

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第9期

Vol.37 No.9

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

1960~2013年我国霾污染的时空变化	符传博,唐家翔,丹利,何媛 (3237)
太原大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征	王璐,温天雪,苗红妍,高文康,王跃思 (3249)
石家庄秋季一次典型霾污染过程水溶性离子粒径分布特征	刘景云,刘子锐,温天雪,魏俊龙,黄小娟,乔宝文,王莉莉,杨洋,徐仲均,王跃思 (3258)
南京北郊大气颗粒物的粒径分布及其影响因素分析	吴丹,曹双,汤莉莉,夏俊荣,陆建刚,刘刚,杨孟,李凤英,盖鑫磊 (3268)
南京北郊黑碳气溶胶污染特征及影响因素分析	肖思晗,于兴娜,朱彬,何稼祺 (3280)
上海崇明地区大气分形态汞污染特征	李舒,高伟,王书肖,张磊,李智坚,王龙,郝吉明 (3290)
三峡库区典型农田系统大气汞浓度及不同自然界面释汞通量	王永敏,赵铮,孙涛,王娅,薛金平,张成,王定勇 (3300)
长白山背景站大气 VOCs 浓度变化特征及来源分析	吴方堃,孙杰,余晔,唐贵谦,王跃思 (3308)
铅冶炼厂无组织排放源不同颗粒物中铅含量特征	刘大钧,汪家权 (3315)
祁连山东段降水的水化学特征及离子来源研究	贾文雄,李宗省 (3322)
三峡库区(重庆—宜昌段)沉积物中钒的污染特征及生态风险评价	郭威,殷淑华,徐建新,徐东昱,高丽,郝红,高博 (3333)
太湖不同富营养化水域磷的分布特征及其环境影响因素	车霏霏,王大鹏,甄卓,颜昌宙,王灶生 (3340)
太湖表层沉积物中 PPCPs 的时空分布特征及潜在风险	张盼伟,周怀东,赵高峰,李昆,刘巧娜,任敏,赵丹丹,李东佼 (3348)
岩溶地下河系统中有机氯的分布特征与来源分析	张媚,孙玉川,谢正兰,余琴,徐昕 (3356)
西南典型岩溶地下河系统水文地球化学特征对比:以重庆市青木关、老龙洞为例	詹兆君,陈峰,杨平恒,任娟,张海月,刘黛薇,蓝家程,张宇 (3365)
不同水源补给情形的溪流沟渠沉积物磷形态及释放风险分析	李如忠,秦如彬,黄青飞,耿若楠 (3375)
滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及对释放的贡献	李乐,王圣瑞,焦立新,余佑金,丁帅,王跃杰 (3384)
荧光光谱结合平行因子分析研究夏季周村水库溶解性有机物的分布与来源	黄廷林,方开凯,张春华,周石磊,曾明正,刘飞,夏超,丛海兵 (3394)
富营养化水体中黑水团的吸收及反射特性分析	张思敏,李云梅,王桥,朱利,王旭东,温爽 (3402)
基于微生物生物完整性指数的地下水生态系统健康评价:以包钢稀土尾矿库周边地下水生态系统为例	安新丽,陈廷廷,赵晗,张又弛,侯艳伟,蔡超 (3413)
于桥水库水源地水体沉积物重金属空间分异与景观格局的关系	王祖伟,王伟玮,侯迎迎,包姗姗,王子璐,王倩倩 (3423)
人工湿地构型对水产养殖废水含氮污染物和抗生素去除影响	刘佳,易乃康,熊永娇,黄翔峰 (3430)
共生细菌对盐生小球藻富集和转化硝酸盐的影响	许平平,刘聪,王亚,郑燕恒,张春华,葛滢 (3438)
模拟水体硝态氮对黄菖蒲生长及其氮吸收的影响	王兵,温奋翔,肖波 (3447)
对羟基联苯在黄河兰州段底泥上的吸附行为	周琦,蒋煜峰,孙航,慕仲锋,张振国,展惠英 (3453)
多级 A/O 工艺强化处理城市污水的效果研究	尹子华,盛晓琳,刘锐,陈吕军,张永明 (3460)
某微污染水源自来水管网的纳滤深度处理效果研究	吴玉超,陈吕军,兰亚琼,刘锐 (3466)
Fe ⁰ -PRB 去除Cr(VI)反应动力学及影响机制	卢欣,李森,唐翠梅,辛佳,林朋飞,刘翔 (3473)
EDTA-nSiO ₂ 纳米颗粒对 Cd ²⁺ 的吸附	蒋顺成,秦睿,李满林,李荣华,张增强,Amjad Ali,梁文 (3480)
硝酸-PPy/AQDS 联合处理改善阳极性能的分析表征	沈伟航,朱能武,尹富华,吴平霄,张彦鸿 (3488)
人工合成水铁矿对含磷废水的吸附性能	崔蒙蒙,王殿升,黄天寅,刘锋 (3498)
生物沸石人工湿地处理分散养猪冲洗水性能	牟锐,沈志强,周岳溪,陈学民,伏小勇,谭蕾蕾,瞿畏 (3508)
甘油基混合培养物合成 PHA 及其与 OUR 的关系	刘东,张小婷,张代钧,曾善文,卢培利 (3518)
光催化体系中噻虫胺降解动力学及机制	胡倩,阳海,石妮,胡乐天,易兵 (3524)
宁夏干旱地区工业区对农田土壤重金属累积的影响	王美娥,彭驰,陈卫平 (3532)
北方某大型钢铁企业表层土壤中多环芳烃污染特征与健康风险评价	董捷,黄莹,李永霞,张厚勇,高甫威 (3540)
红壤剖面重金属分布特征及对有机碳响应	贾广梅,马玲玲,徐殿斗,成杭新,周国华,杨国胜,罗敏,路雨楠,刘志明 (3547)
外源锌刺激下水稻对土壤镉的累积效应	辜娇峰,杨文骏,周航,张平,彭佩钦,廖柏寒 (3554)
改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应	杨兰,李冰,王昌全,刘倾城,张庆沛,肖瑞,李一丁 (3562)
生物淋滤联合类 Fenton 反应去除污染土壤中重金属的效果	周普雄,严颀,余震,王跃强,朱艺,周顺桂 (3575)
长期石油污染对盐碱化土壤中微生物群落分子生态网络的影响	赵慧慧,肖娴,裴孟,赵远,梁玉婷 (3582)
应用 PLFA 法分析氮沉降对缙云山马尾松林土壤微生物群落结构的影响	曾清苹,何丙辉 (3590)
三江平原不同退化阶段小叶章湿地土壤真菌群落结构组成变化	隋心,张荣涛,许楠,刘赢男,柴春荣,王继丰,付晓玲,钟海秀,倪红伟 (3598)
外源氮、硫添加对闽江河口湿地 CH ₄ 、CO ₂ 排放的短期影响	胡敏杰,任鹏,黄佳芳,仝川 (3606)
模拟条件下侵蚀-沉积部位土壤 CO ₂ 通量变化及其影响因素	杜兰兰,王志齐,王蕊,李如剑,吴得峰,赵慢,孙棋棋,高鑫,郭胜利 (3616)
太原晋祠地区果园土壤呼吸的年际变化及其温度敏感性	严俊霞,郝忠,荆雪镨,李洪建 (3625)
生物炭对壤土土壤温室气体及土壤理化性质的影响	王月玲,耿增超,王强,尚杰,曹胜磊,周凤,李鑫,刘福义,张萍 (3634)
氮沉降对臭氧胁迫下青杨光合特性和生物量的影响	辛月,尚博,陈兴玲,冯兆忠 (3642)
冠层辐射温度对冬小麦生态系统碳通量的影响	李洪建,杨艳,严俊霞 (3650)
堆肥过程水溶性有机物组成和结构演化研究	李丹,何小松,席北斗,高如泰,张慧,黄彩红,党秋玲 (3660)
酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响	刘寒冰,杨兵,薛南冬 (3670)
《环境科学》征订启事 (3517) 《环境科学》征稿简则 (3561) 信息 (3289,3321,3422)	

甘油基混合培养物合成 PHA 及其与 OUR 的关系

刘东¹, 张小婷¹, 张代钧^{1,2*}, 曾善文¹, 卢培利^{1,2}

(1. 重庆大学环境科学系, 重庆 400044; 2. 煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室, 重庆 400044)

摘要: 聚 β 羟基烷酸盐(PHA)以其较好的生物相容性、可生物降解性和再生性成为最有前途的生物高分子材料. 本文基于甘油作为基质在饱食-饥饿模式下富集成 PHA 的混培物, 以乙酸、丙酸、丁酸、乳酸和葡萄糖作为基质考察混培物合成 PHA 的基质广谱性, 结果表明乳酸和乙酸作为基质时 PHA 的产率系数较高; 使用不同比例乙酸/丙酸混合基质时, PHA 产量随着乙酸含量的增加而增大, 乙酸/丙酸为 3:1 时 PHA 产量最高. 通过活性污泥同时贮存与生长模型模拟与线性回归两种方法证实, 在单一基质或乙酸/丙酸混合基质情况下, PHA 合成速率与 OUR 存在线性关系, 因此, 基于在线 OUR 测量数据可以实时估计 PHA 合成量.

关键词: 混合培养物; 混合基质; 聚 β 羟基烷酸盐(PHA); 实时在线测量; 氧利用速率(OUR)

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)09-3518-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.09.033

Polyhydroxyalkanoate (PHA) Synthesis by Glycerol-based Mixed Culture and Its Relation with Oxygen Uptake Rate (OUR)

LIU Dong¹, ZHANG Xiao-ting¹, ZHANG Dai-jun^{1,2*}, ZENG Shan-wen¹, LU Pei-li^{1,2}

(1. Department of Environmental Science, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Polyhydroxyalkanoate (PHA) is one of the most promising biopolymers with the advantages of biodegradable biocompatible and renewable. A glycerol-fed PHA-producing mixed culture was enriched in a feast-famine regime. The substrate versatility and PHA production capacity of the mixed culture were studied using acetate, propionate, butyric, glucose and lactate as substrate, respectively. The results showed a high PHA content with lactate and acetate as the sole substrate, respectively. When acetate and propionate were used as mixed substrates to produce PHA, the PHA contents increased with the proportion of acetate and the PHA content was the highest as the ratio acetate/propionate was 3:1. The results based on the modeling of simultaneously storage and growth and the linear fitting under three different acetate/propionate ratios showed that there was a linear relation between PHA synthesis and OUR. Thus, it is feasible to estimate PHA content based on in-situ real-time monitoring data of OUR.

Key words: mixed cultures; mixed substrates; PHA; real time on-line monitoring; OUR

聚 β 羟基烷酸盐(PHA)是一种由微生物合成的热塑性聚酯的总称, 由于其优良的热力学性质、热塑性、压电性、可生物降解性, 引起研究者广泛的关注. 活性污泥包含极其复杂的微生物群体, 有研究发现, 废水生物处理过程中活性污泥具有合成 PHA 现象, 因此, 利用活性污泥生产 PHA 可同时实现废水的处理和资源化^[1], 食品加工业如糖蜜^[2]、淀粉^[3]、干酪乳清^[4]、啤酒厂废水和工业产生的废水如造纸废水^[5,6]、木材厂废水^[7]、橄榄油废水^[8]以及污泥^[9]中富含易生物降解的有机物, 可以作为合成 PHA 的基质.

随着生物柴油的广泛应用, 其副产品粗甘油产量也快速增加, 粗甘油资源化利用成为新问题^[10]. 粗甘油中含有甘油 62%~90%, 由于粗甘油无需厌氧发酵可直接作为基质合成 PHA, 引起了学者广泛的兴趣, Moralejo-Gárate 等^[11]以甘油为基质富集成 PHA 混培物, 最大 PHA 含量达到 67%. Moita

等^[12]以粗甘油作为基质合成 PHA, 其最大产量达到 47%. 本研究以甘油作为基质采取“饱食-饥饿”模式筛选具有高贮存 PHA 能力的微生物, 以多种物质作为单基质考察混培物对基质的广谱性以及合成 PHA 的性能.

目前, PHA 测量主要采用离线化学分析方法, 其操作步骤(离心、冷冻干燥、提取、气相色谱分析)复杂, 无法满足 PHA 生产过程中实时测量的需求, PHA 的快速测量和优化成为研究热点. Kedia 等^[13]用介光谱来评估和确定发酵阶段 PHA 最佳收获时间, Elain 等^[14]用快速定量荧光技术方法快速

收稿日期: 2016-03-16; 修订日期: 2016-04-15

基金项目: 重庆市自然科学基金项目(CSTC2013JJB20002); 煤矿与灾害动力学与控制国家重点实验室科研基金项目(2011DA105287-ZD201505); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07307-001)

作者简介: 刘东(1987~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制理论与技术, E-mail: 18875208477@163.com

* 通讯联系人, E-mail: dzhang@cqu.edu.cn

有效地判断最佳培养条件, Porras 等^[15]用傅立叶红外光谱 (FTIR) 测定细胞内 PHA 的含量, 红外光谱法应用可以确定 PHA 最佳收获时间以及测定 PHA 的含量, 但灵敏度较低, 仅适用于短链 PHA 测量. 本课题组前期以乙酸作为基质合成 PHA 时发现 PHA 合成速率与氧利用速率之间呈线性关系, 并建立了一种基于 OUR 在线监测数据估计 PHA 含量的方法^[16]. 但在实际 PHA 生产过程中, 基质通常为多种挥发性脂肪酸 (VFAs) 的混合物, 为了进一步验证该方法的可行性, 本文以不同比例的乙酸/丙酸作为基质研究 PHA 合成情况, 并用同时贮存与生长模型对 OUR 数据进行模拟来验证 OUR 与 PHA 之间存在线性关系.

1 材料与方法

1.1 甘油基混培物富集

实验采用 SBR 系统富对活性污泥进行驯化, 反应器有效体积 4 L, 运行周期 24 h (进水 12 min, 曝气 1380 min, 沉淀 36 min, 出水 12 min), 水力停留时间 (HRT) 和污泥停留时间 (SRT) 控制在 48 h. 反应器内温度控制在 30℃, pH 维持在 7.0 ± 0.1.

接种活性污泥取自重庆井口污水处理厂, 实验用水采用人工合成废水, 以甘油作为碳源, 以氯化铵和磷酸二氢钾作为氮源和磷源, 其成分包括: 甘油 14.19 g·L⁻¹, NH₄Cl 3.61 g·L⁻¹, KH₂PO₄ 3.39 g·L⁻¹, MgSO₄·7H₂O 1.37 g·L⁻¹, KCl 0.53 g·L⁻¹ 和微量元素 15 mL·L⁻¹. 微量元素成分包括: ZnSO₄·7H₂O 0.33 g·L⁻¹, CaCl₂·7H₂O 0.083 g·L⁻¹, MnCl₂·4H₂O 0.076 g·L⁻¹, 钼酸铵 0.017 g·L⁻¹, CuSO₄·5H₂O 0.024 g·L⁻¹, CoCl₂·6H₂O 0.024 g·L⁻¹, EDTA 0.75 g·L⁻¹, FeSO₄·7H₂O 0.075 g·L⁻¹.

1.2 混培物合成 PHA

取 SBR 周期运行结束后的活性污泥, 用微量元素液淘洗污泥 3 次, 将其加入混合呼吸仪的曝气室中, 当污泥处于内源呼吸状态, 脉冲投加 200 mg·L⁻¹ 甘油、葡萄糖、乳酸、乙酸、丙酸、丁酸以及不同比例乙酸/丙酸 (1:1、3:1、1:3) 考察 PHA 合成情况. 反应器温度控制在 20℃.

1.3 分析与测试方法

COD 测量采用快速消解法, NH₄⁺-N 采用纳氏试剂分光光度法, PHA 采用气相色谱法^[17].

在甘油、葡萄糖、乳酸钠、乙酸钠、丙酸钠、丁酸钠单基质以及不同比例乙酸/丙酸 (1:1、3:1、1:3) 混合基质合成 PHA 的实验中, 利用实验室自主开

发的混合呼吸测量仪在线测量 OUR 数据^[15], 同时取样测量不同时刻 COD 和 PHA.

2 结果与讨论

2.1 甘油基混合培养物

本实验采用的富集反应器以甘油作为基质在“饱食-饥饿 (feast and famine)”模式下驯化微生物, 在线 DO 测量来表征饱食期的长度, DO 突然上升表明饱食期的结束. 经过 60 d 的驯化, 反应器中微生物的饱食期维持在 1.5 h 左右. 以饱食期与饥饿期长度之比 (F_1/F_2) 来评价富集反应器微生物的富集效果^[18,19], 结果显示较低的 F_1/F_2 (≤ 0.28) 有利于 PHA 贮存菌与非贮存菌的竞争, 从而获得较高贮存能力的混培物. DO 在线测量技术成熟、操作维护费用低, 在混培物好氧合成 PHA 过程测量于控制方面具有巨大潜力.

图 1 为反应器运行 60 d 后一个周期内 COD、NH₄⁺-N、PHA 的变化, 投加基质后, COD 快速下降, PHA 快速上升, 在 1.5 h 后基质降解完毕, PHA 产量达到最大 373.7 mg·L⁻¹, 最大 PHA 含量达到 21.8%. 目前研究报道甘油作为基质合成 PHA 时基质转化率 (PHA/甘油) 为 0.08 ~ 0.37 g·g⁻¹^[11], 本实验甘油的转化率达到 0.22 g·g⁻¹, 与文献 [11] 报道具有可比性. 图 2 为一个周期内批式反应器中 COD 与 PHA 的变化, 在限营养 (限 N) 条件下投加过量甘油 (20 g) 后 PHA 最大含量达到 52.5%.

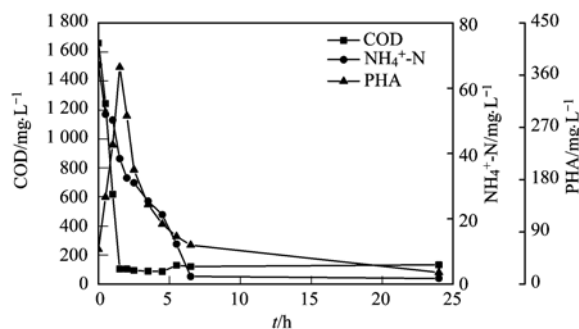


图 1 富集反应器一周内 COD、NH₄⁺-N、PHA 内变化

Fig. 1 COD, NH₄⁺-N, PHA profiles during a steady operational cycle in enrichment reactor

2.2 PHA 混培物对基质利用的广谱性

目前, 乙酸、丙酸、丁酸为合成 PHA 最常见的挥发性脂肪酸, 乳酸是获得 PHA 产量最高的基质 (最大 PHA 含量达到 90%)^[20], 葡萄糖广泛应用于工业纯培养合成 PHA, 本文基于甘油富集高性能的 PHA 合成混培物研究对上述基质合成 PHA 的情

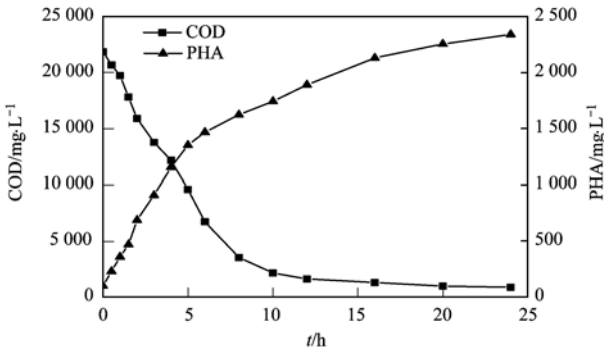


图2 批次反应器一周期内 COD、PHA 内变化
Fig. 2 COD and PHA profiles during a steady operational cycle in batch reactor

况. 表1 对比分析了投加 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 甘油、葡萄糖、乳酸、丁酸、乙酸、丙酸时 PHA 的合成情况, 实验结果表明, 基于甘油富集得到的 PHA 合成细菌能够利用上述多种基质合成 PHA, 对基质的利用具有广谱性. 甘油、葡萄糖作为基质合成 PHA 时产生 PHA 和多聚葡萄糖 (PG) 两种聚体, 乙酸、丁酸、乳

酸合成 PHA 时只产生 PHB 聚体, 丙酸合成 PHA 时产生 PHB 和 PHV 两种聚体. 甘油、葡萄糖和乳酸基质消耗所需的时间最短, 但甘油和葡萄糖作为基质时 PHA 的产率系数较低, 其原因可能是两种基质在呼吸实验过程中基质加入后 DO 下降到较低水平, DO 浓度较低时有利于 PG 合成^[19], 使得 PHA 相对含量下降, 导致 PHA 的产量较低; Moralejo-Gárate 等^[21]研究了 DO 对 PHA 合成过程的影响, 结果表明 DO 浓度不仅影响聚体的积累, 而且影响 PHA 与 PG 的相对含量, 高 DO 浓度下甘油优先用于 PHA 贮存, 低 DO 浓度下甘油优先用于细胞生长. 乳酸和乙酸作为基质合成 PHA 时产率较高, 分别达到 0.60 和 0.56, 这一结果与目前研究结果相一致, Jiang 等^[20]、Johnson 等^[22]应用乳酸、乙酸合成 PHA 时, PHA 最大含量达到 90%、89%, 产量接近于纯培养合成 PHA 的水平; 乙酸、丙酸、丁酸作为基质合成 PHA 时, 基质消耗所需的时间较长, 可能由于微生物利用基质时比基质吸收速率较小.

表1 不同基质合成 PHA 对比分析

Table 1 Comparative analysis of PHA synthesis using different substrates						
项目	甘油	葡萄糖	乙酸	丙酸	丁酸	乳酸
饱食时间/min	40	30	50	90	80	40
饥饿时间/min	160	170	120	110	120	160
PHA 最大产生量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	54.8	71	106.6	88.4	64	119.1
PHA 产率/ $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0.26	0.34	0.56	0.39	0.30	0.60

2.3 混培物利用乙酸/丙酸混合基质合成 PHA 的特征

甘油作为基质富集的混培物对基质的利用具有广谱性, 乙酸和乳酸作为基质时合成 PHA 时, PHA 的产量较高, 但是乙酸与乳酸合成 PHA 时均只产生 PHB 聚体, 而 PHB 聚体脆性高、延展性差, 在实际应用中受到很大制约, PHB 与 PHV 的共聚物 (HB-co-HV) 极大地改善其机械性能. 本文以乙酸与丙酸混合物作为基质研究不同乙酸/丙酸下 PHA 合成情况. 向反应器内投加不同比例的混合基质后, OUR、COD、PHA 变化如图3 所示, 在不同混合比例下, OUR、COD、PHA 变化基本一致: 饱食期内, 投加基质后, OUR 快速上升达到最大值并保持一段时间, COD 不断消耗且 PHA 含量不断增加; 饥饿期内, 基质消耗完毕, COD 下降到最低水平, OUR 和 PHA 开始下降并趋于稳定, 活性污泥进入内源呼吸期. 投加不同比例的乙酸/丙酸合成 PHA 时, PHA 组成主要包括 PHB 和 PHV 两种聚体, 无 PH2MV 产生. 在乙酸/丙酸为 3:1 时, PHA 合成量

最高, 达到 $105.94\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中乙酸/丙酸为 1:1 和 3:1 时, PHB 的产量显著高于 PHV 的产量. 实验表明, 随着混合基质中乙酸含量的增加, PHA 的最大合成量也相应增加, PHA 产率也相应增加, 这是由于微生物利用混合基质时, 乙酸的吸收速率显著高于丙酸的吸收速率, Jiang 等^[23]认为丙酸为基质时, 微生物较低的基质吸收速率和较高的生长速率导致 PHA 产率较低.

基于活性污泥同时贮存与生长模型^[24]对 3 种比例下模拟结果显示, 乙酸/丙酸为 1:3 时, 直接生长过程氧气的消耗速率高于贮存过程, 导致 PHA 产量较低, 这与实验结果相一致. 因此, 乙酸与丙酸混合物作为基质合成 PHA 时, 乙酸/丙酸为 3:1 有利于获得较高产量的 PHA.

2.4 混培物合成 PHA 速率与 OUR 关系

根据活性污泥同时贮存与生长模型, 在外部基质充足的情况下, 活性污泥对外部基质按照一定比例进行贮存和生长, 课题组前期用乙酸作为基质合成 PHA 过程中发现 OUR 与 PHA 存在线性关系, 并

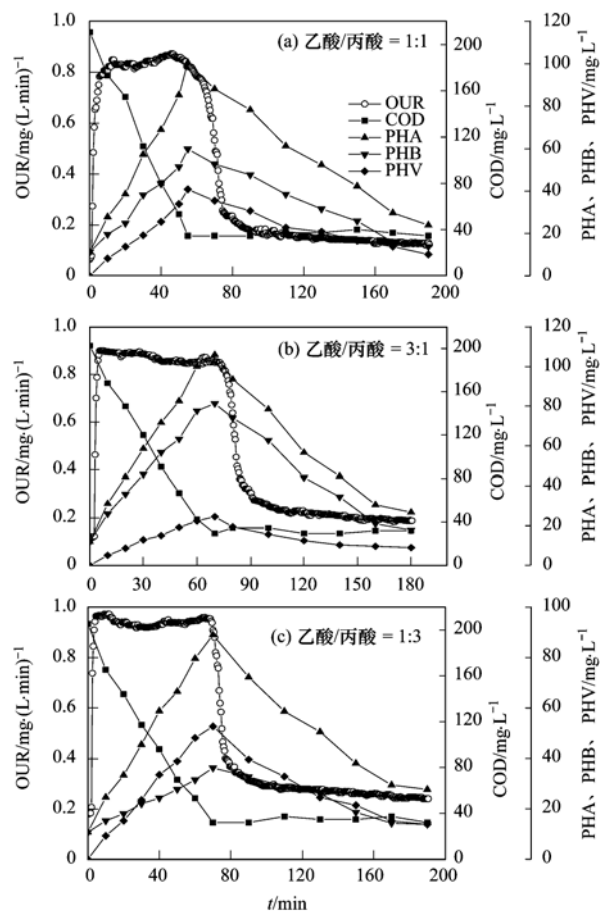


图3 乙酸/丙酸为1:1、3:1以及1:3时
OUR、COD、PHA、PHB、PHV 随时间变化
Fig. 3 OUR, COD, PHA, PHB and PHV profiles for three
different acetate/propionate ratios

建立了氧气消耗量与 PHA 合成量之间的线性方程^[16]. 本研究对 3 种不同比例混合基质同时贮存生长过程 OUR 模拟结果进行模拟,模拟结果显示乙酸/丙酸为 1:1、3:1 和 1:3 时(表 2),贮存耗氧速率与总耗氧速率的比值为常数,三者的均值分别为 0.552、0.526 和 0.451. 因此,在基质充足的情况下,不同比例的乙酸/丙酸合成 PHA 时,OUR 与 PHA 存在线性关系.

为进一步验证线性关系的存在,本文采取线性回归方法分析了 PHA 与氧气消耗量之间的关系,结果如图 4 所示,乙酸/丙酸为 1:1、3:1 和 1:3 时,耗氧量与 PHA 线性关系良好, R^2 均大于 9.5,根据已建立的线性关系^[16]计算,贮存耗氧速率与总耗氧速率比值分别为 0.558、0.520 和 0.443,与模型模拟值相比较,相对误差分别为 1.1%、1.2% 和 1.8%. 线性回归结果与模型模拟结果显示在不同比例下,OUR 与 PHA 合成量线性关系成立.

目前,在 PHA 生产过程中均采用实时监测 DO (DO 突然跃增)来指示基质降解完毕^[25],Serafim 等^[26]对比了乙酸作为基质合成 PHA 时 DO 和 OUR 在饱食期与饥饿期响应,两者对于基质变化响应相一致(饱食期内,投加基质后,DO 快速下降,OUR 快速上升;饥饿期内,基质消耗完毕,DO 快速上升,OUR 快速下降),而在线 OUR 数据不仅可以指示饱食期的结束(基质降解完毕,PHA 值达到最大值时刻). 本文的研究结果证明,采用混培物合成 PHA,

表 2 3 种乙酸/丙酸比例下同时贮存与生长过程 OUR 模拟结果

Table 2 Model calibration for OUR under three different acetate/propionate ratios

乙酸/丙酸	时间/min	贮存耗氧速率(OUR _{STO})	总耗氧速率(OUR _{TOT})	OUR _{STO} /OUR _{TOT}
		/mg·(L·min) ⁻¹	/mg·(L·min) ⁻¹	
1:1	0	0.469 1	0.845 9	0.555
	10	0.468 4	0.845 4	0.554
	20	0.466 9	0.843 8	0.553
	30	0.463 7	0.840 0	0.552
	40	0.456 8	0.831 2	0.550
3:1	0	0.463 8	0.877 3	0.529
	10	0.464 2	0.878 7	0.528
	20	0.464 2	0.879 6	0.527
	30	0.463 6	0.879 6	0.527
	40	0.461 5	0.878 0	0.526
	50	0.457 0	0.872 3	0.524
1:3	60	0.444 6	0.857 5	0.518
	0	0.416 1	0.918 2	0.453
	10	0.416 5	0.919 3	0.453
	20	0.416 7	0.920 3	0.452
	30	0.416 5	0.920 8	0.452
	40	0.415 5	0.920 5	0.451
	50	0.412 6	0.917 7	0.450
	60	0.401 7	0.904 8	0.444

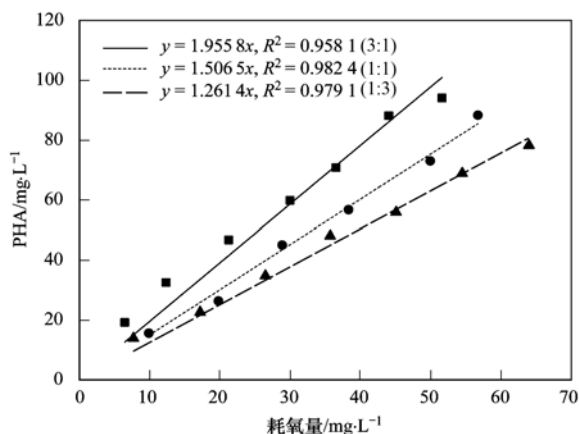


图4 乙酸/丙酸为1:1、3:1以及1:3时

OUR与PHA线性拟合关系

Fig. 4 Liner relationship between OUR and PHA under three different acetate/propionate ratios

即使是在乙酸/丙酸混合基质下也可以基于 OUR 与 PHA 之间的线性关系通过在线 OUR 测量数据估计实时 PHA 合成量。

3 结论

(1)采用甘油作为基质富集的 PHA 合成混培物对基质利用具有广谱性,能够利用乙酸、丙酸、丁酸、乳酸、葡萄糖合成 PHA,乳酸和乙酸的产量较高。

(2)投加不同比例的乙酸/丙酸合成 PHA 时, PHA 组成主要包括 PHB 和 PHV 两种聚体,无 PH2MV 产生。随着混合基质中乙酸含量的增加, PHA 的最大合成量也相应增加,PHA 产率也相应增加,乙酸/丙酸为 3:1 时,PHA 合成量最大。

(3)采用乙酸/丙酸混合基质时,甘油基 PHA 合成混培物的 OUR 与 PHA 速率间存在线性关系,因此,可以基于在线 OUR 测量数据估计实时 PHA 合成量。

参考文献:

- [1] 王琴,陈银广. 活性污泥合成聚羟基烷酸(PHAs)的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2007, **30**(5): 111-114.
- [2] Dias J M L, Oehmen A, Serafim L S, *et al.* Metabolic modelling of polyhydroxyalkanoate copolymers production by mixed microbial cultures[J]. BMC Systems Biology, 2008, **2**(1): 59.
- [3] Chaleomrum N, Chookietwattana K, Dararat S. Production of PHA from cassava starch wastewater in sequencing batch reactor treatment system[J]. APCBEE Procedia, 2014, **8**: 167-172.
- [4] Pais J, Serafim L S, Freitas F, *et al.* Conversion of cheese whey into poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) by *Haloferax mediterranei*[J]. New Biotechnology, 2016, **33**(1): 224-230.
- [5] Bengtsson S, Werker A, Christensson M, *et al.* Production of polyhydroxyalkanoates by activated sludge treating a paper mill wastewater[J]. Bioresource Technology, 2008, **99**(3): 509-516.
- [6] Jiang Y, Marang L, Tamis J, *et al.* Waste to resource: converting paper mill wastewater to bioplastic [J]. Water Research, 2012, **46**(17): 5517-5530.
- [7] Ben M, Mato T, Lopez A, *et al.* Bioplastic production using wood mill effluents as feedstock [J]. Water Science and Technology, 2011, **63**(6): 1196-1202.
- [8] Ntaikou I, Peroni C V, Kourmentza C, *et al.* Microbial bio-based plastics from olive-mill wastewater: generation and properties of polyhydroxyalkanoates from mixed cultures in a two-stage pilot scale system[J]. Journal of Biotechnology, 2014, **188**: 138-147.
- [9] Morgan-Sagastume F, Valentino F, Hjort M, *et al.* Polyhydroxyalkanoate (PHA) production from sludge and municipal wastewater treatment [J]. Water Science and Technology, 2014, **69**(1): 177-184.
- [10] Quispe C A G, Coronado C J R, Carvalho Jr J A. Glycerol: production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, **27**: 475-493.
- [11] Moralejo-Gárate H, Mar'Atusalihat E, Kleerebezem R, *et al.* Microbial community engineering for biopolymer production from glycerol[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2011, **92**(3): 631-639.
- [12] Moita R, Freches A, Lemos P C. Crude glycerol as feedstock for polyhydroxyalkanoates production by mixed microbial cultures [J]. Water Research, 2014, **58**: 9-20.
- [13] Kedia G, Passanha P, Dinsdale R M, *et al.* Addressing the challenge of optimum polyhydroxyalkanoate harvesting: monitoring real time process kinetics and biopolymer accumulation using dielectric spectroscopy [J]. Bioresource Technology, 2013, **134**: 143-150.
- [14] Elain A, Le Fellic M, Corre Y M, *et al.* Rapid and qualitative fluorescence-based method for the assessment of PHA production in marine bacteria during batch culture [J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2015, **31**(10): 1555-1563.
- [15] Porras M A, Cubitto M A, Villar M A. A new way of quantifying the production of poly(hydroxyalkanoate)s using FTIR [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2016, **91**(5): 1240-1249.
- [16] 曾善文,王泽宇,高敬,等. 基于 OUR-HPR 测量在线估计活性污泥合成 PHA 量[J]. 环境科学, 2015, **36**(5): 1713-1719.
- [17] Oehmen A, Keller-Lehmann B, Zeng R J, *et al.* Optimisation of poly-β-hydroxyalkanoate analysis using gas chromatography for enhanced biological phosphorus removal systems[J]. Journal of Chromatography A, 2005, **1070**(1-2): 131-136.
- [18] Dionisi D, Majone M, Vallini G, *et al.* Effect of the applied organic load rate on biodegradable polymer production by mixed microbial cultures in a sequencing batch reactor [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2006, **93**(1): 76-88.
- [19] Albuquerque M G E, Torres C A V, Reis M A M. Polyhydroxyalkanoate (PHA) production by a mixed microbial culture using sugar molasses: effect of the influent substrate concentration on culture selection[J]. Water Research, 2010, **44**(11): 3419-3433.

- [20] Jiang Y, Marang L, Kleerebezem R, *et al.* Polyhydroxybutyrate production from lactate using a mixed microbial culture [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2011, **108**(9): 2022-2035.
- [21] Moralejo-Gúrate H, Kleerebezem R, Mosquera-Corral A, *et al.* Impact of oxygen limitation on glycerol-based biopolymer production by bacterial enrichments[J]. *Water Research*, 2013, **47**(3): 1209-1217.
- [22] Johnson K, Jiang Y, Kleerebezem R, *et al.* Enrichment of a mixed bacterial culture with a high polyhydroxyalkanoate storage capacity[J]. *Biomacromolecules*, 2009, **10**(4): 670-676.
- [23] Jiang Y, Heblly M, Kleerebezem R, *et al.* Metabolic modeling of mixed substrate uptake for polyhydroxyalkanoate (PHA) production[J]. *Water Research*, 2011, **45**(3): 1309-1321.
- [24] Fan J, Lu S G, Qiu Z F, *et al.* An activated sludge model based on activated sludge model number 3 for full-scale wastewater treatment plant simulation [J]. *Environmental Technology*, 2009, **30**(7): 641-649.
- [25] 郭子瑞, 黄龙, 陈志强, 等. 活性污泥合成聚羟基脂肪酸酯工艺过程研究进展[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2016, **48**(2): 1-8.
- [26] Serafim L S, Lemos P C, Oliveira R, *et al.* Optimization of polyhydroxybutyrate production by mixed cultures submitted to aerobic dynamic feeding conditions [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2004, **87**(2): 145-160.

CONTENTS

Temporal and Spatial Variation of Haze Pollution over China from 1960 to 2013	FU Chuan-bo, TANG Jia-xiang, DAN Li, <i>et al.</i> (3237)
Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Aerosol Particles in Taiyuan, Shanxi	WANG Lu, WEN Tian-xue, MIAO Hong-yan, <i>et al.</i> (3249)
Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions During a Typical Haze Pollution in the Autumn in Shijiazhuang	LIU Jing-yun, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (3258)
Variation of Size Distribution and the Influencing Factors of Aerosol in Northern Suburbs of Nanjing	WU Dan, CAO Shuang, TANG Li-li, <i>et al.</i> (3268)
Characteristics of Black Carbon Aerosol and Influencing Factors in Northern Suburbs of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i> (3280)
Characteristics of Speciated Atmospheric Mercury in Chongming Island, Shanghai	LI Shu, GAO Wei, WANG Shu-xiao, <i>et al.</i> (3290)
Total Gaseous Mercury and Mercury Emission from Natural Surface at One Typical Agricultural Region in Three Gorges Reservoir	WANG Yong-min, ZHAO Zheng, SUN Tao, <i>et al.</i> (3300)
Variation Characteristics and Sources Analysis of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Changbai Mountain Station	WU Fang-kun, SUN Jie, YU Ye, <i>et al.</i> (3308)
Characterization of Particle Size Distributions of the No-organized Lead Emission for a Lead and Zinc Smelter	LIU Da-jun, WANG Jia-quan (3315)
Hydrochemical Characteristics and Sources of Ions in Precipitation at the East Qilian Mountains	JIA Wen-xiong, LI Zong-xing (3322)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Vanadium in Sediments of the Three Gorges Reservoir (Chongqing-Yichang Section)	GUO Wei, YIN Shu-hua, XU Jian-xin, <i>et al.</i> (3333)
Distributions of Arsenic Species in Different Eutrophic Waters of Lake Taihu and Their Relations to Environmental Factors	CHE Fei-fei, WANG Da-peng, ZHEN Zhuo, <i>et al.</i> (3340)
Spatial, Temporal Distribution Characteristics and Potential Risk of PPCPs in Surface Sediments from Taihu Lake	ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3348)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in the Karst Groundwater System	ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (3356)
Comparison on the Hydrogeochemical Characteristics of Typical Karst Groundwater System in Southwest China, a Case of Qingmuguan and Laolongdong in Chongqing	ZHAN Zhao-jun, CHEN Feng, YANG Ping-heng, <i>et al.</i> (3365)
Fractions and Release Risk of Phosphorus in Surface Sediments of Three Headwater Streams with Different Styles of Water Supply	LI Ru-zhong, QIN Ru-bin, HUANG Qing-fei, <i>et al.</i> (3375)
Vertical Variation of Phosphorus Forms in Lake Dianchi and Contribution to Release	LI Le, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (3384)
Analysis of Distribution Characteristics and Source of Dissolved Organic Matter from Zhoucun Reservoir in Summer Based on Fluorescence Spectroscopy and PARAFAC	HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, ZHANG Chun-hua, <i>et al.</i> (3394)
Absorption and Reflection Characteristics of Black Water Blooms in the Eutrophic Water	ZHANG Si-min, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (3402)
Assessment of Ecosystem Health of Baogang Tailings Groundwater Based on Microbiome Index of Biotic Integrity (M-IBI)	AN Xin-li, CHEN Ting-ting, ZHAO Han, <i>et al.</i> (3413)
Relationship Between Landscape Pattern and Spatial Variation of Heavy Metals in Aquatic Sediments in Headwaters Area of Yuqiao Reservoir	WANG Zu-wei, WANG Yi-wei, HOU Ying-ying, <i>et al.</i> (3423)
Effect of Constructed Wetland Configuration on the Removal of Nitrogen Pollutants and Antibiotics in Aquaculture Wastewater	LIU Jia, YI Nai-kang, XIONG Yong-jiao, <i>et al.</i> (3430)
Effects of a Symbiotic Bacterium on the Accumulation and Transformation of Arsenate by <i>Chlorella salina</i>	XU Ping-ping, LIU Cong, WANG Ya, <i>et al.</i> (3438)
Effects of Nitrate in Water on the Growth of <i>Iris pseudacorus</i> L. and Its Adsorption Capacity of Nitrogen in a Simulated Experiment	WANG Bing, WEN Fen-xiang, XIAO Bo (3447)
Adsorption Behavior of <i>p</i> -hydroxy Biphenyl onto Sediment of the Yellow River in Lanzhou	ZHOU Qi, JIANG Yu-feng, SUN Hang, <i>et al.</i> (3453)
Enhanced Pollutants Removal in a Municipal Wastewater Treatment Plant with Multistage A/O Process	YIN Zi-hua, SHENG Xiao-lin, LIU Rui, <i>et al.</i> (3460)
Performance of Nanofiltration for Improving the Drinking Water Quality in a Water Supply Plant with Micropolluted Water Resource	WU Yu-chao, CHEN Li-jun, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3466)
Reaction Kinetics and Impacting Mechanism of Cr(VI) Removal in Fe ⁰ -PRB Systems	LU Xin, LI Miao, TANG Cui-mei, <i>et al.</i> (3473)
Adsorption Cd ²⁺ from Solution by EDTA-modified Silicate Nanoparticles	JIANG Shun-cheng, QIN Rui, LI Man-lin, <i>et al.</i> (3480)
Analysis and Characterization of Multi-modified Anodes via Nitric Acid and PPY/AQDS in Microbial Fuel Cells	SHEN Wei-hang, ZHU Neng-wu, YIN Fu-hua, <i>et al.</i> (3488)
Adsorption Characteristics of Phosphorus Wastewater on the Synthetic Ferrihydrite	CUI Meng-meng, WANG Dian-sheng, HUANG Tian-yan, <i>et al.</i> (3498)
Performance of Bio-zeolite Constructed Wetland in Dispersed Swine Wastewater Treatment	MOU Rui, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3508)
Polyhydroxyalkanoate (PHA) Synthesis by Glycerol-based Mixed Culture and Its Relation with Oxygen Uptake Rate (OUR)	LIU Dong, ZHANG Xiao-ting, ZHANG Dai-jun, <i>et al.</i> (3518)
Kinetics and Mechanistic Investigation of the Photocatalytic Degradation of Clothianidin	HU Qian, YANG Hai, SHI Ni, <i>et al.</i> (3524)
Impacts of Industrial Zone in Arid Area in Ningxia Province on the Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (3532)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Soils of a Large Steel enterprise in the North of China	DONG Jie, HUANG Ying, LI Yong-xia, <i>et al.</i> (3540)
Vertical Distribution of Heavy Metals and Its Response to Organic Carbon in Red Soil Profile	JIA Guang-mei, MA Ling-ling, XU Dian-dou, <i>et al.</i> (3547)
Provoking Effects of Exogenous Zn on Cadmium Accumulation in Rice	GU Jiao-feng, YANG Wen-tao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3554)
Effect of Modified Biochars on Soil Cadmium Stabilization in Paddy Soil Suffered from Original or Exogenous Contamination	YANG Lan, LI Bing, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (3562)
Performance of Bioleaching Combined with Fenton-like Reaction in Heavy Metals Removal from Contaminated Soil	ZHOU Pu-xiong, YAN Xie, YU Zhen, <i>et al.</i> (3575)
Effect of Long-term Oil Contamination on the Microbial Molecular Ecological Networks in Saline-alkali soils	ZHAO Hui-hui, XIAO Xian, PEI Meng, <i>et al.</i> (3582)
Effect of Nitrogen Deposition on Soil Microbial Community Structure Determined with the PLFA Method Under the Masson Pine Forest from Mt. Jinyun, Chongqing	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui (3590)
Fungal Community Structure of Different Degeneration <i>Deyeuxia angustifolia</i> Wetlands in Sanjiang Plain	SUI Xin, ZHANG Rong-tao, XU Nan, <i>et al.</i> (3598)
Short-term Effects of Nitrogen and Sulfate Addition on CH ₄ and CO ₂ Emissions in the Tidal Marsh of Min River Estuary	HU Min-jie, REN Peng, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i> (3606)
Variation of Soil CO ₂ Flux and Environmental Factors Across Erosion-Deposition Sites Under Simulation Experiment	DU Lan-lan, WANG Zhi-qi, WANG Rui, <i>et al.</i> (3616)
Interannual Variations of Soil Respiration and Its Temperature Sensitivity in an Orchard in Jinxi Region of Taiyuan City	YAN Jun-xia, HAO Zhong, JING Xue-kai, <i>et al.</i> (3625)
Influence of Biochar on Greenhouse Gases Emissions and Physico-chemical Properties of Loess Soil	WANG Yue-ling, GENG Zeng-chao, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3634)
Effects of Elevated Ozone and Nitrogen Deposition on Photosynthetic Characteristics and biomass of <i>Populus cathayana</i>	XIN Yue, SHANG Bo, CHEN Xing-ling, <i>et al.</i> (3642)
Effects of Canopy Temperature on Carbon Dioxide Exchange of Winter Wheat in Taiyuan Basin	LI Hong-jian, YANG Yan, YAN Jun-xia (3650)
Composition and Evolution Characteristics of Dissolved Organic Matter During Composting Process	LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (3660)
Effects of Acidic and Basic Modification on Activated Carbon for Adsorption of Toluene	LIU Han-bing, YANG Bing, XUE Nan-dong (3670)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年9月15日 第37卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 9 Sep. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易集团有限公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行