



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201909159

中图分类号 X703

文献标识码 A

徐芝芬, 周姣, 马宏瑞, 等. 制革废水处理过程中微生物代谢产物特征及铬分布的解析[J]. 环境工程学报, 2020, 14(7): 1771-1778.

XU Zhifen, ZHOU Jiao, MA Hongrui, et al. Analysis of microbial metabolites characteristics and chromium distribution during tannery wastewater treatment[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(7): 1771-1778.

制革废水处理过程中微生物代谢产物特征及铬分布的解析

徐芝芬¹, 周姣^{1,2}, 马宏瑞^{1,*}, 李金城², 韦春满², 王华鹏²

1. 陕西科技大学环境科学与工程学院, 西安 710021

2. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 桂林 541004

第一作者: 徐芝芬(1985—), 女, 博士研究生。研究方向: 制革废水污染物生物降解。E-mail: 364018683@qq.com

*通信作者: 马宏瑞(1963—), 男, 博士, 教授。研究方向: 化工污染控制与资源化技术。E-mail: mahrxingfeng@163.com

摘要 制革废水生化处理后的出水仍残留低浓度的铬, 为揭示微量铬在活性污泥胞外聚合物(EPS)中的分布及胞外聚合物在生物处理过程中的转化, 通过改良热提取法提取生物处理过程中EPS和SMP, 测定各组分中多糖、蛋白质、总铬等含量, 分析制革废水生物处理中EPS组分的特征、金属铬的分布和EPS各组分含量。结果表明: 一级生物处理中EPS的蛋白质和多糖含量均逐渐降低, 二级生物处理中EPS含量增加, 活性污泥SMP与邻近沉淀池出水组分及溶解性有机物含量具有较强的相似性; 铬在不同来源污泥EPS中的分布存在差异, 污泥表面吸附及EPS对铬的络合富集、EPS的水解及代谢组分外排的行为均影响铬的迁移; 通常, 水体中铬首先被S-EPS吸收, 经LB-EPS运输渗透至TB-EPS中储存。根据Pearson分析结果, 总铬的分布与胞外聚合物中PS/PN及PS含量呈显著正相关($P < 0.01$)。以上研究结果可为制革废水铬排放总量控制和深度处理提供参考。

关键词 胞外聚合物; 制革废水处理; 活性污泥; 铬

制革废水经生化处理后尾水中通常含有 $0.3 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的总铬^[1], 在制革废水生化剩余污泥中含有 $1 \sim 10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的总铬。活性污泥中微生物的胞外聚合物(extracellular polymeric substance, EPS)主要组分包括多糖(PS)、蛋白质(PN)和核酸等多聚物^[2], 因其含有大量的羧基、羟基、氨基、磷酸酯等吸附位点, 能够通过离子交换、络合、电中和等作用对重金属进行有效固定^[3-4]。EPS对铬的吸附已有许多相关报道。有研究^[5]认为, EPS的不同结构层、EPS含量及组分比例和外界环境均会影响重金属在EPS上的吸附。有研究^[6]发现, EPS对 Cr^{3+} 吸附的主要作用位点是羧基和磷酸基, 并形成 EPS-Cr^{3+} 配位物。

EPS一般可分为松散附着型(loosely bound EPS, LB-EPS)、紧密黏附型(tightly bound EPS, TB-EPS)和溶解型EPS(S-EPS)^[7]。LASPIDOU等^[7]认为, S-EPS与溶解性微生物代谢产物(soluble microbial product, SMP)属同源物质, 也是在微生物的内源呼吸过程(BAP)和基质分解过程(UAP)

收稿日期: 2019-09-28; 录用日期: 2020-02-24

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07602-001); 广西重点研发计划(AB16380295); 广西科技攻关计划(1598016-14); 候立安院士工作站能力建设项目(AD18126018); 新疆重大科技专项(2016A03008-1)

中产生的^[8]。许多研究表明,进水基质及污泥种类均影响EPS的组成,不同层EPS上存在不同的金属吸附位点^[9],不同结构层中蛋白质和多糖含量的动态变化会影响污泥的吸附速率^[10],可溶性EPS具有比结合态EPS更大的质子离子交换能力^[11],高度可溶性EPS-Cr³⁺配位化合物可导致铬在环境中的迁移和蓄积^[6]。

随着我国对制革废水总铬排放总量限制指标的日益严格,探索制革生化尾水中残留铬与EPS的相互关系,特别是S-EPS对出水中总铬的影响很有必要。目前,在制革废水生物处理过程中,EPS各结构层的组分变化及金属铬离子在EPS各结构层和SMP中分布情况的研究鲜有报道。本研究在对制革废水各处理阶段的不同层EPS组分定量分析的基础上,重点围绕EPS组分变化与铬的分布规律进行了研究,为制革废水铬排放总量控制和深度处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 活性污泥取样及预处理

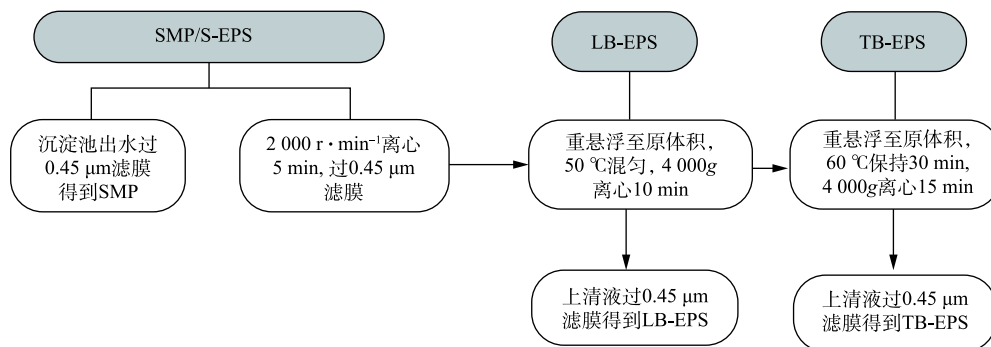
实验所用活性污泥及废水取自河北某制革废水处理站的主要生化处理段(水解酸化-两级好氧处理工艺),共5个采样点,分别为初沉池出水、水解酸化池污泥、一级好氧池污泥、二级好氧池污泥及二沉池出水,污泥基本性质如表1所示。水解酸化池、一级好氧池、二级好氧池的污泥沉降比(SV₃₀)分别为30%、76%、81%。所取样品经固液分离和EPS分步提取后,储存在4℃冰箱中备用。

表1 实验所用活性污泥基本性质
Table 1 Basic properties of activated sludge in experiments

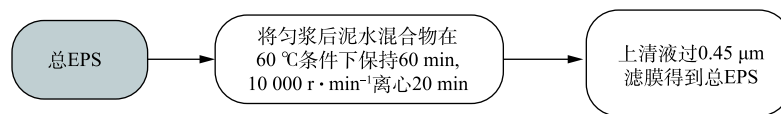
污泥来源	MLSS/(g·L ⁻¹)	MLVSS/(g·L ⁻¹)	pH
水解酸化污泥	6.225	2.641	8.8
一级好氧污泥	14.092	6.668	8.0
二级好氧污泥	2.55	1.282	7.9

1.2 EPS与SMP的提取方法

EPS提取方法有物理法和化学法^[12-13]。因化学法易造成铬离子的流失和形态改变,为保证EPS的结构完整性、物理化学性质的稳定及铬离子分布在EPS各结构层分布的相对准确性,本实验采取改良热提取法,从制革生化活性污泥中提取EPS溶液^[14-15],控制温度≤80℃,并使加热时间≤60 min。该方法对铬离子在EPS各结构层的分布造成的影响较小,同时能更好地反映EPS各结构层蛋白质和多糖的相对组成^[16-19]。EPS和SMP的提取方法如图1所示。



(a) SMP及EPS各结构层的提取方法



(b) 总量EPS的提取方法

图1 EPS和SMP的提取方法

Fig. 1 Extraction methods of EPS and SMP

取均匀混合的泥水混合物 50 mL, 在 $2\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的离心机中离心 5 min 后, 取上清液, 然后过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜, 得到 S-EPS^[20], 沉淀池出水过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜, 得到 SMP。

1.3 分析方法

溶解性有机碳 (DOC) 的测定使用德国元素分析系统公司 liqui II TOC 测定仪, 水样过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜, 采用 DOC 表征 SMP 浓度; 总铬的测定采用二苯碳酰二肼分光光度法 (GB/T 7466-1987), 每个样品平行测量 3 次, 取平均值; 挥发性悬浮物固体浓度 (VSS) 和悬浮固体浓度 (SS) 采用重量法测定。

多糖 (PS) 采用蒽酮-硫酸法测定, 以葡萄糖作为标准品; 蛋白质 (PN) 采用考马斯亮蓝法测定, 以牛血清白蛋白 (BSA) 作为标准品, 绘制标准曲线^[21]; UV_{254} 采用紫外分光光度计测定。采用蛋白质与多糖之和表征 SMP 及 EPS 总量, 每个样品平行测量 3 次, 测定结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 制革生物处理过程 SMP 组分特征

有机物在出水 SMP 中的分布呈下降趋势, SMP 中有机碳含量逐渐降低, 各处理工段出水 SMP 中溶解性有机物及各组分浓度比较结果见图 2。SMP 中有机碳浓度用 DOC 表征, 各水样 DOC 浓度与组分浓度变化趋势一致, SMP 中组分对有机碳的贡献率为 15%~32%。在初沉池出水 DOC 浓度为 $233.1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 经水解酸化-好氧生物处理, 使二沉池出水 DOC 降低至 $78.54\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, DOC 去除率为 66.4%, 有机碳浓度变化受进水基质影响较大。在制革废水生物处理系统中, SMP 中多糖变化呈先降低后升高的趋势, 一级生化 SMP 中蛋白质和多糖的变化趋势一致, 二级生化多糖含量大幅增加, 二沉池出水 SMP 中多糖含量与二级好氧池出水 SMP 相似。初沉池 SMP 多糖含量为 $12.13\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 二沉池出水中多糖含量为 $18.02\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 初沉池出水 SMP 蛋白质含量高达 $44.69\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。通过水解酸化预处理及好氧生物处理后, 二沉池出水蛋白质含量削减至 $3.23\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 削减 92.8%, 与出水 DOC 的削减规律相呼应。SMP 组分含量呈先降低后升高的趋势, 这可能是因为在二级好氧池中 TB-EPS 外排使 SMP 的组分含量升高, EPS 与 SMP 之间相互转化造成的。杨丹等^[15]的研究表明, 好氧颗粒污泥中 SMP 随底物基质消耗而缓慢增加, 当底物浓度降低时, SMP 来源于微生物内源呼吸及 EPS 水解, 这验证了 SMP 的产生会影响出水水质的结果。

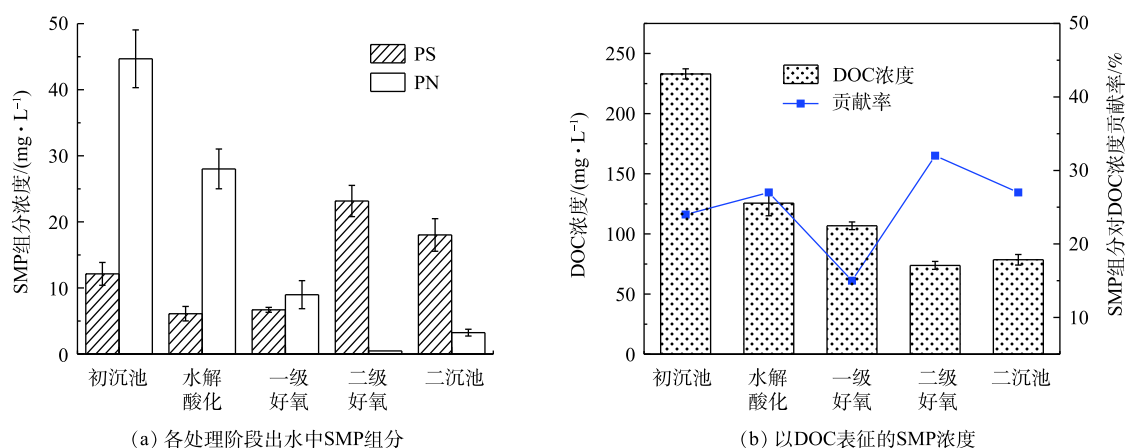


图 2 不同处理单元中 SMP 的组分及 DOC 浓度比较

Fig. 2 Comparisons of SMP components and DOC concentrations in different treatment units

由图 3 可知, 水解酸化池 S-EPS 蛋白质含量为 $10.61\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (以 VSS 计), 一级好氧池中蛋白质含量为 $1.347\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 削减 87.3%, 二级好氧池 SMP 蛋白质含量未检出; 一级生化后端 S-EPS 多糖

含量为 $1.003 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，二级生化多糖含量增加至 $18.07 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。初沉池 SMP 取自初沉池后端出水，初沉池没有明显的生物处理作用，水解酸化使大分子难生物降解物质转变为易生物降解的物质。在缺氧条件下，细菌利用外源有机物合成自身细胞，导致水解酸化池中 S-EPS 蛋白质组分削减幅度较大。削减部分可能主要作为微生物的营养物质被消耗掉，蛋白质可为生物处理提供氮源，进而促进微生物生长。有研究^[22]发现，重金属冲击浓度增加，SMP 中蛋白质产生量下降。相比市政污水生物处理过程

中多糖含量随生物处理过程不断削减^[17]，制革污水的生物处理过程则存在多糖含量增加的趋势，这可能是微生物通过增加 EPS 的产量来对抗微量重金属铬 ($\text{Cr}^{3+} < 1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的胁迫作用造成的。AQUINO 等^[23]的研究表明，在铬的存在下，细胞裂解作用增强，细胞裂解产物对 SMP 的积累有重要贡献。康福星^[24]的研究表明，在一定浓度重金属的污染水体中，微生物能分泌大量的 EPS 来提高净化水体的能力。

2.2 制革生物处理过程 EPS 组分特征

由图 4 可知，不同污泥样品的 EPS 含量变化较大。结合层 EPS 组分含量为 $2.248\sim 16.66 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，蛋白质占比为 $44.9\%\sim 69.0\%$ ，多糖占比为 $31.0\%\sim 55.1\%$ 。水解酸化池及一级好氧池 LB-EPS 主要组分为蛋白质，TB-EPS 中主要组分为多糖，二级好氧池 LB-EPS 主要组分为多糖，TB-EPS 主要由蛋白质组成。由此可见，LB-EPS 层随生物处理过程的推进，蛋白质随之降低，多糖含量随之升高。LB-EPS 中多糖含量从高到低依次为二级好氧 > 水解酸化池 > 一级好氧，含量依次为 1.893 、 0.975 、 $0.430 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ；LB-EPS 中蛋白质含量从高到低依次为水解酸化池 > 二级好氧池 > 一级好氧池，含量依次为 1.544 、 1.346 、 $0.817 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ；TB-EPS 中多糖含量依次为 0.919 、 0.673 、 $3.269 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，蛋白质含量依次为 0 、 0.328 、 $10.16 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。TB-EPS 与细胞表面结合紧密，稳定地附着于细胞壁外，组分变化主要是由微生物细胞自身的变化而产生的，较少受外界水体的影响；LB-EPS 结构松散，是微生物细胞与液相间物质交换的场所，易受微生物活性及外界水体的影响。

樊鹏超等^[9]对采用 A²O 工艺的城市污水处理厂研究发现，EPS 中蛋白质含量高于多糖，蛋白质为 $6.17\sim 43.18 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，多糖为 $0.970\sim 6.76 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。张安龙等^[25]对采用氧化沟工艺的造纸厂废水处

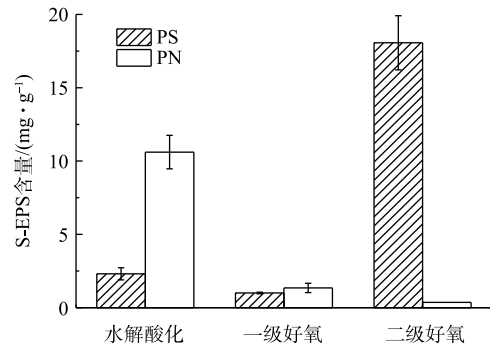


图 3 不同处理单元中 S-EPS 组分比较

Fig. 3 Comparisons of S-EPS components in different treatment units

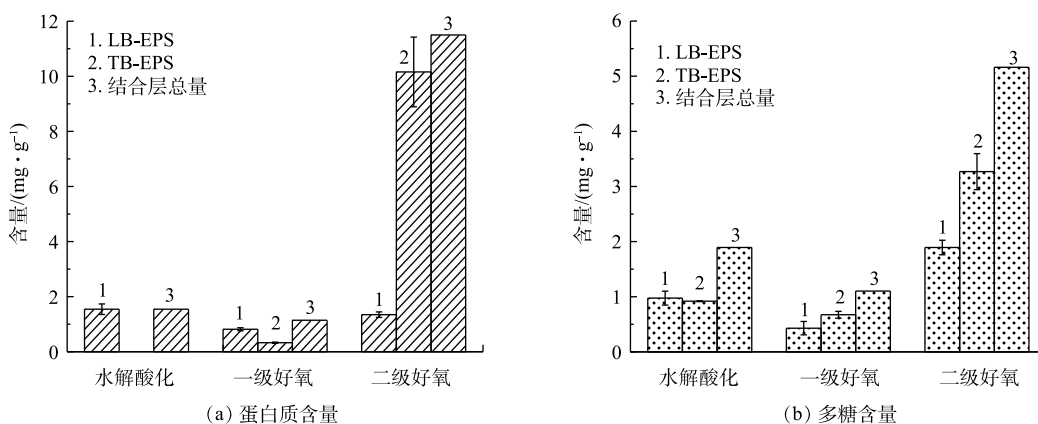


图 4 不同处理单元中 LB-EPS 及 TB-EPS 组分比较

Fig. 4 Comparisons of LB-EPS and TB-EPS components in different treatment units

理厂研究发现, EPS 中蛋白质为 $47.8\sim 124\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 多糖为 $13.3\sim 25.2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。SPONZA^[26]发现, 皮革、染料、化学 3 种工业废水活性污泥 EPS 中蛋白质含量为 $24\sim 48\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在生物处理前端, 进水中有机物浓度较高, 污染负荷大, 从而抑制 EPS 分泌, EPS 总量为 $5.68\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。SPONZA^[26]研究发现, 化学品、染料和皮革工业 EPS 中蛋白质含量低的原因是蛋白质与进水中高 COD 含量物质的复杂作用。在生物处理末端, 结合层 EPS 总量大幅度增加, TB-EPS 含量增幅为 93%, LB-EPS 增幅为 22.2%。由于二级好氧处理阶段污泥负荷小, 底物基质浓度较低, 微生物可利用基质减少, 微生物进入内源呼吸阶段, 细胞的分泌及自溶使污泥中 EPS 含量增大^[15]。胡小兵等^[10]采用加热法, 分层提取污水厂好氧池的活性污泥 EPS, 发现内层 EPS 的 PN/PS 含量高于外层 EPS。周健等^[27]发现, EPS 及多糖含量与污泥负荷呈负相关, 这与本研究中的结果相一致。

2.3 总铬在 EPS、SMP 组分中的分布

由图 5 可知, 各处理单元的铬含量存在一定差异。以初沉池出水中铬含量为初始参照值, 初沉池及水解酸化池出水经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 过滤, 铬含量大幅度下降。这说明生化处理前, 铬主要吸附在固体悬浮物上, 大尺寸悬浮物经自然沉降附着于 EPS 表层, Cr^{3+} 沉淀分布在细胞表面或与 EPS 络合存在于微生物表面, 少部分 Cr^{3+} 进入细胞内部^[28]。初沉池出水 SMP 中铬浓度为 $0.061\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 经生物处理, 二沉池出水 SMP 中铬浓度为 $0.099\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 出水端中铬浓度略高于进水端。每个样品平行测定 3 次, 基本排除了测量误差, 故出水中增加的铬浓度可能是污泥中吸附累积的铬重新被释放, 络合态 EPS-Cr 随 EPS 水解进入液相导致的。这与王金翠等^[29]的研究结果相似, 即 EPS 与 SMP 之间存在相互转化和吸附与被吸附的关系。

如图 6 所示, 水解酸化池 LB-EPS、二级好氧池 TB-EPS 中铬含量分布较多, 分别为 0.4919 、 $1.251\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 这可能与各处理单元的污泥负荷、溶解氧含量、EPS 含量等因素有关。一级好氧池中铬含量分布均很低, 主要是由于该池活性污泥浓度较高造成的, MLVSS 高达 $6.668\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 1)。二级好氧池 TB-EPS 中铬含量高, 主要是由于胞外聚合物结合层对 Cr^{3+} 的络合能力较强造成的。这与胡小兵等^[10]的研究结果一致, 即各层 EPS 对污泥吸附污染物的作用机制是: 有机污染物通过 S-EPS 的吸附, 经 LB-EPS 传输渗透到 TB-EPS 中储存, 多糖含量的增加有利于 SMP 和 TB-EPS 对污染物的吸附。重金属铬在各池 S-EPS 中分布较少, 主要是由于 S-EPS 表面结构较为光滑, 结构松散, 对重金属铬具有一定的吸附作用, 但固定作用较弱。

利用 SPSS 软件, 对 EPS 各组分的蛋白质多糖含量与 DOC、总铬分布情况和多糖蛋白质进行 Pearson 相关性分析, 结果如表 2 所示。从 Pearson 相关系数及相伴概率可知, 总铬的分布与胞外聚合物中 PS/PN (Pearson 相关系数

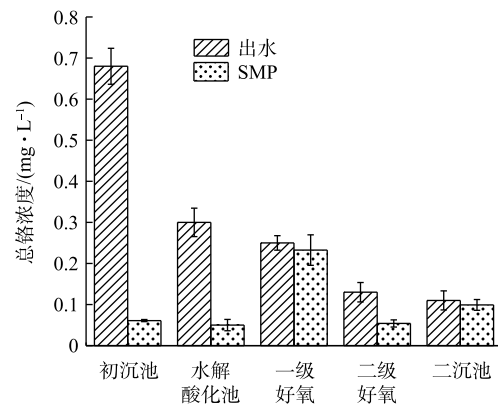


图 5 不同生物处理阶段出水和 SMP 中铬的分布

Fig. 5 Distributions of chromium in the effluents and SMP at different biological treatment stages

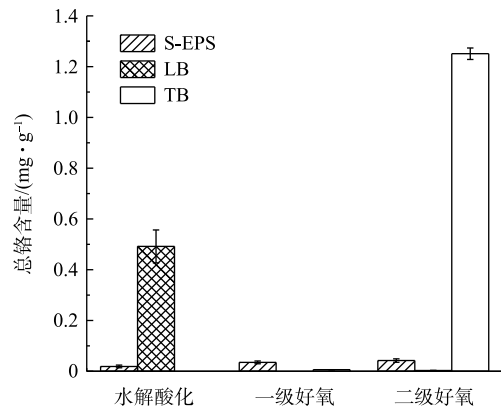


图 6 不同生物处理阶段 EPS 结构层中铬的分布

Fig. 6 Distributions of chromium in the EPS structure layer at different biological treatment stages

表2 胞外聚合物成分含量与Cr分布的相关性
Table 2 Correlation matrix among EPS content and Cr distribution

项目	总Cr		DOC		PS/PN		PS		PN		EPS总量	
	Pearson 相关系数	<i>P</i>	Pearson 相关系数	<i>P</i>	Pearson 相关系数	<i>P</i>	Pearson 相关系数	<i>P</i>	Pearson 相关系数	<i>P</i>	Pearson 相关系数	<i>P</i>
总Cr	1		0.459	0.252	0.787**	0.036	0.890**	0.003	0.266	0.564	0.407	0.148
DOC			1		0.004	0.991	0.589*	0.027	0.941**	0	0.952**	0
PS/PN					1		0.656*	0.028	-0.290	0.386	-0.098	0.740
PS							1		0.463	0.152	0.645**	0.003
PN									1		0.949**	0.000
EPS总量											1	

注: ** 在 0.01 水平下(双尾)显著相关; * 在 0.05 水平下(双尾)显著相关。

为 0.787, $P=0.036$)、与 PS 呈显著正相关 (Pearson 相关系数为 0.890, $P=0.003$); DOC 与 PN 的含量呈显著正相关 (Pearson 相关系数为 0.941, $P=0.000$); EPS 总含量对污泥中总铬的分布影响不显著。

已有研究^[30-32]表明, EPS 中多糖比蛋白质更容易吸附金属离子, 这与多糖和蛋白质中对金属离子的活性吸附点数量和吸附点位活性大小有关。EPS 中多糖是络合 Cr 离子的主要组分, 金属离子可能首先占据多糖中的活性吸附点, 待饱和后再与蛋白质中的活性吸附点位结合。刘轶等^[33]认为, 对活性污泥脱水性能起决定作用的不是 EPS 总量而是其各组分间的比例, EPS 各组分比例可影响污泥絮体表面的离子化多聚物含量和 EPS 亲疏水性质。PS/PN 越大, 污泥 EPS 的 Zeta 电位越小, 对重金属阳离子的络合作用就越强, 这与本研究结果一致。朱经贺^[34]发现, 海藻酸钠(多糖)的加入会使重金属离子 (Pb^{2+} 、 Cd^{2+}) 从人血清白蛋白 (HSA) 上脱离, 并与海藻酸钠形成络合物。这可能是由于 EPS 中蛋白质与多糖发生静电相互作用及反应基团间的相互干扰所致^[5], 说明蛋白质和多糖在 EPS 各组分中所占比例是影响金属铬分布的重要因素。

3 结论

1) 在制革污水生物处理过程中, EPS 各组分中主要成分存在蛋白质与多糖的交替变化, 结合层 EPS 组分含量为 2.248~16.66 $mg \cdot g^{-1}$ 。在一级生物处理中, 多糖及蛋白质含量均降低; 在二级生物处理中, 污泥负荷小, EPS 含量显著升高, 主要表现在蛋白质含量增长, SMP 中多糖含量大幅升高。这一结果表明生物处理中胞外聚合物存在由内向外排放的过程。

2) 在制革废水生物处理中, S-EPS 吸附废水中 Cr^{3+} , 经 LB-EPS 传输渗透到 TB-EPS 中储存, 吸附饱和或外界条件变动会引起附着于细胞表面的铬重新被释放, EPS-Cr 络合物也可能由于胞外聚合物外排过程进入液相, 从而影响出水水质。

3) 根据 Pearson 相关性分析结果, 总铬与胞外聚合物中 PS/PN 呈显著正相关 ($P<0.05$), 总铬与 PS 呈显著正相关 ($P<0.01$), DOC 与 PN 的含量呈显著正相关 ($P<0.01$)。这说明 EPS 中的不同组分含量对 Cr 的结合能力不同, 证实了 PS/PN 对铬的络合起关键作用。

参考文献

- [1] 程宝箴, 杨飞, 张岚, 等. 含铬复鞣加脂废水除铬方法的研究[J]. 皮革科学与工程, 2014, 24(6): 39-43.
- [2] DABZAC P, BORDAS F, VAN H E, et al. Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) from anaerobic granular sludges: Comparison of chemical and physical extraction protocols[J]. Applied Microbiology & Biotechnology, 2010, 85:

1589-1599.

- [3] LI W W, YU H Q. Insight into the roles of microbial extracellular polymer substances in metal biosorption[J]. *Biotechnology & Bioengineering*, 2014, 160: 15-23.
- [4] 魏亮亮, 王胜, 薛茂, 等. 城镇污泥胞外聚合物对重金属吸附特征及机制[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2018, 50(8): 188-198.
- [5] 郑蕾, 丁爱中, 王金生, 等. 不同组成活性污泥胞外聚合物吸附 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 特征[J]. *环境科学*, 2008, 29(10): 2850-2855.
- [6] KANTAR C, DEMIRAY H, DOGAN N M, et al. Role of microbial extracellular polymeric substances (EPS) on chromium sorption and transport in heterogeneous subsurface soils: I. Cr(III) complexation with EPS in aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2011, 82: 1489-1495.
- [7] LASPIDOU C S, RITTMANN B E. Unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass[J]. *Water Research*, 2002, 36(11): 2711-2720.
- [8] RITTMANN B E, BAE W, NAMKUNG E, et al. A critical evaluation of microbial product formation in biological processes[J]. *Water Science Technology*, 1987, 324(19): 517-528.
- [9] 樊鹏超, 曾薇, 纪兆华, 等. 城市污水厂活性污泥中胞外聚合物与工艺运行及污泥沉降性能的相关性分析[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(8): 2996-3002.
- [10] 胡小兵, 叶星, 周元凯, 等. 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*, 2016, 36(11): 4062-4069.
- [11] SOPHIE C, GILLES G, MICHEL B. EPS-Me biosorption properties of extracellular polymeric substances (EPS) resulting from activated sludge according to their type: Soluble or bound[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 41: 815-823.
- [12] ALASONATI E, SLAVEYKOVA V I. Effects of extraction methods on the composition and molar mass distributions of extracellular polymeric substances of the bacterium *Sinorhizobium meliloti*[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114: 603-609.
- [13] 陈华, 胡以松, 王晓昌, 等. 复合式膜生物反应器中胞外聚合物提取方法综合评价[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(8): 2904-2908.
- [14] LI X Y, YANG S F. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge[J]. *Water Research*, 2007, 41: 1022-1030.
- [15] 杨丹, 刘东方, 杜丽琼, 等. 好氧颗粒污泥系统中溶解性微生物代谢产物的特征及主要组分[J]. *环境科学*, 2018, 39(3): 1325-1332.
- [16] 李金璞, 张雯雯, 杨新萍. 活性污泥污水处理系统中胞外多聚物的作用及提取方法[J]. *生态学杂志*, 2018, 37(9): 2825-2833.
- [17] 邹小玲, 许柯, 丁丽丽, 等. 不同状态下的同一污泥胞外聚合物提取方法研究[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(2): 436-440.
- [18] 王淑莹, 何岳兰, 李夕耀, 等. 不同活性污泥胞外聚合物提取方法优化[J]. *北京工业大学学报*, 2016, 42(4): 569-576.
- [19] 孙秀玥, 唐珠, 杨新萍. 活性污泥胞外多聚物提取方法的比较[J]. *环境科学*, 2018, 39(7): 3306-3313.
- [20] 陈飞. 活性污泥胞外聚合物的分层组分及微生物代谢产物特性研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.
- [21] LIN F, ZHU X L, LI J G, et al. Effect of extracellular polymeric substances (EPS) conditioned by combined lysozyme and cationic polyacrylamide on the dewatering performance of activated sludge[J]. *Chemosphere*, 2019, 235: 679-689.
- [22] 刘彤. 重金属对活性污泥释放溶解性微生物产物影响的研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2018.
- [23] AQUINO S F, STUCKEY D C. Soluble microbial products formation in anaerobic chemostats in the presence of toxic compounds[J]. *Water Research*, 2004, 38: 255-266.
- [24] 康福星. 水环境中微生物及其胞外聚合物与重金属作用机理研究[D]. 贵州: 贵州师范大学, 2009.

- [25] 张安龙, 周丹妮, 杜飞, 等. 生物促生剂对废纸造纸活性污泥胞外聚合物的影响[J]. *中国造纸*, 2017, 36(1): 24-30.
- [26] SPONZA D T. Extracellular polymer substances and physicochemical properties of flocs in steady- and unsteady-state activated sludge systems[J]. *Process Biochemistry*, 2002, 37: 983-998.
- [27] 周健, 龙腾锐, 苗利利. 胞外聚合物EPS对活性污泥沉降性能的影响研究[J]. *环境科学学报*, 2004, 24(4): 613-618.
- [28] 刘瑶. 胞外聚合物和废水中Cr的相互作用及其对厌氧生物还原的影响[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- [29] 王金翠, 孙宝盛. 胞外聚合物与溶解性微生物产物的关系[J]. *环境科学与技术*, 2008, 31(11): 18-20.
- [30] RUDD T, STERRITT R, LESTER J. Formation and conditional stability constants of complexes formed between heavy metals and bacterial extracellular polymers[J]. *Water Research*, 1984, 18: 379-384.
- [31] SARRET G, MANCEAU A, SPADINI L, et al. Structural determination of Zn and Pb binding sites in *Penicillium chrysogenum* cell walls by EXAFS spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32: 1648-1655.
- [32] SCHLEKAT C E, DECHO A W, CHANDLER G T. Sorption of cadmium to bacterial extracellular polymeric sediment coatings under estuarine conditions[J]. *Environmental Toxicology Chemistry*, 1998, 17: 1867-874.
- [33] 刘轶, 周健, 刘杰, 等. 污泥脱水性能的关键影响因素研究[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(7): 2689-2693.
- [34] 朱经贺. 不同分子量的海藻酸钠与人血清白蛋白及Pb²⁺、Cd²⁺结合作用研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2016.
- (本文编辑: 郑晓梅, 张利田)

Analysis of microbial metabolites characteristics and chromium distribution during tannery wastewater treatment

XU Zhifen¹, ZHOU Jiao^{1,2}, MA Hongrui^{1,*}, LI Jincheng², WEI Chunman², WANG Huapeng²

1. School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China

2. School of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China

*Corresponding author, E-mail: mahrxingfeng@163.cn

Abstract As an ecological risk, trace amount of chromium commonly remains in the effluent of biochemical treated tannery wastewater. This study aims to clarify chromium distribution in the extracellular polymeric substance (EPS) in activated sludge and EPS transformation during the biological treatment process. The modified heat extraction method was used to extract EPS and SMP, and the contents of polysaccharides, protein, and total chromium in these extracted components were determined. The EPS component characteristics, chromium distribution and contents of EPS components during biological treatment of tannery wastewater were also analyzed. The results showed that the contents of protein and polysaccharide in the EPS decreased gradually during the primary biochemical treatment, while the EPS content increased during the secondary biological treatment. A strong similarity occurred between SMP in activated sludge and the components in the effluent from the adjacent sedimentation tank, as well as the contents of dissolved organic matter. The chromium distribution was different in the EPS extracted from different sludge, which was affected by sludge surface adsorption, chromium complexation with EPS, the EPS hydrolysis and the release of microbial metabolites. In general, chromium in water body was absorbed by S-EPS, then transported into LB-EPS and TB-EPS in turn. According to the Pearson analysis ($P < 0.01$), the distribution of total chromium was significantly positively correlated with PS/PN and PS content in EPS. The above results provide a reference for total chromium emission control and advanced treatment of tannery wastewater.

Keywords extracellular polymeric substance; tannery wastewater treatment; activated sludge; chromium