

文章编号: 1672 - 058X(2009)04 - 0373 - 05

预制床法修复石油污染土壤的应用^{*}

白云, 李川^{**}

(重庆工商大学 废油资源化技术与装备教育部工程研究中心, 重庆 400067)

摘要:对于石油污染土壤的修复,其生物修复具有无二次污染、高效、费用较低等特点,是最具应用前景的土壤修复技术之一;介绍了油污染土壤的生物修复技术,重点探讨了预制床法在修复油污染土壤中的应用,指出对挖掘土壤生态善后处理技术及其它修复技术与预制床法的结合技术的研究将是今后的重点。

关键词:石油污染;生物修复;预制床

中图分类号: TE992

文献标志码: A

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。大量的油泥不仅造成严重的环境污染问题,同时也给石油企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。污染土壤生物修复技术可分为原位处理和异位处理两种类型^[1],预制床工艺属于异位生物修复技术,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^[2]。

1 土壤的石油污染

石油污染泛指石油原油和初加工产品(包括汽油、煤油、柴油、重油、润滑油等)及各类油的分解产物所引起的污染^[3]。石油对土壤的污染主要是在勘探、开采、运输、储存及使用过程中引起的,油田周围大面积的土壤一般都受到严重的污染,石油对土壤的污染多集中在 20 cm 左右的表层。石油类物质进入土壤,可引起土壤理化性质的变化;石油污染对作物生长发育有不利影响;土壤的油污染直接导致粮食的减产,而且通过食用生长于农业土地上的植物及其产品影响人类的健康^[4]。

2 石油污染土壤的生物修复技术

生物修复(bioremediation)是利用生物对环境污染物的吸收、代谢、降解等功能,在环境中对污染物的降解起催化的作用,即加速去除环境污染物的过程。生物修复可以消除或减弱环境污染物的毒性,可以减少

收稿日期: 2009 - 01 - 15;修回日期: 2009 - 03 - 05。

*基金项目:重庆市科技攻关项目(2008AC3033);重庆市教委科学技术研究项目(KJ080710)。

作者简介:白云(1985-),男,山西人,硕士研究生,从事生物修复油污染土壤方面的研究。

**通讯作者:李川(1975-),男,重庆人,博士,高级工程师,硕士生导师,从事环保关键技术及设备研究。

E-mail: chuanli@21cn.com。

污染物对人类的健康和生态系统的风险^[5]。目前,治理土壤油污染的生物修复技术按修复的地点可分为原位生物修复和异位生物修复。

原位修复技术是指在受污染的地区直接采用生物修复技术,不需将污染物挖掘和运输,一般采用土著微生物,除了要加入营养盐、氧源以外,根据处理效果有时也可加入经过驯化和培养的微生物以提高处理速度^[6]。技术包括投菌法、生物培养法、生物通气法、土地耕作法和植物修复法等几种方法^[7]。投菌法(bio-augmentation)直接向遭受污染的土壤接入外源的污染降解菌,同时提供这些细菌生长所需营养。生物培养法(bioculture)定期向土壤投加 H_2O_2 和营养,满足污染环境中已经存在的降解菌的需要,以使土壤微生物将污染物彻底矿化成 CO_2 和 H_2O 。生物通气法(bioventing)是一种强迫氧化的生物降解方法,通过通气,将挥发性有毒物排出,同时提供氮素营养,促进降解能力的提高。土地耕作法(land farming)对污染土壤进行耕耙处理,在处理过程中施肥,进行灌溉,加入石灰,使微生物有充足的营养、水分和适宜的 pH 值,保证污染物降解在土壤的各个层次上都能发生。植物修复(phytoremediating)在污染的土壤上栽种对污染物吸收力高、耐受性强的植物,应用植物的生长吸收及根系修复作用从土壤中去掉污染物或将污染物固定的生物修复技术。

异位修复技术是指将被污染的土壤从被污染地挖掘或抽取出来,经运输后再进行治理的技术^[8]。主要包括预制床法、堆肥处理法、生物反应器法和厌氧处理法等^[9]。预制床法(prepared bed)在不外泄的平台上铺以石子、沙子,将受污染土壤以 15~30 cm 的厚度平铺其上,加入营养液和水分,必要时加入表面活性剂,定期翻动充氧以满足微生物生长之需。处理过程中流出的渗滤液回灌土层,以彻底清除污染物;堆肥式处理法(composting)与传统固废堆肥方式一样,经过发酵处理,污染物被降解;生物反应器法(bioreactor)把污染土壤移到生物反应器中,加入 3~9 倍的水混合使其呈泥浆状,同时加入必要的营养物和表面活性剂,鼓入空气充氧,剧烈搅拌使微生物与底物充分接触,完成代谢过程,然后在快速过滤池中脱水;厌氧处理法(anaerobic treatment)适用于高浓度的有机物污染的土壤处理,对某些污染物如三硝基甲苯、PCB 等的降解比好氧处理更有效。

在对受污染土壤的众多生物修复方法中,预制床法由于能够将受污染物污染的土壤彻底移出,在较大程度上削减污染土壤对附近没被污染的土壤以及植被的贡献率,减少了污染的扩散,处理效果能够达到更理想的状态,在生产和实验中得到了广泛应用。

3 预制床法的应用

预制床法实质上是土地耕作法的延续,在现场处理石油污染土壤的过程中,土地耕作法处理的最大缺陷是污染物可能从处理区迁移,预制床的设计可以使污染物的迁移量减至最小,因为它具有滤液收集和排放系统。预制床的底面为渗透性低的物质,如高密度的聚乙烯或黏土。与同一区域的其他处理技术相比,预制床处理对 3 环和 3 环以上的多环芳烃的降解率明显提高。

3.1 应用实例

方法在 PCB、杂酚油、石油、农药等污染土壤修复中,获得了一些成功的案例。Eullis 等用具有滤液收集和水循环系统的预制床对斯德哥尔摩中部防腐油生产区的土壤进行治理^[6],土壤中 PAHs 的浓度从 1 024.4 mg/kg 降至 324.1 mg/kg。美国东南部的一个木材厂,使用预制床法处理杂酚油污染土壤,每周可处理 100 t 受污染土壤,使菲和蒽混合物的含量由 300 000 mg/kg 降低到 65 mg/kg,五氯酚的含量从 13 000 mg/kg 降低到 40 mg/kg^[10]。Balba 等在科威特 Burgan 油田采用长条形预制床方法处理石油污染土壤^[11],在连续处理 10 个月后,土壤中的石油污染物基本被降解。

中国科学院沈阳应用生态研究所孙铁珩院士等对之进行了详细的研究^[12]。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 种不同类型的石油污染土壤进行实用规模的生物处理。当稀油、稠油、特稠油和高凝油污染土壤中总石油烃含量 (TPH) 为 25.8 ~ 77.2 g/kg, 经过 84 d 的运行, TPH 去除率达 60%, 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。同时, 在预制床上他们还应用了长料堆式处理技术对含油土壤进行了联合处理。工程中设有 8 个长条状堆料单元, 每个单元长 8 m, 宽 2 m, 高 0.35 m, 稀油、稠油和高凝油污染土壤的 TPH 为 41.6 ~ 77.2 g/kg, 经过 53 d 的运行, TPH 去除率为 45.19% ~ 56.74%。

邵涛等采用预制床堆制技术处理 2 个不同井站的油泥 (砂)^[13], pH 值为 5 - 7, 水分 50% ~ 70%, 堆温基本控制在 16 ~ 33 °C, 原油初始含量为 374 000 ~ 462 000 mg/kg 时, 经过 2 个月的运行, 石油总量的去除率可达 96.4% ~ 98.4%, 其中烷烃去除率 74.7% ~ 98.5%, 沥青质去除率可达 75% ~ 89.4%, 芳香烃去除率可达 85.5% ~ 99.6%。

3.2 影响因素

(1) 污染物性质。由于石油的产地、油层不同, 其原油组成成分及各成分之间的比例都有很大差别, 甚至同一油层内不同原油中的性质也有很大差别。不同的原油性质势必会导致其可生物降解性的不同。另外, 生物降解率与石油污染物的生物可达性有关。许多土壤系统中, 由于油的疏水性、土壤胶体对油的吸附性、油的挥发性或不能溶解到土壤有机物中等原因, 使微生物不能与之充分接触, 影响了降解效果^[14]。

(2) 微生物种类。自然界中存在众多的石油降解微生物, 但是由于石油是由成千上万种烃类及非烃类组成的复合体, 没有任何一种微生物能够降解石油的所有组分, 而且不同微生物对同一种组分的降解程度也不同。所以在石油污染的修复上通常利用具有能够降解石油不同组分的多种细菌组合制成修复剂。而在原土壤生态系统中, 石油烃降解菌虽然普遍存在, 但一般只占细菌总数的 0.13% ~ 0.5%, 而且对污染物的降解速率很低。因此, 可通过对从土壤中分离出对烃类有强降解力的微生物进行培养驯化或利用基因接种等方法, 获得高效除油菌。L 等曾尝试采用生物活性炭系统接种微生物^[15], 效果有明显提高。

(3) 土壤性质。不同土壤的理化性质 (有机质含量、物理结构、颗粒组成、pH 值、盐度等), 对于油的降解速率以及程度不同。例如有机质的组成就决定了微生物的种类, 从而决定了有机物的降解程度; 颗粒组成不同, 导致土壤中的含氧量不同, 从而使微生物的降解程度不同。当土壤透气性好时, 有利于气体的交换, 有利于微生物降解, 但若土壤的孔隙率过大, 水分在当中的下渗速度太快, 油类就会随之深入下层土壤, 污染地下水。而在粘性很强的土壤中, 不但没有足够的氧气供微生物降解, 还会因为土壤胶体对污染物的吸附, 使其无法与微生物充分接触而阻碍了降解^[16]。

(4) 环境因素和营养物质。微生物需要在一个适宜的环境条件下生存。这些条件包括: 氧气量、营养物质、水分、温度等。

首先, 在氧气量方面, 大多数微生物降解微生物是利用有氧呼吸作用, 所以需要充足的氧气, 可以通过翻土提供氧气。其次, 营养物质的比例对于降解有非常重要的意义, Dibble 等的研究表明^[17], C:N 为 60:1, C:P 为 800:1, C:K 为 400:1 时微生物的降解率最高, Borger 等人发现^[17], 在 C:N:P 为 100:10:1, 油的降解率最高, 单加 N 或 P 均不能提高降解率, Graham 等的研究表明^[18], 降解石油细菌细胞的化学组成可以用 $C_{106}H_{180}O_{45}N_{16}P_1$ 表示, 微生物降解过程中的最佳生物利用比为 C:N:P = 100:15:1。此外, 水分能影响到污染物、溶解氧和代谢产物的传质速度、土壤的曝气状态、营养物质的量和性质, 并且能够影响微生物的活性, 所以水分的含量也是一个不可忽略的因素。最后, 温度的变化对石油烃的微生物降解影响很大, 低温会抑制

烃的降解。在 0~10 范围内,温度升高,微生物增多,降解率增高,温度从 20 升至 30 时,正构烷烃的降解率可增加 1 倍;而温度由 20 降至 10 时,重质油的降解率减低 50%~60%。轻质油减低 30%~40%^[19]。

根据许多 PAHs 污染土壤生物修复技术研究的报道,将影响土壤中污染物生物降解的环境条件列于表 1^[6]。

表 1 土壤微生物降解环境因素

因子	微生物活性所需条件	PAH降解的最适值
水分	土壤最大持水量的 25%~85%	30%~90%
pH 值	5.5~8.5	7.5~7.8
氧化还原电位	好氧及兼性厌氧 >50 mV, 厌氧 <50 mV	
氧含量	好氧,最低充满空气,空隙率达 10%,厌氧 <1%	10%~40%
营养	C N P = 100 10 1	
温度 /	15~45	20~30

4 预制床法的发展前景

预制床法修复石油污染土壤的优点是可以在土壤受污染之初限制污染物的扩散和迁移,减少污染范围。但是用在挖土方和运输方面的费用显著高于原位处理方法,另外在运输过程中可能会造成进一步的污染物暴露,还会由于挖掘而破坏原地点的土壤生态结构^[20]。所以在今后的研究中,还应重视几个方面的深入研究。

(1) 对于被挖地点的土壤生态的善后处理。由于污染土壤的挖掘,使原有的生态结构遭到了破坏,有可能对当地的土壤生态系统中污染物质在不同地理条件下土壤-植物-微生物循环体中循环、转化、传输过程造成了破坏,所以对挖掘土壤的善后处理技术的研究应该重视。

(2) 影响微生物降解的因素。由于石油类污染物质的降解存在差异性,不同条件下微生物的生物活性、降解效率及对污染物的特异性,决定了降解污染物的影响因素的不确定。目前已经研究发现的影响因素还不全面,从石油类物质降解原理方向出发,中间产物、起催化作用的调节剂等对污染物降解影响的研究也是未来研究的主要方向。

(3) 其他修复技术与预制床法的结合利用。当前土壤中石油烃类污染去除研究的主流是单一处理技术的研究,在各自的方向都取得了丰硕的研究成果,然而石油处理是综合复杂的过程,涉及众多因素(如地理、气候、土壤特性、污染强度等),单一的、不分地域的处理方法必然影响处理效果。建立不同典型地域特点的处理方法,考虑微生物与动物、植物修复在预制床中的结合,可以发挥各自的优势,克服存在的弊端,寻找技术上、经济上可行的最佳处理方案。

参考文献:

- [1] DEAN N. Advancing research for bioremediation[J]. Environ Prob, 2000, 7(3): 19 - 25
- [2] JAZA A N, CHEKN F B. Treatment of diesel fuel contaminated soil in jet- fluidized bed[J]. Biochemical Engineering Journal, 2007, 37(2): 131 - 138

- [3] 刘国良,苏幼明,顾书敏,等.石油污染土壤生物修复研究新进展[J].化学与生物工程,2008,25(8):1-4
- [4] 孙铁珩,周启星,李培军.污染生态学[M].北京:科学出版社,2001
- [5] 李法云,曲向荣,吴龙华.污染土壤生物修复理论基础与技术[M].北京:化学工业出版社,2006
- [6] 张从,夏立江.污染土壤生物修复技术[M].北京:中国环境科学出版社,2000
- [7] HARBOTILEM J, TABBAA A. The technical sustainability of in - situ stabilization/solidification Stabilization/Solidification Treatment and Remediation[J]. Taylor & Francis Group, 2005, 24: 18 - 20
- [8] 顾传辉,陈桂珠.石油污染土壤生物修复[J].重庆环境科学,2001,23(2):42-44
- [9] 苏增建,李敏,王颖.土壤石油污染的生物修复原理及研究进展[J].安徽农业科学,2007,35(6):1742-1744
- [10] KISBORE D A K. Crude petroleum - oil biodegradation efficiency of *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas aeruginosa* strains isolated from a petroleum - oil contaminated soil from North East India[J]. Bioresource Technology, 2007, 98: 1339
- [11] 吴凡,刘训理.石油污染土壤的生物修复研究进展[J].土壤,2007,39(5):701-707
- [12] 张海荣,李培军,孙铁珩,等.四种石油污染土壤生物修复技术研究[J].农业环境保护,2001,20(3):78-80
- [13] 邵涛,陈健,陈敏.预制床技术在油泥(砂)处理中的应用[J].环境工程学报,2007,10(1):102-106
- [14] 张春桂,张海荣,马学军,等.石油污染土壤长料堆式异地生物修复技术研究[J].应用生态学报,2001,12(2):279-282
- [15] L I G H, LERNER D N. Bioremediation of petrochemical contaminants in polluted soil[J]. Wat Res, 2000, 34(15): 3845 - 3853
- [16] 曾宪军,刘登魁.微生物修复受石油污染土壤的研究进展[J].湖南农业科学,2006(2):36-39
- [17] 刘晓艳,史鹏飞,孙德智.石油污染地表土壤的微生物降解特征[J].西安石油大学学报,2005,20(4):64-68
- [18] GRAHAM D W, SM ITH V H, LAW K P. Effects of nitrogen and phosphorous supply on hexadecane biodegradation in soil system [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1999, 111(4): 1 - 18
- [19] 丁克强,骆永明.生物修复石油污染土壤[J].环境科学研究,2001,13(4):181
- [20] 陈玉成.污染环境生物修复工程[M].北京:化学工业出版社,2003

Application and development of prepared bed restoring oil-contaminated soil

BAI Yun, LI Chuan

(Engineering Research Center for Waste Oil Recovery Technology and Equipment,
Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: For the restoration of oil-contaminated soil, the bioremediation has no secondary pollution, high efficiency, low cost and other characteristics, which is the most promising soil remediation technology. In this paper, there is a more comprehensive description of the oil-contaminated soil bioremediation technology, and focuses on the application of prepared bed restoration in the oil-contaminated soil and points out that future research focus is on soil remediation technology and prepared bed restoration

Key words: oil pollution; bioremediation; prepared bed; development

责任编辑:田静