

# MICP 方法在生物混凝土中应用研究

鲁吾怡 徐赞<sup>(通讯作者)</sup> 麻星宇 刘南志 张子荣

湖南城市学院 土木工程学院 湖南益阳 413000

**摘要:** MICP 是不同微生物群落与环境中存在的有机和/或无机化合物之间代谢相互作用的结果。不同水平的 MICP 涉及的一些主要代谢过程是尿素水解、反硝化、异化硫酸盐还原和光合作用。目前,据报道,通过尿素水解、反硝化和异化硫酸盐还原引导的 MICP 有助于生物混凝土的开发,并已证明混凝土的机械和耐久性能得到改善。生物混凝土是一种有前途的可持续技术,可减少一氧化碳对环境的负面影响建筑部门的排放,以及通过促进混凝土结构的自我修复过程的经济效益。

**关键词:** micp; 岩土; 生物混凝土

Research on the application of the MICP method in bioconcrete

Lu Wuyi, Xu Zan, Ma Xingyu, Liu Nanzhi, Zhang Zirong

School of Civil Engineering, Hunan City University, Yiyang Hunan 413000, China

**Abstract:** MICP is the result of metabolic interactions between different microbial communities and organic and/or inorganic compounds present in the environment. Some of the major metabolic processes involved in different levels of MICP are urea hydrolysis, denitrification, dissimilated sulfate reduction, and photosynthesis. Currently, MICP guided by urea hydrolysis, denitrification and dissimilated sulfate reduction has been reported to contribute to the development of bio-concrete and has demonstrated improvements in the mechanics and durability of concrete. Bio-concrete is a promising sustainable technology that reduces the negative impact of carbon monoxide on the environment in the building sector, as well as the economic benefits of promoting the self-healing process of concrete structures.

**Keywords:** micp; geotechnical; bioconcrete

与其他建筑材料相比,混凝土是最常用的建筑材料,因为它具有抵抗力、耐用性和低成本。每年,全球使用超过 100 亿吨混凝土,专家预测,到 2050 年混凝土需求可能会增长到 160 亿吨建筑业目前采用的技术对全球环境和经济产生负面影响。从石灰生产水泥所涉及的工业过程消耗了全球能源需求的 2%–3%,产生 0.73–0.99 吨一氧化碳,约占全球人为二氧化碳排放量的 8–10%,占一氧化碳总量的 3.4%全球排放<sup>[1]</sup>。混凝土消耗的增加是基础设施对物理、化学和生物因素的敏感性的结果,例如温度变化、暴露于腐蚀性和放射性物质、腐蚀性气体、自然灾害和微生物活动。这些因素会导致微裂纹形成,从而影响混凝土的机械和耐久性能,例如抗压强度、弯曲强度和渗透性,从而缩短混凝土的使用寿命并增加维护和维修基础设施的成本。在过去的二十年中,结合称为微生物诱导碳酸钙沉淀(MICP)的细菌代谢过程已成为降低成本和环境影响的替代方法。生物混凝土生产基于添加具有从水泥基质诱导矿物形成的细菌<sup>[2]</sup>。本文讨论了生物矿化过程的类型、不同微生物群采用的代谢途径以及 MICP 相关的脲酶和碳酸酐酶活性相关的遗传因素。

## 1. 生物矿化

生物矿化过程包括微生物对矿物质的生物合成。在自然界中,生物矿化过程在不同的环境中广泛存在,它们涉及不同分类法和不同代谢途径的微生物。碳酸盐、磷酸盐、硅酸盐、硫酸盐、硫化物、氧化物或氢氧化物以及各种阳离子,如钙离子、镁离子、铁离子等通过微生物活动形成生物矿物质。该过程还涉及有机大分子,例如蛋白质、多糖、糖蛋白和蛋白聚糖,其作为骨骼支持。生物矿化分为三种机制:生物控制矿化(BCM),生物诱导矿化(BIM)和生物

介导矿化。

在生物诱导矿化(BIM)中,由于微生物的代谢副产物与环境中存在的离子之间的相互作用,矿物质会间接沉淀。然而,微生物细胞在矿物质的组成、定位和成核中的参与是有限的。BIM 产生的矿物的特点是颗粒大小范围广,结晶度差,形态差。

在生物介导矿化(BMM)中,矿物形成是有机基质与有机和/或无机化合物相互作用的结果,无需细胞外或细胞内生物活性。含钙矿物占形成的生物矿物质和有机矿物总量的 50%,碳酸钙是地球上最丰富的矿物质之一,占地壳重量的 4%。CaCO<sub>3</sub>的沉淀是海水、沉积物、淡水、土壤等环境中的常见现象,这种机制被称为碳酸钙的微生物沉淀(MCP)。MCP 可以主动或被动发生。BIM(活性)称为微生物诱导的 CaCO<sub>3</sub>沉淀(MICP)和/或被动 BMM(被动)通过有机基质(EPS)和钙离子的相互作用发生,而不需要直接的生物活性。

在 MICP 中,碳酸钙矿物形成是不同代谢副产物之间相互作用的结果,即(HCO<sup>3-</sup>)和微环境中存在的钙离子。尽管据报道, MICP 仅通过细胞外方式发生,但几项研究表明蓝藻中碳酸钙的细胞内沉淀。超过 70%的细胞体积被碳酸钙晶体的细胞内包涵体占据,被膜包围,没有囊泡形成。方解石和文石通过病毒诱导蓝藻细胞裂解的沉淀,并提出这种新机制正在扩大碳酸钙生物矿化过程。

## 2. 生物混凝土

生物混凝土可以定义为通过添加具有碳酸钙沉淀能力(MICP)的细菌制备的混凝土,并有助于密封其中出现的裂缝,其特征在于自我修复特性。因此,生物混凝土被认为是最环保、最经济的技术

之一。排放以及维护和维修成本可以降低至最低。生物混凝土具有三种成分：能够产生 MICP 的微生物，形成胶凝材料的营养物质和钙离子。生物混凝土因其自愈特性以及混凝土结构的机械和耐久性能的改善而受到关注。

在过去的二十年中，对不同的实施策略进行了各种研究，通过保护细胞来提高生物混凝土的性能，例如添加营养源和不同的材料，例如聚氨酯，溶胶凝胶陶瓷，亚硫酸铝酸钙水泥和磁性氧化铁纳米颗粒（IONS）。这些方法可以使细菌在恶劣的混凝土基质条件下生存，例如高 pH 值（~13.5），营养限制和水分进入。将巴氏孢子虫固定在聚氨酯上，其抗压强度提高了 12%。在混凝土基质中添加乳酸可使抗压强度比对照组高出 10~17%。

早些时候，为了降低营养物质的添加成本，Ahal 等人使用了工业废物，如乳糖母液，并分别获得了 17% 和 35% 的抗压强度增加。Charpe 等人通过使用扁豆种子作为蛋白质来源和糖作为碳源，抗压强度提高了 23%，并且与使用蛋白胨作为营养来源相比成本降低。后来，Fang 等人通过使用豆腐废水作为营养源获得了 27.8% 的抗压强度。Zhang 等人证明了活性污泥微生物群落作为细菌的替代来源以及混凝土中自我修复的经济来源的潜在实施。他们评估了三种条件下（好氧、厌氧和兼性厌氧）下的三个微生物菌群，并观察到有氧条件下的微生物菌群对无机碳转化表现出更积极的影响，是测试条件 1.2~1.8 倍。

在英国，由卡迪夫大学与剑桥大学、巴斯大学和布拉德福德大学合作领导的生命弹性材料项目开发了四种自我修复技术；使用含有矿物愈合剂的微胶囊，细菌愈合，使用基于形状记忆聚合物的系统进行裂缝闭合以及通过血管流动网络输送矿物愈合剂。

生物混凝土可以定义为通过添加具有碳酸钙沉淀能力（MICP）的细菌制备的混凝土，这有助于密封其中形成的裂缝，其特征是自我修复特性。生物混凝土具有三种成分：能够形成 MICP 的微生物，营养物质和钙离子以形成胶凝材料。几项研究报告裂缝中的自体愈合由假结实芽孢杆菌、枯草芽孢杆菌、碱蒴芽孢杆菌、铜绿假单胞菌和硝基还原杆菌。近年来，MICP 因其自愈性能而受到关注，这被认为有利于混凝土机械和耐久性能。

此外，已经报道了一种被称为“生物修复酶”的蛋白质的潜力，它可以促进生物硅化。生物修复酶是一种二氧化硅浸出酶，与牛碳酸酐酶相似 78%，但不显示碳酸酐酶活性。Biswas 等人从新型细菌 BKH1 中分离出生物修复蛋白，并报告通过将酶粉添加到混凝土混合物中，压缩（>25%）和拉伸（>20%）强度增加。然而，与添加细胞相比，添加酶粉对生物混凝土的自我修复是不可行的，这可能会将生物混凝土的使用和寿命延长长达 200 年。细菌有能力通过孢子形成抵抗碱性条件，由于混凝土结构中形成裂缝。

Chaurasia 等人研究了在没有基质的情况下，解毒杆菌，巴氏芽孢杆菌和非脲解杆菌的代谢，营养物质及其对混凝土机械性能的影响。他们观察到，在没有营养来源的情况下，细菌使用替代途径，进一步，细菌作为异质成核位点，并诱导方解石和水合铝硅酸盐相的形成，如贝迪利石，吉斯蒙定。这些晶体的形成增加了混凝土的各种机械性能，例如在 180 天时吸水率（~22%），孔隙体积（~24%）和硫酸根离子浓度（~26%）的减少。

除了上面讨论的优点外，与传统混凝土相比，生物混凝土还可以降低致癌物质、生态毒性和化石燃料的贡献。然而，主要缺点是氨的产生以及与尿素水解相关的病原体可能损害动物和人类的健康。据预测，基于尿素水解的生物混凝土的实际规模生产可能污染超过  $4.5 \times 10^6 \text{ m}^3$  饮用水和 100km 的空气。

### 3. 尿素水解

尿素水解中的一系列复杂反应由脲酶和碳酸酐酶驱动。在不利的条件下，细胞通过允许钙离子进入和积累而存活，导致质子过度排出。随后，细胞主动输出钙并补偿质子的损失。低浓度质子和高浓度的  $\text{Ca}^{2+}$  在微环境中需要分泌碳酸盐离子，而碳酸盐的过饱和度会在细胞表面诱导碳酸钙沉淀。外聚物，生物膜甚至无活性孢子都可以为上述反应提供成核位点。

参与 MICP 酶活性（UE 和 CA）的遗传因素与所有细菌调节系统一样，细菌 UE 基因以操纵子和簇的形式组织。然而，幽门螺杆菌的 UE 结构相当独特，仅由两个亚基组成；由尿素 A 和尿素 B 基因编码。除结构基因外，各种细菌物种，例如奇异变形杆菌、产气克雷伯菌、芽孢杆菌属，除枯草芽孢杆菌外，还添加了与其操纵子系统中酶的镍依赖性活性位点组装相关的辅助基因。

### 4. 结论

可以观察到，各种各样的细菌群在 MICP 中起主要作用，在生物混凝土中具有潜力，并且在混凝土修复机制中具有自愈剂的潜力。大多数研究主要集中在混凝土的机械和结构性能上，然而，了解生物学方面对于选择合适的微生物并为它们在混凝土结构中的生存和活动提供条件以及延长其使用寿命，促进自我修复过程是最重要的。细菌细胞在生物混凝土中的存活取决于遗传因素的调节以及脲酶和碳酸酐酶的相关活性。

### 参考文献：

- [1] 汤佳辉, 彭勃, 许鹏旭, 卫仁杰, 李亮亮. MICP 加固钙质砂的耐久性试验研究[J]. 河北工程大学学报(自然科学版), 2023, 40(01): 29-34.
  - [2] 王誉泽, 鲁黎. MICP 技术用于地质碳封存的微观机理研究初探[J]. 岩土工程学报, 2022, 44(S2): 134-138.
  - [3] 刘诗雅, 刘家庆, 周成, 王一冰, 陈群, 钟启明. 边坡植被恢复中 MICP 表层矿化格构填土的水土保持模型试验[J]. 岩土工程学报, 2022, 44(S1): 29-34.
  - [4] 李雨杰, 国振, 李艺隆, 芮圣洁, 朱永强. 岛礁工程 MICP 加固技术研究进展[J]. 工程科学学报, 2023, 45(05): 819-832.
- 基金项目：湖南城市学院土木工程国家级实验教学示范中心大学生创新性实验计划项目（SFZX202107、SFZX202208）；国家级大学生创新创业训练计划项目（202111527033）；湖南省社会科学成果评审委员会一般课题（2023844）；益阳市社科课题（2023YS124）；教育部产学合作协同育人项目（202101116018、202101149010、220904718260833）；湖南省自然科学基金省市联合基金（2022JJ50265）。
- 作者简介：鲁吾怡（2002-），女，湖南常德人，本科生，主要从事岩土工程方向研究；
- 通讯作者简介：徐赞（1989-），男，湖南益阳人，讲师，主要从事岩土工程方向研究。