

厌氧颗粒污泥菌群结构对水中 Sb(Ⅲ) 的吸附机理

王宇飞, 王西峰, 吴振涛, 邓仁健, 王雪琴

(湖南科技大学土木工程学院, 湖南湘潭 411201)

[摘要] 根据生理生活习性的不同可将厌氧颗粒污泥的组成微生物分为产甲烷菌群及非产甲烷菌群两大菌群。为探究这两大菌群微生物对去除水中 Sb(Ⅲ) 污染的作用机理, 研究了厌氧颗粒污泥的 EPS(胞外聚合物) 及其内核微生物与水中 Sb(Ⅲ) 的作用过程。结果表明, 其内核微生物是去除水中 Sb(Ⅲ) 污染的主体; pH 不仅影响不同菌群厌氧微生物的生理活性, 同时还对微生物表面官能团的质子化率有较大的影响, 从而影响厌氧颗粒污泥微生物对 Sb(Ⅲ) 的吸附; 产甲烷菌群对 Sb(Ⅲ) 的去除以生物质沉淀方式为主, 其吸附容量大于非产甲烷菌群, 非产甲烷菌群与水中 Sb(Ⅲ) 的作用方式主要以生物质结合为主。FTIR、XPS 及 XRD 表征证明, 无论是何种厌氧颗粒污泥菌群, 其表面均大量存在能与水中 Sb(Ⅲ) 结合的多糖、蛋白质和羧酸等有机结构。另外, 厌氧颗粒污泥内部积累的 Fe、P 可与 Sb 生成络合物并沉积在微生物细胞内, 尤其是大量存在的生物铁 Fe^{2+} 可与 Sb(Ⅲ) 发生络合反应生成 FeOSbO_3 共沉淀物, 从而获得对水中 Sb(Ⅲ) 的去除效果。

[关键词] 厌氧颗粒污泥; 锑污染治理; 微生物菌群; 产甲烷菌群; 吸附机理

[中图分类号] X52 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)03-0082-08

Adsorption mechanism of anaerobic granular sludge flora structure to Sb(Ⅲ) in water

WANG Yufei, WANG Xifeng, WU Zhentao, DENG Renjian, WANG Xueqin

(School of Civil Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: According to the different physiological habits, the microbes of the anaerobic granular sludge can be divided into two major groups of methanogenic bacteria and non-methanogenic bacteria. In order to explore the mechanism of the two microbial groups on the removal of Sb(Ⅲ) pollution in water, the interaction process of EPS (extracellular polymer) of anaerobic granular sludge and its inner core microorganisms and Sb(Ⅲ) in water was studied. The results showed that its inner core microorganism was the main body to remove Sb(Ⅲ) pollution in water. The pH not only affected the physiological activity of anaerobic microorganisms of different flora, but also had a greater impact on the protonation rate of the surface functional groups of the microorganisms, thereby affecting the adsorption of Sb(Ⅲ) by anaerobic granular sludge microorganisms. The removal of Sb(Ⅲ) by methanogenic bacteria was mainly based on biomass precipitation, and its adsorption capacity was greater than that of non-methanogenic bacteria. The interaction mode of non-methanogenic bacteria and Sb(Ⅲ) in water was mainly combined with biomass. FTIR, XPS and XRD characterizations proved that no matter what kind of anaerobic granular sludge flora, there were a large number of organic structures such as polysaccharides, proteins and carboxylic acids that could bind to Sb(Ⅲ) in water. In addition, Fe and P accumulated in anaerobic granular sludge could form complexes with Sb and deposit in microbial cells, especially a large amount of biological iron Fe^{2+} reacted with Sb(Ⅲ) to form FeOSbO_3 co-precipitate deposits to obtain the removal effect of Sb(Ⅲ) in water.

Key words: anaerobic granular sludge; antimony pollution control; microbial flora; methanogenic bacteria; adsorption mechanism

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(41672350)

锑作为全球性污染物,是目前国际上最为关注的有毒金属元素之一。锑对人类具有很高的致毒性和致癌性^[1]。水体锑污染的化学形态较为复杂,其主要以三价锑和五价锑的形式存在,其中氧化性水体中主要以五价锑为主,还原性水体(水体缺氧时)中则以三价锑为主^[2]。锑毒性表现为无机锑毒性大于有机锑,三价锑毒性大于五价锑^[3]。

相较于单一细菌^[4]、真菌^[5]或藻类^[6]等微生物,颗粒污泥是多菌群微生物形成的组合体,具有结构紧密、沉降性能良好和表面官能团丰富等特点,被广泛应用于水中重金属污染的处理^[7-9]。

在颗粒污泥的形成过程中,EPS(胞外聚合物)具有重要的作用。EPS是微生物在一定条件下分泌的高分子物质,如多糖、蛋白质、核酸、腐殖酸等聚合物^[10-11],它参与了微生物聚集体的形成,对于微生物的代谢、颗粒污泥的形成和稳定都是必不可少的。同时研究发现,颗粒污泥与金属污染物作用过程中,EPS对阳离子重金属具有较好的吸附与结合效果,从而减轻了重金属对微生物的毒害作用^[12]。颗粒污泥对水中重金属污染物的去除途径主要是吸附。国内外学者对好氧活性污泥、厌氧颗粒污泥和厌氧絮凝污泥处理水中重金属污染物的效果进行了大量的研究,也证实了吸附途径的有效性^[13-15];同时有学者在处理部分重金属的过程中发现,厌氧颗粒污泥的吸附效果要明显高于厌氧絮状污泥和好氧颗粒污泥^[16]。根据生理生活习性的不同可将厌氧颗粒污泥的微生物分为产甲烷菌群和非产甲烷菌群(以产酸菌群微生物为主)两大菌群微生物^[17-18]。产甲烷菌和非产甲烷菌两大菌群微生物的生理生活特性相差较大。非产甲烷菌群微生物种类多,细菌生长速度快,对环境条件变化敏感性低,所要求的最佳ORP(氧化还原电位)为-100 mV~+100 mV;而产甲烷菌专一性很强,对环境条件要求苛刻,所要求的最佳ORP为-370 mV~-500 mV^[19-20]。这两类菌群微生物截然不同的生理生活特性使厌氧颗粒污泥具有处理含锑废水的潜力。目前,对组成厌氧颗粒污泥的产甲烷菌群和非产甲烷菌群这两类微生物在水中重金属处理过程中的机理研究报导较少。本研究主要集中于探讨厌氧颗粒污泥及其菌群结构在水中锑污染治理中的影响机理。

1 材料与方法

1.1 菌群微生物的分离

采用pH调控法与生物抑制法来分离产甲烷菌群和非产甲烷菌群。产甲烷菌群的适宜pH为6.5~7.5,而非产甲烷菌群的适宜pH为5.5~6.5,甚至更低^[21]。故控制系统pH为7.0~7.5可有效抑制非产甲烷菌群的活性。同时,非产甲烷菌群对水中有机物降解的主要产物是乙酸,因此向系统中加入高浓度的乙酸钠也可抑制非产甲烷菌群的活性;与此同时,乙酸钠又是产甲烷菌群微生物的主要基质,因此,本研究采用向系统中投加过量乙酸钠的方法来抑制非产甲烷菌群的活性。另一方面,氯仿对产甲烷菌群微生物具有强烈的抑制作用,但其存在不影响非产甲烷菌群微生物的增殖^[22],因此本研究采用氯仿来抑制产甲烷菌属的活性。

具体操作:向2个容量均为5.0 L的反应瓶中投入1.0 L培养约45 d的厌氧颗粒污泥和3.0 L培养液〔培养液 $m(C):m(N):m(P)\approx 200:5:1$,碳源为葡萄糖与醋酸钠,进水 COD_{Cr} 约为4 000~6 000 mg/L〕。在强化非产甲烷菌的培养液中投入6.0 mL(体积比为0.15%)氯仿^[22];在强化产甲烷菌的培养液中投入6.0 mL蒸馏水与高浓度乙酸钠,并控制其pH为7.0~7.5。反应器内水力停留时间为1 d,从第3天起不再投加氯仿,连续培养10 d,直至培养出以非产甲烷菌群为主和以产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥。

1.2 EPS的提取与分析

采用离心法^[23-24]提取颗粒污泥的EPS。取适量厌氧颗粒污泥置于50 mL离心管中,于4 000 r/min下离心5 min,倾去上清液,得到浓缩后厌氧颗粒污泥。准确称取10 g浓缩污泥置于离心管中,加入10 mL质量分数为0.05% NaCl溶液,快速振荡2 min,使块状污泥解体。向其中加入70 ℃、0.05% NaCl溶液稀释至30 mL刻度线,再于8 000 r/min下离心30 min,提取上清液,即为松散型EPS(LB-EPS)^[25];然后加入少量的0.05% NaCl溶液上下振荡5 min,再用0.05% NaCl溶液定容至30 mL刻度线,置于60 ℃水浴锅中缓慢振荡30 min,再在8 000 r/min下离心30 min,所得上清液即为紧密结合型EPS(TB-EPS)^[25],底泥低温保存待用。多糖浓度采用蒽酮法测定^[26];蛋白质浓度采用Lowry法测定^[27]。

将提取的 EPS 用去离子水稀释至 25 mL, 向其中加入 5.0 mL 120 mg/L 的 Sb(Ⅲ) 溶液, 采用 NaOH 和 HCl 调节不同 pH, 置于 30 ℃、150 r/min 的摇床中振荡 12 h, 使其充分反应。然后采用透析法分析 EPS 与 Sb(Ⅲ) 的结合量^[16]。将吸附 Sb(Ⅲ) 后的 EPS 溶液装入 300 Mwco 的透析袋中, 置于 pH 与透析液相同的 1.0 L 去离子水中, 透析 12 h, 每隔 4 h 换一次水。透析结束后, 测定透析液的体积, 并测定透析液中 Sb(Ⅲ) 浓度。Sb(Ⅲ) 去除率按式(1)进行计算。

$$f = (V_2/V_1 \times C_e)/C_0 \quad (1)$$

式中: f ——Sb(Ⅲ) 去除率, %;

V_2 ——透析结束后溶液体积, mL;

V_1 ——透析前溶液体积, mL;

C_e ——透析后溶液中 Sb(Ⅲ) 质量浓度, mg/L;

C_0 ——溶液中 Sb(Ⅲ) 初始质量浓度, mg/L。

1.3 污泥内核微生物对 Sb(Ⅲ) 的吸附试验

将 0.76 g (干重) 去除了 EPS 的污泥内核倒入 100 mL 的塑料瓶中, 向其中加入 30 mL 20 mg/L 的 Sb(Ⅲ) 溶液, 振荡 12 h 后, 离心过滤, 取滤液进行测定, 进而得到其对 Sb(Ⅲ) 的吸附总量 m_T 。颗粒污泥内核对 Sb(Ⅲ) 的去除机理主要有生物有机吸附(生物物质结合)和无机质沉淀(生物物质沉淀)两大过程。采用文献[28]提供的方法测定颗粒污泥中的总锑。取 2.0 g 吸附 Sb(Ⅲ) 后的污泥置于 50 mL 比色管中, 于 180 W 条件下超声 4.0 h, 然后投入碱性蛋白酶[酶/底物(m/V)=1:50], 调节 pH 为 9.5, 于 40 ℃ 下水浴 12 h, 再于 8 000 r/min 下离心 30 min。收集上清液并过滤, 将滤液保存于 25 mL 比色管中。将剩余固体与 10 mL 纯水混合, 加入 2.0% 的十二烷基硫酸钠摇匀, 在 180 W 条件下超声 4.0 h, 再于 8 000 r/min 下离心 30 min。过滤, 并将滤液与先前保存的上清液滤液混合, 定容至 50 mL, 测定 Sb(Ⅲ) 浓度, 计为 C_1 。将余下的沉淀物质用 15 mL 王水溶解, 定容至 50 mL, 再于 8 000 r/min 下离心 30 min。收集上清液并过滤, 测定滤液中 Sb(Ⅲ) 的浓度, 计为 C_2 。生物物质结合量与生物物质沉淀量分别可由式(2)、式(3)计算得到。

$$m_1 = m_T \times [C_1 / (C_1 + C_2)] \quad (2)$$

$$m_2 = m_T \times [C_2 / (C_1 + C_2)] \quad (3)$$

式中: m_1 ——生物物质结合量, g;

m_2 ——生物物质沉淀量, g;

m_T ——污泥内核对 Sb(Ⅲ) 的吸附总量, g;

C_1 ——生物物质结合 Sb(Ⅲ) 的质量浓度, mg/L;

C_2 ——生物物质沉淀 Sb(Ⅲ) 的质量浓度, mg/L。

1.4 颗粒污泥吸附 Sb 前后的表征手段

采用 FTIR、XPS、XRD 对不同菌群结构吸附 Sb(Ⅲ) 前后的干燥厌氧颗粒污泥进行表征分析。

2 结果与讨论

2.1 颗粒污泥 EPS 及其内核微生物对 Sb(Ⅲ) 的竞争性吸附

将吸附饱和后的厌氧颗粒污泥进行 EPS 与污泥内核的分离, 测定颗粒污泥 EPS 组成及其与内核微生物对水中 Sb(Ⅲ) 的竞争性吸附效果, 实验结果如图 1 及表 1 所示。

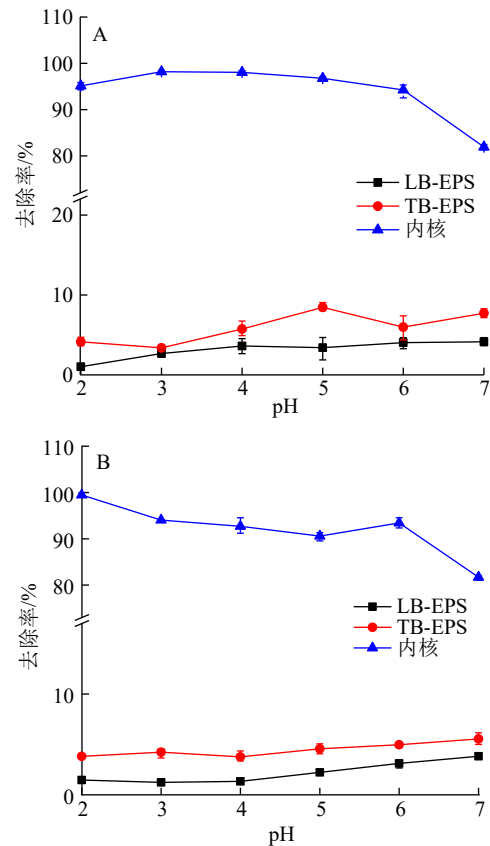


图 1 颗粒污泥内核微生物及其 EPS 对 Sb(Ⅲ) 的去除率 (A 以产甲烷菌群为主; B 以非产甲烷菌群为主)

Fig. 1 Removal rate of Sb(Ⅲ) by granular sludge kernel microorganisms and their EPS (A: Mainly methanogenic bacteria; B: Mainly non-methanogenic bacteria)

从图 1 可知, 在厌氧颗粒污泥对水中 Sb(Ⅲ) 的吸附过程中起主要作用的是其内核中的微生物, 微

表1 不同菌群厌氧颗粒污泥微生物的EPS组分

Table 1 EPS components of anaerobic granular sludge microorganisms of different flora

组分	产甲烷菌群		非产甲烷菌群	
	LB-EPS	TB-EPS	LB-EPS	TB-EPS
多糖/(mg·L ⁻¹)	106.7	175.1	171.6	227.6
蛋白质/(mg·L ⁻¹)	144.3	286.1	267.3	371.1

生物所分泌的EPS对Sb(Ⅲ)的吸附作用较弱,两者不产生竞争作用。进一步分析EPS对Sb(Ⅲ)的吸附作用,发现TB-EPS对Sb(Ⅲ)的吸附效果要优于LB-EPS,其原因可能是TB-EPS的组分较LB-EPS更为复杂^[29]。pH对EPS吸附Sb(Ⅲ)效果没有显著影响,但其对内核微生物吸附Sb(Ⅲ)的效果影响较大,主要原因首先是EPS为多糖、蛋白质、核酸、腐殖酸等多种物质的混合物,其不同pH条件下产生不同的水解效果,因而pH对其影响不大;而颗粒污泥内核的主要组成为产甲烷菌群和非产甲烷菌群这两大类厌氧微生物,不同pH条件下产甲烷菌群和非产甲烷菌群的生理活性变化较大,从而引起污泥内核微生物吸附Sb(Ⅲ)的效果发生变化。另外,从表1可知,不同菌群厌氧微生物的EPS组分中多糖和蛋白质含量相差较大,不同pH条件下蛋白质的水解性状不同,从而对厌氧微生物表面官能团的质子化率产生较大的影响。由图1可知,当pH为中性时,两大菌群厌氧微生物的吸附效果都有明显的下降,主要归因于厌氧微生物表面官能团的去质子化使得Sb(Ⅲ)转化为Sb(V),从而使水中Sb(Ⅲ)浓度下降,这说明质子在内核对Sb(Ⅲ)的去除中起着重要的作用。尤其是当pH为2时,以非产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥对Sb(Ⅲ)的吸附效果接近100%,而以产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥对Sb(Ⅲ)的吸附效果只有95%。其原因在于当pH<2时,Sb(Ⅲ)主要以Sb(OH)²⁺的形式存在,而在pH为2.0~11.0时,其主要以Sb(OH)₃的形式存在^[30-31],故当pH<2时,颗粒污泥表面会产生明显的质子化^[32]。以产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥由于质子化,产生了静电排斥,进而导致吸附效果降低;但以非产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥,由于其主要组成为产酸菌群,其质子化效应没有阻碍吸附,反而增强了吸附效果,表明颗粒污泥表面的质子对以非产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥吸附Sb(Ⅲ)的促进效果要强于质子

化的抑制效果。

2.2 颗粒污泥内核厌氧微生物组成对Sb(Ⅲ)的竞争吸附

为进一步了解厌氧颗粒污泥内核微生物组成与Sb(Ⅲ)的结合能力,对以产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥和以非产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥对水中Sb(Ⅲ)的吸附过程进行分析,结果如图2所示。

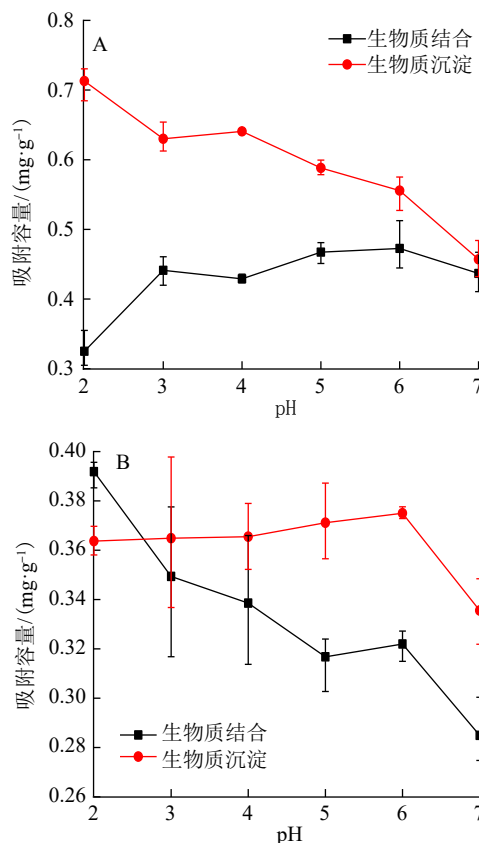


图2 内核对Sb(Ⅲ)的吸附(A以产甲烷菌群为主; B以非产甲烷菌群为主)

Fig. 2 Adsorption of Sb(Ⅲ) by the inner core(A: Mainly methanogenic bacteria; B: Mainly non-methanogenic bacteria)

由图2可知,不同pH条件下产甲烷菌群和非产甲烷菌群厌氧微生物对锑的生物物质结合与生物物质沉淀有着较大差别。以产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥微生物与水中Sb(Ⅲ)的作用方式主要以生物物质沉淀为主;在酸性条件下,生物物质结合量随pH的降低而降低,且在pH为2时,生物物质结合量受到了较强的抑制,这也证明了酸性条件下产甲烷菌群表面更易于形成质子化,因此随着pH的降低生物物质沉淀在吸附竞争时更显优势。在pH为7时,生物物质沉淀

与生物质结合都受到了抑制。

以非产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥与水中Sb(Ⅲ)的生物质结合总量高于以产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥,说明前者与Sb(Ⅲ)的生物质结合在竞争吸附中更具有优势。同时,随着pH的升高,生物质沉淀量也大于生物质结合量,说明不管是产甲烷菌群还是非产甲烷菌群的厌氧微生物其与水中Sb(Ⅲ)的作用方式均是以生物质沉淀为主,而非生物质结合。另外,从图2还可看出,pH对非产甲烷菌群微生物与Sb(Ⅲ)的生物质沉淀影响较小,说明在非产甲烷菌群吸附水中Sb(Ⅲ)的过程中,质子化对吸附的阻碍小于对污泥表面吸附位点的活化。此结果可能与菌群结构差异有关。

图3显示了不同菌群厌氧颗粒污泥微生物对水中Sb(Ⅲ)浓度变化的适应性。

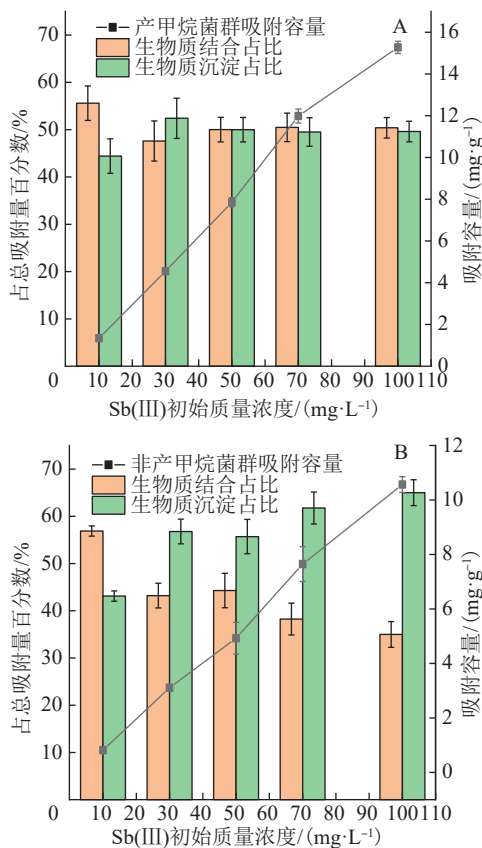


图3 内核微生物组成对Sb(Ⅲ)的吸附(A以产甲烷菌群为主;B以非产甲烷菌群为主)

Fig. 3 Adsorption of Sb(Ⅲ) by the composition of inner core microorganisms (A: Mainly methanogenic bacteria; B: Mainly non-methanogenic bacteria)

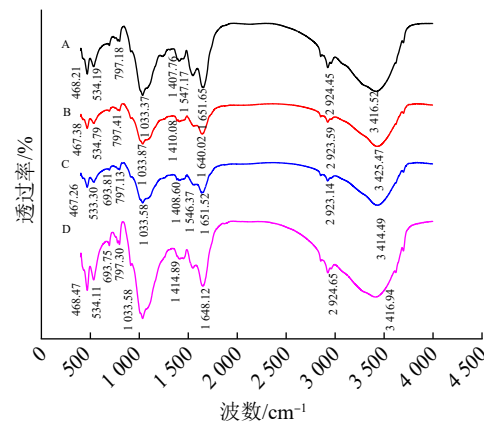
由图3可知,以产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污

泥与水中Sb(Ⅲ)的作用过程中,生物质沉淀与生物质结合所吸附的Sb(Ⅲ)的比例相差不大。而以非产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥在与水中Sb(Ⅲ)的作用过程中,随着Sb(Ⅲ)初始浓度的不断升高生物质沉淀所起的作用越来越大,这说明产甲烷菌群厌氧微生物细胞表面有着更多的生物结合位点来吸附水中的Sb(Ⅲ),这也从理论上分析得出以产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥的吸附容量大于以非产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥,此理论也通过试验得以验证。本试验中的颗粒污泥为同一体系污泥驯化而得,所以颗粒污泥的差异性主要来源于种群生长,而两者的最大的差异在于是否存在产甲烷菌群。由此,从理论与试验两方面证明了产甲烷菌群在厌氧颗粒污泥吸附去除Sb(Ⅲ)的过程中具有重要作用。

2.3 厌氧颗粒污泥微生物吸附水中Sb(Ⅲ)的机理分析

2.3.1 厌氧颗粒污泥不同菌群构成的FTIR分析

图4为不同菌群构成的厌氧颗粒污泥吸附Sb(Ⅲ)前后的FTIR表征结果,以此探究厌氧颗粒污泥菌群结构及其表面官能团对水中Sb(Ⅲ)的吸附机理。



A—以产甲烷菌群为主的颗粒污泥;B—以产甲烷菌群为主的颗粒污泥吸附锑后;C—以非产甲烷菌群为主的颗粒污泥;D—以非产甲烷菌群为主的颗粒污泥吸附锑后。

图4 FTIR光谱

Fig. 4 FTIR spectrum

由图4可知,对于A和C,3 416.52、3 414.49 cm^{-1} 处的峰归属于O—H和N—H的伸缩振动,2 924.45、2 923.14 cm^{-1} 处的峰归属于C—H的伸缩振动,1 651.65、1 651.52 cm^{-1} 处的峰为蛋白质酰胺I的C=O伸缩振动,1 547.17、1 546.37 cm^{-1} 处的峰为蛋

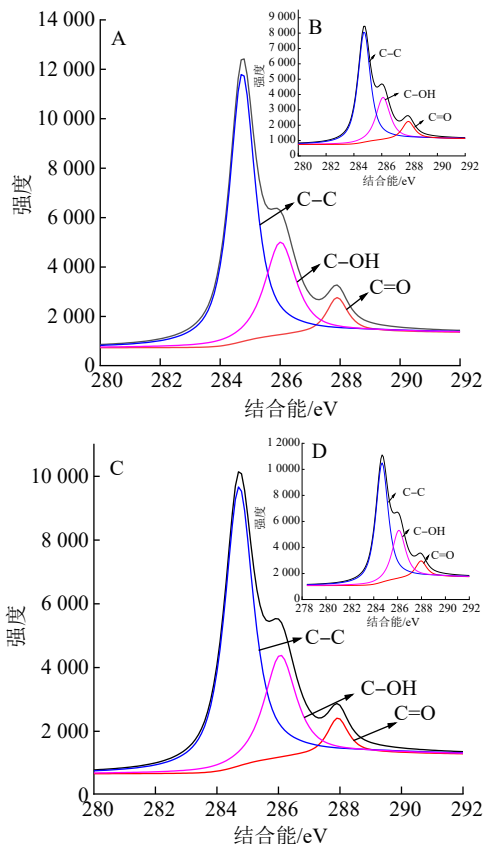
白质酰胺Ⅱ的C—N伸缩振动和N—H变形振动, 1 033.37、1 033.58 cm^{-1} 处的峰归属于C—N的伸缩振动^[33],这些官能团的存在说明不论是产甲烷菌群还是非产甲烷菌群的厌氧颗粒污泥,其表面的有机结构组成相差不大,均存在能有效结合水中Sb(Ⅲ)的有机结构。

对于B和D,在1 650~1 660 cm^{-1} 区域的峰位有所改变,这是由蛋白质或者含有酰胺材料的酰胺Ⅰ的叠加引起的,说明蛋白质参与了金属离子的络合作用;同时,在N—H、O—H伸缩振动区域的红外光谱发生了变化,这可能是多糖参与了Sb(Ⅲ)的吸附作用^[34],说明生物多糖可以与Sb(Ⅲ)发生络合反应;在蛋白质酰胺Ⅱ的C—N伸缩振动处的峰消失,说明蛋白质参与了Sb(Ⅲ)的吸附;厌氧颗粒污泥中对应羧酸的C=O中心点由1 407.17、1 408.60 cm^{-1} 处转移到了1 401.08、1 414.89 cm^{-1} 处,说明羧酸参与了Sb(Ⅲ)的络合反应。这些变化说明厌氧颗粒污泥表面的有机结构有效地参与了水中Sb(Ⅲ)的吸附过程。

2.3.2 厌氧颗粒污泥不同菌群构成的XPS分析

为研究厌氧颗粒污泥微生物与水中锑的作用过程,对吸附锑前后的厌氧颗粒污泥进行了XPS表征,结果见图5。

由图5可知,所有样品C1s可以分为3对峰:C—C吸收峰(284.7 eV,归属于碳氢化合物)、C—OH吸收峰(286.1 eV,归属于蛋白质和醇)和C=O吸收峰(287.9 eV,归属于羧酸盐、羰基、酰胺、缩醛或半缩醛)^[35]。厌氧颗粒污泥表面具有丰富的羟基、羧基以及蛋白类物质,这些物质与Sb(Ⅲ)作用后,C=O与C—OH的比例有所上升(见表2),说明这些基团上结合的金属离子与Sb(Ⅲ)发生了络合反应并共沉淀在污泥表面。Jiayu LI等^[36]研究表明,Fe、Ca及P可与Sb生成络合物并沉积在微生物细胞内。因此,对厌氧颗粒污泥中常见金属Ca、Fe进行XPS分析,发现产甲烷菌群中 $\text{Fe}_2\text{P}_{2/3}$ 的结合能由711.32 eV转移至710.87 eV;非产甲烷菌群中 $\text{Fe}_2\text{P}_{2/3}$ 的结合能由710.80 eV转移到了710.91 eV;而 $\text{Ca}_2\text{P}_{2/3}$ 的结合能没有明显改变。说明Fe参与了重金属的沉淀。C—OH主要来自于蛋白质和醇,而厌氧颗粒污泥中醇类物质较少,因此大部分Fe可能来源于蛋白质的络合。由表2可知,以非产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥C—OH基团的峰面积百分比大于以产甲烷



A—以产甲烷菌群为主的颗粒污泥;B—以产甲烷菌群为主的颗粒污泥吸附锑后;C—以非产甲烷菌群为主的颗粒污泥;D—以非产甲烷菌群为主的颗粒污泥吸附锑后。

图5 XPS图谱

Fig. 5 XPS spectrum

菌群为主的厌氧颗粒污泥,说明以非产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥中有更多的Fe形成了共沉淀。此结论也验证了2.2节中颗粒污泥内核中不同菌群厌氧微生物组成对Sb(Ⅲ)的竞争吸附。

表2 厌氧颗粒污泥界面C1s峰面积百分比

Table 2 Percentage of C1s peak area at the interface of anaerobic granular sludge

污泥种类	峰面积百分比	
	286.1 eV	287.9 eV
	C—OH	C=O
以产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥	26.51	6.79
以产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥吸附Sb(Ⅲ)后	28.28	7.616
以非产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥	26.54	5.87
以非产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥吸附Sb(Ⅲ)后	31.11	6.51

2.3.3 厌氧颗粒污泥不同菌群构成的XRD分析

图6为不同菌群厌氧颗粒污泥微生物吸附锑后

的XRD表征结果。

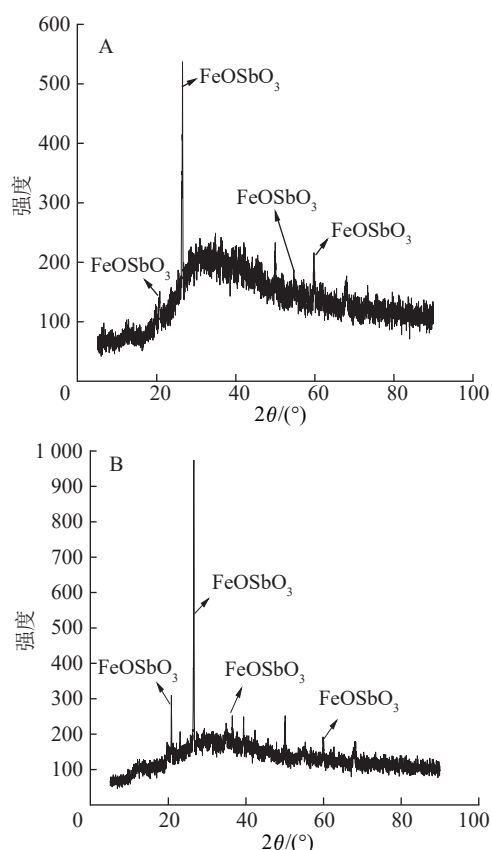


图6 不同菌群构成的厌氧颗粒污泥吸附后的XRD图谱
(A以产甲烷菌群为主;B以非产甲烷菌群为主)

Fig. 6 XRD patterns of anaerobic granular sludge composed of different bacteria after adsorption of Sb (A: Mainly methanogenic bacteria; B: Mainly non-methanogenic bacteria)

由图6可知,2种不同菌群的厌氧颗粒污泥在吸附Sb(Ⅲ)后均产生了大量的 FeOSbO_3 ,说明Sb(Ⅲ)与厌氧颗粒污泥内部积累的 Fe^{2+} 发生络合反应后形成了共沉淀;且以非产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥的 FeOSbO_3 衍射强度远高于产甲烷菌群,说明在非产甲烷菌群中形成了更多的沉淀物,这与XPS分析及竞争吸附试验结果一致。

3 结论

(1)组成厌氧颗粒污泥的EPS与厌氧微生物对水中Sb(Ⅲ)的吸附不产生竞争作用,厌氧颗粒污泥对水中Sb(Ⅲ)的去除主要来自于内核微生物的吸附。同时,pH对不同菌群厌氧颗粒污泥微生物吸附水中Sb(Ⅲ)的影响较大,其不仅影响不同菌群厌氧微生物的生理活性,同时还对微生物表面官能团的

质子化率有较大影响,进而影响厌氧颗粒污泥对水中Sb(Ⅲ)的吸附效果。不同菌群厌氧颗粒污泥微生物的EPS有机物构成进一步揭示了颗粒污泥表面的质子对非产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥吸附Sb(Ⅲ)的促进效果要强于质子化的抑制效果。

(2)以产甲烷菌群微生物为主的厌氧颗粒污泥对Sb(Ⅲ)的吸附容量大于以非产甲烷菌群微生物为主的厌氧颗粒污泥。以产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥微生物与水中Sb(Ⅲ)的作用方式主要以生物物质沉淀为主;以非产甲烷菌群为主的厌氧颗粒污泥与水中Sb(Ⅲ)的作用方式主要以生物物质结合为主。

(3)FTIR、XPS及XRD表征证明,无论是产甲烷菌群还是非产甲烷菌群表面均存在大量能与水中Sb(Ⅲ)结合的多糖、蛋白质和羧酸等有机结构,生物多糖及羧酸能够与Sb(Ⅲ)络合,蛋白质能够吸附Sb(Ⅲ);另外厌氧颗粒污泥内部积累的Fe、P可与Sb生成络合物并沉积在微生物细胞内,尤其是大量存在的生物铁 Fe^{2+} 与Sb(Ⅲ)发生络合反应生成了 FeOSbO_3 共沉淀物沉积在厌氧颗粒污泥表面,从而获得对水中Sb(Ⅲ)的去除效果。

参考文献

- [1] NISHAD P A, BHASKARAPILLAI A. Antimony, a pollutant of emerging concern: A review on industrial sources and remediation technologies[J]. *Chemosphere*, 2021, 277: 130252.
- [2] RAN Zhilin, YAO Meng, HE Weipeng, et al. Efficiency analysis of enhanced Sb(V) removal via dynamic preloaded floc in coordination with ultrafiltration[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 249: 117115.
- [3] 李冬丽,张国平,马超,等. 化学合成硫化亚铁(FeS)对三价锑的吸附作用研究[J]. *地球与环境*, 2019, 47(5): 738-744.
LI Dongli, ZHANG Gouping, MA Chao, et al. Sorption of Sb(Ⅲ) on synthesized iron sulfide(FeS) [J]. *Earth and Environment*, 2019, 47(5): 738-744.
- [4] ZHANG Haikun, HU Xiaoke. Bioadsorption and microbe-mediated reduction of Sb(V) by a marine bacterium in the presence of sulfite/thiosulfate and the mechanism study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 755-764.
- [5] CHEN Can, WANG Jianlong. Characteristics and kinetics of Zn^{2+} biosorption by *Saccharomyces cerevisiae* [J]. *Journal of Tsinghua University*, 2006, 20(12): 478.
- [6] ROMERA E, GONZÁLEZ F, BALLESTER A, et al. Biosorption with Algae: A statistical review[J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2006, 26(4): 223-235.

- [7] LIU Ting, HAN Xiao, WANG Yaoguang, et al. Magnetic chitosan/anaerobic granular sludge composite: Synthesis, characterization and application in heavy metal ions removal[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 508: 405-414.
- [8] HE Zhanfei, ZHANG Qingying, WEI Zhen, et al. Multiple-pathway arsenic oxidation and removal from wastewater by a novel manganese-oxidizing aerobic granular sludge[J]. Water Research, 2019, 157: 83-93.
- [9] WANG Li, LIU Xiang, LEE D, et al. Recent advances on biosorption by aerobic granular sludge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 357: 253-270.
- [10] MOLAIEY R, YESIL H, CALLI B, et al. Enhanced heavy metal leaching from sewage sludge through anaerobic fermentation and air-assisted ultrasonication[J]. Chemosphere, 2021, 279: 130548.
- [11] WEI Dong, LI Mengting, WANG Xiaodong, et al. Extracellular polymeric substances for Zn(Ⅱ) binding during its sorption process onto aerobic granular sludge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 301: 407-415.
- [12] ZHANG Peng, XU Xiaoyan, ZHANG Xuelin, et al. Nanoparticles-EPS corona increases the accumulation of heavy metals and biotoxicity of nanoparticles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 409: 124526.
- [13] ZENG Taotao, RENE E R, ZHANG Shiqi, et al. Removal of selenate and cadmium by anaerobic granular sludge: EPS characterization and microbial community analysis[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 126: 150-159.
- [14] TANG Chongjian, CHEN Xi, FENG Fan, et al. Roles of bacterial cell and extracellular polymeric substance on adsorption of Cu(Ⅱ) in activated sludges: A comparative study[J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 41: 102094.
- [15] MA Jingyun, QUAN Xiangchun, SI Xiurong, et al. Responses of anaerobic granule and flocculent sludge to ceria nanoparticles and toxic mechanisms[J]. Bioresource Technology, 2013, 149: 346-352.
- [16] WEI Liangliang, LI Yang, NOGUERA D R, et al. Adsorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ by extracellular polymeric substances(EPS) in different sludges: Effect of EPS fractional polarity on binding mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 321: 473-483.
- [17] 徐宏英, 李亚新, 岳秀萍, 等. IⅡ-ASBR中厌氧颗粒污泥的微生物组成及特性[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(4): 42-46.
- XU Hongying, LI Yaxin, YUE Xiuping, et al. Microbiological characteristics and composing of anaerobic granular sludge in IⅡ-ASBR[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32(4): 42-46.
- [18] LV Longyi, LI Weiguang, ZHENG Zejia, et al. Exogenous acyl-homoserine lactones adjust community structures of bacteria and methanogens to ameliorate the performance of anaerobic granular sludge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 354: 72-80.
- [19] 高艳娇, 赵树立, 刘舰. 两相厌氧工艺的研究进展[J]. 工业安全与环保, 2006(1): 24-26.
- GAO Yanjiao, ZHAO Shuli, LIU Jian. Research and development of two-phase anaerobic process[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2006(1): 24-26.
- [20] JEE H S, MANO T, NISHIO N, et al. Influence of redox potential on methanation of methanol by *Methanosarcina barkeri* in Eh-stat batch cultures[J]. Journal of Fermentation Technology, 1988, 66(1): 123-126.
- [21] 贾海亮, 闵峰, 苏晓东, 等. 两相厌氧工艺在废水中的应用[J]. 广东化工, 2011, 38(2): 135-136.
- JIA Hailiang, MIN Feng, SU Xiaodong, et al. Application of two-phase anaerobic process in the wastewater[J]. Guangdong Chemical Industry, 2011, 38(2): 135-136.
- [22] JADHAV D A, CHENDAKE A D, SCHIEVANO A, et al. Suppressing methanogens and enriching electrogens in bioelectrochemical systems[J]. Bioresource Technology, 2019, 277: 148-156.
- [23] LI Xiaoyan, YANG Shufang. 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.
- [24] TIAN Xiangmiao, SHEN Zhiqiang, HAN Zhenfang, et al. The effect of extracellular polymeric substances on exogenous highly toxic compounds in biological wastewater treatment: An overview[J]. Bioresource Technology Reports, 2019, 5: 28-42.
- [25] SIDDHARTH T, SRIDHAR P, VINILA V, et al. Environmental applications of microbial extracellular polymeric substance(EPS): A review[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 287: 112307.
- [26] SHENG Guoping, ZHANG Menglin, YU Hanqing. Characterization of adsorption properties of extracellular polymeric substances(EPS) extracted from sludge[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2008, 62(1): 83-90.
- [27] SONG Wenjuan, PAN Xiangliang, MU Shuyong, et al. Biosorption of Hg(Ⅱ) onto goethite with extracellular polymeric substances[J]. Bioresource Technology, 2014, 160: 119-122.
- [28] JI Peilun, TANG Rui, HE Ping, et al. Characterization of arsenic species in the anaerobic granular sludge treating roxarsone-contaminated wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327: 162-168.
- [29] 徐富. 厌氧颗粒污泥规模化培养及其形成机制研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013.
- XU Fu. Study on large-scale cultivation and formation mechanism of anaerobic granular sludge[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013.
- [30] MA Baiwen, WANG Xing, LIU Ruiping, et al. Enhanced antimony(V) removal using synergistic effects of Fe hydrolytic flocs and ultrafiltration membrane with sludge discharge evaluation[J]. Water Research, 2017, 121: 171-177.
- [31] HE Mengchang, WANG Ningning, LONG Xiaojing, et al. Antimony speciation in the environment: Recent advances in understanding the biogeochemical processes and ecological effects[J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 75: 14-39.

(下转第97页)