

文章编号 :1009 - 038X(2002)01 - 0010 - 05

硝酸盐在除磷脱氮中的作用

邹 华 , 阮文权 , 陈 坚

(江南大学 工业生物技术教育部重点实验室,江苏 无锡 214036)

摘 要 :除磷过程中 ,厌氧段硝基氮浓度越高、聚磷菌厌氧释磷所受的影响越大 ;摄磷段存在硝基氮 ,聚磷菌可以利用其作为替代的电子受体 ,在不曝气的情况下吸磷 .但是 ,由于以硝基氮为电子受体时聚磷菌对有机物 (PHA) 利用率较低 ,所以吸磷的速率和数量均不如氧为电子受体的系统 ,除磷效率亦较低 .研究了厌氧氨氧化反应的几种可能的电子受体 ,发现硝酸盐、亚硝酸盐、硫酸盐可用作该生物反应的几种电子受体 ,而醋酸盐是该反应的抑制剂 .其中 ,当亚硝酸盐作为电子受体时 ,厌氧氨氧化菌混培物转化氮的速率最快 .

关键词 :硝化 ;反硝化 ;厌氧氨氧化 ;电子受体

中图分类号 :Q 89

文献标识码 :A

The Role of Nitrate in the Removal of Nitrogen and Phosphate

ZOU Hua , RUAN Wen-quan , CHEN Jian

(The Key Laboratory of Industrial Biotechnology under Ministry of Education , Southen Yangtza University , Wuxi 214036 , China)

Abstract : In the presence of nitrate in the anaerobic phase , the higher the nitrate concentration , the more the influence on the anaerobic release of phosphorus by polyphosphate-accumulating bacteria . Nitrates could be used instead of oxygen as electron-acceptor by polyphosphate-accumulating bacteria for phosphorus uptaken . But the phosphorus removal efficiency was lower than the latter . Several electron acceptors were tested for the anaerobic ammonia oxidation . It was discovered that nitrite , nitrate , sulfide could be used as the electron acceptor , while acetate can inhibit the bioreaction . The bioconversion rate was even higher with nitrite as electron acceptor than that with other electron acceptors .

Key words : nitrification ; denitrification ; anaerobic ammonia oxidation ; electron-acceptor

氮磷是引起水体富营养化和环境污染的重要污染物质 ,其来源较多 ,排放量较大 ,除生活污水、动物排泄物外 ,大量的工业废水 ,如石化、制药、食品等工业废水以及垃圾填埋场渗漏水等 ,都含有大量的氮磷 .因此 ,研究污水除磷脱氮技术 ,保护水体不受富营养化的影响 ,已成为一个亟待解决的问题 .除磷脱氮也成了当今废水处理系统中的一个重要问题^[1] .近年来 ,生物除磷脱氮技术有了新的发

展和突破 ,如厌氧氨氧化和同步脱氮技术 ,以及反硝化除磷 ,也是除磷脱氮研究的热点 .

硝酸盐在生物除磷脱氮中具有特殊的意义 ,在除磷过程中影响磷的释放和吸收 ,在厌氧氨氧化工艺中作为电子受体参与脱氮过程 .

在生物除磷中 ,如能利用硝酸盐作为最终电子受体 ,进行反硝化除磷 ,将减少曝气量及运行费用 ,并做到“一碳两用” ,降低除磷脱氮对碳源的需求

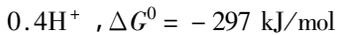
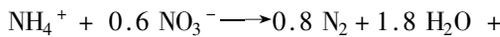
收稿日期 2001 - 09 - 10 ; 修订日期 2001 - 11 - 19 .

基金项目 教育部跨世纪优秀人才培养计划资助课题 .

作者简介 邹 华 (1972 -) ,男 ,江苏无锡人 ,环境工程硕士研究生 .

量,同时减少污泥产生量,其应用前景较好。

厌氧氨氧化反应的特点是微生物在厌氧条件下,以 NH_4^+ 为电子供体,以 NO_2^- 或 NO_3^- 为电子受体,将氨氮和硝态氮转变成 N_2 排入大气中^[2],其反应式为:



1 材料与方法

1.1 生物除磷

1.1.1 实验方法 采用 SBR 反应器,用于分批实验,进行除磷影响因素的研究。厌氧时采用磁力搅拌使污泥悬浮,好氧时用空气泵曝气,接种污泥为 A/O 反应器中的剩余污泥。活性污泥取自某污水处理厂二沉池的回流污泥。取回的污泥接种于 A/O 反应器中连续运行,泥龄 10 d,混合液悬浮固体含量 (MLSS) 为 3.96 g/L,接种量为 2 L,获得含聚磷菌较多的污泥。

1.1.2 实验用水 采用人工合成废水为进水,合成废水^[3]中化学需氧量 COD 500 mg/L; $\text{NH}_3^+ \text{-N}$ 40 mg/L; $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 15 mg/L; pH 7.0。废水具体组成: NaAc 500 mg/L, NH_4Cl 153 mg/L, KH_2PO_4 66 mg/L, MgCl_2 34.8 mg/L, CaCl_2 10.6 mg/L, 酵母浸膏 1 mg/L, 微量元素液 0.6 mL/L^[6]。

1.2 厌氧氨氧化

1.2.1 实验方法 实验所用的厌氧氨氧化菌混培物取自厌氧氨氧化流化床反应器。在将其用于分批培养实验前,先用 NaHCO_3 缓冲液 (pH 7.1) 冲洗 3 次,以去除污泥表面残留基质。后将 2 mL 厌氧氨氧化菌混培物和 48 mL 无机盐营养培养基加入 100 mL 的血清瓶中,并向血清瓶加入适量基质氮—— $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NaNO_2 , 充 N_2 以去除氧,立即用橡胶塞盖紧,再加两层保鲜膜覆盖。静止培养于 30 °C 的黑暗环境中,每天摇动血清瓶 3 次,并根据需要用 1 mL 的注射器取样。

1.2.2 实验用水 厌氧氨氧化流化床反应器实验用水以无机盐培养基中添加一定量的亚硝酸盐、氨盐和部分模拟有机废水,以适当比例加入其它必需的营养元素,促进厌氧氨氧化菌和反硝化细菌的生长。实验所用模拟有机废水的组成: 葡萄糖 1 g/L, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 52 mg/L, NaHCO_3 1.32 g/L, KH_2PO_4 0.1 g/L, 酵母膏 12 mg/L。无机盐培养基的基本组成: MgSO_4 0.04 g/L, H_2PO_4 0.2 g/L。微量元素母液组成

参见文献 [5]。

1.3 分析项目与方法

实验主要分析项目及测定方法^[4]见表 1。

表 1 实验主要分析项目及测定方法

Tab.1 The essential analyzed items and methods

分析项目	测定方法
COD	COD 快速测定仪
总磷	钼锑抗分光光度法
MLSS	重量法
氨氮	纳氏试剂法
硝基氮	酚二磺酸光度法
总氮	过硫酸钾氧化法

2 结果与讨论

2.1 硝酸盐在生物除磷中的作用

2.1.1 硝酸盐对磷释放的影响

实验研究了厌氧段硝酸盐对生物除磷过程中厌氧释磷的影响,观察了在 COD 200 mg/L,总磷质量浓度为 15 mg/L,硝基氮质量浓度分别为 0 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、25 mg/L、50 mg/L 的厌氧条件下的总磷质量浓度的变化情况,结果见图 1。

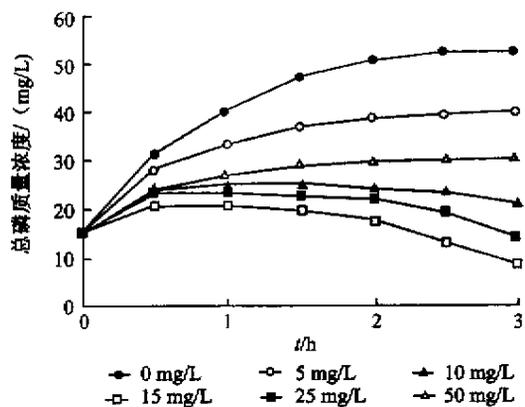


图 1 不同硝基氮质量浓度的厌氧释磷

Fig. 1 Anaerobically phosphate release with different nitrate concentration

在不同硝酸盐质量浓度情况下,开始都存在磷的释放,但释放磷的速度不同,硝酸盐质量浓度越高释磷速度越小,随着起始硝酸盐质量浓度的增加释磷的量也逐渐下降。起始释磷速度在不含硝酸盐的情况下最大为 $8.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (以硝基氮计),在起始硝酸盐质量浓度 50 mg/L 情况下最小为 $2.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (以硝基氮计)。在起始硝酸盐质量浓度较高的情况下 ($\geq 15 \text{ mg/L}$),溶液中总磷的含量有先升高后下降的现象,也就是说存在先释放磷后

吸收磷的现象.这是因为,厌氧条件下在有碳源存在时,聚磷菌可吸收碳源合成聚合物(PHA)储存于细胞内,由于厌氧时无法从外界获得能量,所以此过程需要水解储存于胞内的聚磷酸盐产生能量.聚磷酸盐被水解为正磷酸盐从胞内释放进溶液中产生厌氧释磷的现象.若厌氧条件下存在硝酸盐,由于反硝化的速度比聚磷菌释磷反应的速度快,会抢先利用底物导致聚磷菌缺乏可利用的碳源,使厌氧释磷的速度和量都下降^[5].若硝酸盐的含量过高,直至碳源被反硝化和释磷过程耗尽后仍然存在,会被聚磷菌(或部分聚磷菌)用作代替氧的电子受体进行吸收磷的反应.

在生物除磷过程中,聚磷菌是将水中的磷以聚磷酸盐的形式贮于自身的体内,大量的实验观测都发现厌氧时释磷越充分在随后的好氧条件下吸收的磷就越多,其摄磷量与厌氧段的释磷量之比基本上是一个定值,约为 1.0~1.4:1^[6].所以硝酸盐的存在抑制了厌氧条件下磷的释放,会影响随后的好氧条件下聚磷菌对磷的吸收,使除磷效果下降,当然也就达不到高效除磷的目的.所以,在实际处理和实验中应尽量避免在厌氧段有硝酸盐的存在.

2.1.2 硝酸盐作为生物除磷电子受体

取厌氧后的混合液分别进行如下实验(A)曝气(B)加入硝酸盐至起始浓度 4 mmol/L(C)既不曝气也不加入硝酸盐,测定其磷的去除情况.结果见表 2.

表 2 好氧/缺氧条件下磷的去除情况

Tab.2 Phosphorus removal under aerobic/anoxic condition

实验编号	进水总磷/ (mg/L)	出水总磷/ (mg/L)	去除率/%
A	79.8	3.2	96
B	79.8	10.3	87.1
C	79.8	82.7	-

由表 2 可知,曝气(氧作为电子受体)时除磷效率最高,可达 96%;以硝基氮作为替代的电子受体时,也有明显的除磷效果,与曝气系统相比磷的去除率较低为 87.1%;不存在电子受体的情况下没有除磷效果,相反还有少量的磷的释放.可见污泥中的聚磷菌或者至少有一部分聚磷菌能利用硝酸盐作为电子受体进行生物除磷.

为了进一步了解硝酸盐为电子受体情况下摄磷阶段的变化情况,比较了添加硝酸盐(起始浓度 4 mmol/L)和曝气条件下总磷、硝酸盐的变化曲线,见图 2 中 A 和 B 二图.

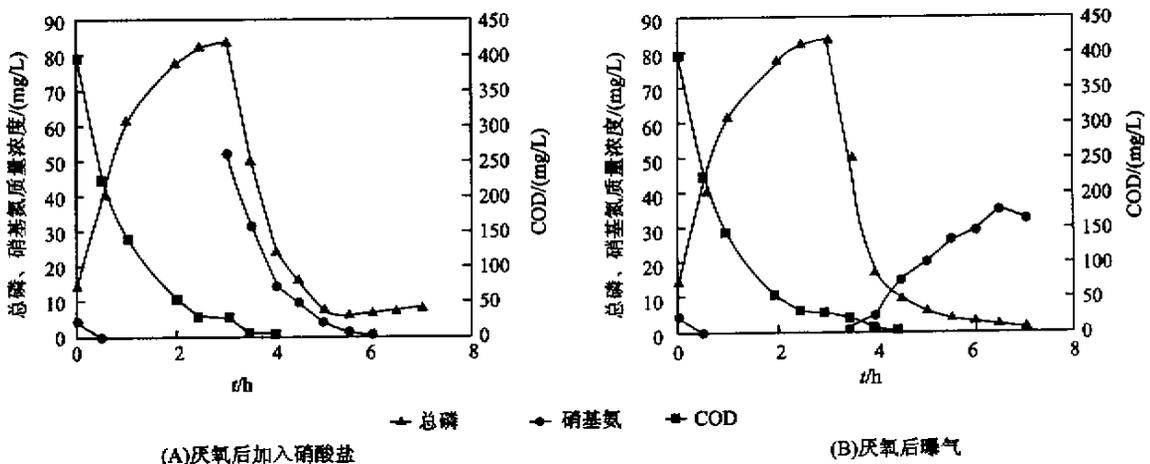


图 2 总磷、COD、硝基氮的变化情况

Fig.2 Variation of total phosphours ,COD and $\text{NO}_3^- \text{-N}$

图 2 A 是以硝酸盐为电子受体(缺氧)进行生物除磷的变化曲线.由图可见在缺氧段总磷质量浓度随着硝酸盐质量浓度的降低而降低,这是因为硝酸盐被用作电子受体参与分解 PHA,合成聚磷酸盐的反应,故溶液中总磷质量浓度随硝基氮质量浓度一起降低.总磷最大吸收速度出现在缺氧段开始时,为 $17.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (以硝基氮计),随后逐渐减小,在缺氧段的最后还发现有少量的磷的释放.图 2B 为曝气(好氧)条件下的情况.氧作为电子受体参与

分解 PHA 的反应,同时吸收水中的磷在胞内合成聚磷酸盐作为能源储存,故溶液中总磷质量浓度迅速下降,同时由于硝化作用,氨氮被转化为硝基氮($\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$)^[7],使硝基氮质量浓度随时间上升.比较图 2 的 A 和 B,好氧条件下磷的摄取速度较缺氧条件下快,出水中磷的浓度也较之低.这是由于以硝基氮为电子受体时聚磷菌对有机物(PHA)利用率较低,所以吸磷的速率和数量均不如氧为电子受体的系统,除磷效率也低.

综上所述,在摄磷段以硝基氮代替氧气作为电子受体进行生物除磷是可行的,但是除磷效率比曝气条件下低。

2.2 硝酸盐在厌氧氨氧化反应中的作用

厌氧氨氧化反应是一种新型的脱氮工艺,目前还不清楚哪些微生物参与了这个生物反应,也不知道这个生物反应是如何进行的。研究厌氧氨氧化反应可能的电子受体,将有助于深化人们对这一生物反应的认识。

本实验采用分批培养厌氧氨氧化菌混培物的方法(见表 3)。

表 3 实验具体步骤

Tab.3 The experiment meathod

瓶号	添加氨盐	添加电子受体	添加厌氧氨氧化菌混培物
CK1	是	是	否
CK2	是	否	是
CK3	是	是	是

分别以亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐作为厌氧氨氧化的电子受体,按表 3 进行实验。结果见图 3。

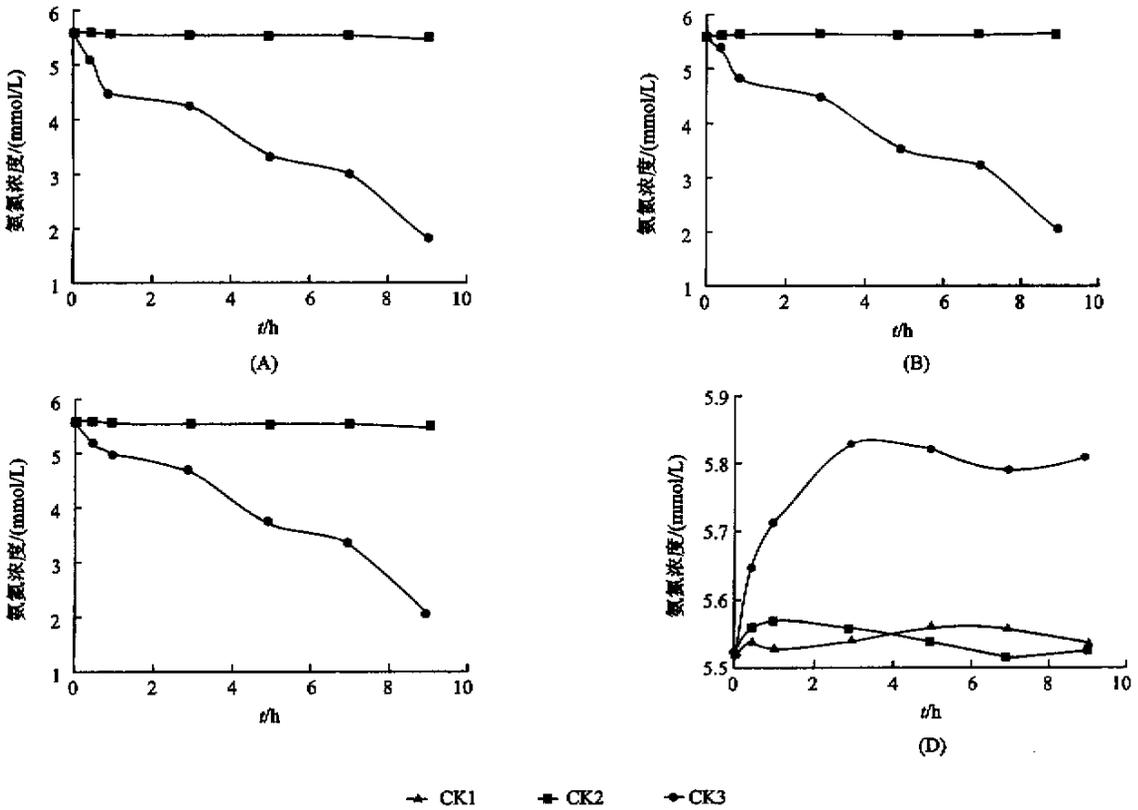


图 3 不同电子受体的厌氧氨氧化

Fig.3 The anaerobic ammonia oxidation with different electron acceptors

从上述实验结果可看出,硝酸盐、亚硝酸盐、硫酸盐可作为该生物反应的电子受体,而醋酸盐为该反应的抑制剂。其中,当亚硝酸盐作为电子受体时,厌氧氨氧化菌混培物转化氨的速率最快。

在添加如亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐等电子受体物质,但不加厌氧氨氧化菌混培物的情况下(CK1)培养液中的氨不会除去,表明氨和电子受体物质之间不存在明显的化学反应;如果添加厌氧氨氧化菌混培物,但不加电子受体物质(CK2),培养液中的氨也不会被厌氧氨氧化;只有在厌氧氨氧化菌混培物和电子受体同时存在时(CK3),培养液内的

氨才会被厌氧氨氧化而逐渐降低。

而当添加如醋酸盐等抑制剂时,其 CK1 及 CK2 中的情况与添加电子受体的 CK1 及 CK2 中情况相同,但其 CK3 中的氨浓度却反而升高了。

测定过程还发现,培养液内氨的转化与电子受体的消耗密切相关。图 4 和图 5 分别说明了氨的转化与亚硝酸盐、硝酸盐的消耗关系。

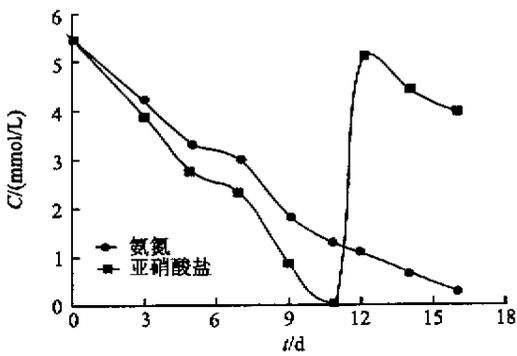


图4 氨转化与亚硝酸盐消耗的关系

Fig.4 The relationship between ammonia conversion and nitrite consumption

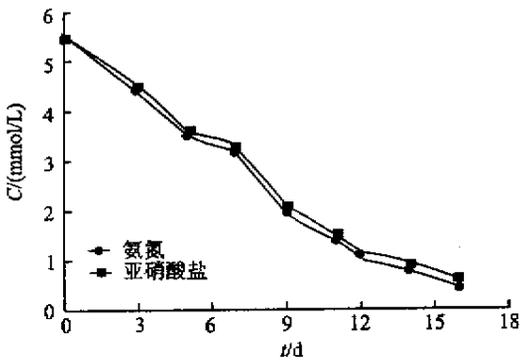


图5 氨转化与硝酸盐消耗的关系

Fig.5 The relationship between ammonia conversion and nitrate consumption

从图4看出,血清瓶中的亚硝酸盐一旦耗竭,氨的厌氧氧化也随之停止;重新添加亚硝酸盐后,

该转化反应立即恢复.消耗的氨与亚硝酸盐的摩尔比为0.78,略低于 Broda^[8]预测的理论值1.00.

图5表明消耗的氨与硝酸盐的摩尔比为0.99,低于 Broda^[8]预测的理论值1.67.

3 结论

1)生物除磷过程中,当释磷段存在硝基氮时,会对生物除磷效率造成负面的影响,并且是硝基氮浓度越高、聚磷菌厌氧释磷所受的影响越大.所以,在厌氧段存在硝基氮对于生物除磷是有害的,应尽量避免.若摄磷段存在硝基氮,聚磷菌可以利用其作为替代氧的电子受体,在不曝气的情况下吸磷.但是,由于以硝基氮为电子受体时聚磷菌对有机物(PHA)利用率较低,所以吸磷的速率和数量均不如氧为电子受体的系统,除磷效率亦较低.如果能够研究出以硝基氮为电子受体的有效除磷工艺,实现“一碳两用”,对于降低生物除磷系统的供养能耗、解决反硝化过程中碳源不足等问题,都有重要的意义,是一个有价值的研究课题.

2)硝酸盐、亚硝酸盐、硫酸盐可用作生物厌氧氨氧化反应的电子受体,而醋酸盐为该反应的抑制剂.其中,当亚硝酸盐作为电子受体时,厌氧氨氧化菌混培物转化氨的速率最快.由于厌氧氨氧化反应的研究还处于初期,还不清楚哪些微生物参加了这个反应,因此目前尚不清楚促进或抑制该反应的根本性原因,这些还有待于今后深入研究.

参考文献:

- [1]曹国民,赵庆祥,高广达.生物除磷脱氮工艺技术研究[J].中国环境科学,1996,16(1):68-72.
- [2]ASTRID A,VAN DE GRAAF,PETER DE BRUIJN,et al. Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor[J].Microbiol Biology,1996,142:2187-2196.
- [3]JEON C O,PARK J M. Enhanced Biological Phosphorus Removal in a Sequencing Batch Reactor Supplied with Glucose as a Sole Carbon Source[J].Water Environ Res,2000,34(7):2160-2170.
- [4]国家环境保护局.水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,1989.
- [5]曹国民,赵庆祥,高广达.生物除磷脱氮工艺技术研究[J].中国环境科学,1996,16(1):68-72.
- [6]周岳溪.废水生物除磷机理及间歇式生物处理工艺的研究[D].北京:清华大学,1990.
- [7]国家环保局.生物脱氮技术[M].北京:中国环境科学出版社,1992.
- [8]BRODA E. Two kinds of lithotrophs missing in nature[J].Z Allg Microbiol,1977,17:491-493.

(责任编辑 杨萌 朱明)