

F/M 对 ASBR 中基质的吸收、储存和利用影响

彭党聪, 丁青肖, 邵享文, 薛旭东

(西安建筑科技大学西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 西安 710055)

摘要:研究了不同 F/M(COD/VSS)下以葡萄糖为基质时厌氧序批式反应器(ASBR)中的微生物代谢规律. 结果表明, 在序批操作条件下, 水解产酸菌对葡萄糖的代谢存在 2 条并列的途径, 即直接代谢为 VFA 和首先转化为胞内储存物糖原, 然后糖原再被转化为 VFA. 前者约占进水 COD 的 34% ~ 38%, 而后者则高达 41% ~ 46%. F/M 越高, 糖原的储存量越大, 当 F/M 分别为 0.27、0.20 和 0.14 时, 单位质量污泥糖原的最大储存量分别为 116.8、81.1 和 62.4 mg/g. 糖原的储存减缓了 VFA 的积累, 为 ASBR 反应器的高效和正常运行创造了条件.

关键词:厌氧序批式反应器; 葡萄糖; 污泥负荷; 糖原; 吸收; 储存

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)02-0427-05

Effects of F/M on the Uptake, Storage and Utilization of Carbonhydrate in ASBR

PENG Dang-cong, DING Qing-xiao, SHAO Xiang-wen, XUE Xu-dong

(Key Laboratory of Northwest Water Resource, Environment and Ecology, Ministry of Education, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Substrate utilization in a glucose-fed anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) under different F/M ratios was investigated. Glucose added was quickly taken up by fermentation bacterial in anaerobic digestion, then partly degraded directly to volatile fatty acid (VFA, accounted for 34%-38% of COD-fed) and partly accumulated transiently in the cell as glycogen (accounted for 41%-46% of COD-fed) and degraded to VFA in the following. The bacterial accumulation capacities increased with F/M. The maximum specific storage capacities could reach as high as 116.8, 81.1 and 62.4 mg/g as F/M (COD/VSS) was controlled in 0.27, 0.20 and 0.14 respectively. VFA production rate slowed down due to glucose storage, which resulted in low VFA accumulation and guaranteed a stable operation in ASBR under high loading rate.

Key words: anaerobic sequencing batch reactor (ASBR); glucose; F/M; glycogen; uptake; storage

在传统活性污泥法、吸附-再生以及序批式活性污泥反应器等存在基质梯度的废水生物处理工艺中, 当基质浓度较高时, 微生物将基质的部分或全部首先快速吸收, 并以胞内聚合物的形式储存, 然后当基质缺乏时, 利用储存的聚合物进行增殖^[1]. 这种“吸收-储存-利用”的增长模式是微生物自身生理调节以适应环境自然进化的结果. 研究表明, 在生物除碳、生物脱氮以及生物除磷等过程中基质的利用和微生物的增长均符合“吸收-储存-利用”机制, 甚至被认为是除“衡化器(chemostat)”之外的各种废水生物处理工艺中微生物的主要增长模式^[2], 并被水处理界普遍接受, 国际水协会(IWA)在 1999 年推出的活性污泥 3 号模型中描述快速可生物降解基质的利用就是以该模式为基础^[3].

在“吸收-储存-利用”增长模式下, 活性污泥中微生物的代谢行为与传统的“直接利用”增殖模式截然不同, 主要表现为快速吸收、超量储存和缓慢利用^[4]. 微生物的吸收速率和储存能力与操作条件、微生物及基质的种类等有关, 好氧环境下, 微生物获得的能量较高, 其储存速率和能力大于缺氧环境; 低分

子量(LW)物质, 如挥发性有机酸, 比高分子量物质, 如碳水化合物, 更易透过细胞膜, 其对应的吸收速率也较高^[5]. 而储存物质的种类和组成则主要与基质相关, 当基质为挥发性有机酸时, 储存物质主要为聚羟基酸酯(polyhydroxyalcovate); 当基质为碳水化合物时, 储存物质主要为糖原(glycogen). 储存物质的利用速率则主要与储存物质的化学组成及结构相关^[1], 储存物质越复杂, 利用速率越小.

厌氧序批式反应器(anaerobic sequencing batch reactor, ASBR)是一种新型的高效厌氧反应器^[6]. 最新的研究结果表明, ASBR 反应器中微生物的基质利用也存在“吸收-储存-利用”特性^[7]. 这种代谢模式对延缓和减小厌氧生物处理系统中多种群链式反应的中间产物抑制具有十分重要的意义.

本研究以葡萄糖为基质, 探讨了 F/M(COD/VSS)对 ASBR 反应器中微生物的基质吸收-储存-利

收稿日期: 2008-02-20; 修订日期: 2008-04-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(50478047)

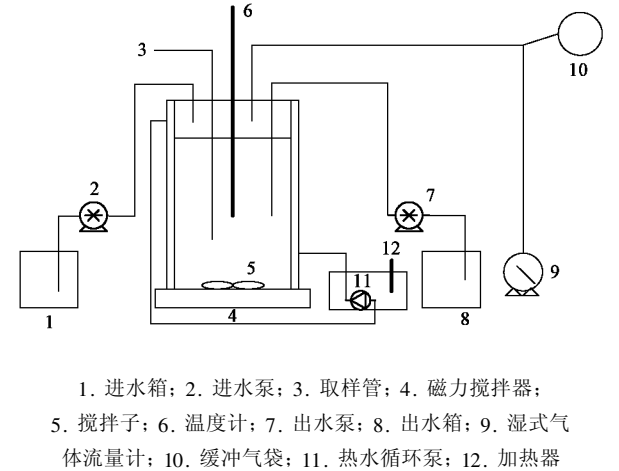
作者简介: 彭党聪(1957~), 男, 教授, 主要研究方向为水污染控制工程.

用规律.

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验装置见图 1. ASBR 反应器由有机玻璃制成,高 275 mm,内径 140 mm,有效容积 4.5 L,温度为 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$. 运行周期为 8 h,其中进水、反应、沉淀、排水和闲置时间分别为 30、400、30、10 和 10 min,每周期进水量为 1.5 L,容积交换率为 1/3,对应的水力停留时间(HRT)为 24 h. 采用磁力间歇搅拌,频率为每 3 min 搅拌 30 s,以保证反应器内基质和污泥的充分混合以及沼气的即时释放. 产气量由湿式气体流量计计量. 在反应器与气体流量计之间设置缓冲气袋,使反应器内的压力保持恒定,减少由于压力波动对反应和气体计量结果的影响.



1. 进水箱; 2. 进水泵; 3. 取样管; 4. 磁力搅拌器; 5. 搅拌子; 6. 温度计; 7. 出水泵; 8. 出水箱; 9. 湿式气体流量计; 10. 缓冲气袋; 11. 热水循环泵; 12. 加热器

图 1 实验装置示意

Fig.1 Schematic of the experiment system

1.2 进水水质

反应器进水为人工配制,葡萄糖为基质,浓度为 COD 7 000 ~ 8 000 mg/L;投加 NH_4Cl 、 KH_2PO_4 提供微生物正常生理活动所需的氮、磷等营养元素,投加量为 COD:N:P = 250:5:1;投加 5 g/L 的 NaHCO_3 以维持进水足够的碱度;其它常量和微量元素投加量为 (mg/L): NaCl 120, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 49, Na_2SO_4 43, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5.53, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2.02, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.59, ZnCl_2 0.67, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.65, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.16, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.48, H_3BO_3 0.063, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.004 5.

1.3 反应器运行

反应器已运行 1 a, COD 容积负荷稳定在 7 ~ 8 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,通过控制反应器内的污泥浓度获得不同

的污泥负荷(F/M),探讨对应的基质吸收、储存和利用关系. 设计 3 个不同的 F/M,分别为 0.27、0.20 和 0.14,每个 F/M 下运行若干天,待反应器完全处于稳态时,监测相关数据. 运行期间反应器内的污泥形态主要为絮体,有少量颗粒污泥(少于 10%),污泥呈典型的絮状沉淀,平均 SVI 在 27.5 ~ 45 mL/g 之间,镜检发现污泥中的微生物主要为短杆菌、甲烷八叠球菌,无丝状菌. 对应的甲酸、乙酸、丙酸和丁酸最大比产甲烷活性 $[\text{COD}-\text{CH}_4/(\text{VSS} \cdot t)]$ 分别为 0.499 5、0.883 5、0.578 和 0.536 7 $\text{g}/(\text{g} \cdot \text{d})$. 去除每 kg 的 COD 产气量为 0.482 ~ 0.52 m^3 ,气体中甲烷含量约为 50%. 各 F/M 下反应器的运行参数见表 1.

表 1 反应器运行参数

运行参数	F/M		
	0.27	0.20	0.14
MLVSS/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	8.57	12.83	18.60
SVI/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	45.25	31.27	27.50
进水 COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	7 025	7 607	7 806
容积负荷/ $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$	7.03	7.61	7.81
污泥负荷/ $\text{kg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$	0.82	0.59	0.42

1.4 分析项目和方法

COD、SS、VSS 及氨氮均采用标准方法测定^[8], pH 的测定采用玻璃电极法,气体中甲烷含量测定采用液体置换法,VFA(乙酸、丙酸、丁酸、戊酸等)的测定采用气相色谱法(Trace2000),最大比产甲烷活性采用血清瓶试验法,污泥中糖原的测定采用蒽酮比色法^[9].

1.5 结果计算

描述污泥中的微生物对基质的吸收和储存能力的参数有单位质量污泥所储存的糖原量 γ_1 、单位质量污泥中的总糖含量 γ_2 、糖原储存系数 Y_{sto} 、储存的糖原占进水 COD 的比例 ϵ_1 ,以及微生物增长系数 Y_{pro} 、吸收单位基质的产气率 Y_{gas} 、微生物增长和产气占进水 COD 的比例 ϵ_2 和 ϵ_3 、产生的 VFA 占进水 COD 的比例 ϵ_4 等,各参数的定义和计算公式见表 2.

2 结果与讨论

基质(葡萄糖)进入反应器后,首先被发酵产酸菌利用,其中部分被降解为 VFA 和微生物增殖,部分以糖原的形式储存于细胞内,产生的 VFA 被进一步代谢,并最终产生甲烷. 图 2 为不同 F/M 下一个周期内反应器中 COD、VFA 以及 pH 的变化规律. 从中

可见,进水结束时,反应器中的有机酸迅速积累至最大值,相应地混合液 pH 也降至最低值.积累的 VFA 主要为丙酸和乙酸.F/M 为 0.27、0.20 和 0.14 时,反应器内丙酸(以 COD 计)的浓度分别为 633.38、753.72 和 700.19 mg/L,乙酸的最高浓度分别为 245.22、291.82 和 263.02 mg/L,丙酸和乙酸之和分别占混合液中剩余 COD 的 81.8%、89.9%、93.4%.其后,随着反应的进行,丙酸和乙酸的浓度逐渐降低,混合液的 pH 也逐渐上升和恢复,反应结束时,反应器内的 COD 和 VFA 均达到最小值.在进水和反应期间,单位时间的产气量维持在一固定值,直至乙酸浓度低于 200 mg/L,说明产甲烷菌未受到抑制和基质限制,以近似其最大速率利用乙酸.

表 2 各参数的定义和计算公式¹⁾

参数	定义	公式
$\gamma_1/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	单位质量污泥储存的糖原量	$\gamma_1 = X_{\text{sto}}/X$
$\gamma_2/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	单位质量污泥中总糖含量	$\gamma_2 = X_g/X$
$Y/\%$	糖原储存系数	$Y_{\text{sto}} = \Delta X_{\text{sto}}/\Delta S$
$Y_{\text{gro}}/\%$	微生物增长系数	$Y_{\text{gro}} = \Delta X/\Delta S$
$Y_{\text{gas}}/\%$	吸收单位基质的产气率	$Y_{\text{gas}} = \Delta G/\Delta X$
$\epsilon_1/\%$	储存糖原占进水 COD 的比例	$\epsilon_1 = \Delta X_{\text{sto}}/S_{\text{in}}$
$\epsilon_2/\%$	微生物增长占进水 COD 的比例	$\epsilon_2 = \Delta X/S_{\text{in}}$
$\epsilon_3/\%$	产气占进水 COD 的比例	$\epsilon_3 = \Delta G/S_{\text{in}}$
$\epsilon_4/\%$	VFA 占进水 COD 的比例	$\epsilon_4 = \Delta S_{\text{VFA}}/S_{\text{in}}$

1) X_{sto} 为污泥中储存的糖原量,每 g 糖原折合 COD 为 1.066 7 g; X_g 为污泥中的总糖量; X 为污泥浓度; G 为产气量; S 为基质浓度; S_{VFA} 为挥发酸浓度; $\Delta S = S_{\text{in}} - S_1 = \Delta X_{\text{sto}} + \Delta X + \Delta G$; 表中除污泥浓度外均以 COD 表示

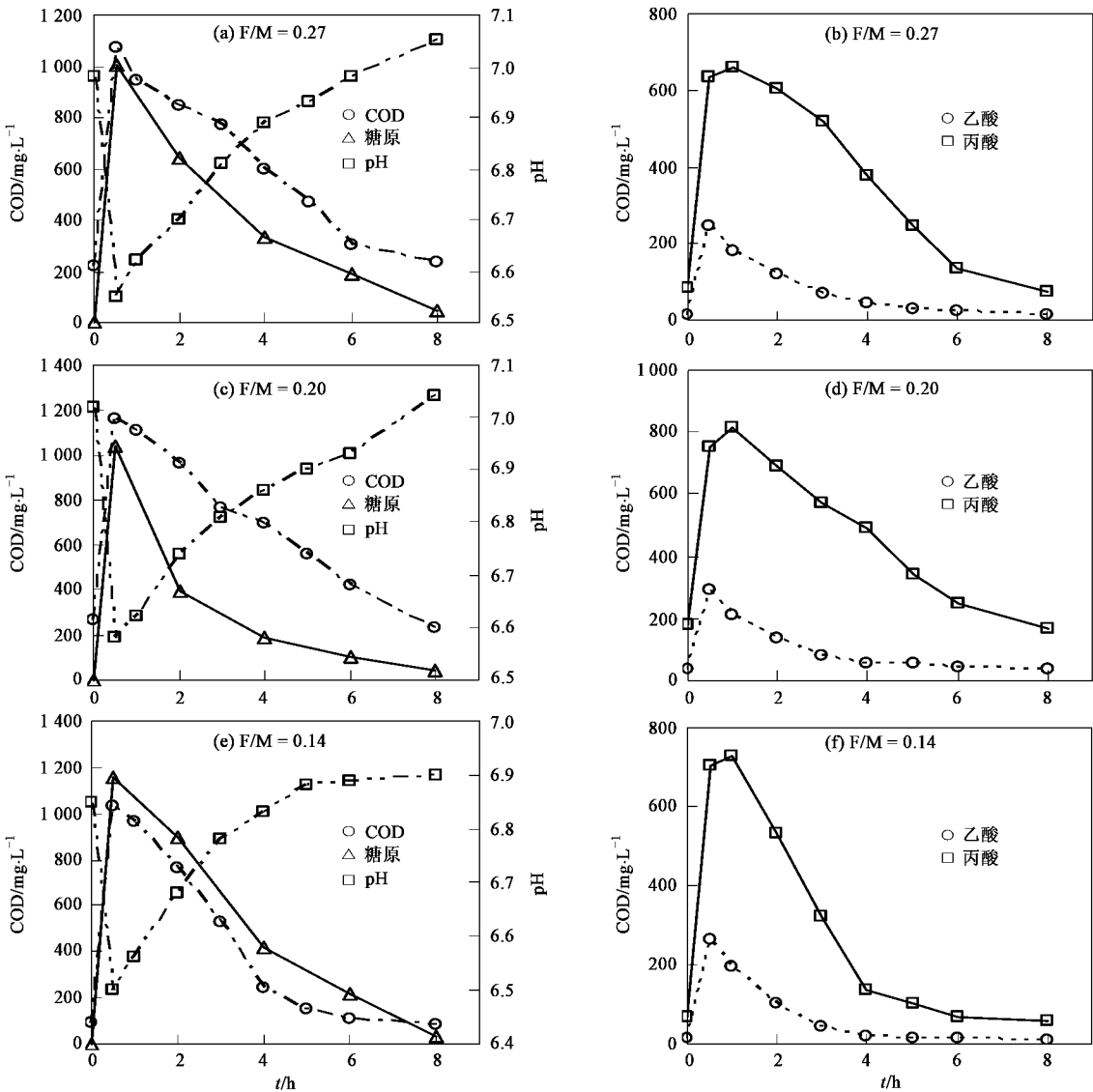


图 2 不同 F/M 下一个周期内反应器中 COD、糖原、pH 以及挥发酸的变化

Fig.2 Change of COD, glycogen, pH and VFA in a cycle with F/M

2.1 葡萄糖的快速吸收和储存

图 3 为不同 F/M 下进水结束时反应器内微生物对基质的吸收和利用关系. 从中可见, 进水结束时, 反应器内混合液中的葡萄糖浓度几乎为 0, 说明投加的葡萄糖在进水阶段已被发酵产酸微生物快速吸收和利用, 其中 41% ~ 46% 以糖原的形式储存于细胞中. Shimada 等^[7]在类似的研究中发现储存的糖原占进水总 COD 的 26%, 远低于本研究的结果. 在 ASBR 反应器中, 储存效率越高, 葡萄糖被直接转化为 VFA 的份额就越小, 对应的 VFA 积累量也越小, 反应器越稳定.

尽管不同 F/M 下, 葡萄糖的吸收速率以及不同途径的利用份额差异不大, 但由于反应器内的污泥浓度不同, 因此, 微生物的储存能力却存在明显的差异. 当 F/M 为 0.14 时, 单位质量污泥储存的糖原量 γ_1 为 62.4 mg/g (表 3); 当 F/M 为 0.27 时, γ_1 为 116.8 mg/g. F/M 增加 1 倍, 单位质量污泥储存的糖原量也增加近 1 倍. 本研究中, F 值 (每周期进水 COD 浓度和进水量的乘积) 基本固定, F/M 越大, 污泥浓度越低, 即污泥龄越短, 对应的污泥活性越高, 因此, 其相应的储存能力也越强. 据报道, 连续式 UASB 反应器中形成的颗粒污泥 (VSS) 中糖的含量为 63 ~ 129 mg/g^[10], 胞外聚合物 (VSS) 中糖的含量为 2.6 ~ 18 mg/g^[11]; ASBR 反应器中形成的颗粒污泥糖的含量与 UASB 相当 (111.2 mg/g)^[7]. 而本研究中, 反应器内的污泥形态为絮状, 污泥中总糖含量高达 212 ~ 316 mg/g. 污泥形态和结构不同, 形成的微生物生态系统中各种微生物的组成和所占份额也不同, 造成污泥中糖的含量存在较大差异. 此外, F/M 越大, 污泥中的总糖含量也越高, 而总糖含量与储存的糖原含量之差为微生物细胞结构中的糖含量, 说明 F/M 越高, 形成的微生物细胞结构中糖含量也越高.

进水阶段糖原储存系数、微生物增长系数以及对应的产气率见表 3. 由表可见进水阶段反应器去除的 COD (ΔS) 约有 71% ~ 72% 是以糖原的形式储存于细胞内, 20% ~ 24% 用于微生物的增长, 约有 7% ~ 10% 被转化为沼气. 由此可见, 基质的吸收和储存是 ASBR 反应器进水阶段的主要生物反应过程.

2.2 基质的利用

实验结果表明进水阶段在储存的同时, 约有 34% ~ 38% 的进水 COD 被产酸菌直接降解为 VFA, 即乙酸和丙酸 (ϵ_1), 这些 VFA 中的一部分又被进一步转化为沼气 ϵ_3 (占进水 COD 的 4.4% ~ 5.7%),

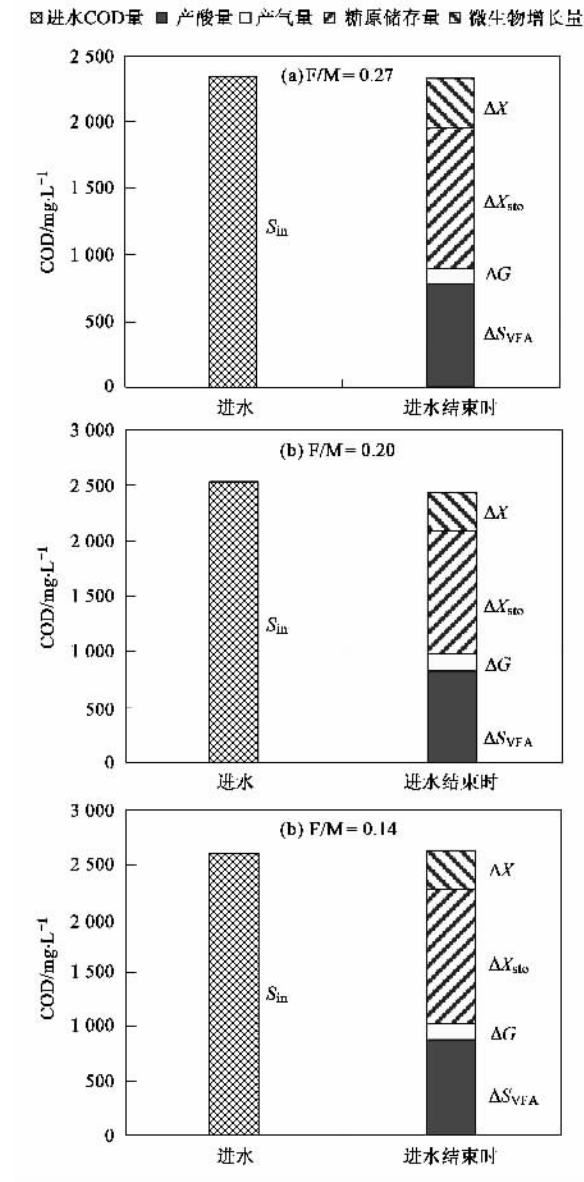


图 3 不同 F/M 下的基质利用关系
Fig.3 Substrate utilization with F/M

12.8% ~ 14.4% 的进水 COD 用于细胞增长 (ϵ_2). 这一现象不同于生物除磷中聚磷菌对 VFA 的吸收和利用规律. 在生物除磷过程中, 在厌氧段聚磷菌利用水解胞内的聚磷获得能量吸收 VFA, 并以聚羟基丙酸 (PHB) 的形式储存, 然后储存物在好氧段被氧化. 在 ASBR 中, 葡萄糖的吸收和储存与其自身的发酵产酸同步进行, 但储存占主导地位 (进水 COD 的 41% ~ 46% 被储存). 进水结束时, 外源基质 (葡萄糖) 已被完全消耗, 其后, 产酸菌利用储存的糖原进行发酵产酸, 直至反应结束, 储存的糖原被代谢至最低水平, 然后重复这一过程.

2.3 ASBR 中的基质代谢模式

表 3 F/M 对各参数的影响

Table 3 Change of storage parameters with F/M

F/M	$\gamma_1/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$\gamma_2/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$Y_{\text{sto}}/\%$	$Y_{\text{gro}}/\%$	$Y_{\text{gas}}/\%$	$\epsilon_1/\%$	$\epsilon_2/\%$	$\epsilon_3/\%$	$\epsilon_4/\%$
0.27	116.8	363	71.1	24.6	7.6	33.16	4.88	45.62	15.80
0.20	81.1	301.7	71.98	22.5	10	32.67	6.09	43.79	13.70
0.14	62.4	212.8	70.9	20.4	7.84	33.94	5.93	47.54	13.70

在传统的连续流系统中,复杂基质(如碳水化合物等)的代谢遵循三阶段代谢模式[图 4(a)],即基质首先在发酵产酸菌的作用下被转化为 VFA,然后经产氢产乙酸菌代谢为乙酸和氢,最后被产甲烷菌转化为甲烷.在序批操作条件下,发酵产酸菌对基质的代谢存在 2 条并列的途径,即直接代谢为 VFA 和首先转化为胞内储存物糖原,然后糖原再被转化为 VFA[图 4(b)].且 2 种途径中,以后者为主.储存的存在,减缓了 VFA 的积累,为产氢产乙酸菌和产甲烷菌的生存创造了条件,从而维持整个厌氧系统的生态平衡,即使在间歇条件下也保证了甲烷化过程的顺利进行.

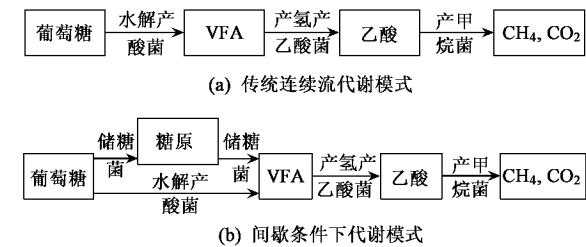


图 4 葡萄糖的代谢模式

Fig.4 Metabolism model for glucose

在厌氧消化过程中,具有将葡萄糖快速储存为糖原,然后将其发酵产酸的微生物定义为储糖菌.储糖菌为发酵产酸菌的一部分,有关其微生物生理特性尚需进一步研究,但可以预见,储糖菌在发酵产酸菌中所占的份额越大,葡萄糖沿储存代谢路径代谢的份额也越高,反应器中有机酸的积累就越小,对应的生态系统也将越稳定,反应器能承受的负荷也将越高.因此,储糖菌对 ASBR 中的生态系统的稳定起着十分重要的作用.

3 结论

(1)在 ASBR 反应器中,水解产酸菌对葡萄糖的代谢存在 2 条并列的途径,即直接代谢为 VFA 和首

先转化为胞内储存物糖原,然后糖原再被转化为 VFA.前者约占进水 COD 的 34% ~ 38%,而后者则高达 41% ~ 46% .

(2)F/M 越高,糖原的储存量越大,当 F/M 分别为 0.27、0.20 和 0.14 时,单位质量污泥糖原的最大储存量分别为 116.8、81.1 和 62.4 mg/g.

(3)糖原的储存减缓了 VFA 的积累,为 ASBR 反应器的高效和正常运行创造了条件.

参考文献:

[1] Van Loosdrecht M C M, Pot M A, Heijnen J J. Importance of bacterial storage polymers in bioprocesses [J]. Water Science and Technology, 1997, **35**(1):41-47.

[2] Majone M, Assaniso P M, Ramadori R. Comparison of carbon storage under aerobic and anoxic conditions [J]. Water Science and Technology, 1998, **38**(8-9):77-84.

[3] Henze M, Gujer W, Mino T, *et al.* Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2D and ASM3 [R]. Scientific and Technical Report 9, London: IWA Publishing, 2000.

[4] 彭党聪, 王志盈, 袁林江, 等. 活性污泥系统非平衡增长理论及其应用[J]. 中国给水排水, 2001, **17**(2):19-21.

[5] Zeng R J, Yuan Z, Keller J. Enrichment of denitrifying glycogen accumulating organisms in anaerobic/anoxic activated sludge system [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2003, **81**(4):397-404.

[6] Dague R R, Habban C E, Pidapart S R. Initial studies on the anaerobic sequencing batch reactor [J]. Water Science and Technology, 1992, **26**(9):2429-2432.

[7] Shimada T, Zilles J, Raskin L, *et al.* Carbohydrate storage in anaerobic sequencing batch reactors [J]. Water Research, 2007, **41**(20):4721-4729.

[8] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2005.

[9] 宁正祥. 食品成分分析手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998. 25-28.

[10] Grotenhuis J T, Smit M, Vanlammeren A A, *et al.* Localization and quantification of extracellular polymers in methanogenic granular sludge [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1991, **36**:115-119.

[11] Schmidt J E, Ahring B K. Extracellular polymers ingranular sludge from different upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1994, **42**:457-462.