

使用微生物修复混凝土的裂缝：综述

什维塔·乔希尔, 阿比吉特·雷迪, 苏哈卡拉戈亚尔, 苏米特·穆克吉

隶属机构：印度土木工程系

摘要：混凝土是世界上使用最广泛的建筑材料，事实证明，保持混凝土结构不会过早损坏是一项巨大的挑战。混凝土结构中微裂纹的早期形成严重影响了可使用性，导致维护成本高。除了用密封剂修复裂缝或用粘合剂化学品处理混凝土以防止裂缝扩大的传统方法外，微生物裂缝修复方法已显示出有希望的结果。微生物系统的独特之处在于它能够实现混凝土的自我修复。本综述讨论了微生物诱导碳酸钙沉淀（MICCP）在提高胶凝建筑材料耐久性、石碑修复和土壤生物堵塞方面的有效性，并强调了基于细菌在修复混凝土结构中的裂缝的潜力以及不同细菌处理在自愈裂缝中的应用。此外，本次审查还提供了在商业规模上使用MICCP技术和降低应用成本的建议。

关键词：微生物混凝土；自体愈合；自我修复；裂缝愈合；尿素水解；芽孢杆菌

Microbial Healing of Cracks in Concrete: A Review

Shweta Joshil, Abhijit Reddy, Sudhakara Goyal, Sumit Mukherjee

Affiliation: Department of Civil Engineering, India

Abstract: Concrete is the most widely used construction material of the world and maintaining concrete structures from premature deterioration is proving to be a great challenge. Early age formation of micro-cracking in concrete structure severely affects the serviceability leading to high cost of maintenance. Apart from conventional methods of repairing cracks with sealants or treating the concrete with adhesive chemicals to prevent the cracks from widening, a microbial crack-healing approach has shown promising results. The unique feature of the microbial system is that it enables self-healing of concrete. The effectiveness of microbially induced calcium carbonate precipitation (MICCP) in improving durability of cementitious building materials, restoration of stone monuments and soil bio clogging is discussed. Main emphasis has been laid on the potential of bacteria-based crack repair in concrete structure and the applications of different bacterial treatments to self-healing cracks. Furthermore, recommendations to employ the MICCP technology at commercial scale and reduction in the cost of application are provided in this review.

Keywords: Microbial concrete; autogenous healing; self-healing; crack healing; urea hydrolysis; Bacillus

引言：

混凝土和钢材是最常用的两种结构材料。其中，钢筋混凝土是几乎所有类型的建筑结构中用途最广泛且可能是最耐用的材料之一。影响混凝土生命周期性能的因素包括气候变化、高温和导致其过早劣化的极端天气事件。大多数这些威胁因素涉及对混凝土或嵌入其中的钢筋的化学侵蚀。相互连接的孔隙系统和微裂纹的存在还允许有害物质如 CO_2 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 渗透，从而导致钢筋腐蚀。混凝土结构的劣化速度主要取决于两个重要因素：混凝土基体的渗透性和微裂纹的发展。由于世界上近 80% 的基础设施是用钢筋混凝土建造的，因此它们的维护需要巨额的经常性投资，而世界上很少有国家能够

负担得起。全球范围内都在努力开发可持续技术来维护基础设施，这些技术将在没有过度环境或社会成本的情况下提供经济性。为了最大限度地减少面临裂缝恶化的大型民用基础设施的修复和修复成本，已经研究了修复裂缝的不同策略。已经通过使用有机和无机填充材料进行了深入研究来修复遭受裂缝的混凝土结构。最近，在混凝土领域引入应用生物技术导致了一个称为“微生物混凝土”或“生物混凝土”的新领域的发展。这是一种基于微生物的策略，其中用细菌处理混凝土结构以诱导碳酸钙沉淀。在过去的十年中，各种细菌菌株的生物矿化活性对提高混凝土的耐久性和裂缝愈合的积极作用已成为一个重要的研究课题。许多评论已经发表，涉及微

生物混凝土在各个领域的应用,包括建筑材料的耐久性增强。MICCP在城市发展中的生态效益已经凸显。已经探索了该技术的不同应用。分析了不同的微生物途径及其在构建中的适用性。这项技术的可持续性已经过检验。最近,将该技术的自愈能力与现有的非生物过程进行了比较。自我修复本质上是混凝土中产生的裂缝的自生填充。已经探索了它使混凝土可持续发展的潜力。然而,在了解混凝土开裂的原因和修复裂缝的微生物技术方面已经有了快速的发展。这些是自愈混凝土发展的先驱。本文全面回顾了混凝土开裂问题、修复它们的不同技术以及最后通过微生物手段进行的混凝土自修复。讨论了微生物诱导 CaCO_3 沉淀的机理及其在混凝土结构中的应用。已经检查了治愈它们的微生物技术的功效。最后指出了自愈混凝土的未来发展方向。

一、裂纹愈合方法

在土木工程研究的背景下,愈合是混凝土结构从损坏状态恢复的现象。在裂缝愈合的情况下,化学和物理过程会导致引入二次产品来阻塞或密封裂缝。混凝土在一定程度上能够自愈裂缝,称为自愈或自愈。当自体愈合不充分时,需要进行工程愈合。工程自修复是一种将新的替代物掺入水泥材料中的过程,该替代物在裂缝扩展时受到刺激,从而导致裂缝密封。混凝土中的自愈愈合是裂缝修复的自然过程,在存在水分且没有拉伸应力的情况下发生在混凝土中。修复是通过与水一起进入裂缝的颗粒造成的机械阻塞和胶凝材料中碳酸钙的沉积相结合的方式进行的。据报道,裂缝的自愈愈合是由于水从裂缝中渗漏而形成碳酸钙沉淀。在潮湿条件下,混凝土裂缝中方解石的形成被认为是一种可能的愈合机制。水泥浆体的膨胀和水化、水杂质或从裂缝表面破碎的混凝土颗粒阻塞流动路径以及碳酸钙晶体的沉淀被认为是促进自体愈合的可能的化学和物理机制。裂缝中方解石的形成似乎是自愈的唯一原因,晶体生长速率取决于裂缝宽度和水压,而混凝土成分和水硬度对自愈没有影响。进入裂缝的水表现出pH值(5.5-7.5)、 CO_2 含量和一定量的 Ca^{2+} 。当含 CO_2 的水渗入硬化的水泥时,它会从水泥的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和水合硅酸钙相中溶解额外的 Ca^{2+} 离子,从而导致水的pH值升高。在 $\text{pH} > 8$ 时,水中的碳酸氢盐转化为碳酸盐,并且 Ca^{2+} 离子浓度有利于方解石的沉淀。Reinhardt和Joss报告说,较高的温度有利于更快的自愈,而 $\leq 0.10 \text{ mm}$ 的裂缝可以通过自愈来闭合。自愈的主要限制是可以愈合的最大裂缝宽度相当有限($\sim 0.1 \text{ mm}$)。混凝土结构的裂缝比这要宽得多。因此,工程自愈是必不可少的。

二、混凝土中的工程自愈

用愈合剂补充混凝土以刺激修复裂缝的愈合作用被

称为工程自愈。许多研究人员使用了不同的愈合剂,并提出了它们在胶凝材料上的作用机制。使用三种不同的方法将自愈材料加入混凝土基体中,并在结构中出现裂缝时激活其自愈特性。根据机理,工程自愈混凝土分为血管基、胶囊基和内在基。在基于血管的自愈机制中,当损伤破坏中空通道或纤维时,填充在中空通道或嵌入混凝土基质中的纤维中的愈合材料被释放。当胶囊因损坏而破裂时,储存在胶囊中的愈合剂通过释放混凝土基质中的愈合材料来触发。直接嵌入混凝土基体中的内在自修复材料具有潜在的自修复功能,该功能由损伤或外部刺激触发。这些材料依靠聚合、热塑性相的熔化或离子相互作用来引发自愈。在工程自修复混凝土领域,在早期的研究中报道了在水泥基体中加入填充有粘合剂的中空玻璃管。据报道,使用基于聚合物的外加剂来开发聚合物改性混凝土或聚合物改性砂浆。Fowler报道了丙烯酸、丁苯胶乳、聚醋酸乙烯酯和丙烯酸乙酯等不同聚合物改性剂在混凝土裂缝密封中的应用。研究人员研究的基于工程自愈混凝土的研究是通过注入法和重力填充法环氧树脂修复裂缝,掺入大量粉煤灰,膨胀愈合材料,即含有膨胀剂蒙脱石的氢氧化硅铝酸钠,结晶添加剂和基于硫酸钙的膨胀添加剂。在上述研究中,观察到基于自愈作用的裂纹闭合的有希望的结果。根据所应用的愈合剂和策略,该技术有一些限制。为了选择有效和可靠的自愈剂,应注意选择自愈剂和合适的应用策略。微生物诱导碳酸盐沉淀(MICCP)在土木工程中的应用已成为世界范围内的研究课题,该技术主要应用于建筑材料表面保护、混凝土裂缝修复和土壤改良等领域。采用MICCP填补裂缝,非常有创意,无污染以及天然。

三、微生物诱导碳酸盐沉淀(MICCP)

MICCP是微生物通过代谢活动在细胞外形成碳酸钙的能力。生物体由于其代谢产物与周围环境反应而形成矿物质的现象称为生物矿化。已经报道了不同细菌种类如硫酸盐还原细菌(SRB)、硅酸盐相关细菌、单细胞蓝细菌和尿素降解细菌形成矿物质的特性。Hammes和Verstraete报告了四个关键因素,例如(1)钙浓度;(2)溶解无机碳(DIC)的浓度;(3)pH值和(4)影响 CaCO_3 沉淀的成核位点的可用性。

四、自养介导的途径

在自养介导的途径中,碳酸钙沉淀是由微生物诱导的,在其直接环境中存在钙离子的情况下,二氧化碳会转化为二氧化碳。碳酸盐的自养沉淀包括非甲基营养产甲烷、无氧光合作用和有氧光合作用。所有三种自养途径都使用二氧化碳作为碳源。

五、异养介导途径

在异养介导的途径中,碳酸盐沉淀通过硫循环或氮

循环发生。硫循环由硫酸盐还原菌 (SRB) 通过异化还原硫酸盐进行。在这个过程中, 环境必须是缺氧的并且富含有机物、钙和硫酸盐。当有机物被 SRB 降解时, 通过使用 SO_4^{2-} 作为末端电子受体的细菌作用产生碳酸氢根离子和硫化氢。由于在 Ca^{2+} 存在下硫化氢的脱气导致周围环境中 pH 值的升高导致碳酸钙沉淀。在自然环境中, 如果存在产氧硫化物-光养细菌, 硫化氢被细菌利用并厌氧氧化成硫。硫化氢的吸收导致 pH 值升高并有利于碳酸钙沉淀。Peckmann 等人报道了在硫酸盐还原细菌的作用下, 石膏溶解时文石晶体的沉淀。他们报告说, 空腔中的石膏为文石沉淀提供钙离子, 为硫酸盐还原细菌的代谢过程提供硫酸根离子。厌氧条件下有机物的降解提供了增加的碱性条件并促进了文石晶体的形成。

通过氮循环沉淀碳酸钙进一步分为三种不同的机制: (1) 氨基酸的氨化 (有氧条件下有机物和钙的存在); (2) 硝酸盐的异化还原 (在厌氧条件下存在有机物、钙和硝酸盐) 和 (3) 尿素降解 (在好氧条件下存在有机物、钙和尿素)。在所有这些机制中, 碳酸根离子和碳酸氢根离子以及氨 (NH_3) 作为代谢终产物产生。氨的产生会在细菌细胞的微环境中产生高碱性 pH 值并降低 H^+ 浓度, 从而影响碳酸盐-碳酸氢盐平衡向产生 CO_3^{2-} 离子的转变。细菌细胞周围存在钙离子导致碳酸钙沉淀。在异养途径的机制中, 通过尿素水解微生物诱导的碳酸钙沉淀被广泛用于各种应用。

六、MICCP 通过尿素水解

通过尿素水解微生物诱导碳酸钙沉淀是一种易于控制的机制, 其中尿素分解细菌在短时间内产生大量碳酸盐。在该机制中, 尿素被微生物脲酶催化降解为碳酸盐和铵。1 摩尔尿素在细胞内水解成 1 摩尔氨和 1 摩尔氨基甲酸盐, 氨基甲酸酯自发水解形成 1 摩尔氨和碳酸。

尿素水解产生的氨会导致 pH 值升高, 从而在细菌细胞周围的微环境中形成碱性条件。当达到过饱和时, 细菌细胞壁周围存在钙离子会导致碳酸钙沉淀。带负电的异质细菌细胞壁充当有利于在细胞表面吸附带正电的阳离子 (例如, Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 的成核位点。在细菌中, 带负电荷的基团比带正电荷的基团占优势, 使细胞表面具有整体阴离子电荷, 导致二价带正电荷的金属离子在相互作用时沉积。细菌细胞表面作为成核位点在碳酸钙沉淀中起重要作用。

七、MICCP 在土木工程中的应用

利用细菌的 MICCP 技术的潜力和有效性已广泛应用于各个领域。几位作者报告了 MICCP 特性在修复重金属和放射性核素污染地下水、土壤生物堵塞、石碑修复和混凝土结构耐久性增强方面的潜力。为了降低渗透性并增加土壤的剪切强度, 使用芽孢杆菌进行 MICCP。Chu

等人用尿素和钙溶液。Martinez 等人通过在—维流中将巴氏孢子星注入半米沙柱中优化了 MICCP 工艺以改善土壤。他们的研究证实, 实现碳酸钙均匀沉淀的最重要因素是微生物的分布。Stocks-Fischer 等人报道了嗜碱细菌水解尿素的脲酶活性和高 pH 值是多孔砂介质中方解石沉淀的有利条件。为了防止因风化作用而导致的纪念性石头变质, 各种研究人员已经报告了将 MICCP 作为保守治疗的应用。Le Metayer-Levrel 报道了由于产碳细菌的有效生物钙素涂层, 石灰石样品的吸水率被降低。Tiano 等人报告说, 用微球菌和枯草芽孢杆菌处理的石灰石样品通过刷涂显示吸水率降低了约 60%。Myxococcus xanthus 对方解石和球霏石晶体的沉淀导致多孔石灰石中的有效保护和固结。Daskalakis 等人报道了用从洞穴石头中分离的短小芽孢杆菌菌株处理的大理石样品上的有效球霏石沉淀。据报道, 使用 *B. subtilis* (通过喷雾和泥敷) 处理的 *Globigerina* 石灰岩样品进行了有效的生物钙化, 从而提高了表面抗钻性并减少了吸水性。

各种研究人员已经报道了在胶凝材料中应用 MICCP 以提高机械性能和渗透性能的潜力。水泥基质内的细菌通过碳酸钙沉淀导致孔隙细化, 从而导致混凝土结构的渗透性降低和抗压强度增加。Ramachandran 等人报道了在水泥基质内直接掺入巴氏酵母菌株的活细菌细胞后, 水泥砂浆立方体的抗压强度增加。De Muynck 等人报道了纯和混合尿素分解培养物在生物沉积中对混凝土表面处理的有效性。他们观察到, 与使用混合尿素分解培养物相比, 使用纯球形芽孢杆菌培养物导致水和气体渗透率的吸收更显著降低。Achal 等人报道了经尿素分解细菌菌株巨大芽孢杆菌处理的粉煤灰改良砂浆和混凝土试样的强度和渗透性能有所改善。

在我们之前的报告中, 我们报道了通过细菌处理提高水泥砂浆试样和节能绿色建筑材料的抗压强度。Kim 等人研究了分别用两种细菌菌株球形芽孢杆菌和巴氏杆菌进行表面处理后混凝土试样的碳酸钙沉淀分布和毛细管吸水率。据报道, 与用 *S. pasteurii* 菌株处理的样品相比, 用球形芽孢杆菌菌株处理的样品中碳酸钙晶体密度更大, 重量增加最少。Bundur 等人报道了与对照样品相比, 掺入营养细菌细胞制备的砂浆样品的抗压强度增加。应用从海水中分离出的嗜盐细菌 *Exiguobacterium mexicanum* 表明, 在 5% 盐应力条件下, 混凝土试样的抗压强度提高了 23.5%, 吸水率降低了 5 倍。Kumari 等人报道, 通过使用非尿素分解细菌科氏芽孢杆菌, 抗压强度提高了 49%。我们早期的研究表明, 芽孢杆菌。CT-5 处理的钢筋混凝土 (RC) 试样比对照试样降低了腐蚀速率、减少了质量损失并提高了拉拔强度。Kalhori 和 Bagherpour 研究了 CaCO_3 沉淀细菌枯草芽孢杆菌对喷射

混凝土愈合和机械性能的影响。他们的结果表明，与对照样品相比，暴露于细菌的喷射混凝土样品的抗压强度增加了 30%。混合设计和固化溶液中细菌的存在增强了拉伸强度，降低了喷射混凝土的吸水率和孔隙率。通过脲酶水解尿素的 MICCP 在碳酸盐沉淀领域具有无限优势，但该工艺的局限性包括氨生产，这具有环境问题以及损坏混凝土材料的风险。

为了克服与基于尿素的微生物碳酸盐沉淀相关的问题，Zhu 等人提出了一种使用自养细菌的替代技术。他们的研究表明，蓝藻聚球藻 PCC8806 的生物矿化作用形成了一层厚厚的方解石细胞聚集体层，粘附在混凝土上，降低了吸水性和抗声波处理能力。我们建议在生物胶结中利用二氧化碳作为尿素的替代来源。用直接流入的 CO₂ 代替尿素，并研究了巨大芽孢杆菌 SS3 对碳酸盐的沉淀。细菌能够很好地生长并在 CO₂ 流入的情况下沉淀碳酸盐，并且沉淀的 CaCO₃ 的量与用于沉淀的尿素的量相当。我们的结果表明，与对照和尿素处理的试样相比，抗压强度提高了 117% 和 47%，并且混凝土试样的吸水率显著降低。酵母提取物经常被用作微生物诱导的 CaCO₃ 沉淀中的碳源。由于在水泥中添加酵母提取物，已观察到水化动力学的严重延迟。Williams 等人用肉提取物和乙酸钠的组合代替酵母提取物用于巴氏杆菌的生长培养基。他们的结果表明，与酵母提取物相比，培养基减少了 75% 的延迟，而不会影响生长、尿素水解、细胞 zeta 电位和 CaCO₃ 的形成。Zhu 等人通过活的和紫外线杀死的产光蓝藻 *Gloeocapsa* PCC73106 在砂浆标本中研究了 MICCP，以提高耐久性能。他们的结果表明，在光照下用活细胞处理增加了沉淀物的数量，而紫外线杀死的细胞增加了抗压强度，减少了吸水率和最低的孔隙率。

八、裂纹愈合中的生物启发应用

裂缝的形成是混凝土结构中常见的现象。尽管微裂缝的形成可能几乎不会影响结构的结构特性，但由于微裂缝网络增加的渗透性会大大降低混凝土结构的耐久性，因为有侵蚀性物质进入的风险，尤其是在潮湿环境中。为了增加经常观察到的混凝土自生裂缝愈合潜力，将特定的愈合剂掺入混凝土基体中。除了表面应用和在水泥基质内掺入活细菌细胞外，使用细菌作为自愈剂也正在发展为一种新方法。研究人员采用了不同的方法来测试钙化细菌菌株的相容性以自动治愈裂缝。最初，Ramachandran 等人研究了使用细菌修复水泥砂浆试样裂缝的方法。人工模拟水泥砂浆梁和立方体中的裂缝，宽度为 3.175 mm，深度不同。他们的结果表明，在微生物生长过程中沉淀的方解石提高了开裂砂浆立方体的抗压强度。矿化过程在较浅的裂缝中比在较深的裂缝中有效，因为细菌在氧气存在下生长更活跃。为了提高 MICCP 在

修复深裂缝中的有效性，在水泥基质中使用了聚氨酯固定的巴氏杆菌细胞。在模拟裂缝宽度为 3.18 毫米和 25.4 毫米裂缝深度的水泥砂浆立方体 (50.8 × 50.8 × 50.8 mm) 中，将包裹细菌细胞的聚氨酯条带放置在裂缝中。据报道，整个裂缝基质中的方解石沉淀，因为聚氨酯基质为细菌细胞提供了保护，使其免受混凝土极端碱性的影响。

Jonkers 等人使用假发芽孢杆菌的孢子而不是植物细胞作为混凝土基质中的自愈剂来密封裂缝。新形成的裂缝中的愈合效果出现在固定孢子通过进入水和生长营养物质的复兴上。为了增加细菌在裂缝填充中作为自愈剂的潜力，已经研究了用不同载体固定细菌细胞。Jonkers 提出了一种生化愈合剂，由活但处于休眠状态的细菌和填充在多孔膨胀粘土颗粒中的有机化合物组成，用于愈合裂缝。Zemskov 等人开发了细菌裂纹愈合的二维数学模型，以估计不同参数对裂纹愈合速率和质量的影响。为了保护细菌免受混凝土强碱性环境的影响，Tittelboom 等人研究了固定在硅胶中的细菌 (*B. sphaericus*)。通过在浇注时将薄铜板引入水泥浆中，在混凝土样品中制备宽度为 0.3 mm、深度为 10 和 20 mm 的标准裂缝。通过劈裂试验，在直径 80mm、高 75mm 的混凝土圆柱体中也产生了宽度为 0.05 ~ 0.87mm 的真实裂缝，用于透水性试验。用硅胶固定细菌处理的标本在裂缝填充和低透水性方面表现出与环氧树脂处理的标本相似的有希望的结果。Tziviloglou 等人将基于细菌的愈合剂掺入轻质骨料中并与新鲜砂浆混合，并通过透水性测试评估开裂和暴露于两种不同的愈合方案（水浸和干湿循环）后的液密性恢复。他们的结果表明，当样品连续浸入水中时，无论是否含有愈合剂，水密性的恢复没有显著差异。然而，当经历干湿循环时，与不含愈合剂的试样相比，含有愈合剂的试样的水密性恢复显著增加。

Sharma 等人通过快速孢子产生和萌发、体外和原位碳酸钙的形成，证明了嗜碱芽孢杆菌在混凝土裂缝修复中的潜在应用。Jonkers 等人提出了非尿素分解细菌与有机钙源的组合作为双组分自愈系统。由于细菌的呼吸作用，有机钙化合物转化为碳酸钙。他们报告说，通过这种方法可以实现真正的自我修复，因为所有组分在浇注前都添加到混凝土混合物中，并成为混凝土的组成部分。Wiktor 和 Jonkers 将细菌孢子（碱硝酸芽孢杆菌）和乳酸钙的混合物嵌入膨胀粘土颗粒中，作为混凝土中的自愈剂。通过施加拉力，在拉伸嵌入钢的试样上产生了宽度从 0.05 到 1.0 mm 的多条裂缝。将破裂的细菌嵌入标本和对照标本浸入水中以研究自愈特性。据报道，在水中浸泡 100 天后，以细菌为基础的标本显示出高达 0.46 毫米的裂缝愈合，而在对照中它仅高达 0.18 毫米。Xu 和 Yao 使用 *Bacillus cohnii* 孢子研究了非尿素分解细菌诱导

的 CaCO_3 沉淀作为混凝土开裂的自愈策略。他们建议在混凝土基体中加入细菌和钙源营养素作为双组分愈合剂会在裂缝形成时诱导 CaCO_3 沉淀。裂缝宽度在 0.1–0.4 mm 范围内被完全封闭, 并且在外部应用愈合中报告了试样表面上的一层沉淀物。他们还报告说, 掺入细菌孢子和营养剂的标本的自愈效率高于对照标本。与乳酸钙相比, 在谷氨酸钙前体中观察到碳酸钙沉淀在外部治疗和自愈应用中的裂纹愈合效率更高。然而, 徐等人。[89] 报道了在尿素分解细菌巴氏孢子虫的情况下, 乳酸钙的 CaCO_3 沉淀率高于硝酸钙。Zhang 等人报道, 在生物矿化中使用过量的 Ca^{2+} 不仅会抑制 CaCO_3 的沉淀, 还会导致 Ca^{2+} 资源的浪费。他们认为低于 30 mM 的 Ca^{2+} 浓度是生物矿化过程的良好策略。开发了一种由氧气释放片 (ORT) 和细菌 (*Bacillus* H4) 组成的二元自我修复系统来修复裂缝。ORT 含有 CaO_2 和乳酸 (9: 1), 可提供稳定的氧气供应并维持 pH (9.5 – 11.0) 以实现有效的代谢活动。我们早先报道了使用细菌菌株芽孢杆菌修复砂浆试样 (宽度为 3 毫米, 深度为 13.4、18.8 和 27.2 毫米) 中的模拟裂缝。CT-5。我们的结果显示, 与对照相比, 细菌处理的试样的抗压强度分别增加了 40% 和 37%, 裂纹深度分别为 13.4 和 27.2 mm。据报道, 在细菌处理的标本中, 最深裂缝成功愈合, 深度为 27.2 毫米。Qian 等人报道了产碳酸酐酶的细菌 *Bacillus mucilaginosus* L3 对水泥基材料中早期裂缝的愈合。他们的实验结果表明, 早期形成的裂缝由于细菌处理而完全愈合 (可达 0.4 mm), 并且随着开裂年龄的增加愈合效果降低。为了保护细菌免受混凝土高 pH 值环境的影响, Wang 等人使用硅藻土来固定细菌。与对照标本相比, 固定化细菌修复了宽度为 0.15 至 0.17 毫米的裂缝。Wang 等人将细菌孢子包裹在水凝胶中, 然后掺入标本中以研究其愈合效率。使用水凝胶是因为它具有保水特性, 并为细菌孢子提供了有利的微环境, 其中含有水分和营养物质以进行活化。通过热重分析 (TGA) 证明了水凝胶包封的孢子的 CaCO_3 沉淀。他们的研究结果表明, 足够量的水对于细菌孢子实现现实的自我修复机制来密封裂缝至关重要。与最大愈合裂缝宽度为 0–0.3 mm 且平均透水率仅降低 15–55% 的对照相比, 具有水凝胶包封孢子的砂浆试样愈合裂缝宽度约为 0.5 mm, 透水率降低了 68%。

Wang 等人研究了微胶囊作为自愈剂载体在裂缝修复中的应用。球形芽孢杆菌的孢子被包裹在基于三聚氰胺的微胶囊中。他们报告说, 与没有细菌处理的样本相比, 用细菌处理的样本的裂缝愈合率要高得多, 对照组的裂缝愈合率为 18–50%, 而细菌处理的样本为 48–80%。经细菌处理后愈合的最大裂缝宽度为 970 μm , 比对照 (250 μm) 宽约 4 倍。

Wang 等人测试了改性海藻酸盐水凝胶作为封装剂在混凝土中应用球形芽孢杆菌孢子。他们的结果表明水凝胶对混凝土中的孢子有有效的保护作用, 并且在混凝土应用中用于裂缝自愈的潜力很大。为了降低混凝土中生物基自愈作用的运营成本, 已开发出一种含有高效尿素分解微生物群落的新颖粉末材料 (Cyclic EnRiched Ureolytic Powder 或 CERUP)。CERUP 是从一个蔬菜处理厂的子流中生产出来的, 其中包含具有孢子形成能力的非无菌细菌培养物。干燥后, 将其研磨至直径小于 500 μm 的粒度。在 CERUP 混合试样中观察到最高的裂纹愈合能力, 4 周后裂纹完全闭合至 0.45 mm 裂纹宽度。在没有 CERUP 的试样中, 观察到自生裂纹愈合, 裂纹闭合为 0.25 mm 裂纹宽度。通过在纤维混凝土梁的开裂区域周围直接汇集补充有 CaCl_2 和尿素的巴氏酵母菌培养物来进行有效的裂缝愈合。他们报告了大约 100% 的微裂纹固结到大约 20 毫米的深度。

Silva 等人分析了混凝土中生物自愈所涉及的成本, 并强调以更低的成本开发生物添加剂, 以使生物自愈在工业上适用。除了 MICCP 中的尿素分解途径外, 自我保护的硝酸盐 (NO_3^-) 还原菌被用于修复混凝土裂缝。通过使用混凝土外加剂如 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ 作为养分, 在富集培养物中生长硝酸盐还原菌。将由 70% 生物质和 30% 无机盐组成的颗粒 (0.5 – 2.0 mm) 培养物添加到砂浆中, 无需任何额外保护。他们报告说, 在水中浸泡 28 天后, 90% 以上的裂缝宽度为 500 μm 的裂缝被封闭, 微生物样品比参考样品吸收的水少 68%。在固化 6 个月的标本中, 在裂缝宽度达 400 μm 的裂缝中, 在微生物标本中观察到 90% 的裂缝闭合, 而在裂缝宽度为 135 μm 的参考样品中, 裂缝闭合率为 86%。他们的结果表明, 以自我保护颗粒结构的富集混合反硝化培养物是增强微生物自我修复的非常有前景的策略。

Phillips 等人证明了 MICCP 在使用尿素分解细菌封闭并筒地表以下砂岩裂缝方面的现场潜力。使用传统的油田输送技术, 用尿素分解菌株巴氏杆菌封闭地表以下 340.8 m 的水平裂缝砂岩。在现场测试中, 使用 11.4 升电缆倾卸桶将细菌培养物注入裂缝 4 天。在骨折处注射后的微生物悬浮液被允许附着 1 小时, 然后用含钙的生长溶液 (尿素和营养肉汤) 修改接种物以促进生长。在该处理中, 将 24 种尿素/钙溶液和 6 种微生物悬浮液注入断裂带, 持续 4 天。他们报告说, 流速从 1.9 下降到 0.47 L/min, 井内压力从处理前的 >30% 下降到处后的 7%。他们的研究结果表明, MICCP 是一种很有前途的工具, 可用于在近井筒环境中密封地下裂缝。为了在时间和空间上无损监测 MICCP 的应用, Krikland 等人在充满沙子的生物反应器中使用低场核磁共振 (NMR) 测并探

头,通过接种巴氏沙门氏菌和脉冲注射尿素和钙底物。实验后测量NMR信号幅度和T2弛豫。他们报告说,反应器中的含水量下降到其初始值的76%,并且由于孔隙体积和表面矿物学的变化而导致T2弛豫分布发生变化。他们的结果表明,低场核磁共振测井探头对实验室生物反应器中MICCP引起的物理和化学变化很敏感。Wiktor和Jonkers研究了由于冻融导致混凝土路面开裂和损坏的两层停车场的细菌修复系统的现场性能。用两种溶液(1)溶液A(硅酸钠、葡萄糖酸钠)和(2)溶液B(硝酸钙)补充了两种溶液的反硝化细菌通过手动喷洒处理直至混凝土饱和。以细菌为基础的应用在停车场处理区域2个月后通过透水性测试评估裂缝密封效率。还通过从处理区域钻孔来评估混凝土路面对冻融条件和除冰盐的抵抗力。他们报告说,未经细菌修复系统处理的裂缝仍然严重渗漏,并且生物基修复系统的混凝土抗冻融性高于未经处理的混凝土。Tziviloglou等人描述了针对生物基自我修复的户外应用所采取的各种步骤,用于实验室规模的测试,这些测试显示出有希望的结果。使用转基因微生物修复裂缝是提高混凝土耐久性能的另一个研究领域。“BacillaFilla”是一种经过基因改造的枯草芽孢杆菌,其中含有的细胞只有在与混凝土的pH值接触时才会发芽。发芽后,细胞会下降到混凝土的裂缝中。细菌使用群体感应来确定何时积累了足够的细菌,从而触发碳酸钙和“细菌胶”的混合物的产生,该混合物与细菌细胞结合以填充裂缝。Chattopadhyay和Sarkar将具有二氧化硅浸出特性的基因转化为枯草芽孢杆菌,转化的细菌细胞直接用于提高混凝土结构的强度和耐久性能。我们早些时候报道了通过紫外线照射产生了巴氏孢子星的表型突变体,这增强了脲酶活性和方解石的产生。

结论和未来展望

细菌修复裂缝已显示出非常有希望的结果。与传统系统相比,细菌系统的主要优点是细菌胶结液的粘度较低。在水泥灌浆或聚合物树脂愈合的情况下,这些成分在泵入裂缝之前预先混合。因此,胶结反应在成分到达愈合部位之前就开始了。而在细菌系统的情况下,细菌首先被泵入。然后将胶结溶液泵入其中成分溶解在水中。当成分与细菌酶接触时,胶合反应开始。因此,细菌愈合能够深入裂缝。然而,已经报道了基于微生物的应用在实验室规模的混凝土裂缝愈合中的有希望的结果。来自世界各地的研究人员研究了生物矿化在裂缝修复中的潜力。微生物应用修复混凝土裂缝的定性和定量评价仍以实验室规模报告。一些研究人员还报告了在田间规模应用基于细菌的治疗的令人鼓舞的结果。已经发现了在商业规模应用该技术时必须考虑的一些限制。在田间应用中,使用实验室级营养源是在某些情况下限制该技术使

用的经济限制之一。该技术的成功商业化需要中等成分的经济替代品,其成本高达总运营成本的60%。使用廉价材料作为营养物质可能有助于降低治疗成本。该应用的另一个限制是对现有混凝土结构中的裂缝进行外部处理。必须研究外部处理后裂缝较深部分CaCO₃沉淀中细菌的效率。在田间规模的实验中,将研究有效的固化方法,为细菌细胞提供足够量的营养和水。需要进一步研究以改进微生物技术作为商业规模的创新裂缝修复应用。

参考文献:

- [1]Dry C (1994) Matrix cracking repair and filling using active and passive modes for smart timed release of chemicals from fibres into cement matrices. *Smart Mater Struct* 3: 118 - 123.
- [2]Edvardsen C (1999) Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete. *ACI Mater J* 96: 448 - 455.
- [3]Ersan YC, Gruyaert E, Louis G, Lors C, DeBelie N, Boon N (2015) Self-protected nitrate reducing culture for intrinsic repair of concrete cracks. *Front Microbiol* 6: 1228.
- [4]Fowler DW (1999) Polymers in concrete: a vision for the 21st century. *Cem Concr Compos* 21: 449 - 452.
- [5]Fujita Y, Redden GD, Ingram JC, Cortez MM, Ferris FG, Smith RW (2004) Strontium incorporation into calcite generated by bacterial ureolysis. *Geochim Cosmochim Acta* 68: 3261 - 3270.
- [6]Grenng C, Mittermayr F, Baldermann A, Böttcher ME, Leis A, Koraimann G, Grunert P, Dietzel M (2015) Microbiologically induced concrete corrosion: a case study from a combined sewer network. *Cem Concr Res* 77: 16 - 25.
- [7]Martinez BC, DeJong JT, Ginn TR, Montoya BM, Barkouki TH, Hunt C, Tanyu B, Major D (2013) Experimental optimization of microbial-induced carbonate precipitation for soil improvement. *J Geotech Geoenviron* 139: 587 - 598.
- [8]Mihashi H, Nishiwali T (2012) Development of engineered self-healing and self-repairing concrete. *J Adv Concr Technol* 10: 170 - 184.
- [9]Morse JW (1983) The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation. *Rev Miner Geochem* 11: 227 - 264.
- [10]Muyzer G, Stams AJ (2008) The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. *Nat Rev Microbiol* 6: 441 - 454.
- [11]Ohama Y (1998) Polymer-based admixtures. *Cem Concr Compos* 20: 189 - 212.