

述评与讨论

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.12.007

污水厂出水中溶解性微生物代谢产物的产生及影响

郝晓地, 叶嘉洲, 刘然彬, 李 季

(北京建筑大学城市雨水系统与水环境教育部重点实验室 中-荷污水处理技术研发中心, 北京 100044)

摘 要: 污水生物处理二级出水中,最高时有近一半有机物来源于内源溶解性微生物代谢产物(SMP),分别是外源底物代谢形成的底物利用相关产物(UAP)、胞外聚合物(EPS)水解形成的微生物相关产物(BAP)以及细胞裂解物。因SMP成分复杂且与天然有机物(NOM)具有相似结构,导致它们难以定量表征,目前仅可通过数学模型预测其大致含量。SMP本身具有致微生物突变潜在生物毒性,进入水体后长时间因光降解以及微生物再代谢而会产生消毒副产物(DBPs)前驱物。因此,很多学者对出水SMP控制进行了研究。其中,控制污水处理工艺适宜的污泥龄(SRT)与有机负荷(OLR)最为有效,低碳源污水辅助反硝化除磷工艺降低出水SMP含量效果最为明显。从控制黑臭水体耗氧物质角度,没有必要一味降低出水COD,只需要严格控制 BOD_5 与 NH_4^+ 。当需要考虑中水回用安全性时,采用活性炭吸附过滤池方式便可实现对SMP的有效去除。

关键词: 二级处理出水; 溶解性微生物代谢产物; 生物毒性

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)12-0037-08

Production and Effect of Soluble Microbial Product (SMP) in Effluent of Wastewater Treatment Plant

HAO Xiao-di, YE Jia-zhou, LIU Ran-bin, LI Ji

(Sino-Dutch R & D Centre for Future Wastewater Treatment Technologies, Key Laboratory of Urban Stormwater System and Water Environment <Ministry of Education>, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: Nearly half of the organic matters in secondary effluent from biological wastewater treatment come from autochthonous soluble microbial product (SMP), which consists of utilization associated product (UAP) from exogenous substrate metabolism, biomass associated product (BAP) from extracellular polymer substances (EPS) hydrolysis and cell lysates. Due to the similar structure to natural organic matter (NOM) and its complicated composition, SMP is difficult to be quantitatively expressed and so its content could only be roughly predicted by some mathematical models. SMP has a potential biotoxicity, which might cause microbial mutation and becomes the precursors of disinfection by-products (DBPs) due to photodegradation and microbial subsequent metabolism for long-term retention in receiving waters. Therefore, monitoring SMP has led to many academic studies. Among them, controlling the

optimum sludge retention time (SRT) and organic load rate (OLR) are the most effective methods, and municipal wastewater with low carbon source along could reduce SMP to a large extent in denitrifying phosphorus removal processes. From the viewpoint of controlling oxygen consumption of black and smelly water, it is not necessary to blindly reduce effluent COD, but only to strictly control BOD_5 and NH_4^+ . Activated carbon adsorption plus filtration can effectively remove SMP when the safety of reclaimed water reuse is considered.

Key words: secondary effluent; soluble microbial product (SMP); biotoxicity

生物处理是目前市政污水处理主流工艺,出水中难免存在一些难降解溶解性有机物(DOM),其中,除原水中带进而未能降解的天然有机物(NOM)和人工合成有机物(SOC)外,还有一部分源于活性污泥微生物代谢过程中释放的溶解性微生物代谢产物(SMP)^[1]。研究表明,无论厌氧还是好氧处理,出水中SMP含量一般占进水COD含量的2%^[2],成分主要为多糖、类蛋白质、类腐殖酸等^[3];当微生物所处环境发生改变时,进水SMP最高可达进水COD的20%^[2]。SMP分子质量分布广泛,以生活污水为底物时,出水SMP的分子质量多处于1 ku以下或10 ku以上范围。对SMP的研究起源于其对MBR膜污染产生的作用;近20年研究发现,SMP也可能对微生物和水环境产生其他的一些潜在影响^[4]。

传统认识中仅将出水残留溶解性COD归咎于外源COD(NOM与SOC),而对内源SMP往往缺乏认识。因SMP本身具有特殊理化性质而又不能简单从COD数值中反映出来,这就势必影响出水COD排放标准的制定。为此,综述SMP产生与化学成分,并根据影响SMP含量的环境与工艺因素提出防控措施,探讨SMP对制定出水标准的影响。

1 SMP产生与组成

1.1 SMP产生

微生物胞外聚合物(EPS)与SMP均属微生物产物。有关微生物产物之观点早期分为“EPS学派”与“SMP学派”。“EPS学派”观点认为,微生物产物只含有EPS,EPS与活性细胞相关联。“SMP学派”则将SMP、活性与惰性细胞定义为外源有机底物降解后的最终归宿。为更好地理解微生物与其释放有机物之间的关系,一些研究者构建并不断优化了许多数学模型。其中,统一代谢模型可较好地契合EPS、SMP与微生物细胞之间的关系,SMP可以划分为外源底物利用相关中间产物(UAP)与EPS水解产物[BAP,也是一种在细胞间起到信息交流(化

感效应)的信号物质]。外源有机底物被微生物利用后存在3种去向:①直接被分解代谢(外源有机底物完全被氧化为 CO_2 和 H_2O)后产能;②形成中间产物(UAP);③合成细胞并形成EPS以及从EPS水解而形成的BAP。有人进一步细化了统一代谢模型,将不同代谢阶段EPS水解产物(BAP)又分为细胞增长相关产物(GBAP)与细胞衰减相关产物(EBAP)。UAP、GBAP和EBAP三种产物存在不同生成与消耗速率;UAP生成速率较快,在易生物降解外源底物消耗殆尽后达到峰值;生成速率慢的BAP在底物匮乏阶段进行积累,最高时可占到总SMP的95%,其中EBAP为BAP主要成分。

也有人通过整合统一代谢模型中EPS形成与降解的概念,建立了稳态和有机/水力负荷冲击条件下的厌氧SMP模型;不同之处在于该模型认为BAP应包括GBAP和EBAP以及细胞裂解所释放的溶解性胞内物质。按严格定义而不考虑简化模型,来源于细胞裂解的产物确实应归类于SMP范畴。所以,可认为EPS主要是附着于细胞外的固相产物,而外源底物代谢形成的UAP、BAP以及细胞裂解产物均可归结为SMP;未能在内源过程被完全消耗的这些SMP会呈现在出水COD中,是一种内源产生的难以降解的有机物。SMP与EPS之间的关系见图1。

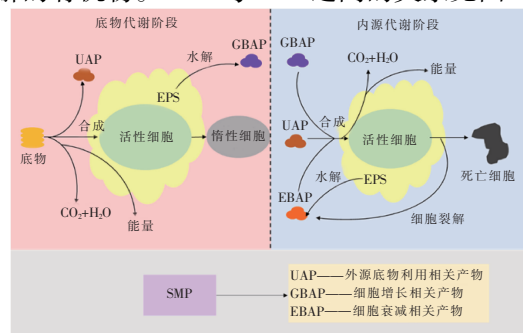


图1 SMP与EPS关系描述与概括

Fig.1 Description and summary of the relationship of SMP and EPS

1.2 化学成分

虽然数学模型可以较好地预测不同处理工艺出水中 SMP 相对含量,但对 SMP 成分辨别以及相关理化性质分析则需借助其他分析手段。实际污水处理厂出水 COD 中 SMP 成分非常复杂,现有研究并没有建立起 SMP 成分标准分析方法,主要根据有机物亲、疏水性与分子质量大小进行划分,可归纳为如图 2 所列的宏观分类与表征方法。

目前大部分研究分析得到的 SMP 成分都比较笼统:小分子质量 SMP 通常由亲水性羧基、羟基和氨基构成;大分子质量 SMP 主要包括多糖、腐殖质和细胞裂解物^[5]。根据有机物光学特性与官能团结构可以定性分析类富里酸、类腐殖酸、类芳香族蛋白质、多糖等^[2]。气质联用(GC-MS)是较为成熟的定量分析手段,但局限于表征非极性、挥发性小分子(MW<500 u)有机物^[2]。表1显示了不同处理工艺出水中存在的主要小分子 SMP 成分含量^[6-9]。可以看出,小分子 SMP 成分与其光学性质分析结果并不匹配。在厌氧/好氧环境下形成的 SMP 成分具有一定相似性,主要包含烷烃、烯烃、芳香族化合物、

醇类和酯类;微生物代谢短链有机底物时也会形成长链烷烃、烯烃和酯类 SMP。

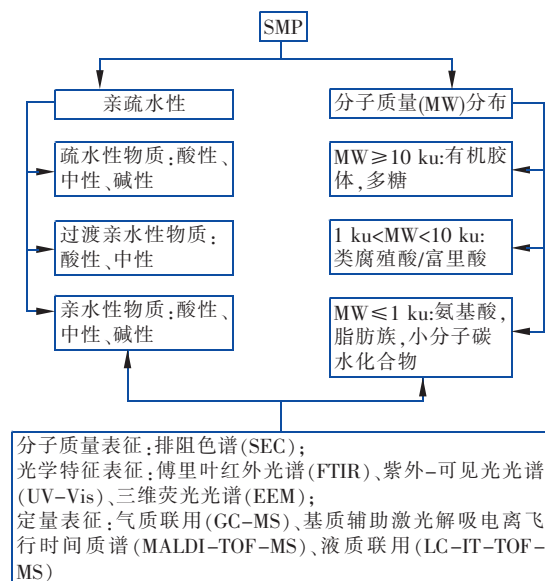


图2 SMP 宏观分类与表征方法归纳

Fig.2 Summary of general classification and characterization methods of SMP

表1 不同处理工艺出水 COD 中小分子 SMP 主要成分

Tab. 1 Main components of micromolecular SMP in effluent COD from different treatment processes

规模	工艺	进、出水组成	出水 SMP 主要组分	化学式	占出水 COD 比例/%
小试	好氧颗粒污泥, HRT=3.9 h	进水:乙酸钠,COD 为 600 mg/L; 出水:COD 为 78~90 mg/L	邻苯二甲酸二酯	$C_{24}H_{38}O_4$	32.03
			庚烷	C_7H_{16}	5.60
			1,2,3,4,5-五甲基环戊烯	$C_{10}H_{18}$	7.21
			3-戊烯-2-醇	$C_5H_{10}O$	2.93
小试	好氧颗粒污泥, HRT=3.9 h	进水:丙酸钠,COD 为 600 mg/L; 出水:COD 为 40~72 mg/L	E,E,Z-1,3,12-十九碳 三烯-5,14-二醇	$C_{19}H_{34}O_2$	8.67
			1,2,3,4,5-五甲基环戊烯	$C_{10}H_{18}$	7.55
			庚烷	C_7H_{16}	6.02
			3-甲基-2-丙酮	$C_5H_{10}O$	5.95
			二十一烷	$C_{21}H_{44}$	5.90
小试	SBR($V=1\text{ L}$), HRT=6 d	进水:COD 为 1 000~5 000 mg/L, BOD ₅ 为 500~2 500 mg/L; 出水:COD 为 70~80 mg/L	二十一烷	$C_{21}H_{44}$	19.80
			棕榈酸丁酯	$C_{20}H_{40}O_2$	18.40
			四十四烷	$C_{44}H_{90}$	10.40
			硬脂酸丁酯	$C_{22}H_{44}O_2$	9.20
全流程	UASB($V=3\ 100\text{ m}^3$),HRT=6 d	进水:COD 为 1 000~5 000 mg/L, BOD ₅ 为 500~2 500 mg/L; 出水:COD 为 70~80 mg/L	棕榈酸	$C_{16}H_{32}O_2$	10.50
			二十一烷	$C_{21}H_{44}$	8.60
			三十一烷	$C_{31}H_{64}$	5.10
小试	中空纤维 MBR ($V=10\text{ L}$), HRT=10 h, SRT=25 d	进水:葡萄糖(COD 为 320 mg/L), 牛肉膏(60 mg/L),蛋白胨 (80 mg/L),乙酸钠(90 mg/L), 8 种抗生素药物浓度为 25 $\mu\text{g/L}$; 出水:SCOD 为 10.9 mg/L	1H-吡啶-4-醇	C_8H_7NO	31.45
			丙酸,2-甲基-1-(1,1- 二甲基乙基)-2-甲基- 1,3-丙二酯	$C_{16}H_{30}O_4$	12.48
			氢肉桂酸	$C_9H_{10}O_2$	5.84
			5-甲基-1H- 苯并咪唑-2-胺	$C_8H_9N_3$	5.66

2 SMP 含量与特性

2.1 出水中 SMP 含量

SMP 部分官能团的化学结构与 NOM 和 SOC 相同,导致在实际出水中单独检测 SMP 成分时存在诸多不确定因素。大多数学者认为,SMP 是出水总溶解有机物的主要成分(占比 > 60%),这是因为外源底物容易降解,从而忽视了外源难降解有机物(NOM 和 SOC)的存在。目前,还没有将出水中 SMP 与其他 DOM 分开的准确定量分析方法,主要是通过进出水光学特性、分子质量变化来判断 SMP 在出水中的相对含量与理化性质。

美国学者研究了美国东北部一个污水处理厂及其上下游水样中的 DOM 组分,生物处理出水中 SMP 比外源性 NOM 有着更高的类蛋白质含量和更低的类腐殖酸,呈现出更强的荧光特性。也有人对污水处理厂出水与实验室葡萄糖配水 SBR 装置出水进行比较,发现污水处理厂二级出水中 DOM 具有亲水性 BAP 一些物化性质,同时,所含类腐殖酸与其他疏水性物质具有更高的 SUVA(UV_{254}/DOC)值。据此,又有人利用同一 SBR 装置,用社区原污水与同等 COD 浓度的葡萄糖配水进行对比实验,发现原污水实验出水中 SMP 只占出水 DOM 的 45%,原污水经过生物处理后同样也具有较高的 SUVA 值^[3];样品分析中三维荧光(EEM)所显示的出水中 DOM 成分相对含量见表 2^[3]。因常规生物处理难以降解 NOM 和 SOC,故出水中 DOM 主要受 SMP 含量影响,实际污水处理厂出水 DOM 中 SMP 是否为主要成分还需要实验分析获得。

表 2 某实验 SBR 装置出水中不同组分 DOM 含量

Tab. 2 Content of different DOM fractions in an experimental SBR effluent

出水 DOM 组分	总体含量分布	SMP 中含量分布
类富里酸	NOM \approx SOC > SMP	BAP > UAP
类色氨酸蛋白质	SOC > SMP	UAP
类酪氨酸蛋白质	SMP	UAP
类腐殖酸	NOM \approx SOC > SMP	BAP > UAP
多糖	SOC \approx SMP	UAP \approx BAP
注:“ \approx ”表示物质含量相当。		

2.2 影响 SMP 含量因素

不同工艺运行参数对微生物系统代谢过程会产生不同影响,进而影响到出水 SMP 含量;主要影响因素有反应器类型、进水底物类型和浓度、水力停留时间(HRT)、污泥停留时间(SRT)、有机负荷率

(OLR)、曝气强度等。表 3 总结出部分影响出水 SMP 含量的因素^[10-12]。

表 3 影响 SMP 的主要因素

Tab. 3 Dominant factors that affect SMP

微生物系统	影响因素	主要结论
SBR	底物类型	相同浓度苯酚(25%)作为底物比葡萄糖(3%)会产生更多的 SMP
	温度、进水底物浓度、曝气强度、进水氨氮浓度	各因素对增加 SMP 含量的影响权重排序为温度 > 进水底物浓度 > 曝气强度 > 进水氨氮浓度
	SRT	SRT 控制在 5 ~ 15 d 时出水 SMP 浓度最低
CSTR	进水 COD、 NH_4^+	出水 BAP、UAP 分别与进水 COD、 NH_4^+ 浓度呈正相关;进水 NH_4^+ 浓度对出水 SMP 浓度影响更大,但不影响 SCOD
	OLR、HRT、pH	出水 SMP 浓度与 OLR 呈正相关;HRT 从 15 d 减少到 3 d 时,SMP 浓度增加;pH 值维持在 6.5 时无明显影响
	毒性物质($CHCl_3$ 和 Cr^{6+})	厌氧系统中 $CHCl_3$ 介入使进水 COD 转化为 SMP 的比例从 2% 提升到 8%; Cr^{6+} 的存在则会使 SMP 的比例提升至 20%
	反应器类型、HRT、温度	好氧反应器比厌氧反应器积累更多的 SMP;SMP 随温度降低与 HRT 减少而增加;温度对好氧反应器 SMP 的影响比厌氧反应器大
浸没式 MBR	SRT	出水 SMP 浓度随 SRT(10 ~ 30 d) 延长而降低

研究发现,微生物种群对 SMP 含量与组分影响不大,环境因素在 SMP 增多过程中起主导作用;在 55 ℃ 条件下微生物分泌的小分子质量亲水性聚羧酸型类腐殖酸物质的浓度最高,低 pH 值条件下会释放更多易形成消毒副产物(DBPs)类疏水性类蛋白质、类氨基酸物质;高渗透压、低浓度重金属的存在并不会对 SMP 分子质量大小与化学组分造成太大影响,底物匮乏时微生物会自身利用部分小分子蛋白质类物质以维持细胞正常代谢^[5]。市政污水处理厂运行过程中 pH 值波动不会很大,季节性温度变化也不会使水温发生大幅变化,因此影响出水 SMP 含量的主要因素应该是进水水质波动和工艺运行条件的变化。

2.3 生物降解性

微生物在内源代谢阶段可利用 SMP,以维持细胞正常代谢活动。常规活性污泥法运行一般控制在微生物稳定生长末期与内源呼吸初期之间,微生物

利用 SMP 的速率通常不及其释放速率,这便导致液相环境中 SMP 累积,其中,来源于 EPS 水解的 BAP 占据了主要成分。不同因素变化会对 SMP 化学结构与分子质量大小产生影响,同时又会影其生物降解性。从广义组分来看,主要成分为类蛋白质和多糖的小分子 UAP 比主要成分为类腐殖酸、富里酸的大分子 BAP (MW > 10 ku) 容易降解^[1,13]。有实验表明,好氧条件下 UAP 与 BAP 生物利用率分别为 1.3 gCOD/(gVSS · d) 和 0.07 gCOD/(gVSS · d),因为 SMP 中占主要成分的 BAP 的 BOD₅/COD 比值仅为 2.8% ~ 14%^[1]。结果,出水残留 COD 中 SMP 成分大多是生物难降解的有机组分。

在底物匮乏阶段,微生物因外源底物少而利用自己释放的 SMP 维持代谢。研究发现,微生物量、初始底物状态和微生物对底物组成变化的适应性可能决定了 SMP 成分的可降解性;当微生物经历初始底物驯化后进入底物匮乏阶段时,会主动利用易降解的 UAP 和可降解的 BAP,此时并不会伴随新的 SMP 释放。在环境适应力较好的生物脱氮系统中,好氧环境下部分 UAP 也会因外源底物逐渐消耗而被异养细菌利用;当初始底物消耗殆尽时,缺氧环境下剩余 UAP 仍可继续作为电子供体参与反硝化脱氮^[14]。在此研究基础上有人继续发现,缺氧与底物匮乏共存环境下,分子质量 < 100 ku 的 BAP 也有“机会”被生物降解,难生物降解的溶解性 COD 中有 21.8% 可被异养菌利用,对出水 TN 去除提升可达 24.6%^[15]。从化学组分来看,可被降解的 SMP 包括类酪氨酸蛋白质、类色氨酸蛋白质和类富里酸,其中,类色氨酸蛋白质是参与脱氮的主要 SMP。

有机负荷较低的厌氧环境同样有利于微生物对 SMP 的降解,产甲烷菌古菌可以将 60% 左右的来源于产酸菌的 SMP 用于产甲烷过程^[16]。也有研究发现,在低有机负荷、以硫酸盐还原为主导的厌氧系统中,硫酸盐还原菌可以利用 SMP 去除 12% ~ 32% 的硫酸盐^[17]。

3 SMP 环境影响及其控制

3.1 生物毒性

早期研究发现,污水处理厂二级出水较原污水致沙门氏菌/微粒体细菌突变性增强^[18]。不利环境因素(高氨氮、高盐度、重金属)在一定程度上会增加 SMP 致细菌的突变性,同时,SMP 经加氯消毒后的致突变性最高可提升 3 倍^[19]。微生物可释放糖

类有毒芳香族化合物,例如,实验证实具有致突变性的邻苯二甲酸酯在好氧与厌氧反应器中均有发现,最高检出浓度达 3 mg/L^[6]。然而,目前还没有很好的理论解释微生物释放芳香族化合物的过程。SMP 存在会对某些细菌代谢活动产生抑制,但是这种抑制影响很微弱。日本学者发现,SMP 在 A/O 工艺中累积会抑制厌氧段 PAOs 对于 VFAs 摄取与好氧段硝化细菌的硝化反应,但这种抑制作用仅有 10%,且随微生物驯化时间延长而逐渐降低。

3.2 对天然水体的影响

从污水处理厂流出的 SMP 进入天然水体并不会对溶解氧(DO)造成影响,但随时间推移(> 15 d),SMP 化学结构会发生如图 3 所示的变化^[20-21]。受太阳辐射影响,具有吸光性的 SMP 在 48 h 内即可发生光解反应,包括类腐殖酸、类色氨酸蛋白质;接受 48 h 光照的 SMP 与同浓度 NOM 相比,加氯消毒后会形成更多的三卤甲烷(THM)和三氯硝基甲烷(TCNM)^[20]。光照明显破坏类腐殖酸物质的碳骨架和官能团;对 UV 吸收强的芳香基团和不同供电基团(例如羟基、酚基)在类腐殖酸物质中存在越多,自身受光照淬灭程度就越大^[22]。

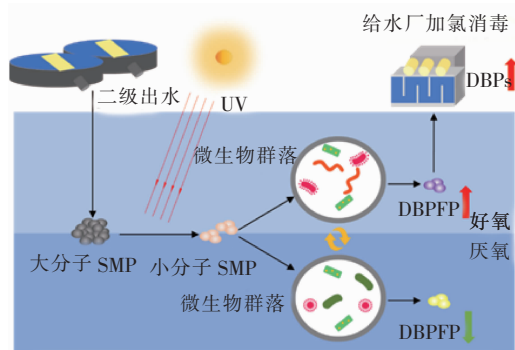


图3 天然水体中 SMP 转化及其潜在影响

Fig. 3 Transformation of SMP in natural water and its potential impact

另一方面,大分子 SMP 光降解形成的小分子 SMP 会被水环境中的微生物利用,因此会消耗水体中的 DO。研究表明,小分子 SMP 亦可在厌氧环境下降解,当培养周期为 15 d 时,好氧与厌氧两种环境下 SMP 降解程度几乎相当(约 40%),且疏水性物质比亲水性物质更容易降解,但代谢后的 SMP 化学结构性性质在不同环境下存在差异。在好氧环境下,变形菌门、衣原体门、螺旋体菌门为代谢酸性类蛋白质主要菌群,变形菌门中的假单胞菌属可部分

降解 BAP 中的聚羧酸类腐殖酸。但是,好氧代谢后 SMP 中酮基和不饱和结构会增加,造成大分子疏水酸性物质($MW > 100$ ku)和小分子过渡酸性物质累积^[22]。经好氧生化反应后,一部分 SMP 会发生化学性质变化,这种发生变化后的产物经加氯消毒后会增加三卤甲烷、水合氯醛、三氯硝基甲烷、二氯乙腈等 DBPs 含量。厌氧环境下的底物竞争关系导致厚壁菌门(*Firmicutes*)占据主导地位,其中,梭状芽孢杆菌可有效代谢上述消毒副产物的前驱物(DBPFP)。也有研究发现,经长期厌氧后短时间恢复好氧环境会增强一些兼性厌氧菌(例如脱氮单胞菌属和地杆菌属)的酶活性,从而增加其对 SMP 代谢过程的影响^[23]。显然,水体复氧或藻类放氧过程会导致 SMP 向 DBPs 前驱物方向转变。

3.3 控制措施

生物处理过程中形成的 SMP 在一定程度上会影响出水 COD($\sim 45\%$)、甚至 TN($\sim 10\%$)^[24]浓度,进入水体后长时间停留一部分 SMP 形式的 COD 会逐渐转变为 BOD,被光降解形成的小分子 SMP 在水体中经过生物再次代谢发生理化性质变化后会增加下游给水处理厂消毒单元 DBPs 形成。此外,SMP 潜在生物毒性亦不可忽视,特别是中水回用的情况。

因 SMP 为内源产物,也只能从工艺运行过程或处理末端采取相应控制措施。控制工艺最优 SRT 是减少出水 COD 中 BAP 含量的有效手段;调节缺氧池回流、控制运行环境处在低有机负荷率条件下可以在一定程度上提高 SMP 在代谢过程中的自消耗^[25]。似乎,低碳源污水可能成为控制 SMP 生成的有利条件,低有机负荷(OLR)下脱氮除磷可以通过反硝化除磷菌(DPB)加以实现,研究发现 DPB 亦可以捕获 SMP 作为内源反硝化除磷的碳源^[26]。其实, A^2/O 工艺便有少量 DPB 存在,而 UCT 工艺(特别是荷兰的 BCFS 工艺)则能聚积更多的 DPB^[27],从而在一定程度上减少出水 SMP 并获得可观的营养物去除率^[28]。

尽管 SMP 存在生物毒性以及是潜在 DBPs 的前驱有机物,但是它们在出水溶解性 COD 中的占比也只有 24%~45%,况且目前以脱氮除磷为主的三级处理工艺盛行,欧美各国还没有专门为此制定特殊排放标准,还只是把它们算作出水 COD 成分。SMP 进入水体前期并不耗氧,后期即使耗氧因含量不高

也无大碍。只有在考虑中水回用时,为降低 SMP 潜在生物毒性才会考虑对它们施加深度处理工艺。作为深度处理工艺,臭氧虽然可以破坏 SMP 分子结构,降低其紫外吸收性能,但会增加其排入水体的生物可降解性,导致 COD 直接耗氧^[29];亦会增强 DBPFP 上升趋势,导致 THMs 和 CH 消毒副产物增多^[4]。紫外消毒、氧化存在类似问题。铝盐强化混凝在 24 mgAl/L 投加量下对 BAP 的去除效果也不是很明显^[30],对 DBPs 形成仅减少 20% 左右。活性炭吸附可有效控制 DBPs 形成;采用粉末活性炭(粒径 < 0.2 mm)吸附 SMP,可有效降低出水 COD 浓度(64%)和 SUVA(59%)值,对 DBPFP 生成量减少达 70% 以上;粉末活性炭可同时去除小分子亲水物质和大分子类腐殖酸,对于酚羧酸类腐殖酸去除率甚至可达到 100%^[31]。因此,活性炭吸附是去除出水 SMP 同时又减少给水处理过程形成 DBPs 较为有效的深度处理方法。

4 结语

传统上,污水生物处理出水有机物常用 COD、BOD₅、TOC 指标衡量,忽略其来源与成分。事实上,出水 COD 中除进水中外源带进的难生物降解的 NOM 和 SOC 外,还有一部分微生物内源代谢释放的微生物产物 SMP。出水 COD 中 SMP 最高可达 45% 甚至以上,排入水体短时间内并不会耗氧,但存在一定生物毒性风险,并可能在光解作用下转化为消毒副产物前驱物。因此,目前有关 SMP 的研究有增多趋势。

限于 SMP 在出水 COD 中所占比例由多种环境因素决定,目前还没有形成系统分析方法将 SMP 从 DOM 中完全分离出来予以定量表征。出水中的 SMP 本身虽难以生物降解,但在紫外光作用下产生的光降解作用会将难降解的 SMP(COD)向可降解(BOD)方向转化,因此可能会增加下游给水处理消毒副产物的形成。

通过工艺运行优化(如调整污泥龄 SRT 与有机物负荷 OLR)在一定程度上可减少内源性的 SMP,特别是低碳源污水并采用反硝化除磷工艺有助于 SMP 减少。因此,现阶段单从控制黑臭水体耗氧物质角度,没有必要一味降低出水 COD,只需要严格控制 BOD₅ 与 NH_4^+ 即可。除非出水需要考虑中水回用,可采用活性炭吸附过滤池方式对 SMP 进行有效去除,以最大程度避免 SMP 生物毒性发生。

参考文献:

- [1] Ni B J, Rittmann B E, Yu H Q. Soluble microbial products and their implications in mixed culture biotechnology[J]. Trends Biotechnol, 2011, 29 (9): 454 - 463.
- [2] Kunacheva C, Stuckey D C. Analytical methods for soluble microbial products (SMP) and extracellular polymers (ECP) in wastewater treatment systems: A review[J]. Water Res, 2014, 61: 1 - 18.
- [3] Yu H R, Qu F S, Sun L P, et al. Relationship between soluble microbial products (SMP) and effluent organic matter (EfOM): Characterized by fluorescence excitation emission matrix coupled with parallel factor analysis[J]. Chemosphere, 2015, 121: 101 - 109.
- [4] Liu J L, Li X Y. Removal of soluble microbial products as the precursors of disinfection by-products in drinking water supplies [J]. Environ Technol, 2015, 36 (6): 722 - 731.
- [5] Wang Z P, Zhang T. Characterization of soluble microbial products (SMP) under stressful conditions [J]. Water Res, 2010, 44(18): 5499 - 5509.
- [6] 杨丹, 刘东方, 杜丽琼, 等. 好氧颗粒污泥系统中溶解性微生物代谢产物的特征及主要组分[J]. 环境科学, 2018, 39(3): 1325 - 1332.
- Yang Dan, Liu Dongfang, Du Liqiong, et al. Characterization composition of soluble microbial products in an aerobic granular sludge system [J]. Environmental Science, 2018, 39 (3): 1325 - 1332 (in Chinese).
- [7] Xi L M, Liu D F, Huang W L. Effect of acetate and propionate on the production and characterization of soluble microbial products (SMP) in aerobic granular sludge system [J]. Toxicol Environ Chem, 2018, 100 (2): 175 - 190.
- [8] Zhou W L, Wu B T, She Q H, et al. Investigation of soluble microbial products in a full-scale UASB reactor running at low organic loading rate [J]. Bioresour Technol, 2009, 100(14): 3471 - 3476.
- [9] Zhang D Q, Trzcinski A P, Kunacheva C, et al. Characterization of soluble microbial products (SMPs) in a membrane bioreactor (MBR) treating synthetic wastewater containing pharmaceutical compounds [J]. Water Res, 2016, 102: 594 - 606.
- [10] Xu J, Sheng G P, Luo H W, et al. Evaluating the influence of process parameters on soluble microbial products formation using response surface methodology coupled with grey relational analysis [J]. Water Res, 2011, 45(2): 674 - 680.
- [11] Mesquita P L, Aquino S F, Xavier A L P, et al. Soluble microbial product (SMP) characterization in bench-scale aerobic and anaerobic CSTRs under different operational conditions[J]. Brazilian J Chem Eng, 2010, 27(1): 101 - 111.
- [12] Pan J R, Su Y C, Huang C. Characteristics of soluble microbial products in membrane bioreactor and its effect on membrane fouling[J]. Desalination, 2010, 250(2): 778 - 780.
- [13] Xie W M, Ni B J, Sheng G P, et al. Quantification and kinetic characterization of soluble microbial products from municipal wastewater treatment plants [J]. Water Res, 2016, 88: 703 - 710.
- [14] Yang J X, Zhang X N, Sun Y L, et al. Formation of soluble microbial products and their contribution as electron donors for denitrification [J]. Chem Eng J, 2017, 326: 1159 - 1165.
- [15] Zhang X N, Sun Y L, Ma F, et al. In-situ utilization of soluble microbial product (SMP) cooperated with enhancing SMP-dependent denitrification in aerobic-anaerobic sequencing batch reactor [J]. Sci Total Environ, 2019. DOI:10.1016/j.scitotenv.2019.07.364.
- [16] Zhou W L. Effect of nutrient supply on the production of soluble microbial products (SMP) in anaerobic reactors [J]. Ferment Technol, 2015. DOI: 10.4172/2167 - 7972.1000120.
- [17] Qian J, Zhou J M, Pei X J, et al. Bioactivities and formation/utilization of soluble microbial products (SMP) in the biological sulfate reduction under different conditions [J]. Chemosphere, 2019, 221: 37 - 44.
- [18] Kang J, Du G, Gao X, et al. Soluble microbial products from water biological treatment process: A review [J]. Water Environ Res, 2014, 86(3): 223 - 231.
- [19] Zhang B B, Xian Q M, Zhu J P, et al. Characterization, DBPs formation, and mutagenicity of soluble microbial products (SMPs) in wastewater under simulated stressful conditions [J]. Chem Eng J, 2015, 279: 258 - 263.
- [20] Wu J, Ye J, Peng H L, et al. Solar photolysis of soluble microbial products as precursors of disinfection by-products in surface water [J]. Chemosphere, 2018, 201: 66 - 76.
- [21] Wu M, Liang Y, Peng H, et al. Bioavailability of soluble microbial products as the autochthonous precursors of

- disinfection by-products in aerobic and anoxic surface water[J]. *Sci Total Environ*, 2019, 649: 960 – 968.
- [22] 赵紫凡, 孙欢, 苏雅玲. 基于紫外—可见光吸收光谱和三维荧光光谱的腐殖酸光降解组分特征分析[J]. *湖泊科学*, 2019, 31(4): 1088 – 1098.
- Zhao Zifan, Sun Huan, Su Yaling. Photodegradation response of humic acid using UV-Visible absorption and Excitation-Emission Matrix Spectra[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2019, 31(4): 1088 – 1098 (in Chinese).
- [23] Kim N K, Oh S, Liu W T. Enrichment and characterization of microbial consortia degrading soluble microbial products discharged from anaerobic methanogenic bioreactors [J]. *Water Res*, 2016, 90: 395 – 404.
- [24] Kang J, Liu S L, Ma T F, *et al*. Production mechanism and characteristics of dissolved organic nitrogen derived from soluble microbial products (SMPs – DON) in a drinking water biological aerated filter [J]. *Water Supply*, 2019, 19(7): 1994 – 2000.
- [25] Lin Z Y, Wang Y M, Huang W, *et al*. Single-stage denitrifying phosphorus removal biofilter utilizing intracellular carbon source for advanced nutrient removal and phosphorus recovery[J]. *Bioresour Technol*, 2019, 277: 27 – 36.
- [26] Kim M, Nakhla G. Membrane fouling propensity of denitrifying organisms[J]. *J Membr Sci*, 2010, 348 (1/2): 197 – 203.
- [27] 郝晓地, 李天宇, 吴远远, 等. A²/O 工艺用于污水处理厂升级改造的适用性分析[J]. *中国给水排水*, 2017, 33(21): 18 – 24.
- Hao Xiaodi, Li Tianyu, Wu Yuanyuan, *et al*. Discussion on suitability of A²/O process for upgrading of wastewater treatment plant [J]. *China Water & Wastewater*, 2017, 33(21): 18 – 24 (in Chinese).
- [28] 郝晓地. 可持续污水—废物处理技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006.
- Hao Xiaodi. Sustainable Treatment Technologies of Wastewater – Waste[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2006 (in Chinese).
- [29] Treguer R, Tatin R, Couvert A, *et al*. Ozonation effect on natural organic matter adsorption and biodegradation—Application to a membrane bioreactor containing activated carbon for drinking water production [J]. *Water Res*, 2010, 44(3): 781 – 788.
- [30] Cui X C, Zhou D D, Fan W, *et al*. The effectiveness of coagulation for water reclamation from a wastewater treatment plant that has a long hydraulic and sludge retention times; A case study [J]. *Chemosphere*, 2016, 157: 224 – 231.
- [31] Yan Z, Feng H X. Analysis of soluble microbial products by mass spectrometry: Potential in monitoring bioprocesses of wastewater treatment[J]. *J Anal Bioanal Technol*, 2015. DOI:10.4172/2155 – 9872.1000241.



作者简介:郝晓地(1960 –),男,山西柳林人,博士,教授,从事市政与环境工程专业教学与科研工作,主要研究方向为污水生物脱氮除磷技术、污水处理数学模拟技术、可持续环境生物技术。现为国际水协期刊《Water Research》区域主编(Editor)。

E – mail:haoxiaodi@bucea.edu.cn

收稿日期:2019 – 12 – 26