

MBR 中胞外聚合物累积对污泥性质的影响^{*}

张丽娜^{1, 2} 李靖梅^{1, 2} 李秀芬^{1, 2*, *} 陈 坚³ 堵国成^{2, 4}

(1 江南大学环境生物技术研究室; 2 江南大学工业生物技术教育部重点实验室;
3 江南大学食品科学与技术国家重点实验室; 4 江南大学生物设计与加工研究室, 无锡, 214122)

摘 要 以一体式膜生物反应器 (MBR) 处理模拟生活污水为研究体系, 探讨累积胞外聚合物 (EPS) 的组成、含量及其分布对污泥特性的影响. 结果表明, EPS 经历一个低谷后, 在 35 d 时出现明显累积, 污泥比基质降解速率和污泥体积指数 (SVI) 也出现相应变化. 体系中 EPS 总量及污泥中蛋白质与多糖比值的增加有利于污泥活性及其沉降性能的改善, EPS 累积期大部分 EPS 存在于污泥中, 从另一个角度证实了 EPS 与污泥活性及其降解性能之间的相关关系.

关键词 膜生物反应器, 胞外聚合物, 污泥性质.

胞外聚合物 (EPS) 是微生物在一定条件下产生的高分子物质, 普遍存在于活性污泥絮体内部及表面, 其存在形式有两种, 即附着性 EPS (BEPS) 和溶解性 EPS (SEPS)^[1], 分别主要存在于污泥和上清液中. EPS 作为细胞与外界接触的中间介质, 对活性污泥的絮凝沉降性能、表面电荷、疏水性及膜污染有重要影响. 膜生物反应器 (MBR) 是一个相对封闭的污水处理体系, 膜对大分子 EPS 的拦截可制造其累积环境, 强化其对污泥活性及絮凝沉降等污泥性质的影响, 而 EPS 累积的量及组成不同则导致这一影响的不可预计.

本文以一体式 MBR 处理模拟生活污水为研究体系, 污泥活性以污泥比基质降解速率为代表, 污泥沉降性能以污泥体积指数 (SVI) 为代表, 研究反应器中 EPS 累积期的污泥活性及沉降性能的变化, 探讨 EPS 组成及含量与污泥特性的关系, 有助于正确评价 MBR 中 EPS 在污泥性质变化甚至污泥膨胀^[2] 中的行为和作用.

1 材料与方 法

1.1 实验装置

实验装置为一体式膜生物反应器. 膜组件为天津膜天膜工程技术有限公司生产的聚偏氟乙烯中空纤维膜, 膜孔径为 0.2 μm, 纤维内径为 0.65 mm, 外径为 1.0 mm, 膜面积为 2 m². 反应器主体为矩 形有机玻璃容器, 体积为 0.30 m × 0.50 m × 0.70 m, 有效容积为 80 L, 整个反应器为全自动控制.

1.2 模拟废水

本实验用水为模拟生活废水, 主要由葡萄糖、酵母膏、磷酸二氢钾、氯化铵及少量的硫酸镁、氯化钙、氯化锰、硫酸亚铁配置而成, 碳酸氢钠调节 pH 值. 第 1—30 天间, 进水 COD 为 270 mg · l⁻¹, 第 31—48 天间, 进水 COD 为 390 mg · l⁻¹. NH₄⁺ -N 介于 35—40 mg · l⁻¹ 之间. 反应器稳定运行后, 出水水质符合 GB 8978-1996 中的一级标准

1.3 实验方法

实验所用污泥为江苏省无锡市芦村污水处理厂的剩余污泥, 其 MLVSS/MLSS 为 0.32. 驯化时间为 2 周, 接种污泥浓度为 3 g · l⁻¹, 水力停留时间为 22 h, 污泥停留时间为 15 d. pH 值为 7.0—8.0 室温. 定期检测进出水的 COD, pH 值等指标, 同时取上清液和污泥样品进行 EPS 组成及含量的测定.

2008 年 10 月 9 日收稿.

* 国家自然科学基金 (50678073); 江苏省太湖水专项 (BS2007125); 江苏省自然科学基金 (BK2007022) 资助.

* * 通讯联系人, E-mail: xll@jiangnan.edu.cn

分别取一定体积的污泥混合液，8000 r·m in⁻¹离心 10 m in，测定上清液中蛋白质和多糖含量。剩余污泥沉淀用去离子水补充至原有体积，在 80℃下水浴提取 30 m in，12000 r·m in⁻¹离心 15 m in，测定上清液中蛋白质和多糖含量，结果即为污泥中的 EPS 含量^[3-5]。

COD、MLVSS、MLSS、SVI 及 pH 值均采用国家标准方法测定。多糖含量采用苯酚-硫酸法测定，蛋白质含量采用考马斯亮蓝法测定。本实验中，污泥中蛋白质和多糖含量之和视为污泥 EPS 总量。上清液中两种组分之和视为上清液中 EPS 总量。

2 结果与讨论

2.1 反应器中 EPS 的组成及分布

EPS 中含有一些易生物降解组分如多糖和蛋白质等，还含有一些不易生物降解组分如腐殖酸等，当微生物处于营养缺乏的条件下，就会对它们自身所产生的 EPS 进行降解利用。而当 EPS 的平均生物降解速度低于其产生速度时，再加上膜的拦截作用，就出现 EPS 含量升高即累积现象。由图 1 可见，从第 35 天起，上清液中多糖及总 EPS 浓度呈大幅增加，出现 EPS 累积现象，此时，二者浓度分别为 25.01 和 27.36 mg·g⁻¹VSS。另外，30 d 后进水 COD 上升到 390 mg·l⁻¹，微生物繁殖速度增大，其代谢分泌的胞外聚合物增加。MBR 上清液中的 EPS 以多糖为主，总 EPS 浓度始终与多糖的变化趋势保持一致，胞外蛋白质浓度在整个运行期间变化不大。

图 2 给出了 MBR 污泥中 EPS 的组成及含量随时间的变化情况。污泥中 EPS 仍以多糖为主，EPS 组成及含量的变化与上清液中的趋势相似，35 d 污泥 EPS 进入累积期，总 EPS、多糖和蛋白质浓度分别达 55.85、39.98 和 15.87 mg·g⁻¹VSS，蛋白质与多糖含量的比值则为 0.397。但污泥中 EPS 含量远高于上清液，23 天和 35 天时，污泥中 EPS 含量分别是上清液中的 2.7 和 2.0 倍。

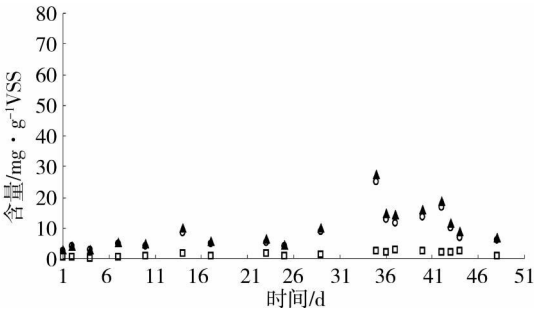


图 1 MBR 上清液中 EPS 的组成及含量

□蛋白质 ○多糖 ▲EPS

Fig 1 Components and content of EPS in supernatant of MBR

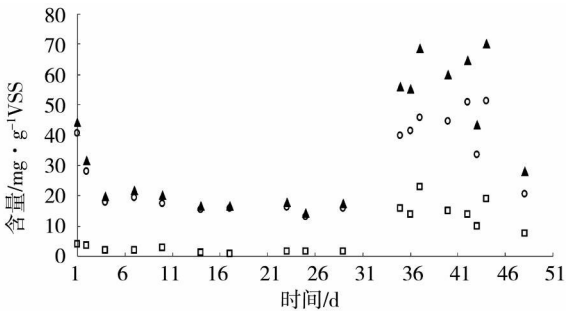


图 2 MBR 污泥中 EPS 的组成及含量

□蛋白质 ○多糖 ▲EPS

Fig 2 Components and content of EPS in sludge of MBR

2.2 反应器中污泥的性质

图 3 给出了 MBR 中的污泥比基质降解速率，可以反映污泥中微生物特别是异养菌的活性。在 MBR 相对封闭的体系中，微生物被完全截留，并逐步老化失活，污泥的活性不高，前 30 d 平均为 0.086 mgCOD·mg⁻¹VSS·d⁻¹。从第 35 天开始，微生物降解有机物的能力逐步提高，污泥比基质降解速率即污泥活性明显升高，由第 29 天的 0.119 提高到第 35 天的 0.309 mgCOD·mg⁻¹VSS·d⁻¹。污泥比基质降解速率与体系中 EPS 含量的变化呈正相关。

具有良好沉降性能的活性污泥的 SVI 值常在 50—200 ml·g⁻¹MLSS 之间^[6]。由图 4 可知，在 MBR 运行的前 29 d，污泥 SVI 呈下降趋势，由第 1 天的 100 ml·g⁻¹MLSS 逐渐降低，至 25 天左右时稳定到 40 ml·g⁻¹MLSS，低于 50 ml·g⁻¹MLSS，可能是膜使进水中的无机物质截留，造成污泥颗粒细小紧密，污泥缺乏活性和吸附凝聚能力。在反应器运行至第 35 天后，SVI 呈现明显回升至 80—100 ml·g⁻¹MLSS 之间。此可以看出，SVI 的变化趋势与污泥中 EPS 含量的变化相似。

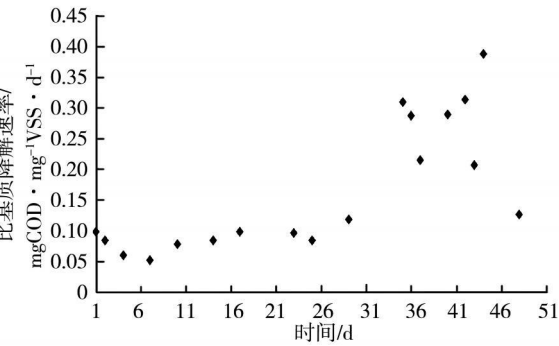


图 3 MBR 中污泥比基质降解速率随时间的变化

Fig 3 Specific substrate degraded rate of
sludge as a function of time in MBR

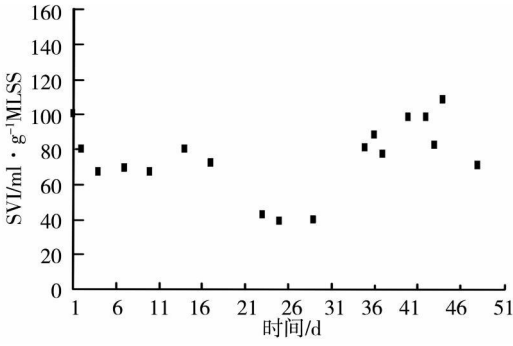


图 4 MBR 中污泥 SV 随时间的变化

Fig 4 SVI as a function of time
in MBR

EPS 累积期, MBR 中的污泥活性获得改善. 这是由于大部分 EPS 是可生物降解的, 体系中 EPS 含量的增多 (由 29 天时的 $17.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{VSS}$ 上升到 35 天时的 $55.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{VSS}$) 为微生物提供了更多营养物质, 而 EPS 中难降解的大分子腐殖酸含羧基、酚羟基和羰基等官能团, 可吸附进水中的金属元素等微量营养物质, 有利于微生物生长利用^[7]. 另一方面, 污泥中 EPS 的累积导致污泥沉降性能下降, SVI 值上升. 自然条件下微生物表面荷负电, 并且 Liao^[8]等研究认为活性污泥絮体的所有表面负电荷都来自于 EPS. 同样也有研究证明 EPS 中存在大量带负电荷的官能团, 如羧基、磷酸基等, 它们离子化后使 EPS 带负电^[5]. 所以在本实验中, EPS 的累积可能增大细胞之间的静电斥力进而导致污泥絮凝沉淀性能恶化. 该结果与 Urban 等^[9]的研究结果一致, 均是 EPS 的含量与活性污泥体积指数 (SVI) 呈正相关.

蛋白质分子中的一些氨基酸酰基是 EPS 中的疏水组分, 有利于污泥絮凝, 而多糖含有较高比例的亲水性基团如羟基等. 在本实验中, 进水溶液的 pH 值一直控制在 7.0—7.5 之间, 对 EPS 组分和表面电荷的影响可以忽略不计, 所以污泥表面的荷电性质及表观亲疏水性主要取决于上述组分即蛋白质和多糖. 因此, 适当的蛋白质与多糖含量比值对菌体细胞表面的亲疏水性、进而对污泥的絮凝沉降性能的影响十分重要^[10]. 反应器运行至第 17 天, 第 23 天及第 29 天时, 污泥中 EPS 含量较相近, 分别为 16.6、17.4 和 $17.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{VSS}$, 蛋白质/多糖比值分别为 0.051、0.092 和 0.096. 而对应的 SVI 值分别为 72、43 和 $40 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1} \text{MLSS}$. 说明随着污泥中的蛋白质/多糖比值增加, SVI 明显下降, 污泥的絮凝沉降性能提高, 污泥的 SVI 与污泥中蛋白质/多糖比值呈负相关. 此规律同样可在 35 d 后 EPS 急剧上升期发现, 如第 37 天, 第 42 天和第 44 天. 综合比较 EPS 总量和污泥中蛋白质/多糖比值与 SVI 的相关关系, 可发现 EPS 对 SVI 的影响较大, 如第 29 天和第 35 天, EPS 经历了急剧累积之后, EPS 含量从 17.3 上升到 $55.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{VSS}$, 蛋白质/多糖比值也从 0.096 变化到 0.397, 而 SVI 从 $40 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1} \text{MLSS}$ 变化到 $80.6 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1} \text{MLSS}$, 三者的变化均很明显, 但显然 EPS 含量和 SVI 的相关性更大.

综合比较反应器中总的 EPS 含量, 即上清液和污泥中 EPS 含量的总和, 第 35 天时有 78.9% 的 EPS 存在于污泥中, 相对于第 29 天时的 64.0% 有明显提高, 这从另一方面说明, EPS 的累积为微生物提供了更多营养, 微生物活性即污泥比基质降解速率在 EPS 累积期得到提高, 这与 Wang 等人^[11]的观点一致. EPS 在反应器上清液及污泥中的分布从另一个角度证实了 EPS 与污泥活性及其沉降性能之间的相关关系.

3 结论

通过以 MBR 处理模拟生活污水的研究发现, 在第 35 天, EPS 出现明显累积, 污泥活性提高, EPS 含量与 SVI 呈正相关. 污泥蛋白质/多糖比值增加, SVI 下降, 污泥絮凝沉降性能提高, 但 EPS 与 SVI 相关性更大.

参 考 文 献

[1] Nelsen P H, Jahn A, Conceptual Model for Production and Composition of Exopolymers in Biofilms [J] . *Water Science and Technology*, 1997, **36** (3) : 11—19

[2] Chio J G, The Behavior of Membrane Fouling Initiation on the Cross-Flow Membrane Bioreactor System [J] . *Membr. Sci.*, 2002, **203** (1—2) : 103—113

[3] Liu H, Fang H H, Extraction of Extracellular Polymeric Substances (EPS) of Sludges [J] . *Journal of Biotechnology*, 2002, **95**: 249—256

[4] 罗曦,雷中方,张振亚,好氧-厌氧污泥胞外聚合物 (EPS) 的提取方法研究 [J] . *环境科学学报*, 2005, **25** (12) : 1624—1629

[5] Morgan J W, Forster C E, Evison L, A Comparative Study of the Nature of Biopolymers Extracted from Anaerobic and Activated Sludges [J] . *Water Research*, 1990, **24** (6) : 743—750

[6] 张颖,任南琪,吕炳南,污泥膨胀对一体式膜生物反应器影响的研究. 高技术通讯, 2003, **13** (7) : 79—82

[7] Bullock C M, Bicho P A, Saddler J N, The Effect of the High and Low Molecular Weight Fractions of a Bleach Kraft Mill Effluent on the Microbial Activity of Activated Sludge. *Water Research*, 2002, **130** (5) : 1095—1102

[8] Liao B, Allen D G, Droppo I G et al, Surface Properties of Sludge and Their Role in Bio-Occulation and Settability [J] . *Wat. Res.*, 2001, **35** : 339—350

[9] Urbain V, Block J C, Manem J, Bioflocculation in Activated Sludge: an Analytical Approach [J] . *Wat. Sci. Tech.*, 1993, **25**: 441—443

[10] Wilén B M, Jin B, Lant P, Relationship between Flocculation of Activated Sludge and Composition of Extracellular Polymeric Substances. *Water Sci. Technol.*, 2003, **47** : 95—103

[11] Wang Z P, Liu L L, Yao J et al, Effects of Extracellular Polymeric Substances on Aerobic Granulation in Sequencing Batch Reactors. *Chemosphere*, 2006, **63**: 1728—1735

INFLUENCE OF EPS ACCUMULATION ON PROPERTIES
OF SLUDGE IN MEMBRANE BIOREACTOR

ZHANG Li-na^{1 2} LI Jing-mei^{1 2} LIX iu-fen^{1 2} CHEN Jian³ DU Guo-deng^{2 4}

(1 Lab of Environmental Biotechnology, Jiangnan University, 2 Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Jiangnan University 3 National Key Lab of Food Science and Technology, Jiangnan University, 4 Lab of Biological Design and Process, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT

The influence on sludge properties of extracellular polymeric substances (EPS) accumulated in membrane bioreactor (MBR) for synthetic municipal wastewater treatment was investigated. The results showed that EPS turned into accumulation period at 35 d of operation after experiencing a low value. Accordingly, the specific substrate degraded rate of sludge and its volume index (SVI) had changed. The increases in total content of system EPS and the ratio of proteins to polysaccharides, both sludge activity and its settling ability improved. This was supported by the observation that more EPS was found in sludge but not in supernatant during EPS accumulation period property.

Keywords membrane bioreactor; extracellular polymeric substance; sludge property