

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.15.010

活性污泥的光电化学特性及其光电反硝化潜力

潘柳晴, 吴乔欣, 龚之涵, 曾鑫辉, 储昭瑞, 赫俊国
(广州大学 土木工程学院, 广东 广州 510006)

摘要: 为了深入了解活性污泥的光电化学特性及其光电反硝化潜力,以活性污泥为研究对象,分析了在不同光强下活性污泥光生电流的变化情况,以及在有无碳源、有无光照条件下污泥反硝化活性的响应。此外,通过双室光电反硝化试验进一步探究了活性污泥的光电反硝化能力,并利用三维荧光光谱(EEM)对胞外聚合物(EPS)和溶解性微生物产物(SMP)进行了分析。结果显示,活性污泥具有光电化学特性,且其光生电流能力与辐照强度呈正相关。在有碳源条件下光照反硝化速率达 $1.470\text{ mg}/(\text{gVSS}\cdot\text{h})$,显著高于无碳源无光照组 $[0.093\text{ mg}/(\text{gVSS}\cdot\text{h})]$ 、无碳源有光照组 $[0.201\text{ mg}/(\text{gVSS}\cdot\text{h})]$ 和有碳源无光照组 $[1.018\text{ mg}/(\text{gVSS}\cdot\text{h})]$ 。在双室光电反硝化装置中,EPS和SMP被认为是光敏物质,其主要成分包括色氨酸、酪氨酸类蛋白质和胡敏酸类腐殖质,并验证了活性污泥的光电反硝化能力。

关键词: 活性污泥; 光照; 反硝化; 胞外聚合物; 光生电流

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)15-0061-06

Photoelectrochemical Characteristics of Activated Sludge and Its Potential for Photoelectrochemical Denitrification

PAN Liu-qing, WU Qiao-xin, GONG Zhi-han, ZENG Xin-hui, CHU Zhao-rui,
HE Jun-guo

(School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: To gain a deeper understanding of the photoelectrochemical characteristics of activated sludge and its potential for photoelectrochemical denitrification, this paper conducted an analysis on the variations in photogenerated current of activated sludge under different light intensities, as well as the response of denitrification activity under conditions with or without carbon source and illumination. Furthermore, the photoelectrochemical denitrification capability of activated sludge was further examined through a two-chamber photoelectrochemical denitrification test, while extracellular polymeric substances (EPS) and soluble microbial products (SMP) were analyzed using excitation-emission matrix (EEM) spectroscopy. The activated sludge exhibited photoelectrochemical characteristics, and its ability to generate photocurrent was positively associated with the irradiation intensity. Under carbon source conditions, the photoelectrochemical denitrification rate reached $1.470\text{ mg}/(\text{gVSS}\cdot\text{h})$, which was significantly higher than that in the groups without both carbon source and illumination $[0.093\text{ mg}/(\text{gVSS}\cdot\text{h})]$.

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金资助项目(2023A1515030099); 广州大学省级大学生创新训练项目(S202311078122)

通信作者: 龚之涵 E-mail: 819732445@qq.com

h)], without carbon source but with illumination [0.201 mg/(gVSS·h)], and with carbon source but without illumination [1.018 mg/(gVSS·h)]. EPS and SMP were identified as photosensitive substances in the two-chamber photoelectrochemical denitrification device, with their primary components being tryptophan, tyrosine protein, and humic acid. This finding confirmed the photoelectrochemical denitrification capability of activated sludge.

Key words: activated sludge; illumination; denitrification; EPS; photogenerated current

光电反硝化作为一项新兴的生物脱氮技术,其核心在于光敏剂与脱氮微生物的耦合作用。光敏剂在光照下产生光电子,供给那些无法利用光能的脱氮微生物进行反硝化,这一过程被称为光电反硝化。由于其能够实现节能减排的绿色经济,以及光能作为一种价格低廉、易于获取的清洁能源的特点,光电反硝化引起了研究人员的广泛关注。

鲁安怀等^[1]在针对土壤的研究中发现,在多种天然半导体矿物作为光敏剂的参与下,粪产碱杆菌利用光生电子进行大量生长,生物量增加3个数量级。余萍等^[2]通过附加恒定电势模拟半导体矿物产生光电子,发现施加-0.15 V电势时粪产碱杆菌还原硝酸盐的能力得到增强,硝酸盐去除率达到52%。在受光照面积更大、光衰减系数更小的水生生态系统中,除半导体矿物外,还存在着大量溶解性有机物(DOM)^[3]。Huang等^[4]通过构建三电极系统,在光暗交替循环试验中证实了DOM能够产生光电子,驱动反硝化硫杆菌进行光电反硝化。然而,尽管污水处理厂是人工水生态环境中的一部分,但是其光电反硝化的存在却鲜有报道。因此,探究活性污泥的光电化学特性和光电反硝化潜力对于证实污水处理厂中光电反硝化的存在至关重要。

笔者通过考察活性污泥的光电化学特性证明其光生电子的能力,并分析有无光照、有无碳源等条件下活性污泥的反硝化潜力。随后,验证了活性污泥能否利用光生电子进行反硝化,同时对胞外聚合物(EPS)、溶解性微生物产物(SMP)等光敏物质进行分析与确定,从而进一步证实活性污泥中光电反硝化的普遍存在,旨在为城市污水反硝化脱氮提供新的途径。

1 材料与方法

1.1 活性污泥的采集及处理

活性污泥取自某污水厂曝气池,将收集的泥水混合物通过300目筛网去除大颗粒杂质。取出一部

分活性污泥,通过高速冷冻离心机在4 000 r/min、4℃下离心5 min,滤液采用0.45 μm的有机滤膜过滤,即可获得SMP。向底泥中加入0.05%的NaCl溶液补充体积至25 mL,在60℃水浴中加热1 h后,在4 000 r/min、4℃条件下离心30 min,通过0.45 μm的有机滤膜过滤,即得到EPS。将取得的SMP、EPS及离心后的活性污泥放入冷冻干燥机中干燥^[5]。

1.2 光电化学特性测定

将冷冻干燥后的样品用1.5 mL去离子水重悬,取10 μL重悬液与1 μL Nafion乳液混合均匀,滴加于圆形玻碳电极表面等待凝固。将处理后的玻碳电极作为工作电极,铂片电极作为对电极,饱和甘汞电极作为参比电极,构建三电极系统(见图1),连接电化学工作站,采用计时安培法进行*I-t*曲线绘制。试验设置光暗循环,一个循环共计60 s,其中30 s光照、30 s黑暗。电解质为0.1 mol/L的Na₂SO₄溶液,设定电势为1.0 V。采用固定365 nm波长的LED灯作为光源,用紫外辐照计测定辐照强度。

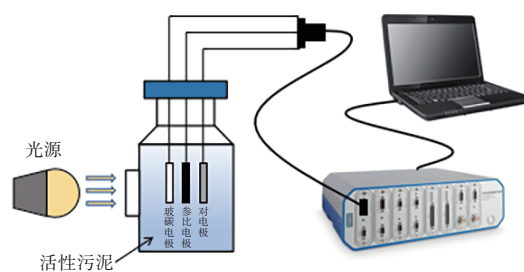


图1 光电化学特性测定装置

Fig.1 Measuring device of photoelectrochemical characteristic

1.3 光驱动反硝化活性试验

取一定量活性污泥,水洗3次后以乳酸为碳源、硝酸钠为氮源进行光驱动反硝化活性试验。试验分为A、B、C、D四组,分别为无碳源无光照、无碳源有光照、有碳源无光照、有碳源有光照。试验对象的体积为250 mL,温度控制在22℃,pH控制在7.5

左右,为保证厌氧环境,向体系中通入5 min 氮气,采用磁力搅拌器(500 r/min)使泥水混合均匀,每隔15 min 取样进行硝酸盐及亚硝酸盐浓度的测定。

计算反硝化速率时,考虑到试验过程中存在部分反硝化,因此硝氮浓度应为硝酸盐和亚硝酸盐浓度的加权和,见式(1)。

$$V = \frac{(S_{A,NO_3^-} + 0.6S_{A,NO_2^-}) - (S_{B,NO_3^-} + 0.6S_{B,NO_2^-})}{T \cdot X} \quad (1)$$

式中: V 为反硝化速率, $\text{mg}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$; S_{A,NO_3^-} 为初始硝酸盐浓度, mg/L ; S_{A,NO_2^-} 为初始亚硝酸盐浓度, mg/L ; S_{B,NO_3^-} 为试验结束时硝酸盐浓度, mg/L ; S_{B,NO_2^-} 为试验结束时亚硝酸盐浓度, mg/L ; T 为试验时间, h ; X 为污泥浓度, g/L 。

1.4 双室光电反硝化试验

双室光电反硝化装置如图2所示,其由两个玻璃容器(60 mL)组成,中间由质子交换膜隔开。其中,阳极加入EPS、SMP作为光敏剂,电极采用ITO导电玻璃,光源采用365 nm波长的LED灯,辐照强度为 $10 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。阴极加入30 mg/L硝酸盐溶液并接种一定量的活性污泥(2 000 mg/L),电极采用碳布(5 cm×5 cm)。试验分光照、光照+乳酸、黑暗三组,每隔1 h取阳极室水样进行紫外全扫与三维荧光分析。每隔3 h取阴极室水样,测定硝酸盐及亚硝酸盐浓度。

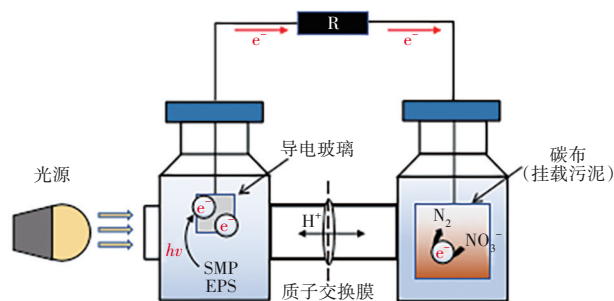


图2 双室光电反硝化装置示意

Fig.2 Schematic diagram of two-chamber photoelectrochemical denitrification device

1.5 分析项目及方法

硝酸盐和亚硝酸盐的浓度参照《水和废水监测分析方法》(第4版)分别采用麝香草酚法和N-(1-萘基)-乙二胺法进行测定。采用荧光光度计分析三维荧光光谱,其中激发波长(λ_{ex})为230~450 nm,步长为10 nm;发射波长(λ_{em})为280~600 nm,步长

为2 nm。在1 200 nm/min的扫描速率下,利用5 nm的激发和发射狭缝带宽记录光谱。

2 结果与讨论

2.1 活性污泥光电化学特性表征

为了研究活性污泥的光生电子能力,采用*I-t*曲线对活性污泥、EPS和SMP的光化学特性进行表征,结果如图3所示。

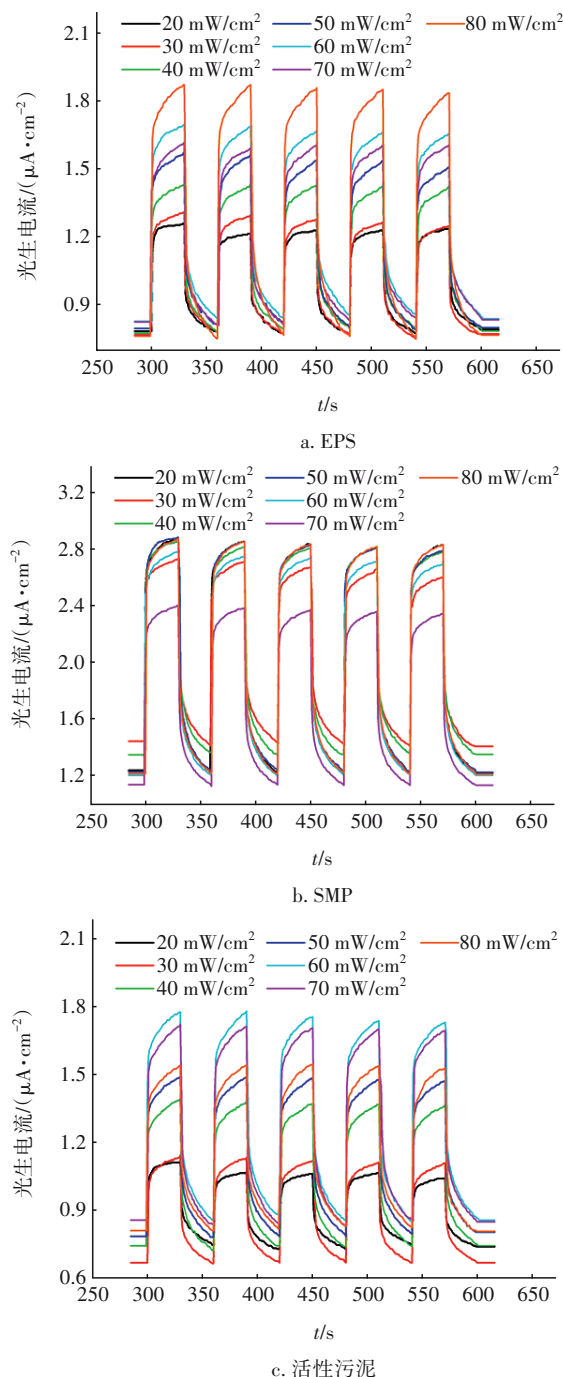


图3 不同辐照强度下的*I-t*曲线

Fig.3 *I-t* curves under different irradiation intensities

由图3可知,光照时,工作电极上的EPS、SMP、活性污泥均出现光生电流现象,电流强度瞬时增大。而当遮蔽光源时,电流强度瞬时降低,表明EPS、SMP和活性污泥均有显著的光响应特性。

图4为不同辐照强度下的最大光生电流。

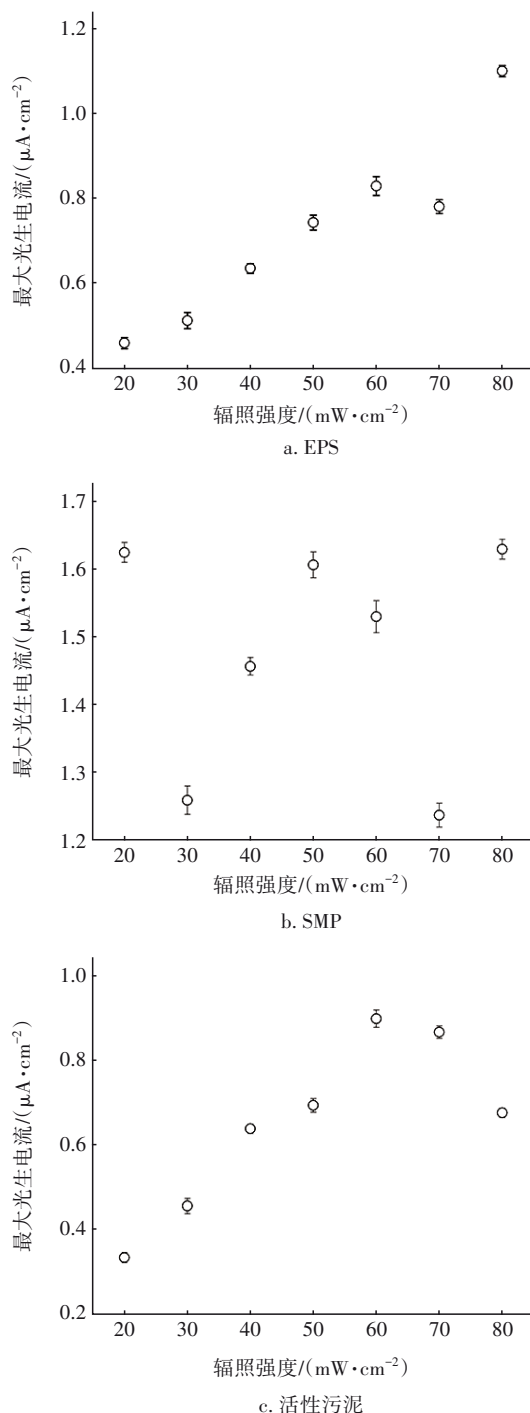


图4 不同辐照强度下的最大光生电流

Fig.4 Maximum photogenerated current under different irradiation intensities

由图4可知,随着辐照强度从 $20\text{ mW}/\text{cm}^2$ 增至 $80\text{ mW}/\text{cm}^2$, EPS 的最大光生电流随之增加,最大光生电流与辐照强度呈正相关;当活性污泥在 $20\sim 60\text{ mW}/\text{cm}^2$ 辐照强度时,最大光生电流与辐照强度呈正相关。这与 Podborska 等人^[6]的研究结果类似,说明辐照强度会影响光敏剂产生光生电流的大小,辐照强度能够影响活性污泥及 EPS 的光电化学特性。SMP 最大光生电流与辐照强度并未呈现线性正相关,可能是由于其内光敏剂含量偏低或表面的电子密度有限。此外,光生电流随着试验周期的增加会略微下降,可能是由于一些不稳定的光敏物质在受到辐照后产生光腐蚀现象导致的^[7]。

2.2 光照对活性污泥反硝化活性的影响

光照对反硝化速率的影响如图5所示。可知,在黑暗、无碳源条件下(A组),反硝化速率仅为 $0.093\text{ mg}/(\text{gVSS}\cdot\text{h})$;在光照、无碳源时(B组),反硝化速率得到一定程度的提高,达到 $0.201\text{ mg}/(\text{gVSS}\cdot\text{h})$;在黑暗、含碳源条件下(C组),反硝化速率为 $1.018\text{ mg}/(\text{gVSS}\cdot\text{h})$;而在光照、碳源同时存在时(D组),反硝化速率达到 $1.470\text{ mg}/(\text{gVSS}\cdot\text{h})$ 。这表明光照确实能够提高活性污泥的反硝化活性,D组反硝化活性相较于其余三组分别提高了 1480.65% 、 631.34% 、 44.40% 。

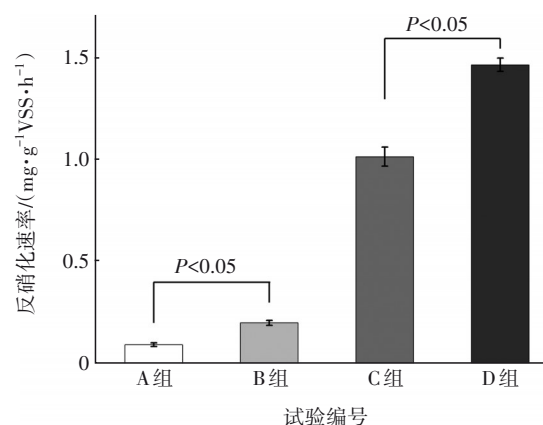


图5 光照对反硝化速率的影响

Fig.5 Effect of irradiation on denitrification rate

此外,在无碳源条件下,B组的反硝化速率相较于A组提升了 $0.108\text{ mg}/(\text{gVSS}\cdot\text{h})$;而存在碳源时,D组的反硝化速率相较于C组提升了 $0.452\text{ mg}/(\text{gVSS}\cdot\text{h})$ 。这可能是由于乳酸作为电子供体时,一方面作为外碳源供给活性污泥电子进行反硝化;另一方面作为牺牲试剂^[8],消耗光生空穴,降低光生电

子的复合率,促进光生电流的生成,从而提升活性污泥的反硝化速率。此外,D组的反硝化速率相较于C组提升了44.40%;而B组的反硝化速率相较于A组则提升了116.1%。这表明在处理低碳氮比污水时,光照能够有效加速活性污泥反硝化的进程。

2.3 活性污泥光电驱动反硝化的验证

为了进一步证实活性污泥的光电反硝化能力,采用了双室光电反硝化装置,在黑暗、光照和光照+乳酸的条件下分别测定了硝酸盐浓度的变化,结果如图6所示。可知,三组试验的硝酸盐浓度在0~6 h内均显著下降。分析原因,试验前期,三组试验的活性污泥中均存在一定量的内碳源,这导致活性污泥利用内碳源驱动反硝化的过程占据主导地位,从而使得硝酸盐浓度下降的趋势明显高于6~24 h的。而在6~24 h时,内碳源逐渐耗尽,黑暗组硝酸盐浓度下降趋势趋于平缓,光照组硝酸盐浓度继续下降,这表明活性污泥能够利用光电子进行反硝化,展现出光电反硝化的潜力。此外,在光照条件下,当阳极加入乳酸后,降低的硝酸盐浓度明显大于光照组及黑暗组。这再次验证了乳酸作为牺牲试剂的作用,它能够降低光生电子的复合率,促进光生电流的生成,从而提升活性污泥的反硝化速率。

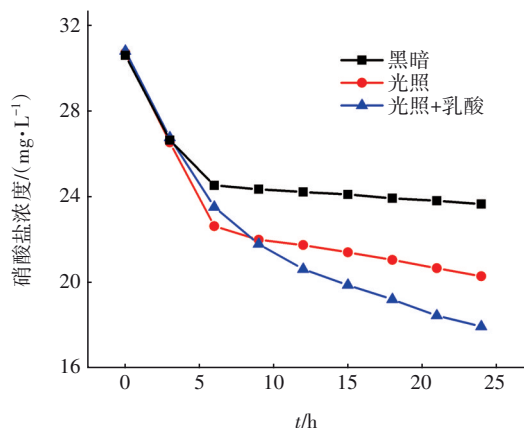


图6 活性污泥的光生电子反硝化潜力

Fig.6 Potential of denitrification by photogenerated electrons in activated sludge

2.4 光电反硝化过程中EPS与SMP的转化规律

EPS和SMP的三维荧光光谱如图7所示。通过平行因子分析法,成功鉴定出三种主要组分,其激发波长和发射波长分别为280/330、310/370、(270, 345)/430 nm。根据Chen等人^[9]提出的各种物质三维荧光信号对应关系,得知组分1、2与芳香类氨基

酸有关,分别代表酪氨酸类蛋白质和色氨酸类蛋白质,而组分3主要与胡敏酸类的腐殖质有关。

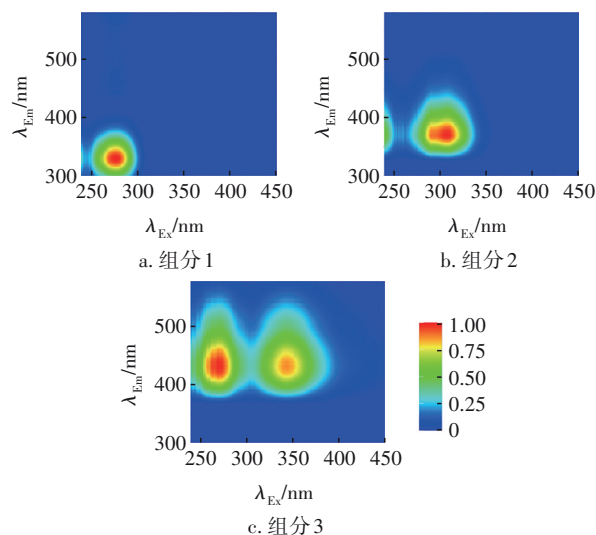


图7 EPS和SMP的三维荧光光谱

Fig.7 Three-dimensional fluorescence spectra of EPS and SMP

不同光照时间下主要组分EEM光谱的对应峰强度如图8所示。

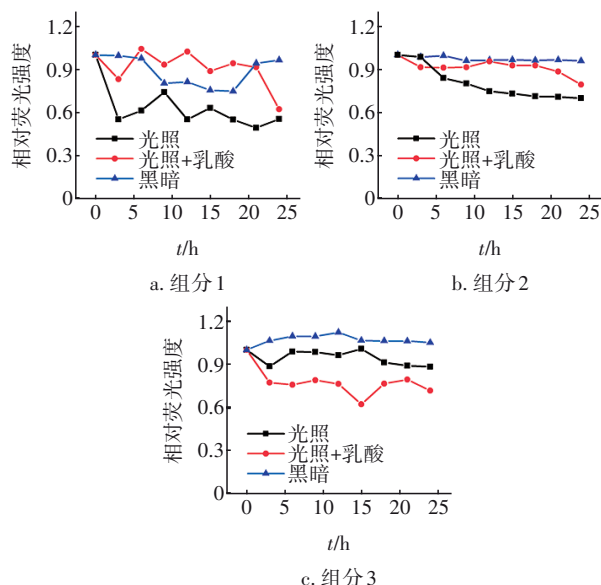


图8 不同光照时间下主要组分EEM光谱的对应峰强度

Fig.8 Corresponding peak intensity of EEM spectra of major components under different irradiation times

从图8可知,随着试验的进行,蛋白质类物质(组分1和组分2)在受到光照时呈现下降趋势。表明在光照下,该类蛋白质具有不稳定性,受到光照后蛋白质上的官能团被氧化。然而,在光照和乳酸均存在时,其蛋白质下降趋势小于仅受光照的。这

表明蛋白质受到牺牲试剂的保护,降低了其光腐蚀的速度。与此同时,三组试验中胡敏酸类腐殖质(组分3)受到光照影响较小,这与Zhou等人^[10]的研究结果一致。这些发现提供了关于EPS和SMP在光照条件下的荧光光谱特性以及其与蛋白质和腐殖质关联性的有益信息。

3 结论

活性污泥具有光电化学特性,并且其光生电子能力与辐照强度呈正相关。EPS和SMP能够作为光敏物质提供光电子,以驱动活性污泥进行反硝化,其主要组分为色氨酸、酪氨酸类蛋白质及胡敏酸类腐殖质。光照下产生的光电子能够被活性污泥利用驱动反硝化,在处理低碳氮比污水时,光照能在一定程度上代替外碳源的投加,节约污水处理厂实际运行成本。

参考文献:

- [1] 鲁安怀,李艳,王鑫,等. 关键带中天然半导体矿物光电子的产生与作用[J]. 地学前缘, 2014, 21(3): 256-264.
LU Anhuai, LI Yan, WANG Xin, *et al.* The photoelectron generation from semiconducting minerals and its effects in critical zone [J]. Earth Science Frontiers, 2014, 21(3): 256-264 (in Chinese).
- [2] 余萍,李艳,鲁安怀,等. 光电子作用下土壤微生物粪产碱杆菌反硝化性能研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2013, 32(6): 761-766.
YU Ping, LI Yan, LU Anhuai, *et al.* The denitrifying capability of soil microbe-*Alcaligenes faecalis* conducted by photoelectrons [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2013, 32(6): 761-766 (in Chinese).
- [3] OUDDANE B, SKIKER M, FISCHER J C, *et al.* Distribution of iron and manganese in the Seine River estuary: approach with experimental laboratory mixing [J]. Journal of Environmental Monitoring, 1999, 1(5): 489-496.
- [4] HUANG S F, CHEN M, DIAO Y M, *et al.* Dissolved organic matter acting as a microbial photosensitizer drives photoelectrotrophic denitrification [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(7): 4632-4641.
- [5] DABZAC P, BORDAS F, VAN HULLEBUSCH E, *et al.* Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) from anaerobic granular sludges: comparison of chemical and physical extraction protocols [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2010, 85(5): 1589-1599.
- [6] PODBORSKA A, SUCHECKI M, MECH K, *et al.* Light intensity-induced photocurrent switching effect [J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 854.
- [7] 黄绍福,林驰,陈曼,等. 中国内陆流域地表水体光电化学特征研究[J]. 环境科学学报, 2022, 42(12): 196-206.
HUANG Shaofu, LIN Chi, CHEN Man, *et al.* Study on photoelectrochemical characteristics of surface water in China's inland valley [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42(12): 196-206 (in Chinese).
- [8] LI Z P, HUANG W X, LIU J X, *et al.* Embedding CdS@Au into ultrathin Ti_{3-x}C₂T_y to build dual Schottky barriers for photocatalytic H₂ production [J]. ACS Catalysis, 2021, 11(14): 8510-8520.
- [9] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [10] ZHOU S F, LIAO Z Y, ZHANG B P, *et al.* Photochemical behavior of microbial extracellular polymeric substances in the aquatic environment [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(22): 15090-15099.

作者简介:潘柳晴(2003-),女,广东广州人,本科,主要研究方向为污水处理及其资源化。

E-mail: 1445971583@qq.com

收稿日期:2023-11-17

修回日期:2024-02-21

(编辑:任莹莹)