



黄土中石油污染物的 迁移转化与土壤修复研究

HUANGTU ZHONG SHIYOU WURANWU DE
QIANYI ZHUANHUA YU TURANG XIUFU YANJIU

潘 峰 马金珠 周立辉 陈丽华 著



兰州大学出版社



黄土中石油污染物的 迁移转化与土壤修复研究

HUANGTU ZHONG SHIYOU WURANWU DE
QIANYI ZHUANHUA YU TURANG XIUFU YANJIU

潘 峰 马金珠 周立辉 陈丽华 著



兰州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

黄土中石油污染物的迁移转化与土壤修复研究 / 潘峰等著. —兰州:兰州大学出版社,2013.4

ISBN 978-7-311-04100-7

I. ①黄… II. ①潘… III. ①石油工业—土壤污染—污染防治—研究 IV. ①X74

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 083894 号

策划编辑 敬兆林
责任编辑 郝可伟
装帧设计 刘 杰

书 名 黄土中石油污染物的迁移转化与土壤修复研究
作 者 潘 峰 马金珠 周立辉 陈丽华 著
出版发行 兰州大学出版社 (地址:兰州市天水南路 222 号 730000)
电 话 0931-8912613(总编办公室) 0931-8617156(营销中心)
0931-8914298(读者服务部)
网 址 <http://www.onbook.com.cn>
电子信箱 press@lzu.edu.cn
印 刷 兰州德辉印刷有限责任公司
开 本 787 mm × 1092 mm 1/16
印 张 15
字 数 331 千
版 次 2013 年 4 月第 1 版
印 次 2013 年 4 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-311-04100-7
定 价 28.00 元

(图书若有破损、缺页、掉页可随时与本社联系)

前言

环境与发展问题是当今人类社会面临的最为紧迫的问题之一。长期以来，人们忽视了基础资源的有限性和不可再生性，忽视了环境的承载能力，“从眼前利益出发，盲目开发和无偿使用自然资源，不顾后果地任意排放污染物质，以资源和环境为代价的短期行为时有发生，致使资源、能源过度消耗，环境污染日益严重，生态平衡屡遭破坏，经济发展对生态环境的压力愈来愈大，人类赖以生存的整个自然体系出现严重危机；另一方面，人口急增、粮食短缺、资源枯竭、环境恶化等一系列的问题反过来又极大地阻碍了经济的发展，成为人类未来生存与发展的制约因素”。在这种严峻形势下，人类不得不重新审视自己的社会经济行为和走过的历程，认识到通过高消耗追求经济数量增长和“先污染后治理”的传统发展模式已不再适应当今和未来发展的要求，必须努力寻求一条经济、社会、环境和资源相互协调的、既能满足当代人的需求而又不对满足后代人需求的能力构成危害的可持续发展的路，这是《中国 21 世纪议程》的重点。

随着石油工业的飞速发展，在石油开采、冶炼、使用和运输过程中产生的污染和泄漏事故，以及含油废水排放、污水灌溉与各种石油制品挥发等源项引起了一系列石油污染问题。这些石油类污染物进入土壤后，会发生一系列的物理、化学及生化作用，造成土壤与地下水的严重污染。目前，在世界范围内，地下环境系统中的石油类有机污染问题越来越严重，已成为世界各国普遍关注的问题。油类化合物是污染范围广、危害程度大的工业污染物，长期以来油类污染物一直受到人们的高度重视。1997 年美国 EPA 筛选出 65 类 129 种优先控制的污染物，其中有机化合物 114 种，占总数的 88%。当前欧、美、日等发达国家、地区的环境保护中所面临的最紧迫的形势是环境中有毒有害化学物质污染，它们将油类污染物列为环境中应优先控制的潜在危险性大的毒害性污染物，即优先控制污染物，这也是我国环境保护中面临的最紧迫的问题和最大需要。因此，鉴于目前石油有机污染物的严重性，为实现经济-社会-资源-环境的协调发展，确保地下水资源的可持续利用，防止土壤水环境免遭油类化合物的进一步污染，对石油类有机污染物在地下环境系统中的迁移

转化规律进行研究已迫在眉睫。

中国石油长庆油田分公司 (PCOC) 隶属于中国石油天然气股份有限公司 (PetroChina), 地处西北黄土高原地区, 是国内仅次于大庆油田的第二大油田。陇东油区是中石油长庆油田分公司三大主力油区之一, 是甘肃的石油天然气化工基地、长庆油田的主产区, 该区域干旱少雨, 土地贫瘠, 水土流失严重, 植被覆盖度低, 生态环境脆弱, 水资源和生态环境承载力有限, 对环境污染较为敏感。尽管近 40 年的油田开发带动了区域社会经济的发展, 但也引发了一系列的生态环境问题, 如油田开发引发的环境污染事故、私人占井开发及非法偷盗油等对地表水、地下水与土壤环境的污染时有发生。对该区域石油类有机污染的机理、污染控制和修理等方面的研究迫在眉睫, 然而我国在这一领域的研究起步较晚, 大多数的研究都集中在大庆油田、扶余油田、中原油田、辽河油田等非黄土塬区域, 而针对黄土塬油区特定区域石油类污染物的迁移转化机理、规律和特征的专题研究较少。黄土塬区有其特有的地形地貌、土壤介质、非饱和介质、地下水埋深、地下水净补给量、含水层介质、水力传质系数等, 这些都和以往其他区域开展过的相关研究具有明显的差异。事实上, 石油类污染物对黄土塬区的土壤-水系统的污染是一个极其复杂的动力学过程, 由于研究所涉及的问题是多学科交叉点, 加之问题的复杂性, 以往的研究很少从多相流流体理论和溶质迁移动力学理论角度出发, 对污染物质在土壤-水环境系统迁移转化的动力学行为进行定量化研究。针对以上问题, 中国石油天然气股份有限公司专门立项, 委托兰州大学与长庆油田分公司油气工艺研究院开展“黄土塬油区石油类污染物在地下环境中的迁移转化和控制技术研究”(项目编号: 09AQ-KF-003), 探讨石油类污染物在黄土塬区土壤环境系统中的迁移转化规律和时空分布特征, 通过石油污染物在土壤中的吸附行为和自然生物降解规律的试验, 选择本源土壤微生物中能够降解石油的菌株, 优化构建降油菌群及其环境适应因子, 并提出翻耕, 添加锯末、氮磷营养剂等强化修复技术条件。

项目以系统学理论为指导, 运用环境土壤学、环境生物学、地球化学、分析化学、地统计学、水文地质学与生物学等多学科理论与技术的交叉综合, 通过两年的时间进行了甘肃陇东黄土塬区土壤中石油类污染物的迁移转化机理研究与修复技术开发。在详细的野外调查基础上, 从自然迁移、室内模拟、数值模拟三个方面对陇东黄土塬区土壤中石油污染物的迁移特征与分布规律进行了综合分析研究, 阐明石油污染物在土壤中的迁移过程与影响因素; 通过吸附与降解试验, 揭示了石油污染物在土-水系统中的分配转化机理与黄土塬油区受污土壤生物清消自净过程的内在机理, 并以此为基础, 通过对黄土塬区土壤中石油降解菌的筛选和分离, 得到了高效石油降解菌, 并对石油污染土壤进行了原位生物修复试验。研究成果不仅对定量化研究石油污染物在黄土地下环境系统中迁移归宿、环境质量评价及污染预测、预报与污染防治提供科学的理论根据与途径, 而且对完善和丰富地下水

动力学、溶质迁移动力学以及多孔介质渗流力学等理论作出贡献,还满足了长庆油田分公司石油产业发展和环境管理的科技需求,为合理开发当地石油资源和保护土壤、地下水资源提供科学依据,同时对促进“三低”(低产量、低渗透、低丰度)油田“绿色修井技术和配套设备”的研发和推动地方与企业的发展具有重要意义。

本书是上述研究项目核心成果的总结,共12章。第一章在分析石油污染物在土壤中迁移转化与修复技术等国内外研究现状基础上,从地质地貌、水文气象、河流水系、水文地质与土壤植被等方面介绍了陇东黄土高原石油开发区的基本状况与石油开发现状。第二章介绍了陇东黄土塬区土壤物理及水分特征,综合运用数理统计与对比分析相结合的方法,研究黄土塬区包气带土壤水分、水势变化特征和土水势构成结构。第三章研究了陇东油区地表水、地下水环境质量与污染现状。第四章是陇东油区石油组分特征研究,对马岭、华庆、西峰油田不同的原油组分进行了研究,并分析了其反映的不同地球化学特征与成油环境。第五章为石油类污染物在黄土土壤中的分布特征,通过对陇东黄土塬区油井周围土壤按不同距离、深度进行样品采集和实验分析,得出石油类污染物在土壤中的空间分布特征。第六章为石油污染物迁移的室内模拟试验研究,分别以马岭与华庆污染土壤、未污染土壤作为研究对象,室内采用一种新的土柱淋滤的方法,在不同淋滤量、污染强度和柱长条件下模拟自然降水对石油污染物在土壤中的纵向迁移的影响,研究了迁移规律及影响因素。第七章是石油类污染物迁移的化学动力学过程及影响因素研究,通过静态吸附试验研究了陇东油区包气带土壤对原油的吸附行为,考察了溶液pH、温度、石英砂及不同介质对原油吸附的影响。第八章为石油污染物在土壤中迁移的数值模拟研究,选取典型油田的油井进行石油污染物迁移的数值模拟,建立了相应的耦合控制模型,确定相应参数,对石油污染物在土壤中的迁移过程进行二维、三维数值模拟,探讨了石油污染物在土壤中的迁移机理与变化趋势。第九章是油污土壤自然生物降解规律研究,选取陇东油区4种典型土壤样品,加入不同浓度原油,进行微生物降解模拟试验,分析微生物的生长变化过程及污染物的残留量,研究真菌、细菌、放线菌在降解石油过程中的变化规律,揭示石油污染土壤的生物降解机理。第十章研究了土壤中真菌、细菌、放线菌在降解石油过程中的变化规律及伴生、共生关系,从中筛选分离出高效的石油烃降解菌,对其形态和降解性能进行了系统研究,最终选择出本源土壤微生物中能够降解石油的菌株,优化构建了降油菌群及其环境适应因子。第十一章是生物修复强化条件研究,针对西部干旱地区受石油烃类污染土壤含水率低的特点,进行添加膨松剂联合翻耕技术修复石油烃类污染土壤的研究,考察了添加膨松剂、翻耕和翻耕频率对石油烃类污染土壤生物修复的影响;通过不同生物菌剂浓度、不同量有机肥中的氮、磷对石油类污染物降解的影响,研究了营养剂对石油污染物的降解性能的影响。并通过混合菌中各菌株分子水平的鉴定与同源性分析,提出了不同菌种的保存条件。第十二章对全书内容作了总结,并对以后的研究作了展望。

全书由潘峰、马金珠统稿，周立辉、陈丽华完成了部分章节的编写。参加项目研究与本书编著工作的还有毛怀新、曾亚勤、朱国君、王社宁、王云权、王鹏波、任建科、张海玲、冀忠伦、赵敏、张璇、任小荣、杨琴、李岩、梁俊宁、张或瑞、雷文娟、何建华、付素静、贾冰和赵梦竹。在本书写作过程中，涉及许多前人的研究成果，长庆油田分公司、庆阳市环保局等单位给予了大力支持，提供了最新的研究成果与相关监测资料，才使本书能够顺利完成，在此表示由衷的感谢。

本书可用于从事水土污染防治、生态环境评价、生物修复技术及石油开发等方面研究的科研工作者参考，也可为陇东黄土高原生态环境治理提供借鉴。

由于作者水平有限，对书中涉及的有些问题还有待进一步深化研究与认识，不足之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

编 者

2012年10月





目 录

第一章 总论	001
1.1 国内外研究进展	001
1.2 自然概况	008
1.3 陇东油区石油开发概述	023
第二章 陇东黄土塬区土壤物理及水分特征	027
2.1 黄土特征	027
2.2 陇东黄土土壤物理参数与微量元素分布特征	030
2.3 陇东黄土塬区土壤水分与水势特征	039
第三章 陇东油区水环境质量与污染现状	051
3.1 水化学特征	051
3.2 地表水污染现状与水环境质量综合评价	063
3.3 地下水污染	070
第四章 陇东油区石油组分特性	076
4.1 石油组分及特性	076
4.2 陇东油区石油组分	077
第五章 石油类污染物在黄土土壤中的分布特征	081
5.1 样品采集与分析	082
5.2 陇东石油有机物背景值	083
5.3 石油有机物的横向分布特征	085
5.4 石油有机物的纵向分布特征	086
5.5 特殊土壤石油类污染物的分布	091
5.6 石油有机物各组分在土壤中的分布特征	092

第六章 黄土土壤中石油类污染物迁移的模拟试验研究	103
6.1 试验材料与方法	103
6.2 污染强度对污染物迁移的影响	106
6.3 淋滤量对污染物迁移的影响	109
6.4 柱长对污染物迁移扩散的影响	113
6.5 淋滤液特征值	115
6.6 石油自然纵向迁移与室内土柱迁移规律比较	116
6.7 小结	117
第七章 石油类污染物迁移的化学动力学过程及影响因素	119
7.1 吸附理论	119
7.2 石油类污染物迁移的化学动力学过程	123
7.3 吸附影响因素分析	129
第八章 石油类污染物在土壤中迁移的数值模拟研究	137
8.1 概述	137
8.2 石油类污染物迁移的耦合控制方程	138
8.3 参数确定	143
8.4 模拟预测结果	147
8.5 三维模型的可视化结果	150
8.6 非正常排放对地下水体的影响预测	152
8.7 事故状态下地下水环境影响预测评价	154
第九章 油污土壤自然生物降解规律	160
9.1 实验材料与方法	160
9.2 石油污染物的生物降解曲线	162
9.3 石油污染物的生物降解动力学	163
9.4 细菌菌落形态与变化规律	164
第十章 石油烃降解菌的筛选与优化	166
10.1 实验材料与方法	166
10.2 石油烃降解菌的筛选和分离	167
10.3 不同菌属组合的石油烃降解效果	168
10.4 各菌株降解石油烃效果	170
10.5 石油降解菌的环境因子优化研究	184





10.6 特殊功能菌的研究	190
第十一章 生物修复强化条件研究	192
11.1 实验材料与方法	192
11.2 翻耕、添加锯末生物修复优化研究	196
11.3 营养剂生物修复优化研究	203
11.4 菌株 16S rDNA 序列测定及同源性分析	212
11.5 菌种保藏条件	217
第十二章 结束语	218
12.1 主要结论	218
12.2 研究展望	222
参考文献	223



第一章 总 论

1.1 国内外研究进展

1.1.1 石油类污染物在土壤中的迁移转化研究

近年来,有机污染物对区域土壤、地下水环境污染方面的相关报道越来越多,特别是石油开发引起的对土壤污染的研究、治理工作已经成为当前国际上研究的焦点问题。国际上关于石油类污染物对生态环境的影响研究起步较早,进行了大量的研究工作(Entekhabi et al., 1996; Hozumi et al., 2004; Kandil et al., 1992; Kindred et al., 1989; Kitanidis et al., 1980; Bayard et al., 1998; Mecarthy, 1989),主要在石油类有机污染物理论、模拟试验、数值模型建立以及污染防治对策等方面取得了大量的研究成果(Hicks et al., 1993; Gilichinsky et al., 1995; Anne et al., 2003)。例如 Verstraete 等(1976)模拟研究了石油烃在非饱和土壤中的流动;Bauer 等(1988)研究了在海洋沉积物中共生多环芳烃在单体多环芳烃降解过程中产生的影响;Karickhoff 等(1984)、Wu(1986)及 Weber(1992)分别模拟并建立了有机物在自然沉积物上吸附的动力学和热力学模型;Cooke(1991)模拟研究了污染物在非饱和土壤中的迁移规律;Larsen(1992)通过土柱试验分别测定了12种石油化合物在3种含水介质中的突破曲线与阻滞系数;Abdul(1994)利用柱体试验研究了石油类产品通过砂质多孔介质时的迁移特征;Grathwohl(1995)通过研究含水介质中多环芳香族化合物的释放,建立了平衡和非平衡模型;Reeves等(1997)提出了预测饱和度、毛管力和界面面积之间的函数关系的模型;Yuan等(2000)研究了在复合环境下多环芳烃的生物降解;还有许多学者对土壤中多环芳烃的厌氧降解进行了大量研究(Johnsen et al., 2005)。

我国在此领域的研究起步较晚,尽管在土壤和地下水环境中石油类污染物的迁移方式、转化规律、室内模拟试验与生物修复技术研究等方面取得了很多研究成果(孙清等, 2002;薛强等, 2002;朱艳吉, 2006),但总体上与国外研究差距较大。早在20世纪80

年代国内专家就开始了对石油类污染物对环境的影响研究,如谢重阁(1987)对环境中石油类污染物的分析提出了一套系统的技术方法。目前我国学者对石油类污染物的研究与国外基本一致,也主要集中在土壤(胡永梅等,1998;史红星,2001;任磊等,2003)、地下水环境(王东海等,1998;韩长锦等,1988;王超,1996;郑西来等,1999)、微生物降解(朱雄文,2009;何良菊等,1999;顾传辉等,2000;徐玉林,2000;李凯峰等2002)以及对植物农作物(于凤等,1996)的影响等方面,并且在污染物处理措施方面进行了大量的研究(郑远扬,1993;刘晓艳等,2004;孙庆峰等,2002;任南琪等,2004)。

在对土壤污染影响的研究中,何耀武等(1995)研究了土壤对多环芳烃类的吸附作用;李晓华等(1998)对土壤中石油类污染物的迁移特征也进行了相关的研究;赵东风等(2000)通过土柱淋滤试验研究了石油类污染物在土壤中的渗透性能,结果表明,土壤对石油类物质虽然具有很强的截留能力,但是其截留能力有一定的限度,超过该限度,石油类物质将穿透土层直接威胁地下水的质 量;而黄廷林等(2003)研究了石油类污染物在土壤中的竖向迁移特征,并通过建立稳态数学模型研究 NAPL 态石油类污染物在土壤中的迁移规律,提出了综合污染系数的概念;史红星等(2002)通过室内试验模拟研究了石油类污染物在黄土地区水体表面和土壤的挥发、迁移及其动力学过程;王洪涛等(2000)通过数值模拟,分析了石油类污染物在土壤中的迁移规律并建立了运动模型;纪学雁等(2005)利用分层土柱法研究了石油类污染物在大庆地区黑钙土和盐碱土壤中的迁移;刘晓艳等(2005,2006)对大庆土壤中石油类污染物进行了迁移模拟试验。我国专家学者对土壤中的石油类污染物研究与评价还进行了大量的研究工作,也取得了很多研究成果(如赵文谦等,1997;张俊等,1999;梁冰等,2003),这些研究成果为土壤环境质量评价与治理以及对地下包气带和地下水环境的影响研究打下了基础。

石油类污染物在包气带和地下水中的迁移特征方面代表性研究有郑西来等(1998,1999)进行的土壤油水驱替试验、原油渗透试验、淋滤试验和生物降解试验;王东海等(2000)利用动态释放试验,模拟了河滩包气带油污土层中残油动态释放过程,表明油类释放量随着水头的增加而增加;王洪涛等(2000)针对油田开发建设过程中可能发生的含油污水排放问题,通过建立耦合非饱和带与潜水层的地下水渗流和污染物迁移数学模型,对宋一联合站含油污水外排环境的污染范围、程度和自净作用进行了模拟分析;邵辉煌(2002)、章卫华(2002)等对包气带中的石油污染分布特征及微生物降解作用分别进行了相关研究;薛强(2003)研究了控制多相流系统的本构模型和滑逸耦合模型等。

在对石油类污染治理方面,特别是在微生物修复方面进行了大量的研究。陈同斌等(1998)系统地评述了溶解性有机质(DOM)的来源、组成、分级及其对土壤中污染物吸附-解吸行为的影响;沈铁孟等(2002)对生物通风修复进行了介绍说明;姚德明等(2002)通过试验研究了3种菌株对4类不同石油污染土壤的生物修复作用;夏文香等(2003)研究了石油污染海滩的生物修复技术及海岸线类型,提出了对海滩中石油类污染治理的方法合成和建议;齐永强等(2003)通过多因素对比预实验,测定了土壤中所存在的石油类污染物在生物降解作用下的后期产物,研究了不同条件下的样品残留污染物组



分之间的差异,并对石油类污染物的降解进行了正交实验分析;王志强(2005,2007)对高效复合微生物对地下水石油类污染物降解效果进行了分析,建立了地下水污染质生物降解迁移数学模型,并对地下水石油污染曝气治理技术进行了研究;李丽等(2001)、郑金秀(2005)、阮志勇等(2006)分别对土壤中的石油烃类化合物的生物降解特性以及降解细菌等进行了相关研究;陆秀君等(2009)对目前国内外在土壤中的石油污染修复方面的研究现状进行了总结,并对今后的研究方向进行了展望。

目前,对于土壤以及地下系统中的石油类污染研究大多数都集中在大庆(田德新等,1995)等其他油区,对西北地区黄土环境中石油类污染物的特性研究还比较少,特别是对陇东地区的研究较少。耿春香等(2003)针对西北地区独特的地理环境,讨论了西北地区油田开发过程中产生的石油类污染物在土壤中的迁移渗透规律;曹同民等(2007)也对陇东黄土高原区的石油开发污染进行了初步研究;潘峰等(2011,2012)对陇东塬区土壤及农作物中的石油类有机质分布规律和特征进行了系统的研究,发现土壤中的石油类污染物在0~10 cm深度范围内大量存在,且石油类污染物在土壤中的纵向迁移规律与污染强度、淋滤量、柱长等众多因素有关,并且作物中的石油类有机质含量与土壤中的含量有一定的关系,植物根系不断吸收、富集土壤中的有机质并向末端组织迁移;武秀琦(2002)、张研(2008)等对西北黄土区的土壤石油污染的修复及影响因素进行了系统研究,提出了利用生物技术修复黄土区石油污染土壤的思路及方法;而秦岩(2010)也对陇东油区的土壤内石油类污染物现状及修复技术进行了初步研究与探讨。

1.1.2 石油污染物对土壤微生物的影响

微生物是土壤生态系统中的重要成员。它们可以分为细菌、放线菌、真菌、藻类和原生动动物等。石油污染物进入土壤后对生态环境的影响首先表现为对土壤微生物的影响,石油及其产品进入土壤能够导致土壤微生物种群数量的改变、群落结构和组成的变化及群落多样性的变化。有调查表明,石油污染地区土壤中的嗜油微生物(细菌、放线菌、真菌)数量与对照土相比有不同程度的增长。这是由于石油污水长期灌溉,使得土壤中形成了土著嗜油微生物区系,其中微生物类群以细菌为主,细菌的生物量总是占绝对优势(李宝明,2004)。国内外许多学者应用传统的微生物培养技术和前沿的分子生物学技术对石油烃污染土壤中微生物的生态过程进行了大量的研究。这些研究的大多数结论表明石油污染能够导致土壤中微生物多样性降低,不同种群在数量上发生变化,群落结构和组成改变,同时,石油烃降解菌群逐渐成为群落中的优势菌群。在研究土壤石油烃污染对微生物影响的同时,也扩展了对石油降解微生物的认识,发现了许多以前没有发现的降解菌种(李慧,2005)。

1.1.3 石油降解菌的筛选及降解效果

在微生物学发展的历程中,分离纯培养曾经是一个巨大的进步。但是,在长期的实验和生产实践中,人们也不断发现很多生物过程是单株微生物不能完成的或只能是微弱地进行的,必须依靠两种或两种以上的微生物共同完成。混合菌资源的研究,不仅具有深远的

理论意义,更具有重大的应用价值。石油是一种天然生成的复杂烃类化合物的混合物,并含有少量氮及硫等杂质。根据石油中不同化合物的成分和结构特点,可将石油分为饱和烃、芳烃、非烃和沥青质 4 种组分。显然,对混合物的降解不同于对单一组分的降解。不同微生物可以利用的石油碳源不同,其代谢具有不同的针对性。所以对组成复杂的石油,功能性微生物的混合使用可以得到更优的降解效果。Lu 等(2002)在加油站油罐泄漏污染的土壤中筛选出三种降解轻油的优势菌种,三种菌生长条件相似,并验证了三种菌株混合使用的效果要大大优于单独适用。谢丹平等(2004)从含油污水中分离得到 4 株能高效降解石油的微生物菌株,4 株菌分别属于黄单胞菌属、动胶菌属、芽孢杆菌属和邻单胞菌属。通过观察 4 株菌在原油培养基中的生长变化过程,确定了其中的优势菌;并对 4 株菌进行复配试验以确定各株菌混合后的石油降解效果;用正交试验法确定达到最佳石油降解效果各菌的投加量;通过对残油的 GC-MS 测定分析,确定各菌在降解石油时所起的作用。王志强等(2005)从石油污染的土壤中分离筛选到能够高效降解石油的菌株,经鉴定为假单胞菌属、黄杆菌属和微球菌属,这 3 种菌属 24 h 对石油的降解率分别为 62%、56%和 52%,且 3 种菌属组成的复合菌较单一菌属对石油的降解率都要高,可达 85%。郑金秀等(2005)从石油化工厂附近的污染土壤中分离到三株石油降解菌,分别是不动杆菌属、芽孢杆菌属和假单胞菌属,并对前两种进行了紫外诱变。

Lazar 等(2005)分离出了六株对油泥中碳氢化合物有高降解活性的细菌,在实验室对 Otesti 油田油泥的降解测试表明,在动态下,碳氢化合物去除率在 16.75%~95.85%之间;在静态(10 cm 内径的培养皿内)下,去除率在 16.85%~51.85%之间。Mrayyana 等(2006)从约旦某油田油泥中分离并富集了三株自然菌,并进行了实验室降解试验,结果表明,根据菌株和浓度的不同,油泥中总 TOC 的去除率在 0.3%~28%之间,当向试验瓶内加入氮、磷和硫组成的营养元素后,最大去除率可达 43%。Hahn 等(2007)采用生物液/固处理工艺对含油污泥进行处理,并对其处理原理、评价此工艺性能所需的分析参数进行了论述。许增德等(2007)经过对微生物的分离、筛选和诱导培养,选育到了合适的菌株,利用该菌株对含油污泥经厌氧处理后再进行好氧脱油试验,对污泥中脱出原油进行回收。结果表明,所选菌株可以使含油 23000 mg/kg 的含油污泥在 4 h 内脱油到含油 10100 mg/kg,脱油率达到 53.4%;微生物降解试验中,随着时间的延长,油去除率越高,降解效果越明显,当处理时间为 60 d 时处理后的污泥达到排放标准。

Vasudevan 等(2002)应用分离出的土著微生物对石油污染的土壤进行了修复试验,分析了通风情况、无机营养和微生物种类等因素对除油效果的影响,并比较了麦糠和无机营养加入土壤后对碳氢化合物的降解情况,其去除率分别为 76%和 66%,同时细菌的数量也有一定程度的增加。Loehr 等(2003)进行了原位生物修复石油污染土壤的研究,结果表明,生物修复能够有效地减少土壤内污染物浓度、毒性及其迁移性,并且在活性修复完成后,其浓度会进一步降低,并且没有有毒的副产品产生。Ouyanc 等(2004)比较了生物扩增和堆肥化对油泥中总碳氢成分的去除效果,结果表明,前者去除率为 46.53%,而后者为 31%,同时,如果加入一些营养物质,可以激活土著微生物,能够提高总碳氢的



去除率；反之，加入一些抑制物质，石油几乎没有得到降解。

隋红等（1998）通过研究发现，在对 BTX 的去除过程中生物降解贡献了全部污染物去除的 26.73%。段云霞等（2002）通过生物通风法对甲苯的去除研究发现，生物降解的主要作用表达在污染物去除后期，也就是土壤气相抽提的拖尾阶段，说明生物增强作用不但可以大幅提高污染物的去除程度，而且是独立发挥作用的重要过程。杨雪莲等（2007）从辽河油田和大庆油田石油污染土壤中分离筛选出两株高效石油降解菌——L10 和 D6 菌株，通过采用室内盆栽培养方法，研究了石油烃的浓度和性质对两菌株降解活性的影响。丁克强等（2002）挑选了 2 种菌株，进行了室内油降解实验，在摇床上实验降油率，真菌（*Fusarium*. L K）（土著）和真菌（*Phanerochaete. Chrysosprrium*）在 20 天分别为 41.2% 和 28.1%，真菌（土著）高于真菌（*Phanerochaete. Chrysosprrium*）的降解率，而培养箱石油污染土壤中，真菌（土著）和真菌（*Phanerochaete. Chrysosprrium*）在 50 天分别为 61.8% 和 66.1%，真菌（土著）低于真菌（*Phanerochaete. Chrysosprrium*），所选微生物真菌都能够降解石油。何丽媛等（2004）从污染土壤中分离筛选到四株石油组分降解菌被用于组建降解原油的混合菌体系，对原油组分的降解情况进行了详细分析，通过对不同菌株的混合培养比较，得到降解原油的最佳组合 G8 混合菌，G8 混合菌对原油的总去除率比单菌提高了近 30%，其最适生长条件为：温度为 30℃，初始 pH 值为 7，接种量为 4%。徐金兰等（2010）研究了从陕北石油污染土壤中分离的 7 株菌的生长特性及其对不同烃类的利用能力及除油影响因素。结果表明：受试细菌的生物除油率高，培养 13~23 h 后的活性最高，易于扩大培养；分离菌株均能在石蜡培养基中生长，表明对中长链的烷烃降解能力高。许增德等（2003）在好氧和厌氧条件下，从油污土壤中分离纯化出 4 株能降解石油烃类的微生物，通过生理特性实验，确定了其生长的最适 pH 值为 7.5，油泥中石油烃类的降解率达 85%。李春荣等（2007）以炼油厂污水池底泥中分离的 3 株细菌和 3 株真菌为供试微生物，研究了不同组合微生物的生长动态及对石油烃的降解率。结果表明：单独外源菌降解效果优于混合外源菌和土著微生物，25 d 后土著微生物生物降解率超过混合外源菌。外源细菌、外源真菌、混合外源菌和土著微生物 50 d 生物降解率分别为 71.54%、60.13%、47.26% 和 51.49%。土壤细菌对石油污染物具有较强的生长适应性，外源细菌降解效果最好。

1.1.4 影响微生物降解的因素

石油污染物进入土壤之后，多种环境因素同时制约着污染物的生物降解。土壤环境因素主要有：土壤的气体渗透率、土壤的含水率、土壤的温度、土壤的湿度、土壤的 pH、土壤中营养物质的含量和电子受体类型等。土壤的气体渗透率是影响生物降解效果最重要的土壤因素，土壤必须有足够的渗透性使土壤中的空气或溶解氧气的水流流动，从而为生物降解提供足够多的氧气。土壤的渗透性与土壤结构、颗粒的大小和土壤的湿度有关。一般来说土壤的渗透率应该大于 0.1，否则流动小，为微生物提供的氧气量就少。其次，在渗透性好的土壤中营养物质和电子受体的传质速度快，有利于生物降解反应的进行。温度以两种方式影响油的生物降解效率（李振高等，2008）：一是影响石油烃降解菌的生长速度、氧化污染物的酶的活性和微生物的种群构成；二是影响油的物理状态和化学组成。据

报道,微生物降解活性的温度范围在 12~100 ℃,然而在土壤中微生物降解的温度范围却很有限,绝大多数生物修复是在中温条件下(20~40 ℃)进行的,最高不超过 40 ℃。该温度最适宜微生物的代谢和生长。在低温下,石油黏度增加,短链有毒烷烃的挥发作用减弱而水溶性增加,使酶的活力的降低,于是便延迟了生物降解作用的开始。随着温度升高,酶的活力增加,降解速率加快,烃代谢率增加,一般在 30~40 ℃时达到最大,温度继续升高,烃的毒性增大。

微生物完成代谢转化需要为它们的生长和活性提供足够的水分(任南琪等,2004)。实验室研究表明,不饱和条件下,在较高的土壤湿度中生物的转化速率较大。含水率低的土壤,不但营养物质和微生物的传质速度低,生物可利用性差,而且对依赖水流作用力进行迁移的单细胞微生物的活性也造成不利影响。而土壤中水分含量过高,水便会将土壤孔隙中的空气替换出来,浸满水的土壤很快从有氧条件变为缺氧条件,不利于好氧生物降解。一般认为含水率在 25%~85%之内适合生物修复,25%~30%之内效果最佳。土壤本身有其酸碱度,它是土壤的重要理化性质之一。从资料来看,我国土壤的 pH 值大多在 4.5~8.5 范围内,并且呈东南酸西北碱的规律(曹志平,2007)。土壤的 pH 影响微生物的降解活动,因为微生物需要在一定的 pH 范围生存,大多数微生物生存的 pH 范围为 5~9, pH 的变化会引起微生物活性的变化。据报道,一般最适合降解石油污染物的微生物的 pH 略大于 7。因此,在实际土壤环境修复过程中,可通过调整土壤 pH 值来提高生物降解的速率。常用的方法有添加酸碱缓冲液或中性调节剂等。丁克强等(2008)研究发现,在 0~10 ℃范围内,随温度升高,微生物增多,活性增大,降解率提高,温度从 20 ℃升至 30 ℃时,正构烷烃的降解率增加一倍。而温度由 20 ℃降至 10 ℃时,重质油的降解率减低 50%~60%,轻质油的降解率减低 30%~40%。对好氧菌来说,最佳的降解温度一般在 15~30 ℃。

只有调整微生物的各种必需营养元素的数量、形式和比例,才能使降解过程得以顺利进行,这些元素包括 N、P、K、Na、Ca、Mg、Fe、Zn 等。营养(C:N:P:K)的最佳比例为 100:10:1:1,疏松剂的最佳投加量为 1.5%,最佳翻动频率为 2 次/周。在试验考察的土壤污染浓度范围内,当油气浓度为 50 g/kg 时,石油烃的降解速率最高。微生物的数量对石油降解也有决定性的影响,而且添加营养物质同时接种高效微生物可使降解效果明显改善,降解率比在自然条件下提高近 50%,而单纯添加营养物质不接种高效微生物可使降解率比在自然条件下提高约 25%。

1.1.5 植物修复土壤中石油污染物

植物修复技术是一项正在开发研究中的生物修复新技术。目前比较成熟的修复技术有植物萃取技术、根际过滤技术、植物固化技术、植物辅助生物修复技术和植物转化技术(张松林等,2008)。植物对石油污染土壤的修复作用主要表现为利用植物对石油污染物的吸收,植物体内释放的各种分泌酶或酶类物质促进了污染物的降解,使污染的土壤生态功能得到恢复。植物降解有机污染物的成功与否,主要取决于有机污染物的生物有效性,即植物微生物的吸收与代谢能力。生物的有效性与化合物的相对脂溶性、土壤的类型(有机物含量、pH 值、黏土含量与类型)和污染物年龄有关(毛丽华等,2006)。





石油污染土壤的植物修复技术以其处理成本低、无二次污染、自然美观等特点,正逐步成为石油污染治理研究的一个重要方向。但修复植物的筛选是植物修复技术首先要解决的问题。彭胜巍等(2000)通过以花卉植物种子发芽作为生态指示,探讨其对石油污染土壤的反应,实验结果表明:不同的花卉种子对石油污染表现出了不同的耐受性,与清洁对照土壤相比,大多数花卉种子的萌发都明显受到石油烃污染的抑制作用,其中受石油烃污染影响最严重的是二月兰。相比之下,硫华菊和孔雀草具有较高的耐受性和种子发芽率,因而具有修复石油污染土壤的潜力。鲁莽等(2002)通过研究发现高羊茅具有强化石油污染土壤修复的作用,研究表明高羊茅能强化饱和烃的降解,但对多环芳烃降解的促进作用不明显。

为了探讨几种植物在石油污染土壤上的生长适应性,李方敏等(1997)设置了4种不同浓度的石油污染处理,对6种供试植物的种籽发芽率、株高和鲜重分别进行了观测。结果表明:玉米草和黑麦草两种植物的生长受污染物浓度的影响均较小,因而适合于在石油污染的土壤上进行种植。张松林等(2008)通过加工地区常见的牧草——紫花苜蓿进行人工石油污染土壤的植物修复田间试验,探讨其对西北干旱地区石油污染土壤植物修复的可行性。结果表明:紫花苜蓿对石油污染土壤有很好的修复效果。刘继朝等(2009)在从石油污染土壤中筛选石油降解微生物的基础上,采用盆栽试验,结果表明:添加微生物和种植植物联合对石油降解能力的大小顺序为:棉花+微生物>向日葵+微生物>狗牙根+微生物>高丹草+微生物。其中,棉花与微生物联合修复120 d可以使污染土壤石油降解率达到85.16%,在各种处理中对污染土壤中石油的降解效果最好。

007

目前,有关油泥的研究重点集中在如何对其进行处置和如何减小其对环境的危害方面。最近,也有些学者认为油泥是潜在的资源,研究有关油泥回收利用的技术。Saikia(2004)和 Senc 等(2003)认为油泥可以作为建筑用砖的一种原料,并且可以节省5%的能源,但是其质量随温度的增加而变差。Nagornov 等(2005)通过分析漂浮于沉淀池表面油泥的物化特性和碳氢组分,开发了一种将此种油泥转化为沥青的工艺。

综上所述,尽管取得了很大研究进展,微生物修复具有良好的应用前景,但还存在以下几方面的问题,特别是将微生物修复技术应用到实际工程实施过程中仍面临着很多困难和挑战。

(1) 目前还没有针对陇东黄土塬区石油类污染物在土壤中的赋存及生物降解特性进行系统、全面和科学定量化的研究。

(2) 现有关于石油类污染物对土壤以及地下环境污染发生机理和影响因素研究工作大都属于定性分析,没有具体定量地进行系统化分析,缺乏准确的监测和实验数据,更缺少对该项领域内运用数值模拟技术对土壤以及地下环境中石油类污染物迁移的动态模拟研究。

(3) 从系统动力学角度模拟石油类污染物在黄土塬区土壤环境系统中的迁移转化基本上空白。

(4) 有机污染物的高毒性和土壤结构的复杂性,使得微生物在投加至实际污染环境后,受生态系统的环境因素复杂性和波动性冲击,接种微生物数量和活性迅速降低,使实