

辽河油田石油污染土壤的 2 阶段生物修复

李培军, 台培东, 郭书海, 刘宛, 蔺欣, 张春桂 (中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016, E-mail: lipeijunzh@sina.com)

摘要:建立了污染土壤预制床处理工程, 对不同类型原油污染土壤分别进行堆腐处理, 历时 2 个阶段, 共运行 210 d。当稀油、稠油、特稠油和高凝油污染土壤中石油烃总量 (TPH) 为 $25.8 \sim 77.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 经过 53 d (为第 1 阶段) 的运行, TPH 去除率 $38.37\% \sim 56.74\%$ 。第 2 年 (为第 2 阶段) 继续处理 156 d, TPH 降解率达到 $66.59\% \sim 80.96\%$ 。连续运行结果表明, 污染土壤中易分解的石油烃污染物大部分在第 1 阶段得到降解, 第二阶段降解率明显降低。

关键词:生物修复; 石油污染土壤; 辽河油田; 堆腐

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)03-05-0074

Two Phases Bioremediation of Oil Contaminated Soil from Liaohe Oil Field

Li Peijun, Tai Peidong, Guo Shuhai, Liu Wan, Lin Xin, Zhang Chungui (Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China E-mail: lipeijunzh@sina.com)

Abstract: A treatment engineering of prepared bed was set up for the bioremediation of oil contaminated soil with oil in this study, soils contaminated with different type of oils were treated using composting process in the prepared bed and the treatment period was divided into 2 phases with total time of 210 days. When the concentration of total petroleum hydrocarbons (TPH), which consist of thin oil, high condensation oil, special viscous oil, and viscous oil, were in the range of $25.8 \sim 77.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ dry soil, petroleum removal rates can reach $38.37\% \sim 56.74\%$ by 53 days operation. In the second phase, total petroleum removal rates reached $66.59\% \sim 80.96\%$ by the 156 days operation in the next year. The results showed that most hydrocarbon pollutants that are easier to be degraded were removed in the first phase, the remedying efficiency obviously dropped in the second phase.

Keywords: bioremediation; soil contaminated by petroleum; Liaohe Oil Field; composting process

在辽河油田污染严重的区域, 土壤中含油量已达到 $10000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 远远超过临界值 $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 致使油田区域内及周围地区上千亩土地受到严重污染^[1]。尤其是石油开采过程产生的落地原油, 已成为土壤重要的污染源。石油中的某些成分特别是多环芳烃 (PAHs) 类有机污染物能够在粮食中积累, 进入食物链, 进而危害人类健康。近 10 年来, 发达国家极为重视污染土壤的恢复, 德国在 1995 年投资约 60 亿美元用于净化土壤, 美国 90 年代在土壤恢复方面的投资约有数百亿到上千亿美元。对污染土壤的治理和恢复方面生物修复技术的研究十分活跃^[1~3]。预制床堆腐工艺已被证明是修复石油污染土壤最为有效的方法之一。堆腐工艺属于异位处理技术, 其原理是在被污染土壤中加

入膨松剂后于预制床上堆成条状或圆柱状, 通过人工补充营养、空气, 并加以适度搅拌, 保证其好氧修复条件而实现有机污染物的降解。

微生物在预制床堆腐工艺占有重要地位, 在石油污染土壤中存在的微生物种群通常可有效降解土壤中的污染物。然而, 为了更有效去除石油污染物中难以利用组分如多环芳烃、沥青和胶质等, 对优势降解菌的筛选和工艺条件的优化已成为这一技术研究的重点之一^[4]。

目前国内关于石油污染土壤预制床堆腐技

基金项目: 中国科学院知识创新项目 (KZCX2-SW-416, SCXZD0103); 国家自然科学基金项目 (20277040); 国家重点基础规划项目 (G1999011808)

作者简介: 李培军, 男, (1950~), 研究员, 博士研究生导师, 主要从事污染生态学和生态环境工程学研究。

收稿日期: 2002-08-12; 修订日期: 2002-11-20

术还仅限于理论研究和实验阶段^[5-9],中试规模的处理工程尚未见报道.本文通过对辽河油田不同类型的石油污染土壤进行生物处理示范研究,探讨中试规模条件下石油污染物的降解规律和工艺参数,为大规模处理石油污染土壤提供科学依据.

表 1 4 种原油理化性质¹⁾

油类型	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	胶质+沥青/%	腊含量/%	凝固点/ $^{\circ}\text{C}$	粘度(50°C)
稀油	0.90~0.94	22.0	10.8	-	93.28
高凝油	0.87~0.88	11.5~24.3	32.1~34.3	-	6.31~6.18 ²⁾
特稠油	0.95	31~38	4~9.2	8~15	3680~11052
稠油	0.93~0.96	21.5~33.9	4.2~7.4	13~19	566.6

1)数据由辽河油田环保处提供 2)100 $^{\circ}\text{C}$ 时的粘度

(3) 肥料 有机复合肥,经测定有机质 39.3%,N 1.82%, P_2O_5 5.69%, K_2O 2.62%,pH8.02.

(4) 菌剂 从污染土壤土著微生物中筛选出降解石油能力强的优势真菌、细菌和放线菌,另外添加白腐真菌(White rot fungi):黄孢原毛平革菌(*Phanerochaete*)和采绒革盖菌(*Cioliolus versicolor*),作为供试菌,经过 3 级培养制成固体菌剂.

2 研究方法

2.1 处理方法

利用生物修复技术对 4 种原油(稀油、高凝油、特稠油和稠油)污染土壤进行处理,4 种堆料理化性质见表 2.第 1 阶段从 9 月 2 日开始,到 10 月 25 日,经过近 53d 的处理,因为气温寒冷所以停止实验,具体实施方法见图 1.第 2 阶段 5 月 20 日~10 月 25 日继续处理,运行前补充 1%的有机复合肥,添加 1%固体菌剂,调节

1 供试材料

(1) 处理场的建立 在某采油厂附近,建立了处理场,长 20 m,宽 10 m,下面设通风道和防渗层,周围有 1 m 高的挡板,上面有防雨棚.

(2) 污染土壤 采自辽河油田 4 种不同类型的石油污染土壤,原油的理化性质见表 1.

表 2 4 种堆料的理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of 4 composting materials						
堆料 ¹⁾	H_2O /%	K-N /%	TP /%	TK /%	pH	TPH / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
A	14.4	0.31	0.24	0.83	7.6	55.0
B	18.1	0.37	0.35	1.09	6.8	77.2
C	17.6	0.59	0.32	1.33	7.8	25.8
D	16.8	0.42	0.40	1.55	8.0	41.6

1)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

土壤水分为 15%~25%,pH6~8.重新混匀后进行处理,运行管理方法同第 1 阶段.

2.2 测定方法

(1) $\text{O}_2\%$ 和 $\text{CO}_2\%$ 测定 将探头插在堆料 15cm 深处分别对 O_2 和 CO_2 进行测定,(仪器:携带式 O_2 、 CO_2 气体测定仪,CYES-II 型,上海市嘉定学联仪表厂).

(2) 水分测定 补充水分前,在堆料 15cm 深处进行多点采样,混合均匀后于 65°C 烘至恒重.

(3) 石油烃含量(Total Petroleum Hydrocarbons TPH)的测定 重量法,见文献[10].

2.3 微生物的计数与鉴定 微生物的计数采用平板稀释法,按文献[11].微生物的鉴定,按文献[12,13].

3 结果与讨论

3.1 运行过程堆料中 O_2 和 CO_2 含量的变化 图 2 描述了运行过程堆料中 O_2 和 CO_2 含

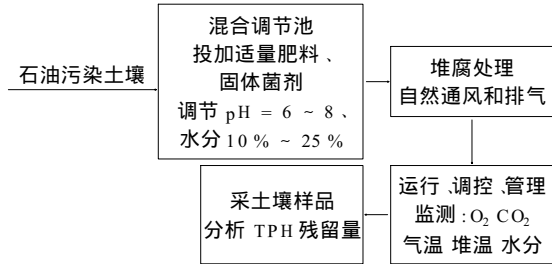


图 1 处理方法流程

Fig.1 The flow diagram of bioremediation process

量的变化.堆料处理开始时,测定 O_2 和 CO_2 含量分别为 21.0 %和 0, 即堆料中 O_2 和 CO_2 含量与空气中含量相同.堆腐处理为好氧生物修复过程,微生物在有氧条件下利用石油烃污染物作为碳源与能源进行代谢,在整个堆制过程中 O_2 的消耗和 CO_2 的生成量可以直接反映微生物的活性与处理效果.堆腐处理经过 17h 后测定 O_2 和 CO_2 含量,发现两者开始呈现大幅度变化.堆料 B O_2 从 21.0 %减少到 14.2 %, CO_2 从 0 升高至 3.7 %,此时微生物的活性达到高峰,以后随时间推移 O_2 消耗和 CO_2 生成均逐渐下降,污染土壤的石油类型不同对微生物的活性影响亦不同.从 O_2 和 CO_2 变化看,堆料 B 高凝油污染土壤中微生物活性最强,堆料 C 特稠油污染土壤的微生物活性最差.在该堆腐处理过程中,随着微生物活性迅速增加,耗氧速度加快, O_2 浓度出现下降, CO_2 浓度上升这种状况说明该生物修复运行达到非常理想状态.当 O_2 下降到一定浓度时,由于缺氧,微生物活性会减弱,此时可根据 O_2 %和 CO_2 %的监测数据,及时对堆料进行翻动或采取其它充氧措施,尽量减少对微生物活性的影响.使处理系统保持良好运行状态,达到最佳的处理效果.从图 2 看出,工程运行到第 10d,各堆料中 CO_2 含量均出现降低趋势,但 CO_2 浓度仍然高于一般情况,此时微生物活动处于平缓期.这表明土壤中易被微

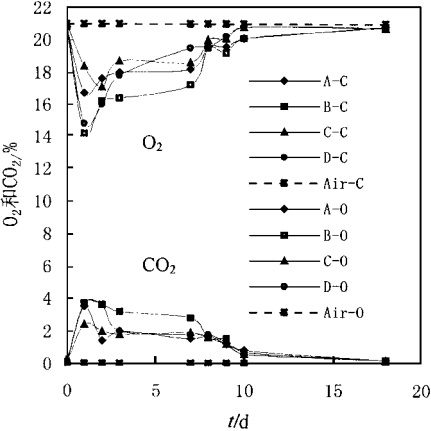


图 2 运行过程堆料中 O_2 和 CO_2 含量的变化
Fig.2 The changes of O_2 and CO_2 content in composting materials during operating period

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,降解速率相对降低,另外伴随气温越来越下降,所以之后一直呈现相对稳定的平缓期.

3.2 堆料的温度变化

图 3 是运行过程 4 种不同类型的原油污染土壤堆料前 16 天的温度变化情况,18 d 后堆温与气温基本相同.由图 3 看出,当气温 30 $^{\circ}C$,4 种堆料在无供热、不保温的情况下 17h 温度提高 10 $^{\circ}C$ ~ 15 $^{\circ}C$,说明微生物充分利用堆料中易分解的有机物和石油烃作为碳源和能源迅速生长繁殖并放出大量热量,使堆温上升.在气温 25 $^{\circ}C$ ~ 30 $^{\circ}C$ 的情况下,堆料 B 的温度 43 $^{\circ}C$ ~ 47 $^{\circ}C$ 持续了 6 d,6d 中其它堆料温度也高于 30 $^{\circ}C$.第 10 天堆温与气温开始接近,此时气温 23 $^{\circ}C$,4 种堆料平均温度 24.5 $^{\circ}C$,堆料温度仍高于气温.随着气温降低,预制床上通风量很大,气温降低一方面不利于微生物生长繁殖,从而产生的热量也相对降低且又易被散发.第 11 天 ~ 18 天气温 12 $^{\circ}C$ ~ 17 $^{\circ}C$,堆温 12 $^{\circ}C$ ~ 25 $^{\circ}C$,可以认为此时微生物的活性处于平缓期,到第 1 阶段结束时气温降到 12 $^{\circ}C$,堆料的温度与气温基本相同,这一点与 O_2 %和 CO_2 %的变化规律是吻合的.

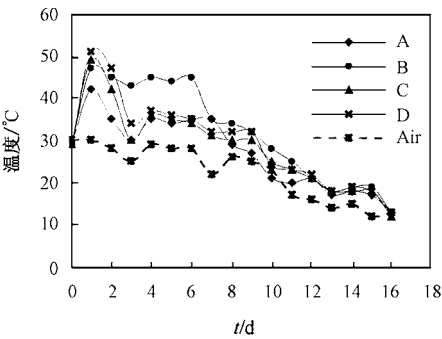


图 3 运行过程气温与堆料温度的变化
Fig.3 Temperature changes of air and composting materials during operating period

3.3 运行过程堆料中 TPH 的降解

运行过程堆料中 TPH 的降解率和残留量拟合方程式说明,4 种堆料在同一预制床上进行处理而效果明显不同.运行到第 10 天开始采

样,测定结果表明 A、B、C 和 D 4 种堆料 TPH 含量都有明显的减少,降解率分别为 19.09 %、17.49 % 3.10 %和 12.74 %。图 4 18d TPH 的降解率比第 10 天都几乎增加了 1 倍,在此期间 4 种堆料的处理效果为 A>B>D>C,堆料 A 稀油 TPH 降解率最高。第 53 天 4 种堆料 TPH 的降解率分别为 55.45 %、56.74 %、38.37 %和 45.19 %,堆料 TPH 含量从 55.0 g·kg⁻¹、77.2 g·kg⁻¹、25.8 g·kg⁻¹和 41.6 g·kg⁻¹下降到 24.5 g·kg⁻¹、33.4 g·kg⁻¹、15.9 g·kg⁻¹和 22.8 g·kg⁻¹。经过 53d 的运行,4 种堆料的处理效果依次为 B>A>D>C。第 2 阶段开始运行前,堆料初始 TPH 浓度为 23.9、32.5、15.4 和 22.0 g·kg⁻¹,经过 156d 处理 TPH 浓度下降到 13.3、14.7、7.1 和 13.9 g·kg⁻¹。4 种堆料 TPH 的降

解率达到 75.82 %、80.96 %、72.48 % 和 66.59 %,降解率分别增加了 20.37 %、24.22 %、34.11 %和 21.40 %。从图 4 看出,第 2 阶段降解速度比较缓慢。连续 2 阶段运行 TPH 残留量的变化拟合方程式见表 3。

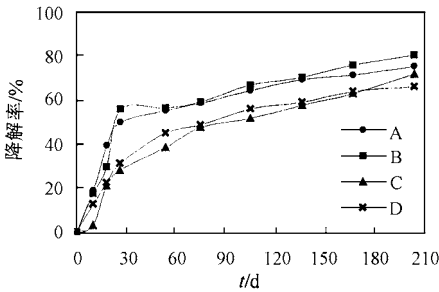


图 4 运行过程 TPH降解率变化
Fig.4 TPH degradation rate of composting materials during operating period

表 3 运行过程 TPH残留量变化拟合方程式

Table 3 TPH residues and degradation rate of composting materials during operating period						
处理	0~53d(第1阶段)	R ²	n	0~156d(第2阶段)	R ²	n
A	$Y_a = 48.894e^{-0.0152t}$	0.8330	5	$Y_a = 23.806e^{-0.0039t}$	0.9869	6
B	$Y_b = 70.913e^{-0.0166t}$	0.7879	5	$Y_b = 33.458e^{-0.0053t}$	0.9904	6
C	$Y_c = 25.556e^{-0.0097t}$	0.9106	5	$Y_c = 15.418e^{-0.0047t}$	0.9866	6
D	$Y_d = 40.328e^{-0.0113t}$	0.9779	5	$Y_d = 21.926e^{-0.0032t}$	0.9719	6

表 3 说明 TPH 在 2 个阶段的降解趋势均符合 $Y = Y_0e^{-kt}$,式中 Y_0 为污染物初始浓度, k 为降解反应速度常数,其大小可用来描述污染物降解的难易程度。各处理的反应速度常数在 2 个阶段截然不同,在第 1 阶段 TPH 的降解速率常数 k 值均远远大于第 2 阶段。表明土壤中的石油烃残留组分时间越长越难去除。另一方面,尽管剩余污染物越来越难降解,但接种优势微生物菌剂,调节微生物生长条件,仍能在一定程度上促进难降解污染物的降解。

3.4 处理过程堆料中的微生物数量变化

表 4 是 2 阶段微生物数量的测定结果,在第 1 阶段石油污染土壤经投加优势菌种、肥料及共代谢底物,调节 pH 和湿度,并保证适当通风等条件,土壤微生物迅速繁殖,数量大幅度增加。堆腐第 3 天采样测定微生物数量,4 种堆料中细菌分别为 1.25×10¹⁵、8.03×10¹⁷、3.0×10¹⁴、8.50×10¹⁴个·g⁻¹(干土),比 0 时提高 5~8 个数量级,当土壤中易分解的有机物降解后,一些不能利用石油污染物为碳源的微生物逐渐死亡,使菌数下降,但第 10 天仍比 0 时高 2~4 个数量级。此后细菌数量呈平稳状态。堆

表 4 堆腐过程中微生物的数量变化(以干土计)/个·g⁻¹

Table 4 Numbers changes of fungi and bacteria in composting materials during operating period (dry soil) / 个·g ⁻¹								
时间 /d	A		B		C		D	
	细菌	真菌	细菌	真菌	细菌	真菌	细菌	真菌
0	1.44×10 ⁹	1.04×10 ⁵	1.66×10 ⁹	1.46×10 ⁴	1.33×10 ⁸	1.04×10 ⁵	1.44×10 ⁷	1.30×10 ⁴
3	1.25×10 ¹⁵	6.99×10 ⁴	8.03×10 ¹⁷	2.27×10 ⁵	3.0×10 ¹³	3.61×10 ³	8.50×10 ¹⁴	7.91×10 ³
10	4.80×10 ¹¹	2.12×10 ⁴	4.68×10 ¹⁴	3.26×10 ⁶	3.80×10 ¹¹	5.55×10 ²	5.20×10 ¹¹	1.23×10 ⁴
53	3.21×10 ¹²	1.03×10 ⁴	1.64×10 ¹⁶	1.53×10 ⁶	1.14×10 ¹⁴	1.0×10 ⁴	3.86×10 ¹³	1.18×10 ³
210	8.87×10 ⁶	4.18×10 ³	7.31×10 ⁸	3.45×10 ²	2.50×10 ⁸	2.72×10 ²	5.69×10 ⁹	2.95×10 ³

腐处理进行到 53 天时,4 种堆料中的细菌数又有回升,可能是土壤中细菌经过一段时间适应后,一些利用 TPH 为碳源的细菌又繁殖起来引起的。真菌数量的变化较小,除堆料 B 有较小的增长外,A 和 D 的真菌数量保持平衡,而 C 则呈下降趋势,说明高凝油对微生物毒性小,并易被微生物利用,特稠油则有一定抑制作用。

第 2 阶段经过 210d 的堆腐处理后,堆料中微生物的数量明显减少,但仍有一定的水平。其中堆料 D 的细菌数达到 5.69×10^9 ,堆料 B 和 C 达到了 $2.5 \times 10^8 \sim 7.31 \times 10^8$ 的水平,堆料 A 最差也在 8.78×10^6 以上。真菌则在 $2.72 \times 10^2 \sim 4.18 \times 10^3$ 之间。比第 1 阶段堆腐结束时细菌少了 4~8 个数量级,真菌除堆料 D 外,其它堆料减少了 1~4 个数量级。表 4 说明随时间延长污染土壤生物修复过程微生物的活性呈降低趋势。

王洪军^[14]等在地面上铺土 4cm 厚,围成 1 m^2 大小的实验田,加入原油,待其自然下渗,翻耕上层 20cm 左右,使油分布均匀,然后采用生物修复技术处理冀东油田含油土壤。采取加水、加菌、增加空隙度等措施,处理 183d,土壤原油浓度从 $85 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,下降到 $16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,降解率为 81.6%。丁克强^[5]处理辽河油田含油 $65 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的污染土壤,在实验室 28°C 理想条件下,50d TPH 去除率 61%~66%。由此看来实用规模的堆腐处理工程对石油污染土壤的处理效果与上述文献报道的小试处理效果相近,证明该工艺用于石油污染土壤的处理是可行的。

4 结 论

(1) 在油田现场建立中试规模的预制床堆腐处理工程对不同类型的原油污染土壤的处理效果为:当 TPH 含量在 $25.8 \sim 77.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围时,经过 210 d 工程运行,TPH 的降解率为 66.59%~80.96%。

(2) 该工艺运行过程中可利用堆料 O_2 和 CO_2 的监测数据作为调控指标。本研究认为堆料温度保持 $20^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$, $\text{O}_2 > 14\%$, pH 范围 6~8,水分 10%~25% 是较理想的运行参数。

(3) 预制床堆腐处理工程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。

(4) 从 2 阶段连续处理结果来看,尽管后一阶段剩余的污染物越来越难降解,但接种优势微生物菌剂,调节和控制微生物的生存繁殖条件,仍能促进难降解污染物的降解。石油污染物中难降解组分和中间产物的处理方法是今后研究的热点问题。

参考文献:

- 何良菊,魏德洲,张维庆.土壤微生物处理石油污染的研究.环境科学进展,1999,7(3):110~115.
- Vasudevan N, Rajaram P. Bioremediation of oil sludge-contaminated soil. Environmental International, 2001, 26:409~411.
- Parker E F, Burgos W D. Degradation patterns of fresh and aged petroleum contaminated soils. Environmental engineering science, 1999, 16(1):21~29.
- Jorgesen K S, Puustinen J, Suortti A M. Bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil by composting in biopiles. Environmental pollution, 2000, 107:245~254.
- 丁克强,孙铁珩,李培军等.真菌对石油污染土壤的降解研究.微生物学杂志,1999,19(4):25~26,34.
- 李培军,巩宗强,井欣等.生物反应器法处理 PAHs 污染土壤研究.应用生态学报,2002,13(3):327~330.
- 王新,李培军,巩宗强等.采用固定化技术处理土壤中菲、芘污染物.环境科学,2002,23(3):84~87.
- 魏德洲,秦煜民. H_2O_2 在石油污染土壤微生物治理过程中的作用.中国环境科学,1997,17(5):429~432.
- 张甲耀,马英,管筱武等.不同堆料比对石油废弃物堆肥处理效率的影响.环境科学,1999,20(5):86~89.
- 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.北京:中国环境科学出版社,1986.328~332.
- 许光辉等.土壤微生物分析方法.北京:农业出版社,1986.
- 中国科学院微生物研究所编.一般细菌常用鉴定方法.北京:科学出版社,1978.
- 中国科学院微生物研究所编.常见与常用真菌.北京:科学出版社,1978.
- 王洪军,吴任钢,王嘉麟.生物技术处理冀东油田含油土壤.环境科学研究,2000,13(5):20~23.