

## 表面失效及防护

## 微生物抑制腐蚀机理及生物矿化机理研究进展

郭章伟, 郭娜, 刘涛, 尹衍升

(上海海事大学, 上海 201306)

**摘 要:** 微生物既可以加速材料腐蚀, 也可以在一定程度上减缓材料腐蚀, 这与微生物膜有着密不可分的关系, 微生物的抑制腐蚀作用正是微生物膜与腐蚀产物交互作用的结果。一般来说, 这种抑制作用不仅仅是通过一类微生物或一种机制实现的。首先分类归纳了微生物膜抑制腐蚀的三种主要机理——微生物的呼吸作用消耗氧气, 通过细菌分泌物抑制腐蚀, 在材料表面形成保护层, 并结合实例进行了分析论述。重点论述了生物矿化抑制腐蚀的机理, 包括生物矿化的基础、生物矿化的过程、微生物在生物矿化中所起的作用, 特别是 EPS 对于生物矿化的作用, 着重分析了影响矿化产物膜结构与形态的关键影响因素, 包括微生物种类、生物膜结构、海水环境等。另外, 总结了近年来国内外利用生物矿化提高材料耐腐蚀性能的一些研究, 对未来发展趋势做出了展望, 并提出了三个亟待解决的问题。

**关键词:** 微生物膜; 腐蚀; 生物矿化; 抑菌机理; 海洋环境; 金属材料

**中图分类号:** TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)02-0144-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.02.023

## Microbial Corrosion Inhibition Mechanism and Biomineralization Mechanism

GUO Zhang-wei, GUO Na, LIU Tao, YIN Yan-sheng

(Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

**ABSTRACT:** Microorganisms are able to drastically accelerate or inhibit corrosion process, which is closely related to biofilm formation. Any inhibitory action developed by microorganisms is the outcome of interaction between biofilm/corrosion products. Microbial corrosion inhibition is rarely linked to a single mechanism or a single species of microorganisms. Firstly, three major mechanisms of microbial corrosion inhibition, namely, consuming oxygen through bacterial respiration, inhibiting corrosion by bacterial secretion, forming protective films on the surface of material, were classified, analyzed and elaborated by referring to examples. Among the three mechanisms, mechanisms of biomineralization corrosion inhibition were discussed emphatically, including biomineralization basis, biomineralization process and role of microorganisms in biomineralization, especially effects of EPS on biomineralization. Key factors influencing film structure and morphology of mineralization products, including bacterial species, biofilm structure and seawater environment, were analyzed emphatically. In addition, some studies at home and abroad aiming to improve corrosion resistance of materials based upon biomineralization were summarized, future

收稿日期: 2017-09-12; 修订日期: 2017-10-26

Received: 2017-09-12; Revised: 2017-10-26

基金项目: “973” 科技部重大专项 (2014CB643306)

Fund: Supported by the “973” Science and Technology Support Program (2014CB643306)

作者简介: 郭章伟 (1989—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为合金化对微生物的影响及应用。

Biography: GUO Zhang-wei (1989—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: effects and application of alloy elements on microorganism.

通讯作者: 郭娜 (1983—), 女, 博士研究生, 主要研究方向为合金化对微生物的影响。

Corresponding author: GUO Na (1983—), Female, Doctor, Research focus: effects of alloy elements on microorganism.

development trend was prospected, and three urgent problems were presented.

**KEY WORDS:** biofilm; corrosion; biomineralization; antibacterial mechanism; marine environment; metal material

海洋环境是一个复杂多变的环境，不同海域、不同季节、离海平面不同距离的区域，所对应的腐蚀、磨蚀和污损等环境损伤形式和机理也不尽相同。图 1 给出了按照离海平面距离划分的海洋环境区域、不同区域的主要致损因素和所面临的主要材料损伤问题。从图 1 可以看出，不同区域的环境因素和材料损伤模式差别很大，但除了飞溅区以外，几乎每一个区域的损伤都有微生物的参与，甚至包括深海区域。海洋微生物参与腐蚀过程的方式多种多样，大部分情况下会加剧腐蚀和局部腐蚀破坏（如孔蚀、应力腐蚀等），但在某些条件下，微生物也会抑制腐蚀<sup>[1-3]</sup>。

|     |   |                        |                     |
|-----|---|------------------------|---------------------|
| 大气区 | 高 | 盐雾、阳光、湿度、温度、雨量、露水、风力   | 腐蚀、霉菌、老化            |
| 飞溅区 | 度 | 供氧充分、潮湿、海水冲击           | 腐蚀、磨蚀、气蚀            |
| 潮差区 |   | 干湿交替、供养充分              | 腐蚀、磨蚀、生物污损          |
| 全浸区 | 深 | 含盐量、压力、溶解氧、温度、海洋生物和微生物 | 腐蚀、生物污损             |
| 深海区 |   | 高压、高温、低温、极端微生物         | 极端微生物腐蚀、海底特殊介质腐蚀、磨蚀 |
| 海泥区 |   | 极端微生物、海底沉积物            |                     |

图 1 海洋环境不同区域的主要致损因素和所面临的主要材料损伤问题

Fig.1 Major damage factors and major material damage problems in different regions of marine environment

研究者更多关注微生物参与所导致的腐蚀加速问题，国内外众多学者对此问题进行了深入的研究，也提出了各种理论<sup>[1-7]</sup>。但是近年来，越来越多的研究人员发现，微生物不仅会加速腐蚀，在某些条件下，很多微生物还有抑制腐蚀的功能，其抑制效率甚至远远好于某些防腐蚀涂层。而且微生物种类繁多，培养方法简单，可以大量繁殖，很多微生物对环境对人体无害，因此通过微生物抑制腐蚀无疑是未来腐蚀与防护的一个重要手段。

1 微生物抑制腐蚀机理的研究进展

1.1 通过细菌的呼吸作用消耗去极化剂 O<sub>2</sub>

1987 年，Iverson 等<sup>[8]</sup>发现在淡水和海水中添加某类细菌后，铜的腐蚀被抑制，细菌死后，铜的腐蚀

速度又重新加快。细菌附着在金属材料表面，会通过有氧呼吸降低材料表面的氧浓度。Jayaraman 等<sup>[9]</sup>将 SAE 1018 钢浸泡在含有 *Escherchia coil* DH5α 的培养基内，腐蚀速率降为原来的 1/40。这和 *E. coil* DH5α 在厌氧环境下的腐蚀速率一致。需氧呼吸对于腐蚀抑制的研究已有诸多报道，但是关于厌氧呼吸对于腐蚀抑制的研究较少。Dubiel 等<sup>[10]</sup>研究了厌氧呼吸对于腐蚀的保护，他们应用了一株 *Shewanella oneidensis* 的变种，其可以生成生物膜和还原铁离子。在厌氧环境下，这些细菌将三价铁离子作为电子受体终端，将其还原成二价铁离子，二价铁离子溶于溶液，与氧气反应，充当了清除氧气的角色，形成的沉淀产物还可沉积在材料表面，形成保护层，提高其耐蚀能力。

1.2 通过细菌分泌物抑制腐蚀

有的细菌可以通过分泌抗菌物质杀灭腐蚀细菌来达到抑制腐蚀的目的。Jayaraman 等<sup>[11]</sup>利用进行过基因改造的 *Bacillus subtilis* 生物膜来抑制 SRB 腐蚀，这种生物膜可以产生抗菌肽和细菌素等来抑制 SRB 的生长，效果显著。Zuo 和 Wood<sup>[12]</sup>利用 *B. brevis* 生物膜分泌短杆菌肽来抑制 SRB 和铁氧化细菌 *Leptothrix discophora* SP-6，腐蚀速率降为原来的 1/20。

除了产生杀菌剂，细菌还可以产生腐蚀抑制剂。聚天冬氨酸盐和 γ-聚谷氨酸盐是两种包含羧基的腐蚀抑制剂，它们可以络合金属阳离子形成金属/肽络合物。Ornek 等<sup>[13]</sup>研究了 2024 铝在添加了基因工程菌 *B. subtilis* 和天然 *B. licheniformis* 的 LB 培养基中的点蚀腐蚀行为。相比于无菌培养基中的试样，添加了基因工程菌 *B. subtilis* 和天然 *B. licheniformis* 的试样表面点蚀数量下降 90%，这是因为两株菌分别分泌了聚天冬氨酸肽和聚谷氨酸。

许多微生物可以分泌生物表面活性剂，Dagbert 等<sup>[14]</sup>研究了 304 不锈钢在 *P. fluorescens* 分泌的表面活性剂中的腐蚀情况。生物表面活性剂能迅速吸附在不锈钢表面，形成保护层，延缓不锈钢的腐蚀。因为生物表面活性剂比氧化物吸附速度快，所以推测在以氧为主要腐蚀物质的介质中，生物表面活性剂能够减缓溶解氧的扩散传播。但是，当溶液中添加了的腐蚀介质，例如氯离子，生物表面活性剂就无法抑制腐蚀的快速发生，因为钢材表面缺乏氧化膜的保护作用。

1.3 在材料表面生成保护层

EPS 可以固定腐蚀产物层来提高阻碍腐蚀介质

传递的功能。Chongdar 等<sup>[15]</sup>研究了低碳钢在添加了 *P. cichorii* 和 *P. alcaligenes* 的磷酸盐缓冲液中 (PBS) 的腐蚀行为, 金属表面的红外光谱分析结果显示, 添加了 *P. alcaligenes* 的低碳钢表面被氧化铁和磷酸铁覆盖, 而在添加了 *P. cichorii* 的低合金钢表面出现了 EPS-铁络合物, 腐蚀得到抑制。*Rhodococcus* sp. C125 和 *P. putida* mt2 可以在低合金钢表面形成蓝铁矿来抑制腐蚀, *P. putida* 甚至还可以修复破损的蓝铁矿保护层<sup>[16-17]</sup>。另外, 有些细菌可以在 EPS 的引导下产生矿化过程, 形成矿化层, 可以起到阻碍腐蚀介质传递、保护材料的目的。细菌的这种能力受到环境中 pH、金属离子浓度和组成等因素的影响<sup>[18-19]</sup>。

### 1.4 生成保护层的机制

通过以上分析可以看出, 虽然微生物抑制腐蚀的机理研究还处在摸索阶段, 但归纳起来, 主要可以分为“微生物直接抑制”和“微生物间接抑制”两种机制。“微生物直接抑制”是指通过微生物消耗氧气, 产生杀菌物质或表面活性剂来抑制腐蚀。“微生物间接抑制”是指通过微生物的新陈代谢活动或生物膜, 在材料表面形成一层防护层, 从而抑制腐蚀。从机理来看, 似乎“直接抑制”更简单, 也更容易实现, 但是在目前的研究中, “直接抑制”基本都是在培养基 (或培养液) 中实现的。另外, 很多细菌还需要进行“基因改造”, 这无疑为这种方法的实际应用带来较多困难, 且这种方法所受的制约因素较多, 应用范围受限。而“间接抑制”是通过在材料表面形成一层“类涂层”, 从而起到防腐蚀的效果, 很多在海水中可以直接实现, 且由于微生物的生长和繁殖速度较快, 这种“类涂层”往往还会具备一种天然“自修复”的效果。

## 2 生物膜诱导矿化的过程

现有证据表明, EPS 可以抑制、改变和提升碳酸钙的矿化。EPS 上的官能团充当了最初的成核位置, 其他基团控制晶核长大和类型 (晶体或者无定型有机矿物)。

### 2.1 生物矿化的基础

碳酸盐矿化的形成需要碳酸盐碱度和自由的钙离子, 两者的乘积需要达到饱和指数<sup>[20]</sup>。碳酸根和钙离子的浓度必须超过饱和才能发生矿化, 即当饱和指数超过 0.8 时, 便会析出碳酸盐<sup>[21]</sup>。当没有或者有机分子浓度较低时, 形成的碳酸钙接近于同种碳酸钙晶体<sup>[22]</sup>。一旦开始矿化, 二氧化碳分压就平衡状态的改变上起主导作用。方解石表面在没有二氧化碳的溶液中带负电, 而在含有二氧化碳的溶液中带正电<sup>[23]</sup>。碳酸钙的溶解和生成在其表面同时发生。

饱和环境同样影响矿化物的结构, 浓度较高时, 在很短的时间内便会发生递进式结晶<sup>[24]</sup>。碳酸钙在最初阶段以乳浊液的形式存在, 然后形成纳米和微米球形颗粒, 最后通过溶解再结晶形成不同的方解石菱面体。这个过程中, 碳酸钙大小为纳米尺寸的时间段是一个重要阶段, 此时若有机聚合物较多, 则会形成无定型矿化物。

### 2.2 微生物膜内环境

微生物膜是由 EPS 基体包裹着细菌细胞形成的<sup>[25]</sup>, 在自然界中无处不在<sup>[26]</sup>, 生物膜可以引导细菌进行胞外的生命活动, 包括有机物质的酶解、化学通信、基因活性调控以及营养物质的交换, 效率比水中单个细菌大大提高。膜内细菌可以通过它们的生命活动或代谢产物影响碳酸钙的矿化过程。总而言之, 微生物活动有两个结果: 增加碳酸盐碱度, 有利于矿化过程的形成; 增加可溶性无机碳, 从而产生有机酸, 导致碳酸盐溶解。微生物膜为矿化过程提供了微环境, 作为矿化过程的起点, 研究生物膜中有机分子如何影响矿化过程具有重要意义。

### 2.3 EPS 基质的影响

EPS 基质上的有机分子种类繁多, 有的是结构成分, 有的是吸附固着分子, 两者的区分并不严格。EPS 含水量极高, 但都是结构水<sup>[27-28]</sup>, 该结构使离子或分子可以在生物膜内累积到较高的浓度, 尤其是那些微生物产生和释放的物质<sup>[29]</sup>。离子同样可以在 EPS 内累积, 这些离子包括钙离子、镁离子等<sup>[30-31]</sup>。

许多文献报道了不同生长环境下 EPS 多聚糖单体的组成<sup>[32-33]</sup>, 目前已经知道 EPS 基质包括许多大分子, 包括多聚糖、蛋白质和糖脂类等, 其在生物矿化中的作用还有待研究。目前研究的热点在于相关 DNA 和其他信号分子的作用以及 EPS 基质中重要的结构成分<sup>[34]</sup>。

EPS 包括了带电荷和不带电荷的两类分子。测试 EPS 中不同的糖单体或氨基酸摩尔比率, 对了解生物膜净电荷具有重要意义<sup>[35]</sup>。然而, 当 EPS 进入自然环境时, 可能会发生改变。比如细菌就可以利用酶类修改 EPS 的组成, 周围环境的变化也会改变 EPS 的组成, 因此自然环境中的 EPS 更像是不同分子大小、成分和降解状态的连续体。作为矿化的起点, 找出哪些特殊分子对矿化起作用具有重要意义。EPS 的功能性和特殊官能团有联系, 如与离子络合反应产生矿化沉淀的官能团。

在 EPS 中发现的典型的带电荷和不带电荷碳水化合物包括 D-葡萄糖、D-半乳糖、D-甘露糖、L-海藻糖、L-鼠李糖、D-葡萄糖醛酸、D-半乳糖醛酸、L-古洛糖醛酸、D-甘露糖醛酸、N-乙酰-D-葡萄糖胺以

及 N-乙酰-D-半乳糖胺<sup>[29]</sup>。EPS 上带电糖单体的官能团在引导分子反应、影响 EPS 宏观性质以及进行矿化反应上具有重要影响<sup>[36]</sup>, 官能团包括羧基、羟基、磷酸根、氨基和硫酸根, EPS 和官能团上的反应类型包括色散力、静电作用以及氢键。羧基可以吸引二价阳离子<sup>[37]</sup>, 聚多糖的乙酰化可以通过色散力形成疏水作用, 氢键可以使 EPS 分子间的结合更加紧密<sup>[38]</sup>。这些反应同样会影响生物膜与结晶面之间的结合。据报道, 生物膜中糖类的羟基在结晶面吸附碳酸根, 促进矿化进程<sup>[39]</sup>。生物膜中的羧基、磷酸根和硫酸根等负电官能团会络合钙、镁离子, 降低溶液中的钙离子, 导致矿化效率降低<sup>[40]</sup>。不同类型的生物膜络合钙离子的范围为 50~180 mg Ca/(g EPS)<sup>[20]</sup>。

在有细菌出现的情况下, 糖单体易发生改变, 可以被细菌选择性地降解掉<sup>[41]</sup>。例如某些细菌可以快速利用糖醛酸和其他单体, 糖醛酸作为带负电的单体被移除导致羧基减少, 从而降低其络合钙离子的能力。移除糖单体可以使 EPS 中多聚糖聚合物的可溶性、坚固性以及空间构象发生改变, 导致矿化位点暴露, 发生矿化<sup>[42]</sup>。EPS 分子空间构象的变化会降低官能团的离子络合能力, 暴露出新的可以作为矿化形核位点的官能团。

EPS 是一个拥有三维聚合物网状结构的水性胶, 其微环境与外界环境保持热力学平衡<sup>[43]</sup>。研究发现, 其聚合分子互相连接, 形成一个较稳定、非扩散的网架, 或一个复杂、疏水的膜, 或可以快速扩散和收缩的离子键<sup>[44]</sup>。因此, 胶体部分可以快速改变大小和密度来适应 pH、离子浓度和环境温度的改变, 而像共价键连接的网架等可以保持相对稳定<sup>[45]</sup>。

EPS 基质可视为是由很多小的局部(微区)构成, 微区内相邻的 EPS 分子间可能出现高度有序的氢键, 导致疏水性微区的出现。EPS 的乙酰化可以提升疏水区域的形成<sup>[37]</sup>, 在这些微区共同作用下导致功能位点的出现, 从而加强或抑制矿化作用。

## 2.4 微生物造成的碳酸钙矿化

微生物碳酸钙矿化主要有两个机制<sup>[46]</sup>。首先, 微生物活动直接导致矿化形成, 也就是所谓的“微生物诱导型”矿化, 前提是活的微生物活动。尿素分解、硫酸盐还原和反硝化作用是三个典型的“微生物诱导型”矿化过程<sup>[47-48]</sup>。其次是非直接机制, 也就是“微生物影响型”矿化<sup>[20]</sup>, 这种矿化过程不是直接来自于微生物活动, 而是通过微生物胞外有机物和地化环境反应得到, 微生物周围的地化环境由微生物作用和传质阻力共同影响, 而且两者并不互相独立, 所以原位研究中很难将两者的影响分开。实际上, 两个进程同时在空间和时间上发生<sup>[49]</sup>。因此, EPS 基质和矿化过程关系紧密。

## 2.5 晶态和无定型矿化

晶核一旦形成, 碳酸钙矿化可以以多种方式在金属材料表面沉积: 单晶生长, 非定型矿化, 两者同时发生。由于 EPS 的限制, 矿化以连续体的方式存在, 从高度有序的单晶矿化到有机物为主的非定型矿化。因此, 鉴定矿化物变得比较困难, 除了扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 鉴定两者混合物之外<sup>[20]</sup>, 许多研究都是利用有机水凝胶来模拟矿化过程<sup>[50]</sup>, 利用它推测出特定的基团, 比如阴离子官能团中的羧基、磷酸根、氨基以及硫酸盐是矿化过程中的形核位点。这就要求其首先能够跟钙离子形成配合物, 然后再跟碳酸根络合开始矿化过程, 但目前详细机制尚不清楚。

### 2.5.1 单晶矿物

碳酸钙有五种晶形, 分别是方解石、霏石 (两个最常见的生物矿化晶型)、球霏石、单水方解石和六水方解石<sup>[22]</sup>。晶形高度有序并且只包含矿物质, 霏石是典型的斜方晶系结构, 呈现针状结晶。方解石为三方晶系结构<sup>[51]</sup>。矿物晶体经常含有取代元素, 例如镁离子经常替换碳酸钙中的钙离子, 这在海洋环境中常见, 因为海水中的镁离子丰度较高。而在多聚糖存在的情况下, 取代反应更容易进行<sup>[52]</sup>。有机基质对于高镁方解石的形成具有重要影响。阴离子取代同样影响着矿化物的类型及其稳定性。例如碳酸根经常被磷酸根和硫酸根取代, 最常见的是形成石膏, 这种蒸发岩经常在高盐度情况下出现<sup>[53]</sup>。

### 2.5.2 无定型矿物

在自然环境下, 生物矿化都以无机矿物形式出现较为罕见。一般情况下, 不同类型的有机物, 包括腐殖质、EPS 均会出现在无定型矿物中<sup>[54-56]</sup>。无定型碳酸钙不稳定, 相比于晶态, 更容易被溶解<sup>[57]</sup>。无定型碳酸钙结构为有机分子包裹在矿物基质中, 前者起到形核位点的作用, 且只有当 EPS 被固定成球状时才会起到开始形核的作用<sup>[58-59]</sup>。进一步研究发现, 其中的蛋白质和矿化有着密切的联系, 蛋白质的酸性端基起到了矿化核的作用<sup>[42]</sup>。非定型矿化过程可能由以下步骤构成: 局部碱度升高造成过饱和状态; 无定型碳酸钙胶体形成; 无定型碳酸钙混合酸性 EPS 分子的纳米球形成; 纳米球充当了进一步矿化的种子。EPS 影响了后续矿化物的形状, 这些形状包括光滑的六面体、针状、哑铃状、球粒以及纳米球状, 尺寸在纳米到微米范围内分布<sup>[20]</sup>。

## 3 利用生物矿化层抑制腐蚀的研究进展

生物矿化层具有致密的特性, 可以阻止溶液中的

腐蚀成分到达材料基体表面,从而减轻甚至避免基体腐蚀。Liu 等<sup>[60]</sup>利用铁氧化细菌在 Q235 碳钢表面形成了一层生物矿化层,使得材料表面点蚀密度从 50 个/cm<sup>2</sup> 降低到 10 个/cm<sup>2</sup>,同时降低了腐蚀速率。Afanasyev<sup>[61]</sup>利用可控的方解石生物矿化来提升材料的耐蚀能力,并构建了这个过程的数学模型,为以后的可控生物矿化提供了依据。Chongdar<sup>[15]</sup>利用 *P. cichorii* 在低合金钢表面沉积了 EPS-铁络合物,腐蚀得到抑制。*Rhodococcus* sp. C125 和 *P. putida* mt2 具有在低合金钢表面形成蓝铁矿的能力,使材料腐蚀得到抑制。*P. putida* 甚至还可以修复破损的蓝铁矿保护层<sup>[16-17]</sup>。另外, *P. aeruginosa* 和 *P. putida* ATCC 33015 可以在 EPS 的引导下产生矿化过程,形成荧光素-铁的矿化层,在一定程度上阻碍腐蚀介质传递,保护了材料<sup>[18-19]</sup>。Yue<sup>[62]</sup>利用电沉积的方法模拟生物沉积,在镁合金材料表面沉积了羟基磷酸钙膜,致密的羟基磷酸钙膜可以阻止腐蚀溶液对镁合金的腐蚀,提升了材料的耐蚀能力。Lewis<sup>[63]</sup>在钴铬合金上同样沉积了羟基磷酸钙,保护了基体,提升了其耐蚀能力。

## 4 展望

结合近十年的研究成果,本文分类介绍了微生物膜抑制腐蚀的几种机理,在众多机理中,通过表面成膜抑制腐蚀是较易实现和应用的,而在成膜机理中,通过生物矿化,在材料表面沉积碳酸盐晶体是本文介绍的重点。研究表明,生物膜对碳酸盐矿化具有重要影响,EPS 的分布、成分及结构对矿化过程都有重要影响,但对于其生理生化机制尚不清楚。众所周知,海洋中有大量的钙镁离子存在,研究如何加强微生物利用海水中钙镁离子在材料表面产生保护层具有重要意义。利用生物矿化抑制腐蚀可望成为未来腐蚀防护的重要方法。但亟待解决的问题也有很多:

1) 弄清微生物矿化过程中的关键引发机制。海洋环境中的细菌种类众多,但不是所有细菌都可以引发矿化,通过对可矿化细菌 EPS 成分和结构分析,找出可以引起矿化核位点的 EPS 的共性参数,以及影响矿化过程的主要环境因子。

2) 选取海洋环境中生长速度较快,易形成优势菌种的矿化细菌作为模式菌株,通过高通量测序技术,进行转录组测序,鉴定差异表达基因,并与 NCBI 或 UniProt 数据库进行功能注释,找出参与代谢、矿化反应或金属结合等过程的基因。

3) 利用基因敲除技术,针对矿化基因,进行基因改造,为矿化细菌的工程化应用奠定实验基础。

## 参考文献:

[1] GEWEELY N S. Evaluation of Ozone for Preventing

Fungal Influenced Corrosion of Reinforced Concrete Bridges over the River Nile, Egypt[J]. Biodegradation, 2011, 22: 243-252.

[2] JAVAHERDASHTI R, NIKRAZ H, BOROWITZKA M, et al. On the Impact of Algae on Accelerating the Biodeterioration/Biocorrosion of Reinforced Concrete: A Mechanistic Review[J]. European Journal of Scientific Research, 2009, 36: 394-406.

[3] ENNING D, VENZLAFF H, GARRELF S J, et al. Marine Sulfate-reducing Bacteria Cause Serious Corrosion of Iron under Electroconductive Biogenic Mineral Crust[J]. Environmental Microbiology, 2012, 14: 1772-1787.

[4] RAJASEKAR A, MARUTHAMUTHU S, MUTHUKUMAR N, et al. Bacterial Degradation of Naphtha and Its Influence on Corrosion[J]. Corrosion Science, 2005, 47: 257-271.

[5] HERRERA L K, VIDELA H A. Role of Iron-reducing Bacteria in Corrosion and Protection of Carbon Steel [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2009, 63: 891-895.

[6] LI S, ZHANG Y, LIU J, et al. Corrosion Behavior of Steel A3 Influenced by Thiobacillus Ferrooxidans[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, 24: 1553-1557.

[7] DUAN J, WU S, ZHANG X, et al. Corrosion of Carbon Steel Influenced by Anaerobic Biofilm in Natural Seawater[J]. Electrochimical Acta, 2008, 54: 22-28.

[8] IVERSON W P. Microbial Corrosion of Metals [J]. Advances in Applied Microbiology, 1987, 32: 1-36.

[9] JAYARAMAN A, CHENG E T, EARTHMAN J C, et al. Axenic Aerobic Biofilms Inhibit Corrosion of SAE1018 Steel through Oxygen Depletion [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1997, 48: 11-17.

[10] DUBIEL M, HSU C H, CHIEN C C, et al. Microbial Iron Respiration can Protect Steel from Corrosion[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2002, 68: 1440-1445.

[11] JAYARAMAN A, MANSFELD F B, WOOD T K. Inhibiting Sulfate Reducing Bacteria in Biofilms by Expressing the Antimicrobial Peptides Indolicidin and Bactenecin[J]. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 1999, 22: 167-175.

[12] ZUO R, WOOD T K. Inhibiting Mild Steel Corrosion from Sulfate-reducing and Iron-oxidizing Bacteria Using Gramicidin S Producing Biofilms[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2004, 65: 747-753.

[13] ORNEK D, JAYARAMAN A, SYRETT B C, et al. Pitting Corrosion Inhibition of Aluminum 2024 by Bacillus Biofilms Secreting Polyaspartate or  $\gamma$ -Polyglutamate[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2002, 58: 651-657.

[14] DAGBERT C, MEYLHEUC T, BELLON-FONTAINE M N. Corrosion Behaviour of AISI 304 Stainless Steel in Presence of a Biosurfactant Produced by Pseudomonas Fluorescens[J]. Electrochimical Acta, 2006, 51:

- 5221-5227.
- [15] CHONGDAR S, GUNASEKARAN G, KUMAR P. Corrosion Inhibition of Mild Steel by Aerobic Biofilm[J]. *Electrochimical Acta*, 2005, 50: 4655-4665.
  - [16] VOLKLAND H P, HARMS H, MULLER B, et al. Bacterial Phosphating of Mild (Unalloyed) Steel[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2000, 66: 4389-4395.
  - [17] VOLKLAND H P, HARMS H, KAUFMANN K, et al. Repair of Damaged Vivianite Coating on Mild Steel Using Bacteria[J]. *Corrosion Science*, 2001, 43: 2135-2146.
  - [18] VISCA P, COLOTTI G, SERION L, et al. Metal Regulation of Siderophore Synthesis in *Pseudomonas Aeruginosa* and Functional Effects of Siderophore-Metal Complexes[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1992, 58: 2886-2893.
  - [19] BOUKHALFA H, REILLY S D, MICHALCZYK R, et al. Iron (III) Coordination Properties of a Pyoverdine Siderophore Produced by *Pseudomonas Putida* ATCC 33015[J]. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45: 5607-5616.
  - [20] DUPRAZ C, REID R P, BRAISSANT O, et al. Processes of Carbonate Precipitation in Modern Microbial Mats[J]. *Earth Science Reviews*, 2009, 96: 141-162.
  - [21] KEMPE S, KAZMIERCZAK J. The Role of Alkalinity in the Evolution of Ocean Chemistry, Organization of Living Systems, and Biocalcification Processes[J]. *Preparative Biochemistry*, 1994, 7: 345-355.
  - [22] MULLIN J W. Crystallization[M]. 3rd Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992: 31-35.
  - [23] ERIKSSON R, MERTA J, ROSENHOLM J B. The Calcite/Water Interface II. Effect of Added Lattice Ions on the Charge Properties and Adsorption of Sodium Polyacrylate[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 326: 396-402.
  - [24] RIEGER J, FRECHEN T, COX G, et al. Precursor Structures in the Crystallization/Precipitation Processes of  $\text{CaCO}_3$  and Control of Particle Formation by Polyelectrolytes[J]. *Faraday Discuss*, 2007, 136: 265-277.
  - [25] DECHO A D. Microbial Biofilms in Intertidal Systems: An Overview[J]. *Continental Shelf Research*, 2000, 20: 1257-1273.
  - [26] STOODLEY P K, SAUER K, DAVIES D G, et al. Biofilms as Complex Differentiated Communities[J]. *Annual Review of Microbiology*, 2002, 56: 187-209.
  - [27] SCHMIDT J, FLEMMING H C. Water Binding in Biofilms[J]. *Water Science and Technology*, 1999, 39: 77-82.
  - [28] SUTHERLAND I A. Biofilm Exopolysaccharides—A Strong and Sticky Framework[J]. *Microbiology*, 2001, 147: 3-9.
  - [29] SUTHERLAND I A. The Biofilm Matrix—An Immobilized but Dynamic Microbial Environment[J]. *Trends in Microbiology*, 2001, 9: 222-227.
  - [30] BRAISSANT O, DECHO A W, PRZEKOP K M, et al. Characteristics and Turnover of Exopolymeric Substances in a Hypersaline Microbial Mat[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2009, 67: 293-307.
  - [31] DECHO A W, VISSCHER P T, FERRY J, et al. Autoinducers Extracted from Microbial Mats Reveal a Surprising Diversity of N-acylhomoserine Lactones (AHLs) and Abundance Changes that May Related to Diel pH[J]. *Environmental Microbiology*, 2009, 11: 409-420.
  - [32] DECHO A D. Microbial Exopolymeric Secretions in Ocean Environments: Their Role(s) in Food Webs and Marine Processes[J]. *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review*, 1990, 28: 73-154.
  - [33] WOTTON R S. The Ubiquity and Many Roles of Exopolymers (EPS) in Aquatic Systems[J]. *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review*, 2004, 42: 57-94.
  - [34] WHITCHURCH C B, TOLKER-NIELSEN T, RAGAS P C, et al. Extracellular DNA Required for Bacterial Biofilm Formation[J]. *Science*, 2002, 295: 1487.
  - [35] SUTHERLAND I A. Polysaccharide Lyases[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 1995, 16: 323-347.
  - [36] FLEMMING H C, NEU H C, WOZNIAK D J. The EPS Matrix: The House of Biofilm Cells[J]. *Journal of Bacteriology*, 2007, 189: 7945-7947.
  - [37] MAYER C, MORITZ R, KIRSCHNER C, et al. The Role of Intermolecular Interactions: Studies on Model Systems for Bacterial Biofilms[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1999, 26: 3-16.
  - [38] CUI W, WINTER W T, TANENBAUM S W, et al. Purification and Characterization of an Intracellular Carboxylesterase from *Arthrobacter Viscosus* NRRL-B1973[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1999, 24: 200-208.
  - [39] YANG M, STIPP S L S, HARDING J. Biological Control on Calcite Crystallization by Polysaccharides[J]. *Crystal Growth & Design*, 2008, 8: 4066-4074.
  - [40] KAWAGUCHI T, DECHO A W. Characterization of Extracellular Polymeric Secretions (EPS) from Modern Soft Marine Stromatolites (Bahamas) and Its Inhibitory Effect on  $\text{CaCO}_3$  Precipitation[J]. *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, 2002, 32: 51-63.
  - [41] DECHO A W, VISSCHER P T, Reid R P. Production and Cycling of Natural Microbial Exopolymers (EPS) within a Marine Stromatolite[J]. *Palaos*, 2005, 219: 71-86.
  - [42] KAWAGUCHI T, DECHO A W. A Laboratory Investigation of Cyanobacterial Extracellular Polymeric Secretions (EPS) in Influencing  $\text{CaCO}_3$  Polymorphism[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 240: 230-235.
  - [43] VERDUGO P, ALLDREDGE A L, AZAM F, et al. The Oceanic Gel Phase: A Bridge in the DOM-POM Continuum[J]. *Marine Chemistry*, 2004, 92: 67-85.
  - [44] TNANKA T. Phase Transitions of Gels[J]. *ACS Sym-*



- posium Series, 1992, 480: 1-21.
- [45] VINEY C, HUBER A, VERDUGO P. Processing Biological Polymers in the Liquid Crystalline State[M]. Lancaster: Technomics Publication, 1993: 209-224.
- [46] TRICHET J, DEFARGE C. Non-biologically Supported Organomineralization[J]. Boletim do Instituto Oceanográfico, 1995, 14: 203-236.
- [47] VISSCHER P T, REID R P, BEBOUT B M, et al. Formation of Lithified Micritic Laminae in Modern Marine Stromatolites (Bahamas): the Role of Sulfur Cycling[J]. American Mineralogist, 1998, 83: 1482-1491.
- [48] VISSCHER P T, REID R P, BEBOUT B M. Microscale Observations of Sulfate Reduction: Correlation of Microbial Activity with Lithified Micritic Laminae in Modern Marine Stromatolites[J]. Geology, 2000, 28: 919-922.
- [49] WEINER S, DOVE P M. An Overview of Biomineralization and the Problem of the Vital Effect[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2003, 54: 1-31.
- [50] ESTROFF L A, ADDADI L, WEINER S, et al. An Organic Hydrogel as a Matrix for the Growth of Calcite Crystals[J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 2004, 2: 137-141.
- [51] VERRECCHIA E P, VERRECCHIA K E. Needle-fiber Calcite: A Critical Review and a Proposed Classification[J]. Journal of Sedimentary Research, 1994, 64: 650-664.
- [52] RAZ S, WEINER S, ADDADI L. Formation of High-magnesium Calcites via an Amorphous Precursor Phase: Possible Biological Implications[J]. Advanced Materials, 2000, 12: 38-42.
- [53] SPANOS N, KANELLOPOULOU D G, KOUTSOUKOS P G. The Interaction of Diphosphonates with Calcitic Surfaces: Understanding the Inhibition Activity in Marble Dissolution[J]. Langmuir, 2006, 22: 2074-2081.
- [54] SAGEMANN J, BALE S J, BRIGG D E G, et al. Controls on the Formation of Authigenic Minerals in Association with Decaying Organic Matter: An Experimental Approach[J]. Geochimica Cosmochimica Acta, 1999, 63: 1083-1095.
- [55] BRAISSANT O, CAILLEAU G, DUPRAZ C, et al. Bacterially Induced Mineralization of Calcium Carbonate in Terrestrial Environments: the Role of Exopolysaccharides and Amino Acids[J]. Journal of Sedimentary Research, 2003, 73: 485-490.
- [56] BOSAK T, NEWMAN D K. Microbial Kinetic Controls on Calcite Morphology in Supersaturated Solutions[J]. Journal of Sedimentary Research, 2005, 75: 190-199.
- [57] ADDADI L, SEFI R, WEINER S. Taking Advantage of Disorder: Amorphous Calcium Carbonate and Its Roles in Biomineralization[J]. Advanced Materials, 2003, 15: 959-970.
- [58] BENZERARA K, MENGUY N, LOPEZ-GARCIA P, et al. Nanoscale Detection of Organic Signatures in Carbonate Microbialites[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006, 103: 9440-9445.
- [59] RODRIGUEZ-NAVARRO C, JIMENEZ-LOPEZ C, RODRIQUEZ-NAVARRO A, et al. Bacterially Mediated Mineralization of Vaterite[J]. Geochimica Cosmochimica Acta, 2007, 71: 1197-1213.
- [60] LIU H, GU T, ZHANG G, et al. The Effect of Magneticfield on Biomineralization and Corrosion Behavior of Carbon Steel Induced by Iron-Oxidizing Bacteria[J]. Corrosion Science, 2016, 102: 93-102.
- [61] AFANASYEV M, VAN PAASSEN L, HEIMOVAARA T. A Numerical Model of Controlled Bioinduced Mineralization in a Porous Medium to Prevent Corrosion [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2013, 32: 2271-2275.
- [62] YUE A, SONG Y, FENG Y, et al. Research of Corrosion Behavior of Hydroxy Calcium Phosphate on the Surface of Medical Magnesium Alloy[J]. Journal of Inner Mongolia University of Science & Technology, 2016, 1: 13-17.
- [63] LEWIS A, HEARD P. The Effects of Calcium Phosphate Deposition upon Corrosion of CoCr Alloys and the Potential for Implant Failure[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2005, 75A: 365-373.