

粉末离子交换树脂法提取印染污泥胞外聚合物(EPS)

戴莹¹,张显球²,杜明霞²,刘青²,张勇²,许崇正³

(1. 南京师范大学能源与机械工程学院,江苏 南京 210042)
(2. 南京师范大学地理科学学院,江苏 南京 210023)
(3. 南京师范大学中国经济研究中心,江苏 南京 210039)

[摘要] 阳离子交换树脂法是一种常用的提取污泥 EPS 的方法,所采用的树脂多为颗粒树脂,鲜见粉末树脂的应用. 实验研究了粉末树脂对印染污泥 EPS 的提取,考察了 pH 值、投加量以及交换时间对 EPS 提取量的影响. 结果表明,随着 pH 值、树脂投加量的增加,以及延长交换时间,均有利于 EPS 的提取量的增加;实验得出的最佳提取条件为 pH 9,投加量 40 g/g MLSS,交换时间 3 h. 在此条件下,实验对比了粉末树脂法和颗粒树脂法的提取结果,表明粉末树脂法具有提取量大、交换速度快等优点,提取效果优于颗粒树脂法.

[关键词] EPS,印染污泥,离子交换树脂,粉末树脂

[中图分类号] X703.1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-1292(2013)03-0062-05

Study on Extraction of Extracellular Polymeric Substances(EPS)from Dyeing Wastewater Treatment Sludge with Powder Cation Exchange Resin

Dai Ying¹,Zhang Xianqiu²,Du Mingxia²,Liu Qing²,Zhang Yong²,Xu Chongzheng³

(1. School of Energy and Mechanical Engineering,Nanjing Normal University,Nanjing 210042,China)
(2. School of Geography Science,Nanjing Normal University,Nanjing 210023,China)
(3. Center of China Economic Research,Nanjing Normal University,Nanjing 210039,China)

Abstract:Cation exchange resin(CER) is widely used in the extraction of EPS, and the kind of CER mostly used is granular CER, powder CER haven't been referred to in present researches. This study is about extracting EPS with powder CER, and mainly focuses on the effects of pH, amount of CER input, and time for ion exchange on extractions. The result shows that the growths of these variables lead to more EPS being extracted. Based on experiments, the most favorable pre-requisite for extraction has been acquired which is a condition with pH value 9, 40 g/g MLSS CER input and 3 hours lasted for exchange. The comparison between the effects of granular CER and powder CER on extraction is carried out under the most favorable condition mentioned before. The result confirms that powder CER can extract more EPS with less time. Therefore, using powder CER is a better method for EPS extraction.

Key words: EPS, sludge of dyeing waste, ion exchange resin, powder resin

EPS 对污水生物处理过程中活性污泥的絮凝、沉降及脱水等性能以及吸附性能有重要作用和影响^[1,2],也是膜生物反应器(MBR)膜污染的主要污染物^[3-6]. 因此,研究生物处理过程中的 EPS 具有重要意义.

在涉及 EPS 的研究中, EPS 的提取是关键. 目前, EPS 提取方法总体可分为物理法和化学法. 物理法包括:超声波法^[7,8]、蒸汽提取法^[9]、离心法^[10]等. 化学法包括:NaOH 提取法^[11,12]、乙醇提取法^[13]、阳离子树脂提取法^[14]、醛提取法^[15]等. 由于阳离子树脂法在 EPS 提取过程中对 EPS 污染小,且树脂易与 EPS 分离,目前这种方法是国内外学者较常采用的方法^[16-20].

值得注意的是,目前常使用的离子交换树脂是颗粒状的,而粉末状交换树脂与之相比具有比表面积更

收稿日期:2013-04-02.
基金项目:江苏省环保厅科研课题(2012013)、南京师范大学高层次人才启动基金(2011105XGQ0084)、水利部公益性行业专项经费项目(201201018).
通讯联系人:张显球,博士,副教授,研究方向:水污染控制. E-mail: zhangxianqiu@ njnu. edu. cn

大、交换速度更快等优点,可克服颗粒状树脂提取 EPS 存在的耗时长、提取不彻底等不足之处. 本文以鲜见文献报道的印染污泥为研究对象,实验考察了粉末状树脂提取印染污泥 EPS 的效果与影响因素,并与颗粒树脂的提取效果进行了比较.

1 实验研究

1.1 印染污泥的培养

实验装置有效容积为 10L,污泥取自某印染废水处理站排出的剩余污泥;实验水样为模拟印染废水,由染料与生活污水配制而成,控制 COD 为 650 ~ 700 mg/L,色度 950 ~ 1 050 倍;初始有机负荷为 1.17 kgCOD/(m³·d)左右;曝气强度 0.08 m³/(L·h). 采用间歇运行方式,通过定期排泥和上清液控制装置内污泥浓度为 4 g/L 左右;每隔 8h 换一次水,待处理效果稳定后取污泥测定结合态 EPS(B-EPS).

1.2 仪器与设备

离心机,TDL-40B,上海安亭科学仪器厂;恒温培养振荡器,ZHWY-111B,上海智诚分析仪器制造有限公司;可见分光光度计,VIS-7220,北京瑞利分析仪器公司.

1.3 材料与试剂

LANXU-CPN 粉末阳离子交换树脂,颗粒直径 30 ~ 150 μm;732 钠型阳离子交换树脂,颗粒直径 0.4 ~ 0.75 mm;NaCl,分析纯;NaOH,分析纯;萘酚,分析纯;无水乙醇,分析纯;考马斯亮蓝 G250,分析纯.

1.4 实验方法

从处理印染污水的装置中取污泥混合液置于 50 mL 离心管中,离心预处理(4 000 r/min,1 h),去除上清液,补充 1% NaCl 溶液重新至 50 mL,摇匀;使用 1% NaOH 溶液以及 1% HNO₃ 溶液调节样品的 pH 值,再按一定投加量加入粉末树脂,然后置于恒温振荡器中(200 r/min,30 ℃)振荡混合一定时间后,再次离心(4 000 r/min,1 h),取离心后的上清液即可进行 EPS 含量和成分的测定.

EPS 含量近似等于糖类和蛋白质的总和. 蛋白质的测定以牛血清白蛋白为标样,采用 Folin-酚法(修正的 Lowry 法)测定;多糖的测定以葡萄糖为标样,采用萘酚比色法测定^[12].

2 实验结果与分析

2.1 pH 值对提取量的影响

pH 值对提取量的影响如图 1 所示.

由图 1 可知,随着 pH 增加,EPS 提取量增加,但 pH 超过 9 时,提取量增加趋缓. 这是由于 EPS 表面的一些基团如羧基等,其等电点的 pH 一般在 4 ~ 6 以下,当溶液 pH 增加后,可使这些基团离子化程度增加,从而使 EPS 和细胞之间产生斥力,更加易于分离^[21-23]. 这种操作相当于阳离子树脂法和 NaOH 法的结合. 但根据文献[24],在较强碱性条件下细胞会死亡自溶从而导致所测得的蛋白质和多糖浓度较高. 为了避免这种情况,pH 可控制在 9 左右. 且从图 1 中可知,EPS 中蛋白质提取量多于多糖提取量,说明结合态 EPS 中蛋白质所占比例相对较大.

2.2 树脂投加量对提取量的影响

树脂投加量对提取量的影响如图 2 所示.

由图 2 可知,随着树脂投加量的增加,所提取出来的 EPS 也相应增加,当投加量达到 40 g/g MLSS 时,提取量的增加已很小,说明 EPS 基本已经与粉末树脂反应完全,投加更多的树脂并不能再用于 EPS 的提取. 因此,可将树脂投加量控制为 40g/g MLSS,既能充分提取 EPS,也可以避免树脂的浪费.

此外,从图 2 可知,EPS 中各个组分与树脂交换的能力存在差异. 随着树脂投加量的增加,蛋白质的提取量增长较快,在树脂投加量从 30 g/g MLSS 增加到 40 g/g MLSS 时,蛋白质的提取量由 12 mg/g MLSS 提升到 22 mg/g MLSS,之后的变化趋于稳定;而在此期间,多糖提取量的提升幅度仅为 3.4 mg/g MLSS 左

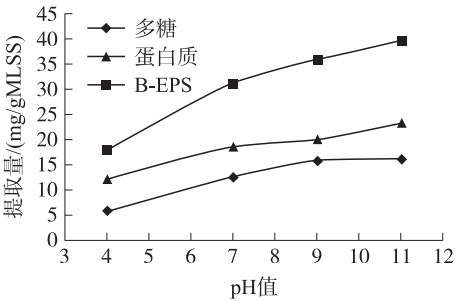


图 1 pH 值对 EPS 提取量的影响
Fig.1 Effect of pH on EPS extraction

右,且随着树脂投加量的增加,多糖的提取量始终缓慢增加. 这一点进一步证实了印染污泥胞外聚合物中蛋白质为主要成分.

2.3 交换时间对提取量的影响

交换时间对提取量的影响如图 3 所示.

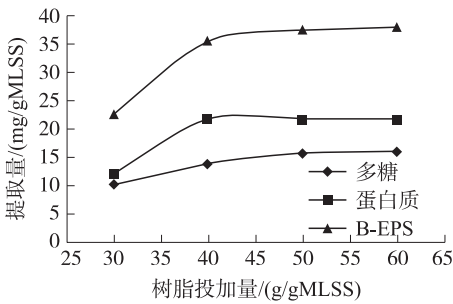


图 2 树脂投加量对 EPS 提取效果的影响

Fig.2 Effect of the resin amount on EPS extraction

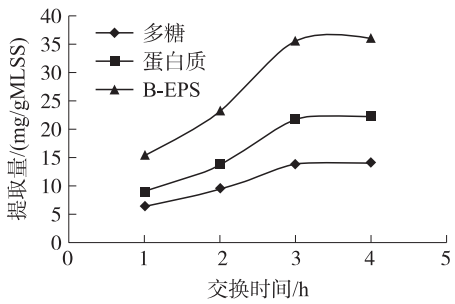


图 3 交换时间对 EPS 提取量的影响

Fig.3 Effect of the exchange time on EPS extraction

由图 3 可知,随着交换时间的延长,EPS 及其中多糖和蛋白质的提取量的增加逐渐减缓,当交换时间达到 3 h 后,EPS 的提取量停止增长. 分析其原因为阳离子交换树脂提取 EPS 时,使 EPS 与细胞表面桥接的二价金属离子被去除^[13],此时 EPS 中的各个组分作为整体从细胞表面脱落,导致溶解于水相中的多糖和蛋白质同时增加. 当交换时间达到 3 h 后,已基本将全部 EPS 与细胞表面分离. 这与以往文献中提到的颗粒树脂提取 EPS 耗时 4~8 h 相比更加快捷^[19].

2.4 粉末树脂与颗粒树脂提取效果对比

在控制 PH 为 9、树脂投加量为 40 g/g MLSS 以及交换时间为 3 h 的条件下,采用颗粒树脂与粉末树脂对 3 份不同的污泥样品 1、2、3 进行 EPS 提取实验,结果如图 4 所示. 图 4 中 1-G 和 1-P 分别表示采用颗粒树脂与粉末树脂法提取样品 1 的 EPS,2-G、2-P、3-G、3-P 意义依此类推.

从图 4 可知,相同提取条件下粉末树脂对 EPS 的提取总量比颗粒树脂高 22%~64%. 且对比图 3 与图 4 可以看出,提取同等质量的 EPS 时,粉末树脂所用时间比颗粒树脂少. 另外,实验测得采用颗粒阳离子交换树脂在弱碱性条件下提取 EPS 的最佳树脂用量为 60 g/g MLSS,提取时间为 4 h. 因此,与之相比,利用粉末阳离子交换树脂提取 EPS 能够节约时间和费用.

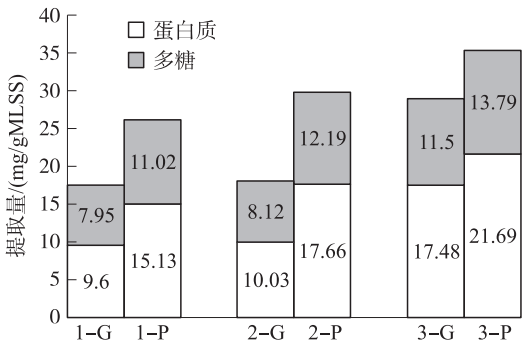


图 4 颗粒树脂与粉末树脂对 EPS 及其蛋白质、多糖提取量对比图

Fig.4 Comparison between the extracted EPS amounts by granular CER and powder CER

3 结论

(1)实验考察了 pH 值、投加量以及交换时间对 EPS 提取量的影响. 结果表明,随着 pH 值增加,EPS 提取量逐渐提高,但过高的 pH 环境会造成细菌细胞自溶,因此 pH=9 的弱碱性环境最适宜提取 EPS;树脂投加量的逐渐增多,以及交换时间的增加也有利于 EPS 的提取,实验得出的最佳树脂投加量为 40 g/g MLSS,交换时间为 3 h.

(2)由于粉末树脂比表面积大、交换能力强,在相同条件下,使用等质量的树脂时,粉末树脂所提取的 EPS 总量比颗粒树脂高 22%~64%. 若要提取等量的 EPS,采用粉末树脂更节约时间,且污泥 EPS 含量随污泥负荷的增加而减少.

[参考文献](References)

[1] 周健,贾静静,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):1 758-1 761.

- Zhou Jian, Jia Jingjing, Long Tengrui, et al. Study on the action of extracellular polymeric substances (EPS) in biological phosphorus removal from waste water[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(9): 1 758–1 762. (in Chinese)
- [2] 万金保, 朱邦辉. 废水生物处理领域中胞外聚合物的研究进展[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(7): 77–81.
Wan Jinbao, Zhu Banghui. Research progress of extracellular polymeric substances in wastewater treatment [J]. Environmental Pollution and Control, 2009, 31(7): 77–81. (in Chinese)
- [3] 高元, 李绍峰, 陶虎春. MBR 污泥混合液特性变化及膜污染关系研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(1): 28–32.
Gao Yuan, Li Shaofeng, Tao Huchun. Study on change of sludge mixed liquor characteristics and membrane fouling in MBR [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(1): 28–32. (in Chinese)
- [4] 安晓红, 肖羽堂, 吕晓龙, 等. 改善污泥性质控制 MBR 膜污染的研究进展[J]. 水处理技术, 2010, 36(1): 30–34.
An Xiaohong, Xiao Yutang, Lü Xiaolong, et al. Progress of fouling controlling in membrane bioreaction by improving sludge characteristics [J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(1): 30–34. (in Chinese)
- [5] 朱宇峰, 王志伟, 吴志超, 等. 膜生物反应器中荧光物质对膜污染的影响[J]. 环境科学研究, 2010, 23(4): 510–514.
Zhu Yufeng, Wang Zhiwei, Wu Zhichao, et al. Influence of fluorescent substances on membrane fouling in membrane bioreactors [J]. Research of Environmental Sciences, 2010, 23(4): 510–514. (in Chinese)
- [6] 杨文静, 樊耀波, 徐国良, 等. 膜生物反应器操作条件对 EPS 含量及膜污染的影响[J]. 膜科学与技术, 2010, 30(6): 41–48.
Yang Wenjing, Fan Yaobo, Xu Guoliang, et al. The effect of operation conditions on EPS concentration and membrane fouling in MBR [J]. Membrane Science and Technology, 2010, 30(6): 41–48. (in Chinese)
- [7] Dignac M F, Urbain V, Rybacki D, et al. Chemical description of extracellular polymers: Implication on activated sludge floc structure [J]. Water Science and Technology, 1998, 38(8): 45–53.
- [8] 方振东, 龙向宇, 唐然, 等. 胞外聚合物结合磷效能的研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(11): 2 374–2 379.
Fang Zhendong, Long Xiangyu, Tang Ran, et al. The phosphorus-incorporating property of extracellular polymer substances [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(11): 2 374–2 379. (in Chinese)
- [9] Bura R, Cheung M, Liao B, et al. Composition of extracellular polymeric substances in the activated sludge floc matrix [J]. Water Science and Technology, 1998, 37(4): 325–333.
- [10] 黄兴, 孙宝盛, 吕英. MBR 中活性污泥胞外聚合物的物理提取方法研究[J]. 中国给水排水, 2009, 25(5): 80–83.
Huang Xing, Sun Baosheng, Lü Ying. Study on physical extraction methods of EPS from activated sludge in MBR [J]. China Water and Wastewater, 2009, 25(5): 80–83. (in Chinese)
- [11] 邹小玲, 许柯, 丁丽丽, 等. 不同状态下的同一污泥胞外聚合物提取方法研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(2): 436–450.
Zou Xiaoling, Xu Ke, Ding Lili, et al. Study on extraction of extracellular polymeric substances from same sludge under different conditions [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(2): 436–450. (in Chinese)
- [12] 刘翔, 黄映恩, 刘燕, 等. 活性污泥和生物膜的胞外聚合物提取方法比较[J]. 复旦学报: 自然科学版, 2011, 50(5): 556–563.
Liu Xiang, Huang Yingen, Liu Yan, et al. Comparison of the extraction method of activated sludge and bio-membrane [J]. Journal of Fudan University: Natural Science Edition, 2011, 50(5): 556–563. (in Chinese)
- [13] 盛国平. 废水处理反应器中微生物聚集体表面特性的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 2006.
Sheng Guoping. Surface characteristics of microbial aggregates in wastewater treatment bioreactors [D]. Hefei: School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, 2006. (in Chinese)
- [14] 李绍峰, 王雪芹, 王宏杰, 等. 阳离子树脂法提取活性污泥胞外聚合物的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(11): 41–44.
Li Shaofeng, Wang Xueqin, Wang Hongjie, et al. Study on the cation resin EPS extraction method [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2006, 7(11): 41–44. (in Chinese)
- [15] Comte S, Guibaud G, Baudu M. Relations between extraction protocols for activated sludge extracellular polymeric substances (EPS) and EPS complexation properties: Part I. Comparison of the efficiency of eight EPS extraction methods [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2006, 38(1): 237–245.
- [16] Takahashi E, Ledauphin J, Goux D, et al. Optimising extraction of extracellular polymeric substances (EPS) from benthic diatoms: Comparison of the efficiency of six EPS extraction methods [J]. Marine and Freshwater Research, 2010, 60(12): 1 201–1 210.
- [17] Pierre G, Graber M, Orvain F, et al. Biochemical characterization of extracellular polymeric substances extracted from an

- intertidal mudflat using a aation exchange resin[J]. Biochemical Systematics and Ecology,2010,38(5):917-923.
- [18] 严杰能,许燕滨,段晓军,等. 阳离子交换树脂法提取一株除铬(VI)优势菌(Bacillus sp.)的胞外聚合物[J]. 环境化学,2010,29(2):261-266.
Yan Jieneng,Xu Yanbin,Duan Xiaojun,et al. Extraction of extracellular polymer substances from a Cr-removal predominated strain(Bacillus sp.)by cation resin method[J]. Environmental Chenmistry,2010,29(2):261-266. (in Chinese)
- [19] 田卫东. 三种方法提取活性污泥胞外聚合物的比较[J]. 节能技术,2009,27(2):184-186.
Tian Weidong. Comparison on extraction methods of extracellular polymeric substances from activated sludge[J]. Energy Conservation Technology,2009,27(2):184-186. (in Chinese)
- [20] Ge Liyun,Deng Huanhuan,Gao Hongwei,et al. Optimized extraction protocol for extracellular polymeric substances from two activated sludges[J]. Research Journal of Chemistry and Environment,2010,14(2):78-82.
- [21] Brown M J,Lester J N. Comparison of bacterial extracellular polymer extraction methods[J]. Applied and Environmental Microbiology,1980,40(2):179-185.
- [22] Karapanagiotis N K,Rudd T,Sterritt R M,et al. Extracrtrion and characterization of extracellular polymers in digested sewage sludge[J]. J Chem Technol Biotechnol,1989,44:107-120.
- [23] Sato T,Ose Y. Floc forming substances extraceted from activated sludge by sodium hydroxide solution[J]. Water Res,1980,14(4):333-338.
- [24] 郑蕾,田禹,孙德智. 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[J]. 环境科学,2007,28(7):1 508-1 511.
Zheng Lei,Tian Yu,Sun Dezhi. Effects of pH on the surface characteristics and molecular structure of extacellular polymeric substances from activated sludge[J]. Environmental Science,2007,28(7):1 508-1 511. (in Chinese)

[责任编辑:严海琳]