

# 半亚硝化污泥基团内 $\text{N}_2\text{O}$ 产生的微生物特性

吕永涛, 苏含笑, 鞠 恺, 张雪玲, 王 磊

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

**摘要:** 利用  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、DO、pH 和  $\text{N}_2\text{O}$  五种微电极在好氧条件下对半亚硝化污泥基团内部微环境条件及氮素迁移转化特征进行研究. 结果表明, DO 浓度是亚硝化活性与  $\text{N}_2\text{O}$  生成的关键影响因子. 在表层 0~800  $\mu\text{m}$  的区域, DO 浓度充足 ( $>1.92 \text{ mg L}^{-1}$ ), 伴随着氨氮浓度大幅降低, 亚硝酸盐氮浓度同步升高, 是亚硝化发生的主要区域, 未发现  $\text{N}_2\text{O}$  生成的现象; 在 800~2 500  $\mu\text{m}$  的区域, DO 浓度小于  $1.6 \text{ mg L}^{-1}$ , 亚硝化反应不明显,  $\text{N}_2\text{O}$  的体积净生成速率由  $0.13 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$  逐渐增加至  $6.9 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ .  $\text{N}_2\text{O}$  的产生速率随着 DO 浓度的降低呈增长的趋势.

**关键词:** 半亚硝化;  $\text{N}_2\text{O}$ ; 微电极; 微生物特性

**中图分类号:** S181.3; O629.9

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1006-7930(2014)05-0754-04

半亚硝化是指控制短程硝化的进程, 将部分  $\text{NH}_4^+$  氧化为  $\text{NO}_2^-$ , 其出水  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  与  $\text{NO}_2^--\text{N}$  的比例约为 1:1, 可作为厌氧氨氧化的进水. 因此, 半亚硝化常与厌氧氨氧化工艺组合, 形成高效低耗的全程自养脱氮工艺. 近期研究发现, 半亚硝化过程中释放一种强温室气体— $\text{N}_2\text{O}$ , 在污水净化的同时, 污染物转嫁到了大气环境<sup>[1-2]</sup>. 因此, 半亚硝化过程中  $\text{N}_2\text{O}$  的产生规律及调控技术研究成为废水生物脱氮领域研究的热点之一<sup>[3]</sup>.

既往研究者多从宏观层面对半亚硝化系统中  $\text{N}_2\text{O}$  释放量与释放特征进行研究, 受反应器形式、污泥形态结构、运行参数等作用的影响, 研究者所得的研究结果差异很大<sup>[4-5]</sup>. 然而, 污泥基团内部  $\text{N}_2\text{O}$  的产生和迁移是揭示生物处理的本质原理的关键. 微电极, 一种尖端直径只有数微米至数十微米的微型传感器, 能在保证污泥形态结构完整的前提下, 测定污泥基团内部的物质转化规律<sup>[6-8]</sup>, 对阐明生物处理机制及优化反应器的运行具有重要意义和价值.

本试验利用  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、DO、pH 和  $\text{N}_2\text{O}$  五种微电极对 SBR 半亚硝化系统中污泥基团内部微环境条件及氮素迁移转化特征进行研究, 旨在从微观层面分析半亚硝化过程中  $\text{N}_2\text{O}$  的产生途径和释放规律, 为优化反应器的运行, 实现半硝化—厌氧氨氧化的可持续处理提供科学依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 装置及运行条件

本试验采用圆柱形 SBR 反应器, 反应器总容积 5.9 L, 有效容积 4 L, 其中沉淀区容积 2.0 L. 反应器每日运行 4 个周期, 每周期包括进水 5 min, 曝气 320 min, 沉淀 30 min, 出水 5 min. 反应器内温度通过水浴加热的方式维持在  $27 \pm 1^\circ\text{C}$ . 反应器已获得稳定的半亚硝化效果. 试验装置见图 1.

### 1.2 试验用水及水质测定方法

#### 1.2.1 试验水质

试验用水为人工配制的无机废水, 主要成分为:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NaHCO}_3$  及微量元素. 为了模拟垃圾渗滤液、污泥水等高氨废水, 进水氨氮浓度控制在 600 mg/L 左右.

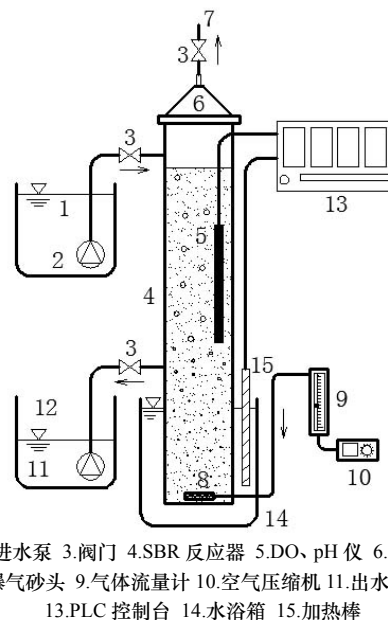


图1 SBR 反应器装置图示意图  
Fig.1 Schematic diagram of the SBR

收稿日期: 2014-04-15

修改稿日期: 2014-10-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(51108367); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20116120120009); 陕西省自然科学基金项目(2014JQ7243); 陕西省教育厅重点实验室建设项目(11JS056)

作者简介: 吕永涛(1980-), 男, 副教授, 主要从事废水生物处理理论与技术的研究. E-mail: hybos2000@126.com

1.2.2 分析方法

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 均按照标准方法<sup>[9]</sup>进行测定,其中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 采用纳氏试剂分光光度法,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 采用紫外分光光度法,NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法。

N<sub>2</sub>O 的采集与分析:将反应残余气体脱除氧气和水蒸汽后,每隔一段时间用气密性良好的气体采样针收集 5mL 气样,然后用 PE600 气相色谱仪对其中的 N<sub>2</sub>O 进行分析,所用色谱柱为 Porapak Q 填充柱,检测器为电子捕获检测器(ECD),以 20 mL·min<sup>-1</sup> 高纯 N<sub>2</sub> 作为载气,进样口、柱温箱和检测器的温度分别为 150、50 和 380℃,所有气体样品均测定 3 次。

1.3 微电极测定

1.3.1 微电极性能

本试验采用 pH、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、DO 和 N<sub>2</sub>O 微电极测定污泥基团内部物质空间分布特征。pH、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和 DO 微电极为本研究室自主开发,所制作的微电极尖端直径在 25 μm 内,响应时间<6 s,性能稳定符合测量标准。N<sub>2</sub>O 微电极购自 Unisence 公司,其尖端为 25 μm,响应时间<5 s。

1.3.2 测试方案

在微电极测试槽中配置人工基质,其组成见表 1,通过添加 NaHCO<sub>3</sub> 调整初始 pH 值。用胶头滴管从 SBR 反应器中取出一定量的活性污泥置于微电极测试槽中致密的网状支撑物上,培养 1 h 后开始测定。污泥层厚度约为 5 000 μm,因物质浓度在污泥层中呈对称分布,故本试验测定深度为上层 2 500 μm。

表 1 人工基质的组成  
Tab.1 Composition of the substrates

名称	NH <sub>4</sub> Cl	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	EDTA <sub>2</sub> Na
浓度/mmol·L <sup>-1</sup>	0.3	0.57	0.083 6	0.185	0.2	0.27

1.4 净体积产生速率计算

根据 Revsbech 等人<sup>[10]</sup>的方法,计算得到污泥絮体内部的净产生或消耗速率。根据 Fick 第二扩散定律,计算基质从液相主体扩散进入污泥絮体内部的净消耗速率<sup>[11]</sup>。Fick 第二扩散定律公式如下:

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = \varphi D_s \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} - R(z) + P(z)$$

在稳态条件下上式通过欧拉积分转化为:

$$\frac{d^2 C(z,t)}{d(t)^2} = \frac{R(z) - P(z)}{\varphi D_s}$$

$$\varphi D_s \frac{d^2 C(z,t)}{d(t)^2} = R(z) - P(z) < 0 \quad \text{时为净生成}$$

$$\varphi D_s \frac{d^2 C(z,t)}{d(t)^2} = R(z) - P(z) > 0 \quad \text{时为净消耗}$$

$$\varphi D_s \frac{d^2 C(z,t)}{d(t)^2} = R(z) - P(z) = 0 \quad \text{时为纯扩散}$$

其中:φ为污泥孔隙率,取 0.8;C(z,t)为 t 时刻界面以下距离 z 处的物质浓度;P(z)为总产量;R(z)为总消耗量;D<sub>s</sub>为 N<sub>2</sub>O 的扩散系数,取 2.2×10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>。

2 试验结果

2.1 SBR 系统半亚硝化效果与 N<sub>2</sub>O 释放特性

本试验在 SBR 反应器获得了稳定的半亚硝化效果的基础上进行的,图 2 为反应器稳定运行期间系统进、出水氮素变化情况。

由图 2 可见,反应器总体运行稳定,出水

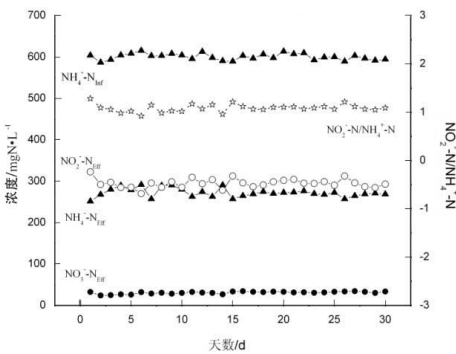


图 2 半亚硝化氮素转化特性

Fig. 2 Performance of the partial nitritation system

$\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度为  $(270\pm 19) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  浓度为  $(296\pm 26) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{NO}_2^-\text{-N}/\text{NH}_4^+\text{-N}$  为  $(1.1\pm 0.18)$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  浓度始终低于  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 呈现出良好的半亚硝化效果. 对  $\text{N}_2\text{O}$  释放量测定表明, 其释放量占系统进水氨氮的  $(2.0\sim 2.35)\%$ .

## 2.2 污泥基团内部微环境条件与氮素转化特征

图 3 为污泥层内部微环境条件与物质浓度的空间分布图, 图中 0 点以上为固液边界层, 以下为污泥絮体层.

由图 3 可见, 受传质阻力的影响, 进入污泥絮体层后 DO 浓度呈逐渐减小的趋势, 最小值为  $34.2 \mu\text{mol L}^{-1}$ , 表明 DO 穿透了整个污泥絮体层. 根据 DO 浓度的变化特征, 可将污泥絮体层分为表层  $0\sim 800 \mu\text{m}$  的好氧区 ( $160\sim 59.4 \mu\text{mol L}^{-1}$ , 即大于  $1.92 \text{ mg L}^{-1}$ ) 和深层  $800\sim 2500 \mu\text{m}$  的限氧区 ( $59.4\sim 34.3 \mu\text{mol L}^{-1}$ , 即  $0.96\sim 1.6 \text{ mg L}^{-1}$ ). 表层  $0\sim 800 \mu\text{m}$  的好氧区内,  $\text{NH}_4^+$  浓度大幅减小, 同时,  $\text{NO}_2^-$  浓度快速增大, 是典型的亚硝化的反应特征; 随着深度的增加, 受 DO 浓度的影响, 亚硝化反应有所减弱. 从污泥表层至内部区域,  $\text{N}_2\text{O}$  的浓度呈增长的趋势. pH 值呈略有降低的趋势是硝化反应生成  $\text{H}^+$  所致, pH 的变化对生物反应具有指示作用.

## 2.3 净体积产生速率分析

图 4 为污泥絮体层内部  $\text{N}_2\text{O}$  的净体积产生/消耗速率, 负值表示生成, 正值表示消耗.

由图可见, 表层区域  $0\sim 800 \mu\text{m}$  内,  $\text{N}_2\text{O}$  主要是消耗; 内部  $800\sim 2000 \mu\text{m}$  范围是  $\text{N}_2\text{O}$  的主要生成区域, 且随着深度的增加, 产生速率基本呈增大的趋势, 由  $0.19 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$  增大到了  $6.9 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ .

## 3 讨论

半亚硝化系统中, 主要的微生物为氨氧化菌 (ammonium-oxidizing bacteria, AOB). 研究表明, AOB 产生  $\text{N}_2\text{O}$  的途径主要有两种<sup>[12,13]</sup>: ①氨氧化, AOB 在氨氧化过程中产生的中间产物— $\text{NH}_2\text{OH}$  在羟胺氧化还原酶的催化作用下被氧化为  $\text{N}_2\text{O}$ ; ②自养反硝化, 部分种属的 AOB 在缺氧条件下能以  $\text{NO}_2^-$  为电子受体氧化  $\text{NH}_4^+$ , 生成  $\text{N}_2\text{O}$ .

由图 3 可见, 整个污泥絮体层 DO 浓度大于  $0.96 \text{ mg L}^{-1}$ , 且在污泥的深层区域并未发现氨氮与亚硝酸盐氮浓度同步降低的现象, 因此, 本试验中  $\text{N}_2\text{O}$  的产生来自  $\text{NH}_2\text{OH}$  的氧化而非 AOB 的自养反硝化, 或者说在 DO 浓度大于  $0.96 \text{ mg L}^{-1}$  的条件下, 未发现自养反硝化的现象.

由图 4 可见, 随着污泥絮体层的深入, DO 浓度越来越小, 而  $\text{N}_2\text{O}$  的体积净生成速率越来越大, 当 DO 浓度大于  $1.92 \text{ mg L}^{-1}$  的条件下, 未发现  $\text{N}_2\text{O}$  生成的现象.

## 4 结论

在污泥絮体表层  $0\sim 800 \mu\text{m}$  的区域, DO 浓度大于  $1.92 \text{ mg L}^{-1}$ , 未发现  $\text{N}_2\text{O}$  生成的现象; 在污泥絮体层  $800\sim 2000 \mu\text{m}$  的区域, 随着 DO 浓度的降低  $\text{N}_2\text{O}$  的体积净生成速率越来越大.

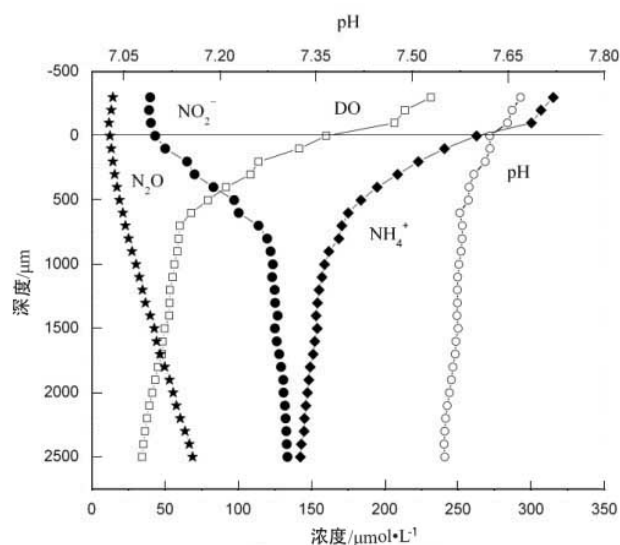


图 3 污泥絮体内部各物质转化规律  
Fig.3 The profiles of nitrogen compounds concentration in sludge flocs

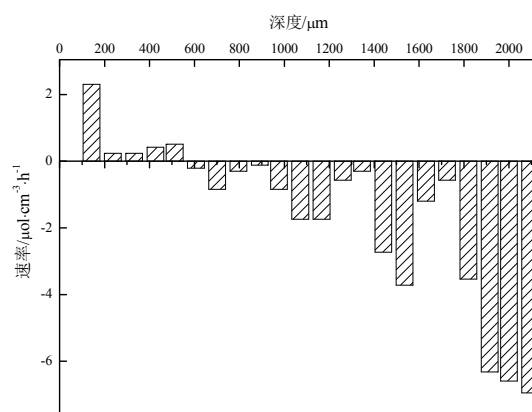


图 4 污泥絮体内部  $\text{N}_2\text{O}$  体积净生成与消耗  
Fig.4 The net volumetric production and consumption rates of  $\text{N}_2\text{O}$  inside sludge flocs

当 DO 浓度为  $0.96\sim 1.6\text{ mg L}^{-1}$  时,污泥基团内部产生的  $\text{N}_2\text{O}$  来自于羟胺的氧化而非自养反硝化的途径。

## 参考文献 References

- [1] OKABE S, OSHIKI M, TAKAHASHI Y, et al.  $\text{N}_2\text{O}$  emission from a partial nitrification-anammox process and identification of a key biological process of  $\text{N}_2\text{O}$  emission from anammox granules [J]. Water Research, 2011, 45(19): 6461-6470.
- [2] 田琳, 孔强, 张建, 等. 不同氨氮浓度对部分亚硝化过程中  $\text{N}_2\text{O}$  释放的影响[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(33): 16325-16327.  
TIAN Lin, KONG Qiang, ZHANG Jian, et al. The influence of different ammonia nitrogen concentration on the release of  $\text{N}_2\text{O}$  in the partial nitrification[J]. Journal of Anhui Agricultural. 2012, 40(33): 16325-16327.
- [3] WUNDERLIN P, MOHN J, JOSS A, et al. Mechanisms of  $\text{N}_2\text{O}$  production in biological wastewater treatment under nitrifying and denitrifying conditions[J]. Water research, 2012, 46(4): 1027-1037.
- [4] KONG Q, LIANG S, ZHANG J, et al.  $\text{N}_2\text{O}$  emission in a partial nitrification system: Dynamic emission characteristics and the ammonium-oxidizing bacteria community[J]. Bioresource Technology, 2013, 127: 400 - 406.
- [5] XIE W M, NI B J, LI W W. Formation and quantification of soluble microbial products and  $\text{N}_2\text{O}$  production by ammonia-oxidizing bacteria (AOB)-enriched activated sludge[J]. Chemical Engineering Science, 2012, 71(26): 67-74.
- [6] CHAE K J, RAMESHWAR T, JANG A, et al. Analysis of the nitrifying bacterial community in BioCube sponge media using fluorescent in situ hybridization (FISH) and microelectrodes[J]. Journal of Environmental Management, 2008, 88(4), 1246-1435.
- [7] LI B, BISHOP P L. Micro-profiles of activated sludge floc determined using microelectrodes[J]. Water Research, 2004, 38(5), 1248-1258.
- [8] XIAO Y, WU S, YANG Z H, et al. In situ probing the effect of potentials on the microenvironment of heterotrophic denitrification biofilm with microelectrodes[J]. Chemosphere, 2013, 93(7), 1295 - 1300.
- [9] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.  
State Environmental Protection Administration. The methods of monitoring and analysing water and wastewater[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [10] REVSBECH, N. P, WARD, D. M. Oxygen microelectrode that is insensitive to medium chemical composition: use in an acid microbial mat dominated by anidum caldarium [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1980, 45: 755-759.
- [11] HE Y W, MIZUOCHI M, Kong H N, et al.  $\text{NO}$  emission from waste management systems [J]. Japanese Journal of Waste Treatment Biology, 1996, 35(2): 67-78.
- [12] HE Y W, MIZUOCHI M, KONG H N, et al.  $\text{NO}$  emission from waste management systems[J]. Japanese Journal of Water Treatment Biology, 1996, 35(2): 67-78.
- [13] RUSSELL K H, ROGER K. Production of nitrous oxide by Nitrosomonas europaea: effect of acetylene, pH and oxygen[J]. Canadian Journal of Microbiology, 1984, 30: 1397-1404.

## Micro-analysis of $\text{N}_2\text{O}$ production inside partial nitrification sludge flocs

LÜ Yongtao, SU Hanxiao, JU Kai, ZHANG Xueling, WANG Lei

(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China)

**Abstract:** Five microelectrodes of  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ , DO, pH and  $\text{N}_2\text{O}$  were used to explore the micro-environment conditions and the migration of nitrogen transformation inside the partial nitrification sludge flocs under aerobic conditions. The results showed that DO concentration is the key factor that influenced the speed of nitrification and the production of  $\text{N}_2\text{O}$ . In the out layer of sludge flocs ( $0\sim 800\mu\text{m}$ ), where DO concentration was above  $1.92\text{mg L}^{-1}$ , the nitrite concentration increased significantly with the decrease of ammonia concentration, which was indication of nitrification. However, in this layer no  $\text{N}_2\text{O}$  production was observed. In the deep layer of sludge flocs ( $800\sim 2\ 500\mu\text{m}$ ), where DO concentration was below  $1.6\text{mg L}^{-1}$ , no obvious nitrification was observed while the  $\text{N}_2\text{O}$  net production rate was gradually increased from  $0.13\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\text{h}^{-1}$  to  $6.9\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\text{h}^{-1}$ . It indicated that the  $\text{N}_2\text{O}$  production rate increased with the decrease of DO concentration.

**Key words:** partial nitrification; nitrous oxide; microelectrodes; micro-ecology characteristics

(本文编辑 吴海西)