

# 聚丙烯酰胺降解的研究进展

张学佳<sup>1</sup> 纪巍<sup>2</sup> 康志军<sup>1</sup> 王建<sup>1</sup> 于家涛<sup>3</sup> 侯宝元<sup>3</sup> 韩会君<sup>3</sup>

(1. 大庆石化公司炼油厂; 2. 大庆石化工程有限公司; 3. 大庆石化公司化工一厂)

**摘要** 聚丙烯酰胺(PAM)的降解一直是人们研究的重点。文章综述了PAM的主要降解方式,包括化学降解、热降解、机械降解和生物降解,分析了PAM各种降解的可行性及降解产物,并探讨了丙烯酰胺在环境中的降解情况,为以后PAM的扩大应用及其污染治理提供了充分的参考和依据。

**关键词** 聚丙烯酰胺 降解 丙烯酰胺

## 0 引言

PAM(聚丙烯酰胺, Polyacrylamide, 简称PAM)是一类重要的水溶性高分子聚合物,是由丙烯酰胺均聚或与其它单体共聚而成,含50%以上的线性及水溶性高分子化学产品的总称。源于分子结构上的特性,PAM具有特殊的物理化学性质,广泛应用于石油开采、污水处理、造纸、矿产、医药、农业、纺织等行业,享有“百业助剂”之称。但在生产、使用过程中,PAM难免会发生一系列的降解,对其性能产生影响,社会各界对其极为关注。PAM的降解是指PAM在化学、物理及生物因素的作用下,分解成小分子或简单分子,甚至分解为CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O及硝酸盐。在自然条件下,PAM会发生缓慢的物理降解(热、机械)、化学降解(水解、氧化以及催化氧化)和生物降解,最终生成各种低聚物以及具有神经毒性的剧毒丙烯酰胺单体(AM),对人体造成了极大的间接或直接危害。有关PAM降解的一些特例在相关文献中均有不同程度的提及,但将其进行系统归纳和研究目前还很少见。全面了解PAM的降解,对PAM的扩大应用和环境治理等方面具有重要的理论意义。

## 1 PAM降解方式

### 1.1 化学降解

化学降解是指聚合物溶液短期或长期与一些物质(如氧气)接触,该物质破坏聚合物分子结构的过程。根据降解机理的不同,化学降解主要有氧化降解和光降解。

#### 1.1.1 氧化降解

PAM的氧化降解主要为自由基传递反应。氧化反应引起PAM主链的断裂,使聚合物分子量减少。氧化降解反应具有自由基连锁反应的特征,过氧化物、还原性有机杂质以及过渡金属离子等起着活化剂作用,产生活性自由基碎片,大大降低了聚合物降解过程中分解反应活化能,促进聚合物氧化降解。

溶液中氧气的存在是PAM氧化降解的重要因素,当溶液中缺氧时,容易发生分子链的偶合,生成交联结构,链终结;当溶液中有足够的氧时,则容易发生氧化降解反应。朱麟勇研究了不同条件下PAM在水溶液中的化学降解作用,在氧存在时,PAM溶液的稳定性下降,溶液粘度的下降随温度升高而加剧,相反,在脱氧条件下,溶液粘度发生轻微的上升,并测得PAM在水溶液中的氧化降解反应活化能为38kJ/mol。在空气和氧气不同条件下,二者PAM降解差别不大,表明在空气存在时,水溶液中溶解氧的含量已足够使水解聚丙烯酰胺发生大量的氧化降解,无论在不同温度或者不同氧含量条件下,均不出现寻常氧化降解初期的诱导现象。

PAM溶液中金属离子含量也在很大程度上影响其降解程度,一般阴离子对PAM的降解不起作用,低价金属离子的含盐量对PAM的降解作用影响不大,而高价金属离子的含盐量对PAM的降解影响较大,特别由Al<sup>3+</sup>导致PAM发生剧烈凝聚反应,导致其降解大大加快。阳离子都能使PAM溶液的分子质量比降低,这是由于阳离子所带电荷抑制PAM中羧基离子的电斥力,导致PAM分子线团发生卷曲,导致PAM大分子间引力平

衡被破坏,出现链断裂,产生聚合物碎片,整体上水解加强,相对分子量降低。带多电荷的阳离子在抑制聚合物离子的双电层的作用中起着更大的作用,等离子比条件下降解强度大小顺序为 $Al^{3+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+$ 。

水中氧化降解的另一个主要形式,就是水解,引起PAM侧基结构的变化,由酰胺基转变为羧基。影响水解的因素主要是浓度、温度和pH值等。浓度越低,水解度越大,粘度损失率越大;温度越高,水解度越大;pH>7时,酸度增加,水解度增大。

### 1.1.2 光降解

现有的研究表明,自然光和紫外线照射可以直接使PAM降解。Smith用不同的天然水配制PAM溶液,置于用塑料膜封口的玻璃瓶中,日光经过瓶口照射溶液,观察6周时间内溶液中AM,  $NH_4^+$ 和pH的变化。结果发现,一段时间后溶液中单体AM显著增长,  $NH_4^+$ 浓度下降,微生物浓度未见明显改变。说明PAM链在环境条件下发生了分裂,判断降解的主要原因是光致裂解,而非生物降解。PAM的光致降解可以用键能的大小来解释:PAM中C-C, C-H, C-N键的键能分别为340 kJ/mol, 420 kJ/mol和414 kJ/mol,因此相应地要断裂这些键所对应的波长分别为325 nm, 250 nm和288 nm。但由于臭氧层的存在,吸收了286 nm~300 nm的全部辐射,因此太阳辐射只能使C-C键断裂,而对C-H和C-N键影响很小。

### 1.2 热降解

热降解是PAM在热作用下化学键的断裂,在升温过程中,聚合物发生了水解反应,其水解程度逐步增加,然后反应趋向于稳定。在室温条件下,PAM水溶液比较稳定,然而,温和地升温就会出现明显的聚合物降解现象。实验结果表明,在50℃时PAM水溶液的粘度随时间的增加发生明显下降,这种粘度降低的趋势随温度升高大大加快,不同温度条件下溶液粘度下降的半衰期(即粘度保留率到达一半的老化时间)分别为117 h(50℃)、20 h(70℃)和2.6 h(90℃)。由于PAM主要以水溶液的形式被应用,因此对固态PAM的热降解性的关注较少。目前已有的文献中,对固态PAM热降解性的研究主要是利用热重分析和微分扫描量热的方法,根据不同升温速率下PAM的失重曲线判断PAM的降解机理。Silva通过对比PAM和PAM的N取代烷基衍生物的失重曲线认为,PAM在升温过

程中发生了两次降解,反应温度分别为326℃和410℃,其中第一次降解过程主要为相邻酰胺基之间相互缩合,脱氨并形成酰亚胺的过程;第二次降解主要是脱氢、形成二氧化碳的过程,利用色谱仪分析降解后的气相组成证明了氨气的产生。Yang则进一步根据不同温度下的热重曲线计算出了两次降解过程的活化能分别为137.1 kJ/mol和190.6 kJ/mol。

### 1.3 机械降解

机械降解是指由于输入机械能引发的聚合物链化学反应,使分子结构破坏的过程。有多种外界作用可以引起聚合物的机械降解,如高剪切、拉伸流动、直接的力学承载、摩擦等。PAM随其受力场合不同,可以经受不同的降解方式,如聚合过程中的搅拌、挤压、造粒、粉碎等,以及在溶液状态下PAM被搅拌、泵送、注入和在多孔介质中的高速剪切及拉伸流动等。超声作用也会使聚合物发生降解。邵振波发现在剪切速率达到4000  $s^{-1}$ 之前,PAM分子只有轻微的降解,而剪切速率达到5000  $s^{-1}$ 时,PAM发生了大幅降解,重均分子量、数均分子量只有母液的1/4左右。

PAM的机械降解是一自由基反应过程,这已由ESR谱研究得到确认。外界施加的机械能传递给聚合物分子链时,在聚合物分子链内产生内应力,当此应力能足以克服C-C键断裂的活化能时,导致聚合物分子链断裂,形成聚合物链自由基,进而引发聚合物自由基化学反应,使聚合物的分子量和分子结构发生变化。但产生的自由基有多种演化途径,如氢提取、偶合终止、歧化终止,以及与其他自由基受体反应,如氧、低分子化合物。Rho T实验研究得出,在高流速的作用下,PAM由于剪切作用而发生断裂降解,同时断裂产生自由基,然后通过自由基传递反应,降解程度加深,通过在溶液中加入自由基捕获剂可以证实剪切过程中自由基的产生。由机械降解引发的聚合物结构变化和分子量及分布变化取决于聚合物溶液的条件,如聚合物浓度、溶液黏度、氧含量及溶液中存在的杂质。朱常发通过一个小型沙粒层实验模拟地层PAM溶液的流动,考察了流速、聚合物浓度、分子量分布、无机盐等因素对降解的影响。结果表明,在给定流率和聚合物浓度下,存在临界分子量,低于该分子量时,聚合物通过多孔介质不会发生降解现象;在低浓度条件下,降解率与浓度无关,而在高浓度条件下,降解率随浓度增大而增大。

## 1.4 生物降解

PAM 经常用在与微生物接触的环境中, 如用于农业中防止土壤流失的稳定剂, 三次采油地下环境的助剂, 以及作为生物材料等, 并且人们观察到微生物可以在 PAM 溶液中生存和增殖, PAM 的降解产物可作为细菌生命活动的营养物质, 营养消耗的同时又会促进 PAM 的降解。微生物降解 PAM 的机理主要可分为三类。

- ◆ 生物物理作用 由于生物细胞增长使聚合物组分解、电离或质子化而发生机械性破坏, 分裂成低聚物碎片。

- ◆ 生物化学作用 微生物对聚合物的分解作用而产生新物质( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ )。

- ◆ 酶直接作用 微生物侵蚀导致聚合物链断裂或氧化。实际上生物酶降解并非单一机理, 而是复杂的生物物理、生物化学协同作用, 同时伴有相互促进的物理、化学过程。

在现有的有关 PAM 生物降解的研究中, 可达成共识的是, 在好氧条件下, PAM 中的酰胺基可以作为一些微生物的氮源被利用, 同时形成丙烯酸残体并放出氨气; 但是关于 PAM 作为微生物唯一碳源的报道却很少, 并且在这个问题上存在着争议, 作为碳源利用非常困难除了由于其高分子量难以被微生物摄入到细胞体内进行降解外, 即使在小分子量的情况下, 其抗生物降解能力仍然很强。Kay 和 Jeanine 研究了农业土壤中存在的微生物对 PAM 的降解作用, 结果表明, PAM 能作为细菌的唯一氮源, 但不能作为唯一的碳营养源。并且他们还发现当土壤样品中除了 PAM 外不含有其他氮源的时候, 观察到了微生物的明显生长, 表明这些微生物可产生能够利用 PAM 中酰胺基的酶, 通过这些胞外酶的作用, 将 PAM 的分子量降低或者转化为其他产物, 从而可被微生物进一步利用。但魏利应用厌氧技术, 从大庆油田采出液中分离到一株 PAM 降解菌株 A9。通过扫描电镜和红外光谱分析结果表明: 菌株以 PAM 为唯一碳源, 菌株作用前后表面结构发生变化, 分子链上的酰胺基水解成羧基, 侧链降解, 部分官能团发生改变, 浓度为 500 mg/L 时, 20 d 菌株生物降解率为 61.2%, 其溶液粘度下降显著。张英筠研究表明, 菌种菌量随着 PAM 溶液浓度升高而减少, 当浓度  $\leq 12000$  mg/L 时生长很旺盛, 当浓度  $\geq 20000$  mg/L 时, 菌种几乎不能生长, 由微生物生长动力学可知, 底物浓度过高或过低, 都有可能抑制微生物的生长, 因此在 1000~10000 mg/L 浓度范围内, 菌种

可以将 PAM 作为碳源而生长。并且发现此菌种还可以对丙烯酰胺有高效的降解, 降解速度快, 且降解率高(可以达到 95%)。

## 2 降解产物分析

PAM 由于降解作用, 主链断裂分子量大幅降低, 产生大量的低聚物, 低聚物的进一步降解会产生大量的丙烯酰胺单体(AM)。詹亚力通过 GC/MS 分析在实验条件下 PAM 的降解后有机组成可知, 二氯甲烷可萃物中主要是丙烯酰胺低聚体及其衍生物, 其中含 16 个碳的酰胺和 18 个碳的烯酰胺相对含量分别达到 2% 和 15%, 部分产物的结构中含有双键、环氧和羰基等基团。朱麟勇和魏利对 PAM 聚合物的降解产物初步分析也表明, PAM 发生断链生成的低分子量化合物除含双键、环氧和羰基的聚丙烯酰胺碎片外, 大多属于一般丙烯酰胺低聚体的衍生物。

## 3 丙烯酰胺在环境中的降解

由上述可知, PAM 的降解产物是 AM。随着 PAM 扩大化应用, 由于技术和工艺等水平的限制, PAM 难免会被排放到环境中, 所以在使用 PAM 产品时, 有必要熟悉 AM 在环境中的归宿。

- ◆ 大气 由于 AM 的低蒸汽压(0.93 Pa), 使其不能挥发到大气中, 而多数以颗粒形式聚集, 因此蒸汽形式很少。AM 通过下雨而被清除出空气, AM 与光化学反应产生羟基根, 半衰期是 6.6 h<sup>[22]</sup>。

- ◆ 土壤 土壤中, 由于物理、化学、生物和光化学过程及反应, PAM 至少以每年 10% 的速率降解, AM 降解得更快。Smith 对施加 PAM 的土壤径流进行了 AM 的一系列检测, 一直未能检测到 AM, 这可能是由于 PAM 与可溶性颗粒结合抑制了 PAM 的降解或是 PAM 在土壤和光照条件下降解成其他产物。Kay 报道了在酰胺酶的作用下, 土壤中的 PAM 可以生物转化, 同时释放  $\text{NH}_3\text{-N}$ , 分解出的单体 AM 可在土壤中迅速降解, 并为土壤微生物提供 C 源, 使土壤中微生物数量增加。AM 很容易被土壤和生物活性水中的微生物所代谢, 在 22℃ 时, 25 ppm 的 AM 半衰期范围是 18 h~45 h, 降低温度和提高 AM 浓度都会增加 AM 的半衰期。有研究表明: 30℃ 时以 500 mg/kg 的 AM 加入到花园土中后, 5 d 后已经无法检测到 AM 单体的存在, 同时 AM 的分解产物还为土壤提供了 N 和 C 源, 并证明了这一降解过程为生化过程。土壤中 AM 再转化的主要途径是生物降解, 在 24 h 中其浓

度从 20  $\mu\text{g/L}$  减少到 1  $\mu\text{g/L}$ 。在有氧土壤中 74%~94% 的 AM 在 14d 中被降解; 在厌氧土壤中 64%~89% 的 AM 在 14d 中被降解, 最主要的原因是土壤条件不同, 其中酶的催化水解作用各异。

◆ 水 生物降解仍然是 AM 转化的主要途径, 许多微生物将 AM 作为唯一的 C 源和 N 源, 包括土壤细菌也是如此, 特别是杆状菌, 假单细胞菌和球菌。驯化后的微生物大大增强了生物降解的速率。未驯化的微生物可将河流中 10 ppm~20 ppm 的 AM 在 12d 内完全降解, 而用驯化的微生物在 2d 内就可将 AM 完全降解。Lande 研究发现, AM 在土壤中的分解和迁移不会污染到地下水, 因为土壤中 AM 的分解速度和迁移速度是保持平衡的。Brown 研究发现 AM 在自然水体中可生物降解, 在好氧条件下, 一般降解时间在 100h~700 h。

◆ 生物区 植物组织不能吸收 AM, 即使注射到植物组织中, 也会快速分解掉。通过实验发现, 鱼的尸体和内脏的生物浓缩因子分别是 0.86 和 1.12, 由此表明 AM 在生物体内不会有明显的聚集。

#### 4 结束语

从以上综述可见, PAM 降解形式主要有物理降解、化学降解和生物降解。其中, 物理降解在 PAM 产品使用过程中不易发生, 即使能发生, 其降解速度以及降解量都非常低。有关 PAM 生物降解的研究大多是从环境中分离出优势 PAM 降解菌种, 利用该微生物处理含 PAM 废水有很好的效果, 然而在 PAM 实际应用中, 虽然 PAM 生物降解几率最大, 若长时间的作用, 其对 PAM 产品的使用性能可以忽略不计。相比之下, 化学降解对 PAM 产品性能影响最大, 特别是氧化降解, 所以, 在 PAM 产品保存、使用过程中, 应尽量避免和氧气等物质长期接触, 尽量降低 PAM 产品中过氧化物、还原性有机杂质及金属离子含量。此外, PAM 的降解是一个复杂的过程, 还取决于本身数量、状态、性质及环境条件, 外界环境对其影响也很大。可以预见, 随着从不同角度、不同途径对 PAM 的降解行为研究的全面开展, 人们必将对其降解过程有一个更加清楚、全面的了解, 从而更加有效地控制 PAM 的降解。

#### 参考文献

[1] 詹亚力, 郭绍辉, 闫光绪. 部分水解聚丙烯酰胺降解研究进展[J]. 高分子通报, 2004, (2): 70~73

- [2] 朱麟勇, 常志英, 李妙贞等. 部分水解聚丙烯酰胺在水溶液中的氧化降解 I——温度的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(1): 113~116
- [3] 雒维国, 徐苏欣, 王世和. 采油污水中聚丙烯酰胺的化学降解特性研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(12): 38~42
- [4] Smith E A, Prues S L, Oehme F W. Environmental Degradation of Polyacrylamides. II. Effects of Environmental (Outdoor) Exposure[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1997, 37: 76~91
- [5] Silva M E S R, Dutra E R, Mano V, et al. Preparation and Thermal Study of Polymers Derived from Acrylamide[J]. Polymer Degradation and Stability [J]. 2000, 67(3): 491~495
- [6] Yang M H. Polymer Testing[J]. J Polymeric Material, 2000, 19: 85~91
- [7] 邵振波, 周吉生, 孙刚等. 部分水解聚丙烯酰胺驱油过程中机械降解研究——分子量、粘度及相关参数的变化[J]. 油田化学, 2005, 22(1): 72~77
- [8] Rho T, Kim C. Degradation of Polyacrylamide in Dilute Solution[J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 51: 287~293
- [9] 朱常发, 杨春明, 张正玲. 聚丙烯酰胺水溶液通过多孔介质机械降解后的理化性质研究 [J]. 国外油田工程, 1996, (1): 5~9
- [10] 包木太, 骆克峻, 耿雪丽等. 油田含聚丙烯酰胺废水的生物降解研究[J]. 油田化学, 2007, 24(2): 188~192
- [11] 余跃惠, 周玲革, 刘宏菊等. 油田含聚合物污水微生物处理初步研究[J]. 生态科学, 2005, 24(4): 344~346
- [12] Kay-Shoemaker J L, Watwood M E, Lentz R D, et al. Polyacrylamide as an Organic Nitrogen Source for soil Microorganisms with Potential Effects on Inorganic Soil Nitrogen in Agricultural Soil [J]. Soil Biology and Biochem, 1998, 30(8/9): 1045~1052
- [13] Jeanine L, Kay Shoemaker. Polyacrylamide as a Substrate for Microbial Amidase in Culture and Soil. Soil Biology and Biochemistry, 1998, 30(13): 1647~1654
- [14] 魏利, 马放. 一株聚丙烯酰胺降解菌的分离鉴定及其生物降解[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2007, (1): 57~60
- [15] 张英筠, 魏呐, 李凤凯等. 高效复合微生物菌剂聚丙烯酰胺的无害化降解[J]. 油气田环境保护, 2005, 15(4): 28~31
- [16] 池振明. 微生物生态学[M]. 山东: 山东大学出版社, 1999, 80~154
- [17] 李宜强, 沈传海, 景贵成等. 微生物降解 HPAM 的机理及其应用[J]. 石油勘探与开发, 2006, 33(6): 738~743

- [18] 黄峰, 卢献忠. 腐生菌对水解聚丙烯酰胺降解过程的研究 [J]. 石油炼制与化工, 2002, 33(3): 5~8
- [19] Grula M M, Huang M, Sewell G. Interaction of Certain Polyacrylamides with Soil Bacteria [J]. Soil Science, 1994, 158 (4): 291~300
- [20] 黄峰, 范汉香, 董泽华等. 硫酸盐还原菌对水解聚丙烯酰胺的生物降解性研究 [J]. 石油炼制与化工, 1999, 30(1): 33~36
- [21] 詹亚力, 杜娜, 郭绍辉. 聚丙烯酰胺水溶液的氧化降解作用研究 [J]. 石油大学学报(自然科学版), 2005, 29(2): 108~111
- [22] 高景恒, 郑刚, 王忠媛. 关于丙烯酰胺毒性的研究及相关规定(文献复习) [J]. 实用美容整形外科杂志, 2002, 13(3): 148~152
- [23] Tolstikh L I, Akimov N I, Golubeva I A, Shvetsov I A. Degradation and Stabilization of Polyacrylamide in Polymer Flooding Conditions [J]. Int. J. Polymeric Material, 1992, 17: 177~193
- [24] 刘晓冰. 影响聚丙烯酰胺在土壤和水分管理应用的因素 [J]. 农业系统科学与综合研究, 2003, 19(3): 164~168
- [25] Lande S S, Boach S J, Howar P H. Degradation and Leaching of Acrylamide in Soil [J]. J Environ Qual. 1979, 8(1): 133~137
- [26] Bologna L S, Andrawes F F, Barvenik F W, et al. Analysis of Residual Acrylamide in Field Crops [J]. Journal of Chromatographic Science, 1999, 37(7): 240~244
- [27] Shanker R, Ramakrishna C, Seth P K. Microbial Degradation of Acrylamide Monomer [J]. Archives of Microbiology, 1990, 154: 192~198
- [28] 董英, 郭绍辉, 詹亚力. 聚丙烯酰胺的土壤改良效应 [J]. 高分子通报, 2004, (5): 83~87
- [29] Brown L, Rhead M M, Bancroft K C C, Allen N. Model Studies on the Degradation of Acrylamide Monomer [J]. Water Res, 1980, 14, 775~778
- [30] Mccollister D D, Hake C L, Sadek S E, et al. Toxicologic Investigations of Polyacrylamides [J]. Toxicol. Appl. Pharmacol., 1965, 7, 639~651

(收稿日期 2008-01-17)

(编辑 李娟)

## 河北将在京津周围建成 23 个湿地保护区

环绕京津的河北省近年来加大了对湿地的保护力度, 到 2015 年, 河北将在京津周围共建成 23 个湿地自然保护区。近年来, 京津周围地区的滦河河口、衡水湖、白洋淀、北戴河沿海等湿地均得到有效保护。目前, 衡水湖和昌黎黄金海岸已建成国家级湿地类型保护区, 南大港、白洋淀、唐海、海兴已建成省级湿地类型保护区。另外, 张家口坝上的安固里淖、闪电河流域、察干淖也将建成省级自然保护区。

2007 年, 河北省有关部门批准建立了永年洼、南宫群英湖两个湿地公园, 并启动了塞罕坝湿地保护与恢复、小五台山保护区二期建设、白洋淀湿地保护与恢复 3 个项目, 总投资近 3000 万元。在河北, 湿地不但具有一般湿地的基本功能, 还具有防止海水倒灌、蝗灾的特殊功能, 对于当地社会生产和周边地区、尤其是京津地区的生态安全具有极特殊的意义。

(摘编自新华网 2008-04-17)