

pH 值对活性污泥胞外聚合物分子结构和表面特征影响研究

郑蕾^{1,2}, 田禹¹, 孙德智¹

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 北京师范大学水科学研究院/水沙科学教育部重点实验室, 北京 100875)

摘要:为明确胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)对污水污泥性质的影响机制,通过改变 pH 值,考察了市政废水和饮料废水 2 种活性污泥胞外聚合物组分变化,采用红外光谱对比分析了 pH 值对 EPS 分子结构的影响,并通过胶体滴定测定其表面电荷,最终结合活性污泥提取 EPS 前后扫描电子显微镜观察,从宏观上佐证了表面特性和分子结构分析.结果表明,强酸条件下(pH 3),可提取 EPS 比中性条件下时下降 50%,其中多糖下降约 30%,蛋白质下降约 65%~70%;在强碱条件下(pH 11),可提取 EPS 比 pH 7 时升高 20%~30%,其中多糖升高约 15%,蛋白质升高 20%~50%.红外光谱分析表明,羟基在强酸强碱条件下均发生了变化,羧酸、多聚糖、酚类和蛋白质肽键在强酸条件下(pH 3)消失;胶体滴定结果表明,2 种污泥提取 EPS 表面负电荷随 pH 上升而下降;扫描电镜分析表明,相对于碱性条件下,酸性条件使活性污泥中微生物细胞更易于破碎.pH 值可改变活性污泥 EPS 组分、浓度以及其中基团组成,从而改变 EPS 表面特性,最终导致污泥状态改变.

关键词:胞外聚合物;污泥;pH 值;分子结构;表面电荷

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2007)07-1507-05

Effects of pH on the Surface Characteristics and Molecular Structure of Extracellular Polymeric Substances from Activated Sludge

ZHENG Lei^{1,2}, TIAN Yu¹, SUN De-zhi¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. College of Water Sciences/Key Laboratory of Water and Sediment Sciences Ministry of Education, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: To understand the mechanisms of extracellular polymeric substances (EPS) influencing sludge characteristics, change in constituents of extractable EPS from municipal wastewater and beverage wastewater sludge at various pH was investigated. Fourier transform infrared (FTIR) spectrophotometry was used to analyze the effect of pH on the functional groups in EPS. Surface charge was measured by colloid titration. Finally, surface charge measurements and molecular structure analysis were evidenced by Scanning Electron Microscopy (SEM) observation of the sludge samples before and after EPS extraction at different pH. The results show that at strong acid condition (pH 3), the extractable EPS are lower than those at neutral condition by about 50% including 30% decreasing in polysaccharides and 65%~70% in protein. At strong alkali condition (pH 11), the extractable EPS are higher than those at neutral condition by 20%~30% including about 15% increasing in polysaccharides and 20%~50% in protein. Hydroxyl changes both at alkali and acid condition. Carboxyl acid, polysaccharides, phenolic groups, and amino groups in protein disappear at acid condition (pH 3). Negative surface charge of EPS from both of the sludges increases with pH. Observation of sludge by SEM indicates that compared with alkali condition, acid condition is more effective in making the bacterial cell broken. The results suggest that pH changes the constituents, concentration and functional groups in EPS, consequently the surface charge of EPS. As a result, sludge characteristics are changed.

Key words: extracellular polymeric substances (EPS); sludge; pH; molecular structure; surface charge

活性污泥胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)存在于活性污泥细菌细胞外,是除细胞和水分外第 3 大类活性污泥组成物质^[1].研究表明,EPS 质量(包括其结合的水)占活性污泥质量的 80%,总有机物的 50%~90%,污泥干重的 15%,对污泥性质影响显著^[2~5].

目前关于 EPS 对活性污泥性能影响的研究结果不尽相同.Kang 等^[6]研究表明,EPS 不利于活性污泥脱水,而 Houghton 等^[7]则发现一定量的 EPS 可改善污泥脱水;Urban 等^[1]的研究表明 EPS 的含量与

活性污泥体积指数(SVI)成正比,Goodwin 等^[8]的研究结果则相反,而 Chao 等^[9]则证明 EPS 含量与 SVI 无关.国内外关于 EPS 影响污泥性能的机理研究也取得了一定进展.Morgan 等^[10]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;Liao 等^[11]研究认为活性污泥

收稿日期:2006-07-13;修订日期:2006-11-10

基金项目:中国博士后科学基金项目(2005038197);哈尔滨市青年科学研究基金项目(2003AFXXJ025)

作者简介:郑蕾(1980~),女,博士研究生,主要研究方向为污水污泥处理和资源化技术,E-mail: budzheng@sohu.com

絮体的所有表面负电荷都来自于 EPS, EPS 表面负电性可以影响静电反应和氢键等反应,对活性污泥性质产生重要影响.

由于 pH 值与静电反应和氢键反应关系密切,因此对 EPS 影响显著,进而必然会影响污泥特性.田禹等^[12]的研究表明 pH 值对活性污泥脱水性能影响显著,周建等^[13]和丁峰等^[14]分别的报道了 pH 值对絮凝性和沉降性的影响.因此, pH 作为易控制的影响因素,考察其对活性污泥性质的影响机制对提高污泥活性、强化活性污泥工艺泥水分离效果、优化剩余活性污泥减容减量技术具有重要指导意义.

本研究考察了 pH 值对活性污泥可提取 EPS 组分的影响,采用红外色谱对比分析了 pH 值对 EPS 分子结构的影响,并通过胶体滴定表征其表面特性,最终用微形态观察结果进一步直观地解释了 pH 值对活性污泥性能影响的机理,为明确 EPS 变化对活性污泥性能的影响提供理论支撑.

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验选用哈尔滨市可口可乐饮料公司废水处理产生的好氧污泥和哈尔滨市文昌市政污水处理厂剩余活性污泥作为研究对象.基本性质如表 1.

表 1 活性污泥基本性质

Table 1 Characteristics of the studied activated sludge

污泥分类	TSS /mg·L ⁻¹	VSS /mg·L ⁻¹	pH	含水率 /%
市政污水污泥	25 360	8 340	7.8	98.6
饮料废水污泥	30 886	10 900	7.2	96.2

1.2 实验方法

用浓度为 1 mol/L 的 HNO₃ 溶液和 NaOH 溶液调节剩余活性污泥 pH 值至 3、7 和 11 共 3 个水平,分别测定其比阻,并提取胞外聚合物,测定其浓度.胞

外聚合物的具体提取方法如下:将活性污泥样品放置高压灭菌锅中,在 80℃、100 kPa 压力下蒸 10 min,再以 8 000 r/min 离心 10 min,离心过程中,温度降至 15℃,最后膜过滤,得到 EPS^[15].

1.3 分析方法

1.3.1 剩余活性污泥性质分析

MLSS、VSS、TP、TN 采用标准方法测定^[16].

1.3.2 胞外聚合物分析

以胞外聚合物的主要组分蛋白质和糖来表征其组成,用 Folin-酚测定蛋白质含量^[17],蒽酮比色法测定糖含量^[18]; EPS 基团组成用 Perkin Elmer Spectrum GX 红外光谱仪分析; EPS 表面电荷采用胶体滴定法测定^[10].

1.3.3 扫描电镜分析

扫描电镜样品制备方法:用刀片切取少量活性污泥,用 2.5% 磷酸缓冲戊二醛固定液在 4℃ 黑暗中固定 24 h,然后用 30%、50%、70%、80%、90% 和 100% 乙醇依次脱水 10 min 后自然干燥、镀金观察.

2 结果与讨论

2.1 pH 对 EPS 组分的影响

不同 pH 值下, EPS 组分变化如图 1 所示.由图 1 可以看出, 2 种污泥可提取 EPS 浓度均随 pH 值的升高而上升.在强酸条件下(pH 3), 市政污水污泥可提取 EPS 比 pH 7 时下降了约 50%, 其中多糖下降约 30%, 蛋白质下降约 65%; 饮料废水污泥可提取 EPS 则比 pH 7 时下降了约 50%, 其中多糖下降约 30%, 蛋白质下降约 70%.在强碱条件下(pH 11), 市政污水污泥可提取 EPS 比 pH 7 时升高约 20%, 其中多糖升高约 15%, 蛋白质升高约 20%; 饮料废水污泥可提取 EPS 则比 pH 7 时升高约 30%, 其中多糖升高约 15%, 蛋白质升高约 47%.

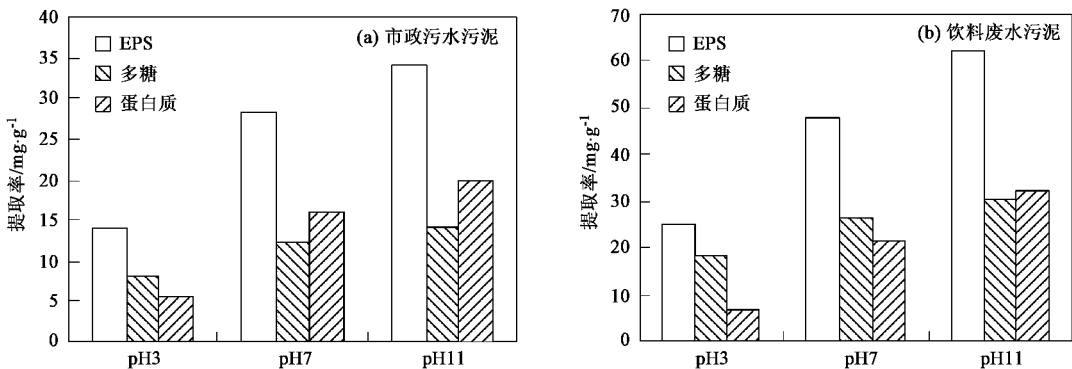


图 1 EPS 总量及组分随 pH 值的变化

Fig. 1 Variation of composition and concentration of EPS with pH

可见,pH 值极大地影响着 EPS 的组分,多糖和蛋白质浓度随着 pH 值的升高而上升,可能会导致 EPS 中带负电的功能基团(如氨基酸、羧基、磷酸基等)浓度的增加,从而使 EPS 表面负电荷增多,最终影响污泥特性.为明确这一分析结果,进一步考察了 pH 值对 EPS 表面电荷的影响规律.

2.2 pH 对 EPS 表面电荷的影响

不同 pH 值下表面电荷的变化如图 2 所示.由图 2 可以看出,2 种污泥提取 EPS 表面电荷随 pH 上升而下降.

在强酸条件下(pH 3),市政污水污泥和饮料废水污泥 EPS 表面电荷均呈正值,分别为 5.06 和 7.99,在中性和强碱条件下(pH 11),2 种 EPS 表面电荷均呈负值,当 pH 值从 7 上升到 11 时,市政污水污泥和饮料废水污泥 EPS 表面电荷分别约下降了 5 倍和 1 倍.

EPS 表面电荷随 pH 的变化趋势与 EPS 组分的变化相一致,这一规律佐证了 EPS 中多糖和蛋白质

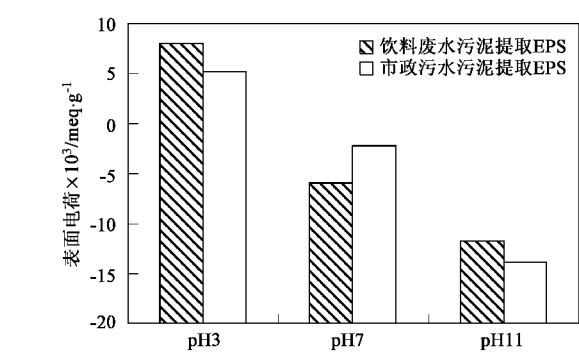


图 2 不同 pH 值下 EPS 表面电荷变化
Fig. 2 Variation of surface charge of EPS with pH

对表面特性的影响.这是由于 H^{+} 、 OH^{-} 浓度对多糖和蛋白质中带负电荷的基团,如羟基、羧酸等浓度的影响造成.

2.3 pH 对 EPS 分子结构的影响

不同 pH 值下提取所得 EPS 的红外光谱($400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$)如图 3 和表 2 所示,表 2 列出了 IR 观察到的 EPS 的主要基团.

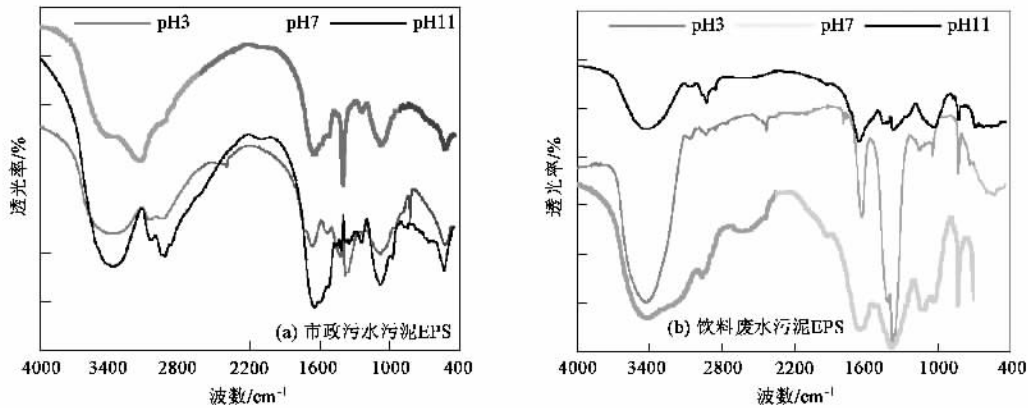


图 3 不同 pH 下 EPS 红外分析结果
Fig. 3 FTIR spectra of EPS at various pH

表 2 IR 观察到的主要基团

Table 2 Main functional groups observed in IR spectra		
波数/ cm^{-1}	振动类型	基团类型
3 000 ~ 3 400	OH 伸缩振动	EPS 中 OH
$2\,926 \pm 10$	CH_2 不对称收缩振动	
1 720	$\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动	羧酸
1 630 ~ 1 680	$\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动	酰胺 I (蛋白质肽键)
1 580 ~ 1 630	$\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动	酰胺 II (蛋白质肽键)
	$\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动	
1 400	$\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动	羧基
	OH 弯曲振动	醇和酚
1 240	$\text{C}-\text{O}$ 弯曲振动	羧酸
	OH 伸缩振动	酚
1 230	$\text{C}-\text{O}$ 弯曲振动	羧酸
	OH 伸缩振动	酚
1 030 ~ 1 150	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动	多聚糖
950 ~ 1 120	CH 面内弯曲振动	苯环
< 1 000	指纹区	含硫、磷基团

光谱分析表明 EPS 存在许多基团.特征明显的强频段指示着蛋白质和多聚糖基团的存在;强度较弱频段指示其他基团,如羧基、糖醛酸(糖类的显著频段)、腐殖酸(CH_2 和酚)的共存;而指纹区的一些频段可能表明核酸组成基团之一磷酸盐的存在^[19].

红外谱图的变化表明 EPS 部分功能基团受 pH 影响较大.位于 $3\,099$ (市政污泥 EPS) 和 $3\,065 \pm 20$ 处 (市政污泥 EPS) 的羟基在强酸强碱条件下均发生了变化;位于 $1\,170 \sim 1\,560$ (市政污泥 EPS) 和 $1\,008 \sim 1\,611$ (饮料污水污泥) 的羧酸、多聚糖、酚类和蛋白质肽键在强酸条件下(pH 3)消失,而在强碱条件变化不大.上述试验说明 EPS 中的蛋白质在强酸条件

下发生性质改变,聚糖在强酸下失稳,使 EPS 中的羟基、氨基等负电荷基团含量下降,导致酸性条件下 EPS 表面负电荷强度降低,与上述表面电荷分析结果相一致.

2.4 活性污泥扫描电镜分析

为明确 pH 值改变 EPS 组成性质对污泥特性的影响,进一步应用扫描电子显微镜考察了不同 pH 值下提取 EPS 前后污泥形态,结果如图 4.

图4(a)表明了 EPS 与微生物细胞的位置关系^[20],从图 4 可以看出,EPS 是细胞的保护膜,它象水合胶囊一样围绕在细胞外壁,将大量细胞包埋在 内,使其成为 1 个细胞簇.图 4(b)~(d)为市政污水污泥在 EPS 提取前后形态,可以看出,EPS 提取前活性污泥周围有胶状 EPS,将污泥絮体、微生物粘结在一起,强酸条件下 EPS 提取后,活性污泥中的微生物破损严重,强碱条件下微生物破损较少.

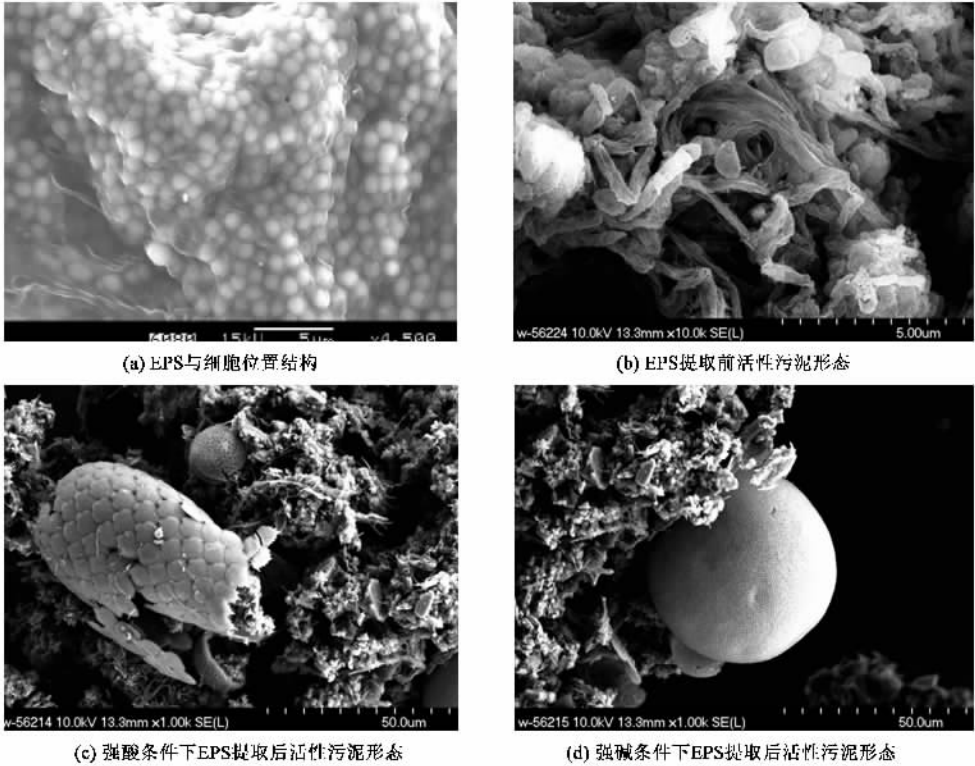


图 4 不同条件下活性污泥扫描电子显微镜分析

Fig.4 Electron micrograph of activated sludge at different condition

这是由于强酸条件下 EPS 的降解和失稳使活性污泥中生物细胞失去保护,从而易于破碎,释放出胞内物质和水;强碱条件下,EPS 中酸性基团分裂,带负电荷的 EPS 间相斥,使 EPS 在污泥周围的水中溶解度增大,细胞外多糖、蛋白质等含量上升,必然会促进了 EPS 中蛋白质-多糖反应、疏水反应、离子反应和负电基团与阳离子间的架桥作用以及静电反应的发生,最终增强活性污泥结合水的能力,改变污泥特性.

3 结论

(1)市政污水污泥和饮料废水污泥可提取 EPS 浓度均随 pH 值的升高而上升.在强酸条件下(pH 3),可提取 EPS 比 pH 7 时下降约 50%,其中多糖下

降约 30%,蛋白质下降 65% ~ 70%;在强碱条件下 (pH 11),可提取 EPS 比 pH 7 时升高 20% ~ 30%,其中多糖升高约 15%,蛋白质升高 20% ~ 50%.

(2)EPS 表面电荷随 pH 上升而下降,2 种 EPS 在中性和碱性条件下均呈负电.红外分析表明,由于羧酸、多聚糖、酚类和蛋白质肽键在强酸条件下消失,而不受强碱条件影响,聚糖在强酸条件下失稳,导致 H⁺、OH⁻ 和羟基、羧酸浓度变化造成.

(3)扫描电镜分析表明,酸性条件下,活性污泥周围 EPS 含量下降,导致活性污泥中微生物细胞易于破碎;碱性条件下,活性污泥 EPS 溶解度增大,微生物破损较少.

(4)pH 值可改变活性污泥 EPS 组分、浓度以及其中基团组成,从而改变 EPS 表面特性、影响分子

间反应,最终导致污泥状态改变.

参考文献:

[1] Urbain V, Block J C, Manem J. Bioflocculation in activated sludge, an analytical approach [J]. Wat Sci Tech, 1993, **25**: 441 ~ 443.

[2] Fr lund B, Palmgren R, Keiding K, *et al.* Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin[J]. Wat Res, 1996, **30**: 1749 ~ 1758.

[3] Elisabeth N, Jan R, Raf D, *et al.* Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering[J]. J Hazard Mat, 2004, **106B**: 83 ~ 92.

[4] Magara Y, Numbu S, Uotosawa K. Biochemical and physical properties of an activated sludge on settling characteristics[J]. Wat Res, 1986, **10**(1): 71 ~ 77.

[5] Sanin F D, Vesilind P A. Effect of centrifugation on the removal of extracellular polymers and physical properties of activated sludge [J]. Wat Sci Tech, 1994, **30**(8): 117 ~ 127.

[6] Kang S M, Kishimoto M, Shioya S, *et al.* Dewatering characteristics of activated sludges and effect of extracellular polymer [J]. J Ferment Bioeng, 1989, **68**(2): 117 ~ 122.

[7] Houghton J I, Quarmby J, Stephenson T. Municipal wastewater sludge dewaterability and the presence of microbial extracellular polymer [J]. Wat Sci Tech, 2001, **44**: 373 ~ 379.

[8] 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**: 527 ~ 533.

[9] Chao A C, Keinath T M. Influence of process loading intensity on sludge clarification and thickening characteristics [J]. Wat Res, 1979, **13**(12): 1213 ~ 1220.

[10] Morgan J W, Forster C F, Evison L. A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludges [J]. Wat Res, 1990, **24**(6): 743 ~ 750.

[11] Liao B, Allen D G, Droppo I G, *et al.* Surface properties of sludge and their role in bio occlusion and settleability [J]. Wat Res, 2001, **35**: 339 ~ 50.

[12] 田禹, 王宁. 酱油污水污泥脱水的影响因素及其作用机理 [J]. 环境科学研究, 2005, **18**(5): 59 ~ 62.

[13] 周健, 罗勇, 龙腾锐, 等. 胞外聚合物、Ca²⁺ 及 pH 值对生物絮凝作用的影响[J]. 中国环境科学, 2004, **24**(4): 437 ~ 441.

[14] 丁峰, 彭永臻, 于德爽. pH 值对活性污泥沉降过程的影响 [J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2000, **33**(4): 39 ~ 42.

[15] Brown M J, Laser J N. Composition of bacterial extracellular polymers extraction methods [J]. Appl Environ Microbiol, 1980, **40**(2): 179 ~ 186.

[16] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.

[17] Dubois M, Gilles K A, Hamilton J K, *et al.* Colorimetric method for determination of sugars and related substances [J]. Anal Chem, 1956, **28**: 350 ~ 356.

[18] Lowry O H, Rosebrough N J, Farr A L, *et al.* Protein measurement with Folin phenol reagent [J]. J Biol Chem, 1951, **193**: 265 ~ 275.

[19] 潘响亮, 王建龙, 张道勇, 等. 硫酸盐还原菌混合菌群胞外聚合物对 Zn²⁺ 的吸附和机理[J]. 环境科学研究, 2005, **18**(6): 53 ~ 55.

[20] Cloete T E, Oosthuizen D J. The role of extracellular exopolymers in the removal of phosphorus from activated sludge [J]. Wat Res, 2001, **35**: 3595 ~ 3598.