

王丙烁, 黄益宗, 王 农, 等. 镍污染土壤修复技术研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(11): 2392–2402.

WANG Bing-shuo, HUANG Yi-zong, WANG Nong, et al. Advances in research on remediation technology of nickel-contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(11): 2392–2402.

镍污染土壤修复技术研究进展

王丙烁^{1,2}, 黄益宗^{2*}, 王 农², 李 娟¹, 龙 健³

(1. 贵州师范大学地理与环境科学学院, 贵阳 550001; 2. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 3. 贵州师范大学, 贵州省山地环境信息系统与生态环境保护重点实验室, 贵阳 550001)

摘要: 镍是引起我国土壤污染的八大重金属之一, 农田土壤镍超标影响了农作物的产量和品质, 对人体健康造成严重威胁。本文综述了近年来国内外土壤镍的污染现状和污染来源, 镍对农田生态系统(植物、微生物和动物)的影响, 镍污染土壤的各种修复技术, 包括物理/化学修复技术、微生物修复技术、植物修复技术和农业生态修复技术, 介绍了目前为止发现的镍超富集植物, 为镍污染土壤植物萃取技术研发提供植物种类。最后提出了镍污染土壤修复需要加强的几个方面。

关键词: 镍; 土壤; 污染; 超富集植物; 修复技术

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2018)11-2392-11 doi:10.11654/jaes.2018-0862

Advances in research on remediation technology of nickel-contaminated soil

WANG Bing-shuo^{1,2}, HUANG Yi-zong^{2*}, WANG Nong², LI Juan¹, LONG Jian³

(1. School of Geography and Environmental Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 2. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 3. Guizhou Provincial Key Laboratory for Information System of Mountainous Areas and Protection of Ecological Environment, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

Abstract: Nickel is one of the eight heavy metals that cause soil pollution in China. The yield and quality of crops are affected by the excessive nickel concentration in farmland soil, which cause a serious threat to human health. This present paper provides a review not only on the pollution status and sources of nickel in farmland soils at home and abroad in recent years and its influence on farmland ecosystem (plants, microorganisms and animals), but also various remediation technology for nickel-contaminated soil including physical/chemical remediation technology, microbial remediation techniques, phytoremediation techniques and agro-remediation techniques. At the same time, the nickel-hyperaccumulators discovered so far are introduced, which provide plant species for the research and development of plant extraction technology for nickel-contaminated soil. Finally, it is proposed that several aspects need to be strengthened for remediation of nickel-contaminated soil.

Keywords: nickel; soil; contamination; hyperaccumulator; remediation technology

中国是一个人口众多的农业大国, 农田安全关系到国民的长远生计。当前, 我国人均耕地面积仅约 0.1 hm², 在农田资源紧缺的基础上, 更要保证农业生产的安全性, 确保国家粮食安全。我国城市化和工业化的迅速发展加剧了土壤重金属污染, 工业生产所产生的废水、废气、废渣等带来了一系列重金属污染问

题, 重金属一旦进入土壤环境中便难以迁移和降解, 这种长期性及持久性使得土壤重金属污染修复一直以来都是国内外研究的重点与难点。土壤中的重金属可被生物体吸收积累, 当农田土壤环境中重金属浓度过高时, 会对作物生长带来不利影响, 降低作物产量和质量, 重金属被植物吸收后能在作物的可食用部

收稿日期: 2018-07-06 录用日期: 2018-10-17

作者简介: 王丙烁(1993—), 女, 贵州赤水人, 硕士研究生, 从事土壤重金属修复研究。E-mail: wangbingshuo@163.com

*通信作者: 黄益宗, E-mail: yizonghuang@126.com

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0801500); 国家科技支撑计划项目(2015BAD05B02)

Project supported: The National Key R&D Program of China (2017YFD0801500); The National Science and Technology Support Program (2015BAD05B02)

分累积,通过食物链进入人体,从而危害人体健康。

镍(Ni)是生物体内必不可少的微量元素之一,它影响着某些酶的活性,对维持细胞的氧化还原状态十分重要,同时还参与各种生理、生化和生长反应^[1]。但是生物体对Ni的需求量是有限的,超出了一定的范围就会对生物体产生多种毒害作用。Al Chami等^[2]认为当Ni的浓度高于 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,高粱和红花就不能生长了。刘仕翔等^[3]对水稻施加高浓度的Ni胁迫后表现出水稻根系生长受阻、过氧化氢酶活性(CAT)和可溶性蛋白降低、 $\text{O}_2\cdot^-$ 产生速率和相对电导率提高等现象,表明Ni胁迫下水稻生长受到了明显的抑制。Ni长期在土壤中累积,不易迁移、难以降解,会导致土壤中的Ni浓度越来越高,直接造成经济损失以及损害人体健康。

土壤重金属污染受到了人们的广泛关注,但多是对Cd、Zn、Cu、Pb等其他重金属的研究,对Ni污染土壤的关注度相对较少,并且关于Ni污染土壤修复技术的研究综述报道比较少。本文综述了近年来Ni污染土壤的各种修复技术,为以后Ni污染农田修复及保障农产品安全提供技术支持。

1 镍污染现状

Ni是引起土壤重金属污染的八大元素之一,根据《全国土壤污染状况调查公报》显示,我国Ni污染超标率为4.8%,仅次于镉(Cd)。杨国义等^[4]研究了珠江三角洲地区的农用地土壤,结果显示有24.9%的土样中Ni含量超过国家土壤环境二级标准。刘春早等^[5-6]研究了资江和湘江流域的土壤重金属污染,结果显示Ni超标率分别为4.5%和9.71%。关卉等^[7]研究表明雷州半岛的土壤Ni均值为 $49.81\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,超标样品在25%以上。Doabi等^[8]对伊朗克尔曼沙汗省的167份农业土壤的研究结果表明,当地土壤样本Ni浓度为 $131.46\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,高于其土壤背景值,污染达到了中度至重度污染水平。Shallari等^[9]研究了阿尔巴尼亚蛇纹石和工业用地的土壤与植物中的重金属,结果表明,土壤干物质(DM)中最高Ni浓度为 $3579\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,生长在蛇纹石上的植物DM中Ni浓度达到了 $808\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。Solgi和Parmah^[10]对伊朗东北部萨卜泽瓦尔蛇绿岩带铬铁矿周边不同距离的土壤进行了Ni浓度分析,结果表明,矿区周边土壤Ni污染达到了 $(321.7\pm133.27)\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,各种指数显示出铬铁矿周边土壤受到严重的Ni污染。Ameh^[11]表明,尼日利亚的伊塔克佩铁矿周围的土壤受到不同重金属的污染,Ni

浓度以及Ni富集系数仅次于Fe。

人类每天对Ni的需求大约在 $5\sim50\text{ }\mu\text{g}$ 之间,长期暴露在Ni环境下会导致皮肤过敏,出现化脓、溃烂等现象,过量的Ni还可能会诱导多种癌症^[12]。Ni污染土壤对农产品的质量也会产生不利的影响。土壤中高浓度的Ni会抑制种子萌发及根芽生长、减少生物量、致使植物各种部位变形、扰乱根尖有丝分裂、阻碍根系对营养元素的吸收转运、诱导叶片病变或坏死、削弱植物新陈代谢、抑制光合作用和蒸腾作用、并产生Fe缺乏症等^[13]。Ashraf等^[14]研究表明,Ni胁迫下向日葵的发芽率、鲜重和干重、根和茎的长度以及 α -淀粉酶活性均显著降低,导致蛋白质水解及转化为氨基酸延迟,这是Ni胁迫使向日葵种子中蛋白酶活性受抑制的结果。Espen等^[15]认为,高浓度的Ni还会影响K和Mg的含量、氧的再活化、糖和磷有机化合物的变化等。Haimi等^[16]发现在芬兰某Cu-Ni冶炼厂周边 $0.5\sim2\text{ km}$ 范围内植被稀少,松树的生长出现了阻滞,在距厂区 8 km 处植被的生长得到了恢复。

2 镍污染来源

Ni是一种银白色、质地坚硬、韧性强的金属,它最重要的特点就是能与其他金属形成合金以提高金属材料的强度、耐高温性和耐腐蚀性,因而被广泛应用于生产工业机械和精密电子仪器、冶金和电镀等领域。Ni的氧化物和氢氧化物可用于充电电池,在化学和食品行业中Ni还可以当作催化剂使用。由于城市化进程的加快,人们对Ni的需求增加而不断进行开采冶炼,采矿活动所产生的含Ni污染物通常会给当地环境以及居民健康状况带来负面影响。

土壤中重金属的存在因素复杂,往往是多种因素共同控制重金属在土壤中的浓度,并且受到地质运动和人为活动的影响。土壤中的Ni来源主要分为两方面,一方面是自然因素,另一方面是人为因素。土壤中Ni的自然来源主要是土壤、岩石的形成过程以及火山爆发、岩石风化等地质活动过程。在自然界中,Ni以游离金属或与铁化合物的形式大量存在于火成岩中,主要以 Ni^{2+} 的形式存在,在土壤水中以 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 为主要的存在形式^[1]。土壤中Ni的人为来源主要是金属矿产的开采、金属的冶炼、化石燃料的燃烧、农药和化肥的施用、车辆废气排放、房屋拆迁废物的处理、垃圾的堆放与焚烧、大气沉降等。另外,生活和工业产生的污水、污泥可能携带Ni,而后被用作农业生产过程中的灌溉水及肥料。

不同土壤环境中Ni浓度差异很大,主要与成土母质和人为活动有关。母质为砂岩、石灰岩或酸性岩时,土壤Ni浓度一般低于 $20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;母质为页岩或泥质沉积岩时,土壤Ni浓度一般在 $50\sim 100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间;母质为基性火成岩时,土壤Ni浓度一般在 $130\sim 160\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间;母质为超基性火成岩时,土壤Ni浓度通常能达到 $1400\sim 2000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 或者更高^[17-18]。也有人认为人为活动主导着土壤中Ni含量的变化,多是矿区周围Ni含量较高,而且不仅是Ni矿,其他金属矿藏周围也可能伴随着较高浓度的Ni。Skejlkvale等^[19]研究表明,Cu冶炼厂周边地区的Ni含量明显较高。Krishna等^[20]对印度卡纳塔克邦铬铁矿周边土壤中重金属污染的评估结果表明,矿区土壤Ni浓度平均为 $168.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,地累积指数(I_{geo})在 $-5.23\sim 5.54\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 $1.7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,属中度污染。Ni的富集系数(EF)在 $0\sim 595.7$ 之间,平均值为17.29,表明土壤中有大量Ni富集。郑袁明等^[21]对北京市近郊区土壤进行采样分析,研究结果表明,北京市近郊区土壤Ni含量为 $29.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,并且通过对其空间分布特征分析表明,Ni浓度与人为活动密集程度密切相关,人为活动越密集的地区Ni含量相对较高。

3 镍污染对土壤生态系统的影响

3.1 农作物

土壤中微量的Ni对植物生长能起到促进作用,主要是因为Ni是组成脲酶的不可替代的成分^[22]。高浓度的Ni则会起到抑制作用,Ni污染土壤所导致的最显而易见的影响就是对植物的毒害作用,Ni浓度过高会直接导致植物死亡。随着Ni浓度的增加,植物的生物量往往表现出先增加后减少的趋势。植物靠根系吸收土壤里的养分而生长,但同时也会将别的有害物质吸收进体内。已有的研究表明,土壤中含过量的Ni会对植物生长带来多种不利影响。刘文海等^[23]通过对蚕豆施加不同浓度的Ni之后发现,在Ni浓度为 $5\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对蚕豆根的生长和细胞有丝分裂有促进作用,当Ni浓度达到 $10\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后,细胞有丝分裂开始减缓,在 $5000\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时细胞分裂停止。Mosa等^[24]研究表明,Ni过量能导致番茄植株细胞壁改变、细胞核变形、线粒体系统紊乱、气孔结构畸形和叶绿体结构异常。康立娟等^[25]研究表明,水稻在Ni浓度超过 $42\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的砂质土壤中生长以及玉米在Ni浓度超过 $95\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的草甸黑土中生长时会导致作物产量降低,Ni在水稻和玉米根系中的富集最多,在

籽粒中的富集最少。Heidarian等^[26]研究表明,Ni胁迫明显抑制了小麦的生长,导致小麦单株干重和叶绿素含量显著降低,脯氨酸、超氧化物歧化酶(SOD)及丙二醛(MDA)积累量显著增加。王丽娜等^[27]研究表明,随着土壤中Ni浓度不断增加,玉米体内的K含量呈先增加后减少的趋势,P、N的含量一直在降低。说明过量的Ni对其他植物必需元素的吸收起到抑制作用。Drzewiecka等^[28]认为Ni对植物中苯酚、水杨酸的合成及它们在植物叶片中的积累有显著的相关性,并证明了Ni能诱导氧化应激反应,严重时导致植物细胞死亡。Skukla等^[29]研究发现,Ni过量会诱导马铃薯叶片萎黄、破碎、坏死,导致植株生长缓慢、叶绿素浓度降低,抑制Fe从马铃薯根系到枝条的转运,阻碍P代谢。Ni浓度过高还会导致植物过氧化物酶活性降低而产生类囊体膜过氧化损伤。张露等^[30]对不同Ni浓度下多种作物的根长进行了测定,结果表明,单子叶比双子叶植物的抗Ni能力高,相差约两倍,并提出油菜可用作检验Ni污染农田土壤的指示性作物。胡泽友^[31]认为Ni胁迫下水稻叶片中抗坏血酸过氧化物酶(APX)、SOD、CAT活性显著降低,过氧化物酶(POD)活性提高,过氧化氢(H_2O_2)、MDA含量及电解质渗透率明显增加,打破了原有的活性氧代谢平衡,致使活性氧累积过剩,造成膜脂过氧化损伤,这可能是Ni毒害水稻生长的生理原因。

3.2 微生物

微生物在农田生态系统中起着至关重要的作用,如固氮微生物将分子态氮转化为氮素,供植物吸收利用。Ni在许多微生物的氢化酶、脲酶、超氧化物歧化酶、一氧化碳脱氢酶、甲基辅酶M还原酶等多种酶的形成或作用过程中必不可少^[32]。微量的Ni能促进土壤微生物活动,但是Ni浓度过高则会导致土壤中的细菌、真菌和放线菌等微生物生长繁殖能力下降,改变微生物群落结构,阻碍土壤的呼吸作用,抑制土壤酶及微生物酶的活性。Macomber等^[32]认为,Ni可能替换了微生物体内某些酶中常见的金属而导致酶的活性下降,且对不同酶的抑制作用不一样。Singh等^[33]研究表明,高浓度的Ni迫使根瘤菌中脯氨酸、硫醇含量及脲酶活性降低。微生物对Ni毒性的抵抗能力不仅与土壤中Ni的浓度有关,还与Ni的化学形态以及Ni和其他污染物的复合效应有关。土壤中不同化学形态的Ni所具有的移动性以及微生物对不同形态Ni的吸收积累均不一样。Ni可以改变土壤微生物群落结构,Ni耐受能力高的菌种相对丰度上升,原有

生态平衡被破坏,并且这些微生物在繁殖过程中可能会改变某些基因,增强耐性基因的遗传,或是由耐Ni能力强的微生物优势品种取代了Ni敏感的品种^[34]。在Ni浓度极高($>3000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的蛇纹石上,一些微生物如氧化微杆菌(*Microbacterium oxydans*)、加利福尼亚根瘤菌(*Rhizobium galegae*)、木糖黄杆菌(*Clavibacter xyli*)和酸麦杆菌(*Acidovorax avenae*)等仍然很活跃^[35]。

3.3 动物

土壤动物是农田生态系统中的重要成员,在增加土壤肥力、改良土壤结构、维持土壤环境健康等方面起着关键作用^[36]。和其他有毒重金属一样,土壤中Ni的过量存在对农田生态系统造成了多方面的破坏,影响着土壤动物的生长、进食、交配、繁殖等生理活动,改变土壤动物群落结构及其物种多样性。据报道,Ni能显著影响蜗牛的丰度、降低线虫、跳虫的生殖能力^[37-39]。Haimi等^[16]研究了芬兰某Cu-Ni冶炼厂周边不同距离的土壤动物,结果表明,随着离厂区距离的减小重金属浓度增加,弹尾类(Collembolans)、缓步类(Tardigrades)和轮虫类(Rotifers)等物种数量显著减少,距厂区0.5 km处几乎没有啮齿类(Enchytraeids)、线虫类(Nematodes),而微型节肢动物(Microarthropods)的数量几乎没有受到影响。张露等^[30]在褐潮土中施加低浓度的外源Ni,对Ni刺激蚯蚓生殖的毒物兴奋效应进行了研究,结果表明,Ni浓度低于 $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时对蚯蚓的体重影响不大,Ni浓度超过 $320\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时对蚯蚓的繁殖有明显的抑制作用。重金属Ni对土壤动物的毒性机理可能是Ni离子置换了动物体内某些分子中的其他金属离子,导致酶活性受到抑制,从而影响动物生长^[36]。

4 镍污染土壤修复技术

重金属污染土壤修复旨在将土壤中的重金属转移出去或将其钝化以降低重金属在土壤中的迁移性及生物有效性,减少其对生态系统的毒害^[40]。按照修复原理可将重金属污染土壤修复分为物理修复、化学修复和生物修复;按照修复目的可分为重金属去除修复和重金属固定修复;按照修复形式可分为单一修复和联合修复。

4.1 物理/化学修复技术

4.1.1 土壤重置

土壤重置是指对受污染的农田土壤进行客土、换土或深层翻土等人为手段将耕层土体置换以达到降

低污染物浓度的方式。深层翻土是指将重金属污染农田土壤的表层翻动到下层,以达到降低重金属浓度的目的。客土法主要是将未受污染的土壤或人造土壤加到受污染土壤表层或与受污染土壤混匀来降低重金属风险的一种方法。换土法是用未受污染的土壤或人造土壤直接替换受污染土壤的一种方法。通过这些方法能够较快地达到降低重金属污染的目的,然而却会耗费大量的经济成本和劳动成本,且被置换出的受污染土壤如何处理也是个问题,并未从根本上达到治理重金属污染的目的,不建议大面积采用^[40]。

4.1.2 土壤淋洗

土壤淋洗是利用无机溶液、螯合剂或表面活性剂等淋洗液对土壤进行原位或异位淋洗,通过淋洗液对土壤重金属的络合、螯合、溶解、脱附和解吸等作用而起到去除土壤重金属的效果。淋洗液既要达到去除重金属的目的,又不能对土壤性质造成太大的破坏。土壤淋洗修复速度快、修复面积广,但是对土壤质地有一定的要求,对孔隙度大、渗透性好的砂质土壤淋洗效果较好,而对孔隙度小、渗透性差的黏质土壤淋洗效果相对较差。吴俭等^[41]研究表明,用柠檬酸和酒石酸单独清洗时对土壤Ni的去除率分别为16.2%和14.9%,而用草酸分别与柠檬酸和酒石酸组合时分别能去除38%和37%的Ni。在此基础上,固液比为5:1时Ni去除率为55.95%,淋洗时间为4 h时Ni去除率为61.53%,混合液pH为6时Ni去除率为68.76%。Torres等^[42]发现表面活性剂Polafix CAPB和Texapon N-40对Ni的去除率分别达79%和82.8%,证实用表面活性剂做淋洗剂能高效去除土壤中Ni。Begum等^[43]研究了6种螯合剂[DL-2-(2-carboxymethyl) nitrilotriacetic acid (GLDA)、Imminodisuccinic acid (IDSA)、Methylglycinediacetic acid (MGDA)、3-hydroxy-2,2'-iminodisuccinic acid (HIDS)、Ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS)、Ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA)]对重金属污染土壤淋洗效果,结果表明,pH为4时6种螯合剂对土壤Ni的去除率为24%~39%,去除效果依次为GLDA>EDTA>MGDA>IDSA>HIDS>EDDS;pH为7时对土壤Ni的去除率为12.9%~17.8%,去除效果依次为GLDA>HIDS>EDTA>EDDS>IDSA>MGDA;pH为10时对土壤Ni的去除率为14.8%~21.3%,去除效果依次为EDTA>IDSA>GLDA>MGDA>EDDS>HIDS。在酸性和中性土壤条件下,GLDA的修复效果最好;在碱性条件下,EDTA的修复效果最好。有机酸能促使含Ni碳酸盐、氧化物、氢氧

化物的溶解并释放其中的Ni,酸根离子与Ni离子结合,导致Ni从土壤中脱附,从而达到淋洗的目的。

4.1.3 电动修复

电动修复技术是对污染土壤插入电极通直流电压,金属离子因此作电动迁移、电渗透、电泳等运动聚集在电极附近而从溶液中导出,再对其进行集中处理,从而达到修复重金属污染土壤目的的一种技术^[40]。电动修复具有快速、高效、操作简单、无二次污染风险等优点。一般情况下,电动修复更容易去除可溶态和离子交换态等迁移性强的重金属形态,而残渣态重金属很难被提取。刘芳等^[44]认为,电场构型对电动修复的效果有着一定的影响,六边形电极构型对土壤中Ni的去除率可达到86.2%。在阴极电解液中加入有机或无机酸以控制阴极pH值,可以避免金属离子在阴极附近形成沉淀,从而达到更好的修复效果^[44-45]。樊广萍等^[45]对Ni污染土壤进行了电动修复,并在电极液中加入EDTA、乳酸、柠檬酸和硝酸作为加强剂,结果发现,在阴极加入柠檬酸时对土壤中Ni的去除率为53.3%,加入乳酸时对土壤中Ni的去除率约为50%,加入EDTA和硝酸时对Ni的去除率较低,分别约为30%和20%。侯彬等^[46]对砂质Ni污染土壤进行了电动修复,在阴极加入乙酸、EDTA、柠檬酸都能提高Ni的移动性,完全移到电极位置的Ni分别占土壤总Ni的6%、9%和46%,在阳极加入NaOH,同时在阴极加入乙酸时,电极处Ni含量占土壤总Ni最高达到了73%,极大提高了砂质土壤修复效率。Krcmar等^[47]研究表明,垂直电场能使垂向沉积物中的Ni含量显著降低,证明垂直电场对深层土壤中Ni的迁移更有效。

4.1.4 土壤钝化

土壤钝化包括固定化和稳定化,指在重金属污染土壤中加入固化/稳定化剂后,使土壤重金属被固化剂包裹或被稳定化剂吸附、沉淀、络合等,可以限制土壤重金属的释放或降低土壤重金属的迁移性和生物

有效性。土壤钝化能减少重金属在农作物中的积累,以达到农田安全生产的目的。目前土壤钝化技术的应用十分广泛,已经有很多固化/稳定化剂被报道其用于土壤修复的有效性,一些常见的钝化剂可见表1。王宇霞等^[48]采用沸石、牡蛎壳和鸡蛋壳钝化土壤重金属,研究表明,它们均能提高土壤pH,分别使土壤中DTPA提取态Ni降低75%、76%和75%,并研究了添加这些钝化剂后对土壤中青菜生长及重金属积累的影响,认为青菜中的Ni含量与土壤提取态Ni含量呈显著正相关。说明添加钝化剂降低了土壤中Ni的迁移性,从而减少了作物中Ni的积累量。Uchimiya等^[49]研究表明,将棉籽壳在350℃下烧制成生物炭能够有效促进酸性土壤中Ni的固定。Mosa等^[24]认为,沉淀、离子交换以及与表面官能团的络合是生物炭稳定Ni的机制。Usman等^[50]通过添加钠基膨润土、钙基膨润土和沸石3种黏土矿物的方式改变了土壤中重金属的存在形态,在处理21、62 d和111 d之后,土壤中水可提取态Ni分别降低了54%、70%和58%,显著降低了Ni可交换态。段然等^[51]研究表明,向Ni污染土壤中添加生物炭和草酸活化磷矿粉后可促进土壤中的Ni从弱酸提取态逐渐向可还原态、可氧化态和残渣态转化,降低了土壤中Ni的移动性和生物有效性,且50 g·kg⁻¹生物炭与3 g·kg⁻¹草酸活化磷矿粉联合施用效果最好,使弱酸提取态Ni降低了37%。Méndez等^[52]在500℃下用污泥制备了生物炭并施用于重金属污染土壤,结果显示,经该生物炭改良后的土壤能显著降低Ni在土壤中的化学行为和生物有效性。Shaheen等^[53]研究表明,甜菜工厂石灰、水泥路粉尘、石灰石、膨润土、活性炭和生物炭能使Ni污染农田土壤中水溶性Ni降低58%~99%,甜菜工厂石灰、水泥路粉尘和石灰石能使作物中的Ni浓度降低56%~68%。土壤钝化技术简单易操作,然而却没有从根本上解决问题,只是降低了重金属在土壤中的活性,重金属未被清除出土体,可能会在一段时间后重新活化

表1 一些常见的土壤钝化剂
Table 1 Some common soil passivators

钝化剂种类 Species of passivators		名称 Name	主要作用机理 Main action mechanism
无机钝化剂	碱性物质	石灰、白云石、石膏、硅酸盐、碳酸钙、粉煤灰等	吸附作用、沉淀作用
	黏土矿物	沸石、蛭石、蒙脱石、高岭土、膨润土、硅藻土、海泡石等	吸附作用、离子交换作用
	生物炭	骨炭、秸秆炭、粪便炭、果壳炭等	吸附作用、离子交换作用
有机钝化剂	有机肥	粪便、堆肥、腐殖质等	络合作用
	有机酸	柠檬酸、草酸、酒石酸、苹果酸、胡敏酸、富里酸等	络合作用
	有机高分子	壳聚糖、海藻糖等	吸附作用
	有机废物	污泥、秸秆、鸡蛋壳、牡蛎壳、棉籽壳等	络合作用、吸附作用

再造成污染^[40]。

4.1.5 土壤活化

土壤活化是指通过添加一些物质等方式来提高土壤重金属的迁移性和有效性,主要是通过增加重金属在土壤中的生物有效性来实现。最常见的土壤活化的方式就是在土壤中施加一些螯合剂或酸性物质,溶解土壤重金属,或使土壤维持在一个适当的酸性条件下,酸化难溶态重金属,从而增加土壤重金属的有效性^[54]。王学锋等^[55]研究表明,Ni的活化量随着土壤中EDTA、柠檬酸浓度的增加而增大,在浓度为10 mmol·L⁻¹时,Ni的活化量达到最大。除了施加外源物质之外,植物根系本身可分泌一些特殊物质来酸化、螯合和还原土壤重金属,促进土壤重金属的溶解。另外,土壤中的某些微生物也可以活化土壤重金属^[54]。土壤活化有利于植物提取土壤重金属,提高植物对土壤重金属的吸收效率,是强化植物修复的一种重要方式。

4.2 微生物修复技术

4.2.1 微生物修复

微生物是数量最多的生物,具有很强的生长繁殖能力,主要分为细菌、真菌、放线菌和藻类。微生物修复是指某些微生物可通过吸附、沉淀和氧化还原等作用使土壤重金属的稳定性增强,改变重金属在土壤中的化学形态,或是将有毒重金属转化为低毒物质,以降低重金属的毒害作用。土壤微生物对土壤结构的维持和植物体的代谢起到重要作用。微生物修复土壤重金属的原理主要是其细胞壁表面的官能团能与土壤重金属进行络合或离子交换等而产生沉淀,还可以通过微生物分泌物吸附重金属,或是通过吸收将金属离子转化成细胞内沉淀。研究发现,施用菌根真菌可以降低小麦叶片中Ni含量以及脯氨酸、SOD、MDA的活性,减少了Ni胁迫的有害影响^[26]。薛高尚等^[56]发现,蜡状芽胞杆菌(*Bacillus cereus*)对Ni的吸附容量为0.76 mmol·g⁻¹,青霉菌(*Penicillium*)和根霉菌(*Rhizopus*)对Ni的吸附容量分别为1.41 mmol·g⁻¹和0.31 mmol·g⁻¹,小球藻(*Chlorella*)、红藻角叉菜(*Chondrus ocellus*)、马尾藻(*Sargassum*)和岩衣藻(*Arcophyllum nodosum* Le Jolis) Ni的吸附容量依次为0.21、0.29、0.41 mmol·g⁻¹和1.35 mmol·g⁻¹。Öztürk等^[57]研究表明,苏云金芽孢杆菌(*Bacillus thuringiensis*)对Ni有较强的亲和力,能吸附大量的Ni²⁺,其吸附容量为45.9 mg·kg⁻¹。Selatnia等^[58]发现,龟裂链霉菌(*Streptomyces rimosus*)对Ni的吸附容量为32.6 mg·kg⁻¹。Romera

等^[59]发现褐藻(*Brown algae*)对Ni有较强的亲和力,其细胞壁中存在大量的羧基阴离子能与Ni²⁺螯合,使褐藻对Ni的最大吸附容量为0.865 mmol·g⁻¹,而红藻(*Red algae*)和绿藻(*Green algae*)对Ni的最大吸附容量仅为0.272 mmol·g⁻¹和0.515 mmol·g⁻¹。赵玉清等^[60]在Ni污染废水中筛选了一种菌种,该菌种对Ni的吸附量能达到92.6 mg·kg⁻¹,最高吸附率可达97.7%,并且观察到该菌种主要是通过细胞外聚合物的蛋白质、羟基和氨基对Ni有吸附作用。若是将这一类在废水中对Ni吸附能力强的菌种应用到Ni污染土壤中可能也会有较好的效果。微生物修复Ni污染土壤具有很好的前景,可以更多地筛选对Ni吸附能力强的菌种以修复Ni污染农田土壤。

4.2.2 微生物强化植物修复

微生物还可以强化植物提取Ni,提高植物对Ni的耐受性和吸收积累能力。据报道,根际细菌具有酶活性,在逆境条件下能改善植物生长^[61]。Kamran等^[62]研究表明,恶臭假单胞菌(*Pseudomonas putida*)有助于植物生长发育,且对多种重金属具有抗性,在重金属胁迫条件下能保持较高的活性并缓解重金属对植物的毒害作用。Shabani等^[63]发现丛枝状菌根真菌(*Mycorrhizal fungi*)能降低高羊茅(*Festuca arundinacea*)对土壤Ni从根系到枝条的转移。Glick^[64]发现克吕沃尔氏菌属(*Kluyvera ascorbata*)SUD 165菌种能使Ni污染土壤中印度芥菜的发芽率和生物量显著提高。Akhtar等^[65]研究表明,Ni胁迫下萝卜接种根际细菌芽孢杆菌(*Bacillus* sp.)CIK-516和寡养单胞菌(*Stenotrophomonas* sp.)CIK-517Y对萝卜生长有促进作用,诱导了叶绿素和氮素合成,增加了萝卜的生物量。CIK-516菌株促进萝卜吸收Ni的效果更好,在土壤Ni浓度为150 mg·kg⁻¹时,接种菌株CIK-516使萝卜根系和茎叶(干质量)Ni含量分别为609 mg·kg⁻¹和257 mg·kg⁻¹。Rajkumar等^[66]给蓖麻接种了假单胞菌(*Pseudomonas* sp.)和杰氏假单胞菌(*Pseudomonas jessenii*)两种促生菌,结果发现蓖麻的生物量和Ni含量均显著增加。Aboushanab等^[67]研究了鞘氨醇单胞菌(*Sphingomonas macrogoltabidus*)、液化微杆菌(*Microbacterium liquefaciens*)和阿拉伯半乳聚糖分枝杆菌(*Microbacterium arabinogalactanolyticum*)三种从Ni超富集植物*Alyssum murale*根际中分离出来的细菌在富含Ni的蛇纹石土壤中溶解Ni的能力以及*A. murale*吸收累积Ni的影响,结果表明,3种细菌添加到*A. murale*种子上后,使*A. murale*的积累量分别提高了17%、

24%和32%。Shilev等^[68]在靠近植物根区周围的土壤中发现,土壤微生物通过形成根际群落而极大地影响植物对重金属的吸收。Jamil等^[69]研究表明,地衣芽孢杆菌(*Bacillus licheniformis*)NCCP-59的接种改善了Ni污染农田土壤中水稻的萌发,提高了水稻叶绿素a、叶绿素b和类胡萝卜素含量,增加了水稻体内蛋白质和总有机氮含量,并且促进了水稻对K、Ca、Na的吸收而减少了对Ni的吸收。说明NCCP-59菌株具有保护植物免受Ni毒性影响的作用,可以将地衣芽孢杆菌菌株用于Ni污染农田土壤修复。

4.3 植物修复技术

植物修复是指植物通过吸收、降解或固定作用对受污染的土壤、淤泥、沉积物和地下水进行原位修复的一种为降低重金属等毒害作用的技术。对于重金属污染土壤而言,植物修复技术可分为植物固定技术和植物萃取技术。植物固定技术是利用植物降低重金属在土壤中的迁移性或生物可利用度,或配合钝化剂将重金属固定在基质中。植物萃取技术是利用具有超富集能力的植物吸收土壤中的重金属,等到植物积累一定时间后进行收割,可达到去除土壤重金属的目的。植物修复技术具有成本低、效果好、美化环境等优点,很符合现在所提倡的“绿色修复”的观点。

Al Chami等^[72]指出,任何一种土壤修复过程的最终目的不仅是要除去污染土壤中的污染物或降低其毒性,而且还最好能恢复和改善其整个生态系统。因此,植物修复技术的应用越来越广泛。不足之处是某些超富集植物生长缓慢、生物量小,导致修复过程周期长、总吸收量小等。目前,寻找更多高效的超富集植物仍是热点,并且更多集中于研究高生物量的物种^[70]。

一般而言,植物中Ni浓度超过50 mg·kg⁻¹(干质量)且生长良好时属于中度Ni耐性植物,当Ni浓度超过1000 mg·kg⁻¹(干质量)而植物依然没有表现出明显的中毒症状时属于Ni超富集植物^[61]。Ni超富集植物生长在天然富含Ni、Co或某些超镁铁质土壤中,主要分布在地中海地区、巴西、古巴、新喀里多尼亚、土耳其、印度尼西亚和东南亚地区^[71]。目前世界上发现的超富集植物大部分都是Ni超富集植物,根据超富集植物的全球数据库显示,截止到2017年7月,全球共有754种超富集植物,而Ni超富集植物多达52个科、130个属、532种^[72]。常见的Ni超富集植物有庭荠属(*Alyssum* L.)、遏蓝芥属(*Thlaspi* L.)、柞木属(*Xylosma* G. Forst.)、叶下珠属(*Phyllanthus* Linn.)、苞复花属(*Geissois*)、鲍繆勒氏属(*Bornmuellera*)、鼠鞭草属(*Hybanthus*)等,具体见表2^[72-74]。

表2 一些常见的Ni超富集植物
Table 2 Some common Ni hyperaccumulator plants

科 Family	种数 Number of species	属 Genus	地区 Regions	Ni浓度/mg·kg ⁻¹ Ni concentrations/mg·kg ⁻¹
菊科/Asteraceae	27	千里光属/ <i>Senecio</i>	土耳其	—
		矢车菊属/ <i>Centaurea</i>	土耳其	1510~37 750
茜草科/Rubiaceae	12	九节属/ <i>Psychotria</i>	新喀里多尼亚	47 500
景天科/Crassulaceae	5	合景天属/ <i>Pseudosempervivum</i>	土耳其	21 550~34 130
十字花科/Brassicaceae	150	庭荠属/ <i>Alyssum</i>	地中海、中东、土耳其、意大利	1280~66 660
		遏蓝芥属/ <i>Thlaspi</i>	中欧、希腊、美国、土耳其、日本	2000~56 020
		鲍繆勒氏属/ <i>Bornmuellera</i>	希腊、安纳托利亚、阿尔巴尼亚、土耳其	12 000~31 200
		岩荠属/ <i>Cochlearia</i>	土耳其	—
大风子科/Flacourtiaceae	19	芸苔属/ <i>Brassica</i>	土耳其	—
		柞木属/ <i>Xylosma</i>	新喀里多尼亚	1000~3750
		天料木属/ <i>Homalium</i>	新喀里多尼亚	1157~14 500
黄杨科/Buxaceae	17	黄杨属/ <i>Buxus</i>	古巴	—
火把树科/Cunoniaceae	—	苞复花属/ <i>Geissois</i>	新喀里多尼亚	1000~34 000
大戟科/Euphorbiaceae	83	叶下珠属/ <i>Phyllanthus</i>	新喀里多尼亚	1180~38 100
		算盘子属/ <i>Glochidion</i>	新喀里多尼亚	—
		白柑桐属/ <i>Leucocroton</i>	新喀里多尼亚	—
堇菜科/Violaceae	5	鼠鞭草属/ <i>Hybanthus</i>	澳大利亚、新喀里多尼亚	3000~25 500

注:表中“—”表示没有找到具体的数据。
Note: “—” in the table indicates that no specific data was found.

4.4 农业生态修复技术

农业生态修复技术是在不影响作物生长的情况下根据当地的土壤性质等适当调整耕作制度,降低土壤中重金属的迁移性和生物有效性,减少重金属在作物中的积累。农业生态修复技术主要包括:调控农田土壤pH、Eh,实施农田水分管理,调整作物种植制度,合理施肥等。

土壤的pH值影响着农田土壤重金属的化学行为,通过施加石灰等碱性物质来提高土壤pH值可以起到稳定土壤重金属的作用。Cioccio等^[75]通过向Ni污染农田添加石灰的方式进行了土壤修复,以限制Ni的土壤化学效应,结果表明,石灰提高了土壤pH值,降低了Ni的生物可利用性,增加了燕麦和大豆的产量。添加有机酸等酸性物质来降低土壤pH值可以溶解土壤矿物,使土壤重金属活性增强,有利于植物等对土壤重金属的提取。Lotfy等^[76]研究表明,在Ni污染土壤中施加柠檬酸能有效促进向日葵枝条中的Ni积累量。在进行Ni污染农田土壤修复之前,应事先分析土壤pH值,结合选用的修复技术升高或降低土壤pH值,使修复效果更好。

土壤的Eh值(氧化-还原电位)是衡量土壤氧化性或还原性的指标,可以影响重金属的形态与价态,使重金属表现出不一样的毒性。通过水分管理可以实现对土壤Eh值的调节。土壤处于干旱或湿润状态时通气性较好,Eh值越高,土壤氧化性越强;土壤处于淹水状态时通气性较差,Eh值越低,土壤还原性越强。水分管理一般可分为全生育期淹水、不淹水、湿润(保持一定的田间持水量)和不同生育期干湿交替等几种管理模式,干湿交替可在特定的生育期进行淹水、不淹水或湿润交替处理,既保证了作物在关键生育期的吸水量,又能节约用水。研究表明,水分管理可以影响作物的光合速率、生物量与产量以及作物对营养元素的吸收、转运与分配等,不同水分管理模式下土壤重金属的生物有效性表现出不同的差异,改变了土壤重金属的迁移性,从而影响了作物中重金属的积累^[77]。事实上,水分管理对土壤微生物的数量、多样性和群落结构也有一定的影响^[78]。

农业生产中常用不同的种植方式来增加作物产量,避免单一作物对土壤肥力和土壤理化性状带来的不良影响,一般有轮作、间作和套作三种模式。因不同作物对土壤中营养元素的需求不一样,所以不同的种植制度可以起到均衡土壤养分的作用,间作和套作能增加光能利用率,从而增加作物产量。卫泽斌等^[79]

发现,用间作的方式将农作物和Ni超富集植物种在一起,可以达到降低农作物中重金属含量的目的。不同的种植方式还可以影响土壤中重金属的存在形态以及植物对土壤重金属的吸收能力,缓解重金属对作物的毒害。

合理施肥能对土壤性质起到改良作用,可以调节土壤pH,改变土壤胶体表面所带的电荷,影响重金属在土壤中的形态分布、有效态含量和生物可利用度。肥料中的营养元素可以改善植物的生长状况,促进植物生长,增加植物生物量,提高作物产量。通常把动物粪便、生活垃圾、城市污泥、工农业废弃物等作为有机肥的原料,有机肥中含有大量蛋白质、糖类、氨基酸以及作物生长所必需的营养元素等,但是某些有机肥本身携带有重金属,因此要严格测控有机肥的加工处理,控制有机肥中重金属的含量,以免得不偿失。无机肥有N、P、K、Ca、Si、B、Mo肥等,通常属于植物生长所必需的大量元素或微量元素,对植物生长有促进作用。施加N、P、K等元素与土壤重金属可能产生拮抗作用,从而减少作物对重金属的吸收积累。合理施肥是要根据土壤性质和作物种类注意施肥时间和施肥技术,通过测土配方来选用合适的肥料种类和施肥用量,也可以采用有机肥和无机肥配施的方式来进行土壤改良。

5 研究展望

(1)对于Ni污染土壤修复技术的研究大部分是对Ni超富集植物的研究,对其他几种修复技术的研究相对较少,同时需要加强对新的修复技术的探索。

(2)目前对修复技术的研究基本停留在实验室试验阶段,比如微生物的特性在土壤环境中比较复杂,其修复结果在实验室试验时和实际应用到田间时可能差异很大,因此,还需要进一步研究各种修复技术应用在田间的实际修复效果。

(3)尽管目前已经发现了大量的Ni超富集植物,但是仍然需要寻找更多生长迅速、生物量大、且季节、气候、地理环境等对其限制性较小的Ni超富集植物。

参考文献:

- [1] Yusuf M, Fariduddin Q, Hayat S, et al. Nickel: An overview of uptake, essentiality and toxicity in plants[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, 86(1): 1-17.
- [2] Al Chami Z, Amer N, Bitar L A, et al. Potential use of *Sorghum bicolor*, and *Carthamus tinctorius*, in phytoremediation of nickel, lead and zinc [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*,

- 2015, 12(12): 3957-3970.
- [3] 刘仕翔, 黄益宗, 罗泽娇, 等. 褪黑素对水稻幼芽镍胁迫的缓解作用[J]. 环境科学, 2017, 38(4): 1675-1682.
- LIU Shi-xiang, HUANG Yi-zong, LUO Ze-jiao, et al. Alleviation effects of exogenous melatonin on Ni toxicity in rice seedlings[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(4): 1675-1682.
- [4] 杨国义, 罗 薇, 张天彬, 等. 珠江三角洲典型区域农业土壤中镍的含量分布特征[J]. 生态环境, 2007, 16(3): 818-821.
- YANG Guo-yi, LUO Wei, ZHANG Tian-bin, et al. The distribution of Ni contents in agricultural soils in the Pearl River Delta, China[J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16(3): 818-821.
- [5] 刘春早, 黄益宗, 雷 鸣, 等. 重金属污染评价方法(TCLP)评价珠江流域土壤重金属生态风险[J]. 环境化学, 2011, 30(9): 1582-1589.
- LIU Chun-zao, HUANG Yi-zong, LEI Ming, et al. Assessment of ecological risks of heavy metal contaminated soils in the Zijiang River region by toxicity characteristic leaching procedure[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(9): 1582-1589.
- [6] 刘春早, 黄益宗, 雷 鸣, 等. 湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价[J]. 环境科学, 2012, 33(1): 260-265.
- LIU Chun-zao, HUANG Yi-zong, LEI Ming, et al. Soil contamination and assessment of heavy metals of Xiangjiang River basin[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(1): 260-265.
- [7] 关 卉, 王金生, 万洪富, 等. 雷州半岛农业土壤与作物镍含量及其潜在健康风险[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(4): 1411-1416.
- GUAN Hui, WANG Jin-sheng, WAN Hong-fu, et al. Content of nickel in agricultural soils and crops in Leizhou peninsula and the potential risk to human health[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(4): 1411-1416.
- [8] Doabi S A, Karami M, Afyuni M, et al. Pollution and health risk assessment of heavy metals in agricultural soil, atmospheric dust and major food crops in Kermanshah province, Iran[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 163: 153-164.
- [9] Shallari S, Schwartz C, Hasko A, et al. Heavy metals in soils and plants of serpentine and industrial sites of Albania[J]. *Science of the Total Environment*, 1998, 209(2/3): 133-142.
- [10] Solgi E, Parmah J. Analysis and assessment of nickel and chromium pollution in soils around Baghejar Chromite Mine of Sabzevar Ophiolite Belt, Northeastern Iran[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(7): 2380-2387.
- [11] Ameh E G. Geochemical distribution of heavy metals in soil around Itakpe Iron-ore mining area-A statistical approach[J]. *Research Journal of Environmental and Earth Sciences*, 2014, 6(3): 118-126.
- [12] Zambelli B, Uversky V, Ciurli S. Nickel impact on human health: An intrinsic disorder perspective[J]. *BBA-Proteins and Proteomics*, 2016, 1864(12): 1714-1731.
- [13] Ahmad M S, Ashraf M. Essential roles and hazardous effects of nickel in plants[J]. *Review of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, 214: 125-167.
- [14] Ashraf M Y, Sadiq R, Hussain M, et al. Toxic effect of nickel (Ni) on growth and metabolism in germinating seeds of sunflower (*Helianthus annuus* L.) [J]. *Biological Trace Element Research*, 2011, 143(3): 1695-1703.
- [15] Espen L, Pirovano L, Cocucci S M. Effects of Ni^{2+} during the early phases of radish (*Raphanus sativus*) seed germination[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 1997, 38(2): 187-197.
- [16] Haimi J, Siira-Pietikäinen A. Decomposer animal communities in forest soil along heavy metal pollution gradient[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1996, 354(5/6): 672-675.
- [17] 何念祖, 孙其伟. 植物生长的有益元素[M]. 上海: 上海科技出版, 1993: 227-240.
- HE Nian-zu, SUN Qi-wei. Beneficial element of plant growth[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical, 1993: 227-240.
- [18] Kabatapendias A, Pendias H K. Trace elements in soils and plants [M]. CRC Press, 1984: 951-974.
- [19] Skejlkvale B L, Andersen T, Fjeld E, et al. Heavy metal surveys in Nordic Lakes; concentrations, geographic patterns and relation to critical limits[J]. *Ambio*, 2001, 30(1): 2-10.
- [20] Krishna A K, Mohan K R, Murthy N N, et al. Assessment of heavy metal contamination in soils around chromite mining areas, Nuggihalli, Karnataka, India[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, 70(2): 699-708.
- [21] 郑袁明, 陈同斌, 陈 煌, 等. 北京市近郊区土壤镍的空间结构及分布特征[J]. 地理学报, 2003, 58(3): 470-476.
- ZHENG Yuan-ming, CHEN Tong-bin, CHEN Huang, et al. The spatial structure and distribution of Ni contents in soils of suburbs of Beijing[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2003, 58(3): 470-476.
- [22] Gerendás J, Polacco J C, Freyermuth S K, et al. Significance of nickel for plant growth and metabolism[J]. *J Plant Nutr Soil Sci*, 2015, 162(3): 241-256.
- [23] 刘文海, 冯 涛, 何 艳, 等. 镍对蚕豆根尖细胞的遗传毒性效应[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(5): 1951-1955.
- LIU Wen-hai, FENG Tao, HE Yan, et al. Genotoxic effects of nickel on root tip cells of *Vicia faba* L.[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(5): 1951-1955.
- [24] Mosa A, Elbanna M F, Gao B. Biochar filters reduced the toxic effects of nickel on tomato (*Lycopersicon esculentum* L.) grown in nutrient film technique hydroponic system[J]. *Chemosphere*, 2016, 149: 254-262.
- [25] 康立娟, 谢忠雷. 镍对玉米和水稻污染效应及累积规律的研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6): 2315-2318.
- KANG Li-juan, XIE Zhong-lei. Pollution effects and accumulation rules of nickel in corn and rice[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(6): 2315-2318.
- [26] Heidarian A, Tohidimoghadam H R, Kasraie P. Effect of glomus intraradices on physiological and biochemical traits of wheat grown in nickel contaminated soil[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2017, 48(15): 1804-1812.
- [27] 王丽娜, 杨靖民, 刘金华, 等. 镍胁迫对玉米幼苗氮、磷、钾积累与分配的研究[J]. 中国农学通报, 2014, 30(27): 139-144.
- WANG Li-na, YANG Jing-min, LIU Jin-hua, et al. The study of Ni stress on N, P, K accumulation and allocation of corn seedling[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2014, 30(27): 139-144.
- [28] Drzewiecka K, Mleczek M, G secka M, et al. Changes in *Salix viminalis* L. cv. 'Cannabina' morphology and physiology in response to nickel ions-hydroponic investigations[J]. *Journal of Hazardous Materials*,

- 2012, 217-218(9): 429-438.
- [29] Skukla R, Gopal R. Excess nickel alters growth, metabolism, and translocation of certain nutrients in potato[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 2009, 32(6): 1005-1014.
- [30] 张露, 段碧华, 苑亚会, 等. 北京褐潮土中镍对植物根伸长和蚯蚓生殖的毒性效应研究[J]. 北京农学院学报, 2015, 30(2): 35-39. ZHANG Lu, DUAN Bi-hua, YUAN Ya-hui, et al. Toxic effects of nickel to plant root elongation and earthworm reproduction in Beijing fluvo-aquic soil[J]. *Journal of Beijing University of Agriculture*, 2015, 30(2): 35-39.
- [31] 胡泽友, 邓小波, 彭喜旭, 等. 外源钙对镍胁迫下水稻幼苗抗氧化酶活性及膜脂过氧化的影响[J]. 中国水稻科学, 2007, 21(4): 367-371. HU Ze-you, DENG Xiao-bo, PENG Xi-xu, et al. Effects of external calcium on activities of antioxidant enzymes and membrane lipid peroxidation in rice seedlings under nickel stress[J]. *Chinese Journal of Rice Science*, 2007, 21(4): 367-371.
- [32] Macomber L, Hausinger R P. Mechanisms of nickel toxicity in microorganisms[J]. *Metallomics*, 2011, 3(11): 1153-1162.
- [33] Singh S, Kayastha A M, Asthana R K, et al. Response of *Rhizobium leguminosarum* to nickel stress[J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2001, 17(7): 667-672.
- [34] Bååth E. Effects of heavy metals in soil on microbial processes and populations (a review)[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1989, 47(3/4): 335-379.
- [35] Aboushanab R A, Angle J S, Delorme T A, et al. Rhizobacterial effects on nickel extraction from soil and uptake by *Alyssum murale*[J]. *New Phytologist*, 2010, 158(1): 219-224.
- [36] 施时迪, 白义, 马勇军. 重金属污染对土壤动物的毒性效应研究进展[J]. 中国农学通报, 2010, 26(14): 288-293. SHI Shi-di, BAI Yi, MA Yong-jun. Research advances in heavy metal toxicity effect to soil animals[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26(14): 288-293.
- [37] Peters A, Simpson P, Merrington G, et al. Assessment of the effects of nickel on benthic macroinvertebrates in the field[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(1): 193-204.
- [38] Rudel D, Douglas C D, Huffnagle I M, et al. Assaying environmental nickel toxicity using model nematodes[J]. *PloS One*, 2013, 8(10): 1-17.
- [39] 苗秀莲, 刘传栋, 贾少波, 等. 中国5种土壤跳虫对重金属镍的毒性响应[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(1): 268-276. MIAO Xiu-lian, LIU Chuan-dong, JIA Shao-po, et al. Toxicity responses of five species of Chinese soil Collembola to Ni^{2+} [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(1): 268-276.
- [40] 黄益宗, 郝晓伟, 雷鸣, 等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 409-417. HUANG Yi-zong, HAO Xiao-wei, LEI Ming, et al. The remediation technology and remediation practice of heavy metals-contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3): 409-417.
- [41] 吴俭, 潘伟斌, 林瑞聪, 等. 用酒石酸等有机酸清洗镉锌、镉镍复合污染土壤[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(6): 1076-1081. WU Jian, PAN Wei-bin, LIN Rui-cong, et al. Remediation of soils co-contaminated with Cd-Zn and Cd-Ni by washing with organic acids [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(6): 1076-1081.
- [42] Torres L G, Lopez R B, Beltran M. Removal of As, Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn from a highly contaminated industrial soil using surfactant enhanced soil washing[J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2012, 37-39(3): 30-36.
- [43] Begum Z A, Rahman I M M, Tate Y, et al. Remediation of toxic metal contaminated soil by washing with biodegradable aminopolycarboxylate chelants[J]. *Chemosphere*, 2012, 87(10): 1161-1170.
- [44] 刘芳, 付融冰, 徐珍. 土壤电动修复的电极空间构型优化研究[J]. 环境科学, 2015(2): 678-685. LIU Fang, FU Rong-bing, XU Zhen. Optimization of electrode configuration in soil electrokinetic remediation[J]. *Environmental Science*, 2015(2): 678-685.
- [45] 樊广萍, 朱海燕, 郝秀珍, 等. 不同的增强试剂对重金属污染场地土壤的电动修复影响[J]. 中国环境科学, 2015, 35(5): 1458-1465. FAN Guang-ping, ZHU Hai-yan, HAO Xiu-zhen, et al. Electrokinetic remediation of an electroplating contaminated soil with different enhancing electrolytes[J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(5): 1458-1465.
- [46] 侯彬, 朱琨, 卢静, 等. 电动技术修复镍污染土壤的研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6): 2195-2199. HOU Bin, ZHU Kun, LU Jing, et al. Experimental study on electrokinetic remediation of nickel-polluted soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(6): 2195-2199.
- [47] Kremer D S, Dalmacija B D, Rajic L M, et al. Influence of electric field operation modes on nickel migration during electrokinetic treatment[J]. *Journal of Soil Contamination*, 2015, 25(1): 64-74.
- [48] 王宇霞, 郝秀珍, 苏玉红, 等. 不同钝化剂对Cu、Cr和Ni复合污染土壤的修复研究[J]. 土壤, 2016, 48(1): 123-130. WANG Yu-xia, HAO Xiu-zhen, SU Yu-hong, et al. Remediation of heavy metal contaminated soil with different amendments[J]. *Soils*, 2016, 48(1): 123-130.
- [49] Uchimiya M, Wartelle L H, Klasson K T, et al. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(6): 2501-2510.
- [50] Usman A, Kuzyakov Y, Stahr K. Effect of clay minerals on immobilization of heavy metals and microbial activity in a sewage sludge-contaminated soil[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2005, 5(4): 245-252.
- [51] 段然, 胡红青, 付庆灵, 等. 生物炭和草酸活化磷矿粉对镉镍复合污染土壤的应用效果[J]. 环境科学, 2017(11): 4836-4843. DUAN Ran, HU Hong-qing, FU Qing-ling, et al. Remediation of Cd/Ni contaminated soil by biochar and oxalic acid activated phosphate rock[J]. *Environmental Science*, 2017(11): 4836-4843.
- [52] Méndez A, Gómez A, Paz-Ferreiro J, et al. Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(11): 1354-1359.
- [53] Shaheen S M, Rinklebe J, Selim M H. Impact of various amendments on immobilization and phytoavailability of nickel and zinc in a contaminated floodplain soil[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, 12(9): 2765-2776.
- [54] 姜理英, 杨肖娥, 石伟勇, 等. 植物修复技术中有关土壤重金属活

- 化机制的研究进展[J]. 土壤通报, 2003, 34(2): 154-157.
- JIANG Li-ying, YANG Xiao-e, SHI Wei-yong, et al. Activation of soil heavy metals for phytoremediation[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2003, 34(2): 154-157.
- [55] 王学锋, 崔倩. EDTA 和柠檬酸对污染土壤中 Cd、Ni 活化的影响[J]. 生态环境学报, 2007, 16(4): 1113-1116.
- WANG Xue-feng, CUI Qian. Effect of EDTA and citric acid on activation of cadmium and nickel in Cd-Ni contaminated soil[J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16(4): 1113-1116.
- [56] 薛高尚, 胡丽娟, 田云, 等. 微生物修复技术在重金属污染治理中的研究进展[J]. 中国农学通报, 2012, 28(11): 266-271.
- XUE Gao-shang, HU Li-juan, TIAN Yun, et al. Research progress on microbial remediation of controlling heavy metal pollution[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2012, 28(11): 266-271.
- [57] Öztürk A. Removal of nickel from aqueous solution by the bacterium *Bacillus thuringiensis*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(1): 518-523.
- [58] Selatnia A. Biosorption of Ni^{2+} from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass[J]. *Minerals Engineering*, 2004, 17(7): 903-911.
- [59] Romera E, González F, Ballester A, et al. Biosorption with algae: A statistical review[J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2006, 26(4): 223-235.
- [60] 赵玉清, 李晋, 周广麒, 等. 一种嗜镍菌对含镍废水中 Ni^{2+} 的特效吸附[J]. 中国生物工程杂志, 2012, 32(11): 92-97.
- ZHAO Yu-qing, LI Jin, ZHOU Guang-qi, et al. Study on the specific adsorption of Ni^{2+} for nickel bacteria in nickel-containing wastewater[J]. *China Biotechnology*, 2012, 32(11): 92-97.
- [61] Yousaf S, Andria V, Reichenauer T G, et al. Phylogenetic and functional diversity of alkane degrading bacteria associated with Italian ryegrass (*Lolium multiflorum*) and Birdsfoot trefoil (*Lotus corniculatus*) in a petroleum oil-contaminated environment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1): 523-532.
- [62] Kamran M A, Syed J H, Munis M F H, et al. Effect of plant growth-promoting rhizobacteria inoculation on cadmium (Cd) uptake by *Eruca sativa*[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2015, 22(12): 9275-9283.
- [63] Shabani L, Sabzalain M R, Mostafavi P S. Arbuscular mycorrhiza affects nickel translocation and expression of ABC transporter and metallothionein genes in *Festuca arundinacea*[J]. *Mycorrhiza*, 2016, 26(1): 67-76.
- [64] Glick B R. Phytoremediation: synergistic use of plants and bacteria to clean up the environment[J]. *Biotechnology Advances*, 2003, 21(5): 383-393.
- [65] Akhtar M J, Ullah S, Ahmad I, et al. Nickel phytoextraction through bacterial inoculation in *Raphanus sativus*[J]. *Chemosphere*, 2018, 190: 234-242.
- [66] Rajkumar M, Freitas H. Influence of metal resistant-plant growth-promoting bacteria on the growth of *Ricinus communis* in soil contaminated with heavy metals[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(5): 834-842.
- [67] Aboushanab R A, Angle J S, Delorme T A, et al. Rhizobacterial effects on nickel extraction from soil and uptake by *Alyssum murale*[J]. *New Phytologist*, 2010, 158(1): 219-224.
- [68] Shilev S, Fernández A, Benlloch M, et al. Sunflower growth and tolerance to arsenic is increased by the rhizospheric bacteria *Pseudomonas fluorescens*[M]//Phytoremediation of Metal-Contaminated Soils, 2006: 315-318.
- [69] Jamil M, Zeb S, Anees M, et al. Role of *Bacillus licheniformis* in phytoremediation of nickel contaminated soil cultivated with rice[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2014, 16(6): 554-571.
- [70] Luo C, Shen Z, Li X. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS[J]. *Chemosphere*, 2005, 59(1): 1-11.
- [71] Jaffré T, Reeves R D, Baker A, et al. The discovery of nickel hyperaccumulation in the New Caledonian tree *Pycnanthus acuminata* 40 years on: An introduction to a Virtual Issue[J]. *New Phytologist*, 2018, 218(2): 397-400.
- [72] Reeves R D, Baker A, Jaffré T, et al. A global database for plants that hyperaccumulate metal and metalloid trace elements[J]. *New Phytologist*, 2017, 218(2): 407-411.
- [73] 韦朝阳, 陈同斌. 重金属超富集植物及植物修复技术研究进展[J]. 生态学报, 2001, 21(7): 1196-1203.
- WEI Chao-yang, CHEN Tong-bin. Hyperaccumulators and phytoremediation of heavy metal contaminated soil: A review of studies in China and abroad[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2001, 21(7): 1196-1203.
- [74] Lal S N, Ram R D. The nickel hyperaccumulating plants of the serpentine of Turkey and adjacent areas: A review with new data[J]. *Turkish Journal of Biology*, 2008, 32(3): 143-153.
- [75] Cioccio S, Gopalapillai Y, Dan T, et al. Effect of liming on nickel bioavailability and toxicity to oat and soybean grown in field soils containing aged emissions from a nickel refinery[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2016, 36(4): 1110-1119.
- [76] Lotfi S M, Zhran M A, Abdel-Sabour M. Influence of some chelators on the phytoextraction ability of sunflower (*Helianthus annuus*) for nickel-contaminated soil[J]. *Remediation Journal*, 2015, 25(1): 101-114.
- [77] 崔晓莹, 秦俊豪, 黎华寿. 不同水分管理模式对水稻生长及重金属迁移特性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(11): 2177-2184.
- CUI Xiao-ying, QIN Jun-hao, LI Hua-shou. Effect of different water management modes on rice (*Oryza sativa* L.) growth and heavy metal transport characteristics[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(11): 2177-2184.
- [78] 侯海军, 张文钊, 沈建林, 等. 水分管理对稻田细菌丰度与群落结构的影响[J]. 生态环境学报, 2016, 25(9): 1431-1438.
- HOU Hai-jun, ZHANG Wen-zhao, SHEN Jian-lin, et al. Effect of water management on soil bacterial abundance and community in the rice paddy field[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(9): 1431-1438.
- [79] 卫泽斌, 郭晓方, 丘锦荣, 等. 间套作体系在污染土壤修复中的应用研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(增刊1): 267-272.
- WEI Ze-bin, GUO Xiao-fang, QIU Jin-rong, et al. Innovative technologies for soil remediation: intercropping or co-cropping[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(Suppl 1): 267-272.