

Fe₂(SO₄)₃ 对活性污泥微生物活性的影响

唐金花^{1,2}, 许国仁¹, 萧静¹, Ludovico Spinosa³, 李圭白¹

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨; 2. 黑龙江东方学院 食品与环境工程学部, 150001 哈尔滨; 3. 巴里技术大学 环境工程与可持续发展学院, 74100 塔兰托)

摘要: 为了解 Fe₂(SO₄)₃ 作为絮凝剂对活性污泥中微生物活性的影响, 向活性污泥系统中投加质量浓度为 20、40、60、80、100 mg·L⁻¹ 的 Fe₂(SO₄)₃, 反应 4 h 后测定活性污泥的脱氢酶活性、比耗氧速率 (R_{SOU})、胞外聚合物 (EPS) 及各组分含量, 同时测定系统出水的 COD 等各项指标。结果表明: Fe₂(SO₄)₃ 质量浓度在 20~60 mg·L⁻¹ 时对活性污泥的脱氢酶活性、 R_{SOU} 、EPS 及各组分含量影响均不大, 此时污水中 COD、TP、UV₂₅₄ 等污染物随 Fe₂(SO₄)₃ 质量浓度增加而有较大幅度去除。Fe₂(SO₄)₃ 质量浓度为 80 mg·L⁻¹ 时, 污泥的脱氢酶活性、 R_{SOU} 、总 EPS 含量均明显下降。当 Fe₂(SO₄)₃ 质量浓度增加到 100 mg·L⁻¹ 时, 污泥的脱氢酶活性、 R_{SOU} 进一步受到抑制, 而总 EPS 含量则大幅度提升。此时污水中 COD、TP、UV₂₅₄ 等污染物去除率增加幅度变缓, SCOD 及 NH₃-N 去除作用有所下降。

关键词: Fe₂(SO₄)₃; 脱氢酶活性; 比耗氧速率 (R_{SOU}); 胞外聚合物 (EPS)

中图分类号: X503.2

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2012)06-0001-05

The effect of Fe₂(SO₄)₃ on microbial activity of activated sludge

TANG Jin-hua^{1,2}, XU Guo-ren¹, XIAO Jing¹, Ludovico Spinosa³, LI Gui-bai¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;
2. Dept. of Food and Environmental Engineering, Heilongjiang East University, 150001 Harbin, China;
3. Dept. of Environmental Engineering and Sustainable Development, Technical University of Bari, 74100 Taranto, Italy)

Abstract: To study the effect of Fe₂(SO₄)₃ as flocculant on microbial activity of activated sludge, Fe₂(SO₄)₃ in dosages of 20, 40, 60, 80, 100 mg·L⁻¹ was dropped into ASS and four hours latter DHA, R_{SOU} and EPS content were examined as well as COD et al. The results showed that DHA, R_{SOU} and EPS content were insensitive to Fe₂(SO₄)₃ in range of 20-60 mg·L⁻¹, and the removal rates of COD, TP and UV₂₅₄ in effluent increased greatly with the concentration of Fe₂(SO₄)₃ increased. When the concentration of Fe₂(SO₄)₃ was 80 mg·L⁻¹, DHA, R_{SOU} and EPS content decreased distinctly. When the concentration of Fe₂(SO₄)₃ was 100 mg·L⁻¹, DHA and R_{SOU} were inhibited further, whereas total EPS content increased greatly. Meanwhile the removal rates of COD, TP and UV₂₅₄ in effluent increased slowly, and the removal rates of SCOD and NH₃-N tended to decline.

Key words: Fe₂(SO₄)₃; DHA; specific oxygen uptake rate (R_{SOU}); extracellular polymeric substances (EPS)

在城市污水的化学除磷工艺中, 经常采用 Fe₂(SO₄)₃ 等铁盐作为絮凝剂投加在初沉池、曝

气池或二沉池内, 使磷以沉淀物的形式从污水中分离。另外, 在处理某些工业废水时, 采用铁盐混凝剂与活性污泥协同作用会造成后续活性污泥系统内 Fe³⁺ 的存在。由于污水生物处理的实质是微生物的多种酶催化一系列的氧化还原反应, 系统外在性能的改变归根到底是由决定微生物基本生理功能的呼吸系统电子传递体系与代谢酶等活性变化引起的, 因而主导生物处理能力与效率的主要因素在于微生物的活性^[1]。而作为一种微量金

收稿日期: 2011-09-10.

基金项目: 国家高技术研究发展计划重点资助项目(2009AA064704); 国家自然科学基金重点项目((51038003); 教育部新世纪优秀人才计划资助项目(NCET-08-461).

作者简介: 唐金花(1981—)女, 博士研究生, 讲师;
许国仁(1968—)男, 教授, 博士生导师;
Ludovico Spinosa(1944—)男, 教授, 博士生导师。
李圭白(1931—)男, 博士生导师, 中国工程院院士。

通信作者: 唐金花, hit1102tjh@yahoo.cn

属离子 Fe^{3+} 对微生物的新陈代谢必不可少,但过多的 Fe^{3+} 也会对微生物活性产生抑制作用。在评价活性污泥中微生物活性的诸多指标中, TTC - 脱氢酶活性、污泥比耗氧速率 (R_{SOU}) 应用较为广泛,但二者之间在表征 Fe^{3+} 对微生物活性影响存在何种关系以及 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对活性污泥 EPS 及各组分影响方面的报道较少。本实验还从 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对污水中各种污染物去除情况与微生物活性的联系着手进行研究,以期污水处理工艺提供理论依据。

1 实验

1.1 实验污泥及污水

实验污泥取自哈尔滨文昌污水处理厂曝气池。实验用水取自哈尔滨工业大学二校区生活小区污水,为防止水样水质随时间变化而影响试验结果,水质参数均在 1 d 内测完,结果见表 1。

表 1 实验水样水质

UV_{254}	$\frac{\rho(\text{COD})}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\rho(\text{SCOD})}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\rho(\text{TP})}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\rho(\text{NH}_3\text{-N})}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	pH
0.3 ~ 0.45	300 ~ 550	130 ~ 270	5 ~ 8	50 ~ 70	7.0 ~ 7.5

Fe^{3+} 以 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 形式加入,然后换算成 Fe^{3+} 质量浓度。

1.2 TTC-脱氢酶活性分析方法

活性污泥的总脱氢酶活性包括内源呼吸脱氢酶活性和基质代谢脱氢酶活性^[2-3],即总脱氢酶活性 (D_t) = 内源呼吸脱氢酶活性 (D_e) + 基质代谢脱氢酶活性 (D_s)。

D_t 的测定:取 0.5 mL 污泥混合液,置于 15 mL 的离心管中,再向其中加入 Tris-HCl 缓冲溶液 3 mL、0.36% (质量分数) Na_2SO_3 溶液 1 mL 和 0.4% (质量分数) TTC 溶液 2 mL。迅速将制备好的样品放在 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的恒温箱中 30 min,然后加 37% (体积分数) 甲醛 1 mL 终止酶反应,以上操作均在暗处进行。将该样品在 5 kr/min 下离心 5 min,轻轻弃去上清液,加入 80% (体积分数) 丙酮 5 mL,搅拌混合均匀后,继续在 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下暗处萃取 10 min,待样品萃取完毕,在 5 kr/min 下再离心 5 min,将上清液和沉淀污泥分离。用分光光度计在 485 nm 处读取上清液的光密度。经离心的沉淀污泥在 $(105 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下烘干 1 h 后测干质量。

D_e 的测定:取 0.5 mL 污泥混合液,置于 15 mL 的离心管中,加蒸馏水至 10 mL,以 4 r/min 下离心 5 min,弃上清液,再用蒸馏水补足,充分搅

拌洗涤,再次离心 5 min 弃去上清液,如此反复 3 次。向其中加入 Tris-HCl 缓冲溶液 3 mL、0.36% Na_2SO_3 溶液 1 mL 和 0.4% TTC 溶液 2 mL,以下操作均同 D_t 的测定。

D_s 的计算: $D_s = D_t - D_e$ 。

1.3 污泥耗氧速率 (R_{OU}) 及比耗氧速率 (R_{SOU}) 的测定

取刚更换为新鲜污水的泥水混合物 350 mL,将小号曝气砂头放入反应瓶(或烧杯)中曝气 5 min,使混合液的溶解氧(DO)质量浓度基本饱和。然后取 300 mL 混合液倒入溶解氧瓶中,将溶解氧仪探头从瓶口插入,利用硅胶塞形成水封以隔绝外界空气。记录 DO 随时间的变化,直至 DO 降至 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右为止。将读数用 Excel 软件进行线性回归处理,以回归方程的斜率 k 作为溶解氧的变化率,换算成 R_{OU} 值,然后计算 $R_{\text{SOU}} = (k \cdot 60) / X$ 。式中: R_{SOU} 为单位 MLSS 污泥比耗氧速率, $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$; X 为混合液 MLSS 质量浓度, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; k 为溶解氧变化率, $\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$ 。

1.4 EPS 的提取

1.4.1 EPS 的提取方法

1) H_2SO_4 法:加入 8% (体积分数) 的 H_2SO_4 溶液 50 mL,用磁力搅拌器在 300 r/min 下搅拌 1 h。在 7.3 kr/min 下离心 10 min,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜待用。

2) 甲醛-NaOH 法:加入甲醛 0.15 mL,搅拌 30 min 后加入 0.04% (质量分数) 氢氧化钠 50 mL,用磁力搅拌器在 300 r/min 下搅拌 1 h。在 7.3 kr/min 下离心 10 min,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜待用。

3) 搅拌法:加入 0.9% (质量分数) NaCl 溶液 50 mL,用磁力搅拌器高速搅拌 1 min。在 7.3 kr/min 下离心 10 min,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜待用。

4) 热提法:加入 0.9% (质量分数) NaCl 溶液 50 mL,放入 80°C 水中提取 30 min,在 7.3 kr/min 下离心 10 min,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜待用。

5) NaOH 法:加入 0.9% (质量分数) NaCl 溶液 50 mL,用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 将 pH 调至 11,再慢速搅拌 10 min,7.3 kr/min 下离心 10 min,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜待用。

6) 对照法:加入去离子水 50 mL,用磁力搅拌器在 300 r/min 下搅拌 1 h。在 7.3 kr/min 下离心 10 min,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜待用。

1.4.2 EPS 组分分析方法

多糖:蒽酮法测定,以葡萄糖作为标准品^[4];蛋白质:Lowry 法测定,以牛血清蛋白为标准品^[5];DNA:采用紫外吸收法测定^[6],测定溶液在

260 nm 的光密度, DNA 质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的计算公式为 $\rho_{\text{DNA}} = D(260 \text{ nm}) / 0.020$.

1.5 实验方案

将质量浓度为 20, 40, 60, 80, 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 分别加入到 5 个间歇运行的活性污泥反应器中吸附 4 h, 另有一个反应器不加 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 作为对照. 反应器其他条件均相同, 污泥质量浓度控制在 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. 反应 4 h 后沉淀 30 min, 然后测定各反应器出水 COD、SCOD、TP、 UV_{254} 各指标, 同时测定污泥的脱氢酶活性、 R_{SOU} 、EPS 及各组成含量.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 与活性污泥协同作用对污水中污染物的去除

不同质量浓度 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 加入活性污泥系统对污水中常规污染物去除情况见图 1. 可以看出, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度对 COD、SCOD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP 和 UV_{254} 去除率有较大影响, 随着 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的增加, COD、TP 和 UV_{254} 去除率随之增加; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, COD、TP 和 UV_{254} 去除率分别为 74%、92% 和 38%, 分别比不投加 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 仅投加活性污泥高出 30%、80% 和 14%, 继续增加 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度, COD、TP 和 UV_{254} 去除率增加幅度变缓; SCOD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率随 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的增加而略微有波动, 但去除率未有明显提升, 因为影响 SCOD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率的主要因素是活性污泥投加量而不是 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度过大还会对 SCOD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除略有抑制.

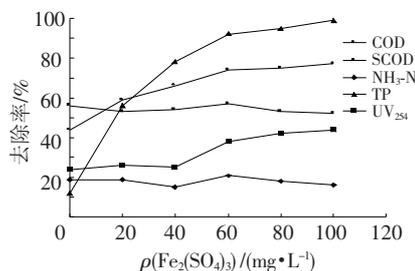


图 1 不同质量浓度 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对 COD、SCOD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP 和 UV_{254} 去除率的影响

2.2 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对活性污泥 TTC-脱氢酶活性影响

不同质量浓度 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 下活性污泥 TTC-脱氢酶活性变化见图 2. 可以看出, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 在 $20 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对总脱氢酶活性 D_t 影响不大; 随着 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 增大至 $60 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, D_t 由 134.7 降至 $91.8 \mu\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$, 下降幅度急剧增加, 说明当 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 高于某一质量浓度范围之

后, 总脱氢酶活性受到较大抑制. 而相比于未投加 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的空白对照, 投加了 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的活性污泥的 D_e 则均受到不同程度的抑制, 只是在 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度为 $20 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对其抑制相对较小, 而质量浓度高于 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之后 D_e 将受到较大抑制. 当 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度达 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, D_e 仅为 $48.2 \mu\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$, 相比于空白对照活性污泥的 $98.4 \mu\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$ 降低了 50% 以上. 对于基质代谢脱氢酶活性 D_s , 加入 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 后均比未加 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的略高, 在 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 D_s 达 $58.5 \mu\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$, 比空白高出 $15.4 \mu\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$, 但同时可以看出, 加入高质量浓度 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 之后 D_s 的增加幅度要远远小于 D_e 的下降幅度, 因此, 此时 D_t 所受到的抑制程度依然是大幅度增加.

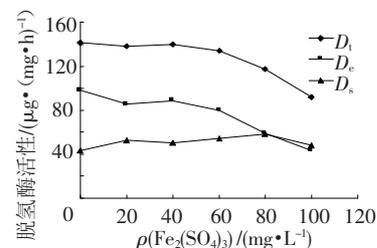


图 2 不同质量浓度 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对 TTC-脱氢酶活性影响

在好氧生长条件下, Fe^{3+} 可以被作为氧化细胞色素的电子受体, 也可以用于过氧化氢酶、过氧化物酶和顺乌头酸酶的合成^[7]. 因此, 在活性污泥系统中铁是必不可少的, 但较高质量浓度的 Fe^{3+} 对活性污泥微生物也有毒性, 同时可以对某些酶的活性产生抑制作用. Carter 等^[8] 认为当铁盐形成沉淀, 不再是微生物可利用的溶解状态时, 铁盐沉淀像给微生物穿上了外衣. 但如果加入太多的铁盐, 铁沉淀外衣往往会阻止营养物质向微生物转移.

2.3 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对活性污泥 R_{SOU} 的影响

在降解基质和维持微生物生存中只有活性生物消耗氧, 污泥在单位时间对溶解氧利用速率, 或将该速率与混合液悬浮固体的量相联系, 用污泥比耗氧速率可以很好地表征污泥生物活性^[9]. 同时, 荣宏伟等^[10] 研究表明, R_{OU} 或 R_{SOU} 也能灵敏地反映重金属等有毒物质对污泥活性的抑制作用.

不同质量浓度 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对 R_{SOU} 的影响结果见图 3, 可以看出, 当 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度在 $20 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 活性污泥的 R_{SOU} 所受抑制并不大, 与未加 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的对照相比, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时单位 MLSS 活性污泥 R_{SOU} 仅减少了 $1.5 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$, 为 $45.9 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$.

当 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 由 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 活性污泥的 R_{SOU} 则急剧下降. 到 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 单位 MLSS 活性污泥的 R_{SOU} 已经下降至 $30.3 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$. 比较图 2、3 可以看出, 活性污泥 R_{SOU} 及 D_1 随 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度变化的趋势类似, 都呈现出在某一质量浓度范围之内受 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的影响较小, 而随着 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度继续增大, 二者数值大幅度减小的变化趋势. 这是由于在有机物生物氧化分解过程中, 脱氢是关键步骤. 脱氢酶催化有机物脱氢, 在有氧条件下, 氢离子由辅酶 I 或 II 等递氢体经呼吸链最终传递给激活的氧分子, 即氧是生物氧化的最终受氢体. 测定 R_{SOU} 的实质即是直接测定系统内最终受氢体——氧的消耗速度, 而 D_1 的测定实质则是以有机染料 TTC 作为人造受氢体, 以取代氧化呼吸链的天然最终受氢体 (O_2), 测得的是最终和氧结合的氢离子量. 因此, 它们在本质上有极强的相关性^[11]. 上述结果也说明活性污泥 TTC-脱氢酶活性及 R_{SOU} 均为评价污泥活性的重要指标, 同时也可以共同作为重金属离子对活性污泥中微生物抑制程度的指标.

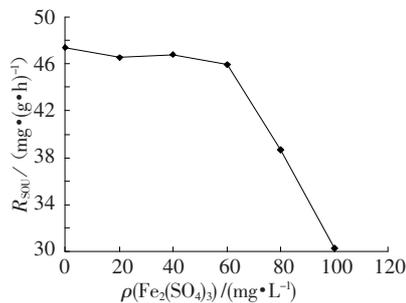


图 3 不同质量浓度 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对活性污泥 R_{SOU} 的影响

另外, 结合图 1 看出, 当 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度达到 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上时, 污泥活性受到抑制的同时 COD、TP、 UV_{254} 去除率增加幅度逐渐变缓, 由于 SCOD 及 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除是活性污泥中微生物起主要作用而去除率有所下降. 因此, 在活性污泥系统中添加混凝剂 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 时, 为了达到对污染物较好的去除效果, 同时又不给系统有较大影响, $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 较为适宜.

2.4 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对活性污泥 EPS 的影响

2.4.1 不同提取方法 EPS 提取效果的比较

表 2 为不同提取方法对 EPS 提取效果的影响. 可以看出, 对照方法的提取产量最低, 单位 VSS EPS 总量仅为 $8.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 但同时所提取的 DNA 含量也最低, 为 $0.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 虽然其提取效率低, 与 EPS 中 DNA 的实际含量可能相差甚远, 但由于提取步骤温和, 无大量细胞自溶现象发生,

其结果能较好地反映污泥中 EPS 的相对组成, 可以作为细胞自溶程度的评价依据. 其余方法的 DNA 比例都高于对照值. 这可能源于提取过程对细胞造成了或多或少的损坏. 在这 5 种提取方法中, 热提法所提取的 EPS 总量最高, 其次为甲醛-NaOH 法, 再次为 NaOH 法, H_2SO_4 法提取效率较低, 而搅拌法则最低. 比较几种提取方法所提取的 DNA 含量可以看出, 尽管搅拌法所提取的 DNA 最少, 效果较为温和, 但其对多糖、蛋白质及 EPS 总量提取效率均为最低. 热提法所提取的多糖及 EPS 总量在 5 种方法中均为最高, 其提取的 DNA 含量也最高, 单位 VSS 达 $28.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 可见此方法造成的细胞自溶较为严重. 甲醛-NaOH 法和 NaOH 法对 EPS 均有较高的提取率, 因为 NaOH 会导致溶液 pH 增加, 从而加强 EPS 酸性基团的分离和带负电荷 EPS 分子之间的排斥, 因此, 会增加 EPS 在水中的溶解性, 易于提取更多的 EPS^[12]. 甲醛-NaOH 法较 NaOH 法提取的 EPS 总量略高, 同时所提取的 DNA 也较 NaOH 法提取的略高, 说明其提取过程对细胞造成的损害也略高于 NaOH 法. 另外, 从提取方法可见, 甲醛-NaOH 法是首先加入甲醛, 搅拌 30 min 后加入氢氧化钠再搅拌 1 h, 而 NaOH 法则只需用氢氧化钠将 pH 调至 11, 再慢速搅拌 10 min 即可, 在提取时间上远优于甲醛-NaOH 法, 因此, EPS 提取选用 NaOH 法.

表 2 不同提取方法对 EPS 提取效果的影响 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

组分	H_2SO_4 法	甲醛-NaOH 法	搅拌法	热提法	NaOH 法	对照法
DNA	13.2	15.9	4.8	28.6	11.2	0.7
多糖	26.4	15.1	5.8	32.1	16.9	3.1
蛋白质	30.4	99.6	14.6	71.4	92.4	4.7
EPS	70.0	130.6	25.2	132.1	120.5	8.5

2.4.2 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对 EPS 组分的影响

不同质量浓度 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对 EPS 组分的影响见图 4.

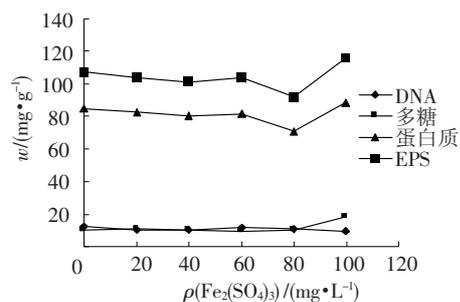


图 4 不同质量浓度 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对 EPS 组分的影响

从图 4 可见, 不同质量浓度 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对所提取的 EPS 总量和蛋白质含量影响趋势较为一致,

均在质量浓度为 $20 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时影响不大,与未加 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的对照活性污泥相差不多;而当 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 继续增加到 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,所提取的 EPS 总量和蛋白质含量较明显下降;当 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度加到 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,所提取的 EPS 总量和蛋白质含量又大幅度升高,分别超出了对照的 8.3% 和 4.6%。对于所提取的多糖含量,当 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度为 $20 \sim 80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时未见其有明显变化,只是当 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 加到 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时所提取的多糖则骤然增加,单位 VSS 由对照组的 $10.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $18.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,提高了 83.2%。而不同质量浓度 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对 DNA 影响不大,这是因为所采用的是同一种提取液及同一种提取方法,对细胞的损坏程度也基本相同。图 4 显示,当 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度为 $20 \sim 80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,所提取的 EPS 及各组分与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对 D_1 及 R_{SOU} 的影响较为一致,均是在某一质量浓度范围即 $20 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 内, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对所提取的 EPS 及各组分与 D_1 及 R_{SOU} 未有明显抑制作用,而质量浓度继续增加至 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对三者均出现了不同程度抑制。说明当 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 较高时,会对活性污泥中微生物造成毒害。但随着 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度继续加到 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对三者的影响则有所不同, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对 D_1 及 R_{SOU} 的抑制进一步加强,而所提取的 EPS 及各组分却有较大幅度提升。有研究表明, EPS 可在细胞外层形成保护层,保护细胞免受外部不利环境的影响^[13]。当 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度达到 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,由于铁的毒害作用增强,可能刺激 EPS 分泌量的增加,进而导致 EPS 总量及各组分的增强。

3 结 论

1) TTC - 脱氢酶活性和 R_{SOU} 都可以灵敏地表征 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对微生物的毒害作用,可以及时地反映出活性污泥微生物在添加铁絮凝剂环境中的活性;同时, D_1 和 R_{SOU} 与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度变化关系呈现出相同的趋势。

2) 当 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度达 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上时,污水中 COD、TP、 UV_{254} 等污染物去除率增加幅度逐渐变缓, SCOD 及 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除作用随 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度增加而下降。此时活性污泥微生物活性也开始受到抑制。

3) 比较 5 种提取方法对 EPS 总量及各种组分提取效率可见, NaOH 法因其提取的 DNA 含量

较少、提取时间较短进而比较适宜。

4) 当 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度为 $20 \sim 80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时所提取的 EPS 及各组分与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对 D_1 及 R_{SOU} 的影响较为一致。当 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量浓度达到 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对 D_1 及 R_{SOU} 的抑制进一步加强,而所提取的 EPS 及各组分却有较大幅度提升。

参考文献:

- [1] 袁磊, 毕学军. 铁盐对活性污泥微生物 DHA 与 ETS 活性的影响研究[J]. 环境工程, 2010, 28(6): 97-99.
- [2] 尹军, 付瑶, 王翠兰, 等. 活性污泥的基质代谢脱氢酶活性测定[J]. 中国给水排水, 2002, 18(9): 50-52.
- [3] WANG F F, DING Y H, GE L, *et al.* Effect of high-strength ammonia nitrogen acclimation on sludge activity in sequencing batch reactor [J]. J Environ Sci, 2010, 22(11): 1683-1688.
- [4] FROLUND B, PALMGREN R, KEIDING K, *et al.* Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin[J]. Water Res, 1996, 30(8): 1749-1758.
- [5] RAUNKJAR K, HVITVED J T, NIELSEN P H. Measurement of pools of protein, carbohydrate and lipid in domestic wastewater[J]. Water Res, 1994, 28(2): 251-261.
- [6] 李如亮, 王延枝, 张楚富, 等. 生物化学实验[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 1998.
- [7] RASMUSSEN H, NIELSEN P H. Iron reduction in AS measured with different extraction techniques[J]. Water Res, 1996, 30: 551-558.
- [8] CARTER J L, MECKINNEY R E. Effects of iron on activated sludge treatment [J]. Env Eng Div, 1973, 99 EE2: 135-152.
- [9] HAO X D, WANG Q L, CAO Y L, *et al.* Measuring the activities of higher organisms in activated sludge by means of mechanical shearing pretreatment and oxygen uptake rate [J]. Water Res, 2010, 44: 3993-4001.
- [10] 荣宏伟, 李健中, 张可方. 铜对活性污泥微生物活性影响研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(8): 1709-1713.
- [11] ARGON C, COELLO M D, QUIROGA J M. Effect of manganese(II) on the respiratory activity of biological sludge from wastewater treatment plant [J]. Chem Eng Sci, 2010, 88: 641-646.
- [12] 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.
- [13] WINGENDER J, NEW T R, FLEMMING H C, *et al.* Microbial extraellular polymeric substances: characterization [J]. Structure and Function, 1999.

(编辑 刘 彤)