

土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201712040 中图分类号 X53 文献标识码 A

叶志成, 曾琳, 蒋国斌, 等. 矿化垃圾修复石油污染土壤的影响因素及污染物的去除机制 [J]. 环境工程学报, 2018, 12(6): 1733-1742.

YE Zhicheng, ZENG Lin, JIANG Guobin, et al. Influencing factors and pollutants removal mechanism of remediation petroleum-contaminated soil using aged refuse [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(6): 1733-1742.

矿化垃圾修复石油污染土壤的影响因素及污染物的去除机制

叶志成, 曾琳, 蒋国斌, 陈炜鸣, 李启彬*

西南交通大学地球科学与环境工程学院, 成都 610031

第一作者: 叶志成 (1992—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 固体废物处置及资源化。E-mail: 1149401561@qq.com

*通信作者, E-mail: liqb@home.swjtu.edu.cn

摘要 利用矿化垃圾对石油污染土壤进行修复研究, 以期在低成本、易操作、修复效果好的前提下达到以废治废的目的。分别研究了矿化垃圾与石油污染土壤的混合比例、土壤含盐量、含油量和含水率对矿化垃圾修复石油污染土壤的影响, 并通过 3D-EEM (三维荧光) 和 GC-MS (气相质谱) 技术分析了体系石油污染物的去除特性。结果表明: 矿化垃圾对石油污染土壤具有较好的修复效果, 在矿化垃圾与石油污染土壤的混合比例为 6:4、土壤不添加盐分、含油量为 4%、含水率为 30% 的条件下, 运行 94 d 后土壤中石油去除率最高可达 58.61%; 同时, 基于 3D-EEM 分析发现土壤中石油类物质的荧光峰位置在处理前后均出现在 $Ex/Em = 300\text{ nm}/330\text{ nm}$ 处, 其去除率为 44.89%, 表明矿化垃圾床对三环及其同系物和单环及其同系物的芳烃去除效果较好; 另外, 基于 GC-MS 技术分析得出, 经矿化垃圾修复后, 土壤中石油总去除率为 66.57%, 除正十八烷去除率 (19.84%) 较低外, 其他烷烃的去除率均高于 56.8%。

关键词 矿化垃圾; 石油污染土壤; 影响因素; 去除特性

在石油勘探、开采、炼制、储存和使用过程中, 由于操作不当、事故泄漏等原因导致石油污染土壤已成为全球性环境问题^[1-2]。目前, 石油污染土壤的修复技术主要有物理、化学和生物修复法等。物理修复法虽可去除或降低污染物的浓度, 但处理成本较高限制了其发展; 化学修复法主要包括溶剂萃取法、氧化法、还原法和土壤改良剂投加技术等, 虽能实现多种石油类污染物的去除, 但也存在二次污染及处理费用昂贵等缺点^[3-5]; 生物修复法是利用微生物将土壤中有有机污染物矿化的技术, 虽可同时降解不同的有机污染物, 但其修复过程复杂而缓慢, 且影响其修复效能的因素很多^[6-7]。因此, 摸索一种既经济又高效的修复石油污染土壤的方法尤为必要。

矿化垃圾^[8]是填埋场中的垃圾经若干年降解后, 基本达到稳定化状态的物质。矿化垃圾具有多孔结构和较大的比表面积, 由于其特殊的形成历程, 其表面附着了数量庞大、种类繁多、代谢能力极强的微生物群落, 是一种性能优良的生物介质, 对污染物有很好的去除能力^[9]。矿化垃圾常被用于垃圾渗滤液^[10-11]、禽畜废水^[12]、焦化废水^[13]和印染废水^[14]等难降解废水的处理并取得了良好的效果。矿化垃圾中有机质含量高, 总氮、总磷的含量比常规土壤高; 阳离子交换量更高, 超出肥沃土壤的 2~3 倍, 矿化垃圾与其他废弃物混合作为污染土壤的改良剂被作为矿化垃圾资源化的一种途径^[15-16]。研究^[17-18]表明, 营养物质是石油污染土壤修复过程中的重要影响因素, N、P 相对缺乏, 是常

见的烃类生物降解限制因素。因此,矿化垃圾中的有机质及其他元素能在石油污染土壤的修复过程中为烃类降解菌提供充足的营养物质促进土壤中石油烃的降解,提高石油的去除率。本研究通过将矿化垃圾与石油污染土壤混合,期望达到石油去除率高、成本低的修复效果,实现以废治废的目的。

鉴于此,本研究探讨了矿化垃圾与石油污染土壤的混合比例、土壤含盐量、含油量以及土壤含水率等因素对矿化垃圾修复石油污染土壤效果的影响;同时利用3D-EEM技术解析了土壤中石油物质在降解前后的荧光变化,并通过GC-MS技术剖析了矿化垃圾生物反应器修复石油污染土壤的机理,为矿化垃圾修复石油污染土壤的研究提供技术支撑,也为石油污染土壤的修复技术研发提供了新思路,同时也开拓了矿化垃圾的综合利用途径。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

用于制备石油污染土壤的原油取自成都市某炼油厂;土壤取自四川省成都市某校园内未受污染的浅层(5~20 cm)土,土壤经风干、除杂、破碎、筛分、混匀后作为供试土壤;矿化垃圾取自四川省宜宾市某垃圾填埋场,填埋龄为8年,矿化垃圾过10 mm筛,去除其中的塑料、玻璃、石头等大颗粒物,筛下物即为供试矿化垃圾。原油与二氯甲烷按1:5(g:mL)的比例进行溶解后与备用土壤按一定比例均匀混合,放置室内7 d,待其二氯甲烷挥发完全,即制成含油量分别为1%、4%、7%、10%的石油污染土壤^[19]。土壤及矿化垃圾的基本理化性质见表1。

表1 室内氧化处理实验设计

Table 1 Design of laboratory oxidation experiments

样品名称	pH	Eh/mV	电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	总氮/%	有机质/%	含水率/%
供试土壤	8.23	-61	180	0.01	3.23	3.4
矿化垃圾	7.68	-33	1481	0.21	16.67	32.8

1.2 实验设计与运行

参考已有研究^[20-21],实验设置矿化垃圾(自然风干)与石油污染土壤的质量比为5:5、6:4、7:3(干重),均匀混合并设置对照组(不添加矿化垃圾)来研究矿化垃圾与石油污染土壤的混合比例对石油去除的影响;添加NaCl溶液,使实验柱含盐量分别为0%、1%、2%和3%,研究体系含盐量对污染土壤中石油的降解影响;采用矿化垃圾分别处理含油量1%、4%、7%、10%的土壤,探究含油量对矿化垃圾处理石油污染土壤的影响;在实验柱中添加不同量水分使含水率为30%、40%、50%、60%,探究含水率对石油污染土壤修复的影响。实验装置为高300 mm,直径100 mm的PVC模型;模型中间设置直径10 mm的导气管,以形成准好氧环境;模型侧面共设置3个取样口(见图1)。实验初期分别从3个取样口取样混合均匀后测其石油含量,监测频率为7 d·次⁻¹,当石

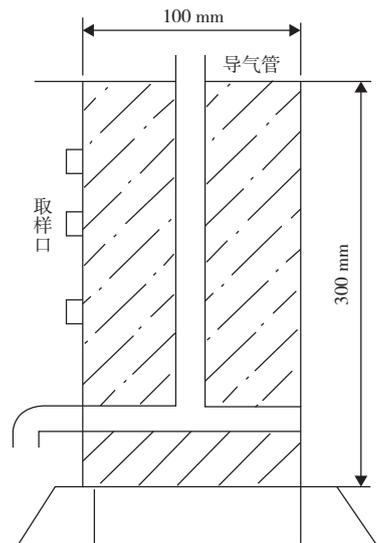


图1 实验装置

Fig. 1 Experimental device

油降解率接近稳定时(实验后期), 监测频率改为 15 d·次⁻¹。各实验柱的设计参数见表 2。

表 2 实验设计参数
Table 2 Experimental design parameters

因素	混合比例	含盐量/%	含油量/%	含水量/%
混合比例	不添加	0	4	30
	5:5	0	4	30
	6:4	0	4	30
	7:3	0	4	30
含盐量	6:4	0	4	30
	6:4	1	4	30
	6:4	2	4	30
	6:4	3	4	30
含油量	6:4	0	1	30
	6:4	0	4	30
	6:4	0	7	30
	6:4	0	10	30
含水量	6:4	0	4	30
	6:4	0	4	40
	6:4	0	4	50
	6:4	0	4	60

1.3 测试项目与方法

1.3.1 样品前处理

将土壤样品于 40 °C 烘干 12 h 后粉碎, 然后准确称量烘干粉碎后的待测土壤样品 0.100 0 g 于锥形瓶中, 再向锥形瓶中加入约 20 mL 二氯甲烷, 然后在摇床上 (150 r·min⁻¹) 振荡 30 min 提取土壤中的石油, 最后将提取液过滤后移入 25 mL 试管中, 并用二氯甲烷定容至 25 mL 作为待测液。

1.3.2 石油含量的测定

研究^[22]表明, 石油物质在波长为 215~300 nm 的紫外光下有特征吸收, 本实验石油物质经紫外-可见光谱扫描后确定的最大吸收波长为 227 nm, 其吸光度 A 与浓度的关系为: $A = 0.064 66 + 0.004 55C$, 式中 C 为浓度, 单位为 mg·L⁻¹。其相关系数 $R = 0.999 9$ 。

1.3.3 三维荧光的测定

三维荧光分析采用同步吸收-三维荧光光谱仪(美国, HORIBA scientific, Aqualog-UV-800C), 其固定激发波长狭缝为 5 nm, 扫描速度 500 nm·min⁻¹, 激发波长为 239~450 nm, 发射波长为 250~600 nm。其中, 由超纯水扣除空白, 瑞利和拉曼散射由 HORIBA Scientific 软件消除。

1.3.4 GC-MS 石油成分的测定

称取 2.000 g 石油污染土壤, 分别用 20、10、5 mL 的二氯甲烷萃取 3 次, 然后合并萃取液, 经过量无水硫酸钠干燥后, 进入旋转蒸发器浓缩至 5 mL, 其浓缩液即为 GC-MS 的待测溶液。测定条件: GC 采用多程序升温, 初温 40 °C 保持 1 min, 以 5 °C·min⁻¹ 升至 200 °C, 保持 5 min; 再以 10 °C·min⁻¹ 升至 300 °C, 保持 5 min; 进样温度 280 °C; 检测温度 200 °C; 传输线温度 200 °C; 载气为高纯氧; 柱前压 0.020 685 MPa; 恒流流量 1.5 mL·min⁻¹; 分流比 10:1; 进样量 2 μL。色谱柱为 HP5-MS 石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)。MS 工作条件: 电离方式为电子轰击 (EI+); 电离电压 70 eV; 电离源温度 200 °C; 电子倍增器电压 350 V; 扫描方式为全扫描; 扫描速度 500 kDa·s⁻¹; 扫描范围 20~400 kDa。

1.4 数据处理

采用 Origin 9.0 软件进行数据分析。

2 结果与讨论

2.1 矿化垃圾与石油污染土壤的混合比例对石油去除的影响

矿化垃圾与石油污染土壤的不同混合比例对石油去除率的影响见图 2。由图 2 可知, 运行 70 d 后, 未添加矿化垃圾的土壤, 其含油量变化很小, 而添加矿化垃圾的土壤, 其含油量随时间呈明显下降趋势, 表明矿化垃圾对石油污染土壤具有较好的修复作用。矿化垃圾与石油污染土壤的混合比例分别为 5:5、6:4、7:3 的实验柱运行 70 d 后, 其石油含量分别降为 2.681%、1.740%、2.501%, 其中混合比例为 6:4 的实验柱中石油去除率最高, 达到了 56.49%。

从表 3 可知, 土壤中的石油含量随着时间逐渐降低, 符合一级降解动力学模型, 混合比例为 5:5、6:4、7:3 的降解半衰期分别为 85、46、96 d,

降解速率常数分别为 0.009 4、0.019 54、0.008 95 d^{-1} 。由此可以看出, 混合比例为 6:4 的实验柱石油降解速率最快, 混合比例为 7:3 及 5:5 的实验柱的降解速率差距不大。丁克强等^[23]研究表明降解石油烃微生物的数量是油污土修复的重要影响因素, 毛丽华等^[20]研究表明加入适量的有机物能提高土壤中石油污染物的去除率, 但有机营养物的过量反而抑制了微生物对石油污染物的降解, 油污土与有机肥存在一个最佳比。分析原因可能是在本实验条件下, 混合比例为 6:4 的实验柱的矿化垃圾中携带的营养物质适宜, 致使石油降解微生物丰度最高, 石油降解速率最快; 而混合比例为 5:5 的反应柱中矿化垃圾含量相对较少, 提供的营养物较少致使反应柱内微生物含量较低, 进而导致石油降解速率降低; 混合比例为 7:3 的反应柱中矿化垃圾比例增高, 提供的营养物相对丰富, 反应柱内各类微生物含量较高, 体系内可能存在抑制石油降解的微生物或微生物间发生了拮抗作用, 进而导致石油降解速率降低。

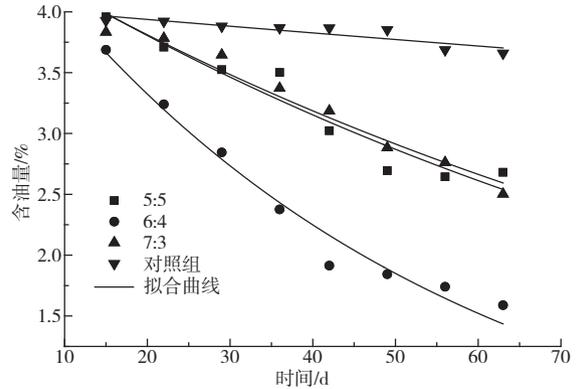


图 2 混合比例对石油去除的影响

Fig. 2 Effect of mixing proportion on petroleum removal

表 3 混合比例石油降解动力学模型

Table 3 Dynamic equation of petroleum removal under different mixing proportion

混合比例	拟合方程	K_{obs}/d^{-1}	半衰期 $t_{1/2}/\text{d}$	R^2
5:5	$\ln C = -0.009 4t + \ln 4.591 6$	0.009 4	85	0.923 0
6:4	$\ln C = -0.019 54t + \ln 4.913 3$	0.019 54	46	0.970 8
7:3	$\ln C = -0.008 95t + \ln 4.558$	0.008 95	96	0.958 7

2.2 含盐量对石油去除的影响

研究^[24]表明, 含盐量会影响微生物的代谢活性, 含盐量对石油去除率的影响见图 3。由图 3 可知, 不同含盐量的实验柱对土壤中石油均有一定降解作用; 随着含盐量的增加, 石油的去除率明显降低, 不额外添加盐分时, 石油去除率最高, 运行 94 d 后, 其去除率达 58.61%。由表 4 可知, 一级降解动力学方程都能较好地拟合石油的降解过程, 含盐量分别为 0%、1%、2%、3% 的实验柱中石油

降解半衰期分别为 56、85、86、131 d, 降解速率常数分别为 0.012 21、0.008 10、0.008 08、0.005 28 d⁻¹, 表明随着盐分的增加, 其降解半衰期显著升高而降解速率逐渐降低。其原因可能是, 本实验条件下盐分可能会影响石油降解微生物活性, 含盐量越高, 对微生物降解石油抑制作用越强, 石油去除效果越差。秦晓等^[25] 也认为洗盐 (降低含盐量) 次数的增加, 石油烃的降解率也会增大, 表明盐分对土壤中的石油降解有一定的抑制作用; 另一方面, 由于矿化垃圾的电导率为 1 481 μS·cm⁻¹, 而土壤电导率变化与含盐量近似呈线性关系, 一般低含盐量的土壤的电导率通常小于 1 000 μS·cm⁻¹^[19,26], 故矿化垃圾本身含盐量相对较高, 因此再添加盐分对土壤中的石油降解具有明显的抑制作用。

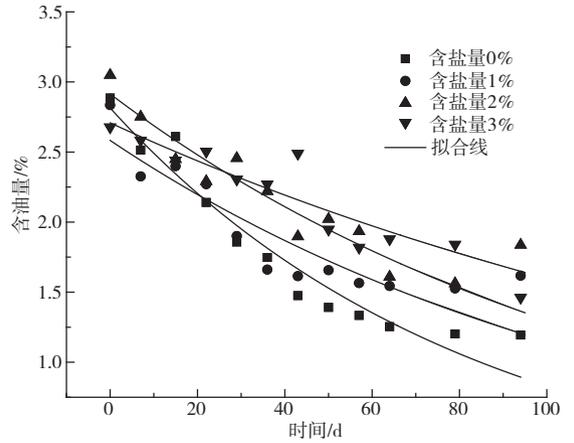


图 3 含盐量对石油去除的影响

Fig. 3 Effect of salt content on petroleum removal

表 4 不同含盐量石油降解动力学模型

Table 4 Dynamic equation of petroleum removal under different salt content

含盐量/%	拟合方程	K_{obs}/d^{-1}	半衰期 $t_{1/2}/d$	R^2
0	$\ln C = -0.012\ 21t + \ln 2.814\ 58$	0.012 21	56	0.925 9
1	$\ln C = -0.008\ 10t + \ln 2.582\ 88$	0.008 10	85	0.830 1
2	$\ln C = -0.008\ 08t + \ln 2.914\ 42$	0.008 08	86	0.940 5
3	$\ln C = -0.005\ 28t + \ln 2.708\ 28$	0.005 28	131	0.854 5

2.3 含油量对石油去除的影响

土壤含油量的多少决定了体系中的石油污染负荷, 含油量对石油污染土壤的降解影响见图 4 及表 5。由表 5 可知, 一级降解动力学方程能较好地拟合不同含油量的降解情况。含油量分别为 1%、4%、7%、10% 的实验柱中石油降解半衰期分别为 74、51、112、223 d, 降解速率常数分别为 0.009 0、0.012 2、0.006 6、0.003 9 d⁻¹, 结合图 4 可知含油量为 4% 的实验柱中石油降解速率更快。随着含油量的增加, 其半衰期呈先减少后增加的趋势, 其石油降解速率常数呈先增加后降低的规律; 另外, 当受污染土壤中石油含量在一定的范围内时, 石油的降解率随石油含量的增加而增强, 但超过一定的含量时, 过高的石油含量会抑制微生物对石油的降解, 土壤中石油的降解率会随着石油含量的增高而降低, 这也与田苗^[27] 和李燕妮^[24] 的研究结果一致。故在本实验设置的浓度梯度条件下矿化垃圾对土壤中石油降解的最适浓度为 4%。

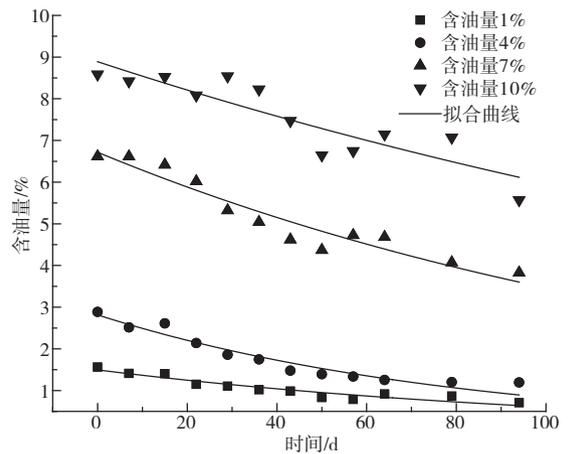


图 4 含油量对石油去除的影响

Fig. 4 Effect of oil content on petroleum removal

表5 不同含油量石油降解动力学模型

Table 5 Dynamic equation of petroleum removal under different oil content

含油量/%	拟合方程	K_{obs}/d^{-1}	半衰期 $t_{1/2}/d$	R^2
1	$\ln C = -0.009\ 00t + \ln 1.495\ 20$	0.009 00	77	0.891 6
4	$\ln C = -0.012\ 20t + \ln 2.814\ 50$	0.012 20	56	0.925 9
7	$\ln C = -0.006\ 60t + \ln 6.716\ 60$	0.006 60	105	0.912 2
10	$\ln C = -0.003\ 90t + \ln 8.889\ 80$	0.003 90	177	0.780 4

2.4 含水率对石油去除的影响

土壤的水分含量是改变土壤通气条件的关键因素,也决定了土壤微生物的生存环境。含水率对石油去除的影响结果见图5。由图5可知,石油去除率随含水率的增加呈先增加后降低的规律,在含水率为40%时,实验柱运行94 d后石油的去除率可达47.03%,含水率为30%与40%的石油降解变化情况基本相似;而含水率为50%时,其石油去除率略低于含水率为30%与40%时的石油去除率;当含水率增加至60%时,其石油去除率最低,这可能是由于随着含水率的增加,土壤中部分区域水分逐渐变为过饱和状态并形成了厌氧环境,好氧及兼氧微生物在该环境中不能生存而逐渐死亡,而含水率为30%与40%的情况下,土壤氧分压较高,促进了土壤中微生物的大量繁殖进而导致石油降解速率较快和去除效果较好。因此,土壤含水率在30%~50%时,其石油去除率受到的影响较小,而含水率大于50%时,石油去除效果显著降低,本实验条件下的最佳含水率为40%。

2.5 石油污染物降解三维荧光分析

石油中含有丰富的芳香烃成分^[28-29],荧光通常发生于具有刚性结构和平面结构、电子共轭体系的分子中,随着电子共轭度和分子平面度的增大,荧光强度随之增大,光谱相应红移,多环芳烃是这种分子的典型代表^[30-31]。因此,近年来国内外诸多学者运用三维荧光光谱法对石油污染物进行了研究。在土壤含油量为4%、矿化垃圾与石油污染土壤的比例为1:1、不添加盐分、含水率为40%的条件下,对处理前及运行94 d的实验柱中的石油污染土壤分别取样,萃取石油后,运用三维荧光技术对其分析,处理前后样品的三维荧光光谱见图6。

从图6可看出,处理前石油污染土壤的荧光区域主要位于激发波长为239~400 nm、发射波长为280~525 nm的区域,处理后的石油污染土壤的荧光区域主要位于激发波长为239~310 nm、发射波长为320~450 nm的区域。石油污染土壤在处理前后的最大荧光峰位置均出现在 $Ex/Em = 260\text{ nm}/359\text{ nm}$ 处,峰值分别为102 886和56 701,其去除率为44.89%。由图6(a)可知,石油污染土壤在 $Ex/Em = (245.0\sim 255.0\text{ nm}) / (360.0\sim 380.0\text{ nm})$ 与 $(330.0\sim 335.0\text{ nm}) / 385.0\text{ nm}$ 范围出现2个峰,前者为菲系物(三环)峰,后者为三环以上(重质油)峰^[31];另外, $Ex/Em = 230\text{ nm}/342\text{ nm}$ 及 $275\text{ nm}/344\text{ nm}$ 附近为二环及其同系物峰, $Ex/Em = (252\sim 272\text{ nm}) / (350\sim 424\text{ nm})$ 附近为三环及其同系物的峰, $Ex/Em = 265\text{ nm}/322\text{ nm}$ 附近为单环及其同系物的峰^[32];且不同的多环芳烃在不同的激发/发射波长范围内会

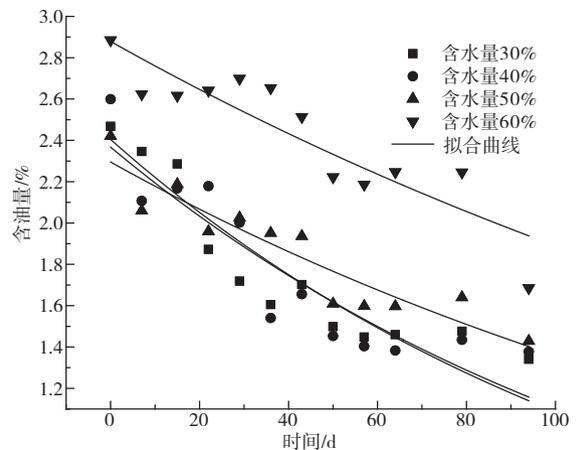


图5 含水率对石油去除的影响

Fig. 5 Effect of water content on petroleum removal

有不同的荧光峰, 茚、芴、萘等低环芳烃的激发/发射荧光峰在 300 nm 左右较短的波长范围内, 而随着芳烃环数的增加和结构的复杂, 其激发/发射光谱峰向长波长方向移动^[33]。因此, 本实验土壤中的石油污染物主要为三环及其同系物和单环及其同系物的芳烃, 且经矿化垃圾处理 (图 6 (b)), 对应峰值明显降低, 表明矿化垃圾床对三环及其同系物和单环及其同系物的芳烃去除效果较好。研究^[34]表明, 许多微生物能将三环及单环芳烃作为唯一碳源及能源, 将其完全无机化, 而三环以上芳烃由于自身特性而难以降解; 三维荧光结果表明修复前土壤中存在大量低分子质量芳烃而经过 94 d 处理后土壤中的低分子芳烃较少, 说明矿化垃圾中可能存在大量能将低分子芳烃降解的微生物, 从而降低土壤中石油污染物, 起到修复土壤的作用。

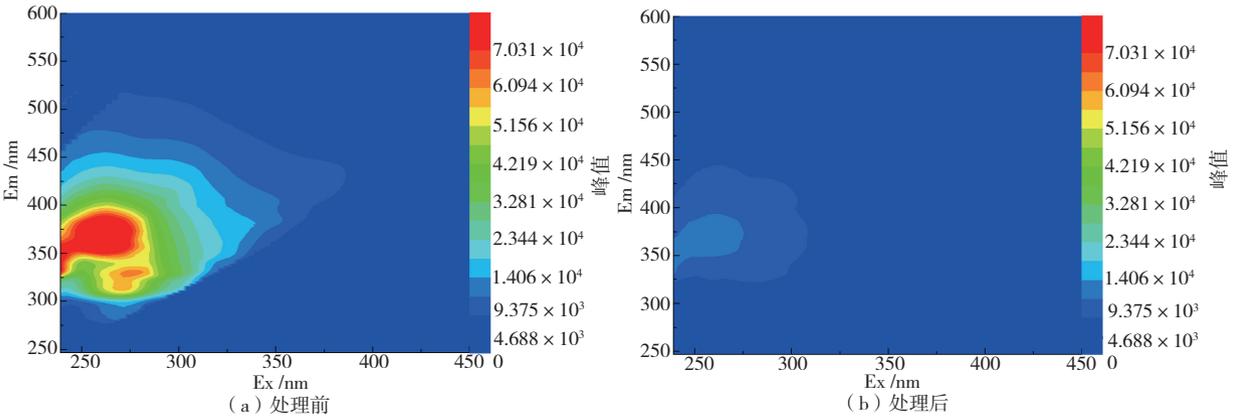


图 6 三维荧光图

Fig. 6 Three-dimensional fluorescence spectra

2.6 石油污染物降解产物分析

石油中的组分复杂, GC-MS 法较传统方法能够获得更多的石油组成的信息, 常被用来研究石油成分检测。本实验在土壤含油量为 4%、矿化垃圾与石油污染土壤的比例为 1:1、不添加盐分、含水率为 40% 的条件下, 对处理前及运行 94 d 的实验柱中的石油污染土壤分别取样, 进行 GC-MS 测量, 测量的 GC-MS 图谱见图 7, 石油各成分变化见表 6。

由图 7 可知, 经过实验柱运行 94 d 后, 石油中各成分含量均有明显的变化, 同时根据表 3 石油降解前后的分析可知, 降解前石油类总峰值分别为 1 384 363 799 和 462 804 399, 去除率为 66.57%, 其中处理前石油中主要成分为正十七烷、正二十烷、正二十一烷及正二十四烷, 含量分别为 17.84%、12.65%、13.15%、11.57%, 而经过实验柱运行 94 d 后石油中主要成分为正十八烷、正二十烷及正二十四烷, 含量分别为 16.76%、

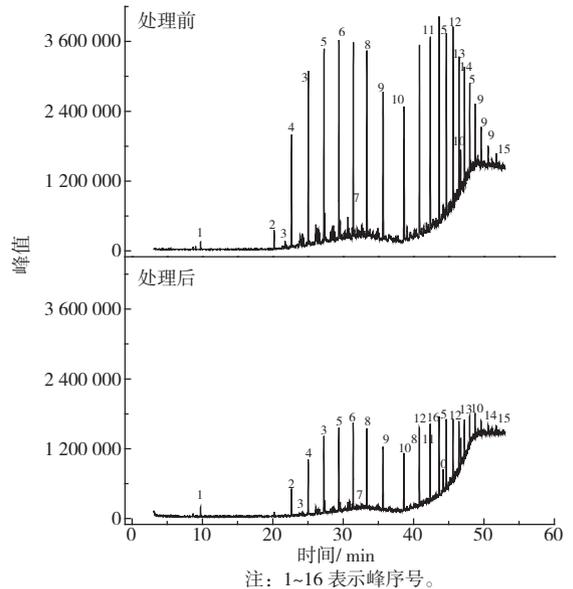


图 7 GC-MS 图谱

Fig. 7 GC-MS spectra

16.35%、12.13%, 正十七烷由处理前的 17.84% 的含量降为处理后的 7.32%, 去除率达到了 86.24%, 说明矿化垃圾对石油污染的土壤具有良好的修复效果。同时由表 6 可知, 经过矿化垃圾床处理后石

油中出现了二十三烷,说明矿化垃圾床处理石油污染土壤的过程中部分烷烃转化成为了二十三烷;从表6中还可以看出,除正十八烷(19.84%)去除率较低外,其他烷烃的去除率均达到了56.8%以上,其中二十五烷去除率甚至达到了100%。毛丽华等^[20]研究指出,土壤修复过程中C₁₈、C₂₂和C₂₈的含量存在先从高到低再从低到高的变化,表明某些碳链较长,原油组分可能有一部分被降解成碳链相对较短组分,导致在一些时间点上堆料中的某些原油组分的含量不降反升;本实验结果显示,矿化垃圾处理后的正十八烷去除率较低且出现了处理前并未出现的二十三烷,而其他长链烷烃去除率很高,说明可能由于长链烷烃降解过程中有一部分转化成了正十八烷而导致了正十八烷的去除率较低。

表6 石油各成分的变化
Table 6 Variation of petroleum component

峰序号	石油组分	处理前峰值	处理后峰值	去除率/%
1	邻-异丙基苯	3 091 961	384 647	87.56
2	十四烷	7 950 106	1 824 619	77.05
3	正十六烷	89 091 591	25 688 055	71.17
4	正十五烷	50 299 565	12 719 369	74.71
5	正十七烷	246 975 693	33 912 457	86.27
6	正十八烷	96 743 218	77 551 206	19.84
7	2-甲基十八烷	9 978 119	4 027 331	59.64
8	正十九烷	100 340 950	40 257 050	59.87
9	正二十烷	175 180 021	75 666 532	56.81
10	正二十一烷	182 044 706	43 379 798	76.17
11	二十二烷	107 446 360	41 976 128	60.93
12	正二十四烷	160 177 892	56 130 290	64.96
13	二十五烷	94 153 964	0	100.00
14	二十八烷	53 453 703	17 009 790	68.18
15	1-碘十八烷	10 527 911	2 036 717	80.65
16	二十三烷	0	30 240 410	—

3 结论

1) 矿化垃圾对石油污染土壤的修复效果较好,在矿化垃圾与石油污染的土壤混合比例为6:4、不添加盐分、含油量为4%、含水率为30%的情况下,通过矿化垃圾处理94 d后土壤中石油去除率最高,可达58.61%。

2) 通过对矿化垃圾与石油污染土壤的比例为1:1、不添加盐分、含水率为40%的条件下对处理前以及处理94 d后土壤的三维荧光比较分析,最大荧光峰位置出现在Ex/Em = 260 nm/359 nm,为菲系物的荧光峰,荧光峰最大值由102 886降为56 701,去除率为44.89%;其中石油中三环及其同系物和单环及其同系物的芳烃去除效果较好。

3) 基于本实验矿化垃圾对石油修复的最佳条件下石油降解前后成分的GC-MS分析,发现矿化垃圾中的微生物对石油的总去除率为66.57%,且对除正十八烷外的短链及长链多环芳烃均具有良好的去除效果。

参考文献

- [1] 杨茜,吴蔓莉,聂麦茜,等.石油污染土壤的生物修复技术及微生物生态效应[J].环境科学,2015,36(5):1856-1863. DOI:10.13227/j.hjkk.2015.05.047.
- [2] 郝春博,王广才,董健楠,等.石油污染地下水中细菌多样性研究[J].环境科学,2009,30(8):2464-2472.

- [3] 姜昌亮. 石油污染土壤的物理化学处理-生物修复工艺与技术研究[D]. 沈阳: 中国科学院应用生态研究所,2001.
- [4] 陆秀君, 郭书海, 孙清, 等. 石油污染土壤的修复技术研究现状及展望[J]. 沈阳农业大学学报,2003,34(1):63-67.
- [5] 贾洪柏. 石油污染土壤的微生物修复及对相关土壤细菌群落多样性的影响[D]. 哈尔滨: 东北林业大学,2013.
- [6] BOOPATHY R. Factors limiting bioremediation technologies[J]. *Bioresource Technology*,2000,74(1):63-67. DOI:10.1016/S0960-8524(99)00144-3.
- [7] TANG Y J,QI L,KRIEGER-BROCKETT B. Evaluating factors that influence microbial hemanthrene biodegradation rates by regression with categorical variables[J]. *Chemosphere*,2005,59(5):729-741. DOI:10.1016/j.chemosphere.2004.10.037.
- [8] 李华, 赵由才. 填埋场稳定化垃圾的开采、利用及填埋场土地利用分析[J]. 环境卫生工程,2000(2):56-57.
- [9] 赵由才, 柴晓利, 牛冬杰. 矿化垃圾基本特性研究[J]. 同济大学学报(自然科学版),2006,34(10):1360-1364.
- [10] 孙何岩. 矿化垃圾反应床处理填埋场渗滤液工艺优化及运行机制研究[D]. 上海: 同济大学,2008.
- [11] 王玉琦. 矿化垃圾生物反应床处理渗滤液的实验研究[D]. 成都: 西南交通大学,2007.
- [12] 田静思, 张后虎, 张毅敏, 等. 矿化垃圾湿地处理畜禽养殖废水的研究[J]. 生态与农村环境学报,2011,27(2):95-99.
- [13] 肖灿. 矿化垃圾生物反应床处理未蒸氨焦化废水工艺研究[D]. 上海: 同济大学,2006.
- [14] 桑义敏, 刘占孟, 敖永波, 等. 矿化垃圾生物反应床处理印染废水的工艺参数优化及优势菌群[J]. 环境工程学报,2014,8(3):869-874.
- [15] 董阳, 方海兰, 梁晶, 等. 矿化垃圾和绿色植物废弃物对盐碱土的改良效果[J]. 环境污染与防治,2009,31(10):36-42.
- [16] 黄俊龙. 改良矿化垃圾在草坪生产中的应用研究[D]. 太原: 山西大学,2013.
- [17] 毛丽华. 石油污染土壤生物通风堆肥修复研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京),2006.
- [18] 王如刚. 牛粪堆肥对总石油烃的降解效果及微生物性质研究[D]. 天津: 南开大学,2011.
- [19] 冉德钦. 异位淋洗法修复石油污染土壤[D]. 济南: 山东大学,2012.
- [20] 毛丽华, 刘菲, 马振民, 等. 生物通风堆肥法修复原油污染土壤的实验研究[J]. 环境科学学报,2009,29(6):1263-1272.
- [21] 张甲耀, 马瑛, 管筱武, 等. 不同堆料比对石油烃废弃物堆肥处理效率的影响[J]. 环境科学,1999,20(5):86-89.
- [22] 程建安. 紫外分光法测定土壤中的石油污染物[D]. 济南: 山东大学,2012.
- [23] 丁克强, 孙铁珩, 李培军. 石油污染土壤的生物修复技术[J]. 生态学杂志,2000,19(2):50-55.
- [24] 李燕妮. 细菌菌群降解石油的影响因素及应用研究[D]. 天津: 天津理工大学,2013.
- [25] 秦晓, 李德生, 唐景春, 等. 含盐量对石油污染土壤生物修复的影响[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2013, 37(2):108-112.
- [26] 孙宇瑞. 土壤含水率和盐分对土壤电导率的影响[J]. 中国农业大学学报,2000,5(4):39-41.
- [27] 田苗. 石油降解菌的筛选及对石油污染土壤的修复实验[D]. 西安: 西北大学,2010.
- [28] HEDGES J,OADES J M. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments[J]. *Organic Geochemistry*,1997, 27(7/8):319-361. DOI:10.1016/S0146-6380(97)00056-9.
- [29] 潘钊, 王玉田, 邵小青, 等. 三维荧光光谱及平行因子分析在石油类污染物检测分析中的应用[J]. 光谱学与光谱学分析,2012,32(3):714-718. DOI:10.3964/j.issn.1000v0593(2012)03-0714-05.
- [30] 杨丽丽. 石油类污染物的三维荧光光谱测量与识别方法研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学,2013.
- [31] 魏玲. 石油产品及其污染土壤中多环芳烃的荧光光谱特征[D]. 桂林: 广西师范大学,2010.
- [32] 宋继梅, 吴杰颖, 王凌峰. 荧光分析法在油气化探中的应用[J]. 物探与化探, 2002,26(5):347-349.
- [33] SMITH G C,SINSKI J F. The red-shift cascade: Investigations into the concentration dependent wavelength shifts in 3-dimensional fluorescence spectra of petroleum samples[J]. *Applied Spectroscopy*,1999,53:1459-1469. DOI:10.1366/0003702991945849.
- [34] 王菲. 多环芳烃污染土壤的微生物修复对微生物种群的影响[D]. 青岛: 中国海洋大学,2010.

Influencing factors and pollutants removal mechanism of remediation petroleum-contaminated soil using aged refuse

YE Zhicheng , ZENG Lin , JIANG Guobin , CHEN Weiming , LI Qibin *

College of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China

Abstract The mineralized refuse bioreactor was used to study the remediation of petroleum-contaminated soil in order to achieve the aim of waste control by waste under the premise of low cost, easy operation and good remediation effect. The effects of mixing ratio, salt content, petroleum content of soil, and water content on the remediation of petroleum-contaminated soil were studied. The removal characteristics of petroleum pollutants were illustrated by 3D-EEM and GC-MS, respectively. The results show that the mineralized refuse bioreactor has a good remediation effect on the petroleum pollution of the soil. Under the condition of mixing proportion being 6 : 4, not adding salt and surfactant, not flipping the soil, petroleum content of 4% and water content of 30%, the petroleum removal rate reached up to 58.61% after 94 d operation. On the one hand, the fluorescence peak position before and after treatment appeared at $E_x/E_m = 300 \text{ nm}/330 \text{ nm}$, and the removal rate was 44.89%, showing that the mineralized refuse bioreactor has a good remediation effect on the tricyclic and monocyclic aromatic hydrocarbons. On the other hand, the total removal rate of petroleum after remediation was 66.57%. The removal rate of other alkanes was above 56.8% except that n-octadecane is lower (19.84%).

Key words aged refuse; petroleum contaminated soil; influencing factors; removal characteristics