

膨胀污泥的胞外聚合物组分及其三维荧光光谱分析

梅哈古丽·艾尼瓦尔¹, 姚俊芹¹, 宋文娟², 阿布都克热木江·杂依提¹,
夏雪良³

(1. 新疆大学 资源与环境科学学院, 新疆 乌鲁木齐 830046; 2. 中国科学院 新疆生态与
地理研究所, 新疆 乌鲁木齐 830011; 3. 昌吉第二污水处理厂, 新疆 昌吉 831100)

摘要: 以新疆昌吉某城市污水处理厂的膨胀污泥为研究对象, 对其 EPS 成分及与污泥沉降性能的关系进行分析, 并应用三维荧光光谱技术研究了 EPS 的光谱特征。结果表明, EPS 含量越高, 污泥的 SVI 值就越大, 污泥沉降性能就越差; 溶解态 EPS (S-EPS) 和松散结合态 EPS (LB-EPS) 中的多糖含量与污泥 SVI 值相关性较高, r 值分别达到了 0.808 和 0.835; 紧密结合态 EPS (TB-EPS) 中的蛋白质含量较高, 与污泥 SVI 值的相关系数 r 为 0.604; 三维荧光光谱检测显示, LB-EPS 中主要存在类蛋白和类色氨酸, 荧光强度随 SVI 值的降低而增强, TB-EPS 中主要存在类腐殖酸, 荧光强度随 SVI 值的降低而减弱。

关键词: 膨胀污泥; 沉降性能; 污泥指数; 胞外聚合物; 三维荧光光谱

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)07-0109-05

Components and Three-dimension Excitation-Emission Matrix Fluorescence Spectral Characteristics of EPS from Bulking Sludge

MEIHAGULI · Ainiwaer¹, YAO Jun-qin¹, SONG Wen-juan²,
ABUDUKEREMUJIANG · Zayiti¹, XIA Xue-liang³

(1. School of Resources and Environmental Science, Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 2. Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China; 3. Second Sewage Treatment Plant of Changji, Changji 831100, China)

Abstract: Take the bulking sludge from a WWTP in Changji, Xinjiang as research object. The relationship between the sludge extracellular polymeric substance (EPS) components and the sludge settling property was investigated as well as the spectral characteristics of EPS was analyzed using three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy. The experimental results showed that the content of EPS had positive correlation with the sludge index (SVI) value. The higher value of SVI indicated the poorer sludge settling ability. The experiments also showed that the polysaccharide content in soluble EPS and loosely bound EPS (LB-EPS) well correlated linearly with the SVI values, and the r values were 0.808 and 0.835, respectively. The protein in tightly bound EPS (TB-EPS) was the dominant component, and the correlation coefficient between it and the SVI value was 0.604. The three-dimension excitation-emission matrix fluorescence spectrum detection revealed that protein and tryptophan in the LB-EPS

were main components, and the fluorescence intensity increased with decreasing the SVI value. There mainly existed humic acid in the TB-EPS, and the fluorescence intensity increased with increasing the SVI value.

Key words: bulking sludge; sludge settling ability; sludge index; extracellular polymeric substances; three-dimension excitation-emission matrix fluorescence

活性污泥法是目前城市生活污水最常用的生物处理方法,但其最大的缺点是污泥沉降性能容易出现问题,严重时会发生污泥膨胀。胞外聚合物(EPS)是微生物生长代谢分泌的一类高分子聚物质,主要成分为多糖、蛋白质^[1]。根据形态,EPS可分为溶解态(S-EPS)和结合态(B-EPS),其中结合态EPS又分为松散结合态EPS(LB-EPS)和紧密结合态EPS(TB-EPS)。研究表明,活性污泥的EPS对污泥沉降性能有重要影响,运行条件的不同可能引起活性污泥中微生物种群发生比较大的变化,胞外分泌出来的物质亦改变,从而对活性污泥的沉降性能产生影响^[2,3]。笔者以污水处理厂的膨胀污泥为研究对象,分别提取不同形态的EPS,研究EPS组分与污泥沉降性能的关系,并应用三维荧光光谱技术分析EPS的荧光特征,以期为污泥膨胀的有效控制提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 试验用污泥

试验用污泥采自新疆昌吉某污水厂的氧化沟,采样时间为2016年1月—8月,采样间隔为15~30 d,累计采集样本9个。MLSS、污泥沉降比 SV_{30} 及污泥指数SVI均采用国家标准方法测定。

1.2 EPS提取方法和组分分析方法

活性污泥的EPS提取方法^[4]如下:在4℃条件

下,将污泥混合液在5 600 r/min下离心10 min,取上清液,即为S-EPS;向底泥中加纯水使之悬浮,在5 500 r/min下离心20 min,取上清液,即为LB-EPS;向底泥加入纯水和浓度为2%的EDTA(体积比为1:1),摇匀,常温反应3 h后,在12 300 r/min下离心20 min,取上清液,即为TB-EPS。以上得到的溶液分别用0.22 μm滤膜抽滤,4℃保存备用。

对不同形态EPS中的多糖、蛋白质和DNA含量进行定量分析。其中,多糖采用蒽酮-硫酸分光光度法测定,以葡萄糖为标准物质;蛋白质采用Lowry法测定,以牛血清蛋白为标准物质;DNA采用二苯胺法测定,以小牛胸腺DNA为标准物质。

1.3 三维荧光光谱分析方法

应用分子荧光光谱仪对EPS进行三维荧光光谱扫描,激发波长为200~600 nm(间隔为5 nm),发射波长为200~550 nm(间隔为5 nm),响应时间为自动,扫描速度为1 200 nm/min,扫描光谱进行仪器自动校正。以去离子水的三维荧光光谱为对照。

2 结果与讨论

2.1 污泥沉降性能

该污水厂已稳定运行十几年,但近几年来,活性污泥的沉降性能不好,尤其是冬季。该污水厂出水水质执行国家二级标准,出水水质达标。取样期间污泥的沉降性能参数及水温见表1。

表1 活性污泥的沉降性能

Tab. 1 Settling property of activated sludge

项 目	1月5日	1月25日	2月28日	3月28日	4月12日	5月24日	6月28日	7月20日	8月10日
MLSS/(mg·L ⁻¹)	3 257	3 355	4 512	5 127	4 489	4 529	3 865	4 769	4 218
SV ₃₀ /%	90	88	91	95	92	91	75	90	67
SVI/(mL·g ⁻¹)	230	274	201	183	205	183	179	169	159
水温/℃	13.2	13.4	13.7	13.7	16.1	18.1	23.1	24.3	24.5

污泥SVI值为150 mL/g被认为是膨胀污泥和非膨胀污泥之间的临界值^[5]。如表1所示,污泥的SV₃₀平均值达到87%,SVI平均值达到198 mL/g,因此认为试验污泥为膨胀污泥,对污泥进行镜检发现是丝状菌污泥膨胀。同时从表1也可以看出,从冬

季到夏季,随着水温的升高,污泥SVI值减小,表明污泥沉降性能随水温的升高而有所好转。

2.2 EPS与污泥沉降性能的关系

2.2.1 EPS组分分析

检测结果显示,提取的S-EPS和LB-EPS中

未检测出 DNA, TB - EPS 中 DNA 含量为 0 ~ 0. 80 mg/gMLSS, 最多仅占总 EPS 的 1. 2%, 表明所采用的 EPS 提取方法没有破坏污泥中的微生物细胞, 检测到的多糖和蛋白质主要来自活性污泥胞外聚合物。EPS 的成分以多糖和蛋白质为主^[1], EPS 提取量可以用多糖和蛋白质含量之和表征, 即 S - EPS、LB - EPS 和 TB - EPS 中多糖和蛋白质含量的总和为活性污泥的 EPS 总量。具体的检测结果如表 2 所示。

表 2 EPS 组分含量

Tab. 2 Content of EPS components

项 目	S - EPS		LB - EPS		TB - EPS		EPS
	多糖	蛋白质	多糖	蛋白质	多糖	蛋白质	
1 月 25 日	5.04	2.49	6.78	—	11.79	71.44	97.54
4 月 12 日	0.95	3.89	2.65	2.74	8.95	29.93	49.10
5 月 24 日	2.88	2.39	1.29	0.20	4.85	51.48	63.09
6 月 28 日	1.23	0.40	0.94	—	5.25	43.16	50.97
7 月 20 日	2.05	3.70	1.36	—	7.79	47.91	62.81
8 月 10 日	0.98	2.16	0.79	—	4.99	48.94	57.87

由表 2 可知, S - EPS 总量为 1. 63 ~ 7. 53 mg/gMLSS, 占 EPS 总量的 3. 2% ~ 9. 8%; LB - EPS 总量为 0. 79 ~ 6. 78 mg/gMLSS, 占 EPS 总量的 1. 4% ~ 11. 0%; TB - EPS 总量为 38. 88 ~ 83. 23 mg/gMLSS, 占 EPS 总量的 79. 2% ~ 95. 0%。S - EPS 中多糖和蛋白质含量相差不大, 但含量均不高; LB - EPS 中蛋白质含量很低, 以多糖为主, 但含量也不高; 而 TB - EPS 中的多糖和蛋白质含量较前两者都显著升高, 尤其是蛋白质含量, 占到 EPS 总量的 61% ~ 85%。膨胀污泥 EPS 中的多糖和蛋白质主要来自 TB - EPS。

2. 2. 2 EPS 含量与 SVI 值的关系

由以上检测数据可知, EPS 含量较高时, 污泥 SVI 值也较大。有研究表明, 随着 EPS 含量的增大, 污泥 SVI 值增大, 污泥沉降性能下降^[6]。

① 多糖含量与 SVI 值的关系

对不同形态 EPS 中的多糖含量与污泥 SVI 值进行相关性分析, 如图 1 所示, S - EPS、LB - EPS 和 TB - EPS 中多糖含量与 SVI 值的相关系数 r 分别为 0. 808、0. 835 和 0. 530, EPS 中的多糖含量对污泥沉降性能有影响, 多糖含量越高则污泥沉降性能就越差。有研究表明, 多糖含量对污泥沉降性能有负影响^[7]。

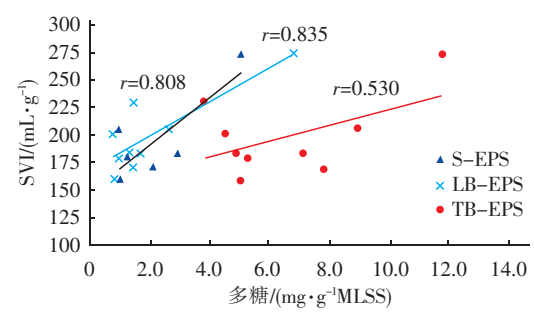


图 1 EPS 中多糖含量与 SVI 值的关系

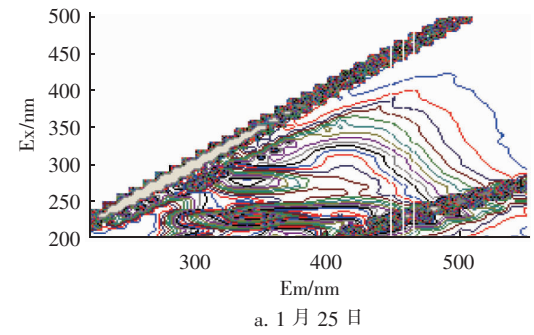
Fig. 1 Relationship between polysaccharide content of EPS and SVI

② 蛋白质含量与 SVI 值的关系

检测数据显示, 当 TB - EPS 中的蛋白质含量较高时, SVI 值亦较大, 两者的相关系数 r 为 0. 604。这可能是因为蛋白质带负电荷, 蛋白质含量较多而导致污泥表面电负性增加, 当电负性增至足够大时, 由于絮体间斥力而使污泥沉降性能恶化, 从而引起污泥 SVI 值升高。由于目前尚没有提取 EPS 的国标方法, 成分检测也缺乏标准方法, EPS 总量及其各组分对污泥沉降性能的影响还需进一步研究。

2. 3 三维荧光光谱分析

对 LB - EPS 和 TB - EPS 进行三维荧光扫描, 结果见图 2 和图 3(限于篇幅, 只列出 1 月 25 日和 8 月 10 日样品的荧光光谱图)。根据对自然界中各溶解性有机质三维荧光光谱的研究^[8], 膨胀污泥的三维荧光光谱中出现的峰主要有: 峰 A(类蛋白, $Ex/Em = 285\text{ nm}/340\text{ nm}$ 及 $280\text{ nm}/330\text{ nm}$), 峰 B(类酪氨酸, $Ex/Em = 275\text{ nm}/310\text{ nm}$ 及 $225 \sim 237\text{ nm}/309 \sim 321\text{ nm}$), 峰 T1(类色氨酸, $Ex/Em = 225 \sim 237\text{ nm}/340 \sim 350\text{ nm}$), 峰 C(类腐殖酸, $Ex/Em = 237 \sim 260\text{ nm}/400 \sim 500\text{ nm}$ 及 $300 \sim 370\text{ nm}/400 \sim 500\text{ nm}$), 峰 D(类富里酸, $Ex/Em = 230 \sim 255\text{ nm}/400 \sim 460\text{ nm}$ 及 $280 \sim 310\text{ nm}/380 \sim 455\text{ nm}$)。



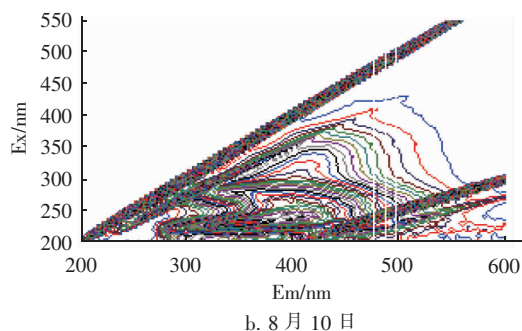


图2 膨胀污泥中LB-EPS的荧光光谱

Fig. 2 3D-EEM of LB-EPS in bulking sludge

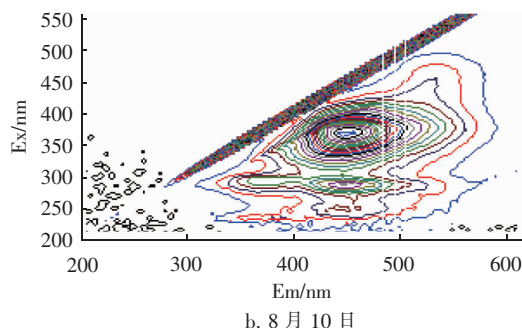
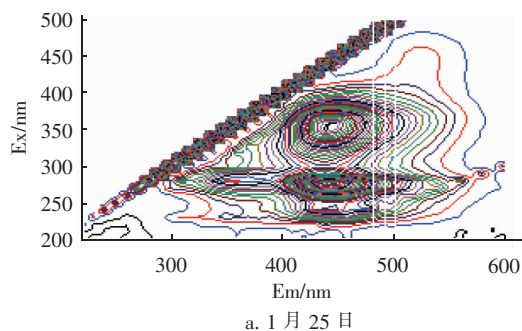


图3 膨胀污泥中TB-EPS的荧光光谱

Fig. 3 3D-EEM of TB-EPS in bulking sludge

如图2和图3所示, LB-EPS的三维荧光光谱中出现了峰A、峰T1、峰B、峰C和峰D, 其中所有样品中均出现了峰A和峰T1; TB-EPS的三维荧光光谱中出现了峰C和峰D, 其中峰C在所有样品中均有出现。可知, LB-EPS的三维荧光光谱峰的种类比TB-EPS的要丰富。

选择所有样品中均出现的LB-EPS中的峰A、峰T1和TB-EPS中的峰C, 研究峰强度随污泥SVI值变化的情况, 结果见图4。试验期间, 水温在13~25℃, 随着污泥SVI值逐渐降低, LB-EPS中峰A(类蛋白)和峰T1(类色氨酸)的荧光强度逐渐升

高, 而TB-EPS中峰C(类腐殖酸)的荧光强度逐渐降低。

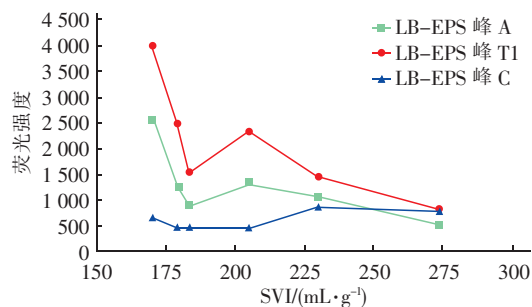


图4 污泥SVI值与EPS荧光峰强度的关系

Fig. 4 Relationship between SVI and 3D-EEM peak intensity of EPS

以上研究均为原液样品扫描, 试验过程中发现, 当对样品进行3、5、10、20倍稀释时, TB-EPS三维荧光光谱的峰更为丰富, 出现了峰A(类蛋白), 稀释3倍时峰的数量最多, 稀释20倍时峰的数量降低。对LB-EPS和TB-EPS分别进行TOC检测, 发现LB-EPS的TOC含量为70 mg/L左右, 而TB-EPS的TOC含量达到2500 mg/L左右。本研究对TB-EPS原液样品出峰不完全, 原因可能是TB-EPS中TOC含量过高, 干扰了出峰。有研究发现, LB-EPS和TB-EPS的荧光峰强度与其对应的TOC浓度有一定相关性^[9]。关于膨胀污泥EPS的三维荧光光谱分析有待进一步深入研究。

3 结论

通过对膨胀污泥中EPS的研究发现, EPS中的多糖和蛋白质主要来自TB-EPS; EPS中的多糖和蛋白质含量对污泥沉降性能有一定影响, 多糖和蛋白质含量越高, 即EPS总量越高, SVI值就越大, 污泥沉降性能就越差; S-EPS、LB-EPS、TB-EPS的多糖含量与污泥SVI值的相关系数 r 分别为0.808、0.835和0.530, TB-EPS中的蛋白质含量与SVI值的相关系数 r 为0.604; 对EPS进行三维荧光光谱分析发现, LB-EPS中峰A(类蛋白)和峰T1(类色氨酸)的荧光强度随着SVI值的降低而逐渐增强, TB-EPS中峰C(类腐殖酸)的荧光强度随SVI值的降低而减弱。

参考文献:

[1] Liu H, Fang H H P. Characterization of electrostatic bind-

(下转第117页)