

## 利用 PHA 防止塑料污染 构建循环经济

### 第三部分:反硝化

GO!PHA 白皮书 - 2020 年 3 月 31 日

作者:安宁达 · 穆可吉 | GO!PHA 联合创始人

联合作者: 康斯坦丁娜 · 库门萨 博士 | 诺丁汉大学助理教授

译:刘心宇, 白渊斌 / 蓝晶微生物

在白皮书本系列的第一部分, 我们探讨了塑料污染的规模程度以及 PHA 在减少污染活动中扮演的角色。在第二部分, 我们概述了温室气体排放, 塑料在该排放中所占比重以及 PHA 的作用。在第三部分, 我们将探讨过量使用和有毒性的氮化物, 如硝酸盐, 亚硝酸盐和氨, 对我们水和土壤的污染, 并产生氧化亚氮 (N<sub>2</sub>O) 气体, 并简单讨论了能够显著引起全球变暖的温室气体。PHA 在减轻这类污染方面发挥了作用。

#### 氮化物的来源和产生的氧化亚氮

氮是地球上最丰富的元素, 是所有生命的重要组成成分[3]。植物需要氮才能生长, 蛋白质和我们的 DNA 都含有氮。大多数氮以气体的形式存在于我们的大气中, 自然界中的固氮以三种不同的方式发生:

- a) 生物: 扩散到土壤中的氮气被微生物固定为铵离子, 铵离子可以被植物用作养分;
- b) 闪电: 将氮气转化为氨和硝酸盐;
- c) 人和动物: 人和动物的废物中含有大量的氮化物, 在工业革命之前这是农业中使用的唯一肥料。

如今, 人类开始使用工业手段将氮气转化为氨和其他富氮肥料, 以对农业上天然可用的氮化物的不足进行补充。化肥可溶于水, 在田间施用后会随雨水流失, 为了确保高产, 农民会添加过量的化肥以抵消化肥的流失。如今, 据估计, 世界上使用的肥料比农业上实际需要的肥料多 50%[4,5]。

化肥的过量使用和用于能源和运输化石燃料的燃烧是氧化亚氮排放的主要原因, 然而, 迄今为止, 农业才是氧化亚氮的最主要来源, 占总排放的 72%[6,7]。N<sub>2</sub>O 占有温室气体排放量的 6%, 从 100 年的周期来看, N<sub>2</sub>O 捕获热量的能力是 CO<sub>2</sub> 的 265-298 倍。因此, 减少 N<sub>2</sub>O 必然是应对气候变化的优先

事项。如果通过控释法，在这些过量的氮化物进入我们的水路之前，对土壤进行反硝化来优化肥料的使用，就可以控制大部分的 N<sub>2</sub>O 排放。

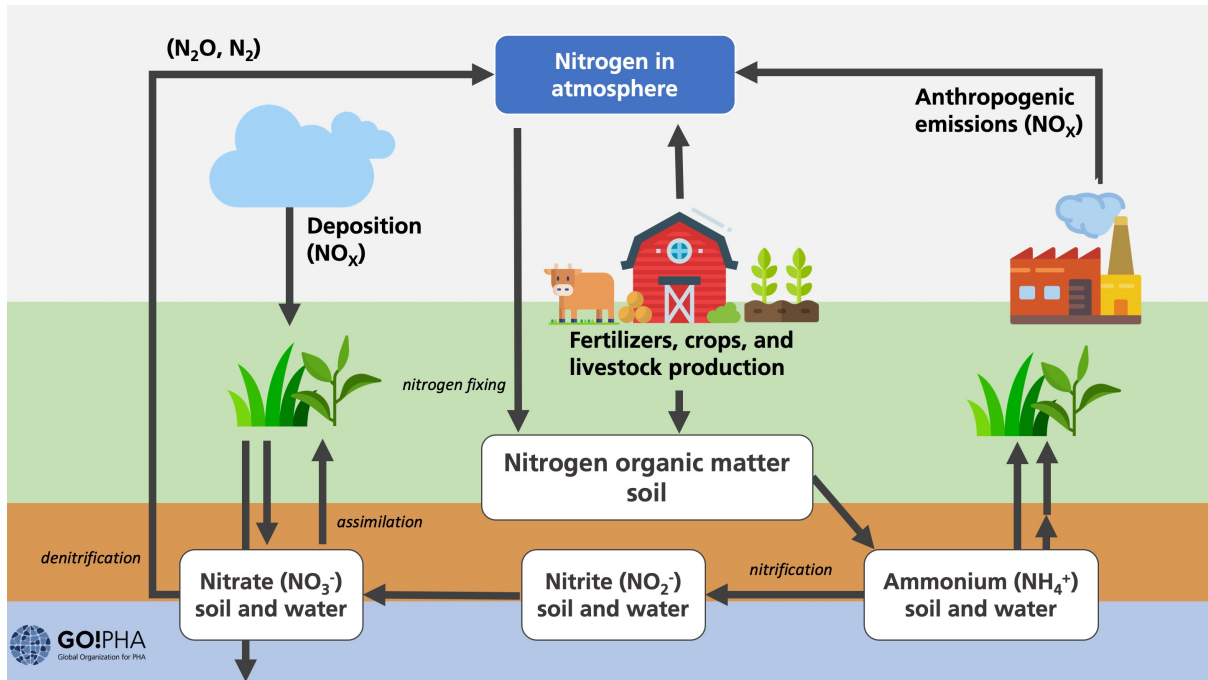


图 1 自然界的氮循环系统

### 反硝化作用

反硝化是通过化学或生物处理将氮化物转化为氮气的过程，转化后的氮气随后会被释放到环境中。该过程去除了有毒的氮化物，当这些有毒的氮化物存在于土壤、淡水和海洋环境中时，会对水生动植物产生不利影响。在大多数国家，废水处理中氮化物的排放量有指标限制[8]。废水处理厂是唯一在排放废水之前处理氮化物和其他有毒废液的地方。尽管来源于氮化物的 N<sub>2</sub>O 占有 N<sub>2</sub>O 气体的 72%，但目前没有整体的方案来处理含有氮化物的农田径流，它们是造成三角洲藻类大量繁殖和形成死亡区的主要原因。因此，减少氮肥的过量使用或在土壤中就地处理以释放 N<sub>2</sub> 气体，是消除这些有毒有害的氮化物的唯一方法。

废水处理设施通常使用碳源，此类化学物质（如甲醇、乙醇或乙酸）可将氮化物转化为氮气[9,10]。这些化合物的添加被复杂且昂贵的反馈控制系统对严密监控，以确保这些过量的化学物质本身不会随废水浸出。废水处理厂还使用混合微生物培养物（MMC）处理累积的废物，这些微生物中有许多会产生 PHA [11]。

### PHA 在反硝化中的作用

目前已知 PHA 能以两种不同的方式参与反硝化：

- a) 废水处理厂使用混合微生物培养物（MMC）将硝化/反硝化反应与活性污泥的浓缩过程耦合在一起；

b) 作为可降解的聚合物，PHA 在将氮化物转化为氮气的反应中充当固态碳源。

MMC 中的许多微生物会在反硝化过程中产生/积累 PHA。这可通过实施无氧-有氧条件实现，在该条件下硝酸盐 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 在 PHA 积累过程中用作电子受体，从而可以通过基于 PHA 的反硝化作用从各种类型的废水中去除硝酸盐，同时积累 PHA [12]。在此类系统中，反硝化细菌会积累 PHA，这也可以作为 PHA 大规模工业生产的一种手段。这个方向上的工作已经在进行[13]。该方法可以整合到废水处理厂 (WWTP) 的正常运行中。最近，有团队对这种策略进行了研究，以处理糖厂的冷凝水和洗涤水。研究结果显示，这种策略的除碳量（以化学需氧量 COD 计）达到 94-96%，而可溶性氮的去除率高达 80%，其中 PHA 的细胞内含量干重占比达到了 60%g PHA/g (以挥发性悬浮固体颗粒 VSS 计)[14]。

PHA 作为固态碳源的作用对减少 N<sub>2</sub>O 具有深远的影响。PHA 可在多种微生物的作用下进行生物降解，目前，人们已经建立了 PHA 降解与反硝化之间清晰的代谢和调节关系。在这种情况下，PHA 用作固体基质，可以代替许多挥发性有机化合物，而这些挥发性有机化合物留在废水中可能造成严重的后果。PHA 完全无毒无害，不需要在此类过程中进行昂贵的反馈控制。这种反硝化类型称为“固相反硝化” [9,15]。

这种方法可以在处理农业中残余的过量氮化物方面获得显著的成效。首先，控释包衣可减缓农业生产中过量氮化物的释放。使用可生物降解的涂层（例如 PHA）可消除微塑料这种日益严重的环境流行病。可生物降解的 PHA 涂层将在生物降解过程中释放碳，这在土壤中存在过量氮化物和水分的情况下将有助于将氮化物转化为氮气，从而减少氮化物随着雨水或灌溉用水进入径流。

### **利用 PHA 实现反硝化循环的闭环**

PHA（聚羟基脂肪酸酯）是一类通用的天然材料，它们可再生，可在土壤、淡水和海洋环境中生物降解，并且可家庭堆肥。当这些材料在废物收集过程中可得时，也可以回收，焚烧以产生能量。PHA 可用于定制控释肥料包衣，从而在农业应用中实现反硝化且不会产生微塑料。如今，PHA 已用于污水处理设施中的废水反硝化过程，从而减少了氧化亚氮的排放。另外，PHA 在小型和大型水族馆中都被用作可降解的固态碳源，以减轻氮化物的排放。研究已经表明，它们可以成功地降低大型水产养殖场中的氮化物含量[9]。PHA 可以使用所有可再生碳源以及二氧化碳和甲烷为原料来生产，再加上其在缓解 N<sub>2</sub>O 中的作用，PHA 可以帮助解决所有三种主要的温室气体：二氧化碳、甲烷和氧化亚氮。

## 案例分析：基于 PHA 反硝化的城市污水系统，湿地和封闭式渔业

天安生物材料公司生产的 PHBV 在水生系统（如污水系统，湿地和封闭式渔业）中用作不溶性反硝化剂。视氮含量的不同，用于生物降解 PHBV 的酶活性可相应增加，以控制碳源的释放，从而实现反硝化过程。



中国城市水质试验场 (图片提供：天安生物)

## References

1. <https://www.gopha.org/blog/2019/9/16/gopha-3-preventing-plastics-pollution-with-pha>
2. <https://www.gopha.org/blog/2019/10/5/0tmguovb7qj81lvjyfchq8hcayxn8y>
3. <https://www.sciencelearn.org.nz/resources/960-the-nitrogen-cycle>
4. <https://e360.yale.edu/features/can-the-world-find-solutions-to-the-nitrogen-pollution-crisis>
5. Personal communications with Fertilizer producers
6. <https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials>
7. <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data>
8. Wang, K., Yin, W., Tan, F. & Wu, D. Efficient utilization of waste carbon source for advanced nitrogen removal of landfill leachate. *Biomed Res. Int.* **2017**, (2017)
9. <https://www.aquaculturealliance.org>; Self-regulating PHA technology offers denitrification for marine aquaculture systems « Global Aquaculture Advocate
10. Coats, E. R., Watson, B. S. & Brinkman, C. K. Polyhydroxyalkanoate synthesis by mixed microbial consortia cultured on fermented dairy manure: Effect of aeration on process rates/yields and the associated microbial ecology. *Water Res.* **106**, 26–40 (2016)
11. Kourmentza, C. *et al.* Recent Advances and Challenges towards Sustainable Polyhydroxyalkanoate (PHA) Production. *Bioengineering* **4**, 55 (2017).
12. Coats, E. R., Watson, B. S. & Brinkman, C. K. Polyhydroxyalkanoate synthesis by mixed microbial consortia cultured on fermented dairy manure: Effect of aeration on process rates/yields and the associated microbial ecology. *Water Res.* **106**, 26–40 (2016).
13. <https://www.phario.eu>

14. Tu, W., Zhang, D., Wang, H. & Lin, Z. Polyhydroxyalkanoates (PHA) production from fermented thermal-hydrolyzed sludge by PHA-storing denitrifiers integrating PHA accumulation with nitrate removal. *Bioresour. Technol.* **292**, 121895 (2019)
15. Hiraishi, A. & Khan, S. T. Application of polyhydroxyalkanoates for denitrification in water and wastewater treatment. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **61**, 103–109 (2003)



**GO!PHA**

Global Organization for PHA

PHA 全球组织 (简称 GO!PHA) 是一家会员驱动的非营利性行动机构，旨在加速 PHA 行业的发展。聚羟基脂肪酸酯 (PHA) 可以形成一系列可持续的高质量天然产品，为原料端的可再生资源提供另一种不同生命周期的选择，PHA 提供了一个减少温室气体和环境塑料污染的独特解决方案，创造了一个循环经济模式。

GO!PHA 提供了一个平台，用于创建和共享经验和知识，并促进合作开发行动。

加入成为会员或赞助商，开始共享、贡献及合作，以加速 PHA 行业的发展。

如果您对水体和土壤的反硝化感兴趣，请与我们联系以了解我们如何为您提供帮助。

[www.gopha.org](http://www.gopha.org)