

胞外多聚物在污泥颗粒化过程中的作用研究

竺建荣 胡贵平 胡纪萃 顾夏声

(清华大学环境工程系, 北京)

摘要 本文研究了胞外多聚物(ECP)在污泥颗粒化过程中的作用。试验采用小试UASB反应器, 以人工葡萄糖配水作为进料。测定结果表明, 在颗粒污泥培养过程中, 随着颗粒污泥的形成、生长和成熟, 污泥ECP含量逐渐下降, 从开始的 76.36mg/gVSS 减小到 30mg/gVSS 。当反应器酸化、污泥性能变差或运行不稳定时, ECP含量则表现为急剧上升, 达 70mg/gVSS 。这些结果说明污泥颗粒化过程中ECP所起的作用不大。对有关ECP的影响及作用机理, 以及污泥颗粒化机制, 文章进行了分析讨论。

关键词: 胞外多聚物 颗粒污泥 UASB反应器

胞外多聚物(extracellular polymers, 简称ECP)是微生物分泌的一种多糖类大分子有机物。它对污泥颗粒化过程的影响及其作用已是逐渐开展的一个研究课题^[1]。形成颗粒污泥是UASB反应器成功运行的重要前提, 也是最基本的特征。迄今为止, 颗粒污泥形成机理仍不十分清楚^[2]。已有的研究大多侧重于工艺学方面的探讨, 包括进水浓度, 进水水质, 温度, 容积负荷, 污泥负荷, pH等运行参数。从生化角度进行研究的报道很少。本质上, 颗粒污泥是多种微生物组成的聚合体^[3]。因此, ECP对细菌附着的影响也就是对污泥颗粒化过程的影响。但是, ECP在污泥颗粒化过程中的作用尚未得到明确。Forster等对好氧活性污泥中的ECP提取方法、含量和组成成分等进行了研究^[4], 同时还比较了好氧和厌氧污泥的差异。Karapanagiotis等也对厌氧和好氧污泥的ECP含量进行了测定^[5]。但是, 这些研究对颗粒污泥培养过程的ECP含量及其变化都缺乏全面系统的试验分析。本研究以人工葡萄糖配水为基质, 在实验室小试UASB反应器中, 以ECP为测试指标, 系统

地考察了ECP含量与污泥颗粒化进程及反应器运行特性之间的相互关系, 对ECP的作用进行了分析讨论。

1 材料和方法

所有试验均在实验室小试UASB反应器中进行, 工艺流程如图1所示。反应器总容积 3.5L , 有效容积 3.3L 。试验装置共三套, 容积和内部结构均完全一致。二套采用进水COD 2000mg/L , 编号为1号和2号, 另外一套采用进水COD 10000mg/L , 编号为3号。试验工艺的常规运行分析指标(包括进出水COD、pH、SS、VSS、产气量等)均按标准方法测定^[6, 7]。颗粒污泥的培养和生长过程采用直接取样观察并结合污泥活性的测定进行分析。

污泥ECP测定采用苯酚硫酸法^[8]。该法简便、快速、灵敏且重复性好。其具体操作过程如下:

(1) 洗涤: 取适量污泥于离心管中, 加入蒸馏水, 轻轻搅动, 然后于 3000 r/min 离心 $5\sim 10\text{min}$, 去上清液。再加入蒸馏水洗涤一次, 操作同上。

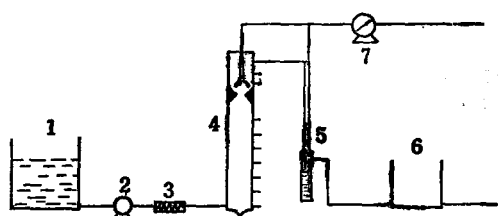


图1 试验工艺流程

1. 配水槽 2. 柱塞泵 3. 热交换器 4. UASB反应器
5. 出水水封管 6. 出水计量槽 7. 气体流量计

(2) 研磨提取: 准确量取 50ml 蒸馏水, 先用少量蒸馏水将洗涤后的污泥移入玻璃组织匀浆器中, 研磨, 使污泥成为均匀一致的细小分散悬浮液, 然后用剩余蒸馏水将研磨后的污泥洗入小烧杯中, 静止提取 3h。

(3) 测定: 将提取 ECP 的污泥悬浮液

于 3000r/min 离心 10min, 取上清液。吸取上清液 2ml 于试管中, 加入 5% 苯酚 1ml, 再加浓硫酸 5ml (浓硫酸加入要快, 且直接注入而不能沿壁加入, 以便快速混合均匀), 放置 10min, 再在振荡器中振荡 10min, 然后用岛津 QV-250 紫外分光光度计测定 490nm 处的光密度值。以分析纯葡萄糖溶液制作标准曲线 (含量 0~100 μ g), 最后的 ECP 含量换算为等价的相应葡萄糖含量, 并以单位重量的 VSS 含 ECP 量来表示。

2 结 果

2.1 1号反应器的运行及ECP测定结果

1号反应器主要考察低浓度进水在最佳运行条件下, 颗粒污泥的正常培养过程及 ECP 变化。工艺运行特性见表 1。

表1 1号反应器运行特性

项 目	驯化启动期	颗粒污泥形成期	颗粒污泥生长期
运行时间 (d)	1~15	16~46	47~84
进水 COD (mg/L)	784~2030	2670~3260	2800~3300
出水 COD (mg/L)	146~263	85~468	102~324
COD 去除率 (%)	66.3~86.7	83.7~97.4	88.4~97.0
HRT (h)	44.0~22.1	29.4~11.2	18.4~7.3
容积负荷 (kgCOD/(m ³ ·d))	0.4~1.9	2.0~7.1	4.3~10.8
出水 pH	6.8~7.1	6.8~7.2	6.8~7.2
产气量 (L/d)	0.4~2.3	2.3~8.1	5.2~14.3

从表 1 可以看出, 该反应器的运行分为三个阶段: 驯化启动期, 颗粒污泥形成期和颗粒污泥生长期。第一阶段控制进水浓度较低, COD 从约 800mg/L 逐步提高到 2000mg/L, 反应器启动顺利, COD 去除率从 66.3% 提高到 86.7%。第二阶段开始出现和形成颗粒污泥, 污泥活性也大大提高。第三阶段, 颗粒污泥生长良好, 直径一般为 0.5~1.5mm (图 2), 最高容积负荷达 10.8kgCOD/(m³·d), COD 去除率稳定在 90% 以上。

颗粒污泥培养过程中, 不同生长阶段的

ECP 测定结果见图 3。从图 3 可以看出, 开始运行时污泥 ECP 含量较高, 接种污泥为 56.36mg/gVSS, 在驯化启动期均保持在 50mg/gVSS 以上。随着颗粒污泥的形成和生长, ECP 含量却明显下降, 至试验结束时 (71天), 含量仅为 30.25mg/gVSS, 这说明颗粒污泥的形成过程与 ECP 含量之间表现为负相关。这一结果也得到 2 号反应器的试验证实。

2.2 2号反应器的运行与ECP测定结果

2号反应器的启动运行及控制条件都与 1 号反应器类似, 但到试验末期, 人为调节反应

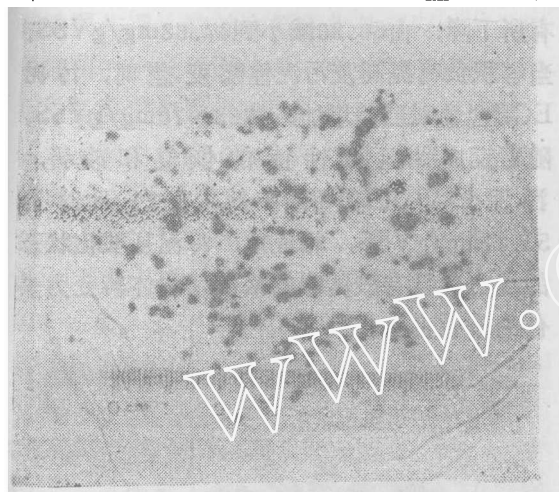


图2 1号反应器颗粒污泥外观

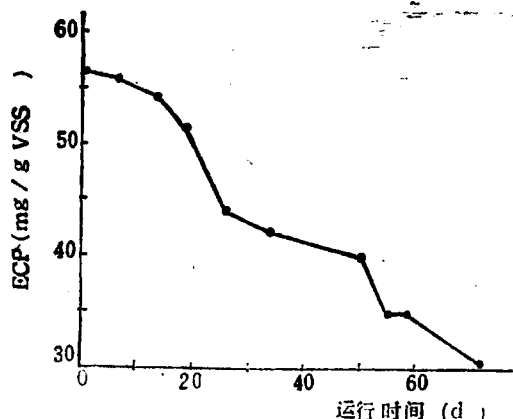


图3 1号反应器污泥与ECP的关系

器“酸化”，考察“酸化”状态的污泥特性与ECP含量之间的关系。反应器运行特性见表2。表2结果说明：2号反应器的运行分四个阶段。在正常的前三个阶段运行中，最高容积负荷达 $11.9 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ，COD去除率大于90%。颗粒污泥圆形、黑色，粒径 $0.5 \sim 1.5 \text{ mm}$ 。进入“酸化”阶段，COD去除率迅速下降，仅30~50%，出水 $\text{pH} 5.6 \sim 6.6$ ，表现产气量接近于零。颗粒污泥从致密的黑色圆形颗粒转化为松散的灰白色颗粒，沉降性能和产甲烷活性均大大降低。

取“酸化”及正常状态的污泥测定ECP含量，结果如图4所示。从图4可以发现，在颗粒污泥的正常培养阶段，ECP含量也呈现出明显的下降趋势，从初始的 56.36 mg/g VSS 减小到 35.64 mg/g VSS ，与此相应的颗粒污泥特性则不断改善，颗粒由小变大。但是，一旦反应器“酸化”，其污泥ECP含量又急剧上升，由 35.64 猛增到 58.36 mg/g VSS ，甚至超过了接种污泥的ECP值。这一结果和观察到的“酸化”污泥结构松散，颜色变浅而粘性增大的试验现象是一致的。

表2 2号反应器运行特性

项 目	驯化启动期	颗粒污泥形成期	颗粒污泥生长期	酸化期
运行时间 (d)	1~15	16~36	37~66	67~84
进水COD (mg/L)	784~2030	2670~3260	2800~3300	2800~3300
出水COD (mg/L)	317~640	202~415	211~316	1325~2100
COD去除率 (%)	36.0~84.5	84.6~92.7	88.7~93.6	30.0~54.3
HRT (h)	44.0~26.4	28.9~7.8	8.6~5.5	6.0~4.4
容积负荷 ($\text{kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$)	0.3~1.8	2.8~6.0	6.0~11.9	12.0~16.1
出水pH	6.8~7.1	6.8~7.2	6.8~7.2	5.6~6.6
产气量 (L/d)	0.06~1.6	1.3~8.0	8.5~14.3	0.05~0

2.3 3号反应器的运行及ECP测定结果

3号反应器进水COD浓度 10000 mg/L ，主要用以比较高浓度进水的污泥颗粒化进程及ECP变化与普通进水的特性之间是否存在

差异。3号反应器的工艺运行特性见表3。

从表3可注意到，3号反应器的运行一直不太稳定。在驯化启动期，容积负荷提升较快，从 1.3 增加到 $7.3 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ，但

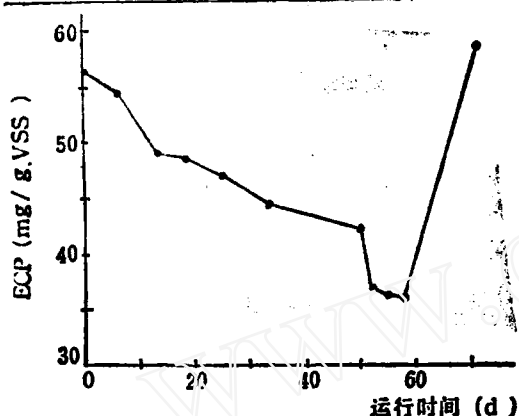


图4 2号反应器污泥与ECP的关系

COD去除率最高只有51%。进入第二阶段,由于负荷提升过快,反应器呈现酸化迹象,COD去除率复又下降。之后立即采取措施进行调整,排走部分酸化污泥,补充适量新鲜污泥,并提高进水碱度,反应器性能有所恢复,COD去除率重新提高到60~70%,但过程缓慢。此阶段污泥经淘洗后可观察到有颗粒污泥形成。另外一个重要特征是相当数量的污泥以疏松的片状或絮状体形式存在,直径达4~5mm,粘性很大。这在第三阶段的恢复期也表现得很明显(图5)。在恢复期反应器运行性能持续提高,容积负荷最高约30kgCOD/(m³·d),但COD去除率仍在70%左右,出水水质也较差。

表3 3号反应器运行特性

项 目	驯化启动期	不稳定运行期	恢复期
运行时间(d)	1~15	16~66	67~84
进水COD(mg/L)	7840~9600	9600~11130	8600~10040
出水COD(mg/L)	4696~6752	3728~6863	2250~3354
COD去除率(%)	15.6~50.9	31.4~73.3	67.8~75.7
HRT(h)	146.7~26.1	28.2~7.8	8.1~7.7
容积负荷 (kgCOD/(m ³ ·d))	1.3~7.3	7.7~30.9	25.7~31.2
出水pH	6.8~7.1	5.5~7.2	6.7~7.2
产气量(L/d)	1.3~7.0	3.3~16.7	14.1~19.5

3号反应器的运行不稳定性也反映在ECP含量的变化。其测定结果见图6。从图6可以看出,在驯化启动期,污泥ECP含量

有所下降,由56.36减小到47.68mg/gVSS。当容积负荷提高及污泥性能变差时,污泥ECP含量则迅速增加,达68~70mg/gVSS。随着反应器运行性能的恢复和改善,污泥ECP又有所降低,在71天时为53.77mg/gVSS,相应地,污泥从酸化状态的灰白色且有酸臭味的松散絮状体转变为黑色的较致密颗粒。

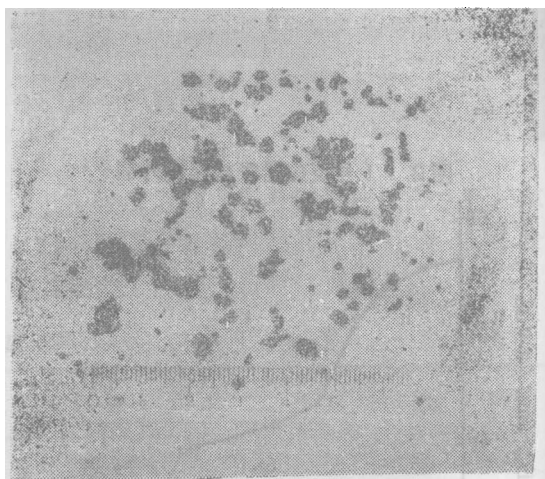


图5 3号反应器颗粒污泥外观

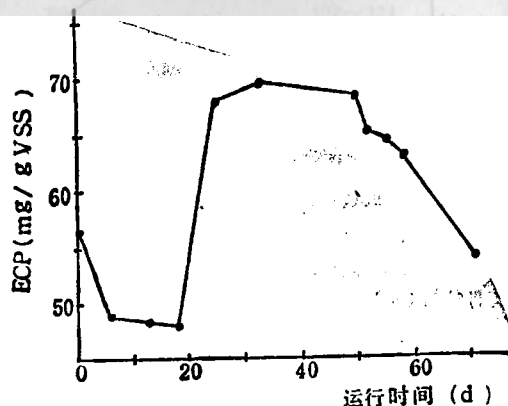


图6 3号反应器污泥与ECP的关系

3 讨 论

3.1 ECP在污泥颗粒化过程中的作用

本试验结果表明,污泥ECP含量与污泥特性之间呈负相关。随着颗粒污泥的培养和产生,颗粒由小变大,产甲烷活性逐步提高,而ECP含量却同时不断地降低。一旦污泥“酸化”或性能变差时,ECP含量则急剧上升。这些现象说明,ECP在污泥颗粒化过程中并不

起重要作用, 它的含量变化是污泥中各类厌氧细菌的生长代谢结果, 而并非通常设想的那样是决定和影响颗粒化过程的重要因素。

试验中测定的污泥ECP含量, 从约30mg/gVSS(颗粒化较好的污泥)到约70mg/gVSS(酸化污泥)。换句话说, 污泥ECP量一般占挥发性悬浮固体(VSS)的3~7%。这一数值与已有的报道一致, 通常为TSS的1~2%(Dolfing等)或4%(Ross)(9, 11)。据Forster等报道, 若以mg/gSS为单位计, 各种不同反应器的污泥ECP含量如下(1): 悬浮状污泥UASB反应器4.68%, 厌氧滤池2.57%, 厌氧膨胀床4.41%, 颗粒状污泥UASB反应器1.04~1.95%, 好氧活性污泥6.99~9.02%。从这些结果也可看出, 颗粒污泥ECP含量最低, 一般厌氧污泥次之, 好氧活性污泥最高。

3.2 ECP作用机理与污泥颗粒化机理

通常认为, ECP在细菌的粘附和生物膜的形成过程中起重要作用。但是, 即使是活性污泥, ECP与生物絮体间的关系, 对污泥理化特性的影响(包括沉降性, 脱水性, 絮体强度和电荷特性等)也并不是清楚地了解。不过, ECP对活性污泥絮体发挥一定的稳定作用, 这一点已经得到肯定, 并且这种作用与含量之间呈正相关(1)。迄今, 活性污泥的絮体形成机理, 大多解释为高分子多聚物与细菌表面之间的相互作用, 通过带电基团的静电吸引及物理接触等架桥作用, 构成一种包含多种组分的非均一母质即生物絮体, 同时也大大提高了絮体自身的沉降性能。

但是, 颗粒污泥与活性污泥在结构上具有很大不同。活性污泥是一种疏松的、无定形的粘性絮体, 而颗粒污泥则是密实的、包含多种细菌及无机结晶物的圆形或椭圆形颗粒, 并且细胞之间距离很近。由此ECP在活性污泥中的架桥絮凝作用对颗粒污泥不太适用。因为ECP带有大量负电荷而呈电负性,

如果ECP含量过高, 细胞间就会产生斥力并破坏污泥的沉降性(1), 距离越近, 斥力越强。根据颗粒污泥结构模型(10, 3), 细菌细胞间的距离一般在几十纳米(nm)甚至更小, 比活性污泥的细菌距离要近得多, 于是斥力也大不相同。从这个角度可以理解为什么颗粒污泥的ECP含量比活性污泥要低。

Forster等采用滴定法测定污泥的表面电荷, 发现颗粒污泥的电负性最小(1), 这在一定程度上也支持上述解释。此外, Henning等曾表明, 厌氧条件下细菌多聚物可以被迅速降解, 最终生成CO₂和CH₄(1)。如果这是确实的话, 则从另外一个角度可以解释颗粒污泥ECP较低的原因。一旦反应器酸化且污泥性能变差, 甲烷菌的生长及代谢受到抑制, 于是ECP含量急剧上升。

鉴于ECP在颗粒污泥中的作用不大, 因此, 作者认为颗粒污泥的形成机理主要借助细胞间的直接相互作用。通过细胞表面电荷的相互吸引或直接接触, 在短程内依靠分子间氢键或范德华力的作用, 到一定阶段细菌细胞就迅速凝聚而构成一个热力学上的稳定体系即“起始生长核”。尔后“生长核”不断地网络和包裹细菌, 最后形成一个肉眼明显的颗粒污泥。已经知道, 甲烷菌的细胞壁和真细菌不同(1), 它们由蛋白质亚单位或假胞壁质组成, 含有许多带电基因, 这些也都支持上述解释。Zoutberg等发现(12), 厌氧反应器中细菌的聚合有二种机制, 其中一种就是通过细菌自身的作用直接成团。由于厌氧反应器的复杂性以及颗粒污泥中细菌的多样性, 污泥颗粒化机理的上述假说仍待进一步的深入研究与验证分析。

4 参考文献

- 1 Morgan, J.W. et al. Wat. Res., 24(6), 743~750, 1990
- 2 Dolfing, J. Wat. Sci. Technol., 18(12), 15~25, 1986

- 3 Dubourguier, H.C. et al. Granular Anaerobic Sludge, Microbiology and Technology, PP 18~33, Pudoc, Wageningen, The Netherlands, 1988
- 4 Forster, C.F. and A.R. Clarke. Wat. Pollut. Control, 82, 430~433, 1983
- 5 Karapanagiotis, N.K. et al. J. Chem. technol. Biotechnol. 44, 107~120, 1989
- 6 宋仁元等(译). 水和废水标准检验法, 北京: 中国建筑工业出版社, 1985
- 7 中科院成都生物研究所. 沼气发酵常规分析, 北京: 北京科学技术出版社, 1984
- 8 张惟杰主编. 复合多糖的生化研究技术, 上海: 上海科学技术出版社, 1987
- 9 Dolfing, J. et al. Can J. Microbiol. 31, 744~750, 1985
- 10 竺建荣等. 颗粒污泥的甲烷细菌及结构模型初探. 待发表
- 11 Balch, W.E. et al. Microbiol. Rev. 43, 260~296, 1979
- 12 Zoutberg, G.R. et al. Granular Anaerobic Sludge, Microbiology and Technology, P. 34~40, Pudoc Wageningen, The Netherlands, 1988

The Effect of Extracellular Polymers on Granulation of Sludge

Zhu Jianrong Hu Guiping Hu Jicui Gu Xiasheng

(Dept. of Environmental Engineering, Tsinghua University)

Abstract

The effect of extracellular polymers (ECP) on granulation of sludge was investigated. Granular sludge was cultivated in a laboratory scale UASB reactors with synthetic glucose wastewater as feed. The results showed that the ECP of sludge decreased simultaneously from 56.36 to 30 mg/gVSS with the formation and growth of granular sludge during the granulation process. When the UASB reactors were operated under soured condition, the characteristics of granular sludge became bad, and however ECP increased to reach approximately 70 mg/gVSS. These phenomena of ECP measurements indicates that ECP maybe play a less role in granulation process of sludge for UASB reactor. The effect and mechanism of ECP in bacterial adhesive reaction and granulation were discussed.

Key words: extracellular polymer granular sludge UASB reactor

农业部沼气所将举办“厌氧微生物学术报告会”

应农业部科技司邀请, 由农业部成都沼气研究所与农业部重点开放厌氧微生物实验室承办, 将于1993年10月8~12日在农业部成都沼气研究所举办专业学术讲座。主讲人Dr. Boone是国际沼气微生物界深有影响的新秀、著名的美国Oregon研究生院教授、国际细菌分类委员会产甲烷菌分会主席, 近年来多次被特邀出席并主持国际产甲烷菌学术会议, 研究业绩显赫, 组织才能非凡, 倍受国内外同行钦佩。陪同前往的有在其实验室工作的Oregon研究生院博士生倪水松先生。

一、讲座主要内容: 1. 厌氧微生物研究现状与进展; 2. 国际产甲烷菌研究的最新成绩; 3. 厌氧消化主要调控性细菌研究; 4. 美国OCM菌种保藏库; 5. 产甲烷菌在古细菌研究中的地位与进展。

二、讲座时间、地点: 1993年10月7日报到, 8~12日听讲与讨论。地点: 四川成都, 农业部成都沼气科学研究所。

三、其它: 1. 听讲人员均领取中、英文讲稿各一套, 收费250元, 报到注册费80元; 2. 参加人员交通、食宿费用自理; 3. 住宿地点: 农业部成都沼气科学研究所招待所, 负责办理膳食管理; 4. 讲座秘书处: 农业部成都沼气科学研究所科技处; 5. 讲座结束后, 可能安排峨眉山或青城山旅游。联系人: 农业部成都沼气科学研究所科技处, 卢贤伦, 电话: (028) 551571-53, 电报挂号: 3049。愿参加者, 请于8月底前来函联系。