好氧颗粒污泥胞外聚合物(EPS)的生化性研究

张云霞[1,2], 季民[1*], 李超[1], 王秀朵[2], 王舜和[2,3]
(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 天津市市政工程设计研究院, 天津 300051; 3. 哈尔滨工业大学市政与环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 将人工培养的好氧颗粒污泥进行饥饿试验, 研究 EPS 的可生化性. 结果表明, 好氧颗粒污泥 EPS 是由 40 %可生物降解 EPS 和 60 %不可生物降解 EPS 组成的, 其中可生物降解 EPS 可作为颗粒污泥自身的能源, 而不可生物降解 EPS 则不行, 但其对颗粒污泥的立体结构有巨大作用. 将从新鲜好氧颗粒污泥中提取的 EPS 投加到好氧颗粒污泥和活性污泥中, 提取的 EPS 均可被两者作为碳源利用, 且活性污泥对 EPS 的利用速率是好氧颗粒污泥的 1.5 倍; 而从饥饿好氧颗粒中提取的 EPS 作为两者碳源时, 均没有明显的利用效果, 说明不可生物降解的 EPS 不能作为两者的能源.

关键词: 好氧颗粒污泥; 胞外聚合物; 可生化性; 多糖; 蛋白质
中图分类号: X703.1 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2008)11-3124-04

Biodegradability of Extracellular Polymeric Substances (EPS) Produced by Aerobic Granules

ZHANG Yun-xia[1,2], JI Min[1], LI Chao[1], WANG Xiu-duo[2], WANG Shun-he[2,3]
(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Tianjin Municipal Engineering Design Institute, Tianjin 300051, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Aerobic granules were cultivated with synthetic wastewater and were added in the course of aerobic starvation. Results showed that EPS produced by aerobic granules was composed of 40 % biodegradable and 60 % nonbiodegradable EPS. Among these, only biodegradable EPS could be utilized by their producers, while nonbiodegradable EPS contributed to maintain the spatial structures of aerobic granules. EPS extracted from fresh aerobic granules was fed as the sole carbon source to their own producers and activated sludge and was utilized by them. The average biodegradation rate of activated sludge in terms of EPS was 1.5 times faster than that of aerobic granules. When EPS extracted from starved aerobic granules was fed as the sole carbon source to their own producers and activated sludge, it could not be utilized and could not be energy source.

Key words: aerobic granular sludge; EPS; biodegradability; polysaccharides; protein

胞外多聚物(EPS)是分布于细胞表面的高分子物质, 是细胞荚膜和细胞周围粘液物质的主要成分, 有利于微生物细胞凝聚, 在形成与稳定生物膜和厌氧颗粒污泥中起重要作用, 是微生物聚集体的重要组成部分[1~5]. EPS 的主要有机组分可以改变微生物细胞表面特性, 且 EPS 的可生化性与聚集体的构造、组成及性能有重要的关系[6~8].

好氧颗粒污泥具有良好的沉降性能和较高的生物量, 能克服传统活性污泥自身的问题, 已成为水污染控制领域的研究热点[9~15]. 目前, 好氧颗粒污泥 EPS 的特性及其可生化性还鲜见报道. 在先前的研究中, Zhang 等[16]对转鼓式生物膜反应器中的生物膜进行了 EPS 的可生化性研究, 表明生物膜中 EPS 是可部分降解的; 但 Sutherland 等[17]认为从生物膜中提取的 EPS 不可能作为生物膜自身的碳源.

本研究利用葡萄糖培养的好氧颗粒污泥, 在饥饿状态下, 监测 EPS 的浓度变化, 研究 EPS 的可生化性; 从好氧颗粒污泥中提取 EPS, 分别考察是否能作为好氧颗粒污泥和活性污泥的碳源.

1 材料与方法

1.1 颗粒污泥的培养

本试验采用人工配水, 具体组成如表 1 所示. pH 值控制在 7.5 左右, 溶解氧控制在 2 mg/L.

试验采用的 SBR 反应器由有机玻璃圆柱制成, 有效体积 4 L, 内层直径为 15 cm, 有效高度为 24 cm. SBR 反应器中, 由时间继电器控制进水、曝气、沉降及排水等全过程. 具体运行参数为进水 5 min, 好氧曝气 220 min, 沉降 5 min, 排水 10 min. 周期总长为 240 min, 体积交换率为 50 %.

收稿日期: 2008-01-18; **修订日期**: 2008-05-12
基金项目: 教育部天津大学-南开大学合作项目
作者简介: 张云霞(1979~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为污水生物处理理论与技术, E-mail: sugarxiaer@163.com
* 通讯联系人, E-mail: jimin@tju.edu.cn

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

利用黑褐色细砂状的厌氧接种颗粒污泥,在上述人工配水的培养下,经过 2 个月的时间,在 SBR 反应器中培养出好氧颗粒污泥,粒径为 0.8～1.8 mm,显微镜下观察污泥呈球形或椭球形,结构密实且轮廓清晰,污泥沉降性能良好,SVI 为 20～40 mL/g.污泥浓度为2 500 mg/L左右.

表 1　人工配水的组成/mg·L^{-1}

Table 1　Components of synthetic wastewater/mg·L^{-1}

编号	组成	含量	编号	组成	含量
1	葡萄糖	500	5	$CaCl_2$	20.5
2	KH_2PO_4	4	6	$NaHCO_3$	微量
3	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	24.8	7	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	6
4	NH_4Cl	35	8	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.6

1.2　试验方法

好氧颗粒的饥饿试验:将培养好的2 500 mg/L好氧颗粒污泥取出,放在量筒中,加入表 1 中编号 2～8 营养物质的人工配水,不加入葡萄糖,持续曝气,溶解氧控制在 2 mg/L,使之达到饥饿状态.期间连续监测耗氧速率 OUR 和 EPS 的变化过程.

EPS 的可生物降解试验:从新鲜和饥饿的好氧颗粒污泥中提取 EPS,配制成 100 mg/L的水溶液,加入到1 000 mg/L的新鲜颗粒污泥和活性污泥中,作为碳源,同时加入表 1 中编号 2～8 的其他营养物质,溶解氧控制在 2 mg/L.试验时间为 30 h.期间监测多糖和蛋白质的变化过程.

1.3　测定项目和方法

污泥 EPS 的提取[18]:取适量污泥离心(4 000 r/min,5 min)后弃去上清液,以超纯水补足体积,混合后离心弃去清液,污泥备用.备用污泥以超纯水补足体积,加盖密封后于 80 ℃水浴提取 30 min,取出混合均匀后离心(5 000 r/min,15 min),取出上清液通过 0.22 μm 微孔滤膜过滤后即可完成 EPS 的提取.

测定方法:对上述提取的 EPS 进行蛋白质及多糖含量的监测.多糖采用蒽酮法测定[19],蛋白质采用修正的 Lowry 法测定[20].

耗氧速率 (OUR)的测定方法[21]:取反应器在曝气阶段的好氧颗粒污泥混合液迅速置于烧瓶中,将烧瓶置于 20 ℃恒温水浴中充氧至饱和;将充氧饱和的好氧颗粒污泥混合液倒入内装搅拌棒的 BOD 测定瓶中,测定时间 t 和 BOD 测定瓶内溶解氧变化率求得 OUR.

2　结果与讨论

2.1　饥饿状态试验中好氧颗粒污泥 EPS 的变化

在好氧颗粒污泥的饥饿试验中,连续监测 OUR、多糖和蛋白质.试验开始时,新鲜的好氧颗粒污泥平均粒径为 1.5 mm,OUR 为 1.12 mg/(g·min).城市污水的耗氧内源呼吸速率为 0.10 d^{-1}[22].在本试验中当 OUR 达到 0.10 mg/(g·min)即 0.13 g/(g·d)时,好氧颗粒污泥的内源呼吸速率接近城市污水的理论值,说明此时好氧颗粒污泥已处于饥饿状态.从图 1 可见,好氧颗粒污泥在第 2 d 时,OUR 为 0.08 mg/(g·min),同时又将延续了 12 d,OUR 始终 < 0.08 mg/(g·min),此时可认为好氧颗粒污泥达到完全饥饿状态.

从图 2 可看出,随着时间的推移,好氧颗粒污泥中的 EPS 逐渐减少,前 15 h 内,大约 22.1 %蛋白质和 33.2 %多糖被迅速降解,蛋白质和多糖的降解速率分别为 1.845 mg/(L·h)和 1.699 mg/(L·h);在后 345 h 内,只有 5 %蛋白质和 9 %多糖被降解,且蛋白质和多糖的降解速率几乎为 0.结果说明,好氧颗粒产生的约 40 % EPS 可被自身生物降解,相应对颗粒污泥的稳定结构不起作用.同时发现,在 3～10 h 之间,多糖和蛋白质的降解速率最快,相应 OUR 变化

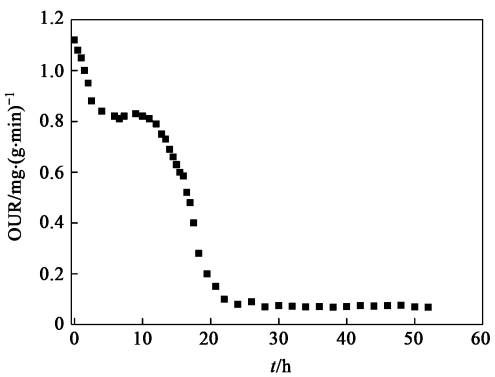

图 1　好氧颗粒在饥饿试验中 OUR 的变化

Fig.1　Change of OUR in aerobic granules in the course of aerobic starvation

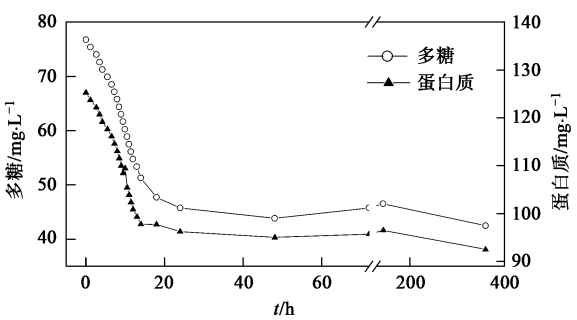

图 2　好氧颗粒污泥在饥饿试验中多糖和蛋白质的变化

Fig.2　Change of polysaccharides and protein in aerobic granules in the course of aerobic starvation

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

较快,主要是因为 EPS 作为微生物的碳源消耗一定的氧. Wang 等[23] 在考察乙酸钠好氧颗粒污泥 EPS 的可生化性试验发现,在恒温(25 ℃)下,经过 20 d 饥饿试验, > 50 %EPS 可被自身生物降解,高于本试验结果,其原因是本试验只进行了 15 d 且试验温度为室温(20 ℃左右). 尽管可降解的数量不同,但反映了 2 种好氧颗粒污泥的 EPS 均可部分生物降解.

2.2 好氧颗粒污泥 EPS 可生化性研究

2.2.1 提取的 EPS 作为好氧颗粒污泥自身的碳源

利用从新鲜好氧颗粒污泥和饥饿好氧颗粒污泥中提取的 EPS,配制成 100 mg/L的 EPS 水溶液,分别投加到1 000 mg/L的新鲜好氧颗粒污泥中,图 3 显示了从好氧颗粒污泥中提取的 EPS 成分中多糖和蛋白质的变化情况. 从中发现,多糖和蛋白质在最先 12 h 内快速降解,其降解速率分别为 1.244 mg/(L·h)和 1.031 mg/(L·h);多糖和蛋白质在后 18 h 内,降解速率很小,分别为 0.026 mg/(L·h) 和 0.064 mg/(L·h);30 h 内,约 50 %的 EPS 可降解.

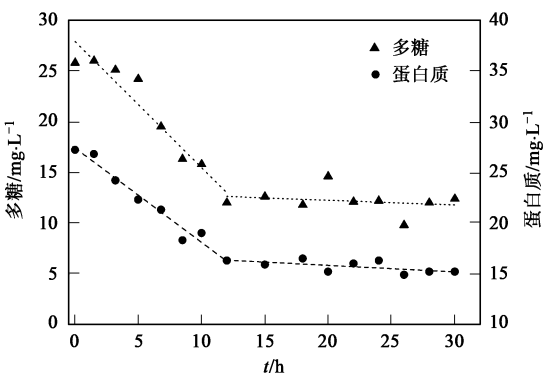

图 3 从新鲜好氧颗粒污泥中提取的 EPS 在好氧颗粒污泥系统中的的变化情况

Fig. 3 Change of EPS extracted from the fresh aerobic granules in aerobic granules sludge

图 4 显示了从饥饿好氧颗粒污泥中提取的 EPS 成分中多糖和蛋白质的变化情况. 多糖的降解速率为0.004 9 mg/(L·h);蛋白质的降解速率为0.002 1 mg/(L·h),提取的 EPS 几乎没有被降解,说明从饥饿好氧颗粒污泥中提取的 EPS 不可生物降解.

从图 2～4 可发现,从好氧颗粒污泥中提取的 EPS 可分为 2 类:可生物降解和不可生物降解,从本试验情况看,不可生物降解的 EPS 约占 50 %～60 %,与 Zhang 等[16] 从生物膜中提取的 EPS 和 Wang 等[23] 从乙酸钠颗粒污泥中提取的 EPS,其可生化性结论是相近的. Barbosa 等[24] 提出不可生物降解的 EPS 是一些纤维状胶体,这些纤维交错缠绕成如蛛

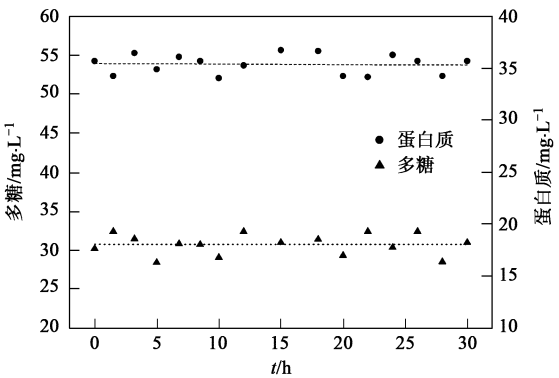

图 4 从饥饿好氧颗粒污泥中提取的 EPS 在好氧颗粒污泥系统中的变化情况

Fig. 4 Change of EPS extracted from the starved aerobic granules in aerobic granules sludge

网般的网状结构,其构成了颗粒的基本骨架,是生物絮凝及细胞凝聚的基础. 而 Flemming 等[25] 认为可生物降解和不可生物降解 EPS 对于颗粒污泥的稳定是没有区别的. 在本次颗粒污泥的饥饿试验中发现,当可生物降解的 EPS 消耗完,颗粒污泥依然保持完整,说明可生物降解 EPS 和不可生物降解 EPS 对颗粒污泥的结构稳定作用是有区别的,其中不可生物降解 EPS 对颗粒污泥结构的稳定有重要作用.

2.2.2 颗粒污泥中提取 EPS 作为活性污泥的碳源

从某污水处理厂的二沉池取出活性污泥1 000 mg/L,利用从新鲜和饥饿的好氧颗粒中提取的 EPS 作为活性污泥的碳源,结果如图 5 和图 6 所示.

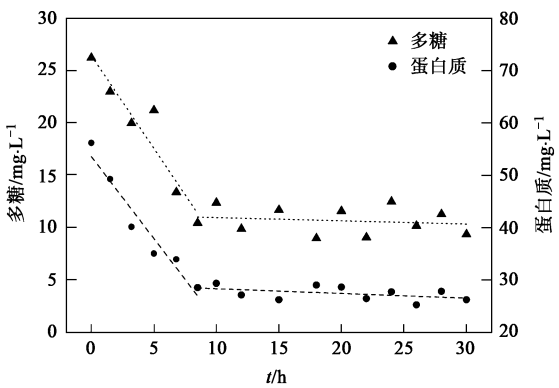

图 5 从新鲜好氧颗粒污泥中提取的 EPS 在活性污泥系统中的变化

Fig. 5 Change of EPS extracted from the fresh aerobic granules in activated sludge

从图 5 可看出,多糖和蛋白质在最先 8 h 内快速降解,其降解速率分别为 1.766 mg/(L·h)和 1.322 mg/(L·h);随后,多糖和蛋白质的降解速率分别为 0.030 8 mg/(L·h) 和0.090 3 mg/(L·h),整个过程约有 57 %的 EPS 去除. 与图 3 对比发现,活性污泥对

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

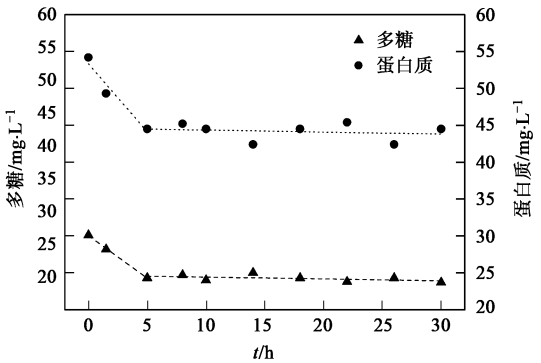

图 6　从饥饿好氧颗粒污泥中提取的 EPS 在活性污泥系统中的变化

Fig. 6　Change of EPS extracted from the starved aerobic granules in activated sludge

多糖和蛋白质的降解速率是好氧颗粒污泥的 1.5 倍,去除率则高于好氧颗粒污泥的 7 %,可能由于活性污泥的高活性,使其可利用更短的时间适应新的营养环境;而好氧颗粒污泥是用人工配水培养的,势必形成很强的物质选择性[26].

图 6 显示了饥饿好氧颗粒污泥提取 EPS 在活性污泥中的变化情况. 起初 EPS 有很小的降低,这部分 EPS 是活性污泥自身含有的部分可生物降解 EPS,这一点由 Zhang 等[16]已证实,由于饥饿颗粒污泥中的 EPS 不可生物降解,只能利用自身可生物降解的 EPS,且在 5 h 内消耗完,致使在其后的 25 h 内,EPS 没有明显的减少.

3　结论

(1) 在本试验条件下,好氧颗粒污泥的 EPS 是由可生物降解 EPS 和不可生物降解 EPS 组成.

(2) 在好氧颗粒污泥的饥饿试验中发现,可生物降解 EPS 约占 40 %,可作为颗粒污泥自身的能源,而不可生物降解 EPS 则不行.

(3) 除了作为自身能源,从新鲜好氧颗粒污泥中提取的 EPS 也可作为活性污泥的能源,且其利用速率是好氧颗粒污泥的 1.5 倍,去除率也高于好氧颗粒污泥.

(4) 从饥饿好氧颗粒污泥中提取的 EPS 是不可生物降解的,相应也不能作为好氧颗粒污泥和活性污泥的能源.

参考文献:

[1] Laspidou G S, Rittmann B E. A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass[J]. Water Res, 2002, **36**(11):2711-2720.

[2] Morgan J W, Evison L M, Forster C F. The internal architecture of anaerobic sludge granules[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 1991, **50**:211-226.

[3] Schmidt J E, Ahring B K. Extracellular polymers in granular sludge from different upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1994, **42**(2-3):457-462.

[4] Liu Y Q, Liu Y, Tay J H. The effects of extracellular polymeric substances on the formation and stability of biogranules[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2004, **65**(2):143-148.

[5] Tay J H, Liu Q S, Liu Y. The role of cellular polysaccharides in the formation and stability of aerobic granules[J]. Lett Appl Microbiol, 2001, **33**(3):222-226.

[6] 刘燕,王越兴,莫华娟,等. 有机底物对活性污泥胞外聚合物的影响[J]. 环境化学, 2004, **23**(3): 252-257.

[7] 贾智萍,朱宝霞,栾兆坤. 不同基质条件对生物膜细胞外聚合物组成和含量的影响[J]. 环境化学, 2002, **21**(6):546-551.

[8] 蔡春光,刘军深,蔡伟民. 胞外多聚物在好氧颗粒化中的作用机理[J]. 中国环境科学, 2004, **24**(5):623-626.

[9] 张岩,王永胜,白玉华. 泳动床/好氧颗粒污泥新技术处理生活污水的特性研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(10): 2249-2254.

[10] 高景峰,周建强,彭永臻. 处理实际生活污水短程硝化好氧颗粒污泥的快速培养[J]. 环境科学学报, 2007, **27**(10):1604-1611.

[11] 竺建荣,刘纯新. 好氧颗粒活性污泥的培养及理化特性研究[J]. 环境科学, 1999, **20**(2):38-41.

[12] 王芳,杨凤林,刘毅慧,等. SBAR 中好氧污泥颗粒化及其特性[J]. 中国环境科学, 2004, **24**(6):725-729.

[13] Moy B Y, Tay J H, Toh S K, *et al*. High organic loading influences the physical characteristics of aerobic sludge granules[J]. Letters in Applied Microbiology, 2002, **34** (6): 407-412.

[14] Tay S T, Moy B Y, Jiang H L, *et al*. Rapid cultivation of stable aerobic phenol-degrading granules using acetate-fed granules as microbial seed [J]. Journal of Biotechnology, 2005, **115** (4): 387-395.

[15] Liu Y, Xu H, Yang S F, *et al*. A general model for biosorption of Cd^{2+}, Cu^{2+} and Zn^{2+} by aerobic granules [J]. Journal of Biotechnology, 2003, **102** (3): 233-239.

[16] Zhang X Q, Bishop P L. Biodegradability of biofilm extracellular polymeric substances[J]. Chemosphere, 2003, **50**:63-69.

[17] Sutherland I W. Polysaccharases for microbial exopolysaccharides [J]. Carbohydr Polym, 1999, **38**(4):319-328.

[18] 王暄,季民,王景峰,等. 好氧颗粒污泥胞外聚合物提取方法研究[J]. 中国给水排水, 2005, **21**(8):91-93.

[19] 宁正祥. 食品成分分析手册[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1998. 26.

[20] Frolund B. Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin[J]. Water Res, 1996, **30**(8):1749-1758.

[21] 徐亚同,史家梁,张明. 污染控制微生物工程[M]. 北京:化学工业出版社, 2001. 231-233.

[22] Henze M, Gujer W, Mino T, *et al*. Activated sludge model No. 2d, ASM2d[J]. Water Sci Technol, 1999, **39**(1):165-182.

[23] Wang Z W, Yu L, Tay J H. Biodegradability of extracellular polymeric substances produced by aerobic granules [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2007, **74**(2):462-466.

[24] Barbosa R A, Sant'Anna G L. Treatment of raw domestic sewage in an UASB reactor[J]. Water Res, 1989, **23**(12): 1483-1490.

[25] Flemming H C, Wingender J. Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs)—Part I: structural and ecological aspects[J]. Water Sci Technol, 2001, **43** (6):1-8.

[26] Lazarova V, Manem J. Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment[J]. Water Res, 1995, **29**(10): 2227-2245.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net