

四种石油污染土壤生物修复技术研究

张海荣¹, 李培军², 孙铁珩², 姜昌亮², 许华夏², 张春桂², 马学军², 姚德明²

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所陆地生态系统痕量物质生态过程开放实验室, 辽宁 沈阳 110015;

E-mail: ywhe@iae.syb.ac.cn; 2. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 辽宁 沈阳 110015)

摘要: 在实验室小试和现场中试的基础上, 采用预制床处理工艺对辽河油田 4 种不同类型石油污染土壤进行实用规模的生物处理技术研究。工程运行结果表明, 当稀油、稠油、特稠油和高凝油污染土壤中石油烃总量(TPH)为 25.8—77.2 g·kg⁻¹ 时, 经过 84 d 的运行, TPH 去除率为 38%—60%。TPH 的降解速率除与微生物的生长环境有关外还与石油的理化性质密切相关。4 种油污染土壤的降解速率依次为: 稀油 > 高凝油 > 稠油 > 特稠油, TPH 的组分对其降解速率有重要影响。本研究为大规模石油污染土壤异位生物修复提供了技术支持。

关键词: 石油污染土壤; 预制床; 生物修复

中图分类号: X74 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0267(2001)02-0078-03

Bioremediation on 4 Soils Contaminated by Petroleum Oils Using Prepared Bed Processes

ZHANG Hai-rong¹, LI Pei-jun², SUN Tie-heng², JIANG Chang-liang²,
ZHANG De-hua², XU Hua-xia², ZHANG Chun-gui², MA Xue-jun², YAO De-ming²

(1. Laboratory of Ecological Processes of Trace Substances in Terrestrial Ecosystems, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015 China)

Abstract : In this investigation, the soils contaminated by crude oil from Liaohe Oil Field were treated using prepared bed bioremediation technology. The results showed that degrading rate of TPHs were reached 38%—60% after 84 days treatment, when the concentrations of total petroleum hydrocarbons (TPHs) in soils were in a range of 25.8 g·kg⁻¹—77.2 g·kg⁻¹. It was found that the composition of the oils greatly affected the degradation rate, having a degradation order of different oils as pollutants in soils with: thin oil > high condensed oil > thick oil > extremely thick oil. It has been indicated that the bioremediation of soil contaminated by oil is a practical technology.

Keywords : oil contained soil; prepared bed process; Bioremediation

1 前言

随着石油工业的发展, 在采油、炼油、运输与利用过程中, 不可避免地造成石油废弃物对土壤的污染。特别是油田的油污染是整个石油烃污染源总体中的重点。大量的油泥不仅造成严重的环境问题, 同时也给石油行业造成重大的经济损失, 因此石油污染土壤的治理势在必行。

污染土壤的治理是 90 年代以来, 世界各国极为重视的热点问题。其处理方法主要有 3 种: 物理处理、化学处理和生物处理 (生物修复)。其中生物修复技

术被认为最有生命力^[1]。在美国和欧洲污染土壤生物修复技术早已走出实验室, 并在许多受有毒有害有机污染物污染的土壤修复计划中得到应用^[2]。但在我国还仅限于理论研究和小型实验^[3-6], 实用规模的处理工程尚未见报道。

污染土壤生物修复技术可分为就地处理(In situ)和场上处理(On site)两种类型^[7], 预制床工艺属于场上生物修复技术, 这一技术将污染土壤集中在生物修复预制床上, 可保证理想的工艺条件与处理效果, 还可防止处理过程中污染物向环境的转移, 被视为一项具有广阔应用前景的处理技术。在对预制床工艺条件优化研究的基础上, 在辽河油田曙光采油厂附近建立了应用预制床工艺处理石油污染土壤实用规模的示范工程, 对辽河油田 4 种不同类型的石油污染土壤进行了生物修复研究, 取得了实用规模条件下石油污染物去除的良好效果, 其工艺条件可为

收稿日期: 2000-06-18/通讯联系人: 李培军

基金项目: 中国科学院重大项目(KZ951-B1-207-01-02)与中国石油天然气总公司重大项目资助

作者简介: 张海荣(1952—), 女, 中国科学院陆地生态系统痕量物质生态过程开放实验室高级工程师。

大规模处理石油污染土壤提供科学依据,也为辽河油田石油污染土壤的治理开辟了新途径。

2 材料与方法

2.1 处理场

在辽河油田曙光采油厂附近,建立了处理场。其规模为长 20m,宽 10m,周围有 1 m 高的挡板,下设通风道和防渗层,上设防雨棚。

2.2 污染土壤

采自辽河油田 4 种不同类型的石油污染土壤。4 种原油的名称分别为稀油、高凝油、特稠油和稠油。

2.3 肥料

鸡粪经高温灭菌、干燥、定形制成的复合肥料,经测定有机质 39.3%, N 1.82%, P₂O₅ 5.69%, K₂O 2.62%, pH8.02。

2.4 菌剂

从污染土壤土著微生物中筛选出降解石油的优势真菌 3 株,即小克银汉(*Cunninghamella sp.*)、毛霉(*Mucor sp.*)、镰刀菌(*Fusarium sp.*),山东大学和中国林业科学院提供的白腐真菌(*White rot fungi*)、黄孢原毛平革菌(*Phanerochaete chrysosporium*)和采绒革盖菌(*Cioliolus versicolor*),作为供试菌,经过三级培养制成固体菌剂。

2.5 膨松剂

稻壳、麦麸、锯末等。

2.6 处理方法

处理方法如图 1 所示,堆料的理化性质见表 1。

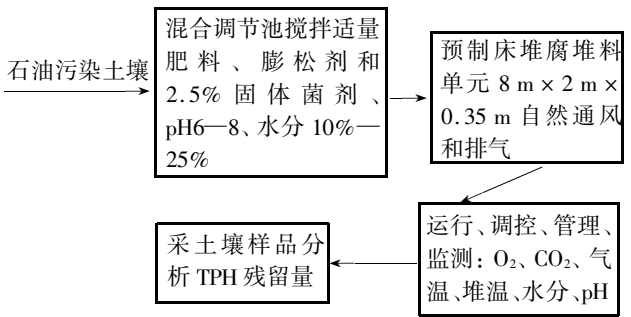


图 1 处理方法框图

Figure 1 Diagram of treatment and operation framework

2.7 分析方法

水分的测定在补充水分前,于堆料 15 cm 深处进行多点采样,混合均匀后于 65 ℃烘至恒重;石油烃含量(TPH)的测定用重量法,见文献[8];芳烃、烷烃和沥青、胶质的测定见文献[9]。

表 1 4 种堆料的理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of 4 kames

堆料*	TPH /g · kg ⁻¹	芳烃: 烷烃: 沥青 + 胶质	C : N : P	pH	H ₂ O /%
A	55.0	1 : 2.4 : 0.8	22.6 : 1 : 0.8	7.6	14.4
B	77.2	1 : 4.0 : 0.7	22.5 : 1 : 0.9	6.8	18.1
C	25.8	1 : 1.3 : 1.7	10.3 : 1 : 0.5	7.8	17.6
D	41.6	1 : 2.5 : 0.9	18.1 : 1 : 1	8.0	16.8

* 堆料 A: 稀油污染土壤; 堆料 B: 高凝油污染土壤;
堆料 C: 特稠油污染土壤; 堆料 D: 稠油污染土壤。

3 结果与讨论

3.1 运行过程堆料中 TPH 的降解

4 种堆料在同一预制床上进行处理,运行过程 TPH 残留量的测定结果及降解率见表 2 和图 2。运行到第 10 d 开始采样,测定结果说明,A、B、C 和 D 4 种堆料 TPH 含量都有减少,降解率分别为 19.09%、17.49%、3.10% 和 12.74%。第 26 d 4 种堆料 TPH 的降解率有明显的提高,分别为 50.0%、55.96%、28.29% 和 31.25%。53 d 堆料(A)和堆料(B)降解率分别提高 5.45%—0.78%,堆料(C)和堆料(D)提高 10.08%—13.94%,比 26 d 前降解速率相对降低。延长运行时间至 84 d,采样分析结果各堆料 TPH 的降解率堆料(A)和堆料(D)分别增加 4.55%—6.97%,其它两种堆料没有明显的提高。这说明土壤中易被微生物降解的有机物已被快速降解,此后微生物对较难降解的污染物进行降解,所以降解速度相对降低。图 2 直观地表明了工程运行过程石油烃的降解趋势。

表 3 为污染土壤堆腐处理 84 d 4 种堆料 TPH 降

表 2 运行过程 TPH 残留量 (g · kg⁻¹)
Table 2 Residual amounts during running process

时间/d	A	B	C	D
0	55.0	77.2	25.8	41.6
10	44.5	63.7	25.0	36.3
18	33.3	54.4	20.4	32.3
26	27.5	34.0	18.5	28.6
53	24.5	33.4	15.9	22.8
84	22.0	32.7	16.0	19.9

图 2 运行过程 TPHs 的降解

Figure 2 Degradation of TPHs in operation process

解曲线回归分析, 该结果表明 TPH 降解曲线符合一级反应动力学方程:

- dy/dt = ky

式中: y 为 TPH 瞬间的残留浓度; k 为速度反应常数。应用速度反应常数 k 可很好指示不同堆料中 TPH 的降解速度。本文中 4 种堆料的降解速率依次为 $A > B > D > C$ 。TPH 的去除同胶质和沥青含量有着明显的负相关关系。

表 3 污染土壤中 TPH 降解曲线回归分析
Table 3 Regression of the degradation of TPHs in the contaminated soils

堆料 编号	初始浓度 /g · kg ⁻¹	方程式	相关系数 r	样本数 n	显著性
A	55.0	$y = 45.002e^{-0.0101t}$	0.884 6	6	*
B	77.2	$y = 63.692e^{-0.01t}$	0.826 1	6	*
C	25.8	$y = 24.074e^{-0.006t}$	0.886 8	6	*
D	41.6	$y = 38.661e^{-0.0087t}$	0.972 7	6	** *

常志州^[10]在壤土中投加 Arabin lubes 原油, 并接种美国 EPA 推荐的降解石油菌剂, 在实验室 25℃条件下处理含油 50 g · kg⁻¹ 的土壤, 40 d TPH 含量下降了 36%。丁克强^[3]处理辽河油田含油 65 g · kg⁻¹ 的污染土壤, 在实验室 28℃理想条件下, 50 d TPH 去除率 61%—66%。该实用规模的预制床处理工程 53 d 对石油污染土壤的处理效果与小试处理效果相近, 但实用规模的工程处理效果证明随时间推移, 降解速率逐渐降低。

3.2 石油污染土壤生物修复过程中 TPH 组分的降解

为了探讨石油污染土壤生物修复技术的关键问题, 对污染土壤中石油烃的组分芳烃、烷烃、沥青 + 胶质和降解率进行分析测定, 结果见表 4。

表 4 的结果为工程运行 53 d 后, 土壤中石油烃各组分的含量及去除效果。4 种组分的去除效果依次

表 4 污染土壤石油烃各组分残留量及降解率

Table 4 Residues and degradation rates of compositions of TPHs in the contaminated soils

样品编号	烷烃	芳烃	沥青 + 胶质	其它
*A ₀	26.43	10.82	8.65	9.10
**A ₅₃	8.87	5.98	5.35	4.35
***D.R	66.44	44.73	38.15	52.20
B ₀	44.92	11.01	8.22	13.05
B ₅₃	14.18	6.12	6.26	6.84
D.R	68.43	44.41	23.84	47.59
C ₀	6.51	4.93	8.19	6.17
C ₅₃	3.66	3.31	7.31	1.61
D.R	43.78	32.86	10.74	73.90
D ₀	20.47	8.04	7.28	5.82
D ₅₃	8.28	5.30	5.94	3.30
D.R	59.55	34.08	18.41	43.30

注: *A₀ 为初始含量/g · kg⁻¹; ***D.R 为降解率/%; **A₅₃ 为 53 d 的含量/g · kg⁻¹。

为烷烃 > 其它 > 芳烃 > 沥青质。烷烃的去除率为 43.78%—68.43%, 其中高凝油和稀油的烷烃去除效果最好 (66.44%—68.43%)。其次是稠油的烷烃, 特稠油的烷烃降解率仅为 43.78%; 石油中其它组分的去除率次于烷烃, 其范围在 43.30%—73.90%之间; 芳烃的去除率为 32.86%—44.73%。稀油和高凝油中的芳烃去除率大于稠油和特稠油的去除率; 石油烃中最难降解的是沥青质和胶质。它们的去除效果最高为 38.15%, 最低只有 10.74%, 可见石油污染土壤生物修复技术最关键的问题是如何提高沥青质、胶质和芳烃的去除效果。这将是进一步研究的热点。

4 结论

- 4.1 实用规模的预制床处理工程对辽河油田稀油、高凝油和稠油污染土壤的处理效果较好。当污染土壤中 TPH 含量为 41.6—77.2 g · kg⁻¹ 土时, 经过 84 d 的处理 TPH 的降解率为 52.16%—60.0%, 而特稠油污染的土壤 TPH 含量 25.8 g · kg⁻¹ 土时, 降解率仅为 38%。
- 4.2 预制床处理工艺影响 TPH 生物降解的主要因素是微生物的活性、污染土壤和原油的物理化学性质。
- 4.3 TPH 各组分的可降解性依次为烷烃 > 其它 > 芳烃 > 沥青 + 胶质。石油污染土壤生物修复技术研究的重点应该是如何提高沥青质、胶质和芳烃的降解速率, 进一步采取对策强化和加速生物修复过程。
- 4.4 实用规模的预制床处理工艺自然通风可满足运行要求, 因而可大大节省能源投资, 对大规模的污染土壤处理来说, 本项技术是一种简单易行、便于推广的污染土壤清洁技术。

参考文献:

[1] Carraway J W, et al. Innovative remedial action at a wood-treating superfund site[J]. *Tappi Journal*, 1991, 74: 113—118.
[2] 马文漪, 杨柳燕. 环境微生物工程[M]. 南京: 南京大学出版社, 1998. 266—267.
[3] 丁克强, 等. 真菌对石油污染土壤的降解研究[J]. 微生物学杂志, 1999, 19(4): 25—26, 34.
[4] 李培军, 等. 土壤中菲与芘降解特性比较研究[A]. 迈向 21 世纪的土壤科学[C], 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1999, 90—93.
[5] 魏德洲, 等. H₂O₂ 在石油污染土壤微生物治理过程中的作用[J]. 中国环境科学, 1997, 17(5): 429—432.
[6] 张甲耀, 等. 不同堆料比对石油废弃物堆肥处理效率的影响[J]. 环境科学, 1999, 20(5): 86—89.
[7] Susan C. Wilson. Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): a review[J]. *Environmental Pollution*, 1993, 81: 229—249.
[8] 城乡建设环境保护部环境保护局环境监测分析方法编写组. 环境监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1986. 328—332.
[9] 谢重阁. 环境中石油污染物的分析技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1987. 82—83.
[10] 常志州, 何加骏, 等. 两种土壤上接种微生物对提高石油降解率的影响[J]. 农业环境保护, 1998, 17(1): 15—17, 33.