

左志芳, 诸昌武, 杨瑞洪, 等. 废弃纳豆凝胶助凝条件的优化[J]. 江苏农业科学, 2021, 49(24): 241-245.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2021.24.041

废弃纳豆凝胶助凝条件的优化

左志芳^{1,2}, 诸昌武¹, 杨瑞洪¹, 左艳梅¹, 韩取章¹

(1. 扬州工业职业技术学院化学工程学院, 江苏扬州 225127; 2. 扬州大学化学化工学院, 江苏扬州 225000)

摘要:聚谷氨酸(γ -PGA)是一种优良的植物增产剂、保水剂, 同时也可作为助凝剂应用在混凝工艺中。从过期废弃的纳豆中提取纳豆凝胶作绿色助凝剂, 通过对纳豆凝胶的成分分析, 可知纳豆凝胶中主要含有聚谷氨酸(γ -PGA)和果聚糖。该凝胶与聚合氯化铝(PAC)协同混凝, 针对模拟废水, 研究其助凝效果。混凝研究发现, 当先投加纳豆凝胶再投加 PAC, 纳豆凝胶投加量为 20 mg/L, PAC 投加量为 4.5 mg/L, pH 值为 7 时, 混凝效果最佳, 浊度和 UV_{254 nm} 去除率分别达到 96.2% 和 88.00%。试验结果表明, 在混凝过程中纳豆凝胶主要起桥连作用, 结合 PAC 的吸附电中和作用取得理想的混凝效果。

关键词:纳豆凝胶; 助凝剂; 投加顺序; 桥连作用

中图分类号:X703.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2021)24-0241-05

农田栽培、饲养场养殖及农产品加工的过程中会形成大量的农业废水, 其中含有多种有机质和悬浮物, 有的甚至含有一定的毒性, 混凝工艺可以有效处理废水中的色度、浊度、氨氮以及腐殖质。常用混凝剂多为铝基和铁基混凝剂。为强化混凝效果、减少混凝剂使用量, 会在废水中加入助凝剂, 其中, 聚丙烯酰胺(PAM)作为一种人工合成的高分子物质, 是常用的助凝剂, 同时也是混凝剂, 但随着深入研究, 发现其单体丙烯酰胺(AM)具有一定的毒性, 对人的神经中枢和肝脏造成损伤, AM 的毒性和使用中存在的潜在致癌作用已在国际上引起了广泛的关注^[1-4]。因此, 寻找绿色安全、助凝效果好的助凝剂成为混凝工艺研究的热点问题之一。祝苑等分别提出以海藻酸钠、浒苔提取物作为天然高分子助凝剂, 配合常规混凝剂进行混凝, 并取得了理想的混凝效果^[4-5]。聚谷氨酸(γ -PGA)是一种水溶性、无毒、可降解的生物高分子, 在农业生产中常被用作植物增产剂、保水剂、土壤酸碱平衡剂^[6], 也可螯合沉淀重金属离子, 同时也作为一种性能优良的助凝剂应用在环保领域。Carvajal-Zarrabal 等采

用聚谷氨酸处理乙醇糟废水, 获得 70% 的浊度去除率和 79.5% 的 COD 去除率^[7]。此外, 也有很多研究人员使用 PGA 处理马铃薯废水, 以及使用其直接去除地表水的浊度, 均获得了良好的效果^[8-10]。朱学亮等采用 γ -聚谷氨酸水凝胶对 Cd²⁺、Pb²⁺ 进行吸附, 发现不仅吸附效果好, 且吸附剂可以实现回收利用^[11]。

纳豆(natto)是一种由大豆发酵而成的豆制品, 其做法起源于中国古代, 具有一定的黏性, 黏液中富含聚谷氨酸(γ -PGA), 近年来发现其有助于改善人体心脑血管健康问题, 被大众重新所认知。Hisada 等利用过期纳豆提取物制备了成本较低的生物吸附剂, 发现纳豆提取物主要成分是聚谷氨酸, 该物质在去除废水中金属钆时取得理想效果, 此外还发现, 当纳豆凝胶浓度提高时, 对钆的去除不再以吸附为主, 混凝和沉淀的效果更加明显^[12]。从廉价的过期废弃纳豆提取物中提取含有聚谷氨酸的凝胶作为混凝剂或助凝剂具有良好的社会经济效应, 但相关研究报道较少, 笔者就纳豆黏液制备的凝胶在混凝工艺中的应用进行研究, 考察其在聚合氯化铝(PAC)混凝中对混凝效果的改善, 并研究最佳的混凝工艺条件, 以期为实际工业生产提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂

山大(YAMADAI)纳豆, 上海乾翔贸易有限公司生产(此款纳豆黏液含量较为丰富); 无水乙醇,

收稿日期: 2021-09-17

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(编号: 51979077); 江苏省高等职业院校教师专业带头人高端研修项目(编号: 2021GRGDYX091); 江苏省水环境保护技术与装备工程实验室开放课题(编号: W1908)。

作者简介: 左志芳(1982—), 女, 江苏扬州人, 硕士, 讲师, 主要从事水污染治理研究。E-mail: 953528499@qq.com。

国药集团化学试剂有限公司生产;聚合氯化铝(以氧化铝含量计,不少于 28%),天津欧博凯化工有限公司生产;盐酸,国药集团化学试剂有限公司生产;氢氧化钠,天津市永大化学试剂有限公司生产;高岭土,扬州帝蓝化工原料有限公司生产;腐殖酸,安徽酷尔生物工程股份有限公司生产。

1.2 仪器设备

傅里叶红外光谱仪 TENSOR27,德国布鲁克光谱仪器公司生产;Zeiss - Supra55 场发射扫描电镜,德国卡尔蔡司公司生产;Zeta 电位及纳米粒度分析仪,90Plus PALS,美国布鲁克海文仪器公司;圣科 101 系列数显鼓风干燥箱,上海圣科仪器设备有限公司生产;数显智能型恒温水浴锅 GKC,上海波络实验设备有限公司生产;UV1801 紫外可见分光光度计,北京瑞丽分析仪器有限公司生产;ZR4 - 6 混凝试验搅拌机,深圳市中润水工业技术发展有限公司生产;WGZ - 2A 浊度计,上海昕瑞仪器仪表有限公司生产;其他相关玻璃仪器。

1.3 试验方法

1.3.1 纳豆凝胶的提取 于 2021 年 6 月在扬州工业职业技术学院江苏省环境生物工程研发中心实验室进行纳豆凝胶的提取与助凝效果试验,于扬州大学测试中心进行纳豆凝胶成分表征。纳豆凝胶提取操作参照 Hisada 等的方法^[12]:取 200 g 纳豆,用玻璃棒快速搅拌约 30 次,置于 600 mL 水温 60 ℃ 的去离子水中搅拌并浸泡 30 min,充分溶解纳豆表面的黏液,滤去豆体等固体物,加入乙醇进行提取,获得黏稠的淡棕色胶浆提取物,置于 100 ℃ 烘箱中烘干 2 h,获得棕色凝胶固体物(图 1),研磨待用。200 g 纳豆能制取 2.5 g 左右的干凝胶。同时,试验考察了过期 5 d 以内和未过期纳豆的黏液提取情况,发现未过期纳豆和过期 5 d 内的纳豆提取物在组成成分以及黏液提取量方面差别不大,考虑混凝成本,选用过期纳豆提取凝胶进行试验,可为此类农产品生产企业生产的残次品及过期产品提供废物利用的有效途径。



图1 纳豆凝胶的制备

1.3.2 模拟废水的配制 模拟废水由高岭土和腐殖酸配制,配制方法参见文献[5],所得模拟废水水质指标:浊度为 14.5 ~ 15.5 NTU, pH 值为 8.15 ~ 8.33, $UV_{254\text{nm}}$ 为 0.28 ~ 0.31 cm^{-1} , Zeta 电位为 (-15.9 ± 0.4) mV。

1.3.3 药剂的配制与投加 配制 1% 聚合氯化铝

(以 1.5 g/L Al 计),称取一定量纳豆凝胶,溶于去离子水中,制备成 500 mg/L 的纳豆凝胶溶液,作为助凝剂,与聚合氯化铝混凝处理模拟废水。

众多研究表明,药剂投加顺序不同,则获得的混凝效果也不同^[13-14]。试验将 PAC 和纳豆凝胶溶液按不同顺序投加,考察混凝效果。试验分 3 种方

法考察投加顺序对混凝的影响,方法 1 为快速搅拌初始加入 PAC,2 min 之后加入纳豆凝胶,记为 PAC-natto;方法 2 为快速搅拌初始加入纳豆凝胶,2 min 之后加入 PAC,记为 natto-PAC;方法 3 为在混凝试验前,将二者混合制备成复配混凝剂,在快速搅拌初始时加入,记为 PAC & natto。

1.3.4 纳豆凝胶助凝效果 混凝试验在混凝试验搅拌机完成,将 PAC 按每次 1 mL 的投加量投入模拟废水中,并在 150 r/min 的转速下搅拌,直至有矾花出现,以此作为 PAC 的最小投加量,同时作为试验中 PAC 的投加量,考察纳豆凝胶投加量、pH 值条件对混凝产生的效果。试验在 300 r/min 快速搅拌 3 min、60 r/min 慢速搅拌 15 min 的条件下进行,混凝后静置 10 min,取液面下 2 cm 处上清液测定浊度和 $UV_{254\text{ nm}}$ 。

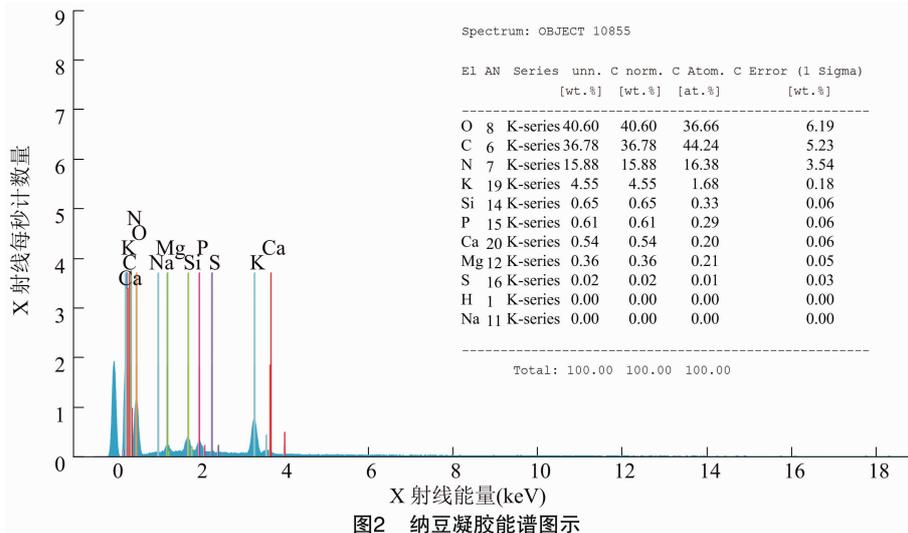


图2 纳豆凝胶能谱图示

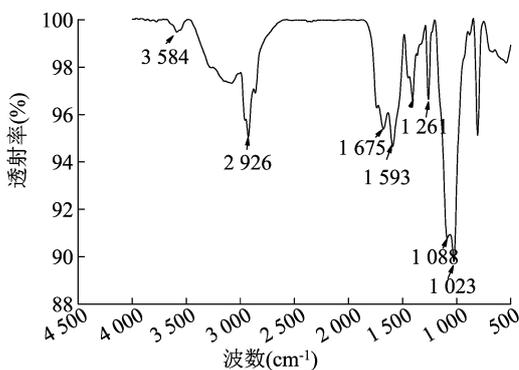


图3 纳豆凝胶红外光谱

2.2 药剂投加顺序的影响

试验在相同的搅拌条件下进行,结果见“1.3.4”节,试验结束后静置 10 min 检测混凝效果。PAC 的投加量选择最小投加量 4.5 mg/L(以 Al 含

2 结果与分析

2.1 纳豆凝胶的成分表征

通过对纳豆凝胶能谱分析(图 2)可以看出,凝胶的成分中 C、O、N 的含量达到了 93.26%;而在红外谱图(图 3)中可以看出,3 584 cm^{-1} 吸收峰处预示着物质中含有 $-\text{NH}_2$ 官能团,1 675 cm^{-1} 处吸收峰则是酰胺的特征峰,1 593 cm^{-1} 处代表含有羧酸中 $\text{COO}-$ 基团,1 261 cm^{-1} 吸收峰是羧基中 $-\text{OH}$ 的特征峰,这些都指向纳豆黏液提取物中含有酰胺、羧酸基团,也和文献中提到的纳豆凝胶中含有聚谷氨酸^[15]相一致。1 023、2 926 cm^{-1} 等 2 处比较明显的吸收峰则预示着物质中还含有果聚糖成分,也与相关文献报道^[12,15]相吻合。说明纳豆凝胶中主要含有聚谷氨酸和果聚糖成分。

量计),纳豆凝胶投加量为 20 mg/L,废水 pH 值调节为 7 左右。测定不同投加顺序下的浊度和 $UV_{254\text{ nm}}$ 的去除效果,同时与 PAC 以及纳豆凝胶单独使用作对比(图 4)。

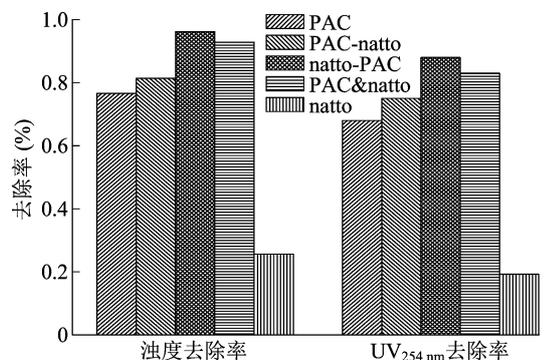


图4 不同投加顺序的浊度和 $UV_{254\text{ nm}}$ 去除率

研究发现,先投加纳豆凝胶再投加 PAC 获得最佳的混凝效果(方法 2),其次是二者复配(方法 3)。只投加 PAC 的混凝效果较差,剩余浊度为 3.5 NTU,这是因为 PAC 的投加量并非最佳投加量,因此混凝效果不佳。若增加纳豆凝胶,混凝效果可以得到极大的改善,尤其是先投加纳豆凝胶后投加 PAC 的方法,浊度降为 0.57 NTU,推测这是由于纳豆凝胶起到了很好的桥连作用。由于原水的浊度比较低,先投加 PAC,混凝剂与颗粒物碰撞接触的概率低;若先投加纳豆凝胶,借助纳豆凝胶中所含有的聚谷氨酸和多糖进行桥连,增大颗粒粒径,进而可增大与 PAC 水解产物的接触概率,由 PAC 发挥吸附电中和的作用降低胶粒间静电斥力,碰撞形成矾花。单独使用纳豆凝胶进行混凝,浊度和 $UV_{254\text{ nm}}$ 都不理想,推测是由于纳豆凝胶中聚谷氨酸的分子链较试剂级的短,桥连的效果不及试剂级,且仅仅依靠桥连作用不能有效处理浊度不高的废水。

研究同时发现,单纯投加 PAC 产生的矾花较为松散,难以沉降,而 PAC 和纳豆凝胶共同使用后,不论顺序如何,矾花都较之前紧实,易于沉降,2 min 的沉降效果与使用纯 PAC 的 10 min 沉降效果接近。说明纳豆凝胶在混凝过程中起桥连的作用,并强化了混凝效果。

2.3 纳豆凝胶助凝效果

2.3.1 投加量 试验采用先投加纳豆凝胶再投加 PAC 的方法(方法 2)进行,在前述相同的搅拌条件下,PAC 为最小投加量 4.5 mg/L(以 Al 含量计)时,考察纳豆凝胶投加量对混凝效果的影响(图 5)。

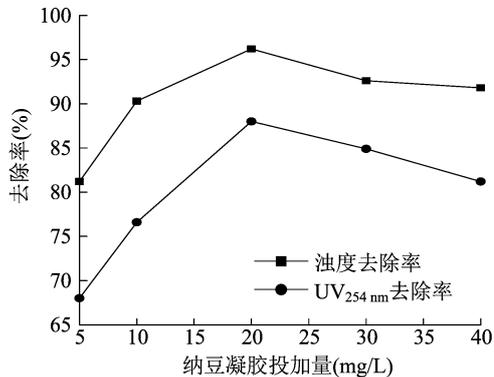


图5 纳豆投加量对混凝效果的影响

试验(图 5)发现,随着纳豆凝胶投加量的增加,浊度和 $UV_{254\text{ nm}}$ 的去除率都得到提高;投加量为 20 mg/L 时,混凝效果最佳;此后再增加纳豆凝胶投加量,则浊度和 $UV_{254\text{ nm}}$ 的去除率均下降。说明由于投

加量增大,胶粒出现了再稳现象,造成混凝效果变差。

试验同时进行了单独加入纳豆凝胶时对模拟废水 Zeta 电位的研究,结果(图 6)表明,随着纳豆凝胶的加入,上清液的 Zeta 电位略有下降趋势,但在 -15 mV 附近保持相对稳定。说明纳豆凝胶在混凝过程中并不发挥吸附电中和的作用,而是发挥桥连作用,这与其主要成分中含有聚谷氨酸以及果聚糖这种大分子链型结构的物质有关,与 Li 等的研究结论^[8]有相似之处。

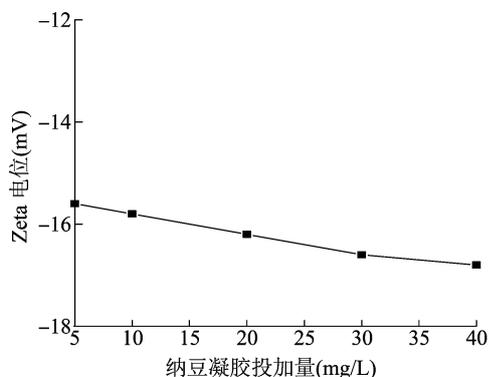


图6 纳豆凝胶对废水 Zeta 电位的影响

2.3.2 pH 值条件 试验仍在先投加纳豆凝胶再投加 PAC(方法 2)的顺序下进行。在 PAC 投加量为 4.5 mg/L、纳豆凝胶投加量为 20 mg/L 的条件下,将模拟废水的 pH 值分别调节为 2、4、6、7、8、10,观察试验结果(图 7)。

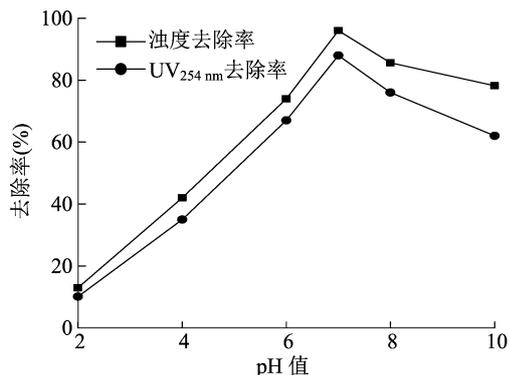


图7 pH 值对混凝效果的影响

研究结果(图 7)发现,pH 值在酸性范围内,混凝效果不理想,随着 pH 值的提高,浊度去除率和 $UV_{254\text{ nm}}$ 的去除率都得到提高,pH 值为 7 时二者的去除效果最好。主要是因为酸性条件下,PAC 的水解产物以 Al^{3+} 为主,没有沉淀网捕的作用;当 pH 值在 7 左右时,PAC 水解产物则以铝的多羟基络合物

为主,可以起到很好的吸附电中和以及卷扫作用,同时又借助纳豆凝胶的桥连作用,浊度和 $UV_{254\text{nm}}$ 获得最佳的去除率,分别达到 96.2% 和 88.0%。但随着 pH 值的进一步提高,水解产物会形成带有负电荷的偏铝酸根 $Al(OH)_4^{-1}$,电中和作用被削弱^[4],PAC 的混凝效果大大降低,从而出现返混现象;同时由于纳豆凝胶中所含有的聚谷氨酸在碱性条件下侧链上的羧基电离,表现为电负性,吸附电中和和桥连作用都减弱了,故处理废水 pH 值的最佳值为 7。

3 结论

从废弃的纳豆黏液中提取纳豆凝胶,发现主要成分为聚谷氨酸和果聚糖,以此作为助凝剂,与 PAC 协同使用取得理想的混凝效果。在先投加纳豆凝胶后投加 PAC,当纳豆凝胶投加量为 20 mg/L、PAC 投加量为 4.5 mg/L、pH 值为 7 时,浊度和 $UV_{254\text{nm}}$ 的去除率可达到 96.2% 和 88.0%,且形成的矾花较单独使用 PAC 形成的矾花紧实,易于沉降,同时节约了 PAC 的使用量。在混凝过程中,纳豆凝胶主要起桥连作用,协同 PAC 吸附电中和,取得了理想的混凝效果。由于过期纳豆黏液提取物与未过期纳豆黏液提取物成分和含量相近,考虑制备成本,使用过期纳豆进行试验,可为此类农产品生产企业所生产的残次品及过期品实现废物利用提供有效途径。

参考文献:

- [1] Campos V, Fernandes A R A C, Medeiros T A M, et al. Physicochemical characterization and evaluation of PGA bioflocculant in coagulation - flocculation and sedimentation processes[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(4): 3753 - 3760.
- [2] Zhu H C, Zhang Y, Yang X G, et al. Polyacrylamide grafted cellulose as an eco - friendly flocculant; Key factors optimization of flocculation to surfactant effluent[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 135: 145 - 152.
- [3] 安东, 顾斌, 张涵, 等. 饮用水处理中聚丙烯酰胺对氯胺消毒生成 NDMA 的贡献[J]. *给水排水*, 2017, 53(12): 41 - 44.
- [4] 祝苑, 潘丁瑞, 汪艳, 等. 新型助凝剂海藻酸钠的助凝效能及作用机制研究[J]. *环境工程技术学报*, 2019, 9(6): 680 - 684.
- [5] Zhao S, Gao B Y, Wang Y, et al. Influence of a new coagulant aid - Enteromorpha extract on coagulation performance and floc characteristics of aluminum sulfate coagulant in Kaolin - humic acid solution treatment[J]. *Colloids and Surfaces A (Physicochemical and Engineering Aspects)*, 2013, 417: 161 - 169.
- [6] 桑娜, 汪建英, 孙雨, 等. γ - 聚谷氨酸/壳聚糖凝胶制备优化及保水固沙性能[J]. *江苏农业科学*, 2019, 47(1): 251 - 255.
- [7] Carvajal - Zarrabal O, Nolasco - Hipólito C, Barradas - Dermitz D M, et al. Treatment of vinasse from tequila production using polyglutamic acid[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 95: S66 - S70.
- [8] Li M, Zhu X Q, Yang H, et al. Treatment of potato starch wastewater by dual natural flocculants of chitosan and poly - glutamic acid[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 264: 121641.
- [9] 牛雅倩, 李雨桐, 赵娟, 等. 聚谷氨酸去除马铃薯废水蛋白质及絮凝机理初探[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(21): 178 - 184.
- [10] Campos V, Domingos J M F, dos Anjos D N, et al. Study of fluvial water treatability using γ - polyglutamic acid based biopolymer coagulant[J]. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 2019, 91(3): e20190051.
- [11] 朱学亮, 罗文亚, 李光, 等. γ - 聚谷氨酸水凝胶对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附性能[J]. *江苏农业科学*, 2018, 46(13): 255 - 259.
- [12] Hisada M, Kawase Y. Mucilage extracted from wasted natto (fermented soybeans) as a low - cost poly - γ - glutamic acid based biosorbent; Removal of rare - earth metal Nd from aqueous solutions[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(6): 6061 - 6069.
- [13] Bo X W, Gao B Y, Peng N N, et al. Effect of dosing sequence and solution pH on floc properties of the compound bioflocculant - aluminum sulfate dual - coagulant in Kaolin - humic acid solution treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 113: 89 - 96.
- [14] Ma C X, Hu W R, Pei H Y, et al. Enhancing integrated removal of *Microcystis aeruginosa* and adsorption of microcystins using chitosan - aluminum chloride combined coagulants; Effect of chemical dosing orders and coagulation mechanisms[J]. *Colloids and Surfaces*, 2016, 490: 258 - 267.
- [15] 周建平, 郭华. 纳豆黏液成分分析[J]. *食品工业科技*, 2003, 24(4): 32 - 34.