

单一好氧环境下的强化生物除磷研究

李菲菲, 袁林江*, 陆林雨

(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:将乙酸钠为单一碳源、厌氧/好氧交替、具有较好除磷效果的传统生物除磷 SBR 系统, 改为单一的好氧 SBR 运行方式, 发现改变后的 SBR 系统仍可取得较好的除磷效果, 除磷率最高达 73.9%, 最低约 40%, 平均维持在 50% 左右. 这种现象可以维持长达 80 个周期. 污泥含磷率由最初的 1.43% 增加到 6.56%. 对污泥微生物胞内 PHB 和糖原进行测定, 结果表明此系统中微生物 PHB 和糖原在 VSS 中含量分别约为 27 mg/g 和 26 mg/g, 二者含量在好氧过程中都基本保持不变. 通过对反应过程中碳源消耗与磷吸收关系的分析, 认为该单一好氧条件下的生物除磷机制是由于长期以乙酸钠为唯一碳源下, 试验系统中活性污泥被驯化, 在胞内聚磷颗粒含量容纳能力范围内还可以在好氧环境下以乙酸钠氧化产生的 ATP 为能量进行磷吸收所致.

关键词: SBR; 强化生物除磷; PHB; 糖原; PAOs

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)09-2113-05

Enhanced Biological Phosphorus Removal in Single Aerobic Process

LI Fei-fei, YUAN Lin-jiang, LU Lin-yu

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

Abstract: When SBR with sodium acetate as the sole carbon source and operated under alternative anaerobic and aerobic condition had achieved a good performance in phosphate removal, it was shifted to completely aerobic treatment system, and found that a good phosphorus removal with removal efficiency of the highest of 73.9%, the lowest of 40% and an average of about 50% was still achieved. The phosphate removal could last 80 cycles before regeneration. Phosphate content of sludge in the SBR increased from 1.43% to 6.56%. PHB and glycogen in the sludge were 27 mg/g and 26 mg/g, respectively. Both of them in the sludge during the whole cycle were of slight variation. Based on analysis of carbon consumption and phosphate absorption as well as their relationship, it is considered that this enhanced biological phosphorus removal in single aerobic process is due to that, the sludge in the system can use ATP released from aerobic oxidation of sodium acetate after acclimation to condition of sodium acetate as the sole carbon to synthesize poly-P granule in cell to a certain content.

Key words: SBR; enhanced biological phosphorus removal; PHB; glycogen; PAOs

强化生物除磷是目前被广泛重视和应用的废水生物除磷技术. 长久以来众多研究者对生物除磷的机制进行了深入研究, 提出了多个代谢机制模型. 目前公认的是 Comeau 等^[1]提出的生物除磷理论. 该理论认为: 在厌氧条件下, 聚磷菌(PAOs)在厌氧段吸收废水中的小分子有机物, 并将其转化为胞内碳能源贮存物聚- β -羟基烷酸酯(poly- β -hydroxy-alkanoate, PHA), 所需要的能量来自体内多聚磷酸盐的水解, 并导致磷酸盐的释放; 在好氧段或缺氧段聚磷菌氧化胞内 PHA 产生能量, 吸收体外的磷酸盐合成 ATP 和核酸, 过剩的磷酸盐合成为细胞贮存物多聚磷酸盐. 由于好氧或缺氧吸收的磷大于厌氧释放的磷, 污水中的磷酸盐被净摄入聚磷菌体内, 形成磷的“超量”摄取, 最终通过排放富含磷的污泥来达到除磷的目的^[2]. Henze 等^[3]理论认为厌氧时微生物可以利用细胞内储存的糖原通过糖酵解(EMP)途径产生吸收和储存有机物所需的还原力和能量,

在好氧时消耗厌氧吸收的有机物合成新的糖原. Smolders 等^[4]通过测试厌氧段糖原和聚- β -羟基丁酸(poly- β -hydroxybutyrate, PHB)的变化及每吸收 1 cmol 的乙酸钠所产生的 CO₂ 的量, 认为 Henze 模型能很好地描述实验现象, 并且推测有 2/3 的糖原转化成了 PHB. 此后 Pereira 等^[5]研究表明伴随着厌氧聚磷分解, 糖原提供了 70% 的还原力, 而 TCA 循环提供了 30% 的还原力, 并且指出 PHA 为糖原的形成提供了碳架结构. Brdjanovic 等^[6]指出, 在碳源充足且系统内含大量聚磷微生物时, PHB 的形成既来自乙酸又来自糖原. Dircks 等^[7]研究表明, PHB 的分解速率依赖于微生物体内贮存的 PHB 量, 且碳源受限时 PHB 的分解给微生物提供了 90% 的潜在生长

收稿日期: 2009-11-14; 修订日期: 2010-02-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(50878180); 陕西省自然科学基金项目(2007E201)

作者简介: 李菲菲(1983~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为污水生物净化理论与技术, E-mail: feifeili0901@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yuanlinjiang@xauat.edu.cn

力. 这些理论都表明, 厌氧环境是生物除磷发生的必不可少的条件.

Pijuan 等^[8,9]在单一好氧环境中采用两点方式进水, 按照传统厌氧/好氧系统中碳源和磷的变化, 将碳源和磷分开投入, 实现了磷的好氧生物去除. 整个过程水中的磷酸盐和微生物体内 PHB 的变化与厌氧/好氧系统中的变化相同, 只是单一好氧环境下的生物除磷不能持久. 在约 7d 后系统恶化、不再有磷去除. Ahn 等^[10]对好氧 SBR 生物除磷系统的微生物种群结构进行研究发现, 表现型为 PAO 菌的 *Candidatus Accumulibacter phosphatis* 菌占主导地位, 同时也在系统中检测到了聚糖菌的存在. 王冬波等^[11-13]在单一好氧环境中采用一点进水的方式发现, 即使没有厌氧段, 在单一的好氧环境下也可以实现强化生物除磷, 单级 SBR 好氧工艺在以葡萄糖与乙酸钠作为单一碳源时均能够实现生物除磷, 但碳源类型对除磷效果影响很大, 稳定运行后, 以葡萄糖为外碳源时积累的内碳源主要是糖原质, PHA 含量很低, 而以乙酸钠为碳源时积累的内碳源主要为 PHA, 但也有少量的糖原质积累. 这些研究表明, 在一定条件下, 仅可以发生碳氧化和硝化的单一好氧环境中也出现了生物除磷现象.

目前对单一好氧强化生物除磷现象的研究尚少. 笔者在研究过程中也观察到与前述报道不同的一种单一好氧强化生物除磷现象. 本研究对这一单一好氧强化生物除磷现象进行了分析, 旨在探明单一好氧生物除磷的实现, 维持条件及代谢机制, 完善生物除磷理论, 为进一步开发新的高效生物除磷技术奠定基础.

1 材料与方法

试验采用自行设计的 SBR 反应器 (图 1), 采用厌氧/好氧方式培养时, 厌氧 90 min, 好氧 150 min, 沉淀 90 min, 出水及静置 30 min; 采用好氧方式运行时, 曝气 240 min, 沉淀 90 min, 出水及静置 30 min. 2 种运行方式均采用单点瞬时进水方式, 进水交换比 50%, 以乙酸钠为碳源, COD 为 200 ~ 300 mg/L、氯化铵 0.019 g/L (氨氮为 5 mg/L)、磷酸二氢钾 0.044 g/L (可溶性磷为 10 mg/L).

各种指标的测定方法均参照文献^[14]: MLSS 和 MLVSS 的测定采用重量法; pH 值采用 PB-20 型 pH 计 (Sartorius, 北京) 测定; DO 采用 MO128-2M 型便携式溶解氧仪 (Mettler-Toledo, 德国) 测定; COD 采用重铬酸钾法; 可溶性磷酸盐的测定采用钼锑抗

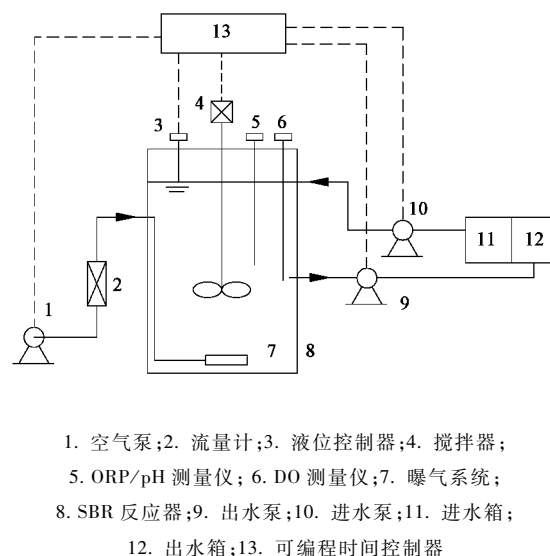


图 1 试验 SBR 装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the sequencing batch reactor

分光光度法 (UV-720 分光光度计); 聚磷的测定采用硫酸-过氧化氢消解及钼锑抗分光光度法 (UV-720 分光光度计); 聚磷颗粒染色采用纳氏染色法^[15], PHB 的测定采用气相色谱法; 糖原的测定采用蒽酮比色法.

2 结果与分析

2.1 单一好氧强化生物除磷

试验接种污泥取自西安市第四污水处理厂, 取回的污泥经过充分释磷后投入 2 套 SBR 反应器, 并使 MLSS 均维持在 3 000 mg/L 左右. 1 号为单纯的好氧 SBR 系统, 2 号为传统厌氧/好氧 SBR 系统, 配水成分及其它条件相同. 经过 20 d 的连续监测表明, 1 号 SBR 系统 (图 2) 运行的前 4 d 除磷效率约 30% ~ 40%, 随后除磷率仅在 20% 左右, 运行 15 d 以后除磷率不足 10%. 2 号传统厌氧/好氧 SBR 系统运行中对磷的去除率稳定在 78% 以上, 此时将 2 号 SBR 系统转变为单一好氧 SBR 系统, 运行条件跟 1 号 SBR 系统相同, 结果发现改变后的 2 号单一好氧 SBR 系统 (图 3) 的除磷效果明显比 1 号系统的好, 除磷率最高 73.9%, 最低在 40%, 平均维持在 50% 左右, 并且这种现象可以持续 80 个周期, 污泥中含磷量占干重的比例由最初的 1.43% 增加到 6.56%.

对改变后的 2 号好氧 SBR 系统运行过程中的溶解氧进行连续监测, 由图 4 可见整个过程溶解氧均在 2 mg/L 以上, 试验在单一好氧条件下运行, 不存在缺氧或者厌氧环境. 由图 5 可见在试验条件下的好氧过程中, 活性污泥不经过释磷而是一直吸磷,

在进水 15 min 内对磷的吸收速率 $\bar{i}$ 大,此后一直 $\bar{i}$ 吸磷.故笔者认为改变后的 2 号 SBR 系统中出现的是一种单一好氧环境下的强化除磷现象.

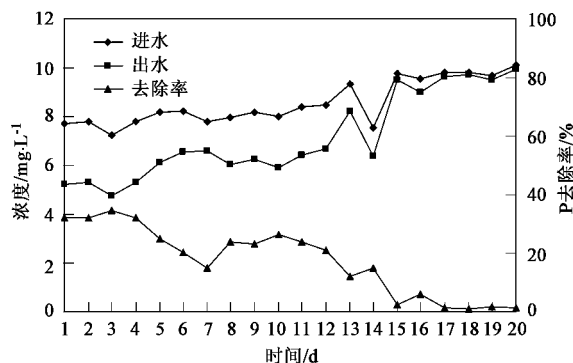


图 2 1 号纯好氧系统除磷率变化

Fig. 2 Variety of concentration and the removal rate of phosphate in system 1

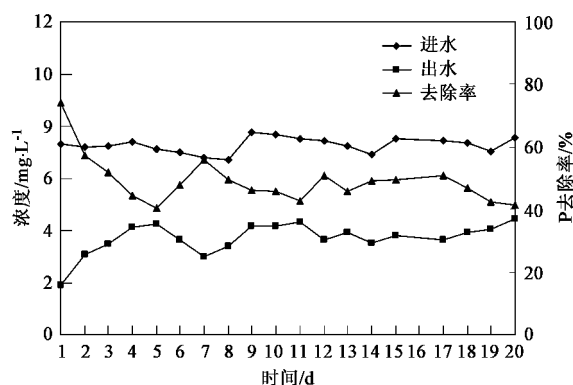


图 3 2 号纯好氧系统除磷率变化

Fig. 3 Variety of concentration and the removal rate of phosphate in system 2

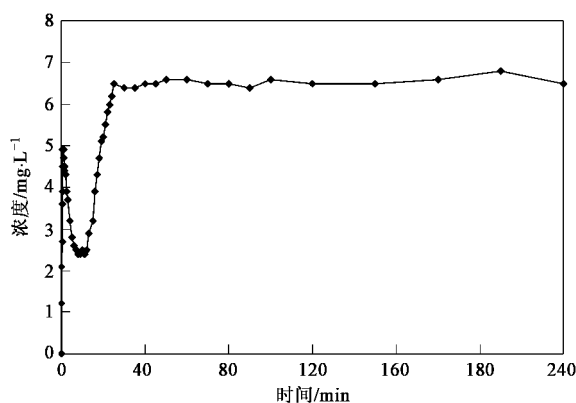


图 4 周期内溶解氧的变化

Fig. 4 Variety of the dissolved oxygen in one cycle

2.2 一个周期内胞内糖原及 PHB 的变化

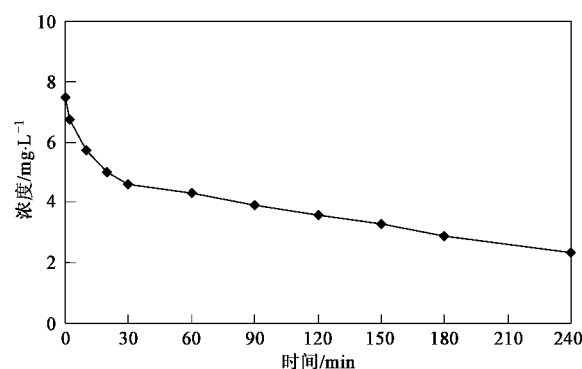


图 5 周期内溶解性磷酸盐的变化

Fig. 5 Variety of the phosphate concentration in one cycle

根据传统生物除磷理论,聚磷菌吸磷过程与体内的 PHA 和糖原含量变化密切相关.吴昌永等^[16]研究表明,乙酸为碳源时,厌氧期结束时生成的 PHA 主要为 PHB 和 PHV,且二者含量相差不大,但 PHV 的含量变化较小,PHB 在除磷代谢过程中起主要作用.本试验是以乙酸钠为碳源,故推测聚磷菌体内储能物质为 PHB.对污泥中细菌体内 PHB 含量进行测定,结果如图 6 所示.试验条件下活性污泥 PHB 在 VSS 中含量约为 27 mg/g,并且在整个 SBR 运行周期中,其含量基本保持不变.这说明经过驯化,聚磷微生物的代谢方式有所改变.体内积累的 PHB 在吸磷时没有作为能源物质被分解掉.细菌胞内糖原的测定结果如图 7 所示.细菌胞内糖原在 VSS 中含量约 26 mg/g,在整个过程中,其含量也没有显著变化.这说明单一好氧条件下生物吸磷的能量来源也没有依赖糖原的氧化.

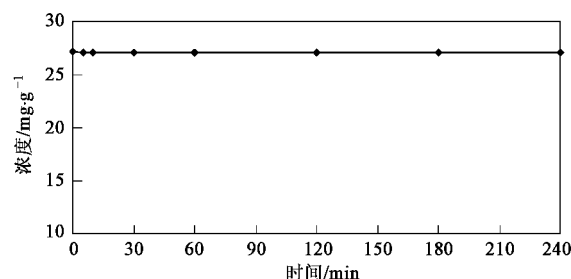


图 6 周期内 PHB 含量变化

Fig. 6 Variety of the PHB content in one cycle

2.3 单一好氧聚磷的动力研究

经过多个周期的测定发现,好氧吸磷速率在进水后 15 min 内比其他时段大,经过对 COD 的测定发现,伴随着 COD 的快速降低前 15min 吸磷速率比较快(图 8).另外设计了 2 组试验,第一组试验为单一好氧的 SBR 系统在好氧 60 min、COD 消耗殆尽时

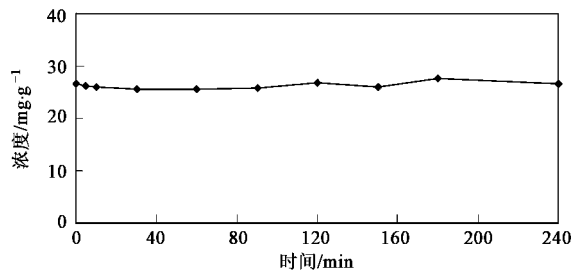


图 7 周期内糖原含量的变化

Fig. 7 Variety of the glycogen content in one cycle

补充碳源,结果发现补充碳源再次加快了吸磷速率,在补充碳源后的 10 min 内吸磷速率同样相对于其他时段大,并且伴随着碳源的快速降低(图 9). 第二组试验提高原系统(COD = 299 mg/L)配水的碳源浓度(COD = 528 mg/L),并且控制 pH 不高于 8.5,结果见图 10,提高系统的碳源浓度之后,好氧前 30 min 对磷的吸收速率相对于其他时段大,并伴随着碳源的快速降低. 故认为由于系统外加碳源可快速降解 COD,易被微生物利用,好氧 SBR 系统内的聚

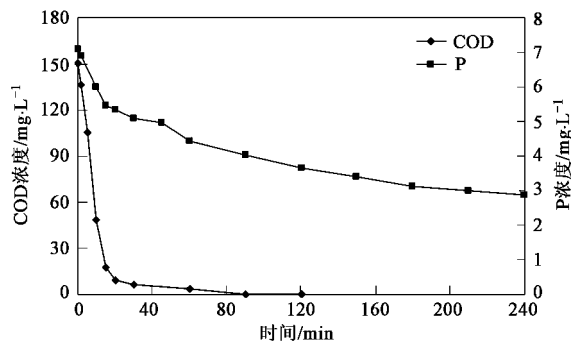


图 8 周期内 COD 伴随可溶性磷酸盐的变化

Fig. 8 Variety of the COD and phosphate concentration in one cycle

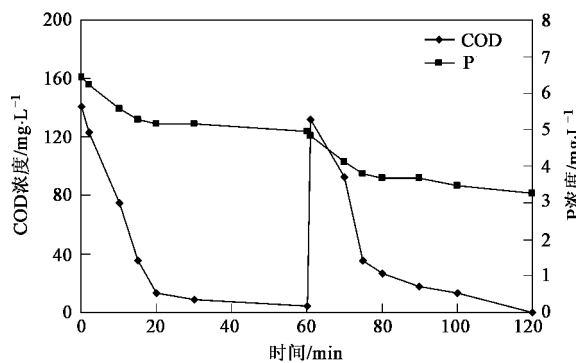


图 9 2 次投加碳源可溶性磷酸盐的变化

Fig. 9 Variety of the phosphate concentration with the supplement of carbon source

磷微生物经过长期乙酸钠为单一碳源的驯化后,可以直接利用乙酸钠氧化产生的 ATP 进行磷的吸收.

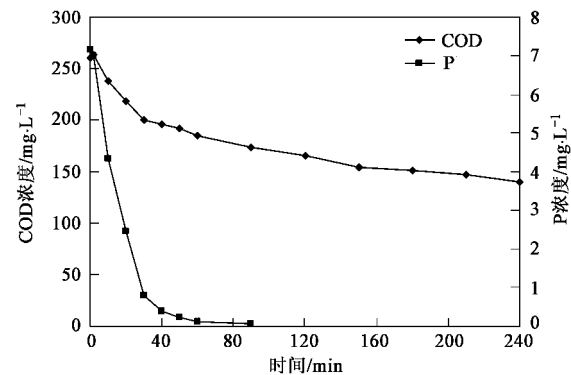


图 10 提高配水碳源 H 可溶性磷酸盐的变化

Fig. 10 Variety of the phosphate concentration with the higher concentration of carbon source fed

2.4 单一好氧生物除磷的消失及恢复

试验出现的单一好氧生物除磷现象可以维持约 80 个周期(见图 11 中 1~20 d),随着单一好氧运行周期的增加,运行 80 周期后,试验系统对磷的去除能力越来越弱(见图 11 中 20~28 d). 此时,系统以单一厌氧方式运行大约 8~16 个周期,聚磷菌进行有效释磷之后,使细胞内聚磷含量降低,再继续以单一好氧方式运行,会重复单一好氧生物除磷现象(见图 11 中 28~47 d). 笔者进行的单一好氧条件下的强化生物除磷研究历时 8 个月,在这种单一好氧-释磷-单一好氧的模式下做过多次试验,对让细胞充分释磷后的重复除磷能力进行了研究. 由于释磷之后细胞内聚磷含量不同,之后的单一好氧生物除磷现象维持的周期不尽相同,总体上细胞内聚磷含量达到一定量之前,单一好氧生物除磷现象会持续出现.

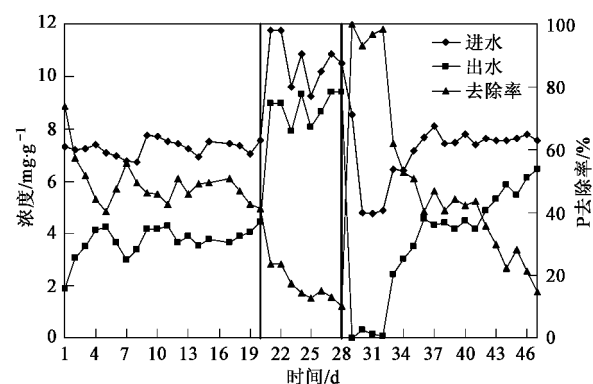


图 11 单一好氧生物除磷的消失及恢复

Fig. 11 Disappearance and recovery of biological phosphorus removal in single aerobic process

3 讨论

由于以乙酸钠作为单一碳源运行该 SBR 系统时,在运行过程中系统内 pH 值相对较高,并且随着碳源浓度的增加而升高,MLSS 为 3 000 mg/L 时,当碳源浓度 > 600 mg/L 以后,运行周期内甚至 pH > 9,因此该单一好氧条件下的生物除磷现象很可能被疑为生物诱导下的化学除磷现象. 故笔者经过多方面试验排除了化学除磷的可能性. 首先分别用清水和反应器沉淀后的上清液进行静态试验,结果证明在本试验条件下,发生明显的化学除磷的 pH 为 9.3 ~ 9.5, pH 低于此值不会发生化学除磷现象,而本试验乙酸钠浓度较低,在长期的监测过程中最高 pH 仅为 8.62,但是经过多次化学沉淀试验,证明在本试验条件下 pH = 8.62 不会发生化学沉淀. 其次,通过人为控制好氧反应过程中的 pH 值在 7.3 ~ 7.5 之间,结果在单一好氧条件下也发生了磷的明显去除现象. 所以认为试验系统中出现的磷的去除现象应归结为生物除磷现象.

通过对试验过程中污泥含磷量的测定表明,在好氧吸磷的过程中污泥中的含磷量一直在上升,磷从水相转移到了泥相中. 根据目前研究,聚磷微生物对磷的吸收可能转化为体内的异染粒,同时胞外 EPS 的吸附^[17,18]也占很大比例,试验虽然没有对胞内异染粒和 EPS 中含磷量进行定量分析,但是通过对微生物胞内异染粒的染色发现,微生物体内的聚磷颗粒随着运行周期的增加逐渐变大,磷最终转变成细胞内部的聚磷颗粒. 随着运行周期的增加,在大约第 80 周期左右,系统的除磷效率开始降低,此时污泥中含磷量约 6.56%,最后系统对磷没有去除现象. 说明单一好氧条件下的生物除磷能力不是无限的,在运行过程中磷一直往细胞内转化,但是细胞对磷的容纳能力有限,当细胞内聚磷含量达到一定量之后,磷不再向细胞内转化,此时让细胞经历厌氧段充分释磷,之后又可以重复单一好氧条件下的生物除磷现象.

4 结论

(1) 传统的厌氧/好氧 SBR 系统经过以乙酸钠为唯一碳源的驯化后,转变为单一好氧的运行方式,出现了非传统的单一好氧强化生物除磷现象,除磷效率平均在 50% 左右.

(2) 单一好氧生物除磷现象的发生必须在异染粒含量的容纳能力之内,当污泥中含磷量超过一定

值之后(本试验为 6.56%),这种现象即消失,若充分释磷又可恢复此现象.

(3) 在单一好氧吸磷过程中 PHB 和糖原在 VSS 中含量分别为 27 mg/g 和 26 mg/g,二者含量在好氧吸磷的过程中基本保持不变,都不作为单一好氧生物除磷的能量来源.

(4) 结合吸磷过程与 COD 变化的关系,认为该单一好氧 SBR 系统吸磷的能量直接来自乙酸盐的好氧化.

参考文献:

- [1] Comeau Y, Hall K J, Hancock R E W, *et al.* Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal [J]. *Water Res*, 1986, **20**(12):1511-1521.
- [2] 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.
- [3] Henze M, Gujer W, Mino T, *et al.* Wastewater and biomass characterization for the activated sludge model no. 2: Biological phosphorus removal [J]. *Water Sci Technol*, 1995, **31**(2):13-23.
- [4] Smolders G J F, van Loosdrecht M C M, Heijnen J J. A metabolic model for the biological phosphate removal processes [J]. *Water Sci Technol*, 1995, **31**(2):79-93.
- [5] Pereira H, Lemos P C, Reis M A, *et al.* Model for carbon metabolism in biological phosphorus removal processes based on in vivo ¹³C-NMR labelling experiments [J]. *Water Res*, 1996, **30**(9):2128-2138.
- [6] Brdjanovic D, Slamet A, van Loosdrecht M C M, *et al.* Impact of excessive aeration on biological phosphorus removal from wastewater [J]. *Water Res*, 1998, **32**(1):200-208.
- [7] Dircks K, van Loosdrecht M C M, Mosbaek H, *et al.* Storage and degradation of poly- β -hydroxybutyrate in activated sludge under aerobic conditions [J]. *Water Res*, 2001, **35**(9):2277-2285.
- [8] Pijuan M, Guisasola A, Carrera J A, *et al.* Aerobic phosphorus release linked to acetate uptake: Influence of PAO intracellular storage compounds [J]. *Biochem Eng J*, 2005, **26**(2-3):184-190.
- [9] Pijuan M, Guisasola A, Baeza J A, *et al.* Net P-removal deterioration in enriched PAO sludge subjected to permanent aerobic conditions [J]. *J Biotechnol*, 2006, **123**(1,3):117-126.
- [10] Ahn J, Schroeder S, Beer M, *et al.* Ecology of microbial community removing phosphate from wastewater under continuously aerobic conditions in a sequencing batch reactor [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2007, **73**(7):2257-2270.
- [11] 王冬波,李小明,曾光明,等. 内循环 SBR 反应器无厌氧段实现同步脱氮除磷 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(3):534-539.
- [12] 王冬波,李小明,杨麒,等. SBR 无厌氧段实现生物除磷 [J]. *环境科学*, 2008, **29**(7):1867-1873.
- [13] 王冬波,李小明,杨麒,等. 碳源对 SBR 单级好氧工艺中微生物摄磷能力的影响及其机制研究 [J]. *中国科学 B 辑:化学*, 2009, **39**(6):560-568.
- [14] 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,2002. 12.
- [15] 祝贵兵,彭永臻,译. 生物除磷设计运行手册 [M]. 北京:中国建筑工业出版社,2005. 190-191.
- [16] 吴昌永,彭永臻,彭轶,等. 碳源类型对 A²O 系统脱氮除磷的影响 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(3):798-802.
- [17] 刘亚男,于水利,赵冰洁,等. 胞外聚合物对生物除磷效果影响研究 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2005, **37**(5):623-625.
- [18] 周健,栗静静,龙腾跃,等. 胞外聚合物 EPS 在废水生物除磷中的作用 [J]. *环境科学学报*, 2008, **28**(9):1758-1762.