

污泥中蛋白质和多糖的分布对脱水性能的影响

何培培, 余光辉, 邵立明, 何晶晶*

(同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 教育部长江水环境重点实验室, 上海 200092)

摘要:为研究污泥中蛋白质和多糖的组成及空间分布对污泥可脱水性的影响, 采用高温(55℃)及 pH 10.0 和 pH 5.5 控制条件, 进行污泥水解酸化试验; 通过离心和超声波法, 对污泥中蛋白质和多糖在污泥粘液层、松散附着胞外聚合物层、紧密粘附胞外聚合物层及细胞相层的分布, 并对污泥脱水性能(以毛细吸水时间表征)作了跟踪监测. 结果表明, 污泥中蛋白质和多糖主要分布在细胞相层. 在酸性条件下(pH 5.5), 污泥高温水解酸化(第 0 ~ 15 d)使其毛细吸水时间比原污泥稍大, 而最终(第 20 d)稍低; 在碱性条件下(pH 10.0)的污泥水解酸化, 则使污泥毛细吸水时间远大于原污泥. 统计分析结果表明, 污泥脱水性能主要受粘液层的可溶性蛋白质和蛋白质/多糖影响, 几乎不受污泥中的蛋白质、多糖和蛋白质/多糖及其它 EPS 层中的化学组分的影响.

关键词:污泥; 蛋白质; 多糖; 脱水性能; 胞外聚合物

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)12-3457-05

Effect of Proteins and Polysaccharides in Sewage Sludge on Dewaterability

HE Pei-pei, YU Guang-hui, SHAO Li-ming, HE Pin-jing

(Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The thermophilic (55℃) hydrolysis and acidification were conducted in order to investigate the composition and distribution of proteins and polysaccharides and the effect of them on dewaterability of sludge. Sludge flocs were divided into four layers by centrifuge and ultrasound, i.e., slime, loosely bound-extracellular polymeric substances (LB-EPS), tightly bound-EPS (TB-EPS) and cells (Pellet). Results showed that most of proteins and polysaccharides located in pellet. Capillary suction time (CST) during digestion at pH 5.5 was slightly higher than the raw sludge, while CST during digestion at pH 10.0 was markedly higher than the raw sludge. Statistical analysis suggested that CST was affected by soluble proteins and soluble proteins/polysaccharides and virtually no affected by proteins, polysaccharides or proteins/polysaccharides in sludge and other layers except slime.

Key words: sewage sludge; proteins; polysaccharides; dewaterability; extracellular polymeric substances

胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)是微生物在一定的环境条件下, 在其代谢过程中分泌的包围在微生物细胞壁外的多聚物, 一般认为, EPS 占活性污泥总有机质的 50% ~ 90%^[1]. EPS 对污泥絮体的束水容量有重要贡献^[2], 污泥中大部分的水结合在 EPS 中^[3,4], EPS 是除粒径分布之外影响污泥脱水性能的一个主要因素^[5].

对污泥 EPS 与可脱水性的研究包括 EPS 总量、组成、分层分布与可脱水性的关系. 大量测试结果表明, EPS 主要成分是蛋白质和多糖, 两者约占 EPS 总量的 70% ~ 80%^[6,7]. Eriksson 等^[8]报道了 EPS 的存在, 可使脱水性能变差; 而 Houghton 等^[7]则认为, EPS 量与表征污泥可脱水性的毛细吸水时间(capillary suction time, CST)值之间并不是简单的线性关系.

为进一步分析 EPS 性质对污泥脱水性的影响, 引入了 EPS 分层的概念, 即按污泥有机物与细胞相的结合程度, 可分为黏液层(slime)^[9]、松散附着 EPS(loosely bound EPS, LB-EPS)和紧密粘附 EPS(tightly

bound EPS, TB-EPS)^[10], 及细胞相(pellet)本身. 王红武等^[11]通过试验发现, EPS 中 LB 层含量与 TB 层含量之比增大时, 脱水性能是降低的; Li 等^[12]也发现, 污泥 LB-EPS 层含量的增多对污泥的脱水性能有负面影响. 这些研究针对 EPS 为对象讨论了其对污泥 CST 的影响, 而利用污泥分层概念研究污泥 EPS 各层主要化学组成对水解酸化污泥脱水性能的研究还未见报道.

水解酸化是污泥生物厌氧消化的共同步骤, 也是可以改变污泥 EPS 组成及分布的过程. 已有的污泥水解酸化研究大多控制在酸性条件下^[13], 但 Chen 等^[14]也报道了污泥在碱性条件下的水解酸化可以释放更多的可溶性蛋白质和多糖; 温度也是污泥水解酸化 EPS 变化的主要影响因素, 如周健等^[15]试验

收稿日期: 2007-11-04; 修订日期: 2007-12-23

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z384)

作者简介: 何培培(1983 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废物处理与资源化.

* 通讯联系人, E-mail: solidwaste@mail.tongji.edu.cn

发现温度由 15℃ 上升为 30℃ 时, EPS 量增加了 14% .而目前对污泥水解酸化的 EPS 分层解析, 及其与污泥脱水性之间关系的研究还鲜见报道.

本研究选取 pH 5.5 和 pH 10.0 这 2 种控制条件, 进行活性污泥高温(55℃)水解酸化试验, 分析了水解酸化过程中, 污泥 EPS 主要组分蛋白质和多糖组成, 及其分层分布的变化, 以及这种变化与污泥可脱水性(以 CST 表征)之间的相关性.

表 1 活性污泥性质
Table 1 Characteristics of activated sludge

pH	TSS /mg•L ⁻¹	VSS /mg•L ⁻¹	COD /mg•L ⁻¹	SCOD /mg•L ⁻¹	CST /s	蛋白质/VSS /mg•g ⁻¹	多糖/ VSS /mg•g ⁻¹	电导率 /μS•cm ⁻¹
6.4±0.1	7.1±0.4	6.7±0.0	9 100±380	94±5	9.7±0.6	670±99	96±14	331±14

1.2.1 水解酸化运行条件

备用污泥取出混匀, 分别取 1 L 置于 1.5 L 密闭反应瓶中. 反应开始时, 先用氮气吹脱 60 s 以驱赶瓶内剩余的空气, 然后把反应装置置于 55℃ 恒温摇床(THZ-031, 上海申能博彩生物科技有限公司)中, 转速为 100 r/min. 消化过程中, 每天用 2 mol/L NaOH 或 2 mol/L HCl 溶液调节反应瓶的 pH 值, 使之维持在 pH 5.5 或 10.0. 反应瓶每 5 d 取样测试各指标.

1.2.2 污泥分层方法

污泥分层采用离心和超声波法^[16]. 步骤如下: 取污泥 50 mL, 以 3 000 r/min 的转速离心 15 min 后, 收集的上清液为 slime 层; 沉淀物用缓冲液稀释到原体积(50 mL), 然后再以 7 400 r/min 转速离心 15 min, 收集的上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后其中的有机物为 LB-EPS; 所剩沉淀物再用缓冲液稀释到原体积(50 mL), 先超声波(20 kHz, 480 W, 10 min), 再以 15 000 r/min 的转速离心 20 min, 收集的上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后其中的有机物为 TB-EPS; 沉淀物再用缓冲液稀释到原体积(50 mL)混匀, 即为 pellet 层.

缓冲液成分: Na₃PO₄ 2×10⁻³ mol•L⁻¹; NaH₂PO₄ 4×10⁻³ mol•L⁻¹; NaCl 9×10⁻³ mol•L⁻¹; KCl 1×10⁻³ mol•L⁻¹. 该缓冲液使用前, 调节其电导率与所用污泥电导率(见表 1)相同.

1.3 分析方法

毛细吸水时间 CST 值测定采用 CST 仪(型号: 304M, Triton Electronics, 英国), 将少量污泥样品置于不锈钢漏斗内, 开启仪器, 至报警声响起时即可读取 CST 值; 蛋白质测定采用 Lowry 法^[17]; 多糖测定采用 Anthone 法^[18]; pH 和电导率测定采用 PHS-2F 数字

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用污泥取自上海市某城市污水处理厂曝气池, 污泥取回后先静置 2 h, 倒掉上清液, 然后过 1.2 mm 筛. 过筛后污泥置于(4±1)℃ 冰箱保存备用, 其性质见表 1.

1.2 试验方法

pH 计和 DDSJ-308A 电导率计(上海精密科学仪器有限公司); 样品通过中速定性滤纸后得到的滤液的 COD 值为 SCOD, SCOD 和 COD 采用 HACH 公司仪器测定(HACH DR/2000, HACH 公司); TSS 和 VSS 采用 US EPA 法^[19]; 统计分析采用 SPSS11.0 (SPSS, Chicago, USA).

2 结果与讨论

2.1 污泥中蛋白质和多糖分层分布及在水解酸化过程中的变化

图 1 和图 2 为污泥中蛋白质和多糖的分布, 及在 2 种条件下的水解酸化过程中的变化. 从图 1 和图 2 中可以看出, 原污泥 VSS 中的蛋白质含量为 666.6 mg•g⁻¹, 占污泥总有机质的 66.7%; VSS 中的多糖含量为 95.6 mg•g⁻¹, 占污泥有机质的 9.6%; 两者之和占污泥总有机组分的 76.2%, 这与文献[6, 7]中的结果是一致的, 也说明本实验采用了典型的城市污水厂污泥. 原状污泥中蛋白质和多糖主要分布在 pellet 层, 分别占污泥总蛋白质和多糖的 89.1% 和 32.5%; 在 TB-EPS 层中, 蛋白质和多糖分别约占 10.7% 和 25.1%; 在 slime 层和 LB-EPS 层, 蛋白质几乎没有, 而多糖则分别占 20.6% 和 21.9%. 说明蛋白质和多糖在污泥各层中的分布模式是不同的.

从蛋白质和多糖的分布模式可以推知, 降解它们的相应的酶(蛋白酶、淀粉酶)的分布模式也应不同. Yu 等^[16]采用了 7 种 EPS 提取方法, 研究发现蛋白酶主要分布在 pellet 层, 淀粉酶很大一部分(44%~65%)分布在 LB-EPS 层, 其余均均匀分布在各层, 这与本研究的有机物分层分布是相对应的.

在水解酸化过程中, pellet 层中的蛋白质在碱性

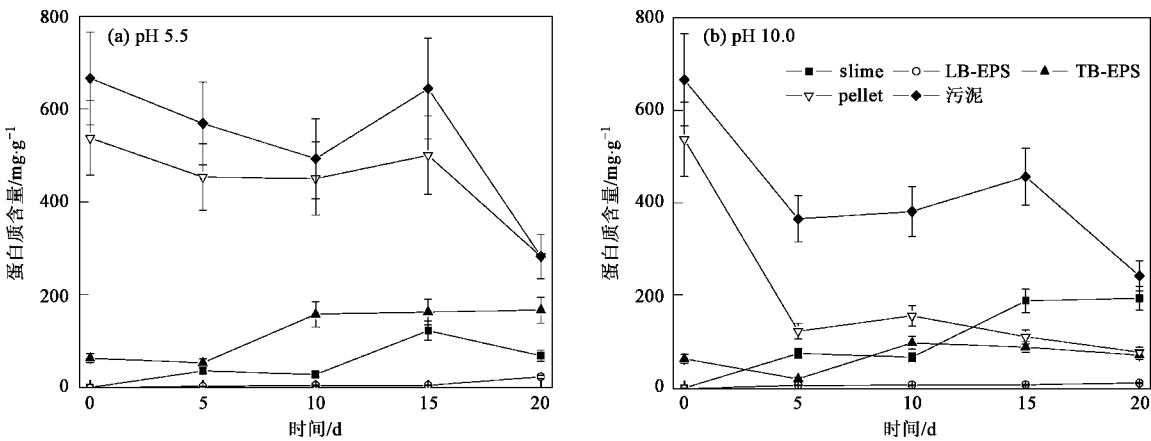


图 1 水解酸化过程中蛋白质的变化

Fig.1 Variation of protein during hydrolysis and acidification

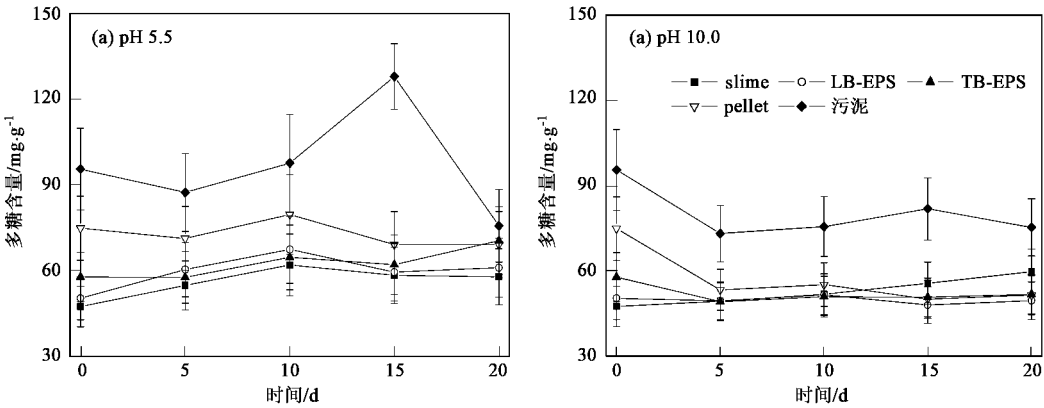


图 2 水解酸化过程中多糖的变化

Fig.2 Variation of polysaccharides during hydrolysis and acidification

条件下[图 1(b)]明显比在酸性条件下[图 1(a)]降解快.在水解酸化第 5 d 时, pellet 层蛋白质在碱性条件下的水解中为 124.3 mg·g⁻¹,而在酸性条件下的水解中为 454.3 mg·g⁻¹,即碱性条件下的水解降解的量约为酸性的 5 倍.这表明碱性条件下的水解比酸性条件下的水解更有效.在水解酸化的第 5 ~ 15 d, 2 种条件下的污泥蛋白质含量变化均不大;第 15 ~ 20 d, 2 种条件下的污泥蛋白质含量均明显减少,但酸性水解幅度更大,碱性水解 pellet 层蛋白质变化不大, TB 层的蛋白质也有所减少.这可能是在碱性条件下细胞一部分死亡而释放出一些可溶物^[15],及蛋白质从不溶态转化为可溶态,这与 slime 层中蛋白质随消化时间的增加而不断增大,且碱性条件下此层中的蛋白质含量高于酸性条件下的结果相一致的.该现象也说明污泥在碱性条件下释放出了大量的可溶性大分子有机质(蛋白质).

多糖含量的变化曲线与上述蛋白质有类似的规律,不同之处在于 pellet、TB-EPS、LB-EPS 层中的不溶态的多糖都大量减少,而 slime 层可溶态的多糖有所增加.造成水解酸化过程中,多糖与蛋白质变化规律不同的原因可能与它们在污泥中的分布模式有关(见图 1 和图 2).

2.2 水解酸化过程中 CST 的变化

CST 是污泥厌氧消化过程中的一个重要指标,常用来表征污泥的脱水性能, CST 值越小,脱水性能则越好.本研究考察了 pH 5.5 和 pH 10.0 这 2 种高温(55℃)消化工艺中 CST 的变化.

图 3 为 2 种水解酸化工艺中 CST 的变化曲线.可以看出,污泥水解酸化过程中, CST 在 pH 5.5 条件下变化幅度较小,仅比原污泥略有增加,甚至在第 20 d 消化结束时(为 12.6 s)比原污泥还稍低.说明在 20 d 的水解酸化过程中,酸性工艺条件下污泥脱

水性能仅稍变差,但变化幅度不大;且在消化过程结束(20 d)时,脱水性能反而比原污泥稍好.

而在 pH 10.0 的条件下,CST 比原污泥明显高出很多.消化时间在第 0~5 d 时,CST 从 9.7 s 快速上升至 445.1 s(约为原污泥的 46 倍),然后经历了一个波动的过程,反应结束时降为 378.5 s,表明在碱性工艺条件下污泥脱水性能严重劣化.这一结果与 Vallom 等^[20]发现在高 pH 条件下,EPS 溶解释放的胞内物质可作为高分子的聚合电解质从而使得脱水性能提高的结论是相反的,从而也说明胞内物质作为高分子聚合电解质的作用对污泥脱水性能的影响并不是主要的.可能的解释是胞内物质作为高分子聚合电解质使一些大分子物质聚合在一起形成小污泥絮体,而这些小污泥絮体堵塞了过滤时滤纸的孔径,导致 CST 上升.

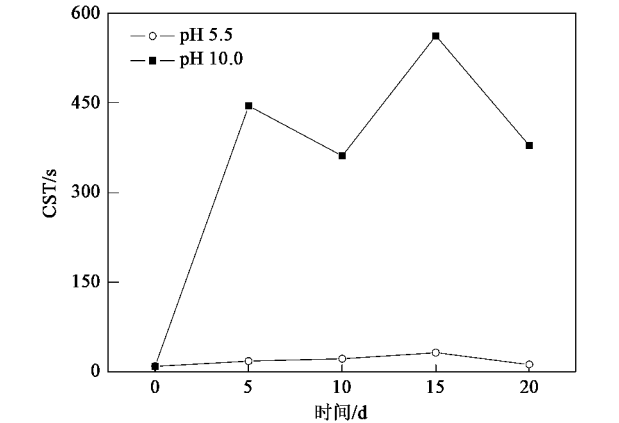


图3 水解酸化过程中 CST 的变化

Fig.3 CST in different hydrolysis and acidification

2.3 影响污泥脱水性能的因素

表2 污泥及其各层中蛋白质、多糖和蛋白质/多糖与 CST 的 Pearson 相关系数¹⁾(n = 17)

Table 2 Pearson coefficients of correlation (R) for linear regression between CST and chemical compositions (n = 17)

化学组分	分层	CST/s	化学组分	分层	CST/s	化学组分	分层	CST/s
蛋白质	slime	0.631 **	多糖	slime	0.069	蛋白质/多糖	slime	0.668 **
	LB-EPS	0.141		LB-EPS	-0.290		LB-EPS	0.252
	TB-EPS	-0.291		TB-EPS	-0.369		TB-EPS	-0.170
	pellet	-0.864 **		pellet	-0.536 *		pellet	-0.857 **
	污泥	-0.457		污泥	-0.527 *		污泥	0.034

1) ** 表示 $p < 0.01$; * 表示 $p < 0.05$

3 结论

(1) 在 pH 5.5 和 pH 10.0 这 2 种不同的水解酸化工艺条件下,前者污泥脱水性能明显比后者好.这

污泥与 EPS 中的蛋白质和多糖对污泥的脱水性能有重要贡献.表 2 为污泥及其各层中蛋白质、多糖和蛋白质/多糖与 CST 的 Pearson 相关系数.从结果可以发现,TB-EPS 和 LB-EPS 层中蛋白质、多糖和蛋白质/多糖与 CST 没有显著相关性($R < 0.252, p > 0.05$),表明 EPS 中蛋白质、多糖和蛋白质/多糖的组成不影响 CST 值,这与 Houghton 等^[7]的研究结论是一致的.然而,Jin 等^[2]认为 CST 与 EPS 中的蛋白质和多糖呈负相关性,Morgan 等^[21]则认为污泥的脱水性能是与 EPS 中的蛋白质/多糖相关的.上述不同的研究结果可能与实验所用的污泥及 EPS 的提取方法不同有关.同时,CST 与原污泥中的蛋白质和蛋白质/多糖相关性不显著,但与多糖含量呈负相关性($R = -0.536, p < 0.05$),表明污泥中的多糖比蛋白质对污泥脱水性能的影响更大.

从表 2 还可以看出,CST 与 slime 层中的蛋白质呈显著正相关($R = 0.631, p < 0.01$),而与 slime 层中的多糖几乎没有相关性($R = 0.069, p > 0.05$);同时,CST 还与 slime 层蛋白质/多糖呈显著正相关($R = 0.668, p < 0.01$).说明 slime 层中的蛋白质含量增多或蛋白质/多糖升高时,可导致 CST 的上升,使污泥脱水性能变差.原因可能是释放到污泥 slime 层的大分子有机物在过滤过程中导致了 CST 的上升.

而 pellet 层中蛋白质、多糖和蛋白质/多糖与 CST 呈显著负相关($R > -0.536, p < 0.05$),表明 pellet 层中蛋白质、多糖和蛋白质/多糖越高,则污泥脱水性能越差.说明污泥絮体中的蛋白质和多糖只要不释放到外层(slime 层),即不变为可溶态,污泥的脱水性能就不会劣化.这可能是源于 pellet 层的蛋白质和多糖对污泥 EPS 水分的结合有重要贡献.

可能是由于污泥在碱性条件下释放出了大量的可溶性大分子有机质(蛋白质),导致过滤过程中脱水性能变差.

(2) 污泥中蛋白质和多糖主要分布在 pellet 层,

分别占污泥总蛋白质和多糖的 89.1% 和 32.5%; 在 TB-EPS 层中, 蛋白质和多糖分别约占 10.7% 和 25.1%; 在 slime 层和 LB-EPS 层, 蛋白质几乎没有, 而多糖则分别占 20.6% 和 21.9% . 说明蛋白质和多糖在污泥各层中的分布模式不同.

(3) 通过污泥分层方法, 可以揭示消化过程中不溶态的蛋白质和多糖从 pellet 层转移到了可溶态的 slime 层, 表明污泥中可溶态的蛋白质、多糖和蛋白质/多糖的变化会影响污泥的脱水性能. slime 层中的蛋白质或蛋白质/多糖升高时, 可使 CST 值增大, 而 EPS 层中蛋白质、多糖和蛋白质/多糖的变化对 CST 值并无影响.

参考文献:

[1] Urbainetal V. Bioflocculation in activated sludge: an analytic approach[J]. Water Research, 1993, **27**(5): 829-838.

[2] Jin B, Britt M W, Paul L. Impacts of morphological, physical and chemical properties of sludge flocs on dewaterability of activated sludge[J]. Chemical Engineer Journal, 2004, **98**: 115-126.

[3] Keiding K, Wybrandt I, Nielsen P H. Remember the water: a comment on EPS colligative properties [J]. Water Science Technology, 2001, **43**: 17-23.

[4] Eriksson L, Steen I, Tendaj M. Evaluation of sludge properties at an activated sludge plant[J]. Water Science Technology, 1992, **25**: 251-265.

[5] Kang S M, Kishimoto M, Shioya S, *et al.* Dewatering characteristics of activated sludges and effect of extracellular polymer[J]. Journal Fermental Bioengineering, 1989, **68**(2): 117-122.

[6] Dignac M F, Urbain V, Rybacki D, *et al.* Chemical description of extracellular polymers: implication on activated sludge floc structure [J]. Water Science Technology, 1998, **38**(8-9): 45-53.

[7] Houghton J I, Stephenson T. Effect of influent organic content on digested sludge extracellular polymer content and dewaterability[J]. Water Research, 2002, **36**: 3620-3628.

[8] Eriksson L, Alm B. Study of flocculation mechanism by observing effects of a complexing agent on activated sludge properties[J].

Water Science Technology, 1991, **24**(7): 21-28.

[9] Frølund B, Keiding K, Nielsen P. Enzymatic activity in the activated sludge flocs matrix[J]. Applied Microbiology Biotechnology, 1995, **43**: 755-761.

[10] Poxon T L, Darby J L. Extracellular polyanions in digested sludge: measurement and relationship to sludge dewaterability[J]. Water Research, 1997, **31**(4): 749-758.

[11] 王红武, 李晓岩, 赵庆祥. 活性污泥的表面特性与其沉降脱水性能的关系[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2004, **44** (6): 766-769.

[12] 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**: 1022-1030.

[13] Yu H Q, Zheng X J, Hu Z H, *et al.* High-rate anaerobic hydrolysis and acidogenesis of sewage sludge in a modified upflow reactor[J]. Water Science and Technology, 2003, **48**(4): 69-75.

[14] Chen Y G, Jiang S, Yuan H Y, *et al.* Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs [J]. Water Research, 2007, **41**: 683-689.

[15] 周健, 柴宏祥, 龙腾锐. 活性污泥胞外聚合物 EPS 的影响因素研究[J]. 给水排水, 2005, **31**(8): 19-23.

[16] Yu G H, He P J, Shao L M, *et al.* Enzyme activities in activated sludge flocs[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2007, **77** (3): 605-612.

[17] Lowry O H, Rosebrough N J, Farn A, *et al.* Protein measurement with the folin phenol reagent[J]. Journal of Biological Chemistry, 1951, **193**: 265-275.

[18] Gaudy A F. Colorimetric determination of protein and carbohydrate [J]. Industrial Water Wastes, 1962, **7**: 17-22.

[19] APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater[M]. Washington, DC, USA: Americal Public Health Association, 1998.

[20] Vallom J K, McLoughlin A J. Lysis as a factor in sludge flocculation [J]. Water Research, 1984, **18**(12): 1523-1528.

[21] Morgan J W, Forster C F, Evison L. A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludges [J]. Water Research, 1990, **24**: 743-750.