DOI:10.11918/201906097

常温低基质启动 AAOB 颗粒污泥性能分析

李 冬[1],曹正美[1],张 杰[1,2],高雪健[1],张诗睿[1]

(1. 水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室(北京工业大学),北京 100124;
2. 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学),哈尔滨 150090)

摘 要: 为研究在常温低基质(NH_4^+ - N、NO_2^- - N 为(40 ± 10) mg/L)启动 AAOB 颗粒污泥的过程,采用 SBR 反应器逐渐缩短实验周期来启动 AAOB 颗粒污泥,并且对系统中的氮去除率、氮负荷及各个阶段厌氧氨氧化过程动力学特性进行分析. 同时,对各个阶段的颗粒污泥形态、平均粒径、EPS 含量以及 EPS 的三维荧光特性进行分析. 结果表明,逐渐缩短实验周期(24 h→12 h→10 h→8 h),氮负荷由 0.074 g/(L·d)提高到 0.204 g/(L·d). Grau second-orders 模型较好地表征启动厌氧氨氧化(AAOB)颗粒污泥过程,基质去除速率常数 k_2 值由 0.15 上升为 0.22,脱氮性能逐步提高. 污泥的 MLSS、MLVSS 由初期 2 989,2 348 mg/L最后稳定到 2 460,1 776 mg/L,随着反应进行,厌氧氨氧化污泥充分利用基质,颗粒污泥逐渐稳定,最终污泥颗粒平均粒径达410 μm. PN 质量分数以及 PN 与 PS 比呈现先上升后趋于稳定的趋势,且 PN 质量分数以及 PN 与 PS 比随着粒径增大而变大. 利用 PARAFAC 法分析污泥 EPS 中三维荧光成分,其由辅酶 NADH、核黄素和腐殖酸组成.

关键词: 厌氧氨氧化;颗粒污泥;脱氮性能;Grau second-orders 模型;污泥胞外聚合物;三维荧光

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367 - 6234(2020)11 - 0010 - 08

Performance analysis of AAOB granular sludge started at room temperature and low substrate

LI Dong[1], CAO Zhengmei[1], ZHANG Jie[1,2], GAO Xuejian[1], ZHANG Shirui[1]

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering (Beijing University of Technology), Beijing 100124, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China)

Abstract: The process of starting AAOB granular sludge under low temperature substrate (NH_4^+ - N, NO_2^- - N (40 ± 10) mg/L) was investigated. In this study, SBR reactor was used to gradually shorten the experimental cycle to start AAOB granular sludge, and the nitrogen removal rate and nitrogen load of the system were analyzed for the kinetic characteristics of anaerobic ammonium oxidation process at each stage. Meanwhile, the granular sludge morphology, average particle size, EPS content, and three-dimensional fluorescence characteristics of EPS were analyzed. Results showed that the experimental period was shortened (24 h→12 h→10 h→8 h), and the nitrogen load increased from 0.074 g/(L·d) to 0.204 g/(L·d). The Grau second-orders model better characterized the process of starting AAOB granular sludge. The matrix removal rate constant k_2 increased from 0.15 to 0.22, and the denitrification performance was gradually improved. The MLSS and MLVSS of the sludge were finally stabilized from 2 989 and 2 348 mg/L to 2 460 and 1 776 mg/L. As the reaction went on, the anaerobic ammonium oxide sludge fully utilized the matrix, and the granular sludge was gradually stabilized. The average particle size of the particles reached 410 μm. The PN content and the PN/PS value first increased and then tended to be stable, and they became larger as the particle size increased. The three-dimensional fluorescence component in the sludge EPS was analyzed by the PARAFAC method, which was composed of NADH, riboflavin, and humic acid.

Keywords: anaerobic ammonium oxidation; granular sludge; nitrogen removal performance; Grau second-order model; EPS; three-dimensional fluorescence

目前,厌氧氨氧化工艺在城市污水处理应用中越来越受到关注,其具有不消耗碳源、污泥产量小、不需要曝气等优点[1],同时存在启动时间长、不易稳定等缺点. 厌氧氨氧化菌适合在高温高基质条件下生长,但其生长缓慢,尤其是在常温低氨氮下城市生活污水中难以富集. 有研究[2-3]表明,通过低基质高流量(缩短实验周期)启动厌氧氨氧化工艺,其系统内培养生物种群更丰富,同时,低基质浓度可防止系统出现自抑制现象. 动力学模型可描述模拟生物

收稿日期: 2019 - 06 - 18
基金项目: 北京高校卓越青年科学家计划(BJJWZYJH012019100005019)
作者简介: 李 冬(1976—),女,教授,博士生导师;
张 杰(1938—),男,博士生导师,中国工程院院士
通信作者: 李 冬,lidong2006@bjut.edu.cn

反应过程. Grau P 等的研究表明 Grau second-orders 模型可适用于厌氧氨氧化工艺启动过程的动力学行为[4-5]，其可以反映微生物的脱氮性能，文献[6-8]将其应用于厌氧氨氧化絮状污泥、生物膜，本研究将其运用于启动 AAOB 颗粒污泥的过程分析.

本研究在常温条件下采用低基质浓度逐渐缩短实验周期来启动 AAOB 颗粒污泥工艺，结合动力学公式分析反应器不同阶段的脱氮性能及颗粒污泥特性变化，以期为实际工程提供技术支持和理论指导.

1　实　验

1.1　接种污泥和实验用水

研究接种污泥 4 L，其组成为 90% 的北京某污水厂二沉池回流的活性污泥以及 10% 的实验室厌氧氨氧化活性良好的絮状污泥，最初 MLSS 为 2 989 mg/L，MLVSS 为 2 348 mg/L.

研究前期采用人工配水，$(NH_4)_2SO_4$ 提供氨氮，$NaNO_2$ 提供亚硝态氮，浓度按需配制. $NaHCO_3$ 提供进水碱度，其碱度与 N 比为 5∶1，KH_2PO_4 为 2.5 mg/L，$CaCl_2$ 为 12.5 mg/L 以及 1.00 mL/L 的微量元素；微量元素成分为：EDTA(15 g/L)，$CoCl_2 \cdot 6H_2O$(0.25 g/L)，$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$(0.42 g/L)，$CuSO_4 \cdot 5H_2O$(0.24 g/L)，$MnCl_2 \cdot 4H_2O$(0.98 g/L)，H_3BO_4(0.015 g/L)，$NiCl_2 \cdot 2H_2O$(0.020 g/L)，$NaWO_4 \cdot 2H_2O$(0.060 g/L). 进水不做除氧处理.

1.2　实验装置及运行参数

采用 12 L 的 SBR 反应器，直径 15 cm，高 65 cm，排水比为 50%. 在室温(14 ~ 20 ℃)条件下进行，pH 为 7.1 ~ 8.6. 在室温条件下低基质浓度启动工艺，反应器进水、搅拌、排水工序由时控开关自动控制，内置搅拌机使泥水混合. 反应进水时间 5 min，沉淀时间 10 min，排水时间 5 min，反应时间随周期缩短而变化(见表 1). 反应器装有 pH、DO 及温度在线监测探头.

表 1　反应器运行工况

Tab. 1　Reactor operating conditions

运行阶段	时段	温度/℃	$\rho_{进水}(NH_4^+-N)$、$\rho_{进水}(NO_2^--N)$/(mg·L^{-1})	周期/d
Ⅰ	第 1 ~ 34 天	14 ~ 20	40 ± 10	1
Ⅱ	第 35 ~ 65 天	14 ~ 20	40 ± 10	0.50
Ⅲ	第 66 ~ 96 天	14 ~ 20	40 ± 10	0.42
Ⅳ	第 97 ~ 125 天	14 ~ 20	40 ± 10	0.33

1.3　分析方法

NH_4^+-N 的测定采用纳氏试剂分光光度法；NO_2^--N 采用 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法；NO_3^--N 采用紫外分光光度法，污泥形态采用体式显微镜(Olympus SZX7)进行观察和记录. 污泥的粒径分布采用激光粒度仪(Malvern Mastersizer 2000)进行测定.

EPS 处理及测定方法：取 30 mL 污泥样品，配平，4 000g 离心(常温)10 min，去掉上清液，加入缓冲液(常温)，恢复体积到 30 mL，配平，4 000g 离心(常温)15 min，去掉上清液，将剩余样品用缓冲液(常温)恢复体积至 30 mL，涡旋 1 min 使离心管底部污泥完全散开，60 ℃水浴加热 30 min，同时令离心机空转降温至 4 ℃；样品冷却至接近室温时，配平，20 000g 离心 20 min，4 ℃，上清液即为待测样. 采用苯酚硫酸法在 490 nm 波长下测定多糖含量，考马斯亮蓝法在 595 nm 波长下测定蛋白含量.

三维荧光测定：E_x(激发光谱)扫描范围为 200 ~ 900 nm，E_m(发射光谱)扫描范围为 200 ~ 900 nm，扫描步长均为 10 nm，扫描速度 15 000 nm/min. 其中 X 轴代表发射波长，Y 代表激发波长，等高线颜色深浅反映样品的荧光强度.

1.4　模型

1.4.1　Grau second-orders 模型

Grau P 等[4-5]的研究表明，Grau second-orders 模型适用厌氧氨氧化工艺的启动，本文采用 Grau second-orders 模型对研究的 4 个阶段随机选取 5 组数据进行模拟，并将 4 个阶段的平均值进行 t 检验.

1.4.2　平行因子模型

利用 matlab2018b 软件中的 DOMFlour 工具箱运行 PARAFAC 分析手段对厌氧氨氧化颗粒污泥 EPS 中 DOM 进行成分分析，并且对其组成以及荧光强度进行比较分析. 通过一分为二法验证 2 ~ 7 个组分中的有效组分，经比较最终得到 4 个组分的位置和荧光强度.

2　结果与讨论

2.1　反应器脱氮性能

反应器三氮质量浓度及氮去除率变化见图 1. 第Ⅰ阶段初期，出水 NH_4^+-N 质量浓度仅高于进水 NH_4^+-N 质量浓度 5 ~ 10 mg/L，可能是由于接种污泥有 10% 活性良好的厌氧氨氧化污泥，虽然其他菌种因环境不适发生菌体自溶现象，但其中厌氧氨氧化菌具有活性，将 NH_4^+-N 和 NO_2^--N 按一定比例进行反应，从而降低了出水的 NH_4^+-N 质量浓度. 在反应初期，由于反应环境不适于其他菌体的生长，菌体自溶所释放的有机物可被反硝化菌利用亚硝酸盐氮还原发生反硝化，但由于进水亚硝酸盐氮质量

浓度较低,活性污泥的反硝化作用很弱,相比其他研究[2,9]菌体自溶阶段进出水 NO_2^- – N 质量浓度差值较低. 随着反应的进行,第 5 天,出水 NH_4^+ – N 质量浓度开始接近并略微低于进水 NH_4^+ – N 质量浓度. 此后,出水质量浓度缓慢降低,此时已形成无机自养环境,产生微弱的厌氧氨氧化作用[5]. 第 7 天,NH_4^+ – N 去除率稳步增加,厌氧氨氧化性能逐渐增强. 反硝化越来越弱,内源呼吸的微生物逐渐减少. 第 16 天,NH_4^+ – N 去除率由第 7 天的 12.4% 增加到 90.01%,NO_2^- – N 去除率为 95.2%,厌氧氨氧化反应成为反应器中的主导反应. 接种少量的絮状厌氧氨氧化污泥可加快厌氧氨氧化反应的启动[10]. 厌氧氨氧化启动过程实质上是功能菌活化、生物量扩增和反应器功能增强的过程[2],只有细胞密度达 10^{10}/mL 时才能显现厌氧氨氧化活性. 随着反应进行,AAOB 菌的数量和活性进一步提高,出水 NH_4^+ – N、NO_2^- – N 质量浓度进一步降低至 3.91,2.08 mg/L,但所容纳的 AAOB 菌数量有一定限值,厌氧氨氧化功能达到最大值. 在实验周期为 24 h、进水 NH_4^+ – N 质量浓度为(40 ± 10) mg/L 条件下,稳定运行了 20 d,NH_4^+ – N 去除率、NO_2^- – N 去除率接近 100%,总氮去除率达 77.16%,氮负荷达 0.074 g/(L · d). 反应器氮负荷及总氮去除率变化见图 2.

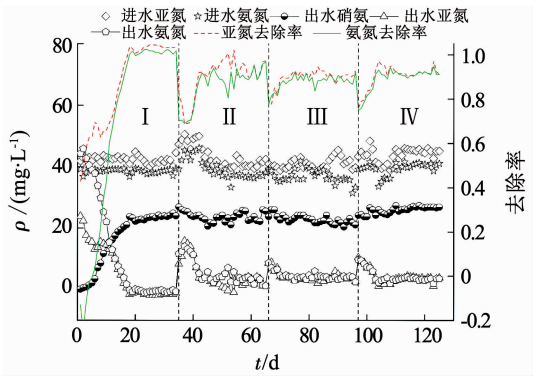


图 1 常温低基质缩短实验周期启动 AAOB 颗粒污泥三氮质量浓度及氮去除率变化

Fig. 1 Changes of trinitrogen concentration and nitrogen removal rate in AAOB granular sludge at room temperature and low matrix shortening experimental cycle

第Ⅱ阶段,实验周期由 24 h 调整到 12 h,缩短实验周期,容积负荷突然增加,系统受到较大冲击,水力负荷提高,冲走大部分的絮状污泥,生物量减少,使密度较大的污泥积累在反应器中[11],出水 NH_4^+ – N、NO_2^- – N 质量浓度升至 14.06,15.83 mg/L,NH_4^+ – N 去除率、NO_2^- – N 去除率分别降到 68.97%、68.64%,总氮去除率降低到 50.31%,出水水质恶化. 反应经历 7 d 后,出水 NH_4^+ – N、NO_2^- – N质量浓度为 5.24,3.87 mg/L,NH_4^+ – N 去除率、NO_2^- – N 去除率上升到 88.63%、92.23%,总氮去除率上升到 69.87%,氮负荷上升到 0.139 g/(L · d). 此时,反应器污泥逐渐变为浅红褐色,由于细胞色素 C 所致[12].

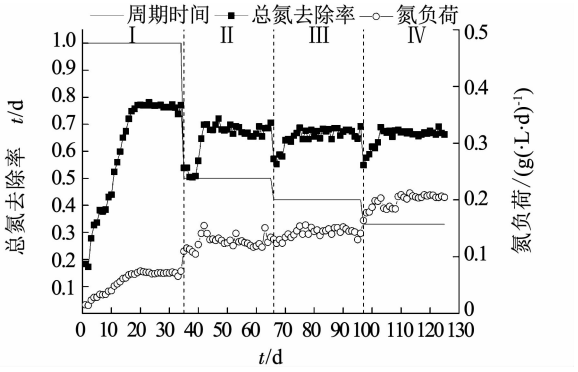


图 2 常温低基质缩短实验周期启动 AAOB 颗粒污泥氮负荷及总氮去除率变化

Fig. 2 Changes of nitrogen load and total nitrogen removal rate of AAOB granular sludge at room temperature and low matrix shortening experimental cycle

第Ⅲ阶段,实验周期为 10 h,出水 NH_4^+ – N、NO_2^- – N 质量浓度升高至 8.72,8.67 mg/L,NH_4^+ – N 去除率、NO_2^- – N 去除率分别降到 77.75%、78.85%,总氮去除率降低到 52.23%. 与上一阶段相比,脱氮性能受到的影响较小,可能是由于实验周期的变化小,污泥颗粒粒径变大,易于持留在反应器中,增加了生物量的浓度[11],污泥很快适应了新的反应周期. 5 d 后,出水 NH_4^+ – N、NO_2^- – N 质量浓度降低到 4.17,3.87 mg/L,NH_4^+ – N 去除率、NO_2^- – N 去除率上升到 88.39%、90.24%,稳定后,总氮去除率为 64.54%,氮负荷又上升到 0.155 g/(L · d).

第Ⅳ阶段,实验周期为 8 h,出水 NH_4^+ – N、NO_2^- – N质量浓度升高到 9.78,10.45 mg/L,NH_4^+ – N 去除率、NO_2^- – N 去除率分别降到 75.02%、75.87%. 经历 3 d 后,NH_4^+ – N 去除率、NO_2^- – N 去除率提高到 83.68%、81.54%,最终 NH_4^+ – N 去除率、NO_2^- – N 去除率稳定在 92.17%、92.47% 左右,反应器总氮去除率稳定在 66.34% 左右. 由于厌氧氨氧化菌世代周期较长,短时间内不能较快地提高生物量,在生物量一定的前提下,在一定程度上缩短实验周期,反应器总氮负荷提高. 在实验周期为 8 h 的长期运行下,氮负荷达到了 0.204 g/(L · d),与鲍林林[13]、吕玮等[14]研究中总氮去除负荷相比较高,反应器呈现了较高的脱氮性能. 常温条件下,可

通过逐渐缩短实验周期方法，实现低基质厌氧氨氧化 SBR 反应器的启动.

2.2　动力学模型分析

目前，许多研究表明 Grau second-orders 模型更适用厌氧氨氧化工艺启动的过程[6-7]，但研究对象多为絮状污泥和生物膜，对颗粒污泥研究较少. 本文利用 Grau second-orders 模型对 AAOB 颗粒污泥进行拟合表征常温低基质启动 AAOB 颗粒污泥的过程. 本研究采取低基质启动，不产生基质抑制现象. 将 4 个阶段随机选取 20 个数据进行动力学模型模拟. 模拟结果见图 3 所示.

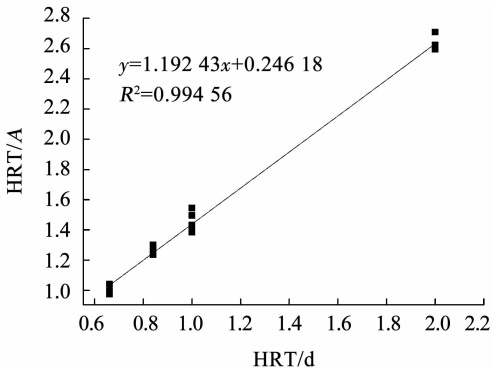


图 3　研究 4 个阶段总氮去除率 A 和相应 HRT 的模型模拟

Fig. 3　Model simulation of total nitrogen removal rate A and corresponding HRT at four stages of the study

Grau second-orders 动力学模型公式[4-5]为

$$-\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=k_2X\left(\frac{S_e}{S_i}\right)^n. \tag{1}$$

通常情况下，n 的值为 1. 公式可化为

$$\frac{S_i\mathrm{HRT}}{S_i-S_e}=\mathrm{HRT}+\frac{S_i}{k_2X}, \tag{2}$$

式中$\frac{S_i}{k_2X}$可看成常数，并且基质浓度$\frac{S_i-S_e}{S_i}$可用总氮去除率代替，此时公式简化为

$$\frac{\mathrm{HRT}}{A}=b\mathrm{HRT}+a. \tag{3}$$

式中：a 和 b 为常数；A 为总氮去除率，%；k_2为 Grau second-orders 模型基质去除速率常数，1/d；X 为污泥质量浓度，g/L.

通过拟合数据得 $y=1.194\ 23x+0.246\ 18$，$R^2=0.994\ 56$，Grau second-orders 模型同实测值数值拟合分析很好. 此时，公式可以描述为 $A=\frac{\mathrm{HRT}}{1.194\ 23\mathrm{HRT}+0.246\ 18}$，通过公式验证反应器的进出水，总氮去除率 A 与实验周期相关. 由此模型公式可看出，总氮去除率 A 与 HRT 相关，在生物量稳定在一定范围内，缩短实验周期，反应器氮负荷提高，与上一节脱氮性能分析结果一致.

将预测值与实测值平均值进行模拟分析，如图 4所示. 采用 t 检验法对其进行动力学模型检验，$H_0:\mu=\mu_0$，$t=\frac{\overline{X}-\mu_0}{\frac{S}{\sqrt{n}}}$作为统计量，拒绝域的形式为 $|t|=\left|\frac{\overline{X}-\mu_0}{\frac{S}{\sqrt{n}}}\right|\geqslant k$. 当假设 H_0为真时，$\frac{\overline{X}-\mu_0}{\frac{S}{\sqrt{n}}}\sim t(n-1)$，故由 $P\{\text{当}H_0\text{为真拒绝}H_0\}=P_{\mu0}\left\{\left|\frac{\overline{X}-\mu_0}{\frac{S}{\sqrt{n}}}\right|\geqslant k\right\}=\alpha$，得 $k=t_{\alpha/2}(n-1)$，即得拒绝域 $|t|=\left|\frac{\overline{X}-\mu_0}{\frac{S}{\sqrt{n}}}\right|\geqslant t_{\alpha/2}(n-1)$，取 $\alpha=0.2$，$|t|=\left|\frac{\overline{X}-\mu_0}{\frac{S}{\sqrt{n}}}\right|=1.342\ 3\times10^{-5}<1.637\ 7$[15]，不在拒绝域内，可得 Grau second-orders 动力学模型较好地模拟 AAOB 颗粒污泥的启动过程.

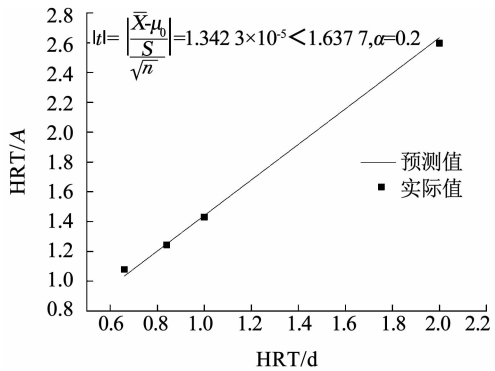


图 4　研究 4 个阶段平均总氮去除率与预测值比较的 t 检验值

Fig. 4　Comparison of t-test value of the average total nitrogen removal rate with the predicted value at four stages of the study

将应用不同厌氧氨氧化底物去除动力学模型进行总结和比较，结果见表 2.

由于反应器不同、污泥形态不同，本实验得到的参数 a、b 值与其他研究有一定差别. 基质去除速率常数 $a=\frac{S_i}{k_2X}$，根据模拟结果得 a 为 0. 246 18，将 4 个阶段对应的 X、S_i代入公式，得相应的基质去除速率 k_2值，结果见表 3. 可以看出，启动 AAOB 颗粒污泥过程中基质去除速率 k_2由第Ⅰ阶段的 0. 15 上升到第Ⅱ阶段的 0. 22，厌氧氨氧化脱氮性能提高，Ⅲ、Ⅳ阶段 AAOB 颗粒污泥逐渐形成，受外界环境影响较小，基质去除速率稳定在 0. 22 左右.

表2　不同底物去除动力学模型参数比较

Tab.2　Comparison of parameters of different substrate removal kinetics models

反应器类型	污泥形态	进水氨氮/($mg \cdot L^{-1}$)	进水亚氮/($mg \cdot L^{-1}$)	HRT/d	a	b	R^2	文献
ANMR	絮状厌氧氨氧化污泥	115～297	153～313	0.60～2.90	0.105	1.110	0.995	[6]
Upper filter	絮状厌氧氨氧化污泥	135～558	129～622	0.17～0.49	0.656	1.410	0.920	[7]
Upper filter	活性污泥(生物膜)	270～305	288～307	0.08～0.60	1.397	1.407	0.918	[8]
SBR	厌氧氨氧化颗粒污泥	40～50	45～55	0.33～1.00	0.246	1.194	0.998	本实验

表3　4个阶段的基质去除速率常数 k_2

Tab.3　Matrix removal rate constant k_2 at four stages

运行阶段	时段	a	$S_i/(mg \cdot L^{-1})$	$X/(mg \cdot L^{-1})$	k_2/d^{-1}
Ⅰ	第1～34天	0.246 18	91.48	2 556.33	0.15
Ⅱ	第35～65天	0.246 18	95.98	1 741.60	0.22
Ⅲ	第66～96天	0.246 18	91.27	1 765.50	0.21
Ⅳ	第97～125天	0.246 18	99.81	1 774.21	0.23

2.3　污泥性能分析

2.3.1　MLSS、MLVSS变化

污泥性能变化见图5. 运行初期,反应器生物量较高,第5天,由于污泥生存环境骤变,微生物大量死亡,污泥流失现象严重. 反应运行第14天,MLSS、MLVSS大幅下降,分别为2 499,1 721 mg/L,随着微生物对环境的适应,MLSS、MLVSS略微增长,MLVSS/MLSS增长,厌氧氨氧化菌活性稳定,厌氧氨氧化菌开始增殖[16]. 在第40天,MLSS、MLVSS略下降,是由于实验周期的降低程度较大,微生物量略微受到冲击,但很快恢复到稳定值2 460,1 776 mg/L左右. 第Ⅲ、Ⅳ阶段初期,虽然实验周期降低,反应器负荷提高,但此时系统中已形成厌氧氨氧化颗粒污泥,可以抵抗一定程度的负荷冲击,并且实验周期的降低幅度较低,系统中MLSS、MLVSS变化程度较低,系统达到相对稳定的状态.

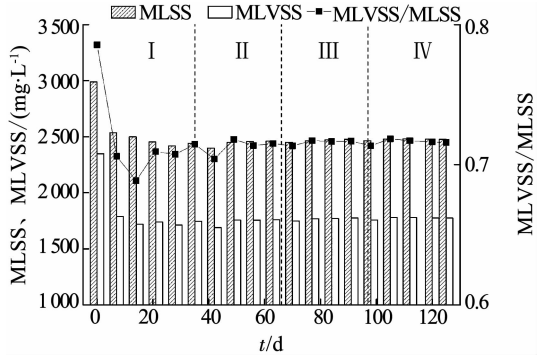


图5　污泥的MLSS、MLVSS以及MLSS/MLVSS变化

Fig.5　MLSS, MLVSS, and MLSS/MLVSS changes in sludge

2.3.2　污泥颗粒特性

污泥粒径及沉降性能变化见图6所示,研究初期,由于环境改变对系统冲击,厌氧氨氧化污泥生长受到抑制,同时,系统将沉降性能差的污泥排出,污泥形成颗粒速度缓慢,沉降性能差. 随着反应运行,污泥逐渐适应环境,厌氧氨氧化污泥充分利用基质,生长速度加快,平均粒径增大,SV_{30}开始降低,污泥沉降性能变好. 到第55天,颗粒平均粒径达到241 μm,SV_{30}降到7,厌氧氨氧化性能逐渐稳定呈上升趋势. 由图7可以看出,此时厌氧氨氧化污泥含有细胞色素C而呈现红色,厌氧氨氧化活性较好. 厌氧氨氧化颗粒污泥是以厌氧氨氧化菌为主,多种菌混合的复合体[17],污泥粒径在基质传递方面对AAOB颗粒污泥活性具有重要影响. 随着反应进行,较大粒径的颗粒污泥逐渐增多,第125天时,污泥平均粒径达到410 μm.

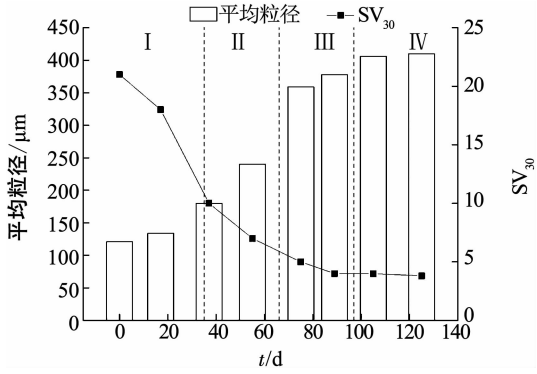
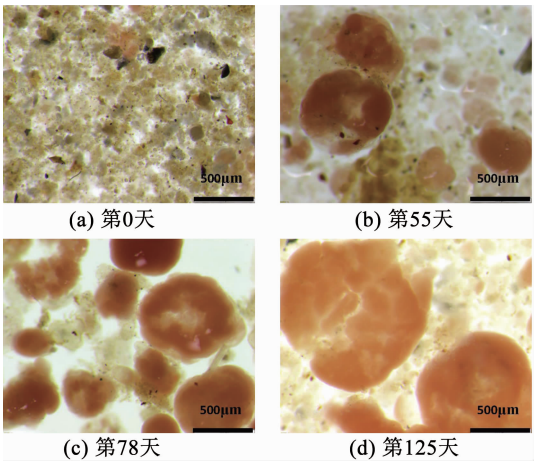


图6　污泥平均粒径及SV_{30}的变化

Fig.6　Average particle size of sludge and changes in SV_{30}

随着氮负荷的提高,反应器中观察到有颗粒污泥上浮现象,这是由于氮负荷升高使反应器中厌氧氨氧化菌的活性越来越高,反应产生大量N_2无法及时释放,在颗粒内部形成气囊或附于污泥表面,使颗粒污泥密度降低引发上浮[18],本研究颗粒上浮现象与Chongjian Tang等[19]研究一致. 由图7可看出,颗

粒污泥内部存在气囊，Chen 等[18]发现沉淀性能良好的颗粒污泥存在释放气体的通道，上浮的颗粒污泥没有释放气体的通道或者气体通道被大量的胞外聚合物 EPS 堵塞.



(a) 第0天　(b) 第55天　(c) 第78天　(d) 第125天

图 7　污泥形态的变化(4 倍物镜)

Fig. 7　Changes in sludge morphology (4 × objective)

2.4　污泥 EPS 及三维荧光分析

2.4.1　污泥 EPS 变化

污泥胞外聚合物 EPS 变化见图 8 所示，将污泥进行 EPS 提取，厌氧氨氧化污泥 EPS 主要成分为 PN. 研究初期，运行条件发生改变时，由于外界条件的变化，细菌产生胞外聚合物以抵抗外界的变化，PN 质量分数由 81 mg/g 到 160 mg/g 呈明显上升趋势，PN 与 PS 比由 1.33 到 2.71 明显升高. AAOB 颗粒污泥 EPS 中 PN 与 PS 比与颗粒污泥的稳定性有关[20]. 文献[21]表明，PN 与 PS 比较高的颗粒可能具有较差的结构和性能，随着污泥逐渐适应环境，EPS 处于缓慢增长，PN 质量分数由 170 mg/g 降低到 137 mg/g，PN 与 PS 比恢复稳定水平. 随着 AAOB 颗粒污泥逐渐形成，在Ⅱ ~ Ⅳ阶段，PN 质量分数提高，PS 质量分数稍微波动，PN 与 PS 比由 1.92 变化到 2.04 呈上升趋势. Yunman Liu 等[22]研究发现 EPS 中存在 AHLs(信号分子)，AHL 和 EPS 在促进活性污泥的活性和颗粒污泥形成方面具有一些共同的特征. 当达到阈值时，它可以调节微生物的基因表达，例如，胞外酶、表面活性剂、胞外多糖的产生[23]. EPS 质量分数和 PN 与 PS 比可能受 AHLs 的影响[24]，从而调节颗粒污泥的形成. 在Ⅱ ~ Ⅳ阶段，EPS 质量分数提高，可解释污泥上浮现象有可能是与 EPS 质量分数提高有关，PN 与 PS 比变高与杨明明等[25]发现颗粒粒径越大，PN 与 PS 比变高的结果一致.

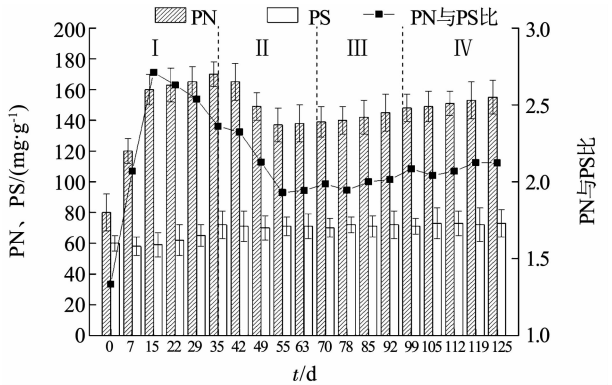


图 8　污泥胞外聚合物 PN、PS 以及 PN 与 PS 比变化

Fig. 8　PN, PS, and PN/PS changes in extracellular polymer of sludge

2.4.2　三维荧光分析

三维荧光光谱技术是通过在不同的激发波长上扫描发射荧光谱以获得激发 - 发射矩阵(EEM)，基于 EEM 数据构建三维立体图或等高线（指纹图）描绘监测对象特性. 本文取第 0，78，125 天的污泥进行三维荧光分析.

Hou 等[26]将有机物成分分成 5 个区域. 酪氨酸蛋白(E_x/E_m = 200 ~ 250/280 ~ 330 nm)、色氨酸蛋白(E_x/E_m = 200 ~ 250/330 ~ 380 nm)、富里酸(E_x/E_m = 200 ~ 250/ > 380 nm)、可溶性微生物产物(E_x/E_m = > 250/ < 380 nm)、腐殖酸(E_x/E_m = > 250/ > 380 nm).

由图 9 可知，测得 EPS 主要有 1 ~ 2 个峰. 根据五类分区可知，其为可溶性微生物产物和腐殖酸. 随着粒径的增大，AAOB 颗粒污泥 EPS 分泌的物质由可溶性微生物产物一种物质逐渐变为可溶性微生物产物和腐殖酸两种物质，且随着颗粒污泥逐渐形成，可溶性微生物产物峰的荧光值变大，说明可溶性微生物产物的产量变多. 文献[25]也发现随着粒径的增大，EPS 中蛋白组分增多，此结果与 2.4.1 节得出在后期厌氧氨氧化分泌的 EPS 质量分数呈上升趋势的结论一致.

利用 matlab2018b 软件，使用 DOMFlour 工具箱，采用 PARAFAC 法对厌氧氨氧化颗粒污泥的 EPS 有机成分进行分析，最终确定其有 4 种成分.

由于第 0，78 天的厌氧氨氧化污泥中 EPS 不全含有 4 种成分，第 125 天 4 种成分都有，将第 125 天 AAOB 颗粒污泥 EPS 中的成分进行展示，如图 10 所示.

根据有机成分的 5 个分区，第 1 种成分(E_x/E_m = 310/396 nm)、第 4 种成分(E_x/E_m = 280 ~ 300/360 ~ 380 nm)都为腐殖酸. 第 2 种成分(E_x/E_m = 330 ~ 350/386 ~ 440 nm)、第 3 种成分 E_x/E_m = 438/530 nm，这两种成分与冯瑛等[27]研究大致一致，分

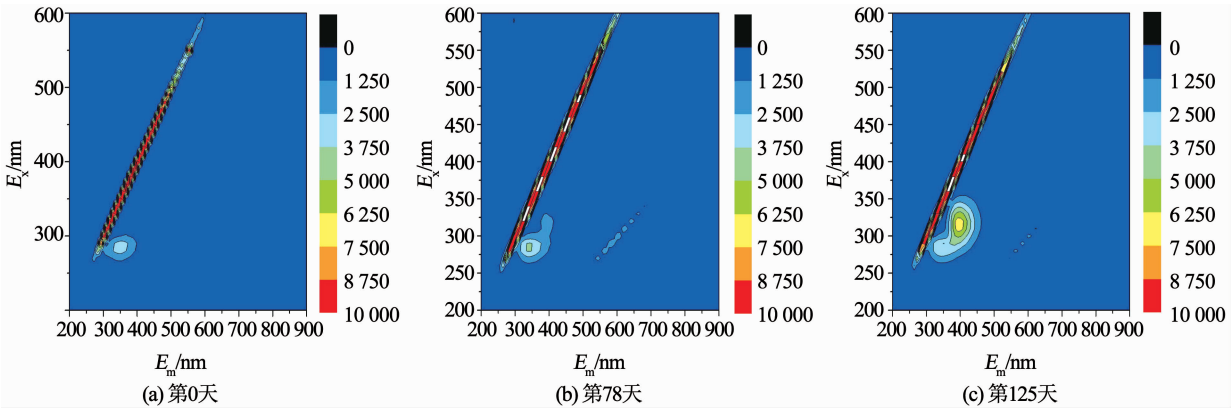


图 9 第 0,78,125 天 AAOB 颗粒污泥 EPS 的三维荧光图

Fig. 9 Three-dimensional fluorescence diagram of EPS of AAOB granular sludge on 0, the 78th, and the 125th day

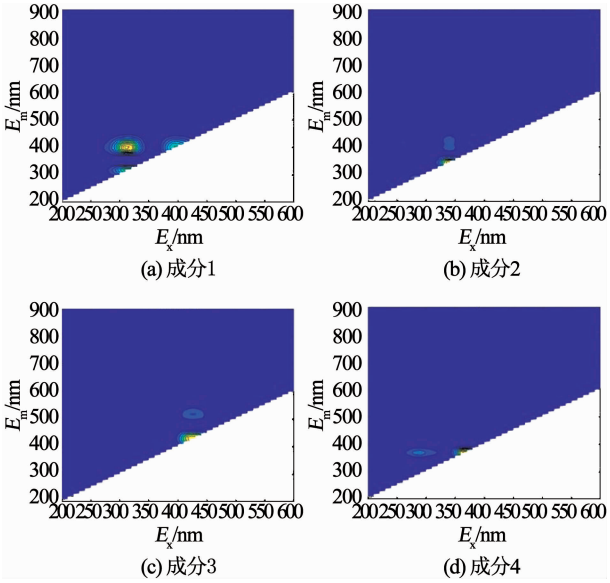


图 10 AAOB 颗粒污泥中 EPS 的 4 种有机物成分

Fig. 10 Four organic components of EPS in AAOB granular sludge

别为细菌代谢物辅酶 NADH 和核黄素. 辅酶 NADH 和核黄素这两种成分是微生物代谢的重要电子传递体,其荧光程度会在一定程度上反映厌氧氨氧化的代谢情况,为其运行提供参考[27-28].

3 结 论

1)常温低基质(NH_4^+ - N、NO_2^- - N 为(40 ± 10) mg/L)环境下,采用逐渐缩短实验周期的方法,氮负荷由 0.074 g/(L · d)提高到 0.204 g/(L · d),成功启动了 AAOB 颗粒污泥工艺.

2)采用 Grau second-orders 模型较好地表征在不同实验周期条件下的总氮去除率变化,采用 t 检验法 t 值为 $1.342\ 3 \times 10^{-5} < 1.637\ 7$,此动力学模型较好地表征 AAOB 颗粒污泥工艺的启动过程,基质去除速率常数 k_2 由 0.24 上升为 0.38,厌氧氨氧化性能提高并趋于稳定.

3)随着微生物对环境的适应,MLSS、MLVSS 逐渐稳定在 2 460,1 776 mg/L,沉降性能变好,污泥颜色逐渐趋于红褐色,最终平均粒径达到 410 μm.

4)PN 质量分数以及 PN 与 PS 比呈现先上升后趋于稳定的趋势,且 PN 质量分数以及 PN 与 PS 比随着粒径增大而变大,三维荧光峰的荧光值增大,有机成分变多,利用 PARAFAC 法分析可得有机成分由辅酶 NADH、核黄素以及腐殖酸组成.

参考文献

[1]张肖静, 李冬, 梁瑜海, 等. MBR-CANON 工艺处理生活污水的快速启动及群落变化[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2014, 46(4): 25
ZHANG Xiaojing, LI Dong, LIANG Yuhai, et al. Rapid start-up and community change of domestic sewage treated by MBR-CANON process[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2014, 46(4): 25. DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.2014.04.005

[2]唐崇俭. 厌氧氨氧化工艺特性与控制技术的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011
TANG Chongjian. Research on process characteristics and control technology of anaerobic ammonium oxidation [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011

[3]陈婷婷. 厌氧氨氧化工艺运行性能及微生物特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013
CHEN Tingting. Study on the performance and microbial characteristics of anaerobic ammonium oxidation process [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013

[4]GRAU P, DOHANYAS M, CHUDOBA J. Kinetics of multicomponent substrate removal by activated sludge[J]. Water Research, 1975, 9(7): 637. DOI: 10.1016/0043-1354(75)90169-4

[5]于德爽, 李伟刚, 李津. ASBR 反应器厌氧氨氧化脱氮Ⅰ:工艺特性与控制策略[J]. 中国环境科学, 2013, 33(12): 2176
YU Deshuang, LI Weigang, LI Jin. Anaerobicammonium oxidation and denitrification in ASBR reactor: Process characteristics and control strategy[J]. China Environmental Science, 2013, 33(12): 2176. DOI: 10.3969/j.issn.1000-6923.2013.12.009

[6]NI S, LEE P, SUNG S. The kinetics of nitrogen removal and biogas production in an anammox non-woven membrane reactor [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(15): 5767. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.02.074

[7]QIAO L, XU W, MAO S, et al. Study on the expanded culture and kinetics of anammox bacteria in the upper flow packed bed [J].

Science of the Total Environment, 2019, 650(1): 1173. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.404

[8] JIN R, ZHENG P. Kinetics of nitrogen removal in high rate anammox upflow filter[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(2): 652. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.016

[9] 张永辉，彭永臻，曾立云，等. 常温低基质厌氧氨氧化 ASBR 反应器的快速启动[J]. 工业水处理，2017，37(2)：43
ZHANG Yonghui, PENG Yongzhen, ZENG Liyun, et al. Quick start of normal temperature low matrix anaerobic ammonium oxidation ASBR reactor[J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(2): 43

[10] 唐鹏，于德爽，陈光辉，等. 厌氧氨氧化颗粒污泥快速培养及其抑制动力学[J]. 环境科学，2019(9)：1
TANG Peng, YU Deshuang, CHEN Guanghui, et al. Rapid culture of anaerobic ammonium oxide granular sludge and its inhibition kinetics[J]. Environmental Science, 2019(9): 1

[11] 王俊敏，王淑莹，张树军，等. 低基质条件下厌氧氨氧化生物膜和颗粒污泥脱氮性能对比研究[J]. 中南大学学报(自然科学版)，2012，43(6)：2454
WANG Junmin, WANG Shuying, ZHANG Shujun, et al. Comparative study on nitrogen removal performance of anaerobic ammonium oxidation biofilm and granular sludge under low matrix conditions[J]. Journal of Central South University: Natural Science Edition, 2012, 43(6): 2454

[12] VAN DE GRAAF M A D B. Autotrophic growth of anaerobic ammonium oxidation microorganism in a fluidized bed reactor[J]. Microbiology, 1996, 142(8): 2187. DOI: 10.1099/13500872-142-8-2187

[13] 鲍林林，赵建国，李晓凯，等. 常温低基质厌氧氨氧化反应器启动及其稳定性[J]. 环境工程学报，2013，7(3)：981
BAOLinlin, ZHAO Jianguo, LI Xiaokai, et al. Startup and stability of low temperature matrix anaerobic ammonium oxidation reactor at room temperature[J]. Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(3): 981

[14] 吕玮，张立秋，黄奕亮，等. 常温低基质下两种厌氧氨氧化反应器启动特性比较[J]. 中国给水排水，2019，35(3)：31
LÜ Wei, ZHANG Liqiu, HUANG Yiliang, et al. Comparison of starting characteristics of two anaerobic ammonium oxidation reactors under low temperature and normal matrix[J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(3): 31

[15] TOMAR S, GUPIA S K. Symbiosis of denitrification, anammox and anaerobic pathways: An innovative approach for confiscating the major bottlenecks of anammox process[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 355. DOI: 10.1016/j.cej.2016.12.053

[16] 李海玲，李冬，张杰，等. 调控温度和沉降时间实现 ANAMMOX 颗粒快速启动及其稳定运行[J]. 环境科学，2019，40(2)：837
LI Hailing, LI Dong, ZHANG Jie, et al. Rapid control of ANAMMOX particles and their stable operation by controlling temperature and settling time[J]. Environmental Science, 2019, 40(2): 837. DOI: 10.13227/j.hjkx.201807231

[17] 闾刚，李田，徐乐中，等. 基于不同接种污泥复合型厌氧氨氧化反应器的快速启动特征[J]. 环境科学，2017，38(10)：4324
LÜ Gang, LI Tian, XU Lezhong, et al. Quick start characteristics of anaerobic ammonium oxidation reactor based on different inoculated sludge[J]. Environmental Science, 2017, 38(10): 4324. DOI: 10.13227/j.hjkx.201704053

[18] CHEN J, JI Q, ZHENG P, et al. Floatation and control of granular sludge in a high-rate anammox reactor[J]. Water Research, 2010, 44(11): 3321. DOI: 10.1016/j.watres.2010.03.016

[19] TANG C, ZHENG P, WANG C, et al. Performance of high-loaded ANAMMOX UASB reactors containing granular sludge[J]. Water Research, 2011, 45(1): 135. DOI: 10.1016/j.watres.2010.08.018

[20] PUNAL A, BRAUCHI S, REYES J G, et al. Dynamics of extracellular polymeric substances in UASB and EGSB reactors treating medium and low concentrated wastewaters[J]. Water Science and Technology, 2003, 48(6): 41. DOI: 10.2166/wst.2003.0353

[21] 李冬，曹美忠，郭跃洲，等. 不同磷浓度下生物除磷颗粒系统的 COD 需求[J]. 环境科学，2018，39(7)：3247
LI Dong, CAO Meizhong, GUO Yuezhou, et al. COD requirements of biological phosphorus removal particle system under different phosphorus concentrations[J]. Environmental Science, 2018, 39(7): 3247. DOI: 10.13227/j.hjkx.201712198

[22] LIU Y, GUO J, LIAN J, et al. Effects of extracellular polymeric substances (EPS) and N-acyl-L-homoserine lactones (AHLs) on the activity of anammox biomass[J]. International Biodeteioration & Biodegradation, 2018, 129: 141. DOI: 10.1016/j.ibiod.2018.02.002

[23] VALLE A, BAILEY M J, WHITELEY A S, et al. N-acyl-L-homoserine lactones (AHLs) affect microbial community composition and function in activated sludge[J]. Environmental Microbiology, 2004, 6(4): 424. DOI: 10.1111/j.1462-2920.2004.00581.x

[24] TAN C H, KOH K S, XIE C, et al. The role of quorum sensing signaling in EPS production and the assembly of a sludge community into aerobic granules[J]. ISME Journal, 2014, 8(6): 1186. DOI: 10.1038/ismej.2013.240

[25] 杨明明，刘子涵，周杨，等. 厌氧氨氧化颗粒污泥 EPS 及其对污泥表面特性的影响[J]. 环境科学，2019，40(5)：2341
YANG Mingming, LIU Zihan, ZHOU Yang, et al. EPS of anaerobic ammonium oxide granular sludge and its effect on surface properties of sludge[J]. Environmental Science, 2019, 40(5): 2341. DOI: 10.13227/j.hjkx.201809149

[26] HOU X, LIU S, FENG Y. The autofluorescence characteristics of bacterial intracellular and extracellular substances during the operation of anammox reactor[J]. Scientific Reports, 2017, 7(39289). DOI: 10.1038/srep39289

[27] 冯瑛，李建启，赵云鹏，等. Ca. Brocadia 型厌氧氨氧化污泥胞外聚合物的荧光特性及来源探究[J]. 中国科技论文，2017，12(15)：1689
FENG Ying, LI Jianqi, ZHAO Yunpeng, et al. Fluorescence characteristics and sources of extracellular polymers of Ca. Brocadia anaerobic ammonium oxidation sludge[J]. Chinese Journal of Science and Technology, 2017, 12(15): 1689

[28] 梁瑜海. 不同污水处理工艺形式的自养脱氮性能及其微生物特征研究[D]. 北京：北京工业大学，2016
LIANG Yuhai. Study on autotrophic nitrogen removal performance and microbial characteristics of different wastewater treatment processes[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2016

(编辑　刘　彤)