

# 颗粒污泥厌氧氨氧化动力学特性及微量 NO<sub>2</sub> 的影响

祖波<sup>1,3</sup>, 张代钧<sup>1,2\*</sup>, 阎青<sup>1</sup>

(1. 重庆大学环境科学系, 重庆 400030; 2. 重庆大学西南资源开发及环境灾害控制工程教育部重点实验室, 重庆 400030; 3. 重庆交通大学河海学院, 重庆 400074)

**摘要:** 采用批试验方法, 研究了颗粒污泥厌氧氨氧化动力学特性及微量 NO<sub>2</sub> 的影响. 用 Haldane 模型描述厌氧氨氧化反应动力学, 得到最大氨氮反应速率  $6.65 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$ 、氨氮半饱和和常数  $87.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和抑制常数  $1\ 123 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 亚硝态氮半饱和和常数  $15.39 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和抑制常数  $159.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 微量 NO<sub>2</sub> 对厌氧氨氧化具有强化作用, 基于 Haldane 模型建立了厌氧氨氧化的 NO<sub>2</sub> 强化函数, 估计了强化函数中的最大强化系数 48.79、NO<sub>2</sub> 半饱和和常数  $2\ 480 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、NO<sub>2</sub> 抑制常数  $4.22 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  和基础速率系数 0.018 2. 试验中大部分的 NO<sub>x</sub> 出现损失.

**关键词:** 厌氧氨氧化; 动力学; 微量 NO<sub>2</sub>; 强化厌氧氨氧化

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)03-0683-05

## Effect of Trace NO<sub>2</sub> and Kinetic Characteristics for Anaerobic Ammonium Oxidation of Granular Sludge

ZU Bo<sup>1,3</sup>, ZHANG Dai-jun<sup>1,2</sup>, YAN Qing<sup>1</sup>

(1. Department of Environmental Science, Chongqing University, Chongqing 400030, China; 2. Key Laboratory of Southwest-China Resources Exploitation & Environmental Disaster Control Engineering, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400030, China; 3. School of River and Ocean Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing, 400074)

**Abstract:** The effect of trace NO<sub>2</sub> and kinetic characteristics for anaerobic ammonium oxidation of granular sludge was investigated by batch experiment. The sludge anammox rates could be described by the Haldane model. The kinetic parameters were determined, where the maximum anammox rate was  $6.65 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$ . The half saturate coefficient and inhibition coefficient for ammonium nitrogen were  $87.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $1\ 123 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  respectively, and the half saturate coefficient and inhibition coefficient for nitrite nitrogen were  $15.39 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $159.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  respectively. Trace NO<sub>2</sub> apparently enhanced anammox under trace NO<sub>2</sub> atmosphere conditions. The function for NO<sub>2</sub> to enhance anammox was suggested by the Haldane based model. The parameters in the function were estimated, where the maximum enhancing anammox coefficient was 48.79, and the half saturate coefficient and inhibition coefficient for NO<sub>2</sub> were  $2\ 480 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  and  $4.22 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  respectively, and the basic rate coefficient was 0.018 2. The most of NO<sub>x</sub> in the experiment was lost.

**Key words:** anaerobic ammonium-oxidizing; kinetics; trace NO<sub>2</sub>; enhancing anaerobic ammonium oxidation

在传统硝化反硝化工艺中, 硝化反应需消耗大量的氧, 反硝化时消耗大量有机碳源. 鉴于以上传统硝化反硝化的缺点, 目前已经发展了 2 种微生物脱氮新途径: 一是利用好氧氨氧化菌的反硝化能力脱氮; 二是在厌氧氨氧化菌功能微生物的作用下, 亚硝酸盐与氨发生厌氧氨氧化反应脱氮<sup>[1]</sup>. 近年来, 已发现厌氧氨氧化菌与甲烷菌、反硝化菌具有协同耦合作用<sup>[2,3]</sup>. 已有研究发现在 *anammoxidans* 的厌氧氨氧化系统中当 NO<sub>2</sub> 浓度增加时, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的消耗速率和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的产生速率增加, NO<sub>2</sub> 对厌氧氨氧化菌具有强化作用<sup>[4]</sup>. 本课题组接种好氧活性污泥于 EGSB 反应器中, 在低浓度 COD 下, 合理控制负荷速率能成功启动 EGSB 反应器<sup>[5]</sup>; 在启动好的 EGSB 反应器进水中供给含有亚硝酸钠和氯化氨的合成废水, 反应器运行条件控制在 32 ~ 35℃, pH 7.5 ~ 8.3,

ORP - 40 ~ - 150 mV, 水力停留时间(HRT)4.2 h, 上升流速  $4.86 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ , 经过 270 d 运行, 富集到具有厌氧氨氧化与甲烷化反硝化活性的污泥<sup>[6]</sup>. 通过 16S rRNA 的分子生物学方法测试得到 1 种新的厌氧氨氧化菌, 并命名为“anaerobic ammonium-oxidizing *Planctomycete cquenviron-1*”<sup>[7]</sup>. 本研究考察了此厌氧氨氧化菌的动力学特性, 分析了微量 NO<sub>2</sub> 对厌氧氨氧化的影响.

## 1 材料与方法

### 1.1 污泥厌氧氨氧化动力学试验

收稿日期: 2007-05-31; 修订日期: 2007-09-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(50378094); 重庆大学研究生科技创新基金项目(200609Y1A0260185)

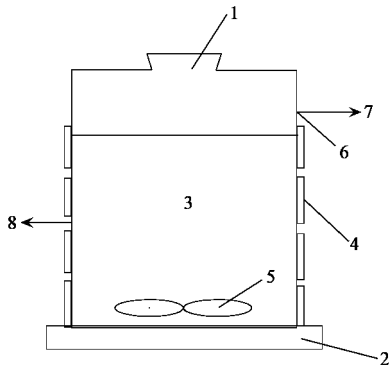
作者简介: 祖波(1980 ~ ), 男, 博士, 主要研究方向为废水处理理论与技术, 环境生物技术, E-mail: boby123321@sina.com.cn

\* 通讯联系人, E-mail: dzhang@cqu.edu.cn

批试验反应装置如图 1, 热水循环保持反应器内部温度 32~35℃, 用  $\text{NaHCO}_3$  控制反应器 pH 7.0~7.5, 水质碱度调至 1000~2000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\text{CaCO}_3$ ). 加入经富集好的 EGSB 反应器中的 1.1973 g 颗粒污泥<sup>[4]</sup>, 加入合成废水 0.5 L,  $\text{N}_2$  吹脱 30 min 去除溶解氧.

### 1.1.1 氨氮对厌氧氨氧化速率的影响

合成废水主要组分: 亚硝态氮 ( $\text{NaNO}_2$ ) 26  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub> $\text{SO}_4$  7.6  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  3.04  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  3.96  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{NaHCO}_3$  2000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 含微量元素的溶液 2.0  $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ . 微量元素溶液组成: EDTA 5.0  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  5.0  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  2.2  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1.6  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  5.5  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  5.0  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  1.6  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  5.0  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; ( $\text{NH}_4$ )<sub>6</sub> $\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  1.1  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.42  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . 变化氨氮 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 浓度分别为: 4.51、20.7、50、116.8、184.8、230.8、280.3、568.6 和 980  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .



1. 磨砂具塞进样口 2. 磁力搅拌器 3. 反应器  
4. 橡胶恒温水浴管 5. 转子 6. 取样口  
7. 取样口 8. 取样口

图 1 批试验反应器

Fig.1 Batch test reactor

### 1.1.2 亚硝态氮对厌氧氨氧化速率的影响

合成废水主要组分: 氨氮 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 230  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub> $\text{SO}_4$  7.6  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  3.04  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  3.96  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{NaHCO}_3$  2000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 含微量元素的溶液 2.0  $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ . 微量元素溶液的组成同上. 变化亚硝态氮浓度 ( $\text{NaNO}_2$ ) 分别为: 4、6.6、12.5、18.5、26、37.7、40 和 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 1.2 微量 $\text{NO}_2$ 影响厌氧氨氧化的试验

污泥接种和  $\text{N}_2$  吹脱去除氧方法同 1.1, 微量

$\text{NO}_2$  气体以 60  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的流速通入反应器, 气体组分如表 1. 合成废水组成: 亚硝态氮 ( $\text{NaNO}_2$ ) 26  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 氨氮 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 230  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub> $\text{SO}_4$  7.6  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  3.04  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  3.96  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{NaHCO}_3$  2000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 微量元素溶液 2.0  $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ . 微量元素溶液的组成同上.

表 1 实验所用气体组分

Table 1 Information of gas

气瓶序号	$\text{NO}_2$ 质量浓度 / $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\text{CO}_2$ 质量浓度 / $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	平衡气
1	0	616.2	$\text{N}_2$
2	30.81	616.2	$\text{N}_2$
3	51.3	616.2	$\text{N}_2$
4	102.7	616.2	$\text{N}_2$
5	205.4	616.2	$\text{N}_2$
6	308.1	616.2	$\text{N}_2$

用 *N*-(1-萘基)-乙二胺比色法测定  $\text{NO}_2^-$ -N, 重铬酸钾法测定 COD, 重量法测定 MLSS, 精密 pH 计测定 pH, 温度和氧化还原电位, 酸碱滴定法测定碱度, 钠氏试剂光度法测定  $\text{NH}_4^+$ -N, 气体收集器测定流速, NO/ $\text{NO}_2$  分析仪测定 NO/ $\text{NO}_2$ <sup>[8]</sup>. 氨氧化速率是单位时间内, 每 mg MLSS 污泥去除的 mg 氨氮量.

## 2 结果与分析

### 2.1 厌氧氨氧化动力学特性

厌氧氨氧化速率与氨氮浓度的对应关系见表 2. 厌氧氨氧化速率先随氨氮浓度的增加而增加, 在氨氮浓度为 230.8  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时达到最大值  $2.75 \times 10^{-3}$   $\text{mg}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$ , 之后随着氨氮浓度增加, 氨氧化速率下降.

表 2 氨氮浓度对厌氧氨氧化反应的影响 (26  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Table 2 Effect of ammonium nitrogen on anammox (26  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

氨氮浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{NH}_4^+$ -N 去除速率 / $\text{mg}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$	方差/%
4.5	0.000 15	5.5
20.7	0.000 86	1.2
50	0.001 53	1.7
116.8	0.002 18	3.9
184.8	0.002 6	4.2
230.8	0.002 75	3.2
280.3	0.002 71	5.2
568.6	0.002 48	1.5
980	0.002 18	2.6

厌氧氨氧化速率与亚硝态氮浓度的对应关系见表 3. 厌氧氨氧化速率先随亚硝态氮浓度的增加而增加, 在亚硝态氮浓度为 25.97  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时达到最大

值  $2.75 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$ , 之后随着亚硝态氮浓度增加, 氨氧化速率下降。

表 3 亚硝态氮浓度对厌氧氨氧化反应的影响 ( $230 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Table 3 Effect of nitrite nitrogen on anammox ( $230 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

亚硝态氮浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{NH}_4^+$ -N 去除速率 / $\text{mg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$	方差 / %
4	0.000 31	2.1
6.6	0.000 75	3.6
12.5	0.001 69	2
18.5	0.002 154	3.2
25.97	0.002 749	5.2
37.7	0.002 712	3.9
39.97	0.002 709	4.1
49.9	0.002 478	5.1

假设: 在反应过程中, 反应器内始终处于完全混合状态; 在反应周期内, 活性污泥中厌氧氨氧化菌细胞数量不发生变化。厌氧氨氧化动力学过程受  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度和  $\text{NO}_2^-$ -N 浓度 2 个因素的限制, 它们对厌氧氨氧化反应速率的影响用 Haldane 模型<sup>[9]</sup> 描述:

$$q = q_{\max} \cdot H(\text{NH}_4^+ - \text{N}) \cdot H(\text{NO}_2^- - \text{N}) \quad (1)$$

$$H(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = S_{\text{NH}_4^+ - \text{N}} / (S_{\text{NH}_4^+ - \text{N}} + K_{\text{NH}_4^+ - \text{N}, \text{S}} + S_{\text{NH}_4^+ - \text{N}}^2 / K_{\text{NH}_4^+ - \text{N}, \text{I}}) \quad (2)$$

$$H(\text{NO}_2^- - \text{N}) = S_{\text{NO}_2^- - \text{N}} / (S_{\text{NO}_2^- - \text{N}} + K_{\text{NO}_2^- - \text{N}, \text{S}} + S_{\text{NO}_2^- - \text{N}}^2 / K_{\text{NO}_2^- - \text{N}, \text{I}}) \quad (3)$$

式中,  $H(\text{NH}_4^+ - \text{N})$  为氨氮影响函数;  $H(\text{NO}_2^- - \text{N})$  为亚硝态氮影响函数;  $q$  为氨氮去除速率,  $\text{mg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$ ;  $q_{\max}$  为最大氨氮去除速率,  $\text{mg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$ ;  $S_{\text{NH}_4^+ - \text{N}}$  为氨氮浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $S_{\text{NO}_2^- - \text{N}}$  为亚硝态氮浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $K_{\text{NH}_4^+ - \text{N}, \text{S}}$  为氨氮半饱和常数,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $K_{\text{NH}_4^+ - \text{N}, \text{I}}$  为氨氮抑制常数,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $K_{\text{NO}_2^- - \text{N}, \text{S}}$  为亚硝态氮半饱和常数,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $K_{\text{NO}_2^- - \text{N}, \text{I}}$  为亚硝态氮抑制常数,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

用表 2 和表 3 中试验数据对方程 (1) ~ (3) 通过 Matlab 拟合, 拟合曲线如图 2 和图 3 所示, 得到参数: 最大氨氮反应速率  $q_{\max} = 6.65 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$ ; 氨氮半饱和常数为  $87.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 抑制常数为  $1123 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 亚硝态氮半饱和常数为  $15.39 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 抑制常数为  $159.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

## 2.2 微量 NO<sub>2</sub> 对厌氧氨氧化的影响

在氨氮浓度  $230 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 亚硝态氮浓度  $26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 不同 NO<sub>2</sub> 浓度下厌氧氨氧化速率变化见表 4。由表 4 可见, 开始时厌氧氨氧化速率增加, 当 NO<sub>2</sub> 进气浓度达到  $102.7 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  时, 厌氧氨氧化速率达

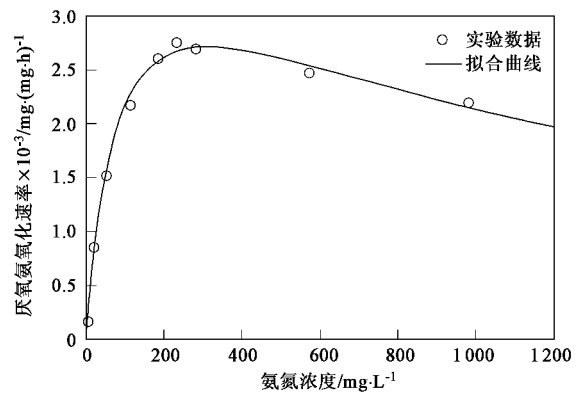


图 2 氨氮浓度对厌氧氨氧化反应的影响

Fig. 2 Effect of ammonium nitrogen on anaerobic ammonium oxidation rate

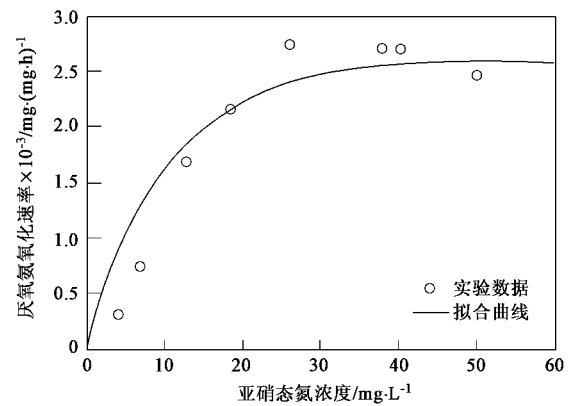


图 3 亚硝态氮浓度对厌氧氨氧化反应的影响

Fig. 3 Effect of nitrite nitrogen on anaerobic ammonium oxidation rate

到最大值, 约为  $5.13 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$ , 是没有通入微量 NO<sub>2</sub> 时厌氧氨氧化速率的 1.9 倍; 进一步增加 NO<sub>2</sub> 浓度时, 厌氧氨氧化速率逐步降低。

在微量 NO<sub>2</sub> 气氛下, 厌氧氨氧化动力学过程受  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度、 $\text{NO}_2^-$ -N 浓度和 NO<sub>2</sub> 浓度 3 个因素的限制。在没有 NO<sub>2</sub> 时厌氧氨氧化有一个基础速率, 笔者用一个基础速率系数  $Z$  修正抑制型动力学方程, 得到厌氧氨氧化的 NO<sub>2</sub> 强化函数  $\alpha_{(\text{NO}_2)}$ :

$$\alpha_{(\text{NO}_2)} = \alpha_{\max} \left[ \frac{S_{\text{NO}_2}}{K_{\text{NO}_2, \text{S}}} + S_{\text{NO}_2} + \left( \frac{S_{\text{NO}_2}^2}{K_{\text{NO}_2, \text{I}}} \right) + Z \right] \quad (4)$$

式中,  $\alpha_{(\text{NO}_2)}$  为厌氧氨氧化的 NO<sub>2</sub> 强化函数;  $\alpha_{\max}$  为 NO<sub>2</sub> 强化厌氧氨氧化的最大强化系数;  $S_{\text{NO}_2}$  为 NO<sub>2</sub> 浓度,  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $K_{\text{NO}_2, \text{S}}$  为 NO<sub>2</sub> 半饱和常数,  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $K_{\text{NO}_2, \text{I}}$  为 NO<sub>2</sub> 抑制常数,  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $Z$  为厌氧氨氧化基础速率系数。

所以,在微量  $\text{NO}_2$  气氛下厌氧氨氧化动力学方程  $q_{(\text{NO}_2)}$  表示为:

$$q_{(\text{NO}_2)} = \alpha_{(\text{NO}_2)} \cdot q \quad (5)$$

式中,  $q_{(\text{NO}_2)}$  为微量  $\text{NO}_2$  气氛下  $\text{NH}_4^+$ -N 去除速率,  $\text{mg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$ .

将 2.2 中所得动力学参数值代入上面方程式 (5), 利用表 4 实验数据对方程 (5) 应用 Matlab 进行拟合, 拟合曲线如图 4 所示, 得到参数  $\alpha_{\max} = 48.79$ 、 $K_{\text{NO}_2, \text{S}} = 2480 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $K_{\text{NO}_2, \text{I}} = 4.22 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $Z = 0.0182$ .

试验中观察到: ① 出口气体中有  $\text{NO}$ ; ② 出口处  $\text{NO}_2$  浓度远低于进口  $\text{NO}_2$  浓度. 通过反应器进出口  $\text{NO}_x$  平衡分析发现, 在通入 30.81、51.3、102.7、205.4 和  $308.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  时  $\text{NO}_x$  的损失量分别是 76.8% ~

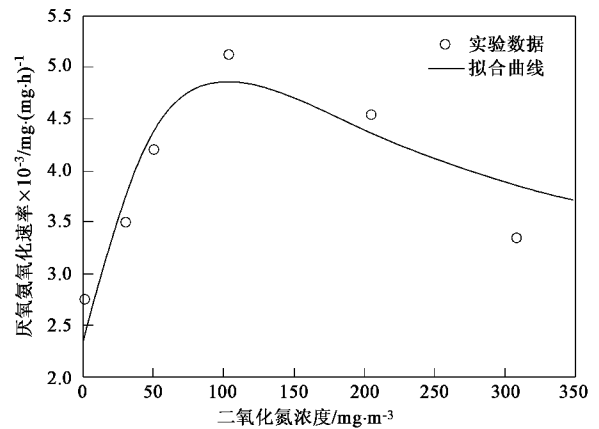


图 4  $\text{NO}_2$  对厌氧氨氧化速率的影响

Fig.4 Effect of  $\text{NO}_2$  on anaerobic ammonium oxidation rate

99.2%、69.3% ~ 98.8%、71% ~ 99%、57.8% ~ 95.8% 和 23.5% ~ 87.7%, 相当部分的  $\text{NO}_x$  损失.

表 4 微量  $\text{NO}_2$  气氛下厌氧氨氧化试验结果

Table 4 Anammox experimental results under the trace  $\text{NO}_2$  atmosphere

$\text{NO}_2$ 浓度 / $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	氨氮降解速率 / $\text{mg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$	出气 $\text{NO}_2$ 浓度 / $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	出气 $\text{NO}$ 浓度 / $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	流量 / $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$
0	0.0027	0 ~ 0.0017	0 ~ 0.015	60
30.81	0.0035	0.24 ~ 2.3	0 ~ 3.1	60
51.3	0.0042	0.59 ~ 4.7	0 ~ 7.1	60
102.7	0.00513	0.97 ~ 8.1	0 ~ 14	60
205.4	0.00454	8.5 ~ 21	0 ~ 42	60
308.1	0.00335	37 ~ 143	0 ~ 58	60

### 3 讨论

作为厌氧氨氧化菌的底物氨氮和亚硝态氮在低浓度时作为厌氧氨氧化菌的基质, 在高浓度时则成为抑制剂, 抑制厌氧氨氧化菌的生长. 有研究发现氨氮和亚硝态氮对厌氧氨氧化菌的影响通常用 Haldane 模型来处理<sup>[9]</sup>. 本研究采用 Haldane 模型探讨了氨氮和亚硝态氮对厌氧氨氧化速率的影响, 得到的动力学参数与其他研究者<sup>[10-11]</sup>报道结果存在一定差异, 这主要是由于在受试污泥中除厌氧氨氧化菌外还存在大量的反硝化菌和厌氧甲烷菌. 郑平等<sup>[10]</sup>研究了厌氧氨氧化菌混培物的动力学特性: 测得厌氧氨氧化菌混培物的最大氨氧化速率  $1.320 \sim 2.761 \text{ mmol} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ , 最大亚硝酸盐转化速率  $14.497 \text{ mmol} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ ; 厌氧氨氧化菌混培物利用氨的半饱和常数  $1.801 \sim 4.215 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 利用亚硝酸盐的半饱和常数  $0.468 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 氨自身的抑制常数  $38.018 \sim 98.465 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 实际最大氨氧化速率时的氨浓度为  $16.656 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 亚硝酸盐对厌氧氨氧

化的抑制常数  $5.401 \sim 11.995 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 林琳<sup>[11]</sup>也研究了厌氧氨氧化菌的动力学特性: 氨自身的抑制常数为  $49.85 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 最大反应速率为  $5.11 \text{ mmol} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ , 半饱和常数为  $15.53 \text{ mmol} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ ; 亚硝酸盐自身的抑制常数为  $11.42 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 半饱和常数为  $2.28 \text{ mmol} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ , 最大反应速率为  $10.73 \text{ mmol} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ .

通过批试验研究微量  $\text{NO}_2$  对颗粒污泥的厌氧氨氧化菌的影响, 发现微量  $\text{NO}$  强化了细胞的细胞特性和生化机理, 提高厌氧氨氧化微生物的比生长速率, 进而提高微生物的底物降解速率; 但是随着微量  $\text{NO}_2$  的增加,  $\text{NO}_2$  对厌氧氨氧化微生物产生一定的毒性抑制作用, 使得微生物的比生长速率降低, 降低了底物降解速率; 过量  $\text{NO}_2$  使厌氧氨氧化菌的非饱和和脂肪酸受到一定破坏或者使厌氧氨氧化菌的非饱和和脂肪酸不发生作用, 这就使得厌氧氨氧化菌的生化作用受到一定的影响. 通过检测出口处的  $\text{NO}_x$  发现, 有一定的  $\text{NO}$  产生,  $\text{NO}$  对厌氧氨氧化菌的影响将不容忽视, 有待进一步研究. Schmidt 等<sup>[4]</sup>发现

在 *anammoxidans* 的厌氧氨氧化系统中当 NO<sub>2</sub> 浓度增加时, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的消耗速率和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的产生速率增加, 最大速率发生在 51.3 mg·m<sup>-3</sup> 浓度时, 是没有 NO<sub>2</sub> 时速率的 2 倍, 此时 *anammoxidans* 的生长速率也由 0.003 h<sup>-1</sup> 增加到 0.004 h<sup>-1</sup>; 进一步增大 NO<sub>2</sub> 浓度, 其活性和生长速率又降低, 205.4 mg·m<sup>-3</sup> NO<sub>2</sub> 存在时其生长率为 0.002 8 h<sup>-1</sup>. 当 NO 浓度为 0 ~ 616.2 mg·m<sup>-3</sup> 时, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的消耗活性和 *anammoxidans* 的生长速率没变, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的比消耗活性明显增加, 增加的 NO 也被消耗; 当 NO 浓度达到 1 027 mg·m<sup>-3</sup> 时, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 NO 的比消耗活性都受到抑制, *anammoxidans* 的生长速率也降为 0.001 h<sup>-1</sup>.

在通入 NO<sub>2</sub> 的厌氧氨氧化批试验中, NO<sub>x</sub> 的损失量较大, 分析其原因可能是: ①厌氧氨氧化菌能利用 NO<sub>2</sub> 为电子受体氧化氨, 形成产物 N<sub>2</sub> 和 NO; ②微量 NO<sub>2</sub> 遇水可以歧化为亚硝酸和硝酸, 而 HNO<sub>2</sub> 很不稳定, 受热又会分解释放出 NO 和 HNO<sub>3</sub>; ③厌氧氨氧化菌能消耗 NO.

#### 4 结论

(1) 采用 Haldane 模型分别研究氨氮和亚硝态氮对厌氧氨氧化速率的影响, 得到最大氨氮反应速率  $6.65 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$ , 氨氮半饱和常数为 87.1 mg·L<sup>-1</sup>, 抑制常数为 1 123 mg·L<sup>-1</sup>; 亚硝态氮半饱和常数为 15.39 mg·L<sup>-1</sup>, 抑制常数为 159.5 mg·L<sup>-1</sup>.

(2) 采用修正抑制型动力学方程描述厌氧氨氧化的 NO<sub>2</sub> 强化函数  $\alpha_{(\text{NO}_2)}$ , 得到 NO<sub>2</sub> 最大强化系数

(48.79), 半饱和常数 (2 480 mg·m<sup>-3</sup>), 抑制常数 (4.22 mg·m<sup>-3</sup>) 和基础速率系数 (0.018 2).

#### 参考文献:

- [ 1 ] Villaverde S. Recent developments on biological nutrient removal processes for wastewater treatment [J]. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2004, **3**: 171-183.
- [ 2 ] Zhang D J. The integration of methanogenesis with denitrification and anaerobic ammonium oxidation in an expanded granular sludge bed reactor [J]. *J Environ Sci*, 2003, **15**(3): 423-432.
- [ 3 ] Jianlong W, Jing K. The characteristics of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) by granular sludge from an EGSB reactor [J]. *Process Biochemistry*, 2005, **40**: 1973-1978.
- [ 4 ] Schmidt I, Hermelink C, van de Pas-Schoonen K T, *et al.* Anaerobic ammonia oxidation in the presence of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) by two different lithotrophs [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2002, **12**: 5351-5357.
- [ 5 ] 白玉华, 张代钧, 祖波, 等. 低 COD 浓度启动 EGSB 反应器 [J]. *环境工程学报*, 2007, **1**(4): 29-33.
- [ 6 ] 祖波, 张代钧, 白玉华, 等. EGSB 反应器中耦合厌氧氨氧化与甲烷化反硝化的研究 [J]. *环境科学研究*, 2007, **20**(2): 49-57.
- [ 7 ] 祖波, 张代钧, 阎青. 一种新厌氧氨氧化菌的 16S rRNA 基因序列测试 [J]. *环境科学*, 2008, **29**(2): 469-473.
- [ 8 ] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [ 9 ] Gee C S, Suidan M T, Pfeffer J T, *et al.* Modeling of nitrification under substrate inhibiting conditions [J]. *J Environ Eng*, 1990, **116**(1): 18 ~ 31.
- [ 10 ] 郑平, 胡宝兰. 厌氧氨氧化菌混培物生长及代谢动力学研究 [J]. *生物工程学报*, 2001, **2**(17): 193 ~ 198.
- [ 11 ] 林琳. 厌氧氨氧化生物脱氮技术的研究 [D]. 江南大学硕士学位论文, 2003.