

SBR 启动方式对活性污泥合成 PHA 的影响

陈 玮¹, 陈志强^{1,2}, 温沁雪¹, 吕炳南¹, 张运海¹

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 城市水资源开发利用 <北方> 国家工程研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 驯化活性污泥合成聚羟基烷酸酯(PHA)时,启动方式不同,PHA 的合成规律有明显差别。将城市污水厂二沉池剩余污泥接种至 SBR,当控制 COD:N:P=100:10:2(物质的量之比,下同)、采用厌氧/好氧交替运行的方式进行启动后,通过逐步限制磷源进行驯化,可以获得在厌氧条件下合成 PHA 为主的混合菌群;当控制 COD:N:P=100:5:1、采用完全好氧 7~10 d 的方式进行启动后,通过逐步限制磷源并以厌氧/好氧交替运行的方式进行驯化,可以获得在好氧条件下合成 PHA 的菌群。由此可知,通过不同的启动方式可控制合成 PHA 的主要菌群类型。

关键词: 聚羟基烷酸酯; 活性污泥; SBR; 启动方式

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2012)15-0085-04

Influence of Start-up Mode of SBR on Synthesis of Polyhydroxyalkanoate by Activated Sludge

CHEN Wei¹, CHEN Zhi-qiang^{1,2}, WEN Qin-xue¹, LV Bing-nan¹, ZHANG Yun-hai¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. National Engineering Research Center of Urban Water Resources, Harbin 150090, China)

Abstract: During the synthesis of polyhydroxyalkanoate (PHA) by domesticated activated sludge, the start-up mode has significant effect on the PHA synthesis. Excess sludge from secondary sedimentation tank of municipal WWTP was inoculated in SBR. When controlling COD:N:P=100:10:2 (molar ratio, the same below) and using alternative anaerobic/aerobic condition, mixed bacteria composed mainly of synthesized PHA under anaerobic condition could be attained by limiting the phosphorus source and domestication. When controlling COD:N:P=100:5:1 and using completely aerobic condition for 7 to 10 days, mixed bacteria composed mainly of synthesized PHA under aerobic condition could be achieved by limiting the phosphorus source and domestication under anaerobic/aerobic condition. It is concluded that the dominant PHA synthesis bacteria can be selected by different start-up modes.

Key words: polyhydroxyalkanoate (PHA); activated sludge; SBR; start-up mode

聚羟基烷酸酯(PHA)是一类由微生物在不均衡营养条件下合成的细胞内碳源物质。活性污泥合

成的 PHA 常见于两种类型,分别是聚羟基丁酸酯(PHB)和聚羟基戊酸酯(PHV)。按照合成 PHA 所

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50708025); 城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金资助项目(08UWQA06)

需的氧气环境,合成 PHA 的微生物可分为两大类,一类是以聚磷菌(PAOs)和聚糖菌(GAOs)为代表的可在厌氧条件下合成 PHA 的菌群^[1],在合成 PHA 的过程中伴随着磷的吸收与释放、糖原的合成与分解等作用^[2];另一类是以真养产碱杆菌^[3]等为主、在好氧条件下^[4]合成 PHA 的菌种。前者虽然在常规的活性污泥系统中普遍存在,但 PHA 合成能力相对较弱;后者则经常伴随着基因工程学的改造或者较长、较复杂的工艺^[5]以便达到更高的 PHA 产率,在实用性上受到一些限制。目前已有的研究表明,能合成 PHA 的微生物在自然界广泛存在,可以通过控制底物成分、运行方式等途径驯化普通活性污泥以获得高产 PHA 的混合菌^[6]。除此之外,PHA 产率、优势合成菌种的类型也受启动驯化方式的影响,但这在已有研究中鲜有提及。

1 材料与方法

1.1 试验装置与方法

试验采用 SBR 反应器,有效容积为 4 L,配有搅拌、曝气、进出水恒流泵以及在线 pH 值、ORP、温度监测系统。试验过程中在同一个运行周期内取水样和泥样,每 0.5 h 取样一次,分析 MLSS、糖原、磷酸盐、PHA 等。其中,MLSS 采用烘干称重法测定,糖原采用蒽酮比色分光光度法测定,磷酸盐采用钼酸盐比色分光光度法测定,PHA 采用 Agilent 6890N + FID 检测器的气相色谱法测定。

1.2 污泥接种及驯化

试验接种污泥取自城市污水厂二沉池的剩余污泥,其沉降性较好,接种后分为两组运行,运行过程分为两个阶段:恢复污泥活性的启动阶段和提高污泥合成 PHA 能力的驯化阶段(以下分别简称“启动阶段”和“驯化阶段”),两阶段控制条件不同。

试验采用人工配水,以 NaAc 为碳源、 NH_4Cl 为氮源、 KH_2PO_4 为磷源,控制 COD 为 1 000 mg/L,另外添加营养液为 1 mL/L。营养液的成分如下: $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 0.06 mg/L, H_3BO_3 为 0.15 mg/L, CaCl_2 为 5.0 mg/L, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 1.5 mg/L, KI 为 1.18 mg/L, CuSO_4 为 0.03 mg/L, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为 0.12 mg/L, $\text{MnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为 0.094 mg/L。

在启动阶段,第一组采用 COD : N : P = 100 : 10 : 2(物质的量之比,下同)的营养比例,第二组采用 COD : N : P = 100 : 5 : 1 的营养比例,目的是令第一组处于氮、磷相对充足的环境,而第二组的氮、

磷仅能满足细胞自身生长所需。另外,两组的运行方式也有所区别,第一组在启动和驯化时均采用厌氧 2 h/好氧 4 h 的运行方式;第二组在启动阶段采用完全好氧运行(持续 7 ~ 10 d),在驯化阶段采用厌氧 2 h/好氧 4 h 的运行方式。

2 结果与讨论

2.1 厌氧/好氧启动方式

第一组试验在均衡营养比例的基础上将氮、磷量加倍,目的是刺激 PAOs 的生长,提高其富集程度,防止出现碳源相对过剩的情况。启动阶段采用厌氧 2 h/好氧 4 h 的交替运行方式,SBR 运行周期内的时间分配如下:进水 0.25 h、厌氧 2 h、好氧 4 h、沉淀 1.5 h、排水 0.25 h,周期为 8 h,每天运行 3 个周期,每次排水量和进水量均为 3 L。启动过程持续约 7 ~ 15 d,根据接种污泥的活性调整启动运行时间。

在具有脱氮除磷功能的城市污水厂获取的活性污泥,其中含有大量的 PAOs,初始状态下在每个运行周期内,PHA 的合成和磷的释放与吸收具有高度相关性。在厌氧阶段,活性污泥释放磷,反应器内的磷酸盐浓度快速上升,细胞内的糖原含量逐步下降,同时 PHB 和 PHV 呈现积累过程;在好氧阶段,PHA 被消耗,糖原则大量合成,同时磷呈现快速消耗的过程,至反应末期,溶解性磷酸盐的浓度已经无法测出,这一特性正是 PAOs 的作用机理体现。由此可以推断,PAOs 在 PHA 的合成中起了很大的作用,并且 PHA 的合成规律也与前人的研究结果一致。由于反应器内初始 COD 浓度较高,PHA 最大可积累至细胞干质量的 18% 左右。

启动运行 7 d 左右时,SBR 内各参数的变化情况如图 1 所示。

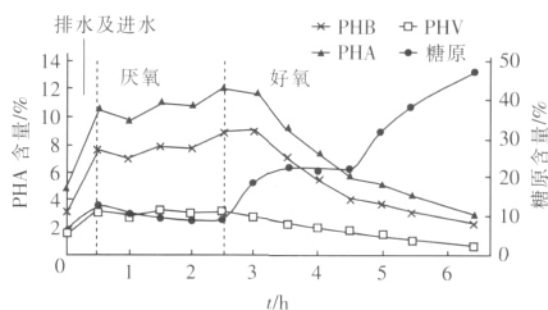


图1 启动末期 PHA 的合成特性

Fig. 1 Regulation of parameters in end of starting phase

由图 1 可以看出,在排水和进水阶段,SBR 处于

停止曝气的状态,此时也可以认为是一种厌氧状态,PAOs 在很短的进水过程中就迅速地合成了大量 PHA,其增加幅度甚至占据整个积累过程的 70% 左右,这可能是因为在前一周周期积累的糖原量较大,当进水开始时,大量的高浓度底物进入 SBR 后,PAOs 立刻可以进入释磷并合成 PHA 的代谢过程。此外还可以看到,PHA 最大积累量出现在厌氧末端,含量约为 12% 左右,比启动初期的 18% 要略低一些,这可能是因为每个周期内积累的 PHA 到了好氧末期就已经基本消耗完毕,到了下一周期的厌氧阶段又重新开始积累,而每个积累周期的反应条件、污泥状态不可能完全相同,因此所达到的最大产率存在一定幅度的波动。

启动阶段持续约 7 d 后,进入驯化阶段。驯化时运行周期不变,配水采用如下方法: COD 浓度仍为 1 000 mg/L,把营养比例 COD : N : P 从 100 : 10 : 2 调整至 100 : 5 : 1,运行 3 ~ 5 d,之后保持 COD 和氮的浓度不变,逐步降低磷浓度,每次降低约 20% ~ 30%,维持这一比例 3 ~ 5 d,直至 PHA 积累到较高程度。图 2 为驯化阶段不同营养比例下单周期内 PHA 的合成规律。

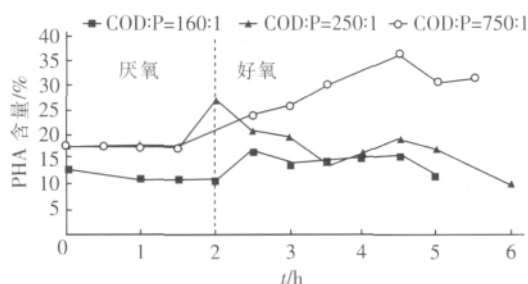


图 2 不同营养比例下 PHA 的合成情况

Fig. 2 Synthesis of PHA under different nutrient ratios

由图 2 可知,当 COD : P 值从 100 : 1 调整至 160 : 1 时,即磷浓度缩减了约 40%,PAOs 受磷减少的影响,合成 PHA 的作用可能受到了一定程度的抑制,体现为厌氧阶段的 PHA 合成量没有较大幅度的提升,这可能是因为磷浓度减少了,通过释磷获得的能量相应减少,而在进水阶段 PHA 合成又很快,因此造成厌氧阶段的 PHA 合成量并未获得明显提升。随着营养比例的提高,PHA 的积累量也逐渐提高,好氧阶段未消耗掉的 PHA 进入下一循环后产生积累效应,在 COD : P = 250 : 1 时 PHA 的最大积累量达到了 27%。此后当营养限制持续了 20 d、COD : P 值进一步提升到 750 : 1 时,系统出现反常的好氧

条件下合成 PHA 的现象,且最大合成量(细胞干质量的 37%) 远远超过之前厌氧阶段的合成能力。综合已有文献来看^[4],好氧菌合成 PHA 的效率更高。根据试验现象,初步推断其原因是,由于磷的极度匮乏,PAOs 无法从吸磷/释磷过程中获得更多能量以维持自身代谢,进而逐步丧失竞争优势,系统中可能存在好氧条件下合成 PHA 的菌种,并在长期运行后占据了主导地位,这也可以说明在 COD : P = 250 : 1 时 PHA 合成规律较为杂乱,既存在厌氧下的 PHA 合成菌,也存在好氧下的 PHA 合成菌。

2.2 完全好氧启动方式

第二组试验在启动阶段采用完全好氧的方式,每天曝气 20 h,沉淀 1 h,排水、进水 1 h;驯化阶段采用厌氧/好氧交替的运行方式,运行周期为 8 h: 进水 0.25 h、厌氧 2 h、好氧 4 h、沉淀 1.5 h、排水 0.25 h。这组试验中设置厌氧过程的目的是生物选择,抑制好氧性的丝状菌过快繁殖导致的污泥膨胀,提高 SBR 的稳定性。

在整个启动阶段,COD 控制在 1 000 mg/L, COD : N : P 控制在 100 : 5 : 1。这一阶段的目的是,在完全好氧条件下使 SBR 中的群落结构、细菌实现较多代次的繁殖更替,恢复活性和快速生长。由于配水采用了均衡营养比例,刚刚满足细胞生长的需要,PAOs 在没有厌氧的环境下很难通过释磷/吸磷过程获得能量从而成为优势菌种,而一些能够在好氧条件下在细胞内积累能源物质的微生物可具有一定的竞争优势,逐步繁殖成为优势菌种。

启动约 10 d 后进入驯化阶段,按照厌氧 2 h/好氧 4 h 的方式运行。在 COD : N : P = 100 : 5 : 1 的进水条件下,分析一个运行周期内 PHA 和磷酸盐的变化情况,结果见图 3。

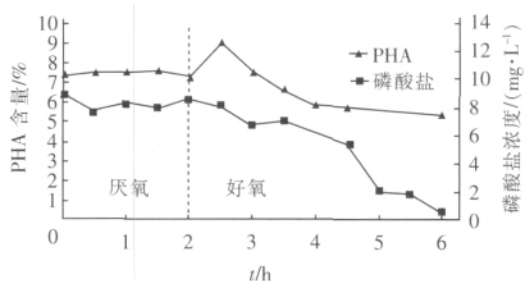


图 3 启动末期磷酸盐和 PHA 在一个周期内的变化规律

Fig. 3 Variations of PHA and orthophosphate in one cycle at end of starting phase

从图 3 可以看出,当使用此方式启动后,PHA

的合成量在进入好氧阶段后出现一个明显的跃升,而在厌氧阶段几乎没有变化;磷酸盐浓度的变化规律也与存在 PAOs 时的大不相同,呈现逐步下降的趋势,这说明磷的消耗主要是由于微生物繁殖和代谢作用引起的,而非 PAOs 的过量摄取。

在此基础上进行营养元素的限制,保持 COD 和 N 浓度不变,逐步降低 P 浓度,每次降低 10%,每改变一次条件后持续运行 3~4 d。在 COD:P 分别为 (110:1)、(125:1) 和 (165:1) 时取样分析,结果如图 4 所示。

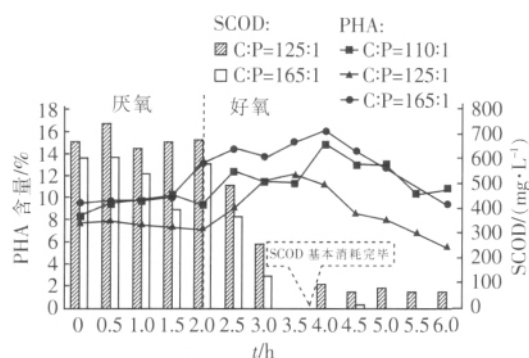


图4 限制磷源后 PHA 的合成和溶解性 COD 浓度的变化规律

Fig.4 Variations of PHA synthesis and SCOD concentration under phosphorous limitation condition

从图4可以看出,限制磷源后,PHA 的最大合成量明显提高,在 COD:P=165:1 时 PHA 最大合成量达到细胞干质量的 16% 左右。同时 PHA 合成的规律性也更为明显,在厌氧阶段 PHA 含量变化不大,进入好氧阶段 PHA 迅速合成,说明经过完全好氧方式启动的 SBR,其合成 PHA 的菌群主要存在于好氧条件下,每个周期内 PHA 含量的最高点发生在系统内 COD 刚刚消耗完毕的时刻附近,之后由于曝气的继续,缺乏外碳源的微生物开始消耗内碳源 PHA 作为能量,若在反应结束前消耗的 PHA 量小于合成的量,剩余的 PHA 则进入下一周期。

在以上两组试验中,启动阶段营养比例均衡不变,PHA 的最大含量难以增加,一旦限制营养元素比例使得碳源相对过剩,PHA 积累量随即增加,可见不均衡的营养比例是刺激微生物合成 PHA 的前提,也是促进 PHA 合成菌成为优势菌的控制条件。

3 结论

由于合成 PHA 的菌种在自然界广泛存在,通过控制启动阶段的营养比例和运行方式,可对 PHA 的主要合成菌进行选择,表现为驯化后污泥合成 PHA 的规律明显不同。当以 PAOs 等在厌氧条件下合成 PHA 的菌种为主时,在不均衡营养条件下运行 1 个多月后,出现了厌氧菌和好氧菌同时合成 PHA 或者以好氧合成为主的情况,这说明在好氧条件下合成 PHA 的细菌在不均衡的营养体系中可能更具有竞争优势。综上,启动初期的运行方式对合成 PHA 的菌种选择有重要意义,而营养比例也是刺激 PHA 合成、加快 PHA 合成菌成为优势菌种的重要因素。

参考文献:

- [1] Cech J S, Hartman P. Competition between polyphosphate and polysaccharide accumulating bacteria in enhanced biological phosphate removal systems [J]. Water Res, 1993, 27(7): 1219-1225.
- [2] 郝晓地, 张向平, 曹亚莉. 对强化生物除磷机理与工艺认识误区的剖析 [J]. 中国给水排水, 2008, 24(6): 1-5.
- [3] Yu Jian, Si Yingtao. A dynamic study and modeling of the formation of polyhydroxyalkanoates combined with treatment of high strength wastewater [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(17): 3584-3588.
- [4] Davide D, Majone M, Papa V, et al. Biodegradable polymers from organic acids by using activated sludge enriched by aerobic periodic feeding [J]. Biotechnol Bioeng, 2004, 85(6): 569-579.
- [5] Johnson K, Jiang Y, Kleerebezem R, et al. Enrichment of a mixed bacterial culture with a high polyhydroxyalkanoate storage capacity [J]. Biomacromolecules, 2009, 10(4): 670-676.
- [6] 蔡萌萌, 蔡宏, 胡文锋, 等. 不同 ORP 下活性污泥合成聚羟基烷酸酯的研究 [J]. 中国给水排水, 2008, 24(11): 8-11.
- [7] 曲波, 刘俊新. 溶解氧对活性污泥合成可生物降解塑料——PHB 的影响 [J]. 环境工程学报, 2008, 2(12): 1585-1588.

E-mail: czq0521@tom.com

收稿日期: 2012-01-19