

石油烃类降解机理探究

邓绍云^{1,2}, 邱清华^{1,3*}

¹北部湾大学, 广西 钦州

²彭亨教育基金大学学院, 马来西亚 彭亨州

³维萨亚斯大学, 菲律宾 宿务

收稿日期: 2022年11月13日; 录用日期: 2022年12月12日; 发布日期: 2022年12月26日

摘要

本文对石油烃类降解的机理进行了探究, 对石油烃类降解的概念进行了详细定义和内涵的赋予, 对石油烃类降解的方法种类进行了分类: 物理降解、化学降解、生物降解, 及物理-化学降解、物理-生物降解、生物-化学降解、物理-化学-生物复合降解等, 并对每种降解的机理进行了剖析, 指出了优点与缺点, 对这些石油烃类降解的方法与技术的应用进行了推广。最后, 指出了当前石油烃类降解机理的研究不足, 及应该加强探究和填补空白之处, 肯定了当前已有的研究成果, 展望了研究的未来, 特别强调石油烃类降解功效的影响因素和指标的调查与筛选及综合判断指标和评价体系 and 模型的构建的重要性与迫切性及可行性。

关键词

石油烃类, 降解机理, 评价指标与体系

Research on Degradation Mechanism of Petroleum Hydrocarbons

Shaoyun Deng^{1,2}, Qinghua Qiu^{1,3*}

¹Beibu Gulf University, Qinzhou Guangxi

²Pahang Education Foundation University College, Pahang Malaysia

³University of Visayas, Cebu Philippines

Received: Nov. 13th, 2022; accepted: Dec. 12th, 2022; published: Dec. 26th, 2022

Abstract

The mechanism of the degradation of petroleum hydrocarbons is explored, the concept of petroleum hydrocarbons is defined, and the classification of petroleum hydrocarbons degradation methods is explored. The mechanism of each degradation method is analyzed, the advantages and disadvantages are pointed out, and the application of these petroleum hydrocarbons degradation methods and technologies is promoted. Finally, the current research status of petroleum hydrocarbons degradation mechanism is pointed out, and the need for further research and filling the gaps is emphasized, the existing research achievements are affirmed, the future of research is prospected, and the importance and urgency of investigating the influencing factors and indicators of petroleum hydrocarbons degradation efficiency, and the investigation and selection of comprehensive judgment indicators and evaluation systems and model construction are emphasized.

*通讯作者。

文章引用: 邓绍云, 邱清华. 石油烃类降解机理探究[J]. 环境保护前沿, 2022, 12(6): 1222-1227.

DOI: 10.12677/aep.2022.126151

leum hydrocarbon degradation is defined in detail and connotation is given, and the methods of petroleum hydrocarbon degradation are classified: physical degradation, chemical degradation, biodegradation, and physical-chemical degradation, physical-biodegradation, bio-chemical degradation, physical-chemical-bio combined degradation, etc. This paper analyzed the mechanism of each degradation, and pointed out the advantages and disadvantages, and analyzed the methods and technologies for the degradation of these petroleum hydrocarbons. The application would be promoted. Finally, it would be pointed out that the current research on the degradation mechanism of petroleum hydrocarbons was insufficient, and we should strengthen the exploration and fill in the gaps, affirm the current existing research achievements, look forward to the future of the research; and particularly emphasize the factors and factors affecting the degradation efficiency of petroleum hydrocarbons. The importance, urgency and feasibility of the investigation and screening on these influencing factors and indicators of the degradation of petroleum hydrocarbons as well as the construction of the comprehensive evaluation index and evaluation system and model had been emphasized.

Keywords

Petroleum Hydrocarbons, Degradation Mechanism, Index and System for Evaluation

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

石油是指气态、液态和固态的烃类混合物,具天然产状,又分为原油、天然气、天然气液及天然焦油等具体形式,常被称为“工业的血液”。但其开采与利用的过程中,因生产工艺的制约和环保意识的缺失,造成石油污染现象的广泛存在,严重污染人类赖以生存的水土环境,从而给人类生产和生活带来严重的环保问题,导致石油污染治理迫在眉睫,而石油降解是治理的关键也是根本途径。

2. 石油降解的概念及意义

最早出现降解词眼的可查文献[1],从该文献所谈及的脂类物质降解的化合物的分子量都小于脂类物质,可以归纳定义“有机物降解”的概念为一般指有机化合物分子中的碳原子数目减少,分子量降低,或彻底氧化为 CO_2 和 H_2O 。但对于有机物降解,不同的学者持各自观点,有一种观点认为降解物最终要被分解成二氧化碳和水才能称为降解,这种降解的要求太高,一般很难达到,所以人们普遍持前种认识,则认为石油降解指的是降低石油(多烃混合物)高碳烃类物质含量,将石油中的高碳烃类化合物转变成成为低碳烃类化合物,甚至分解成 CO_2 和 H_2O 的过程。

广大科研工作者对石油降解的研究前赴后继,产生了大量的成果,其中石油降解的机制的研究极为关键和重要,从而引起众多科研工作者注目与探索研究。

3. 石油烃类降解机理

石油烃类降解机理是指石油烃类物质由高碳烃类物质转变为低碳烃类物质的系统内部原因、原子水平的表面过程,这一过程实现的各影响要素的内在工作方式以及这些要素在一定环境条件下的相互关系、相互作用的运行规则和原理等等。

基于石油降解的主要途径与方法及外在环境条件, 人们可以将石油降解分为: 石油烃物理降解、石油烃化学降解、石油烃物理-化学降解、石油烃植物降解、石油烃动物降解、石油烃生物降解、石油烃微生物降解、石油烃物理-生物降解、石油烃生物-化学降解、石油烃物理-化学-生物降解等等。

根据石油烃降解过程中是否参加有人为的作用, 人工条件和环境等, 石油烃降解又可以分为自然降解和人工降解。分类的依据不同, 分类的结果也不同; 这两个分类可以相互结合也可以分开, 比如石油烃物理降解有可能也是石油烃的自然降解或人工降解, 同样道理石油烃的化学降解、石油烃的生物降解等等也是如此。

3.1. 物理降解

石油烃类物理降解大概始于 CE Andrews [2]所发明的一种涉及将石油馏分、分离成不同分子类型和不同分子大小的馏分的方法, 该发明涉及通过逆流方法萃取此类烃混合物的方法, 其实质是一种石油的物理降解方法, 其机理在于石油烃是多种碳烃化合物的混合物, 各碳数量级不同烃物质的沸点、熔点的不同的原理, 在不同的温度点上将他们在一定的程度上或彻底地将石油烃物质的各个组成分离。

石油是诸多种气态、液态和固态的烃类化合物(各种烷烃、环烷烃、芳香烃等等)及其他物质的混合体, 组成非常复杂, 从元素的组成分析来看, 石油主要是碳氢化合物, 是不同的碳氢化合物混合组成, 组成石油的化学元素主要是碳(83%~87%)、氢(11%~14%), 其余为硫(0.06%~0.8%)、氮(0.02%~1.7%)、氧(0.08%~1.82%)及微量的氯、碘、砷、磷、镍、钒、铁、钾等元素, 也是以化合物的形式存在。各种烃类按其结构分为: 烷烃、环烷烃、芳香烃, 一般天然石油不含烯烃而二次加工产物中常含有数量不等的烯烃和炔烃。石油烃物理降解真实根据因石油烃物质各组分的物理、化学的性质, 采用某种或多种物理条件、物理环境、物理因素、物理方法、物理途径等石油降解的助缘和助力等等。

过去人们在探索石油烃物理降解研究时, 眼光可能集中在某个物理因素(或谓之曰条件)或两三个物理因素, 一般无法全面把握清楚, 从而产生诸多研究成果, 但也无法彻底阐述清楚了。目前人们知道认识清楚、分析清楚石油(原油)的组成成分进行物理降解的基础, 所以广大科研工作者采取了各种方法如各种分离法(柱色谱法、高效液相色谱法、棒状薄层色谱法、棒状薄层色谱-火焰离子化检测法、超临界流体色谱法、制备薄层色谱法、凝胶色谱法、热解色谱法等, 及成分的分析方法有: 气相色谱分析法、气相色谱-质谱联用法、高效液相色谱分析法、紫外线吸收光谱法、红外光谱法、核磁共振法、X-射线衍射法等等)进行了各种相关的研究, 并取得了诸多成果。

3.2. 化学降解

石油烃类物质的化学降解是指在某些化学因素如热、氧、残余杂质或过渡金属等作用下, 通过化学的方法, 分子之间发生反应, 如氧化还原反应, 或水解反应, 从而使得石油烃污染物中的高碳成分高分子物质的分子链断裂或改变分子结构, 从而分解或氧化成低碳成分及低分子物质, 分子量下降, 甚至氧化反应直至生成 CO_2 和 H_2O 。

石油烃类物质的化学降解是其降解的实质所在和关键所在, 所以石油烃类物质的化学降解机理探索与揭示非常重要。探究石油烃类物质的化学降解机理就是石油烃类物质由高碳重分子量物质转变为低碳轻分子量物质的化学反应方程式。也就是通过化学方程式来表达清楚该石油烃物质化学降解的这一复杂过程。因为降解的途径和过程不同, 所以这些化学反应方程式也多种多样, 且有些化学反应方程式非常复杂。所以对它的探索研究工作量也非常大, 广大科研工作者做出了大量的研究, 付出了巨大的努力, 也取得了丰硕的成果。

如何判断知道烃类物质的化学降解, Lanfranconi M P [3]探究了碳氢化合物降解中的分子标志物: 并

应用于南美洲的最新技术和憧憬了其应用前景, 不过石油烃物质的化学降解判断及效率的衡量与技术的应用探索还将不断深入。

3.3. 物理 - 化学降解

石油烃的物理 - 化学降解是指物理条件和环境及因素与化学条件和环境及因素在石油烃物质由高碳重分子转变为低碳轻分子过程中占据等同或差别不大的作用和影响, 详细讲就是在一些物理环境与条件及因素如光、热、电等在某些化学环境与条件及因素氧化剂、催化剂等作用下促使这种石油烃物质由高碳重分子转变为低碳轻分子过程顺利进行或加速或更为完善。比如热、氧、残余杂质或过渡金属等作用下, 通过化学的方法, 分子之间发生反应, 如氧化还原反应, 或水解反应, 从而使得石油烃污染物中的高碳成分高分子物质的分子链断裂或改变分子结构, 从而分解或氧化成低碳成分及低分子物质, 分子量下降, 甚至氧化反应直至生成 CO_2 和 H_2O 。

石油烃类的物理 - 化学降解方法综合石油烃的物理降解方法与化学降解方法, 将物理方法与化学方法综合使用, 至于物理的方法多些, 还是化学的方法多些, 就能达到不同的目的与效果。如在电流的作用下, 使得石油烃类物质某些组分内部 C-H 键解离而促使石油烃类物质某些组分发生降解, 这可认为是石油烃物质物理 - 化学降解的一种具体情形。

光化学降解也可以认为是一种具体的石油烃物理 - 化学降解中的一种具体形式, 广大科研工作者发现光化学降解是海洋环境中石油去除的主要途径之一。此外, 利用声波和电流等的作用活化化学药剂来对石油烃类物质的降解, 也是石油烃的物理 - 化学降解的一种具体方法。

3.4. 生物降解

石油烃类物质的生物降解是指在石油烃的降解过程中, 有生物的生理生化活动的参与, 在生物的生理生化作用下, 将石油烃物质分散、搬运、吸收、细化、继而在生物酶的作用等下, 促使石油烃的化学降解。这种在生物生理生化活动参与主导下的石油烃物质在生物的生化反应作用下, 从而使得石油烃物质中的高碳成分高分子物质的分子链断裂或改变分子结构, 从而分解或氧化成低碳成分及低分子物质, 分子量下降, 甚至氧化反应直至生成 CO_2 和 H_2O 。

石油烃生物降解是现代研究发展的趋势和关键, 也是当前研究发展的热点, 揭示石油烃物质在生物生理生化活动参与下, 促进石油烃物质中的高碳成分高分子物质的分子链断裂或改变分子结构, 从而分解或氧化成低碳成分及低分子物质, 分子量下降, 甚至氧化反应直至生成二氧化碳和水的现象过程和进展程度等等的研究就是石油烃生物降解机理的探索研究。广大科研工作者不断探索研究和摸索, 取得了丰硕的成果, 并不断拓宽研究领域和视野。且探索的热点和突破点及成果的产生基本与时代的呼吁的研究热点和工程实践中所遇到的现实相关联。

随着石油污染的日益严重, 石油污染物的生物降解研究正受到广泛关注并得到飞速的发展且取得辉煌的成绩。生物降解有许多种, 有植物降解、动物降解、微生物降解、植物 - 微生物降解、动物 - 微生物降解、植物 - 动物 - 微生物降解等等。

3.4.1. 植物降解

植物降解机理的探索就是从植物的生长过程中对石油烃类物质根部吸附和植物体内的运输和富集, 继而在生理生化作用下, 石油烃类物质能得到由高碳组分高分子物质的分子链断裂或改变分子结构, 从而分解或氧化为低碳成分及低分子物质、分子量下降, 甚至氧化反应直至生成 CO_2 和 H_2O 。种植对石油烃类物质具有高富集作用的植物在被石油烃污染的土壤上, 通过植物的生长来降解土壤中的石油烃类物质, 是非常有效的生物降解方法和技术, 同时又能对所污染区域的生态环境进行修复, 效果十分显著,

这些植物有：三叶鬼针草、类芦、田菁、苍耳、黑麦草、宽叶雀稗等等。

3.4.2. 动物降解

石油烃动物降解是指石油烃在动物的生理活动过程、对其进行了吸食进入体内转运、分散、消化、分解成低碳组分低分子量物质，甚至氧化反应直至生成 CO_2 和 H_2O 。其机理的探索就是记录、分析该过程是如何进行、进行到哪一部分、降解到何等程度等等。石油烃动物降解机理的研究成果相对较少。研究文献[4] [5]表明常见底栖动物蟹类和螺类、蚯蚓、原生动物纤毛虫、原生动物四膜虫(Tetrahymena)属，肾形虫(Colpoda)属等具有降解石油的能力和实用价值。

3.4.3. 微生物降解

石油烃的微生物降解是指在微生物的生理代谢过程中，对石油烃链键打断，使石油烃高碳组分分解为低碳组分，是石油烃中的高分子量组分转变为低分子量组分物质，甚至彻底氧化为 CO_2 和 H_2O 。

降解石油的微生物很多，据报道有 200 多种，从大体上分为三种：细菌、真菌和藻类，细菌有假单胞菌属、棒杆菌属、微球菌属、产碱杆菌属、微杆菌属、分支杆菌属、假单胞菌属、沙雷氏菌属、螺旋状菌属、链霉菌属、黄单孢菌属、放线菌属等等，真菌有：枝顶孢属、曲霉菌、金色担子菌、假丝酵母、牙枝霉属、德巴利酵母属、镰刀霉、地霉属、胶霉属、从梗孢属、被孢霉属、毛霉属、青霉菌、红酵母菌、酵母属、球拟酵母属、木霉属和轮枝菌等等，藻类有双眉藻、鱼腥藻、隐球藻、小球藻、衣藻、细柱藻、鞘藻属、念珠藻、颤藻属、翅线藻、紫球藻，还有解脂假丝酵母、热带假丝酵母、蓝细菌和绿藻等等。

石油降解微生物菌株的筛选极为重要和必要，它是当今石油微生物降解研究的热点和难点及突破点也是成果扩展的有效途径。从石油污染源中去提取和培养这些石油烃降解菌，并研究分析这些降解菌的降解效果和降解条件和降解环境及降解特性与降解能力极为重要和必要。很多科研工作者就是沿着这条有效的研究方法思路，取得相应的科研成果，并将研究技术应用于环境修复，特别对于石油污染的土壤的修复。

3.5. 其他降解类型

在人们对石油烃降解的研究过程中，单一因素的降解研究越来越不被人们所看好，现在和未来，石油烃的多种因素复合降解越来越被广大科研工作者热衷和青睐。这些有物理 - 生物的复合降解、有生物 - 化学复合降解、更甚有物理 - 化学 - 生物复合降解等等。且生物降解中就有多种植物 - 微生物复合降解机理的探究和应用的研究最为突出。在这些其他降解类型中其机理是在使得石油烃污染物中的高碳成分高分子物质的分子链断裂或改变分子结构，从而分解或氧化成低碳成分及低分子量物质，分子量下降，甚至氧化反应直至生成 CO_2 和 H_2O 的整个降解过程中这些其他因素如物理因素、化学因素、生物因素或环境或条件处于基本相同或相等地位。

4. 结论与讨论

石油烃物质的降解非常重要，其机理的研究非常必要和关键，是探索和开发及运用石油烃降解技术以达到生态环境修复和绿色环保目的的关键。故广大科研工作者应该继续深入探索研究石油烃的降解机理，以便进一步拓展和开发石油烃的降解方法和技术。

通过搜集和分析及整理与归纳石油烃的降解机理研究资料，发现研究成果丰硕，特别是近几年来，成倍增长，但也存在一些不足和值得改进的地方。

1) 石油烃的降解机理，包括各种具体方法的降解机理，揭示得不够深入，往往是研究得到的现象代

替了机理的揭示和剖析。

2) 石油烃的降解研究最近主要集中于石油烃的微生物降解研究, 且石油烃降解的微生物将不断被发现, 但对于这些降解石油烃的微生物应该进一步进行甄别与鉴定。然而, 目前对于这些降解石油烃的微生物的甄别与鉴定研究明显不够, 有待于进一步深入。

3) 石油烃的多种方法的复合降解研究将成为热门与突破点, 而对于石油烃多种方法的复合降解往往局限在两种因素或方法的复合降解的研究, 对于多因素如三种或三种以上的复合降解方法的研究及其机理的揭示研究还不够, 有待于进一步开拓与发展。

4) 对于石油烃的降解研究, 其目的是清除和减少对人类生活和工作生态环境中的石油烃污染物, 石油烃降解的机理探究揭示明白清楚后, 自然可以开发出各种石油烃降解技术, 这些降解技术加以比较分析与选择可以迅速应用到生态环境修复和绿色环保实践中去。

5) 对于石油烃的各种降解方法与技术及功效的来说, 其各自的影响因素和程度的调查与分析及评价指标体系, 乃至其综合评价指标的提炼和模型的构建, 这些问题的研究非常重要和必要, 而从搜集的资料来看, 至今没有发现在这个方面的研究成果。故该方面的研究非常重要和必要及迫切, 应该加强研究以填补空白。

基金项目

广西钦州市研究与技术开发计划项目“石油污染土壤高效实用复合修复技术的开发研究”(项目编号: 20198507); 广西重点研发计划项目(桂科 AB19110020); 2018 年广西船舶数字化设计与先进制造工程技术研究中心科研项目(2018SDDAMRC07)。

参考文献

- [1] Goodale, J.L. (1915) Anaphylactic Reactions Occuring in Horse Asthma after Administration of Diphtheria Antitoxin. *The New England Journal of Medicine*, **170**, 837-838. <https://doi.org/10.1056/NEJM191405281702206>
- [2] Andrews, C.E. and Fenske, M.R. (1940) Process of Separating Hydrocarbon Mixtures. US Patent No. 4702819.
- [3] Lanfranconi, M.P. and Alvarez, H.M. (2014) Molecular Markers in Hydrocarbon Degradation: State of the Art and Prospective in South America. In: Alvarez, A. and Polti, M., Eds., *Bioremediation in Latin America*, Springer International Publishing, Cham, 193-208. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05738-5_12
- [4] 李凤超, 康现江, 李彦芹, 等. 一种应用原生动物纤毛虫降解石油的方法[P]. 中国专利, CN200910074535.2. 2009-11-25.
- [5] 李彤, 李翔, 李绍康, 等. 蚯蚓对植物修复石油烃污染土壤的影响[J]. 环境科学研究, 2019, 32(4): 671-676.