

水体颗粒物的粒径和组成对多环芳烃生物降解的影响

王然, 夏星辉*, 孟丽红

(北京师范大学环境学院水环境模拟国家重点实验室, 北京 100875)

摘要: 采用模拟实验方法, 研究黄河水体颗粒物的粒径和组成对苯并[a]芘和苯并[a]蒽的生物降解速率的影响及影响机制. 结果表明, 苯并[a]芘和苯并[a]蒽在水/颗粒物混合体系的降解符合一级动力学规律, 颗粒物的存在促进了二者的生物降解, 并且中沙(7~25 μ m)的促进作用最大, 细沙(< 7 μ m)次之, 粗沙(> 25 μ m)最小. 在中沙、细沙和粗沙体系中, 苯并[a]芘的一级动力学常数分别为0.024 8d⁻¹、0.021 2d⁻¹、0.019 2d⁻¹, 苯并[a]蒽的一级动力学常数分别为0.028 8d⁻¹、0.026 1d⁻¹、0.021 8d⁻¹. 其影响机制主要包括: ①颗粒物的存在促进了体系中多环芳烃降解菌的增长, 且中沙和细沙体系中微生物增长快于粗沙体系. ②多环芳烃(PAHs)吸附于颗粒物表面, 其解吸作用使得颗粒物附近 PAHs 的浓度相对较高, 且由于微生物也主要生长于水/颗粒物界面, 这样使得微生物和 PAHs 接触的机会增大. 由于中沙和细沙体系中颗粒物对微生物和 PAHs 的吸附作用均远大于粗沙体系, 因此使得中沙和细沙体系中 PAHs 的降解速率大于粗沙体系. 另外, 与中沙相比, 细沙对 PAHs 的吸附作用更强, 解吸相对困难, 从而使细沙体系中 PAHs 的降解速率低于中沙体系.

关键词: 多环芳烃; 生物降解; 颗粒物; 黄河

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)05-0855-07

Effect of Particulate Size and Composition on the Biodegradation of PAHs in Nature Waters

WANG Ran, XIA Xing-hui, MENG Li-hong

(State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: Effect of particulate size and composition on the biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in nature waters was examined. Experimental study was carried out for the Yellow River. The results showed that the biodegradation of benzo[a]pyrene and chrysene in water system could be fitted with one-order kinetics and the existence of particulates promoted the biodegradation. When the particulate content was 4 g/L, the sequence of increasing trend in the PAH biodegradation rates was: water system with middle size particulates(7~25 μ m) > water system with small size particulates(< 7 μ m) > water system with large size particulates(> 25 μ m). The biodegradation rate constants for benzo[a]pyrene in water systems with middle, small and large size particulates were 0.024 8d⁻¹, 0.021 2d⁻¹, 0.019 2d⁻¹, respectively, and that for chrysene were 0.028 8d⁻¹, 0.026 1d⁻¹, 0.021 8d⁻¹, respectively. The mechanisms regarding the effects of particulate size on the biodegradation of PAHs include several aspects. First, the particulate size and composition affected the PAHs degraders level in water system as well as the distribution of PAHs degraders in water and particulate phases. The population of PAHs-degraders in water systems with middle and small size particulates was higher than that with large size particulates. Second, PAHs tended to be sorbed on the particulate phase, and the desorption of PAHs from the particulate phase would lead to a higher concentration of PAHs in the interface between water and particulate phases. Since the PAHs-degraders also tended to grow in the interface between water and particulate phases, this would result in a higher contact chances for PAHs and PAHs-degraders. Therefore, the existence of particulates stimulated the biodegradation of PAHs in water system. Third, the sorption capacity of PAHs and PAHs-degraders on the middle and small size particulates was higher than that on the large size particulates. Consequently, the biodegradation rates of PAHs in water systems with middle and small size particulates were higher than that with large size particulates. However, the desorption capacity of PAHs from middle size particulates was higher than that from small size particulates, leading to that PAHs concentration in the water/particulate interface of the former system was higher than that of the latter system. Therefore, the biodegradation rates of PAHs in water system with middle size particulates were higher than that with small size particulates.

Key words: PAHs; biodegradation; particulates; Yellow River

多环芳烃(PAHs)是指含 2 个或 2 个以上苯环的一类有机化合物. 它们存在于原油和化石燃料燃烧产生的废气中, 通过原油泄漏和大气颗粒物沉降而进入水体^[1,2]. 许多 PAHs 具有致癌、致畸、致突变的作用, 对人体健康危害很大^[3,4]. 水体环境中的

收稿日期: 2005-04-19; 修订日期: 2005-06-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(40201046); 国家自然科学基金委员会、水利部黄河水利委员会黄河联合研究基金项目(50239010)

作者简介: 王然(1976~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境模拟与污染控制.

* 通讯联系人, E-mail: xiach@bnu.edu.cn

PAHs 主要通过微生物的降解而被去除^[5], 颗粒物的存在对水体中 PAHs 的微生物降解和最终归宿会产生显著的影响. 前人在颗粒物的含量等方面已经进行过较多研究^[6~8], 但有关颗粒物的粒径和组成的影响研究较少, 只有少量关于颗粒物中总有机碳 (TOC)、粘土矿物等的研究报道^[9,10]. 且这些研究多将水体中的颗粒物视为一个简单整体, 而实际的自然水体中的颗粒物体系都是由不同粒径、不同组成的颗粒物单体组成的复杂体系. 不同粒径的颗粒物在水体中的含量和理化特征也有很大差别, 而且有研究表明 PAHs 和 PAHs 降解菌在土壤颗粒物中的分配会受到颗粒物粒径和组成的影响^[11]. 因此不同粒径和组成的颗粒物对 PAHs 生物降解的影响也必定不同.

黄河是我国第二大河, 泥沙含量高, 多处监测站点有 PAHs 类污染物检出. 本文以苯并[a]芘(B[a]P)和苯并[a]荧蒽(Chr)做为研究对象, 通过实验室模拟实验, 结合高效液相色谱分析, 研究黄河水体颗粒物的粒径和组成对 B[a]P 和 Chr 的微生物降解的影响规律, 探讨其影响机制.

1 材料与方法

1.1 样品采集和预处理

实验中所用水样及颗粒物样品采自黄河花园口监测站附近黄河干流河段. 颗粒物样品为悬浮泥沙静置沉降所得, 在采样现场将颗粒物分为 3 个等级, 即粗沙(> 25 μm), 中沙(7~ 25 μm), 细沙(< 7 μm). 粒径分级方法参照文献^[12]中推荐的混匀沉降吸管法. 样品采集后迅速带回实验室, 置 4℃冰箱保存. 颗粒物中 TOC 含量的测定采用外加热重铬酸钾容量法, 总氮(TN)的测定采用过硫酸钾氧化紫外分光光度法进行测定, 比表面积采用氮气 BET 方法测定. 颗粒物采样时间为 2003-12-10, 水样采集时间为 2003-12-10, 2004-07-15, 2004-10-18.

1.2 多环芳烃降解菌的分离与富集

在新鲜黄河水样中加入 B[a]P 和 Chr, 培养一段时间以后, 采用平板划线的方法在以 B[a]P 和 Chr 为唯一碳源和能源的无机盐固体培养基^[13]上划线分离得到能够以 B[a]P 和 Chr 为唯一碳源和能源进行生长的 PAHs 降解菌株. 将分离得到的 PAHs 降解菌株接种到以 B[a]P 和 Chr 为唯一碳源和能源的 100mL 无机盐液体培养基强化培养. 每周将 30mL 含菌种的培养基转移到 70mL 新鲜的无机盐培养基中, 如此反复进行 3 个月. 在微生物降解实

验开始前, 采集强化培养的菌种, 配制菌悬液, 备用.

1.3 微生物降解模拟实验

将一定数量的 150mL 烧瓶灭菌处理, 在每个烧瓶中加入一定量 B[a]P 和 Chr 的甲醇溶液, 在无菌情况下, 将甲醇挥干. 每个烧瓶中加入灭菌河水 100mL, 使 B[a]P 和 Chr 的初始浓度分别为 12.10 $\mu\text{g/L}$, 15.85 $\mu\text{g/L}$. 然后将灭菌过的粗沙、中沙、细沙分别加入相应的烧瓶中, 使泥沙含量为 4g/L. 为了考察颗粒物含量对 B[a]P 和 Chr 的生物降解的影响, 设置一个不加颗粒物的实验系列. 在上述烧瓶中加入分离纯化的 PAHs 降解菌, 调节烧瓶中的菌体浓度为 7×10^7 个/mL. 每组实验设置平行样, 同时设置灭菌对照实验. 将各烧瓶用灭菌的 8 层医用纱布封口, 置于振荡培养箱中, 于 25℃下闭光振荡培养, 转速 125r/min. 每天观察烧瓶中水分损失情况, 定期补充新鲜灭菌水. 每隔一定周期取出一批烧瓶测定其剩余 PAHs 含量和 PAHs 降解菌数量.

1.4 多环芳烃的测定

PAHs 的萃取参照文献^[14]中介绍的方法并做相应改进. 标准回收实验表明, 不同粒径混合体系中 B[a]P 的回收率均超过 85.19%, Chr 的回收率均超过 90%, 符合实验室质量控制标准. 应用 Waters-1525 高效液相色谱仪测定 PAHs 浓度.

1.5 微生物计数

PAHs 降解菌的计数采用最大可能数法(MPN)^[15]. 根据阳极反应的管数查 MPN 表, 计算得到每一水样 PAHs 降解菌数量.

2 结果与讨论

2.1 颗粒物特性

表 1 列出了实验中采用的颗粒物的一些特性: 从结果可以看出, 粗沙、中沙、细沙中 TOC 和 TN 的含量和比表面积依次升高, 从数值上看, 中沙和细沙比较接近, 远大于粗沙.

表 1 颗粒物特性

颗粒物类别	粒径/ μm	TOC/%	TN/%	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
粗沙	> 25	0.33	0.10	4.057 4
中沙	7~ 25	1.21	0.51	16.727 5
细沙	< 7	1.45	0.68	19.136 5

2.2 颗粒物的粒径和组成对多环芳烃降解菌的影响

2.2.1 不同粒径和组成的颗粒物对多环芳烃降解

菌的吸附作用

含有粗、中、细 3 种颗粒物的体系中接种的 PAHs 降解菌的初始浓度均为 7×10^7 个/mL。如图 1、图 2 所示,在接种后的 48h 内,体系中 PAHs 降解菌的总数基本保持恒定。达到吸附平衡时,粗沙体系水相中 PAHs 降解菌数只有微小的减少,中沙和细沙体系水相中 PAHs 降解菌数则有比较明显的减少。相应的,粗沙体系颗粒相中 PAHs 降解菌数增长也比较微小,达到平衡时只有 3.0×10^8 个/g。而中沙和细沙体系颗粒相中 PAHs 降解菌数则增长明显,平衡时分别达到 3.5×10^9 个/g 和 3.75×10^9 个/g。影响颗粒物对 PAHs 降解菌吸附平衡的主要因素可能是颗粒物的比表面积,中沙和细沙比表面积是粗沙的 4.12~4.72 倍。在颗粒物加入量相同的情况下,中沙和细沙能给微生物提供更多的附着点,所以当颗粒物对 PAHs 降解菌吸附达到平衡时,在中沙和细沙上分配较多的微生物。另外,中沙和细沙 TOC 含量较高,这也可能是中沙和细沙上微生物数量较高的一个原因。Bill 和 Carolan 等在实验中发现他们采用的 PAHs 降解菌都有趋向有机物的特性^[16,17]。

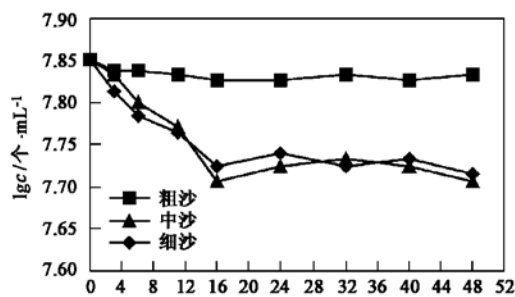


图 1 水相 PAHs 降解菌数量随时间变化

Fig. 1 PAHs degrader concentration in water phase versus time

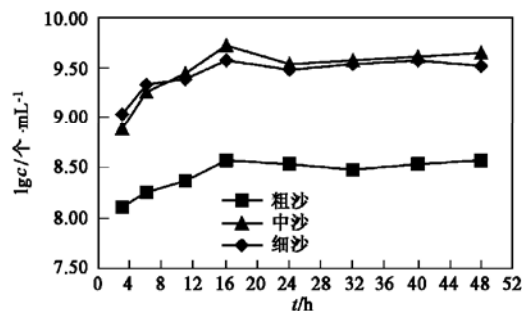


图 2 颗粒相 PAHs 降解菌数量随时间变化

Fig. 2 PAHs degrader concentration in particulate phase versus time

2.2.2 颗粒物的粒径和组成对微生物数量和分布

的影响

如图 3 所示,各体系中 PAHs 降解菌初始浓度相同,随着实验的进行,PAHs 降解菌总数在不断增加,在第 20d 左右达到最大值。此时有颗粒物的体系中 PAHs 降解菌的总数大约是无颗粒物体系的 1.9~2.2 倍。随后,各实验体系中 PAHs 降解菌总数逐渐下降。造成上述现象的主要原因是:在培养初期,体系中营养充足,促进了 PAHs 降解菌的增殖。在培养后期,体系中营养耗尽,不能支持微生物生长,导致 PAHs 降解菌数量下降。另外,中沙和细沙体系中 PAHs 降解菌总数的增长趋势基本相同,且微生物数量在前 20d 内一直都高于粗沙体系。这是因为在实验之初,中沙和细沙上吸附了较多的 PAHs 和 PAHs 降解菌,增加了微生物和 PAHs 的接触几率,从而促进了中沙和细沙体系中微生物的增长。如在培养的第 5d、第 10d 和第 15d,中沙体系颗粒相中 PAHs 含量分别为 $5.75 \mu\text{g/g}$ 、 $5.02 \mu\text{g/g}$ 和 $4.09 \mu\text{g/g}$,细沙中含量则更高,而粗沙体系颗粒相中 PAHs 含量只有 $5.10 \mu\text{g/g}$ 、 $4.30 \mu\text{g/g}$ 和 $3.76 \mu\text{g/g}$;在同样的时间,中沙和细沙上附着的 PAHs 降解菌数都分别超过了 3.50×10^9 个/g、 8.75×10^9 个/g 和 1.88×10^{10} 个/g,而粗沙上附着的 PAHs 降解菌只有 3.31×10^8 个/g、 2.12×10^9 个/g 和 1.10×10^{10} 个/g。

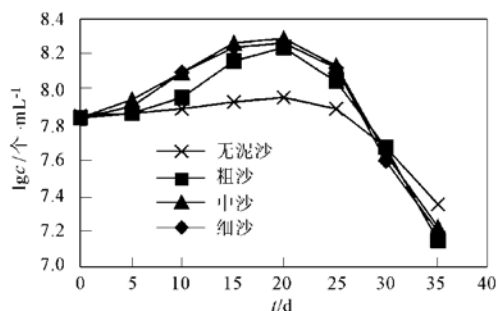


图 3 PAHs 降解菌总数随时间变化

Fig. 3 Total PAHs degrader concentration in water system versus time

图 4 和图 5 分别显示了水相和颗粒相中 PAHs 降解菌在实验过程中的数量变化情况。可以看出 3 种粒径体系水相中 PAHs 降解菌的数量变化趋势基本相同。在培养的前 20d 内,水相中 PAHs 降解菌数量没有出现明显的增加,基本保持稳定。20d 后,水相中 PAHs 降解菌数量明显下降。

与水相 PAHs 降解菌数量变化规律不同,3 种粒径体系颗粒相中 PAHs 降解菌数量先缓慢增长,

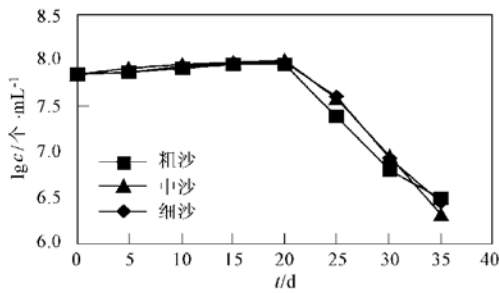


图 4 水相 PAHs 降解菌数量随时间变化
Fig. 4 PAHs-degrader concentration in water phase versus time

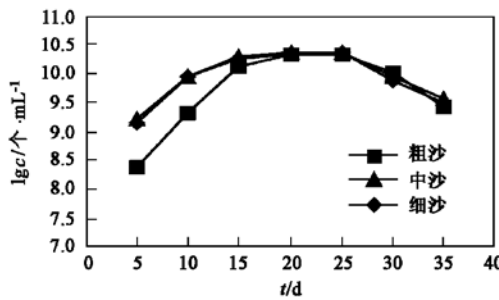


图 5 颗粒相 PAHs 降解菌数量随时间变化
Fig. 5 PAHs-degrader concentration in particulate phase versus time

再缓慢下降. 在前 20d 内, 中沙和细沙体系颗粒相中 PAHs 降解菌数量高于粗沙体系. 20d 后, 3 种粒径体系颗粒相中 PAHs 降解菌数量趋于相同. 但培养的后期, 颗粒相微生物数量下降比水相平缓. 这主要是因为颗粒相仍在不断吸附水相微生物, 在一定程度上补偿了颗粒相衰亡的微生物.

2.3 颗粒物的粒径和组成对多环芳烃生物降解效率的影响

如图 6、图 7 所示, 添加中沙 (4g/L) 的灭菌样品

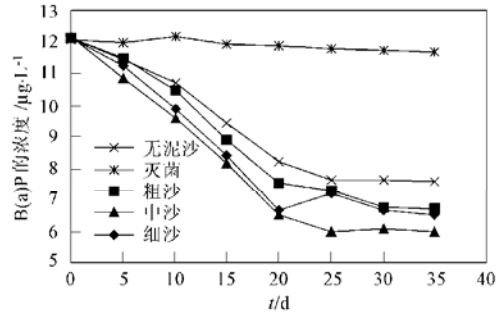


图 6 颗粒物粒径对 B[a]P 生物降解的影响
Fig. 6 Effect of particulate size on the biodegradation of total B[a]P
中 B[a]P 和 Chr 在 35d 内降解率不到 4%, 说明本实验条件下 B[a]P 和 Chr 的浓度降低主要是微生物降解所致, 其他使体系中 PAHs 浓度降低的作用

不明显.

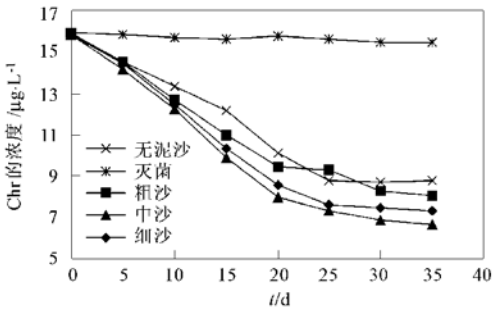


图 7 颗粒物粒径对 Chr 生物降解的影响
Fig. 7 Effect of particulate size on the biodegradation of total Chr

B[a]P 和 Chr 在 35d 内的降解率分别达到 37% ~ 51% 和 44% ~ 57%, 颗粒物的加入促进了 B[a]P 和 Chr 的生物降解. 有颗粒物的体系中 B[a]P 和 Chr 的降解量分别是相应的不含颗粒物体系的 1.20 ~ 1.36 倍和 1.10 ~ 1.30 倍. B[a]P 和 Chr 在 3 种粒径体系中的降解速率依次为中沙 > 细沙 > 粗沙. 对水/颗粒物混合体系中 B[a]P 和 Chr 的浓度变化进行幂指数动力学拟合^[18], 发现多环芳烃在水/颗粒物混合体系中的降解能较好的遵循一级动力学规律, 拟合方程如表 2、表 3 所示. B[a]P 和 Chr 在 3 种粒径体系中的降解速率常数依次为中沙 > 细沙 > 粗沙.

表 2 B[a]P 降解动力学方程
Table 2 Kinetic parameters for the biodegradation of B[a]P derived from first-order kinetics model

颗粒物类别	动力学方程	降解速率常数/d ⁻¹	R ²
粗沙	$c = 12.10e^{-0.0192t}$	0.019 2	0.960 5
中沙	$c = 12.10e^{-0.0248t}$	0.024 8	0.950 7
细沙	$c = 12.10e^{-0.0212t}$	0.021 2	0.925 9

表 3 Chr 降解动力学方程
Table 3 Kinetic parameters for the biodegradation of Chr derived from first-order kinetics model

颗粒物类别	动力学方程	降解速率常数/d ⁻¹	R ²
粗沙	$c = 15.85e^{-0.0218t}$	0.021 8	0.975 5
中沙	$c = 15.85e^{-0.0288t}$	0.028 8	0.973 6
细沙	$c = 15.85e^{-0.0261t}$	0.026 1	0.966 1

如图 8~ 图 11 所示, 3 种粒径体系中, B[a]P 和 Chr 在颗粒相的浓度变化大于水相中浓度变化. 在培养第 5d 到第 35d 之间, 粗沙、中沙、细沙体系水相中 B[a]P 的量分别减少了 0.104μg, 0.016μg, 0.012μg, 颗粒相中 B[a]P 的量分别减少了 0.376μg, 0.472μg, 0.46μg; 水相中 Chr 的量分别减

少了 $0.145\mu\text{g}$, $0.090\mu\text{g}$, $0.059\mu\text{g}$. 颗粒相 Chr 的量分别减少了 $0.500\mu\text{g}$, $0.680\mu\text{g}$, $0.648\mu\text{g}$, 可见颗粒相中 PAHs 的变化量远大于水相. 从上述实验结果, 可以推断 PAHs 降解应该主要发生在颗粒相. 因为 3 种颗粒物体系水相中 PAHs 降解菌数量大致相当, 如果降解反应主要发生在水相, 由于中沙和细沙对 PAHs 的吸附作用较强, 中沙和细沙体系水相中 PAHs 浓度也会相应降低, 将导致中沙和细沙体系 PAHs 总的降解速率低于粗沙, 而这与实验结果正好相反. 因此, PAHs 的降解不会主要发生在水相.

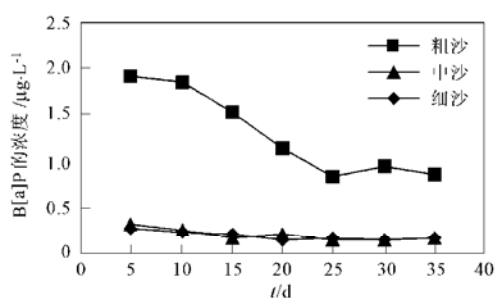


图 8 水相 B[a]P 的浓度随时间变化

Fig. 8 B[a]P concentration in water phase versus time

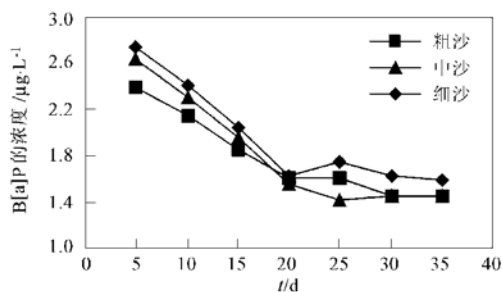


图 9 颗粒相 B[a]P 的浓度随时间变化

Fig. 9 B[a]P concentration in particulate phase versus time

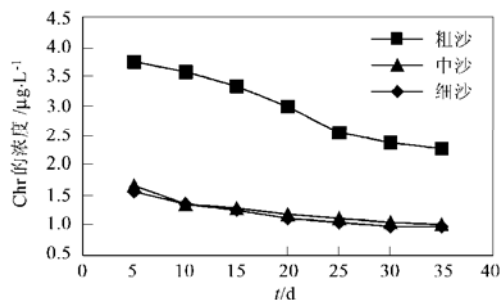


图 10 水相 Chr 的浓度随时间变化

Fig. 10 Chr concentration in water phase versus time

2.4 不同粒径的颗粒物对多环芳烃的吸附解吸

在颗粒物含量为 4g/L 条件下, 针对粗、中、细 3 种颗粒物体系, 进行了 B[a]P 和 Chr 共存情况下的吸附解吸实验. 如图 12、图 13 所示, 水体中 B[a]P 和 Chr 主要以吸附态存在于颗粒相当中. 在水相平衡浓度相等的情况下, 达到吸附平衡时, 颗粒相吸附量依次为细沙 > 中沙 > 粗沙. 如图 14、图 15 所示, 在颗粒相吸附量相等的情况下, 达到解吸平衡时, 解吸到水相中的 PAHs 量依次为粗沙 > 中沙 > 细沙.

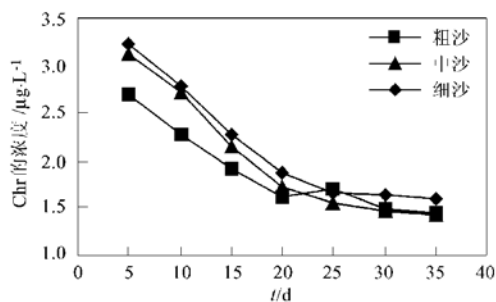


图 11 颗粒相 Chr 浓度随时间变化

Fig. 11 Chr concentration in particulate phase versus time

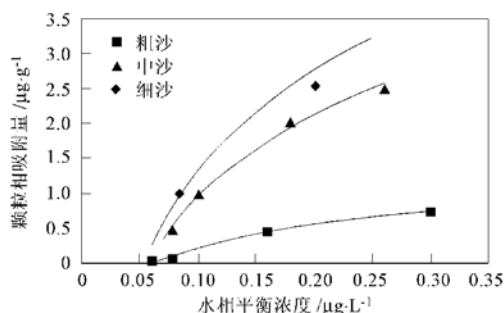


图 12 不同颗粒物体系中 B[a]P 的吸附等温线

Fig. 12 Sorption isotherm of B[a]P on different size particulates

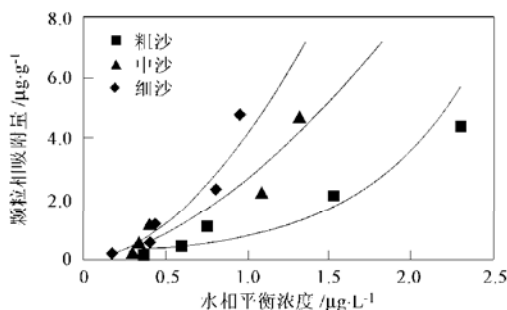


图 13 不同颗粒物体系中 Chr 的吸附等温线

Fig. 13 Sorption isotherm of Chr on different size particulates

2.5 颗粒物的粒径和组成对多环芳烃生物降解的影响机制分析

根据前述研究结果, 在此就颗粒物的粒径和组

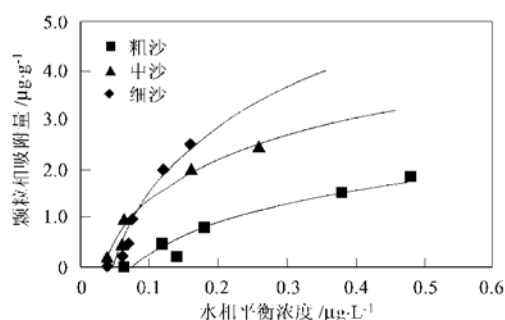


图 14 不同颗粒物体系中 B[a]P 的解吸等温线

Fig. 14 Desorption isotherm of B[a]P on different size particulates

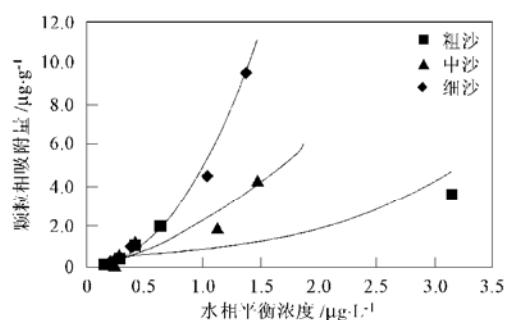


图 15 不同颗粒物体系中 Chr 的解吸等温线

Fig. 15 Desorption isotherm of Chr on different size particulates

成对 PAHs 生物降解的影响机制做如下分析: ①在微生物初始浓度相同的情况下, 中沙和细沙体系微生物数量增长快于粗沙体系, 从而使中沙和细沙体系中 PAHs 降解速率高于粗沙体系。②在培养过程中, PAHs 主要分布在颗粒相, 且中沙和细沙体系颗粒相中 PAHs 的含量大于粗沙体系; 中沙和细沙体系颗粒相中微生物数量也高于粗沙体系。③PAHs 吸附于颗粒物表面, 由于其解吸作用, 使得颗粒物附近 PAHs 的浓度相对较高, 且由于微生物也主要生长于水/颗粒物界面, 这使得微生物和多环芳烃接触的机会增大。由于中沙和细沙体系中颗粒物对微生物和 PAHs 的吸附作用均远大于粗沙体系, 因此使得中沙和细沙体系中 PAHs 的降解速率大于粗沙体系。另外, 与中沙相比, 细沙对 PAHs 的吸附作用更强, 解吸相对困难, 从而使细沙体系中 PAHs 的降解速率低于中沙体系。

3 结论

(1) PAHs 在水/颗粒物混合体系中的降解符合一级动力学规律, 颗粒物的存在促进了 PAHs 的生物降解。在中沙、细沙和粗沙体系中, 苯并[a]芘的一

级动力学常数分别为 0.0248 d^{-1} 、 0.0212 d^{-1} 、 0.0192 d^{-1} , 苯并[a]蒽的一级动力学常数分别为 0.0288 d^{-1} 、 0.0261 d^{-1} 、 0.0218 d^{-1} 。

(2) 颗粒物的粒径和组成对 PAHs 生物降解的影响机制主要包括: 颗粒物的存在促进体系中 PAHs 降解菌数量的增长, 中沙和细沙体系中微生物增长快于粗沙体系; PAHs 和降解菌通过吸附作用大量分布在颗粒相, 中沙和细沙吸附的 PAHs 和降解菌均高于粗沙, 使 PAHs 和降解菌在中沙和细沙表面的接触几率大于粗沙; 由于吸附在中沙上的多环芳烃比吸附在细沙上的多环芳烃更容易解吸, 提高了中沙体系水/颗粒物界面处 PAHs 的浓度, 增大了吸附态微生物与 PAHs 的接触几率, 从而使中沙体系中 PAHs 降解速率大于细沙体系。

参考文献:

- [1] Jackim E, Lake C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in estuarine and nearshore environments [A]. In: Wiley M L. (eds). Estuarine Interactions [M]. New York: Academic Press, Inc., 1978. 415~428.
- [2] Cerniglia C E, Heitkamp M A. Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Aquatic Environment [A]. In: Varanasi U (eds). Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment [M]. Boca Raton Fla: CRC Press, Inc., 1989, 41~68.
- [3] Wilson S C, Jones K C. Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): A review [J]. Environ. Pollut., 1993, 81(3): 229~249.
- [4] Kogevinas M, Mannetje A, Cordier S, et al. Occupation and bladder cancer among men in Western Europe [J]. Cancer Causes Control, 2003, 14(10): 907~914.
- [5] Cerniglia C E. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Biodegradation, 1992, 3(3): 351~368.
- [6] Thomas S, Poeton H, David S, et al. Biodegradation of Polyaromatic Hydrocarbons by Marine Bacteria: Effect of Solid Phase on Degradation Kinetics [J]. Wat. Res., 1999, 33(3): 868~880.
- [7] Manilal V B, Alexander M. Factors affecting the microbial degradation of phenanthrene in soil [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1991, 35(3): 401~405.
- [8] Yuan S Y, Chang J S, Yen J H, et al. Biodegradation of phenanthrene in river sediment [J]. Chemosphere, 2001, 43(3): 273~278.
- [9] Hwang S, Cutright T J. Preliminary exploration of the relationships between soil characteristics and PAH desorption and biodegradation [J]. Environment International, 2004, 29(7): 887~894.
- [10] Anders R J, Lukas Y W, Hauke Harms. Principles of microbial PAH-degradation in soil [J]. Environmental Pollution, 2005, 133(1): 71~84.

- [11] Amellal N, Portal J M, Vogel T, *et al.* Distribution and location of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and PAH-degrading bacteria within polluted soil aggregates [J]. *Biodegradation*, 2001, **12**(1): 49~ 57.
- [12] 水利部黄河水利委员会水文局主编. 河流泥沙颗粒分析规程 [M]. 北京: 水利电力出版社, 1993.
- [13] Sudarat B, Margaret L B, Grant A S. Degradation and mineralization of high molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons by defined fungal-bacterial cocultures [J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2000, **66**(3): 1007~ 1019.
- [14] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会编. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [15] Haines J R, Wrenn B A, Holder E L, *et al.* Measurement of hydrocarbon-degrading microbial populations by a 96-well plate most probable number procedure [J]. *Journal of Industrial Microbiology*, 1996, **16**(1): 36~ 41.
- [16] Bill W B, Wendy R S. Physicochemical soil parameters affecting sequestration and mycobacterial biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil [J]. *Chemosphere*, 2003, **52**(7): 1717~ 1726.
- [17] Carolan T M, Andrew J D. Interfacial effects in a two-phase partitioning bioreactor: degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by a hydrophobic *Mycobacterium* [J]. *Process Biochemistry*, 2005, **40**(5): 1799~ 1805.
- [18] 金志刚, 张 彤, 朱怀兰. 污染物生物降解 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 1997.