

文章编号:1673-2812(2006)06-0894-04

聚丙烯酸类聚合物的生物可降解性研究

逯敏飞¹,程永清¹,张芹¹,刘振²

(1. 西北工业大学应用化学系,陕西 西安 710072;2. 西北工业大学航天学院,陕西 西安 710072)

【摘要】 本文阐述了常用的评定聚丙烯酸类聚合物生物降解性的实验方法,并推荐采用生物降解产生的二氧化碳量(PCD),氧气消耗量(COD)和红外光谱法图像三个指标来综合分析聚丙烯酸类聚合物的生物降解性。生物反应瓶容积2L,受试物的浓度为1/1000,接种污泥浓度为500mg/L,反应温度为室温(大约25℃左右),反应时间为14d。实验结果表明,所研究的这种聚丙烯酸类聚合物14天后可完全生物降解。

【关键词】 聚丙烯酸类聚合物;生物降解;二氧化碳生成量

中图分类号:X783.1 文献标识码:A

Study on Biodegradability of Acrylic Polymer

LU Min-fei¹, CHENG Yong-qing¹, ZHANG Qin¹, LIU Zhen²

(1. Department of Applied chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Astronautics College, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

【Abstract】 In this paper, conventional methods evaluating biodegradability of acrylic polymer are introduced, the value of PCD and COD, infrared spectrogram for acrylic polymer were recommended. The volume of bioreactor is 2L, the concentration of emulsion polymerization is 100mg/L, the amount of the inoculums is 500mg/L, the temperature is room temperature, the duration of test time is 14 days. The experimental results show that the acrylic polymer can be biodegradable entirely in 14 days.

【Key words】 acrylic polymer; biodegradation; production of carbon dioxide test

1 前言

迄今为止,国内外关于有机物生物降解性的研究主要集中在染料、焦化废水、农药、杂环化合物和多环芳烃等的研究,在聚丙烯酸类聚合物生物降解性方面的研究较少。目前,用于有机物生物降解性研究的评价指标可根据有机物的减少量、氧气的消耗量或二氧化碳生成量、高能磷酸含量等因素来衡量,此外,也可通过观察接种物的生理、生化变化特征来评估^[1,2]。采用最多的是用BOD₅,COD,溶解有机碳(DOC),二氧化碳生成量(PCD),ATP含量^[3]等。其中,硝化作用对BOD有影响,微生物的吸附作用对DOC的实验结果有影响。而二氧化碳量(PCD)作为一种新型的评价有机物生物降解的方法,影响因素最少,且可反应有机污染物完全无机化的程度^[4]。因而,本文通过对氧气消耗量(COD)、PCD值和红外光谱法图像三个指标来综合分析聚丙烯酸类聚合物的生物降解规律。本实验的研究对象聚丙烯酸类聚合物,呈乳白色悬浊液,主要成分包括:单体(双组分

单体包括硬单体与软单体)、引发剂、乳化剂、运载介质水。单体以丙烯酸酯类为主,主要有甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯等酯类化合物。另外乳液中还含有少量的乳化剂(十二烷基磺酸钠)、引发剂(偶氮二异丁腈)等。

2 实验部分

2.1 CO₂生成量测试法研究^[4]

2.1.1 实验装置 试验装置如图1所示,为了去除进气中的CO₂,采用三级吸收装置。第一级、第二级均采用10.0mol/L NaOH溶液各150mL进行吸收,第三级采用0.10mol/L Ba(OH)₂溶液进行吸收,既可检验前两级吸收效果,又可完全吸收CO₂,然后经水洗瓶洗涤,防止碱液进入生物反应瓶。为保证良好的吸收效果,定期更换吸收装置。生物降解过程中所生成的CO₂采用三级吸收装置,三级均采用0.05mol/L的Ba(OH)₂溶液进行吸收,体积为100.0mL。每

收稿日期:2006-02-05;修订日期:2006-04-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(30370579)

作者简介:逯敏飞(1982-),女,硕士研究生,研究方向为新型环境生物材料。E-mail: zifengling@163.com。

通讯作者:程永清,副教授。E-mail:chengyongqing@nwpu.edu.cn。

两天更换一次装置,并用 0.1000mol/L HCl 溶液滴定。

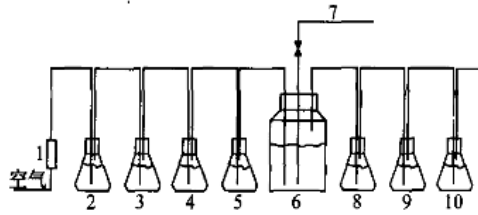


图 1 实验装置

Fig.1 The equipment of experiment

1. 气体流量计; 2. CO₂ 一级前吸收瓶; 3. CO₂ 二级前吸收瓶; 4. CO₂ 三级前吸收瓶; 5. 水洗瓶; 6. 生物反应瓶; 7. 恒温水浴; 8. 取样和加样管; 9. CO₂ 一级吸收瓶; 10. CO₂ 二级吸收瓶; 11. CO₂ 三级吸收瓶

2.1.2 生物介质^[5] 在生物反应瓶中,加入 CaCl₂ 溶液 (27.50g/L), 七水硫酸镁溶液 (22.50g/L), 六水三铝化铁溶液 (0.25g/L) 各 5.0mL, 10.0mL PH = 7 的磷酸盐缓冲溶液 (每升溶液中含 8.50g 磷酸氢二钾和 44.70g 十二水磷酸氢二钠) 以及适量的微量元素。

2.1.3 生物培养 采用北石桥污水处理厂的活性污泥作为接种物,用 135.0L/h 的空气泵进行连续曝气,驯化培养 10~15 天。首先,将污泥混合液曝气 24 h,随后 2 天每天加入 2 滴 0.001mol/L 的聚丙烯酸类聚合物溶液和 10ml 的培养液。第 4 天,增加到 5 滴 0.001mol/L 的聚丙烯酸类聚合物溶液。第 5,6 天,开始加入 1.0ml 的 0.001mol/L 聚丙烯酸类聚合物溶液驯化培养,同时加入原活性污泥上清液少许及 10.0mL 培养液。待污泥混合液呈均匀分散的褐色污泥絮状物时,则表明微生物已初步驯化成熟。此后,可加 10.0mL 0.001mol/L 聚丙烯酸类聚合物溶液进行培养,直到用于实验。

2.1.4 实验条件 在本实验中生物反应瓶分为内源反应瓶(只加 1.0L 浓度为 500.0mg/L 的活性污泥混合液及生物介质)和生化反应瓶(加入 1.0L 0.0010mol/L 聚丙烯酸类聚合物溶液,1.0L 浓度为 500.0mg/L 活性污泥混合液及生物介质)。反应温度为 25℃ 左右(室温),气体流量为 25.0L/h,反应时间 14 天,每两天测一次二氧化碳生成量和 COD 值。

2.2 COD 的测定方法:重铬酸钾标准法^[6]

2.3 红外光谱实验方法

取内源反应瓶和生物反应瓶中生物降解 14 天后的上层清液,置于表面皿内,在烘箱中于 30℃-40℃ 充分烘干(约需 72h)。将烘干样品采用压片法置样,对空白和聚丙烯酸类聚合物做红外光谱实验,采用 WQF-310 付里叶红外光谱仪。

3 结果与讨论

3.1 二氧化碳释放曲线及讨论分析

聚丙烯酸类聚合物溶液是聚合物与单体的混合液。前 2 天内,微生物快速经历了停滞期。停滞期初期,一部分适合降解单体的微生物迅速适应环境,快速进入停滞期末期。细胞物质增加,菌体体积增大,其长轴的增长速度特别快,细胞代谢活力强,呼吸速度,核酸及蛋白质的合成速度接近对数期细胞,并开始细胞分裂,以溶液中单体为营养物质的

微生物迅速以几何级数增加。

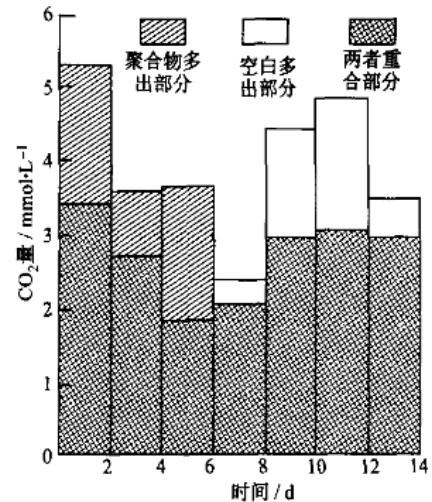


图 2 聚丙烯酸类聚合物二氧化碳释放曲线

Fig.2 Carbon dioxide evolution curves of acrylic polymer

同时,由于聚合物比单体难降解,降解聚合物的酶暂不需要,没有受到诱导合成,它们以非常低的浓度水平存在或者仅仅作为信息存在于 DNA 中。其它不适应环境的微生物死亡。总体上看,以降解单体微生物为主体的微生物总量在前 2 天有所增加,并且代谢活力强,呼吸速度,合成速度快,反应在图象上前 2 天 CO₂ 量最高。2-4 天,经过两天的降解,溶液体中单体数量被大大降低,大量的单体微生物,一部分开始调整自己的酶系统,使之适应其面临的单体匮乏而聚合物浓度高的新环境。因为微生物不是在任何情况下都合成它能够合成的所有的酶。它们实际上仅仅合成那些在一定环境条件下必须的酶,这也是微生物遵循的“经济”原则。在这种情况下,之前聚合物酶的合成实际上受到作用于 DNA 的阻遏物的抑制。而诱导物的出现解除了阻遏物对 DNA 的阻遏作用,从而使得 DNA 上的基因片段启动其“命令”程序,开始聚合物诱导酶的合成。第 2-4 天,总体上说,微生物的活性降低,在图像上表现为 CO₂ 量下降。第 4-6 天,降解聚合物的微生物得到快速繁殖,聚合物得到快速降解,并被充分利用,这个过程被称为二次生长。这一时期,微生物又得到丰富的营养,细胞代谢活力增强,合成新细胞物质的速度加快,微生物生长旺盛。在图像上表现为 CO₂ 量又有所回升。第 6-8 天,由于处于对数期的微生物生长繁殖迅速,消耗了大量聚合物,同时,代谢产物大量积累对菌体本身产生毒害,对微生物生长不利,使微生物的生长速率逐渐下降到零,死亡速率渐增,进入静止期。继静止期之后,由于营养物被耗尽,微生物因缺乏营养而利用贮存物质进行内源呼吸。因此,CO₂ 量明显又有所下降。8-12 天,一部分微生物利用死亡微生物裂解后的细胞物质,合成自身所需营养物质,CO₂ 量亦有所上升。到 14 天之间,由于聚丙烯酸类聚合物的降解积累了大量代谢产物,对菌体产生毒害,因而,从图上可以看出,6 天后,生物反应瓶中的微生物活性比内源反应瓶中活性低,数量少,但趋势一致。

3.2 COD 值曲线分析

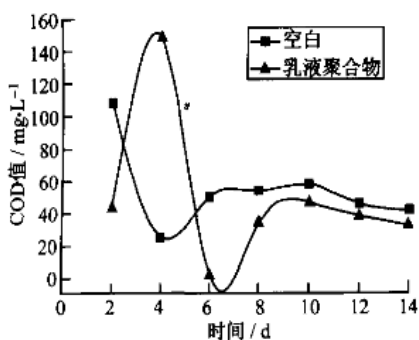


图3 聚丙烯酸类聚合物氧气消耗曲线

Fig.3 Oxygen consumed curves of acrylic polymer

聚丙烯酸类聚合物溶液存在单体(易快速降解)和聚合物(不易快速降解)两部分。根据图3的COD图像分析:首先,第二天,由于在这两天期间,单体被大量降解,混合液中存在的微生物主要为降解单体类型的微生物,并且代表聚合物的这部分COD值没有反映出来,聚合物未能被强氧化剂氧化,因而聚丙烯酸类聚合物中测得的COD值只代表混合液中微生物的COD值以及未被完全降解的单体COD值,比内源呼吸过程中的微生物COD值要少。

第四天,经过诱导酶微生物的增多,聚合物被分解为小分子量有机物,可被重铬酸钾氧化,同时,微生物数量增加,一部分有机物COD值转化为细胞物质的COD值。因此在第四天时,COD值达到一个高峰。

第六天,聚合物被大量地降解,分解的小分子量有机物也得到快速降解,残余的少量单体COD值也进一步转化为简单无机物,此时,COD值有大幅度的下降。

第八天,溶液中的微生物处于静止期,静止期微生物生长速率逐渐下降,但仍在增长,只是活性较差,这一时期的微生物总数达到最大值,并恒定一段时间,新生的微生物和死亡的微生物数相当。由于微生物数量增长的原因,表现出的COD值也略有上升。

随后八到十四天,生化反应瓶中微生物进入内源呼吸期,即衰亡期,衰亡期的微生物少繁殖或不繁殖,或自溶,COD值基本上保持恒定。同时,由聚丙烯酸类聚合物降解积累的大量代谢产物对微生物产生毒害,微生物数量少,因而,生化反应瓶中微生物COD值比内源反应瓶中的COD值要低。

3.3 红外光谱法分析

空白和聚丙烯酸类聚合物的红外光谱曲线如图4,5所示。从图4,5可以看出,在波数为 2426cm^{-1} 、 1650cm^{-1} 、 1384cm^{-1} 、 1139cm^{-1} 、 835cm^{-1} 处,两张图像上均有此类吸收峰,无明显差别。这些波数反应了微生物本体结构中的官能团。聚丙烯酸类聚合物中,在 3492cm^{-1} 波数处有较大波峰,而在空白中无此类波峰。此波数处,反应了 NH_2 -的大量存在, NH_2 -属于微生物代谢过程中的产物。 NH_2 -的存在表明:在反应14天后,生化反应瓶中的微生物代谢产物比内源反应瓶中的代谢产物多。聚丙烯酸类聚合物中有机物官能团不存在,表明已被降解。

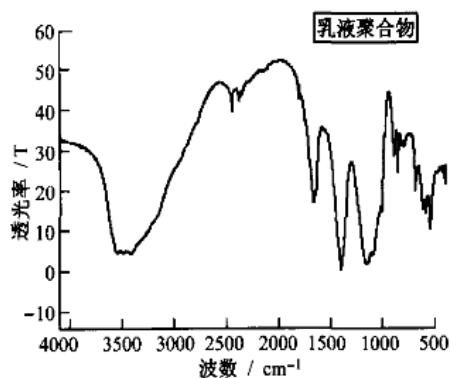


图4 聚丙烯酸类聚合物的红外光谱图

Fig.4 Infrared spectrogram of acrylic polymer

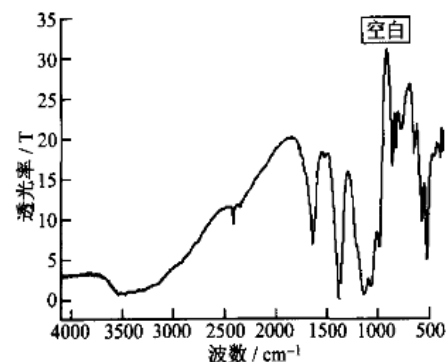


图5 内源反应瓶的红外光谱图

Fig.5 Infrared spectrogram of vacancy

4 结 论

本研究采用好氧生物降解法对聚丙烯酸类聚合物在环境中的生物降解性进行研究,得出以下结论:在好氧环境下,通过COD曲线与PCD曲线可以看出,6天丙烯酸类聚合物的COD值、PCD值都有大幅度的下降,可以推断大部分有机物已得到降解;由红外光谱图可看出聚丙烯酸类聚合物生物降解性良好,在14天后可完全降解。同时,在PCD曲线图像的基础上提出一些新的观点:二氧化碳量(PCD)柱状图分析方法。与蒋展鹏等人的图线分析方法相比,更能准确反应二氧化碳量的变化情况。通过对聚丙烯酸类聚合物生物降解规律的综合分析,说明使用COD曲线与PCD曲线,及红外光谱图三者结合分析,更能全面地分析评价聚丙烯酸类聚合物的好氧生物降解性能。

参 考 文 献

[1] George Nakhla, Jan Kochany, Andrew Lugowski. Evaluation of PCBs biodegradability in sludges by various microbial cultures [J]. Environmental Progress, New York, 2002.

[2] Department of polymer technology The Royal Institute of Technology (KTH). Biodegradable Polymer and Environmental Interaction [J]. Polymer engineering and science, 1998, 38(8).

[3] 孙立新, 蒋展鹏, 师绍琪. ATP法测定有机物好氧生物降解性的研究[J]. 环境科学, 1996.