

## 海岸线溢油污染的生物修复

## Bioremediation of spilled-oil polluted shoreline

朱有庆, 陈 宇

(中海石油环保服务有限公司, 天津 300452)

中图分类号: X171.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2009)04-0086-04

## 1 生物修复技术概述

生物修复(Bioremediation)指利用生物特别是微生物来催化降解环境污染物,减小或最终消除环境污染的受控或自发过程,是在微生物降解基础上发展起来的新兴的环保技术<sup>[1]</sup>。早在100多年前就有利用好氧微生物处理污水与废水的记载,但史料记载的首次使用生物修复技术是在1972年美国清除宾夕法尼亚州的Ambler管线汽油泄露事件,而大规模应用生物修复技术是在1989年的美国应用生物修复技术成功处理阿拉斯加海滩的石油污染<sup>[2]</sup>,从此生物修复技术开始成为环境科学的研究热点与前沿。

生物修复,可以分为自然生物修复和人工生物修复。自然生物修复是指在没有人工干预的情况下,生物使环境污染物减少或最终消除的过程,这一过程一般较慢,往往要花上很长的时间才能恢复;人工生物修复又分为原位生物修复(in situ)、异位生物修复(ex situ)和生物反应器处理(bioreactor)三类。原位生物修复技术是指在受污染的地区直接采用生物修复技术,不进行污染物的挖掘和运输工作,修复过程一般采用土著微生物,有时也投加经过筛选驯化的微生物,经常也需同时投加一些营养物质来加快微生物的降解。异位生物修复技术是指将被污染物从污染地取出,再运输到专门的治理场所进行处理,异位生物修复经常会借助于生物修复反应器进行处理。生物反应器法是用于处理污染土壤或底泥的特殊反应器,可建在污染现场或异地处理场地。对于溢油污染岸线的生物修复来说,应主要采用原位生物修复技术,因为原位生物修复技术省去了挖掘和运输的成本,而且能减少在挖掘运输过程中对环境的二次污染,可以将污染对环境的破坏影响减到最小。

生物修复的机理是依靠微生物细胞的吸收氧化作用,对污染物进行分解同化,将污染有机物转变为细胞的组成部分,或者转变成 $H_2O$ 和 $CO_2$ 排出体外,从而实现有机污染的修复。

环境中普遍存在的天然微生物有能力降解有害污染物,但受各种因素的限制,自然净化的速度很慢。这些限制的因素主要包括:微生物降解污染物的能力和活性,污染物的可生物降解性,氧气含量,氮磷营养盐,pH值,水分等等。因此需要人为措施来强化生物修复,减少净化时间,这些措施一般包括:环境条件的修饰和添加合适的微生物。

## 2 不同敏感度岸线的生物修复

不同类型的岸线对生物有着不同的敏感度,考虑到岸线对海浪的暴露程度,岸线坡度,岸线底层的性质,例如:沙石的大小、可移动性、渗透性,生物的产率和活性等因素来对岸线的敏感度进行分级,共分为10个等级,等级1最不敏感,等级10敏感性最强。详见表1<sup>[3]</sup>。在中等敏感以上的岸线,生物修复可能产生有效的作用。

表1 岸线敏感性指数

敏感性	敏感指数	岸线类型
最不敏感(能量高) 生物不可降解	1	暴露的岩石型海岸 暴露的护堤
	2	暴露的浪蚀阶地
	3	细-中砂海滩
	4	粗砂海滩
	5	混砂和沙砾滩
	6	沙砾滩和乱石滩
中等敏感 生物可能降解	7	暴露的潮汐阶地
	8	掩蔽的石滩 掩蔽的护堤 浪蚀的泥坡
	9	掩蔽的潮汐阶地
	10	沼泽(含盐的) 红树林 低地苔原

收稿日期:2008-12-23;修回日期:2009-02-17

作者简介:朱有庆(1977-),男,天津人,工程师,主要从事溢油回收处理方面的研究,电话:022-25808078,E-mail:zhuyq@coes.org.cn

当发生溢油事故的时候,受到油污染的岸线会自然恢复,但是恢复的快慢与海岸线的自然状况直接相关,受到波浪冲刷的岩石型岸线等暴露性较高,外部能量(如风能、太阳能等等)也较高,自然恢复速度较快;红树林、沼泽地这样的掩蔽性较高,外部能量较低,则自然恢复速度较慢。在外部能量高的地域,可以采用物理过程对溢油进行处理,因为在这些地域,不利于微生物的生长,因此不适用生物修复的方法;而在外部能量低的地域,如果贸然采用物理和化学方法,例如高压冲洗、化学消油剂等,则可能对区域造成更大的损害,如果采用生物修复的方法,则能高效、稳定、低耗地清除污染。

因此,当不同的岸线受到溢油污染时,应该首先对岸线的类型和敏感度有一定的了解,再采取相应的措施,寻找最合理的方法进行处理,会达到事半功倍的效果。虽然在处理溢油时,生物修复的方法有着物理化学法无法比拟的优势,但是也要因地制宜,根据不同的岸线情况选用不同的处理方法,万不可一味地推崇生物修复。在必要的时候,还可以同时使用物理、化学、生物的方法进行处理,以尽快去除溢油污染,减少对海洋生态的影响。

### 3 生物修复的措施

前面已经提到,人们进行生物修复的措施一般包括:环境条件的修饰(生物刺激)和添加合适的微生物(生物强化)。下面将对生物修复的措施进行详细的阐述。

#### 3.1 环境条件的修饰

受溢油污染的岸线一般并不缺少微生物的存在,只是在恶劣的条件下无法发挥其功能。合适的营养和环境条件可以激活生长代谢缓慢或处于休眠状态的土著微生物,使其重新具有高速分解污染物的能力。因此,为了更好地利用土著微生物的这些能力,我们往往需要修饰其环境条件,其中添加营养物质(如氮、磷)或改变环境因子(如氧含量、pH等)以促进微生物的代谢能力是一种常见的方法,这种方法通常也被称为生物刺激(Biostimulation)。

##### 3.1.1 添加营养物质

石油是含有多种碳氢化合物的复杂混合物,因此,溢油污染的岸线存在大量的能够为微生物所利用的碳源,在这种情况下其他营养物质充足与否决定着生物修复效率的高低。在海滩上各种无机盐也普遍存在,不会构成生物降解的限制因素。由于氮和

磷是微生物体内蛋白与核酸的重要组成元素,是生物生长繁殖必不可少的原料,因此,自然界中氮与磷的匮乏往往成为限制生物修复的主要因素。所以生物所需营养物质应主要考虑氮与磷的添加。

溢油岸线进行生物修复时,所添加营养物的性质也非常重要。由于溢油岸线的自然条件与实验室条件有很大差异,实验室内用水溶性的肥料便能达到不错的修复效果,但是,由于岸线复杂的气候条件,海浪、潮汐等均会导致水溶性营养物的流失,从而往往达不到预期的修复效果,因此需要一种能溶于油相,且能持续生效的含氮磷的营养物。人们现在已经开发出一种亲油且能缓慢释放氮与磷的肥料,它可以吸附于油污表面,为微生物提供源源不断的氮磷营养<sup>[4~6]</sup>。历史上有名的阿拉斯加威廉王子湾溢油事件中,Exxon公司和美国环保局(EPA)就是采用添加营养物的形式处理溢油污染的海滩,处理后的16个月,有60%~70%的污染已经被降解,取得了良好的效果<sup>[7]</sup>。Venosa等研究人员在美国特拉华州沙滩试验的研究结果也显示出添加营养物后微生物对污染物降解速率比不添加要快50%<sup>[8]</sup>。

##### 3.1.2 添加表面活性剂

由于大多数石油烃不溶或微溶于水,采用微生物法进行生物修复时,微生物只能生长于水相之中,这就为生物降解溢油增加了难度,直接影响到生物修复溢油岸线的速度与效果<sup>[9]</sup>。

表面活性剂是一种由疏水基团和亲水基团组成的化合物,它的亲水基与疏水基同体结构可以降低油水界面间的表面张力,使油膜分散成小油滴,这样就大大地增加了油膜的表面积,增加了微生物以及氧气与油滴的接触机会,进而促进微生物降解。Lessar<sup>[10]</sup>的研究表明,添加低毒的表面活性剂可以促进石油烃的生物降解。

现在市面上所使用的表面活性剂大多是化学合成或提取的表面活性剂,这类活性剂对环境有一定的污染作用,应用于溢油污染环境处理时容易顾此失彼。而生物表面活性剂(Biosurfactants)是表面活性剂家族中的后起之秀,它是由微生物所产生的一类具有表面活性的生物大分子物质。与化学合成的表面活性剂相比,生物表面活性剂除具有降低表面张力、稳定乳液和增加泡沫等相同作用外,还具有一般化学合成表面活性剂所不具备的无毒、能生物降解等优点。因此生物表面活性剂具有很大的发展

潜力。不仅在溢油污染岸线的生物修复时可以采用,也可以在海洋及江河湖泊中发生溢油时代替化学消油剂使用。

### 3.1.3 提供电子受体

微生物将溢油污染转化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 需要外界提供充足的电子受体才能实现, 因此电子受体是否充足也直接影响着溢油岸线生物修复的效果与速率。Bossert<sup>[11]</sup> 的研究表明土壤和沉积物中的含氧量的减少会使微生物降解石油烃的速度急剧下降。氧气是生物修复中最常用的电子受体,  $\text{H}_2\text{O}_2$  也在生物修复中经常使用, 另外一些有机物分解的中间产物和无机酸根也可作为电子受体<sup>[12]</sup>。在溢油岸线生物修复中, 为了避免因缺少电子受体而减缓修复速度, 可采用的措施包括: 机械供氧或者添加有机肥料等电子受体。

## 3.2 添加高效的微生物

高效石油降解微生物能够加快生物修复的步伐, 可用于岸线生物修复的微生物有三种: 土著微生物、外来微生物和基因工程微生物。其中利用土著微生物最为方便, 因为它在海滩上普遍存在, 但往往存在生长缓慢、代谢活性不高等问题, 在发生污染时, 经常会受到抑制而导致数量及活性下降, 因此需要添加高效的外来微生物或者基因工程微生物来促进生物修复的进程。但是使用基因工程微生物需要格外小心, 需要对基因工程微生物进行充分的论证才能进行使用, 欧美等国家对基因工程菌的利用有严格的立法控制, 迄今还未见到在油污染海滩应用基因工程菌的报道。

虽然添加高效的石油降解微生物在实验室里已经得到了很好的结果和验证, 但是在现实的岸线修复中, 结果并不如实验室中那么理想, 特别是在 1989 年阿拉斯加威廉王子湾溢油事件之后, 很多科学家开展了溢油污染的生物修复的现场模拟和应用试验<sup>[3,8,13~16]</sup>, 结果有成功也有失败。归结其失败的原因, 主要是因为海滩并不是一个可控的实验室, 风、浪、海流及微生物间的竞争及捕食都可能影响添加细菌的处理效果。在修复环境中接种的外源微生物可能面临多重压力: 一是土著微生物的竞争作用, 二是环境中生态因子的适宜性, 三是被修复环境中污染物的环境毒性。因此, 为了更好地利用微生物修复溢油污染岸线, 仍需要研究人员进行进一步研究, 多种修复方法结合使用, 利用好大自然赐予我们的宝贵、丰富的微生物资源, 保护我们的地球家园。

## 3.3 海岸线的修复需要多种方法结合使用

不同的海岸带拥有其独特的水动力条件及生态系统, 溢油岸线的生物修复技术只是各种处理岸线污染方法中的一种, 而且只对某些敏感岸线起作用, 因此我们不应排除应用其他方法对溢油污染岸线进行处理, 包括物理方法和化学方法等等, 当然也包括“不处理”方法, 最终达到将污染的危害降到最小的目标。我们应该鼓励多种方法结合使用, 起到多种方法优势互补的作用。

## 4 应用前景展望

溢油污染岸线生物修复的路还很漫长, 需要国内外的专家们投入大量的人力物力进行深入的应用研究。就其研究方向, 本文作者认为研究以下几方面具有实际意义: 第一, 针对不同岸线, 不同油品特征, 有针对性地开发高效石油烃降解菌剂。没有任何一种微生物是万能的, 能够做到在任何条件下降解任何油品。因此, 我们需要建立一个针对不同岸线和油品的不同降解菌剂数据库, 这样可以在发生溢油污染时能够更方便、快捷地做出响应。第二, 开展不同氮磷比例、不同亲油性、不同缓释性能和不同载体的肥料的研究。第三, 大力开发生物表面活性剂技术, 降低生产成本, 便于大面积推广。

环境微生物技术在 21 世纪必将成为高新技术的重要组成部分。生物修复技术作为环境微生物技术的重要组成部分也必将广泛地应用于环保行业。中海石油环保服务有限公司(COES), 作为一家专业的环保公司, 服务于海洋环境保护事业, 她与中国海洋大学紧密合作, 共同建立了“石油污染生物修复联合研究中心”, 致力于石油污染微生物修复的研究。上述的几个研究方向也是该中心的主要研究方向。

### 参考文献:

- [1] Madsen L. Metermining in situ biodegradation: facts and challenges [J]. *Environmental Science and Technology*, 1991, 25(10): 1 663-1 672.
- [2] O'Brien M. Innovative Engineering Technologies for Hazardous Waste Remediation [M]. New York: International Thomson Publishing Inc, 1995. 162-175.
- [3] Alan M. Review: Cleaning Oiled Shores: Putting Bioremediation to The Test [J]. *Spill Science & Technology Bulletin*, 1997, 4: 209-217.
- [4] Marty P, Martin Y. Use of oleophilic fertilizer and selected bacterial communities to enhance biodegradation

- of crude oil in seawater [J]. **Journal of Marine Biotechnology**, 1993, 1: 27-32.
- [5] Lee K, Tremblay G, Cobanli E. Bioremediation of oiled beach sediments: assessment of inorganic and organic fertilizers [A]. American Petroleum Institute. Proceedings of the 1995 Oil Spill Conference [C]. Washington DC: American Petroleum Institute, 1995. 107-113.
- [6] Brian W, Kathryn S, Eugene K, *et al.* Effects of Nutrient Source and Supply on Crude Oil Biodegradation in Continuous-Flow Beach Microcosms [J]. **Journal of Environmental Engineering**, 2006, January: 75-84.
- [7] Wolfe A, Hameedi J, Michel J, *et al.* The Fate Of The Oil Spilled From The Exxon Valdez [J]. **Environmental Science and Technology**, 1994, 28(13): 561-567.
- [8] Venosa D, Suidan T, Wrenn B, *et al.* Bioremediation of an experimental oil spill on the shoreline of Delaware Bay [J]. **Environmental Science and Technology**, 1996, 30: 1 764-1 775.
- [9] 夏文香, 郑西来, 李金成, 等. 海滩石油污染的生物修复 [J]. 海洋环境科学, 2003, 22: 74-79.
- [10] Lessar R, Demarco G. The significance of oil spill dispersants [J]. **Spill Science & Technology Bulletin**, 2000, 6(1): 59-68.
- [11] Bossert I, Bartha R. The fate of petroleum in soil ecosystems [A]. Atlas R M. Petroleum Microbiology [C]. New York: Macmillan Publishing Company, 1984. 435-476.
- [12] Tagger S, Bianchi A, Julliard M, *et al.* Effect of microbial seeding of crude oil in seawater [J]. **Marine Biology**, 1983, 78(1): 13-21.
- [13] Hoff Z. Bioremediation: an overview of its development and use for oil spill cleanup [J]. **Marine Pollution Bulletin**, 1993, 26: 476-481.
- [14] Pritchard H, Costa F. EPA's Alaska oil spill bioremediation project [J]. **Environmental Science and Technology**, 1991, 25: 372-379.
- [15] Prince C. Petroleum spill bioremediation in marine environments [J]. **Critical Reviews in Microbiology**, 1993, 19: 217-242.
- [16] Bragg R, Prince C, Harner J, *et al.* Effectiveness of bioremediation for the Exxon Valdez oil spill [J]. **Nature**, 1994, 368: 413-418.

(本文编辑:刘珊珊)

(上接第 85 页)

- [32] 慕蓉, 严向阳, 张连营, 等. 载阿霉素磁性壳聚糖微球靶向治疗大鼠移植性肝癌 [J]. 西北大学学报(自然科学版), 2007, 37(5): 785-788.
- [33] Kawashima Y, Yamamoto H, Takeuchi H, *et al.* Mucoadhesive DL-lactide/glycolide copolymer nanospheres coated with chitosan to improve oral delivery of elcatonin [J]. **Pharm Dev Technol**, 2000, 5(1): 77-85.
- [34] Ozbas-Turan S, Akbuqa J, Aral C. Controlled release of interleukin-2 from chitosan microspheres [J]. **J Pharm Sci**, 2002, 91(5): 1 245-1 251.
- [35] 宋益民, 陈西广, 唐学玺, 等. 卡托普利生物黏附型缓释胶囊的制备及性能 [J]. 中国海洋大学学报, 2006, 36(3): 415-420.
- [36] Jameela S R, Latha P G, Subramamoniam A, *et al.* Antitumor activity of mitoxantrone-loaded chitosan microspheres against Ehrlich ascites carcinoma [J]. **J Pharm Pharmacol**, 1996, 48(7): 685-688.
- [37] Nishioka Y, Kyotani S, Okamura M, *et al.* A study of embolizing materials for chemo-embolization therapy of hepatocellular carcinoma: effects of particle size and dose on chitin-containing cis-diaminedichlorplatinum (II) albumin microsphere antitumor activity in VX2 hepatic tumor model rabbits [J]. **Biol Pharm Bull**, 1994, 17(9): 1 251-1 255.
- [38] 王亚敏, 石庭森, 蒲永林. 顺铂壳聚糖微球肝动脉栓塞化疗的动物实验和治疗肝癌的临床研究 [J]. 北京医科大学学报, 1995, 27(5): 381-383.
- [39] 徐海涛, 黄书岚, 陈谦学, 等. 壳聚糖-顺铂微球瘤内治疗大鼠 C6 胶质瘤的实验观察 [J]. 武汉大学学报(医学版), 2005, 26(6): 743-746.
- [40] Mooren F C, Berthold A, Domschke W, *et al.* Influence of chitosan microspheres on the transport of prednisolone sodium phosphate across HT-29 cell monolayers [J]. **Pharm Res**, 1998, 15(1): 58-65.
- [41] Mitra S, Gaur U, Ghosh P C, *et al.* Tumour targeted delivery of encapsulated dextra-doxorubicin conjugate using chitosan nanoparticles as carrier [J]. **J Control Release**, 2001, 74(1-3): 317-323.
- [42] Alexakis T, Boadi D K, Quong D, *et al.* Microencapsulation of DNA within alginate microspheres and crosslinked chitosan membranes for in vivo application [J]. **Appl Biochem Biotechnol**, 1995, 50(1): 93-106.
- [43] Liu L S, Liu S Q, Steven Y N, *et al.* Controlled release of interleukin-2 for tumour immunotherapy using alginate/chitosan porous microspheres [J]. **J Controlled Release**, 2007, 43: 65-74.

(本文编辑:康亦兼)