

苯并 [a] 芘污染土壤修复研究进展

吕卫光^{1,3,4,5}, 陈昭良², 张娟琴^{1,3,4}, 张翰林^{1,3,4}, 李双喜^{1,3,4,5},
郑宪清^{1,3,4,5}, 张海韵^{1,3,4}, 张月^{1,3,4}, 白娜玲^{1,3,4,5,6*}

(1. 上海市农业科学院生态环境保护研究所, 上海 201403; 2. 上海应用技术大学生态技术与工程学院, 上海 201418; 3. 农业农村部上海农业环境与耕地保育科学观测试验站, 上海 201403; 4. 上海市农业环境保护监测站, 上海 201403; 5. 农业农村部东南沿海农业绿色低碳重点实验室, 上海 201403; 6. 上海市设施园艺技术重点实验室, 上海 201403)

摘要: 苯并 [a] 芘 (Bap) 是一种由 5 个苯环组成的分布广泛、广受关注、“三致”毒性极强的多环芳烃, 也是主要的环境污染物监测对象。Bap 在土壤等环境中长期积累, 可通过食物链的累积和放大效应威胁人体健康。Bap 污染土壤的高效修复迫在眉睫, 本文综述了 Bap 的产生、污染现状与毒性效应、不同修复技术的优缺点。物理/化学方法具有修复周期短、范围广, 但成本高且易产生二次污染等特点; 生物修复成本低、操作简单、环境效益好, 但修复周期长、效果受多因素影响。在实际治理过程中应综合考虑成本和效果, 重点关注微生物修复及相关联合修复技术的应用, 将为今后开展 Bap 类有机污染土壤的绿色修复提供科学思路。

关键词: 苯并 [a] 芘污染; 土壤修复; 修复技术; 联合应用

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 0564-3945(2024)02-0584-13

DOI: 10.19336/j.cnki.trtb.2023013104

吕卫光, 陈昭良, 张娟琴, 张翰林, 李双喜, 郑宪清, 张海韵, 张月, 白娜玲. 苯并 [a] 芘污染土壤修复研究进展 [J]. 土壤通报, 2024, 55(2): 584 - 596

LV Wei-guang, CHEN Zhao-liang, ZHANG Juan-qin, ZHANG Han-lin, LI Shuang-xi, ZHENG Xian-qing, ZHANG Hai-yun, ZHANG Yue, BAI Na-ling. Research Progress of Soil Remediation Contaminated by Benzo[a]pyrene[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2024, 55(2): 584 - 596

土壤是人类赖以生存的物质基础, 其环境状况不仅影响国民经济发展, 还直接关系到农产品质量和人体健康。随着中国工农业和城市化的迅速发展, 土壤污染问题凸显, 特别是各种有机、无机污染物在土壤中的积累^[1]。多环芳烃 (PAHs) 是环境中普遍存在的持久性有机污染物 (POPs), 多数具有“致癌、致畸、致突变”的毒性, 其中有 16 种已经被美国环境保护局 (USEPA) 列为优先控制的污染物。PAHs 的来源可以分为自然来源和人类活动, 自然来源有火山爆发、森林植被和灌木从燃烧以及细菌对动物、植物的生化作用; 燃烧和溢油事件等人类活动则是 PAHs 的主要来源^[2]。苯并 [a] 芘 (3,4-苯并芘, Bap) 是 PAHs 类污染物中分布最广、毒性最强的一类强烈致癌物, 其来源广泛、稳定性强, 是目前国内外环境监测的主要指标^[3]。当 Bap 的致癌风险水平分别设定为 10^{-5} 和 10^{-6} 时, 研究计算出农

业用地土壤的 Bap 临界浓度为 0.282 和 0.028 mg kg^{-1} ^[4]; 然而, 有一些场地土壤、生物滞留池土壤中所含 Bap 或 PAHs 总量已远超过该临界值, 对人体有很大程度的致癌性^[5-6]。Bap 具有持久性和可远距离传输的能力, 且容易在土壤中赋存, 使土壤成为 Bap 的一个重要环境归宿。

Bap 类有机污染土壤严重威胁着生态环境、食品安全和人体健康, 如何高效修复该类污染场地/农田土壤, 成为社会关注的热点问题。本文对 Bap 的污染现状、毒性效应和修复技术 (物理、化学、生物及联用技术) 等进行归纳和阐述, 对更加高效、绿色的综合修复方案进行展望, 以期该类污染物的土壤修复提供参考。

1 Bap 污染现状及毒性效应

Bap 在土壤、大气、水体中普遍存在, 可在大

收稿日期: 2023-01-31; 修订日期: 2023-05-09

基金项目: 上海市科技兴农项目 (2022-02-08-00-12-F01152)、上海市自然科学基金面上项目 (21ZR1464500) 和上海市农业科学院卓越团队建设计划 (沪农科卓 2022-008) 资助

作者简介: 吕卫光 (1972-), 男, 山东鄄城人, 博士, 研究员, 主要从事环境监测研究。E-mail: lvweiguang@saas.sh.cn

*通讯作者: E-mail: bainaling@saas.sh.cn

气中长距离迁移并在土壤中沉积。该类污染物在土壤中具有隐蔽性大、潜伏期长、治理困难且周期长等特点^[7]。土壤常被作为 PAHs 最主要的“汇”，据计算，英国环境中超过 90% 的 PAHs 富集在土壤中^[8]。根据中国代表性地区的土壤质量评估，当土壤中 Bap 含量为 0.66 mg kg^{-1} 时就达到应被修复水平^[1]。孟祥帅等^[9]采集了焦化厂堆煤区、炼焦区和化产区等 40 组土壤样品，发现该地土壤处于严重污染水平且 Bap 是健康风险首要关注污染物（超标率 66.67%），三区的 PAHs 含量分别为 21.21、32.86 和 $1733.87 \text{ mg kg}^{-1}$ 。Du 等^[10]研究发现，焦化厂附近农田的 PAHs 含量显著低于荒地，差异是由土壤理化性质和细菌群落协同作用造成的；与低分子量（LMW）-和分子量（HMW）-PAHs 代谢有关的细菌分别为变形菌门和放线菌门。Huang 等^[11]调查发现，乌鲁木齐市（ $9 \sim 6340 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ）、阿克苏（ $8 \sim 957 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ）和库尔勒（ $8 \sim 1103 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ）地区土壤 PAHs 含量较高，和田市中心（ $11 \sim 268 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ）和齐拉县（ $7 \sim 163 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ）土壤 PAHs 含量较低；在低 PAH 浓度的土壤中，土壤细菌群落的丰富度和均匀度较大，分子生态网络结构复杂，与 Du 等^[10]研究结果一致。Ma 等^[12]研究了广东省某废弃炼油厂 103 个表层（ $0 \sim 0.5 \text{ cm}$ ）土壤样品， $\Sigma 12\text{PAHs}$ 的浓度范围为 $2100 \sim 5200 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ，平均值为 $3741.66 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ，站点以高环 PAHs（4 环、5 环和 6 环）为主，占 $\Sigma 12\text{PAHs}$ 的 81.96%；其中 Bap 通过土壤摄入对成人和儿童造成的致癌风险评估（ILCR）明显超出了 USEPA 的限值（ 10^{-6} ）。卢晓丽等^[13]发现南京市江宁区周岗镇表层农田土壤中 15 种优控 PAHs 总量范围为 $24.49 \sim 750.04 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ，平均值为 $230.89 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ，有 48.28% 土样受到了污染；污染以 4~6 环 PAHs 为主，检出率为 82.14~100.00%；其中 Bap 含量为 $4.8 \sim 15.6 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ，检出率为 100.00%。笔者研究团队前期调查上海郊区农用耕地（35 组样品）发现，16/35 个样品检出 Bap 残留，根据 Maliszewska-Kordybach^[14]对土壤中 16 种优控 PAHs 土壤污染标准，中度污染、轻微污染、未污染的样品分别占 2.9%、22.8%、74.3%。

土壤中、大气中 Bap 可通过根系富集吸收、干湿沉降等方式造成植物或农产品中 Bap 积累，从而引发植物和农产品致癌风险。Niu 等^[15]调查了 232 份豆油、168 份花生油和 868 份菜籽油样品，发现其中的 Bap 浓度范围为 $0.5 \sim 10.95$ 、 $0.53 \sim 11.07$ 和

$0.53 \sim 9.88 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ，不合格率为 4.74%、4.76% 和 3.69%；尽管 Bap 的终生致癌风险（incremental lifetime cancer risk, ILCR）均处于可接受水平，花生油中的致癌风险高于其他两种食用植物油。赵体跃等^[16]发现广西 4 个蔬菜产区水生蔬菜土壤中 16 种 PAHs 的总量为 $1235.24 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ，高于邻地陆生蔬菜土壤（ $1006.22 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ），且水生蔬菜土壤中 5~6 环 PAHs 和 7 种致癌性 PAHs 的含量显著高于陆生蔬菜土壤，2~3 环 PAHs 含量显著低于陆生蔬菜；该研究蔬菜中 Bap 含量为 $0 \sim 38.64 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ，不同程度地超过了《粮食卫生标准》（GB 2715—2005）的规定。

Bap 的生物毒性主要体现在：引起机体的氧化应激作用、影响细胞周期与 DNA 正常合成、内分泌干扰作用等^[3,17-18]。Bap 的污染物致突变性检测（Ames）实验显阳性，能够导致染色体畸变、染色体交换以及无序 DNA 合成，属于一级致癌物质。关于人体中的研究，Machado 等^[19]发现，吸烟孕妇与对照相比，其 1-羟基芘浓度的平均比值为 7.3[1.6~29.6]；羊水中 1-羟基芘浓度的平均比值为 1.3[1.0~1.7]；脐带血中 Bap 浓度的平均比值为 2.9[1.7~4.7]，均有显著性差异，说明怀孕吸烟者的胎儿暴露在有毒和致癌物质的环境中。Bap 在机体内可能会被催化生成 7,8-二醇-9,10 环氧化物，与 DNA 的鸟嘌呤碱基共价结合，而这一 DNA 加合物是极强的致癌物。此外，Bap 对土壤动物及土著微生物的稳定性产生不利影响。有研究指出，Bap 胁迫下，土壤中微生物群落平衡被打破并重塑，降解芳香化合物的微生物和寡营养微生物被显著富集，但氮循环（尤其是固氮）相关微生物被抑制^[20]。Zhang 等^[21]通过蛋白质组学分析发现，Bap 主要诱导土壤中赤子爱胜蚓（*Eisenia fetida*）的氧化应激反应，例如，过氧化氢酶和热休克蛋白 70 的表达显著上调。

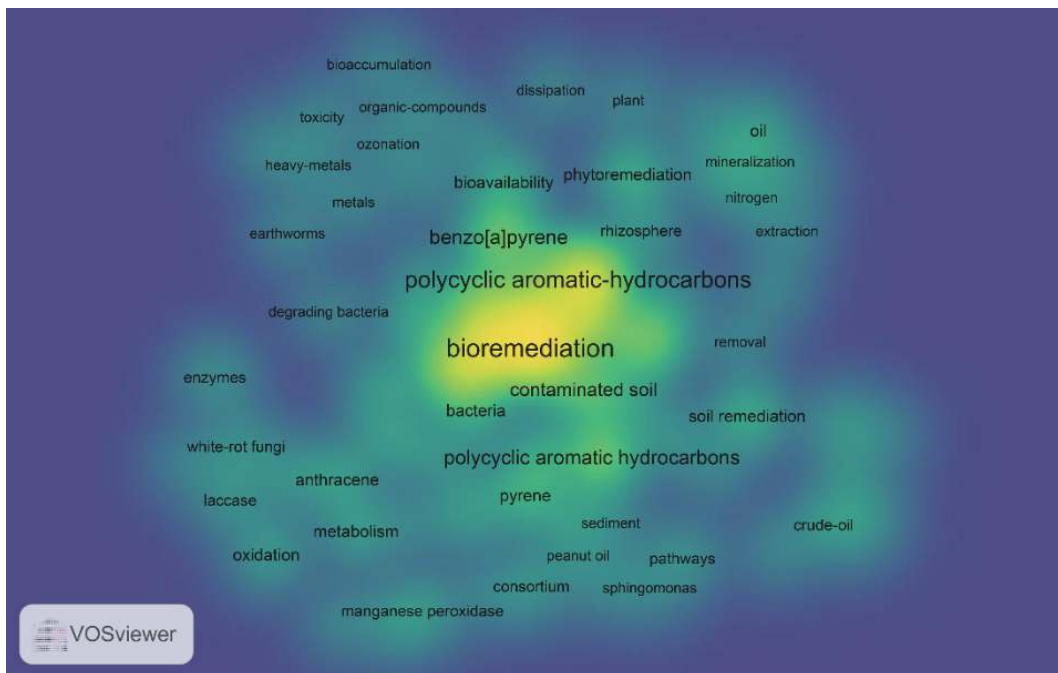
如何规避土壤-植物 Bap 污染并确保环境生态健康和人类生命健康是当前研究的重点问题，因此，亟需通过物理、化学、生物等手段开展 Bap 污染土壤的高效修复工作。

2 Bap 污染的去除

通过改变土壤中 Bap 类污染物的存在形态或结合方式，增加其在土壤中的可迁移性和生物可利用性是一类有效的土壤污染修复技术。此类技术常见的修复方法有物理修复、化学修复、生物修复和联

合修复等。通过“(TS = (PAHs) OR TS = (PAH) OR TS = (polycyclic aromatic hydrocarbon)) AND (TS = (soil remediation) OR TS = (soil repair) OR TS = (soil management) OR TS = (soil recovery) OR TS = (soil bioremediation) OR TS = (soilbio-remediation) OR TS = (phytoremediation))”在 Web of Science 核心数据库中搜索 1985 年至今的文献记录,检索到共计 6606 篇关于 PAHs 土壤修复的英文文献。利用“(TS = (benzopyrene) OR

TS = (benzo[a]pyrene) OR TS = (benzo (a) pyrene) OR TS = (Bap) OR TS = (BaP) OR TS = (benzo[a]pyrene)) AND (TS = (soil remediation) OR TS = (soil repair) OR TS = (soil management) OR TS = (soil recovery) OR TS = (soil bioremediation) OR TS = (soil bio-remediation) OR TS = (phytoremediation))”则检索到 692 篇关于 Bap 土壤修复的英文文献(图 1)。



注:蓝色到黄色代表关键词出现的频次由低到高

图 1 关键词共现频次密度

Fig.1 The map of the density of keywords co-occurrence frequency

2.1 物理修复技术

2.1.1 热脱附技术 热脱附技术是指经过直接或间接热交换,将土壤中的有机污染物加热至蒸发或分离,使之进入气体/液体处理系统,达到减少土壤有机污染的目的。其重点在于提高温度(90~650℃),降低黏度和吸附,增加溶解度,促进挥发性和半挥发性化合物的去除^[2]。污染土壤热脱附技术可以分为原位热脱附和异位热脱附两种。谢炳坤等^[22]发现,原位电热脱附对华东某场地的 PAHs 类污染物具有良好的去除效果,加热运行 250 d 后,土壤温度均可达 300℃ 以上,污染物去除率达 99.99% 以上。对于处理 Bap 或其他 PAHs 的修复工程中,修复效率能够达到 95% 以上,但是该类系统的投资和运行费用都非常昂贵,系统投资大约在 1300~2200 万元左

右,运行费用多在 800~1000 元 m⁻³ 之间^[23]。在国内,异位热脱附技术的应用案例相较于原位热脱附案例更多,主要为回转窑热脱附技术和热螺旋推进热脱附技术。然而,在美国超级基金项目,原位脱附技术比异位脱附技术更加具有经济性和环保性而广泛应用。热脱附技术通常受土壤含水率、粒径、渗透性等因素影响,同时设备成本与运行费用,污染物的后处理,以及修复过程中产生的噪声与粉尘都限制其实际应用。因此,需要优化遴选技术突破,为污染土壤的绿色低碳处置与修复提供关键技术支撑^[24]。

2.1.2 电动修复技术 电动修复是一种新型修复技术,其基本原理是施加微弱直流电场,形成电场梯度(20~200 V m⁻¹),利用电迁移、电渗析、电泳

等各种电动学效应使土壤孔隙中的水分子、无机离子、有机分子和微生物细胞定向运动。该技术成本低, 速度快, 适用于可溶性有机污染的土壤修复。利用电动生物修复技术联合表面活性剂强化修复 PAHs 污染土壤, 当电压梯度为 1 V cm^{-1} , pH 值为 7.3, 电解液为菌悬液及表面活性剂, 循环电解液流速为 800 mL h^{-1} 时, 显著提高了芘和 Bap 降解率^[25]。徐宏婷等^[26]利用电动-氧化修复技术同时去除土壤中的重金属和 PAHs, 通过优化阳离子交换膜和阴极液 pH 等条件, PAHs 去除率为 82.8 ~ 96.2%, 但重金属去除率不高, 且可能影响土壤 pH 和电导率 (EC)。杜玮等^[27]以铬-菲 (500 mg kg^{-1}) 的复合污染物作为研究对象, 研究不同修复电压、表面活性剂 (聚乙二醇辛基苯基醚 Triton X-100、十二烷基苯磺酸钠 SDBS) 以及阴极电解质的 pH 对电动修复的效果的影响, 结果表明, 电压适当升高、土壤 pH 控制在酸性范围以及添加表面活性剂会提高土壤中污染因子的去除率。电动修复技术具有成本低、绿色环保、原位修复、无二次污染、对于低渗透性土壤有较好的修复效率等优点; 其不足之处主要体现在: 对阳极材料耐腐蚀性要求高, 为便于污染因子的迁移对土壤含水率有极高要求, 同时长时间通电过程产生的热量可能会破坏土壤结构, 需要对修复达标的土壤进行再恢复处理。

2.2 化学修复技术

2.2.1 表面活性剂淋洗技术 表面活性剂的增溶特性可以降低水-污染物间的界面张力, 增强其易流动性, 降低毛细管力、粘附力和内聚力, 从而提高污染物在土壤水中的溶解度。表面活性剂还可显著改变污染物的气液分配平衡, 影响其向空气中挥发的速度。Shih 等^[28]比较了 Triton X-100、筒绿乳化剂 Simple Green™、十二烷基硫酸钠 SDS 和 SDBS 等表面活性剂对 PAHs 污染的港口沉积物的淋洗效果, 发现 SDS 对 PAHs 的去除率最高 (> 50%), 速率为 0.0035 h^{-1} ; 随着沉积物有机碳亲水性的增加, PAHs 更倾向于从沉积物转移到胶束的疏水核心, 而非离子表面活性剂增强了 PAHs 在水相中的分配, 从而增加了 PAHs 的胶束增溶。Li 等^[29]考虑到表面活性剂的回收问题, 研发了电化学可逆二茂铁表面活性剂 $\text{FcCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (Fc12), Fc12 对 PAHs 污染土壤的冲洗效率为 46.45 ~ 65.28%, 电化学氧化控制对洗脱液中 PAHs 解吸效率为 72.75 ~ 74.94%, 简单的电化学氧化控制即可从洗脱溶液中

回收 Fc12。Madadian 等^[30]发现, 十二烷基聚乙二醇醚 (Brij35) 在浓度为 5 g L^{-1} 、温度为 80°C 、洗涤时间为 60 min 的条件下可去除土壤中 79.94 ~ 85.81% 的 Bap, 且效果显著优于 Triton X-100。生物表面活性剂 (环糊精、鼠李糖脂、皂苷等) 和化学表面活性剂 (烷基酚聚氧乙烯醚、SDS、Triton 系列等) 相比, 具有能调节细胞表面的亲水性或疏水性、增强细胞与 PAHs 的亲水性、无毒、可完全生物降解、对环境无污染等优点。鼠李糖脂在好氧时降解率达 74%, 而 Triton X-100 只有轻微降解; 且有的微生物生产的生物表面活性剂还具有较宽的 pH、温度和盐度适用范围^[31]。混合表面活性剂和单一表面活性剂相比具有较低的临界胶束浓度和表面张力, 可提高修复效率。溶剂淋洗技术主要受土壤条件、污染物类型、无机盐含量、溶剂种类和运行方式等因素影响, 同时还要考虑避免引入二次污染和影响土壤结构等问题。

非离子表面活性剂水溶液在高于其浊点温度或有添加物存在的条件下, 溶液分相形成表面活性剂浓度很小的稀相和富集表面活性剂的凝聚相, 这种两相体系称为浊点系统 (CPS)。此法有助于消除底物抑制作用并提高其传质效率^[32]。例如, 将非离子表面活性剂十二烷基聚四氧乙烯醚 (Brij 30) 和聚乙二醇三甲基壬基醚 (TMN-3) 混合可形成胶束体系和 CPS, 并进行萘和菲的生物毒性实验, 结果发现, 在胶束体系中 PAHs 的生物毒性随着表面活性剂浓度增加而增加, 但在 CPS 中其生物毒性一直处于较低水平, 这主要是两种体系中 PAHs 不同的生物利用度造成的^[33]。CPS 系统在促进 PAHs 传质方面相较于胶束系统有明显优势, 但关于其稳定性、土壤中应用研究都还较少。

2.2.2 光催化技术 土壤光催化降解技术是一项新兴的深度土壤氧化修复技术, 可应用于有机污染土壤的修复。其原理在于利用羟基自由基、超氧自由基的强氧化能力, 在与有机污染物接触后迅速反应使其降解, 直至最终产物为 CO_2 和 H_2O 。根据催化剂的不同可以分为均相和非均相两类, 其中非均相光催化过程主要指利用半导体光催化材料 (TiO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 等) 在光辐射下材料内部激发产生光生电子-空穴对, 电子空穴对通过跃迁与位于材料表面的 O_2 、 H_2O 等结合, 进而产生强氧化自由基来发挥作用。张宇冲等^[34]应用光催化剂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 TiO_2 对 Bap 进行降解试验, 并研究了催化剂用量和紫外灯

功率对降解效率的影响。Homa 等^[35]则强调了相对湿度、温度、辐照条件对 Bap 光催化分解效果的影响。光催化反应具有选择性低、分解速率快、操作简便、无二次污染等优点。该技术对土壤质地、粒径、土壤水分、土壤 pH、腐殖质和土壤厚度等有很大的限制条件。因此,在采用该技术前需对污染土壤现状有明确的了解。

2.2.3 化学还原氧化技术 常用的氧化剂有芬顿试剂、臭氧、 H_2O_2 、 $KMnO_4$ 、过硫酸盐等;常见的还原剂有零价铁、二价铁、硫酸亚铁、亚硫酸氢钠、连二亚硫酸钠等,它们可通过氧化/还原作用,使土壤中的有机污染物转化为无毒或相对毒性较小的物质。廖用开^[36]研究发现 $KMnO_4$ (0.20 mM g^{-1} 以上)对土壤中 Bap 的去除效率可达 48.89~74.31%,且其对土壤生态毒性和土壤环境的影响均小于活化过硫酸盐氧化处理。也有研究将氧化还原剂与其他强化措施相结合以提高土壤中 POPs 的去除率。张宏玲等^[37]发现,当过碳酸钠活化过硫酸钠的最优配比为 0.67:1 时土壤中 PAHs (蒽、芘、Bap) 去除率为 92.3%,添加 2% 表面活性剂后提高了去除率 (97.4%);在原位修复土壤中持续 168 h 后,上下层土壤中 PAHs 降解率均达到 97.0% 以上。Xu 等^[38]指出,过硫酸盐浓度为 20 mM,与 Fe^{2+} 活化比为 1:12,或 10 mM $KMnO_4$ 时,化学氧化能高效释放吸附在土壤有机质上的 Bap,并将其氧化为短链烃、羧酸类、酯类等小分子有机物,增强其生物可利用性。化学氧化还原技术具有反应速度快、修复周期短、对污染物的性质和浓度无严格要求等特点,但在处理过程中添加化学药剂的量难控制,过多会引入二次污染;同时在化学反应过程中可能会释放大量的热量,加速污染因子挥发,造成空气污染。

2.3 生物修复技术

生物修复是利用生物的吸收、代谢、降解等功能,加速去除环境中的污染物质。该技术具有环境扰动少、不易造成二次污染、修复成本低等优点,为土壤污染修复提供了绿色生态的技术路线。生物修复除考虑单一生物本身的修复效果外,还应考虑与其他修复生物共存与互作的修复效果。主要包括微生物修复、植物修复、动物修复及生物联合修复等技术。

2.3.1 微生物修复技术 微生物降解被认为是清除环境中有机污染物的主要方式,经济环保,具有广阔的应用前景^[39]。按照反应位置可分为原位微生物

修复技术和异位微生物修复技术,其中异位微生物修复技术包括预制床法、堆肥法、生物泥浆反应器法。生物反应器法就是在反应器中搅拌使得微生物与有机污染物充分接触,在新陈代谢过程中将污染物降解;其缺点工程复杂,处理费用高且要求严格。堆肥异位处理修复效果受温度、水分、原料配比、堆肥时间等因素影响较大,期间还可能有害病菌的残留。刘皓等^[40]利用 Bap 污染污泥:锯末:蘑菇渣 = 10:2:1 进行堆肥处理,经过 60 d 发酵后,初始浓度为 5、20 mg kg^{-1} Bap 的去除率分别达到了 51.5% 和 74.2%。工程化的原位生物修复一般采用生物刺激技术(提供电子受体、供体氧、营养物等)和生物强化技术(投入外源微生物、酶等)来加强修复效率。生物强化通常比生物刺激的修复效率高,但两者修复效率的高低与多方面因素有关,因此研究出最佳的修复条件是这两种修复技术的关键。

土著微生物因对污染物耐性不够所以处理效率往往不高;而从土壤中分离专性微生物,经筛选和驯化,富集培养后再接种到土壤中,可提高污染土壤的修复效率。目前报道的 Bap 降解细菌有 *Bacillus*、*Zoogloea*、*Flavobacterium*、*Pseudomonas*、*Sphingobacterium*、*Thalassospira*、*Rhodococcus*、*Nocardia*、*Gordonia*、*Mycobacteria*, 真菌有 *Fusarium*、*Mucor*、*Phanerochaete chrysosporium* 等^[41-44]。Wang 等^[45]基于稳定同位素核酸探针 (DNA-SIP) 技术首次从水稻田土壤中原位鉴别到具有 Bap 降解活性的 *Saccharothrix*、*Phenylobacterium*、*Micromonospora* 和 *Nocardioidea*。张雪娜等^[46]发现 Bap 降解菌 *Bacillus* sp. M1 体内同时存在邻苯二甲酸和水杨酸两条平行的下游代谢途径,并以邻苯二甲酸代谢途径为主;邻苯二甲酸在邻苯二甲酸双加氧酶作用下被降解为原儿茶酸,产物最终进入三羧酸循环阶段并矿化;水杨酸经水杨酸羟化酶被代谢为邻苯二酚和龙胆酸,随后在邻苯二酚-1,2-双加氧酶、邻苯二酚-2,3-双加氧酶、龙胆酸双加氧酶的作用下最终进入三羧酸循环阶段,生成 CO_2 和 H_2O 。真菌氧化 Bap 的机理主要为细胞色素 P450 单加氧酶、漆酶、锰过氧化物酶等将其氧化为醇类,再进一步降解^[47]。有的藻类可同时利用双加氧酶和单加氧酶降解 Bap^[48]。

外来专性菌只能降解特定类型的污染物,且外来菌易受到土著微生物的竞争,只有大量接种才能形成优势,由此也易造成土壤微生态紊乱;此外,

很多情况下并不能保证外源菌在土壤中稳定存活并发挥作用。因此,有学者尝试对常见微生物或土著微生物进行定向改造,实现保障其优势生长地位并赋予其特异性污染物降解能力的目的,也避免了使用外源菌株造成的物种入侵。利用基因工程技术将多种降解基因转入微生物体内,称为基因工程菌,使其具有广谱的降解能力;但基因工程菌可能存在潜在的生态风险,在国际上其环境安全问题存在很大争议,所以仍处于实验室研究阶段。刘梁^[6]将外源 PAHs 高效降解基因 *rhd2* 和核酸水解酶基因 *nuc* 重组至土著微生物 *Pseudomonas* sp. GLB3 中,不仅提升了其对 PAHs 的降解能力,还使其具有受异丙基-β-d-硫代半乳糖苷 (IPTG) 诱导自毁的能力,降低了向周围环境扩散的风险。微生物修复技术的效果受到菌种、土壤养分、通气性、含水量和环境温度等多种因素的影响。

单个降解菌株的生物强化修复在实际应用中往往效果不佳,降解菌株接种到土壤后通常存活率较低;实际上,自然界中有机污染物的降解大多数是由微生物菌群介导的。微生物通常也不是孤立生活的,而是倾向于在生态系统中共同生活^[49]。与单个降解菌株相比,微生物菌群具有更强的代谢互补性、互营作用和适应能力,其在有机物污染的修复方面越来越受到关注^[39]。Wang 等^[45]利用 DNA-SIP 鉴别了红壤、水稻土以及二者混合后的复合微生物组中的 Bap 活性降解微生物,并推测了潜在代谢途径;稻田中 Bap 降解率最高,为 29.5% (14 d)。Bap 的双加氧反应一般发生在 C-4,5; C-7,8; C-9,10; C-11,12 等位上;萘-1,2-双加氧酶可将 Bap 转化为苯并[a]芘-顺-9,10-二氢二醇,生成 9,10-二羟基苯并[a]芘,并代谢为其他产物。徐希辉等^[39]研究了具有有机污染物降解功能的不同微生物菌群以及菌群高效代谢有机污染物的机制,强调基于菌群代谢互作设计合理菌群结构在微生物强化修复应用中的重要性。

对于 HMW-PAHs 的彻底分解或矿化来说,环境中起主导作用的是微生物的共代谢作用。PAHs 降解均是从加氧酶的作用开始,加氧酶的专一性不强,可以被生长物质诱导,这是 PAHs 共代谢降解的基本原理。刘世亮等^[50]选择 Bap 为代表性 PAHs 污染物进行生物泥浆反应处理,以简单有机酸或盐(水杨酸、邻苯二甲酸、琥珀酸钠)和低分子量 PAHs (萘、菲)为共代谢底物,发现均能缩短微生

物的驯化期,提高微生物多样性及酶活性(例如,多酚氧化酶),促进 Bap 共代谢降解,35 d 时 Bap 的降解率为 60%。巩宗强等^[51]发现芘的存在可以促进镰刀菌/毛霉菌通过共代谢作用对 Bap 的降解;菲也可以促进镰刀菌对 Bap 的降解,但会抑制毛霉菌和青霉菌对 Bap 的降解。土壤中微生物为适应 PAHs 污染的微环境,自然会富集能够降解 PAHs 的微生物,而土壤中的小分子物质或者 LMW-PAHs 有利于诱导 HMW-PAHs 的降解^[52]。

2.3.2 植物修复技术 植物修复一般情况下是多种机制协同作用的结果,主要为:直接吸收并将其转化为非植物毒性的代谢物以供利用;释放促进污染物降解的酶或小分子物质;部分可在植物蒸腾作用中持续少量挥发;植物与根际微生物的联合修复作用。与植物提取重金属不同的是,植物吸收积累 PAHs 主要依赖于其理化特性,如辛醇-水分配系数。植物修复技术操作简单、费用低、修复土壤的同时还能美化环境和防止水土流失,适用于大面积、污染不太严重的土壤;缺点是,修复周期一般较长,污染物较易沿食物链传播,且修复效果受实地自然条件影响较大。

植物修复选用牧草的较多,常见的有苜蓿、黑麦草、高羊茅等。王超^[1]指出,低中浓度 Bap (0.3、3 mg kg⁻¹) 对紫茉莉的生长有促进作用,而高浓度 (30 mg kg⁻¹) Bap 对植物生长起到抑制作用;Bap 在紫茉莉体内运输能力弱,富集分布趋势为:根 > 茎 > 叶;植物吸收的 Bap 仅占污染物的 0.8% 左右,Bap 的降解主要依靠植物促进土壤中微生物的降解。当耕地中 Bap 浓度仅为 30 μg kg⁻¹ 时,春大麦 (*Hordeum sativum distichum*) 株高和穗长受到显著影响;高污染土壤中 Bap 的半降解周期为 1.4 ~ 1.8 年,而低污染土壤中的半降解周期更长 (2.9 ~ 5.4 年)^[53]。实际上,植物对 Bap 的修复必然与其根系分泌物、根际微生物群落活动密不可分。植物修复过程中,根系分泌物在改善土壤属性、提高污染物的生物可利用性、缓解环境胁迫等方面具有重要作用:①根系分泌的某些胞外酶能够直接参与 PAHs 降解过程;②分泌物中的可溶性糖、低分子量有机酸、氨基酸等物质,增加根际微生物数量、提高活性,进而加速降解;③根系分泌物还会直接影响污染物的固定和活化,进而影响其在土壤-植物系统中的迁移转化行为^[54]。例如,采用植物体自身合成的激素类物质吲哚乙酸促进植物根际作用,可增加

对 PAHs 的吸收, 提高植物修复效率^[55]。Bap 胁迫下, 5 种茅茅属植物的根系分泌物中的低分子量有机物的释放特征与植物自身的修复潜力有关: 修复潜力越强, 释放量越多且成分也越复杂, 并表现出较强的环境适应性及生理可塑性^[56]。

2.3.3 动物修复技术 动物修复是指利用土壤动物的直接作用(吸收、转化、分解)或间接作用来修复污染土壤的过程^[57]。动物修复也离不开其携带的微生物的作用, 动物的运动可调节微生物生态, 改善土壤通气状况和理化性质, 加速土壤中污染物降解。此外, 动物排泄物可增强微生物活性, 改善微生物群落结构, 提升地力^[58]。常见修复动物以无脊椎动物居多, 如线虫、蚯蚓等^[59]。蚯蚓因对土壤改善和污染修复效果显著, 是目前土壤动物修复的研究热点。

蚯蚓修复土壤过程一般通过掘穴摄食和体表接触两个途径进行。蚯蚓更倾向于摄取真菌, 同时也以细菌、放线菌、藻类为食, 所有被摄取的微生物经过动物肠道的筛选过程, 菌群结构得到优化和改变, 并聚集在蚯蚓粪便中返回土壤, 从而有利于土壤微生物对污染物的修复和代谢。同时, 蚯蚓肠道内有丰富的微生物, 具有去除污染物的功能。蚯蚓表皮还可吸收土壤污染物并在其体内富集, 富集效果与污染物的种类有关^[60]。蚯蚓体表可携带大量细菌, 从而使移动能力差的微生物扩展了生存空间, 并沿蚯蚓移动轨迹进行传播^[61]。Contreras-Ramos 等^[62]以菲、蒽、Bap 污染土壤为研究对象, 发现添加活性污泥的处理组蚯蚓重量显著增加了 1.3 倍, 显著优于对照和添加蚯蚓粪的处理; 28 d 时蚯蚓体内菲浓度 $\leq 2 \mu\text{g kg}^{-1}$; 未灭菌对照组 14 d 时蚯蚓体内蒽浓度为 $45.8 \mu\text{g kg}^{-1}$; 灭菌土壤 + 活性污泥处理组蚯蚓体内的 Bap 含量在 28 d 时最高, 70 d 后仍有 $60 \mu\text{g kg}^{-1}$ 残留。也有研究指出, 虽然由于土壤的吸附作用会使得老化的 PAHs 的生物有效性降低, 增强了吸收过程的扩散限制; 但 *E. fetida* 能够吸收一些经过 176 d 后索氏提取法也无法萃取的 PAHs, 如芘和菲^[63]。李森楠等^[64]研究发现, 蚯蚓对 Bap 污染的土壤具有良好的修复作用, 并从其肠道中分离出能够降解土壤中 Bap 的降解菌 *Pseudomonas stutzeri* BJ-1、*Elizabethkingia endophytica* BJ-7。

2.4 联合修复技术

考虑到实际污染土壤可能状况复杂, 单一修复方法不能有效去除土壤中的有机污染物。故在实际

修复过程中综合考虑所需消耗的成本、效率, 在传统修复技术的基础上, 选用联合修复技术进行治理, 如物理-化学联合修复技术、生物联合修复技术、化学-生物联合修复技术等, 提高修复效率, 缩短修复时间。

2.4.1 物理-化学联合修复技术 土壤物理-化学联合修复技术常适用于污染土壤异位处理。活化的过硫酸盐比未活化的过硫酸盐具有更高的氧化能力, 可促进硫酸根自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($E_0 = 2.6 \sim 3.2 \text{ V}$) 的生成, 从而增强对目标污染物的降解。与羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ ($E_0 = 2.4 \sim 3.0 \text{ V}$) 相比, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化能力强, 且更加稳定, 易于土壤中远距离运输, 因此, 过硫酸盐氧化更适合于原位化学修复。微波加热与传统的加热方式相比, 可在封闭的空间内快速加热, 并且操作简单、高效节能、具有非热效应。将过硫酸盐氧化和微波技术两者结合, 可以产生大量强氧化性活性物质用于污染物的降解。阚红帅^[65]利用承插式微波发射装置, 构建了微波/过硫酸盐体系, 发现较高的过硫酸盐浓度和微波功率有利于土壤中 PAHs 的去除, 最佳参数为: 过硫酸盐浓度 0.8 M , 微波功率 800 W , 处理 120 h 后, PAHs 的整体去除率约为 $40 \sim 90\%$ 。类似地, 苗铎等^[66]利用微波活化过硫酸盐修复技术, 对 PAHs 污染土壤进行了原位模拟修复试验, 随着功率提升, 土壤温度升高, 加热 24 h 后土壤温度最高可达 175°C ; 污染物去除率最高可达 90% 以上。冉雨灵^[67]则利用共沸共溶的原理, 采用热脱附和表面活性剂淋洗相结合的方式, 指出 SDS/Triton X-100 质量比例为 $1:1$, 达到目标温度为 80°C 后保持恒温 1 h , 水相中 Bap 能达到最大值 98.15 mg L^{-1} ; 升温过程中是水相中污染物浓度增加的主要时期。在实际应用中, 应考虑上述联合修复手段大范围应用的可操作性和投资成本, 以及避免土壤修复后的盐碱化/二次污染等问题。

2.4.2 微生物-植物联合修复技术 植物根系的渗透作用可改善土壤通气状况, 有利于好氧微生物对污染物的降解, 同时根系的渗透作用有助于微生物在土壤中的扩散。根系分泌物和脱落物为根系微生物提供营养, 增强微生物活性, 或作为共代谢底物促进污染物降解。反过来, 微生物活动改善植物生长状态, 促进植物对土壤中污染物的吸收和降解。

植物根际效应使根际微生物数量和活性远大于根际之外, 从而构建起污染物与根系间的微生物“过渡层”。根际的很多微生物能够通过改善土壤环境、

诱导植物生长或削弱植物所受胁迫等途径促进植物生长,称为根际促生菌(PGPR)。目前研究较多的有根瘤菌、丛枝菌根、木霉,还有其他PGPR等。Shi等^[44]研究了镰刀菌属*Fusarium* sp. ZH-H2和雀麦草(*Bromus inermis* Leyss.)对煤矿区农业土壤中HMW-PAHs的净化效果,发现联合修复显著提高去除效率,是只种雀麦草的4.24倍;4~6环PAHs降解率与木质素过氧化物酶活性呈显著正相关,5环和6环PAHs降解率与多酚氧化酶活性呈显著正相关。王雪飞等^[68]将*Sphingomonas*和*Burkholderia*混合菌液与紫花苜蓿联合修复蒽和Bap复合污染土壤,发现蒽和Bap的降解率明显提高,并且污染水平越低,在加菌前后的降解率差距越大,在各个时间段土壤中的降解菌数量高于对照组,说明植物-微生物的联合修复在发挥作用。不同植物根系分泌物的组成成分及释放特征常存在一定差异,对根际微生物的区系结构、代谢活性的影响也不一样,进而表现出不同的修复潜力。根系分泌物可通过增加PAHs降解菌和降解基因丰度促进PAHs的降解,10~100 mg溶解性有机碳/kg根系分泌物均能促进土壤中PAHs的降解^[69]。Toyama等^[70]从芦苇根际沉积物中分离到一株可以芘为唯一碳源生长的*Mycobacterium gilvum*菌株,该菌还能够芘诱导下降解Bap;芦苇根系分泌物中的酚类化合物可作为碳源促进*Mycobacterium gilvum*菌株生长,并诱导其降解Bap,且芘同样表现出显著协同效应。上述研究结果表明,植物修复技术和其他强化技术联合,将会显著提高Bap类有机污染土壤的修复效果。

2.4.3 化学-生物联合修复 纳米材料可以通过与细胞蛋白载体结合/直接通过离子通道/细胞的胞吞作用/与根际分泌物或细胞膜结合/形成新的通道等途径进入植物体内。基于纳米零价铁载体的作用,可同时携带污染物进入植物体内,从而促进了植物对污染物的富集,实现纳米材料-植物联合修复。王超等^[1]发现纳米零价铁添加后形成的氢氧根提高了土壤pH(4.8上升至8.5),且氧化还原电位由+400 mV下降到-550 mV,因此纳米零价铁的添加使周围环境产生了强还原条件,有助于紫茉莉植物修复Bap和豆磺隆。0.2%施加量的磁性纳米粒子即可显著降低土壤中PAHs残留(89%),且对土壤pH和EC无不良影响^[71]。但纳米铁的应用也有一些限制,例如,影响植物种子发芽率^[71];可能一定程度上与土壤中复合污染物具有联合毒性作用;具有强聚集性和高还原性,因此在加入土壤中较短的时间内易

被氧化为 Fe_2O_3 (赤铁矿或纤铁矿)和 Fe_3O_4 (磁铁矿),活性完全消失。

生物泥浆法在反应速率和对污染物的去除效果上较原位土壤生物修复大大提高,但其关键限速步骤为生物可利用性,对于大分子PAHs尤其是。因此,有学者将高级氧化技术与之相结合,从而提高反应器中PAHs的生物降解率。Liu等^[72]利用电芬顿(EF)-生物泥浆联合修复PAHs污染(3605 mg kg⁻¹)的焦化厂土壤,辅以柠檬酸钠作为络合剂,40 d后,EF-生物泥浆对PAHs去除率为95.2%,效率较单一生物泥浆处理提高了近150%。EF反应导致土壤细胞大量死亡,对土壤多酚氧化酶活性有显著抑制作用,但添加2%的生土后,料浆中的细菌活性和数量迅速恢复。

Bap的强疏水性是阻止其在土壤和水环境中微生物降解的主要因素^[32],很多研究报道表面活性剂有利于提高其表观溶解度,从而增加微生物对疏水性有机污染物修复的效率。Wang等^[42]发现,在模拟修复试验中,吐温-80(Tween-80)可以提高Bap的生物可用性、降低胶束大小、提高酶活分泌以及真菌生物量,对Bap的降解率由32.1%提高至92.1%;在实际污染土壤中,Tween-80可将PAHs降解率由53.3%提高至73.2%,对照为仅添加功能微生物*Lasiodiplodia theobromae*。在某些情况下,不同类型的表面活性剂的混合会表现出协同作用,例如显著降低临界胶束浓度(CMC)、增大胶束体积、强化增溶效果^[73]。需要指出的是,表面活性剂大量使用时,可能会给生态环境带来较大影响。表面活性剂可能通过与细胞膜中的液态成分作用使细胞膜溶解,或通过与细胞中的重要功能蛋白发生反应等方式对微生物产生毒性。SDS和聚乙二醇6000(PEG6000)均对枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*)、简单芽孢杆菌(*Bacillus Simplex*)、大肠杆菌(*Escherichia coli*)、变形杆菌(*Proteus vulgaris*)表现出毒性,且200 mg L⁻¹的SDS即对细菌的生长有明显的抑制作用^[74]。Fuchedzhieva等^[75]研究发现鼠李糖脂对菲降解菌*Bacillus cereus*的毒性随着其浓度逐渐增加。Pei等^[76]对比了Tween-80和鼠李糖脂对*Sphingomonas* sp. GF2B降解菲的影响,结果显示前者抑制菲的降解(33.5%),而后者促进了菲的降解(99.5%)。表面活性剂可作用于细胞表面,增加或降低细胞表面的疏水性^[32];还能影响微生物在土壤中的转移,因此,表面活性剂的应用也可能延缓或

者抑制 PAHs 的微生物降解。

2.4.4 微生物—动物—植物联合修复技术 蚯蚓能够通过调控土壤物理—化学—生物学特性, 改良退化土壤, 增加土壤养分有效性, 缓解植物所受胁迫, 促进植物生长, 并通过自身分泌的信号物质提高植物的抗逆性^[59]。Lu 等^[59]通过室内试验, 研究了接种丛枝菌根 (AMF) 和/或 *E. fetida* 对高羊茅种植 120 d 修复 PAHs 污染土壤的影响, 接种 AMF 和/或蚯蚓可提高植株产量, 增加污染物在高羊茅中的积累, AMF 和蚯蚓共接种的高羊茅对 PAHs 的降解率最高, 为 93.4%, 即从初始的 620 mg kg⁻¹ 降为 41 mg kg⁻¹。Hernández-Castellanos 等^[77]测试了内生蚯蚓 *Pontosclex corethrurus* 对土壤中 Bap 的去除, 以豆科植物 (*Mucuna pruriens* L.) / 臂形草 (*Brachiaria humidicola* L.) 为蚯蚓饲料, 结果表明, 饲料的添加

提高了 Bap 的去除效果 (35.7 mg kg⁻¹、34.2 mg kg⁻¹); 添加蚯蚓后, 土著微生物对 Bap 的降解从 9.1 mg kg⁻¹ 提高到 36.1 mg kg⁻¹。对于中低浓度 Bap 污染的农用土壤, 本团队尝试采用复合功能微生物菌剂—蚯蚓—玉米联合修复, 冬季玉米秸秆全量还田还可作为蚯蚓生长的饲料, 该技术可有效降低玉米籽粒中 Bap 残留 (未发表数据)。总体来说, 微生物—植物—动物联合修复能够显著提升 Bap 类 POPs 的去除, 且有绿色环保、无二次污染、提升土壤地力等优势, 具有很强的推广应用潜力。在实际应用过程中, 需要考虑时间成本、土壤具体污染类型与程度等情况。

综上, Bap 污染土壤的治理技术多样且有各自的优缺点 (表 1), 在实际应用中根据当时当地特点选取一种或多种技术联合应用实现有效治理。

表 1 Bap 污染土壤代表性治理技术的优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of representative approaches remediating soils polluted by Bap

类别 Category	技术 Technique	优点 Advantage	缺点 Disadvantage	参考文献 Reference
物理方法	热脱附修复	效率高; 设备可移动; 无二次污染; 修复后土壤可再利用	投资和运行费用高; 污染物的后处理问题; 对土壤性质的影响; 对污染物类型有要求	[23–24]
	电动修复	操作方便; 无二次污染; 对于低渗透性土壤有较好修复效率	耗时长; 受土壤温度等条件限制; 对阳极材料耐腐蚀性要求高	[10, 26–27]
化学方法	表面活性剂淋洗	效率高; 污水经净化处理后可循环使用; 可应用于混合污染物	可能造成二次污染; 价格昂贵; 可能影响土壤结构	[28, 32]
	光催化修复	选择性低; 分解速率快; 操作简便; 无二次污染	效率低; 对土壤性质有较高要求	[34–35]
	化学还原氧化	反应速度快; 修复周期短; 对污染物的性质和浓度无严格要求; 可应用于混合污染物	化学反应稳定性不易控制; 可能造成二次污染	[36, 38]
生物方法	微生物修复	操作简单; 费用低; 无二次污染; 改善地力	特异性强; 单菌效率较低, 需要不同菌群协同作用; 土著微生物群落被改变	[39, 50]
	植物修复	操作简单; 费用低; 增强生物利用度向植物地上部转移; 美化环境; 防止水土流失	效率较低; 可能影响植物生长; 污染物较易沿食物链传播; 修复效果受实地自然条件影响较大	[1, 53]
	动物修复	操作简单; 费用低; 改善土壤生态系统健康	效率较低; 周期较长	[58, 60–61]
联合方法	物理-化学联合修复	效率高; 操作方便; 可适用于混合污染物	大范围应用的可操作性较低; 投资成本较高; 可能造成土壤盐碱化/二次污染	[66–67]
	微生物—植物联合修复	操作简单; 费用低; 无二次污染; 改善地力; 微生物活性增强	具有一定特异性	[44, 69]
	化学—生物联合修复	效率高; 提高生物可利用度	效果依赖于污染物的化学稳定性; 有的化学品可能造成二次污染或对微生物有毒害作用	[71, 74]
	微生物—动物—植物联合修复	绿色环保; 无二次污染; 提升土壤地力; 可边生产边修复	需考虑时间成本、土壤具体污染类型与程度等	[59, 75]

3 总结与展望

土壤污染问题日益严重, 已成为一个全球化问题, 危害生态系统和人类健康。Bap 作为 PAHs 中的典型代表, 在较大程度上反映了环境中 PAHs 的污染水平。随着乡村振兴发展和农业强国建设, Bap 类有机污染土壤治理势必开展, 逐步实现保护人体健康和保护生态安全并重。目前国内外学者已研发

出物理修复技术、化学修复技术、生物修复技术、联合修复技术等。实际污染土壤的治理涉及众多因素, 单一修复技术必然受到制约, 影响最终修复效果。目前还没有一种通用可行的污染土壤修复方法。在实际治理过程中应综合考虑所需消耗的成本、效率及对周围生态的扰动。微生物在土壤中广泛存在、数量巨大、种类丰富, 微生物降解所具有的环境友好性及可持续性使之成为去除环境中 Bap 的重要途

径, 其中, 揭示土著微生物“黑箱”的“秘密”, 从改善/调控土著微生物菌群结构、活力和降解能力出发, 开发基因工程技术、微生物菌群修复技术、其他强化措施与微生物联合修复技术应当成为今后的重点方向, 将其应用于实际污染治理修复工程当中, 改善现行修复技术的缺陷和不足。

参考文献:

- [1] 王超. 纳米零价铁强化下植物修复苯并芘和豆磺隆复合污染土壤研究[D]. 天津: 南开大学, 2014.
- [2] 陈婷, 杨萍. 有机污染土壤修复技术研究进展[J]. 环境研究与监测, 2020, 33(1): 37–45.
- [3] Lim JH, Kong WX, Lu MZ, et al. The mouse fetal ovary has greater sensitivity than the fetal testis to benzo[a]pyrene-induced germ cell death[J]. *Toxicological Sciences*, 2016, 152(2): 372–381.
- [4] 王国庆, 骆永明, 宋静, 等. 土壤环境质量指导值与标准研究IV. 保护人体健康的土壤苯并[a]芘的临界浓度[J]. *土壤学报*, 2007, 44(4): 603–611.
- [5] 周琼, 仵彦卿. 上海市某场地土壤中PAHs的人体健康风险评价[J]. *湘潭大学自然科学学报*, 2018, 40(3): 80–85.
- [6] 刘梁. 构建基因工程菌降解生物滞留池中多环芳烃的研究[D]. 北京: 清华大学, 2017.
- [7] 尚庆彬, 段永红, 徐立帅, 等. 我国表层土壤多环芳烃含量的空间分布及成因[J]. *生态与农村环境学报*, 2019, 35(7): 917–924.
- [8] Wild SR, Jones KC. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget[J]. *Environmental Pollution*, 1995, 88(1): 91–108.
- [9] 孟祥帅, 陈鸿汉, 郑从奇, 等. 焦化厂不同污染源作用下土壤PAHs污染特征[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(11): 4857–4864.
- [10] Du J, Liu J, Jia T, et al. The relationships between soil physicochemical properties, bacterial communities and polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in soils proximal to coking plants[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 298: 118823.
- [11] Huang Z, Liu Y, Dai H, et al. Spatial distribution and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in typical oasis soil of north-western China and the bacterial community response[J]. *Environmental Research*, 2022, 204: 112401.
- [12] Ma W, Hu J, Li J, et al. Distribution, source, and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the soils from a typical petroleum refinery area in south China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2022, 194(10): 678.
- [13] 卢晓丽, 康翔, 魏宇宸, 等. 城乡结合带农田土壤多环芳烃空间分布特征及来源解析-以南京市周岗镇为例[J]. *土壤通报*, 2021, 52(2): 286–296.
- [14] Maliszewska-Kordybach B, Smreczak B, Klimkowicz-Pawlas A, et al. Monitoring of the total content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in arable soils in Poland[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(8): 1284–1291.
- [15] Niu B, Zhang H, Zhou G, et al. Safety risk assessment and early warning of chemical contamination in vegetable oil[J]. *Food Control*, 2021, 125(2): 107970.
- [16] 赵体跃, 龙明华, 乔双雨, 等. 广西水生蔬菜和陆生蔬菜多环芳烃污染特征[J]. *生态与农村环境学报*, 2020, 36(4): 505–514.
- [17] 陈剑杰, 曹谨玲, 贺鑫晋, 等. 苯并芘(BaP)对鲤鱼肝、肾抗氧化、非特异性免疫能力及组织结构的影响[J]. *核农学报*, 2019, 33(3): 623–630.
- [18] 杨婷寒. 珊瑚礁区中多环芳烃的分布特征及共生虫黄藻对苯并[a]芘胁迫的响应研究[D]. 海口: 海南大学, 2020.
- [19] Machado JB, Chatkin JM, Zimmer AR, et al. Cotinine and polycyclic aromatic hydrocarbons levels in the amniotic fluid and fetal cord at birth and in the urine from pregnant smokers[J]. *PLoS One*. 2014, 9(12): e116293.
- [20] Yi ML, Zhang LL, Li Y, et al. Structural, metabolic, and functional characteristics of soil microbial communities in response to benzo[a]pyrene stress[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 431: 128632.
- [21] Zhang L, Duan X, He N, et al. Exposure to lethal levels of benzo[a]pyrene or cadmium trigger distinct protein expression patterns in earthworms (*Eisenia fetida*)[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 595: 733–742.
- [22] 谢炳坤, 姜祖明, 曾俊, 等. 多环芳烃类污染场地应用原位电热脱附技术的能效分析[J]. *环境工程*, 2021, 39(8): 173–178.
- [23] 刘惠. 污染土壤热脱附技术的应用与发展趋势[J]. *环境与可持续发展*, 2019, 44(4): 144–148.
- [24] Li Y, Wei M, Yu B, et al. Thermal desorption optimization for the remediation of hydrocarbon-contaminated soils by a self-built sustainability evaluation tool[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 436: 129156.
- [25] 孙红文, 许伟, 王翠苹, 等. 一种新型表面活性剂强化电动生物修复多环芳烃污染土壤工艺与技术: 中国专利, ZL201110052105.8[P]: 2012-09-05.
- [26] 徐宏婷, 仓龙, 宋岳. 电动-氧化修复条件对土壤中多环芳烃和重金属去除的影响探索[J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(1): 10–15, 22.
- [27] 杜玮, 张光生, 邹华, 等. 铬-菲复合污染土壤的电动修复效果[J]. *环境科学研究*, 2016, 29(8): 1163–1169.
- [28] Shih YJ, Wu PC, Chen CW, et al. Nonionic and anionic surfactant-washing of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments around an industrial harbor in southern Taiwan[J]. *Chemosphere*, 2020, 256: 127044.
- [29] Li Y, Hu J, Liu H, et al. Electrochemically reversible foam enhanced flushing for PAHs-contaminated soil: Stability of surfactant foam, effects of soil factors, and surfactant reversible recovery[J]. *Chemosphere*, 2020, 260: 127645.
- [30] Madadian E, Gitipour S, Amiri L, et al. The application of soil washing for treatment of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil: A case study in a petrochemical complex[J].

- Environmental Progress and Sustainable Energy, 2013, 33(1): 107 – 113.
- [31] Nuhi A, Shavandi M, Mohebbi G, et al. Emulsification potential of a newly isolated biosurfactant-producing bacterium, *Rhodococcus* sp. strain TA6[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, 82(2): 477 – 482.
- [32] 肖 锐, 刘聪洋, 王仁女, 等. 表面活性剂影响微生物降解多环芳烃的研究进展[J]. *微生物学通报*, 2021, 48(2): 582 – 595.
- [33] Pan T, Liu CY, Zeng XY, et al. Biototoxicity and bioavailability of hydrophobic organic compounds solubilized in nonionic surfactant micelle phase and cloud point system[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2017, 24(17): 14795 – 14801.
- [34] 张宇冲, 李 理, 单晓雪, 等. 紫外灯作用下TiO₂与g-C₃N₄对苯并芘的降解速率[J]. *粮食储藏*, 2021, 50(5): 33 – 37.
- [35] Homa P, Tryba B. Application of photocatalytic paint for destruction of benzo[a]pyrene. Impact of air humidity[J]. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2017, 20(1): 2664 – 2672.
- [36] 廖用开. 两种化学氧化技术修复PAHs污染土壤的效果比较研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2018.
- [37] 张宏玲, 李 森, 张 杨, 等. 活化过硫酸盐体系原位模拟去除土壤中多环芳烃[J]. *浙江农业学报*, 2018, 30(6): 1044 – 1049.
- [38] Xu S, Wang W, Zhu L. Enhanced microbial degradation of benzo[a]pyrene by chemical oxidation[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 653: 1293 – 1300.
- [39] 徐希辉, 刘晓伟, 蒋建东. 微生物菌群强化修复有机污染物污染环境: 现状与挑战[J]. *南京农业大学学报*, 2020, 43(1): 10 – 17.
- [40] 刘 皓. 污泥堆肥去除苯并[a]芘及堆肥产品对铅污染土壤修复的影响[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [41] 周海燕. 多环芳烃嗜盐降解菌的分离及芘降解机制的研究[D]. 北京: 清华大学, 2015.
- [42] Wang C, Liu H, Li J, et al. Degradation of PAHs in soil by *Lasiodiplodia theobromae* and enhanced benzo[a]pyrene degradation by the addition of Tween-80[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2014, 21(18): 10614 – 10625.
- [43] Song M, Luo C, Jiang L, et al. Identification of benzo[a]pyrene-metabolizing bacteria in forest soils by using DNA-based stable-isotope probing[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2015, 81(21): 7368 – 7376.
- [44] Shi W, Zhang XN, Jia HB, et al. Effective remediation of aged HMW-PAHs polluted agricultural soil by the combination of *Fusarium* sp. and smooth bromegrass (*Bromus inermis* Leyss.) [J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2017, 16(1): 199 – 209.
- [45] Wang B, Teng Y, Yao H, et al. Detection of functional microorganisms in benzene[a]pyrene-contaminated soils using DNA-SIP technology[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124788.
- [46] 张雪娜. 芽孢杆菌M1降解苯并芘的条件优化及其机理研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2017.
- [47] Qian LB, Chen BL. Enhanced oxidation of benzo[a]pyrene by crude enzyme extracts produced during interspecific fungal interaction of *Trametes versicolor* and *Phanerochaete chrysosporium* [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(9): 1639 – 1646.
- [48] 李依静. 可异养小球藻对海洋中苯并[a]芘的降解研究[D]. 舟山: 浙江海洋大学, 2021.
- [49] Ratzke C, Barrere J, Gore J. Strength of species interactions determines biodiversity and stability in microbial communities[J]. *Nature Ecology and Evolution*, 2020, 4(3): 376 – 383.
- [50] 刘世亮, 骆永明, 吴龙华, 等. 污染土壤中苯并[a]芘的微生物共代谢修复研究[J]. *土壤学报*, 2010, 47(2): 364 – 369.
- [51] 巩宗强. 污染土壤中多环芳烃的共代谢降解研究[D]. 沈阳: 中国科学院沈阳应用生态研究所, 2001.
- [52] Zafra G, Taylor TD, Absalón AE, et al. Comparative metagenomic analysis of PAH degradation in soil by a mixed microbial consortium[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318: 702 – 710.
- [53] Sushkova S, Deryabkina I, Antonenko E, et al. Benzo[a]pyrene degradation and bioaccumulation in soil-plant system under artificial contamination[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633: 1386 – 1391.
- [54] Li Y, Lian J, Wu B, et al. Phytoremediation of pharmaceutical-contaminated wastewater: Insights into rhizobacterial dynamics related to pollutant degradation mechanisms during plant life cycle[J]. *Chemosphere*, 2020, 253: 126681.
- [55] 李伟明. 3-吡啶乙酸对植物根际修复多环芳烃污染土壤的影响及机理[D]. 南京: 南京农业大学, 2015.
- [56] 潘声旺, 袁 馨, 刘 灿, 等. 苯并[a]芘对不同修复潜力羊茅属植物的根系分泌物中几种低分子量有机物的影响[J]. *植物生态学报*, 2016, 40(6): 604 – 614.
- [57] Zeb A, Li S, Wu J, et al. Insights into the mechanisms underlying the remediation potential of earthworms in contaminated soil: A critical review of research progress and prospects[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 740: 140145.
- [58] 刘一凡, 杨丽娟, 王 红, 等. 蚯蚓粪肥在农业生产中的应用效果及研究进展[J]. *土壤通报*, 2021, 52(2): 474 – 484.
- [59] Lu YF, Lu M. Remediation of PAH-contaminated soil by the combination of tall fescue, arbuscular mycorrhizal fungus and epigeic earthworms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 285: 535 – 541.
- [60] 肖艳平, 邵玉芳, 沈生元, 等. 丛枝菌根真菌与蚯蚓对玉米修复砷污染农田土壤的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2010, 26(3): 235 – 240.
- [61] Yang P, Elsas JV. Mechanisms and ecological implications of the movement of bacteria in soil[J]. *Applied Soil Ecology*, 2018, 129: 112 – 120.
- [62] Contreras-Ramos SM, Álvarez-Bernal D, Dendooven L. Characteristics of earthworms (*Eisenia fetida*) in PAHs contaminated soil amended with sewage sludge or vermicompost[J]. *Applied Soil Ecology*, 2009, 41(3): 269 – 276.
- [63] Liste HH, Alexander M. Butanol extraction to predict bioavailability of PAHs in soil[J]. *Chemosphere*, 2002, 46(7): 1011 – 1017.

- [64] 李森楠. 蚯蚓(*Eisenia fetida*)肠道中苯并[a]芘降解菌的分离鉴定及降解特性研究[D]. 海口: 海南大学, 2018.
- [65] 阚红帅. 微波活化过硫酸盐氧化修复典型有机污染土壤的研究[D]. 陕西: 西北农林科技大学, 2021.
- [66] 苗 铎. 微波活化过硫酸盐降解土壤中乙基对硫磷/多环芳烃性能及机理[D]. 陕西: 西北农林科技大学, 2021.
- [67] 冉雨灵. 基于共沸共溶的土壤低温热脱附修复技术研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2020.
- [68] 王雪飞. 典型多环芳烃污染土壤的生物修复[D]. 天津: 天津大学, 2014.
- [69] Liao QH, Liu H, Lu C, et al. Root exudates enhance the PAH degradation and degrading gene abundance in soils[J]. *Science of the Total Environment*. 2021, 764: 144436.
- [70] Toyama T, Furukawa T, Maeda N, et al. Accelerated biodegradation of pyrene and benzo[a]pyrene in the *Phragmites australis* rhizosphere by bacteria-root exudate interactions[J]. *Water Research*, 2011, 45(4): 1629 – 1638.
- [71] Baragano D, Alonso J, Gallego JR, et al. Magnetite nanoparticles for the remediation of soils co-contaminated with As and PAHs[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399: 125809.
- [72] Liu ZM, Gao ZM, Lu XG. An integrated approach to remove PAHs from highly contaminated soil: Electro-Fenton process and bioslurry treatment[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2020, 231(6): 314.
- [73] 王晓旭, 孙丽娜, 郑学昊, 等. 表面活性剂强化微生物修复DDTs-PAHs复合污染农田土壤影响研究[J]. *生态环境学报*, 2017, 26(3): 486 – 492.
- [74] 李淑英, 李 燕, 胡贵莲, 等. 表面活性剂胁迫培养对4株细菌生长的影响[J]. *环境科学导刊*, 2021, 40(5): 1 – 4 + 46.
- [75] Fuchedzhieva N, Karakashev D, Angelidaki I. Anaerobic biodegradation of fluoranthene under methanogenic conditions in presence of surface-active compounds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(1-2): 123 – 127.
- [76] Pei XH, Zhan XH, Wang SM, et al. Effects of a biosurfactant and a synthetic surfactant on phenanthrene degradation by a *Sphingomonas* strain[J]. *Pedosphere*, 2010, 20(6): 771 – 779.
- [77] Hernández-Castellanos B, Ortiz-Ceballos A, Martínez-Hernández S, et al. Removal of benzo (a) pyrene from soil using an endogeic earthworm *Pontoscolex corethrurus* (Müller, 1857)[J]. *Applied Soil Ecology*, 2013, 70: 62 – 69.

Research Progress of Soil Remediation Contaminated by Benzo[a]pyrene

LV Wei-guang^{1,3,4,5}, CHEN Zhao-liang², ZHANG Juan-qin^{1,3,4},
ZHANG Han-lin^{1,3,4}, LI Shuang-xi^{1,3,4,5}, ZHENG Xian-qing^{1,3,4,5},
ZHANG Hai-yun^{1,3,4}, ZHANG Yue^{1,3,4}, BAI Na-ling^{1,3,4,5,6*}

(1. *Eco-environmental Protection Research Institute, Shanghai Academy of Agricultural Sciences, Shanghai 201403, China*; 2. *School of Ecological Technology and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China*; 3. *Shanghai Experimental Station for Scientific Observation of Agri-environmental and Cultivated Land Conservation, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Shanghai 201403, China*; 4. *Shanghai Agri-environmental Protection Monitoring Station, Shanghai 201403, China*; 5. *Key Laboratory of Low-carbon Green Agriculture in Southeastern China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Shanghai 201403, China*; 6. *Shanghai Key Laboratory of Protected Horticulture Technology, Shanghai 201403, China*)

Abstract: Benzopyrene (Bap) is a kind of widely distributed polycyclic aromatic hydrocarbon compounds composed of five benzene rings, which attracts much attention. It has strong carcinogenic, teratogenic, and mutagenic effects. Bap is also the main pollutant monitoring object in the environment. Bap accumulates in soil for a long time and thus threaten the human health through the accumulation and amplification effects of food chain. Efficient remediation of Bap-contaminated soil is a matter of great urgency. In this study, the production, current situation of pollution, toxicology, and the advantages/disadvantages of remediation techniques of Bap were reviewed. The physical and chemical methods have the advantages of short operation cycle, wide application range. The cost is relatively high along with the secondary pollution production. On the contrary, bioremediation has the advantages of low cost, easy operation, and environmental green. But bioremediation usually needs a relatively long cycle of restoration, and the efficiency is affected by multiple factors. Therefore, the cost and efficiency should be considered comprehensively in the practical process. In the future, it should be paid attention to the microbial remediation technology and the combined application of relative techniques. This study will provide a scientific thought for the green treatment and remediation of contaminated soil with such persistent organic pollutants as Bap.

Key words: Benzo[a]pyrene pollution; Soil remediation; Remediation techniques; Combined application

[责任编辑: 高晓丹]