**国内外研究微生物降解法处理含聚污水进展**

自20世纪80年代大庆油田和大港油田的聚合物驱矿场试验取得成功以来，采用聚丙烯酰胺驱油一直是我国东部大多数油田实现“高产稳产”目标的重要手 段。但聚合物驱在提高原油产量的同时，也逐渐显现出一些较难解决的问题，如注聚井及生产井易腐蚀、结垢，地层易堵塞，含聚污水处理困难等，其中油田含聚污 水处理难问题尤为凸显。由于聚丙烯酰胺的存在，与普通水驱污水相比，含聚污水的黏度较高，又因聚丙烯酰胺对乳化油滴有稳定作用，导致乳化油滴的数目较多、 粒径较小、不易破乳，使用常规污水处理工艺处理后的水质不达标。因此，含聚污水处理成为油田污水处理的重要内容。此外，聚丙烯酰胺在特殊条件下（如高温） 会缓慢降解，产生丙烯酰胺单体，可能导致人体器官功能受损。因此，需对外排污水中的聚丙烯酰胺进行降解、缔合等处理。近年来，国内外学者对聚丙烯酰胺的降 解方式及机理进行了大量探讨与研究，总结起来主要有热降解法、光降解法、化学降解法、物理降解法、微生物降解法等。笔者重点分析了聚丙烯酰胺微生物降解的 机理和评价方法，介绍了近年来微生物降解法处理含聚污水的国内外研究进展。

　　1、聚丙烯酰胺的微生物降解

　　1.1微生物的来源

　　（1）从环境中分离获得。油田的地表、地下水源和土壤中通常含有大量有机质，微生物会大量繁殖，分离后可获得适应性较强的微生物，这是获取微生物较为简易的一种手段。何新等从油田采出液中分离出一种高适应性降解菌，该菌能够降解原油中的烃类来获取生长所需碳源。

　 　（2）通过人工培养筛选后驯化获得。在许多高温、高矿化度及化学驱油田中，油井产出污水的温度及盐浓度较高，且可能含有大量残存化学处理剂，而多数情况 下直接分离得到的微生物并不具备抗高温、高盐及抗化学药剂特性。因此，以特定油田的产出污水为培养基，采用人工培养筛选技术及微生物驯化技术，培养筛选出 能适应高温高盐等苛刻污水条件，同时又对聚丙烯酰胺有高降解性能的微生物。

　　（3）通过基因工程获得。将分散于多种微生物中的能产生聚丙烯酰胺降解生物酶的各种基因，通过基因工程技术转入一种微生物体内，使此种微生物同时产生多种聚丙烯酰胺降解生物酶。这是今后获得高性能微生物的有效手段。

　　1.2聚丙烯酰胺的微生物降解机理

　 　据报道，对驱油用聚丙烯酰胺有生物降解作用的微生物（主要是细菌）有硫酸盐还原菌、腐生菌、产碱假单胞菌、梭状芽孢杆菌等，其作用过程和机理为：微生物 刚处于含聚丙烯酰胺的环境中时需经历一个适应过程，即微生物体内控制产生聚丙烯酰胺生物降解酶的基因选择性激活过程；当微生物逐渐适应此生存环境后，为获 得生存所需的碳或氮源，基因控制产生可降解聚丙烯酰胺的生物酶。由于驱油用聚丙烯酰胺为阴离子型，而微生物体通常也带部分负电，因此微生物难以直接作用于 聚丙烯酰胺分子链上的—COO-，而是以作用于不带电的—CONH2为主。在非蛋白质类还原性物质和胞外其他物质的参与下，微生物释放的脱氨酶使分子链的 C—N键断开，解离出NH2-，剩下的—CO+与OH-结合生成—COOH。另外在氧存在下，微生物释放的单加氧酶可使聚丙烯酰胺主链末端的—CH3逐渐 断开，被其他微生物酶分解。在多种微生物酶、还原性物质、胞外物质及氧的参与下，聚丙烯酰胺大分子链被逐步氧化分解成短链小分子，最终被分解成CH4、 CO2、H2O等，而解离出来的NH2-和分解出的小分子有机物则作为氮源和碳源被某些微生物利用。

　　在微生物降解过程中，在多种微生物 酶和胞外物质的联合作用下，聚丙烯酰胺的分子结构被破坏，大分子链裂解成小分子链，又进一步分解成微生物的营养源，结果使聚丙烯酰胺溶液的黏度下降；此外 在微生物作用下，聚丙烯酰胺分子链上的酰胺基被分解氧化成羧基，故聚丙烯酰胺溶液体系的酸性增加，酰胺基数量下降。

　　1.3聚丙烯酰胺微生物降解的评价方法

　 　由1.2可知，微生物作用后聚丙烯酰胺溶液体系的黏度降低，酸性增加，酰胺基数量下降，羧基数量增加。故理论上凡是可以测定上述参数变化的方法均可作为 微生物降解聚丙烯酰胺的评价方法，黏度法就是常用的简易方法之一。但在实际操作过程中，聚丙烯酰胺溶液黏度降低只能反映出聚丙烯酰胺长链的旋转半径缩短， 而且溶液pH降低也会导致聚丙烯酰胺黏度相应降低，故不能确切说明是长链发生了断裂；而溶液pH的变化也只能从宏观上粗略反映溶液中酸基数量增加，间接反 映酰胺基被氧化后羧基数量增多。所以，黏度和pH均不能反映微观条件下聚丙烯酰胺大分子结构的变化。

　　笔者认为，利用酰胺基（如淀粉-碘化镉光度法）和聚丙烯酰胺相对分子质量的变化（如凝胶渗透色谱法、光散射法），以及分子链结构的变化（如扫描电镜法、核磁共振法等）共同分析聚丙烯酰胺的降解程度较为准确。

　　2、微生物降解聚丙烯酰胺的研究进展

　 　目前国内外对聚丙烯酰胺微生物降解技术的报道基本处于实验探究阶段，未发现矿场应用实例。S.Magdaliniuk等曾研究微生物对蒙脱石/聚丙烯酰 胺悬浮液的影响，发现悬浮液的浓度及黏度没有变化，因此他认为聚丙烯酰胺是不可生物降解的。但近年来有研究筛选培养出多种在特定条件下可降解聚丙烯酰胺的 微生物（多为细菌），所以聚丙烯酰胺具有可生物降解性的观点已为大多数学者所接受，即聚丙烯酰胺可为某些微生物提供营养源（氮源和碳源）。

　　2.1聚丙烯酰胺为氮源

　 　由微生物降解机理分析可知，在多种微生物酶作用下，微生物可使聚丙烯酰胺的大分子链分解成短链化合物，其中一些小分子有机物可通过扩散或主动吸收方式进 入微生物体内，在胞内降解酶作用下发生转化，在此过程中产生的NH2-等能为微生物提供氮源，用于合成核酸等，但很少用作能量。M.M.Grula等研究 了某种土壤细菌与特定聚丙烯酰胺的相互作用，发现该菌能根据土壤中植物生长情况的不同而释放出具有短暂活性的酰胺酶，促使聚丙烯酰胺分子链中的C—N键断 裂，以提供氮源。H.M.Abdelmagid等通过研究也得出类似结论，在含有某些细菌的土壤中加入聚丙烯酰胺后无机氮的浓度会增加，研究认为细菌释放 出酰胺酶使聚丙烯酰胺发生降解并产生大量无机氮。J.L.Kay-Shoemake等通过研究也认为，某些土壤微生物可以分泌出胞外酰胺酶使聚丙烯酰胺分 子链的C—N键发生断裂。D.Senft等认为聚丙烯酰胺可被某些细菌降解并释放出氮支持细菌繁殖。G.R.J.Sutherland等研究发现，培养条 件不同时白腐真菌对聚丙烯酰胺的降解情况也不同。当外界提供充足氮源时，聚丙烯酰胺的浓度变化并不明显，而不再向其提供氮源后，聚丙烯酰胺的降解速度提高 了1倍多，表明缺少氮源时白腐真菌可降解聚丙烯酰胺并从中获取氮源。李蔚等从大庆油田采出污水中分离出1株对油区环境有高适应性的假单胞菌，通过培养证明 该菌对聚丙烯酰胺有降解作用。该假单胞菌以聚丙烯酰胺为氮源和碳源，降解后聚丙烯酰胺溶液的黏度降至原来的5.4%，相对分子质量降为原分子质量的 1/10，扫描电镜发现降解后聚丙烯酰胺的分子结构变得疏松零散。常帆等研究了假单胞菌和枯草芽孢杆菌单独及联合使用时对长庆某油田采出污水中聚丙烯酰胺 的降解作用，其认为聚丙烯酰胺发生降解是由于微生物产生的降解酶和胞外物质发挥了作用。研究结果显示，两种菌联合培养25d时溶液降黏率可达80.3%， 远高于单独使用假单胞菌（30.4%）和枯草芽孢杆菌（25%），表明假单胞菌和枯草芽孢杆菌的协同作用可大大提高对污水样品中聚丙烯酰胺的降解率。

　　2.2聚丙烯酰胺为碳源

　 　此前大多数学者对聚丙烯酰胺微生物降解行为和机理的研究集中在微生物产生酶的作用上，而研究发现的聚丙烯酰胺降解酶（如酰胺酶、脱氨酶等）主要作用于分 子链中的氮，未发现能分解碳的微生物酶，故一般认为微生物很难以聚丙烯酰胺作碳源。但近年来有研究表明，参与降解聚丙烯酰胺的不单是酶类，还有非蛋白质类 和胞外其他物质等，微生物可释放和利用这些物质分解聚丙烯酰胺，产生CO2、CH4等，为微生物提供原料及作为能量来源。

　　为研究特定细 菌对聚丙烯酰胺的降解作用，N.Kunichika等从活性污泥中分离出多株能降解水溶性聚丙烯酰胺的菌株。在没有外加碳源和氮源的情况下，该菌株仍能继 续繁殖，且一定时间后聚丙烯酰胺溶液的黏度降低，相对分子质量降至原来的1/4，培养基的pH也由6.8降至5.8左右。核磁共振分析结果显示，聚丙烯酰 胺侧链的断裂数量较多，主链也存在一定程度的分解，所以他认为该菌株能降解聚丙烯酰胺来获取生长所需的碳源和氮源。C.A.Seybold等指出聚丙烯酰 胺的降解过程受多种因素影响，微生物可将其作为唯一碳源，但不能将其降解成单体。

　　魏利等采用Hungate厌氧技术从大庆油田污水中分 离出1株以聚丙烯酰胺为唯一碳源的降解菌株。该菌株可使聚丙烯酰胺分子链上的—CONH2水解成—COOH，并将大分子链降解为低分子质量的化合物，降解 后聚丙烯酰胺的大分子结构也变得杂乱无章。高玉格等从南阳采油厂的含聚污水和配聚罐底污泥中筛选出1组共17株能够在高矿化度下生长的混合菌（由芽孢杆 菌、节细菌属、黄杆菌属等组成），其中有13株可在厌氧条件下生长。该混合菌的联合作用能降解部分水解聚丙烯酰胺和原油中的大分子烃链，以获得新陈代谢所 需的碳源。在一定条件下培养一定时间后，聚丙烯酰胺降解率及COD去除率均可达50%以上。

　　在聚合物驱过的油水井井壁及地层空隙中往往 残存大量聚丙烯酰胺，如不及时去除会对井壁和地层造成堵塞等危害。针对此问题，蓝强等认为可使用特定的微生物进行降解，而直接起降解作用的是微生物释放的 生物酶。因此其考察了4种不同类型的生物酶和不同pH时硫酸盐还原菌对聚丙烯酰胺的生物降解特性。结果表明，4种生物酶均对聚丙烯酰胺有降解作用，以复合 酶的性能最佳，60℃下培养84h时的降黏率达到31.8%；单独培养硫酸盐还原菌时，当pH=7时其活性最高，6d后聚丙烯酰胺溶液的黏度降为原来的 1/3～1/2，而pH=4时降解作用不明显，说明硫酸盐还原菌能降解聚丙烯酰胺。微生物降解聚丙烯酰胺受多种环境因素影响，而微生物能否分泌出降解酶或 其他有效物质则是其降解聚丙烯酰胺的关键。有些微生物不直接以聚丙烯酰胺为营养源，但可与其他微生物或外界环境因素相配合降解聚丙烯酰胺。R.El- Mamouni等发现单独使用辐射皱纹孢属时对非离子型聚丙烯酰胺的降解率很低，只有0.6%～0.7%，但若将其与紫外辐射同时使用，该菌会对聚丙烯酰 胺产生生物矿化作用，在一定条件下可将降解率提高到80%以上。M.J.Caulfield等也证明特定条件下某些细菌可以将聚丙烯酰胺降解掉，但并不从 中获取碳源或氮源。

　　综上所述，目前国内外学者对微生物降解污水中聚丙烯酰胺的研究大都处于分离、培养、筛选、评价的室内研究阶段，没有 现场应用报道。此外，实验用微生物的来源较为单一，适应性较差，很难达到大规模处理含聚污水的要求，而微生物的类型又是污水处理成败的关键，故如何获得高 性能微生物是今后研究的主要方向。

　　3、结论

　 　随着聚丙烯酰胺在油田开发中的推广应用，含聚污水量急速增长，微生物降解处理技术因具有成本低、无二次污染等优点，将成为油田含聚污水处理的一项重要技 术。目前国内外对聚丙烯酰胺微生物降解技术的研究较少，对其机理的认识也不太清晰，所进行的研究均停留在室内探究阶段，现场应用实例极少。建议今后对微生 物降解处理含聚污水的研究深化以下几点：

　　（1）应用微生物分子生态学理论和基因工程技术培育出具有高性能、强适应性的降解聚丙烯酰胺微生物；

　　（2）研究不同微生物群落间的协同增效作用；

　　（3）将微生物降解处理技术与其他技术如膜处理、超滤反渗透等结合，并重视含聚污水的前处理；

（4）不同微生物及其分泌物（如酶等）与聚丙烯酰胺分子链的作用方式和机理仍有待详细研究。