

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018012902

李沅蔚, 王传远, 邹艳梅, 等. 渤海表面沉积物中石油-重金属复合污染的生物修复[J]. 环境化学, 2019, 38(1): 186-194.

LI Yuanwei, WANG Chuanyuan, ZOU Yanmei, et al. Bioremediation of combined pollution of petroleum and heavy metal in the surface sediments of Bohai Sea[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(1): 186-194.

渤海表面沉积物中石油-重金属复合污染的生物修复*

李沅蔚^{1,2} 王传远^{1**} 邹艳梅^{1,2} 吕双燕³

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台, 264003; 2. 中国科学院大学, 北京, 100049;
3. 鲁东大学资源与环境工程学院, 烟台, 264025)

摘要 对渤海中部蓬莱 19-3 溢油污染区域某溢油钻井平台附近海域的表层沉积物中的重金属、石油烃含量进行了分析, 阐述了石油生物修复过程中沉积物中重金属浓度随着石油降解的变化规律, 探讨了二者的相关性. 结果表明, 随着石油的降解, 重金属 Cr、Cu、Ni、As 和 Cd 的浓度呈现出一种先上升后下降的趋势, 并且浓度变化幅度较大. 前期沉积物中重金属浓度的升高可能与石油降解有一定的相关性, 后期重金属浓度降低可能是微生物、植物的作用、沉积物的再悬浮作用或重金属的纵向迁移导致的. Pb 则随着修复的进行表现为浓度的持续减小, 且变化幅度较平稳, 这可能与活性 Pb 与沉水植物根系的作用以及沉积物 pH 和有机质含量减少有关. 修复后除 As(8.2%) 外, 沉积物中的 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Cd 浓度的降低幅度为 48.5%—69.6%, 表明石油降解菌对沉积物中的重金属也有良好的修复效果. 本研究将为石油污染土壤或沉积物中的重金属与石油烃复合污染的生物修复提供一定的理论基础.

关键词 渤海, 溢油污染, 石油降解, 沉积物, 重金属, 生物修复.

Bioremediation of combined pollution of petroleum and heavy metal in the surface sediments of Bohai Sea

LI Yuanwei^{1,2} WANG Chuanyuan^{1**} ZOU Yanmei^{1,2} LYU Shuangyan³

(1. Yantai Institute of Coastal Zone Research Chinese Academy of Sciences, Yantai, 264003, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China;
3. School of Resources and Environmental Engineering, Ludong University, Yantai, 264025, China)

Abstract: Concentrations of heavy metals and petroleum hydrocarbons in the surface sediments collected from the offshore oil drilling platform in the Penglai 19-3 oil spill accident area of Bohai sea were measured to analyze the variation pattern of the heavy metal concentration with petroleum degradation during the petroleum bioremediation, and the correlation between the two pollutants. The results showed that the concentrations of Cr, Cu, Ni, As and Cd increased first and then decreased with the degradation of oil. In the early stage, the increase of the heavy metal concentration may be related to petroleum degradation. And the later decline may be caused by the function of microorganism and plant, resuspension of sediments or vertical migration of heavy metals. In contrast, the concentration of Pb declined steadily, which may be due to the interaction between effective Pb and root of submerged plants or decreasing of pH and organic matter content in the sediments. Except for As (8.2%), the extent of Cr, Cu, Ni, Pb and Cd reduction ranged from 48.5% to 69.6%. It

2018 年 1 月 29 日收稿 (Received: January 29, 2018).

* 烟台市科技发展计划项目 (2018ZHGY079) 和国家海洋局北海分局渤海中部公共海域沉积物现场微生物修复项目 (QDZC20150420-002) 共同资助.

Supported by the Key Projects in the Yantai Science & Technology Pillar Program (2018ZHGY079) and the Program of Science and Technology Service Network Initiative, Chinese Academy of Sciences (QDZC20150420-002).

** 通讯联系人, Tel: 13694635801, E-mail: cywang@yic.ac.cn

Corresponding author, Tel: 13694635801, E-mail: cywang@yic.ac.cn

confirmed that the oil degradation bacteria had a great effect on the remediation of heavy metals.

Keywords: Bohai, oil spill pollution, petroleum degradation, sediment, heavy metal, bioremediation.

近几十年来,对渤海的大规模石油开发和高强度人为干扰综合作用已经导致渤海生态系统出现了一定程度的退化,而重金属污染则是该区生态系统退化的一个重要驱动因素.渤海作为重要的海上运输通道,各类船舶碰撞事故时有发生,并且由于石油平台众多,大量输油管道分布在海底,使得该海域成为溢油污染高发区^[1].研究表明,渤海总石油烃(TPH)含量介于 15.2×10^{-6} — 65.3×10^{-6} ,平均值为 30.1×10^{-6} ;其中渤海湾含量最高,辽东湾次之,莱州湾的含量最小^[2-3].其特殊的近封闭地理环境导致渤海的自净能力相对较差,绝大部分溢油滞留在海洋及周边海岸带中.其会对周边海底植物、浮游生物以及各种海洋动物产生毒害,最终通过食物链作用于人体,对人体健康造成危害^[4].重金属是指比重大于 $4.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的一类金属元素,主要包括 Cu、Pb、Cr、Cd、Ag、Zn、Ni 等地球化学元素^[5].重金属污染具有以下几个特征:来源广、难降解、在沉积物或土壤中潜伏时间长难以被发现,并且脂溶性强,可以随生物链层层累积,最终危害人类健康^[6].近年来,通过对渤海重金属污染进行观测和生态风险评价,可以发现渤海各海域以及河口区域均存在不同程度的重金属污染情况.李建军等发现辽东湾存在重金属 Pb 严重超标^[7].彭士涛等对渤海湾进行生态风险评价,得出轻微生态危害的结论,并且 Cd 为主要污染物^[8].张玉凤等通过研究发现锦州湾区域处于高潜在风险等级,其沉积物中 Zn、As、Cr、Pb 等重金属达到了极重的污染程度^[9].

土壤重金属修复主要包括物理修复、化学修复以及生物修复,其中生物修复以其成本低、环境友好、操作简单、修复效果好等特点备受关注.生物修复分为植物修复和微生物修复.已有许多国内外的研究表明,微生物不能降解和破坏重金属,但可通过作用改变其化学或物理特性从而影响金属在环境中的迁移与转化^[10-12].目前关于微生物修复的研究方向大部分以微生物吸附氧化还原重金属和微生物矿化固结重金属离子为主,后者主要是在过程中微生物释放出有机质,有机质与重金属结合将离子态的重金属转变为有机矿物^[13].此外,微生物可以通过和植物的联合修复提高重金属修复效率^[14].一方面微生物可以通过对重金属产生表面吸附、胞内累计以及生物转化等过程增加重金属的生物有效性,另一方面微生物可以通过在植物根部释放分泌物如有机酸生长素等,来增强植物对重金属的抗性,优化根际环境,从而达到促进植物对重金属的吸收和转运的目的,提高重金属修复效率^[15-16].渤海生态环境脆弱,而我国海洋生态修复起步较晚,目前关于渤海的生态环境修复主要包括:生物资源修复、海岸修复、滨海湿地修复、海藻场修复以及海岛修复^[17].对于渤海石油、重金属污染生态修复的研究主要侧重于研究石油降解微生物的作用机理和高效菌株的筛选,而关于渤海石油原位修复的研究报道较少.

2011 年 6 月蓬莱 19-3 油田 B 平台、C 平台先后发生地质性溢油事故,造成大量原油和油基泥浆入海,溢油事故对渤海海洋生态环境造成严重污染.目前,随着溢油事故渔业损失赔偿和补偿资金的到位,海洋生态修复工作逐步开展.2015 年 8 月,我们对渤海中部油气生产区某钻井平台周围海域沉积物石油烃污染物开展了现场微生物修复项目.基于渤海中部公共海域沉积物现场微生物修复项目研究过程中石油烃修复效果评估研究,本文对修复区域表层沉积物的重金属污染物进行了分析,分析了该生物修复工程对重金属污染物的作用规律,进而探讨了重金属生物修复的可行性,为海洋污染物的生物修复提供一定的理论和科学数据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品采集

表层沉积物样品的采集使用箱式取样器分别于 2015 年 8 月(修复前)、2015 年 12 月(修复后初次评估)和 2016 年 8 月(修复后二次评估)采集获得.采样点站位如图 1 所示,其中 BH21 为非油气采集区,PL2、PL7、PL8 和 PL17 为石油平台外围的点,PL4、PL5 和 PL6 为临近石油平台采集点.样品采集后,将其放入 $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰柜中冷冻保存,送回实验室进行分析.

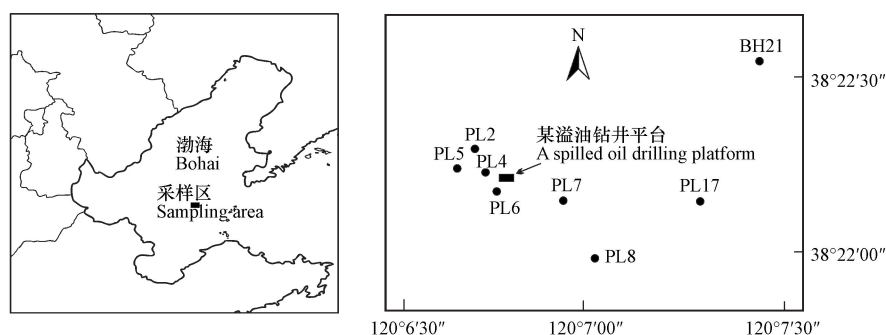


图 1 研究区域与采样站位

Fig.1 Study area and locations of sampling sites in Bohai

1.2 样品处理与分析

(1) 沉积物重金属总量测定

将样品风干后研磨至 100 目,称取约 0.100 g 于聚四氟乙烯消解罐中,并加入 5 mL 氢氟酸,2 mL 硝酸,1 mL 高氯酸,然后放入高压罐中,并置于 180 °C 的密闭环境中高温消解约 12 h.随后取出消解罐,放在电热板上加热到 140—150 °C,待白烟冒尽样品成牙膏状即可.再加入 2 mL 硝酸,2 mL 去离子水回溶,并在 150 °C 密闭环境中高温消解约 12 h.最后转移到容量瓶定容至 50 mL 待测.为了降低实验误差,每 3 个样品加一个空白样,并且对每个样品做 1 个平行样.

样品中各重金属的含量用 Perkin Elmer(Hong Kong) Ltd.公司的 ELAN DRC II 型电感耦合等离子体质谱仪测定.

(2) 沉积物石油烃总量测定

使用真空冷冻干燥机将样品冷冻干燥,除去其中杂质,用玛瑙研钵研磨并过 100 目筛,最后放入聚乙烯袋中封存备用.称取适量处理过的样品,包于滤纸筒中,然后放入索氏抽提器中用重蒸二氯甲烷抽提 24 h.旋转蒸发抽提出的溶液,直至溶液体积缩小到 5 mL,再将正己烷作为新溶剂替换原来的溶剂,并浓缩到 1 mL.然后将去活性中性氧化铝、去活性中性硅胶和无水硫酸钠按由下至上的顺序加入到 30×150 mm 的层析柱中,厚度分别为 3、3、1 cm,向层析柱滴入上述浓缩液,然后用少许正己烷/二氯甲烷和正己烷溶剂充分淋洗出样品中的有机组分(饱和脂肪烃和芳烃),收集淋洗出的溶液于样品瓶中,并放入冰箱冷藏.最后使用氮吹仪对淋洗出的溶液进行氮吹,浓缩至 0.5 mL,并以正己烷为溶剂将浓缩液转移到 1.5 mL 的色谱瓶中,然后放到氮吹仪上用较弱的 N_2 进行二次浓缩,准备检测.先向待测液中加入内标物,再采用气相色谱/质谱仪(GC-MS)检测分析样品中的石油烃.

GC-MS 分析:本研究采用美国 Agilent 公司的气相色谱-质谱联用仪(GC 型号:7890A; MS 型号:5975C)对样品进行分析,此仪器具备自动进样器.

气相色谱条件:色谱柱为 DB-5MS 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μ m).载气为氦气,流速为 1.2 mL·min⁻¹,不分流进样,进样量 1 μ L.进样口温度为 290 °C,连接线温度为 300 °C,柱初始温度为 50 °C,保持 8 min,然后以 8 °C·min⁻¹的速度升温至 150 °C,接着再保持 3 min,并以 3 °C·min⁻¹的速度升温至 290 °C,最后保持 30 min.

质谱条件:离子化方式为 EI,轰击能量为 70 eV,离子源温度为 230 °C,四极杆温度为 150 °C,质量扫描范围为 50—550 amu,采用全扫描方式(SCAN) 绘制标准曲线,并采用选择离子扫描方式(SIM) 进行样品分析.

1.3 数据处理

本文所有数据利用 Excel、OriginPro8.0 软件进行分析处理.此外,使用软件 SPSS 22.0 对表层沉积物中的重金属含量和石油降解率进行 Pearson 相关性分析.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 表层沉积物的重金属含量分布特征

因 Pb、Cr、Ni、Cu、Cd 和 As 等 6 种重金属在石油中含量相对较高且生态毒性较大,故本研究选取它们作为研究对象.表 1 为渤海中部蓬莱 19-3 某钻井平台附近的表层沉积物重金属含量变化.根据所得数据分析,蓬莱 19-3 溢油事故后,8 个采样点的重金属含量均不满足国标土壤环境质量标准一级指标要求.其中,Pb、Cr、Ni、Cu 和 Cd 均达到国家土壤二级指标.而 As 含量高于二级指标标准,对于渤海海洋生态环境的危害较大.

修复前后,部分重金属的浓度变化具有比较显著的规律性.由表 1 中重金属浓度变化可以看出,除 Pb 以外的其余 5 种重金属浓度变化均表现为随着修复工程的进行大约 70 d 后重金属浓度呈现上升趋势;而修复 210 d 左右时,Cr、Cu、Ni、As 和 Cd 这 5 种重金属在沉积物中的含量表现为明显下降.并且可以看出修复过程中 Cr、Ni、As 和 Cd 等 4 种重金属含量变化幅度较大,通常呈现出倍数式的上升和下降.总体来说,在石油修复过程中,沉积物中重金属 Cr、Cu、Ni、As 和 Cd 的浓度呈现出一种先上升后下降的趋势,并且浓度变化幅度较大,而重金属 Pb 则随着修复的进行表现为浓度的持续减小,且变化幅度较平稳.与 1994 年李淑媛^[18]等研究的渤海沉积物环境背景值相对比,研究区域修复前重金属浓度 Pb、Cu、Cd 的含量均高于其背景值.其中 Pb 大约是背景值的 3—5 倍,Cu 和 Cr 为 2—3 倍.修复后 210 d,重金属 Pb、Cr、Cu、Ni、Cr 的浓度虽仍高于背景值,但均达到国家一级标准.

表 1 蓬莱 19-3 表层沉积物重金属含量统计数据
Table 1 Statistics of the surface sediments heavy metal content of Penglai19-3

时间 Time	参数 Parameters	铅 Pb	铬 Cr	铜 Cu	镍 Ni	砷 As	镉 Cd
修复前 (2015.8)	范围/(mg·kg ⁻¹)	42.8—73.6	89.0—119.1	38.1—61.9	41.8—86.9	20.6—25.3	0.23—0.44
	平均值	54.7	99.9	45.9	54.4	23.3	0.32
	标准差	9.56	10.23	8.58	14.16	1.80	0.07
	变异系数/%	17.48	10.24	18.69	26.03	7.74	22.03
修复后 初次效果评估 (2015.12)	范围/(mg·kg ⁻¹)	29.6—32.9	206.7—245.4	36.7—47.7	137.4—154	426.5—510.5	0.408—0.488
	平均值	31.4	221.0	41.98	145.4	463.2	0.449
	标准差	1.10	13.87	3.81	5.73	27.05	0.034
	变异系数/%	3.5	6.27	9.09	3.94	5.84	7.53
修复后 二次效果评估 (2016.8)	范围/(mg·kg ⁻¹)	17.1—22.2	34.4—45.2	12.4—13.7	14.8—19.7	15.2—32.5	0.158—0.213
	平均值	18.5	39.6	13.5	16.4	21.2	0.18
	标准差	1.6	4.09	1.25	1.97	5.26	0.0194
	变异系数/%	8.66	10.33	9.26	12.07	24.82	10.81
环境背景值 ^[18]		14.38	—	21.82	—	—	0.117
国家一级标准 ^[19]		35	90	35	40	15	0.2
国家二级标准 ^[19]		350	350	100	60	20	1

2.2 生物修复前后重金属浓度与石油烃降解率的关系

图 2(a)为修复进行 70 d 后沉积物中各种污染物的浓度变化率,图 2(b)为修复进行 70 d 到 210 d 之间的污染物浓度变化率.由于 70 d 后的污染物变化率是以初始沉积物中的污染物浓度为基准,因此负变化率代表沉积物中该污染物浓度有所上升,负值越高上升幅度越大.通过对 70 d 以及 210 d 后的石油烃降解率和各种重金属浓度的变化率进行分析,可以观察到修复进行 70 d 后,石油烃降解率是正向的,这表明过程中石油烃的含量确实在减少,修复有了一定的效果.同时我们观察 Ni、Cd、Cr 等重金属的浓度变化率,大多数以负值形式出现,这表明在石油降解的同时,这几种重金属不减反增.而在修复进行 70—210 d 的过程中随着对石油烃的降解,重金属的浓度迅速下降,图中表现为浓度变化率由前期的负值变正.这说明了 Ni、Cr、Cd、As 等重金属浓度随石油降解表现出先升高后降低的趋势,我们可以推测沉

积物中重金属浓度的升高可能与石油降解之间存在一定的关系.

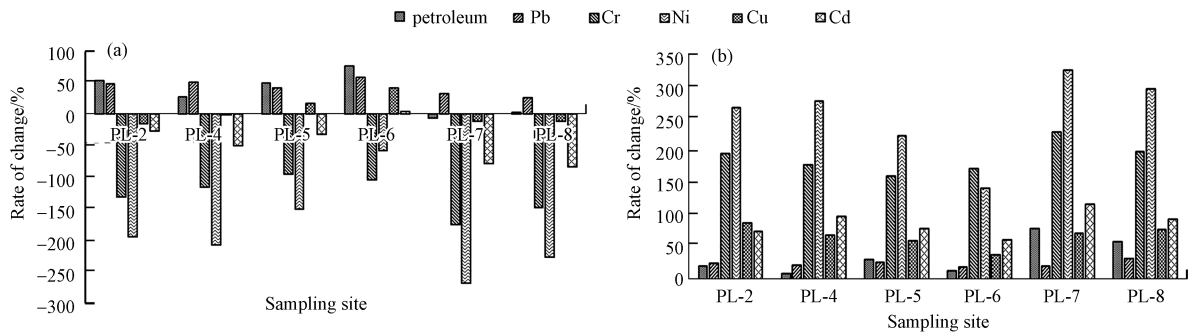


图 2 修复 70 d(a) 及 70—210 d(b) 石油降解率和重金属浓度变化率

Fig.2 Oil degradation rate and concentration rate of heavy metal during restoration of 70(a) and 70—210(b) days

表 2、表 3 分别表示 70 d 和 70—210 d 重金属浓度变化与石油烃降解率的相关关系.可以看出降解进行 70 d 左右时,Pb、Cr、Ni 和 Cd 的浓度与石油烃降解率呈显著正相关.而随着降解过程的进行两者之间的相关关系逐渐消失,这是由于前期石油中含有一些易降解组分,降解速度快,释放进入沉积物的重金属浓度高.而后期石油降解速度缓慢,石油中重金属的释放过程减弱,导致了两者相关性的减小.这也可以证明上述关于重金属浓度与石油烃降解率的假设基本成立.

表 2 70 d 石油烃降解率与重金属浓度变化率相关性

Table 2 Correlation between hydrocarbon degradation rate and concentration of heavy metals in the 70 days						
Pb	Cr	Ni	Cu	As	Cd	
Pearson 相关性	0.866 *	0.823 *	0.910 *	0.730	0.782	0.987 **
显著性(双尾)	0.026	0.044	0.012	0.100	0.066	0.000
n	6	6	6	6	6	6

* .P<0.005, * * .P<0.001.

表 3 70—210 d 石油烃降解率与重金属浓度变化率相关性

Table 3 Correlation between hydrocarbon degradation rate and concentration of heavy metals in the 70—210 days						
Pb	Cr	Ni	Cu	As	Cd	
Pearson 相关性	0.336	0.789	0.663	0.323	0.440	0.721
显著性(双尾)	0.516	0.062	0.152	0.533	0.383	0.106
n	6	6	6	6	6	6

* .P<0.005, * * .P<0.001.

近年来的研究表明,石油是一种组成极其复杂的混合物,其中包括上千种性质不同的化学物质,其中一部分就是重金属^[20].国外研究结果表明石油中可检测出的微量金属元素高达 56 种,这些重金属可以随着石油污染进入土壤,土壤石油污染可能会伴生有土壤重金属污染^[21-22].蓬莱 19-3 溢油事故发生后,大量的原油进入海洋,这些原油一部分以凝聚态附着在沉积物表面,一部分以溶解油或乳浊液的形态进入海水.由于石油的相对密度介于 0.75—1 之间,会有一部分上升至海水表面,形成油膜.石油中重金属的存在形式主要是与有机质形成络合物,随着修复过程中石油烃降解菌的加入,原油中一些有机质以及轻烃组分含量被降解^[23-24],这就导致原油中与有机质产生螯合或配合作用的重金属被释放到水体环境中,然后通过物理沉淀、化学吸附、生物沉积等过程进入沉积物^[25-26],造成修复一段时间后沉积物中重金属含量大幅度上升.对于渤海中部某钻井平台溢油事故的处理主要是通过加入微生物进行石油烃的降解.我们可以适当推测,在降解的过程中,微生物将石油烃降解,解除了有机质和重金属之间的配合作用,使重金属通过离子迁移或沉降进入沉积物.上述关于重金属浓度和石油烃降解率的讨论也证明沉积物中的重金属与石油降解之间存在一定的相关性.

2.3 重金属生态修复效果评估分析

通过对表 1 中修复前后表层沉积物中重金属含量进行分析,重金属 Cr、Ni、As 和 Cd 的含量在较短

时间内发生了大幅度的变化,特别是 Ni 和 As.例如修复前 Ni 的浓度范围是 41.8—86.9 mg·kg⁻¹,修复 70 d 后沉积物中 Ni 的浓度变化为 137.4—154 mg·kg⁻¹,大概是修复前的 2—3 倍.而重金属 As 的变化更加明显,从修复前的 20.6—25.3 mg·kg⁻¹变化为修复后 70 d 左右的 426.5—510.5 mg·kg⁻¹,变化幅度为 20—25 倍左右,修复 210 d 后又降低到 15.2—32.5 mg·kg⁻¹.图 3 为不同采样点重金属浓度随时间的变化图,As 是污染较为严重并且毒性极强的一种重金属污染物.数据分析可知,修复后 As 浓度总体呈现出一种先升后降的浓度变化.并且相较于原始污染沉积物中的 As 含量,一次修复过后的沉积物的 As 含量大约是其 20—25 倍,这种程度的浓度变化表明是受到外界因素的干扰,并不是完全由自然因素引起的.而沉积物中重金属 Cr、Ni、Cu、Cd 也表现出相似的浓度变化规律,不过变化程度没有 As 那么显著,Cr 浓度提高两倍左右,Ni 含量上升两到三倍.

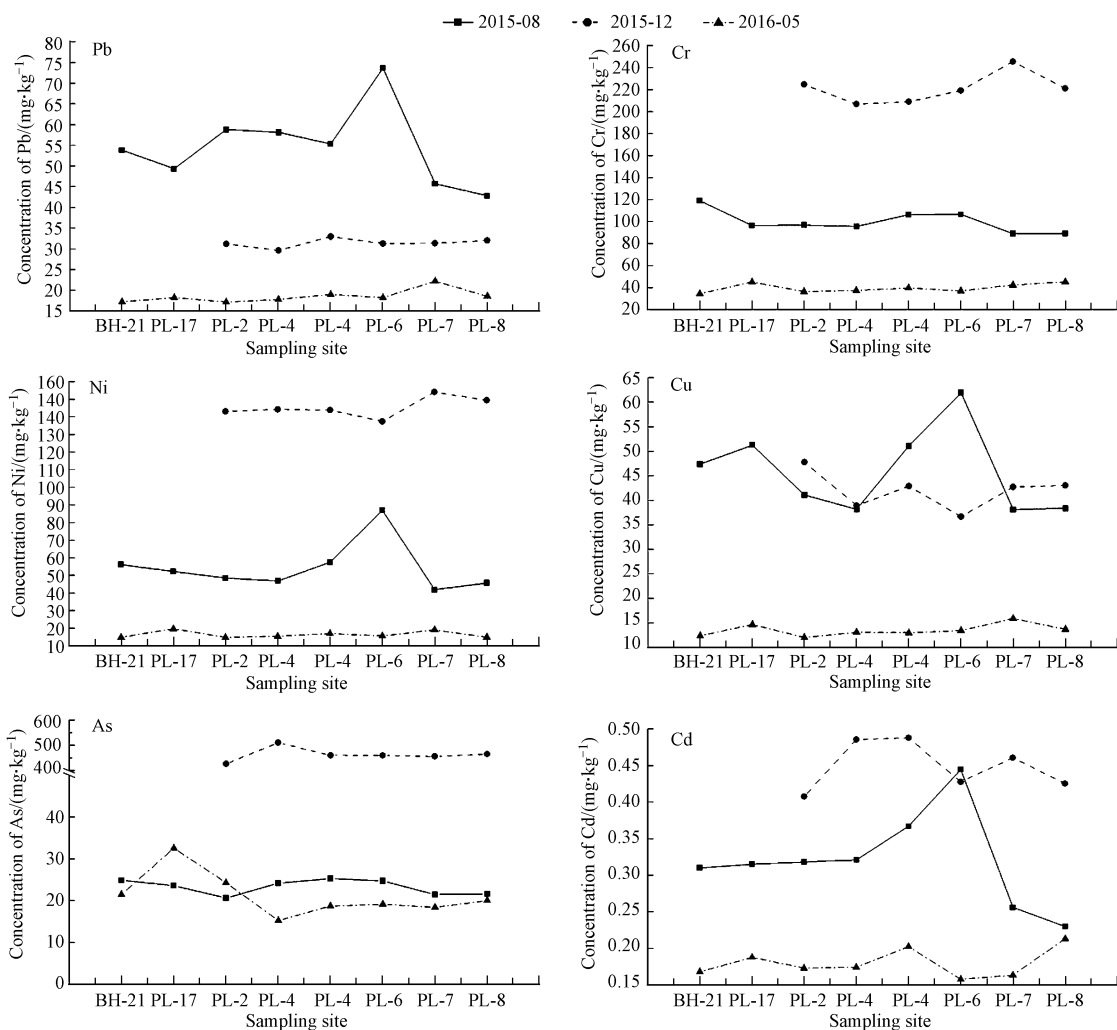


图 3 不同采样点重金属浓度随时间变化

Fig.3 Different sample sites of heavy metal concentration change over time

沉积物中的重金属浓度在较短时间内出现上下波动是正常的,但若重金属含量上下波动过于巨大,则基本可以判定引起这种重金属变化的原因应该是由外界环境的变化引起的,而不是完全由自然条件引起.通过变异系数的计算(表 1),上述几种金属变异系数均为 10—20 左右,变异程度不大,证明修复前的重金属来源类似.而修复 70 d 后,沉积物中重金属的含量显著升高,但变异系数并没有发生显著改变,维持在 10—20 之间,重金属的来源仍然具有同源性.重金属浓度变化倍数大,这表明不是普通的自然迁移导致的.推测可能与石油降解过程中原油本身所含重金属的释放有关.

由图 3 中可以看出并不是所有的重金属变化都符合这一规律.Pb 在石油降解过程中就呈现出一直下降的趋势,并且 Pb 还是石油中含量较多的金属元素.张密^[27]等的研究分析表明沉积物中的总铅与沉

沉积物有机质以及水体和沉积物 pH 呈显著正相关,也就是说沉积物中的有机质含量升高总铅浓度增加, pH 升高总铅浓度增加.而石油降解过程中,沉积物中的有机质含量不断减少,根据上述研究结果,沉积物中总铅含量也应不断降低.并且根据陈雪兰^[28]等的研究,石油污染的土壤在石油降解菌的降解过程中,土壤 pH 持续下降,结合总铅与沉积物 pH 的关系,沉积物中的总铅也应表现为下降趋势.这与实际测得的沉积物中铅浓度的变化过程具有一致性,这就可以适当解释铅与其他重金属不同的浓度变化趋势.当沉积物和水体的理化性质发生改变时,具有生物活性的铅可以与沉水植物有机质、总氮、总磷以化学键的形式结合,通过植物根系进入沉水植物体^[29],从而造成沉积物中的金属铅浓度不断下降,这也可能是造成铅浓度持续下降的原因之一.

重金属活性态迁移能力较强,沉积物重金属的迁移不仅有横向迁移还有纵向迁移^[30].据赵静^[31]等的研究表明,重金属 Pb 具有较强的纵向迁移能力,而重金属 Cr、Cu 的纵向迁移相对稳定,元素 Cd 则受水体沉积物影响比较大.这也可以从侧面解释为什么修复过程中沉积物中铅的含量一直下降,而其他重金属呈现上升后下降.随着石油降解菌的作用,有机质被降解与之络合的重金属随之释放到沉积物中,而铅的纵向迁移能力强,这就使得最终表现出铅的浓度持续下降.而其余 5 种,则由于短时间内纵向迁移能力弱,表现为在沉积物中的累积,数值上呈现为先上升后下降.

由图 2(a)、(b)可以看出,修复刚开始,石油烃降解菌主要作用于石油烃,石油烃降解速率快,同时也活化了石油中的重金属.而随着时间的进行,石油中易被降解的组分降解完全,石油降解速率变缓,部分石油降解菌作用于重金属,造成重金属浓度的降低.因为采样为表层沉积物,深度大概为 5cm,重金属活化后随时间产生的纵向迁移也是重金属浓度降低的原因之一.此外,由于海洋动力作用,微生物、植物的干扰,沉积物会产生再悬浮现象,这种现象会使沉积物中的重金属重新进入水体环境中,这也可能是沉积物中重金属含量降低的原因之一^[32].

但通过分析可以得出不论是浓度一直降低的 Pb 还是先升高后降低的 Cr、Cu、Ni、As、Cd 等 5 种重金属,其最终含量都低于修复前沉积物中重金属浓度.与修复前相比较,Pb 的浓度平均降低了 65.1%,Cr 的浓度平均降低了 59.7%,Ni 的浓度平均降低了 68.4%,Cu 的浓度平均降低 69.6%,As 的浓度平均降低 8.2%,Cd 的浓度平均降低 48.5%.综上所述,我们有理由相信,石油降解菌对于海洋沉积物中重金属的污染修复具有良好的效果.

3 结论(Conclusion)

(1)研究表明渤海中部蓬莱 19-3 某溢油平台附近沉积物中的重金属浓度随着石油的降解呈规律性的变化.沉积物中重金属 Cr、Cu、Ni、As 和 Cd 的浓度呈现出先上升后下降的趋势,并且浓度变化幅度较大,而重金属 Pb 则随着修复的进行表现为浓度的持续减小,且变化幅度较平稳.

(2)随着石油的降解,沉积物中的重金属 Ni、Cr、Cd、As 在 70 d 时表现为浓度升高,而修复进行到 210 d 时表现为浓度降低.前期浓度升高可能与石油降解过程中原油本身所含重金属的释放有关,并且 Ni、Cr、Cd、As 短时间纵向迁移能力较弱,会造成重金属的短期累积.而后期浓度降低可能是由于微生物、植物的作用、沉积物的再悬浮作用以及重金属的纵向迁移.

(3)研究结果表明,Pb 表现出与其他重金属不同的浓度变化规律,其浓度呈现持续降低.该原因可能为:一是降解过程中沉积物有机质含量降低以及 pH 的降低都将导致沉积物中总铅含量下降.其次 Pb 具有较强的纵向迁移能力使得表层沉积物中的 Pb 浓度降低.同时 Pb 可以通过与沉积物中的总氮、总磷结合,顺着根系进入沉水植物体,造成沉积物中 Pb 浓度的持续降低.

(4)通过对修复前后沉积物中的重金属浓度进行对比分析,最终得出沉积物中几种重金属浓度均有大幅度降低,除 As(8.2%)外,重金属 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Cd 的降低幅度为 48.5%—69.6%,这表明石油降解菌在降解石油烃的过程中,对沉积物中的重金属也有良好的修复效果.

参考文献(References)

- [1] 王志霞,刘敏燕.溢油对海洋生态系统的损害研究进展[J].水道港口,2008,29(5):367-371.

- WANG Z X, LIU M Y. Study on damage of marine ecosystem by oil spill[J]. *Journal of Waterway and Harbor*, 2008, 29(5): 367-371 (in Chinese).
- [2] HU L, GUO Z, SHI X, et al. Temporal trends of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in the Bohai Sea, China: Evidence from the sedimentary record[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(10): 1181-1193.
- [3] 李胜勇, 邓伟, 张大海, 等. 渤海及邻近海域表层沉积物中烃类物质的分布特征及其指示意义[J]. *海洋环境科学*, 2017, 36(4): 501-508.
- LI S Y, DENG W, ZHANG D H, et al. Distribution and its indication significance of hydrocarbons in surface sediments from Bohai Sea and adjacent area[J]. *Marine Environmental Science*, 2017, 36(4): 501-508 (in Chinese).
- [4] 杨晓霞, 周启星, 王铁良. 海上石油生产水的水生生态毒性[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(3): 544-549.
- YANG X X, ZHOU Q X, WANG T L. Biomonitoring of the aquatic ecotoxicity of marine oil production effluent[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(3): 544-549 (in Chinese).
- [5] 王菊英. 海洋沉积物的环境质量评价研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2004.
- WANG J Y. Study on environmental quality assessment of marine sediment [D]. Qingdao: Ocean of University of China, 2004 (in Chinese).
- [6] AKTHER M S, AL-JOWDER O. Heavy metal concentrations in sediments from the coast of Bahrain[J]. *International Journal of Environmental Health Research*, 1997, 7(1): 85-93.
- [7] 李建军, 冯慕华, 喻龙. 辽东湾浅水区水环境质量现状评价[J]. *海洋环境科学*, 2001, 20(3): 42-45.
- LI J J, FENG M H, YU L. Assessment on the situation of water quality in Liaodong Bay shallow waters[J]. *Marine Environmental Science*, 2001, 20(3): 42-45 (in Chinese).
- [8] 彭士涛, 胡焱弟, 白志鹏. 渤海湾底质重金属污染及其潜在生态风险评价[J]. *水道港口*, 2009, 30(1): 57-60.
- PENG S T, HU Y D, BAI Z P. Pollution assessment and ecological risk evaluation for heavy metals in the sediments of Bohai Bay[J]. *Journal of Waterway and Harbor*, 2009, 30(1): 57-60 (in Chinese).
- [9] 张玉凤, 王立军, 霍传林, 等. 锦州湾表层沉积物重金属污染状况评价[J]. *海洋环境科学*, 2008, 27(2): 178-181.
- ZHANG Y F, WANG L J, HUO C L, et al. Pollution evaluation on heavy metals in surface sediments in Jinzhou Bay[J]. *Marine Environmental Science*, 2008, 27(2): 178-181 (in Chinese).
- [10] JORGE D G, ROSINA S T, RAFAEL M S. Bio-recovery of non-essential heavy metals by intra- and extracellular mechanisms in free-living microorganisms[J]. *Biotechnology Advances*, 2016, 34(5): 859-873.
- [11] ANTONIO D A, FRANCESCA B, MASSIMO G, et al. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in anoxic marine sediments: Consequences on the speciation of heavy metals[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2009, 58(12): 1808-1814.
- [12] CHEN M, XU P, ZENG G M, et al. Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and heavy metals by composting: Applications, microbes and future research needs[J]. *Biotechnology Advances*, 2015, 33(6): 745-755.
- [13] 钱春香, 王明明, 许燕波. 土壤重金属污染现状及微生物修复技术研究进展[J]. *东南大学学报: 自然科学版*, 2013, 43: 669-674.
- QIAN C X, WANG M M, XU Y B. Current situation of soil contamination by heavy metals and research progress in bio-remediation technique[J]. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2013, 43: 669-674 (in Chinese).
- [14] WHITELEY A S, WILES S, LILLEY A K. Ecological and physiological analyses of pseudomonad species within a phenol remediation system[J]. *Journal of Microbiological Methods*, 2001, 44(1): 79-88.
- [15] 李韵诗, 冯冲凌, 吴晓美, 等. 重金属污染土壤植物修复中的微生物功能研究进展[J]. *生态学报*, 2015, 35(20): 6881-6890.
- LI Y S, FENG C L, WU X F, et al. A review on the functions of microorganisms in the phytoremediation of heavy metal-contaminated soils [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2015, 35(20): 6881-6890 (in Chinese).
- [16] 曾远, 罗立强. 土壤中特异性微生物促进植物修复重金属研究进展[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(2): 97-109.
- ZENG Y, LUO L Q. Research progress on heavy metal phytoremediation enhanced by specific microorganisms in soils[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(2): 97-109 (in Chinese).
- [17] 路文海, 曾容, 陶以军, 等. 渤海生态修复进展及国际典型内海修复经验借鉴[J]. *中国人口·环境与资源*, 2015, 25(11): 316-319.
- LU W H, ZENG R, TAO Y J, et al. Advances on ecological restoration of the Bohai Sea and experience of international typical inland sea restoration[J]. *China Population, Resources and Environment*, 2015, 25(11): 316-319 (in Chinese).
- [18] 李淑媛, 刘贤国, 苗丰民. 渤海沉积物中重金属分布及环境背景值[J]. *中国环境科学*, 1994, 14(5): 370-376.
- LI S Y, LIU X G, MIAO F M. The distribution and environmental background values of the heavy metals in sediment of the Bohai Sea[J]. *China Environmental Science*, 1994, 14(5): 370-376 (in Chinese).
- [19] GB15618-1995. 土壤环境质量标准[S]
- [20] 沈德中. 污染环境的生物修复[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- SHEN D Z. Biological repair of contaminated environments[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002 (in Chinese).
- [21] NWADINIGWE C A, NWORGU O N. Metal contaminants in some Nigerian wellhead crudes comparative analysis[J]. *Chemistry Society of Nigeria*, 1999, 24: 118-121.

- [22] OSUJI L C, ONOJAKE C M. Trace heavy metals associated with crude oil: A case study of Ebocha-soil-spill-polluted site in Niger Delta, Nigeria[J]. *Chemistry Biodiversity*, 2004, 1(11):1708-1715.
- [23] 刘旭,纪灵,纪殿胜,等.渤海中部油气开采区石油烃环境质量评价及源解析[J].*环境化学*, 2017, 36(6):1362-1368.
LIU X, JI L, JI D S, et al. Environmental quality and source identification of petroleum hydrocarbons in the surface sediment of the oil and gas exploration zone in the central of Bohai Sea[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(6):1362-1368 (in Chinese).
- [24] MUTHUSWAMY S, ARTHUR R B, BAIK S H, et al. Biodegradation of crude oil by individual bacterial strain and a mixed bacterial consortium isolated from hydrocarbon contaminated areas[J]. *Clean*, 2008, 36(1):92-96.
- [25] 张雁生,侯诗宝,杜晶晶,等.河流沉积物重金属研究进展[J].*云南农业大学报*, 2009, 24(4):630-633.
ZHANG Y S, HOU S B, DU J J, et al. Advances in heavy metal research of river sediment[J]. *Journal of Yunnan Agricultural University*, 2009, 24(4):630-633 (in Chinese).
- [26] DONG Z Y, HUANG W H, XING D F, et al. Remediation of soil co-contaminated with petroleum and heavy metals by the integration of electrokinetics and biostimulation[J]. *Journal of Hazardous Material*, 2013, 260(15):399-408.
- [27] 张密.城市水体生态修复对沉积物重金属转化和生物富集的影响[D].上海:华东师范大学, 2015.
ZHANG M. Effects of ecological restoration of urban water system on transformation of heavy metals in sediments and biological assimilation Master Dissertation[D]. Shanghai: East China Normal University, 2015 (in Chinese).
- [28] 陈雪兰.盐渍土壤石油-重金属复合污染生物修复过程中重金属环境行为研究[D].济南:山东师范大学, 2013.
CHEN X L. The research of the change of environmental behavior of heavy metals during microbial remediation in petroleum-heavy metals contaminated soil[D]. Jinan: Shandong Normal University, 2013 (in Chinese).
- [29] WANG S L, LIAO W B, YU F Q, et al. Hyperaccumulation of lead, zinc and cadmium in plants growing on a lead/zinc outcrop in Yunnan province, China[J]. *Environmental Geology*, 2009(58):471-476.
- [30] CHEHREGANI A, NOORI M, YAZDI H L. Phytoremediation of heavy-metal-polluted soils: Screening for new accumulator plants in Angouranmine (Iran) and evaluation of removal ability[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2009, 72(5):1349-1353.
- [31] 叶宏萌,袁旭音,赵静.铜陵矿区河流沉积物重金属的迁移及环境效应[J].*中国环境科学*, 2012, 32(10):1853-1859.
YE H M, YUAN X Y, ZHAO J. Spatial migration and environmental effects of heavy metals in river sediments from in the Tongling mining area, Anhui Province. China[J]. *Environmental Science*, 2012, 32(10):1853-1859 (in Chinese).
- [32] 张明,鲍征宇,陈国光,等.华东沿海滩涂区表层沉积物重金属含量特征及风险评价[J].*环境科学*, 2017, 38(11):4513-4524.
ZHANG M, BAO Z Y, CHEN G G, et al. Characteristics and risks of heavy metals content in surface sediment of tidal flat areas in Eastern China[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(11):4513-4524 (in Chinese).