

不同电子受体对聚磷菌吸磷性能的影响研究*

郭春艳¹ 徐立杰¹ 李夕耀¹ 袁志国² 彭永臻^{1#}

(1. 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 100124;

2. 澳大利亚昆士兰大学高级废水研究中心, 昆士兰州 布里斯班市 4072)

摘要 采用人工配水, 在厌氧/好氧交替运行的序批式活性污泥反应器(SBR)中, 富集了全菌数量 80% 以上的聚磷菌(*Candidatus Accumulibacter Phosphates*)。以此为基础, 研究了 O_2 及不同浓度 $NO_3^- - N$ 、 $NO_2^- - N$ 对聚磷菌吸磷的影响。结果表明, 在一定的条件下, 聚磷菌可以 $NO_3^- - N$ 和 $NO_2^- - N$ 为电子受体进行缺氧吸磷; $NO_3^- - N$ 浓度对聚磷菌的吸磷速率影响很小; 聚磷菌可以低质量浓度 $NO_2^- - N$ (≤ 40 mg/L) 为电子受体, 但不能以高质量浓度 $NO_2^- - N$ (≥ 80 mg/L) 为电子受体, 而且高浓度 $NO_2^- - N$ 对聚磷菌吸磷产生抑制甚至对细菌本身存在毒害; $NO_2^- - N$ 为电子受体时, 其抑制浓度和污泥本身以及外界条件都存在很大的关系, 各个研究结论不尽相同, 其影响过程有待进一步的探讨。

关键词 聚磷菌 电子受体 $NO_3^- - N$ $NO_2^- - N$ 反硝化吸磷

Effects of electron acceptors on phosphorus uptake of *Candidatus Accumulibacter Phosphates* Guo Chunyan¹, Xu Lijie¹, Li Xiyao¹, Yuan Zhiguo², Peng Yongzhen¹. (1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124; 2. Advanced Wastewater Management Centre, The University of Queensland, Brisbane Queensland 4072)

Abstract: *Candidatus Accumulibacter Phosphates* as a well known phosphate accumulating organisms (PAOs) was incubated in an anaerobic aerobic SBR reactor using synthetical sewage. During the enriched culture, the sludge with bacterium which content 80 percent of PAOs was obtained, the effects of O_2 , $NO_3^- - N$, $NO_2^- - N$ on phosphate uptake by PAOs was investigated. The results showed that at the appropriate conditions, the phosphorus anoxic removal by PAOs could be realized with nitrate and nitrite as electron acceptor, initial nitrate concentrations had little effect on denitrification and phosphorus removal rate, while the initial concentrations of nitrite significantly affect the phosphorus removal. Nitrite with lower concentrations (≤ 40 mg/L) could be used as electron acceptor, but nitrite ≥ 80 mg/L could not be selected as electron acceptor, and higher nitrite concentrations could also inhibit or even poison the bacteria. The inhibit concentrations of nitrite was correlated with external condition and sludge itself, the influence process and mechanism of inhibition need more research.

Keywords: phosphate accumulating organism; electron acceptors; $NO_3^- - N$; $NO_2^- - N$; denitrifying phosphorus removal

近年来很多研究发现, 适宜条件下聚磷菌 (PAO) 可以 $NO_3^- - N$ 为电子受体, 在吸磷的同时将 $NO_3^- - N$ 转变成 N_2 , 实现反硝化脱氮除磷^[1-3]。反硝化聚磷菌 (DPB) 实现“一碳两用”, 一定程度上缓解了脱氮菌与 PAO 对碳源的竞争, 同时节省了 50% (质量分数) 的 COD、30% (体积分数) 的需氧量和降低 50% (体积分数) 的污泥产量^[4]。随着研究的深入, $NO_3^- - N$ 可作为电子受体同时实现脱氮除磷这一理论已逐渐被人们接受, 但是关于 $NO_3^- - N$ 浓度对反硝化速率和吸磷速率的影响, 各研究结果不尽相同^{[5, 6], [7] 619622, [8]}。

很多学者认为, $NO_2^- - N$ 也可作为电子受体实现

反硝化吸磷^[9]。但也有人认为, $NO_2^- - N$ 不能作为电子受体^[10], 它对缺氧吸磷有抑制甚至毒害作用。总结发现, 以 $NO_2^- - N$ 为电子受体, 主要争议在于它对吸磷到底是抑制还是被利用、抑制浓度及吸磷速率为多少。

由于污泥本身的性质、运行条件和外界环境等的不同, 各研究难免存在不同甚至相反的结果。笔者利用序批式活性污泥反应器 (SBR) 富集的传统好氧 PAO, 探讨 $NO_3^- - N$ 和 $NO_2^- - N$ 浓度对反硝化速率和吸磷速率的影响, 同时研究 $NO_2^- - N$ 可否作为电子受体, 是否产生吸磷抑制及抑制浓度为多少等问题。

第一作者: 郭春艳, 女, 1983 年生, 硕士研究生, 主要从事水污染控制工程以及强化生物除磷系统中聚磷菌和聚糖菌的代谢研究。# 通讯作者。

* “十一五”国家科技支撑计划重点项目——SBR 工艺城市污水处理厂节能降耗关键技术 (No. 2006BAC19B03); 国家自然科学基金——海外青年学者合作研究基金资助项目 (No. 50628808); 北京市教委科技创新平台项目 (No. PXM2008_014204_050843)。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置及运行参数

采用计算机组态软件系统控制 SBR 内各运行参数的输入输出, 完全控制反应时间和运行参数, 试验装置见图 1。其中, 进水、酸碱由蠕动泵加入; 1、2、3、4、6、7、13 与计算机组态软件相连, 实现反应时间、过程、pH、DO、温度等的自动控制。SBR 运行参数如下: 有效容积为 8 L, 进水体积为 2 L; 1 d 运行 4 个周期, 1 个周期为 6 h, 其中进水 6 min, 厌氧 140 min, 好氧 160 min, 沉淀、排水和闲置时间为 54 min; 平均污泥停留时间(SRT) 约 8 d, 平均水力停留时间(HRT) 为 24 h; pH 为 7.5~ 8.0; 好氧时 DO 为 2.0 mg/L; 温度维持在 20 ℃左右; 污泥质量浓度维持在(2 500±200) mg/L。

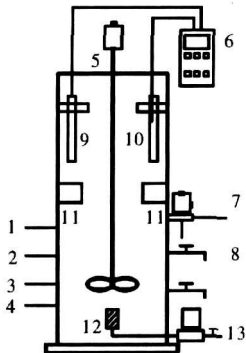


图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experiment apparatus
 1—进 A 液口; 2—进 B 液口; 3—加酸口; 4—加碱口; 5—搅拌器;
 6—WTW 340i 测定仪; 7—电动阀(排水); 8—取样口; 9—pH 探头;
 10—DO 探头; 11—探头挡板; 12—曝气头; 13—电磁阀(曝气)

1.2 进水水质和污泥状态

1.2.1 进水水质

进水采用人工配水, 分 A、B 液 2 股进入, A 液每周期 300 mL, B 液每周期 1 700 mL, 混合进水中 COD 为 800 mg/L, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 为 40 mg/L。人工配水配方^[11] 为: 每升 A 液含有 1.02 g 氯化铵、1.20 g 七水硫酸镁、0.19 g 二水氯化钙、6.83 g 无水乙酸钠(或 3.53 mL 丙酸)、0.01 g 蛋白胨、0.01 g 酵母膏、7.94 mg 硝化抑制剂(ATU) 和 4.00 mL 微量元素溶液; 每升 B 液含有 103 mg 磷酸二氢钾和 132 mg 磷酸氢二钾。其中, 每升微量元素溶液含有 1.5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.15 g H_3BO_3 、0.03 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.18 g KI、0.12 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、0.06 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.12 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.15 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 10 g 乙二胺四乙酸(EDTA)。

1.2.2 污泥状态

该 SBR 已经稳定运行 1 年以上, 期间以荧光原

位杂交技术(FISH)^[12] 进行定性和定量分析。乙酸为碳源时, 静态试验前 SBR 中 PAO 的 FISH 合成效果图见图 2。经统计, PAO(*Candidatus Accumulibacter Phosphates*) 数量已经占到全菌的 80% 以上。

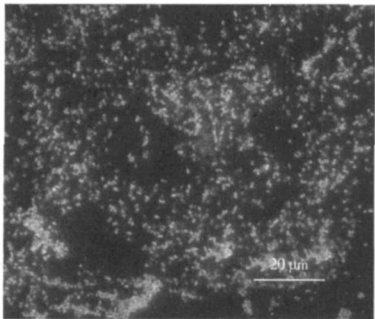


图 2 静态试验前 SBR 中 PAO 的 FISH 合成效果图(1 000 倍)
 Fig. 2 FISH images of PAO in sludge taken before the batch experiments(× 1 000)

1.3 分析方法

水质分析项目有 COD、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、污泥浓度, 检测方法具体见文献[13]; pH、DO 采用 WTW 340i 测定仪检测。

1.4 静态试验

厌氧结束后, 迅速测定水中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, 用不含磷源和碳源的营养液洗泥 2~ 3 次, 保证每次批式试验的起始状态一致。分装到 1 L 的 SBR 中, 投加 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, 使其浓度为洗泥前测定的浓度; 投加不同体积的硝酸钠或亚硝酸钠, 使其 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 或 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 质量浓度分别为 20、40、80、160 mg/L; 搅拌 10 h, 研究 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 或 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度对 PAO 缺氧吸磷的影响。全程温度保持室温((22±1) ℃), 起始 pH 为 7.50±0.02, 试验过程中不控制。每个静态试验重复 1 次。

2 结果与分析

2.1 氧气为电子受体时的吸磷效果

厌氧结束后, 进行曝气试验, DO 维持在 2 mg/L, pH 控制在 7.5~ 8.0, 温度为室温 22 ℃。跟踪测定 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度随时间的变化, 结果见图 3。由图 3 可见, 以氧气为电子受体, PAO 在前 90 min 迅速吸磷, 90 min 后吸磷速率减慢, 180 min 时出水中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 达到 0 mg/L, 平均比吸磷速率为 398.1 mg/(g·d)。从厌氧的释磷量和好氧的吸磷速率来看, 也可以推测污泥中 PAO 的含量丰富且活性很强。

2.2 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度对 PAO 缺氧吸磷的影响

由图 4 可见, PAO 可以 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 为电子受体, 实现除磷。也就是说, PAO(或一部分 PAO) 也是 DPB 的一种, 既可利用氧气, 也可利用 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 作为电子

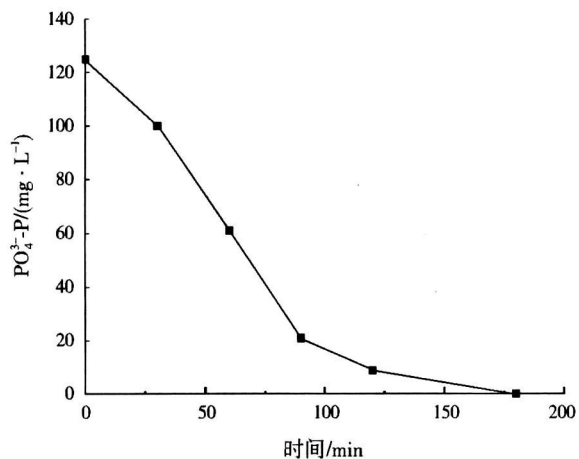


图3 氧气为电子受体时 PAO 的吸磷情况

Fig.3 Variation of phosphate concentration when oxygen acted as electron acceptor

受体吸收过量的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 于体内。并且随着 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 起始浓度的增大,吸磷速率有小幅上升。但与李捷等^{[7] 619-622}的研究结果不同, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 起始浓度对吸磷速率影响并不显著, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 起始质量浓度从 20 mg/L 到 160 mg/L,增大了 8 倍,反应 10 h 的比吸磷速率只提高了大约 11 $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{d})$,比反硝化速率则与 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度无关(见表 1)。由图 5 可见,不同起始浓度 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 为电子受体时 PAO 缺氧吸磷曲线几乎平行,也就是说 PAO 作为普通的异养菌,其缺氧吸磷性能不受电子受体浓度影响。总体来看, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度对吸磷速率影响不大。经计算,相比氧气, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 作为电子受体时的比吸磷速率降低,仅为氧气的 15% 左右。

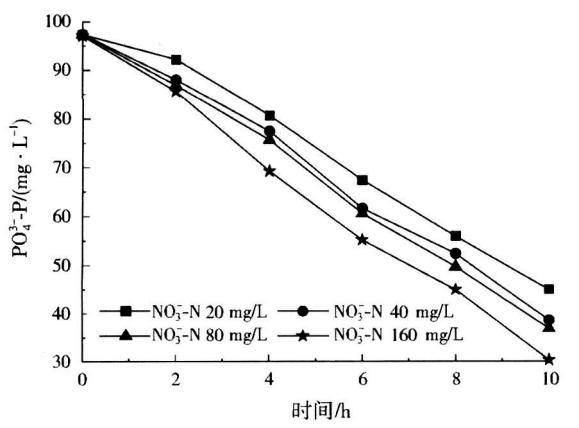


图4 不同起始质量浓度下 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 为电子受体时对 PAO 缺氧吸磷的影响

Fig. 4 The effect of $\text{NO}_3^- \text{-N}$ concentration on anoxic phosphate uptake of PAO

从整个试验过程发现,没有出现 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的积累。当 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 为电子受体时,是否存在 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的反硝化吸磷,也就是说 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 可否作为电子受体需做进一步的研究。

表 1 不同 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 起始质量浓度的比吸磷和比反硝化速率

Table 1 The rates of denitification and phosphorus removal at different initial nitrate concentrations

$\text{NO}_3^- \text{-N}$ 起始质量浓度 $/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	比吸磷速率 $/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$	比反硝化速率 $/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$
20	51.1	18.7
40	55.3	19.9
80	57.9	18.1
160	62.0	17.9

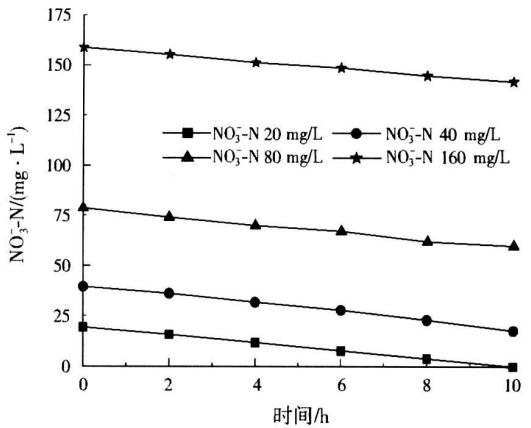


图5 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 质量浓度在 PAO 缺氧时的变化

Fig. 5 Variation of nitrate concentration in anoxic condition

2.3 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度对 PAO 缺氧吸磷的影响

由图 6 可见,当 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 起始质量浓度为 20、40 mg/L 时, SBR 在电子受体利用完前一直存在吸磷,直到电子受体耗尽, SBR 处于厌氧状态,才发生了无效释磷;当 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 起始质量浓度为 80 mg/L 时, SBR 虽然一开始存在吸磷现象,但是随着时间的延长,出现了释磷;当 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 起始质量浓度为 160 mg/L 时, SBR 从一开始就大量释磷。这说明, PAO 可以低质量浓度 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ ($\leq 40 \text{ mg/L}$) 为电子受体,但吸磷速率远低于以氧气和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 为电子受体时的吸磷过程; PAO 不能以高质量浓度 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ ($\geq 80 \text{ mg/L}$) 为电子受体,而且高浓度 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 对 PAO 吸磷产生抑制甚至对细菌本身存在毒害。

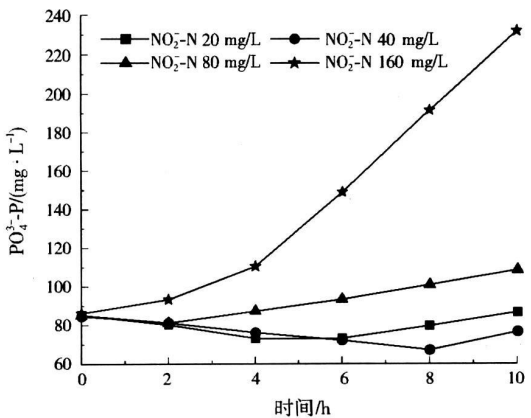


图6 不同起始质量浓度下 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 为电子受体时对 PAO 缺氧吸磷的影响

Fig. 6 The effect of $\text{NO}_2^- \text{-N}$ concentration on anoxic phosphate uptake of PAO

由图 7 可见,当 NO_2^- -N 起始质量浓度为 20、40 mg/L 时,PAO 缺氧吸磷曲线几乎平行。这说明,低浓度 NO_2^- -N 对 PAO 的吸磷速率影响不大,这一点和 NO_3^- -N 为电子受体时的结论类似。但高浓度 NO_2^- -N 的 PAO 缺氧吸磷曲线斜率明显低于低浓度 NO_2^- -N,分析原因认为,低浓度 NO_2^- -N 不仅被 DPB 作为电子受体,同时被普通的反硝化菌利用,而高浓度 NO_2^- -N 则仅被普通的反硝化菌利用,所以吸磷速率较低。

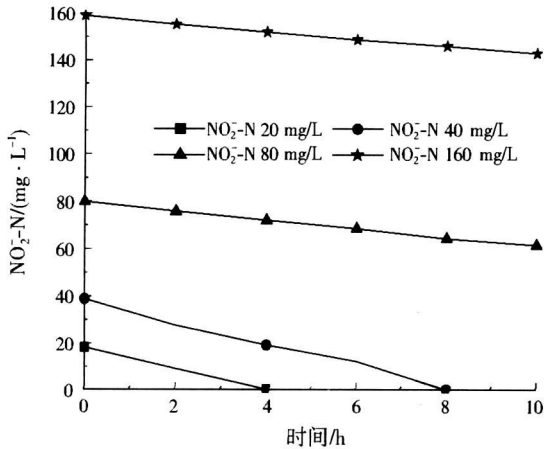


图 7 NO_2^- -N 质量浓度在 PAO 缺氧时的变化
 Fig. 7 Variation of nitrite concentration in anoxic condition

值得注意的是, NO_2^- -N 为电子受体时其抑制浓度和污泥本身以及外界条件都存在很大的关系,各个研究结论不尽相同,其影响过程有待进一步探讨。

3 结 论

(1) 在一定的条件下,PAO 可以 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 为电子受体进行缺氧吸磷。

(2) NO_3^- -N 浓度对 PAO 的吸磷速率影响很小,从 20 mg/L 到 160 mg/L ,反应 10 h 的比吸磷速率只提高了大约 11 $\text{mg/(g} \cdot \text{d)}$,比反硝化速率则与 NO_3^- -N 浓度无关。

(3) PAO 可以低质量浓度 NO_2^- -N ($\leq 40 \text{ mg/L}$) 为电子受体,但吸磷速率远低于氧气和 NO_3^- -N;PAO 不能以高质量浓度 NO_2^- -N ($\geq 80 \text{ mg/L}$) 为电子受体,而且高浓度 NO_2^- -N 对 PAO 吸磷产生抑制甚至对细菌本身存在毒害。

(4) NO_2^- -N 为电子受体时,其抑制浓度和污泥本身以及外界条件都存在很大的关系,各个研究结论不尽相同,其影响过程有待进一步的探讨。

参考文献:

[1] KUBA T, SMOLDERS G, VAN LOOSDRECHT M C M, et al. Biological phosphorus removal from wastewater by anaerobic/

anoxic sequencing batch reactor[J]. Wat. Sci. Tech., 1993, 27 (5/6): 241-252.
 [2] KUBA T, VAN LOOSDRECHT M C M, BRANDSE F A, et al. Occurrence of denitrifying phosphorus removing bacteria in modified UCT type wastewater treatment plants[J]. Wat. Res., 1997, 31(4): 777-786.
 [3] MINO T, VAN LOOSDRECHT M C M, HEIJNEN J J. Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process[J]. Wat. Res., 1998, 32(11): 3193-3207.
 [4] KUBA T, VAN PPSDRECJT M C M, HEIJNEN J J. Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of denitrifying dephosphatation and nitrification in a two-sludge system[J]. Wat. Res., 1996, 30(7): 1702-1710.
 [5] 李勇智,彭永臻,张艳萍,等.硝酸盐浓度及投加方式对反硝化除磷的影响[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(6): 323-325.
 [6] 刘建广,付昆明,杨义飞,等.不同电子受体对反硝化除磷菌缺氧吸磷的影响[J]. 环境科学, 2007, 28(7): 1472-1476.
 [7] 李捷,熊必永,张杰.电子受体对厌氧/好氧反应器聚磷菌吸磷的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2005, 37(5).
 [8] HU J Y, ONG S L, NG W J, et al. A new method for characterizing denitrifying phosphorus removal bacteria by using three different types of electron acceptors[J]. Wat. Res., 2003, 37(14): 3463-3471.
 [9] 李相昆,周业剑,高美玲,等.亚硝酸根作为电子受体的反硝化吸磷特性[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2008, 38(1): 117-120.
 [10] SAITO T, BRDJANOVIC D, VAN LOOSDRECHT M C M. Effect of nitrite on phosphate uptake by phosphate accumulating organisms[J]. Wat. Res., 2004, 38(17): 3760-3768.
 [11] LU Huabing, OEHMEN A, VIRDIS B, et al. Obtaining highly enriched cultures of candidatus accumulibacter phosphates through alternating carbon sources[J]. Wat. Res., 2006, 40(20): 3838-3848.
 [12] CROCKETTI G R, HUGENHOLTZ P, BOND P L, et al. Identification of polyphosphate accumulating organisms and design of 16S rRNA directed probes for their detection and quantitation[J]. Appl. Environ. Microbiol., 2000, 66(3): 1175-1182.
 [13] 国家环境保护局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 3 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.

编辑: 黄 苇 (修改稿收到日期: 2009-07-28)

(上接第 4 页)

[3] TORREGROSSA M, DI BELLA G, VIVIANI G, et al. Performances of a granular sequencing batch reactor (GSBR) [J]. Water Science and Technology, 2007, 55(8/9): 125-133.
 [4] SCHWARZENBECK N, ERLEY R, WLLDERER P A. Aerobic granular sludge in SBR system treating wastewater rich in particulate matter[J]. Water Science and Technol., 2004, 49(11/12): 41-46.
 [5] LIU Yongqiang, TAY J H, MOY B Y P. Characteristics of aerobic granular sludge in a sequencing batch reactor with variable aeration[J]. Applied Microbial. and Biotechnol., 2006, 71(5): 761-766.
 [6] 李媛,沈耀良,孙立柱. 采用 CSTR 反应器培养好氧颗粒污泥的研究[J]. 中国给水排水, 2008, 24(5): 10-13.
 [7] 李媛,沈耀良. 好氧污泥颗粒化的影响因素分析[J]. 江苏环境科技, 2008, 21(1): 74-77.
 [8] WANG Qiang, DU Guocheng, CHEN Jian. Aerobic granular sludge cultivated under the selective pressure as a driving force [J]. Process Biochemistry, 2004, 39(5): 557-563.
 [9] 杨麒,李小明,曾光明,等. 好氧颗粒污泥实现同步硝化反硝化[J]. 城市环境与城市生态, 2003, 16(1): 40-42.

编辑: 陈泽军 (修改稿收到日期: 2009-05-30)