

腐植酸强化微生物去除土壤重金属和多环芳烃研究进展^①

刘晓英^{1,2}, 刘世宾^{1,2*}, 刘志华³, 黄文斌⁴

(1 成都理工大学地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室, 成都 610059; 2 成都理工大学生态环境学院, 成都 610059; 3 东北农业大学资源与环境学院, 哈尔滨 150030; 4 成都理工大学地球科学学院, 成都 610059)

摘 要: 全球范围内, 土壤重金属、多环芳烃及其复合污染问题尤为突出。微生物修复技术具有低成本、环境友好、无二次污染等优点, 是具有良好的发展前景的土壤修复技术之一, 但常受营养状况、污染物性质等的影响, 修复效率有限。腐植酸具有丰富的活性官能团和独特的化学结构, 可通过吸附、络合等反应降低土壤中重金属和多环芳烃的生物有效性, 作为表面活性剂增强多环芳烃的溶解度, 或作为电子介质加速微生物的呼吸, 为微生物提供能源等多种方式有效增强重金属的生物还原和多环芳烃的生物降解, 在强化微生物修复重金属和多环芳烃污染土壤方面具有巨大应用潜力, 但也可能与污染物形成难降解化合物, 或引发土壤酸化, 或降低电子传递速率, 进而抑制微生物修复, 对环境产生负面影响。本文旨在总结与分析腐植酸强化微生物修复重金属和多环芳烃污染土壤的相关研究, 梳理腐植酸的强化作用机制, 并对腐植酸强化微生物修复技术的优势和局限性进行全面评估。未来研究需要关注腐植酸强化微生物修复重金属和多环芳烃污染土壤评价体系, 从宏基因组技术等角度探究腐植酸对微生物代谢表达和功能蛋白质生产的影响, 以更加深入地理解腐植酸强化微生物修复污染土壤的机理。

关键词: 腐植酸; 重金属; 多环芳烃; 复合污染; 土壤; 微生物修复

中图分类号: X53 **文献标志码:** A

Research Progress on Humic Acid-enhanced Microbial Remediation of Soil Contaminated with Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

LIU Xiaoying^{1,2}, LIU Shibin^{1,2*}, LIU Zhihua³, HUANG Wenbin⁴

(1 State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2 College of Ecology and Environment, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 3 School of Resources and Environment, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China; 4 College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: Globally, the issue of soil contamination from heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and their composite contaminants is notably conspicuous. Microbial remediation technology, renowned for its low cost, environmental friendliness, and minimal secondary pollution, stands out as a promising soil remediation approach. However, its effectiveness is often hampered by factors, such as nutrient conditions and the characteristics of pollutants. Humic acid, endowed with numerous active functional groups and a distinctive chemical structure, significantly boosts the microbial reduction of heavy metals and the biodegradation of PAHs. It facilitates these processes through adsorption and chelation, effectively reinforcing microbial reduction of heavy metals and the biodegradation of PAHs and acting as a surfactant to enhance PAH solubility. Moreover, it acts as electron shuttles, facilitates microbial respiration and provides energy sources for microorganisms, thereby enhancing the bioreduction of heavy metals and the biodegradation of PAHs in soil. However, attention is needed as humic acid may also interact with pollutants to create persistent compounds, contribute to soil acidification, or diminish the rate of electron transfer, potentially obstructing microbial remediation effects. This article aims to succinctly review and analyze recent research progress in humic acid-enhanced microbial remediation of heavy metals and PAH-contaminated soils. It seeks to elucidate the mechanisms

①基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1808300), 地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室自主课题(SKLG2021Z020)和四川省自然科学基金面上项目(2023NSFSC0135) 资助。

* 通信作者(liushibin17@cdut.edu.cn)

作者简介: 刘晓英(1998—), 女, 四川宜宾人, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤污染控制与修复。E-mail: 2021051023@stu.cdut.edu.cn

underpinning humic acid's enhancement role and to conduct a comprehensive evaluation of the merits and limitations of humic acid-enhanced microbial remediation technology. Future researches should focus on developing robust assessment systems for humic acid-enhanced microbial remediation of heavy metals and PAH-contaminated soils. The impact of humic acid on microbial metabolic expression and the production of functional proteins should also be explored using advanced techniques such as metagenomics. These comprehensive approaches will deepen our understanding of how humic acid influences microbial remediation in contaminated soils.

Key words: Humic acid; Heavy metals; Polycyclic aromatic hydrocarbons; Co-contaminated; Soils; Microbial remediation

土壤是人类社会赖以生存和发展的重要自然资源。随着城市化和工业化进程的快速推进,大量的污染物进入土壤,并对人类健康和生态系统构成威胁,土壤污染已成为全球普遍关注的环境问题^[1]。2014年生态环境部发布的《全国土壤污染状况调查报告》^[2]显示,我国土壤污染主要以无机型为主、有机型污染次之,其中无机污染物以镉(Cd)、汞(Hg)、砷(As)、铜(Cu)等 8 种重(类)金属超标最严重,有机污染物则以滴滴涕农药和多环芳烃(PAHs)超标率居首。重金属和多环芳烃均具有性质稳定、难降解、毒性强等特点,二者在土壤中长期共存时会发生各种交互作用,产生复杂的环境效应,增加了污染土壤的修复难度^[3]。微生物修复作为一种绿色可持续和高效的修复策略,具有低成本、环境友好、无二次污染等优点,是具有良好的发展前景的修复技术之一,其主要利用生物代谢作用对污染物进行转化、吸附和降解,以降低污染物的毒性^[4]。但由于微生物的生长受污染物浓度及性质、环境条件、营养状况等因素影响,导致其对污染物的去除效果不佳,修复周期长^[5],亟需构建更加高效的强化方案来提升其修复效率。

腐植酸是一类存在于土壤、水体、沉积物等环境中的大分子有机物,富含多种官能团(如羧基、酚羟基、醌基、羰基、甲氧基等),具有丰富的结构多样性和独特的化学特性。作为增强微生物修复重金属和多环芳烃的有效刺激手段,腐植酸能通过吸附、络合、离子交换和氧化还原等反应与重金属和多环芳烃相互作用,有效降低其毒性并限制其在环境中的迁移^[6];同时,腐植酸可作为表面活性剂,增强多环芳烃的溶解度^[7]。其次,腐植酸能作为电子介质加速微生物的呼吸,为微生物提供能源,促进微生物的生长并提高其代谢活性,有效增强重金属的生物还原和多环芳烃的生物降解^[8]。尽管大量研究证明了腐植酸在生物修复中的重要性,然而也有研究表明它们对微生物降解具有抑制作用。例如, Mohanmed 等^[9]发现,在亚热带森林土壤中提取的腐植酸存在条件下, *Shewanella oneidensis* 对 Cr(VI)的还原率从 65% 显著降低到了

56%。Tejeda-Agredano 等^[10]研究表明,腐植酸对多环芳烃生物降解的影响取决于污染物的存在形式。这些不一致的结果表明,腐植酸对微生物修复过程影响的复杂性,特别是复合污染条件下腐植酸对微生物修复效果及作用机理的复杂性。因此,亟需全面总结梳理腐植酸在调控微生物修复土壤重金属和多环芳烃污染中的作用机制。

本文在总结梳理腐植酸强化微生物修复重金属和多环芳烃污染土壤方面研究的基础上,旨在评估腐植酸应用的优势和局限性,探明限制腐植酸应用于微生物修复的关键控制因素,较全面揭示腐植酸强化微生物修复重金属和多环芳烃污染土壤的关键机制,为进一步优化腐植酸应用策略提供一定的理论支撑和技术支持。

1 微生物修复重金属和多环芳烃污染土壤研究

重金属是环境中典型的无机污染物,主要来源于采矿、冶炼、石化、电子工业生产,化肥及农药使用,以及化石燃料燃烧等过程^[11],并通过转移和富集被人体吸收,长期接触可能导致器官功能障碍、代谢异常、激素变化、先天性疾病、免疫系统功能障碍和癌症等^[12]。土壤重金属污染因其难降解性和持久性,已成为全球环境治理的瓶颈。现有修复技术主要依赖微生物介导的生物地球化学循环过程,通过吸附、生物蓄积、形态转化、生物矿化及沉淀作用等复合机制(图 1),调控重金属元素的赋存形态与迁移活性,最终实现其向稳定态或低毒性价态的定向转化^[13-14]。微生物细胞表面富含羧基、羟基、氨基等多种化学基团,可通过配位螯合、离子交换和静电吸附等作用实现重金属的胞外固定;其次,微生物分泌的胞外多糖、有机酸和生物酶类等代谢产物,能够通过络合、沉淀等反应将重金属转化为低毒性的硫化物或碳酸盐复合物^[15]。微生物除具备胞外屏障功能外,其跨膜转运系统可介导重金属离子内流,并通过金属硫蛋白、多聚磷酸盐等生物分子实现胞内固定,这种多层级防护体系显著降低了重金属的生物有效性和迁移转化能

力^[16]。值得强调的是,微生物介导的氧化还原反应能够改变重金属价态,而生物矿化作用则可将可溶性

金属转化为稳定结晶态,这些协同机制共同构成了微生物修复的核心技术路径。

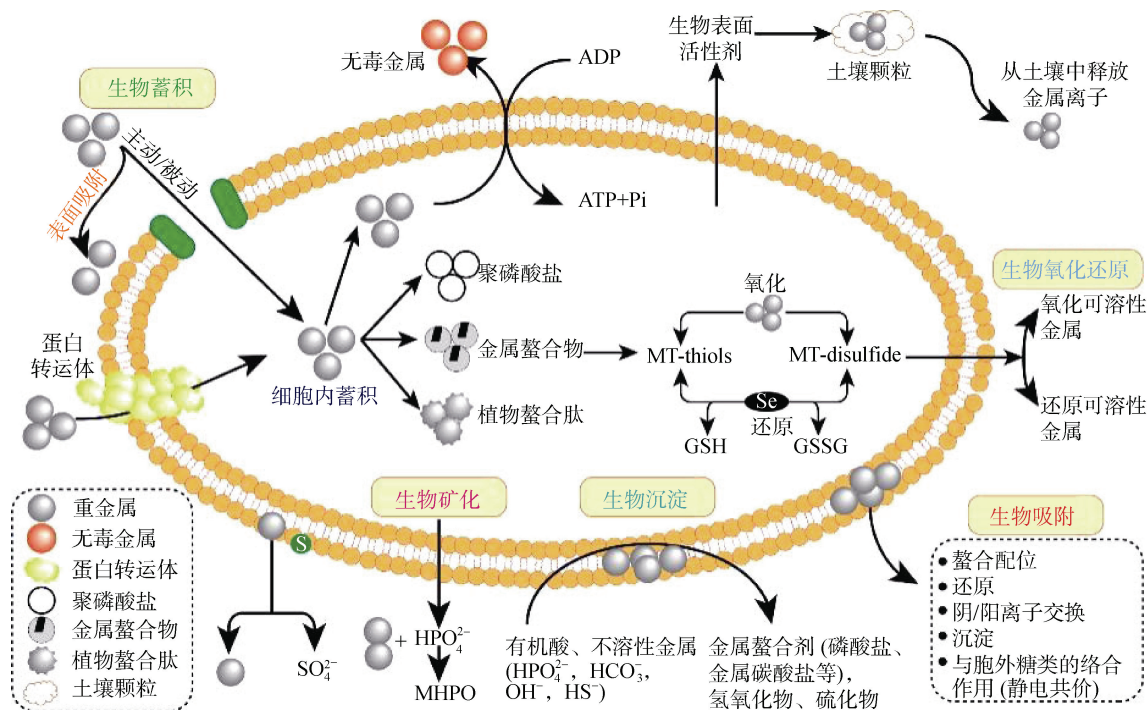


图1 微生物去除重金属的关键机制^[17-18]

Fig. 1 Key mechanisms for microbial removal of heavy metals

多环芳烃属于一类疏水性有机污染物,是两个或两个以上苯环以线状、角状或簇状排列的稠环碳氢化合物,广泛存在于大气、土壤、水和食品等介质中,主要由煤、焦油、石油、天然气、汽车尾气、烟草或烟熏食品等有机高分子化合物不完全燃烧产生^[19]。由于多环芳烃具有较高的疏水性和较低的水溶性,易吸附在固体颗粒上,生物有效性较低,不易被微生物降解,从而持久地存在于环境中。微生物去除多环芳烃的主要机制是降解和转化^[20],包括细菌、真菌、古菌和藻类在内的多种微生物已被报道能有效降解多环芳烃(表1)。其中,细菌能通过自身固有的胞内酶(如加氧酶、二羟基酶等)代谢多环芳烃;真菌可以利用多环芳烃作为唯一的碳源和能量来源,或通过共代谢的方式将多环芳烃降解转化为多种低毒的氧化代谢产物^[37]。藻类降解多环芳烃的研究相对较少,但有研究发现藻类与细菌联合培养对多环芳烃的降解存在许多优势,例如,藻类通过光合作用促进细菌生长,加速多环芳烃矿化^[38]。

随着农业和工业的发展,土壤污染问题变得日益复杂和多元化,重金属和多环芳烃的复合污染成为土壤中最典型的无机-有机型复合污染^[39]。据2005—2019年的统计数据显示,我国455个污染场地修复

项目中,有47.7%的场地受到重金属和多环芳烃的复合污染影响^[40]。目前关于微生物修复土壤重金属与多环芳烃复合污染的研究还处于初期阶段,更多地侧重于单一或复合修复技术对污染物的去除效率。重金属和有机污染物的交互作用显著影响各自的环境行为和生态毒性^[41]。一方面,重金属和多环芳烃共污染对生物修复具有协同效应,可以通过增强胞外聚合物(EPS)的分泌、生物合成基因的产生以及加氧酶、过氧化氢酶、金属螯合酶等多种酶的增殖,促进微生物对重金属和多环芳烃的去除。Wang等^[42]的研究表明,镉的胁迫增强了铁载体基因等生物合成基因的表达,刺激了多环芳烃的降解和微生物生长。另一方面,污染物共存的相互作用可能会降低重金属和多环芳烃的生物利用度,同时增加对微生物细胞的毒性作用。Obuckwe等^[43]发现,低浓度的Al(III)促进了共污染土壤中菲的分解代谢,而高浓度的Al(III)显著抑制菲的生物降解,这主要归因于Al(III)的氧化应激反应。重金属与有机污染物在物理、化学和生物过程中的交互作用,使复合污染的环境效应变得更为复杂,加剧了重金属-有机物复合污染土壤修复的难度。因此,开发高效、持久、稳定的生物修复手段才能有效治理重金属-有机物复合污染土壤。

表 1 部分可降解多环芳烃的微生物和藻类
Table 1 Some microbial species and algae that can degrade polycyclic aromatic hydrocarbons

生物类别	生物属名	目标污染物降解时间和效率	培养介质	参考文献
细菌	嗜氨副球菌(<i>Paracoccus aminovorans</i>)	蒽(14 d, 35.4%), 菲(14 d, 36.2%)	土壤	[21]
	分枝杆菌(<i>Mycobacterium</i>)	芘(6 d, 85.8%)	作物土壤	[22]
	铜绿假单胞菌(<i>Pseudomonas aeruginosa</i>)	蒽(32 d, 40%)	土壤	[23]
	粪产碱杆菌(<i>Alcaligenes faecalis</i>)	蒽(11 d, 85.7%), 菲(11 d, 71%), 芘(11 d, 95.5%)	基础盐培养基	[24]
	考克氏菌(<i>Kocuria</i>)	荧蒽(14 d, 59.6%), 蒽(14 d, 76.5%)	基础盐培养基	[25]
	芽孢杆菌(<i>Bacillus simplex</i>)	蒽(72 d, 86.89%), 菲(72 d, 95.13%)	土壤	[26]
	克雷伯氏菌(<i>Klebsiella</i>)	菲(9 d, 88.4%)	液体培养基	[27]
	无色杆菌(<i>Achromobacter</i>)	菲(7 d, 98.47%)	液体培养基	[28]
	镰刀菌(<i>Fusarium</i>)	芘(30 d, 39.51%), 苯并[a]芘(30 d, 54.63%)	煤矿区农田土壤	[29]
真菌	可可毛色二孢菌(<i>Lasiodiplodia theobromae</i>)	PAHs(70 d, 45.3%)	焦化厂土壤	[30]
	短链球菌(<i>Scopulariopsis brevicaulis</i>)	菲(30 d, 60%), 芘(30 d, 62%), 苯并[a]芘(30 d, 82%)	液体培养基	[31]
	显毛类黄孢子(<i>Phanerochaete chrysosporium</i>)	苯并[a]芘(5 d, 95.7%), 菲(5 d, 49.11%), 芘(5 d, 55.66%)	废水	[32]
	曲霉(<i>Aspergillus</i>)	苯并[a]芘(7 d, 44.14%)	废水	[33]
	变色栓菌(<i>Trametes versicolor</i>)	蒽(44 d, 81.0%), 苯并[a]芘(44 d, 38.0%)	土壤	[34]
藻类	羊角月牙藻(<i>Selenastrum capricornutum</i>)	菲(4 d, 68.4%), 氟蒽(4 d, 32.5%), 芘(4 d, 33.2%)	液体培养基	[35]
	小球藻(<i>Chlorella vulgaris</i>)	氟蒽(7 d, 78%), 芘(7 d, 48%)	天然培养基	[36]

2 腐植酸强化微生物修复效果及机理

2.1 腐植酸强化污染物降解与转化研究

腐植酸主要由 C、H、O、N、S 等元素组成, 分子量介于 2 ~ 1 300 kDa, 分子结构包含亲水部分(由 OH 基团组成)和疏水部分(由脂肪链和芳香环组成), 同时富含羧基、酚羟基、醌基、羰基、甲氧基等多种活性官能团^[44]。这些基团结构赋予腐植酸氧化还原、离子交换、吸附、络合、两亲性等特性, 被广泛应用于环境修复领域。

为了更全面地了解国内外腐植酸在修复土壤污染方面的相关研究趋势, 本文通过在 Web of Science 核心合集中, 以 TS=(“humic acid”) AND (“soil”) AND (“remediation” OR “restoration” OR “improvement”) 为关键词检索策略, 检索截止时间为 2024 年 1 月 12 日, 共检索到 1 192 篇文献。采用 VOS viewer 软件对出现频次大于 20 次的关键词进行聚类分析, 共有 115 个关键词被分成 4 个聚类(图 2)。聚类 1 重点关注了重金属(如“cadmium”“lead”“zinc”等), 强调腐植酸对重金属可利用性及形态影响的研究(如“speciation”“EDTA”“extraction”等); 聚类 2 集中

体现了腐植酸对土壤营养及植物生长的影响(如“phosphorus”“plant growth”“yield”“nitrogen”等); 聚类 3 的核心关键词是“remediation”“degradation”和“sorption”, 主要体现腐植酸对多环芳烃的生物降解及化学氧化机制方面的研究(如“PAHs”“chemical oxidation”“kinetics”“bioremediation”等); 聚类 4 主要集中在腐植酸对重金属的迁移、吸附等机理方面的研究(如“transport”“aggregation”“mechanisms”等)。由此可知, 腐植酸对土壤重金属迁移转化的影响及强化多环芳烃生物降解的效应是腐植酸应用研究的重点关注点之一。

腐植酸可以通过吸附土壤污染物并将其与矿物质结合来矿化或固定污染物, 从而降低其流动性或作为洗脱剂清洗污染土壤。Kulikowska 等^[45]利用腐植酸表面丰富的活性位点和含氧官能团吸附或络合游离的 Cu(II) 和 Cd(II), 同时与矿物质在腐植酸表面共沉淀, 从而实现了对 Cu(II) 和 Cd(II) 的去除。一些研究人员还利用腐植酸与纳米材料结合(如氧化石墨烯、纳米铁等), 形成具有吸附和还原性能的复合材料, 用于增强修复效果^[46]。Xu 等^[47]研究发现, 使用腐植酸涂覆赤铁矿纳米颗粒(NPs)能显著提高对

触;当腐植酸浓度达到 CMC 及以上时,其则以球状的形式形成胶束,疏水基转向中心形成胶核,将多环芳烃分子包裹在胶核中心,此过程增加了多环芳烃的表观溶解度^[48]。在腐植酸胶束体系中,微生物除了直接利用扩散到水相中的多环芳烃分子,还可以从胶束中获取多环芳烃分子,通过胶束-半胶束过程对多环芳烃进行吸附降解,这一过程为微生物获取多环芳烃提供了更多途径^[58]。

此外,腐植酸还能通过改变土壤或微生物表面的化学特性,增加微生物的附着能力。微生物表面的胞外聚合物可以与腐植酸相互作用形成胶状结构,这些胶状结构具有多孔性和亲水特性,有利于吸附和聚集重金属和多环芳烃,从而促进了微生物与污染物微团的接触,增加了其被降解的概率^[59]。

2.2.2 腐植酸作为电子介质强化微生物代谢作用 胞外电子传递(EET)是一种普遍的自然过程,在土壤有机物降解和重金属转化等生物地球化学循环中起着重要作用^[60]。Lovley 和 Woodward^[61]在 1996 年首次提出腐植酸可以促进微生物的厌氧呼吸作用,他们发现两种微生物 *Geobacter metallireducens* 和 *Shewanella alga* 在厌氧条件下能分别利用乙酸和乳酸作为电子供体还原腐植酸。随后大量的研究发现,腐植酸可以作为电子穿梭体促进金属氧化物的微生物还原和有机污染物的微生物降解。研究表明,腐植酸结构中的醌基团充当电子的接收和转移基团,负责产生活性氧,是腐植酸氧化还原活性的关键官能团^[62]。在电子转移过程中,腐植酸可以接受来自微生物的电子并将其转移到细胞外受体(包括金属氧化物和多环芳烃),使它们被还原和转化,从而有效提高其生物可利用性并加速微生物修复的进程^[63]。

Bradley 等^[64]发现,在腐植酸存在下,氯乙烯和二氯乙烷可以在厌氧条件下被有效地生物矿化,而不会积累还原中间体,这表明腐植酸可以作为微生物氧化天然水生系统中污染物的电子受体。Finnera 和 Lovley^[65]通过向沉积物中添加腐殖质来加速甲基叔丁基醚的厌氧降解,其中 Fe(III) 充当电子受体,他们认为腐植酸和其他细胞外醌基充当了微生物和氧化铁之间的电子穿梭体,从而刺激了铁还原微生物的活性。此外,Kappler 等^[60]发现,在博登湖沉积物中,腐植酸还原菌的丰度是铁还原菌的 10 倍 ~ 100 倍,这表明腐植酸是主要的电子传递途径。Ke 等^[49]研究了腐植酸对多环芳烃在液体介质和红树林底泥中的生物降解和溶解度的影响,发现在接种以腐植酸为电子介质的细菌 MP-PYR1 后,菲和芘的生物降解速率

显著提高。随后, Yan 等^[66]也发现微生物燃料电池能增强沉积物中苯并[a]芘的生物降解,归根结底是由于系统中腐植酸水平的增加导致苯并[a]芘的生物利用度和降解速率增加。

对于重金属,尤其是氧化还原敏感性元素(包括 Cr、Ag、Fe、Cu 等),价态的变化会影响其毒性,从而对环境产生不同的影响^[67]。Gu 等^[68]发现,腐植酸可以充当电子传递体,参与微生物对重金属的还原过程。Mohamed 等^[9]研究了耐镉硫酸盐还原菌 *Shewanella oneidensis* MR-1 在赤铁矿和腐植酸(HA)存在条件下对 Cr(VI) 的还原作用,发现 *S. oneidensis*-针铁矿-HA 三元复合物可以将 Cr(VI) 的还原率提升至 79%;在还原过程中,腐植酸可以作为电子穿梭体,同时降低细菌在赤铁矿表面的黏附,从而增强电子转移,使 Cr(VI) 的还原率提高 1.3 倍。Li 等^[70]从结构角度分析了腐植酸作为 *Bacillus subtilis* SL-44 的增效剂对细菌 Cr(VI) 还原的内在强化机理,发现腐植酸的添加促进了 HA+Cr(VI)+SL-44 聚集体的形成,缩短了 SL-44 到 Cr(VI) 电子受体的电子传输距离;此外,腐植酸表面的氧化还原活性基团可以作为持续供体和接受电子的介质,加速电子转移并增强电子传输效率,以持续去除 Cr(VI)。

综上所述,腐植酸可以作为电子介质,在土壤环境中进行微生物代谢反应和化学反应,促进有机污染物的生物降解和重金属的生物还原。目前,该方向的研究仍在不断深入,将为腐植酸的实际应用提供更好的指导。

2.2.3 腐植酸为微生物提供养分,调节土壤酶活性和影响微生物群落结构 腐植酸是土壤中的重要有机质,能为微生物提供养分,促进其生长代谢,还能通过调节土壤酶活性和微生物群落结构,影响土壤碳循环和养分转化,从而在生态修复和土壤健康维护中扮演着重要角色^[71]。

微生物能够利用腐植酸中丰富的官能团进行代谢反应,为土壤微生物提供丰富的养分,包括碳源、氮源等重要的营养物质,满足微生物的生长和繁殖需求^[72]。这种微生物与腐植酸之间的相互作用不仅促进了微生物群落的多样性,也提高了土壤中微生物的总体活性^[73]。Liu 等^[74]通过研究 *Paracoccus* sp. LXC 与腐植酸联合应用对农业土壤中多环芳烃的影响发现,腐植酸的添加可以改善土壤营养状况,促进细菌生物量和种类的增加,有效提高了微生物对多环芳烃的生物降解。另外,腐植酸能作为酶的底物,激活与微生物降解有机物相关的酶,促使其参与有机物的降

解过程, 同时还能形成络合物与一些土壤酶相互作用, 调节这些酶的活性和稳定性^[75]。这种调节机制有助于优化土壤中的酶系统, 提高土壤对有机物的降解能力, 促进养分的释放和土壤生态过程的进行。腐植酸的存在也影响土壤中微生物群落的结构和组成。腐植酸能改变土壤微环境, 为微生物提供适宜的生存条件, 引导土壤中特定微生物的生长, 对维持土壤微生物群落的多样性和稳定性产生重要影响, 同时间接地调控了土壤的生态功能, 包括有机物降解、养分循环等重要的生态过程^[76]。方明智等^[77]研究了腐植酸淋洗对重金属污染土壤微生物群落结构的影响, 结果表明腐植酸能增加绿弯菌门(Chloroflexi)、酸杆菌门(Acidobacteria)、芽单胞菌门(Gemmatimonadetes)、纤维杆菌门(Fibrobacteres)和装甲菌门(Armatimonadetes)等细菌的丰度, 改善微生物群落结构。郭越宏等^[78]在研究腐植酸对李氏禾-红壤处理系统中 Cr 赋存形态、微生物群落结构及酶活性的影响时发现, 土壤中细菌、真菌和放线菌数量与腐植酸浓度呈正相关, 而过氧化氢酶、多酚氧化酶活性与腐植酸浓度呈负相关。

综上, 腐植酸的存在通过上述作用过程提高微生物的修复效率(图 3)。然而值得注意的是, 腐植酸、

污染物和微生物之间的相互作用非常复杂。腐植酸对生物降解的影响不仅取决于污染物的化学结构和腐植酸的来源, 也取决于微生物群落特征、土壤 pH 和温度等^[81]。在某些特定条件下, 腐植酸也可能产生一系列潜在的抑制效应, 从而限制微生物在环境修复中的效果。例如, 腐植酸与某些重金属的螯合作用可能形成难以降解的络合物; 高浓度的腐植酸可能对微生物直接产生毒性效应, 抑制其生长和代谢活性^[82]; 腐植酸的存在可能引起环境 pH 的变化, 对微生物产生不利影响。Tejeda-Agredano 等^[10]研究发现, 腐植酸对多环芳烃生物降解的影响取决于污染物的存在形式, 当多环芳烃以固体结晶形式存在时, 腐植酸的存在会促进多环芳烃的溶解, 从而增强生物降解; 但当多环芳烃以溶解态形式存在时, 腐植酸会抑制多环芳烃与微生物细胞的黏附, 对生物降解产生抑制作用。Xie 等^[83]研究腐植酸浓度对聚合物 Pu(IV) 还原速率和程度的影响, 结果发现, 在 0 ~ 15 mg/L, 随着浓度的增加, 腐植酸中的醌基团能够将更多的细胞外电子转移到聚合物上, Pu(IV) 的还原速率持续增加; 但是在 15 ~ 150 mg/L, 随着浓度的持续增加, 腐植酸会在聚合物表面形成腐殖质涂层, 这在一定程

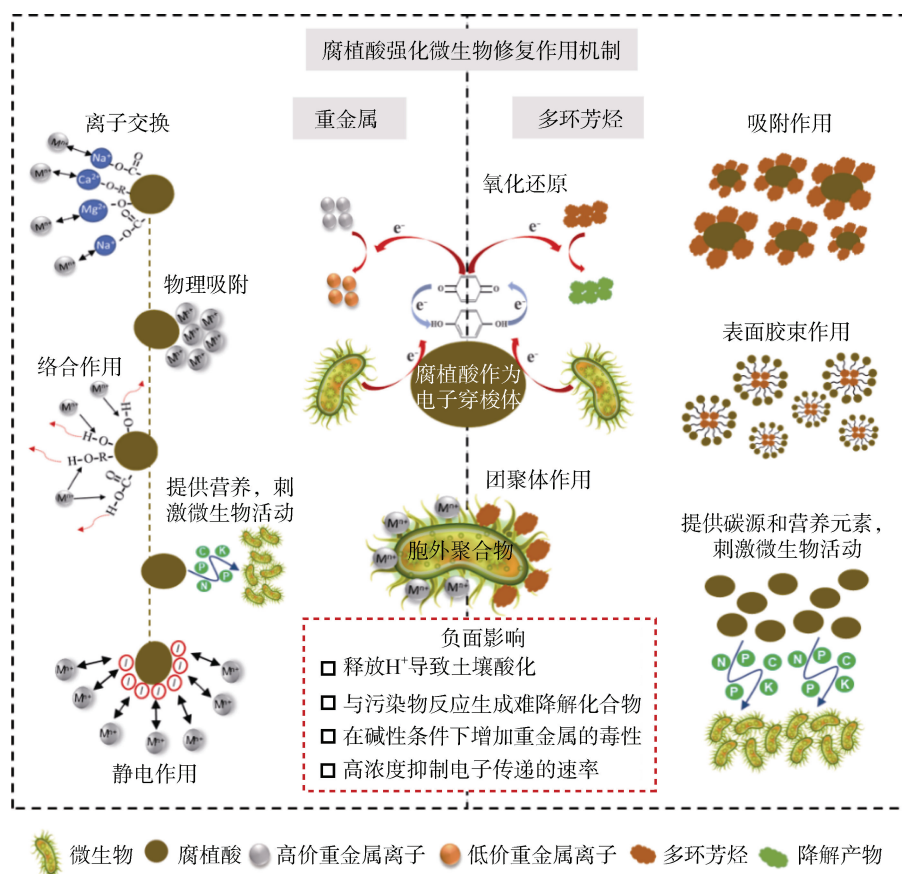


图 3 腐植酸强化微生物修复重金属和多环芳烃的机制^[79-80]

Fig. 3 Mechanisms of humic acid-enhanced microbial remediation of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons

度上限制了从腐植酸到聚合物的细胞外电子转移过程,导致 Pu(IV) 的还原率降低。因此,在实际应用过程中,需要构建更加全面合理的评价方法,结合具体环境条件及污染状况等,对腐植酸类型的选择及使用量的确定等关键指标进行筛选,以提升腐植酸强化微生物修复重金属和多环芳烃污染土壤的效率。

3 结论与展望

腐植酸是天然有机质的重要组成部分,在自然界中大量存在,成本低廉且环境友好,同时结构复杂,活性官能团数量多,是土壤污染的理想补救剂。研究表明,腐植酸通过促进微生物活性、增强污染物的生物可利用性以及改善土壤环境等多重途径,显著提升了微生物对重金属和多环芳烃的降解效率。这些发现不仅深化了对腐植酸强化微生物修复机制的理解,还为污染环境的生物修复提供了重要的理论支撑和技术指导,具有广阔的应用前景。

腐植酸作为一种新型的绿色环境修复剂已成为一个热门的重要研究课题,但仍存在一些研究空白和不确定性。

1) 腐植酸结构复杂,不同来源腐植酸差异较大,影响环境修复效果。腐植酸的各种特性来源于官能团,然而对于不同的污染物,目前的研究尚未明确不同官能团对腐植酸作用的具体贡献。因此,未来的研究应侧重于讨论腐植酸强化修复的具体机制,从微观机理和宏观现象等多角度揭示腐植酸强化微生物对重金属和多环芳烃的降解规律、代谢机制以及在实际土壤基质修复中应用的可行性,并结合环境基因组学技术,从基因层面揭示腐植酸-微生物对重金属和多环芳烃的去除机制。

2) 当前利用腐植酸强化微生物呼吸去除污染物的研究大都针对单一污染物,然而污染环境往往存在多种污染物,共存的其他污染物是否会影响腐植酸的强化效率以及这种修复方式能否同时去除多种污染物尚存在争论,因此需要加强重金属与有机污染物交互作用对复合污染土壤修复机理的影响研究,以便于充分利用重金属与有机污染物共存时的协同作用,提高复合污染土壤的修复效率。

参考文献:

[1] Upadhyay S K, Rani N, Kumar V, et al. A review on simultaneous heavy metal removal and organo-contaminants degradation by potential microbes: Current findings and future outlook[J]. Microbiological Research, 2023, 273: 127419.

[2] 环境保护部和国土资源部发布全国土壤污染状况调查公报[J]. 油气田环境保护, 2014, 24 (03): 66.

[3] Khillare P S, Jyethi D S, Sarkar S. Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals via dietary intake of vegetables grown in the vicinity of thermal power plants[J]. Food and Chemical Toxicology, 2012, 50(5): 1642–1652.

[4] 郝大程, 周建强, 韩君. 土壤重金属和有机污染物的微生物修复: 生物强化和生物刺激[J]. 生物技术通报, 2017, 33(10): 9–17.

[5] Ansari F, Momina, Ahmad A, et al. Review on bioremediation technologies of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil: Mechanisms and future perspective[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2023, 179: 105582.

[6] Yang Y, Zhang N, Xue M, et al. Effects of soil organic matter on the development of the microbial polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) degradation potentials[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(2): 591–595.

[7] Yang Y, Duan P Z, Jiao L X, et al. Particle-scale understanding sorption of phenanthrene on sediment fractions amended with black carbon and humic acid[J]. Chemosphere, 2022, 307: 136070.

[8] Klüpfel L, Piepenbrock A, Kappler A, et al. Humic substances as fully regenerable electron acceptors in recurrently anoxic environments[J]. Nature Geoscience, 2014, 7(3): 195–200.

[9] Mohamed A, Yu L, Fang Y, et al. Iron mineral-humic acid complex enhanced Cr(VI) reduction by *Shewanella oneidensis* MR-1[J]. Chemosphere, 2020, 247: 125902.

[10] Tejeda-Agredano M C, Mayer P, Ortega-Calvo J J. The effect of humic acids on biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons depends on the exposure regime[J]. Environmental Pollution, 2014, 184: 435–442.

[11] 余琼阳, 李婉怡, 张宁, 等. 农田土壤重金属污染现状与安全利用技术研究进展[J]. 土壤, 2024, 56(2): 229–241.

[12] Parida L, Patel T N. Systemic impact of heavy metals and their role in cancer development: A review[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2023, 195(6): 766.

[13] Pokrovsky O S, Martinez R E, Kompantseva E I, et al. Interaction of metals and protons with anoxygenic phototrophic bacteria *Rhodobacter blasticus*[J]. Chemical Geology, 2013, 335: 75–86.

[14] Sarker A, Al Masud M A, Deepo D M, et al. Biological and green remediation of heavy metal contaminated water and soils: A state-of-the-art review[J]. Chemosphere, 2023, 332: 138861.

[15] Singh P, Chauhan P K, Upadhyay S K, et al. Mechanistic insights and potential use of siderophores producing microbes in rhizosphere for mitigation of stress in plants grown in degraded land[J]. Frontiers in Microbiology, 2022, 13: 898979.

[16] Wang W C, Mao H, Ma D D, et al. Characteristics,

- functions, and applications of metallothionein in aquatic vertebrates[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2014, 1: 34.
- [17] Abd Elnabi M K, Elkaliny N E, Elyazied M M, et al. Toxicity of heavy metals and recent advances in their removal: A review[J]. *Toxics*, 2023, 11(7): 580.
- [18] Jeyakumar P, Debnath C, Vijayaraghavan R, et al. Trends in bioremediation of heavy metal contaminations[J]. *Environmental Engineering Research*, 2023, 28(4): 220631.
- [19] 陈梦舫, 周源, 韩璐, 等. 中国优控多环芳烃土壤污染特征及国内外生物可给性研究进展[J]. *土壤学报*, 2024, 61(4): 892–915.
- [20] Yao S, Lyu S, An Y, et al. Microalgae-bacteria symbiosis in microalgal growth and biofuel production: A review[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2019, 126(2): 359–368.
- [21] 毛健, 骆永明, 滕应, 等. 一株副球菌对污染土壤中多环芳烃的降解研究[J]. *土壤*, 2009, 41(3): 448–453.
- [22] 贾宝亮, 范丙全, 隋新华, 等. 分枝杆菌 TZh51 菌株的分离鉴定及其生物修复污染土壤的特性[J]. *微生物学报*, 2008, 48(9): 1214–1220.
- [23] Ghosh P, Mukherji S. Desorption kinetics of soil sorbed carbazole, fluorene, and dibenzothiophene by *P. aeruginosa* RS1 from single and multicomponent systems and elucidation of their interaction effects[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2022, 180: 108367.
- [24] 唐玉斌, 王晓朝, 陈芳艳, 等. 一株芬降解菌的分离鉴定及其对多环芳烃的降解广谱性研究[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(2): 467–471.
- [25] Sun G D, Jin J H, Xu Y, et al. Isolation of a high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading strain and its enhancing the removal of HMW-PAHs from heavily contaminated soil[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014, 90: 23–28.
- [26] Rabodonirina S, Rasolomampianina R, Krier F, et al. Degradation of fluorene and phenanthrene in PAHs-contaminated soil using *Pseudomonas* and *Bacillus* strains isolated from oil spill sites[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 232: 1–7.
- [27] Cao D K, Huo Y, Zhang L, et al. Aerobic biodegradation of phenanthrene by a newly isolated *Klebsiella* sp. DS-1 from wastewater[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 53: 103820.
- [28] Zhang B, Xu W, Ma Y C, et al. Effects of bioaugmentation by isolated *Achromobacter xylosoxidans* BP1 on PAHs degradation and microbial community in contaminated soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 334: 117491.
- [29] Zhang X X, Zhang Y K, Wang X M, et al. Enhancement of soil high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbon degradation by *Fusarium* sp. ZH-H2 using different carbon sources[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2023, 249: 114379.
- [30] 张志远, 王翠苹, 刘海滨, 等. 可可毛色二孢菌对焦化厂土壤多环芳烃污染修复[J]. *环境科学*, 2012, 33(8): 2832–2839.
- [31] Mao J, Guan W W. Fungal degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by *Scopulariopsis brevicaulis* and its application in bioremediation of PAH-contaminated soil[J]. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B—Soil & Plant Science*, 2016, 66(5): 399–405.
- [32] Zheng Z M, Obbard J P. Removal of surfactant solubilized polycyclic aromatic hydrocarbons by *Phanerochaete chrysosporium* in a rotating biological contactor reactor[J]. *Journal of Biotechnology*, 2002, 96(3): 241–249.
- [33] Ismail N A, Kasmuri N, Hamzah N, et al. Influence of pH and concentration on the growth of bacteria - fungus and benzo [a] Pyrene degradation[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2023, 29: 102995.
- [34] Vipotnik Z, Michelin M, Tavares T. Biodegradation of chrysene and benzo [a] Pyrene and removal of metals from naturally contaminated soil by isolated *Trametes versicolor* strain and laccase produced thereof[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2022, 28: 102737.
- [35] Sidney Man Ngai Chan, Luan T G, Wong M H, et al. Removal and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Selenastrum capricornutum*[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(7): 1772–1779.
- [36] Lei A P, Hu Z L, Wong Y S, et al. Removal of fluoranthene and Pyrene by different microalgal species[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(2): 273–280.
- [37] Ashok B T, Saxena S. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons: A review[J]. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 1995, 54(8): 443–451.
- [38] Ghosal D, Ghosh S, Dutta T K, et al. Current state of knowledge in microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2016, 7: 1369.
- [39] Ali M, Song X, Ding D, et al. Bioremediation of PAHs and heavy metals co-contaminated soils: Challenges and enhancement strategies[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 295: 118686.
- [40] 梁竞, 王世杰, 张文毓, 等. 美国污染场地修复技术对我国修复行业发展的启示[J]. *环境工程*, 2021, 39(6): 173–178.
- [41] 滕应, 王笑咪, 韩玉娟, 等. 土壤中有有机复合污染物微生物组转化机制与调控原理: 进展与展望[J]. *土壤学报*, 2021, 58(5): 1084–1093.
- [42] Wang C, Luo Y, Tan H, et al. Responsiveness change of biochemistry and micro-ecology in alkaline soil under PAHs contamination with or without heavy metal interaction[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266: 115296.
- [43] Obuekwe I S, Semple K T. Impact of Al and Fe on the development of phenanthrene catabolism in soil[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(9): 1589–1599.
- [44] Xu C B, He J J, Wang Y, et al. Photodegradation of berberine hydrochloride under simulated sunlight irradiation[J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2020, 87(5): 958–964.
- [45] Kulikowska D, Gusiati Z M, Bułkowska K, et al. Humic

- substances from sewage sludge compost as washing agent effectively remove Cu and Cd from soil[J]. *Chemosphere*, 2015, 136: 42–49.
- [46] Ore O T, Adeola A O, Fapohunda O, et al. Humic substances derived from unconventional resources: Extraction, properties, environmental impacts, and prospects[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2023, 30(21): 59106–59127.
- [47] Xu B L, Lian Z H, Liu F, et al. Sorption of pentachlorophenol and phenanthrene by humic acid-coated hematite nanoparticles[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 248: 929–937.
- [48] Salati S, Papa G, Adani F. Perspective on the use of humic acids from biomass as natural surfactants for industrial applications[J]. *Biotechnology Advances*, 2011, 29(6): 913–922.
- [49] Ke L, Bao W W, Chen L L, et al. Effects of humic acid on solubility and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in liquid media and mangrove sediment slurries[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(8): 1102–1108.
- [50] 吴洪燕, 李清君, 陈士更, 等. 不同分子量腐植酸的结构特征及其对土壤镉有效性的影响[J]. *土壤*, 2022, 54(6): 1233–1239.
- [51] Zhou S G, Chen S S, Yuan Y, et al. Influence of humic acid complexation with metal ions on extracellular electron transfer activity[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 17067.
- [52] Zhao K Q, Yang Y, Peng H, et al. Silicon fertilizers, humic acid and their impact on physicochemical properties, availability and distribution of heavy metals in soil and soil aggregates[J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 822: 153483.
- [53] 武瑞平. 风化煤腐植酸对重金属铅污染土壤修复作用的研究[D]. 太原: 山西大学, 2010.
- [54] Ukalska-Jaruga A, Smreczak B, Klimkowicz-Pawlas A. Soil organic matter composition as a factor affecting the accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19(4): 1890–1900.
- [55] Saparpakorn P, Kim J H, Hannongbua S. Investigation on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons with soil organic matter: A theoretical approach[J]. *Molecules*, 2007, 12(4): 703–715.
- [56] Brown D G. Relationship between micellar and hemi-micellar processes and the bioavailability of surfactant-solubilized hydrophobic organic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(4): 1194–1199.
- [57] Smith K E C, Thullner M, Wick L Y, et al. Sorption to humic acids enhances polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(19): 7205–7211.
- [58] Adani F, Tambone F, Davoli E, et al. Surfactant properties and tetrachloroethene (PCE) solubilisation ability of humic acid-like substances extracted from maize plant and from organic wastes: A comparative study[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(8): 1017–1022.
- [59] Ding Z J, Bourven I, Guibaud G, et al. Role of extracellular polymeric substances (EPS) production in bioaggregation: Application to wastewater treatment[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2015, 99(23): 9883–9905.
- [60] Kappler A, Benz M, Schink B, et al. Electron shuttling *via* humic acids in microbial iron(III) reduction in a freshwater sediment[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2004, 47(1): 85–92.
- [61] Lovley D R, Woodward J C. Mechanisms for *Chelator* stimulation of microbial Fe(III)-oxide reduction[J]. *Chemical Geology*, 1996, 132(1/2/3/4): 19–24.
- [62] Qiao J T, Li X M, Li F B, et al. Humic substances facilitate arsenic reduction and release in flooded paddy soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(9): 5034–5042.
- [63] Lee S Y, Roh Y, Koh D C. Oxidation and reduction of redox-sensitive elements in the presence of humic substances in subsurface environments: A review[J]. *Chemosphere*, 2019, 220: 86–97.
- [64] Bradley P M, Chapelle F H, Lovley D R. Humic acids as electron acceptors for anaerobic microbial oxidation of vinyl chloride and dichloroethene[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 64(8): 3102–3105.
- [65] Finneran K T, Lovley D R. Anaerobic degradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(9): 1785–1790.
- [66] Yan Z S, He Y H, Cai H Y, et al. Interconnection of key microbial functional genes for enhanced benzo [a] *Pyrene* biodegradation in sediments by microbial electrochemistry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(15): 8519–8529.
- [67] Peng X X, Gai S, Cheng K, et al. Roles of humic substances redox activity on environmental remediation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 435: 129070.
- [68] Gu B H, Chen J. Enhanced microbial reduction of Cr(VI) and U(VI) by different natural organic matter fractions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(19): 3575–3582.
- [69] Li K M, Shahab A, Li J Y, et al. Compost-derived humic and fulvic acid coupling with *Shewanella oneidensis* MR-1 for the bioreduction of Cr(VI)[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 345: 118596.
- [70] Li T, He Y H, Wang J W, et al. Bioreduction of hexavalent chromium *via* *Bacillus subtilis* SL-44 enhanced by humic acid: An effective strategy for detoxification and immobilization of chromium[J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 888: 164246.
- [71] Puglisi E, Pascazio S, Suciu N, et al. Rhizosphere microbial diversity as influenced by humic substance amendments and chemical composition of rhizodeposits[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 129: 82–94.
- [72] Kulikova N A, Stepanova E V, Koroleva O V. Mitigating activity of humic substances: Direct influence on biota[C]// *Use of Humic Substances to Remediate Polluted*

- Environments: From Theory to Practice. Dordrecht: Springer Netherlands, 2005: 285–309.
- [73] Filip Z K, Bielek P, Demnerova K. Prerequisites and susceptibility of humic acids to microbial utilization and transformation—a review[J]. Archives of Agronomy and Soil Science, 2011, 57(5): 445–454.
- [74] Liu X C, Ge W, Zhang X M, et al. Biodegradation of aged polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soil by *Paracoccus* sp. LXC combined with humic acid and spent mushroom substrate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 379: 120820.
- [75] Li Y, Tan W F, Koopal L K, et al. Influence of soil humic and fulvic acid on the activity and stability of lysozyme and urease[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(10): 5050–5056.
- [76] Lumactud R A, Gorim L Y, Thilakarathna M S. Impacts of humic-based products on the microbial community structure and functions toward sustainable agriculture[J]. Frontiers in Sustainable Food Systems, 2022, 6: 977121.
- [77] 方明智, 唐思琪, 孙煜臻, 等. 腐植酸淋洗对重金属污染土壤微生物群落结构影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(5): 1061–1070.
- [78] 郭越宏, 王建生, 张学洪, 等. 腐植酸对李氏禾-红壤处理系统中铬赋存形态、微生物群落及酶活性的影响[J]. 环境工程, 2021, 39(12): 234–242.
- [79] Yang F, Tang C Y, Antonietti M. Natural and artificial humic substances to manage minerals, ions, water, and soil microorganisms[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(10): 6221–6239.
- [80] Wang C Q, Cheng T F, Zhang D Y, et al. Electrochemical properties of humic acid and its novel applications: A tip of the iceberg[J]. Science of The Total Environment, 2023, 863: 160755.
- [81] Liang Y, Gardner D R, Miller C D, et al. Study of Biochemical Pathways and Enzymes Involved in Pyrene Degradation by *Mycobacterium* sp. Strain KMS[J]. Applied & Environmental Microbiology, 2006, 72(12): 7821–7828.
- [82] Visser S A. Physiological action of humic substances on microbial cells[J]. Soil Biology and Biochemistry, 1985, 17(4): 457–462.
- [83] Xie J C, Han X Y, Wang W X, et al. Effects of humic acid concentration on the microbially-mediated reductive solubilization of Pu(IV) polymers[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 339: 347–353.