

切削液中微生物对防锈性影响的研究进展

栗旭文¹, 申媛媛¹, 刘庆坤², 张俊庄¹, 董丽华¹, 董耀华¹

(1. 上海海事大学海洋科学与工程学院, 上海 201306;

2. 中国石化润滑油有限公司上海研究院, 上海 200080)

[摘要] 微生物可导致切削液劣化变质,破坏切削液的防锈性能,进而导致工件和机床的腐蚀。首先概述了切削液中微生物不同的入侵途径,对切削液中微生物种类以及对不同阶段的微生物浓度进行分析,总结了微生物菌种变化规律。其次,从切削液的有效成分失效、环境 pH 值的降低和微生物生物膜腐蚀 3 个方面详细总结了微生物对切削液防锈性的影响。最后,比较分析了目前用于控制和抑制切削液中微生物的方法,并提出参考建议。

[关键词] 切削液; 微生物; 防锈性; 抑制

[中图分类号] TG174.42 **[文献标识码]** A **doi:** 10.16577/j.issn.1001-1560.2024.0251

[文章编号] 1001-1560(2024)11-0073-09

Research Progress on the Influence of Microorganisms in Cutting Fluid on Rust Resistance

LI Xuwen¹, SHEN Yuanyuan¹, LIU Qingkun², ZHANG Junzhuang¹, DONG Lihua¹, DONG Yaohua¹

(1. College of Ocean Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China;

2. Shanghai Research Institute of Lubricating Oils, SINOPEC, Shanghai 200080, China)

Abstract: Microorganisms can cause the cutting fluid to deteriorate and destroy the anti-rust properties of the cutting fluid, thereby resulting in the corrosion of workpieces and machine tools. Firstly, this article outlined the different invasion pathways of microorganisms in cutting fluids, analyzed the types of microorganisms in cutting fluids and the microbial concentrations at different stages, and summarized the changes in microbial strains. Secondly, the influence of microorganisms on the rust resistance of cutting fluid was summarized in detail from three aspects: the failure of effective components in cutting fluid, the decrease in environmental pH value and the corrosion of microbial biofilm. Finally, the current methods for controlling and inhibiting microorganisms in cutting fluids were compared and analyzed, and reference suggestions were proposed.

Key words: cutting fluid; microorganism; rust resistance; restrain

0 前言

在金属加工过程中,切削液作为一种重要的工业润滑介质不可或缺。切削液具有良好的润滑、冷却和防锈清洗等功能^[1-3],能有效降低刀具与工件之间的摩擦,并提高刀具使用寿命以及改善工件表面加工质量^[4, 5]。然而,切削液在使用过程中会存在机械杂质、化学分解、温度变化和微生物污染等问题,从而导致其劣化,性能不断下降,严重的可能导致加工工件

锈蚀、机床损坏和管道破裂等。多数情况下企业通过直接更换或补充新的切削液来解决问题,这样会增加成本,且效果并不理想。对锈蚀问题仅从宏观角度分析是不全面的,从微观角度进行相关研究来探索微生物对切削液防锈性变质的影响是十分有必要的。本文将综述微生物对于切削液防锈性的影响,包括引起切削液中微生物滋生原因、对各种微生物类型的认知、微生物降低防锈性的原因,以及减少切削液中微生物的方法。

收稿日期: 2024-04-02; 修订日期: 2024-06-03

Received: 2024-04-02; Revised: 2024-06-03

基金项目: 上海深远海洋装备材料工程技术研究中心项目(19DZ2253100)

Funding: Shanghai Engineering Technology Research Centre of Deep Offshore Material(19DZ2253100)

通信作者: 董耀华(1983-),教授级高级工程师,博士,主要从事表面润滑与防护,电话:18616020615, E-mail: yhdong@shmtu.edu.cn

Corresponding Author: DONG Yaohua(1983-), Professor-Level Senior Engineer, Ph.D., Research Focus: Surface Lubrication and Protection, Tel.: 18616020615, E-mail: yhdong@shmtu.edu.cn

1 切削液中的微生物

1.1 微生物滋生

微生物进入切削液的途径多种多样,如空气、用水、管道残留物和工人等。其中空气的污染是最值得注意的,因为空气中会存在着各种各样的微生物,如芽孢杆菌属、葡萄球菌属、棒状细菌和假单胞菌等,且切削液常处于露天开放的状态,微生物容易入侵切削液并造成污染。同时,也不能忽视一些工厂为节约成本,而使用自来水稀释切削液这一事实,而每毫升自来水可以容纳约 100 个细菌。此外,若在清理管道或死角不彻底时,会残留使用过的切削液残留物,在添加新的切削液后会再次被微生物污染,如 Veillette 等^[6]在对机床液槽进行倾倒清洗与换液时发现,在换液后仅 12 h 内,切削液中微生物数量就增长到 6.9×10^6 CFU/mL。同时,微生物还会通过工件或设备操作人员来污染切削液。

另外,切削液的环境能够满足微生物的生存需求,如切削液含有大量的有机物,包括基础油和各种润滑添加剂^[7],富含有机物质和氮、磷、硫等元素,从而为微生物提供了繁殖所需的营养条件。同时,配制切削液的水含有大量矿物质且加工金属部件后带有多种合金元素,从而满足了微生物对于微量元素的需要。而且,由于切削液的流动性工作特征,其内部氧气充足,这些共同为微生物在工况环境下进行繁殖和代谢提供了优良条件。图 1 显示了细菌的生活方式^[8]。图 1a 表明有些细菌在一段时间内以单独和浮游生物的方式生活,但大多数细菌会在表面寻求庇护,形成生物膜(图 1b),后者具有许多优势,可保护它们免受环境的影响。在切削液中,当存在一定数量的微生物时,会聚集起来,如许多革兰氏阳性菌、阴性菌以及酵母菌等会聚集成多细胞群落——即所谓的“生物膜”^[9, 10]。新形成的生物膜很容易去除,成熟生物膜难以去除^[8]。生物膜通常喜欢聚集在潮湿壁面上的液体中表现为黏稠的薄膜或絮状物,在不同位置上形成各自特定的梯度(如氧浓度梯度、有机物浓度梯度和 pH 值梯度),以满足不同类型微生物对于适宜环境要求之间差异化需求。Flemming 等^[11]曾就细胞外聚合物(EPS)的功能、性质和组成进行过探究,并得出一个极具意义的结论:根据周围环境变化情况,调整细胞裂解程度与 EPS 基质的局部分解程度,来促进新孔隙通道产生成长并改善获取营养方面表现,从而使得整个“生态系统”更加稳健完善。Lichtenberg 等^[12]发现,在该类环境下单个细胞

可以通过 2 种方式实现增殖:一是作为单体直接增长;二是依托于“聚集体”——即前文提到过的“多细胞群落”,其形成取决于附着表面的可用性以及与外界营养资源之间相互关系。

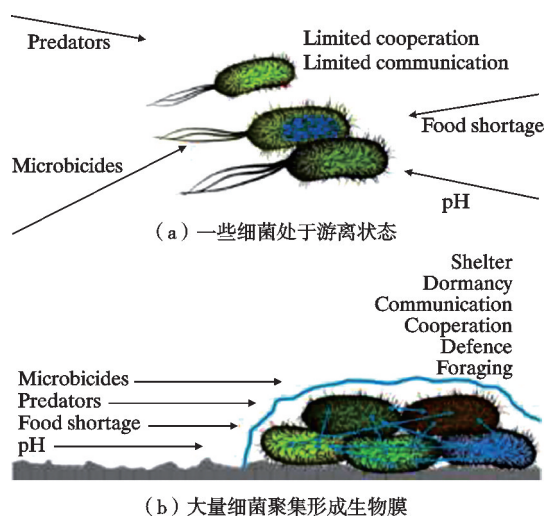


图 1 细菌的生活方式^[8]

Fig. 1 Bacterial lifestyle^[8]

1.2 微生物种类

切削液在使用过程中会滋生许多细菌或真菌。细菌可分为需氧菌和厌氧菌,如大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、肺炎球菌、伤寒沙门氏菌、铜绿假单胞菌、油茶假单胞菌和硫酸盐还原菌。真菌分为酵母菌和霉菌,包括青霉菌、头孢菌素、曲霉菌和镰刀菌^[13]。

通常来说,受到污染的切削液中,微生物数量有一个大致范围且存在主要菌种。Saha 等^[14]和 Perkins 等^[15]对受到微生物污染的切削液进行检测,发现切削液中微生物菌落总数范围为 $10^4 \sim 10^{10}$ CFU/mL。Di Maiuta 等^[16]分析了受污染切削液中的微生物,通过它们的 16S 核糖体 DNA 宏基因组,发现大量细菌属于假单胞菌属,假单胞菌属是革兰氏阴性需氧菌中的一种,是切削液中最常见的菌属,广泛存在于土壤和水等环境中。本文作者曾对工厂提供的 8 个切削液样品进行检测,这 8 个样品来自同一环境的不同机床,结果显示:这 8 个样品在微生物群落结构中都含有假单胞菌属、不动杆菌属、单胞菌属和棒状杆菌属等微生物;其中,假单胞菌属的相对丰度较高,表明假单胞菌为切削液的优势菌种。从现场取回 8 瓶切削液在属水平的微生物群落结构可知:切削液 2、6、7、8 中含有的假单胞菌属的相对丰度较高,说明切削液主要以假单胞菌属为主;切削液 3 不动杆菌属的相对丰度较高,以不动杆菌属为主;切削液 5 中单胞菌属的相对丰度较高,以单胞菌属为主;切削液 1 和 4 中微生物种类的相对丰度

分布较为均匀。综上,结果显示:这8个样品在微生物群落结构中都含有假单胞菌属、不动杆菌属、单胞菌属和棒状杆菌属等微生物;其中,假单胞菌属的相对丰度较高,表明假单胞菌为切削液的优势菌种。

此外,在这微生物数量范围内,不同程度的污染会导致微生物种类发生变化。当切削液污染程度较轻时,腐败菌主要是假单胞菌。Rabenstein 等^[17]通过DNA、聚合酶链反应和指变性梯度凝胶电泳(DGGE)分析研究了微生物群落组成变化与切削液随时间发生化学变化的过程,并发现琼脂培养基上,细菌群落最富集的是铜绿假单胞菌和恶臭假单胞菌等假单胞性细菌种类。当微生物污染量达到约 $10^7 \sim 10^8$ CFU/mL时,兼性厌氧细菌占据主导地位。而当切削液处于衰减阶段时,其pH值降低并且细菌多样性增加,在切削液中可以分离出各种革兰氏阴性细菌,如不动杆菌、无色杆菌和产碱杆菌等。

与此同时,切削液还会受到其他细菌的污染,如微球菌、葡萄球菌、链球菌和芽孢杆菌等革兰氏阳性菌和非典型分枝杆菌。Gilbert 等^[18]通过对工人感染过敏性肺炎与微生物之间的关系进行研究,证明在切削液中除了主要的假单胞菌外,还存在人苍白杆菌等分枝杆

菌。Kapoor 等^[19]对与过敏性肺炎有关的分枝杆菌进行了探索,发现切削液中存在其他未报道的免疫原性分枝杆菌和龟分枝杆菌。

2 微生物对防锈的影响

切削液的防锈性对工件的保护至关重要。例如,在航天工业中,航天运载型号产品的生产过程涉及到众多零件种类、复杂工序以及长周期的工序间周转。一旦合金零件发生腐蚀只能报废,严重影响开发进度,并造成巨大经济损失。加工合金零件的腐蚀普遍认为是由于切削液劣化导致,但频繁更换切削液并未解决问题,反而引起严重的环境污染。可见切削液防锈性劣化危害严重。

微生物对切削液有效成分的分解是导致切削液防锈性下降的原因之一。例如,细菌会降解乳化剂使其消耗殆尽,在一定程度上破坏切削液稳定性并导致油水分离现象发生,进而影响切削液的润滑性能。李庆宏等^[20]通过对切削液进行油红试验,证明微生物对乳化剂的降解使切削液乳液液滴中油相物质与水的结合力不断下降,最后会使基础油脱离乳化状态,以浮油状态漂浮于液体表面。图2为油红试验图。

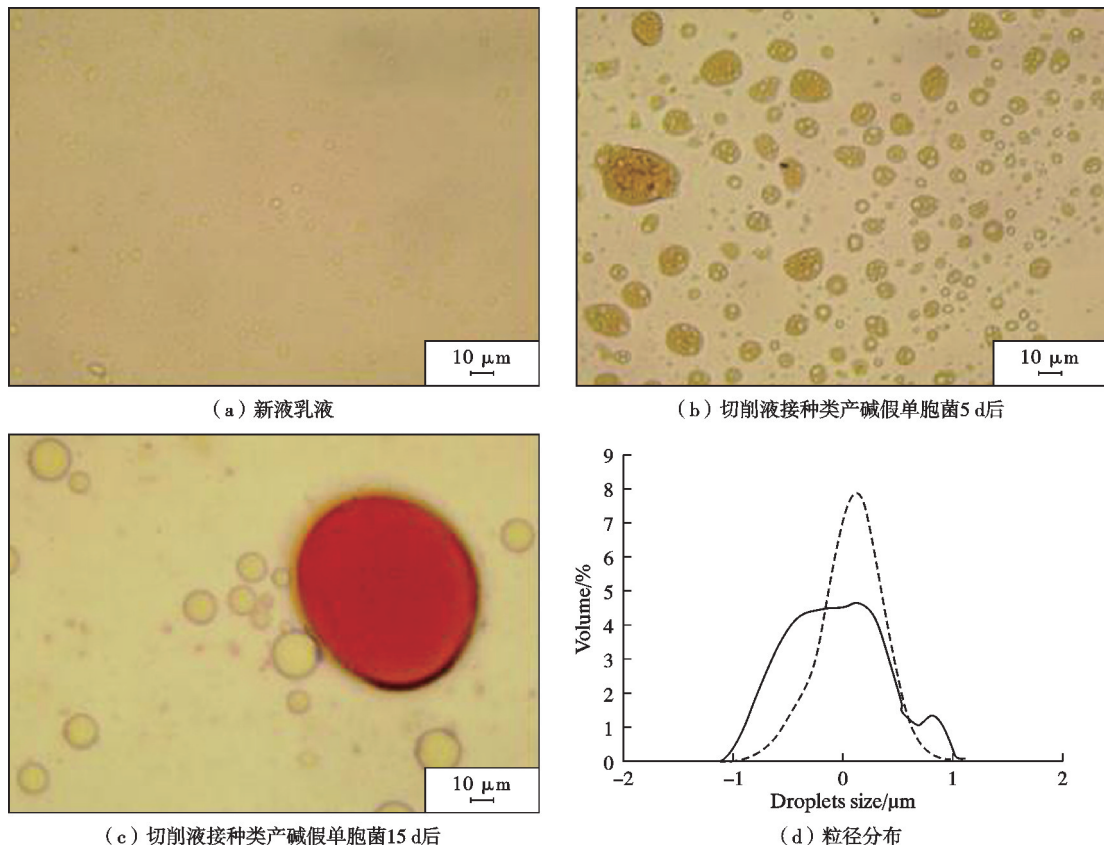


图2 油红试验图^[20]

Fig. 2 Oil red experiment diagram^[20]

然而最重要的是,微生物会降解防锈剂。一般来

说,防锈剂可以弱化微生物对切削液的摄取能力,从而

降低微生物的繁殖速度,延长切削液的使用寿命;还能够与金属表面发生化学反应形成一层保护膜,从而有效预防金属表面的腐蚀。赵朋飞等^[21]在试验过程中,发现腐败菌滋生会分解消耗防锈剂,进而降低金属加工液的防锈性能。贾进营等^[22]在研究防锈剂时曾指出,在微生物作用下,防锈剂可能出现变色甚至严重发霉变质,导致切削液失去原有的防锈功能等问题。

微生物自身及其对 pH 值的影响也是导致加工工件切削结束后发生锈蚀的原因之一。有研究发现,在有菌的切削液中,细菌会降低金属或刀具的耐蚀性。例如,Zhang 等^[23]将钴基碳化钨硬质合金浸泡于有菌的切削液中进行腐蚀行为分析,结果显示硬质合金在有菌的切削液中,腐蚀速率与无菌相比高了 10 倍。申媛媛等^[24]研究了微生物对 2219 铝合金腐蚀行为的影响,结果表明切削液中微生物的存在明显加速了 2219 铝合金的腐蚀,图 3 是铝合金 2219 在含有微生物的切削废液和经灭菌处理的切削废液 2 种溶液中腐蚀速率的变化曲线。

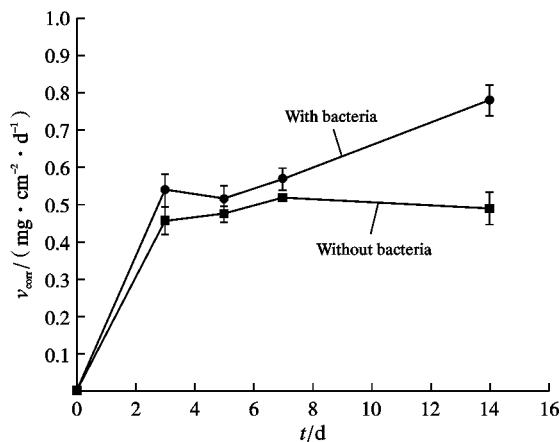


图3 铝合金 2219 在含微生物和不含微生物的切削废液中的腐蚀速率^[24]

Fig. 3 Corrosion rates of aluminum alloy 2219 in microbial and non-microbial cutting waste solutions^[24]

此外,当切削设备关闭时,静止不动的切削液会促进厌氧微生物繁殖,如硫酸盐还原菌(SRB)和柠檬酸杆菌等。厌氧菌会通过新陈代谢产生硫化氢溶解在其中,从而降低切削液的 pH 值,进一步造成加工工件和机床的腐蚀。Dou 等^[25]以硫酸盐还原菌为例研究发现,SRB 导致 Cu 发生了由其分泌出来的硫化物所引起的腐蚀。Muyzer 等^[26]探讨了 SRB 与 5052 铝合金之间相互作用所带来的效应,并得出结论:由于氢的消耗促进了 SRB 代谢活动,最终明显增加了铝合金表面被侵蚀和损坏的程度。

微生物的代谢产物和生物膜的存在也是导致切削液防锈性变差的原因。微生物胞外聚结物(EPS)是最

常见的一种新陈代谢产物,由多糖、蛋白质、腐殖质、堂糠醛和脱氧核糖核酸等组成^[27, 28]。EPS 在环境介质中与金属基体发挥着重要作用,形成了生物膜,具体来看,微生物细胞会嵌入 EPS 中,并在基体表面形成生物膜。当生物膜增长到一定程度时,不仅会导致切削液污染、管道堵塞和设备损坏,还为微生物引起的金属腐蚀提供了条件。电子可以从被覆盖有生物膜的阳极区域流向金属表面上的阴极区域,形成电流并使金属发生腐蚀。申媛媛等^[29]发现在含有多种微生物的切削液中,铝合金工件的腐蚀更为严重,铝合金表面被微生物附着,形成不均匀的腐蚀产物膜和生物膜。除去表面膜层后,发现了明显的点蚀坑,而且点蚀坑的数量多、深度大,最深达到 17.7 μm。李庆宏等^[30]从切削液废液中分离出一种假单胞菌属 *P. xiamenensis* 种的优势菌种,并研究了 45 钢在含菌切削液中的腐蚀行为,证明了生物膜的腐蚀作用。Wu 等^[31]利用荧光显微镜表征了乳化液残留物与生物膜的形貌,如图 4 所示,试验结果发现,SRB 与生物膜在硬质合金表面造成了较为严重的粘结相腐蚀,使硬质合金脱落。

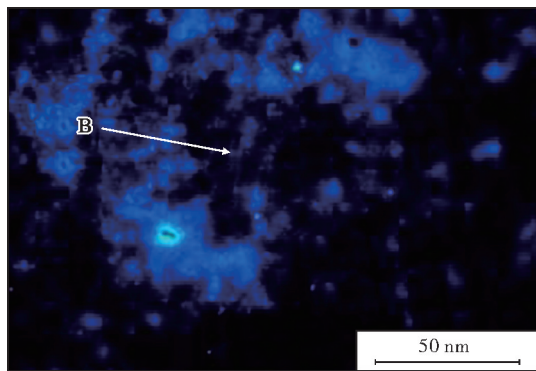


图4 切削液中 SRB 在硬质合金表面生物膜荧光显微镜图^[31]

Fig. 4 Fluorescence micrograph of biofilm formed on carbide surface by SRB in cutting fluid^[31]

3 切削液中微生物的抑制方法

微生物对切削液防锈作用的危害不可忽视,必须采取措施抑制微生物繁殖。目前存在多种杀菌技术,包括利用杀菌剂、添加纳米粒子、应用紫外臭氧以及采用微纳米气泡等。这些技术的有效运用可以减少微生物数量,进一步避免切削液防锈性能失效,并预防加工工件的锈蚀。

3.1 杀菌剂

杀菌剂是消除切削液中微生物繁殖的最直接办法,但随着时间推移,杀菌剂效果会变差。表 1 是不同种类有机分子杀灭微生物的机理,由于微生物的多样

性,每种杀菌剂都有自己的杀菌机理,如阻塞细菌呼吸、影响细菌代谢过程、抑制蛋白质合成、破坏细胞膜、阻碍核酸(NA)形成等。

表 1 不同种类有机分子杀灭微生物的机理^[32]
Table 1 Mechanism of different kinds of organic molecules to kill microorganisms^[32]

杀菌剂的种类	作用机制
酸	与细胞膜的相互作用
活性卤素化合物	与-SH 基团结合,抑制和灭活蛋白质
醇类	蛋白质变性,细胞膜溶解
醛类和释放甲醛的化合物	与 NH ₂ 基团结合,蛋白质和核酸的抑制和失活
双胍类	与细胞膜的相互作用,蛋白质和核酸的抑制和失活
阳离子表面活性剂	膜电位的改变,细胞膜的不稳定
异噻唑啉酮类	酶的抑制
氧化性或放氯化合物	细胞成分的氧化,与细胞膜的相互作用,蛋白质和核酸的失活
酚类化合物	蛋白质变性,细胞膜改变

工业上最常用的杀菌剂是异噻唑啉酮、甲醛释放剂和硼酸等。异噻唑啉酮类杀菌剂在切削液中具有很强的稳定性,能迅速杀死微生物,主要作用于细菌膜和蛋白质,对硫酸盐还原菌杀菌作用强,对假单胞菌和分枝杆菌灭活作用差^[32,33]。但其是皮肤致敏剂,可引起接触性皮炎。甲醛释放剂的目标是细菌的氨基酸或蛋白质,甲醛释放剂会释放出高挥发性甲醛,变性改变蛋白质的结构,并通过烷基化反应与细菌核酸相互作用,抑制细菌和真菌种群的过度繁殖,包括假单胞菌属、硫酸盐还原菌属、镰刀菌属、洋葱属和念珠菌属^[34]。但甲醛是一种强致敏剂,在美国,这种过敏原的致敏频率约为 8%~9%。欧洲斑块检测结果显示,致敏频率在 2%~3%之间^[32]。硼酸是一种无机酸,其结构单元为平面三角形。元素周期表中硼的原子序数为 5,价电子结构为 2S22P1,它的价电子数小于价轨道数,并且有电子损失^[35]。因此,硼很容易与有机化合物中的羟基反应,脱水后形成硼酸盐,而硼酸盐中的硼是一种缺电子的元素,可以与外部电子结合,通过与带负电荷的细胞表面结合来改变细胞膜或细胞壁的通透性,导致细胞破裂和死亡^[36]。但硼是一种动态微量元素,影响许多与生命有关的物质的代谢或利用,有研究人员发现,当硼酸的平均摄入量为 4.1 mg/L 时,眼睛受到刺激,口鼻或喉咙干燥,喉咙疼痛和咳嗽^[37]。

综上所述,杀菌剂的使用会对环境造成污染,对水体和土壤产生负面影响,同时对人体健康也会造成危害;而且长期使用同一种杀菌剂,会导致细菌对该成分

产生耐药性,使其逐渐失去杀菌效果。因此,在后续应用中,可以通过定期更换不同的杀菌剂来延长切削液使用寿命。

3.2 纳米技术

基于杀菌剂存在问题,考虑将纳米粒子作为添加剂加入切削液中。这不仅可以提高润滑性、降低摩擦,还能利用纳米粒子灭菌,减少微生物滋生并提高切削液防锈性。纳米颗粒体积小且易穿过细胞膜,在细胞内会积累来影响其结构和功能。如纳米银,银具有很强的杀菌和抗菌性。Lara 等^[38]发现银纳米颗粒可以通过破坏白色念珠菌的细胞壁来抑制生物膜的形成,还可以破坏细胞膜电位,在细胞膜上产生小孔,从而触发细胞中离子和其他物质的泄漏以杀死细菌。Ogar 等^[39]研究了银纳米颗粒对真菌的抑制作用,表 2 是在 0,60,100,200 mg/L AgNPs 存在的情况下,球形链球菌和图纹链球菌培养的石膏干墙面积被菌丝覆盖的百分数,在试验结束时(真菌生长 90 d 后),该值以均值±标准差的形式呈现。Verma 等^[40]研究了纳米银对白色念珠菌、荧光假单胞菌和大肠杆菌的抗菌活性,得出其对白色念珠菌的平均最低抑菌浓度(MIC)为 5.83 μg/mL,最低杀菌浓度(MBC)为 9.7 μg/mL。除此之外,银及其氧化物与不同材料的复合也可发挥灭菌作用。例如,在功能化的氧化镍和功能化的氧化银方面,Suresh 等^[41, 42]研究了表面经过 5-氨基-2-巯基苯并咪唑(AMB)功能修饰的 n-NiO 和 f-NiO 纳米颗粒以及 AMB 修饰的 Ag₃O₄纳米颗粒对抗铜绿假单胞菌、金黄色葡萄球菌和黑念珠菌的抗菌活性,结果显示,功能化氧化镍纳米颗粒具有更强的抗细菌和抗真菌活性,而非功能化 Ag₃O₄纳米颗粒则具有更强的抗细菌和抗真菌活性。

表 2 在 0,60,100,200 mg/L AgNPs 存在的情况下,球形链球菌和图纹链球菌培养的石膏干墙面积被菌丝覆盖的百分比^[39]
Table 2 Percentage of dry gypsum wall area covered with mycelium by *S. spherical* and *S. pictorum* cultures under control(no AgNPs) and in the presence of AgNPs at concentrations of 60, 100, 200 mg/L^[39]

石膏墙	$\rho(\text{AgNPs})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			
	0	60	100	200
球形链球菌	68%±8%	54%±3%	37%±11%	5%±2%
图纹链球菌	97%±2%	79%±13%	52%±12%	30%±9%

注:真菌试验组与对照组在 $p \leq 0.05$ 时差异有统计学意义。

此外,研究人员还就锌、铜和氧化铜等纳米材料的灭菌性进行探索。例如,对于锌,Arshad 等^[43]通过在 3 种不同溶剂中合成掺锌的二氧化硅纳米颗粒,研究了其抗菌和抗真菌性能。对于铜及氧化铜而言,主要机

制是铜离子吸附在细菌细胞表面,从而破坏细胞膜并固化蛋白质结构或改变酶功能^[44]。这种抗菌机制主要归因于细菌细胞对铜离子的强烈吸附作用,并且该吸附效果与铜离子浓度密切相关^[45]。Ramesh 等^[46]研究了纳米 Cu_2O 粒子对革兰氏阴性菌的抗菌特性。图 5 是在不同浓度纳米粒子的琼脂平板上的抗菌试验结果(前提为在菌落数量为 10^5 CFU 的情况下, Cu_2O 纳米颗粒浓度对 LB 平板上细菌菌落数的影响)。在 $10\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 浓度下抑制了 65% 的细菌生长;当浓度超过 $30\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 时,细菌菌落的大小显著减少,并且菌落大多在平板边缘;而 $50\sim 60\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 浓度引起了 100% 的生长抑制。但由于重金属毒性问题存在,长期暴露可能导致过量摄入进入体内,进而引起重金属中毒,因此,对于铜的使用与认知仍需进一步提高。

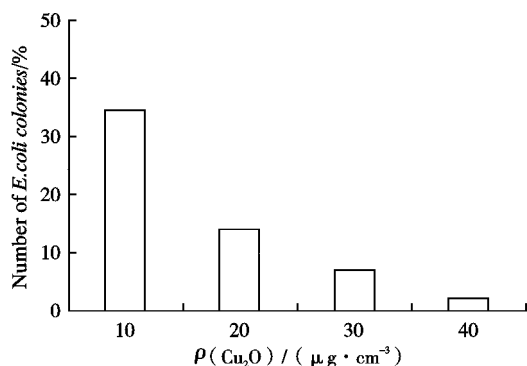


图 5 细菌菌落数量随纳米 Cu_2O 浓度的变化^[46]

Fig. 5 Changes in bacterial colony numbers with the concentration of nano Cu_2O ^[46]

综上所述,纳米杀菌技术虽效果明显,但纳米材料的制备通常涉及复杂的化学和物理过程,资源消耗大,这就造成其生产成本过高。在应用方面,纳米材料在切削液中的均匀分散性和长期稳定性是技术性难题。纳米材料由于其表面积大,容易团聚形成较大颗粒,影响其杀菌效果。因此,纳米材料虽然具有广阔的应用前景,但仍需要通过持续的技术创新与科学研究来克服其现有弊端。

3.3 紫外技术

与此同时,紫外灭菌技术也为人所熟知。紫外光(UV)具有不产生副作用物质的主要特点,并且无需额外储存或处置。波长为 $200\sim 280\text{ nm}$ 的紫外光是最佳的灭菌范围,辐射会影响 DNA 中相邻嘧啶碱基之间的连接,在细胞分裂过程中抑制正确复制并影响微生物的繁殖,从而导致细胞死亡。Bianchi 等^[47]提出了利用紫外线来有效减少微生物污染切削液的方法,结果表明,紫外线辐射对切削液中微生物非常有效,且在试验期间没有观察到切削液性能的损害。然而,由于大部

分切削液呈乳化状态,当流体量减少时,不具备良好的透光度,使得紫外线穿透深度随之降低,从而使杀菌效果不理想。另外,微生物具有自我修复能力,可以修复由辐射引起的损伤,进一步降低紫外线杀菌能力。Madanchi 等^[48]发现幸存微生物对紫外线辐射具有更强的抵抗力。因此,使用紫外线灭菌,除保证高功率输出外,还要确保流动状态以增强灭菌效果。

综上所述,使用紫外杀菌技术受到切削液的透光度影响较大,若穿透深度不够,由于紫外线只能直线传播,切削液中的悬浮颗粒物表面会产生阴影效应,使得某些区域无法接收到紫外光,从而降低杀菌效果。因此,可以通过提高光照强度、合理设计紫外灯布局等措施,确保整个切削液系统都能受到紫外光的辐射。

3.4 臭氧技术

臭氧 O_3 是强氧化剂,其主要灭菌方式为:将细菌所需的酶进行分解和对细菌的组成结构进行破坏,从而有效地灭菌;此外,臭氧稳定性差,分解为氧气或单个氧原子后,不存在任何有毒残留物。Gerulova 等^[49]证实了臭氧对切削液中微生物的杀菌能力,经过 20 min 处理后,初始微生物浓度为 $10^7\text{ CFU}/\text{mL}$ 的样品完全被清除掉。Ma 等^[50]使用空气介质阻挡放电(DBD)等离子体系统进行臭氧处理,*K.pneumoniae* 在处理 2 d 略有增殖,*P.aeruginosa* 在处理 3 d 略有增殖。因此,为保持臭氧处理的效果,Ma 提出每 3 d 使用 1 次空气 DBD。

综上所述,臭氧作为强氧化剂,除了攻击微生物外,还会对管道产生腐蚀作用,甚至与切削液中的有机和无机成分发生反应,产生副产物,而这些副产物可能影响切削液的稳定性和性能。因此,可以引入智能监测系统,实时监测切削液的杀菌效果以及臭氧设备的工作状态,及时调整操作策略,确保切削液的安全和稳定。

3.5 紫外臭氧复合技术

当切削液中存在稳定性较高的有机物时,单独紫外线或者臭氧不能将其降解,从而导致细菌进一步泛滥。紫外臭氧复合技术结合了紫外和臭氧 2 种灭菌方式,其中,紫外能够破坏细菌的 DNA 结构,从而杀灭细菌;而臭氧具有强氧化能力,灭菌效果更加全面。将紫外与臭氧结合,可以提高灭菌能力并缩短灭菌时间,还能有效防止细菌的交叉感染。吴东海等^[51]发现 UV/O_3 复合灭菌效果比单独紫外线或臭氧好,且使用更短时间即可达到相同灭菌效果。但该杀菌技术会受液体浑浊度、臭氧的副产物与氧化性等因素限制,从而无法大规模应用。因此,还需进一步的技术创新,更好地结合

并发挥两者的灭菌能力。

3.6 微纳米气泡技术

随着科技不断发展,微纳米气泡杀菌技术应运而生。在加工过程中,为增加切削液槽内的空气含量并减少细菌滋生,曝气装置被安装,利用产生的气泡进行灭活作用。但不同组成、大小和密度的气泡具有不同功能和效果,如杀菌和清洁作用。直径小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的超细气泡(UFB)通常被用于杀菌处理,因为它们体积小且可以在液体中停留更长时间。Yamada 等^[52]使用空气和二氧化碳制备了 UFB,并对铜绿假单胞菌和金黄色葡萄球菌进行试验,结果表明 CO_2 -UFB 对铜绿假单胞杀灭率达 100%,而对金黄色葡萄球为 0。铜绿假单胞死亡原因是由于细胞壁受损害,铜绿假单胞壁厚度约为 $6\sim 10\text{ nm}$,而金黄色葡萄球壁厚度约 $20\sim 40\text{ nm}$ 。由此可知,UFB 能够有效地消除微生物,但对单细胞厚度有一定要求。

微纳米气泡杀菌技术受到细胞厚度的影响较大,在实际使用中,还存在气泡生成不稳定、气泡分布不均匀和气泡寿命短暂等问题。因此,可以通过优化气泡产生装置、调整气泡参数和添加稳定剂延长气泡寿命等手段,甚至与上述杀菌技术相结合,从而有效提高切削液的清洁度和杀菌效果。

此外,还可以采取一些辅助措施来协同抑制微生物繁殖。例如,可以使用去离子水或软化水稀释切削液;尽量避免机床长时间停机,抑制厌氧菌繁殖;确保机床及其周围环境清洁,避免携带细菌;定期检查切削液浓度;采用有效的排屑方式,避免切屑堆积在液箱内。

4 结语与展望

由于微生物无处不在且十分适应切削液环境,这意味着如果不能充分认识它们,就无法阻止切削液劣化变质。尽管切削液中微生物种类会随时间推移而改变,并有新的优势菌种占据主导地位,但微生物对切削液和工件的攻击方式保持不变。微生物会降解切削液中的缓蚀剂和防锈剂,破坏切削液的防锈性能。细菌降解防锈剂使其消耗殆尽,导致工件腐蚀现象发生,进而影响切削液的防锈性能。其次,微生物代谢产物会降低切削液的 pH 值,增加金属腐蚀风险。最后,微生物形成的生物膜会直接侵蚀金属表面,导致腐蚀加剧。面对以上问题,处理切削液中的微生物时已经不再是盲目向其添加杀菌剂(特别是含有破坏环境元素如硫、硼和氯等)。虽然直接添加杀菌剂经济成本最低,但随着技术进步和环保趋势加强,可以在一些环保且可持

续发展的灭菌方法上投入更多关注。作为热门材料的纳米材料,在切削液灭菌方面具有发展潜力。与此同时,臭氧、紫外以及微纳米气泡等方法也同样具备良好的杀菌效果,但都各有不足之处。因此未来的研究重点应放在以下几个方面:首先,开发对环境友好的新型杀菌剂,减少对环境的污染。其次,进行技术创新,解决当前新型灭菌方法的问题,更深入研究微生物在切削液中的代谢机制,找出更有效的抑制方法。最后,开发智能监测系统,实时监控切削液中的微生物浓度和种类变化,及时采取应对措施。

[参 考 文 献]

- [1] WICKRAMASINGHE K C, SASAHARA H, RAHIM E A, et al. Green metalworking fluids for sustainable machining applications: A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 257: 120552.
- [2] GAO T, LI C, ZHANG Y, et al. Dispersing mechanism and tribological performance of vegetable oil-based CNT nanofluids with different surfactants [J]. *Tribology International*, 2019, 131: 51-63.
- [3] YANG M, LI C, ZHANG Y, et al. Effect of friction coefficient on chip thickness models in ductile-regime grinding of zirconia ceramics [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2019, 102(5-8): 2 617-2 632.
- [4] XIU S, SUN C, DUAN J, et al. Study on the surface topography in consideration of the dynamic grinding hardening process [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2018, 100(1-4): 209-223.
- [5] YANG M, LI C, ZHANG Y, et al. Research on microscale skull grinding temperature field under different cooling conditions [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 126: 525-537.
- [6] VEILLETTE M, THORNE P S, GORDON T, et al. Six month tracking of microbial growth in a metalworking fluid after system cleaning and recharging [J]. *Annals of Occupational Hygiene*, 2004, 48(6): 541-546.
- [7] HUESMANN - CORDES A G, MEYER D, BRINKSMEIER E, et al. Influence of Additives in Metalworking Fluids on the Wear Resistance of Steels [J]. *Procedia CIRP*, 2014, 13: 108-113.
- [8] PASSMAN F J, Küenzi P. Microbiology in Water - Miscible Metalworking Fluids [J]. *Tribology Transactions*, 2020, 63(6): 1 147-1 171.
- [9] CLAESSEN D, ROZEN D E, KUIPERS O P, et al. Bacterial solutions to multicellularity: a tale of biofilms, filaments and fruiting bodies [J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2014, 12(2): 115-124.

- [10] FLEMMING H C, WINGENDER J, SZEWZYK U, et al. Biofilms: an emergent form of bacterial life[J]. Nature Reviews Microbiology, 2016, 14(9):563-575.
- [11] FLEMMING H C, WINGENDER J. The biofilm matrix[J]. Nature Reviews Microbiology, 2010, 8(9):623-633.
- [12] LICHTENBERG M, KVICH L, LARSEN S L B, et al. Inoculum concentration influences *Pseudomonas aeruginosa* phenotype and biofilm architecture[J]. Microbiology Spectrum, 2022, 10(6):e0313122.
- [13] TANG L, ZHANG Y, LI C, et al. Biological Stability of Water-Based Cutting Fluids: Progress and Application[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2022, 35:1-24.
- [14] SAHA R, DONOFRIO R S. The microbiology of metalworking fluids [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2012, 94(5):1 119-1 130.
- [15] PERKINS S D, ANGENENT L T. Potential pathogenic bacteria in metalworking fluids and aerosols from a machining facility[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2010, 74(3):643-654.
- [16] DI MAIUTA N, Rüfenacht A, Kuenzi P. Assessment of bacteria and archaea in metalworking fluids using massive parallel 16S rRNA gene tag sequencing[J]. Letters in Applied Microbiology, 2017, 65(4):266-273.
- [17] RABENSTEIN A, KOCH T, REMESCH M, et al. Microbial degradation of water miscible metal working fluids[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2009, 63(8):1 023-1 029.
- [18] GILBERT Y, VEILLETTE M, DUCHAINE C. Metalworking fluids biodiversity characterization [J]. Journal of Applied Microbiology, 2010, 108(2):437-449.
- [19] KAPOOR R, YADAV J S. Expanding the mycobacterial diversity of metalworking fluids (MWFs): evidence showing MWF colonization by *Mycobacterium abscessus* [J]. FEMS Microbiology Ecology, 2012, 79(2):392-399.
- [20] 李庆宏, 陈景浩, 申媛媛, 等. 切削液中类产碱假单胞菌对铝合金腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(5):269-280.
- LI Q H, CHEN J H, SHEN Y Y, et al. The Effect of *Pseudomonas Stutzeri* in Cutting Fluid on the Corrosion Behavior of Aluminum Alloy [J]. Surface Technology, 2021, 50(5):269-280.
- [21] 赵朋飞, 程慧杰, 李小磊, 等. 金属切削液废液生物降解及回用技术研究: 中国环境科学学会 2022 年科学技术年会[C]. 南昌: [出版者不详], 2022: 7.
- ZHAO P F, CHENG H J, LI X L, et al. Research on Biodegradation and Reuse Technology of Metal Cutting Fluid Waste Water: Environmental Engineering Technology Innovation and Application Sub-Forum of the 2022 Annual Scientific and Technological Conference of the China Environmental Science Society [C]. Nanchang: [s.n.], 2022: 7.
- [22] 贾进营, 郭国伟, 范海玲. 浅析环保型水溶性防锈剂的研究与性能测试[J]. 海峡科技与产业, 2020, 33(11):94-96.
- JIA J Y, GUO G W, FAN H L. A Brief Analysis of the Research and Performance Testing of Environmentally Friendly Water-Soluble Rust Inhibitors [J]. Haixia Science and Technology, 2020, 33(11):94-96.
- [23] ZHANG Q, HE Y, WANG W, et al. Corrosion behavior of WC-Co hardmetals in the oil-in-water emulsions containing sulfate reducing *Citrobacter* sp [J]. Corrosion Science, 2015, 94:48-60.
- [24] 申媛媛, 董耀华, 杨 懿, 等. 切削液中的微生物对 2219 铝合金腐蚀行为影响 [J]. 润滑与密封, 2022, 47(4):11-21.
- SHEN Y Y, DONG Y H, YANG Y, et al. Effect of Microorganisms in Cutting Fluid on Corrosion Behavior of 2219 Aluminum Alloy [J]. Lubrication and Sealing, 2022, 47(4):11-21.
- [25] DOU W, JIA R, JIN P, et al. Investigation of the mechanism and characteristics of copper corrosion by sulfate reducing bacteria [J]. Corrosion Science, 2018, 144:237-248.
- [26] MUYZER G, STAMS A J M. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria [J]. Nature Reviews Microbiology, 2008, 6(6):441-454.
- [27] WANG W, ZHANG X, WANG J. Heterogeneous electrochemical characteristics of biofilm/metal interface and local electrochemical techniques used for this purpose [J]. Materials and Corrosion, 2009, 60(12):957-962.
- [28] TIAN Y. Behaviour of bacterial extracellular polymeric substances from activated sludge: a review [J]. International Journal of Environment and pollution, 2008, 32(1):78-89.
- [29] 申媛媛, 董耀华, 李庆宏, 等. 铝合金在切削乳化液中的微生物腐蚀行为研究 [J]. 表面技术, 2021, 50(4):275-284.
- SHEN Y Y, DONG Y H, LI Q H, et al. Study on microbial corrosion behavior of Aluminum alloy in Cutting emulsion [J]. Surface Technology, 2021, 50(4):275-284.
- [30] 李庆宏, 杨 懿, 吴泽奇, 等. 切削液的微生物劣化对碳钢耐腐蚀行为的影响 [J]. 润滑与密封, 2020, 45(10):14-21.
- LI Q H, YANG Y, WU Z Q, et al. Effect of microbial degradation of Cutting Fluid on Corrosion resistance of carbon steel [J]. Lubrication and Sealing, 2020, 45(10):14-21.
- [31] WU J, ZHANG W, CHAI K, et al. Corrosion Behavior of

- AIISI 1045 Steel in Seawater in the Presence of *Flavobacterium* sp[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2020, 11:303.
- [32] DI MARTINO P. Ways to improve biocides for metalworking fluid[J]. *AIMS Microbiology*, 2021, 7(1):13-27.
- [33] GNANADHAS D P, MARATHE S A, CHAKRAVORTTY D. Biocides - resistance, cross - resistance mechanisms and assessment [J]. *Expert Opinion on Investigational Drugs*, 2013, 22(2):191-206.
- [34] DE GROOT A C, FLYVHOLM M A, LENSEN G, et al. Formaldehyde - releasers: relationship to formaldehyde contact allergy. Contact allergy to formaldehyde and inventory of formaldehyde - releasers [J]. *Contact Dermatitis*, 2009, 61(2): 63-85.
- [35] 毕胜南, 仲剑初, 齐野, 等. 硼酸等含硼化学品最新研究进展与产业化趋势[J]. *无机盐工业*, 2020, 52(1): 5-8.
- BI S N, ZHONG J C, QI Y, et al. Latest Research Progress and Industrialization Trends of Boron Chemicals Including Boric Acid [J]. *Inorganic Salt Industry*, 2020, 52(1): 5-8.
- [36] 李玮, 马涛, 王森, 等. 硼酸酯在水基切削液中的应用[J]. *工具技术*, 2010, 44(5):93-95.
- LI W, MA T, WANG S, et al. Application of borate in water - based cutting fluid [J]. *Tool Technology*, 2010, 44(5):93-95.
- [37] ALICI O, ZAN R, HUBBEZOGLU I, et al. Antibacterial Effect of Different Concentration of Boric Acid against *Enterococcus Faecalis* Biofilms in Root Canal [J]. *Marmara Dental Journal*, 2013, 1(2):76-80.
- [38] LARA H H, ROMERO - URBINA D G, PIERCE C, et al. Effect of silver nanoparticles on *Candida albicans* biofilms: an ultrastructural study [J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2015, 13:1-12.
- [39] OGAR A, TYLKO G, TURNAU K. Antifungal properties of silver nanoparticles against indoor mould growth [J]. *Science of The Total Environment*, 2015, 521-522:305-314.
- [40] VERMA V C, KHARWAR R N, GANGE A C, et al. Biosynthesis of antimicrobial silver nanoparticles by the endophytic fungus *Aspergillus clavatus* [J]. *Nanomedicine*, 2010, 5(1): 33-40.
- [41] SURESH S, KARTHIKEYAN S, SARAVANAN P, et al. Comparison of antibacterial and antifungal activities of 5-amino-2-mercaptobenzimidazole and functionalized NiO nanoparticles [J]. *Karbala International Journal of Modern Science*, 2016, 2(3):188-195.
- [42] SURESH S, KARTHIKEYAN S, SARAVANAN P, et al. Comparison of antibacterial and antifungal activity of 5-amino-2-mercapto benzimidazole and functionalized Ag₃O₄ nanoparticles [J]. *Karbala International Journal of Modern Science*, 2016, 2(2):129-137.
- [43] ARSHAD M, QAYYUM A, SHAR G A, et al. Zn - doped SiO₂ nanoparticles preparation and characterization under the effect of various solvents: Antibacterial, antifungal and photocatalytic performance evaluation [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2018, 185:176-183.
- [44] ESTEBAN - CUBILLO A, Pecharromán C, AGUILAR E, et al. Antibacterial activity of copper monodispersed nanoparticles into sepiolite [J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41(16):5 208-5 212.
- [45] HOSHINO N, KIMURA T, HAYAKAWA F, et al. Bactericidal activity of catechin - copper (II) complexes against *Staphylococcus aureus* compared with *Escherichia Coli* [J]. *Letters in Applied Microbiology*, 2000, 31(3):213-217.
- [46] RAMESH C, HARIPRASAD M, RAGUNATHAN V. Antibacterial Behaviour of Cu₂O Nanoparticles against *Escherichia Coli*: Reactivity of Fehling's Solution on *Manihot Esculenta* Leaf Extract [J]. *Current Nanoscience*, 2011, 7(5): 770-775.
- [47] BIANCHI E, AGUIAR P, DE ARRUDA O, et al. Growth Control of Microbial in Miscible Cutting Fluids Using Ultraviolet Radiation [J]. *Lubricants*, 2014, 2(3):124-136.
- [48] MADANCHI N, THIEDE S, HERRMANN C. Functional and Environmental Evaluation of Alternative Disinfection Methods for Cutting Fluids [J]. *Procedia CIRP*, 2017, 61: 558-563.
- [49] GERULOVA K, Buranská E, TATARKA O, et al. Preliminary Study of Ozone Utilization in Elimination of Bacterial Contamination in Metalworking Fluids [J]. *Key Engineering Materials*, 2013, 581:143-147.
- [50] MA S, KIM K, HUH J, et al. Regeneration and purification of water-soluble cutting fluid through ozone treatment using an air dielectric barrier discharge [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 199:289-297.
- [51] 吴东海, 尤宏, 孙丽欣, 等. 紫外/臭氧复合杀灭水中细菌性能研究 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2010(11): 1 793-1 797.
- WU D H, YOU H, SUN L X, et al. Study on bactericidal performance of ultraviolet/ozone compound in water [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2010(11): 1 793-1 797.
- [52] YAMADA H, KONISHI K, SHIMADA K, et al. Effect of Ultrafine Bubbles on *Pseudomonas Aeruginosa* and *Staphylococcus Aureus* During Sterilization of Machining Fluid [J]. *International Journal of Automation Technology*, 2021, 15(1): 99-108.