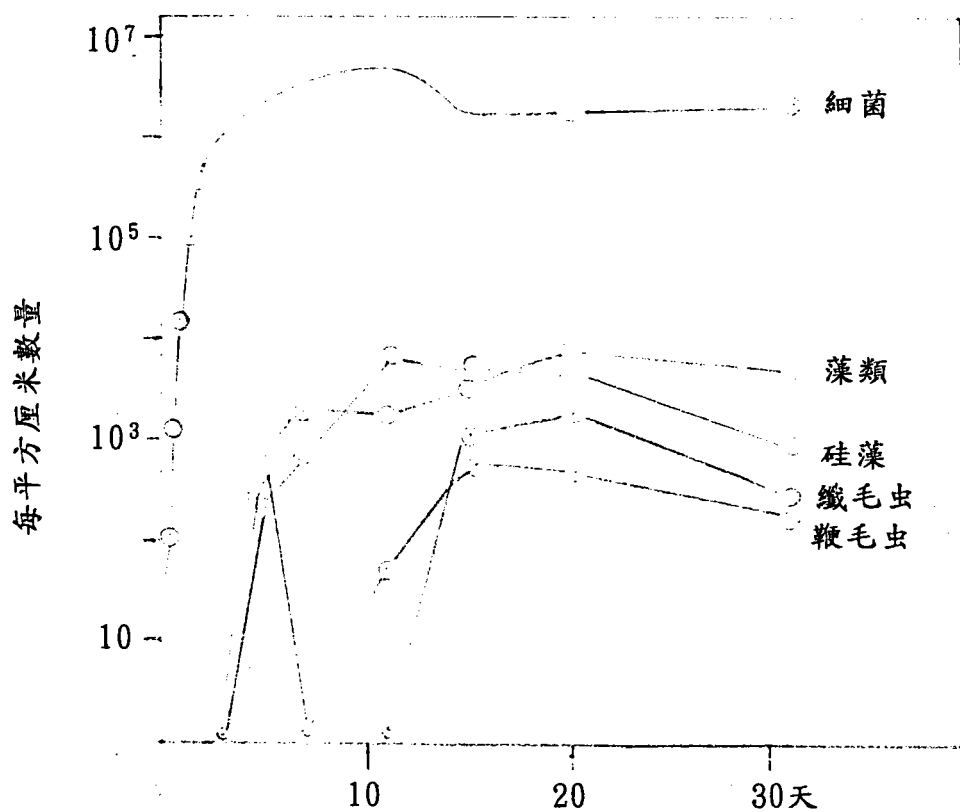


圖10 物體表面微生物的發展情況(Redfield, 1952)

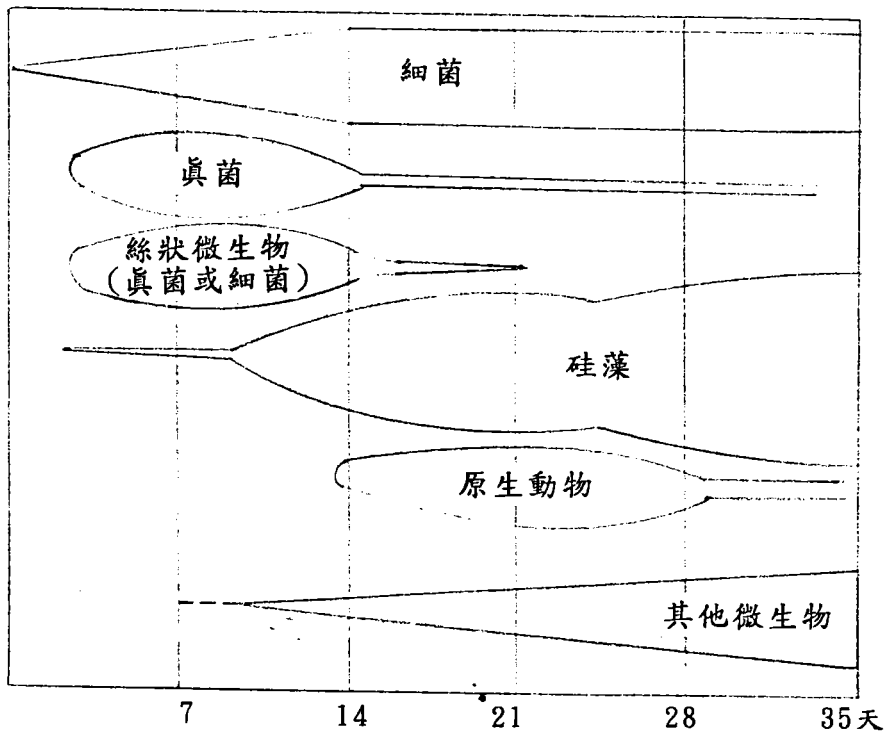


圖11 美國佛羅里達州Bascayne灣，不銹鋼及玻璃
表面微型污損生物的發展情況(Gerchakov et al.1976)

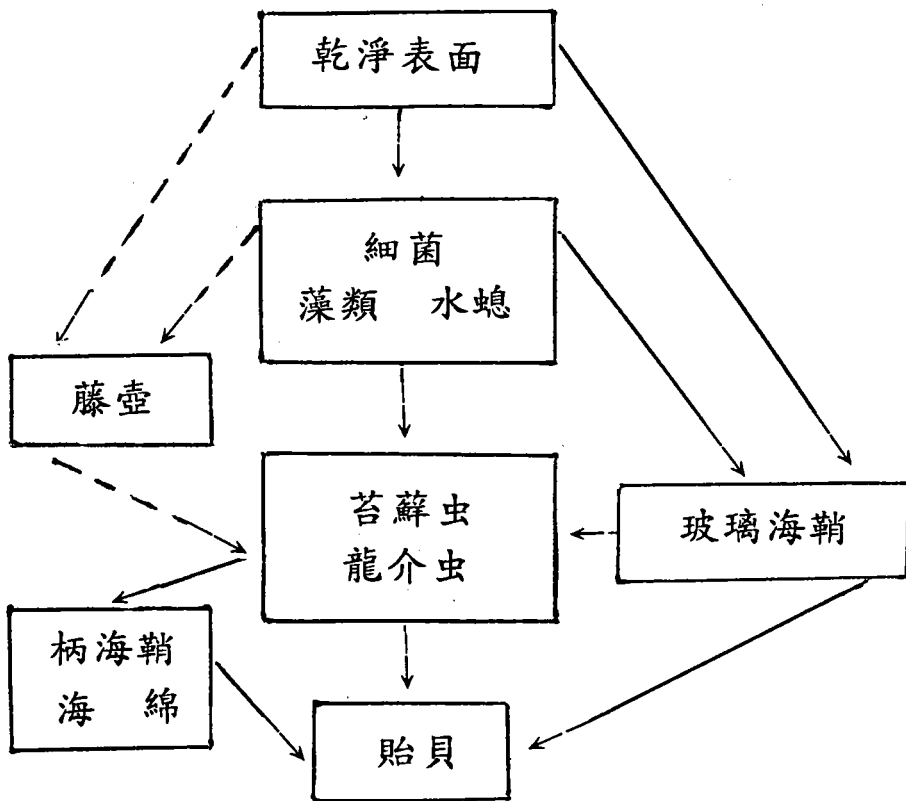


圖12 美國加州新港浮標底部污損生物的演替(Scheer, 1945)

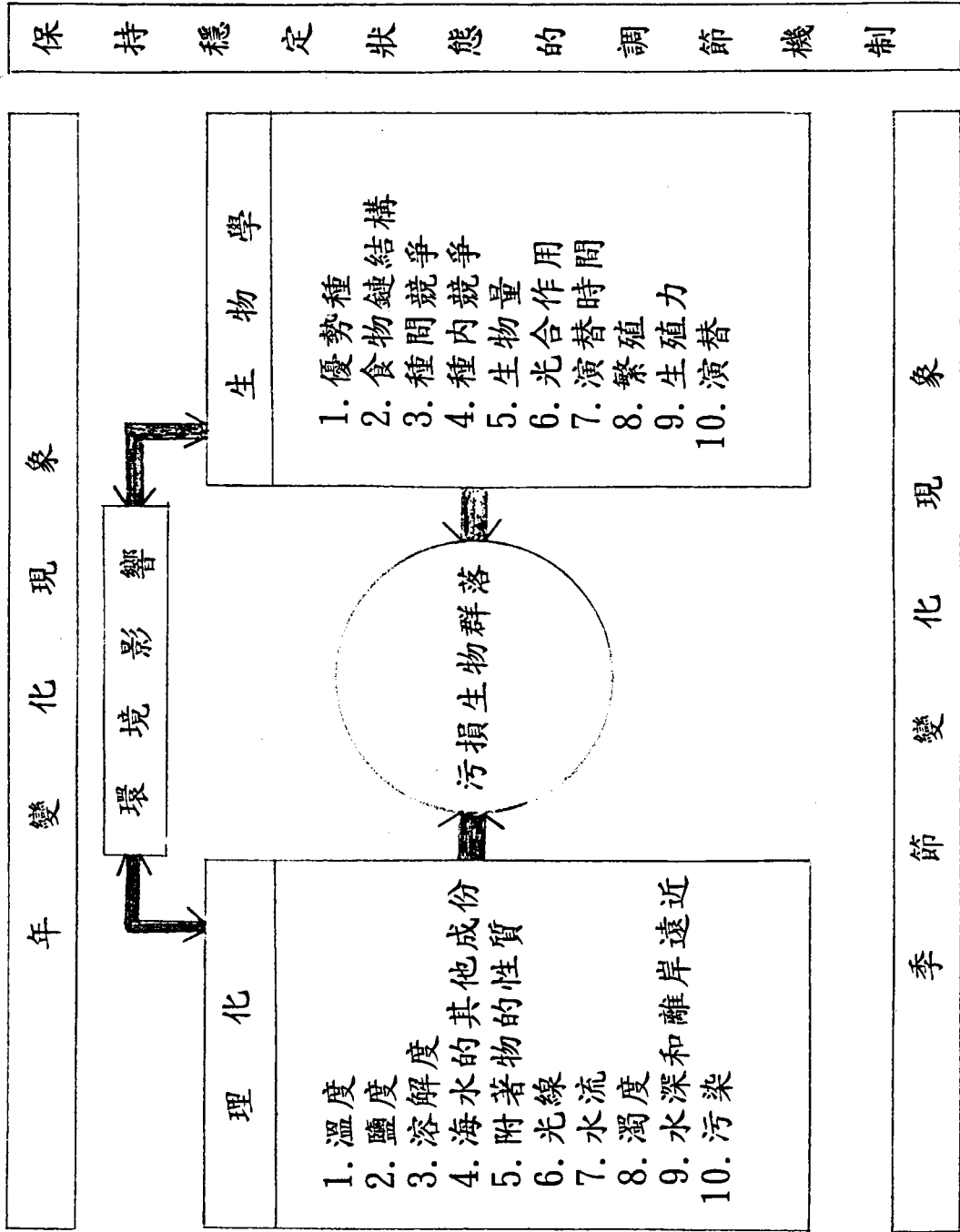


圖14 污損生物群落與環境(Benson, 1973)

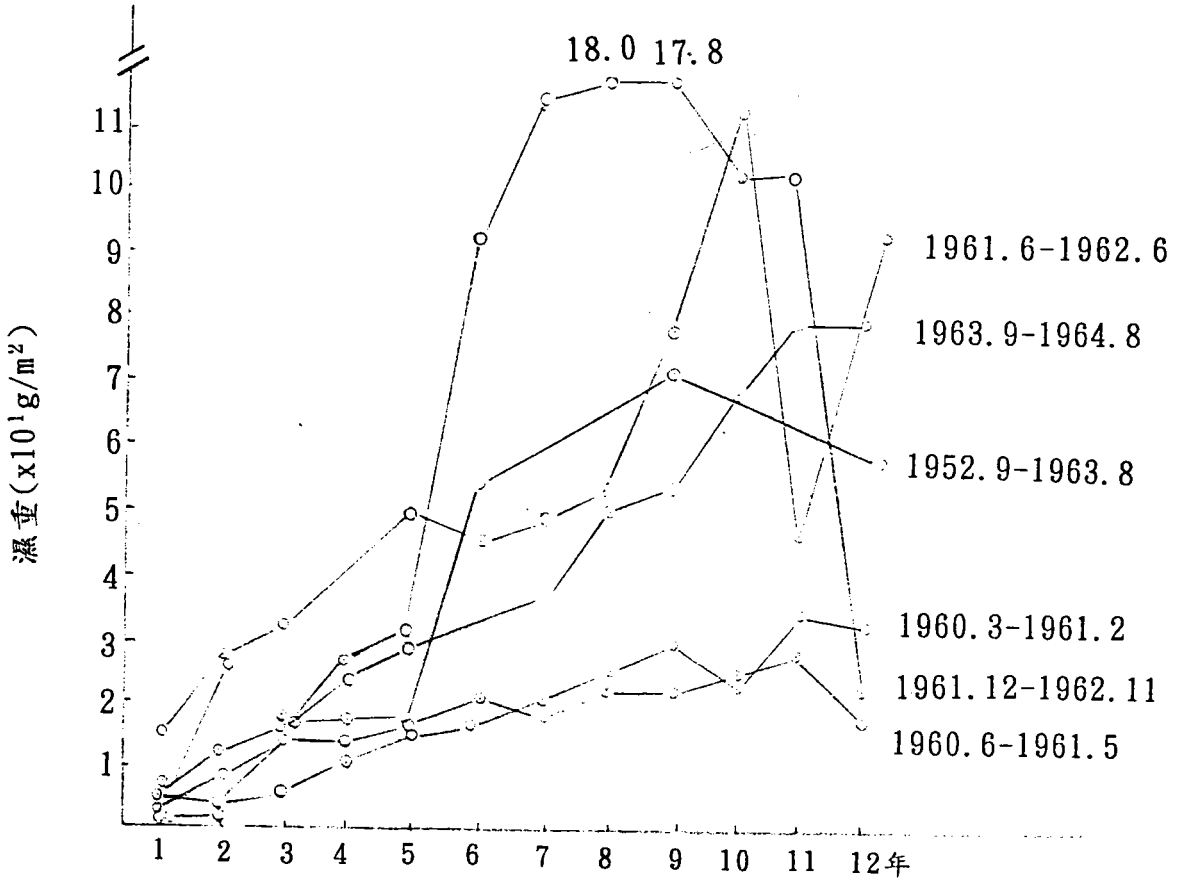


圖15 不同月份年度掛放的試板其污損生物濕重的差別(黃宗國等, 1965)

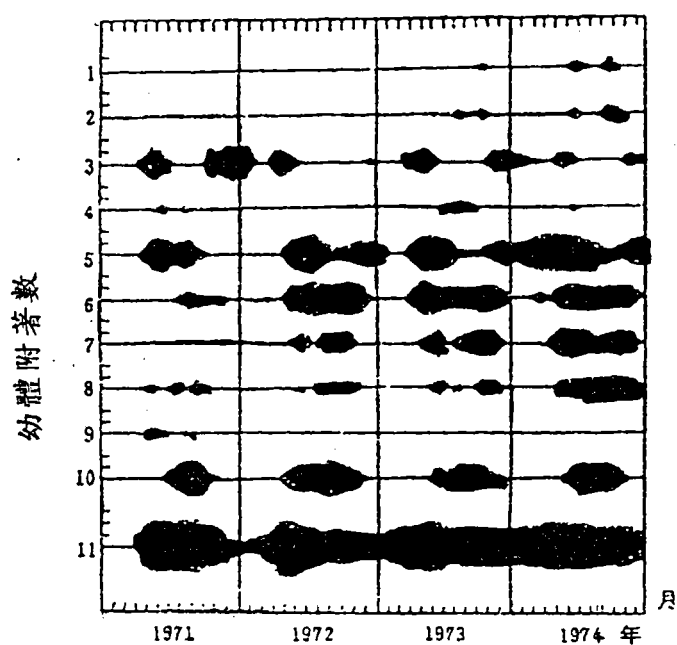
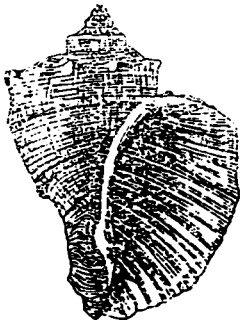


圖 16 美國波弗特污損生物幼體在四周年中逐日的
附著數(Sutherland et al., 1977)
(縱座標的標格示1、100、1000, 橫座標的標
格示1-12月)

- | | |
|------------------------|-------------------|
| 1. 蜂海綿(Haliclona) | 7. 瘤海鞘(Styela) |
| 2. 軟海綿(Halichonbria) | 8. 海鞘(Ascidia) |
| 3. 筒 螞(Tubularia) | 9. 菊海鞘(Botryllus) |
| 4. 筆 螞(Pennaria) | 10. 牡 蠣(Ostrea) |
| 5. 草苔虫(Bugula) | 11. 藤 壺(Balanus) |
| 6. 裂孔苔虫(Schizoporella) | |



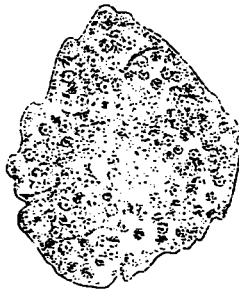
紅螺



褶牡蠣
軟體動物



翡翠貽貝



白腹海鞘



史氏蘭海鞘

群體性海鞘

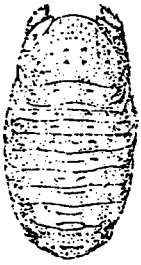


冠瘤海鞘



褶瘤海鞘

個體性海鞘



光背團水虱



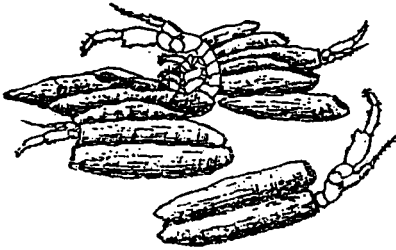
細足鈎蝦



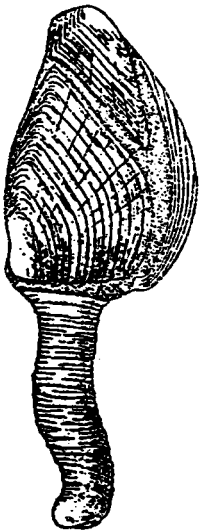
長鰓蝦



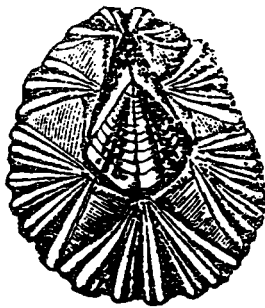
藻鈎蝦



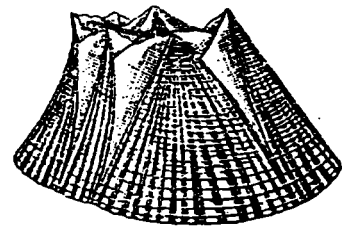
尤氏螺羸蝦之管棲狀況



茗荷

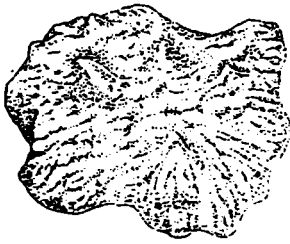


三角藤壺



網紋藤壺

甲殼動物



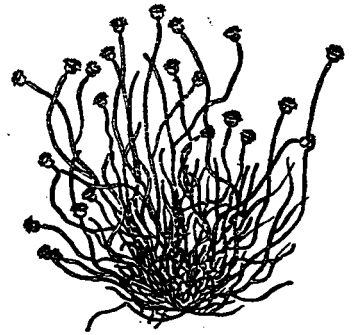
厚海綿

水綿動物

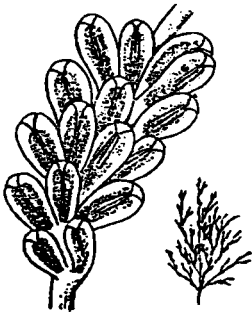


海角螭

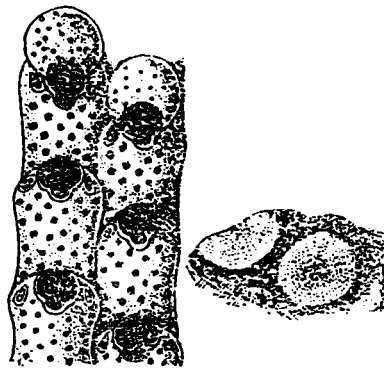
水螅動物



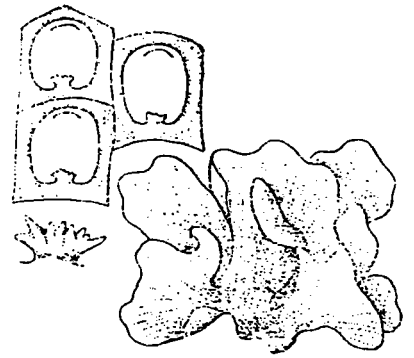
喉筒螭



葡萄苔蟲



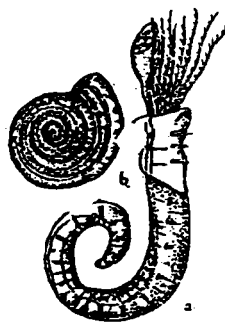
白裂孔苔蟲
苔孔蟲



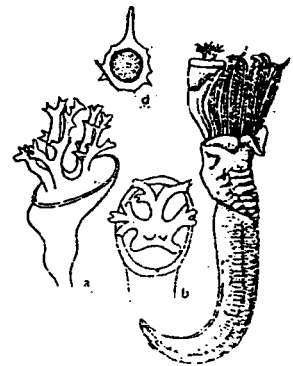
齒舌膜孔苔蟲



沙蠶



螺旋蟲



旋鰓蟲
多毛類動物



菱形藻



條紋脆杆藻



串珠直鏈藻



軟絲藻



石蓴



剛毛藻



水雲



囊藻

藻類



線蟲



輪蟲

微細動物