土壤中多环芳烃修复技术的研究进展

蔡冬清[1,2] 程若瑶[1] 叶静宏[1] 姚 夏[1] 过民雪[1] 许 贺[1,2] 王冬芳[1,2]*

([1]东华大学环境科学与工程学院 上海 201620; [2]上海污染控制与生态安全研究院 上海 200092)

摘 要 近年来我国的土壤污染问题日益严重,严重危害着人类的生活环境与身体健康,其中主要的有机污染物之一为多环芳烃(PAHs)。PAHs 作为一种持久性有机污染物在全球范围内广泛存在,其主要污染来源于人为因素。由于 PAHs 复杂的杂环芳环结构、较强的疏水性和较高的热稳定性等,使其在土壤中不易自然降解因而具有较高的持久性。本文综述 PAHs 的主要污染来源、暴露途径及其对人体的危害,并从物理、化学和生物三个方面简要介绍土壤中 PAHs 的修复方法,并分析每种方法的优势以及面临的挑战。新兴的修复技术结合三种修复技术的优点,具有更好的修复效果和应用前景,但仍存在着一些亟待解决的问题。期望本文能为土壤中 PAHs 的修复提供借鉴,并为今后的研究方向提供新的思路。

关键词 多环芳烃 土壤污染 持久性有机物污染 修复技术

Research Progress in the Remediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil

Cai Dongqing[1,2], Cheng Ruoyao[1], Ye Jinghong[1], Yao Xia[1], Guo Minxue[1], Xu He[1,2], Wang Dongfang[1,2]*

([1] College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai, 201620; [2] Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai, 200092)

Abstract In recent years, the soil pollution problem in China has become increasingly severe, posing a serious threat to human living environment and health, and one of the main organic pollutants are polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). PAHs, as a kind of persistent organic pollutants, are widely present in the world and mainly come from human factors. Because of the complex heterocyclic aromatic ring structure, strong hydrophobicity, and high thermal stability of PAHs, they are highly persistent in the soil. This work reviews the sources of PAHs, exposure pathways, their harmful effects on humans, and mainly introduces the remediation methods for PAHs in soil from three aspects: physical, chemical, and biological. The advantages and challenges of each method are also analyzed. The emerging remediation technologies that combine the advantages of three remediation methods have better remediation effects and higher application prospects. However, there are still some problems that need to be further studied. This work aims to provide reference for the remediation of PAHs in soil and new ideas for future research directions.

Keywords Polycyclic aromatic hydrocarbons, Soil pollution, Persistent organic pollutant, Remediation technology

随着社会的快速发展,多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons,PAHs)排放问题日益凸显,严重危害人类健康。PAHs 是一种持久性有机污染物(POPs),广泛存在于大气、土壤、水和食品等介质中[1],大多数呈无色或浅黄色,少数呈稍深色,熔沸点较高,且化学性质稳定。PAHs 大多是

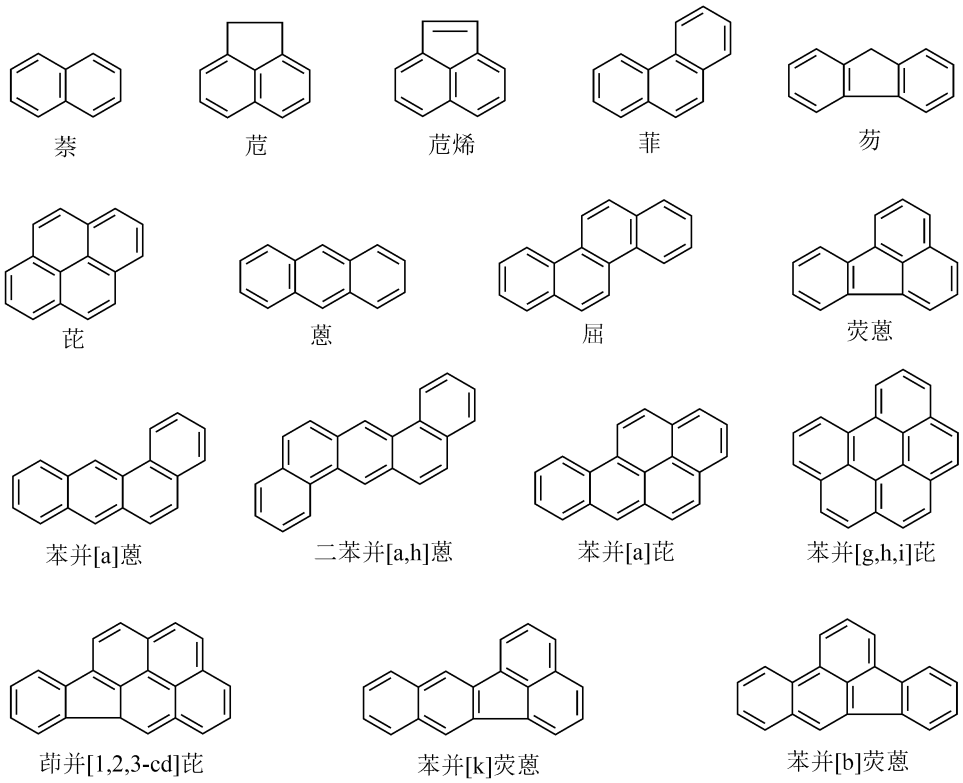
* 联系人,**王冬芳** 女,博士,讲师,主要从事纳米复合材料的制备及其在环境污染物控制中的应用研究,E-mail: dfwang@dhu.edu.cn

广东重点研发计划项目(2020B0202010005)、中央高校基本科研业务费专项资金(22D111317 和 2232020D-22)、安徽省科技重大专项项目(202203a06020001)、内蒙古自治区重点研发计划项目(2021GG0300)、呼伦贝尔市“科技兴市”行动重点专项(成果转化)项目(2022HZZX008)、国家自然科学基金项目(52000025)和中国科学院科技服务项目(KFJ-STS-QYZD-199)资助

2023-03-02 收稿,2023-05-25 接受

由人类活动产生,常见于石油、天然气生产和木材加工行业相关的场所,且会长期持久地存在于环境中,并随着食物链进入人体从而严重危害健康。PAHs 具有高毒性、持久性、生物积累性、远距离迁移性等特点,因而对于生物链顶端的人类来说,这些毒性比最初放大了数万倍。

PAHs 是由 2 个或 2 个以上苯环稠合形成的挥发性碳氢化合物,通常由煤、石油、木材、烟草、有机高分子化合物等有机物不完全燃烧产生[2],迄今已发现有 400 多种 PAHs,其中 16 种具有致癌、致畸和致突变等“三致”效应,被美国环保署列为优先控制污染物[3]。图式 1 为美国环保署列举的 16 种优先污染物 PAHs 的结构。PAHs 的两个主要类别为低分子量(LMW)和高分子量(HMW),LMW 是指具有 2~3 个苯环的 PAHs,如萘、芴、菲和蒽;HMW 是指具有 4~7 个苯环的 PAHs,其毒性明显高于 LMW,对人类的致癌性较高[1]。



图式 1 美国环保署优先污染物清单上的 16 种 PAHs 的结构和命名

Scheme 1 Structure and nomenclature of 16 PAHs on the US EPA priority pollutant list

PAHs 是无处不在的污染物,并且由于其亲脂性,它们可以很容易吸附在土壤和沉积物上长期存在,并且土壤中 PAHs 的含量取决于与排放源的距离,工业和城市地区的 PAHs 含量高于郊区和农村地区。由于 PAHs 的暴露程度以及潜在毒性,对受 PAHs 污染的土壤进行修复显得至关重要。一般来说,通过物理方法将受污染的土壤转运到新的地点并填埋,不仅耗时耗力,对环境还具有潜在的威胁,不能从根本上解决 PAHs 的危害。所以,将 PAHs 从受污染土壤中彻底消除或将其浓度降至安全水平是近年来研究的热点内容。

本文综述 PAHs 的来源、危害及暴露途径,并从物理、化学和生物三方面简述对 PAHs 的去除方法。但由于土壤异质性,对 PAHs 污染场地的修复仍然是一个挑战,例如,由于土壤类型不同和各种外界环境因素的影响,有时会产生比原始 PAHs 毒性更大的衍生化合物。因此本文还介绍安全性更高的新兴修复技术,为研究 PAHs 污染修复技术和机理提供依据。

1 PAHs 的来源及污染现状

1.1 来源

PAHs 来源分为天然和人为两种,且以后者为主。其中前者包括陆地和水生生物的合成、细菌对生物植物的生化过程以及森林和草原火灾、

火山喷发[4]等。后者主要来自于煤、石油、木材等有机高分子化合物的不完全燃烧。Adekunle 等[5]的研究也证明了环境中的大多数的 PAHs 均来自固体废物燃烧。同时,飞机、轮船、火车和汽车等移动排放源尾气中也含有相当数量的 PAHs。我国垃圾焚烧、木材燃烧、天然气炉灶以及燃煤供暖产生的废气中致癌性 PAHs 的浓度可达 1mg/m^3[6]。

当今社会,人们对煤以及石油在工业生产、交通运输方面需求不断增大,环境中 PAHs 的总量也在不断增加。Byambaa 等[7]研究表明,车辆排放是冬季城市 PAHs 的主要排放源,且煤炭和石油燃烧的混合贡献是观测期间在采样点的颗粒状 PAHs 污染的最主要原因。

这些由有机高分子不完全燃烧产生的 PAHs 首先会被释放到大气环境中,之后会与大气中的固体废弃物结合以一种新的固体废弃物或者气溶胶形式在大气中存在[8],并且具有远距离迁移性,进而会造成全球性污染。其中一些会随着雨水以及干湿沉降过程进入水体中[9],进而成为一种水体中的持久性有机污染物(POPs)。随着雨水的冲刷,PAHs 又会进入土壤中,且 PAHs 在土壤和沉积物中的沉积速度很快,因为它们具有较高的疏水性和较低蒸气压和水溶性,所以它们会紧密地吸附在土壤颗粒上,在土壤中不断堆积,浓度不断增大,最终在土壤生态系统中不断地聚集[10]。PAHs 存在于人们生活的方方面面,水、食物甚至空气中都含有一定程度的 PAHs,且在有机物加工厂或一些燃烧场所,例如火力发电厂、垃圾焚烧厂、炼油厂等都会产生 PAHs,这些排放烟尘严重危害周围居民的生活质量。

1.2 暴露途径、迁移行为及其危害

PAHs 存在于大气、水体以及土壤中,甚至可能进入植物体或渗入地下水中。所以其暴露途径主要有三方面:直接吸入、摄入以及皮肤接触。对于从事工业,例如燃煤发电厂、焦炭制造厂以及原料加工厂的人员,其每天会大量暴露于 PAHs 的环境下。对于交通警察及协管,每天在站岗的过程中会吸入大量汽车尾气和烟尘,其中就含有大量的 PAHs。同时,熏烤食品、部分污水等都含有 PAHs[11],可被人们直接摄入体内,长期以往会危害身体健康。此外,我们日常食用的水果蔬菜,如在 PAHs 污染的土壤中生长或受大气沉降影响而富集 PAHs[12],之后再被人和动物摄入会导致 PAHs 进入人体。根据德国环境署的报告在人们日常生活中使用到的玩具、鼠标垫、自行车把手以及许多运动用品等当中都检测到了 PAHs 的存在[13],所以往往无法避免 PAHs 对人们的伤害。

进入土壤的 PAHs 可能会通过一系列的活性而被迁移和降解,例如挥发或光氧化进入大气、不可逆地吸附到土壤有机质中、淋溶进入地下水、植物吸收或微生物降解等[1]。这些过程与污染物的理化性质有关,其中包括:分子量、生物利用度、毒性和生物降解半衰期等。例如,在考虑 PAHs 从土壤中淋溶时,LMW-PAHs 的可溶性更强,浸出的可能性更大;与挥发的情况类似,LMW-PAHs 更具挥发性,所以易于挥发到大气中。另外 PAHs 具有很高的有机吸附倾向,并通过与有机质结合被封存在土壤中,从而限制了其迁移行为[14]。土壤环境中可能发生的另一种重要转变主要是微生物降解,即通过细菌、真菌或藻类介导的降解或协同降解过程。生物降解率在很大程度上受到土壤物理条件的影响,如土壤湿度、pH、氧气和养分含量以及微生物群落的类型及微生物活性等[15]。

不同的 PAHs 暴露方式和剂量以及持续时间对人和动物造成的伤害也不尽相同,且不同年龄阶段及身体健康程度对于 PAHs 危害的反应也略有不同。在短时间、高浓度的暴露情况下,可能会造成人体的急性反应,如:对眼睛和皮肤的刺激、呕吐、腹泻、意识恍惚、皮肤炎症等症状。对身体健康可能产生的缓慢影响有:白内障、肾脏和肝脏损伤、肺功能障碍、呼吸困难、免疫功能下降等[16]。PAHs 对人体可能造成的危害主要有以下几方面:第一癌症如肺癌、呼吸道癌等;第二基因毒性如抑制 DNA 合成,从而导致人体缺陷;第三伤害免疫系统,如抑制 B 细胞、T 细胞以及骨髓细胞的发育,抑制骨髓生成导致淋巴组织凋亡等[17]。

2 PAHs 的去除方法

近年来,世界各国致力于研发 PAHs 修复技术,并取得了长足进展,PAHs 修复方法主要包括物理、化学和生物三个方面。

2.1 物理修复法

物理法通常包括淋洗法和吸附法,是将 PAHs 从土壤中转移到淋洗液或吸附剂中,而不改变其本身的化学结构。对于前者,因 PAHs 具

有很强的疏水性,故只能溶于酒精、丙酮、己烷、甲苯等有机溶剂,所以常单独或者混合使用这些有机溶剂去处理土壤中的 PAHs,使其从被污染土壤中转移到有机溶剂中。该方法称为淋洗法,一般适用于高浓度 PAHs 污染的土壤,为了提高淋洗效率,通常使用表面活性剂改变 PAHs 的溶解度。这种方法很大程度依赖于 PAHs 特性、表面活性剂结构和土壤成分[18],且工艺简单,回收效率高,耗时较短,因此得以广泛使用。姚振楠等[19]以菲和苯并[a]芘为目标污染物,发现用正丙醇作为淋洗剂在最佳条件下对菲和苯并[a]芘的去除率分别达到 93%、87%。王忠旺等[20]以孝义市某焦化厂污染土壤为研究对象,探究表面活性剂曲拉通-100(TX-100)、吐温 80(TW80)、烷基糖苷(APG)作为淋洗剂对土壤中 16 种 PAHs 的淋洗效果,结果表明,TW80、TX-100 和 APG 对土壤中 16 种 PAHs 的总去除率分别为 26%、19% 和 17%,所以表面活性剂对于土壤中 PAHs 的去除效果一般。此外,植物油在 PAHs 的物理修复中也被广泛应用,其富含大量的游离脂肪酸是疏水性 PAHs 的强吸附介质,它不仅可以作为环境友好的溶剂提取多环芳烃,还可用作土壤改良剂以增强生物修复能力[1]。

对于吸附法,常见的吸附剂有活性炭、生物炭、改性粘土、纳米磺化石墨烯等[21]。甘信宏等[22]使用纳米磺化石墨烯作为原位土壤清洗剂,去处理含 PAHs 土样,研究结果表明,PAHs 去除率达到了 80%,说明该材料具有很好的吸附去除效果。总之,物理法工艺简单,但效率低、影响因素多且处理不彻底。

2.2 化学修复法

化学法是通过化学反应将 PAHs 从环境中彻底消除转化为无毒物质的方法。其中最常见的化学修复法就是利用氧化剂如臭氧、芬顿试剂、高锰酸钾、过氧化氢等将 PAHs 氧化去除[23]。化学法虽然效率高、处理彻底,但也存在重复利用率低、回收困难等问题,并且这种处理本身可能会产生有毒副产物。例如,氯作为经典氧化剂可以与有机物反应,形成有毒的卤代烃[24]。

研究证明,用一定方法活化后的氧化剂会具有更好的氧化效果。宋跃等[25]研究了零价铁(ZVI)激活过硫酸盐对于 PAHs 的氧化作用,发现纳米 ZVI、硬脂涂层纳米结构 ZVI 和微米级 ZVI 活化后的过硫酸盐对 PAHs 去除效率分别为 82%、63% 和 69%。安宇[26]为了抑制零价铁在土壤中的团聚现象,制备了一种铁-碳复合物,并研究其活化的过硫酸盐对土壤 PAHs 的原位修复性能,结果表明在优化条件下,活化后的过硫酸盐在 10h 后,对菲的降解效率达 71%。魏彤宇等[27]研究了硫酸亚铁活化过硫酸盐对土壤中 PAHs 的氧化降解作用,探究出了最优的活化条件,并明确了氧化剂添加量为降解效果的关键影响因素。

芬顿氧化是利用 H_2O_2 和 Fe^{2+} 在催化剂的作用下产生的羟基自由基来降解土壤中的 PAHs 使其分解为无毒的小分子。王宏亮[28]采集被 PAHs 污染土壤并添加芬顿试剂进行修复,结果发现该场地经过 Fenton 法修复后,苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽、二苯并[a,h]蒽的修复效率均在 80%以上。付文怡[29]研究发现,在 Fenton 试剂最优工作条件(添加量 3mmol/g、反应时间 12h、土壤 pH 5.24)下,对三环 PAHs 蒽的降解率为 93%。

臭氧(O_3)氧化是利用 O_3 分子或单个 O 原子直接将 PAHs 氧化降解,或者是利用其分解产生的羟基自由基间接氧化 PAHs,并且处理后的臭氧的还原产物为氧气,绿色无毒,无需额外操作。但 O_3 氧化 PAHs 的途径依赖 pH,在碱性条件下,O_3 易被分解并产生羟基自由基;而在酸性条件下,O_3 相对稳定所以易发生直接氧化[30]。牛秋雅等[31]研究了臭氧预氧化-堆肥法去除污染土壤中菲的可行性,结果表明,该方法可有效地减少土壤中菲的残留。在用臭氧处理 100min 时,有机质含量为 8%和 4%的表层土壤和次表层土壤中菲的去除率分别达到 52%和 76%,并且经过 31d 的堆肥处理后,上述经过臭氧预氧化的土壤菲的残留率仅为 1.1%和 0.9%。Tamadoni 等[32]利用臭氧降解土壤中的 PAHs,结果表明,在通入臭氧 8min 后,污染土壤中菲和苯并[a]蒽的去除率就达到 89%和 54%。

杨坤等[33]探究了过硫酸钠、高锰酸钾、芬顿试剂、过氧化氢 4 种氧化剂对于不同腐殖酸中的 PAHs 的氧化效果,结果发现过硫酸钠和高锰酸钾的效果最好,在不同的腐殖酸中去除率均在 95%左右;芬顿试剂次之,去除率在 79%~88%之间;而过氧化氢效果较差。陈倩等[34]也研究了高锰酸钾、过氧化氢等氧化剂对土壤中 PAHs 的去除效果,与上述结果一致,过氧化氢对 PAHs 的降解效率最差,在添加量为 4.0mol/kg 时降解率达到最高 73%;而高锰酸钾的效果则最好,当添加

量为 2.0mol/kg 时,降解率达到 94%。付文怡等[31]的研究也证明高锰酸钾对 PAHs 有较好的去除效果,在优化反应条件下高锰酸钾对 PAHs 的降解率达到 98%。

总之,化学法处理效率高、处理彻底,但成本较高,且容易造成二次污染。

2.3 生物修复法

生物修复法因其环境友好等特点而备受关注,包括植物、微生物、动物三种方法。

2.3.1 植物修复技术

植物修复是一种利用植物及其根际微生物将 PAHs 吸收并转化去除的原位修复技术。主要是通过以下几种方式:(1)积累/转化土壤中的 PAHs;(2)分泌可作为表面活性剂的酶,以增加 PAHs 的生物降解率;(3)提高土壤的养分含量调节土壤的理化性质;(4)与土壤中微环境协同作用,提高了根际微生物的降解能力[1]。研究证明,已发现 12 种双子叶及 6 种单子叶植物对 PAHs 具有良好的修复能力,其中禾本科中的黑麦草对 PAHs 的去除率最高[35]。刘锐等[36]发现将五种羊茅属植物混种对土壤中 8 种 PAHs 的累计去除率高达 99%。赵立兴等[37]研究表明紫松果菊在 120d 后对土壤中 PAHs 降解率高达 87%~99%,且修复后土壤酶活明显提高,土壤肥力也得到提高。Sun 等[38]发现间作苜蓿(*Medicago sativa*)和高羊茅对土壤中 PAHs 的去除比单一栽培更有效。苜蓿对于土壤中 3 环、4 环和 5 环的 PAHs 去除率约为 7.5%、12.3%和 17.2%,高羊茅的相应去除率为 25.1%、10.4%和 30.1%;而间作的修复效率明显提高到 18.9%、30.9%和 33.4%。研究证明,间作的土壤可以促进降解菌数增加,微生物生物量和酶活性升高。

2.3.2 微生物修复技术

微生物修复是利用微生物体内的生物酶及其共代谢作用降解 PAHs。不仅可以利用土壤中原有的微生物种群也可人为引入外源特殊微生物实现降解。细菌可以将 PAHs 直接矿化为 CO_2 和 H_2O,而真菌一般则通过共代谢的方式降解 PAHs,且矿化率较低[39]。Kotterman 等[40]研究证明,烟管菌对 PAHs 中苯并芘的降解率达到 70%的,但矿化率仅有 10%左右。刘聪洋等[41]从石化品污染的土样中分离到一株可将 PAHs 菲作为唯一碳源的中温菌(菌株 CFP312),菲浓度为 400mg/L 时去除率在 60h 时达到 90%,且降解速率为 1.21~1.29 mg/(L·h)。闫双堆等[42]从焦化厂附近的 PAHs 污染土壤中筛选出 3 株 PAHs 高效降解菌,且 3 种菌株两两之间和三者之间均无拮抗关系。

2.3.3 动物修复技术

对于动物修复方法,主要利用蚯蚓的在土壤中的穿梭能力,增大土壤孔隙率,从而使微生物进入孔隙并作用于 PAHs,加速 PAHs 的降解。潘声旺等[43]研究表明蚯蚓的活动不仅促进高羊茅的生长,而且对芘的去除率达到 56%~82%,说明蚯蚓能显著提高高羊茅对芘污染土壤的修复作用。同时,蚯蚓还可通过皮肤吸收或肠道消化功能,从土壤中直接去除 PAHs,在体内降解转化为无害物质。蚯蚓修复既可改善土壤的理化性质,也有益于土壤微生物的增殖,加快 PAHs 的代谢过程[44]。重要的是,蚯蚓无需外界能量投入就能大量快速繁殖,因此成本低且对环境友好。

2.3.4 植物-微生物联合修复技术

植物和微生物方法都对 PAHs 具有不同程度的降解作用,植物修复往往应用于污染面积较大但污染程度不高的土壤中,但由于二者生长繁殖对于环境条件要求较高,其单独使用往往表现欠佳,所以在实际应用中往往将两者联用,实现优势互补,最大程度促进 PAHs 的降解。并且研究发现根际微生物是 PAHs 的植物修复中的关键因素,根际中植物和微生物之间的协同关系可以增强对 PAHs 的降解作用[45]。Verâne 等[46]发现根瘤菌可以通过改变植物周围的化学环境,以实现植物和周围微生物对 PAHs 的降解,其作用机理一方面通过增加微生物生物量,维持根际活性;另一方面通过提高酶活性增加对 PAHs 的降解。李娜等[47]将在火凤凰根际发现的三种优势菌构建出一种多菌剂,再将其添加至火凤凰根际土壤中,可显著去除多种 PAHs,说明植物-菌剂联合修复效果更佳。顾平等[48]从长期被 PAHs 污染的土壤中发现一株高效降解菌 BB-1,可与紫茉莉协同降解苯并芘。总之,生物修复法环境友好、成本低,但周期较长。

3 新兴修复技术的发展

最近,电动修复、酶介导的生物修复和堆肥介导的新兴修复技术开始应用于处理 PAHs 污染土壤,它们将物理、化学和生物技术联用,解决单一修复技术的局限性,以实现 PAHs 的最大去除

效率。

3.1 电动修复技术

电动修复技术是一种改变污染物运动的原位修复方法,通过在土壤两端施加低强度直流电使污染物通过电迁移被输送到带相反电荷的电极一端。而传统的电动修复技术对于高疏水性和低解吸速率的 PAHs 效果并不好,通过添加一些增溶剂如助溶剂、环糊精和表面活性剂等,可增强多环芳烃的解吸[49]。Xu 等[50]利用 Ti/RuO_2 合金板,在离子交换膜的作用下,对土壤中 PAHs 的去除效率提高至 87.1%。张子超[51]利用改性活性炭纤维联合电动修复技术并辅助表面活性剂修复焦化污染场地的 PAHs,以菲为目标污染物,在离子表面活性剂存在的情况下,菲的总去除率达到 70.2%,并且电能耗低至 0.4kW·h·g^{-1},处理 1kg PAHs 污染土壤的成本仅为 15.2 元。Adhami 等[52]使用过硫酸盐作为氧化剂,以铜为电极同时将电动修复技术与芬顿试剂联用,结果表明对于土壤样品中的菲去除率达到 93%。与传统的电动化修复技术相比,联用修复不仅大大提高 PAHs 的去除效率,还缩短修复时间,降低能耗,具有更高的环境和经济效益。

3.2 酶介导的修复技术

在物理法中介绍过利用化学表面活性剂来增强对 PAHs 的去除,如 TX-100 和吐温 80,但是也有研究证明这些化学表面活性剂的使用会对 PAHs 的生物修复过程造成一定的负面影响[53]。酶介导的修复则是从生物体中分离出特定的酶,这些酶可以降解多环芳烃,该方法具有选择性,并且在较低的温度和较宽的 pH 范围内展示出较强的修复能力[49]。据报道,从微生物内分离出的加氧酶、脱氢酶、木质素过氧化物酶、漆酶、锰的过氧化物酶和酚氧化酶等对于 PAHs 去除有较好的效果[49],并且从真菌分离出的氧化酶如漆酶,因具有更低的底物特异性,去除效果更好[54]。Elhusseiny 等[55]利用白腐真菌对 PAHs 进行生物降解,发现在培养 3d 后观察到萘的生物降解水平达到 86.5%,并在第 5d 时被完全降解,根据检测到的代谢物,阐明了该真菌降解萘的代谢途径。Zhang 等[56]从 Cerrena unicolor BBP6(一种腐烂的木材真菌)中分离出一种新型锰的过氧化物酶基因并克隆到酵母中,其在 24h 内对于芴和菲降解效率达到 80% 和 91%。但是,由于酶的生产、提取和纯化需要耗费大量资金,这种酶介导的修复技术经济效益并不高。

3.3 堆肥介导的修复技术

堆肥是一种将生物-化学结合的修复技术,它利用微生物可以分解有机物,并且释放热量、水和二氧化碳的能力,加速土壤中 PAHs 的降解[57]。堆肥作为一种新兴的生物修复方法,在实际应用中还存在一定的局限性,可以通过一些方法提高堆肥对 PAHs 污染土壤的修复效率,其中包括:(1)升高堆肥温度加速生物降解;(2)生物刺激:堆肥过程中不断补充碳源及营养物质;(3)生物增强:向污染土壤中加入具有降解 PAHs 能力的微生物[58]。Atagana[59]利用家禽粪便处理 PAHs 污染土壤,经过 19 个月处理,PAHs 去除率几乎达到 100%。Guerin[60]通过施用牛粪和新鲜的绿叶,经过 7 个月的处理,对于 HMW-PAHs 的去除率至少达到 50%。牛秋雅[61]研究发现,在好氧堆肥中添加农业废弃物可以有效降解土壤中的 PAHs,堆肥 32d 后,堆肥体中菲和芘的残留率可分别降至 4.6% 和 9.2%;添加经驯化的活性污泥也可明显降低堆肥体中 PAHs 的含量,堆肥 31d 后菲和芘的残留率可分别降至 1.5% 和 7.4%。该方法不仅可以修复 PAHs 污染的土壤,还对有机废物进行环保处理,同时还改善土壤结构和提高氧气的转移速率,并为微生物提供额外的养分和碳源,促进 PAHs 的生物修复过程。

3.4 未来的研究方向

在新兴技术中,基于纳米材料的技术开发和应用被认为是一种绿色、有前途的修复技术。纳米吸附剂是一种尺寸在 1~100 nm 之间,具有高表面积和丰富的孔径分布、多表面活性位点和催化性能优异的材料[62]。因此,纳米材料能够以更快的速度从土壤中去除 PAHs,并减少有毒副产物的产生,更适合 PAHs 原位修复。其中,具有高疏水性的碳纳米材料在酸碱性条件下均表现出高孔隙率以及良好的机械和化学稳定性,被广泛用于 PAHs 的修复。杨静[63]利用碳纳米管与金属有机骨架衍生物结合制备了 PAHs 纳米吸附剂,通过计算其对蒽的最大吸附量达到 93.9mg/g。Peng 等[64]研究了三种碳纳米管对于菲以及菲的衍生物的吸附情况,结果发现比表面积大的碳纳米管对于三种 PAHs 的吸附效果均更显著;氧化后的碳纳米管表面活性基团如羟基和羧基与芳香族分子存在 π-π 电子供体-受体作用,可增强对 PAHs 的吸附效果。

4 总结与展望

PAHs 来源广、难降解、毒性高,具有致畸、致癌、致突变的风险,严重危害环境和人体健康,已经引发各国普遍重视。本文综述 PAHs 的特性、来源、暴露途径及危害,并重点介绍物理法、化学法和生物法三种修复方法,分析各自优缺点及协同作用。物理法工艺简单,但效率低且处理不彻底;化学法虽然效率高、处理彻底,但存在重复利用率低、回收困难等问题;生物法环境友好、成本低,但周期较长。因此,将三种方法有机结合,优势互补,协同发挥,开发绿色高效的 PAHs 修复新技术是环境领域的重要发展方向。

未来的研究更应着眼解决以下存在的问题:(1)如今的研究方向大多致力于单独的 PAHs 毒性及污染修复,而自然环境中往往存在 PAHs 与其他环境污染物的混合污染;(2)在土壤中 PAHs 的污染修复过程往往存在多方面的影响因素,例如场地、土壤理化性质、天气、微生物以及修复成本等。如何降低这些因素对 PAHs 修复的影响,提高修复效率及保证实地操作的有效运行也是今后重要的研究方向。(3)生物修复虽然已经被证实是一种有效且环保的 PAHs 修复技术,但其在实际的污染场地的持久性、可行性及成本效益还需要更深入研究。

参 考 文 献

[1] Kuppusamy S, Thavamani P, Venkateswarlu K, et al. Chemosphere, 2017, 168: 944~968.

[2] 余辉菊, 周琛. 环境与健康杂志, 2016, 33(2): 149~152.

[3] Asagbra M C, Adabayo A S, Anumudu C I, et al. Afr. J. Aquat. Sci., 2015, 40(2): 193~199.

[4] 丁锐, 马伟芳. 中国环境科学学会 2021 年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分会场论文集(三), 2021.

[5] Adekunle A S, Oyekunle J A O, Oladele A S, et al. Chem. Afr., 2020, 3(4): 1109~1122.

[6] Gupte A, Tripathi A, Patel H, et al. Open Biotechnol. J., 2016, 10(1): 363~378.

[7] Byambaa B, Yang L, Matsuki A, et al. Int. J. Environ. Res. Public Health, 2019, 16(3): 442.

[8] Ren Y, Zhou B, Tao J, et al. Atmos. Res., 2017, 183: 322~330.

[9] 刘瑞红. 构建固定化双酶催化体系及其降解水中多环芳烃的性能研究. 太原理工大学硕士学位论文, 2021.

[10] Panwar R, Mathur J. Pedosphere, 2022, 33(1): 93~104.

[11] Suman S, Sinha A, Tarafdar A. Sci. Total Environ., 2016, 545: 353~360.

[12] Zelinkova Z, Wenzl T. Polycycl. Aromat. Compd., 2015, 35(2-4): 248~284.

[13] Brandt M, Einhenkel-Arle D. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-Harmful to the Environment! Toxic! Inevitable. German Environ. Agency, 2016: 1~24.

[14] Ossai I C, Ahmed A, Hassan A, et al. Environ. Technol. Innov., 2020, 17: 100526.

[15] Eldos H I, Zouari N, Saeed S, et al. Arab. J. Chem., 2022, 15(7): 103918.

[16] Abdel-Shafy H I, Mansour M S. Egypt. J. Pet., 2016, 25(1): 107~123.

[17] Rengarajan T, Rajendran P, Nandakumar N, et al. Asian Pac. J. Trop. Biomed., 2015, 5(3): 182~189.

[18] Gitipour S, Sorial G A, Ghasemi S, et al. Environ. Monit. Assess., 2018, 190(9): 1~17.

[19] 姚振楠, 林匡飞, 陆强, 等. 环境污染与防治, 2017, 39(11): 1242~1245.

[20] 王忠旺, 韩玮, 陈雨龙, 等. 环境污染与防治, 2020, 42(6): 690~695.

[21] Lamichhane S, Krishna K C B, Sarukkalige R. Chemosphere, 2016, 148: 336~353.

[22] Gan X H, Teng Y, Ren W J, et al. Pedosphere, 2017, 27(3): 527~536.

[23] Peng X, Xu P, Du H, et al. Appl. Ecol. Environ. Res, 2018, 16(5): 6419~6440.

[24] Amor C, Marchão L, Lucas M S, et al. Water, 2019, 11: 205.

[25] Song Y, Fang G, Zhu C, et al. Chem. Eng. J., 2019, 355: 65~75.

[26] 安宇. 铁碳复合物活化过硫酸盐处理土壤多环芳烃. 大连理工大学硕士学位论文, 2021.

[27] 魏彤宇, 霍宁, 商晓甫, 等. 中国环保产业, 2021, 12: 46~51.

[28] 王宏亮, 陈雨, 夏凡. 绿色科技, 2019(12): 139~141.

[29] 付文怡. 多环芳烃污染土壤的化学氧化修复及微生物群落多样性研究. 华东师范大学硕士学位论文, 2018.

[30] Zhang T, Liu Y, Zhong S, et al. Chemosphere, 2020, 246: 125726.

[31] 牛秋雅, 曾光明, 牛一乐, 等. 环境科学学报, 2009, 29(11): 2352~2358.

[32] Tamadoni A, Qaderi F. Ozone: Sci. Eng., 2019, 41(5): 454~472.

[33] 杨坤, 李尤, 刘琼枝, 等. 环境科学学报, 2017, 37(11): 4277~4286.

[34] 陈倩, 蔡武, 陈杰, 等. 浙江大学学报(工学版), 2019, 53(12): 2437~2444.

[35] 张昕怡, 田卓炎, 张成, 等. 土壤通报, 2021, 52(5): 1251~1260.

[36] Liu R, Xiao N, Wei S, et al. Sci. Total Environ., 2014, 473: 350~358.

[37] 赵立兴. 紫松果菊对多环芳烃污染土壤的修复与机理.

东北大学硕士学位论文, 2013.
[38] Sun M M, Fu D Q, Teng Y, et al. J. Soils Sediments, 2011, 11(6): 980~989.
[39] 曾军, 吴宇澄, 林先贵. 微生物学报, 2020, 60(12): 2804~2815.
[40] Kotterman M J J, Vis E H, Field J A. Appl. Environ. Microbiol., 1998, 64(8): 2853~2858.
[41] 刘聪洋, 王美妮, 张佳梦, 等. 生物工程学报, 2021, 37(10): 3696~3707.
[42] 闫双堆, 刘利军, 曹燕篆, 等. 应用生态学报, 2021, 32(12): 4439~4446.
[43] 潘声旺, 袁馨, 魏世强. 云南大学学报: 自然科学版, 2010, (5): 587~593.
[44] Rorat A, Wloka D, Grobelak A, et al. J. Environ. Manage., 2017, 187: 347~353.
[45] Alagić S Č, Maluckov B S, Radojičić V B. Clean Technol. Environ. Policy, 2015, 17(3): 597~614.
[46] Verâne J, Dos Santos N C, Da Silva V L, et al. Mar. Pollut. Bull., 2020, 160: 111687.
[47] 李娜, 刘睿, 台培东, 等. 应用生态学报, 2021, 32(08): 2982~2988.
[48] 顾平, 周启星, 王鑫, 等. 环境科学学报, 2018, 38(4): 1613~1620.
[49] Kumar M, Bolan N S, Hoang S A, et al. J. Hazard. Mater., 2021, 420: 126534.
[50] Xu H, Song Y, Cang L, et al. J. Hazard. Mater., 2020, 382: 121042.
[51] 张子超. 改性活性炭纤维强化电动修复焦化污染场地的多环芳烃. 太原理工大学硕士学位论文, 2020.
[52] Adhami S, Jamshidi-Zanjani A, Darban A K. Chemosphere, 2021, 266: 128988.
[53] Bramwell D-A P, Laha S. Biodegradation, 2000, 11(4): 263~277.
[54] Patel A B, Shaikh S, Jain K R, et al. Front. Microbiol., 2020, 11: 562813.
[55] Elhusseiny S M, Amin H M, Shebl R I. Int. Microbiol., 2019, 22(2): 217~225.
[56] Zhang W, Zhang L, Hua T, et al. Environ. Pollut., 2020, 257: 113440.
[57] Rastogi M, Nandal M, Khosla B. Heliyon, 2020, 6(2): e03343.
[58] Lukić B, Panico A, Huguenot D, et al. Euro-Mediterr. J. Environ. Integr., 2016, 1(1): 1~11.
[59] Atagana H I. Lett. Appl. Microbiol. 2004, 39(2): 163~168.
[60] Guerin T F. Environ. Sci. Pollut. Res., 2000, 7(1): 19~26.
[61] 牛秋雅. 基于堆肥化和高效降解菌的多环芳烃降解研究. 湖南大学博士学位论文, 2013.
[62] Ali M E, Hoque M E, Safdar Hossain S K, et al. Int. J. Environ. Sci. Technol., 2020, 17(9): 4095~4132.
[63] 杨静. 金属有机骨架衍生物/碳纳米管复合材料的制备及其吸附性能的研究. 西北师范大学硕士学位论文, 2022.
[64] Peng H, Zhang D, Pan B, et al. Chemosphere, 2017, 168: 739~747.