生态环境 2008, 17(6): 2163-2167
Ecology and Environment
http://www.jeesci.com
E-mail: editor@jeesci.com

糖类在城市污水生物处理系统中的去除机理

黄满红[1，2]，李咏梅[2*]，顾国维[2]

1. 东华大学环境科学与工程学院，上海 201620；2. 同济大学环境科学与工程学院国家污染控制与资源化重点实验室，上海 20092

摘要：研究了厌氧、缺氧和好氧状态下淀粉在城市污水生物处理系统中水相和泥相中吸附和降解的动力学参数，建立了淀粉在厌氧、缺氧、好氧状态下的降解动力学模型，并对模型预测的结果进行了验证。结果表明，Fritz-Schlunder 模型可以较好地描述糖类在厌氧、缺氧和好氧污泥上的吸附过程，吸附的大分子糖类迅速水解为低一级的高分子物质和小分子物质；厌氧降解速率系数 $K_{厌}$、缺氧的降解速率系数 $K_{缺}$与好氧的降解速率常数的比值分别为 0.40 和 0.64；所建立的动力学模型能较好的预测出水糖类的浓度 (相对误差<10%)。

关键词：糖类；城市污水处理；吸附；去除

中图分类号：X703　　文献标识码：A　　文章编号：1672-2175（2008）06-2163-05

糖类是生命活动所需能量的重要来源，人类排泄物及生产活动中产生的废弃物、动植物残片等将大量的糖类带入生活污水中，成为生活污水中碳有机污染物的主要来源之一。同时，在城市污水生物处理中，大分子糖类与细菌除磷能力有重要的关系[1]。因此了解污水中大分子糖类的去除机理，不仅可提供污水中该类有机物去除的控制参数，而且可为更深刻地理解污水处理过程中相关碳源和磷源的转化提供帮助[2]。

厌氧-缺氧-好氧（AAO）工艺是传统活性污泥工艺、生物硝化反硝化工艺以及生物除磷工艺的结合[3]，目前在城市污水处理系统中有较为广泛的应用。近几年来，AAO 法在生物学、反应动力学的理论以及工艺方面都得到了长足的发展，出现了如倒置式 AAO、无回流 AAO 等多种能够适应各种条件的工艺流程供人们进行选择。但是目前这些工艺的参数优化主要以提高 BOD_5 等常规指标的去除率为依据[4-6]，这类研究没有对糖类等大分子有机物的去除过程进行研究。事实上，污水中的 50%~60%的溶解性有机碳是淀粉等大分子有机物，这些大分子有机物在城市污水处理厂的去除没有得到很好的研究。

直链淀粉是污水中广泛存在的一类大分子糖类，本研究选用直链淀粉作为糖类代表物质。研究分阶段进行：首先，研究了厌氧-缺氧-好氧城市污水处理系统对淀粉的去除特性；然后，通过序批式试验对水相和泥相中淀粉降解的动力学参数进行测定，建立了淀粉在AAO系统中的去除动力学模型；最后对城市污水处理过程中淀粉的可能去向进行了分析，以了解淀粉在污水处理系统中的去除机理。

1　材料和方法

1.1　工艺条件

本试验中所使用的试验装置如图 1 所示。所有反应器均为有机玻璃材料制成，其中厌氧池与缺氧池的有效容积均为 7 L，好氧池的有效容积为 21 L。

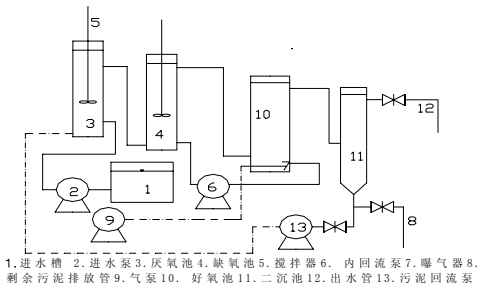

图 1　AAO 工艺试验装置示意

Fig. 1　Schematic diagram of AAO system

不同研究阶段采用不同性质的进水。去除特性研究阶段：进水为取自上海某大型居民小区污水收集站的实际污水，其水质参数如表 1 所示。动力学模型建立阶段：进水采用人工配水，其成分如表 2 所示。

本研究采用 Metcalf 推荐的运行参数[1]，具体见表 3。

1.2　糖类测试

采用图 2 所示步骤对淀粉和产物糖类进行了测

基金项目：国家自然科学基金项目（50138010，50578114）；东华大学校基金项目（No.113-10-0044018）；东华大学环境科学与工程学院重点学科建设开放课题基金项目；溢达基金项目（DERC）(No.R005-06)

作者简介：黄满红(1978 年生)，女，讲师，博士，主要从事水污染控制的研究。E-mail：egghmh@163.com

*通讯作者

收稿日期：2008-08-13

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

表 1 生活污水主要水质指标

Table 1 Wastewater characters of domestic wastewater

指标*	总 CODcr	溶解性 CODcr	TOC	DOC	TN	TP	pH
均值	204~440	108~372	40~138	20~60	50~70	4.5~ 6.5	7.0~8.0

注：*除 pH 外，其余指标单位为 $mg \cdot L^{-1}$

表 2 AAO 反应器进水组成

Table 2 Wastewater characters of influent of the system

基本物质	质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	微量物质	质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)
$NaHCO_3$	125.00	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0.093 7
KH_2PO_4	24.00	H_3BO_3	0.009 4
NH_4Cl	100.00	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0.001 9
淀粉	250	KI	0.011 2
KCl	4.17	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	0.007 5
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	27.50	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0.007 5
无水 $CaCl_2$	2.50	EDTA	0.624 8

表 3 系统主要运行参数

Table 3 Operational parameters of the AAO system

参数	系统泥龄 SRT/d	污泥回流比 R/%	混合液回流比/%	停留时间比值 (厌氧池/缺氧池/好氧池)
数值	15	100	100	1/1/3

泥装在 1 L 的广口有盖玻璃瓶中，置于恒温摇床上以 125 r/min 的转速振荡，按吸附平衡时间取样，然后在 3 500 r/min 下离心 15 min，上清液作为水样，测定水相淀粉浓度。

分别采用 Langmuir、Fritz-Schlunder、Redlich-Peterson、Freundlich、henry 模型[10]来拟合活性污泥吸附淀粉的试验数据，各吸附等温线模型曲线见图 3。

从图 3 可以看出，采用不同的吸附等温线进行试验数据的拟合，除 Langmuir 模型外，其他 4 种模型均可以较好的描述活性污泥对淀粉的吸附，其中 Fritz-Schlunder 模型拟合相关系数最大。从 Henry 模型的拟合结果可以看到，厌氧、缺氧和好氧状态下的液固分配系数 k_h 依次增大，说明不同的氧化还原条件会改变淀粉在液固两相中比例；Fritz-Schlunder 模型拟合结果最好，说明在不同氧化还原条件下，淀粉在活性污泥上的吸附都是表面吸附和分配的共同作用[11]。

2.2 淀粉降解动力学模型

采集配水运行的 AAO 厌氧池混合液、缺氧池混合液、好氧池混合液各 1 L，分别倒入 1 L 的广口玻璃瓶中，加盖密封以维持厌氧环境，加入过量硝酸盐以维持缺氧环境，曝气以维持好氧环境；以 125 r/min 的转速振荡；按一定的时间间隔取样。

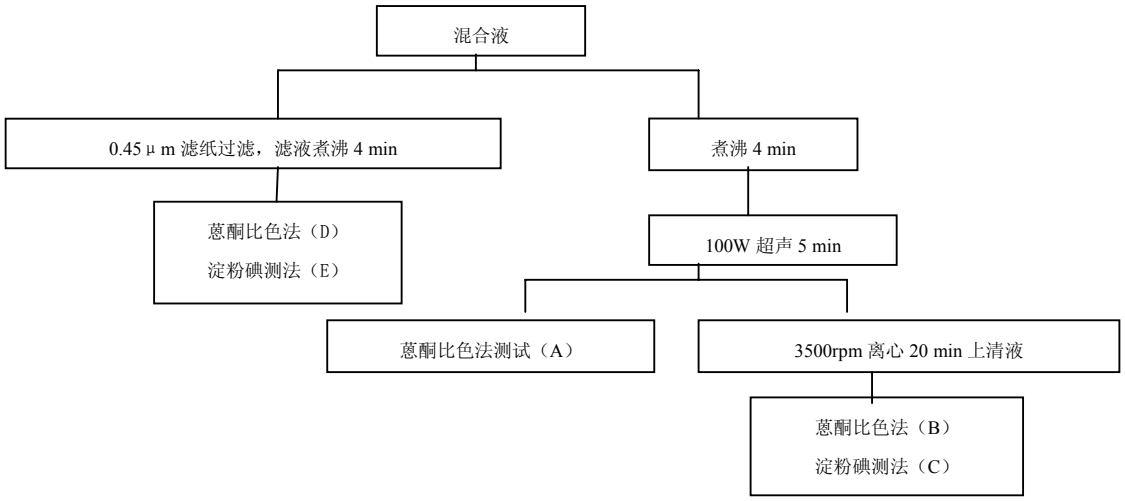

图 2 淀粉及其产物测试过程

Fig. 2 Determination of starch and its hydrolysis products

定。采用蒽酮比色法[7]测试总糖和产物糖，采用碘测法[8]测定淀粉。

1.3 其他检测项目

TN、TOC 的测定采用 TOC/TN 分析系统（TOC-Vcpn，日本 Shimadzu）；TP、CODcr 采用标准方法[9]进行测定。

2 结果与讨论

2.1 淀粉吸附试验

在吸附试验阶段，把厌氧、缺氧和好氧失活污

根据国际水协提出的活性污泥2号模型[12]，当溶解氧和硝酸盐不是限制性因素时，可按式（1）—式（3）对淀粉在AAO系统的降解过程进行模拟：

$$r_b(\text{厌氧}) = \eta_{Fe} K_b \frac{S_S}{K_S + S_S} X \quad (1)$$

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

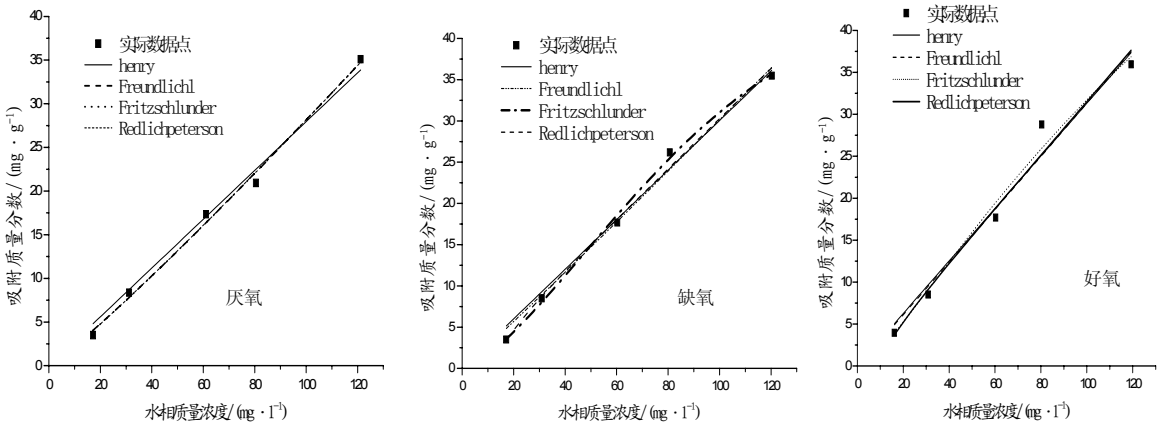

图 3 不同吸附等温线的比较

Fig. 3 Comparisons of different adsorption isotherms

$$r_b(\text{缺氧}) = \eta_{NO_3} K_b \frac{S_S}{K_S + S_S} X \quad (2)$$

$$r_b(\text{好氧}) = K_b \frac{S_S}{K_S + S_S} X \quad (3)$$

式中 K_b 为降解速率常数，K_S 为底物饱和系数，η_{Fe} 和 η_{NO_3} 分别为厌氧和缺氧条件下的降解速率修正因子，X 为污泥 VSS 浓度，S_s 为底物浓度。

对于均匀混合的溶液，其中有机物的代谢速率也是均匀的，并可通过式（4）计算淀粉的降解速率。

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{S - S_e}{t} \quad (4)$$

综合式（3）和（4），可得到表达式（5）：

$$\frac{Xt}{S_0 - S_e} = -\frac{K_S}{K_b}\frac{1}{S_e} + \frac{1}{K_b} \quad (5)$$

式中 S_0 为反应开始淀粉浓度，S_e 为反应结束时淀粉浓度，t 为反应时间。如果令

$x = \frac{1}{S_e}$，$y = \frac{Xt}{S_0 - S_e}$，$K_m = -\frac{K_S}{K_b}$，$m = \frac{1}{K_b}$，

则式（5）可近似简化为线性关系表达式（6）：

$$y = K_m x + m \quad (6)$$

通过测试计算得出淀粉在厌氧、缺氧和好氧条件下的去除动力学参数如表4所示。

从表 4 可以看到，厌氧、缺氧和好氧状态对 K_h 的大小有影响，K_h、K_s 的值在厌氧、缺氧和好氧状态下依次升高。淀粉在厌氧、缺氧和好氧条件的 η 值分别为 0.40、0.64 和 1.00，均高于 ASM2 的推荐值（η_{Fe} 和 η_{NO_3} 推荐值分别为 0.1 和 0.6）。这可能主要是由于污泥回流和混合液回流的作用，使得 AAO 系统各阶段污泥性质较为相似。

表 4 淀粉去除动力学拟合式

Table 4 Remove kinetics parameters of starch

项目	拟合式 $y=K_m x+m$	R^2	K_h /(mg·g^{-1}·h^{-1})	K_s /(mg·L^{-1})	η
厌氧	$y = 2.745\,4x + 599.12$	0.963 5	1.67	4.58	0.40
缺氧	$y = 1.774x + 374.95$	0.936 9	2.67	4.73	0.64
好氧	$y = 2.941\,9x + 238.37$	0.972 7	4.20	12.34	1

从表 5 中可以看到，所建立的模型能对各池出水浓度进行预测，预测结果和实测结果较为吻合，其相对误差在 10%以内。这能帮助了解各池中糖类的去除效果，对各池的设计参数的选取有重要的指导意义。

表5 模型预测值和实测值的差别

Table 5 Difference between prediction and measurement

项目	预测出水总浓度 /(mg·L^{-1})	实际出水总浓度 /(mg·L^{-1})	绝对误差 /(mg·L^{-1})	相对误差 /%
厌氧池	30.86	32.99	2.13	6.45
缺氧池	18.88	20.89	2.01	9.62
好氧池	8.16	8.95	0.80	8.92

2.3 淀粉降解的可能途径和产物

淀粉是慢速生物降解的大分子物质，必须被胞外水解酶水解成为单糖或者是分子量小于 1000 的低聚物，才能进入细胞壁被微生物所利用。淀粉产物糖类的区分见表 6 [13]。

图 4 列出了淀粉水解过程中淀粉和水解产物随时间的变化规律。

从图 4 可以看到，水相淀粉（$f1$）迅速从溶液中去除，但是污泥中淀粉含量（$f3$）并没有积累。图 5 列出了淀粉在活性污泥生物降解中的利用途径。首先，大分子和颗粒态物质扩散到细胞表面；然后，他们在胞外迅速水解为低一级的高分子物质和小分子物质，释放到混合液中，水解产物在混合液中大量积累，继续扩散到细胞表面再次进行胞外

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

表 6 淀粉和产物糖类的分析

Table 6 Analysis of starches and its hydrolysis products

	组成分类	测试方法	水相浓度		吸附浓度		胞内浓度		细胞
			淀粉	产物糖类	淀粉	产物糖类	产物糖类	糖原	
A	所有糖	蒽酮比色法	√	√	√	√	√	√	√
B	吸附和溶解糖	蒽酮比色法	√	√	√	√	√	#	-
C		淀粉碘测法	√	-	√	-	-	#	-
D	水相糖	蒽酮比色法	√	√	-	-	-	-	-
E		淀粉碘测法	√	-	-	-	-	-	-
	组成分类		f1	f2	f3	f4		f5	
计算			E	D-E	C-E	B-C-D+E		A-B	

注：表中√表示包括在内，-表示不包括，#表示可能包括

水解，直到分子量小于 1000，这是多糖降解过程中最为基本的一步；最后，分子量小于 1000 的水解产物进入细胞内部进一步为微生物所利用[14-15]。一部分水解产物用于氧化和细胞合成，另一部分合成

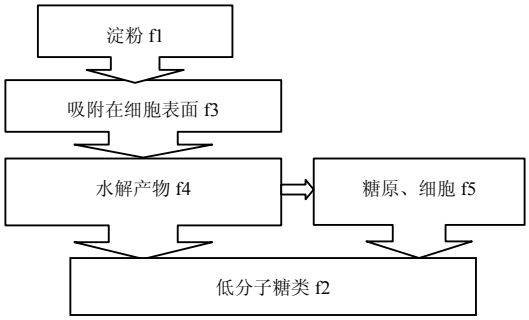

图 5 淀粉在活性污泥中的利用途径

Fig. 5 Utilization of starches in activated sludge

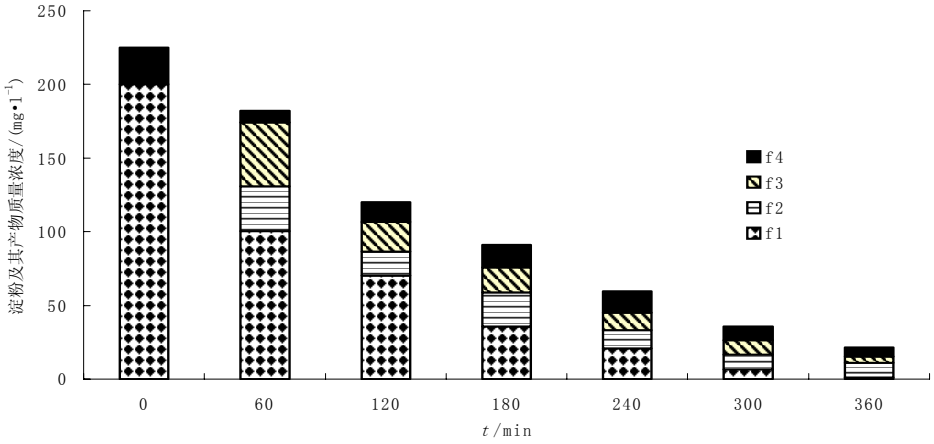

图 4 批式试验中淀粉及其水解产物含量变化

Fig. 4 Changes of starches and its hydrolysis products in batch tests

为胞内糖原。在消耗完吸附和水相中淀粉后，胞内糖原有可能被代谢。

3 结论

通过对大分子糖类在城市污水生物处理系统中的去除特性进行研究，得到如下结论：

（1）Fritz-Schlunder 模型可以较好的描述糖类在厌氧、缺氧和好氧污泥上的吸附过程吸，吸附的淀粉迅速水解为低一级的高分子物质和小分子物质。

（2）淀粉在AAO系统的厌氧、缺氧和好氧阶段的η值分别为0.40、0.64和1，均高于ASM2的推荐值。

（3）本研究所建立的去除动力学模型相对误差在10%以内，有较高的准确度。

参考文献：

[1] LI H J, CHEN Y G, GU G W. The effect of propionic to acetic acid ratio on anaerobic-aerobic (low dissolved oxygen) biological phosphorus and nitrogen removal[J]. Bioresource Technology, 2008, 99: 4400-4407.

[2] DIGNAC M F, GINESTET P, RYBACK D, et al. Fate of wastewater organic pollution during activated sludge treatment-nature of residual organic matter[J]. Water Research, 2000, 34(17): 4185-4194.

[3] KOICHI S, SHINYA M, SATOSHI O, et al. Modeling and experimental study on the anaerobic/aerobic/anoxic process for simultaneous nitrogen and phosphorus removal:The effect of acetate addition[J]. Process Biochemistry, 2008, 43: 605-614.

[4] BAEZA J A, GABRIEL D, LAFUENTE J. Effect of internal recycle on the nitrogen removal efficiency of an anaerobic/anoxic/oxic (A2O) wastewater treatment plant (WWTP)[J]. Process Biochemistry, 2004, 39: 1615-1624.

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

[5] RODRIGO M A, SECO A, PENYA-ROJA J M, et al. Influence of sludge age on enhanced phosphorus removal in biological systems [J].Water Science and Technology, 1996, 34(1/2):41-48.

[6] BARKER P S and DOLD P L. COD and nitrogen mass balances in acitvated sludge systems[J]. Wat Res, 1994, 29(2): 633-643.

[7] 黄满红，李咏梅，顾国维. 生活污水中糖类测试方法研究[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(5): 393-395.
Huang Manhong, Li Yongmei, Gu Guowei[J]. Analytical methods for sugars in domestic wastewater, 2006, 28(5): 393-395.

[8] HALDANE G M, LOGAN B E. Molecular size distributions of a macromolecular polysaccharide (dextran) during bidegradation in batch and continuous culture[J]. Water Research, 1994，28：1873-1878.

[9] APHA, WEF, AWWA. Standard Methods for the examination of water and wastewater[M]. 20th ed. American Public Health Association, Washington, DC, 1998: 167-188.

[10] 黄满红. 厌氧-缺氧-好氧活性污泥系统中典型有机物迁移转化研究[D]. 上海: 同济大学, 2006: 78-87.
Huang Manhong. Fate of typical organic matters in anaerobic-anoxic-oxic activated sludge system[D]. Shanghai: Tongji University, 2006:78-87.

[11] 杜连柱, 张兰英, 刘睿, 等. 含水层介质对氯酚类污染物的吸附-解吸特性[J]. 生态环境, 2008, 17(1): 23-27.
Du Lianzhu, Zhang Lanying, Liu Rui. Characteristics of chlorophenols adsorption by natural sandy aquifer material[J]. Ecology and Environment, 2008, 17(1): 23-27.

[12] 张亚雷, 李咏梅. 活性污泥数学模型[M]. 上海: 同济大学出版社, 2001: 12-32.
Zhang Yalei, Li Yongmei. Activated sludge models[M]. Shanghai: Tongji University Press, 2001: 12-32.

[13] CONFER D R, LOGAN B E. Molecular weight distribution of hydrolysis products during the biodegradation of model macromolecules I. Bovine serum albumin[J]. Water Research, 1997, 31: 2127-2136.

[14] LARSON T A, HARREMOES P. Degradation mechanisms of colodial organic matter in biofilm reactor[J]. Water Research, 1994, 28: 1443-1452.

[15] CONFER D R, LOGAN B E. Location of protein and polysaccharide hydrolytic activity in suspended and wastewater biofilm cultures[J]. Water Research, 1997，31: 2127-2136.

Removal kinetics model of sugars in municipal wastewater treatment plants of activated sludge

Huang Manhong[1, 2], Li Yongmei[2*], Gu Guowei[2]

1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract: The adsorption isotherms and the degradation kinetics of starches by the sludge under anaerobic, anoxic and aerobic conditions were separately determined. The degradation models under anaerobic, anoxic and aerobic conditions of starches were constructed and parameters of these models were calibrated by the experimental data obtained from the performance of A/A/O system. The results showed that the adsorption of starches onto the three kinds of sludge could be adequately described by Fritz-Schlunder model. The starches that adsorbed onto sludge can hydrolyzed into lower molecular weight matters. The ratios of starches degradation rate under anaerobic and anoxic conditions to that under oxic conditions were 0.4 and 0.64, respectively, indicating that starches was effectively degraded under anaerobic and anoxic conditions. The model was useful in forecasting the effluent quality of anaerobic, anoxic and oxic tanks in the AAO system, and the relative error is less than 10%.

Key words: starch; municipal wastewater treatment; adsorption; removal

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