

饮用水配水管网中硝化作用的最新研究进展

赵乐乐¹, 李星¹, 杨艳玲¹, 雒江菡², 李圭白², 王彩虹^{2,3}

(1. 北京工业大学 建筑工程学院, 北京 100124; 2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 3. 广东省建筑设计研究院, 广东 广州 510010)

摘要: 硝化菌已经广泛滋生于氯胺消毒的饮用水配水管网中,随之产生的硝化作用将导致亚硝酸盐积累、加快氯胺消毒剂衰减、大肠杆菌等细菌大量繁殖及管网腐蚀等一系列水质问题。因此,配水管网中的硝化作用已经引起了国内外专家的高度关注。为此,首先介绍了饮用水管网中硝化菌的多样性及分析方法等基础性研究;其次,评价了配水管网中温度、pH值及营养水平等影响硝化作用的因素;最后,针对性提出选择合适的氯胺比、调节pH值和控制营养物水平等抑制硝化作用的措施,并展望控制饮用水配水管网硝化作用的重点研究方向,以期为控制配水管网中的硝化作用提供解决思路。

关键词: 饮用水; 配水管网; 氯胺消毒; 硝化作用; 氨氧化细菌; 亚硝酸盐氧化细菌
中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2012)12-0024-05

State-of-the-Art of Nitrification in Drinking Water Distribution Systems

ZHAO Le-le¹, LI Xing¹, YANG Yan-ling¹, LUO Jiang-han², LI Gui-bai²,
WANG Cai-hong^{2,3}

(1. Institute of Architectural Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;
2. School of Municipal and Environment Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;
3. Architectural Design and Research Institute of Guangdong Province, Guangzhou 510010, China)

Abstract: Nitrifying bacteria have widely grown in chloraminated drinking water distribution systems. Consequently, nitrification in chloraminated drinking water distribution systems leads to problems, such as nitrite accumulation, acceleration of chloramine disinfectant decay, reproduction of bacteria like coliform, corrosion of pipes and so on. Therefore, much attention has been paid by global experts. The fundamental studies on diversity of nitrifying bacteria in drinking water systems and monitoring methods were elaborated. The factors affecting nitrification in drinking water systems, such as temperature, pH and nutrient were summarized. The methods of optimizing chloramine dose, adjusting pH, controlling nutrient level to inhibit nitrification were proposed, and the important research aspects of controlling nitrification in water distribution systems were prospected to provide a solution for controlling nitrification in drinking water systems.

Key words: drinking water; water distribution system; chloramine disinfection; nitrification; ammonia oxidizing bacteria; nitrite oxidizing bacteria

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51178003); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07423-004); 北京工业大学第9届研究生科技基金资助项目(ykj-2011-5479)

随着社会经济的发展,人们对饮用水的供水安全性更为关注,为此饮用水标准对饮用水水质稳定性的要求也越来越严,尤其体现在对三卤甲烷等消毒副产物的规定上。针对上述趋势,大多数给水厂不得不将消毒方式进行升级改造。例如,将氯消毒改造成氯胺消毒。然而,近年来国内外较多水厂发现采用氯胺消毒的饮用水配水管网中容易发生硝化作用。陈忠林等发现南方地区管网中已出现严重的亚硝酸盐积累^[1]。美国 29% 的水厂采用氯胺消毒方式,其中 30% 的配水系统中发生了硝化作用^[2]。澳大利亚南部采用氯胺消毒的配水系统中,64% 的管网水样中发现有硝化细菌存在。可见,采用氯胺消毒的配水管网中硝化作用已经是一种普遍存在的现象。

虽然硝化作用在去除原水氨氮方面有一定作用,但不完全的硝化作用会产生一系列的水质问题。首先,会导致 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累,而 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 容易引发高铁血红蛋白症,对婴儿影响较大。其次,加速氯胺的衰减,产生氨氮,促进生物硝化作用,诱发细菌大量繁殖,降低饮用水的生物稳定性,并且硝化作用将大量消耗溶解氧、降低 pH 值并加快管道的腐蚀,产生“红水”问题^[3]。因此,对供水管网内的硝化作用应引起足够重视。

1 硝化细菌的基础性研究

通过对管网中硝化细菌多样性的研究,了解硝化细菌种群分布和遗传多样性,认识硝化细菌群落的稳定性和作用将对研究与解决管网中硝化作用起到举足轻重的作用。直接计数法等硝化菌传统监测分析方法难以对自然环境、污泥、管壁生物膜中的硝化细菌进行更进一步的研究,而迅猛发展的现代分子生物学技术为此提供了良好的工作平台和分析方法。

1.1 供水管网中硝化菌的多样性

国内周斌辉等采用 PCR-DGGE 及 DNA 测序等方法研究供水管网生物膜硝化菌时发现,生物膜中氨氧化菌(AOB)和亚硝酸盐氧化菌(NO₂⁻)的菌群多样性差别较大,*Nitrosomonas*、*Nitrospira* 菌(属 AOB)和 *Nitrospira* 菌(属 NOB)是上海地区供水系统中特征性硝化细菌^[4]。Regan 等利用 T-RFLP 和 PCR 等现代分子生物技术对氯胺供水系统中硝化细菌的菌群进行了系统分析,发现 NOB 种群中占优势地位的群落是 *Nm. O. ligotropha*,该菌种对氯胺

的抵抗能力高于其他 NOB^[5]。Lipponen 等用 PCR 和 DNA 测序方法发现,模拟低温管道中有 15 种 AOB,大部分为 *Nitrosomonas*^[6]。Hoefel 等利用目标为 16S rDNA 的 PCR-DGGE 方法分析了澳大利亚某水厂供水系统中硝化细菌的多样性,得到了 32 种不同的 AOB 菌种,大多属于 *Nitrosomonas* 和 *Nitrospira* 菌属,并发现 AOB 不同的菌属和消毒剂浓度有一定关系^[7]。这些研究成果为氯胺消毒供水系统中硝化细菌多样性提供了一些直观性参数,为进一步控制管网中硝化作用提供了理论支持。

1.2 硝化菌检测分析方法

传统硝化细菌的检测方法包括 MPN-Griess 和直接计数方法。MPN-Griess 计数方法简单、便于操作,对仪器设备和操作人员的要求低,但测定时间长,检测结果偏低^[8]。直接计数法可直接对纯培养的硝化细菌计数,但难以区别混合培养菌落中的硝化细菌。

现代分子生物学技术包括 FISH、PCR、DGGE 和 FA 等技术。FISH 技术能定量反映环境中硝化细菌的分布和“丰度”,为研究硝化系统中硝化细菌类群的空间和数量分布提供了有效的检测手段。PCR 技术同样能用来鉴别及定量分析硝化细菌,而将 MPN 与 PCR 技术结合大大缩短了试验周期,提高了计数灵敏性。DGGE 技术快速简便、分离效果好,但其分析片段长度的限制难以为整个硝化菌提供可靠的信息。FA 技术不需要很长的培养时间,但对于不同的硝化细菌链需要不同的 FA,工作量繁重。

2 配水管网中硝化作用的影响因素

2.1 温度

水温不仅直接影响硝化细菌的活性,而且可通过影响消毒剂的衰减间接影响管网中硝化细菌的生长。硝化细菌可在 4~45℃ 内生长,然而硝化细菌的最适宜生长温度范围较窄,为 25~30℃^[3]。周玲玲、Pintar 等分别考察了高低两种水温及高低两种氯胺浓度水平下对硝化作用的控制情况,研究认为低温时氯胺浓度越高对 AOB 的控制效果越好,而高温时,即使有一定浓度的氯胺存在,对 AOB 的控制效果仍较差^[9,10]。

2.2 pH 值

pH 值通过影响硝化细菌的生长、氯胺的衰减等而影响硝化作用,硝化细菌生长的最适宜 pH 值范围为 7~8。NOB 比 AOB 生存的 pH 值范围窄,因此

容易造成管网中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累。

AOB 对氨氮的氧化一般是以生成羟胺中间物的形式进行的,在 AOB 具有活性的 pH 值区域内大部分氨氮是以 NH_4^+ 形式存在,而带电 NH_4^+ 难以透过细胞壁,在辅酶的作用下与氧分子反应生成可以透过细胞壁的羟胺,放出大量能量而被氧化成亚硝酸盐。

2.3 光照

硝化细菌对可见光、紫外光及荧光都很敏感。Wolfe 等研究发现,光照虽然能够抑制 *Nitrosomonas europaea* 氧化 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$,但硝化细菌存在切补修复机制进行 DNA 修复,因此,小部分硝化细菌能在管网或水库底部重新恢复活性^[11]。Alleman 等指出,生物膜内层无光线的照射将为硝化细菌提供场所^[12]。可见,在无光条件下的管网中也适合硝化细菌的生存。

2.4 异养菌与硝化细菌竞争

硝化细菌和异养菌存在对 DO、氨氮及碳氮比 (C/N) 等的竞争。异养菌对 DO 和氨氮的亲合力高于硝化细菌,因此当有机碳源浓度高时硝化细菌处于不利地位。在 DO 充足的情况下,饮用水配水管网中的生物膜先进行有机物氧化过程,其次进行硝化作用。

如果不考虑消毒剂的影响,C/N 值低于维持细菌生长所需要的 C/N 值时,硝化细菌和异养菌可同时存活。若水中不存在溶解性有机碳时,异养菌完全以硝化细菌分泌的胞外聚合物为有机碳源;在 C/N 值较高或氮受限制时,硝化细菌的数量大幅度降低。Verhagen 和 Laanbroek 通过建立模型来解释异养菌和硝化细菌与 C/N 值的关系:若碳、氮浓度低于莫顿模型检测限时,系统中硝化细菌占优势;若碳、氮浓度高于莫顿检测限但低于 Verhagen 和 Laanbroek 推导的检测限值时,系统中的硝化细菌和异养菌将同时存活于系统中^[3]。

2.5 硝化细菌和异养菌之间的协同作用

发生硝化作用的配水系统中异养菌与硝化细菌之间存在着协同作用。异养菌能够产生刺激和抑制硝化细菌的有机物,即异养菌能够去除有毒的代谢物并刺激 *Nitrosomonas* 和 *Nitrobacter* 生长,异养菌也能够产生胞外聚合物促进硝化细菌在生物膜内聚集,保护硝化细菌不受外层生物膜脱落的影响。同样,硝化细菌产生的溶解性物质能加强异养菌的聚

集能力及稳定性^[8]。周斌辉的研究结果表明,投加 AOB 的溶液中异养菌的密度比未投加 AOB 的溶液高出两倍多^[4]。这主要是由于异养菌能够有效地利用和分解硝化细菌的代谢产物所致^[13]。

2.6 营养水平

硝化细菌的生长与磷和氨氮等营养水平有关。有研究表明,低温条件下当磷浓度低于 $15 \mu\text{g/L}$ 时,硝化作用将受到限制;投加 $35 \sim 50 \mu\text{g/L}$ 和 $100 \sim 150 \mu\text{g/L}$ 的磷则硝化速率得到恢复^[3]。饮用水配水系统中的氨氮来自水源水、氯胺分解以及配水系统中硝酸盐与金属管材的相互作用,初始氯胺比对自由氨的影响较大,当氯胺比例(质量比 $< 4:1$) 较低时就会存在较多的自由氨,容易导致硝化作用产生。此外,配水管道中金属管材的腐蚀会造成硝酸盐转化成氨^[3]。

2.7 DO

DO 对硝化细菌的影响可以采用莫顿方程来表示,一般 K_s 值约为 1 mg/L 。纯培养条件下 AOB 和 NOB 的 K_s 值为 $0.25 \sim 2.5 \text{ mg/L}$,接近于活性污泥系统中混合培养值。研究认为,AOB 的 K_s 值高于 NOB,当 $\text{DO} < 0.96 \text{ mg/L}$ 时 AOB 活性就会受到限制,NOB 在 $\text{DO} < 4.0 \text{ mg/L}$ 时就会受到限制^[8]。

2.8 生物膜

生物膜的存在有利于硝化细菌在氯胺消毒的供水系统中生存。生物膜和管道沉积物可为硝化细菌的生长提供较多的吸附面积和营养物质,帮助硝化细菌抵抗消毒剂的影响^[14]。许多研究表明,配水管网中生物膜上 AOB 的密度比水体中的 AOB 高^[15]。可见,管网中硝化细菌主要附着在生物膜和沉积物上生长。

2.9 管材

Zhang 等研究表明硝化细菌能快速附着在铁管、塑料管和铅管上生长,在镀锌管和不锈钢管材上生长缓慢,很难在铜管中生长^[16]。白晓慧等研究发现,新、旧水泥球墨铸铁管均可向水中释放磷元素,但旧管道中异养菌的生长能力明显高于新管^[17]。铁腐蚀能够为硝化细菌的生长提供必要的营养物质,如金属管道中的磷杂质或水垢中溶解出的铁^[18]。铁管腐蚀产物 (Fe^{2+}) 能加速氯胺的消耗并释放支持硝化细菌生长的氨^[3]。

3 抑制硝化作用的对策

针对上述硝化作用影响因素的研究,可从选择

消毒剂方式、控制消毒剂浓度、提高出厂水 pH 值、去除有机物和控制营养物水平等方面抑制硝化菌的生长,以最大程度改善饮用水水质。

3.1 选择合适的氯胺比

通过选择最佳的氯胺比或增加氯胺的投加量来降低硝化细菌的能量来源(氨氮)。Harms 等认为氯胺比为(4~4.5):1 或 5:1 时能有效控制硝化作用;氯浓度为 2~4 mg/L 时,只能控制管网中刚出现的硝化作用,向已经发生硝化作用的管道中投加 8 mg/L 的氯不能有效控制硝化作用^[19]。Fleming 等提出当配水管网中总余氯大于控制 AOB 生长速率与灭活速率相当的总余氯浓度时,管网中的硝化作用就会得到控制^[20]。可见,采用氯胺消毒控制硝化作用时,一定要结合原水水质来调整氯胺比及氯胺的浓度。

3.2 折点加氯

折点加氯是将配水管道中氯胺转化为自由氯的一种过程。许多研究认为折点加氯是一种有效的控制硝化作用的方式^[1]。但是,投加自由氯浓度太低时不能对颗粒物表面的细菌起到灭活作用,生物膜的脱落会增加水中异养菌和大肠杆菌的数量,而投加量增大时则会增加消毒副产物,并引起消费者对水中氯味的抱怨。

3.3 投加亚氯酸盐

投加亚氯酸盐(ClO_2^-)是控制硝化作用的有效方法之一。McGuire 等中试研究结果证明,连续投加 0.1 mg/L 的 ClO_2^- 可阻止硝化作用的出现,向已出现严重硝化作用的系统连续投加 0.2 mg/L 的 ClO_2^- 可以在几周内完全控制硝化作用,且浓度越高控制硝化作用的时间越长^[21]。Loveland 等现场试验表明,维持 0.5 mg/L 的 ClO_2^- 可抑制管网中的硝化作用^[22]。O'Connor 等向 William 出厂水中直接投加亚氯酸钠,能明显控制配水系统中的硝化作用^[23]。孙伟等研究认为 0.2 mg/L 的 ClO_2^- 可较好地抑制滤池亚硝化现象^[24]。可见,投加少量的亚氯酸盐能够灭活水中的硝化细菌。

3.4 提高出厂水 pH 值

通过提高水体 pH 值,改变 AOB 生存的环境可控制硝化作用。提高出厂水的 pH 值是短期内控制硝化作用的有效措施。佛罗里达州水务人员对南部采用氯胺消毒的某水厂进行硝化作用控制时,将 pH 值由 7.8 提高到 8.7 则能够维持余氯的衰减及控制

氨氮的转换,提高 pH 值之后的两年内,此地区供水管网内没有再次发生硝化作用。

3.5 去除有机物

Zhang 等利用模拟管网研究总有机碳和氯胺比对管网硝化作用的影响时,发现水体中总有机碳浓度越高则 AOB 存活的数量越多^[25]。通过强化混凝去除有机物能够延长管网中硝化作用出现的时间;从另一方面来说,对其去除可降低氯胺衰减速率并控制管道中异养菌的生长^[3]。

除上述对策可抑制配水管网硝化作用之外,还可以通过降低水力停留时间、对管道进行水力冲刷去除管道生物膜及沉淀物、减少管网中死角等措施在短期内控制硝化作用。

4 展望

目前,采用氯胺消毒方式的供水企业越来越多,对配水管网中硝化现象的深入研究及抑制硝化作用技术的发展必将对保障饮用水供水安全具有重要意义。综合目前的研究成果,今后对配水系统中控制硝化作用的研究将集中于以下几个方面:

① 对于已经发生硝化作用的饮用水配水管网,宜首先确定主要硝化菌属及存在水平。

② 当前监测硝化菌的各种方法各有缺陷,随着科技的迅猛发展,寻求一种新型或者综合的监测分析方法势在必行。

③ 对于发生硝化作用的管网,根据实际情况确定影响硝化作用的主要因素,从而选择出适合当地水质的控制方法。

④ 强化饮用水深度处理,控制出厂水营养物浓度。

⑤ 开发具有持续消毒效果的绿色消毒剂,提高饮用水的生物稳定性。

参考文献:

- [1] 陈忠林,孙运磊,李国良,等. 南方某城市给水配水系统中亚硝酸盐状况调查[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2006, 38(7): 1047-1050.
- [2] Seidel C J, McGuire M J, Summers R S *et al.* Have utilities switched to chloramines? [J]. J AWWA 2005, 97(10): 87-97.
- [3] Zhang Y, Love N, Edwards M. Nitrification in drinking water systems[J]. Environ Sci Technol 2009, 39(3): 153-208.
- [4] 周斌辉. 氯胺消毒供水管网生物膜中的硝化菌群特

- 性研究[D]. 上海: 上海交通大学 2008.
- [5] Regan J M ,Harrington G W ,Noguera D R. Ammonia- and nitrite-oxidizing bacterial communities in a pilot-scale chloraminated drinking water distribution system [J]. *Appl Environ Microbiol* 2002 68(1) : 73 – 81.
- [6] Lipponen M T T ,Martikainen P J ,Vasaraa R E *et al.* Occurrence of nitrifiers and diversity of ammonia-oxidizing bacteria in developing drinking water biofilms [J]. *Water Res* 2004 38(20) : 4424 – 4434.
- [7] Hoefel D ,Monis P T ,Grooby W L *et al.* Culture-independent techniques for rapid detection of bacteria associated with loss of chloramine residual in a drinking water system [J]. *Appl Environ Microbiol* ,2005 ,71 (11) : 6479 – 6488.
- [8] American Water Works Association. Fundamentals and Control of Nitrification in Chloraminated Drinking Water Distribution System [M]. American: American Water Works Association 2006.
- [9] 周玲玲. 给水管网中生物膜及硝化作用控制[D]. 黑龙江: 哈尔滨工业大学 2010.
- [10] Pintar K D M ,Slawson R M. Effect of temperature and disinfection strategies on ammonia-oxidizing bacteria in a bench-scale drinking water distribution system [J]. *Water Res* 2003 37(8) : 1805 – 1817.
- [11] Wolfe R L ,Lieu N I. Nitrifying Bacteria in Drinking Water: Encyclopedia of Environmental Microbiology [M]. New York: Wiley 2001.
- [12] Alleman J E ,Preston K. Behavior and physiology of nitrifying bacteria [DB/OL]. <http://cobweb.ecn.purdue.edu/~alleman/w3-articles/nitrifier-physiology/nitrifier-behavior.html> 2010-03-20.
- [13] Okabe S ,Kindaichi T ,Ito T. Fate of ¹⁴C-labeled microbial products derived from nitrifying bacteria in autotrophic nitrifying biofilms [J]. *Appl Environ Microbiol* , 2005 71(7) : 3987 – 3994.
- [14] Tarre S ,Green M. High rate nitrification at low pH in suspended and attached biomass reactors [J]. *Appl Environ Microbiol* 2004 70(11) : 6481 – 6487.
- [15] Sathasivan A ,Bal Krishna K C ,Fisher I. Development and application of a method for quantifying factors affecting chloramine decay in service reservoirs [J]. *Water Res* 2010 44(15) : 4463 – 4472.
- [16] Zhang Y ,Griffin A ,Edwards M. Effect of nitrification on corrosion of galvanized iron ,copper ,and concrete [J]. *J AWWA* 2010 102(4) : 83 – 93.
- [17] 白晓慧 徐文俊. 供水管壁的磷释放对管网水质生物稳定性的影响 [J]. *中国环境科学* 2009 29(2) : 186 – 190.
- [18] Morton S C ,Zhang Y ,Edwards M A. Implications of nutrient release from iron metal for microbial regrowth in water distribution systems [J]. *Water Res* 2005 39 (13) : 2883 – 2892.
- [19] Harms L L ,Owen C A. Keys for controlling nitrification [A]. American Water Works Association Water Quality Technology Conference [C]. San Antonio: American Water Works Association 2004.
- [20] Fleming K K ,Harrington G W ,Noguera D R. Nitrification potential curves: a new strategy for nitrification prevention [J]. *J AWWA* 2005 97(8) : 90 – 99.
- [21] McGuire M J ,Pearthree M S ,Blute N K *et al.* Nitrification control by chlorite ion at pilot scale [J]. *J AWWA* , 2006 98(1) : 95 – 105.
- [22] Loveland J P ,Means E G ,McGuire M J. Use of chlorine dioxide for control of DBP formation and nitrification in maerle reservoir: a full-scale investigation [A]. American Water Works Association Water Quality Technology Conference [C]. Quebec city ,Que: American Water Works Association 2005.
- [23] O' Connor T ,Murphy B ,O' Connor J T. Controlling nitrification in a water distribution system using sodium chlorite [J]. *Water Eng Manage* ,2001 ,148(9) : 14 – 16.
- [24] 孙伟 章诗芳 梁伟杰 等. 亚硝酸盐控制滤池亚硝化现象研究 [J]. *环境科学* 2007 28(1) : 98 – 101.
- [25] Zhang Y J ,Zhou L L ,Zeng G *et al.* Impact of total organic carbon and chlorine to ammonia ratio on nitrification in a bench-scale drinking water distribution system [J]. *Frontiers Environ Sci Eng in China* 2010 4(4) : 430 – 437.
-
- E – mail: lixing@bjut.edu.cn
zhaolele_2008@126.com
通讯作者: 李星
收稿日期: 2011 – 11 – 02