

研究论文

不同电子受体配比对反硝化除磷特性及内碳源转化利用的影响

张建华, 彭永臻, 张淼, 王淑莹, 王聪

(北京工业大学北京市污水脱氮除磷处理与过程控制工程技术研究中心,
北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100124)

摘要: 以 A^2/O -生物接触氧化 (biological contact oxidation, BCO) 系统反硝化除磷活性污泥为研究对象, 通过投加不同浓度的 $NO_2^- - N$ 和 $NO_3^- - N$ ($NO_2^- - N + NO_3^- - N = 30 \text{ mg} \cdot L^{-1}$), 考察了反硝化聚磷菌 (denitrifying polyphosphate accumulating organisms, DPAOs) 在不同电子受体配比 ($NO_2^- - N : NO_3^- - N = 0, 0.2:0.8, 0.4:0.6, 0.5:0.5, 0.6:0.4$) 条件下的脱氮除磷特性。结果表明: 乙酸钠为 DPAOs 用于反硝化除磷的理想碳源, 且其浓度为 $200 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 时最佳; 仅以 $NO_3^- - N$ 为电子受体进行缺氧吸磷反应时, $NO_3^- - N$ 的投加量为 $30 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 时较为合适; 以 $NO_3^- - N$ 作为电子受体, 未经 $NO_2^- - N$ 驯化的 DPAOs, 短时间内很难利用 $NO_2^- - N$, 但低浓度的 $NO_2^- - N$ ($6 \text{ mg} \cdot L^{-1}$) 不会影响 DPAOs 以 $NO_3^- - N$ 作电子受体进行反硝化除磷; 同时, $NO_2^- - N$ 对于 DPAOs 吸磷作用的抑制程度明显强于 $NO_3^- - N$ 反硝化作用, 当 $NO_2^- - N$ 浓度达到 $18 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 时, 吸磷反应基本停止; 此外, 较高浓度的 $NO_2^- - N$ 不仅会抑制聚羟基脂肪酸酯 (poly- β -hydroxyalkanoate, PHA) 的分解利用, 且会使 PHA 分解产生的能量较多地用于储存糖原 (glycogen, Gly), 而所分解利用的 PHA 中 90% 以上为聚- β -羟基丁酸酯 (poly- β -hydroxybutyrate, PHB)。

关键词: 反硝化除磷; $NO_2^- - N$; 比吸磷速率; 比反硝化速率; PHA

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20150928

中图分类号: X 703

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2015) 12—5045—09

Effect of different electron acceptor ratios on removal of nitrogen and phosphorus and conversion and utilization of internal carbon source

ZHANG Jianhua, PENG Yongzhen, ZHANG Miao, WANG Shuying, WANG Cong

(Engineering Research Center of Beijing, Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The characteristics of removal of nitrogen and phosphorus were investigated by using denitrifying phosphorus activated sludge taken from an anaerobic/anoxic/oxic (A^2/O)-biological contact oxidation (BCO) system. Different concentrations of $NO_2^- - N$ and $NO_3^- - N$ ($NO_2^- - N + NO_3^- - N = 30 \text{ mg} \cdot L^{-1}$) were used to evaluate the influence of different electron acceptor ratios ($NO_2^- - N : NO_3^- - N = 0, 0.2:0.8, 0.4:0.6, 0.5:0.5, 0.6:0.4$) on nitrogen and phosphorus removal of denitrifying polyphosphate accumulating organisms (DPAOs). The results showed that sodium acetate was the ideal carbon source for DPAOs to denitrify phosphorus removal and the best concentration was $200 \text{ mg} \cdot L^{-1}$. The more appropriate additive amount of $NO_3^- - N$ was $30 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ when $NO_3^- - N$ was the electron acceptor in anoxic phosphorus absorption reaction. It was hard for the DPAOs that using $NO_3^- - N$ as electron acceptor and untamed with $NO_2^- - N$ to use $NO_2^- - N$ in a short time, but a low $NO_2^- - N$ concentration ($6 \text{ mg} \cdot L^{-1}$) did not affected nitrogen and phosphorus removal by DPAOs when $NO_3^- - N$ was the electron acceptor.

2015-06-15 收到初稿, 2015-08-15 收到修改稿。

联系人: 彭永臻。第一作者: 张建华 (1992—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 住建部 2014 年科学技术项目计划 (2014-K7-022); 北京市教委资助项目。

Received date: 2015-06-15.

Corresponding author: Prof. PENG Yongzhen, pyz@bjut.edu.cn

Additionally, the effect of NO_2^- -N on phosphorus absorption was more significant than that of denitrification by NO_3^- -N, and the reaction of phosphorus absorption almost ceased when the concentration of NO_2^- -N achieved $18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Furthermore, high NO_2^- -N concentration would inhibit the decomposition and utilization of PHA (polyhydroxyalkanoate), and more energy from PHA decomposition would use for glycogen storage, where PHB (poly- β -hydroxybutyrate) accounted for more than 90% of the PHA decomposition and utilization.

Key words: denitrifying phosphorus removal; NO_2^- -N; specific uptake phosphorus rate; specific denitrification rate; PHA

引 言

在传统生物同时脱氮除磷系统中,生物脱氮和除磷是分别由污泥中同时存在的硝化菌、反硝化菌和聚磷菌等菌群完成的,当处理碳源不足的生活污水时,很难获得氮、磷的同步高效去除。

自 20 世纪 90 年代以来, Kuba 等^[1]提出了反硝化除磷的概念,很多研究^[2-5]发现,在厌氧/缺氧交替的运行条件下,可以富集得到兼有反硝化作用和除磷作用的反硝化除磷菌,其不仅能够实现氮、磷的同步去除,而且可以节约碳源和曝气能耗,降低剩余污泥产量^[6],因此,对于反硝化除磷反应的深入研究很有必要。

目前对于以 NO_3^- -N 作为电子受体的反硝化除磷的研究已经较为成熟,在 NO_3^- -N 是否可以作为电子受体,以及其作为电子受体时的利用率和除磷效率方面均形成共识,而 NO_2^- -N 能否作为反硝化除磷的电子受体一直存在着争议^[7]。 NO_2^- -N 是硝化和反硝化过程的中间产物,反硝化除磷菌若能以 NO_2^- -N 作为电子受体进行吸磷作用,则可以使反硝化除磷工艺进一步节省碳源、曝气量,同时也具有运行周期短、吸磷放磷速率快等特点,最终减少工艺运行费用。本文目的就是探讨 NO_2^- -N 与 NO_3^- -N 两种电子受体的不同配比对缺氧反硝化吸磷速率的影响程度,并对 NO_2^- -N 对缺氧吸磷是否构成抑制、抑制程度等问题做进一步的研究。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置与接种污泥

本试验为实验室小试研究。厌氧反应采用有效容积为 5 L 的密闭反应瓶,缺氧反应采用 5 个有效容积为 1 L 的密闭反应瓶,厌氧和缺氧反应期间均采用磁力搅拌器进行搅拌。

接种污泥取自实验室 A^2/O -BCO (biological contact oxidation) 系统中 A^2/O 反应器的沉淀池。该

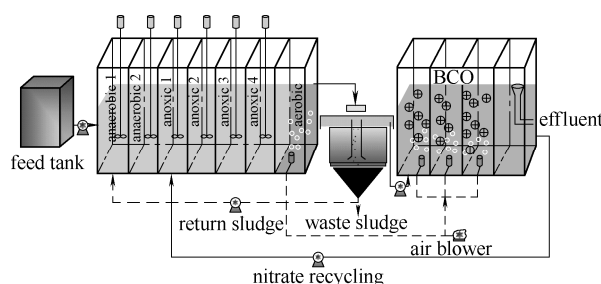


图 1 A^2/O -BCO 系统示意图

Fig.1 Schematic diagram for A^2/O -BCO process

系统由原水水箱、 A^2/O 反应器、中间沉淀池和 BCO 反应器组成(图 1),其中 A^2/O 反应器有效容积 42 L,厌氧、缺氧与好氧段的容积比为 2:4:1,搅拌器转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,主要进行厌氧释磷与反硝化除磷反应,出水进入有效容积为 15 L 的中间沉淀池,然后进入 BCO 反应器进行硝化作用,污泥回流至厌氧段。BCO 反应器有效容积 18 L,投加聚丙烯悬浮填料,填料填充比为 40%,曝气量为 $200 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$,硝化液回流至 A^2/O 反应器的缺氧段,为反硝化聚磷菌(denitrifying polyphosphate accumulating organisms, DPAOs)提供电子受体。该系统稳定运行 2 年,具有良好的反硝化除磷效果。采用 Wachtmeister 等^[8]推荐的方法计算 DPAOs 占聚磷菌(phosphate accumulating organisms, PAOs)的比例,DPAOs 占 PAOs 的百分比为 70%左右。

1.2 试验用水与安排

试验用水采用人工配水,试验过程中,通过投加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液调节混合液的 pH,控制其在 7.5 左右。

试验前将活性污泥离心分离 10 min (转速 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),用蒸馏水清洗 3 遍,以去除残余的 COD (化学需氧量)和其他物质的影响,并定容到有效容积为 5 L 的密闭反应瓶中,此时 MLVSS (混合液挥发性悬浮固体浓度)约为 $2800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。加入已配好的乙酸钠和微量元素,混合液的初始 COD 约为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,置于磁力搅拌器上搅拌,进行厌

表 1 不同电子受体 (NO_2^- -N、 NO_3^- -N) 投配比Table 1 Different electron acceptor ratios (NO_2^- -N, NO_3^- -N)

No.	NO_2^- -N /mg	NO_3^- -N /mg	NO_2^- -N : NO_3^- -N
1	0	30	0
2	6	24	0.2:0.8
3	12	18	0.4:0.6
4	15	15	0.5:0.5
5	18	12	0.6:0.4

氧反应 (90 min)。反应结束后, 将混合液均分为 5 份, 放入容积为 1 L 的反应瓶中, 编号 1~5, 分别加入不同配比的电子受体, 进行缺氧反应 (120 min), 投配量 (换算为电子受体质量) 如表 1 所示。反应在室温下 (20°C) 进行, 控制 $\text{DO} < 0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 取样间隔为 15 min。

1.3 检测指标及分析方法

水样采用 $0.45 \mu\text{m}$ 中速滤纸过滤, COD 采用兰州连华 5B-1 型 COD 快速测定仪测定; PO_4^{3-} -P、 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 由 Lachat Quikchem 8500 型流动注射仪测定 (Lachat Instrument, Milwaukee, Wisconsin); MLVSS 采用标准方法测定^[9]; 聚羟基脂肪酸酯 (poly- β -hydroxyalkanoate, PHA) 采用气相色谱法测定^[10]; 糖原 (glycogen, Gly) 采用蒽酮法测定; pH 采用 WTW Multi 3420 pH/ORP 仪在线监测。

2 结果与讨论

2.1 试验条件的探索与优化

反硝化除磷过程受诸多因素的影响, 为给 DPAOs 创造良好的释磷与缺氧吸磷条件, 以更好地研究不同电子受体比对反硝化除磷特性的影响, 在试验前, 进行了一些初步试验, 确定了较为合适的试验条件。

2.1.1 碳源种类及投加量的确定 不同类型的碳源对厌氧释磷有一定的影响。DPAOs 可以吸收的碳源只有挥发性脂肪酸 (VFA), 其他形式的有机碳源必须经水解酸化成 VFA 后才能用于反硝化除磷^[11]。在前期试验中分别以甲醇、乙酸、乙酸钠、丙酸、丁酸和葡萄糖为碳源, 发现以乙酸和乙酸钠作碳源时释磷量较大。这与 Zhang 等^[12]和 Pijuan 等^[13]的研究结果相一致, 即乙酸或其盐为反硝化除磷较为合适的碳源。因此本次试验选取乙酸钠为碳源。

COD 含量决定了厌氧释磷量, 从而决定了一定的缺氧吸磷能力, 但过高的 COD 浓度引起的高释

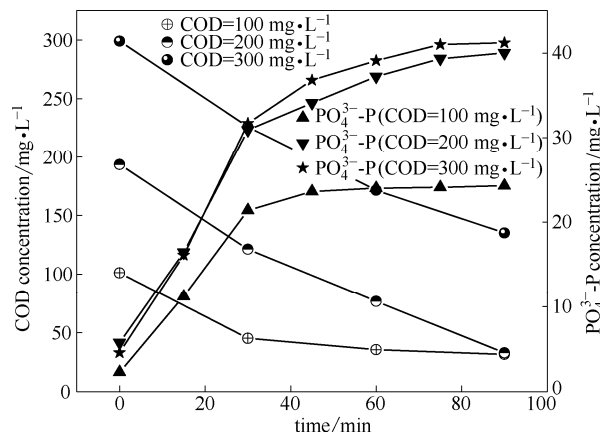


图 2 不同 COD 浓度下 DPAOs 的厌氧释磷情况

Fig.2 Profiles of phosphorus release with different COD concentration in anaerobic stage

磷量在缺氧反应中很有可能由于受 NO_3^- -N 浓度限制导致磷酸盐有剩余^[14]。因此, 在厌氧反应前应投加适量的碳源。图 2 为前期试验阶段以乙酸钠为碳源, 不同 COD 浓度下碳源的利用与释磷情况。

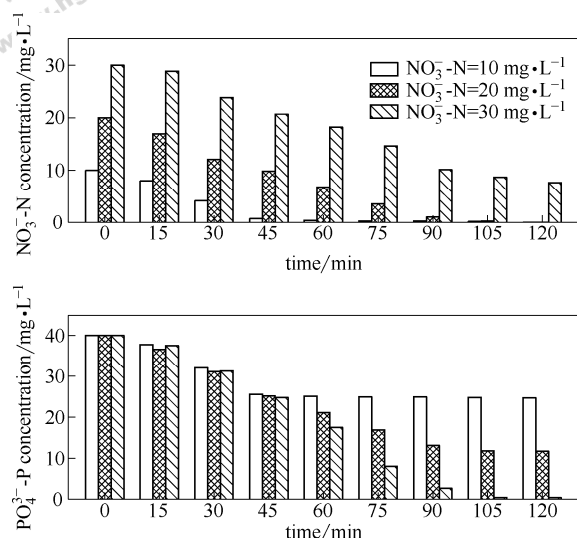
当初始 COD 为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 由于可利用的碳源不足, 导致释磷不充分; 当初始 COD 分别为 200 和 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 释磷充分, 但后者剩余碳源较多, 这会使得在缺氧阶段传统反硝化菌优先利用 NO_3^- -N 或 NO_2^- -N 进行反硝化, 从而抑制反硝化除磷。

徐微等^[15]以乙酸钠为碳源通过静态试验发现, 当 COD 在 $50 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 碳源浓度为厌氧释磷的限制因素, 厌氧释磷量随浓度的升高而升高; 当 COD 超过 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 污泥厌氧释磷量接近完全释磷量, 再提高浓度, 释磷效果提高不再明显。周康群等^[16]也得到了相似的结果, 即初始 COD 为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时反硝化除磷效果最佳。综上, 在厌氧反应前投加的乙酸钠折合 COD 为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.1.2 电子受体投加总量的确定 在碳源充足的情况下, 缺氧段 NO_3^- -N 浓度是决定吸磷彻底程度的限制性因素^[17]。过低的 NO_3^- -N 浓度会导致因电子受体不足而影响缺氧段磷的吸收, 降低除磷效果, 过高的 NO_3^- -N 浓度会降低除磷速率, 降低除磷效果^[18]。

为规避电子受体投加量对 DPAOs 缺氧吸磷的限制, 以研究不同电子受体比对反硝化除磷特性的影响。前期试验中考察了不同 NO_3^- -N 浓度下 DPAOs 的缺氧吸磷情况 (释磷阶段初始 COD 为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 见图 3。

当缺氧段投加的 NO_3^- -N 分别为 10 和 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 由于电子受体有限, 导致缺氧吸磷受

图 3 不同 NO_3^- -N 浓度下 DPAOs 的缺氧吸磷情况Fig.3 Profiles of phosphorus absorption with different NO_3^- -N concentration in anoxic stage

到限制, 吸磷不完全; 当投加 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{NO}_3^-$ -N 时, 虽最终有少量 NO_3^- -N 剩余, 但并未影响除磷效果, 吸磷完全。因此, 仅以 NO_3^- -N 为电子受体进行反硝化除磷反应时, 投加的 NO_3^- -N 量为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时较为合适。傅金祥等^[19]在相似的试验条件下也得出了相同的结论, 即硝酸型反硝化除磷过程在缺氧段 NO_3^- -N 最佳质量浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时 DPAOs 能最大程度地利用 NO_3^- -N 作为电子受体吸磷。

综上, 在缺氧反应阶段投加的电子受体总量 (NO_3^- -N + NO_2^- -N) 为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中只投加 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{NO}_3^-$ -N 的试验组作为对照试验。

2.2 厌氧释磷情况分析

图 4 为厌氧反应阶段外碳源的利用与释磷情况。投加一定量的乙酸钠后混合液的 COD 约为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 至反应结束, 剩余的 COD 仅为 $33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其去除率高达 82.94%, 外碳源几乎全部以 PHA 的形式储存起来, PHA 增加量为 $68.71 \text{ mg COD} \cdot (\text{g MLVSS})^{-1}$, 这可以抑制缺氧反应时反硝化菌优先利用水中易降解有机物进行反硝化^[20], 消耗可利用的硝酸盐, 减少 DPAOs 的电子受体^[21]。

同时, 释磷也很充分, 至反应结束 PO_4^{3-} -P 已达到 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 为缺氧段吸磷提供了良好的条件。从图中可以看出, 反应前 30 min COD 的去除速率与释磷速率均较快, 说明在碳源充足时利于 DPAOs 释磷, 至反应趋于结束时, 由于外碳源基本消耗殆尽, 释磷速率较为缓慢, 释磷趋于结束, 而 PHA 含量却进一步增加, 这可能是由于部分来自于糖原

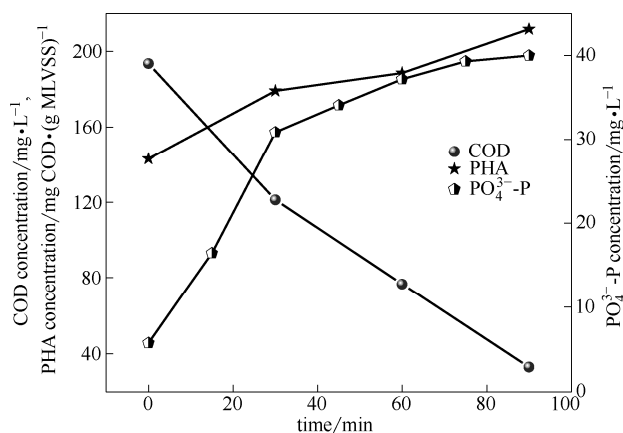


图 4 厌氧段碳源的利用与释磷情况

Fig.4 Profiles of carbon utilization and phosphorus release in anaerobic stage

的碳源也以 PHA 的形式储存起来。

2.3 不同电子受体比对反硝化除磷的影响

2.3.1 不同电子受体配比下氮的去除特性 图 5 为不同电子受体配比下氮的去除特性。当缺氧段只投加 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{NO}_3^-$ -N 作反硝化除磷的电子受体时, 反硝化速率很快, NO_3^- -N 去除量达到 $20.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 且 NO_2^- -N 积累很微弱, 可以忽略不计; 当投加的电子受体中含 $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{NO}_2^-$ -N 时, 并未影响 NO_3^- -N 的去除, NO_3^- -N 去除量和反硝化速率基本与前者相同, 而至反应结束时二者均剩余一定量的 NO_3^- -N, 这是由于缺氧反应开始时投加的 NO_3^- -N 过量造成的。随着投加的电子受体中 NO_2^- -N 质量浓度的增加, NO_3^- -N 的去除受到更加严重的影响, 当投加的 NO_2^- -N 浓度分别为 15 和 $18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反硝化速率较低, NO_3^- -N 的去除率仅分别为 34.93% 和 23.25%。

此外, 在所有投加 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 的混合液作电子受体的试验中, NO_3^- -N 几乎全部或部分被利用, 而 NO_2^- -N 基本没有变化, 荆肇乾等^[22]的研究发现, 在 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 共存的情况下, 反硝化过程优先利用 NO_3^- -N 作为电子受体或者说部分 NO_3^- -N 转化为中间产物 NO_2^- -N。但是, 在本试验中 NO_2^- -N 并未被 DPAOs 所利用, 其原因可以从以下 3 个方面理解: ①试验所用污泥长期以 NO_3^- -N 作电子受体, 硝酸盐还原酶的活性较强, 酶的量较多, 所以当投加的电子受体中含较高质量浓度的 NO_3^- -N 时, 表现出了较高的 NO_3^- -N 反硝化速率。在 NO_3^- -N 的还原过程中, 会产生一定量的 NO_2^- -N, 但其浓度很低, 可以忽略不计, 所以亚硝酸盐还原

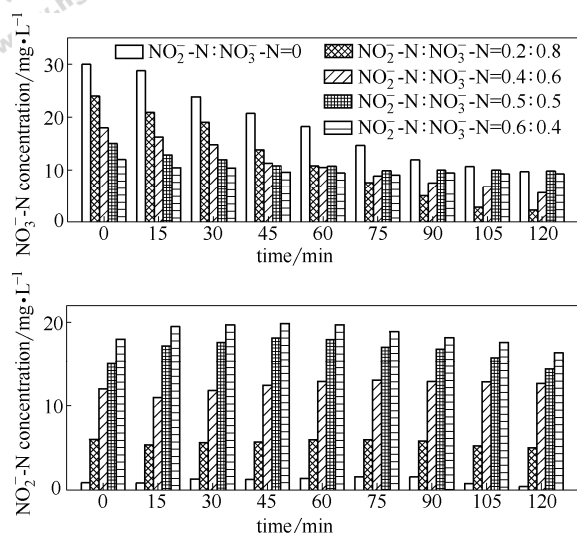


图 5 不同电子受体配比下氮的去除特性

Fig.5 Characteristic of nitrogen removal with different electron acceptor ratios

酶的量可能较少, 或其活性不强^[23]。②目前已知存在 3 类聚磷菌^[24], 第 1 类只能以 O_2 作电子受体, 第 2 类可利用 O_2 和 NO_3^- -N 作电子受体, 第 3 类可利用 O_2 、 NO_3^- -N 及 NO_2^- -N, 而由于运行条件的缘故, 试验所用污泥中前两类聚磷菌可能占绝大多数, 因此基本不利用 NO_2^- -N 作电子受体。③Zhou 等^[25]认为以 NO_3^- -N 作电子受体时的缺氧吸磷能力要强于 NO_2^- -N, 因此, DPAOs 可能优先利用 NO_3^- -N, 而由图 5 可知, 至反应结束时, NO_3^- -N 仍有剩余, 这可能导致 DPAOs 不再利用 NO_2^- -N。

2.3.2 不同电子受体配比下磷的去除特性 从基本生物学观点分析, NO_3^- -N、 NO_2^- -N 均可以作为吸磷过程中的电子受体, 最初的研究认为 NO_2^- -N 对吸磷有抑制作用。近年来的研究证明反硝化吸磷作用能够发生, Ahn 等^[26]的研究发现, NO_2^- -N 既不抑制磷吸收也不增强吸磷能力; 张立成等^[27]认为: NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 均可作为除磷的电子受体, 且以 NO_2^- -N 作电子受体时的脱氮除磷效率高于 NO_3^- -N。2.3.1 节表明在本试验中 NO_2^- -N 不能作为反硝化除磷的电子受体, 但在低浓度下不会影响以 NO_3^- -N 为电子受体的反硝化吸磷作用。

图 6 为不同电子受体配比下磷的去除特性。当缺氧反应前加入的 NO_3^- -N 分别为 30 和 24 $mg \cdot L^{-1}$ 时均能取得很好的除磷效果, 至反应结束时磷的浓度分别为 0.18、0.25 $mg \cdot L^{-1}$, 吸磷完全, 这与 Jens 等^[28]的结论一致, 即低浓度的 NO_2^- -N 并未抑制吸

磷作用。

随着加入的 NO_x 中 NO_2^- -N 质量浓度的增加, 吸磷作用逐渐减弱, 吸磷速率与吸磷量均有所降低, 当 NO_2^- -N 为 12 $mg \cdot L^{-1}$ 时, 磷的吸收量仅为 6 $mg PO_4^{3-}-P \cdot L^{-1}$, 磷的去除已受到显著抑制; 而当 NO_2^- -N 浓度大于 15 $mg \cdot L^{-1}$ 时, 吸磷作用已基本停止。其原因可能有以下几个方面: ①在反硝化吸磷过程中, 反硝化作用提供吸收磷和合成聚磷时所需的能量, 反硝化作用差, 就会导致缺氧吸磷作用减弱^[29]。②亚硝酸盐对聚磷菌产生影响的实质是由于自由亚硝酸, 即 HNO_2 , 它的毒性能对细胞膜和能量生成产生影响^[30]。Weon 等^[31]和 Zhou 等^[32]的研究均发现亚硝酸盐的毒性是由于 NO_2^- 与 H^+ 结合形成 HNO_2 , 它能够穿过细胞膜, 降低胞内的 pH, 影响了 ATP 的合成, 而通常的聚磷合成路径是通过 ATP/ADP 来反映的, HNO_2 限制了 ATP 的合成, 从而导致 ATP/ADP 低下, 影响了聚磷的合成, 在宏观上也就表现出对缺氧吸磷的抑制。③亚硝酸盐抑制了必要的代谢酶^[33]。亚硝酸盐与氧化还原酶发生反应, 从而抑制了聚磷菌的氧化呼吸作用。

由图 5、图 6 中 NO_3^- -N 与 $PO_4^{3-}-P$ 同步去除及 NO_2^- -N 浓度变化情况不难发现, 试验中传统反硝化菌基本未发挥作用, 结合图 4 可知, 这可能是由于缺乏有机碳源或者反硝化菌含量很少所致。

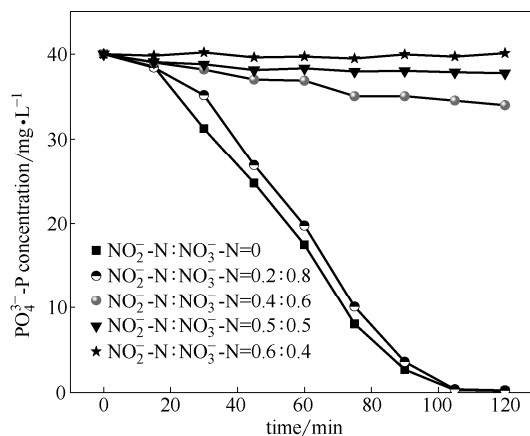


图 6 不同电子受体配比下磷的去除特性

Fig.6 Characteristic of phosphorus removal with different acceptor ratios

2.3.3 不同电子受体比对氮、磷同步去除的影响 由 2.3.1 节和 2.3.2 节可知, NO_2^- -N 对反硝化和吸磷作用均有影响。图 7 为不同电子受体配比下的比反硝化吸磷速率。只投加 NO_3^- -N 作为反硝化除磷的电子受体时, 比吸磷速率和硝酸盐比反硝化速率分别

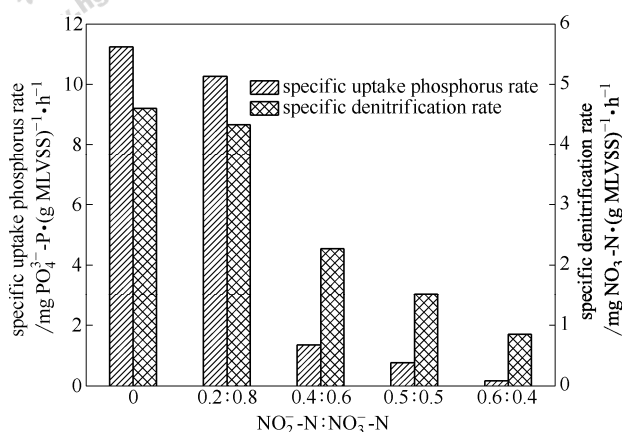


图 7 不同电子受体配比下的比反硝化吸磷速率

Fig.7 Specific denitrifying phosphorus removal rate with different electron acceptor ratios

为 $11.24 \text{ mg PO}_4^{3-}\text{-P} \cdot (\text{g MLVSS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $4.60 \text{ mg NO}_3^{-}\text{-N} \cdot (\text{g MLVSS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，平均每利用 $1 \text{ mg NO}_3^{-}\text{-N}$ 可吸收 $2.44 \text{ mg PO}_4^{3-}\text{-P}$ ，高于 Lü 等^[34]的试验结果（每利用 $1 \text{ mg NO}_3^{-}\text{-N}$ 可吸收 $0.98 \text{ mg PO}_4^{3-}\text{-P}$ ），这与污泥性质和试验条件不同有关，同时也说明本试验所用污泥中的 DPAOs 有很强的活性，能进行良好的厌氧释磷、缺氧吸磷反应。

当投加的 NO_x 中含 $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NO}_2^{-}\text{-N}$ 时，反硝化除磷作用基本未受影响，比吸磷速率和硝酸盐比反硝化速率仍分别高达 $10.26 \text{ mg PO}_4^{3-}\text{-P} \cdot (\text{g MLVSS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $4.33 \text{ mg NO}_3^{-}\text{-N} \cdot (\text{g MLVSS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。随着 $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$ 浓度的进一步增加，比吸磷速率大幅下降，而硝酸盐比反硝化速率降低的幅度较小，与投加 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NO}_3^{-}\text{-N}$ 的试验组相比，当加入的 $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$ 浓度分别为 12 、 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，比吸磷速率下降的幅度分别高达 88.08% 、 93.24% ，而硝酸盐比反硝化速率分别为 2.27 、 $1.52 \text{ mg NO}_3^{-}\text{-N} \cdot (\text{g MLVSS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，仅分别降低 50.65% 和 66.96% ；当 $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$ 浓度增加至 $18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，吸磷作用已基本停止，而比反硝化速率仍为 $0.85 \text{ mg NO}_3^{-}\text{-N} \cdot (\text{g MLVSS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ， $\text{NO}_3^{-}\text{-N}$ 去除率为 23.25% 。

由此可知，随着 $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$ 质量浓度的增加，对反硝化除磷作用的影响愈加显著，且对于吸磷作用的抑制明显强于硝酸盐反硝化作用，这与刘建广等^[35]的研究结果相类似。

究其原因，可能有以下两种：①在反硝化吸磷过程中，反硝化作用为吸收磷酸盐和将其储存为聚合磷酸盐提供能量，随着 $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$ 质量浓度的增加，硝酸盐反硝化作用首先受到一定的影响，其为吸收

和储存磷酸盐所提供的能量减少，进一步抑制缺氧吸磷作用，从而使得 $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$ 对吸磷作用的影响更为显著。②污泥中存在部分传统反硝化菌，只进行反硝化作用而不能吸磷，而反硝化除磷菌与单纯的反硝化菌相比，可能更容易受到 $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$ 的抑制。但由 2.3.2 节可知，传统反硝化菌基本未进行反硝化作用，因此，前者是导致 $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$ 对吸磷作用的影响大于硝酸盐反硝化作用的主要原因。

2.4 内碳源转化情况分析

图 8 为厌、缺氧反应过程中 PHA 及糖原的储存与利用情况。其中，图 8(a)为 PHA 含量的变化，图 8(b)为糖原含量的变化，图 8(c)为糖原储存量(Gly sto)与 PHA 消耗量(PHA con)间的关系。

2.4.1 厌氧段内碳源的储存与转化 在厌氧反应过程中，前 30 min PHA 的合成速率最快，为 $36.02 \text{ mg COD} \cdot (\text{g MLVSS})^{-1}$ ，而糖原的消耗量较少。结合图 4 可知，这是由于在反应初始阶段，外碳源较为充足，DPAOs 迅速将大部分的外碳源以 PHA 的形式储存至菌体内，仅利用少量的糖原合成 PHA。

随着反应的进行，外碳源逐渐减少，于是 PHA 的合成速率减慢，至厌氧反应后期，外碳源已所剩无几，但 PHA 的合成速率却进一步增加，这可能是因为反应后期 DPAOs 较多地分解菌体内的糖原用于合成 PHA，由图 8(b)可发现，在厌氧反应的后 30 min 糖原的降解速率最快，消耗量也最大，为 $20.49 \text{ mg COD} \cdot (\text{g MLVSS})^{-1}$ 。

2.4.2 缺氧段内碳源的转化利用 至缺氧反硝化除磷阶段，厌氧段合成的 PHA 被分解，为细胞合成以及将磷酸盐吸收和储存为聚合磷酸盐提供能量，此外，一部分 PHA 也用于补充糖原储存。

由图 8(a)可以看出，初始 $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$ 浓度与 PHA 消耗速率相对应， $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$ 浓度越高，其 PHA 消耗速率越低^[36]。其原因可能是，较高浓度的 $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$ 抑制反硝化除磷作用，使细胞合成速率减慢、磷酸盐吸收量减少，导致合成细胞和吸收磷酸盐所消耗的能量减少，从而使得 PHA 分解的推动力减弱，因此，PHA 的消耗速率与消耗量均逐步降低。

由图 8(c)可以发现，当只投加 $\text{NO}_3^{-}\text{-N}$ 作反硝化除磷的电子受体时，PHA 的消耗速率最快，消耗量也最大，为 $66.73 \text{ mg COD} \cdot (\text{g MLVSS})^{-1}$ ；当投加的 NO_x 中含 $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NO}_2^{-}\text{-N}$ 时，PHA 的消耗速率与消耗量与前者差别很小，二者基本将合成的 PHA 利用完全；但随着 $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$ 质量浓度的增加，

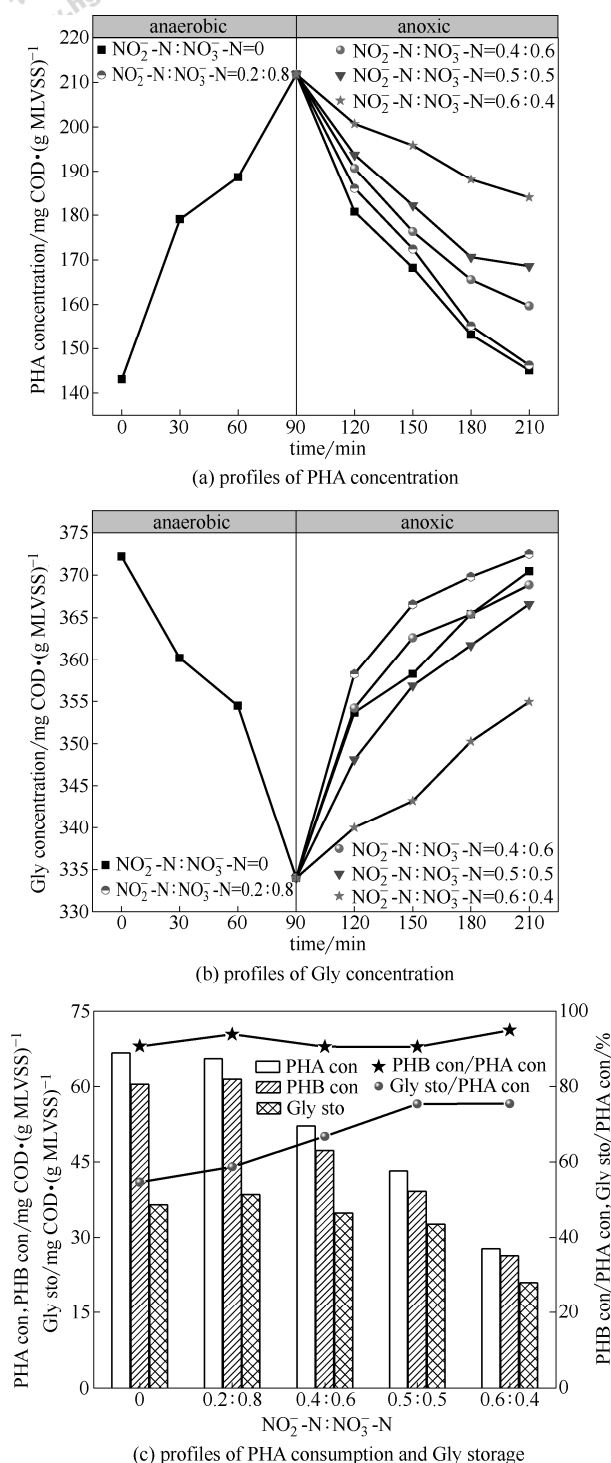


图 8 反应过程中 PHA 及糖原的转化与利用
Fig.8 Conversion and utilization of PHA and Gly

PHA 的消耗速率与消耗量均逐渐降低, 与此相对应, 糖原的储存量也逐步降低, 但变化不大, 均为 $35 \text{ mg COD} \cdot (\text{g MLVSS})^{-1}$ 左右; 至 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度为 $18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PHA 的消耗量仅为 $27.74 \text{ mg COD} \cdot (\text{g MLVSS})^{-1}$, 利用率仅为 40.37%, 糖原的储存量也仅为 $20.94 \text{ mg COD} \cdot (\text{g MLVSS})^{-1}$, 这

是因为高浓度的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 对 DPAOs 产生严重的抑制作用, PHA 的消耗量大幅降低, 进而影响糖原的合成。

随着投加的 NO_x 中 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 质量浓度的增加, 糖原储存量占 PHA 消耗量的比例越来越大。只投加 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{NO}_3^- \text{-N}$ 时, 糖原储存量占 PHA 消耗量的 54.62%, 而当 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 增至 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 这一比值已达到 75.40%, 说明较高浓度的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 不仅会抑制 PHA 的分解利用, 且 PHA 分解产生的能量会较多地用于储存糖原, 仅有少量用于细胞合成和吸收磷酸盐。究其原因, 可能是较高浓度的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 抑制了 DPAOs 的活性, 使得其细胞合成和吸磷作用减弱, 因此将 PHA 分解产生的大部分能量用于储存糖原, 而这需要进一步的研究探讨。

此外, 在反硝化吸磷过程中, 被分解利用的 PHA 中 PHB (聚- β -羟基丁酸酯) 所占比例均高达 90% 以上, 这与安鸿雪等^[37]的研究结果相似, 即在缺氧吸磷过程中, 被消耗的 PHA 几乎全部为 PHB, PHV 的含量基本无变化。Wang 等^[38]以乙酸钠作为单一碳源研究反硝化除磷, 认为无外碳源存在的情况下, 实现缺氧吸磷的胞内聚合物为 PHA, 其中 PHB 占主要成分。

结合图 5、图 6 可知, 在反硝化除磷代谢过程中, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 、PHA 的代谢速率均随着投加的 NO_x 中 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度的增加而降低, 缺氧吸磷反应受到明显抑制。

综上所述, 较高浓度的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ ($\geq 12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 会抑制 DPAOs 的反硝化除磷作用, 但较低浓度的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ ($6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 并未对 DPAOs 的反硝化除磷作用产生抑制, 也未影响其内碳源转化利用。

鉴于试验所用污泥长期以 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 作电子受体进行反硝化除磷作用, 因此, 若逐渐增加 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度, 驯化该污泥, 可能会使得 DPAOs 适应并最终利用较高浓度的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 作电子受体进行反硝化除磷反应, 而这可以使反硝化除磷工艺进一步节省碳源、曝气量, 同时也具有运行周期短、反应速率快等特点, 对实际工程有一定指导意义。若结合短程硝化工艺, 将其应用到实际工程中, 则可以在氮、磷同步高效去除的同时显著减少工艺运行费用。

3 结 论

(1) 乙酸钠为 DPAOs 用于反硝化除磷的理想

碳源, 且其浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (折合为 COD) 时最佳; 仅以 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 为电子受体进行缺氧吸磷反应时, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的投加量为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时较为合适。

(2) 以 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 为电子受体, 反硝化除磷性能良好的 DPAOs, 在未经 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 驯化的条件下, 短时间内很难利用 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 进行反硝化吸磷, 但低浓度的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ ($6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 不会影响 DPAOs 以 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 作电子受体进行反硝化吸磷代谢, 而随着 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度的升高, 缺氧吸磷反应逐渐受到抑制, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 、PHA 的代谢速率均呈下降趋势。

(3) $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 对于 DPAOs 吸磷作用的抑制程度明显强于硝酸盐反硝化作用, 当 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度为 $18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸磷作用已基本停止, 而反硝化速率仍为 $0.85 \text{ mg NO}_3^- \text{-N} \cdot (\text{g MLVSS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 去除率为 23.25%。

(4) 在反硝化吸磷过程中, 较高浓度的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 会抑制 PHA 的分解利用, 使得 PHA 分解产生的能量较多地用于储存糖原, 仅有少量用于细胞合成和吸收磷酸盐, 且所分解利用的 PHA 中 90% 以上为 PHB。

References

- [1] Kuba T, Smolders G, van Loosdrecht M C M, Heijnen J J. Biological phosphorus removal from waste-water by anaerobic-anoxic sequencing batch reactor [J]. *Water Science and Technology*, 1993, **27** (5/6): 241-252.
- [2] Kong Y H, Nielsen J L, Nielsen P H. Microautoradiographic study of rhodocyclus-related polyphosphate accumulating bacteria in full-scale enhanced biological phosphorus removal plants [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2004, **70** (9): 5383-5390.
- [3] Tsuneda S, Ohno T, Soejima K, Hirata A. Simultaneous nitrogen and phosphorus removal using denitrifying phosphate-accumulating organisms in a sequencing batch reactor [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, **27** (3): 191-196.
- [4] Zeng R J, Lemaire R, Yuan Z, Keller J. Simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal in a lab-scale sequencing batch reactor [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2003, **84** (2): 170-178.
- [5] Tsuneda S, Miyauchi R, Ohno T, Hirata A. Characterization of denitrifying polyphosphate-accumulating organisms in activated sludge based on nitrite reductase gene [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2005, **99** (4): 403-407.
- [6] Wang Y Y, Peng Y Z, Stephenson T. Effect of influent nutrient ratios and hydraulic retention time (HRT) on simultaneous phosphorus and nitrogen removal in a two-sludge sequencing batch reactor process [J]. *Bioresource Technology*, 2009, **100** (14): 3506-3512.
- [7] Liu Kan (刘侃), Mo Chuangrong (莫创荣), Li Xiaoming (李小明), Sun Wenbo (孙文博), An Hongxue (安鸿雪). Study on the mechanism of the denitrifying phosphorus removal system with nitrite as electron acceptor [J]. *Journal of Chongqing University of Technology: Natural Science* (重庆理工大学学报: 自然科学版), 2013, **27** (10): 48-53.
- [8] Wachtmeister A, Kuba T, van Loosdrecht M C M, Heijnen J J. A sludge characterization assay for aerobic and denitrifying phosphorus removing sludge [J]. *Water Res.*, 1997, **31** (3): 471-478.
- [9] APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [M]. 14th ed. Washington DC: American Public Health Association, 1976.
- [10] Oehmen A, Keller-Lehmann B, Zeng R J, Yuan Z G, Keller E. Optimisation of poly-beta-hydroxyalkanoate analysis using gas chromatography for enhanced biological phosphorus removal systems [J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, **1070** (1/2): 131-136.
- [11] Qiao Weimin (乔卫敏), Zhou Zhen (周振), Wang Luochun (王罗春), Hu Dalong (胡大龙), Xing Can (邢灿). Application status and influencing factors analysis of the denitrifying phosphorus accumulating bacteria [J]. *Technology of Water Treatment* (水处理技术), 2013, **39** (9): 6-9.
- [12] Zhang S H, Huang Y, Hua Y M. Denitrifying dephosphatation over nitrite: effects of nitrite concentration, organic carbon, and pH [J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101** (11): 3870-3875.
- [13] Pijuan M, Casas C, Baeza J A. Polyhydroxyalkanoate synthesis using different carbon source by two enhanced biological phosphorus removal microbial communities [J]. *Process Biochemistry*, 2009, **44** (1): 97-105.
- [14] Wang Cong (王聪), Wang Shuying (王淑莹), Zhang Miao (张淼), Peng Yongzhen (彭永臻), Zeng Wei (曾薇). Analysis of COD, N and P in denitrifying phosphorus removal under multivariate condition [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2015, **66** (4): 1467-1475.
- [15] Xu Wei (徐微), Lü Xiwu (吕锡武). Study on factors influencing the phosphorus release of phosphorus removal sludge in anaerobic condition [J]. *Safety and Environmental Engineering* (安全与环境工程), 2009, **16** (3): 26-30.
- [16] Zhou Kangqun (周康群), Liu Hui (刘晖), Sun Yanfu (孙彦富), Liu Jieping (刘洁萍). Denitrifying phosphorus accumulation characteristics of phosphorus accumulating bacteria at A^2/O anaerobic stage [J]. *Journal of Central South University: Science and Technology* (中南大学学报: 自然科学版), 2007, **38** (4): 645-651.
- [17] Meinhold J, Filipe C D M, Daigger G T. Characterization of the denitrifying fraction of phosphate accumulating organisms in biological phosphate removal [J]. *Water Science and Technology*, 1999, **39** (1): 31-42.
- [18] Zhang Xiaojie (张晓洁), Zhou Shaoqi (周少奇), Ding Jinjun (丁进军), Huang Mei (黄梅). Denitrifying phosphorus removal affected by different electron acceptors [J]. *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition* (华南理工大学学报: 自然科学版), 2007, **35** (6): 120-126.
- [19] Fu Jinxiang (傅金祥), Wang Ying (王颖), Chi Fuqiang (池福强), Zhang Licheng (张立成), Zhao Lu (赵璐), Han Jinying (韩晋英), Han Mofei (韩墨菲). Effect of electron acceptor on denitrifying phosphorus removal [J]. *Journal of Shenyang Jianzhu University: Natural Science* (沈阳建筑大学学报: 自然科学版), 2007, **23** (5): 806-809.
- [20] Wang Zhen (王振), Yuan Linjiang (袁林江), Liu Shuang (刘爽). Effect of feeding mode and water quality of influent on denitrifying

- dephosphatation in an anaerobic/anoxic sequencing batch reactor [J]. *Technology of Water Treatment* (水处理技术), 2009, **35** (8): 35-38.
- [21] Soejima K, Oki K, Terada A, Tsuneda S, Hirata A. Effects of acetate and nitrite addition on fraction of denitrifying phosphate-accumulating organisms and nutrient removal efficiency in anaerobic/aerobic/anoxic process [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2006, **29** (5/6): 305-313.
- [22] Jing Zhaoqian (荆肇乾), Lü Xiwu (吕锡武). Research of denitrifying phosphorus removal under different electron acceptors [J]. *Water & Wastewater Engineering* (给水排水), 2008, **34** (6): 41-43.
- [23] Wei Mingyan (魏明岩), Zhao Liang (赵亮), Wang Dong (王栋), Li Zilong (李子龙). Effect of electron acceptor type on denitrifying phosphorus removal process [J]. *Environmental Science and Management* (环境科学与管理), 2009, **34** (8): 97-100.
- [24] Hu J Y, Ong S L, Ng W J, Lu F, Fan X J. A new method for characterizing denitrifying phosphorus removal bacteria by using three different types of electron acceptors [J]. *Water Research*, 2003, **37** (14): 3463-3471.
- [25] Zhou S Q, Zhang X J, Feng L Y. Effect of different types of electron acceptors on the anoxic phosphorus uptake activity of denitrifying phosphorus removing bacteria [J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101** (6): 1603-1610.
- [26] Ahn J, Daidou T, Tsuneda S, Hirata A. Metabolic behavior of denitrifying phosphate-accumulating organisms under nitrate and nitrite electron acceptor conditions [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2001, **92** (5): 442-446.
- [27] Zhang Licheng (张立成), Fu Jinxiang (傅金祥), Li Dong (李冬), Li Xiangkun (李相昆), Tian Zhiyong (田志勇), Chi Fuqiang (池福强), Wang Ying (王颖), Zhang Jie (张杰). Research on the characteristics of denitrifying phosphorus and nitrogen removal by different electron acceptors [J]. *Journal of Shenyang Jianzhu University: Natural Science* (沈阳建筑大学学报: 自然科学版), 2009, **25** (3): 544-549.
- [28] Meinhold J, Arnold E, Isaacs S. Effect of nitrite on anoxic phosphate uptake in biological phosphorus removal activated sludge [J]. *Water Research*, 1999, **33** (8): 1871-1883.
- [29] Zhou Y, Pijuan M, Yuan Z G. Free nitrous acid inhibition on anoxic phosphorus uptake and denitrification by poly-phosphate accumulating organisms [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, **98** (4): 903-912.
- [30] Zheng X L, Sun P D, Lou J Q, Fang Z G, Guo M X, Song Y Q, Tang X D, Jiang T. The long-term effect of nitrite on the granule-based enhanced biological phosphorus removal system and the reversibility [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **132**: 333-341.
- [31] Weon S Y, Lee C W, Lee S I, Koopman B. Nitrite inhibition of aerobic growth of *Acinetobacter* sp [J]. *Water Research*, 2002, **36** (18): 4471-4476.
- [32] Zhou Y, Oehmen A, Lim M, Vadivelu V, Ng W J. The role of nitrite and free nitrous acid (FNA) in wastewater treatment plants [J]. *Water Research*, 2011, **45** (15): 4672-4682.
- [33] Zeng W, Li L, Yang Y Y, Wang X D, Peng Y Z. Denitrifying phosphorus removal and impact of nitrite accumulation on phosphorus removal in a continuous anaerobic-anoxic-aerobic (A²O) process treating domestic wastewater [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2011, **48** (2): 134-142.
- [34] Lü X M, Shao M F, Li C L, Li J, Liu D Y, Gao X L, Xia X. Operation performance and microbial community dynamics of phosphorus removal sludge with different electron acceptors [J]. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2014, **41** (7): 1099-1108.
- [35] Liu Jianguang (刘建广), Fu Kunming (付昆明), Yang Yifei (杨义飞), Zhang Weijian (张维健). Effect of electron acceptors on anoxic phosphorus uptake of DPB [J]. *Environmental Science* (环境科学), 2007, **28** (7): 1473-1476.
- [36] Miao Zhijia (苗志加), Xue Guisong (薛桂松), Weng Dongchen (翁冬晨), Cao Guihua (曹贵华), Peng Yongzhen (彭永臻). Effect of nitrite on denitrifying phosphorous removal metabolism and N₂O production by PAOs [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2013, **54** (6): 2201-2207.
- [37] An Hongxue (安鸿雪), Mo Chuangrong (莫创荣), Li Xiaoming (李小明), Sun Wenbo (孙文博), Cui Wen (崔雯), Liu Kan (刘侃). The study on denitrification and denitrifying phosphorous removal process by the intracellular polymers [J]. *Technology of Water Treatment* (水处理技术), 2013, (9): 116-120.
- [38] Wang Y Y, Geng J J, Peng Y Z, Wang C, Guo G, Liu S H. A comparison of endogenous processes during anaerobic starvation in anaerobic end sludge and aerobic end sludge from an anaerobic/anoxic/oxic sequencing batch reactor performing denitrifying phosphorus removal [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **104**: 19-27.