

王艳杰, 李法云, 荣湘民, 等. 生物质材料与营养物配施对石油污染土壤的修复[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(2): 232–238.

WANG Yan-jie, LI Fa-yun, RONG Xiang-min, et al. Remediation of petroleum-contaminated soils by combined application of biomass materials and nutrients[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(2): 232–238.

生物质材料与营养物配施对石油污染土壤的修复

王艳杰^{1,2}, 李法云^{1,2*}, 荣湘民¹, 陈佳勃², 石丽芳²

(1. 湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128; 2. 辽宁石油化工大学生态环境研究院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:为研究营养物质、玉米秸秆碎屑和生物炭材料对石油污染土壤修复效果的影响,对4个处理组修复后土壤理化性质、修复中和修复后土壤生物特征和石油烃类物质的去除率,以及上述指标的相关关系进行分析。结果表明:添加玉米秸秆碎屑和生物炭能够显著降低土壤容重,增加土壤孔隙度,并提高土壤田间持水量($P<0.05$)。在石油污染土壤中添加营养物和两种疏松材料均能提高土壤中微生物数量,其中生物炭与营养物联合处理组效果最佳,修复90 d微生物数量达到 7.24×10^7 CFU·g⁻¹。修复后玉米秸秆碎屑与营养物联合处理组和生物炭与营养物联合处理组总石油烃和不同组分烃类物质明显减少,尤其是生物炭联合处理组,明显高于单独营养物处理组和对照组。土壤理化性质、微生物数量、石油烃去除率三者之间多呈显著相关,其中土壤孔隙度和总氮对微生物影响较大,微生物对石油烃类的去除作用明显。因此,添加生物炭材料并配施营养物质既可以改善土壤物理性质又能够为微生物提供充足的养分,进而增强石油污染土壤的修复效果。

关键词:石油烃;生物炭;营养物;微生物

中图分类号:X74 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)02-0232-07 doi:10.11654/jaes.2017-1058

Remediation of petroleum-contaminated soils by combined application of biomass materials and nutrients

WANG Yan-jie^{1,2}, LI Fa-yun^{1,2*}, RONG Xiang-min¹, CHEN Jia-bo², SHI Li-fang²

(1. School of Resources and Environmental Science, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2. Institute of Eco-environmental Sciences, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: To study the effects of nutrients, maize straw powder, and biochar on the remediation of petroleum-contaminated soil, four types of remediation treatments were performed in the laboratory. The treatments included unamended soil as the control treatment (T1), soil samples amended with nutrients (nitrogen and phosphorus) (T2), amended with maize straw powder in combination with nutrients (T3), and amended with biochar in combination with nutrients (T4). The remediation experiment was carried out for 90 days. The physicochemical properties of the bioremediated soil were measured after the different treatments. The total bacterial numbers and removal rates of petroleum hydrocarbons during different remediated periods were monitored. The correlation between characteristics of the bioremediated soil and removal rates of petroleum hydrocarbons was analyzed. The results showed that adding maize straw powder and biochar significantly decreased the bulk density of soil, and increased soil porosity and soil field capacity ($P<0.05$). The total bacterial numbers were increased by adding nutrients and bulk materials, especially in treatment group T4, where the total bacterial numbers reached 7.24×10^7 CFU·g⁻¹ after 90 days. The removal of total petroleum hydrocarbons and the main hydrocarbon fractions was higher in T3 and T4 after remediation, especially in T4, than in T2 and T1. The physicochemical properties, total bacterial numbers, and removal rate of petroleum hydrocarbons showed significant correlation with each other. Soil porosity and total nitrogen had a great impact on microorganisms, and the effect of microorganisms on the removal of petroleum hydrocarbons was obvious. Therefore, the addition of biochar and nutrients can improve soil physical properties and provide sufficient nutrients for microorganisms, thereby enhancing the remediation effect of petroleum-contaminated soil.

Keywords: petroleum hydrocarbons; biochar; nutrients; microorganisms

收稿日期: 2017-08-02 录用日期: 2017-09-27

作者简介: 王艳杰(1986—),女,辽宁阜新人,博士研究生,主要从事流域生态与环境污染修复研究。E-mail: yanjie_wang0810@hotmail.com

*通信作者: 李法云 E-mail: lnecology@163.com

基金项目: 国家自然科学基金(41571464); 辽宁省教育厅优秀人才项目(LR2015035)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41571464); Program of Liaoning Education Department (LR2015035)

石油和石油产品在生产、运输等过程中进入土壤环境,会导致土壤质量下降,影响土壤的继续使用^[1]。为了降低石油烃进入土壤中所引起的环境风险,生物修复作为一种环境友好型技术得到广泛应用^[2]。在环境条件(例如,温度、土壤水分、氧气和营养物等)比较适合的情况下,生物修复方法能够较好地去除土壤中的石油烃。土壤中石油烃的去除可以依靠自然的微生物群落,为了在生物修复过程中达到效率最大化,通常采用生物刺激的方式,在土壤中添加营养物、膨松剂、物质碎屑、生物炭等材料来刺激土著微生物群落的生长和繁殖^[3-4]。原油进入土壤中会影响土壤的物理性质,破坏土壤结构,导致土壤紧实、容重增大、孔隙度降低,同时,原油污染也会导致土壤碳氮比失衡,氮元素缺乏会阻碍碳的利用,影响微生物生长^[5-6]。在修复过程中,土壤理化性质的变化可用于衡量土壤可利用性和土壤的健康状况。不同类型的疏松材料添加到土壤中能够改善土壤质量,增加土壤孔隙度,提高土壤通气性和保水、保肥能力^[7]。通过添加限制性元素调节土壤中营养物的比例既能够促进微生物群落的活性,又能提高石油烃的生物降解率^[8-9]。

石油污染土壤的生物修复受多种因素的影响,目前关于石油污染土壤生物修复的研究多集中在菌种添加、土壤微生物群落变化、石油烃降解效果和影响机制等方面^[10-12],在土壤物理性质、化学性质和微生物特征的变化对石油污染土壤修复效果的影响方面研究较少,尤其是关于土壤容重、孔隙度和水分条件等物理性质对石油污染土壤的养分、微生物特征和石油烃降解效果的直接或间接影响。本文利用营养物质添加以及土壤疏松材料的配施来改善石油污染土壤性状,主要研究营养物质(氮、磷)、玉米秸秆碎屑和生物炭对石油污染土壤理化性质、生物特征和石油烃去除率的影响,通过相关性分析阐明土壤理化指标、微生物特征及石油烃去除率之间的关系。研究添加疏松材料后土壤物理性质的变化对营养物利用率及微生物特征的影响,并进一步分析不同处理方式下污染土壤的修复效果,以期为石油污染土壤的修复提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 土壤样品采集

石油污染土壤样品采集于辽河油田作业区,采集的土壤经过阴干、碾碎,过2 mm筛后备用。石油污染土壤总石油烃浓度为 $9.53 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,饱和烃、芳香烃和非烃类物质的浓度分别为 5.26 、 $1.65 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $2.62 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.2 试验材料制备

采集东北地区常见的玉米秸秆作为试验材料,将表面叶去掉,秸秆截成段后在 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干24 h,然后粉碎得到玉米秸秆碎屑。将粉碎后的玉米秸秆碎屑在 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 缺氧裂解3 h得到玉米秸秆生物炭。

1.3 试验设计

共设置4个不同处理,T1为对照处理组,石油污染土壤中石油烃自然衰减;T2为营养物添加处理组,研究在仅添加营养物条件下石油烃的减少情况,营养物为 NH_4NO_3 和 K_2HPO_4 ,调节土壤碳/氮/磷比为100/10/1,在0 d和修复45 d时添加营养物;T3为玉米秸秆碎屑与营养物质联合处理组,玉米秸秆碎屑添加比例为5%,营养物质添加比例和时间与T2相同;T4为玉米秸秆生物炭与营养物质联合处理组,玉米秸秆生物炭添加比例为5%,营养物质添加比例和时间与T2相同。试验土壤和材料装入培养盆($21 \text{ cm}\times 21 \text{ cm}\times 15 \text{ cm}$)中在培养箱内进行培养,保持土壤湿度为土壤持水量的60%并定期翻搅,每个处理设置3个重复。修复时间为90 d,每10 d测定总石油烃及不同组分烃类物质变化。修复时间为30、60 d和90 d时分别测定各处理组微生物数量。修复结束后测定土壤容重、土壤孔隙度、田间持水量、土壤总氮、总磷。

1.4 测定与分析方法

总石油烃的测定是用30 mL二氯甲烷于10 g风干土样中在60 W下超声萃取15 min, $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心10 min后将上清液倒出至已恒重的烧瓶中,重复3次,提取后的上清液 $54 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 蒸发至干,用重量法测定。将蒸发后得到的总石油烃用正己烷溶解,进行层析分离,所用层析柱为 $10 \text{ mm}\times 60 \text{ mm}$ 的硅胶氧化铝层析柱,将活化后的填充物采用湿法装柱,自下而上依次为1 cm无水硫酸钠、12 cm活性硅胶、6 cm活性氧化铝和1 cm无水硫酸钠,分别用20 mL正己烷、50 mL二氯甲烷/正己烷(体积比1:1)和50 mL甲醇洗脱饱和烃、芳香烃和非烃类物质,重量法测定^[13]。土壤理化性质测定参照《土壤农业化学分析方法》,土壤容重、土壤孔隙度和田间持水量采用环刀法测定,土壤总氮和总磷分别采用凯氏法和碳酸钠熔融法测定^[14]。土壤中微生物数量采用稀释平板法测定,取10 g土壤于无菌水中依次稀释成 10^{-1} ~ 10^{-7} 稀释液,对号放入无菌培养皿中加入培养基,在 $37 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温培养箱中培养48 h,计算微生物数量,结果表示为每克干土中的菌落形成单位CFU(Colony-Forming Units)。试验结果采用SPSS进行方差分析、差异性检验和相关性分析。

2 结果与讨论

2.1 修复前后土壤理化性质比较

土壤容重和土壤孔隙度是表示土壤物理特征的重要指标,能够反映土壤的紧实度,对土壤水、肥、气、热等状况产生影响,同时影响土壤中微生物活性和植物的生长^[15]。不同处理组修复后土壤容重和土壤孔隙度见表1。修复初期土壤容重 $1.481 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,修复后各处理组土壤容重均有所降低,与修复初期相比呈显著性差异。修复初期土壤孔隙度为 39.507% ,修复后 T1 和 T2 处理组土壤孔隙度变化较小,与修复初期相比差异不显著,T3 和 T4 处理组土壤孔隙度明显增加 ($P<0.05$)。与对照组相比,添加玉米秸秆碎屑和生物炭能够有效调节土壤容重和孔隙度,单因素方差分析及 LSD 多重比较结果表明,不同处理组除 T1 与 T2、T3 与 T4 之间容重和土壤孔隙度无显著性差异 ($P>0.05$) 外,其他各组分之间均呈显著性差异 ($P<0.05$)。田间持水量是影响土壤质量的重要因素,能够表征土壤的蓄水能力,为生物生存和生长提供必要的环境条件。修复初期土壤田间持水量为 12.137% ,修复后不同处理组的田间持水量差异明显,与修复初期相比,对照组田间持水量变化较小,其他 3 个处理组土壤田间持水量明显提高 ($P<0.05$),增量 $1.173\%\sim 9.903\%$,其中添加玉米秸秆碎屑和生物炭对改善土壤持水量有显著性作用。单独添加营养物质处理组对土壤容重、孔隙度和田间持水量影响较小,添加玉米秸秆碎屑、生物炭以及配合施用营养物质对上述三个指标影响明显,说明玉米秸秆碎屑和生物炭能够有效调节土壤物理性质。相关研究表明添加秸秆、生物炭等材料,有利于降低土壤容重,增加土壤孔隙度,提高土壤保水能力,尤其是生物炭材料,物理结构方面孔隙结构多,且表面官能团丰富,加入到土壤中能够改善土壤物理性质并提高土壤肥力^[15-19]。

修复初期总氮和总磷分别为 $0.436 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和

$0.048 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,污染土壤修复后氮、磷含量与初期相比均有所提高,除对照组外,其他处理组总氮含量变化呈显著性差异 ($P<0.05$),修复后对照组总磷含量和初期相比变化较小,其他处理组均显著增加 ($P<0.05$),其中 T2 与 T3 两组无显著性差异。添加玉米秸秆碎屑和生物炭能够吸附添加到土壤中的营养物质,提高氮、磷营养物质的利用效率,尤其是生物炭处理组,因其疏松多孔的结构特征,更有利于营养物质的吸收和贮存,因而其营养物质利用效率更高^[18,20]。在石油污染土壤的生物修复中,氮、磷是无机营养物质中的限制性因素。因为碳的大量输入导致石油污染土壤碳氮比、碳磷比失衡,进而影响微生物活性,在石油烃降解过程中,因微生物代谢需要所消耗的矿质营养物质增加。氮磷肥料的添加能够增强石油污染土壤修复效果^[21]。

2.2 不同处理对土壤微生物的影响

土壤微生物是土壤生物化学过程的重要参与者,影响土壤中营养物质的利用、有机物的转化与降解。石油污染土壤因其理化性质受到影响,土壤板结、孔隙度降低,土壤碳氮比失衡,土壤中微生物生存受到限制,致使微生物数量较低。本研究中利用添加营养物质、玉米秸秆碎屑和生物炭来改善土壤环境,为微生物生存提供有利条件。修复初期微生物数量为 $2.24\times 10^4 \text{ CFU}\cdot\text{g}^{-1}$,修复 30、60 d 和 90 d 时土壤中微生物数量表现出不同程度的变化(图 1)。修复 30 d 时,与修复初期相比,微生物数量变化较小,仅生物炭与营养物联合处理组微生物数量增加。修复处理 60 d 时,除对照组外其他各处理组微生物数量与修复初期相比均有所增加,其中 T3 和 T4 处理组增幅较大,增加到 $3.72\times 10^5 \text{ CFU}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $4.20\times 10^6 \text{ CFU}\cdot\text{g}^{-1}$ 。修复结束后,T4 处理组微生物数量达到 $7.24\times 10^7 \text{ CFU}\cdot\text{g}^{-1}$,与其他处理组及该处理组修复 30 d 和 60 d 的微生物数量相比,显著增加;其次为 T3 处理组,微生物数量达到 $6.03\times 10^6 \text{ CFU}\cdot\text{g}^{-1}$ 。微生物数量的增长幅度在修复 60~90 d 范围内低于 30~60 d 的微生物增长幅度。T3

表 1 修复后不同处理组土壤理化性质

Table 1 Physicochemical characteristics of the bioremediated soil after the treatments

土壤性质	T1	T2	T3	T4
容重/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$1.448\pm 0.015\text{a}$	$1.426\pm 0.028\text{a}$	$1.204\pm 0.010\text{b}$	$1.170\pm 0.019\text{b}$
土壤孔隙度/%	$40.526\pm 0.745\text{b}$	$41.240\pm 0.83\text{b}$	$49.767\pm 0.949\text{a}$	$50.447\pm 1.028\text{a}$
田间持水量/%	$12.180\pm 0.695\text{d}$	$13.310\pm 0.446\text{c}$	$20.333\pm 0.393\text{b}$	$22.040\pm 0.654\text{a}$
总氮/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$0.445\pm 0.032\text{d}$	$0.659\pm 0.026\text{c}$	$0.932\pm 0.042\text{b}$	$1.057\pm 0.089\text{a}$
总磷/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$0.051\pm 0.006\text{c}$	$0.093\pm 0.004\text{b}$	$0.105\pm 0.013\text{b}$	$0.134\pm 0.010\text{a}$

注:同行数据后不同字母表示差异显著 ($P<0.05$)。

和 T4 处理组微生物与对照组和单独添加营养物处理组相比,数量显著增加,表明玉米秸秆碎屑和生物炭添加能为土壤微生物的生存和繁殖提供环境,尤其是生物炭处理组,其孔隙结构内外能够吸附更多的营养物,且生物炭表面官能团丰富,刺激微生物生长,更有利于微生物的存活与繁殖^[7,22-24]。Kumari 等^[25]研究表明添加调理剂能够为微生物提供营养、水分、空气和物理环境的支持,为石油污染土壤中微生物群落及生物量增加提供条件。

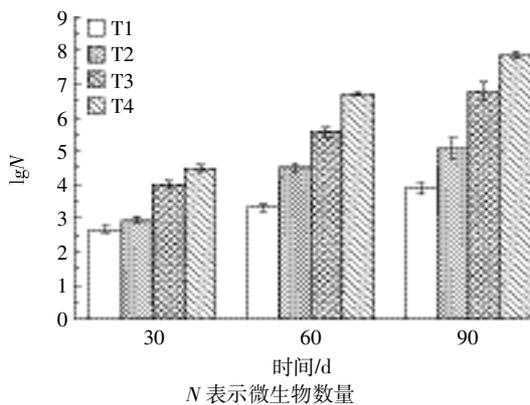


图1 不同修复期土壤微生物数量

Figure 1 The total bacterial numbers during different remediated period

2.3 不同修复方式下污染土壤总石油烃及不同组分石油烃的变化

通过添加营养物质、玉米秸秆碎屑和生物炭来改善土壤性质,减少土壤中的石油烃含量。总石油烃去除率随修复时间延长呈增长趋势,在修复后期石油类物质去除速率明显减小(图2)。经过90 d的修复周期,不同处理组(T2~T4)的总石油烃浓度由修复初期的 $9.53 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降低到 $4.74\sim 6.91 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,总石油烃去除率为 $27.44\%\sim 50.30\%$,显著高于对照组的石油烃去除率 16.15% ($P<0.05$)。不同处理组间,石油烃类物质的去除率表现为T4、T3、T2、T1依次降低的趋势,其中单独添加营养物处理组石油烃类物质的去除率明显低于玉米秸秆碎屑和生物炭与营养物质联合处理组。添加营养物质可提高石油烃去除率 11.29% ,再添加土壤疏松材料可提高石油烃去除率 $26.07\%\sim 34.15\%$ 。通过营养物质的添加,调节土壤中营养物的含量,有助于增加微生物生物量。适宜的营养物比例,如碳氮比,是石油烃物质快速降解的必要条件。土壤疏松材料的添加为微生物群落提供栖息场所、空气、水分等生存条件,进而提高石油烃物质的去除率^[26]。

不同组分石油烃物质呈现出不同的降解规律,其

中饱和烃类物质的去除率较高,芳香烃去除率低于饱和烃,非烃类物质的去除率最低。修复初期污染土壤中饱和烃浓度为 $5.26 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,修复后T3和T4处理组饱和烃浓度降低较多,分别降低至 $2.55 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1.97 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。与对照组相比,其他处理组的饱和烃去除率呈显著性差异,修复后去除率最高达 62.47% ,出现在生物炭与营养物质联合处理组,其次为玉米秸秆碎屑与营养物质联合处理组(51.43%),分别比对照组增加 41.16% 和 30.12% (图3a)。两种处理在修复20~60 d,饱和烃去除率增加趋势明显,60 d以后,增长趋势平缓,主要是由于饱和烃易于被微生物利用,在不同组分石油烃物质中优先得到降解,因此,在修复前期去除效率明显高于修复后期。修复30~60 d内,微生物数量增幅明显,有助于提高石油烃物质的去除效率。修复后不同处理组芳香烃浓度由修复初期的 $1.65 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降低为 $0.93\sim 1.43 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。不同处理组芳香烃去除率范围为 $13.10\%\sim 43.89\%$ (图3b),生物炭与营养物质联合处理组效果最佳,其次为玉米秸秆碎屑与营养物质联合处理组,各处理组间芳香烃去除率差异显著($P<0.05$)。T3和T4在修复40~70 d内芳香烃的去除率增长较快,在修复初期和后期去除率变化较小。不同处理组非烃类物质的去除率均较低,经计算去除率最高仅为 20.71% ,出现在T4处理组,修复后非烃类物质浓度由初始的 $2.62 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 下降到 $2.08 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图3c),该类物质多滞留在土壤中,对土壤微生物活性造成影响,也是最难降解的石油烃类物质^[27]。通过添加蓬松材料增加土壤中氧气的流通,能够增强土壤中微生物的代谢活动,有利于非烃类物质的去除。本研究中T4和T3处理组添加了生物炭和玉米秸秆碎屑,其处理效果优于未添加疏松材料的T2处理组。与T1相比,T2的非烃类去除率无显著性差异,仅添加营养

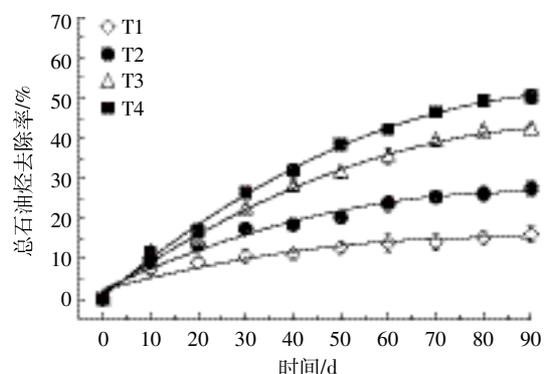


图2 不同修复期总石油烃去除率

Figure 2 Removal rate of the TPH in the soil during different remediated period

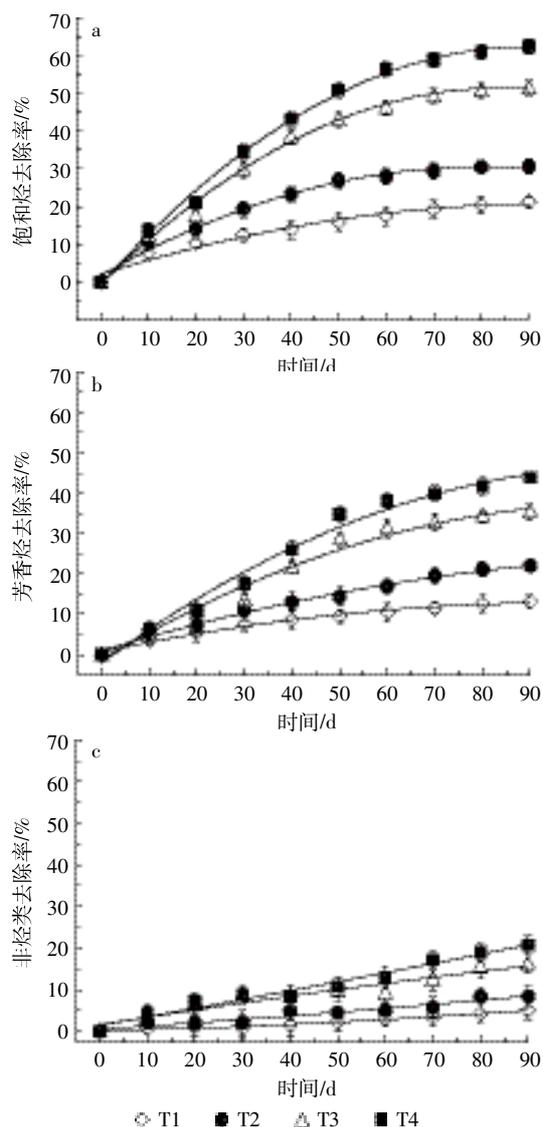


图 3 不同修复期饱和烃(a)、芳香烃(b)和非烃类物质(c)去除率
Figure 3 Removal rates of saturated hydrocarbon (a), aromatic hydrocarbon (b) and non-hydrocarbon (c) in the soil during different remediated period

物质并不能有效去除非烃类物质。

对照组在修复后不同组分石油烃去除率也有一定程度的增加,在修复过程中提供的光照、温度和定期翻耕有利于改善土壤性质以及提高微生物活性。通过定期添加营养物质能够提高土壤肥力,有利于增加土壤中微生物的数量,从而提高石油烃降解率。由于石油污染土壤紧实度高,单独添加营养物质不易于在土壤中存留,流失较多,因而 T2 处理组的总石油烃和不同组分烃类物质的去除效率与对照组相比,增加幅度较小。T3 和 T4 处理组除添加营养物质以外,还施用了玉米秸秆碎屑和生物炭,尤其是生物炭,增加土壤孔隙度,增强土壤中氧气的扩散,为微生物提供更

加充足的氧气,在改善土壤结构等特征的同时提高了土壤保水保肥能力,也为微生物的生存提供空间和物质基础,微生物数量明显增加,从而显著提高修复效果^[4,28]。与物质碎屑相比,同种物质的生物炭具有孔隙结构多、比表面积大等优势,有利于土壤中空气和水分的流通,且在土壤中稳定性和吸附性较强,能够贮存加入到土壤中的营养物,为微生物生存和繁殖提供栖息环境和能量,增强微生物活性,有利于土壤中石油烃的降解^[29-30]。

相关研究也表明添加麦秆、木屑等调理剂能够改善土壤结构的稳定性和通气性,强化对微生物群落的影响,进而提高石油烃降解效率^[3]。试验中定期翻耕一方面有利于增加土壤通气性,另一方面能够使土壤中石油烃物质重新分布、增大生物可接触面积,提高石油烃物质的生物可利用性。营养物刺激、添加调理剂等方式对土壤中饱和烃和低碳数烃类物质的去除有积极作用,对高碳数、多环芳烃,尤其是非烃类物质作用不显著,由于新陈代谢中间产物的积累和转化,有可能出现修复过程中该类物质暂时增加的现象^[31-32]。

2.4 石油污染土壤特征与石油烃去除率相关性分析

修复 90 d 后,对土壤理化性质和生物特征与修复初期相比的变化程度以及土壤中石油烃去除率的变化进行相关性分析(表 2)。土壤物理特征指标容重、土壤孔隙度、田间持水量与总石油烃、饱和烃、芳香烃和非烃类物质去除率之间呈显著相关($P < 0.05$)。微生物数量与土壤孔隙度相关性极显著,相关系数为 0.991 ($P < 0.01$),与其他两个土壤物理指标相关性显著,说明土壤孔隙度对石油污染土壤中微生物的生存影响较大,通过改善土壤孔隙度能够增加土壤中微生物的数量^[33]。土壤化学性质中总氮与总石油烃、芳香烃相关关系极显著,相关系数分别为 0.999 和 0.996

表 2 修复后石油污染土壤特征与石油烃去除率相关性分析
Table 2 Correlation analysis between characteristics of the bioremediated soil and removal rate of petroleum hydrocarbon

指标	总石油烃去除率	饱和烃去除率	芳香烃去除率	非烃类去除率	微生物数量
容重	-0.961*	-0.984*	-0.964*	-0.978*	0.975*
土壤孔隙度	0.953*	0.976*	0.954*	0.969*	0.991**
田间持水量	0.974*	0.973*	0.977*	0.988*	0.986*
总氮	0.999**	0.987*	0.996**	0.989*	0.993**
总磷	0.964*	0.927	0.960*	0.938	0.936*
微生物数量	0.990**	0.994**	0.996**	0.997**	1

注:**在 0.01 水平上显著相关;*在 0.05 水平上显著相关。

($P < 0.01$), 总氮与饱和烃、非烃类呈显著相关关系, 土壤中加入氮营养物, 能够有效提高土壤石油烃的去除效果。总氮与土壤微生物数量相关系数达 0.993 ($P < 0.01$), 研究表明, 在土壤中加入氮营养物能够有效提高微生物数量, 进而促进石油烃物质的降解。总磷与石油烃类和微生物的相关性小于总氮, 总磷与总石油烃、芳香烃和微生物数量呈显著相关 ($P < 0.05$), 添加总磷能在一定程度上提高微生物活性和促进石油污染土壤的修复效果。微生物数量与总石油烃及不同组分烃类之间相关性均非常显著 ($P < 0.01$), 说明微生物数量越多, 越有利于土壤中石油烃类物质的降解。相关研究表明缺乏氮、磷等营养物质会成为石油烃降解的限制性因素, 补充适量的氮、磷营养物质能够提高石油烃降解效果^[34]。土壤微生物和土壤酶活性影响石油烃的代谢和降解, 通过增强微生物和酶活性能够降低土壤中石油烃含量^[35]。添加调理剂有助于提供必要的营养物质, 刺激石油污染土壤中土著微生物的生长, 微生物群落丰富度和生物量增大, 能够提高石油烃的降解范围和降解程度^[31]。

3 结论

(1) 添加玉米秸秆碎屑和生物炭能够有效改善土壤容重、孔隙度和田间持水量, 与营养物配施可提高营养物质在土壤中的截留比例、停留时间和利用效率, 生物炭联合处理组效果更佳。

(2) 单独添加营养物、物质碎屑和生物炭与营养物配施, 均可提高土壤中微生物数量, 其中生物炭联合处理组修复后微生物数量增长最多。

(3) 修复后各处理组总石油烃和不同组分烃类物质整体呈下降趋势, 生物炭联合处理组效果最佳, 其次为玉米秸秆碎屑联合处理组。不同处理组中饱和烃、芳香烃和非烃类物质去除率依次降低。

(4) 土壤理化性质与石油烃类物质去除率显著相关, 土壤孔隙度和总氮对微生物数量影响较大, 微生物能够明显影响土壤中石油烃类物质的去除。因此, 可通过改善土壤孔隙度及营养配比等理化特征提高土壤微生物数量, 进而增强石油污染土壤修复效果。

参考文献:

- [1] Al-Mutairi N, Bufarsan A, Al-Rukaibik F. Ecorisk evaluation and treatability potential of soils contaminated with petroleum hydrocarbon-based fuels[J]. *Chemosphere*, 2008, 74(1):142-148.
- [2] Guerin T F. A safe, efficient and cost effective process for removing petroleum hydrocarbons from a highly heterogeneous and relatively inaccessible shoreline[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 162:190-198.
- [3] 张秀霞, 滕 芝, 吴佳东, 等. 激活剂对石油污染土壤修复的强化作用及修复条件的优化[J]. 石油学报(石油加工), 2013, 29(2):353-358.
ZHANG Xiu-xia, TENG Zhi, WU Jia-dong, et al. Strengthening bioremediation of oil contaminated soil by activation agent and optimization of bioremediation conditions[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2013, 29(2):353-358.
- [4] Bushnaf K M, Puricelli S, Saponaro S, et al. Effect of biochar on the fate of volatile petroleum hydrocarbons in an aerobic sandy soil[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2011, 126(3/4):208-215.
- [5] 王传远, 杨翠云, 孙志高, 等. 黄河三角洲生态区土壤石油污染及其与理化性质的关系[J]. 水土保持学报, 2010, 24(2):214-217.
WANG Chuan-yuan, YANG Cui-yun, SUN Zhi-gao, et al. Contamination characteristics and its relationship with physico-chemical properties of oil polluted soils in the Yellow River Delta Swamp[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2010, 24(2):214-217.
- [6] 刘五星, 骆永明, 滕 应, 等. 石油污染土壤的生态风险评价和生物修复 II. 石油污染土壤的理化性质和微生物生态变化研究[J]. 土壤学报, 2007, 44(5):848-853.
LIU Wu-xing, LUO Yong-ming, TENG Ying, et al. Eco-risk assessment and bioremediation of petroleum contaminated soil II. Changes in physico-chemical properties and microbial ecology of petroleum contaminated soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(5):848-853.
- [7] García-Delgado C, Alfaro-Barta I, Eymar E. Combination of biochar amendment and mycoremediation for polycyclic aromatic hydrocarbons immobilization and biodegradation in creosote-contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 285:259-266.
- [8] Dadrassia A, Agamuthu P. Dynamics of diesel fuel degradation in contaminated soil using organic wastes[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2013, 10(4):769-778.
- [9] Xu R, Obbard J P. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil-contaminated beach sediments treated with nutrient amendments [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(3):861-867.
- [10] Zhang H R, Tang J C, Wang L, et al. A novel bioremediation strategy for petroleum hydrocarbon pollutants using salt tolerant *Corynebacterium variabile* HRJ4 and biochar[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 47:7-13.
- [11] Shahi A, Aydin S, Ince B, et al. Reconstruction of bacterial community structure and variation for enhanced petroleum hydrocarbons degradation through biostimulation of oil contaminated soil[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306:60-66.
- [12] 陈丽华, 孙万虹, 李海玲, 等. 石油降解菌对石油烃中不同组分的降解及演化特征研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(1):124-133.
CHEN Li-hua, SUN Wan-hong, LI Hai-ling, et al. Biological degradation and transformation characteristics of different components in petroleum hydrocarbon by oil-degradation bacteria[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(1):124-133.
- [13] 朱文英, 唐景春. 小麦秸秆生物炭对石油烃污染土壤的修复作用

- [J]. 农业资源与环境学报, 2014, 31(3):259-264.
ZHU Wen-ying, TANG Jing-chun. Remediation of wheat-straw-biochar on petroleum-polluted soil[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2014, 31(3):259-264.
- [14] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000:22-36.
LU Ru-kun. Soil agrochemistry analysis protocols[M]. Beijing: China Agriculture Science Press, 2000:22-36.
- [15] 李 玮, 乔玉强, 陈 欢, 等. 秸秆还田和施肥对砂姜黑土理化性质及小麦-玉米产量的影响[J]. 生态学报, 2014, 34(17):5052-5061.
LI Wei, QIAO Yu-qiang, CHEN Huan, et al. Effects of combined straw and N application on the physicochemical properties of lime concretion black soil and crop yields[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2014, 34(17):5052-5061.
- [16] 潘金华, 庄舜尧, 曹志洪, 等. 生物炭添加对皖南旱地土壤物理性质及水分特征的影响[J]. 土壤通报, 2016, 47(2):320-326.
PAN Jin-hua, ZHUANG Shun-yao, CAO Zhi-hong, et al. Effects of biochar on soil physical properties and water retention characteristics of upland in South Anhui Province[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2016, 47(2):320-326.
- [17] 葛顺峰, 彭 玲, 任怡华, 等. 秸秆和生物质炭对苹果园土壤容重、阳离子交换量和氮素利用的影响[J]. 中国农业科学, 2014, 47(2):366-373.
GE Shun-feng, PENG Ling, REN Yi-hua, et al. Effect of straw and biochar on soil bulk density, cation exchange capacity and nitrogen absorption in apple orchard soil[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2014, 47(2):366-373.
- [18] 曾 爱, 廖允成, 张俊丽, 等. 生物炭对壤土土壤含水量、有机碳及速效养分含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013(5):1009-1015.
ZENG Ai, LIAO Yun-cheng, ZHANG Jun-li, et al. Effects of biochar on soil moisture, organic carbon and available nutrient contents in manural loessial soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013(5):1009-1015.
- [19] Narzari R, Bordoloi N, Sarma B, et al. Fabrication of biochars obtained from valorization of biowaste and evaluation of its physicochemical properties[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 242:324-328.
- [20] Takaya C A, Fletcher L A, Singh S, et al. Recovery of phosphate with chemically modified biochars[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(1):1156-1165.
- [21] Quilliam R S, Marsden K A, Gertler C, et al. Nutrient dynamics, microbial growth and weed emergence in biochar amended soil are influenced by time since application and reapplication rate[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2012, 158(1):192-199.
- [22] Anderson C R, Condon L M, Clough T J, et al. Biochar induced soil microbial community change: Implications for biogeochemical cycling of carbon, nitrogen and phosphorus[J]. *Pedobiologia*, 2011, 54(5/6):309-320.
- [23] 韩 玮, 申双和, 谢祖彬, 等. 生物炭及秸秆对水稻土各密度组分有机碳及微生物的影响[J]. 生态学报, 2016, 36(18):5838-5846.
HAN Wei, SHEN Shuang-he, XIE Zu-bin, et al. Effects of biochar and straw on both the organic carbon in different density fractions and the microbial biomass in paddy soil[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2016, 36(18):5838-5846.
- [24] Tian S S, Tan Z X, Kasiulienė A, et al. Transformation mechanism of nutrient elements in the process of biochar preparation for returning biochar to soil[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2017, 25(4):477-486.
- [25] Kumari B, Singh S N, Singh D P. Induced degradation of crude oil mediated by microbial augmentation and bulking agents[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2016, 13(4):1029-1042.
- [26] 唐景春, 刘文杰, 徐婷婷, 等. 不同处理条件对石油污染土壤植物修复的影响[J]. 环境工程学报, 2013, 7(8):3231-3236.
TANG Jing-chun, LIU Wen-jie, XU Ting-ting, et al. Effect of different treatment conditions on phytoremediation of petroleum-contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(8):3231-3236.
- [27] Yanto D H Y, Tachibana S. Potential of fungal co-culturing for accelerated biodegradation of petroleum hydrocarbons in soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 278:454-463.
- [28] 孔露露, 周启星. 生物炭输入土壤对其石油烃微生物降解力的影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36(11):4199-4207.
KONG Lu-lu, ZHOU Qi-xing. Effects of biochar input on biodegradation of petroleum hydrocarbons in soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(11):4199-4207.
- [29] Fang Y Y, Singh B, Singh B P. Effect of temperature on biochar priming effects and its stability in soils[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2015, 80:136-145.
- [30] Karppinen E M, Stewart K J, Farrell R E, et al. Petroleum hydrocarbon remediation in frozen soil using a meat and bonemeal biochar plus fertilizer[J]. *Chemosphere*, 2017, 173:330-339.
- [31] Chaineau C H, Rougeux G, Yepremian C, et al. Effects of nutrient concentration on the biodegradation of crude oil and associated microbial populations in the soil[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2005, 37(8):1490-1497.
- [32] 吴伟林, 张秀霞, 单宝来, 等. 不同处置方式对石油污染土壤理化性质和生物学特性的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2010, 26(5):831-834.
WU Wei-lin, ZHANG Xiu-xia, SHAN Bao-lai, et al. Effect of different treatment methods on the physicochemical and biochemical properties of an oil polluted soil[J]. *Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section)*, 2010, 26(5):831-834.
- [33] Yu C Y, Liu H, Xing Y D, et al. Bioconversion of rice straw into a soil-like substrate[J]. *Acta Astronautica*, 2008, 63(7-10):1037-1042.
- [34] Vincent A O, Felix E, Weltme M O, et al. Microbial degradation and its kinetics on crude oil polluted soil[J]. *Research Journal of Chemical Sciences*, 2011, 1(6):8-14.
- [35] 陈凯丽, 吴蔓莉, 叶茜琼, 等. 生物修复对石油污染土壤微生物活性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(2):279-285.
CHEN Kai-li, WU Man-li, YE Xi-qiong, et al. Impacts of bioremediation on microbial activities in petroleum contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(2):279-285.