

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2020.05.002

王鑫伟, 孙明明, 朱国繁, 等. 钒污染土壤生物修复研究进展. 土壤, 2020, 52(5): 873–882.

钒污染土壤生物修复研究进展^①

王鑫伟¹, 孙明明^{1*}, 朱国繁^{2,3}, 郑晓璇¹, 晁会珍¹, 胡 锋¹

(1 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095; 2 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009; 3 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008)

摘 要: 钒污染土壤对生态环境和人体健康存在危害, 已成为土壤修复领域关注的热点之一。选取科学合理的修复方法对钒污染土壤进行精准治理十分必要。生物修复技术是钒污染土壤绿色可持续治理的重要发展方向, 具有操作简便、环境友好、成本低廉、修复效率较高等优势。本文从植物、动物、微生物单一及联合修复的角度, 综述了近年来钒污染土壤生物修复的研究进展, 探讨了影响钒污染土壤生物修复效果的主要因素, 总结了现阶段的研究不足, 并对未来研究方向进行了展望, 以期钒污染土壤生物修复技术的总结与发展应用提供科学依据与理论参考。

关键词: 钒污染; 土壤; 生物修复

中图分类号: X 文献标志码: A

Research Progresses of Vanadium-Contaminated Soil Bioremediation

WANG Xinwei¹, SUN Mingming^{1*}, ZHU Guofan^{2,3}, ZHENG Xiaoxuan¹, CHAO Huizhen¹, HU Feng¹

(1 College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2 School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 100085, China; 3 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Vanadium contaminated soil is harmful to ecological environment and human health, and it has become one of the hot spots in the field of soil remediation. It is necessary to adopt scientific and reasonable remediation methods for accurate treatment of vanadium contaminated soil. Bioremediation is an important development direction for the green and sustainable treatment of vanadium contaminated soil, it has advantages of simple operation, environmental friendliness, low cost and high repair efficiency. In this paper, the research progress of bioremediation of vanadium contaminated soil in recent years was reviewed from the perspective of single and combined plant, animal and microbial remediation, the main factors affecting the bioremediation effect of vanadium contaminated soil were discussed, the insufficiency of current research was summarized, and the future research direction was also forecasted. This review can provide scientific basis and theoretical reference for the development and application of vanadium contaminated soil bioremediation technology.

Key words: Vanadium contamination; Soil; Bioremediation

土壤作为陆地表面重要的物质元素承载界面, 能够收集捕获环境中的重金属元素。钒是一种自然界常见的重金属元素, 广泛存在于地球表面各个圈层中。随着钒在现代工业领域的应用潜力得到挖掘, 对钒的需求量和开采量逐年增长。在人类生产活动过程中产生的大量含钒废物进入土壤, 导致了土壤中钒含量明显增加, 据统计, 每年因人类活动而导致的沉积在土

壤环境中的钒约有 1.32×10^8 kg^[1], 形成的土壤钒污染问题亟待解决。

当前, 我国钒的储量和开采量已经位于世界前列, 所产生土壤钒污染也引起了土壤修复领域研究者的重视^[2]。生物修复法具有性价比高、环境友好的特点, 是新兴且极具潜力的土壤修复手段, 相较于常规修复手段具有明显优势。当前研究人员针对钒污染土

①基金项目: 国家青年人才托举项目(2018QNRC001)、国家自然科学基金面上项目(41771350)和中央高校基本科研业务费(KYZ201715)资助。

* 通讯作者(sunmingming@njau.edu.cn)

作者简介: 王鑫伟(1996—), 男, 河北保定人, 硕士研究生, 主要研究方向为重金属污染土壤生物修复。E-mail: 2019103020@njau.edu.cn

壤所采取的生物修复方式以植物修复和微生物修复为主,借助植物生长过程的吸收积累机制,以及微生物的吸附、代谢转化等途径,完成对钒吸附收集,从而达到降低土壤钒含量的目的。

本文回顾了近年来利用生物修复钒污染土壤的研究进展,总结概括了植物和微生物修复钒污染土壤的相关作用机制,并针对当前生物修复方法尚存的不足,提出了未来的研究重点,以期生物修复钒污染土壤方法的开发提供理论依据和实践参考。

1 钒污染土壤

1.1 钒资源

钒是一种硬度高、银灰色金属,属于过渡元素,位于元素周期表 VB 族,广泛存在于地表各圈层中。钒在地壳金属元素含量排名中占据第 22 位,平均含量为 135.00 mg/kg^[3]。绝大部分金属钒是以伴生元素存在于岩石矿物中,如钒钛磁铁矿、石油等^[4]。在储量和开采量上,南非、俄罗斯、中国等国家位居世界前列^[5-6]。我国钒矿资源分布较广,但存在显著的地区差异,土壤中钒含量从 0.48 mg/kg 到 1 854.00 mg/kg 不等,平均钒含量 87.36 mg/kg^[1],主要分布在我国西南和华中地区。四川、安徽、甘肃、湖南等省集中了大量钒矿资源,其中四川省钒储量位居全国之首,约占全国总储量的一半^[7]。

1.2 土壤中钒的形态

钒在土壤中的赋存形态极为复杂。钒可与其他金属离子(如 Fe、Mn)以及土壤有机质等发生吸附作用,进而以多种化学结合形态存在,可概括为以下 5 类:残渣态、可溶态、无定型氧化铁结合态、易还原锰结合态和有机质结合态^[8]。钒作为一种易受外界氧化还原条件影响的元素,土壤溶液的氧化还原电位与 pH 共同决定其化合价态,常见有 +3、+4 和 +5 价化合物^[9]。其中钒(III)仅存在于严格的厌氧条件(如泥炭中),钒(IV)和钒(V)因其稳定性较强而广泛存在^[10],大多数情况下土壤中以稳定的钒(V)为主^[11-12]。然而在一定的还原条件作用下,钒(V)可以向更低价态的钒进行还原转化^[13]。

1.3 土壤中钒污染来源及其环境风险

地质变化和人类活动共同驱动微量元素向土壤中积累。在自然条件下,土壤钒含量与成土母质中钒的储存量具有密切关系。岩石矿物受到外界环境压力碎裂,释放出内部贮存的钒元素进入土壤介质。因此含钒岩石矿物的自然风化是天然土壤中钒的主要来源^[14]。近现代以来,人们发现钒在钢铁、有色金属、

化工等传统工业领域,以及电池等新兴行业中具有重大发展空间和应用价值,钒的开采量、生产量显著增长^[11]。与此同时,人类活动大大加速了土壤钒污染进程。在矿山开掘、金属冶炼阶段排放、堆积了大量含钒废料,以多种途径进入土壤环境(图 1),导致钒矿开采地区周边的土壤钒污染严重。此外,燃烧化石能源、施用化肥农药,以及日常垃圾再处理过程,也会显著提升土壤钒水平^[1, 15-16]。

钒是生命体必需的微量元素之一,在生命周期中扮演着重要角色。但摄入浓度过量的钒对人体、动植物以及微生物则具有毒性^[17-19]。钒的毒性强弱取决于其价态和化合物性质,会随元素价态升高及化合物溶解度的增大而变强,因此钒(V)被认为毒性最强。加拿大曾针对土壤中的钒含量制定过相关质量标准(130 mg/kg)以降低动植物受害风险^[20]。在我国《土壤环境质量建设用土壤污染风险管控标准》(GB36600—2018)(试行)中,也详细规定了钒在一类和二类用地中的筛选值(165、752 mg/kg)与管制值(330、1500 mg/kg)^[21]。

2 钒污染土壤生物修复方法

当前修复钒污染土壤可采用物理修复和化学修复技术,物理修复方法有客(换)土法、电化学法以及玻璃化法等,化学修复方法包括固化稳定化法和土壤淋洗法等^[22]。物化修复方法见效快、效率高,但也存在工程量大、成本高,以及可能造成潜在的土壤二次污染、破坏土壤理化性质等弊端^[23-24]。因而生物修复法越来越受到研究者关注。生物修复技术主要包括植物修复、动物修复及微生物修复 3 种途径(图 1)。相较物理、化学修复手段,生物修复具有处理成本低、无污染、易操作等优势^[25]。

钒污染土壤生物修复法是指由动植物、微生物介导的钒污染修复体系。通过生命代谢活动完成钒固着或转化,还可通过调节土壤溶液 pH 和氧化还原电位,改变土壤中钒化学结合形态,削减钒在土壤中的溶解度和迁移性,从而降低污染程度,并对土壤生态系统功能的恢复带来积极影响。

2.1 植物修复

植物修复提供了一种廉价、可持久、环境友好的土壤污染修复方法。利用植物体对重金属污染土壤的修复形式可概括为以下两方面:栽培具有富集能力的植物对土壤中重金属进行吸收、提取,将其固定在植物地上或者地下部分的器官组织内;植物根系向土壤中释放代谢分泌物,影响土壤 pH 以及氧化还原电位,

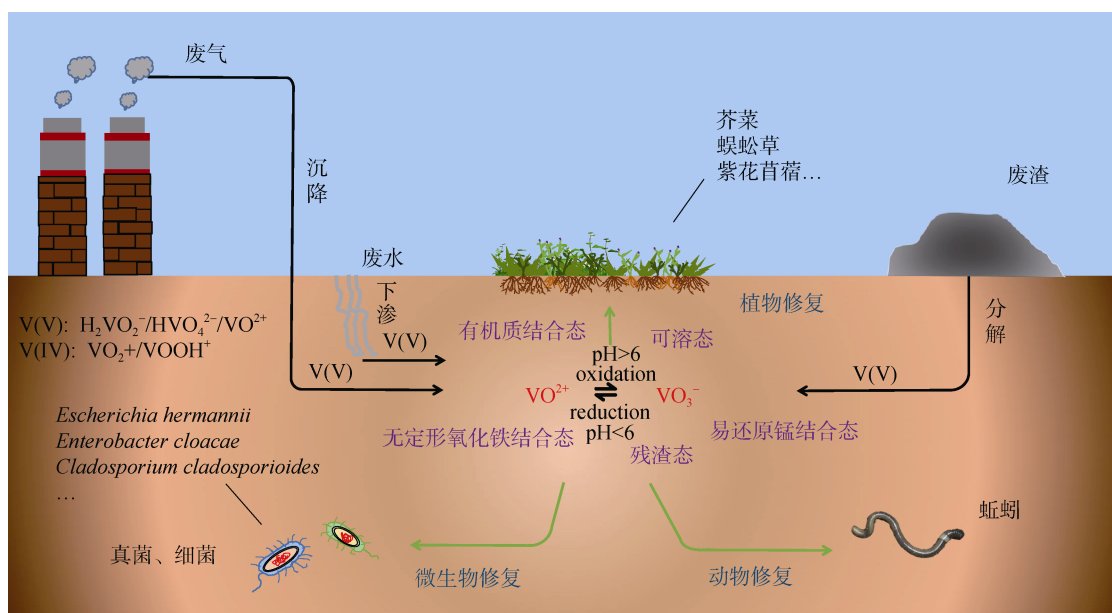


图 1 钒污染土壤生物修复途径示意图

Fig. 1 Schematic diagram of vanadium contaminated soil bioremediation pathways

降低重金属移动能力和生物可利用性,将其稳定在土壤颗粒中^[26-27]。目前针对钒污染土壤植物修复,多见于植物利用根部对土壤中钒进行吸收并积累在植物体内这一方式。

植物修复的关键在于筛选出具有钒耐受性且能够实现高效吸收积累土壤中钒的植株物种。本文在表 1 中总结了近年来国内外报道的可用于钒污染土壤植物修复潜在的物种资源。方维萱等^[28]曾在陕西省境内伴生硒、钼、钒等金属元素的石煤地区,考察了矿区植物群落情况。在含钒量为 1 134.00 mg/kg 的土壤环境中,找到了多种自然状态下的钒富集植物,其中豆科植物薇菜对钒的富集量最大,达到了 28.00 mg/kg。同时,其他对钒具有富集作用的植物也表现出较好的吸收积累能力,如紫阳春茶、菜根、油菜籽和大叶绞股蓝,其富集量分别为 21.00、21.00、13.00、18.00 mg/kg;林海等^[29]则从冶炼厂附近含钒量为 196.30 ~ 17 451.70 mg/kg 不等的污染土壤中,采集了 7 个地点的土壤样品,累计收集了 29 个植物样本,并对土样和植物体内的重金属含量进行了分析。检测后发现,各种植物中,蜈蚣草对钒的富集能力最强,根部可以达到 814.25 mg/kg。由于经历了在重污染地区自然条件下的长期生长和驯化过程,这些植物对较高浓度的钒污染土壤已具备了显著的耐受性和富集能力。

研究人员在很多的试验过程中发现植物的不同部位对钒的积累量具有差异性。Yang 等^[30]以紫花苜蓿(*Medicago sativa* L.)作为试验植物,在含有不同浓

度钒的污染土壤中开展了为期 90 d 盆栽试验,对收集的 104 个土壤样品和 94 个植物样品中钒累积量进行检测。结果显示,紫花苜蓿对于土壤中高达 400.00 mg/kg 的钒表现出了良好耐受性,并且植株根部对钒的吸收量最高达到 3 440.14 mg/kg,相较于植物地上部分(最高为 154.34 mg/kg)表现出有更高的富集作用;赵婷^[31]选取灯芯草(*Juncus Effuses* L.)进行为期 5 个月的盆栽试验,发现在不同含量(10 ~ 200.00 mg/kg)处理过的钒污染土壤中,灯芯草地下部分的钒积累量均高于地上部分,地下部分最高积累量为 12.27 mg/kg,地上部分最高积累量仅为 6.31 mg/kg;Qian 等^[32]在美国新泽西州某含钒量最高为 317.00 mg/kg 的城市棕地土壤上,收集了 22 个样点的 6 种植物样本,包括 3 种草本植物和 3 种落叶木本植物,对植物体内的钒含量进行检测分析后发现,在所有样点的植物样本中,植物根部吸收量最大,根、茎、叶对钒吸收量分别为 25.70 ~ 280.00、0 ~ 0.46、2.06 ~ 12.10 mg/kg,整体表现为根 > 叶 > 茎。

通过上述案例可以发现钒在植物体内的分布特点,即根部对钒的富集水平远高于地上部分。有研究表明,重金属离子被吸收后与根部细胞产生的金属硫蛋白、植物络合素以及多种配体发生络合反应形成螯合物,附着在细胞壁上,完成重金属再依赖细胞区室化、化合价转化等方式,降低重金属毒性作用。此外,在养分运输过程中存在自身保护机制阻止了重金属向上转移,以减少对地上部分光合作用和代谢活动的影响^[27, 33]。

表 1 目前已报道的钒富集植物
Table 1 Reported vegetation accumulating vanadium

名称	所属科	生长环境中含钒量(mg/kg)	生物体内含钒量(mg/kg)		参考文献
			地下部分(根部)	地上部分(茎部、叶部)	
薇菜 <i>Vicia gigantea</i> Bge.	豆科	1 134.00	28.00(整体, 未区分位置)		[28]
紫阳春茶 <i>Camellia sinensis</i>	山茶科		21.00 (整体, 未区分位置)		[28]
菜根	-		21.00 (整体, 未区分位置)		[28]
油菜籽	十字花科		13.00 (整体, 未区分位置)		[28]
大叶绞股蓝 <i>G. simplicifolium</i> Bl.	葫芦科		18.00 (整体, 未区分位置)		[28]
蜈蚣草 <i>Pteris vittata</i> L.	凤尾蕨科	196.30 ~ 17 451.70	591.37 ~ 814.25	59.61 ~ 86.51	[29]
矛叶苎草 <i>Oplismenus compositus</i> (L.) Beauv.	禾本科		412.37 ~ 621.55	49.93 ~ 60.21	[29]
小飞蓬 <i>Conyza canadensis</i> (L.) Cronq.	菊科		170.75 ~ 190.55	58.59 ~ 59.62	[29]
艾蒿等 12 种	-		17.23 ~ 100.19	24.55 ~ 45.75	[29]
紫花苜蓿 <i>Medicago sativa</i> L.	豆科	258.00	3 440.14	154.34	[30]
灯芯草 <i>Juncus effusus</i> L.	灯心草科	200.00	12.27	6.31	[31]
艾蒿 <i>Artemisia argyi</i> Levl. et Van	菊科	最高含量约为 317.00	25.70 ~ 113.0	0 ~ 0.46 (茎部) 6.98 ~ 11.6 mg/kg (叶部)	[32]
虎杖 <i>Polygonum cuspidatum</i> Siebold & Zucc.	蓼科		225.00	9.40(叶部)	[32]
芦苇 <i>Phragmites communis</i> (Cav.) Trin. ex Steud.	禾本科		218.00	2.06(叶部)	[32]
漆树 <i>Rhus copallinum</i> L.	漆树科		32.40 ~ 118.00	4.28 ~ 8.71(叶部)	[32]
桦木 <i>Betula populifolia</i> Marshall	桦木科		33.10 ~ 280.00	5.96 ~ 9.63 mg/kg(叶部)	[32]
美洲黑杨 <i>Populus deltoides</i> W. Bartram ex Marshall	杨柳科		67.30 ~ 119.00	4.86 ~ 8.24(叶部)	[32]
芥菜 <i>Brassica juncea</i> L.	十字花科	262.34	5 090.00	18 858.00 (茎部) 10 111.00 (叶部)	[34]
芥菜 <i>Brassica juncea</i> L.	十字花科	247.00	6.47	0.63 (叶部)、1.56 (茎部)	[36]
白菜 <i>Brassica rape</i> L.	十字花科	122.00 ~ 72.00	14.40 ~ 24.90	2.10 ~ 2.71(叶部)	[37]

超富集植物是一类对重金属具有强大吸收富集能力的植物,区别于常规富集植物的特点之一是其体内重金属多被蓄积在地上部分。当前研究者根据重金属类别划分,植物体内重金属蓄积量大于 100.00 mg/kg 干重(Cd)、1 000.00 mg/kg 干重(Ni、Cu、Pb),以及 10 000.00 mg/kg 干重(Zn、Mn)被认为是超富集植物^[27]。

Elekrowicz 和 Keropian^[34]将芸薹属植物芥菜(*Brassica juncea* L.)加入到由锂矿尾矿、泥炭和脱水城市污泥组成的,钒含量约为 262.34 mg/kg 的生长培养基中,研究其对钒的吸收能力。86 d 的温室试验之后,发现芥菜根际土壤中钒浸出量高达 34 168.00 mg/kg,地上部分的钒积累量也达到了 18 858.00 mg/kg(茎部)、10 111.00 mg/kg(叶部),

均远远高于芥菜根部(5 090.00 mg/kg)。超富集植物的吸收策略可能为根部分泌低分子有机酸将根际周围土壤中的钒溶出,增加可溶性钒含量便于根系吸收,再利用体内重金属载体蛋白,使钒装载进入木质部,并通过导管输送至茎、叶部分^[35]。

植物对于不同价态钒化合物的吸收能力不同,这可能与钒的溶解性和迁移能力有关。Tian 等^[36]采集了四川省攀枝花钒污染地区的农业土壤,其原始钒含量为 147.00 mg/kg,并人为添加了最低 50.00 mg/kg、最高 500.00 mg/kg 的钒,在温室条件下进行芥菜(*Brassica juncea* L.)盆栽试验。结果显示,芥菜根、茎、叶中钒含量最高分别为 6.47、1.56 和 0.63 mg/kg,并通过比较根际土壤中钒(V)和钒(IV)含量变化,发现钒(V)水平显著降低,而钒(IV)变化并不明显,证

明土壤中钒(V)为芥菜的主要利用形式。这可能是由于钒(V)具有更高的溶解性和迁移能力,更容易被植物根系所吸收利用; Tian 等^[37]利用白菜在人为添加钒 122.00 ~ 672 mg/kg 的土壤中,进行为期 64 d 的盆栽试验。结果发现,白菜在钒含量 122.00 ~ 372.00 mg/kg 的情况下,根部积累的钒(14.40 ~ 24.90 mg/kg)远高于叶部的钒积累量(2.08 ~ 2.71 mg/kg),但是在白菜叶部,其钒(IV)含量显著高于钒(V),可能是植物吸收的钒(V)被细胞壁上存在的多糖、有机配体(羧基、羟基等)络合吸附后,进入细胞并在细胞内进行还原,将高价钒进行转化为较低价态且毒性较弱的钒(IV),此方式可能作为植物对于钒的一种解毒机制。

2.2 微生物修复

微生物拥有环境适应性强、繁殖速度快、数量多等优势,因此采用微生物方法修复钒污染土壤具有广阔前景。长期存在于钒污染地区土壤中的微生物进化产生了重金属耐受机制,通过体内存在的金属抗性基因、抗氧化酶作用,以及释放金属结合蛋白、金属结合肽等物质与重金属发生络合反应,以减轻重金属污

染胁迫。魏清清等^[38]报道了钒污染地区土壤中存在的耐钒微生物种类,他们采集了位于四川省攀枝花地区钒钛磁铁矿的表层土壤(钒含量为 224.50 mg/kg),将土壤微生物分离纯化后,分别接种到含有钒(IV)和钒(V)10.00 ~ 200.00 mg/L,并添加有营养元素的无机液、固及有机培养基中,在实验室条件下进行细菌培养。在最终所筛选出的 21 株耐钒菌株中,14 株属于变形菌门,7 株属于放线菌门,并证实这些菌在钒离子浓度为 200.00 mg/L 的条件下可存活,表明其具有较强的钒耐受力。变形菌门和放线菌门细菌在研究微生物对重金属抗性中也曾用过报道^[39-40],其具备重金属抗性可能与体内存在的金属抗性基因,抗氧化酶活性及金属络合剂分泌等因素有关^[41]; Ceci 等^[42]从含钒量为 198.00 ~ 275.00 mg/kg 的农业土壤中分离出 6 株腐生真菌物种,分别在含有钒 1.00、2.00、3.00、6.00 mmol/L 的培养基中进行 9 d 钒耐受性试验。结果发现,6 株真菌均可耐受 6.00 mmol/L 钒的测试浓度(表 2)。真菌对钒具有较强耐受性可能是由于其体内存在的金属硫蛋白、金属结合肽等物质与重金属络合,降低了钒对菌体的毒性威胁^[43]。

表 2 潜在的钒污染土壤修复微生物资源
Table 2 Potential microorganisms remediating vanadium-contaminated soil

微生物	存在体系	修复效果	参考文献
<i>Aspergillus terreus</i>	1、2、3、6 mmol/L NH ₄ VO ₃	积累量对数约 8.20 mg/kg	[42]
<i>Cladosporium cladosporioides</i>		积累量对数约 8.70 mg/kg	[42]
<i>Clonostachys rosea</i>		积累量对数约 7.40 mg/kg	[42]
<i>Paecilomyces lilacinus</i>		积累量对数约 7.30 mg/kg	[42]
<i>Penicillium citrinum</i>		积累量对数约 8.60 mg/kg	[42]
<i>Rhizopus arrhizus</i>		积累量对数约 8.80 mg/kg	[42]
<i>Escherichia hermannii</i> CNB50	10.00 mmol/L VOSO ₄	积累量 687.71 nmol/mg	[48]
<i>Escherichia hermannii</i> CNB52		积累量 918.07 nmol/mg	[48]
<i>Enterobacter cloacae</i> CNB60		积累量 671.70 nmol/mg	[48]
<i>Bacillus megaterium</i>	200.00 mg/L NaVO ₃	去除率为 16.03%	[49]
<i>Amanita muscaria</i>	10.00 mmol/L VOSO ₄	积累量 51.30 mg/g	[51]
<i>Armillaria cepistipes</i>		积累量约 17.0 mg/g	[51]
<i>Xerocomus badius</i>		积累量约 27.0 mg/g	[51]
<i>Bjerkandera adusta</i>		积累量 37.4 mg/g	[51]

当前针对钒污染地下水微生物修复研究进展较快,已发现金属还原土杆菌属(*Geobacter metallireducens*)和希瓦氏菌属(*Shewanella oneidensis*)的细菌可将钒作为电子受体进行生理代谢,能够高效去除地下水中的钒^[44-45]。谷倩等^[22]已对钒污染地下水微生物修复案例进行了较完整总结。土壤和地下水中微生物因其具有一定的相似性,所以土壤中同样存在具有钒

污染修复能力的菌群。目前针对钒污染土壤微生物修复的认识,常见于一些来源于钒污染土壤中的微生物,通过吸附络合作用,实现对土壤环境中钒的积累,降低土壤污染程度。

微生物可利用细胞壁上携带的官能团吸附固着重金属,并将其通过转运蛋白载入胞内完成积累^[46-47],达到降低土壤中钒浓度的目的。Hernández 等^[48]收集了

炼油厂附近钒、镍污染土壤样品,从土壤中筛选分离出 3 株具有钒抗性细菌菌株,经分类学鉴定 3 株细菌均属于肠杆菌科,分别为 2 株赫氏大肠杆菌(*Escherichia. hermannii* CNB50、*Escherichia. hermannii* CNB52)和 1 株阴沟肠杆菌(*Enterobacter. cloacae* CNB60),经实验室培养后测定了细菌的钒积累能力,结果显示 3 株菌对钒的吸收量分别为 687.71、918.07、671.70 nmol/mg。积累作用可能是由于细胞表面所携带化学基团与重金属发生吸附过程,进而将其固定导致的。

利用微生物修复钒污染土壤的过程中,修复效果受到细胞的新陈代谢能力的影响,结果导致微生物对钒的富集水平有差距。Fierros Romero 等^[49]从采矿场土壤分离出了巨大芽孢杆菌(*Bacillus megaterium*) MNSH1-9K-1,并接种到含有镍和钒均为 200.00 mg/L 的液体培养基中,探究其在 12、24 和 36 h 时细菌对于镍和钒的去除能力。在 36 h 时发现培养基中钒的去除率达到最大值,为 16.03%。并且发现活性细胞钒富集效果为非活性细胞的 16 倍,猜测富集过程主要依赖于细胞代谢进行,而非活性细胞因代谢受到抑制而只进行表面吸附,所以富集量差距大^[50]。

此外,微生物对于不同赋存形态下的钒化合物结合提取能力存在差异。Xu 等^[51]尝试将 4 种担子菌门真菌各自加入到分别含有硫酸氧钒(VO_2SO_4)和偏钒酸钠(NaVO_3)浓度为 1.00、3.00、6.00、10.00 mmol/L 的液体培养基中,探求真菌对不同形态钒的积累能力。培养后发现真菌中钒含量明显增加,其中毒蝇鹅膏菌(*Amanita muscaria*)在含有 10.00 mmol/L 硫酸氧钒(VO_2SO_4)的处理中积累量高达 51.30 mg/g 真菌生物量,为对照的 57 倍。并观察到真菌对可溶性钒(IV)的积累程度高于可溶性钒(V),此现象产生的原因可能是钒酰根离子(VO_2^+)与细胞中有机螯合物的配位能力强于钒酸根离子(VO_3^-)。

2.3 多种生物修复联用技术

为了集中发挥不同生物修复方法的各自优点,往往采用多种生物修复技术联用方式提升修复效果。近年来许多研究表明,植物根际促生菌及内生菌通过调节植物激素水平,提升植株内抗氧化酶活性,缓解植物所受环境压力;促进生长素(Indole-3-Acetic Acid, IAA)、氨基环丙烷羧酸(1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid, ACC)脱氨酶合成,提高植物生物量^[52];还可产生金属硫蛋白、有机酸等物质与重金属元素结合,提高土壤中重金属生物利用度以刺激诱导植物吸收,进而强化植物修复能力^[53-54]。

植物内生细菌是一类普遍存在于高等植物体内,生活史部分或全部位于植物组织、器官中的细菌,具有稳定性高、受外界环境扰动程度低的特点^[55]。目前利用内生细菌联合植物修复对治理重金属污染环境已有报道^[56-57]。

根据现有研究,植物接种内生菌后增强了植物体对土壤中钒的吸收能力,达到提升土壤修复效果的目的。Wang 等^[58]将从蜈蚣草体内分离出的 2 株优势内生菌——粘质沙雷氏菌(*Serratia* PRE01)和节杆菌(*Arthrobacter* PRE05)分别定殖到芥菜种子内,使用钒污染土壤经过 60 d 盆栽试验之后,发现根际土壤中钒含量从 6.60 mg/kg 分别增加到 14.70 mg/kg 和 13.70 mg/kg,并且接种过内生菌的芥菜,其根部钒积累量相较于不接种组分别增加了 16.00% 和 14.10%,有可能是内生菌刺激了植物根系分泌释放出有机酸,对根际土壤中的钒产生增溶作用,提升了根系周围土壤中有效钒水平,从而提高了植物从环境中获取钒的能力^[59]。

2.4 动物修复

土壤动物的生命活动对于改善土壤生态系统功能发挥着重要作用,也常被用于指示重金属污染土壤所存在的环境风险^[60]。土壤动物在其生命周期中可吸收利用一定量的重金属元素,关于重金属在土壤动物体内积累之前有诸多研究^[61-62],钒作为土壤动物生长过程中的必需元素,被其吸收后参与到体内生物化学循环,并在体内蓄积;相比于外界土壤环境,土壤动物的体腔为一相对厌氧体系,可进行大量还原反应^[63]。基于上述两点,提出利用土壤动物辅助协同修复钒污染土壤的可能性。目前针对钒污染环境的动物修复技术尚未见相关研究,但是可以从其他重金属修复试验中了解土壤动物应用于钒污染土壤的潜力。Šrut 等^[64]将正蚓(*Lumbricus terrestris*)加入到含有重金属 Cd 含量为 10.00、50.00 mg/kg 的污染土壤中,在温室中进行为期 28 d 的重金属暴露试验。之后研究者对各处理组肠道微生物进行测序,并分别比较了对照组与 Cd 含量 10.00 mg/kg 和 50.00 mg/kg 处理组中细菌在属水平上的显著差异性。结果发现处理组蚯蚓肠道中存在丰度较高的重金属抗性物种,如诺卡氏菌属、链霉菌属等,并与对照组相比具有显著差异。这些物种因其存在重金属抗性机制,可在一定程度的污染条件下存活,这表明土壤动物体内存在具有重金属抗性的内生菌,而蚯蚓肠道则为其定殖提供了适宜的“场所”,如果挖掘其潜力,可能对修复重金属污染产生一定积极效果。这为后续研究钒污染土壤动物修复技术带来启发:利用土壤动物(如蚯蚓、线虫、跳虫等)

将土壤中钒污染物富集固定,并通过体内肠道还原环境及内生菌作用,降低钒价态使毒性减弱,从而实现土壤动物介导的钒污染土壤还原解毒过程,这一假设值得深入研究。

3 影响钒污染土壤生物修复效果的因素

3.1 土壤理化性质

土壤中钒的生物有效性受到土壤介质的理化性质影响。土壤黏粒矿物的类型及含量影响钒迁移能力,例如硅铝酸盐矿物可对重金属等含氧酸根产生专性吸附,阻碍重金属的移动能力,黏粒含量高则阻碍程度更大^[65-66]。

有机质通过静电吸附和螯合作用结合土壤中的重金属,如腐殖质可与重金属发生反应形成较稳定的络合物,一定程度上降低了生物利用水平。有研究发现,植物吸收钒的量与土壤有机质含量呈拮抗效应;土壤 pH 对于生物吸收钒具有较大影响,土壤在 pH 为 4 时,植物吸收钒的能力最高,而在 pH = 10 时,植物吸收量则大幅降低^[67]。

此外,土壤阳离子交换量(cation exchange capacity, CEC)以及土壤养分元素含量也对植物体吸收钒具有一定影响。研究表明,阳离子交换量对于植物芽中钒的吸收量具有显著的积极作用,而土壤有效磷和有效钾含量则对根部钒的积累量起到协同效应^[67]。

3.2 钒的赋存形态

土壤中的钒赋存形态多样化也成为影响植物和微生物吸收积累的重要因素之一。植物和微生物对于土壤不同价态的钒化合物吸收能力有所不同。一般来说,植物和微生物对于溶解性强、移动性高的钒化合物具备更好积蓄效果。一部分研究者认为,钒酰根离子(VO^{2+})被土壤胶体颗粒捕获,将其锁在土壤晶格内部,导致生物无法利用^[68]。土壤中存在的 5 种钒形态中,可溶性钒含量极低,绝大部分以残渣态形式存在,剩余部分会被 Fe、Mn 等金属离子及有机质吸附结合后形成较稳定的络合形态,同样难以被生物利用。

3.3 生物修复资源

天然修复材料主要包括植株和菌株,其直接承担了将钒转移出土壤环境的任务,但因生物性质的局限,污染土壤恢复进程将会受到影响。

重金属吸收量体现了植物对重金属的提取能力,而生物量大小则决定了植物的重金属贮存体量。综合二者水平后可用于评判植物修复效果。对钒有较强富集能力的植物,由于长期遭受重金属胁迫作用,生长往往受到抑制,导致生物量低。并且植株环境敏感性

强,容易受到土壤性质、气候等自然因素影响,修复速度及效果被显著限制^[69-70]。

微生物菌种需要吸取一定量营养物质才能完成增殖过程,而污染严重土壤中碳、氮等营养元素匮乏,导致菌落繁殖速度下降,进而影响修复去除效率。另外,菌种在进行多代繁殖以后,遗传信息不稳定,容易造成菌种变异或退化现象,也会影响微生物对于钒的去除能力及修复效果。

4 钒污染土壤生物修复技术现有不足

采用生物技术修复钒污染土壤存在一定的不足之处,主要概括为以下几点。

4.1 生物量限制

生物体只有达到一定生物量之后才能完成对污染物的较高程度积累。由于植物、微生物需花费时间用于生长繁殖,对比于物理、化学方法的快捷高效,则要更长的处理时间。富集植物对钒具有耐受上限,当积累的钒超过一定阈值后,将会严重影响植物体内生理生化反应,导致生物量降低,其外部表现为植株生长缓慢、个体发育不良,严重时萎蔫甚至死亡,极大影响植物修复能力。

4.2 复杂环境影响

钒污染地区土壤中普遍存在钒与多种重金属及有机污染物复合污染并存的状态。植物和微生物可能只对其中某种污染物表现出较高耐受性,其他污染物可能对其有显著的毒性和限制作用,减缓或抑制其繁殖生长^[30]。

4.3 修复材料回收困难

对修复材料的回收存在较大难度。修复工程结束后,重金属被大量蓄积并分配在用于修复的植株体内,其地上部分可采取收割处置,对埋藏在土壤中、具有高金属浓度、复杂的植物根系来说,完全收集难度大,若无有效手段处理则仍存在二次污染可能^[65]。此外,研究者发现植物、微生物在吸收重金属过程中会释放有机酸,降低 pH 同时活化重金属,增加了介质中生物有效浓度。活化后的重金属除被修复材料吸附积累之外,其他生物对其也增加了吸收能力,再经过捕食作用进入到食物链,产生的重金属富集效应对高等动物的生存造成较严重威胁。

5 钒污染土壤生物修复技术未来发展趋势

5.1 生物修复材料优选改良及安全化处置

从污染地区内搜寻并采集钒富集植物,从污染土壤中分离并筛选高效、耐受性强的钒还原微生物,在

实验室模拟条件下对其进行人为驯化培养,提高其耐受阈值;结合生物工程技术手段,将外源目的基因导入到植物和微生物体内,实现生物体的定向改造,培育出环境适应能力强、生物量高、生长速度快,且具备更高钒抗性和富集水平的生物修复材料,达到高效快速修复,尤其要深入发掘研究植物、微生物代谢产物对钒形态的转化机理。修复材料安全处置将会成为修复完成后的关键点,例如使用 500 °C 高温对植物修复材料进行热解处理,重金属被稳定保留在植物残渣内,将热解产物转化为生物质炭还可作为亚甲基蓝(methylene blue)吸附剂实现再利用^[71]。

5.2 多种修复方法协同使用

多学科进行系统性交叉研究,有机整合各种生物修复方法,形成植物-微生物、动物-微生物等多种跨界生物综合修复技术,并阐明生物学互作机制,研发高效、实用的生物组合修复方法。另外还可将生物修复与物化技术采取适当的方法进行协同应用,摆脱单一方法的局限性,极大程度弥补在钒污染土壤生物修复中存在的因污染程度高、养分不足而导致的富集植物生长缓慢、生物量低、修复时间较长等劣势,并同步配套使用农业生态修复手段,通过调控水肥、改良耕作技术等农业管理措施,促进植物生长发育,增加生物量,从而提升生物修复的污染处理效率。

5.3 扩大场地示范研究

就目前而言,大多数生物修复的研究仍然停留在实验室模拟阶段,采取的是异位修复的思路,并且其评价方式多以钒作为单一目标污染物来进行。但是在实际钒污染场地土壤修复工程中,生物会受到复杂外界环境以及多种重金属复合污染的影响。因此需要考虑修复材料在污染场地中的生存状况,应尝试进行原位验证试验,监控生物修复过程中有效钒形态及浓度变化,寻找生物活化与吸收之间的平衡,评估外界环境对修复生物的影响,设计出较为完整全面的生物技术修复方案并加以改进,最终使生物修复法应用到钒污染土壤环境的修复工程,形成经典修复模式,实现推广应用。

参考文献:

- [1] Hope B K. An assessment of the global impact of anthropogenic vanadium[J]. Biogeochemistry, 1997, 37(1): 1–13.
- [2] Yang J, Teng Y G, Wu J, et al. Current status and associated human health risk of vanadium in soil in China[J]. Chemosphere, 2017, 171: 635–643.
- [3] Shaheen S M, Alessi D S, Tack F M G, et al. Redox chemistry of vanadium in soils and sediments: Interactions with colloidal materials, mobilization, speciation, and

- relevant environmental implications-A review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2019, 265: 1–13.
- [4] 杨金燕,唐亚,李廷强,等.我国钒资源现状及土壤中钒的生物效应[J].土壤通报,2010,41(6):1511–1517.
- [5] Huang J H, Huang F, Evans L, et al. Vanadium: Global (bio)geochemistry[J]. Chemical Geology, 2015, 417: 68–89.
- [6] 吴起鑫,王建平,车东,等.中国钒资源现状及可持续发展建议[J].资源与产业,2016,18(3):29–33.
- [7] 滕彦国,徐争启,王金生.钒的环境生物地球化学[M].北京:科学出版社,2011.
- [8] 汪金舫,刘铮.土壤中钒的化学结合形态与转化条件的研究[J].中国环境科学,1995,15(1):34–39.
- [9] Larsson M A, Baken S, Gustafsson J P, et al. Vanadium bioavailability and toxicity to soil microorganisms and plants[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2013, 32(10): 2266–2273.
- [10] Wisawapipat W, Kretzschmar R. Solid phase speciation and solubility of vanadium in highly weathered soils[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(15): 8254–8262.
- [11] Teng Y G, Yang J, Sun Z J, et al. Environmental vanadium distribution, mobility and bioaccumulation in different land-use Districts in Panzhihua Region, SW China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2011, 176(1–4): 605–620.
- [12] Yang J Y, Tang Y, Yang K, et al. Leaching characteristics of vanadium in mine tailings and soils near a vanadium titanomagnetite mining site[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 264: 498–504.
- [13] Baken S, Larsson M A, Gustafsson J P, et al. Ageing of vanadium in soils and consequences for bioavailability[J]. European Journal of Soil Science, 2012, 63(6): 839–847.
- [14] Imtiaz M, Rizwan M S, Xiong S L, et al. Vanadium, recent advancements and research prospects: a review[J]. Environment International, 2015, 80: 79–88.
- [15] Guagliardi I, Cicchella D, De Rosa R, et al. Geochemical sources of vanadium in soils: Evidences in a southern Italy area[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2018, 184: 358–364.
- [16] Chen H Y, Teng Y G, Lu S J, et al. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China[J]. Science of The Total Environment, 2015, 512–513: 143–153.
- [17] Xiao X Y, Yang M, Guo Z H, et al. Permissible value for vanadium in allitic udic ferrisols based on physiological responses of green Chinese cabbage and soil microbes[J]. Biological Trace Element Research, 2012, 145(2): 225–232.
- [18] Yu Y Q, Yang J Y. Oral bio accessibility and health risk assessment of vanadium(IV) and vanadium(V) in a vanadium titanomagnetite mining region by a whole digestive system *in-vitro* method (WDSM)[J]. Chemosphere, 2019, 215: 294–304.
- [19] Cao X L, Diao M H, Zhang B G, et al. Spatial distribution of vanadium and microbial community responses in surface

- soil of Panzhihua mining and smelting area, China[J]. *Chemosphere*, 2017, 183: 9–17.
- [20] CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). *Canadian Soil Quality Guidelines for The Protection of Environmental and Human Health: Summary Tables*, 2007.
- [21] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 建设用土壤污染风险管控标准: GB 36600—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [22] 谷倩, 刘欢, 张宝刚, 等. 钒污染土壤地下水的修复技术研究进展[J]. *地球科学*, 2018, 43(S1): 84–96.
- [23] Khalid S, Shahid M, Niazi N K, et al. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 182: 247–268.
- [24] Liu L W, Li W, Song W P, et al. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability[J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 633: 206–219.
- [25] Chen M, Xu P, Zeng G M, et al. Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and heavy metals by composting: Applications, microbes and future research needs[J]. *Biotechnology Advances*, 2015, 33(6): 745–755.
- [26] Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, et al. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils - To mobilize or to immobilize?[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 266: 141–166.
- [27] Ali H, Khan E, Sajad M A. Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(7): 869–881.
- [28] 方维莹, 兀鹏武, 左建莉, 等. 硒、钼、钒污染环境的生态地球化学修复物种筛选与展望[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2005, 24(3): 222–231.
- [29] 林海, 田野, 董颖博, 等. 钒冶炼厂周边陆生植物对重金属的富集特征[J]. *工程科学学报*, 2016, 23(10): 1410–1416.
- [30] Yang J, Teng Y G, Wang J S, et al. Vanadium uptake by alfalfa grown in V-Cd-contaminated soil by pot experiment[J]. *Biological Trace Element Research*, 2011, 142(3): 787–795.
- [31] 赵婷. 灯心草对土壤重金属钒、钛、钼、镍、锰污染的抗性研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2007.
- [32] Qian Y, Gallagher F J, Feng H, et al. Vanadium uptake and translocation in dominant plant species on an urban coastal brownfield site[J]. *Science of The Total Environment*, 2014, 476/477: 696–704.
- [33] Aihemaiti A, Gao Y C, Meng Y, et al. Review of plant-vanadium physiological interactions, bioaccumulation, and bioremediation of vanadium-contaminated sites[J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 712: 135637.
- [34] Elektorowicz M, Keropian Z. Lithium, vanadium and chromium uptake ability of brassica juncea from lithium mine tailings[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2015, 17(6): 521–528.
- [35] Verbruggen N, Hermans C, Schat H. Molecular mechanisms of metal hyper accumulation in plants[J]. *New Phytologist*, 2009, 181(4): 759–776.
- [36] Tian L Y, Yang J Y, Huang J H. Uptake and speciation of vanadium in the rhizosphere soils of rape (*Brassica juncea* L.)[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(12): 9215–9223.
- [37] Tian L Y, Yang J Y, Alewell C, et al. Speciation of vanadium in Chinese cabbage (*Brassica Rapa* L.) and soils in response to different levels of vanadium in soils and cabbage growth[J]. *Chemosphere*, 2014, 111: 89–95.
- [38] 魏清清, 李姜维, 杨金燕, 等. 钒抗性微生物的筛选[J]. *湖北农业科学*, 2015, 54(5): 1073–1076.
- [39] Alvarez A, Saez J M, Davila Costa J S, et al. Actinobacteria: Current research and perspectives for bioremediation of pesticides and heavy metals[J]. *Chemosphere*, 2017, 166: 41–62.
- [40] Wang S, Zhang B G, Li T T, et al. Soil vanadium(V)-reducing related bacteria drive community response to vanadium pollution from a smelting plant over multiple gradients[J]. *Environment International*, 2020, 138: 105630.
- [41] Álvarez A, Catalano S A, Amoroso M J. Heavy metal resistant strains are widespread along *Streptomyces* phylogeny[J]. *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 2013, 66(3): 1083–1088.
- [42] Ceci A, Maggi O, Pinzari F, et al. Growth responses to and accumulation of vanadium in agricultural soil fungi[J]. *Applied Soil Ecology*, 2012, 58: 1–11.
- [43] Wu G, Kang H B, Zhang X Y, et al. A critical review on the bio-removal of hazardous heavy metals from contaminated soils: Issues, progress, eco-environmental concerns and opportunities[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1–3): 1–8.
- [44] Carpentier W, De Smet L, Van Beeumen J, et al. Respiration and growth of *Shewanella oneidensis* MR-1 using vanadate as the sole electron acceptor[J]. *Journal of Bacteriology*, 2005, 187(10): 3293–3301.
- [45] Ortiz-Bernad I, Anderson R T, Vrionis H A, et al. Vanadium respiration by *Geobacter metallireducens*: novel strategy for *in situ* removal of vanadium from groundwater[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2004, 70(5): 3091–3095.
- [46] 樊霆. 真菌对重金属的抗性机制和富集特性研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2009.
- [47] Wang G Y, Zhang B G, Li S, et al. Simultaneous microbial reduction of vanadium (V) and chromium (VI) by *Shewanella loihica* PV-4[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 227: 353–358.
- [48] Hernández A, Mellado R P, Martínez J L. Metal accumulation and vanadium-induced multidrug resistance by environmental isolates of *Escherichia hermannii* and

- Enterobacter cloacae[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1998, 64(11): 4317–4320.
- [49] Fierros Romero G, Rivas Castillo A, Gómez Ramírez M, et al. Expression analysis of Ni- and V-associated resistance genes in a bacillus megaterium strain isolated from a mining site[J]. Current Microbiology, 2016, 73(2): 165–171.
- [50] Etesami H. Bacterial mediated alleviation of heavy metal stress and decreased accumulation of metals in plant tissues: Mechanisms and future prospects[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 147: 175–191.
- [51] Xu Y H, Brandl H, Osterwalder S, et al. Vanadium-basidiomycete fungi interaction and its impact on vanadium biogeochemistry[J]. Environment International, 2019, 130: 104891.
- [52] Glick B R. Using soil bacteria to facilitate phytoremediation[J]. Biotechnology Advances, 2010, 28(3): 367–374.
- [53] Ullah A, Heng S, Munis M F H, et al. Phytoremediation of heavy metals assisted by plant growth promoting (PGP) bacteria: a review[J]. Environmental and Experimental Botany, 2015, 117: 28–40.
- [54] Glick B R. Bacteria with ACC deaminase can promote plant growth and help to feed the world[J]. Microbiological Research, 2014, 169(1): 30–39.
- [55] Afzal I, Shinwari Z K, Sikandar S, et al. Plant beneficial endophytic bacteria: Mechanisms, diversity, host range and genetic determinants[J]. Microbiological Research, 2019, 221: 36–49.
- [56] Zhang W H, He L Y, Wang Q, et al. Inoculation with endophytic Bacillus megaterium 1Y31 increases Mn accumulation and induces the growth and energy metabolism-related differentially-expressed proteome in Mn hyperaccumulator hybrid pennisetum[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 300: 513–521.
- [57] Wood J L, Tang C X, Franks A E. Microbial associated plant growth and heavy metal accumulation to improve phytoextraction of contaminated soils[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2016, 103: 131–137.
- [58] Wang L, Lin H, Dong Y B, et al. Effects of endophytes inoculation on rhizosphere and endosphere microecology of Indian mustard (Brassica juncea) grown in vanadium-contaminated soil and its enhancement on phytoremediation[J]. Chemosphere, 2020, 240: 124891.
- [59] Rajkumar M, Sandhya S, Prasad M N V, et al. Perspectives of plant-associated microbes in heavy metal phytoremediation[J]. Biotechnology Advances, 2012, 30(6): 1562–1574.
- [60] 王开来, 苗峰, 史柯, 等. 土壤污染生态毒理诊断方法研究进展[J]. 土壤, 2019, 51(5): 854–863.
- [61] van Vliet P C J, Didden W A M, van der Zee S E A T M, et al. Accumulation of heavy metals by enchytraeids and earthworms in a floodplain[J]. European Journal of Soil Biology, 2006, 42: S117–S126.
- [62] Gongalsky K B. Bioaccumulation of metals by soil-dwelling insects in a uranium production area[J]. European Journal of Soil Biology, 2006, 42: S180–S185.
- [63] Zhou G W, Yang X R, Sun A Q, et al. Mobile incubator for iron(III) reduction in the gut of the soil-feeding earthworm pheretima guillelmi and interaction with denitrification[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(8): 4215–4223.
- [64] Šrut M, Menke S, Höckner M, et al. Earthworms and Cadmium - heavy metal resistant gut bacteria as indicators for heavy metal pollution in soils?[J]. bioRxiv, 2018, DOI: 10.1101/295444.
- [65] 黄昌勇 徐建明. 土壤学. 中国农业出版社[M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2016.
- [66] 崔旭, 吴龙华, 王文艳. 土壤主要理化性质对湘粤污染农田镉稳定效果的影响[J]. 土壤, 2019, 51(3): 530–535.
- [67] Aihemaiti A, Jiang J G, Li D A, et al. The interactions of metal concentrations and soil properties on toxic metal accumulation of native plants in vanadium mining area[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 222: 216–226.
- [68] 曾英, 倪师军, 张成江. 钒的生物效应及其环境地球化学行为[J]. 地球科学进展, 2004, 19(S1): 472–476.
- [69] Yang J Y, Tang Y. Accumulation and biotransformation of vanadium in opuntia microdasys[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2015, 94(4): 448–452.
- [70] 王亮. 内生细菌强化植物修复钒矿污染土壤效应及机理研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019.
- [71] Gong X M, Huang D L, Liu Y G, et al. Pyrolysis and reutilization of plant residues after phytoremediation of heavy metals contaminated sediments: For heavy metals stabilization and dye adsorption[J]. Bioresource Technology, 2018, 253: 64–71.