

代小丽,王硕,李佳斌,等. 石油污染土壤原位生物修复强化技术研究进展[J]. 环境工程技术学报,2020,10(3):456-466.

DAI X L, WANG S, LI J B, et al. Research progress on *in situ* bioremediation enhancement technology of oil contaminated soil [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2020, 10(3): 456-466.

石油污染土壤原位生物修复强化技术研究进展

代小丽^{1,2}, 王硕^{1,2}, 李佳斌^{1,2}, 魏燕^{1,2}, 魏文侠^{1,2*}

1. 轻工业环境保护研究所

2. 工业场地污染与修复北京市重点实验室

摘要 因石油污染物的性质及土壤环境条件限制,石油污染土壤中的石油降解微生物普遍存在数量偏少和活性不足的问题,导致其自然净化能力较低,且速度缓慢。多种原位强化技术可提高石油降解微生物的降解能力,主要包括生物投加法、生物刺激法、生物通风法及微生物燃料电池等。生物投加法主要包括高效微生物、固定化微生物及植物-微生物的投加等方法;生物刺激法主要包括营养物质、生物表面活性剂、共代谢生长基质、电子受体的投加等方法。系统分析了各原位生物修复强化技术的作用机理及研究、应用现状,在此基础上提出了电动-微生物联合修复技术、微生物燃料电池-微生物联合修复技术及固定化材料纳米粒子的应用是原位生物修复强化技术未来的研究方向。

关键词 石油污染土壤;原位生物修复;生物投加;生物刺激;生物通风;微生物燃料电池

中图分类号:X53 文章编号:1674-991X(2020)03-0456-11 doi:10.12153/j.issn.1674-991X.20190141

Research progress on *in situ* bioremediation enhancement technology of oil contaminated soil

DAI Xiaoli^{1,2}, WANG Shuo^{1,2}, LI Jiabin^{1,2}, WEI Yan^{1,2}, WEI Wenxia^{1,2*}

1. Environmental Protection Research Institute of Light Industry

2. Beijing Key Laboratory of Remediation of Industrial Pollution Sites

Abstract The number and activity of oil-degrading microorganisms in oil contaminated soil are often insufficient due to the limitations of oil contaminants nature and soil environmental conditions, which lead to the reduction of their natural purification capacity and slow natural purification speed. A variety of *in situ* bioremediation enhancement technologies can improve the degradation ability of oil degradation microorganisms, including bioaugmentation, biostimulation, bioventing and microbial fuel cell (MFC). Bioaugmentation is the addition of high efficiency microorganisms, immobilized microorganisms, plant-microorganisms, etc. Biostimulation is the addition of nutrients, biosurfactants, co-metabolism substrates, electron acceptors, etc. The mechanism, research and application status of various *in situ* bioremediation enhancement technologies were analyzed. It was further proposed that the applications of electro-bioremediation, MFC combined bioremediation and immobilized material nanoparticles should be the future research direction of the *in situ* bioremediation enhancement technologies.

Key words oil contaminated soil; *in situ* bioremediation; bioaugmentation; biostimulation; bioventing; microbial fuel cell

随着石油勘探、开发、运输、储运及炼制规模的不断扩大以及石油炼化企业的搬迁,石油污染土壤

的面积不断增大^[1-2]。石油污染物进入土壤环境后,不仅会堵塞土壤孔隙,改变土壤理化性质和微生物

收稿日期:2019-08-05

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1801206);北京市财政项目(PXM2019_178203_00341400)

作者简介:代小丽(1988—),女,博士,主要从事污染场地修复研究,daixiaoli2007@163.com

*通信作者:魏文侠(1973—),女,教授级高级工程师,博士,主要从事污染场地修复研究,13693649137@163.com

物群落结构,影响作物生长,同时有毒污染物还会在植物体内积累并通过食物网传递,最终危害人类自身安全^[3,4]。石油污染土壤治理技术主要包括物理修复技术、化学修复技术和生物修复技术,其中物理修复技术成本高、操作困难;化学修复技术容易破坏土壤结构,造成土壤二次污染;原位生物修复技术因具有高效、经济、无二次污染等优点被视为大面积石油污染土壤治理的理想技术手段^[5]。

土壤石油污染发生后,土壤环境中的石油降解微生物往往数量偏少或活性不足,自然净化的速度很慢,需要人为强化措施来提高石油污染物降解能力^[6]。原位生物修复强化技术主要包括生物投加法、生物刺激法、生物通风法和微生物燃料电池等。生物投加法是通过提高石油降解微生物的数量来提高生物修复效率,包括投加高效石油降解菌(群)、固定化菌(群)、微生物-植物等方法^[7-8];生物刺激法是通过改善微生物的生存环境来提高生物修复速率,包括投加营养物质、表面活性剂、共代谢基质,改善氧气条件等方法^[6]。原位生物修复强化技术能有效提高石油污染土壤的生物修复效率,开发可实施的原位生物修复强化技术已成为近年来的研究热点。

笔者根据国内外已有的研究成果,对现有的石油污染土壤原位生物修复强化技术进行了综述,在此基础上对该技术的发展方向进行了展望,以期为我国石油污染土壤生物修复技术的应用提供参考。

1 石油污染土壤的现状

1.1 石油的组成

石油是由数百万年来埋藏在地下的有机质经过热演化得到的,原油从地下开采出来,经过蒸馏等工艺处理后被加工成各种化工产品^[9]。石油烃主要由碳和氢2种元素组成,除此之外还含有一定量的氮、硫、氧及微量元素^[10]。原油不是一种均质材料,不同的原油具有不同的物理、化学性质和生物降解性能^[11]。尽管污染土壤原油种类不同,但是根据组成物质的化学结构,可将原油分为饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质4种组分^[10,12]。

饱和烃是不含有双键的烃类物质,根据其化学结构不同,可分为烷烃(直链烷烃和支链烷烃)及环烷烃^[13];芳香烃是含有环状烃分子的烃类物质,通常具有一个或几个不同烷基取代基,主要包括单环芳烃和多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)^[14];胶质和沥青质是石油中相对分子质量最

大、极性最强的组分,很难被生物降解,可以在环境中长久存在^[15]。土壤的石油污染是指进入到土壤环境中的石油污染物的浓度超过土壤自净能力,引起土壤性质发生不同程度的改变,进而降低农作物的产量和性质,最终危害人类健康的现象。

1.2 石油污染的来源

在石油石化产业的勘探、开采、运输、加工、储运、销售等全部链条中,管理不善或事故等因素都会导致石油污染物泄漏的发生,对环境造成严重危害。据统计^[16],全世界每年约有800万t原油进入环境,污染土壤、地下水、河流和海洋。土壤中石油污染物的来源主要包括原油泄漏和溢油事故,含油矿渣、污泥、垃圾的堆置,污水灌溉,大气污染和汽车尾气的排放,药剂污染等^[16]。石油及其产品对土壤环境造成的损害,已成为全世界关注的重点问题。

1.3 石油污染的危害

石油污染物进入土壤后,由于其特殊的物理和化学性质,会对土壤环境造成持久的、难以修复的危害,给被污染地区的土壤生态、作物以及人体健康造成严重不良影响。

1.3.1 对土壤理化性质的影响

石油污染物进入土壤后,能够改变土壤有机质的组成和结构,引起土壤有机质的碳氮比和碳磷比发生变化。Wang等^[17]的研究结果显示,石油污染后土壤总有机碳浓度、碳氮比、碳磷比、pH相对升高,总氮浓度相对降低,电导率和总磷浓度则没有显著变化。另外,由于石油污染物易黏着于土壤上,且有较强的疏水性,石油污染物进入土壤后,会堵塞土壤的孔隙,使土壤的透水性能受到抑制^[18]。此外,石油烃中的沥青质和胶质会在土壤环境中稳定存在,导致土壤结块变硬,影响土壤的物理性质^[19]。

1.3.2 对作物的影响

石油污染物对不同作物的影响不同,其对作物的不利影响主要表现为发芽出苗率下降,生育期推迟,贪青晚熟,结实率下降,抗倒伏、抗病虫害的能力降低等^[20]。石油中富含反应基,能与无机氮、磷结合并限制硝化作用和脱磷酸作用,从而使土壤有效氮、磷浓度减少,影响作物的吸收^[21]。石油还会黏着在植物的根表面,形成黏膜,阻碍根系的呼吸与吸收,引起根系腐烂,影响作物根系的生长,甚至造成作物的死亡,使作物减产^[22]。另外,石油类物质进入土壤后,经过土壤生态系统的一系列作用,在土壤和作物各部分都有残留,影响粮食质量,使粮食的品质下降。

1.3.3 对人体健康的影响

石油是多种组分的混合物,而且石油中各组分的毒性也不一样。PAHs 是石油中毒性最强的组分,具有致癌、致畸和致突变性^[23]。作物对石油污染物有吸收残留效应,其中的有毒物质可以通过食物链间接影响人体健康。Bansal 等^[24]总结了 PAHs 通过各种食物产品可能进入人体的途径。PAHs 一旦进入人体肺、肝和肾等器官,达到一定剂量会影响器官的正常功能,甚至致癌。另外,石油中不易被土壤吸附的组分可能随降水渗透到地下水,污染浅层地下水环境,影响饮用水水质,最终危害人体健康。

2 石油污染土壤原位生物修复的影响因素

2.1 石油污染物性质

2.1.1 石油污染物的组成及浓度

相同条件下,微生物对不同种类石油烃的降解能力是不同的^[10]。微生物能够降解石油中的饱和烃和轻质芳香烃,而难以降解相对分子质量较高的重质芳香烃、胶质和沥青质^[12]。微生物降解各类石油烃能力的相对强弱为直链烷烃 > 支链烷烃 > 低分子量的烷基芳烃 > 单环芳烃 > 环烷烃 > 多环芳烃 > 胶质 > 沥青质^[25]。通常,原油经微生物降解后饱和烃和芳香烃含量均下降,而沥青质和非烃化合物则显著增加^[12]。Chaîneau 等^[26]用微生物处理被石油烃污染的土壤,270 d 后发现 75% 的原油被降解,饱和烃中的正构烷烃和支链烷烃几乎全部被降解,22% 的环烷烃未被降解,芳香烃有 71% 被同化,沥青质则完全保留了下来。

石油污染物的浓度对生物修复效果有着很大的影响。于彩虹等^[27]研究发现,当原油浓度为 0.5~5 g/L 时,假单胞菌(*Pseudomonas* SYBS01)的原油降解率先从 86.82% 升至 98.14%,然后又降至 74.67%。当石油污染物的浓度过高时,其生物毒性通常较强,不仅抑制微生物的生长代谢,也限制氧气和营养物质的传递。当石油污染物的浓度过低时,有效碳源的缺乏则限制石油降解微生物的生长代谢^[28]。

2.1.2 石油污染物的生物可接触性

生物可接触性是指微生物通过物理化学途径可以接触的物质,提高生物可接触性是提高生物修复效率的有效途径^[29]。如 Varjani 等^[30]研究表明,由于生物可接触性不同,同种微生物对不同污染物中的同种组分表现出不同的降解性能,且生物可接触性越好,降解性能越强。有研究表明^[31-33],添加表面活性剂可以提高石油污染物的生物可接触

性,表面活性剂由于经济、绿色、无二次污染近年来被广泛研究。表面活性剂是集亲水基和亲油基于一体的次级微生物代谢产物,可显著提高石油污染物的生物降解性能:1) 表面活性剂和微生物细胞发生作用,增加了细胞表面的疏水性,从而使微生物细胞可以更容易地结合疏水性有机物^[34];2) 表面活性剂可降低界面张力,增大有机污染物的溶解度,促进其更好地流动,进而增大与微生物的接触面积,提高生物可利用性^[35]。

2.2 土壤土著微生物的群落结构

微生物是石油污染物去除的主要功能者,土壤中微生物的数量、种类及群落结构对石油污染物的生物降解效果有着重要影响^[36]。石油污染物的组成极其复杂,而一种微生物往往仅能对某种组分具有较强的降解能力;对于石油污染物中的单一组分,其生物降解也通常需要多重酶和多重微生物共同参与^[37]。因此,石油污染物的降解需要多种微生物(酶)的共同参与。石油污染物的降解和转化也会对土壤环境中微生物的数量、种类及群落结构产生驯化作用^[38]。

2.3 土壤的环境条件

2.3.1 pH

土壤 pH 对微生物的生长代谢影响很大,其通过改变细胞的电荷,影响细胞质膜的通透性、稳定性及代谢中酶的活性,进而影响微生物对营养物质的吸收及石油组分的降解率。pH 的变化会改变土壤中营养物质的可利用性:当 pH 为微碱性时,有利于硝化作用及氮的进一步转化;当 pH 为 6.0~8.0 时,磷的可利用性较高^[39]。每种微生物都有最适宜的 pH,当土壤中的 pH 不适宜时,微生物的生长代谢会受到较为严重的影响。通常石油降解微生物在近中性或微碱性环境中具有较高的降解活性^[40]。尽管土壤 pH 通常为中性或微碱性^[41],但微生物在降解过程中会产生有机酸并不断在沉积物中累积,从而导致 pH 逐渐降低。因此,在土壤修复过程中,可添加一些酸碱缓冲液以调整土壤 pH。

2.3.2 温度

温度对石油污染土壤生物修复效果的影响主要表现在:温度对石油污染物的理化性质、组分和生物可利用性有重要影响;温度对微生物的生长代谢及群落结构有较为显著的影响^[42-43]。温度较低时,石油污染物的黏度较大,短链有毒石油烃的挥发速度较慢,微生物的活性较低。一般情况下,土壤中微生物最佳好氧降解温度为 30~40 °C^[44]。

2.3.3 盐度

盐度对微生物的数量和活性有较大影响,通常情况下,盐度越高,微生物的数量和活性越低,石油污染物的生物降解率越差^[45-46]。然而,有研究证明^[47-49],大量耐盐、嗜盐的石油降解微生物已被应用到石油污染土壤修复中,在高盐度下也能获得较好的石油污染生物修复效果。

2.3.4 氧气

微生物对石油中不同组分的降解过程虽有不同,但均以加氧反应作为降解的起始反应步骤,石油的降解过程中需要大量的氧气作为电子受体。在石油污染土壤修复中,许多失败案例均归因于土壤中氧气的不足^[50]。尽管厌氧微生物可以利用 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CO_2 或 Fe^{3+} 等作为电子受体,但石油降解速率往往较低,且条件苛刻,仅在氧气传质不足的土壤及其下层沉积物环境中具有一定潜力^[16]。由此可见,氧气对石油的生物降解起着至关重要的作用。在表层土壤中,氧气供给不足不是限制因素,但在下层土壤中,氧气的供给不足被认为是生物修复的限制因素^[40]。

2.3.5 氮、磷营养物质

微生物的生长代谢需要碳、氮、磷等营养物质的共同参与。在石油污染土壤中,碳浓度通常较高,而氮、磷营养则相对匮乏。当碳源充足时,氮、磷等营养物质浓度是影响石油污染物高效降解的关键因素。补充适宜、适量的营养物质可有效提高石油污染物的生物降解,但应注意营养物质的类型、浓度和比例,以避免对生物修复效果及生态环境产生不利影响^[51]。此外,还应保持土壤孔隙水中的氮、磷营养物质浓度不被降水冲释。

2.3.6 含水率

微生物的生长代谢需要水的参与。当土壤含水率过低时,微生物得不到充足的水分供应,细胞活性受到抑制,代谢速率降低;当土壤含水率过高时,有效毛细孔隙被水充满,使空气通透性变差,妨碍氧气的供应^[52-53]。对于干旱地区的石油污染土壤,可采取间断性的喷淋等手段增加土壤含水率,提高微生物的降解率。

2.3.7 土壤质地

土壤质地对石油污染物在土壤和孔隙水中的迁移、转化及微生物的生长有着重要影响。石油污染物在粗质土壤中较易向深层土壤迁移,导致石油污染物在土壤环境中长期残留,因而土壤粒径越大,对石油污染越敏感^[54]。

3 石油污染土壤原位生物修复强化技术

3.1 生物投加法

3.1.1 高效微生物的投加

自然环境中存在可降解石油污染物的微生物,但其数量通常较低,仅占微生物总量的0.1%^[55]。当土壤石油污染发生后,为实现环境的自我修复,高浓度的石油污染物对土壤中能够耐受和利用石油组分的微生物产生驯化和富集作用,可使石油降解微生物的数量升至1%~10%^[55]。然而这一过程的启动相当漫长,而且土著种群往往并不具备降解所有石油组分的能力。生物投加法通过投加高效石油降解微生物解决土著种群数量不足、活性受抑制以及降解能力有限的问题。

用于投加的微生物包括土著微生物、外源微生物和基因工程菌。Sidorov等^[56]将土著微生物投加到原油污染土壤中,修复2年后,去除了污染土壤中78%的原油。Mercer等^[57]针对Exxon Valdez号溢油污染事件,将4株不同假单胞菌的XYL、NAH、CAM、OCT质粒结合转移至同一菌株,构建拥有多烃降解能力的超级细菌,该细菌可在几小时内分解60%的浮油。与添加上述2种微生物不同的是,添加外源微生物的有效性存在较大争议。Venosa等^[39]以风化的Alaska原油为碳源测试了10种不同类型的商业菌剂对石油污染物的去除效果,结果表明,只有2种商业菌剂对石油污染物的降解起促进作用。外源菌种只有既能够适应潮间带环境,又能够与土著微生物竞争营养物质并且避免被原生动捕食,才能发挥其修复作用^[58]。因此,从石油污染土壤中筛选、驯化高效菌种和构建菌群是提高其环境适应性和竞争性的有效方法^[59-60]。

3.1.2 固定化微生物的投加

为了克服高效微生物投加后,启动速度慢、对环境条件敏感及与土著菌种竞争处于劣势等问题^[61],可以利用固定化技术强化石油污染物的去除。固定化载体能够为微生物提供良好的微环境,帮助其抵抗不利土壤环境的侵害和土著微生物的竞争^[61-62],提高其数量、活性及稳定性。另外,固定化载体还可加大土壤的孔隙度,从而加强氧气的传质速率,最终提高石油污染物的生物修复速率^[63]。

目前,固定化微生物的研究大多局限于实验室小试和中试水平,鲜见有关现场应用的研究报道。Chen等^[63]利用海藻酸钙-活性炭包埋石油降解菌群,结果表明固定化菌群对石油污染物的降解性能

及环境适应性均显著高于游离菌群。Chen 等^[64]利用竹炭固定化柴油降解菌 *Acinetobacter venetianus* 以加强其降解率,使柴油降解率从 82% 升至 94%。高祥兴^[65]利用聚乙烯醇、海藻酸钠及活性炭包埋固定石油降解菌 *Marinobacter* sp. PY97S,并将该固定化菌剂用于黄岛溢油污染修复,结果表明,该固定化菌剂在 129 d 内能去除 67% 的原油,明显高于对照区的 46%。可见,固定化微生物技术可有效提高石油污染物的降解率。目前,有关固定化微生物的研究主要集中在高效固定化载体和固定化方法的开发方面^[62]。微生物固定化载体应具有环境友好、性能稳定、成本低廉、吸附性能强等特点,纳米粒子具有明显的优势,是潜在的载体选择^[65-67]。固定化方法应实现固定化微生物的高浓度、高活性、高稳定性等要求。

3.1.3 植物-微生物的联合投加

植物与微生物联合用于石油污染物的生物修复,不仅可以增强彼此对不良环境的抗逆性,还可以促进石油污染物的生物降解。利用植物-微生物联合投加修复石油污染土壤已经成为近年来的研究热点。一方面,植物为微生物提供了良好的生存环境,并为微生物的生长代谢提供氧气和共代谢生长基质(如糖类、氨基酸等),促进了微生物对石油污染物的降解;另一方面,微生物提高了植物对营养盐和水分获取性能,并能降解石油污染物或改变其存在状态,降低其对植物的毒性,同时微生物还可以提高石油污染物的生物可利用性,便于植物的吸收转化^[68-69]。

刘继朝等^[70]利用盆栽试验研究了植物的添加对石油污染农田生物修复效果的影响,结果表明,修复 120 d 后,植物-微生物联合投加对石油污染物的降解率高于单独的微生物修复或植物修复,植物的添加能强化石油污染物的微生物降解。目前,有关植物-微生物联合投加的有效性研究大多局限于实验室小试及中试水平,在实际土壤修复中的有效性还需进一步验证。植物的生长代谢需要消耗大量的营养物质,因此营养物质的缺乏可能是限制植物-微生物联合投加实际应用的主要因素。研究高效的氮、磷营养缓释剂是促进植物-微生物联合投加有效施用的一个策略。

3.2 生物刺激法

3.2.1 营养物质的投加

土壤石油污染发生时,石油为微生物的生长代谢提供了足够的碳源,此时氮、磷浓度成为微生物生长的影响因子。氮、磷等营养物质的缺乏会限制微

生物的石油降解速率,但是当营养物质浓度过高时,又会对微生物的生长产生毒害作用,从而限制微生物的石油降解速率^[71-72]。Xu 等^[73]利用缓释型肥料 Osmocote(半透膜包裹无机水溶性氮、磷、钾)修复石油污染海滩沉淀物,结果表明修复 45 d 后,添加缓释型肥料的沉淀物样品中脂肪族烷烃的降解率约为 96%,显著高于未添加肥料的 26%。然而,Wang 等^[74]的研究表明,随着氮浓度的升高,*Brevundimonas diminuta* 对柴油的降解率并未显著增加。因此,添加适量的营养物质是生物修复石油污染土壤的重要保障。

3.2.2 电子受体的投加

石油污染物被氧化降解的最终电子受体也对生物修复效果有着重要影响^[75]。氧气是最为常见的最终电子受体,增加污染土壤中溶解氧浓度,可以促进微生物的活性和污染物降解率。此外,适量添加 H_2O_2 等物质,也可以改善生物修复效率:1) H_2O_2 可以氧化部分石油烃;2) H_2O_2 可以增加污染土壤中溶解氧浓度,并保持 pH 的稳定,以此强化微生物的修复效果^[76]。需要注意的是, H_2O_2 浓度过高会对微生物产生毒害作用,间接抑制石油污染物的生物修复效果。微生物的厌氧降解也需要最终电子受体,常见的电子受体包括 Fe^{3+} 、 NO_3^- 及 SO_4^{2-} 等^[77]。

3.2.3 生物表面活性剂的投加

生物表面活性剂能有效降低石油组分的界面张力,促进其解吸和溶解,且具有无毒、无二次污染和能自然降解等优点,是促进石油污染土壤高效生物降解的重要途径^[10]。生物表面活性剂对石油污染土壤生物降解的强化作用优于营养物质^[78]。Kosaric^[79]利用槐糖脂强化石油污染土壤的生物修复,结果表明槐糖脂的添加使土壤中原油的去除率从 81% 提高到 93%~99%。Harvey 等^[80]利用生物表面活性剂使 Exxon Valdez 号溢油污染事件的生物修复效率提高了 2~3 倍。

3.2.4 共代谢生长基质的投加

微生物通常对分子量较小、结构较为简单的石油组分具有较强的降解能力,而对分子量较大、环数较多及结构较为复杂的石油组分的降解性能较差。石油中难降解的大分子物质往往通过共代谢的方式被去除。共代谢是指微生物在代谢生长基质(可作为唯一碳源和能源的物质)的过程中对非生长基质(不能作为碳源和能源的物质)也进行代谢的现象^[81]。如苯并蒽不能被 *Beijerinckia* 降解,而以水杨酸和联苯为共代谢生长基质时,其能够被氧化降

解^[82]; *Pseudomonas saccharophila* P15 以菲和水杨酸为共代谢生长基质时,具备更高的苯并[a]芘降解能力^[83]。刘晓春等^[83]考察了 α -乳糖、葡萄糖和蔗糖对石油污染物生物降解的影响,结果表明 α -乳糖对菌株的生物降解起促进作用,而葡萄糖和蔗糖则起抑制作用。Li等^[84]以葡萄糖为共代谢生长基质,使石油污染物的生物降解率提高了2倍。

3.3 生物通风法

生物通风法是通过低速的通风速率将空气或氧气输送到土壤不饱和区域中(添加氧气)以促进石油污染土壤的生物降解,并将挥发性的有毒物质排出的过程^[85],是将土壤气相抽提与生物降解相结合的一种原位修复技术。通常,在通气的同时向污染区添加氮、磷等营养物质来刺激内源性细菌的生长和代谢^[86]。生物通风法的设施通常包括鼓风机、真空泵、抽提井、注入井和供营养渗透至地下的管道等(图1)。Thomé等^[87]利用生物通风法修复4% B20(柴油和生物柴油的混合物)污染的黏土土壤,60 d后,去除了85%的石油污染物,高于自然衰减的64%,表明氧气流增强了微生物活性,从而提高了生物降解率。

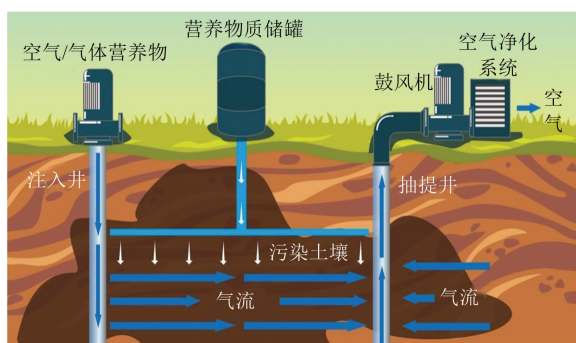


图1 生物通风法的设施

Fig. 1 Composition of bioventing technology

生物通风法中,空气注入速率是污染物扩散、再分布和表面损失的基本参数之一。Sui等^[88]研究了空气注入速率对甲苯污染场地生物挥发、生物降解和生物转化的影响。结果表明:在81.504和407.52 m³/d 2种空气注入速率下,试验结束时(200 d)没有观察到甲苯去除率的显著差异;试验早期阶段(100 d),与低空气注入速率相比,高空气注入速率提高了甲苯的挥发率。Frutos等^[89]的研究结果也表明,空气注入速率和时间间隔对黏土中柴油的降解率没有显著差异,较长的空气注入时间间隔和较低的空气注入速率可能更为经济^[90]。Rayner

等^[91]观察到在亚南极碳氢化合物污染场地,由于浅水位和薄土覆盖,单井生物通风对油气去除效果不佳;但当在同一地点使用9个小注射棒(相距0.5 m)进行生物处理时,在相同条件下,由于有更均匀的氧气分布,大量的碳氢化合物被去除。尽管空气注入速率和时间间隔对生物降解效果影响不大,但空气注入点数量的增多有助于实现空气的均匀分布。另外,尽管生物通风法是为了促进非饱和区域的曝气,但也可以用于厌氧生物修复过程,特别是用于处理氯化物污染的渗流区,可以注入氮气与低浓度二氧化碳和氢气的混合物代替空气或纯氧气,以减少氯化蒸气^[92]。在具有低渗透性的土壤中,与注入空气相比,注入纯氧气效果更好。此外,在处理难生物降解的污染物时,注入臭氧可能更为经济有效^[93]。

3.4 微生物燃料电池

微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)是利用生物电化学技术来降解或去除土壤中的石油污染物,并产生额外电能的新型石油污染土壤修复方法。石油污染修复过程中,产电菌催化降解石油释放电子和质子,电子通过阳极再经外电路到达阴极,质子在电池内部从阳极传递到阴极,氧气作为最终电子受体在阴极处被还原成水^[93]。微生物燃料电池修复技术的核心是向污染土壤提供阳极和阴极,分别作为电子供体和电子受体。与常规的物化方法不同,微生物燃料电池不需要消耗大量能源,也不需要向体系内投加氧化剂、催化剂、溶剂等化学药品,还能产生额外的电能。Zhang等^[94]利用微生物燃料电池处理石油污染土壤,降解135 d后,微生物燃料电池对石油的降解率为对照组的2倍。

按照结构来分,微生物燃料电池可分为双室和单室(图2),双室微生物燃料电池必须配有分隔膜,单室微生物燃料电池可不配备分隔膜。双室微生物燃料电池一般由阴阳电极、反应室和分隔膜构成^[95]。其阴极室和阳极室一般相互独立,阴极和阳极之间外接电路形成闭合回路,分隔膜只允许质子通过,从而阻止阴极室和阳极室中的溶液混合。附着在阳极表面的微生物降解有机物,生成电子和质子。电子直接或者间接地传递给阳极,再沿着外接电路到达阴极,从而形成电流;质子则通过分隔膜到达阴极,在阴极表面质子和电子发生还原反应^[96]。单室微生物燃料电池一般没有分隔膜,其底物中的基质能够减缓H⁺向阴极的迁移,因此分隔膜不是必需的。阳极在基质中埋得足够深就能保证厌氧环

境,一般为了保证厌氧环境通常在基质表面覆盖一层水或其他材料^[96]。单室微生物燃料电池成本低,且能够减小阻抗,因此应用潜力极大。其主要缺点是阴极氧气若接触到阳极会降低产电效率,因为氧气会与阳极产生的质子发生反应,降低质子传递到阴极的效率^[97]。

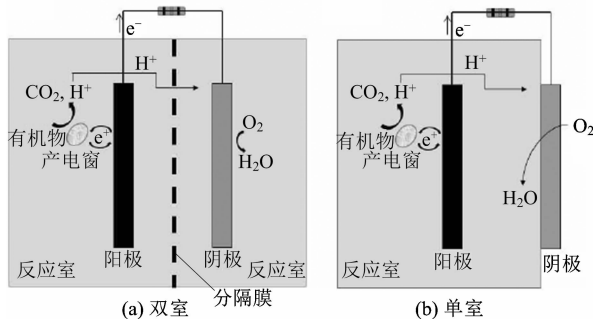


图 2 微生物燃料电池结构

Fig. 2 Schematic of MFC

4 原位生物修复强化技术的对比

生物投加法通过维持土壤高浓度细菌生物量、提高处理负荷,可选择性地强化某种或某类物质降解,能有效抵抗有毒物质的侵害及维持土壤 pH 稳定。然而,获得高效、适宜的功能菌株需要投入大量的人力、物力。生物刺激法可充分利用土著微生物的修复潜力,但受环境因素(如污染时间长短、污染物的组成及土壤微生物的群落结构等)影响,修复效果差异大,且过多营养刺激制剂的添加还可能会降低微生物的降解能力。在石油污染土壤的生物修复过程中经常将二者联用,利用生物刺激剂进一步强化所投加生物菌剂的修复效果。

与生物投加法和生物刺激法相比,生物通风法和微生物燃料电池在提高生物修复效率,缩短生物修复周期方面具有显著优势,然而二者的构成较为复杂,经济成本较高,且对土壤性状具有较高的要求。生物通风法对于渗透性较低和黏度较高的土质是不适用的,土壤类型对微生物燃料电池的产电性能以及污染物的修复效果也具有显著影响。肖慧萍等^[98]研究了土壤类型对微生物燃料电池修复 Cd 污染土壤的影响,结果表明黑土、红土、黄棕土中 Cd 的去除率分别为 16.7%、47.1%、12.6%,微生物燃料电池对红土 Cd 的去除率最高,修复效果最好。

在进行污染土壤的原位生物修复时,应根据实际的土壤特性、污染情况及环境条件等因素,选择一

种或多种原位生物修复强化技术,在条件许可的情况下,可优先开展小试或中试试验。

5 展望

(1) 电动-微生物联合修复技术研发。电动技术可以促进土壤中微生物的迁移以及营养物质的运输,明显提高微生物的代谢活性,二者具有较好的协同作用,从而强化污染物的去除。此外,电动技术通过电泳、电渗和电迁移可使土壤盐分迁移和富集,对于盐碱土壤的治理具有较好效果。

(2) 微生物燃料电池-微生物联合修复技术。微生物燃料电池对基质的要求低,可直接利用一些不易被微生物利用的有机质,且具有反应速度快等优势。将微生物燃料电池与微生物联合用于石油污染土壤,不仅可以加速石油污染物生物降解的启动速度,还可以加大微生物对石油污染物的降解作用范围。

(3) 将纳米粒子作为固定化载体用于石油污染土壤的生物修复。纳米粒子可以用于微生物的固定化,增强微生物对土壤环境的适应性,强化微生物对石油污染物的生物降解;另外,纳米粒子还可以增加疏水污染物的生物利用度。

参考文献

- [1] 杜亚鲁,胡韬,彭琳. 土壤石油污染的生物修复技术研究进展[J]. 环境科学与技术,2017,40(增刊1):133-138.
DU Y L, HU T, PENG L. Review of research on bioremediation techniques for oil-contaminated soil[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 40(Suppl 1):133-138.
- [2] 环境保护部,国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[A/OL]. (2014-04-17) [2019-08-05]. <http://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/W020140417558995804588.pdf>.
- [3] NEWAN L A, SREYNOLD C M. Phytodegradation of organic compounds[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2004, 15(3): 225-230.
- [4] 李艳梅,曾文炉,余强,等. 海洋溢油污染的生态与健康危害[J]. 生态毒理学报,2011,6(4):345-351.
LI Y M, ZENG W L, YU Q, et al. Adverse effect of marine oil spills on human health and ecosystem: a review[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2011, 6(4):345-351.
- [5] LIM M W, LAU E V, POH P E. A comprehensive guide of remediation technologies for oil contaminated soil-present works and future directions[J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, 109: 14-45.
- [6] 代小丽,阎光绪,宋佳宇,等. 生物修复剂在溢油污染海岸线中的应用[J]. 环境工程,2016,34(11):162-165.
DAI X L, YAN G X, SONG J Y, et al. Review on application of bioremediation agents in the oil spills shorelines[J].

- Environmental Engineering, 2016, 34(11):162-165.
- [7] 王洪,李海波,孙铁琦,等. PAHs 污染土壤生物修复强化技术研究进展[J]. 安全与环境学报, 2011, 11(1):86-88.
WANG H, LI H B, SUN T Q, et al. Research progress in enhanced bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil[J]. Journal of Safety and Environment, 2011, 11(1):86-88.
- [8] 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.
YANG Q, WU M L, NIE M Q, et al. Effects and biological response on bioremediation of petroleum contaminated soil[J]. Environmental Science, 2015, 36(5):1856-1863.
- [9] SPEIGHT J G. The chemistry and technology of petroleum[M]. Florida: CRC Press, 2014.
- [10] VARJANI S J. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons[J]. Bioresource Technology, 2017, 223:277-286.
- [11] FERNÁNDEZ V R, GÁMEGA-CARRACEDO M P, FRESCO R P, et al. Monitoring photooxidation of the Prestige's oil spill by attenuated total reflectance infrared spectroscopy[J]. Talanta, 2006, 69(2):409-417.
- [12] HEAD I M, JONES D M, RÖLING W F. Marine microorganisms make a meal of oil[J]. Nature Reviews Microbiology, 2006, 4(3):173.
- [13] ABBASIAN F, LOCKINGTO R, MALLAVARAPU M, et al. A comprehensive review of aliphatic hydrocarbon biodegradation by bacteria[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2015, 176(3):670-699.
- [14] MECKENSTOCK R U, BOLL M, MOUTTAKI H, et al. Anaerobic degradation of benzene and polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology, 2016, 26(1/2/3):92-118.
- [15] 王新伟,蔡婷,刘宇,等. 稠油重质组分微生物降解作用研究进展[J]. 生态环境学报, 2013, 22(7):1255-1262.
WANG X W, CAI T, LIU Y, et al. Research advances in microbial degradation of heavy components in heavy oil[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2013, 22(7):1255-1262.
- [16] 李宝明. 石油污染土壤微生物修复的研究[D]. 北京:中国农业科学院, 2007.
- [17] WANG X Y, FENG J, ZHAO J M. Effects of crude oil residuals on soil chemical properties in oil sites, Momoge Wetland, China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, 161:271-280.
- [18] 孙青. 石油污染土壤的生态风险评价和生物修复管理[D]. 天津:南开大学, 2010.
- [19] 张学佳,纪巍,康志军,等. 土壤中石油类污染物的自然降解[J]. 石化技术与应用, 2008, 26(3):273-278.
ZHANG X J, JI W, KANG Z J, et al. Natural degradation of petroleum contaminants in soil[J]. Petrochemical Technology & Application, 2008, 26(3):273-278.
- [20] DUMITRAN C, ONUBU I, DINU F. Extraction of hydrophobic organic compounds from soils contaminated with crude oil[J]. Revista De Chimie, 2009, 60(11):1224-1227.
- [21] OGOBOGHODO I A, IRUAGA E K, OSEMWOTA I O, et al. An assessment of the effects of crude oil pollution on soil properties, germination and growth of maize (zea mays) using two crude types Forcados light and Escravos light[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2004, 96(1):143-152.
- [22] 王红旗,刘新会,李国学,等. 土壤环境学[M]. 北京:高等教育出版社, 2007:88-89.
- [23] MENZIE C A, POTOCKI B B, SANTODONATO J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment[J]. Environmental Science & Technology, 1992, 26(7):1278-1284.
- [24] BANSAL V, KIM K H. Review of PAH contamination in food products and their health hazards[J]. Environment International, 2015, 84:26-38.
- [25] MACANLAY B M, REES D. Bioremediation of oil spills: a review of challenges for research advancement[J]. Annals of Environmental Science, 2014, 8:9-37.
- [26] CHAINEAU C H, MOREL J L, QUDOT J. Microbial degradation in soil microcosms of fuel oil hydrocarbons from drilling cuttings[J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(6):1615-1621.
- [27] 于彩虹,赵粉红,吴东奎,等. 一株假单胞菌 *Pseudomonas* SYBS01 降解石油的特性[J]. 环境工程学报, 2016, 10(10):6042-6048.
YU C H, ZHAO F H, WU D K, et al. Oil degradation characteristics of *Pseudomonas* SYBS01[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(10):6042-6048.
- [28] BOSMA T N, MIDDELDORP P J, SCHRAA G, et al. Mass transfer limitation of biotransformation: quantifying bioavailability[J]. Environmental Science & Technology, 1996, 31(1):248-252.
- [29] VARJANI S J, RANA D P, BATEJA S, et al. Screening and identification of biosurfactant (bioemulsifier) producing bacteria from crude oil contaminated sites of Gujarat[J]. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, 2014, 3(2):9205-9213.
- [30] VARJANI S, SRIVASTAVA V. Green technology and sustainable development of environment[J]. Renewable Resources Journal, 2015, 3(1):244-249.
- [31] BEZZA F A, CHIRWA E M N. Biosurfactant-enhanced bioremediation of aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in creosote contaminated soil[J]. Chemosphere, 2016, 144:635-644.
- [32] PATOWARY R, PATOWARY K, CHANDRAKALITA M, et al. Application of biosurfactant for enhancement of bioremediation process of crude oil contaminated soil[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2018, 129:50-60.
- [33] KARLAPUDI A P, VENKATESWARULU T C, TAMMINEEDI J, et al. Role of biosurfactants in bioremediation of oil pollution: a review[J]. Petroleum, 2018, 4(3):241-249.
- [34] MULLIGAN C N, GIBBS B F. Types, production and applications of biosurfactants[J]. Proceedings of the Indian National Science Academy; Part B, 2004, 70(1):31-55.
- [35] URUM K, PEKDEMIR T. Evaluation of biosurfactants for crude

- oil contaminated soil washing [J]. *Chemosphere*, 2004, 57 (9): 1139-1150.
- [36] 孔德康, 王红旗, 刘自力, 等. 植物-微生物修复石油烃污染土壤与根际微生态环境变化 [J]. *生态毒理学报*, 2017, 12 (3): 644-651.
- KONG D K, WANG H Q, LIU Z L, et al. Remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil by plant-microbe and the change of rhizosphere microenvironment [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12 (3): 644-651.
- [37] HUSAIN S. Literature overview: microbial metabolism of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Remediation Journal*, 2008, 18 (2): 131-161.
- [38] VILA J, NIETO J M, MERTENS J, et al. Microbial community structure of a heavy fuel oil-degrading marine consortium: linking microbial dynamics with polycyclic aromatic hydrocarbon utilization [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2010, 73 (2): 349-362.
- [39] VENOSA A D, ZHU X. Biodegradation of crude oil contaminating marine shorelines and freshwater wetlands [J]. *Spill Science & Technology Bulletin*, 2003, 8 (2): 163-178.
- [40] ABDEL-SHAIFY H I, MANSOUR M S M. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment: an overview [J]. *Microbial Action on Hydrocarbons*, 2018, 15: 353-386.
- [41] RADWAN S. Microbiology of oil-contaminated desert soils and coastal areas in the Arabian Gulf region [J]. *Microbiology of Extreme Soils*, 2008, 13: 275-298.
- [42] MARGESIN R, SCHINNER F. Biodegradation and bioremediation of hydrocarbons in extreme environments [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2001, 56 (5/6): 650-663.
- [43] van STENPVOORT S D, BIGGAR K. Potential for bioremediation of petroleum hydrocarbons in groundwater under cold climate conditions: a review [J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2008, 53 (1): 16-41.
- [44] DAS N, CHANDRAN P. Microbial degradation of petroleum hydrocarbon contaminants: an overview [J]. *Biotechnology Research International*, 2011 (9): 1-13.
- [45] MINAI T D, MINOUI S, HERFATMANESH A. Effect of salinity on biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) of heavy crude oil in soil [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 82 (2): 179-184.
- [46] RIIS V, KLEINSTEUBER S, BABEL W. Influence of high salinities on the degradation of diesel fuel by bacterial consortia [J]. *Canadian Journal of Microbiology*, 2003, 49 (11): 713-721.
- [47] HASANUZZAMAN M, NAHAR K, ALAM M M, et al. Potential use of halophytes to remediate saline soils [J]. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 2014 (7): 1-12.
- [48] EBADI A, KHOSHKHOLGH-SIMA N A, OLAMAEE M, et al. Remediation of saline soils contaminated with crude oil using the halophyte *Salicornia persica* in conjunction with hydrocarbon degrading bacteria [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 219: 260-268.
- [49] MNIF S, CHAMKHA M, SAYADI S. Isolation and characterization of *Halomonas* sp. strain C2SS100, a hydrocarbon-degrading bacterium under hypersaline conditions [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2009, 107 (3): 785-794.
- [50] RAMSAY M A, SWANNEL R P, SHIPTON W A, et al. Effect of bioremediation on the microbial community in oiled mangrove sediments [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, 41 (7): 413-419.
- [51] 孟娟, 郑西. 营养添加法治理石油污染土壤研究进展 [J]. *现代化工*, 2016, 36 (3): 49-52.
- MENG J, ZHENG X. Research progress of treatment of oil contaminated soil by nutrient addition method [J]. *Modern Chemical Industry*, 2016, 36 (3): 49-52.
- [52] 王春艳, 陈鸿汉, 杨金凤, 等. 强化生物通风修复柴油污染土壤影响因素的正交实验 [J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28 (7): 1422-1426.
- WANG C Y, CHEN H H, YANG J F, et al. Orthogonal analysis of the influencing factors during remediating diesel contaminated soil by enhancing bioventing [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28 (7): 1422-1426.
- [53] 杨金凤, 陈鸿汉, 王春艳, 等. 生物通风技术修复柴油污染土壤的土柱模拟实验 [J]. *环境工程学报*, 2012, 6 (2): 653-657.
- YANG J F, CHEN H H, WANG C Y, et al. Soil column simulation experiment of remediating soil contaminated by diesel using bioventing technology [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6 (2): 653-657.
- [54] SOUTHAM G, WHITNERY M, KNICKEROCKER C. Structural characterization of the hydrocarbon degrading bacteria-oil interface: implications for bioremediation [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2001, 47 (4): 197-201.
- [55] ATLAS R M. Microbial hydrocarbon degradation-bioremediation of oil spills [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1991, 52 (2): 149-156.
- [56] SIDOROV D G, BORZENKOV I A, IBATULLIN R R. A field experiment on decontamination of oil polluted soil employing hydrocarbon-oxidizing microorganisms [J]. *Prikladnaya Biokhimiya Mikrobiologiya*, 1997, 33 (5): 497-502.
- [56] PIEPER D H, REINEKE W. Engineering bacteria for bioremediation [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2000, 11 (3): 262-270.
- [57] MERCER K, TREVORS J T. Remediation of oil spills in temperate and tropical coastal marine environments [J]. *Environmentalist*, 2011, 31 (3): 338-347.
- [58] CRISAFILAURO F, YAKIMOV G M. Isolation and degradation potential of a cold-adapted oil/PAH-degrading marine bacterial consortium from Kongsfjorden (Arctic region) [J]. *Rendiconti Lincei*, 2016, 27 (Suppl 1): 261-270.
- [59] LI X F, ZHAO L, ADAM M. Biodegradation of marine crude oil pollution using a salt-tolerant bacterial consortium isolated from Bohai Bay, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 105 (1): 43-50.
- [60] 代小丽, 阎光绪, 宋佳宇, 等. 微生物固定化技术修复溢油污染潮间带的研究进展 [J]. *环境工程*, 2017, 35 (12): 41-44.
- DAI X L, YAN G X, SONG J Y, et al. Research progress on

- bioremediation of oil spill polluted intertidal zone with microorganism immobilization technology [J]. Environmental Engineering, 2017, 35 (12): 41-44.
- [61] PARTOVINIA A, RASEKH B. Review of the immobilized microbial cell systems for bioremediation of petroleum hydrocarbons polluted environments [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2018, 48 (1): 1-38.
- [62] SU D, LI P J, WANG X, et al. Biodegradation of benzo[a]pyrene in soil by immobilized fungus [J]. Energy & Environmental Science, 2008, 25 (8): 1181-1188.
- [63] CHEN Q G, LI J J, LIU M, et al. Study on the biodegradation of crude oil by free and immobilized bacterial consortium in marine environment [J]. PLoS One, 2017, 12 (3): 1-23.
- [64] CHEN Y, YU B, LIN J J, et al. Simultaneous adsorption and biodegradation (SAB) of diesel oil using immobilized *Acinetobacter venetianus* on porous material [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 289: 463-470.
- [65] 高祥兴. 海洋石油降解固定化菌剂的研制及岸滩溢油现场修复 [D]. 青岛: 国家海洋局第一海洋研究所, 2016.
- [66] ZHUANG H F, HAN H J, XU P, et al. Biodegradation of quinoline by *Streptomyces* sp. N01 immobilized on bamboo carbon supported Fe₃O₄ nanoparticles [J]. Biochemical Engineering Journal, 2015, 99: 44-47.
- [67] HUANG X F, XIONG Y J, LU L J, et al. Manipulation of surface hydrophobicity and charge of demulsifying bacteria using functional magnetic nanoparticles: a mechanistic study of demulsification performance [J]. Energy Fuels, 2017, 31 (3): 3295-3304.
- [68] AGNELLO A C, BAGARD M, van HULLEBUSCH E D, et al. Comparative bioremediation of heavy metals and petroleum hydrocarbons cocontaminated soil by natural attenuation, phytoremediation, bioaugmentation and bioaugmentation-assisted phytoremediation [J]. Science of the Total Environment, 2016, 563/564: 693-703.
- [69] NANEKAR S, DHOTE M, KASHYAP S, et al. Microbe assisted phytoremediation of oil sludge and role of amendments: a mesocosm study [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2015, 12 (1): 193-202.
- [70] 刘继朝, 崔岩山, 张燕平, 等. 植物与微生物对油污染土壤修复的影响 [J]. 生态与农村环境学报, 2009, 25 (2): 80-83.
- LIU J Z, CUI Y S, ZHANG Y P, et al. Effect of plants and microorganisms on remediation of petroleum contaminated soil [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2009, 25 (2): 80-83.
- [71] KANALY R A, HARAYAMA S, WATANABE K. *Rhodanobacter* sp. Strain BPC1 in a benzo[a]pyrene- mineralizing bacterial consortium [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2002, 68 (12): 5826-5833.
- [72] VYAS T K, DAVE B. Effect of addition of nitrogen, phosphorus and potassium fertilizers on biodegradation of crude oil by marine bacteria [J]. Indian Journal of Marine Science, 2010, 39 (1): 143-150.
- [73] XU R, OBBARD J P. Effect of nutrient amendments on indigenous hydrocarbon biodegradation in oil-contaminated beach sediments [J]. Journal of Environmental Quality, 2003, 32: 1234-1243.
- [74] WANG X, WANG X J, LIU M, et al. Bioremediation of marine oil pollution by *Brevundimonas diminuta*: effect of salinity and nutrients [J]. Desalination and Water Treatment, 2015 (11): 1-8.
- [75] SARKAR P, ROY A, PAL S, et al. Enrichment and characterization of hydrocarbon-degrading bacteria from petroleum refinery waste as potent bioaugmentation agent for in situ bioremediation [J]. Bioresource Technology, 2017, 242: 15-27.
- [76] 魏德洲, 秦煌民. 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.
- WEI D Z, QIN H M. Function of H₂O₂ in the bioremediation process of petroleum contaminated soil [J]. China Environmental Science, 1997, 17 (5): 429-432.
- [77] SARKAR J, KAZY S K, GUPTA A, et al. Biostimulation of indigenous microbial community for bioremediation of petroleum refinery sludge [J]. Frontiers in Microbiology, 2016, 7: 1-20.
- [78] CAMEOTRA S S, MAKKAR R S. Recent applications of biosurfactants as biological and immunological molecules [J]. Current Opinion in Microbiology, 2004, 7 (3): 262-266.
- [79] KOSARIC N. Biosurfactants and their application for soil bioremediation [J]. Food Technology and Biotechnology, 2001, 39 (4): 295-304.
- [80] HARVEY S, ELASHVILIL I, VALDES J J, et al. Enhanced removal of Exxon Valdez spilled oil from Alaskan gravel by a microbial surfactant [J]. Nature Biotechnology, 1990, 8 (3): 228-230.
- [81] 李政. 耐热石油降解混合菌群降解特性及多环芳烃共代谢作用的研究 [D]. 东营: 中国石油大学 (华东), 2012.
- [82] AAN S H, AITKEN M D. Salicylate stimulates the degradation of high-molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons by *Pseudomonas saccharophila* P15 [J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33 (3): 435-439.
- [83] 刘晓春, 赵丹, 汤焜, 等. 共基质对原油降解的影响及反应动力学研究 [J]. 污染防治技术, 2014, 27 (3): 1-4.
- LIU X C, ZHAO D, TANG Z, et al. Influences of co-substrates on the biodegradation of crude oil and its kinetics of reaction [J]. Pollution Control Technology, 2014, 27 (3): 1-4.
- [84] LI X J, WANG X, WAN L I, et al. Enhanced biodegradation of aged petroleum hydrocarbons in soils by glucose addition in microbial fuel cells [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2016, 91 (1): 267-275.
- [85] 刘莎莎. 柴油污染土壤生物通风修复效果及柴油降解菌的降解能力研究 [D]. 泰安: 山东农业大学, 2013.
- [86] HENER P H, PONSIN V. In situ vadose zone bioremediation [J]. Current Opinion in Biotechnology, 2014, 27: 1-7.
- [87] THOMÉ A, ASCE M, REGINATTO C, et al. Bioventing in a residual clayey soil contaminated with a blend of biodiesel and diesel oil [J]. Journal of Environmental Engineering, 2014, 140 (11): 1-6.
- [88] SUI H, LI X. Modeling for volatilization and bioremediation of

- toluene-contaminated soil by bioventing[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, 19(2): 340-348.
- [89] FRUTOS F J G, PÉREZ R, ESCOLANO O, et al. Remediation trials for hydrocarbon-contaminated sludge from a soil washing process; evaluation of bioremediation technologies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 199: 262-271.
- [90] THOMÉA, REGINATTO C, CECCHIN I, et al. Bioventing in a residual clayey soil contaminated with a blend of biodiesel and diesel oil[J]. Journal of Environmental Engineering, 2014, 140: 1-6.
- [91] RAYNER J L, SNAPE I, WALWORTH J L, et al. Petroleum-hydrocarbon contamination and remediation by microbioventing at sub-Antarctic Macquarie Island[J]. Cold Regions Science and Technology, 2007, 48: 139-153.
- [92] CHRISTOPHER C A, CHIOMA B C, GIDEON C O. Bioremediation techniques-classification based on site of application; principles, advantages, limitations and prospects[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2016, 32: 180.
- [93] WANG H M, LUO H P, FALLGREN P H, et al. Bioelectrochemical system platform for sustainable environmental remediation and energy generation[J]. Biotechnology Advances, 2015, 33(3/4): 317-334.
- [94] ZHANG Y Y, WANG X, LI X J, et al. Horizontal arrangement of anodes of microbial fuel cells enhances remediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(3): 2335-2341.
- [95] 范德玲, 王利勇, 陈英文, 等. 微生物燃料电池最新研究进展[J]. 现代化工, 2011, 31(6): 14-18.
- FAN D L, WANG L Y, CHEN Y W, et al. New progress in microbial fuel cells[J]. Modern Chemical Industry, 2011, 31(6): 14-18.
- [96] 敖凤博. 土壤中原油的微生物电化学降解试验研究[D]. 东营: 中国石油大学(华东), 2016.
- [97] MARGESIN R, HAMMERLE M, TSCHERKO D. Microbial activity and community composition during bioremediation of diesel-oil-contaminated soil; effects of hydrocarbon concentration, fertilizers, and incubation time[J]. Microbial Ecology, 2007, 53: 259.
- [98] 肖慧萍, 涂琴韵, 吴龙华, 等. 几种典型土壤对电动修复镉污染效果的影响[J]. 环境工程学报, 2017, 11(2): 1205-1210.
- XIAO H P, TU Q Y, WU L H, et al. Influence of several typical soils on removal of cadmium contaminants during electrokinetic remediation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(2): 1205-1210. ▷