

Mn²⁺、Mo⁶⁺ 和 Zn²⁺ 对活性污泥内胞外聚合物组分的影响

曹相生¹, 龙腾锐², 孟雪征², 赖震宏²

(1. 北京工业大学建工学院水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室, 北京 100022; 2. 重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 450045, E-mail: xshxzh@263.net)

摘要: 通过测定不同浓度的金属离子对活性污泥比耗氧率的影响, 确定了 Mn²⁺、Mo⁶⁺ 和 Zn²⁺ 的最佳促进浓度, 并研究了在各自促进浓度范围内 3 种金属离子对活性污泥内胞外聚合物(EPS) 组分(蛋白质、糖类和核酸) 含量变化的影响。结果发现, Mn²⁺、Mo⁶⁺ 和 Zn²⁺ 的最佳促进浓度均为 1 mg·L⁻¹。Mn²⁺ 和 Zn²⁺ 对 EPS 各组分的影响较大, 而 Mo⁶⁺ 基本没有产生影响。试验同时发现, 经低温贮存的污泥, 其 EPS 含量下降, 其中多糖含量下降最为明显。

关键词: 金属离子; 胞外聚合物; 比耗氧率; 活性污泥

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)04-0070-04

Effects of Mn²⁺, Mo⁶⁺ and Zn²⁺ on the Components Change of Extracellular Polymeric Substances in Activated Sludge

CAO Xiang-sheng¹, LONG Teng-rui², MENG Xue-zheng², LAI Zhen-hong²

(1. Key Lab of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, School of Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China E-mail: xshxzh@263.net; 2. School of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: By specific oxygen uptake rate (SOUR) measurements of activated sludge with different metal ion concentration, the optimal stimulation concentrations of Mn²⁺, Mo⁶⁺ and Zn²⁺ were determined. Then within each metal ion stimulation concentration range, extracellular polymeric substances (EPS) were extracted from activated sludge and its components (protein, polysaccharide and nucleic acid) contents changes were investigated. The results showed that the optimal stimulation concentration of each metal ion is 1 mg·L⁻¹. EPS components of activated sludge vary obviously with Mn²⁺ and Zn²⁺ concentration change but not with Mo⁶⁺. After storage at low temperature, EPS quantities in activated sludge are reduced with polysaccharide reduction is the most.

Key words: metal ions; EPS; SOUR; activated sludge

在活性污泥法污水处理中, 胞外聚合物(extracellular polymeric substance, EPS) 一直受到很大关注, 这是因为 EPS 是活性污泥絮体的主要组成部分。EPS 直接覆盖于细菌细胞壁外, 其数量的多寡和组分的改变会对活性污泥絮体的表面特性产生影响, 进而影响活性污泥的吸附和絮凝性能, 从而最终影响到污水生物处理的效率^[1, 2]。

近年来, 针对 EPS 如何影响活性污泥性质的研究较多, 如研究 EPS 对活性污泥表面电荷、亲水性能、絮凝作用和沉降性能(SVI) 的影响^[3, 4]。但对影响活性污泥内 EPS 含量和组分变化的因素研究较少。本文对 Mn²⁺、Mo⁶⁺ 和 Zn²⁺ 3 种微量金属离子对活性污泥内 EPS 各组分含量的影响进行了研究。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

实验所用活性污泥取自处理生活污水的生物处

理系统, 并经试验所用的配水进行了驯化培养。实验用水配方见表 1。

表 1 试验用水配方/g·L⁻¹

Table 1 Recipe for synthetic wastewater/g·L⁻¹

奶粉	葡萄糖	氯化铵	磷酸二氢钠
0.1	0.1	0.025	0.01

金属离子以 MnCl₂·4H₂O, Na₂MoO₄·2H₂O 和 ZnCl₂ 的形式加入, 分别换算成 Mn²⁺、Mo⁶⁺ 和 Zn²⁺ 的浓度。

1.2 试验方法

锰、钼和锌都是细胞代谢过程中必不可少的, 少量的 3 种金属离子对微生物的活性均有促进作

收稿日期: 2003-10-16; 修订日期: 2004-02-17

基金项目: 国家“十五”科技攻关课题(2001BA604 A01 03)

作者简介: 曹相生(1973~), 男, 讲师, 博士, 主要从事环境微生物学研究。

用,但浓度过高时会对微生物产生抑制作用甚至失活.因此在研究 3 种金属离子对活性污泥内 EPS 组分的影响之前,首先对各离子的促进浓度范围进行了确定.

具体方法是:取反应器中污泥混合液,放入离心管离心,弃去上清液,将沉淀加入清水曝气 24h 使污泥处于内源呼吸状态,离心后备用.取适量离心后的污泥加入含有不同种类和不同浓度金属离子的配水,然后测定比耗氧率(specific oxygen uptake rate, SOUR).通过测定金属离子对活性污泥 SOUR 的影响来确定各自的促进浓度范围.

之后,将 Mn^{2+} 、 Mo^{6+} 和 Zn^{2+} 分别按各自的促进浓度范围加入 500 mL 三角瓶中,然后加入活性污泥 300 mL,控制混合液 MLSS 为 2000 ~ 2500 $mg \cdot L^{-1}$.置于 20 °C 恒温水浴摇床中以 140 r/min 摇动充氧,反应 4h 后从污泥混合液中提取 EPS 并测定其主要组分蛋白质、多糖和核酸的含量,同时测定 MLSS.

1.3 分析方法

EPS 的提取:取反应后的污泥混合液 200 mL,放入离心管中以 3000r/min 离心 15 min,去除上清液,加入蒸馏水 200 mL,摇匀后再次离心,重复 3 次以洗净污泥表面粘附的杂质.然后将清洗过的污泥加入蒸馏水恢复至原来体积,置于 80 °C 水浴加热 1h,再以 16000r/min 离心 10 min,得到的上清液为 EPS 样品溶液^[5].

SOUR 测定采用 HACH-OUR 测定仪,蛋白质测定采用 Folin-酚试剂法(Lowry 法)^[6],多糖测定采用苯酚-硫酸法^[7],核酸测定采用紫外吸收法^[8],MLSS 测定采用重量法^[9].

2 结果与讨论

2.1 金属离子最佳促进浓度的确定

不同浓度的 Mn^{2+} 、 Mo^{6+} 和 Zn^{2+} 对活性污泥 SOUR 值的影响见图 1.

从图 1 可以看出,3 种金属离子对活性污泥 SOUR 表现出同样的规律,即低浓度表现为促进作用,而浓度继续升高时,促进作用降低并逐渐呈现抑制作用.

Zn^{2+} 对活性污泥 SOUR 的影响最为明显.当浓度为 1 $mg \cdot L^{-1}$ 时,SOUR 值为 39.0 $mg \cdot (g \cdot h)^{-1}$,比空白升高 17%.而当浓度增至 2 $mg \cdot L^{-1}$ 时,SOUR 值下降且低于空白,说明 Zn^{2+} 浓度过大会对活性污泥活性产生抑制作用.确定 Zn^{2+} 最佳促进浓度为

1 $mg \cdot L^{-1}$.

Mo^{6+} 离子和 Mn^{2+} 对活性污泥 SOUR 的影响比较相似.当浓度小于 1 $mg \cdot L^{-1}$ 时,2 种离子均对活性污泥 SOUR 有促进作用,而浓度大于 1 $mg \cdot L^{-1}$ 时,促进作用缓慢降低.确定 Mn^{2+} 和 Mo^{6+} 的最佳促进浓度均为 1 $mg \cdot L^{-1}$.

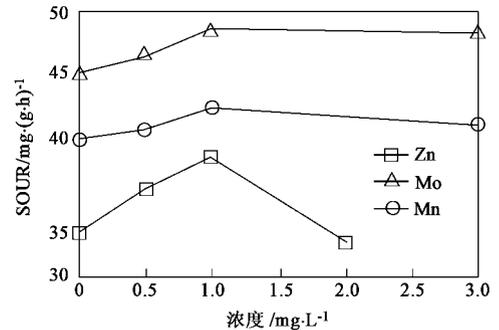


图 1 金属离子对活性污泥 SOUR 的影响

Fig.1 Effects of different metal ions on SOUR of activated sludge

2.2 金属离子对 EPS 各组分含量的影响

将 Mn^{2+} 、 Mo^{6+} 和 Zn^{2+} 分别按 0 ~ 1 $mg \cdot L^{-1}$ 投加于活性污泥混合液中,在反应过程中配水的 COD 逐渐被降解,反应 4h 后可使 COD 去除率基本稳定,然后测定 EPS 各组分含量,结果如图 2 ~ 4 所示.

微量金属在细胞的生命活动中起重要作用,它们可以作为金属蛋白存在,但更主要作为维持微生物酶系统活性的关键物质,或者作为酶的激活剂来提高酶促反应效率^[10].由于 EPS 主要是细胞代谢过程中产生的,它的产生必然受到酶活性的控制,而金属离子经常会影响酶的活性,因此活性污泥反应器中微量金属的存在必然会对 EPS 的组分产生影响.

图 2 是 0 ~ 1 $mg \cdot L^{-1}$ 的 Mn^{2+} 对 EPS 各组分含量的影响.由图 2 可知, Mn^{2+} 浓度为 0.05 $mg \cdot L^{-1}$ 时,EPS 中的蛋白质、多糖和核酸含量与空白相比均明显下降.蛋白质从 32.3 $mg \cdot g^{-1}$ 下降至 28.8 $mg \cdot g^{-1}$,下降了 11%;多糖从 36.6 $mg \cdot g^{-1}$ 下降至 32.4 $mg \cdot g^{-1}$,下降了 11.5%;核酸从 28.8 $mg \cdot g^{-1}$ 下降至 26.1 $mg \cdot g^{-1}$,下降了 9%.但蛋白质和多糖含量的变化并未引起蛋白质与多糖比值的变化,蛋白质/多糖(P/C)仍保持为 0.9,也就是说, Mn^{2+} 对 EPS 各组分含量的影响较为均衡.将 Mn^{2+} 浓度增加至 0.5 $mg \cdot L^{-1}$ 和 1 $mg \cdot L^{-1}$ 时,EPS 中各组分含

量变化不大,基本与空白相近。

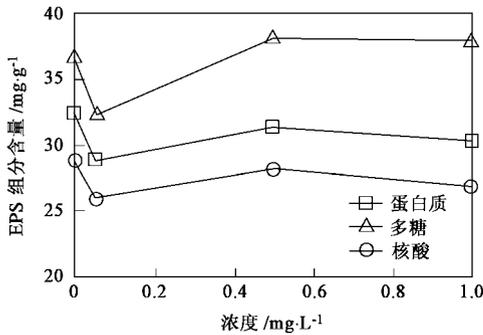


图 2 Mn^{2+} 对 EPS 组分含量的影响

Fig.2 Effect of Mn^{2+} concentration on contents of each EPS components

锰是 Mn 超氧化物歧化酶、丙酮酸羧化酶、精氨酸酶等的辅助因子,是腺嘌呤核苷酸酶和一些水解酶的激活剂^[11]。当 Mn^{2+} 加入活性污泥后,通过对酶的影响使活性污泥中 EPS 的组分发生了变化。

图 3 反映了不同浓度的 Mo^{6+} 对 EPS 各组分含量的影响。从图 3 可以看出, Mo^{6+} 浓度在 $0 \sim 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内对 EPS 组分影响较小。蛋白质、多糖和核酸分别保持在 $30.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $17.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $26.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, P/C 约为 1.8。

钼在硝酸根的还原和醛类、嘌呤类以及亚硫酸盐的氧化中是不可缺少的^[12]。在试验所用的配水中,并不含有此类物质,因此加入 Mo^{6+} 后不会影响到 EPS 组分的变化。

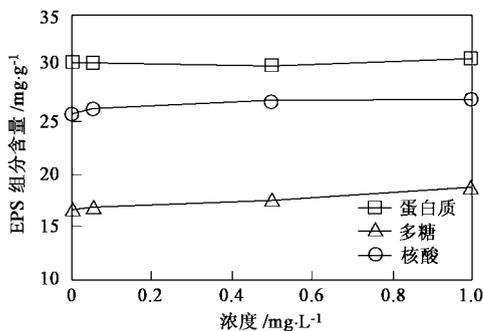


图 3 Mo^{6+} 对 EPS 组分含量的影响

Fig.3 Effect of Mo^{6+} concentration on contents of each EPS components

图 4 说明, Zn^{2+} 的加入引起 EPS 各组分含量的不均衡变化。其中蛋白质与核酸含量变化很少,

而多糖含量变化较大。 Zn^{2+} 浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, EPS 中多糖含量从空白的 $29.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 升高到 $32.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 但浓度增加到 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 多糖又恢复至与空白相近的水平。 Zn^{2+} 对 EPS 的这种不均衡影响导致了 EPS 中 P/C 的改变。有资料证明, P/C 的改变比蛋白质和多糖本身量的改变更能影响活性污泥的表面特性^[13]。

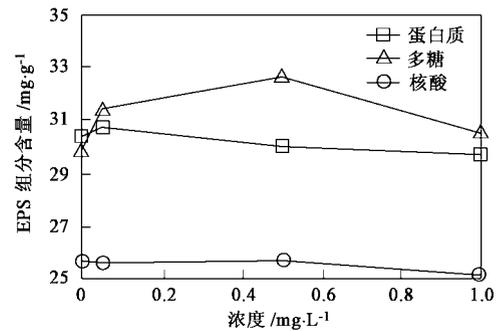


图 4 Zn^{2+} 对 EPS 组分含量的影响

Fig.4 Effect of Zn^{2+} concentration on contents of each EPS components

锌是乙醇脱氢酶的辅助因子,广泛存在于一系列涉及糖、蛋白质和核酸代谢中的水解酶中^[14]。锌的加入显然会影响到糖、蛋白质和核酸的水解,从而影响到 EPS 组分的变化。

实验中还发现,经低温贮存污泥,其 EPS 含量会发生很大改变(见图 5)。随着贮存时间的延长, EPS 中各组分含量均下降,其中多糖下降最多。这可能是细菌的内源呼吸作用造成的。由于多糖更容易被分解利用,因此贮存过程中 EPS 中的多糖含量下降最多。

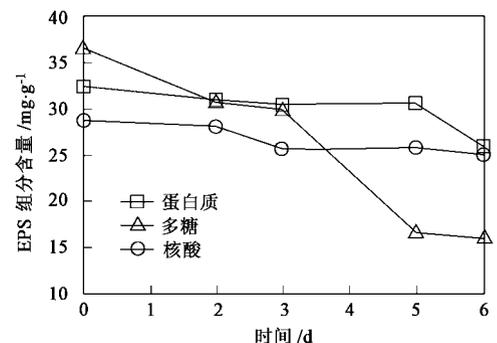


图 5 活性污泥中 EPS 组分随贮存时间的变化

Fig.5 Contents change of each EPS components during activated sludge storage

3 结论

(1) 考虑对活性污泥 SOUR 的影响, 确定 Mn^{2+} 、 Mo^{6+} 和 Zn^{2+} 的最佳促进浓度均为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(2) 在各自促进浓度范围内, Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Mo^{6+} 对 EPS 各组分的影响程度不同: 低浓度 ($0.05\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Mn^{2+} 导致 EPS 中蛋白质、多糖和核酸含量下降, 但 P/C 比值不变; Zn^{2+} 使 EPS 中多糖含量改变, 进而导致 P/C 的改变; Mo^{6+} 则对 EPS 各组分基本没有影响。

(3) 经低温贮存的污泥, 其 EPS 含量减少, 其中多糖减少的最多。

参考文献:

- [1] Urbain V. Bioflocculation in activated sludge: an analytic approach[J]. Wat. Res., 1993, **27**(5): 829 ~ 838.
- [2] Morgan J W. A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludges[J]. Wat. Res., 1990, **24**(6): 743 ~ 753.
- [3] Sponza D T. Extracellular polymer substances and physicochemical properties of flocs in steady and unsteady state activated sludge systems[J]. Process Biochemistry, 2002, **37**: 983 ~ 998.
- [4] Sponza D T. Investigation of extracellular polymer substances (EPS) and physicochemical properties of different activated sludge flocs under steady-state conditions[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2003, **32**: 375 ~ 385.
- [5] Goodwin J A S, Forster C F. A further Examination into the composition of activated sludge surfaces in relation to their settlement characteristics[J]. Wat. Res., 1985, **19**(4): 527 ~ 533.
- [6] Wuertz S, Spaeth R, Hinderberger A. A new method for extraction of extracellular polymeric substances from biofilms and activated sludge suitable for direct quantification of sorbed metals[J]. Wat. Sci. Tech., 2001, **43**(6): 25 ~ 31.
- [7] 丁钢强, 于村, 张双凤. 食品多糖含量不同测定方法的研究[J]. 实用预防医学, 2000, **7**(5): 325 ~ 327.
- [8] 刘志杰, 谢华, 俞毓馨. 厌氧污泥胞外多聚物的提取、测定法选择[J]. 环境科学, 1994, **15**(4): 23 ~ 26.
- [9] 国家环保局. 水和废水监测分析方法(第三版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997. 108 ~ 109.
- [10] 许保玖, 龙腾锐. 当代给水与废水处理原理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000. 337.
- [11] 高俊发, 乔华. 污水生物处理活化剂的研制与开发[J]. 陕西环境, 2000, **7**(3): 41 ~ 43.
- [12] Grau P. Criteria for Nutrient-balanced Operation of Activated Sludge Process[J]. Wat. Sci. Tech., 1991, **24**(3/4): 251 ~ 258.
- [13] Shen C F, Kosaric N, Blaszczyd R. The effect of selected heavy metals (Ni, Co and Fe) on anaerobic granules and their extracellular polymeric substance[J]. Wat. Res., 1993, **27**(1): 25 ~ 33.
- [14] 杨频, 高飞. 生物无机化学原理(上册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000. 9 ~ 12.