

异养硝化/好氧反硝化菌生物强化含海水污水的 SBR 短程硝化系统初探

曲洋, 张培玉*, 于德爽, 郭沙沙, 杨瑞霞

(青岛大学环境科学与工程系, 青岛 266071)

摘要:研究了异养硝化-好氧反硝化菌应用于短程硝化系统的可行性. 采用生物强化技术将4株高效异养硝化-好氧反硝化菌投入耐盐短程硝化污泥中, 考察了其对于含海水污水的SBR短程硝化系统的强化效果, 并比较了强化系统与原系统的差异性. 结果表明, 强化系统的 NO_2^- -N最大积累量比原系统降低34.92%, 而且到达 NO_2^- -N最大积累量的时间比原系统提前2 h. 强化系统的TN和COD在硝化段中后期持续降低, 硝化结束时其TN和COD去除率比原系统高出15.24%和5.39%, NH_4^+ -N去除率和亚硝化率比原系统高出6.85%和14.47%. 强化系统的pH比原系统高0.46, 而ORP低25.84 mV. 强化系统的性能提升是由强化菌的异养硝化作用和好氧反硝化作用引起的. 当受到70%海水盐度冲击时, 强化系统的稳定性高于原系统, 强化菌的加入有效地抑制了系统从短程硝化向全程硝化转变的趋势. 在强化系统与原系统运行的各阶段, 强化菌种的数量发生了变化, 且随着系统排泥强化菌大量流失. 本研究为异养硝化-好氧反硝化菌应用于短程脱氮系统的可行性提供了理论参考.

关键词: 异养硝化; 好氧反硝化; 短程硝化; SBR; 生物强化; 含海水污水

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)10-2376-09

Bioaugmentation for Shortcut Nitrification in SBR Treating for Sewage Containing Sea Water by Nitrification-Aerobic Denitrification Bacteria

QU Yang, ZHANG Pei-yu, YU De-shuang, GUO Sha-sha, YANG Rui-xia

(Department of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: The feasibility of heterotrophic nitrification-aerobic denitrification bacteria applied in shortcut nitrification system was studied. Four heterotrophic nitrification-aerobic denitrification strains mixed with halotolerant activated sludge was added into SBR in order to test their bioaugmentation ability for shortcut nitrification system, which was treating for sewage containing sea water, and the difference between bioaugmentation system and original system was compared. The results showed that the maximum accumulation of NO_2^- -N in bioaugmentation system was 34.92% lower than that in original system, and the time of maximum accumulation of NO_2^- -N was 2 hours earlier than that in original system. The TN and COD was continuously decreasing in the later phase of nitrification in bioaugmentation system, and finally the removal rate of TN and COD were 15.24% and 5.39% higher than that in original system respectively, as well as the removal rate of NH_4^+ -N and the nitrosation rate were 6.85% and 14.47% higher than that in original system. And the pH was 0.46 higher than that in original system, whereas the ORP was 25.84 mV lower. It was considered that the function of heterotrophic nitrification-aerobic denitrification bacteria should strengthen the performance of bioaugmentation system. When the seawater content raised to 70%, the stability of bioaugmentation system was better than that in original system, and the current that transforming shortcut nitrification to complete nitrification was restrained by heterotrophic nitrification-aerobic denitrification bacteria effectively. The number of heterotrophic nitrification-aerobic denitrification bacteria was changed when bioaugmentation system and original system ran in different phase and the bacteria had a great loss with the discharge of activated sludge. These results may provide a theoretical reference about the feasibility that the heterotrophic nitrification-aerobic denitrification bacteria applied in shortcut nitrification system.

Key words: heterotrophic nitrification; aerobic denitrification; shortcut nitrification; SBR; bioaugmentation; sewage containing seawater

同印染、腌制、造纸和农药等行业产生的含盐有机废水类似, 海水利用过程产生的废水由于盐度显著增大, 常造成氨氧化菌(AOB)和亚硝酸盐氧化菌(NO₂)的脱氢酶活性降低、细胞质壁分离、生长代谢受抑制^[1]而使脱氮系统的脱氮效率降低, 不能满足废水排放标准的要求. 异养硝化-好氧反硝化菌是目前生物脱氮领域的研究热点之一. 异养硝化是指

微生物可以在降解有机底物的同时将氨氮转化为羟胺、亚硝酸盐和硝酸盐的过程^[1], 好氧反硝化是指

收稿日期: 2009-11-24; 修订日期: 2010-01-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(50678085, 50878107); 青岛大学优秀研究生学位论文培育项目(YSPY2009014)

作者简介: 曲洋(1985~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境生物技术, E-mail: quyang85@126.com

* 通讯联系人, E-mail: envbio@163.com

微生物可以同时利用氧和硝酸盐或亚硝酸盐为电子受体进行的呼吸作用^[2],现在大多数研究认为异养硝化菌同时也是好氧反硝化菌^[3~5].与 AOB 和 NOB 相比异养硝化-好氧反硝化菌的世代周期短、生长速率快、可耐受低 DO 和高有机负荷、对环境的适应能力强^[6],所以在含盐污水的脱氮处理方面有较大的应用潜力.国内外关于异养硝化-好氧反硝化菌应用于污水脱氮处理工艺方面有一定的研究^[7],但是至今鲜见到其应用于短程硝化系统或含盐污水处理的研究报道.短程硝化系统要求的较高 pH (7.4 ~ 8.3)、较低 DO (0.5 ~ 2.5 mg/L) 等控制条件^[8]以及氨氮与亚硝态氮共存且积累量较大的环境特性与异养硝化-好氧反硝化菌的适宜生长条件相一致,这在理论上为异养硝化-好氧反硝化菌应用于短程硝化系统提供了可能性.

本试验采用 SBR 工艺在经海水盐度长期驯化

过的活性污泥的基础上,利用生物强化技术将异养硝化-好氧反硝化菌应用于含海水污水的开放式短程硝化系统内,比较了强化系统与原短程硝化系统关于氮素转化、COD、pH 和 ORP 变化的差异性,研究了强化系统受到盐度冲击时的稳定性,测定了强化菌种数量在系统各阶段的变化趋势,以期为异养硝化-好氧反硝化菌应用于短程脱氮系统的可行性提供理论参考,同时为含海水污水的脱氮处理提供新的思路.

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 菌株

从稳定运行的处理含海水污水的 SBR 和 MBR 反应器中筛选出异养硝化-好氧反硝化菌,保存在本实验室中^[9].试验所用的强化菌种见表 1.

表 1 强化试验所用异养硝化-好氧反硝化菌

Table 1 Heterotrophic nitrification-aerobic denitrification bacteria for bioaugmentation

菌株名称	序列登录号	菌种	最适盐度范围/%	异养硝化速率 ¹⁾ /mg·(L·h) ⁻¹	好氧反硝化速率 ²⁾ /mg·(L·h) ⁻¹
qy11	FJ897170	<i>Pseudomonas</i> sp.	0 ~ 4	6.53	6.22
qy37	FJ897172	<i>Pseudomonas</i> sp.	1 ~ 4	5.79	5.64
gs2	FJ912845	<i>Halomonas</i> sp.	2 ~ 10	5.50	3.09
GYL	FJ387168	<i>Halomonas</i> sp.	2 ~ 7	6.05	6.79

1) 初始 NH₄⁺-N 浓度为 120.71 ~ 141.67 mg/L; 2) 初始 NO₂⁻-N 浓度为 109.25 ~ 129.54 mg/L

1.1.2 异养硝化-好氧反硝化培养基

培养基成分 (g/L): NH₄Cl 0.5; NaNO₂ 0.3; K₂HPO₄·3H₂O 8.0; KH₂PO₄ 1.5; CH₃COONa 3.1; MgSO₄·7H₂O 0.1; pH: 7.0 ~ 7.3; 微量元素溶液: 2 mL; 海盐 (海水经煎晒而成的天然盐): 30; 固体培养基加入 20g/L 琼脂. 微量元素溶液 (g/L): Na₂EDTA 63.7; ZnSO₄ 2.2; CaCl₂ 5.5; MnCl₂·4H₂O 5.06; FeSO₄·7H₂O 5.0; Na₂MoO₄·4H₂O 1.1; CuSO₄·5H₂O 1.57; CoCl₂·6H₂O 1.61; pH = 7.0.

1.1.3 活性污泥

使用游离氨 (FA) 控制的短程脱氮系统,在 SBR 中经 30% 海水驯化并稳定运行了 12 个月^[10]. MLVSS 为 6107.91 mg/L, SVI 为 112.24 mL/g (分装污泥入 SBR1 和 SBR2 前所测).

1.1.4 反应器

试验采用 2 组相同的序批式活性污泥反应器 (SBR), 命名为 SBR1 和 SBR2, SBR1 为对照组, SBR2 为强化组. 材质为有机玻璃, 有效容积 14 L. 以粘砂头为微孔曝气器, 采用鼓风曝气, 转子流量计调节曝气量; 采用机械、器适当、; 以恒温加热

管控制反应器内温度; 距底部 10 cm 处设置排泥管, 距底部 30 cm 和 60 cm 处设置取样口.

1.1.5 反应器进水水质

试验采用人工配水, 成分为: NH₄Cl, 葡萄糖, KH₂PO₄, K₂HPO₄, CaCO₃, 微量元素 (同上), 30% 海水 (体积比).

1.2 试验方法

1.2.1 菌株扩大培养

将纯菌株斜面取一环放入装有 200 mL 异养硝化-好氧反硝化培养基的 500 mL 三角瓶中, 30℃、120 r/min 摇床振荡培养 24 h 进入对数生长期, 然后取 2% 接种量在相同条件下培养 36 h. 取菌株 qy11、菌株 qy37、菌株 gs2、菌株 GYL 的扩大培养液 200 mL 在高速离心机中 4 000 r/min 离心 20 min 收集菌体细胞.

1.2.2 异养硝化-好氧反硝化菌接入短程硝化系统

将原短程 SBR 反应器中的活性污泥均匀地分装入 SBR1 和 SBR2 中. 在 SBR2 中分别接种 4 株菌的菌体细胞 (200 mL 纯菌液离心收集, 菌株 qy11、菌株 qy37、菌株 gs2 和菌株 GYL 湿菌体的重量分别为

0.110 7、0.102 0、0.987 8、0.998 1 g)。添加模拟废水至 10 L,连续曝气 3 d(DO 控制在 2.5 mg/L 左右),期间不进水不排水;SBR1 与 SBR2 的运行方式相同。

1.2.3 短程脱氮反应器运行方式

SBR1 和 SBR2 每个周期运行 12 h,进水 5 min,曝气 9 h,沉淀 50 min,排水 5 min,闲置 2 h. 反应器总共运行 30 个周期. 运行期间控制水温为 28 ~ 30℃,进水 pH 为 7.8 ~ 8.2,初始 DO 为 1.75 ~ 1.80 mg/L. 试验在第 25 周期时排泥一次。

1.2.4 强化菌种的数量检测

采用菌落平板计数法测定菌落数. 纯菌菌液稀释后直接涂布在异养硝化-好氧反硝化固体培养基上测定菌体数量;测定活性污泥中的强化菌数量时,在异养硝化-好氧反硝化培养基中加入 3.25 g/L KCN 制成平板(可抑制其他异养菌的干扰),活性污泥混合液在高速捣碎机里破碎 10 min 取上清液涂布平板。

1.2.5 分析方法

$\text{NH}_4^+ \text{-N}$: 纳氏试剂分光光度法; $\text{NO}_2^- \text{-N}$: N -(1-萘

基)乙二胺光度法; $\text{NO}_3^- \text{-N}$: 麝香草酚分光光度法; TN: 过硫酸钾氧化紫外分光光度法; COD: 重铬酸钾法(为了避免海水中高氯离子的干扰,采用硝酸银掩蔽法); pH 和 ORP 值: 6010 型 pH 计; MLVSS: 取活性污泥悬浮液 100 mL, 105℃ 烘干至恒重; 菌体湿重: 取一定体积培养液于离心管中, 4 000 r/min 离心 10 min, 弃去上清液, 将离心管倒置于吸水纸上 30 min 称重; 亚硝化率计算方法: $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度 / ($\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度 + $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度) · 100%; 数据测定: 进行 3 次重复试验, 取 3 次重复试验的平均值。

2 结果与讨论

2.1 强化系统与原系统的硝化特性比较

强化菌接入后先在反应器中闷曝 3 d 以使强化菌能够融入活性污泥系统. 3 d 后测得 SBR1 和 SBR2 的 MLVSS 浓度分别为 3 102.15 mg/L 和 3 030.95 mg/L. 图 1 为 SBR1 和 SBR2 在稳定运行时氮素、COD、pH、ORP 和 DO 的变化趋势(为 5、7、9 共 3 个周期检测的平均值)。

2.1.1 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的变化

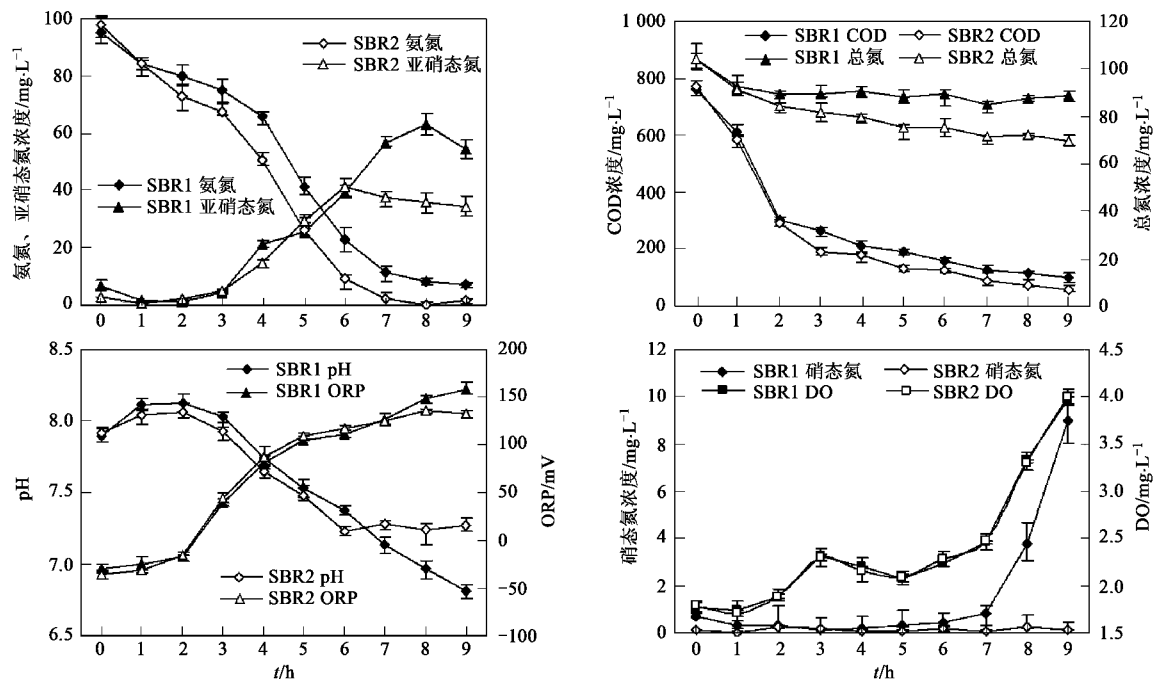


图 1 SBR1 与 SBR2 运行时 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、TN、COD、pH、ORP 和 DO 的变化趋势

Fig. 1 Changes of $\text{NH}_4^+ \text{-N}$, $\text{NO}_2^- \text{-N}$, $\text{NO}_3^- \text{-N}$, TN, COD, pH, ORP and DO in SBR1 and SBR2

强化系统在前期对 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 COD 的去除过程与原系统相似, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 与 COD 去除并非同步进行, 这与高大文等^[11]、Pierson 等^[12]的研究结果类似。

AOB、NOB 等自养菌与异养菌对 DO 的饱和亲和度不同导致了系统中 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 快速去除期滞后于 COD 快速降解期^[13]. 从图 1 中可以看出, 强化系统 SBR2

与原系统 SBR1 在这一点上相同,但是所不同的是 2 h 后强化系统的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 去除率开始高于原系统. 这是因为异养硝化-好氧反硝化菌化能有机营养的能量代谢途径使其对 DO 有更高的亲和力,可以在降解有机碳源的同时氧化更多的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$,所以强化系统在 COD 的快速降解期具有更高的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 去除率.

2.1.2 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的变化

强化系统与原系统在 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 转化方面有较大的差异性. 原系统的进水 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 含量始终高于强化系统,这是因为上一周期 SBR1 的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 最终积累量大于 SBR2,排水时会有部分 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 残留在系统中进入下一个周期,致使进水 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 含量升高. SBR1 和 SBR2 在反应前期 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 产生量大致相同, SBR2 并没有因为强化系统提前进入 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 快速降解期而使 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 含量高于 SBR1.

在第 6 h 强化系统的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累量达到最大值 41.12 mg/L,而原系统的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累量在第 8 h 达到最大值 63.18 mg/L. 强化系统与原系统的区别不仅反映在 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 最大积累量上,还反映在到达最大值的时间上. 在初始 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度相差很小的情况下,强化系统的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 最大积累量比原系统降低了 34.92%;强化系统到达 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 最大积累量的时间比原系统提前了 2 h. 造成这种现象的原因如下.

(1) 投加的强化菌种的异养硝化机制使得硝化过程中 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累量偏低: Wehrfritz 等^[14] 的异养硝化-好氧反硝化偶联模型认为,异养硝化与好氧反硝化的结合点在亚硝酸盐水平, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 异养硝化为 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的电子在羟胺氧化酶 (HAO) 的作用下被转运到用于反硝化的细胞色素 C551/550,然后 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 被其迅速地还原为 NO、 N_2O 和 N_2 排出水体; Richardson 等^[15] 的异养硝化模型认为, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 被氨单加氧酶 (AMO) 氧化为 NH_2OH ,然后 NH_2OH 经由 2 个途径从系统中脱除,一个是转化为 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、NO 和 N_2O ,另一个是直接转化为 N_2O ,这期间 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的积累量极低; Moir 等^[16] 的异养硝化模型甚至认为通过 HNO 的自由结合, NH_2OH 转化为 N_2O 的反应才是异养硝化的主导反应. 尽管不同模型所推测的异养硝化的脱氮途径不尽相同,但是其共同点是异养硝化过程中的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累量极低. 国内外大量的研究结果也都验证了这个推论^[17,18]. 所以,正是强化菌种的异养硝化特性使得强化系统的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累量低于原系统.

(2) 投加的强化菌种的好氧反硝化机制不仅降低了 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累量,还使到达 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 峰值的时间提前. 系统内较高的 DO 浓度 (2.0 ~ 3.0 mg/L) 使得厌氧微环境引起的反硝化作用可以忽略,所以系统中 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的去除可以认为是菌体的好氧反硝化作用导致的. 好氧反硝化是指菌体能够发生协同呼吸从而克服细胞色素 c 和细胞色素 aa3 之间的电子传输链中的瓶颈现象^[19],菌体可以利用 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 或 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 与 O_2 同时作为有机底物氧化的电子受体. 这就意味着所投加的强化菌可以在含 DO 的硝化段完成对 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的去除. 强化系统中 TN 的持续降低和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 几乎为 0 说明了一部分 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 被好氧反硝化作用从系统中脱除. 强化系统中的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 在第 8 h 才去除完毕,但是 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的峰值却在第 6 h 就出现,推测在第 6 h 前系统中 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的好氧反硝化速率低于 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 氧化为 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的速率,所以 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 不断的积累,但是随着反应底物 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的减少以及中间产物 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的反馈抑制, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 氧化为 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的速率逐渐降低,当其最终低于 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的好氧反硝化速率时,就出现了 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的浓度最高值,随后其浓度开始逐渐降低,这正是第 6 ~ 8 h 之间 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 没有降解完毕但 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 开始减少的原因. 这是强化系统与原系统的一个重要区别,可以作为系统中是否具有大量异养硝化-好氧反硝化菌的依据.

短程硝化系统中如果有较高的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累量,在随后的反硝化工艺中不仅会因为 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的生物毒性而降低反硝化菌的活性,同时还会加重反硝化系统的负担. 异养硝化-好氧反硝化菌的投加明显降低了系统的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累量,所以可以降低反硝化工艺的负荷,缩短反硝化的时间,并且能够减小反硝化池的构筑面积,节省投资.

2.1.3 TN 和 COD 的变化

硝化反应初期伴随 COD 的快速降低,原系统与强化系统的 TN 都有一定幅度的下降,说明系统内发生了明显的同步硝化反硝化现象,张小玲等^[20]、彭赵旭等^[21] 也发现了类似的现象. 通过前面的分析可知异养硝化和好氧反硝化都可以降低系统内的 TN,但是二者都必须消耗有机底物才能使反应顺利进行. 异养硝化时需要有机碳源提供过剩还原力恢复菌体内因氧化 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 而失活的 AMO,好氧反硝化需要有机碳源来提供电子供体从而产生菌体生命活动所需的能量. 在硝化反应初期,系统内有大量的易降解有机底物,这就为异养硝化-好氧反硝化菌的生

长代谢提供了能量。

原系统中并没有投加强化菌,但是反应初期 TN 下降的现象和强化系统同样明显,说明原短程硝化系统内本身就含有一定量的异养硝化-好氧反硝化菌,当系统内有大量易降解有机物时,系统内原有的异养硝化-好氧反硝化菌可以发挥脱氮作用。SBR1 和 SBR2 进水中所含的 NO_2^- -N 在前 1 h 内就降解完毕而且没有 NO_3^- -N 生成,说明系统内确实发生了好氧反硝化现象。但是系统反应初期 TN 下降的主要贡献者是异养硝化作用还是好氧反硝化作用,以及系统内可能存在的厌氧微环境是否也造成了部分 TN 的下降等问题还需要进一步研究。

强化系统与原系统关于 TN 和 COD 降解趋势的差异性在 2 h 后开始显现。SBR1 随着原系统进入 NH_4^+ -N 快速去除期, COD 进入难降解阶段,可供异养硝化-好氧反硝化菌利用的有机底物减少,生命活动减弱, TN 基本不再降低。SBR2 在此时体现出了强化系统的优势,由于异养硝化-好氧反硝化菌的投入,使得强化系统内的异养硝化作用和好氧反硝化作用得到了加强, TN 和 COD 在硝化反应中后期持续降低,说明了强化菌种以有机碳源提供能量持续发生脱氮作用。当硝化反应结束时, SBR1 与 SBR2 的 TN 去除率分别为 14.74% 和 29.98%, COD 去除率分别为 86.72% 和 92.11%, 强化系统 TN 和 COD 去除性能优于原系统。

2.1.4 pH 和 ORP 的变化

SBR1 和 SBR2 内的 pH 在反应前 2 h 始终处于上升趋势,这有两方面的原因:一是硝化段持续的曝气将系统中的 CO_2 吹脱;二是系统反应前期的好氧反硝化作用产生了一定的碱度。好氧反硝化与厌氧反硝化一样会使溶液中的 pH 升高^[22]。但是强化系统的 pH 在反应初期就低于原系统,这是因为原系统的 NO_2^- -N 初始浓度高于强化系统,所以前期好氧反硝化释放的碱度也多于强化系统。

当反应进行到第 7 h 时原系统的 pH 开始低于强化系统,随后原系统的 pH 不断下降,而强化系统的 pH 在反应后期较为稳定。如上所述,随着硝化反应的进行,好氧反硝化的速率逐渐超越氨氮氧化的速率,所以好氧反硝化释放出的碱度增多,而氨氮氧化所消耗的碱度逐渐减少,最后造成了强化系统在反应后期 pH 逐渐稳定的现象。反应结束时 SBR1 和 SBR2 的 pH 分别为 6.81 和 7.27。原系统后期 pH 的持续降低将对短程硝化系统造成如下消极的影响。

(1) 明显阻碍了短程硝化反应后期 NH_4^+ -N 的降解。目前有研究认为短程硝化反应后期 NO_2^- -N 的大量积累会阻碍 NH_4^+ -N 的降解^[23],其作为中间产物会对底物的降解产生反馈抑制,这忽略了游离亚硝酸(FNA)对亚硝化反应的抑制。 NO_2^- -N 在酸性条件下容易形成亚硝酸而降低菌体细胞膜上质子由膜间隙运回膜内侧的动力,抑制 ATP 的合成,最后影响 AOB 的新陈代谢和生命活动。SBR1 中最低 pH 值为 6.81,根据公式^[24] 计算得出此时的 FNA 为 0.13 mg/L,这已经达到了抑制亚硝化菌的浓度^[25],所以反应后期 NH_4^+ -N 降解速率变慢甚至停止。而 SBR2 中因为强化菌的好氧反硝化作用产碱而使 pH 维持在 7.23 以上,亚硝化菌所受 FNA 的抑制并没有 SBR1 明显,所以强化系统对 NH_4^+ -N 有较高的去除率。硝化段结束后 SBR1 和 SBR2 的 NH_4^+ -N 去除率分别为 92.31% 和 99.16%, 强化系统比原系统有更高的氨氮去除率。

(2) 降低了原系统的亚硝化率。SBR1 从第 7 h 后开始有 NO_3^- -N 的积累,反应结束时 NO_3^- -N 的积累量达到 9.02 mg/L。第 7 h 原系统的 pH 为 7.14,随后降低到 7.0 以下,较低的 pH 使得 NOB 的活性提高,所以部分 NO_2^- -N 被其转化为 NO_3^- -N,降低了反应结束时系统的亚硝化率,最终使原系统的亚硝化率低于强化系统。

SBR1 和 SBR2 内 ORP 在中前期的变化趋势基本相同,前 2 h 上升较慢,2 h 后迅速上升,从第 5 h 开始上升速度趋于平缓。从第 7 h 开始原系统的 ORP 开始高于强化系统,反应结束时 SBR1 和 SBR2 的 ORP 分别为 158.36 mV 和 132.52 mV。SBR1 和 SBR2 内的污水生物处理系统是一个复杂的氧化还原反应体系,其中 ORP 的变化是多种物质发生氧化还原反应的综合结果,微生物的呼吸作用与合成作用在污水生物处理过程中也对 ORP 的变化有较大的影响,关于 ORP 变化趋势的具体影响因素还需要深入研究。

2.1.5 NO_3^- -N 和 DO 的变化

在反应初期 SBR1 的 NO_3^- -N 浓度高于 SBR2,这是因为上一周期结束时原系统积累的 NO_3^- -N 浓度高于强化系统,排水后仍有小部分 NO_3^- -N 残留所致。SBR1 内的 NO_3^- -N 在反应初期因好氧反硝化作用而从系统中脱除,并在前 7 h 维持在 0.84 mg/L 以下。从第 7 h 后 NO_3^- -N 的浓度有较大幅度的提升,这与高大文等^[26] 的研究结果一致。

SBR2 内的 NO_3^- -N 在 O 反应阶段始终维持在极低水平,这是因为强化系统内投加的异养硝化-好氧反硝化菌对 NO_3^- -N 有较强的还原能力. 有研究表明^[27],当系统中同时存在 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 时,异养硝化-好氧反硝化菌优先选择 NO_3^- -N 作为电子受体将 NO_3^- -N 还原为 NO_2^- -N,这是因为 NO_3^- -N 的还原比 NO_2^- -N 的还原释放出更多的能量. 所以当强化系统后期部分 NO_2^- -N 被 NOB 氧化为 NO_3^- -N 后,强化菌选择以 NO_3^- -N 作为电子受体将其还原为 NO_2^- -N,造成 NO_3^- -N 减少而 NO_2^- -N 积累的结果,致使亚硝化率维持在较高水平. 当硝化反应结束时, SBR1 和 SBR2 的亚硝化率分别为 83.66% 和 98.13%.

SBR1 与 SBR2 的 DO 变化趋势基本相同. 系统

反应初期 DO 浓度较低,第 3 h 升高到 2.31 mg/L 左右,随后又缓慢降低. 系统中前期 DO 的消耗主要是 COD 降解和 NH_4^+ -N 氧化造成的. 随着 COD 大幅度降低以及 NH_4^+ -N 逐渐被氧化为 NO_2^- -N,系统的耗氧速率开始下降. 从第 7 h 开始 DO 浓度开始大幅度上升,反应结束时 2 个系统的 DO 浓度维持在 3.98 mg/L 左右.

2.2 强化系统与原系统运行稳定性比较

SBR1 和 SBR2 运行 30 个周期系统内 NH_4^+ -N 去除率、TN 去除率及亚硝化率变化趋势见图 2. 1~10 周期为强化系统启动阶段,11~20 周期为 70% 海水盐度冲击阶段,21~25 周期为系统恢复阶段,25~30 周期为排泥后系统运行阶段.

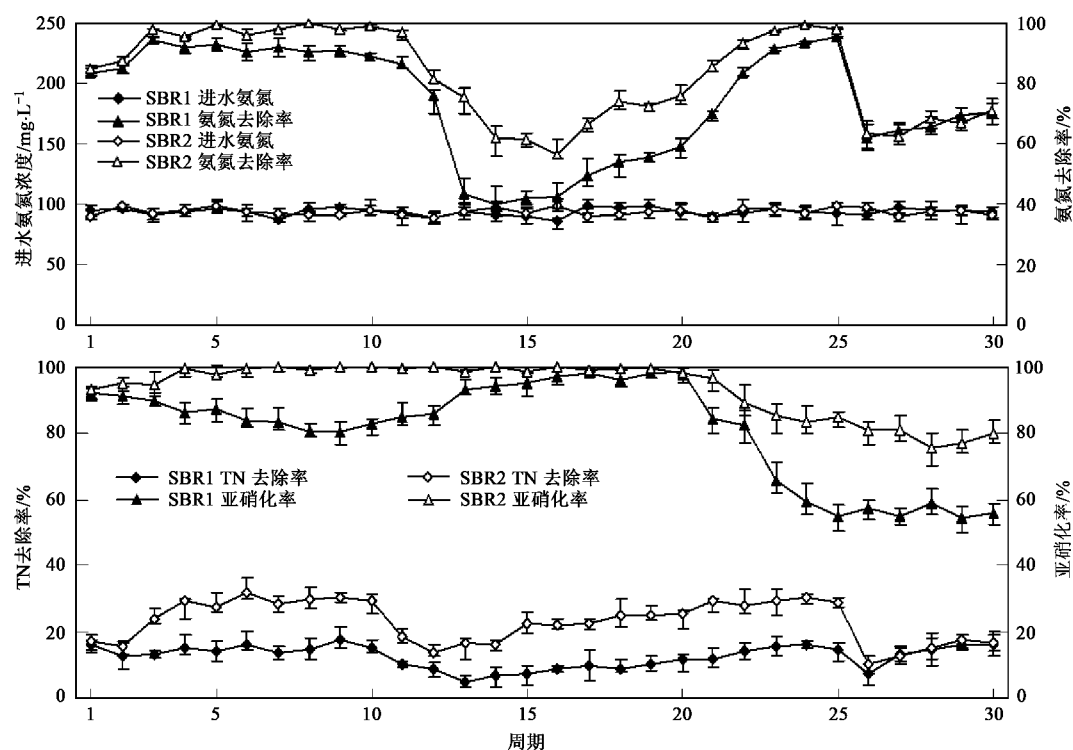


图2 SBR1 和 SBR2 运行 30 周期 NH_4^+ -N 去除率、TN 去除率和亚硝化率变化

Fig. 2 Changes of NH_4^+ -N removal rate, TN removal rate and nitrosation rate in SBR1 and SBR2 during operating stage

强化系统 SBR2 的 NH_4^+ -N 去除率、TN 去除率和亚硝化率从第 3 周期开始明显高于原系统 SBR1. 原系统的亚硝化率在前 10 个周期中逐渐降低,如前所述 SBR1 在硝化反应后期

过低的 pH 无法有效抑制 NOB 的生长,所以造成原系统亚硝化率的持续降低.

11 周期开始进中海水比例从 30% 突然增加到 70%, SBR1 的 NH_4^+ -N 去除率直线下降,说明 AOB 对盐度突然升高时的承受力较差,菌体脱氢酶活性

降低,细胞质壁分离,生长代谢受到抑制. SBR2 的 NH_4^+ -N 去除率虽下降但始终高于 SBR1,原因可能是:①所投加的异养硝化-好氧反硝化菌的世代时间短于自养型的 AOB 和 NOB,所以其应对环境变化时能够更快地在恶劣条件下存活下来并繁殖生长;②所投加的强化菌本身就是耐盐菌和嗜盐菌,对盐度负荷有较强的忍耐力. 正因为如此,在海水盐度冲击时 SBR2 的 TN 去除率也始终高于 SBR1.

SBR1 的亚硝化率在受到海水盐度冲击时没有

降低,反而升高,说明亚硝酸菌比硝酸菌抵抗盐度冲击的能力强,可以通过提高盐度达到实现短程硝化的目的,这与彭永臻等^[28]的研究结果一致.但是从第 21 周期开始进中海水比例重新变为 30% 时,5 个周期内 SBR1 的亚硝化率从 98.54% 突降为 54.9%. 这表明当盐度对硝化菌的抑制消失后,原本由 pH 控制的短程硝化系统也将面临崩溃的危险, SBR1 的短程硝化开始向着全程硝化转化.这在工程中增加了对含海水污水处理的难度,盐度的反复变化可能会最终导致由其它因素控制的短程硝化系统的崩溃.

强化系统 SBR2 亚硝化率的降低不如 SBR1 明显,5 个周期内从 96.5% 仅降到 84.86%,这也许是因为当盐度无法成为抑制 NOB 生长的主导因素时,强化菌的好氧反硝化产碱对抑制作用的衰弱起到了一定的补偿作用,同时其对 NO_3^- -N 优先利用的机制(如前所述)也对强化系统维持亚硝化率起到了促进作用.

在 26 周期对 2 个系统进行了排泥, SBR1 和 SBR2 的 MLVSS 分别由排泥前的 3 946.91 mg/L 和 4 010.78 mg/L 降到了 2 267.1 mg/L 和 2 247.27 mg/L. 排泥后 2 个系统的 NH_4^+ -N 和 TN 去除率骤降,在随后系统的运行中 NH_4^+ -N 和 TN 去除率逐渐提升,说明氧化 NH_4^+ -N 的 AOB 和去除 TN 的异养硝化与好氧反硝化菌的数量开始恢复.但是 SBR2 的 NH_4^+ -N 和 TN 去除率始终没有超越 SBR1,这也许是排泥量太大导致强化菌种过度流失,无法再在系统

中占据数量优势的结果.所不同的是 SBR2 的亚硝化率始终高于 SBR1,这是因为排泥前 SBR2 中的 AOB 数量就多于 SBR1,排泥后其亚硝化率并没有受到强化菌流失的影响.

从目前国内外的研究结果来看,通过高温^[29]、低 DO^[30]、高 FA^[31] 和盐度^[32] 等控制条件可以抑制 NOB 的活性,从而在反应器中实现由 AOB 主导的亚硝化反应,达到亚硝酸盐大量积累的目的,但是化能自养型的代谢模式决定了 AOB 适应环境因子变化的能力较差.本试验证实了当盐度升高又降低后,短程硝化系统有向着全程硝化发展的趋势.而异养硝化-好氧反硝化菌的加入不仅能够提高 NH_4^+ -N 和 TN 去除率,还能够起到维持短程硝化系统稳定性的作用.但是异养硝化-好氧反硝化菌是否能够抑制由温度、DO 和 FA 反复变化引起的短程硝化发展为全程硝化的趋势,还需要进一步研究.

2.3 强化菌种数量变化

测得菌株 qy11、qy37、gs2、GYL 纯培养液中(对数生长期 2% 转接,培养 36 h)的菌体数量分别为 8.77×10^8 、 1.03×10^9 、 4.92×10^8 和 5.18×10^8 CFU/mL.测定活性污泥中强化菌种数量时加入了呼吸抑制剂 KCN^[33],通过试验表明此方法可以明显减少平板计数时活性污泥中其他异养菌的干扰,降低计数的难度.表 2 是 2 个系统在第 1、第 9 和第 30 周期时, SBR1 和 SBR2 中功能菌的数量变化(在曝气末期取样).

表 2 SBR1 和 SBR2 运行各阶段强化菌数量变化/CFU·mL⁻¹

Table 2 Number of heterotrophic nitrification-aerobic denitrification bacteria during operating stage/CFU·mL⁻¹

反应器	运行周期	qy11	qy37	gs2	GYL
SBR1	1	1.84×10^5	7.34×10^6	2.04×10^5	8.87×10^5
	9	1.97×10^5	5.26×10^6	3.19×10^5	8.32×10^5
	19	1.43×10^5	9.42×10^5	5.88×10^5	4.40×10^6
	30	6.73×10^4	9.26×10^4	4.76×10^4	9.70×10^4
SBR2	1	2.42×10^6	1.37×10^7	8.93×10^5	1.52×10^6
	9	7.03×10^7	4.28×10^7	2.30×10^6	8.54×10^5
	19	1.22×10^6	2.05×10^6	3.31×10^7	4.19×10^6
	30	8.98×10^4	1.03×10^5	8.84×10^4	8.05×10^4

试验中发现 SBR1 中也有一定数量的本土功能菌,这很好地解释了目前短程脱氮反应器中发现的 TN 在反硝化段之前就降低的现象.在 SBR2 稳定运行时期,菌株 qy11、qy37 和 gs2 都能够成功通过生物强化作用而在系统中占据生存优势.而菌株 GYL 随着系统的运行其数量不断减少,最终与本土菌的数量一致,说明其在扩大生长时受到了系统中其他

菌的竞争和干扰,无法利用强化技术改变其稳定的生态位.

第 19 周期测得 2 个系统中菌株 qy11、qy37 的数量减少,而菌株 gs2、GYL 的数量增多.这也许是因为能够适应更高盐度范围的菌株 gs2、GYL 受到盐度冲击时可以更快地启动耐盐机制,从而在系统中优先存活并生长繁殖,此时菌株 qy11、qy37 因环

境因子的突然改变而在系统中处于劣势. 这说明当采用强化技术处理含海水污水时, 要根据污水盐度来选择可以在系统中处于优势地位的异养硝化-好氧反硝化菌.

第 30 周期测得 SBR2 中的强化菌种数量急剧下降并与 SBR1 几乎相等. 这可能是因为排泥时 SBR2 中原本占据数量优势的强化菌被大量排出系统, 在污泥细胞增殖的过程中逐渐被系统中的其他异养菌取代从而丧失了生存优势. 说明采用游离菌强化活性污泥系统虽然能够在较短时间内取得强化效果, 但是功能菌会随着出水或是排泥大量流失, 降低系统长期运行的稳定性.

3 结论

(1) 强化系统与原硝化系统的主要区别为: 强化系统的 NO_2^- -N 积累量低于原系统, 并且其到达 NO_2^- -N 最大积累值的时间早于原系统; 强化系统的 TN 和 COD 在硝化段中后期持续降低, 而原系统在硝化段中后期基本不变; 强化系统在硝化段结束时 pH 高于原系统, 而 ORP 低于原系统.

(2) 强化系统的 NH_4^+ -N 降解率、TN 降解率、COD 降解率和亚硝化率始终优于原系统. 当受到盐度冲击时强化系统的稳定性高于原系统, 投加的功能菌有效地抑制了系统内短程硝化向全程硝化转变的趋势.

(3) 在稳定运行时除了菌株 GYL, 强化系统的其它 3 株功能菌始终多于原系统的本土功能菌. 在盐度冲击时强化菌种的数量发生变化, 并且随着系统排泥强化菌大量流失.

致谢: 部分实验在国家海洋局第一海洋研究所完成, 在此感谢林学政研究员和徐国英同学的倾力相助!

参考文献:

- [1] Schmidt I, Slikers O, Schmid M, *et al.* New concepts of microbial treatment process for the nitrogen removal in wastewater [J]. FEMS Microbiology Reviews, 2003, **27**: 481-492.
- [2] Katarzyna B, Irena W B. Carbon source in aerobic denitrification [J]. Biochem Eng J, 2007, **36**: 116-122.
- [3] Kim J K, Park K J, Cho K S, *et al.* Aerobic nitrification-denitrification by heterotrophic Bacillus strains [J]. Bioresource Technol, 2005, **3**(29): 1897-1906.
- [4] Lin Y, Kong H N, He Y L, *et al.* Simultaneous nitrification and denitrification in a membrane bioreactor and isolation of heterotrophic nitrifying bacteria [J]. Japanese Journal of Water Treatment Biology, 2004, **40**(3): 105-114.
- [5] Joo H S, Hirai M, Shoda M. Characteristics of ammonium removal by heterotrophic nitrification – aerobic denitrification by *Alcaligenes faecalis* No. 4 [J]. J Biosci Bioeng, 2005, **100**(2): 184 -191.
- [6] Islam A, Chen D, White R E. Heterotrophic and autotrophic nitrification in two acid pasture soils [J]. Soil Biology Biochem, 2007, **39**(4): 972-975.
- [7] Joo H S, Hirai M, Shoda M. Piggery wastewater treatment using *Alcaligenes faecalis* strain No. 4 with heterotrophic nitrification and aerobic denitrification [J]. Water Res, 2006, **40**(16): 3029-3036.
- [8] Chuang H P, Akiyoshi O, Hiroyuki I. Effective partial nitrification to nitrite by down-flow hanging sponge reactor under limited oxygen condition [J]. Water Res, 2007, **41**: 295-302.
- [9] 张培玉, 郭艳丽, 于德爽, 等. 一株轻度嗜盐反硝化细菌的分离鉴定和反硝化特性初探 [J]. 微生物学通报, 2009, **36**(4): 581-586.
- [10] 于德爽, 李津, 陆婕. 短程与全程硝化反硝化过程中 N_2O 产量比较 [J]. 中国给水排水, 2008, **24**(7): 66-69.
- [11] 高大文, 彭永臻, 郑庆柱. SBR 工艺中短程硝化反硝化的过程控制 [J]. 中国给水排水, 2002, **18**(11): 13-18.
- [12] Pierson J A, Pavlostathis S G. Real-time monitoring and control of sequencing batch reactors for secondary treatment of a poultry processing wastewater [J]. Water Environ Res, 2000, **72**(5): 585-592.
- [13] Aoi Y, Tsuneda S, Hirate A. Transition of bacterial spatial organization in a biofilm monitored by FISH and subsequent image analysis [J]. Water Sci Technol, 2004, **49**(11-12): 365-370.
- [14] Wehrfritz J M, Reilly A, Spiro S, *et al.* Purification of hydroxylamine oxidase from *Thiosphaera pantotropha*, identification of electron acceptors that couple heterotrophic nitrification to aerobic denitrification [J]. FEBS Letters, 1993, **335**(2): 246-250.
- [15] Richardson D J, Wehrfritz J M, Keech A, *et al.* The diversity of redox proteins involved in bacterial heterotrophic nitrification and aerobic denitrification [J]. Biochem Soc T, 1998, **26**(3): 401-408.
- [16] Moir J W B, Wehrfritz J M, Spiro S, *et al.* The biochemical characterization of novel non-haem-iron hydroxylamine oxidase from *Paracoccus denitrificans* GB17 [J]. Biochem J, 1996, **319**: 823-827.
- [17] Ellington M J K, Sawers G, Sears H J, *et al.* Characterization of the expression and activity of the periplasmic nitrate reductase of *Paracoccus pantotrophus* in chemostat cultures [J]. Microbiology, 2003, **149**: 1533-1540.
- [18] Morita M, Uemoto H, Watanabe A. Nitrogen-removal bioreactor capable of simultaneous nitrification and denitrification for application to industrial wastewater treatment [J]. Biochem Eng J, 2008, **41**: 59-66.
- [19] Robertson L A, Niel E W, Torremans R M, *et al.* Simultaneous nitrification and denitrification in aerobic chemostat culture of *Thiosphaera pantotropha* [J]. Appl Environ Microbiol, 1988, **54**

- (11): 2812-2818.
- [20] 张小玲, 李斌, 杨永哲, 等. 低 DO 下的短程硝化及同步硝化反硝化[J]. 中国给水排水, 2004, **20**(5): 31-34.
- [21] 彭赵旭, 彭永臻, 左金龙. 全程硝化与短程硝化的特性对比研究[J]. 中国给水排水, 2008, **24**(23): 6-11.
- [22] 苏俊峰, 马放, 高珊珊, 等. 一株好氧反硝化细菌的分离与鉴定验证[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2008, **40**(12): 1919-1922.
- [23] Ruiz G, Jeison D, Chamy R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration[J]. Water Res, 2003, **37**(6): 1371-1377.
- [24] 叶剑锋. 废水脱氮处理新技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 50-51.
- [25] Vadivelu V M, Keller J, Yuan Z G. Effect of free ammonia and free nitrous acid concentration on the anabolic and catabolic processes of an enriched *Nitrosomonas* culture [J]. Biotechnol Bioeng, 2006, **95**(5): 830-839.
- [26] 高大文, 彭永臻, 王淑莹. 短程硝化生物脱氮工艺的稳定性[J]. 环境科学, 2005, **26**(1): 63-67.
- [27] Frette L, Gelsberg B, Peter W. Aerobic denitrifiers isolated from an alternating activated sludge system [J]. FEMS Microbiol Ecol, 1997, **24**(4): 363-370.
- [28] 彭永臻, 叶柳, 王淑莹. 盐度抑制结合模糊控制快速实现短程生物脱氮装置[P]. 中国专利: CN 200710118476. 5, 2008-06-04.
- [29] Hellenga C, Schellen A A J J, Mulder J W, *et al.* The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from a ammonium-rich wastewater [J]. Water Sci Technol, 1998, **37**(9): 135-142.
- [30] Chuang H P, Akiyoshi O, Hiroyuki I. Effective partial nitrification to nitrite by down-flow hanging sponge reactor under limited oxygen condition [J]. Water Res, 2007, **41**: 295-302.
- [31] Vel M V, Jurg K, Zhiguo Y. Effect of free ammonia on the respiration and growth processes of an enriched *Nitrobacter* culture [J]. Water Res, 2007, **41**: 826-834.
- [32] 孙晓杰, 徐迪民, 于德爽. 海水冲厕污水的短程硝化试验研究[J]. 中国给水排水, 2007, **23**(3): 40-46.
- [33] 孔庆鑫, 李君文, 王新为, 等. 一种新的好氧反硝化菌筛选方法的建立及新菌株的发现[J]. 应用与环境生物学报, 2005, **11**(2): 222-225.