

微生物絮凝剂评价体系实验研究

张永奎,周 礼,董 丹,陈 晓,姚英杰

(四川大学化工学院,四川 成都 610065)

摘要:研究了 PO_4^{3-} 与 Ca^{2+} 对现有的微生物絮凝剂高岭土评价体系的影响。采用传统的烧杯实验,在未加入微生物絮凝剂情况下,仅投加 PO_4^{3-} 与 Ca^{2+} 进行实验。实验发现絮凝率随这两种无机离子的浓度和 pH 值的增加而增加。当 pH 值超过 7.0, PO_4^{3-} 浓度为 0.043 mmol/L, Ca^{2+} 浓度为 4.0 mmol/L 时,絮凝率超过 80%;pH 值达到 8.0 时,絮凝率最高达到 91%。实验表明,培养基中 PO_4^{3-} 浓度较高时,现有的微生物絮凝剂高岭土评价体系会受到 PO_4^{3-} 与 Ca^{2+} 的影响,不能真实地表示微生物絮凝剂的絮凝效果,需要对现有评价体系进行修改。

关键词:微生物;絮凝剂;实验评价体系

中图分类号:X17 文献标识码:B 文章编号:1004-693X(2007)02-0081-03

Experiment on evaluation system of microbial flocculant

ZHANG Yong-kui, ZHOU Li, DONG Dan, CHEN Xiao, YAO Ying-jie

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The influence of PO_4^{3-} and Ca^{2+} on the evaluation system of kaoline, a microbial flocculant, was investigated. The traditional beaker experiment was carried out with PO_4^{3-} and Ca^{2+} while without any microbial flocculants. It is proved that the flocculation effects increase with pH and the concentrations of PO_4^{3-} and Ca^{2+} . When pH exceeds 7.0, the concentrations of PO_4^{3-} and Ca^{2+} are 0.043 mmol/L and 4.0 mmol/L respectively, and the flocculation rate can be 80% above. When pH is 8.0, the flocculation rate can reach 91%. The experiment indicates that the evaluation system of kaoline is affected by PO_4^{3-} and Ca^{2+} when the concentration of PO_4^{3-} is high in the substrate. As the real flocculation efficiency cannot be achieved, the evaluation system needs to be modified.

Key words: microbial flocculant; evaluation system; Ca^{2+} ; PO_4^{3-}

微生物絮凝剂是由微生物菌体分泌的生物高分子物质,是一种新型的天然有机高分子絮凝剂。它在处理效果、安全性、处理成本上均优于现在广泛采用的化学及人工合成的有机高分子絮凝剂,因而越来越受到关注^[1]。近年来,国内外对微生物絮凝剂作了大量研究,筛选出了几十种包括细菌、霉菌、放线菌、酵母菌在内的具有絮凝能力的微生物^[2]。

在微生物絮凝剂研究的过程中,发现许多文献一般采用 Ca^{2+} 作为助凝剂,同时采用如下筛选培养基,水:1 000 mL,葡萄糖:10 g, K_2HPO_4 :5 g, MgSO_4 ·

$7\text{H}_2\text{O}$ 0.2 g,尿素 0.5 g, KH_2PO_4 2 g,NaCl 0.1 g,酵母膏 0.5 g,pH 值:7.5^[3-5]。培养基中 PO_4^{3-} 浓度达到 0.043 mmol/L,在絮凝效果的评价体系中又加入了浓度为 4 mmol/L 的 Ca^{2+} 离子,这两种离子在一定 pH 值条件下,即使没有加入微生物絮凝剂也能产生较好的沉降效果,从而影响微生物絮凝剂絮凝率的高低。

本文针对现有微生物絮凝剂评价体系存在的问题进行实验研究,探讨 pH 值、 Ca^{2+} 及 PO_4^{3-} 对絮凝效果的影响,从而得出较为合理的絮凝评价方法,为

后续微生物絮凝剂的研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 常用絮凝剂微生物培养基

培养基:水为 1 000 mL, K_2HPO_4 为 5 g, KH_2PO_4 为 2 g, 酵母膏为 0.5 g, pH 值为 7.0~7.5。其他成分略有差异,但对结果无影响^[3-5]。

1.2 实验材料

160 目高岭土,浓度分别为 0.043 mmol/L 的 KH_2PO_4 溶液和 90 mmol/L 的 $CaCl_2$ 溶液。

1.3 实验方法

在 100 mL 烧杯中配制 50 mL 质量浓度为 4 g/L 的高岭土悬浊液,快速搅拌 1 min,加入 1~2.5 mL 浓度为 90 mmol/L 的 $CaCl_2$ 溶液和 1 mL 浓度为 0.043 mmol/L 的 KH_2PO_4 溶液,使体系中的无机盐离子浓度达到传统絮凝剂评价体系中的无机盐离子浓度。再快速搅拌 4 min,然后慢速搅拌 4 min,在慢速搅拌过程中用浓度为 2.5 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 值。最后静置 10 min,小心取上清液测 OD_{550} ,记为 B,空白样操作同上,只是不加入 KH_2PO_4 溶液, OD_{550} 值记为 A,则絮凝率 = $(A - B) \times 100\% / A$ 。

2 结果与讨论

2.1 高岭土粒径对絮凝效果的影响

由于在实验中发现高岭土体系很不稳定,在不调 pH 值与不加入任何试剂的情况下,静置后高岭土悬浊液吸光度值变化很大。这种现象是由于所用高岭土粒径大小差异太大,导致沉降速度差别大。实验证明,所使用的高岭土在未过筛时,吸光度值差异最大可达 0.3,所以必须将其粒径控制在一定范围内。经过筛选,发现 160 目的高岭土体系较为稳定。5 组 160 目高岭土平行样的静置时间与 OD_{550} 的变化曲线见图 1。由图 1 可以看出,在静置 10 min 时,160 目高岭土体系的吸光度均值为 0.709,方差为 0.0026,说明 160 目高岭土比较稳定,可以作为评价体系使用。

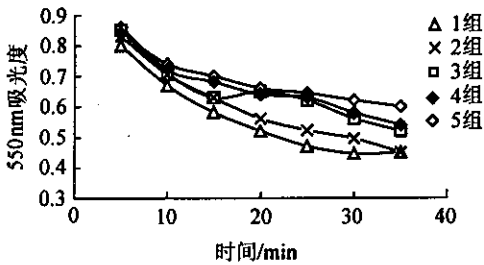


图 1 5 组高岭土静置时间与 OD_{550} 的关系

2.2 pH 值对絮凝率的影响

$c(Ca^{2+})$ 为 4.0 mmol/L 在不同 pH 值下对高岭

土悬浊液沉降效果的影响实验结果见图 2。从图 2 可以看出,随着 pH 值的增加,高岭土悬浊液沉降的越好。当 pH 值大于 8 时,絮凝率超过了 60%;当 pH 值达到 8.6 时,絮凝率达到 72%。出现这种现象的原因主要在于高岭土悬浊液里的细小微粒表面带负电荷,从而在表面形成负-正双电层,加入阳离子(如 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Na^{+} 等)能压缩胶体离子表面的双电层,降低 Zeta 电位,同时也可以中和表面电荷,使胶体颗粒脱稳,相互吸引产生沉淀^[8],故只加入 Ca^{2+} 也具有一定的絮凝效果。研究发现,对许多微生物絮凝剂, Ca^{2+} 的效果最好^[6-7]。而随着 pH 值逐渐升高,会形成越来越多的 $Ca(OH)_2$ 沉淀,吸附周围已经脱稳的小微粒而产生更好的絮凝效果。

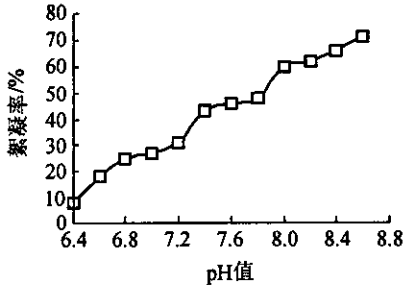


图 2 Ca^{2+} 对高岭土悬浊液沉降的影响

所以,在不同 pH 值下衡量微生物絮凝剂的絮凝率,必须排除 $Ca(OH)_2$ 沉淀的影响。评价体系中的 pH 值最好控制在 6.4 以下,此时 $Ca(OH)_2$ 沉淀造成的絮凝率不超过 10%,可以忽略。

2.3 不同 pH 值下 Ca^{2+} 浓度对絮凝的影响

不同浓度的 Ca^{2+} 与培养基中 0.043 mmol/L 的 PO_4^{3-} 在不同 pH 值条件下对絮凝率的影响实验结果见图 3。由图 3 可以看出,在不加微生物絮凝剂情况下, Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 作用就可以得到比较好的沉降效果。在 PO_4^{3-} 浓度一定的条件下,絮凝率随 Ca^{2+} 浓度和 pH 值增加而增加。当 Ca^{2+} 浓度为 4.0 mmol/L 时, pH 值大于 7 时,絮凝率就大于 80%,随着 pH 值的升高,甚至有超过 90% 的絮凝率。所以,在这种无机盐粒子浓度下,微生物絮凝剂作用大小的判定受到极大的干扰。随着 Ca^{2+} 浓度的逐渐减小,絮凝率逐渐降低,当加入 Ca^{2+} 浓度为 1.6 mmol/L 时,絮凝率

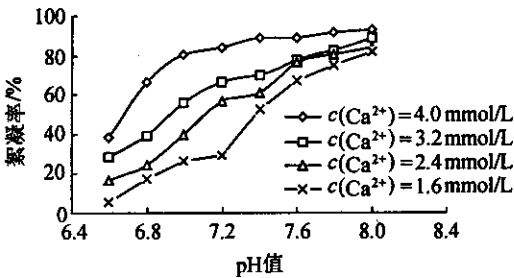


图 3 Ca^{2+} 与 pH 值对絮凝的影响

已经下降到一个很低的水平,对比此时的絮凝率和单独只加入 Ca^{2+} 的絮凝率,可以发现,此时 PO_4^{3-} 的作用很小,几乎可以忽略。在悬浊液中加入 Ca^{2+} 能压缩胶体离子表面的双电层,降低 Zeta 电位,同时也可以中和表面电荷,使胶体颗粒脱稳^[8]。同时加入 PO_4^{3-} ,虽然浓度很低,但在一定 pH 值条件下,也能形成少量沉淀,这些沉淀能够吸引周围已经脱稳的胶体,逐渐形成能够较快沉降的沉淀。

除去 Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 的影响,pH 值也是一个很重要的影响因素。由图 3 可以看出,当 pH 值为 6.6 时 4 种浓度的 Ca^{2+} 条件下的絮凝率均不超过 40%,随着 pH 值增加,絮凝率也随之增加,当 pH 值增加到 8 时 4 种浓度的 Ca^{2+} 条件下的絮凝率均超过 75%,且当 Ca^{2+} 浓度为 4.0 mmol/L 时,此时絮凝率超过 90%。可见 pH 值在 6.6~8 这个范围内,絮凝率与 pH 值成正比,这种现象是由于在这个 pH 值范围内,pH 值越高, Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 生成沉淀越多。

所以,要想尽量避免 Ca^{2+} 与 PO_4^{3-} 的干扰,一个方法是降低 Ca^{2+} 的浓度。综合图 2 和图 3 可以看出,当评价体系中 Ca^{2+} 浓度为 1.6 mmol/L,培养基中 PO_4^{3-} 浓度为 0.043 mmol/L 时, Ca^{2+} 与 PO_4^{3-} 对絮凝的影响最大不超过 20%,基本可以忽略。

2.4 不同 pH 值下 PO_4^{3-} 浓度对絮凝的影响

浓度为 4.0 mmol/L 的 Ca^{2+} 与不同浓度的 PO_4^{3-} 在不同 pH 值条件下对絮凝的影响实验结果见图 4。由图 4 可以看出,与图 3 类似,在 Ca^{2+} 浓度一定的条件下,絮凝率随 PO_4^{3-} 浓度和 pH 值增加而增加。

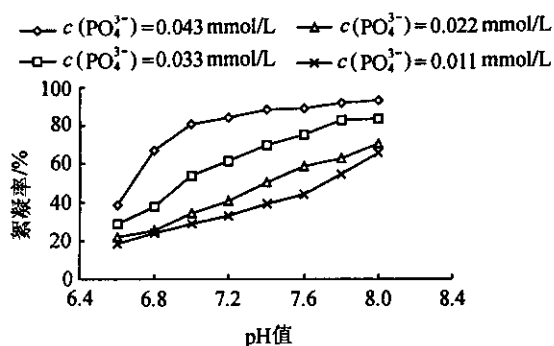


图 4 PO_4^{3-} 浓度和 pH 值对絮凝的影响

所以,要想尽量避免 Ca^{2+} 与 PO_4^{3-} 的干扰,另一个方法是降低 PO_4^{3-} 的浓度。综合图 2 和图 4 可以看出,当评价体系中 Ca^{2+} 浓度为 4.0 mmol/L,与只加入 Ca^{2+} 空白样比较,如培养基中 PO_4^{3-} 浓度为 0.011 mmol/L 时,则无机离子对絮凝率的影响最大不超过 20%。

3 结 论

在微生物絮凝剂通用培养基中, PO_4^{3-} 浓度一般

达到 0.043 mmol/L,在评价体系中,当 Ca^{2+} 浓度达到 4.0 mmol/L,pH 值为 7.0~7.5 时,这两种离子对絮凝率的影响较大,不能客观真实地反映微生物絮凝剂的絮凝效果。故用传统评价体系进行微生物絮凝剂的评价时,必须控制培养基中 PO_4^{3-} 浓度, Ca^{2+} 浓度及 pH 值。

通过实验得出结论:①若评价体系加入浓度为 4.0 mmol/L 的 Ca^{2+} 作助凝剂,pH 值应控制在 6.4 以下。②若既加入 Ca^{2+} 作助凝剂,又用含 PO_4^{3-} 的微生物发酵液评价微生物絮凝剂絮凝效果,必须综合考虑 Ca^{2+} 浓度、 PO_4^{3-} 浓度和 pH 值 3 个因素;当培养基中 PO_4^{3-} 浓度为 0.043 mmol/L 时,评价体系中 Ca^{2+} 浓度不能超过 1.6 mmol/L,同时 pH 值不能超过 6.8;当评价体系中 Ca^{2+} 浓度为 4.0 mmol/L,培养基中 PO_4^{3-} 浓度不能超过 0.011 mmol/L,同时 pH 值不能超过 6.5。

参考文献:

- [1] 游映玖.微生物絮凝剂的研究现状和成果[J].环境科学与技术,2001(1):43-45.
- [2] 马放,李淑更,金文标,等.微生物絮凝剂的研究现状及发展趋势[J].工业用水与废水,2002(1):7-9.
- [3] 成文,黄晓武,胡勇有,等.四株微生物絮凝剂产生菌生长条件的研究[J].华南师范大学学报:自然科学版,2004(1):92-95.
- [4] 湛雪辉,湛含辉,姜涛,等.微生物絮凝剂产生菌的筛选及絮凝特性研究[J].环境科学与技术,2003(2):11-12.
- [5] 黄晓武,胡勇有,浦跃武,等.微生物絮凝剂产生菌的筛选和特性研究[J].工业用水与废水,2002,33(3):5-7.
- [6] TAKEDA M, KOIZUMI J, MATSUOKA H, et al. Factors affecting the activity of a protein bioflocculant produced by *Nocardia amarae* [J]. J Ferment Bioeng, 1992, 74: 408-409.
- [7] FATTOM A, SHILO M. *Phormidium*, J-1 bioflocculant: production and activity [J]. Arch Microbiol, 1984, 139: 421-426.
- [8] 郑怀礼.生物絮凝剂与絮凝技术[M].北京:化学工业出版社,2004:69-70.

(收稿日期:2005-07-31 编辑:高渭文)

