

城镇水系统研究与应用

王凯杰, 胡丰泽, 孙晓燕, 等. 硫化氢作用下污水管道混凝土早期腐蚀的微生物-化学协同机制[J]. 净水技术, 2026, 45(9): 147–155.

Wang K J, Hu F Z, Sun X Y, et al. Microbial-chemical coupled mechanism of early-stage concrete corrosion in sewer system under hydrogen sulfide exposure[J]. Water Purification Technology, 2026, 45(9): 147–155.

硫化氢作用下污水管道混凝土早期腐蚀的微生物-化学协同机制

王凯杰, 胡丰泽, 孙晓燕*, 张子光, 林凯荣, 陈晓宏

(中山大学土木工程学院, 广东珠海 519082)

摘 要 【目的】为探究下水道混凝土在早期腐蚀阶段的微生物和化学协同机制, 本文分析不同暴露条件下的腐蚀发展规律, 为新建排水管道的耐久性设计与维护提供理论支撑。【方法】本文通过构建模拟污水环境的腐蚀反应器, 设置气相暴露 (GP) 和部分污水浸没 (PS) 条件, 对混凝土试块进行为期 48 d 的试验。综合监测表面 pH、硫酸盐含量、质量变化及腺苷三磷酸 (ATP) 活性, 并采用线性拟合、相关性分析及贡献度计算等方法, 揭示早期腐蚀的动态过程与机制。【结果】混凝土在早期腐蚀阶段质量净增加, 是微生物生长、产物沉积及物质迁移共同作用的结果。硫酸盐生成对质量增加的贡献率为 11% ~ 23%, 并与微生物活性呈显著相关 [GP: 皮尔逊相关系数 (r) = 0.96; PS: r = 0.83]。PS 条件下, 尤其水线以下侧面区域, 腐蚀进程明显加剧。【结论】早期腐蚀是微生物定殖与化学产物沉积深度协同的过程。本文构建的多参数评价框架有助于揭示腐蚀前沿的动态演变, 为新建排水管道的早期预警与主动防控提供了关键理论依据, 对实现管网从被动维修向精准预防的运维转型具有重要工程意义。

关键词 混凝土腐蚀; 微生物-化学协同; 多参数分析; 污水管道; 早期腐蚀

中图分类号: TU992 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2026)09-0147-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.09.016

Microbial-Chemical Coupled Mechanism of Early-Stage Concrete Corrosion in Sewer System under Hydrogen Sulfide Exposure

Wang Kaijie, Hu Fengze, Sun Xiaoyan*, Zhang Ziguang, Lin Kairong, Chen Xiaohong

(School of Civil Engineering, Sun Yat-Sen University, Zhuhai 519082, China)

Abstract [Objective] To investigate the microbial-chemical coupled mechanisms of concrete during the early-stage corrosion process in sewer systems, the corrosion activities under different exposure conditions is analyzed in this paper, providing theoretical support for durability design and maintenance of newly constructed drainage pipelines. [Methods] A corrosion chamber simulating a wastewater environment was constructed, in which concrete coupons were exposed to gaseous-phase (GP) and partial wastewater submergence (PS) conditions for 48 d. Surface pH values, sulfate concentration, mass variation, and adenosine triphosphate (ATP) activity were continuously monitored. Linear fitting, correlation analysis, and contribution analysis were applied to elucidate the dynamic evolution and underlying mechanisms of early-stage corrosion. [Results] A net mass increase of concrete was observed during the early corrosion stage, resulting from the combined effects of microbial growth, corrosion product deposition, and material migration. Sulfate formation contributed 11%–23% to the mass increase and showed a significant correlation with microbial activity

[收稿日期] 2026-02-12

[基金项目] 国家重点研发计划资助项目 (2022YFC3203200); 国家自然科学基金 (U25A20356); 广东省自然科学基金 (2023B1515040028)

[作者简介] 王凯杰 (1999—), 男, 硕士研究生, 研究方向为排水管道混凝土腐蚀, E-mail: wangkj23@mail2.sysu.edu.cn。

[通信作者] 孙晓燕 (1989—), 女, 副教授, 研究方向为排水管道综合管理, E-mail: sunxy55@mail.sysu.edu.cn。

[GP; Pearson correlation coefficient (r) = 0.96; PS: r = 0.83]. Under PS conditions, the corrosion process was markedly intensified, particularly on the lateral surfaces below the waterline. [**Conclusion**] Early-stage corrosion is a process characterized by the profound synergy between microbial colonization and chemical product deposition. The multi-parameter evaluation framework established in this paper helps reveal the dynamic evolution of the corrosion front, providing a critical theoretical foundation for early warning and proactive control of newly built sewers. This paper holds significant engineering value in facilitating the operational transition of sewers from passive maintenance to precise prevention.

Keywords concrete corrosion; microbial-chemical synergy; multi-parameter analysis; sewer pipeline; early-stage corrosion

排水管道是城市基础设施的重要组成部分,其长期安全运行直接关系到公共健康与环境安全^[1]。排水管道普遍面临着由硫化氢(H_2S)引起的微生物腐蚀威胁^[2-4]。在微生物作用下, H_2S 在管道中被氧化生成硫酸,导致混凝土表面酸化、矿物溶解及微观结构破坏,进而显著降低混凝土管道的服役寿命,甚至可能引发渗漏、塌陷等工程事故,影响城市排水系统的整体可靠性^[5-7]。因此,深入探究排水管道腐蚀机理,对提升管道耐久性、预防结构性损坏、保障城市水环境安全具有重要的科学价值与工程意义。

随着我国城市人口比例的显著提高、污水排放量逐年增加,新建排水管网规模迅速扩大,大量管道正处于服役初期,此阶段处于腐蚀诱导期,对其长期耐久性有重要影响^[8]。在此阶段,腐蚀并非表现为大规模的物理损耗,而是始于微观界面的微生物代谢激活和化学反应过程。虽然在宏观工程尺度下,这一诱导期可能跨越数年,但其表面 pH 降低过程与微生物群落的初步定殖的核心机理,在实验室受控环境下往往呈现出一种高度压缩性的演化过程。尽管已有研究^[9-10]从腐蚀产物分布、硫酸盐生成、腐蚀层微生物结构、混凝土力学性能及 pH 变化等指标上对排水管网腐蚀展开了分析,但腐蚀早期由于微生物量低、代谢活动难以直接捕捉,针对该阶段微生物、界面化学变化与混凝土表面响应之间的协同关系仍缺乏系统研究。已有研究^[11]表明,腐蚀后期微生物在混凝土表面的定殖与硫酸盐形成高度相关,但腐蚀早期的生物-化学协同作用仍不明确。因此,将研究重点聚焦于捕捉腐蚀早期的动态诱导机制,不仅有助于从微观尺度揭示腐蚀发生的初始机理与关键影响因素,也能为我国大量新建管道的材料优选、防腐设计与智能维护提供理论依据,降低后期大规模维修与更换带来的经济与社会成本,对实现排水系统可持续运行具有突出的现实意义。

本文构建了模拟污水环境的腐蚀试验反应器,将混凝土试块置于气相暴露(GP)和部分污水浸没(PS)条件下。通过综合分析混凝土表面 pH、腐蚀层硫酸盐含量、试块质量变化及腺苷三磷酸(ATP)浓度等指标,系统揭示了微生物活动与化学腐蚀过程的耦合演化规律。此外,进一步量化了硫酸盐生成对质量变化的贡献,在此基础上构建了早期腐蚀的微生物-化学协同作用框架。该研究不仅为理解污水管道混凝土腐蚀的早期机理提供了关键数据,也为工程的防腐设计、寿命预测与维护测量提供了科学依据。

1 试验材料和方法

1.1 混凝土试块制备

混凝土试块(直径为 100 mm,厚度为 50 mm)取自广东龙泉水务管道工程有限公司提供的标准混凝土下水道管段。所有试块均经过标准 28 d 养护,以代表新建、未服役的混凝土状态。所用混凝土为高强度 C50 级,表观密度为 2.38 g/cm^3 ,孔隙率为 16%,不透水等级为 P8,可抵抗最大 0.8 MPa 的水压。混凝土质量配合比如下,水:水泥:粉煤灰:标准砂:碎石:外加剂(聚羧酸盐类减水剂) = 0.46 : 1 : 0.43 : 2.03 : 3.6 : 0.024。其中混凝土配料中水胶比(w/b ,胶凝材料包括水泥和粉煤灰)为 0.32,水灰比(w/c)为 0.46。为确保试验条件一致性,所有混凝土试块均在常温下干燥储存,避免表面污染。混凝土使用的主要胶凝材料为 P.O 42.5R 普通硅酸盐水泥(江门海螺水泥有限公司),并辅以粒径小于 0.16 mm 的粉煤灰作为矿物掺合料。骨料包括天然河砂(细度模数为 2.8)和连续级配碎石(5~20 mm)。此外,使用聚羧酸盐系减水剂作为外加剂以改善混凝土工作性。

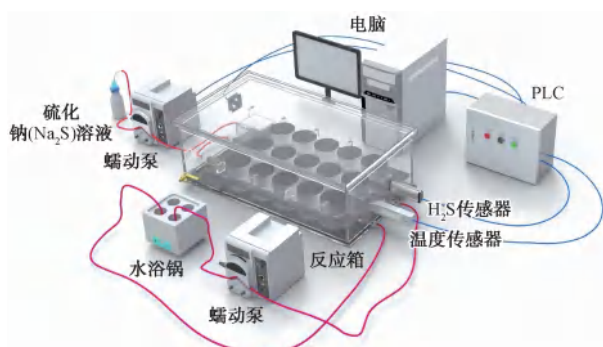
为确保所有试块在相近的初始条件下进入暴露试验,试验前使用手术刀对试块表面进行机械刮除。该操作目的是清除试块表面在养护、搬运及储藏过

程中可能残余的脱模剂和残留污染物等非均质附着物,以消除不稳定的界面因子对微生物初期定殖的干扰,从而保证试验结果的可重复性。随后,将试块置于烘箱(101-0AB, Faithful)中在 60 ℃ 下干燥 3 d,以统一试块的含水量,确保后续暴露试验均在相近的初始条件下进行。干燥完成后,测定每块试块的初始质量,作为后续质量变化分析的基准。

1.2 腐蚀反应器和暴露环境

1.2.1 试验装置进出水水质及测定方法

腐蚀试验反应器采用 10 mm 亚克力板制作(图 1),其内部尺寸为 750 mm(长)× 400 mm(宽)× 220 mm(高)。该反应器设计参照了已有的模拟下水道腐蚀试验装置^[12-13]。试验时,向反应器中加入 9 L 来自广东省珠海市唐家湾镇某下水道泵站的生活污水,污水初始特性如表 1 所示。为维持试验条件相对稳定,污水每 16 d 更换一次。同时,为控制污水 pH 在更换周期内保持相对稳定,向污水中加入浓度为 0.1 mol/L 的 NaHCO₃ 缓冲溶液。



注:PLC——可编程逻辑控制器。

图 1 腐蚀反应器实物图

Fig. 1 Physical Set-Up of the Corrosion Reactor

表 1 本试验使用的生活污水理化特性

Tab. 1 Physical and Chemical Properties of Domestic Wastewater Used in this Experiment

指标名称	数值
化学需氧量/(mg·L ⁻¹)	236.00±2.94
硫酸根离子/(mg·L ⁻¹)	9.60±0.18
硫离子/(mg·L ⁻¹)	2.38±0.02
溶解氧/(mg·L ⁻¹)	1.12±0.02
pH 值	7.26±0.01
氧化还原电位/mV	-47.77±2.30

本文采用的腐蚀反应器内部通过可拆卸亚克力

框架分为上下两层。GP 试块置于上层,其底面距污水水面约 95 mm,以模拟下水道管顶腐蚀环境;PS 试块则置于下层,浸入污水深度为(25±2)mm,以模拟潮汐区腐蚀环境。试验在第 16、32、48 d 进行破坏性取样,每个时间点分别从 GP 和 PS 组取 3 个平行试块进行分析。

为维持反应器内气相 H₂S 的目标浓度,通过蠕动泵(BT100-2J, Longer)将 1 mol/L Na₂S 溶液泵入预装 18% HCl 溶液的玻璃容器中,以产生 H₂S 气体。气相 H₂S 浓度使用经校准的 H₂S 气体检测仪(Man-PPM Rev 6, Acrulog)进行实时监测,并通过 PLC 构成的闭环反馈系统,自动控制蠕动泵注入 Na₂S 的启停,使气相中 H₂S 气体质量浓度保持在(10±5)mg/L。在每个 16 d 的操作周期内,反应器保持密闭,以维持气相环境的稳定,该方法与本领域常见做法一致^[12-13]。

试验期间,污水温度通过外循环恒温系统控制在(20±2)℃,温控水通过浸入污水的玻璃管循环,该温度范围可模拟温带地区运行下水道的典型水温。实验室环境温度保持在(18±2)℃,在此条件下,反应器气相相对湿度通过水分的自然蒸发与冷凝达到平衡,维持在 90%~100%,以此模拟下水道的高湿度环境。

对于表面 pH、质量变化及 ATP 含量的测定,均基于 3 个平行样品进行,数据以均值±标准差(SD)呈现,以保证统计有效性。硫酸盐浓度及相关计算则因反应器空间有限和破坏性取样对试块数量的限制,每个时间点仅分析一个代表性样品(n=1),因此数据以单次测量值呈现,不适用误差棒。尽管单一样本在统计学方差分析上存在局限,但由于本试验环境(H₂S 浓度、温度、湿度)受 PLC 系统严格控制,且同步监测的其他指标(pH、质量变化、ATP)均具有良好的平行性(n=3),该数据仍能有效反映早期腐蚀产物的演变趋势。各项分析的具体操作步骤详见 1.3 小节。

1.3 分析方法

每隔 16 d,分别从 GP 和 PS 组的混凝土试块中取样进行分析。每次取样均遵循以下标准化操作流程。

1.3.1 混凝土表面 pH

对于 GP 试块,表面 pH 的测定选取顶部、侧面和底部 3 个位置;对于 PS 试块,测定顶部、侧面水位

线以上、侧面水位线以下及底部 4 个位置。在每个位置,随机选取 5 个测量点,先用 0.5 mL 去离子水湿润测量点表面,静置 10 min 使 pH 稳定后,然后使用平面表面 pH 电极(E-201-P, 雷磁)进行测量。由于混凝土侧面存在一定曲率,电极与表面接触不完全,可能会引入一定测量误差,但各条件下 pH 的相对变化趋势仍具有可靠性。每个位置的最终表面 pH 取 5 个测量点的平均值。

1.3.2 腐蚀层硫酸盐含量

为定量分析混凝土腐蚀层中的硫酸盐含量,对选定试块的表面进行机械刮取,刮取物使用 400 mL 去离子水冲洗并全部收集。将固体刮取物与冲洗液混合后充分振荡,确保硫酸盐充分溶解。随后通过多功能台式离心机(5810 R, Eppendorf)以 1 500 r/min 离心 15 min 实现固液分离。收集上清液并经 0.45 μm 滤膜过滤,以去除残余颗粒。进一步使用 Dionex™ OnGuard™ II RP 和 Dionex™ OnGuard™ II Na 样品柱(Thermo Fisher Scientific)对滤液进行预处理,去除酚类、金属离子及疏水性物质。最后,使用离子色谱(IC, Dionex ICS-1100, Thermo Fisher Scientific)测定溶液中可溶性硫酸盐的浓度。

1.3.3 试块质量变化

将试块置于烘箱(101-0AB, Faithful)中,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 3 d 并冷却至室温后称重。试块因暴露造成的质量变化率,通过式(1)计算。

$$R_{\text{ml}} = \left(\frac{W_a - W_b}{W_b} \right) \times 100\% \quad (1)$$

其中: R_{ml} ——质量变化率;

W_a ——暴露后试块质量,g;

W_b ——暴露前试块质量,g。

1.3.4 腐蚀层 ATP 含量

为监测混凝土表面微生物活性,采用 ATP 含量作为生物活性指标。首先,从混凝土表面刮取的腐蚀产物与 400 mL 冲洗水混合,所得混合物作为 ATP 测定样品。测量前,将 BacTiter-Glo™ 缓冲液(BacTiter-Glo™ Buffer, G8231, Promega)与底物(BacTiter-Glo™ Substrate, G8231, Promega)按说明混合,配置为 BacTiter-Glo™ 检测试剂。使用不透明 96 孔微孔板进行测定,每孔加入 100 μL BacTiter-Glo™ 检测试剂和 100 μL ATP 测定样品。样品包括来源于混凝土表面的含细胞混合物,以及经高压

灭菌处理(121 $^{\circ}\text{C}$, 20 min)的同源混合物(作为细胞灭活对照)。加样后,在无菌工作台上轻轻振荡孔板,使溶液充分混合。随后将微孔板放入微孔板检测仪(Synergy neo2, BioTek)中,孵育 5 min 后,记录发光信号,并根据 ATP 标准品(ATP standard, P1132, Promega)建立的标准曲线将信号值换算为 ATP 含量^[14]。

1.3 数据处理

混凝土表面 pH 的下降速率通过平均 pH 随时间变化的线性拟合结果进行表征,本文将其定义为 pH 下降速率,如式(2)。

$$\alpha = \frac{\Delta p}{\Delta t} \quad (2)$$

其中: α ——pH 下降速率, d^{-1} ;

Δp ——硫酸盐侵蚀导致的 pH 变化量;

Δt ——试块在暴露时间变化量,d。

硫酸盐对混凝土质量变化的贡献通过实测硫酸根离子(SO_4^{2-})质量占总质量变化的比例进行计算,如式(3)。

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{\Delta m_{\text{SO}_4^{2-}}}{\Delta m_{\text{total}}} \times 100\% \quad (3)$$

其中: $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ ——硫酸根离子对混凝土质量变化的贡献率;

$\Delta m_{\text{SO}_4^{2-}}$ ——暴露后硫酸根离子的质量变化量,g;

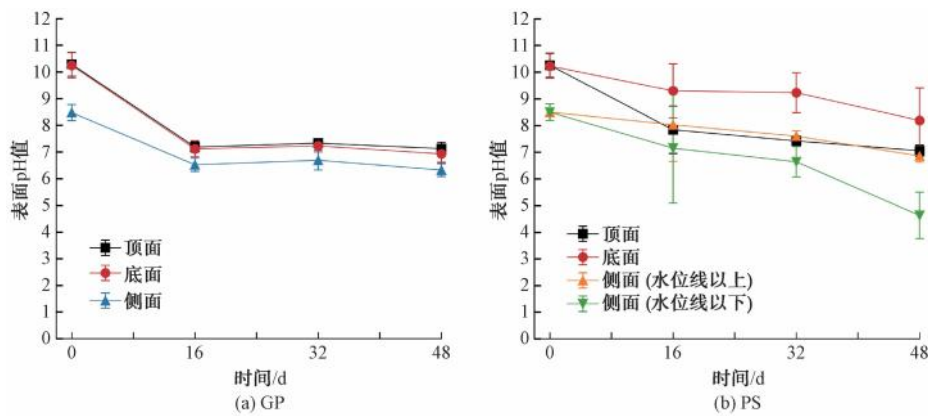
Δm_{total} ——试块在暴露期间测得的总质量变化量,g。

2 结果和讨论

2.1 混凝土表面 pH 的时空演化特征

在 48 d 的暴露过程中,GP 与 PS 条件下的混凝土表面 pH 均发生了明显变化,均表现出显著的时间演替及空间非均质性,并且不同暴露条件及不同表面位置的变化幅度和演化方式存在显著差异(图 2)。总体而言,试验初期混凝土表面 pH 值均处于较高水平(为 8.5~10.3),随后在前 16 d 内迅速下降,表明其在污水环境中发生了明显的早期酸化过程。

在 GP 条件下,混凝土顶部表面的初始 pH 值为 10.29 $\pm$ 0.45[图 2(a)],略低于新拌混凝土常见的高碱性水平。这一差异可能与试验开始前试块在空



注:数据点为3次独立试验的平均值 $\pm$ SD。

图2 混凝土试块在不同条件下的表面 pH 值

Fig. 2 Surface pH Values of Concrete Coupons Exposed to Different Conditions

气中暴露发生了一定程度碳化有关。暴露 16 d 后,顶部表面 pH 值快速下降至 7.19 ± 0.20 ,表明在早期酸化显著。这一剧烈的早期酸化现象可能主要源于混凝土表层氢氧化钙等碱性物质的迅速消耗。在暴露初期,环境中的 H_2S 溶解与 CO_2 碳化共同驱动了表面的非生物中和过程,而当 pH 降至中性阈值附近时,嗜中性硫氧化菌(NSOB)的代谢活性可能被触发,其初步产酸效应进一步加速了 pH 向中性水平趋近。暴露 16 d 后,混凝土表面已由强碱性环境转变为适宜微生物定殖的环境,为后续微生物的爆发式增长提供了条件。此后直至 48 d,顶部表面 pH 值基本维持在 7 左右。底部表面的 pH 变化趋势与顶部相似,但在整个试验过程中数值始终略低于顶部表面,两者在时间上同步变化,说明在 GP 条件下不同表面的酸化进程较为一致。与顶部和底部相比,侧壁表面初始 pH 明显偏低,为 8.48 ± 0.30 ,前 16 d 内 pH 值下降至 6.52 ± 0.25 ,之后也趋于稳定。侧壁因圆柱形试块侧面曲率影响,平面 pH 电极与侧面可能接触不完全,导致其测量值偏低。

在 PS 条件下,混凝土表面 pH 的演化表现出更明显的空间差异[图 2(b)]。顶部表面由初始 10.26 ± 0.45 在前 16 d 快速降至 7.84 ± 0.89 ,之后持续缓慢下降,至第 48 d 达 7.06 ± 0.21 ,整个过程中其 pH 值始终低于底部表面,这可能与持续暴露于气相环境有关。底部表面 pH 值在前 16 d 内由 10.23 ± 0.46 降至 9.30 ± 1.01 ,在 16~32 d 变化平缓,之后在 32~48 d 内进一步下降至 8.19 ± 1.22 ,整体保持相对较高的 pH 水平。侧壁区域 pH 变化呈

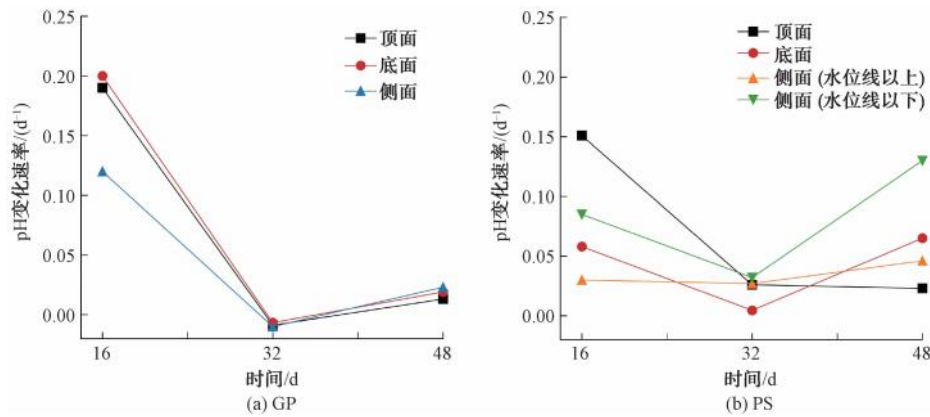
现明显分区特征:水位线以上部分随时间几乎线性下降,由 8.50 ± 0.31 降至 6.86 ± 0.23 ;而水位线以下区域酸化更为剧烈,pH 值快速下降,至第 48 d 仅为 4.63 ± 0.87 ,显著低于水位线以上区域,表明水位线以下区域是 PS 条件下酸化最为严重的部位。

为进一步量化不同暴露条件下混凝土表面酸化进程的差异,对各表面平均 pH 随时间的变化进行线性拟合,并计算了对应的 pH 下降速率(图 3)。

在 GP 条件下,各表面在试验初期(0~16 d)的 pH 下降速率较快,为 $0.12 \sim 0.20 \text{ d}^{-1}$,对应于前述 pH 的快速下降过程,表明该阶段混凝土表面酸化作用较为集中。在随后的 16~48 d 后,各表面的 pH 下降速率显著减缓,基本维持在 $-0.010 \sim 0.023 \text{ d}^{-1}$,整体接近于 0,说明此阶段试块表面 pH 已趋于相对稳定状态。

在 PS 条件下,pH 下降速率不仅整体数值更快,且在空间上呈现出明显差异。顶部表面和水位线以上侧壁的 pH 下降速率高于 GP 条件下的对应区域,但仍处于相对有限的范围。最为突出的变化是水位线以下侧壁区域,其 pH 下降速率在后期明显升高,并在第 48 d 时达到最大值,反映出该区域持续而强烈的酸化过程。

综上,pH 下降速率进一步证实了 GP 条件下的酸化集中于试验早期,而 PS 条件下(尤其是水位线以下区域)的酸化过程更为剧烈且持久。pH 的降低反映了混凝土表面环境由强碱性向适宜微生物生长条件的转变,为腐蚀发生创造了条件,该结果为后续多参数结果的关联分析提供了定性依据。



注:该速率基于图 2 的平均表面 pH 线性回归计算获得,由于该值来源于平均值,因此未显示误差棒。

图 3 混凝土试块在不同条件下表面 pH 值随时间下降速率

Fig. 3 Surface pH Values Declined Rate of Concrete Coupons Exposed in Different Conditions with Time

2.2 多参数耦合表征的表面化学与生物活性变化

在暴露前(第 0 d),GP 与 PS 条件下的混凝土试块表面硫酸盐含量均低于检测限($<0.01 \text{ mg S/cm}^2$,以 S 计),质量变化和 ATP 水平也接近 0,表明初始阶段尚未发生微生物定殖或化学沉积。

随着暴露时间延长,各指标出现明显的时序演变规律(图 4)。在质量变化方面,GP 试块呈缓慢线性增加趋势,48 d 内的总增幅为 $0.77\% \pm 0.07\%$,每天对应的增长速率为 0.017% 。而 PS 试块质量增加更显著,最终达到 $2.34\% \pm 0.21\%$,约为 GP 最大增量的 3 倍,每天的增长速率为 0.05% 。

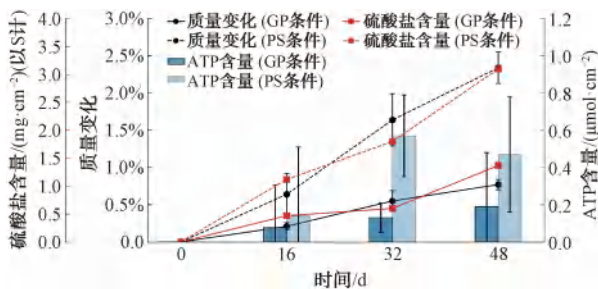


图 4 混凝土试块在不同暴露条件下的多参数协同变化

Fig. 4 Multi-Parameter Synergistic Evolution of Concrete Coupons under Different Exposure Conditions

ATP 水平反映了微生物定殖和活性的动态变化。GP 试块的 ATP 随时间缓慢线性上升,到第 48 d 达到 $(0.19 \pm 0.29) \mu\text{mol/cm}^2$,体现了营养相对受限条件下微生物群落的渐进式定殖。PS 试块则表现出不同趋势。其 ATP 水平在 16 d 开始上升,16~32 d 呈指数增长,32 d 时达到 $(0.57 \pm$

$0.22) \mu\text{mol/cm}^2$,约为同时间下 GP 试块的 3.4 倍,表明污水环境为微生物提供了丰富的营养并显著促进了其活性。但在 32~48 d,PS 试块的 ATP 水平出现轻微回落[降至 $(0.47 \pm 0.32) \mu\text{mol/cm}^2$],仍显著高于 GP。由于本试验在受控环境条件下运行,可以排除外部宏观环境突变对 ATP 的影响,因此该波动反映了微生物对混凝土表面微环境恶化的生理响应。一方面,随着酸化进程深入,混凝土表面局部 pH 可能突破 NSOB 等早期定殖菌群的耐受阈值,导致不耐酸个体死亡或活性受抑制;另一方面,腐蚀产物在混凝土表层孔隙的原位充填产生了一定的物理屏蔽效应,阻碍了污水养分的渗透,也限制了代谢废物的扩散,在一定程度上抑制了微生物活性。这种 ATP 信号的动态变化特征,标志着微生物群落可能从指数增长期进入了环境胁迫适应期。

对于 GP 试块,硫酸盐含量在 16 d 时出现初步累积(0.47 mg/cm^2 ,以 S 计),随后在 32 d 仅略微增加(0.13 mg/cm^2),在 48 d 时最终达到 1.37 mg/cm^2 。PS 试块的硫酸盐积累呈近线性且更为迅速的趋势,在第 16、32 d 及 48 d 时分别增至 1.12 、 1.80 mg/cm^2 和 3.10 mg/cm^2 ,表明潮汐区环境更有利于硫酸盐的持续累积。

从耦合关系分析,GP 试块的 ATP 与硫酸盐积累高度相关[皮尔逊相关系数(r)为 0.96],PS 试块亦呈显著正相关($r=0.83$),说明微生物活性与硫酸盐形成之间存在正相关关系和时空协同性。尽管受限于取样条件导致硫酸盐样本量有限($n=1$),但在环境高度受控的试验体系下,这种强相关性的演变

趋势仍支撑了生物氧化驱动早期腐蚀的推论。这种生物-化学协同演化揭示了早期腐蚀过程的复杂性。尽管二者高度相关,但仅凭现有数据尚无法断定在此阶段硫酸盐的生成是否完全依赖微生物作用,仍需进一步结合微生物群落特征解析及硫转化途径研究予以验证。

综上,GP 和 PS 条件下混凝土试块的质量、硫酸盐和 ATP 变化共同揭示了早期腐蚀阶段的多因素耦合效应:微生物定殖、硫酸盐累积和混凝土质量增加相互关联、彼此叠加,共同驱动了腐蚀前沿的演化与发展。

2.3 硫酸盐积累对质量变化的贡献分析

在 48 d 的暴露过程中,试块质量显著增加。该现象表明早期腐蚀阶段的质量变化并非简单的材料流失(如溶蚀、剥落)^[6],而是多种物理、化学与生物过程共同作用的结果,主要包括:气相 H_2S 、 CO_2 和 O_2 向混凝土基体的传输与吸附;微生物定殖及生物量积累(由 ATP 水平提供间接表征);腐蚀产物(如石膏、钙矾石等)形成过程中的晶体水的吸收;以及钙离子从混凝土内部向外部环境的迁移损耗。

在此基础上,定量分析结果显示(图 5),硫酸盐的形成对总质量增加的贡献占比为 10.99% ~ 22.54%,整体呈现相对稳定的变化区间。这表明试块的质量增长并非单一来源,而是由多种过程共同驱动。值得注意的是,第 32 d 时硫酸盐贡献占比出现阶段性降低,而该时间点恰好对应 ATP 活性的峰值。由图 4 可知,此时总质量增长速率显著提高,而

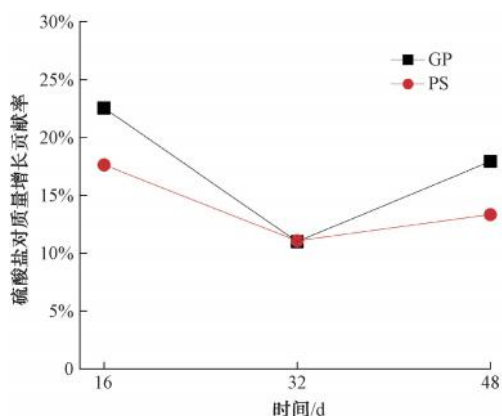


图 5 混凝土试块在 GP 和 PS 条件下随暴露时间增加的硫酸盐对质量增加的贡献变化

Fig. 5 Variation of Sulfate Mass Contribution to Mass Increase of Concrete Coupons Exposed in the GP and PS Conditions with Exposure Time

硫酸盐的积累并未同步等比例增加,从而在相对贡献上表现为下降。因此,该现象主要反映了不同过程在增长速率上的差异。在早期腐蚀阶段,硫酸盐贡献率总体保持稳定,仅表现出有限波动,与其他质量增长过程之间存在协同但不同步的动态关系。此外,已有研究^[15-16]表明,在微生物驱动硫循环过程中,硫元素通常经历由还原态或部分氧化态的中间物种(硫单质、亚硫酸盐等)向硫酸盐的逐步转化过程。因此,在 ATP 活性较高的阶段,可能有部分硫暂时以中间态的形式存在,而未完全转化为硫酸盐,从而在一定程度上影响硫酸盐对质量增长的表现贡献。尽管 ATP 指标无法解析特定功能菌群的演替规律,但其与质量变化的协同波动仍为揭示微生物-化学协同变化的非线性特征提供了重要线索。

这些结果凸显了在早期腐蚀阶段依赖单一评估指标的局限性。相比单参数分析,将微生物活性(ATP)与多种化学指标(如硫酸盐累积、质量变化、pH)进行联合解析,能够更全面地揭示污水管道混凝土早期腐蚀过程中的生物-化学作用的复杂性。这类多参数耦合的分析框架,不仅有助于构建早期腐蚀概念模型,也为未来开发数据驱动或机理-数据融合模型提供了重要依据。此外,研究结果可应用于管道腐蚀状态的早期诊断与寿命预测,有助于开展主动、预防型管网综合管理,从而降低因腐蚀导致的排水管网失效风险与长期运维成本,对提升城市排水系统韧性与运行安全具有重要的工程实践价值。

2.4 污水管道混凝土早期腐蚀的微生物-化学协同机制

试块在暴露过程中的 pH 演化、ATP 活性及硫酸盐累积表现出显著的时空一致性,揭示了早期腐蚀是一个由化学触发逐步向生物驱动转换的耦合过程。在暴露初期(0~16 d),混凝土表面的酸化主要受气相 H_2S 的化学氧化及环境 CO_2 碳化作用驱动,导致表面 pH 值由强碱性迅速降至 9 左右,为微生物定殖提供了关键的窗口期。ATP 水平在 16 d 后的稳步上升也进一步证实了腐蚀动力开始由非生物过程向生物代谢转化。此阶段以盐硫杆菌(*Halothiobacillus*)等 NSOB 的初步定殖为主,其代谢接力产生的硫酸进一步加速了表面的酸化进程^[12]。特别是在 PS 条件水位线以下的区域,污水持续供

给的水分与养分促进了生物膜的快速成熟,使 pH 值进一步降低至 5 以下,此时氧化硫硫杆菌 (*Acidithiobacillus thiooxidans*) 等嗜酸硫氧化菌 (ASOB) 逐渐占据主导地位,生物产酸效率显著增强^[16]。

这种生物-化学协同效应在宏观物理指标上表现为质量净增加现象,与腐蚀后期严重的材料流失有着本质区别。微生物代谢产生的硫酸与混凝土中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及 C-S-H 凝胶发生中和反应,生成钙矾石与石膏等膨胀性腐蚀产物,在暴露前 48 d 优先填充了混凝土表层的孔隙结构,导致混凝土质量增加。这种产物填充-结构致密化-质量增重的物理化学响应过程,反映出早期腐蚀的微观机制,揭示了腐蚀前沿在宏观表现上的复杂性。

受限于早期腐蚀表面生物量较低及取样条件的限制,本文主要通过 ATP 指标捕捉微生物活性的宏观演变。在后续研究中,可以尝试引入 16S rRNA 高通量测序等手段,进一步精准鉴定从 NSOB 到 ASOB 的具体群落演替特征。同时,通过构建 pH、硫酸盐、质量变化与特定功能菌群的相关性网络图,将有助于更直观、深入地解析这种多因子驱动的复杂协同关系。

3 结论

本文在模拟下水道气相和部分淹没条件下,通过多参数耦合分析(表面 pH、硫酸盐含量、质量变化及 ATP),揭示了混凝土早期腐蚀过程中的化学与微生物作用的贡献。主要结论如下。

(1) 在早期腐蚀阶段,混凝土质量呈现净增加趋势,表明早期腐蚀并非单向损失过程,而是微生物生长、硫酸盐及其他腐蚀产物沉积、气体迁移及钙离子溶出等多种机制共同作用的结果。GP 与 PS 试块在质量变化上的显著差异,进一步反映了暴露方式对腐蚀机制的影响。

(2) 硫酸盐对质量增加中的贡献比例为 10.99%~22.54%。在微生物活性最强的第 32 d,硫酸盐贡献占比出现阶段性低谷,这表明在早期腐蚀过程中,部分硫元素可能以中间态物种形式存在而非完全氧化为硫酸盐,从而降低了硫酸盐在总质量增量中的占比。

(3) ATP 指示下的微生物活性与硫酸盐形成速率表现出显著的时空协同性,表明微生物活性在早期腐蚀中起到关键作用,与化学产物形成呈显著协

同关系。虽然 ATP 作为宏观指标无法解析具体菌群演替,但其与化学指标的协同波动,能够灵敏地捕捉到腐蚀前沿从化学触发向生物驱动转变的关键节点。

(4) 本文构建的多参数耦合分析框架,可为理解下水道混凝土早期腐蚀机理、发展腐蚀监测方法及评估管道寿命提供科学参考。结果表明,在制定防护策略或监测方案时,需统筹考虑微生物活性与化学产物积累的协同作用,而非依赖单一指标。

(5) 针对新建市政污水管网,可以通过 pH-生物活性监测预警体系,通过识别表面 pH 下降速率与 ATP 突变点,实现管道早期劣化的综合诊断与识别。在防腐材料研发方面,应重点关注具备生物抑制与酸中和双重功能的主动型防护技术,以显著延长腐蚀诱导期,提高管道寿命。

参考文献

- [1] 胡红卫,林睿,赵庆礼,等. 污水管道及输配构筑物内防腐材料的应用[J]. 净水技术, 2025, 44(12): 190-197.
Hu H W, Lin R, Zhao Q L, et al. Application of internal anticorrosion materials in sewage pipelines and diversion distribution structures[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(12): 190-197.
- [2] 周健,林志超,徐名凤,等. 污水管道中混凝土硫酸腐蚀研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(5): 1529-1541.
Zhou J, Lin Z C, Xu M F, et al. Research progress on sulfuric acid corrosion of concrete in sewage pipes[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2023, 42(5): 1529-1541.
- [3] 刘本山,佟瑶,高迎鑫,等. 污水管道中混凝土生物腐蚀的研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2022, 43(10): 7-13.
Liu B S, Tong Y, Gao Y X, et al. Research progress on microbial corrosion of concrete in sewage pipelines [J]. Corrosion & Protection, 2022, 43(10): 7-13.
- [4] 何静,杨纯田,李中. 建筑行业微生物腐蚀与防护研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(2): 151-160.
He J, Yang C T, Li Z. Research progress of microbiologically influenced corrosion and protection in building industry [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021, 41(2): 151-160.
- [5] 黄荣敏,张烨,刘卡,等. W 市管网排查中市政雨污水管道缺陷的分布特征[J]. 中国给水排水, 2023, 39(2): 87-93.
Huang R M, Zhang Y, Liu K, et al. Distribution characteristics of municipal rainwater and sewage pipelines defects in W City pipe network inspection[J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(2): 87-93.
- [6] 孔丽娟,梁增蕴,鹿恒,等. 重力污水管道混凝土的加速腐蚀模拟研究[J]. 材料导报, 2023, 37(7): 74-80.
Kong L J, Liang Z Y, Lu H, et al. Accelerated simulating of the

- deterioration of concrete in gravity sewers[J]. Materials Reports, 2023, 37(7): 74–80.
- [7] 沈加子, 李继, 韩慧丽, 等. 城市排水管道缺陷检测技术与智能识别综述: 方法、对比与应用展望[J]. 净水技术, 2025, 44(6): 6–16.
- Shen J Z, Li J, Han H L, et al. Overview of defect inspection technology and intelligent identification for urban drainage pipelines: Methods, comparisons, and application prospects[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(6): 6–16.
- [8] 李克亮, 杜建, 陈爱玖, 等. 污水管道混凝土微生物腐蚀机理、影响因素和模拟试验方法综述[J]. 材料导报, 2025, 39(7): 104–114.
- Li K L, Du J, Chen A J, et al. Review of mechanisms, influencing factors, and simulation test methods of microbiologically influenced corrosion of concrete in sewage pipelines[J]. Materials Reports, 2025, 39(7): 104–114.
- [9] Lin P Y, Yuan X, Liu T, et al. Degradation of concrete sewer pipes under coupling of corrosion and loads: I. experimental study[J]. Construction and Building Materials, 2025, 483: 141760. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2025.141760.
- [10] 孔丽娟, 张蓓, 沈英明, 等. 强化污水对水泥砂浆腐蚀的交流阻抗研究[J]. 混凝土, 2017(2): 98–102.
- Kong L J, Zhang B, Shen Y M, et al. AC impedance study of the cement mortar corrosion induced by artificial intensified sewage[J]. Concrete, 2017(2): 98–102.
- [11] 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): 988–999.
- Rong H, Yu C L, Ma G W, et al. Research progress on microbial corrosion of concrete in sewage environment [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2021, 49(5): 988–999.
- [12] Jiang G M, Sun X Y, Keller J, et al. Identification of controlling factors for the initiation of corrosion of fresh concrete sewers[J]. Water Research, 2015, 80: 30–40. DOI: 10.1016/j.watres.2015.04.015.
- [13] Jiang G M, Keller J, Bond P L. Determining the long-term effects of H₂S concentration, relative humidity and air temperature on concrete sewer corrosion[J]. Water Research, 2014, 65: 157–169. DOI: 10.1016/j.watres.2014.07.026.
- [14] Sun X Y, Jiang G M, Bond P L, et al. A novel and simple treatment for control of sulfide induced sewer concrete corrosion using free nitrous acid[J]. Water Research, 2015, 70: 279–287. DOI: 10.1016/j.watres.2014.12.020.
- [15] Grandclerc A, Guéguen-Minerbe M, Nour I, et al. Impact of cement composition on the adsorption of hydrogen sulphide and its subsequent oxidation onto cementitious material surfaces [J]. Construction and Building Materials, 2017, 152: 576–586. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.07.003.
- [16] Grengg C, Mittermayr F, Ukrainczyk N, et al. Advances in concrete materials for sewer systems affected by microbial induced concrete corrosion: A review[J]. Water Research, 2018, 134: 341–352. DOI: 10.1016/j.watres.2018.01.043.

(上接第 121 页)

- Tao Y. Application of multi-mode AAO process in small municipal wastewater treatment plants [J]. China Environmental Protection Industry, 2022, (1): 22–25.
- [17] 赵静, 刘少非, 颜弔, 等. 大型污水厂多模式 AAO 工艺处理效果分析与优化控制[J]. 能源与节能, 2020, (8): 79–83.
- Zhao J, Liu S F, Yan M, et al. Effect analysis and optimization control of multi-mode AAO process treatment in large-scale sewage treatment plant [J]. Energy and Energy Conservation, 2020, (8): 79–83.
- [18] 吕利平, 李航, 庞飞, 等. 交替好氧/缺氧短程硝化反硝化工艺处理低 C/N 城市污水[J]. 环境工程学报, 2020, 14(6): 1529–1536.
- Lü L P, Li H, Pang F, et al. Alternating aerobic/anoxic short-cut nitrification and denitrification process for treating low C/N urban sewage [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(6): 1529–1536.
- [19] Hao X D, Li J, Van Loosdrecht M C M, et al. Energy recovery from wastewater: heat over organics[J]. Water Research, 2019, 161: 74–77. DOI:10.1016/j.watres.2019.05.106.
- [20] Zhang Q L, Yang Y X, Zhang X C, et al. Carbon neutral and techno-economic analysis for sewage treatment plants [J]. Environmental Technology & Innovation, 2022, 26: 102302. DOI:10.1016/j.eti.2022.102302.
- [21] 吴娇. 上海某污水处理厂碳排放分析及减碳路径探索[J]. 净水技术, 2023, 42(增刊1): 135–140.
- Wu J. Carbon emission analysis and carbon reduction exploration of a WWTP in Shanghai [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(S1): 135–140.
- [22] 郝晓地, 魏静, 曹亚莉. 美国碳中和运行成功案例——Sheboygan 污水处理厂[J]. 中国给水排水. 2014, 30(24): 1–6.
- Hao X D, Wei J, Cao Y L. A successful case of carbon-neutral operation in America: Sheboygan WWTP [J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(24): 1–6.
- [23] 范秀磊, 袁博, 李学强, 等. 青岛麦岛污水处理厂污泥消化及热电联产运行管理经验[J]. 中国给水排水, 2020, 36(2): 22–25.
- Fan X L, Yuan B, Li X Q, et al. Experience of sludge digestion and cogeneration operation management in Qingdao Maidao sewage treatment plant [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(2): 22–25.
- [24] 李彪, 夏西强, 李秋月. 碳配额下碳交易对碳减排效应的影响及协调机制研究[J]. 中国管理科学, 2024, 32(8): 250–261.
- Li B, Xia X Q, Li Q Y. Research on the influence of carbon trading on carbon emission reduction effect and coordination mechanism under carbon quotas [J]. Chinese Journal of Management Science, 2024, 32(8): 250–261.