

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2025.110



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



# 两株优势霉菌对大足千手观音金箔腐蚀的作用机制

杨豪<sup>1</sup>, 贺婧<sup>1</sup>, 赵岗<sup>2</sup>, 冯雪梅<sup>2</sup>, 王伟<sup>1</sup>, 范月婷<sup>1</sup>, 蒋思维<sup>2</sup>, 郭劲松<sup>1</sup>  
(1. 重庆大学环境与生态学院, 重庆 400045; 2. 大足石刻研究院, 重庆 402360)

**摘要:**近年来,大足石刻千手观音造像贴金层出现局部劣化现象,对文物本体安全构成一定威胁。以分离自金箔表面的杂色曲霉菌(*Aspergillus versicolor*)和易脆毛霉菌(*Mucor fragilis*)两株优势菌株为研究对象,在实验室模拟条件下通过对 pH 值、开路电位、交流阻抗谱及极化曲线等参数监测,结合透射电子显微镜(TEM)和 X 射线能谱(EDS)分析,初步探究两株霉菌对金箔的腐蚀机制。结果表明,两株霉菌均显著加速了金箔腐蚀,导致表面金(Au)元素含量显著下降并伴随 C、O、S 元素富集。电化学测试发现,两株霉菌使腐蚀电位负移 0.20~0.24 V,腐蚀电流密度提高近 10 倍,腐蚀效率分别为 91.38% 和 88.91%。初步机制推断表明:霉菌代谢产生的有机酸(如柠檬酸和草酸)导致溶液快速酸化(pH 值降至 4.5~4.8),破坏钝化层;其胞外聚合物促进了生物膜形成,并可能通过吸附硫化物加剧界面反应。其中,杂色曲霉菌的片状腐蚀可能与其亲水性多糖生物膜增强了电解液渗透相关,而易脆毛霉菌的裂隙扩展可能源于糖化产物的微电池效应。

**关键词:**千手观音;金箔腐蚀;杂色曲霉菌;易脆毛霉菌;腐蚀机制

**中图分类号:**TU87 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-6717(2026)02-0030-10

## Mechanism of gold foil corrosion by two dominant fungal strains on the Dazu Thousand-handed and Thousand-eyed Avalokitesvara

YANG Hao<sup>1</sup>, HE Qiang<sup>1</sup>, ZHAO Gang<sup>2</sup>, FENG Xuemei<sup>2</sup>, WANG Wei<sup>1</sup>,  
FAN Yueting<sup>1</sup>, JIANG Siwei<sup>2</sup>, GUO Jinsong<sup>1</sup>

(1. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. Dazu Engraving Research Institute, Chongqing 402360, P. R. China)

**Abstract:** In recent years, partial deterioration of the gilded layer on the Dazu Thousand-handed and Thousand-eyed Avalokitesvara has posed a serious threat to the preservation of this cultural heritage. In this study, *Asper-*

**收稿日期:**2025-07-21

**基金项目:**国家文物保护专项资金(文物保函[2011]262号);重庆市技术创新与应用发展专项(CSTB2022TIAD-KPX0095)

**作者简介:**杨豪(1995-),男,博士生,主要从事环境微生物研究,E-mail:810279461@qq.com。

赵岗(通信作者),男,研究馆员,E-mail:327009103@qq.com。

郭劲松(通信作者),男,教授,博士生导师,E-mail:guo0768@cqu.edu.cn。

**Received:** 2025-07-21

**Foundation items:** National Special Funds for Cultural Heritage Conservation (Letter on Cultural Heritage Conservation [2011] No. 262); Special Key Project of Chongqing Technology Innovation and Application Development (No. CSTB2022TIAD-KPX0095)

**Author brief:** YANG Hao (1995-), PhD candidate, main research interest: environmental microorganisms, E-mail: 810279461@qq.com.

ZHAO Gang (corresponding author), research fellow of museum, E-mail: 327009103@qq.com.

GUO Jinsong (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: guo0768@cqu.edu.cn.

*gillus versicolor* and *Mucor fragilis*, previously isolated from the gold foil surface, were selected as model organisms. Laboratory-simulated conditions were employed to investigate their corrosive effects on the gold foil. Corrosion behavior was monitored through pH, open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy, and polarization curves. Additionally, transmission electron microscopy (TEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were utilized to characterize morphological and elemental changes. The results demonstrated that both fungal strains significantly accelerated gold foil corrosion. A marked decrease in surface gold (Au) content was observed, accompanied by the enrichment of carbon (C), oxygen (O), and sulfur (S) elements. Electrochemical analyses revealed a negative shift in corrosion potential by 0.20-0.24 V, a nearly tenfold increase in corrosion current density, and corrosion efficiencies of 91.38% and 88.91% for *Aspergillus versicolor* and *Mucor fragilis*, respectively. The preliminary mechanistic inferences suggest that organic acids (e.g., citric acid and oxalic acid) produced by fungal metabolism rapidly reduced the local pH to 4.5-4.8, thereby disrupting the passive layer. Moreover, extracellular polymeric substances (EPS) secreted by the fungi facilitated biofilm formation and likely enhanced interfacial reactions through sulfide adsorption. The flake corrosion patterns induced by *Aspergillus versicolor* were attributed to the increased electrolyte penetration promoted by its hydrophilic polysaccharide-rich biofilm. Conversely, the crack propagation caused by *Mucor fragilis* was possibly driven by micro-galvanic effects associated with its saccharification products.

**Keywords:** Thousand-handed and Thousand-eyed Avalokitesvara; gold foil corrosion; *Aspergillus versicolor*; *Mucor fragilis*; corrosion mechanism

2015年完成贴金修复后,持续跟踪监测发现,大足石刻千手观音造像主尊局部金箔出现变色、开裂、脱落等病害,严重影响了造像的视觉完整性,甚至威胁到文物本体安全<sup>[1]</sup>。对金箔病害的已有研究主要从材料特性、外部环境因素及其协同作用的角度展开<sup>[2-4]</sup>。笔者从2019年起对千手观音造像周边大气和水环境进行了跟踪观测,进一步证实了潮湿环境及氮氧化物、硫氧化物等气体形成的酸性环境与金箔腐蚀密切相关<sup>[5-6]</sup>。尽管现有研究对材料属性和理化环境因素的腐蚀机理进行了较为系统的阐述,然而,关于环境微生物,尤其是真菌在金箔腐蚀过程中作用机制的研究仍十分不足,缺乏从微生物-金箔界面相互作用、真菌代谢产物对金箔/涂层的化学影响等角度开展的系统性实验研究。

微生物腐蚀(microorganism induced corrosion, MIC)是指由细菌、真菌、微藻等微生物通过直接或间接作用导致材料侵蚀的现象<sup>[7-8]</sup>。微生物通过在金属表面黏附、聚集,形成生物膜,造成物理遮挡,并通过代谢活动改变表面微环境(如pH值、溶解氧和离子组成等),从而加速金属腐蚀过程<sup>[9-12]</sup>。其中,真菌具有较强的环境适应性和代谢活性,能分泌草酸、柠檬酸和琥珀酸等多种有机酸。虽然这些有机酸酸性较弱,但可通过表面吸附/络合促使金箔表面氧化物或基底材料解离,间接削弱金箔与基底的附着强度,同时促使金原子解离,在长时间作用下,对金箔本体及界面造成较强腐蚀破坏<sup>[13-15]</sup>。研究发

现,土曲霉菌可通过分泌有机酸并整合Cr和Mo等合金元素诱发不锈钢点蚀,黑曲霉菌则通过生物膜酸化-有机酸溶解-微电偶作用机制加速铝合金的腐蚀<sup>[16-18]</sup>。研究表明<sup>[19-20]</sup>,真菌对金属腐蚀的机制具有复杂性和多样性。然而,目前对金属或合金材料微生物腐蚀的研究多集中于工业材料领域,在该领域中,金属常处于高腐蚀介质、强应力的环境,而文物金箔处于含微量天然营养、昼夜温湿度波动的开放环境,且表面可能留存古代工艺涂层。因此,真菌对文物金箔的腐蚀驱动因素与工业金属存在本质差异,亟须开展针对性研究。

鉴于文物保护对象具有脆弱性、不可逆性和不可再生性的特点,为避免对文物造成二次损害,以前期分离自大足石刻千手观音造像金箔表面的杂色曲霉菌(*Aspergillus versicolor*)和易脆毛霉菌(*Mucor fragilis*)两株优势真菌为研究对象<sup>[21]</sup>,在实验室可控条件下进行模拟实验。通过监测pH值、开路电位、交流阻抗谱和极化曲线等电化学参数,并结合透射电子显微镜(TEM)及X射线能谱(EDS)分析,初步探究两株真菌在金箔腐蚀过程中的作用及潜在机制。

## 1 实验设计

以杂色曲霉菌(*Aspergillus versicolor*)和易脆毛霉菌(*Mucor fragilis*)两株优势霉菌为研究对象,分别制备浓度约 $2.3 \times 10^5$  cells/mL的孢子悬浮液备

用。采用以金箔为工作电极的三电极电化学装置,将所有装置接种孢子悬浮液后,置于25℃恒温霉菌培养基箱中培养31 d,具体接种过程如下:实验体系共设置4组,其中2组为实验组,于500 mL查氏液体培养基(Czapek Broth, CB)和马铃薯葡萄糖液体培养基(Potato Dextrose Broth, PDB)中分别接种25 mL对应孢子悬浮液,注入电化学装置。另外2组为无菌对照组,将不接种孢子、仅含相同体积对应培养基的悬浮液注入电化学装置。实验期间每3 d测定pH值、开路电位和交流阻抗谱;培养结束后,通过透射电子显微镜(TEM)和X射线能谱仪(EDS)对金箔表面形貌与元素组成进行表征,以探究两株优势霉菌对金箔腐蚀的作用机制。

## 2 实验材料

### 2.1 菌株和培养基

所用杂色曲霉菌(*Aspergillus versicolor*)与易脆毛霉菌(*Mucor fragilis*)均分离纯化自大足石刻千手观音造像金箔表面。为模拟造像表面弱酸性凝结水环境,分别选用两种适宜的液体培养基进行培养。杂色曲霉菌使用查氏液体培养基,配方包括蔗糖30 g、硝酸钠3.0 g、磷酸氢二钾1.0 g、氯化钾0.5 g、七水硫酸镁0.5 g、七水硫酸亚铁0.01 g,加超纯水至1 000 mL,121℃下高压灭菌20 min<sup>[22]</sup>。使用马铃薯葡萄糖液体培养基培养易脆毛霉菌,称取新鲜去皮马铃薯碎块200 g,加1 000 mL超纯水,煮沸20 min,冷却后使用纱布过滤,得到马铃薯浸出液。在浸出液中加入葡萄糖20 g和氯霉素0.1 g,补加超纯水至1 000 mL,115℃下高压灭菌30 min<sup>[23]</sup>。

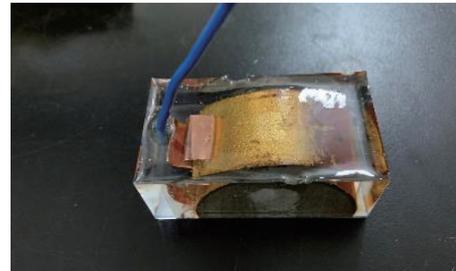
### 2.2 模拟贴金岩样的制备

为真实模拟造像的贴金环境,贴金基底选用由大足石刻研究院提供的钙质胶结中细粒长石结构砂岩岩样,岩样取自造像附近同质岩层。金箔贴附工艺严格遵循千手观音造像传统贴金工艺,采用大漆与金胶贴制。将金箔贴于岩样表面,并在室温条件下风干1个月,以保证其充分固化,然后进行后续实验。

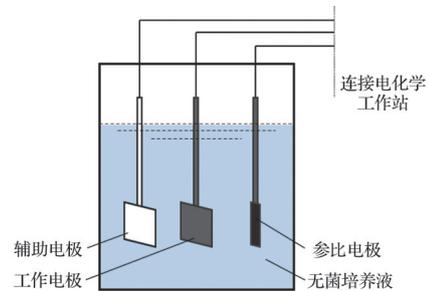
### 2.3 金箔工作电极制备和电化学装置

实验所用金箔工作电极如图1(a)所示,材质与大足千手观音造像金箔一致(由南京金线金箔总厂提供,尺寸为4.5 cm×4.5 cm×0.13 μm)。制备过程为:把金箔试样置于硅胶模具内,金箔通过铜片与铜导线连接,以形成测量电路。将混合均匀的环氧树脂(A、B液按体积比2.5:1)缓慢倒入模具,包裹金箔并预留出1 cm×1 cm(面积1 cm<sup>2</sup>)的裸露区域,室温下固化48 h后脱模,得到金箔工作电极。

如图1(b)所示,由金箔工作电极、辅助电极(铂电极)、参比电极(饱和甘汞电极)和培养液组成电化学装置。实验前依次经超纯水冲洗、无水乙醇脱脂处理,干燥后使用75%乙醇溶液浸泡灭菌1 h,紫外灯同步照射30 min,导线连通电化学工作站后进行相关实验检测。



(a) 金箔工作电极



(b) 三电极电化学装置示意图

图1 金箔腐蚀电化学实验装置

Fig. 1 Electrochemical experimental setup for gold foil corrosion

## 3 实验方法

### 3.1 pH值测定

测定前,使用标准缓冲液对pH计进行校准,随后打开紫外灯,并将探头置于75%乙醇溶液中进行协同灭菌。结束后用无菌水冲洗3遍并擦干。最后,在无菌环境下将探头浸入培养液,待读数稳定后记录pH值。

### 3.2 电化学测试

电化学测试均在三电极体系中进行。每3 d测定一次开路电位,待电位稳定后记录其数值。随后在同电位条件下进行交流阻抗谱测试,施加5 mV振幅的正弦交流信号,频率扫描范围为 $10^{-2}$ ~ $10^5$  Hz。培养结束时进行极化曲线测试,扫描区间为相对开路电位-0.5 V~+1.0 V,扫描速度为0.125 mV/s。所有实验均重复多次,通过电化学工作站配套软件进行数据处理和拟合,取阴极和阳极极化曲线的切线交点为腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )及腐蚀电流密度( $i_{\text{corr}}$ )。

### 3.3 腐蚀效率计算

根据极化曲线测试获得的腐蚀电流密度结果,计算霉菌体系中金箔腐蚀效率 $\eta$ ,计算式为

$$\eta = \frac{i - i_0}{i} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $i$ 、 $i_0$ 分别为杂色曲霉菌/易脆毛霉菌实验组和相应霉菌对照组中金箔的腐蚀电流密度, A/cm<sup>2</sup>。

### 3.4 金箔表面形貌和元素组成分析

培养结束后,取出金箔工作电极,先使用超纯水缓慢冲洗掉表面微生物(冲洗方向沿金箔边缘向中心,避免水流直接冲击腐蚀区域),随后用氮气轻柔吹干表面水分。把冲洗干净的金箔剪为1 mm×1 mm的小块,使用无水乙醇冲洗,进行脱水和除脂处理,之后置于超净工作台上自然干燥。然后使用3M低黏胶带轻黏金箔表层,缓慢剥离至碎片呈半透明(厚度50~150 nm),转移至带超薄碳膜的200目铜网。最后经光学镜检确认腐蚀特征完整后,装入样品杆预抽真空,采用120 kV透射电子显微镜(TEM)对金箔表面微观形貌进行观察,并使用X射线能谱仪(EDS)对金箔表面的元素进行定性和半定量分析,以识别存在的腐蚀产物和元素组成的变化。

## 4 结果与讨论

### 4.1 杂色曲霉菌和易脆毛霉菌对金箔腐蚀的形貌特征

不同实验处理下金箔试样浸置31 d后的形貌

变化如图2所示。两组无菌对照组中金箔表面纹理清晰,未出现明显腐蚀痕迹(图2(a)、(b)),说明培养基本身对金箔无腐蚀作用。相比之下,两组接种霉菌实验组均可观察到杂色曲霉菌和易脆毛霉菌在金箔表面生长(图2(c)、(e)),在去除表面霉菌后发现,金箔均出现腐蚀现象。杂色曲霉菌导致金箔出现片状缺损,并伴有底部金胶层大面积裸露(图2(d)),而易脆毛霉菌则造成金箔产生狭窄细长的腐蚀裂隙(图2(f))。整体而言,杂色曲霉菌造成的破坏面积更大。不同处理下金箔试样中金(Au)元素质量百分比如表1所示。与98.03%的初始金箔含量相比,无菌查氏液体培养基和无菌马铃薯葡萄糖液体培养基中的金箔Au含量分别为97.13%和97.54%,进一步证明培养基本身的腐蚀性可以忽略。而接种杂色曲霉菌和易脆毛霉菌的金箔Au含量降低至82.61%和80.56%,表明两株霉菌对金箔均有明显的腐蚀作用。

表1 不同实验处理下金箔中金元素质量百分比  
Table 1 Weight percentage of Au in gold foil under different experimental treatments

实验处理组	Au含量/%
初始金箔(A0)	98.03
无菌查氏液体培养基(A1)	97.13
无菌马铃薯葡萄糖液体培养基(A2)	97.54
杂色曲霉菌查氏液体培养基(A3)	82.61
易脆毛霉菌马铃薯葡萄糖液体培养基(A4)	80.56

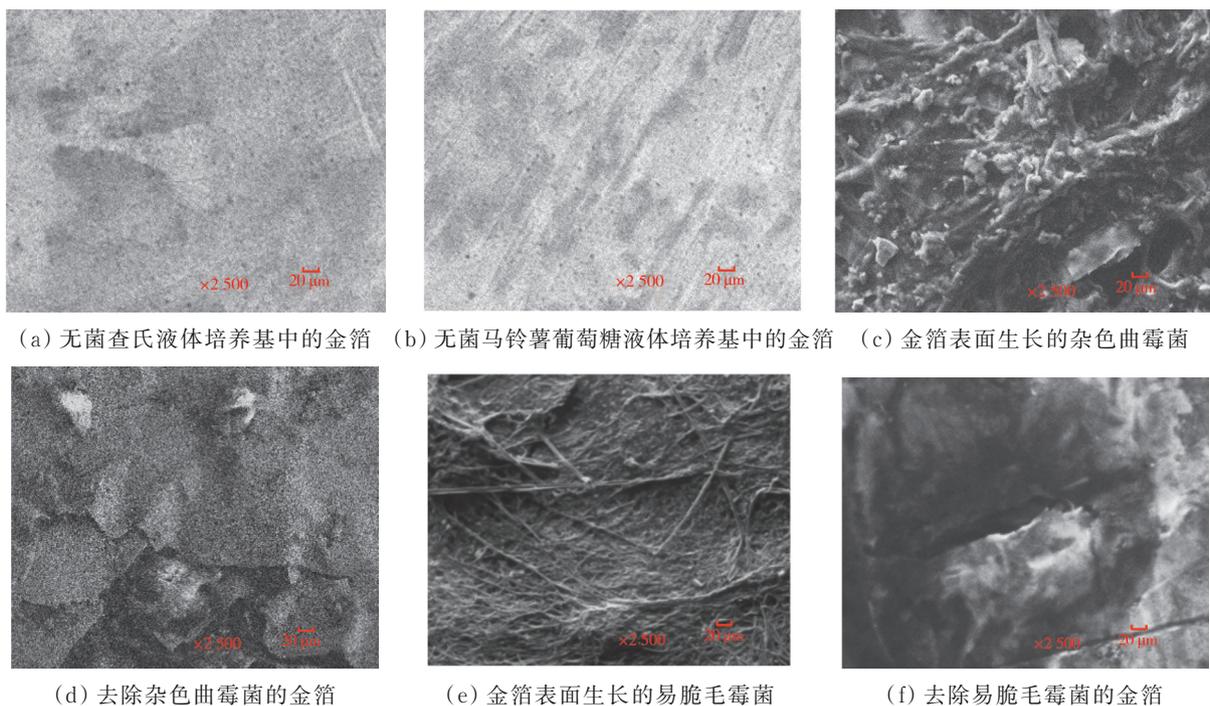


图2 不同实验处理下实验结束时金箔的形貌特征

Fig. 2 Morphological characteristics of gold foil under different experimental treatments

## 4.2 培养基 pH 值的变化

在不同实验处理下培养基的 pH 值变化如图 3 所示。在整个实验过程中,两组无菌对照组 pH 值几乎保持恒定,查氏液体培养基 pH 值稳定在 6.89,马铃薯葡萄糖液体培养基 pH 值维持在 6.32。然而,两组接种霉菌实验组的 pH 值均呈先迅速下降、而后趋于平稳的变化趋势。这是由于培养初期,两株霉菌优先利用培养基中的可溶性碳源(如葡萄糖)进行代谢,通过糖酵解途径(EMP)和三羧酸循环(TCA)大量产酸,pH 值急剧下降。已有研究表明,曲霉和毛霉产生的柠檬酸、草酸等是导致体系 pH 值下降的主要酸性物质<sup>[24-25]</sup>。易脆毛霉菌作为糖化型真菌,还能分解淀粉,产生葡萄糖并生成少量乙醇,进一步加剧酸化过程。随着简单碳源的耗尽,霉菌转向利用其他碳源(如脂肪和纤维素)或自身储存物质(如糖原),产酸速率降低<sup>[26-28]</sup>。同时,后期菌株老化或自溶过程中会释放胺类物质及部分碱性氨基酸,缓冲酸性环境<sup>[29-30]</sup>,从而使体系 pH 值趋于稳定。

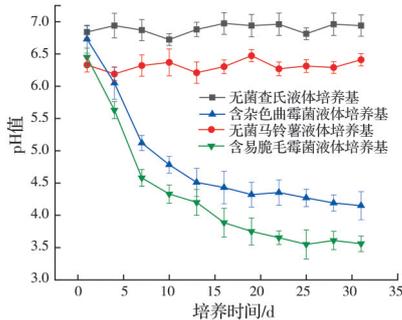


图 3 不同实验处理下实验体系 pH 值的变化

Fig. 3 pH variation of the experimental system under different experimental treatments

## 4.3 金箔腐蚀过程的电化学特征分析

### 4.3.1 开路电位

不同实验处理下金箔试样浸置过程中的开路电位变化如图 4 所示。两组无菌对照组的开路电位基本保持稳定,其中查氏液体培养基的开路电位更低。这可能是由于弱酸性查氏液体培养基中硝酸钠所含的  $\text{NO}_3^-$  与七水硫酸亚铁中的  $\text{Fe}^{2+}$  在高温高压的灭菌条件下反应生成  $\text{NO}_2^-$ <sup>[31-35]</sup>,同时培养基中较高浓度的  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{K}^+$  会增强体系电化学活性,导致开路电位负移。因富含植物多酚和蛋白质,马铃薯葡萄糖液体培养基可络合金属离子并抑制其活性,从而对开路电位的影响相对较小。两组接种霉菌实验组的开路电位均呈明显下降趋势,其变化与 pH 值变化规律一致,说明霉菌代谢活动引发的酸性环境促进了金属氧化还原反应的发生。

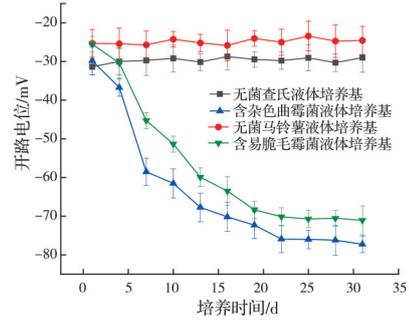


图 4 不同实验处理下金箔的开路电位变化

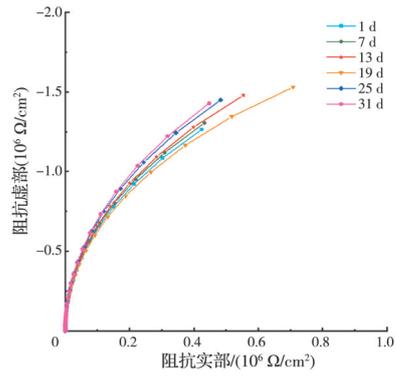
Fig. 4 Open-circuit potential variation of gold foil under different experimental treatments

### 4.3.2 交流阻抗谱

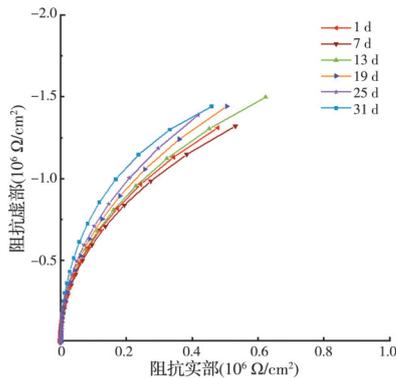
交流阻抗谱可用于分析电化学腐蚀的过程,容抗弧的半径是阻抗谱中高频区的关键参数,其半径越大,代表电荷转移电阻越高,材料耐蚀性越强<sup>[36]</sup>。通过对不同实验处理下金箔的交流阻抗谱进行分析(图 5)发现,在两组无菌对照组中,均只出现了一个半径较大且随时间变化不明显的容抗弧,表明培养基对金箔腐蚀无影响。在两组接种霉菌实验组中,容抗弧半径随时间显著减小,表明金箔表面电荷转移电阻降低,耐腐蚀性下降,证明两株霉菌均对金箔造成腐蚀。在接种杂色曲霉菌的实验组中,容抗弧半径在实验前期快速减小,中后期变化趋缓。表明该霉菌对金箔的腐蚀作用主要发生在前期生物膜形成阶段,生物膜形成后影响减缓。而在接种易脆毛霉菌的实验组中,容抗弧半径在实验前期、中期均有较大幅度下降,而后期下降趋势才逐渐放缓,表明该菌对金箔的腐蚀主要发生在前期和中期。

### 4.3.3 极化曲线

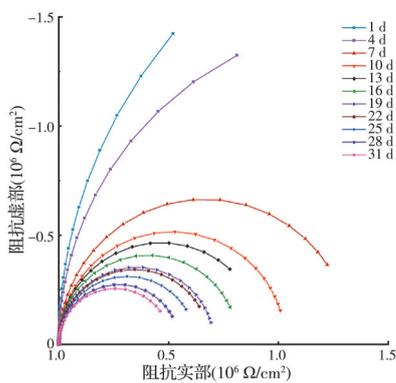
对培养 31 d 后的金箔极化曲线(图 6)、腐蚀电位和腐蚀电流密度(表 2)进行分析发现,与两组无菌对照组相比,两组接种霉菌实验组的开路电位显著负移,且腐蚀电流密度增加了 10 倍,表明霉菌的存在加速了金箔的腐蚀。杂色曲霉菌的腐蚀电流密度( $7.20 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ )高于易脆毛霉菌( $5.96 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ),表明其对金箔腐蚀的总体影响更大。通过腐蚀效率计算,发现杂色曲霉菌和易脆毛霉菌对金箔的腐蚀效率分别为 91.38% 和 88.91%,进一步验证了杂色曲霉菌对金箔的腐蚀效应大于易脆毛霉菌。对千手观音下部金箔表面冷凝水 TOC 进行了为期两年半的按月监测,结果显示,其平均值为 14.26 mg/L,为寡营养环境。结合实验模拟腐蚀结果,按照微生物生化反应动力学进行模拟计算,推测真实文物环境下金箔腐蚀速率约 0.129~0.133  $\mu\text{g/a}$ 。



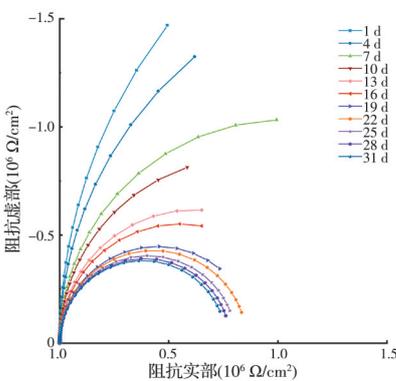
(a) 无菌查氏液体培养基



(b) 无菌马铃薯葡萄糖液体培养基



(c) 含有杂色曲霉菌液体培养基



(d) 含有易脆毛霉菌液体培养基

图 5 不同实验处理下金箔的交流阻抗谱

Fig. 5 Electrochemical impedance spectroscopy of gold foil under different experimental treatments

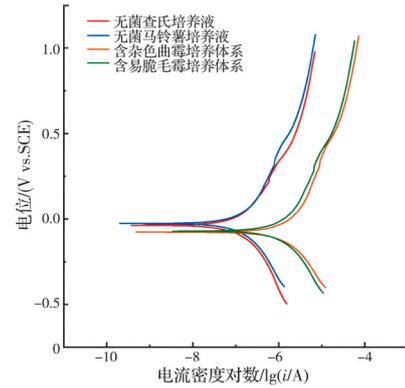


图 6 不同实验处理下金箔的极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of gold foil under different experimental treatments

表 2 不同实验处理下金箔的腐蚀电位及腐蚀电流密度

Table 2 Corrosion potential and corrosion current density of gold foil under different experimental treatments

实验处理组	腐蚀电位/V	腐蚀电流密度/(A/cm <sup>2</sup> )
无菌查氏液体培养基	-0.10	6.21 × 10 <sup>-7</sup>
杂色曲霉菌查氏液体培养基	-0.33	7.20 × 10 <sup>-6</sup>
无菌马铃薯葡萄糖液体培养基	-0.09	6.60 × 10 <sup>-7</sup>
易脆毛霉菌马铃薯葡萄糖液体培养基	-0.34	5.96 × 10 <sup>-6</sup>

#### 4.4 金箔腐蚀前后表面元素组成的变化

如表 3 所示,原始金箔(A0)及两组无菌对照组(A1和A2)仅检测到微量杂质元素(Cu和Ag)。而被两株霉菌腐蚀后的金箔表面(A3和A4)则检测到C、O和S元素,这些元素主要来源于霉菌的代谢活动及其形成的生物膜。霉菌分泌的胞外聚合物EPS富含C和O元素<sup>[37]</sup>,同时,代谢过程还可能通过硫还原等途径释放硫醇和硫化氢等含S化合物,导致S元素积累<sup>[38]</sup>。此外,生物膜能吸附环境中的有机颗粒、灰尘及含硫污染物,进一步引入C、O和S外源元素<sup>[39]</sup>。

表 3 不同实验处理下金箔表面元素组成的质量百分比

Table 3 Weight percentage of elements in gold foil surface under different experimental treatments %

实验处理	C	O	S	Cu	Ag	Cr	Au	Pb
A0				1.36	0.61		98.03	
A1				1.86	0.98	0.01	97.13	0.02
A2				1.79	0.66	0.00	97.54	0.01
A3	2.12	9.53	1.14	3.61	0.91	0.05	82.61	0.03
A4	3.42	8.13	3.32	3.81	0.73	0.01	80.56	0.02

注:A0、A1、A2、A3、A4所表示的实验处理与表1相同。

#### 4.5 杂色曲霉菌和易脆毛霉菌对金箔腐蚀的机制

杂色曲霉菌与易脆毛霉菌对金箔的腐蚀均遵循微生物诱导电化学腐蚀的作用机制。在初期,霉

菌优先利用葡萄糖等可溶性碳源,经糖酵解和三羧酸循环代谢,生成大量短链有机酸<sup>[40]</sup>,导致体系 pH 值在 7 d 内从初始的 6.3~6.9 迅速降至 4.5~4.8。这种酸性环境能通过酸腐蚀直接破坏金箔表面钝化层,促进金(Au)的氧化溶出。同时,菌株分泌的胞外聚合物 EPS 促使单个菌株相互黏附并在金属表面形成生物膜。生物膜作为物理屏障限制了氧扩散,形成贫氧区与富氧区的氧浓差电池,促进了金箔的化学腐蚀。

尽管两株霉菌形成的生物膜均可吸附培养基或环境中的硫化物(如  $\text{SO}_4^{2-}$ 、含硫氨基酸衍生物等)<sup>[41-42]</sup>,但其腐蚀机制因代谢途径及环境适应性策略不同而存在差异。杂色曲霉菌倾向于产酸/硫还原<sup>[43]</sup>,其腐蚀机制可能以酸-酶协同作用为主导。在代谢过程中,该菌分泌酸性胞外酶(如纤维素酶、蛋白酶),高效利用硝酸盐氮源,快速降解金箔表面有机保护层(如金胶漆),使 Au 基体直接暴露于酸性环境。杂色曲霉菌的 EPS 中富含亲水性的  $\beta$ -1,3-葡聚糖,可增强界面润湿性并促进电解液渗透,形成均匀的片状腐蚀形貌。此外,其强烈的硫代谢活性可优先还原硫酸盐,生成  $\text{H}_2\text{S}$ ,并与  $\text{Au}^+$  形成稳定的硫-金络合物,加剧表面剥落<sup>[44-46]</sup>。易脆毛霉菌的腐蚀则表现为局部裂隙扩展,可能与其糖化代谢特性密切相关<sup>[47]</sup>。作为糖化霉菌,分解淀粉,生成乙醇等还原性物质,与有机酸(如乙酸)形成微区电化学梯度,诱发局部腐蚀<sup>[48]</sup>。易脆毛霉菌的 EPS 中疏水性蛋白主导的生物膜机械强度较低<sup>[49]</sup>,在菌株生长应力或金箔表面冷凝水流体剪切作用下易破裂,反复暴露于新鲜金箔表面,导致腐蚀沿晶界向纵深发展。同时,还原性代谢产物(如乙醇)抑制钝化膜再生<sup>[50]</sup>,使硫化物生成量减少,腐蚀产物以不稳定的硫-金中间态为主。

## 5 结论

对两株真菌微生物在千手观音金箔腐蚀过程中产生的影响及腐蚀机制进行了初探,得到如下结论:

1) 杂色曲霉菌(*Aspergillus versicolor*)和易脆毛霉菌(*Mucor fragilis*)可显著加速金箔腐蚀;杂色曲霉菌的片状腐蚀可能与其亲水性多糖生物膜增强电解液渗透相关,而易脆毛霉菌的裂隙扩展可能源于糖化产物的微电池效应。

2) 在室内模拟金箔腐蚀 31 d 后,金箔中 Au 含量下降至 80.56%~82.61%,并伴随 C、O、S 元素显著富集。两种霉菌使开路电位负移 0.20~0.24 V,

腐蚀电流密度提高近 10 倍,腐蚀效率分别为 91.38% 和 88.91%。采用高营养培养基模拟霉菌腐蚀过程,而千手观音真实的微环境为寡营养,据此推测,真实环境下金箔腐蚀速率约为 0.129~0.133  $\mu\text{g}/\text{a}$ 。但需在真实环境中进行实验验证,同时,后续防控策略还需考虑营养水平对霉菌活性的调控。

3) 结合 pH 值动态变化、形貌特征及电化学指标,初步推断两种霉菌腐蚀机制为:代谢产生的有机酸(如柠檬酸、草酸)导致溶液快速酸化(pH 值降至 4.5~4.8),破坏钝化层;胞外聚合物 EPS 促进了微生物生物膜形成,强化吸附硫化物提供酸性基质;生物膜限制氧扩散,形成空间氧浓差电池,加剧了界面反应。该机制为初步结论,在后续研究中需通过有机酸定量、硫化物价态分析和微电极测量进一步验证。

## 参考文献

- [1] 唐文彦. 大足石刻千手观音造像病害形成及其保存环境监控与测评[D]. 重庆: 重庆大学, 2023.  
TANG W Y. Disease occurrence of Thousand-hand Bodhisattva and conservation environment monitor and evaluation [D]. Chongqing: Chongqing University, 2023. (in Chinese)
- [2] 田兴玲, 马清林, 陈卉丽, 等. 重庆大足千手观音造像金箔显微结构分析[J]. 稀有金属, 2010, 34(增刊 1): 70-73.  
TIAN X L, MA Q L, CHEN H L, et al. Analysis of microstructure of gold foils from Thousand Hands Buddhism in Dazu County of Chongqing City [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2010, 34(Sup 1): 70-73.
- [3] TIAN X L, MA Q L, ZHENG M T, et al. Gold leaf corrosion in moisture acid atmosphere at ambient temperature [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(11): 2637-2642.
- [4] GAO F, ZHOU X, ZHOU H, et al. Characterization and analysis of sandstone substrate, mortar layers, gold foils, and paintings of the Avalokitesvara Statues in Dazu County (China) [J]. Journal of Cultural Heritage, 2016, 21: 881-888.
- [5] 范月婷. 易脆毛霉菌对千手观音造像金箔腐蚀的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2022.  
FAN Y T. Study on the corrosion of the gold foil of one Thousand Hand Buddha statue by *Mucor fragile* [D]. Chongqing: Chongqing University, 2022. (in Chinese)
- [6] 蔡亮. 环境湿度和封护漆组分对千手观音造像金箔毛霉菌腐蚀的影响研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2024.

- CAI L. Study on the effect of environmental humidity and components of sealant on the corrosion of Thousand-hand Avalokitesvara gold foil by *Mucor* [D]. Chongqing: Chongqing University, 2024. (in Chinese)
- [7] 夏进, 徐大可, 南黎, 等. 从生物能量学和生物电化学角度研究金属微生物腐蚀的机理[J]. 材料研究学报, 2016, 30(3): 161-170.
- XIA J, XU D K, NAN L, et al. Study on mechanisms of microbiologically influenced corrosion of metal from the perspective of bioelectrochemistry and bio-energetics [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2016, 30(3): 161-170. (in Chinese)
- [8] XU D K, GU T Y, LOVLEY D R. Microbially mediated metal corrosion [J]. Nature Reviews Microbiology, 2023, 21(11): 705-718.
- [9] 王宇晗, 李俊, 刘恒维, 等. 海洋环境中金属材料微生物腐蚀研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2025, 45(3): 577-588.
- WANG Y H, LI J, LIU H W, et al. Research progress of microbial corrosion of metallic materials in marine environment [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2025, 45(3): 577-588. (in Chinese)
- [10] LI C P, CAI Z, WEI B X, et al. Synthesis of Cu-Ag bimetallic nanoparticle hydrosols and their superior antibacterial performances for control of microbial corrosion by *Desulfovibrio desulfuricans* biofilm [J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(35): 2500354.
- [11] 吕美英, 李振欣, 杜敏, 等. 微生物腐蚀中生物膜的生成、作用与演变[J]. 表面技术, 2019, 48(11): 59-68, 139.
- LYU M Y, LI Z X, DU M, et al. Formation, function and evolution of biofilm in microbiologically influenced corrosion [J]. Surface Technology, 2019, 48(11): 59-68, 139. (in Chinese)
- [12] ZHANG L N, GUAN F, ZHAN T R, et al. The corrosion mechanism of Q355 steel electrically connected to the Al-Zn-In-Cd sacrificial anode: From microbial community to corrosion behavior analysis [J]. Bioelectrochemistry, 2025, 165: 108990.
- [13] 王艺蓉, 陈璐, 刘红昌, 等. 不同比例黄铁矿对嗜酸微生物-辉锑矿相互作用的影响研究[J]. 生物学杂志, 2024, 41(3): 21-33.
- WANG Y R, CHEN L, LIU H C, et al. Study on the effect of different proportions of pyrite on the interaction between acidophilic microorganisms and stibnite [J]. Journal of Biology, 2024, 41(3): 21-33. (in Chinese)
- [14] LITTLE B, WAGNER P, MANSFELD F. Microbiologically influenced corrosion of metals and alloys [J]. International Materials Reviews, 1991, 36(1): 253-272.
- [15] ROSELLI S, DEYÁ M C, BELLOTTI N. Fungal deterioration of anti-corrosive coatings [J]. Paint & Coating Industry, 2020, 36(11): 50-58.
- [16] LIU H X, ZHANG W Q, ZHAO Z L, et al. Broken passive film and subsequent pitting corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel induced by marine fungus *Aspergillus terreus* in artificial seawater [J]. Corrosion Science, 2023, 218: 111147.
- [17] FAN Q, FU L, LIN L, et al. Corrosion behavior of 7075-T6 aluminum alloy in the presence of *Aspergillus niger* [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2021, 16(9): 210921.
- [18] ZHANG T S, WANG J L, ZHANG G A, et al. The corrosion promoting mechanism of *Aspergillus niger* on 5083 aluminum alloy and inhibition performance of miconazole nitrate [J]. Corrosion Science, 2020, 176: 108930.
- [19] ZHAO H Y, GU Y Y, XI T, et al. *Aspergillus niger* reduces the corrosion resistance of maraging stainless steel by destroying the passive film [J]. Materials Letters, 2025, 391: 138522.
- [20] WANG J P, ZHANG Y, LIU H W, et al. Fungal corrosion behavior and mechanism of deposit-covered aluminum alloy 7075 in marine environment [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2025, 35(5): 1406-1423.
- [21] 王伟. 两株真菌对千手观音造像金箔腐蚀的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2021.
- WANG W. Study on the corrosion of the gold foil of one Thousand Hand Buddha statue by two fungi [D]. Chongqing: Chongqing University, 2021. (in Chinese)
- [22] RAPER K B, FENNELL D I. The genus *Aspergillus* [M]. Baltimore: Williams & Wilkins, 1965.
- [23] ZIMBRO M J, POWER D A, MILLER S, et al. Difco & BBL manual: Manual of microbiological culture media[M]. Sparks, MD: BD Diagnostics-Diagnostic Systems, 2009.
- [24] XU J, CHENG S L, ZHANG R J, et al. Study on the mechanism of sodium ion inhibiting citric acid fermentation in *Aspergillus niger* [J]. Bioresource Technology, 2024, 394: 130245.
- [25] GUTAROWSKA B, CZYŻOWSKA A. The ability of filamentous fungi to produce acids on indoor building materials [J]. Annals of Microbiology, 2009, 59(4): 807-813.
- [26] MOHAMED H, NAZ T, LIU Q, et al. Fed-batch fermentation of *Mucor circinelloides* reveals significant improvement in biomass and lipid accumulation through performance evaluation, chemical analysis, and expression profiling [J]. Bioresource Technology, 2024, 398:

- 130540.
- [27] LI F Y, THANANUSAK R, RAETHONG N, et al. Dissecting holistic metabolic acclimatization of *Mucor circinelloides* WJ11 defective in carotenoid biosynthesis [J]. *Biology*, 2024, 13(4): 276.
- [28] 柳萍, 王建龙. 碳源对固定化黑曲霉生产柠檬酸影响的研究[J]. *食品与发酵工业*, 1997, 23(2): 29-33.  
LIU P, WANG J L. Effect of the carbon sources on citric acid production by immobilized *Aspergillus niger* [J]. *Food and Fermentation Industries*, 1997, 23(2): 29-33. (in Chinese)
- [29] 郑毅, 陈接锋, 马石金, 等. 黑曲霉 FS25 产  $\beta$ -葡聚糖酶发酵特性的研究[J]. *微生物学通报*, 2001, 28(4): 47-50.  
ZHENG Y, CHEN J F, MA S J, et al. Studies on the fermentation conditions of *Aspergillus niger* FS25 producing  $\beta$ -glucanase [J]. *Microbiology China*, 2001, 28(4): 47-50. (in Chinese)
- [30] LAHOZ R, REYES F, MARTINEZ M J, et al. Effect of the pH on the degree of autolysis of *Aspergillus niger* [J]. *Canadian Journal of Botany*, 1979, 57(18): 1901-1903.
- [31] GEN M S, ZHANG R F, CHAN C K. Nitrite/nitrous acid generation from the reaction of nitrate and Fe(II) promoted by photolysis of iron-organic complexes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(23): 15715-15723.
- [32] PICARDAL F. Abiotic and microbial interactions during anaerobic transformations of Fe(II) and  $\text{NO}_x^-$  [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2012, 3: 112.
- [33] VRAČAR R Ž, CERović K P. Kinetics of oxidation of Fe(II) ions by gaseous oxygen at high temperatures in an autoclave [J]. *Hydrometallurgy*, 1997, 44(1/2): 113-124.
- [34] CONRAD J K, LISOUSKAYA A, BARR L, et al. High-temperature reaction kinetics of the  $e_{aq}^-$  and  $\text{HO}_2\cdot$  radicals with iron(II) ions in aqueous solutions [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2023, 127(27): 5683-5688.
- [35] 王莹, 李阔, 郑海燕, 等. 分子体系的高压化学反应[J]. *化学通报*, 2019, 82(5): 387-398.  
WANG X, LI K, ZHENG H Y, et al. Chemical reactions of molecules under high pressure [J]. *Chemistry*, 2019, 82(5): 387-398. (in Chinese)
- [36] 李劲风, 张昭, 曹发和, 等. LC4 铝合金剥蚀及其电化学阻抗行为[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(6): 1189-1193.  
LI J F, ZHANG Z, CAO F H, et al. Exfoliation corrosion and electrochemical impedance behavior of LC4 alloy [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(6): 1189-1193. (in Chinese)
- [37] SHARIAT A H, MOGHIMI H, GIYAHCHI M, et al. Comprehensive evaluation of fungal-induced corrosion in aluminum alloys by *Amorphotheca resinae* [J]. *Scientific Reports*, 2024, 14: 19096.
- [38] 刘倩倩, 卢琳, 高歌, 等. 大气环境中金属及其保护层霉菌腐蚀研究的进展[J]. *工程科学学报*, 2017, 39(10): 1463-1469.  
LIU Q Q, LU L, GAO G, et al. Research progress on fungal corrosion of metals and their protective layers in atmospheric environments [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2017, 39(10): 1463-1469. (in Chinese)
- [39] GAMARRA N N, VILLENA G K, GUTIÉRREZ-CORREA M. Cellulase production by *Aspergillus niger* in biofilm, solid-state, and submerged fermentations [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2010, 87(2): 545-551.
- [40] ZHANG C, SHI M, XU Y Y, et al. Conditional expression of FumA in *Aspergillus niger* enhances synthesis of L-malic acid [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2024, 90(4): e00008-24.
- [41] OFORI-SARPONG G, OSSEO-ASARE K, TIEN M. Mycohydrometallurgy: Biotransformation of double refractory gold ores by the fungus, *Phanerochaete chrysosporium* [J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 137: 38-44.
- [42] BINDSCHEDLER S, BOUQUET T Q TVU, JOB D, et al. Fungal biorecovery of gold from e-waste [J]. *Advances in Applied Microbiology*, 2017, 99: 53-81.
- [43] 吴宇圳, 张慧敏, 安芳芳, 等. 不同生境来源杂色曲霉次级代谢产物研究进展[J]. *天然产物研究与开发*, 2023, 35(2): 342-352.  
WU Y Z, ZHANG H M, AN F F, et al. Research progress on secondary metabolites of *Aspergillus versicolor* from different habitats [J]. *Natural Product Research and Development*, 2023, 35(2): 342-352. (in Chinese)
- [44] TRAYNOR A M, SHERIDAN K J, JONES G W, et al. Involvement of sulfur in the biosynthesis of essential metabolites in pathogenic fungi of animals, particularly *Aspergillus* spp.: Molecular and therapeutic implications [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2019, 10: 2859.
- [45] TUHÁĀ T I. Activity of antioxidant system of *Aspergillus versicolor* with radio adaptive properties under conditions of exposure to radiation [J]. *Mikrobiolohichnyi Zhurnal*, 2011, 73(5): 28-35.
- [46] XU X G, YANG Y, ZHAO X X, et al. Recovery of gold from electronic wastewater by *Phomopsis* sp. XP-8 and its potential application in the degradation of toxic dyes [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 288: 121610.

- [47] 张雨轩, 陈翠颖, 刘宏伟, 等. 铝合金霉菌腐蚀研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(1): 13-21.  
ZHANG Y X, CHEN C Y, LIU H W, et al. Research progress on mildew induced corrosion of Al-alloy [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021, 41(1): 13-21. (in Chinese)
- [48] 王姣姣. 毛霉(*Mucor* sp.)胞外多糖的分离纯化、结构表征及其对人胃癌细胞 SGC-7901 凋亡作用研究[D]. 芜湖: 皖南医学院, 2022.  
WANG J J. Separation, purification, structural characterization of a novel exopolysaccharide from *Mucor* sp. and its effect on apoptosis of human gastric cancer cells SGC-7901 [D]. Wuhu: Wannan Medical College, 2022.
- (in Chinese)
- [49] ZHANG J, SUN Y H, LI Z L, et al. Structure-based design of mucor pusillus pepsin for the improved ratio of clotting activity/proteolytic activity in cheese manufacture [J]. Protein & Peptide Letters, 2015, 22(7): 660-667.
- [50] WAN Y T, SUN Y T, CAI D Z, et al. Influence of ethanol on pitting corrosion behavior of stainless steel for bioethanol fermentation tanks [J]. Frontiers in Chemistry, 2020, 8: 529.

(编辑 王秀玲)