

亚硝酸盐氮对生物除磷系统的影响

鲍林林^{1,2}, 李相昆¹, 李冬³, 孔祥吉¹, 赵焱¹, 张杰^{1,3}

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090, baolinlin226@gmail.com; 2. 河南师范大学 化学与环境科学学院, 河南 新乡, 453007; 3. 北京工业大学 城建学院, 北京 100022)

摘要: 为全面评价亚硝酸盐氮对生物除磷系统的影响, 采用两个 SBR 系统, 模拟厌氧/好氧及厌氧/缺氧 (以硝酸盐氮为电子受体) 除磷系统, 分别考察亚硝酸盐氮对二者的影响. 结果显示: 亚硝酸盐氮对好氧除磷系统的影响远大于缺氧除磷系统, 亚硝酸盐氮对好氧和缺氧除磷在每克挥发性悬浮固体加入 0.88 和 6.72 mgNO₂⁻-N 时会对生物活性产生抑制. 同时发现在以硝酸盐氮为电子受体的反硝化除磷基础上采用逐渐增加亚硝酸盐氮质量浓度的方法驯化聚磷污泥, 可以增加污泥对亚硝酸盐氮的适应性, 并最终可以选择亚硝酸盐氮作为唯一电子受体吸磷, 但其除磷效率低于以氧和硝酸盐氮为电子受体的除磷系统.

关键词: 生物除磷; 聚磷菌; 亚硝酸盐氮抑制; 电子受体

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2010)12-1907-04

Nitrite effect on biological phosphorus removal process

BAO Lin-lin^{1,2}, LI Xiang-kun¹, LI Dong³, KONG Xiang-ji¹, ZHAO Yan¹, ZHANG Jie^{1,3}

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin150090, China, baolinlin226@gmail.com; 2. School of Chemistry and Environmental Sciences, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China; 3. School of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: In this study, phosphorus accumulating organisms (PAOs) were cultivated in two SBR systems, one operated as anaerobic/aerobic mode, the other as anaerobic/anoxic mode. The effects of nitrite on the two modes of phosphorus removal system were investigated. The results showed that presence of nitrite inhibits both aerobic and anoxic phosphorus uptake, but aerobic phosphorus uptake was more affected than anoxic phosphorus uptake. In this research, 0.88 mg/gVSS and 6.72 mg/gVSS were observed as threshold for aerobic and anoxic phosphate uptake, respectively. With the aid of a stepwise elevation of NO₂⁻-N added in influent, denitrifying phosphorus accumulating organisms were gradually accommodated to resist and utilize NO₂⁻-N as electron acceptor, but the phosphorus removal efficiency was lower than O₂ and NO₃⁻-N as electron acceptors.

Key words: biological phosphorus removal; phosphorus accumulating organisms; nitrite inhibition; electron acceptor

传统观念认为, 脱氮过程的中间产物 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 对除磷会有抑制或毒害作用, 聚磷菌 (PAOs) 仅以氧为电子受体吸磷. 但是

从基础的微生物学角度来看, 吸磷过程中以氧或 NO₃⁻-N (或 NO₂⁻-N) 为电子受体并没有严格的界限. 近年来的很多研究表明, 在适宜的条件下, 以硝酸盐氮为电子受体的反硝化除磷是完全可行的^[1-5]. 和 NO₃⁻-N 相比, NO₂⁻-N 具有生物毒性强、稳定性差的缺点, 虽然有研究表明适宜条件下 NO₂⁻-N 同样可以作为生物除磷的电子受体^[6-9], 但对于 NO₂⁻-N 作为电子受体的稳定性及其对生物除磷的影响还需进一步的研究.

目前大部分的研究主要集中于考查亚硝酸盐

收稿日期: 2007-10-13.

基金项目: 黑龙江省科学技术计划项目(GA01C201-03);

河南省重点科技攻关项目(092102310223);

河南省基础与前沿技术研究计划项目(102300410197);

新乡市科技发展计划项目(09S067).

作者简介: 鲍林林(1980—), 女, 讲师;

张杰(1938—), 男, 博士生导师, 中国工程院院士.

氮对以硝酸盐氮为电子受体的缺氧除磷系统的影响,考查其对好氧除磷系统影响的报导很少^[10].亚硝酸盐氮对生物生长和呼吸过程具有强烈的毒害作用,为了维持生物除磷系统的稳定运行,全面评价亚硝酸盐氮对生物除磷系统的影响具有重要的意义^[11-14].为此,采用两个SBR系统分别模拟厌氧/好氧及厌氧/缺氧(以硝酸盐氮为电子受体)除磷系统,考察了亚硝酸氮对二者的影响.

1 试验

1.1 试验用泥来源

试验用泥分别取自实验室内运行的2个SBR

表1 试验用水水质

水质参数	$\frac{\text{COD}}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\rho(\text{PO}_4^{3-} - \text{P})}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\rho(\text{微量元素})}{\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}}$
参数值	150~200	5~10	缺氧段适量投加	10~15	0.3

1.2 试验方法

1.2.1 亚硝酸盐氮对生物除磷的影响试验

1) 亚硝酸盐氮对好氧吸磷的影响. 取SBR₁系统厌氧后污泥洗净后平均分成4份,分别加入4个250 mL锥形瓶中,加入配好的含磷水及不同量的亚硝酸盐氮,使其初始含磷量约为17 mg/L,亚硝酸盐氮质量浓度为0~12 mg/L,考查不同亚硝酸盐氮质量浓度对聚磷菌好氧吸磷的影响.

2) 亚硝酸盐氮对缺氧(以NO₃⁻-N为电子受体)吸磷的影响. 取SBR₂系统厌氧后污泥洗净后平均分成5份,分别加入到5个250 mL锥形瓶中,加入配好的含磷水及适量硝酸氮和不同量的亚硝酸盐氮,使其初始含磷量约为40 mg/L,硝酸氮质量浓度约为20 mg/L,亚硝酸盐氮质量浓度0~12 mg/L,考查不同亚硝酸盐氮质量浓度对以硝酸氮为电子受体的缺氧吸磷的影响;3) 亚硝酸盐氮单独作为电子受体对吸磷的影响. 取SBR₂系统厌氧后污泥洗净后平均分成4份,分别加入到4个250 mL锥形瓶中,加入配好的含磷水和不同量的亚硝酸盐氮,使其初始含磷量约为34 mg/L,亚硝酸盐氮质量浓度约为3~12 mg/L,考查亚硝酸盐氮单独作为电子受体的可行性.

1.2.2 亚硝酸盐氮对好氧聚磷菌生物活性的影响试验

通过测定不同亚硝酸盐氮质量浓度下好氧聚磷菌的比好氧速率(SOUR),来考察亚硝酸盐氮对好氧聚磷菌生物活性的影响. 取SBR₁厌氧后污泥洗净,平均分成4份加入4个250 mL溶解氧瓶中,加入提前预曝气一晚的含磷水和不同量的亚硝酸盐氮,使初始亚硝酸盐氮为0~12 mg/L,利用溶解氧仪在线检

生物除磷系统(SBR₁与SBR₂). SBR₁与SBR₂分别采用厌氧/好氧及厌氧/缺氧(通过一次性投加一定质量浓度的硝酸盐氮作为电子受体)生物除磷模式. 2个SBR系统以人工配制的模拟生活污水为原水,水质成分见表1. 两个SBR系统有效容积均为3 L,每天运行1个周期,每周期8 h,包括厌氧180 min,好氧(缺氧)240 min及60 min沉淀排水时间. 通过每天排泥控制两个SBR系统泥龄均为30 d. 水温为室温18~25℃,控制pH值为7.0~7.4. 这2个系统连续运行90 d以上,除磷效果稳定.

测溶解氧值来测定聚磷菌的好氧速率.

1.2.3 以NO₂⁻-N为电子受体的聚磷污泥驯化

取部分厌氧/缺氧除磷系统污泥作为种泥,以SBR方式连续运行,待反硝化除磷效果稳定后,加入少量亚硝酸盐氮,待除磷效果再次稳定后,逐渐增加亚硝酸盐氮质量浓度,减少硝酸氮质量浓度,直至最后转变为单纯以亚硝酸盐氮为电子受体的除磷系统.

1.3 检测方法

COD_{cr}采用5B-1COD快速测定仪测定;硝酸盐氮采用麝香草酚分光光度法测定;亚硝酸盐氮采用N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定;溶解性磷酸盐采用氯化亚锡还原光度法测定;MLSS、MLVSS采用国家标准方法测定;pH和DO值采用WTW inolab level2在线检测.

2 结果与讨论

2.1 亚硝酸盐氮对好氧生物吸磷的影响

不同亚硝酸盐氮质量浓度下的好氧吸磷实验结果如图1所示. 可以看出,未加入亚硝酸盐氮

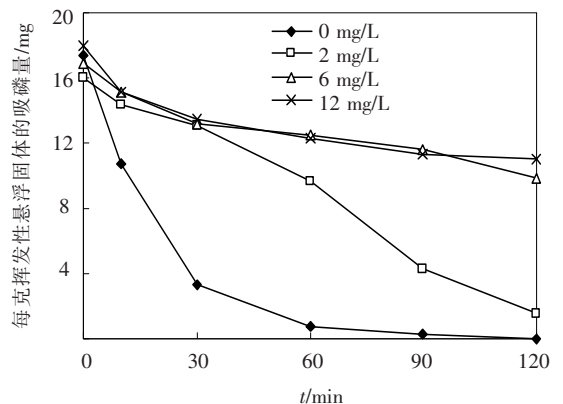


图1 不同亚硝酸盐氮质量浓度下的好氧吸磷实验结果

一组的好氧吸磷效果最好(每克挥发性悬浮固体的平均吸磷速率为 8.67 mg/h),加入 2 mg/L 已经使好氧吸磷受到抑制(每克挥发性悬浮固体的平均吸磷速率为 7.25 mg/h),当亚硝酸盐氮质量浓度超过 6 mg/L 时,吸磷受到了完全的抑制(每克挥发性悬浮固体的平均吸磷速率为 3.53 mg/h).

另外为了进一步评价亚硝酸盐氮对好氧聚磷菌生物活性的影响,对不同亚硝酸盐氮质量浓度下好氧聚磷菌的呼吸速率进行了测定,结果如图 2 所示.可以看出,在投加亚硝酸盐氮后,各组好氧速率都发生了明显下降,并且随着亚硝酸盐氮投量的增多,耗氧速率下降量增大.通过计算,起始亚硝酸盐氮量为 0, 2, 6, 12 mg/L 的每克挥发性悬浮固体各组比耗氧速率分别为 30.16, 10.55, 8.29, 4.63 mg/h.可以看出在起始亚硝酸盐氮为 2 mg/L 的情况下已经对好氧聚磷菌的生物活性产生了明显的抑制.

2.2 亚硝酸盐氮对缺氧生物吸磷的影响

试验进行了两种类型的缺氧吸磷试验.一种是有硝酸盐氮存在,考察不同亚硝酸盐氮质量浓度对以硝酸盐氮为电子受体的缺氧吸磷的影响;另一种是没有硝酸盐氮的存在,考察亚硝酸盐氮作为唯一的电子受体吸磷的可行性及其对吸磷的影响.两类试验 2 h 内的平均吸磷速率如图 3 所示.

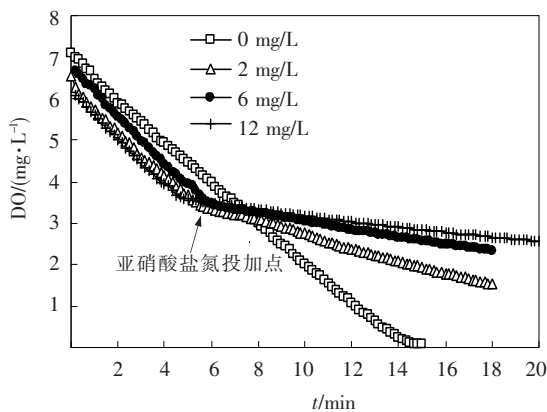


图 2 不同亚硝酸盐氮质量浓度好氧聚磷菌呼吸速率

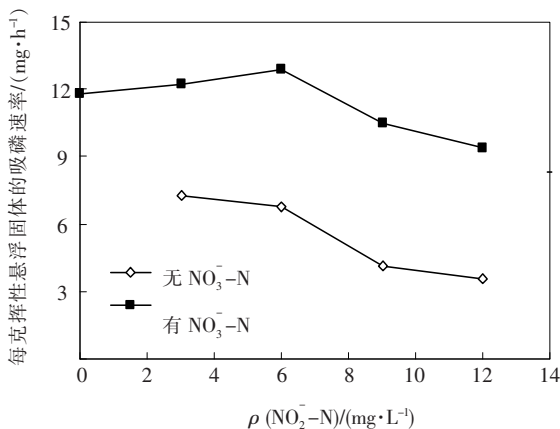


图 3 不同亚硝酸盐氮质量浓度下的缺氧吸磷速率曲线

从图 3 中可以看出,两类缺氧吸磷试验在逐渐增加亚硝酸盐氮的过程中,都存在着一个亚硝酸盐氮抑制点,而且在两类试验中这个抑制点是一致的.在两类试验中,最大吸磷速率都发生在起始亚硝酸盐氮质量浓度 6 mg/L.当亚硝酸盐氮质量浓度超过 6 mg/L,吸磷速率明显降低.在有硝酸盐氮存在的缺氧吸磷试验中,较低的亚硝酸盐氮质量浓度并不对吸磷速率产生影响,但当亚硝酸盐氮质量浓度超过一定值时(本试验为 6 mg/L),会对缺氧吸磷产生严重的抑制!

在反硝化除磷的生化反应过程,除磷和反硝化是同时发生的.图 4 中给出了不同亚硝酸盐氮质量浓度下的反硝化速率曲线.可以看出,在起始亚硝酸盐氮 0 ~ 12 mg/L 范围内,有硝酸盐氮存在的反硝化除磷系统的反硝化速率基本不受亚硝酸盐氮的影响.在单独以亚硝酸盐氮为电子受体的试验中,在较低的亚硝酸盐氮质量浓度下 (<9 mg/L) 反硝化速率较低,这可能是由于电子受体不足造成的,而当电子受体充足以后其反硝化速率与有硝酸盐氮存在时的反硝化速率相当.这一结果说明了亚硝酸盐氮对生物吸磷和聚磷转化酶系统的影响远大于对反硝化酶系统的影响.

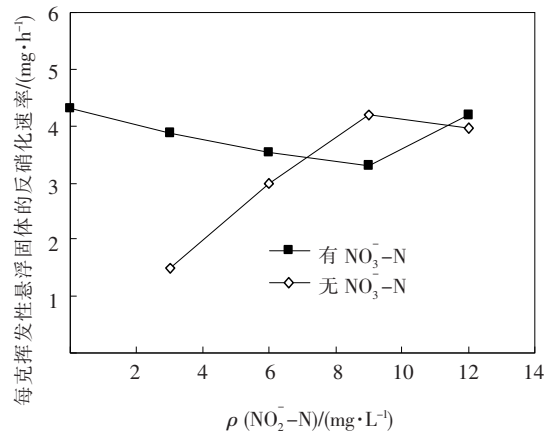


图 4 不同亚硝酸盐氮质量浓度下的反硝化吸磷速率曲线

2.3 亚硝酸盐氮为电子受体对聚磷污泥驯化的影响

通过分析上述试验结果,亚硝酸盐氮对好氧吸磷和缺氧吸磷在每克挥发性悬浮固体加入 0.88 和 6.72 mg $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 时会对生物活性产生抑制.亚硝酸盐氮对好氧吸磷的影响远大于缺氧吸磷,这一结果与 T. Saito 等^[10] 的实验结果一致,但抑制质量浓度较其更大一些.缺氧吸磷较好氧吸磷对亚硝酸盐氮耐受能力强的原因,可能是缺氧是对亚硝酸盐氮的代谢,降低了生物细胞附近的亚硝酸盐氮质量浓度;还有一个原因就是,在 SBR₂ 运行的过程中,有亚硝酸盐氮的小幅度积累,可能

对聚磷菌间接造成了一种驯化作用。

基于以上分析,缺氧除磷系统具有较高的亚硝酸盐氮耐受力,并且随着不断驯化耐受力可以逐渐加强,因此,本试验在以硝酸盐氮为电子受体的缺氧吸磷基础上,采用逐渐增加亚硝酸盐氮的方法,来驯化聚磷污泥。

经过一个月左右的驯化,聚磷菌对亚硝酸盐氮的耐受能力明显加强,再经过一个月的稳定运行期,聚磷菌单独以亚硝酸盐氮为电子受体获得了稳定的除磷效果。对3种电子受体的吸磷效果进行比较,结果如表2所示。

表2 不同电子受体下的除磷效果对比

系统	电子受体	t/d	$\rho(\text{VSS})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	磷去除率/%
SBR ₁	O ₂	30	1 450	88
SBR ₂	NO ₃ ⁻ - N	30	950	84
SBR ₃	NO ₂ ⁻ - N	30	920	60

3 结 论

1) 亚硝酸盐氮对好氧聚磷菌的吸磷和呼吸速率具有很强的抑制作用,在水厂的实际运行中应该严密检测亚硝酸盐的质量浓度以免对除磷系统造成不利影响。

2) 亚硝酸盐氮对好氧除磷系统的影响远大于缺氧除磷系统,在本研究中亚硝酸盐氮对好氧和缺氧除磷在每克挥发性悬浮固体加入0.88和6.72 mg NO₂⁻ - N时会对生物活性产生抑制。

3) 在以硝酸盐氮为电子受体的反硝化除磷基础上采用逐渐增加亚硝酸盐氮质量浓度的方法驯化聚磷污泥,可以增加污泥对亚硝酸盐氮的适应性,并最终可以选择亚硝酸盐氮作为唯一电子受体吸磷,但其除磷效率低于以氧和硝酸盐氮为电子受体的除磷系统。

参 考 文 献:

[1] WANNER J, CECH J S, KOS M. New process design for biological nutrient removal [J]. *Water Sci Tech*, 1992, 25:445 - 448.

[2] KERN - JESPERSEN J P, HENZE M. Biological phosphorus uptake under anoxic and anaerobic conditions [J]. *Water Res*, 1993, 27:617 - 624.

[3] NG W J, ONG S L, HU J Y. Denitrifying phosphorus removal by anaerobic/anoxic sequencing batch reactor [J].

Water Sci Tech, 2001, 43(3):139 - 146.

[4] WACHTRMEISTER A, KUBA T, LOOSDRECHT van M C M, *et al.* A sludge characterization assay for aerobic and denitrifying phosphorus removing sludge [J]. *Wat Res*, 1997, 31(3):471 - 478.

[5] 鲍林林, 李相昆, 张杰, 等. 双污泥除磷脱氮系统中聚磷菌的特性研究 [J]. *中国给水排水*, 2008, 24(7):4 - 8.

[6] HU J Y, ONG S L, NG W J, *et al.* A new method for characterizing denitrifying phosphorus removal bacteria by using three different types of electron acceptors [J]. *Wat Res*, 2003, 37:3463 - 3471.

[7] AHN J, DAIDOU T, TSUNEDA S, *et al.* Metabolic behavior of denitrifying phosphate accumulating organisms under nitrate and nitrite electron acceptor conditions [J]. *J Biosci Bioeng*, 2001, 92(5):442 - 446.

[8] HUANG R X, LI D, LI X K, *et al.* Positive role of nitrite as electron acceptor on anoxic denitrifying phosphorus removal process [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(16):2179 - 2183.

[9] OEHMEN A, CARVALHO G, FREITAS F, *et al.* Assessing the abundance and activity of denitrifying polyphosphate accumulating organisms through molecular and chemical techniques [J]. *Wat Sci Technol*, 2010, 61:2061 - 2068.

[10] SAITO T, BRDJANOVIC D, LOOSDRECHT van M. Effect of nitrite on phosphate uptake by phosphate accumulating organisms [J]. *Wat Res*, 2004, 38:3760 - 3766.

[11] XIE W M, NI B J, ZENG R J, *et al.* Formation of soluble microbial products by activated sludge under anoxic conditions [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2010, 87:373 - 382.

[12] ZHOU Y, PIJUAN M, ZENG R J, *et al.* Free nitrous acid inhibition on nitrous oxide reduction by a denitrifying - enhanced biological phosphorus removal sludge [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42:8260 - 8265.

[13] ZHOU Y, GANDA L, MELVIN L, *et al.* Free nitrous acid (FNA) inhibition on denitrifying poly - phosphate accumulating organisms (DPAOs) [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2010, 88:359 - 367.

[14] 杨莹莹, 曾薇, 刘晶茹, 等. 亚硝酸盐对污水生物除磷影响的研究进展 [J]. *微生物学通报*, 2010, 37(4):586 - 593.

(编辑 刘 彤)