

文章编号:1007-9629(2021)03-0454-06

# 污水环境下硫氧化细菌对砂浆性能的影响机制

荣 辉<sup>1,2,3</sup>, 刘骥伟<sup>1</sup>, 马国伟<sup>3</sup>, 刘志华<sup>1</sup>, 杨 永<sup>1</sup>

(1. 天津城建大学 材料科学与工程学院, 天津 300384; 2. 天津城建大学 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 土木与交通学院, 天津 300401)

**摘要:** 为研究污水环境下硫氧化细菌对砂浆性能的影响机制, 使用离子色谱仪、超景深显微镜、扫描电镜等对硫氧化细菌的代谢过程以及砂浆的宏观和微观性能进行表征分析。结果表明: 硫氧化细菌的代谢作用可以将  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  转化成生物硫酸盐; 相对于灭菌污水培养基的影响, 硫氧化细菌对砂浆性能起缓蚀作用; 含有硫氧化细菌组试件表面附着生物被膜, 其微观结构复杂且有许多孔洞, 而且生物被膜可以聚集大量硫氧化细菌代谢生成  $\text{SO}_4^{2-}$ , 并对砂浆表面起到靶向破坏作用。

**关键词:** 砂浆; 微生物; 生物被膜; 影响机制

**中图分类号:** TU528.1

**文献标志码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1007-9629.2021.03.002

## Influencing Mechanism of Sulfur-Oxidizing Bacteria on Performance of Mortar in Sewage

RONG Hui<sup>1,2,3</sup>, LIU Jirwei<sup>1</sup>, MA Guorwei<sup>3</sup>, LIU Zhihua<sup>1</sup>, YANG Yong<sup>1</sup>

(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)

**Abstract:** In order to study the influencing mechanism of sulfur-oxidizing bacteria on the mortar in sewage, the microbial metabolic process and the macro and micro performance of the mortar was analyzed by chromatography, ultra-depth microscope, scanning electron microscope and other methods. The results show that metabolism of sulfur-oxidizing bacteria can convert sodium thiosulfate to biological sulfate instead of biological sulfuric acid. Compared with the influences of sterilized sewage medium, the sulfur-oxidizing bacteria have a corrosion inhibitory effect on the performance of the mortar. The surface of the specimens of test group with sulfur-oxidizing bacteria is attached with biofilms, which have a complex microstructure and many holes, and the biofilms can accumulate a large number of sulfur-oxidizing bacteria to generate  $\text{SO}_4^{2-}$ , which can target the surface of the mortar.

**Key words:** concrete; microorganism; biofilm; influencing mechanism

目前污水管道和废水处理设施大部分由混凝土制成,而污水和废水中的化学离子和微生物会对混凝土造成严重的影响<sup>[1]</sup>。调查发现微生物对污水管

道的劣化起主导作用<sup>[2-3]</sup>,这使微生物腐蚀混凝土引起了大量学者的关注。Parker<sup>[4]</sup>和Li等<sup>[5]</sup>选用硫氧化细菌,以  $\text{H}_2\text{S}$  为底物,代谢生成生物硫酸,研究了

收稿日期:2020-06-13; 修订日期:2020-08-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51978439,51708390);天津市交通运输科技发展计划(2018-38);中国博士后科学基金资助项目(2019M651000);天津市轨道交通重大专项(18ZXGDGX00050)

第一作者:荣 辉(1983—),男,河北衡水人,天津城建大学副教授,硕士生导师,博士。E-mail: huirongtcu@126.com

通讯作者:杨 永(1975—),男,河北唐山人,天津城建大学讲师,硕士。E-mail: yangy@tcu.edu.cn

生物硫酸对混凝土性能的影响. Grengg 等<sup>[6]</sup>观察了微生物在混凝土表面的分布状况,探究了微生物分布对混凝土的腐蚀影响.但污水管道中除了  $H_2S$  气体外,还含有大量氧化硫磺、硫代硫酸盐等底物,而这些底物亦可被硫氧化细菌代谢<sup>[7]</sup>.那么以硫代硫酸盐为底物,代谢后的产物是否仍会形成生物硫酸,从而对混凝土性能造成影响.目前虽然研究了微生物在混凝土表面分布状况对混凝土性能的影响,然而微生物附着在混凝土表面后,微生物与混凝土之间的作用机制尚不清楚.

针对上述问题,本文采用硫氧化细菌,以污水中常见的  $Na_2S_2O_3$  为底物,设置微生物试验组和灭菌污水培养基对照组,通过对硫氧化细菌代谢

过程、试件表面形貌、抗压强度和矿化产物这四者之间的关系分析,揭示硫氧化细菌对砂浆性能的影响机制.

## 1 试验

### 1.1 原材料

水泥为顺鑫水泥有限公司生产的 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥.河砂为级配合理的中砂,细度模数为 2.5.微生物培养液的配制:选用硫氧化细菌,按 2%(质量分数)接种,加入到 350 mL 灭菌污水培养基中,同时加入 7 mL  $NaHCO_3$  溶液,置于 30 ℃、150 r/min 转速的摇床中培养 4 d.灭菌污水培养基成分见表 1.

表 1 灭菌污水培养基成分  
Table 1 Compositions of culture medium for sterilized sewage

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

### 1.2 试验方案

砂浆试件的配合比为  $m(\text{水}):m(\text{水泥}):m(\text{砂})=0.5:1.0:2.0$ ,尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm,将试件在 20 ℃水中养护 28 d 后进行试验.将试验分为试验组(S)和对照组(D),其中,试验组使用培养 4 d 的微生物培养液;对照组使用灭菌污水培养基,保证密闭无杂菌进入.将 2 组试件分别放入试验装置中,使液体浸没试件一半,每隔 1 个循环(15 d)更换 1 次液体,浸泡龄期分别为 30、60、90、120 d.

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 硫氧化细菌的代谢过程

采用 ICS-1500 离子色谱仪和 pH 计分别对 2 组液体介质中  $SO_4^{2-}$  的质量浓度  $\rho(SO_4^{2-})$  和酸碱度(pH 值)的变化进行测试,同时结合 X 射线衍射仪(XRD)测定液体介质中漂浮物的成分.其中  $\rho(SO_4^{2-})$  的测试方法为:首先使用移液枪吸取液体介质 2 mL,将其溶于 48 mL 去离子水中,接着将液体介质稀释 50 倍,然后取 10 mL 稀释后的溶液放入取样管中进行测试.

#### 1.3.2 表面形貌

采用普通照相机和 VHX-600e 型超景深显微镜分别观察试验组和对照组试件表面的形貌,同时结合结晶紫、考马斯亮蓝(CB)和苯酚硫酸(PSA)染色法,测试了试件表面是否形成生物被膜.另外,试件表面风干后,切取表面 1 mm 厚度的试样,将试样粘贴到样品台上,使用日本 JSM-7800F 型场发射扫

描电镜(FESEM)对试件表面进行观察,结合能量弥散 X 射线谱(EDS)分析生物被膜的元素组成.

#### 1.3.3 抗压强度

根据 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检测方法》,使用 YAW-2000J 型压力试验机,加载速率为 2.5 kN/s,测试砂浆试件的抗压强度.

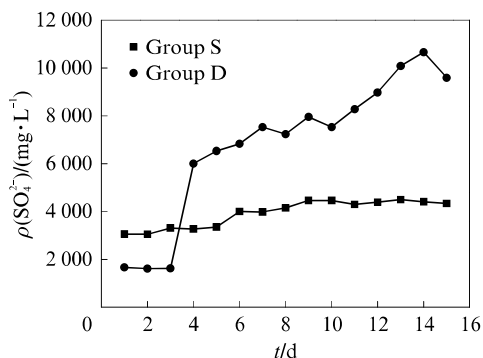
#### 1.3.4 微观性能

取试件表面 1 mm 厚度试样,将其研磨成粒径小于 10  $\mu\text{m}$  的粉末,使用 Rigaku ultima-V1 型全自动多功能 XRD 对矿化产物进行测试.试验组、对照组试件的表面样品分别记为 SS、DS.

## 2 结果与分析

### 2.1 硫氧化细菌代谢过程

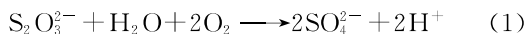
图 1 为试验组和对照组液体介质中  $SO_4^{2-}$  的质量浓度.由图 1 可见:(1)试验组:在 1~9 d 时,随着浸泡时间的延长, $\rho(SO_4^{2-})$  逐渐增大,且 6 d 时其增大速率最大, $\rho(SO_4^{2-})=3\,999.26\text{ mg/L}$ ;9~15 d 时, $\rho(SO_4^{2-})$  的变化基本趋于平缓,13 d 时其最高  $\rho(SO_4^{2-})=4\,500.26\text{ mg/L}$ .(2)对照组: $\rho(SO_4^{2-})$  在 1~3 d 时变化不明显;在 4 d 时明显增加, $\rho(SO_4^{2-})=6\,001.11\text{ mg/L}$ ;随后一直呈上升趋势,14 d 时达到最高, $\rho(SO_4^{2-})=10\,663.71\text{ mg/L}$ ;15 d 开始  $\rho(SO_4^{2-})$  出现下降趋势.(3)试验组的  $\rho(SO_4^{2-})$  明显低于对照组,且试验组和对照组液体介质中的  $\rho(SO_4^{2-})$  均超过 1 400.00 mg/L,属于硫酸盐侵蚀环境中的严重腐蚀范围<sup>[8]</sup>.结合 2 组  $\rho(SO_4^{2-})$  的变化

图1 试验组和对照组液体介质中  $\text{SO}_4^{2-}$  的质量浓度Fig. 1  $\rho(\text{SO}_4^{2-})$  in liquid medium of group S and D

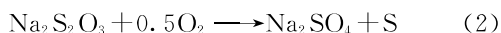
趋势,本试验选择 15 d 更换 1 次液体是合理的。

试验组液体介质的 pH 值一直在 7.00 左右变化,主要是灭菌后的污水培养基接种硫氧化细菌后,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  在硫氧化细菌作用下发生分解。

当  $\text{O}_2$  浓度高时,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  发生如下反应<sup>[9]</sup>:



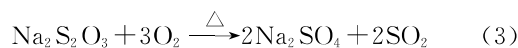
当  $\text{O}_2$  浓度低时,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  发生如下反应<sup>[9]</sup>:



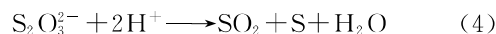
微生物培养液放入试验装置后,  $\text{O}_2$  浓度受限时发生式(2)反应,故试验组液体介质呈中性。

对照组液体介质的 pH 值一直在 4.00 左右变化,主要是污水培养基在灭菌过程中,处于高温且隔绝空气的条件下,培养基中的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  在高温和  $\text{O}_2$

的作用下会发生如下氧化反应:



式(3)产生的  $\text{SO}_2$  在高温下易溶于水,形成亚硫酸,亚硫酸易被氧化生成硫酸。而  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  在酸性条件下会发生分解反应<sup>[10]</sup>:



式(4)形成的  $\text{SO}_2$  会继续溶解氧化生成硫酸,再次发生式(4)反应,故对照组液体介质呈酸性。

## 2.2 表面形貌观察

### 2.2.1 宏观表面形貌

生物被膜是由细菌自身分泌物和细菌聚集在一起形成有组织的群体<sup>[11]</sup>,是一种黏稠物,主要由微生物、多糖和蛋白质组成<sup>[12]</sup>。浸泡 30 d 后试件的宏观形貌见图 2。由图 2(a)可见:在 30 d 时,试验组试件的表面已经形成黏稠物,主要分布在气液交界面处;试件下部呈黑色,这是因为试验组中硫氧化细菌为好氧型,在代谢过程中消耗了液体中的氧,使微量元素在缺氧环境下未被氧化,而沉积在砂浆表面,使其呈黑色<sup>[13]</sup>。由图 2(b)可见:用结晶紫染色后试验组试件的表面黏稠物被染色,可判断黏稠物含有大量的硫氧化细菌,进而初步认定该黏稠物为生物被膜。由图 2(c)可见:对照组试件的表面没有黏稠物。由图 2(d)可见,对照组试件使用结晶紫染色后的表面没有明显被染色的痕迹。

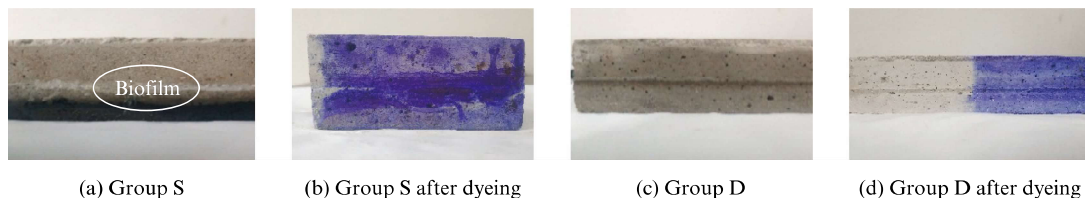


图2 浸泡 30 d 后试件的宏观形貌

Fig. 2 Surface macromorphology of specimens after immersion for 30 d

放大试验组试件表面黏稠物的形貌,在超景深显微镜下进行观察,结果见图 3。由图 3 可见,黏稠物呈透明状态。将试验组试件表面黏稠物刮下,研磨提取萃取液(extract),并用考马斯亮蓝(CB)和苯酚硫酸(PSA)对萃取液进行染色,结果见图 4。由图 4 可见:未加入萃取液的试管显褐色(见图 4(a)),加入萃取液的试管显蓝色(见图 4(b)),这表明黏稠物含有蛋白质;未加入萃取液的试管显橙色(见图 4(c)),加入萃取液的试管显橙红色(图 4(d)),这表明黏稠物含有多糖。因此,可以进一步判断试验组表面形成了生物被膜,对照组试件表面没有形成生物被膜。

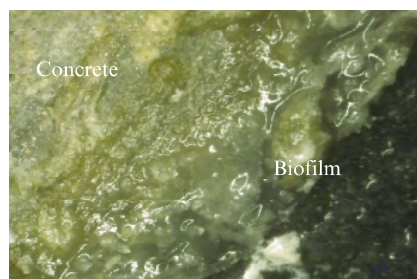


图3 黏稠物超景深显微镜形貌

Fig. 3 Morphology of sticky object under ultra-depth microscope (30 $\times$ )

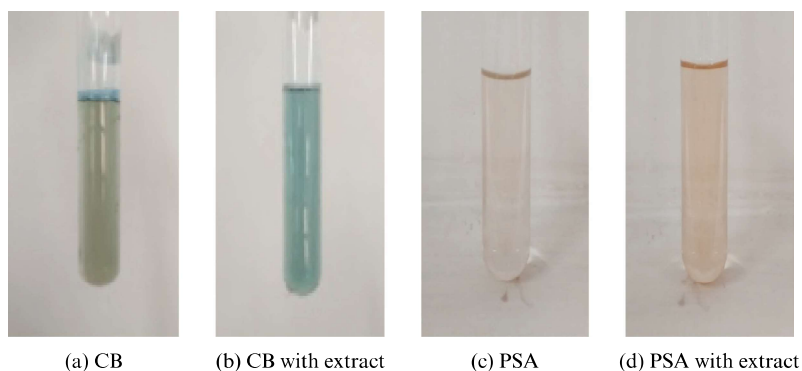


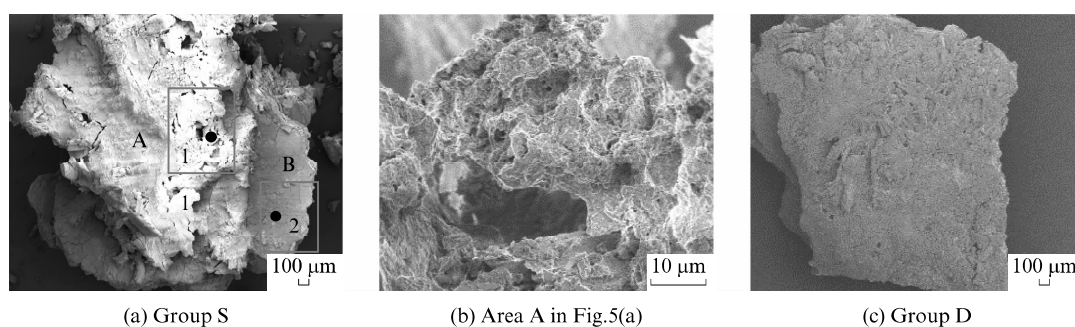
图4 考马斯亮蓝和苯酚硫酸染色结果

Fig. 4 Results of Coomassie blue and phenol sulfuric acid staining

### 2.2.2 微观表面形貌

浸泡 30 d 后试件的 SEM 形貌见图 5。由图 5 可见:试验组试件表面 A 区域有一层生物被膜(见图 5(a));生物被膜结构复杂,其含有许多孔洞(见图 5(b));对照组试件表面没有生物被膜(见图 5(c))。Lawrence 等<sup>[14]</sup>、Stewart 等<sup>[15]</sup>也发现生物被膜结构非常复杂,有许多孔洞通道和微生物。硫氧化细菌和代

谢产物  $\text{SO}_4^{2-}$  可以通过生物被膜的孔洞通道,从而对砂浆性能造成影响。分别对图 5(a)中 A 区域的点 1、B 区域的点 2 进行 EDS 分析,结果见图 6。由图 6 可见:点 1 处含有 P、Na、O、C 4 种元素,这是因为生物被膜中含有多糖和蛋白质,它们含有 C、O、H 3 种主要元素,可以判断 A 区域为生物被膜;点 2 主要含有 Si、Al、O、Ca 4 种元素,可以判断 B 区域为砂浆基体。



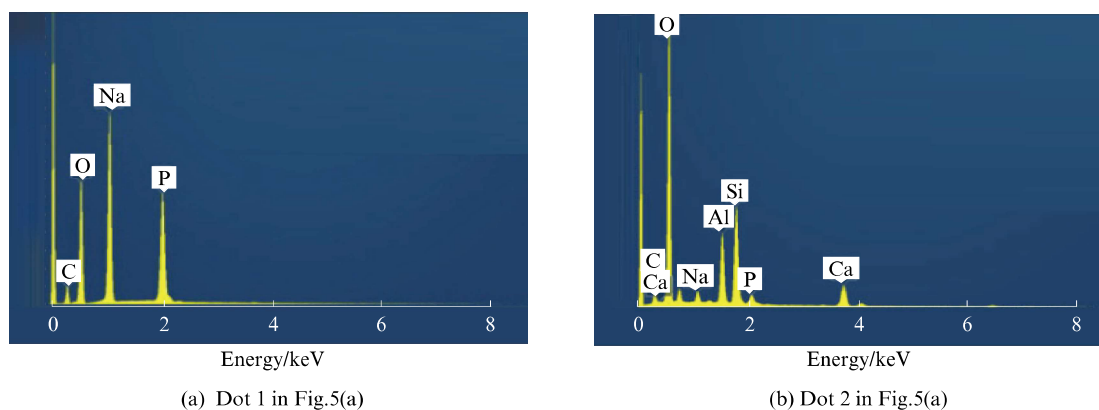
(a) Group S

(b) Area A in Fig.5(a)

(c) Group D

图5 浸泡 30 d 后试件的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM morphology of specimens after immersion for 30 d



(a) Dot 1 in Fig.5(a)

(b) Dot 2 in Fig.5(a)

图6 砂浆试件表面 EDS 分析

Fig. 6 EDS of concrete surface

### 2.3 抗压强度

图 7 为试验组和对照组试件的抗压强度。由图

7 可见:(1)随着浸泡时间的延长,试验组和对照组试件的抗压强度均呈先升高后降低的趋势,这可能

是因为试件内部形成了矿化产物石膏<sup>[16]</sup>。(2)试验组试件抗压强度变化小于对照组,可能是由于试验组中硫氧化细菌发生代谢反应所致。(3)试验组试件:浸泡0~90 d时,试件抗压强度呈增加趋势,从55.0 MPa增加到63.1 MPa;浸泡90~120 d时,试件抗压强度呈下降趋势,从63.1 MPa降低到61.5 MPa。(4)对照组试件:浸泡0~60 d时,试件抗压强度呈增加趋势,从55.0 MPa增加到64.1 MPa;浸泡60~120 d时,试件抗压强度呈下降趋势,从64.1 MPa降低到54.5 MPa。

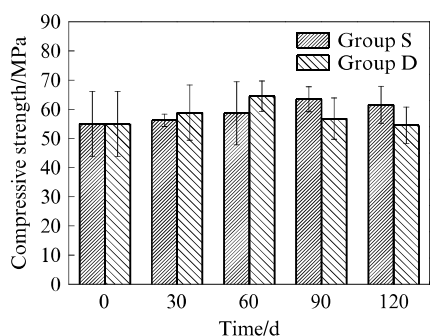


图7 试验组和对照组试件的抗压强度  
Fig. 7 Compressive strength of specimens of group S and D

## 2.4 微观性能分析

浸泡120 d后试件表面矿化产物XRD图谱见图8。由图8可见:SS中有明显的 $\text{CaCO}_3$ 衍射峰,DS中的 $\text{CaCO}_3$ 衍射峰并不明显。这主要是因为硫氧化细菌为好氧型,代谢作用会产生 $\text{CO}_2$ ,使 $\text{CO}_2$ 与砂浆发生碳化反应,砂浆中性劣化,硫氧化细菌可以在砂浆表面生长。

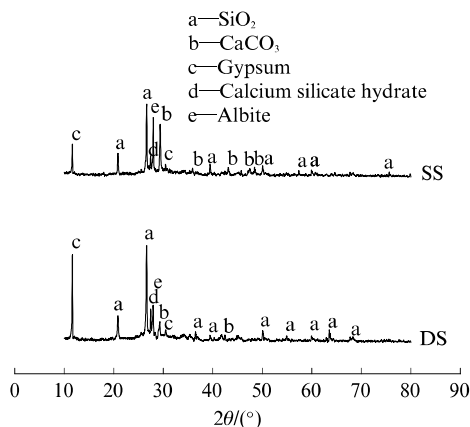
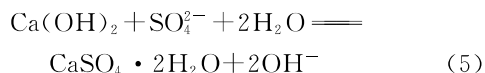


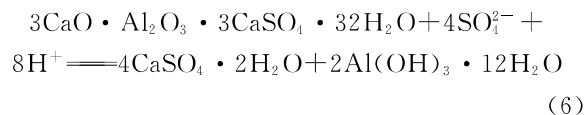
图8 浸泡120 d后试件表面矿化产物XRD图谱  
Fig. 8 XRD patterns of mineralized products on the surface of specimens after immersion for 120 d

SS和DS的XRD图谱中均有明显的石膏(gypsum)衍射峰。石膏的生成受pH值和 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 的共

同影响:当 $\rho(\text{SO}_4^{2-}) \geq 1400.00 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} \leq 12.45$ 时,石膏会大量生成<sup>[17]</sup>,其反应方程式为<sup>[18]</sup>:

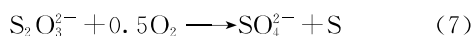


钙矾石( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ )受pH值影响,当溶液pH值低于11.50~12.00时,钙矾石将会分解成石膏<sup>[19]</sup>。反应方程式为<sup>[19]</sup>:



试验组中 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 最高为4500.26 mg/L,pH值为7.00;对照组中 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 最高为10663.71 mg/L,pH值为4.00。因此,2组试验均以生成石膏为主。

由图8还可见,SS的石膏衍射峰强度比DS低。在相同底物用量下,试验组 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 低于对照组,试验组抗压强度变化没有对照组变化明显,试验组石膏含量低于对照组,这主要是由于试验组中添加的硫氧化细菌代谢转化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的速率慢于对照组中单纯 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的化学分解反应速率,硫氧化细菌对砂浆性能起到缓蚀作用。但对于处于硫氧化细菌环境下的水泥基材料仍会受到生物硫酸盐的腐蚀。硫氧化细菌在砂浆表面发生反应<sup>[9]</sup>:



式(7)中: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 有1个S为0价,1个S为+4价; $\text{SO}_4^{2-}$ 中的S为+6价。因此 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 为电子供体,失2个电子,经硫氧化细菌转给电子受体 $\text{SO}_4^{2-}$ ,其中硫氧化细菌为电子携带中间体,故硫氧化细菌显负电。而砂浆中 $\text{Ca}^{2+}$ 占大部分,显正电,硫氧化细菌显负电且好氧,大部分硫氧化细菌会由于电性作用而聚集到气-液交界面处的砂浆表面,经过硫氧化细菌代谢作用形成生物被膜,而生物被膜中有大量的硫氧化细菌附着且有大量的孔洞,由硫氧化细菌代谢转化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 而成的 $\text{SO}_4^{2-}$ 通过孔洞通道,对砂浆表面的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进行靶向破坏。

## 3 结论

(1)在氧气浓度受限时,硫氧化细菌将 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 代谢转化为生物硫酸盐,且硫氧化细菌代谢转化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的速率慢于单纯 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 化学分解反应速率。

(2)含硫氧化细菌的污水环境中,液体介质的 $\text{SO}_4^{2-}$ 质量浓度、砂浆试件抗压强度变化以及石膏含量均低于单纯灭菌污水环境。相对于单纯灭菌污水环境,硫氧化细菌对砂浆性能起到缓蚀作用。

(3)浸泡在含硫氧化细菌污水环境中30 d后,

试件表面会形成生物被膜,宏观研究发现生物被膜是透明的黏稠物,其主要成分有硫氧化细菌、多糖、蛋白质等;微观研究发现生物被膜是一种具有许多孔洞的复杂结构。浸泡在单纯灭菌污水环境中的试件表面没有发现生物被膜的形成。

### 参考文献:

- [1] 孔丽娟,包昕,曹梦凡.生物膜对污水环境下混凝土腐蚀的影响[J].硅酸盐学报,2016,44(2):279-285.  
KONG Lijuan,BAO Xin,CAO Mengfan. Effect of biofilm on corrosion of concrete in sewage[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44(2): 279-285. (in Chinese)
- [2] WAHSHAT T M. 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. Mechanism and research approach of microbial corrosion of concrete[J]. Journal of Building Materials, 2006, 9(1): 52-58. (in Chinese)
- [4] 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]. Experimental Biology Medicine Science, 1945, 23(2): 14-17.
- [5] LI X, LIN X J, LIN K, et al. Study on the degradation mechanism of sulphoaluminate cement sea sand concrete eroded by biological sulfuric acid[J]. Construction and Building Materials, 2017, 157: 331-338.
- [6] GRENGG C, MITTERMAYER F, KORAIMANN G, et al. The decisive role of acidophilic bacteria in concrete sewer networks: A new model for fast progressing microbial concrete corrosion[J]. Cement and Concrete Research, 2017, 101: 93-101.
- [7] 韩静云,戴超,邵志海,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. Microorganisms corrosion of concrete[J]. Material Review, 2002, 16(10): 42-44. (in Chinese)
- [8] 梅塔 P K. 混凝土微观结构、性能和材料[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2016.  
MEHTA P K. Concrete: Microstructure, properties and materials[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2016. (in Chinese)
- [9] CANTARA S A L, VELASCO A, REVAH S. Sulfur formation by steady-state continuous cultures of a sulfoxidizing consortium and thiobacillus thio-parus ATCC 23645[J]. Environmental Technology, 2005, 25(10): 1151-1157.
- [10] 何吉焕. 硫代硫酸钠标准溶液有效期的探讨[J]. 广州化工, 2017, 45(16): 114-116.  
HE Jihuan. Discussion on effective period of sodium thiosulfate standard solution[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(16): 114-116. (in Chinese)
- [11] SCHEMBRI MA, GIVSKOV M, KLEMM P. An attractive surface: Gram-negative bacterial biofilms[J]. Science's STKE, 2002, 132: 1-8.
- [12] 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[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2017. (in Chinese)
- [13] 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. Study on microbial corrosion of concrete under semi submerged environment[J]. Concrete, 2019, 362(12): 18-22. (in Chinese)
- [14] LAWRENCE J R, KORBER D R, HOYLE B D, et al. Optical sectioning of microbial biofilms[J]. Journal of Bacteriology, 1991, 173: 6558-6567.
- [15] STEWART P S, DRURY W J, MURGA R. Quantitative observations of heterogeneities in pseudomonas aeruginosa biofilms[J]. Apply Environmental Microbiology, 1993, 59(1): 327-329.
- [16] 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 Wen'en, et al. Formation of gypsum leading to the destruction of cement paste under the external sulfate attacking[J]. Journal of Building Materials, 2006, 9(1): 19-23. (in Chinese)
- [17] BELLMANN F, MOSER B, STARK J. Influence of sulfate solution concentration on the formation of gypsum in sulfate resistance test specimen[J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(2): 358-363.
- [18] 姜磊. 硫酸盐侵蚀环境下混凝土劣化规律研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.  
JIANG Lei. Study on deterioration of concrete under sulfate attack[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture & Technology, 2014. (in Chinese)
- [19] SKALNY J P, ODLER I, MARCHAND J. Sulfate attack on concrete[M]. London: Spon Press, 2001.