

曝气强度对膜生物反应器中胞外聚合物组成及分布的影响

陈春梅^{1,2}, 张君^{1,2}, 李秀芬^{*1,2}, 王新华^{1,2}, 任月萍^{1,2}

(1. 江南大学 环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: 以膜生物反应器处理模拟生活废水为研究体系, 研究了曝气强度对系统比耗氧速率、胞外聚合物含量及分布的影响。结果表明, 随着曝气强度增大, 比耗氧速率增加, 反应器内上清液胞外聚合物含量下降, 污泥胞外聚合物含量则变化不大, 且胞外聚合物组成均以多糖为主。然而, 膜污染层中溶解态胞外聚合物及总胞外聚合物含量随曝气强度升高而增加, 其组成以蛋白质为主。膜污染速率与污泥混合液溶解态胞外聚合物中蛋白质与多糖的比值呈正相关。

关键词: 曝气强度; 膜生物反应器; 胞外聚合物

中图分类号: X 703 文献标志码: A 文章编号: 1673—1689(2015)09—0920—06

Effect of Aeration Intensity on the Components of Extracellular Polymeric Substances and Their Distribution in Membrane Bioreactor System

CHEN Chunmei^{1,2}, ZHANG Jun^{1,2}, LI Xiufen^{*1,2}, WANG Xinhua^{1,2}, REN Yueping^{1,2}

(1. School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Wuxi 214122, China)

Abstract: In this study, the effect of aeration intensity on specific oxygen utilization rate (SOUR), the content of extracellular polymeric substances (EPS) and their distribution during synthetic wastewater treating was investigated in membrane bioreactor (MBR) system. The results showed that SOUR was increased and the EPS content in the MBR supernatant dropped by increasing the aeration intensity, but it didn't change much in sludge. The EPS both in supernatant and sludge were dominated by polysaccharides. However, the EPS content in membrane fouling layer increased along with the aeration intensity and was mainly consisted of proteins. The membrane-fouling rate was in proportion to the proteins/polysaccharides ratio in soluble EPS of the mixed liquid.

Keywords: aeration intensity, membrane bioreactor, extracellular polymeric substances

近年来,作为废水物理与生物处理技术的优势组合,以剩余污泥产量低和高效脱氮见长、以污水

资源化(或回用)和无害化为最终目标的膜生物反应器(Membrane Bioreactor, MBR)技术已在污水处

收稿日期: 2014-09-08

基金项目: 国家 863 计划重点项目(2012AA063407); 国家自然科学基金项目(50678073); 江苏省“六大人才高峰”资助项目(2011-JNHB-004)。

* 通信作者: 李秀芬(1968—), 女, 河北唐山人, 工学博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事环境生物技术及生物化工研究。

E-mail: xfli@jiangnan.edu.cn

理领域得到广泛的应用。据统计,我国投入运行或在建的 MBR 系统已超过 500 套,其中万吨级 MBR 系统近 20 套^[1]。然而,国内外实践表明,膜污染始终是制约 MBR 稳定运行的主要障碍^[2]。

研究表明^[3],膜污染主要是由胞外聚合物(Extracellular polymeric substance,EPS)引起的。早在 1988 年,Flemming 就提出了膜生物污染的 4 阶段学说。该学说认为,膜的生物污染分为 4 个阶段。第一阶段:多糖、蛋白质、腐殖质与其它微生物的代谢产物等大分子有机物在膜表面的吸附,形成一层具备微生物生存条件的生物膜。第二阶段:体系中粘附速度快的细胞完成初期粘附过程,且死亡与活细菌在这一阶段的粘附行为是相同的。第三阶段:由于后续大量不同菌种的粘附,特别是胞外聚合物的形成,加剧了微生物的群聚和繁殖。第四阶段:在膜表面形成了一层生物膜,造成膜的不可逆阻塞/污染,使产水阻力增加。显然,EPS 在膜表面、膜孔内以及膜中空纤维/膜片间的累积(即生物污染)将直接影响 MBR 的效率和经济性。

EPS 是一定环境条件下活性污泥中的微生物主要是细菌分泌的用于自我保护和相互粘附的细胞代谢产物或细胞自溶物,主要成分为蛋白质、多糖、腐殖质和核酸等^[4-5]。通常,MBR 中曝气强度越大,膜面水力剪切力越大,膜面污染物越难以附着沉积,亦可促使膜表面已沉积污染物脱附,可大大缓解膜污染。因此,超强曝气是 MBR 工程中普遍采用的膜污染防治措施之一。而微生物抵御外界环境条件(包括水力剪切力或曝气强度)变化的方式之一是分泌释放更多的 EPS。Starkey 和 Kar^[6]的研究结果即表明,当系统处于限氧和氧被耗尽的情况下(即曝气量较低),EPS 的形成受到抑制。曝气强度与 EPS 密切相关。研究曝气强度对 MBR 中 EPS 组成及分布的影响,可为膜污染防治提供有益参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验装置如图 1 所示,为一体式 MBR 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(Polyvinylidene Fluoride,PVDF)中空纤维微滤膜,膜面积为 2 m²,膜孔径为 0.2 μm,纤维内径为 0.65 mm,外径为 1.0 mm。反应器主体为矩形有机玻璃容器,总容积达 100 L,有效容积为 80 L。

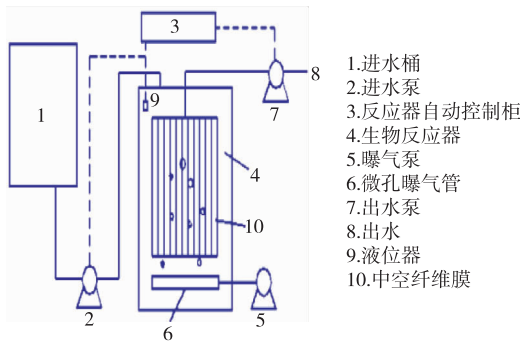


图 1 MBR 实验装置

Fig. 1 Schematic of MBR

实验用水为人工配制模拟废水,主要由葡萄糖、碳酸氢铵、磷酸二氢钾、乙酸钠、蛋白胨、酵母膏及少量微量元素组成,COD 在 330~400 mg/L 之间,NH₃-N 质量浓度为 30 mg/L,pH 值为 7.0±0.2。模拟废水组成如表 1 所示。

表 1 模拟废水的组成

Table 1 Components of synthetic wastewater

组成	质量浓度/(mg/L)
葡萄糖	325.0
NH ₄ HCO ₃	177.0
MgSO ₄ ·7H ₂ O	2.4
CaCl ₂	1.0
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.3
NaHCO ₃	60.0
乙酸钠	58.0
蛋白胨	39.0
牛肉膏	20.0

1.2 实验条件

接种污泥取自无锡市芦村污水处理厂的剩余污泥,初始接种污泥质量浓度为 3 g/L,其 MLVSS/MLSS 比值为 0.41。采用恒通量操作模式,膜通量控制在 6 L/(m²·h)左右(除特殊说明外,所指通量均为瞬时通量),反应器进出水为自动控制。实验期间,污泥停留时间为 20 d,室温运行。

在曝气强度(相对于膜面积)分别为 800、600 L/(m²·h)和 400 L/(m²·h)条件下启动 MBR 反应器,运行稳定后,不同曝气强度的 COD 去除率均高于 94%,系统出水 COD 均低于 36 mg/L^[7],此时,取出膜组件,小心刮去膜面沉积物,并取一定体积的污泥混合液,分别测定比耗氧速率、上清液 EPS 组成及含量、污泥 EPS 组成及含量和膜面沉积物中 EPS 组成及含量,研究曝气强度对 EPS 组成及分布的影响。

1.3 分析测试项目及方法

取一定体积的污泥混合液, 8 000 r/min 离心 10 min, 所得上清液用于测定反应器上清液中 EPS 的含量^[8]。分别将上述沉淀物和膜面沉积物再悬浮于质量分数 0.9% 的 NaCl 溶液中, 80 ℃ 水浴热提取 30 min, 然后 12 000 r/min 离心 15 min, 上清液分别用于测定污泥和膜面沉积物中 EPS 的含量。EPS 中蛋白质和多糖分别采用考马斯亮蓝 G250 染色法和苯酚-硫酸法测定^[9]。

污泥比耗氧速率 (Specific oxygen utilization rate, SOUR) 采用标准方法测定^[10]。

2 结果与讨论

2.1 污泥比耗氧速率

由于含碳有机物、氨氮等物质的去除都是耗氧过程, 因此, SOUR (单位时间内单位质量的活性污泥所消耗的氧量) 的大小可用来表征有机污染物去除过程中好氧微生物的活性, 它从微生物呼吸角度反映了基质代谢情况^[11]。不同曝气强度下污泥 SOUR 的变化情况如图 2 所示。可见, 随曝气强度增加, 污泥比耗氧速率呈上升趋势, 从 400 L/(m²·h) 时的 18.35 mg/(g·h) 升高到 800 L/(m²·h) 时的 24.96 mg/(g·h), 表明随着曝气强度增加, 微生物活动加剧。

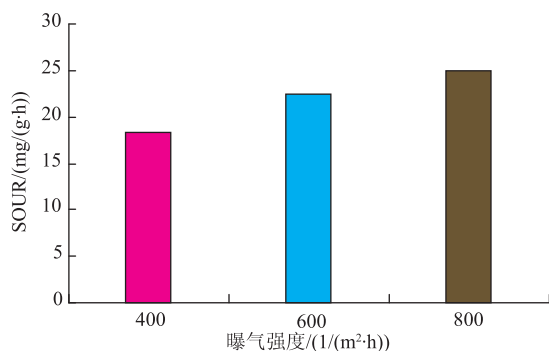


图 2 污泥比耗氧速率的变化

Fig. 2 Variations in sludge SOUR

2.2 反应器上清液中 EPS 组成及含量

图 3 为不同曝气强度条件下反应器上清液中 EPS 的组成及含量的变化情况。随着曝气强度升高, 反应器上清液中的蛋白质、多糖及 EPS 总量大体呈下降趋势, 当曝气强度为 800 L/(m²·h) 时, 蛋白质、多糖及 EPS 质量分数分别为 0.06、0.43 mg/g 和 0.49 mg/g。上清液中 EPS 含量取决于微生物产生 EPS 与降解消耗 EPS 的动态平衡。生物处理系统

中, 微生物生长代谢及细胞自溶 (或内源呼吸) 均产生 EPS, 而 EPS 特别是胞外蛋白质和多糖又是可以生物降解的, 当曝气强度升高时, 体系溶解氧浓度增大, 微生物活动加剧 (图 2), 体系累积的 EPS 作为基质被降解利用。

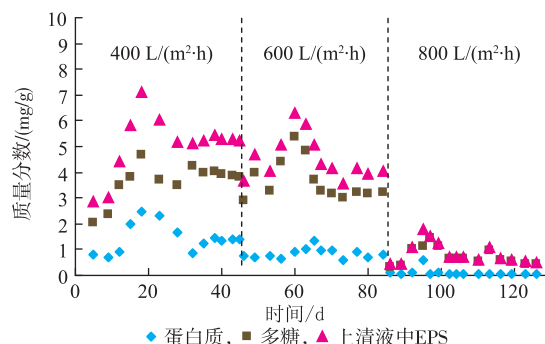


图 3 上清液中 EPS 组成及质量分数的变化

Fig. 3 Variations in EPS components and their contents in supernatant

EPS 是影响活性污泥相对疏水性的根由^[12]。研究表明, EPS 的疏水部分主要由蛋白质组成, 带有疏水部位的氨基酸对微生物絮体的疏水性影响很大。而多糖中含有羧基等亲水性基团, 使污泥表面具有较高的亲水性, 蛋白质与多糖的质量比值能准确地表现污泥的疏水性^[13]。反应器上清液中的 EPS 以多糖为主, 运行稳定后, 曝气强度为 400、600 和 800 L/(m²·h) 时的蛋白质与多糖的质量比值分别为 0.35、0.24 和 0.16。此外, 在每个曝气强度运行周期内, 上清液 EPS 含量都呈先增加后降低的趋势, 可能是由于体系环境条件发生变化时, 微生物分泌较多 EPS 作为应答, 随着运行时间延长, 微生物逐渐适应环境变化, 累积的 EPS 逐渐被降解。吴金玲^[14]等关于膜污染造成的膜过滤阻力与溶解态 EPS 浓度的相关关系研究中发现, 随着曝气强度增加, 膜污染速率降低, 这与上清液中 EPS 含量的变化趋势一致。曝气强度增加可以缓解膜污染, 但缓解机理并不仅仅局限于较大的曝气强度产生较强的膜面剪切力, 还与体系上清液中 EPS 的组成及含量密切相关。

2.3 污泥 EPS 组成及含量

如图 4 所示, MBR 反应器中曝气强度对污泥中总 EPS 组成及含量的影响不大, 且均以多糖为主, 当曝气强度为 400、600 L/(m²·h) 和 800 L/(m²·h) 时, 多糖、蛋白质及总 EPS 含量几乎没有变化。结合图 3 可知, 当曝气强度发生变化时, 微生物作为应

答分泌的 EPS 主要为溶解态 EPS,对污泥 EPS 的组成及含量影响不大,这一特性使得微生物对外界环境的变化具有较好的抵抗能力。李绍峰^[15]等人研究了 EPS 与 MBR 中污泥活性的关系,结果表明,EPS 含量增加,污泥活性随之增强,同时大量研究确认,EPS 的增加会导致更严重的膜污染。这一结果说明,引起膜污染的主要是体系上清液中的溶解态 EPS。

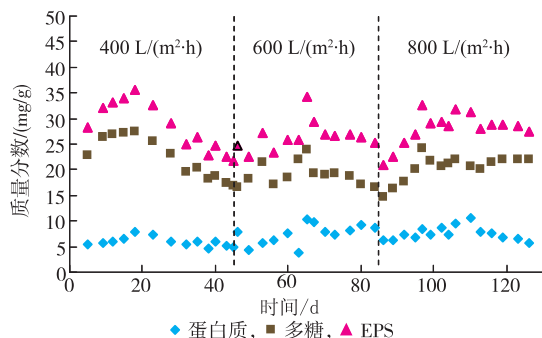


图 4 污泥 EPS 组成及其质量分数的变化

Fig. 4 Variations in EPS components and its contents in sludge

2.4 膜面污染层 EPS 组成及含量

膜面污染层 EPS 的组成及含量与 MBR 污泥混合液中的 EPS 密切相关。图 5 和图 6 分别给出了膜面污染层中溶解态 EPS 和总 EPS 的组成及含量。随着曝气强度增加,膜污染层沉积物中的溶解态 EPS 和总 EPS 含量均增大,与污泥混合液相比,溶解态 EPS 在总 EPS 中的质量比例大幅增加,由 0.1 左右增到 0.6,可能是因为溶解态 EPS 更容易与膜面接触。此外,膜面污染物以蛋白质为主,膜面污染层溶解态 EPS 中蛋白质与多糖的质量比值在 1.1~2.0 之间,总 EPS 中蛋白质与多糖的质量比值在 1.0~1.8 之间,可能是蛋白质在膜上的选择性吸附所致。

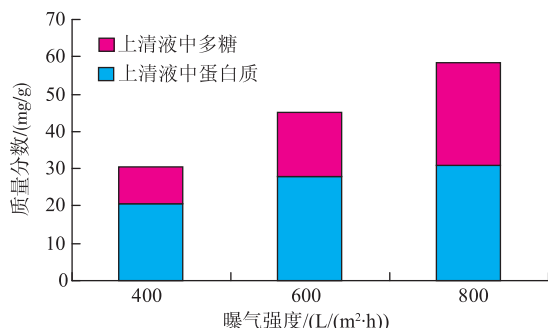


图 5 膜面污染层溶解态 EPS 组成及其质量分数的变化

Fig. 5 Variations in soluble EPS components and their contents in membrane fouling layer

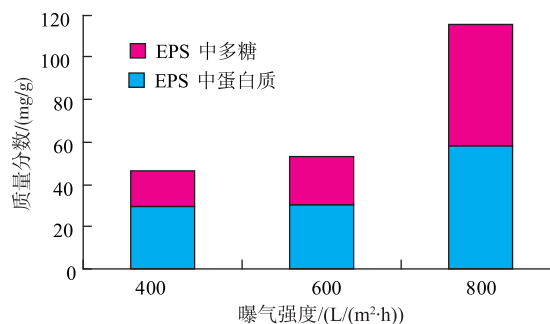


图 6 膜面污染层不溶性 EPS 组成及其质量分数的变化

Fig. 6 Variations in insoluble EPS components and their contents in membrane fouling layer

表明,与混合液中污泥 EPS 变化趋势相似,蛋白质与多糖质量比值均随曝气强度增加而减小。

2.5 MBR 中的 EPS 分布

为了更好地比较和理解不同曝气强度时 EPS 在反应器上清液、污泥及膜污染层中的组成及含量,了解其分布特征,解析其在膜污染中的作用,将上述有关 EPS 的结果列于表 2。可见:

- 1) 与污泥混合液相比,膜面污染层中溶解态 EPS 所占质量比例降低;
- 2) 污泥混合液中溶解态与结合态 EPS 均以多糖为主,而膜面污染层中溶解态与结合态 EPS 均以蛋白质为主;
- 3) 膜污染速率与污泥混合液溶解态 EPS 中蛋白质与多糖的质量比值呈现出良好的正相关性。

导致上述结果的主要原因可能是:相比于结合态 EPS,溶解态 EPS 与膜表面接触的机会较多,更容易于膜表面吸附沉积,而膜面污染层中溶解态与结合态 EPS 均以蛋白质为主,即蛋白质成为了膜面滤饼层的主要组成部分,膜面污泥中蛋白质的增加一方面可能是由沉积在膜表面的污泥中微生物得不到足够的营养基质,通过内源呼吸所致;另一方面,部分大分子蛋白质本身就可以直接作为膜污染物堵塞膜孔,或者吸附并沉积在膜表面,因此溶解态 EPS 中蛋白质与多糖的质量比值与膜污染速率呈现出良好的相关性,而与 EPS 总量相关性不大。

此外,污泥混合液溶解态 EPS 中蛋白质与多糖的质量比值影响着膜污染速率。采用适当曝气强度,保证微生物营养供给充足,微生物分泌的 EPS 较少,同时,微生物生长迅速,活性增加,使 EPS 的代谢速率增大,有助于减轻膜污染。见表 3。

表 2 不同曝气强度时 MBR 中 EPS 的分布
Table 2 EPS distribution in MBR under different aeration intensity

项目	EPS 分布																		体系总 EPS		
	污泥混合液									膜面污染层											
	溶解态			结合态			溶解态/结合态			溶解态			结合态			溶解态/结合态					
曝气强度/ (L/(m²·h))	400	600	800	400	600	800	400	600	800	400	600	800	400	600	800	400	600	800	400	600	800
总 EPS 质量分数/ (mg/g)	5.83	4.03	0.49	22.52	26.29	27.58	0.26	0.15	0.02	30.67	45.27	58.31	46.24	53.43	115.73	0.66	0.85	0.50	105.26	129.02	202.11
蛋白质/ 多糖 质量比	0.36	0.24	0.14	0.30	0.54	0.26	1.20	0.44	0.54	2.00	1.61	1.12	1.81	1.29	1.00	1.10	1.25	1.12	1.18	1.11	0.88
蛋白质 质量分数/ (mg/g)	1.54	0.79	0.06	5.20	9.19	5.63	0.30	0.09	0.01	20.48	27.93	30.82	29.84	30.08	57.96	0.69	0.93	0.53	57.06	67.99	94.47
多糖质量 分数/ (mg/g)	4.29	3.23	0.43	17.32	17.10	21.95	0.25	0.19	0.02	10.29	17.34	27.49	16.40	23.35	57.77	0.62	0.74	0.48	48.20	61.02	107.64

表 3 不同曝气强度下的膜污染速率
Table 3 Rate of membrane fouling under different aeration intensity

曝气强度/(L/(m ² ·h))	TMP 增速/(kPa/d)
400	1.75
600	0.71
800	0.57

3 结 语

- 1) 随着曝气强度升高, 比耗氧速率呈增大趋势, 微生物表现出较好活性。
- 2) 随着曝气强度升高, 上清液 EPS 总量总体呈下降趋势, 污泥总 EPS 含量变化不大。上清液中 EPS 以多糖为主, 运行结束时, EPS 及多糖质量分数

分别为 0.49 mg/g 和 0.43 mg/g。污泥中的 EPS 同样以多糖为主, 曝气强度为 800 L/(m²·h) 时, 污泥总 EPS 及多糖质量分数分别为 27.58 mg/g 和 22.07 mg/g。

3) 随着曝气强度升高, 膜污染层中溶解态及总 EPS 含量均升高, 其组成均以蛋白质为主。蛋白质与多糖的质量比值随着曝气强度升高而减小。

4) 与污泥混合液相比, 膜面污染层中溶解态 EPS 所占质量比例大幅度增加, 污泥混合液中溶解态与结合态 EPS 均以多糖为主, 而膜面污染层中溶解态与结合态 EPS 均以蛋白质为主。膜污染速率与污泥混合液溶解态 EPS 中蛋白质与多糖的质量比值呈现出良好的正相关性。

参考文献:

[1] 章祖良. MBR 膜生物反应器在污水处理中的发展及应用[J]. 科技资讯, 2011(4): 148.
ZHANG Zuliang. Development and application of membrane bioreactor in wastewater treatment [J]. **Science and Technology Information**, 2011(4): 148. (in Chinese)

[2] 霍守亮, 黄显怀, 刘绍根, 等. 膜生物反应器在污水处理中膜污染及其防治[J]. 工业水处理, 2004, 24(8): 9-12.
HUO Shouliang, HUANG Xianhuai, LIU Shaogen, et al. Membrane fouling and its controlling in membrane bioreactor for wastewater treatment[J]. **Industrial Water Treatment**, 2004, 24(8): 9-12. (in Chinese)

[3] 孟凡刚, 张捍民, 于连生, 等. 活性污泥性质对短期膜污染影响的解析研究[J]. 环境科学, 2006, 27(7): 1348-1352.
MENG Fangang, ZHANG Hanmin, YU Liansheng, et al. Effect of activated sludge properties on short-term membrane fouling in submerged Membrane Bioreactor based on statistical analysis[J]. **Environmental Science**, 2006, 27(7): 1348-1352. (in Chinese)

[4] 杨义飞, 包常华, 周玲玲, 等. 胞外聚合物的生成特性及其对污水生物处理的影响[J]. 市政工程, 2003, 13(9): 31-34.
YANG Yifei, BAO Changhua, ZHOU Lingling, et al. The result characteristics of extra-cellular polymeric substances and its

- effects on sewage treatment[J]. **Municipal Engineering Technology**, 2003, 13(9):31-34. (in Chinese)
- [5] 关伟,肖莆,周晓铁,等. 污泥中胞外聚合物(EPS)的研究进展[J]. 化学工程师, 2009, 165(6):35-39.
GUAN Wei, XIAO Pu, ZHOU Xiaotie, et al. Research advances on sludge extracellular polymeric substances (EPS) [J]. **Chemical Engineer**, 2009, 165(6):35-39. (in Chinese)
- [6] Starkey J E, Karr J E. Effect of low dissolved oxygen concentration on effluent turbidity [J]. **Wat Pollut Control Fed**, 1984, 56(7):837-843.
- [7] 张君,李秀芬,王新华,等. 曝气强度对膜生物反应器运行特性的影响[J]. 环境化学, 2012, 31(1):82-86.
ZHANG Jun, LI Xiufen, WANG Xinhua, et al. Effect of aeration intensity on operating characteristics of membrane bioreactors [J]. **Environmental Chemistry**, 2012, 31(1):82-86. (in Chinese)
- [8] 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.
LUO Xi, LEI Zhongfang, ZHANG Zhenya. Study on the extraction of extracellular polymeric substances (EPS) from aerobic/anaerobic sludges[J]. **Acta Scientiae Circumstantiae**, 2005, 25(12):1624-1629. (in Chinese)
- [9] Lu S G, Imai T, Ukita M, et al. A model for membrane bioreactor process based on the concept of formation and degradation of soluble microbial products[J]. **Wat Res**, 2001, 35:2038-2048.
- [10] Association A P H, Association A W W, Federation W P C, et al. Standard methods for the examination of water and wastewater [S]. [S.I.]: American Public Health Association, 1912.
- [11] 尹军,王雪峰,王建辉,等. SBR 工艺活性污泥比耗氧速率与控制参数的关系[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(7):481-483.
YIN Jun, WANG Xuefeng, WANG Jianhui, et al. Relationships between SBR mixed liquor SOUR and control parameters[J]. **Environmental Pollution and Control**, 2007, 29(7):481-483. (in Chinese)
- [12] Wiln B M, Jin B, Lant P. The influence of key chemical constituents in activated sludge on surface and flocculating properties[J]. **Wat Res**, 2003, 37:2127-2139.
- [13] 赵军,徐高田,秦哲,等. 胞外聚合物 EPS 组成及对污泥特性的影响研究[J]. 安全与环境工程, 2008, 15(1):66-69.
ZHAO Jun, XU Gaotian, QIN Zhe, et al. Composing of extracellular polymeric substances and its effect on sludge characteristics [J]. **Safety and Environmental Engineering**, 2008, 15(1):66-69. (in Chinese)
- [14] 吴金玲,黄霞. 膜-生物反应器混合液性质对膜污染影响的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(2):16-24.
WU Jinling, HUANG Xia. Research progress on effect of mixed liquor characteristics on membrane fouling in membrane reactors [J]. **Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control**, 2006, 7(2):16-24. (in Chinese)
- [15] 李绍峰,王宏杰. EPS 与 MBR 中污泥活性关系研究[J]. 中国农村水利水电, 2007(12):59-61.
LI Shaofeng, WANG Hongjie. A study on the relationship between EPS and sludge activity in MBR[J]. **China Rural Water and Hydropower**, 2007(12):59-61. (in Chinese)

会议信息

会议名称(中文): 第十四届中国暨国际生物物理大会

所属学科: 生物物理学、生物化学及分子生物学、生物技术与生物工程

开始日期: 2015-11-16

结束日期: 2015-11-20

所在城市: 云南省 昆明市

主办单位: 中国生物物理学会和中国科学院生物物理研究所 协办单位: 云南大学

会议主席: 饶子和院士 联系人: 徐文丽、马丽 联系电话: +86-10-64887226 传真: +86-10-64889892

E-MAIL: bsc_office@163.com

会议网站: <http://icbc2015.csp.escience.cn/dct/page/1>

会议背景介绍: 由中国生物物理学会和中国科学院生物物理研究所主办、云南大学协办的“第十四届中国暨国际生物物理大会”将于 2015 年 11 月 16-20 日在云南昆明召开。大会主席由中国生物物理学会理事长饶子和院士担任。本次大会将围绕生物物理研究领域最新的研究进展及发展趋势,邀请生物物理领域著名学者作大会报告,组织专题分会交流,学会所设“贝时璋奖”将在大会上颁发。此外,还将举办一系列针对青年学者、女性科技工作者的专题论坛,并为研究组、企业搭建人才交流和招聘平台。生物物理大会是国内生物物理科学研究领域最大规模、高水准的学术盛会,也是从事生物物理及相关研究的科技工作者的一次重要聚会。