

EICP修复Cu²⁺污染液的影响因素

段雨蓬^{1*}, 曾晨¹, 陆海军¹, 陈维¹, 郑志善²

¹武汉轻工大学土木工程与建筑学院, 湖北 武汉

²武汉市政工程设计研究院有限责任公司, 湖北 武汉

收稿日期: 2024年11月23日; 录用日期: 2024年12月18日; 发布日期: 2024年12月25日

摘要

我国铜污染问题日益严峻, 亟需环保高效的修复方法予以处理。脲酶诱导碳酸盐沉淀(Enzyme Induced Carbonate Precipitation, EICP)技术作为新型生物修复技术在重金属修复领域被广泛关注, 但是对特定重金属污染(例如铜、镉等)的修复研究匮乏。文章采用EICP技术开展了一系列Cu²⁺污染液修复的试验研究, 通过pH值、Cu²⁺修复率、Ca²⁺沉淀率、总沉淀量等修复指标, 探究了EICP技术对Cu²⁺污染液的修复效果; 分析了Cu²⁺污染液中Cu²⁺初始浓度、氯化钙浓度、脲酶提取液体积、修复时间等因素对修复效果的影响规律。结果表明: 在一定条件下, EICP技术对Cu²⁺污染液的修复率最高可达40.03%; 降低Cu²⁺初始浓度、增加脲酶提取液体积、适当提高氯化钙浓度、控制修复时间等均能促进铜离子污染的修复反应, 其中污染液的Cu²⁺初始浓度为600 mg/L、脲酶提取液体积为20 mL、氯化钙浓度为1.6 mol/L、修复时间为12 h时, 铜离子污染的修复效果更好, 经济性更优。

关键词

重金属污染, EICP, 铜污染, 重金属修复, 影响因素

The Influence Factors of Remediation of Cu²⁺ Contaminated Solution by EICP

Yupeng Duan^{1*}, Chen Zeng¹, Haijun Lu¹, Wei Chen¹, Zhishan Zheng²

¹College of Civil Engineering and Architecture, Wuhan Polytechnic University, Wuhan Hubei

²Wuhan Municipal Engineering Design & Research Institute Co., Ltd., Wuhan Hubei

Received: Nov. 23rd, 2024; accepted: Dec. 18th, 2024; published: Dec. 25th, 2024

Abstract

The copper pollution problem is becoming more and more serious in our country, which urgently

*第一作者。

文章引用: 段雨蓬, 曾晨, 陆海军, 陈维, 郑志善. EICP 修复 Cu²⁺污染液的影响因素[J]. 土木工程, 2024, 13(12): 2314-2322.
DOI: 10.12677/hjce.2024.1312254

needs environmental and efficient remediation methods to deal with it. Although the Enzyme Induced Carbonate Precipitation (EICP) technology has gained significant attention in the field of heavy metal remediation as a novel bioremediation technique, research on the remediation of specific heavy metal contaminants such as copper and cadmium are still deficient. A series of experimental studies were conducted in this paper utilizing EICP technology to remediate Cu^{2+} contaminated solution. The remediation efficiency of EICP on Cu^{2+} contaminated solution was investigated through remediation indicators, including pH value, Cu^{2+} removal ratio, Ca^{2+} precipitation ratio, and total precipitation amount. Additionally, the influence of factors such as the initial Cu^{2+} concentration in the contaminated solution, calcium chloride concentration, volume of urease extract, and remediation duration on the remediation efficiency was analyzed. The results indicate that under certain conditions, the Cu^{2+} removal ratio from contaminated solutions by EICP can reach a maximum value of 40.03%. Lowering the initial Cu^{2+} concentration, increasing the volume of urease extract, moderately enhancing the calcium chloride concentration, and controlling the remediation duration facilitate the remediation reaction of copper ion pollution. Specifically, the optimal remediation and better economy are found with the combination of 600 mg/L initial Cu^{2+} concentration in the contaminated solution, 20 mL urease extract, 1.6 mol/L calcium chloride concentration, and 12 hours remediation duration.

Keywords

Heavy Metal Pollution, EICP, Copper Pollution, Heavy Metal Remediation, Influence Factors

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 电镀、化工、采矿等行业得到了快速发展, 随之而来的是矿产过度开发、工业排放不达标、废弃物处理不当等诸多环境问题。上述问题的日益突出导致土壤和地下水遭受严重的重金属污染。重金属的定义为密度大于 5 g/cm^3 的金属, 常见的重金属元素包括铅(Pb)、镉(Cd)、锌(Zn)、铜(Cu)、汞(Hg)、镍(Ni)等[1]。其中, 铜污染的主要来源为铜矿的开采和冶炼、机械制造、金属加工等。据统计, 近 20 年来土壤中铜的平均浓度达到 81.0 mg/kg [2], 土体中铜的含量已超过自然背景值的数倍[3], 已经远远超出了生态系统的自我净化与承载能力。自然环境中超标的铜元素不但会影响到生态安全, 其由生物链进入人体后还会严重危害到人的身体健康[4]。因此, 有必要采取积极有效的措施对铜污染问题进行治理与防控。

针对不断加剧的土体和地下水重金属污染, 现有的修复技术主要可分为物理修复技术、化学修复技术以及生物修复技术三类。尽管物理修复技术和化学修复技术都能有效控制污染程度, 但物理修复技术存在工程量大、成本较高、易破坏原有土体性质等缺点[5]; 而化学修复存在环境友好性较差、易造成二次污染等风险[6]。随着生物技术和工程技术的不断发展, 利用生物修复技术来处理重金属污染问题已成为土木工程领域的一项研究热点。其中基于生物矿化技术的微生物诱导碳酸盐沉淀(Microbially Induced Carbonate Precipitation, MICP)技术和脲酶诱导碳酸盐沉淀(Enzyme Induced Carbonate Precipitation, EICP)技术被广泛应用。MICP 和 EICP 将重金属离子由可溶态转化为不可溶态或碳酸盐结合态等[7], 通过降低重金属离子可迁移性, 从而减小其毒性, 具有环保、便捷、效率高等优点[8]。MICP 和 EICP 能够通过尿素分解来获得 OH^- 和 CO_3^{2-} , 与金属阳离子结合形成沉淀, 以实现土体固化[9]、裂缝修复[10]、风沙治理

[11]、污染土修复[12]等目的。Achal 等[13]将产脲酶菌与铅污染的土壤混合,发现 MICP 技术对铅离子的去除率可以达到 83%。许耀东等[14]通过试验研究得出, MICP 技术对溶液中 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cr^{3+} 的去除率分别可达到 95%、84%、5%和 98%。王新花等[15]采用 MICP 处理铅污染,测得 Pb^{2+} 去除率可达 97%。尽管 MICP 技术在众多重金属污染的修复上已展现出良好的效果,但部分重金属离子,例如 Cu^{2+} 等难以被巴氏芽孢杆菌有效去除[16]。Duarte-Nass [17]使用 MICP 对 Cu 污染液进行修复,发现 Cu 去除率仅为 10%。MICP 过程对细菌活性和环境要求严苛,对重金属毒性的耐受能力较差,从而限制了该技术在特定种类重金属修复中的发展。EICP 是利用从微生物、植物提取的活性脲酶进行重金属修复过程,能够突破微生物培育和环境要求的限制,因此具有良好的研究及应用前景[18]。边汉良等[19]使用 EICP 技术降低污染砂土中 Zn^{2+} 的含量,使其以碳酸盐的形式固定封存。陆爱灵等[20]开展 EICP 联合生物炭修复铅污染土中的探究试验,通过毒性浸出和碳酸钙含量等测试证明 EICP 技术可有效固化铅。然而现有的相关研究较少涉及到 EICP 技术对铜污染的修复处理,一定程度上阻碍了 EICP 技术在重金属修复领域的发展。

为深入探究 EICP 技术对铜污染的修复效果及影响因素,本文以 Cu^{2+} 污染液为研究对象,开展 EICP 技术修复 Cu^{2+} 污染液试验,通过 pH 值、 Cu^{2+} 修复率、 Ca^{2+} 沉淀率、总沉淀量等指标,探究 EICP 技术对 Cu^{2+} 污染液的修复效果,并分析 Cu^{2+} 初始浓度、氯化钙浓度、脲酶提取液体积、修复时间等因素对修复效果的影响规律,探究适用于 EICP 技术的铜离子污染修复方法。

2. 材料与方法

2.1. 试验材料

本试验主要采用食品级新鲜黄豆粉来提取脲酶,颜色为淡黄色,产地为河北遵化。脲酶提取液的制备方法为:① 将豆粉与 30%的乙醇溶液按固体质量与液体体积比为 1:10 进行混合;② 将混合溶液置于磁力搅拌机上,以 1000 r/min 的速度搅拌 30 min;③ 将搅拌后的混合溶液置于 4℃的冰箱中冷藏 12 h;④ 使用低温离心机,以 4℃、10000 r/min 离心 10 min,取离心后获得的上清液即为脲酶提取液[21],其脲酶活性为 15.07 mM/min。

修复试验主要需要的化学试剂有尿素、氯化钙和二水合氯化铜,均购自国药集团化学试剂有限公司,三种试剂为分析纯试剂。尿素和氯化钙混合而成的溶液作为修复液,为修复过程提供 OH^- 和 CO_3^{2-} 和 Ca^{2+} 。二水合氯化铜用于配置 Cu^{2+} 污染液。 Cu^{2+} 污染液的具体制备步骤为:首先按照设定好的浓度在去离子水中加入 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体,配制高浓度 Cu^{2+} 溶液;然后将高浓度 Cu^{2+} 溶液与修复液按体积比 1:1 均匀混合制备成 Cu^{2+} 污染液。

2.2. 试验方案

鉴于 EICP 的反应机理,试验主要探究污染液中的 Cu^{2+} 初始浓度、氯化钙浓度、脲酶提取液体积、修复时间等参数对 EICP 修复 Cu^{2+} 污染液的影响规律。所涉及的浓度(Cu^{2+} 初始浓度、尿素浓度、氯化钙浓度)均为溶质在 Cu^{2+} 污染液中的浓度。其中 Cu^{2+} 初始浓度的选取根据《绿化种植土壤》(CJ/T340-2016) [22] 中重金属含量技术要求值(IV 级标准)换算得到,分别取要求值的 1、2、3、4 倍作为初始污染液中的 Cu^{2+} 浓度,同时取初始浓度为 0 作为对照组。修复时间分别取 1 h、3 h、6 h、9 h、12 h、24 h、48 h,共七个时间点。尿素浓度固定为 2 mol/L,氯化钙浓度取 0.8 mol/L、1.2 mol/L、1.6 mol/L、2.0 mol/L。试验中统一采用 20 mL 的 Cu^{2+} 污染液,脲酶提取液体积分别为 5 mL、10 mL、15 mL、20 mL。具体的试验方案见表 1。

Table 1. Experimental scheme for EICP remediation of Cu²⁺ contaminated solution**表 1.** EICP 修复 Cu²⁺污染液试验方案

组别	Cu ²⁺ 初始浓度 (mg/L)	脲酶提取液体积 (mL)	氯化钙浓度 (mol/L)	尿素浓度 (mol/L)	Cu ²⁺ 污染液体积 (mL)	修复时间 (h)
U ₅ Ca _{0.8-2}		5				
U ₁₀ Ca _{0.8-2}	1800	10	0.8、1.2、 1.6、2	2	20	24
U ₁₅ Ca _{0.8-2}		15				
U ₂₀ Ca _{0.8-2}		20				
U ₂₀ Cu ₀₋₂₄	0、600、1200、 1800、2400	20	2	2	20	1、3、6、 9、12、 24、48

注：U 及其下标代表脲酶提取液体积，Ca 及其下标表示氯化钙浓度，Cu 及其下标表示铜的浓度；以 U₅Ca_{0.8-2} 为例，代表脲酶提取液体积为 5 mL，氯化钙的浓度分别为 0.8、1.2、1.6 和 2 mol/L 的组别。

2.3. 试验步骤

EICP 技术修复 Cu²⁺污染液主要包括以下步骤：① 首先将 50 mL 离心管编号并称重(m_0)，按照表 1 量取一定体积的脲酶提取液和 Cu²⁺污染液，置于离心管中均匀混合并开始修复；② 按照设计的修复时间测定 pH 值、Cu²⁺浓度、Ca²⁺浓度和总沉淀量等试验参数，pH 值使用手持 pH 计(pH808)；Cu²⁺浓度和 Ca²⁺浓度使用原子吸收分光光度计(AA-6880)测定[16]；③ 浓度测量完成后，去除上清液，将离心管及沉淀放置于 65℃ 烘箱中，烘干直至重量不变后称量离心管及沉淀的质量(m_1)。

2.4. 试验指标

采用 pH 值、Cu²⁺修复率(δ)、Ca²⁺沉淀率(ε)、总沉淀量(m)等试验指标表示修复的进行程度和效果[16]，具体计算方式如下。

Cu²⁺修复率：

$$\delta = \frac{\alpha_0 - \alpha_1}{\alpha_0} \quad (1)$$

式(1)中： δ 代表 Cu²⁺修复率；表示 α_0 修复前 Cu²⁺浓度； α_1 表示修复后 Cu²⁺浓度。

Ca²⁺沉淀率：

$$\varepsilon = \frac{\beta_0 - \beta_1}{\beta_0} \quad (2)$$

式(2)中： ε 代表 Ca²⁺沉淀率； β_0 表示修复前 Ca²⁺浓度； β_1 表示修复后 Ca²⁺浓度。

总沉淀量：

$$m = m_1 - m_0 \quad (3)$$

式(3)中： m 代表总沉淀量； m_1 代表修复后烘干的离心管和沉淀的质量； m_0 代表离心管的质量。

3. 结果与分析

3.1. Cu²⁺初始浓度对修复效果的影响

图 1 展示了污染液的 Cu²⁺初始浓度对 pH 值、Cu²⁺修复率、Ca²⁺沉淀率和总沉淀量的影响。由于氯化

铜为强酸弱碱盐，溶于水显酸性且浓度越高酸性越强。因此，修复前溶液的 pH 值均随着污染液中 Cu^{2+} 初始浓度的增大而减小。如图 1(a)所示，修复前的 pH 值位于 3.3~4.8 之间，修复后的 pH 值基本在 4.8~7.0 之间，且修复后溶液的 pH 值较修复前有明显升高，逐渐接近中性。这是由于修复过程中尿素水解产生了 OH^- ，同时 Cu^{2+} 和 Ca^{2+} 被大量结合和沉淀，使溶液的碱性增加。随着 Cu^{2+} 初始浓度的升高， Cu^{2+} 修复率明显降低，当 Cu^{2+} 初始浓度为 600 mg/L 时， Cu^{2+} 修复率最高，可达 36.96%；其次为 1200 mg/L， Cu^{2+} 修复率为 33.10%；其余两组的 Cu^{2+} 修复率低于 20%，详情见图 1(b)。由此可知，铜离子初始浓度的提升对 Cu^{2+} 修复效率有明显的抑制作用，浓度越高， Cu^{2+} 修复率越低。类似地，由图 1(c)和图 1(d)可知，初始 Cu^{2+} 浓度越高， Ca^{2+} 沉淀率及总沉淀量越低。在铜离子修复过程中，生成的沉淀主要是由碳酸钙沉淀与铜离子固结物组成。由于 Cu^{2+} 对细菌和蛋白质的活性均有一定的毒性[23]，容易使脲酶失活，从而抑制了铜离子的修复效率。综合分析各项指标，在试验范围内，当污染液的 Cu^{2+} 初始浓度较低时更有益于 Cu^{2+} 污染液的修复。

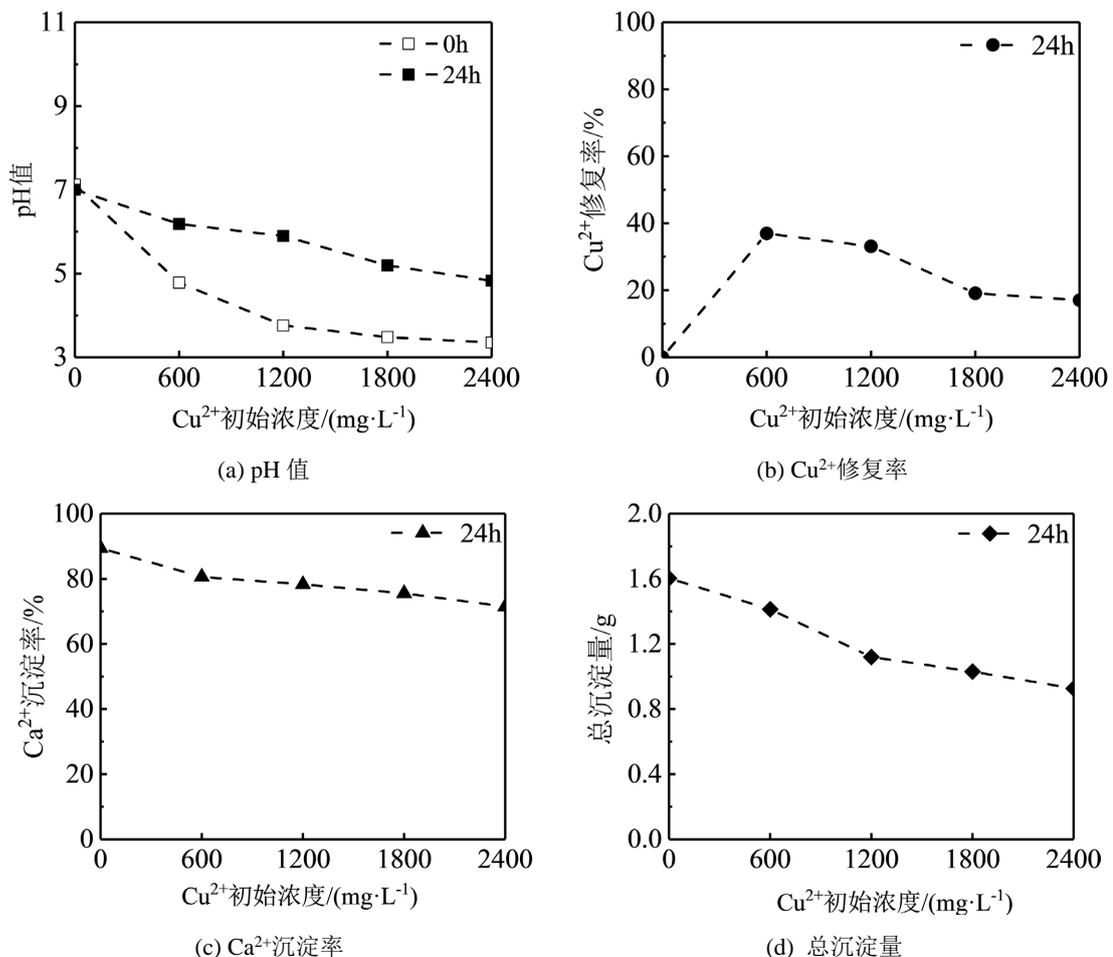


Figure 1. Effect of initial Cu^{2+} concentration on the remediation effect
图 1. Cu^{2+} 初始浓度对修复效果的影响

3.2. 氯化钙浓度对修复效果的影响

图 2 展示了氯化钙浓度对 pH 值、 Cu^{2+} 修复率、 Ca^{2+} 沉淀率和总沉淀量的影响。由图 2(a)中可知，修复后溶液的 pH 值随着氯化钙浓度的增大而减小，这主要是由氯化钙本身溶于水且呈现弱酸性导致的。

如图 2(b)所示, 随着氯化钙浓度的增大, Cu^{2+} 修复率呈现逐渐上升的趋势, 其中当氯化钙浓度为 2 mol/L 时修复率最高, 为 40.03% 。随着钙离子浓度的升高, 产生的碳酸钙沉淀量随之提升, 从而更有利于铜离子的固定与修复。然而, 氯化钙浓度升高时钙离子沉淀率呈现降低趋势, 这主要是由于尿素水解的速率有限, 溶液中只有部分的钙离子可以和碳酸根结合形成沉淀, 因此 Ca^{2+} 沉淀率缓慢降低, 即氯化钙的反应效率更低。综合图 2(b)~(d)可知, 氯化钙浓度的增加会降低铜离子修复率的增长速度, 从而降低了整体的反应效率。因此综合考虑 Cu^{2+} 修复率、 Ca^{2+} 沉淀率及反应效率, 在实际应用中可以选取 1.6 mol/L 的氯化钙浓度, 保证反应物的反应效率的同时提高铜离子污染液的修复效率, 降低修复成本。

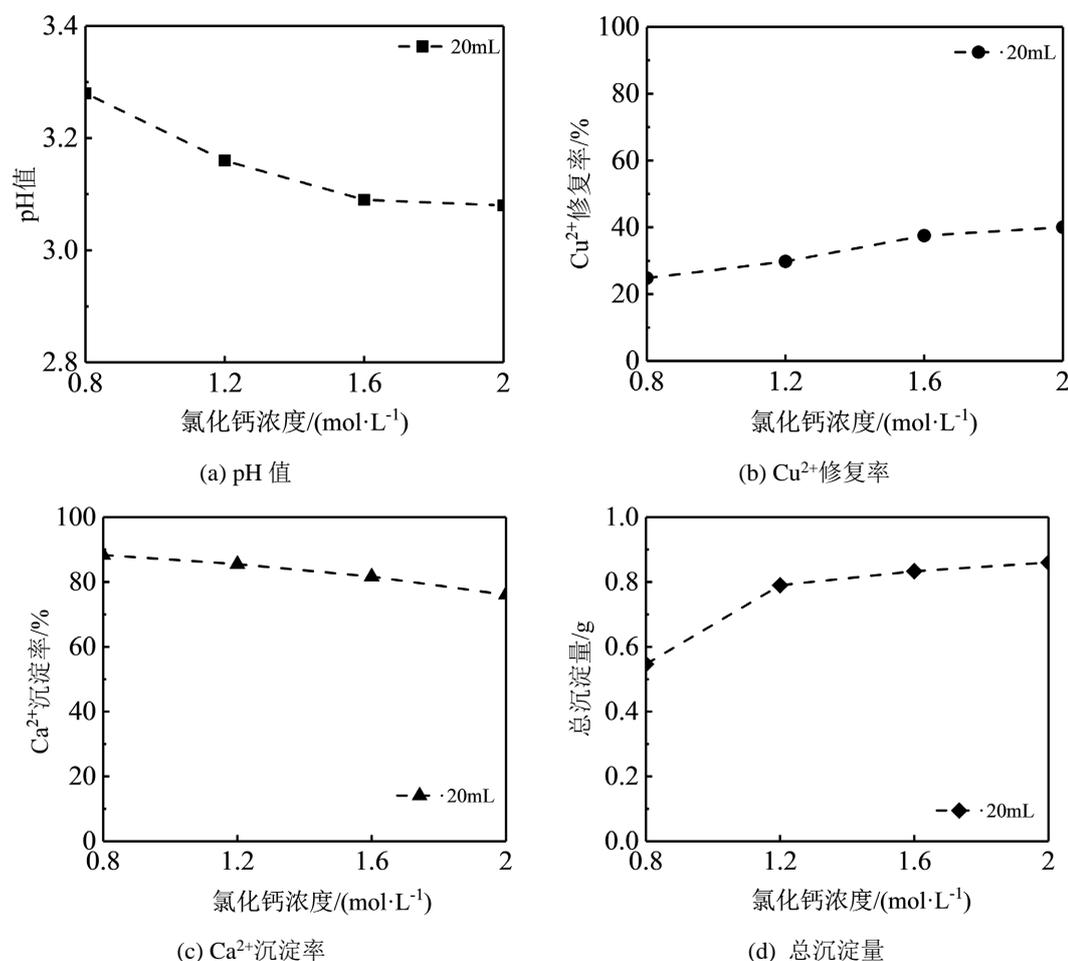


Figure 2. Effect of calcium chloride concentration on the remediation effect

图 2. 氯化钙浓度对修复效果的影响

3.3. 脲酶提取液体积对修复效果的影响

添加的脲酶提取液体积对 pH 值、 Cu^{2+} 修复率、 Ca^{2+} 沉淀率和总沉淀量的影响如图 3 所示。 Cu^{2+} 污染液为酸性, 脲酶提取液接近中性, 故加入的脲酶提取液体积越大, 修复后溶液 pH 值越接近中性, 如图 3(a)所示。偏碱性的环境更有利于碳酸钙的沉淀与铜离子的固结[24], 因此, 脲酶提取液体积的增加更有利于铜离子的修复过程, 即铜离子的修复率随着脲酶提取液体积的增加而提升, 如图 3(b)所示。当将脲酶提取液体积从 5 mL 增加至 20 mL 时, Cu^{2+} 修复率从 21.83% 提升至 40.03% 。类似的, Ca^{2+} 沉淀率和总沉淀量均随着脲酶提取液体积的增多而增大。由于铜离子的修复过程主要依靠铜离子自身的沉淀固定以

及碳酸钙包裹后共同沉淀[13], 因此总沉淀量的增加更有利于固定游离的铜离子, 降低污染液中的 Cu^{2+} 浓度, 提高污染液中铜离子的修复效果。综上所述, 当脲酶提取液为 20 mL 时, 采用 EICP 修复铜离子的修复效果更好。

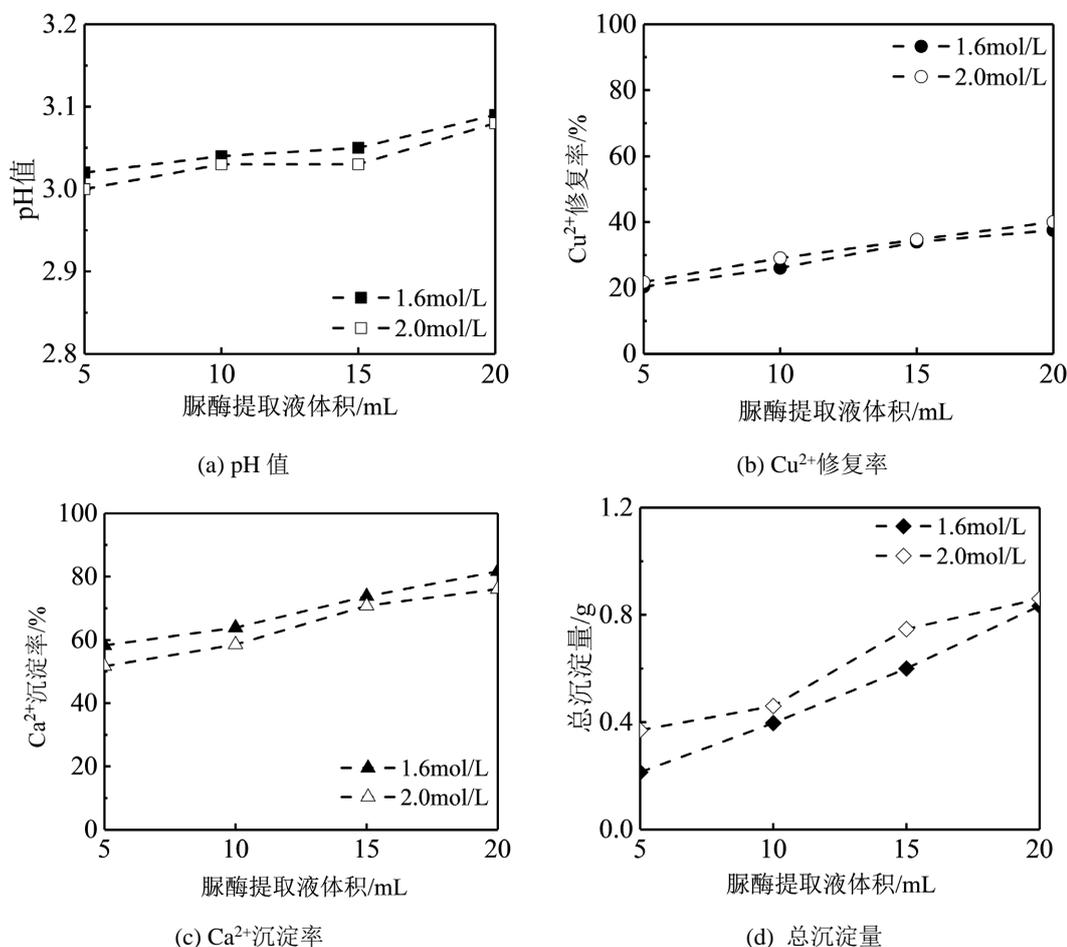


Figure 3. Effect of the volume of urease extract on the remediation effect
图 3. 脲酶提取液体积对修复效果的影响

3.4. 修复时间对修复效果的影响

修复时间对 pH 值、 Cu^{2+} 修复率、 Ca^{2+} 沉淀率和总沉淀量的影响如图 4 所示。由图 4(a), 图 4(b) 可知, 随着修复时间的增加, 污染液的 pH 值和 Cu^{2+} 修复率均呈现出先快速上升后逐渐稳定的趋势。以 Cu^{2+} 初始浓度为 1200 mg/L 为例, 在 0~12 h 反应前半阶段, Cu^{2+} 修复率稳步提升至 31.54%。12 h 后反应逐渐减缓, 在 24 h 时 Cu^{2+} 修复率达到 33.10% 后基本趋于稳定, 48 h 时的 Cu^{2+} 修复率为 34.19%。图 4(c) 和图 4(d) 中所展示 Ca^{2+} 沉淀率和总沉淀量的变化情况与 pH 值、 Cu^{2+} 修复率的变化情况基本相同, Ca^{2+} 沉淀率和总沉淀量均随着修复时间的增加递增, Ca^{2+} 沉淀率在 12 h 后增长速度减慢, 24~48 h 期间逐渐稳定。反应初期, 脲酶具有较高的活性, 能够迅速催化水解尿素生成铵根和碳酸根; 随着反应的进行, 铜离子的毒性和反应物的产生会逐渐降低脲酶的活性, 从而降低反应速率。综合考虑各项指标, 在 12 h 后虽修复反应仍持续进行, 但 Cu^{2+} 修复率和 Ca^{2+} 沉淀率的增长速率明显减慢, 故可以选取 12 h 作为适宜的修复时间, 能取得更好的修复效果。

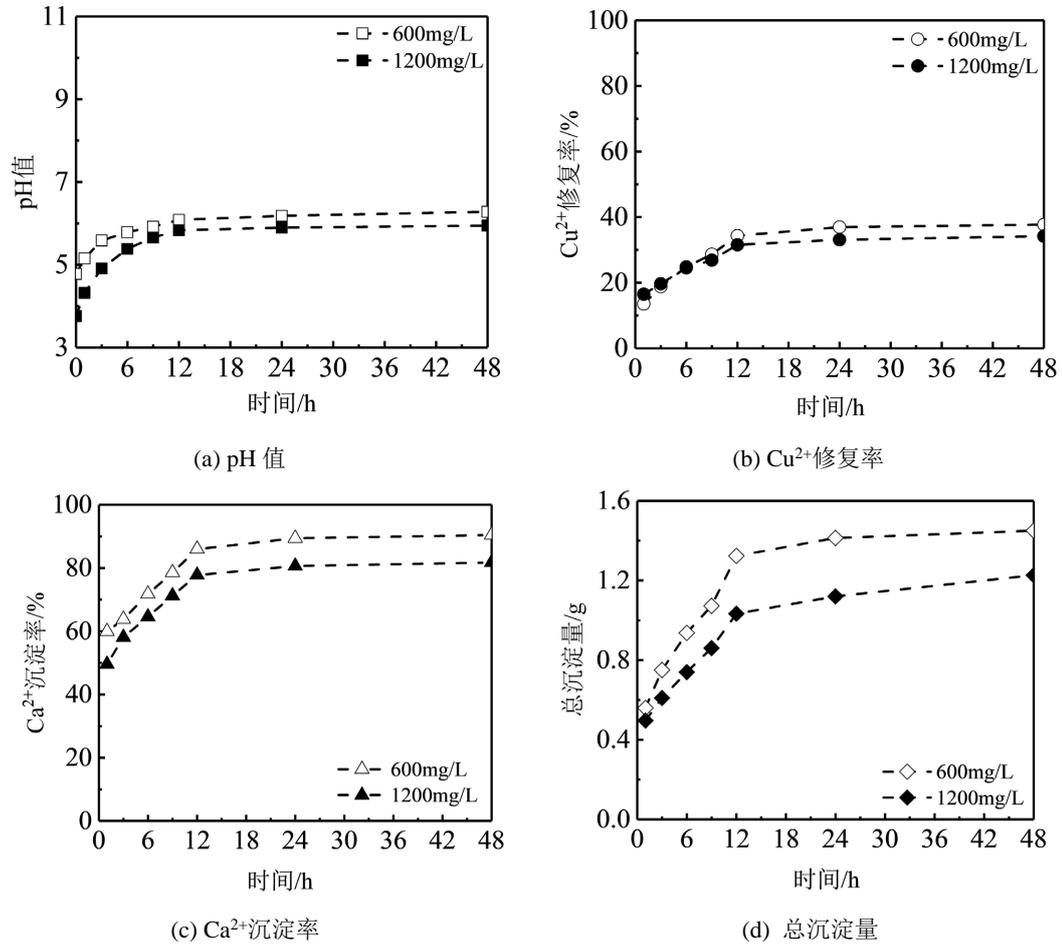


Figure 4. Effect of restoration time on remediation effect
图 4. 修复时间对修复效果的影响

4. 结论

本文围绕 EICP 技术修复 Cu^{2+} 污染液的修复效果进行了探究, 分析了 Cu^{2+} 初始浓度、氯化钙浓度、脲酶提取液体积、修复时间等因素对生物修复效果的影响, 主要结论如下:

- 1) EICP 技术具有修复 Cu^{2+} 污染液的潜力, 适当控制修复反应的条件, 修复率可达 40.03%。
- 2) 降低污染液初始浓度、增加脲酶提取液体积、控制修复时间在一定程度上可以促进修复反应的进行。适当提高氯化钙浓度也可提高修复效率, 但超过一定浓度后可能降低 Cu^{2+} 修复率的增长速度。
- 3) 通过综合分析发现, 当污染液的 Cu^{2+} 初始浓度为 600 mg/L、脲酶提取液体积为 20 mL、氯化钙浓度为 1.6 mol/L、修复时间为 12 h 时, 采用 EICP 技术修复铜离子污染液的修复效果更好, 经济性更优。

基金项目

2023 年度湖北省教育厅科学研究计划青年人才项目(Q20231611); 湖北省自然科学基金项目(2022CFA011); 湖北省自然科学基金项目(2023AFD214)。

参考文献

- [1] 李军, 梁永平, 邹胜章, 等. 微生物在地下水污染修复中的应用研究进展[J]. 环境污染与防治, 2021, 43(5): 638-643.

- [2] 吕鑫江, 郑文杰, 王琳, 等. 酶促碳酸盐与磷酸盐技术矿化铜(Cu)污染黄土的试验及内在影响机理研究[J/OL]. 土木工程学报. 2024, 1-12. <https://www.chndoi.org/Resolution/Handler?doi=10.15951/j.tmgxb.23100848>, 2024-12-22.
- [3] 王萌, 李杉杉, 李晓越, 等. 我国土壤中铜的污染现状与修复研究进展[J]. 地学前缘, 2018, 25(5): 305-313.
- [4] Yuan, X., Xue, N. and Han, Z. (2021) A Meta-Analysis of Heavy Metals Pollution in Farmland and Urban Soils in China over the Past 20 Years. *Journal of Environmental Sciences*, **101**, 217-226. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.08.013>
- [5] 何斌, 温旺, 贾立军, 等. 重金属污染土修复技术研究综述[J]. 科学技术与工程, 2023, 23(6): 2260-2267.
- [6] 边汉亮, 吉培瑞, 王俊岭, 等. EICP 修复重金属污染土的环境耐久性研究[J]. 岩土力学, 2023, 44(10): 2779-278.
- [7] 邱钰峰, 陈萍, 郑康琪, 等. 利用土著微生物处理焚烧飞灰及资源化初探[J]. 中国环境科学, 2022, 42(5): 2220-2228.
- [8] 郑俊杰, 宋杨, 赖汉江, 等. 微生物固化纤维加筋砂土抗剪强度试验研究[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2019, 41(1): 15-21.
- [9] 岳建伟, 张宝玺, 赵丽敏, 等. 改良微生物诱导碳酸钙沉淀技术加固粉性土力学性能[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(18): 7702-7710.
- [10] Roksana, K., Hewage, S.A., Lomboy, M.M., Tang, C., Xue, W. and Zhu, C. (2023) Desiccation Cracking Remediation through Enzyme Induced Calcite Precipitation in Fine-Grained Soils under Wetting Drying Cycles. *Biogeotechnics*, **1**, Article 100049. <https://doi.org/10.1016/j.bgtech.2023.100049>
- [11] Hamdan, N. and Kavazanjian, E. (2016) Enzyme-Induced Carbonate Mineral Precipitation for Fugitive Dust Control. *Géotechnique*, **66**, 546-555. <https://doi.org/10.1680/jgeot.15.p.168>
- [12] 王茂林, 吴世军, 杨永强, 等. 微生物诱导碳酸盐沉淀及其在固定重金属领域的应用进展[J]. 环境科学研究, 2018, 31(2): 206-214.
- [13] Achal, V. (2012) Bioremediation of Pb-Contaminated Soil Based on Microbially Induced Calcite Precipitation. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, **22**, 244-247. <https://doi.org/10.4014/jmb.1108.08033>
- [14] 许耀东, 章荣军, 黄小松, 等. MICP 修复重金属污染溶液及矿化垃圾土试验研究[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2024, 46(5): 117-126.
- [15] 王新花, 赵晨曦, 潘响亮. 基于微生物诱导碳酸钙沉淀(MICP)的铅污染生物修复[J]. 地球与环境, 2015, 43(1): 80-85.
- [16] 黄小松, 章荣军, 崔明娟, 等. 巴氏芽孢杆菌生物修复重金属污染溶液试验研究[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2022, 44(3): 160-167.
- [17] Duarte-Nass, C., Rebolledo, K., Valenzuela, T., Kopp, M., Jeison, D., Rivas, M., *et al.* (2020) Application of Microbe-Induced Carbonate Precipitation for Copper Removal from Copper-Enriched Waters: Challenges to Future Industrial Application. *Journal of Environmental Management*, **256**, Article 109938. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109938>
- [18] Wang, L., Cheng, W., Xue, Z. and Hu, W. (2022) Effects of the Urease Concentration and Calcium Source on Enzyme-Induced Carbonate Precipitation for Lead Remediation. *Frontiers in Chemistry*, **10**, Article 892090. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.892090>
- [19] 边汉亮, 张旭钢, 韩一, 等. 大豆脲酶对 Zn²⁺污染土的修复试验研究[J]. 工业建筑, 2022, 52(11): 67-70.
- [20] 陆爱灵, 朱东云, 张宏, 等. EICP 联合生物炭固化修复重金属污染土试验[J]. 环境工程, 2023, 41(8): 176-180.
- [21] Cui, M., Lai, H., Wu, S. and Chu, J. (2024) Comparison of Soil Improvement Methods Using Crude Soybean Enzyme, Bacterial Enzyme or Bacteria-Induced Carbonate Precipitation. *Géotechnique*, **74**, 18-26. <https://doi.org/10.1680/jgeot.21.00131>
- [22] 中华人民共和国住房和城乡建设部. CJ/T340-2016 绿化种植土壤[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [23] 王娟, 和文祥, 孙铁珩. 铜对土壤脲酶活性特征的影响[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2007, 35(11): 135-140.
- [24] 沈祿, 吴蓉蓉, 徐汝悦, 等. 基于 MICP 的水体重金属微生物修复技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2023, 46(3): 9-22.