



# 油田含聚丙烯酰胺污水生物转化及能源化与资源化

赵兰美<sup>1</sup>, 包木太<sup>2</sup>, 赵 栋<sup>3</sup>

(1. 山东科技大学化学与生物工程学院, 山东青岛 266590;

2. 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室/海洋高等研究院, 山东青岛 266100;

3. 中国石化集团胜利石油管理局, 山东东营 257000)

**[摘要]** 目前油田面临含水解聚丙烯酰胺(HPAM)污染物亟待处置的现状,低成本、环境友好型的生物降解转化技术已成为处理典型有机污染物 HPAM 的主力技术。生物处理系统不仅是污染物衰减的终端,而且是污染物向生物能源和资源转化的关键场所。近年来,生物法处置含 HPAM 污水的发展趋势正从“提高去除效能-挖掘降解机制”逐渐过渡到“回收能量-增值资源-净化环境”三位一体的新方向。因此,围绕石油开发过程中产生的典型有机污染物 HPAM,以国家对资源和能源的需求为契机,重点综述了 HPAM 生物降解菌群、转化途径、动力学与热力学、技术现场实施,以及 HPAM 降解转化为氢气(H<sub>2</sub>)、甲烷(CH<sub>4</sub>)和聚羟基脂肪酸酯(PHA)的潜力。相关研究成果提升了从含 HPAM 污水生物降解转化中回收生物能源和资源的理解程度,并为工业规模实践中实现生物资源回收提供了指导,对油田环境保护与资源回收具有重要的现实意义和应用价值。

**[关键词]** 水解聚丙烯酰胺;生物降解;生物转化;氢气;甲烷;聚羟基脂肪酸酯

**[中图分类号]** X741 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)01-0010-07

## Biotransformation of hydrolyzed polyacrylamide-containing oilfield wastewater and its energy regeneration and resource utilization

ZHAO Lanmei<sup>1</sup>, BAO Mutai<sup>2</sup>, ZHAO Dong<sup>3</sup>

(1. College of Chemical and Biological Engineering, Shandong University of Science and Technology,

Qingdao 266590, China; 2. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of

Education/Institute for Advanced Ocean Study, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

3. SINOPEC Shengli Petroleum Administration, Dongying 257000, China)

**Abstract:** At present, the oilfield is facing the status quo of urgent disposal of hydrolyzed polyacrylamide(HPAM)-containing pollutants. Low-cost, environmentally-friendly biodegradation and biotransformation technologies have become the main force in treating the typical organic pollutant HPAM. Bio-treatment system is not only a terminal for pollutant attenuation, but a key place for the contaminant biotransformation to bioenergy and bioresource. In recent years, the development trend of HPAM-containing wastewater treatment by the biological method has been gradually transitioned from both the improvement of removal efficiency and the excavation of degradation mechanism to a new direction integrating energy conservation, resource recovery and environmental friendliness. Therefore, focusing the typical organic pollutant HPAM from the oilfield, and taking the country's demand for the resource and energy as an opportunity, this paper mainly illustrated the microbial communities, pathways, kinetics, thermodynamics and on-site implementation of HPAM biodegradation, and the biotransformation potential of HPAM to hydrogen(H<sub>2</sub>), methane(CH<sub>4</sub>) and polyhydroxyalkanoates (PHA). The relevant research results improved the understanding of recovering bioenergy and bioresource from HPAM-containing wastewater, and guided to achieve bioresource recovery in the industrial scale practice. Moreover, those studies had the important practical significance and the application value for environmental protection and resource recovery

**[基金项目]** 山东省自然科学基金青年项目(ZR2021QE125);中央高校基本科研业务费专项(201861016);国家自然科学基金项目(51174181);国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2013AA064401);山东省重点研发计划(公益类专项)项目(2017GSF217012)

of the oilfield.

**Key words:** hydrolyzed polyacrylamide; biodegradation; biotransformation; hydrogen; methane; polyhydroxyalkanoates

根据石油市场报告(www.iea.org/topics/oil-market-report)预测,2022年全球石油类能源需求量将达 $1.41 \times 10^7$  t/d。随着全球能源需求的增长,近海石油开发、运输和沿海石油炼化规模迅速扩大,尤其是聚合物驱油技术成为渤海油田提高原油采收率的主力技术之后,石油开发更是迈上新台阶。驱油助剂水解聚丙烯酰胺(HPAM)是一种高分子质量的水溶性化合物,由丙烯酰胺单体合成。近海石油开发产生的有机污染物,包括HPAM和石油,对大气圈、生物圈、水圈、海岸活动等造成破坏和污染,对生态环境、物种、生物群落、水产品等构成威胁<sup>[1-6]</sup>。近海有机污染物的处置及修复理论和技术是海洋污染环境中面临的问题和亟需解决的难题。

2021年1月,国家发改委等部门共同印发了《关于推进污水资源化利用的指导意见》,意见中指出,应积极推动工业废水的资源化利用,开展试点示范,探索形成可复制、可推广的污水资源化利用模式。低成本、环境友好型的生物降解转化技术已成为处理油田污水中典型有机污染物HPAM的主力技术<sup>[1-2,5,7-8]</sup>。

建立一个可持续的生态环境需要减少污染量以及减少对矿物燃料的依赖,污水生物处理可以同时实现这两个目标。更重要的是,油田含HPAM污水在降解转化的同时,还具有能源化和资源化的潜力<sup>[9]</sup>。近年来出现了一种由处理污染物到利用污染物的模式转变,包括产甲烷厌氧消化、生物制氢和生产有利用价值的生物产品等生物处理策略<sup>[9-11]</sup>。将污染物生物处理与生物炼化相结合对于生态可持续和资源回收具有重要的现实意义。

## 1 含聚丙烯酰胺污水生物降解转化

### 1.1 聚丙烯酰胺生物降解菌群

前期研究中,研究人员筛选出不同来源的功能菌,在不同条件下探究了其对不同类型、不同浓度HPAM的降解效能。如经功能菌(*Bacillus* sp. PAM-2和*Ochrobactrum* sp. PAM-3)强化的好氧活性污泥处理后,HPAM( $M_w=2.2 \times 10^7$ , 500 mg/L)的降解率和TOC去除率分别达到54.69%和70.14%<sup>[2]</sup>。功能菌

蜡样芽胞杆菌(*Bacillus cereus* PM-2)和红球菌(*Rhodococcus* PAM-F1)用于强化厌氧/好氧活性污泥,经厌氧/好氧污泥耦合处理后,HPAM( $M_w=2.2 \times 10^7$ , 500 mg/L)和TOC去除率分别达到89.8%和32.9%,降黏率达到75.8%,相对分子质量为 $2.2 \times 10^7$ 的HPAM被降解为 $3.5 \times 10^3$ 的小分子片段<sup>[12-13]</sup>。采用Fenton氧化和功能菌强化的厌氧活性污泥耦合处理后,HPAM( $M_w=2.2 \times 10^7$ , 500 mg/L)的去除率达到91.06%<sup>[14-15]</sup>。除此之外,HPAM生物降解菌群作为含HPAM污水生物物理化学处理体系的组成部分(图1)<sup>[12-20]</sup>,在含HPAM污水的深度处理上也发挥了重要作用。例如,在生物膜-活性污泥-膜分离耦合系统中,HPAM降解菌与HPAM去除、胞外聚合物(EPS)存在形式和膜污染紧密相关,生物降解效能占污染物总去除效能的55%<sup>[19-20]</sup>。

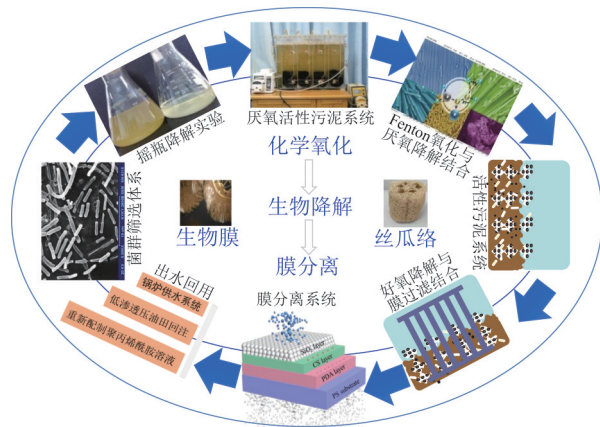


图1 油田含聚污水生物物理化学处理体系

Fig. 1 Bio-physical chemical treatment systems for oilfield HPAM-containing wastewater

笔者总结了此领域的部分代表性成果,见表1。

### 1.2 聚丙烯酰胺生物转化途径

微生物对于HPAM降解具有独特的生化反应途径。研究人员从关键酶的角度提出了HPAM的代谢途径<sup>[2,8,12,16,21,25]</sup>。Mutai BAO等<sup>[25]</sup>、Guoliang SANG等<sup>[12]</sup>和Lanmei ZHAO等<sup>[26]</sup>分别探寻了HPAM好氧和厌氧降解为小分子有机物的途径中关键酶的作用位点,论证了HPAM作为碳源和氮源被微生物利用的依据<sup>[27]</sup>。HPAM的酰胺基团被酰胺酶水解,—OH

表1 PAM降解过程中涉及的功能菌群和去除效能

Table 1 Functional microorganisms and removal efficiencies involved in HPAM biodegradation

菌群	来源	PAM相对分子质量	PAM质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	降解时间/d	降解效能	参考文献
<i>Acinetobacter</i> (SS5)、 <i>Pseudomonas</i> (SS6)	含HPAM污水	8.0×10 <sup>6</sup>	300	7	45.8%Con.	[7]
<i>Pseudomonas</i> 、 <i>Plasticumulans</i> 、 <i>Armatimonadetes_gp5</i>	活性污泥	8.0×10 <sup>6</sup>	300	HRT=1	62.95%Con., 78.26%COD	[17]
<i>Chloroflexi</i> 、 <i>Bacteroidetes</i> 、 <i>Proteobacterias</i>	活性污泥	2.2×10 <sup>7</sup>	500	HRT=1	40.5%Con., 38.9%TOC	[21]
<i>Bacillus</i> 、 <i>Aeromonas</i> 、 <i>Gp4</i> 、 <i>Thauera</i> 、 <i>Pseudomonas</i>	活性污泥	2.2×10 <sup>7</sup>	300	HRT=1	76.44%Con.	[1]
<i>Proteobacterias</i> 、 <i>Bacteroidetes</i> 、 <i>Planctomycetes</i>	活性污泥	2.2×10 <sup>7</sup>	500	HRT=1	54.69%Con., 70.14%TOC	[2]
<i>Desulfobulbaceae</i> 、 <i>Pseudomonadaceae</i> 、 <i>Flavobacteriaceae</i> 、 <i>Alcaligenaceae</i> 、 <i>Oxalobacteraceae</i>	大庆油田含HPAM生物膜	1.9×10 <sup>7</sup>	3 000	—	—	[22]
<i>Ignavibacterium</i> sp.	活性污泥	5 000	1.25(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N)	16	29.2%COD	[23]
<i>Bacillus cereus</i> (PM-2)、 <i>Rhodococcus</i> (PAM-F1)	聚驱后的采出水	2.2×10 <sup>7</sup>	500	1	89.8%Con., 75.8%Vis., 32.9%TOC	[12]
<i>Bacteroidetes</i> 、 <i>Proteobacteria</i>	活性污泥	—	200	17	86.64%Con.	[16]
<i>Bacillus flexu</i> (HWB II)	油污染的土壤	1.6×10 <sup>7</sup>	100	4	76%Con.	[24]
<i>Bacillus cereus</i> (HWB I)	活性污泥	1.6×10 <sup>7</sup>	100	4	74%Con.	[24]
<i>Bacillus</i> sp.(PM-3)	聚驱后的采出水	2.2×10 <sup>7</sup>	300	7	29.1%Con.	[25]
<i>Bacillus cereus</i> (PM-2)	聚驱后的采出水	2.2×10 <sup>7</sup>	300	7	33.7%Con.	[25]

注:  $M_w$  为相对分子质量, Con. 为浓度, Vis. 为黏度, HRT 为水力停留时间。

取代—NH<sub>2</sub>, 释放出—NH<sub>2</sub>, 产生—COOH; 在好氧环境中的单加氧酶和辅酶作用下, HPAM 第一步水解产生的聚丙烯酸的碳骨架发生断裂, 被降解为链长介于 22~27 碳原子数、相对分子质量介于 415~699 之间的中间体<sup>[26]</sup>; 在厌氧环境中的水解酶和辅酶作用下聚丙烯酸被转化为链长介于 17~31 碳原子数、相对分子质量介于 525~761 之间的中间体<sup>[26]</sup>。此外, 脱氢酶和脲酶在 HPAM 好氧和厌氧代谢过程中发挥了重要的作用<sup>[2, 21]</sup>。脱氢酶作为一类氧化还原酶, 具有参与电子受体与 HPAM 之间电子转移的功能; 脲酶作为氮循环中的胞外酶, 具有促进 HPAM 酰胺基水解的功能。功能菌分泌的脲酶和脱氢酶, 分别作用于 HPAM 的酰胺基和碳链<sup>[21]</sup>。脲酶和脱氢酶与 HPAM 的降解效能呈正相关, 可以作为 HPAM 好氧和厌氧代谢的指示剂。

Xiaohu DAI 等<sup>[16, 28]</sup>剖析了 PAM 生物转化为反丁烯二酸、丁酸、丙酸、乙酸等中间产物的路径。氧化酶和脱氢酶将 PAM 第一步水解产生的聚丙烯酸降解为乙酰辅酶 A 和丙酮酸, 转移辅酶将丙酮酸转化为反丁烯二酸、羟基丁二酸、丁酮二酸; 丙酰辅酶 A 和转移辅酶将丙酮酸进一步转化为丙酸; 磷酸转乙酰酶和乙酸激酶将乙酰辅酶 A 转化为乙酸; 在乙酰辅酶 A 和乙酰乙酰辅酶 A 的相互转化过程中, 乙酰辅酶 A 可以转化为丁酰辅酶 A, 在磷酸转乙酰酶和

丁酸激酶的协同作用下, 丁酰辅酶 A 生物转化为丁酸; 乙酸和丁酸可以在丁酸激酶、乙酸激酶和磷酸转乙酰酶的协同作用下相互转化。

### 1.3 聚丙烯酰胺生物降解动力学与热力学

针对 HPAM 生物降解速率与程度不清的问题, 研究人员建立了 HPAM 生物降解的动力学模型与热力学机会<sup>[1, 11, 29]</sup>。Lanmei ZHAO 等<sup>[29]</sup>建立了 HPAM 生物降解动力学模型, 并确定了酶促反应的活化能, 结果表明 HPAM 厌氧降解符合一级动力学模型, 最大降解速率常数为 2.46 d<sup>-1</sup>, HPAM 好氧降解符合米门公式, 最大降解速率常数为 16.4 mg/(L·d), 活化能  $E_a$  为 48.99 kJ/mol, 相对较小的活化能揭示了典型的生化反应现象。其还以乙酸和 H<sub>2</sub> 作为热力学约束变量, 绘制了 HPAM 生物降解热力学机会窗口, 从热力学角度解析了 HPAM 降解为乙酸、H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的可行性。HPAM 可以作为功能菌生长和电子转移的能量源和电子供体, 为了扩大 HPAM 厌氧降解产甲烷的机会, Lanmei ZHAO 等<sup>[11]</sup>进一步选取 Fe<sup>3+</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 作为外源电子受体, 绘制了产甲烷的热力学机会窗口, 阐释了产甲烷体系的关键限制步骤。结果表明, Fe<sup>3+</sup> 作为电子受体的热力学机会窗口大于 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 乙酸发酵型产甲烷的路径占主导地位, 乙酸氧化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 的路径作为关键限制步骤受到抑制。为了排除外源电子受体对体系的影响, Congcong



ZHANG 等<sup>[1]</sup>进一步探索了 HPAM 自身氮转化对其生物转化为甲烷的调控作用。热力学约束表明, HPAM 降解产生的  $\text{NO}_3^-$  进一步提高了甲烷的产生潜力,  $\text{NO}_3^-$  作为电子受体对 HPAM 转化为甲烷的调控作用高于  $\text{NO}_2^-$ 。

#### 1.4 聚丙烯酰胺生物降解技术现场实施

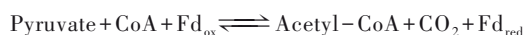
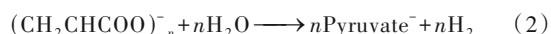
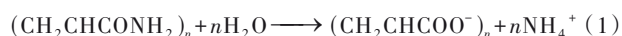
油田含 HPAM 污水高效生物降解技术在胜利油田孤四污水站成功地进行了  $2.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$  的现场实施, 处理效果平稳可靠<sup>[8]</sup>。经过检测, 处理后污水中含油由  $170 \text{ mg/L}$  下降为  $20 \text{ mg/L}$ , 悬浮物由  $36 \text{ mg/L}$  下降到  $15 \text{ mg/L}$ 。该技术通过先除聚、后除油除悬的理念, 直接采用生化处理技术, 不使用化学混凝剂, 污泥量仅为处理水量的  $0.002\%$ , 污泥主要成分为无机杂质, 不存在化学混凝处理  $0.2\%$  污泥的后处理难题。试验中回收了污水中含有的  $90\%$  原油, 回收的原油进入污油池后, 再打回油站一级脱水罐, 对孤四污水站的原油脱水无任何不良影响。该处理技术在试验期间的运行成本合计为  $0.56 \text{ 元}/\text{m}^3$ , 与应用前的化学处理方法处理费用  $0.73 \text{ 元}/\text{m}^3$  相比, 每  $\text{m}^3$  水处理成本可降低  $0.17 \text{ 元}$ 。该项技术不使用混凝剂, 不产生化学污泥, 没有后续的污染物转移及无害化处理的难题。按照孤四污水站污水量为  $2.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$  计算, 节约药剂费  $155 \text{ 万元}/\text{a}$ , 节约污泥处理费  $160 \text{ 万元}/\text{a}$ , 且回注污水能够达到油藏注水要求, 有利于提高注水开发效果, 具有较大的经济效益<sup>[8]</sup>。

## 2 含聚丙烯酰胺污水资源化

### 2.1 聚丙烯酰胺生物转化为氢气的潜力

目前, 基于生物炼化概念的  $\text{H}_2$  被认为是替代化石燃料最具前景的能源<sup>[30]</sup>: (1)  $\text{H}_2$  是清洁、可再生能源; (2) 不会导致温室气体的排放; (3) 具有比甲烷 ( $25^\circ\text{C}$ ,  $101\,325 \text{ Pa}$ ,  $55.7 \text{ kJ/g}$ ) 更高的燃烧热 ( $25^\circ\text{C}$ ,  $101\,325 \text{ Pa}$ ,  $142.9 \text{ kJ/g}$ )。Lanmei ZHAO 等<sup>[9]</sup>剖析了含 HPAM 污水中生物氢的产生潜力。在产氢体系进水 C/N 为 51 时,  $\text{H}_2$  ( $0.833 \text{ L/g}$ ) 和 VFA ( $465 \text{ mg/L}$ ) 产量达到最大。底物去除率随脱氢酶和氢化酶的活性呈线性增加 ( $R^2 \geq 0.990$ ),  $\text{H}_2$  产量随关键酶的活性呈指数型上升 ( $R^2 \geq 0.989$ )<sup>[9]</sup>。芽孢杆菌、假单胞菌属和肠杆菌属既是产  $\text{H}_2$  又是降解 HPAM 的菌群, 对  $\text{H}_2$  产生和底物摄取具有协同作用。 $\text{H}_2$  在 HPAM 酸化发酵阶段产生<sup>[9]</sup>, HPAM 首先在酰胺酶的作用下生物转化为聚丙烯酸[式(1)], 然后通过脱氢酶生物转化为丙酮酸和  $\text{H}_2$ [式(2)]<sup>[16]</sup>, 最后丙酮酸

生物转化为乙酸和  $\text{H}_2$ [式(3)~式(5)]。丙酮酸和辅酶 A 先转化为乙酰辅酶 A 和  $\text{CO}_2$ [式(6)]<sup>[11]</sup>, 乙酰辅酶 A 进一步在磷酸转乙酰酶和乙酸激酶的联合作用下生物转化为乙酸, 并且产生的能量以 ATP 的形式释放<sup>[11]</sup>[式(7)]。丙酮酸和乙酰辅酶 A 转化为乙酸的生物过程在热力学上是可行的[式(5)~式(7)]。在理论和标准条件下 ( $298.15 \text{ K}$ ,  $100 \text{ kPa}$ ), 当乙酸作为最终产物时, 单位聚丙烯酸最大  $\text{H}_2$  产量达到  $0.622 \text{ mL}/\text{mg}$ <sup>[9]</sup>。



### 2.2 聚丙烯酰胺生物转化为甲烷的潜力

电子受体的类型是调节 HPAM 厌氧降解产甲烷的关键因素, 研究人员解析了不同外源电子受体对 HPAM 厌氧降解产甲烷的调控作用<sup>[11]</sup>。在没有外源电子受体、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  作为电子受体的条件下, HPAM 去除率、甲烷产量、乙酸产量、乙酸激酶活性随外源电子受体的加入而升高<sup>[11]</sup>。在没有外源电子受体的体系中存在以  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$  为底物产甲烷的趋势; 以  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  分别为电子受体的体系中存在以乙酸为底物产甲烷的趋势。随外源电子受体的加入, 乙酸发酵型产甲烷作用占据优势地位, 氢营养型产甲烷作用受到抑制。此外, 连续搅拌、碱性预发酵和水热预处理也增强了厌氧消化中 HPAM 的降解和甲烷的收率<sup>[31-33]</sup>。在不同溶解氧体系中通过调节 HPAM 自身氮转化, Congcong ZHANG 等<sup>[1]</sup>阐释了其生物转化为甲烷的潜力。氧气作为电子受体刺激了硝化细菌和 HPAM 降解菌的增殖, HPAM 降解菌产生的脱氢酶促进了 HPAM 氧化和电子传输, 硝化菌分泌的脲酶增强了硝化反应。HPAM 水解和氧化产生的  $\text{NO}_3^-$ -N 反过来作为电子受体刺激了反硝化菌、产酸菌和产甲烷菌的活性, 不同功能菌形成了协同效应, 共同促进了反硝化和产甲烷过程。

### 3 含聚丙烯酰胺污水资源化

#### 3.1 聚丙烯酰胺生物转化为聚羟基脂肪酸酯的潜力

聚羟基脂肪酸酯(PHA)是一类可以被微生物作为碳源和能量储存介质积聚的聚合物,与生物废物处理相结合的新型生物塑料生产有望实现污染物的循环利用<sup>[34-36]</sup>。污水中的有机物可以作为合成PHA形式的生物可降解塑料的原料使用<sup>[37]</sup>。PHA最常见的形式包括聚羟基丁酸酯(PHB)和聚羟基戊酸酯(PHV)<sup>[34]</sup>。PHA具有取代传统石油衍生塑料的潜力,PHA的合成过程是低能耗和低二氧化碳排放的,并能最大限度地减少剩余污泥产量<sup>[34, 38-39]</sup>。将PHA的生产与污水生物降解相结合对于治理环境污染和缓解能源危机是非常有意义的<sup>[40]</sup>。

研究人员剖析了含HPAM污水中PHA的产生潜力<sup>[9]</sup>。PHA产量与底物摄取呈正相关,在产PHA体系进水C/N为97、降解时间为42 h时,PHA产量(54.2% VSS)达到最大。芽孢杆菌属、假单胞菌属和肠杆菌属既是产PHA又是降解HPAM的菌群,对PHA积累和底物的摄取具有协同作用。Lanmei ZHAO等<sup>[41]</sup>进一步探索了不同原油水平对HPAM生物转化为PHA的影响,C/N随原油浓度的升高而增加,而C/N的增加提高了PHA产量。脱氢酶活性变化趋势与PHA产量变化趋势一致;好氧体系中脱氢酶活性高于缺氧体系,与HPAM去除相符。假单胞菌和芽孢杆菌在好氧体系中的主要功能是降解HPAM,在缺氧体系中的主要功能是合成PHA<sup>[41]</sup>。PHA积累型细菌分泌PHA合成酶,将污水中的持久性有机物转化为PHA<sup>[42]</sup>;脱氢酶提高了细胞中的NADH/NAD<sup>+</sup>比例,进一步促进了HPAM代谢产生的丁酰辅酶A和乙酰辅酶A转化为PHA<sup>[43]</sup>。

#### 3.2 净水资源的汲取潜力

研究人员探索了含HPAM污水中净水资源的汲取潜力<sup>[19-20, 44]</sup>。丁万德<sup>[44]</sup>对聚砜(PS)超滤膜进行了多巴胺改性,大幅度提高了膜表面的亲水性能,增强了抗污能力。研究发现,改性后的PS超滤膜能够完全截留模拟含HPAM污水中的HPAM分子,并能够保持较高的水通量,使用高速水流清洗后,水通量恢复率提高到85%。Wande DING等<sup>[45]</sup>进一步制备了以SiO<sub>2</sub>薄膜为截盐层的杂化纳滤膜,实现了含HPAM模拟污水中MgSO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、MgCl<sub>2</sub>和NaCl四

种无机盐离子的高效截留。在此基础上,Lanmei ZHAO等<sup>[19-20]</sup>研究了生物膜-活性污泥-膜分离体系处理含HPAM实际污水过程中净水资源的汲取潜力。HPAM、COD、TOC和TN的去除率分别达到97.5%、98.5%、98.5%和96.2%。第一次和第二次清洗后,膜的渗透率分别恢复到92%和87%。松散结合的胞外聚合物(LB-EPS)中存在色氨酸类、芳香类和富里酸类蛋白,紧密结合的胞外聚合物(TB-EPS)中呈现多糖类和酪氨酸类蛋白。色氨酸类蛋白仅存在于膜表面污泥的TB-EPS中,并在膜污染中起重要作用。研究人员进一步比较了不同水样重新配制HPAM溶液的黏度大小,顺序为:生物降解后的上清液<膜过滤后的水样≈纯水,该研究为处理油田实际含HPAM污水和提高水回用率方面提供了理论基础和技术支持<sup>[19]</sup>。

### 4 结论和展望

(1)对于HPAM生物降解转化,功能菌在HPAM降解转化中发挥了举足轻重的作用,关键酶诱导了HPAM的不同转化途径,HPAM生物降解具有不同的动力学模型和热力学机会,生物降解技术在胜利油田孤四污水站成功地进行了 $2.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 的现场实施。

(2)对于HPAM资源化,HPAM具有生物转化为H<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>的潜力,HPAM酸化发酵阶段包含不同的产氢途径,H<sub>2</sub>产量与底物去除和关键酶活性存在不同的数学关联,Fe<sup>3+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>等作为电子受体扩大了HPAM厌氧降解产CH<sub>4</sub>的机会。

(3)对于HPAM资源化,含HPAM污水具有转化为PHA和净水资源的潜力,PHA产量与HPAM降解、脱氢酶活性和菌群功能紧密相关,改性过滤膜及与活性污泥的耦合体系实现了对HPAM分子的高效截留。

在目前研究的基础上,今后需进一步深入开展两个方面的研究:(1)从基因工程角度调控与油田产出污水中包括HPAM和原油等复合有机污染物生物转化、增值资源产生相关的功能基因;(2)开发复合有机污染物高效降解酶与生物资源高效合成酶,并建立混合酶体系,评估其在复合有机污染物降解和生物资源合成中的应用潜力,开发复合有机污染物有效防控和转化策略。

## 参考文献

- [1] ZHANG Congcong, ZHAO Lanmei, BAO Mutai, et al. Potential of hydrolyzed polyacrylamide biodegradation to final products through regulating its own nitrogen transformation in different dissolved oxygen systems[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 256: 61–68.
- [2] YAN Miao, ZHAO Lanmei, BAO Mutai, et al. Hydrolyzed polyacrylamide biodegradation and mechanism in sequencing batch biofilm reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 207: 315–321.
- [3] LU Zhiyang, LIU Wei, BAO Mutai, et al. Oil recovery from polymer-containing oil sludge in oilfield by thermochemical cleaning treatment[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 611: 125887.
- [4] SONG Tianwen, LI Shanshan, YIN Zichao, et al. Hydrolyzed polyacrylamide-containing wastewater treatment using ozone reactor-upflow anaerobic sludge blanket reactor-aerobic biofilm reactor multistage treatment system[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 269: 116111.
- [5] ZHANG Yingying, ZHAO Lanmei, SONG Tianwen, et al. Simultaneous nitrification and denitrification in an aerobic biofilm biosystem with loofah sponges as carriers for biodegrading hydrolyzed polyacrylamide-containing wastewater[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2020, 43(3): 529–540.
- [6] SONG Tianwen, LI Shanshan, JIN Jiafeng, et al. Enhanced hydrolyzed polyacrylamide removal from water by an aerobic biofilm reactor-ozone reactor-aerobic biofilm reactor hybrid treatment system: Performance, key enzymes and functional microorganisms[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 291: 121811.
- [7] DONG Liang, SU Fei, WANG Yongzhong. Treatment of partially hydrolyzed polyacrylamide by mixed bacteria isolated from wastewater[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2020, 39(6): e13445.
- [8] ZHAO Lanmei, ZHANG Congcong, LI Haoshuai, et al. Regulation of different electron acceptors on petroleum hydrocarbon biotransformation to final products in activated sludge biosystems[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2019, 42(4): 643–655.
- [9] ZHAO Lanmei, HAN Dong, YIN Zichao, et al. Biohydrogen and polyhydroxyalkanoate production from original hydrolyzed polyacrylamide-containing wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 287: 121404.
- [10] SOTO L R, BYRNE E, VAN NIEL E W J, et al. Hydrogen and polyhydroxybutyrate production from wheat straw hydrolysate using *Caldicellulosiruptor* species and *Ralstonia eutropha* in a coupled process[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 272: 259–266.
- [11] ZHAO Lanmei, ZHANG Congcong, BAO Mutai, et al. Effects of different electron acceptors on the methanogenesis of hydrolyzed polyacrylamide biodegradation in anaerobic activated sludge systems[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 759–768.
- [12] SANG Guoliang, PI Yongrui, BAO Mutai, et al. Biodegradation for hydrolyzed polyacrylamide in the anaerobic baffled reactor combined aeration tank[J]. *Ecological Engineering*, 2015, 84: 121–127.
- [13] 桑国良. 厌氧—好氧生物法处理高浓度聚丙烯酰胺污水效能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.
- [14] SANG Guoliang. Treatment of partially hydrolyzed polyacrylamide wastewater by combined anaerobic and aerobic biological processes[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015.
- [15] PI Yongrui, ZHENG Zhonghuan, BAO Mutai, et al. Treatment of partially hydrolyzed polyacrylamide wastewater by combined Fenton oxidation and anaerobic biological processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 273: 1–6.
- [16] 郑忠环. ABR处理含高浓度聚丙烯酰胺污水的效能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
- [17] ZHENG Zhonghuan. Study on treatment of wastewater containing high concentration HPAM by anaerobic baffled reactor[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [18] DAI Xiaohu, LUO Fan, ZHANG Dong, et al. Waste-activated sludge fermentation for polyacrylamide biodegradation improved by anaerobic hydrolysis and key microorganisms involved in biological polyacrylamide removal[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 11675.
- [19] ZHANG Lei, SU Fei, WANG Nan, et al. Biodegradability enhancement of hydrolyzed polyacrylamide wastewater by a combined Fenton-SBR treatment process[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 278: 99–107.
- [20] MA Lili, HU Ting, LIU Yucheng, et al. Combination of biochar and immobilized bacteria accelerates polyacrylamide biodegradation in soil by both bio-augmentation and bio-stimulation strategies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 405: 124086.
- [21] ZHAO Lanmei, ZHANG Congcong, BAO Mutai, et al. Advanced treatment for actual hydrolyzed polyacrylamide-containing wastewater in a biofilm/activated sludge membrane bioreactor system: Biodegradation and interception[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2019, 141: 120–130.
- [22] 张聪聪. 基于生物膜-膜生物反应器深度处理油田含聚丙烯酰胺污水研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2018.
- [23] ZHANG Congcong. Study on the advanced treatment of hydrolyzed polyacrylamide-containing oilfield wastewater based on biofilm-membrane bioreactor[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2018.
- [24] ZHAO Lanmei, SONG Tianwen, HAN Dong, et al. Hydrolyzed polyacrylamide biotransformation in an up-flow anaerobic sludge blanket reactor system: Key enzymes, functional microorganisms, and biodegradation mechanisms[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2019, 42(6): 941–951.
- [25] LI Caiyun, ZHANG Dong, LI Xiaoxiao, et al. The biofilm property and its correlation with high-molecular-weight polyacrylamide degradation in a water injection pipeline of Daqing oilfield[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304: 388–399.
- [26] SUN Min, TONG Zhonghua, CUI Yuzhi, et al. Microbial metabolism induced chain shortening of polyacrylamide with assistance of bioelectricity generation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(12): 12140–12149.
- [27] WEN Qinxue, CHEN Zhiqiang, ZHAO Ye, et al. Biodegradation of

- polyacrylamide by bacteria isolated from activated sludge and oil-contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1/2/3):955-959.
- [25] BAO Mutai, CHEN Qingguo, LI Yiming, et al. Biodegradation of partially hydrolyzed polyacrylamide by bacteria isolated from production water after polymer flooding in an oil field[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1/2/3):105-110.
- [26] ZHAO Lanmei, ZHANG Congcong, LU Zhiyang, et al. Key role of different levels of dissolved oxygen in hydrolyzed polyacrylamide bioconversion: Focusing on metabolic products, key enzymes and functional microorganisms[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 306: 123089.
- [27] GAYTÁN I, BURELO M, LOZA-TAVERA H. Current status on the biodegradability of acrylic polymers: Microorganisms, enzymes and metabolic pathways involved[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2021, 105(3):991-1006.
- [28] DAI Xiaohu, LUO Fan, YI Jing, et al. Biodegradation of polyacrylamide by anaerobic digestion under mesophilic condition and its performance in actual dewatered sludge system[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 153:55-61.
- [29] ZHAO Lanmei, BAO Mutai, YAN Miao, et al. Kinetics and thermodynamics of biodegradation of hydrolyzed polyacrylamide under anaerobic and aerobic conditions[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 216:95-104.
- [30] YANG Guang, WANG Jianlong. Various additives for improving dark fermentative hydrogen production: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 95:130-146.
- [31] AKBAR M, KHAN M F S, QIAN Ling, et al. Degradation of Polyacrylamide (PAM) and methane production by mesophilic and thermophilic anaerobic digestion: Effect of temperature and concentration[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2020, 14(6):1-11.
- [32] LIU Xuran, FU Qizi, LIU Zongyao, et al. Alkaline pre-fermentation for anaerobic digestion of polyacrylamide flocculated sludge: Simultaneously enhancing methane production and polyacrylamide degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425:131407.
- [33] CHEN Huihui, CHEN Zheng, NASIKAI M, et al. Hydrothermal pretreatment of sewage sludge enhanced the anaerobic degradation of cationic polyacrylamide (cPAM)[J]. *Water Research*, 2021, 190: 116704.
- [34] WEN Qinxue, CHEN Zhiqiang, WANG Changyong, et al. Bulking sludge for PHA production: Energy saving and comparative storage capacity with well-settled sludge[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(10):1744-1752.
- [35] YANG Guang, WANG Jianlong. Co-fermentation of sewage sludge with ryegrass for enhancing hydrogen production: Performance evaluation and kinetic analysis[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 243:1027-1036.
- [36] WEN Qinxue, JI Ye, HAO Yaru, et al. Effect of sodium chloride on polyhydroxyalkanoate production from food waste fermentation leachate under different organic loading rate[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 267:133-140.
- [37] SARMA S J, PACHAPUR V, BRAR S K, et al. Hydrogen biorefinery: Potential utilization of the liquid waste from fermentative hydrogen production[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 50:942-951.
- [38] CHEN Zhiqiang, GUO Zirui, WEN Qinxue, et al. Modeling polyhydroxyalkanoate (PHA) production in a newly developed aerobic dynamic discharge(ADD) culture enrichment process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 298:36-43.
- [39] CHEN Zhiqiang, HUANG Long, WEN Qinxue, et al. Effects of sludge retention time, carbon and initial biomass concentrations on selection process: From activated sludge to polyhydroxyalkanoate accumulating cultures[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 52:76-84.
- [40] REDDY M V, AMULYA K, ROHIT M V, et al. Valorization of fatty acid waste for bioplastics production using *Bacillus tequilensis*: Integration with dark-fermentative hydrogen production process[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(14):7616-7626.
- [41] ZHAO Lanmei, CHENG Yuan, YIN Zichao, et al. Insights into the effect of different levels of crude oil on hydrolyzed polyacrylamide biotransformation in aerobic and anoxic biosystems: Bioresource production, enzymatic activity, and microbial function[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 293:122023.
- [42] REDDY M V, MAWATARI Y, ONODERA R, et al. Polyhydroxyalkanoates(PHA) production from synthetic waste using *Pseudomonas pseudoflava*: PHA synthase enzyme activity analysis from *P. pseudoflava* and *P.alleronii*[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 234:99-105.
- [43] REDDY M V, MOHAN S V. Influence of aerobic and anoxic microenvironments on polyhydroxyalkanoates (PHA) production from food waste and acidogenic effluents using aerobic consortia[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 103(1):313-321.
- [44] 丁万德. 新型有机膜的制备及其在模拟含聚污水梯度分离中的应用研究[D]. 青岛:中国海洋大学, 2018.
- DING Wande. Fabrication of novel organic membrane and its application in the stage separation of simulated polymer flooding wastewater[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2018.
- [45] DING Wande, ZHUO Huiwei, BAO Mutai, et al. Fabrication of organic-inorganic nanofiltration membrane using ordered stacking SiO<sub>2</sub> thin film as rejection layer assisted with layer-by-layer method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330:337-344.
- [作者简介] 赵兰美(1991—), 博士, 讲师。电话: 15192532872, E-mail: lmzhao@sdu.edu.cn。
- [收稿日期] 2022-11-03(修改稿)