

藻酸盐对污泥性能的影响及提取方法的研究

李佳琦¹, 彭党聪¹, 董 征², 马保卫²

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 西安江村沟
渗滤液处理厂, 陕西 西安 710038)

摘 要: 藻酸盐作为胞外聚合物(EPS)中多糖的重要组分,其含量对活性污泥的凝聚和沉降性能有重要影响。以西安市两个污水处理厂的活性污泥、生物膜和实验室颗粒污泥为研究对象,分别利用阳离子交换树脂法(CER)与 Na_2CO_3 法提取污泥中的EPS和藻酸盐,并测定其含量以及污泥SV、SVI、耗氧速率等。结果表明,不同污泥中藻酸盐的含量有较大差异,颗粒污泥中最多,达到172.19 mg/gVSS;实际污水处理厂活性污泥中最少,仅为82.91 mg/gVSS。污泥的凝聚和沉淀性能与藻酸盐的含量密切相关,但是藻酸盐含量对污泥活性影响较小。与 Na_2CO_3 法相比,CER法对活性污泥胞外多糖中藻酸盐的提取率较低,仅为30%~50%。

关键词: 胞外聚合物; 藻酸盐; 颗粒污泥; 活性污泥; 生物膜

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)11-0015-05

Effect of Alginate on Performance of Sludge and Its Extraction Method

LI Jia-qi¹, PENG Dang-cong¹, DONG Zheng², MA Bao-wei²

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Xi'an Jiangcungou Landfill Leachate Treatment Plant, Xi'an 710038, China)

Abstract: Alginate, as an important component of extracellular polymeric substances (EPS), has a significant impact on the condensation and sedimentation of sludge. Based on activated sludge from two wastewater treatment plants (WWTPs), biofilm and lab-cultivated granular sludge, the methods of cation exchange resin (CER) and Na_2CO_3 were used to extract EPS, and the concentration of alginate, as well as the SV, SVI, and oxygen consumption rate were measured. The results showed that there was a big variance in the content of alginate in different sludge, ranging from a maximum 172.19 mg/gVSS in the granular sludge to merely 82.91 mg/gVSS in the sludge from the actual plant. The condensation and precipitation performance of the sludge was closely related to the content of alginate, while the content of alginate had little effect on the activity of sludge. Compared with the Na_2CO_3 method, the extraction rate of alginate from the EPS of activated sludge by CER method was low, only 30%~50%.

Key words: extracellular polymeric substances (EPS); alginate; granular sludge; activated sludge; biofilm

胞外聚合物(EPS)是微生物在代谢活动中产生的位于细胞表面(外)的有机物,对活性污泥的凝聚、沉淀以及脱水性能具有十分重要的影响。长期以来,一直认为EPS的主要组分为多糖和蛋白质,随着对铜绿假单胞菌(*Pseudomonas*)胞外聚合物的研究,发现藻酸盐是微生物分泌的一种多糖物质,是胞外聚合物中的重要成分^[1,2]。由于藻酸盐易与二价以及二价以上的金属离子形成凝胶^[3],可能对活性污泥的凝聚和沉降产生重要影响。EPS的提取方法有碱法、酸法、热法及CER法等,由于CER法提取过程对细胞伤害小、提取效率较高^[4,5],且对后续测定影响较小^[6],其应用最为广泛。目前,有关藻酸盐的提取尚无广泛认可的方法,王琳等^[7]对碱法的提取进行改进,提出采用 Na_2CO_3 代替 NaOH ,在提高pH值的同时,引入大量的钠盐,可有效提取污泥中的藻酸盐,使胞外多糖的研究深入到了单一多糖的层面。

笔者以4种典型的污泥(城市污水处理厂 A^2/O 工艺、垃圾填埋场渗滤液 A/O 处理工艺的活性污泥;城市污水厂 A^2/O 悬浮填料生物膜;人工配水培养的 A/O 颗粒污泥)为对象,利用传统的CER法与 Na_2CO_3 法对污泥中的EPS和藻酸盐分别进行提取,测定其中的蛋白质(PN)、多糖(PS)以及藻酸盐(ALE)的含量,考察不同提取方法的提取效率以及藻酸盐对污泥凝聚、沉淀及活性的影响。

1 材料与方法

1.1 污泥的来源及性能

活性污泥分别取自西安市第四污水处理厂好氧池(A污泥)、西安市江村沟渗滤液处理厂好氧池(B污泥),生物膜(C污泥)取自西安市第四污水处理厂活性污泥与生物膜复合系统,颗粒污泥(D污泥)取自实验室处理人工配水的SBR除磷反应器。以上4种污泥的性能见表1。

表1 污泥的来源及性能

Tab.1 Source and performance of sludge

项 目	A 污泥	B 污泥	C 污泥	D 污泥
HRT/h	11	168	11	8
SRT/d	14	12	14	8
SV/%	93	98	—	18
SVI/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	147	51	—	79

1.2 常规分析项目及方法

MLSS、MLVSS、SV、SVI 参照国家标准分析方法

进行测定;污泥耗氧速率采用溶解氧测定仪进行测定。

1.3 EPS 和ALE 的提取

EPS 采用 CER 法提取,ALE 采用 Na_2CO_3 法提取,提取流程见图1。

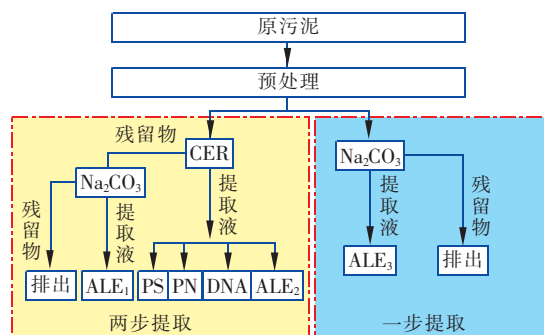


图1 EPS 和ALE 的提取流程

Fig.1 Flow chart of EPS and ALE extraction

预处理:将活性污泥和颗粒污泥用150目的筛子进行过滤,去除其中的杂质,滤液用纯水清洗三次,3 000 r/min离心后弃上清液,再采用均质仪对样品进行破碎均质,然后待用。将填料上的生物膜刮下,用纯水配制成泥水混合液,之后的处理过程与活性污泥的相同。

CER法:预处理后的样品中加入30 mL PBS溶液,再加入阳离子交换树脂,投加量为70 g/gVSS,然后在4℃下避光搅拌(800 r/min)反应4 h,在12 000g的条件下离心15 min,上清液用于测定PS、PN、DNA和ALE₂,沉淀再次提取ALE₁。

Na_2CO_3 法:提前将污泥于30℃下干燥,取0.5 g干污泥置于80 mL的 Na_2CO_3 溶液(0.2 mol/L)中,80℃下搅拌提取1 h,将提取液于15 000 r/min下离心20 min,弃沉淀后,向上清液中加入0.1 mol/L的盐酸调节pH值为2,再将混合液离心30 min(15 000 r/min),弃上清液,将沉淀用超纯水清洗至pH值为7,并溶于100 mL的NaOH溶液(0.1 mol/L)中。加入过量的无水乙醇,离心收集藻酸盐,蒸发浓缩后测定提取量。

1.4 污泥EPS 组分的测定

EPS组分中的多糖采用苯酚—硫酸比色法测定,以葡萄糖(100 mg/L)作为标准物质;蛋白质采用Lowry法测定^[8],以牛血清白蛋白(100 mg/L)作为标准物质;DNA采用二苯胺比色法测定^[9],以小牛胸腺DNA(200 mg/L)作为标准物质。所有样品

均测定三次,取平均值作为最终结果。

2 结果与讨论

2.1 污泥中藻酸盐含量

采用 Na_2CO_3 法提取污泥中的 ALE,并测定其含量,结果见图 2。

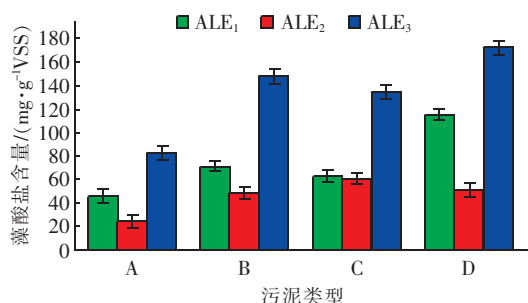


图2 污泥中藻酸盐含量

Fig.2 Content of ALE in sludge

4种污泥中的 ALE 含量排序为:D 污泥 > B 污泥 > C 污泥 > A 污泥,其中,颗粒污泥含量最多,达到 172.19 mg/gVSS,而城市污水处理厂活性污泥的含量最低,仅为 82.91 mg/gVSS。Lin 等^[10]研究了以乙酸钠作为碳源,COD 负荷为 $6.0 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的好氧颗粒污泥中 ALE 的含量,其值高达 $(351 \pm 19) \text{ mg/gVSS}$ 。也有研究表明,在好氧颗粒污泥的培养过程中,贫营养条件可以促进藻酸盐的分泌^[11,12]。而本研究采用的颗粒污泥为强化生物除磷(EBPR)颗粒污泥,采用的基质也为乙酸钠,经过厌氧与好氧的交替运行实现除磷,因此,污泥中 ALE 的含量较高,说明生物除磷颗粒污泥的运行条件容易诱发微生物产生较高含量的 ALE,但与单纯的好氧颗粒污泥相比,其 ALE 含量略低。通过对比 A、B 两种活性污泥的 ALE 含量可知,虽然两者类型相同,但是 ALE 含量有一定的差异。渗滤液处理厂活性污泥的 COD 负荷约为 $3 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,高于城市污水处理厂,因此相应的 ALE 含量也较高。证明高 COD 负荷是活性污泥中 ALE 含量高的主要原因。

试验中对于同一种污泥分别采用 Na_2CO_3 一步提取和 CER + Na_2CO_3 两步法提取进行对比,理论上同一污泥使用两种方法测定的藻酸盐含量应相等,即: $\text{ALE}_1 + \text{ALE}_2 = \text{ALE}_3$ 。由图 2 可知,两种方法测定结果的相对误差为 2.4% ~ 18.1%,说明测定方法正确。CER 提取液中藻酸盐的含量(ALE_2)约占原污泥中藻酸盐含量(ALE_3)的 30% ~ 50%,而大部分(50% ~ 70%)藻酸盐仍不能提取,存在于提取

后的残渣中。藻酸盐作为细菌胞外多糖的重要组成部分,说明现有被广泛使用的 CER 法在提取多糖中藻酸盐方面尚存在缺陷。

2.2 污泥EPS的含量

采用 CER 法提取污泥中的 EPS,并测定其各组分含量,结果见图 3。污泥 EPS 中多糖的含量排序为:D 污泥 > B 污泥 > C 污泥 > A 污泥,蛋白质的含量排序为:D 污泥 > B 污泥 > A 污泥 > C 污泥。蛋白质和多糖作为污泥中重要的结构性组分,占总 EPS 含量的 70% 以上,与 Hong 等人^[13]的研究结果相一致。经计算,4 种污泥 EPS 的 PN/PS 值分别为 2.85、2.29、1.55 和 6.53,蛋白质的含量均高于多糖的含量。有研究发现,颗粒污泥 EPS 中蛋白质占比比较大,其中包含有更多的结构性蛋白^[14],因此,蛋白质对颗粒污泥的形成具有重要作用。

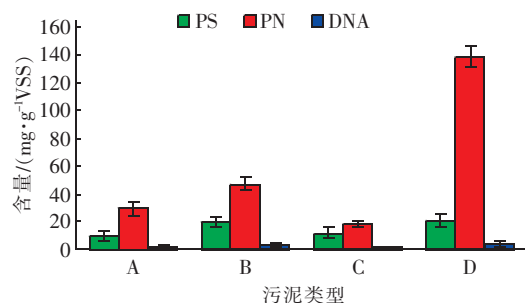


图3 污泥样品中 EPS 组分的含量

Fig.3 Content of EPS components in sludge samples

2.3 藻酸盐与污泥沉淀性能的关系

对比表 1 中活性污泥的沉降比和图 2 中相应的 ALE 含量可知,城市污水处理厂的活性污泥中 ALE 含量最少,相应的污泥沉降比较高,沉淀性能最差;而颗粒污泥中 ALE 含量最多,相应的污泥沉降比较小,沉淀性能最好;渗滤液处理厂的活性污泥中 ALE 含量仅次于颗粒污泥,由于污泥浓度较大,约为城市污水处理厂活性污泥的 3 倍,导致污泥沉降比较大,但相应的污泥体积指数较小,仅为 51 mL/g,表明其具有较好的沉降性能。通过研究不同污泥中 ALE 含量与沉淀性能的关系发现,藻酸盐对污泥的凝聚和沉降性能具有促进作用。

2.4 藻酸盐与污泥活性和生物量的关系

对 4 种污泥的耗氧速率、生物量(VSS)以及 VSS/SS 值进行测定,结果见表 2。耗氧速率的测定值依次为:D 污泥 > A 污泥 > B 污泥 > C 污泥。结合图 2 可知,颗粒污泥的耗氧速率最大,藻酸盐含量

最多;城市污水处理厂活性污泥的耗氧速率次之,但是藻酸盐含量反而是4种污泥中最少的。通过分析4种污泥的VSS/SS值与藻酸盐含量之间的关系,发现其并没有明显的相关性。因此,污泥中藻酸盐含量与相应的耗氧速率及VSS/SS值无直接的对应关系。实际上,一般认为EPS主要与污泥的凝聚、沉淀和过滤等性能具有一定的相关性^[9],而与污泥活性的关系不是十分明确,本试验也验证了这一结论。

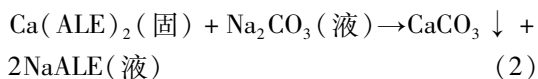
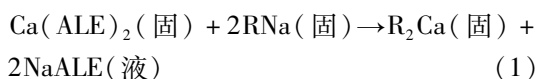
表2 污泥活性与生物量

Tab.2 Activity and biomass of sludge

项 目	A 污泥	B 污泥	C 污泥	D 污泥
耗氧速率/($\text{mgO}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{VSS} \cdot \text{h}^{-1}$)	50.77	44.87	27.71	53.02
MLSS/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	6.34	19.26	5.34	2.27
MLVSS/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	3.88	9.50	3.37	1.28
VSS/SS	0.61	0.49	0.63	0.56

2.5 CER法提取EPS的局限性分析

污泥中的EPS是由 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等二价离子通过分子间作用力形成的不溶态物质,存在于细菌表面或絮体之间。CER法提取EPS与 Na_2CO_3 法提取藻酸盐的原理相似,均是通过提供大量的 Na^+ 与EPS中二价离子(例如 Ca^{2+})进行交换反应。以R代表阳离子交换树脂,ALE代表藻酸根,CER和 Na_2CO_3 提取法的反应可表示如下:



由图2中 ALE_2 与 ALE_3 的含量可知, Na_2CO_3 法对多糖中ALE的提取效率高于CER法。首先,CER法属于固-固提取, Na_2CO_3 法属于固-液提取,固-液反应要比固-固反应更加彻底;其次, Na_2CO_3 法在提供大量的 Na^+ 用于交换反应的同时,还提高了提取液的pH值,更加有利于交换反应的进行,因此提取效率更高。

3 结论

① 不同污泥中藻酸盐含量有较大差异,含量排序为:颗粒污泥>渗滤液处理厂活性污泥>生物膜>城市污水厂活性污泥。

② CER法对胞外多糖中藻酸盐的提取率较低,从而导致CER法对EPS的测定结果偏小,而 Na_2CO_3 法能高效提取出污泥中的藻酸盐。

③ 藻酸盐对污泥凝聚和沉降性能有重要影响,但对污泥的耗氧速率和VSS/SS值无明显影响。

参考文献:

- [1] 曹达敏,王振,郝晓地,等. 藻酸盐污水处理合成研究现状与应用前景[J]. 中国给水排水,2017,33(4):1-6.
Cao Daqi, Wang Zhen, Hao Xiaodi, et al. Research situation and application prospects on alginate bio-synthesized from wastewater treatment[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(4):1-6 (in Chinese).
- [2] 邹声明,王然登,荣宏伟,等. 絮体污泥和好氧颗粒污泥中藻酸盐的提取研究[J]. 中国给水排水,2017,33(13):21-25.
Zou Shengming, Wang Randeng, Rong Hongwei, et al. Extraction of alginate from flocculent sludge and aerobic granular sludge[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(13):21-25 (in Chinese).
- [3] 林跃梅,王琳. 好氧颗粒污泥藻酸盐提取物的聚集形态研究[J]. 环境科学,2008,29(5):1181-1186.
Lin Yuemei, Wang Lin. Self-aggregation property of bacteria alginates extraction from aerobic granules[J]. Environmental Science, 2008, 29(5):1181-1186 (in Chinese).
- [4] Sophie C, Gilles G, Michel B. Effect of extraction method on EPS from activated sludge: An HPSEC investigation[J]. J Hazard Mater, 2007, 140:129-137.
- [5] Lin Y M, de Kreuk M, van Loosdrecht M C M, et al. Characterization of alginate-like exopolysaccharides isolated from aerobic granular sludge in pilot-plant[J]. Water Res, 2010, 44(11):3355-3364.
- [6] 常青. 活性污泥中胞外聚合物的组成及功能分析[D]. 西安:西安建筑科技大学,2014.
Chang Qing. Composition and Function of Extracellular Polymeric Substances in the Activated Sludge[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014 (in Chinese).
- [7] 王琳,林跃梅. 好氧颗粒污泥中细菌藻酸盐的提取和鉴定[J]. 中国给水排水,2007,23(24):88-91.
Wang Lin, Lin Yuemei. Extraction and identification of bacterial alginates in aerobic granulated sludge[J]. China Water & Wastewater, 2007, 23(24):88-91 (in Chinese).
- [8] Frølund 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.
- [9] Liu H, Fang H P. Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges [J]. J Biotechnol, 2002, 95(3):249–256.
- [10] Lin Y M, Wang L, Chi Z M, *et al.* Bacterial alginate role in aerobic granular bio-particles formation and settleability improvement [J]. Sep Sci Technol, 2008, 43(7):1642–1652.
- [11] Lin Y, Tay J H. State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment [J]. Biotechnol Adv, 2004, 22(7):533–563.
- [12] Tay J H, Liu Q S, Liu Y. Microscopic observation of aerobic granulation in sequential aerobic sludge blanket reactor [J]. J Appl Microbiol, 2001, 91:168–175.
- [13] Hong L, Herbert H P F. Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludge [J]. J Biotechnol, 2002, 95:249–256.
- [14] 王琰, 钱飞跃, 王建芳, 等. 亚硝化颗粒污泥中 EPS 提取方法与组成特性的比较研究 [J]. 环境科学学报, 2015, 35(11):3515–3521.
- Wang Yan, Qian Feiyue, Wang Jianfang, *et al.* Compara-

tive study on extraction methods and composition of extracellular polymeric substances (EPS) in granular nitrification sludge [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(11):3515–3521 (in Chinese).



作者简介:李佳琦(1993–), 女, 山西大同人, 硕士研究生, 研究方向为废水生物处理技术。

E-mail:13201660896@163.com

收稿日期:2017–12–26

(上接第14页)

- for treating waste activated sludge [J]. Syst Appl Microbiol, 2011, 34(2):127–138.
- [6] Jin N B, Jin B, Zhu N W, *et al.* Disinhibition of excessive volatile fatty acids to improve the efficiency of autothermal thermophilic aerobic sludge digestion by chemical approach [J]. Bioresour Technol, 2015, 175:120–127.
- [7] Jin N B, Shao Y W, Yuan H P, *et al.* Enhancement of autothermal thermophilic aerobic digestion by chemical approach; Dosage of ferric nitrate on disinhibition of excessive volatile fatty acids [J]. Chem Eng J, 2015, 265:9–15.
- [8] Jin N B, Shao Y W, Zhu J, *et al.* Determination of the optimal dosing time of ferric nitrate on disinhibition of excessive volatile fatty acids in autothermal thermophilic aerobic digestion for sewage sludge [J]. RSC Adv, 2015, 5:43949–43955.
- [9] Wijekoon K C, Visvanathan C, Abeynayaka A. Effect of organic loading rate on VFA production, organic matter removal and microbial activity of a two-stage thermophilic anaerobic membrane bioreactor [J]. Bioresour Technol, 2011, 102:5353–5360.

- [10] Chen Y G, Jiang S, Yuan H Y, *et al.* Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs [J]. Water Res, 2007, 41:683–689.



作者简介:冯凯丽(1991–), 女, 浙江金华人, 硕士, 助理工程师, 主要从事水处理技术研究。

E-mail:fengkaili. happy@163.com

收稿日期:2018–02–01