

厌氧氨氧化过程中 COD 及 pH 与基质浓度之间的关系

田智勇^{1,2}, 李冬², 张杰²

(1. 中国环境科学研究院城市水环境研究室, 北京 100012; 2. 北京工业大学水质科学与水环境恢复工程(北京市)重点实验室, 北京 100022)

摘要: 分析了上向流厌氧氨氧化生物滤池中氮素化合物浓度、COD 和 pH 变化规律以及 ANAMMOX 活性和生物量的分布规律, 利用数理统计的方法研究了厌氧氨氧化过程中 COD 和 pH 与氮素基质浓度之间的关系。结果表明, 溶解氧和氮负荷的共同作用使得 ANAMMOX 活性和生物量的分布沿滤层深度呈“山脊”状不均匀分布; 异养反硝化的存在和 H⁺ 的消耗使得厌氧氨氧化过程中 COD 和 pH 分别呈降低和升高趋势; 100 mg/L 以下的有机物浓度对厌氧氨氧化菌的影响不大, 且 COD 和 pH 与基质 NH₄⁺-N 浓度之间呈良好的线性相关关系。本试验中 COD-NH₄⁺-N 和 pH-NH₄⁺-N 拟合直线的斜率分别为 1.113 8 ± 0.052 2 和 -0.111 3 ± 0.001 2, 置信度为 95%, 平均相关系数 R² 分别为 0.982 3 和 0.985 0。

关键词: 厌氧氨氧化; 上向流; 生物滤池; COD; pH; 基质浓度

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)11-3342-05

Relations of the Substrate Concentration to the COD and pH in the ANAMMOX Process

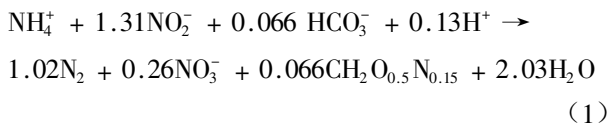
TIAN Zhi-yong^{1,2}, LI Dong², ZHANG Jie²

(1. Department of Urban Water Environment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: Analyzed the change rules of the concentration of nitrogen compounds, COD and pH in the upflow ANAMMOX biofilter, and the distribution rules of the ANAMMOX activity and biomass. And furthermore, the relations of the nitrogen compounds concentration to the COD and pH in the ANAMMOX process were studied with the statistical method. The results showed that the dissolved oxygen and nitrogen load together caused the uneven distribution of the ANAMMOX activity and biomass along the filter layer in a “ridge” shape; the existence of heterotrophic denitrification and the consumption of H⁺ made the COD decrease and the pH increase in the ANAMMOX process; the concentration of the organic matters below 100 mg/L has little influence on ANAMMOX bacteria, and the relations of the substrate NH₄⁺-N concentration to the COD and pH showed a good linear correlation. The slopes of the fitting line of the COD-NH₄⁺-N and pH-NH₄⁺-N were 1.113 8 ± 0.052 2 and -0.111 3 ± 0.001 2 respectively, with the confidence level being 95% and the average correlation coefficient R² 0.982 3 and 0.985 0 respectively.

Key words: ANAMMOX; up-flow; bio-filter; COD; pH; substrate concentration

厌氧氨氧化(anaerobic ammonium oxidation, ANAMMOX)过程是一类具有特殊结构的浮霉菌细菌,以亚硝酸盐为电子受体,CO₂为主要碳源,在缺氧条件下氧化氨氮的自养生物代谢过程,联氨和羟胺是重要的中间产物^[1,2],其较为公认的化学计量式如式(1)所示^[3,4]。



有研究表明,厌氧氨氧化在温度为 20 ~ 43℃、pH 为 6.4 ~ 8.3 的条件下可观察到很高的活性^[5,6],最佳温度 35 ~ 40℃和 pH 为 8 下^[7],其最高脱氮速率

可达到(8.9 ± 0.2) kg/(m³·d)^[8],最大比活性为(以 NH₄⁺ 计)55 nmol/(mg·min)^[4]。在污水生物脱氮中,相对传统硝化反硝化工艺而言,厌氧氨氧化工艺具有氧气需求量低、无需外加碳源、低污泥产量等优点,因此具有很广阔的应用前景。

本试验通过好氧硝化生物膜转变为厌氧氨氧化生物膜的方法成功启动了厌氧氨氧化生物滤池。但是在试验过程中发现进水 COD < 100 mg/L 时不但对

收稿日期: 2008-12-24; 修订日期: 2009-03-09

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2003AA601010); 国家自然科学基金项目(50878003); 城市水资源与水环境国家重点实验室开放研究项目(08UWQA08)

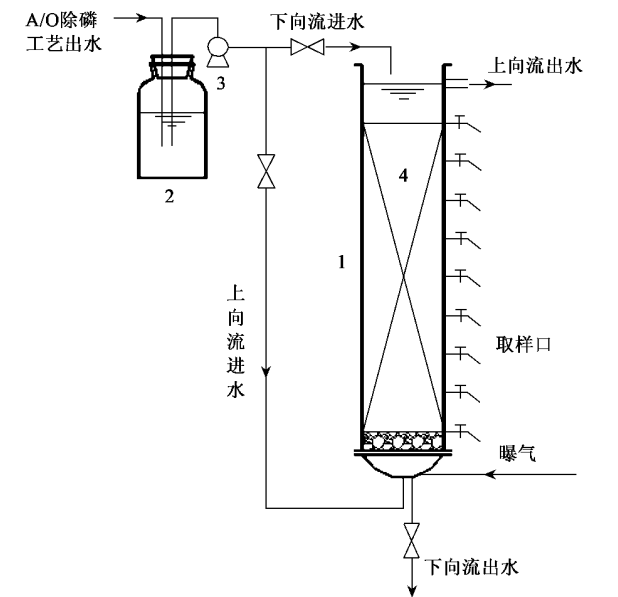
作者简介: 田智勇(1978 ~),男,助理研究员,主要研究方向为污水深度处理与水环境恢复, E-mail: Hkytzy2008@163.com

厌氧氨氧化过程影响不大,而且伴随有 COD 的同步去除现象,不符合厌氧氨氧化菌的自养代谢类型,因此对厌氧氨氧化生物滤池内的生物量分布及 COD 和 pH 的变化规律进行了系统研究,并通过数理统计的方法对 COD、pH 与厌氧氨氧化过程中氮素化合物浓度之间的关系进行了分析。

1 材料与方法

1.1 试验装置

实验生物滤柱采用有机玻璃柱制成,内径 60 mm,高度2.0 m,内装填粒径为 2.5 ~ 5.0 mm 的页岩陶粒,装填高度为 1.55 m,底部设 50 mm 高的河卵石承托层和黏砂块曝气头,壁上每 20 cm 设一个取样口。反应装置如图 1 所示。



1. 上流式生物滤池 2. 进水瓶(140 L) 3. 进水泵 4. 陶粒滤床
图 1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental equipment

1.2 原水水质

试验原水利用北京工业大学水质科学与水环境恢复工程实验室处理生活污水的 A/O(厌氧/好氧)除磷工艺的二级处理出水作为试验基础用水,人工投加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NaNO_2 作为厌氧氨氧化的基础底质,投加 KHCO_3 适当增加进水的碱度水平。人工配制后的试验原水水质为: COD 50 ~ 60 mg/L; NH_4^+ -N 40 ~ 110 mg/L; NO_2^- -N 50 ~ 140 mg/L; NO_3^- -N < 1 mg/L; TP 0.18 ~ 0.74 mg/L; 水温 14.1 ~ 24.2℃; pH 7.65 ~ 7.79。

1.3 检测项目与方法

水样分析项目中 NH_4^+ -N采用纳氏试剂光度法; NO_2^- -N采用 *N*-(1-萘基)-乙二胺光度法; NO_3^- -N采用麝香草酚分光光度法;TP 采用钼锑抗分光光度法;DO、温度采用 WTW inoLab StirrOx G 多功能溶解氧在线测定仪;pH 采用 OAKLON Waterproof pHTestr 10BNC 型 pH 测定仪;COD 按国家环保局发布的标准方法测定^[9]。

1.4 运行试验

试验滤柱为上向流运行方式,水流由下向上穿过滤层,利于所产生 N_2 气泡随水流及时释放到大气中,防止气塞。柱内不曝气,以保持厌氧氨氧化过程所需的缺氧条件。滤柱内温度控制在 25 ~ 30℃ 左右。

2 结果与讨论

2.1 滤层内的氮素化合物浓度变化规律

试验滤柱为经过 258 d 挂膜启动成功的 ANAMMOX 生物滤柱,厌氧氨氧化活性为 3.02 ~ 12.37 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)^[10]。进水中的氨氮和亚硝酸盐氮经过滤柱后,同时被消耗,并产生 N_2 和少量硝酸盐,其化学计量学系数约为 $\text{NH}_4^+/\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^- = 1/(1.266 \pm 0.112)/(0.227 \pm 0.009)$ ^[10]。各氮素化合物沿水流方向不同滤层深度内的变化情况如图 2 所示。

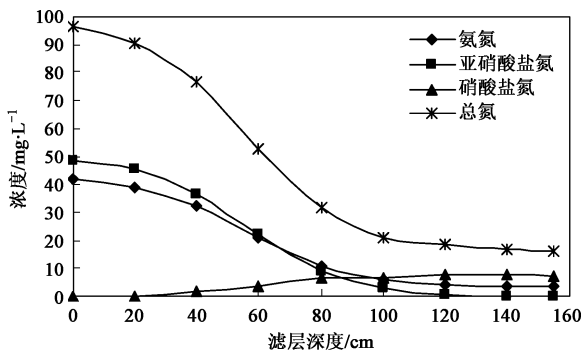


图 2 滤层内的氮素化合物浓度变化

Fig.2 Changes of the nitrogen compound concentrations along the filter layer

从图 2 可以看出,进水中的 NH_4^+ -N和 NO_2^- -N经过约 1 m 的滤层厚度时已完成了约 94% 的转化,其中 40 ~ 100 cm 滤层完成了约 70%。由此可见,试验滤柱的 ANAMMOX 生物量并不是均匀分布的,而是主要分布在氮负荷较高的进水侧中部。另外,滤柱填料表面 ANAMMOX 菌所特有的桃红色沿水流方向也存在明显的深浅变化,0 ~ 40 cm 填料呈暗红褐色,40 ~ 100 cm 填料颜色呈桃红色,100 ~ 155 cm 逐渐转为

暗红色.这也更加证实了 ANAMMOX 生物量分布的不均匀性.图 2 中曲线的斜率反映了不同滤层深度的 ANAMMOX 活性,因此,对图 2 中曲线求一阶导数后作图,如图 3 所示.

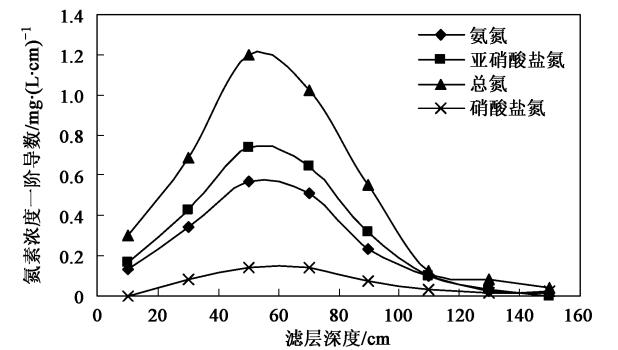
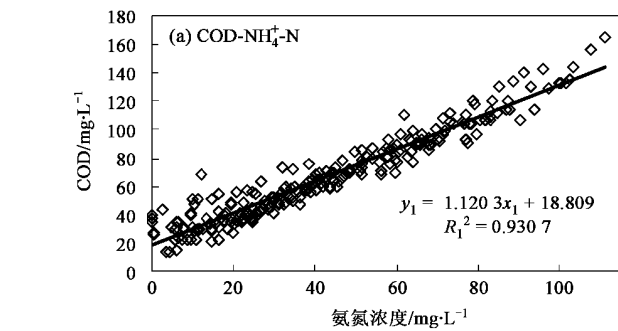


图 3 滤层内氮素化合物浓度一阶导数变化情况
Fig.3 Changes of the first order derivatives of nitrogen compound concentrations along the filter layer

图 3 表示出了不同滤层深度的厌氧氨氧化活性分布情况,活性随滤层深度呈“山脊”状.根据 Dapena-Mora 等^[11]以及 Jetten 等^[12]的研究成果,厌氧氨氧化活性和 ANAMMOX 生物量呈线性正相关,因此,图 3 也可以看作是 ANAMMOX 生物量在滤层不同深度的分布情况.由于进水中携带一定量的溶解氧(进水 DO 为 2~4 mg/L),对 ANAMMOX 菌产生一定的可逆性抑制^[4,5,12~14],因此 0~40 cm 的滤层虽然进水氮负荷较高,但活性并不是最高的.这段滤层内的微生物也相对最为复杂,推测为异养菌、硝化菌和 ANAMMOX 菌共存.随着异养菌和硝化菌对进水中溶解氧的消耗,逐渐为 ANAMMOX 菌创造了良好的缺氧环境,从而 ANAMMOX 活性逐渐提高,直至基质 NH_4^+ 和 NO_2^- 消耗到一定浓度以下时,由于氮负荷较低活性才开始降低.由此可见,滤层内的 ANAMMOX 活性和生物量分布状况由溶解氧和氮负荷共同决定.



2.2 滤层内的 COD 及 pH 变化

试验滤柱沿滤层深度的 COD 和 pH 变化情况如图 4 所示.随着厌氧氨氧化反应的进行,水中的 COD 和 pH 分别呈降低和升高趋势,这分别是由于伴随其同时进行的异养反硝化和 H^+ 的消耗造成的.另外,从图 4 变化曲线的形状上看,二者与各氮素化合物浓度沿滤层的变化情况具有一定的相关性.

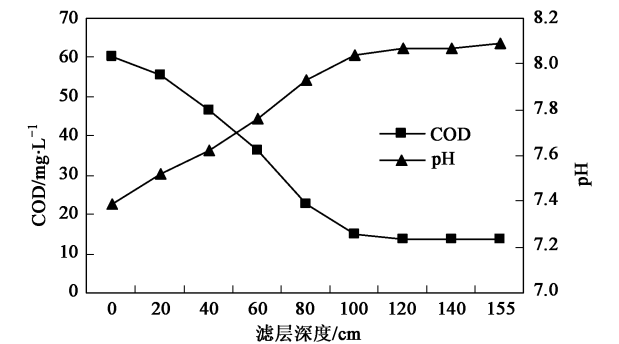


图 4 滤层内的 COD 及 pH 变化情况
Fig.4 Changes of COD and pH along the filter layer

2.3 滤层内 COD 及 pH 与基质浓度之间的关系

为了考察上向流厌氧氨氧化生物滤柱中 COD 及 pH 值与氮素化合物浓度之间的关系,分析了 26 组不同滤层深度下 COD 及 pH 值和氨氮浓度的数据,如图 5 和图 6 所示.图 5 是将 26 组数据汇总进行相关分析的结果,从点的分布上可以看出二者与氨氮浓度都具有线性相关性,但是 pH 值与氨氮浓度的线性相关系数却非常低($R^2 = 0.378 8$),显然是矛盾的.分析认为:这是由于各组数据的初始进水 pH 条件差异较大,造成各组数据纵截距也相距甚远,从而数据汇总后进行相关性分析会引起较大误差.因此,为了能够准确地反映二者与氮素化合物浓度之间的关系,将 26 组试验数据分别进行了相关性分析和误差分析,如图 6 和表 1 所示.图 6 中每组数据包含 9 个数据点,即 9 个不同滤层深度下的 COD、

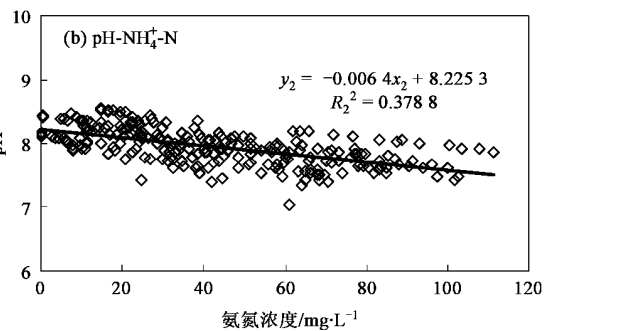


图 5 多组数据汇总进行相关分析结果

Fig.5 Results of correlation analysis from the multi-matrix aggregated data

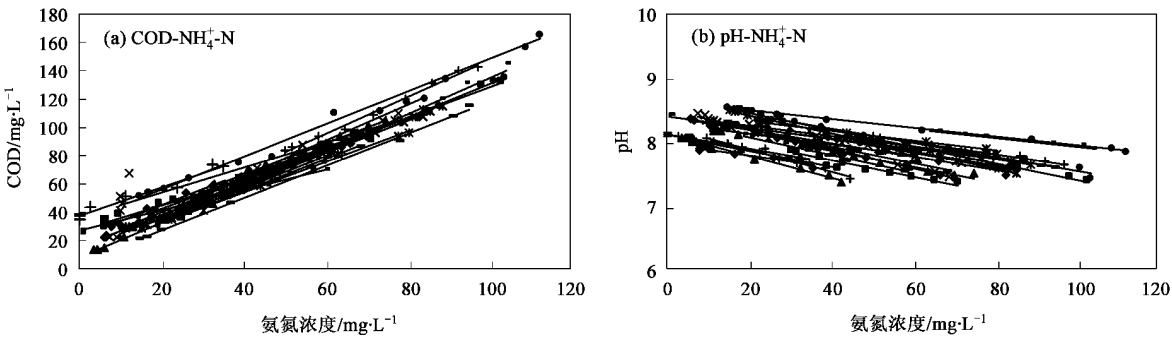


图 6 各组数据分别进行相关分析结果

Fig.6 Results of correlation analysis from the multi-matrix respective data

表 1 斜率数据的统计学分析结果

Table 1 Statistical analysis results of the slope data		
项目	COD-NH ₄ ⁺ -N	pH-NH ₄ ⁺ -N
样本数(<i>n</i> -1)	25	25
样本均值($\bar{X}_i$)	1.113 8	-0.111 3
<i>R</i> ² 均值	0.982 3	0.985 0
样本标准差(<i>S</i>)	0.129 2	0.002 9
斜率(μ)的置信区间 ¹⁾	(1.113 8 ± 0.052 2)	(-0.111 3 ± 0.001 2)
标准差(σ)的置信区间 ¹⁾	(0.101 3, 0.178 3)	(0.002 3, 0.004 1)

1)置信度为 95%

pH 和氨氮浓度值. 相关分析得出 26 组数据的线性相关系数 R^2 均较高, 平均线性相关系数 $R^2 > 0.98$. 另外, 从图 6 中还可以看出, 各组数据线性拟合线的斜率趋于某个恒定的数值, 而纵截距值显然和进水的 COD 和 pH 初始值有关, 因此对斜率数据进行统计学分析.

设这 26 个斜率样本值 X_i 服从 $N(\mu, \sigma^2)$ 的正态分布, 那么样本均值($\bar{X}_i$)和样本方差(S^2)分别是 μ 和 σ^2 的无偏估计^[15]. 根据数理统计学规律, $(\bar{X} - \mu)/(S/\sqrt{n})$ 服从 $t(n - 1)$ 分布, $(n - 1)S^2/\sigma^2$ 服从 $\chi^2(n - 1)$ 分布, 从而可以得出 μ 和 σ 置信度为 95% 下的置信区间, 详见表 1 所示.

从而, 得出 COD、pH 与氨氮浓度之间的关系式分别为:

$$y_1 = (1.113\,8 \pm 0.052\,2)x + (18.081\,7 \pm 3.577\,4) \tag{2}$$

$$y_2 = -(0.111\,3 \pm 0.001\,2)x + (8.423\,0 \pm 0.076\,1) \tag{3}$$

式中, y_1 和 y_2 分别为 COD 浓度和 pH 值, x 为氨氮浓度.

由此可知, 试验厌氧氨氧化生物滤柱中, 沿滤层深度 COD 和 pH 与氮素化合物浓度均具有良好的线性相关关系, 且拟合直线的斜率趋于某一固定值, 纵

截距取决于进水初始水质.

3 结论

(1)上向流厌氧氨氧化生物滤池中 ANAMMOX 活性和生物量随滤层深度呈“山脊”状不均匀分布, 是由溶解氧和氮负荷共同决定的.

(2)厌氧氨氧化过程中, 由于异养反硝化的存在和 H^+ 消耗, COD 和 pH 分别呈降低和升高趋势.

(3)上向流厌氧氨氧化滤柱中, 进水 COD < 100 mg/L 时对厌氧氨氧化过程影响不大, 且伴随有 COD 的同步去除现象, COD 和 pH 值与氮素化合物浓度之间呈良好的线性相关关系. 经统计学分析得出, 本试验中 COD-NH₄⁺-N 和 pH-NH₄⁺-N 拟合直线的斜率分别为 $1.113\,8 \pm 0.052\,2$ 和 $-0.111\,3 \pm 0.001\,2$, 置信度为 95%, 平均相关系数 R^2 分别为 0.982 3 和 0.985 0.

参考文献:

[1] Strous M, Fuerst J A, Kramer E H M, *et al.* Missing lithotroph identified as new planctomycete [J]. *Nature*, 1999, **400**: 446-449.

[2] Graaf A A, Bruijn P, Robertson L A, *et al.* Metabolic pathway of anaerobic ammonium oxidation on the basis of ¹⁵ N studies in a fluidized bed reactor [J]. *Microbiology*, 1997, **143**: 2415-2421.

[3] Graaf A A, Bruijn P, Robertson L A, *et al.* Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor [J]. *Microbiology*, 1996, **142**: 2187-2196.

[4] Strous M, Heijnen J J, Kuenen J G, *et al.* The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1998, **50**: 589-596.

[5] Strous M, Kuenen J G, Jetten M S M. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1999, **65**: 3248-3250.

[6] Egli K, Fanger U, Alvarez P J J, *et al.* Enrichment and characterization of an anammox bacterium from a rotating biological contactor treating ammonium rich leachate [J]. *Arch Microbiol*, 2001, **175**: 198-207.

[7] Jetten M S M, Strous M, Pas-Schoonen K T, *et al.* The anaerobic

oxidation of ammonium [J]. FEMS Microbiol Rev, 1999, **22**: 421-437.

[8] Slikers A O, Third K A, Abma W, *et al*. CANON and anammox in a gas lift reactor [J]. FEMS Microbiol Lett, 2003, **218**: 339-344.

[9] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 233-239.

[10] 田智勇. 常温低基质浓度下生活污水的厌氧氨氧化生物脱氮研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2008. 63-68.

[11] Dapena-Mora A, Campos J L, Mosquera-Corral A, *et al*. Stability of the anammox process in a gas-lift reactor and a SBR [J]. Journal of Biotechnology, 2004, **110**: 159-170.

[12] Jetten M S M, Strous M, van de pas-Schoonen K T, *et al*. The anaerobic oxidation of ammonium [J]. FEMS Microbiology Review, 1999, **22**(5): 421-437.

[13] Khin T, Annachhatre A P. Novel microbial nitrogen removal processes [J]. Biotechnology Advances, 2004, **22**: 519-532.

[14] Strous M, van Gerven E, Kuenen J G, *et al*. Effects of aerobic and micro-aerobic conditions on anaerobic ammonium oxidizing (anammox) sludge [J]. Appl Environ Microbiol, 1997, **63**: 2446-2448.

[15] 盛骤, 谢式千, 潘承毅. 概率论与数理统计[M]. 北京: 高等教育出版社, 1989. 173-175.