

摇床试验法对聚天冬氨酸的生物降解性研究

黄远星¹, 雷中方¹, 薛丹青²

(1. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433; 2. 上海石化科技开发公司, 上海 200540)

[摘要] 用摇床培养试验方法, 以 COD_{Mn} 指数为指标, 研究了一种聚天冬氨酸(PASP)在不同条件下的生物降解性。结果表明:聚天冬氨酸是一种易于生物降解的物质, 但不能在摇床试验条件下被完全无机化。

[关键词] 聚天冬氨酸; 生物降解性; 摇床培养试验法

[中图分类号] TQ317.4 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2003)12-0026-03

Study on the biodegradability of polyaspartic acid by shaking-bottle incubating test

Huang Yuanxing¹, Lei Zhongfang¹, Xue Danqing²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China;

2. Shanghai Petrochemical Technology Company Limited, Shanghai 200540, China)

Abstract: With COD_{Mn} being organic substance contents, the biodegradability of a kind of polyaspartic acid (PASP) under different conditions has been investigated by the shaking-bottle incubating test. The results indicate that PASP is biodegradable, but could not be mineralized completely under the experimental conditions.

Key words: polyaspartic acid; biodegradability; shaking-bottle incubating test method

20世纪90年代初期,聚天冬氨酸(PASP)类阻垢剂在美国问世^[1],这类物质无毒,可生物降解^[2],阻垢性能优越^[3],热稳定性好,除作为阻垢剂应用于水处理工业外^[4],还可以作为缓蚀剂^[5]、降粘剂、洗涤剂添加剂^[6]、肥料增效剂^[7]等广泛应用于农业、日用化学、医药等多个领域。

实际应用中的聚天冬氨酸以钠盐形式存在,为有粘性的棕红色液体。聚天冬氨酸有直接法和间接法两种合成路线^[3],通过不同的合成路线及在不同的合成条件下(如有无催化剂、反应温度不同等)生成的聚天冬氨酸产品在结构、性能、相对分子质量大小等方面都不相同^[1]。作为绿色产品,聚天冬氨酸的

生物降解性是它的一个重要属性。笔者研究了在不同条件下一种聚天冬氨酸的生物降解情况,并对其生物降解性进行了合理评价。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

仪器:DSHZ-300 多用途水浴恒温振荡器;试剂:聚天冬氨酸样品,由上海石化科技开发公司淼清水处理公司提供。

磷酸盐缓冲液:8.50 g KH_2PO_4 , 21.75 g K_2HPO_4 , 33.40 g $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ 及 1.70 g NH_4Cl , 溶于蒸馏水,稀释到 1 000 mL,其 pH 应保持在 7.4 左右。溶液中各组分质量浓度: KH_2PO_4 为 8.50 g/L, K_2HPO_4 为

[2]唐文伟,等. 废水处理中湿式氧化技术研究进展[J]. 上海环境科学, 1999, 18(5):220

[3]Debellefontaine H, Foussard J N. Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe[J]. Waste Management, 2000, 20(1):15-25

[4]Eftaxias A, et al. Kinetic modelling of catalytic wet air oxidation of phenol by simulated annealing[J]. Applied Catalysis B: Environ-

mental, 2001, 33(2):175-190

[5]Kacar Y, Alpay E, et al. Pretreatment of afyon alcaolide factory's wastewater by wet air oxidation (WAO)[J]. Water Research, 2003, 37(5): 1 170-1 176

[作者简介] 唐文伟(1968—), 2000年毕业于同济大学, 博士学位, 讲师。电话:021-68982592, 65981594。
E-mail: tangww@mail.tongji.edu.cn。

[收稿日期] 2003-06-23

21.75 g/L, Na_2HPO_4 为 26.60 g/L, NH_4Cl 为 1.70 g/L; CaCl_2 溶液: 36.40 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 溶于蒸馏水, 稀释到 1 000 mL, 溶液中 CaCl_2 质量浓度为 27.50 g/L; MgSO_4 溶液: 22.50 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于蒸馏水, 稀释到 1 000 mL。溶液中 MgSO_4 质量浓度为 11.00 g/L; FeCl_3 溶液: 0.25 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于蒸馏水, 稀释到 1 000 mL, 加一滴 HCl , 以防止沉淀产生。溶液中 FeCl_3 质量浓度为 0.15 g/L; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液: 40.00 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶于蒸馏水, 稀释到 1 000 mL。溶液中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 质量浓度为 40.00 g/L。

接种物: 上海曲阳污水处理厂活性污泥。经曝气 48 h 后静置沉淀 2 h, 弃去上清液, 备用。

1.2 实验方法

将待测物质 PASP 用蒸馏水配成一定浓度的溶液, 每升该溶液中添加营养盐: 1 mL CaCl_2 溶液, 1 mL MgSO_4 溶液, 1 mL $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液, 4 mL FeCl_3 溶液, 2 mL 磷酸盐缓冲液, 接种物适量。另取蒸馏水代替待测物质 PASP 溶液, 添加等量营养盐及接种物, 做空白对照实验。

将配好的上述混合液分装于 100 mL 锥形瓶中, 每瓶 50 mL 混合液, 用棉花塞封口, 外罩双层纱布, 扎紧后置于水浴恒温振荡器内。在室温 ($26 \sim 28^\circ\text{C}$), 120 r/min 的转速条件下培养, 实验周期为 20~30 d。每隔若干天取出一锥形瓶, 将混合液用定性滤纸过滤后, 测定滤出液的 COD_{Mn} , 以 COD_{Mn} 表征其中有有机物含量。

空白组操作同上。

用样品的 COD_{Mn} 减去空白的 COD_{Mn} , 即得到净 COD_{Mn} , 根据该净 COD_{Mn} 计算样品的降解率如下:

$$\text{第 } n \text{ 天降解率} = \frac{\text{初始净 } \text{COD}_{\text{Mn}} - \text{第 } n \text{ 天净 } \text{COD}_{\text{Mn}}}{\text{初始净 } \text{COD}_{\text{Mn}}} \times 100\%$$

1.3 TOC 和 MLSS 的测定

TOC(总有机碳), 本试验用样品中碳元素含量代替。碳元素含量由中国科学院上海有机化学研究所测定。MLSS(污泥浓度), 在本实验中代表接种物浓度。

2 结果与讨论

2.1 高接种物浓度下 PASP 的降解率

2.1.1 高浓度 PASP 溶液在高接种物浓度下的降解率

高浓度 PASP 溶液在高接种物浓度下的降解率如图 1 所示。本组实验测试 COD 所用方法为重铬酸钾法。

在 1.2 g/L 的接种物质量浓度之下, TOC/MLSS

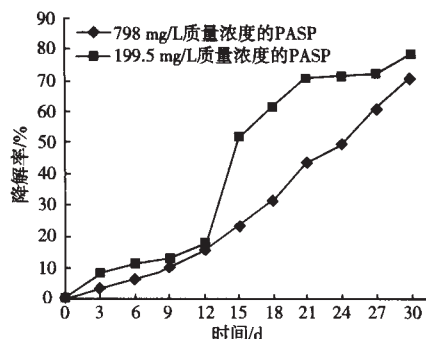


图 1 高浓度 PASP 在高接种物浓度下的降解率

为 0.23。由图 1 可知, 质量浓度高达 798 mg/L 的 PASP, 降解率最高可达 70.68%, 但是需在第 30 d 才能达到, 在最初的 3 d 内降解率仅能达到 3.16%。从第 9 d 开始, PASP 的降解速度明显加快, 这说明微生物对高浓度的 PASP 有一个逐渐适应的过程, 在此之后, 微生物开始将其作为营养物进行较充分的持续利用。PASP 最后的分解率并未达到 100%, 其原因可能为接种物数量不足或 PASP 大分子中本身有难以被微生物分解利用的部分。

为摸索 PASP 在何种条件下降解率可达到 100%, 将接种物质量浓度提高至 2.0 g/L, 而 PASP 质量浓度降低至 199.5 mg/L, 相应 TOC/MLSS 为 0.035, 由图 1 可观察到 PASP 在 30 d 之内降解率达到最高值 78.56%, 但仍不能达到 100%。除此之外, 在第 3 d 的降解率也仅为 7.85%, 从第 12 d 左右开始, 降解率有大幅度提高, 这一现象与上例相似, 说明微生物对高浓度的 PASP 适应期约为 8~12 d。其机理可能为难以分解的 PASP 大分子最开始只能被接种物中的一小部分适应性较强的微生物所利用, 当这部分微生物把 PASP 分解成为较小及较容易被利用的小分子代谢产物后, 其余的微生物就可以利用这些代谢产物进行生命活动, 表现为 PASP 的降解率有了明显的提高。PASP 的降解率在第 30 d 后仍有提高趋势, 说明 PASP 还能够被继续降解, 但耗时太长, 本实验不对其进行进一步讨论。

2.1.2 低浓度 PASP 溶液在高接种物浓度下的降解率

低浓度 PASP 在高接种物浓度下的降解率如图 2 所示。

在接种物质量浓度高达 2.2 g/L, TOC/MLSS 为 0.003 8 的情况之下, 由图 2 可知, 质量浓度为 23.94 mg/L 的 PASP 分解迅速, 在第 4 d 测得的降解率即达到 89.7%, 第 8 d 就获得了 100% 的降解率。质量

浓度为 47.88 mg/L 的 PASP, 相应 TOC/MLSS 为 0.007 6, 在第 4 d 的降解率为 35.2%, 并在第 20 d 达到 100%。质量浓度为 95.76 mg/L 的 PASP, TOC/MLSS 为 0.015, 在第 12 d 的降解率也可达到 91.2%。由此可见, 低浓度的 PASP 在高浓度的污泥中可被降解到用本方法无法检测出的程度, PASP 浓度越低, 相应的降解速度也越快, 这一结果虽然不能确定 PASP 已经被完全转化为无机物, 但是能够证实低浓度的 PASP 可以得到较彻底的降解。

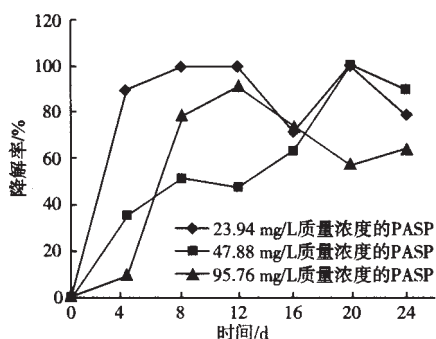


图2 低浓度 PASP 在高接种物浓度下的降解率

2.2 低接种物浓度下 PASP 的降解率

2.2.1 低接种物浓度下 PASP 的降解率(I)

低接种物浓度下 PASP 的降解率(I)如图3所示。

在接种物质量浓度为 93.6 mg/L, TOC/MLSS 为 0.298 的条件下, 由图3可知, 质量浓度为 39.9 mg/L 的 PASP 就能得到充分降解, 降解率在第4 d即达到 45.8%, 并在第16 d达到 100%。PASP 浓度保持不变, 接种物质量浓度降低至 46.8 mg/L, TOC/MLSS 变为 0.149 之后, PASP 仍然分解迅速, 并在第12 d测得 99.4%的降解率。这一现象表明: 当接种物浓度足够高时, 对低浓度 PASP 的分解速度和分解程度差别不大。

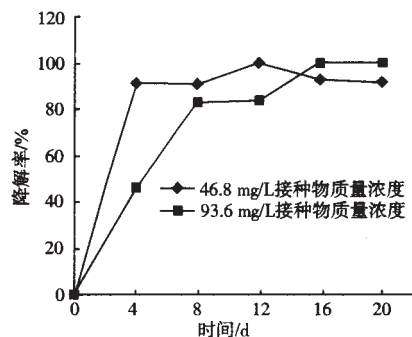


图3 低浓度 PASP 在低接种物浓度下的降解率(I)

2.2.2 低接种物浓度下 PASP 的降解率(II)

低接种物浓度下低浓度 PASP 的降解率(II)如图4所示。

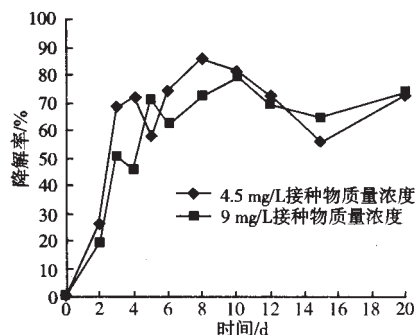


图4 低接种物浓度下低浓度 PASP 的降解率(II)

继续降低污泥质量浓度至 4.5 mg/L 和 9 mg/L, 并适当提高 PASP 质量浓度至 47.88 mg/L, 此时 TOC/MLSS 分别为 3.66 和 1.83, 观察到在这两种条件下, 接种物对 PASP 仍表现出良好的去除能力, 由图4可知, 4.5 mg/L 的接种物质量浓度对 PASP 的降解率在第8 d达到最高值 86.2%, 9 mg/L 的接种物质量浓度对 PASP 的降解率在第10 d达到最高值 78.9%。这一结果表明: 在低到只有几 mg/L 的接种物浓度之下, 几十 mg/L 的 PASP 就可以得到大部分的降解, 但降解率不能达到 100%, 说明 PASP 大分子中有难以断开的化学键, 使得其不能完全无机化。

D. D. Alford 等人的研究认为: 可能是 PASP 大分子中的 β -酰胺键或 D-天冬氨酸限制了 PASP 的进一步降解, Tomohiro Hiraishi 等人则认为: PASP 的手性、单节显性单元以及酰胺键均不影响 PASP 的生物降解性, 影响 PASP 生物降解率的主要因素在于其不规则末端基团的增加^[8]。

3 结论

在足够数量微生物的存在条件下, 低浓度 PASP 可被很好地降解, 其降解率可在 10 d 之内达到 80% 以上, 但并不能被彻底转化为无机物质, 这说明 PASP 大分子中存在一些难以断开的化学键, 使得它不能完全被微生物所利用。高浓度的 PASP 也可以得到较高等度的降解, 其降解率可达 70% 以上, 但这一降解率在 20 d 以后才能获得, 而且微生物需要一个长达 8~10 d 的适应过程。

(下转第 40 页)

可恢复 5.1%; 用硫酸浸泡去除部分无机结垢污染物,膜通量可恢复 17.8%; 柠檬酸能清除剩下的无机垢污染物,膜通量可恢复 9.2%。

(3)在膜外表面的污染物主要为生物膜和凝胶层污染,而膜内表面的污染物主要为滋生的微生物和无机污染物。对应各步清洗后膜通量的恢复,可以推出,在试验的工艺条件下,无机物污染对膜过滤阻力的影响较大。

(4)适当改变膜组件结构,改进膜操作条件以及减小进水硬度可延缓膜污染,延长膜的清洗周期。

[参考文献]

- [1]刘锐,黄霞,陈吕军,等. 一体式膜-生物反应器处理洗浴污水[J]. 中国给水排水,2001,17(1):5-8
- [2]王连军,荆晶,孙秀云,等. 膜生物反应器组合工艺稳定运行特性

(上接第7页)

- [2] Pereboom J H F. Methanogenic granule development in full scale internal circulation reactors[J]. Water Science and Technology,1994,30(8):9-21
- [3]Habets L H A. Anaerobic treatment of in-line effluent in an internal circulation reactor[J]. Water Science and Technology,1997,35(10):189-197
- [4]贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.335-347
- [5]吴允. 啤酒生产废水处理新技术——内循环反应器[J]. 环境保护,1997,(9):18-19
- [6]何晓娟. IC-CIRCOCX 工艺及其在啤酒废水处理中的应用[J]. 给水排水,1997,23(5):26-28
- [7]戚恺. IC 反应器在造纸行业的应用[J]. 国际造纸,2001,20(3):59-60

(上接第28页)

[参考文献]

- [1]徐耀军,杨文忠,唐永明,等. 聚天冬氨酸的阻垢缓蚀性能[J]. 南京工业大学学报,2002,24(1):87-89
- [2]韶晖,冷一欣,蒋俊杰,等. 新型绿色钻井液降粘剂——聚天冬氨酸[J]. 江苏石油化工学院学报,2002,14(1):4-6
- [3]熊蓉春,董雪玲,魏刚. 绿色生物高分子聚天冬氨酸的合成及其阻垢性能研究[J]. 工业水处理,2001,21(1):17-20
- [4]魏刚,许亚男,熊蓉春. 阻垢剂的可生物降解性研究[J]. 北京化工大学学报,2001,28(1):59-62
- [5]霍宇凝,刘珊,陆柱. 新型水处理剂聚天冬氨酸的研究[J]. 华东

的研究[J]. 环境工程,2000,18(3):19-21

- [3]Fan Linhua, Harris John L, Roddick Felicity A, *et al.* Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes[J]. Wat. Res., 2001,35(18):4455-4463
- [4]Hongjoo Lee, Amy Gary, Cho Jaewon, *et al.* Cleaning strategies for flux recovery of an ultrafiltration membrane fouled by natural organic matter[J]. Wat. Res., 2001,35(14):3301-3308
- [5]Lee Jungmin, Ahn Won-Yong, Lee Chung-Hak. Comparison of the filtration characteristics between attached and suspended growth microorganisms in submerged membrane bioreactor[J]. Wat. Res., 2001,35(10):2435-2445
- [6]刘锐,黄霞,汪诚文,等. 一体式膜生物反应器长期运行中的膜污染控制[J]. 环境科学,2000,21(2):58-61

[作者简介] 刘晓东(1963—),南京理工大学在职博士生,副教授。电话:025-4315941。E-mail:ljwang_public1@ptt.js.cn。

[收稿日期] 2003-02-28

[8]贺延龄. 废水厌氧处理技术的新进展——IC 反应器在造纸工业上的应用[J]. 纸和造纸,2001,(6):45-47

- [9]张晓彦. IC 厌氧工艺处理味淋酒废水的应用[J]. 酿酒科技,2002,(4):77-78
- [10]吴静,等. 新型高效内循环反应器[J]. 中国给水排水,2001,17(1):26-29
- [11]张忠波,陈吕军,胡纪萃. IC 反应器的发展[J]. 环境污染与防治,2000,(3):39-41
- [12]买文宁. 生物化工废水处理技术及工程实例[M]. 北京:化学工业出版社,2002.91-92
- [13]王江全. 柠檬酸废水处理工艺[J]. 江苏环境科技,2000,(9):21-23
- [14]崔延龄. 用 IC 厌氧反应技术处理制浆废水[J]. 纸和造纸,2002,(3):57

[作者简介] 王锴(1976—),郑州大学在读硕士研究生。

[收稿日期] 2003-05-02

理工大学学报,2000,26(3):298-301

- [6]白艳. 聚天冬氨酸的合成进展及用途[J]. 应用化工,2000,29(3):1-2
- [7]李建军,张晓琳. 聚天冬氨酸的合成[J]. 化学工业与工程,2001,18(4):242-245
- [8]Hiraishi Tomohiro, Kenji Tabata, Yoshiharu Doi. Microbial and enzymatic hydrolysis of polyaspartic acid[J]. RIKEN Review, 2001,12(42):81-84

[作者简介] 黄远星(1977—),复旦大学在读硕士研究生。E-mail:huangyuanxing@sina.com。

[收稿日期] 2002-12-21