

生物膜对给水铸铁管腐蚀结垢的影响

滕飞^{1,2,3}, 管运涛^{1,2,3*}, 李莎莎⁴, 祝万鹏¹

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 清华大学深圳研究生院, 深圳 518055; 3. 清华-京大环境技术联合研究和教育中心, 深圳 518055; 4. 北京科技大学土木与环境工程学院环境工程系, 北京 100083)

摘要:采用 XRD、XPS 对给水铸铁管腐蚀结垢产物进行表征, 结合水相中总铁浓度变化规律, 研究了生物膜生长对给水铸铁管腐蚀结垢的影响。结果表明, 0~7 d 时生物膜存在条件下水相中总铁浓度更高, 而 15~30 d 时无生物膜生长的对照组水相中总铁浓度更高。有生物膜生长时, 锈垢的 XRD 图谱主峰为铁氧化物; 无生物膜生长时, 主峰为 CaCO_3 , 次峰为铁氧化物, 表明生物膜的存在会影响锈垢中晶体的生长及组成。7 d 时有生物膜生长组锈垢中铁的质量分数更高, 而 15 d 和 30 d 时对照组锈垢中铁的质量分数更高。有生物膜生长组锈垢中钙的质量分数始终低于对照组, 可能是胞外多聚物吸附或微生物生长消耗钙离子所致。上述结果表明, 生物膜发育 7 d 时会促进铸铁管的腐蚀, 而发育 15~30 d 时会抑制铸铁管的腐蚀; 存在生物膜生长会对铸铁管锈垢的形态和组成产生重要影响。生物膜对腐蚀的抑制作用为控制配水管网管道的腐蚀提供了一条新的途径。

关键词: 铸铁管; 生物膜; 腐蚀; XRD; XPS

中图分类号: X131.2; TU991.33 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)02-0396-06

Effect of Biofilm on the Corrosion and Fouling of Cast Iron Pipe for Water Supply

TENG Fei^{1,2,3}, GUAN Yun-tao^{1,2,3}, LI Sha-sha⁴, ZHU Wan-peng¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China; 3. Cooperative Research and Education Center for Environmental Technology, Kyoto University & Tsinghua University, Shenzhen 518055, China; 4. Department of Environmental Engineering, School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 10083, China)

Abstract: The crystalline phase and the element composition in the scales on cast iron pipe for drinking water was identified with XRD and XPS respectively to investigate the effect of biofilm existence on the corrosion and fouling of cast iron pipe. The total iron concentration in the water phase was measured simultaneously. The results showed that on 0-7 d the total iron concentration was higher in the water phase of the group with biofilm growth, but on 15-30 d it was higher in the water phase of the control without biofilm growth. The major peak of XRD patterns for the scales with biofilm growth was characterized as Fe oxide, while for the scales in the control it was always characterized as CaCO_3 . As presented by XPS atomic ratio, the Ca atomic percentage in the scales with biofilm growth was lower than that in the scales in the control, which might be contributed to the Ca^{2+} absorption by extracellular polymeric substances or Ca^{2+} consumption by microorganism growth. In comparison with that in the scales in the control, the iron atomic percentage in the scales with biofilm growth was higher on 7 d, while lower after 7 d. It can be concluded that on 0-7 d the existence of biofilm could promote the corrosion of cast iron pipe while inhibit corrosion after 7 d. The variance of major peak of XRD pattern and XPS atomic ratio indicated that biofilm had important effect on the configuration and composition of the scales of cast iron pipe. The corrosion inhibition of biofilm thus provided a new pathway to control the corrosion of metal pipes in drinking water distribution system.

Key words: cast iron pipe; biofilm; corrosion; XRD; XPS

铸铁管的腐蚀结垢会带来红水甚至黑水等问题。生物膜微生物的生长一直被认为会加速管道腐蚀, 研究表明其胞外过氧化物酶可以在金属的腐蚀中起到催化作用^[1~3]。但近年来研究发现: 一定条件下, 生物膜的生长会抑制金属管材的腐蚀^[4,5]。Dubel 等^[6]发现铁还原菌通过将腐蚀生成的 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原为 Fe^{2+} , 使得 Fe/Fe^{2+} 氧化还原电位升高, 从而阻止单质铁的溶出; 但是在配水管网中生物膜对管材腐蚀的抑制作用尚鲜见报道。本实验考察了生物膜在给水铸铁管腐蚀结垢过程中的作用, 为了保持生物膜的完整性^[7], 并避免水力条件的影响, 采用静态条

件下铸铁管为例, 对不同浸泡时间下的铸铁管腐蚀结垢情况进行了研究。

1 材料与方法

1.1 试验方法

取 16 片事先灭菌的 $20\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 0.8\text{ cm}$ (长 $\times$ 宽 $\times$ 厚) 铸铁管材浸泡于水中, 原水为清华大学地下

收稿日期: 2008-02-29; 修订日期: 2008-06-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50478011)

作者简介: 滕飞 (1979~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境生物技术和水处理技术, E-mail: ttf04@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: guanyt@tsinghua.edu.cn

水,典型水质参数见表1.实验分为2组,其中1组原水采用0.22 μm滤膜除菌;另1组为对照组,原水不除菌,以比较生物膜存在与否对管材腐蚀结垢的影响.管材除内壁外其余断面用环氧树脂封闭,并避免光照以模拟实际管道的黑暗环境.每隔一段时间对水相中总铁进行测定.在腐蚀时间为7、15、30 d时,每组分别取出4片管材并换水,取出的管材2片

用于表面生物膜生长状态分析,2片用于腐蚀结垢产物(锈垢)的物相分析.用于进行锈垢物相分析的管材片取出后立即置于事先充满氮气的玻璃瓶中,并在连续氮气流保护下干燥,待干燥完毕后,将锈垢用灭菌刀片刮取下来进行物相分析.所有取样操作均在超净工作台中进行.

1.2 分析方法

表1 典型原水水质参数									
Table 1 Parameter of raw water									
pH	总溶解性固体 /mg·L ⁻¹	浊度/NTU	Cl ⁻ /mg·L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ /mg·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹	总铁 /mg·L ⁻¹	高锰酸盐指数 /mg·L ⁻¹	总硬度(CaCO ₃) /mg·L ⁻¹	色度
7.46	632	<1	37.9	61.8	1.45	<0.05	0.91	320	<5

为了鉴定腐蚀结垢产物的晶体形态并对其元素组成进行定量,对锈垢进行XRD(X射线晶体衍射)、XPS(X射线光电子能谱)分析;水相中总铁浓度采用邻菲罗啉分光光度法测定^[8].XRD采用清华大学材料系D/max-ⅢA晶体衍射仪,扫描角度范围2θ为10°~70°,速度为6(°)/min. XRD图谱采用Jade5.0进行分析,先手动寻峰然后自动扣除背景,再在PDF2004中进行物相检索.XPS采用PHI ESCA 5700能谱仪,XPS谱图首先用C 1s(284.8 eV)光电子结合能对样品荷电进行校正,然后采用XPSPeak进行分峰.

为了确认管材表面是否有生物膜生长,管材片表面的锈垢用灭菌刷子刷取到0.85%生理盐水中,并进行DNA提取以及PCR扩增.PCR反应结果表明:对照组为阴性,而有生物膜组为阳性,说明对照组中无生物膜生长,而另1组中确定有生物膜生长.

2 结果与讨论

2.1 水相中总铁浓度

图1为不同时间水相中总铁浓度.从中可以看出,1~7 d有生物膜生长时,水相中总铁浓度更高,表明7 d时有生物膜的铸铁管腐蚀更严重.而15~30 d时对照组的水相中总铁浓度更高,说明此时无生物膜生长的铸铁管腐蚀更严重.上述结果说明在0~7 d时存在生物膜能够加速腐蚀,但是15 d之后生物膜能够保护铸铁管免受腐蚀.这与Ornek等^[9]的研究结果一致,表明微生物生长并非总是加速腐蚀.

2.2 锈垢的XRD图谱

采用XRD对锈垢中晶体的构型进行了表征.对不同时间锈垢XRD图谱进行分析,结果表明其图谱规律非常相似,仅以7d时的XRD图谱为例进行说

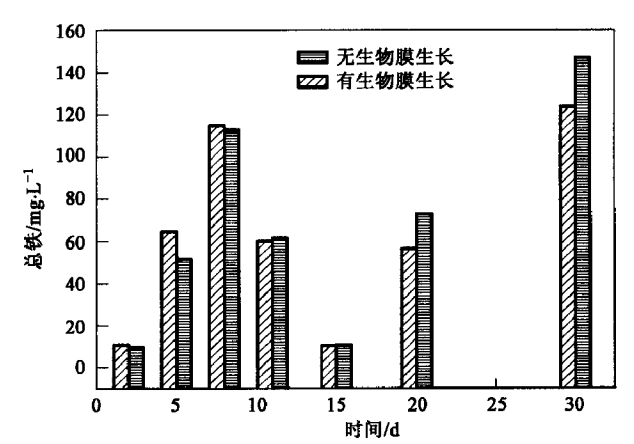


图1 水相中总铁浓度
Fig.1 Total iron concentration in the water phase

明,如图2所示.从中可以看出,在没有生物膜生长的对照组中,锈垢的XRD图谱主峰为CaCO₃,而有生物膜生长组中XRD图谱主峰为Fe₂O₃;15 d和30 d时的XRD图谱呈现相同规律.上述现象表明生物膜的存在对铸铁管锈垢中晶体的构型及含量有较大影响.从XRD图谱的主峰不同可以看出,有生物膜存在时锈垢中CaCO₃晶体含量相对较低,而晶体态铁化合物的含量相对较高,说明生物膜对锈垢中晶体的生长具有重要影响.不同时间的锈垢中铁主要以Fe₂O₃和FeOOH形式存在,未发现其他的铁氧化物形态.除30 d无生物膜生长时样品中Fe₂O₃以α-Fe₂O₃形式存在外,其余样品中Fe₂O₃以γ-Fe₂O₃形式存在.锈垢中钙主要以方解石(calcite)和文石(aragonite)2种形式的CaCO₃存在.

XRD分析主要用于对晶体形态进行定性分析,虽然也可用于半定量分析,但是对于无定形化合物和无序粘土矿物无能为力^[10,11].由于本实验中锈垢

的 XRD 衍射峰的强度较低,表明锈垢中的化合物结晶不好,存在着大量以粉末非晶态存在的腐蚀结垢产物,因此对 XRD 图谱的定量计算不能反应出其元

素的组成,而仅能反映出组分中晶体的相对含量.为了进一步对锈垢的元素组成进行分析,采用 XPS 对腐蚀结垢产物的表面元素组成进行了测定.

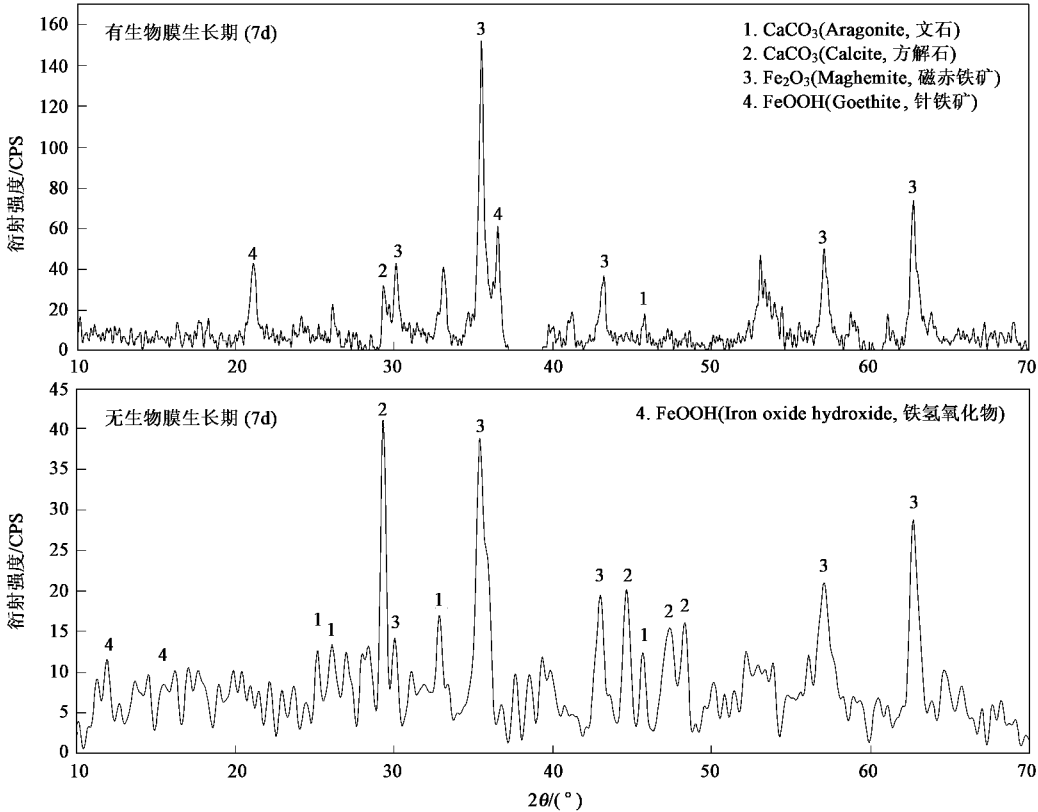


图 2 7 d 有/无生物膜时锈垢 XRD 衍射图谱及物相检索结果

Fig.2 XRD pattern of scales with and without biofilm on 7 d

2.3 锈垢的 XPS 分析

2.3.1 XPS 谱图及原子质量分数

所有样品采用完全相同的扫描条件,以保证结果的可比性.对样品中可能存在的氧、碳、硅、铝、铁、钙、锌、镁、硫、磷、铅、铬、镍等元素进行扫描^[12,13].不同样品 XPS 扫描的全部元素谱图基本类似,以 7 d 无生物膜生长时铸铁管锈垢为例,其全部元素的 XPS 扫描谱图如图 3 所示.从中可以看出锈垢中存在的元素主要以碳、氧、铁、钙、镁为主.上述 5 种主要元素在各样品中的质量分数如表 2 所示.

表 2 不同取样时间锈垢主要元素质量分数/%

Table 2 XPS atomic percentage of major elements in scales under different corrosion time/%						
时间/d	生物膜状态 ¹⁾	碳	氧	镁	钙	铁
7	无	51.58	36.06	3.17	2.19	6.03
	有	25.12	53.50	2.2	1.50	17.87
15	无	40.88	42.50	0.46	2.61	8.44
	有	55.02	33.14	0.31	2.27	5.06
30	无	31.18	48.05	0.68	2.03	12.40
	有	44.01	40.53	0.30	1.73	8.22

1)指有/无生物膜存在

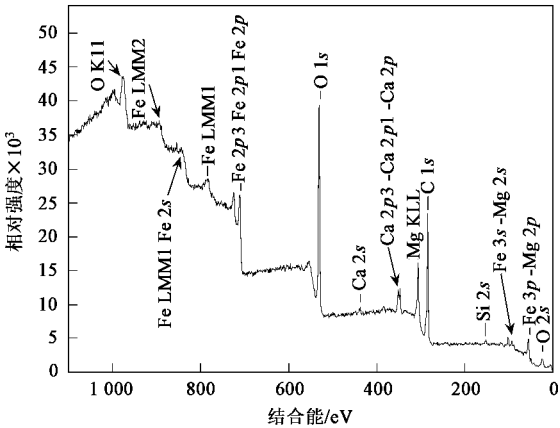


图 3 7 d 无生物膜生长时铸铁管锈垢全部元素 XPS 扫描谱图

Fig.3 XPS patterns for scales without biofilm growth on 7 d

由于本实验主要考察生物膜对腐蚀结垢产物的影响,必须将对照组与有生物膜组对比才能说明生物膜对腐蚀结垢的影响;而单纯考虑有生物膜组锈垢中元素的质量分数随时间的变化规律没有实际意

义,原因在于对照组中元素的质量分数也随时间发生了变化,故在此仅对比 2 组条件下锈垢中铁和钙质量分数的差异,以分别说明生物膜对铸铁管腐蚀和结垢的影响。

从表 2 可以看出,腐蚀时间为 7 d 时,有生物膜组锈垢中铁的质量分数高于对照组,说明 7 d 时存在生物膜情况下腐蚀更严重;而腐蚀时间为 15 d 和 30 d 时,呈现相反的规律,即对照组锈垢中铁的质量分数更高,说明 15 d 和 30 d 时无生物膜存在的铸铁管腐蚀更严重.上述结果表明 7 d 时有生物膜存在会加速铸铁管的腐蚀,而 15 d 后有生物膜生长会减缓铸铁管的腐蚀.铁质量分数的变化规律与水相中总铁浓度规律相同(图 1),进一步证明生物膜微生物在发育初期会加速腐蚀,在发育一定时间后可以抑制管道腐蚀.而存在生物膜时锈垢中钙质量分数始终低于相应对照组,原因可能是存在生物膜时微生物胞外多聚物可以吸附钙离子或者生物膜细菌生长会消耗钙离子^[14].

2.3.2 XPS 分峰结果

对 Fe 2p 谱图采用 Gaussian-Lorentzian 函数进行峰值拟合,标准物质 Fe₂O₃、FeOOH、Fe₃O₄ 的 Fe 2p_{3/2} 峰位置分别固定为 710.8、711.8 和 710.4 eV,半峰宽分别固定为 3.8、3.8 和 3.6 eV,Fe₂O₃ 的 Fe 2p_{1/2} 峰位置固定为 724.4 eV,半峰宽固定为 3.8 eV^[15],采用非线性拟合方法进行拟合.以 15 d 有生物膜存在时锈垢 Fe 2p 图谱为例,其拟合结果见图 4 所示,各样品 Fe 2p_{3/2} 峰拟合后的组分面积比如表 3 所示.从图 4 可看出有生物膜生长时拟合曲线中存在 1 个次峰(shake-up peak)^[16],其位置范围为 713~715.5 eV,可能是 FeSO₄ 或者 Fe₃O₄ 中的 Fe²⁺ 的 Fe 2p_{3/2} 峰;也可能是 Fe₂(SO₄)₃ 中的 Fe³⁺ 的 Fe 2p_{3/2} 峰^[17].而上述次峰在无生物膜时均不存在,说明生物膜的存在对锈垢的组成会产生影响,这与 XRD 图谱的结论一致.

表 3 锈垢 XPS 能谱 Fe 2 p_{3/2} 峰拟合后面积比

Table 3 Area percentage of fitted peaks of Fe 2 p_{3/2}

时间/d	生物膜状态	面积百分比/%		
		FeOOH	Fe ₂ O ₃	次峰
7	有	43.9	34.0	22.1
	无	35.8	64.2	不存在
15	有	44.3	22.9	32.8
	无	66.7	33.3	不存在
30	有	43.4	34.5	22.1
	无	64.4	35.6	不存在

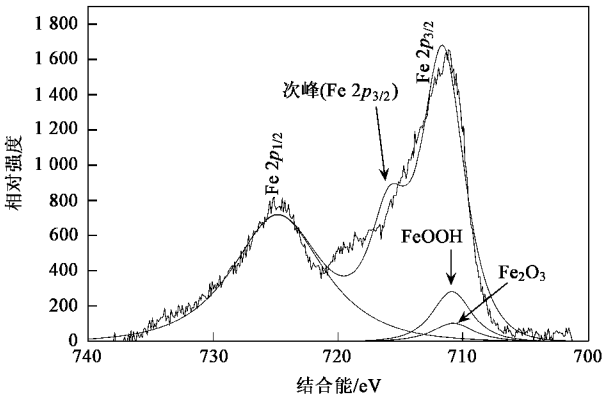


图 4 15 d 有生物膜生长时的锈垢 Fe 2p 能谱图分峰结果
Fig. 4 Fitting results of Fe 2p XPS patterns for scales on 15 d with biofilm grown

从表 3 可看出,7d 有生物膜生长和 15 d、30 d 无生物膜生长时,对铸铁管锈垢 XPS Fe 2p 图谱分峰后得到的 FeOOH 面积比更高,表明上述条件下锈垢中 FeOOH 含量更高;还可以看出有生物膜生长时,锈垢 XPS Fe 2p_{3/2} 图谱的 Fe₂O₃ 峰面积百分比始终低于无生物膜生长时,这也同样证明生物膜的存在会影响锈垢的组成和含量。

3 腐蚀机制分析

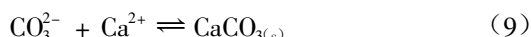
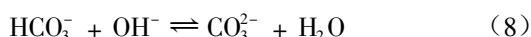
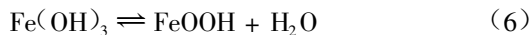
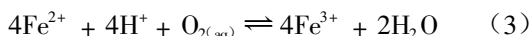
输水管道的腐蚀会导致诸如管道阻塞、过水断面面积减小使得输水能力降低^[18]、滋生致病细菌^[19]、管道抗压能力下降、易爆裂等问题.而铸铁管的腐蚀问题相对其它新型管材更加严重.使用铸铁管输水会带来“红水”问题并影响水质,早已为人们所熟知^[18,20~23].长久以来,人们认为管壁附生生物膜会加速管道的腐蚀,原因可以归结为生物膜胞外酶的催化作用^[1~3,24].但本实验结果发现:在一定发育时间下,生物膜微生物对铁的腐蚀可以起到抑制作用.从水相中总铁浓度(图 1)及铁的质量分数(表 2)可以看出,与对照组相比,7 d 时生物膜的存在会促进铸铁管的腐蚀,而 15~30 d 时会减缓铸铁管的腐蚀.

在腐蚀的初期,铸铁管上以电化学析氧腐蚀作用为主,腐蚀反应的化学方程式可以用式(1)~(6)来说明^[25].当有生物膜生长时, *Leptospirillum ferriphilum* 和 *Leptothrix* spp. 等铁细菌会在生物膜中出现^[26],这些铁细菌为严格好氧菌,能将亚铁化合物氧化成高价铁化合物,从而获得能量同化二氧化碳,并合成胞物质.它们广泛分布于池塘、湖泊、河流及低温土壤中^[27~30].由于铁细菌消耗了 Fe²⁺,使

得式(1)向生成 Fe^{2+} 的方向进行,从而加速了铸铁管的腐蚀。

随着时间的增加,由于微生物的生长以及析氧腐蚀造成水中的溶解氧逐渐被消耗^[23],此时有生物膜生长的铸铁管腐蚀速度反而降低,其原因可归结为铁还原菌作用的结果^[6]。在腐蚀初期,由于溶解氧浓度高,铁还原细菌(兼性菌)并未成为优势种属,溶液中呈现出较高的氧化还原电位,主要以铁的溶出和亚铁的氧化为主;随着时间延长,水中的溶解氧逐渐减少,氧化还原电位逐渐降低,表现出还原性气氛。铁还原细菌开始占主导优势地位,并将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ,因此造成 Fe^{2+} 浓度的增加,使得 Fe/Fe^{2+} 氧化还原电对的氧化还原电位升高,造成单质铁溶出速度的减缓。

有生物膜生长时锈垢的 XRD 图谱中 CaCO_3 均为次峰,而无生物膜生长的对照组锈垢 XRD 图谱中 CaCO_3 均为主峰,表明有生物膜存在时的锈垢中,钙元素在晶体态产物中的相对含量较低;XPS 结果也进一步证实有生物膜时铸铁管锈垢中钙的质量分数低于无生物膜时(表 2)。锈垢中 CaCO_3 的形成可以用式(7)~(9)来解释。在有生物膜生长的铸铁管上,微生物的生长需要消耗大量的钙离子(通常需要 10^{-3} mmol/L),同时生物膜的胞外多聚物能够大量吸附钙离子,因此造成有生物膜存在时水中的钙离子被大量消耗,可供沉淀的钙离子减少,因此生成的 CaCO_3 沉淀不如对照组多。



4 结论

(1) 1~7 d 有生物膜生长时,水相中总铁浓度更高,表明 7d 时有生物膜的铸铁管腐蚀更严重;而 15~30 d 时,对照组的水相中总铁浓度更高,说明此时无生物膜生长的铸铁管腐蚀更严重。

(2) 有生物膜生长时,铸铁管锈垢的 XRD 图谱上主衍射峰均为铁的氧化物,次峰为 CaCO_3 , 无生

物膜生长时,以 CaCO_3 为衍射主峰,铁的氧化物为次峰,说明生物膜对铸铁管锈垢中晶体的形态及组成有重要影响。

(3) XPS 结果显示,存在生物膜生长时,锈垢中钙的质量分数均低于没有生物膜生长时,原因可能是生物膜微生物生长需要消耗水中大量的钙离子,同时生物膜胞外多聚物能够吸附钙离子。7 d 时有生物膜生长组铸铁管锈垢中铁的质量分数更高,而 15 d 和 30 d 时无生物膜生长的对照组铸铁管锈垢中铁的质量分数更高。

(4) 水相总铁浓度和 XPS 结垢表明 7 d 时生物膜会促进铸铁管的腐蚀,而 15~30 d 时生物膜会减缓铸铁管的腐蚀,表明生物膜发育到一定程度时可以减缓铸铁管的腐蚀。XRD 图谱中主峰的不同以及 XPS 质量分数表明,生物膜生长会对铸铁管锈垢的形态和组成造成很大影响。研究结果表明一定发育时间下,生物膜对铸铁管的腐蚀有抑制作用,上述结果为控制配水管网管道的腐蚀提供了一条新的途径。

参考文献:

- [1] Gonzalez J E, Santana F J, Mirza-Rosca J C. Effect of bacterial biofilm on 316 SS corrosion in natural seawater by EIS[J]. Corros Sci, 1998, **40**(12): 2141-2154.
- [2] Gu J D, Roman M, Esselman T, *et al.* The role of microbial biofilms in deterioration of space station candidate materials[J]. Int Biodeter Biodegr, 1998, **41**(1): 25-33.
- [3] Starosvetsky D, Armon R, Yahalom J, *et al.* Pitting corrosion of carbon steel caused by iron bacteria[J]. Int Biodeter Biodegr, 2001, **47**(2): 79-87.
- [4] Ormek D, Wood T K, Hsu C H, *et al.* Corrosion control using regenerative biofilms (CCURB) on brass in different media[J]. Corros Sci, 2002, **44**(10): 2291-2302.
- [5] Zuo R J, Kus E, Mansfeld F, *et al.* The importance of live biofilms in corrosion protection[J]. Corros Sci, 2005, **47**(2): 279-287.
- [6] Dubiel M, Hsu C H, Chien C C, *et al.* Microbial iron respiration can protect steel from corrosion[J]. Appl Environ Microb, 2002, **68**(3): 1440-1445.
- [7] Jayaraman A, Cheng E T, Earthman J C, *et al.* Axenic aerobic biofilms inhibit corrosion of SAE 1018 steel through oxygen depletion[J]. Appl Microbiol Biot, 1997, **48**(1): 11-17.
- [8] 国家环保局. 水和废水检测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 1998. 365-370.
- [9] Ormek D, Jayaraman A, Wood T K, *et al.* Pitting corrosion control using regenerative biofilms on aluminium 2024 in artificial seawater[J]. Corros Sci, 2001, **43**(11): 2121-2133.
- [10] 王慧丽, 王化军, 盛艳玲. 磁铁矿树脂复合材料作为流化床载体的应用[J]. 矿产综合利用, 2006, **6**: 25-26.

- [11] 夏兰廷, 韦华, 朱宏喜. 常用铸铁材料海水腐蚀行为的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, **23**(2): 99-102.
- [12] Houmard M, Berthome G, Boulange L, *et al.* Surface physico-chemistry study of an austenitic stainless steel: effect of simple cold rolling treatment on surface contamination[J]. Corros Sci, 2007, **49**(6): 2602-2611.
- [13] 牛璋彬, 王洋, 张晓健, 等. 给水管网中管内壁腐蚀管垢特征分析[J]. 环境科学, 2006, **27**(6): 1150-1154.
- [14] Perry T D, Klepac-Ceraj V, Zhang X V, *et al.* Binding of harvested bacterial exopolymers to the surface of calcite[J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(22): 8770-8775.
- [15] Tang Z J, Hong S K, Xiao W Z, *et al.* Characteristics of iron corrosion scales established under blending of ground, surface, and saline waters and their impacts on iron release in the pipe distribution system[J]. Corros Sci, 2006, **48**(2): 322-342.
- [16] Cui Z D, Wu S L, Zhu S L, *et al.* Study on corrosion properties of pipelines in simulated produced water saturated with supercritical CO₂[J]. Appl Surf Sci, 2006, **252**(6): 2368-2374.
- [17] Yuan S J, Pehkonen S O. Microbiologically influenced corrosion of 304 stainless steel by aerobic pseudomonas NCIMB 2021 bacteria: AFM and XPS study[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2007, **59**(1): 87-99.
- [18] Larson T E, Sollo Jr F W. Loss in water main carrying capacity[J]. American Water Works Association, 1967, **59**(12): 1565-1572.
- [19] Tuovinen, O H, Hsu J C. Aerobic and anaerobic microorganisms in tubercles of the Columbus, Ohio, water distribution system[J]. Appl Environ Microbiol, 1982, **44**(3): 761-764.
- [20] Kuch A. Investigations of the reduction and reoxidation kinetics of iron(III) oxide scales formed in waters[J]. Corros Sci, 1988, **28**(3): 221-231.
- [21] Imran S A, Dietz J D, Mutoti G, *et al.* Red water release in drinking water distribution systems[J]. J Am Water Works Ass, 2005, **97**(9): 93-100.
- [22] McNeill L S, Edwards M. Iron pipe corrosion in distribution systems[J]. J Am Water Works Ass, 2001, **93**(7): 88-100.
- [23] Sarin P, Snoeyink V L, Bebee J, *et al.* Iron release from corroded iron pipes in drinking water distribution systems: effect of dissolved oxygen[J]. Water Res, 2004, **38**(5): 1259-1269.
- [24] Little B J, Wagner P A, Lewandowski Z. Spatial relationships between bacteria and mineral surfaces[J]. Rev Mineral Geochem, 1997, **35**(1): 123-159.
- [25] 蒋展鹏, 刘希曾译. 水化学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1990. 272-273.
- [26] 柳江华. 给水管道附生生物膜研究——微生物群落及其影响[D]. 北京: 清华大学, 2005. 50-65.
- [27] Gonzalez-Toril E, Llobet-Brossa E, Casamayor E O, *et al.* Microbial ecology of an extreme acidic environment, the tinto river[J]. Appl Environ Microb, 2003, **69**(11): 4853-4865.
- [28] Coram N J, Rawlings D E. Molecular relationship between two groups of the genus *Leptospirillum* and the finding that *Leptospirillum ferriphilum* sp. nov. Dominates south african commercial biooxidation tanks that operate at 40°C[J]. Appl Environ Microb, 2002, **68**(2): 838-845.
- [29] Schrenk M O, Edwards K J, Goodman R M, *et al.* Distribution of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*: implications for generation of acidmine drainage[J]. Science, 1998, **279**(5356): 1519-1522.
- [30] Malki A, Gonzalez-Toril E, Sanz J L, *et al.* Importance of the iron cycle in biohydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy, 2006, **83**(1-4): 223-228.