

超声波-缺氧/好氧消化过程污泥胞外聚合物和溶出物的变化研究

姚炜婷¹, 孙水裕^{1*}, 郑莉¹, 李楚华², 蔡明山², 许燕滨¹, 童文锦¹

(1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. 广州市沥滘污水处理厂, 广州 510290)

摘要: 为研究超声波促进污泥缺氧/好氧消化的机制, 采用均匀试验得到的最佳超声波参数与缺氧/好氧消化衔接进行间歇试验, 通过生物化学分析法研究了消化过程污泥 EPS 指标 (多糖、蛋白质、DNA 和总量) 和相应溶出物的变化趋势, 同时以未经超声处理的消化过程作对照. 均匀试验结果表明, 在超声波声能密度 0.1 W/mL , 超声处理时间 15 min 以及超声处理间隔时间 12 h 的条件下, 缺氧/好氧污泥消化效果最好, 污泥 VSS 去除率经 10 d 消化后达到 42.45% . 超声波-缺氧/好氧消化试验中, 污泥的 EPS 指标在 10 d 的消化过程中呈现先增加后减少的变化趋势, 其中蛋白质、DNA 以及总量的峰值均出现在第 2 d , 而多糖的峰值出现在第 4 d . 消化 $0 \sim 6 \text{ d}$, 超声污泥的 EPS 含量大于对照, 到了消化 $6 \sim 10 \text{ d}$, 由于前期释放了大量 EPS 和胞内聚合物, 超声污泥的 EPS 含量少于对照. 上清液溶出物的变化趋势与污泥相似, 污泥经超声破解后, 溶出物浓度大幅度增加. 超声污泥的总溶出物最大值比初始值高出 $34.61 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 约为对照最大值所增加浓度的 3.5 倍, 表明超声波使 EPS 和胞内有机物大量释放到上清液中; 可溶性物质的增加使污泥有机物降解比例提高, 因此超声污泥的 VSS 去除率大于对照. 污泥 EPS 官能团结构的红外光谱分析表明, 蛋白质、多糖以及 DNA 是消化污泥 EPS 的主要成分, 超声波不会改变 EPS 中多糖、蛋白质等有机物的结构.

关键词: 剩余污泥; 超声波处理; 缺氧/好氧消化; 胞外聚合物; 溶出物; 分子结构

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2011)06-1665-08

Variation of Extracellular Polymeric Substances and Dissolved Substances in Sewage Sludge Anaerobic/Aerobic Digestion by Ultrasonic Treatment

YAO Wei-ting¹, SUN Shui-yu¹, ZHENG Li¹, LI Chu-hua², CAI Ming-shan², XU Yan-bin¹, TONG Wen-jing¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Guangzhou Lijiao Sewage Treatment Plant, Guangzhou 510290, China)

Abstract: In order to investigate the mechanisms of ultrasonic promotion for sludge anaerobic/aerobic digestibility, the index of EPS (polysaccharide, protein, DNA and total content) and dissolved substances were measured by using biochemical methods. The optimal conditions of ultrasonic treatment were decided from the uniform design. The uniform design results showed that at the optimal ultrasonic conditions of 15 min ultrasonic time, 0.1 W/mL density and 12 h ultrasonic interval time, the performances of anaerobic/aerobic digestion were greatly improved, the removal rate of VSS reached 42.45% after 10 d digestion. The results of sludge anaerobic/aerobic digestion promoted by ultrasonic treatment showed that the variational trend of EPS index in sludge increased firstly and then fell off during 10 d digestion, the maximum of protein, DNA and total content were appeared in the 2 d , while the maximum of polysaccharides was came out in the 4 d . The total content of EPS in ultrasonic sludge was more than the control sludge during $0 \sim 6 \text{ d}$ digestion, and then less than control in $6 \sim 10 \text{ d}$ because of a large amount of EPS and cellular substances had been released out. The variational trend of dissolved substances in the supernatant was similar with that in sludge, the dissolved substances concentrations were highly increased after ultrasonic treatment. The maximum of total concentrations in ultrasonic sludge was $34.61 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ higher than the beginning, it was about 3.5 multiple of the increased concentrations of control's maximum, indicated that ultrasonic treatment could release EPS and cellular substances into the supernatant. The greatly release of soluble organics enhanced the consumed proportion of organics, resulted in the removal rate of VSS in ultrasonic sludge was markedly improved. The infrared spectrum analysis of EPS showed that polysaccharide, protein and DNA were the major components of EPS in anaerobic/aerobic sludge, ultrasonic treatment wouldn't change the organic structure of them.

Key words: sewage sludge; ultrasonic treatment; anaerobic/aerobic digestion; extracellular polymeric substances; dissolved substances; molecular structure

收稿日期: 2010-07-15; 修订日期: 2010-10-09

基金项目: 广东省教育部产学研合作专项 (2008B0905200253)

作者简介: 姚炜婷 (1986 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为污泥减量化的机制, E-mail: 475722771@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: sysun@gdut.edu.cn

缺氧/好氧消化工艺是在传统好氧消化工艺基础上发展而来的,它比好氧消化更具有节能、改善脱水性、提高总氮去除率等优势,是污泥减量化生物处理的手段之一^[1~3].而超声波因其在细胞破碎方面具有高效、稳定、清洁等优点,在污泥处理中可以提高污泥活性和可降解性能^[4~6],近年来在污泥消化领域备受关注.目前超声波主要用于对污泥进行预处理来改善污泥的厌氧或者好氧消化性能^[7~12],尚鲜见对超声波促进缺氧/好氧消化进行研究.根据超声波对污泥破解机制和污泥缺氧/好氧消化效果,前期将超声波处理与缺氧/好氧消化衔接进行试验,表明超声波应用于污泥缺氧/好氧消化是可行的.对超声波-好氧/缺氧消化工艺进行机制研究,将能为这项工艺的推广应用提供理论基础.

胞外聚合物(EPS)是在一定环境下活性污泥中微生物分泌的附着于微生物细胞壁上的大分子有机多聚物,主要由蛋白质、多糖组成,约占EPS总量的70%~80%,伴随有少量的腐殖酸、糖醛酸和核酸^[13,14].EPS普遍存在于污泥絮体内部及表面,占污泥总有机物比例的50%~90%之间,它能作为抵抗外界不利环境的保护层以及微生物饥饿期间的营养物,对维持絮体结构和微生物生长都具有重要作用^[15,16],破解EPS能够提高消化过程中污泥的生物降解速度.因此研究消化过程中EPS含量以及结构的变化对理解污泥减量工艺的降解机制有重大意义.大量研究表明,EPS在活性污泥的生物除磷、絮凝性、沉降性及脱水性等方面起着至关重要的作用^[17~21],近年有人对超声波促进污泥好氧消化的EPS进行了研究^[22],尚鲜见对超声波-缺氧/好氧消化过程污泥EPS进行研究.

本研究采用均匀试验得到的最佳超声波条件与缺氧/好氧消化衔接,分析超声波-缺氧/好氧消化过程中污泥EPS、上清液溶出物以及分子结构的变化,以期对超声波-污泥缺氧/好氧消化这项污泥减量工艺的推广应用提供理论支持.

1 材料与方法

1.1 污泥的来源及特性

本试验所用污泥直接采用某污水处理厂二沉池的回流污泥.污泥的基本性质为:颜色呈灰黑色,气味正常,MLSS=(10.0±1.5) g/L,MLVSS=(5.0±0.5) g/L,SVI为65%~75%,SCOD为30~60 mg/L.

1.2 试验装置

超声波仪器:超声波清洗器(SK2200LHC型,上海科导超声仪器有限公司)频率28 kHz,有效容量3 L,超声功率从0~99 W共有10个调节档,每档间隔10 W.

缺氧/好氧装置:好氧曝气所用的气泵为超静强力气泵(V-20型,广东海利集团).缺氧搅拌所用的搅拌器为JB-1A搅拌器(JB-1A型,上海精密科学仪器有限公司).

红外光谱仪:NICOLET380傅立叶变换红外光谱仪.

1.3 试验方法

1.3.1 均匀试验

根据前期单因素试验的结果,在低频28 kHz条件下,选择超声波声能密度为0.05、0.1、0.15 W/mL,处理时间为5、10、15 min,以及超声处理间隔时间为12、24、48 h,用U7(7⁶)均匀设计表来安排试验^[23],具体的试验安排如表1所示.

反应器为有效容积均为2 L的烧杯,在每个反应器中投加1 600 mL污泥.试验开始前,测定反应器中污泥的SS和VSS.对1~6号反应器的污泥进行相同操作流程的间歇试验:①按表1的超声参数对污泥进行超声处理后开始消化;②消化方式采用Al-Ghusain等^[2]得出的最佳消化周期12 h好氧曝气(溶解氧为4 mg/L),12 h缺氧搅拌,交替运行方式;③消化过程中,按表1的超声间隔时间,对反应器中的污泥进行超声处理.每2 d测定1次SS和VSS,在消化周期结束后取样测定,最先达到排放标准的消化污泥对应最佳超声参数.0号反应器是对照,其操作流程中,除没有超声处理外,其余同1~6号反应器.参照《城镇污水处理厂污染物排放标准》GB 18918-2002,污泥VSS去除率>40%为稳定排放标准.温度保持在20~25℃.

表1 均匀试验设计

Table 1 Design of equal-distribution experiments			
反应器编号	声能密度 /W·mL ⁻¹	超声处理时间 /min	超声间隔 时间/h
1	0.05	5	24
2	0.05	10	48
3	0.1	15	12
4	0.1	5	48
5	0.15	10	12
6	0.15	15	24

1.3.2 超声波-缺氧/好氧消化试验

试验所用的2个反应器记为A和B.A为超声波-缺氧/好氧消化反应器,B为缺氧/好氧消化反应

器. 以 1.3.1 节确定的最佳超声处理参数组合,对污泥进行超声波-缺氧/好氧消化的间歇试验(简称超声污泥),以缺氧/好氧消化污泥(简称对照)作对照,考察消化过程中 EPS 和溶出物的变化趋势. 消化时间以 VSS 去除率达到 40% 以上即可停止. 消化过程中,每 2 d 取样测定各项指标,在消化周期结束后取样测定,其余操作同 1.3.1 节. 超声污泥和对照各做 3 个平行试验,试验结果取平均值.

1.4 测试项目和方法

EPS 的提取^[24]:取适量污泥在 4℃ 下以 4 000 r/min 的转速离心 30 min 得到污泥上清液经 0.45 μm 滤膜过滤,用于测定上清液 EPS 组分. 离心后剩下污泥以缓冲液补足到原体积,充分搅匀后加盖密封,在 80℃ 恒温水浴锅中加热 20 min 后,在 4℃ 下以 4 000 r/min 转速离心 30 min,得到上清液用于污泥中 EPS 组分测定. PBS 缓冲液成分:NaCl 8.5%, Na₂HPO₄ 2.2%, NaH₂PO₄ 0.4%, 蒸馏水 100 mL, pH = 7.0,使用前测定其 pH 值.

EPS 的成分通过测定多糖、蛋白质以及核酸的含量来表示,EPS 含量用多糖、蛋白质、核酸三者含

量之和来表示,上清液总溶出物为三者溶出物之和. 多糖的测定采用蒽酮-硫酸法^[25](以无水葡萄糖作为标准物质),蛋白质的测定采用考马斯亮蓝法(Bradford 法^[26],以牛血清蛋白作为标准物质),DNA 的测定采用二苯胺法测定(以小牛胸腺 DNA 作为标准物质)^[27],MLSS、MLVSS 的测定采用烘干称重法^[28].

EPS 官能团结构的组成采用傅里叶红外光谱仪分析.

2 结果与讨论

2.1 均匀试验结果

均匀试验的结果见表 2. 由表 2 可知,经过 10 d 的消化,1~6 号反应器中污泥的 SS 和 VSS 去除率均高于 0 号反应器,说明超声波处理对污泥消化有促进作用. 其中 3 号反应器的污泥 SS 和 VSS 去除率最大,分别达到 37.97% 和 42.45%,表明该超声参数的污泥缺氧/好氧消化效率最好. 均匀试验中,3 号反应器对应的超声参数组合为最佳参数组合.

表 2 均匀试验结果
Table 2 Result of equal-distribution experiments

反应器编号	声能密度 /W·mL ⁻¹	超声处理时间 /min	超声间隔时间 /h	消化 10 d 后的 SS 去除率/%	消化 10 d 后的 VSS 去除率/%
0				17.14	23.74
1	0.05	5	24	23.65	30.30
2	0.05	10	48	18.40	27.76
3	0.1	15	12	37.97	42.45
4	0.1	5	48	18.32	27.71
5	0.15	10	12	28.41	40.72
6	0.15	15	24	25.29	32.35

2.2 超声波-缺氧/好氧试验消化效果

采用最佳超声参数(28 kHz,0.1 W/mL,超声时间 15 min,超声处理间隔时间 12 h)与缺氧/好氧消化衔接进行消化,消化过程 SS 和 VSS 去除率如图 1 所示,同时以对照作对比. 由图 1 可知,污泥 SS 和 VSS 去除率呈逐渐增大的变化趋势. 试验开始时,超声污泥和对照的 VSS 浓度分别为 5.73 g/L 和 5.86 g/L,SS 浓度分别为 10.65 g/L 和 10.94 g/L;随着消化天数的增加,两体系污泥的 SS 和 VSS 浓度逐渐减少,超声污泥的 SS 和 VSS 去除率大于对照;经过 10 d 消化,超声污泥的 VSS 去除率为 42.15%,高出对照 21.95%,说明该超声参数对污泥消化效率有明显的促进作用,同时验证了均匀试验结果的准确性.

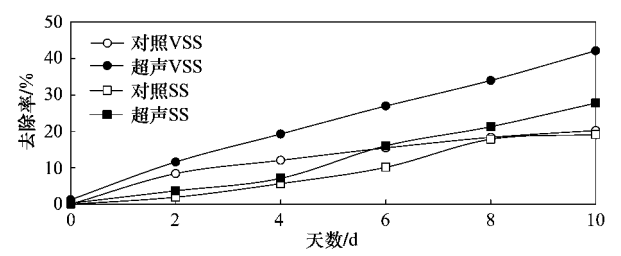


图 1 缺氧/好氧消化过程中超声污泥和对照污泥的 SS 和 VSS 去除率比较
Fig. 1 Comparison of removal rate of SS and VSS between ultrasonic sludge and control during anaerobic/aerobic digestion

2.3 消化过程中污泥 EPS 及上清液溶出物的变化
2.3.1 EPS 及溶出物中多糖变化

图 2(a) 显示了消化过程中超声污泥和对照 EPS 中多糖的变化趋势. 从中可知,超声污泥中多糖含量在消化 0 ~ 4 d 逐渐增加达到峰值,从 9.44 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 上升到 16.55 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;接着消化 4 ~ 10 d,多糖含量减少,从 16.55 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 减少到 0.74 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 对照的多糖含量初始值为 8.52 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,在第 6 d 达到峰值 16.70 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,接着逐渐减少.

图 2(b) 显示了消化过程中超声污泥和对照上清液中,多糖溶出物的变化趋势. 多糖溶出物的浓度呈先增后减的趋势. 试验开始时,超声污泥和对照上

清液的多糖浓度分别为 4.06 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.38 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,可见超声波作用使多糖释放到上清液;两者的多糖浓度在第 6 d 达到最大值,分别为 30.81 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 7.94 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,此时,超声污泥上清液所增加的多糖浓度约为对照的 3.5 倍,超声污泥的大量多糖类物质溶出到上清液中.

由图 2 可知,超声波作用使胞内多糖大量释放出来,EPS 的多糖含量和上清液多糖浓度都有了不同程度的增加;到了消化后期,超声污泥 EPS 的多糖含量小于对照.

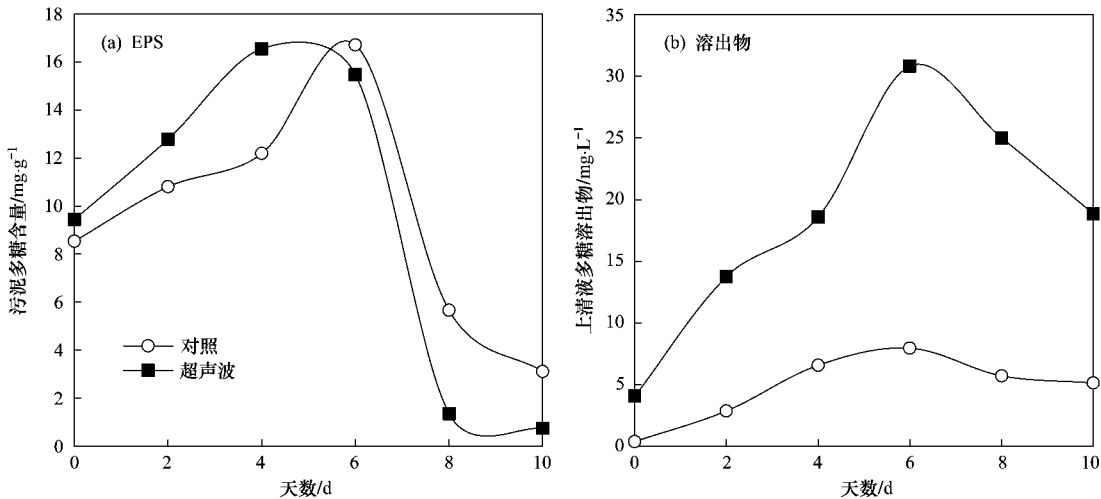


图 2 消化过程中超声污泥和对照的多糖变化趋势比较

Fig. 2 Comparison of variational trend of polysaccharides between ultrasonic sludge and control in digestion

2.3.2 EPS 及溶出物中蛋白质变化

由图 3(a) 可知,超声污泥中蛋白质含量变化呈先增后减的趋势. 消化初期 0 ~ 2 d,超声污泥的蛋白质含量从 5.21 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 上升到峰值 14.50 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;

接着 2 ~ 10 d, 其从 14.50 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 减少到 3.44 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 而对照的蛋白质含量在 0 ~ 2 d 从 4.65 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 上升到 12.01 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,接着减少到最终含量为 3.84 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 由图 3(b) 可知,蛋白质溶出物浓度为 3.84 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 由图 3(b) 可知,蛋白质溶出物浓度

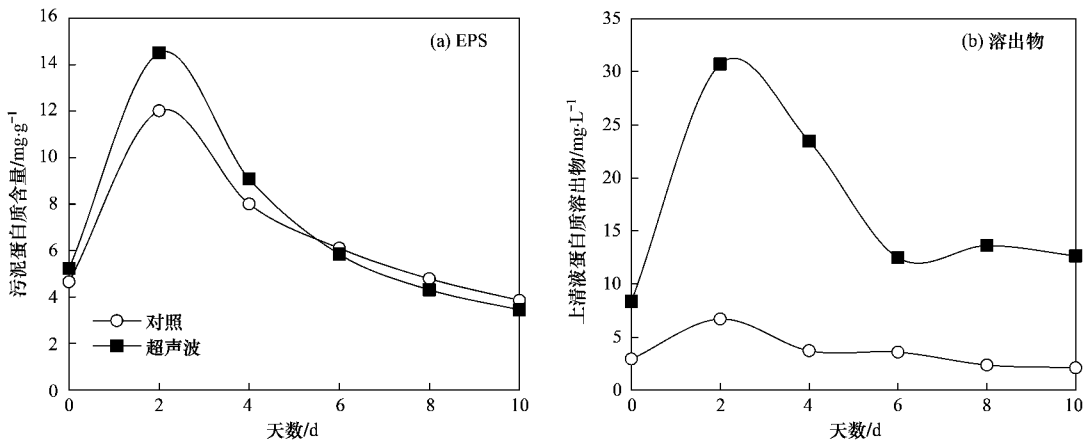


图 3 消化过程中超声污泥和对照的蛋白质变化趋势比较

Fig. 3 Comparison of variational trend of protein between ultrasonic sludge and control in digestion

的变化趋势与污泥趋势相似,经超声处理的污泥,上清液中蛋白质浓度大幅度增加.

污泥中多数蛋白质存在于微生物细胞内,从细胞中释放出更多蛋白质的关键是细胞破碎^[29]. 由图 3 可知,消化 0~6 d,超声波作用释放出大量胞内蛋白质,表现为 EPS 中蛋白质含量的增加以及上清液中蛋白质浓度大幅度升高,消化第 6 d 后,超声污泥 EPS 的蛋白质含量小于对照.

2.3.3 EPS 及溶出物中 DNA 变化

由图 4(a) 可知,DNA 呈先增后减的趋势,其变化特点与蛋白质相似. Liu 等^[30]认为未经处理的污泥 EPS 中核酸含量相对较小,EPS 及上清液中核酸

浓度峰值来自于胞内核酸的大量溢出. 试验开始时,超声污泥和对照的 DNA 含量分别为 $2.29\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.46\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,此时超声污泥的细胞已开始破裂,少量胞内 DNA 溶到 EPS 中. 超声污泥的 DNA 含量在消化前 6 d 大于对照,消化 6 d 后,其 DNA 含量小于对照.

通过检测上清液 DNA 浓度可推测出细胞壁破解的效果. 由图 4(b) 可知,试验开始时,超声污泥和对照的 DNA 溶出物分别为 $6.44\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.19\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,可推测细胞壁开始破裂. EPS 的 DNA 含量与上清液的 DNA 浓度的峰值同样出现在消化第 2 d,可以指示大量细胞壁结构被破坏,大量胞内 DNA 溢出.

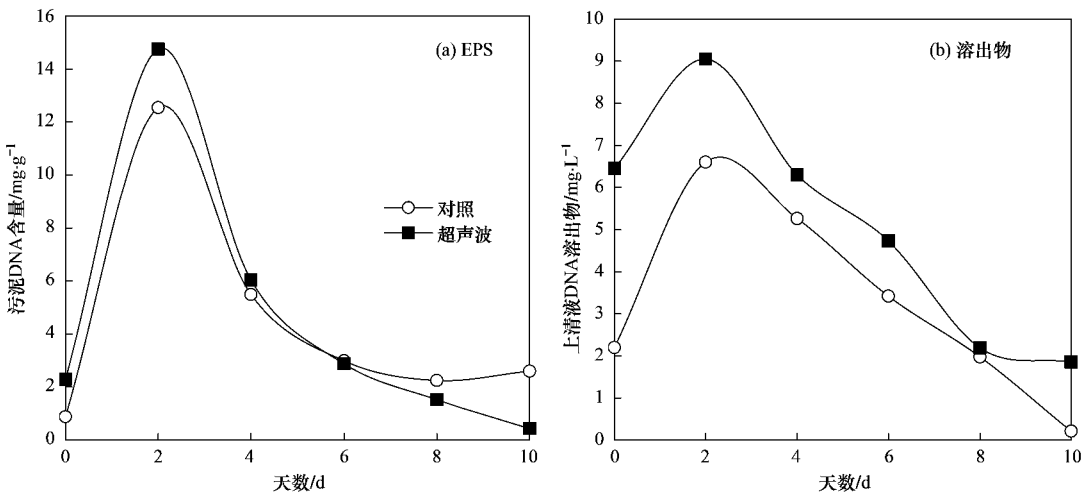


图 4 消化过程中超声污泥和对照的 DNA 变化趋势比较

Fig. 4 Comparison of variational trend of DNA between ultrasonic sludge and control in digestion

2.3.4 EPS 及总溶出物的变化

由图 5(a) 可知,EPS 呈现先增后减的变化趋势. 试验开始时,超声污泥和对照的 EPS 含量分别

为 $16.94\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $14.65\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;消化第 2 d 达到峰值,分别为 $42.03\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $35.35\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,接着逐渐减少. 消化前 6 d 的超声污泥 EPS 含量大于对

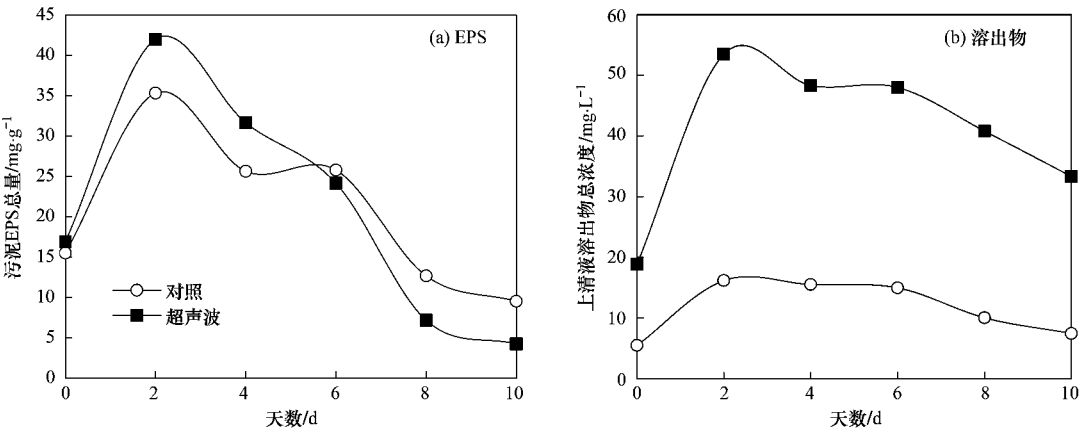


图 5 消化过程中超声污泥和对照的 EPS 和总溶出物变化趋势比较

Fig. 5 Comparison of variational trend of EPS and dissolved substances between ultrasonic sludge and control in digestion

照,消化 6~10 d,超声污泥 EPS 含量小于对照.结合显微镜观察发现第 6 d 的超声污泥出现大量溶胞,指示污泥进入老化状态.

由图 5(b)可知,总溶出物浓度呈现先增后减的变化趋势.试验开始时,超声污泥和对照的总溶出物浓度分别为 $18.88 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,两者在第 2 d 均达到峰值,超声污泥的最大值比初始值高出 $34.61 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,是对照最大值增量的 3.5 倍.

EPS 和总溶出物的变化可推断消化过程中胞内物质对 EPS 含量和上清液浓度的影响.由图 5 可知,超声污泥的胞内物质被大量释放出来,到了消化后期(6~10 d),超声污泥的 EPS 含量少于对照.

图 2~5 中,污泥中 EPS 指标(多糖、蛋白质、DNA 和总量)在消化过程均呈现先增后减的变化规律. EPS 是微生物基质分解与内源呼吸消耗 2 个动态过程共同作用的结果.消化初期(0~2 d),EPS 指标的含量增加.此阶段污泥刚进入消化状态,营养物质丰富,微生物活性高,微生物基质分解导致 EPS 各指标的含量增大;另一方面,消化过程伴随细胞自溶,微生物为维持细胞膜两侧物质浓度的平衡而产出 EPS,此阶段 EPS 的合成速率大于消耗速率.对比图 2~5,消化 2~6 d,除多糖含量外,EPS 各指标的含量开始减少.此阶段污泥体系营养减少,微生物代谢产生的 EPS 减少;且微生物内源呼吸使释放的部分 EPS 作为营养被消耗,此时 EPS 的消耗速率大于合成速率,表现为蛋白质和 DNA 含量减少.李延军等^[31]指出污泥微生物在营养不足时会分泌以多糖为主的 EPS 含量,使多糖含量进一步增加.污泥中多糖类物质种类繁多,水解产物复杂,营养不足的情况下,碳水化合物水解为小分子的多糖甚至单糖^[32];同时微生物自溶消解,大量 EPS 被释放到上清液中,剩余微生物会分泌更多的 EPS 以应对恶劣环境,多糖含多种对微生物具有保护和维持作用的基团^[31],微生物为抵抗恶劣环境而分泌更多的多糖.上清液溶出物主要来源同样来自微生物的基质分解过程和内源呼吸过程^[33],因此消化过程的溶出物变化趋势与 EPS 相似,呈先增后减的变化规律.

超声波可通过破坏污泥絮体,细胞壁结构以及增强细胞膜的通透性使 EPS 和胞内物质溶出^[34],胞内物质溶出到 EPS 和上清液中,因此超声污泥的 EPS 含量受 2 个动态过程影响:释放到 EPS 的胞内物质含量以及 EPS 溶解到上清液的含量.由图 2~5 可知,消化 0~6 d,超声污泥的 EPS 增加的含量大于对照,此时释放到 EPS 的胞内物质含量大于 EPS

释放到上清液的含量;接着 6~10 d,由于前期 EPS 和胞内物质被大量破解释放,表现为 EPS 含量在消化 0~6 d 大于对照以及溶出物浓度大幅度上升,而对照的细胞细胞壁逐渐被破解和 EPS 逐渐释放,因此超声污泥 EPS 含量少于对照,达到超声波促进污泥缺氧/好氧消化效率的目的.

上清液溶出物是可溶性物质的主要组成部分,其浓度可以指示有机物溶出的多少.超声波通过破坏细胞壁结构以及增强细胞膜通透性使胞内物质溶出^[34],并使大部分松散附着的及部分紧密黏附的 EPS 溶解到上清液^[35].由图 2~5 可知,超声污泥的溶出物浓度大幅度增加,表明超声波作用使 EPS 和大量胞内物质溶出到上清液中;可溶性物质的增加使污泥的有机物降解比例提高,因此超声污泥的 VSS 去除率大于对照.

3 污泥 EPS 官能团结构的傅立叶红外变换谱图分析

FT-IR 技术是表征污泥 EPS 官能团结构的有效方法,选取具有代表性的消化天数样品进行红外光谱分析.不同消化天数(0、2、4、10 d)的超声污泥和对照污泥红外特征图谱如图 6. 结果发现,同一消化天数的超声污泥和对照污泥峰型基本一致:在 $3500 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ 区域有一强且宽的峰,这是羟基官能团 O—H 键的伸展峰,说明 EPS 中有大量多糖存在;在 1658 cm^{-1} 处的尖峰是酰胺基的特征峰,表明 EPS 中含蛋白质;在 1380 cm^{-1} 处出现一尖峰,是 C=O 伸缩振动引起的,说明有大量羧基存在;在

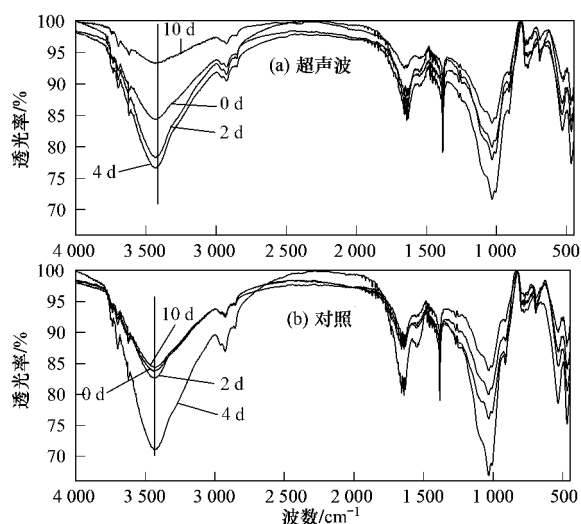


图 6 不同消化天数下超声污泥和对照污泥的 EPS 红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectrum of EPS in ultrasonic sludge and control sludge in different digestion time

1 031 cm^{-1} 处出现强度最强且窄的峰是多聚糖的特征峰;在1 000 ~ 500 cm^{-1} 区域出现多个小尖峰,是红外光谱的“指纹区”,表明有磷基团的存在。

EPS 存在许多基团,特征明显的强频段表示着蛋白质和多聚糖基团的存在,指纹区的一些频段表明有磷酸盐基团的存在,磷酸盐是核酸组成基团之一。红外光谱分析表明蛋白质、多糖以及 DNA 是消化污泥 EPS 的主要成分;同一消化天数,超声污泥和对照污泥的峰型基本一致,显然超声波并未引起污泥 EPS 中多糖、蛋白质等特性有机物结构上的变化;超声污泥和对照污泥在不同消化天数的红外光谱线变化趋势相同,但变化幅度比对照的变化更明显,这可能是超声波对这些特征基团所代表物质的含量产生了影响。

4 结论

(1) 均匀试验中,在超声波声能密度为 0.1 W/mL,超声处理时间 15 min 以及超声处理间隔时间 12 h 的条件下,污泥缺氧/好氧消化效果最好,污泥 VSS 去除率经 10 d 后达到 42.45%。

(2) 超声波-缺氧/好氧消化过程中,污泥 EPS 指标(多糖、蛋白质、DNA 和总量)随消化天数增加呈现先增加后减少的变化趋势,其中蛋白质、DNA 以及总量的峰值均出现在第 2 d,而多糖的峰值出现在第 4 d。消化 0 ~ 6 d,超声污泥的 EPS 含量大于对照,到了消化 6 ~ 10 d,由于前期释放了大量 EPS 和胞内聚合物,超声污泥的 EPS 含量少于对照。

(3) 上清液溶出物浓度随着消化天数的增加呈现先升高后降低的变化趋势。污泥经超声处理后,溶出物浓度大幅度增加。超声污泥的总溶出物最大值比初始值高出 34.61 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,约为对照最大值所增加浓度的 3.5 倍,表明超声波使 EPS 和胞内有机物大量释放到上清液中,可溶性物质的增加使污泥有机物降解比例提高,因此超声污泥的 VSS 去除率大于对照。

(4) 红外光谱分析表明,蛋白质、多糖以及 DNA 是消化污泥 EPS 的主要成分,超声波不会引起污泥 EPS 中多糖、蛋白质等有机物结构的变化。

参考文献:

[1] Frigon J C, Bruneau T, Moletta R, *et al.* Coupled anaerobic-aerobic treatment of whey wastewater in a sequencing batch reactor: proof of concept [J]. *Water Science and Technology*, 2007, **55**(10):201-208.

[2] Al-Ghusain I, Hamoda M F, El-Ghany M A. Nitrogen Transformations during aerobic/anoxic sludge digestion [J].

Bioresource Technology, 2002, **85**(2):147-154.

[3] Daigger G T, Bailey E. Improving aerobic digestion by prethickening, staged operation, and aerobic-anoxic operation: full-scale demonstration [J]. *Water Environment Research*, 2000, **72**(03):260-270.

[4] Jin Y Y, Li H, Mahar R B, *et al.* Combined alkaline and ultrasonic pretreatment of sludge before aerobic digestion [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, **21**(3):279-284.

[5] 李欢,金宜英,聂永丰,等. 污泥超声处理及其在好氧消化中的应用[J]. *环境科学*, 2007, **28**(7):1512-1517.

[6] 龙腾锐,蒋洪波,丁文川. 不同工况的低强度超声波处理对活性污泥活性的影响[J]. *环境科学*, 2007, **28**(2):392-396.

[7] Mohammed R S, Audrey P, Magali C, *et al.* Pre-treatment of activated sludge: Effect of sonication on aerobic and anaerobic digestibility [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **148**(2/3):327-335.

[8] 曾晓岚,龙腾锐,丁文川,等. 低能量超声波辐射提高好氧污泥活性研究[J]. *中国给水排水*, 2006, **22**(5):88-91.

[9] Sangave P C, Gogate P R, Pandit A B. Ultrasound and ozone assisted biological degradation of thermally pretreated and anaerobically pretreated distillery wastewater [J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(1):42-50.

[10] Li H, Jin Y Y, Rasool B M, *et al.* Effects of ultrasonic disintegration on sludge microbial activity and dewaterability [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **161**(2-3):1421-1426.

[11] 蒋建国,张妍,张群芳,等. 超声波对污泥破解及改善其厌氧消化效果的研究[J]. *环境科学*, 2008, **29**(10):2815-2819.

[12] Ding W C, Li D X, Zeng X L, *et al.* Enhancing excess sludge aerobic digestion with Low intensity ultrasound [J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2006, **13**(4):408-411.

[13] Houghton J I, Stephenson T. Effect of influent organic content on digested sludge extracellular polymer content and dewater ability [J]. *Water Research*, 2002, **36**(14):3620-3628.

[14] Elisabeth N, Jan B, Raf D, *et al.* Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, **106**(2-3):83-92.

[15] Liu Y Q, Liu Y, Tay J H. The effects of extracellular polymeric substances on the formation and stability of biogranules [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2004, **65**(2):143-148.

[16] Ni B J, Fang F, Xie W M, *et al.* Characterization of extracellular polymeric substances produced by mixed microorganisms in activated sludge with gel-permeating chromatography, excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy measurement and kinetic modeling [J]. *Water Research*, 2009, **43**(5):1350-1358.

[17] Yu G H, He P J, Shao L M. Characteristics of extracellular polymeric substances (EPS) fractions from excess sludges and their effects on bioflocculability [J]. *Bioresource Technology*, 2009, **100**(13):3193-3198.

[18] Li X Y, Yang S F. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation

- and dewaterability of activated sludge [J]. *Water Research*, 2007, **41**(5):1022-1030.
- [19] Yang S F, Li X Y. Influences of extracellular polymeric substances (EPS) on the characteristics of activated sludge under non-steady-state conditions [J]. *Process Biochemistry*, 2009, **44**(1):91-96.
- [20] Shao L M, Wang G Z, Xu H C, *et al.* Effects of ultrasonic pretreatment on sludge dewaterability and extracellular polymeric substances distribution in mesophilic anaerobic digestion [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, **22**(3):474-480.
- [21] 周健, 栗静静, 龙腾锐, 等. 胞外聚合物 EPS 在废水生物除磷中的作用[J]. *环境科学学报*, 2008, **28**(9): 1758-1762.
- [22] Yu G H, He P J, Shao L M, *et al.* Extracellular proteins, polysaccharides and enzymes impact on sludge aerobic digestion after ultrasonic pretreatment [J]. *Water Research*, 2008, **42**(8-9):1925-1934.
- [23] 邓勃. 分析测试数据的统计处理方法[M]. 北京:清华大学出版社, 1995. 346.
- [24] 张丽丽, 姜理英, 方芳, 等. 好氧颗粒污泥胞外多聚物的提取及成分分析[J]. *环境工程学报*, 2007, **1**(4):127-130.
- [25] 蔡春光, 刘军深, 蔡伟民. 胞外多聚物在好氧颗粒化中的作用机理[J]. *中国环境科学*, 2004, **24**(5):623-626.
- [26] Liu Y Q, Liu Y, Tay J H. The effects of extracellular polymeric substances on the formation and stability of biogranules [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2004, **65**(2):143-148.
- [27] Sunil S, Lee D J. Extraction of extracellular polymeric substances from aerobic granule with compact interior structure [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **154**(1-3):1120-1126.
- [28] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京:中国环境科学出版社, 2002. 354-359.
- [29] 崔静, 董岸杰, 张卫江, 等. 热碱水解提取污泥蛋白质的实验研究[J]. *环境工程学报*, 2009, **3**(10):1889-1892.
- [30] Liu H, Fang H H P. Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges [J]. *Journal of Biotechnology*, 2002, **95**(3):249-256.
- [31] 李延军, 李秀芬, 华兆哲, 等. 好氧颗粒污泥胞外聚合物的产生及其分布[J]. *环境化学*, 2006, **25**(4):439-443.
- [32] 王芬. 超声破解对污泥特性的影响机制与零剩余污泥排放工艺研究[D]. 天津:天津大学, 2007.
- [33] 刘阳, 张捍民, 杨凤林. 活性污泥中微生物胞外聚合物(EPS)影响膜污染机理研究[J]. *高校化学工程学报*, 2008, **22**(2):333-338.
- [34] 喻艳蓉, 丁国际, 邱慧琴, 等. 超声处理对剩余污泥的粒径和溶出物的影响[J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(4):703-708.
- [35] 田禹, 方琳, 黄君礼. 微波辐射预处理对污泥结构及脱水性能的影响[J]. *中国环境科学*, 2006, **26**(4):459-463.