

污染土壤中菲的修复技术研究进展

钱翌, 梁昌金

青岛科技大学环境与安全工程学院, 山东 青岛 266042

摘要: 菲是多环芳烃中的代表性物质, 具有“三致”效应, 而且菲的蒸汽压小, 辛醇-水分配系数高, 生物可利用性低, 是一种持久性有机污染物。随着化石燃料的大量使用, 受菲污染的土壤越来越多, 研究菲的修复技术对污染土壤的再利用具有重要意义。结合目前国内外研究进展, 综述了污染土壤中菲的修复方法, 包括物理修复、化学修复和生物修复。针对各种修复方法, 阐述了其原理、修复条件、实例应用和优缺点, 重点论述了植物修复和微生物修复方法的降解机理和应用, 分析了微生物性质, 包括氧、营养物、温度、土壤理化性质、共存污染物等环境因素对生物降解的影响。由于溶解性的菲有较好的迁移转化能力, 因此表面活性剂的助溶作用适用于各种修复方法, 选择合适的表面活性剂可以提高修复效果。在各种修复技术中, 物理修复是通过物理技术实现菲的解吸与富集, 无污染, 但是去除率低; 化学修复是使用氧化剂将菲氧化分解成无毒易降解的小分子物质或通过添加化学淋洗剂增加菲的溶解性, 提高迁移转化能力, 用时短, 但是引入其他试剂, 容易造成二次污染; 植物修复是通过植物的提取、降解和固定等过程实现菲的修复, 尤其是植物的根际环境为微生物的生长提供有利的条件; 微生物修复以菲可作为微生物生长的碳源为基础, 在分解酶的作用下实现菲的降解, 但是生物修复周期长, 可利用的生物少, 而且可能生成毒性更高的中间代谢产物。因此, 寻找合适的修复物种, 采用基因技术提高生物的修复能力或多法联用、取长补短可提高修复效率。最后, 在共降解理论的基础上, 结合重金属和有机污染物共存时, 一种物质的存在对另一种物质的降解有促进作用, 提出了协同降解的概念, 寻求对多种污染物有协同降解或共降解作用的修复方法是今后发展的主要方向。

关键词: 菲; 土壤; 修复方法; 生物修复; 植物修复; 微生物修复; 共降解

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2013) 01-0176-07

引用格式: 钱翌, 梁昌金. 污染土壤中菲的修复技术研究进展[J]. 生态环境学报, 2013, 22(1): 176-182.

QIAN Yi, LIANG Changjin. Review on the remediation of phenanthrene in contaminated soils [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2013, 22(1): 176-182.

以菲为代表的多环芳烃 (PAHs) 具有“三致”效应, 被美国环保总署列为优控污染物, 菲在环境中分布广泛, 在大气、土壤、水体、植物, 甚至在青藏高原的冰川中都有其存在^[1]。菲在植物体内的富集能导致自由基和超氧化阴离子的增加, 改变植物的抗氧化防御系统, 最终导致植物受到氧化破坏^[2]。菲可通过食物链传递给人体, 在淋巴细胞内引导氧化作用, 破坏 DNA, 引起癌变^[3]。

表层土壤中的菲主要来自于石油和石油衍生物的使用, 如交通工具中汽油和柴油的燃烧; 而污泥或垃圾填埋场的渗滤液则对下层土壤造成污染, 且随着垃圾填埋场的使用年限的增加, 污染在加重。菲的蒸汽压小, 辛醇-水分配系数高, 生物利用性低, 很难降解去除, 属于持久性有机污染物。土壤污染中菲的有效去除不仅是一个物理过程, 而且还涉及到生理学、生物化学、分子遗传学以及微生物降解菌群的微生物生态学^[4]。因

此, 菲成为污染土壤修复的重点和难点, 目前污染场地中 PAHs 的修复研究大多数是围绕着菲展开的。本文针对近几年国内外应用修复技术治理菲污染土壤的最新研究成果与应用状况进行了初步归纳, 并对未来的发展进行了展望。

1 物理修复

1.1 电动修复

电动修复是将电极插入受污染土壤区域, 利用电场产生的各种电动效应如电渗、电迁移和电泳等, 驱动土壤污染物沿电场方向定向迁移, 从而将污染物富集到电极区, 然后进行集中处理或分离。但是单纯的将电极插入污染土壤中, 对菲的去除是微不足道的。冯沛等^[5]研究加入不同性质的表面活性剂改变菲在土壤中的迁移性, 结果表明, 在非均匀电场作用下, 非离子表面活性剂 Triton X-100 能够促进菲的溶解、迁移和解吸, 使菲在电场力的作用下随渗析水向负极迁移。切换电场的极性, 在表面活性剂的助溶作用下, 菲在

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50808103)

作者简介: 钱翌 (1962 年生), 男, 教授, 硕士, 主要从事生态环境评价与污染生态学。E-mail: qianyi1962@126.com

收稿日期: 2012-10-22

土壤中能够较为均匀地分布,有利于加强土壤电动原位修复后的均匀性,相对于不添加表面活性剂非均匀电场修复具有优势。另有研究显示,用 Na_2SO_4 作电解质,乙醇作电解液,插入电极后发现,菲向阴极移动,处理9 h后,阴极聚集的菲被电化学氧化,土壤中的菲几乎被完全去除^[6]。

1.2 超声波修复

有研究发现,采用超声波技术可以改善土壤颗粒表面的剪切力,增加菲从土壤颗粒上的解吸,用去离子水淋洗被菲污染的土壤,菲的去除率可达到69.5%。但是去除效果受土壤中菲的浓度、声处理时间以及水流速度等因素的影响。由于其没有添加任何物质,没有对土壤引入新的污染物,是一种非常有前景的处理方法^[7]。

2 化学修复

2.1 化学氧化修复

化学氧化修复是利用氧化剂的氧化性能,使污染物氧化分解,转变成无毒或毒性小的物质,从而消除土壤中的污染。常用的化学氧化剂包括高锰酸钾、过氧化氢、臭氧和Fenton试剂等。

郭涓等^[8]用高锰酸钾氧化修复去除土壤中的菲,发现土壤中菲的氧化去除率随高锰酸钾浓度的增大而增大,达到最大值后不再增加,并且去除率随有机质含量的增加和土壤老化时间的延长而降低。使用臭氧对菲污染的土壤进行处理,可降低土壤对菲的吸附量,增加菲的生物利用性^[9]。Stehr等^[10]利用臭氧氧化作为菲微生物降解的前处理技术研究发现,经过臭氧氧化后,菲至少有7种转化产物,而这些产物更容易被单胞菌利用。但是有些中间产物的毒性比菲的更大,且不能被能降解菲的生物利用。

2.2 化学淋洗修复

化学淋洗修复主要是借助能促进土壤环境中污染物溶解或迁移的化学或生物化学溶剂,在重力作用下或通过水力压头推动淋洗液注入被污染土层中,然后再把包含有污染物的液体从土层中抽提出来,进行分离和污水处理的技术。

向污染土壤中投加表面活性剂能够增加菲的溶解度,减小菲在土壤中的吸附能力,从而加强菲在土壤中的迁移性,增强它的生物可利用性,促进其被土壤微生物降解或被植物吸收积累^[11]。添加表面活性剂对土壤中菲的淋洗效果与土壤孔隙度、土壤有机质含量、表面活性剂的浓度和性质有关。通常土壤孔隙度大,有机质含量高,表面活性剂的浓度高且采用混合表面活性剂时,对土壤中菲的淋洗效果较好^[12-13]。Wei等^[14]发现皂荚树的果实中含有大量天然的非离子表面活性

剂——三萜皂苷,他们用皂荚树果实的浸出液淋洗土壤,结果表明土壤中菲的去除率达到59.0%,这一发现为污染场地菲的去除提供了一种既经济又绿色的表面活性剂。任丽丽等^[15]发现根系分泌物(ARE)抑制了土壤对菲的吸附,且土壤有机质含量越低,ARE对土壤吸附菲的抑制作用越明显。因此在污染场地种植植物,利用植物根系分泌物的抑制作用,可降低土壤对有机污染物的吸附,增加淋洗效果。过量的表面活性剂也会对土壤造成污染,在土壤淋洗液中添加絮凝剂可以使土壤颗粒和表面活性剂分离,达到回收表面活性剂的目的^[16]。

3 植物修复

植物修复技术主要是通过植物提取、降解和固定等过程清除环境中的污染物,或消减污染物的毒性,可以用于受污染的土壤的原位处理。与传统修复方法相比,植物修复具有投资少、效益高、环境友好等优点。目前植物对菲的修复方式主要有植物提取和植物降解。

3.1 植物提取

植物提取是指植物直接吸收土壤中的污染物并将其转移、储存在地上部分,又称积累植物。菲进入小麦根部细胞分为两个过程:主动吸收和被动转运,其中需要有载体参加,且消耗能量的被动转运过程是主要的过程,占菲转移量的60%^[17]。菲进入黑麦草体内后,在根部主要以自由态的形式存在。随着往地上部分的转移,形态也在改变,在茎中自由态占60%,束缚态占40%。菲以束缚态的形式在植物体内的储存量随菲在根系中的溶解状态和植物种类而改变^[18]。

3.2 植物降解

植物降解是指植物本身及其相关微生物和各种酶系将有机污染物降解为小分子物质或无毒的中间产物。植物可以将大分子的菲转化为小分子的物质,增加菲的转移性和反应性。Kuhn等^[19]在被PAHs污染的土壤上种植杨树幼苗后,在根系周围,大量的PAHs的转化物质被发现,菲被降解成小分子的物质,只有在这个起初的氧化过程发生之后才有了后面的化学或微生物降解。植物对菲降解的促进作用还表现在:(1)植物根系分泌液中含有大量易于降解的有机物,吸引特殊的微生物菌群来应对菲的胁迫作用(生物放大),加速植物根系周围污染物的降解^[20],并且不同的植物吸引不同的菌属^[21];(2)植物根系分泌液中含有多种激素(吲哚-3-乙酸)和酶(多酚氧化酶、脱氢酶等)可直接参与菲的降解^[22-23];(3)土壤类型对植物修复有重要的影响作用,孔隙率大的土壤更利

于菲的降解。植物根系可以改变土壤的物理化学性质,增加菲的生物可利用性^[24]。

3.3 根际环境

根际环境是指根系在吸收和分泌两个动态过程作用下形成的不同于原土体的、复杂的、动态的微型生态系。根系分泌物和根际微生物是有机污染物得以快速消减的重要原因,植物根系分泌物中以及根际微生物代谢过程中产生大量的酶,直接影响有机污染物的固定和活化,从而影响其在土壤-植物系统中的迁移转化行为。梁涛等^[25]研究显示,采用微生物与植物共同降解的污染土壤中的 $w(\text{多酚氧化酶})$ 和 $w(\text{脲酶})$ 比采用非生物和植物降解的污染土壤增加了 0.047 和 $0.177 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而 $w(\text{菲})$ 的残留量比采用非生物和植物降解的污染土壤减少了 $42.270 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,说明植物-微生物间的根际效应提高了土壤酶的降解活性,促进了菲降解。研究^[26]表明,在受菲污染的土壤中种植高羊茅70 d后,土壤中菲的去除率为 $52.8\% \sim 83.3\%$,平均为 68.2% ,比添加生物抑制剂($1\% \text{ NaN}_3$)高 63.0% ,修复效果明显,说明植物-微生物交互作用是土壤中菲去除的主要原因。梁涛等^[25]采用苏丹草作了相同的分析,结果表明在灭菌后的土壤中种植苏丹草,菲的去除率仅有 5.7% ,而植物微生物联合去除率为 68.9% 。

4 微生物修复

对菲有降解作用的细菌^[27]主要有:气单胞菌属(*Aeromonas*),分枝杆菌属(*Mycobacterium*),球菌属(*Rhodococcus*),诺卡氏菌属(*Nocardia*),黄杆菌属(*Flavobacterium*),鞘氨醇单胞菌属(*Sphingomonas*),芽孢杆菌属(*Bacillus*),假单胞菌属(*Pseudomonas*)和黄孢原毛平革菌(*Phanerochaete chrysosporium*)等。目前国内外对微生物降解的研究主要集中在降解途径和机理、影响因素、协同去除与共降解等方面。

4.1 降解机理

有机污染物能被大多数微生物降解,主要是因为有机污染物能为微生物的生长提供碳源^[28]。微生物与菲接触后能通过2种方式把菲吸收入细胞体内:一种是菲直接溶于细胞膜的亲脂区^[29];一种是分泌表面活性物质,调整细胞表面的亲疏水性将菲溶解后吸入其细胞体内而降解^[30]。污染物进入生物体内后,将导致一系列的生物化学变化。生物通过体内的解毒酶(如细胞色素P450)来催化完成代谢解毒作用^[31]。研究表明多种细菌的联合作用有利于促进异化酶的活性,比单一菌种更能提高菲的降解率^[32]。

不同的微生物对菲有不同的降解机制^[33]。细

菌对菲的好氧降解一般是从双加氧酶催化的加氧反应开始的,在此酶的作用下,菲C3和C4位上(如图1)分别加入2个氧原子,形成顺式二氢二醇,后者进一步转化为1-羟基-2-萘酸,至最后生成带一个苯环的醇酸,最终环氧化裂解形成三羧酸循环的中间代谢产物前体参与到细胞的合成或分解途径中去;细菌对菲的厌氧降解主要在电负性较大的C2或C3位上发生羧基化反应,形成安息香酸类似物。真菌对菲的降解反应代谢产物中最多的是反-9,10-二氢二醇菲,占 90% 左右;其次是反-3,4-二氢二醇菲;而1-羟基菲、3-羟基菲、4-羟基菲的含量非常少,主要点位发生在K区,这与酶的区域选择性有关。

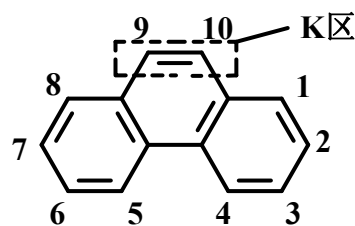


图1 菲的结构

Fig.1 the structure of phenanthrene

4.2 影响微生物修复的因素

影响菲降解最重要的因素是氧、营养物及菲的生物可利用性。氧决定了微生物的类型,通常情况下好氧生物降解要比厌氧生物快得多。微生物可以利用菲作为碳源发生矿化作用和共代谢,使系统碳大量损失,这样氮源、磷源等营养物补充微生物生物量成为代谢快慢的必要条件。酶可促使菲的降解,但菲的降解代谢会受水溶性的制约,温度、土壤的理化性质会影响酶的活性和菲的水溶性。微生物对影响生长和活动的环境因素均有一定的耐受范围,由于微生物降解依靠的是特定菌种的生理过程,不同的环境会造成微生物种群、数量和降解能力的差异,因此菲的降解与微生物的性质及环境密切相关^[34]。

4.2.1 微生物性质

对菲有降解能力的菌群通过人工驯化培养大量繁殖后投加到污染场地,对菲进行降解^[35]。然而外接菌群容易受到各种因素的影响,存活率很低,降解效果不明显。土著菌表现出对菲有较高的耐受性,邓军等^[36]从长期受PAHs污染的土壤中分离得到一株菲降解菌B4-氧化节杆菌(*Arthrobacter oxydans*),该菌在有氧环境中能够耐受 $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的菲,并对菲具有显著降解作用。通过提高土著菌的降解活力来达到修复目的的方法比依赖外源微生物的方法更科学合理^[37]。添加表面活性

剂可提高菲的生物可利用性,但是表面活性剂的作用效果也依赖于不同的菌属^[38],同时高浓度的表面活性剂对细菌的降解有的会有抑制作用^[39]。有些微生物自身可以产生表面活性剂来增加菲的生物可利用性^[40]。微生物表面的疏水性和乳化性也能提高对菲的降解率^[41];微生物在水-油两相内表面中的附着力也影响生物降解的能力^[42],而微生物在水-油两相间的分布受到菲的浓度、微生物的接种量以及油水之间孔隙率的影响^[43]。

4.2.2 环境因素

(1) 氧:环境中的氧对微生物是重要的限制因子,决定了微生物种群的好氧和厌氧结构,使污染物具有不同的降解途径。在许多环境中,大量基质需有电子受体供应。菲是高度还原的底物,在菲的代谢过程中,氧是最优先的电子受体。但菲也能在厌氧条件下被降解,主要有以硝酸盐为电子受体的反硝化还原体系,以硫酸盐为电子的硫酸盐还原体系和以金属离子为受体的金属还原体系^[44]。

(2) 营养元素:低浓度的污染物修复比较困难,这主要是因为低浓度的有机污染物的生物可利用性太低,不能被微生物吸收,微生物缺少新陈代谢所需的碳源和能量来源,无法生长,即使接种再高浓度的菌种也不能将其降解。Schwartz 和 Schwartz 等^[45]采用对污染场地翻动后重复接种的策略成功将污染场地中低浓度的菲降解掉。微生物在对有机物进行代谢降解时,不仅需要碳源,还需要氮、磷等其它营养元素。因此营养物质也是限制微生物活动的重要因素,为了达到完全降解,适当的添加营养物质常常比接种特殊的微生物更为重要^[46]。Simarro 等^[47]研究发现,当土壤中碳、氮、磷的摩尔比为 100:21:16 时,细菌菌群 C2PL05 对菲的降解效果最好,而且适当加入葡萄糖对菲的降解有促进作用。

(3) 温度:温度的升高可以增加菲的水溶性,也就是增加了菲的生物可利用性。同时微生物对菲的降解是由酶参与的,合适的温度有利于酶的活性。加双氧酶已被证实是非生物降解过程中主要的参与酶,而这种酶活性的最适温度是 40℃,温度过高或过低势必影响菲的降解率^[48]。

(4) 环境中共存的污染物:污染场地中其它 PAHs 影响菲的降解,且与菲的分子相似程度越高抑制作用越明显。土壤中三环唑的存在明显影响菲加双氧酶的活性,抑制了菲的降解^[49]。

另外, pH 值对微生物的降解速度也有影响。Kim 等^[50]研究了不同 pH 对分支杆菌 PYR-1 降解菲的影响发现, pH=6.5 时细菌对菲的降解速度比

pH=7.5 时快 4 倍,这主要是因为酸性 pH 更有利于疏水基质渗透进分支杆菌的细胞中。

4.2.3 土壤的理化性质

菲的生物可利用性与土壤有机质含量(如土壤中黑炭的含量^[51])、土壤中纳米级颗粒的含量^[52]、湿度呈正相关,与阳离子的饱和程度呈负相关^[53]。土壤中某些金属离子的存在对菲的微生物降解有促进作用。魏旻等^[54]对驯化筛选的非高效降解菌黄杆菌 CN4 与芽孢杆菌 CN2 进行了深入研究发现, Mn^{2+} 与常量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 同时存在于降解体系中时,对菲降解起到明显促进作用,主要是因为降解过程中,菌体不断富集反应液中的 Mn^{2+} ,参与酶的催化过程。但是土壤中高含量的腐殖酸也抑制微生物对菲的降解^[55]。

借助土壤动物(如蚯蚓、食细菌线虫)的生命活动对土壤结构、理化性质的改良作用以及由此产生的对土壤中菲的化学行为的直接影响,有望开发出一种比传统的强化方法更为经济、安全的生态修复技术。袁馨等^[56]、潘声旺等^[57]选用苏丹草、黑麦草为修复植物,以菲为代表物研究蚯蚓对污染土壤的修复发现,接种蚯蚓处理中,苏丹草在菲各浓度下总生物量均显著高于未接种蚯蚓处理,且菲降解率较未接种蚯蚓处理高 4.2%~9.8%,同时蚯蚓活动可增加土壤酶的活性,接种蚯蚓处理中脲酶和多酚氧化酶活性均高于未接种蚯蚓处理。接种蚯蚓后菲污染处理中脲酶活性较未接种蚯蚓处理分别高 3.9%~11.6%,多酚氧化酶活性分别高 1.9%~7.6%,且酶活性随菲初始浓度增加呈幂函数降低。井永苹等^[58]通过试验发现接种食细菌线虫能显著促进细菌以及土壤酶活性。可见细菌的交互作用更能促进土壤中菲的降解。

4.3 协同去除与共降解

污染场地土壤中的污染物并不是以单一成分存在的,尤其在化工企业或炼钢企业附近的土壤中,存在有重金属、多氯联苯和 PAHs 等多种污染物质。在污染场地中,重金属和有机污染物表现出相异的化学特性^[59]。重金属在低 pH 的土壤,尤其是在土壤溶液中易于迁移,而疏水性有机物(如 PAHs)对 pH 变化不敏感,表现出亲脂性。这种化学性质上的不同,使得这两种不同的污染物质很难使用一种洗涤剂将他们淋洗掉。Lima 等^[60]使用添加了 I 的表面活性剂淋洗含有 Cd^{2+} 和菲的污染土壤,去除效果明显, Cd^{2+} 和菲的去除率分别达到 99.0% 和 88.0%,表明可以使用一种洗涤剂将重金属和有机污染物协同去除掉。苋菜可以同时降解放射性元素铯以及有机污染物菲^[61]。一些菲的

降解菌也能同时降解其它类的PAHs^[62]。

共降解是指微生物利用一种容易降解的物质作为支持生长的营养基质,而同时降解另一种物质,但是后一种物质的降解并不支持微生物的生长。前者通常称为第一基质,而后者称为第二基质或者共降解基质,且往往是难降解的污染物质。相当一部分难降解的污染物质是通过共降解途径,使其转化为容易降解的中间产物,继而得到最终的降解。芘和荧蒹当作为伯克氏菌属VUN10013的唯一碳源时,是不能被降解的,但是添加了菲之后,土壤中芘和荧蒹的量大大减少,且它们对菲的降解没有负面的影响^[63]。在被铬和菲同时污染的土壤中,青霉菌在降解菲的同时,增加了铬的不稳定性和移动性,使土壤溶液中铬的离子浓度升高,更易被植物吸收而去除^[64]。陆地上石油多集中于沙漠地区,多年采油对这些地方造成了严重的污染,而这些地区少雨、多盐,不利于生物的生存,生物修复很难实施,Zhao等^[65]第一次报道了一种嗜盐菌能够在降解盐的同时还能降解菲,为这些地区的石油污染修复带来了新的研究前景。

5 结论

(1) 传统的物理及化学修复技术最大弊端是污染物的去除不彻底,容易导致二次环境污染的发生。而生物修复的效率往往受制于菲的生物可利用性。因此仅采用单一的修复方法很难达到预期目的,常常采用两种或几种方法联用,取长补短,可以极大提高土壤的修复效率。

(2) 在菲的微生物修复方法中,强化土著微生物的降解能力是我们今后考虑的重点。同时,由于微生物的培养、驯化及修复是一个用时较长的过程,如何采用新方法培养细菌,采用物理、化学及其他研究方法用于微生物的修复研究,采用转基因或降解基因克隆技术提高修复效率值得我们去寻找。

(3) 在生物修复过程中,由于诸多因素的干扰,可能使生物修复过程更加复杂。很多情况下污染物并不能完全降解,大量中间产物形成。中间产物的毒性在多数情况下比母体化合物的更大。因此污染物代谢的中间产物也是我们以后监测的重点。

(4) 污染场地土壤中的污染物并不是以单一成分存在的,尤其在化工企业或炼钢企业附近的土壤中,存在有重金属、多氯联苯以及多环芳烃等多种污染物质。单一污染物的修复方法可能受到其它污染物的干扰而无法实施,因此需要寻求多种污染物的协同降解或共降解方法。

参考文献:

- [1] LI Q L, WANG N L, WU X B, et al. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons of different glaciers over the Tibetan Plateau[J]. Science China Earth Sciences, 2011, 54(8): 1189-1198.
- [2] YING Y, WANG X R, YANG L Y, et al. Bioaccumulation and ROS generation in *Coontail Ceratophyllum demersum* L. exposed to phenanthrene [J]. Ecotoxicology, 2010, 19: 1102-1110.
- [3] YU A M, LEE M Y. Preventive Effects of Korean medicinal herbs on the phenanthrene-induced oxidative DNA damages [J]. Toxicol Environment Health Science, 2010, 2(2): 99-103.
- [4] AVERY G, NAESH S, ROY E, et al. The role of salicylate and biosurfactant in inducing phenanthrene degradation in batch soil slurries [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2010, 86: 1563-1571.
- [5] 冯沛,王慧. 表面活性剂增效电动作用下土壤中菲的迁移[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(12): 8-12.
- [6] ALCÁNTARA T, PAZOS M, CAMESELLE C. Electrochemical remediation of phenanthrene from contaminated kaolinite [J]. Environment Geochemical Health, 2008, 30: 89-94.
- [7] SONG W K, LI J B, ZHANG W. An experimental study on the remediation of phenanthrene in soil using ultrasound and soil washing [J]. Environment Earth Science, 2012, 66(5): 1487-1496.
- [8] 郭涓,杨玉盛,杨红玉,等. 高锰酸钾氧化修复污染土壤中菲和芘的研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(3): 471-474.
- [9] WANG J, ZHANG X, LI G H. Effects of ozonation on soil organic matter of contaminated soil containing residual oil [J]. Journal Soils Sediments, 2012, 12: 17-127.
- [10] STEHR J, MÜLLER T, SVENSSON K. Basic examinations on chemical pre-oxidation by ozone for enhancing bioremediation of phenanthrene contaminated soils [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2001, 57: 803-809.
- [11] HENRY N D, ROBINSON L, JOHNSON E. et al. Phenanthrene emulsification and biodegradation using rhamnolipid biosurfactants and *Acinetobacter calcoaceticus* in vitro[J]. Bioremediation Journal, 2011, 15(2): 109-120.
- [12] 赵保卫,车海丽,王海峰,等. 阴/非表面活性剂对菲污染砂土柱淋洗研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(3): 458-464.
- [13] 马婵媛,赵保卫,吴咏琪,等. 表面活性剂对土壤中多环芳烃菲洗脱作用的比较研究[J]. 安全与环境学报, 2008, 8(4): 19-22.
- [14] WEI R, WANG J, YANG H Y, et al. Effect of crude water extract of *Fructus Gleditsiae Sinensis* on the Removal of Phenanthrene and Pyrene from Contaminated Soils [J]. Earth and Environmental Science, Molecular Environmental Soil Science at the Interfaces in the Earth's Critical Zone, 2010, 3: 223-225.
- [15] 任丽丽,凌婉婷,倪贺伟,等. 模拟根系分泌物对土壤吸附菲的影响[J]. 中国环境科学, 2010, 30(1): 128-132.
- [16] CHATTERJEE S, CHATTERJEE T, SEUNG H W. Effect of coagulant addition on the sedimentation of a surfactant-containing washing solution used for phenanthrene-contaminated soil[J]. Korean Journal Chemical Engineering, 2011, 28(12): 2293-2299.
- [17] ZHAN X H, MA H L, ZHOU L X, et al. Accumulation of phenanthrene by roots of intact wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings: passive or active uptake? [J]. BMC Plant Biology, 2010, 10: 52. <http://www.biomedcentral.com/1471-2229/10/52>.
- [18] CHIAPUSIO G, DESALME D, PUJOL S, et al. Two biochemical forms of phenanthrene recovered in grassland plants (*Lolium perenne* L. and *Trifolium pratense* L.) grown in 3 spiked soils [J]. Plant and Soil, 2011, 344: 295-303.
- [19] KUHN A, BALLACH H J, WITTIG R. Studies in the

- biodegradation of 5 PAHs (phenanthrene, pyrene, fluoranthene, chrysene und benzo (a) pyrene) in the presence of rooted Poplar[J]. Environment Science & Pollution Research, 2004, 11(1): 22-32.
- [20] CORGIÉ S C, JONER E J, LEYVAL C. Rhizospheric degradation of phenanthrene is a function of proximity to roots [J]. Plant and Soil, 2003, 257: 143-150.
- [21] KAWASAKI A, WATSON E R., KERTESZ M A. Indirect effects of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination on microbial communities in legume and grass rhizospheres [J]. Plant and Soil, 2012, 358(1/2): 169-182.
- [22] MURATOVA A Y, KAPITONOVA V V, CHERNYSHOVA M P, et al. Enzymatic activity of *Alfalfa* in a phenanthrene-contaminated environment [J]. World Academy of Science, Engineering and Technology, 2009, 58: 569-574.
- [23] GOLUBEV S N, SCHELUDKO A V, MURATOVA A Y, et al. Assessing the potential of rhizobacteria to survive under Phenanthrene pollution[J]. Water Air Soil Pollution, 2009, 198: 5-16.
- [24] CHIAPUSIO G, PUJOL S, TOUSSAINT M L. Phenanthrene toxicity and dissipation in rhizosphere of grassland plants (*Lolium perenne* L. and *Trifolium pratense* L.) in three spiked soils [J]. Plant and Soil, 2007, 294: 103-112.
- [25] 梁涛, 黄建国, 王永敏, 等. 苏丹草对土壤中菲和芘修复作用的研究[J]. 中国农学通报, 2010, 26(4): 295-299.
- [26] 潘声旺, 魏世强. 高羊茅对土壤中菲、芘污染的修复机制研究[J]. 成都大学学报: 自然科学版, 2010, 29(2): 107-111.
- [27] 陶雪琴, 卢桂宁, 易筱筠, 等. 菲高效降解菌的筛选及其降解中间产物分析[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(1): 190-195.
- [28] TAO X Q, LU G N, DANG Z, et al. Isolation of phenanthrene-degrading bacteria and characterization of phenanthrene metabolites[J]. World Journal Microbiology and Biotechnology, 2007, 23: 647-654.
- [29] KALLIMANIS A, FRILLINGOS S, DRAINAS S, et al. Taxonomic identification, phenanthrene uptake activity, and membrane lipid alterations of the PAH degrading *Arthrobacter* sp. strain Sphe3[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2007, 76: 709-717.
- [30] CAVALCA L, RAO M A, BERNASCONI S, et al. Biodegradation of phenanthrene and analysis of degrading cultures in the presence of a model organo-mineral matrix and of a simulated NAPL phase[J]. Biodegradation, 2008, 19: 1-13.
- [31] NING D L, WANG H, DING C, et al. Novel evidence of cytochrome P450-catalyzed oxidation of phenanthrene in *Phanerochaete chrysosporium* under ligninolytic conditions[J]. Biodegradation, 2010, 21: 889-901.
- [32] MIKESKOVÁ H, NOVOTNÝ Č, SVOBODOVÁ K. Interspecific interactions in mixed microbial cultures in a biodegradation perspective [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2012, 96(4): 861-870.
- [33] 王靖, 徐宏科, 刘元琴, 等. 微生物降解菲的机理研究进展[J]. 微生物学通报, 2006, 33(5): 138-144.
- [34] 郭伟, 何孟常, 杨志峰. 土壤/沉积物中石油烃微生物降解研究综述[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 26(3): 276-283.
- [35] KOSHELEVA I A, BALASHOVA N V, IZMALKOVA T Y. Degradation of phenanthrene by mutant naphthalene-degrading *Pseudomonas putida* strains[J]. Microbiology, 2000, 69(6): 663-669.
- [36] 邓军, 尹华, 叶锦韶, 等. 菲降解菌的降解特性及菲对其细胞表面形态的影响[J]. 暨南大学学报: 自然科学版, 2010, 31(1): 52-57.
- [37] COPPOTELLI B M, IBARROLAZA A, PANNO M T. Effects of the inoculant strain *sphingomonas paucimobilis* 20006FA on soil bacterial community and biodegradation in Phenanthrene-contaminated Soil[J]. Microbial Ecology, 2008, 55: 173-183.
- [38] CORGIÉ S C, JONER E J, LEYVAL C. Rhizospheric degradation of phenanthrene is a function of proximity to roots [J]. Plant and Soil, 2003, 257: 143-150.
- [39] PANTSYRNAYA T, DELAUNAY S, GOERGEN J L, et al. Biodegradation of phenanthrene by *Pseudomonas putida* and a bacterial consortium in the presence and in the absence of a surfactant [J]. Indian Journal Microbiology, 2012, 52(3): 420-426.
- [40] COPPOTELLI B M., IBARROLAZA A, DIAS R L, et al. Study of the degradation activity and the strategies to promote the bioavailability of phenanthrene by *Sphingomonas paucimobilis* strain 20006FA [J]. Microbial Ecology, 2010, 59: 266-276.
- [41] DENG Y Q, ZHANG Y, HESHAM A L, et al. Cell surface properties of five polycyclic aromatic compound-degrading yeast strains[J]. Applied Microbiology Biotechnology, 2010, 86: 1933-1939.
- [42] ABBASNEZHAD H, FOGHT J M, GRAY M R. Adhesion to the hydrocarbon phase increases phenanthrene degradation by *Pseudomonas fluorescens* LP6a[J]. Biodegradation, 2011(22): 485-496.
- [43] ABDELHAY A, MAGNIN J P, GONDREXON N, et al. Adaptation of a *Mycobacterium* strain to phenanthrene degradation in a biphasic culture system: influence on interfacial area and droplet size [J]. Biotechnology Letter, 2009, 31: 57-63.
- [44] 孙明明, 滕应, 骆永明. 厌氧微生物降解多环芳烃研究进展[J]. 微生物学报, 2012, 52(8): 931-939.
- [45] SCHWARTZ E, SCOW K M. Repeated inoculation as a strategy for the remediation of low concentrations of phenanthrene in soil [J]. Biodegradation, 2001, 12: 201-207.
- [46] SIMARRO R, GONZÁLEZ N, BAUTISTA L F, et al. Evaluation of the influence of multiple environmental factors on the biodegradation of Dibenzofuran, Phenanthrene, and Pyrene by a bacterial consortium using an orthogonal experimental design[J]. Water Air Soil Pollution, 2012.
- [47] SIMARRO R, GONZÁLEZ N, BAUTISTA L F, et al. Optimisation of key abiotic factors of PAH (naphthalene, phenanthrene and anthracene) biodegradation process by a bacterial consortium [J]. Water Air Soil Pollution, 2011, 217(1/4): 365-374.
- [48] ZHOU Y, WEI J S, JIANG T. Characterisation of a thermostable catechol-2,3-dioxygenase from phenanthrene-degrading *Pseudomonas* sp. strain ZJF08[J]. Annals of Microbiology, 2007, 57(4): 503-508.
- [49] LIU J, MIN H, Ye L D. The negative interaction between the degradation of phenanthrene and triclazole in medium, soil and soil/compost mixture [J]. Biodegradation, 2008, 19: 695-703.
- [50] KIM Y H, FREEMAN J P, MOODY J D, et al. Effects of pH on the degradation of phenanthrene and pyrene by *Mycobacterium vanbaalenii* PYR-1[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2005, 67(2): 275-285.
- [51] KARAPANAGIOTI H, JAMES G, SABATINI D A. Evaluating charcoal presence in sediments and its effect on phenanthrene sorption[J]. Water Air Soil Pollution, 2004, 4: 359-373.
- [52] YANG K, ZHU L Z, XING B S. Sorption of phenanthrene by nanosized alumina coated with sequentially extracted humic acids [J]. Environment Science Pollution Research, 2010, 17: 410-419.
- [53] SHCHEGOLIKHINA A, SCHULZ S, MARSCHNER B. Interacting effects of cation saturation and drying, freezing, or aging on the extractability of nonylphenol and phenanthrene from a sandy soil [J]. Journal Soils Sediments, 2012.
- [54] 魏旻, 裴麦茜, 吴蔓莉, 等. 金属离子对葱、菲、芘生物降解过程的影响[J]. 环保科技, 2010, 16(4): 1-7.

- [55] Chang B V, Chang I T, Yuan S Y. Anaerobic degradation of phenanthrene and pyrene in Mangrove sediment [J]. Bull Environmental Contaminant Toxicol, 2008, 80: 145-149.
- [56] 袁馨,潘声旺,陈勇,等. 蚯蚓对土壤-植物系统中菲、芘降解的强化效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2011,30(5):904-911.
- [57] 潘声旺,魏世强,袁馨,等. 蚯蚓在植物修复非污染土壤中的作用[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(7):1296-1301.
- [58] 井永平,赵莉,陈小云,等. 土壤食细菌线虫对菲降解的影响[J]. 土壤, 2010, 42(3): 372-377.
- [59] FERNANDES V C, ALBERGARIA J T, OLIVA-TELES T, et al. Dual augmentation for aerobic bioremediation of MTBE and TCE pollution in heavy metal-contaminated soil [J]. Biodegradation, 2009, 20: 375-382.
- [60] LIMA T M S, PROCÓPIO L C, BRANDÃO F D, et al. Simultaneous phenanthrene and cadmium removal from contaminated soil by a ligand/biosurfactant solution [J]. Biodegradation, 2011, 22: 1007- 1015.
- [61] LING W T, GAO Y Z. Promoted dissipation of phenanthrene and pyrene in soils by amaranth (*Amaranthus tricolor* L.)(J]. Environmental Geology, 2004, 46: 553-560.
- [62] DODDAMANI H P, NINNEKAR H Z. Biodegradation of phenanthrene by a *Bacillus* Species [J]. Current Microbiology, 2000, 41: 11-14.
- [63] SOMTRAKOON K, SUANJIT S, POKETHITIYOOK P, et al. Phenanthrene stimulates the degradation of pyrene and fluoranthene by *Burkholderia* sp. VUN10013 [J]. World Journal Microbiology and Biotechnology, 2008, 24: 523-531.
- [64] AMEZCUA-ALLIERIL M A, LEAD J R, RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ R. Changes of chromium behavior in soil during phenanthrene removal by *Penicillium frequentans*[J]. Biometals, 2005, 18: 23-29.
- [65] ZHAO B S, WANG H, MAO X W, et al. Biodegradation of Phenanthrene by a halophilic bacterial consortium under aerobic conditions[J]. Current Microbiology, 2009, 58: 205-210.

Review on the remediation of phenanthrene in contaminated soils

QIAN Yi, LIANG Changjin

College of Environment and Safety Engineering, Qingdao university of science and technology, Qingdao, Shandong 266042, China

Abstract: Phenanthrene is the representative of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), with the effects of carcinogenesis, teratogenesis and mutagenesis. Due to the characters of low steam pressure, high octanol-water distribution coefficient and low biological availability, it is a kind of persistent organic pollutant. Because of the wide use of fossil fuels, more and more soils are contaminated by phenanthrene. Hence, it's of great significance to make researches on phenanthrene remediation, which contributes to the reuse of contaminated soil. This article has comprehensively summarized the remediation methods of Phenanthrene in contaminated soils, including physical remediation, chemical remediation, phytoremediation, and microbial remediation. In allusion to various methods, this article introduces the principle, remediation conditions, application examples, and merits or demerits. Great emphasis is laid on the discussion of the degradation mechanism and application of phytoremediation and microbial remediation methods. Besides, the microbial properties and environmental factors was analyzed, including oxygen, nutrients, temperature, physical and chemical properties of the soil, coexistence pollutants, etc., which may have an influence on the biological degradation. Dissolved phenanthrene has unique transport and transformation ability. Surfactants possess good dissolution effect. Therefore, choosing a suitable surfactant can improve the effects of remediation. Physical remediation with no pollution can realize desorption and concentration of phenanthrene from soil particle, but the removal rate is low. In chemical remediation, oxidants will oxidize and decompose phenanthrene, which can be converted to non-toxic and easily degradable small molecules. And the chemical elution increases the solubility of phenanthrene, which improves the ability of transport and transformation. In spite of the short processing time of chemical remediation, the addition of other reagents easily causes the second pollution. Phenanthrene can be remedied through the extraction, degradation and immobilization processes of plants, particularly in the rhizosphere of plants, which supplies microbial degradation with favorable conditions. As an organic matter, phenanthrene can provide carbon source for the microorganic growth, and decompose under the action of enzymes. However, few species can be used in the remediation with long remediation cycle, some of which may even generate toxic intermediate metabolites. Consequently, it can improve the efficiency of remediation to find a suitable species and to employ gene technology to improve biological ability or the combination of several methods. Based on the theory of co-degradation, coupled with the degradation promotion with each other in the presence of heavy metals and organic pollutants, the concept of synergetic degradation is proposed. Great interests will be focused on the new method which has synergic degradation or co-degradation effects on a variety of pollutants in the future.

Key words: Phenanthrene; soils; remediation method; phytoremediation; bioremediation; microbial remediation; corporate degradation