

王亚宜, 鲁文敏, 杨健, 等. 2009. 基于聚糖菌和聚磷菌竞争的代谢模型及影响因素 [J]. 环境科学学报, 29 (6): 1131 - 1138

Wang Y Y, Lu W M, Yang J, *et al* 2009. A metabolic model and impact factors based on competition between glycogen accumulating organisms and phosphorus accumulating organisms in wastewater treatment [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29 (6): 1131 - 1138

基于聚糖菌和聚磷菌竞争的代谢模型及影响因素

王亚宜*, 鲁文敏, 杨健, 高乃云

同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092

收稿日期: 2008-07-23 修回日期: 2008-10-29 录用日期: 2009-04-28

摘要: 聚糖菌的富集已成为造成 EBPR 强化生物除磷系统非稳定运行的重要因素之一. 本文基于活性污泥数学模型 ASM_{2D} 的生物除磷代谢模型, 围绕化学计量学和动力学阐述了聚磷菌 PAOs 胞内糖原的代谢途径以及聚糖菌 GAOs 在厌氧和好氧条件下的代谢模型, 揭示了 2 类微生物的竞争本质. 同时, 对比分析了影响代谢模型化学计量学参数的若干因子, 如碳源类型、温度、pH 条件和污泥龄 SRT 等; 结果发现, 这些因素对 PAOs 和 GAOs 的代谢模型系数具有重要的影响作用, 并进而决定着 2 类微生物的竞争优势. 此外, 针对目前对两类微生物的竞争主要集中于厌氧代谢的现状, 提出今后的研究重点应放在好氧/缺氧机理方面.

关键词: 强化生物除磷系统 (EBPR); 聚磷菌 (PAOs); 聚糖菌 (GAOs); 代谢模型; 糖原

文章编号: 0253-2468 (2009) 06-1131-08 中图分类号: X703.1 文献标识码: A

A metabolic model and impact factors based on competition between glycogen accumulating organisms and phosphorus accumulating organisms in wastewater treatment

WANG Yayi*, LU Wenmin, YANG Jian, GAO Naiyun

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

Received 23 July 2008; received in revised form 29 October 2008; accepted 28 April 2009

Abstract: The proliferation of glycogen accumulating organisms (GAOs) has been regarded as one of the main reasons causing the deterioration of enhanced biological phosphorus removal (EBPR) systems. To better understand the competition mechanism between the phosphorus accumulating organisms (PAOs) and GAOs, the glycogen metabolism of PAOs is presented as well as the metabolism of GAOs under the anaerobic and aerobic phases, based on the biological phosphorus metabolism of Activated Sludge Model No. 2. A number of factors, such as substrates, pH, temperature and sludge retention time (SRT), were found to have significant impact on the stoichiometry and dynamic coefficients of GAO and PAO metabolism, which subsequently determine the outcome of the competition between PAOs and GAOs. With the presented metabolism models, a more exact competition mechanism between PAOs and GAOs can be evaluated when EBPR processes operate under more extensive conditions, e.g. influent C/P, pH, SRT and temperature. Then, an effective strategy can be created and adopted to maintain the steady operation of the EBPR systems once the accumulation of GAOs occurs. Most research so far has focused on the anaerobic competition metabolism of PAOs and GAOs, so the aerobic/anoxic competition metabolisms for these two organism groups may be considered subjects for further research.

Keywords: enhanced biological phosphorus removal (EBPR); phosphorus accumulating organisms (PAOs); glycogen accumulating organisms (GAOs); Metabolism models; glycogen

1 引言 (Introduction)

强化生物除磷 (Enhanced Biological Phosphorus

Removal, EBPR) 系统中聚糖菌 (Glycogen Accumulating Organisms, GAOs) 的富集已被认为是引起系统运行不稳定最主要的原因之一. GAOs 的

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 50608064, 50878195); 全国优秀博士学位论文作者专项基金 (No. 200756); 教育部新世纪人才计划项目 (No. NCET-08-0404)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50608064, 50878195), the Excellent Doctoral Dissertation Nationwide Foundation (No. 200756) and the Program for New Century Excellent Talents in University (No. NCET-08-0404)

作者简介: 王亚宜 (1977—), 女, 副教授 (博士), E-mail: yayi.wang@tongji.edu.cn, *通讯作者 (责任作者)

Biography: WANG Yayi (1977—), female, associate professor (Ph.D.), E-mail: yayi.wang@tongji.edu.cn; *Corresponding author

代谢途径与聚磷菌 (Phosphorus Accumulating Organisms, PAOs)非常相似,仅能量来源不同 (Mino *et al*, 1995). GAOs在厌氧阶段吸收污水中的挥发性脂肪酸类 (VFAs) (研究除磷系统时多为乙酸)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 (Glycogen)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,但不发生磷的过量吸收.可见,GAOs与 PAOs均需要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,其结果将可能导致系统除磷效果的恶化甚至崩溃.目前研究者围绕究竟是哪些因素引起 GAOs在 EBPR系统中的过度繁殖,从而导致系统主导微生物 PAOs丧失优势地位展开了大量研究.结果表明,污水组分 (Cech and Hartman, 1993)、进水 P/C比 (Liu *et al*, 1997)、厌氧阶段的 pH值 (Flipse *et al*, 2001a)、温度 (Wang *et al*, 2002; Whang *et al*, 2007)以及污泥龄 (Solid Retention Time, SRT) (Whang *et al*, 2007)等对 GAOs的富集具有重要作用;另一方面,微生物生长增殖、糖原及聚磷颗粒的贮存等因素对于 PAOs和 GAOs的竞争也起着关键性作用 (Whang *et al*, 2007).遗憾的是,这些参数对于 GAOs和 PAOs竞争影响作用的确切机理尚未完全明了,仍有待进一步的研究.

活性污泥法污水处理系统往往涉及多种化合物的生化转化过程,而动力学和化学计量学在阐述各底物的生化转化过程中占重要地位 (Whang *et al*, 2007). 活性污泥数学模型是在动力学和化学计量学基础上发展而来的,它可以定量评估和预测活性污泥的运行情况.经过近 20年的不懈修正完善,活性污泥数学模型已成为一项工艺选择、优化的有效工具.1995年 IAWQ 专家组推出了活性污泥法 2号模型 (Activated Sludge Model No. 2; ASM. 2),给出了生物除磷数学模型的相关内容,但并未给出有关 PAOs体内糖原的代谢模式.1999年,以 Henze 为首的 IAWQ 专家组推出了活性污泥法动力学模型 2D (ASM. 2D),将 PAOs有关细胞体内糖原的代谢过程补充到生物除磷的数学模型中,同时也补充了反硝化除磷的内容,从而拓展了生物除磷的模型体系 (Henze *et al*, 1999). ASM. 2和 ASM. 2D模型能较好地模拟预测 P/C比值较高的生活污水,但在不同碳源类型、不同运行工况,尤其是 P/C比值较低

的试验条件下,其模型预测与试验所得的结果相差甚远,并表现出与传统 EBPR截然不同的运行特征 (Yagci *et al*, 2004),这正是由 GAOs在 EBPR系统富集引起的试验现象.因此,一些研究者基于活性污泥 ASM. 2D模型,围绕 GAOs和 PAOs的竞争机理,对 ASM. 2D进行了修正和补充,从而将 GAOs和 PAOs的糖原代谢模型纳入其中 (Manga *et al*, 2001; Yagci *et al*, 2004; Schuler *et al*, 2002; Whang *et al*, 2007).

本文基于活性污泥模型 ASM. 2D,重点介绍了 PAOs对糖原的代谢途径以及 GAOs在厌氧和好氧条件下的代谢模型,探讨 2类微生物的竞争机理.同时,对影响代谢模型化学计量学参数的影响因子 (如碳源类型、温度、pH条件和 SRT)进行了对比分析,从计量学和动力学角度剖析 2类微生物的竞争本质.本文旨在更好地了解 EBPR系统当其工艺参数 (如进水 C/P比, pH, SRT和温度等)在较大域值范围内运行时,GAOs和 PAOs两类微生物的竞争机制,以提出有效的调控措施;同时为建立 EBPR除磷系统更为广义的数学模型,更好地预测和优化 EBPR生物处磷工艺,保障其高效稳定地运行,有效解决我国日益严重的水体富营养问题提供理论参考.

2 聚磷菌和聚糖菌代谢模型 (The metabolic models of PAOs and GAOs)

ASM. 2D模型包含了 3种微生物 (异养菌,自养菌,聚磷菌)、19种组分、19个生物化学反应过程、22个化学计量系数和 42个动力学参数.本文将基于 ASM. 2D模型,重点介绍 PAOs胞内糖原合成、降解的代谢模型以及 GAOs的代谢模型,从代谢角度阐明 PAOs和 GAOs两类微生物的竞争本质.

2.1 PAO胞内糖原的代谢机理

在 ASM. 2生物除磷模型的建立过程,IAWQ 专家忽略了 PAOs对糖原的代谢,实际上糖原在聚磷微生物的代谢过程占重要角色,尤其表现在高 C/P比值污水的处理过程中.研究者发现,在厌氧反应过程中 PAOs胞内 PHAs ($X_{\text{PHA}, \text{P}}$)库可以通过吸收外部碳源 (S_{A})和消耗胞内的糖原来获得更新和补充.由此可见,PAOs用于合成 PHA的物质不仅来源于外部碳源 (如乙酸) (S_{A})的吸收,部分也来源于胞内糖原的降解 (表 1),其相应的化学计量学系数分别为 $Y_{\text{SA}, \text{P}}$ 和 $1 - Y_{\text{SA}, \text{P}}$ (表 1) (Manga *et al*, 2001).此外,PAOs对 PHA ($X_{\text{PHA}, \text{P}}$)的合成速率通常受到有机

底物(多为乙酸)、聚磷和糖原等基于 Monod方程的 “开关函数” 的控制(表 2)。

表 1 PAOs胞内糖原代谢的计量学参数

Table 1 Model stoichiometry for PAOs related to glycogen

反应过程	溶解性和颗粒性组分的化学计量学系数 (PAO)					
	S_A	S_{PO_4}	X_{PAO}	X_{PP}	$X_{GLY, P}$	$X_{PHA, P}$
贮存的 $X_{PHA, P}$	$-Y_{SA, P}$	Y_{PO_4}		$-Y_{PO_4}$	$-(1 - Y_{SA, P})$	1
好氧贮存的 X_{PP}		-1		1		$-Y_{PHA, P}$
好氧生长的 PAO		i_{PEM}	1			$-1/Y_{PAO}$
好氧贮存 $X_{GLY, P}$					1	$-1/Y_{GLY, P}$
消解的 X_{PAO}		$-i_{PEM}$	-1			
消解的 X_{PP}				-1		
消解的 $X_{PHA, P}$	1					-1
消解的 $X_{GLY, P}$	1				-1	

注: S_A 为有机物(通常为乙酸)浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); S_{PO_4} 为正磷酸盐浓度(以 P计, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); $X_{PHA, P}$ 为 PAOs胞内 PHA 含量($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); $X_{GLY, P}$ 为 PAOs胞内糖原含量($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); X_{PP} 为聚磷菌胞内聚磷含量(以 P计, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); $Y_{SA, P}$ 为 PAOs合成 PHA 所需要的有机物量 S_A ($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$); i_{PEM} 为单位 X_{PAO} 转换为单位 S_{PO_4} 的转换系数,即微生物细胞的磷含量($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$)。未标注单位均以 COD计。

表 2 PAOs糖原代谢模型的反应速率

Table 2 Process rates equations for X_{PAOs} related to glycogen

反应过程	反应速率公式
$X_{PHA, P}$ 的贮存	$q_{PHA, P} \frac{S_A}{K_A + S_A} \frac{X_{PP}/X_{PAO}}{K_{PP} + X_{PP}/X_{PAO}} \frac{X_{GLY, P}/X_{PAO}}{K_{GLY, P} + X_{GLY, P}/X_{PAO}} X_{PAO}$
好氧贮存 X_{PP}	$q_{PP} \frac{S_P}{K_P + S_P} \frac{X_{PHA, P}/X_{PAO}}{K_{PHA, P} + X_{PHA, P}/X_{PAO}} \frac{f_{PP}^{MAX} - X_{PP}/X_{PAO}}{K_{PP} + (f_{PP}^{MAX} - X_{PP}/X_{PAO})} X_{PAO}$
PAO好氧生长	$\mu_{PAO} \frac{S_P}{K_P + S_P} \frac{X_{PHA, P}/X_{PAO}}{K_{PHA, P} + X_{PHA, P}/X_{PAO}} X_{PAO}$
好氧贮存 $X_{GLY, P}$	$q_{GLY, P} \frac{X_{PHA, P}/X_{PAO}}{K_{PHA, P} + X_{PHA, P}/X_{PAO}} \frac{f_{GLY, P}^{MAX} - X_{GLY, P}/X_{PAO}}{K_{GLY, P} + (f_{GLY, P}^{MAX} - X_{GLY, P}/X_{PAO})} X_{PAO}$
X_{PAO} 的消解	$b_{PAO} \cdot X_{PAO}$
X_{PP} 的消解	$b_{PAO} \cdot X_{PP}$
$X_{PHA, P}$ 的消解	$b_{PHA, P} \cdot X_{PHA}$
$X_{GLY, P}$ 的消解	$b_{GLY, P} \cdot X_{GLY}$

注: $q_{PHA, P}$ 为 PAOs在厌氧条件下对 PHA 的最大合成速率(以 COD/COD计, $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$); $q_{GLY, P}$ 为 PAOs在好氧条件下对糖原的最大合成速率($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$); q_{PP} 为 PAOs在好氧条件下对聚磷颗粒的最大吸收速率(以 P/COD计, $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$); μ_{PAO} 为 PAOs最大比增殖速率($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$); $f_{GLY, P}^{MAX}$ 为 PAOs最大糖原贮存率($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$); K_{PP} 为 PAOs聚磷合成的抑制系数($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$); $K_{GLY, P}$ 为 PAOs胞内糖原合成的抑制系数($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$)。

在随后的好氧阶段,大部分 $X_{PHA, P}$ 可被转化为 $X_{GLY, P}$,剩余部分的 $X_{PHA, P}$ 可被氧化用于 PAOs的细胞生长。由表 2可得,PAOs在好氧生长过程仅消耗 $X_{PHA, P}$ 能量库,而未涉及糖原($X_{GLY, P}$) (Yagci *et al*, 2004)。Manga等(2001)提出,假设 PHA 转化为糖原的过程不需要能量,则 PHA 转化为糖原的化学计量学常数 Y_{GLY} 可设定为 1.0。好氧贮存 $X_{GLY, P}$ 量不仅决定于 PAOs在厌氧条件下贮存的 $X_{PHA, P}$ 量,同时也受控于 PAOs获得最大比糖原合成速率时胞内的最大

糖原含量(K_{MaxGly})。最后,糖原将随着 PAOs内源代谢的发生而逐渐消解(表 2)。

2.2 GAO胞内糖原的代谢机理

虽然 ASM 2D引入了 PAO对糖原的代谢,但是并未涉及 GAOs的代谢模型(均在改进模型中提及),有必要说明与 GAOs代谢模型相关的参数。

X_{GAO} :聚糖微生物 GAOs GAOs可以在厌氧/好氧环境下生长,它们可将有机物质以 PHA 或者糖原形式贮存在细胞体内。

$X_{\text{PHA},G}$:聚糖菌的细胞内储物含量,以 PHA 为主体. GAOs胞内 PHA 含量与 X_{GAO} 的代谢有重要关系,但它不包含在 X_{GAO} 质量内(表 3).

$X_{\text{GLY},G}$:聚糖菌胞内糖原含量. $X_{\text{GLY},G}$ 分解和合成分别在厌氧和好氧条件下进行,它与 X_{GAO} 息息相关,但不包含在 X_{GAO} 质量范围内(表 3).

表 3 GAOs代谢模型的计量学参数

Table 3 Model stoichiometry for GAOs related to glycogen

反应组分	溶解性和颗粒性组分的化学计量学 (GAO)				
	S_A	S_{PO_4}	X_{GAO}	$X_{\text{GLY},G}$	$X_{\text{PHA},G}$
$X_{\text{PHA},G}$ 的贮存	$-Y_{\text{SA},G}$			$-(1-Y_{\text{SA},G})$	
GAO的好氧生长		$-i_{\text{PHM}}$	1		$-1/Y_{\text{GAO}}$
好氧贮存 $X_{\text{GLY},G}$				1	$-1/Y_{\text{GLY},G}$
X_{GAO} 的消解		i_{PHM}	1		
$X_{\text{PHA},G}$ 的消解	1				-1
$X_{\text{GLY},G}$ 的消解	1			-1	

注: $X_{\text{PHA},G}$ 为 GAOs胞内 PHA 的含量(以 COD 计, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); $X_{\text{GLY},G}$ 为 GAOs胞内糖原的含量(以 COD 计, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); $Y_{\text{SA},G}$ 为 GAOs合成 PHA 所需要的有机物量 S_A (以 COD/COD 计, $\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$); $i_{\text{PHM}}^{\text{MAX}}$ 为 GAOs最大糖原贮存率(以 COD/COD 计, $\text{mg}\cdot\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$); $K_{\text{E},G}$ 为 GAOs胞内糖原合成的抑制系数(以 COD/COD 计, $\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$).

GAOs在厌氧和好氧条件下的代谢模型主要涉及以下 6 个过程(Manga *et al*, 2001; Yagci *et al*, 2004; Whang *et al*, 2007). $X_{\text{PHA},G}$ 的合成贮存:在厌氧阶段, GAOs利用分解胞内糖原获得的能量来吸收系统中的有机底物,完成 PHA 的合成作用. GAOs在该过程的能量转化和还原等价物均未涉及聚磷颗粒(表 3). $X_{\text{PHA},G}$ 的合成速率主要受外碳源(乙酸)(S_A)含量以及胞内糖原(X_{GLY})浓度控制,即受到基于这两种底物的双-Monod方程的“开关函数”的控制(表 4). GAOs的好氧生长:在后续好氧阶段, GAOs仅消耗胞内的 PHA 贮物($X_{\text{PHA},G}$)来进行生长繁殖,该过程与 PAO 的好氧生长类似

(Manga *et al*, 2001). GAOs好氧贮存糖原($X_{\text{GLY},G}$):好氧条件下, GAOs通过消耗 PHA 来合成新的糖原内贮物 $X_{\text{GLY},G}$;值得注意的是,该过程并不消耗氧气. 结合表 4 可以看出, $X_{\text{GLY},G}$ 的合成速率受到 2 个“开关函数”的控制,一个为 GAOs在厌氧阶段合成的 PHA 量;另一个为 GAOs胞内最大糖原贮存率($i_{\text{GLY},G}^{\text{MAX}}$)(表 4). GAOs微生物自身及其胞内储物 PHA 和糖原($X_{\text{PHA},G}$ 和 $X_{\text{GLY},G}$)的衰减:伴随着 GAOs的内源代谢, GAOs胞内贮物 $X_{\text{PHA},G}$ 和 $X_{\text{GLY},G}$ 也发生了消解反应. 这个过程与 PAOs的内源代谢方式基本相同.

表 4 GAOs糖原代谢模型的反应速率

Table 4 Process rates equations for GAOs

反应过程	反应速率方式 (GAO)
$X_{\text{PHA},G}$ 的贮存	$q_{\text{PHA},G} \frac{S_A}{K_A + S_A} \frac{X_{\text{GLY},G}/X_{\text{GAO}}}{K_{\text{GLY},G} + X_{\text{GLY},G}/X_{\text{GAO}}} X_{\text{GAO}}$
GAO好氧生长	$\mu_{\text{GAO}} \frac{S_P}{K_P + S_P} \frac{X_{\text{PHA},G}/X_{\text{GAO}}}{K_{\text{PHA},G} + X_{\text{PHA},G}/X_{\text{GAO}}} X_{\text{GAO}}$
好氧贮存 $X_{\text{GLY},G}$	$q_{\text{GLY},G} \frac{X_{\text{PHA},G}/X_{\text{GAO}}}{K_{\text{PHA},G} + X_{\text{PHA},G}/X_{\text{GAO}}} \frac{i_{\text{GLY},G}^{\text{MAX}} - X_{\text{GLY},G}/X_{\text{GAO}}}{K_{\text{E},G} + (i_{\text{GLY},G}^{\text{MAX}} - X_{\text{GLY},G}/X_{\text{GAO}})} X_{\text{GAO}}$
X_{GAO} 的消解	$b_{\text{GAO}} \cdot X_{\text{GAO}}$
$X_{\text{PHA},G}$ 的消解	$b_{\text{PHA},G} \cdot X_{\text{PHA},G}$
$X_{\text{GLY},G}$ 的消解	$b_{\text{GLY},G} \cdot X_{\text{GLY},G}$

注: $q_{\text{PHA},G}$ 为 GAOs在厌氧条件下对 PHA 的最大合成速率 ($\text{mg}\cdot\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$); $q_{\text{GLY},G}$ 为 GAOs在好氧条件下对糖原的最大合成速率 ($\text{mg}\cdot\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$); μ_{GAO} 为 GAOs最大比增殖速率 ($\text{mg}\cdot\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$); $i_{\text{GLY},G}^{\text{MAX}}$ 为 GAOs最大糖原贮存率 ($\text{mg}\cdot\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$);单位均以 COD/COD 计.

3 代谢模型化学计量学和动力学参数的影响因子 (Effect factors impacting the stoichiometry and dynamics coefficients of the metabolic models)

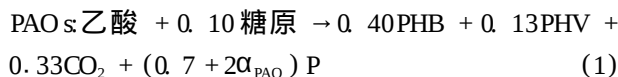
基于上述 PAOs和 GAOs代谢模型,研究者们又利用 SBR、A/O 等 EBPR 工艺展开了大量的模拟校正工作,来验证并提高模型的准确性,同时也给出

了若干 GAOs 和 PAOs 竞争的关键性模型参数. Manga 等 (2001) 和 Yagci (2004) 等基于大量的试验数据, 总结获得了部分计量学系数 (如 Y_{SA} , Y_{PO_4}) 及动力学系数 (q_{PHA}). 但随着工艺运行条件和环境因素 (如温度、碳源和 pH) 的变化, 代谢模型的计量学和动力学参数也相应发生了变化, 继而改变 2 种微生物的竞争优势. 通过了解这些因素的影响作用, 可以更好地理解 GAOs 和 PAOs 竞争本质, 解释 EBPR 运行不稳定的根源, 给出工艺设计优化可供借鉴的经验参数.

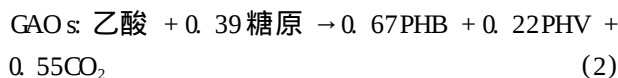
3.1 碳源

目前, 研究者多以乙酸、丙酸及葡萄糖作为碳源展开 EBPR 系统 GAOs 和 PAOs 富集竞争的机理研究, 并获得了以下代谢方程.

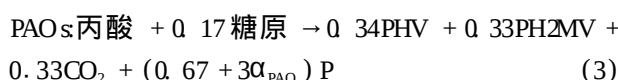
1) 以乙酸为碳源时 PAOs 和 GAOs 的代谢方程 (Yagci *et al*, 2004):



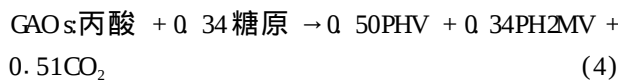
式中, α_{PAO} 为乙酸从 PAOs 胞外转移到胞内所需的能量 (以 ATP/乙酸计, $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$), 与系统的 pH 值有关; PHB (poly- β -hydroxybutyrate) 为聚羟基丁酸, PHV (poly- β -hydroxyvalerate) 为聚羟基戊酸.



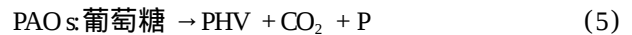
2) 以丙酸为碳源时 PAOs 和 GAOs 的代谢方程 (Oehmen *et al*, 2005a; 2006):



式中, PH2MV (poly- β -hydroxy-2-methylvalerate) 为聚羟基-2-甲基戊酸.



3) 以葡萄糖为碳源时 PAOs 的代谢方程 (Wang *et al*, 2001):



可见, 在不同的碳源条件下, 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和动力学参数也存在一定的差异 (见表 5), 而正是这些参数值的差异最终决定了 PAOs 或 GAOs 能否成为 EBPR 系统中的优势菌种. 如表 5 所示, 合成单位 PHA 所需的碳源量为属葡萄糖最多, 且其吸收单位碳源的释磷量也最低. 由此可以认为, 葡萄糖是最不利于 PAOs 生长的一类碳源, 而很多研究结果也都证明了, 以葡萄糖为单一碳源的除磷系统无法获得理想的除磷效果. Wang 等 (2002) 建立了以葡萄糖为碳源的 PAOs 糖原代谢模型. 但是, 同时也发现, 当葡萄糖投加到以其它碳源为底物的 PAOs 富集系统时, 因 PAOs 对葡萄糖的吸收速率远远高于其它碳源, 使得厌氧初期 PAOs 胞内可形成大量糖原; 由于糖原降解提供的能量足够满足吸收系统中的有机底物, 无需聚磷水解提供能量, 从而导致系统内 PAOs 的除磷功效逐渐丧失. 在这种情况下, 适当延长厌氧时间将有助于 EBPR 系统的稳定.

当以乙酸和丙酸作为碳源时, PAOs 对这 2 种基质的最大吸收速率很相近, 但贮存单位 PHA 所需的丙酸量小于乙酸量, 且吸收单位丙酸的释磷量高于乙酸. 因此, 在平行条件下, 以丙酸为碳源的 PAOs 富集系统除磷效果相对较好. Oehmen 等 (2005b) 曾以乙酸和丙酸为碳源富集 PAOs 展开对比试验, 结果发现, 以乙酸为碳源的系统 PAOs 富集失败, 而以丙酸为碳源的系统除磷效果良好.

另一方面, GAOs 对丙酸和乙酸的吸收速率非常近似, 分别为 0.19 和 0.18; 而就贮存单位 PHA 消

表 5 不同碳源模型中 PAOs 和 GAOs 的化学计量系数和动力学参数值

Table 5 Stoichiometric and kinetic parameter values of PAOs and GAOs with different substrates

底物	不同动力学参数和化学计量系数 (厌氧阶段)						参考文献
	Y_{SA}	Y_{PO_4}	Y_{GLY}	q_{PHA}	$q_s^{\max}$	m^{ATP}	
乙酸 (PAOs)	0.71	0.41	0.23	3.4	0.17 ^a	2.0 ^a	Yagci <i>et al</i> , 2004
乙酸 (GAOs)	0.46	-	0.54	3.0	0.19 ^b	2.4 ^b	Yagci <i>et al</i> , 2004
丙酸 (PAOs)	0.69	0.57	0.24	-	0.18	4.2	Oehmen <i>et al</i> , 2005a
丙酸 (GAOs)	0.31	-	0.21	-	0.18	3.5	Oehmen <i>et al</i> , 2006
葡萄糖 (PAOs)	1.20	0.32	1	-	-	-	Wang <i>et al</i> , 2001

注: $q_s^{\max}$ 为最大基质吸收速率 (以基质/生物量计, $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$); m^{ATP} 为厌氧维持生物浓度所需 ATP (以 ATP/生物量计, $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$); ^a Zeng *et al*, 2003; ^b Filipe *et al*, 2001a

耗的有机酸量来说,丙酸小于乙酸,即分别为 0.31 和 0.46(表 5);同时,GAOs厌氧维持微生物浓度所需的能量(m^{ATP}),丙酸也较乙酸低.以上结果表明,丙酸很利于 GAOs 的生长.从这点考虑,当系统以丙酸作为碳源时,PAOs未必能够淘汰 GAOs 而取得竞争优势.虽然有关 PAOs 和 GAOs 以丙酸作为碳源的研究结论并不一致,但大部分研究者认为,在 PAOs 和 GAOs 共存的系统中,以丙酸作为碳源时,PAOs 可成为优势菌种而使系统获得较高的除磷率.这除了与 2 类微生物在厌氧阶段的代谢特征相关外(表 5),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,但二者竞争的确切机理还有待进一步验证.

3.2 温度

现场试验研究报告,当温度大于 25 时,EBPR 系统内 GAOs 可占绝对优势从而导致除磷恶化(Bamard *et al*, 2006; Saunders *et al*, 2003; Thomas *et al*, 2003; Wong *et al*, 2005);而在实验室小试运行条件下,当温度大于 20 时,GAO 即可

占优势(Erdal *et al*, 2003; Panswad *et al*, 2003; Whang *et al*, 2002; 2006).

Brdjanovic 等(1998)研究了不同温度范围(5~30)对 PAOs 和 GAOs 乙酸富集系统的影响.他发现,在 20~30 范围内,温度对 PAOs 的影响作用不大,其 q_s^{max} 维持在 $0.17 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 左右.相反,该温度范围对 GAOs 的影响颇大:随着温度的升高,GAOs 的 q_s^{max} 值逐渐升高,并在 35 时达到了 $0.35 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Whang 等(2007)利用 A/O-SBR 工艺研究了不同污泥龄条件下,温度对 GAOs 和 PAOs 竞争模型的影响.结果发现,随着运行系统温度的升高,PAOs 和 GAOs 的 q_{PHA} 值均降低;当温度达到 30 时,GAOs 的 q_{PHA} 值大于 PAOs 值.这一现象表明,当温度较高时,GAOs 对乙酸的厌氧吸收速率以及 PHA 的合成速率均大于 PAOs(表 6),因此,高温较利于 GAOs 的生长,并使之成为 EBPR 系统的优势菌种.但是,当温度达到极大值 40 时,PAOs 和 GAOs 对乙酸均无吸收,两者此时均已失去活性(Carls *et al*, 2007).

表 6 不同温度下 PAOs 和 GAOs 的动力学参数值 (Brdjanovic *et al*, 1998; Carlos *et al*, 2007)

动力学参数值	GAOs				PAOs			
	5	10	20	30	5	10	20	30
q_s^{max}	-	0.07	0.20	0.28	0.05	0.07	0.17	0.18
m^{ATP}	-	2.10	3.00	4.00	0.30	0.50	2.00	3.70

从表 6 数据可知,当环境温度为 20 时,EBPR 系统中 PAOs 和 GAOs 的厌氧 q_s^{max} 和 q_{PHA} 值非常接近,因此,基于理论分析可得,此时这两类微生物可能处于很好的共生状态.但是大部分试验结果表明,在 20 的温度条件下,主要由 PAOs 占优势地位,究其原因,可能有 2 个方面:在 20 时,GAOs 的 m^{ATP} 高于 PAOs,导致其失去竞争优势(Carls *et al*, 2007);在 20 好氧条件下,PAOs 可最大程度合成聚磷颗粒,此时,其胞内最大聚磷浓度值(I_{pp}^{max})可达到一个较高水平.众所周知,在好氧阶段,GAOs 和 PAOs 均是通过胞内 PHA 的水解来提供碳源和能量,从而完成一系列的代谢过程,如磷的吸收,糖原的合成以及细胞的自身生长繁殖等.好氧阶段 PAOs 聚磷量越高,则说明其消耗的 PHA 量越多,即意味着 PAOs 在厌氧阶段用于合成 PHA 所吸收的有机底物量就越多,其结果则使得厌氧阶段系统内 GAOs 可利用的碳源量相应减少,最终导致其竞争失势(Whang *et al*, 2007).

3.3 pH

在 EBPR 系统中,pH 是影响 GAOs 与 PAOs 竞争的决定性因素之一(Schuler *et al*, 2002; Filipe *et al*, 2001; Jeon *et al*, 2001).研究表明,pH 对 PAOs 和 GAOs 的影响主要集中在对代谢参数 q_s^{max} 、 α_{PAO} 和 α_{GAO} 的影响作用. Filipe 等(2001)发现:随着厌氧区 pH 的升高,GAOs 的 α_{GAO} 值逐渐上升,即乙酸从胞外转移到胞内所需的能量增加,从而导致 GAOs 对乙酸的吸收速率显著下降.当 pH 为 6.5 时,GAOs 的 q_s^{max} 约为 $0.18 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$;而当 pH 继续升高至 8.5 时,GAOs 的 q_s^{max} 值降至 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 左右.相反,对于 PAOs 来说,当 pH 在 6.5~8.0 之间变化时,其乙酸吸收速率几乎不受影响, q_s^{max} 始终维持在 $0.17 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 左右.另一方面,当厌氧区 $\text{pH} < 7.25$ 时,GAOs 的乙酸吸收速率较 PAOs 大;当 $\text{pH} = 7.25$ 时,两类微生物的乙酸吸收速率大致相等.

在好氧阶段,GAOs 的生长速率、PHA 的消耗速

率以及糖原的合成速率几乎不受 pH 波动的影响;但对于 PAOs,其 PHA 的消耗速率、生长速率以及磷吸收率则随着 pH 的下降而显著下降。Oehmen 等 (2005c) 以丙酸为碳源考察了短期 pH 的升高对 PAOs 的影响,他们发现, pH > 7 时的丙酸吸收速率高于 pH < 7 的情况;随着 pH 的升高,其厌氧释磷速率和好氧吸磷速率均得到提高。通过对 PAOs 和 GAOs 竞争系统维持在 pH = 8 时的长期驯化发现,厌氧阶段的糖原降解率在驯化过程中逐渐降低,释磷率逐渐增加,系统除磷率也逐渐升高,最终 PAOs 在系统中占优势 (Oehmen *et al*, 2005c)。上述研究都表明,提高厌氧阶段的 pH 值,可降低 GAOs 对碳源的吸收速率,从而使 PAOs 在竞争中占优势,EBPR 系统的除磷效率得到有效提高。

3.4 污泥龄

很多研究表明,EBPR 系统较短的污泥龄利于提高除磷效果,而较长的污泥龄往往会导致系统 GAOs 的过量增长而使系统除磷效率大幅下降 (Fukase *et al*, 1985; Smolders *et al*, 1995; Whang *et al*, 2006)。但是,目前有关污泥龄 (SRT) 对 GAOs 和 PAOs 生化代谢模型及动力学参数影响作用的研究很少。Whang 等 (2007) 研究表明,污泥龄为 3d 运行条件下 PAOs 的厌氧 PHA 贮存速率远大于污泥龄为 10d 的情况。Filipe 等 (2000) 通过对 GAOs 和 PAOs 厌氧动力学参数的理论分析发现,若将厌氧区的 SRT 延长至超过吸收挥发性脂肪酸所需要的最短时间,将迫使 GAOs 和 PAOs 分解胞内聚合物来维持细胞的自身生长。因 PAOs 是通过聚磷水解提供的 ATP 来维持细胞生长的,GAOs 则是通过胞内贮存糖原的分解来提供 ATP,而在好氧阶段恢复聚磷浓度比恢复聚糖相对容易,故可通过延长厌氧区的 SRT,支持 PAOs 淘汰 GAOs 来取得竞争优势。

3.5 电子受体

好氧阶段不同的电子受体同样也决定 PAOs 和 GAOs 之间的竞争结果。Griffiths 等 (2002) 发现,当溶解氧 (Dissolved Oxygen, DO) 浓度在 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右时,系统的除磷率不高,污泥中 GAOs 含量较多;而当 DO 浓度为 $2.5 \sim 3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,较利于 PAOs 的生长。

另一方面,Saito 等 (2004) 的研究表明,好氧阶段亚硝酸盐的存在将抑制 PAOs 的生长,却诱发 GAOs 的过度繁殖。而以硝酸盐为电子受体时,还原物质 (NADH_2) 产生的三磷酸腺苷 (ATP) 比好氧时

少 40%,因此,需要消耗更多的 PHB,导致吸磷速率比好氧时低 40% 左右 (Hu *et al*, 2004)。上述研究结果说明,控制生物除磷系统较适合的 DO 范围,减少亚硝酸盐的存将利于 PAOs 竞争淘汰 GAOs。

4 展望 (Future research)

本文基于 PAOs 和 GAOs 竞争性矛盾,阐述了两类微生物的代谢模型及影响因素,旨在更好地理解两者的竞争机理,找出影响竞争结果的运行参数和环境因素,从而提出相应的优化调控手段。目前虽然对 EBPR 系统的生化代谢特征展开了广泛的研究,但我们对它的认识还仅是冰山一角,譬如运行参数和外界环境是如何改变两者的代谢模型从而影响两者竞争结果,我们知之甚少,更多的工作将围绕影响生化反应计量学参数和动力学参数的因素及其影响机理展开。同时,目前对两类微生物的竞争主要集中于厌氧代谢,今后的研究重点也应部分放在好氧或缺氧机理方面。

责任作者简介:王亚宜 (1977—),工学博士,副教授。主要研究方向为污水生物处理理论、应用及工艺优化控制。2001.9 ~ 2004.7 哈尔滨工业大学市政环境学院获得博士学位;现为同济大学环境科学学院市政学科青年骨干教师。2008 年入选“教育部新世纪人才计划”项目。



参考文献 (References):

- Bamard J L, Steichen M T. 2006. Where is biological nutrient removal going on? [J]. *Water Science and Technology*, 53 (3): 155—164
- Brdjanovic D, Logemann S, van Loosdrecht M C M, *et al*. 1998. Influence of temperature on biological phosphorus removal: Process and molecular ecological studies [J]. *Water Research*, 32 (4): 1035—1048
- Cech J S, Hartman P. 1993. Competition between polyphosphate and polysaccharide accumulating bacteria in enhanced biological phosphate removal systems [J]. *Water Research*, 27 (7): 1219—1225
- Erdal U G, Erdal Z K, Randall C W. 2003. The competition between PAO (phosphorus accumulating organisms) and GAO (glycogen accumulating organisms) in EBPR (enhanced biological phosphorus removal) systems at different temperatures and the effects on system performance [J]. *Water Science and Technology*, 47 (11): 1—8
- Filipe C D M, Daigger G T, Grady Jr C P L, *et al*. 2001b. Effects of pH on the rates of aerobic metabolism of phosphate accumulating and glycogen-accumulating organisms [J]. *Water Environment*

- Research, 73 (2): 213—222
- Filipe C D M, Daigger G T, Grady Jr C P L. 2001a Stoichiometry and kinetics of acetate uptake under anaerobic conditions by an enriched culture of phosphorus-accumulating organisms at different pHs [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 76 (1): 32—43
- Fukase T, Shibata M, Miyaji Y. 1985. The role of an anaerobic stage on biological phosphorus removal [J]. *Water Science and Technology*, 17 (1): 68—80
- Grady Jr C P L, Filipe C D M, *et al* 2000. Ecological engineering of bioreactors for wastewater treatment [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 123 (1/4): 117—132
- Griffiths P C, Stratton H M, Seviour R J. 2002. Environmental factors contributing to the 'G bacteria' population in full-scale EBPR plants [J]. *Water Science and Technology*, 46 (4-5): 185—192
- Gujer W, Henze M, Mino T, *et al* 1995. Activated Sludge Model No. 2: biological phosphorus removal [J]. *Water Science and Technology*, 31 (2): 1—11
- Henze M, Gujer W, Mino T, *et al* 1999. Activated Sludge Model No. 2d, ASM2d [J]. *Water Science and Technology*, 39 (1): 165—183
- Hu J Y, Ong S L, Ng W J, *et al* 2004. Effect of nitrite on phosphate uptake by phosphate accumulating organisms [J]. *Water Research*, 38 (14): 3760—3768
- Jeon C O, Lee D S, Lee M W, *et al* 2001. Enhanced biological phosphorus removal in an anaerobic-aerobic sequencing batch reactor: Effect of pH [J]. *Water Environment Research*, 73 (3): 295—300
- Liu W T, Nakamura K, Matsuo T, *et al* 1997. Internal energy-based competition between polyphosphate- and glycogen-accumulating bacteria in biological phosphorus removal reactors—effect of P/C feeding ratio [J]. *Water Research*, 31 (6): 1430—1438
- Lopez-Vazquez C M, Song Y I, Hooijmans C M, *et al* 2007. Short-term temperature effects on the anaerobic metabolism of glycogen accumulating organisms [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 97 (3): 483—495
- Manga J, Ferrer J, Garcia-Usach F, *et al* 2001. A modification to the Activated Sludge Model No. 2 based on the competition between phosphorus-accumulating organisms and glycogen-accumulating organisms [J]. *Water Science and Technology*, 43 (11): 161—171
- Mino T, Liu W T, Kurisu F, *et al* 1995. Modeling glycogen storage and denitrification capability of microorganisms in enhanced biological phosphate removal processes [J]. *Water Science and Technology*, 31 (2): 25—34
- Oehmen A, Saunders A M, Blackall L L, *et al* 2006. Anaerobic and aerobic metabolism of glycogen-accumulating organisms selected with propionate as the sole carbon source [J]. *Microbiology*, 152 (9): 2767—2778
- Oehmen A, Zeng R J, Yuan Z G. 2005a. Anaerobic metabolism of propionate by polyphosphate-accumulating organisms in enhanced biological phosphorus removal systems [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 91 (1): 43—53
- Oehmen A, Yuan Z G, Blackall L L. 2005b. Comparison of acetate and propionate uptake by polyphosphate-accumulating organisms and glycogen-accumulating organisms [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 91 (2): 162—168
- Oehmen A, Vives T M, Lu H B, *et al* 2005c. The effect of pH on the competition between polyphosphate-accumulating organisms and glycogen-accumulating organisms [J]. *Water Research*, 39 (15): 3727—3737
- Panswad T, Doungchai A, Anotai J. 2003. Temperature effect on microbial community of enhanced biological phosphorus removal system [J]. *Water Research*, 37 (2): 409—415
- Saito T, Brdjanovic D, van Loosdrecht, *et al* 2004. Effect of nitrite on phosphate uptake by phosphate accumulating organisms [J]. *Water Research*, 38 (17): 3760—3768
- Sato H, Mino T, Matsuo T, *et al* 1994. Deterioration of enhanced biological phosphorus by the domination of microorganisms without polyphosphate accumulation [J]. *Water Science and Technology*, 30 (6): 203—211
- Saunders A M, Oehmen A, Blackall L L, *et al* 2003. The effect of GAO (glycogen accumulating organisms) on anaerobic carbon requirements in full-scale Australian EBPR (enhanced biological phosphorus removal) plants [J]. *Water Science and Technology*, 47 (11): 37—43
- Schuler A, Onuki M, Sato H, *et al* 2002. Density separation and molecular methods to characterize enhanced biological phosphorus removal system populations [J]. *Water Science and Technology*, 46 (11): 195—198
- Smolders G J F, Klop J M, van Loosdrecht M C M, *et al* 1995. A metabolic model of the biological phosphorus removal process: I. Effect of the sludge retention time [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 48 (3): 222—233
- Thomas M, Wright P, Blackall L L, *et al* 2003. Optimization of Noosa BNR plant to improve performance and reduce operating costs [J]. *Water Science and Technology*, 47 (12): 141—148
- Wang N, Peng J, Hill G. 2002. Biochemical model of glucose induced enhanced biological phosphorus removal under anaerobic condition [J]. *Water Research*, 36 (1): 49—58
- Whang L M, Filipe C D M, Park J K. 2007. Model-based evaluation of competition between polyphosphate- and glycogen-accumulating organisms [J]. *Water Research*, 41 (6): 1312—1314
- Whang L M, Park J K. 2002. Competition between polyphosphate- and glycogen-accumulating organisms in biological phosphorus removal systems—effect of temperature [J]. *Water Science and Technology*, 46 (1-2): 191—194
- Whang L M, Park J K. 2006. Competition between polyphosphate and glycogen-accumulating organisms in enhanced biological phosphorus removal systems: Effect of temperature and sludge age [J]. *Water Environment Research*, 78 (1): 4—11
- Wong M T, Mino T, Seviour R J, *et al* 2005. In situ identification and characterization of the microbial community structure of full-scale enhanced biological phosphorus removal plants in Japan [J]. *Water Research*, 39 (13): 2901—2914
- Yagci N, Insel G, Artan N, *et al* 2004. Modeling and calibration of and glycogen accumulating organism competition for acetate uptake in a sequencing batch reactor [J]. *Water Science and Technology*, 50 (6): 241—250
- Zeng R J, Van Loosdrecht M. 2003. Metabolic model for glycogen-accumulating organisms in anaerobic/aerobic activated sludge systems [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 81 (1): 92—96