

生物强化除磷机理的探讨

肖凡, 顾国维

(同济大学污染控制与资源化国家重点实验室,上海 200092)

摘要:对生物强化除磷(EBPR)的机理进行了探讨。首先介绍了聚磷菌胞内贮存物(聚磷、PHAs和糖原)的性质和功能,然后对这些贮存物在厌氧和好氧(缺氧)情况下的反应加以分析。旨在从能量转化的角度对EBPR过程加以阐述,加深对生物除磷机理的认识。

关键词:生物强化除磷(EBPR); 聚磷; PHAs; 糖原

中图分类号:X17 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-6504(2005)增-0007-03

污水中磷的去除有化学和生物两种途径:化学途径是指投加 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 形成金属磷酸盐沉淀,生物途径是指微生物对磷的吸收,磷最终通过沉淀池排放剩余污泥得以去除。微生物对磷的吸收又分为两种:一是微生物生长的生理需要,对磷的正常吸收,普通活性污泥微生物细胞干重含磷 2%~3%;另一种是生物强化除磷(EBPR),微生物吸收过量的磷贮存为胞内聚磷,成功的EBPR系统中微生物细胞含磷量为一般微生物的2~5倍。由于EBPR系统相比于化学除磷经济,除磷效果又显著高于传统活性污泥法,故越来越受环境工程师重视,并应用于许多新的处理工艺: A^2/O 、UCT、CAST、等。EBPR过程为活性污泥循环经过厌氧、好氧两个过程,污水进入厌氧段。厌氧条件下(无 O_2 、 NO_3^- 等任何最终电子受体),生物除磷细菌(将该类细菌通称为聚磷菌)吸收低分子脂肪酸合成为胞内贮存物 PHAs,同时胞内聚磷水解释放出大量磷。在好氧条件下,聚磷菌通过厌氧时贮存的 PHAs 分解获得能量,大量贮存环境中的磷为胞内聚磷,并自生生长。最终通过排放含高浓度磷的污泥获得高的磷去除率。由于至今没有获得纯种的聚磷菌,对聚磷菌除磷机理还有待研究,其作用的生化机理还存在不少争论。

本文对前人的研究成果加以小结,首先介绍了聚磷菌三种胞内贮存物(聚磷、PHAs和糖原)的性质和功能,然后对这些贮存物在厌氧和好氧条件下的反应加以分析。旨在从能量转化的角度对EBPR过程加以阐述,加深对生物除磷机理的认识。

1 聚磷菌胞内贮存物

1.1 聚磷(Polyphosphate)

聚磷是由上百个正磷单体(Pi)聚合成的线型聚合物,单体之间由高能磷酸联结,其结构如图1所示^[1]:

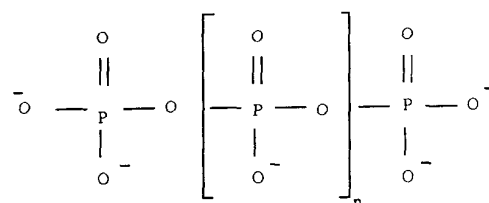


图1 聚磷结构简图

微生物系统中,聚磷通过金属离子(K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})或小的碱性蛋白质来稳定。聚磷菌中的聚磷主要起磷贮存器和能量贮存器的作用,有研究表明聚磷菌中存在低分子和高分子的聚磷,低分子的聚磷在厌氧条件下起能量贮存器的作用,高分子的聚磷作为磷贮存器用于细胞生长^[2]。聚磷作为磷贮存器时,通过结合的外部聚磷酶转化为 Pi ,用于微生物新陈代谢。聚磷作为能量贮存器的作用表现为替代 ATP 或产生 ATP:当细胞内聚磷水平远远高于 ATP 水平时(即 ATP/ADP 比值低),聚磷能水解生成 ATP。目前认为该过程可能有三种机理^[1]:聚磷激酶的直接催化;通过 AMP-磷转移酶和腺苷激酶反应生成 ADP,从而生成 ATP: $(\text{Pi})_n + \text{AMP} \rightarrow (\text{Pi})_{n+1} + \text{ADP}$;聚磷释放的磷与金属离子螯合,并与一个质子结合后被输出胞外,产生质子推动力(pmf),从而产生 ATP。

1.2 聚羟基链烷酸(Polyhydroxyalkanoates)

PHAs 存在于细胞质中,是被膜包围的0.2~0.5 μm 的微粒。由于其低水溶性和高分子质量,是理想的碳-能量贮存物质。厌氧条件下,低分子挥发性脂肪酸被聚磷菌吸收贮存为 PHAs。聚磷菌中贮存的 PHAs 是典型的多聚物,包含大多数 3HB 和 3HV 以及少量 3H2MB 和 3H2MV,其组成取决于碳源的性质和浓度^[3]:当碳源为丙酸时,主要生成 3HV (HB/HV 比值为 0.39);碳源为丁酸时,HB/HV 比值为 1.48;碳源为乙酸时,主要生成 3HB (HB/HV 比值为 3.04)。以乙酸吸收被贮存为 PHB(聚 β 羟基丁酸)为例,PHB 合成与降解途径如图2所示^[4]。

由上图2可知,在乙酰辅酶A存在的条件下,PHB

基金项目:国家自然科学基金重点项目资助(50128010)

作者简介:肖凡(1981-),男,硕士,研究方向污水生物处理技术及其数学模拟等,(电话)021-65985695 (电子信箱)andyxiaofan@sohu.com

表 1 聚磷菌厌氧反应机理

乙酸吸收贮存 为 PHB	$\text{CH}_2\text{O} + \left(\frac{1}{2} + \alpha_1\right) \text{ATP} + \frac{1}{4} \text{NADH} \rightarrow$ $\text{CH}_{1.5}\text{O}_{0.5} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
聚磷降解产生 ATP	$\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ATP} + \text{H}_3\text{PO}_4$
糖原降解产生 NADH	$\text{CH}_{10/6}\text{O}_{5/6} + \frac{1}{6} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{2}{3} \text{CH}_{1.5}\text{O}_{0.5} + \frac{1}{3} \text{CO}_2 +$ $\frac{1}{2} \text{NADH} + \frac{1}{2} \text{ATP}$
总反应式	$-\text{CH}_2\text{O} - \frac{1}{2} \text{CH}_{10/6}\text{O}_{5/6} - \left(\frac{1}{4} + \alpha_1\right) \text{HPO}_3 + 1.33 \text{CH}_{1.5}\text{O}_{0.5} +$ $0.17 \text{CO}_2 + \left(\frac{1}{4} + \alpha_1\right) \text{H}_3\text{PO}_4 + \left(\frac{1}{6} - \alpha_1\right) \text{H}_2\text{O} = 0$

注: CH_2O 指乙酸, $\text{CH}_{1.5}\text{O}_{0.5}$ 指 PHB, HPO_3 指聚磷, $\text{CH}_{10/6}\text{O}_{5/6}$ 指糖原, α_1 指吸收单位乙酸所消耗的能量。

表 2 聚磷菌好氧反应机理

PHB 降解	$-\text{CH}_{1.5}\text{O}_{0.5} - 1.5 \text{H}_2\text{O} + 2.25 \text{NADH}^2 + 0.5 \text{ATP} + \text{CO}_2 = 0$
聚磷菌合成	$-\text{ATP} - 0.385 \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_{2.09}\text{O}_{0.54}\text{N}_{0.20}\text{P}_{0.015} +$ $0.615 \text{NADH}_2 + 0.27 \text{CO}_2 = 0$
聚磷合成	$\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{ATP} + \text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 0$
糖原生成	$-\frac{4}{3} \text{CH}_{1.5}\text{O}_{0.5} - \frac{5}{6} \text{ATP} - \frac{5}{6} \text{H}_2\text{O} +$ $\text{CH}_{10/6}\text{O}_{5/6} + \frac{1}{3} \text{CO}_2 + \text{NAH}_2 = 0$

注: $\text{CH}_{1.5}\text{O}_{0.5}$ 指 PHB, HPO_3 指聚磷, $\text{CH}_{10/6}\text{O}_{5/6}$ 指糖原, $\text{CH}_{2.09}\text{O}_{0.54}\text{N}_{0.20}\text{P}_{0.015}$ 指聚磷菌, K 指合成单位微生物细胞所需能量, $m\text{ATP}$ 指用于维持单位微生物代谢所需能量, μ 指微生物生长速率。

由于聚磷菌循环地贮存和消耗糖原和聚磷,这就要求除微生物生长外更多的能量,使得聚磷菌存在能量浪费。Smolders. 估计聚磷菌的产率系数比一般异养菌低 13 %^[7]。

3 结论

在总结文献及生化能量分析的基础上描述了生物强化除磷过程,指出了聚磷菌胞内三种贮存物各自的作用:聚磷不仅作为磷贮存器也作为能源用于吸收贮存易降解基质;PHAs 作为碳源和能源用于微生物生长、过量吸磷以及恢复糖原水平;糖原一方面提供还原态氢载体,一方面提供能量用于 PHAs 合成。

尽管已有许多污水厂采用各种生物强化除磷工艺处理污水,但是到目前为止,生物强化除磷机理还没有完全研究清楚,利用现有的机理模型还不能很好地对

处理流程进行模拟。将来有待进一步研究的地方包括^[8]: (1) 分离纯种的聚磷菌。(2) 聚磷菌厌氧过程中 NADH 的产生途径,可能的途径包括低分子脂肪酸经过 TCA 循环、糖原经过 EM 途径或 ED 途径,精确地测定产生的 CO_2 和 $3\text{HB}/3\text{HV}$ 比值以及利用酶生物方法可用于确定该途径。(3) 聚磷菌中糖原的作用及其反应途径。(4) 除乙酸外,其它低分子有机酸被聚磷菌利用的机理也有待研究。

【参考文献】

- [1] Arthur Kornberg, Narayana N Rao, Dana Ault-Riche. Inorganic polyphosphate: a molecule of many functions[J]. Annu. Rev. Biochem, 1999, 68: 89-125.
- [2] T Mino, T Kawakami, T Matsuo. Location of phosphorus in activated sludge and function of intracellular polyphosphates in biological phosphorus removal process[J]. Wat Sci Tech, 1985, 17(2/3): 93-106.
- [3] P C Lemos, C Viana, E N Salgueiro, et al. Effect of carbon source on the formation of polyhydroxyalkanoates (PHA) by a phosphate-accumulating mixed culture[J]. Enzyme Microbiol. Technol, 1998, 22: 662-671.
- [4] Y Comeau, K J Hall, R E W Hancock, et al. Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal[J]. Wat Res, 1986, 20(12): 1511-1521.
- [5] H Satoh, T Mino, T Matsuo. Deterioration of enhanced biological phosphorus removal by the domination of microorganisms without polyphosphate accumulation[J]. Wat Sci Tech, 1994, 30(6): 203-211.
- [6] G J F Smolders, J van der Meij, M C M van Loosdrecht. Model of the anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal process: stoichiometry and pH influence[J]. Biotech and Bioeng, 1994, 43: 461-470.
- [7] G J F Smolders, J van der Meij, M C M van Loosdrecht, et al. Stoichiometric model of the aerobic metabolism of the biological phosphorus removal process[J]. Biotech and Bioeng, 1994, 44: 837-848.
- [8] T Mino, M C M Van Loosdrecht, J J Heijnen. Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process[J]. Wat Res, 1998, 32(11): 3193-3207.

(收稿 2004-09-15; 修回 2005-01-04)

Discussion on Enhanced Biological Phosphate Removal

XIAO Fan, GU Guo-wei

(State Key Laboratory of Pollution Control and Reuse, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract: The metabolism of enhanced biological phosphate removal was discussed. The nature and function of intracellular polymers stored by polyphosphate-accumulating organisms (PAOs) which include polyphosphate (poly-P), polyhydroxyalkanoates (PHAs) and glycogen are introduced, and the reactions of these storages under anaerobic and aerobic (anoxic) are analysed for the purpose to describe energy budget in PAOs metabolism and improve the understanding of EBPR process.

Key words: enhanced biological phosphate removal (EBPR); polyphosphate; PHAs; glycogen