

## 述评与讨论

## 污水生物处理中的溶解性微生物产物(SMP)

董春娟, 吕炳南

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江哈尔滨 150090)

**摘要:** 对污水生物处理中的溶解性微生物产物(SMP)方面的研究成果进行了综述。SMP是生物处理出水中溶解性有机物质的主要组分,其分子质量分布、生物可降解性、毒性等能说明生物处理系统的整体运行情况;而 HRT、SRT、进水浓度、温度等系统运行参数也影响着 SMP 的产生及特性;可通过系统优化使出水中的 SMP 降到最少。

**关键词:** 污水生物处理; SMP; 运行参数

**中图分类号:** X703.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2004)01-0022-04

微生物在降解污染物的同时也能释放出大量的溶解性微生物产物(soluble microbial products,简称 SMP),其中有许多是不易降解的,有些甚至是难生物降解的。SMP 的存在对生物处理过程会产生很大影响,一方面会使生物处理出水的 COD 和 BOD<sub>5</sub> 提高,难以达到排放标准;另一方面会使出水具有毒性。有许多 SMP 是形成氯化有机物的前驱物,当进行氯化消毒时,SMP 可转化为有毒或致癌的氯化物。另外高浓度 SMP 也会严重影响活性污泥的动力学活性和絮凝、沉淀特性。但也有人报道 SMP 在 UASB、EGSB 等反应器的颗粒污泥形成中起着非常重要的作用。

## 1 SMP 的定义

SMP 一般可分为两类:一类是与基质利用有关的产物(utilization associated products,简称 UAP),它与基质代谢及微生物生长有关,其产生的速率与基质利用率成正比;另一类是与微生物有关的产物(biomass associated products,简称 BAP),它与微生物的内源代谢有关,其产生的速率与微生物的浓度成正比。

但也有有人认为 SMP 应是简单基质完全矿化过程中基质代谢(伴随着微生物的生长)和微生物的内源代谢产生的溶解性有机物质。厌氧处理系统的中间产物如挥发性脂肪酸(VFA)不应该包括在 SMP 内,同样难降解物质的中间产物也不应包括在 SMP

内,因这些中间产物直接来自于基质而不是微生物<sup>[1]</sup>。

以上是从微生物学角度,并在具体分析微生物代谢本身的基础上对 SMP 下的定义。而在实际工程中,人们关心的是出水是否能达标,而不是出水中到底含有什么物质,所以可认为 SMP 是在生物处理系统的原水中不存在,而在出水中出现的有机物质。

## 2 SMP 的特性

SMP 的分子质量分布、生物可降解性、螯合性和毒性等特征都非常重要,因其能够说明系统的整体运行情况。

### 2.1 分子质量分布

生物处理出水中 SMP 的分子质量范围较宽,有分子质量 < 500 u 的,也有分子质量 > 50 × 10<sup>3</sup> u 的,而且很大一部分是大分子。研究表明,好氧生物膜反应器虽然进水以苯酚(分子质量为 94 u)作为唯一有机碳源,但出水中至少有 80% 的 SMP 分子质量 > 500 u,有 30% ~ 64% 的分子质量 > 10 × 10<sup>3</sup> u。

生物处理一级出水中分子质量低的占优势,而二级出水中分子质量的分布呈双峰方式。以蔗糖为基质的生物处理系统在反应 3.3 h 时,一级处理出水 SMP 中有 76% 为分子质量 < 1 000 u 的;而反应 46.2 h 和 17 d 时,二级处理出水 SMP 的分子质量分布呈双峰方式,大部分为 < 10 × 10<sup>3</sup> u 或 > 100 × 10<sup>3</sup> u 而 10 × 10<sup>3</sup> u < 分子质量 < 100 ku 的最

少。

*SRT* 影响着出水中 SMP 的分子质量分布。有研究表明,随着 *SRT* 的提高,以蔗糖作为单一碳源和能源的厌氧反应器出水中的 SMP 量明显增加(从 73 mg/L 增至 316 mg/L);而且分子质量  $> 1 \times 10^3$  u 的 SMP 明显增多<sup>[2]</sup>。另外也可以看出,随着 *SRT* 逐渐增加,SMP 也由最初的分子质量  $< 1000$  u,到 17 d 时 75% 的 SMP 的分子质量  $1000$  u。但也有人认为膜生物反应器中 *SRT* 导致了 SMP 中高分子质量向低分子质量的转变<sup>[3]</sup>。

## 2.2 可生物降解性

对 SMP 的可生物降解性,研究者的观点不一致。Gaudy 和 Blachly 报道,半连续流反应器每天加入蔗糖(浓度为 1000 mg/L),到 32 d 时反应器内 SMP 累积量达 1570 mg/L,但 66 d 时反应器内 SMP 降为 324 mg/L,这说明系统产生的 SMP 有很大一部分是可降解的。厌氧出水中高分子质量的 SMP 更易于好氧降解,而低分子质量的 SMP 更易于厌氧降解<sup>[4]</sup>。但 Schultz 和 Keinath 研究 PACT (powdered activated carbon treatment) 系统对 SMP 的处理时,发现几乎 50% 的 SMP 被 PAC 吸收,但仅仅只有 4% 被吸收的 SMP 可降解,这又充分说明 SMP 的难降解性。同样有研究表明 SBR 和连续的活性污泥系统所产生的 SMP 也是非常难降解的,其  $BOD_5/COD < 0.1$ <sup>[5]</sup>。

## 2.3 螯合性

污水处理系统中金属元素浓度高时会对微生物产生毒害,但如果量不足则会造成微生物的营养缺乏。SMP 的螯合性影响着金属元素的毒性及其生物有效度。SMP 中包含大量螯合基团(如羧基、羟基和氨基等),这些基团能够与水中的金属元素(如铜、铁、铅、镍和锌等)发生螯合从而减轻金属元素的毒性,但同时也能增加(螯合键弱)或减小(螯合键强)金属元素的生物有效度。有研究表明 *SRT* = 40 d 的厌氧反应器中所包含的 300 mg/L 的 SMP 可螯合镍大约 44 mg/L<sup>[6]</sup>。由此可见,SMP 在减轻金属毒性方面起着非常重要的作用。厌氧微生物对微量金属营养元素(尤其是 Fe、Co、Ni)有特殊需求<sup>[7]</sup>,但生物处理系统中复杂的生化反应,尤其是 SMP 所造成的螯合作用,严重影响着这些营养元素的生物有效度。

## 2.4 毒性

许多研究者认为,生物处理出水中的 SMP 实际上可能比污水中原有的污染物质更具毒性。Rappaport 等人对生物处理系统出水进行了 Ames 试验,发现二级出水较一级出水表现出更强的致突变反应。也有人报道 SMP 是形成氯化有机物的前驱物。现在对 SMP 产生的问题还有待于进一步深入研究,因为一方面生物处理过程中 SMP 的产生能导致出水毒性增加,另一方面微生物在接触毒性物质时会释放更多的 SMP。

## 3 SMP 的产生

生物处理系统一般在下列情况下产生 SMP:

微生物在正常生长和代谢情况下产生 SMP;

微生物为达到细胞膜内外的浓度平衡而释放 SMP;

微生物在饥饿状态时因为碳源不足,必须通过内源呼吸或代谢细胞内的物质以获得能量维持生存,从而释放大量的 SMP;

如果微生物所需的营养处于非常低的浓度,微生物会产生 SMP 以获取这些营养;

给处于饥饿状态的细菌突然添加碳源和能源物质可加速细菌的死亡,产生 SMP;

高浓度外在能源物质的存在能够刺激 SMP 的释放;

微生物在面临环境压力(如温度变化、渗透压的冲击和毒性物质存在)时,会产生 SMP 以解除环境压力。

以上饥饿和内源代谢是影响 SMP 产生的重要因子。

## 4 SMP 的生成与降解动力学模式

SMP 的生成动力学模式是由 Luedeking 和 Piret 根据葡萄糖发酵生成乳酸盐的过程首先提出来的:

$$\frac{dS_p}{dt} = \left\{ \frac{dX_T}{dt} \right\} + X_T \quad (1)$$

式中  $S_p$  ——SMP 的浓度,  $M_p L^{-3}$

$X_T$  ——总的生物浓度,  $M_p L^{-3}$

——与生长有关的 SMP 产率因子,  $T^{-1}$

——与生物量有关的 SMP 产率因子,  $T^{-1}$

Rittmann 和 McCarty<sup>[8]</sup>认为生物处理过程最初形成的 SMP 是可生物降解的,并在此基础上分别提出 UAP 和 BAP 的生成和降解动力学模式。

UAP 和 BAP 的生成动力学模式:

$$r_{\text{pro-UAP}} = k_{\text{UAP}} q X_a = k_{\text{UAP}} q_m \left( \frac{BOM}{K + BOM} \right) X_a \quad (2)$$

$$r_{\text{pro-BAP}} = k_{\text{BAP}} X_a$$

UAP 和 BAP 的降解动力学模式:

$$r_{\text{deg-UAP}} = \frac{\hat{q}_{\text{UAP}} UAP}{K_{\text{UAP}} + UAP} X_a$$

$$r_{\text{deg-BAP}} = \frac{\hat{q}_{\text{BAP}} BAP}{K_{\text{BAP}} + BAP} X_a \quad (3)$$

根据式(2)、(3)可知生物处理系统中实际生成的 UAP 和 BAP 的动力学模式为:

$$r_{\text{UAP}} = K_{\text{UAP}} q_m \left( \frac{BOM}{K + BOM} \right) X_a - \hat{q}_{\text{UAP}} \left( \frac{UAP}{K_{\text{UAP}} + UAP} \right) X_a$$

$$r_{\text{BAP}} = K_{\text{BAP}} X_a - \frac{\hat{q}_{\text{BAP}} BAP}{K_{\text{BAP}} + BAP} X_a \quad (4)$$

式中  $r_{\text{pro-UAP}}$ 、 $r_{\text{pro-BAP}}$  ——分别为 UAP 和 BAP 的生成速率,  $M_p T^{-1}$

$r_{\text{deg-UAP}}$ 、 $r_{\text{deg-BAP}}$  ——分别为 UAP 和 BAP 的降解速率,  $M_p T^{-1}$

$r_{\text{UAP}}$ 、 $r_{\text{BAP}}$  ——分别为 UAP 和 BAP 的实际生成速率,  $M_p T^{-1}$

$k_{\text{UAP}}$  ——UAP 生成因子,  $M_p T_x^{-1}$

$q$  ——比基质利用速率,  $M_p M_X^{-1} T^{-1}$

$q_m$  ——最大比基质利用速率,  $M_p M_X^{-1} T^{-1}$

$BOM$  ——生物可降解有机物浓度,  $M_p L^{-3}$

$k_{\text{BAP}}$  ——BAP 生成因子,  $M_p M_X^{-1} T^{-1}$

$\hat{q}_{\text{UAP}}$ 、 $\hat{q}_{\text{BAP}}$  ——分别为 UAP 和 BAP 最大的比降解速率,  $M_p M_X^{-1} T^{-1}$

$K_{\text{UAP}}$ 、 $K_{\text{BAP}}$  ——分别为 UAP 和 BAP 的半速度系数,  $M_p L^{-3}$

$X_a$  ——反应器内活性微生物浓度,  $M_p L^{-3}$

与式(1)相比,式(4)不仅体现出 UAP 和 BAP 的生成和降解动力学,更重要的是还考虑到反应器内真正起作用的是活性微生物,从而可更准确地分析生物处理系统中所产生的 SMP 及其对系统运行的影响。

另由式(4)可知 UAP 和 BAP 的生成是直接与  $BOM$  及  $X_a$  有关的,这样生物处理系统对溶解性有机碳(DOC)的去除量可用下式表示:

$$DOC_{\text{去除}} = BOM_{\text{去除}} - UAP - BAP$$

因此,当生物处理系统的  $BOM$  浓度较低时,由于相生成的 UAP 和 BAP 较少,可用  $DOC$  去除率来估计

$BOM$  去除率。但如果  $BOM$  浓度较高时,用  $DOC$  去除率估计  $BOM$  去除率就会出现较大误差。

## 5 影响 SMP 产生的系统运行参数

进水浓度、基质类型、 $HRT$ 、有机负荷率  $OLR$ 、 $SRT$  和温度等生物处理系统运行参数对 SMP 的生成和特性有很大影响,而且这些运行参数较前面所讨论的 SMP 的分子质量分布、可生物降解性、螯合性和毒性等更易于控制。因此在实际工程中对生物处理过程本身进行优化能在很大程度上降低出水的 SMP,提高出水水质。

生物处理系统所产生的 SMP 会随着进水浓度的增加而增加,而且生物处理系统一般都有一最佳  $HRT$ 、 $SRT$  和  $OLR$  值,使得出水中 SMP 最少。有机污染物(基质)、可降解微生物产物及微生物自身均可作为碳源和能源,系统的  $HRT$  可控制在基质完全降解以后和可降解微生物产物完全降解以前,从而使系统所产生的 SMP 量最少。以乙酸和蔗糖为基质的厌氧 CSTR 反应器的  $SMP/S_0$  在  $SRT = 25$  d 时降到最小。当  $SRT$  为 5 ~ 10 d、 $OLR$  为 0.3 ~ 0.6 kgCOD/(kgMLSS·d) 时,好氧 SBR 反应器出水中 SMP 降到最少<sup>[6]</sup>。 $OLR$  一般保持在 0.3 ~ 1.2 kgCOD/(kgMLSS·d) 最佳, $OLR$  过高或过低均会导致出水中 SMP 的增加。

基质类型及与其相关的微生物种群是影响 SMP 产生的另一关键因子。在微生物的纯培养试验中随着微生物种类的不同,出水 SMP 浓度的变化范围为所加基质浓度的 4% ~ 9%。Boero<sup>[2]</sup> 等人对以乙醇和蔗糖为基质的好氧反应器中 SMP 进行研究,发现降解乙醇比蔗糖产生更多的 SMP,但与乙醇有关的 SMP 比与蔗糖有关的 SMP 更易降解。也有研究表明<sup>[9]</sup>,以蔗糖为基质的系统产生的 SMP 较以乙酸为基质的系统多,因蔗糖与乙酸完全矿化时前者产生的能量更多,微生物的快速增长导致更多的 SMP 产生。

有研究表明,微生物释放的 SMP 的浓度与温度无关。但也有人报道 SMP 的释放量随着温度的降低而增加<sup>[10,11]</sup>。从动力学角度分析,温度的降低会导致 SMP 降解速率的降低最终造成系统出水 SMP 增加。

## 6 结语

虽然人们已经认识到对生物处理过程中产生的 SMP 进行研究及控制的重要性,但对 SMP 的研究毕竟刚刚起步,在以下几个方面还须进一步深入:

生物处理过程的运行参数  $HRT$ 、 $SRT$ 、 $OLR$ 、 $F/M$ 、污泥浓度、温度等对 SMP 的产生及组成起着非常重要的作用,但如何对这些参数进行优化组

合,进而优化整个生物处理过程,使出水中的 SMP 量达到最少、最易降解、毒性最低还有待于进一步深入研究;

SMP 的螯合性能降低金属毒性,但值得注意的是同时也能使微量金属营养元素的生物有效度降低,而生物处理系统中有许多微量金属营养元素对参与生化反应的微生物(尤其是厌氧微生物)具有明显的激活作用,所以有必要深入了解 SMP 的螯合性对生物处理系统的整体影响;

SMP 不仅直接影响系统出水水质,而且还影响污泥的性能。对生物处理中 SMP 浓度与污泥动力学特性、絮凝及沉淀特性关系的研究有必要进一步深入;

目前人们对好氧处理过程 SMP 的产生比较关注,对厌氧过程的 SMP 研究较少,甚至对于在利用乙酸的产甲烷过程中是否产生 SMP 还没有定论。但随着厌氧生物技术在污水处理领域越来越广泛的应用,对其所产生的 SMP 的研究也显得越来越重要。

#### 参考文献:

- [1] Noguera D R, Araki N, Rittmann B E. Soluble microbial products (SMP) in anaerobic chemostats [J]. *Biotech Bioeng*, 1994, 44: 1040 - 1047.
- [2] Boero V J, Bowers A R, Eckenfelder Jr W W. Molecular weight distribution of soluble microbial products in biological systems[J]. *Wat Sci Technol*, 1996, 34(5 ~ 6): 241 - 248.
- [3] Shin H S, Kang S T. Characteristics and fates of soluble microbial products in ceramic membrane bioreactor at various sludge retention times[J]. *Wat Res*, 2003, 37: 121 - 127.
- [4] Barker D J, Mannucchi G A, Salvi S M L, et al. Characterisation of soluble residual chemical oxygen demand (COD) in anaerobic wastewater treatment effluents[J]. *Wat Res*, 1999, 33: 100 - 110.
- [5] Pribyl M, Tucek F, Wilderer P A, et al. Amount and nature of soluble refractory organics produced by activated sludge micro-organisms in sequencing batch and continuous flow reactors[J]. *Wat Sci Technol*, 1997, 35(1): 27 - 34.
- [6] Kuo W C, Parkin G F. Characterization of soluble microbial products from anaerobic treatment by molecular weight distribution and nickel-chelating properties[J]. *Wat Res*, 1996, 30(4): 915 - 922.
- [7] Speece R E. 李亚新译. 工业废水的厌氧生物技术[M]. 北京: 建筑工业出版社, 2001.
- [8] Rittmann B E, McCarty P L. *Environmental biotechnology: principles and applications*[M]. New York: McGraw Hill, 2001.
- [9] Kuo W C, Sneve M A, Parkin G F. Formation of soluble microbial products during anaerobic treatment [J]. *Wat Environ Res*, 1996, 68: 279 - 285.
- [10] Solfrank U, Kappeler J, Gujer W. Temperature effects on wastewater characterization and the release of soluble inert organic material[J]. *Wat Sci Technol*, 1992, 25(6): 33 - 41.
- [11] Schiener P, Nachaiyasit S, Stuckey D C. Production of soluble microbial products(SMP) in an anaerobic baffled reactor: composition, biodegradability and the effect of process parameters[J]. *Environ Technol*, 1998, 19: 391 - 400.

电话:(0451)82339240

收稿日期:2003-08-27

#### ·工程信息·

### 四川省江油市污水处理厂工程

该工程处理规模:  $2.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ , 主要处理构筑物: 一体化生物反应池, 占地面积:  $2.2 \text{ hm}^2$ , 总投资额: 5 000 万元。设计单位: 北京轻工设计院。目前该工程正处于招标阶段。

(西南科技大学材料学院 邓跃全 供稿)