

超高盐高磷废水磷酸盐还原系统构建过程中磷系统转化分析研究

陈垚¹, 龙腾锐^{1*}, 周健¹, 刘俊¹, 甘春娟²

(1. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2. 中建国际(深圳)设计顾问有限公司, 成都 610041)

摘要: 针对现有除磷技术存在的问题, 以高盐高磷榨菜腌制废水为研究对象, 探讨了磷酸盐生物还原系统构建过程中磷形态的转化. 结果表明, 以 3% 的盐度(以 NaCl 计, 下同)废水启动反应器, 通过两阶段盐度逐步提升法, 在进水有机负荷(COD) $0.45 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 磷负荷($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) $5.0 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, DO $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 水温 30°C , 且未排泥的条件下, 成功构建了超高盐(7% 盐度)条件下的磷酸盐还原系统. 通过该磷酸盐还原系统运行 26 个周期中, 对磷平衡及污泥中磷形态转化进行研究. 结果表明, 系统中平均每日有 $41.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的外源磷损失, 而污泥中共有 155 mg 的内源磷通过磷形态转化以及磷酸盐还原途径损失, 占外源磷损失量的 14.2%, 占系统磷损失总量的 12.5%. 系统构建过程中污泥的磷形态主要以 $\text{Org-P} \rightarrow \text{NaOH85-P} \rightarrow \text{HCl-P} \rightarrow \text{NaOH-P} \rightarrow \text{BD-P} \rightarrow \text{H}_2\text{O-P}$ 途径进行转化.

关键词: 超高盐高磷废水; 磷酸盐还原; 磷平衡; 磷形态

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)09-2592-06

Transformation of Phosphorus Forms in the Construction Process of Phosphate Reduction System of Hypersaline and High-phosphorus Wastewater

CHEN Yao¹, LONG Teng-rui¹, ZHOU Jian¹, LIU Jun¹, GAN Chun-juan²

(1. Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. China Construction Design International, Chengdu 610041, China)

Abstract: Transformation of phosphorus forms in the construction process of biological phosphate reduction system was discussed in treating saline and high-phosphorus pickled mustard tube wastewater to resolve problems encountered with present phosphorus removal technology. A phosphate reduction system under hypersaline condition (salinity, 7%, measured by NaCl) was successfully constructed, when the reactor was started with 3% salinity wastewater and the salinity was increased through two stages, at influent organic loading (COD) $0.45 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, phosphorus loading ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) $5.0 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, DO 6 mg/L , 30°C and without sludge discharge. Phosphorus balance and transformation of phosphorus forms in sludge was studied on 26 running cycles of this phosphorus reduction system. Results show that averagely $41.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ of external phosphorus gets lost per day, and that 155mg of internal phosphorus in sludge gets lost through the path of phosphorus forms transformation and phosphate reduction, which accounted for 14.2% of the external phosphorus loss and 12.5% of the total phosphorus loss, respectively. The transformation path of phosphorus forms in sludge is $\text{Org-P} \rightarrow \text{NaOH85-P} \rightarrow \text{HCl-P} \rightarrow \text{NaOH-P} \rightarrow \text{BD-P} \rightarrow \text{H}_2\text{O-P}$.

Key words: hypersaline and high-phosphorus wastewater; phosphate reduction; phosphorus balance; phosphorus forms

含盐高磷废水生物除磷的难点是对其微生物系统的构建, 目前主要技术途径是通过强化生物除磷与化学除磷组合工艺^[1]. 强化生物除磷工艺对磷的去除最终通过排放富磷污泥而得以实现, 但面临着剩余污泥处置的问题, 并且除磷过程中, 基质水平、pH、C/P 及硝酸盐水平都会影响磷的释放^[2,3], 存在潜在的不稳定性. 化学法除磷则存在运行费用较高、化学污泥量大、处置难度大等问题. 通过元素循环的途径去除污染物的方法已经在 C、N、S 的处理工艺中得以实现, 近年来有研究发现, 磷酸盐在厌氧条件下能被磷酸盐还原菌还原成磷化氢气体, 使通过 P 的循环途径来对 P 去除成为可能. 其实, 磷酸盐还原现象已普遍存在于湖泊底泥、土壤、粪便以及污水处

理厂污泥中^[4,5]. 目前, 对于磷酸盐还原的研究主要集中在磷化氢产生的源及微生物方面^[6,7], 而将其用于除磷工艺的研究则刚起步. 虽然对于磷酸盐还原的机制研究尚存在众多争议, 但大多认为磷化氢的形成是微生物介导作用的结果^[4,5,7].

基于对榨菜废水的前期研究, 针对榨菜废水高盐高磷的特点, 拟对超高盐条件下磷酸盐还原系统的构建进行研究, 分析系统构建过程中磷酸盐还原系统的磷平衡, 探讨污泥中各形态磷的组成以及转

收稿日期: 2008-11-13; 修订日期: 2009-02-16

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07315-004)

作者简介: 陈垚(1983~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: chenyaoyao2001403@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: LongTR@126.com

化情况,以期为高盐高磷废水磷酸盐还原技术及其机制的研究奠定基础.

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验在序批式膜生物反应器(SBBR)中进行,见图 1.反应器由 UPVC 制成,有效容积约为 10 L,采用组合填料,挂膜密度为 50%.每个运行周期包括进水、反应及出水等 3 个阶段.每周期 24 h,其中,进水 15 min→反应 23.5 h→出水 15 min.

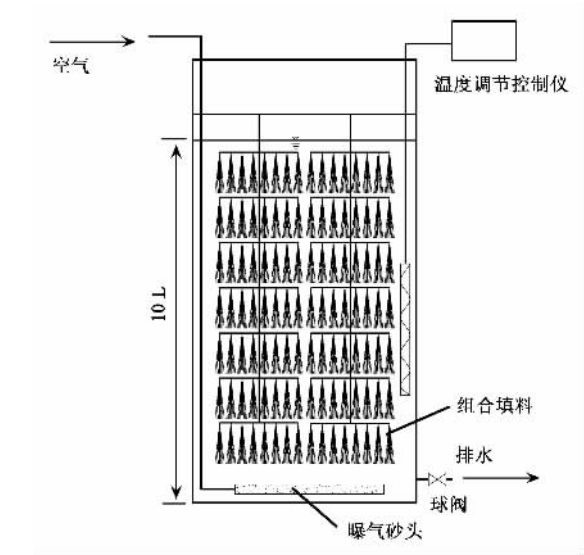


图 1 试验装置
Fig.1 Schematic diagram of experiment

1.2 试验水质

试验用水为涪陵某榨菜厂的腌制废液,其水质见表 1.本试验的榨菜废水盐度为 7%(以 NaCl 计,下同),磷酸盐浓度在 50 mg·L⁻¹左右,将其定义为超高盐高磷废水.

1.3 试验方法

1.3.1 超高盐磷酸盐还原系统的构建

反应器挂膜接种 12 g·L⁻¹某城市污水处理厂污

表 1 试验废水水质/mg·L ⁻¹					
Table 1 Quality of wastewater in experiment/mg·L ⁻¹					
盐度 ¹⁾ /%	pH	COD	PO ₄ ³⁻ -P	NH ₄ ⁺ -N	TN
3.0±0.1	4.5±0.5	4 500±300	50.0±2.0	140±10	275±15
7.0±0.1					

1)试验过程中盐度分为 2 个阶段,通过投加 NaCl 进行控制

泥.高盐生物处理系统的构建采用两阶段盐度逐步提升法,反应器内盐度理论增加 0.4%,第一阶段进水盐度为 3%,第二阶段进水盐度提升至 7%.

在整个生物处理系统构建过程中不排泥.试验期间,控制反应器的有机负荷(COD)约为 0.45 kg·(m³·d)⁻¹,磷负荷(PO₄³⁻-P)为 5.0 g·(m³·d)⁻¹,DO 为 6 mg·L⁻¹左右,水温 30℃左右,测试 COD、磷酸盐、pH 以及污泥中的聚磷(Poly-P)等指标.

1.3.2 系统磷平衡及污泥中磷形态

通过对系统自启动运行至反应器稳定时的磷平衡的分析,探寻该系统磷的迁移损失途径.磷酸盐还原构建过程中,测定反应器所接种的污泥中含磷量并分析其中各形态磷的含量.当盐度提升至 7%及运行 26 个周期稳定后,测定反应器内的生物量,并取生物膜污泥进行磷形态组分分析.

1.4 测定方法

为了更好地定量描述污泥中不同磷形态之间的转化关系,将污泥中的磷划分为水溶性磷(H₂O-P)、可还原水溶性磷(BD-P)、铁铝结合态磷(NaOH-P)、钙结合态磷(HCl-P)、惰性磷(NaOH85-P)等 5 种不同形态的无机磷和有机磷(Org-P).污泥中不同形态磷的测定根据 Fu 等^[8]和 Ding 等^[9]采用的分步连续浸提法,提取液的磷酸盐采用钼锑抗分光光度法测定,并根据污泥含水率换算成干重含磷量,每个样品在相同条件下 3 个平行,相对误差<5%.污泥 TP 采用过硫酸钾消解法^[10],而 Org-P 通过污泥 TP 与上述无机磷的差值得到,具体步骤如表 2 所示.

表 2 污泥中磷形态及提取方法
Table 2 Forms of phosphorus and sequential extraction methods

磷形态	提取方法
水溶性磷(H ₂ O-P)	去离子水,室温振荡 0.2 h,离心,测定提取液中磷浓度
可还原水溶性磷(BD-P)	0.11 mol·L ⁻¹ NaHCO ₃ /Na ₂ S ₂ O ₄ , 40℃振荡 0.5 h,离心,测定提取液中磷浓度
铁铝结合态磷(NaOH-P)	1 mol·L ⁻¹ NaOH,室温振荡 18 h,离心,测定提取液中磷浓度
钙结合态磷(HCl-P)	0.5 mol·L ⁻¹ HCl,室温振荡 18 h,离心,测定提取液中磷浓度
惰性磷(难溶性磷)(NaOH85-P)	1 mol·L ⁻¹ NaOH,85℃振荡 24 h,离心,测定提取液中磷浓度
有机磷(Org-P)	总磷与上述提取液中无机磷的差值

污泥中 Poly-P 含量的测定参照豆俊峰等^[11]采用的方法,生物膜中污泥量测定采用李军等^[12]提出的方法,其他指标按标准方法进行.

2 结果与讨论

2.1 超高盐磷酸盐还原系统的构建

超高盐磷酸盐还原系统构建过程中,反应器对 COD 具有较好的去除效能,出水 COD 为 250 ~ 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率达到 86% ~ 94%.

反应器对系统构建过程中磷酸盐($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)的去除情况见图 2 所示.反应器通过 26 个周期运行,对磷酸盐具有较好的去除效能,平均去除率在 69% 左右,基本成功构建了磷酸盐还原系统.分析认为,传统生物除磷工艺主要依靠聚磷菌,包括厌氧释磷和好氧摄磷 2 个阶段,最终通过排放富磷污泥来实现除磷.聚磷菌多为短世代微生物,需要的泥龄很短.生物膜反应器的污泥产率低[本反应器的污泥产率为 $0.148\text{ g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$],泥龄长.在整个试验过程中,反应器中微生物未经历厌氧-好氧工况,且未进行排泥.试验结果表明,反应器所接种污泥的含磷量为 1.61%,为正常值,而运行 26 个周期后的污泥含磷量仅为 0.94%,这与传统生物除磷排富磷污泥的含磷量(3% ~ 7%)相差甚远,而磷酸盐去除量达到 70% 左右,可见,该系统绝非传统生物除磷系统,而是一种新的除磷途径,本试验所构建的除磷系统为磷酸盐还原系统.迄今为止,厌氧条件下磷酸盐生物还原已得到证实.近年来也有研究表明^[13],磷化氢

在污水处理厂的源不仅限于厌氧环境,好氧条件下也存在磷酸盐还原现象.反应器在初始盐度为 3% 条件下启动时,在启动第 1 d 磷酸盐 85.9% 的去除率大部分靠稀释作用去除,随着运行周期的加长,反应器的稀释作用逐渐减弱,系统对磷酸盐的去除可能是磷酸盐还原菌作用的结果.污水处理厂污泥中存在磷酸盐还原现象^[4,5],本试验接种污泥取自重庆某城市污水处理厂,因此污泥中可能存在磷酸盐还原菌.随着试验的进行,由于反应器一直未排泥,并且运行 26 个周期后污泥中 Poly-P 含量仅为 $0.12\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,进一步证实磷酸盐还原菌除磷的可能.反应器启动初期磷酸盐还原菌由于受盐度及微环境的影响,其生态系统尚未构成,从而导致这期间出水磷酸盐逐渐升高,从 $10.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $15.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.随着磷酸盐还原菌对盐度的适应,其活性得到恢复,以及微生物进一步附着在填料表面使得生物膜增厚所创造的厌氧微环境,使磷酸盐还原菌生态优势逐步形成,厌氧磷酸盐还原作用得到增强,此时反应器对磷酸盐的去除效能得到加强,出水磷酸盐从 $15.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $12.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.待反应器运行至第 10d 后,由于进水盐度提升至 7%,使得反应器内的盐度增加,磷酸盐还原菌活性开始受到抑制,导致磷酸盐去除率逐渐下降,从 74.55% 降至 67.57%.随着磷酸盐还原菌对 7% 盐度的逐渐适应,其活性慢慢得到恢复并最终能较好地生存在盐度为 7% 的超高盐环境中,磷酸盐的去除率达到 68% ~ 70%.

2.2 系统磷平衡

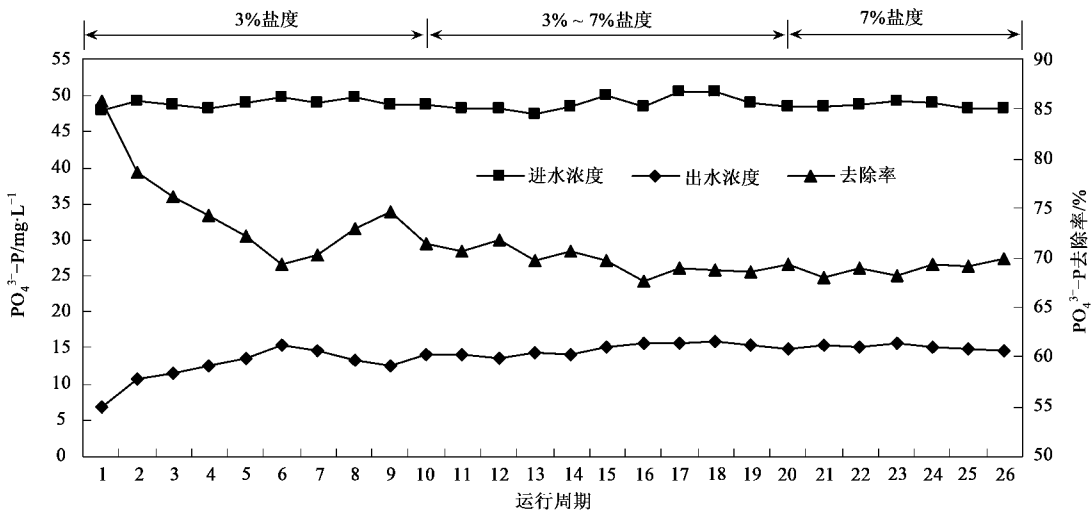


图 2 系统构建过程中反应器对磷酸盐去除的变化曲线

Fig.2 Curve of phosphate removal during the system construction

表 3 为该系统磷平衡结果.可以看出,SBBR 反应器总磷平均去除率高达 71.3%,每天外源磷的去除量为 41.8 mg•L⁻¹.

反应器在整个试验期间并未排泥.计算反应器中所有污泥平均含磷量及接种前后的污泥量,结果表明在 26 个运行周期内,污泥中共有 155mg 内源磷损失,占废水总磷去除量的 14.2%,占系统磷损失量的 12.5%.丁丽丽等^[14]对大型 UASB 系统磷化氢分布及磷平衡研究中,发现该系统 79%的磷去除中,通过排泥的方式占了 43%.而在本试验中,在没有进行排泥情况下,发现污泥中的磷也有一定数量的损失.Dévai 等^[15]对几个污水处理系统磷的物料平衡进行核算后,发现去除磷的总磷含量总是低于进水总磷含量,并通过估算后提出约 30%~45%的磷损失中约 25%~50%可由气态磷化氢的生成和释放来说明.虽然,本试验由于条件的限制以及磷化氢自身活泼的化学性质,未能测定磷化氢的产生情况,但从磷平衡来看,本研究损失的磷可以通过磷酸盐还原途径进行解释.

表 3 磷平衡计算表		
Table 3 Calculation of phosphorus balance		
液相	进水 TP/mg•L ⁻¹	58.6
	出水 TP/mg•L ⁻¹	16.8
	TP 平均去除率/%	71.3
	P 损失量/mg•L ⁻¹	41.8
	日处理水量/L•d ⁻¹	1.0
	运行 26 个周期内液相 P 损失总量/g	1.087
	接种污泥	
固相	污泥量/g•L ⁻¹	10.00
	含磷量/mg•g ⁻¹	16.09
	26 个周期后生物膜	
	污泥量/g•L ⁻¹	15.55
	含磷量/mg•g ⁻¹	9.35
	反应器有效容积/L	10
	运行 26 个周期内固相 P 增加总量/g	-0.155
合计	Δ= 液相磷损失总量 - 固相磷增加总量	
	= 1.242 g	
	ΔP _{损失} = 1 242 mg	

2.3 污泥磷形态转化分析

反应器接种的污泥,以及运行 26 个周期后的污泥,其中各种形态磷所占的质量分数(以 P 计)如图 3 和图 4 所示.根据这 2 个不同时期污泥中的磷形态组成情况可知:接种污泥中无机形态磷的占总磷的 75.82%(质量分数),主要以NaOH-P形态为主,占总磷的 31.59%,其次为HCl-P和NaOH85-P,分别占总磷的 19.09%和 15.92%;反应器运行 26 个周期后,污泥中无机形态磷含量(质量分数)增至 90.36%,

同样还是以NaOH-P形态为主,占总磷的 45.83%,其次为BD-P、H₂O-P,分别占 22.69%和 13.15%,两者之和占无机形态磷的 40%.

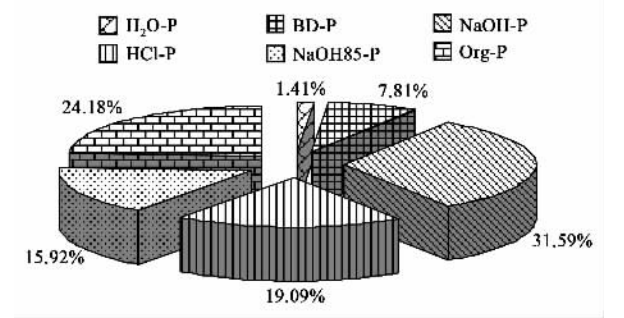


图 3 接种污泥各形态磷组成
Fig.3 Percentage of various phosphorus forms in seeded sludge

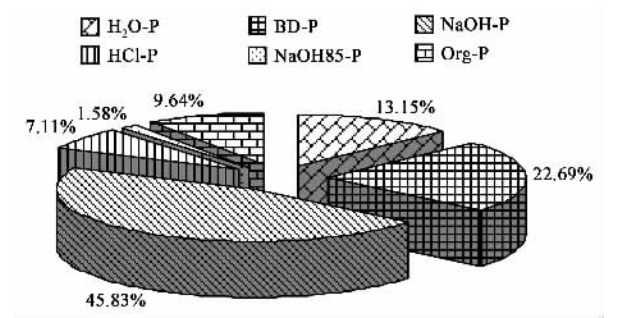


图 4 运行 26 个周期后污泥中各形态磷组成
Fig.4 Percentage of various phosphorus forms in sludge after running for 26 cycles

由图 5 污泥中磷形态变化来看,运行 26 个周期后,污泥中H₂O-P和BD-P(主要是一些可溶性的、还原性强的、带有Fe-P化合物的集合)显著增加,分别是接种污泥的 5.35 和 1.68 倍,而其他形态的活性磷如NaOH-P、HCl-P、NaOH85-P和Org-P(主要是有机磷及磷(腓)酯类化合物)均有所减少,并且减少量依次增加.因此,在磷酸盐还原系统构建过程中,磷形态的转化过程可能是Org-P→NaOH85-P→HCl-P→NaOH-P→BD-P→H₂O-P.

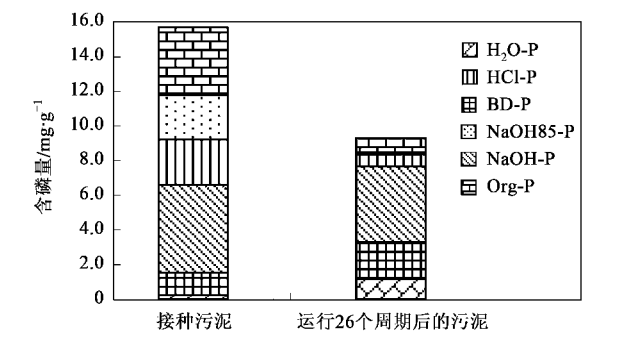


图 5 污泥中磷形态变化
Fig.5 Variation of phosphorus forms in the sludge

污泥中磷形态的转化主要包括有机磷的矿化作用、化学固定、无机磷的溶解作用及微生物的转化作用等 4 个过程. 污泥中有机态磷化合物含量的减少, 从原先的 24.18% 降低到 9.64%, 主要是有机磷的矿化作用及微生物对磷(磷)酯类化合物的转化共同作用的结果. 其中, 污泥中磷(磷)酯类化合物在假单胞菌属(*Pseudomonas testosteroni*)的作用下, C—P 键的断裂, 从而产生甲烷和乙烷等烷烃化合物和 H_2PO_4^- 等产物^[16]. 目前, 像这类活性较高的含 C—P 化合物通过一种叫“Phosphonatase”的酶的催化作用下, 转化为可溶性磷酸盐的理论已被普遍接受^[17]. C—P 键断裂形成的磷酸盐在磷酸盐还原菌的作用下被还原成磷化氢. 而有机磷的矿化作用则是在微生物酶的作用下, 逐步降解最终释放出无机态磷的过程. 这种释放作用受 C/P 的影响, 当 $\text{C/P} < 200$ 时, 矿化过程中有无机磷的释放, 而当 $\text{C/P} > 300$ 时, 不但没有无机磷的释放反而要从介质中吸收无机磷^[18]. 试验中 C/P 最大值在 90 左右, 因此有机磷在矿化过程中有无机磷的释放, 表现为运行 26 个周期后污泥中有机磷所占比重大大降低. 矿化过程中所释放的无机态磷一部分与 Fe、Ca 等阳离子结合, 发生沉淀或被沉淀物颗粒吸附形成其他形态的磷, 一部分则释放到液相中, 通过磷酸盐还原菌的还原作用还原成气态磷化氢溢出. 化学固定主要包括吸附作用和沉淀作用. 其中, 吸附作用主要是被铁铝氧化物所吸附, 形成的磷形态为 NaOH-P; 而沉淀作用主要发生在 Ca-P 体系和 Ca-Al-P 体系中, 形成的磷即 HCl-P. 污泥中这 2 种磷形态发生的变化主要是因为发生了无机磷的溶解作用. 不溶性无机磷化合物是不能直接被微生物利用的, 目前已发现许多微生物能促进这类磷酸盐进入液相中. 对于其中的作用机制存在 3 种解释, 即酸溶解机制、氧化还原机制和化学反应平衡机制. 对于本试验, 反应器内的初始 pH 值和出水 pH 值均 > 7 , 不存在无机磷的酸溶解作用. HCl-P 的减少, 可能是某些微生物利用这种 Ca-P 和 Mg-P 作为唯一的磷源将其转化为其他活性磷的结果, 如假单胞菌能将磷酸钙转化为磷酸盐^[19], 乳酸菌能将其转化为可溶性磷^[20]. NaOH-P 被认为是沉积物中易被解析的部分, 它会随着氧化还原条件以及温度的变化而变化^[21]. NaOH-P 含量前后并无明显变化, 这是由于该生物膜系统构造特殊, 在生物膜外层为好氧环境, 存在硝化作用, 产生的硝酸盐则会氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} , 加强铁氧化物对磷的吸附; 生物膜中部则由于外层硝酸盐的进入呈现缺氧状态, 发生反硝化作用阻止

了 Fe^{3+} 的减少, 从而减少污泥中铁结合态磷的释放; 而在生物膜内部由于膜厚使得氧的传递减弱以及硝酸盐在生物膜中部被还原而呈现完全厌氧状态, Fe^{3+} 被在微生物的作用下被还原成 Fe^{2+} , 从而使铁结合态磷被释放, 同时在细菌的作用下产生的 H_2S 与 Fe-P 反应生成 FeS, 而使磷酸盐释放出来. pH 值同样会影响磷与污泥中沉积物的吸附和离子交换作用^[17]. OH^- 能与污泥中的 NaOH-P (Al-P、Fe-P) 中的磷发生交换作用, 在 pH 值高时, OH^- 可与无定型铁铝胶合体中的磷酸根发生交换, 而污泥中这种形态磷的释放量与水合氧化物负电荷数量以及 OH^- 和 H_2PO_4^- 竞争吸附点的增加两者综合作用有关. 这些作用共同的结果, 使得 NaOH-P 这种磷形态含量仅减少一小部分. BD-P 含量增加可能是部分有机磷与 Fe^{3+} 作用, 形成大量 BD-P. 同时, 曝气搅动及其对生物膜表层的氧传递作用, 导致生物膜表层氧化层增厚, 吸附大量的 Fe-P, 从而也导致 BD-P 含量的增加. 此外, 在厌氧微环境条件下, 产生大量的 PH_3 由于 Fe^{3+} 存在被吸附在污泥底物基质中, 没有及时得到释放, 正如 Eismann 等^[22]研究发现含有 Fe^{3+} 的土壤对 PH_3 的吸附能力得到大增. 但在本试验中受曝气搅动的影响, 吸附态的磷化氢被释放出来, 由于 PH_3 极不稳定, 在氧气中极易被氧化成正磷酸盐 [$\text{PH}_3 \rightarrow \text{P}(\text{O})\text{H}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{OH} \rightarrow \text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2 \rightarrow \text{HOP}(\text{O})(\text{OH})_2$], 转化为 $\text{H}_2\text{O-P}$, 导致水溶性磷增加, 有研究表明^[23]水溶性磷的来源与微生物活动产生的气态磷化合物有关.

总之, 在这种存在有氧区域、缺氧区域以及厌氧区域的特殊的生物膜中, 为好氧、兼性和厌氧微生物提供了不同适宜的微环境, 各种微生物的共同作用加速了污泥中有机磷向无机磷的转化, 不溶性向可溶性磷的转化, 最终转化为磷酸盐还原菌直接利用的“活性磷”.

3 结论

(1) 在 3% 盐度的基础上启动反应器, 通过二阶段盐度逐步提升法, 在进水有机负荷 (COD) $0.45 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 磷负荷 ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) $5.0 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, DO $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 水温 30°C , 且未排泥条件下, 成功构建了磷酸盐还原系统, 对磷酸盐的去除率达到 70% 左右.

(2) 在对磷酸盐还原系统的磷平衡分析中发现, 在 26 个运行周期内, 磷酸盐还原系统每日有 $41.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的外源磷损失; 而污泥中有 155 mg 内源磷以

磷形态转化及磷酸盐还原途径损失,占外源磷去除量的 14.2%,而占系统磷损失总量的 12.5%。

(3)对接种污泥及运行 26 个周期后污泥中磷形态的组成分析可得,磷形态的转化途径可能是 $\text{Org-P} \rightarrow \text{NaOH85-P} \rightarrow \text{HCl-P} \rightarrow \text{NaOH-P} \rightarrow \text{BD-P} \rightarrow \text{H}_2\text{O-P}$ 。

参考文献:

[1] 王夏敏,周健,龙腾锐,等.生物/化学组合工艺处理高盐榨菜废水的除磷性能[J].中国给水排水,2008,24(7):29-33.

[2] Liu W T, Nakamura K, Matsuo T, *et al.* Internal energy-based competition between polyphosphate-and glycogen-accumulating bacteria in biological phosphorus removal reactors-effect of P/C feeding ratio [J]. Water Research, 1997, 31(6): 1430-1438.

[3] 行智强,陈银广,杨海真.影响强化生物除磷的关键因素研究进展[J].环境保护科学,2006,32(1):31-33

[4] Hanrahan G, Salmassi T M, Khachikian C S, *et al.* Reduced inorganic phosphorus in the natural environment: significance, speciation and determination [J]. Talanta, 2005, 66: 435-444.

[5] Rutishauser B V, Bachofen R. Phosphine formation from sewage sludge cultures [J]. Anaerobe, 1999, 5: 525-531.

[6] 刘志培,贾省芬,王宝军,等.环境中磷化氢的含量差异及其影响因素[J].环境科学学报,2004,24(5):852-857.

[7] 刘志培,王宝军,贾省芬,等.样品磷化氢含量与某些微生物群落及酶活的关系[J].微生物学报,2006,46(4):608-612.

[8] Fu Y Q, Zhou Y Y, Li J Q. Sequential fractionation of reactive phosphorus in the sediment of a shallow eutrophic lake-Donghu lake, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2000, 12(1): 57-62.

[9] Ding L L, Wang X R, Zhu Y X, *et al.* Effect of pH on phosphine production and the fate of phosphorus during anaerobic process with granular sludge [J]. Chemosphere, 2005, 59: 49-54.

[10] 陈国梅.钼酸铵分光光度法测定城市污泥中的总磷[J].中国给水排水,2006,22(2):85-86.

[11] 豆俊峰,罗固源,刘翔.生物除磷过程厌氧释磷的代谢机理及其动力学分析[J].环境科学学报,2005,25(9):1164-1169.

[12] 李军,赵琦,聂梅生,等.淹没式生物膜法除磷生物膜特性研究[J].给水排水,2002,28(4):23-26.

[13] Ding L L, Liang H W, Zhu Y X, *et al.* Sources of matrix-bound phosphine in advanced wastewater treatment system [J]. Chinese Science Bulletin, 2005, 50(12): 1274-1276.

[14] 丁丽丽,朱益新,梁瀚文,等.大型 UASB 系统磷化氢分布及磷平衡研究[J].南京大学学报(自然科学版),2005,41(6):620-626.

[15] Dévai I, Felföldy L, Wittner I, *et al.* Detection of phosphine: New aspects of the phosphorus cycle in the hydrosphere [J]. Nature, 1988, 333(26): 343-345.

[16] Daughton C G, Cook A M, Alexander M. Biodegradation of phosphonate toxicants yields methane or ethane on cleavage of the C-P bond FEMS Microbiol [J]. Letters, 1979, 5: 91-93.

[17] 包先明,陈开宁,范成新.种植沉水植物对富营养化水体沉积物中磷形态的影响[J].土壤通报,2006,37(4):10-15.

[18] Daughtrey Z W, Gilliam J W, Kamprath E J. Phosphorus supply characteristics of acid organic soils as measured by desorption and mineralization [J]. Soil Science, 1973, 115: 18-24.

[19] 邹迪,肖琳,杨柳燕,等.不同形态磷源对铜绿微囊藻与附生假单胞菌磷代谢的影响[J].环境科学,2005,26(3):118-121.

[20] 夏学惠,东野脉兴,周建民,等.滇池现代沉积物中磷的地球化学及其对环境的影响[J].沉积学报,2002,20(3):416-420.

[21] 王绪伟,土新源,封毅,等.巢湖沉积物总磷含量及无机磷形态的研究[J].水土保持科学,2007,21(4):56-59.

[22] Eismann F, Glindemann D, Bergmann A, *et al.* Effect of free phosphine on anaerobic digestion [J]. Water Research, 1997, 31(11):2771-2774.

[23] 牛晓君,耿金菊,马宏瑞,等.富营养化浅水湖泊中新发现的磷化氢[J].中国环境科学,2004,24(1):85-88.