

pH 对以 PBS 为反硝化碳源和生物膜载体去除饮用水源水中硝酸盐的影响

周海红^{1,2}, 王建龙^{1*}, 赵璇¹

(1. 清华大学核能与新能源技术研究院环境技术研究室, 北京 100084; 2. 济南大学化学与环境学院, 济南 250022)

摘要: PBS 为一种新型可生物降解多聚物(BDPs), 可以作为生物膜载体和碳源去除饮用水中的硝酸盐, 对该工艺中 pH 的影响进行了研究. 结果表明: PBS 颗粒表面可以形成致密的生物膜, 对膜内的反硝化菌形成良好的保护作用. PBS 反硝化系统承受 pH 冲击负荷的能力优于传统填料为载体的反硝化系统, 当进水 pH 介于 5.0~9.0 之间时, 反硝化过程中溶液的 pH 趋向中性, 硝态氮的去除速率为 0.60~0.63 mg/(g·d), 最高达到 0.70 mg/(g·d) (pH 7.5~8.0). 当溶液中 pH 在 6~8 之间时, 出水亚硝酸盐不稳定; pH<6 时, 出水中亚硝酸盐浓度高达 0.7 mg/L; pH>8 时出水中的亚硝酸盐浓度低于 0.1 mg/L.

关键词: 饮用水; 反硝化; 生物膜; 可生物降解多聚物

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)02-0290-04

Denitrification Using PBS as Carbon Source and Biofilm Supporter: Effect of pH

ZHOU Hai-hong^{1,2}, WANG Jian-long¹, ZHAO Xuan¹

(1. Laboratory of Environmental Technology, INET, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. College of Chemistry and Environment, Ji'nan University, Ji'nan 250022, China)

Abstract: PBS, a new kind of biodegradable polymers (BDPs), was used as carbon source and biofilm carrier to remove nitrate from drinking water. The effect of pH was investigated in detail and the results show that fine biofilm can form on the surface of PBS granules and protect denitrifiers. PBS denitrification system can endure higher pH shocking than that of traditional carrier. When influent pH was between 5.0~9.0, effluent pH tended to be neutral and denitrification rate was 0.60~0.63 mg/(g·d) while the maximum value was 0.70 mg/(g·d) (pH 7.5~8.0). Effluent nitrite level was unstable when pH of solution was 6~8. It was as high as 0.7 mg/L when pH was below 6 and no more than 0.1 mg/L when pH was higher than 8.

Key words: drinking water; denitrification; biofilm; biodegradable polymer

硝酸盐污染是世界各国饮用水源水常见的问题之一, 我国于 80 年代对 118 个大中城市 2~7a 的水质监测数据表明, 地下水最普遍的水质问题是硬度、硝酸盐超标, 其中 76 个城市的地下水受到硝酸盐的严重污染, 39 个城市的地下水受到轻度污染^[1], 大多数地区地下水中硝酸盐污染呈现出逐年增加的趋势^[2]. 北京、西安、合肥、石家庄、济南、广州、杭州、天津等地均有地下水受到硝酸盐污染^[3~9]. 目前我国的饮用水标准为硝态氮 20 mg/L. 硝酸盐本身对人体没有毒害, 但在人体内经硝酸盐还原菌作用后被还原为亚硝酸盐, 影响人体血液氧传输能力, 可导致婴幼儿患上高铁血红蛋白症. 亚硝酸盐在人体内可以进一步转化为亚硝胺, 产生“致癌、致变、致畸”的三致作用^[10].

利用可生物降解材料(BDPs)进行饮用水反硝化是一种新型的异养生物反硝化工艺路线, 其机理见图 1. 该技术利用几种特定的非水溶性可生物降解高分子聚合物作为微生物的载体和固体碳源, 不需要额外加可溶性有机物, BDPs 材料在微生物体内

酶的作用下降解, 为反硝化菌提供碳源, 可以解决传统反硝化工艺中外加碳源不易控制的弊端.

Poly (3-hydroxybutyrate) (PHB)、poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) 和 Poly(ε-caprolactone) 等 BDPs 材料都可以作为生物膜载体和碳源去除水中的硝酸盐, 并且在去除废水中的硝酸盐时取得了成功^[11]. 但是, 这些 BDPs 材料价格昂贵, 影响了该技术在饮用水源水处理中的应用. 本研究所采用的 PBS 为改性后的 BDPs 材料(市售), 价格可以降低至 4 200 元/t 以下.

异养反硝化工艺受到很多环境因素的影响, pH 为关键因素之一. 本文的目的: ①研究反硝化过程中溶液 pH 的变化规律; ②研究 pH 冲击负荷对 PBS 反硝化系统的影响; ③研究不同 pH 情况下, 出

收稿日期: 2004-11-25; 修订日期: 2005-01-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(59978020); 高等学校博士学科点专项科研基金项目

作者简介: 周海红(1973~), 男, 博士研究生, 讲师, 主要从事污水生物处理及资源化研究.

* 通讯联系人, E-mail: wangjl@tsinghua.edu.cn

水中亚硝酸盐的变化.

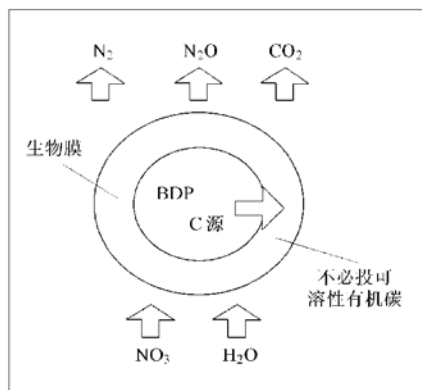


图 1 利用可生物降解材料(BDPs)去除硝酸盐的示意图

Fig. 1 Scheme of nitrate removal using BDPs as carbon source and biofilm carrier

1 材料与方法

1.1 实验材料

商用 PBS 产品(长方体: 1mm × 2mm × 3mm)为淀粉与聚烯烃材料相溶后形成的共聚物, PBS 生物降解产品中的淀粉与聚烯烃材料不是简单的共混, 而是经过处理、反应后的最终相溶, 所以产品不溶于水, 长时间浸泡在水中, 不会失去强度. 表 1 为 PBS 可生物降解产品的主要性能参数.

表 1 PBS 可生物降解产品的主要性能参数

Table 1 Character of PBS

项目	PBS	测试方法
外观	淡黄色	
密度/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1 100~ 1 150	GB1033
水分/%	0.6~ 1.2	
拉伸强度/MPa	≥ 12	GB1040
断裂伸长率/%	≥ 300	GB1040
淀粉含量/%	≥ 80	
可生物降解物质的含量/%	≥ 98	

试验用水的制备方法: 在地下水加入硝酸钠和磷酸二氢钾, 使硝态氮与磷的浓度分别保持在 50 mg/L 与 10 mg/L.

本实验中所用的污泥取自于北京市高碑店污水处理厂曝气池.

1.2 实验方法与装置

(1) 反硝化菌驯化与挂膜 在 500 mL 的平底烧瓶中加入一定量的 PBS 颗粒和配水, 然后加入活性污泥, 污泥浓度控制在 1 500 mg/L 左右, 瓶口用有排气口的橡胶塞密封, 保持缺氧环境, 放入恒温振荡器, 对反硝化细菌进行驯化. 每天换水, 监测反应

器中硝酸盐的浓度, 培养 15d 左右, 反硝化效果稳定, 挂膜结束.

(2) 实验装置 装置为带有取样口的磨口锥形瓶, 反应器的总有效容积为 250 mL, 瓶口用橡胶塞密封, 上有排气管通过橡胶管导入水中, 排除氮气的同时保持反应器内缺氧环境.

(3) 实验方法 向反应器中加入 200mL 人工配水 30g 挂膜成功的 PBS 颗粒. 采用恒温振荡器来控制温度以及剪切力的大小, 温度为 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$, 振荡速度为 70 r/min. 通过氮气吹脱控制溶液中的溶解氧(DO), 进水中 DO 控制在 (1.8 ± 0.5) mg/L. 硝酸盐去除速率用单位质量 PBS 颗粒上生物膜对硝态氮的去除速率来表示.

1.3 分析方法

水样首先经过 0.45 μm 膜过滤, 硝态氮和亚硝态氮分别采用紫外分光光度法和盐酸萘乙二胺比色法测定^[12], 紫外分光光度仪为岛津 UV3100; DO 用 WTW CXI320 溶解氧测定仪测定; pH 值的监测使用 pH 计(Multical Sentix97T).

2 结果与讨论

2.1 反硝化过程中的 pH 变化

反硝化细菌在去除硝酸盐的同时会生成碱度, 必然对溶液中的 pH 产生影响. 在 PBS 作为生物膜载体以及碳源的反硝化系统中, 当进水 pH 为 5.5 时, 溶液中的 pH 随着硝酸盐的去除逐步上升, 出水(HRT 12h)硝态氮为 6.3 mg/L, pH 为 6.2(图 2 a); 但是, 当进水 pH 为 8.5 时, 原水中硝酸盐被去除的同时, 溶液的 pH 会逐步下降, 出水(HRT 12h)硝态氮为 7.4 mg/L, pH 为 7.2(图 2b).

显然上述 2 种情况下反硝化效率基本相同, 反硝化作用并没有受到抑制, 后者在反硝化生成碱度的同时溶液的 pH 反而下降, 这可能是因为 PBS 生物膜为混合菌群, 在溶液 pH 8.5 情况下, 尽管反硝化菌对 pH 不敏感, 反硝化生成碱度, 但是反硝化菌以外的其它微生物可能在碱性环境中通过自身的代谢, 消耗更多的碱度, 使得溶液 pH 趋向中性利于自身的生存. 因此, 了解 PBS 生物膜系统对主体溶液中 pH 的调节机制有待于对 PBS 颗粒表面生物膜的生物相进行深入研究.

2.2 pH 对反硝化速率的影响

进水 pH 对反硝化速率的影响如图 3 所示. 由图 3 可以看到, PBS 为载体的生物膜系统对原水的 pH 具有很强的适应性. 当进水 pH 在 5.0~ 9.0 之

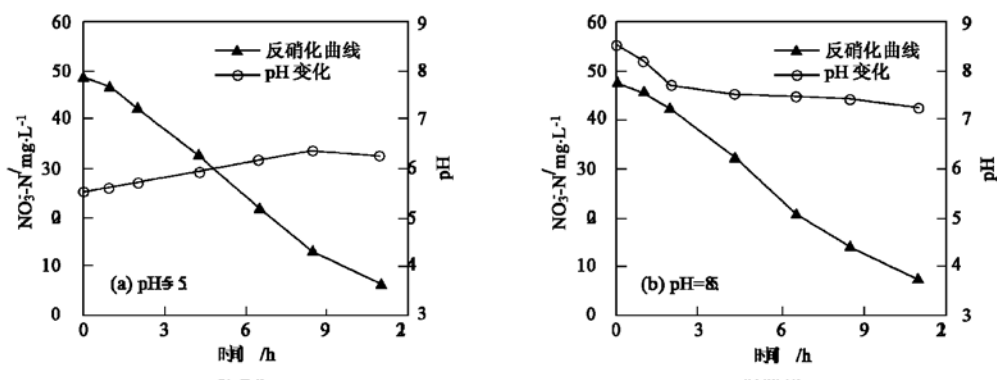


图2 不同进水 pH 时的硝酸盐和 pH 的变化曲线

Fig. 2 Profile of nitrate and pH at different influent pH

间时, 硝态氮的去除速率为 $0.60 \sim 0.63 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{d})$, 反硝化没有受到抑制. 其中在 pH $7.5 \sim 8.0$ 时硝态氮去除速率最高, 达到 $0.70 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{d})$. 进水 pH 低于 4.5 或者高于 9.5 时, 反硝化速率开始下降.

一般来说, 活性污泥反硝化系统的最佳 pH 通常在 7.5 左右, pH 6.5 以及 9.0 时反硝化速率将为最佳值的 70% 左右, 而超过该范围, 反硝化速率会急剧下降^[13]. Jang 等^[14] 以葡萄糖为碳源, 采用尼龙纤维环状填料固定床生物膜反应器进行饮用水反硝化, 发现 pH 在 6.0~8.0 之间时生物膜的反硝化速率变化非常小, pH 6.8 和 7.5 的反硝化曲线几乎完全相同, 当 pH 低于 6.0, 高于 8.0 以后反硝化速率会急剧下降.

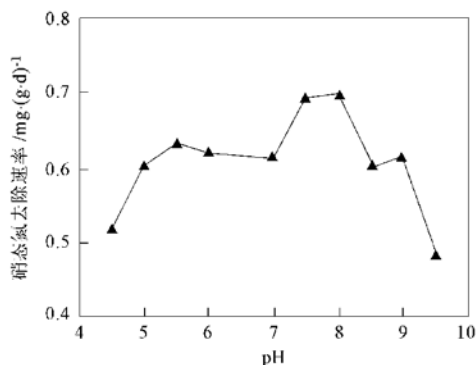


图3 进水 pH 对反硝化速率的影响

Fig. 3 Effect of influent pH on denitrification rate

BDPs 材料表面的生物膜为混合菌群, 而且具有良好的分层结构, 当进水 pH 出现波动时, 生物膜表层可以生长一些耐 pH 变化的微生物, 膜内部的微生物得到保护. 结合 PBS 颗粒表面生物膜的结构 (图 4) 可以看出, 反硝化菌能够在 PBS 表面附着并发展出致密的生物膜, 以球菌和杆菌为主, 有少量的

弧菌, 生物密度非常大, 对其内部的反硝化菌形成非常好的保护作用. 因此, PBS 反硝化系统比传统填料表面形成的生物膜能承受更大的 pH 冲击负荷.

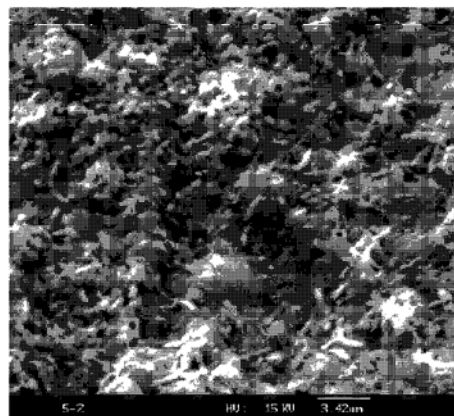


图4 PBS 颗粒表面的生物膜

Fig. 4 Biofilm on the surface of PBS granule

2.3 pH 对出水中亚硝酸盐浓度的影响

一般来说, 反硝化菌对 pH 不是很敏感. 但是, 如果 pH 偏离最佳范围 7~8 过多, 有可能导致中间产物亚硝酸盐的积累^[15]. 反硝化过程中亚硝酸盐的生成受到很多因素的影响, 比如碳源的种类以及 DO 水平等^[16]. 由于在亚硝酸盐还原时会生成碱度, 单纯从反硝化反应来看, 溶液中 OH^- 如果过多, 会抑制亚硝酸盐的还原, 导致亚硝酸盐积累. 但是, 在 PBS 作为生物膜载体和碳源的反硝化系统中, 溶液 pH 在中性: 6~8 时, 出水亚硝酸盐不稳定, pH < 6 时, 出水中亚硝酸盐浓度水平偏高, 而 pH > 8 出水中的亚硝酸盐浓度反而低 (图 5). 显然, 在 PBS 反硝化系统中, pH 不是影响亚硝酸盐形成的关键因素, 亚硝酸盐的形成主要取决于 pH 以外的其它因素, 如溶液中 DO 水平, 生物膜的特性等.

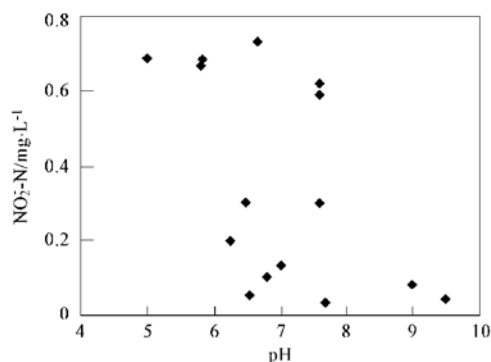


图 5 pH 对出水亚硝酸盐浓度的影响

Fig. 5 Effect of pH on effluent nitrite concentration

此外,所有实验中出水的亚硝酸盐浓度均低于美国饮用水水质标准(亚硝态氮 1mg/L,我国饮用水水质标准暂无要求)。

3 结论

(1) 在一定的 pH 范围内, PBS 生物膜系统在反硝化同时会改变溶液的 pH, 使之趋向中性。

(2) PBS 颗粒表面形成的致密生物膜对其内部的反硝化菌有非常好的保护作用, 对 pH 冲击负荷的承受能力优于传统填料表面形成的生物膜。

(3) pH 不是影响 PBS 反硝化系统中亚硝酸盐生成的关键因素。

参考文献:

[1] 徐芳香, 陆雍森. 我国地下水中硝酸盐污染防治及水源保护区划分[J]. 污染防治技术, 1999, 12(1): 20~23.

[2] 王海燕, 曲久辉, 雷鹏举. 电化学氢自养与硫自养集成去除饮用水中的硝酸盐[J]. 环境科学学报, 2002, 22(6): 711~715.

[3] 邹胜章, 张金炳, 李洁, 等. 北京西南城近郊浅层地下水盐污染特征及机理分析[J]. 水文地质工程地质, 2002, (1): 5~9.

[4] 黄民生. 略论地下水硝酸盐氮污染及其防治措施[J]. 上海环境科学, 1995, 14(9): 26~28.

[5] 储茵. 合肥市地下水硝酸盐氮污染程度及其防治对策的研究[J]. 安徽农业大学学报, 2001, 28(1): 98~101.

[6] 毕二平, 李政红. 石家庄市地下水中氮污染分析[J]. 水文地质工程地质, 2001, (2): 31~34.

[7] 冷家峰, 崔丽英, 肖美丽. 济南市地下水硝酸盐污染研究[J]. 农村生态环境, 1998, 14(1): 55~57.

[8] 胡前胜, 宋宏, 蔡承铨. 广州市集中式供水“三氮”污染来源分析研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(5): 544~545.

[9] 周泽义, 胡长敏, 王敏健, 等. 中国蔬菜硝酸盐和亚硝酸盐污染因素及控制研究[J]. 环境科学进展, 1999, 7(5): 1~13.

[10] 朱南文, 高廷耀, 周增炎. 饮用水生物脱氮技术现状[J]. 水处理技术, 1999, 25(4): 214~219.

[11] Boley A, Muller W R, Haider G. Biodegradable polymers as solid substrate and biofilm carrier for denitrification in recirculated aquaculture systems[J]. Aquacultural Engineering, 2000, 22(1~2): 75~85.

[12] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法, 第三版[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 260~263.

[13] 沈耀良, 王宝贞. 废水生物处理新技术: 理论与应用[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999. 215~217.

[14] Jang A, Ahn H, KIM IS. Monitoring the impact of dissolved oxygen and nitrite on anoxic biofilm in continuous denitrification process[J]. Environment Monitoring and Assessment, 2003, 87(2): 133~144.

[15] 曲久辉, 刘锁祥. 饮用水中硝酸盐的脱除[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(3): 44~50.

[16] Gómez M A, Hontoria E, González López J. Effect of dissolved oxygen concentration on nitrate removal from groundwater using adenitrifying submerged filter[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 90(3): 267~278.