



全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第9卷 第7期

Vol.9 No.7

中国科学院
生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版

7
2015

目次

综 述

混凝技术去除水中新兴污染物的研究进展	王东升	姜 巍	肖 峰	段淑璇(3069)
化学还原固定化土壤地下水中六价铬的研究进展	郑建中	石 美	李 娟	郭彩阳 张 良(3077)

水 污 染 防 治

复合生物滞留介质对雨水径流中重金属净化效果	王建龙	杨丽琼	黄 涛(3086)
电絮凝-超滤除氟工艺参数优化研究	王树青	胡承志	杨春风 李 静 刘会娟(3093)
PAC/AC 吸附对超滤膜去除再生水中有机物影响	孙丽华	陈雪如	冯萃敏 张雅君(3099)
不同黏土对盐酸环丙沙星和诺氟沙星的吸附特性	张艳红	王凤贺	纪营雪 段伦超 赵 斌(3106)
竹炭及其改性产品作为生物载体的应用研究	胡 萃	邹小明	张树聪 黄翔峰(3115)
不同高岭土体系混凝过程中絮体形态的变化	徐 慧	肖 峰	王东升(3121)
牛骨粉为晶种的磷酸钙结晶法回收污泥发酵液中磷	谷彩霞	张超杰	李咏梅 周 琪(3127)
微波促进 Fe@MCM-48 催化 $K_2S_2O_8$ 降解甲基橙废水	占昌朝	陈 义	严 平 谢宝华 曹小华 夏 祥(3134)
响应面法优化酵母菌处理餐饮废水	张树林	翁建男	陈思文 吕文洲(3141)
$MnFe_2O_4$ /埃洛石纳米管的制备及其对罗丹明 B 的吸附	关卫省	吕春芳	孙洋洋 杨茜怡 高盼盼(3147)
混凝沉淀-Fenton- $NaClO$ 氧化深度处理垃圾渗滤液	聂发辉	李文婷	刘占孟 刘玉清(3153)
苏南老城区合流制管网的溢流污染特征	周美成	陈 俊	董良飞 杨云安 许光明(3159)
聚合物水凝胶的制备以及吸附废水中铅离子	张一品	朱榕博	熊波文 张云燕 华 蓉 李正魁(3165)
活性污泥胞外聚合物在污水处理过程中的荧光特性	李志华	刘 毅	张 芹 张 妍(3172)
再生水中硫酸盐还原菌对 Q235 碳钢的腐蚀行为	万剑梅	田一梅	郑 波(3177)
改性钛白石膏对阳离子染料罗丹明 B 的吸附性能	蔡 宽	阮长城	李瑞萍 刘立明 赵晓蓉 黄应平(3184)
臭氧对再生水中指示病原微生物的灭活特性	潘观连	张 逢	席劲瑛 黄满红 胡洪营(3191)
牛粪生物炭对 Cd^{2+} 的吸附影响因素及特性	王丹丹	林静雯	张 岩 王禹川 孙丽娜 王英刚(3197)
填料配置方式对 SBBR 运行效能的影响	刘 畅		高大文(3204)
水平潜流人工湿地流场数值模拟与结构优化分析	丁彦礼	何 珊	宋志鑫 白少元 解庆林 游少鸿(3209)
生物炭对水中 Pb(II) 和 Zn(II) 的吸附特征	郭素华	许中坚	李方文 许丹丹(3215)
石墨烯-二氧化钛复合物对泰乐菌素的光解作用	曾晓明	郭学涛	杨 琛 党 志 胡 芸(3223)
连续微滤系统膜垢生长过程的模型与模拟	许丹宇	包洪福	石 岩(3229)
防渗帷幕对污染物阻滞的数值模拟	邓红卫	贺 威(3235)	
pH 对污水好氧处理过程 N_2O 产生的影响	闫 旭	李琦路	韩云平 郭 丽 刘理涛 孙剑辉(3240)
水泥渗入河道底泥对重金属镉的拦截作用	段智霞		樊贵盛(3247)
基于 SBBR 的单级自养脱氮快速启动	张小玲	邓杨帆	冯继贵 王靖楠 李 强(3252)
聚硅酸阳离子絮凝剂处理印染废水	李 冉	潘 杰	杨 江 秦文龙 贺延龄(3259)
低碳氮比对生物膜-电极反应器反硝化的影响	彭 宏	刘维仪	刘舒心 陈亚豪 肖 鸿(3263)
焦化废水深度回用中粉末活性炭的超声波再生	连子如	于海琴	孙慧德 成笠萌(3269)
微生物燃料电池化学阴极与生物阴极处理含铬废水	高雄英	吴夏芃	宋天顺 周楚新 韦 萍(3275)
单菌种和混合菌处理养殖污水的效果	宋协法	潘玉兰	马 真 董登攀 黄志涛(3281)
斜发沸石的改性及吸附机理及其对高氟水的去除	李尚蛟	王银叶	马 爽 肖艳华 骆永娜(3288)
自然通风条件下无砾石微孔管地下渗滤系统除污效果	周小波	王志帅	王成端(3293)
污泥提取液与普通小球藻相互影响的特性	闫 龙	陈秀荣	王 璐 赵 骏 鲍 征(3299)
溶解氧对氧化沟同步硝化反硝化脱氮比率的影响	薛武丹	彭党聪	王 攀 董 涛(3305)
4 个中山杉品种对富营养化水体的净化作用	韩路弯	华建峰	殷云龙 於朝广 施 钦(3311)
Mn_3O_4 催化臭氧化处理钻井废水	王 兵	袁 增	李永涛 任宏洋 曾 扬 岳 丞(3319)
抗生素类污染物对硝化污泥的生物抑制	李娟英	胡 谦	陈美娜 王肖颖 王 静(3325)
臭氧氧化处理养猪场厌氧沼液	曾 鑫	呼世斌	屈广周 王铁成 庞 敏 柴琴琴 姜 洋(3332)
河道底泥重金属浸出毒性分析及其固化/稳定化效果	侯浩波	刘 柳	周 旻 耿军军 汪韦兴 韩 毅 张维昊 叶雨朦 赵水纤(3339)

水污染防治

生物增效结合 SBR-AO 处理垃圾渗滤液	孙铁刚	孙翼虎(3345)
湖泊底泥磷释放及磷形态变化	高湘	李妍 何怡(3350)
电絮凝-离子交换-生化法处理化学镀铜废液	彭娟 赵陈冬 冯凡让	张庆喜 郑帅飞(3355)

大气污染防治

北京市垃圾填埋气体排放模拟及 CDM 现状分析	孙士超	卢宏伟	任丽霞	何理	张嘉琪(3361)
基于正交实验设计制备 Cu-Ce/TiO ₂ 的多元非线性回归分析	张浩	曹现雷	唐刚	刘影	刘影(3368)
表面活性剂对叶面滞尘作用的影响	吴桂香	吴超	石东平	潘伟	廖慧敏(3373)
针对街道峡谷内部气流场的参数化研究	黄欣	符祥文	刘峻峰	陶澍	陶澍(3379)
钛基催化剂的制备及其催化氧化苯乙烯性能	孙启猛 肖丽	赵朝成	王永强	丁翰林	吴昊澜(3387)
深圳市区空气污染的人工神经网络预测	王国胜	郭联金	董晓清	朱燕茹	朱燕茹(3393)
基于 Google Earth 的 2 种城市道路面积提取方法	赵文霞	刘娟	肖捷颖	肖捷颖	肖捷颖(3400)
酸碱改性对活性焦烧结烟气脱硫性能的影响	左嫣然 易红宏 唐晓龙	赵顺征	王志祥	张波文	高凤雨(3405)
柴油机 SCR 系统还原剂喷量自适应控制研究	刘胜	郭晓杰	张兰勇	张兰勇	张兰勇(3411)
燃煤发电厂 CO ₂ 排放强度计算方法解析与应用	李进	于海琴	陈蕊	陈蕊	陈蕊(3419)

固体废物处置

臭氧预处理促进剩余污泥的水解酸化	李斯施 刘东方 赵乐军	张国威	刘岩	高芳	王艺(3426)
强化污泥中木质纤维素产甲烷实验研究	郝晓地	王吉敏	胡沅胜	胡沅胜	胡沅胜(3431)
脱硫石膏与碳酸铵反应过程及反应机理	李春情 马丽萍 晏晓丹	彭思毅	王倩倩	连艳	朱斌(3441)
电子废弃物资源化全生命周期碳减排效益评估——以废弃电冰箱为例	宋小龙	王景伟	吕彬	吴雯杰	吴雯杰(3448)
山西省城市污泥农用潜力与安全施用	李桃 李伟 李筱梅	董志新	刘奋武	张吴平	卜玉山(3455)
樟树叶纤维素液态发酵的工艺优化	曾柏全	冯金儒	朱永瑞	徐甜	徐甜(3461)
粉煤灰与生石灰复合调理剂对市政污泥深度脱水性能的影响	刘强	陈晓欢	傅金祥	张晓强	张晓强(3468)
一氯苯在钕钒催化剂表面亲核取代反应的 DFT 计算	冯昱恒	蒋旭光	胡雨燕	陈德珍	陈德珍(3473)
味精生产过程中产生的废弃活性炭的再生	张利波 程松	夏洪应	张声洲	彭金辉	王仕兴(3479)

土壤污染防治

2,4,6-三氯酚在盐城湿地土壤中的吸附行为	马建永 吴向阳	丁成	陈天明	李朝霞	严金龙(3485)
超声波与 EDTA 联用对污染土中 Pb 的去除效果及其作用机理	张春雷	费小通	程成	Osei Anokye Obed	Osei Anokye Obed(3492)

生态修复工程

微曝气生物滤池-多级土壤渗滤系统强化脱氮处理新运粮河水	朱擎	杨飞飞	吴浩恩	冯传平	吴为中(3497)
北京南海子湖藻垫在春夏交替季节水华过程中的作用	尹涛	丁爱中	郑蕾	黄晓龙	谢恩(3503)
贯泾港构筑根孔湿地水质净化效果	王宝玲 潘潇 张荣斌	陈庆华	周春东	沈培锋	王为东 尹澄清(3509)
氮磷比对石油污染沙滩中 PAHs 去除的影响	夏文香	张丹峰	李金成	孟晶	于洋(3519)
太湖不同营养类型湖区沉积物磷的形态与吸附行为的比较	肖文娟	曹秀云	宋春雷	周易勇	周易勇(3525)
三峡库区香溪河流域磷矿废石磷素浸出特性	姜利国	梁冰	张梦舟	尹成薇	郑泽(3531)

环境生物技术

含油污泥中石油降解菌的分离及其降解特性	任丽君	刘宪斌	田胜艳	田胜艳(3538)
一株耐铬产碱菌的鉴定及其铬(VI)解毒特性	吴颖 邓鹏	贾燕	白群华	肖虹(3545)
一株铅镉抗性菌株的分离鉴定及其生物学特性	金忠民 郝宇	刘丽杰	张艳馥	赵静 李丹(3551)

环境监测与评价

胶原纤维固定酿酒酵母 BOD 传感器性能及应用	赵磊 金若芸	何利	陈姝娟	刘书亮	韩新锋(3558)
-------------------------------	--------	----	-----	-----	-----------

噪声污染防治

GIS 模糊评价模型在城市声功能区划分中的应用	林国锦	徐明德	赵腊梅	张君杰	张君杰(3565)
-------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----------

相关研究

电化学阴极活化掺硼金刚石膜电极	蒋盈盈	毛本将	李启彬	李启彬(3571)
气液混合脉冲放电等离子体再生活性炭系统优化研究	王慧娟 依成武	刘永杰	郭贺	储金宇(3579)

氮磷比对石油污染沙滩中 PAHs 去除的影响

夏文香 张丹峰 李金成* 孟晶 于洋

(青岛理工大学 环境与市政工程学院, 青岛, 266033)

摘要 溢油风化后粘附在沙滩上, 其中的多环芳烃(PAHs)很容易在环境中残留, 对人类健康和生态环境构成威胁。以萘、蒽、芘为对象, 研究了生物柴油-营养盐联合修复油污沙滩时氮磷比的影响。结果表明, 生物柴油可使细沙中的 PAHs 释放并使其在海水中的浓度显著升高; 系统中石油降解菌和异养菌总数分别在 N/P 为 5:1 和 10:1 时达最高; 在萘的生物降解过程中, N/P 为 5:1 时的速率常数分别是 N/P 为 10:1 和 1:1 时的 1.3 和 2.9 倍, 蒽的生物降解结果与此类似。然而, 不同的 N/P 比对芘的降解速率几乎没有影响。研究结果可为石油污染沙滩中 PAHs 的去除提供数据支持。

关键词 多环芳烃 生物降解 氮磷比 生物柴油 沙滩

中图分类号 X55 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2015)07-3519-06

Influence of N/P ratio on removal of PAHs from petroleum contaminated sandy beach

Xia Wenxiang Zhang Danfeng Li Jincheng Meng Jing Yu Yang

(Department of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao, 266033, China)

Abstract PAHs in weathered oil attaching to the sandy beach can remain for a long time and may do great threats to human health and ecosystems. The influence of N/P ratio on the combined bioremediation of oil-polluted sandy beach by biodiesel and nutrients was studied taking naphthalene, anthracene and pyrene as research objects. Results showed that biodiesel made PAHs release from fine sands and their concentration in seawater rose significantly. The numbers of petroleum degrading bacteria and total heterotrophic bacteria were the highest when N/P ratios were 5:1 and 10:1. In the biodegradation process of naphthalene, the degradation velocity constants in 5:1 group were 1.3 and 2.9 times, respectively compared to N/P ratios of 10:1 and 1:1, which was similar with the results of anthracene biodegradation. However, N/P ratio had no influence on the biodegradation of pyrene. The results could provide data support to the removal of PAHs from oil polluted sandy beach.

Key words PAHs; biodegradation; N/P ratio; biodiesel; sandy beach

石油是由烷烃、芳香烃、树脂与沥青质等构成的复杂混合物^[1]。据统计, 每年有 200 ~ 1 000 万 t 的石油进入海洋, 约占世界石油总产量的 0.5%^[2]。尽管溢油后会采取多种应急措施进行处理, 但是在波浪、海流的作用下, 仍然会有很多石油向岸边聚集并污染海岸带^[3]。这些风化后的石油其轻质组分已得以挥发, 而多环芳烃等很容易在环境中残留。多环芳烃(PAHs)是一类由 2 个或 2 个以上苯环连在一起组成的碳氢化合物。在 16 种优先控制的 PAHs 中, 2~3 环 PAHs 的急性毒性较强, 而高环数 PAHs 对许多生物具有致癌、致畸、致突变性^[4]。研究表明, 残留在沙滩中的 PAHs 可以多年保持不变, 对海洋生态环境构成持久威胁^[5]。

海岸带并不缺乏降解石油的微生物。石油为微生物提供了充足的碳源, 而氮、磷营养相对缺乏, 因

此, 溢油污染海岸带通常采用施加营养的生物修复法, 该技术已在多个污染现场成功实施且未带来负面环境影响^[6-8]。近年来, 人们尝试将生物柴油用于污染环境的生物修复。Taylor L. T. 等^[9]的研究表明, 向煤焦油污染的土壤中施加生物柴油促进了焦油的溶解和分散, 提高了焦油中 PAHs 的降解率; 夏文香等^[10]发现, 施加生物柴油和营养有助于滨海构筑物上的残油释放进海水中, 并促进海水中降解石

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50979038); 国家海洋局海洋溢油鉴别与损害评估技术重点实验室开放研究基金资助项目(201403)

收稿日期: 2014-05-30; **修订日期:** 2014-07-18

作者简介: 夏文香(1969—)女, 博士, 教授, 主要从事水环境污染生物修复研究工作。E-mail: xia-wx@163.com

* 通讯联系人, E-mail: lijch-1@163.com

油微生物的增殖和石油的降解。然而,在开展石油污染海滩联合生物修复时,不同比例的氮磷营养对 PAHs 降解的影响尚未进行系统研究。

本研究采用模拟实验,以海滩残留油中的萘(2 环)、蒽(3 环)、芘(4 环)等 3 种 PAHs 为对象,研究在生物柴油和营养盐联合作用下,不同 N/P 比对 PAHs 生物降解的影响,以期减少海滩上 PAHs 的残留提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

海水取自青岛汇泉湾。经沙滤后再经 0.22 μm 微孔滤膜过滤除菌。海水 pH 为 7.80、盐度 30‰;细沙取自青岛汇泉湾,其中粒径小于 0.2 mm 的占 22.5%,0.2~1 mm 的占 74.2%,大于 1 mm 的占 3.3%。使用前用酸浸泡,并作灭菌处理。

实验实验用原油在 20℃ 下,密度为 0.987 g/cm³,运动粘度为 86.55 mm²/s,API 为 11.9;生物柴油在 20℃ 下,密度 0.836 为 g/cm³,运动粘度为 5.6 mm²/s,饱和酯百分比 8.9%。

石油污染细沙的准备:将原油在通风、室温条件下风化 15 d 使轻质组分挥发。用石油醚溶解风化后的原油,然后加入细沙中充分搅拌直至石油醚完全挥发。将油污细沙置于通风厨中风化 5 d,然后装入具塞玻璃瓶中备用。经测定,细沙中石油的量为 298.8 mg/kg。

土著菌菌液的准备:从青岛油港码头取石油污染海水水样,按照参考文献[10]的方法准备实验用菌液。

1.2 实验装置及安排

设 2 组平行实验,每组采用 3 套自制的海滩模拟装置(如图 1 所示)。该装置的长宽高分别是 100

cm×26 cm×27 cm,分为水区和沙区。水区中设有有机玻璃柱,通过时间继电器设置通、断电时间,控制电磁阀门开启,通过空气泵使得有机玻璃柱中的液面周期性地上升、下降,以模拟海水对沙滩的作用。

将 20 kg 石油污染细沙分别置于沙滩模拟装置中,然后加入 23 L 灭菌海水至滩体高度的 2/3,再加入生物柴油、菌液(系统中初始异养菌总数为 1.02×10⁶ 个/mL,降烃菌数量 2.35×10⁵ 个/mL)和氮磷营养,使海水中 N:P 的营养配比分别为 5:1,1:1,10:1,实验设计如表 1 所示。定期从装置不同位置处取沙样、水样,将其分别混合后测定多环芳烃和微生物量,2 个组的结果取平均值。

表 1 实验设计

Table 1 Experimental design

分 组	生物柴油 投加量(g)	NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	PO ₄ ³⁻ -P (mg/L)	N/P
N5/P1	25	10.6	2.2	5:1
N1/P1	25	2.1	2.0	1:1
N10/P1	25	21.3	2.3	10:1

1.3 主要仪器和药品

GC-2010 Plus 气相色谱(日本岛津);Agilent DB-5 气相毛细管柱(美国 SUPELCO 公司);DC-12 型氮吹仪(上海安谱科学仪器有限公司);UV-2000 型紫外分光光度计(尤尼柯仪器有限公司)。

实验所用的 PAHs(萘、蒽、芘)标品均来自为 Dr. Ehrenstorfer 公司;二氯甲烷为农残级,其余试剂均为分析纯。

1.4 测定方法

1.4.1 气相色谱法测定水样和沙洋中的多环芳烃

样品准备:向水样(沙样)中加入二氯甲烷萃取 2 次,将合并的萃取液通过硅酸镁层析柱以消除生物柴油的影响。然后定容、浓缩,将样品装入带有针式滤器的针管中过滤到 2 mL 的进样瓶中待测。

气相色谱条件:载气(氮气)流量 2 mL/min;空气流速 300 mL/min;氢气流速 30 mL/min;尾吹气流速 1 mL/min。分流进样分流比:1:5,进样量 1 μL。柱始温 50℃(恒温 1 min),以 15℃/min 升温速率升至 170℃(恒温 2 min),然后以 8℃/min 升温速率升至 220℃,再以 3℃/min 升温速率升至 300℃(恒温 9 min)。进样口温度 300℃;检测器温度 300℃。

1.4.2 MPN 法测定异养菌总数和降降解菌数量

石油烃降解菌的培养采用 Bushnell-Hass 培养

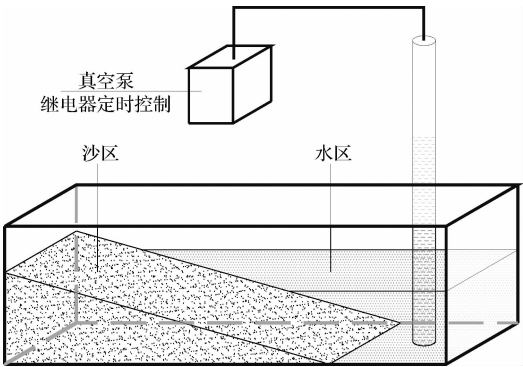


图 1 海滩模拟装置图

Fig. 1 Simulated systems of sandy beach

基并补充 2% (w/w) 的 NaCl, 在 25℃ 培养 3 周; 异养菌采用 Marine Broth 2216 (Difco) 培养基, 在 25℃ 培养 48 h。具体测定方法见参考文献[11]。

2 结果与讨论

2.1 细沙中 PAHs 的变化

N/P 营养配比分别为 5:1、1:1 和 10:1 的 3 个实验组分别标记为: N5/P1 组、N1/P1 组和 N10/P1 组。细沙中芘、蒽和萘 3 种多环芳烃量随时间的变化曲线如图 2 所示。

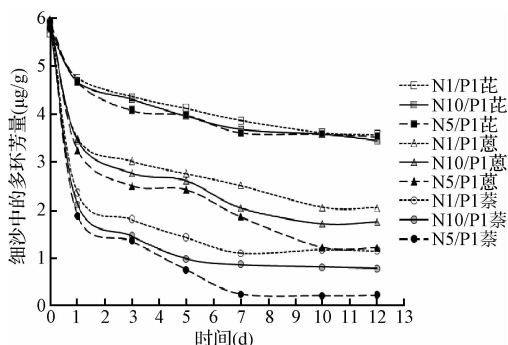


图 2 细沙中芘、蒽、萘量随时间的变化曲线

Fig. 2 Variation of pyrene, anthracene and naphthalene in fine sand with time

图 2 显示, 加入生物柴油后细沙中萘、蒽、芘的浓度逐渐下降, 这与课题组前期有关生物柴油促进原油污染砂粒释放油的研究结果^[12]相类似, 表明生物柴油可以促使细沙中的石油释放进海水中, 从而增大了与海水中降烃菌的接触面积, 有利于后续的生物修复。

从图 2 还可以看出, 不同的氮磷比对细沙中萘、蒽的残留量有比较显著的影响, 沙中的残留量从高到低的顺序均是 N1/P1、N10/P1 和 N5/P1 组, 表明氮磷比为 5:1 时最有利于细沙中萘和蒽的释放; 而氮磷比对芘的残留没有显著影响。在同样的氮磷比下, 不同的多环芳烃在细沙中的残留量也有显著差别。对受试的 3 种多环芳烃来说, 4 环的芘的残留量最高, 2 环的萘的残留量最低, 3 环的蒽的残留量居于二者之间。

2.2 海水中多环芳烃的变化

实验中观测到海水中多环芳烃的浓度较高, 这是因为生物柴油可以将石油溶解并形成混合物进入

水体中, 因而使石油出现假增溶现象^[13]。海水中萘和蒽的浓度随时间的变化情况如图 3 所示。

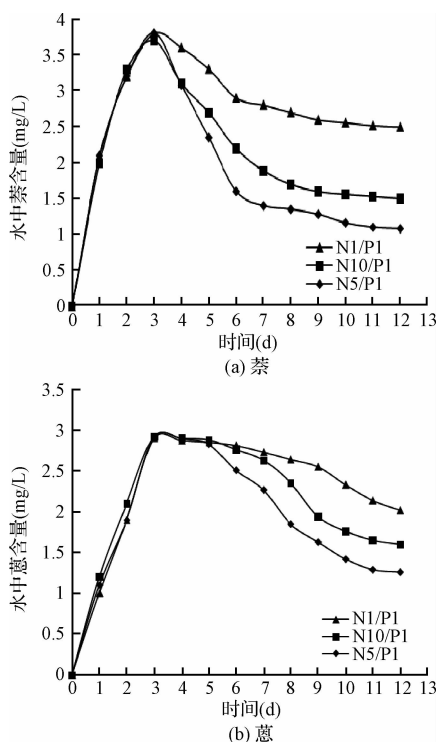


图 3 海水中萘和蒽浓度随时间的变化

Fig. 3 Variation of naphthalene and anthracene concentration in seawater with time

图 3 的结果表明, 实验前 3 天, 海水中萘和蒽浓度均呈上升趋势, 3 d 后浓度逐渐下降。其中, 萘的浓度下降较快, 蒽的浓度在第 3~5 天基本持平后也开始下降, 二者相比, 萘的浓度下降更快。考察氮磷比对水中萘和蒽的影响, 发现氮磷比为 5:1 时浓度降低最多, 氮磷比为 1:1 时海水中残留的浓度较高。

图 4 是海水中芘浓度随时间的变化情况。从图 4 可以看出, 在实验的前 6 天, 海水中芘的浓度一直在上升, 前期比较迅速, 后期缓慢上升; 6 d 后, 浓度缓慢下降, 在不同的氮磷比下其变化趋势基本相同, 氮磷比似乎对水中芘的浓度没有太大影响。

2.3 海水中微生物量的变化

实验中测定了不同氮磷比时海水中异养菌总数和降烃菌的数量, 其对数值在第 4、8 和 12 天的变化情况如图 5 所示。

从图 5 可以看出, 在实验第 4 天, 异养菌和降烃

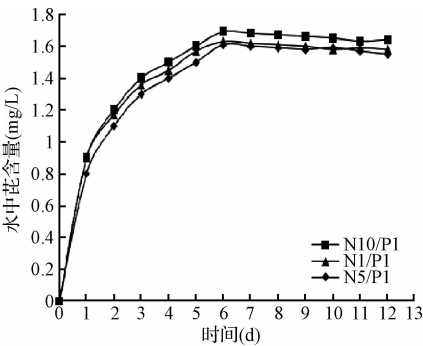


图 4 海水中芘浓度随时间的变化

Fig.4 Variation of pyrene concentration in seawater with time

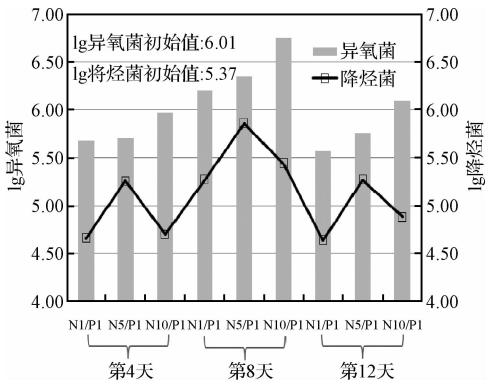


图 5 不同氮磷比时异养菌和石油降解菌数量随时间的变化

Fig.5 Variation of total heterotrophic bacteria and petroleum degrading bacteria with time under different N/P ratios

菌的数量均比初始值有所下降,这可能是因为在系统中加入的风化油与菌液培养时的石油成分不同,因对细菌造成了一定的毒性;随着时间进行,到实验第 8 天时,系统中的异养菌和降烃菌数量均超过了初始值,表明细菌已经适应了石油的毒性;到实验结束的第 12 天,系统中的异养菌和降烃菌数量均有所下降,这可能是细菌代谢产物的积累和营养的消耗所造成的^[14]。

考察图 5 中不同氮磷比对细菌数量的影响,发现异养菌数量在氮磷比为 10:1 组一直保持最高,说明较多的 N 源有助于异养菌的增殖。对于降烃菌来说,当氮磷比为 5:1 时其数量保持最高,说明此时的氮磷比更有利于降烃菌的生长。计算降烃菌占异养菌的比例,发现当氮磷比为 1:1、5:1 和 10:1 时,其平均值分别为 10.9%、33.7% 和 5.5%,表明氮磷

比为 5:1 时系统中有更多的降烃菌得以增殖。

2.4 不同氮磷比时的生物降解动力学

根据图 2~4 可知,系统中前几天发生的过程主要是细沙中的多环芳烃释放到海水中。从第 3 天开始,海水中的萘和蒽浓度开始降低,表明生物降解开始发挥主要作用,而芘浓度直到 6 d 以后才略微有点下降。假设萘和蒽的降解过程符合一级动力学模式,则从第 3 天开始,不同氮磷比下萘和蒽的降解动力学分析如表 2 所示。

表 2 萘和蒽的生物降解动力学特征

Table 2 Dynamic character of naphthalene and anthracene biodegradation

组 别	回归方程	相关系数 R^2	半衰期 (d)
萘 N5/P1	$y = 0.137x - 0.197$	0.867	7.3
萘 N10/P1	$y = 0.102x - 0.172$	0.897	9.8
萘 N1/P1	$y = 0.047x - 0.087$	0.891	21.3
蒽 N5/P1	$y = 0.110x - 0.440$	0.963	9.1
蒽 N10/P1	$y = 0.078x - 0.342$	0.922	12.8
蒽 N1/P1	$y = 0.040x - 0.179$	0.885	25.0

从表 2 中可以看出,无论萘还是蒽,当氮磷比为 5:1 时其降解的半衰期均最短,其次为 10:1 和 1:1 组,表明氮磷比为 5:1 时最有利于二者的降解。这与图 5 中的微生物学分析相吻合。当氮磷比为 5:1 时,降烃菌的数量最多,占异养菌的比例也最高,因而有效促进了萘和蒽的降解。何良菊等^[15]研究了污染土壤中石油烃降解的营养平衡,发现实验条件下土壤中石油烃降解所需营养物质氮磷的配比为 5.67:1,这与本研究的结果相类似。

与萘和蒽不同,海水中的芘从第 6 天开始缓慢下降,但是不同的氮磷比对下降速率似乎没有太大的影响。按照表 2 的研究方式分析芘的降解动力学,发现在不同的氮磷比下其半衰期均为 200 d 左右(数据未列出),表明通过改变营养对比对芘的降解影响很小。这是因为芘是包含 4 个苯环的多环芳烃,而 PAHs 的降解与环数有关,环数越多越难降解^[16]。与苯环数较少的萘和蒽相比,含有 4 个苯环的芘更为稳定,而土著菌很可能不具备降解芘的酶系。如果能引进高效降解菌,系统中残余的芘可望得到较好清除。

2.5 不同氮磷比下多环芳烃的去除效果

实验结束后测定残留在沙区、水区和实验装置上的 PAHs,根据 PAHs 的初始值,计算多环芳烃的总去除率,如图 6 所示。

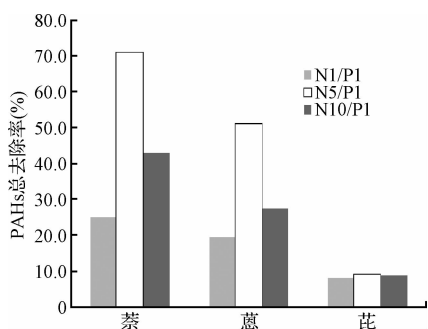


图 6 不同氮磷比下多环芳烃的总去除率

Fig. 6 Total removal rate of PAH under different N/P ratios

图 6 显示不同氮磷比条件下系统对多环芳烃的去除率差异较大。其中, N5/P1 组多环芳烃的去除率最高, 蒽、蒎、芘的去除率分别达到 70.9%、51.2% 和 9.1%; 而 N1/P1 组和 N10/P1 组对多环芳烃的去除率均较低, 其中 N1/P1 组对蒽、蒎、芘的去除率最低, 分别为 25.0%、19.4% 和 7.9%, 而 N10/P1 组对蒽、蒎、芘的去除率介于二者之间, 表明更高的 N/P 比并没有促进 PAHs 进一步发生生物降解。

在以往海岸带石油污染物生物降解的研究中, 适宜的 NO_3^- -N 浓度差异较大, 如 Venosa A. D. 等^[7]认为, NO_3^- -N 浓度为 1.5 ~ 2.0 mg/L 时可以使降解石油微生物达到最大的降解速率; 而 Du Xiaoming 等^[17]认为当 NO_3^- -N 浓度在 10 mg/L 时就开始限制对石油的生物降解; Ahn C. H. ^[18]在研究中使用的 N 浓度在 6.25 ~ 400 mg/L 之间, 结果表明, 25 mg/L 是最理想的。本研究中的初始 NO_3^- -N 浓度分别为 10.6、2.1 和 21.3 mg/L, 结果表明, NO_3^- -N 浓度为 10.6 mg/L、氮磷比为 5:1 时的修复效果最好。可见氮源的加量并不是越多越好, 过量时会对石油降解菌产生毒性效应^[19]。同时, 施加的氮源应与系统中的碳源相匹配, 如本研究条件下碳氮比为 20:1, 此时施加的氮磷营养比例以 5:1 时效果最好。

3 结 论

(1) 施加生物柴油可以使细沙中的 PAHs 释放

到海水中, 使海水中 PAHs 的浓度显著升高。

(2) 氮磷比会影响系统中的细菌数量, 其中 N/P 为 5:1 时降烃菌的数量最多, 其占异养菌总数的比例也最高; 而 N/P 为 10:1 异养菌总数最高。

(3) 在不同的氮磷比下, 蒽、蒎生物降解的半衰期均在 25 d 以内, 其降解速率常数当 N/P 为 5:1 时分别是 N/P 为 10:1 和 1:1 的 1.3、1.4 和 2.9、2.8 倍, 表明氮磷比会在一定程度上影响二者的生物降解速率。

(4) 芘生物降解的半衰期高达 200 d, 表明 4 环的芘难以被土著微生物降解。动力学分析表明, 氮磷比对芘的降解速率常数几乎没有影响, 需要引入高效降解菌来将其清除。

(5) 实验条件下, 采用生物柴油-营养盐联合修复模拟石油污染沙滩, 适宜的氮磷比为 5:1。

在开展溢油污染沙滩的生物修复实践时, 可以根据溢油的类型和海滩环境条件, 通过室内模拟实验确定适宜的氮磷比, 使得修复在更为有利的条件下进行。为了避免营养在被利用前就流失, 可以采用控释型营养剂, 以避免对环境带来不利影响。

参 考 文 献

- [1] Sugiura K., Ishihara M., Shimauchi T., et al. Physicochemical properties and biodegradability of crude oil. *Environmental Science & Technology*, **1997**, 31(1):45-51
- [2] 国家海洋局. 20 世纪末中国海洋环境质量公报. 北京: 国家海洋局, **1999**:3-23
- [3] 沈德中. 污染环境的生物修复. 北京: 化学工业出版社, **2002**:268-279
- [4] 潘峰, 耿秋娟, 楚红杰, 等. 石油污染土壤中多环芳烃分析及生态风险评价. *生态与农村环境学报*, **2011**, 27(5):42-47
- [5] Pan Feng, Geng Qiujuan, Chu Hongjie, et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum contaminated soils and its ecological risk assessment. *Journal of Ecology and Rural Environment*, **2011**, 27(5):42-47 (in Chinese)
- [6] Teal J. M., Farrington J. W., Burns K. A., et al. The West Falmouth oil spill after 20 years: Fate of fuel oil compounds and effects on animals. *Marine Pollution Bulletin*, **1992**, 24(12):607-614

- [6] Bragg J. R., Prince R. C., Harer E. J., et al. Effective-

- ness of bioremediation for the Exxon Valdez oil spill. *Nature*, **1994**, 368:413-418
- [7] Venosa A. D. , Suidan M. T. , Wrenn B. A. , et al. Bioremediation of an experimental oil spill on the shoreline of Delaware Bay. *Environmental Science & Technology*, **1996**, 30 (5):1764-1775
- [8] 李金成,郑西来,夏文香,等. 石油污染海滩的生物修复实践及营养施加策略. *海洋湖沼通报*, **2008**, (4): 109-115
Li Jincheng, Zheng Xilai, Xia Wenxiang, et al. Bioremediation practice of oil-polluted beach and strategies of nutrients addition. *Transactions of Oceanology and Limnology*, **2008**, (4):109-115 (in Chinese)
- [9] Taylor L. T. , Jones D. M. Bioremediation of coal tar PAH in soils using biodiesel. *Chemosphere*, **2001**, 44 (5): 1131-1136
- [10] 夏文香,张丹峰,肖行川,等. 利用生物柴油去除滨海构筑物上原油的模拟研究. *环境工程学报*, **2014**, 8(1): 87-91
Xia Wenxiang, Zhang Danfeng, Xiao Xingchuan, et al. Simulative study on removal of crude oil from coastal structures by biodiesel. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2014**, 8(1):87-91 (in Chinese)
- [11] Xia Wenxiang, Li Jincheng, Song Zhiwen, et al. Effects of nitrate concentration in interstitial water on the bioremediation of simulated oil-polluted shorelines. *Journal of Environmental Sciences*, **2007**, 19(12):1491-1495
- [12] 肖行川,夏文香,马林凤,等. 生物柴油促进原油污染砂粒释放油. *环境工程学报*, **2012**, 6(3):1047-1050
Xiao Xingchuan, Xia Wenxiang, Ma Linfeng, et al. Application of biodiesel to release oil from crude oil contaminated sand. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2012**, 6(3):1047-1050 (in Chinese)
- [13] Fernández-álvarez P. , Vilab J. , Garrido J. M. , et al. Evaluation of biodiesel as bioremediation agent for the treatment of the shore affected by the heavy oil spill of the Prestige. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 147(3): 914-922
- [14] 马文漪,杨柳燕. 环境微生物工程. 南京:南京大学出版社, **1998**
- [15] 何良菊,李培杰,魏德洲,等. 石油烃微生物降解的营养平衡及降解机理. *环境科学*, **2004**, 25(1):91-94
He Liangju, Li Peijie, Wei Dezhou, et al. Nutrient balance and mechanism of biological degradation of oil. *Environmental Science*, **2004**, 25(1):91-94 (in Chinese)
- [16] 陈勇,郑向群,张从,等. 降解菌对堆肥中多环芳烃降解作用的初步研究. *农业环境保护*, **2000**, 19(1):53-55
Chen Yong, Zheng Xiangqun, Zhang Cong, et al. Primary study on degradation of the polycyclic aromatic hydrocarbon in compost by bacteria. *Agro-environmental Protection*, **2000**, 19(1):53-55 (in Chinese)
- [17] Du Xiaoming, Reeser P. , Suidan M. T. Optimum nitrogen concentration supporting maximum crude oil biodegradation in microcosms // *Proceedings of 1999 International Oil Spill Conference*. Washington, DC: American Petroleum Institute, **1999**
- [18] Ahn C. H. The Characteristics of Crude Oil Biodegradation in Sand Columns under Tidal Cycles. OH, USA: University of Cincinnati, **1999**
- [19] Pritchard P. H. , Mueller J. G. , Rogers J. C. , et al. Oil spill bioremediation: Experiences, lessons and results from the Exxon Valdez oil spill in Alaska. *Biodegradation*, **1992**, 3(2-3):109-132