

曾薇, 杨莹莹, 李磊, 等. 2011. SBR 短程脱氮系统中亚硝酸盐积累对生物除磷的影响 [J]. 环境科学学报, 31(2): 236-244
Zeng W, Yang Y Y, Li L, *et al*. 2011. Effect of nitrite from short cut nitrification on biological phosphorus removal in an SBR process treating domestic wastewater [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 31(2): 236-244

SBR 短程脱氮系统中亚硝酸盐积累对生物除磷的影响

曾薇, 杨莹莹, 李磊, 王向东, 彭永臻*

北京工业大学, 环境与能源工程学院, 环境工程研究所, 北京 100124

收稿日期: 2010-05-11 修回日期: 2010-06-29 录用日期: 2010-07-02

摘要: 采用 SBR 工艺处理实际生活污水, 通过控制好氧段的 DO 浓度及曝气时间, 实现了短程硝化反硝化, 并考察了短程硝化引起的亚硝酸盐积累对生物除磷系统的影响. 结果表明, 在没有补充外碳源的情况下, 好氧阶段 NO_2^- -N 的积累低于 10 mg L^{-1} 时, 聚磷菌的吸磷及放磷能力没有受到影响, 好氧出水磷浓度基本维持在 1 mg L^{-1} 以下; 当 NO_2^- -N 浓度达到 20 mg L^{-1} 时, 好氧出水磷酸盐浓度升至 5 mg L^{-1} 左右, 聚磷菌的释磷量和吸磷量明显下降, 系统除磷性能恶化. 向系统中投加碳源 (初始 COD 200 mg L^{-1}), 20d 后除磷性能恢复. 经分析, 好氧阶段高达 $25 \sim 30 \text{ mg L}^{-1}$ 的亚硝酸盐积累并没有对聚磷菌好氧吸磷产生抑制作用. 除磷性能恶化的主要原因是一定浓度的亚硝酸盐进入厌氧段, 反硝化菌与聚磷菌竞争碳源, 碳源不足时导致聚磷菌合成聚羟基烷酸 (PHA) 的量减少, 好氧吸磷量随之减少, 最终导致系统除磷性能恶化. 亚硝酸盐对聚磷菌厌氧代谢影响的静态批次试验表明, 作为一种抑制剂, 高达 30 mg L^{-1} 的亚硝态氮没有对聚磷菌的厌氧释磷产生抑制; 碳源充足情况下, 30 mg L^{-1} 的亚硝态氮对聚磷菌合成 PHA 没有影响, 但在碳源不足的情况下, 厌氧段反硝化引起的碳源竞争导致聚磷菌 PHA 合成量和释磷量减少.

关键词: 亚硝酸盐; 短程硝化; 聚磷菌; 生物除磷; 生活污水

文章编号: 0253-2468(2011)02-236-09 中图分类号: X703.1 文献标识码: A

Effect of nitrite from short-cut nitrification on biological phosphorus removal in an SBR process treating domestic wastewater

ZENG Wei, YANG Yingying, LI Lei, WANG Xiangdong, PENG Yongzhen*

Department of Environmental Engineering, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124

Received 11 May 2010 received in revised form 29 June 2010 accepted 2 July 2010

Abstract A labr scale anaerobic/aerobic sequencing batch reactor (SBR) was operated to investigate its performance in biological nutrient removal from domestic wastewater particularly regarding the effect of nitrite accumulation resulting from short-cut nitrification on biological phosphorus removal (BPR). Short cut nitrification was successfully achieved by controlling low DO concentration ($0.5 \sim 1.0 \text{ mg L}^{-1}$) and aerobic duration. The results showed that less than 10 mg L^{-1} of nitrite had no effect on phosphate uptake and release with PO_4^{3-} -P concentrations in the aerobic effluent of below 1 mg L^{-1} ; whereas a significant decrease of phosphate uptake and release with the effluent PO_4^{3-} -P concentration of 5 mg L^{-1} was observed when nitrite accumulation reached 20 mg L^{-1} , indicating deterioration of BPR. After adding external carbon sources (initial COD concentration of 200 mg L^{-1}), BPR performance recovered after 20 days. The results suggest that the $25 \sim 30 \text{ mg L}^{-1}$ of nitrite accumulated during the aeration period did not inhibit aerobic phosphate uptake. The main reason for poor phosphorus removal was that the presence of nitrite in the anaerobic period caused denitrifying bacteria to compete with phosphate accumulating organisms (PAOs) for limited carbon sources. Lowered poly- β -hydroxyalkanoate (PHA) synthesis in PAOs led to decreased phosphate uptake in the aerobic stage. Batch experiments were performed to investigate the effect of nitrite on PAOs under anaerobic conditions which indicated that nitrite as an inhibitor at a concentration of 30 mg L^{-1} would not inhibit the anaerobic phosphate release. When sufficient carbon source was provided, nitrite of 30 mg L^{-1} had no impact on PHA storage; contrarily, when the carbon source was insufficient, denitrifying

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 50878005); 北京市自然科学基金资助项目 (No. 8102005); 霍英东教育基金会高等院校青年教师基金 (No. 121076)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50878005), the Beijing Natural Science Foundation (No. 8102005) and the Fok Ying Dong Education Foundation (No. 121076)

作者简介: 曾薇 (1974—), 女, E-mail: Zengwei_1@263.net * 通讯作者 (责任作者), E-mail: py@bjut.edu.cn

Biography: ZENG Wei (1974—), female, E-mail: Zengwei_1@263.net * Corresponding author, E-mail: py@bjut.edu.cn

bacteria competing for carbon source with PAOs resulted in a decrease of PHA synthesis and phosphate release

Keywords nitrite; shortcut nitrification; phosphate accumulating organisms (PAOs); biological phosphorus removal (BPR); domestic wastewater

1 引言 (Introduction)

短程脱氮作为一种经济、高效的生物脱氮技术已引起人们的广泛关注, 并成为污水生物处理领域的研究热点. 实现短程脱氮的关键是硝化过程产生亚硝酸盐积累, 即氨氮氧化为亚硝酸盐后直接还原为氮气 (Bemet *et al.*, 2005; Peng *et al.*, 2004). 亚硝酸盐作为短程脱氮的中间产物, 其浓度远远高于全程脱氮系统中的浓度, 且高浓度亚硝酸盐对生物活性的抑制作用已被证实 (van Hulle *et al.*, 2007; Vadevlu *et al.*, 2006). 因此, 在污水生物脱氮除磷系统, 尤其是在具有短程脱氮功能的生物除磷系统中, 短程硝化引起的亚硝酸盐积累必将对系统运行产生影响, 对其现象及机理的研究有助于稳定脱氮除磷效果.

强化生物除磷工艺 (Enhanced biological phosphorus removal EBPR) 包括厌氧放磷和好氧吸磷过程, 即在厌氧条件下, 聚磷菌 (Phosphate accumulation organisms PAOs) 利用体内多聚磷酸盐分解释放的能量, 吸收挥发性脂肪酸 (Volatile fatty acid VFA), 并以 PHA 的形式储存在体内; 好氧条件下, PAOs 以 PHA 作为碳源和能源, 过量吸收磷酸盐并在体内合成多聚磷酸盐, 最终通过排放剩余污泥而达到除磷的目的 (Oehmen *et al.*, 2007). 近年来有研究认为, 亚硝酸盐影响了 EBPR 工艺的除磷过程, 如 Meinhold 等 (1999) 以 EBPR 工艺的污泥为研究对象进行了批次实验, 考察了亚硝酸盐对缺氧吸磷的影响, 发现 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度达到 8 mg L^{-1} 以上

会抑制吸磷过程. Saito 等 (2004) 以厌氧/缺氧/好氧 SBR 反应器富集 PAOs 考察了亚硝酸盐对 PAOs 的影响, 发现亚硝酸盐对 PAOs 好氧吸磷和反硝化吸磷都有抑制作用. 大量的研究表明, 一定浓度的亚硝态氮对聚磷菌的好氧吸磷和反硝化吸磷都产生抑制作用 (Yoshida *et al.*, 2004; Zhou *et al.*, 2004). 但目前研究大都是采用静态试验的方式考察定量投加亚硝酸盐对聚磷菌的影响, 而有关实际污水处理系统中短程硝化引起的亚硝酸盐积累对 EBPR 影响的研究较少.

因此, 本研究采取控制措施在 SBR 处理实际生活污水的系统中实现短程脱氮, 考察亚硝酸盐积累对系统除磷性能的影响, 进而分析亚硝酸盐积累对好氧吸磷和厌氧放磷的影响机制, 旨在寻求有效措施缓解亚硝酸盐的不利影响, 稳定脱氮除磷效果.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 试验装置及污泥

接种污泥取自北京某城市污水处理厂二沉池回流污泥, 具有良好的脱氮除磷效果. 试验采用如下 2 个 SBR 反应器运行接种污泥. SBR1 进水为实际生活污水, 有效容积为 11L, 排水比 1/2, 以厌氧/好氧交替方式运行, 每天运行 3 个周期, 共运行 180d 为启动短程硝化, 各阶段的运行条件如表 1 所示. SBR 2 进水为实际生活污水, 有效容积 7L, 排水比为 1/2, 以厌氧/好氧方式运行, 每天运行 3 个周期, 每周期 7h (厌氧 2h 好氧 4h 沉淀排水 1h). 反应器均具有良好的除磷性能.

表 1 SBR1 实现短程硝化的运行方案
Table 1 SBR1 operation for partial nitrification to nitrite

运行天数 /d	厌氧时间 /h	好氧时间 /h	沉淀时间 /h	排水·静置时间 /h	每周期溶解氧 /(mg L^{-1})
0~ 30	2	3	1	1	0.5~ 1.0
31~ 65	2	4	1	1	0.5~ 1.0
65~ 180	2	5	1	1	0.5~ 1.0

2.2 试验用水

试验采用两种水质, 分别为生活污水和人工配水. SBR 系统的实验用水为取自某生活小区化粪池的实际生活污水, 试验期间平均水质主要参数为: COD $194.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ $69.44 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ $5.71 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 静态试验采用人工配水, 配水

成分为 (1L): $180 \text{ mg MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $21 \text{ mg CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3 mg 蛋白胨, 0.6 mL 营养液. 其中, 营养液成分 (1L): $1.5 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0.15 \text{ g H}_3\text{BO}_3$, $0.03 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.18 g KI , $0.12 \text{ g MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $0.06 \text{ g Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $0.12 \text{ g ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.15 \text{ g CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10 g EDTA .

2.3 静态试验

从 SBR 2 的好氧末端取 4L 污泥, 清洗 3 遍后将污泥平均置于 4 个有效容积为 1.5L 的 SBR 反应器中, 同时加入人工配水至 1.5L, 并向 1.5L 的 SBR 反应瓶中分别投加 0.45 g 和 1.8 g 乙酸钠, 使对应的初始 COD 分别为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 同时, 向反应器中加入不等量的亚硝酸钠, 使得 4 个反应器中的亚硝态氮的浓度分别达到 0、10、20 和 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 反应过程在线监测 pH, 并用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节 pH, 使得整个试验过程中混合液的 $\text{pH} = 7.50 \pm 0.05$, 控制混合液温度为 $(25.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$. 在 SBR 2 运行稳定的情况下共进行 3 次平行实验.

2.4 分析测试方法

常规水质指标 (COD、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$) 按照标准方法进行测定; PHA 的测定 (Braunegg *et al.*, 1978) (主要包括聚羟基丁酸 (PHB) 和聚羟基戊酸 (PHV)) 和乙酸的测定 (Chen *et al.*, 2005) 均采用气相色谱法, 气相色谱仪采用安捷伦 6890N 系统; pH 值采用德国 WTW MultiLine 340 i 手提式在线检测仪器测定.

游离亚硝酸 (Free Nitrous Acid, FNA) 与溶液中 pH 值等条件有关, 可根据公式 (1) 计算 (Anthonisen *et al.* 1976).

$$\text{FNA} = \frac{[\text{NO}_2^- \text{-N}]}{K_a \times 10^{\text{pH}}} \quad (1)$$

式中, K_a 为离子平衡常数, $K_a = e^{-2300/(273+T)}$, 其中, T 为溶液温度 ($^\circ\text{C}$).

3 结果 (Results)

3.1 亚硝酸盐积累对生活污水生物除磷系统的影响

SBR1 厌氧-好氧生物除磷系统共运行 180d. 根据好氧出水亚硝酸盐和磷酸盐浓度的变化, 可以将整个过程分为 4 个阶段. 阶段 1: 1~65d, 阶段 2: 66~92d, 阶段 3: 93~113d, 阶段 4: 114~180d. 图 1 为系统运行期间氨氮去除率、好氧出水亚硝酸盐和磷酸盐的变化情况. 如图 1 所示, 阶段 1 中好氧出水亚硝酸盐浓度逐渐升高, 由初始 $0.72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升到 $9.55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水磷酸盐的浓度较稳定, 基本维持在 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下. 但由于曝气时间不足, 氨氮去除率较低. 进入阶段 2 后, 随着硝化时间的延长, 系统硝化能力得到进一步提高, 氨氮去除率由 26.56% 提高至 57.53%, 同时亚硝态氮的浓度也出现了较快的增长, 由 $9.55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升到 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 亚硝酸盐积累率达到了 95% 以上. 随着亚硝酸盐的积累, 出水磷酸盐浓度逐渐升高至 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右. 从阶段 3 开始, 向反应器厌氧段初始投加 1.6g 乙酸钠, 使初始 COD 达到 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 这一阶段反应器好氧出水平均亚硝态氮浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 磷酸盐的浓度继续升高至 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 109d 时才出现明显下降, 降至 $6.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 阶段 4 中氨氮的去除

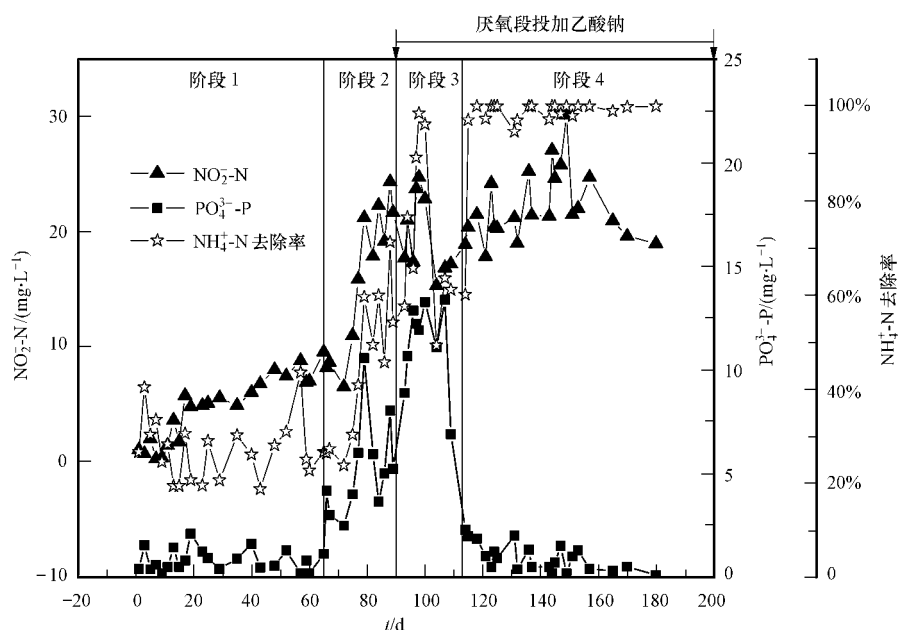


图 1 系统好氧出水 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 以及 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 去除率的变化

率达到 97% 以上,亚硝态氮的浓度维持在 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而磷酸盐浓度急剧下降至 $2.27\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,之后一直维持在 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右.由以上现象可知,当亚硝态氮浓度达到 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上时,系统就会受到亚硝酸盐的影响,导致除磷性能的恶化,这一结果与由阳 (2008) 的研究结果一致.

图 2 为试验期间厌氧释磷量和好氧吸磷量的变化情况.如图 2 所示,阶段 2 伴随着亚硝酸盐积累,释磷量和吸磷量明显下降.从阶段 3 起向厌氧段补

充碳源,初始 COD 达到 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,释磷量和吸磷量逐渐恢复.阶段 4 中继续投加碳源,聚磷菌的释磷能力和吸磷能力得到加强,与第 1 阶段未投加碳源的情况相比,平均释磷量和吸磷量分别提高 $29.21\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $32.08\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,说明向厌氧段投加一定量碳源,有利于提高聚磷菌的吸放磷能力.聚磷菌释放磷酸盐是为吸收 VFA,进而合成 PHA 提供能量.而阶段 2 未补充碳源,使聚磷菌可利用的 VFA 量减少,释磷量和 PHA 合成量减少.

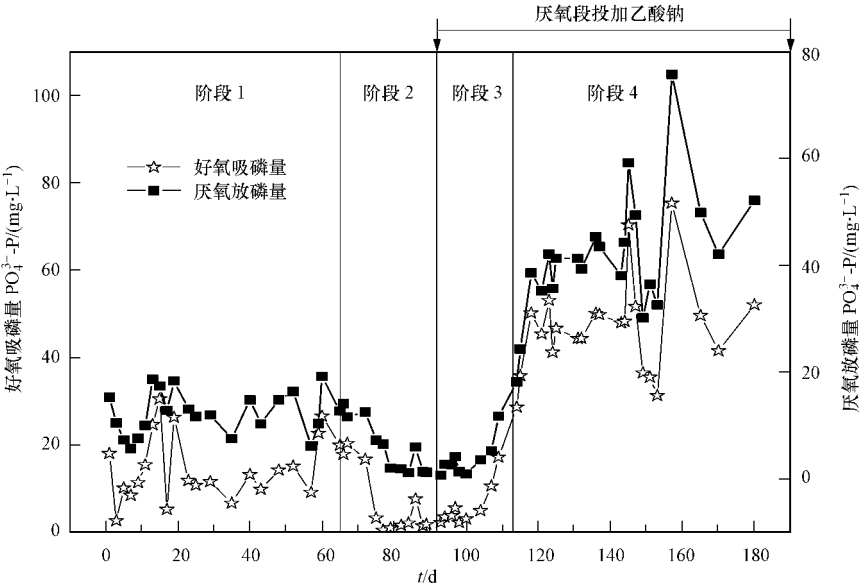


图 2 系统厌氧放磷量和好氧吸磷量变化

Fig 2 Anaerobic phosphorus release and aerobic phosphorus uptake in SBR 1

3 2 亚硝酸盐对聚磷菌厌氧代谢的影响

图 3 为 SBR1 不同运行阶段一个周期中厌氧段亚硝酸盐和磷酸盐的典型变化.如图 3 所示,随着好氧阶段亚硝酸盐积累量的增加,进入厌氧阶段的亚硝酸盐浓度有所增加,但均能在较短的时间内通过反硝化作用全部还原.投加碳源的阶段 4 尽管进入厌氧段的亚硝态氮浓度最高,但释磷量明显高于未投加碳源的阶段 1 和阶段 2 由此可见,亚硝酸盐本身似乎没有对厌氧释磷产生抑制,亚硝酸盐进入厌氧段引起的碳源竞争可能是影响厌氧释磷的重要因素.为证实上述分析,设计 2 组静态试验考察.①亚硝酸盐作为一种抑制剂是否对释磷过程产生抑制;②厌氧段引入亚硝酸盐是否造成碳源不足,从而使聚磷菌 VFA 吸收量和 PHA 合成量减少.两组试验的不同之处在于:静态试验 1 的乙酸浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;静态试验 2 的乙酸浓度为 $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 分别考察厌氧阶段碳源不足和充足两种情

况下,不同浓度的亚硝酸盐对聚磷菌厌氧代谢的影响.2 组静态试验的污泥均取自 SBR 2 好氧结束的污泥,具有良好的生物除磷性能,磷去除率高达 99%.由于 SBR 1 与 SBR 2 处理相同的实际生活污水,因而污泥特性相似.

3 2 1 碳源不足情况下亚硝酸盐对聚磷菌厌氧代谢的影响 图 4 为碳源不足条件下静态试验 1 SBR 反应瓶一个周期中乙酸 (HAc)、磷酸盐、亚硝态氮和 PHA 浓度的典型变化,该静态试验共进行 120min 从图 4a 可以看出,亚硝态氮浓度分别为 10.20 和 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,乙酸分别在 90.50 和 50 min 被消耗完,其消耗速率均大于未投加亚硝酸盐时的消耗速率.图 4b 和图 4c 分别表示聚磷菌在 120min 内释放磷酸盐和合成 PHA 的情况.图 4b 中聚磷菌表现出的特性是随着亚硝酸盐浓度的增大,磷酸盐的释放量减少,而当亚硝酸盐浓度为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时甚至出现 50min 后磷酸盐浓度没有升高反而降低的

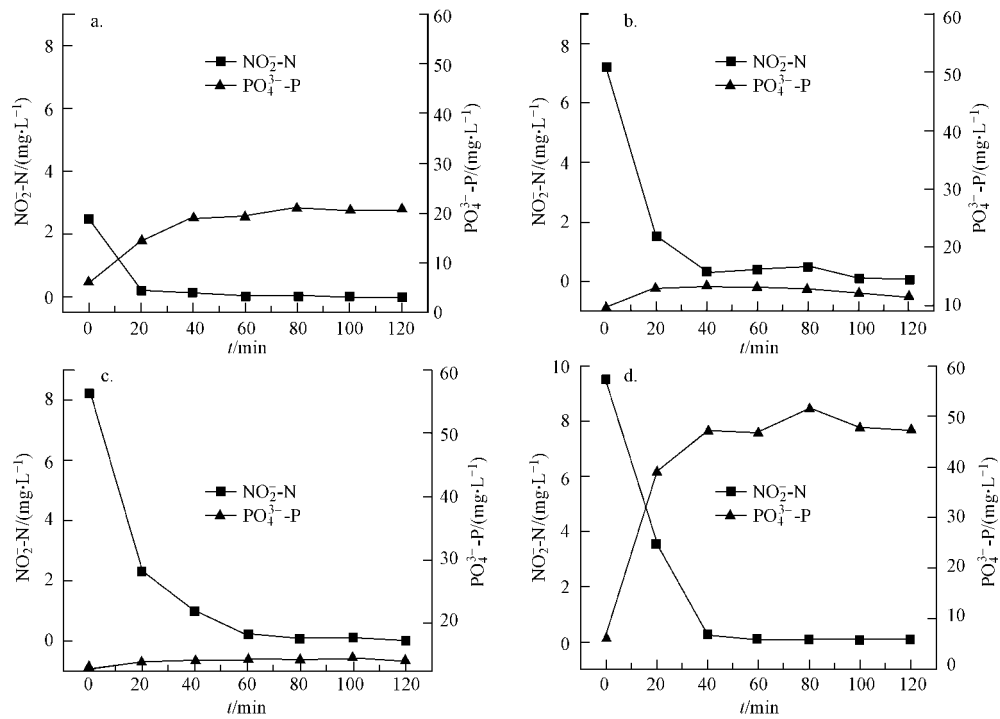


图 3 SBR1反应器 4个阶段中厌氧段 $\text{NO}_2\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的变化 (a 阶段 1 第 40d b 阶段 2 第 79d c 阶段 3 第 98d d 阶段 4 第 131d)

Fig 3 $\text{NO}_2\text{-N}$ and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ profiles during anaerobic phase of the SBR1 in different 4 phases (a day 40 in phase 1 b day 79 in phase 2 c day 98 in phase 3 d day 131 in phase 4)

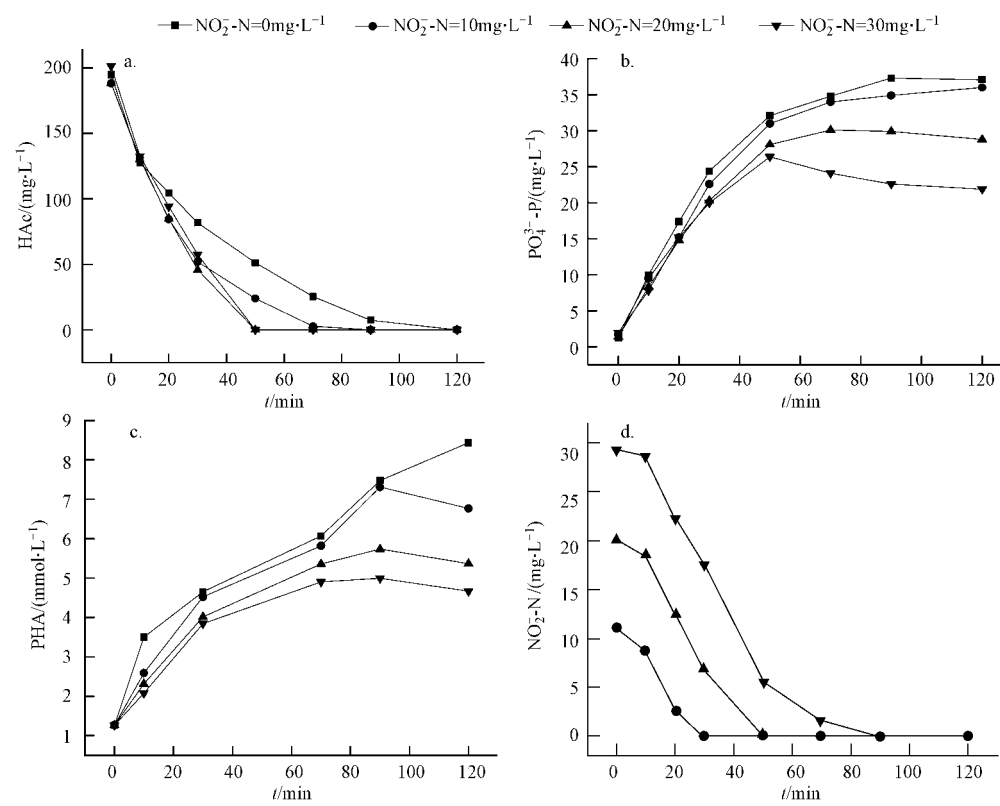


图 4 静态试验 1 中 HAc $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ PHA 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度的变化

Fig 4 HAc $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ PHA and $\text{NO}_2\text{-N}$ profiles for the first set of batch tests

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

现象,使得 120min 时磷酸盐的浓度与未投加亚硝酸盐的情况相比低了 15.2 mg L^{-1} ,亚硝态氮浓度为 20 mg L^{-1} 时也出现类似的现象. 观察图 4c 亚硝酸盐浓度为 20 mg L^{-1} 和 30 mg L^{-1} 时聚磷菌合成 PHA 的变化情况,可以看出,PHA 的合成也出现了没有增加反而减少的现象,与未投加亚硝酸盐的情况相比分别低了 3.06 mmol L^{-1} 和 3.77 mmol L^{-1} . 以上现象说明反应器内碳源被消耗完后,聚磷菌不再释磷,而是利用 PHA 为内碳源进行吸磷反应. 由图 4d 可以看出,反应进行至 50min 时, 20 mg L^{-1} 的反应瓶中的亚硝态氮全部被还原,而亚硝态氮浓度为 30 mg L^{-1} 的反应瓶中仍存在 5.5 mg L^{-1} 亚硝态氮. 说明碳源消耗完后,亚硝态氮浓度为 20 mg L^{-1} 的反应瓶中聚磷菌利用内碳源作为电子供体,以反应瓶中少量的溶解氧为电子受体进行吸磷. 而亚硝态氮浓度为 30 mg L^{-1} 的反应瓶中聚磷菌以亚硝酸盐作为电子受体进行反硝化吸磷,这也说明该系统中存在反硝化聚磷菌. 综合分析图 4a 4c 4d 可知,亚硝态氮浓度为 20 mg L^{-1} 和 30 mg L^{-1} 的情况下,乙酸的快速消耗并非全部用于合成 PHA,而是高浓

度亚硝酸盐反硝化的结果. 虽然碳源不能满足反硝化和厌氧释磷的全部需要,但亚硝酸盐仍然能够在厌氧过程被快速还原,从而消除亚硝酸盐作为抑制剂对聚磷菌厌氧释磷的抑制.

3.2.2 碳源充足情况下亚硝酸盐对聚磷菌厌氧代谢的影响 图 5 为碳源充足条件下静态试验 2 SBR 反应瓶一个周期中乙酸、磷酸盐、亚硝态氮和 PHA 浓度的典型变化,该静态试验共进行 120min. 从图 5a 中可以看出,试验结束时乙酸剩余浓度均大于 490 mg L^{-1} ,说明碳源不是整个试验过程中的限制因素. 与未投加亚硝酸盐的情况相比,亚硝态氮浓度分别为 10 、 20 和 30 mg L^{-1} 时乙酸的消耗速率更快,而从图 5c PHA 的变化和图 5d 亚硝态氮的变化可知,乙酸除了被聚磷菌吸收并以 PHA 的形式储存于体内之外,还有一部分被反硝化菌利用进行反硝化反应. 图 5b 为聚磷菌释放磷酸盐的情况,反应结束时 4 种亚硝态氮浓度的反应器中磷酸盐浓度分别为 42.4 、 40.3 、 39.5 和 38.8 mg L^{-1} . 图 5c 为释磷过程中聚磷菌合成 PHA 的变化情况,可以看出 PHA 的合成并没有受到亚硝酸盐的影响. 从以上数据可

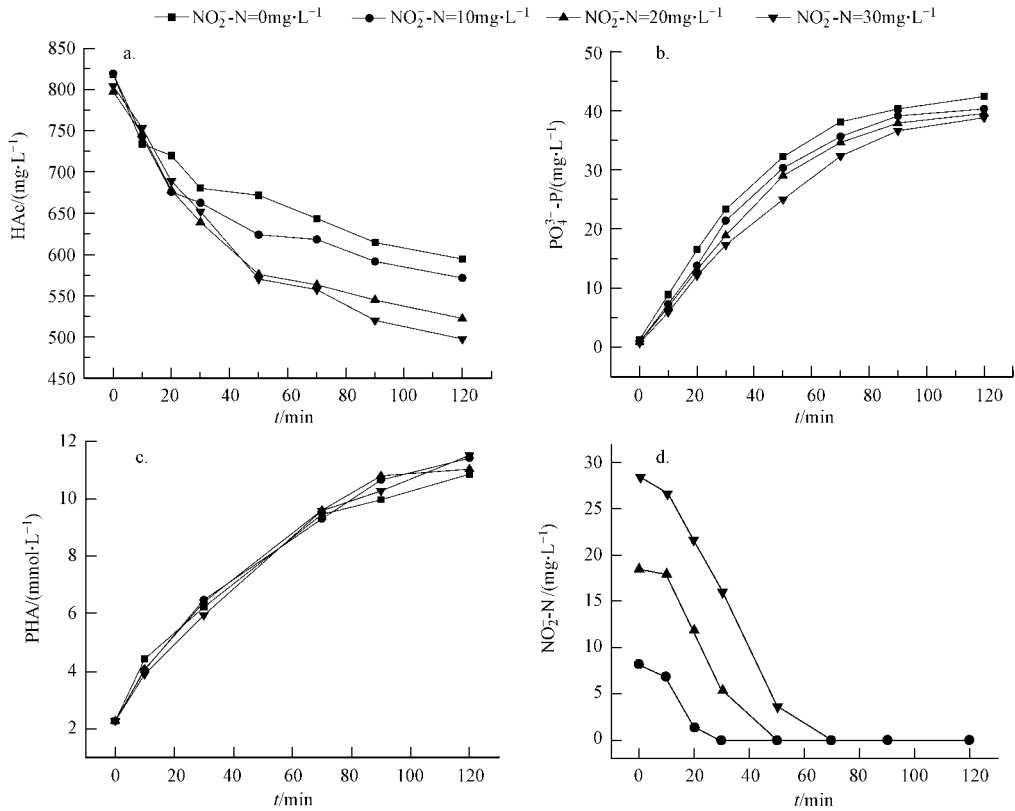


图 5 静态试验 2 中 HAc、 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 、PHA 和 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度的变化

Fig 5 HAc, $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$, PHA and $\text{NO}_2^- \text{-N}$ profiles for the second set of batch tests

以看出,碳源充足的条件下,亚硝浓度不同对聚磷菌合成 PHA 影响不大,但对释磷作用略有影响.充足碳源对反硝化的促进作用使亚硝酸盐在较短时间内被还原,消除了亚硝酸盐本身对厌氧释磷的抑制.

4 讨论 (Discussion)

SBR 1 系统除磷性能下降可能有以下 3 方面原因. ①亚硝酸盐对聚磷菌好氧吸磷过程产生抑制作用.有研究表明,亚硝酸盐对微生物的生长和生理活动产生一定的抑制作用,如主动运输、氧气利用和氧化磷酸化等过程 (Yabrouh *et al.*, 1980),因此,亚硝酸盐通过抑制聚磷菌的好氧生长和吸磷影响其好氧代谢 (Woon *et al.*, 2002),吸磷量减少导致出水磷酸盐浓度升高. ②亚硝酸盐对聚磷菌厌氧释磷过程产生抑制作用.根据聚磷菌厌氧代谢模型 (Mino *et al.*, 1987),聚磷菌吸收 VFA 的能量主要来自多聚磷酸盐的分解,亚硝酸盐抑制聚磷菌的放磷过程,使得放磷量减少,造成聚磷菌吸收 VFA 的量和合成 PHA 的量减少,进而影响好氧吸磷过程. ③可能是厌氧段亚硝酸盐和有机碳源同时存在,导

致聚磷菌和异养反硝化菌竞争碳源,使得聚磷菌可利用的 VFA 量减少,释磷量和 PHAs 合成量减少,最终导致系统除磷性能恶化.

4.1 亚硝酸盐积累对聚磷菌好氧吸磷的影响

图 6 为 SBR 1 不同运行阶段一个周期中好氧段亚硝酸盐和磷酸盐的典型变化.如图 6a~6d 所示,阶段 1 和阶段 4 好氧出水磷酸盐浓度较低.阶段 1 亚硝酸盐积累低,不会对好氧吸磷造成影响.阶段 4 尽管亚硝酸盐积累较高 (好氧结束时已达到平均 25 mg L^{-1}),但好氧反应进行至 80 min 时,亚硝态氮的含量仍不足 0.2 mg L^{-1} ,此时磷酸盐浓度已减少至 0.18 mg L^{-1} ,说明聚磷菌吸收磷酸盐的过程中没有发生硝化反应.由此可见,系统中磷酸盐的吸收和亚硝化过程是先后进行的,这主要是由异养菌和自养菌的竞争造成的.硝化反应需要严格的好氧条件,而好氧段初期碳源充足,DO 浓度较低,包括聚磷菌在内的异养菌在与硝化菌的竞争中优先利用碳源和溶解氧,使得硝化细菌不能进行硝化反应.如图 3b~3c 所示,阶段 2 和阶段 3 好氧出水磷酸盐浓度较高.虽然这两个阶段亚硝酸盐积累较高,但在好氧反应前 50 min 系统中亚硝态氮浓度与图 3a

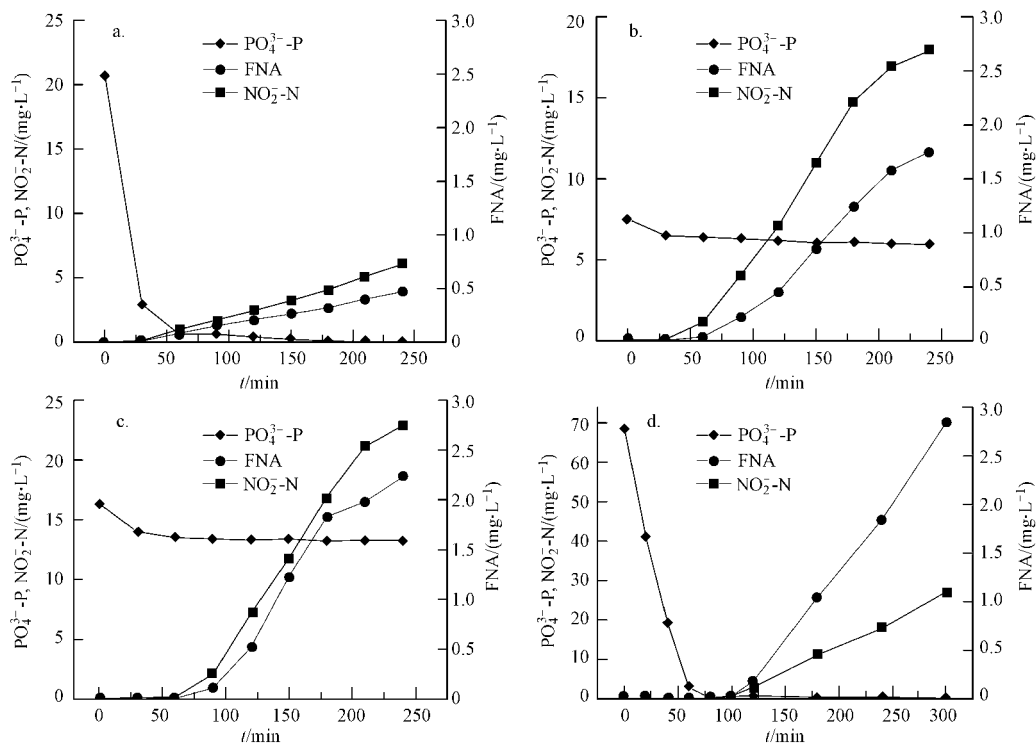


图 6 SBR1 反应器 4 个阶段中好氧段 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 和 FNA 的变化 (a 阶段 1 第 40d, b 阶段 2 第 82d, c 阶段 3 第 100d, d 阶段 4 第 144d)

Fig. 6 $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ and FNA profiles during aerobic phase of the SBR 1 in different 4 phases (a day 40 in phase 1, b day 82 in phase 2, c day 100 in phase 3, d day 144 in phase 4)

3d情况基本相当,均低于 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,好氧吸磷量却不足 $3.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,远远低于阶段 1 和阶段 4 的水平.因此,短程硝化引起的亚硝酸盐积累并没有对聚磷菌好氧吸磷产生抑制作用,吸磷量下降可能是由其他原因造成的.

研究发现,亚硝酸盐抑制作用的实质是 FNA 的抑制,当 FNA 浓度高于 $0.002 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 $\text{HNO}_2\text{-N}$ 计) 时会对吸磷产生抑制 (Zhou *et al.*, 2007; Weon *et al.*, 2002; Saito *et al.*, 2004). 如图 3 所示,在亚硝酸盐积累较高的阶段 2~4 好氧结束时 FNA 达到 $0.003 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,该值大于文献中 (Saito *et al.*, 2004) 所报道的 FNA 对吸磷的抑制浓度.然而,由于 SBR 工艺运行的特点,一个周期中好氧阶段短程硝化引起的亚硝酸盐积累经历由低到高的梯度变化,并不是始终维持在同一水平.好氧吸磷主要发生在反应的前 80 min,此阶段亚硝态氮浓度不足 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,FNA 浓度低于 $0.0001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,该值远小于文献中 (Zhou *et al.*, 2007) 所报道的 FNA 对 PAOs 吸磷抑制的阈值.因此, FNA 没有造成对好氧吸磷的抑制.

4.2 亚硝酸盐对聚磷菌厌氧代谢的影响

SBR1 运行期间亚硝酸盐积累增加到一定程度且没有补充外碳源的情况下除磷性能恶化,静态试验 1 的结果证实了系统除磷性能恶化的原因,即厌氧段亚硝酸盐和有机碳源同时存在,导致聚磷菌和异养反硝化菌竞争碳源,使得聚磷菌可利用的 VFA 量减少,释磷量和 PHAs 合成量减少. SBR1 运行期间,随着好氧段亚硝酸盐积累率的提高,进入厌氧段的亚硝酸盐也随之增加,使得厌氧段反硝化菌进行反硝化反应所需的碳源量增多.阶段 2 厌氧段碳源不充足,如图 4 静态实验结果所示,聚磷菌碳源吸收量和 PHA 合成量与碳源充足时相比将会减少.碳源消耗完后,聚磷菌利用 PHA 为内碳源进行吸磷,致使聚磷菌体内 PHA 含量进一步降低,直接影响好氧段聚磷菌对磷酸盐的吸收,如此恶性循环,最终导致除磷性能的恶化.

SBR1 运行的第 3 阶段向生物除磷系统厌氧段投加碳源,系统的除磷性能得到提高,20d 后除磷性能完全恢复,可用静态试验 2 结果对以上现象进行解释. SBR1 反应器运行至第 3 阶段,亚硝态氮的积累达到 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,下一周期厌氧段混合液中亚硝态氮的浓度不足 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.投加乙酸钠后混合液中 COD 达到 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,系统中有足够的碳源用于反硝化反应和聚磷菌的吸磷反应.静态试验

2 结果表明,碳源充足的情况下 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内的亚硝态氮对磷酸盐的释放和 PHA 的合成都没有明显的影响,可推断出第 3 阶段在碳源充足的情况下聚磷菌能够充分的利用碳源合成 PHA.由于第 2 阶段中聚磷菌释放和吸收磷酸盐的量减少,体内多聚磷酸盐的含量较低,所以,在阶段 3 初始虽然碳源比较充足,但是多聚磷酸盐水解产生的能量有限,聚磷菌释放和吸收磷酸盐的量没有迅速增加,聚磷菌吸放磷的能力经过 20d 才得到恢复.

在厌氧条件下,如果存在亚硝酸盐对聚磷菌生物活性的抑制作用,不管碳源充足与否,都会对厌氧释磷产生相同的抑制结果.但静态试验结果表明,碳源充足条件下能够取得很好的 PHA 合成和厌氧释磷效果,因此,可以排除亚硝酸盐对聚磷菌厌氧代谢的抑制作用. SBR1 处理实际生活污水的系统中,进入厌氧段的亚硝酸盐浓度低于静态试验的水平,而且投加碳源后释磷量逐渐恢复并大幅度增加,因此,可以进一步排除短程硝化引起的亚硝酸盐积累对聚磷菌厌氧代谢的抑制作用.

5 结论 (Conclusions)

1) 处理实际生活污水的 SBR 脱氮除磷系统中,由短程硝化引起的亚硝酸盐积累会对系统的除磷性能产生影响.在没有补充外碳源的情况下,好氧阶段 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 积累低于 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,聚磷菌的吸磷及放磷能力没有受到影响;当 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度达到 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,聚磷菌的吸磷和放磷能力下降,系统除磷性能恶化.向系统中投加碳源后除磷性能逐渐恢复并有所增强.

2) 具有短程脱氮功能的 SBR 除磷系统中,好氧阶段磷酸盐的吸收先于亚硝化过程,因此,好氧阶段的亚硝酸盐积累并没有对聚磷菌好氧吸磷产生抑制作用.

3) 造成 SBR 系统除磷性能恶化的主要原因是:随着好氧过程亚硝酸盐积累的增加,一定量的亚硝酸盐进入厌氧段后,反硝化菌与聚磷菌竞争碳源,在系统中碳源不充足的情况下,聚磷菌吸收 VFA 和合成 PHA 的量减少,使得好氧条件下吸收磷酸盐的量减少,最终导致系统除磷性能恶化.

4) 静态批次实验进一步证实了亚硝酸盐对厌氧释磷的影响,碳源充足的条件下, $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内的亚硝酸盐对聚磷菌合成 PHA 没有影响;碳源不足的情况下,反硝化菌与聚磷菌争夺碳源,造成聚磷

菌释放磷酸盐和合成 PHA 的量减少.

责任作者简介: 彭永臻 (1949—), 男, 博士, 教授/博导, 主要从事污水生物处理研究. E-mail: py@bjut.edu.cn

参考文献 (References):

- Anthonsen Ac L R. 1976. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid [J]. *Water Pollut Control Fed*, 48(5): 835-852
- Bemet N, Sanchez O, Cesbron D, *et al*. 2005. Modeling and control of nitrite accumulation in a nitrifying biofilm reactor [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 24: 173-183
- Braunegg G, Sonnleitner B, Lafferty R. 1978. A rapid gas chromatographic method for the determination of poly- β -hydroxybutyrate in microbial biomass [J]. *Eur J App Microbiol*, 6: 29-37
- Chen Y, Chen Y, Xu Q, *et al*. 2005. Comparison between acclimated and unacclimated biomass affecting anaerobic/aerobic transformations in the biological removal of phosphorus [J]. *Process Biochemistry*, 40(2): 723-732
- Meinhold J, Arnold E, Isaacs S. 1999. Effect of nitrite on anoxic phosphate uptake in biological phosphorus removal activated sludge [J]. *Water Research*, 33(8): 1871-1883
- Mino T, Aoun V, Tsuzuki Y, *et al*. 1987. Effect of Phosphorus Accumulation on Acetate Metabolism in the Biological Phosphorus Removal Process Ramadori R. *Biological Phosphate Removal from Wastewaters* [M]. Oxford Pergamon Press: 27-38
- Oehmen A, Lemos PC, Carvalho G, *et al*. 2007. Advances in enhanced biological phosphorus removal from micro to macro scale [J]. *Water Research*, 41: 2271-2300
- Peng Y, Chen Y, Peng C, *et al*. 2004. Nitrite accumulation by aeration controlled in sequencing batch reactors treating domestic wastewater [J]. *Water Sci Technol*, 50(10): 35-43
- Saito T, Brdjanovic D, van Loosdrecht M. 2004. Effect of nitrite on phosphate uptake by phosphate accumulating organisms [J]. *Water Research*, 38: 3760-3768
- van Hulle SW H, Volcke E IP, Temel JJ, *et al*. 2007. Influence of temperature and pH on the kinetics of the Sharon nitrification process [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82(5): 471-480
- Vadivelu V, Keller J, Yuan Z. 2006. Effect of free ammonia and free nitrous acid concentration on the anabolic and catabolic processes of an enriched nitrosomonas culture [J]. *Biotechnol Bioeng*, 95(5): 830-839
- Weon S, Lee C, Lee S, *et al*. 2002. Nitrite inhibition of aerobic growth of acinetobacter sp. [J]. *Water Research*, 36: 4471-4476
- Yarborough J, Rake J, Eagon R. 1980. Bacterial inhibitory effects of nitrite inhibition of active transport but not of group translocation and of intracellular enzymes [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 39(4): 831-834
- Yoshida Y, Kim Y, Saito T, *et al*. 2009. Development of the modified activated sludge model describing nitrite inhibition of aerobic phosphate uptake [J]. *Water Science and Technology*, 53(6): 21-27
- 由阳. 2008. EBPR系统中聚磷菌与聚糖菌的竞争和调控的基础研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学. 95-98
- You Y. 2008. Basal research on the competition and control of PAO and GAO in EBPR system [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology. 95-98 (in Chinese)
- Zhou Y, Pijuan M, Yuan Z. 2007. Free nitrous acid inhibition on anoxic phosphorus uptake and denitrification by poly-phosphate accumulating organisms [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 98: 903-912