蛋白质在城市污水活性污泥处理系统中的降解动力学模型研究*

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, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海, 200092)

摘 要 研究了蛋白质在厌氧-缺氧-好氧城市污水处理系统中吸附和降解的特性, 分别确定了蛋白质在厌氧、缺氧和好氧条件下的吸附等温线模型, 建立了蛋白质在厌氧、缺氧和好氧状态下的降解动力学模型, 并对模型预测结果进行了验证分析. 结果表明, Freundlich模型可以较好地描述蛋白质在厌氧、缺氧和好氧污泥上的吸附过程, 牛血清白蛋白水解成氨基酸是其生物降解过程的控速步骤. 序批式动力学降解试验还表明, 厌氧降解速率系数 $K_{厌}$、缺氧降解速率系数 $K_{缺}$ 与好氧降解速率常数的比值分别为 0.40和 0.98, 说明在同一活性污泥系统的厌氧和缺氧条件下, 蛋白质也能被较好地降解. 模型得到的各池混合液出水中蛋白质的浓度模拟结果与实测结果相一致 (相对误差 < 10%). 无论在厌氧、缺氧还是好氧环境中, 酸溶蛋白质没有积累.

关键词 蛋白质, A/A/O城市污水处理系统, 吸附, 降解动力学.

厌氧-缺氧-好氧 (A/A/O) 工艺作为一种高效脱氮除磷的新型工艺[1], 近年来, 出现了如倒置式 A/A/O、无回流 A/A/O等能够适应各种条件的工艺新技术. 但是目前这些工艺的改进主要以提高常规指标的去除率为目标[2—4], 并未涉及对蛋白质等大分子有机物的去除过程方面的研究. 事实上, 污水中 50% —60%的溶解性有机碳是蛋白质等大分子有机物, 这些大分子有机物在城市污水处理厂的降解去除机理的研究尚未得到足够的重视.

本文研究了厌氧-缺氧-好氧城市污水处理系统对蛋白质的去除特性, 通过序批式试验对水相和泥相中蛋白质降解动力学的参数进行测定, 建立了蛋白质在 A/A/O系统中的去除动力学模型, 采用 GFC对城市污水处理过程中蛋白质的可能降解产物进行了测定, 以了解蛋白质在污水处理系统中的去除机理.

1 蛋白质吸附实验

污水为取自上海某大型居民小区污水收集站的实际污水, 其总 COD_{Cr}约为 204—440mg·L^{-1}, TOC值为 40—138mg·L^{-1}, TN为 50—70mg·L^{-1}, TP为 4.5—6.5mg·L^{-1}, pH值在 7.0—8.0. 人工配水, 其成分如表 1所示.

表 1 人工配水组成

Table 1 Component of the synthetic wastewater

基本物质	浓度/mg·L^{-1}	微量物质	浓度/mg·L^{-1}
$NaHCO_3$	125.00	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0.0937
KH_2PO_4	24.00	H_3BO_3	0.0094
NH_4Cl	100.00	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0.0019
牛血清白蛋白	180	KI	0.0112
KCl	4.17	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	0.0075
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	27.50	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0.0075
无水 $CaCl_2$	2.50	EDTA	0.6248

2008年 7月 21日收稿.

* 国家自然科学基金项目 (No. 50138010, 50578114); 东华大学校基金项目 (No. 113-10-0044018); 上海市重点学科建设项目 (No. B604); 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; 溢达基金项目 (DERC) (No. 2005RD001). ** 通讯作者.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

活性污泥取自上海某城市污水厂 (A/O工艺) 污泥浓缩池. 在 25℃的恒温室里, 经过 15d左右的培养, 出水各项常规指标达到稳定, 系统 MLSS达到 3000mg·Γ^{-1}左右. 系统泥龄 (SRT) 为 15d, 污泥回流比和混合液回流比都为 100%, 厌氧池 /缺氧池 /好氧池停留时间比值为 1∶1∶3.

厌氧池硝酸盐浓度维持在 0—0.20mg·Γ^{-1}之间, 缺氧池硝酸盐浓度维持在 0.25—2.10mg·Γ^{-1}之间, 好氧池硝酸盐浓度维持在 6.45—8.13mg·Γ^{-1}之间.

将厌氧、缺氧和好氧失活污泥装在 1L的广口有盖玻璃瓶中, 置于恒温摇床上以 125r·min^{-1}的转速振荡, 按吸附平衡时间取样, 然后在 3500r·min^{-1}下离心 15min, 上清液作为水样, 测定水相蛋白质浓度.

2　蛋白质吸附等温线模型

分别采用线性模型、Freundlich和 Langmuir模型[5]来拟合污泥吸附蛋白质的试验数据 (表 2), 模型曲线方程的参数及相关系数如表 3所示. 从表 3可以看出, 采用不同的吸附等温线进行试验数据的拟合, 发现除 Langmuir外, 其它 2种模型均可以较好地描述污泥对蛋白质的吸附, 其中以 Freundlich模型模拟结果最好.

表 2　不同蛋白质起始浓度吸附平衡时水相浓度 (mg·Γ^{-1})

Table 2　Protein concentration in the aqueous phase under adsorption equilibrium conditions (mg·Γ^{-1})

起始浓度	厌氧平衡水相浓度	缺氧平衡水相浓度	好氧平衡水相浓度
15.00	8.51	7.89	5.52
25.00	13.31	11.24	9.35
50.00	26.79	23.68	20.68
100.00	53.65	47.38	43.35
150.00	84.00	72.23	62.89
200.00	105.71	96.71	89.78

表 3　蛋白质吸附等温线

Table 3　Adsorption isotherms of proteins onto the sludge

状态	等温线	参数	R^2
厌氧	线性模型	K_p = 0.4111	0.9915
	Langmuir模型	q_m = 19.9158, a = −4.45×10^{44}	0.5732
	Freundlich模型	k_f = 0.3557, n = 0.9684	0.9918
缺氧	线性模型	K_p = 0.4908	0.9988
	Langmuir模型	q_m = 22.0616, a = −2.6425×10^{46}	0.4568
	Freundlich模型	k_f = 0.5798, n = 1.0315	0.9992
好氧	线性模型	K_p = 0.5853	0.9889
	Langmuir模型	q_m = 23.3129, a = −2.5345×10^{46}	0.3478
	Freundlich模型	k_f = 0.9544, n = 1.1306	0.9954

注: 表中K_p是线性吸附模型的等温吸附常数, q_m和 a是 Langmuir模型中的等温吸附常数, k_f和 n是 Freundlich模型的等温吸附常数.

从线性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_p依次增大, 这说明在厌氧、缺氧和好氧状态下, 牛血清白蛋白的疏水性能依次增大; Freundlich模型拟合结果较好, 说明在不同氧化还原条件下, 蛋白质在活性污泥上的吸附都是表面吸附和分配的共同作用结果.

3　水解和降解控速步骤的确定

分别加入一定浓度的牛血清白蛋白、甘氨酸以及酪氨酸, 以保持各反应器中 TOC起始浓度为 53mg·Γ^{-1}. 污泥浓度为 2892mg·Γ^{-1}. 图 1给出了各物质浓度随时间变化的情况. 从图 1中可以看到, 在前 10min, 由于污泥的吸附, 牛血清白蛋白浓度下降很快, 在 10min左右吸附平衡. 而与此同时, 甘氨酸和酪氨酸在试验的前 10min和后面的 1h内的去除速率相当, 说明活性污泥对甘氨酸和酪

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

氨酸的吸附作用远小于牛血清白蛋白，甘氨酸甚至没有吸附. 甘氨酸和酪氨酸在试验期间其降解速率远大于牛血清白蛋白. 这说明牛血清白蛋白水解成氨基酸是牛血清蛋白生物降解的控速步骤.

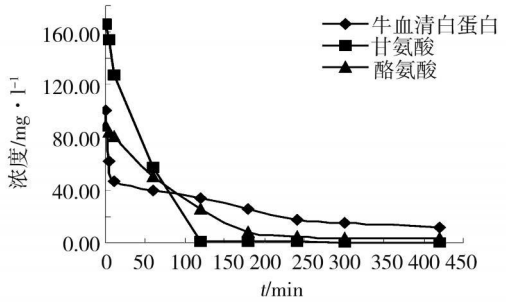

图 1 牛血清白蛋白和氨基酸的降解

Fig. 1 Degradation of proteins and amino acids

4 降解速率的确定

采集配水运行的 A/A/O厌氧池混合液、缺氧池混合液、好氧池混合液各 1L，分别置入 3个 1L的广口玻璃瓶中，厌氧瓶加盖密封以维持厌氧环境，缺氧瓶除了加盖密封外还加入过量硝酸盐以维持缺氧环境，好氧瓶中进行曝气以维持好氧环境. 以 125r·min^{-1}的转速振荡，按一定的时间间隔取样.

根据国际水协提出的活性污泥 2号模型 (ASM2)[6]，当溶解氧和硝酸盐不是限制性因素时，可按式(1)、式(2)和式(3)对蛋白质在 A/A/O系统的降解过程进行模拟:

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

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

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

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)计算牛血清白蛋白的降解速率.

$$dS/dt = (S - S_e)/t \tag{4}$$

$$\frac{Xt}{S_0 - S_e} = -\frac{K_S}{K_b S_e} + \frac{1}{K_b} \tag{5}$$

式中，S_0为反应开始蛋白质浓度，S_e为反应结束蛋白质浓度，t为反应时间. 如果令 $x = 1/S_e$，$y = Xt/(S_0 - S_e)$，$K_m = -(K_S/K_b)$，$m = 1/K_b$，则式(5)可近似简化为线性关系表达式(6):

$$y = K_m x + m \tag{6}$$

通过测试计算得出蛋白质在厌氧、缺氧和好氧条件下的去除动力学参数如表 4所示.

表 4 蛋白质降解动力学拟合式

Table 4 Degradation kinetic parameters of proteins

状态	拟合式: $y = K_m x + m$	R^2	K_b/mg·g^{-1}VSS·h^{-1}	K_S/mg·l^{-1}	η
厌氧	$y = 3.5336x + 452.19$	0.9635	2.21	7.81	0.40
缺氧	$y = 1.9213x + 185.09$	0.9369	5.40	10.38	0.98
好氧	$y = 1.9391x + 155.66$	0.9727	6.42	12.46	1

从表 4可以看到，厌氧、缺氧和好氧状态对 K_b的大小有影响，K_b和 K_S值在厌氧、缺氧和好氧状态下依次升高. 蛋白质在厌氧、缺氧和好氧条件的 η值分别为 0.40、0.98和 1.00，均高于 ASM2的

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

推荐值（η_{Fe}和 η_{NO_3}推荐值分别为 0.1和 0.6）. 这可能是由于污泥回流和混合液回流的作用，使得 A/A/O 系统各阶段污泥性质较为相似.

分别采用上述参数对实际生活污水的蛋白质在 A/A/O 系统中进出水的数据进行分析，结果如表 5所示. 由表 5可见，所建立的模型对各池出水浓度的预测结果和实测结果较为吻合，相对误差在 10% 以内.

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	35.19	32.76	2.43	6.89
缺氧池	17.28	15.60	1.68	9.72
好氧池	4.28	4.43	0.14	3.35

5　蛋白质降解的可能途径和产物

通过凝胶过滤色谱（GFC）对蛋白质降解过程中水相溶液的分子量分布考察在不同氧化还原条件下蛋白质降解过程中可能发生的转化. 对厌氧、缺氧和好氧条件下各时间内的溶液取样分析，图 2为 120min时厌氧、缺氧和好氧溶液的 GFC 谱图，从图 2可以看到，蛋白质进入活性污泥处理系统后，不论进入厌氧还是好氧和缺氧环境都会水解形成多肽、二肽或者氨基酸. 在好氧和缺氧污泥中，分子量在 1000—20000的多肽等物质和分子量在 20000—670000的物质含量相差不大，但在厌氧污泥中分子量在 1000—20000的多肽等物质比分子量在 20000—670000的物质含量少很多. 蛋白质在厌氧、好氧和缺氧条件下降解过程中，蛋白质的水解大部分在前 10min完成，在随后的 7h内，水解产物分子量范围变化不大，只有数量上的变化. 在整个降解过程中，酸溶蛋白质没有积累. 游离氨基酸（分子量小于 400）含量很低，说明在微生物降解蛋白质的过程中，蛋白质在未分解为游离氨基酸之前大部分已被吸收.

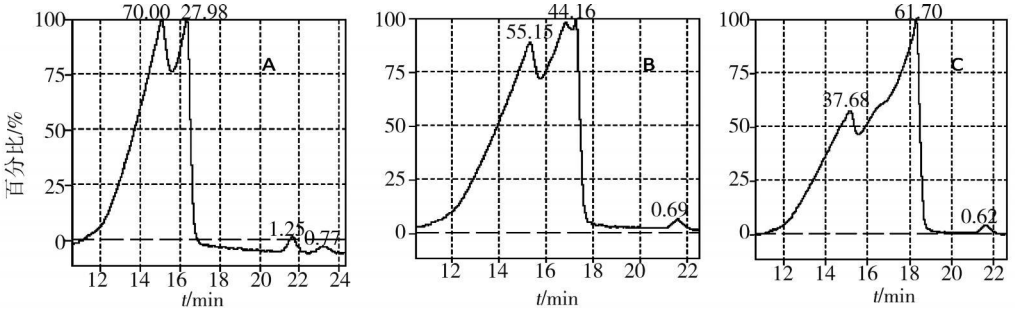

图 2　厌氧(A)、缺氧(B)和好氧(C)降解 120min的 GFC图

Fig.2　GFC chromatograph of effluents from anaerobic (A), anoxic (B) and aerobic (C) reactors after 120 min degradation

综上所述，Freundlich模型可以较好地描述蛋白质在厌氧、缺氧和好氧污泥上的吸附过程. 本研究中牛血清白蛋白水解成氨基酸是牛血清白蛋白生物降解的控速步骤，去除动力学模型相对误差在 10%以内，有较高的准确度. 无论在厌氧、缺氧还是好氧环境中，蛋白质都会水解形成多肽、二肽或者氨基酸，酸溶蛋白质没有积累，游离氨基酸（分子量小于 400）含量很低.

参　考　文　献

[1]　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. *Process Biochemistry*, 2008, **43**: 605—614

[2]　Baeza JA, Gabriel D, Lafuente J. Effect of Internal Recycle on the Nitrogen Removal Efficiency of an Anaerobic/Anoxic/Oxic (A^2O) Wastewater Treatment Plant (WWTP). *Process Biochemistry*, 2004, **39**: 1615—1624

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[3] Rodrigo M A, Seco A, Penya-roja J M et al. Influence of Sludge Age on Enhanced Phosphorus Removal in Biological Systems. *Wat. Sci. Tech.*, 1996, **34**: 41—48
[4] Barker P S, Dold P L. COD and Nitrogen Mass Balances in Activated Sludge Systems. *Wat. Res.*, 1994, **29**: 633—643
[5] 曹煊, 金春姬, 刘兴超等. 碱渣对铜(Ⅱ)离子吸附特征的研究. 环境化学, 2006, **25**: 414—419
[6] Mogens H. Characterization of Wastewater for Modeling of Activated Sludge Process. *Wat. Sci. Tech.*, 1992, **25**: 1—15

DEGRADATION KINETIC MODEL OF PROTEINS IN ACTIVATED SLUDGE TREATMENT SYSTEMS FOR MUNICIPAL WASTEWATER

HUANG Man-hong[1,2] *LI Yong-mei*[2] *GU Guo-wei*[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 removal characteristics by adsorption and degradation of proteins were studied in anaerobic/anoxic/oxic (A/A/O) municipal wastewater treatment systems. The adsorption isotherms and the degradation kinetics of proteins by the sludge under anaerobic, anoxic and aerobic conditions were separately determined. The degradation model parameters were calibrated by the experimental data obtained from the performance of A/A/O system. The results showed that the adsorption of proteins onto the three kinds of sludge could be adequately described by Freundlich model. Hydrolysis rate was the key step in the degradation process of proteins. The ratios of protein degradation rate under anaerobic and anoxic conditions to that under oxic conditions were 0.4 and 0.98, respectively, indicating that protein 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 A/A/O system, and the relative error was less than 10%. The accumulation of acid-soluble protein was not obseved in the anaerobic, anoxic and oxic tanks.

Keywords: protein; A/A/O municipal wastewater treatment system; adsorption; degradation kinetics

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net