

矿山及周边地区多金属污染土壤修复研究进展

仇荣亮¹, 仇浩¹, 雷梅², 叶志鸿³

(1.中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275; 2.中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 3.中山大学生命科学学院, 广东 广州 510275)

摘要 本文阐述了矿区多金属污染土壤植物修复的研究现状及其修复实践。结合国内外多金属污染土壤修复技术与机理研究动态, 指出当前相关领域研究中存在的主要问题及未来的研究方向, 同时考虑矿山及周边地区重金属污染土壤的不同特点, 提出今后的重点是开展分别以植物稳定和植物提取为核心的植物-微生物-化学联合修复机理研究及修复体系建设。

关键词 矿区 土壤重金属污染 植物修复 联合修复

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2009)06-1085-07

Advances in Research on Remediation of Multi-metal Contaminated Soil in Mine and Surrounding Area

QIU Rong-liang¹, QIU Hao¹, LEI Mei², YE Zhi-hong³

(1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China; 2. Institute of Geographical Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 3. School of Life Science, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract Multi-metal pollution in mine and surrounding area has become one of the most serious environmental problems. The research progress and field practice of phytoremediation of multi-metal contaminated soil were introduced in this paper. On the grounds of the domestic and overseas research trends of the remediation technology and mechanism, key issues on current research as well as the future study on remediation of multi-metal polluted soil were discussed. This paper also pointed out that mechanism study and system establishment for plant-microbe-chemistry integrated remediation technology (based on phytoextraction and phytostabilization respectively) was imperatively needed in view of the diverse characteristics of heavy metal contaminated soils in mine and surrounding area.

Keywords mine and surrounding area soil heavy metal pollution phytoremediation integrated remediation

矿产资源的开发在为国家提供重要战略资源的同时也造成了环境污染、地质灾害、生态破坏等严重后果。矿冶活动是重金属污染的主要来源^[1-2], 我国因采矿累计占用、破坏土地达 743 万 hm^2 , 且每年仍以 4 万 hm^2 的速度递增^[3], 而全国受矿业影响的土地复垦率却只有 13.3%^[4], 且其中主要是煤矿山相对较高的复垦率贡献, 而金属矿山的复垦率相对较低^[5], 这与发达国家 75% 的复垦率相差甚远。此外, 矿产资源的开发利用所造成的土壤重金属污染由地球化学链、食物链进入生物体^[1,6], 给矿山及其周边地区居民的食品安全、生态安全甚至社会和谐带来严重隐患, 因此对矿区污染土壤的生态恢复就显得十分重要。

我国矿产资源的特点是总量丰富, 但贫矿多, 富矿少, 成分复杂的共(伴)生矿多。以广东省境内大型矿山为例, 大宝山多金属矿、凡口铅锌矿、云浮硫铁矿等含有多种多样的伴生元素, 如 Pb、Cd、Cu、Zn、As 等。因此无论是重金属污染较严重的矿山废弃地, 还是污染程度相对较低的下游农业污染土壤, 往往表现为多种重金属的复合污染。由于复合污染土壤重金属之间通常发生交互作用, 给污染土壤的应用带来了困难。因此基于矿山和周边地区多金属污染土壤的不同特点开展联合修复技术和机理研究不仅是当前国际资源与环境研究领域的热点问题, 也是我国实施可持续发展战略应优先关注的问题之一。

1 矿区多金属污染土壤植物修复技术与机理研究动态

在矿山和矿业废弃地修复的管理和研究方面, 国

收稿日期: 2009-04-07

基金项目: 国家自然科学基金-广东省联合基金重点项目(U0833004)

作者简介: 仇荣亮(1967—), 男, 博士, 教授, 从事水土环境污染修复方面的研究工作。E-mail: eesqrl@mail.sysu.edu.cn

外起步较早,美国在1977年就通过了“地表采矿控制和修复法案”,1990年通过了“废弃矿山修复法案”^[8-9]。与传统的化学和物理治理技术相比,植物修复(phytoremediation)具有经济、对环境友好、能保持土壤生产力和无二次污染等优点,近年来一直是国内外重金属污染矿山修复的研究热点。植物修复技术是利用自然生长植物或者遗传工程培育植物体系来吸收、挥发或稳定土壤环境污染物的技术总称。重金属污染土壤的植物修复技术包括植物提取技术(采用重金属超富集植物将土壤中的重金属富集到植物地上部分,然后采用常规农业方法收获后进一步处理)、植物稳定技术(利用植物根系代谢活动将土壤活性重金属沉淀在土壤中或将土壤中的重金属吸收富集在植物根部,从而降低重金属在土壤中的迁移性能,减少其环境危害)和植物挥发技术(利用植物从土壤中吸收挥发性重金属元素,然后通过叶片挥发到大气中)等。

植物提取技术因其治理效果比较彻底且没有负面影响而为众多研究者关注,自Brooks提出超富集植物(hyperaccumulator)的概念^[10],Chaney提出利用超富集植物清除土壤中重金属污染的思想以来^[11],植物提取修复技术逐步成为国际土壤重金属污染修复的热点研究领域。作为一种“绿色”的污染治理手段,该方法在矿山周边中低污染农田土壤修复等方面具有广泛的应用前景。

与植物提取技术相反,植物稳定技术是将重金属元素吸收积累在根部、吸附在根表面、沉淀在根区的技术。植物稳定技术由于能减少地表径流侵蚀、风蚀等造成的重金属元素的迁移扩散,特别适用于污染程度较高且植物提取技术难以成功实施的矿业废弃地等重金属污染土壤,可以在污染源头减少矿山污染的危害。

1.1 矿区周边重金属中低污染土壤的植物提取

植物提取技术的研究与应用首先取决于超富集植物的发现和筛选。目前,世界上共发现超富集植物有400多种^[12],但通常只能对一种重金属元素表现出富集能力,仅少部分可以超富集吸收两种或两种以上的重金属^[13]。近年来我国科学家陆续发现了Zn、Cd、As、Mn的超富集植物多种^[7,14-20],但能用于复合污染土壤修复的多金属超富集植物尚不多见。

目前,国内外关于超富集植物吸收重金属的机理研究取得了一定进展,主要涉及以下过程:(1)超富集植物根系对重金属的活化。一般认为超富集植物的根系可以分泌质子和其他特异性小分子有机物,且根际

分泌物的种类和性质会因为重金属类型与浓度的变化会改变^[21],从而促进植物对土壤中特定重金属元素的活化和吸收。但也有研究发现超富集植物的根际酸度与非富集植物没有显著差异,可能在土壤重金属的活化过程中根系分泌物的作用有限。(2)植物体内重金属的赋存形态与吸收转运过程。研究发现,Cd超富集植物根系中的Cd多数以硫配位体形式存在,与谷胱甘肽以及植物螯合肽(PCs)结合,木质部汁液中Cd多以小分子有机酸类型的氧配位体或氮配位体等形式输送,一旦到达地上叶组织后,又主要以硫配位体形态存在,然后由ATP酶转移到液泡中。但相比较而言,Zn、Ni的富集机理与Cd完全不同,在植物根系和地上部分Zn、Ni均多以氧或者氮的配位体如有机酸^[22](柠檬酸、苹果酸或草酸)与氨基酸^[23](组氨酸、半胱氨酸)等螯合形态存在,其输送过程也主要以水合离子或者有机酸的形态为主。因此不同类型重金属离子的吸收与传输机理可能存在明显差异^[24-26]。(3)植物体内重金属的储存和解毒过程。超富集植物将体内大部分重金属储存于细胞壁中,或通过非生理活动区的区室化来减少金属对其的毒性和代谢影响。研究表明,Zn超富集植物长柔毛委陵菜各部位的Pb、Zn、Cd主要富集在细胞壁和以液泡为主的可溶组分,随着多金属处理浓度的增加,细胞壁对Pb、Zn、Cd的固持能力增强,活性较强的金属结合形态减少,这可能是植物在亚细胞水平上的耐性机制^[27-28]。植物螯合素(PCs)也被广泛认为是植物对重金属解毒的重要机制^[29],但近来发现超富集植物在除Cd外重金属胁迫下诱导的PCs有限,因此它可能并不是重金属耐性的主要因素^[30]。此外,还有报道研究植物抗氧化酶系统以及氮素代谢过程在应对重金属胁迫方面的作用^[31-32]。由此可见,土壤重金属的活化过程以及超富集植物对重金属的吸收、迁移和储存解毒过程均存在重金属离子的专一性和植物种类的特殊性,且与单金属离子相比,多金属复合污染土壤重金属的活化与吸收过程可能因为重金属之间的相互作用而更为复杂。因此,对多金属超富集植物的植物吸收与富集机理的研究将有助于了解不同重金属离子吸收、积累和忍耐机理,同时可以将这项技术更成功地应用于复合污染土壤的生物修复。

1.2 矿区重金属高污染土壤的植物稳定

植被的重建被公认是固定矿业废弃物,减少污染物对周边环境的污染及美化环境的最好方法^[33-34],但矿业废弃地对植物来讲是一个非常恶劣的生长环境,

因为它存在着许多限制生长的因素,尤其是高浓度的残留重金属、极端酸性、大量营养元素(如 N、P)的缺乏和极差的土质结构^[4, 35-36]。这些特征导致许多矿山(废弃地)即使是经过多年的废弃之后,绝大部分还是缺乏自然植被的生长^[33, 36]。

现行的矿业废弃地的生态修复主要是强调废弃地上植被的重建(revegetation),并通过植物稳定技术减少废弃地中重金属对周边环境的污染^[5, 34]。为了达到使植物能生长并建立在废弃地的目的,现行的主要措施包括(1)基质改良,主要利用一些含钙镁的碱性物质、富含有机物的工业副产品及废弃物(如煤灰、污泥)等改善基质的理化性状和营养条件,降低重金属的生物毒性,通过“以废治废”完成矿业废弃地的植被重建^[36];(2)隔离层的使用,是利用开矿时所产生的碎石作为表土与废弃地之间的隔离层,以阻碍底质中重金属的向上迁移;(3)利用重金属耐性植物或一些本土草种,来进行植被重建。经过基质的改良结合耐性植物种的利用,已成功地对一些矿业废弃地进行了修复^[33, 35]。但目前的矿业废弃地(尤其是重金属矿业废弃地)的植被恢复/重建无论理论研究还是实践上都存在不少要急需解决的问题。如(1)耐性植物的种子资源非常有限,目前世界上仅在温带地区能提供商业性的金属耐性的草种;(2)金属耐性植物往往只是对专一金属具有耐性;(3)由于植物金属耐性种群的缺乏和相关修复实践的限制,植物对多金属复合污染的耐性机理和植物固定机理尚缺少系统的研究。以上的因素严重限制了多金属矿业废弃地的植物稳定技术的大面积利用^[5, 33]。

2 植物修复技术的联合强化技术研究动态

2.1 化学强化植物修复技术与机理

伴生硫化物的金属矿业废弃地除不良的物理结构和极端贫瘠影响植物定居外,其重金属元素含量过高和极端酸性条件下重金属元素高生物有效性会直接抑制种子的萌发,成为影响植物修复的主要限制因素^[37]。因此除必要的基质改良措施外,通过添加化学固定剂降低重金属的生物有效性成为化学强化修复的重要手段之一^[38-43]。化学固定剂对重金属离子的固定过程主要包括(1)固定剂表面对重金属离子的离子交换或者配位吸附作用^[44];(2)与重金属通过溶解-沉淀作用生成溶解度很低的无机盐类^[45];(3)在土壤矿物或者化学固定剂表面先生成无机盐沉淀相,重金属离子再扩散进入矿物的晶格^[46-47]。但不同化学固定

剂对不同重金属固定效果有很大差异,同时固定机理也可能同时存在多种反应过程,并受到共存离子、环境 pH、土壤矿物等因素的影响。以羟基磷灰石为例,其对铅离子以外的重金属往往难以完全固定,而固定产物羟基磷酸铅的形成过程则多表现为配位吸附过程和沉淀溶解过程交叉的复杂动态变化过程,在无定型沉淀 $\text{Ca}_{10-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 的不断溶解和重新晶化过程中铅相对含量逐渐增加而被固定^[48]。目前,对土壤重金属离子的固定机理多针对特定体系展开,而对于矿山多金属污染环境体系而言,由于不同类型的重金属表面化学反应过程和溶液化学反应参数不同,且可能存在多金属之间交互作用影响,因此化学固定剂对复合污染体系中不同类型重金属的固定机理与效果可能也存在很大差异。

而对于植物提取技术而言,实际应用中常通过化学螯合剂来活化土壤重金属以强化植物提取修复效果。常用的化学螯合剂包括人工合成的 EDTA、HEDTA、NTA、EDDS、EGTA、CDTA、EDDHA 等和一些小分子有机酸如柠檬酸、苹果酸、丙二酸、乙酸、组氨酸等^[49-50]。其中 EDTA 等人工合成的螯合剂因具有较强的活化能力而被广泛应用。但近年来也有研究发现一些天然植物性有机酸如没食子酸、酢浆草酸等提高土壤重金属的生物可利用态效果与 EDTA 相当,而对重金属 Cd、Zn、Ni 的活化效果甚至比 EDTA 好^[51]。化学螯合剂的活化过程可能包括一种或多种机制:(1)酸化导致矿物表面电荷数量和种类发生改变^[52];(2)金属离子交换吸附解吸过程;(3)通过还原剂降低金属价态从而改变金属活性^[53];(4)金属离子的螯合与络合过程^[54-55];(5)金属化合物或矿物成份(如铁锰氧化物等)的溶解^[56-57]等。值得关注的是,化学强化措施导致的土壤条件改变同时会影响重金属离子赋存状态和植物对复合污染体系中不同金属离子吸收能力的差异,如 Li 等意外发现相对较低的 pH 值降低了两种 *Alyssum* 植物对 Ni 的吸收,但 Co 的吸收有明显提高,而相对较高的 pH 值反而有利于 Ni 的提取,植物生长也得到了促进^[29]。同时不同类型金属的植物吸收机理可能并不都属于游离离子活度模式^[58],螯合物整体吸收很可能是化学强化吸取的主导机制。

尽管化学固定或活化剂对重金属在土壤中的吸附、固定或活化等环境化学行为得到了广泛认识,但其反应机理尤其是多金属污染土壤条件下化学固定或活化过程与机理尚未完全阐明。因此,针对不同化学强化措施对多金属污染土壤重金属离子活化、固定

及其与植物耐性/吸收过程的关系研究将有助于提高植物修复的效率。

2.2 微生物强化植物修复技术与机理

面对矿山废弃地及其周边污染土壤这样特殊的生境,单一的植物修复技术显然无法达到生态修复的目的。越来越多的证据表明土壤微生物(如固氮菌、溶磷菌、菌根菌等)在重金属污染矿山废弃地的植物修复过程中起着重要的作用^[59],其作用主要表现在以下几个方面:

(1)促进植物生长和营养吸收:植物根际存在着一些促生根际细菌(Plant Growth Promoting Rhizobacteria, PGPR),它们可以通过直接或间接的方式促进植物生长,防治病原菌引起的植物病害^[60-61]。至今已发现包括荧光假单胞菌、芽孢杆菌、根瘤菌、沙雷氏属等20多个种属的根际微生物可通过增加植物根系的营养吸收和改善土壤的结构而提高植物在矿业废弃地上的定居能力。其促进植物生长的机理主要表现在能够合成铁载体(Siderophores)和吲哚乙酸(IAA)、抑制乙烯的产生以及刺激营养元素和水分的吸收来增加植物的生物量等^[62]。

(2)通过固定重金属提高植物耐性和定居能力:一些研究结果显示生长在金属污染地的菌根真菌已进化成金属忍耐型,植物与菌根真菌对重金属的耐性是共同进化的,经具金属耐性的菌根真菌侵染后,显著提高了植物的金属耐性^[63-64]。这些根际微生物也可能通过菌丝体等与金属结合,保护根系免受金属的伤害^[65],并减少植物对金属从地下部向地上部的转移,从而提高植物的定居能力^[33,59]。微生物还会通过代谢产物直接或间接与重金属形成沉淀等方式来降低植物受到的毒性。如柠檬酸杆菌可在细胞表面超量产生磷酸酶,分解有机磷产生磷酸盐,进而和重金属形成沉淀^[66]。近期研究也发现一种可快速还原硫酸盐的柠檬酸杆菌(*Citrobacter* sp.strain DMB),其对重金属有良好的沉淀效果,具有很好的重金属生物沉淀修复潜力^[67]。而微生物生长过程中分泌的胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)则一方面具有较多的糖醛酸等结合位,与金属有极强的螯合能力,另一方面, EPS中的酰胺、羧基、羟基和脂类等基团与重金属也有很强的络合能力,有助于Cu、Zn、Cd等重金属的生物沉淀。

(3)提高重金属有效性,促进植物吸收:在重金属污染的土壤环境中存在一些耐金属胁迫的微生物种群^[68],可通过分泌金属螯合物如生物表面活性剂、高

铁载体、有机酸、氨基酸等酸化和溶解金属-磷酸化合物、改变土壤氧化还原电位等途径影响土壤中重金属的移动性和植物有效性^[69],促进植物对重金属的吸收和积累,从而提高超富集植物修复污染土壤的效率^[70]。

虽然上述的一些实验结果显示土壤微生物如菌根真菌、细菌(如固氮菌)在重金属污染的环境条件下能提高植物重金属耐性,减少金属对植物的毒害和帮助植物获得营养方面发挥着重要作用,但是目前鲜有在野外条件下研究土壤微生物(真菌、细菌)在重金属污染矿业废弃地植被重建和维持中的真正作用,并且在废弃地植被重建过程中微生物对不同类型金属活化与固定机理、影响机制及其与植物吸收/耐性之间的关系也鲜有研究。

3 矿区多金属污染土壤修复实践

我国对于矿山废弃地的植物修复研究起步于20世纪80年代,目前,我国在金属矿山废弃地改良方面的研究多侧重于酸性Pb/Zn矿的植被恢复,对于碱性Cu矿尾矿砂的改良研究也正在开展之中。在重金属矿业废弃地生态恢复的理论与技术研究方面,中山大学和香港浸会大学的合作研究取得了一系列成果,在对金属矿山废弃地自然定居植被调查研究的基础上,筛选出了一批具多金属耐性的本土植物,提出了行之有效的基质改良方案,在植被重建和重金属植物固定等方面取得一系列进展^[3,5]。此外,安徽师范大学、浙江大学、中国科学院等科研机构通过对全国各地的重金属矿山和尾矿的野外调查分析,报道了大批具有重金属耐性的植物,北京矿冶总院在铜陵五公里铜尾矿、中国科学院生态环境研究中心在德兴铜尾矿的生态恢复研究也都是矿山废弃地植被重建的代表性工作^[5]。

在植物修复领域,Chaney是国际上最早开始超富集植物研究,并最先将其投入成功商业利用的科学家之一,他领导的研究组和Viridian环境修复公司合作,先后在美国和加拿大成功进行了Ni污染土壤植物修复的野外工作,2004年在印度尼西亚的Cd污染土壤修复工作也取得了成功^[71]。Baker等在英国洛桑试验站、Robinson等在法国南部利用盆栽和田间试验研究了植物提取修复污染土地的潜力,认为超富集植物*Thlaspi caerulescens*可以作为Zn、Cd这两种污染金属的修复植物^[72-73]。从2000年起我国学者陆续发现了一批As、Zn、Cd、Mn的超富集植物,并对超富集机

理和影响植物修复的因素进行了较深入的研究。中国科学院地理科学与资源研究所、中国科学院南京土壤研究所、中山大学等在 863 项目的支持下,在国内分别建立了 As、Cu、Zn 等单金属污染土壤的矿山及周边污染土壤植物修复基地。但由于超富集植物种类的限制,在多金属污染土壤植物修复的实际应用方面还缺乏系统性研究,2008 年以来,中山大学等单位利用所发现的多金属超富集植物^[14-74]在大宝山开始了相关的研究实践。

4 研究展望

金属矿山及周边地区污染环境独特,由于较强酸性、高重金属浓度和土壤物理化学性质不良等因素导致修复困难,单一修复手段难以取得满意修复效果。综合利用植物、微生物、化学等修复方法,开展多金属污染土壤联合修复技术与机理研究既具有理论意义,又可为实际应用提供科学依据。针对矿山和周边地区多金属污染土壤的不同特点,目前在以下几方面需要开展更为深入和系统的研究。

(1)应继续寻找和发现多金属超富集植物与耐性植物,并以已发现植物种质资源为研究对象,加强多金属复合污染土壤的植物提取与植物稳定修复机理研究。同时土壤复合污染条件下对植物胁迫过程与机理更为复杂,如何通过物理化学调控手段提高植物生态适应能力,以指导根际土壤处理和调控技术、合理耕作技术、基因工程技术的应用,并应用于田间实践中,值得深入研究。

(2)对于多金属污染体系而言,不同类型重金属在不同土壤-植物系统中的吸附、迁移转化行为,相互作用规律以及交互作用机理研究有待深入。应分别从化学、微生物和植物等相关方向比较不同类型重金属固定、活化、稳定和吸收的机理,结合重金属特异性吸收与富集机制以及多种重金属之间的交互作用,阐明复合污染情况下超富集植物对多金属的吸收、富集、解毒等生理生化机制。同时涉及土壤重金属的植物根-土-微生物界面反应的一系列基础理论问题如植物根部吸收/耐受重金属的机制、根际作用及根际微生物群落的生态学和生理学特征、根际土壤环境条件对重金属的生物有效性制约机理等也有待深入研究。

(3)在矿山及周边地区多金属污染土壤的治理实践中,应该以生态学理论作为指导,针对矿山的具体情况,在深入了解植物生物学特性与植物修复关系的基础上,开展以植物稳定和植物提取为核心技术的化

学-微生物-植物联合修复体系及其修复机理研究。从物理化学调控、植物-微生物联合修复等角度分别开展以植物稳定和植物提取为核心技术的化学-微生物-植物联合修复体系及其修复机理研究,可为矿山及周边地区多金属复合污染修复提供理论依据和技术支撑,促进植物修复技术在我国推广和应用。

参考文献:

- [1] Dudka S, Adriano D C. Environmental impacts of metal ore mining and processing: a review[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26: 590-602.
- [2] Shotyk W, Weiss D, Appleby P G, et al. History of atmospheric lead deposition since 12,370 14C yr BP from a peat bog, Jura Mountains, Switzerland[J]. *Science*, 1998, 281: 1635-1640.
- [3] 黄铭洪. 环境污染与生态恢复[M]. 北京: 科学出版社, 2003 :136-184. Wong MH. Environmental pollution and ecological recovery[M]. Beijing: Science Press, 2003 :136-184.
- [4] 黄铭洪, 骆永明. 矿区土地修复与生态恢复[J]. *土壤学报*, 2003, 40(2): 161-169. Wong MH, Luo YM. Land remediation and ecological restoration of mined land[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(2): 161-169.
- [5] Li MS. Ecological restoration of mineland with particular reference to the metalliferous mine wasteland in China: A review of research and practice[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 357: 38-53.
- [6] Sasaki K, Haga T, Hirajima T. Distribution and transition of heavy metals in mine tailing dumps[J]. *Materials Transactions*, 2002, 43: 778-783.
- [7] 魏树和, 周启星, 王新, 等. 一种新发现的镉超积累植物龙葵 (*Solanum nigrum* L)[J]. *科学通报*, 2004, 49(24): 2568-2573. WEI SH, ZHOU QX, WANG X, et al. A newly-discovered Cd-hyperaccumulator *Solanum nigrum* L[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49(24): 2568-2573.
- [8] Surface Mining Control and Reclamation Act. USC.1021 et.seq. Public Law, 1977, 87-95.
- [9] Abandoned Mine Reclamation Act. Public Law, 1990, 58-101.
- [10] Brooks RR, Lee J, Reeves RD, et al. Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1977, 7: 49-57.
- [11] Chaney RL. Plant uptake of inorganic waste constituents[R]/JF Parr, PD Marsh and JM Kla, Editors, Land treatment of hazardous wastes, Noyes Data Corporation: Park Ridge, NJ. 1983, 50-76.
- [12] Baker AJM, Brooks RR. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements: a review of their distribution, ecology and photochemistry[J]. *Biorecovery*, 1989, 1: 81-126.
- [13] Gardea-Torresdey JL, Peralta-Videa JR, Montes M, et al. Bioaccumulation of cadmium, chromium and copper by *Convolvulus arvensis* L.: Impact on plant growth and uptake of nutritional elements[J]. *Biorecovery Technology*, 2004, 92(3): 229-235.
- [14] Qiu RL, Fang XH, Tang YT, et al. Zinc hyperaccumulation and uptake by *Potentilla griffithii* Hook[J]. *International Journal of Phytoremediation*

- tion, 2006,8:299-310.
- [15] Hong C, Terna C. EDTA and HEDTA effects on Cd, Cr and Ni uptake by *Helianthus annuus*[J]. *Chemosphere*, 2001, 45: 21-28.
- [16] 陈同斌, 韦朝阳, 黄泽春, 等. 砷超富集植物蜈蚣草及其对砷的富集特性[J]. 科学通报, 2002, 47(3): 207-210.
CHEN TB, WEI ZY, HUANG ZC, et al. Arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and its characteristic of accumulating arsenic[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(3): 207-210.
- [17] 韦朝阳, 陈同斌, 黄泽春, 等. 大叶井口边草——一种新发现的富集砷的植物[J]. 生态学报, 2002, 22(5): 776-778.
WEI ZY, CHEN TB, HUANG ZC, et al. Cretan Brake (*Pteris cretica* L.): an Arsenic-accumulating Plant[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2002, 22(5): 776-778.
- [18] 杨肖娥, 龙新宪, 倪吾仲, 等. 东南景天(*Sedum alfredii* H.)——一种新的锌超积累植物[J]. 科学通报, 2002, 47(13): 1003-1006.
YANG XE, LONG XX, NI WZ, et al. *Sedum alfredii* H.—A new ecotype of Zn-hyperaccumulator plant species native to China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47: 1003-1006.
- [19] 刘威, 束文圣, 蓝荣钰. 宝山堇菜 (*Viola baoshanensis*)——一种新的超富集植物[J]. 科学通报, 2003, 48(19): 2046-2048.
LIU W, SHU WS, LAN CY. *Viola baoshanensis*, a plant that hyperaccumulates cadmium[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48(19): 2046-2048.
- [20] 薛生国, 陈英旭, 林琦, 等. 中国首次发现的锰超积累植物——商陆[J]. 生态学报, 2003, 23(5): 935-937.
XUE SG, CHEN YX, LIN Q, et al. *Phytolacca acinosa* Roxb (*Phytolaccaceae*): A new manganese hyperaccumulator plant from Southern China[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2003, 23(5): 935-937.
- [21] Chen YX, Lin Q, Luo YM, et al. The role of citric acid on the phytoremediation of heavy metal contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2003, 50(6): 807-811.
- [22] Robinson BH, Leblanc M, Petit D, et al. The potential of *Thlaspi caerulescens* for phytoremediation of contaminated soil[J]. *Plant and Soil*, 1998, 203: 47-56.
- [23] Cui YS, Wang QR, Dong YT, et al. Elemental sulfur effects on Pb and Zn uptake by Indian mustard and winter wheat[J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2003, 15(6): 836-840.
- [24] Lombi E, Zhao FJ, Dunham SJ, et al. Cadmium accumulation in populations of *Thlaspi caerulescens* and *Thlaspi goesingense*[J]. *New Phytologist*, 2000, 145: 11-20.
- [25] Papoyan A, Pineros M, Kochian L. The effect of plant cadmium and zinc status on root and shoot heavy metal accumulation in the heavy metal hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*[J]. *New Phytologist*, 2007, 175: 51-58.
- [26] Zhao FJ, Dunham SJ, McGrath SP. Arsenic hyperaccumulation by different fern species[J]. *New Phytologist*, 2002, 156(1): 27-31.
- [27] 周小勇, 仇荣亮, 李清飞, 等. 锌对长柔毛委陵菜中铅的分布和化学形态的影响[J]. 环境科学学报, 2008, 28(10): 2064-2071.
ZHOU X Y, QIU R L, LI Q F, et al. Effects of zinc on distribution and chemical form of lead in *Potentilla griffithii* var. *velutina*[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(10): 2064-2071.
- [28] 周小勇, 仇荣亮, 胡鹏杰, 等. 镉和铅对长柔毛委陵菜体内锌的亚细胞分布和化学形态的影响[J]. 环境科学, 2008, 29(7): 2028-2036.
ZHOU X Y, QIU R L, HU P J, et al. Effects of cadmium and lead on subcellular distribution and chemical form of zinc in *Potentilla griffithii* var. *velutina*[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(7): 2028-2036.
- [29] Li YM, Chaney RL, Brewer EP, et al. Phytoextraction of nickel and cobalt by hyperaccumulator *Alyssum* species grown on nickel-contaminated soils[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(7): 1463-1468.
- [30] Ayoub AS, McGaw BA, Shand CA, et al. Phytoavailability of Cd and Zn in soil estimated by stable isotope exchange and chemical extraction[J]. *Plant and Soil*, 2003, 252: 291-300.
- [31] Qiu RL, Zhao X, Tang YT, et al. Antioxidative response to Cd in a newly discovered cadmium hyperaccumulator, *Arabis paniculata* F[J]. *Chemosphere*, 2008, 74(1): 6-12.
- [32] 于方明, 仇荣亮, 周小勇, 等. 镉对超富集植物圆锥南芥氮素代谢的影响研究[J]. 土壤学报, 2008, 45(3): 497-502.
YU FM, QIU RL, ZHOU XY, et al. Effects of cadmium on activities of key nitrogen metabolism enzymes in leaves of *Arabis Paniculata* Franch[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45(3): 497-502.
- [33] Tordoff GM, Baker AJM, Willis AJ. Current approaches to the revegetation and reclamation of metalliferous mine wastes[J]. *Chemosphere*, 2000, 41: 219-228.
- [34] Wong MH. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2003, 50: 775-780.
- [35] Ye ZH, Shu WS, Zhang ZQ, et al. Evaluation of major constraints on revegetation of lead/zinc mine tailings using bioassay technique[J]. *Chemosphere*, 2002, 47: 1103-1111.
- [36] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—A review[J]. *Waste Management*, 2008, 28: 215-225.
- [37] Ma JF, Zheng SJ, Matsumoto H. Specific secretion of citric acid induced by Al stress in *Cassia tora* L.[J]. *Plant Cell Physiology*, 1997, 38: 1019-1025.
- [38] Chen YC, Xiong ZT, Dong SY. Chemical behavior of cadmium in purple soil as affected by surfactants and EDTA[J]. *Pedosphere*, 2006, 16(1): 91-99.
- [39] Ma LQ, Tralna SJ, Logan TJ. In situ immobilization by apatite[J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, 27(9): 1803-1810.
- [40] Laperche V, Logan TJ, Gaddam P, et al. Effect of apatite amendments on plant uptake of lead from contaminated soil[J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31: 2745-2753.
- [41] Ownby DR, Galvan KA, Lydy MJ. Lead and zinc bioavailability to *Eisenia fetida* after phosphorus amendment to repository soils[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 136: 315-321.
- [42] Gucwa-Przepio'ra E, Małkowski E, Sas-Nowosielska A, et al. Effect of chemophytostabilization practices on arbuscular mycorrhiza colonization of *Deschampsia cespitosa* ecotype Waryn' ski at different soil depths[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 150: 338-346.
- [43] Pichtel J, Bradway DJ. Conventional crops and organic amendments for Pb, Cd and Zn treatment at a severely contaminated site[J]. *Bioresource*

- Technology*, 2008, 99: 1242–1251.
- [44] René PJJR, Tjisse H, Willem HR. Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(16): 3369–3374.
- [45] Ma QY, Rao GN. Aqueous Pb reduction in Pb-contaminated soil by Florida phosphate rocks[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1999, 110: 1–16.
- [46] Jeanjean J, Rouchaud JC, Tran L, et al. Sorption of uranium and other heavy metals on hydroxyapatite[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1995, 201(6): 529–539.
- [47] Raicevic S, Kaludjerovic-Radoicic T, Zouboulis AI. In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 117: 41–53.
- [48] Mavropoulos E, Rossi AM, Costa AM, et al. Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(7): 1625–1629.
- [49] Pickering IJ, Prince RC, George GN, et al. X-ray absorption spectroscopy of cadmium phytochelatin and model systems[J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1999, 1429(2): 351–364.
- [50] Tolra RP, Poschenrieder C, Barcelo J. Zinc hyperaccumulator in *Thlaspi caerulescens*. II. influence on organic acids[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 1996, 19(12): 1541–1550.
- [51] Clistens W, Dula A, Baoshan X. Comparison of natural organic acids and synthetic chelates at enhancing phytoextraction of metals from a multi-metal contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 140: 114–123.
- [52] Gordon E, Brown J, Andrea LF, et al. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective[J]. *Proceeding of the National Academic Sciences USA*, 1999, 96: 3388–3395.
- [53] Riyad JA, Edward HS. Heavy metal contaminants removal by soil washing[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 70: 71–86.
- [54] Mari S, Suzelle B. Effectiveness of the iodide ligand along with surfactants on desorbing heavy metals from soils[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2005, 161: 193–208.
- [55] Pascal S, Thomas L. Mercury-contaminated soil remediation by iodide and electroreclamation[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2003, 129(5): 441–446.
- [56] Dermont G, Bergeron M, Mercier G, et al. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 158(1): 1–31.
- [57] Sun B, Zhao FJ, Lombi E, et al. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 113: 111–120.
- [58] Sauve S, Hendershot W, Allen HE. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden and organic matter[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(7): 1125–1131.
- [59] Khan AG, Kuek C, Chaudhry TM, et al. Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation[J]. *Chemosphere*, 2000, 41: 197–207.
- [60] Marques APGC, Oliveira RS, Rangel AOSS, et al. Zinc accumulation in *Solanum nigrum* is enhanced by different arbuscular mycorrhizal fungi[J]. *Chemosphere*, 2006, 65: 1256–1263.
- [61] 蔡信德, 仇荣亮, 陈桂珠, 等. 接种孢囊菌假单胞菌对土壤生物性质及 *A. corsicum* 吸收 Ni 的影响[J]. *生态学报*, 2006, 26(5): 1405–1413.
- CAI XD, QIU RL, CHEN GZ, et al. Effect of soil inoculation with *Pseudomonas vesicularis* on biological properties of three nickel-contaminated soils and on Ni accumulation by the hyperaccumulator *Alyssum corsicum*[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2006, 26(5): 1405–1413.
- [62] 陶红群, 李晓林, 张俊伶. 丛枝根菌丝对重金属元素锌和镉吸收的研究[J]. *环境科学学报*, 1998, 18(5): 545–548.
- TAO HQ, LI XL, ZHANG JL. Uptake of Zn and Cd by hyphae of an arbuscular mycorrhizal fungus (*G. mosseae*) associated with red clover[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1998, 18(5): 545–548.
- [63] Gonzalez-Chavez C, Harris PJ, Dodd J, et al. Arbuscular mycorrhizal conifer enhanced arsenate resistance on *Holcus lanatus*[J]. *New Phytologist*, 2002, 155: 163–171.
- [64] Sharples JM, Meharg AA, Chambers SM, et al. Evolution – Symbiotic solution to arsenic contamination[J]. *Nature*, 2000, 404: 951–952.
- [65] Zazo JA, Paull JS, Jaffe PR. Influence of plants on the reduction of hexavalent chromium in wetland sediments [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(1): 29–35.
- [66] Macaskie LE, Dean ACR. Cadmium accumulation by a *Citrobacter* sp. [J]. *Journal of General Microbiology*, 1984, 130: 53–62.
- [67] Qiu RL, Zhao BL, Liu JL, et al. Sulfate reduction and copper precipitation by a *Citrobacter* sp. isolated from a mining area[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2–3): 1310–1315.
- [68] Gremion F, Chatzinos A, Kaufmann K, et al. Impacts of heavy metal contamination and phytoremediation on a microbial community during a twelve-month microcosm experiment[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2004, 48(2): 273–283.
- [69] Khan AG. Role of soil microbes in the rhizospheres of plants growing on trace metal contaminated soils in phytoremediation[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2005, 18(4): 355–364.
- [70] Vivas A, Azcón R, BóR, et al. Influence of bacterial strains isolated from lead-polluted soil and their interactions with arbuscular mycorrhizae on the growth of *Trifolium pratense* L. under lead toxicity[J]. *Canadian Journal of Microbiology*, 2003, 49(10): 577–588.
- [71] Li YM, Chaney RL, Brewer EP, et al. Development of a technology for commercial phytoextraction of nickel: economic and technical considerations[J]. *Plant and Soil*, 2003, 249(1): 107–115.
- [72] Baker AJM, McGrath SP, Sidoli CMD, et al. The possibility of in situ heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal-accumulating plants[J]. *Resource, Conservation and Recycling*, 1994, 11: 41–49.
- [73] Robinson BH, Brooks RR, Howes AW, et al. The potential of the high-biomass nickel hyperaccumulator *Berkheya coddii* for phytoremediation and phytomining[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1997, 60: 115–126.
- [74] Tang YT, Qiu RL, Zeng XW, et al. Lead, zinc, cadmium hyperaccumulation and growth stimulation in *Arabis Paniculata* Franch [J]. *Environment and Experimental Botany*, 2009, 66(1): 126–134.