

# 外加磷提高生物预处理效果的试验研究

桑军强<sup>1</sup>, 李灵芝<sup>2</sup>, 张锡辉<sup>1</sup>, 王占生<sup>2</sup> (1. 清华大学深圳研究生院环境工程与管理研究中心, 深圳 518057; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

**摘要:**利用国内研究较多的生物陶粒滤池预处理工艺,在我国北方某水库原水中添加微量的磷,考察磷对生物预处理的促进作用.通过生物分析方法,发现在原水水样中添加  $50\mu\text{g/L}$  的  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$  后,可以促进原水中细菌的生长,BDOC也有所增加,证明了原水中磷对细菌生长的限制因子作用.陶粒滤池的实际运行结果表明,对于本试验所用原水,添加  $25\mu\text{g/L}$  的  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}(\text{H}_3\text{PO}_4)$  后,生物陶粒滤池对水中  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的去除率平均提高 4.7 个百分点,UV254 和 TOC 的去除率分别提高 3.6 和 5.7 个百分点.由此为提高生物预处理的运行效果提供了一个新的思路,也说明磷在饮用水中的作用需要引起重视.

**关键词:**生物预处理;生物陶粒滤池;磷;细菌再生长潜力;BDOC

中图分类号:TU991.2 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2003)05-05-0081

## Improvement of Biological Pretreatment Performance by Addition of Phosphorus

Sang Junqiang<sup>1</sup>, Li Lingzhi<sup>2</sup>, Zhang Xihui<sup>1</sup>, Wang Zhansheng<sup>2</sup> (1. Research Center for Environmental Engineering & Management, Shenzhen Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518057, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Addition of phosphorus as a novel way to improve the performance of bio-ceramic filter for biological pretreatment of source water was conducted. More bacteria grown in raw water and the BDOC of raw water increased when  $50\mu\text{g/L}$   $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$  was added alone were clear evidence of phosphorus limitation on bacterial growth. It shown that about 4.7%, 3.6% and 5.7% more of  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ , UV254 and TOC from the raw water investigated in the experiment on the average was removed respectively when  $25\mu\text{g/L}$   $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}(\text{H}_3\text{PO}_4)$  was added to the influent of bio-ceramic filter. The role of phosphorus in raw water and drinking water should be paid more attention.

**Key words:** biological pretreatment; bio-ceramic filter; phosphorus; bacterial regrowth potential; BDOC

近年来,微污染水源水的生物预处理技术是国内水处理工作者的一个研究热点<sup>[1~3]</sup>,有效去除水源水中的可生物降解有机物是生物预处理技术研究的主要目的之一.生物预处理主要是利用生长在载体表面的微生物对水中的污染物进行吸附和氧化分解,微生物的生长需要的有机碳、氮、磷的比例为 100:10:1 左右<sup>[4]</sup>,任何一种营养物质的缺乏都会使微生物的生长受到限制,从而影响到生物预处理对水中污染物的去除效果.在饮用水水源中,各种营养物质含量很低,由于微生物生长所需有机碳比例相对较高,所以一般认为水中的可生物降解有机碳是微生物生长的限制因子,AOC<sup>[5]</sup>、BDOC<sup>[6]</sup>的提出正是基于这一前提.

长期以来,磷在饮用水中的作用没有引起人们的重视.近年来,国外研究者发现了水源水及饮用水中细菌的生长受到水中磷限制的现象<sup>[7~11]</sup>.相关研究指出<sup>[9,10]</sup>,水中溶解性正磷酸盐磷浓度低于  $10\mu\text{g/L}$  时,水中微生物的生长可能会受到磷的限制.已有研究表明<sup>[12~15]</sup>,在生物活性炭和生物活性滤池进水中添加磷可以提高生物活性炭及生物活性滤池对水中有机物的去除效率.由于水源水中的磷在常规的混凝沉淀砂滤处理过程中能够被有效去除<sup>[11,12]</sup>,对于直接针对水源水进行处理的生物预处理过

基金项目:科技部、水利部重大科技项目(9550610400-05-03).  
作者简介:桑军强(1974~),男,博士,主要从事水污染防治技术研究.

收稿日期:2002-08-26;修订日期:2002-10-17

程,添加磷是否也可以提高有机物的去除效率,尚未见到相关报道.笔者利用国内研究较多的生物陶粒滤池预处理工艺,针对我国北方某水库原水,在其中添加微量的磷( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ),考察磷对生物预处理的促进作用,为提高生物预处理的运行效果进行一新的尝试.

1 试验装置与方法

1.1 生物陶粒滤池试验装置

试验装置以生物陶粒滤池为主体,具体装置及流程见图1.试验中安装了2套相同的陶粒滤池,以便进行比较.原水直接进入陶粒滤池A (bio-ceramic filter A, BF-A),原水中添加  $25\text{ }\mu\text{g/L}$  的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 后进入陶粒滤池B (bio-ceramic filter B, BF-B).

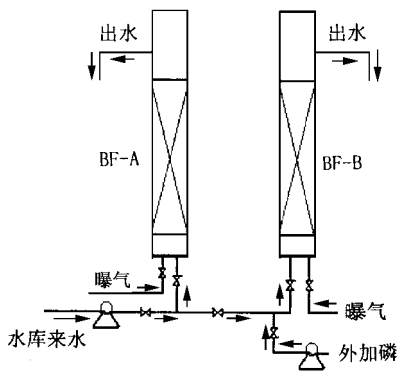


图1 试验装置图

Fig.1 Schematic of bio-ceramic filters

陶粒滤池以有机玻璃加工而成,柱体内径  $190\text{ mm}$ ,总高度  $4\text{ m}$ ,柱体内陶粒填充高度为  $2\text{ m}$ ,陶粒的粒径为  $2\sim5\text{ mm}$ .

试验过程中采用上向流方式,水源水从底部进入,从上部排出,同时底部提供曝气.滤速为  $6\text{ m/h}$ ,气水比为  $0.5:1$ .

1.2 试验用水源水质

试验用水为我国北方某水库水,试验期间该水库的水质概况见表1.由表1可以看到,该水源中的氨氮含量较低,浊度不高,水中磷含量也处于较低的水平,主要污染物是有机物.

1.3 分析项目与方法

1.3.1 水质分析项目与方法

试验过程测定的主要水质项目为  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{TOC}$ 、 $\text{UV}_{254}$ 、可生物降解溶解性有机碳

( $\text{BDOC}$ )等有机物指标以及总磷、可溶性正磷酸盐磷、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ .采用酸式高锰酸钾法; $\text{TOC}$ :由日本岛津-5000  $\text{TOC}$  测定仪测定; $\text{UV}_{254}$ : $254\text{ nm}$  波长下的紫外吸光度,使用上海精密科学仪器有限公司生产的752型紫外可见分光光度计测定; $\text{BDOC}$ :水样经  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  滤膜过滤,加入一定量(水样的1%)经过孔径  $2\text{ }\mu\text{m}$  的滤膜过滤的水库原水作为接种菌种,在  $20\text{ }^\circ\text{C}$  下培养  $10\text{ d}$ ,培养前后的  $\text{DOC}$  之差为  $\text{BDOC}$ ;磷的测定采用钼锑抗分光光度法.

表1 试验期间水源水质概况

Table 1 Water quality of source water

| 水质项目                                                 | 数 值         | 水质项目                                     | 数 值     |
|------------------------------------------------------|-------------|------------------------------------------|---------|
| $\text{COD}_{\text{Mn}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | 4.1~5.0     | 总磷/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$      | 20~35   |
| $\text{TOC}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$             | 6.9~8.5     | 可溶性正磷酸盐/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | <10     |
| $\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$                     | 0.075~0.105 | 水温/ $^\circ\text{C}$                     | 10~23   |
| 氨氮/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$                    | <0.2        | pH 值                                     | 7.3~7.8 |
| 浊度/ $\text{NTU}$                                     | 3~10        | $\text{DO}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  | >6.0    |

1.3.2 生物分析(Bioassay)方法

生物陶粒滤池主要是利用生长在陶粒表面的微生物对水中的有机物进行吸附和氧化分解,因此微生物的生长状态将影响到生物陶粒滤池对进水中有机物的去除效率.利用生物分析方法考察磷对微生物生长的促进作用,可以从根本上了解磷对生物预处理的促进作用.在参考相关文献的基础上<sup>[6,9,11,16,17]</sup>,结合实验室条件,试验过程中采用了2种微生物分析方法对水库原水水样进行生物学分析:细菌再生长潜力(bacterial regrowth potential, BRP)和  $\text{BDOC}$ .

BRP:取经过生物预处理和常规混凝沉淀过滤处理后的水样,加入具塞磨口锥形瓶中,放到暗处,维持  $20\text{ }^\circ\text{C}$  的恒温,培养  $5\text{ d}$ ,然后把此水样经孔径  $2\text{ }\mu\text{m}$  的滤膜过滤,以滤过水作为接种用的水样,以滤过水中的菌种作为接种菌种.接种用的水样经过上述处理后,水中的细菌充分生长,同时水中可供细菌利用的有机和无机营养物质大大下降,从而减少对待测水样的影响.取待测的原水水样,加入3个经过超纯水洗涤、消毒及无碳化处理的具塞磨口锥形瓶中,其中

一个水样中添加  $50\mu\text{g/L}$  的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), 一个添加包括  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  在内的无机盐溶液, 无机盐的种类及添加浓度见表 2, 另外一个不添加任何组分, 然后在  $70\text{ }^\circ\text{C}$  的水浴中消毒  $30\text{ min}$ , 冷却到室温, 按照  $1:100$  的比例加入

接种水样, 放到暗处, 维持  $20\text{ }^\circ\text{C}$  的恒温, 培养  $10\text{ d}$  后测定水中细菌总数, 结果以  $\text{CFU/mL}$  计. 细菌计数采用平板涂布法, 培养基采用 R2A 培养基<sup>[18,19]</sup>, 在  $22\sim25\text{ }^\circ\text{C}$  下生长  $7\text{ d}$  后计数. 利用该培养方法得到的细菌总数大大高于采用传统

表 2 无机盐种类和添加浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

| Table 2 Concentration of inorganic nutrients added/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ |                                                                                  |                                                                |                                                                |                                                                      |                             |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 无机盐种类                                                                               | ( $\text{NH}_4$ ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>(以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 计) | MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O<br>(以 $\text{Mg}^{2+}$ 计) | CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O<br>(以 $\text{Ca}^{2+}$ 计) | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>(以 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 计) | NaCl<br>(以 $\text{Na}^+$ 计) |
| 添加浓度                                                                                | 970                                                                              | 10                                                             | 30                                                             | 50                                                                   | 80                          |

营养琼脂培养基培养的方法, 可以更好地反映出水中细菌的数量.

BDOC: BDOC 实质上是一种生物分析 (Bioassay) 方法<sup>[6]</sup>, 它是基于水中可生物降解有机碳是微生物生长的限制因子的假设而设计的. 可以推断, 如果水中可供微生物利用的磷不足, 微生物生长将受到限制, 不能充分利用水中的可生物降解有机碳, 测定得到的 BDOC 会低于水中实际的可生物降解溶解性有机碳的含量; 在水样中添加磷后, 使微生物能够充分利用水中的可生物降解有机碳, 这时测定 BDOC 得到的结果将高于不添加磷的水样. 试验过程中测定 BDOC 时, 同时取 3 份原水水样, 一份添加  $50\mu\text{g/L}$  的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), 一份添加一定的无机盐溶液, 无机盐的种类及添加浓度见表 2, 另外一份不添加任何组分. 每个水样做 2 个平行样, 分别测定各个水样的 BDOC 后取其平均值, 具体测定方法如 1.3.1 中所述.

2 试验结果与分析

试验装置自 2001 年 8 月初开始通水, 挂膜完成后一直稳定运行. 在滤速  $6\text{ m/h}$ , 气水比为  $0.5:1$ , 水温高于  $10\text{ }^\circ\text{C}$  的相同条件下, BF-A 和 BF-B 运行效果一致, 对  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的去除率为  $14\%\sim20\%$ . 2002 年 4 月开始在 BF-B 的进水中添加  $25\mu\text{g/L}$  的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), 针对 BF-A 和 BF-B 进行对比试验.

2.1 生物分析测定结果

图 2 和图 3 分别是试验期间对原水 BRP 和 BDOC 在不同时间的 3 次测定结果.

由图 2 和图 3 可以看到, 在原水水样中添

加  $50\mu\text{g/L}$  的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  或各种无机盐后得到的 BRP 和 BDOC 均高于不添加其它组份的原水水样, 在原水水样中添加无机盐后得到的结果同只添加  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  得到的结果相差不大, 这说明

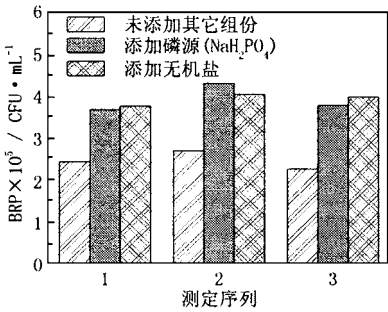


图 2 原水 BRP 测定结果

Fig.2 BRP in the raw water with and without nutrients addition

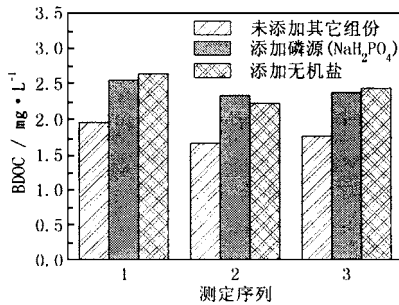


图 3 原水 BDOC 测定结果

Fig.3 BDOC in the raw water with and without nutrients addition

了水中磷是细菌生长的限制因子. 由于水中可供细菌利用的磷不足, 在不添加磷的情况下, 细菌的生长繁殖受到限制, 不能充分利用水中的可生物降解有机碳, 使 BDOC 低于水中实际的可生物降解溶解性有机碳的含量. 添加

$\text{NaH}_2\text{PO}_4$  后的原水水样的 BRP 提高了 50 % ~ 65 % ,BDOC 值提高了 30 % ~ 40 % .

2.2 BF-A 和 BF-B 的实际运行情况

图 4 显示 BF-A 和 BF-B 对原水中  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的去除效果,图 4 中数据以时间顺序排列,其中包括在 BF-B 进水中添加磷前和停止添加磷后一段时间内 BF-A 和 BF-B 对  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  去除的相关数据.

由图 4 可以看到,在 BF-B 进水中没有添加磷时,BF-A 和 BF-B 对水中  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的去除效果相同.在 BF-B 进水中添加  $25\mu\text{g/L}$  的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 后,可以明显提高 BF-B 对原水中有机的去除效率,BF-B 对  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的百分率高出 BF-A 4.0 ~ 6.0 个百分点,平均高出 4.7 个百分点.停止向 BF-B 的进水中添加  $\text{H}_3\text{PO}_4$  后,BF-B 对  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的去除效果下降到 BF-A 的水平.

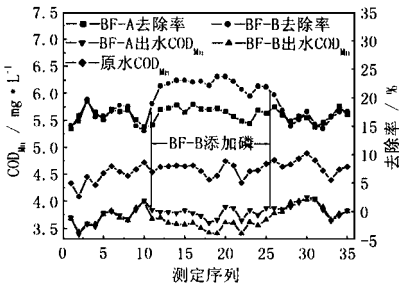


图 4 BF-A 和 BF-B 对  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的去除效果

Fig. 4 Removal of  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  by BF-A and BF-B

图 5 显示在 BF-B 的进水中添加磷后,BF-A 和 BF-B 对原水中 UV254 和 TOC 的去除效果.从图 5 可以看到,BF-B 对水中 UV254 和 TOC 的去除效果高于 BF-A,UV254 和 TOC 的去除率分别提高 3.6 个百分点和 5.7 个百分点.

虽然相对于水源水中的有机物总量来说,添加磷只使原水中有机的去除率提高 5 个百分点左右,实际上生物预处理的主要作用之一是去除水源水中的可生物降解有机物,在水中磷缺乏的情况下,会导致微生物不能够对水中的可生物降解有机物充分利用,而在原水中添

加磷后,微生物将会对水中的可生物降解有机物充分利用,从而明显提高生物预处理对水源水中可生物降解有机物的去除效果.

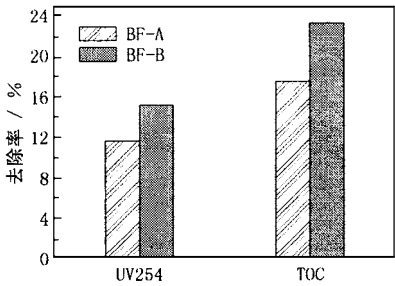


图 5 BF-A 和 BF-B 对 UV254 和 TOC 的去除效果

Fig. 5 Removal percentage of UV254 and TOC by BF-A and BF-B

2.3 讨论

以上的试验可以看到,对于本试验水源,水中磷是细菌生长的限制因子,在原水中添加磷后,可以提高生物预处理对水中有机的去除率.长期以来,磷在生物预处理中的作用没有引起重视,虽然相对于有机物而言,微生物对于磷的需求很低,但是应该看到,相对于有机物而言,水源水中的磷含量也处于较低的水平.另外, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  是容易被细菌直接充分吸收利用的磷,而水源水中的磷元素往往同大分子有机物相结合或以胶体状态存在,从而降低了微生物对其利用的可能性,实际上能被细菌所吸收利用的磷只占水中总磷的一小部分<sup>[20]</sup>.因此可以推断,对于国内其它的某些水源水,也存在磷是微生物生长限制因子的可能.

在原水中可供微生物利用的磷缺乏的情况下,添加磷以提高生物预处理对水中有机的去除效率是一种经济可行的途径.由于微生物对磷的需求量很小,在水中投加  $20\sim30\mu\text{g/L}$  的磷即可满足微生物的需求.而且后继常规的混凝沉淀过滤工艺对水中磷的去除十分有效<sup>[11,12]</sup>,可以避免投加磷的剩余部分进入管网,带来不利影响.在本试验过程中,对水中磷的测定表明,陶粒滤池 A 和 B 的出水经过后继混凝沉淀过滤处理后,最终 2 种出水的总磷含量看不到明显的差别(见表 3).

表 3 陶粒滤池进水及经过后继常规处理后  
出水总磷 (TP) 浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 3 TP in the raw water and the effluent of  
conventional treatment following bio-ceramic filter/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

| 测定<br>序列 | BF-A 进水 | BF-A+常规<br>处理出水 | BF-B 进水 | BF-B+常规<br>处理出水 |
|----------|---------|-----------------|---------|-----------------|
| 1        | 26.3    | 4.3             | 50.2    | 4.6             |
| 2        | 25.4    | 5.9             | 49.2    | 5.5             |
| 3        | 21.1    | 4.2             | 48.7    | 4.4             |

3 结 论

通过分析发现在某水库原水水样中添加磷后,原水的 BRP 提高 50 % ~ 65 %,BDOC 增加 30 % ~ 40 %,证明了该原水中磷对于细菌生长的限制因子作用.在生物陶粒滤池的进水中添加  $25\mu\text{g/L}$  的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  后,生物陶粒滤池对原水中  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的去除率平均提高了 4.7 个百分点,UV254 和 TOC 的去除率分别提高 3.6 个百分点和 5.7 个百分点,说明对该原水而言,添加磷可以提高生物预处理对原水中有机的去除效率.

本试验说明,在水源水中可供微生物利用的磷缺乏的情况下,在原水中添加磷,可以提高生物预处理对水中有机的去除效率,由此为提高生物预处理的运行效果提供了一个新途径.另外,在饮用水处理流程及输水管网的水质分析中,磷含量往往不作为一项日常检测指标.本试验结果及其他学者的相关研究说明<sup>[7-15]</sup>,磷在饮用水处理过程及输水管网中的作用不能忽视.为了深入了解磷在饮用水各处理工艺过程中的作用及去除情况,特别是磷在生物处理过程中的作用以及对水中细菌生长的影响,把水中磷含量的分析引入饮用水处理过程的日常检测是必要的.

参考文献:

1 岳舜琳.生物氧化在给水处理中的应用.中国给水排水,1996,12(4):17~20.  
2 黄晓东,曹天宏,谭为民等.生物陶粒处理深圳水库水的试验研究.环境科学,1998,19(11):60~62.  
3 刘文君,贺北平,张锡辉等.淮河(蚌埠段)饮用水源水生物接触氧化预处理生产性试验.环境科学,1997,18(1):20~22.  
4 Mark W LeChevallier, William Schulz, Ramon G Lee. Bacterial nutrients in drinking water. Appl. Environ. Microbiol., 1991, 57(3): 857~862.

5 Van Der Kooij, Visser A, Hijnen Wam. Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water. J. AWWA, 1982, 74(10): 540~545.  
6 Servais P, Billen G, Hascoët M C. Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters. Wat. Res., 1987, 21(4): 445~450.  
7 Charles N Haas, Paul Bitter, Peter A Scheff. Preliminary determination of limiting nutrients for standard plate count organisms in Chicago intake water. Water, Air and Soil Pollution, 1988, 37: 65~72.  
8 Miettinen I T, Vartiainen T, Martikainen P J. Contamination of drinking water. Nature, 1996, 381: 654~655.  
9 Miettinen I T, Vartiainen T, Martikainen P J. Phosphorus and bacterial growth in drinking water. Appl. Environ. Microbiol., 1997, 63(8): 3242~3245.  
10 Sathasivan A, Ohgaki S, Yamamoto K et al. Role of inorganic phosphorus in controlling regrowth in water distribution system. Wat. Sci. Technol., 1997, 35(8): 37~44.  
11 Sathasivan A, Ohgaki S. Application of new bacterial regrowth potential method for water distribution system—a clear evidence of phosphorus limitation. Wat. Res., 1999, 33(1): 137~144.  
12 Wataru Nishijima, Eiji Shoto, Mitsumasa Okada. Improvement of biodegradation of organic substance by addition of phosphorus in biological activated carbon. Wat. Sci. Tech., 1997, 36(12): 251~257.  
13 Yoshizaki T, Ozaki M. On removal of nitrogen by addition of phosphoric acid in ozone-granulated active carbon treatment. Water Supply, 1993, 11(3/4): 321~330.  
14 Van der Aa L T J, Kors L J, Wind A P M et al. Nitrification in rapid sand filter: phosphorus limitation at low temperature. Wat. Sci. Tech.: Water Supply, 2002, 2(1): 37~46.  
15 于鑫,张晓健,王占生.磷元素在饮用水生物处理中的限制因子作用.环境科学,2003,24(1):57~62.  
16 Miettinen I T, Vartiainen T, Martikainen P J. Determination of assimilable organic carbon in humus-rich drinking waters. Wat. Res., 1999, 33(10): 2277~2282.  
17 Markku J Lehtola, Miettinen I T, Vartiainen T et al. Microbially available organic carbon, phosphorus, and microbial growth in ozonated drinking water. Wat. Res., 2001, 35(7): 1635~1640.  
18 Reasoner D J, Geldreich E E. A new medium for the enumeration and subculture of bacteria from potable water. Appl. Environ. Microbiol., 1985, 49(1): 1~7.  
19 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th ed. Washington D. C.: American Public Health Association, 1995.  
20 Markku J Lehtola, Miettinen I T, Vartiainen T Martikainen et al. A new sensitive bioassay for determination of microbially available phosphorus in water. Appl. Environ. Microbiol., 1999, 65(5): 2032~2034.