第 49 卷第 6 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 6
2021 年 6 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　June，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200553

污水环境下硫氧化细菌形成的生物被膜及其对砂浆微观性能的影响

荣　辉[1,2,3]，刘骥伟[1]，马国伟[3]，王海良[4]，刘志华[1]，杨　永[1]，尚　伟[4]

(1. 天津城建大学材料科学与工程学院，天津 300384；2. 天津市建筑绿色功能材料重点实验室，天津 300384；
3. 河北工业大学土木与交通工程学院，天津 300401；4. 天津城建大学土木工程学院，天津 300384)

摘　要：使用电化学阻抗谱、扫描电子显微镜、热分析仪、X 射线衍射仪等测试手段研究污水环境下硫氧化细菌形成的生物被膜基本特征及其对砂浆微观性能的影响。结果表明：30 d 砂浆表面已经附着成熟的生物被膜，从宏观研究发现生物被膜是透明且含有白色物质的黏稠物，从微观研究发现生物被膜是由棒状硫氧化细菌包裹着胞外聚合物(EPS)形成的一种膜结构；90 d 生物被膜厚度、蛋白质含量光密度(OD)值、微生物数量 OD 值分别比 30 d 生物被膜厚度、蛋白质 OD 值、微生物数量 OD 值低 1.59 mm、0.086、1.614，表明 90 d 砂浆表面生物被膜已经处于解体阶段。随着龄期的增加，砂浆试样电化学阻抗谱前半部分半圆半径逐渐变大且后半部分直线倾斜角度变大，砂浆内部逐渐产生板状的产物石膏，其内部孔隙逐渐被石膏填充。与 30 d 龄期相比，90 d 试样石膏含量相对较多，而且 90 d 附着生物被膜试样内部石膏脱水含量比 90 d 未附着生物被膜试样内部石膏脱水含量多 0.248%。硫氧化细菌形成的生物被膜对砂浆起到腐蚀加深的作用。

关键词：砂浆；生物被膜；微观性能；电化学阻抗谱；微生物腐蚀；耐久性
中图分类号：TU528.1　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)06–1230–08
网络出版时间：2021–04–06



Biofilm Formed by Sulfur-Oxidizing Bacteria in Sewage and its Effect on Micro-Properties of Mortar

RONG Hui[1,2,3], *LIU Jiwei*[1], *MA Guowei*[3], *WANG Hailiang*[4], *LIU Zhihua*[1], *YANG Yong*[1], *SHANG Wei*[4]

(1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China;
2. Tianjin Key Laboratory of Building Green Functional Materials, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China;
3. School of Civil and Transportation Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China;
4. School of Civil Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China)

Abstract: Biofilm and the microscopic properties of mortar were investigated by electrochemical impedance spectroscopy, scanning electron microscopy, thermal analysis and X-ray diffraction. The results show that a mature biofilm can be formed on the surface of mortar at 30 d. In a macroscopic study, the biofilm is a transparent and viscous substance containing white matter. In a microscopic study, the biofilm is a film structure formed by rod-shaped sulfur-oxidizing bacteria wrapped with extracellular polymeric substances (EPS). The biofilm on the surface of 90 d mortar is in the disintegration stage. The thickness, protein optical density (OD) value and microorganism number OD value of the 30 d biofilm are 1.59 mm, 0.086, and 1.614, respectively, which are higher than those of the 90 d biofilm. Based on the results of a microscopic study, the plate-like mineralized gypsum gradually occurs in mortar, the semicircular diameter of the first half of the electrochemical impedance spectrum gradually becomes larger and the inclination angle of the second half of the straight line becomes larger, and some pores in mortar fill with gypsum when the test age increases. Compared to the 30 d test age, the 90 d gypsum content is relatively larger, and the 90 d adhered biofilm dehydrated content of gypsum is 0.248% greater than the 90 d unattached biofilm dehydrated content of gypsum. This indicates that the biofilm formed by sulfur-oxidizing bacteria could have a corrosive deepening effect on mortar.

Keywords: mortar; biofilm; performance; electrochemical impedance spectroscopy; microbiological corrosion; durability

收稿日期：2020–07–30。　修订日期：2020–08–25。
基金项目：国家自然科学基金项目(51978439，51708390)；天津市交通运输科技发展计划项目(2018-38)；中国博士后科学基金项目(2019M651000)；天津市轨道交通重大专项项目(18ZXGDGX00050)；天津市重点研发计划科技支撑计划重点项目(20YFZCSN00520)。
第一作者：荣辉(1983—)，男，博士，副教授。
通信作者：杨永(1975—)，男，硕士，讲师。

Received date: 2020–07–30.　**Revised date:** 2020–08–25.
First author: RONG Hui(1983–), male, Ph. D., Associate Professor.
E-mail: huirongtcu@126.com
Correspondent author: YANG Yong(1975–), male, Master, Lecturer.
E-mail: yangy@tcu.edu.cn

混凝土的微生物腐蚀是当今市政工程所面临的最主要问题之一，它对污水管道、初沉池、曝气池的正常使用造成了严重影响。因此，更好地探究引起混凝土微生物腐蚀的原因和影响规律将对防护和修缮混凝土具有重要的意义。自从 Parker[1] 发现引起污水管道混凝土腐蚀是由微生物代谢产物——生物硫酸所造成的，微生物腐蚀混凝土便成为了混凝土耐久性领域的研究重点。美国 8 亿的污水管道遭到微生物的严重破坏，德国花费巨资修复遭受微生物腐蚀的污水管道[2–3]，以上均可以看出微生物对混凝土耐久性带来了严重后果。

目前许多研究学者对微生物腐蚀混凝土做了大量的研究。研究表明：针对于不同的侵蚀效果，微生物腐蚀混凝土比化学腐蚀混凝土更严重[4–7]；针对于不同的水泥，硅酸盐水泥相比于硫铝酸盐水泥、碱激发水泥和硫磺水泥更易遭受微生物的侵蚀[8–10]；针对于不同菌种，多菌协同作用破坏混凝土比单菌破坏混凝土更为严重[11–13]。然而微生物在侵蚀混凝土的过程中会在混凝土的表面附着形成生物被膜，而生物被膜自身含水量高并具有一定的厚度，内部含有大量的微生物和胞外聚合物(EPS)，其自身特性还可以吸附和运输离子[14–20]。研究表明[21–22]生物被膜在微生物腐蚀过程中往往不能忽略，附着于混凝土表面的生物被膜对混凝土的性能带来一定的影响，特别是对混凝土的微观性能影响比较显著，故有必要探究附着于混凝土表面的生物被膜基本特征以及对混凝土微观性能的影响。Kong 等[21]和 Soleimani 等[22]发现生物被膜对混凝土起到一定的保护作用，但上述生物被膜分别由硫酸盐还原菌和大肠杆菌所形成，并且这两种细菌不属于噬混凝土菌，那么基于硫氧化细菌形成的生物被膜对混凝土是否还会起到上述类似保护作用。

因此，本研究将砂浆试件半浸在含有硫氧化细菌的灭菌污水培养基中，使用电化学阻抗谱(EIS)、扫描电镜(SEM)、超景深显微镜等测试手段研究砂浆表面形成的生物被膜基本特征，并从微观结构、矿化产物及微观形貌等角度研究附着生物被膜部分和未附着生物被膜部分砂浆基体的微观性能变化，以期探究硫氧化细菌形成的生物被膜对砂浆微观性能的影响，为后期防护和修缮混凝土提供指导依据。

1　实　验

1.1　原材料

1.1.1　砂浆试件　　按水、水泥、砂质量比为 0.5:1:2，制备尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm 的砂浆试件，标准养护 28 d 后进行污水微生物腐蚀试验。水泥选用普通硅酸盐水泥 P·O 42.5，取自顺鑫水泥有限公司；砂选用细度模数为 2.5，级配合理的中砂；水为自来水。

1.1.2　液体介质　　将硫氧化细菌按 2%接种到灭菌污水培养基中并且每 350 mL 培养基加入 7 mL 碳酸氢钠溶液，摇床 30 ℃振荡培养(转速为 150 r/min)，培养 4 d 后获得试验所需菌液。之后将所需菌液注入试验装置中，浸没试件一半，每隔 15 d 更换 1 次液体。试验污水取自天津市西青区污水处理厂初沉池。1 L 灭菌污水培养基成分如表 1 所示。

表 1　培养基成分

Table 1　Compositions of culture medium　　g/L

K_2HPO_4	KH_2PO_4	$(NH_4)_2SO_4$	$MgSO_4$	$MnSO_4$	$CaCl_2$	$FeCl_3$	$Na_2S_2O_3$
4.00	4.00	0.10	0.10	0.02	0.10	0.02	10.00

1.2　生物被膜基本特征测试

采用普通照相机和超景深三维显示系统(VHX-600e 型)对生物被膜宏观形貌及厚度进行观察研究。使用考马斯蓝法、结晶染色紫法与紫外分光光度计研究生物被膜的蛋白质含量和微生物含量，其中紫外波长设置为 590 nm。

用切割机从浸泡试件表面取下长 1 cm，宽 1 cm，厚度 2 mm 且附着生物被膜的砂浆试样，使用研磨机将试样厚度打磨至 1 mm。之后将试样放在 2.5%的戊二醛溶液中固定，室温下放置 2～3 h，用 1 mol/L，pH=7 的磷酸盐缓冲溶液冲洗 3 次，然后用浓度为 50%、70%、80%、90%、100%的乙醇进行梯度脱水，每次 3～5 min(100%的乙醇处理 3 次)，自然风干后取部分试样放在黏有导电胶的样品台上，喷金 120 s，加速电压为 2 kV，使用日本电子场发射扫描电镜(JSM-7800F 型)观察生物被膜的微观结构，并结合 X 射线能谱(EDS)分析生物被膜元素组成从而间接证明生物被膜的成分。

1.3　砂浆试件微观性能测试

用切割机从浸泡试件表面取下长 1 cm，宽 1 cm，

厚度 2 mm 且附着生物被膜的砂浆试样，并将试样中砂浆基体裸露部分用石蜡封住，使用电化学工作站中工作电极板与砂浆试样附着生物被膜部分连接，使用与试验液体介质硫酸根离子浓度接近的硫酸钠溶液(3 500 mg/L)作为电解质溶液。采用 IK2005a 型电化学工作站，交流电压为 10 mV，频率为 0.1～1.0 MHz，测量附着生物被膜试样(YM)和去除生物被膜试样(QM)电化学阻抗谱。从电化学角度研究生物被膜的特性和砂浆试件孔隙度的变化。

选取试件表面附着生物被膜部分和未附着生物被膜部分的砂浆基体试样，并将上述 2 个试样分别研磨成粒径小于 10 μm 的粉末。然后选用日本理学 Ultima IV 系列全自动多功能 X 射线衍射仪(XRD)，仪器型号为 Rigaku ultima-V1 型，衍射角度为 10°～80°，测速为 4 (°)/min，测量砂浆试件表面的矿物组成。结合热重分析仪(TG–DTA)，取 5～6 mg 试样，测温区间 0～600 ℃间接定量分析表面矿物组成。此外，使用扫描电子显微镜，喷金 120 s，加速电压为 2 kV，分析水化产物微观形貌并结合 EDS 分析水化产物元素。

2 结果与讨论

2.1 生物被膜基本特征

图 1 为试件浸泡 30 d 砂浆表面宏观形貌。从图 1 可见，生物被膜分布在砂浆的气液交界面处，说明此种硫氧化细菌属于好氧型菌种，越靠近气液交界面，硫氧化细菌会大量繁殖生长，最终代谢聚合形成生物被膜附着在砂浆表面；试件下部显黑色，这可能是由于细菌代谢消耗氧气导致液体中微量元素未被氧化沉积在混凝土表面[23]。在超景深显微镜下观察 30 d 生物被膜宏观形貌如图 2 所示。从图 2 可以看出生物被膜是一种透明且含有白色物质的黏稠物。为了进一步研究生物被膜形貌，使用 SEM 观察其微观结构，结果如图 3 所示。从图 3 可以看出，生物被膜外部是棒状的硫氧化细菌，内部可能是细菌的分泌物；一些研究发现[13–15]生物被膜大部分含量为胞外聚合物(EPS)，可以初步断定 *A* 区域为 EPS，结合 EDS 能谱分析 *A* 区域中 *a* 点位置，结果如图 4 所示。从图 4 可以看出，EDS 能谱，中含有 O、P、C 元素，初步判断 *a* 点位置含有有机物，结合上述分析可以断定此物质是 EPS。总而言之，上述结果表明 30 d 生物被膜基本已经成熟，从宏观研究发现生物被膜是透明且含有白色物质的黏稠物；从微观研究发现生物被膜是由棒状硫氧化细菌包裹着 EPS 形成的一种膜结构。

表 2 为生物被膜的厚度及成分含量。从表 2 可以看出，30 d 生物被膜厚度、蛋白质含量光密度(OD)值、微生物数量 OD 值分别比 90 d 生物被膜厚度、蛋白质 OD 值、微生物数量 OD 值高 1.59 mm、0.086、1.614。30 d 生物被膜厚度、蛋白质 OD 值、微生物数量 OD 值分别为 2.13 mm、0.230、2.854。90 d 生物被膜厚度、蛋白质 OD 值、微生物数量 OD 值分别为 0.54 mm、0.144、1.240。这说明生物被膜具有一定厚度，并且包含一定量的蛋白质和微生物。而 EPS 中包含蛋白质[14]，这进一步证明生物被膜中 EPS 的存在。随着试验龄期的增长，生物被膜会经历初始黏附、紧密黏附、形成微菌落、生物被膜的成熟、生物被膜的解体 5 个阶段[15]。造成 90 d 生物被膜基本特征与 30 d 不同的原因可能是 90 d 的生物被膜正处于解体这一过程，因此导致 90 d 生物被膜的厚度及成分含量低于 30 d 生物被膜的厚度及成分含量。

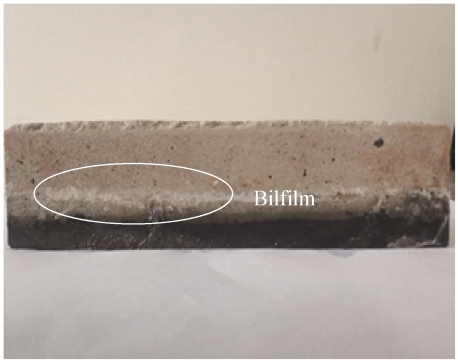


图 1 砂浆表面宏观形貌

Fig. 1 Macroscopic morphology of mortar surface

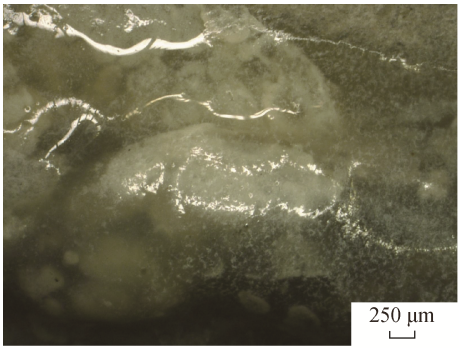


图 2 生物被膜超景深显微镜照片

Fig. 2 Ultra depth of field microscope image of biofilm morphology

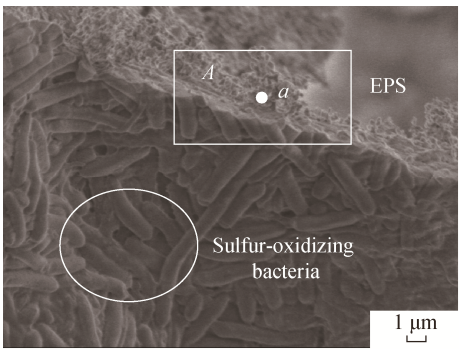


图 3　生物被膜 SEM 照片
Fig. 3　SEM image of biofilm

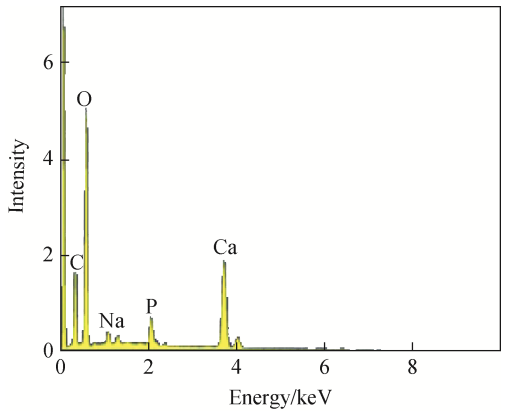


图 4　*a* 点能谱分析
Fig. 4　Energy spectrum of point *a*

表 2　生物被膜厚度及成分
Table 2　Compositions of culture medium

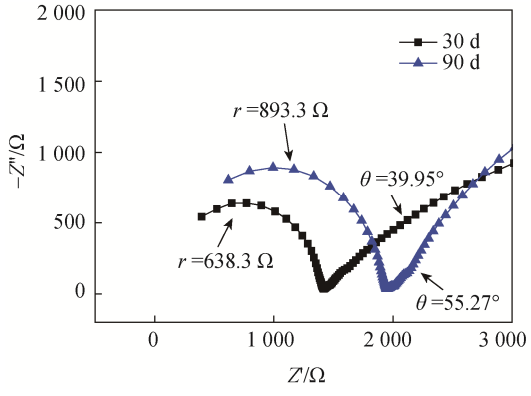
Time/d	Biofilm thickness/ mm	OD of protein	OD of microorganism
30	2.13	0.230	2.854
90	0.54	0.144	1.240

2.2　电化学阻抗谱分析

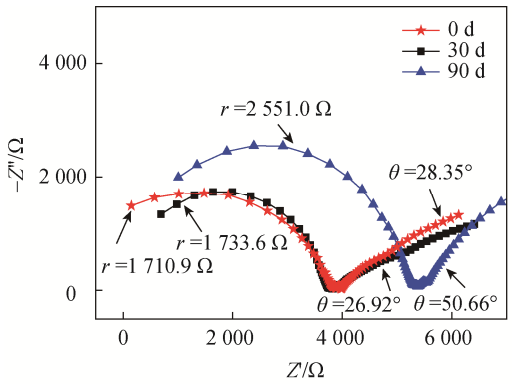
图 5 为 30 d、90 d YM 和 QM 的电化学阻抗谱。通过图 5a~图 5b 可以看出，阻抗谱图前半部分是半圆，后半部分是直线。半圆半径的大小主要代表试样的内阻大小，直线倾斜角度的大小代表电子扩散电阻大小。由图 5 可见，30 d 和 90 d 的 YM 曲线半圆半径均比 QM 曲线半圆半径小，分别小 1 095.3、1 657.7 Ω。说明 30 d 和 90 d 的 YM 内阻小于 QM 内阻。这可能是生物被膜自身含水量高达 97%，同时具有吸附离子和运输离子[16–19]等特征，使得生物被膜含有大量的离子电荷，从而增强了附着生物被膜试样的导电性。因此，附着生物被膜试样内阻低于去除生物被膜试样内阻。同时根据上述结果，可进一步推出试验过程中生物被膜能够吸附液体介质中硫酸根离子，并且吸附到的硫酸根离子可以与砂浆表面基体物质发生反应，降低砂浆的耐久性。另外，由图 5 可见，30 d 的 YM 和 QM 曲线半圆半径均小于 90 d 的 YM 和 QM 曲线半圆半径，分别小 210.0、817.4 Ω。说明 30 d 试样内阻低于 90 d 试样内阻。这是因为：

1) 液体中硫氧化细菌代谢产生的硫酸根离子与砂浆中氢氧化钙反应生成膨胀性的物质将孔隙填充，使得试件随浸泡龄期的增加，内部孔隙减少，内阻增大，阻抗谱图半圆半径变大。

2) 由 2.1 试验数据结果可知，试样表面 90 d 生物被膜厚度小于 30 d 生物被膜厚度，生物被膜越薄吸附的离子可能相对较少，附着生物被膜试样的导电性将会降低。此外，由图 5 还可以看出，30 d 的 QM 曲线半圆半径与 0 d 曲线半圆半径比较吻合，这说明可能是 30 d 试样内部膨胀性物质不足以填充大量孔隙，对砂浆内部孔隙影响不明显。



(a) YM



(b) QM

YM is biofilm sample; QM is without biofilm sample

图 5　试样电化学阻抗谱
Fig. 5　Electrochemical impedance spectroscopy spectra of samples

由图 5 可见，30 d 和 90 d 的 YM 直线倾斜角度均比 QM 倾斜角度大，分别大 13.03°、4.61°。这说明 30 d 和 90 d 的 YM 的电子扩散电阻比 QM 的扩散电阻大，可能是生物被膜能够吸附离子，而且生物被膜中的电荷与电荷之间会发生电荷阻力导致电子扩散受阻。由图 5 还可见，30 d 的 YM 和 QM 直线倾斜角度均小于 90 d 直线倾斜角度，分别小 15.32°、23.74°。这说明 30 d 的 YM 和 QM 电子扩散电阻均低于 90 d 的电子扩散电阻，可能是由于随试验龄期的增加，试样内部产生膨胀性物质，导致内部孔隙填充，影响离子扩散所致。30 d 的 QM 直线倾斜角度与 0 d 的直线倾斜角度相差不大，这进一步说明产生的膨胀性物质对 30 d 试样内部孔隙无影响。

2.3 XRD 和 TG–DTG 分析

图 6 为试件浸泡不同龄期下不同部位的表面矿物组成。由图 6 可见，矿物组成中有石膏生成，而石膏属于膨胀性物质[24]，进而证明前面所述的观点。试验发现不同龄期不同部位产生的石膏含量不同，0 d 试样未发现石膏峰，30 d 附着生物被膜部分和未附着生物被膜部分也没有明显的石膏峰，90 d 附着生物被膜部分出现明显的石膏峰，90 d 未附着生物被膜部分出现微弱的石膏峰，而且 90 d 附着生物被膜试样石膏峰显著高于 90 d 未附着生物被膜试样石膏峰。结合 TG–DTG 可以定量间接分析石膏含量，石膏脱水含量结果如图 7 所示。由图 7 可见，石膏脱水区间在 170~220 ℃(完全脱水在 220 ℃左右)，0 d 和 30 d 未附着生物被膜部分 TG 和 DTG 曲线在 200 ℃左右均未有明显的质量损失台阶和峰值，故 TG–DTG 曲线未测出 0 d 和 30 d 未附着生物被膜部分石膏的脱水量，而 30 d 附着生物被膜部分内部石膏脱水含量相对较小为 0.290%。XRD 测试结果中则没有发现石膏的存在，这说明可能是由于 30 d 附着生物被膜部分石膏的含量太少所致。90 d 附着生物被膜部分内部石膏脱水含量为 1.255%，90 d 未附着生物被膜部分内部石膏脱水含量为 1.007%。这间接可以确定 90 d 附着生物被膜部分内部石膏含量高于 90 d 未附着生物被膜部分内部石膏含量。导致上述结果的原因是随龄期的增长，硫氧化细菌对试件表面侵蚀越来越严重，腐蚀产物逐渐增多；而且硫氧化细菌在气液交界面处形成生物被膜并在生物被膜内聚集大量的硫氧化细菌，硫氧化细菌形成的生物被膜可以吸附大量的硫酸根离子，并对砂浆表面造成靶向破坏，致使附着生物被膜的部分石膏含量高于无附着生物被膜的部分。

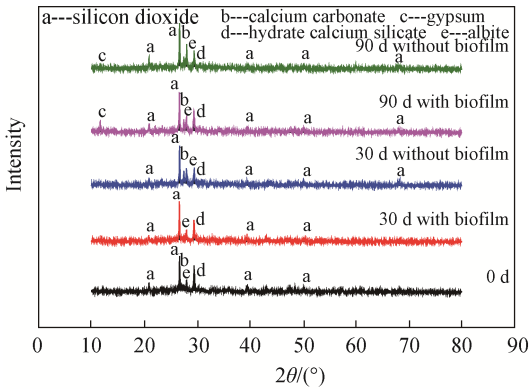
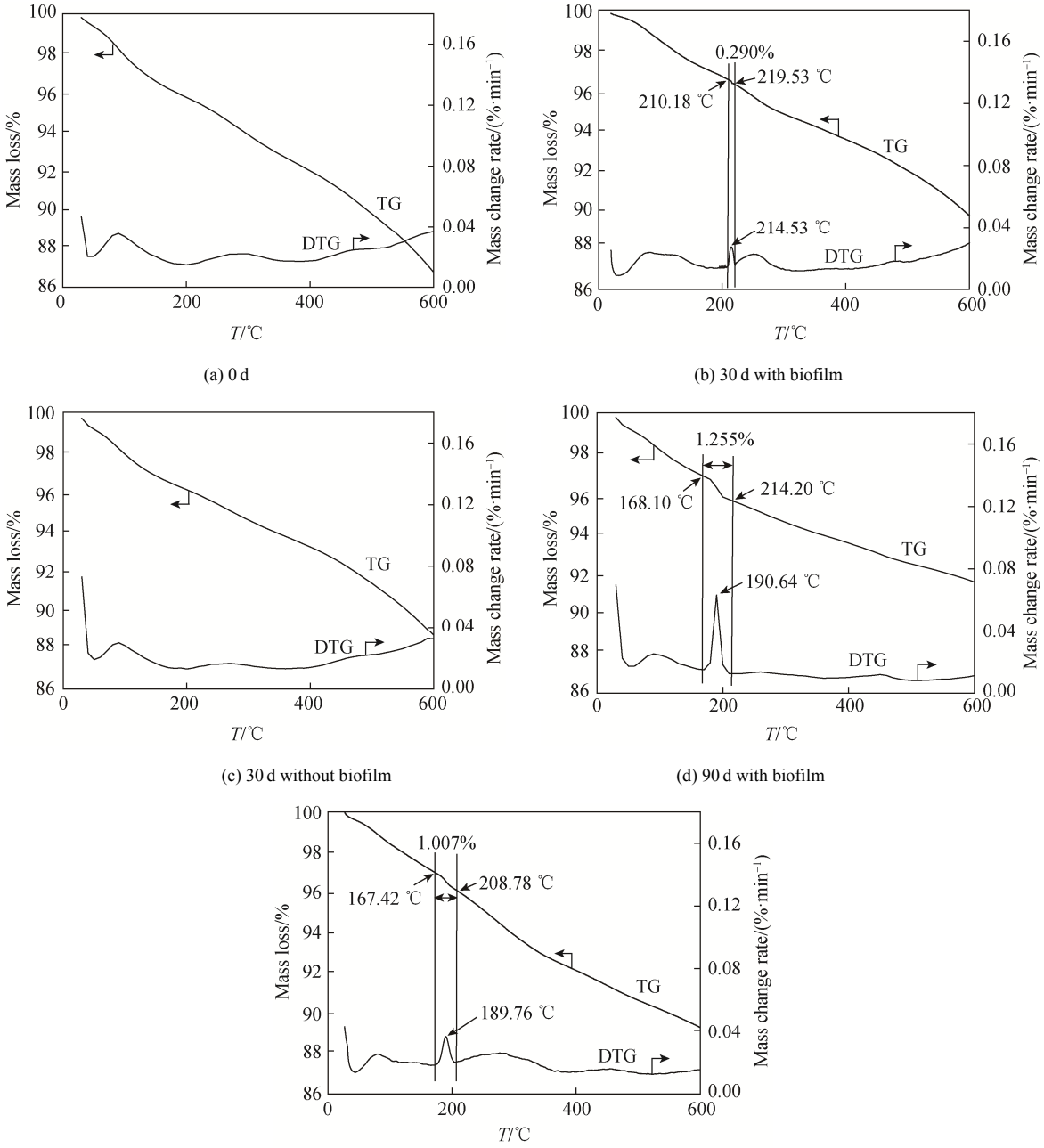


图 6 矿物组成的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of mineral composition product

2.4 SEM 分析

试件浸泡不同龄期下不同部位表面水化产物的形貌如图 8 所示。从图 8a 可以看出 0 d 的矿物以胶凝状水化硅酸钙和片状氢氧化钙为主。从图 8b 和图 8c 可以看出，30 d 附着生物被膜试样内部的矿物除了胶凝状水化硅酸钙以外，*T* 区域中还有一些明显板状物质，使用 EDS 分析 *T* 区域中 *b* 点的元素，结果如图 9 所示。从图 9 可以看出，*T* 区域 *b* 点元素含有 Ca、S、P、O、C，而且以 Ca、S、O 这 3 种元素为主，可以初步判断这些明显板状物质为石膏。一些研究表明[25–27]，石膏微观形貌大多数是柱状或板状形态。因此可以断定 *T* 区域中有石膏生成。这进一步说明 30 d 附着生物被膜部分内部确实有少量石膏产生。30 d 未附着生物被膜部分内部的矿物同样以胶凝状水化硅酸钙和片状氢氧化钙为主，未发现石膏生成。从图 8d 和图 8e 可以看出，90 d 附着生物被膜和未附着生物被膜试样内部的矿物均出现了大量的石膏而氢氧化钙和胶凝状水化硅酸钙相对较少，90 d 附着生物被膜试样内部的石膏含量明显多于 90 d 未附着生物被膜试样内部的石膏含量。这说明试件随浸泡龄期的增长，矿化产物石膏含量确实逐渐增多，附着生物被膜部分石膏含量确实高于未附着生物被膜石膏含量。导致上述结果的原因是生物被膜附着部位处聚集大量的硫氧化细菌，其可吸附大量的硫酸根离子并与砂浆表面中的氢氧化钙发生反应生成更多的石膏，从而使得砂浆孔隙被填充，微观结构变致密。随着石膏的大量生成，砂浆开始膨胀，膨胀到一定程度将导致砂浆表面开裂破坏。综上所述，可以说明硫氧化细菌形成的生物被膜对砂浆具有腐蚀加深作用。



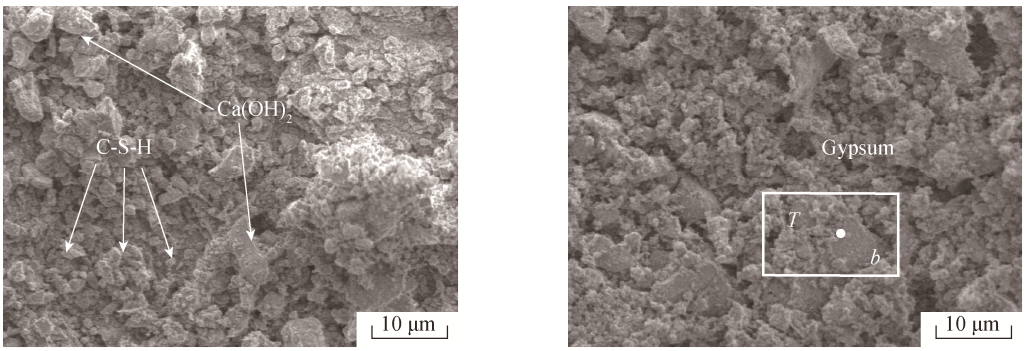
(a) 0 d　　(b) 30 d with biofilm

(c) 30 d without biofilm　　(d) 90 d with biofilm

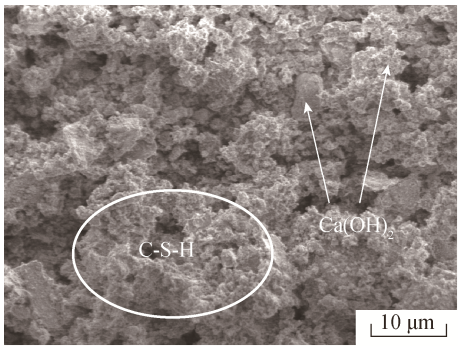
(e) 90 d without biofilm

图 7　石膏脱水含量的 TG–DTG

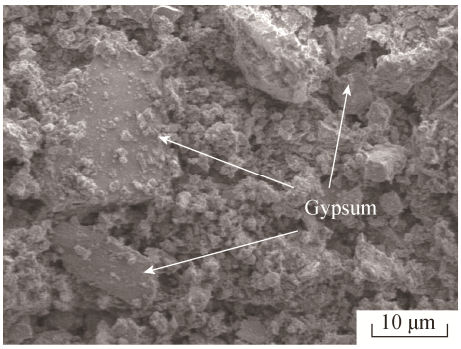
Fig. 7　TG–DTG curves of gypsum dehydration content



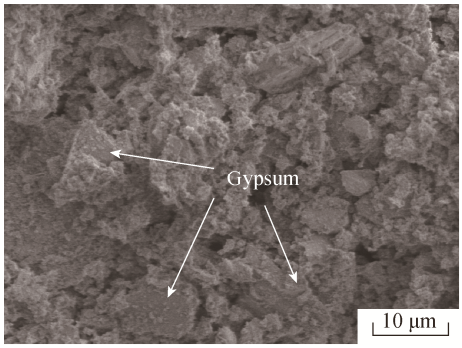
(*a*) 0 d　　(*b*) 30 d with biofilm



(c) 30 d without biofilm



(*d*) 90 d with biofilm



(e) 90 d without biofilm

图 8 试件浸泡不同龄期下不同部位表面水化产物 SEM 照片

Fig. 8 SEM photographs of surface hydration products on different parts of specimens immersed in different ages

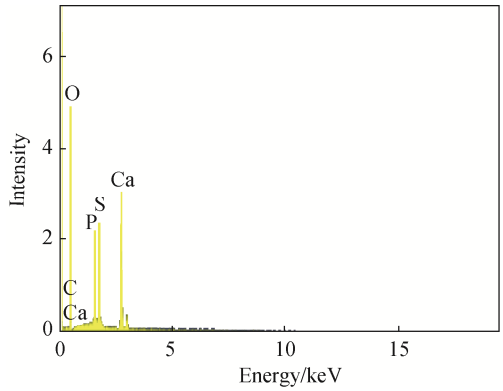


图 9 *b* 点能谱分析

Fig. 9 Energy spectrum of point *b*

3 结 论

1) 通过对生物被膜的基本特征研究发现，在试验龄期 30 d 时，好氧型硫氧化细菌在砂浆表面气液交界面处会附着成熟的生物被膜，从宏观研究发现生物被膜是具有一定厚度的透明且附带白色物质的黏稠物，从微观研究发现生物被膜是由棒状硫氧化细菌包裹着 EPS 形成的一种膜结构。随着试验龄期的增长，生物被膜会从成熟阶段向解体阶段转变。同时使用电化学阻抗谱方法可以验证生物被膜具有吸附离子的特性，该方法可以推断出生物被膜能够吸附聚集离子，并与砂浆表面基体物质发生反应，对砂浆耐久性带来一定影响。

2) 将砂浆半浸在含有硫氧化细菌的灭菌污水中产生了板状的产物石膏。随龄期的增加，砂浆试样电化学阻抗谱的前半部分半圆半径在变大且后半部分直线倾斜角度变大，砂浆内部石膏含量逐渐增多，而氢氧化钙和胶凝物质逐渐减少，内部孔隙逐渐被石膏填充。另外，附着生物被膜的试样内部石膏含量比未附着生物被膜的试样内部石膏含量多，这充分说明硫氧化细菌形成的生物被膜对砂浆起到加速腐蚀作用。

参考文献:

[1] PARKER C D. The corrosion of concrete—Isolation of a species of bacterium associated with the corrosion of concrete exposed to atmospheres containing hydrogen sulphide[J]. Exp Biol Med Sci, 1945, 23: 14–17.

[2] TH AER M. Wahshat sulfur mortar and polymer modified sulfur mortar lining for concrete sewer pipe[D]. Iowa: Iowa State University, 2001.

[3] 张小伟, 张雄. 混凝土微生物腐蚀的作用机制和研究方法[J]. 建筑材料学报, 2006, 9(1): 52–58.
ZHANG Xiaowei, ZHANG Xiong. J Build Mater(in Chinese), 2006, 9(1): 52–58.

[4] De BELIE N, MONTENY J, BEELDEENS A, et al. Experimental

research and prediction of the effect of chemical and biogenic sulfuric acid on different types of commercially produced concrete sewer pipes[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(7): 2223–2236.

[5] 荣辉, 於成龙, 马国伟, 等. 污水环境下混凝土的微生物腐蚀研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(5): 1–13.
RONG Hui, YU Chenglong, MA Guowei, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(5): 1–13.

[6] 韩静云, 戴超, 郜志海等. 混凝土的微生物腐蚀[J]. 材料导报, 2002, 16(10): 42–44.
HAN Jingyun, DAI Chao, GAO Zhihai, et al. Mater Rev(in Chinese), 2002, 16(10): 42–44.

[7] LI Xin, LIN Xujian, LIN Kui, et al. Study on the degradation mechanism of sulphoaluminate cement sea sand concrete eroded by biological sulfuric acid[J]. Constr Build Mater, 2017, 157: 331–338.

[8] YANG Y, JI T, LIN X, et al. Biogenic sulfuric acid corrosion resistance of new artificial reef concrete[J]. Constr Build Mater, 2018, 158: 33–41.

[9] XIE Y, LIN X, PAN W, et al. Study on corrosion mechanism of alkali-activated concrete with biogenic sulfuric acid[J]. Constr Build Mater, 2018, 188: 9–16.

[10] SABOUR M R, DEZVAREH G, BAZZAZZADEH R, et al. Corrosion prediction using the weight loss model in the sewer pipes made from sulfur and cement concretes and response surface methodology (RSM)[J]. Constr Build Mater, 2019, 199: 40–49.

[11] ISLANDER R L, DEVINNY J S, MANSFIELD F, et al. Microbial ecology of crown corrosion in sewers[J]. J Environ Eng, 1991, 117(6): 751–770.

[12] AVIAM O, BAR-NES G, ZEIRI Y, et al. Accelerated biodeterioration rates of cement by sulfur-oxidizing bacteria as a bioassay for evaluating immobilization of low-level radioactive waste[J]. Appl Environ Microbiol, 2004, 70(10): 6031–6036.

[13] BIELEFELDT A, GUTIERREZ PADILLA M G D, OVTCHINNIKOV S, et al. Bacterial kinetics of sulfur oxidizing bacteria and their biodeterioration rates of concrete sewer pipe samples[J]. J Environ Eng, 2009, 136(7): 731–738.

[14] FLEMMING H, WINGENDER J. Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs)--Part I: Structural and ecological aspects[J]. Water Sci Technol, 2001, 43(6): 1–8.

[15] 林迪. 细菌胞外聚合物在土壤矿物和纳米颗粒表面的吸附及其驱动团聚机制[D]. 武汉: 华中农业大学, 2018.
LIN Di. Adsorption and aggregation mechanisms between bacterialextracellular polymeric substances and soil minerals andnanoparticles(in Chinese, dissertation). Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2018.

[16] 马文婷. 土壤矿物介质下细菌生物膜形成过程及机制[D]. 武汉: 华中农业大学, 2017.
MA Wenting. The processes and mechanism of bacteria biofilm formation in the presence of soil minerals(in Chinese, dissertation). Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2017.

[17] ZHANG X, BISHOP P L, KUPFERLE M J, et al. Measurement of polysaccharides and proteins in biofilm extracellular polymers[J]. Water Sci Technol, 1998, 37: 345–348.

[18] HU Z, JIN J, ABRUNA H D, et al. Spatial distributions of copper in microbial biofilms by scanning electrochemical microscopy[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(3): 936–941.

[19] GUINE V, SPADINI L, SARRET G, et al. Zinc sorption to three gram-negative bacteria: Combined titration, modeling, and EXAFS study[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(6): 1806–1813.

[20] FLEMMING H C, LEIS A. Sorption Properties of Biofilms, Encyclopedia of environmental Microbiology[M]. New York: John Wiley＆Sons, 2003.

[21] KONG Lijuan, LIU Chun, CAO Mengfan, et al. Mechanism study of the role of biofilm played in sewage corrosion of mortar[J]. Constr Build Mater, 2018, 164: 44–56.

[22] SOLEIMANI S, ISGOR O B, ORMECI B. Resistance of biofilm-covered mortars to microbiologically influenced deterioration simulated by sulfate acid exposure [J]. Cem Concr Res, 2013, 53(1): 229–238.

[23] 荣辉, 高瑞晓, 高礼雄等. 污水半浸环境下混凝土的微生物腐蚀研究[J]. 混凝土, 2019, 362(12): 18-22.
RONG Hui, GAO Ruixiao, GAO Lixiong, et al. Concrete(in Chinese), 2019, 362(12): 18–22.

[24] 肖佳, 邓德华, 张文恩, 等. 硫酸盐侵蚀下石膏形成引起的水泥净浆破坏[J]. 建筑材料学报, 2006, 9(1): 19–23.
XIAO Jia, DENG Dehua, ZHANG Wenen, et al. J Build Mater(in Chinese), 2006, 9(1): 19–23.

[25] 余保英, 高育欣, 王军. 含不同石膏种类的超硫酸盐水泥的水化行为[J]. 建筑材料学报, 2014, 17(6): 965–971.
YU Baoying, GAO Yuxin, WANG Jun. J Build Mater(in Chinese), 2014, 17(6): 965–971.

[26] 杨旭光, 李燕, 孙道胜, 等. 弱碱硫酸盐侵蚀下水泥石产物二水石膏相的研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(5): 1515–1519.
YANG Xuguang, LI Yan, SUN Daosheng, et al. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2018, 37(5): 1515–1519.

[27] 彭家惠, 张建新, 陈明凤, 等. 三聚磷酸钠对二水石膏晶体生长习性与晶体形貌的影响[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(6): 723–727.
PENG Jiahui, ZHANG Jianxin, CHEN Mingfeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2006, 34(6): 723–727.