

聚羟基烷酸转化对强化生物除磷影响研究

刘燕, 行智强, 陈银广, 周琪

(同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 通过丙酸和乙酸 C-mol 比为 0.5 和 2 的合成废水驯化微生物的 SBR 反应器(SBR1 和 SBR2) 批式实验, 研究了强化生物除磷系统中聚羟基丁酸(PHB)和聚羟基戊酸(PHV)的转化对磷吸收/释放及去除率的影响. 结果显示, 磷的释放/吸收和去除率与 PHB 和 PHV 的转化有很好的相关性($R^2 > 0.90$). 回归系数表明, 特定废水驯化的污泥, 磷的吸收和释放主要受 PHB 转化的影响, 但磷的去除率却主要依赖于 PHV 的合成与降解; 对于不同比例丙酸/乙酸废水驯化污泥, SBR2 比 SBR1 污泥的 PHB 合成和降解能力增强, PHV 合成和降解能力减小, 生物除磷效果平均增加 16.69%. 因此, 进水丙酸/乙酸比例及驯化影响聚磷微生物的 PHB/PHV 转化量, 进而影响对磷的吸收/释放和除磷效果, PHB 与 PHV 的转化量应作为生物除磷系统的关键调控因素考虑.

关键词: 强化生物除磷; 聚羟基烷酸(PHA); 聚羟基丁酸(PHB); 聚羟基戊酸(PHV)

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)06-1103-04

Research on Polyhydroxyalkanoate Form a Key Aspect to Enhanced Biological Phosphorus Transformation

LIU Yan, XING Zhi-qiang, CHEN Yin-guang, ZHOU Qi

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: To investigate the influence of PHB and PHV formed on phosphorus (P) release, uptake and removal during enhanced biological phosphorus removal (EBPR), anaerobic/aerobic batch experiments were conducted with biomass acclimated with propionic to acetic acid carbon molar ratios of 0.5 and 2 on two sequencing batch reactors (SBR1 and SBR2). Statistically significant correlations between polyhydroxyalkanoate (PHA) quantity and form and P release/uptake and removal were observed ($R^2 > 0.90$). The regression coefficients showed that for biomass cultured with customizing wastewater P release and uptake were both a function of PHB but not of PHV, but higher P removal was largely because of PHV as the predominant type rather than PHB. For biomass cultured with different ratios of propionic to acetic acid, the SBR2 biomass synthesized and utilized more PHB and less PHV and showed higher net P removal (average increase of 16.69%) than SBR1. Thus acetate/propionate content of influent had a major influence on PHA type and quantity and determine phosphorus (P) release, uptake and removal. Accordingly, PHB and PHV transformations should be taken into account as key aspect for optimizing EBPR.

Key words: enhanced biological phosphorus removal (EBPR); polyhydroxyalkanoates (PHA); polyhydroxybutyrate (PHB); polyhydroxyvalerate (PHV)

应用强化生物除磷 (enhanced biological phosphorus removal, EBPR) 技术有效降低废水中的磷含量已成为防治水体富营养化的重要途径之一. 在 EBPR 的厌氧阶段, 聚磷菌 (phosphorus accumulating organisms, PAO) 吸收废水中有机物 (主要是短链脂肪酸 SCFAs), 以 PHA (聚羟基烷酸) 形式贮存于细胞内; 细胞内聚磷酸盐的分解提供 PHA 合成所需的能量 (ATP), 同时产生磷的释放; 胞内糖原通过 EMP (或 ED) 途径降解产生 NADH_2 提供 PHA 合成所需的还原力. 好氧阶段, 聚磷菌氧化分解厌氧合成的 PHA 释放能量, 同时过量摄取废水中的磷合成聚磷酸盐贮存于细胞内. 运行良好的 EBPR 系统, 聚磷菌在好氧环境下所摄取的磷比在厌氧环境下释放的磷多, 通过排泥可达到去除污水

中磷的目的.

乙酸和丙酸是废水中最主要的 SCFAs. Von Muench^[1] 调查了加拿大和澳大利亚的 4 个大型水厂, 结果表明乙酸、丙酸分别占进水总有机酸的 49% ~ 71% 和 24% ~ 33%, 这些系统中丙酸和乙酸的 C-mol 比在 0.41 ~ 0.82 之间. Naik^[2] 和 Shah^[3] 对佛罗里达的 Bardenpho 水厂监测得出丙酸和乙酸的 C-mol 比为 0.28 ~ 0.75.

然而, 目前多数 EBPR 的机理都是以乙酸为基

收稿日期: 2005-04-20; 修订日期: 2005-06-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50408039); 国家高技术研究发展计划 (863) 青年基金项目 (2004AA649330); 教育部留学回国人员基金项目

作者简介: 刘燕 (1976~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制的生物处理方法及机理.

质进行研究. 由于聚磷菌利用 SCFAs 的类型对其代谢有影响, 因此, 实际废水所含丙酸/乙酸比例应在 EBRP 机理研究和优化生物除磷效果中考虑^[4]. 当乙酸作为单一碳源时, 生成的 PHA 主要是 poly-3-hydroxybutyrate (PHB), 即 PHB; 当丙酸为主要碳源时, 则主要生成 poly-3-hydroxyvalerate (PHV), 即 PHV. Pijuan 等人^[5]得出, 以丙酸为单一碳源时, 生成的 PHA 中 PHB 占 36%, PHV 占 64%; 以乙酸为碳源时, PHB 占 86%, PHV 占 14%, 并且磷的释放与 PHB 和 PHV 在 PHA 中的比例有关. Randall 和 Liu^[6]利用乙酸废水长期驯化污泥进行批式试验, 分别考察了以葡萄糖、乙酸、丙酸、戊酸、异戊酸和琥珀酸为碳源时的 PHB、PHV 合成, 发现好氧磷吸收与 PHB 和 PHV 的量有很好的相关性, 并且分析了丙酸比乙酸对磷的去除效率差的原因是丙酸产生的 PHB 少, PHV 多, 而 PHB 的增加导致更多的磷去除. 但 Hood^[7]、Chen^[8]等人发现丙酸长期驯化的污泥却显著提高了磷去除率.

因此, 目前研究者已得出, 磷的吸收/释放以及去除率与产生的 PHA 中 PHB 和 PHV 的类型和含量密切相关, 但他们的研究都是建立在以乙酸和丙酸为单一碳源, 较少考虑丙酸和乙酸共存于实际废水的比例, 以及微生物驯化对 EBRP 的影响. 本文通过不同比例丙酸/乙酸长期驯化微生物的 SBR 反应器的批式实验, 研究了强化生物除磷系统中 PHB 和 PHV 的转化对磷吸收、释放及去除率的影响.

1 材料与方法

1.1 EBPR 微生物驯化

接种污泥取自上海某污水处理厂回流污泥, 该污泥具有生物除磷脱氮功能. 在 2 个 SBR 反应器中驯化, 每个 SBR 有效容积为 3.5L, 进水体积为 2.75L. 每昼夜运行 3 个周期, 每个周期 8h, 其中厌氧阶段 2h, 好氧阶段 4h, 沉淀 1h、排水 10min、闲置 50min. 其它运行参数如下: 污泥浓度维持在 $3\ 000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 泥龄控制在 10d 左右, 水力停留时间 10.2h, 好氧段溶解氧约 $6.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 控制厌氧起始 pH 7.2, 反应过程不调节 pH, 厌氧阶段 pH 从 7.2 增加到 7.6, 好氧阶段由于 CO_2 溢出, 好氧末 pH 升到 8.5, 2 个反应器 pH 变化幅度基本相同. 反应器放置在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温室中.

合成废水组成见表 1. 以乙酸和丙酸混合酸为碳源, 进水 COD 为 $260\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 2 个 SBR 反应器中丙酸和乙酸的 C-mol 比例分别为 0.5 (SBR1) 和 2

(SBR2). 进水磷浓度控制在 $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

表 1 试验合成废水组成/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

浓缩液	含量	微量元素液	含量	P 液	含量	碳源
NH_4Cl	21	$\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.5	KH_2PO_4	55.32	乙酸
$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	45	H_3BO_3	0.15	K_2HPO_4	41.49	丙酸
$\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	80	$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.03			
$\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21	KI	1.18			
酵母浸膏	10	MnCl_2	0.12			
蛋白胨	61	$\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.06			
硝化抑制剂	0.25	$\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.12			
		$\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.15			
		EDTA	10			

1.2 批式实验

分别对 2 个 SBR 反应器污泥进行批式实验. 在厌氧开始前, 从闲置期的 SBR 反应器取出 560mL 污泥, 平均分配到 4 个 800mL 批式反应器中, 分别加入 500mL 不同比例丙酸/乙酸进水, 运行 1 个周期的厌氧-好氧反应, 控制条件同 SBR 反应器. 4 个批式反应器进水乙酸和丙酸的 C-mol 比例分别为 0.1、0.5、1、2, 依次记为 I ~ IV.

1.3 分析方法

PHB 和 PHV 采用气相色谱法^[6], 将 30mL 污泥样品冷冻干燥后, 称取到裂解瓶中, 加入 2mL 氯仿, 2mL 硫酸甲醇, 0.2mL 苯甲酸-甲醇, 于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 裂解 4h, 待裂解样品冷却后加 1mL 蒸馏水离心, 取有机相(下层)进行气相色谱分析; 乙酸和丙酸用气相色谱法测定^[8]; 溶解性正磷(SOP, 简称为 P)采用钼锑抗分光光度法; pH 和溶解氧分别采用电极法和溶氧仪测定; COD 按重铬酸钾标准法检测^[9].

2 结果与讨论

2.1 磷的吸收与释放

从 SBR 污泥批式实验中 P 释放、吸收及去除率的变化(图 1)可以看出, 对于某一特定废水驯化的污泥, 随着污水中丙酸/乙酸比例增加, P 释放和吸收都降低, 并且较高 P 释放与较高 P 吸收相对应, 这与 Aburghararah 和 Randall 的报道一致^[10], 即未驯化的 EBRP 污泥中的 P 释放和吸收随污水中丙酸含量提高而降低.

对于某一特定废水驯化的污泥, 尽管随着污水中丙酸含量增加, P 的释放和吸收都减小, 但 P 的去除效率却不一定降低, 在某些条件下虽然 P 的释放和吸收都较少, 但 P 的去除率却很高. 因此, 不能单

纯根据厌氧条件下的 P 释放或好氧条件下的 P 吸收比较 EBPR 效果。

对于某一特定丙酸/乙酸的废水,比较经不同丙酸/乙酸废水长期驯化的污泥可以发现,用高比例丙酸/乙酸废水驯化的污泥,P 的释放和吸收及去除率都比用低比例丙酸/乙酸废水驯化高,SBR2 污泥比 SBR1 污泥的 P 去除率平均增加 16.69%。因此,丙酸/乙酸高的废水长期驯化污泥有助于提高 EBPR 效果,这与 Chen 等人^[8]的报道一致。

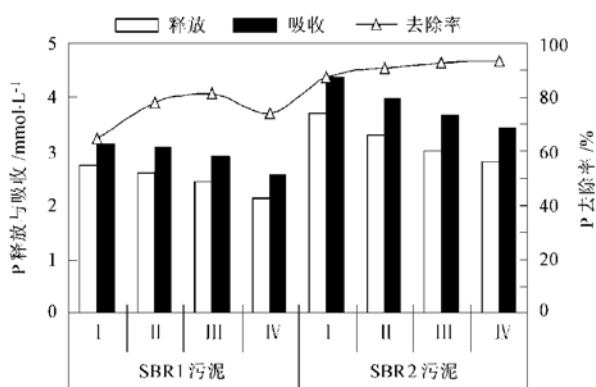


图 1 SBR 污泥批次实验磷释放、吸收及去除率比较

Fig. 1 Comparison of phosphorus release, uptake and removal in batch experiment with SBR sludge

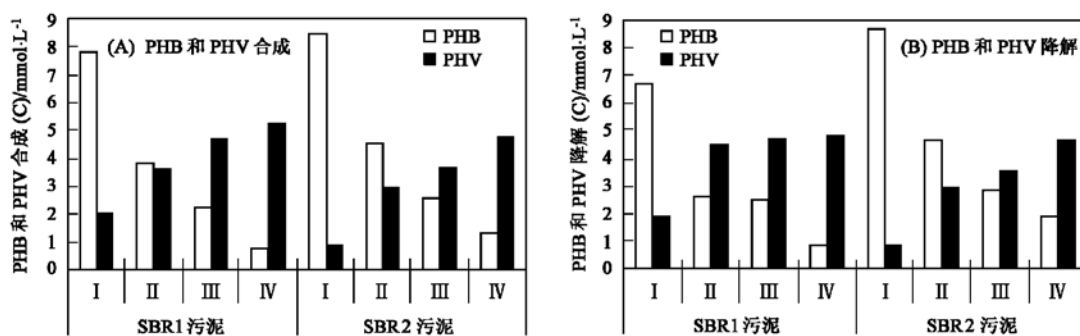


图 2 SBR 污泥批次实验 PHB 和 PHV 的合成与降解

Fig. 2 Synthesis and degradation of PHB and PHV in batch experiment with SBR sludge

2.3 磷代谢与 PHA 代谢关系

对大量试验数据统计分析发现,P 的释放、吸收及去除与 PHB 和 PHV 的合成、降解有较好的线性关系(表 2)。

对于某一特定废水驯化的污泥,在进行短期批次实验时,从表 2 可以看出,P 释放及吸收与 PHB 及 PHV 关系式中,PHB 系数大于 PHV 系数。因此,PHB 比 PHV 的合成对 P 释放的影响大,也就是说以低比例丙酸/乙酸为碳源导致更多 P 释放。Liu 等人^[13]认为,丙酸转化到丙酰辅酶 A 和乙酸转化到

2.2 PHA 合成与降解

图 2 为 4 个批次反应器中 PHB 和 PHV 变化。由图 2 可知,PHB 和 PHV 的合成与降解规律对应,即较高的 PHB 和 PHV 合成对应于较高的 PHB 和 PHV 降解。对于特定丙酸/乙酸比例废水驯化的污泥,随着污水中丙酸含量提高,PHB 的合成与降解减小,PHV 合成与降解增加。这与 Randall 等人研究结果一致^[6],丙酸比乙酸产生更少的 PHB 和更多的 PHV。

对于某一特定比例丙酸/乙酸的废水,比较 SBR1 污泥和 SBR2 污泥发现,丙酸含量高的废水驯化的污泥(即 SBR2 污泥)合成和降解 PHB 的能力较高,但合成和降解 PHV 的能力较低。Smolders 等^[11] Filipe 等^[12]发现 PHV 合成与糖原降解有关,糖原降解下降引起 PHV 合成减少。Chen 等人^[8]研究表明,污水中丙酸含量降低有利于聚糖菌(glycogen accumulating organisms, GAO)的竞争生长。GAO 是通过糖酵解产生的能量和还原力用于吸收污水中有机物并合成 PHA,因此,推测 SBR1 污泥有较多 GAO 生长,糖原代谢增加,相应 PHV 合成与降解增加。但高比例丙酸/乙酸废水长期驯化的微生物合成 PHB 能力提高的原因还有待进一步研究。

乙酰辅酶 A 需要相等的 ATP 量,但由于丙酰辅酶 A 含 3C,而乙酰辅酶 A 含 2C,那么,转化单位 mol C 需要的能量,前者较后者少,因此,P 释放量与 PHB 和 PHV 在 PHAs 中的比例有关。同理,P 的吸收受 PHB 的降解量的影响比 PHV 的大。

对于不同比例丙酸/乙酸废水长期驯化的污泥,比较表 2 中 SBR2 污泥和 SBR1 污泥的 PHB 和 PHV 系数,发现前者比后者大,表明在相等 PHB、PHV 合成量的条件下,高丙酸/乙酸比例废水长期驯化的污泥 P 的释放与吸收能力增加。这与 Chen

等人^[8]研究结果一致。

分析 P 的去除率与 PHB 和 PHV 的代谢关系, 由表 2 可见, 对于特定废水驯化的污泥, P 的去除率和 PHB、PHV 合成的拟合系数与 P 的去除率和 PHB、PHV 降解的拟合系数相近, 表明 PHB、PHV 合成与降解对 P 的去除率影响相同。因此, 可以通过 PHB、PHV 的合成或降解来调控和优化 EBPR 效果。再比较不同丙酸/乙酸比例废水驯化污泥的除磷效果, SBR2 污泥的 PHB 和 PHV 系数比 SBR1 污泥

的 PHB 和 PHV 系数大, 表明在相同 PHB、PHV 合成量的条件下, SBR2 污泥比 SBR1 污泥的 P 去除率高。

P 的释放与吸收受 PHB 的影响大于 PHV 的影响, 但 P 的去除率却更依赖于 PHV 的变化。对于 P 去除率的影响, SBR1 污泥 PHV 是 PHB 影响的 3.3 倍, SBR2 污泥 PHV 是 PHB 影响的 2.3 倍, 并且低丙酸/乙酸废水驯化污泥受 PHV 合成和降解影响更大。

表 2 磷的释放、吸收及去除率与 PHB 和 PHV 的合成、降解关系¹⁾

Table 2 Relations between phosphorus transformation and PHB and PHV transformation

拟合项	SBR1 污泥	SBR2 污泥
P 释放与 PHB 和 PHV 合成	$P_{\text{释放}} = 0.114 \times \text{PHB} + 0.074 \times \text{PHV} + 1.77$	$P_{\text{释放}} = 0.215 \times \text{PHB} + 0.165 \times \text{PHV} + 1.78$
P 吸收与 PHB 和 PHV 降解	$P_{\text{吸收}} = 0.120 \times \text{PHB} + 0.085 \times \text{PHV} + 2.21$	$P_{\text{吸收}} = 0.250 \times \text{PHB} + 0.213 \times \text{PHV} + 2.08$
P 去除率与 PHB 和 PHV 合成	$P_{\text{去除}} = 0.046 \times \text{PHB}_{\text{合成}} + 0.152 \times \text{PHV}_{\text{合成}}$	$P_{\text{去除}} = 0.082 \times \text{PHB}_{\text{合成}} + 0.189 \times \text{PHV}_{\text{合成}}$
P 去除率与 PHB 和 PHV 降解	$P_{\text{去除}} = 0.047 \times \text{PHB}_{\text{降解}} + 0.157 \times \text{PHV}_{\text{降解}}$	$P_{\text{去除}} = 0.080 \times \text{PHB}_{\text{降解}} + 0.190 \times \text{PHV}_{\text{降解}}$

1) P、PHB(C)、PHV(C): mmol·L⁻¹; P 去除率: %; R²> 0.90

3 结论

(1) P 释放、吸收及去除率与 PHB 和 PHV 的转化存在较好的线性关系, 这种关系为优化生物除磷系统提供了新的思路。

(2) 不同丙酸/乙酸比例废水长期驯化的微生物, PHB 和 PHV 的合成和降解能力及除 P 效果不同, 丙酸含量高的废水驯化微生物合成和降解 PHB 能力增加, 但 PHV 合成和降解能力降低, P 的释放、吸收及去除率都提高。

(3) 多数研究认为 P 的去除主要受 PHA 生成量的影响。本研究发现, PHA 类型是影响 EBPR 过程中 P 转化的关键因素。特定废水驯化的污泥, PHB 比 PHV 引起更多的磷释放和吸收, 但 P 的去除率主要依赖于 PHV 的合成和降解。

参考文献:

[1] Von Muench E. DSP prefermenter technology book [M]. Brisbane Old, Australia: Science Traveller International CRC W MPC Ltd, 1998.

[2] Naik R V. Enhancement of denitrification using prefermenters in biological nutrient removal systems [D]. Orlando, FL: University of Central Florida, 1999.

[3] Shah R R. Study of the performance of biological nutrient removal systems with and without prefermenters [D]. Orlando, FL: University of Central Florida, 2001.

[4] Lemos P C, Viama C, Salgueiro E N, *et al.* Effect of carbon source on the formation of polyhydroxyalkanotes (PHA) by a phosphate accumulating mixed culture [J]. *Enz. Microb.*

Technol., 1998, **22**: 662~ 671.

[5] Pijuan M, Saunders A M, Guisasola A, *et al.* Enhanced Biological Phosphorus Using Propionate as the Sole Carbon Source [J]. *Biotech. Bioeng.*, 2004, **85**(1): 56~ 67.

[6] Randall A A, Liu Y. Polyhydroxyalkanoates form potentially a key aspect of aerobic phosphorus uptake in enhanced biological phosphorus removal [J]. *Water Res.*, 2002, **36**: 3474~ 3478.

[7] Hood C R, Randall A A. A biochemical hypothesis explaining the response of enhanced biological phosphorus removal biomass to organic substrates [J]. *Water Res.*, 2001, **35**: 2758~ 2766.

[8] Chen Y, Chen Y S, Xu Q, *et al.* Comparison between acclimated and unacclimated biomass affecting anaerobic-aerobic transformations in the biological removal of phosphorus [J]. *Process Biochemistry*, 2005, **40**: 723~ 732.

[9] 国家环保局. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 246~ 286.

[10] Aburgharah Z H, Randall C W. The effect of organic compounds on biological phosphorus removal [J]. *Water Sci. Technol.*, 1991, **23**: 585~ 594.

[11] Smolders G J F, Van der Meij J, Van Loosdrecht M C M, *et al.* Model of the anaerobic metabolism of the phosphorus removal process, stoichiometry and pH influence [J]. *Biotech. Bioeng.*, 1994, **43**(6): 461~ 470.

[12] Filipe C D M, Daigger G T, Grady Jr C P L. Stoichiometry and kinetics of acetate uptake under anaerobic conditions by an enriched culture of phosphorus-accumulating organisms at different pHs [J]. *Biotech. Bioeng.*, 2001, **76**(1): 32~ 43.

[13] Liu Y, Geiger C, Randall A A. The role of poly-hydroxy-alkanoate form in determining the response of enhanced biological phosphorus removal biomass to volatile fatty acids [J]. *Water Environ. Res.*, 2002, **74**: 57~ 67.