

脲酶诱导碳酸钙沉淀 (EICP) 技术固化土壤重金属的研究进展

李文艳^{1,2} 张杰^{1*}

1 佛山大学农业与生物工程学院

2 佛山鲲鹏现代农业研究院

DOI:10.32629/as.v9i6.4094

[摘要] 重金属作为一类剧毒污染物,具有不可生物降解的核心特性,易在环境中长期积累,且能在生物体内逐步富集,最终通过食物链实现传递,对生态环境和人体健康构成潜在威胁。因此,重金属污染土壤的修复显得尤为重要,然而,传统修复技术存在成本高、二次污染风险大等局限,脲酶诱导碳酸钙沉淀 (EICP) 技术作为新型修复手段,具有环保高效、适用范围广等优势。本文综述了土壤重金属污染现状、来源与危害,梳理了传统修复技术的不足及EICP技术的研究进展;最后提出当前该技术存在的问题,展望未来发展方向,以期高效、经济、环保的重金属污染土壤修复技术研发提供参考。

[关键词] 重金属污染; 土壤修复; EICP技术

中图分类号: Q938.1+3 **文献标识码:** A

Progress in Research on the Use of Urease-Induced Calcium Carbonate Precipitation (EICP) Technology for Stabilizing Heavy Metals in Soils

Wenyan Li^{1,2} Jie Zhang^{1*}

1 School of Agriculture and Biological Engineering, Foshan University

2 Foshan Kunpeng Modern Agriculture Research Institute

[Abstract] As a category of highly toxic pollutants, heavy metals have the core characteristic of non-biodegradability. They easily accumulate in the environment over an extended period and can gradually accumulate in living organisms, ultimately being transmitted through the food chain. This poses a potential threat to ecological environments and human health. Therefore, the remediation of heavy metal-contaminated soil is of great importance. However, traditional remediation technologies have limitations such as high costs and significant risks of secondary pollution. The enzyme-induced calcium carbonate precipitation (EICP) technology, as a novel remediation method, offers advantages such as environmental friendliness, high efficiency, and broad applicability. This article provides a review of the current state of soil heavy metal pollution, its sources and harms, outlines the shortcomings of traditional remediation technologies, and summarizes the research progress of EICP technology. Finally, it identifies the problems associated with this technology and outlines its future development direction, with the aim of providing reference for the development of efficient, economical, and environmentally friendly technologies for the remediation of heavy metal-polluted soil.

[Key words] heavy metal pollution; soil remediation; EICP technology

1 引言

土壤作为生态系统的核心组成部分,是保障粮食安全与生态稳定的基础。然而,随着工业化、城市化进程的加快以及农业生产活动的集约化发展,土壤重金属污染问题日益凸显。根据2014年原环境保护部与国土资源部联合开展的全国土壤污染状况调查,我国土壤环境总体状况不容乐观,部分地区污染较为严重,耕地土壤环境质量令人担忧,工矿业废弃地中的土壤环境问题尤为突出^[1]。重金属作为典型的潜在有毒污染物,具有难以降

解、易在生物体内累积、毒性强等特点,可通过多种途径进入土壤并长期存留。进入土壤的重金属容易被植物吸收并在体内富集,进而沿着食物链逐级传递与放大,最终进入人体,蓄积于肾脏、骨骼、肝脏等器官中,干扰酶系统的正常功能,影响机体生理机能,从而对生态环境、农产品质量安全以及人体健康构成严重威胁^[2]。正因如此,修复受重金属污染的土壤,对保障农产品安全 and 人体健康具有重大意义。

传统方法通常将土壤修复技术划分为三大类,即物理修复、

化学修复和生物修复,但它们均存在一定的缺陷:物理修复易导致土壤肥力衰减并引发二次污染,化学修复成本高昂、规模化应用受限,生物修复对环境条件要求严格。因此,研发高效、绿色、经济的新型土壤修复技术具有重要现实意义与迫切性^[3-4]。

酶诱导碳酸钙沉淀是近年来在污染修复领域备受关注的新型生物矿化技术。其中微生物诱导碳酸钙沉淀 (Microbially Induced Calcium Carbonate Precipitation, MICP) 的生物方法被认为是一种成本效益更高、效率更高的替代方案,尤其适用于中低污染的水和土壤^[5]。脲酶诱导碳酸钙沉淀 (Enzyme Induced Calcium Carbonate Precipitation, EICP) 技术是微生物诱导碳酸盐沉淀技术 (MICP) 的重要技术延伸与优化方向。相较于 MICP 技术, EICP 技术不仅省去了繁琐的细菌培养步骤, 还具备更广的土颗粒粒径适用范围以及更优的高温稳定性^[6]。但是, EICP 技术在中应用仍面临成本问题。

本文以土壤重金属污染为切入点, 首先梳理了该领域污染的现状及其危害, 随后分析了传统修复技术的应用进展与存在的主要局限, 最后重点阐述了酶诱导碳酸盐沉淀 (EICP) 技术的最新研究成果及尚待解决的问题, 为重金属污染土壤修复技术的优化与应用提供思路。

2 土壤重金属污染现状

土壤环境质量受到自然过程与人类活动的共同影响, 重金属既可通过成土母质风化等自然源进入农业生态系统, 也可通过矿业开采、农业生产等人为途径进入农业生态系统, 共同构成土壤重金属污染^[7]。王成辰整理了2000年至2022年间有关中国重金属污染的文献资料, 数据表明2011-2021比2000-2010的重金属污染面积大幅度提高, 例如Cd从8.7%上升到21.62%; Pb从1.28%上升到3.56%^[8]。

工业活动、城市化以及不完善的废物管理措施导致有毒物质在各种环境区域中累积, 给生态系统和公众健康带来了重大风险^[9]。工业废弃物的不当处置、不受监管的采矿活动以及农业中重金属的使用 (包括农药和化肥) 进一步加剧了污染程度^[10]。长期或不当使用杀菌剂、杀虫剂等化学防治药剂会导致锌、铅、铜、砷等有毒物质在土壤中富集, 进而通过土壤-作物系统的迁移转化, 最终造成有毒物质在农产品中富集^[11]。另外, 磷肥的施用也会增加土壤中镉等有毒元素的积累^[12]。

3 土壤重金属的危害

重金属在土壤中积累, 会导致土壤理化性质恶化、肥力下降以及土壤结构发生改变, 破坏土壤微生物群落结构与功能, 降低微生物多样性, 影响土壤团聚体稳定性, 同时干扰土壤养分循环过程^[13]。土壤酸度、离子导电性、阳离子交换、微生物、生物条件和土壤矿物组成等物理化学特性, 会受重金属影响发生改变, 进而影响重金属在土壤中的迁移转化规律。

土壤中的重金属被植物吸收后, 会通过不同的毒理机制显著抑制植物生长与代谢。例如, 在镉暴露的植物中, 通常会出现发芽受抑制、生长受阻、叶片黄化、坏死斑点等^[14]。植物的光合作用系统也对镉毒性敏感, 即使是少量的镉也能抑制光合作用, 干扰

植物能量转换与物质合成。铅的毒害效应则直观体现在植株形态层面, 主要表现为株高发育受限、叶片生理状态异常等特征^[15]。李燕等人研究发现, 铅会抑制镉在植物根部的积累, 从而降低镉的植物毒性; 而镉的存在会加剧铅对植物的毒性作用^[16]。总体而言, 重金属会抑制植物种子萌发、阻碍养分吸收, 导致生物量下降甚至死亡, 同时在植物体内富集, 威胁农产品质量安全。

重金属经植物吸收累积后, 会沿着食物链传递并最终进入人体。若长期通过食物链摄入, 人体器官功能将受到损害, 干扰代谢系统, 并增加致癌风险, 严重威胁人类健康。铅可渗入地下水并扩大污染河流, 进而被植物根系吸收。其在植物可食用组织中的生物积累, 不仅会诱发人类神经退行性疾病、肾功能障碍及免疫系统疾病, 还会干扰植物关键生理过程^[17]。镉则具有极强主极化能力, 兼具毒性高、易迁移、难降解的特性, 一旦进入食物链, 便会通过生物放大作用威胁人类健康, 长期摄入会破坏肾小管与肾小球结构, 影响维生素D3活性, 阻碍骨骼代谢并诱发骨痛病, 同时还会抑制植物根系生物量积累与叶绿素合成, 可能导致农业减产及生态系统退化^[18, 19]。

4 土壤重金属污染修复技术研究现状

4.1 传统修复方法

物理修复与化学修复是传统上用于处理重金属污染土壤的两类主要方法。尽管它们可在一定程度上降低土壤中的重金属含量, 但各自也存在不容忽视的缺陷^[20]。

4.1.1 物理修复技术。其中物理法主要包括客土换土、电力修复和土壤阻隔法。其中, 客土/换土法修复速度快、效果直接, 适用于重度污染或急需修复的地块, 但该方法存在着工程量庞大、耗费高昂, 且易损及土壤结构的缺陷; 土壤淋洗法适合浅表层、疏松土壤污染, 却可能损伤土壤肥力并产生需处理的淋洗废水; 热脱附法针对高浓度挥发性重金属修复效率高, 不过能耗与设备投资成本较高。物理法经常应用在污染严重的场地, 但修复成本高, 耗费人力^[4]。

4.1.2 化学修复技术。化学法主要分为固定法和还原法两种, 化学固定法操作简单、成本低、适用性广, 是耕地修复常用方式, 但长期稳定性受土壤环境影响, 存在重金属再活化风险^[21]; 化学还原法能快速处理六价铬等氧化性重金属, 需精准控制还原剂用量以避免影响土壤理化性质。化学法通常具有快速高效的特点, 但该方法易破坏土壤结构, 不仅成本高昂, 并且容易引发二次污染, 其修复效果还会因土壤类型的不同而受到明显限制^[4, 20]。

4.1.3 生物修复技术。主要包括植物修复和微生物修复, 生物修复法中的植物修复法, 成本低、环境友好且兼顾生态修复, 适用于中轻度污染土壤, 但修复周期长且受气候、土壤条件制约^[22]; 微生物修复法过程温和、不破坏土壤结构, 但是对环境条件要求严格, 规模化应用需优化相关技术。

4.2 新型修复方法

酶诱导碳酸盐诱导沉淀技术作为一种新兴生物技术, 在改善土体方面得到了广泛的应用, 包括微生物诱导碳酸钙沉淀技术 (MICP) 和脲酶诱导碳酸钙沉淀技术 (EICP) 两大类。

目前利用微生物诱导碳酸钙沉淀技术(MICP)是重金属污染性土壤的研究热点之一,它是利用特定的微生物(如高产脲酶菌、反硝化细菌等)分泌脲酶,进而促进钙离子与脲酶作用下产生的碳酸钙快速反应,生成胶结性能优异的方解石型碳酸钙结晶,从而降低污染物中重金属的迁移性、活性和生物毒性,以此达到修复效果。然而,MICP工艺使用的细菌需要合适且敏感的生长环境,这可能会影响脲酶的分泌和生物矿化过程^[23];其耐温性较差,在极端温度下效率会出现显著下降;另外在土壤较小孔隙中微生物大小的限制,限制了MICP在细砂粘土中的应用^[24]。已有研究发现部分植物的根茎和种子中存在大量脲酶,同样具有催化尿素水解的作用,主要是在某些豆科植物和瓜类的种子中,迄今已发现大量含脲酶的植物来源,包括大豆、菠萝豆、鸽豆、鹰嘴豆、西瓜、刀豆等^[25]。

5 EICP技术研究进展

EICP技术的原理是:先利用脲酶分解尿素以产出碳酸根离子,加入外源钙,与钙离子相互作用,从而生成碳酸钙沉淀。EICP技术可以有效避免MICP技术中繁杂的细菌接种与培养流程,且反应效率显著高于MICP,更适用于干旱、半干旱等高温环境,因此受到众多学者的广泛关注。碳酸钙沉淀具备双重功能。其一,它能够填充土壤空隙,强化土粒之间的胶结力,进而提升土壤的力学强度与结构稳定性。其二,该沉淀可通过化学反应吸附并固结重金属离子,限制其在土层中的迁移能力,并降低其被生物利用的程度。

目前EICP面临的显著问题是对工业级脲酶的过度依赖,导致成本较高,相比之下粗脲酶溶液含有较多有机质(如氨基酸、蛋白质,以及组氨酸、谷氨酸、天冬氨酸和甘氨酸等),凸显了开发可持续酶替代品或低成本高效生产技术的迫切性与必要性。在植物源粗脲酶的相关研究中,大豆是常用的提取原料,而Liu等人的研究发现,刀豆脲酶提取效率显著优于多数植物来源,且提取效率表现最为突出,被推荐为高效粗脲酶的优选植物原料,可实现对高纯度商业脲酶的替代^[26]。从来源广泛且可规模化生产的植物中提取脲酶的技术方案,具有显著成本优势,为解决成本问题提供了有效途径。

EICP技术近年来在岩土工程和环境领域受到广泛关注^[27]。Almajed研究发现,EICP对缓解红土膨胀压力具有高效性,并且生命周期评估结果表明,EICP处理策略可显著降低碳足迹排放^[28]。Moghalet研究发现EICP技术可应用于特定天然土壤体系,通过调控土壤的膨胀性与渗透性,显著提升对污染物的修复效能,使其具备成为高性能垃圾填埋衬垫材料的潜在应用价值^[29]。Moghalet等人研究发现脲酶作用引发碳酸钙的沉淀,土壤颗粒相互粘连,金属离子很有可能被包裹在土壤颗粒与碳酸钙沉淀之间,并且不同电渗作用的量如何变化,碳酸钙沉淀物都能固定重金属并提高超载抗压强度^[30]。江钇焱等人研究发现利用剑豆粗提脲酶溶液诱导矿化技术固化铅、镉复合污染砂土固定率可达到99%^[31]。

6 结语

目前,国内外在植物源脲酶诱导碳酸钙沉淀技术领域已取得一定进展,但研究仍存在若干局限性。首先,多数研究侧重于直接使用游离脲酶,其环境稳定性普遍不足。其次,现有实验多以小规模探索为主,且所利用的脲酶来源较为分散,虽在大豆、西瓜种子和刀豆等材料中研究相对集中,但不同来源脲酶的催化活性与稳定性差异显著,尚未形成稳定、高效的标准化酶源体系。再者,针对复合重金属污染土壤的修复机制尚不明晰,多种重金属离子间的拮抗或协同效应如何影响修复效果,以及农业废弃物作为载体固定化脲酶的具体作用机理,均有待深入阐明。

未来研究还可进一步探索构建资源循环利用体系,例如将提取粗脲酶后的酶渣与饲料结合,实现废弃物的高值转化。同时,重点推进刀豆脲酶与多种农业废弃物的复合固定化研究,通过系统筛选与优化,获得既能最大限度保持脲酶活性、又能有效降低重金属浸出风险的固定化材料与工艺,为推进EICP技术的稳定化、工程化与可持续应用提供关键支撑。

[参考文献]

- [1]环境保护部,国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[R],2014.
- [2]MOUKADIRI H,NOUKRATI H,YOUCHEF H B,et al.Impact and toxicity of heavy metals on human health and latest trends in removal process from aquatic media[J].International Journal of Environmental Science and Technology,2024,21(3):3407-44.
- [3]KHALID S,SHAHID M, NIAZI N K,et al.A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils[J].Journal of Geochemical Exploration,2017,182:247-68.
- [4]SUN S,Y Z,X C.Remediation Effect of Biochar on Heavy Metal Contaminated Soil[J].Earth and Environmental Science,2021,69:022038.
- [5]QU Y,TEICHERT B M A,BIRGEL D,et al.The prominent role of bacterial sulfate reduction in the formation of glendonite:a case study from Paleogene marine strata of western Washington State Facies[J].2017,63(2):1-16.
- [6]MA G,XIAO Y,HE X,et al.Comparison of biomineralization kinetics induced by bacteria,bacterial enzyme,and soybean enzyme[J].Acta Geotechnica,2025,20(5):2185-200.
- [7]JAZHAR U,AHMAD H,SHAFQAT H,et al.Remediation techniques for elimination of heavy metal pollutants from soil: A review[J].Environmental Research,2022,214:113918.
- [8]WANG C-C,ZHANG Q-C,YAN C-A,et al.Heavy metal(loid)s in agriculture soils,rice,and wheat across China:Status assessment and spatiotemporal analysis[J].Science of The Total Environment,2023,882:163361.
- [9]XU D-M,FU R-B,LIU H-Q,et al.Current knowledge from

heavy metal pollution in Chinese smelter contaminated soils, health risk implications and associated remediation progress in recent decades:A critical review[J].Journal of Cleaner Production,2021,286:124989.

[10]KHARAZI A,LEILI M,KHAZAEI M,et al.Human health risk assessment of heavy metals in agricultural soil and food crops in Hamadan,Iran[J].Journal of Food Composition and Analysis,2021,100:103890.

[11]MCBRIDE M J A,SCIENCE E S.Arsenic and lead uptake by vegetable crops grown on historically contaminated or chard soils[J].Applied and Environmental Soil Science,2013,2013(1):283472.

[12]ROBERTS T L J P E.Cadmium and phosphorous fertilizers: the issues and the science[J].Procedia Engineering,2014,83:52–9.

[13]PLEKHANOVA I O,ZOLOTAREVA O A,TARASENKO I D,et al.Assessment of Ecotoxicity of Soils Contaminated by Heavy Metals[J].Eurasian Soil Science,2019,52(10):1274–88.

[14]PAUNOV M,KOLEVA L,VASSILEV A,et al.Effects of Different Metals on Photosynthesis:Cadmium and Zinc Affect Chlorophyll Fluorescence in Durum Wheat[J].International Journal of Molecular Sciences,2018,19(3):787.

[15]郑双双.植物根系生长响应铅胁迫的机理研究[D].山东农业大学,2020.

[16]LI Y,CHENG X,FENG C,et al.Interaction of Lead and Cadmium Reduced Cadmium Toxicity in Ficus parvifolia Seedlings[J].Toxics,2023,11(3):271.

[17]JIANGHUA Y,QI Z,GUOYING L,et al.Relationship of soil pH value and soil Pb bio-availability and Pb enrichment in tea leaves[J].Journal of the science of food and agriculture,2021,102(3):1137–45.

[18]ANGON P B,ISLAM M S,KC S,et al.Sources, effects and present perspectives of heavy metals contamination:Soil, plants and human food chain[J].Heliyon,2024,10(7).

[19]ZHENG Q,WEI C,CHI Y,et al.Advancement of metal(loid) research on farmland Frontiers of Agricultural Science and Engineering [J].Frontiers of Agricultural Science and Engineering,2024,11(03):442–67.

[20]BIAN Y,CHEN Y,ZHAN L,et al.Effects of enzyme-induced carbonate precipitation technique on multiple heavy metals immobilization and unconfined compressive strength improvement of contaminated sand[J].Science of The Total Environment,2024,947:174409.

[21]XU L,ZHAO F,XING X,et al.A Review on Remediation Technology and the Remediation Evaluation of Heavy Metal-Contaminated Soils[J].Toxics,2024,12(12):897.

[22]ZHENG X-J,LI Q, PENG H,et al.Remediation of Heavy Metal-Contaminated Soils with Soil Washing: A Review[J].Sustainability,2022,14(20):13058.

[23]CHEN Y,WANG Q,BIAN Y,et al.Effects of enzyme-induced carbonate precipitation(EICP)with different urease sources on the zinc remediation[J].Journal of Hazardous Materials,2024,480:136321.

[24]WANG Y,SUN X,MIAO L,et al.State-of-the-art review of soil erosion control by MICP and EICP techniques:Problems, applications,and prospects[J].Science of The Total Environment,2024,912:169016.

[25]AHENKORAH I,RAHMAN M M,KARIM M R,et al.Enzyme induced calcium carbonate precipitation and its engineering application : A systematic review and meta-analysis[J].Construction and Building Materials,2021,308:125000.

[26]LIU L,GAO Y,CAO X,et al.A comparative study of low-cost crude ureases extracted from multi-species of natural plant sources in enzyme-induced carbonate precipitation [J].Journal of Environmental Chemical Engineering,2024,12(6):114824.

[27]LIU D,YANG R,ZHANG L,et al.Mitigation performance and mechanism of the EICP for the erosion resistance of purple soil to concentrated flow in the Three Gorges Reservoir area[J].Soil & Tillage Research,2025,254:106744.

[28]ALMAJED A,MOGHAL A A B,NURUDDIN M, et al.Comparative Studies on the Strength and Swell Characteristics of Cohesive Soils Using Lime and Modified Enzyme-Induced Calcite Precipitation Technique[J].Buildings,2024,14(4).

[29]MOGHAL A A B, LATEEF M A,ABU SAYEED MOHAMMED S, et al.Heavy Metal Immobilization Studies and Enhancement in Geotechnical Properties of Cohesive Soils by EICP Technique [J].Applied Sciences,2020,10(21):7568.

[30]MOGHAL A A B,LATEEF M A,MOHAMMED S A S,et al.Efficacy of Enzymatically Induced Calcium Carbonate Precipitation in the Retention of Heavy Metal Ions[J].Sustainability,2020,12(17):7019.

[31]江钺焱,陈延博,卞怡,et al.脲酶诱导矿化对铅、镉复合污染砂土固化修复的试验研究[J].浙江大学学报(工学版),2025,59(02):332–41.

作者简介:

李文艳(2001--),女,汉族,河南人,佛山大学硕士,主要研究方向: 资源利用与植物保护。

*通讯作者:

张杰(1986--),男,汉族,四川内江人,佛山大学副教授,博士,主要研究方向: 植物营养学; 植物重金属耐性与积累的分子机理(侧重砷、镉等); 超积累植物重金属积累机制。