

专论与综述

厌氧氨氧化过程的研究进展

袁怡¹,黄勇²,龙腾锐¹

(1. 重庆大学城市建设与环境保护学院,重庆 400045;
2. 苏州科技学院环境科学与工程系,江苏 苏州 215011)

[摘要] 氨的厌氧氧化(Anammox)是近年来微生物学领域的一个新发现。它是指在厌氧条件下,通过特定的兼性和专性厌氧的自养细菌的作用,将 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 反应转化为 N_2 的过程。国外已对此进行了广泛研究并开始应用于废水生物处理中。Anammox工艺与现有工艺相比有明显的优越性。回顾了近年来国际上在厌氧氨氧化方面的研究和应用进展,概要介绍了可能的厌氧氨氧化反应机理、参与的细菌和可行的工艺。

[关键词] 厌氧氨氧化;自养菌;生物脱氮

[中图分类号] Q819;X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2003)02-0001-06

Progress in anaerobic ammonium oxidation process

Yuan Yi¹,Huang Yong²,Long Tengrui¹

(1. College of Urban Constitution and Environmental Protection, Chongqing University, Chongqing 400045, China;
2. Department of Environmental Science and Engineering, University of Science and Technology of Suzhou, Suzhou 215011, China)

Abstract: Anaerobic ammonium oxidation (Anammox) is a recent discovery in the microbiology field. It is characterized of certain facultative or strict anaerobic autotrophic bacteria transferring $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and $\text{NO}_2^- - \text{N}$ to N_2 under anaerobic condition. Anammox process has been widely studied and begun to be applied in biological wastewater treatment. Compared with existing process, Anammox process has obvious advantages. This paper reviews the progresses in fundamental research and application of the anaerobic ammonium oxidation. The possible mechanisms of reaction, the bacteria responsible for Anammox and the recently feasible treatment process are briefly introduced.

Key words: anaerobic ammonium oxidation; autotrophy; biological denitrogenation

生物脱氮技术是目前应用广泛、经济有效和最有前途的生物脱氮方法之一。传统的生物脱氮途径一般包括硝化和反硝化两个阶段,分别由硝化菌和反硝化菌作用完成。硝化过程在好氧条件下,由氨氧化细菌把 NH_4^+ 氧化为 NO_2^- ,再由硝化细菌把 NO_2^- 氧化为 NO_3^- 。然后,在缺氧条件下,反硝化细菌在外加碳源的作用下把 NO_3^- 转化为 N_2 。虽然氨只有在好氧条件下才能被氧化,但是理论上它也能作为反硝化的无机电子供体,这一反应(自由能为 -297 kJ/mol)几乎与好氧氨氧化那样(自由能为 -315 kJ/mol)可以顺利进行(表1)。为此,Broda^[1]在1977年根据反应的自由能计算,预言自然界中存在2种尚未发现的矿质营养菌,其中之一为以氧或硝酸根或亚硝酸根为电子受体,把氨氧化为 N_2 的自养菌。

表1 自养菌反硝化中几个反应的 Gibbs 自由能^[6]

序号	反应等式	$G^0(\text{NH}_4^+ \text{ 或 } \text{NO}_3^-) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	$2\text{NO}_3^- + 5\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	- 560
2	$8\text{NO}_3^- + 5\text{HS}^- + 3\text{H}^+ \longrightarrow 4\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{SO}_4^{2-}$	- 465
3	$3\text{NO}_3^- + 5\text{NH}_4^+ \longrightarrow 4\text{N}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	- 297
4	$\text{NO}_2^- + \text{NH}_4^+ \longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	- 358
5	$2\text{O}_2 + \text{NH}_4^+ \longrightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	- 349
6	$6\text{O}_2 + 8\text{NH}_4^+ \longrightarrow 4\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}^+$	- 315

早在1932年就有报道说,美国Mendota湖的沉积物在发酵期间,由未知的机理产生了氮气^[2]。在日本Kizakiko湖的沉淀物中也发现了氨直接发酵为氮气的现象^[3]。最近对淡水沉积物的研究也证明了这些现象。如Jones等^[4]发现在厌氧塘中产生了氮

气。因为厌氧塘中的溶氧浓度是可忽略的,因而认为这类湖或塘中的硝化是不显著的。曾得出结论,在这些塘中的所有氮损失是由氨的挥发引起的。但是后来对塘中气体变化的实地研究表明,所有的氮损失不只是因为氨的挥发,而是产生了氮气。这些现象引起了科学家们的关注,他们把在厌氧环境下 NH_4^+ 直接转化为氮气的现象称为氨的厌氧氧化(Anammox)。本文概述近年来在 Anammox 研究方面的进展。

1 Anammox 现象

在无氧环境中,同时存在氨和 NO_2^- 或 NO_3^- 时, NH_4^+ 作为反硝化的无机电子供体, $\text{NO}_2^- / \text{NO}_3^-$ 作为电子受体,生成氮气,这一过程称为 Anammox。Van de Graaf^[5] 于 1995 年得出了研究结论,证明了 Anammox 过程是一个生物过程,是由微生物作用的。这个结论证实了 Broda 的预言,根据反应的条件和细菌利用的底物,可以推测 Anammox 细菌可能存在于有限氧(扩散)的硝化生态系统中,也可以存在于有限电子供体(硫化物或有机底物)的 NO_3^- 反硝化中。

如 Jetten 等^[6] 在荷兰德尔夫特的多步废水处理系统的反硝化小试装置中发现了 Anammox 反应。流化床中的氨消失了,而产物气中检测到了大量的 N_2 。氨的最大去除速率为 $1.2 \text{ nmol}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 。氮与氧化还原剂的平衡表明在厌氧条件下氨被去除了,每 mol 的氨要消耗 0.6 mol 的 NO_3^- ,产生 0.8 mol 的氮气,其反应见表 3 的等式 3。但是用 $^{15}\text{NH}_4^+$ 和 NO_3^- 做标签实验,得到几乎只有唯一的产物 N_2 气。这个现象不符合所认为的反应等式(即形成的 75 % 的氮气将为 $^{14-15}\text{N}_2$, 25 % 的为 N_2^{157})。因此可认为真正的氧化剂是 NO_2^- 而不是 NO_3^- 。用 NO_2^- 替代 NO_3^- 后,反应产物中产生了部分 NO_3^- 。根据 15 个运行段平均总氮的平衡,得出 NH_4^+ , NO_2^- 的转化量和 NO_3^- 的生成的物质的量比为 $n(\text{NH}_4^+) : n(\text{NO}_2^-) : n(\text{NO}_3^-)$ 为 $1 : 1.31 : 0.22$ 。

2 厌氧氨氧化的反应机理

生物氮循环是由许多种能催化不同反应的微生物的复杂作用而成的。长期以来一直认为由自养光化学硝化菌进行的氨和 NO_2^- 的氧化过程是严格好氧的,并且自养硝化菌的代谢复杂性也是有限的。一般认为生物脱氮的过程是 $\text{NH}_4^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{NO}_2^- \longrightarrow \text{NO}_3^- \longrightarrow \text{NO}_2^- \longrightarrow \text{NO} \longrightarrow \text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{N}_2$, 氮在 Anammox 过程中是如何转化的,还没有定论。

其过程有几种可能,主要是对中间产物不是很明确。有报道说氨氧化的中间产物有 NH_2OH 和 N_2H_4 , HNO_2 , NO , N_2O 等^[6,8-10]。

在试验中发现 NH_2OH 作为底物时比 N_2H_4 更具有活性,因为 NH_2OH 能比 N_2H_4 还原更多的和不同的细胞色素,其吸收峰在 $468 \text{ nm}^{[11]}$ 。Van de Graaf 等也认为 NH_2OH 是最有可能的电子受体^[5]。 NH_2OH 本身最可能是从 NO_2^- 演化而来的。在氨和 NH_2OH 都过量的批量实验中,有短暂的 N_2H_4 积累现象。假设 N_2H_4 转化为氮气的过程是为了给 NO_2^- 还原为 NH_2OH 的反应提供等量的电子。用 ^{15}N 做标签实验后得到两种可能的机理。其一:在细胞质内,一个由膜包裹的复杂酶把氨和 NH_2OH 转化为 N_2H_4 , N_2H_4 则在细胞质内氧化为氮气。在细胞质内负责 N_2H_4 氧化的同一种酶上的不同部位,利用内部 N_2H_4 氧化为氮气时的电子把 NO_2^- 还原为 $\text{NH}_2\text{OH}^{[6]}$ 。其二:氨和 NH_2OH 在细胞质内被一种膜包裹的复杂酶催化为 N_2H_4 。 N_2H_4 在细胞质内转化为氮气,它产生的电子通过电子传递链传递给细胞质内的亚硝酸还原酶。 NO_2^- 则被还原为 NH_2OH 。因为 Anammox 反应受到 O_2 的强烈但可逆的抑制,所以不可能由氨的单氧化酶(AMO)产生 $\text{NH}_2\text{OH}^{[6]}$ 。产生 NH_2OH 的另一个可替换的机理是 c 型细胞色素对 NO_2^- 进行不完全还原,但很难获得这一机理的直接证据。 NH_2OH 是被 Anammox 最快代谢掉的产物。

表 2 经由 NO 或 HNO 作为中间体的 Anammox 的可能反应等式^[6]

中间产物为 NO	
$\text{NO} + \text{NH}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} (\text{AMO})$
N_2H_4	$\longrightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- (\text{HAO})$
$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O} (\text{NO}_2^- \text{还原酶})$
$\text{NH}_3 + \text{NO}_2^- + \text{H}^+$	$\longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
中间产物为 HNO	
$\text{HNO} + \text{NH}_3$	$\longrightarrow \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} (\text{AMO})$
N_2H_2	$\longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- (\text{HAO})$
$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{HNO} + \text{OH}^- (\text{NO}_2^- \text{还原酶})$
$\text{NH}_3 + \text{NO}_2^-$	$\longrightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$

Anammox 不仅能氧化 N_2H_4 和 NH_2OH , 还能把 NO_2^- 和 NO 还原为 N_2O 。Hooper^[12] 假设了好氧(厌氧)氨氧化中与 AMO 家族相关的酶对 NO 或 HNO 和氨进行了雾化作用(表 2)。之后,产生的 N_2H_4 或 N_2H_2 被 NH_2OH 的氧化还原酶(HAO)转化成氮气,其产生的电子将 NO_2^- 还原成 NO 或 HNO 。

3 Anammox 细菌及其特性

3.1 优势细菌类型

1977 年 Broda 以“自然界中遗失的两种无机营养微生物”为名发表的文章中指出,化能自养细菌能以 NO_3^- 、 CO_2 和 NO_2^- 作为氧化剂把氨氧化为 N_2 。目前有研究发现氨氧化菌 *Nitrosomonas europaea* 和 *Nitrosomonas eutropha* 能同时硝化与反硝化,利用 NH_2OH 还原 NO_2^- 或 NO_2 ,或者在缺氧条件下利用氨作为电子供体,把 NH_4^+ 转化为 N_2 ^[13]。这些细菌存于超负荷的处理系统中,在利用 NO_2^- 为电子受体时,其厌氧氨氧化的最大速率(以单位蛋白质计)约为 $2\text{ nmol}/(\text{min} \cdot \text{mg})$ 。在反硝化的小试实验反应器中发现了一种高度富集的特殊自养菌的优势微生物群体,它以 NO_2^- 作电子受体,最大比氨氧化速率(以单位蛋白质计)为 $55\text{ nmol}/(\text{min} \cdot \text{mg})$ 。虽然此反应比 *Nitrosomonas* 快 25 倍,但它允许的增长率仅为 0.003 h^{-1} (倍增时间为 11 d)。研究者把这种细菌称为 Anammox 细菌。Van de Graaf 用 CO_2 和有机电子供体做实验,发现 Anammox 细菌是自养型细菌,在有

有机底物时会受到抑制。这三种细菌在厌氧条件下对 NO_2^- 、 N_2H_4 、 NH_2OH 和氨的转化速率比较见表 3。可见,能进行高速厌氧氨氧化的细菌不是 *N. europaea* 和 *N. eutropha*,而是 Anammox 细菌。

Anammox 的优势菌种是革兰氏阴性光损性球状菌,是专性厌氧的细菌,在与 pH 为 7.4 的 20 mmol/L 的 $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ 缓冲剂和 2.5% 的戊二醛混合时,在电子显微镜下表现出不规则微生物的特性。这些细菌与浮霉状菌(*Planctomycetales*)序列的成员有 3 处相似的特性:内部细胞的区域化;细胞壁上存在漏斗状结构;膜上有不同寻常的脂质^[13]。醚样脂质说明这些细菌属于最古老的古生物菌(*Archaea*)或分支很深的细菌栖热孢菌属(*Thermotoga*)和产液菌属(*Aquifex*)^[14]。16S rRNA 的分析说明 *Brocadia Anammoxidans* 最有可能是 Anammox 工艺的代表微生物,确认了厌氧氨氧化菌是 *Planctomycetales* 序列中自养菌的一个新成员^[13]。

表 3 批式实验中不同培养体对 NH_4^+ 、 N_2H_4 和 NH_2OH 的厌氧氧化速率^[6]

培养体	组分测试	NO_2^- 的 转化速率	$\text{NH}_2\text{OH}/\text{NH}_4^+$ / N_2H_4 的转化速率	产物	参考
<i>N. europaea</i>	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{NO}_2^-$	2	3	N_2O	[15]
<i>N. europaea</i>	$\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^-$	2	3	N_2O	[15]
<i>N. eutropha</i>	$\text{H}_2 + \text{NO}_2^-$	7	无应用过	N_2O 、 N_2	[16]
<i>N. eutropha</i>	$\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^-$	<1	<1	N_2O	[16]
<i>N. eutropha</i>	$\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^-$	0.9	1.1	NO 、 N_2O	[17]
Anammox 混培物	$\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^-$	12	9	N_2	[14]
Anammox 混培物	NH_2OH	无	12	N_2	[5]
Anammox 混培物	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NO}_2^-$	13	11	NH_4^+ 、 N_2	[5,18]
Anammox 混培物	$\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^-$	68	55	N_2	[19]

3.2 细胞色素镜检

N. europaea 提纯的 NH_2OH 氧化还原酶(HAO)能把 N_2H_4 催化转化为氮气^[12],而 Anammox 培养体的细胞提取物也有很高的 HAO 活性,说明 Anammox 工艺中可能存在类似的酶。最近利用阴离子交换和凝胶过滤层析法从 Anammox 群体中提纯了这种新型 HAO。Anammox 酶的分子团比 *Nitrosomonas* 酶的分子团小,其污泥颜色为深红。Jetten 等^[6]对 Anammox 细胞和富集液的提取物作分光光度检验时,发现 c 型细胞色素有显著增加的信号,这个酶能催化 NH_2OH 和 N_2H_4 的氧化。77K 的细胞镜检没有 a 型、b 型和 d_1 型的细胞色素。在生物团 Anammox 活性提高期间,468 nm 处的信号逐步增加并达到吸收高峰,用 CO 处理后就消失。而好氧氨氧化菌在 463 nm 处也有类似现象^[12,20~22]。这是因为 NH_2OH 氧化

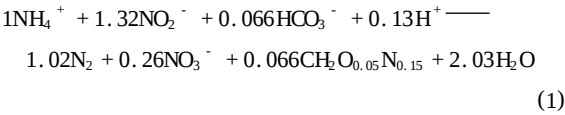
还原酶有一个亚铁红素的缘故。虽然 NH_2OH 是 Anammox 过程的优先底物,但细胞提取物中蛋白质的 N_2H_4 氧化速率(以单位蛋白质计)为 $150\text{ nmol}/(\text{min} \cdot \text{mg})$ 仍足够高到能保持细菌 0.003 h^{-1} 的增长速率。

4 Anammox 细菌的生理特性

4.1 可用底物

含有氨(5~30 mmol/L)、 NO_2^- (5~35 mmol/L)、 CO_2 (10 mmol/L)、金属及微量元素的母液可以培养 Anammox 细菌^[6]。介质中的 PO_4^{3-} 的浓度低于 0.5 mmol/L,氧气浓度低于检测值($<1\text{ }\mu\text{mol/L}$)以避免可能产生的抑制^[10]。在 Jetten 等^[6]的实验中,有一部分 NO_2^- 转化为 NO_3^- ,且每 mol CO_2 转化为生物团时,就有 24 mol 的氨被转化。可以假设从 NO_2^- 转化为 NO_3^- 的这个功能是 CO_2 减少的必要还原等价过

程。根据实验化学计量,得出化学反应计量式为:



厌氧氨氧化菌和甲烷氧化菌能以不同的速率催化氨与甲烷的氧化^[23]。加入甲烷不会抑制氨与 NO_2^- 的转化,表明负责厌氧氨转化的酶与好氧 AMO 或甲烷单氧化酶是不同的,但甲烷本身不为 Anammox 生物团所转化^[6]。

H_2 加入 Anammox 反应器后,在短时期内表现出了明显的类似 Anammox 的现象^[6]。但这些实验中的 H_2 不能代替氨作为电子供体。短期实验中投加的不同有机底物(丙酮酸盐、甲醇、乙醇、丙氨酸、葡萄糖、钙氨酸)会严重抑制 Anammox 的活性。这样底物的范围可严格地定为 N_2H_4 和 NH_2OH 。可是供给 1 mmol/L 的 N_2H_4 时不能使 Anammox 活性保持更长的时间^[18]。

4.2 抑制物

高浓度的氨和亚硝酸盐会对 Anammox 细菌产生抑制。氨的抑制常数为 38.0 ~ 98.5 mmol/L,亚硝酸根的抑制常数为 5.4 ~ 12.0 mmol/L^[8]。Jetten 等认为 NO_2^- 大于 20 mmol/L 时,Anammox 会受到抑制,超过 12 h 时,Anammox 活性完全消失^[7]。

氨厌氧氧化过程中存在 O_2 时,Anammox 活性完全受抑^[14,22], O_2 的浓度必须小于 2 $\mu\text{mol/L}$ 。 O_2 对 Anammox 的抑制是可逆的。

γ 射线照射或 121 °C 下消毒污泥,或在繁殖期内排泥会抑制 Anammox;在繁殖期投加不同的抑制剂(2,4-双硝基酚, HgCl 等)时,完全抑制 Anammox 过程^[6]。

4.3 Anammox 生物团的生理参数

Strous 等^[19]用 SBR 反应器准确地确定了 Anammox 细菌的几个重要生理参数,生物团细胞产率为 (0.066 $\pm$ 0.001) mol/mol (以单位氨计),最大比氨消耗速率(以单位蛋白质计)为 (45 $\pm$ 2) mmol/(min · mg),最大比增长率为 0.002 7 h⁻¹,即倍增时间 11 d。Jetten^[6]提出 Anammox 工艺的温度范围是 20 ~ 43 °C,最佳温度为 40 °C, pH 在 6.7 ~ 8.3 (最佳 pH 为 8) 时运行的最好。最佳条件下的最大比氨氧化速率(以单位蛋白质计)大约是 55 mmol/(min · mg)。郑平^[24]认为最佳温度为 34 °C,最佳 pH 为 7.5。

5 应用现状

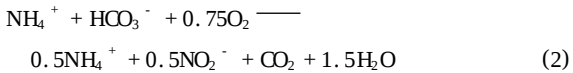
Anammox 过程已经在废水生物脱氮领域得到广

泛研究。目前,主要有荷兰 Delft 工业大学和生物技术实验室提出的 SHARON/Anammox 工艺和比利时 Gent 微生物生态实验室提出的 OLAND (有限氧条件下,自养硝化与反硝化) 工艺等。这些工艺在工程应用中还很少见,目前主要处于探索阶段。

5.1 SHARON - Anammox 工艺

SHARON (在单个反应器中经由 NO_2^- - N 把高浓度氨脱除) 是基于短程硝化反硝化理论的,它是单个的经由 NO_2^- 的高脱氨活性的反应器。在高温和极短的泥龄条件下将氨的氧化过程控制在亚硝化阶段,然后利用缺氧条件进行反硝化。高温可以使细菌有高的比增长速率。在 5 ~ 20 °C (废水正常温度) 时,硝化菌的生长快于氨氧化细菌,则高温可以抑制硝化菌的生长,有利于亚硝化段的控制。不需要污泥停留,只需简单的连续流搅拌反应器。无污泥停留,则水力停留时间 (HRT) 等于污泥停留时间 (SRT),控制 HRT 就可以控制 SRT,反应器出水浓度与进水浓度无关,只与相关细菌的增长速率 (1/SRT) 有关。因此可以通过 HRT 达到冲洗硝化菌,积累氨氧化菌。SHARON 反应器中的优势菌种为 *N. europaea*^[25]。

Van Dongen 等^[13]利用 HRT = SRT = 1 d 的 SHARON 工艺在 35 °C 时处理污泥消化液,其产生的 $n(\text{NH}_4^+) : n(\text{NO}_2^-)$ 接近 1 的出水接入 Anammox 反应器,脱除高浓度的氨。消化液的废水水质为: NH_4^+ - N 为 (1.18 $\pm$ 0.14) g/L, pH 为 6.7 $\pm$ 0.3, HCO_3^- 为 4.08 g/L, $n(\text{HCO}_3^-) : n(\text{NH}_4^+)$ 为 1.1。SHARON 工艺中的反应为:



当 50 % 的 NH_4^+ 转化为 NO_2^- 时,污泥消化液中的碱度 (HCO_3^-) 足够补足产生的酸。在污泥 N 的负荷为 1.2 g/(L · d) 时,不需要补碱即可使 53 % 的 NH_4^+ 转化为 NO_2^- 。出水的 NH_4^+ - N 为 (0.55 $\pm$ 0.10) g/L, NO_2^- - N 为 (0.60 $\pm$ 0.10) g/L, N 转化速率为 (0.63 $\pm$ 0.10) g/(L · d)。SHARON 工艺出水的 $n(\text{NH}_4^+) : n(\text{NO}_2^-)$ 在 pH 6.5 ~ 7.5 之间的变化很敏感,因此可以通过控制 pH 来决定出水中的 $n(\text{NH}_4^+) : n(\text{NO}_2^-)$ 。

SHARON 工艺的出水进入采用颗粒污泥的 SBR 反应器,颗粒污泥则可使低污泥产率的 Anammox 活性的污泥得以有效停留,长的启动时间可以增长足够的生物团。Anammox 污泥的 N 最大比消耗速率

(以单位 VSS 计) 为 $0.82 \text{ g}/(\text{g} \cdot \text{d})$, 出水中的 NO_2^- 完全脱除, 剩余少量的氨。 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 转化速率为 $(0.35 \pm 0.08) \text{ g}/(\text{L} \cdot \text{d})$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 转化速率为 $(0.36 \pm 0.01) \text{ g}/(\text{L} \cdot \text{d})$, 总的氮转化速率为 $(0.75 \pm 0.2) \text{ g}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 。 SHARON 工艺出水中的污泥对 Anammox 的颗粒污泥 SBR 无明显影响。

5.2 OLAND 工艺

OLAND 工艺是利用普通硝化污泥在有限氧的条件下, 无需外加碳源, 利用自养氨氧化菌一步生化催化、去除富氮废水中的氮的过程。其关键特性是控制溶解氧, 使硝化过程仅进行到产生亚硝酸盐的阶段, 在无其他电子供体的情况下, 剩余的氨与亚硝酸盐起作用产生氮气。 OLAND 工艺中的优势菌种为氨氧化菌的普通硝化菌 (*N. europaea*), 其氨的氧化能力不高。

Linping Kuri^[26] 进行的 SBR (4 L) 系统中, 用 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 1 g/L , NaHCO_3 为 3 g/L 的配水进行实验, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 负荷为 $0.13 \text{ g}/(\text{L} \cdot \text{d})$, pH 为 7.2, HRT 为 8 d。其运行模式为: 进水 1 L —— 搅拌 (20 min 开 / 40 min 关, 当 pH < 7.0 时, 则停止搅拌, 开始曝气) —— 沉淀 1 h —— 排 1 L 上清液。大约有 22 % 的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 转化为 NO_2^- 或 NO_3^- , 38 % 的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 剩余, 40 % 的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 主要以 N_2 的形式脱除。比脱氮率为 $50 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$, 相当于 (以单位 VSS 计) $16 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 。

5.3 其他厌氧氨氧化的工艺

1995 年, 在 Kollikon 的危险废物处置场处理渗滤液的设施中, 采用旋转生物转盘工艺, 在无碳源的情况下, 应用了 Anammox 工艺^[8]。原水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度为 $100 \sim 400 \text{ mg/L}$, HRT 为 $6 \sim 20 \text{ h}$, pH 在 $7 \sim 7.3$, 磷投加剂量为 $2 \text{ g}/\text{m}^3$ 。生物转盘 N 的负荷为 $3.7 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 其最大脱氮速率可达 $2.6 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

6 结语

Anammox 过程在微生物的特性和反应机理方面有了广泛的研究, 但从目前应用研究的情况来看, Anammox 生物团的培养技术还不能应用于实际废水处理工程的自养硝化和氨的厌氧氧化微生物优势种群 (菌株) 的培养和富集。目前报导的富集培养物多

数取自流化床反应器, 但实际应用中流化床的动力消耗大, 控制要求较高, 不易推广使用。因此有必要对此方面做深入研究。

[参考文献]

- [1] Broda E. Two Kinds of Lithotrophs Missing in Nature[J]. Zallg Mikrobiol, 1977, 17: 491 - 493
- [2] Allgeier R J, et al. The anaerobic fermentation of lake deposits[J]. Int. Rev. Hydrobiol., 1932, 26: 444 - 461
- [3] Van Lujn F, et al. Anoxic N_2 fluxes from freshwater sediments in the absence of oxidized nitrogen compounds[J]. Water Res., 1998, 32 (2): 407 - 409
- [4] Jones M, et al. Mechanisms of dinitrogen gas formation in anaerobic lagoons[J]. Advances in Environmental Research, 2000, 4(4): 133 - 139
- [5] Van de Graaf A A, et al. Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process[J]. Appl. Environ. Microbiol., 1995, 61 (4): 1246 - 1251
- [6] Jetten Mike S M, et al. The anaerobic oxidation of ammonium[J]. FEMS Microbiology Reviews, 1999, 22(6): 421 - 437
- [7] Van de Graaf A A, et al. Metabolic pathway of anaerobic ammonium oxidation on the basis of N - 15 studies in a fluidized bed reactor[J]. Microbiology, 1997, 143(7): 2415 - 2421
- [8] Siegrist H, Reithaer S, Koch G, et al. Nitrification Loss in Nitrifying Rotating Contactor Treating Ammonium-Rich Wastewater Without Organic Carbon[J]. Wat. Sci. Tech., 1998, 38(8~9): 241 - 248.
- [9] Colliver B B, Stephenson T. Production of nitrogen oxide and denitrogen oxide by autotrophic nitrifiers[J]. Biotechnology Advances, 2000, 18(3): 219 - 232
- [10] Strous M, et al. Key Physiology of Anaerobic Ammonium Oxidation[J]. Applied And Environmental Microbiology, 1999, 65(7): 3248 - 3250
- [11] Schalk J, et al. Involvement of a Novel Hydroxylamine Oxidoreductase in Anaerobic Ammonium Oxidation[J]. Biochemistry, 2000, 39 (16): 5405 - 5412
- [12] Hooper A B, et al. Enzymology of the oxidation of ammonia to nitrite by bacteria[J]. Antonie van Leeuwenhoek, 1997, 71(1): 59 - 67
- [13] Van Dongen U, et al. The SHARON - Anammox process for treatment of ammonium rich wastewater[J]. Water Science and Technology, 2001, 44 (1): 153 - 160
- [14] Van de Graaf A A, et al. Autotrophic growth of anaerobic ammonium oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor[J]. Microbiology, 1996, 142(8): 2187 - 2196
- [15] Bruijn D P, et al. Growth of Nitrosomonas europaea on hydroxylamine[J]. FEMS Microbiol. Lett., 1995, 125(1): 179 - 184
- [16] Bock E, et al. Nitrogen loss caused by denitrifying Nitrosomonas cells using ammonium or hydrogen as electron donors and nitrite as

味精废水的治理技术及其发展趋势

成应向

(湖南省环境保护科学研究所,湖南 长沙 410004)

[摘要] 介绍了味精废水治理的工艺技术与存在的问题,提出并阐述了在废水治理过程中必须把废水治理与清洁生产和综合利用相结合的观点,这是彻底治理味精废水新技术的发展趋势。

[关键词] 味精废水;治理技术;清洁生产;综合利用

[中图分类号] X703.1;X792 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2003)02-0006-04

Technology and development trend of monosodium glutamate wastewater treatment

Cheng Yingxiang

(Hunan Research Institute of Environmental Science, Changsha 410004, China)

Abstract: The treatment technology and existing problem of monosodium glutamate wastewater (MGW) are introduced. The viewpoint is brought forward and expatiated that wastewater treatment should be combined with cleaner production and comprehensive utilization. This is a new technique development trend of treating MGW completely.

Key words: monosodium glutamate wastewater; treatment technology; cleaner production; comprehensive utilization

据 20 世纪 80 年代初期统计,我国味精产量为 5 万 t/a,高浓废水的排放量为 125 万 t/a;至 20 世纪 90 年代,我国味精产量增至 55 万 t/a,高浓废水的排放量达到 1 400 万 t/a。这些高浓度有机废水相当一部分直接排放入江河,不仅严重污染环境,还将宝贵的资源当成废弃物扔掉;同时,高浓度废水排入水体后导致水体溶解氧降低,引起水质恶化,影响水生态环境。由于味精生产废水的高 COD、高 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、高

Cl^- 和酸性强等特点,使其处理难度很大。近年来,味精生产厂家为降低生产成本,纷纷改用硫酸调等电点,致使生产废水中增加了高浓度的硫酸盐,这又给比较成熟的厌氧处理工艺带来新的困难。因此,味精废水治理的技术和工程研究显得极其重要而迫切。

1 味精废水治理的工艺技术

- electron acceptor[J]. Arch. Microbiol., 1995, 163(1): 16 - 20
- [17] Schmidt I, Bock E. Anaerobic ammonia oxidation with nitrogen dioxide by *Nitrosomonas eutropha*[J]. Arch. Microbiol., 1997, 167(2): 106 - 111
- [18] Schalk J, et al. The anaerobic oxidation of hydrazine — a novel reaction in microbial nitrogen metabolism[J]. FEMS Microbiol. Lett., 1998, 158(1): 61 - 67
- [19] Strous M, Huenen J G, Jetten M S M. The sequencing batch reactor as a powerful tool to study very slowly growing micro-organisms[J]. Appl. Microbiol. Biotechnol., 1998, 50(8): 589 - 596
- [20] Arciero D M, et al. Evidence for the structure of the active site heme P460 in hydroxylamine oxidoreductase of *Nitrosomonas*[J]. Biochemistry, 1993, 32(31): 9 370 - 9 378
- [21] Hooper A B, et al. Heme P460 of hydroxylamine oxidoreductase of *Nitrosomonas*: reaction with CO and H_2O_2 [J]. Eur. J. Biochem., 1983, 134(1): 83 - 87
- [22] Prince R C, George G N. The remarkable complexity of hydroxylamine oxidoreductase[J]. Nature Struct. Biol., 1997, 4(2): 247 - 250
- [23] Hanson R S, Hanson T E. Methanotrophic bacteria[J]. Microbiol. Rev., 1996, 60(3): 439 - 461
- [24] 郑平. 厌氧氨生物氧化技术的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 1999
- [25] Hellinga C, et al. The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich wastewater[J]. Water Sci. Technol., 1998, 37(9): 135 - 142
- [26] Linping Kuri, Willy Verstraete. Ammonium removal by the oxygen-limited autotrophic nitrification-denitrification system[J]. Applied and Environmental microbiology, 1998, 64(11): 4 500 - 4 506
- [作者简介] 袁怡(1977 —), 2000 级重庆大学城环学院市政工程专业研究生。联系电话: 0512 - 68249973。
- [收稿日期] 2002 - 11 - 08

[基金项目] 国家“九五”重点科技攻关项目,项目编号: 96 - 909 - 03 - 05 - 04(B)