

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020122205

刘兴瑞, 刁静茹, 张淋淋, 等. 化学强化植物修复复合污染土壤研究进展[J]. 环境化学, 2022, 41(4): 1335-1347.

LIU Xingrui, DIAO Jingru, ZHANG Linlin, et al. Research progress on chemically enhanced phytoremediation of co-contaminated soil[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (4): 1335-1347.

化学强化植物修复复合污染土壤研究进展*

刘兴瑞 刁静茹** 张淋淋 蒋煜峰 赵保卫

(兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州, 730070)

摘 要 近年来, 土壤复合污染问题日趋严峻, 且修复难度往往较大. 在复合污染土壤众多修复技术中, 植物修复因成本低、易实施、环境友好等特点而颇具潜力. 然而植物修复存在周期长、效率低的局限性. 因此, 围绕植物开展的联合强化修复技术研究, 成为复合污染土壤治理修复的新途径, 其中化学强化植物修复技术研究备受关注. 本文综述了化学强化植物修复 3 种复合污染土壤的效果, 对比分析了不同化学强化措施的作用特点和异同, 并对该技术的研究方向提出了展望.

关键词 土壤污染, 复合污染, 植物修复, 化学强化.

Research progress on chemically enhanced phytoremediation of co-contaminated soil

LIU Xingrui DIAO Jingru** ZHANG Linlin JIANG Yufeng ZHAO Baowei

(School of Environment and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou, 730070, China)

Abstract In recent years, the problem caused by combined pollution in soils has become more and more serious. Generally, the remediation of co-contaminated soil is difficult due to the interaction among various contaminants. Compared with other soil remediation technologies, phytoremediation shows greater potential for treating the contaminated soil because of its low cost, easy implementation and environmental friendliness features. However, the application effect of phytoremediation was usually unsatisfactory as expected due to its limitations of low efficiency and long period. Thus, the development of improved jointly repairing methods connected with phytoremediation has emerged as a new way to control soil contaminations. Chemical-assisted phytoremediation technologies has received great attention and made some research progress in the past decade. This article is summarized the effects and characteristics of three kinds of chemically enhanced phytoremediation technologies and analyzed the similarities and differences of them. Furthermore, it focuses on putting forward the prospect of further study on the chemical-assisted phytoremediation technologies.

Keywords soil pollution, combined pollution, phytoremediation, chemical enhancement.

2020 年 12 月 22 日收稿(Received: December 22, 2020).

* 国家自然科学基金 (41261077), 甘肃省高等学校创新基金 (2021B-102) 和甘肃省自然科学基金 (20JR5RA392) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41261077), Innovation Fund for Higher Education of Gansu Province(2021B-102) and Natural Science Foundation of Gansu Province (20JR5RA392).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: diaojr@qq.com

随着工农业的迅速发展和城市化进程的不断加快,多种污染物通过大气沉降、污水灌溉、矿采活动、固废堆积、农药化肥施用等来源和途径进入土壤,不仅造成土壤严重污染,还会引起地表水及地下水的次生污染^[1]。土壤污染物可分为无机和有机污染物,无机污染物主要以重金属为主,如镉、铅、铜、铬、锌、砷、镍、汞等,有机污染物主要包括多氯联苯(PCBs)、多环芳烃(PAHs)、石油烃、农药等^[2]。污染物进入土壤环境,不仅会破坏土壤结构和功能,降低土壤质量,还会威胁到生态系统稳定、农产品安全和人类健康^[3]。

土壤中的污染物常以复合污染的形式存在,复合污染是指两种或两种以上的污染物在同一个时间和空间内产生的环境污染现象。土壤复合污染包括重金属复合污染、有机复合污染和重金属-有机复合污染 3 类^[4]。复合污染场地在我国污染场地中占比约为 25%,在美国 40% 的污染场所存在有机和重金属复合污染。复合污染常存在于污灌区、矿区、电子废旧场、石油开采场附近土壤中。在我国,由于大量使用农药以及农田污水灌溉问题,使农用土壤中往往同时存在有机物和重金属污染^[5-7]。与单一污染土壤相比,复合污染土壤的形成机理与环境效应更为复杂,产生的危害更大,因而也加大了对控制治理的难度。近年来,复合污染土壤的修复研究已成为环境与土壤界的关注热点^[8-9]。

目前,复合污染土壤的修复技术包括物理、化学、生物修复以及上述方法的联合修复。其中,植物修复由于成本低、易实施、环境友好等特点而成为颇具潜力的生物修复技术^[10],该技术存在修复周期长、效率低的局限性^[11]。为解决植物修复的低效问题,近年来化学-植物联合修复技术备受关注,如螯合诱导强化植物修复技术(CIPR)和表面活性剂增效植物修复技术(SEPR),均是通过化学强化措施向污染土壤中施加特定的化学添加剂,以改善土壤中污染物的生物可利用性或促进植物生长,从而提高植物修复效率^[12]。本文综述了近年来化学强化植物修复技术的研究现状,以期为今后化学-植物联合修复技术的发展提供科学依据和理论指导。

1 化学强化植物修复复合污染土壤技术原理(The technical principle of chemically enhanced phytoremediation for co-contaminated soil)

1.1 植物修复技术

植物修复是指在污染场地种植特定植物,利用植物对污染物的吸收、转移、富集或降解而降低土壤中污染物浓度的修复技术^[13]。重金属污染土壤的植物修复包括植物提取、植物固定、植物挥发和根际过滤作用^[14],其中植物提取是主要机理,即利用对重金属有超积累特性的植物,吸收土壤中的重金属污染物,并将其转运至植物地上部分,以达到去除重金属的目的^[15]。有机污染土壤的植物修复包括植物直接吸收、植物分泌物和酶的降解作用以及根际微生物联合代谢降解作用^[16],主要修复机制为根际微生物降解,即通过根系分泌物刺激根际特定微生物功能群落数量的增加以及共代谢作用,达到降解有机污染物的目的^[17]。

利用植物修复复合污染土壤,植物物种的选择十分重要。目前已发现了多种重金属超富集植物,如印度芥菜、龙葵、东南景天、蜈蚣草等。超富集植物虽可显著富集重金属,但往往不是有机物高效修复植物,且通常存在生物量小,生长缓慢和易受地域气候制约等缺点^[18]。因此,一些具有生长快、根系发达、适应能力好及抗逆性强等特点的草本植物被用于污染土壤修复研究中,其中牧草在重金属、有机物污染土壤的植物修复研究中尤为多见,且具有良好的修复效果。研究表明,黑麦草、高羊茅、紫花苜蓿、苏丹草、向日葵对重金属污染土壤均有一定的修复作用,紫花苜蓿和向日葵的修复能力最强。黑麦草对 PAHs 具有较好的根际修复潜力,常被用于重金属-PAHs 复合污染土壤修复中,而苏丹草比紫花苜蓿和黑麦草更适合作为石油污染土壤的修复植物^[19-23]。比较而言,国内外有关有机物污染土壤高效修复植物种类的筛选研究仍较为缺乏。表 1 列举了近年来有关复合污染土壤植物修复的研究现状及效果。

表 1 复合污染土壤的植物修复研究
Table 1 Phytoremediation of compound contaminated soil

序号 Serial number	污染物浓度 Contaminant concentration	土壤来源 Soil source	植物种类 Plant species	修复效果 Remediation efficiency	参考文献 References
1	Pb ²⁺ : 12519 mg·kg ⁻¹ Zn ²⁺ : 143 mg·kg ⁻¹ Ba ²⁺ : 1701 mg·kg ⁻¹ As ³⁺ : 466 mg·kg ⁻¹	法国罗夫莱斯矿区	黑麦草	Pb、Zn、Ba和As>60%	[24]
2	Cd ²⁺ : 0.22 mg·kg ⁻¹ Pb ²⁺ : 31.8 mg·kg ⁻¹ Zn ²⁺ : 117.1 mg·kg ⁻¹	某矿区周边农田	龙葵 印度芥菜	Cd、Zn和 Pb:50%—90%	[25]
3	PCBs: 3.514 mg·kg ⁻¹	湖北九峰国家森林公园	西葫芦 刺槐	西葫芦: 40.9% 刺槐: 58.1%	[26]
4	石油烃: 30000 mg·kg ⁻¹	沈阳试验站周边农田	高羊茅	石油烃: 48.21%	[27]
5	Pb ²⁺ : 66.8 mg·kg ⁻¹ Zn ²⁺ : 460 mg·kg ⁻¹ PAHs: 55.16 mg·kg ⁻¹	徐州市污灌农田	黑麦草	Cd ²⁺ : 36.1% Zn ²⁺ : 12.7% PAHs: 96.4%	[28]
6	PCBs: 6.72 mg·kg ⁻¹ Cd ²⁺ : 100 mg·kg ⁻¹	天津滨海泰丰公园表层土壤	孔雀草	PCBs: 42.72% Cd ²⁺ >39%	[29]
7	Cd ²⁺ : 6.72 mg·kg ⁻¹ 芘: 15.79 mg·kg ⁻¹	南京市江宁区野外实验小区	金丝垂柳	芘: 88.6% Cd ²⁺ >50%	[30]
8	Cd ²⁺ : 10.23 mg·kg ⁻¹ B[a]P: 15.12 mg·kg ⁻¹	常州市某实验站内水稻田	黑麦草	Cd ²⁺ : 58.55% B[a]P: 89.95%	[31]
9	Cd ²⁺ : 8.46 mg·kg ⁻¹ Cu ²⁺ : 468 mg·kg ⁻¹ PCBs: 323 μg·kg ⁻¹	电子垃圾厂	东南景天	Cd ²⁺ >56% Cu ²⁺ >50% PCBs:25.2%	[32]

1.2 化学强化植物修复技术

研究表明,植物修复土壤重金属或有机污染物的效果与污染物的生物可利用性密切相关,植物或根际微生物能够利用的主要为土壤液相中的溶解态污染物,而大多数重金属和疏水性有机污染物常被土壤强烈吸附,使其生物可利用性较低,限制了植物提取转运重金属或根际微生物代谢降解有机污染物的速率^[33].此外,植物生长速度和生物量的大小对其修复污染土壤的效率亦十分重要.因此,通过化学强化方法改善土壤污染物的生物可利用性或有效促进植物生长,进而改善植物修复土壤的性能,是解决植物修复低效耗时问题的有效措施,由此形成的化学-植物联合修复技术可为污染土壤的高效修复提供新的途径,相关研究备受关注.

近年来,有关化学强化植物修复重金属或有机物污染土壤的研究已被广泛报道.针对重金属污染土壤的化学-植物联合修复技术包括利用螯合诱导剂、生长调节剂、酸碱调节剂和电动强化措施提高植物修复效率,而对于有机污染土壤则通常采用表面活性剂增效植物修复技术来提高修复效率.螯合诱导植物修复技术是向土壤中施加螯合剂,通过与土壤中重金属形成稳定的可溶性螯合物,使重金属活化,提高其生物有效性,诱导或强化植物吸收富集,由此增强重金属污染土壤的修复效果^[34-35].植物生长调节剂强化技术是利用可明显调节植物生长发育的人工合成类激素,通过促进植物根系的生长、生物量的增加^[36]以及植物蒸腾作用,从而驱动植物吸收重金属并向地上转移^[37].添加适宜酸碱调节剂,能改变土壤中重金属的形态分布和土壤性质或促进植物生长,以利于重金属污染土壤修复^[38].此外,电动力联合植物修复,可提高土壤中重金属生物利用性、增强植物生长代谢抗逆性以及影响土壤微生物生命活动、促进重金属在植物体内富集和转运,提高植物修复效率^[39].表面活性剂增效植物修复技术是利用表面活性剂对有机物的增溶作用,使疏水性有机污染物脱离土壤表面被分配进入土壤溶液,从而改善其生物可利用性,促进植物吸收以及植物根际微生物降解有机污染物^[40-41],有效提高有机污染土壤的植物修复效果.

目前,有关重金属-有机物复合污染土壤的化学强化植物修复研究相对较少.选择适当的活化剂,以同时解吸土壤中的重金属和有机污染物,提高其生物有效性,是应用化学强化措施增效植物修复重金属-有机物复合污染土壤的重要前提.已有研究中选用的化学强化试剂主要包括 3 类:螯合剂与表面活性剂复配试剂、生物表面活性剂和改性环糊精.复配试剂用于增效植物修复,一方面螯合剂和表

面活性剂可分别通过上述整合和增溶作用,解吸土壤中的重金属和有机物,提高它们的生物可利用性^[42-43]. 另一方面表面活性剂可通过其两亲性改变植物根部细胞膜渗透性^[44]或改善根际土壤环境^[42],促使重金属螯合物跨膜转运至植物体内或加速微生物摄取降解有机物^[45],因此可以同时提高植物对土壤中重金属和有机污染物的去除效率. 生物表面活性剂,是一种可降解的生物来源表面活性剂,表面活性优异,其亲水基团中的含氧官能团(羧基、羟基)能与重金属离子配位^[46]. 环糊精的外缘亲水而内腔疏水,改性 β -环糊精因分子中引入了氨基、羧基等,使其既能与疏水性有机物形成内腔包合物,又可通过外缘配体与金属配位^[47-48]. 因此,生物表面活性剂和改性环糊精也能起到类似整合剂-表面活性剂复配使用产生的强化增效植物修复作用,近年来被用于重金属-有机复合污染土壤修复研究中.

化学强化植物修复复合污染土壤机理示意如图 1 所示. 应用化学-植物联合修复技术,化学强化剂的科学选择和合理施加,对污染物生物可利用性以及植物修复效率的提高至关重要,是实现化学强化植物修复复合污染土壤的重要前提.

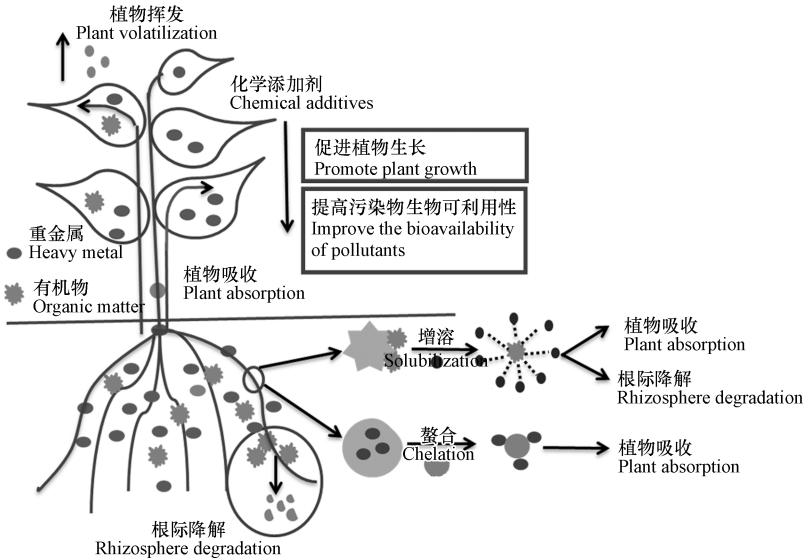


图 1 化学强化植物修复复合污染土壤机理

Fig.1 Mechanism of chemically enhanced phytoremediation of compound contaminated soil

2 重金属复合污染土壤化学强化植物修复措施(Emically enhanced phytoremediation measures for heavy metal co-contaminated soil)

2.1 整合剂强化

用于重金属污染土壤修复的整合剂主要有 3 类:以乙二胺四乙酸(EDTA)、谷氨酸(GLDA)、乙二醇二乙醚二胺四乙酸(EGTA)为代表的人工合成氨基多羧酸;以乙二胺二琥珀酸(EDDS)和氨基三乙酸(NTA)为代表的天然氨基多羧酸;以柠檬酸(CA)、草酸(OA)、酒石酸(TA)等为代表的天然小分子有机酸^[49].

研究表明,EDTA 能显著增加植物重金属积累量. Li 等^[50]通过盆栽试验表明,施用 EDTA 后黑麦草对 Cu、Zn、Ni、Cd 和 Pb 的积累量分别增加了 33%、31%、56%、24% 和 68%. Li 等^[51]发现 EDTA 作用下猪笼草对 Pb、Zn 富集效率比对照组增加了 7.1—16.9 倍. 虽然 EDTA 在重金属污染土壤植物修复中应用较多,但本身具有一定的毒性,不仅会破坏植物根部细胞膜通透性,抑制植物的生长,而且在土壤中难被降解,易迁移造成土壤二次污染. 考虑到整合剂的渗漏风险,缓释整合剂技术发展起来. 缓释整合剂技术是通过将整合剂包膜形成一种胶囊,控制整合剂释放速率使整合剂发挥最大效应的技术^[52]. 可生物降解整合剂 GLDA 在诱导植物修复重金属污染土壤特别是 Cd 和 Zn 污染土壤具有明显潜力^[53]. 研究发现 EDDS 与 EDTA 均促进了蓖麻对 Cd 和 Pb 的吸收,且 EDDS 易生物降解、毒性低,对蓖麻生物量影响小. 因此 EDDS 可以代替 EDTA 进行植物修复^[54]. 近年来,NTA 用于植物修复重金属污染土壤的研究较多,常与表面活性剂烷基糖苷(APG)联合修复复合污染土壤. Hu 等^[55]联合应用 NTA 和 APG 强化蕹草修复土壤,发现蕹草生物量增加,且 NTA 显著提高了蕹草根 Pb(9.7 倍)和 Cd

(1.0 倍)的吸收量. 韩甘等^[56]对比了 4 种螯合剂(NTA、EGTA、EDDS 和 EDTA)对油葵修复 Cd、As 复合污染农田土壤的影响, 几种螯合剂联用的效果优于单一螯合剂. 上述研究多为室内盆栽试验, 韩甘^[57]和王正等^[58]在污染农田中进行了现场试验, 发现几种螯合剂均提高了植物提取重金属的效率. 将螯合剂一次投加能达到较好的重金属富集量, 但也增大了其对植物的毒害效应以及渗滤风险, 而 EDDS 等易降解螯合剂, 需以多次投加方式达到修复效果^[59].

小分子有机酸对植物提取重金属也有一定的促进作用. Xiao 等^[60]对比分析了 EDTA、NTA、HCl 及几种天然有机酸洗涤耦合植物对 Cd 和 Zn 污染土壤的修复效率, 结果表明, 对 Cd 的去除率表现为 EDTA>HCl>NTA>有机酸, 相比之下, HCl 和有机酸对 Zn 的去除效率高于其他螯合剂. 研究中将小分子有机酸与氨基酸类螯合剂联用, 在螯合重金属的同时小分子有机酸促进了植物生长, 从而提高植物修复效率、缩短修复周期^[61]. 综上, 与可生物降解的天然氨基多羧酸类螯合剂相比, 人工合成氨基多羧酸类螯合剂强化植物修复效果更佳, 但难降解易造成二次污染, 小分子有机酸对植物修复强化效果微小, 基本不会产生环境风险.

壳聚糖分子内具有羟基、氨基等活性基团, 有类似螯合剂的作用, 对重金属离子具有较强的配位螯合能力. 但壳聚糖溶解性差, 通过对壳聚糖进行降解、改性, 得到的壳聚糖衍生物对重金属具有更强的螯合吸附能力^[62-63]. Wang 等^[64]通过野外实验发现壳聚糖促进了海州香薷对 Cu、Zn、Pb 的富集. 壳聚糖促进植物生长缩短了修复周期, 且易生物降解无二次污染, 用作强化植物修复研究的新方法潜力较大.

2.2 植物生长调节剂强化

植物生长调节剂是一类人工合成的与植物激素具有相似生理和生物学效应, 对植物的生长发育产生明显调节作用的物质. 植物生长调节剂主要包括 5 类, 即生长素(IAA)、赤霉素(GA3)、细胞分裂素(CTK)、脱落酸(ABA)和乙烯利(ETH).

研究发现, 植物激素 IAA 可以缓解螯合剂与重金属形成的螯合物的毒性, 促进植物根系伸长, 增加植物生物量与重金属提取效率. ABA、ETH 等生长调节剂可以增强印度芥菜抵抗 Cd 等重金属胁迫的能力. Li 等^[65]发现 IAA、GA3、CTK 在提高植物的抗逆性和植物修复方面, 均显著促进了芥菜的生长. IAA 和 CTK 对 Cd 和铀(U)的转运与修复影响更为显著, 最大去除率分别比对照组高 330.77% 和 118.61%. 研究中大多为叶面喷施调节剂且能达到较好的效益, 有案例直接施于基质表面, 发现对植物生长产生了负面影响, 可能是调节剂施用于根部的直接螯合作用以及微生物活性低所致^[66].

此外, 螯合剂与植物生长调节剂协同作用可以强化植物修复效果. 如 EDDS、GLDA 等化学物质作为助剂能有效提高植物生长调节剂对重金属污染土壤植物修复的效果^[67]. 袁江等^[68]发现植物激素 IAA 与螯合剂 GLDA 联合诱导了龙葵对 Cu、Cd 和 Zn 的提取. 将 IAA 与 EDDS 组合施用, 可以减轻 Pb 和 Zn 对植物根、茎生长的毒性作用^[69]. Eliana 等^[70]研究了 EDTA 处理下 3 种植物生长调节剂对 Pb 和 Zn 的植物提取效率和蒸腾速率的影响. 结果表明, EDTA 和植物生长调节剂的共同作用提高了 Pb 和 Zn 植物提取效率(分别提高了 890% 和 330%), 叶面蒸腾作用提高了 50%. 生长调节剂在一定条件下具有促进植物吸收重金属的效应, 而这一效应主要集中在提高植物抗逆性、维持正常生理代谢等方面, 因此, 应进一步研究其对增强植物抗逆性的机理.

2.3 酸碱调节剂强化

pH 作为影响土壤中重金属活性的重要理化性质, 进一步影响着其生物有效性. 研究表明酸碱调节剂可以通过改变土壤中重金属的吸附点位、吸附表面的稳定性、配位性能等影响土壤中重金属的形态分布. 添加酸性调节剂能促进残渣态等结合态重金属溶解, 使植物根际中有效态重金属的含量增加, 提高重金属污染物的生物可利用性, 促进植物修复. 有研究表明, 土壤酸化能促进结合态 Pb、Zn、Cd 向可交换态转化^[71]. 当土壤 pH 较低时, 也促进了某些毒性元素如 Al 和 Mn 的溶解, 这些毒性元素对植物根系产生毒害作用, 从而抑制植物的生长^[72].

对于一些适宜在碱性条件下生长的植物, 可通过向土壤中添加石灰、硅酸钠等碱性调节剂, 使土壤 pH 提高, 促进植物生长, 从而提高植物修复效率^[73]. 王浩朴^[74]讨论了熟石灰、硅酸钠和羟基磷灰石对烟草吸收和富集 Cd、Pb 的影响. 结果表明, 施用 2.5 g·kg⁻¹ 硅酸钠促进了烟草各部位对 Cd 的吸收富

集,低施用量($2.4\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)石灰或低施用量($2.4\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)羟基磷灰石提高了烟叶中的 Pb 含量. 在应用酸碱调节剂提高植物修复效率方面,应根据土壤及其污染物的特性、植物类型等进行适度酸化或碱化,例如过度酸化,不仅会抑制植物生长,而且 pH 过低会使土壤结构遭受破坏.

2.4 电动强化

植物修复存在污染物不易获得、修复时间长的局限性,在过去的 10 年中,研究者提出植物修复联合电动修复来解决这些局限^[39]. 向土壤中通电能促进更多溶解的污染物透过植物根部向体内转移积累,但随之出现了电场作用下导致的两极土壤酸碱化、抑制植物生长等负面影响,因此近年来开始探究电动-植物修复的影响因素. 影响电动-植物修复的因素有电场类型、电压梯度、电压强度、电场施加方式等. Raheleh 等^[75]进行了现场实验,研究了不同类型的电场(交直流)和 Eh-pH 变化对香根草修复冶炼厂重金属污染土壤的影响. 发现施加直流电对 Eh-pH 值的影响较大,交流电流处理具有更大的植物提取潜力. 电压强度是影响植物修复的主要因素,低电压或中电压梯度对土壤理化性质的影响较小,且考虑到淋洗风险,中电压电场是植物修复的最佳辅助技术. 垂直电场与二维电场均能促进土壤重金属由深层向表层迁移,提高植物修复效率并降低重金属淋溶风险^[76].

研究中常将 EDTA、EDDS 等螯合剂和有机肥料作为添加剂与电动-植物修复联用,可显著活化土壤重金属或促进植物生长. Luo 等^[77]通过添加螯合剂、施加电场及其组合,比较了不同条件下螯合剂施用后贵屿(中国)电子垃圾回收中心表层土壤金属向地下水的淋失风险. 结果表明,结合使用螯合剂和电场的植物修复效率是单独使用螯合剂的两倍. 添加剂的不当联用可能会加剧重金属淋溶风险,直流场和垂直场可以延缓螯合剂应用引起的重金属淋溶风险^[78]. 电场辅助植物修复是一种具有潜力的大规模土壤修复技术,然而受土壤性质及植物类型影响,同样施加条件下的修复效果不尽相同,因此选用适宜电场及添加剂对提高植物修复效率具有重要意义.

3 有机复合污染土壤化学强化植物修复措施(Chemically enhanced phytoremediation measures for organic co-contaminated soil)

表面活性剂包括化学(阴、非离子)和生物表面活性剂,有机污染土壤修复中用到的表面活性剂主要有阴离子表面活性剂(如十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS))、非离子表面活性剂(如聚山梨酯-80(Tween 80)、聚乙二醇辛基苯基醚(TX-100)、烷基多糖苷(APG))和生物表面活性剂(如皂苷、鼠李糖脂)等.

3.1 化学表面活性剂强化

添加非离子表面活性剂 Tween 80 可以促进长穗偃麦草对污染土壤中 PAHs 的降解^[79]. Gao 等^[80]进一步研究表明,浓度相对较低的某些非离子表面活性剂(包括 Tween 80 和聚氧乙烯(23)十二烷醇(Brij35))的存在对疏水性有机污染土壤的植物修复产生了明显的积极影响,但阴离子表面活性剂 SDS 由于其植物毒性或增强植物修复效率低而无法使用. APG 是一种非离子表面活性剂,研究发现 APG 对土壤中 PAHs 有较好的修复效果,在土壤植物修复方面有很大的应用潜力^[81]. 朱利中等^[82]发明了一种非离子表面活性剂增效植物修复多环芳烃污染土壤的方法,该技术工艺简单、成本低,且对多环芳烃等有机污染土壤的修复效果好,适用于大面积有机污染土壤的治理.

通常,阴离子表面活性剂在土壤中会发生沉淀损失,非离子表面活性剂对土壤中有机物增溶能力强,但易吸附于土壤颗粒表面,这种沉淀吸附作用一定程度上限制了单一阴离子或非离子表面活性剂的广泛应用. 有研究表明,混合表面活性剂可产生协同效应,增效作用优于单一表面活性剂^[83-84]. Lu^[85]和 Ni 等^[41]比较了阴离子(SDBS)、非离子(Tween 80)和阴-非离子混合表面活性剂(SDBS-Tween 80)存在下,黑麦草对污染土壤中 PAHs 去除效果的影响,发现低浓度的混合表面活性剂比相同浓度的单一表面活性剂对植物修复促进作用更加显著. 因此,混合表面活性剂在强化植物修复有机污染土壤中具有很好的应用前景. 虽然化学表面活性剂强化植物修复土壤有一定的效果,但其易被土壤吸附且毒性大、难降解,因此需多开发易降解、无毒的表面活性剂^[86].

3.2 生物表面活性剂强化

生物表面活性剂无(低)毒、易生物降解,用作强化剂不易产生二次污染,因此可用于有机物复合

污染土壤植物修复中,生物表面活性剂大多是由微生物代谢产生或从植物中提取的一种具有表面活性的物质,可以有效降低两相界面的张力。

鼠李糖脂是一种由假单胞菌代谢产生的生物表面活性剂,兼有糖类和脂类的特殊性质,具有能降低表面张力、活性高等特点^[87]。Wu 等^[88]研究了鼠李糖脂对黑麦草降解 PAHs 的影响,结果表明,在鼠李糖脂处理 90 d 后,土壤中 PAHs 浓度平均降低了 41.7%。山茱萸能够显著降低土壤中 PAHs 的浓度,而鼠李糖脂和生物炭联合应用,又能够减轻石油烃类对山茱萸的毒害作用^[89]。此外,将菇渣和鼠李糖脂联合,与单一苜蓿处理相比,修复效率提高了 156.06%^[90]。吕良禾^[91]通过生物表面活性剂强化植物-微生物修复土壤 DDT 的现场实验表明,鼠李糖脂+油菜+混合菌组合可用于边生产边修复。皂角苷是一种从植物中提取的生物表面活性剂,除表面活性剂作用外,结构中还具有羟基、羧基等活性基团,能有效螯合重金属,因此,皂角苷常被用于重金属-有机复合污染植物修复研究中。

Liao 等^[92]研究了 3 种表面活性剂(TX-100、鼠李糖脂、皂苷)对玉米降解菲和芘的影响,结果表明, TX-100 显著提高了菲和芘的降解率,鼠李糖脂和皂苷对菲和芘的降解效果弱于 TX-100。对比分析化学表面活性剂与生物表面活性剂,化学表面活性剂种类较多,且对污染物降解效率高,生物表面活性剂无(低)毒、可生物降解、对环境不造成污染^[93]。因此考虑到表面活性剂对植物修复的成本效益和毒性,需进行更多的研究以增强 SEPR 技术的使用。

4 重金属-有机复合污染土壤化学强化植物修复措施(Chemically enhanced phytoremediation measures for heavy metal-organic co-contaminated soil)

4.1 螯合剂-表面活性剂复配强化

通常螯合剂对有机污染土壤尤其是憎水性有机污染物(如 PAHs, PCBs 等)几乎没有解吸作用,难以增效植物降解有机污染物。而表面活性剂可以降低表面张力,增加细胞膜通透性,可用于辅助植物提取土壤中的重金属^[94]。在重金属-有机复合污染土壤修复中,化学-植物联合修复研究中常将螯合剂-表面活性剂复配使用,以实现对这两类污染物的同时强化修复效果。

研究发现,螯合剂与表面活性剂复配使用,对植物修复重金属-PAHs 污染土壤具有协同作用且修复效果能达到最佳^[95-96]。Liu 等^[44]研究了 APG、CA 和 NTA 增强黑麦草修复芘-Pb 污染土壤的效果。结果表明,施用 NTA 后,黑麦草生物量增加,APG 和 NTA 的联合应用最大程度地促进了 Pb 的积累和转运以及芘的降解。这些结果表明 APG 和 NTA 的组合应用有望应用于实际植物修复中,但用于植物修复的 APG 和 NTA 的最佳剂量比需进一步研究。近年来,学者开始研究新型的螯合型表面活性剂,如目前研究的 N-十二酰基乙二胺三乙酸盐(LED3A),作为 EDTA 的衍生物,LED3A 可同时螯合重金属并增溶有机物,兼具螯合剂-表面活性剂复配试剂的功效。研究发现,LED3A 能同时解吸复合污染土壤中 60% 以上的铜和菲且吸附损失较小^[97]。刁静茹等^[98]通过水培试验表明,LED3A(0.03—0.1 g·L⁻¹)对黑麦草的生长无显著影响,可有效提高植物对 Cd 的修复效率。可见,LED3A 具有强化植物修复重金属-有机物复合污染土壤的潜力,且有望在提高植物修复效率的同时降低试剂生态风险,但目前相关研究尚未见报道。

4.2 生物表面活性剂强化

生物表面活性剂分子结构中除了拥有疏水性的烃基,往往带有能与重金属形成螯合物的羟基和羧基。皂角苷作为生物表面活性剂对土壤中重金属有活化作用,同时,皂角苷也有类似 Tween 80 的表面活性,能通过增加植物根系细胞膜通透性来促进根系吸收土壤液相中重金属^[99]。

Mohammadi 等^[100]研究了皂苷对土壤中菲和 Ni 的溶解性,结果表明 30 g·L⁻¹ 的皂苷对菲和 Ni 的去除率分别为 79% 和 86%。此外,皂苷辅助东南景天修复 Cd 和 B[a]P 共污染土壤潜力较大,皂苷能提高土壤中 Cd 和 B[a]P 的生物可利用性,促进东南景天对 Cd 和 B[a]P 的吸收和降解^[101]。因此,皂苷可被作为重金属和 PAHs 复合污染土壤植物修复的强化剂。茶皂素对植物修复 PCBs 和重金属污染土壤也有强化作用^[102]。生物表面活性剂在强化植物修复复合污染土壤方面具有良好的应用前景,但至今关于这方面的研究仍然较少。

4.3 环糊精强化

环糊精(CD)是一种天然环状低聚多糖,环糊精的重要特征是内部带疏水性、外腔带亲水性的空腔环状三维结构^[103],环糊精能够将土壤中疏水性有机污染物吸附形成包合物转移至液相中,从而提高土壤中有机污染物的溶解度.环糊精水溶性差,为扩大其使用范围,通过改性将羧基、羟基等配位基团引入至环糊精亲水端,生成水溶性更好的环糊精衍生物,从而达到螯合重金属的目的^[104].

β -环糊精(β -CD)作为环糊精的衍生物,对污染物有更强的增溶作用,它的应用和研究一直备受关注^[105]. β -CD与表面活性剂相比,其毒性较低,生物降解性较高.Li等^[106]研究了 β -CD对丛枝菌根苋菜修复Cd和BDE-209复合污染土壤的潜力,在添加0.4%的 β -CD后,显著提高了菌根苋菜幼苗中Cd的浓度和含量,根中多溴二苯醚(PBDEs)的总浓度增加,促进了土壤中BDE-209的降解.

近年来开始研究新型的改性 β -CD,通过引入羟基和羧基等配位基团络合重金属,提高植物修复重金属-有机复合污染土壤的效率.Wang等^[47]研究了一种新型的半胱氨酸- β -环糊精(CCD)对黑麦草修复菲和Pb污染土壤的影响,当添加CCD后,土壤中残留的菲和Pb浓度分别降低了48%和56%.此外,巯基化 β -环糊精(TCD)能促进黑麦草修复Pb-菲污染土壤^[107],天冬氨酸- β -环糊精(ACD)可以提高紫花苜蓿对芬和Cd的吸收^[108].与表面活性剂、螯合剂相比,环糊精具有无毒、生物降解性、不易被土壤吸附等特性.因此,环糊精与其它修复技术的结合已成为土壤修复技术新的发展趋势.

5 总结与展望(Summary and Expectation)

综上所述,通过添加螯合剂、植物生长调节剂、酸碱调节剂、表面活性剂、环糊精等强化剂及电动强化能够有效提高植物对复合污染土壤的修复效果,且有各自的优缺点及影响因素.化学强化植物修复技术应用还存在潜在的环境风险和不利因素,污染物本身的毒性会抑制植物生长降低植物修复效率;其次,化学强化剂会使污染物毒性增强,加之本身的毒性,不仅会影响植物修复效果,土壤生态环境不可避免地会被影响,甚至淋溶污染地下水;而且用于实际场地修复的剂量较大,其强化植物修复的成本也较高.虽然化学强化植物修复研究取得了一些新进展且具有较大的应用潜力,但现阶段仍存在许多问题,亟待探讨解决.化学强化植物修复复合污染土壤领域今后的研究方向应集中在以下几方面:

(1) 应进一步研究复合污染物之间以及与土壤的相互作用机理,尤其重金属-有机复合污染机制,改进现有的修复方法,提高化学强化植物修复复合污染土壤的效率.

(2) 施加的化学强化剂对植物具有一定的毒性作用,且不可避免地会对土壤生态环境产生影响.因此尚需进一步研发环境友好、安全高效的新型修复剂,以提高复合污染土壤化学-植物联合修复效率,推进应用.

(3) 将几种强化技术联合使用克服单一强化技术的局限性,针对加入强化剂后对植物的毒害问题,可将农艺、微生物等强化措施与已有化学强化技术联合,通过促进植物生长或降解污染物,缓解添加剂对植物的毒性作用,从而增强植物修复的能力.

(4) 化学强化植物修复复合污染土壤研究目前仍主要处于盆栽、模拟或温室测试阶段,还未应用于实际污染土壤修复中.因此需加强田间试验,针对不同类型原位污染土壤,开展现场修复示范实验研究,以期今后修复实施的应用推广提供精准实用的技术基础.

(5) 在选择修复植物和强化剂时尽可能考虑污染物最终处理的难度,并且针对现有化学强化剂可能存在的土壤二次污染问题,进一步重视化学-植物联合修复技术的环境效应,做好该技术对土壤环境的影响分析及风险评估工作,构建修复实施的安全保障体系.

参考文献 (References)

- [1] 骆永明.中国污染场地修复的研究进展、问题与展望[J].环境监测管理与技术,2011,23(3):1-6.
LUO Y M. Research progress, problems and prospects of contaminated site restoration in China [J]. Environmental Monitoring Management and Technology, 2011, 23(3): 1-6 (in Chinese).
- [2] 李娇,吴劲,蒋进元,等.近十年土壤污染源解析研究综述[J].土壤通报,2018,49(1):232-242.
LI J, WU J, JIANG J Y, et al. Summary of research on source analysis of soil pollutants in the past ten years [J]. Soil Bulletin, 2018,

- 49(1): 232-242(in Chinese).
- [3] 周玉璇, 龙涛, 祝欣, 等. 重金属与多环芳烃复合污染土壤的分布特征及修复技术研究进展 [J]. 生态与农村环境学报, 2019, 35(8): 964-975.
- ZHOU Y X, LONG T, ZHU X, et al. Distribution characteristics of soils contaminated by heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons and research progress in remediation techniques [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2019, 35(8): 964-975(in Chinese).
- [4] 吴志能, 谢苗苗, 王莹莹. 我国复合污染土壤修复研究进展 [J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(12): 2250-2259.
- WU Z N, XIE M M, WANG Y Y. Research progress in remediation of compound contaminated soil in my country [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(12): 2250-2259(in Chinese).
- [5] 骆永明. 土壤污染特征、过程与有效性[M]. 北京: 科学出版社, 2016.
- LUO Y M. Characteristics, process and effectiveness of soil pollution[M]. Beijing: Science Press, 2016(in Chinese).
- [6] 冯经昆, 钟山, 孙立文, 等. 重庆某垃圾焚烧厂周边土壤重金属污染分布特征及来源解析 [J]. 环境化学, 2014, 33(6): 969-975.
- FENG J K, ZHONG S, SUN L W, et al. Distribution characteristics and source analysis of heavy metal pollution in the soil around a waste incineration plant in Chongqing [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(6): 969-975(in Chinese).
- [7] 邹正禹, 唐海龙, 刘阳生. 北京市郊农业土壤中多环芳烃的污染分布和来源 [J]. 环境化学, 2013, 32(5): 874-880.
- ZOU Z Y, TANG H L, LIU Y S. Pollution distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in the suburbs of Beijing [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(5): 874-880(in Chinese).
- [8] LEI L, ZHANG S Z, CHRISTIE P. New insights into the influence of heavy metals on phenanthrene sorption in soils [J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44: 7846-7851.
- [9] ZHAO B W, CHE H L, WANG H F, et al. Column flushing of phenanthrene and copper (II) co-contaminants from sandy soil using Tween 80 and citric acid [J]. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 2016, 25(1): 50-63.
- [10] 王效举. 植物修复技术在污染土壤修复中的应用 [J]. 西华大学学报(自然科学版), 2019, 38(1): 65-70.
- WANG X J. The application of phytoremediation technology in the remediation of contaminated soil [J]. Journal of Xihua University (Natural Science Edition), 2019, 38(1): 65-70(in Chinese).
- [11] 周启星, 宋玉芳. 污染土壤修复原理与方法[M]. 北京: 科学出版社, 2018.
- ZHOU Q X, SONG Y F. Principles and methods of contaminated soil remediation[M]. Beijing: Science Press, 2018(in Chinese).
- [12] SINGER A C, BELL T, HEYWOOD C A, et al. Phytoremediation of mixed-contaminated soil using the hyperaccumulator plant *Alyssum lesbiacum*: Evidence of histidine as a measure of phytoextractable nickel [J]. Environmental Pollution, 2007, 147(1): 74-82.
- [13] ANA P G C M, ANTONIO O S S R, PAULA M L C. Remediation of heavy metal contaminated soils: Phytoremediation as a potentially promising clean-up technology [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2009, 39(8): 622-654.
- [14] LOMBI E, ZHAO F J, DDUNHAM S J, et al. Phytoremediation of heavy metal-contaminated soils [J]. Journal of Environment Quality, 2001, 30(6): 1919-1926.
- [15] 罗辉, 朱易春, 冯秀娟. 重金属污染土壤的生物修复技术研究进展 [J]. 安徽农业科学, 2015, 43(5): 224-227.
- LUO H, ZHU Y C, FENG X J. Research progress in bioremediation technology of heavy metal contaminated soil [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2015, 43(5): 224-227(in Chinese).
- [16] 林道辉, 朱利中, 高彦征. 土壤有机污染植物修复的机理与影响因素 [J]. 应用生态学报, 2003, 14(10): 1799-1803.
- LIN D H, ZHU L Z, GAO Y Z. The mechanism and influencing factors of phytoremediation of soil organic pollution [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2003, 14(10): 1799-1803(in Chinese).
- [17] 周际海, 袁颖红, 朱志保, 等. 土壤有机污染物生物修复技术研究进展 [J]. 生态环境学报, 2015, 24(2): 343-351.
- ZHOU J H, YUAN Y H, ZHU Z B, et al. Research progress in bioremediation technology of soil organic pollutants [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2015, 24(2): 343-351(in Chinese).
- [18] 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 C Y, CHEN T B. Research progress on heavy metal hyperaccumulator plants and phytoremediation technology [J]. Acta Ecologica Sinica, 2001, 21(7): 1196-1203(in Chinese).
- [19] CHIRAKKARA R A, REDDY K R. Plant species identification for phytoremediation of mixed contaminated soils [J]. Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste, 2015, 19(4): 282.
- [20] LI G R, CHEN F K, JIA S Y, et al. Effect of biochar on Cd and pyrene removal and bacteria communities variations in soils with culturing ryegrass (*Lolium perenne* L.) [J]. Environmental Pollution, 2020, 265: 265.
- [21] DONG Q, FEI L, WANG C, et al. Cadmium excretion via leaf hydathodes in tall fescue and its phytoremediation potential [J]. Environmental Pollution, 2019, 252: 1406-1411.
- [22] 赵颖, 刘利军, 党晋华, 等. 污灌区复合污染土壤的植物修复研究 [J]. 生态环境学报, 2013, 22(7): 1208-1213.
- ZHAO Y, LIU L J, DANG J H, et al. Phytoremediation of compound contaminated soil in sewage irrigation area [J]. Chinese Journal

- of Ecoenvironment, 2013, 22(7): 1208-1213(in Chinese).
- [23] 李先梅, 肖易, 吴芸紫, 等. 华北油田石油污染土壤的修复植物筛选 [J]. 环境科学与技术, 2015, 38(6): 14-19.
LI X M, XIAO Y, WU Y Z, et al. Screening of remediation plants for petroleum contaminated soil in Huabei Oilfield [J]. Environmental Science and Technology, 2015, 38(6): 14-19(in Chinese).
- [24] NORINI M P, THOUIN H, MIARD F, et al. Mobility of Pb, Zn, Ba, As and Cd toward soil pore water and plants (willow and ryegrass) from a mine soil amended with biochar [J]. Elsevier Ltd, 2019, 232(2): 117-130.
- [25] 林诗悦, 冯义彪. 镉锌铅复合污染土壤的超富集植物修复能力研究 [J]. 环境工程, 2017, 35(3): 168-173.
LIN S Y, FENG Y B. Study on the phytoremediation capacity of super-enriched soils contaminated by cadmium, zinc and lead [J]. Environmental Engineering, 2017, 35(3): 168-173(in Chinese).
- [26] 蔡三山, 李晶, 王义勋, 等. 植物修复多氯联苯污染土壤的效果 [J]. 湖北农业科学, 2013, 52(8): 1783-1785.
CAI S S, LI J, WANG Y X, et al. The effect of phytoremediation of PCB contaminated soil [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2013, 52(8): 1783-1785(in Chinese).
- [27] 孟欣, 李刚, 高鹏, 等. 高羊茅对电动-微生物修复石油污染土壤的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(7): 1532-1539.
MENG X, LI G, GAO P, et al. The effect of tall fescue on electro-microbial remediation of petroleum-contaminated soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, 39(7): 1532-1539(in Chinese).
- [28] CHEN F, TAN M, MA J, et al. Efficient remediation of PAH-metal co-contaminated soil using microbial-plant combination: A greenhouse study [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 302: 250-261.
- [29] 苗欣宇, 李潇. 孔雀草修复重金属-多氯联苯复合污染土壤的实验研究 [J]. 科学技术与工程, 2019, 19(18): 361-368.
MIAO X Y, LI X. Experimental study on remediation of heavy metal-polychlorinated biphenyl contaminated soil by maidenhair grass [J]. Science Technology and Engineering, 2019, 19(18): 361-368(in Chinese).
- [30] 谢探春, 王国兵, 尹颖, 等. 柳树对镉-芘复合污染土壤的修复潜力与耐受性研究 [J]. 南京大学学报(自然科学), 2019, 55(2): 282-290.
XIE T C, WANG G B, YIN Y, et al. Remediation potential and tolerance of willow to cadmium-pyrene compound contaminated soil [J]. Journal of Nanjing University (Natural Science), 2019, 55(2): 282-290(in Chinese).
- [31] 王玉山, 陈艳秋, 吕浩, 等. 植物对Cd-B[a]P复合污染土壤的修复 [J]. 环境工程学报, 2017, 11(6): 3866-3872.
WAN Y S, CHEN Y Q, LU H, et al. Remediation of Cd-B[a]P compound contaminated soil by plants [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(6): 3866-3872(in Chinese).
- [32] WU L H, LI Z, HAN C L, et al. Phytoremediation of soil contaminated with cadmium, copper and polychlorinated biphenyls [J]. International Journal of Phytoremediation, 2012, 14(6): 570-584.
- [33] CRISTALDI A, CONTI G O, JHO E H, et al. Phytoremediation of contaminated soils by heavy metals and PAHs. A brief review [J]. Environmental Technology & Innovation, 2017, 8: 309-326.
- [34] SARWAR N, IMRAN M, SHAHEEN M R, et al. Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives [J]. Chemosphere, 2017, 171: 710-721.
- [35] HASAN M M, UDDIN M N, SHARMEEN I A, et al. Assisting phytoremediation of heavy metals using chemical amendments [J]. Plants, 2019, 8(9): 295-309.
- [36] FIRDAUS E B, SHAFIQ M, JAMIL S. Role of plant growth regulators and a saprobic fungus in enhancement of metal phytoextraction potential and stress, alleviation in pearl millet [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 237(8): 186-193.
- [37] TASSI E, POUGET J, PETRUZZELLI G, et al. The effects of exogenous plant growth regulators in the phytoextraction of heavy metals [J]. Chemosphere, 2008, 71(1): 66-73.
- [38] LIAN M H, SUN L N, HU X M, et al. Influence of dissolved organic matter on Cd Speciation in rhizosphere soil solution and phytoextraction by *Sedum alfredii* and *Sedum sarmentosum* [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2015, 24(5): 2035-2044.
- [39] HASSAN I, MOHAMED ELHASSAN E, YANFUL E K, et al. Enhancement of bioremediation and phytoremediation using electrokinetics [J]. Advances in Bioremediation Phytoremediation 2018, 169: 73202.
- [40] WU N Y, ZHANG S Z, HUANG H L, et al. Enhanced dissipation of phenanthrene in spiked soil by arbuscular mycorrhizal alfalfa combined with a non-ionic surfactant amendment [J]. Science of the Total Environment, 2008, 394(2): 230-236.
- [41] NI H W, ZHOU W J, ZHU L Z. Enhancing plant-microbe associated bioremediation of phenanthrene and pyrene contaminated soil by SDBS-Tween 80 mixed surfactants [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 26(5): 1071-1079.
- [42] WEI S H, XU L, DAI H P, et al. Ornamental hyperaccumulator *Mirabilis jalapa* L. phytoremediating combine contaminated soil enhanced by some chelators and surfactants [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(29): 29699-29704.
- [43] CHEN T R, LIU X Y, ZHANG X Y, et al. Effect of alkyl polyglucoside and nitrilotriacetic acid combined application on lead/pyrene bioavailability and dehydrogenase activity in co-contaminated soils [J]. Chemosphere, 2016, 154: 515-520.
- [44] LIU X Y, CAO L Y, ZHANG X Y, et al. Influence of alkyl polyglucoside, citric acid, and nitrilotriacetic acid on phytoremediation in pyrene-Pb co-contaminated soils [J]. International Journal of Phytoremediation, 2018, 20(10): 1055-1061.

- [45] 朱利中. 土壤有机污染物界面行为与调控原理[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
ZHU L Z. Interface behavior and regulation principle of soil organic pollutants[M]. Beijing: Science Press, 2015(in Chinese).
- [46] WANG Q, LIU X Y, ZHANG X Y, et al. Influence of tea saponin on enhancing accessibility of pyrene and cadmium phytoremediated with *Lolium multiflorum* in co-contaminated soils [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23: 5705-5711.
- [47] WANG G H, WANG Y, HU S H, et al. Cysteine- β -cyclodextrin enhanced phytoremediation of soil co-contaminated with phenanthrene and lead [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22: 10107-10115.
- [48] WANG G H, JIANG Y, HU S H, et al. Aspartic acid- β -cyclodextrin-assisted phytoremediation of soil co-contaminated with cadmium and fluorene using alfalfa (*Medicago sativa* L.) [J]. Environmental Engineering Science, 2018, 35: 279-288.
- [49] LEE J, SUNG K. Effects of chelates on soil microbial properties, plant growth and heavy metal accumulation in plants [J]. Ecological Engineering, 2014, 73(12): 386-394.
- [50] LI F L, QIU Y H, XU X Y, et al. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metals from sludge soil by Italian ryegrass (*Lolium perenne* L.)[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 191: 110185. DOI: org/10.1016/j.ecoenv.2020.110185.
- [51] LI Y, LUO J W, YU J D, et al. Improvement of the phytoremediation efficiency of *Neyraudia reynaudiana* for lead-zinc mine-contaminated soil under the interactive effect of earthworms and EDTA [J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 6417-6425.
- [52] 谢志宜, 陈能场. 缓释微胶囊EDTA强化玉米提取土壤中铅铜的效应研究 [J]. 生态环境学报, 2012, 21(6): 1125-1130.
XIE Z Y, CHEN N C. Study on the effect of sustained-release microencapsulated EDTA on the extraction of lead and copper from soil by corn [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2012, 21(6): 1125-1130(in Chinese).
- [53] 卫泽斌, 陈晓红, 吴启堂, 等. 可生物降解螯合剂GLDA诱导东南景天修复重金属污染土壤的研究 [J]. 环境科学, 2015, 36(5): 1864-1869.
WEI Z B, CHEN X H, WU Q T, et al. Research on the biodegradable chelating agent GLDA inducing the remediation of heavy metal contaminated soil by *Sedum alfredii* [J]. Environmental Science, 2015, 36(5): 1864-1869(in Chinese).
- [54] ZHANG H Z, GUO Q J, YANG J X, et al. Comparison of chelates for enhancing *Ricinus communis* L. phytoremediation of Cd and Pb contaminated soil [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 36(5): 57-62.
- [55] HU X X, LIU X Y, ZHANG X Y, et al. Increased accumulation of Pb and Cd from contaminated soil with *Scirpus triquetra* by the combined application of NTA and APG[J]. Chemosphere. 2017, 188: 397-402.
- [56] 韩廿, 黄益宗, 魏祥东, 等. 螯合剂对油菜修复镉铜复合污染土壤的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(8): 1891-1900.
HAN N, HUANG Y Z, WEI X D, et al. Effects of chelating agents on oil sunflower remediation of soil contaminated by cadmium and arsenic [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, 38(8): 1891-1900(in Chinese).
- [57] 韩廿. 螯合剂对植物修复镉铜复合污染农田的影响[D]. 北京: 中国农业科学院, 2020.
HAN N. Effects of chelating agents on phytoremediation of farmland contaminated by cadmium and arsenic[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2020(in Chinese).
- [58] 王正, 孙兆军, SAMEH MOHAMED, 等. 胺鲜酯与螯合剂GLDA联合强化柳枝稷吸收积累镉效果 [J]. 环境科学, 2020, 41(12): 5589-5599.
WANG Z, SUN Z J, SAMEH M, et al. The combination of diethyl aminoethyl hexanoate and the chelating agent GLDA enhances the cadmium absorption and accumulation effect of switchgrass [J]. Environmental Science, 2020, 41(12): 5589-5599(in Chinese).
- [59] DIAO J R, ZHAO B W, MA F F, et al. Adsorption mechanism of a novel chelating surfactant by soil: Influence of the soil fractions [J]. Fresenius Environment Bulletin, 2020, 29(1): 231-238.
- [60] XIAO R, ALI A, WANG P, et al. Comparison of the feasibility of different washing solutions for combined soil washing and phytoremediation for the detoxification of cadmium (Cd) and zinc (Zn) in contaminated soil [J]. Chemosphere, 2019, 230: 510-518.
- [61] 樊扬帆, 刘云国, 龚小敏, 等. 外源螯合剂CA和NTA对苧麻修复铅镉复合污染土壤的影响 [J]. 环境工程学报, 2016, 10(8): 4547-4552.
FAN Y F, LIU Y G, GONG X M, et al. Effects of exogenous chelating agents CA and NTA on the remediation of lead and cadmium contaminated soil by ramie [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(8): 4547-4552(in Chinese).
- [62] SHANEEN S M, EISSA F I, GHANEM K M, et al. Heavy metals removal from aqueous solutions and wastewaters by using various byproducts [J]. Journal of Environmental Management, 2013, 128(20): 514-521.
- [63] KAMARI A, PULFORD I D, HARGREAVES J S J. Chitosan as a potential amendment to remediate metal contaminated soil a characterisation study [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011, 82(1): 71-80.
- [64] WANG F Y, LING G, YIN R. Role of microbial inoculation and chitosan in phytoextraction of Cu, Zn, Pb and Cd by *Elsholtzia splendens*-a field case [J]. Environmental Pollution, 2007, 147(1): 248-255.
- [65] LI C, LONG C, WANG D, et al. Phytoremediation of cadmium (Cd) and uranium (U) contaminated soils by *Brassica juncea* L. enhanced with exogenous application of plant growth regulators [J]. Chemosphere, 2020, 242: 125112.
- [66] VAMERALI T, BANDIERA M, HARTLEY W, et al. Assisted phytoremediation of mixed metal(loid)-polluted pyrite waste: Effects of foliar and substrate IBA application on fodder radish [J]. Chemosphere, 2011, 84(2): 213-219.

- [67] 李燕婷, 李秀英, 肖艳, 等. 叶面肥的营养机理及应用研究进展 [J]. 中国农业科学, 2009, 42(1): 162-172.
LI Y T, LI X Y, XIAO Y, et al. Research progress on the nutritional mechanism and application of foliar fertilizer [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2009, 42(1): 162-172(in Chinese).
- [68] 袁江, 李晔, 许剑臣, 等. 可生物降解螯合剂GLDA和植物激素共同诱导植物修复重金属污染土壤研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2016, 38(2): 82-86.
YUAN J, LI Y, XU J C, et al. Biodegradable chelating agent GLDA and plant hormones jointly induce phytoremediation of heavy metal contaminated soil [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2016, 38(2): 82-86(in Chinese).
- [69] FSSLER E, EVANGEOU M W, ROBINSON B H, et al. Effects of indole-3-acetic acid(IAA) on sunflower growth and heavy metal uptake in combination with ethylene diamine disuccinic acid (EDDS) [J]. Chemosphere, 2010, 80(8): 901-907.
- [70] ELIANA T, JOEL P, GIANNANTONIO P, et al. The effects of exogenous plant growth regulators in the phytoextraction of heavy metals [J]. Chemosphere, 2007, 71(1): 66-73.
- [71] KAYSER A, WENGER K, KELLER A, et al. Enhancement of phytoextraction of Zn, Cd, and Cu from calcareous soil: The use of NTA and sulfur amendments [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(9): 1778-1783.
- [72] XU X, SHI J, CHEN Y, et al. Distribution and mobility of manganese in the hyperaccumulator plant *Phytolacca acinosa* Roxb. (Phytolaccaceae) [J]. Plant and Soil, 2006, 285(1-2): 323-331.
- [73] HEERAMAN D A, CLASSEN V P, ZASOSKI R J. Interaction of lime, organic matter and fertilizer on growth and uptake of arsenic and mercury by Zorro fescue (*Vulpia myuros* L.) [J]. Plant and Soil, 2001, 23: 215-231.
- [74] 王浩朴. 石灰、硅酸钠和羟基磷灰石对烟草吸收镉、铅的影响[D]. 福州: 福建农林大学, 2017.
WANG H P. The influence of lime, sodium silicate and hydroxyapatite on the absorption of cadmium and lead by tobacco[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2017(in Chinese).
- [75] RAHELEH S, FARAMARZ D A, MOHSEN F, et al. Potential of Vetiver grass for the phytoremediation of a real multi-contaminated soil, assisted by electrokinetic [J]. Chemosphere, 2020, 246: 125802.
- [76] CAMESELLE C, GOUVEIA S, URREJOLA S. Benefits of phytoremediation amended with DC electric field. Application to soils contaminated with heavy metals [J]. Chemosphere, 2019, 229: 481-488.
- [77] LUO J, CAI L M, QI S H, et al. The interactive effects between chelator and electric fields on the leaching risk of metals and the phytoremediation efficiency of *Eucalyptus globulus* [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 202: 830-837.
- [78] ZHOU D M, CHEN H F, LONG C, et al. Ryegrass uptake of soil Cu/Zn induced by EDTA/EDDS together with a vertical direct-current electrical field [J]. Chemosphere, 2007, 67(8): 1671-1676.
- [79] CHENG K Y, LAI K M, WONG J W C. Effects of pig manure compost and nonionic-surfactant Tween 80 on phenanthrene and pyrene removal from soil vegetated with *Agropyron elongatum* [J]. Chemosphere, 2008, 73(5): 791-797.
- [80] GAO Y Z, LING W T, ZHU L Z. Surfactant-enhanced phytoremediation of soils contaminated with hydrophobic organic contaminants: Potential and assessment [J]. Pedosphere, 2007, 17(4): 409-418.
- [81] LIU F H, WANG C H, LIU X Y, et al. Effects of alkyl polyglucoside (APG) on phytoremediation of PAH-contaminated soil by an aquatic plant in the Yangtze estuarine wetland [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2013, 224(7): 1-10.
- [82] 朱利中, 高彦征. 表面活性剂增效植物修复多环芳烃污染土壤的方法[P]. 浙江: CN1562420, 2005-01-12.
ZHU L Z, GAO Y Z. A method for phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil with surfactant synergistic effect[P]. Zhejiang: CN1562420, 2005-01-12(in Chinese).
- [83] ZHU L Z, FENG S L. Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic-nonionic surfactants [J]. Chemosphere, 2003, 53(5): 459-467.
- [84] YANG K, ZHU L Z, ZHAO B W. Minimizing losses of nonionic and anionic surfactants to a montmorillonite saturated with calcium using their mixtures [J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2005, 291(1): 59-66.
- [85] LU H N, WANG W, LI F, et al. Mixed-surfactant-enhanced phytoremediation of PAHs in soil: Bioavailability of PAHs and responses of microbial community structure [J]. The Science of the Total Environment, 2019, 22(8): 658-666.
- [86] MAO X, JIANG R, XIAO W, et al. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 285(7): 419-435.
- [87] 闻高志, 邵帅, 章浩, 等. 鼠李糖脂对蜈蚣草吸收富集Cd、Pb的影响 [J]. 环境生态学, 2019, 1(6): 86-90.
WEN G Z, SHAO S, ZHANG H, et al. The effect of rhamnolipid on the absorption and enrichment of Cd and Pb by centipede grass [J]. Environmental Ecology, 2019, 1(6): 86-90(in Chinese).
- [88] WU Y C, DING Q M, ZHU Q H, et al. Contributions of ryegrass, lignin and rhamnolipid to polycyclic aromatic hydrocarbon dissipation in an arable soil [J]. Elsevier Ltd, 2018, 118(11): 107-118.
- [89] ZHEN M N, CHEN H K, LIU Q L, et al. Combination of rhamnolipid and biochar in assisting phytoremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil using *Spartina anglica* [J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 85(11): 107-118.
- [90] 张晶, 林先贵, 李烜楨, 等. 菇渣和鼠李糖脂联合强化苜蓿修复多环芳烃污染土壤 [J]. 环境科学, 2010, 31(10): 2431-2438.

- ZHANG J, LIN X G, LI X Z, et al. Combination of mushroom residue and rhamnolipid to enhance alfalfa remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil [J]. Environmental Science, 2010, 31(10): 2431-2438(in Chinese).
- [91] 吕良禾. DDT污染土壤表面活性剂强化植物—微生物联合修复技术研究[D]. 沈阳: 沈阳大学, 2017.
- LV L H. Research on enhanced plant-microbe joint remediation technology with DDT contaminated soil surfactant[D]. Shenyang: Shenyang University, 2017(in Chinese).
- [92] LIAO C J, LIANG X J, LU G N, et al. Effect of surfactant amendment to PAHs-contaminated soil for phytoremediation by maize (*Zea mays* L.) [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 112(10): 1-6.
- [93] 李富兰, 颜杰. 生物表面活性剂的特性及其在环境污染治理中的应用 [J]. 安徽农业科学, 2011, 39(11): 6651-6652.
- LI F L, YAN J. The characteristics of biosurfactants and their application in environmental pollution control [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2011, 39(11): 6651-6652(in Chinese).
- [94] WANG J X, ZU Y Q, CHEN H Y, et al. Effects of surfactants on accumulate of lead and zinc in *Arabidopsis thaliana* L. var. parviflora Franch [J]. Ecology & Environmental Sciences, 2010, 19(8): 1923-1929.
- [95] LIU X Y, MAO Y, ZHANG X Y, et al. Effects of PASP/NTA and TS on the phytoremediation of pyrene-nickel contaminated soil by *Bidens pilosa* L. [J]. Chemosphere, 2019, 237: 124502.
- [96] YANG C J, ZHOU Q X, WEI S H, et al. Chemical-assisted phytoremediation of Cd-PAHs contaminated soils using *Solarium nigrum* L. [J]. International Journal of Phytoremediation, 2011, 13(8): 818-833.
- [97] 刁静茹. LED3A的增溶/螯合性能及其对Cu(II)-非复合污染黄土的洗脱作用及机理[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2017.
- DIAO J R. The solubilization/chelating properties of LED3A and its elution effect and mechanism on Cu(II)-phenanthrene composite polluted loess[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2017(in Chinese).
- [98] 刁静茹, 赵保卫, 马锋锋, 等. 螯合型表面活性剂强化黑麦草修复Cd污染水体 [J]. 中国环境科学, 2020, 40(5): 2238-2245.
- DIAO J R, ZHAO B W, MA F F, et al. Chelating surfactants strengthen ryegrass to repair Cd polluted water bodies [J]. China Environmental Science, 2020, 40(5): 2238-2245(in Chinese).
- [99] SONG S S, ZHU L Z, ZHOU W J. Simultaneous removal of phenanthrene and cadmium from contaminated soils by saponin, a plant-derived biosurfactant [J]. Environmental Pollution, 2008, 156(3): 1368-1370.
- [100] MOHAMMADI A, SOHRABI B, RASHIDI M, et al. The extracted saponin from ginseng as an efficient renewable biosurfactant for desorption enhancement of phenanthrene and nickel [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2019, 16(1): 181-190.
- [101] TAO Q, LI J X, LIU Y K, et al. Ochrobactrum intermedium and saponin assisted phytoremediation of Cd and B[a]P co-contaminated soil by Cd-hyperaccumulator *Sedum alfredii* [J]. Chemosphere, 2020, 245(4): 125547.
- [102] XIA H L, CHI X Y, YAN Z J, et al. Enhancing plant uptake of polychlorinated biphenyls and cadmium using tea saponin [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(20): 4649-4653.
- [103] IAN J A, KIRK T S, RINA H, et al. Cyclodextrin enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and phenols in contaminated soil slurries [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(15): 5498-5504.
- [104] BRUSSEAU M L, WANG X, WANG W Z. Simultaneous elution of heavy metals and organic compounds from soil by cyclodextrin [J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(4): 1087-1092.
- [105] CHEN Y X, TANG X J, CHEEMA S A, et al. β -cyclodextrin enhanced phytoremediation of aged PCBs-contaminated soil from e-waste recycling area [J]. Environ. Monit, 2010, 12(7): 1482-1489.
- [106] LI X, CHEN Y O, YU L Y, et al. Effects of β -cyclodextrin on phytoremediation of soil co-contaminated with Cd and BDE-209 by arbuscular mycorrhizal amaranth [J]. Chemosphere, 2019, 220: 910-920.
- [107] 王银. 巯基化- β -环糊精的制备及对铅-非复合污染土壤修复的强化作用[D]. 南昌: 东华理工大学, 2014.
- WANG Y. Preparation of sulfhydryl- β -cyclodextrin and its strengthening effect on lead-phenanthrene composite contaminated soil[D]. Nanchang: East China University of Technology, 2014(in Chinese).
- [108] WANG G H, JIANG Y, HU S H, et al. spartic Acid- β -cyclodextrin-assisted phytoremediation of soil cocontaminated with cadmium and fluorene using Alfalfa (*Medicago sativa* L.) [J]. Journal of Yunnan University:Natural Sciences Edition, 2019, 41: 638-644.