

## · 综 述 ·

**仇荣亮** 江苏兴化人。中山大学环境科学与工程学院教授，博士生导师。近年来主要从事重金属污染土壤植物-化学-微生物联合修复、水土环境有机污染化学修复与生物修复等方向的研究工作。先后入选教育部“新世纪优秀人才支持计划”，广东省“千百十人才工程”，获中国环境学会青年科技奖，广东省“南粤优秀教师”，“珠江学者”特聘教授，国家自然科学基金杰出青年基金等。目前担任 *Journal of Soils and Sediments*、《中国环境科学》《生态环境学报》《环境工程学报》《农业环境科学学报》《应用生态学报》等学术期刊编委。



# 镍污染土壤植物采矿技术关键过程及其研究进展

耿珂睿<sup>1,2</sup>, 孙升升<sup>1,2</sup>, 黄哲<sup>1,2</sup>, 黄彩怡<sup>1,2</sup>, 吴晨媛<sup>1,2</sup>, 邓腾灏博<sup>4</sup>, 汤叶涛<sup>1,2</sup>, 阮菊俊<sup>1,2</sup>, 何超<sup>1,2</sup>, Jean Louis Morel<sup>5</sup>, 仇荣亮<sup>1,2,3</sup>

- 1 中山大学 环境科学与工程学院 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广东 广州 510006
- 2 中山大学 广东省土壤重金属污染修复工程技术研究中心, 广东 广州 510275
- 3 华南农业大学 岭南现代农业科学与技术广东省实验室, 广东 广州 510642
- 4 广东省农业科学院农产品公共监测中心, 广东 广州 510275
- 5 法国洛林大学土壤与环境实验室, 法国 洛林 南锡 F-54518

耿珂睿, 孙升升, 黄哲, 等. 镍污染土壤植物采矿技术关键过程及其研究进展. 生物工程学报, 2020, 36(3): 436-449.

Geng KR, Sun SS, Huang Z, et al. Key processes and progress in phytomining of nickel contaminated soils: a review. Chin J Biotech, 2020, 36(3): 436-449.

**摘 要:** 植物采矿是利用超积累植物高量吸收土壤中的重金属, 并从中提取、冶炼金属产品, 在修复污染土壤的同时实现金属的资源化。全世界广泛分布着自然风化的镍污染土壤, 植物采矿因其重要的环境、生态及资源价值, 被作为一种环境友好且具备经济效益的土壤修复技术, 在此类地区具有广阔的应用前景。该植物采矿技术关键过程主要包括超积累植物镍高选择性根际环境响应、植物镍高效吸收转运以及生物质中镍高附加值资源化等过程。近 30 年, 污染土壤中镍的植物采矿已经在美国、阿尔巴尼亚、马来西亚等多个国家进行了野外实践, 取得了良好效果。然而, 相关技术在我国的研究与应用仍然处于起步阶段。文中通过综述植物采矿技术的关键过程的研究进展, 发现其中的瓶颈, 为接下来植物采矿的科学研究和技术在全世界推广提供理论基础和技术指导。

**关键词:** 植物采矿, 镍, 超积累植物, 金属回收

**Received:** January 11, 2020; **Accepted:** February 13, 2020

**Supported by:** National Natural Science Foundation of China (Nos. 41920104003, 41371315, 41771343, 41701369), Science and Technology Planning Project of Guangdong Province, China (No. 2014A050503032), Presidential Foundation of Guangdong Academy of Agricultural Science (No. 201801).

**Corresponding author:** Rongliang Qiu. Tel: +86-20-84113454; E-mail: eesqrl@mail.sysu.edu.cn

国家自然科学基金 (Nos. 41920104003, 41371315, 41771343, 41701369), 广东省科技计划 (No. 2014A050503032), 广东省农业科学院院长基金 (No. 201801) 资助。

# Key processes and progress in phytomining of nickel contaminated soils: a review

Kerui Geng<sup>1,2</sup>, Shengsheng Sun<sup>1,2</sup>, Zhe Huang<sup>1,2</sup>, Caiyi Huang<sup>1,2</sup>, Chenyuan Wu<sup>1,2</sup>, Tenghaobo Deng<sup>4</sup>, Yetao Tang<sup>1,2</sup>, Jujun Ruan<sup>1,2</sup>, Chao He<sup>1,2</sup>, Jean Louis Morel<sup>5</sup>, and Rongliang Qiu<sup>1,2,3</sup>

1 School of Environmental Science and Engineering, Guangdong Provincial Key Lab for Environmental Pollution Control and Remediation Technology, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, Guangdong, China

2 Guangdong Provincial Engineering Research Center for Heavy Metal Contaminated Soil Remediation, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China

3 Guangdong Laboratory for Lingnan Modern Agriculture, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, Guangdong, China

4 Public Monitoring Center for Agro-product of Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510275, Guangdong, China

5 Laboratoire Sols et Environnement, INRAE-Université de Lorraine, Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex F-54518, France

**Abstract:** Phytomining technology cultivates hyperaccumulator plants on heavy metal contaminated soils, followed by biomass harvesting and incineration to recover valuable metals, offering an opportunity for resource recycling and soil remediation. Large areas of ultramafic soils, naturally rich in nickel (Ni), are present in numerous places around the world. As an environmentally friendly and cost-effective soil remediation technology, phytomining has a broad application prospect in such areas and thus has attracted great attention from global researchers. The key processes of phytomining include: (1) high-selectivity response of hyperaccumulator plants to Ni the underlying mechanisms involved in the rhizosphere; (2) underlying mechanisms of high-efficiency uptake and translocation of Ni in hyperaccumulators; and (3) resource recycling of high-added value Ni products from the Ni-rich bio-ore of hyperaccumulators. In recent 30 years, phytomining practices have successfully carried out in United States, Albania and Malaysia. However, the research and application of this technology in China are still in the fledging stage. This paper reviews the key processes and research progress of phytomining, and points out the bottleneck, to provide theoretical basis and technical guidance for phytomining.

**Keywords:** phytomining, nickel, hyperaccumulator, metal recovery

据环保部、国土资源部发布的《全国土壤污染状况调查公报》<sup>[1]</sup>显示,我国存在较为广泛的镍污染土壤(点位超标率达4.8%)。污染土壤中的镍通常来自自然污染源,如超基性岩体蛇纹岩的风化释放,或来自工业污染源,如矿冶、电镀行业排放的废水、废气及废渣等<sup>[2]</sup>,部分土壤中的镍含量甚至可达0.1%–0.7%,具有潜在的环境风险而亟待修复<sup>[3]</sup>。调查显示,除我国之外,镍污染土壤在全球也有广泛分布,特别是在“一带一路”沿线国家及地区(图1),如菲律宾、马来西亚、印度尼西亚、伊朗、阿拉伯半岛以及地中海沿岸<sup>[4]</sup>。这些自然风化形成的富镍地区横跨热带、亚热带、温带等多个气候带,涉及砖红壤、红壤、棕壤、褐土等多种土壤类型,如何针对不同气候类型、土壤类型及

镍污染程度构建广适性、高效率、低成本的土壤修复理论与技术体系亟待研究。

在1983年,Chaney基于镍超积累植物等的发现而首次提出了植物吸取修复的概念,即利用超积累植物吸收、清除土壤中的重金属<sup>[5]</sup>,并在随后的90年代发展形成了较为完整的植物修复理论体系及技术模式<sup>[6-7]</sup>。近几十年来,因具有技术成本相对低廉、易于操作、无二次污染、对土壤结构破坏小等优点,植物吸取修复技术得到了广泛的研究,取得了不少进展<sup>[8-10]</sup>。然而,由于存在着超积累植物品种较少、修复效率偏低,以及植物生物质的无害化处理成本较高等缺陷,植物提取修复技术一直难以得到较大规模的推广应用<sup>[11-12]</sup>。



Ultrabasic rocks developed nickel contaminated soils (Europe)



Lateritic nickel contaminated soils (Asia)

图 1 两种典型镍污染土壤

Fig. 1 Two typical nickel contaminated soils.

在植物提取修复的基础上, 通过进一步将收获的植物地上部进行灰化和冶炼, 提取其中富含的重金属的方法则称为植物采矿 (Phytomining) 以及农艺采矿 (Agromining, 即从农学管理的角度看待植物采矿的整个流程)<sup>[13-14]</sup>。利用植物采矿技术, 不仅可以修复重金属污染土壤, 还可以通过重金属的资源化利用获得经济价值。相对其他重金属而言, 镍的植物采矿具有更高的可行性。首先, 迄今为止全世界共发现重金属超积累植物 700 多种, 其中 70% 以上为镍的超积累植物<sup>[15]</sup>。众多的品种资源有利于在植物采矿实践中进行筛选和组合, 为本项目提供了重要的研究材料选择。其次, 全世界广泛分布着镍污染土壤, 我国仅云南元江和墨江地区表层出露的蛇纹岩富镍土壤即达近万公顷, 而广东省的雷州半岛及海南岛分布的富镍玄武岩地区达 80 万  $\text{hm}^2$ <sup>[16]</sup>, 具备进行大规模种植和植物采矿的条件。该类土壤中一般含有 200–7 000  $\text{mg}/\text{kg}$  的镍, 无法达到传统冶炼的品位要求 (通常为 1.0% 以上), 但却足以为超积累植物提供良好的采镍基质<sup>[17-19]</sup>。再次, 由于镍的价格较高 (~100 000 元/t), 对于污染土壤植物采矿技术而言, 具有较强的经济可行性。据统计, 因采矿区域、种植方式、冶炼方法的不同, 植物采镍的利润在 984–1 806 美元/ $\text{hm}^2$  之间 (约为 6 600–12 000 元/ $\text{hm}^2$ ), 获利显著高于种植小麦或水稻等作物, 其经济优势

在较为贫瘠的自然风化富镍区域尤为明显<sup>[20-21]</sup>。如果资源化过程的最终产物为硫酸镍铵、单晶镍等高价值产品, 则植物采镍的获利还可成倍增长。镍是生产工业催化剂、合金材料等的重要原料, 近年来新能源汽车的发展更是带动了镍需求的巨大增长; 而我国是一个高品位镍矿资源较为匮乏的国家, 储量仅有 300 万 t, 每年需要从国外进口大量镍矿石<sup>[22]</sup>。通过利用镍污染土壤开展植物采矿, 可以部分弥补我国镍矿资源的不足, 具有良好的应用前景。

## 1 镍植物采矿的植物提取技术研究进展

经过 20 多年的研究, 镍的植物采矿研究已经取得了一定的进展及突破。但整体而言, 目前世界范围镍污染土壤植物采矿尚制约于 3 个关键过程<sup>[19]</sup>: 1) 高选择性的镍超积累植物根际环境响应过程; 2) 高效率的镍超积累植物提取过程; 3) 高附加值的超积累植物镍资源化过程。

### 1.1 镍超积累植物根际响应过程及机理

#### 1.1.1 镍污染土壤理化特征研究

全球镍污染土壤, 特别是来自基性及超基性岩体的自然风化源, 其性质主要受到气候、成土母质、地形以及植被等因素的影响<sup>[23-25]</sup>。超基性岩体 (镍含量 0.12%–0.38%) 一般存在于温带地区<sup>[26]</sup>, 超基性岩体始成土主要以蛇纹石矿物为

主,其土壤淀积层的镍含量通常与母质类似;在风化过程中由于镁的大量流失导致部分蛇纹石向蒙脱石转化<sup>[27]</sup>。在地中海气候区,由于风化作用的加强,富镍土壤则以次生矿物蒙脱石和蛭石为主,其土壤镍含量通常可达0.6%–0.8%<sup>[28]</sup>。而在热带地区,由于硅的流失导致次生矿物如蒙脱石/蛭石向高岭石、铁氧化物的持续转化,从而导致镍向铁锰氧化物的迁移<sup>[29]</sup>。通常情况下,富镍土壤中的次生矿物是镍的主要附着矿物,也是植物可利用镍的主要来源,而原生矿物吸附的镍则不容易被植物所吸收利用<sup>[26]</sup>。

目前研究主要考察的是欧洲温带、地中海气候带以及东南亚、南美热带地区的富镍土壤,对于我国南方受亚热带季风气候影响、含有丰富铁锰氧化物的富镍红壤现阶段还鲜有研究,尤其是岩石中的镍的迁移、转化、释放的过程和机理尚未了解。因此,对我国富镍土壤开展岩石-土壤-植物体系中镍的环境地球化学行为研究,有助于我们后续开展土壤镍有效性的强化及超积累植物吸取修复的农艺调控研究。

### 1.1.2 植物采镍的根际化学强化技术与机理研究

为提高土壤中重金属的活性,进而促进超积累植物的吸收,国内外开展了大量的根际化学强化技术研究。

人工螯合剂如乙二胺四乙酸(Ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA)、乙二胺二琥珀酸三钠([S,S]-Ethylenedia minedisuccinic-N',N'-disuccinic acid trisodium salt, EDDSNa<sup>3</sup>)等因为其较强的螯合能力,能够使金属从土壤固相释放进入液相而被广泛应用<sup>[27-29]</sup>。但是,由于形成的金属螯合物分子较大,只能通过植物根表皮破损处以质外体途径被植物吸收,因此被活化进入土壤溶液中金属的量远大于被植物吸收的量<sup>[30-31]</sup>,因而存在扰动土壤生境、污染地下水的环境风险<sup>[32-34]</sup>。近年来研究发现一些天然小分子有机酸也可以用于提高土壤重金属的生物可利用性<sup>[35-37]</sup>。Nascimento 等

发现没食子酸、柠檬酸等对重金属的活化效果与EDTA相当,许多小分子有机酸如苹果酸也被证明参与了通过螯合镍来促进植物镍吸收的过程<sup>[38-39]</sup>。前期的研究也表明,柠檬酸、丙二酸对蛇纹岩土壤中的镍和钴均有较强的活化效果<sup>[40]</sup>。

化学强化过程可能包括一种或多种机制<sup>[37]</sup>:

- 1) 酸化导致矿物表面电荷数量和种类发生改变<sup>[41]</sup>;
- 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<sup>[42]</sup>;
- 4) 金属离子的螯合与络合过程<sup>[43]</sup>;
- 5) 金属化合物或矿物成分(如铁锰氧化物等)的溶解<sup>[44]</sup>等。全球超基性岩风化形成的镍污染土壤具有较高的镁钙比,富含镍钴等重金属,缺乏钙及氮磷钾等营养元素<sup>[45-46]</sup>,而且,元素间对植物吸收的竞争可能会减少镍的积累,导致植物积累锌、锰、镉等元素<sup>[47-49]</sup>,而铁的缺乏则会促进镍进入植物根部<sup>[50]</sup>。植物富集镍的时候会吸收大量的钙,用于固定镍,因此施加钙肥补充土壤中被植物消耗的钙,能够增强植物对镍的耐性和提高植物体内富集镍的含量<sup>[46,51]</sup>。土壤中氧化还原电势影响了铁锰物质的形态,在低Eh下,铁锰(氢)氧化物中的镍被释放,提高镍的有效性,而在高Eh下土壤溶液中的有效态镍会被铁锰(氢)氧化物吸附,降低镍的植物有效性<sup>[52]</sup>。

因此,超积累植物镍吸收的根际强化过程与金属活化机制也可能受到不同因素的影响,而根际强化机制尤其是与镍超积累植物重金属吸收过程的关系与机理尚未完全阐明。通过对不同类型镍污染土壤的活化研究对比可以筛选适合不同类型土壤的活化方法,对镍超积累植物根际化学强化措施及超积累植物的农艺调控的研究将有助于提高植物采镍的效率。

### 1.1.3 植物采镍的根际微生物强化技术与机理研究

超积累植物根际及植物根部存在的大量具有特定功能的微生物,在促进植物生长及吸收重金属方面发挥着重要作用<sup>[53]</sup>。

(1) 根际微生物可以活化土壤中的镍, 进而提高超积累植物的镍吸收量。Becerra-Castro 等<sup>[54]</sup>从伊比利亚、葡萄牙、西班牙等地自然条件生长的 *Alyssum serpyllifolium* 的积累型和非积累型亚种分离到 84 株根际菌, 其中 13 株具有镍增溶作用。接种镍活化根际菌后, 可以使 *Alyssum pintodasilvae* 等镍超积累植物地上部和地下部镍积累量显著提高, 最高可达 80%, 极大提高了植物采矿效率<sup>[55-56]</sup>。根际菌提高植物镍吸收量的机制来源于其分泌铁载体、小分子有机酸、表面活性剂等的能力, 这些代谢产物对镍具有增溶作用, 提高了植物根际镍的生物有效性, 从而促进了植物对镍的吸收。

(2) 根际微生物可以促进超积累植物的生长。自然条件下生长的镍超积累植物的根际及体内可分离得到具有促生特性的微生物<sup>[53,55,57-58]</sup>, 而接种植物促生菌可显著提高植物生物量<sup>[59]</sup>。植物促生菌促进植物生长的机制主要包括分泌吲哚-3-乙酸 (Indole-3-acetic acid, IAA)、赤霉素、细胞分裂素等植物生长调节因子调控植物的生长, 分泌铁载体加强植物对铁元素的利用效率, 通过固氮、溶磷作用为植物提供氮、磷元素等<sup>[56,60]</sup>。例如, 将具有 IAA 和 1-氨基环丙烷-1-羧酸脱氨酶 (1-aminocyclopropane-1-carboxylat deaminase, ACCD) 分泌能力的两株内生菌接种到镍超积累植物 *Noccaea caerulea* 体内, 可使植物地上和地下部分生物量分别提高 30% 和 50%<sup>[61]</sup>。

(3) 根际微生物可以提高超积累植物的重金属抗性。植物促生菌在协同宿主植物应对重金属胁迫方面也起着重要作用, 一方面可直接或间接降低植物体内重金属胁迫强度, 另一方面可对植物的表型产生影响, 即提高植物本身对重金属的耐受性<sup>[62]</sup>。目前的研究普遍认为内生菌可以通过吸附和吸收两大过程固定重金属离子<sup>[63]</sup>, 从而降低植物体内重金属的胁迫强度<sup>[62]</sup>。从植物表型方面, 接种内生菌可使植物的光合色素含量提高<sup>[64]</sup>, 抗氧化系统酶活性增强<sup>[65]</sup>。然而, 现有的研究并

不能从分子生物学角度找到内生菌改变植物表型的依据, 也即无法解释清楚内生菌的某一代谢产物影响植物重金属抗性的具体作用途径, 这些都有待进一步的深入研究。

近期的研究发现植物与微生物之间可能存在有趣的相互选择性关系<sup>[66-68]</sup>。通过宏基因组和宏转录组的研究发现植物品种、土壤类型、地理位置、栽培方式均可能影响这种相互选择性<sup>[69]</sup>。微生物群落的生理功能 (如运动性等) 和代谢功能 (如多糖降解等) 则可能分别是影响微生物根际定殖和根内共生的关键过程<sup>[70]</sup>。这种选择性现象也可能出现在镍超积累植物 *A. serpyllifolium* 与抗镍微生物之间<sup>[56]</sup>。关于植物和微生物相互选择机理, Bulgarelli 等<sup>[71]</sup>提出了两大过程的假说: 第一步是植物“招募”其根系附近的微生物, 该过程不涉及特异性的选择; 第二步是微生物侵入根内, 在该过程中, 植物和微生物之间存在相互选择, 但其具体的机制仍有待进一步的研究。在希腊<sup>[72]</sup>、阿尔巴尼亚<sup>[73]</sup>、黎巴嫩<sup>[74]</sup>、西班牙<sup>[75-77]</sup>、印度尼西亚<sup>[78]</sup>等国家深入研究了镍超积累植物 *Alyssum murale* 根际微生物群落结构及其调控机制时发现, 土壤理化因子、海拔、重金属镍生物有效性、植物种类都对微生物群落结构产生影响, 其中镍是土壤微生物群落多样性的主要驱动调控因子<sup>[79]</sup>; 而与豆科植物轮作或间作均能显著提升镍超积累植物根际功能菌群多样性<sup>[76-77]</sup>, 进而大幅提高植物采矿效率<sup>[75]</sup>。但是整体而言, 目前对超积累植物与功能微生物之间相互选择机制及影响因素的研究仍局限于单一场地, 缺乏不同植物品种、土壤类型和气候特征的系统比对和综合分析, 植物品种、土壤类型、气候带等这些关键因子对镍超积累植物和微生物相互选择的影响机制仍属空白。

因此, 结合分子生物学和微生物生态学研究方法, 采用高通量测序技术, 研究超积累植物和富镍土壤中土著微生物之间的相互选择机制, 考察不同因子 (土壤类型、气候带等) 对镍超积累植物根际

及内生微生物群落结构及功能的影响,了解促进超积累植物生长、提高镍吸收量及增强植物重金属耐受性微生物功能群落的定殖机制及其调控机理,筛选出其中功能微生物,从而为植物采矿实践过程中如何提高植物适应性、生物量及镍积累量提供重要的理论指导<sup>[19]</sup>。

## 1.2 超积累植物镍吸收转运过程及机理研究

### 1.2.1 超积累植物对镍的吸收转运机制

前人研究发现<sup>[19]</sup>,超积累植物对镍的吸收符合米氏吸收动力学方程,其米氏常数  $K_m$  值可达  $36.1 \mu\text{mol/L}$ ,说明镍可能主要通过低亲和力转运通道进入植物体内。一些间接证据则显示,镍超积累植物 *Thlaspi goesingense* 主要吸收离子态镍 ( $\text{Ni}^{2+}$ ) 而非有机镍螯合物,同时超积累植物根部镍的吸收受到低温、代谢抑制剂及缺氧环境的抑制,说明其吸收是一个消耗能量的过程<sup>[80-81]</sup>。

超积累植物镍的吸收与其他矿质营养元素发生强烈的竞争作用。在锌/镍超积累植物 *Thlaspi pindicum* 和 *Noccaea caerulescens* 中,锌强烈抑制镍在植物体内的吸收和转运,但镍对锌的吸收则几乎没有影响<sup>[82-83]</sup>; Halimaa 等<sup>[84]</sup>通过分子生物学技术,推测超积累植物 *N. caerulescens* 体内锌转运子 ZIP10 可能参与了镍的吸收。而通过对菱锌矿和蛇纹岩矿区以及非矿区土壤生长的 60 个 *N. caerulescens* 种群进行分析发现,镍的富集不仅受锌的影响,还和钙镁的吸收有着密切的联系<sup>[85]</sup>。除锌外,镍和铁在吸收过程中也存在相互作用。缺铁情况下镍超积累植物 *Alyssum inflatum* 以及 *Alyssum bracteatum* 对镍的吸收速率显著增加<sup>[50]</sup>。通过对比镍超累积型及非累积型的 *Senecio coronatus* 的转录组表达量,可以发现超累积型植物根部一个与铁转运载体 IRT1 近似的转运子得到了高量的表达,表明铁转运载体在镍富集过程中可能发挥重要的作用<sup>[86]</sup>。此外,铁的螯合物转运蛋白 YSL3 也可能参与了镍的运输<sup>[87]</sup>。笔者所在课题

组采用地球化学研究领域中的稳定同位素分馏技术,发现介质-植物体系中镍/锌同位素组成的微小变化,能够指示介质中镍/锌的生物可利用性以及植物对镍/锌的吸收途径,而镍很有可能通过锌的低亲和力转运通道进入超积累植物体内<sup>[47]</sup>,但超积累植物体内是否存在镍的专性吸收通道与转运载体仍待进一步探究<sup>[19]</sup>。

近年来关于超积累植物体内镍的转运机理方面的研究也取得了一定进展<sup>[19]</sup>,超积累植物 *Alyssum lesbiacum* 根部中富含组氨酸 (His)<sup>[88]</sup>,His 与镍具有很强的螯合能力,能够显著抑制镍在根细胞液泡中的区室化作用,增加其横向移动性<sup>[89-90]</sup>。外源施加 His 不仅增强了超积累植物对镍的耐性,而且提高了镍从根部向地上部的转运<sup>[88,91]</sup>。除 His 之外,烟草胺 (Nicotianamine) 也参与了镍向木质部的装载和转运过程<sup>[92]</sup>。当到达木质部导管时,镍则主要以离子形态随蒸腾流向地上部运输<sup>[93-94]</sup>。由此可见,增加超积累植物氨基酸类物质的合成可能是影响镍从根部转运至地上部的关键。野外调查发现热带蛇纹岩地区生长的木本超积累植物的韧皮部汁液中镍的浓度可达到  $16.9\%$ <sup>[19]</sup>,说明超积累植物具有较强的韧皮部转运镍的能力<sup>[95]</sup>。Page 等观察到镍在韧皮部拥有较强的移动性<sup>[96-98]</sup>。Deng 等研究发现镍能够在源汇之间快速转移,老叶中的镍大部分通过韧皮部运输到新叶中,少量则向下运输至根部<sup>[19,99]</sup>。木质部和韧皮部的装载运输是影响植物地上部新叶富集镍的重要过程,然而现阶段对于两个生理学过程所涉及的镍相关载体仍然缺乏探索研究。

通过分子生物学和植物生理学方法,结合植物修复领域新兴的同位素分馏技术,重点研究镍超积累植物是否存在镍的专性转运通道/蛋白,探讨镍在超积累植物木质部/韧皮部的装载机理,进一步揭示超积累植物的镍吸收与转运机制,从而为植物采矿实践过程中如何提高植物地上部镍的含量提供重要的理论指导。

### 1.2.2 超积累植物镍提取效率的强化研究

增加超积累植物的生物量和镍吸收量是影响镍提取效率的最重要因素<sup>[21]</sup>。营养元素如氮磷钾的缺乏是植物生长主要的限制因子之一。Bani 等发现在阿尔巴尼亚蛇纹岩土壤中生长的镍超积累植物 *A. murale* 往往严重缺氮,因此低水平的氮肥施加即可显著促进植物生长,增加植物生物量;而由于该植物对磷具有很强的吸收能力,通常情况下不会出现植株缺磷;高水平磷肥的施加反而会导致不溶性磷酸镍的生成,进而降低植物对镍的吸收效率<sup>[100]</sup>。而有机肥的施加效果甚至好于普通氮磷钾肥料的施加<sup>[20]</sup>。蛇纹岩土壤一般还可能缺乏微量元素如硼和钼,因此微量元素肥料的施加也对超积累植物的生长有一定的促进作用<sup>[101]</sup>。此外,收获时节、种植密度、灌溉、除草等农艺学管理及调控技术的优化也会对提高植物生物量及镍吸取量具有重要的影响<sup>[14,21]</sup>。例如,对阿尔巴尼亚地区生长的超积累植物 *A. murale* 的物候学研究发现,植物地上部对镍的吸收量在花季中期达到最大,是最佳的收获时期<sup>[45]</sup>。而镍超积累植物的合理密植可以有效提高土地利用效率,增加镍提取量<sup>[46]</sup>。

现阶段,镍污染土壤的植物修复及植物采矿实践主要集中在法国、美国的温带地区,阿尔巴尼亚、西班牙等地中海气候区以及马来西亚、印度尼西亚等热带地区,而我国亚热带富镍红壤区上开展的实践基本上是空白。这些区域的气候、地理和土壤条件差异显著。因此,探索不同超积累植物品种对气候的适应性和环境响应特征,优化最佳生长和收获期、肥料施用、植株种植密度等农艺学管理措施是植物采矿能否成功实施的重要关键。

### 1.3 超积累植物镍资源化过程及机理研究

生物质中镍的资源化利用是植物采矿的关键一环,甚至成为决定植物采矿成败的关键因素<sup>[14]</sup>。近 30 年来,相对于植物采矿研究中如何提高超积累植物的金属提取效率方面,镍超积累植物生物质中金属资源化过程理论与技术研究并不多,高附加

值资源化过程及机理的研究则更为缺乏。

湿法冶金是现阶段生物质金属资源化的研究热点。该技术通常先将植物体灰化,使镍浓缩至 15–20 wt%, 然后对灰分进行处理提取得到镍金属、氧化物或盐等<sup>[102]</sup>。例如, Vaughan 等<sup>[103]</sup>对镍超积累植物灰分进行水洗,然后在 60 °C 条件下用高浓度 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 进行浸出,然后通过 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液沉淀得到氢氧化镍产品。杨建广等<sup>[104]</sup>提出了以“焚烧-湿法提取与净化-电化学沉积/化学沉淀法-金属化工产品”工艺从超积累植物 *Berkheya coddii* 中回收镍,最终电积得到 99.999% 纯度的镍板。Losfeld 等<sup>[105]</sup>利用盐酸提取过滤植物热处理灰中的镍等金属离子来制备非均相路易斯酸催化剂,但催化剂纯度、反应机理及应用范围仍需深入研究。Simonnot 等探索了制备六水硫酸镍铵的工艺,产品纯度可达 88.8%<sup>[106]</sup>;近期通过反应动力学研究与工艺优化,将植物 *A. murale* 灰分通过逆流纯水吸取钾,再用硫酸浸析提取,浸取后用氢氧化钙调节 pH 达 4–5,再经过结晶和重结晶过程,产品纯度更提高到了 99.1%<sup>[107-108]</sup>。Guilpain 等利用水浸出技术将镍从超积累植物中浸出,并以低分子羧酸络合的方式溶出植物体中的镍,结果表明固液比 (S/L) 在 4% 的时候有 90% 的镍与低分子羧酸络合,提升固液比则显著增强镍与低分子羧酸的络合<sup>[109]</sup>。整体而言,目前的超积累植物湿法冶金工艺流程复杂,分离步骤过多,产生的废水、废气、固废处理难度大,且镍产品价值相对不高,需进一步探索绿色、短流程、低成本、高附加值的资源化工艺。

植物体在高温、真空条件下会热解产生热解气、焦油和固体焦炭<sup>[110]</sup>,因此,可在高温、真空条件下,利用焦炭的还原性将植物体内氧化态的金属还原为单质,然后通过磁力分离出单质态金属<sup>[111]</sup>。该真空高温碳还原-磁力分离方法仅产生 CO<sub>2</sub> 气体,对环境影响小,是一种绿色的制备高值镍产品的方法。然而,由于植物体存在钴等其他金属,使得回收的单质镍纯度受到一定影响。因此,

探索镍、钴分离,磁性金属与非磁性生物焦炭高效分离的机理,是实现生物质镍资源化的关键。

目前为止,生物质材料回收镍的工艺还停留在化学法制备低值镍盐、电解制镍的阶段,回收成本高且容易造成二次污染。制备高价值镍产品的研究较少。若采用真空条件使金属沸点降低,直接将还原过程得到的镍金属气化并冷凝重新结晶<sup>[112]</sup>,金属纯度、晶型结构将得到极大改善,此方法可制备出单晶镍产品,成倍提升生物镍的资源化价值,从而有效保障植物采镍的经济可行性。探讨利用真空气化-低温沉积结晶法从镍累积植物制备高值单晶镍,研究其潜在应用价值,有助于实现镍超累积植物金属高附加值资源化。

## 2 镍污染土壤植物采矿实践

在植物修复领域,美国农业部的 Chaney 研究员是国际上最早开始超累积植物研究并最先将其投入商业利用的科学家之一;Li 等<sup>[102]</sup>开展了很多的植物采矿实验,选择了来自同纬度欧洲地区的 *Alyssum*、*Leptoplax*、*Bornmuellera* 属的镍超累积植物品种进行优选优育,最后选择了具有高效提取效率的 *A. murale* 和 *Alyssum corsicum*,并申请了植物采镍的国际专利<sup>[5]</sup>。20 世纪 90 年代中期在美国开展的镍污染土壤植物采矿实践,估算出植物采矿带来的经济效益可达 \$513/\text{hm}^2\$<sup>[13]</sup>。

2000 年初 Bani 等<sup>[46]</sup>开始在阿尔巴尼亚地中海气候区开展植物采矿的实验。通过长达 7 年的田间大规模试验,筛选出当地最适宜开展植物采矿的超累积植物品种 *A. murale*,并探讨了农艺管理措施的优化以及最佳收获时期等植物采矿的农艺调节因子。通过多年的研究,当地的植物采镍量已经达到了  $105 \text{ kg}/\text{hm}^2$  ( $\$1\ 000/\text{hm}^2$ )。近年来,科学工作者将植物采矿的研究工作拓展到了东南亚及大洋洲的印度尼西亚、马来西亚、新喀里多尼亚等热带地区<sup>[20,105,113]</sup>。

Morel 教授团队和仇荣亮教授团队在我国云

南省成功开展了镍污染土壤植物修复和植物采矿野外实践,发现镍超累积植物 *A. murale* 在我国亚热带地区有良好的适应性,而植物-微生物的联合修复可明显提高超累积植物生物量和吸取修复效率<sup>[114]</sup>。据测定,在云南富镍土壤开展植物采矿的镍提取量可达  $100 \text{ kg}/\text{hm}^2$  以上,经济效益超过  $6\ 000 \text{ 元}/\text{hm}^2$ 。

## 3 展望

植物采矿技术从 1983 年提出,经过多年的研究,理论及技术的研究都有了较大发展。然而,相关技术想要大规模应用仍有一定距离。从微观层面来说,主要是在土壤-根际过程、植物提取过程及资源化过程中遇到的瓶颈:1) 如何高效提高根际镍生物有效性;2) 如何提高超累积植物的提取效率;3) 如何增加生物质资源价值等。从宏观层面来说,土壤镍污染是一个全球性问题,横跨热带、亚热带、温带等多个气候带,涉及砖红壤、红壤、棕壤、褐土等多种土壤类型,每个国家和地区植物采矿的实践都各具特点,在我国南方亚热带季风气候,含有丰富铁镁氧化物的富镍的红壤研究较少。通过构建植物采矿的国际合作研究网络,系统开展超累积植物品种筛选、化学与微生物强化技术的研发、农艺管理调控技术的优化,以及生物质镍的有效分离提取等研究,进行技术比选及模式整合,形成完善的全球植物采矿理论及技术体系,从而为该技术的应用及推广打下坚实的基础。

## REFERENCES

- [1] 全国土壤污染状况调查公报[EB/OL]. [2014-04-17]. [http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/t20140417\\_270670.htm](http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/t20140417_270670.htm).
- [2] Adamo P, Dudka S, Wilson MJ, et al. Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni in contaminated soils from the Sudbury mining and smelting region, Canada. *Environ Pollut*, 1996, 91(1): 11–19.
- [3] Chiarucci A, Baker AJM. Advances in the ecology of serpentine soils. *Plant Soil*, 2007, 293(1/2): 1–2.



- [4] Vaughan APM, Scarrow JH. Ophiolite obduction pulses as a proxy indicator of superplume events? *Earth Planet Sci Lett*, 2003, 213(3/4): 407–416.
- [5] Chaney RL. Plant uptake of inorganic waste constituents//Parr JF, Marsh PB, Kla JM, Eds. *Land Treatment of Hazardous Wastes*. Park Ridge: Noyes Data Corporation, 1983, 5: 50–76.
- [6] Salt DE, Smith RD, Raskin I. Phytoremediation. *Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol*, 1998, 49: 643–668.
- [7] Chaney RL, Malik M, Li YM, et al. Phytoremediation of soil metals. *Curr Opin Biotechnol*, 1997, 8(3): 279–284.
- [8] Luo YM, Tu C. *Twenty Years of Research and Development on Soil Pollution and Remediation in China*. Singapore: Springer Singapore, 2018: 279–331.
- [9] Chaney RL, Angle JS, Broadhurst CL, et al. Improved understanding of hyperaccumulation yields commercial phytoextraction and phytomining technologies. *J Environ Qual*, 2007, 36(5): 1429–1443.
- [10] Pilon-Smits E. Phytoremediation. *Annu Rev Plant Biol*, 2005, 56: 15–39.
- [11] Luo YM, Tu C. *Twenty Years of Research and Development on Soil Pollution and Remediation in China*. Singapore: Springer Singapore, 2018: 333–348.
- [12] Miao XY, Zhou QX. Some research progresses in influencing factors for the efficiency of contaminated soil phytoremediation. *Chin J Ecol*, 2015, 34(3): 870–877 (in Chinese).  
苗欣宇, 周启星. 污染土壤植物修复效率影响因素研究进展. *生态学杂志*, 2015, 34(3): 870–877.
- [13] Nicks L, Chambers M. Farming for metals. *Min Environ Manag*, 1995, 3: 15–18.
- [14] van der Ent A, Baker AJM, Reeves RD, et al. Agromining: Farming for metals in the future? *Environ Sci Technol*, 2015, 49(8): 4773–4780.
- [15] Reeves RD, Baker AJM, Jaffré T, et al. A global database for plants that hyperaccumulate metal and metalloid trace elements. *New Phytol*, 2018, 218(2): 407–411.
- [16] Chen XY, Chen LH, Chen Y, et al. Distribution summary of cenozoic basalts in central and eastern China. *Geol J China Univ*, 2014, 20(4): 507–519 (in Chinese).
- 陈霞玉, 陈立辉, 陈暘, 等. 中国中东部地区新生代玄武岩的分布规律与面积汇总. *高校地质学报*, 2014, 20(4): 507–519.
- [17] Krämer U. Metal hyperaccumulation in plants. *Ann Rev Plant Biol*, 2010, 61: 517–534.
- [18] Chen H, Cutright T. EDTA and HEDTA effects on Cd, Cr, and Ni uptake by *Helianthus annuus*. *Chemosphere*, 2001, 45(1): 21–28.
- [19] Zhang X, Lv XY, Liu WS, et al. Research progress of green metallurgical nickel based on phytomining. *Acta Sci Nat Univ Sunyatseni*, 2017, 56(5): 20–29 (in Chinese).  
张鑫, 吕香英, 刘文深, 等. 基于植物采矿的“绿色冶炼”研究进展. *中山大学学报: 自然科学版*, 2017, 56(5): 20–29.
- [20] Bani A, Echevarria G. Can organic amendments replace chemical fertilizers in nickel agromining cropping systems in Albania? *Int J Phytoremediat*, 2019, 21(1): 43–551, doi: 10.1080/15226514.2018.1523871.
- [21] Nkrumah PN, Baker AJM, Chaney RL, et al. Current status and challenges in developing nickel phytomining: an agronomic perspective. *Plant Soil*, 2016, 406(1/2): 55–69.
- [22] Mi KF, Wang JP, Liu ZJ, et al. The current situation and countermeasures of nickel resources of China. *China Min Mag*, 2013, 22(6): 6–10 (in Chinese).  
宓奎峰, 王建平, 柳振江, 等. 我国镍矿资源形势与对策. *中国矿业*, 2013, 22(6): 6–10.
- [23] Alexander EB, DuShay J. Topographic and soil differences from peridotite to serpentinite. *Geomorphology*, 2011, 135(3/4): 271–276.
- [24] Bani A, Echevarria G, Montargès-Pelletier E, et al. Pedogenesis and nickel biogeochemistry in a typical Albanian ultramafic toposequence. *Environ Monit Assess*, 2014, 186(7): 4431–4442.
- [25] Cheng CH, Jien SH, Iizuka Y, et al. Pedogenic chromium and nickel partitioning in serpentine soils along a toposequence. *Soil Sci Soc Am J*, 2011, 75(2): 659–668.
- [26] Echevarria G. Genesis and behaviour of ultramafic soils and consequences for nickel biogeochemistry//

- Van der Ent A, Echevarria G, Baker A, et al, Eds. Agromining: Farming for Metal. Cham: Springer, 2018.
- [27] Chardot V, Echevarria G, Gury M, et al. Nickel bioavailability in an ultramafic toposequence in the Vosges Mountains (France). *Plant Soil*, 2007, 293(1/2): 7–21.
- [28] Bonifacio E, Zanini E, Boero V, et al. Pedogenesis in a soil catena on serpentinite in north-western Italy. *Geoderma*, 1997, 75(1/2): 33–51.
- [29] Hseu ZY, Tsai H, Hsi HC, et al. Weathering sequences of clay minerals in soils along a serpentinitic toposequence. *Clays Clay Miner*, 2007, 55(4): 389–401.
- [30] Nowack B, Schulin R, Robinson BH. Critical assessment of chelant-enhanced metal phytoextraction. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(17): 5225–5232.
- [31] Meers E, Ruttens A, Hopgood MJ, et al. Comparison of EDTA and EDDS as potential soil amendments for enhanced phytoextraction of heavy metals. *Chemosphere*, 2004, 58(8): 1011–1022.
- [32] Blaylock MJ, Salt DE, Dushenkov S, et al. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(3): 860–865.
- [33] Cestone B, Quartacci MF, Navari-Izzo F. Uptake and translocation of CuEDDS complexes by *Brassica carinata*. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(16): 6403–6408.
- [34] Tandy S, Schulin R, Nowack B. Uptake of metals during chelant-assisted phytoextraction with EDDS related to the solubilized metal concentration. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(8): 2753–2758.
- [35] Jelusic M, Lestan D. Effect of EDTA washing of metal polluted garden soils. Part I: Toxicity hazards and impact on soil properties. *Sci Total Environ*, 2014, 475: 132–141.
- [36] Jelusic M, Vodnik D, Macek I, et al. Effect of EDTA washing of metal polluted garden soils. Part II: Can remediated soil be used as a plant substrate? *Sci Total Environ*, 2014, 475: 142–152.
- [37] Qiu RL, Qiu H, Lei M, et al. Advances in research on remediation of multi-metal contaminated soil in mine and surrounding area. *J Agro-Environ Sci*, 2009, 28(6): 1085–1091 (in Chinese).
- 仇荣亮, 仇浩, 雷梅, 等. 矿山及周边地区多金属污染土壤修复研究进展. *农业环境科学学报*, 2009, 28(6): 1085–1091.
- [38] Do Nascimento CWA, Amarasiriwardena D, Xing BS. Comparison of natural organic acids and synthetic chelates at enhancing phytoextraction of metals from a multi-metal contaminated soil. *Environ Pollut*, 2006, 140(1): 114–123.
- [39] Naicker C, Kindness A, Pillay L. Identification of chelidonic acid as the predominant ligand involved in Ni uptake in the hyperaccumulator *Berkheya coddii*: research article. *S Afr J Chem*, 2016, 69(1): 201–207.
- [40] Fang XH, Qiu RL, Zeng XW, et al. Effect of EDTA and LMWOA on availability of nickel and cobalt in serpentine soil. *Acta Sci Nat Univ Sunyatseni*, 2005, 44(4): 111–114, 128 (in Chinese).
- 方晓航, 仇荣亮, 曾晓雯, 等. EDTA、小分子有机酸对蛇纹岩发育土壤 Ni、Co 活性的影响. *中山大学学报: 自然科学版*, 2005, 44(4): 111–114, 128.
- [41] Brown GE, Foster AL, Ostergren JD. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. *Proc Nat Acad Sci USA*, 1999, 96(7): 3388–3395.
- [42] Abumaizar RJ, Smith EH. Heavy metal contaminants removal by soil washing. *J Hazard Mater*, 1999, 70(1/2): 71–86.
- [43] Tsang DCW, Lo IMC. Modeling the transport of metals with rate-limited EDTA-promoted extraction and dissolution during EDTA-flushing of copper-contaminated soils. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(10): 3660–3666.
- [44] Ngwack B, Sigg L. Dissolution of Fe(III) (hydr) oxides by metal-EDTA complexes. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61(5): 951–963.
- [45] Bani A, Echevarria G, Sulçe S, et al. Improving the agronomy of *Alyssum murale* for extensive phytomining: A five-year field study. *Int J Phytoremediat*, 2015, 17(2): 117–127.
- [46] Bani A, Echevarria G, Zhang X, et al. The effect of plant density in nickel-phytomining field

- experiments with *Alyssum murale* in Albania. Aust J Bot, 2015, 63(2): 72–77.
- [47] Deng THB, Cloquet C, Tang YT, et al. Nickel and zinc isotope fractionation in hyperaccumulating and nonaccumulating plants. Environ Sci Technol, 2014, 48(20): 11926–11933.
- [48] Ghaderian SM, Ghasemi R, Hajhashemi F. Interaction of nickel and manganese in uptake, translocation and accumulation by the nickel-hyperaccumulator plant, *Alyssum bracteatum* (*Brassicaceae*). Aust J Bot, 2015, 63(2): 47–55.
- [49] Mnasri M, Ghabriche R, Fourati E, et al. Cd and Ni transport and accumulation in the halophyte *Sesuvium portulacastrum*: implication of organic acids in these processes. Front Plant Sci, 2015, 6: 156.
- [50] Mohseni R, Ghaderian SM, Ghasemi R, et al. Differential effects of iron starvation and iron excess on nickel uptake kinetics in two Iranian nickel hyperaccumulators, *Odontarrhena bracteata* and *Odontarrhena inflata*. Plant Soil, 2018, 428(1/2): 153–162.
- [51] Valivand M, Amooaghaie R, Ahadi A. Interplay between hydrogen sulfide and calcium/calmodulin enhances systemic acquired acclimation and antioxidative defense against nickel toxicity in zucchini. Environ and Expl Bot, 2019, 158: 40–50.
- [52] Rinklebe J, Antić-Mladenović S, Frohne T, et al. Nickel in a serpentine-enriched Fluvisol: Redox affected dynamics and binding forms. Geoderma, 2016, 263: 203–214.
- [53] Mengoni A, Schat H, Vangronsveld J. Plants as extreme environments? Ni-resistant bacteria and Ni-hyperaccumulators of serpentine flora. Plant Soil, 2009, 331(1/2): 5–16.
- [54] Becerra-Castro C, Prieto-Fernández A, Álvarez-Lopez V, et al. Nickel solubilizing capacity and characterization of rhizobacteria isolated from hyperaccumulating and non-hyperaccumulating subspecies of *Alyssum serpyllifolium*. Int J Phytoremediat, 2011, 13(S1): 229–244.
- [55] Abou-Shanab RAI, Angle JS, Chaney RL. Bacterial inoculants affecting nickel uptake by *Alyssum murale* from low, moderate and high Ni soils. Soil Biol Biochem, 2015, 38(9): 2882–2889.
- [56] Cabello-Conejo MI, Becerra-Castro C, Prieto-Fernández A, et al. Rhizobacterial inoculants can improve nickel phytoextraction by the hyperaccumulator *Alyssum pintodasilvae*. Plant Soil, 2014, 379(1/2): 35–50.
- [57] Álvarez-López V, Prieto-Fernández Á, Becerra-Castro C, et al. Rhizobacterial communities associated with the flora of three serpentine outcrops of the Iberian Peninsula. Plant Soil, 2015, 403(1/2): 233–252.
- [58] Visioli G, D'Egidio S, Vamerali T, et al. Culturable endophytic bacteria enhance Ni translocation in the hyperaccumulator *Noccaea caerulea*. Chemosphere, 2014, 117: 538–544.
- [59] Sessitsch A, Kuffner M, Kidd P, et al. The role of plant-associated bacteria in the mobilization and phytoextraction of trace elements in contaminated soils. Soil Biol Biochem, 2013, 60: 182–194.
- [60] Ma Y, Prasad MN, Rajkumar M, et al. Plant growth promoting rhizobacteria and endophytes accelerate phytoremediation of metalliferous soils. Biotechnol Adv, 2011, 29(2): 248–258.
- [61] Visioli G, Vamerali T, Mattarozzi M, et al. Combined endophytic inoculants enhance nickel phytoextraction from serpentine soil in the hyperaccumulator *Noccaea caerulea*. Front Plant Sci, 2015, 6: 638.
- [62] Ruan DS, Zeng JH, Chao YQ, et al. Role of endophytes in plant tolerance to heavy metal stress. Microbiol China, 2016, 43(12): 2700–2706 (in Chinese).  
阮迪申, 曾加会, 晁元卿, 等. 重金属胁迫下内生菌对宿主植物的解毒机制. 微生物学通报, 2016, 43(12): 2700–2706.
- [63] Luo SL, Wan Y, Xiao X, et al. Isolation and characterization of endophytic bacterium LRE07 from cadmium hyperaccumulator *Solanum nigrum* L. and its potential for remediation. Appl Microbiol Biot, 2011, 89(5): 1637–1644.
- [64] Wan Y, Luo SL, Chen JL, et al. Effect of endophyte-infection on growth parameters and

- Cd-induced phytotoxicity of Cd-hyperaccumulator *Solanum nigrum* L. *Chemosphere*, 2012, 89(6): 743–750.
- [65] Naveed M, Mitter B, Reichenauer TG, et al. Increased drought stress resilience of maize through endophytic colonization by *Burkholderia phytofirmans* PsJN and *Enterobacter* sp. FD17. *Environ Exp Bot*, 2014, 97: 30–39.
- [66] Schlaeppi K, Dombrowski N, Oter RG, et al. Quantitative divergence of the bacterial root microbiota in *Arabidopsis thaliana* relatives. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2014, 111(2): 585–592.
- [67] Bulgarelli D, Rott M, Schlaeppi K, et al. Revealing structure and assembly cues for *Arabidopsis* root-inhabiting bacterial microbiota. *Nature*, 2012, 488(7409): 91–95.
- [68] Lundberg DS, Lebeis SL, Paredes SH, et al. Defining the core *Arabidopsis thaliana* root microbiome. *Nature*, 2012, 488(7409): 86–90.
- [69] Chao YQ, Liu WS, Chen YM, et al. Structure, variation, and co-occurrence of soil microbial communities in abandoned sites of a rare earth elements mine. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(21): 11481–11490.
- [70] Ofek-Lalzar M, Sela N, Goldman-Voronov M, et al. Niche and host-associated functional signatures of the root surface microbiome. *Nat Commun*, 2014, 5: 4950.
- [71] Bulgarelli D, Schlaeppi K, Spaepen S, et al. Structure and functions of the bacterial microbiota of plants. *Annu Rev Plant Biol*, 2013, 64: 807–838.
- [72] Lopez S, Piutti S, Vallance J, et al. Nickel drives bacterial community diversity in the rhizosphere of the hyperaccumulator *Alyssum murale*. *Soil Biol Biochem*, 2017, 114: 121–130.
- [73] Lopez S, Goux X, Echevarria G, et al. Community diversity and potential functions of rhizosphere-associated bacteria of nickel hyperaccumulators found in Albania. *Sci Total Environ*, 2019, 654: 237–249.
- [74] Kanso A, Azoury S, Benizri E, et al. Improvement of Ni phytoextraction by *Alyssum murale* and its rhizosphere microbial activities by applying nitrogen fertilizer. *Ecol Res*, 2018, 33(4): 811–821.
- [75] Saad RF, Kobaissi A, Echevarria G, et al. Influence of new agromining cropping systems on soil bacterial diversity and the physico-chemical characteristics of an ultramafic soil. *Sci Total Environ*, 2018, 645: 380–392.
- [76] Saad RF, Kobaissi A, Goux X, et al. Soil microbial and Ni-agronomic responses to *Alyssum murale* interplanted with a legume. *Appl Soil Ecol*, 2018, 132: 60–73.
- [77] Saad RF, Kobaissi A, Machinet G, et al. Crop rotation associating a legume and the nickel hyperaccumulator *Alyssum murale* improves the structure and biofunctioning of an ultramafic soil. *Ecol Res*, 2018, 33(4): 799–810.
- [78] Lopez S, Goux X, Van Der Ent A, et al. Bacterial community diversity in the rhizosphere of nickel hyperaccumulator species of Halmahera Island (Indonesia). *Appl Soil Ecol*, 2019, 133: 70–80.
- [79] Remenár M, Harichová J, Zámocký M, et al. Metagenomics of a nickel-resistant bacterial community in an anthropogenic nickel-contaminated soil in southwest Slovakia. *Biologia*, 2017, 72(9): 971–981.
- [80] Puschenreiter M, Schnepf A, Millán IM, et al. Changes of Ni biogeochemistry in the rhizosphere of the hyperaccumulator *Thlaspi goesingense*. *Plant Soil*, 2005, 271(1/2): 205–218.
- [81] Aschmann SG, Zasoski RJ. Nickel and rubidium uptake by whole oat plants in solution culture. *Physiol Plantarum*, 1987, 71(2): 191–196.
- [82] Taylor SI, Macnair MR. Within and between population variation for zinc and nickel accumulation in two species of *Thlaspi* (Brassicaceae). *New Phytol*, 2006, 169(3): 505–514.
- [83] Assunção AGL, Martins PDC, De Folter S, et al. Elevated expression of metal transporter genes in three accessions of the metal hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *Plant Cell Environ*, 2001, 24(2): 217–226.
- [84] Halimaa P, Lin YF, Ahonen VH, et al. Gene expression differences between *Noccaea caerulescens* ecotypes help to identify candidate genes for metal

- phytoremediation. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(6): 3344–3353.
- [85] Sterckeman T, Cazes Y, Gonneau C, et al. Phenotyping 60 populations of *Noccaea caerulescens* provides a broader knowledge of variation in traits of interest for phytoextraction. *Plant Soil*, 2017, 418(1/2): 523–540.
- [86] Meier SK, Adams N, Wolf M, et al. Comparative RNA-seq analysis of nickel hyperaccumulating and non-accumulating populations of *Senecio coronatus* (Asteraceae). *Plant J*, 2018, 95(6): 1023–1038.
- [87] Gendre D, Czernic P, Conéjéro G, et al. TcYSL3, a member of the YSL gene family from the hyper-accumulator *Thlaspi caerulescens*, encodes a nicotianamine-Ni/Fe transporter. *Plant J*, 2007, 49(1): 1–15.
- [88] Kerkeb L, Krämer U. The role of free histidine in xylem loading of nickel in *Alyssum lesbiacum* and *Brassica juncea*. *Plant Physiol*, 2003, 131(2): 716–724.
- [89] Kozhevnikova AD, Seregin IV, Verweij R, et al. Histidine promotes the loading of nickel and zinc, but not of cadmium, into the xylem in *Noccaea caerulescens*. *Plant Signal Behav*, 2014, 9(9): e29580.
- [90] Richau KH, Kozhevnikova AD, Seregin IV, et al. Chelation by histidine inhibits the vacuolar sequestration of nickel in roots of the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *New Phytol*, 2009, 183(1): 106–116.
- [91] Krämer U, Cotter-Howells JD, Charnock JM, et al. Free histidine as a metal chelator in plants that accumulate nickel. *Nature*, 1996, 379(6566): 635–638.
- [92] Cornu JY, Deinlein U, Höreth S, et al. Contrasting effects of nicotianamine synthase knockdown on zinc and nickel tolerance and accumulation in the zinc/cadmium hyperaccumulator *Arabidopsis halleri*. *New Phytol*, 2014, 206(2): 738–750.
- [93] Centofanti T, Siebecker MG, Chaney RL, et al. Hyperaccumulation of nickel by *Alyssum corsicum* is related to solubility of Ni mineral species. *Plant Soil*, 2012, 359(1/2): 71–83.
- [94] Robinson BH, Lombi E, Zhao FJ, et al. Uptake and distribution of nickel and other metals in the hyperaccumulator *Berkheya coddii*. *New Phytol* 2003, 158(2): 279–285.
- [95] Van Der Ent A, Mulligan D. Multi-element concentrations in plant parts and fluids of Malaysian nickel hyperaccumulator plants and some economic and ecological considerations. *J Chem Ecol*, 2015, 41(4): 396–408.
- [96] Page V, Weisskopf L, Feller U. Heavy metals in white lupin: uptake, root-to-shoot transfer and redistribution within the plant. *New Phytol*, 2006, 171(2): 329–341.
- [97] Page V, Feller U. Selective transport of zinc, manganese, nickel, cobalt and cadmium in the root system and transfer to the leaves in young wheat plants. *Ann Bot*, 2005, 96(3): 425–434.
- [98] Perronnet K, Schwartz C, Morel JL. Distribution of cadmium and zinc in the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* grown on multicontaminated soil. *Plant Soil*, 2003, 249(1): 19–25.
- [99] Deng THB, Tang YT, van der Ent A, et al. Nickel translocation via the phloem in the hyperaccumulator *Noccaea caerulescens* (Brassicaceae). *Plant Soil*, 2016, 404(1/2): 35–45.
- [100] Bani A, Echevarria G, Sulçe S, et al. *In-situ* phytoextraction of Ni by a native population of *Alyssum murale* on an ultramafic site (Albania). *Plant Soil*, 2007, 293(1/2): 79–89.
- [101] Li YM, Chaney R, Brewer E, et al. Development of a technology for commercial phytoextraction of nickel: economic and technical considerations. *Plant Soil*, 2003, 249(1): 107–115.
- [102] Zhang X, Houzelot V, Bani A, et al. Selection and combustion of Ni-hyperaccumulators for the phytomining process. *Int J Phytoremediat*, 2014, 16(10): 1058–1072.
- [103] Vaughan J, Riggio J, Chen J, et al. Characterisation and hydrometallurgical processing of nickel from tropical agromined bio-ore. *Hydrometallurgy*, 2017, 169: 346–355.
- [104] Yang JG, Yang JY, Peng CH, et al. Recovery nickel from *Berkheya coddii* biomass. *Chin J Nonferrous*

- Metal, 2009, 19(4): 754–759 (in Chinese).  
杨建广, 杨建英, 彭长宏, 等. 从超富集植物 *Berkheya coddii* 中回收镍. 中国有色金属学报, 2009, 19(4): 754–759.
- [105] Losfeld G, Escande V, Jaffré T, et al. The chemical exploitation of nickel phytoextraction: an environmental, ecologic and economic opportunity for New Caledonia. *Chemosphere*, 2012, 89(7): 907–910.
- [106] Barbaroux R, Plasari E, Mercier G, et al. A new process for nickel ammonium disulfate production from ash of the hyperaccumulating plant *Alyssum murale*. *Sci Total Environ*, 2012, 423: 111–119.
- [107] Houzelot V, Ranc B, Laubie B, et al. Agromining of hyperaccumulator biomass: Study of leaching kinetics of extraction of nickel, magnesium, potassium, phosphorus, iron, and manganese from *Alyssum murale* ashes by sulfuric acid. *Chem Eng Res Des*, 2018, 129: 1–11.
- [108] Zhang X, Laubie B, Houzelot V, et al. Increasing purity of ammonium nickel sulfate hexahydrate and production sustainability in a nickel phytomining process. *Chem Eng Res Des*, 2016, 106: 26–32.
- [109] Guilpain M, Laubie B, Zhang X, et al. Speciation of nickel extracted from hyperaccumulator plants by water leaching. *Hydrometallurgy*, 2018, 180: 192–200.
- [110] Hou JY, Liu WX, Wu LH, et al. Modulation of the efficiency of trace metal phytoremediation by *Sedum plumbizincicola* by microbial community structure and function. *Plant Soil*, 2017, 421(1/2): 285–299.
- [111] Huang Z, Ruan JJ, Yuan ZH, et al. Characterization of the materials in waste power banks and the green recovery process. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6(3): 3815–3822.
- [112] Zhan L, Xu ZM. State-of-the-art of recycling e-wastes by vacuum metallurgy separation. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(24): 14092–14102.
- [113] van der Ent A, Baker AJM, van Balgooy MMJ, Tjoa A. Ultramafic nickel laterites in Indonesia (Sulawesi, Halmahera): mining, nickel hyperaccumulators and opportunities for phytomining. *J Geochem Explor*, 2013, 128: 72–79.
- [114] 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*. *Acta Ecol Sin*, 2006, 26(5): 1405–1413 (in Chinese).  
蔡信德, 仇荣亮, 陈桂珠, 等. 接种泡囊假单胞菌对土壤生物性质及 *A. corsicum* 吸收 Ni 的影响. 生态学报, 2006, 26(5): 1405–1413.

(本文责编 陈宏宇)