

溶解氧对电极生物膜反硝化性能的影响

吕江维, 刘 佳, 沈 宏, 冯玉杰

(哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨, yujief@hit.edu.cn)

摘 要: 为确定溶解氧对电极生物膜反硝化性能的影响, 设计并运行了一套“电解-电极生物膜反应器”(ER&BER), 研究电化学反应器(ER)的电解电流强度对电极生物膜反应器(BER)进水溶解氧(DO)质量浓度及反应器内 DO 质量浓度梯度的影响. 结果表明, 电化学反应和微生物的呼吸共同影响 BER 中 DO 的消耗. 分别单独改变和连续改变 ER 系统内的电解电流, 测定 BER 系统内阴极区溶解氧质量浓度以及硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的去除情况. 研究发现, BER 系统阴极区溶解氧均低于 2 mg/L, 进水中溶解氧质量浓度提高使阴极区溶解氧也略有提高, 这对硝酸盐氮的去除没有明显影响, 而使亚硝酸盐氮积累略有增加. 通过透射电镜观察 DO 对生物膜上微生物生物相的影响, 初步发现 DO 质量浓度的变化会引起生物相的一些变化.

关键词: 溶解氧; 电极生物膜; 反硝化; 硝酸盐氮; 亚硝酸盐氮

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2011)02-0024-06

Influences of dissolved oxygen on denitrification abilities of biofilm – electrode system

LÜ Jiang-wei, LIU Jia, SHEN Hong, FENG Yu-jie

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China, yujief@hit.edu.cn)

Abstract: To study the influences of dissolved oxygen(DO) on denitrification ability of biofilm – electrode, a system consisting of electrolysis reactor and biofilm – electrode reactor was fabricated. The effects of electrolysis current of electrolysis reactor system on the DO content in influents and the DO grads in biofilm – electrode reactor were investigated. Results implied that both microbe respiration and electrochemistry had effects on DO consumption in biofilm – electrode reactor system. The DO, the removal of nitrate – N and the nitrite – N in the biofilm – electrode system were measured when the current in the electrolysis reactor was applied in continuous and batch changes. Although the DO in cathodes area had a little increasing with the increasing of DO in influent, the DO values were all below 2 mg/L. No evidence proves the influences of DO on nitrate removal but the negative influences might be obtained on nitrite accumulation. Some changes on microbial species of bio – film electrode were found at different DO concentrations by transmission electron microscopy micrographs.

Key words: DO(dissolved oxygen); biofilm – electrode; denitrification; nitrate – N; nitrite – N

以往大多数研究均认为几乎所有的反硝化细菌都属于兼性好氧菌^[1]. 只有在无分子氧的情况下, 它们才利用硝酸盐氮($\text{NO}_3^- - \text{N}$)或亚硝酸盐氮($\text{NO}_2^- - \text{N}$)进行呼吸. 如果反应器中存在溶解

氧, 即使质量浓度很低, 反硝化菌也会优先利用分子氧作为最终的电子受体进行呼吸, 从而抑制了反硝化细菌体内硝酸盐还原酶的合成, 阻碍了硝酸盐的还原^[2]. 然而 *pseudomonas spp.*, *alcaligenes faecalis* 及 *thiosphaera pantotropha* 等好氧反硝化细菌^[3-6]的发现冲破了这种传统认识. 这些细菌在有氧存在的条件下, 也能将 NO_3^- 或 NO_2^- 转化为氮气^[7-10]. 为了解释好氧反硝化过程, Robert-

收稿日期: 2009-11-23.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2004CB41850).

作者简介: 吕江维(1982—), 女, 博士研究生;

冯玉杰(1966—), 女, 教授, 博士生导师.

son^[11] 提出好氧反硝化是微生物可以同时利用氧气和 NO_3^- 的结果,他认为胞外转化和胞内同化是去除 NO_3^- 的两种机制. 当氧气的质量浓度较高时,好氧反硝化细菌倾向于胞内同化 NO_3^- . 氧气质量浓度降低,则大部分 NO_3^- 在细胞外被转化. Berks^[12] 等人则从电子传递和硝酸盐还原酶入手研究好氧反硝化. 他们指出,由于厌氧反硝化细菌需要利用硝酸盐呼吸产生的质子传动力来维持生长,厌氧反硝化与膜结合酶密切相关. 但在好氧反硝化中起主要作用的是周边原生质酶. 因为 DO 会阻止 NO_3^- 穿过原生质膜, NO_3^- 不能够到达膜结合酶的活性中心,这就抑制了膜结合酶的活性. 上述研究都是针对传统的生物反硝化过程^[13-16],就电极生物膜系统^[17-19] 这种新型的脱氮方法而言,有关溶解氧对反硝化性能影响的研究还不够深入. Sakaibara and Araki^[20] 认为,当基质中含有 DO 和 NO_3^- 时,在以无定形碳为阳极、锈钢为阴极的电极生物膜系统中,阳极首先会使碳氧化成 CO_2 ,从而中和了反硝化过程产生的碱度;而在阴极表面,由于氧的还原电位高于氢的还原电位,只有当 DO 被还原殆尽,即溶解氧质量浓度在电极表面为零,才能产生氢气. 也有研究认

为^[21],在电极生物膜反应器中,从阴极表面逸出的 H_2 能够为生物创造厌氧环境,从而保证反硝化的进行. 但是,电极生物膜系统中电极表面的电化学反应和生物化学反应是同时进行的,仅考虑电极反应过程是不完善的. 本文测定了电解反应器及生物膜反应器中阴极区 DO 的质量浓度梯度,并考察了不同 DO 下电极生物膜系统的反硝化性能.

1 实 验

1.1 生物膜培养

根据本实验室以往研究结果对 BER 系统中石墨阴极上的生物膜进行挂膜和培养.

1.2 电解-电极生物膜(ER&BER)反应系统

ER 电解系统中分别以泡沫镍和不锈钢板为阳极和阴极,反应器体积为 1.5 L,控制 ER 反应器电位,使得水在 ER 反应器内发生电解,产生氧气. BER 生物膜系统中电极材料采用石墨,体积为 2 L. ER 和 BER 系统与培养液之间以三通阀连接. 试验时,通过调节培养液和电解反应器的出口流量,控制进入 BER 系统的硝酸盐质量浓度和氧气的量(图 1).

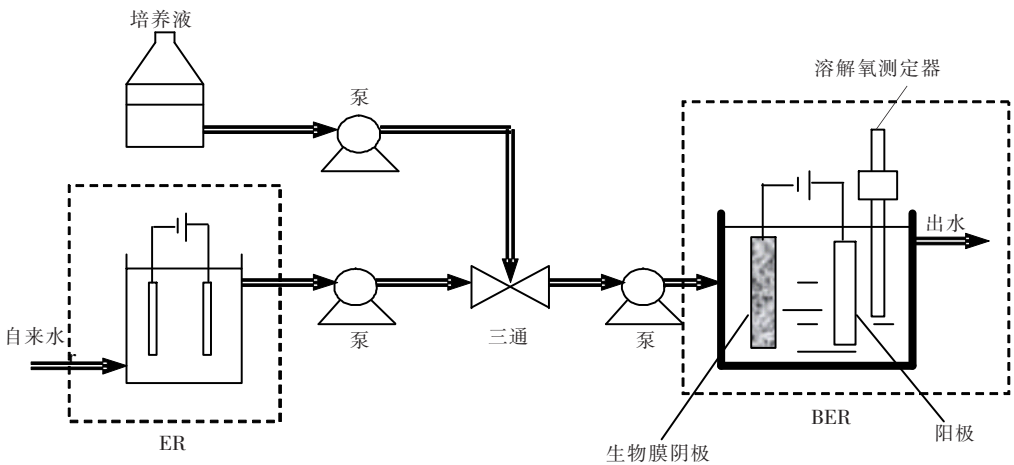


图 1 ER&BER 生物膜反应器示意图

1.3 不同溶解氧质量浓度下 BER 系统内 DO 质量浓度梯度的变化

采用连续进水方式,控制进入电解系统水的流速为 3 L/d 及电解系统电流为 150 mA. 在电解系统 DO 基本恒定均匀下(质量浓度保持在 6.80 ~ 6.90 mg/L),打开三通阀,含有较高溶解氧的 ER 出水与培养液在三通阀处混合,培养液内含 220 mg/L 的硝酸盐,流速亦为 3 L/d,混合后,BER 系统进水硝酸盐氮质量浓度为 110 mg/L,流速为 6 L/d. BER 系统的电流强度控制在 20 mA. 为监测 BER 系统内 DO 质量浓度变化,在 BER 反应器的

顶端设置了 8 个取样口,它们距阴极的距离依次为 8、14、35、56、77、98、119 和 150 mm. 系统稳定运行后,每隔 2 h 在取样口取样,测定 DO 质量浓度(图 2). 为了比较电化学法(即无生物膜影响)、生物膜法(即无电化学影响)和电极生物膜法工艺中溶解氧质量浓度变化及其规律,对上述 3 种系统中的 DO 质量浓度梯度均进行了测定.

1.4 BER 系统内反硝化过程中阴极区溶解氧 DO 的变化

为避免 BER 系统中阳极产生的氧气对阴极反应产生干扰,用石棉布将阴阳极隔开. BER 的

电流强度控制在 20 mA, 总的反应时间为 62 h, 整个反应过程中用磁力搅拌器使溶液混合均匀. ER 的电流强度先后调节为 0、50、150 mA, 每 2 h 测定一次阴极区 DO 质量浓度、出水的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度. 硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的测定均采用标准分光光度法.

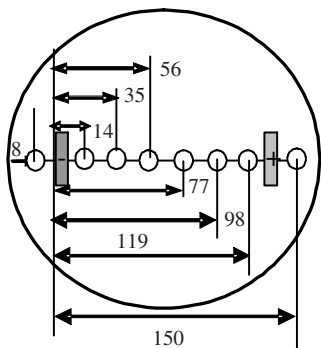


图2 系统溶解氧测定采样口示意图

2 结果和讨论

2.1 不同研究系统内 DO 质量浓度梯度的变化

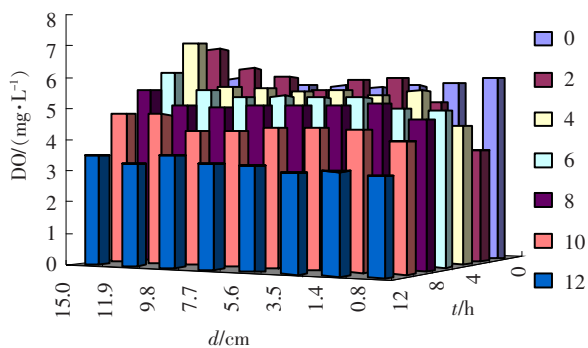
研究表明, 电解反应器、生物膜反应器和电极生物膜反应器中 DO 质量浓度梯度呈现不同的变化趋势(图3). 在 ER 系统电流强度为 150 mA 时, 经检测进入 BER 系统的溶解氧质量浓度保持在 6.80 ~ 6.90 mg/L. 在单纯电解过程中(图3(a)), 阴阳极之间 DO 质量浓度梯度的差值很小, 反硝化进行 12 h 后, DO 的平均值为 3.54 mg/L. 但在生物膜反应系统中(图3(b)), DO 下降得很快, 如反应 12 h 后, 离阴极表面 8 mm 处的 DO 质量浓度仅为 0.71 mg/L, 远低于 6.80 ~ 6.90 mg/L 的初始质量浓度, 这一结果说明阴极表面生物膜可能存在好氧呼吸过程, 致使阴极表面溶解氧质量浓度低于单纯电解过程.

与上述两种体系相比, 在电极生物膜反硝化过程中, 阴阳极之间的溶解氧质量浓度梯度最大(图3(c)). 反应 12 h 后, 阳极表面的 DO 质量浓度为 3.56 mg/L, 是 3 种研究系统中最高的, 但是阴极表面的 DO 质量浓度仅为 0.91 mg/L. 在电极生物膜系统中除了生物的呼吸作用, 阴极还会析出氢气. 因此, 上述结果应该是生物呼吸和氢气析出的共同作用结果.

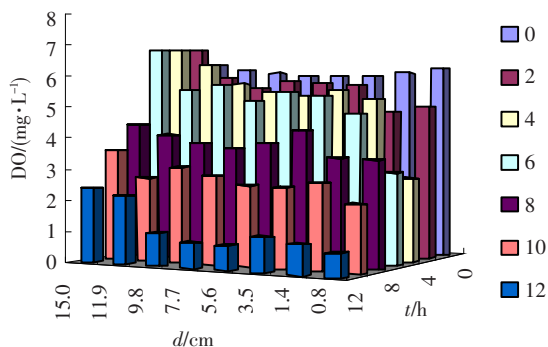
2.2 进水中不同溶解氧质量浓度对电极生物膜脱氮效果的影响

调节水电解池的外加电流强度分别为 0、50、150 mA, 以改变进水的溶解氧质量浓度. 每隔 2 h 测定一次 BER 系统内阴极区的溶解氧质量浓度和阴极出水的硝酸盐和亚硝酸盐质量浓度

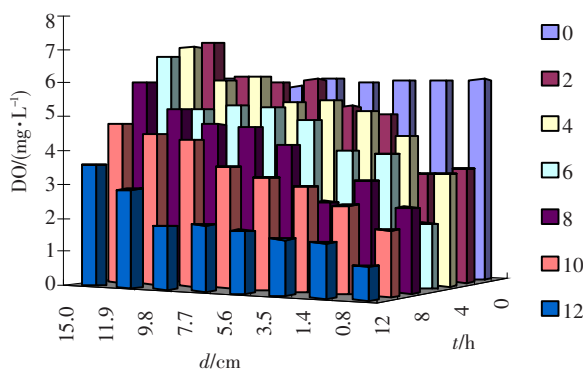
(图4).



(a) 电解系统



(b) 生物膜反硝化过程



(c) 电极生物膜反硝化过程

图3 不同反应时间反硝化系统中 DO 质量浓度梯度变化

ER 系统内电流强度的增大必然会使 BER 系统进水的溶解氧质量浓度增加, 经检测进入电极生物膜反应器的溶解氧质量浓度分别为 5.54 mg/L ($I = 0$ mA)、6.18 mg/L ($I = 50$ mA) 和 6.71 mg/L ($I = 150$ mA). 由图4可以看出, 电极生物膜反应器阴极区的溶解氧质量浓度也略有不同, 基本上与进水中的溶解氧质量浓度变化趋势一致. 但溶解氧质量浓度的变化对硝酸盐氮降解的影响并不明显, 当 ER 系统电流为 0 和 50 mA 时, BER 系统出水的硝酸盐氮质量浓度均低于 3 mg/L; ER 系统电流为 150 mA 时, BER 系统出水硝酸盐氮质量浓度稍高, 但也低于 7 mg/L.

溶解氧质量浓度对亚硝酸盐的积累情况也有一定的影响. 当充氧电流为 50 mA 时, 亚硝酸盐氮的累积最高值为 0.65 mg/L. 但经接近 60 h 反

硝化后,其质量浓度可以降到 0.03 mg/L 左右.但在 150 mA 充氧电流条件下,反应约 60 h,亚硝酸盐的出水平均质量浓度为 0.23 mg/L 左右,比不充氧的自然条件高出 0.1 mg/L.说明溶解氧的存在对亚硝酸盐的反硝化过程影响较为明显.

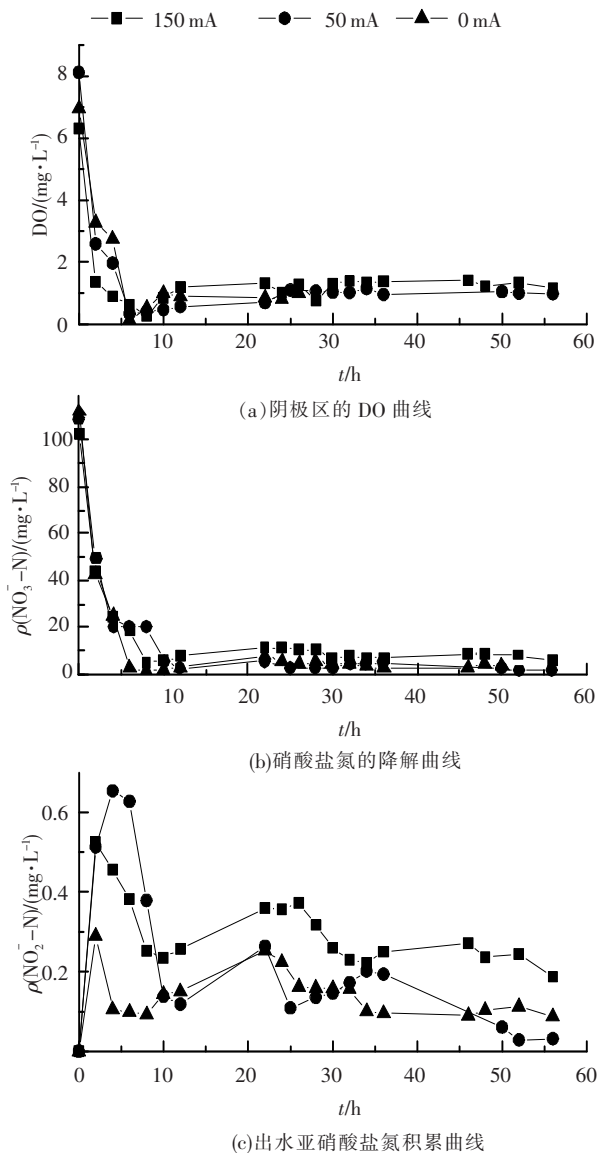


图 4 不同供氧质量浓度下电极生物膜系统的变化

2.3 连续改变进水溶解氧质量浓度对电极生物膜脱氮的影响

反应器中硝酸盐氮的初始质量浓度为 110 mg/L,使电极生物膜在不充氧的自然条件下反应,电流强度为 20 mA. 分别在反应进行了 23 h 和 47 h 时,将 ER 系统的电流强度先后变化为 50 mA 和 150 mA,总反应时间为 61 h. 每隔 2 h 测一次阴极区的溶解氧质量浓度、出水的硝酸盐质量浓度和亚硝酸盐质量浓度. 实验结果见图 5.

ER 系统电流强度每改变一次,都会使电解生物膜反应器阴极区的溶解氧质量浓度出现小幅度的增长(图 5(a)),出水的硝酸盐氮的质量浓度也

有所增加,但峰值均小于 2 mg/L. 但阴极区溶解氧质量浓度和出水硝酸盐氮的质量浓度很快又恢复到较低水平(图 5(a)和(b)),反应 55 h 后,电极生物膜反应器的出水质量浓度稳定在1.0 mg/L左右. 连续增加溶解氧的质量浓度对出水亚硝酸盐氮的积累影响不大,其值始终小于0.3 mg/L,远小于美国饮用水标准规定的 1 mg/L.

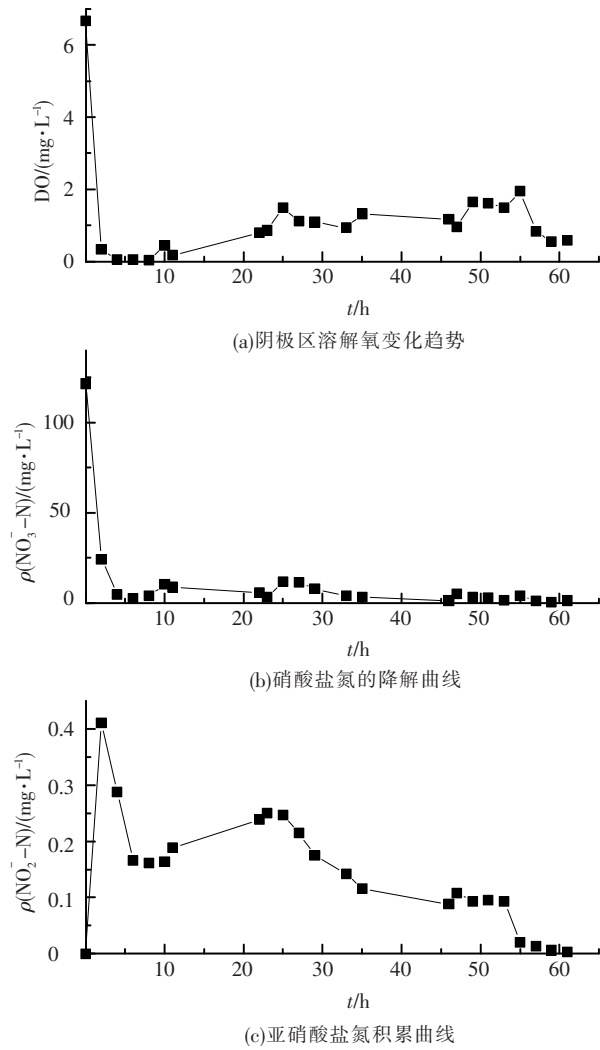


图 5 连续改变进水溶解氧质量浓度时电极生物膜系统的变化

3 溶解氧对电极生物膜上生物相变化的影响

分别在 ER 系统充氧电流为 0 mA 和 150 mA 条件下,对生长在生物膜上的微生物相进行透射电镜观察,结果见图 6. 氧之前,微生物的种类比较丰富,其中 0.3 ~2.0 μm 杆菌的数量最多. 此外还生长着大量的球菌和弧形菌(图 6(a)). 电极生物膜系统提供额外的溶解氧后(充氧电流为150 mA),从 TEM 图像上观察到了一些生物相的改变(图 6(b)),虽然杆菌依然是优势菌种,但是其平均长度

仅为 $0.5\ \mu\text{m}$ 。这表明在溶解氧质量浓度较高的环境下,短杆菌的生长最为旺盛。同时,溶解氧质量浓度的提高使得直径在 $100\sim 200\ \text{nm}$ 的微球菌大量

繁殖。而在未充氧时观察到的生长于电极生物膜上的弧菌,在充氧条件下并未观察到。

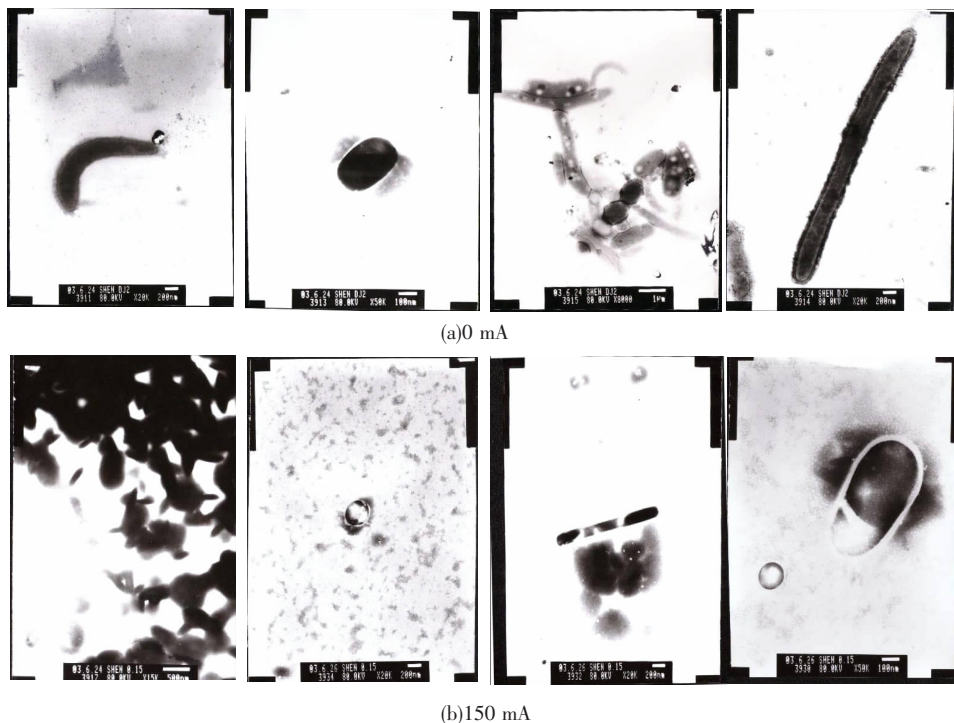


图6 电极生物膜系统生物相分析

4 结 论

1)在电极生物膜反硝化系统中,电化学反应和微生物的好氧呼吸共同影响着 DO 的消耗,其中微生物的影响较大。

2)在 BER 系统中,未发现 DO 质量浓度变化对硝酸盐氮去除的明显影响,过高的 DO 质量浓度会增加亚硝酸盐氮的积累。

3)DO 质量浓度变化时,TEM 观察发现电极生物膜上的生物相发生一些变化。

参考文献:

- [1] MCKENNEY D J, DRURY C F, WANG S W. Effects of oxygen on denitrification inhibition, repression, and derepression in soil columns[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2001, 65 (1): 126 - 132.
- [2] ZUMFT W G. The prokaryotes: a handbook on the biology of bacteria: ecophysiology isolation identification applications[M]. 2nd ed. New York: Springer - Verlag, 1992:33 - 45.
- [3] SU J J, LIU B Y, LIU C Y. Comparison of aerobic denitrification under high oxygen atmosphere by *Thiosphaera pantotropha* ATCC 35512 and *Pseudomonas stutzeri* SU2 newly isolated from the activated sludge of a piggery wastewater treatment system[J]. *J Appl Mi-*

crobiol, 2001, 90(3):457 - 462.

- [4] ROBERTSON L A, KUENEN J G. Aerobic denitrification: a controversy revived [J]. *Arch Microbiol*, 1984, 139(5):351 - 354.
- [5] TAKAYA N, CATALAN - SAKAIRI M A B, SAKAGUCHI Y, *et al.* Aerobic denitrifying bacteria that produce low levels of nitrous oxide [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, 69 (6): 3152 - 3157.
- [6] ROBERTSON L A, KUENEN J G. Nitrogen removal from water and waste [C]//*Microbiol Control of Pollution*. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.
- [7] GUPTA A B. *Thiosphaera pantotropha* a sulphur bacterium capable of simultaneous heterotrophic nitrification and aerobic denitrification [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1997, 21(8): 589 - 595.
- [8] GUPTA A B, GUPTA S K. Simultaneous carbon and nitrogen removal in a mixed culture aerobic RBC biofilm [J]. *Wat Res*, 1999, 33(2): 555 - 561.
- [9] KSHIRSAGAR M, GUPTA A B, GUPTA S K. Aerobic denitrification studies on activated sludge mixed with *thiosphaera pantotropha* [J]. *Environ Technol*, 1994, 16 (1): 35 - 43.
- [10] WAN Junfeng, SPERANDIO M. Possible role of denitrification on aerobic granular sludge formation in sequencing batch reactor [J]. *Chemosphere*,

- 2009, 75 (2): 220 – 227.
- [11] ROBERTSON L A, NEIL van E W J, TORREMAN R A M, *et al.* Simultaneous nitrification and denitrification in aerobic chemostat cultures of thiosphaera pantotropha[J]. Appl Environ Microbiol, 1988, 54 (11): 2812 – 2818.
- [12] BERKS B C, FERGUSON S J, MOIR J W B, *et al.* Enzymes and associated electron transport systems that catalyse the respiratory reduction of nitrogen oxides and oxyanions [J]. Biochim Biophys Acta, 1995, 1232(3): 97 – 173.
- [13] KIM M, JEONG S Y, YOON S J, *et al.* Aerobic denitrification of pseudomonas putida AD – 21 at different C/N ratios[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2008, 106(5): 498 – 502.
- [14] HUANG H K, TSENG S K. Nitrate reduction by citrobacter diversus under aerobic environment[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2001, 55(1): 90 – 94.
- [15] VANDENBOHEDE A, LOUWYCK A, LEBBE L. Identification and reliability of microbial aerobic respiration and denitrification kinetics using a single – well push – pull field test[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2008, 95(1/2): 42 – 56.
- [16] BAEK S H, YIN C R, LEE S T. Aerobic nitrate respiration by a newly isolated phenol – degrading bacterium, alcaligenes strain P5 [J]. Biotechnology Letters, 2001, 23(8): 627 – 630.
- [17] WATANABE T, KURODA M, PROSNANSKY M. Comparative study on the bio – electrochemical denitrification equipped with a multi – electrode system [J]. Water Science & Technology, 2005, 52(10/11): 479 – 485.
- [18] PARK H I, KIM J S, KIM D K, *et al.* Nitrate – reducing bacterial community in a biofilm – electrode reactor [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2006, 39(3): 453 – 458.
- [19] ZHANG X N, HUANG W M, WANG X, *et al.* Feasibility and advantage of biofilm – electrode reactor for phenol degradation[J]. Journal of Environmental Sciences – China, 2009, 21(9): 1181 – 1185.
- [20] SAKAKIBARA Y, ARAKI K, WATANABE T, *et al.* The denitrification and neutralization performance of an electrochemically activated biofilm reactor used to treat nitrate – contaminated groundwater [J]. Wat Sci Tech, 1997, 36(1): 61 – 68.
- [21] ISLAM S, FLORA J R V, SUIDAN M T, *et al.* Enhancement and control of denitrification using a biofilm – electrode reactor [C]//Proceedings of the 1993 Water Environment Federation Conference. Anaheim: [s. n.], 1993.

(编辑 刘 彤)

(上接第 18 页)

- [5] COURT A B, KOWALSKY M J. Performance-based engineering of buildings: a displacement design approach [R]. Maui, Hawaii: SEAOC, 1996.
- [6] WALLACE J W. Seismic design of RC structural walls: new code format; applications [J]. Journal of Structural Engineering, ASCE, 1995, 121(1): 75 – 100.
- [7] WIGHT G D, KOWALSKY M J, INGHAM J M. Direct displacement-based seismic design of unbonded post-tensioned masonry walls [J]. ACI Structural Journal, 2007, 104(5): 560 – 569.
- [8] PRIESTLEY M J. Direct displacement-based design of precast/prestressed concrete buildings [J]. ACI Journal, 2002, 47(6): 66 – 79.
- [9] PRIESTLEY M J, KOWALSKY M J. Direct displacement-based seismic design of concrete buildings [J]. Bulletin of the New Zealand National Society for Earthquake Engineering, 2000, 33(4): 421 – 444.
- [10] LIN Yuyuan, CHANG Kuochun, CHEN Changyu. Direct displacement-based design for seismic retrofit of existing buildings using nonlinear viscous dampers [J]. Bull Earthquake Engineering, 2008, 6: 535 – 552.
- [11] LIN Y Y, TSAI M H, HWANG J S, *et al.* Direct displacement-based design for building with passive energy dissipation systems [J]. Engineering Structures, 2003, 25 (1): 25 – 37.
- [12] JARA M, CASASB J R. A direct displacement-based method for the seismic design of bridges on bi-linear isolation devices [J]. Engineering Structures, 2006, 28 (6): 869 – 879.
- [13] 吴波, 李艺华. 直接基于位移可靠度的抗震设计方法中目标位移代表值的确定[J]. 地震工程与工程振动, 2002, 22(6): 44 – 51.
- [14] CHOPRA A K, GOEL R K. Direct displacement-based design: use of inelastic design spectra versus elastic design spectra [J]. Earthquake Spectra, 2001, 17(1): 47 – 65.
- [15] CHOPRA A K, GOEL R K. Capacity-demand-diagram methods for estimating seismic deformation of inelastic structures: SDF systems [C]. The National Science Foundation of America; US-Japan Cooperative Research in Urban Earthquake Disaster Mitigation, 1999: 1 – 65.

(编辑 魏希柱)