

废水生物处理出水中溶解性微生物产物的形成机制与特征*

余萍¹ 于鑫¹ 耿启宏² 齐枝花¹ 魏谷¹ 翟建平¹

(1 南京大学环境学院, 污染控制与资源化国家重点实验室, 江苏 南京 210093;

2 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘要 废水生物处理出水中的溶解性微生物产物(SMP)主要产生于基质降解和微生物的内源呼吸过程,它的存在是影响生物处理出水水质和有机物去除率的一个重要因素,已引起人们的普遍关注。简单阐述了 SMP 的定义,详细探讨了废水生物处理出水中溶解性微生物产物的形成机制与特征。

关键词 生物处理 SMP 螯合 毒性 可生物降解性 分子量分布

The formation mechanism and characteristics of soluble microbial products (SMP) in wastewater biological treatments

Yu Ping¹, Yu Xin¹, Ji Qihong², Qi Zhihua¹, Wei Gu, Zhai Jianping¹. (1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing Jiangsu 210093; 2. Environment Monitoring Center of Jiangsu Province, Nanjing Jiangsu 210036)

Abstract: The existence of soluble microbial products (SMP) produced by microbial cultures involved in biological wastewater treatment process has been widely investigated. SMPs, which were released from substrate metabolism and microbial endogenous growth, are found to be an important factor which affects the quality of the biologically treated effluent and the degradation of organic compounds. A review concerning the definition, characteristics of SMP and its formation mechanism is presented in the paper.

Keywords: Biological treatment Soluble microbial products (SMP) Chelating Toxicity Biodegradability Molecular weight(MW) distribution

废水生物处理的主要任务是去除进水中呈胶态和溶解态的有机物,通过生物作用尤其是微生物作用,完成有机物的分解及生物体的合成,使出水水质符合有关排放标准或回用标准以减轻对环境的影响。生物处理出水中含有大量的溶解性有机物质,主要包括残余的原始基质,基质降解过程中的中间产物,一些不能生物降解或难生物降解的有机物,以及溶解性微生物产物(Soluble Microbial Products, SMP)。SMP是指微生物在降解污染物的同时,通过细胞裂解、细胞膜扩散、合成代谢损失等方式向周围环境中释放出的溶解性物质。研究表明^[1,2],对于生活污水、食品废水等可生化性较好的废水,SMP几乎占出水 COD 的 100%,即绝大部分的溶解性有机物质是在生物处理中经微生物过程产生的,剩余的原始基质只占极少的一部分。而对于纺织印染废水、含纤维素废水等生化性较差的废水,SMP 在 COD 中所占的比例偏小些。因此,SMP 的存在是影响生物处理出水水质和有机物去除率的一个重要因素。

Namkung 等^[3]将 SMP 分成基质利用相关型产

物(Substrate-utilization-associated Products, UAP)和生物量相关型产物(Biomass-associated Products, BAP)两类。UAP 是微生物在分解基质产生能量、进行自身生长繁殖时释放出的产物,与基质降解、微生物代谢或细胞生长相关,它的生成速率与基质的分解速度成正比。而 BAP 是微生物在内源呼吸过程中,伴随细胞解体释放出来的,与微生物的增殖无关,只与细胞内源呼吸如细胞裂解、细胞衰亡相关,生成速率与生物量水平成正比。SMP 组成复杂,分子量分布范围广,总体上呈现双峰特征;SMP 对于产生它的微生物而言,可生物降解性可能较差,但大部分能被驯化过的污泥中的微生物所降解;SMP 还能络合金属,对活性污泥产生毒性,引起膜污染等,影响出水水质,因此应引起足够的重视。

1 SMP 的形成机制

在大多数(并非全部)生物处理中,微生物生长与基质利用是相关联的^[4]。微生物在不同的营养状态下,其自身的生长情况和对基质的利用情况是不

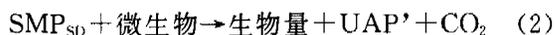
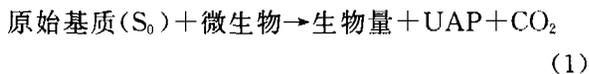
第一作者:余萍,女,1979年生,硕士,从事饮用水生物处理技术领域的研究。

* 国家自然科学基金资助项目(No. 50408026)。

同的,形成 SMP 的机制也有所不同。微生物可以利用的有机物包括进水中的原始基质,已经形成的 SMP 中的可生物降解部分(SMP_{SD}),以及菌体本身^[5]。根据 SMP 的产生途径不同,其形成机制可分为 3 种情况:在基质代谢及微生物生长过程中产生;由于微生物衰亡解体而产生;在与环境相互作用过程中产生。

1.1 与基质利用和微生物生长相关型

在正常情况下,微生物首先利用原始基质作为其生长的碳源和能源,以获取维持其正常生长所需的能量生成新的细胞物质并释放出 SMP,如式(1)。当有一定量的 SMP 积累后,微生物还可利用已经形成的 SMP_{SD}进行新的生长产生 SMP^[6],如式(2)。当原始基质被完全消耗,又无外生碳源及能源物质的加入,微生物将利用 SMP_{SD}做为碳源及能源物质继续维持其生长需要。例如硝化细菌就是通过产生 SMP 来支持异养细菌正常生长的,这种情况下再次产生的 SMP 也是基质代谢及微生物生长的产物,以 UAP 的形式出现,其生成速率与基质利用速率成正比。

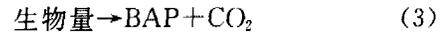


由原始基质直接转化而来的 SMP 分子量较小,它们会相互聚合逐渐形成较大分子量的 SMP。此外微生物在正常的生长及代谢过程中为维持细胞膜内外的浓度平衡会释放出一些溶解性有机物质,但这部分产物一般浓度比较低。胞外酶就是一个典型的例子^[7]。

1.2 与微生物衰亡相关型

当所有可利用的基质被耗尽,微生物只能利用自身作为唯一的能源和碳源物质进入内源呼吸阶段,通过胞内物质的代谢来满足维持自身生产的能量需求,产生生物量相关型的 SMP,即 BAP,如式(3)。在内源呼吸期间,微生物细胞内部先消耗已经储存的营养,接着牺牲部分细胞组分以维持生存,细胞数量基本不变,当无以为继时,部分细胞就出现死亡破裂,溶出的物质被其他细胞利用以维持种群的生存。实际上,当进入营养缺乏的状态后,微生物细胞会自行阻断 DNA 合成和转录,以防止细胞进一步分裂繁殖^[8]。据 Aquino 等^[9]报道,在营养缺乏的状态下,以葡萄糖为唯一碳源的厌氧反应器中,由于挥发性脂肪酸的积累,SMP 在出水中的比例由 95% 下降到 45%,但是归一化产率(SMP 占进水中有机物的比例)却从 3% 上升到 37%,即实际 SMP 的产率是增加了。进行 DNA 分析发现,细胞裂解是

SMP 产率增加的主要原因。



在生物处理中主要有 3 个因素引起生物量减少:维持能需求、溶胞和死亡^[4]。维持能消耗越多,用于合成的能量就越少,降解单位基质所形成的生物量就越少,这就是在实际生物处理中,微生物的表观产率(Y_{obs})总是小于真实产率(Y)的原因之一。引起生物量减少的另一个因素是溶胞。细菌的生长要求生物合成与细胞壁物质分解协同进行,使细胞得以长大和分裂。当两者不协同时则会引起细胞壁破裂(溶胞)和有机体死亡。当细胞壁破裂时,细胞质和细胞内的其他成分被释放到介质中,成为其他生物细胞的生长基质,同时一些细胞组分也被溶解变成可利用的基质。最后一个影响生物量的因素是死亡。死细胞不会原封不动地保持很久,而是会溶解,形成可利用的基质和细胞残留物。

1.3 与环境相关型

除通过基质利用及微生物衰亡产生 SMP 外,微生物在与环境相互作用过程中也会有 SMP 被释放出来^[10]。极端的温度变化,渗透冲击,毒物冲击都会刺激 SMP 的产生,以减轻环境压力。胞外多聚物(EPS)的解体也会增加 SMP 的产生^[11,12]。水力冲刷、循环泵等对污泥絮体的剪切、负荷冲击、毒物冲击等多种情况均能破坏污泥中微生物、无机颗粒和 EPS 之间的相互联系。为缓解环境压力,菌胶团解体释放出 EPS,也会相应增加出水中溶解性物质的浓度。Aquino 和 Stuckey^[13]分别以氯仿(代表有机氯化物毒物)和铬(代表重金属毒物)作为有毒化合物添加到以葡萄糖为碳源的厌氧恒化反应器中来研究 SMP 的形成。经过有毒化合物的冲击后,虽然由于挥发性脂肪酸(VFAs)的积累,SMP 在出水中的比例降低了,但 SMP 净的生成量增加了。这种情况与微生物在饥饿状态下观察到的现象相似^[9]。氯仿冲击后的反应器中,SMP 的归一化产率由 2% 上升到 8%,而铬冲击后反应器中 SMP/ S_0 高达 20%。这种情况下产生的 SMP 以 BAP 的形式出现^[11]。

2 SMP 的特征

2.1 分子量分布

SMP 组成复杂,分子量分布很广。既有低分子量的物质,又有高分子量的物质,已鉴定出组分包括腐殖质、多糖、蛋白质、核酸、有机酸、抗生素和硫醇等。在生物处理出水中高分子量物质多于进水中原有的高分子量物质。且 UAP 的分子量小于 BAP,这和他们不同的形成过程有关,UAP 主要产生于可

利用基质的降解过程,而 BAP 主要产生于细胞内源呼吸过程,细胞裂解会释放出大量细胞大分子物质。

虽然 SMP 分子量分布很广,但总的来说生物处理的初级出水中以小分子量物质占优势,次级出水中 SMP 的分子量分布呈双峰特征^[14]。从表 1^[14]可以看出在不同的污泥龄下,二级出水中 SMP 均集中在分子量小于 1 000,大于 10 000 的范围内,且

以高分子量的物质为主,而分子量在 1 000 到 10 000 之间的仅有极少一部分。

表 1 以葡萄糖为基质的恒化反应器中 SMP 的分子量分布(MW)

	MW<1 000	1 000<MW<10 000	MW>10 000
SRT=15 d	(43±7.8)%	(9.8±8.6)%	(48±12.2)%
SRT=25 d	(27±6.9)%	(11±5.0)%	(62±7.0)%
SRT=40 d	(16±8.6)%	(8.4±3.0)%	(76±9.0)%

表 2 一些简单有机螯合剂对 Ni 的螯合参数

化合物	MW	配体数	logβ ²	mg COD/mg	mol/mg COD
乙酸盐	60	1	1.40	1.07	1.56×10 ⁻⁵
丙酸盐	74	2	0.85	1.51	1.79×10 ⁻⁵
丁酸盐	88	2	0.73	1.82	1.25×10 ⁻⁵
巯基丙氨酸	121	2	10.70	1.19	1.39×10 ⁻⁵
氨基乙酸	75	3	6.20	0.64	6.25×10 ⁻⁵
柠檬酸盐	192	1	6.70	0.75	6.94×10 ⁻⁶
邻苯二甲酸盐	166	1	3.00	1.46	4.13×10 ⁻⁶
羟乙酸盐	76	3	2.30	0.63	6.27×10 ⁻⁵
谷氨酸盐	147	2	6.50	0.98	1.39×10 ⁻⁵
丙二酸	104	2	4.10	0.62	3.10×10 ⁻⁵
ECP ¹⁾	—	—	5.49	—	1.6×10 ⁻⁸
SMP ²⁾	—	1	3.62±0.02	—	(2.49±1.28)×10 ⁻⁶

注:1)源自 *Klebsiella aerogenes*;2)在厌氧情况下。

2.2 螯合功能

SMP 的螯合功能受到重视是由于它能影响金属的潜在毒性及其生物可利用性。SMP 与金属螯合后一方面金属的毒性降低了,但另一方面金属作为营养元素其生物可利用能力也相应降低了。分析 SMP 的组成可以发现蛋白质、脂类、聚多糖、核酸等是很好的阴离子配体,含有羧基、羟基、巯基、酚羟基、氨基等多种功能基,这些功能基能作为配体与废水及活性污泥中的金属离子(Zn、Cu、Fe、Pb、Ni 等)络合。Kuo 等^[14]研究厌氧下产生的 SMP 对 Ni 的螯合能力,发现每 402 mg/L (以葡萄糖计)可螯合 1 mmol/L 的 Ni,这说明 SMP 在迁移重金属毒性方面的作用不容忽视。表 2^[14]列出一些简单化合物螯合 Ni 的能力。从表 2 可看出,厌氧情况下 SMP 的螯合能力中等,大于挥发性脂肪酸,与柠檬酸等相近,却小于 ECP 的螯合能力。

2.3 可生物降解性

一般情况下,SMP 的可生物降解性较差,但其中的大部分可以被驯化过的微生物所降解。Gaudy 等^[15]用半连续式试验装置处理以葡萄糖为基质的废水并研究产生的 SMP 的可生物降解性,发现超过 90% 的剩余 COD 能被厌氧生物降解。厌氧折板式反应器(ABR)内不同部位不同分子量物质在厌氧情况下也有 65%~82% 的物质可被生物降解^[16]。图 1^[5]显示了在原始基质及 SMP_{SD} 存在下,两种不同的基质:苯酚和葡萄糖产生的溶解性有机碳(SOC)分别从第一阶段的 25% 和 3% 下降到第二阶段的 3% 和 1%,这也说明大部分

SMP 是可被生物降解的。

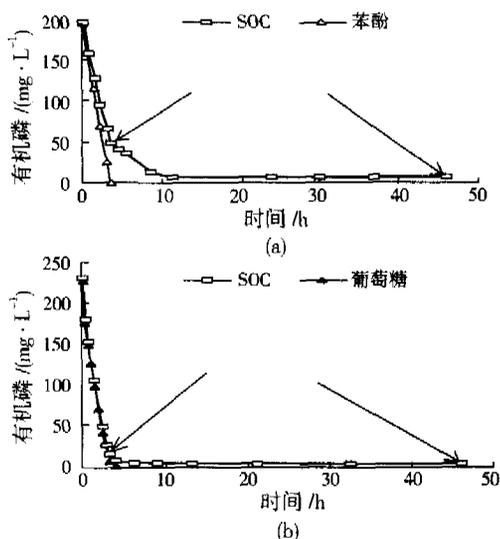


图 1 在阶段 I、II 下,原始基质与剩余溶解性基质相关的 TOC 的降解数据

图 1 为在阶段 I、II 下,原始基质与剩余溶解性基质相关的 TOC 的降解数据^[5]。虽然 SMP 经长时间运行后部分可被生物降解,但不同分子量的物质在不同条件下降解情况也不同。小分子量的物质易在厌氧情况下处理,而大分子量物质易在好氧情况下处理^[17]。已有研究也证实了 UAP 比 BAP 易被生物降解^[18]。

2.4 毒性及抑制作用

废水生物处理中,最常碰到的问题之一是污染物质或者其代谢产物对活性微生物的毒性及抑制作用,越来越多的研究表明^[8,19],出水的毒性更多地产生于生物处理过程中,也就是 SMP 产生的毒性大

于废水本身存在的有机污染物产生的毒性。SMP 含有各种亲电取代基(如—OH、—SH 和—NH₂ 等),很容易受到电子诱导和共轭效应的影响,与生物分子发生反应而对微生物产生毒性。此外 SMP 的积累能抑制活性污泥的代谢活性^[20,21]。从图 2^[20]中可以看出,污泥中脱氢酶的活性($\mu\text{g}/\text{mg}$,指每毫克 SS 的 TTC 的微克数)随膜生物反应器上清液中 TOC 的增加反而下降了,且 TOC 浓度越高,抑制作用越强。另外,SMP 可以导致二级生物处理出水的 Ames 致突变性高于一级处理出水^[22];有时,SMP 还能抑制硝化,导致 NH₃-N 的去除率降低^[2,23]。

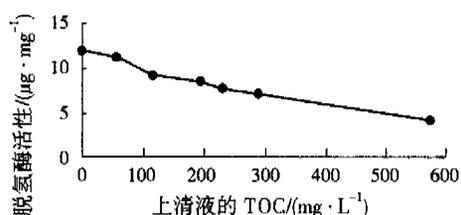


图 2 上清液中 TOC 对活性污泥的代谢活性的影响

3 结 语

虽然人们已经认识到 SMP 在影响生物处理出水水质及有机物去除率中的重要性,但目前人们对 SMP 的认识还处于初级阶段,进一步把握 SMP 的形成机制及特征对于推广应用废水生物处理系统的深度和广度有重要的意义。要全面认识废水生物处理出水中 SMP 的形成机制及特征,还必须深入开展以下几方面的研究:

(1) 发展化学分离和分析方法,对生物处理出水中 SMP 的组成进行鉴别。但目前受测试水平的限制,还无法对 SMP 中的化学组成进行全面而准确的鉴别。通过了解 SMP 的化学组成,就可能知道哪些物质易被生物降解,哪些不易被生物降解,哪些难被生物降解,从而可能知道抑制微生物活性及对污泥产生毒性的物质,进而采取相应的措施。

(2) 基于 SMP 的螯合功能,其在迁移重金属毒性方面的作用不容忽视,但同时它也降低了废水中微量金属营养元素的生物可利用性。因此有必要深入了解 SMP 的螯合性对生物处理系统的整体影响。

(3) 废水生物处理中 SMP 产生量能影响系统的整体运行情况,故有必要进一步研究 SMP 的浓度与活性污泥动力学特性、絮凝及沉降性能的关系。

(4) 全面认识生物处理过程中的运行参数对 SMP 的生成量及组成的影响,有助于对运行条件进行合理选择及有效组合。但如何对运行参数进行优化组合,进而优化整个生物处理过程,减少 SMP 对系统运行的不利影响还有待于进一步深入研究。

参考文献

- 1 Goorany O, Oztürk I. Soluble microbial product formation during biological treatment of fermentation industry effluent. *Wat. Sci. Technol.*, 2000, 42(1~2): 111~116
- 2 刘锐,黄霞,范彬,等.膜—生物反应器中溶解性微生物产物的研究进展. *环境污染治理技术与设备*, 2002, 3(1): 1~7
- 3 Namkung E, Rittmann B E. Soluble microbial products (SMP) formation kinetics by biofilms. *Wat. Res.*, 1986, 20(6): 795~806
- 4 Grady Jr C P R, Daigger G T, Lim H C. 张锡辉,刘勇弟译. *废水生物处理技术*. 北京:化学工业出版社, 2003
- 5 Boero V J, Bowers S R, Eckenfelder W W Jr. Molecular weight distribution of soluble microbial products in biological systems. *Wat. Sci. Technol.*, 1996, 34(5~6): 241~248
- 6 Lapidou C S, Rittmann B E. A model for membrane bioreactor process based on the concept of formation and degradation of soluble microbial products. *Wat. Res.*, 2001, 35(8): 2 038~2 048
- 7 Kindaichi T, Ito T, Okabe S. Ecophysiological interaction between nitrifying bacteria and heterotrophic bacteria in autotrophic nitrifying biofilms as determined by microautoradiography-fluorescence in situ hybridization. *Applied & Environmental Microbiology*, 2004, 70(3): 1 641~1 650
- 8 张锡辉. *高等环境化学与微生物学原理及应用*. 北京:化学工业出版社, 2001
- 9 Aquino S F, Stuckey D C. Production of soluble microbial products (SMP) in anaerobic chemostats under nutrient deficiency. *Journal of Environmental Engineering*, 2003, 129(11): 1 007~1 014
- 10 Chudoba J. Quantitative estimation in COD units of refractory organic compounds produced by activated sludge microorganisms. *Wat. Res.*, 1985, 19(1): 37~43
- 11 Barker D J, Stuckey D C. A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems. *Wat. Res.*, 1999, 33(14): 3 063~3 082
- 12 Lapidou C S, Rittmann B E. A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass. *Wat. Res.*, 2002, 36(11): 2 711~2 720
- 13 Aquino S F, Stuckey D C. Soluble Microbial Products formation in anaerobic chemostats in the presence of toxic compounds. *Wat. Res.*, 2004, 38: 255~266
- 14 Kuo W C, Parkin G F. Characterization of soluble microbial products from anaerobic treatment by molecular weight distribution and nickel-chelating properties. *Wat. Res.*, 1996, 30(4): 915~922
- 15 Gaudy A F Jr, Blachly J R. A study of the biodegradability of residual COD. *Proc. 39th Purdue industrial waste conf. Indiana, W. Lafayette*, 1984
- 16 Barker D J, Stuckey D C. Modeling of soluble microbial products in anaerobic digestion: The effect of feed strength and composition. *Wat. Environ. Res.*, 2001, 73(2): 173~184
- 17 Barker D J, Mannucci G A, Salvi S M L, et al. Characterisation of soluble residual chemical oxygen demand (COD) in anaerobic wastewater treatment effluents. *Wat. Res.*, 1999, 33(11): 2 499~2 510
- 18 Urbain V, Mobarry B, De Silva V, et al. Integration of performance, molecular biology and modeling to describe the activated sludge process. *Wat. Sci. Technol.*, 1998, 37(3): 223~229
- 19 Eckenfelder W W Jr. Biological treatability studies; new regulations require a new approach. *Environ. Prog.*, 1995, 14(3): 172~175
- 20 Huang X, Liu R, Qian Y. Behaviour of soluble microbial products in a membrane bioreactor. *Process Biochemistry*, 2000, 36: 401~406
- 21 Zhang B, Yamamoto K. Seasonal change of microbial population and activities in a building wastewater reuse system using a membrane separation activated sludge process. *Wat. Sci. Technol.*, 1996, 34(5): 606~609
- 22 Rappaport S M, Richard M G, Hollstein M C, et al. Mutagenic activity in organic wastewater concentration. *Environ. Sci. and Tech.*, 1979, 13: 957~961
- 23 Emanuelsson E A C, Arcangeli J P, Livingston A G. The anoxic extractive membrane bioreactor. *Wat. Res.*, 2003, 37(6): 1 231~1 238