

污水排海口底泥厌氧氨氧化菌的富集培养与脱氮效果

李秀云, 纪鹏飞, 欧光南, 何碧烟

(集美大学食品与生物工程学院, 福建 厦门 361021)

[摘要] 以污水排海口区域底泥作为接种污泥, 采用厌氧序批式反应器 (anaerobic sequencing batch reactor, ASBR), 利用本地海水调配的模拟含氮污水 (盐度约 26, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度均为 $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 对沉积物中的厌氧氨氧化菌进行富集驯化培养。在 pH 值 7.5 ~ 7.9 和温度 30 °C 条件下, 经过 55 d 的富集驯化培养, 成功启动了厌氧氨氧化反应器。该反应器运行 70 d 后达到稳定, 对模拟污水中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的去除率均达到了 98% 以上。当模拟污水中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度提高到 $140 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的平均去除率为 74.7%, 而 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的平均去除率仍达到 99.2%, 此时二者的去除量之比为 1:1.33, 非常接近厌氧氨氧化反应的理论化学计量关系。把 ASBR 运用于实际污水的脱氮处理时, 其 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的平均去除率分别降为 67.0% 和 85.1%。

[关键词] 厌氧氨氧化; 厌氧氨氧化菌; 污水; 脱氮; 底泥

[中图分类号] X 52; Q 939.99

Enrichment Culture and Removal of Nitrogen of Marine Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria from Sediment of Sea-based Waste Disposal Site

LI Xiuyun, JI Pengfei, OU Guangnan, HE Biyan

(College of Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: The enrichment of marine anaerobic ammonium oxidation (Anammox) bacteria was investigated using sediment samples obtained from a sea-based waste disposal site. The cultivation was carried out using the simulated wastewater as culture medium at pH 7.5–8.9 and 30 °C within an anaerobic sequencing batch reactor (ASBR). The enrichment of marine Anammox bacteria was obtained after 55 days cultivation, and the Anammox process got stable in ASBR after 70 days operation. The enrichment Anammox bacteria were used to treat the simulated saline wastewater of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and salinity 26. The removal efficiencies of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and $\text{NO}_2^- - \text{N}$ were up to 98%. When the concentrations of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and $\text{NO}_2^- - \text{N}$ increased to $140 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the average removal efficiency of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ was 74.7% and that of $\text{NO}_2^- - \text{N}$ was 99.2%. The molar consumption ratio of ammonium to nitrite was 1:1.33, which was well consistent with the stoichiometric ratio for the Anammox reaction. Finally, the ASBR was used to treat the real wastewater, and the average removal efficiencies of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and $\text{NO}_2^- - \text{N}$ were 67.0% and 85.1%, respectively, indicating that the reactor might be suitable for the treatment of high salinity wastewater.

[收稿日期] 2016-10-24

[修回日期] 2017-03-03

[基金项目] 福建省自然科学基金项目 (2015J01167); 国家大学生创新创业训练计划项目 (201410390025)

[作者简介] 李秀云 (1992—), 女, 本科生, 从事环境工程方向研究。通信作者: 何碧烟 (1966—), 女, 副教授, 博士, 从事河口有机碳生物地球化学研究, E-mail:byhe@jmu.edu.cn。

Keywords: anaerobic ammonium oxidation (Anammox); Anammox bacteria; wastewater; nitrogen removal; sediment

0 引言

由于工业污水、生活污水的排放和大量氮肥的施用, 越来越多的含氮化合物进入水体, 严重污染了水体环境, 引发水体的富营养化, 加剧水资源短缺的矛盾^[1]。因此, 污水脱氮技术已成为水污染治理和水环境质量改善的重要研究课题。厌氧氨氧化 (anaerobic ammonia oxidation, Anammox) 是一种以氨为电子供体, 以亚硝酸盐为电子受体的微生物反应, 反应产物为氮气, 能够达到污水脱氮处理的目的。与传统的硝化-反硝化脱氮工艺相比, 厌氧氨氧化脱氮工艺具有高效、节能等优势^[2-5], 因此备受研究者关注。

由于淡水资源的匮乏, 一些沿海城市采用海水作为市政工程用水 (如冲厕、街道洒水等)、工业冷却用水等, 导致了高盐度废水排放量剧增^[6]。此外, 食品加工、皮革制造、印染、石油化工等产生的废水中也往往同时含有高浓度的氨和大量盐分^[2,7]。因此, 高盐度废水已成为当今人们不得不面对的一类特殊废水。已有的研究资料表明^[8-9], 盐度增加会引起废水渗透压的升高, 而过高的渗透压又会降低微生物的活性, 甚至导致微生物死亡。因此, 高盐高氮废水的处理已成为污水处理亟待解决的技术难题。

目前, 针对无盐或低盐条件下厌氧氨氧化的研究较多, 涉及厌氧氨氧化反应器的启动^[10]、运行^[11]、影响因素^[12]和工业应用^[13]等内容, 但对于高盐度条件下废水的脱氮处理研究还比较匮乏, 少有的研究主要是利用实验室富含厌氧氨氧化菌的污泥^[14]、厌氧消化污泥^[8]、厌氧消化污泥和好氧污泥的混合物^[15]作为接种污泥, 通过驯化培养获得耐盐性的厌氧氨氧化污泥或菌株。而直接采用海洋底泥启动处理高盐度废水的厌氧氨氧化反应器研究尚未见报道。近年来, 海洋氮循环的研究表明, 厌氧氨氧化菌广泛存在于海洋底泥中^[16-17], 其脱氮作用可能占海洋脱氮总量的 1/3 ~ 1/2^[18-19], 但是自然状态下, 厌氧氨氧化菌的密度较低, 难以达到污水处理要求。鉴于此, 本文从污水排海口底泥中富集培养耐盐厌氧氨氧化菌, 增强其对高盐高氮污水的脱氮处理效率, 以期为解决高盐高氮污水的处理提供一条新途径。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验采用的是自制厌氧序批式反应器 (anaerobic sequencing batch reactor, ASBR), 见图 1。反应器由广口瓶 (体积 4 L)、通气口、进水口、采水口和采泥口构成。通气口与氩气球相连, 以确保试验系统处于厌氧状态。进水、采水和采泥均由蠕动泵来完成, 有效防止外部氧气进入。反应器置于自制的恒温水套中, 通过超级恒温器控制反应瓶的温度。实验期间用磁力搅拌器缓慢搅拌使污泥保持悬浮状态, 实验在避光条件下进行。

1.2 接种污泥

接种污泥采自厦门东部一处污水排海口处的近海底泥, 底泥呈黑色, 有明显的 H₂S 臭味, 其单位体积总固体物 (total solids, TS) 体积含量为 (0.73 ± 0.13) g · cm⁻³, 固体物中挥发性有机物质量分数为 (10.3 ± 1.2)%。把采集到的底泥约 1 L 加入到 2 L 的模拟污水中搅拌成浆液,

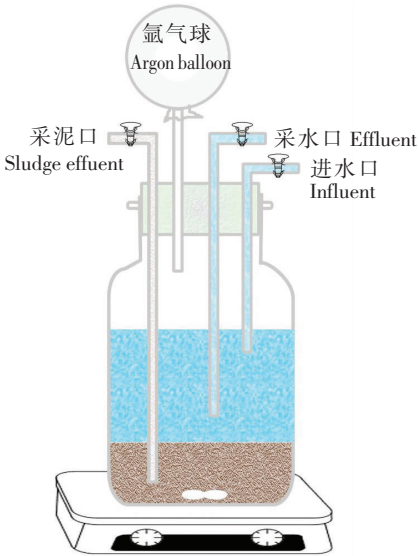


图 1 厌氧氨氧化反应器示意图

Fig.1 Schematic diagram of Anammox reactor

然后用纱布过滤，除去枯枝、泥块、粗砂后，投加到图 1 所示的反应器中进行培养。

1.3 试验用水

试验用水采用人工模拟配制。模拟污水的配制方法如下：取受排污影响小的当地海水，经过 0.45 μm 纤维素滤膜过滤后用于配制模拟污水。原海水的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 质量浓度分别为 0.7，0.3，4.2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，盐度 26。模拟废水的配方参照文献 [10, 20]，其组成见表 1，其中，微量元素 I 的组成 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)：EDTA 5.00， FeSO_4 5.00；微量元素 II 的组成 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)：EDTA 15.0， $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.43， $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.240， $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.99， $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.25， $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.22， $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.190， H_3BO_4 0.014。

表 1 模拟污水的化学组成
Tab.1 Chemical composition of the simulated wastewater

成分 Component	1 ~ 22 d	55 ~ 76 d	77 ~ 110 d
$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	70.0	70.0	140.0
$\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	70.0	70.0	140.0
$\rho(\text{KHCO}_3)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	500.0	500.0	500.0
$\rho(\text{KH}_2\text{PO}_4)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	27.2	27.2	27.2
$\rho(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	300.0	300.0	300.0
$\rho(\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	180.0	180.0	180.0
$V(\text{微量元素 I Trace elements solution I})/\text{mL}$	1.0	1.0	1.0
$V(\text{微量元素 II Trace elements solution II})/\text{mL}$	1.0	1.0	1.0

1.4 试验方法

ASBR 处理系统按进水、反应、沉淀、排水 4 道工序进行，进水和排水的时间均控制在 0.25 h 内，沉淀时间 2 h，反应时间根据反应器运行情况进行调节。具体过程如下：1) 用含 70 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 70 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的模拟污水启动厌氧氨氧化反应器，该模拟污水的 $\text{pH} = 7.5 \sim 7.9$ ，反应器温度控制在 30 $^{\circ}\text{C}$ ；2) 反应器运行初期 (1 ~ 22 d)，设定水力停留时间 (hydraulic retention time, HRT) 为 24 h，即每天采样一次，根据运行的效果，随后的 HRT 调整为 72 h，即每 3 d 采样一次；3) 每次采样前，先关闭磁力搅拌器，让反应器静置 2 h 后，用数显定时恒流泵泵出水样约 1000 mL，采完样品后，再往反应器内泵入人工污水 1000 mL，以保持反应瓶内溶液体积的相对稳定；4) 人工污水需要预先经过氩气吹扫 20 min，以赶净空气后方可泵入反应器；5) 待反应器启动成功后，再把人工污水的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度提高到 140 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

为了讨论方便，根据反应器脱氮效果把整个运行时期分为预培养阶段、活性提高阶段和负荷提升阶段。

1.5 环境因素对厌氧氨氧化的影响试验

以氨氮的去除率为指标，研究了培养液的 pH 值和培养温度对厌氧氨氧化作用的影响。

1) pH 值对厌氧氨氧化作用的影响 使用质量浓度均为 70 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的模拟污水，通过改变模拟污水中碳酸氢钾浓度来调节进水 pH 值，设定 HRT 为 72 h，反应器温度为 30 $^{\circ}\text{C}$ 进行试验。

2) 温度对厌氧氨氧化作用的影响 使用质量浓度均为 70 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的模拟污水，在最适宜 pH 值条件下，分别在 20，25，30，40 $^{\circ}\text{C}$ 下进行培养。

1.6 测试方法

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的检测采用靛酚蓝分光光度法^[21]； $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的检测采用 N - (1 - 萘基) - 乙二胺光度法^[21]； $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的检测采用紫外分光光度法^[22]；pH 值采用便携式多功能水质分析仪 (WTW，Multi 3420) 检测。

反应器运行初期每天测定进出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度。实验过程中发现频繁采样对反应器的运行效果有影响, 之后改为每 3 d 采样一次, 测定进出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度。不定期检测 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 质量浓度、pH 值、溶解氧 (dissolved oxygen, DO) 和污泥性状, 以监控反应器运行的状况。

2 结果与讨论

2.1 预培养阶段反应器的运行效果

反应器运行历时 110 d, 大约经历了厌氧氨氧化菌的 10 个倍增期^[23-24]。反应器启动初期 (1~22 d), 进出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度变化结果见图 2。在 1~10 d, 反应器出水中的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度很低, 几乎为 0; 而出水中的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 质量浓度变化不大, 在 $5.7 \sim 6.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 略低于反应器启动初始体系中的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 质量浓度 ($9.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 来自底泥和调配人工污水所用的海水); 出水氨氮质量浓度略高于进水的。这种现象在其他文献中^[12,15]有类似的报道, 可能是反应器启动初期, 体系中的厌氧氨氧化菌的数量少, 活性较低, 还不能有效消耗氨氮所致。而接种的沉积物污泥中含有丰富的有机物 (每 100 g 干沉积物中含有 10.3 g 有机物), 其中共存的异养菌将这些有机物降解, 部分蛋白质分解产生氨, 从而导致出水的氨氮质量浓度略高于进水的。另一个可能的原因则是: 接种污泥在适应新的生长环境过程中, 部分菌群产生细胞自溶死亡, 从而释放出氨, 也会导致出水氨氮质量浓度略高于进水的。

从接种底泥的性状判断, 该底泥应处于厌氧或无氧状态, 在还原环境下, 底泥中的反硝化细菌利用其原有的有机物和菌群死亡释放的有机物进行反硝化, 使出水的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 含量降低, 接近于 0 (见图 2a)。据此推测, 此阶段反硝化菌快速生长繁殖, 使反硝化成为主导反应。

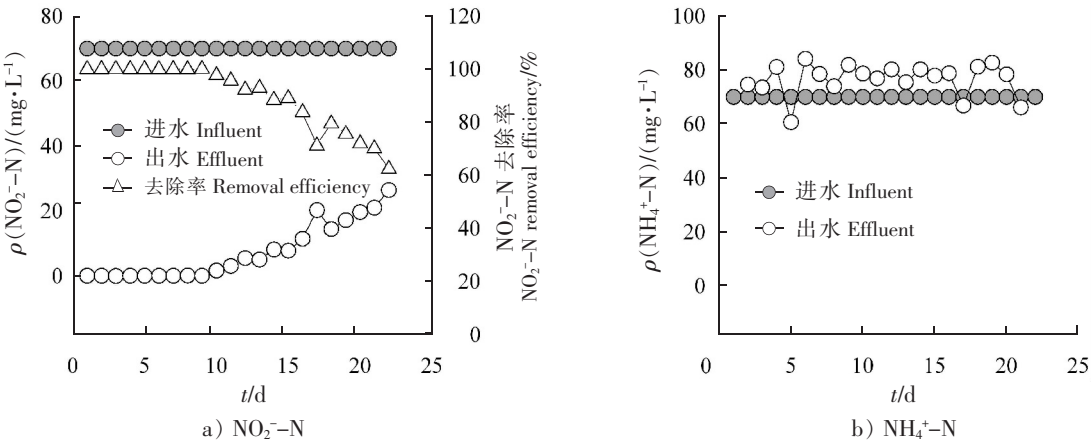


图 2 反应器运行初期进出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的质量浓度和去除率
Fig.2 The concentrations and removal efficiencies of $\text{NO}_2^- - \text{N}$ and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ in the initial stage of the reactor operation

反应器运行 11~22 d, 出水的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度呈上升趋势, 从 $2.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升至 $25.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率从 97% 下降至 63%。出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度变化不大, 仍然略高于进水的 (见图 2b)。在运行到第 22 d 时, 检测 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 DO 的质量浓度, 发现 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 质量浓度仍然维持在较低的水平, 为 $6.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 与配制模拟污水海水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的质量浓度相当, DO 的质量浓度上升到 $1.71 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由此推断, 此阶段反应器反硝化作用逐渐减弱, 但仍未发生有效的厌氧氨氧化作用。这可能是因为频繁的进样和采样导致反应器中带入了溶解氧, 抑制了厌氧氨氧化作用。Strous 等^[24]报道, 反应器中 DO 的质量浓度达到空气饱和浓度的 0.5% 时就会抑制厌氧氨氧化作用, 而当 DO 质量浓度达到饱和浓度的 2.1% 时, 厌氧氨氧化作用会被完全抑制, 但这种抑制是可逆的。

为了消除 DO 的影响，暂停了反应器的磁力搅拌，待污泥完全沉降后，把反应器中的污水全部用质量浓度均为 $70\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的无氧模拟污水替换，把反应器装置的所有衔接处都加石蜡密封防止漏气。同时考虑到厌氧氨氧化菌倍增周期长（11 d）^[23-24]，培养过程的初始适应阶段一般需要 35~49 d^[25]，因此暂停了向反应器配水，每隔 1 个倍增期（11 d）取少量水样测定 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的质量浓度。到第 55 天，发现 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 同时被明显消耗，检测 DO 发现已经下降到 $0.2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下，表明此阶段反应器已经出现厌氧氨氧化活性。此后，恢复进样和采样，每 3 d 采样一次。

2.2 活性提高阶段反应器运行效果

活性提高阶段（55~76 d），反应器出水的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度迅速下降， $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度从第 55 天的 $32.2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 迅速下降到第 70 天的 $1.2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，氨氮的去除率从 56.8% 上升到 98.3%，之后氨氮质量浓度进一步缓慢降低，到了第 76 天，氨氮质量浓度接近为 0。 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度则下降更快，到第 64 天就接近为 0，去除率接近 100%，此后质量浓度维持在 0 不变（见图 3）。 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的质量浓度升高，由反应器启动初期的 $5.7 \sim 6.3\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增长到 $17.1\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据厌氧氨氧化反应的化学计量关系，转化 $70\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 理论上会产生 $18.2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ，加上调配模拟污水海水含有 $4.2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ，出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 质量浓度的理论值为 $22.4\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。实际值小于理论值，推断反应器内仍然存在一定程度的反硝化作用。计算得出，反应器运行 76 d 时，厌氧氨氧化对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除负荷为 $23.3\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ，反硝化作用所致容积 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除负荷为 $1.8\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 。可见，此阶段厌氧氨氧化菌的活性迅速提高，厌氧氨氧化已成为主导反应，反应器脱氮性能在运行 70 d 后趋于稳定。

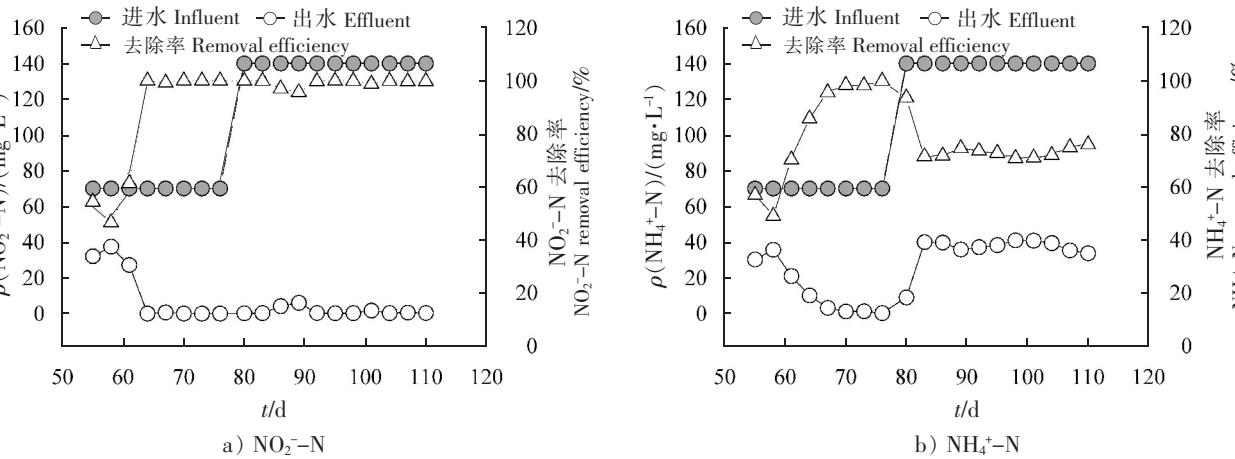


图 3 运行 55 d 后反应器进出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的质量浓度及去除率

Fig. 3 The concentrations and removal efficiencies of $\text{NO}_2^- - \text{N}$ and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ after 55 days cultivation

2.3 氮负荷提升阶段反应器运行效果

从试验的第 77 天起，把模拟污水的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度均提升到 $140\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度虽稍有波动，但整体都维持在很低的水平，最高不超过 $6\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，平均为 $1.1\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，平均去除率仍然高达 99.2%。出水的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度明显比 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的高，平均为 $35.4\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，平均去除率降至 74.7%。通过计算得出，这个阶段 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的去除量之比为 1:1.33，非常接近厌氧氨氧化反应 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 去除的理论比值 1:1.32^[4]。这期间反应器内的污泥的颜色由初始的黑色转为黄褐色，但并未呈现出高纯度厌氧氨氧化菌所特有的鲜艳的红色。这可能是由于反应器中的微生物为混合培养物，厌氧氨氧化菌的纯度不够高，或是因为受底泥原有颜色（黑色）的影响。此污泥沉淀性能较好，出水澄清，出水 pH 值在 7.58~8.07，与进水的 pH 值范围 7.54~7.88

相比略有升高, 但升高幅度没有文献 [15] 报道的那么显著。可能是因为本文是用海水调配人工污水, 而海水比纯水具有较高的缓冲能力, 导致出水 pH 值变化较小。

2.4 影响厌氧氨氧化的环境因素

温度对厌氧氨氧化作用的影响如图 4 所示。由图 4 可知, 当反应器的温度从 20 ℃ 升高到 30 ℃, 氨氮的去除率则从 36% 上升到 98%。然而当反应器的温度进一步升高到 40 ℃ 时, 氨氮的去除率反而明显下降到了 52%。这说明厌氧氨氧化菌最适宜的生存温度是在 30 ℃ 左右, 这与杨洋等^[26]报道的结果相似。

pH 值是影响厌氧氨氧化效果的另一个重要因素, pH 值对厌氧氨氧化作用的影响结果如图 5 所示。由图 5 可知, 当 pH 值为 7.4~7.9 时, 反应器对氨氮的去除率变化不大, 均达到 98% 以上。当 pH 值大于 8.1 时, 氨氮的去除率明显降低。

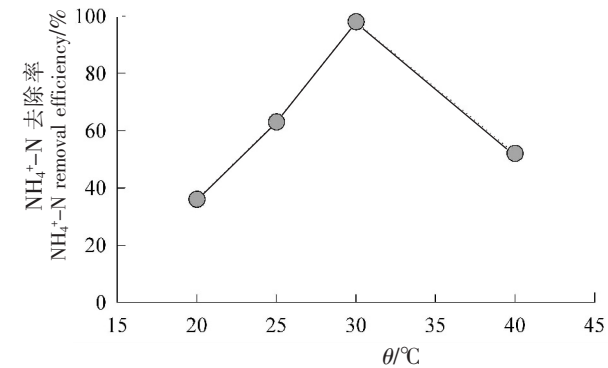


图 4 温度对氨氮去除率的影响

Fig.4 The effects of temperature on the removal efficiencies of NH₄⁺-N

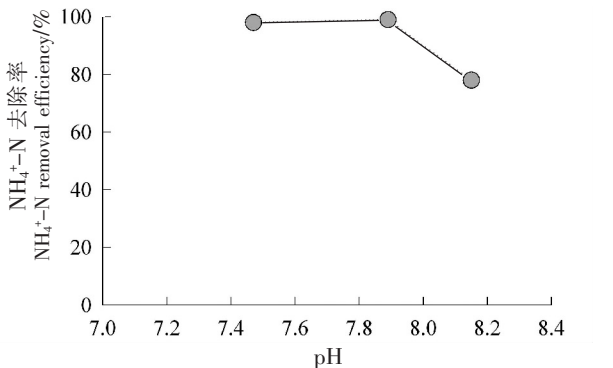


图 5 pH 值对氨氮去除率的影响

Fig.5 The effects of pH on the removal efficiencies of NH₄⁺-N

2.5 反应器处理实际污水的效果

把上述运行达到稳定阶段的反应器用于处理盐度 10.2 的某城市污水, 污水的基本参数和处理效果见表 2。经反应器处理后, NH₄⁺-N 的去除率为 67.0%, 生化需氧量 (biochemical oxygen demand, BOD) 明显减少。可见反应器对实际污水中的 NH₄⁺-N 有一定的去除效果, 但去除效果明显不如模拟污水。一种可能, 实际污水中含有其他异养细菌和大量有机物, 而有机物的存在促进异养菌的快速繁殖, 抑制了厌氧氨氧化菌的生长进而抑制氨氧化作用^[27-29]。傅金祥等^[29]的研究表明, 当化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) > 120 mg · L⁻¹ 时, 有机物对厌氧氨氧化有抑制作用; 当 COD 达到 300 mg · L⁻¹ 时, NH₄⁺-N 去除率降至 47%。另一种可能, 实际污水中的有毒有害物质会对厌氧氨氧化菌产生毒性抑制^[30]。处理后污水的 BOD₅ 明显降低, 反映出反应系统中同时存在有机物降解和厌氧氨氧化过程, 但二者之间的相互作用机制尚不清楚, 还需要进一步深入研究。

表 2 某城市污水的水质参数和处理效果

Tab.2 Parameters and treatment efficiencies of a municipal wastewater			
参数 Parameters	原污水 Raw wastewater /(mg · L ⁻¹)	处理后出水 Effluent treated /(mg · L ⁻¹)	去除率 Removal efficiency/%
NH ₄ ⁺ -N	35.5	11.7	67.0
NO ₂ ⁻ -N	46.9 *	7.0	85.1
NO ₃ ⁻ -N	1.3	2.2	—
COD	340.1	299.3	12.0
BOD ₅	42.5	3.0	92.9

说明: * 表示原污水中 NO₂⁻-N 质量浓度为 0.65 mg L⁻¹, 为了给厌氧氨氧化反应提供必需的 NO₂⁻, 试验时加入 NaNO₂ 使其质量浓度为 NH₄⁺-N 的 1.32 倍。

Notes: * indicated that the concentration of NO₂⁻-N in the raw wastewater was 0.65 mg · L⁻¹. In order to provide the necessary NO₂⁻-N for the anaerobic ammonium oxidation, NaNO₂ was added to the ASBR at a concentration of 1.32 times of the concentration of NH₄⁺-N.

3 结论

1) 以污水入海口的底泥作为接种污泥, 采用厌氧序批式反应器, 利用本地海水调配的模拟污水进行驯化培养, 在 pH 值为 7.5 ~ 7.9, 温度为 30 ℃ 条件下, 经过 55 d 的驯化培养, 实现海洋厌氧氨氧化菌群的富集, 成功启动了厌氧氨氧化反应器。

2) 厌氧氨氧化反应器对盐度约为 26、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度均为 $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟污水进行处理时, 其 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的去除率可以达到 98% 以上; 当模拟污水的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度提高到 $140 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的平均去除率为 74.7%, 而 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的平均去除率仍达到 99.2%。

3) 在氮负荷提升阶段, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的去除量之比为 1:1.33, 非常接近厌氧氨氧化反应的化学计量关系, 说明系统能较好遵循厌氧氨氧化生物脱氮的理论途径。

[参考文献]

- [1] 唐崇俭, 郑平, 陈建伟, 等. 中试厌氧氨氧化反应器的启动与调控 [J]. 生物工程学报, 2009, 25(3): 406-412. DOI:10.3321/j.issn:1000-3061.2009.03.014.
- [2] 陈旭良, 郑平, 金仁村, 等. 味精废水厌氧氨氧化生物脱氮的研究 [J]. 环境科学学报, 2007, 27(5): 747-752. DOI:10.3321/j.issn:0253-2468.2007.05.007.
- [3] 张少辉, 郑平, 华玉妹. 反硝化生物膜启动厌氧氨氧化反应器的研究 [J]. 环境科学学报, 2004, 24(2): 220-224. DOI:10.3321/j.issn:0253-2468.2004.02.008.
- [4] STROUS M, KUENEN J G, JETTEN M S M. The key physiological parameters of the anaerobic ammonium oxidation process [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1999, 65: 3248-3250.
- [5] 郑平, 冯孝善, JETTEN M S M, 等. ANAMMOX 流化床反应器性能的研究 [J]. 环境科学学报, 1998, 18(4): 33-38. DOI:10.3321/j.issn:0253-2468.1998.04.006.
- [6] 杨静, 金晓莉, 郑甜甜. 高盐废水生物处理研究现状及进展 [J]. 辽宁化工, 2013, 42(1): 18-22. DOI:10.3969/j.issn.1004-0935.2013.01.007.
- [7] LEFEBVRE O, MOLETTA R. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review [J]. Water Research, 2006, 40(20): 3671-3682. DOI:10.1016/j.watres.2006.08.027.
- [8] 金仁村, 郑平, 胡安辉. 盐度对厌氧氨氧化反应器运行性能的影响 [J]. 环境科学学报, 2009, 9(1): 81-87. DOI:10.3321/j.issn:0253-2468.2009.01.013.
- [9] 刘成良, 刘可慧, 李天煜, 等. 盐度对厌氧氨氧化 (Anammox) 生物脱氮效率的影响研究 [J]. 环境科学学报, 2011, 31(9): 1919-1924. DOI:10.13671/j.hjkxxb.2011.09.019.
- [10] STROUS M, HEIJNEN J J, KUENEN J G, et al. The sequencing batch reactor as a powerful tool to study very slowly growing microorganisms [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1998, 50: 589-596.
- [11] 唐崇俭, 郑平, 金仁村, 等. Anammox 反应器运行稳定性及其机理研究 [J]. 四川大学学报 (工程科学版), 2009, 41(2): 113-119.
- [12] DAPENA-MORA A, FERNANDEZ I, CAMPOS J L, et al. Evaluation of activity and inhibition effects on Anammox process by batch tests based on the nitrogen gas production [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2007, 40(4): 859-865. DOI:10.1016/j.enzmictec.2006.06.018.
- [13] WOUTER R L, ABMA W R, BLOMMERS D, et al. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam [J]. Water Research, 2007, 41(18): 4149-4163. DOI:10.1016/j.watres.2007.03.044.
- [14] TOH S, ASHBOLT N. Adaptation of anaerobic ammonium-oxidising consortium to synthetic coke-ovens wastewater [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2002, 59(2/3): 344-352. DOI:10.1007/s00253-002-1007-7.
- [15] 方芳, 鲍振国, 陈猷鹏, 等. 盐度条件下 UASB 厌氧氨氧化反应器启动与运行研究 [J]. 工业水处理, 2013,

- 33(12): 15-20. DOI:10.11894/1005-829x.2013.33(12).15.
- [16] DALSGAARD T, CANFIELD D E, PETERSEN J, et al. N_2 production by the anammox reaction in the anoxic water column of Golfo Dulce, Costa Rica [J]. *Nature*, 2003, 422: 606-608. DOI:10.1038/nature01526.
- [17] KUYPERS M M M, SLIEKERS A O, LAVIK G, et al. Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea [J]. *Nature*, 2003, 422: 608-611. DOI:10.1038/nature01472.
- [18] DALSGAARD T, THAMDRUP B, CANFIELD D E. Anaerobic ammonium oxidation (Anammox) in the marine environment [J]. *Research in Microbiology*, 2005, 156: 457-464. DOI:10.1016/j.resmic.2005.01.011.
- [19] DEVOL A H. Nitrogen cycle-solution to a marine mystery [J]. *Nature*, 2003, 422: 575-576. DOI: 10.1038/422575a.
- [20] KAWAGOSHI Y, NAKAMURA Y, KAWASHIMA H, et al. Enrichment culture of marine anaerobic ammonium oxidation (Anammox) bacteria from sediment of sea-based waste disposal site [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2009, 107(1): 61-63. DOI:10.1016/j.jbiosc.2008.10.003.
- [21] DAI M, WANG L, GUO X, et al. Nitrification and inorganic nitrogen distribution in a large perturbed river/estuarine system: the Pearl River Estuary, China [J]. *Biogeosciences*, 2008, 5: 1227-1244. DOI:10.5194/bg-5-1227-2008.
- [22] 国家环境保护总局,《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4版. 北京: 中国环境出版社, 2002: 258-282.
- [23] SCHMIDT I, SLIEKERS O, SCHMID M, et al. New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2003, 27: 481-489. DOI:10.1016/S0168-6445(03)00039-1.
- [24] STROUS M, VAN GERVEN E, KUENEN J G, et al. Effects of aerobic and microaerobic conditions on anaerobic ammonium-oxidizing (Anammox) sludge [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1997, 63: 2446-2448.
- [25] CHAMCHOI N, NITISORAVUT S. Anammox enrichment from different conventional sludges [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(11): 2225-2232. DOI:10.1016/j.chemosphere.2006.09.036.
- [26] 杨洋, 左剑恶, 沈平, 等. 温度、pH值和有机物对厌氧氨氧化污泥活性的影响 [J]. *环境科学*, 2006, 27(4): 691-695.
- [27] JIN R C, YANG G F, YU J J, et al. The inhibition of the Anammox process: a review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197(29): 67-79. DOI:10.1016/j.cej.2012.05.014.
- [28] TANG C J, ZHENG P, WANG C H, et al. Suppression of anaerobic ammonium oxidizers under high organic content in high-rate Anammox UASB reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(6): 1762. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.10.032.
- [29] 傅金祥, 童颖, 于鹏飞, 等. 有机物对厌氧氨氧化的双向影响及抑制解除 [J]. *工业水处理*, 2014, 34(7): 19-22.
- [30] ISAKA K, SUWA Y, KIMURA Y, et al. Anaerobic ammonium oxidation (Anammox) irreversibly inhibited by methanol [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2008, 81(2): 379-385. DOI:10.1007/s00253-008-1739-0.

(责任编辑 马建华 英文审校 刘静雯)