

金霉素对猪场废水厌氧消化抑制作用

孙建平^{1,2}, 郑平¹, 胡宝兰¹

(1. 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310029; 2. 浙江树人大学生物与环境工程学院, 杭州 310015, jianpingsun@163.com)

摘要:为探明抗生素对猪场废水厌氧消化的抑制作用,以金霉素作为抑制剂,采取批次试验的方法,对厌氧消化过程的产甲烷量进行测定. 试验结果表明:厌氧污泥降解模拟废水的最大容积产甲烷速率为 19.6 mL/(L·h);在金霉素抑制下,最大容积产甲烷速率降低了 47.4%. 在无抗生素的情况下,产甲烷过程是厌氧消化的限速步骤;存在 10 mg/L 金霉素时,水解发酵和产氢产乙酸过程受到较强的抑制,视为厌氧消化的限速步骤. 金霉素对猪场废水厌氧消化有较强的抑制作用,为保证厌氧处理的稳定性,应针对水解发酵和产氢产乙酸过程采取相应的强化措施.

关键词:金霉素;猪场废水;厌氧消化;抑制作用;限速步骤

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)04-0652-04

Inhibitory effect of aureomycin on anaerobic digestion of piggery wastewater

SUN Jian-ping^{1,2}, ZHENG Ping¹, HU Bao-lan¹

(1. College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 2. College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou 310015, China, jianpingsun@163.com)

Abstract: In order to investigate the inhibitory effect of antibiotic on anaerobic digestion of piggery wastewater methane production was measured in batch experiment with aureomycin as inhibitor. Results showed that the maximum methane production rate of simulative wastewater was 19.6 mL/(L·h). In the presence of 10 mg/L of aureomycin, the maximum methane production rate was reduced by 47.4%. The hydrolysis and hydrogen-producing were more inhibited than methane producing process in this experiment, which was supposed to be the sensitive step in anaerobic degradation of piggery wastewater treatment. As aureomycin in piggery wastewater is inhibitory to anaerobic, digestion measures should be taken to strengthen the hydrolysis and hydrogen producing process.

Key words: aureomycin; piggery wastewater; anaerobic digestion; inhibitory effect; sensitive step

集约化畜禽养殖废水已被全球各国公认为造成地表水体富营养化污染的重要贡献者,养殖废水的处理已成为目前畜禽养殖场最关键也是最难操作的问题^[1-2]. 厌氧处理是猪场废水处理有效的方法,但是猪场废水中除了含有较高质量浓度的有机物和高氨氮外,还含有抗生素、重金属等抑制剂,这部分成分也会给废水生物处理特别是厌氧生物处理带来较大的负面影响^[3-9]. 猪场常用的阿莫西林对厌氧消化具有较强的抑制作用,

10 mg/L的阿莫西林可以使最大容积产甲烷速率降低 60%,在阿莫西林存在下水解发酵易成为限速步骤^[10]. 也有研究表明当阿莫西林质量浓度为 60 mg/L 和 120 mg/L 时,猪场废水厌氧发酵 150 h 后,产甲烷速率分别是对照的 75% 和 68%^[11]. 盘尼西林和四环素对厌氧活性污泥活性也具有抑制作用,可以使猪场废水厌氧消化的产甲烷速率分别降低 35% 和 25%^[12].

四环素类抗生素是规模化养猪场常用的抗生素之一,具有较强的抗菌效应,但是对于此类抗生素在厌氧消化中的抑制作用却少有研究. 本文以典型的四环素类抗生素——金霉素为抑制剂,研究在猪场废水的厌氧处理过程中,抗生素抑制的

收稿日期: 2008-04-28.

基金项目: 浙江省科技厅重大科技攻关项目(2005c13004).

作者简介: 孙建平(1971—),男,博士研究生;

郑平(1962—),男,教授,博士生导师.

动力学特性,并确定厌氧消化抑制过程中的限速步骤,将有助于排除抗生素对厌氧生物处理的障碍,保证厌氧生物处理工程的正常运行.

1 实验

1.1 化学药品

金霉素为兽用药剂,纯度大于99%,购于杭州洁康工贸有限公司;蔗糖、丁酸钠和乙酸钠均为分析纯,华东医药公司购得.试验数据通过EXCEL2003软件进行拟合.

1.2 试验装置

发酵试验采用150 mL血清瓶,有效容积100 mL.瓶口用橡胶塞密封,橡胶塞上设置导管,将产生的气体引入史氏发酵管,发酵管中充满5% NaOH溶液,以吸收气体中的CO₂,计量气体中的CH₄.试验装置如图1所示.

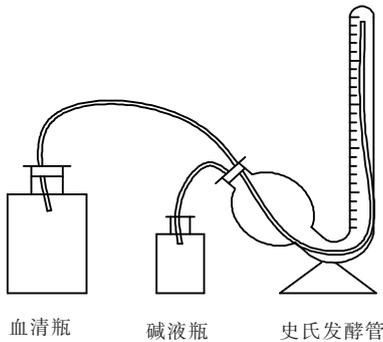


图1 试验装置图

1.3 基质和污泥

实际猪场废水取自杭州某养殖场,废水取回后投加NaOH调节pH值,对废水中的抗生素进行消解.由于实际猪场废水的COD质量浓度为5 800 mg/L,通过添加适量蔗糖和其他营养成分制成一定的质量浓度梯度;模拟废水以蔗糖为主要基质,同时按COD比例投加适量的K₂H₃PO₄、FeSO₄、NaHCO₃等配制而成;单基质废水主要以蔗糖、丁酸钠、乙酸钠为主要成分,适量添加碳酸氢钠调节pH值而成,废水COD质量浓度梯度见表1.接种污泥取养殖场厌氧处理装置,TCOD为36.8 g/L, TSS为37.8 g/L, VSS为31.5 g/L, VSS/TSS为0.833.为了消除残留基质对试验的影响,厌氧污泥用生理盐水清洗3次,取15 mL分装至每个血清瓶中.试验前,将装有接种污泥的血清瓶放入30℃恒温室预培养1 d.

1.4 实验方法

1.4.1 厌氧污泥抑制动力学试验

有机物厌氧生物降解的动力学特性可以通过Monod方程进行表达^[13],因此,本试验以Monod

方程为基础,通过甲烷产生速率确定相关动力学参数. Monod方程表征如下:

$$q = q_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (1)$$

式中: q 为比甲烷产生速率; q_{\max} 为最大比甲烷产生速率; K_s 为半速率常数. 根据式(1)可得方程的双倒数型式:

$$\frac{1}{q} = \frac{K_s}{q_{\max}} \frac{1}{S} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (2)$$

表1 废水COD质量浓度梯度

实际猪场废水	模拟废水	蔗糖废水、 丁酸盐废水、 乙酸盐废水
680	560	500
1 370	1 180	1 000
2 330	2 310	2 000
3 370	3 420	4 000
4 880	4 780	6 000
6 390	6 010	8 000
8 590	7 790	10 000

对实验结果进行线性回归,求得直线斜率 k ,即在该段时间内的平均反应速率,由于时间间隔短,可认为 k 值是底物质量浓度为 S 的瞬时反应速率,可以求得6组有序实数对 (S, k) .利用双倒数型式作图可以分别求得不同抗生素抑制作用下的最大容积产甲烷速率和半速率常数.

在充氮气保证厌氧状态的条件下,取14个装有15 mL厌氧污泥的血清瓶,分别注入85 mL不同COD质量浓度的模拟废水,其中一半(7只)血清瓶注入10 mg/L金霉素(根据饲料添加剂中金霉素的含量确定),作为实验组;另一半(7只)不加金霉素,作为对照组.血清瓶放入30℃恒温室培养,每天定时用手轻轻摇晃数次,每隔1,4,8,16,32 h记录甲烷产量.上述试验设置3组平行试验,计算产甲烷量的平均值作为试验值.

1.4.2 厌氧消化限速步骤试验

通常认为,厌氧消化过程可分为3个阶段:水解发酵阶段、产氢产乙酸阶段和产甲烷阶段(图2)^[14].

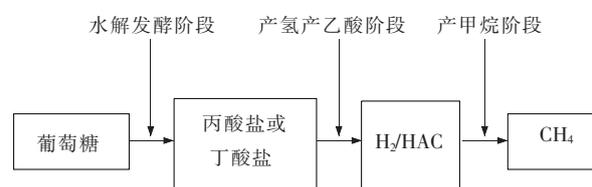


图2 厌氧消化过程

对于易降解有机物,产甲烷阶段通常被认为是厌氧消化的限速步骤.果真如此,则在基质充分

的情况下,厌氧消化速度取决于产甲烷速度,反应(3)~(5)的速度相等.若不相等,则可根据具体情形推断限速步骤.



其中, $q_{\max 1}$ 、 $q_{\max 2}$ 、 $q_{\max 3}$ 分别为蔗糖基质、丁酸盐基质和乙酸盐基质的最大容积产甲烷速率. 本试验采用 42 个血清瓶,一半(21 只)注入 3 种具有 7 个质量浓度梯度的单基质废水以及 10 mg/L 金霉素,另一半用作对照. 甲烷产量通过史氏发酵管测定.

2 结果和讨论

2.1 金霉素抑制作用下厌氧消化动力学特性

通过对试验结果的线性回归得到基质质量浓度和反应速率的关系,见表 2. 利用 Monod 方程的双倒数型式作 $1/q$ 对 $1/S$ 曲线,如图 3 所示. 根据曲线拟合结果得 $q_{\max} = 19.6 \text{ mL}/(\text{L} \cdot \text{h})$,而金霉素存在下 $1/q - 1/S$ 双倒数曲线拟合结果为 $q'_{\max} = 10.3 \text{ mL}/(\text{L} \cdot \text{h})$. 金霉素的存在使最大容积产甲烷速率降低了 47.4%.

表 2 基质质量浓度和反应速率关系

基质质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	反应速率/ $(\text{mL} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	
	对照组	试验组
560	1.044 8	0.617 5
1 180	1.400 1	0.952 8
3 420	5.042 6	2.763 3
4 780	6.631 1	4.061 8
6 010	9.296 4	5.101 6
7 850	9.345 5	5.350 4

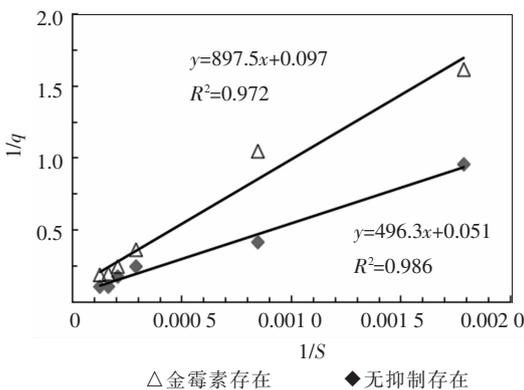


图 3 金霉素存在下 $1/q - 1/S$ 双倒数曲线

2.2 金霉素抑制时厌氧消化限速步骤

根据对试验结果的线性回归得到关于速度和

时间的线性方程,进而得到存在和不存在金霉素抑制作用下,基质质量浓度和反应速率的关系,见表 3,4.

表 3 金霉素不存在时不同基质 COD 质量浓度与反应速率关系

基质质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	反应速率/ $(\text{mL} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$		
	蔗糖	丁酸钠	乙酸钠
650	0.931	1.407	1.994
1 300	1.269	2.623	3.690
3 500	3.097	5.307	7.576
5 000	5.964	6.847	8.006
6 500	9.837	9.264	9.698
8 000	10.928	11.123	11.959

表 4 金霉素存在时不同基质 COD 质量浓度与反应速率关系

基质质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	反应速率/ $(\text{mL} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$		
	蔗糖	丁酸钠	乙酸钠
650	0.787	0.854	1.238
1 300	1.214	1.268	2.630
3 500	2.214	2.335	3.686
5 000	3.771	4.165	4.407
6 500	5.714	5.606	6.901
8 000	5.942	5.970	7.868

利用 Monod 方程的双倒数型式作 $1/q$ 对 $1/S$ 曲线,进而得到不同基质在抑制和无抑制作用下的最大产甲烷速率(q_{\max})和半速率常数(K_s).

由表 5 可知,在金霉素不存在时,蔗糖和丁酸钠转化为甲烷的速率相当,分别为 $17.6 \text{ mL}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 和 $17.7 \text{ mL}/(\text{L} \cdot \text{h})$,略低于乙酸基质,此时产甲烷菌群是单基质代谢的敏感菌群,在没有其他抑制成分存在时,基质质量浓度成为唯一的限制因子.但是,在同样的操作条件下,向基质中投加 10 mg/L 金霉素时,蔗糖、丁酸钠和乙酸钠转化为甲烷的速率明显低于不存在金霉素的情况,这说明金霉素对厌氧过程的 3 种菌群都有明显的抑制作用,分别使它们的最大容积产甲烷速率降低了 55%、56.6% 和 42.8%,而蔗糖基质和丁酸盐基质的最大产甲烷速率($q_{\max 1}$ 和 $q_{\max 2}$)明显低于乙酸盐降解的最大产甲烷速率($q_{\max 3}$). 这组试验结果说明,在含有金霉素的情况下,水解发酵菌群和产氢产乙酸菌群所受的抑制较大,水解发酵和产氢产乙酸易成为厌氧消化抑制过程中的限速步骤.由于金霉素属于四环素类抗生素是由链霉菌发酵产生,是一种速效抑菌剂,可以与核糖体 30S 亚基结合,阻碍 30S 亚基与氨基酰 tRNA 结合,导致细菌蛋白合成受阻而起到抑制细菌生长的作

用^[15].从这点来看,厌氧过程的3类菌群均会受到不同程度的抑制,其中产氢和产乙酸菌受到的抑制程度最强,从能量利用的角度看,在标准状态下,产氢产乙酸反应(如丙酸和丁酸转化成乙酸)均为吸能反应,不能自发进行,因此,产氢产乙酸细菌从基质代谢中获得的能量相对较少,在有抑制剂存在条件下更易受环境条件的影响,从而导致产甲烷速率下降,成为厌氧消化抑制的限速步骤.因此,要消除这种抑制作用可以通过增加基质可生化性、增加污泥与底物的亲和力、降低抑制剂与底物结合的机会来有效地控制.

表5 3种基质最大容积产甲烷速率 $\text{ml} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

$q_{\max 1}$		$q_{\max 2}$		$q_{\max 3}$	
无抑制	有抑制	无抑制	有抑制	无抑制	有抑制
17.6	7.9	17.7	7.69	18.2	10.4

3 结 论

1) 10 mg/L 金霉素可以使厌氧活性污泥降解模拟废水的最大容积产甲烷速率降低 47.4%,具有较强的抑制作用.

2) 在无抑制剂的情况下,产甲烷过程为厌氧消化的限速步骤;金霉素的存在使厌氧过程的3类菌群均受到不同程度的抑制,其中产水解发酵菌和产氢产乙酸菌受到的抑制程度较强,水解发酵和产氢产乙酸为厌氧发酵的限速步骤.

参考文献:

- [1] 卞有生,金冬霞. 规模化畜禽养殖场污染防治技术研究[J]. 中国工程科学,2004,6(3):53-58.
- [2] 姚来银,许朝晖. 养猪废水氮磷污染及其深度脱氮除磷技术探讨[J]. 中国沼气,2003,21(1):28-29.
- [3] 孙建平,郑平,胡宝兰. 多种抗生素对畜禽废水厌氧消化的联合抑制[J]. 环境科学,2009,30(9):136-141.
- [4] 孙建平,郑平,胡宝兰,等. 重金属对猪场废水厌氧消化蓄积抑制研究[J]. 环境科学学报,2009,29(8):

1643-1648.

- [5] ALTAS L. Inhibitory effect of heavy metals on methane-producing anaerobic granular sludge [J]. J Hazard Mater, 162(2/3):1551-1556.
- [6] KARIM K, KLASSON K T, HOFFMANN R, et al. Anaerobic digestion of animal waste: Effect of mixing [J]. Bioresource Technology, 2005, 96(14): 1607-1612.
- [7] ZHU J. A review of microbiology in swine manure odour control [J]. Agric Ecosyst Environ, 2000, 78(2): 93-106.
- [8] RODRIGUEZ-ANDARA A, LOMAS-ESTEBAN J M. Kinetic study of the anaerobic digestion of the solid fraction of piggery slurries [J]. Biomass Bioenergy, 1999, 17(5): 435-443.
- [9] HALLING-SØRENSEN B, NORS N S, LANZKY P F, et al. Fate and effects of pharmaceutical substances in the environment—A review [J]. Chemosphere, 1998, 36: 357-393.
- [10] 孙建平,郑平,胡宝兰,等. 抗生素对猪场废水厌氧生物处理的影响[J]. 太阳能学报,2009,30(6):824-828.
- [11] LALLAI A, MURA G, ONNIS N. The effects of certain antibiotics on biogas production in the anaerobic digestion of pig waste slurry [J]. Bioresource Technology, 2002, 82(2):205-208.
- [12] MASSÉ D I, LU D, MASSE L, et al. Effect of antibiotics on psychrophilic anaerobic digestion of swine manure slurry in sequencing batch reactors [J]. Bioresource Technology, 2000, 75(3): 205-211.
- [13] 胡纪萃. 水厌氧生物处理理论与技术 [M]. 北京:中国建筑工业出版社,2004.
- [14] RITTMANN B E, MCCARTY P L. Environmental Biotechnology: Principles and Applications [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2002: 581-582.
- [15] 沈同. 物化学 [M]. 北京:高等教育出版社,1990: 262-266.

(编辑 刘 彤)