

环境污染源头控制与生态修复系列丛书

石油污染修复技术

— 吸附去除与生物降解

党志 郭楚玲 蓝舟琳
卢桂宁 彭丹 李静华 著



科学出版社

环境污染源头控制与生态修复系列丛书

石油污染修复技术

——吸附去除与生物降解

党 志 郭楚玲 蓝舟琳 著
卢桂宁 彭 丹 李静华



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是一部关于石油污染修复技术之吸附去除与生物降解研究的成果专著。全书共7章，在简单介绍环境中石油迁移转化特性及石油污染修复技术与材料的基础上，系统总结了作者研究团队在基于吸附原理的石油吸附材料研制和基于生物降解原理的石油降解菌剂开发方面的研究成果；这些研究成果可为有效控制与修复石油污染水体及土壤提供科学依据与技术手段。

本书可供环境科学与工程、农业资源利用、地球化学、微生物学等学科的科研人员、工程技术与管理人员，以及高等院校相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

石油污染修复技术：吸附去除与生物降解/党志等著.—北京：科学出版社，
2018.6

(环境污染源头控制与生态修复系列丛书)

ISBN 978-7-03-058041-2

I. ①石… II. ①党… III. ①石油污染-吸附 ②石油污染-生物降解
IV. ①X530.5

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第132779号

责任编辑：万群霞 耿建业 孙静惠 / 责任校对：彭 涛

责任印制：师艳茹 / 封面设计：耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

艺堂印刷(天津)有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年6月第一版 开本：720×1000 1/16

2018年6月第一次印刷 印张：18

字数：359 000

定价：158.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换)

第一作者简介



党志 1962 年生，陕西蒲城人，中国科学院地球化学研究所和英国牛津布鲁克斯大学 (Oxford Brookes University) 联合培养环境地球化学专业理学博士，华南理工大学二级教授，工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室主任，享受国务院政府特殊津贴。主要从事金属矿区污染源头控制与生态修复、重金属及有机物污染场地/水体修复理论与技术、毒害污染物环境风险防控与应急处置等方面的研究工作；先后主持承担国家重点研发计划重点专项项目、国家自然科学基金重点项目和重点国际(地区)合作研究项目、广东省应用型科技研发专项等科研项目 60 余项；在国内外期刊发表论文 400 余篇，授权发明专利 20 余项；获得国家科学技术进步二等奖、广东省科学技术一等奖、全国优秀环境科技工作者奖等。

序

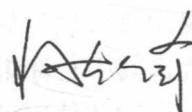
2010年4月，英国石油公司在美国墨西哥湾租用的钻井平台“深水地平线”发生爆炸，导致大量石油泄漏，酿成一场经济和环境惨剧，成为美国历史上最严重的一次漏油事故。2014年，我国环境保护部和国土资源部发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示，全国土壤环境状况总体上不容乐观，耕地土壤的环境质量堪忧，其中石油组分多环芳烃(PAHs)属于第二大类有机污染物。在石油开采、冶炼、运输和使用过程中，每年进入水体和土壤环境的石油类化合物有成千上万吨，一方面造成了资源的浪费，另一方面又严重破坏了人类赖以生存的生态环境，对生态安全和人类健康造成潜在的威胁。石油导致的环境污染问题越来越为人们所关注。因此，石油污染的治理和修复对保护生态环境与人类健康具有重要意义。

石油污染治理与修复技术主要包括物理法、化学法、生物法及三种方法的集成。在石油泄漏事故的处理时，利用吸油材料除油是经常采用的一种简单有效的方法。现有的石油污染修复技术中，物理和化学修复技术存在着一定的局限性，很难完全达到修复要求，主要表现在修复效果不彻底且容易造成二次污染。生物修复技术因具有投入成本低、对生态环境破坏作用小、无二次污染和可操作性强等优点，正逐步成为石油污染治理领域的一个具有广阔应用前景的研究方向。但总体而言，单一的修复技术都难以达到令人满意的修复效果，研究高效、经济的集成处理技术、开发不同工艺的有效组合，是石油污染水体及土壤修复的主要发展方向，其中采用物理和化学技术作为预处理(修复)手段、生物技术作为最终修复手段将是一条经济、高效的可行途径。

华南理工大学党志教授及其研究团队十多年来围绕着石油污染水体与土壤的治理及生态修复问题，基于水体中石油的吸附去除和生物降解原理，开展了近岸水体、场地土壤等介质中石油污染治理与修复的一系列研究。基于废物资源化利用的原则，对农业废弃物(如玉米秸秆、稻草秸秆等)进行有效的生物和化学改性，制备出一系列具有优良吸附性能的生物质吸附材料，可用于吸附去除近海海域及河流水体中的石油；针对石油中复杂混合组分，利用菌群之间协同作用以提高石油烃类的生物降解效率，研发出可高效降解石油组分烷烃和芳香烃的混合菌剂，并以秸秆作为固定材料，开发出用于场地石油污染修复的高效固定化菌剂；针对污染水体中缺氧状态，利用微藻能为细菌提供丰富的O₂，细菌代谢污染物产生的CO₂能被微藻利用于生长的协同作用，研发出可高效降解水体中石油的藻菌共生体系。这些研究成果为水体/土壤环境石油污染的治理与修复提供了理论依据和技

术支持。

该书是一部关于农业废弃物资源改性吸附和高效菌生物降解治理及修复石油污染水体与土壤的专著。书中介绍了农业废弃物的生物及化学改性方法制备石油吸附材料,以及用农业废弃物作为微生物的固定载体来提高降解效率的研究成果;并有针对性地研究缺氧污染环境中藻菌共生体系及组分复杂石油污染的高效混合降解菌剂对石油污染水体和土壤的修复技术。该书的出版将对石油污染水体及土壤的治理和修复具有重要意义。



中国工程院院士

2018年1月

前　　言

石油及石油产品主要是由烷烃、环烷烃和芳香烃等烃类组成的混合物，其中石油芳香烃中又以多环芳烃（PAHs）、苯的同系物和各种高分子量、难降解、有毒物质为主。这些污染物大多在环境中非常稳定、滞留时间很长，同时具有强烈的致癌、致畸和致突变作用，属于持久性有毒污染物。由于其低水溶性和高亲脂性，一旦进入环境，容易分配到生物体内，并通过食物链进入人体，从而对人类健康和整个生态系统的安全构成很大的危害。因此，有针对性地开发石油及石油产品污染水体和土壤的修复理论与技术已成为关系国家和地区经济和社会发展的亟待研究的重要课题。

我国农业生产中每年均会产生大量的秸秆类农业废弃物。秸秆主要组成成分是纤维素、半纤维素、木质素，同时含有一些活性物质（如单宁、黄酮醇、果胶质等），具有孔隙度高、比表面积大等特点，因此，可作为吸附材料用于环境污染治理。将废弃的秸秆材料应用于环境治理领域，既能实现废弃秸秆的资源化利用，又可改善生态环境质量，达到变废为宝的目的。近年来，国内外学者利用秸秆开发了一系列可用于吸附重金属和毒害有机物的材料。然而，吸附过程只是将环境中的污染物转移到吸附材料上，并没有完全清除污染物。一些功能性细菌和藻类等微生物，对环境中的毒害有机物具有生物降解和转化的作用，因而为彻底清除环境介质中的毒害有机物提供了可能。基于上述理解，近十几年来笔者及其团队在国家高技术研究发展计划（863 计划）、广东省自然科学基金、广东省和广州市科技计划等项目的资助下，以石油污染水体和土壤的治理及生态修复为核心，基于废物资源的有效利用，开展了秸秆改性制备吸附材料去除石油的研究，并研发了高效混合降解菌剂和藻菌共生体系，丰富了石油污染修复理论成果与技术体系。本书是对上述研究成果的归纳与总结。

本书是笔者及生态修复团队其他老师及所指导的数届博士和硕士研究生的共同研究成果，本书内容由研究团队已开展的科学实验的成果、学位论文及共同发表的科研论文组成。全书共 7 章，第 1 章介绍石油污染及石油特性，包含了唐霞、彭丹、朱超飞、蓝舟琳、何丽媛等的部分工作；第 2 章总结石油污染修复技术与材料，包含唐霞、彭丹、朱超飞、蓝舟琳等的部分工作；第 3 章介绍秸秆吸附材料的化学改性，包含张思文、朱超飞等的部分工作；第 4 章介绍秸秆吸附材料的生物改性，包含彭丹、蓝舟琳等的部分工作；第 5 章介绍高效石油降解菌的筛选驯化、生物强化及固定化，包含贾群超、何丽媛和李静华等的部分工作；第 6 章

介绍藻菌共生体系的构建及其对原油的降解性能，主要的研究工作由唐霞完成；第7章介绍石油污染土壤的生物修复，包含李静华和何丽媛的部分研究工作。全书由党志、郭楚玲、蓝舟琳和卢桂宁负责总体设计、统稿及审校工作，参与本书资料收集与整理工作的还有李琦、姜梦戈、万晶晶、谢莹莹、唐婷、黄开波、王瑾和姚谦等。

本书的研究成果是在国家863计划项目子课题“农田有机复合污染修复用生物制剂的研制”(2012AA101403)、广东省自然科学基金研究团队项目“石油污染土壤的微生物-植物-化学联合修复的关键理论与技术”(9351064101000001)和重点项目“土壤石油污染微生物原位修复技术的基础研究”(05103552)、广东省科技计划国际合作项目“港口石油污染的生物修复技术”(2007A050100023)、广州市科技计划项目“农田土壤石油污染的原位生态修复技术”(12C62081569)和“土壤石油污染微生物原位修复技术的关键问题研究”(2007Z2-E0231)、广州市环境保护局科技成果应用示范项目“石油污染土壤的化学-生物联合修复示范”等资助下完成的，特此感谢。

由于作者水平有限，书中难免存在疏漏之处，恳请广大同行和读者批评指正。

最后，特别感谢杨志峰院士为本书作序。

党 志

2017年12月

目 录

序
前言

第一部分 石油污染修复技术的理论基础

第1章 石油及石油污染特性	3
1.1 石油的性质、存在形态及迁移转化规律.....	3
1.1.1 石油及其制品的基本性质.....	3
1.1.2 石油的存在形态及迁移转化规律.....	5
1.2 石油污染的现状及危害.....	7
1.2.1 石油污染的现状.....	7
1.2.2 石油污染的危害.....	9
第2章 石油污染修复技术与材料	11
2.1 石油污染的修复技术.....	11
2.1.1 水体石油污染的修复技术.....	11
2.1.2 土壤石油污染的修复技术.....	13
2.2 石油吸附材料及其应用.....	16
2.2.1 吸附材料的分类.....	16
2.2.2 吸附材料的吸附机理.....	18
2.2.3 吸附能力的影响因素.....	20
2.2.4 荚秆吸附材料及改性.....	21
2.3 石油降解微生物及其应用.....	29
2.3.1 石油降解微生物的种类.....	29
2.3.2 微生物降解石油烃机理.....	30
2.3.3 微生物降解石油烃的影响因素.....	31
2.3.4 石油降解微生物的筛选利用.....	33
2.3.5 石油污染的生物强化修复技术.....	33
2.3.6 石油污染的固定化生物修复技术.....	36

第二部分 基于吸附原理的石油污染去除

第3章 荚秆吸附材料的化学改性	43
3.1 天然莢秆吸附材料	43

3.1.1 天然秸秆吸附材料的表征	43
3.1.2 天然秸秆吸附材料的吸油性能	45
3.2 脂肪酸改性玉米秸秆吸附材料	46
3.2.1 脂肪酸改性方法	46
3.2.2 脂肪酸改性玉米秸秆吸附材料的表征	46
3.2.3 脂肪酸改性玉米秸秆吸附材料的吸油性能	47
3.3 H ₂ O ₂ /NaOH 改性秸秆吸附材料	48
3.3.1 H ₂ O ₂ /NaOH 改性方法	48
3.3.2 H ₂ O ₂ /NaOH 改性秸秆吸附材料的表征	49
3.3.3 H ₂ O ₂ /NaOH 改性秸秆吸附材料的吸油性能	52
3.3.4 H ₂ O ₂ /NaOH 改性秸秆吸附材料的组分变化	52
3.4 苯乙烯接枝改性玉米秸秆吸附材料	53
3.4.1 苯乙烯接枝改性方法	54
3.4.2 苯乙烯改性玉米秸秆吸附材料的表征	54
3.4.3 苯乙烯改性玉米秸秆吸附材料的吸油性能	56
3.5 苯乙烯-甲基丙烯酸酯复合接枝改性玉米秸秆吸附材料	61
3.5.1 苯乙烯-甲基丙烯酸酯复合接枝改性方法	62
3.5.2 苯乙烯-甲基丙烯酸酯改性玉米秸秆吸附材料的表征	62
3.5.3 苯乙烯-甲基丙烯酸酯改性玉米秸秆吸附材料的吸油性能	64
第4章 秸秆吸附材料的生物改性	67
4.1 秸秆材料的生物降解	67
4.1.1 纤维素分解酶及其应用	67
4.1.2 纤维素降解菌及其应用	69
4.1.3 木质素降解菌及其应用	70
4.2 纤维素分解酶改性玉米秸秆吸附材料	71
4.2.1 纤维素分解酶改性方法	72
4.2.2 纤维素分解酶改性玉米秸秆吸附材料的表征	73
4.2.3 纤维素分解酶改性玉米秸秆吸附材料的吸油性能	77
4.2.4 纤维素分解酶改性玉米秸秆吸附材料的组分变化	80
4.3 纤维素分解酶与化学方法改性玉米秸秆吸附材料的比较	81
4.3.1 不同纤维素分解酶改性方法	81
4.3.2 不同纤维素分解酶改性玉米秸秆吸附材料的表征	85
4.3.3 不同纤维素分解酶改性玉米秸秆吸附材料的吸油性能	89
4.3.4 不同纤维素分解酶改性玉米秸秆吸附材料的吸附机理	91
4.4 纤维素降解菌改性玉米秸秆吸附材料	97
4.4.1 纤维素降解菌改性及酶活测定方法	98

4.4.2 黑曲霉改性玉米秸秆吸附材料	100
4.4.3 适于黑曲霉改性的吸附材料选择	105
4.4.4 适于改性玉米秸秆吸附材料的菌种选择	112
4.5 木质素降解菌改性吸附材料	115
4.5.1 木质素降解菌改性及酶活测定方法	115
4.5.2 木质素降解菌改性吸附材料	117
4.5.3 木质素降解菌改性吸附材料的特征	119
4.5.4 木质素降解菌改性吸附材料的吸油性能	125
4.6 真菌改性吸附材料的吸附特性及机理	128
4.6.1 吸附材料投加量的影响	129
4.6.2 初始油量的影响	130
4.6.3 吸附动力学行为	131
4.6.4 吸附等温线拟合	134

第三部分 基于生物降解的石油污染修复

第 5 章 高效石油降解菌的筛选驯化、生物强化及固定化	141
5.1 脂油降解菌的筛选鉴定及降解性能	141
5.1.1 脂油降解菌的筛选鉴定和降解性能研究方案	141
5.1.2 脂油降解菌的筛选鉴定结果	143
5.1.3 环境条件对脂油降解菌降解性能的影响	143
5.2 单菌株原油降解性能的驯化	149
5.2.1 驯化及降解性能研究方案	149
5.2.2 菌株原油降解性能驯化结果	153
5.2.3 驯化菌株的降解性能	154
5.3 高效混合菌群的构建及其降解性能	157
5.3.1 菌群的构建及降解性能研究方案	157
5.3.2 高效混合菌群的构建	158
5.3.3 环境条件对混合菌 G8 降解性能的影响	162
5.4 固定化混合菌的构建及其降解性能	168
5.4.1 混合菌 G8 的固定化及降解性能研究方案	168
5.4.2 固定化混合菌 G8 的降解性能	169
第 6 章 藻菌共生体系的构建及其对原油的降解性能	173
6.1 微藻的分离鉴定与培养	174
6.1.1 微藻的分离鉴定与培养方法	174
6.1.2 微藻分离培养结果	177
6.2 单种藻降解原油性能的初步研究	181

6.2.1 单种藻降解原油性能的研究方案	181
6.2.2 单种藻的原油降解性能	183
6.3 微藻对原油的耐受性能研究	185
6.3.1 微藻的原油耐受性能研究方案	186
6.3.2 微藻的原油耐受性能	187
6.4 单种藻体系生物多态性研究	193
6.4.1 PCR-DGGE 研究方案	193
6.4.2 单种藻体系生物多态性	197
6.5 单种颤藻体系的原油降解过程研究	205
6.5.1 单种颤藻原油降解过程研究方案	205
6.5.2 单种颤藻的原油降解过程	206
6.6 石油组分降解菌构建人工藻-菌体系	213
6.6.1 人工藻-菌体系构建及其降解性能测定方法	214
6.6.2 人工藻-菌体系的构建结果及降解性能	215
6.7 人工藻-菌体系降解原油过程研究	223
6.7.1 人工藻-菌体系降解原油过程研究方案	223
6.7.2 人工藻-菌体系降解原油过程	223
6.7.3 人工藻-菌体系生物多态性变化	229
第 7 章 石油污染土壤的生物修复	231
7.1 石油污染土壤的生物修复技术方案	231
7.1.1 修复土壤及材料选择	231
7.1.2 土壤修复方案设计	234
7.1.3 修复效果分析方法	237
7.2 石油污染土壤的生物修复效果	239
7.2.1 表面活性剂的筛选结果	239
7.2.2 单菌株的筛选结果	241
7.2.3 正交试验修复结果及应用	243
参考文献	252

第一部分 石油污染修复技术的 理论基础

第1章 石油及石油污染特性

近年来，随着社会经济的不断发展，能源的需求日益紧张，石油开采及其加工行业水涨船高。在石油开采、冶炼、运输和使用过程中，每年因抛洒或漏油事故泄漏到水环境中的原油就有成千上万吨，既造成资源的浪费，又严重破坏了人类赖以生存的生态环境(Bayat et al., 2005; Gonzalez et al., 2006; Zhu et al., 2011)，由此所带来的一系列环境污染问题越来越被人们关注。进入水体中的溢油不仅能导致水质恶化、水生生物和海洋摄食鸟类的死亡，而且威胁到海洋渔业、水产养殖业及旅游业等的正常运行(Banerjee et al., 2006; Lim et al., 2007)，因此，治理石油类污染势在必行。研究环境中石油污染物的去除方法和防治措施，有必要熟悉石油的组成和性质，随之了解石油污染物在水体中的迁移、转化规律，进而把握石油污染现状及其产生的影响。

1.1 石油的性质、存在形态及迁移转化规律

1.1.1 石油及其制品的基本性质

1. 原油

石油是一种复杂的多组分混合物，主要由碳和氢元素组成，其次是氧、硫、氮。碳、氢元素的含量一般为 96%~99%，其中碳元素占 83%~87%，氢元素占 11%~14%，其余三种元素的含量很少，一般仅占 0.5%~5% (夏文香, 2005)。如无特别说明，本书中所指的石油即为原油。

在不同产地、不同种类的原油中，各族烃类的比例相差很大，其组成成分均可以归为饱和烃、芳烃、胶质和沥青质四类。饱和烃主要包括烷烃和环烷烃两个族组分；芳烃包括单环芳烃(苯和苯的同系物)及多环芳烃；胶质和沥青质被称为非烃物质，其分子式中除了碳、氢之外还含有氧、硫、氮元素。饱和烃和芳烃是所有原油的主要成分，而非烃只占很小的部分(Colwell et al., 1977)。

烷烃分子式为 C_nH_{2n+2} ，分为直链烷烃和支链烷烃。原油中已鉴别出了 $C_1 \sim C_{40}$ 的各种直链烷烃，还有少数超过 C_{40} 的直链烷烃。在大多数原油中，高碳数的直链烷烃含量随碳原子数增加有规律地减少。支链烷烃以植烷(C_{17})、姥鲛烷(C_{19})为代表，相对于直链烷烃而言，支链烷烃较难被生物降解，且支链越多，降解难

度越大。

环烷烃分子式为 C_nH_{2n} , 通常环己烷、环戊烷及其衍生物是石油的主要组分, 特别是甲基环己烷和甲基环戊烷的含量较高。原油中各种环烷烃的丰度随分子量(即碳原子数)的增加有规律地减少。

单环芳烃主要由烷基苯组成, 即苯环的长链烷基取代物, 有时也有二甲苯等。多环芳烃则主要由萘、芴、菲及其一系列的甲基取代物等组成(De Oteyza et al., 2004, 2006)。

石油中包含多种被美国国家环境保护局(EPA)列为优先污染物的成分, 如苯、甲苯、乙苯、萘、菲、蒽、荧蒽、芘、苊等(Okoh et al., 1996)。

2. 石油制品

石油制品是指利用石油组分沸点不同的特点, 通过加热蒸馏将原油分割成不同沸点所得的馏分, 常见的石油制品有液化石油气、汽油、煤油、柴油、润滑油等。表 1-1 列出了石油馏分的名称、沸点范围和主要烃类的碳原子个数(刘金雷等, 2006)。

表 1-1 石油馏分组成的分类

馏分名称		沸点范围/℃	碳原子个数
轻馏分	液化石油气	<35	1~4
	汽油	50~200	5~10
中质馏分	煤油	130~250	11~13
	柴油	180~350	14~17
重馏分	润滑油	350~500	18~35
	渣油	>500	30~50

1) 液化石油气

液化石油气是以碳原子数为 3 和 4 的烷烃为主要成分的气体燃料, 受冷或加压后容易液化。20℃时, 液体丙烷和丁烷的密度分别为 0.50 kg/L 和 0.58 kg/L, 气化后的体积约为液体体积的 250 倍, 密度为空气的 1.5~2 倍, 遇火会发生爆炸。

2) 汽油

汽油的主要成分是沸点为 200℃以下的液态石油馏分, 在常温和常压下有一定的挥发性。可分为两类, 一类为高辛烷值的高级汽油, 另一类是普通的常规车用汽油。

3) 煤油

煤油的燃点在40℃以上，250℃以下的石油馏分占95%。常温和常压下性质比较稳定，但略有挥发。

4) 柴油

柴油的燃点在50℃以上，350℃以下的石油馏分占90%。常温和常压下性质稳定，挥发性很低。

5) 润滑油

润滑油主要用于减小机器零件的磨损和发热。燃点高，受热时能长久地保持最初的性质，不容易生成沉淀，也不易挥发。

从低沸点的汽油到高沸点的润滑油，其燃点、黏滞性、密度和化学稳定性逐渐增加，除低碳的石油液化气在常温和常压下呈气态以外，其他油品主要呈液态。

1.1.2 石油的存在形态及迁移转化规律

1. 水体中石油的形态及其迁移转化

在港口水域或海洋环境中常见的石油污染物的存在形态有三种：①漂浮在水表面上的油膜，即石油进入水域的初始状态。②溶解分散态，包括溶解和分散状态。③凝聚态的残余物，包括海面漂浮的焦油球和沉积物中的残余物。

石油污染物在水体中的迁移转化主要包括蒸发、光化学氧化、溶解、乳化、颗粒物质的吸附沉降，以及微生物降解等（李言涛，1996；陈勇民，2002）。

(1) 蒸发和光化学氧化：进入海洋的石油，在阳光的照射作用下，其沸点低于37℃的石油馏分一般几天内就可以完全蒸发掉。新鲜原油在2~3天能够蒸发掉25%~30%。而不易蒸发的高沸点组分残留在海上，这些细小的残油颗粒相互凝集，最后形成焦油球。石油污染物在阳光的照射下还会发生自由基链式的氧化反应，即光化学反应，产生一些极性的、水溶性的和氧化的碳氢化合物产物，这些光氧化产物对生物具有明显的毒性。总之，在太阳光的作用下，一方面海面上的石油因蒸发而减少；另一方面，石油蒸发组分由于光氧化而生成各种复杂的化合物，这些物质有些随着降雨返回海洋，有些随风漂移落入陆地造成各种不同的危害（赵云英等，1997）。

(2) 溶解作用：石油污染物在蒸发的同时，也有部分物质溶解进入水体。石油不同组分的溶解度不同，低碳石油烃、低碳芳香烃物质相对溶解度比较大，其他组分在水中的溶解度则很低。石油组分在海水中的溶解量，除与溶解度有关外，还与低碳石油烃、低碳芳香烃等溶解度大的物质在石油中的质量分数成正比。另外，随着石油在海面上漂浮的时间增加，溶解量也会增加。一般认为原油的蒸发