

Ce³⁺ 对厌氧颗粒污泥产 VFA 的影响

梁睿¹, 夏青¹, 丁丽丽¹, 时孝磊¹, 赵明宇², 任洪强^{1*}

(1. 南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093; 2. 雍义康科技(北京)有限公司, 北京 100102)

摘要: 采用批式实验, 以葡萄糖和乙酸钠为基质, 研究投加不同浓度稀土 Ce³⁺ 对稳定驯化和长期贮存的厌氧颗粒污泥消化产 VFA 的影响. 结果表明, Ce³⁺ 浓度 < 1 mg/L 时可降低消化过程中的 VFA 浓度, 促进丁酸向乙酸的转化以及乙酸转化为甲烷; Ce³⁺ 浓度为 1 ~ 10 mg/L 时则抑制细菌活性, 不利于乙酸和丁酸的降解. 稀土 Ce 的投加对以葡萄糖为基质的厌氧颗粒污泥消化产 VFA 中各组分的质量分数影响较小, 厌氧消化前期和中期 VFA 产物主要为丁酸和乙酸, 两者含量之和约为 96%, 丙酸含量 < 3%. 以乙酸钠为唯一基质厌氧消化时, 0.05 mg/L Ce³⁺ 的投加对乙酸钠降解具有一定促进作用, 可提高反应速率和去除率. 污泥经过长期贮存活性降低, 但含稀土 Ce 的厌氧颗粒污泥活性高于不含稀土的污泥, 利用含稀土 Ce 的污泥有利于反应器再启动.

关键词: 挥发性脂肪酸(VFA); 稀土元素; Ce³⁺; 厌氧颗粒污泥

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-1115-05

Effect of Ce³⁺ on Volatile Fatty Acid Concentrations During Anaerobic Granular Sludge Digestion

LIANG Rui¹, XIA Qing¹, DING Li-li¹, SHI Xiao-lei¹, ZHAO Ming-yu², REN Hong-qiang¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

2. Grandway Technology International Co. Ltd., Beijing 100102, China)

Abstract: Batch experiments were conducted to investigate the effect of Ce³⁺ on volatile fatty acid(VFA) concentrations by anaerobic granular sludge digestion using D-Glucose and acetic sodium as substrate in the state of stabilization and restart-up. Results show that when the concentration of Ce³⁺ is lower than 1 mg/L, VFA concentration decreases, which suggests the transformation of butyric acid to acetic acid and acetic acid to methane is promoted. When the concentration of Ce³⁺ is 1-10 mg/L, the bacterial activity decreases and decomposition of the acetic acid and butyric acid becomes more difficult compared with the control. Adding Ce³⁺ brings little change in the constitution of VFA: 96% of VFA is acetic acid and butyric acid, while the propionic acid accounts for less than 3%. With the acetic sodium as the sole carbon and energy source, adding 0.05 mg/L Ce³⁺ could accelerate acetate degradation. After being conserved for 4 months, the activity of the Ce-containing anaerobic granular sludge is higher than that of the Ce-free sludge. The present of Ce contributes to the restart-up of anaerobic reactors.

Key words: volatile fatty acid (VFA); rare earth element; Ce³⁺; anaerobic granular sludge

稀土元素对动物、植物及微生物均存在“低促高抑”的 Hormesis 效应^[1~3], 即低浓度时刺激生物活性, 而且在一定的范围内表现有剂量-效应关系, 而高浓度时会抑制生物活性^[4,5]. 由于稀土进入废水对生态环境和后续生物处理构成影响, 对其进行研究非常迫切和必要^[6~9]. 金属在厌氧废水处理过程中的作用, 包括促进和抑制作用已有较多研究进展^[10], 但稀土对厌氧颗粒污泥产 VFA 的影响鲜见报道.

厌氧生物处理过程主要包括水解酸化、产酸、产气三阶段^[11], 其中产酸阶段是产甲烷菌发酵的基础, 其产物挥发性脂肪酸(volatile fatty acid, VFA), 主要指乙酸、丙酸、丁酸、戊酸等, 是厌氧消化过程中的重要中间产物, 丙酸、丁酸等中间产物产生乙酸, 再

被产甲烷菌利用形成甲烷^[12]. 厌氧反应过程中的 VFA 含量有 2 个影响因素, 即碳源的降解(VFA 的生成)和 VFA 的降解. VFA 的组成以及含量影响甲烷菌代谢途径与消化结果和组成. 通过对酸化过程中 VFA 的监测可以很好地了解有机物质的降解进程, 反映出甲烷菌的活跃程度或反应器的运行情况, 较高的 VFA 浓度(尤其是丙酸积累)不仅对甲烷菌有抑制作用^[13,14], 对有机物质的降解也有反馈抑制作用. 乙酸作为 VFA 中主要成分, 是甲烷产生的主要

收稿日期: 2008-05-11; 修订日期: 2008-07-17

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(108150); 水处理与水环境修复教育部工程中心开放项目(WTWER0721)

作者简介: 梁睿(1983~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为废水生物处理, E-mail: liangrui2010@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: hqren@nju.edu.cn

前体, 一个好的厌氧系统必须有效地产生和去除乙酸盐, 使出水中乙酸盐含量很低^[10]. 本课题组前期研究表明, 乙酸、丙酸加入低浓度 Ce^{3+} 时都在反应初期比空白更早到达较高的产甲烷速率水平, 加快污泥对基质的适应, 最大比产甲烷活性也比空白提高 3% ~ 8%^[15]. 厌氧生物体在几个月或几年不供给基质时仍然可以存活, 因为厌氧生物代谢中合成速率低, 存活能力对于在长期贮存期保持足够的 VFA 降解速率是至关重要的, 而反应器重新启动后微生物活性可在短期内恢复^[10].

本研究采用批式实验, 观察单一稀土元素铈 (Ce) 对厌氧颗粒污泥产 VFA 的影响, 为控制厌氧消化中间产物的变化, 促进 VFA 转化以提高整个系统的效率和稳定性作出探索.

1 材料与方法

1.1 污泥来源

厌氧颗粒污泥均取自南京某工厂, 污泥颗粒呈黑色, 粒径 1 ~ 3 mm, 湿污泥 SS 和 VSS 分别为 79.9 g/L 和 57.3 g/L. 污泥经淘洗后, 以葡萄糖/乙酸钠为基质 35℃ 驯化培养后进行实验. 污泥 V3 为室温 (15 ~ 25℃) 贮存 4 个月的未添加稀土的厌氧颗粒污泥, V4 为添加低浓度铈反应后在室温条件下贮存 4 个月的厌氧颗粒污泥.

1.2 实验试剂与配水

人工配水 A (mg/L): 葡萄糖 2 500, NH_4Cl 170, KH_2PO_4 37, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 8, $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ 9, 微量元素 1 mL/L.

人工配水 B (mg/L): 乙酸钠 2 000, N、P 和微量元素等同一人工配水 A.

乙酸 (色谱纯, Sigma 公司, 下同)、丙酸、丁酸、戊酸.

1.3 实验方法

1.3.1 葡萄糖为基质

取 100 mL 锥形瓶, 加入 50 mL 人工配水 A 和适量 Ce^{3+} 贮备液, 使 Ce^{3+} 浓度分别为 0.05、0.1、0.5、1、5、10、50、100、500 mg/L, 调节 pH 为 7.0, 加入 20 mL 颗粒污泥, 加塞在 35℃ 水浴振荡器内培养^[16]. 实验设 3 个重复, 以不含 Ce^{3+} 的配水为对照, 考察投加不同浓度 Ce^{3+} 对发酵液中 VFA 含量变化的影响.

1.3.2 乙酸钠为基质

取 100 mL 锥形瓶, 加入 50 mL 人工配水 B 和适量 Ce^{3+} 贮备液, 使 Ce^{3+} 浓度分别为 0.05、0.5、1 mg/L, 调节 pH 为 7.0, 加入 20 mL 颗粒污泥, 加塞在

35℃ 水浴振荡器内培养. 实验设 3 个重复, 以不含 Ce^{3+} 的配水为对照, 考察投加不同浓度的 Ce^{3+} 对发酵液中乙酸钠降解过程的影响.

1.4 分析方法与仪器

采用安捷伦 Angilent 6 890N 气相色谱仪测定 VFA 的浓度^[17,18], 样品 15 000 r/min 离心 10 min, 上清液甲酸酸化至 pH < 2, 取上清液微滤, 进样分析. 色谱柱 DB-WAX, FID 检测器, 进样口温度 200℃, 检测器 250℃, 柱温 80℃ 2 min, 程序升温 10 °C/min, 180℃ 1 min; COD 采用快速密闭消解法^[19]; SS 和 VSS 采用重量法^[20].

2 结果与分析

2.1 不同浓度 Ce^{3+} 对葡萄糖厌氧消化产 VFA 的影响

2.1.1 Ce^{3+} 对 VFA 总量的影响

图 1 为加入典型浓度 Ce^{3+} 时葡萄糖厌氧消化过程中 VFA 含量随时间的变化. 投加 Ce^{3+} 浓度为 0.05 mg/L 和 0.5 mg/L 时, 4 ~ 6 h VFA 含量较空白低, 其中 5 h 时含 0.05 mg/L Ce^{3+} 的系统 VFA 浓度比空白低 14.2%; 而 Ce^{3+} 浓度为 1 mg/L 和 10 mg/L, VFA 在 4 ~ 5 h 内含量较空白高, 投加 10 mg·L⁻¹ Ce^{3+} 时, 4 h VFA 浓度为空白的 122.6%. 前期实验结果表明, 经稳定培养驯化的污泥投加 Ce^{3+} 浓度 < 1 mg/L 可提高最大比产甲烷速率, 而投加 1 ~ 10 mg/L Ce^{3+} 则会抑制产甲烷速率^[21], 因此推测在高甲烷产率阶段 (4 ~ 6 h 左右), 投加 Ce^{3+} 浓度 < 1 mg/L 时 VFA 降解也较快, 造成 VFA 含量较空白低; 而投加 1 ~ 10 mg/L Ce^{3+} 对碳源降解为 VFA 不构成抑制, 但使 VFA 向甲烷转化的速率降低, 因而在一定程度上出现 VFA 积累.

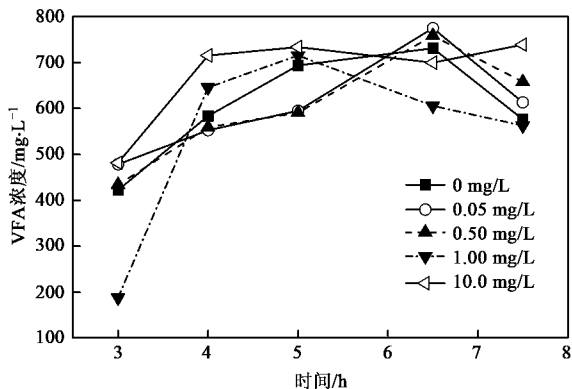


图 1 不同浓度 Ce^{3+} 对葡萄糖厌氧消化过程中 VFA 含量的影响

Fig. 1 Effect of Ce^{3+} on the concentration of VFA during the anaerobic digestion with glucose as substrate

2.1.2 Ce³⁺对乙酸、丙酸、丁酸含量的影响

对高甲烷产率阶段构成VFA主要成分乙酸、丙酸、丁酸单独分析的结果见图2。在4~7.5 h,乙酸浓度介于200~350 mg/L之间,丙酸浓度为8~30 mg/L,丁酸为300~500 mg/L,甲醇、乙醇及戊酸等酸含量低于5 mg/L。废水中含0.05、0.5、1、10 mg/L Ce³⁺的系统出水中乙酸和丁酸的降解规律与VFA总量的规律一致,即Ce³⁺浓度<1 mg/L提高产甲烷菌活性,促进乙酸和丁酸转化为甲烷;投加1~10 mg/L Ce³⁺不利于乙酸和丁酸的降解,造成酸积累。丙酸在此消化过程中含量较低(<25 mg/L),降解过程无统一规律,但最高实验浓度10 mg/L和最低实验浓度0.05 mg/L的降解曲线与乙酸和丁酸相似。

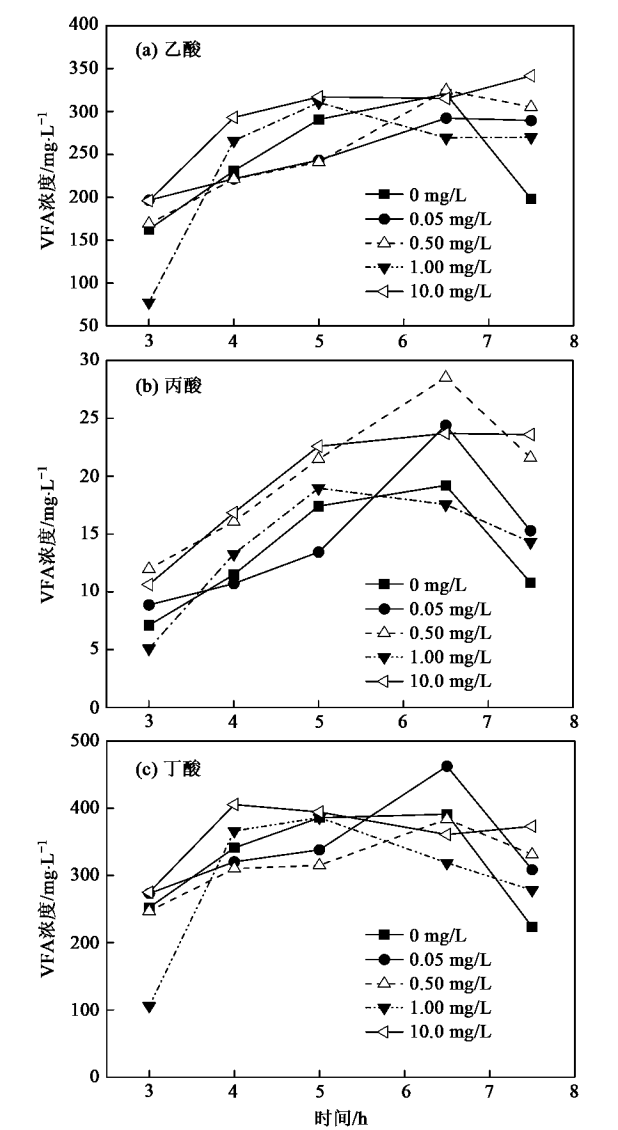


图2 Ce³⁺对葡萄糖厌氧消化过程中VFA主要组分含量的影响
Fig.2 Effect of Ce³⁺ on the concentration of the main VFA during the anaerobic digestion with glucose as substrate

2.1.3 Ce³⁺对VFA组成结构的影响

图3为添加典型浓度Ce³⁺时消化过程中几种主要VFA的结构组成.不含稀土污泥、含0.05 mg/L Ce³⁺污泥和10 mg/L Ce³⁺污泥系统中均以丁酸为主要VFA产物,乙酸其次,丙酸最少.消化3~4 h时,各系统丁酸占57%~60%,乙酸为39%~41%,丙酸为2%.乙酸:丙酸的含量比(质量浓度)约为20:1.消化5~6 h时,各系统丁酸所占比例均有小幅下降,为54%~57%,乙酸小幅上升为41%~45%,丙酸为3%.乙酸:丙酸的质量分数比约为15:1,丙酸比例虽然升高,但其含量仍然较低,对废水处理系统不构成抑制^[10].稀土铈的投加对以葡萄糖为基质的厌氧颗粒污泥消化产VFA中各组分的质量分数影响较小,增加或减少幅度<4%,在本实验条件下发酵类型没有变化,仍为丁酸型发酵(产丁酸和乙酸)^[22-24].

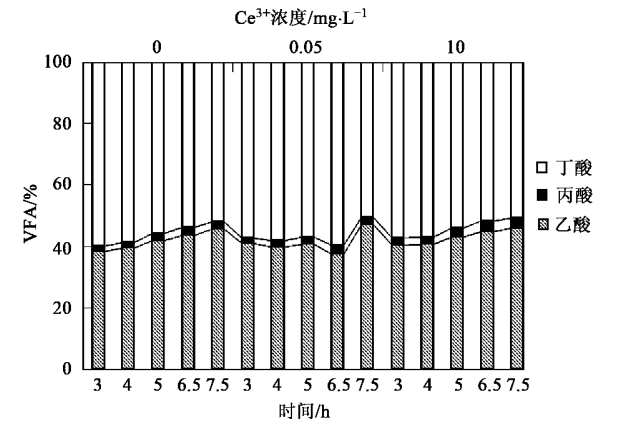


图3 葡萄糖厌氧消化过程中VFA主要组成
Fig.3 Constitute of VFA during the anaerobic digestion with glucose as substrate

2.1.4 低浓度Ce³⁺对乙酸盐降解的影响

以2000 mg/L乙酸钠为碳源投加各浓度Ce³⁺进行厌氧消化,乙酸钠的降解规律见图4。前10 h内,乙酸盐因为迅速被吸附到污泥表面,溶液中的含量保持在1200 mg/L左右,10 h后开始减少.投加1 mg/L Ce³⁺的系统在10.5 h乙酸含量较其他组低,此后其对乙酸钠降解速率减缓.0.5 mg/L Ce³⁺的投加对乙酸钠降解趋势和消化基本完毕时乙酸钠的去除率影响不大.含0、0.05、0.5、1 mg/L Ce³⁺的系统出水中乙酸钠的去除率分别为90.1%、92.2%、86.4%、86.4%。其中,添加0.05 mg/L Ce³⁺的实验组在整个降解过程中乙酸钠的含量均比空白组低,去除率较空白提高2.1%,说明投加0.05 mg/L Ce³⁺对

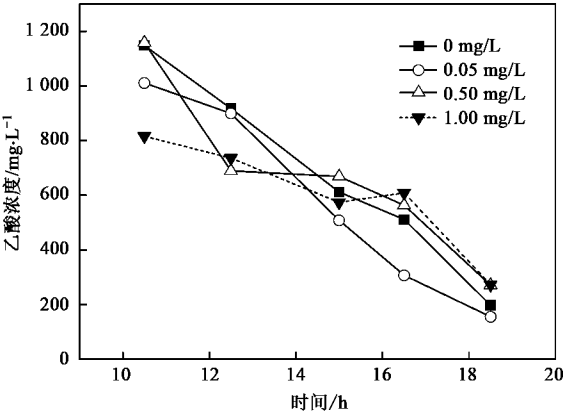


图 4 Ce^{3+} 对乙酸钠降解的影响

Fig.4 Effect of Ce^{3+} during the anaerobic digestion with sodium acetate as substrate

乙酸钠降解有一定刺激作用,并提高其降解速率^[25,26].

2.2 Ce^{3+} 对污泥再启动的影响

对长期室温贮存的不含稀土的厌氧颗粒污泥 V3 和含稀土铈的厌氧颗粒污泥 V4,以葡萄糖为基质,重新启动厌氧消化反应.图 5、图 6 表明,经过 4 个月贮存,厌氧颗粒污泥的活性降低无法快速降解

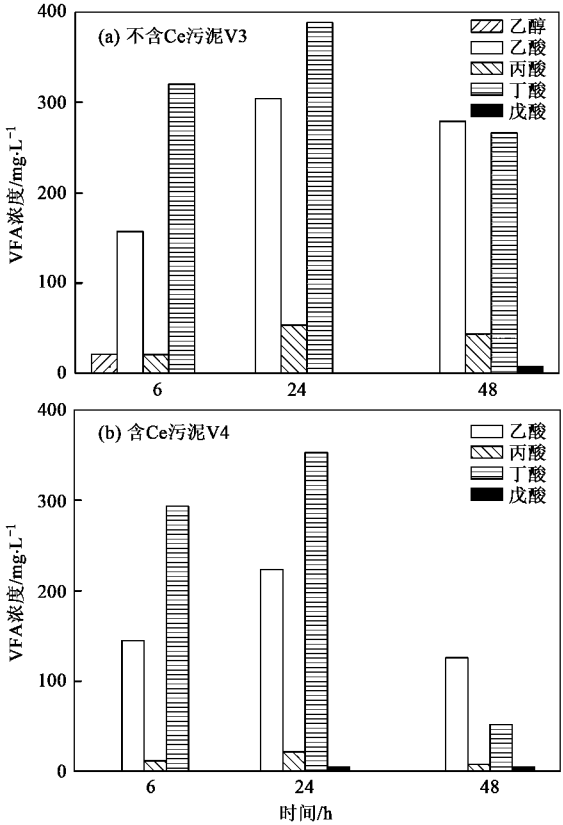


图 5 污泥贮存 4 月再启动厌氧消化出水 VFA 含量

Fig.5 Concentration of VFA during restart-up of anaerobic digestion after being conserved for 4 months

2 500 mg/L 的葡萄糖,但是经稀土铈长期作用的厌氧颗粒污泥 V4 的 VFA 产生和降解较快,其活性高于不含稀土的污泥 V3,利用含稀土铈的污泥 V4 进行厌氧反应,有利于提高反应器再启动效率.

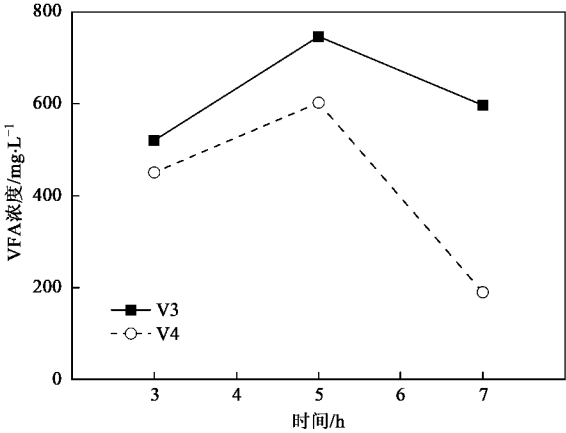


图 6 污泥贮存 4 个月再启动产 VFA 变化过程

Fig.6 Change of VFA concentration during the restart-up of the anaerobic digestion after being conserved for 4 months

3 结论

(1)废水中 Ce^{3+} 浓度 < 1 mg/L 时可降低厌氧反应过程中的 VFA 浓度,促进丁酸等物质向乙酸的转化以及乙酸转化为甲烷; Ce^{3+} 浓度为 $1 \sim 10$ mg/L 时则抑制乙酸和丁酸的降解,使 VFA 含量升高.0.05 mg/L Ce^{3+} 对乙酸钠单一基质降解有一定促进作用,提高乙酸钠的降解速率和去除率.

(2)投加稀土铈对厌氧颗粒污泥消化过程中 VFA 各组分质量百分比影响较小,没有改变发酵类型.

(3)长期室温贮存的厌氧颗粒污泥活性低,降解葡萄糖单一基质时含稀土 Ce 的污泥活性高于不含稀土的污泥,再启动时活性恢复较快.

致谢:感谢南京大学环境学院符波博士在实验方面给与的帮助.

参考文献:

[1] Calabrese E J, Baldwin L A. Hormesis: U-shaped dose responses and their centrality in toxicology[J]. Trends Pharmacol Sci, 2001, 22 (6): 285-291.

[2] Calabrese E J. Evidence that hormesis represents an “overcompensation” response to a disruption in homeostasis[J]. Ecotox Environ Safe, 1999, 42: 135-137.

[3] 张信连,杨维东,刘洁生,等. 稀土元素生物效应中的 Hormesis 现象[J]. 生物技术,2004, 14(6):82-84.

[4] Zhao R, Liu Y, Xie Z, et al. A microcalorimetric method for

studying the biological effects of La³⁺ on *Escherichia coli* [J]. J Biochem Bioph Meth, 2000, **46**: 1-9.

[5] Pang X, Wang D H, Xing X Y, *et al.* Effect of La³⁺ on the activities of antioxidant enzymes in wheat seedlings under lead stress in solution culture[J]. Chemosphere, 2002, **47**: 1033-1039.

[6] Chua H. Bio-accumulation of environmental residues of rare earth elements in aquatic flora *Eichhornia crassipes* (Mart) Solms in Guangdong Province of China[J]. Sci Total Environ, 1998, **214**: 79-85.

[7] 唐欣昀,张自立,程勇,等. Ce 积累对黄褐土中土壤微生物区系的影响[J]. 应用生态学报, 1997, **8**(6):585-588.

[8] Verplanck P L, Taylor H E, Nordstrom D K, *et al.* Aqueous stability of Gadolinium in surface waters receiving sewage treatment plant effluent, Boulder Creek, Colorado[J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(18):6923-6929.

[9] Sun H, Wang X R, Wang L S, *et al.* Bioconcentration of rare earth elements Lanthanum, Gadolinium and Yttrium in algae(*Chlorella vulgarize* Beijerinck): influence of chemical species [J]. Chemosphere, 1997, **34**(8): 1753-1760.

[10] Speece R E 著,李亚新译. 工业废水的厌氧生物技术[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2001.

[11] 钱泽澍,闵航. 沼气发酵微生物学[M]. 杭州:浙江科学技术出版社,1985.1-61.

[12] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.16-40.

[13] 赵杰红,张波,蔡伟民. 厌氧消化系统中丙酸积累及控制研究进展[J]. 中国给水排水, 2005, **21**(3):25-27.

[14] 任南琪,赵丹,陈晓蕾,等. 厌氧生物处理丙酸产生和积累的原因及控制对策[J]. 中国科学(B 辑), 2002, **32**(1): 83-89.

[15] 夏青,洪宇宁,梁睿,等. La³⁺, Ce³⁺ 对厌氧颗粒污泥在不同 VFA 基质中的产甲烷促进效应[J]. 中国沼气, 2007, **25**(3): 3-6.

[16] 陈皓,陈玲,王虹,等. Ni²⁺ 对 2-氯酚厌氧降解系统的影响[J]. 环境科学研究, 2006, **19**(5): 126-131.

[17] Yu H Q, Fang H H P. Acidogenesis of gelatin-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature[J]. Water Res, 2003, **37**:55-66.

[18] Tsuyoshi I, Masao U, Jun L. Advanced start up of UASB reactors by adding of water absorbing polymer[J]. Water Sci Technol, 1997, **36**: 399-406.

[19] 国家环境保护总局. 水和废水检测分析方法[M]. (第四版). 北京:中国环境科学出版社, 2002.

[20] 任南琪,王爱杰. 厌氧生物技术原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.329-330.

[21] 夏青,丁丽丽,任洪强,等. 低浓度 Ce³⁺ 对厌氧颗粒污泥比产甲烷活性和胞外多聚物的影响[J]. 环境化学, 2001, **25**(6): 718-721.

[22] Cohen A, van Gemert J M, Zoetemeyer R J, *et al.* Main characteristics and stoichiometric specs of acidogenesis of soluble carbohydrate containing wastewater[J]. Process Biochem, 1984, **19**: 228-237.

[23] Ren N, Wang B, Huang J. Ethanol-type fermentation from carbohydrate in high rate acidogenic reactor[J]. Biotechnol Bioeng, 1997, **54**:428-433.

[24] 吕凡,何品晶,邵立明,等. pH 值对易腐有机垃圾厌氧发酵产物分布的影响[J]. 环境科学, 2006, **27**(5):991-997.

[25] Kus F, Wiesmann U. Degradation kinetics of acetate and propionate by immobilized anaerobic mixed cultures[J]. Water Res, 1995, **29** (6): 1437-1443.

[26] 夏青,任洪强,丁丽丽,等. 镧、铈对厌氧颗粒污泥产甲烷的 Hormesis 效应及其动力学研究[J]. 环境科学学报, 2007, **28** (8): 1233-1237.