

无排泥运行下膜生物反应器的硝化代谢产物及细菌活性

李红岩,高孟春,杨清香,杨敏*

(中国科学院生态环境研究中心 环境水质学国家重点实验室,北京 100085)

摘要:采用膜生物反应器处理人工配制的无机 NH_4^+ -N 废水,在 NH_4^+ -N 浓度为 500 mg/L 无排泥条件下运行 200d (HRT 从 30h 逐步降至 7h),系统内污泥浓度从最初的 4 500 mg/L 上升至 10 500 mg/L。但是,单位污泥中以 INTF 吸光值表达的活性硝化菌数并未增加,从最初的 23×10^{-3} 降至 1×10^{-3} ;总 NH_4^+ -N 转化速率也从 2.1 kg/(L·d) 降至 1.5 kg/(L·d)。同时,反应器中胞外分泌产物(ECP)(糖和蛋白之和反应)从 300 mg/L 升至 600 mg/L。利用上清液以及 ECP 提取液进行的批量试验结果表明,ECP 过多抑制了硝化细菌活性。

关键词:胞外分泌物;膜生物反应器;硝化过程;活性硝化菌;蛋白质;多糖

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2004)06-0089-03

Activity of Nitrifiers and Metabolized Products in a Membrane Bioreactor MBR Under the Condition of Non-Sludge Discharge

LI Hong-yan, GAO Meng-chun, YANG Qing-xiang, YANG Min

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: A membrane bioreactor fed with synthetic ammonium bearing inorganic wastewater was operated under the following conditions: HRT, from 30h to 7h; influent NH_4^+ -N, 500 mg/L; non-discharge of sludge. Formation of extra-cellular polymers (ECP) and their influence on the activity of nitrifiers in the membrane bioreactor was investigated. Over the whole experimental period of 200 d, the activity of nitrifiers in terms of overall ammonium oxidizing rate decreased from 2.1 kg/(L·d) to 1.5 kg/(L·d), and the nitrifier number using INTF absorbency measurement decreased from 0.023×10^{-3} to 0.01×10^{-3} , although the MLSS increased from 4 500 mg/L to 10 500 mg/L. The ECP content increased from the initial 300 mg/L to 600 mg/L. Batch tests using the extracted ECP also indicated that the activity of nitrifiers could be inhibited by the existence of ECP.

Key words: extra-cellular polymers (ECP); MBR; nitrification; activated nitrifier number; protein; polysaccharide

细胞外分泌产物(ECP)主要包括蛋白质、多糖、脂类及核酸等,其中蛋白质和多糖占 70%~80%^[2]。研究已证明污泥 ECP 有 3 个来源,其来自微生物代谢过程的分泌产物,主要为六碳物;另外来源于细胞裂解(五碳物)及反应器进水中物质^[3]。近年来,ECP 对微生物活性及一系列特性方面的影响引起了国内外研究者的高度关注^[5,6]。作为污泥絮体的关键成分,它与污泥絮体的多项物理化学性能(沉降性、脱水性、污泥粘度及比表面积等)相关。除此之外,ECP 亦参与化学物质的运输过程,对基质及氧的扩散产生阻力,与废水的污染物去除紧密相关。

膜生物反应器是一种污水处理和膜分离相结合的水处理工艺。ECP 不仅对膜的过滤作用至关重要,而且影响着污泥的活性^[6]。但是,过去的研究主要集中在有机废水的处理体系,对于处理纯无机体系时 ECP 的产生情况及其对微生物的影响,缺乏深入地研究。本课题组曾研究了膜生物反应器在高氨氮硝化过程中的处理特性,发现随运行周期的

延长微生物活性呈降低趋势^[4],比硝化速率从 0.5/d 降至 0.3/d,然后趋于稳定,但原因尚未探讨清楚。

文献[12,13]成功建立了用检测 INT($\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2\text{Cl}$) 替代氧作为电子受体时生成的 INTF 含量的方式来表达活性硝化菌数量的方法,本文利用该方法探讨了在不排泥的条件下,膜生物反应器处理人工配制的高浓度 NH_4^+ -N 废水时活性硝化菌的变化规律,同时研究了 ECP 的产生情况及其对硝化过程的影响。

1 实验装置

一体式好氧中空纤维膜生物反应器的实验装置及流程见文献[4]。膜下用穿孔管鼓风曝气,膜外部进水,内部间歇抽吸出水(4 min 开,1 min 关)。压力

收稿日期:2003-11-25;修订日期:2004-01-06
基金项目:国家自然科学基金资助项目(50238050)
作者简介:李红岩(1976~),女,博士研究生。
* 联系人

计用于测定操作压力. 试验用水为人工无机配水. 包括 NH_4HCO_3 2.8 g/L, NaHCO_3 3 g/L, 以及其他微量元素 K_2HPO_4 2.1 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1.4 g/L, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 276 mg/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 400 mg/L, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 300 mg/L.

2 实验方法

2.1 ECP 的提取方法^[7]

取污泥混合液 200 mL 于 4℃、12 000 r/min 下离心 15 min, 倒掉上清液, 用磷酸缓冲液 (2 mmol/L Na_3PO_4 , 4 mmol/L NaH_2PO_4 , 9 mmol/L NaCl , 1 mmol/L KCl , pH=7) 清洗, 然后将泥饼重新悬浮于同体积的磷酸缓冲液, 加入阳离子树脂 65~80 g/g VSS, 于 4℃ 900 r/min 速度搅拌 17 h. 于 12 000 r/min 下离心 1 min 以去除阳离子树脂, 然后将上清液于 4℃ 12 000 r/min 下离心 15 min (2 次) 去除残渣.

2.2 INTF 测定方法^[1]

(1) 定时取各组试验 1 mL 污泥混合液 3 等份, 于 12 000 r/min 下离心 10 min, 去掉上清液, 1 号加入 37% 甲醛作为空白对照, 2 号作为抑制剂 (NaClO_3) 添加体系抑制硝化细菌^[8], 3 号为总微生物 INTF 量.

(2) 向各体系中加入 2 g/L 萘啶酮酸 0.1 mL, 30 g/L 酵母膏溶液, 2 g/L 的 $\text{NH}_4\text{Cl-N}$ 溶液及 2 g/L 的 $\text{NaNO}_2\text{-N}$ 溶液各 0.1 mL, 同时添加 0.2% INT 溶液 1.0 mL, pH 值为 7.2 的磷酸缓冲液 0.2 mL, 28℃ 液暗处振荡培养 1 h.

(3) 分别加入 37% 甲醛 1 mL 终止反应, 于 10 000 r/min 离心 15 min, 去除上清液, 沉淀的紫红色 TF 结晶溶于 5 mL CH_3OH , 超声波振荡后暗处抽提 30 min.

(4) 于 6 000 r/min 离心 5 min 分离悬液, 上清液于 490 nm 下测定吸光度, 并根据文献^[12]建立的吸光度-活菌数关系反映活性硝化菌数.

2.3 分别取蒸馏水、反应器上清液 (糖和蛋白浓度之和在 60~70 mg/L) 及 ECP 提取溶液 (糖和蛋白浓度之和为 600 mg/L 左右) 50 mL 为实验基质. 称取 NH_4HCO_3 分别溶于 3 组试验中形成 50 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度, 并定时测定 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度保持实验过程中 50 mg/L 的浓度水平; 加入等体积污泥进行试验, 定时取样进行 INTF 吸光度测定, 同时测定污泥浓度 SS, 考察胞外分泌物对活性硝化菌的影响.

3 实验结果与分析

3.1 长期运行过程中生物活性分析

本实验中, 膜生物反应器运行了 200 d, 经历 5 个水力周期: 第 1 阶段 (30 h, 30 d); 第 2 阶段 (20 h, 90 d); 第 3 阶段 (15 h, 30 d); 第 4 阶段 (10 h, 30 d); 第 5 阶段 (7 h, 20 d). 进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度维持在 500 mg/L 左右. 由图 1 可见, 反应器中污泥浓度随着运行时间的延长逐渐增加, 从最初的 4 500 mg/L 上升至 10 500 mg/L. HRT 的改变对污泥浓度的变化趋势没有产生明显影响. 从图 2 中可以看出, 尽管随时间运行反应器中的污泥浓度增加了, 单位重量污泥中具有活性的硝化细菌的 INTF 吸光值却呈递减趋势, 从 30 h 水力停留时间的 23×10^{-3} 逐渐减低至 10 h 及 7 h 的 1×10^{-3} . 由此可以看出, 具有代谢活性的硝化菌数量不仅没有随污泥浓度的增加而增加, 反而总体上呈降低趋势. 同时对不同负荷进行比硝化速率的测定, 结果也得到了同样的趋势, 随着反应器的运行比硝化速率明显降低, 从 30 h 的 0.45/d 降为 10 h 和 7 h 的 0.15/d, 而且, 在污泥浓度上升了 2 倍以上的前提下, 反应器中总 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化速率也从 2.1 kg/(L·d) 降至 1.5 kg/(L·d).

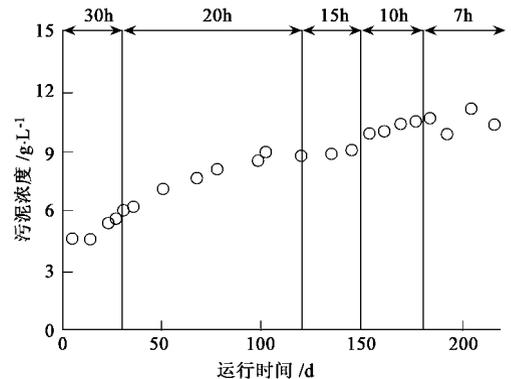


图 1 污泥浓度随运行时间的变化

Fig.1 Variation of MLSS over the operation time

分析污泥总量增加的原因有 2 方面, 一是长期运行后反应器内微生物分泌物及非活性物质在膜的截流下大量积累, 二是以胞外分泌物及死菌体为底物的异养菌的繁殖. 因此, 本研究对反应器长期运行中胞外分泌物的含量变化进行了跟踪^[10,11], 胞外分泌物的浓度变化如图 3 所示.

随着反应器运行时间的延长, 胞外的糖份和总蛋白含量均明显增加, 其中蛋白质的含量远高于糖的含量, 前者为后者的 10~20 倍. 可见, 由于膜的截流作用, 这类大分子物质在系统内不断积累. 同时, 由于膜的截流作用, 大量死菌体也会在系统内积累, 死菌体和 ECP 的存在都能为异养微生物的繁殖提供营养, 因此, 反应器中除了硝酸菌、亚硝酸菌外, 还

存在一些异养菌^[14]。但是,由于系统没有进行排泥,长期运行后未能被微生物利用的大量惰性物质会不断积累,造成污泥活性的下降,甚至某些物质的积累会对硝化菌造成抑制。

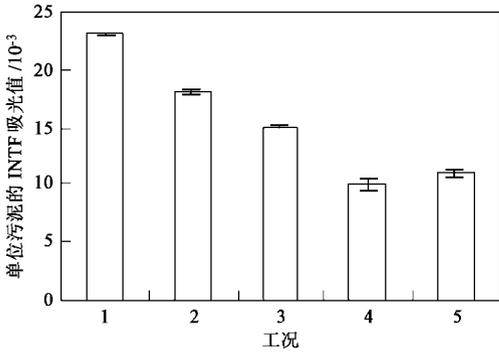


图 2 不同水力负荷时单位污泥中硝化菌的 INTF 活性

Fig. 2 Variation of INTF in unit sludge during various phase

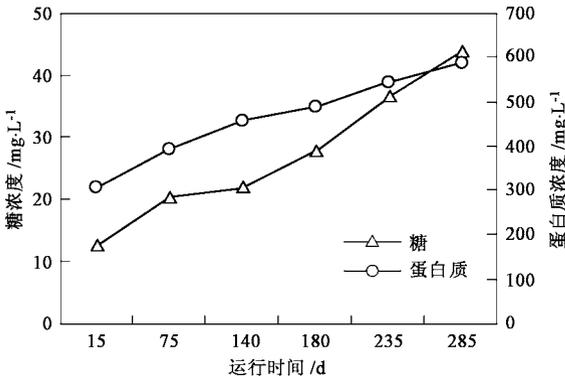


图 3 ECP 随运行时间的变化

Fig. 3 Variation of polysaccharide and protein vs the operation time

3.2 批量试验中胞外分泌物对活性硝化菌的影响

为了考察胞外分泌物对活性硝化菌的影响,实验比较了向硝化污泥中分别加入水、污泥上清液和 ECP 提取物 (500 mg·L⁻¹) 时活性硝化菌的变化规律,结果如图 4 所示。在试验的前 30h,3 种基质中以 INTF 表达的活性硝化菌数均未有较大变化,与此同时(工况 4)的系统中活性硝化菌数量相当。然后,反应器上清液及水体系统中体现出相似的变化规律,INTF 值均在 46h 之后明显上升,表明具有活性的硝化菌量增加。但是,ECP 提取液中的硝化菌 INTF 值始终没有明显变化,表明高浓度的胞外分泌物会抑制活性硝化菌的生长。

4 结论

(1) 以无机 NH₄⁺-N 废水为对象的膜生物反应器在长期无排泥运行过程中,尽管污泥浓度一直呈上升趋势,但比硝化活性和活性硝化菌数量却呈下降趋势。

污泥浓度的增加并未导致硝化细菌的增加,单位污泥中硝化菌量的相对降低也导致比硝化速率的下降。

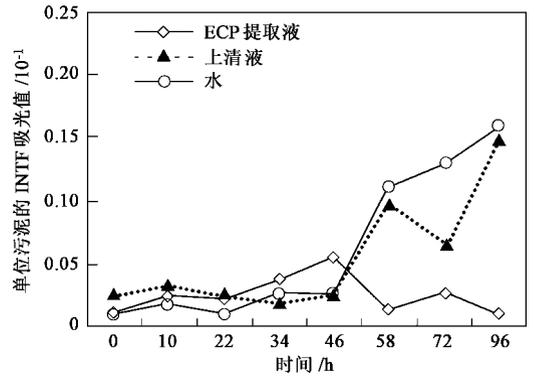


图 4 批量测试中活性硝化菌随时间的变化

Fig. 4 Variation of activated nitrifiers at different time in the batch experiment

(2) 胞外的糖份和总蛋白含量均随着运行时间的延长而增加,其中蛋白质的含量远高于糖的含量,为后者的 10~20 倍。胞外高分子、死菌体及其残骸构成了膜生物反应器内非活性物质的主体。

(3) 批量试验结果表明,硝化过程中的生物分泌物过高也能限制硝化菌生长,影响硝化作用。长期无排泥运行不利于膜生物反应器的硝化过程。

参考文献:

- [1] Chung Y-C, Neethling J B. Microbial activity measurements for anaerobic sludge digestion [J]. J. Water Pollut. Control Fed., 1989, 61: 343 ~ 349.
- [2] Delia Teresa Sponza. Extracellular polymer substances and physicochemical properties of flocs in steady- and unsteady-state activated sludge systems [J]. Pro. Biochem., 2002, 37: 983 ~ 998.
- [3] Dignic M F, Urbain V, Rybacki D, et al. Chemical description of extracellular polymers: implication on activated sludge floc structure [J]. Wat. Sci. Tech., 1998, 38(8-9): 45 ~ 53.
- [4] 李红岩,高孟春,杨敏,等.组合式膜生物反应器处理高浓度氨氮废水 [J]. 环境科学, 2002, 23(5): 62 ~ 66.
- [5] 刘锐. 一体式膜生物反应器的微生物代谢特性及膜污染控制 [D]. 北京:清华大学环境工程系, 2000.
- [6] Zhang B, Yamamoto K. Floc size distribution and bacterial activities in membrane separation activated sludge processes for small scale wastewater treatment/ reclamation [J]. Wat. Sci. Tech., 1995, 35(6): 37 ~ 44.
- [7] Bo Frolund, Rikke Palmgren, et al. Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin [J]. Wat. Res., 1996, 30(8): 1749 ~ 1758.
- [8] Joanna Surmacz-Gorska, et al. Nitrification monitoring in activated sludge by oxygen uptake rate (OUR) measurements [J]. Wat. Res., 1996, 30(5): 1228 ~ 1236.
- [9] 郑兴灿,李亚新. 污水除磷脱氮技术 [M]. 北京:中国建筑工业出版社, 1998. 68 ~ 69.
- [10] Herbert D, Phipps PJ, Strange RE. Chemical analysis of microbial cells [J]. Methods Microbiol., 1971, 5B: 209 ~ 234.
- [11] 刘雨,赵庆良,郑兴灿. 生物膜法污水处理技术 [M]. 北京:中国建筑工业出版社, 2000. 100 ~ 101.
- [12] 郭文艳. 一种快速测定硝化细菌方法的建立 [D]. 上海:华东师范大学环境系, 2001.
- [13] 徐瑾. 硝化细菌的应用基础研究 [D]. 上海:华东师范大学环境系, 2002.
- [14] Luxmy B S, Nakajima F, Yamamoto Kazuo. Analysis of bacterial community in membrane-separation bioreactors by fluorescent in situ hybridization (FISH) and denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE) techniques [J]. Wat. Sci. Tech., 2000, 41(10-11): 259 ~ 268.