

磷元素在饮用水生物处理中的限制因子作用

于鑫, 张晓健, 王占生(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084, E-mail: flyingyuxin @ hot mail .com)

摘要:应用细菌生长潜力(BGP)法,考察了磷元素在淮河流域某地面水厂饮用水生物处理工艺中的限制因子作用.原水添加 $50\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-P}$ 后,BGP 可以提高 54%,添加其它无机元素和添加磷元素对 BGP 的影响没有显著差异;原水添加 $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 对 BGP 的影响要小于添加 $50\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-P}$ 的影响;原水添加磷后生物滤池对 COD_{Mn} 的去除率比对照生物滤池提高了 7.5%,其出水明显表现为碳限制型,对照生物滤池出水则为磷限制型.结果说明磷元素是该水厂饮用水生物处理的限制因子,且限制作用强于碳元素,可以通过外加磷源的方法提高饮用水生物处理工艺对有机物的去除效率.

关键词:饮用水;生物处理;生物滤池;限制因子;磷元素;碳元素;生物稳定性

中图分类号:TU991.2 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2003)01-06-0057

Phosphorus as a Limiting Nutrient in Drinking Water Biological Treatment

Yu Xin, Zhang Xiaojian, Wang Zhansheng(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: flyingyuxin @hot mail .com)

Abstract: Bacterial Growth Potential (BGP) method was used to investigate the limiting effect of phosphorus in the biological process for drinking water treatment in a water plant in Huai River basin. BGP was increased by 54% when $50\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-P}$ was added to the raw water, while addition of other inorganic nutrients had no significant difference from the addition of phosphorus. The effect of addition of $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ to raw water was not so strong as that of $50\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-P}$. The COD_{Mn} removal rate of the biological filter was 7.5 percentiles higher than the control one and carbon was the main limiting nutrient in its effluent when phosphorus was added to the raw water, while phosphorus was the main limiting nutrient in the effluent of the control filter. These results suggested that phosphorus was a limiting nutrient and had a stronger limiting effect than carbon on the biological process in this plant thus the removal efficiency of the organic matters could be increased by adding phosphorus to the influent.

Key words: drinking water; biological treatment; biological filter; limiting factor; phosphorus; carbon; biological stability

饮用水的原水一般较清洁,即使在微污染状态下,C、N、P 等营养元素浓度也远远低于污水生物处理系统,所以饮用水生物处理工艺中的微生物生态系统处于贫营养状态,微生物生长发育和新陈代谢属于基质限制型,一般认为碳元素,即有机物是最主要的限制因子,判断水样可生物降解性的指标可生物降解溶解性有机碳(BDOC)^[1]和生物稳定性的指标可同化有机碳(AOC)^[2]实际上就是建立在这一假设基础之上的.但有研究表明,在给水管网中添加了一定量的磷盐之后,生物活性炭对配水中 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 的降解速率提高^[3];磷在一些管网系统对细菌再生长(regrowth)有明显的限制作用^[4],说明磷在某些情况下也可能是饮用水生物处理的限制

因子.本研究主要采用了分析水样限制性营养元素的细菌生长潜力法证明并分析了磷在淮河流域某地面水厂饮用水生物滤池小试工艺中的限制因子作用.

1 材料和方法

1.1 原水水质

实验用原水为淮河流域某市地面水厂的沉淀池出水,水质如表 1.

1.2 水质指标的测定方法

表 1 中各水质指标的测定均采用国家标准

基金项目:清华大学“985”基金重点项目

作者简介:于鑫(1973~),男,满族,博士生,研究方向为给水理论与技术.

收稿日期:2002-03-18;修订日期:2002-05-16

方法^[5,6].

1.3 细菌生长潜力(BGP)方法

细菌生长潜力(Bacterial Growth Potential, BGP)的测定主要参照 Sathasivan 和 Ohgaki 的

方法^[4],原方法中使用表面荧光显微镜进行直接总细菌计数,设备昂贵,不易获得.本研究中的细菌计数采用平板菌落计数法(HPC) ,使之在常规实验室条件下即可完成.

表 1 实验期间原水水质

Table 1 Quality of the raw water during the experiments

项目	COD _{Mn} / mg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N / mg·L ⁻¹	NO ₂ ⁻ -N / mg·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N / mg·L ⁻¹	Soluble-P / μg·L ⁻¹	浊度 / NTU	温度 / ℃	DO / mg·L ⁻¹	pH
最高	5.40	0.30	0.07	0.36	32.00	5.94	31.50	8.66	8.20
最低	2.25	0.07	0.00	0.11	8.83	1.73	19.70	4.01	7.74
平均	3.88	0.18	0.01	0.19	15.01	3.51	27.15	6.75	7.91

(1)玻璃器皿准备 由于水样中微生物可利用的营养物质水平很低,所以实验所用的玻璃器皿均应经过如下处理:①洗涤剂浸泡过夜;②自来水,纯水洗涤;③稀盐酸溶液浸泡过夜;④自来水,纯水洗涤;⑤210℃烘干过夜.

(2)水样制备 取适量水样盛放在 1000 mL 玻璃取样瓶中,根据不同需要按照表 2 所示浓度加入 C₆H₁₂O₆ 或各种无机营养盐. BGP(All) 表示水样添加如表 2 所示多种无机营养元素后的细菌生长潜力;除另有说明外, BGP(P) 和 BGP(C) 分别表示水样中添加 50μg·L⁻¹ KH₂PO₄-P 或 20 mg·L⁻¹ C₆H₁₂O₆ 的细菌生长潜力; BGP(n) 表示原水的细菌生长潜力,不需要添加任何物质.

表 2 测定不同 BGP 需要添加的营养物质

Table 2 Nutrients needed for the determination of different BGPs

指标	成分	浓度 / μg·L ⁻¹
BGP(All)	KNO ₃	1011.0
	KH ₂ PO ₄ -P	50.0
	Na ₂ SO ₄	450.0
	CaCl ₂ ·2H ₂ O	185.0
	MgCl ₂ ·6H ₂ O	415.0
	FeCl ₃ ·6H ₂ O	245.0
	CoCl ₂ ·6H ₂ O	20.4
	CuCl ₂ ·2H ₂ O	27.1
	MnSO ₄ ·5H ₂ O	1109.5
	ZnCl ₂	10.6
BGP(P) ¹⁾	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	1.0
	KH ₂ PO ₄ -P	50.0
	C ₆ H ₁₂ O ₆	20,000

1) 测定 P、C 与 BGP 的剂量-反应关系时除外.

将水样加入 18 mm×150 mm 的试管中,每个水样为 1 组,每组 2 个试管,每管 10 mL.

将所有试管 121℃,15 min 灭菌,冷却后放入冰箱 4℃保存待用.

(3)接种物制备 取水样同时用 250 mL 三角瓶取沉淀池出水,加入 18 mm×150 mm 试管中作为接种物,每支试管 10 mL,试管数按需要准备,20℃培养 5 d,使沉淀池出水中的限制因子浓度降至最低水平,其它营养元素降至尽可能低的水平,同时其中的细菌处于稳定期.

(4)接种及培养 将培养好的接种物按每支 2 mL 的剂量转接到盛有水样的试管中,接种好的试管 20℃培养 5 d.

(5)计数 培养好的水样以平板菌落计数法培养计数^[5],以 CFU·mL⁻¹ 的数值作为水样的 BGP.

1.4 生物滤池小试工艺

主体设备为 2 个并联的颗粒活性炭(GAC)-石英砂双层滤料生物滤池,反应器直径 150 mm,液面高 2500 mm,反应区 GAC 高 550 mm,石英砂高 350 mm,滤速 7.5~8.5 m/h. 工艺流程见图 1.

2 结果和讨论

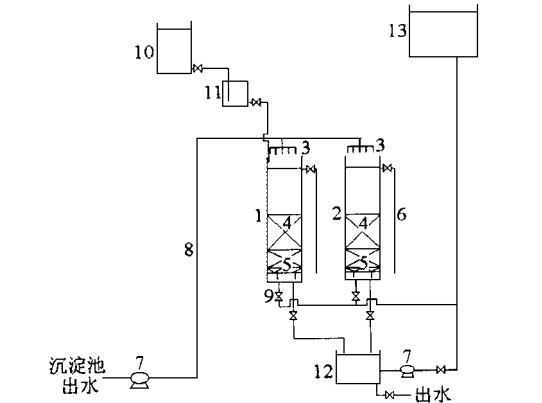
2.1 磷限制因子作用

微生物的生长发育需要多种营养物质,除了碳元素和氮元素外,还需要 P、S、K、Na、Ca、Mg 等大量元素(胞内浓度 10⁻³~10⁻⁴ mol·L⁻¹) 和 Mn、Cu、Co、Zn、Mo 等微量元素(胞内浓度 10⁻⁶~10⁻⁸ mol·L⁻¹)^[7].微生物通过异化作

用(catabolism)将摄取的营养物质氧化分解,为细胞的各种生命活动提供能量,另外大分子物质分解的中间产物以及微生物由胞外直接摄取的小分子物质可以通过同化作用(anabolism)合成为细胞的组分.微生物的细胞组成是相对稳定的,如 McCarty 曾提出过细菌化学实验式 $C_{60}H_{87}O_{23}N_{12}P^{[8]}$;其代谢活动的强度也是在一定范围内波动,因而微生物对各种营养物质的摄取是按照一定的比例进行的,一般认为好氧条件下 $C(BOD_5):N:P$ 应满足 $100:5\sim10:1^{[8,9]}$.生活污水和城市废水的污染物浓度比较高,含有充分多的上述营养元素,一般不必考虑元素比例,但对于属于基质限制型的饮用水生物处理系统,各种营养元素都处于较低水平,对微生物来说都存在着成为限制因子的可能性,当营养元素的配比不能满足合适的比例时,相对水平较低的元素就会成为微生物生长和代谢活动的主要限制性元素.

们差值的大小可以代表这些元素限制因子作用的强弱.

图 2 表示的是 P 与其它无机营养元素对原水 BGP 影响的实验结果.添加 P 和上述多种元素后,原水的 BGP 可由 $4.07\times10^3CFU\cdot mL^{-1}$ 上升到 6.40×10^3 和 $6.78\times10^3CFU\cdot mL^{-1}$,单独加 P 后也可以上升到 $6.67\times10^3CFU\cdot mL^{-1}$,BGP(P) 和 BGP(All) 没有显著差异,说明除 P 以外的其他元素在原水中的水平足够高,对微生物的生长发育没有限制因子作用,P 是该水样进行生物处理时微生物生长发育的限制因子.



1. 生物滤池 1(BF1) 2. 生物滤池 2(BF2) 3. 布水器
GAC 5. 石英砂 6. 承托层(内含长柄滤头) 7. 溢流管
8. 磁力提升泵 9. 输水管线 10. 阀门 11. 加药箱
添加 KH_2PO_4 12. 恒位槽 13. 集水箱 14. 反冲洗水箱

图 1 生物滤池工艺示意图

Fig.1 Scheme of the pilot-scale biological filters

由 BGP 方法可以知道,BGP 代表的是微生物在尽可能利用水样中有机物后所能达到的最大的生长量,那么 BGP(All)、BGP(P) 与 BGP(n) 的差值代表的就是由于各无机营养元素的限制因子作用使微生物少利用的 AOC 的量,它

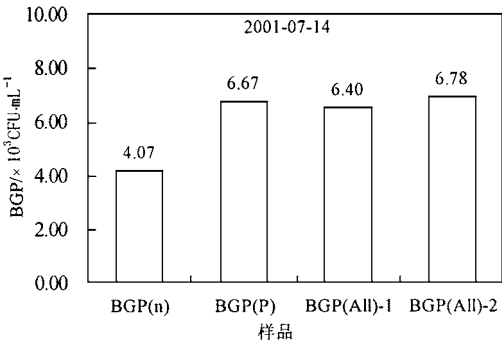


图 2 P 与其它无机营养元素对原水 BGP 结果的影响

Fig.2 Effect of phosphorus and other inorganic nutrients on BGPs

P 的限制因子作用详见图 3,在 7 月~10 月的 6 次实验中,BGP(P) 比 BGP(n) 最低增加了 41%,最高增加了 64%,平均增幅为 54%.

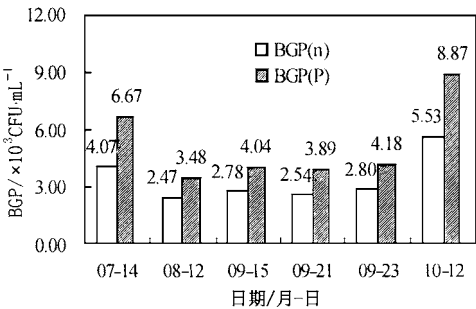


图 3 P 元素的限制因子作用

Fig.3 Limiting effect of phosphorus

P 元素与 BGP 的剂量-反应关系见图 4.在 $0\sim1000\mu g\cdot L^{-1}$ 的范围内,外加 P 源对 BGP 都

产生影响,BGP 随着水样中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量的上升而提高.曲线明显符合表示微生物比增值率的 Monod 方程的形式^[10]:在低浓度区,BGP 对 P 元素水平上升的反应非常敏感,而在高浓度区的反应敏感度下降,即 BGP 在低浓度区随 P 元素水平的上升而提高的幅度明显大于高浓度区.

在加入一定量的 P 以后,原水中 C:P 将渐渐变小,直至远远小于一般认为的微生物生长所需要的 100:1,此时磷元素的限制因子作用将逐渐减弱,直至不再是微生物生长发育的限制因子,其限制作用将由另一种主要的营养元素 C 取代,根据生态学的耐受性定律^[11]:当某种生物对某一个生态因子不是处于最适度(optimum)状态下时,对其它生态因子的耐受性限度可能随之下降.此时 C 元素作为主要的限制性生态因子对微生物来说处于非最适度状态下,微生物对其它生态因子(如 P 元素)的利用程度也会随之下降.而且,随着 P 元素的增加,即 C:P 的减小,这种趋势越为明显,其意义是单位质量 P 源对水样中微生物生长发育的限制因子作用随 P 元素浓度的上升而降低.说明对原水添加的 P 源浓度较低时,单位质量 P 源对 BGP 的影响和对水样中微生物生长发育的限制因子作用更为显著.

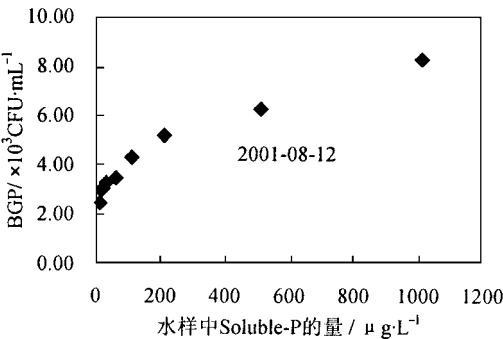


图 4 磷元素与 BGP 的剂量-反应关系

Fig. 4 Dose-reaction relationship of phosphorus to BGP

2.2 P 元素和 C 元素限制因子作用的比较

图 5、图 6 说明,除了磷元素外,碳元素也是原水中微生物生长发育的限制因子之一.对于

实验用原水,外源加入的 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 在 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (相当于 C $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的剂量下即可使水样的 BGP 达到最大值,此后 BGP 不再随加入 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 量的增加而增加.按 C:P=100:1 计算,P 的浓度在 $40\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水平如果还能显著影响微生物的生长,则 C、P 2 元素的限制因子作用相当,但实际上,上文已经证明,外源添加磷元素至 $1000\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,磷元素仍表现出一定的限制因子作用;而且,原水中加入 $50\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 P 的 BGP 比加入 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 的 BGP 高 13%,因此可以认为,在本研究处理的原水中,P 是更重要的限制因子.

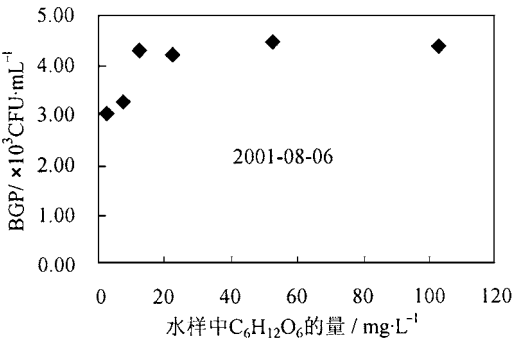


图 5 碳元素与 BGP 的剂量-反应关系

Fig. 5 Dose-reaction relationship of carbon to BGP

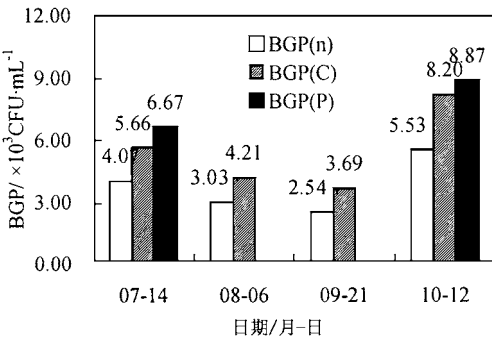


图 6 P 元素与碳元素限制因子作用的比较

Fig. 6 Comparison of the limiting effects of carbon and phosphorus

2.3 P 对生物滤池的 COD_{Mn} 去除效率及出水限制因子转变的影响

根据上文 P 是原水中微生物生长限制因子的结论,可以在原水中添加一定量的磷酸盐,促

进生物滤池中微生物的新陈代谢,提高反应器对有机物的去除效率.

在 BF1 添加磷酸盐之前,并联的 2 个反应器 BF1、BF2 对 COD_{Mn} 的去除率都在 15 % 左右,差别不大^[12],在 BF1 添加一定量的磷酸盐后,如表 3, BF1 对 COD_{Mn} 的去除率超过了

20 %,比对照生物滤池 BF2 高出 7.5 个百分点,去除量高 0.32 mg·L⁻¹.出于对出水水质的考虑,原水中添加 P 的量一般在 15 μg·L⁻¹ 左右,最终浓度不到 27 μg·L⁻¹,经过生物滤池的处理后,出水中 PO₄³⁻-P 的浓度为 10.58 μg·L⁻¹,低于原水的平均浓度 12.89 μg·L⁻¹.

表 3 磷元素对生物滤池出水水质的影响

Table 3 Effect of phosphorus on effluent quality of biological filter

日期 /月-日	COD _{Mn}					PO ₄ ³⁻ -P / μg·L ⁻¹			
	进水	BF1 出水	BF1 去	BF2 出水	BF2 去	BF1	BF1	BF2	BF2
	/ mg·L ⁻¹	/ mg·L ⁻¹	除率/ %	/ mg·L ⁻¹	除率/ %	进水 ¹⁾	出水	进水 ¹⁾	出水
09-21	4.40	3.45	21.59	3.73	15.23	148.49	79.10	11.78	5.13
10-06	4.51	3.44	23.73	3.78	16.19	25.70	11.04	14.74	7.35
10-09	3.60	2.80	22.22	3.18	11.67	29.40	11.36	12.52	4.02
10-12	4.25	3.35	21.18	3.62	14.82	24.38	9.34	12.52	4.02
平均	4.19	3.26	22.20	3.58	14.62	26.49 ²⁾	10.58 ²⁾	12.89	5.13

1) BF2 进水为原水, BF1 进水为原水中加入一定量 KH₂PO₄-P
2) 不包括 09-21 数据

由于 2 个反应器对 COD_{Mn} 去除效率的差异是由原水中添加 P 引起的, BF1 比 BF2 多去除的量实际上是原水中由于磷的限制因子作用而不能被反应器中的微生物所利用的有机物.从图 7 可以看出,经过 2 个反应器的处理, BF1 和 BF2 出水的 BGP 都远远低于原水,而 BF1 出水的 BGP 又明显低于 BF2,即 BF1 出水中微生物可以利用的有机物的量低于 BF2 出水, BF1 出水的生物稳定性提高.

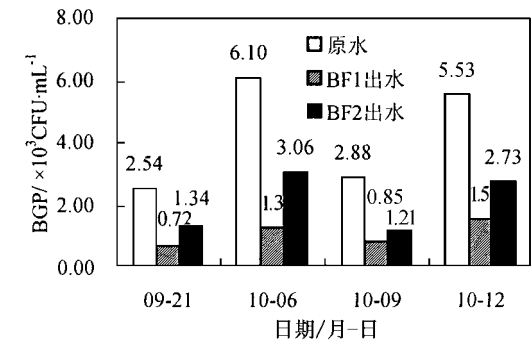


图 7 P 元素对生物滤池出水生物稳定性的影响
Fig.7 Effect of phosphorus on the biological stability of the effluent of the biofilter

图 8 是原水和 BF1、BF2 出水的 BGP(n)、BGP(C)、BGP(P) 数据.原水加 C 和加 P 后

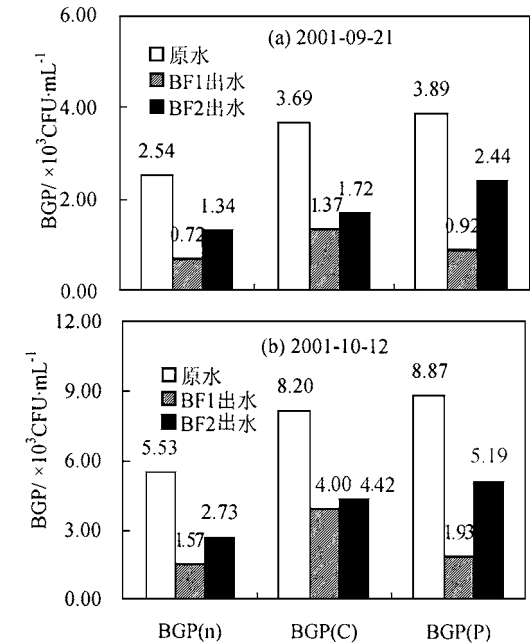


图 8 原水经不同生物滤池处理后限制因子的改变
Fig.8 Conversion of limiting nutrient of the raw water after the treatment of different biofilters

BGP 分别平均增加了 47 %和 58 %,可以认为,C 和 P 都对原水有一定的限制因子作用;经过生物滤池处理后,BF1 的出水加 C 和加 P 后的 BGP 分别增加了 135 %和 24 %,说明 BF1 出水为碳限制型,而 BF2 出水加 C 和加 P 后的 BGP 则分别增加了 51 %和 87 %,说明此时 BF2 的出水更接近于磷限制型.这种限制因子的转变从另一个角度说明了原水加 P 确实能促进生物滤池对可生物降解有机物的利用和原水中 P 是微生物生长发育的限制因子.

3 结论

(1) 针对实验用原水,加入多种无机元素和单独加入 P 元素对水样 BGP 的影响没有显著差异,原水中加入 $50\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 -P 后,BGP 提高了 54 %,说明 P 是原水中微生物生长发育的限制因子.

(2) P 和 C 对原水中微生物的生长发育都有一定的限制因子作用,P 的作用更强.

(3) 原水中加入一定量的磷酸盐后,生物滤池对 COD_{Mn} 的去除效率得到明显提高,去除率由原来的不到 15 %提高到超过 20 %,比对照生物滤池高 7.5 个百分点.

(4) 原水加 P 后经生物滤池处理,C 成为出水中最主要的限制因子;原水不加 P 经生物滤池处理,P 在出水中的限制因子作用更强.

参考文献:

- 1 Servais P, Billen G, Hascoët M-C. Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters. *Water Research*, 1987, **21**(2):445 ~ 450.
- 2 van der Kooij D, Visser A, Hijnen W A M. Determining the Concentration of Easily Assimilable Organic Carbon in Drinking Water. *J. AWWA*, 1982, **74**(4):540 ~ 545.
- 3 Nishijima W, Shoto E, Okada M. Improvement of Biodegradation of Organic Substance by Addition of Phosphorus in Biological Activated Carbon. *Water Science and Technology*, 1997, **36**(12):251 ~ 257.
- 4 Sathasivan A, Ohgaki S. Application of New Bacterial Regrowth Potential Method for Water Distribution System — a Clear Evidence of Phosphorus Limitation. *Water Research*, 1999, **33**(1):137 ~ 144.
- 5 卫生部卫生法制与监督司. 生活饮用水卫生规范. 北京:2001.
- 6 中国标准出版社. 水质分析方法国家标准汇编(1996). 北京:中国标准出版社,1996.
- 7 马文漪,杨柳燕. 环境微生物工程. 南京:南京大学出版社,1998.30 ~ 34.
- 8 顾夏生. 废水生物处理数学模式(第二版). 北京:清华大学出版社,1992.86 ~ 88.
- 9 Beardsley M L, Coffey J M. Bioaugmentation: optimizing biological wastewater treatment. *Pollution Engineering*, 1985, **17**(6):30 ~ 33.
- 10 Ratledge C, Kristiansen B. Basic biotechnology. Cambridge: Cambridge University Press, 2001. 216 ~ 222.
- 11 孙儒泳. 动物生态学原理(第二版). 北京:北京师范大学出版社,1992.20 ~ 25.