

不同基质的聚磷菌和聚糖菌竞争的代谢模型

鲁文敏, 王亚宜, 高乃云, 杨 健

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要:主要阐述了 3 种不同基质(乙酸盐、丙酸盐、葡萄糖)下聚磷菌(PAOs)和聚糖菌(GAOs)厌氧阶段的代谢模型, 对比分析了不同代谢模型下的化学计量系数的差别及其对 PAOs 和 GAOs 竞争的影响。针对目前代谢模型主要集中于化学计量学方面, 提出今后应在动力学及相关代谢中酶的活动方面进行深入研究。

关键词:基质; 聚磷菌(PAOs); 聚糖菌(GAOs); 代谢模型

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1008-9500(2009)01-0037-04

A Metabolic Model Based on The Competition Between Glycogen Accumulating Organism and Phosphorus Accumulating Organism with Different Substrates

Lu Wenmin, Wang Yayi, Gao Naiyun, Yang Jian

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

Abstract: The anaerobic metabolic models of phosphorus accumulating organisms (PAOs) and glycogen accumulating organisms (GAOs) with different substrates (acetate, propionate and glucose) were presented in this paper. The stoichiometry coefficients in different models were found to have impact on the competition between PAOs and GAOs. In addition, as most research so far mainly focused on the stoichiometry of models, the dynamic model and relative activity of enzyme in the biochemical metabolism may be considered for the further research.

Keywords: substrates; phosphorus accumulating organisms (PAOs); glycogen accumulating organisms (GAOs); metabolic models.

强化生物除磷工艺(EBPR)是在厌氧/好氧(缺氧)的运行方式下, 聚磷菌(PAOs)在厌氧阶段释放磷, 在好氧(缺氧)条件下超量吸收磷, 通过系统排泥而达到除磷的目的。但在污水厂实际运行和实验室实验中, EBPR 系统除磷功能失效的情况时有发生, 研究发现聚糖菌(GAOs)的富集是引起系统运行不稳定的主要原因之一。GAOs 的代谢途径与聚磷菌(PAOs)非常相似, 厌氧阶段吸收污水中的挥发性脂肪酸类(VFAs)并以聚- β -羟基-链烷酸脂(PHAs)的形式贮存在体内, 但不发生磷的释放, 该过程所需的能量主要由胞内糖原的水解产生。在后续好氧阶段, GAOs 利用分解胞内 PHAs 所获得的能量来合成更新糖原颗粒, 并不发生磷的过量吸收。可见, GAOs 与 PAOs 均需在厌氧条件下争夺有机物质来合成胞内物质 PHAs, 这正是两者的竞争关键。大量研究证实, 不同基质在 PAOs 和 GAOs 的竞争中起着重要

的作用。对此, 建立以乙酸、丙酸、葡萄糖为基质的 PAOs 和 GAOs 竞争的代谢模型, 以期提高 EBPR 系统的稳定性。

1 以乙酸为基质的代谢模型

1.1 PAOs 的厌氧代谢模型

以乙酸为基质的 PAOs 的代谢模型, 主要有 COMEAU-WENTZAL 代谢模型^[1]、MINO 代谢模型及其修正模型。

其主要厌氧代谢途径如图 1a 所示^[2,3]。

(1) 乙酸盐的吸收及转化形成乙酰辅酶 A。乙酸盐首先被吸收进入细胞内, 然后活化为乙酰辅酶 A, 这个过程需耗能 $(1+2\alpha)\text{mol-ATP/1mol 乙酸}$ 。这部分能量由聚磷水解和糖原降解提供, 其中 α 值与 pH 值有关, α 值在一定范围内随着 pH 值的升高而增大, 导致厌氧释磷量的增加;

收稿日期: 2008-11-03

基金项目: 国家自然科学基金(50608064), 全国优秀博士学位论文作者专项基金(200756)。

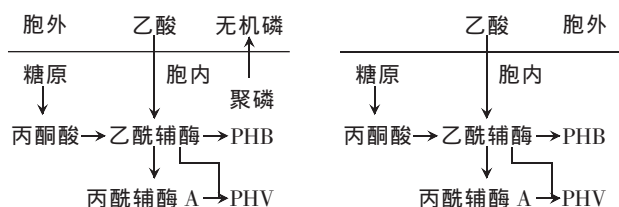
作者简介: 鲁文敏(1983-), 女, 湖北天门人, 在读研究生, 主要从事污水方面的研究。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

(2)聚磷的水解和正磷酸盐的释放。每摩尔的聚磷经水解后产生 1 mol ATP,供乙酸盐吸收及转化;

(3)糖原降解为乙酰辅酶 A。糖原通过 Embden-Meyerhof-Panas(EMP)途径酵解成丙酮酸,同时生成 ATP 和还原物质(NADH_2)。丙酮酸进一步降解,经过氧化脱羧作用生成乙酰辅酶 A、 CO_2 和 NADH_2 ;

(4)PHAs 的合成。2 mol 的乙酰辅酶 A 通过硫解酶的作用形成乙酰乙酰辅酶 A,再被还原酶还原为 3-羟基丁酸辅酶 A,最后经过多聚酶聚合成聚- β -羟基丁酸盐(PHB),需消耗 1mol 的 NADH_2 。一部分乙酰辅酶 A 通过乙醛酸-甲基丙二辅酶 A 途径转化为丙酰辅酶 A,同时产生 NADH_2 。1mol 的乙酰辅酶 A 和 1mol 的丙酰辅酶 A 被还原为 1mol 的 3-羟基丁酸辅酶 A,再经过多聚酶聚合成聚- β -羟基戊酸盐(PHV),此过程需消耗 1mol 的 NADH_2 。



a: PAOs 的厌氧代谢途径 b: GAOs 的厌氧代谢途径
图 1 以乙酸盐为基质的 PAOs 和 GAOs 的厌氧代谢

1.2 GAOs 的厌氧代谢模型

GAOs 的厌氧代谢模型与 PAOs 相似,如图 1b 所示^[3,4]。

(1)乙酸盐的吸收及转化形成乙酰辅酶 A。这一过程与 PAOs 相似,所需消耗的能量也与系统 pH 值有关,其 α 值也随着 pH 值的升高而增大,但其能量来源为糖原的降解。

(2)糖原的降解。糖原通过 EMP 途径酵解成丙酮酸,同时生成 ATP 和 NADH_2 ,提供乙酸盐吸收转化及其它反应所需的能量和还原物质。一部分丙酮酸经过氧化脱羧作用生成乙酰辅酶 A、 CO_2 和 NADH_2 ;另一部分则通过丙酸-琥珀酸代谢途径转化为丙酰辅酶 A,这一过程需要消耗 NADH_2 。

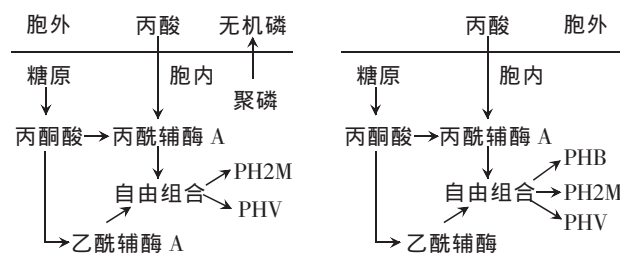
(3)PHAs(PHB+PHV)的合成。2 mol 的乙酰辅酶 A 先生成乙酰乙酰辅酶 A,再被还原为 3-羟基丁酸辅酶 A,最后聚合成 PHB 单体。1mol 的乙酰辅酶 A 和 1mol 的丙酰辅酶 A 通过酶反应聚合成 PHV。

2 以丙酸为基质的代谢模型

研究表明^[5,6],丙酸更利于 PAOs 的生长,能使 PAOs 在代谢过程中处于优势地位,使 GAOs 失去竞争优势。

2.1 PAOs 的厌氧代谢模型

Oehmen 等^[7]提出以丙酸为基质的 PAOs 厌氧代谢模式,其代谢途径与乙酸相似。如图 2a 所示。首先是基质的吸收及转化,丙酸吸收及转化为丙酰辅酶 A,这一过程需要消耗 $(1+3\alpha)\text{mol}-\text{ATP}/1\text{mol}$ 丙酸,能量的来源是聚磷的水解和糖原的降解。1 mol 的聚磷经水解后产生 1 mol ATP;糖原通过 Entner-Doudoroff(ED)途径降解生成丙酮酸、乙酰辅酶 A,提供 NADH_2 用来维持细胞内氧化还原平衡;在 PHA 的合成上,与以乙酸为基质的代谢不同,乙酰辅酶 A 与丙酰辅酶 A 通过自由组合的形式合成 PHA,达到 ATP、质量和 NADH_2 的平衡。最终 PHA 的主要成分为 PHV 和 PH_2MV 。测试数据表明除 PHV 和 PH_2MV 外,还存在少量的 PHB。



a: PAOs 的厌氧代谢途径 b: GAOs 的厌氧代谢途径
图 2 以丙酸盐为基质的 PAOs 和 GAOs 的厌氧代谢

2.2 GAOs 的厌氧代谢模型

以丙酸为基质的 GAOs 厌氧代谢模型与 PAOs 类似^[8],如图 2b 所示,仅无聚磷的水解,丙酸的吸收及转化所需能量完全由糖原的降解产生。PHA 合成时乙酰辅酶 A 与丙酰辅酶 A 通过自由聚合的模式形成,PHA 的组分中包括 PHV, PH_2MV 和 PHB。

3 以葡萄糖为基质的代谢模型

葡萄糖是一种几乎能被所有微生物利用的基质,过去一直被认为对生物除磷有害。Cech^[9]曾以乙酸盐和葡萄糖作为混合碳源,结果使 EBPR 工艺除磷效果恶化,原因是糖基质有利于 GAOs 的生长。不少研究者以葡萄糖为基质,控制 EBPR 工艺稳定运行,达到生物除磷的目的^[10]。

WANG 等^[11]根据实验结果,提出了以葡萄糖为基质的 PAOs 的厌氧代谢模型,如图 3 所示。

(1)葡萄糖的吸收及转化。葡萄糖被快速吸收入细胞内,然后被磷酸化形成 6-磷酸-葡萄糖。这一过程需要消耗 ATP;

(2)6-磷酸-葡萄糖的转化和酵解。一部分的 6-磷酸-葡萄糖消耗 ATP,转化成糖原,用于 PHA 的合成;另一部分通过 Entner-Doudoroff(ED)途径

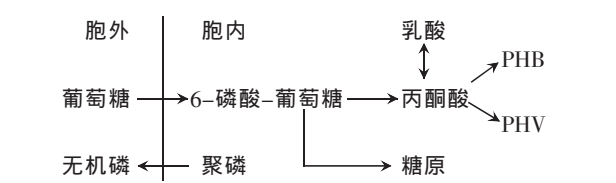


图 3 以葡萄糖为基质的 PAOs 的厌氧代谢
酵解产生丙酮酸,ATP 及 NADH₂;

(3)聚磷的水解和正磷酸盐的释放。1 mol 聚磷经水解后产生 1 mol ATP;

(4)乳酸的合成及吸收。糖酵解的产物丙酮酸被用于乳酸的合成,这一过程需消耗还原物质 NADH₂,之后乳酸被 PAOs 在细胞内吸收转化为丙酮酸;

(5)PHA(PHB+PHV)的合成。一部分丙酮酸经过氧化脱羧作用生成乙酰辅酶 A 和 NADH₂;另一部分丙酮酸经琥珀酸-丙酸代谢途径转化为甲基丙二酰辅酶 A,然后转化为丙酰辅酶 A,此过程消耗 ATP,并消耗 NADH₂,这两种辅酶 A 合成 PHB 和 PHV。

4 厌氧条件下不同基质代谢模型的化学计量学比较

综上所述,在不同基质的条件下,PAOs 和 GAOs 具有不同的代谢模型,从而导致相关的化学计量系数也存在一定的差异,如见表 1 所示,这些参数数值的差异对 PAOs 或 GAOs 能否成为 EBPR 系统中的优势菌种有着重大的影响。

表 1 PAOs 和 GAOs 不同基质厌氧代谢模型中的化学计量系数

VFAs						
乙酸盐 PAOs 模型	0.57	0.53	1.30	1.15	0.15	—
乙酸盐 GAOs 模型	—	1.12	1.82	1.36	0.46	—
丙酸盐 PAOs 模型	0.42	0.33	1.22	0	0.56	0.67
丙酸盐 GAOs 模型	—	0.67	1.50	0.10	0.58	0.82
葡萄糖 PAOs 模型 a	0.17	0.40	0.83	—	0.83	—

注: $\frac{P}{VFAs}$ —吸收单位基质释放的磷酸盐; $\frac{GLY}{VFAs}$ —吸收单位基质降解的糖原; $\frac{PHA}{VFAs}$ —吸收单位基质合成的 PHA; $\frac{PHB}{VFAs}$ —吸收单位基质合成的 PHB; $\frac{PHV}{VFAs}$ —吸收单位基质合成的 PHV; $\frac{PH2MV}{VFAs}$ —吸收单位基质合成的 PH2MV;单位均以 C-mol/C-mol 计。

由表 1 可知,以葡萄糖为基质时吸收单位基质释放的磷酸盐($\frac{P}{VFAs}$)最低,且 PHA 转化率($\frac{PHA}{VFAs}$)也最低,由此可以认为葡萄糖是最不利于 PAOs 生长的基质,WANG 等总结长期实验观察的结果,提出了以葡萄糖为基质的 EBPR 工艺稳定性控制策略,延长厌氧反应时间,可以减少和限制糖原在细菌细胞中的含量,使反应利用糖原所释放的 ATP 减少;提高初始基质浓度,促进 PHA 的积累,有利于 PAOs 在好氧段增大吸磷量;降低好氧段的溶解氧浓度等。以丙酸为基质时,其糖原利用率($\frac{GLY}{VFAs}$)最低,说明 PAOs 在以丙酸为基质时消耗的 ATP 与 NADH₂ 比其它基质少,因此在平行的条件下,以丙酸为基质时的 PAOs 富集系统除磷效果相对较好。Oehmen 等曾以乙酸和丙酸为基质富集 PAOs 展开对比试验,结果发现以乙酸为基质的系统 PAOs 富集失败,而以丙酸为基质的系统除磷效果良好,大部分的研究结果也证实了这一观点。因此通过控制进水基质条件和外界环境(如 pH 值)可以使 PAOs 在竞争中占一定优势,但是 PAOs 与 GAOs 对于基质

的竞争不仅仅与厌氧代谢特征有关,还与 PAOs 和 GAOs 在好氧阶段对 PHA 的竞争、好氧生长速率等息息相关,其竞争的确切机理还有待进一步验证。

5 展望

了解不同基质条件下 PAOs 和 GAOs 的代谢模型,对于有效控制生物除磷具有十分重要的研究价值。但现有的生化代谢模型本身并不能解释所有的代谢过程,且 PAOs 与 GAOs 的竞争并不仅仅与其厌氧化学计量系数相关有关,相关动力学参数以及好氧阶段的反应机理也是影响两者竞争的重要因素。今后在研究上,一方面要着重分析 PAOs 和 GAOs 的动力学特性;另一方面要运用现代分子生物学技术研究 EBPR 系统中微生物的群落结构及其代谢过程中酶的活动,实现对其厌氧、好氧代谢过程中基因的调控,全面掌握 PAOs 和 GAOs 的生化代谢方式,提高 EBPR 系统的稳定性。

参 考 文 献

1 Comeau Y, Hall KJ, Hancock REW, Oldham WK. Biochemical

- model for enhanced biological phosphorus removal[J].Water Research, 1986, 20: 1 511-1 521.
- 2 Nevin Yagci, Nazik Artan, Emine Ubay Cokgor et al. Metabolic model for acetate uptake by a mixed culture of phosphate- and glycogen-accumulating organisms under anaerobic conditions[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2003, 84(3): 360-372.
- 3 徐伟锋, 顾国维. 生物除磷系统中聚磷菌与聚糖菌代谢模型比较[J]. 中国给水排水, 2006, 22(14): 5-9.
- 4 张 胜, 竺建容, 刘洪亮. 基于不同基质的强化生物除磷系统中生化反应机理研究进展[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(7): 533-536.
- 5 刘 燕, 陈银广, 郑 弘, 等. 乙酸丙酸比例对富集聚磷菌生物除磷系统影响研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(8): 1 278-1 283.
- 6 Oehmen Adrian, Yuan Zhiguo, Linda L. Comparison of acetate and propionate uptake by polyphosphate-accumulating organisms and glycogen-accumulating organisms[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2005, 91(2): 162-168.
- 7 Oehmen Adrian, Zeng Raymond J, Yuan Zhiguo. Anaerobic metabolism of propionate by polyphosphate-accumulating organisms in enhanced biological phosphorus removal systems[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2005, 91(1): 43-53.
- 8 Oehmen Adrian, Saunders A M, BLACKALL J J, et al. Anaerobic and aerobic metabolism of glycogen-accumulating organisms selected with propionate as the sole carbon source[J]. Microbiology, 2006, 152(9): 2 767-2 778.
- 9 Cech J.S. and Hartman P. Glucose induced break down of enhanced biological phosphate removal[J]. Environmental Technology, 1990, 11: 651-656.
- 10 JEON C O, PARK J M. Enhanced biological phosphorus removal in a sequencing batch reactor supplied with glucose as a sole carbon source[J]. Water Research, 2000, 34(7): 2 160-2 170.
- 11 Wang N, Peng J, Hill G. Biochemical model of glucose induced enhanced biological phosphorus removal under anaerobic condition[J]. Water Research, 2002, 36(1): 49-58.
- 12 Filipe C D M, Daigger G T, Grady Jr C P L. a. Stoichiometry and kinetics of acetate uptake under anaerobic conditions by an enriched culture of phosphorus-accumulating organisms at different pHs[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2001, 76(1): 32-43.
- 13 Zeng R, Yuan Z, van Loosdrecht, M C M. et al. Proposed modifications to metabolic model for glycogen-accumulating organisms under anaerobic conditions[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2002, 80: 277-279.

(责任编辑/赵建国)

● 简 讯

重庆市加强农村环境保护工作

重庆市环保局以实施“蓝天”、“碧水”和“绿地”行动为重点,以推进统筹城乡环保试点为平台,着力强化农村环境保护工作。重点开展了 3 个方面的工作:

一是强化环境影响评价,防止污染转移,着力保护农村大气环境质量。重庆市政府印发了《重庆市工业项目环境准入规定》,通过严格执行环境影响评价和环保“三同时”制度,禁止不符合产业政策的企业和项目进入农村。

二是开展了重庆市主体功能区规划的环保对策研究,明确了重庆市优化开发区、重点开发区、限制开发区和禁止开发区的环保要求和政策措施,切实保护农村生态不被破坏。

三是积极实施绿地行动,加强农村环境保护。编制了《重庆市统筹城乡环境保护实施方案》,细化分解年度目标。积极推进生态示范创建。璧山丁家镇、合川涪滩镇、江津油溪镇建成市级环境优美镇,涪陵大木乡、璧山大路镇和万州武陵镇建成全国环境优美乡镇。积极协调移民、农业部门共同开展了规模化畜禽养殖场污染综合治理项目。重庆市土壤污染调查基本结束。北碚和永川土壤污染治理示范项目总体进展顺利。新增农村沼气用户 10 万户,建成 30 个无公害、绿色、有机食品生产基地;建成 19 个村镇生活垃圾收运系统示范工程;实施了 6 个国有矿山生态恢复示范项目。全市森林覆盖率已超过 34%。

(资 讯)