

文章编号:1673-1689(2009)03-0305-05

溶液化学特性对果聚糖在聚偏氟乙烯膜上 吸附的影响

徐绘霞¹, 李秀芬^{*1}, 陈坚², 堵国成³

(1. 江南大学 环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡 214122; 3. 江南大学 生物工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 活性污泥体系中存在产生果聚糖的诸多微生物, 研究其在膜表面的吸附行为有利于控制膜生物反应器中的膜污染。结果表明, 果聚糖在聚偏氟乙烯膜上的吸附可在 60 min 内达平衡。随溶液 pH 值的增大, 果聚糖吸附量先降低后增加, 在 pH=7.0 处取得最小值, 为 20 mg/m²。而吸附量随离子强度的变化趋势则是先增加后降低, 在离子强度为 0.004 处取得最大值, 为 39 mg/m²。果聚糖在聚偏氟乙烯膜表面的吸附等温线遵循兰格缪尔方程, 并给出了不同溶液化学条件的吸附自由能。果聚糖与聚偏氟乙烯膜之间的吸附可能受静电力和范德华力的共同作用, 且吸附是可逆的。

关键词: 吸附; 果聚糖; 聚偏氟乙烯膜

中图分类号: TQ 028. 8

文献标识码: A

Effect of Solution Chemistry Conditions on Levan Adsorption onto Polyvinylidene Fluoride Membrane

XU Hui-xia¹, LI Xiu-fen^{*1}, CHEN Jian², DU Guo-cheng³

(1. School of Environment and Civil, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 3. School of Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The aim of this study was to control membrane fouling through elucidating the behaviors of levan adsorption onto Polyvinylidene Fluoride (PVDF) membrane in membrane bioreactor. It was found that: (1) the Levan adsorption on PVDF membrane reached a balance at 60 min; (2) At the range of pH 7.0, the adsorbed amount was decreased with increasing of pH (20 mg/m² at pH 7.0) then continuous increased; (3) the adsorbed amount was increased to 39 mg/m² when the ionic strength increased to 0.004, then reversed; (4) the adsorption isotherms followed Langmuir laws; (5) The equation parameters and adsorption free energy were obtained at different solution chemistry. According to the adsorption free energy, the results presented

收稿日期: 2008-04-03

基金项目: 国家 973 计划项目(2007CB714036); 国家自然科学基金项目(50678073); 江苏省太湖水专项项目(BS2007125)

* 通讯作者: 李秀芬(1968-), 女, 河北滦南人, 工学博士, 教授, 主要从事污水资源化方面的研究。

Email: xfli@jiangnan.edu.cn

here demonstrated that the interaction between levan and membrane surface was manipulating by electrostatic(EL)and van der Waals(LW)interaction, and adsorption was reversible.

Key words: adsorption, levan, polysulphone membrane

膜生物反应器(Membrane Bioreactor, MBR)作为一种新型的废水处理装置,以其诸多优点在废水处理领域有着广阔的应用前景。但是,膜污染问题始终是制约 MBR 大规模商业化应用的关键因素之一^[1]。MBR 中的膜污染分为无机污染、有机污染和生物污染。研究表明,由微生物及其代谢产物附着或吸附在膜表面或膜孔内引起的污染已成为污水处理膜过程的重要问题。胞外多糖(Extra-cellular Polysaccharides, EPS)是 MBR 中膜生物污染层的重要组成物质。有关 EPS 的量及其对膜过滤行为的影响研究较多,也已取得不少成果^[2-3],但由于膜污染物质组成的复杂性和不确定性以及研究手段的局限,膜生物污染层中 EPS 纯品的获取难度极大,导致其在膜表面的吸附或污染行为及污染机理研究甚少。

通过 2,6 位键连接的果聚糖相对分子质量高达 $1.0 \times 10^7 - 2.0 \times 10^7$,为紧凑密集排列的球状,其直径为 75~200 nm,是一个小细菌的 1/10 大小。果聚糖分子中含有大量的羟基,具有亲水性^[4,8-9]。活性污泥体系中存在枯草芽孢杆菌和假单胞菌均在代谢过程中产生果聚糖^[5-7]。聚偏氟乙烯膜(Polyvinylidene Fluoride, PVDF)具有较强的抗蛋白质污染能力,近年来在 MBR 体系中被广泛采用。据此,作者以果聚糖-聚偏氟乙烯膜为研究对象,重点考察 pH 值、离子强度和溶液浓度等溶液化学特性对果聚糖在聚偏氟乙烯膜表面吸附行为的影响,同时对其污染机理进行了初步探讨,以期对 MBR 中膜污染的控制提供有益参考。

1 材料与方法

1.1 实验仪器

SCM 杯式超滤器:中科院上海应用物理研究所膜技术中心提供;722 可见分光光度计:上海棱光技术有限公司产品;酸度计:梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司产品;原子力显微镜:江南大学纺织服装学院提供。

1.2 实验材料

PVDF 膜片:中科院上海应用物理研究所膜技术中心产品;孔径为 0.22 μm ,有效膜面积 33.2 万方数据

cm^2 ;果聚糖:韩国 GMJ Biotech 公司产品。

1.3 实验方法

吸附实验在杯式超滤器中进行(见图 1)。每次实验取一个膜片置于超滤器底部,铁箍固定。将 50 mL 已知浓度的果聚糖溶液从超滤器顶端加入,定时测定果聚糖的浓度。实验过程中,磁力搅拌器持续搅拌,转子以 300 r/min 的转速转动,实验温度均控制在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

所有实验溶液均用去离子水配制。少量高浓度的 HCl 和 NaOH 用来调节溶液的 pH 值,离子强度用 NaCl 溶液进行调节。

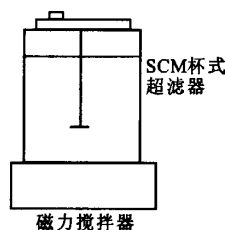


图1 吸附实验装置

Fig. 1 Schematic of the adsorption experiment

1.4 分析方法

果聚糖浓度的测定采用紫外分光光度法,果聚糖吸附量的测定利用质量平衡原理进行。

2 结果与讨论

2.1 静态吸附动力学

分别配制 20, 40, 50, 100 mg/L 的果聚糖溶液,在 pH 值为 6.5 和 3.8 的条件下分别进行吸附动力学实验,结果如图 2 所示。由图 2 可知,不同果聚糖质量浓度、不同 pH 值条件的果聚糖随时间的变化趋势是相似的。60 min 内,果聚糖吸附量几乎都呈线性增加,之后,变化不大,吸附达平衡。因此,以下吸附实验终止时间均为 60 min。

另外,还发现,同一 pH 值条件下,随着果聚糖质量浓度的增加吸附量增大。原因如下:溶液质量浓度大了,溶液中果聚糖分子数增大,导致其间距减小,分子间的排斥力增大,使得果聚糖分子在膜面附近出现的机率增大,容易发生吸附。

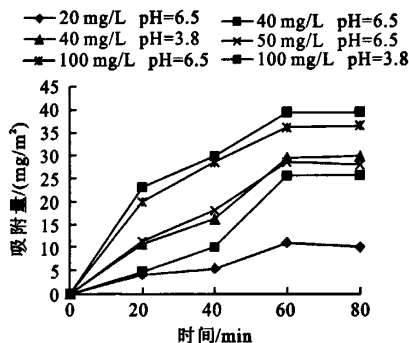


图2 果聚糖在PVDF膜上的静态吸附动力学曲线
Fig.2 Adsorption of levan as a function of time under static condition

2.2 溶液 pH 值对果聚糖吸附行为的影响

配制 50 mg/L 离子强度分别为 0.000 和 0.001 的果聚糖溶液,分别在 pH 值为 3.7、5.5、7.0 和 8.5 下进行吸附实验,结果见图 3。溶液 pH 值对果聚糖的平衡吸附量有较为显著的影响,碱性条件下的平衡吸附量明显高于酸性环境,并在 pH 值为 7.0 处取得最小值,为 20 mg/m²。

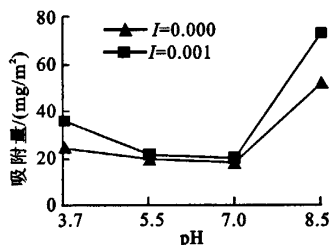


图3 溶液 pH 值对果聚糖吸附量的影响
Fig.3 Effect of pH on levan adsorption

2.3 溶液离子强度对果聚糖吸附行为的影响

由图 4 可知,pH 值为 5.5 和 7.0 时,离子强度对果聚糖吸附量的影响趋势相似,即随离子强度的增加,吸附量先增加后降低,在 I 为 0.004 处取得最大值,为 39 mg/m²。低离子强度低于 0.004 时,增加离子强度可以减小 PVDF 膜与果聚糖分子之间的静电力,吸附量增大。而在高于 0.004 的离子强度下,虽然离子强度的增加同样可使分子间的静电力降低,但果聚糖分子间静电力的减小超过 PVDF 膜与果聚糖分子之间静电力的减小^[10],使多糖分子之间的聚合程度增大,溶液中能吸附的果聚糖质量浓度降低,因此,吸附量降低。

2.4 吸附等温线

配制 20, 40, 60, 80, 100 mg/L 的果聚糖溶液,在不同离子强度和 pH 条件下进行吸附实验,分别万方数据

测定平衡吸附量,以起始质量浓度为横坐标,吸附量为纵坐标,绘制吸附等温线,如图 5 所示。

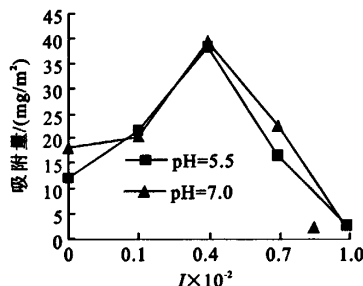


图4 溶液离子强度对果聚糖吸附量的影响
Fig.4 Effect of ionic strength on levan adsorption

兰格缪尔吸附等温线方程为^[11~14]

$$1/A = 1/(KA_m C_e) + 1/A_m \quad (1)$$

式中 C_e 为吸附平衡时溶液中果聚糖的浓度; A 为每 m² 平衡吸附量; A_m 为最大吸附量; K 为吸附平衡常数; $1/A$ 对 $1/C_e$ 作图,由直线的斜率可求出不同条件下的 K 和 A_m 值,结果列于表 2。可见, R^2 值均高于 0.940 0,兰格缪尔吸附方程可以较好的拟合果聚糖在 PVDF 膜上的吸附,即果聚糖的吸附遵循兰格缪尔吸附方程。

另有报道标准吸附自由能与上述吸附平衡常数 K 之间存在如下关系:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2)$$

式中 R 为气体常数,为 8.314 J/(mol · K); T 为绝对温度。由式(2)可求得不同条件下的标准吸附自由能,结果也列于表 2。

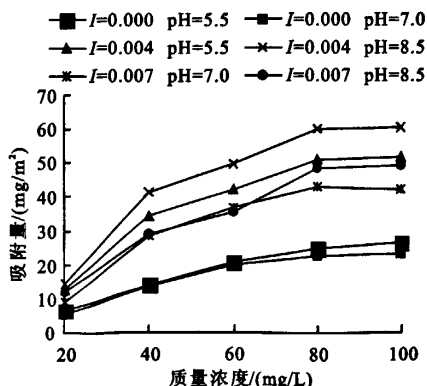


图5 不同溶液化学条件下果聚糖的吸附等温线
Fig.5 Adsorption isotherms of levan on PVDF membrane at different solution chemistry

据报道,当标准吸附自由能 ΔG 在 -25 kJ/mol 左右时,吸附过程受氢键控制,吸附不受 pH 值和离子强度的控制^[12,15];在 -50 kJ/mol^[12] 左右时,受疏

水键控制;在-7.41 kJ/mol 左右时,受范德华力控制;发生相互作用的表面之间存在水分子时,自由能在-2.43~-9.75 kJ/mol^[16]左右即为静电力控制。从表 2 中结果可知,果聚糖在 PVDF 膜上的吸

附可能受静电作用力与范德华力的共同作用。另外,ΔG<0,说明果聚糖在 PVDF 膜上的吸附是很容易进行的。

表 2 不同溶液化学特性下方程参数及 ΔG
Tab.2 Equation parameters and adsorption free energy at different solution chemistry

化学条件	K	R ²	ΔG/ (kJ/mol)	A _m / (mg/m ²)	R ²
I=0.000 pH=5.5	10.76	0.982 9	-5.79	53.1	0.965 1
I=0.000 pH=7.0	10.91	0.943 1	-5.82	48.2	0.919 8
I=0.004 pH=5.5	21.34	0.978 8	-7.46	79.0	0.999 8
I=0.004 pH=8.5	26.24	0.967 8	-7.96	86.2	0.999 8
I=0.007 pH=7.0	20.38	0.952 0	-7.37	67.0	0.985 4
I=0.007 pH=8.5	20.43	0.9673	-7.35	68.6	0.985 1

传统上习惯用经典的 Derjaguin - Landau - Verwey - Overbeek(DLVO)理论^[10,17,19]解释亲水性膜表面与胶体的吸附作用,吸附作用力主要有静电力和范德华力^[17]。静电力和范德华力是长程力,其控制的吸附过程往往是可逆的^[18],因此,果聚糖在 PVDF 膜上的吸附是可逆的。

2.5 AFM 观察

图 6 为干净膜及污染的膜表面 AFM 照片,溶液质量浓度为 60 mg/L,离子强度为 0,室温,吸附时间 60 min。可见,干净膜表面无吸附物,而吸附后的照片出现亮度较大的斑点,则说明膜表面已经被污染。

3 结 语

溶液化学特性对果聚糖在 PVDF 膜上的吸附

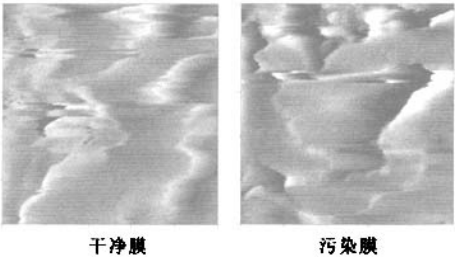


图 6 干净和污染的膜表面原子力照片

Fig.6 AFM photographs of the surface of clean and fouled membranes

行为有重要影响。研究果聚糖在 PVDF 膜上的吸附机理,对解决 PVDF 膜生物污染的研究具有一定的指导意义,对果聚糖是如何吸附到 PVDF 膜表面,吸附过程受扩散控制还是吸附反应控制等等,有待进一步研究。

参考文献(References):

[1] Lee W, Kang S, Shin H. Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors[J]. J Membr Sci, 2004, 216(122): 217-227.

[2] Jarusutthirak C, Amy G. Role of Soluble Microbial Products(SMP) in membrane fouling and flux decline[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(3): 969-974.

[3] Kimura K, Yamato N, Yamamura H, et al. Membrane fouling in pilot-scale membrane bioreactors(MBRs) treating municipal wastewater[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 6293-6299.

[4] Han Y. Microbial levan[J]. Adv Appl Microbiol, 1990, 35: 171-194.

[5] Marazioti C, Kornaros M, Lyberatos G. Kinetic modeling of a mixed culture of Pseudomonas Denitrificans and Bacillus subtilis under aerobic and anoxic operating conditions[J]. Water Res, 2003, 37: 1239-1257.

[6] Salehizadeh H, Vossoughi M, Alemzadeh I. Some investigations on bio-flocculant producing bacteria[J]. Biochem Eng J, 万方数据

- 2000, 5: 39-44.
- [7] Kim J K, Park K J. Aerobic nitrification denitrification by heterotrophic *Bacillus* strains[J]. *Bioresource Technol.* 2005, 96: 1897-1906.
- [8] Kasapis S, Morris E, Gross M, et al. Solution properties of levan polysaccharide from *Pseudomonas syringae* pv. phase-olicola, and its possible primary role as a blocker of recognition during pathogenesis[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1994, 23: 55-64.
- [9] Liu Q, Zhang Y H, Laskowski J S. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid-base interaction[J]. *Int J Miner Process*, 2000, 60: 229-245.
- [10] Theodora S T, Yannis F M. pH and ionic strength effect on single fibrinogen molecule adsorption on mica studied with AFM[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2007, 57: 89-96.
- [11] Paul J, John R. The adsorption of a polysaccharide at the talc aqueous solution interface[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, 139: 27-40.
- [12] Wang J, Somasundaran P. Study of galactomannose interaction with solids using AFM, IR and lied techniques[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2007, 309: 373-383.
- [13] S Simon, L Picton, D Le Cerf, et al. Adsorption of amphiphilic polysaccharides onto polystyrene latex particles[J]. *Polymer*, 2005, 46: 3700-3707.
- [14] Jucker B A, Harms H, Hug S J, et al. Adsorption of bacterial surface polysaccharides on mineral oxides is mediated by hydrogen bonds[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 1997, 9: 331-343.
- [15] Laskowskil J S, Liu Q, O'Connor C T. Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface[J]. *Int J Min Processing*, 2007, 84(1-4): 59-68.
- [16] VAN OSS C J. Hydrophobic, hydrophilic and other interactions in epitope-paratope binding[J]. *Mol Immunol*, 1995, 32: 199-211.
- [17] Jonathan A B, Amy E C. Colloidal adhesion to hydrophilic membrane surfaces[J]. *J Membr Sci*, 2004, 241: 235-248.
- [18] Razatos A, Ong Y L, Sharma M M, et al. Molecular determinants of bacterial adhesion monitored by atomic force microscopy[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1998, 95: 11059-11064.
- [19] Lin Q. Interaction of bio-molecules and bio-surface [D]. Berkeley: University of California, 2005.

(责任编辑:朱明)

· 简讯 ·

“2009 国际食品安全与健康高层论坛”在上海举行

“2009 国际食品安全与健康高层论坛”于 2009 年 3 月 25 日在上海光大国际会展中心举行。该论坛由中国发酵工业协会主办、山东省禹城市人民政府和保龄宝生物股份有限公司共同承办,该论坛已连续举办多年,目前已成为国内规格高、专家多、信息大的食品科技专业论坛。

保龄宝生物股份有限公司是以生物工程为主导的国家级重点高新技术企业、中国食品添加剂百强企业、“中国功能糖城”的支柱企业,中国公众营养改善 OLIGO 项目的合作伙伴。其主要产品低聚糖、高果糖、多元醇等系列产品全部通过国际采标认证,并获功能糖领域唯一的“中国名牌产品”称号。

此次论坛议题主要包括“食品安全控制与防范”、“健康元素的发展趋势”、“健康配料国家标准与规范解读”等。来自国内外 300 余名专家学者及部分食品专业媒体代表出席了此次论坛,我刊应邀成为此次论坛的媒体支持单位。