

淀粉废水生产微生物絮凝剂及发酵动力学特征

郭俊元*,张宇哲,赵 净 (成都信息工程大学资源环境学院,四川 成都 610225)

摘要: 以淀粉生产废水为原料制备微生物絮凝剂,考察了外加磷酸盐、氮源对微生物絮凝剂产量和絮凝活性的影响,分析了絮凝菌的生长与代谢特征,检测了发酵过程中 pH 值、COD、氨氮、及总磷的变化规律,分别利用 Logistic 和 Luedeking-Piret 模型对絮凝菌生长和代谢产物生成的动力学过程进行了拟合,并探索了微生物絮凝剂对淀粉废水的絮凝沉降性能.结果表明,外加 6g/L 的磷酸盐($K_2HPO_4:KH_2PO_4=2:1$, w/w)和 2g/L 的尿素,所制备微生物絮凝剂的产量和絮凝活性分别显著提高至 0.96g/L 和 92.8%.在对数生长期,菌体干重、细胞浓度 OD_{600} 和菌落数分别迅速增加至 1.58g/L、0.86 和 5.3×10^7 cfu/mL,淀粉废水培养基的 COD、氨氮、总磷分别由 7836、975、712mg/L 迅速降低至 1736、188、146mg/L. 絮凝菌发酵结束后,发酵培养基的 pH 值由 6.8 略降至 6.5.絮凝菌代谢获得的微生物絮凝剂中多糖含量为 96.2%,基本不含蛋白质.Logistic 和 Luedeking-Piret 模型的拟合结果能够较好地描述絮凝菌生长和代谢产物生成的动力学过程.此外,本实验制备的微生物絮凝剂在投加量为 30mg/L 时,能够去除淀粉废水中 48.6% 的 COD 和 71.9% 的浊度.

关键词: 淀粉废水; 微生物絮凝剂; 生长曲线; 发酵动力学

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2016)09-2681-08

Production and fermentation kinetics characteristics of a bioflocculant by using potato starch wastewater. GUO Jun-yuan*, ZHANG Yu-zhe, ZHAO Jing (College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China). *China Environmental Science*, 2016,36(9): 2681~2688

Abstract: Potato starch wastewater was used for bioflocculant-producing bacteria *Rhodococcus erythropolis* to produce bioflocculant. Effects of extra phosphate and nitrogen in potato starch wastewater medium on bioflocculant yield and its flocculating activity were discussed. In addition, solution pH values and concentrations of COD, ammonium, and total phosphorus (TP) in the fermentation process were examined, and growth and producing kinetics of the bacteria were described by using Logistic and Luedeking-Piret models. Furthermore, settlement of the potato starch wastewater by this bioflocculant was investigated. The bioflocculant yield and its flocculating activity increased to 0.96g/L and 92.8% when the extra phosphate ($K_2HPO_4: KH_2PO_4 = 2:1$, w/w) and nitrogen were adjusted to 6g/L and 2g/L, respectively. During the logarithm phase, cell dry weight, cell density OD_{600} , and the number of colonies were increased to 1.58g/L, 0.86 and 5.3×10^7 cfu/mL, respectively. Concentrations of COD, ammonium, and TP of the potato starch medium were consumed rapidly from 7836, 975, and 712mg/L to 1736, 188, and 146mg/L, respectively. After the fermentation, pH value of the potato starch medium was slightly decreased to 6.5. The bioflocculant obtained during the strain's metabolism mainly contained 96.2% of polysaccharide, and there was almost no protein. Cell growth and bioflocculant production could be simulated with both the Logistic and Luedeking-Piret equations pretty well. Furthermore, when the bioflocculant dose was adjusted to 30mg/L, it can remove 48.6% of COD and 71.9% of turbidity from the potato starch wastewater in this study.

Key words: potato starch wastewater; bioflocculant; growth curve; fermentation kinetics

絮凝技术是国内外常用的一种提高水质处理效率的方法,技术核心是絮凝剂,与常规使用的聚合氯化铝(PAC)、聚丙烯酰胺(PAM)、聚合氯化铁(PFS)等相比,微生物絮凝剂具有高效、易降解和环境友好等优点,能够最大限度地避免二次污染问题^[1-4].目前,微生物絮凝剂已逐步应用于畜产废水、印染废水、食品加工废水、重

金属废水等的处理,但制备成本高制约着其推广

收稿日期: 2016-01-29

基金项目: 国家自然科学基金资助(项目批准号:51508043);四川省科技厅应用基础项目(2016JY0015);成都市科技局科技惠民技术研发项目(2015-HM01-00149-SF);成都信息工程大学中青年学术带头人科研人才基金资助(J201515)

* 责任作者, 讲师, gjy@cuit.edu.cn

应用^[5-7].以富含有机物或氮磷营养盐的废水或废弃物为原料生产微生物絮凝剂,是降低制备成本的有效途径,例如:More^[8]、Sun^[9]等利用污泥制备生物制剂,以实现降低制备成本的目的.本文作者也曾以剩余污泥制备微生物絮凝剂,并分析了其有效成分^[10].目前对于微生物絮凝剂的制备、成分分析、及其在废水中应用等的研究,取得了极大的进展.然而,对于培养基各成分在微生物代谢生成絮凝剂过程中的贡献、微生物生长和代谢过程之间的动力学关系等的研究非常缺乏^[11-13].

实验采用富含有机质的淀粉生产废水为原料制备微生物絮凝剂,考察絮凝菌发酵过程中菌体浓度、代谢产物浓度、基质浓度、pH 值等的变化规律,利用 Logistic 和 Luedeking-Piret 模型对絮凝菌生长和代谢产物生成的动力学过程进行拟合,以期制定最佳的控制策略,为菌株发酵过程的优化提供先决条件,为提高经济效益和实现工业化生产提供理论基础.

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 实验试剂配制 高岭土(分析纯,天津恒兴化学试剂制造公司),配制 4g/L 的悬浊液.NaOH 和 HCl(分析纯,天津大茂化学试剂厂)均配制 1mol/L 的溶液.

1.1.2 微生物菌株和微生物絮凝剂 实验所用菌株为红平红球菌(*Rhodococcus erythropolis*),保藏于中国典型微生物保藏中心(No.10543).微生物絮凝剂是菌株利用淀粉生产废水发酵制备,废水水质如表 1 所示:

表 1 淀粉废水水质

Table 1 Water quality of the potato starch wastewater

指标	COD (mg/L)	氨氮 (mg/L)	总磷 (mg/L)	浊度 (NTU)	pH
水质	7836	25	0.5	674	6.8

微生物絮凝剂的制备包括种子培养和发酵培养.种子培养基:蒸馏水 1L、葡萄糖 20g、酵母粉 5g、牛肉膏 2g、硫酸镁 2g、氯化钠 10g、pH=7.

挑取少许菌至种子培养基中,于发酵温度 35℃、摇床速度 150r/min 下培养得种子液.将种子液以 2%(V/V)的接种量接种至淀粉废水培养基中,相同条件下发酵 72h 得到发酵液.发酵液于 6000r/min、4℃ 条件下离心 10min,收集上清液,与两倍体积的丙酮充分混合,24h 后采用相同条件进行离心提纯,将离心后获得的沉淀物真空干燥,获得微生物絮凝剂.

1.2 实验方法

1.2.1 微生物菌株生长量和菌落数的测定 实验采用比浊法测定菌体细胞密度,实验过程中,以未接种的发酵培养基(采用相同的手段进行灭菌和发酵培养)作为对照组,对不同发酵阶段的发酵液,使用分光光度计测定波长 600nm 处的 OD 值,以反应本文微生物菌株的细胞数量.菌落数则是采用平板计数法进行计数.

1.2.2 絮凝率的测定 1.0L 高岭土悬液(4g/L)中加入 0.5g CaCl₂ 溶液作为助凝剂,再加入 2mL 发酵液,常温条件下,快速搅拌 1min (180r/min),慢速搅拌 4min (80r/min),静置 10min,取上清液,使用分光光度计测定波长 550nm 处的 OD 值 (OD₅₅₀),同时以未接种的培养基作对照.计算公式如下:

$$FR = \frac{B - A}{B} \times 100\% \tag{1}$$

式中:FR 为絮凝率;A 为絮凝后高岭土悬液的 OD₅₅₀;B 为高岭土原悬浊液的 OD₅₅₀.

1.2.3 微生物絮凝剂成分检测 本实验所制备的微生物絮凝剂其多糖含量采用苯酚—硫酸法测定,蛋白质含量采用考马斯亮蓝法测定^[14-15].

1.2.4 发酵动力学 Logistic 动力学方程能够反应菌株生长过程中因菌体浓度的增加对自身生长的抑制作用,常用来表述菌株生长的动力学过程^[16-17].Logistic 方程如下:

$$X(t) = X_m / [1 + e^{\ln(X_m/X_0) - \mu_m t}] \tag{2}$$

式中:X(t)为不同发酵时间的菌株浓度,g/L;X₀ 为发酵初始菌株浓度,g/L;X_m 为最大菌株浓度,g/L;t 为发酵时间,h;μ_m 为最大比生长速率,h⁻¹.

Luedeking-Piret 方程描述发酵过程中菌株生长和代谢产物生成之间的 3 种关系.①相关:代

谢产物的生成伴随着菌株生长,而且在菌株生长开始就有代谢产物生成,菌株生长进入稳定期后代谢产物的活性和生成量也达到最大,如寄生曲霉菌^[7];②部分相关:菌株生长阶段并无代谢产物生成,代谢产物是在菌株生长稳定期产生的,如地衣芽孢杆菌^[18];③不相关.如式(3)所示:当 $m_1 \neq 0$ 、 $m_2 = 0$ 时,产物生成和菌株生长之间相关;当 $m_1 \neq 0$ 、 $m_2 \neq 0$ 时,产物生成和菌株生长之间部分相关;当 $m_1 = 0$ 、 $m_2 \neq 0$ 时,表示产物生成和菌株生长之间不相关.

$$\frac{dP}{dt} = m_1 \frac{dX}{dt} + m_2 \quad (3)$$

式中: P 为絮凝剂产量, g/L; m_1 和 m_2 分别是与菌株生长和菌株浓度相关的参数.

1.2.5 微生物絮凝剂絮凝沉降淀粉废水 1L 淀粉废水中依次投加 0.5g CaCl_2 和一定量的微生物絮凝剂,常温条件下 200r/min 搅拌 10min,静沉 30min,取上清液,检测其中的 COD 浓度和浊度,从而明确微生物絮凝剂对淀粉废水的絮凝沉降性能及其最佳使用量.相同条件下,分别研究 0.5g CaCl_2 和上述最佳使用量的微生物絮凝剂单独处理淀粉废水的效果.

1.2.6 分析方法 根据《水和废水监测分析方法(第四版)》^[19],COD 浓度采用重铬酸钾法测定;氨氮采用水杨酸-次氯酸盐光度法测定;总磷采用钼锑抗分光光度法测定;pH 值采用多功能 pH 计(DELTA320A)检测.

2 结果与讨论

2.1 微生物絮凝剂的制备

2.1.1 外加磷酸盐对制备微生物絮凝剂的影响 研究表明,适量的磷酸盐有利于微生物发酵产生絮凝剂^[20].由图 1 可知,微生物絮凝剂的产量和絮凝活性均随着磷酸盐的增加呈先上升后下降趋势,磷酸盐($\text{K}_2\text{HPO}_4:\text{KH}_2\text{PO}_4=2:1, \text{w/w}$)浓度为 6g/L 时,絮凝剂产量和絮凝率分别达到最大值(0.75g/L 和 78.4%).磷酸盐浓度较低时,不足以提供微生物细胞合成核酸、磷脂等含磷化合物所需的重要元素;过高的磷酸盐含量则会抑制微生物细胞外多糖的分泌,从而降低发酵液的黏度、活

性、产量^[21].整体而言,与不添加磷酸盐的淀粉废水培养基所制备得到的絮凝剂相比(絮凝剂产量和絮凝率分别为 0.12g/L 和 66.8%),添加磷酸盐后,絮凝剂产量和絮凝活性均有提高,说明磷酸盐可以促进微生物絮凝剂产量的提高和絮凝活性的表达.

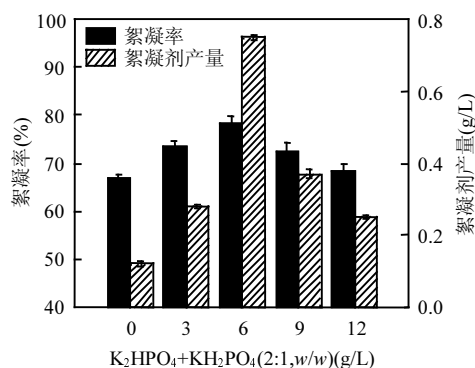


图 1 外加磷酸盐对微生物絮凝剂产量和絮凝率的影响

Fig.1 Effects of extra phosphate salts on biofloculant yields and its flocculating activities

2.1.2 外加碳源对制备微生物絮凝剂的影响 实验过程中,种子培养基中的碳源主要由葡萄糖提供,葡萄糖的浓度为 20g/L,采用《水和废水监测分析方法(第四版)》^[19]中的重铬酸钾法测定得知,种子培养基中 COD 浓度约为 17410mg/L,高于淀粉废水发酵培养基中 COD 的浓度 7836mg/L.由此,开展了外加碳源对微生物絮凝剂及其絮凝率的影响研究,淀粉废水中添加不同浓度的葡萄糖、蔗糖、水溶性淀粉、乙醇、甲醇,使得淀粉废水发酵培养基中 COD 浓度达到与种子培养基中的 17410mg/L 一致后,按照 2%(V/V)的接种量接种种子液,于发酵温度 35℃、摇床速度 150r/min 下发酵 72h 得到发酵液,按照 1.1.2 中的方法提取微生物絮凝剂,并按照 1.2.2 中的方法检测其对高岭土悬液的絮凝率.结果发现,与未添加碳源的 0.75g/L 和 78.4%相比,添加不同碳源后的淀粉废水发酵培养基所制备的微生物絮凝剂及其絮凝活性的增加幅度分别仅为 0.7%~1.1%和 1.3%~2.1%,考虑到经济成本,实验制备微生物絮凝剂的过程中无需外加碳源.

2.1.3 外加氮源对制备微生物絮凝剂的影响
由2.1.2可知,淀粉废水发酵培养基中的有机质足够满足微生物的增殖和代谢.然而,由淀粉废水水质可知,氮源的含量较低.因此,本实验研究了外加氮源对微生物絮凝剂制备的影响.由图2可知,分别添加2g/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、牛肉膏、尿素等无机或有机氮源,所制备的微生物絮凝剂其产量和絮凝活性均有所提高,说明上述氮源均有助于微生物的发酵及絮凝剂的积累,外加2g/L的尿素后,所制备的微生物絮凝剂其产量和絮凝活性分别增加到0.96g/L和92.8%.Li等^[18]的研究也显示出氮源对于微生物絮凝剂制备的不可或缺.

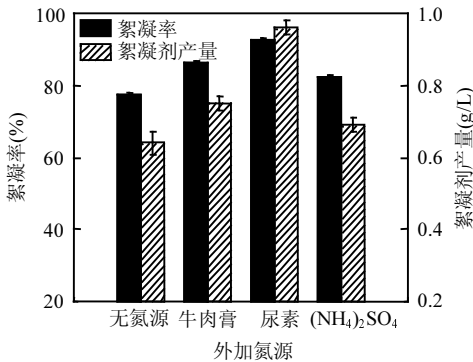


图2 外加氮源对微生物絮凝剂产量和絮凝率的影响
Fig.2 Effects of extra nitrogen sources on biofloculant yields and its flocculating activities

综上所述,本实验需在淀粉废水中外加6g/L的磷酸盐($\text{K}_2\text{HPO}_4:\text{KH}_2\text{PO}_4=2:1, \text{w/w}$)和2g/L的尿素,以提高微生物絮凝剂的絮凝活性和产量,在此条件下,淀粉废水发酵培养基中COD、氨氮、总磷的浓度分别为7836、975、712mg/L,pH基本没有变化.

2.2 生长曲线

由图3可知,6~60h是菌株对数生长期,能充分利用淀粉废水中丰富的有机物及外加的氮磷生长,菌体干重、细胞浓度 OD_{600} 和菌落数分别持续增加至1.58g/L、0.86和 $5.3 \times 10^7 \text{cfu/mL}$.菌株在78h进入衰亡期,菌体干重和细胞浓度 OD_{600} 依然有所增加,菌落数则逐渐减少.菌体干重的增加是由于其中不仅包含活菌,还包含死亡的

菌; OD_{600} 的上升趋势则归因于絮凝菌死亡引起的浊度增加;菌落数降低是由于其表述的是发酵过程中的活菌数,因此,菌落数的变化能够反应细菌在发酵过程中的真实生长趋势^[21].

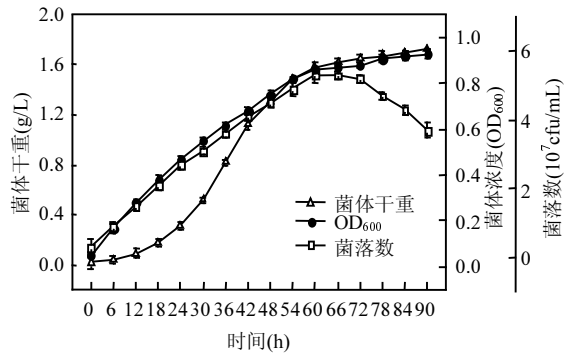


图3 菌株的生长曲线
Fig.3 Growth curve of the strain

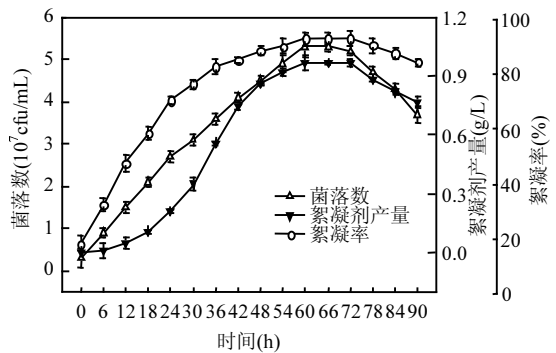


图4 菌株生长与微生物絮凝剂生产的关系
Fig.4 Relations between cell growth and biofloculant production

由图4可知,实验过程中,微生物絮凝剂的积累基本上是伴随着菌株生长过程的,絮凝剂产量随着培养时间的延长迅速增加至峰值0.97g/L(60h),其对高岭土悬液的絮凝率亦达到最大(93.1%).菌株进入衰亡期后,絮凝剂的产量继而降低,培养时间延长至90h时,微生物絮凝剂的产量随之降低至约0.77g/L,在衰亡期,絮凝剂产量的减少,可能与菌体细胞自溶和酶活性的降低有关^[22].上述结果说明代谢产物的生成和菌株生长之间的关系属于相关型.

2.3 发酵过程参数分析

由图 5 可知,菌株处于对数生长期时,淀粉废水发酵培养基中 COD 和氨氮含量分别从 7836、975mg/L 迅速降低至 1736、188mg/L.稳定期后期,COD 和氨氮含量缓慢减少,并维持在低水平,这是由于在对数生长期,菌体对有机物和氮源的利用速率较快.衰亡期(78~90h)氨氮含量有着缓慢回升的趋势,是由于菌体细胞大量死亡及菌体自溶致使胞内蛋白释放到培养基中的缘故^[20].

由图 6 可知,当淀粉废水发酵培养基中分别添加牛肉膏、尿素、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作为氮源时,在发酵过程中,均会有很少量的 NO_3^- 产生, NO_3^- 的最大产生量为 7.5mg/L,同时实验还发现,发酵过程中,发酵培养基中几乎没有 NO_2^- 产生.

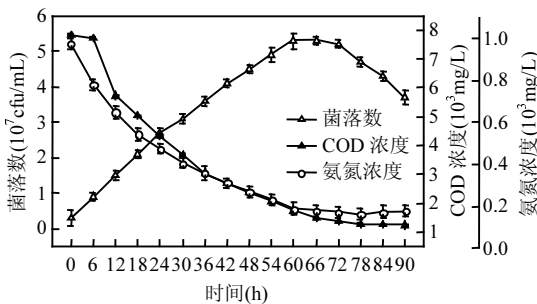


图 5 淀粉废水培养基 COD、氨氮随菌株生长的变化
Fig.5 Changes of COD and ammonium of the potato starch wastewater medium with cell growth

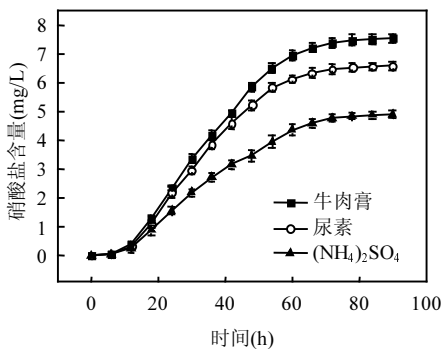


图 6 发酵过程中硝酸盐含量的变化

Fig.6 Changes of NO_3^- during the fermentation process

由图 7 可知,菌株处于对数生长期时,总磷的含量迅速减少至 146mg/L.菌株稳定期内总磷含

量缓慢减少,衰亡期(78~90h)总磷含量继续下降,说明菌体在对数生长期利用磷源的速率较快,磷不仅被菌株同化成为细胞组分,而且参与代谢过程中的磷酸化作用,用于贮存能量.微生物絮凝剂制备过程中,磷酸盐不止提供生物生长所需磷元素,而且可调节发酵过程中 pH 值的变化.图 7 中 pH 值先上升后下降,上升是由于絮凝菌生长和代谢过程中消耗了培养基中的酸性多糖类物质;随着菌体进入稳定期,pH 值略有下降,这是由于絮凝菌以有机物氧化分解的中间代谢产物为最终电子受体进行发酵,产生有机酸等物质,导致了 pH 值的下降^[21].但整体而言,pH 值变化并不显著,维持在 6.4~7.0 之间,这归因于磷酸盐的调节作用^[20].培养基中 H^+ 浓度增加时,与弱碱性盐(K_2HPO_4)结合形成弱酸性化合物,培养基 pH 值不会过度降低;相反,pH 值也不会过度升高.事实上,与发酵前发酵培养基的 pH 值 6.8 相比,发酵结束后, pH 值略降至 6.5.

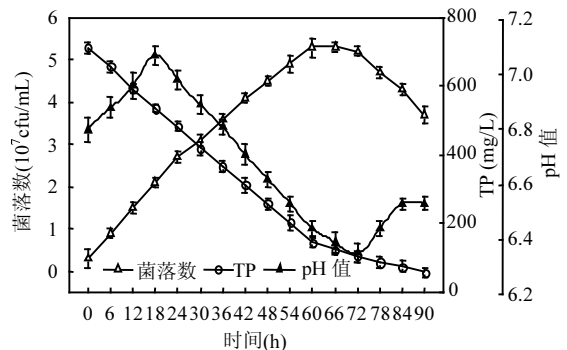


图 7 淀粉废水培养基总磷、pH 值随菌株生长的变化
Fig.7 Changes of TP and pH value of the potato starch wastewater medium with cell growth

2.4 发酵动力学特征

发酵过程中, $X_0=0.02\text{g/L}$, $X_m=1.72\text{g/L}$.对式(2)进行非线性拟合(图 8),得知 $\mu_m=0.125$.从而得到菌株生长动力学方程:

$$X(t) = \frac{1.72}{1 + e^{4.45 - 0.125t}} \quad (4)$$

由图 8 可知,计算值和实测值之间的拟合度 $R^2=0.99847>0.90$,说明该方程能够较好地拟合实验数据,并准确地描述菌株的生长过程.

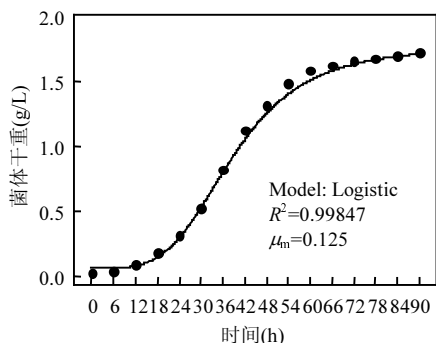


图8 菌株生长动力学模型拟合曲线

Fig.8 Fitting curves of cell growth kinetics of the strain

由于菌株发酵过程中代谢产物的生成和菌株生长之间相关($m_2=0$),因此,菌株产絮凝剂的动力学研究主要集中在生长期和稳定期.对式(3)两边求导,整理后得出:

$$P(t)=m_1\left[\frac{X_m}{1+e^{\ln(X_m/X_0)-\mu_m t}}-X_0\right] \quad (5)$$

对式(5)进行非线性拟合(图9),知 $m_1=0.628$. 从而得到絮凝剂生产动力学方程:

$$P(t)=0.628\left[\frac{1.72}{1+e^{4.45-0.125t}}-0.02\right] \quad (6)$$

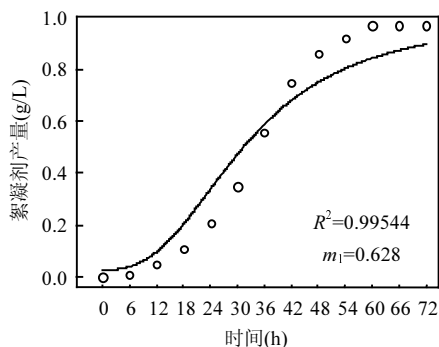


图9 微生物絮凝剂生产动力学模型拟合曲线

Fig.9 Fitting curves of biofloculant production kinetics

由图9可知,计算值和实测值之间的拟合度 $R^2=0.99544>0.90$,说明该方程能够较好地拟合实验数据,并准确地描述菌株产絮凝剂的动力学过程.

2.5 微生物絮凝剂成分分析及絮凝机理初探

通过苯酚—硫酸法和考马斯亮蓝法检测,发现实验所制备的微生物絮凝剂中多糖含量为

96.2%,基本不含蛋白质,初步说明本实验所制备的微生物絮凝剂其主要活性成分为多糖类物质,而非蛋白质.为进一步验证微生物絮凝剂的活性成分,实验分别研究了糖化酶(糖原磷酸化酶)、糖苷酶和蛋白酶对其絮凝活性的影响.实验结果表明,经胃蛋白酶、胰蛋白酶催化水解30min后,絮凝活性保留了原来的99.5%左右,而胃蛋白酶、胰蛋白酶本身不具备絮凝活性,说明本实验所制备的微生物絮凝剂表达絮凝活性的不是蛋白质类物质;经过糖苷酶处理30min后,发现絮凝活性没有降低或消失,而糖苷酶本身不具备絮凝活性,说明本实验所制备的微生物絮凝剂表达絮凝活性的成分中不含有糖蛋白类物质.经过淀粉酶、纤维素酶和糖化酶处理30min后,絮凝活性均下降到12.6%以下,而淀粉酶、纤维素酶和糖化酶本身不具备絮凝活性,说明本实验所制备的微生物絮凝剂表达絮凝活性的是糖类物质.由此,进一步说明本实验所制备的微生物絮凝剂其主要活性成分为多糖类物质.

实验继而采用红外光谱分析手段检测了微生物絮凝剂的特征功能基团,3400~3500 cm^{-1} 内的吸收峰是—OH和NH₂伸缩振动,其中3430 cm^{-1} 处的吸收峰是羟基中的—OH^[23];1632 cm^{-1} 处的吸收峰为—COO⁻反对称伸缩振动;1400 cm^{-1} 处的吸收峰是—COO⁻对称伸缩振动^[1];1080和545 cm^{-1} 处的吸收峰为C—O的伸缩振动^[24].上述功能基团均是糖类物质的特征基团.因此,本实验所制备的微生物絮凝剂其主要活性成分为多糖类物质.本文作者曾采用相同的菌株,以剩余污泥和猪场废水为基质制备微生物絮凝剂,其主要成分为蛋白质类物质,这可能是由于不同的营养成分和生物—物理环境所导致的^[10].

由2.1.3可知,当助凝剂CaCl₂(0.5g/L)存在时,微生物絮凝剂对高岭土悬液的絮凝率可达到92.8%,Ca²⁺通过库仑引力将带负电荷的高岭土颗粒拉近,并与之形成Ca²⁺—胶体颗粒结合物,进而减小了胶体颗粒的扩散双电层的厚度,拉近了胶体颗粒之间的距离,微生物絮凝剂像一种桥接剂,主要通过其功能基团和Ca²⁺之间的离子键将两个或两个以上的Ca²⁺—胶体颗粒结合物吸附

到絮凝剂高分子链上,从而完成了胶体颗粒的絮凝。 Ca^{2+} —胶体颗粒结合物吸附到一条微生物絮凝剂分子链上的同时,可以吸附到其它微生物絮凝剂分子链上,进而生成一种三维网状结构的絮凝体,絮凝体在迅速沉降的过程中快速网捕和卷扫胶体颗粒,最终达到理想的絮凝效果。

2.6 微生物絮凝剂处理淀粉废水的性能

以本实验中的淀粉废水为处理对象,探讨了本实验所制备的微生物絮凝剂对淀粉废水的絮凝沉降,结果如图 10 所示。

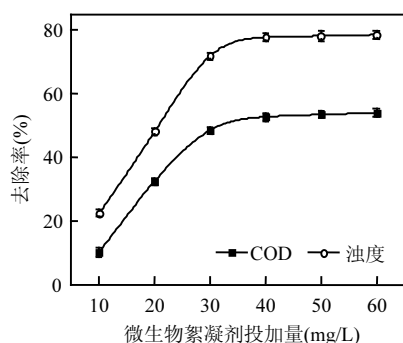


图 10 微生物絮凝剂絮凝沉降淀粉废水

Fig.10 Effects of biofloculant on settlement of potato starch wastewater

保持淀粉废水 pH 不变的前提下,在助凝剂 $\text{CaCl}_2(0.5\text{g/L})$ 存在时,当微生物絮凝剂投加量由 10mg/L 增加至 30mg/L 时,淀粉废水中 COD 和浊度的去除率迅速增加至 48.6% 和 71.9%,继续增加微生物絮凝剂,对于 COD 和浊度去除的促进作用则变得不明显。然而,在相同条件下,仅 0.5g/L 的 CaCl_2 处理淀粉废水时,淀粉废水中 COD 和浊度的去除率为 11.3% 和 19.5%;在相同条件下,仅 30mg/L 的微生物絮凝剂处理淀粉废水时,淀粉废水中 COD 和浊度的去除率为 29.1% 和 42.4%。由此说明, Ca^{2+} 能够显著促进微生物絮凝剂絮凝沉降淀粉废水。

3 结论

3.1 淀粉废水培养基中外加 6g/L 的磷酸盐 ($\text{K}_2\text{HPO}_4:\text{KH}_2\text{PO}_4=2:1, \text{w/w}$) 和 2g/L 的尿素,所制备微生物絮凝剂的产量和絮凝活性分别显著提

高至 0.96g/L 和 92.8%。

3.2 菌株发酵过程中,淀粉废水培养基的 COD、氨氮、总磷迅速由 7836、975、712mg/L 降低至 1736、188、146mg/L。絮凝菌发酵结束后,发酵培养基的 pH 值由 6.8 略降至 6.5。

3.3 Logistic 和 Luedeking-Piret 模型分别能够较准确地模拟菌株生长过程和菌株产絮凝剂的动力学过程。

3.4 絮凝菌代谢获得的微生物絮凝剂中多糖含量为 96.2%,基本不含蛋白质。

3.5 在助凝剂 $\text{CaCl}_2(0.5\text{g/L})$ 存在时,微生物絮凝剂体现出了对淀粉废水较好的絮凝沉降性能,当微生物絮凝剂投加量为 30mg/L 时,淀粉废水中 COD 和浊度的去除率分别达到 48.6% 和 71.9%。

参考文献:

- [1] Ahmad H, Rajab A, Azni I, et al. Production and characterization of a biofloculant produced by *Aspergillus flavus* [J]. Bioresource Technology, 2013,127:489-493.
- [2] Xia S Q, Zhang Z Q, Wang X J, et al. Production and characterization of a biofloculant by *Proteus mirabilis* TJ-1 [J]. Bioresource Technology, 2008,99:6520-6527.
- [3] Yi T, Lee E H, Ahn Y G. Novel biodegradation pathways of cyclohexane by *Rhodococcus* sp. ECI [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011,191:393-396.
- [4] Zheng Y, Ye Z L, Fang X L, et al. Production and characteristics of a biofloculant produced by *Bacillus* sp. F19 [J]. Bioresource Technology, 2008,99:7686-7691.
- [5] Yang Q, Luo K, Liao D X, et al. A novel biofloculant produced by *Klebsiella* sp. and its application to sludge dewatering [J]. Water and Environment Journal, 2012,26:560-566.
- [6] Tian Y. Behaviour of bacterial extracellular polymeric substances from activated sludge: a review [J]. International Journal of Environmental and Pollution, 2008,32:78-89.
- [7] Deng S B, Yu G, Ting Y P. Production of a biofloculant by *Aspergillus parasiticus* and its application in dye removal [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2005,44:179-186.
- [8] More T T, Yan S, Hoang N V, et al. Bacterial polymer production using pre-treated sludge as raw material and its flocculation and dewatering potential [J]. Bioresource Technology, 2012,121:425-431.
- [9] Sun J, Zhang X H, Miao X J, et al. Preparation and characteristics of biofloculants from excess biological sludge [J]. Bioresource Technology, 2012,126:362-366.

- [10] Guo J Y, Yang C P, Peng L Y. Preparation and characteristics of bacterial polymer using pre-treated sludge from swine wastewater treatment plant [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 152:490-498.
- [11] 贺 力.假单胞菌 *M18G* 产 PCA 的发酵条件优化与动力学研究 [D]. 上海:上海交通大学, 2008:41-56.
- [12] 邢 洁.絮凝菌 *F2* 产生物絮凝剂的发酵动力学及其活性成分分析 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2009:44-54.
- [13] 刘 洁.菌株 *SHD-1* 发酵动力学及混合菌产絮凝剂的研究 [D]. 北京:中国石油大学, 2009:23-26.
- [14] Chaplin M F, Kennedy J F. *Carbohydrate Analysis*, second ed [M]. Oxford University Press, New York, 1994.
- [15] Bradford M M. A rapid and sensitive method for the quantization of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding [J]. *Analytical Biochemistry*, 1976, 72:248-254.
- [16] 周长胜.絮凝剂产生菌 *GAI* 发酵动力学及絮凝性能的研究 [D]. 长沙:湖南大学, 2009:25-37.
- [17] Xing J, Yang J X, Ma F, et al. Study on the optimal fermentation time and kinetics of bioflocculant produced by *Bacterium F2* [J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 113:2379-2384.
- [18] Li Z, Zhong S, Lei H Y, et al. Production of a novel bioflocculant by *Bacillus licheniformis* X14 and its application to low temperature drinking water treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100:3650-3656.
- [19] 国家环保总局.水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社, 2002.
- [20] Guo J Y, Lau A K, Zhang Y Z, et al. Characterization and flocculation mechanism of a bioflocculant from potato starch wastewater [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2015, 99:5855-5861.
- [21] 郭俊元, 信 欣, 能子礼超, 等.猪场废水生产微生物絮凝剂发酵特性及动力学特征 [J]. *中国环境科学*, 2014, 34(10):2588-2592.
- [22] Wang L, Ma F, Lee D J, et al. Bioflocculants from hydrolysates of corn stover using isolated strain *Ochrobactiumciceri* W2 [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 145:259-263.
- [23] Kavita K, Mishra A, Jha B. Extracellular polymeric substances from two biofilm forming *Vibrio* species: Characterization and applications [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 94:882-888.
- [24] Nie M, Yin X, Jia J, et al. Production of a novel bioflocculant MNXY1 by *Klebsiella pneumoniae* strain NY1 and application in precipitation of cyanobacteria and municipal wastewater treatment [J]. *Journal of Applied and Microbiology*, 2011, 111: 547-558.

作者简介: 郭俊元(1985-),男,山西人,讲师,博士,主要从事水污染控制工程与资源化研究和环境微生物技术研究.发表论文 10 余篇.

《中国环境科学》获评“2014 中国最具国际影响力学术期刊”

2014 年 12 月,中国环境科学学会主办的《中国环境科学》被评为“2014 中国最具国际影响力学术期刊”。

“中国最具国际影响力学术期刊”是《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司、清华大学图书馆、中国学术国际评价研究中心对我国 5600 余种中外文学术期刊,根据总被引频次、影响因子、被引半衰期等计算出的国际影响力综合评价指标 CI 进行排序,遴选出的排名前 5% 的期刊.获评“中国最具国际影响力学术期刊”的科技类期刊共 175 种。

自 2012 年开始此项评选以来,《中国环境科学》已连续 3 年获此殊荣。

《中国环境科学》编辑部