

FNA 对 NO_2^- 为电子受体反硝化的抑制动力学研究

彭永臻, 刘 牡, 宋燕杰, 吴莉娜, 王 艳

(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)

摘要: 为考察实际污水生物脱氮过程游离亚硝酸(free nitrite acid, FNA) 对以 NO_2^- 为电子受体反硝化的抑制动力学, 采用“2 级 UASB-A/O 耦合工艺”处理城市生活垃圾渗滤液. 在实现稳定短程脱氮(130 d 运行)的前提下, 以 A/O 反应器内具有良好短程生物脱氮特性的污泥, 在不同 $\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})$ 和 pH 梯度下进行反硝化批次试验, 基于大量试验数据确立反硝化抑制动力学模型, 并通过函数拟合确定不同 pH 下以 NO_2^- 为电子受体的反硝化抑制动力学模型常数. 在恒温且恒定 pH 条件下, $\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})$ 与比反硝化速率 r_{ss} 之间的变化曲线符合 Andrews 抑制动力学模型; 不同 pH 条件下, 最大比反硝化速率 R_{max} 和半饱和常数 K_s 差别较大, pH = 8.0 下的 R_{max} 和 K_s 最大, 分别为 17.8 mg/(g·h) 和 6.40 mg/L; 当 pH = 6.5 ~ 8.0 时, 抑制常数 K_i 随 pH 的升高而显著增大, 而相应的 $\rho(\text{FNA})$ (0.177 ~ 0.225 mg/L) 属于同一数量级, 从动力学角度验证了 FNA 为真正的抑制剂.

关键词: 渗滤液; 短程脱氮; 抑制动力学; 游离亚硝酸

中图分类号: X 703.1

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2012)06-0890-08

Inhibition Kinetics of FNA to Denitrification Using Nitrite as Electron Acceptors

PENG Yong-zhen, LIU Mu, SONG Yan-jie, WU Li-na, WANG Yan

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

Abstract: A lab-scale two-stage UASB-A/O combined process for treating the real municipal waste leachate is used to investigate the inhibition kinetics of free nitrite acid (FNA) to denitrification using nitrite as electron acceptors in wastewater. Under the premise of achieving short-cut nitrification-denitrification stably (running 130 days), a number of denitrification batch tests are carried out in different concentrations of $\text{NO}_2^- \text{-N}$ and under different pH gradient with sludge, which is from an A/O reactor and has good biological short-cut denitrification nitrogen removal efficiency. A denitrification inhibition kinetics model is established based on a large number of experiments and the Nitrous denitrification inhibition kinetic constants under different pH are deduced by function match. The relationship curves of $\text{NO}_2^- \text{-N}$ concentration and specific rate of denitrification match the Andrews inhibition kinetics model well at constant temperature and pH conditions. The maximum specific denitrification rate R_{max} and half-saturation constant K_s significantly vary at different pH, R_{max} and K_s being 17.8 mg/(g·h) and 6.40 mg/L under pH 8.0, respectively. When pH is in the range of 6.5 - 8.0, the inhibition constant K_i significantly increases with the increase of pH. However, the corresponding value of $\rho(\text{FNA})$ (0.177 - 0.225 mg/L) remains the same level of magnitude, which

收稿日期: 2010-03-03.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50978003); 北京市自然科学基金资助项目(8091001).

作者简介: 彭永臻(1949—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事污水处理方面的研究, E-mail: pyz@bjut.edu.cn.

proves that FNA is the true inhibitor from the view of kinetics point.

Key words: leachate; nitrous denitrification; inhibition kinetics; free nitrite acid (FNA)

与全程生物脱氮相比,短程生物脱氮可减少 25% 的能耗,节省 40% 的有机碳源(COD/TKN > 2.5 即可)^[1-3],缩短约 4.3 倍的反应历程^[4],成为当前生物脱氮工艺的研究发展热点。其中,具有代表性的以温度为主要控制途径的 SHARON 工艺^[4-5]和利用过程控制协同污泥龄为主要手段的 SBR 中试系统^[6],均已在污水处理厂实现了持久、稳定的短程脱氮。短程生物脱氮技术能否成为未来污水生物处理的主流之一,从而进一步在污水厂中得到广泛应用,取决于其研究的全面与深入程度。

有关此类工艺研究报道主要集中对某种工业含氮废水短程脱氮工艺的优化或各种条件因数(例如: $\rho(\text{DO})$ 、温度、FA、微生物群落等)对短程脱氮效率的影响,其技术工艺研究较多^[7-8],关于短程脱氮的动力学基础研究较少。开展短程脱氮工艺的动力学研究可作为模拟微生物动力学行为和活性污泥微观结构的一种有力工具,也是将活性污泥内微观现象和大规模工艺运行的宏观指标联系起来的关键工具^[9]。国际水质协会(IWA)推出的 ASM 系列活性污泥动力学模型仅适用于城市污水等低氨氮浓度污水的生化反应,并不适用于高氨氮废水的生化反应。其次,ASM 中的动力学常数均是在温度为 20℃ 左右,pH 接近中性条件下测得的^[10-13],而在污水厂因环境因素的不同必将导致微生物种群生理特性差异较大。因此,在具体的试验过程中,评估实际环境条件下的动力学常数,无疑具有更重要的指导价值。

游离亚硝酸(free nitrite acid, FNA)能抑制活性污泥中不同微生物种群的呼吸作用与细胞增殖^[14-15],例如氨氧化菌(AOB)、亚硝酸盐氧化菌(NO_B)^[16-18]、聚磷菌(PAO)^[19-20]。Almeida 等^[21]研究表明,FNA 对反硝化菌的活性也具一定抑制作用。基于上述研究背景,为考察污水生物脱氮过程中 FNA 对以 NO_2^- 为电子受体反硝化的抑制动力学,采用“2 级 UASB-A/O 耦合工艺”处理城市生活垃圾渗滤液,在实现稳定短程脱氮(130 d 运行)的前提下,以 A/O 反应器内具有良好短程生物脱氮特性的污泥,在不同 $\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})$ 和 pH 梯度下进行反硝化批次试验,基于大量试验数据确立反硝化抑制动力学模型,并通过函数拟合确定不同 pH 下以 NO_2^- 为电子受体的反硝化抑制动力学模型常数。以期对处理高浓度含氮废水的短程脱氮工艺设计和运行起到指导意义,并对其他以短程脱氮为核心的组合工艺的动力学研究起到借鉴作用。

1 材料与方法

1.1 试验装置及方案

试验装置由 2 级 UASB 与 A/O 反应器组成,如图 1 所示。UASB1 (一级 UASB),UASB2 (二级 UASB) 和 A/O 反应器的有效容积分别为 4.25、8.25 和 15 L,其中 A/O 反应器均分为 10 个格室,第 1 格室为缺氧区。渗滤液经 2 级 UASB 进入 A/O 反应器,最后到沉淀池,整套反应器串连运行。A/O 反

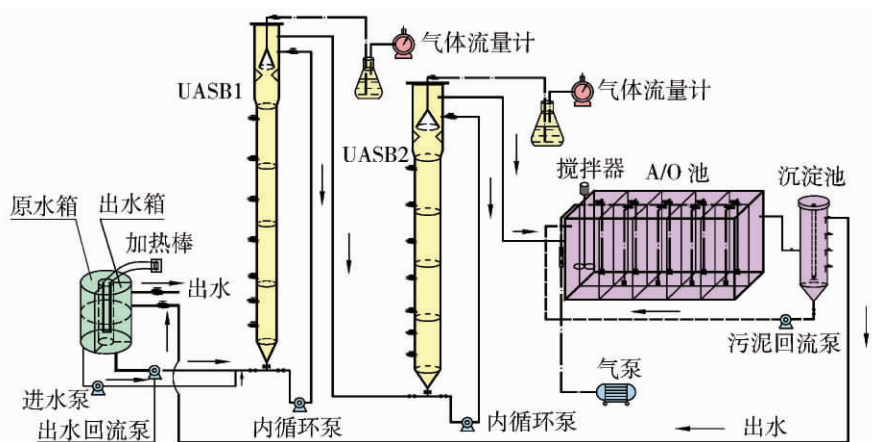


图 1 2 级 UASB-A/O 系统流程

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

反应器的出水回流到 UASB1, 对原渗滤液起到稀释作用, 并且使回流液中的 $\text{NO}_x^- \text{-N}$ 借助原水中丰富的有机碳源进行厌氧反硝化同时产甲烷, 以去除部分 COD 和部分 TN; UASB2 主要通过厌氧产甲烷反应进一步降解 COD; 在 A/O 反应器中利用剩余 COD 继续反硝化并实现高氨氮的短程去除。

试验方案: 从 A/O 反应器内取 11 L 具有良好短程脱氮特性的污泥, 分装入 11 个 1 L 批次试验反应器。通过设定不同的初始 $\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})$ 进行反硝化动力学实验, 采用 NaNO_2 配制 100 mg/mL 的 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 溶液, 加入相应锥形瓶内, 使每个锥形瓶内形成不同 $\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})$ 。采用乙酸钠作为反硝化碳源, 为了保证碳源不成为反硝化过程限制因素, $\rho(\text{COD})/\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})$ 控制在 5 左右。采用 WTW 测定仪及相应探针监测液相内 pH 值, 通过投加 1 mol/L 的稀 HCL 溶液使 pH 的波动范围为 ± 0.05 。

1.2 试验水质及分析方法

试验水质: 试验用水取自北京市六里屯垃圾填埋场调节池, pH=7.5~8.1。其综合水质情况 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$): $\rho(\text{COD}) = 12\,000 \sim 16\,000$; $\rho(\text{BOD}_5) = 6\,000 \sim 8\,500$; $\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N}) = 2\,100 \sim 2\,400$; $\rho(\text{TN}) = 2\,210 \sim 2\,730$; $\rho(\text{SS}) = 2\,400 \sim 3\,100$; 碱度为 $8\,400 \sim 11\,000$; $\rho(\text{TP}) = 9 \sim 15$ 。

分析方法: $\rho(\text{COD})$ 采用 COD 快速测定仪测定; $\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$ 采用纳氏试剂光度法测定; $\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})$ 采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定; $\rho(\text{NO}_3^- \text{-N})$ 采用麝香草酚分光光度法测定; $\rho(\text{TN})$ 通过 TN/TOC 分析仪 (multi N/C3000, 德国耶拿) 测定; 采用 WTW 测定仪及相应探针在线监测液相内 DO、温度、pH。

2 结果与讨论

2.1 反应器运行性能以及微生物种群特性分析

近 4 个月的试验结果表明, 2 级 UASB-A/O 生化系统实现了稳定的短程生物脱氮性能, A/O 反应器硝化结束时亚硝积累率达到 94% 以上, 如图 2 所示。FISH 检测微生物种群分析表明, 活性污泥系统硝化菌群中氨氧化菌约占总生物量的 4.0%, 亚硝酸盐氧化菌小于 0.4%, 生物相分析充分说明氨氧化菌已成为优势菌属, 系统处于稳定的短程生物硝化状态。

2.2 每一恒定 pH 下不同 $\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})$ 比反硝化速率 r_{ss} 的求解与分析

本阶段试验旨在确定每一恒定 pH (6.5、7.0、7.5、8.0), 不同初始 $\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})$ 条件下的比反硝化

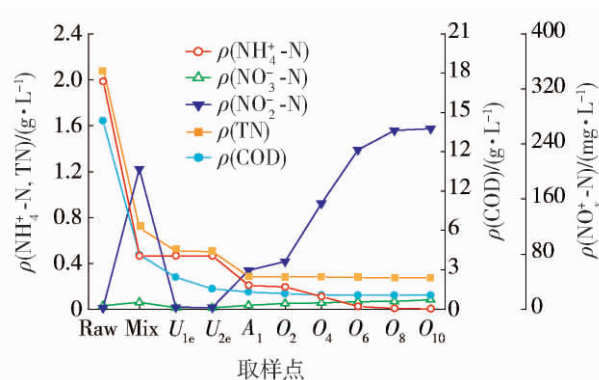


图 2 $\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$ 、 $\rho(\text{NO}_3^- \text{-N})$ 、 $\rho(\text{TN})$ 、 $\rho(\text{COD})$ 在 2 级 UASB-A/O 生化系统内的变化规律

Fig. 2 Variations of $\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$, $\rho(\text{NO}_3^- \text{-N})$, $\rho(\text{TN})$ and $\rho(\text{COD})$ in the two-stage UASB-A/O biological system

速率, 从而为建立反硝化抑制动力学模型奠定基础, 并在此基础上分析 pH 对反硝化菌亚硝酸盐还原活性的影响。试验条件为温度: $(25 \pm 0.4)^\circ\text{C}$ (通过恒温磁力搅拌器维持), $\rho(\text{VSS}) = 2\,546 \sim 2\,835 \text{ mg/L}$ 。初始 $\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})$ 为 110 mg/L 时, 4 种 pH 条件下, $\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})$ 与反应时间的线性关系, 如图 3 所示。

整个反应过程, 维持恒定 pH ± 0.05 范围, 不同时刻取样分析, 进行线性拟合, 用直线斜率表示反硝化速率, 得到 4 种 pH 条件下以 NO_2^- 为电子受体反硝化的 r_{ss} 。由图 4 可知, pH 对 r_{ss} 有较大影响, 本试验在 pH=8.0 条件下 r_{ss} 最大, 达到 $16.03 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$, 而传统的理论认为生化反应系统在适宜的中性 pH 条件 r_{ss} 最大。原因如下, 本试验 A/O 系统内的活性污泥长期处理高氨氮渗滤液, 在整个运行期间, A/O 反硝化过程的 pH 值几乎始终维持在 8.0~8.6, 较高 pH 的长期驯化使得微生物产生了适应性。图 5 反映了以 pH=8.0 的 r_{ss} 为基准时, pH 对反硝化菌亚硝酸盐还原活性的影响。在不同 $\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})$ 范围内, 不同 pH 下对反硝化菌的亚硝酸盐还原活性的影响随 $\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})$ 变化而变化。在浓度较低环境下, 反硝化菌的亚硝酸盐还原活性受 pH 影响较小, 而随浓度的增加该影响呈现增大的趋势。曲线变化规律表明, 反硝化菌的亚硝酸盐还原活性受到与 pH 相关的抑制因子的影响。

2.3 不同 pH 下以 NO_2^- 为电子受体反硝化抑制动力学模型的确立与动力学常数的求解

每一恒定 pH 下反硝化速率与 $\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})$ 的对应关系如图 6 所示, 反硝化速率先随 $\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})$ 的

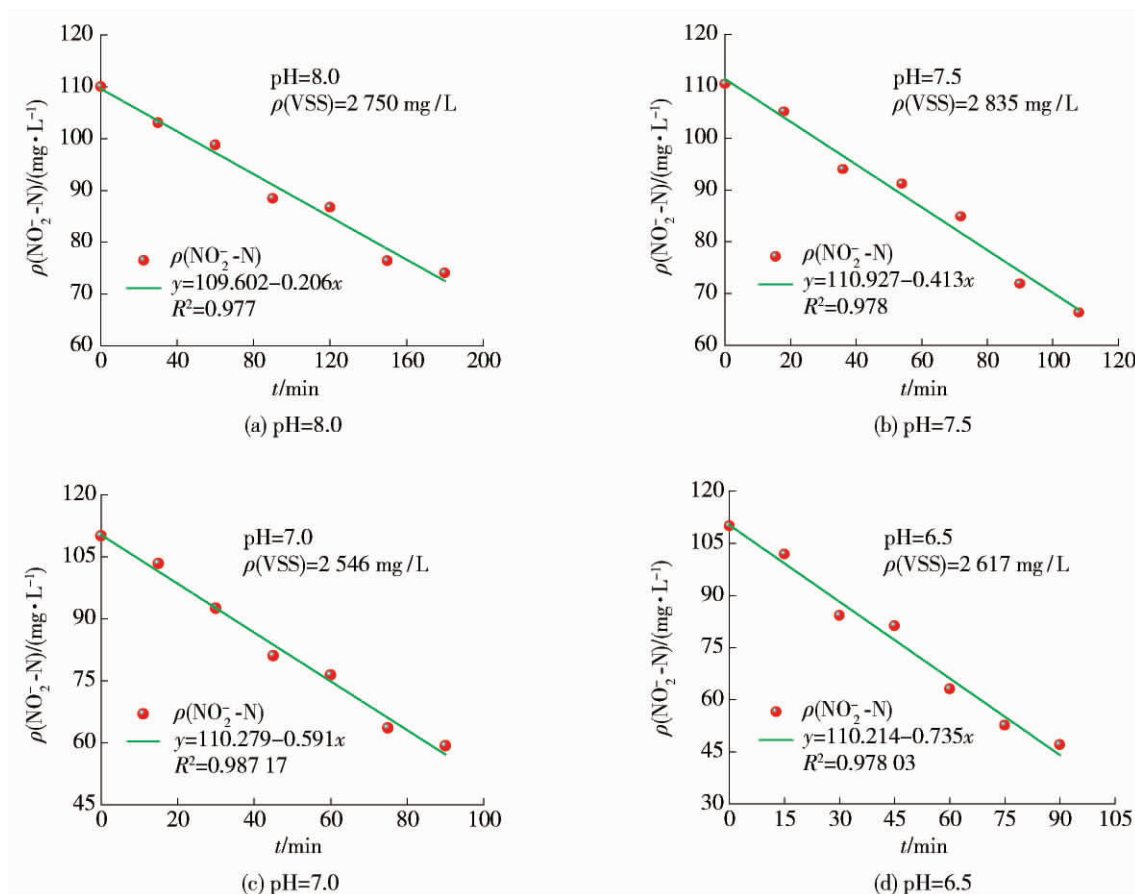


图3 4种pH条件下 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 随时间的变化规律(初始 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 为110 mg/L)

Fig. 3 Variations of $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ with time at four different pH when initial $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ is 110 mg/L

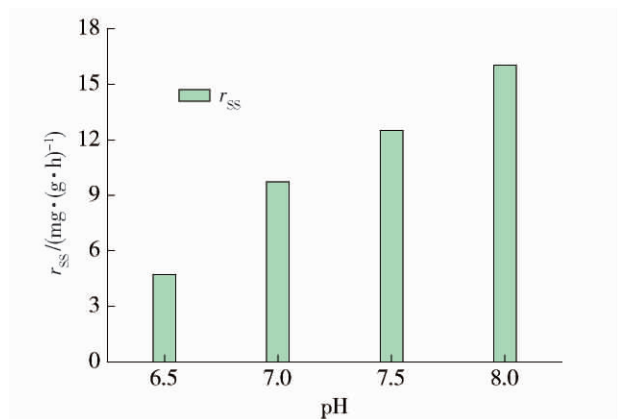


图4 不同pH下 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的 r_{ss} (初始 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 为110 mg/L)

Fig. 4 Specific denitrification rate of nitrite under different pH when initial $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ is 110 mg/L

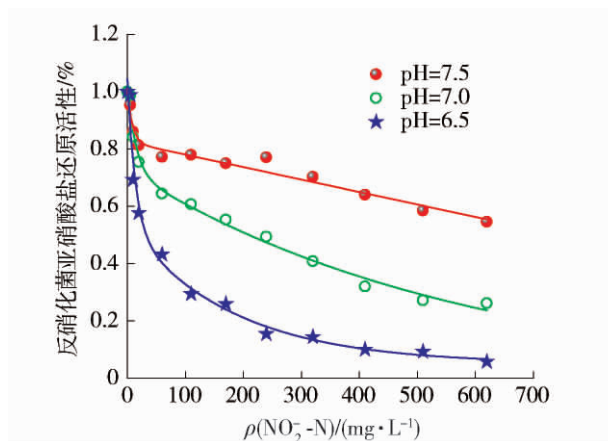


图5 pH对反硝化菌亚硝酸盐还原活性的影响

Fig. 5 Impact of pH on nitrite reduction activity of denitrifying bacteria

增加而增加,在达到一定的 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 后,反硝化速率随浓度的升高而降低。生物降解系统中,应用最广泛的动力学模型为 Monod 模型,但 Monod 模型没

有考虑毒性物质的影响,当反应体系中有毒基质浓度达到一定程度时,微生物会受到抑制,Monod 模型不能准确描述基质降解动力学过程,为此,Andrews 提出了可对抑制现象进行描述的 Andrews 模型。

$$r_{ss} = \frac{R_{\max} \cdot \rho(\text{NO}_2^- - \text{N})}{K_s + \rho(\text{NO}_2^- - \text{N}) + \frac{\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})^2}{K_i}} \quad (1)$$

式中, r_{ss} 为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 比反硝化速率 ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$); $R_{\max}$ 为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 最大比反硝化速率 ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$); K_s 为半饱和常数 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); K_i 为抑制常数 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 为基质的质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Andrews 抑制模型^[22-23]常用来描述基质或有产物产生抑制作用时,微生物生长和基质降解动力学过程. 由于速率变化规律符合 Andrews 模型的变化趋势,因此考虑 Andrews 模型来描述这一变化过程. 此外,从 FNA 的计算公式^[14]可知

$$\rho(\text{FNA}) = \frac{47}{14} \frac{\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})}{\exp\left(-\frac{2300}{273 + \theta}\right) \times 10^{\text{pH}}} \quad (2)$$

式中, $\rho(\text{FNA})$ 为游离亚硝酸质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); θ 为温度 ($^{\circ}\text{C}$); $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 为亚硝态氮质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). $\rho(\text{FNA})$ 是温度、pH 与 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 三者的函

数,在恒定温度与 pH 的条件下 $\rho(\text{FNA})$ 和 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 呈正的线性相关性,从理论上说明了使用 Andrews 抑制模型的可行性. 根据 Andrews 模型,通过 MATLAB 软件对实验数据进行非线性函数拟合(图6). 由图可见,每个 pH 值下,数据相关度 R^2 均在 0.98 以上,说明 Andrews 模型可以很好地描述每一恒定 pH 下不同 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 对以 NO_2^- 为电子受体的 r_{ss} 的影响.

通过 MATLAB 进一步求得每一恒定 pH 下的抑制动力学模型常数(见表1),以 pH 为 7.0 时为例,将求得的动力学常数代入模型,得到 pH 为 7.0 时的抑制动力学具体模型. 通过试验对动力学模型进行了预测与评价,结果如图7所示,以动力学模型式计算的理论与实测值结果基本吻合. 由此可见,以 Andrews 模型为基础的公式能很好地模拟实际的 r_{ss} . 进一步说明,每一恒定 pH 下不同 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 对以 NO_2^- 为电子受体的 r_{ss} 的影响符合 Andrews 抑制模型.

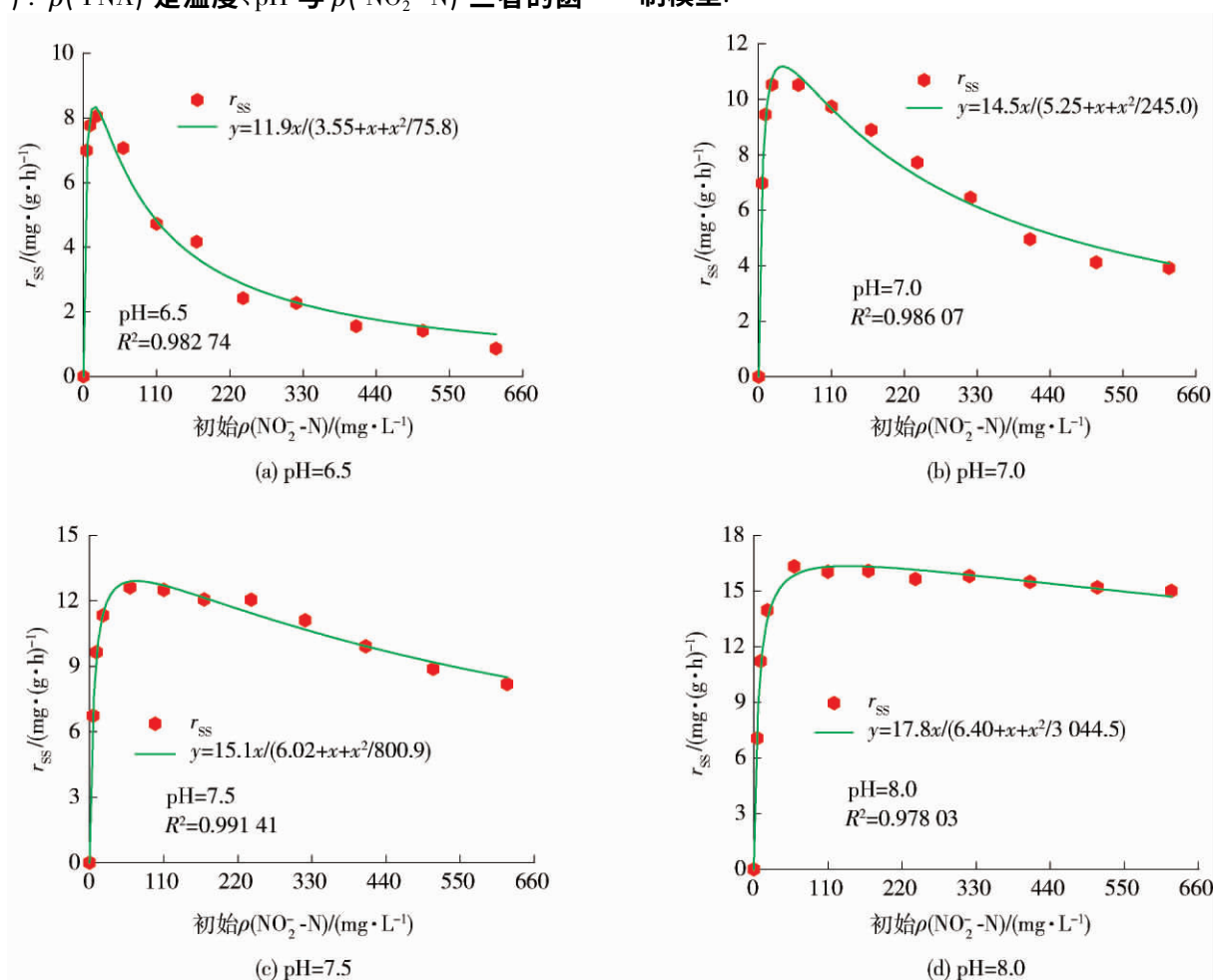


图6 不同 pH 下比反硝化速率与初始 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 的关系

Fig. 6 Relationship between the specific denitrification rate and the initial nitrite concentration under different pH

表1 不同 pH 下的反硝化抑制动力学模型参数值

Table 1 Kinetic parameters of Andrews's inhibition mode for denitrification rate under different pH

pH	$R_{\max}/(\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1})$	$K_s/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$K_i/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	R^2	$\rho(\text{FNA})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
6.5	11.9	3.55	75.8	0.982 74	0.177
7.0	14.5	5.25	245.0	0.986 07	0.181
7.5	15.1	6.02	800.9	0.991 41	0.187
8.0	17.8	6.40	3 044.5	0.992 4	0.225

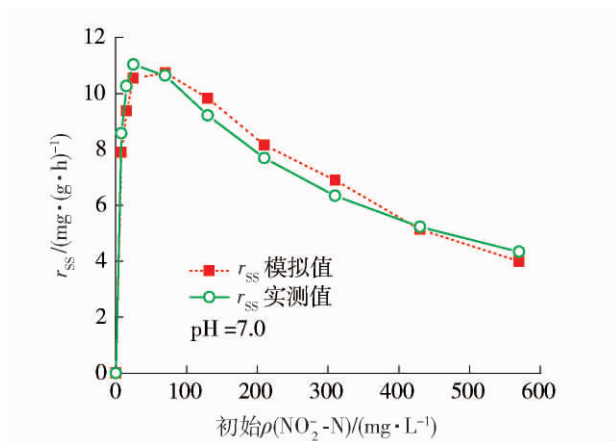
图7 pH = 7.0 时不同初始 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 下 r_{ss} 的模拟值与实测值

Fig. 7 Measurement value and simulation value of specific denitrification rate with different original nitrite concentrations under pH 7.0

2.4 不同 pH 对以 NO_2^- 为电子受体反硝化抑制动力学模型常数的影响分析与讨论

由表1, 从最大比降解速率 $R_{\max}$ 与 K_s 的比较可看出, pH 对以 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 为电子受体的反硝化抑制动力学模型常数 $R_{\max}$ 和 K_s 具有较大影响. 在 pH = 8.0 时 $R_{\max}$ 和 K_s 均为最大, 分别为 17.8 $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 和 6.40 mg/L ; 在 pH = 6.5 时 $R_{\max}$ 和 K_s 均最小, 分别为 11.9 $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 和 3.55 mg/L , $R_{\max}$ 与 K_s 大致随 pH 的增大而升高. Gujer 等^[24] 在考察活性污泥 ASM3 模型中得到常数值 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 最大比还原速率 $R_{\max} = 0.029 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 半饱和常数为 0.5 mg/L . Ilenia 等^[25] 在研究采用修正的活性污泥 ASM3 模型来描述 2 步硝化反硝化的过程中得到了相近的常数值. Oscar 等^[26] 在研究高负荷废水抑制反硝化动力学中得到常数值 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 最大比还原速率 $R_{\max} = 13.8 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 半饱和常数 $K_s = 0.36 \text{ mg}/\text{L}$. K_s 越大, 表明基质质量浓度对反硝化速率的影响越大; $R_{\max}$ 越大, 表明系统的反应速率越快, 效率越高. 本

试验所得的各 pH 下的常数值结果与相关报道中的常数有一定差别, 本生化系统大部分 pH 下的 $R_{\max}$ 与文献值相当而 K_s 值明显高于上述等人所报道的常数值. 可能是由于, 一方面, 本生化系统长期处理较高浓度的亚硝态氮废水, 系统中的反硝化菌还原活性比较高导致 $R_{\max}$ 较大. 另一方面, 由于 UASB2 的出水中存在流失的细小厌氧颗粒污泥导致 A/O 反应器的活性污泥中还含有一定比例的细小好氧颗粒污泥. 上述污泥特征, 可能会在一定程度上增加细胞膜的传质阻力^[20], 导致好氧颗粒污泥对废水中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的亲合力稍差导致 K_s 也较大. 各个 pH 条件下求得的 $R_{\max}$ 和 K_s 常数值之间的差异从动力学角度证明了, 本系统活性污泥中的反硝化菌适合在较高 pH 和较高浓度的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 环境下生存.

从表1 还可知, 在不同 pH 值下, $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 的增加对以 NO_2^- 为电子受体反硝化过程的抑制强度随 pH 的变化而差异显著. K_i 反映了不同条件下抑制剂抑制性的强弱, K_i 越低抑制性越强. pH = 6.5 时抑制常数 K_i 最小(75.8 mg/L), pH = 8.0 时抑制常数 K_i 最大(3 044.5 mg/L), 抑制常数随 pH 值的增加而增加, 且跨越的幅度很大. 将抑制常数根据方程换算成 $\rho(\text{FNA})$ 值, 产生抑制的 $\rho(\text{FNA})$ 随 pH 的变化幅度远小于 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$, 在 0.177 ~ 0.225 mg/L 之间, 属于同一数量级的范围. 一方面, 从动力学角度验证了 FNA 是真正的抑制剂. 另一方面, 可看出 pH = 8.0 时, 换算成的产生抑制的 $\rho(\text{FNA})$ 稍大, 进一步说明了在该 pH 环境下反硝化还原菌的活性较强, 因而对抑制剂的抵抗能力也较强. Abeiling 等^[27] 的研究表明, $\rho(\text{FNA}) = 0.13 \text{ mg}/\text{L}$ 时将抑制反硝化, 而 Soto 等^[28] 在温度为 37 $^{\circ}\text{C}$, pH = 7.5 的条件下得到 $K_i = 906 \text{ mg}/\text{L}$, 换算成 $\rho(\text{FNA})$ 为 0.16 mg/L . 本试验所得的各 pH 下的产生抑制的 $\rho(\text{FNA})$ 结果与相关报道中的抑制常数属于同一数量级.

Anthonisen 等^[29] 和 Almeida 等^[21] 的研究认为

FNA 是一种解偶联剂,能提高质子通过穿梭机制透过细胞膜的性能,破坏跨膜的质子梯度,进而影响 ATP 的合成. Baumann 等^[28]认为,FNA 抑制反硝化主要是因为抑制了亚硝酸盐还原酶 mRNA 的翻译,还原酶的合成过程中移位或折叠发生了紊乱,或是被高 $\rho(\text{FNA})$ 改变了其构象,已经合成的酶失去了活性,最终导致了反硝化速率的降低. FNA 的抑制机理尚未有定论,有待进一步研究.

由上可知,pH 会显著地影响以 NO_2^- 为电子受体反硝化的反应效果,当 pH 偏离适宜值时,一方面是其本身影响了适宜微生物存活生长的环境,另一方面是间接影响到 $\rho(\text{FNA})$ 所致,从而引起不同的 FNA 抑制效果. 适宜的 pH 是保证系统高效运行的重要因素. pH 对反硝化抑制动力学模型常数的影响具有较重要的实际参考价值,因为在污水处理中,不同水质的 pH 差别较大,在生化反应过程中 pH 也可能出现较大幅度的波动,仅仅笼统地参照文献提供的理论值,势必难以全面地评价生化系统特性. 不同的生化系统具有不同的动力学特性和反应影响机制,针对特定的生化系统求出其抑制动力学模型常数无疑更有实际指导作用.

3 结论

1) 在恒温且恒定 pH 条件下, $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 与反硝化速率之间的变化曲线符合 Andrews 抑制动力学模型;通过试验对动力学模型进行了预测与评价,计算所得理论值与实测值结果基本吻合.

2) 不同 pH 条件下, $R_{\max}$ 和 K_s 差别较大,pH = 8.0 下的 $R_{\max}$ 和 K_s 最大,分别为 17.8 mg/(g·h) 和 6.40 mg/L,说明本系统活性污泥中的反硝化菌适合在较高 pH 和较高 $\rho(\text{NO}_2^--\text{N})$ 环境下生存.

3) 当 pH = 6.5 ~ 8.0 时,抑制常数 K_i 随 pH 升高而显著增加,且变化幅度很大 (75.8 ~ 3044.5 mg/L),而相应 $\rho(\text{FNA})$ 产生抑制的 $\rho(\text{FNA})$ (0.177 ~ 0.225 mg/L) 属于同一数量级,从动力学角度验证了 FNA 为真正的抑制剂. pH = 8.0 下对应产生抑制的 $\rho(\text{FNA})$ 偏大,表明本系统反硝化还原菌在此条件下对 FNA 抑制的抵抗力稍强.

4) pH 值会显著地影响以 NO_2^- 为电子受体反硝化的反应效果,当 pH 偏离适宜值时,一方面是其本身影响了适宜微生物存活生长的环境;另一方面,是间接影响 $\rho(\text{FNA})$,从而引起不同的抑制效果. 适宜的 pH 是保证系统高效运行的重要因素.

参考文献:

- [1] RUIZ G, JEISON D, CHAMY R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration [J]. Water Research, 2003, 37(6): 1371-1377.
- [2] van DONGEN U, JETTEN M S M, van LOOSDRECHT M C M. The Sharon-Anammox process for treatment of ammonium rich wastewater [J]. Water Science and Technology, 2001, 44(1): 153-160.
- [3] 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.
- [4] FUX C, BOEHLER M, HUBER P, et al. Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitrification and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant [J]. Journal of Biotechnology, 2002, 99(3): 295-306.
- [5] GALI A, DOSTA J, van LOOSDRECHT M C M, et al. Two ways to achieve an anammox influent from real reject water treatment at lab-scale: Partial SBR nitrification and SHARON process [J]. Process Biochemistry, 2007, 42(4): 715-720.
- [6] PENG Y Z, YANG Q, LIU X H, et al. Nitrogen removal via nitrite from municipal wastewater at low temperatures using real-time control to optimize nitrifying communities [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(23): 8159-8164.
- [7] PENG Y Z, ZHANG S J, ZENG W, et al. Organic removal by denitrification and methanogenesis and nitrogen removal by nitrification from landfill leachate [J]. Water Research, 2008, 42(4-5): 883-892.
- [8] GAO Da-wen, PENG Yong-zhen, LI Bai-kun, et al. Shortcut nitrification-denitrification by real-time control strategies [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(7): 2298-2300.
- [9] NOGUERA R D, OKABE S, PICIOREANU C. Biofilm modeling: present status and future directions [J]. Water Science and Technology 1999, 39(7): 273-278.
- [10] HENZE M, GRADY C P L J, GUJER W, et al. Activated sludge model No 1 [C] // IAWPRC Scientific and Technical Report No 1. London: IAWPRC, 1987.
- [11] HENZE M, GUJER W, MINO T, et al. Activated sludge model No 2 [C] // IAWQ Scientific and Technical Report No 3. London: IAWQ, 1995.
- [12] HENZE M, GUJER W, MINO T, et al. Activated sludge model No 2d, ASM2d [J]. Water Science and Technology, 1999, 39(1): 165-182.

- [3] GUJER W, HENZE M, MINO T, et al. Activated sludge model No. 3 [J]. Water Science and Technology, 1999, 39(1): 183-193.
- [4] SIJBESMA W F H, ALMEIDA J S, REIS M A M, et al. Uncoupling effect of nitrite during denitrification by pseudomonas fluorescens: an in vivo ^{31}P -NMR study [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1996, 52(1): 176-182.
- [5] YARBROUGH J M, RAKE J B, EAGON R G. Bacterial inhibition effects of nitrite: inhibition of active transport, but not of group translocation, and of intracellular enzymes [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1980, 39(4): 831-834.
- [6] ANTHONISEN A C, LOEHR R C, PRAKASAM T B S, et al. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. [J]. Journal Water Pollution Control Federation, 1976, 48(5): 835-852.
- [7] HELLINGAC, van LOOSDRECHT M C M, HEIJNEN J J. Model based design of a novel process for nitrogen removal from concentrated flows [J]. Mathematical and Computer Modelling of Dynamical Systems, 1999, 5(4): 351-371.
- [8] VADIVELU V M, KELLER J, YUAN Z. Effect of free ammonia and free nitrous acid inhibition on the anabolic and catabolic process of an enriched Nitrosomonas culture [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2006, 95(5): 830-839.
- [9] WEON S Y, LEE C W, LEE S I, et al. Nitrite inhibition of aerobic growth of acinetobacter sp [J]. Water Research, 2002, 36(18): 4471-4476.
- [10] ZHOU Yan, PIJUAN M, YUAN Zhi-guo. Free nitrous acid inhibition on anoxic phosphorus uptake and denitrification by poly-phosphate accumulating organisms [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2007, 98(4): 903-912.
- [11] ALMEIDA J S, JULIO S M, REIS M A M, et al. Nitrite inhibition of denitrification by pseudomonas fluorescens [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1995, 46(3): 194-201.
- [12] FRANTA J R, WILDERER P A. Biological treatment of paper-mill wastewater by sequencing batch reactor technology to reduce residual organics [J]. Water Science and Technology, 1997, 35(1): 129-136.
- [13] TARDIF O, HALL E R. Alternatives for treating recirculated newsprint whitewater at high temperatures [J]. Water Science and Technology, 1997, 35(2-3): 57-65.
- [14] GUJER W, HENZE M, MINO T, et al. Activated sludge model No 3 [J]. Water Science and Technology, 1999, 39(1): 183-193.
- [15] ILENIA I, VALENTINA I, STEFANO M L, et al. A modified activated sludge model No 3(ASM3) with two-step nitrification-denitrification [J]. Environmental Modelling & Software, 2007, 22(6): 847-861.
- [16] OSCAR S, ESTRELLA A, MARLENE R. Kinetics of cross-inhibited denitrification of a high load wastewater [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2007, 40(6): 1627-1634.
- [17] ABELING U, SEYFRIED C. Anaerobic-aerobic treatment of high strength ammonia wastewater nitrogen removal via nitrite [J]. Water Science and Technology, 1992, 26(5/6): 1007-1100.
- [18] BAUMANN B, van der MEER J R, SNOZZI M, et al. Inhibition of denitrification activity but not of mRNA induction in Paracoccus denitrificans by nitrite at a suboptimal pH [J]. Antoine van Leeuwenhoek International Journal of General and Molecular Microbiology, 1997, 72(3): 183-189.

(责任编辑 杨开英)