

DOI: 10.11779/CJGE20221554

可溶性大豆多糖对大豆脲酶诱导碳酸钙沉积风积沙效果的影响研究

亓永帅, 高玉峰*, 何稼, 周云东, 严柏杨

(河海大学岩土力学与堤坝工程教育部重点实验室, 江苏 南京 210024)

摘要: 大豆脲酶诱导碳酸钙沉积用于固化沙漠风积沙具有潜在价值, 为提升固化的均匀性及效果, 在提取的大豆脲酶溶液中加入可溶性大豆多糖 (SSPS) 用于诱导碳酸钙沉积反应过程。首先, 在液体环境下分析了 SSPS 对大豆脲酶溶液特性及反应生成碳酸钙的影响, 随后土体环境中采用单相灌注法固化风积沙, 测试了胶结试样的无侧限抗压强度和三轴固结不排水剪切特性, 并结合 SEM 探究了固化机理。结果表明: SSPS 的添加量为 1, 3 g/L 时虽轻微抑制脲酶活性, 但几乎不影响溶液黏度, 且更利于液体环境下生成方解石晶体, 同时土体环境中提升了固化风积沙的强度以及改善了单相灌注固化的均匀性, 其中 3 g/L 添加量时效果更佳。SEM 观察分析显示, 添加 SSPS 后, 液体环境下生成了尺寸更大且更紧密的碳酸钙晶体, 土体环境中更多更紧密的碳酸钙晶体分布在沙颗粒间接触点处, 从而增强了胶结作用效果。

关键词: 大豆脲酶; 可溶性大豆多糖; 风积沙; 土体固化; 无侧限抗压强度

中图分类号: TU411 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4548(2024)04-0823-10

作者简介: 亓永帅(1995—), 男, 博士研究生, 主要从事生物岩土固化技术方向研究。E-mail: qyslovelove@163.com。

Effects of soluble soybean polysaccharides on solidifying aeolian sand by soybean urease-induced carbonate precipitation

QI Yongshuai, GAO Yufeng, HE Jia, ZHOU Yundong, YAN Boyang

(Key Laboratory of Ministry of Education for Geomechanics and Embankment Engineering, Hohai University, Nanjing 210024, China)

Abstract: The soybean urease-induced carbonate precipitation is potentially valuable for solidifying desert aeolian sand. In order to improve the uniformity and effects of solidification, the soluble soybean polysaccharide (SSPS) is added to the extracted soybean-urease solution to induce carbonate precipitation. Firstly, the impact of SSPS on the characteristics of soybean-urease solution and the formation of calcium carbonate in soil-free solution are analyzed. Then, the one-phase injection method is used to solidify the aeolian sand in the soil environment. The unconfined compressive strength and triaxial consolidated undrained shear characteristics of the cemented samples are tested, and the solidification mechanism is explored with SEM. The results show that the addition of SSPS at 1 g/L and 3 g/L lightly inhibits soybean-urease activity but hardly affects the viscosity of soybean-urease solution, and more calcite crystals are generated in soil-free solution. At the same time, the strength and uniformity of the solidified aeolian sand are improved. The effects are better when the additive amount of SSPS is 3 g/L. The SEM results show that after adding SSPS, larger and more compact calcium carbonate crystals are formed in soil-free solution, and more and more compact calcium carbonate crystals are distributed at the contact points between the sand particles in the soil environment, thus enhancing the solidification effects.

Key words: soybean urease; soluble soybean polysaccharide; aeolian sand; soil solidification; unconfined compressive strength

0 引言

土地荒漠化作为当人类面临的诸多环境问题中最大的挑战之一, 被誉为“地球癌症”。中国地域广阔但人口众多、耕地面积较少, 也长期饱受荒漠化带来的危害, 其中风沙活动引起的频繁沙尘暴等严重威胁着居民正常的生产生活以及身体健康。目前, 风积沙

防治的主要方法分为机械固沙、化学固沙和生物固沙, 然而现有方法在低成本、高效率和环境友好方面仍存在不足。近些年快速发展的基于微生物诱导碳酸钙沉

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51978244, 51979088, 52078188)

收稿日期: 2022-12-28

*通信作者 (E-mail: yfgao66@163.com)

积 (MICP) 和酶诱导碳酸钙沉积 (EICP) 的生物诱导碳酸钙沉积技术已经得到了广泛研究, 该方法矿化速度快且易控制、施工扰动小和环境友好, 在诸多领域有良好的应用前景。其中利用植物源脲酶特别是从大豆种子中提取脲酶进行大豆脲酶诱导碳酸钙沉积技术 (soybean-urease induced carbonate precipitation, SICP) 可以更好推进技术的绿色发展与应用。

现阶段, 为提升固化土体的均匀性及效果, 学者们在试验研究中探索采用浸泡、拌和、分步灌注以及单相灌注等注浆方法。其中单相灌注法施用简便且有更高的固化强度, 但固化的均匀性有待改善, 对此诸多学者尝试采用改进的新型单相灌注法探索改善注浆口处的堵塞、传统两相法中碳酸钙低转化效率及分布不均匀等问题, 主要包括调节混合溶液 pH 的单相低 pH 法^[1-4]和降低混合溶液温度的低温灌注法^[5-7]。除了灌注方式的改进, 一些学者也尝试通过加入添加剂改善固化土体的效果。徐望清等^[8]和范广才等^[9]引入脲酶抑制剂——正丁基硫代磷酸三胺 (NBPT) 改善固化的均匀性及效果。此外, 纤维 (化学纤维、矿物纤维、动物纤维和植物纤维等)、高分子聚合物 (聚乙稀醇 (PVA)、聚丙稀酸 (PAA)) 和聚丙稀酰胺 (PAM) 等) 以及多糖类物质 (黄原胶、壳聚糖和海藻酸钠 (SA) 等) 也用于 MICP 或 EICP 来提高土体的固化效果^[10-13]。

本研究通过利用蛋白质在等电点时溶解度最低的特点从大豆种子中提取大豆脲酶溶液, 并在其中加入一种主要是从大豆分离蛋白、豆腐和腐竹等生产加工副产物豆渣中提取的水溶性多糖类物质——可溶性大豆多糖 (SSPS) 用于 SICP, 分别进行溶液试验、沙柱固化试验以及微观试验, 分析 SSPS 对大豆脲酶溶液特性、液体环境下 SICP 反应特性以及土体环境中 SICP 单相灌注固化风积沙效果的影响, 并结合扫描电镜探讨 SSPS 对 SICP 固化影响的机理。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

(1) 可溶性大豆多糖

SSPS 是存在于大豆内的一种酸性阴离子多糖, 主要由半乳糖、鼠李糖、阿拉伯糖、半乳糖醛酸、木糖、岩藻糖以及葡萄糖组成, 无脲酶活性、无毒、无害、无污染, 具有抗氧化性、高溶解性、较低黏性和良好稳定性^[14], 其中稳定性作用在酸性条件下性能更优。本试验所用 SSPS 为商业购买的食品级原料, 主要成分 (含量) 中总多糖大于等于 70%, 粗蛋白小于等于 8%, 水分小于等于 7%, 粗灰分小于等于 10%, pH (1% 水溶液) 为 5.5±1.0。

(2) 大豆脲酶溶液

大豆脲酶溶液为从大豆种子中提取得到的粗脲酶溶液。所用大豆购自附近市场 (产自中国黑龙江省), 大豆脲酶溶液的具体提取过程如下:

a) 将购得的大豆放置于 40°C 干燥箱中干燥 6 h 后粉碎成粉过 60 目筛网, 称取过筛后的大豆粉末按照 60 g/L 的豆粉浓度加入去离子水中, 使用磁力搅拌器搅拌 20 min, 得到均匀的悬浮液;

b) 将悬浮液放置于离心机中在 4000 r/min、20°C 下离心 15 min, 离心后用 200 目纱网过滤去除溶液中较细的不溶物以及表层多余的脂肪等, 收集到的上层清液定义为大豆脲酶粗提物。

c) 将得到的大豆脲酶粗提物利用蛋白质在等电点时溶解度最低的特点进一步简单纯化, 即使用 30% 醋酸溶液调节其 pH 为 5.0, 随后再重复步骤 (2) 中的离心过滤步骤得到最终的大豆脲酶溶液。

另外, 将步骤 (2) 中的大豆脲酶粗提物再重复一次离心过滤步骤得到未进一步简单纯化的大豆脲酶溶液用于对照, 为便于对比分析, 将该提取过程定义为调节 pH 为 6.7 (未调节 pH) 提取大豆脲酶。

(3) 试验用沙

试验沙样为腾格里沙漠东南缘的沙漠风积沙, 地处宁夏回族自治区中卫市沙坡头区。该风积沙以砂粒为主, 含少量细土黏粒, 主要矿物成分为二氧化硅, 砂粒粒径集中分布在 0.1~0.25 mm, 是级配不良的细砂^[15]。

1.2 试验方法

(1) 溶液试验

首先, 探究 SSPS 对大豆脲酶溶液特性的影响, 将 SSPS 按照不同的固液比 (g/L) 分别加入到采用调节 pH 为 5.0 提取的大豆脲酶溶液中, 本试验中 SSPS 的添加量分别为 0, 1, 3 g/L, 然后在室温下用磁力搅拌器搅拌 20 min 使其充分溶解, 得到添加不同浓度 SSPS 的大豆脲酶溶液, 分别进行脲酶活性以及溶液黏度的测定。其中脲酶活性采用电导率法测定, 根据 15~30 min 内每 5 min 的电导率变化量计算出平均每分钟的电导率变化值, 按照 1 mS/(cm·min) 的电导率变化值对应 11.11 mmol/(L·min) 的尿素水解量^[16], 换算得到大豆脲酶活性。溶液黏度利用黏度计在室温 (25±2°C) 下进行测定, 选用 0 号转子 (分辨率为 0.1 mPa·s), 转速设置为 60 转/min。另外, 将 SSPS 溶解在去离子水中分别配制相同浓度只含 SSPS 的溶液用于测定纯 SSPS 的溶液黏度。

其次, 探究 SSPS 对 SICP 反应过程的影响, 将以上得到的添加不同浓度 SSPS 的大豆脲酶溶液分别与配制的 0.4, 0.8 mol/L 盐溶液 (等摩尔分析纯尿素和一水合乙酸钙组成) 按照体积比 1:1 混合, 溶液总体

积为 80 mL。将混合后的溶液在室温 (25±2°C) 下静置 24 h, 待反应完成后将含混合溶液的烧杯放置于 105°C 干燥箱中充分干燥, 采用称重法测定生成沉淀物的质量。另外, 将干燥的产物研磨成粉进行 XRD 分析, 其中 X 射线衍射角 2θ 设置为 $5^\circ \sim 90^\circ$, 扫描步长为 0.02° , 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。

(2) 沙柱固化试验

a) 无侧限抗压强度试验

采用有机玻璃管加工的圆柱形模具制备沙柱样, 模具由中间开孔的底座以及 3 个弧形玻璃板拼装而成, 在底座放置 300 目纱网, 弧形板内侧壁贴紧铺设硅胶垫和曝光膜, 使用封口膜将底座与上部弧形板进行包裹密封, 组装完成的模具内径约 50 mm, 高度 120 mm。将风积沙按照 40% 的相对密实度采用落雨法分三层压实填入模具中, 使其最终高度约 100 mm, 随即在上部放置略小于内径的圆形无纺布来降低溶液灌注过程中对风积沙表面的冲击。采用单相灌注法将略高于一倍孔隙体积的溶液灌注在试样中, 即将 45 mL 添加不同浓度 SSPS 的大豆脲酶溶液与 45 mL 配制的 0.8 mol/L 盐溶液混合后立即用玻璃棒引流至试样表面, 让其靠重力自由渗流, 试验方案见表 1, 每组试验设置 3 个平行试样, 其中两次处理间隔 24 h 且以相同的方式灌注。完成处理并养护 24 h 后, 使用 500 mL 去离子水分多次对试样进行冲洗, 冲洗完毕后立即脱模测定无侧限抗压强度, 结束后收集破坏的试样及不同位置脱落的碎片, 充分干燥后用于测定碳酸钙含量。无侧限抗压强度试验以 1.0 mm/min 的恒定速率施加轴向载荷。碳酸钙含量采用 EDTA 滴定法^[15, 17]测定。

表 1 沙柱固化试验方案

Table 1 Test schemes for sand column treatment

编号	调节 pH	SSPS/(g·L ⁻¹)	处理遍数
1	5.0	0	1
2	5.0	0	2
3	5.0	1	1
4	5.0	1	2
5	5.0	3	1
6	5.0	3	2
7	5.0	3	4
8	5.0	3	6
9	6.7	0	1
10	6.7	0	2
11	6.7	3	1
12	6.7	3	2
13	6.7	3	4

b) 三轴固结不排水剪切试验

三轴试验仅对调节 pH 为 5.0 提取的大豆脲酶溶液中添加不同浓度 SSPS 后固化的试样进行剪切, 所用试验材料、用量以及制备方式与无侧限抗压强度试验

相同, 但处理方式略有区别。采用蠕动泵按照 1 L/h 的泵送速率^[1]从下往上进行单相灌注处理, 目的是为降低因沙柱固化不均匀造成的影响, 共计处理 2 遍, 每遍间隔 24 h, 每灌注一遍后底部不液封, 溶液可凭重力自行流出。处理完成并养护 24 h 后, 采用同样的方式冲洗试样, 随后放入温度为-18°C 的冷冻箱中冷冻^[18], 以便于安装到三轴仪上。

三轴试验使用全自动应力路径三轴仪 (型号: TKA-TTS-3S) 进行测定。三轴试验中, 试样装样完成后施加 10 kPa 的围压让其在室温下解冻 2 h, 随后围压和反压逐渐增加到 420 kPa 和 410 kPa, 保持压力 24 h 使试样饱和, 当孔隙水压力系数 B 大于 0.95 后, 保持反压不变, 围压值分别增加至 460, 510, 610 kPa, 让试样分别在 50, 100, 200 kPa 有效围压下固结, 固结完成后按照 0.1 mm/min 的不排水剪切速率剪切, 当轴向应变达到 25% 时认为剪切破坏完成, 此时终止试验。

(3) 微观试验

对液体环境下生成的沉淀物和无侧限抗压强度试验中的胶结试样进行 SEM 扫描。根据微观扫描图对比分析添加不同浓度 SSPS 后对液体环境下生成碳酸钙晶体形貌以及土体环境中碳酸钙分布的影响, 以此揭示 SSPS 影响 SICP 反应过程的机理。

2 试验结果与分析

2.1 大豆脲酶溶液活性及黏度

表 2 给出了添加 SSPS 后的大豆脲酶溶液活性及黏度。从表中可以看到, 大豆脲酶活性随 SSPS 浓度的增加略有降低, 与不添加 SSPS 相比, 添加 1 g/L 和 3 g/L SSPS 后, 大豆脲酶活性分别下降了约 4.5% 和 11.3%。由此可见, SSPS 的添加轻微抑制了脲酶活性的表达。这种抑制现象或许与酸性条件下 SSPS 作为一种优良的蛋白质稳定剂有关, SSPS 中以半乳糖残基和阿拉伯糖为主的中性糖侧链在稳定蛋白质颗粒中起着重要作用, 其可以附着在蛋白质颗粒表面形成厚层并通过空间位阻效应防止蛋白质颗粒聚集^[19], 从而影响了溶液中大豆脲酶与尿素分子的结合, 由此降低了大豆脲酶的催化活性。对于添加 SSPS 后大豆脲酶溶液黏度, 随 SSPS 浓度的增加, 大豆脲酶溶液黏度未显著增加, 这是因为 SSPS 具有高水溶性和低黏度的特点, 不会额外增加溶液的黏度^[20]。这也从只含 SSPS 的溶液黏度中验证, 当 SSPS 浓度为 1 g/L 时, 其黏度与去离子水相同, 且当 SSPS 浓度为 3 g/L 时黏度仅增加了 0.3 mPa·s。因此, 低浓度 SSPS 的添加不会造成大豆脲酶溶液黏度大幅增加, 这与瓜尔胶和黄原胶等水凝胶类物质有明显区别。

表 2 添加 SSPS 后大豆脲酶溶液特性

Table 2 Characteristics of soybean-urease solution after adding SSPS

试样	脲酶活性/ ($\text{mM} \cdot \text{min}^{-1}$)	黏度/ ($\text{mPa} \cdot \text{s}^{-1}$)	张角/ %
去离子水	—	1.1	10.7
1 g/L SSPS	—	1.1	10.8
3 g/L SSPS	—	1.4	14.0
60 g/L+pH 5.0	5.56	1.3	13.6
60 g/L+pH 5.0+1 g/L SSPS	5.31	1.3	13.4
60 g/L+pH 5.0+3 g/L SSPS	4.93	1.4	14.5

2.2 液体环境反应特性

图 1 为添加 SSPS 后对生成碳酸钙的影响情况。从图中可以看到, 碳酸钙生成量随添加 SSPS 浓度的增加略有轻微降低但并不显著, 基本处于相近水平, 且两种盐溶液浓度下的变化情况基本一致。由此可以说明, SSPS 添加后不会抑制碳酸钙的产生, 且不会明显降低产物碳酸钙的质量。这是因为相比较添加 SSPS, 未添加时的脲酶活性略高, 加快尿素水解速率的同时也会让溶液中铵根离子快速增加, 进而也会对脲酶活性造成影响, 而且添加 SSPS 后脲酶活性仅略微降低, 或许在相对较长的反应时间内溶液中的碳酸根离子数量相近, 从而不会影响最终生成的碳酸钙数量。

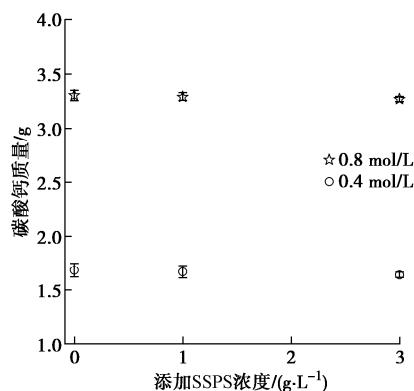


图 1 添加不同 SSPS 浓度下的碳酸钙质量

Fig. 1 Masses of CaCO_3 at different SSPS concentrations

图 2 为 0.8 mol/L 盐溶液与添加不同浓度 SSPS 的大豆脲酶溶液混合反应得到的沉淀物进行 XRD 分析后的图谱。从图 2 中可以看出, 不论添加何种浓度的 SSPS, 反应得到的沉淀物均为碳酸钙, 而且碳酸钙晶体类型均以球霰石为主, 生成的方解石较少。当添加 1 g/L SSPS 时, XRD 图谱中出现球霰石和方解石峰的位置与未添加 SSPS 时较为相似, 只是峰值强度有所不同, 观察衍射角度 2θ 在接近 30° 时方解石的峰值强度, 可以看到添加 1 g/L SSPS 时略高, 这说明添加 1 g/L SSPS 后方解石含量有所增加。当添加 3 g/L SSPS 时, 该角度下的峰值强度进一步增强, 而且沉淀物

XRD 图谱与前两者有显著差别, 在其他衍射角度也出现了方解石晶体的衍射谱, 说明生成的方解石晶体进一步增多。由此可见, 添加 3 g/L SSPS 后明显改变了液体环境下产物碳酸钙的晶体类型, 部分球霰石转变为方解石, 方解石晶体增多, 尤以添加 3 g/L SSPS 时明显。

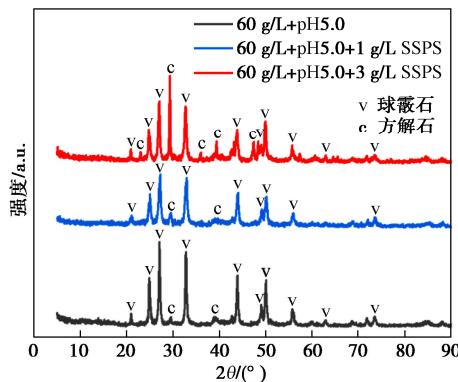


图 2 添加不同浓度 SSPS 下的沉淀物 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of precipitated substances at different SSPS concentrations

2.3 无侧限抗压强度试验分析

(1) 无侧限抗压强度

由于添加 0 和 1 g/L SSPS 的试样在单相灌注过程中混合溶液入渗缓慢, 拆模后底部松散无法完整成型(编号 1~4 和 9, 10), 故仅测定添加 3 g/L SSPS 试样的无侧限抗压强度。图 3 为不同处理遍数下无侧限抗压强度结果, 从图 3 中可以看到, 无侧限抗压强度随处理遍数的增加均不同程度增长, 其中调节 pH 为 5.0 的试样增幅较大, 调节 pH 为 6.7 的试样变化较小。对比分析相同遍数下两者的无侧限抗压强度, 前两遍处理时在相近水平, 而第四遍处理后出现了较大差别, 这是因为调节 pH 为 6.7 的试样在灌注过程中混合溶液自第三遍开始入渗变慢, 第四遍因沙柱表层堵塞严重造成处理 24 h 后溶液不能完全渗入, 从而导致沙柱中碳酸钙含量分布不均匀(详见下一节分析), 影响了无侧限抗压强度。

另外, 两种大豆脲酶提取方式下前两遍处理的沙柱无侧限抗压强度在相近水平, 说明以土体作为反应介质时两者的反应效率并未有显著差别, 这是因为混合溶液在风积沙中的入渗未受影响, 可以让溶液中的脲酶分子在聚沉絮凝前沿沙柱高度较均匀地分散在不同位置的沙颗粒表面, 从而可以让 SICP 反应充分进行, 而且相比较调节 pH 为 6.7(未调节 pH) 提取大豆脲酶, 通过采用调节 pH 为 5.0 的方式可以分离更多的无关蛋白质等进行他用, 也可以灌注更多的遍数获

得更高强度。因此, 在提取大豆脲酶时采用调节 pH 为 5.0 分离蛋白质以及添加 3 g/L SSPS 是有利的。

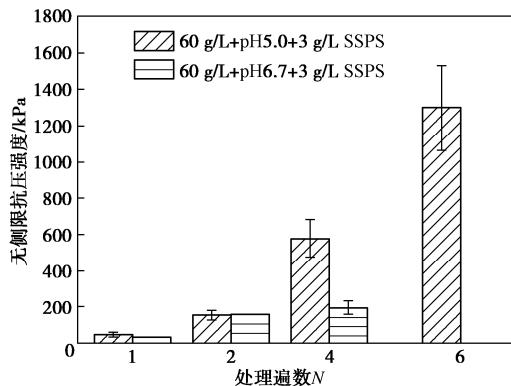


图 3 添加 3 g/L SSPS 不同处理遍数下的无侧限抗压强度

Fig. 3 Unconfined compressive strengths at different times of treatment with adding 3 g/L SSPS

(2) 碳酸钙分布

图 4 为不同处理遍数下沙柱不同位置的碳酸钙含量。对于添加 3 g/L SSPS 的试样, 调节 pH 为 6.7 与 5.0 处理下碳酸钙含量在第一遍和第二遍时基本相同, 第四遍后产生了较大差异, 其中调节 pH 为 5.0 处理的沙柱不同位置碳酸钙含量略高且分布均匀, 而调节 pH 为 6.7 处理下不同位置的碳酸钙含量分布较不均匀, 沙柱下部碳酸钙含量较低, 这是直接造成第四遍处理后两者无侧限抗压强度差异较大的原因。对于添加 0 和 1 g/L SSPS 的试样, 前两遍处理时碳酸钙含量分布均较不均匀, 其中添加 1 g/L SSPS 试样的不均匀程度较大, 下部碳酸钙含量始终在较低水平, 这是因为混合溶液的入渗明显减缓, 而且在第二遍处理时混合溶

液中的部分钙离子在渗入风积沙前已经以碳酸钙的形式析出在沙柱表面。由此可见, 即使采用调节 pH 为 5.0 进行分离蛋白质后仍不能较好地改善大豆脲酶溶液与盐溶液混合后单相灌注固化风积沙的均匀性, 这与 Cui 等^[4]采用 30% 无水乙醇作为浸提液提取大豆粗脲酶溶液用于单相灌注渥太华砂多遍后出现碳酸钙分布不均匀现象相一致。因此, 在提取的大豆脲酶溶液中添加 3 g/L SSPS 对改善依靠重力自由入渗的单相灌注法是有效的。

2.4 三轴固结不排水剪切试验分析

图 5 为胶结试样在有效围压 50, 100, 200 kPa 下的应力-应变关系曲线。从图 5 中可以看出, 添加 1 g/L SSPS 的胶结试样应力-应变关系变化规律与未添加 SSPS 的胶结试样较为相似, 但有效围压为 50 和 200 kPa 时的不排水抗剪强度略高, 而有效围压为 100 kPa 时两者的应力-应变关系曲线基本重叠。当添加 3 g/L SSPS 时, 胶结试样的应力-应变关系变化规律与前两者有显著差别。首先, 当轴向应变较小时, 在初始剪切阶段, 曲线的切线斜率更大, 表明胶结试样的剪切刚度更大, 且曲线在最上方, 相同轴向应变下具有更高的不排水抗剪强度。其次, 在剪切试验后期, 曲线达到峰值偏应力后不再随轴向应变的增加继续增长, 而添加 1 g/L SSPS 和未添加 SSPS 的胶结试样需要更大的轴向应变才达到峰值偏应力, 且有效围压为 50 和 100 kPa 时的峰值偏应力略高 (图 5 (a), (b)), 这似乎表明添加 3 g/L SSPS 后削弱了胶结试样的不排水抗剪强度, 但有效围压为 200 kPa 时 (图 5 (c)), 添加 3 g/L SSPS 的胶结试样反而有最高的峰值偏应力, 造成这种差异的原因或许是较高的围压会挤压沙颗粒

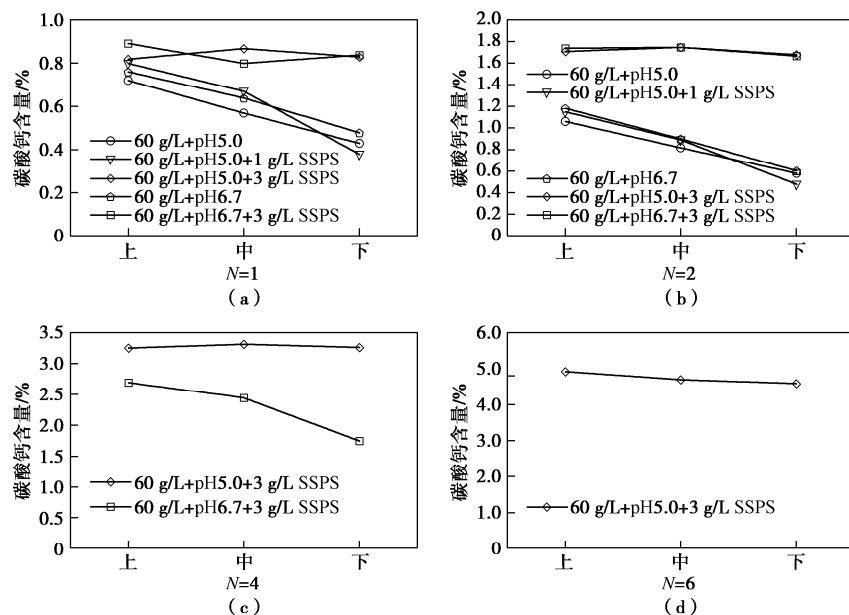


图 4 不同处理遍数下沙柱不同位置碳酸钙含量

Fig. 4 Calcium carbonate contents at different positions of sand column under different times of treatment

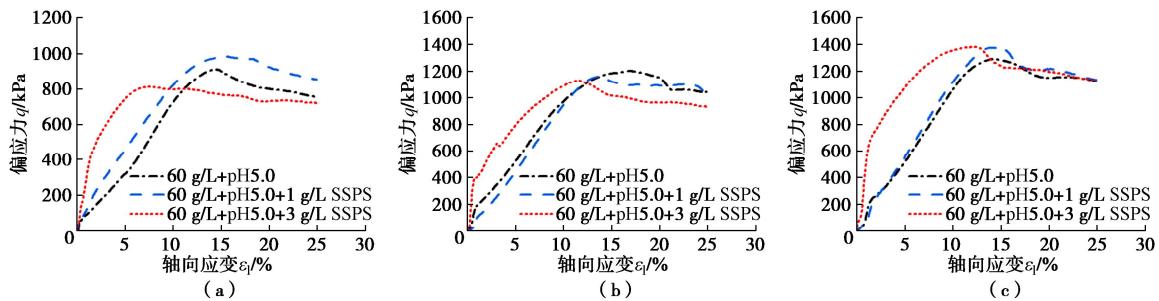


图 5 添加不同浓度 SSPS 的胶结试样应力-应变关系曲线

Fig. 5 Stress-strain curves of biocemented samples at different SSPS concentrations

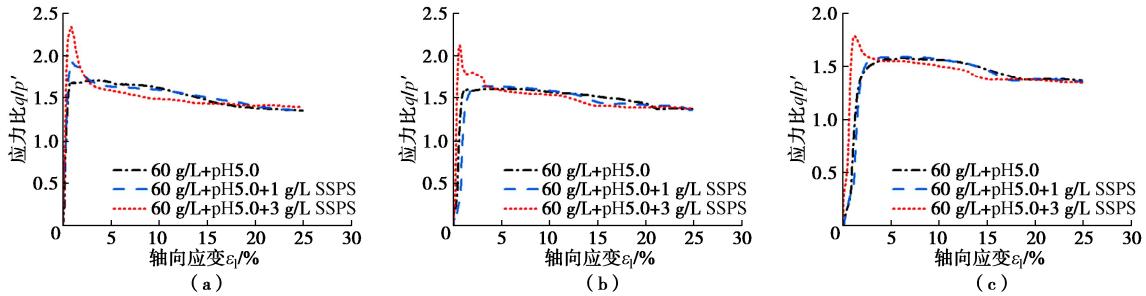


图 6 添加不同浓度 SSPS 的胶结试样应力比-应变关系曲线

Fig. 6 Stress ratio-strain curves of biocemented samples at different SSPS concentrations

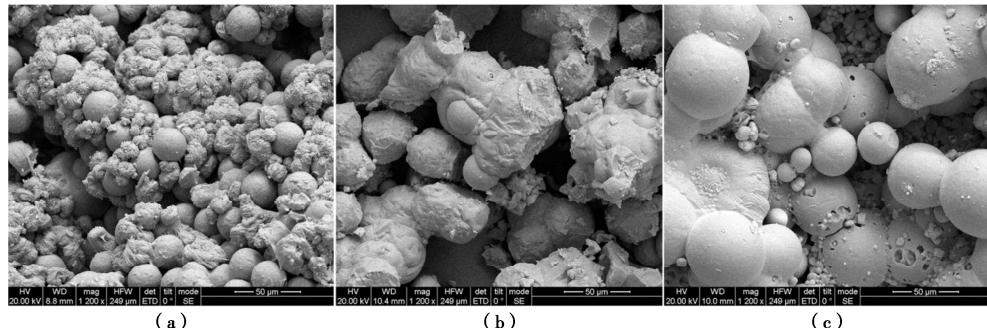


图 7 添加不同浓度 SSPS 的液体环境沉淀物 SEM 图

Fig. 7 SEM images of precipitated substances in soil-free solution at different SSPS concentrations

的破坏胶结点^[21]，而添加 3 g/L SSPS 后沙颗粒破坏胶结点间的碳酸钙增多或生成的碳酸钙在沙颗粒间接触点处的胶结作用效果更好，从而导致抵抗剪切破坏的能力有所提升。

另外，将偏应力 q 与平均有效应力 p' 作比值后与轴向应变绘制关系曲线，如图 6 所示。图 6 (a)，(b) 和 (c) 分别为有效围压 50, 100, 200 kPa 下的应力比-应变关系曲线，在不同有效围压下，对比关系曲线发现，初始剪切阶段添加 3 g/L SSPS 时的峰值应力比均最高，而对于添加 0 和 1 g/L SSPS 的胶结试样，除有效围压为 50 kPa 外，两者的峰值应力比均较为相近。由此也验证了添加 3 g/L SSPS 对胶结试样强度改善的效果。根据三轴试验结果计算胶结试样的抗剪强度指标，当添加 SSPS 浓度分别为 0, 1, 3 g/L 时，有效黏聚力分别为 3.8, 15.5, 32.6 kPa，有效内摩擦角分别为 36.7° , 35.9° , 34.9° 。有效黏聚力得到了显著增

加，其原因与碳酸钙主要生成在沙颗粒间以及对沙颗粒的胶结作用效果有关，这将在下节微观试验中进行分析。

2.5 微观试验分析

(1) 液体环境沉淀物形貌

添加不同浓度 SSPS 后的大豆脲酶溶液分别与 0.8 mol/L 盐溶液混合后反应得到的沉淀物 SEM 图像如图 7 所示，当未添加 SSPS 时 (图 7 (a))，生成物碳酸钙分为表面光滑的球状晶体和表面有丝状纹理的晶体两种形貌，其中丝状纹理晶体与球状晶体相互交错，两种形貌晶体之间无明显其余物质包裹。当添加 1 g/L SSPS 后 (图 7 (b))，碳酸钙主要以球状晶体堆积为主，未出现丝状纹理晶体，且堆积的球状晶体表面被一层物质所包裹，晶体之间的连接更为紧密，导致晶体尺寸有所增大。继续增加 SSPS 浓度到 3 g/L 后 (图 7 (c))，碳酸钙也主要以尺寸较大的球状晶体为主，

伴有尺寸偏小的球状和方形晶体, 晶体之间的连接也较为紧密, 而且生成的球状晶体表面有细小孔洞出现, 这区别于前两种 SSPS 浓度下得到的球状晶体。由此可见, SSPS 的添加明显改变了原有生成物的晶体尺寸和形貌, 晶体之间的连接更为紧密。

(2) 土体环境沉淀物形貌

图 8 为未处理的风积沙以及无侧限抗压强度试验中的胶结试样 SEM 图, 对于未处理的风积沙(图 8 (a)), 沙颗粒形状呈现不规则状, 表面无明显细小晶体覆盖。不同方案 2 遍处理后, 沙颗粒表面及颗粒间接触点被许多细小晶体覆盖, 这些细小晶体的覆盖程度也略有差异, 其中采用调节 pH 为 6.7 提取脲酶用于处理沙柱时, 不论有无 SSPS 的添加, 处理后生成的碳酸钙明显可见分散在整个沙颗粒表面(图 8 (b), (c))。当采用调节 pH 为 5.0 提取脲酶用于胶结风积沙时, 未添加 SSPS 下生成的碳酸钙同样主要分散在沙颗粒表面(图 8 (d)), 而添加 1 g/L 和 3 g/L SSPS 后(图 8 (e), (f)), 胶结试样沙颗粒表面的细小碳酸钙有所减少, 沙颗粒间接触点处的碳酸钙转而增多, 特别是添加 3 g/L SSPS 后, 明显可见沙颗粒间接触点及表面有一堆细小晶体以及平面状物质堆积(图 8 (f) 中蓝色虚线框), 这些平面状物质为胶结的两个沙颗粒松散后暴露在颗粒表面的碳酸钙。

继续增大放大倍数到 2400 倍时(图 9), 可以看到未处理的风积沙表面较为粗糙, 似乎一层薄膜覆盖(图 9 (a)), 而不论何种方案处理后胶结试样沙颗粒上的细小碳酸钙晶体均主要为花簇状球形晶体, 晶体表面有明显棱角, 这符合方解石晶体的形态, 说明这种团簇状晶体是在菱形方解石的基础上不断生长而成。由此可见, 当以土体作为反应介质时, 生成的碳

酸钙晶体形貌与液体环境下(图 7)有较大差别, 这或许是由于沙颗粒可以为碳酸钙结晶提供成核位点造成的。

因此, 在以沙颗粒作为反应介质时, SSPS 的加入没有较为明显改变土体环境中生成碳酸钙的晶体类型及形貌, 反而影响了碳酸钙晶体的分布, 导致部分碳酸钙从沙颗粒表面转移到沙颗粒间接触点处, 从而让生成的有效碳酸钙增多, 且这种影响对采用调节 pH 为 5.0 提取的脲酶用于处理沙柱更有效。这可以进一步从第四遍添加 3 g/L SSPS 后两种方案处理的沙柱不同位置 SEM 图中看出, 如图 10 所示, 对于采用调节 pH 为 6.7 提取脲酶用于处理沙柱时(图 10 (a), (b) 和 (c)), 碳酸钙在胶结试样不同位置沙颗粒上的分布无显著差异, 沙颗粒表面和颗粒间接触点均密布碳酸钙。对于采用调节 pH 为 5.0 提取脲酶用于处理沙柱时(图 10 (d), (e) 和 (f)), 胶结试样上部的碳酸钙主要集中在沙颗粒间接触点处, 沙颗粒表面的碳酸钙大幅减少, 随灌注深度的增加, 试样中部和下部的碳酸钙在沙颗粒表面上的分布逐渐增多, 且两种方案处理的试样下部碳酸钙在沙颗粒上的分布无明显差异, 碳酸钙的这种分布与低饱和状态下生成的碳酸钙主要沉积在沙颗粒间接触点部位相对应^[22], 而且这种沉积模式下的碳酸钙为有效碳酸钙, 对强度的贡献更大^[23]。碳酸钙的这种分布原因或许与 SSPS 的加入改善单相灌注风积沙的均匀性有关, SSPS 作为优良的蛋白质稳定剂, 可以附着在蛋白质颗粒表面从而防止蛋白质颗粒聚集沉淀, 而且 SSPS 具有良好的耐盐稳定性, 几乎不与金属阳离子发生络合反应, 由此可以推测 SSPS 的加入保护了大豆脲酶溶液中的蛋白质, 延缓了盐溶液中金属阳离子对蛋白质的絮凝, 从而在单相灌注中

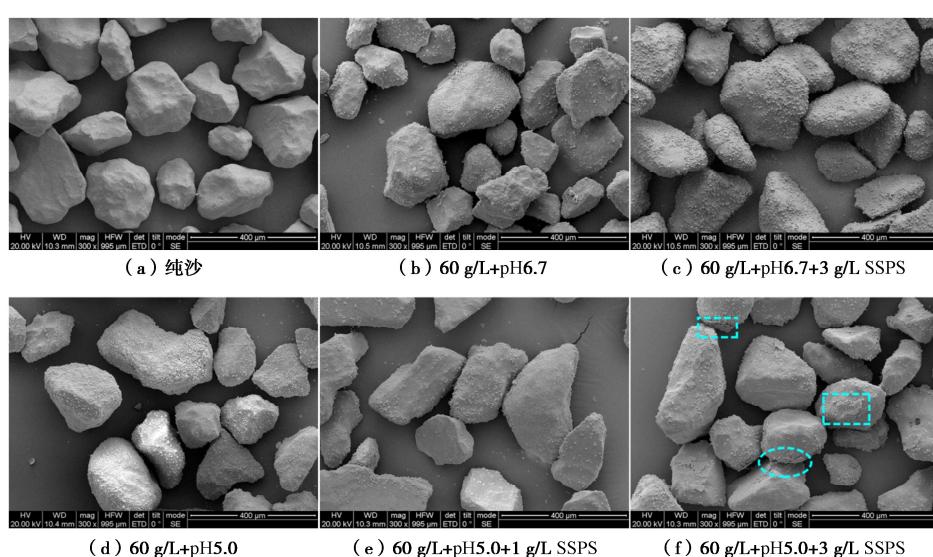


图 8 不同方案处理 2 遍的沙柱 SEM 图(放大倍数为 300 倍)

Fig. 8 SEM images of sand column biocemented twice by different schemes (magnification of 300×)

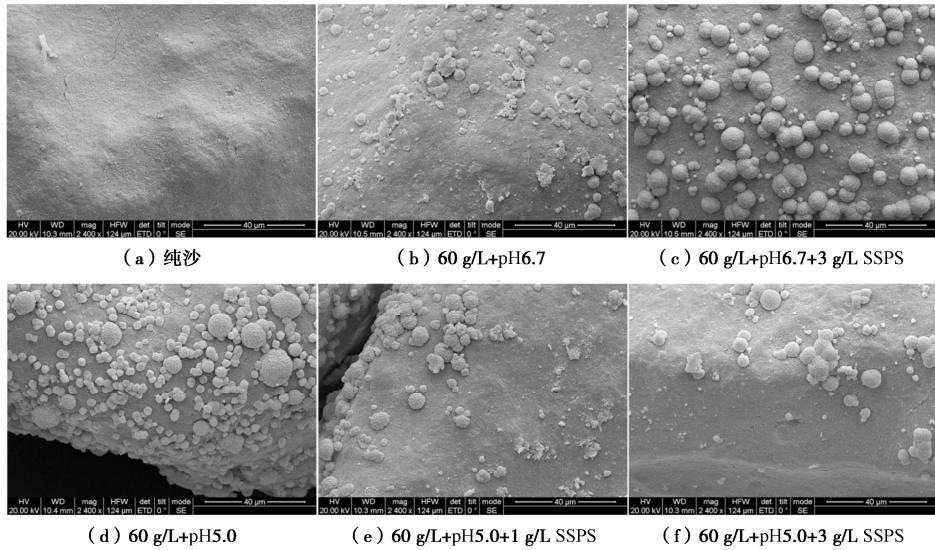


图 9 不同方案处理 2 遍的沙柱 SEM 图 (放大倍数为 2400 倍)

Fig. 9 SEM images of sand column biocemented twice by different schemes (magnification of 2400×)

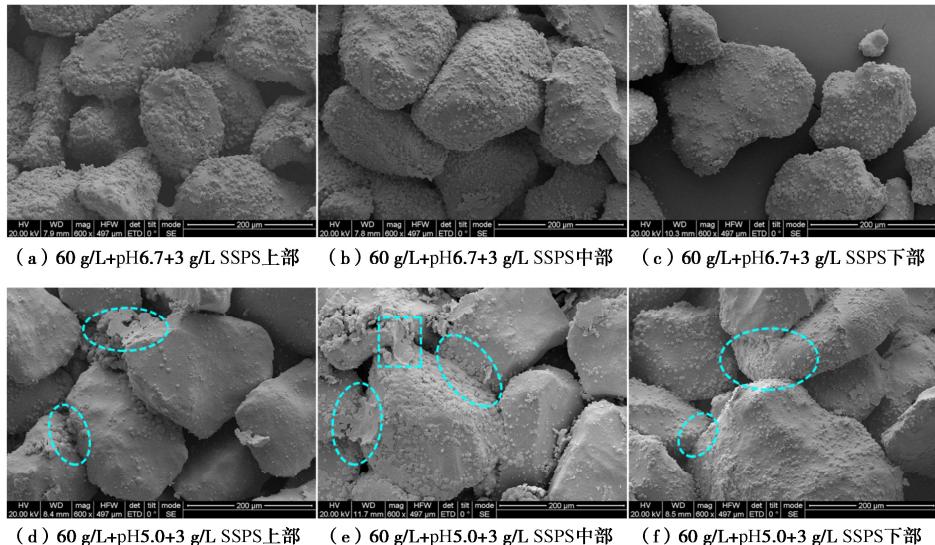


图 10 两种方案处理 4 遍的沙柱 SEM 图

Fig. 10 SEM images of sand column after biocemented 4 times by two different schemes

降低了注浆口处的堵塞风险, 让混合溶液在沙柱中更好的渗透, 不仅改善了单相灌注风积沙的均匀性, 也让沙柱特别是上部更容易形成低饱和环境, 由此更多有效的碳酸钙生成, 从图 11 碳酸钙分布示意图中可以更为直观的理解。另外, 调节 pH 为 5.0 下胶结试样沙颗粒间接触点处的碳酸钙似乎更为紧密(图 10 中蓝色虚线框), 这在调节 pH 为 6.7 下未明显观察到, 由此推测碳酸钙在沙颗粒间接触点处的胶结作用也出现了差异。综上所述, 添加 SSPS 后提升风积沙固化强度的机理可以解释为, SSPS 的加入是通过让生成的碳酸钙更多的分布在沙颗粒间接触点处以及增强沙颗粒间接触点处碳酸钙晶体的连接性来提高胶结作用效果从而改善风积沙固化强度的。

2.6 经济及环境效益分析

在 SICP 中加入 SSPS 改善了单相灌注风积沙的强度和均匀性, 将该技术进行实际大规模推广应用时, 还必须考虑成本和副产物对环境的影响等问题。对于 SSPS 的价格, 相比较瓜尔胶和黄原胶等水凝胶类物质来说较为高昂, 但是其对固化风积沙强度和均匀性的改善也是显著的。因此, 加入 SSPS 对固化风积沙成本的影响需要根据实际工程应用中 SSPS 所带来的具体效果, 并结合材料的当地市场价格以及多方面其他因素进行详细的对比分析, 来具体评估添加 SSPS 所带来的成本效益。另外, 需要注意的是, 本文在提取大豆脲酶溶液过程中利用蛋白质在等电点时溶解度最低的特点分离掉了部分蛋白质, 可以尝试从中

提取获得 SSPS, 这会大幅降低 SSPS 的成本, 当然这需要后续试验评估可行性以及使用其他材料设备造成成本。

由于 SSPS 可以从豆渣中提取, 且无毒、无害、无污染, 作为一种食品添加剂常用于酸性蛋白饮料中, 因此, SSPS 的加入不会额外对环境产生不利的影响, 反而可以将副产物豆渣变废为宝, 为豆渣的综合利用提供了一种途径。当然, 不论是 MICP 还是 SICP, 都会有副产物铵等的存在, SSPS 的加入对副产物铵的影响还需要后续试验进一步监测分析。

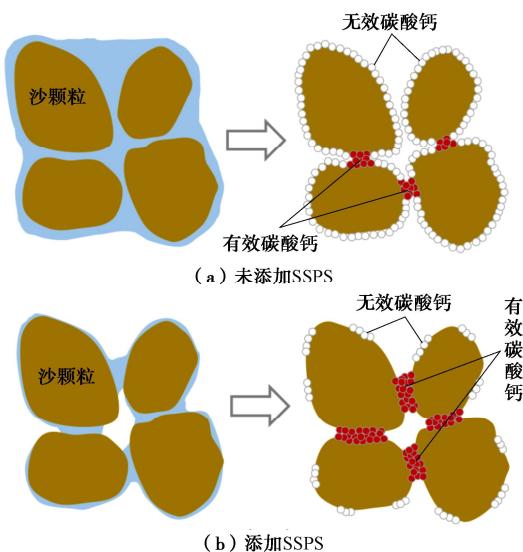


图 11 碳酸钙分布示意图

Fig. 11 Distribution of calcium carbonate

3 结 论

提出在大豆脲酶溶液中添加 SSPS 用于 SICP 固化风积沙。通过开展溶液试验、无侧限抗压强度试验、三轴固结不排水试验以及微观试验, 研究了添加 SSPS 对 SICP 反应过程及固化效果的影响, 探讨了添加 SSPS 后固化风积沙的剪切特性及影响机理, 主要得到以下 4 点结论。

(1) SSPS 的添加量为 1, 3 g/L 时, 几乎不影响大豆脲酶溶液黏度, 但轻微抑制大豆脲酶活性, 活性分别下降约 4.5%, 11.3%, 导致液体环境下碳酸钙生成量略有降低, 但少数球霰石晶体转变为方解石, 方解石晶体增多。

(2) 在大豆脲酶溶液中添加 SSPS 用于 SICP 固化风积沙可以提高强度并改善单相灌注的均匀性。其中, 在提取大豆脲酶时采用调节 pH 为 5.0 进行分离蛋白以及添加 3 g/L SSPS 更优, 此条件下可以单相灌注更多遍数获得更高强度, 且固化 6 遍后沙柱不同位置碳酸钙仍相对均匀分布。

(3) 添加 SSPS 改善了风积沙固化后的剪切特性。

当 SSPS 的添加量为 1, 3 g/L 时, 胶结试样的刚度和有效黏聚力均随添加 SSPS 浓度的增加而增大。

(4) 从微观角度分析, SSPS 的添加让液体环境下生成的碳酸钙晶体尺寸更大且更紧密, 土体环境中更多更紧密的碳酸钙晶体分布在沙颗粒间接触点处。添加 SSPS 后提升风积沙固化强度的机理可以解释为: SSPS 的加入是通过让生成的碳酸钙更多的分布在沙颗粒间接触点处以及增强沙颗粒间接触点处碳酸钙晶体的连接性来提高胶结作用效果从而改善风积沙固化强度的。

参 考 文 献:

- 1 CHENG L, SHAHIN M A, CHU J. Soil bio-cementation using a new one-phase low-pH injection method[J]. *Acta Geotechnica*, 2018, **14**(3): 615-626.
- 2 CUI M J, LAI H J, HOANG T, et al. Modified one-phase-low-pH method for bacteria or enzyme-induced carbonate precipitation for soil improvement[J]. *Acta Geotechnica*, 2021, **17**(7): 2931-2941.
- 3 YANG Y, CHU J, LIU H L, et al. Improvement of uniformity of biocemented sand column using CH₃COOH-buffered one-phase-low-pH injection method[J]. *Acta Geotechnica*, 2023, **18**(1): 413-428.
- 4 CUI M J, LAI H J, WU S F, et al. Comparison of soil improvement methods using crude soybean enzyme, bacterial enzyme or bacteria-induced carbonate precipitation[J]. *Géotechnique*, 2024, **74**(1): 18-26.
- 5 肖 鹏, 刘汉龙, 张 宇, 等. 微生物温控加固钙质砂动强度特性研究[J]. 岩土工程学报, 2021, **43**(3): 511-519. (XIAO Peng, LIU Hanlong, ZHANG Yu, et al. Dynamic strength of temperature-controlled MICP-treated calcareous sand[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2021, **43**(3): 511-519. (in Chinese))
- 6 XIAO Y, WANG Y, WANG S, et al. Homogeneity and mechanical behaviors of sands improved by a temperature-controlled one-phase MICP method[J]. *Acta Geotechnica*, 2021, **16**(5): 1417-1427.
- 7 MENG H, SHU S, GAO Y F, et al. Multiple-phase enzyme-induced carbonate precipitation (EICP) method for soil improvement[J]. *Engineering Geology*, 2021, **294**: 106374.
- 8 徐望清, 郑俊杰, 崔明娟, 等. 引入脲酶抑制剂的微生物固化砂土试验研究[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2020, **48**(10): 114-118. (XU Wangqing, ZHENG Junjie, CUI Mingjuan, et al. Experimental study on microorganism

- solidifying sand with urease inhibitor[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Nature Science Edition), 2020, **48**(10): 114-118. (in Chinese))
- [9] 范广才, 缪林昌, 孙潇昊, 等. 脲酶抑制剂对 EICP 防风固沙效果的影响研究[J]. 防灾减灾工程学报, 2022, **42**(5): 1019-1027. (FAN Guangcai, MIAO Linchang, SUN Xiaohao, et al. Effects researches of urease inhibitor on wind-breaking and sand-fixation of EICP[J]. Journal of Disaster Prevention and Mitigation Engineering, 2022, **42**(5): 1019-1027. (in Chinese))
- [10] HAMDAN N, ZHAO Z, MUJICA M, et al. Hydrogel-assisted enzyme-induced carbonate mineral precipitation[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2016, **28**(10): 04016089.
- [11] MIAO L C, WU L Y, SUN X H, et al. Method for solidifying desert sands with enzyme-catalysed mineralization[J]. Land Degradation & Development, 2019, **31**(11): 1317-1324.
- [12] ALMAJED A, LEMBOYE K, ARAB M G, et al. Mitigating wind erosion of sand using biopolymer-assisted EICP technique[J]. Soils and Foundations, 2020, **60**(2): 356-371.
- [13] YAO D F, WU J, WANG G W, et al. Effect of wool fiber addition on the reinforcement of loose sands by microbially induced carbonate precipitation (MICP): mechanical property and underlying mechanism[J]. Acta Geotechnica, 2021, **16**(5): 1401-1416.
- [14] 谭永辉, 王文生, 秦玉昌, 等. 豆渣中水溶性大豆多糖的提取与应用[J]. 大豆科学, 2008, **27**(1): 150-153. (TAN Yonghui, WANG Wensheng, QIN Yuchang, et al. Extraction and application of soluble soybean polysaccharides from bean curd waste[J]. Soybean Science, 2008, **27**(1): 150-153. (in Chinese))
- [15] 吴敏, 高玉峰, 何稼, 等. 大豆脲酶诱导碳酸钙沉积与黄原胶联合防风固沙室内试验研究[J]. 岩土工程学报, 2020, **42**(10): 1914-1921. (WU Min, GAO Yufeng, HE Jia, et al. Laboratory study on use of soybean urease-induced calcium carbonate precipitation with xanthan gum for stabilization of desert sand against wind erosion[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2020, **42**(10): 1914-1921. (in Chinese))
- [16] WHIFFIN V S, VAN PAASSEN L A, HARKES M P. Microbial carbonate precipitation as a soil improvement technique[J]. Geomicrobiology Journal, 2007, **24**(5): 417-423.
- [17] CHOI S G, PARK S S, WU S F, et al. Methods for calcium carbonate content measurement of biocemented soils[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2017, **29**(11): 06017015.
- [18] GAO Y F, HANG L, HE J, et al. Mechanical behaviour of biocemented sands at various treatment levels and relative densities[J]. Acta Geotechnica, 2019, **14**(3): 697-707.
- [19] NAKAMURA A, FURUTA H, KATO M, et al. Effect of soybean soluble polysaccharides on the stability of milk protein under acidic conditions[J]. Food Hydrocolloids, 2003, **17**(3): 333-343.
- [20] CAI Y, CAI B, IKEDA S. Stabilization of milk proteins in acidic conditions by pectic polysaccharides extracted from soy flour[J]. Journal of Dairy Science, 2017, **100**(10): 7793-7801.
- [21] 沈泰宇, 李贤, 汪时机, 等. 微生物固化砂质黏性紫色土的三轴抗剪强度与浸水抗压强度[J]. 农业工程学报, 2019, **35**(21): 135-143. (SHEN Taiyu, LI Xian, WANG Shiji, et al. Triaxial shear strength and immersion compressive strength of sandy clayey purple soil treated by microbial induced calcite precipitation[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2019, **35**(21): 135-143. (in Chinese))
- [22] CHENG L, CORD-RUWISCH R, SHAHIN M A. Cementation of sand soil by microbially induced calcite precipitation at various degrees of saturation[J]. Canadian Geotechnical Journal, 2013, **50**(1): 81-90.
- [23] CUI M J, ZHENG J J, CHU J, et al. Bio-mediated calcium carbonate precipitation and its effect on the shear behaviour of calcareous sand[J]. Acta Geotechnica, 2021, **16**(5): 1377-1389.