

废水处理中的可溶性微生物产物*

方卫^{1,2,3} 许玫英¹ 岑英华¹ 李云路¹ 孙国萍^{1**}

(广东省微生物研究所广东省菌种保藏与应用重点实验室 广州 510070)¹

(中国科学院武汉病毒研究所 武汉 430071)² (中国科学院研究生院 北京 100049)³

摘要: 可溶性微生物产物(SMP)是污水生物处理中有机物质的主要成分,对出水水质有着重要影响。对污水生物处理中SMP的产生、分子质量分布、生物可降解性、毒性、离子螯合性、吸附性等进行了综述,分析了影响SMP产生的因子。分析表明,SRT、HRT、进水浓度、基质性质、有毒物质的存在以及温度都会对SMP的产生及浓度产生影响,控制系统运行的这些参数,可使出水中SMP量降到最少,从而提高出水质量。

关键词: 可溶性微生物产物, 废水处理, 污泥停留时间, 生物降解性

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2654 (2006) 06-0112-0

Soluble Microbial Products in the Wastewater Treatment Effluent*

FANG Wei^{1,2,3} XU Mei-Ying¹ CEN Ying-Hua¹ LI Yun-Lu¹ SUN Guo-Ping^{1**}

(Guangdong Institute of Microbiology Guangdong Provincial Key Laboratory of Microbial Culture Collection and Application, Guangzhou 510071)¹

(Wuhan Institute of Virology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071)²

(Graduate School of the Chinese Academy of Science, Beijing 100049)³

Abstract: Soluble microbial products (SMP) had been found to comprise the majority of soluble organic compounds in the effluent of wastewater treatment. In this paper, it discussed the origin, molecule weight distribution, biodegradability, toxicity, chelating and sorption properties of SMPs. It was known that SRT, HRT, influent concentration, toxic compounds and temperature are the effects of process parameters on the production of SMP, so to adjust these parameters can decrease the production of SMP.

Key words: SMP, Wastewater treatment, SRT, Biodegradability

在传统生物处理废水的出水中,残存着一些可溶有机成分,这些有机成分包括没有消耗完的底物和处理过程中产生的SMP。很多情况下,SMP都是出水中的主要有机成分;在厌氧出水中,SMP(换算成COD)甚至可以占总出水COD的82%~100%。

SMP是微生物在生长代谢过程中产生的中间代谢产物及其消亡过程中产生的终产物和细胞碎片^[1],其成分包括腐植质酸、富里酸、多糖、蛋白质、核酸、有机酸、氨基酸、抗生素、类固醇、胞外酶、细胞的骨架成分及能量代谢产物等,在厌氧过程产生的SMP还发现有烯烃(C₁₂~C₂₄)和烷烃(C₁₂~C₂₄)及芳香烃成分^[2]。

SMP的存在,会产生颜色,形成泡沫,而且会造成出水指标偏高,给工程达标带

* 广东省自然科学基金研究团队项目 (No. 015017)

广东省科技攻关项目 (No. 2003B40403)

广东省科技攻关项目 (No. 2003C34058)

** 通讯作者 Tel/fax: 86-20-87684471, E-mail: guopingsun@163.com

收稿日期: 2006-01-10, 修回日期: 2006-03-01

来麻烦;有些 SMP 甚至是致癌物的前体,对人们的生活健康造成危害。因此,生物处理废水出水中 SMP 的问题,也引起越来越多的学者的注意。自 1961 年以来,已有众多的学者对 SMP 进行研究。

1 SMP 的分类

Chudoba^[3]把活性污泥中微生物的产物分为 3 种:(1)微生物与外界接触受刺激诱导而产生;(2)微生物正常生长代谢所产生;(3)微生物细胞死亡裂解释放的胞内物质和细胞壁碎片。不过现在更为人们接受的是 Namkung 和 Rittmann^[4]的分类方法,他们把可溶性微生物产物分为两类:一类同基质利用和生物生长相关的,称 UAP,其产生的速度与基质利用的速度成正比;另一类是同微生物的内源代谢相关联,称为 BAP,其产生速率与单位体积内微生物细胞的浓度成正比。

在不同的底物及运行参数下,产生 UAP 与 BAP 的比例是不同的。Noguera 等^[1]报道,厌氧处理中,有 21% 的底物没有转化为能量和新的微生物,而是转化为 UAP 释放出来;死亡的微生物,约有 3.5% 转化为 BAP。Barker 和 Stuckey^[5]用¹⁴C 标记研究表明,以葡萄糖作为底物的厌氧反应器中,在不同的浓度下,有 2%~9% 的 COD 转化为 BAP,而死亡微生物约有 1% 转化为 UAP 释放。

2 SMP 的分子量分布

生物处理出水中 SMP 的分子量分布较宽,小于 0.5kD 到大于 50kD 的都有,但是绝大部分的 SMP 分子量都小于 1kD 或是大于 10kD,而在这之间的很少^[6]。在 Barker^[7]等的厌氧反应器出水中,发现大多数 SMP 的 MW < 1kD,另一部分的 MW > 300kD,而很少位于这之间的。

不同分子量的 SMP 所占的比例与运行的条件有很大关系。在不同的反应器及反应条件下,分子量大小不同的 SMP 所占的比例是不同的。相对来说,厌氧反应器比好氧反应器有更高比例的 SMP;而 ABR 又比其他反应器的出水中有更多的高分子量的 SMP 的存在。这是因为其 SRT 较长,导致产生更多的大分子的细胞裂解物,如细胞壁碎片等。相对于生物处理的一级出水中低分子量 SMP 占优势,二级处理出水中 SMP 分子量的分布呈双峰方式。

底物不同,也会对 SMP 的分子量分布产生影响。Boero 等^[8]用¹⁴C 标记底物研究了厌氧出水中 SMP 的分子量大小分布,发现分别用葡萄糖和苯作底物时,所产生 SMP 的分子量变化趋势并没有明显区别。在开始时,都是小分子量的 SMP 占优势,而 46d 后开始降低。其原因,可能是这些小分子 SMP 聚合形成了高分子的 SMP。但是,以苯为底物的出水有更多的大分子 SMP。

3 影响 SMP 产生的因素

影响 SMP 产生的因素有很多,主要有以下几个方面:①底物浓度、性质对 SMP 产生的影响。一般研究者认为,微生物生长过程中存在一个最适合的底物浓度,在这个最适底物浓度下产生的 SMP 最少,而当高于或低于这个底物浓度时,微生物都会产生更多的 SMP。Aquino 和 Stuckey^[9]指出,在正常运行的以葡萄糖为碳源的 ABR 中, $SMP/COD_{出水}$ (SMP 换算成 COD 占出水 COD 的比例)为 95%,此时出水 $SMP/COD_{进水}$

(SMP换算成COD占进水COD的比例)为3%;当营养缺乏时, $SMP/COD_{出水}$ 降为45%,但是 $SMP/COD_{进水}$ 上升到37%。不同的底物往往会对微生物优势种群产生影响,从而导致不同的细菌浓度,产生不同的中间产物及终产物,使SMP的浓度及性质产生不同。②污泥停留时间的长短,是影响SMP产生的另外一个因素。很多学者认为,长的SRT(厌氧>15d,好氧>46d)能促使产生更多的大分子SMP。Kuo和Parking^[6]等的研究表明,当SRT由15d变为40d时,SMP中MW<1kD的部分由43%降到16%(w/w),而MW>10kD部分的SMP由48%上升到62%。但也有学者持不同意见, Hang-Sik和Seok-Tae Kang^[10]就认为长的污泥龄能促使大分子SMP的降解,从而使SMP分子量由大向小的转变。Xianghuang等^[11]也指出,在膜反应器运行到132d,废水中TOC浓度较高,MW>3kD的SMP占近70%,其中MW>10kD的SMP占34%;但是当反应器运行到245d,反应器中TOC稳定在一个比较低的水平,其中MW>10kD的SMP所占比例从33%下降到23%,相应的,MW<3kD的SMP所占比例从33%上升到52%。Yonghun Lee等^[12]的研究却表明,在F/M小于1.2时,随着SRT的增大,SMP的浓度减小;但是F/M大于1.2时,产生SMP的浓度与污泥停留时间没有关系。造成这种差异的原因,可能由于是各个学者所进行的试验的底物、反应器及运行参数存在不同,从而使结果存在不同。污泥龄对SMP产生的影响,还要进一步深入研究。③有毒外源物的存在,会诱使产生更多的SMP。Sérgio和David^[13]在CSTR中做了氯仿和铬对SMP的影响的研究,在没有氯仿加入时, $SMP/COD_{进水}$ 为2%,但是在加入厌氧污泥50% IC_{50} (50% inhibition concentration)、70% IC_{75} 、100% IC_{100} 浓度的氯仿后, $SMP/COD_{进水}$ 分别为4%、6%、8%;在不加铬时, $SMP/COD_{进水}$ 为1.5%,而当加入50%、70%、100% 阈值浓度(threshold value)的铬后, $SMP/COD_{进水}$ 为5%、10%、20%。有毒金属离子能诱导更多的SMP,其原因可能是由于SMP具有离子络合作用,更多的SMP的产生,有利于降低溶液中有毒离子的浓度,从而降低毒性,使微生物有更适宜的生长条件。另外,温度、反应器类型、运行参数等都会对SMP的产生产生影响。

4 SMP的性质

4.1 SMP的生物可降解性 SMP是可以生物降解的,但是其降解速度很慢。UAP的最大生物降解速率大致是易降解基质的几十分之一,而BAP的最大生物降解速率又是UAP的近二十分之一。Gaudy和Blachly^[14]的试验中发现90%在批次和连续反应中认为不能被降解的SMP,在二级处理中能被降解。他们在半连续反应器中每天加入葡萄糖,以使反应器中葡萄糖终浓度达到1,000mg/L。反应器运行32d后,SMP积累量达1,570mg/L,但是运行66d后测得反应器终SMP浓度为324mg/L,这表明绝大部分前期积累及后来产生的SMP是可以被降解的。Barker等^[7]研究了SMP在好氧及厌氧条件下的降解特性,发现在高分子量的SMP在厌氧条件下降解较好,而低分子量的SMP在好氧条件下降解更完全。研究表明,混和的SMP比单独的更易降解,这表明有的SMP会对其他SMP的降解起促进作用。但是SMP促进其它SMP降解的机制尚不清楚,需要进一步研究。

4.2 SMP的毒性 有很多SMP是形成氯化有机物的前体,当进行氯化消毒时,SMP会转化为有毒或是致癌的氯化物。很多学者认为SMP对微生物有毒性作用,有些认为出水中SMP的毒性甚至比进水中底物的毒性还大。Rappaport等的Ames突变试验中,

二级出水比一级出水能诱发更多的突变; Chudoba 发现有些 SMP 对硝化作用会产生抑制; Zhang 和 Yamamoto^[15] 的研究也认为, SMP 很可能是抑制微生物活性的一个因数。但是 Hang-Sik 和 Seok-Tae Kang^[10] 的研究表明, SMP 的积累并不会抑制活性污泥的活性。在他们的膜反应器中, 当污泥停留时间是 15d 时, 55% 的微生物有活性, 而当污泥停留时间为 44d 时, 微生物量从 $6.3 \times 10^6/\text{mL}$ 增加到 $14.3 \times 10^6/\text{mL}$, 只有 32% 的微生物有活性; 但是当污泥停留时间进一步增长时, 微生物活性并没有相应的降低, 反而有了微小的升高。其原因, 可能是长的污泥停留时间, 促使了有毒 SMP 的降解, 从而使毒性降低, 微生物活性升高; 也有可能是经过一段时间后微生物产生了驯化从而使活性升高。但是, 弄清 SMP 对微生物的毒性, 还需更多的进一步的研究。

4.3 SMP 的离子螯合性质 SMP 含有很多的螯合基团, 比如羧基、羟基、氨基、巯基等, 这些基团能和水中的金属离子发生螯合。一方面, 在水中金属离子浓度很高时, 螯合可以减轻金属离子的毒性作用, 避免微生物的生长受到抑制; 而另一方面, 在金属离子浓度较低时, 螯合作用也会使微生物难于利用这些金属元素。有研究表明, SRT = 40d 的厌氧反应器中, 300mg/L 的 SMP 可以螯合约 44mg/L 的镍。

4.4 SMP 的吸附性 活性炭对 SMP 有良好的吸附性, 但是对不同 MW 的 SMP 的吸附性差别很大。MW < 1kD 的 SMP 吸附性很差, MW > 1kD 的 SMP 吸附性比较好。

5 SMP 的产生

虽然目前已有众多学者对 SMP 进行了研究, 但是大部分学者的研究都单纯针对 SMP 的物化性质, 而并没有在微生物代谢层次上对 SMP 的产生机制进行研究, 因此, 对这方面的了解还很少。废水处理中的微生物一般在下列情况下会产生 SMP。

(1) 微生物在胞外浓度低时释 SMP; (2) 微生物饥饿状态下, 或在有机物底物不足时释放 SMP; (3) 在处于饥饿状态下的微生物中添加高浓度能源物质时, 可以诱发微生物的加速死亡, 从而产生大量 SMP; (4) 微生物生长过程中产生的 SMP, 如微生物产生的胞外酶, 以及正常的代谢产物; (5) 当微生物处于营养物质匮乏, 如生长所需的微量元素不够时, 会产生 SMP 以更好的利用这些营养; (6) 外界环境的压力, 如温度的改变、渗透压的改变和有毒物质的存在, 都能诱使微生物产生大量的 SMP; (7) 高浓度的外在能源物质的存在, 能诱发产生 SMP。

6 结语

随着人们对废水处理研究的深入, 现在的研究已经不仅仅停留于对处理工艺、运行参数、水质负荷等宏观方面, 而是更精细、更深入到对废水处理中的微生物性质及影响微生物活性的因子的层次。SMP 是废水生物处理出水中的主要可溶性有机物, SMP 的大量存在, 会严重影响出水水质, 造成工程出水难以达标。因此, SMP 也日益引起广大研究学者的重视。然而, 对 SMP 的研究尚处于起始阶段, 还有很多不清楚的问题需要解决。

①SMP 的离子螯合性质可以降低金属元素的毒性, 但同时也会阻止微生物利用这些必须的元素。关于 SMP 螯合的作用意义, 有些还不是很清楚, 需要进一步深入研究;

②目前大多数学者对 SMP 的研究都在好氧反应器中, 而厌氧反应器中 SMP 的研究还甚少。在目前厌氧反应器的应用越来越广泛的情况下, 进一步对厌氧反应器中 SMP

进行研究很有必要;

③SMP对微生物活性是有否抑制作用还存在争议,其对微生物作用的机理也尚不清楚;

④SMP的产生受到HRT、SRT、F/M、污泥浓度、温度、有毒物质及底物浓度、类型的影响,如何控制优化这些运行参数,使出水中SMP浓度降到最低,从而为工程应用提供有用参考,还需要进一步研究。

注: SRT: 污泥停留时间, HRT: 水力停留时间, COD: 化学需氧量, ABR: 厌氧折流板反应器, MW: 分子质量, TOC: 总碳浓度, F/M: 食料与微生物比例。

参考文献

- [1] Nogueira D R, Araki N, Rittmann B E. *Biotech bioeng*, 1994, **44** (9): 1040 ~ 1047.
- [2] Aquino S F, Stuckey D C. *Wat Sci Tech*, 2002, **45** (10): 127 ~ 132.
- [3] Namkung E, Rittmann B E. *Water Res*, 1986, **20** (6): 795 ~ 806.
- [4] Chudoba J. *Water Res*, 1985, **19** (1): 37 ~ 43.
- [5] Barker D J, Stuckey D C. *Water Environ Res*, 2001, **73** (2): 173 ~ 84.
- [6] Kuo W C, Parkin G F. *Wat Res*, 1996, **30** (4): 915 ~ 922.
- [7] Barker D J, Mannucchi G A, Sandrine M L S, *et al*. *Wat Res*, 1999, **33** (11): 2499 ~ 2510.
- [8] Boero V J, Bowers A R, Eckenfelder J. *Wat Res Tech*, 1996, **34** (5 ~ 6): 241 ~ 248.
- [9] Aquino S F, Stuckey D C. *Journal of Environmental Engineering*, 2003, **129** (11): 1007 ~ 1014.
- [10] Shin H S, Kang S T. *Wat Res*, 2003, **37** (1): 121 ~ 127.
- [11] Xia H, Rui L, Yi Q. *Process Biochemistry*, 2000, **36** (5): 401 ~ 406.
- [12] Lee Y h, Cho J, Sea Y, *et al*. *Desalination*, 2002, **146** (1 ~ 3): 451 ~ 457.
- [13] Aquino S F, Stuckey D C. *Water Research*, 2004, **38** (2): 255 ~ 266.
- [14] Gaudy Jr A F, Blachly T R. *J WPCF*, 1985, **57** (4): 332 ~ 338.
- [15] Zhang B, Yamamoto K. *Water Sci Technol*, 1996, **34** (5): 295 ~ 302.