

盐度对垃圾渗滤液短程脱氮性能及其 N_2O 产量的影响

刘甜甜, 彭永臻, 王淑莹, 刘 牡, 宋燕杰, 王 博

(北京工业大学北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京市污水脱氮除磷处理与
过程控制工程技术研究中心, 北京 100124)

摘要: 采用两级 UASB-A/O 工艺处理垃圾渗滤液, 以 A/O 反应器内具有良好短程生物脱氮特性的污泥进行批次试验, 围绕活性污泥短程脱氮, 考察了 NaCl 盐度冲击对不同菌群比好氧呼吸速率 (SOUR)、氨氧化速率、亚硝积累率以及 pH 变化规律的影响, 并重点研究了盐度冲击对亚硝酸盐反硝化过程中 N_2O 产量的影响。结果表明: 当盐度升高时, 盐度对各菌群的抑制强度依次为亚硝酸盐氧化菌 (NOB) > 氨氧化菌 (AOB) > 碳氧化菌, 而在应对盐度突降方面, 碳氧化菌和 NOB 对盐度的适应性稍强于 AOB; 各盐度下的氨氧化速率整体表现为随着盐度的增高而逐渐降低, 但氨氧化速率的降低幅度有较大的差异; 在初始游离氨相同的前提下, 亚硝积累率随着盐度的不断增加呈现小幅上升, 从 $5\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐度下的 93.1% 上升到 $35\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐度下的 98.6%; pH 曲线可以作为实时控制的关键参数用以指示盐度冲击下短程硝化反硝化的结束; 盐度的突变会使得亚硝酸盐反硝化过程中 N_2O 峰值出现时间延后并且浓度增加。

关键词: 盐度; 垃圾渗滤液; 短程脱氮性能; N_2O

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2012.10.037

中图分类号: X 703.1

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2012) 10-3269-08

Impact of salinity Shock on nitrogen removal and N_2O output in treating landfill leachate

LIU Tiantian, PENG Yongzhen, WANG Shuying, LIU Mu, SONG Yanjie, WANG Bo

(Key Laboratory of Beijing Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Engineering Research
Center of Beijing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Landfill leachate is treated by two-stage UASB-A/O process. Batch tests were conducted with the activated sludge taken from A/O reactor, which is of good properties of biological nitrogen removal. The impacts of salinity shocks on SOUR, ammonia oxidation rate, and nitrite accumulation rate of different microorganisms, as well as profile of pH, are investigated, especially, its effect on N_2O production during nitrite denitrification. The results show that the order of inhibition strength by salinity is follows: NOB > AOB > carbon oxidation bacteria; while the reaction for salinity shocks: carbon-oxidizing bacteria and NOB are better than AOB. For all microorganisms tested, the ammonia oxidation rate decrease gradually with increase of salinity, but the reduction level is quite different. At the same concentration of initial ammonia, nitrite accumulation rate goes slightly up with the increase of salinity, from 93.1% at

2012-01-30 收到初稿, 2012-03-11 收到修改稿。

联系人: 彭永臻。第一作者: 刘甜甜 (1988—), 女, 硕士生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50978003); 北京市教委科技创新平台项目; 北京工业大学第 10 届研究生科技基金项目 (ykj-2012-6916)。

Received date: 2012-01-30.

Corresponding author: Prof. PENG Yongzhen, pyz@bjut.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (50978003), the Project of Scientific Research Base and Scientific Innovation Platform of Beijing Municipal Education Commission and the Tenth Science & Technology Program for the Graduate Students of BJUT (ykj-2012-6916).

5 g · L⁻¹ salt to 98.6‰ at 35 g · L⁻¹ salt. The curve of pH can be used as on-line control parameters, indicating the end of short-nitrification and short-denitrification by salinity shock. The delay of nitrite denitrification and the increase of N₂O peak concentration would appear during the process of salinity shock.

Key words: salinity; landfill leachate; shortcut biological nitrogen removal; N₂O

引 言

卫生填埋法具有基建费用低、运行管理简单等优点,因而成为最普遍的城市固体废弃物处理方法之一^[1],但是填埋法产生的垃圾渗滤液水质复杂多变,往往含有大量的有机物、无机物、氨氮以及有毒物质,对周围的土壤、地表水和地下水都产生了严重威胁^[2-3]。而渗滤液中往往还含有较高的盐度,再加上雨水的稀释和热量的蒸发,使得渗滤液中盐度的波动范围广,盐度的变化会引起细胞渗透压的改变,影响微生物的新陈代谢,进而影响生物处理效率,特别是在沿海地区和存在含盐工业废水排放的地区,高盐度带来的负面影响更为突出^[4],因此,研究盐度冲击对垃圾渗滤液生物处理的影响,并确定系统可以承受的盐度冲击范围,对维持垃圾渗滤液生物处理系统的稳定运行具有重要意义。与全程硝化反硝化相比,短程硝化反硝化可以节约能耗,节省有机碳源,缩短反应时间,减少污泥产量^[5],因此实现稳定的短程硝化反硝化可以大大提高渗滤液生物处理的效率。此外,pH、DO等电化学参数的变化规律依据水质不同而具有特异性,有研究者对含盐废水的电化学参数变化规律进行了研究^[6-7],但是针对渗滤液这种高浓度氨氮的复杂水质,在高盐度条件下短程硝化反硝化过程中pH

的变化规律以及其作为控制参数的可行性尚未见报道。

N₂O气体作为污水生物处理的副产物对环境存在严重威胁,因此污水生物处理中N₂O气体的产生情况成为目前研究的热点,研究发现污水处理的硝化过程和反硝化过程均有N₂O产生^[8-9],盐度也是影响N₂O产量的重要原因,然而关于盐度对污水处理N₂O产生情况影响的研究并不多见,特别是盐度对垃圾渗滤液短程脱氮过程中N₂O产量影响的研究更为少见。

基于上述研究背景,采用两级UASB-A/O工艺处理垃圾渗滤液,以A/O反应器内具有良好短程生物脱氮特性的污泥进行批次试验,围绕活性污泥短程脱氮,考察了盐度冲击对不同菌群SOUR、氨氧化速率、亚硝积累率以及pH变化规律的影响,并重点研究了盐度冲击对亚硝酸盐型反硝化过程中N₂O产量的影响。

1 材料和方法

1.1 试验装置

如图1所示,系统由两级UASB与A/O反应器组成。A/O反应器均分为10个格室,第1格室缺氧搅拌,第2~10格室好氧曝气。渗滤液原液经两级UASB进入A/O反应器,最后到沉淀池,整

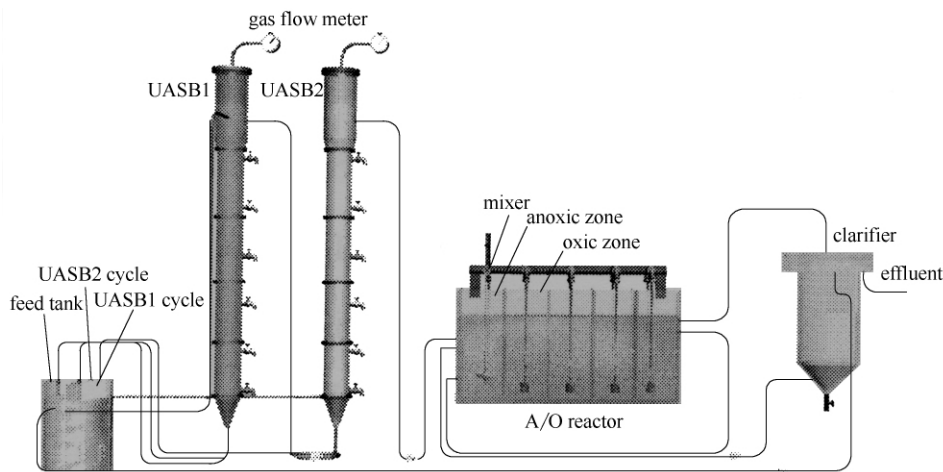


图1 两级UASB-A/O系统流程

Fig. 1 Flow diagram of two-stage UASB-A/O system

表 1 六里屯垃圾填埋场垃圾渗滤液水质指标

Table 1 Characteristics of leachate in Liulitun municipal solid waste sanitary landfill

COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	BOD ₅ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	SS/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	TN/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	TP/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	pH	Salinity/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
7223—13212	5532—8923	900—1212	2483—3292	1128—1432	9.0—15.0	7.43—8.21	10—12

表 2 UASB2 出水水质指标

Table 2 Characteristics of UASB2 effluent

COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	BOD ₅ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	TN/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	TP/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	pH	Salinity/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
800—1203	35—62	210—378	248—383	2.9—4.8	8.23—8.56	10—17

套反应器串联运行。A/O 反应器的出水以 300% 的回流比回流到 UASB1，一方面对原渗滤液起到稀释作用，避免氨氮与有机物负荷过高抑制后续厌氧反应与硝化反应的进行；另一方面能够使回流液中的 $\text{NO}_x^- - \text{N}$ 借助原水中丰富的有机碳源进行厌氧反硝化，多余的有机物在 UASB2 中进行厌氧产甲烷反应，在 UASB1 中完成部分 COD 和部分 TN 的去除；在 UASB2 中主要通过厌氧产甲烷进一步降解 COD。A/O 反应器以 100% 回流比回流到缺氧格室，利用 UASB2 出水残余的 COD 进行反硝化实现高氨氮的短程去除。

1.2 试验水质与试验方案

两级 UASB-A/O 工艺处理的渗滤液取自六里屯垃圾填埋场，具体水质见表 1。

批次试验分为两组，均采用 2 L 的抽滤瓶在 25℃ 的恒温水浴摇床中进行试验。第一组研究盐度对渗滤液短程硝化反硝化的短期冲击影响，试验用水采用 UASB2 出水，该出水中的易降解有机物基本降解完毕，具体水质见表 2。将氨氮浓度控制在 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 调节初始 pH 值为 8.43 ± 0.01 ，采用蒸馏水稀释和向混合液中投加 NaCl 的方式调节进水盐度，分别为 5、10、15、20、25、30、35 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

在活性污泥系统中，通常用比好氧呼吸速率 (SOUR) 表征污泥的活性。研究表明当丙烯基硫脲 (ATU) 的浓度达到 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，可以抑制氨氧化菌 (AOB) 的氨氧化过程；而当 NaClO_3 浓度达到 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，可以抑制亚硝酸盐氧化菌 (NOB) 的活性，阻碍亚硝态氮氧化成硝态氮，并且 NaClO_3 不会立即显示对 AOB 的抑制，而是在 30 min 后，当 NaClO_3 缓慢转化成 NaClO_2 时，才会对 AOB 产生抑制^[10-11]，因此本试验通过向混

合液中添加不同的抑制剂来测定不同菌种的 SOUR。本试验在开始曝气时，取各个抽滤瓶内的泥水混合液，测定活性污泥的 SOUR，观察盐度对活性污泥系统中各主要菌群的比好氧呼吸速率的影响。本试验从每个抽滤瓶内等量取 4 份泥水混合液（每份 3 ml），放在 4 个长颈瓶中，由于活性污泥浓度高，耗氧速率大，为了保证测量时溶解氧不被消耗完，在 4 个长颈瓶内加入蒸馏水、ATU 和 NaClO_3 ，将泥水混合液稀释 10 倍，各长颈瓶内投加蒸馏水与试剂情况见表 3。混合液中，ATU 与 NaClO_3 的浓度分别为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。同时测定 4 个长颈瓶中的 SOUR，测定在 10 min 内即可完成，因而能确保 NaClO_3 对 AOB 不产生抑制。

表 3 各长颈瓶内蒸馏水与抑制试剂投加量

Table 3 Quantity of water and inhibition in different bottle

No.	Distilled water/ml	ATU/ml	NaClO_3/ml
1	27	0	0
2	26	1	0
3	26	0	1
4	25	1	1

由于 1 号长颈瓶中没有投加任何试剂，其 SOUR 表征了活性污泥的整体活性，用 SOUR_T 表示；2 号长颈瓶内投加了 ATU，抑制了 AOB 的活性，因此 1 号长颈瓶内的 SOUR 与 2 号长颈瓶内的 SOUR 的差值，表征了系统内 AOB 的活性，用 SOUR_a 表示；3 号长颈瓶内投加 NaClO_3 抑制了 NOB 的活性，因此 1 号长颈瓶内的 SOUR 与 3 号长颈瓶内的 SOUR 的差值，表征了系统内 NOB 的活性，用 SOUR_b 表示；4 号长颈瓶内投加 ATU 和 NaClO_3 以同时抑制 AOB 和 NOB 的活性，因此 4 号长颈瓶内测定的 SOUR 可以表征系统的碳氧化菌活性，用 SOUR_c 表示。

表 4 A/O 出水水质指标

Table 4 Characteristics of A/O effluent

COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	BOD ₅ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	TN/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	TP/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	pH	Salinity/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
823—1193	5—18	3.2—4.6	238—393	0.3—0.5	7.78—8.21	10—17

第二组试验研究反硝化阶段盐度对 N_2O 产量的影响。试验用水采用 A/O 反应器出水, 具体水质见表 4。为了防止 FNA 对微生物的抑制, 采用蒸馏水稀释控制起始亚硝态氮浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 pH 调节至 8.10 ± 0.01 , 通过投加 NaCl 的方式调节进水盐度为 5、10、15、20、25、30、35 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 并按 C/N 为 4 投加乙醇, 以保证有充足碳源进行反硝化。试验所用污泥取自 A/O 反应器的定期排泥, 污泥龄为 38 d, 污泥浓度为 $4893 \sim 5223 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.3 检测方法

TN 通过 TN/TOC 分析仪 (multiN/ C3000, 德国耶拿) 测定; DO、pH 及温度采用 WTW 测定仪 (型号: WTW Multi340, 德国) 及相应探头在线监测; OUR 测定采用英国 strathtox 型呼吸仪; 盐度采用 GMK-510AC 型折光盐度计测定; N_2O 采用 N_2O 微电极在线监测; COD 采用快速测定法测定; 氨氮、亚硝态氮、硝态氮以及污泥浓度均采用标准方法测定^[12]; 应用荧光原位杂交技术 (FISH) 对活性污泥中硝化菌菌群进行分析。FISH 分析所采用的寡核苷酸探针如下: EUBmix 为广谱 eubacterial 探针, NSO1225、NIT3 和 Nts-pa662 为特异性探针。

2 结果与讨论

2.1 盐度冲击对不同菌群 SOUR 的影响

图 2 表示了在不同盐度下不同菌群 SOUR 的变化情况。盐度从 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高到 $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过程中, NOB 的 SOUR_b 和碳氧化菌的 SOUR_c 从 $1.83 \text{ mg O}_2 \cdot (\text{g VSS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $19.65 \text{ mg O}_2 \cdot (\text{g VSS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 分别下降到 $0.57 \text{ mg O}_2 \cdot (\text{g VSS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $16.39 \text{ mg O}_2 \cdot (\text{g VSS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 降幅分别为 69% 和 17%, 这表明 NOB 与碳氧化菌的活性均呈下降的趋势, 所受抑制随盐度的增加而增强。微生物对盐度适应的能力取决于对机体渗透压的调节、代谢的重新调整和渗透压的重新分配等。随着盐度的增加, 其对活性污泥系统的影响加剧, 会使得活性污泥系统中微生物个体生长明显减

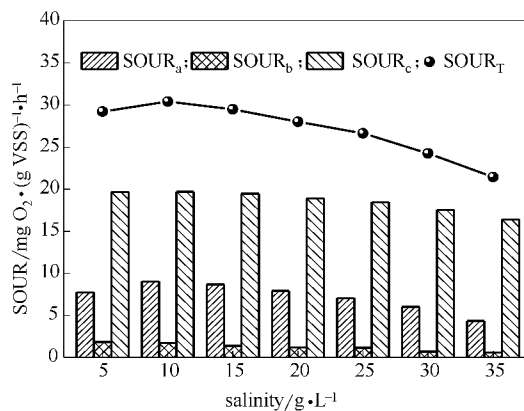


图 2 不同盐度下各菌群的 SOUR

Fig. 2 SOUR of different microorganisms under different salinity

缓, 细胞出现破损生物量下降, 种群结构发生变化^[13-15]。当盐度由 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高到 $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, AOB 的 SOUR_a 从 $9.00 \text{ mg O}_2 \cdot (\text{g VSS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 下降到 $4.36 \text{ mg O}_2 \cdot (\text{g VSS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 下降幅度为 46%, 可见当盐度升高时, 盐度对各菌群的抑制强度从高到低依次为 $\text{NOB} > \text{AOB} > \text{碳氧化菌}$ 。

本试验污泥长期处理盐度为 $10 \sim 17 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的垃圾渗滤液, 因此当盐度降为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 会破坏微生物原有的生存环境, 微生物需进行代谢的重新调整, 以适应新的渗透压, 该过程使微生物活性受到影响。同时, 盐度会影响水中溶解氧的溶解度以及氧转移速率^[13], 当盐度降为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 会使水中溶解氧的溶解度以及氧转移速率升高。由此可见, 当盐度下降时, 既存在使微生物活性下降的因素, 也存在使微生物活性提高的因素, 此时, AOB 出现了与 NOB 和碳氧化菌不同的表现, AOB 的活性在 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时出现下降, 表明当盐度降低时, AOB 对新环境的适应能力比 NOB 和碳氧化菌略低, 而盐度逐渐升高的过程中, AOB 受到抑制小于 NOB, 可见, 盐度增加和降低对微生物的影响不同。而 NOB 和碳氧化菌在盐度降为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 由于溶解氧溶解度和氧转移速率的上升使其活性提高的幅度大于微生物对代谢过程重新调整适应新环境过程中活性下降的幅度, 使其表现

出在低盐度下活性有小幅上升。此外, 由图 2 还可知在各盐度下 NOB 的活性明显低于 AOB 和碳氧化菌, 这是由于该污泥长期处理垃圾渗滤液, 受到高游离氨和高盐度的双重抑制, 使得系统内的 NOB 受到强烈抑制而逐渐从系统中淘汰所致。

2.2 盐度冲击对高游离氨条件下氨氧化速率的影响

FA 按下式计算

$$[FA] = \frac{17}{14} \frac{[NH_4^+ - N] \times 10^{pH}}{\exp\left(\frac{6334}{273 + T}\right) + 10^{pH}}$$

式中 $[FA]$ 为游离氨浓度, $mg \cdot L^{-1}$; $[NH_4^+ - N]$ 为氨氮浓度, $mg \cdot L^{-1}$; T 为温度, $^{\circ}C$ 。

如图 3 所示, 在硝化反应开始后 1 h 内, 各盐度下氨氮降解幅度都相对较小, 此时氨氮降解速率均很低主要是由于反应起始 FA 均维持在较高浓度, 高 FA 对 AOB 也产生抑制所致。由图 4 可知, 随着氨氮的降解以及 pH 值的下降, FA 也随之下降, 氨氧化速率也逐渐提升。因此不同盐度下, 氨氧化速率均呈现出先一定范围内加快, 后逐渐降低的趋势, 前期逐渐加快是由于随着反应的进行 FA 的抑制逐渐减弱所致, 而后逐渐减慢是由于底物限制所致。

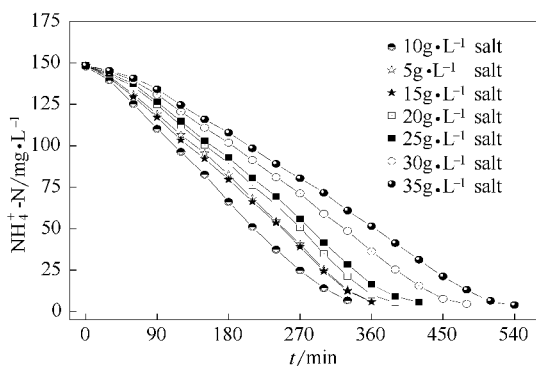


图 3 不同盐度下氨氮浓度变化曲线

Fig. 3 Variations of $NH_4^+ - N$ under different salinity

此外, 各盐度下的氨氧化速率整体表现为随着盐度的增高而逐渐降低, 氨氧化速率的降低程度有较大的差异。各盐度条件下, 盐度为 $10 g \cdot L^{-1}$ 时氨氧化速率最大, 为 $26.74 mg N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$, 而盐度从 0 增加到 $25 g \cdot L^{-1}$ 的过程中, 硝化反应的平均速率变化幅度仅为 19.9%, 分析原因是因为在该盐度范围内, 硝化菌尚可通过自身的渗透压调节系统, 平衡外界渗透压的变化, 从而缓冲盐度的

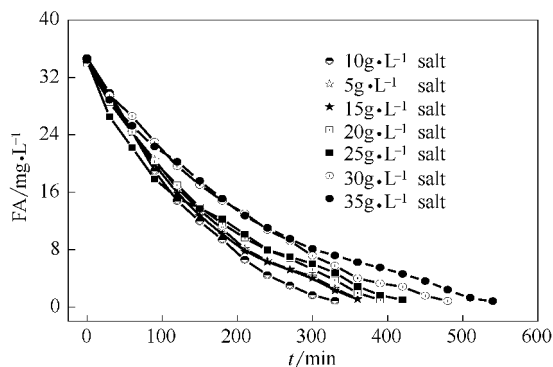


图 4 不同盐度下游离氨浓度变化曲线

Fig. 4 Variations of FA under different salinity

抑制。此外, 当盐度为 $5 g \cdot L^{-1}$ 时, 氨氧化速率比盐度为 $10 g \cdot L^{-1}$ 时稍小, 这与 2.1 节所得出的结论相一致。而当盐度增加到 $30 g \cdot L^{-1}$ 时, 与最高反应速率相比, 硝化反应速率下降 33.0%; 盐度继续升高至 $35 g \cdot L^{-1}$, 硝化反应速率进一步降低 42.5%。此时由于高盐度的迫害, 活性污泥系统中的微生物抵御不了高盐度下渗透压的变化, 微生物的活性受到盐度的强烈抑制, 甚至造成一部分微生物死亡, 所以硝化反应速率迅速下降^[16]。

2.3 盐度冲击对亚硝积累率的影响

短程硝化的实现通常是通过环境条件对 AOB 和 NOB 的选择性抑制来实现的, 有研究表明 FA 对 NOB 的抑制浓度为 $0.1 \sim 1.0 mg \cdot L^{-1}$, 对 AOB 的抑制浓度为 $10 \sim 150 mg \cdot L^{-1}$ ^[17]; 而 Liu 等^[18]发现当盐度在 $10 g \cdot L^{-1}$ 时, 能够在限氧条件下, 更好地突出 AOB 的优势从而抑制 NOB 的活性, 因为 NOB 耐盐性较弱, 而 AOB 在限氧的含盐环境中生存能力较强。

从图 5 中可看出各盐度下亚硝积累率均在 93%

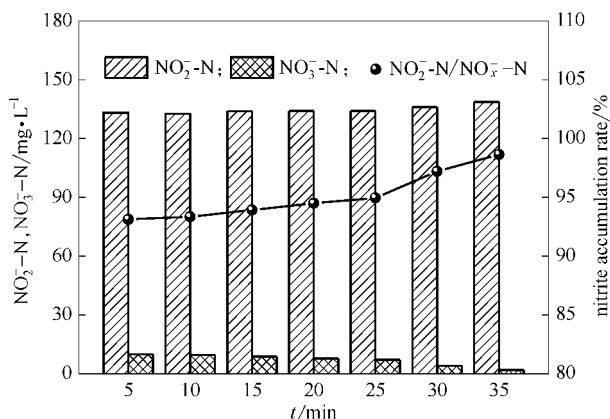


图 5 不同盐度下亚硝积累率

Fig. 5 Nitrite accumulation rate under different salinity

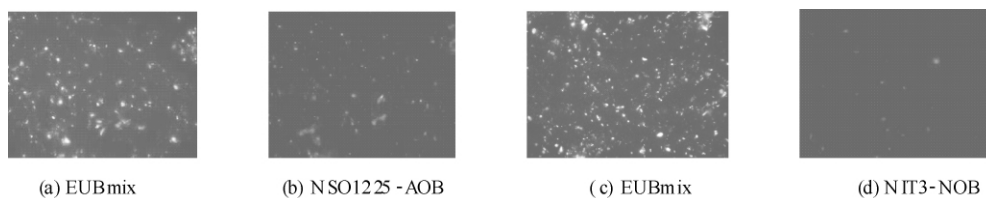


图 6 A/O 反应器内硝化菌群 FISH 分析

Fig. 6 FISH analysis of nitrifying bacteria in A/O reactor

以上, 在初始 FA 相同的前提下, 随着盐度的不断增加, 亚硝积累率有小幅上升, 从 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐度下的 93.1% 上升到 $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐度下的 98.6%。表明盐度对 NOB 的抑制比 AOB 的抑制强烈, 也从宏观角度验证了呼吸试验所得到的结论。FISH 分析显示在 A/O 反应器中 AOB 和 NOB 分别占到总菌群量的 3.5% 和 0.3% (图 6), 这表明 AOB 成为了系统中的主要硝化菌属, 主要是因为 A/O 反应器长期受到高游离氨和高盐度的双重抑制, 使得 AOB 成为了硝化细菌的主要菌群, 而 NOB 逐渐从活性污泥中淘洗所致, 同时, 这也是亚硝积累率上升幅度不明显的原因。

2.4 盐度冲击下短程硝化反硝化 pH 变化规律

由图 7 可知, 即使是在 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的高盐度冲击下, pH 曲线与氨氮降解仍有很好的相关性。在 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含盐系统中, 氨氮浓度降为 $4.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $3.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 在 pH 曲线上出现了氨谷点, 只是出现拐点的时间有所延后, $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐度时在 480 min 时出现拐点, 而 $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐度时在 516 min 时出现拐点, 两种盐度下都较好地指示了硝化反应终点。

而随着反硝化的进行, 当两种盐度下亚硝含量分别为 $3.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $3.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 此时 pH 曲线出现了平台, 但没有出现 Ye 等^[7] 研究中在反

硝化结束时 pH 曲线出现的硝酸盐峰, 主要是由于能够厌氧水解酸化的有机物已经在 UASB2 中通过厌氧产甲烷途径降解了, 因此在反硝化结束后, 没有出现因为有机物厌氧水解产酸而导致 pH 下降的特征点。但是 pH 曲线上出现的平台, 依然可以作为实时控制的关键参数, 用以指示反硝化的结束。由此可见, 利用 pH 值作为实时控制的电化学参数时, 需要针对不同水质研究其变化规律, 以便更好地指示生物硝化反硝化反应进程。

2.5 盐度冲击对亚硝酸型反硝化过程 N_2O 产量的影响

硝化菌在溶解氧不足的情况下, 能够以氨氮为电子供体, 亚硝态氮或硝态氮为电子受体而产生 N_2O ^[19-21], 而本系统中 A/O 好氧区曝气充足, 基于此认为好氧阶段不是 N_2O 产生的主要途径。反硝化过程中亚硝态氮在亚硝酸盐还原酶 (Nir) 的作用下还原成 NO, 之后在 NO 还原酶 (Nor) 作用下还原成 N_2O , 最后通过 N_2O 还原酶 (Nos) 还原成 N_2 从而实现氮的去除, 因此 N_2O 是反硝化阶段氮还原的必经途径。又由于 A/O 反应器为连续流, 若缺氧区在反硝化阶段产生的 N_2O 含量高, 进入到好氧格室可能会被曝气吹脱出来, 因此研究亚硝酸型反硝化过程中 N_2O 的产生情况, 寻找降低 N_2O 产量的方法显得至关重要。

图 8 表示了不同盐度下亚硝酸型反硝化过程中 N_2O 的变化情况, 各盐度下 N_2O 产量都经历了先上升后下降的趋势。上升阶段是由于反应开始 N_2O 浓度低而亚硝态氮浓度高, 使得 N_2O 的生成速率大于 N_2O 的还原速率而造成 N_2O 的积累; 随着反应的进行, 当 N_2O 积累到一定程度后, N_2O 还原速率增加, 而亚硝浓度逐渐降低使得 N_2O 生成速率下降, 因此溶液中 N_2O 呈下降趋势。

在 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐度下 N_2O 从产生到最大值仅需 5 min, 之后被迅速还原, 最大峰值浓度为 $405.1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此盐度下系统 N_2O 积累的峰值出现

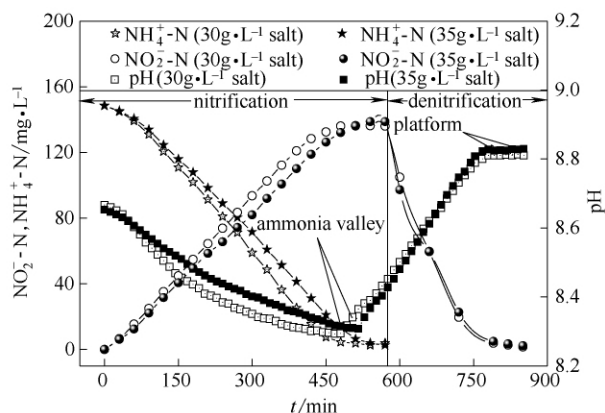


图 7 高盐度下 pH 变化规律

Fig. 7 Variations of pH at high salinity

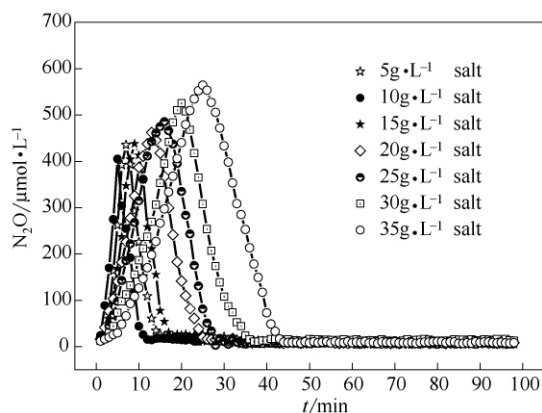
图 8 不同盐度下亚硝酸型反硝化过程 N_2O 的产生情况

Fig. 8 Production of N_2O during nitrite denitrification process under different salinity

的时间最短, 而且峰值最小, 分析原因是由于系统污泥长期处于该盐度环境, 对该范围内的盐度适应性最强, 反硝化菌代谢活性最高。而在 $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐度下, 反硝化开始 25 min 时 N_2O 积累达最大值, N_2O 积累的峰值浓度为 $564.3 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 出峰时间比 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐度延后 20 min, 峰值浓度增加了 39.3%。且盐度从 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高到 $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随着盐度的逐渐增高, N_2O 积累的最高峰出现的时间依次延后, 峰值逐渐增加, 分析原因是由于盐度的增加对反硝化菌的酶活性产生抑制, 使反硝化菌的新陈代谢速率减慢。此外, 当盐度降低到 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, N_2O 峰值出现的时间和峰值浓度与 $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐度条件下相当, 这是由于盐度的突降反而引起反硝化菌相关还原酶活性的下降所致。

反硝化细菌将亚硝转变为 N_2O 的过程需要 Nir 和 Nor 的参与, 由于盐度的变化对酶活性产生抑制从而影响 N_2O 的生成, 盐度越大抑制作用越强烈, N_2O 生成速率越低, 从而导致 N_2O 的峰值出现时间逐渐延后; 另一方面, 盐度升高同时也对 Nos 的活性产生了抑制, 使得 N_2O 的还原受阻, 因此随着盐度增加 N_2O 积累量逐渐增加, 也即 N_2O 的峰值浓度逐渐增加。可见盐度的突然降低和升高都会使得亚硝酸型反硝化阶段 N_2O 峰值出现时间的延后, 从而加大其流入好氧区的可能, 增加 N_2O 向环境逸出的风险。

图 9 反映了亚硝酸型反硝化过程中亚硝态氮的变化趋势, 当盐度在 $0 \sim 35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内波动时, 从宏观角度看, 反硝化速率变化不大, 这也表明与硝化菌相比, 反硝化菌具有更高的耐盐度负荷冲击

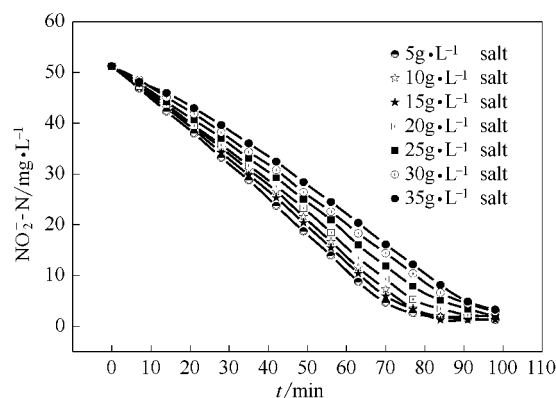


图 9 不同盐度下反硝化过程中亚硝态氮还原情况

Fig. 9 Nitrite reduction during denitrification process under different salinity

的能力。但是从微观角度看, 对于连续流工艺来说, 却会大大增加 N_2O 向环境逸出的风险, 所以亚硝酸型反硝化阶段应维持稳定的盐度, 避免盐度的波动。

3 结 论

(1) 盐度从 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高到 $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过程中, AOB、NOB 与碳氧化菌的活性均呈下降的趋势, 所受抑制随盐度的增加而增强。AOB 在盐度为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的活性低于盐度为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的活性, 而 NOB 和碳氧化菌在盐度为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的活性高于盐度为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的活性。当盐度升高时, 盐度对各菌群的抑制程度依次为 $\text{NOB} > \text{AOB} > \text{碳氧化菌}$, 在应对盐度突降方面, 碳氧化菌和 NOB 对盐度的适应性稍强于 AOB。

(2) 各盐度下的氨氧化速率整体表现为随着盐度的增高而逐渐降低, 但氨氧化速率的降低幅度有较大的差异。盐度从 0 增加到 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过程中, 硝化反应的平均速率变化幅度不大; 而盐度继续升高至 $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 硝化反应速率与最高反应速率相比降幅为 42.5%。

(3) 各盐度下亚硝积累率均在 93% 以上, 在初始 FA 相同的前提下, 随着盐度的不断增加, 亚硝积累率有小幅上升, 从 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐度下的 93.1% 上升到 $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐度下的 98.6%。表明盐度对 NOB 的抑制比 AOB 的抑制强烈, 也从宏观角度验证了呼吸试验所得到的结论。

(4) pH 曲线上出现的氨谷与平台, 依然可以作为实时控制的关键参数用以指示短程硝化反硝化的结束, 利用 pH 作为实时控制的电化学参数时,

需要针对不同水质研究其变化规律,以便更好地指示系统脱氮反应进程。

(5) 一方面,由于盐度冲击对 Nir 和 Nor 活性产生抑制从而影响 N_2O 的生成速率,从而导致 N_2O 的峰值出现时间逐渐延后;另一方面,盐度冲击也对 Nos 的活性产生了抑制,使得 N_2O 的还原受阻,因而随着盐度增加 N_2O 的峰值浓度逐渐增加。可见盐度的突变会使得亚硝酸盐反硝化过程中 N_2O 峰值出现时间延后并且浓度增加,从而加大其流入好氧区的可能性,增加 N_2O 向环境逸出的风险。

References

- [1] Baldasano J M, Gassó S, Pérez C. Environmental performance review and cost analysis of MSW landfilling by baling-wrapping technology versus conventional system [J]. *Waste Management*, 2003, 23: 795-806
- [2] Nooten T V, Diels L, Bastiaens L. Design of a multifunctional permeable reactive barrier for the treatment of landfill leachate contamination: laboratory column evaluation [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42: 8890-8895
- [3] Aktas O, Cecen F. Addition of activated carbon to batch activated sludge reactors in the treatment of landfill leachate and domestic wastewater [J]. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2001, 76: 793-802
- [4] Loncnar M, Zupancic M, Bukovec P, Justin M Z. Fate of saline ions in a planted landfill site with leachate recirculation [J]. *Waste Management*, 2010, 30 (1): 110-118
- [5] Chung J W, Bae W. Nitrite reduction by a mixed culture under conditions relevant to shortcut biological nitrogen removal [J]. *Biodegradation*, 2002, 13 (3): 163-170
- [6] Ye L, Tang B, Zhao K F, Pijuan M, Peng Y Z. Nitrogen removal via nitrite in domestic wastewater treatment using combined salt inhibition and on-line process control [J]. *Water Science and Technology*, 2009, 60 (6): 1633-1639
- [7] Ye Liu, Peng Yongzeng, Tang Bang, et al. Fuzzy-control parameters for nitrogen removal of saline sewage in SBR process [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2008, 59 (4): 995-1000
- [8] Zheng H, Hanaki K, Matsuo T. Production of nitrous oxide gas during nitrification of wastewater [J]. *Water Science and Technology*, 1994, 30 (6): 133-141
- [9] Hanaki K, Zheng H, Matsuo T. Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater [J]. *Water Science and Technology*, 1992, 26 (5/6): 1027-1036
- [10] Belser L W, Mays E L. Specific inhibition of nitrite oxidation by chlorate and its use in assessing nitrification in soils and sediments [J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1980, 39: 505-510
- [11] Hynes R K, Knowles R. Inhibition of chemoautotrophic nitrification by sodium chlorate and sodium chlorite: a reexamination [J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1983, 45: 1178-1182
- [12] APHA. Standard Method for the Examination of Water and Wastewater [M]. 21st Ed. Washington DC: American Public Health Association, 2005
- [13] Moussa M S, Sumanasekera D U, Ibrahim S H, Lubberding H J, Hooijmans C M, Gijzen H J, van Loosdrecht M C M. Long term effects of salt on activity, population structure and floc characteristics in enriched bacterial cultures of nitrifiers [J]. *Water Research*, 2006, 40 (7): 1377-1388
- [14] Uygur A. Specific nutrient removal rates in saline wastewater treatment using sequencing batch reactor [J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41 (1): 61-66
- [15] Gauthier M J, Flatau G N, Breittmayer U A. Protective effect of glycine betaine on survival of *Escherichia coli* cells in marine environment [J]. *Water Science & Technology*, 1991, 24 (2): 129-132
- [16] Dincer A R, Kargi F. Salt inhibition kinetics in nitrification of synthetic saline wastewater [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2001, 28 (7/8): 661-665
- [17] Anthonisen A C, Loehr R C, Prakasam T B S, Srinath E G. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid [J]. *Water Pollut. Control Fed.*, 1976, 48 (5): 835-852
- [18] Liu S, Yang F, Gong Z, Su Z. Assessment of the positive effect of salinity on the nitrogen removal performance and microbial composition during the start-up of CANON process [J]. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2008, 80: 339-348
- [19] Wragg N, Velthof G L, van Beusichem M L, Oenema O. Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide [J]. *Soil Biology & Biochem.*, 2001, 33 (12/13): 1723-1732
- [20] Marlies J Kampschreur, Nico C G Tan, Cristian Picioreanu, Mike S M Jetten, Mark C M, van Loosdrecht. Effect of dynamic process conditions on nitrogen oxides emission from a nitrifying culture [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42 (2): 429-435
- [21] Bock E, Schmidt I, Stüven R, Zart D. Nitrogen loss caused by denitrifying *Nitrosomonas* cells using ammonia or hydrogen as electron donors and nitrite as electron acceptor [J]. *Arch. Microbiol.*, 1995, 163 (4): 16-20