

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2016.0134

胡小兵, 叶星, 周元凯, 等. 2016. 胞外聚合物对活性污泥吸附生活污水碳源的影响[J]. 环境科学学报, 36(11): 4062-4069

Hu X B, Ye X, Zhou Y K, et al. 2016. The effect of extracellular polymeric substances on adsorption of the carbon source in sewage by activated sludge [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 36(11): 4062-4069

胞外聚合物对活性污泥吸附生活污水碳源的影响

胡小兵^{1,3}, 叶星^{2,*}, 周元凯¹, 饶强¹, 朱荣芳¹, 齐小宏¹, 钟梅英¹

1. 安徽工业大学建筑工程学院, 马鞍山 243032

2. 安徽工业大学能源与环境学院, 马鞍山 243000

3. 生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心, 马鞍山 243032

收稿日期: 2015-12-06

修回日期: 2016-03-16

录用日期: 2016-04-02

摘要: 为探索活性污泥中不同层胞外聚合物(SB-EPS、LB-EPS 和 TB-EPS)对污泥吸附性能的影响,以培养污泥、污水厂污泥为研究对象,采用加热法分层提取 EPS,研究不同层 EPS 对生活污水中 COD 的吸附特征,并采用 Lagergerm 单层吸附动力学模型、Ritchie 双层吸附模型和颗粒内扩散模型方程进行动力学数据分析.结果表明:两种污泥的原污泥、SB 污泥和培养-LB 污泥与 Lagergerm 单层吸附模型和 Ritchie 双层吸附模型的拟合效果均比较好,说明污泥吸附过程既存在单层的物理吸附过程,又存在多层的物理化学吸附过程.污泥从外层到内层,EPS 含量逐步增加,蛋白质与多糖比值均为外层小于内层,但培养污泥 LB-EPS 中蛋白质与多糖比值大于 TB-EPS.两种污泥单位 SB-EPS 的吸附量分别为 $0.650 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ 、 $3.37 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$,吸附速率比原污泥分别增加了 0.0997 min^{-1} 、 0.0390 min^{-1} ,因此,SB-EPS 可吸附有机污染物,但吸附速率较小.两种污泥单位 TB-EPS 的吸附量分别为 $1.06 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ 、 $0.443 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$,吸附速率比原污泥分别增加了 10.7 min^{-1} 、 0.183 min^{-1} ,因此,TB-EPS 结构紧密,导致吸附速率减慢,但其能很好地将吸附上的污染物保存在菌体细胞壁外而不被释放.而 LB-EPS 对污染物没有储存能力,只有快速传递污染物的能力.

关键词: 胞外聚合物;污泥吸附;动力学模型;污水碳源

文章编号: 0253-2468(2016)11-4062-08

中图分类号: X172, X703

文献标识码: A

The effect of extracellular polymeric substances on adsorption of the carbon source in sewage by activated sludge

HU Xiaobing^{1,3}, YE Xing^{2,*}, ZHOU Yuankai¹, RAO Qiang¹, ZHU Rongfang¹, QI Xiaohong¹, ZHONG Meiyong

1. College of Architectural Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032

2. College of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243000

3. Engineering Research Center of Water Purification and Utilization Technology based on Biofilm Process, Ministry of Education, Ma'anshan 243032

Received 6 December 2015;

received in revised form 16 March 2016;

accepted 2 April 2016

Abstract: To explore the effects of different extracellular polymeric substances (slime-EPS, LB-EPS and TB-EPS) on the adsorption characteristics of the activated sludge, such as cultured sludge and sewage sludge, the organic pollutants (COD) adsorption characteristics of different EPS layers in urban sewage has been investigated through extraction of EPS in different layers after heating. Therefore, three dynamical models have been proposed to understand the adsorption process, including Lagergerm's monolayer adsorption kinetics equation, Ritchie's bilayer adsorption kinetics equation, and particle diffusion equation. The results show that the adsorption characteristics of both untreated sludge and -SB (slime bound extracellular polymeric substances) sludge from two sources well conform to the Lagergerm's equation and Ritchie's equation, further indicating that both monolayer and bilayer adsorption occurs in the process of sludge adsorption. The content of EPS gradually increases from the outer layer to the inner layer of the activated sludge. The ratio of protein to polysaccharide in the outer layer is smaller than that in the inner layer, however, the ratio of protein to polysaccharide in the outer layer for LB-EPS is higher than that for TB-EPS of cultivated sludge. The adsorbed SB-EPS in the cultivated sludge is $0.650 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ and that in the sewage treated plant is as large as $3.37 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$. Compared to the raw sludge, the adsorption rates increase by 0.0997 min^{-1} and 0.0390 min^{-1} for the

基金项目:安徽省高校科学研究项目(No.KJ2013A059)

Supported by the Science Research Project of Colleges and Universities in Anhui Province (No.KJ2013A059)

作者简介:胡小兵(1966—),男,副教授(博士),E-mail: hxb1612@ahut.edu.cn; * 通讯作者(责任作者),E-mail: yebbh1210@126.com

Biography: HU Xiaobing (1966—), male, associate professor(Ph.D.), E-mail: hxb1612@ahut.edu.cn; * Corresponding author, E-mail: yebbh1210@126.com

above two sludges, respectively. Therefore, it can be concluded that the SB-EPS can absorb organic pollutants with a low adsorption rate. The adsorption capacities of TB-EPS (tightly bound extracellular polymeric substances EPS) for two sludges are $1.06 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ and $0.443 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$, respectively. The adsorption rates increase by 10.7 min^{-1} and 0.183 min^{-1} , respectively, compared to the raw sludge. The compact structure of TB-EPS results in a low adsorption rate, but TB-EPS can absorb the pollutants on the extracellular substances without being released. The LB-EPS cannot store pollutants, but it can deliver pollutants to the inner layer rapidly.

Keywords: extract extracellular polymeric substance; sludge adsorption; dynamics model; carbon in wastewater

1 引言 (Introduction)

活性污泥法污水处理工艺中,污染物的降解分为两个阶段,第一阶段污泥絮体将污水中的有机污染物吸附到菌体细胞壁外(吸附阶段);第二阶段菌体通过主动运输将污染物输送到菌体内部合成细胞新陈代谢需要的物质和能量(降解阶段)(高延耀和顾国维等, 1999;刘宏波等, 2011).所以污泥絮体的吸附对污水处理效果起着决定作用,而胞外聚合物(EPS)是污泥絮体构成的主要部分,占活性污泥总有机质的 50%~90% (Sheng *et al.*, 2010;周俊等, 2013).EPS 对污泥絮体的理化性质(如絮体结构、表面电荷、絮凝性、沉降性、脱水性和吸附性能等(Sheng *et al.*, 2010))产生重大影响.

国内外不少学者探讨了污泥 EPS 吸附影响研究,但主要集中于活性污泥 EPS 对重金属的吸附研究(Zhang *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2015; Tourney *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2014),Liu 等(2015)采用阳离子交换树脂法从好氧颗粒污泥中提取 EPS 吸附 Pb(II)、Cd(II)和 Zn(II)的研究表明;EPS 对 3 种离子均有很好的吸附能力,吸附量分别为 $1587.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1470.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1123.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;Wei 等(2011)也比较了含 EPS 的菌体和剥离 EPS 的菌体对 Cd 的吸附,发现 EPS 的存在明显增加了细菌的吸附性能;而 Ueshima 等(2008)研究发现,EPS 只可在菌体外形成保护层增强菌体的生存能力,而对细菌吸附 Cd 没有影响.

关于污泥 EPS 对有机污染物的吸附研究甚少,部分学者研究了污泥 EPS 对染料废水中染料的吸附,Wei 等(2015)认为 EPS 在亚甲蓝去除中存在必然的作用,且吸附过程符合假二级动力学模型,在 EPS 吸附亚甲蓝时,起关键作用的官能团是蛋白质和腐殖酸内的色氨酸残基;Gao 等(2011)分别研究了 EPS 对 4 种不同染料(活性艳蓝、刚果红、活性艳红、孔雀绿)的吸附,发现 EPS 对阳离子类染料有很好的吸附效果;Sheng 等(2008)采用甲苯胺蓝阳离子

染色法探讨好氧、厌氧污泥 EPS 对有机污染物的吸附特性,结果显示:好氧、厌氧污泥 EPS 对有机污染物均有吸附能力,且是通过形成染料-EPS 络合物来实现的,其中好氧污泥 EPS 吸附能力更强.

根据 EPS 与细胞相结合的紧密程度不同,可将 EPS 分为粘液层 (slime bound extracellular polymeric substances, SB-EPS)、松散结合的胞外聚合物 (loosely bound extracellular polymeric substances, LB-EPS)和紧密结合的胞外聚合物 (tightly bound extracellular polymeric substances, TB-EPS) (周俊等, 2013; Yu *et al.*, 2007).Guo 等 (Guo *et al.*, 2015)只探讨了紧密结合的胞外聚合物(TB-EPS)的吸附性能与菌体表面特性的关系,他们利用自合成技术模拟了富含甲基、氨基、羟基和羧基的单层膜对 TB-EPS 的吸附影响,结果表明,表面富含甲基的单层膜的 TB-EPS 的吸附率最高.

不同层 EPS 中的组成成分是否相同,其对污泥吸附性能作用是否不同,值得深入探讨.而且目前关于分层 EPS 吸附性能的研究未见报道.因此,本文拟通过对不同层 EPS 不同组分的定量分析,研究不同层 EPS 对有机污染物的吸附性能,解析 EPS 对污泥吸附有机物性能特征.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 试验材料

试验活性污泥取自马鞍山某污水处理厂(A²O 工艺)的曝气池和自行设计的 SBR(序批式反应器)污水处理小试装置.该小试装置采用人工配水,向自来水中添加葡萄糖、NH₄Cl 和 KH₂PO₄以控制碳氮磷比为 100:5:1,模拟生活污水,试验的接种污泥取自于上述污水厂的曝气池.为保证吸附试验时污泥内无残留有机污染物,将取回污泥首先空曝 24 h,但不做其他预处理,以保持活性污泥原有特性.试验所用污水统一取之于相同污水处理厂的细格栅出水.活性污泥理化性质、主要工艺参数及试验污水指标如表 1 所示.

表 1 试验活性污泥、污水指标及主要运行工艺参数

Table 1 Activated sludge and sewage indicators of test and main process operation

污泥种类	活性污泥指标			SRT/d	工艺参数		试验污水指标		
	MLSS/ (mg·L ⁻¹)	MLVSS/ (mg·L ⁻¹)	SVI/ (mL·g ⁻¹)		DO/ (mg·L ⁻¹)	pH	COD/ (mg·L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ -N/ (mg·L ⁻¹)	TP/ (mg·L ⁻¹)
培养污泥	6481	5976	69.4	25	5.0~7.0	7.0~8.0	296.86	16.93	4.27
污水厂污泥	5137	3172	112	20	2.0~4.0	6.8~7.2	314.58	17.73	6.35

2.2 污泥 EPS 的提取和测定

采用热提取法提取活性污泥中的粗 EPS(姚萌等, 2012), 得到的粗 EPS 经 0.45 μm 滤膜抽滤, 收集抽滤后的 EPS 进行分析. 以牛白蛋白作为标准物质, 采用 Folin-酚法对 EPS 中的蛋白质定量分析(罗芳, 2005); 以葡萄糖作为标准物质, 采用硫酸-苯酚法对 EPS 中的多糖进行定量分析(陈寰, 2012); 以小牛胸腺 DNA 作为标准物质, 采用二苯胺比色法测定 EPS 中的 DNA(周俊等, 2013; Sun *et al.*, 1999).

2.3 剥离 EPS 污泥的吸附试验

为考察不同层 EPS 对活性污泥吸附性能的影响, 分别向 4 个 1000 mL 烧杯中加入 500 mL 空曝后的污泥(控制污泥浓度在 6000 mg·L⁻¹左右), 然后进行不同处理(周俊等, 2013): I、原污泥: 不做任何处理; II、-SB 污泥: 原污泥离心(6000 g)5 min, 弃去上清液(去除 SB-EPS), 注入调 pH(7.00~7.50)的去离子水补充到原体积, 因此, -SB 污泥就是剥离其中 SB-EPS 后的污泥; III、-LB 污泥: 原污泥在 3000 r·min⁻¹下离心 10 min, 弃去上清液, 注入预热到 70 °C 的磷酸盐缓冲溶液(0.1 mol·L⁻¹, pH=7.4, PBS) 补充到原体积, 放入数显水浴恒温振荡器(50 °C)中涡旋混合 1 min, 再将样品于 6000 g 离心力下离心 10 min, 弃去上清液(去除 LB-EPS), 注入调 pH 的去离子水补充到原体积, 因此, -LB 污泥就是剥离其中 LB-EPS 后的污泥; IV、-TB 污泥: 原污泥在 3000 r·min⁻¹下离心 10 min, 弃去上清液, 注入 PBS 悬浮到原体积, 然后在 60 °C 水浴 30 min, 经 6000 g 离心力下离心 30 min 弃去上清液(去除 TB-EPS), 注入调 pH 的去离子水补充到原体积, 因此, -TB 污泥就是剥离其中 TB-EPS 后的污泥.

按上述过程分别处理污泥后, 再进行相同处理: 使用调 pH 的去离子水清洗污泥 5 遍, 沉降 30 min 后弃去上清液(部分上清液用于测定清洗后水中 COD), 保留泥水混合液体积到 300 mL. 向烧杯中加入 600 mL 生活污水, 然后于六连电动搅拌器(JJ-4, 中国)上搅拌(150 r·min⁻¹), 分别在 5、10、20、30、40、60 和 90 min 时取 10 mL 样品测定 COD.

2.4 吸附分析计算方法

2.4.1 吸附动力学模型 为全面研究剥离不同层 EPS 对污泥吸附生活污水有机污染物的动力学影响, 吸附数据分别采用以 Ritchie 速率方程为基础推导出的 2 种吸附动力学模型, 即 Lagergern 单层吸附动力学模型和 Ritchie 双层吸附模型(刘宏波等, 2011), 及颗粒内扩散模型拟合. 3 种动力学模型方程分别如式(1)~(3)所示.

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (1)$$

$$q_t = q_e \left(1 - \frac{1}{1 + k_2 t} \right) \quad (2)$$

$$q_t = k_3 t^{0.5} + c \quad (3)$$

式中, q_t 和 q_e 分别是吸附 t 时刻和平衡时的吸附量(mg·g⁻¹); k_1 、 k_2 分别为 Lagergern 单层吸附和 Ritchie 双层吸附速率常数(min⁻¹); k_3 为颗粒内扩散常数(mg·g⁻¹·min^{-0.5}); c 为常数.

2.4.2 单位 EPS 吸附量计算公式 为精确探讨不同层 EPS 在污泥吸附中的作用, 分别求出各层单位质量 EPS 对有机污染物的吸附量, 具体计算过程如下:

单位 SB-EPS 的吸附量 = A = [原污泥 q_e - (-SB 污泥 q_e)] / (SB-EPS × MLSS₁ / 1000)

单位 LB-EPS 的吸附量 = B = [原污泥 q_e - (-LB 污泥 q_e) - (SB-EPS × MLSS₂ / 1000 × A)] / (LB-EPS × MLSS₂ / 1000)

单位 TB-EPS 的吸附量 = C = [原污泥 q_e - (-TB 污泥 q_e) - (SB-EPS × MLSS₃ / 1000 × A) - (LB-EPS × MLSS₃ / 1000 × B)] / (TB-EPS × MLSS₃ / 1000)

式中, MLSS₁、MLSS₂、MLSS₃ 分别为 -SB 污泥、-LB 污泥、-TB 污泥的悬浮固体浓度.

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 污泥各层 EPS 组分分析

不同污泥的 EPS 总量上看出(图 1), 培养污泥 EPS 由于 LB-EPS、TB-EPS 含量低于污水厂污泥, 导致总量也少于污水厂污泥, 少 4.86 mg·g⁻¹. 这是由于

污水厂活性污泥系统的污泥负荷比培养的负荷小,因此细菌可利用的基质减少,增值速率降低,此时细菌的分泌和自溶使低负荷污泥中 EPS 含量较高;培养污泥系统 DO (溶解氧 $5.00 \sim 7.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 高于污水厂污泥系统 ($2.0 \sim 4.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 也是导致 EPS 含量减少的原因之一(李延军等, 2006), 因为随着 DO

增加,微生物的代谢活动加剧,底物消耗快,污泥产生的部分 EPS 被微生物作为底物利用,因此 EPS 含量减少;Liao 等(2001)发现,在 SRT(污泥龄)较短时,污泥中的微生物来不及将所有碳源用于生长,多余的碳源被转换形成 EPS 或胞内聚合物。

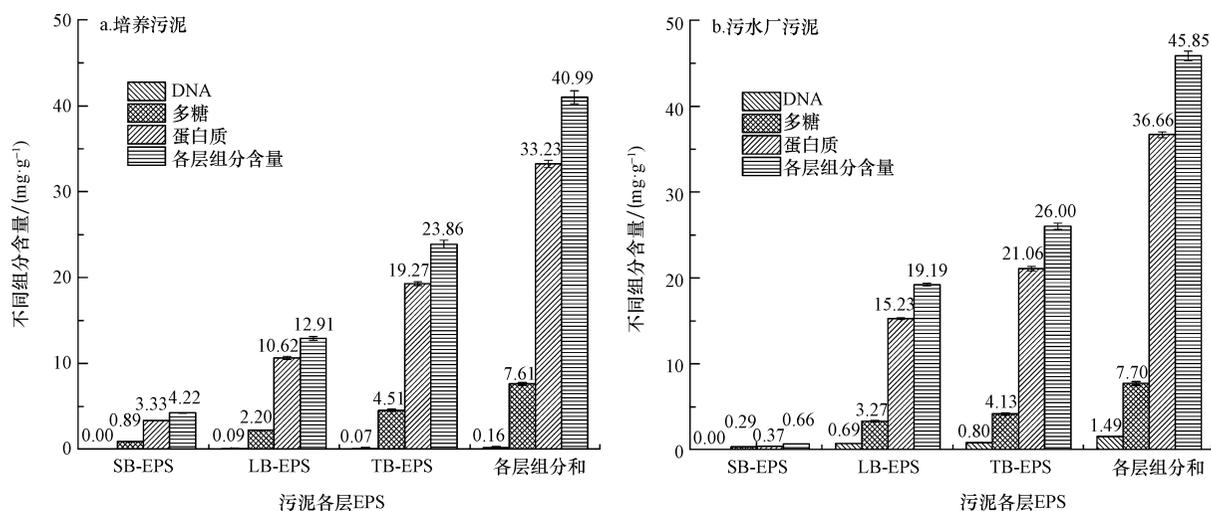


图1 活性污泥 EPS 组成分布图

Fig.1 The picture of EPS composition distribution of activated sludge

从 EPS 组成上看, EPS 组分主要都是蛋白质, 占总量的 81.07% (培养污泥)、79.96% (污水厂污泥). 其次为多糖, DNA 含量最少. 培养污泥、污水厂污泥 EPS 中蛋白质与多糖含量的比值分别为 4.37、4.76, 说明培养污泥中多糖所占比重更大. 这是由于培养污泥 DO 高, 多糖产量会增加, 但蛋白质会保持不变 (Shin *et al.*, 2001). 此外, 培养污泥 pH 值 ($7.00 \sim 8.00$) 高于污水厂污泥 ($6.8 \sim 7.2$), 当 pH 值偏离中性时, 虽然 EPS 含量有大幅度下降, 但多糖含量有所增长. 葛利云等(2007)试验发现, 淀粉基质培养的污泥比葡萄糖基质培养的污泥 EPS 中蛋白质与多糖的比值要高, 本研究中培养污泥采用葡萄糖为碳源的人工配水, 污水厂污泥的污水是市政污水, 碳源成分复杂, 因此本文的研究结果正好与这一结论相一致. 从不同层 EPS 组成变化上看, 两种污泥具有相似的规律. 从不同层 EPS 组成上看, 从 SB 层到 TB 层(由外到内), EPS 含量逐步增加. LB 层中 EPS 含量占总量的 31.56% (培养污泥)、41.86% (污水厂污泥), 是 SB 层中的 3.06 倍(培养污泥)、29.08 倍(污水厂污泥); TB 层中 EPS 含量占总量的 58.34% (培养污泥)、56.71% (污水厂污泥), 是 SB 层中

的 5.65 倍(培养污泥)、39.39 倍(污水厂污泥). 菌体分泌的 EPS 首先包裹在菌体细胞外表面, 然后逐渐向外, 填充到个体间隙中, 当分泌量充满污泥絮体内部空隙时, 新分泌出的 EPS 就会将原来积累的 EPS 挤到外层, 这样就使得外层的 EPS 就变得松散. 最外层的 EPS 长期暴露于污水中, 表面附着大量有机、无机污染物质, 最终形成粘液层 (SB-EPS). 因此, 菌体是先排出 TB-EPS, 之后慢慢演变成 LB-EPS、SB-EPS, 这样就导致 SB-EPS 和 LB-EPS 含量相对固定, TB-EPS 浓度不断增加, 只有当增加到一定程度时 LB-EPS 和 SB-EPS 才会增加.

两种污泥不同层的蛋白质与多糖比值变化规律不同. 培养污泥 SB 层、LB 层、TB 层中蛋白质与多糖的比值分别为 3.74、4.83、4.27, 呈现先增加后略减的趋势; 污水厂污泥 SB 层、LB 层、TB 层中蛋白质与多糖的比值分别为 1.28、4.66、4.76, 从外层到内层呈现逐层递增的趋势. 由于菌体最先排出 EPS 被演变成 SB-EPS, 此时到达菌体内的 DO 含量高, 因此多糖含量相对较多, 随着菌体表面 EPS 含量越来越多, 到达菌体内的 DO 含量减少, EPS 中多糖含量减少. 因此内层 EPS 蛋白质与多糖的比值比外层大.

总之,培养污泥 EPS 含量低于污水厂污泥;EPS 组分主要都是蛋白质,其次为多糖,DNA 含量最少;从 SB 层到 TB 层(由外到内),EPS 含量逐步增加,两种污泥不同层的蛋白质与多糖比值均为外层小于内层,但培养污泥的-TB 污泥层中白质与多糖比值小于-LB 污泥层。

表 2 剥离各层 EPS 的污泥的吸附试验数据拟合结果的吸附参数与可决系数(R^2)

Table 2 The adsorption parameters and correlation coefficient(R^2) of the fitting results of sludge after striped each layer of EPS adsorption test data

活性污泥	$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)]$			$q_t = q_e \left(1 - \frac{1}{1 + k_2 t}\right)$			$q_t = k_3 t^{0.5} + c$		
	q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2	c	k_3	R^2
培养原污泥	41.3489	0.1462	0.9547	45.4265	0.2221	0.9754	12.0228	4.1693	0.7240
培养-SB 污泥	31.9047	0.2459	0.9405	33.3937	0.5338	0.9451	13.2794	2.7025	0.4599
培养-LB 污泥	34.3286	0.1659	0.8488	37.8724	0.2427	0.9084	9.8586	3.5972	0.7427
培养-TB 污泥	7.8911	10.8794	0.2195	8.3446	1.0110	0.2237	2.0595	0.9963	0.2962
污水厂原污泥	30.2804	0.0595	0.9641	36.6793	0.0652	0.9555	2.9482	3.3949	0.873
污水厂-SB 污泥	24.6868	0.0985	0.9644	28.2758	0.1249	0.9459	5.0331	2.6467	0.7532
污水厂-LB 污泥	29.9596	0.0164	0.6162	37.9961	0.0148	0.6263	-1.3273	2.4005	0.6429
污水厂-TB 污泥	13.2072	0.2425	0.0966	13.4250	0.6216	0.0455	7.6162	0.6382	0.0128

两种污泥的原污泥、-SB 污泥均与 Lagergerm 单层吸附模型和 Ritchie 双层吸附模型的拟合效果比较好($R^2 > 0.90$),这说明外层污泥在吸附过程中既存在单层的物理吸附过程,又存在多层的物理化学吸附过程.其中培养原污泥、培养-SB 污泥吸附效果与 Ritchie 双层吸附模型吻合性更好($R^2 > 0.94$),而污水厂原污泥、污水厂-SB 污泥的吸附过程效果与 Lagergerm 单层吸附模型吻合性更好($R^2 > 0.96$).-LB 污泥与 Lagergerm 单层吸附模型(R^2 为 0.60~0.85)、Ritchie 双层吸附模型(R^2 为 0.60~0.91)吻合度比-SB 污泥小,吸附方式规律性不显著.-TB 污泥中的

3.2 污泥吸附动力学模型分析

按动力学模型方程对吸附量-吸附时间进行拟合,拟合结果如表 2 所示.两种污泥所有层的吸附与颗粒内扩散模型的吻合度均很低,尤其是-TB 污泥,说明污泥对污染物的吸附在污泥絮体颗粒表面进行,而没有扩散到絮体颗粒内部。

EPS 已经被比较完全地剥离,导致其对污水 COD 的吸附量明显小于-SB 污泥与-LB 污泥,且波动大,与动力学模型吻合度均很小($R^2 < 0.23$),吸附方式无规律.可见,EPS 剥离使得污泥对有机物 COD 的吸附方式发生变化。

3.3 各层 EPS 对污泥吸附性能的影响分析

为准确研究不同层 EPS 对活性污泥吸附有机污染物的性能影响,先计算出各层单位质量 EPS 对有机污染物的吸附量,再采用 Lagergerm 动力学模型方程进行拟合(图 2),分析各污泥的吸附量、吸附速率,反应各层 EPS 对 COD 吸附作用大小(表 3)。

表 3 各层 EPS 对 COD 吸附结果分析

Table 3 Results analysis of various layers of EPS on adsorption of COD

EPS	原污泥($q_e - q_c$)/ ($g \cdot g^{-1}$)	-SB 污泥($q_e - q_c$)/ ($mg \cdot g^{-1}$)	各层单位 EPS 的 吸附量/($mg \cdot g^{-1}$)	吸附速率 k -原 污泥 k/\min^{-1}	各层蛋白 质/多糖
培养 SB-EPS	9.44	0	0.65	0.0997	3.74
培养 LB-EPS	7.02	-2.42	-1.27	0.0197	4.83
培养 TB-EPS	33.50	24.00	1.06	10.700	4.27
污水厂 SB-EPS	5.59	0	3.370	0.0390	1.28
污水厂 LB-EPS	0.321	-5.27	-0.106	-0.0431	4.66
污水厂 TB-EPS	17.10	11.50	0.443	0.1830	4.76

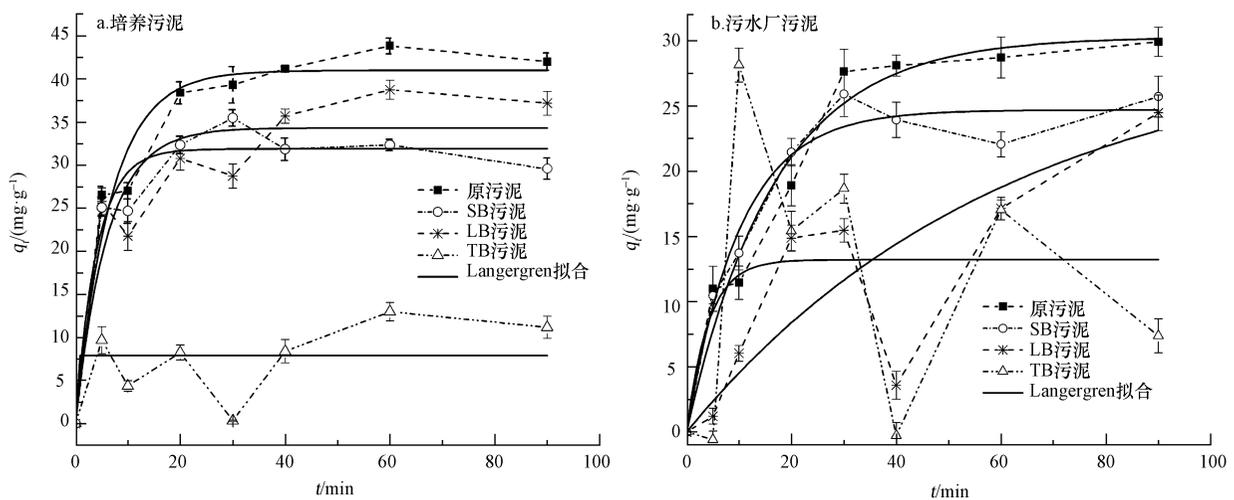


图2 剥离各层EPS的污泥的吸附数据与模型拟合图

Fig.2 The test data of sludge after striped each layer of EPS adsorption and model fitting figure

3.3.1 slime层对污泥吸附的影响 原污泥脱去SB-EPS留下-SB污泥,对有机污染的吸附性能发生明显变化(图2),吸附速率大于原污泥,平衡吸附量小于原污泥.其中培养-SB污泥的吸附速率比培养原污泥大 0.0997 min^{-1} ,平衡吸附量减少了 $9.44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,单位SB-EPS的吸附量为 $0.650 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;污水厂-SB污泥的吸附速率比污水厂原污泥大 0.0390 min^{-1} ,平衡吸附量减少 $5.59 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (表3),单位SB-EPS的吸附量为 $3.37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.因此,SB-EPS的存在会增加污泥吸附量,且对污泥吸附速率具有轻微的抑制作用.污水厂污泥单位SB-EPS的吸附量值高于培养污泥 $2.72 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (表3),但SB-EPS中蛋白质/多糖的比值为1.28,低于培养污泥中SB-EPS的3.74,说明污泥SB-EPS吸附有机污染物过程中起主要作用的是多糖(周健等,2004).因为EPS中多糖含量增加可使污泥的生物絮凝能力增强,即由微生物新陈代谢及自溶产生的高分子EPS作为絮凝剂,能有效去除废水中悬浮和胶态有机物.但由于SB层(EPS粘液层)包裹在菌体最外面,表面结构比较光滑,使菌体免受外界环境的干扰,具有一定的隔离作用,因此在剥离SB层后,污泥吸附速率有所提高.

3.3.2 LB-EPS对污泥吸附的影响 -SB污泥进一步剥离LB-EPS后即-LB污泥.培养-LB污泥吸附速率比培养原污泥增加了 0.0197 min^{-1} ,平衡吸附量减少了 $7.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,比-SB污泥增加了 $2.42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,单位LB-EPS的吸附量为 $-1.27 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;污水厂-LB污泥吸附速率比原污泥减小了 0.0431 min^{-1} ,平衡吸

附量比原污泥减少 $0.321 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,比-SB污泥增加了 $5.27 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,单位LB-EPS的吸附量为 $-0.106 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (表3).同时污水厂-LB污泥吸附量在40 min时有很大波动,90 min时还未达到吸附平衡,吸附过程很不稳定.因此,LB-EPS在污泥吸附有机污染物的过程中不能将污染物固定,而只是起到传输污染物的作用,LB-EPS结构的疏松、多孔(Sheng *et al.*, 2010),使污染物能快速渗透至TB-EPS中储存,而且LB-EPS在EPS总量中含量越高,传递速度越快.所以,LB-EPS对污泥吸附速率有促进作用,对污泥吸附量没有影响.

3.3.3 TB-EPS对污泥吸附的影响 -TB污泥即剥离全部EPS后的污泥,由于EPS是污泥产生吸附作用的主要物质,当EPS被完全脱离后,污泥的吸附过程不符合任何吸附模型.培养-TB污泥的单位TB-EPS的吸附量为 $1.06 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,平衡吸附量比原污泥减少了 $33.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,比-LB污泥减少了 $26.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,但吸附速率比培养原污泥增加了 10.7 min^{-1} ;污水厂-TB污泥的单位TB-EPS的吸附量为 $0.443 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,平衡吸附量比原污泥减少了 $17.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,比-LB污泥减少了 $16.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,但吸附速率比原污泥增加了 0.183 min^{-1} .由此可见,有机污染物会穿透LB-EPS,然后被TB-EPS吸附储存;而且TB-EPS致密的结构使得吸附速率减慢;另外培养污泥单位TB-EPS的吸附量比污水厂污泥大 $0.617 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,其蛋白质/多糖的值比污水厂污泥小,多糖含量高,吸附作用大.

因此,污泥吸附有机污染物时,SB-EPS先吸附

部分有机物达到平衡时,剩下的有机物通过 LB-EPS 运输到 TB-EPS 中储存.SB-EPS 和 TB-EPS 对污染物的吸附量随多糖含量的增加而增加.LB-EPS 含量越多,吸附速率越快,而 SB-EPS 和 TB-EPS 会减缓吸附速度.

4 结论(Conclusions)

1)EPS 组分主要是蛋白质,其次为多糖,DNA 含量最少;污泥从外层到内层,EPS 含量逐步增加,蛋白质与多糖比值均为外层小于内层,但培养污泥的-TB 污泥层中蛋白质与多糖比值小于-LB 污泥层.

2)两种污泥的原污泥、培养-SB 污泥与 Lagergerm 单层吸附模型和 Ritchie 双层吸附模型的拟合效果均比较好,说明污泥吸附过程既存在单层物理吸附过程,又存在多层物理化学吸附过程,且蛋白质/多糖的比值越小,吸附作用越好.

3)SB-EPS 可吸附有机污染物,其粘液特性会减慢吸附速率.培养污泥单位 SB-EPS 的吸附量为 $0.650 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,剥离 SB-EPS 层后,污泥吸附速率增加了 0.0997 min^{-1} ;污水厂污泥单位 SB-EPS 的吸附量为 $3.37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,剥离 SB-EPS 层后,污泥吸附速率增加了 0.0390 min^{-1} .

4)LB-EPS 对污染物没有吸附储存能力,只有传递污染物能力,LB-EPS 结构的疏松、多孔,使污染物能快速渗透至 TB-EPS 中储存,其占 EPS 总量越多传递速度越快.

5)TB-EPS 结构致密,污染物渗透速度慢,但其能很好的将吸附上的污染物保存在菌体细胞壁外而不被释放.培养污泥单位 TB-EPS 的吸附量为 $1.06 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;污水厂污泥单位 TB-EPS 的吸附量为 $0.443 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

责任作者简介:胡小兵(1966—),男,副教授,硕士生导师,安徽工业大学市政工程系从事教学与研究工作,主要研究方向为水处理生物学理论与污水生态处理.E-mail:hxb1612@ahut.edu.cn.

参考文献(References):

- 陈寰. 2012. 苯酚-硫酸法测定好氧颗粒污泥胞外聚合物中多糖浓度的研究[J]. 四川环境, 31(5): 1-3
- Gao J F, Zhang Q, Wang J H, *et al.* 2011. Contributions of functional groups and extracellular polymeric substances on the biosorption of dyes by aerobic granules[J]. *Bioresource Technology*, 102(2): 805-813
- 高延耀, 顾国维. 1999. 水污染控制工程(第2版)[M]. 北京: 高等教育出版社
- 葛利云, 王红武, 马鲁铭, 等. 2007. 好氧活性污泥胞外聚合物的影响因素研究[J]. 环境科学与技术, 30(2): 8-12
- Guo J S, Zhang P, Chen Y P, *et al.* 2015. Microbial attachment and adsorption-desorption kinetic of tightly bound extracellular polymeric substances on model organic surfaces[J]. *Chemical Engineering Journal*, 279: 516-521
- Liao B Q, Allen D G, Droppo I G, *et al.* 2001. Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability[J]. *Water Research*, 35(2): 339-350
- 李延军, 李秀芬, 华兆哲, 等. 2006. 好氧颗粒污泥胞外聚合物的产生及其分布[J]. 环境化学, 25(4): 439-443
- 刘宏波, 文湘华, 赵芳. 2011. 活性污泥快速吸附污水碳源的动力学研究[J]. 环境科学, 32(9): 2593-2597
- Liu W, Zhang J S, Jin Y J, *et al.* 2015. Adsorption of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) by extracellular polymeric substances extracted from aerobic granular sludge: efficiency of protein[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2): 1223-1232
- 罗芳. 2005. Folin-酚试剂法蛋白质定量测定[J]. 黔南民族师范学院学报, 25(3): 46-47; 72
- Sheng G P, Zhang M L, Yu H Q. 2008. Characterization of adsorption properties of extracellular polymeric substances (EPS) extracted from sludge[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 62(1): 83-90
- Sheng G P, Yu H Q, Li X Y. 2010. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: a review[J]. *Biotechnology Advances*, 28(6): 882-894
- Shin H S, Kang S T, Nam S Y. 2001. Effect of carbohydrate and protein in the EPS on sludge settling characteristics[J]. *Water Science and Technology*, 43(6): 193-196
- Sun Y D, Clinkenbeard K D, Clarke C, *et al.* 1999. *Pasteurella haemolytica* leukotoxin induced apoptosis of bovine lymphocytes involves DNA fragmentation[J]. *Veterinary Microbiology*, 65(2): 153-166
- Tourney J, Ngwenya B T, Fred Mosselmans J W, *et al.* 2009. Physical and chemical effects of extracellular polymers (EPS) on Zn adsorption to *Bacillus licheniformis* S-86[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337(2): 381-389
- Ueshima M, Ginn B R, Haack E A, *et al.* 2008. Cd adsorption onto *Pseudomonas putida* in the presence and absence of extracellular polymeric substances[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(24): 5885-5895

- Wang J, Li Q, Li M M, *et al.* 2014. Competitive adsorption of heavy metal by extracellular polymeric substances (EPS) extracted from sulfate reducing bacteria [J]. *Bioresource Technology*, 163: 374-376
- Wei D, Wang B F, Ngo H H, *et al.* 2015. Role of extracellular polymeric substances in biosorption of dye wastewater using aerobic granular sludge[J]. *Bioresource Technology*, 185: 14-20
- Wei X, Fang L C, Cai P, *et al.* 2011. Influence of extracellular polymeric substances (EPS) on Cd adsorption by bacteria [J]. *Environmental Pollution*, 159(5): 1369-1374
- 姚萌, 罗红元, 谢小青, 等. 2012. 城市污水厂活性污泥胞外聚合物的三维荧光特性分析[J]. *中国环境科学*, 32(1): 94-99
- Yu G H, He P J, Shao L M, *et al.* 2007. Enzyme activities in activated sludge flocs[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 77(3): 605-612
- Zhang P, Chen Y P, Guo J S, *et al.* 2014. Adsorption behavior of tightly bound extracellular polymeric substances on model organic surfaces under different pH and cations with surface plasmon resonance[J]. *Water Research*, 57: 31-39
- 周健, 苗利利, 龙腾锐. 2004. 胞外聚合物对活性污泥吸附及再生的影响研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 5(5): 21-24; 55
- 周俊, 周立祥, 黄焕忠. 2013. 污泥胞外聚合物的提取方法及其对污泥脱水性能的影响[J]. *环境科学*, 34(7): 2752-2757