

污水环境中生物膜与混凝土防护涂层的交互作用

孔丽娟^{1,2}, 梁增蕴², 方珺², 魏薇³, 张世武³, 李元元³

(1. 石家庄铁道大学 省部共建交通工程结构力学行为与系统安全国家重点实验室, 石家庄 050043; 2. 石家庄铁道大学 材料科学与工程学院, 石家庄 050043; 3. 石家庄市排水管护中心, 石家庄 050011)

摘要: **目的** 了解污水环境中生物膜在涂层表面的生长规律及其对混凝土腐蚀的作用机制。**方法** 分别选用无机惰性涂层(IIC)、无机杀菌涂层(IBC)和有机涂层(OC)应用于混凝土表面,并基于生物膜生长曲线的测定,建立其生长模型,同时采用激光共聚焦扫描显微镜(CLSM)观察涂层表面生物膜内微生物群落结构,最后通过测定有无生物膜试样的质量变化和表面粗糙度,探究污水中生物膜对涂层混凝土的影响。**结果** 无涂层混凝土试件(UCS)上形成的生物膜量最多,其次是IIC、IBC和OC。除杀菌涂层IBC外,生物膜生长基本遵循表面粗糙度原则,即试样表面越粗糙,附着生物膜越多。与混凝土相比,涂层表面生物膜的附着阶段更长,而生长阶段则较短。污水腐蚀90 d后,试件UCS表面的生物膜作用系数最高,为0.67,其次是IIC,为0.51,而试样IBC和OC的生物膜作用系数仅为0.22和0.25。**结论** 试样表面形成的厚而密的生物膜可作为物理屏障,降低污水的渗透性,不过涂层的杀菌性和光滑表面导致形成的生物膜薄而多孔,从而降低了生物膜的保护作用。

关键词: 表面涂层; 混凝土; 污水腐蚀; 粗糙度; 生物膜生长

中图分类号: TU528.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2022)08-0342-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.08.030

Mutual Effect between the Biofilm and Concrete Protective Coatings in Sewage Environment

KONG Li-juan^{1,2}, LIANG Zeng-yun², FANG Jun², WEI Wei³, ZHANG Shi-wu³, LI Yuan-yuan³

(1. State Key Laboratory of Mechanical Behavior and System Safety of Traffic Engineering Structures, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China; 3. Drainage pipe protection center of Shijiazhuang, Shijiazhuang 050011, China)

ABSTRACT: The paper aims to enrich our understanding of the growth law of biofilm and its influence mechanism on the deterioration of concrete in sewage environment. Three types of coatings, namely, inorganic inert coating (IIC), inorganic bactericidal coating (IBC) and organic coating (OC) were applied onto concrete surface, the growth model of biofilm was established based on the measurement of its growth curve, and the microbial community structure of biofilm was observed

收稿日期: 2021-07-05; 修订日期: 2022-03-10

Received: 2021-07-05; Revised: 2022-03-10

基金项目: 国家自然科学基金(51878421); 河北省自然科学基金(E2019210284)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (51878421); The Natural Science Foundation of Hebei Province (E2019210284)

作者简介: 孔丽娟(1981—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为高性能混凝土。

Biography: KONG Li-juan (1981-), Female, Doctor, Professor, Research focus: high performance concrete.

引文格式: 孔丽娟, 梁增蕴, 方珺, 等. 污水环境中生物膜与混凝土防护涂层的交互作用[J]. 表面技术, 2022, 51(8): 342-352.

KONG Li-juan, LIANG Zeng-yun, FANG Jun, et al. Mutual Effect between the Biofilm and Concrete Protective Coatings in Sewage Environment[J]. Surface Technology, 2022, 51(8): 342-352.

through confocal laser scanning microscope (CLSM). And then the effect of biofilm on the coated concrete was investigated by measuring the mass change and surface roughness of specimens with and without biofilm. The results show that the mass of biofilm developed on uncoated concrete specimen (UCS) is the highest, followed by IIC, IBC and OC. The growth of biofilm basically follows the surface roughness rule that the rougher the carrier surface is, the more biofilm will be attached, except for IBC. Although the surface roughness of IBC is greater than that of IIC, the biofilm attached on it is less, which indicates that the biological adaptability of the carrier can also affect the growth of biofilm on it. Moreover, compared with that on concrete surface, the attachment stage of biofilm on coating surfaces is longer, whereas its growth stage is shorter. Formula $m_t = m_{te}(1 - ae^{-at})$ can be used as the mathematical model to calculate the mass of biofilm in the attachment stage, and for the growth stage, it also conforms to the Monod equation, that is, the biofilm quality increases linearly with time. As the biofilm can act as a protective layer to a certain degree, the biofilm action coefficient was proposed based on the difference of surface roughness between the samples without and with biofilm attachment after corrosion, and the higher the coefficient is, the stronger the protective effect of biofilm on mortar will be. After 90 days of sewage corrosion, both the mass loss and surface roughness of the specimens without biofilm attachment were higher than that with biofilm attachment, and the biofilm action coefficient of specimen UCS was the highest of 0.67, followed by IIC of 0.51. This indicates that the thick and dense biofilm developed on their surface can act as a physical barrier and reduce the permeability of sewage. For specimens IBC and OC, both of their biofilm action coefficients are lower, just 0.22 and 0.25 respectively, which indicates that the bactericidal and smooth characters of coatings can decrease the growth of biofilm on them and lead to a thinner biofilm layer and more porous biofilm structure, thereby reducing the protective effect.

KEY WORDS: surface coating; concrete; sewage corrosion; roughness; biofilm growth

在世界范围内, 污水环境下混凝土的耐久性问题日益突出, 多数地下排污系统遭受腐蚀^[1-3], 导致混凝土劣化, 并带来巨大的经济损失。目前提高混凝土抗污水腐蚀的方法主要有: 混凝土改性^[4-5]、生物杀灭和涂层保护^[6-7]。其中, 表面涂层在工程中应用最为广泛, 按作用机制大体可分为 2 类: 一种是将混凝土与腐蚀介质隔离的惰性涂层, 如环氧树脂、聚酯树脂、沥青等^[8]; 另一种是通过化学或生物活性来保护基材的功能涂层^[9-11]。虽然涂层在保护混凝土抵抗水、氯离子、硫酸等介质的侵蚀非常有效^[12-13], 但对它在污水中的服役性能尚未得到系统研究。

污水环境下混凝土的腐蚀机制错综复杂, 其中微生物腐蚀被认为是主要原因, 特别是在混凝土污水管道的水位区附近, 腐蚀往往最为严重^[14-15]。这是因为污水的周期性浸没可为此处微生物提供持续的营养和氧气, 有利于生物膜的形成与生长^[16]。生物膜是微生物新陈代谢的主要场所, 微生物的发酵、产酸、产甲烷、硫酸盐还原等过程均发生在生物膜内^[17]。不过有研究发现, 生物膜的存在可减少腐蚀介质传输, 起到保护层作用^[18-19]。这可能与材料表面附着生长的生物膜厚度、致密程度等有关。很多因素都会影响生物膜的生长, 如水力停留时间、有机物体积负荷、试件表面粗糙程度、水力条件等^[20-22]。目前人们对污水管道混凝土保护层上生物膜的形成和生长知之甚少, 特别是污水环境中生物膜与涂层之间的相互作用还有待深入探究。鉴于此, 本研究选择了 3 种不同类型的涂层, 并将其应用于硬化混凝土表面, 通过配制人

工强化污水进行加速试验。系统研究了污水中是否有涂层混凝土表面生物膜的生长规律和机理, 并利用激光共聚焦扫描显微镜 (CLSM) 分析了在混凝土和涂层载体上所形成的微生物群落结构。此外, 对比研究了生物膜对有无涂层混凝土试件的质量及表面粗糙度影响规律。所得结果可为污水环境下混凝土表面涂层的服役性能及劣化机制提供理论依据。

1 试验

1.1 原材料与试件制备

试验所用原材料包括: 河北鼎鑫水泥有限公司生产的 P·O 42.5 水泥; 粒径为 5~10 mm 连续级配的石灰岩碎石; 细度模数 2.8 的河北正定中砂。试验所设计混凝土水灰比为 0.5, 水泥、砂子、石子的质量比为 1 : 1.5 : 2.4, 制备试件的尺寸为 $\phi 100 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$, 成形后放入温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $\geq 95\%$ 的标准环境中, 养护 28 d 后, 将混凝土试件的侧面和底部用石蜡密封, 只保留试件表面用于涂刷涂层。

1.2 表面涂层

如图 1 所示, 使用了 3 种典型的保护层: 无机惰性涂层 (IIC)、无机杀菌涂层 (IBC) 和有机涂层 (OC)。IIC 是一种灰色粉末涂料, 它是由普通硅酸盐水泥、石英砂和一些特殊化学物质 (如碱金属盐等) 的混合物组成; IBC 也是水泥基涂料, 它是通过添加复合杀菌剂 (铜酞菁、氧化亚铜和硝酸钾的质量比为

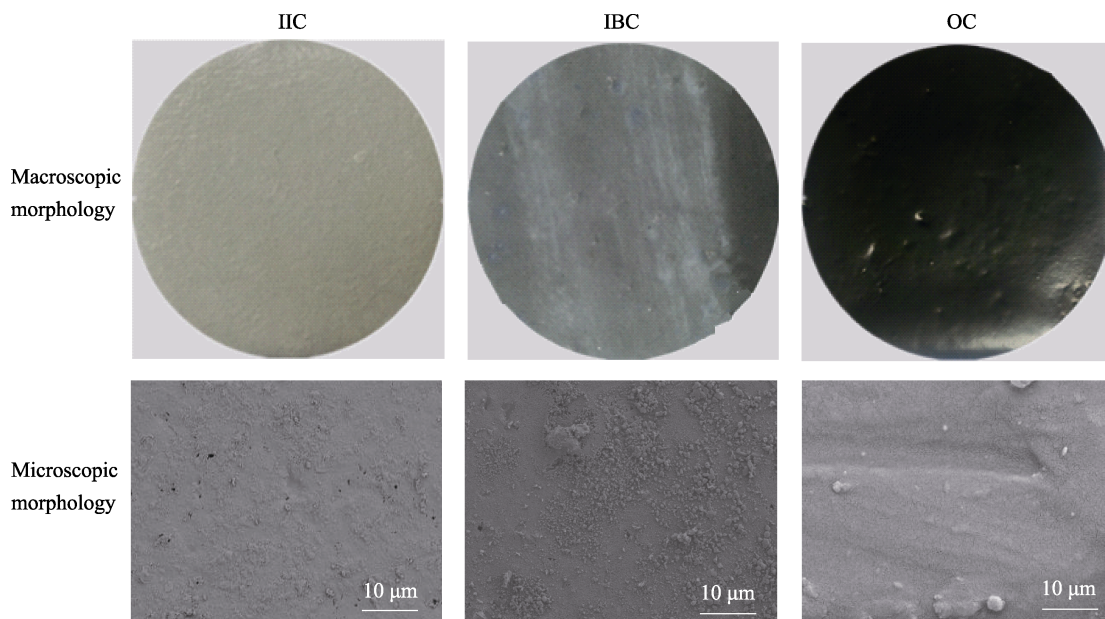


图 1 3 种典型保护涂层形貌
Fig.1 Morphology of three typical protective coatings

1:1:1) 制成, 故其表面显蓝色; OC 的主要成分是环氧树脂、煤焦油沥青。通过对比 3 种涂层的 SEM 形貌可以发现, OC 表面最为致密, 其次是 IBC, 而在 ICC 表面可观察到一些小孔洞。无机涂料 IIC 和 IBC 是先将其与水按照比例加入搅拌机内搅拌 1 min, 然后涂刷, 厚度为 4~6 mm; 有机涂层则是先将涂料与固化剂充分搅拌后, 等待 2 min, 再加入稀释剂搅拌后即可涂刷, 厚度也为 4~6 mm。

1.3 污水腐蚀装置

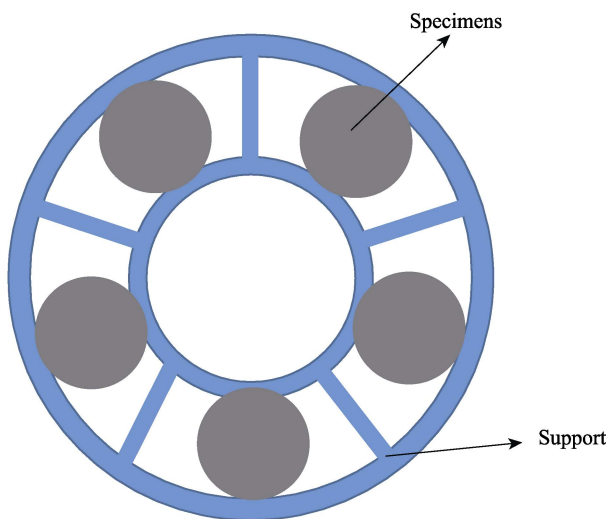
自行设计并制造了污水腐蚀装置, 见图 2。主要包括: 密闭有机玻璃桶, 其可保持厌氧环境; 自动加热棒, 可控温在 30 °C; 搅拌器, 可防止污泥在底部沉积。将混凝土试件放在刷有防腐涂层的架子上, 并

浸入污水中, 这样生物膜可以在流动的污水环境下生长。

为加速腐蚀, 人工配制了 COD 值为 6 000 mg/L 的强化污水, 其浓度约为普通污水的 20 倍。活性污泥取自石家庄污水处理厂二级沉淀池, 通过向其中定期添加含有淀粉、葡萄糖、蛋白胨、尿素、磷酸二氢铵等物质的营养液, 可为微生物提供生长所必需的碳源、能量、氮源、磷元素等, 从而使污水一直维持较高的浓度。此外, 采用高通量测序技术对污水中的微生物进行检测, 可以发现其在门水平下具有较高的多样性, 主要包括变形菌门、放线菌门、拟杆菌门等, 三者的相对丰度高达 95%, 其所包含的硫酸盐还原菌是造成混凝土微生物腐蚀的重要原因, 见表 1。



a 实物图



b 俯视图

图 2 污水腐蚀装置
Fig.2 Sewage corrosion device: a) photo; b) top view

表 1 人工强化污水中的微生物相对丰度
Tab.1 Relative abundance of microorganisms in artificially intensified sewage

<i>Proteobacteria</i>	<i>Actinomycetes</i>	<i>Bacteroides</i>	<i>Phylum Firmicutes</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>Planctomycetes</i>	<i>Phylum Tenericutes</i>	<i>Deferribacteres</i>	Others
50.86	35.37	7.22	3.50	1.38	0.43	0.21	0.14	0.89

1.4 方法

1.4.1 生物膜生长

生物膜生长通过称重法测定, 采用 1/10 000 天平, 精度为 0.1 mg, 量程为 320 g。每隔 24 h 将试件从污水中取出, 称量前将试件下表面及四周擦拭干净。每次称量至少重复 3 次, 取其平均值作为测试结果。在污水中浸泡不同时间的试件质量与浸泡前的饱水试件质量之差即为涂层表面附着生长的生物膜质量。测试周期为 60 d。

1.4.2 生物膜观察

将在污水中浸泡 30 d 表面带有生物膜的有无涂层混凝土试件取出, 并用由 NaCl(137 mmol/L)、KCl(2.7 mmol/L)、Na₂HPO₄(4.3 mmol/L)和 KH₂PO₄(1.4 mmol/L)组成的缓冲溶液冲洗掉试件表面松散的细胞, 然后刮取生物膜在吖啶橙荧光染色液中染色, 并在 37 ℃ 孵育 5 min。随后, 再次取出生物膜试样, 由上述缓冲液冲洗, 在 FV-1000 CLSM 下观察生物膜中细菌的存活情况, 活细胞显示绿色, 死细胞显示红色。此外, 刮取一定生物膜在稀释的罗丹明红色荧光染色溶液中染色, 并在室温下孵育 1 h, 再次冲洗后, 置于 CLSM 下观察膜内微生物群落结构。激发光子和发射光子的波长分别为 543、591 nm。

1.4.3 混凝土与生物膜三维形态

利用徕卡超景深测试系统(DVM5000)观察混

凝土和涂层表面的三维形貌。每个样品随机测试 10 个微区, 每个微区的表面粗糙度可以通过式(1)用最小二乘法线性拟合来计算, 然后取平均值。

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |y| dx$$
 (1)

式中: *Ra* 为试件表面粗糙度, μm; *L* 为测试长度, μm; *x* 为测试距离, μm; *y* 为试件表面高度, μm。

1.4.4 混凝土质量变化

在污水中浸泡 60 d 后, 通过天平测定有无涂层混凝土试样的质量变化。称量前, 应对其进行清洗, 并保持表面干燥。每组测试 3 个样本, 取平均值。质量变化可以根据式(2)计算得到。

$$M_L = \left(1 - \frac{m_a}{m_b}\right) \times 100\%$$
 (2)

式中: *M_L* 为混凝土质量变化, %; *m_a* 为污水浸泡后质量, g; *m_b* 为污水浸泡前质量, g。

2 结果与分析

2.1 生物膜表观形态观察

将有无涂层的混凝土试件置于含人工污水的生物膜反应器中, 观察不同阶段生物膜的表观形貌。从图 3 可以看出, 在最初的几天, 混凝土表面形成了少量的细菌菌落。随着时间的增加, 这些细菌菌落慢慢

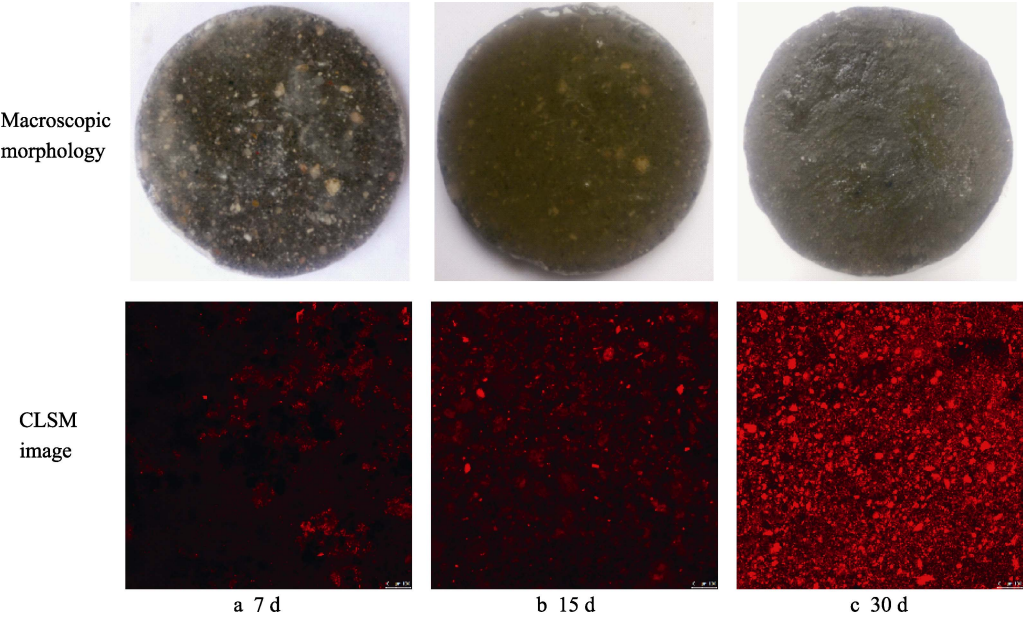


图 3 混凝土表面生物膜形态
Fig.3 Apparent morphology of biofilm on concrete carrier

聚集,生物膜的数量开始增加,最终形成了完整成熟的生物膜。从 CLSM 图像中也可看出,随着生长周期的延长,生物膜内微生物及其分泌产生的胞外聚合物逐渐增多,生物膜结构也越发致密。此外,试件表面生物膜的颜色由泥灰色变为黄色,最后变为黑色。其中,无涂层混凝土试件的生物膜生长速度和变色速度最快,IIC 和 IBC 的生物膜生长速度均慢于无涂层混凝土试件,而机涂层混凝土试件的生物膜生长速度最慢。这可能是因为涂层表面比混凝土表面更光滑、更致密,尤其是有机涂层。

在污水中,悬浮的微生物细胞通过主动和被动运输附着在载体表面,并通过吸收和消耗水中有机基质

实现自身的繁殖和生长。同时,这些细胞产生大量的胞外聚合物(EPS),进一步将微生物细胞紧密结合,形成生物膜。随着生物膜的积累,在水力剪切作用下,不断将微生物细胞释放到水中。故载体上生物膜的形成是一个受附着、生长和脱离影响的动态过程,如图 4a 所示。载体粗糙度对生物膜形成和生长的影响可从以下 2 方面来解释:一方面,粗糙载体表面的凹坑可以为微生物提供一个相对静止的流动环境,减少水流的剪切侵蚀,保护微生物;另一方面,粗糙载体具有较大的表面积,可增加其捕获微生物的能力,见图 4b。因此,表面粗糙的载体比表面光滑的载体更有利于生物膜的附着和生长。

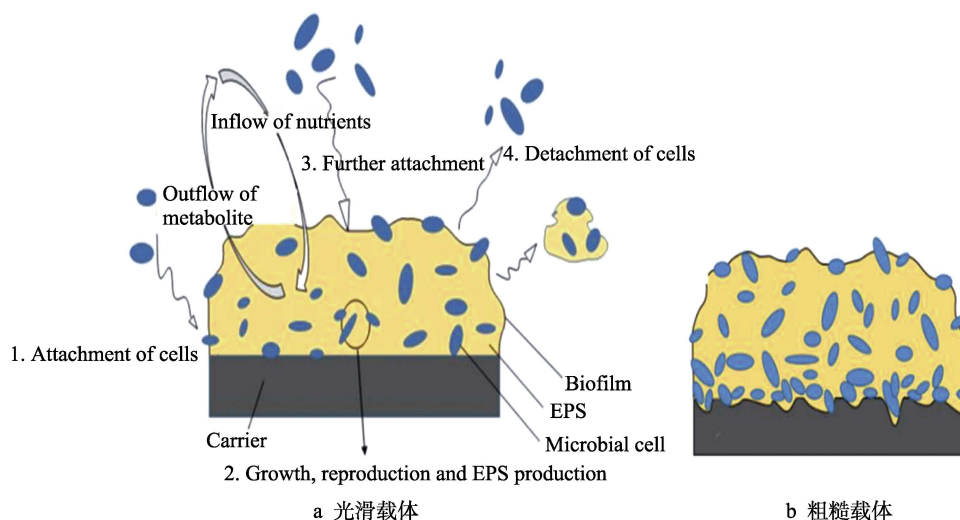


图 4 生物膜形成示意图

Fig.4 Schematic diagram of biofilm formation: a) smooth carrier; b) rough carrier

2.2 生物膜的生长变化

有无涂层的混凝土试件(UCS)上形成的生物膜生长曲线如图 5 所示。可以看出,附着在 UCS 上的生物膜质量最高,其次是 IIC,第三是 IBC,最后是 OC。UCS 上生物膜的最大质量约为 OC 的 2 倍。此外,附着在混凝土试件表面的生物膜的生长曲线可分为 5 个阶段。最初的 7~9 d 为阶段 1 附着期,微生物借助于水力或其他扩散力迁移到载体表面,生物膜量迅速增加。接下来的 5~7 d 是阶段 2 适应期,此时附着的微生物处于平衡状态,以适应反应器内环境。随后的 18 d 是阶段 3 生长期,在此期间,由于营养物质的充分供应,微生物开始迅速生长和繁殖。32~40 d 是阶段 4 稳定期,生物膜的脱落与生长在各种外力作用下处于动态平衡。阶段 5 是 40~60 d 的脱落期,生物膜量逐渐减少,表明随着生物膜的成熟,膜内微生物的分解及膜内厌氧层过厚等原因导致部分生物膜脱落。此外,生物膜在混凝土试件上的附着期比在涂层载体上的附着期短,而其生长期较长。异养生物膜和硝化生物膜也有类似的观察报告^[23-24]。不过其没有明显的指数增长阶段,而很快进入了稳定的线性增

长。这可能与生物膜各形成阶段的人为划分有关。如果将适应期的后期分为生长期,则在生物膜的生长过程中也会出现指数生长期。

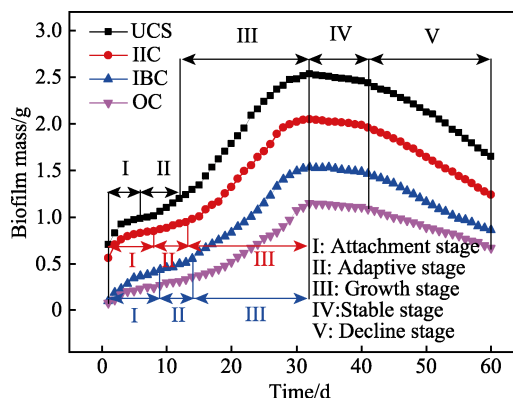


图 5 生物膜在不同载体上的生长曲线

Fig.5 Growth curve of biofilm on different carriers

2.3 生物膜的生长动力学

从上述结果可以看出,生物膜的形成涉及 2 个主要的动力学生长过程:附着阶段和生长阶段。这 2 个

过程有助于生物膜的积累和形成, 可以认为是生物膜生长的主要阶段。因此, 下面重点介绍这两部分的动态数学模型。

2.3.1 生物膜可逆附着动力学

当微生物与混凝土载体刚刚接触的时候其实就已经形成了可逆附着, 这一过程实际上是微生物在载体表面吸附与脱附的双向动态过程。因为在微生物生长的环境中, 存在着流体动力或者简单的布朗运动, 这都是导致微生物脱附的原因。微生物可逆附着的概念是由 Marshall 等人明确提出的, 并且此过程遵循一级反应准则^[25], 所以微生物的固定速度可以表示为^[26]:

$$-\left(\frac{dX}{dt}\right)_{\text{adh}} = a_1 X - a_2 X_f \quad (3)$$

式中: X 为在时间 t 内悬浮微生物的质量浓度, g/L ; X_f 为在时间 t 内单位悬浮相体积内微生物在载体表面附着量, g/L 。

由微生物质量守恒, 可以建立以下平衡状态下附着在载体上的微生物质量关系:

$$X_{\text{fe}} = X_0 - X_e \quad (4)$$

$$\frac{X_{\text{fe}}}{X_e} = \frac{a_1}{a_2} \quad (5)$$

式中: X_{fe} 为平衡状态下微生物附着量, g/L ; X_0 为微生物初始浓度; X_e 为平衡状态下的悬浮微生物质量浓度, g/L 。

因此, 微生物的固定速度也可以表示为:

$$-\left(\frac{dX}{dt}\right)_{\text{adh}} = (a_1 + a_2)(X - X_e) \quad (6)$$

通过分离变量和积分, 式 (5) 也可以转化为:

$$\frac{X_0 - X_e}{X - X_e} = e^{at} \quad (7)$$

将式 (4) 代入式 (7) 可得:

$$X_f = X_{\text{fe}}(1 - e^{-at}) \quad (8)$$

也可以表示为:

$$m_f = m_{\text{fe}}(1 - e^{-at}) \quad (9)$$

式中: a 为微生物附着总常数, $a = a_1 + a_2$, s^{-1} ;

m_f 为在时间 t 时得微生物在载体表面附着总量, g ;

m_{fe} 为平衡状态下微生物附着总量, g 。

式 (9) 主要用于计算附着在光滑的非活性载体 (如玻璃、聚氯乙烯等) 表面的生物膜质量, 对于有涂层的混凝土载体来说, 因其表面凹凸不平且有一定杀菌效果, 对于这种情况公式 (10) 更加适合。

$$m_f = m_{\text{fe}}(1 - \alpha e^{-at}) \quad (10)$$

式中: α 为载体影响系数。对于惰性和光滑载体, $\alpha = 1$ 。

采用方程 (10) 对附着阶段有无涂层混凝土试件的表面生物膜质量进行拟合, 结果见图 6。可以看出, 所有相关系数均在 0.982 85~0.991 47, 表明拟合结果良好, 可将此式作为附着阶段生物膜质量的数学模

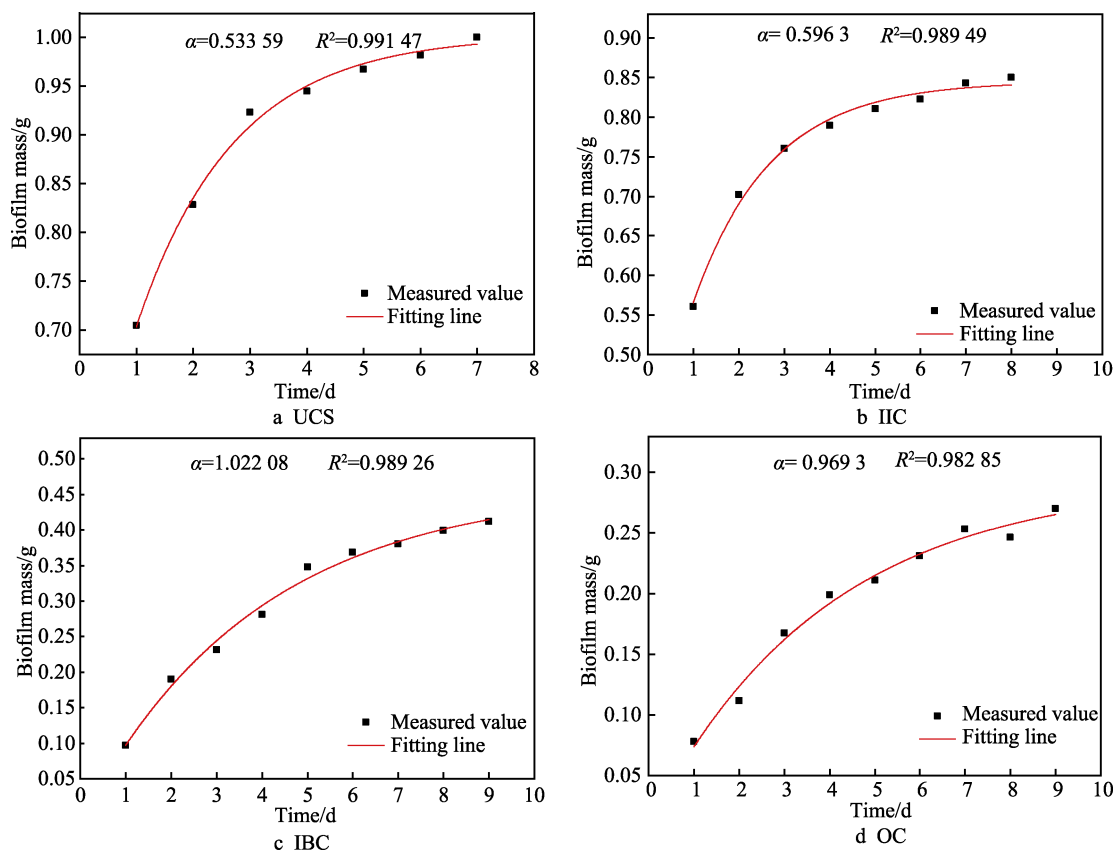


图 6 附着阶段不同载体生物膜测量值与拟合曲线比较

Fig.6 Comparison of measured values and fitted curves of biofilms on different carriers during attachment stage

型。此外,附着在载体表面的微生物量主要受到载体表面粗糙度影响,载体表面越光滑,系数 α 越接近1。UCS 载体的 α 最小,说明其表面最为粗糙,其次是 ICC,而 IBC 和 OC 的 α 接近1,说明它们表面最光滑。IBC 载体的系数 α 略大于1,这可能表明载体的杀菌性导致生物膜量进一步减少。

2.3.2 生物膜生长动力学

现在工程中广泛应用的生物膜生长动力学模型为 Mond 方程^[27]:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} C_s}{C_s + K_s} \quad (11)$$

式中: μ 为微生物比生长速率, h^{-1} ; μ_{\max} 为微生物最大比生长速率, h^{-1} ; C_s 为限制性底物质量浓度,

mg/L ; K_s 为半饱和常数, mg/L 。

本研究中由于人工强化污水的有机物含量较高, $C_s \gg K_s$, 故生物膜生长不会受到限制, 此时 Mond 方程可转化为零级反应式, 即 $\mu = \mu_{\max}$ 。因此, 微生物生物膜的生长符合 Mond 方程, 故理论上生物膜的质量应随时间线性增长。在不同载体上生物膜的生长动力学曲线如图 7 所示。可以看出, 它们基本上都呈线性。试验数据拟合后的相关系数大于 0.98, 表明拟合结果与实测值吻合较好。拟合直线的斜率和截距可以分别代表适应期最后的微生物生长率和生物膜质量。显然, 无涂层混凝土试件上的生物膜生长速率和质量明显高于有涂层的试件。总体来看, 本试验中的生物膜的生长动力学相对符合 Monod 方程。

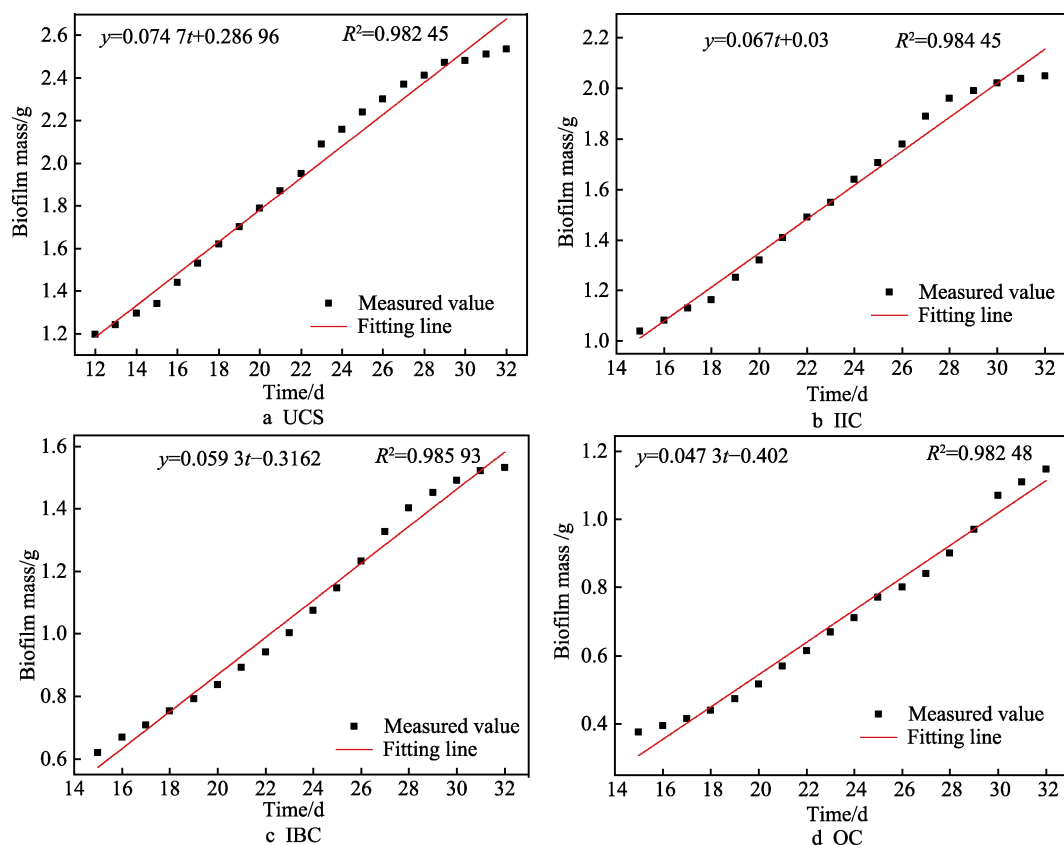


图 7 生长阶段不同载体生物膜测量值与拟合曲线比较

Fig.7 Comparison of measured values and fitted curves of biofilms on different carriers during growth stage

2.4 生物膜中细菌活性与微生物菌群结构

2.4.1 生物膜内死活细胞分布

采用激光共聚焦扫描显微镜观察生物膜内的细胞分布, 在相同深度观察附着在生物膜表面与不同涂层的生物膜, 如图 8 所示。绿色代表活细胞, 红色代表死细胞。

从图 8a、b 可以看出, 附着在 UCS 和 IIC 表面的生物膜中含有较多的微生物, 并且绿色区域明显大于红色区域, 表明活细胞的数量远远大于死细胞。然

而在图 8c、d 中只能观察到少量细胞, 且活细胞数量明显减少, 表明附着在 IBC 和 OC 表面的生物膜在细胞数量及活性方面均不及 UCS 和 IIC 表面的生物膜。这是因为 IBC 中含有铜酞菁和氧化亚铜, 具有一定的杀菌功能, 通过与微生物所需代谢的酶相结合, 从而减缓其活性, 抑制微生物的生长繁殖^[28]。OC 中的煤油沥青成分中也含有一定有毒物质, 能够破坏微生物的细胞结构, 其中的环氧树脂在能一定程度上能够抵抗微生物的攻击。

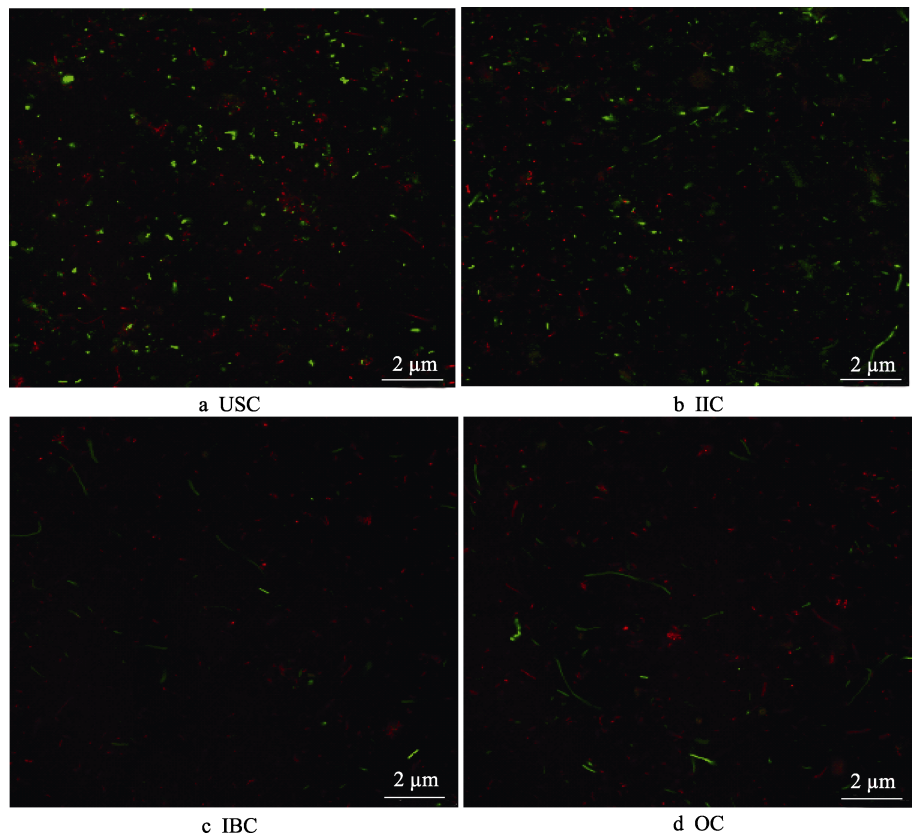


图 8 不同载体生物膜中活、死细胞分布
Fig.8 Distribution of live/dead cells within the biofilm attached to different carriers

2.4.2 生物膜内微生物的空间分布

对生物膜从顶部(接近污水)向底部(接近载体)进行逐层扫描,得到的 CLSM 图像如图 9 所示。可以发现,当生物膜接近载体时,其内部的微生物数量较少。通过图像分析软件对 CLSM 图像进行分析,可得到附着在不同载体上的生物膜内不同深度处细胞与胞外聚合物面积分数,结果见表 2。可以看出,附着在 UCS 上的生物膜内,细胞总数沿测试深度从 25.3%下降到 4.5%。当在混凝土表面涂覆涂层后,生物膜内细胞及胞外聚合物分数均出现大幅度下降,尤其是附着在 OC 和 IBC 表面的生物膜,顶面细胞及胞外聚合物的面积分数仅为 3.9%和 1.5%。胞外聚合物是由细菌细胞产生的生物聚合物,其分布与细胞一致,面积分数也随深度增加而减小。附着在混凝土载体上的膜内胞外聚合物比涂层载体多。这可能是由于涂层的光滑表面和杀菌特性增加了生物膜的脱离和降解速率,导致生物膜中胞外聚合物的分数降低。例如,在距表面 20 μm 深度时,附着在 IBC 和 OC 上的膜内胞外聚合物分数仅为 0.2%和 1.1%,而附着在 UCS 上的则约为 15.7%。

2.5 污水中有混凝土有生物膜的性能研究

为了研究污水环境中生物膜对有无涂层混凝土试件的腐蚀影响,控制一组试件的表面生物膜自由生

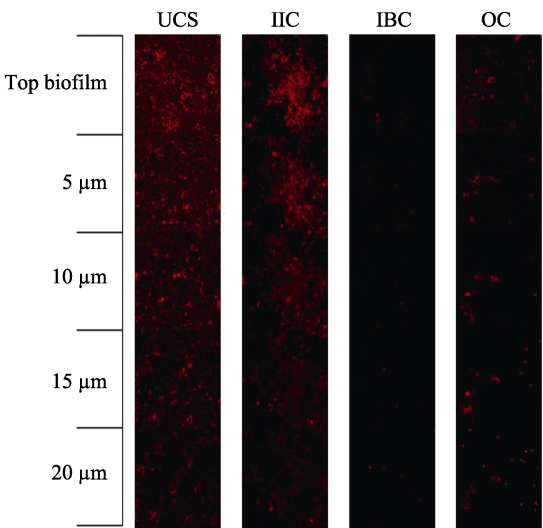


图 9 生物膜由上到下不同深度的 CLSM 图像
Fig.9 CLSM images of biofilm taken at different depth from top to bottom

长,而另一组试件上形成的生物膜则每天被冲刷掉。

2.5.1 质量变化

在污水环境下浸泡 90 d 后,测试不同混凝土试件在有无生物膜附着下的质量变化规律,结果见图 10。可以看出,无涂层混凝土试件的质量损失高于涂层混凝土试件,表明 3 种涂层均能保护混凝土免受污水腐蚀。其中,有机涂层 OC 对防止混凝土因污水微

表 2 不同深度生物膜内细胞和 EPS 的面积分数
Tab.2 Area fraction of cells and EPS within the biofilm at different depth

%

Series	Distance from top biofilm									
	0 μm		5 μm		10 μm		15 μm		20 μm	
	Cells	EPS	Cells	EPS	Cells	EPS	Cells	EPS	Cells	EPS
UCS	25.3	56.2	20.3	40.6	15.9	35.3	9.8	25.9	4.5	15.7
IIC	20.8	34.7	16.2	24.5	12.1	20.8	7.0	17.8	2.5	14.3
IBC	1.5	2.7	0.8	1.1	0.5	0.8	0.3	0.6	0.1	0.2
OC	3.9	6.1	1.6	5.3	1.1	3.8	0.8	1.8	0.6	1.1

生物腐蚀引起的劣化效果最好，其次是 IBC 和 IIC。显然，除了涂层的物理阻隔作用外，其杀菌功能也非常重要。此外，无生物膜试样的质量损失显著高于有生物膜试样。例如，有无生物膜附着的试件 UCS 的质量损失分别为 8.1% 和 12.7%，而试件 OC 的质量损失分别仅为 3.2% 和 4.2%。

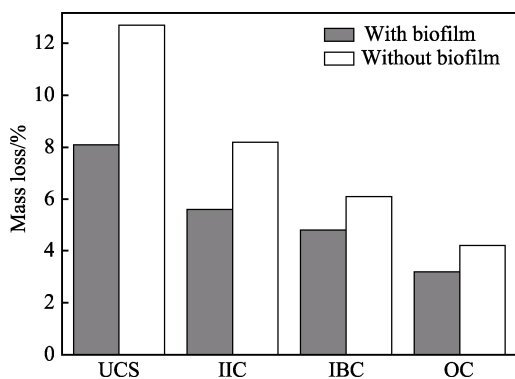


图 10 污水中有无生物膜混凝土试件的质量变化
Fig.10 Mass change of concrete specimens with and without biofilm in sewage

2.5.2 表面粗糙程度

在污水环境下浸泡 90 d 后，有无涂层的混凝土

试件表面的三维形貌如图 11 所示。可以看出，混凝土试件在有涂层保护的情况下表面更加光滑、致密，并且无生物膜附着的试件表面更加粗糙，说明生物膜可在一定程度上起到保护层作用。

通过每个试样随机测试 10 个微区，并用最小二乘线性拟合方法计算每个微区的表面粗糙度，取其平均值。此外，生物膜作用系数可以通过式 (12) 计算。生物膜的作用系数越高，生物膜对砂浆的保护作用越强。

$$K_B = \frac{R_1 - R_0}{R_0} \quad (12)$$

式中： K_B 为生物膜的作用系数； R_1 、 R_0 分别为没有和有生物膜附着样品的平均表面粗糙度， μm 。

根据表 3 可以看出，有无生物膜附着的试件 UCS 表面平均粗糙度分别为 48.7、81.4 μm ，而 OC 的表面平均粗糙度分别仅为 10.3、12.9 μm 。另外，无涂层混凝土试件表面的生物膜作用系数最高，为 0.67，ICC 次之，为 0.51。说明虽然污水腐蚀后试件 UCS 的表面粗糙度较高，但其表面形成的厚而密的生物膜可作为物理屏障，降低污水的渗透性。对于 IBC 和 OC 试件，它们的生物膜作用系数都较低，分别仅为 0.22 和 0.25。这可解释为涂层的光滑表面和杀菌性减

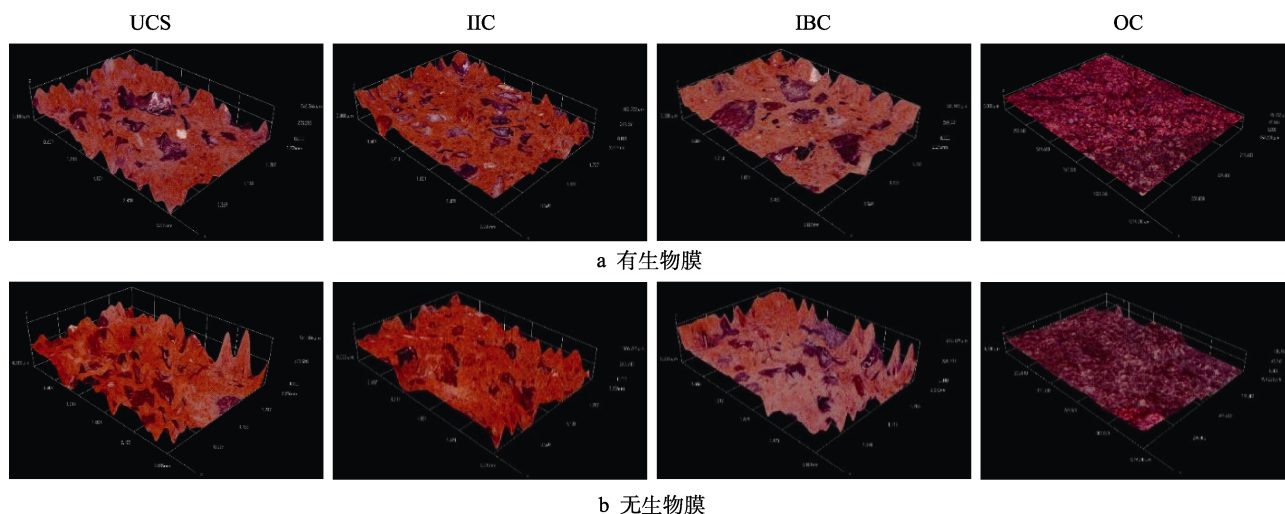


图 11 污水腐蚀后有无生物膜混凝土试件的三维形貌
Fig. 11 Three-dimensional morphology of concrete specimens with and without biofilm after sewage corrosion: a) with biofilm; b) without biofilm

表 3 污水腐蚀后不同混凝土试件的表面粗糙度
Tab.3 Surface roughness of different concrete specimens after sewage corrosion

Series		Surface roughness/ μm											K_B
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Average	
UCS	R_0	50.9	51.6	43.1	46.7	45.2	49.8	46.1	51.3	47.6	54.7	48.7	0.67
	R_1	83.4	75.9	85.3	81.2	75.6	78.5	85.3	79.5	83.4	85.9	81.4	
IIC	R_0	39.8	40.2	41.1	45.0	43.9	39.9	41.0	38.9	43.5	46.7	42.0	0.51
	R_1	63.2	60.8	68.9	60.4	67.8	58.8	64.2	58.5	62.1	69.3	63.4	
IBC	R_0	34.6	34.4	30.5	30.2	33.8	29.8	34.0	35.1	27.3	36.3	32.6	0.22
	R_1	42.3	38.7	40.1	40.7	43.8	34.9	35.9	42.7	45.4	33.5	39.8	
OC	R_0	11.2	12.0	9.1	10.9	8.7	11.4	10.2	11.0	10.2	8.3	10.3	0.25
	R_1	12.5	14.6	15.7	13.7	11.5	10.7	9.9	13.6	10.8	16.0	12.9	

少了生物膜的生长,形成的生物膜层更薄,且结构疏松多孔。

3 结论

1) UCS 上形成的生物膜量最多,其次是 IIC、IBC 和 OC。生物膜在混凝土和涂层表面的生长规律基本遵循载体表面越粗糙,附着生物膜越多的原则,但有一个例外,虽然 IBC 的表面粗糙度大于 IIC,但附着在 IBC 的生物膜量小于 IIC,表明载体的生物适应性也会影响生物膜的生长。

2) 生物膜在涂层表面生长的附着阶段要比混凝土表面更长,生长阶段则较短。公式 $m_f=m_{fe}(1-\alpha e^{-at})$ 可作为计算附着阶段生物膜质量的数学模型,而对于生长阶段,也总体上符合 Monod 方程,即生物膜质量随时间增长呈线性增加。

3) 污水腐蚀 90 d 后,无生物膜附着试件的质量损失和表面粗糙度均高于有生物膜附着的试件。其中,无涂层混凝土试件表面的生物膜作用系数最高,为 0.67,ICC 次之,为 0.51,说明试件表面形成的厚而密的生物膜可作为物理屏障,降低污水的渗透性,而试件 IBC 和 OC 的生物膜作用系数仅为 0.22 和 0.25。由此可见,涂层的光滑表面和杀菌特性会导致形成的生物膜薄且多孔,从而降低生物膜的保护效果。

参考文献:

[1] JIANG Guang-ming, WIGHTMAN E, DONOSE B C, et al. The Role of Iron in Sulfide Induced Corrosion of Sewer Concrete[J]. Water Research, 2014, 49: 166-174.

[2] YUAN Hai-feng, DANGLA P, CHATELLIER P, et al. Degradation Modelling of Concrete Submitted to Sulfuric Acid Attack[J]. Cement and Concrete Research, 2013, 53: 267-277.

[3] 韩静云, 郜志海, 张小伟. 城市污水对初沉池混凝土不均衡损伤特性研究[J]. 土木工程学报, 2005, 38(7): 45-49.

HAN Jing-yun, GAO Zhi-hai, ZHANG Xiao-wei. Nonuniform Damage of Primary Sedimentation Pool Concrete by City Sewage[J]. China Civil Engineering Journal, 2005, 38(7): 45-49.

[4] BEELDENS A, MONTENY J, VINCKE E, et al. Resistance to Biogenic Sulphuric Acid Corrosion of Polymer-Modified Mortars[J]. Cement and Concrete Composites, 2001, 23(1): 47-56.

[5] SARICIMEN H, SHAMEEM M, BARRY M S, et al. Durability of Proprietary Cementitious Materials for Use in Wastewater Transport Systems[J]. Cement and Concrete Composites, 2003, 25(4/5): 421-427.

[6] DE MUYNCK W, DE BELIE N, VERSTRAETE W. Effectiveness of Admixtures, Surface Treatments and Antimicrobial Compounds Against Biogenic Sulfuric Acid Corrosion of Concrete[J]. Cement and Concrete Composites, 2009, 31(3): 163-170.

[7] BERNDT M L. Evaluation of Coatings, Mortars and Mix Design for Protection of Concrete Against Sulphur Oxidising Bacteria[J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(10): 3893-3902.

[8] JAGTAP S D, TAMBE S P, CHOUDHARI R N, et al. Mechanical and Anticorrosive Properties of Non Toxic Coal-Tar Epoxy Alternative Coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(2): 395-402.

[9] XIAO Gang, ZHANG Xiao-dong, ZHAO Yan, et al. The Behavior of Active Bactericidal and Antifungal Coating under Visible Light Irradiation[J]. Applied Surface Science, 2014, 292: 756-763.

[10] KASHI A-min, RAMEZANIANPOUR A A, MOODI F. Effect of Cement Based Coatings on Durability Enhancement of GFRP-Wrapped Columns in Marine Environments[J]. Construction and Building Materials, 2017, 137: 307-316.

[11] WU Yun-peng, KRISHNAN P, YU L E, et al. Using Lightweight Cement Composite and Photocatalytic Coating to Reduce Cooling Energy Consumption of Buildings[J].

- Construction and Building Materials, 2017, 145: 555-564.
- [12] DIAMANTI M V, BRENN A, BOLZONI F, et al. Effect of Polymer Modified Cementitious Coatings on Water and Chloride Permeability in Concrete[J]. Construction and Building Materials, 2013, 49: 720-728.
- [13] VIPULANANDAN C, LIU Jie. Glass-Fiber Mat-Reinforced Epoxy Coating for Concrete in Sulfuric Acid Environment[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(2): 205-210.
- [14] VOLLERTSEN J, NIELSEN A H, JENSEN H S, et al. Corrosion of Concrete Sewers—The Kinetics of Hydrogen Sulfide Oxidation[J]. Science of the Total Environment, 2008, 394(1): 162-170.
- [15] KULICZKOWSKA E. Risk of Structural Failure in Concrete Sewers Due to Internal Corrosion[J]. Engineering Failure Analysis, 2016, 66: 110-119.
- [16] MORI T, NONAKA T, TAZAKI K, et al. Interactions of Nutrients, Moisture and pH on Microbial Corrosion of Concrete Sewer Pipes[J]. Water Research, 1992, 26(1): 29-37.
- [17] 黄维. 重力流排水管道内生物膜生长动力学及微生物群落结构研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- HUANG Wei. Study on Biofilm Growth Dynamics and Microbial Community Structure in Gravity Sewers[D]. Chongqing: Chongqing University, 2015.
- [18] OKABE S, ITO T, SUGITA K, et al. Succession of Internal Sulfur Cycles and Sulfur-Oxidizing Bacterial Communities in Microaerophilic Wastewater Biofilms[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2005, 71(5): 2520-2529.
- [19] OKABE S, ODAGIRI M, ITO T, et al. Succession of Sulfur-Oxidizing Bacteria in the Microbial Community on Corroding Concrete in Sewer Systems[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2007, 73(3): 971-980.
- [20] TIJHUIS L, VAN LOOSDRECHT M C M, HEIJNEN J J. Formation and Growth of Heterotrophic Aerobic Biofilms on Small Suspended Particles in Airlift Reactors[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1994, 44(5): 595-608.
- [21] VOICE T C, PAK D, ZHAO Xian-da, et al. Biological Activated Carbon in Fluidized Bed Reactors for the Treatment of Groundwater Contaminated with Volatile Aromatic Hydrocarbons[J]. Water Research, 1992, 26(10): 1389-1401.
- [22] 万明月, 都基铭, 李俊, 等. 模拟动静水条件对水工混凝土表面生物膜微生物群落的影响[J]. 环境工程, 2020, 38(2): 35-40.
- WAN Ming-yue, DU Ji-ming, LI Jun, et al. Influence of Flowing and Static Water Conditions on Microbial Communities of Biofilms Attached on Surface of Hydraulic Concrete Structures[J]. Environmental Engineering, 2020, 38(2): 35-40.
- [23] CAPDEVILLE B, NGUYEN K M. Kinetics and Modelling of Aerobic and Anaerobic Film Growth[J]. Water Science and Technology, 1990, 22(1/2): 147-170.
- [24] LIU Yu, CAPDEVILLE B. Specific Activity of Nitrifying Biofilm in Water Nitrification Process[J]. Water Research, 1996, 30(7): 1645-1650.
- [25] YU Liu. Estimating Minimum Fixed Biomass Concentration and Active Thickness of Nitrifying Biofilm[J]. Journal of Environmental Engineering, 1997, 123(2): 198-202.
- [26] 常晓雷. 废水处理中 SRB 生物膜微观结构及传质动力学研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
- CHANG Xiao-lei. Micro-Structure and Mass Transfer Kinetics of SRB Biofilm in Wastewater Treatment[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [27] CHEN Li-ming, CHAI Li-he. Mathematical Model and Mechanisms for Biofilm Wastewater Treatment Systems [J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2005, 21(8/9): 1455-1460.
- [28] 刘宏芳, 黄玲, 刘涛, 等. 硫酸盐还原菌杀菌剂应用现状及研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 29(2): 154-160.
- LIU Hong-fang, HUANG Ling, LIU Tao, et al. Application and Progress in Bactericide of Sulfate Reducing Bacteria[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2009, 29(2): 154-160.