

文章编号: 1004 - 7271(2007)02 - 0192 - 04

· 研究简报 ·

苯酚对废水生物硝化过程的抑制

李娟英¹, 彭自然¹, 赵庆祥²

(1. 上海水产大学生命学院, 上海 200090 ;
2. 华东理工大学资源与环境学院, 上海 200237)

摘要: 由于硝化细菌对水产养殖水质可以起到明显调节作用, 近年来在水产养殖领域的应用日益广泛。但废水中有毒有害物质的存在常常会导致硝化细菌的活性受到严重抑制, 从而严重影响养殖水体及水产品的质量。本文利用富集培养的硝化污泥研究了苯酚对生物硝化过程的抑制效应。结果表明, 苯酚对氨氮生物硝化过程的抑制属于非竞争性抑制, 抑制常数 K_1 和 EC_{50} 均为 2.61 mg/L。泥龄相同的条件下, 有苯酚抑制剂存在时氨氮的出水浓度高于无抑制情况, 且苯酚浓度越高, 氨氮出水浓度也越大; 而达到相同的氨氮出水浓度, 抑制剂存在条件下的泥龄大于无抑制条件, 且抑制程度越高, 所需泥龄越长。

关键词: 硝化; 苯酚; 抑制

中图分类号: X 505 文献标识码: A

Study on phenol inhibition on nitrification

LI Juan-ying¹, PENG Zi-ran¹, ZHAO Qing-xiang²

(1. College of Aqua-life Science and Technology, Shanghai Fisheries University, Shanghai 200090, China;
2. Dept. of Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Nitrifying bacteria, being obviously helpful to improve water quality, has been widely used in aquaculture in recent years. But the harmful substances in wastewater might seriously inhibit the activity of nitrifying bacteria, and have a strong impact on the quality of water and aquatic products. Phenol inhibition on nitrification with enriched nitrifying bacteria was studied in this paper. The results indicated that the inhibition type of phenol on nitrification was non-competitive. The inhibition constant (K_1) was equal to EC_{50} , and both were 2.61 mg/L. The effluent ammonia in the presence of phenol was higher than that of no inhibitor under the condition of the same Sludge retention time (SRT), and the higher the phenol concentration was, the higher the effluent ammonia was. The SRT of nitrifying bacteria in the presence of phenol was longer than that of no inhibitor to achieve the same effluent ammonia, and the higher the phenol concentration was, the longer the SRT was.

Key words: nitrification; phenol; inhibition

近些年来, 经连续培养提纯的优质硝化细菌被逐渐应用到水产养殖领域中, 对调节水质起到明显作用。但硝化细菌是一类对环境条件(如温度、pH、碱度、有机物和 DO 等)非常敏感的种群。相对于前

收稿日期: 2006-02-23

基金项目: 上海水产大学博士科研启动基金(05-215); 上海高校优秀青年教师专项基金; 国家自然科学基金项目(20077007)

作者简介: 李娟英(1978-), 女, 河北邯郸人, 讲师, 博士, 主要从事水污染控制方面的研究。Tel: 13371935020, E-mail: jyli@shfu.edu.cn

述研究较多的环境条件而言,有毒有害物质对硝化过程的影响研究较少,但是研究发现,有毒有害物质的存在会导致一些生物硝化系统在运行中却经常会有不稳定的情况发生,如出现亚硝态氮的累积,从而严重影响水体及水产品的质量^[1,2]。这主要是由于水中的有毒有害物质(包括有机物和重金属)都会对硝化过程产生抑制,其持续作用导致硝化效率不断下降直至消失。因此为了确保生物硝化过程的有效正常运行,有必要对有毒有害物质对硝化作用的抑制效应和抑制规律进行深入的研究,从而为养殖废水生物硝化工艺的合理设计与稳定运行提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 硝化污泥的富集培养

接种污泥取自某城市污水处理厂 A/O 工艺中 O 段,经沉降、清洗、粗滤后进行富集培养。培养器有效容积为 6 L,混合液曝气 22 h,沉降 2 h 后,以虹吸法排出 4 L 上清液,再加入等量培养基。反应器中培养基成分见表 1^[3]。所用化学药品均为分析纯。

表 1 硝化细菌富集培养基

Tab. 1 Enrichment culture medium of nitrifying bacteria

成分	NH ₄ HCO ₃	NaCl	MgSO ₄ · 7H ₂ O	Na ₃ PO ₄	FeSO ₄ · 7H ₂ O	CaCl ₂	KCl	NaHCO ₃
质量浓度/(mg/L)	1 000	80	17.55	100	2.5	25	40	1 000

菌种富集培养过程中,DO 维持在 4.0 mg/L 左右,温度 25 ± 1 °C,并严格控制 pH 值在 7.5 ~ 8.5 之间。培养 60 d 后,再取出硝化污泥供实验。

1.2 实验方法

取具有良好硝化作用的活性污泥为种污泥,设计了一组能够控制温度、pH 值、溶解氧等条件的间歇生化反应器进行试验。控制起始氨氮浓度、污泥浓度和反应时间,测定污泥浓度和好氧条件下反应过程中氨氮浓度变化,并利用 origin 6.0 计算该过程不同氨氮浓度条件下的硝化速率,并确定苯酚对不同硝化污泥的抑制特性。实验过程中温度保持在 20 ± 1 °C, pH 为 8.0 左右,水中的 DO 保持在 5.0 mg/L 以上。

1.3 分析测定方法

氨氮和苯酚的测定分别采用纳氏试剂分光光度法和 4-氨基安替比林直接分光光度法^[4]。

2 结果

2.1 无抑制剂存在下的硝化动力学

氨氮生物硝化过程中,碱度和 DO 充足的条件下,硝化速率主要受氨氮浓度的影响。本实验采用富集培养的硝化污泥对不同浓度氨氮的硝化速率做了一系列间歇实验,硝化动力学方程的模拟结果为 $V = \frac{1.29 \cdot [\text{NH}_3 - \text{N}]}{(4.51 + [\text{NH}_3 - \text{N}])}$ 。由此可见,浓度由低到高的完整的氨氮硝化动力学可以用 Monod 方程表示,且最大比基质利用速率 V_{\max} 和半饱和常数 K_s 值与实际水处理中硝化细菌的值比较接近($V_{\max} = 0.23 \sim 3.9 \text{ d}^{-1}$, $K_s = 0.2 \sim 5 \text{ mg/L}$)^[5,6]。说明本实验富集培养的硝化污泥具有良好的硝化特性。

2.2 苯酚对硝化过程的抑制

用实验室富集培养的硝化污泥在不同苯酚浓度条件下对氨氮的硝化做了一系列间歇实验。不同浓度苯酚对硝化过程抑制的模拟结果如图 1 所示。(由于实验过程中苯酚浓度的变化小于 5%,故在数据处理中忽略苯酚浓度的变化,以初始浓度计算)。不同苯酚浓度条件下的动力学参数以及抑制率的模

拟结果列于表2中。

表2 不同浓度苯酚的硝化抑制模拟结果

Tab.2 Simulated results of phenol inhibition on nitrifying bacteria

苯酚浓度 C_1 (mg/L)	$V_{l,max}$ (d^{-1})	K_s (mg/L)	抑制率* (%)
0	1.29	4.51	0
0.91	0.93	4.61	29
1.63	0.81	4.45	37
2.35	0.67	4.41	48
3.23	0.59	4.63	54
4.72	0.45	4.54	65

*: 抑制率 = 加苯酚时的 $V_{l,max}$ / 未加苯酚时的 V_{max}

由图1和表2可以看出,随着苯酚浓度从0增加4.72 mg/L,氨氮硝化的 $V_{l,max}$ (不同抑制剂浓度下的最大比基质利用速率)随之下降,从 $1.29 d^{-1}$ 下降到 $0.45 d^{-1}$,苯酚对最大比基质利用速率的抑制率也从0增加到65%。但随着苯酚浓度增加, $V_{l,max}$ 值的减小,半饱和常数 K_s 值却变化不大,始终在 $4.41 \sim 4.63 mg/L$ 左右(表2),即苯酚对硝化污泥抑制的特点是:随着抑制剂浓度增加,最大比基质利用速率值下降,但半饱和常数 K_s 值基本不变。这与非竞争性抑制的特点是一致的^[7],所以苯酚对这两种硝化细菌的抑制均为非竞争性抑制,即使增大底物即 NH_3-N 的浓度也不能减弱抑制剂的影响。苯酚对氨氮生物硝化过程抑制的非竞争性抑制方程为:

$$V = \frac{1.29 \cdot [NH_3 - N]}{(1 + \frac{C_1}{2.56})(4.51 + [NH_3 - N])}$$

3 讨论

3.1 苯酚对硝化细菌的抑制特性

由非竞争性抑制的动力学关系: $\frac{1}{V_{l,max}} = \frac{1}{V_{max}} + \frac{1}{V_{max}K_1}C_1$

据抑制剂浓度和比基质利用速率(数据见表2)的关系作图得到关系式 $Y = 0.297X + 0.777$ 。根据关系式中的斜率和截距即可求得抑制常数 K_1 的值为 $2.56 mg/L$ 。

由非竞争性抑制的特点知,抑制常数 K_1 等于 EC_{50} 。因此苯酚对氨氮生物硝化过程抑制的抑制常数 K_1 和 EC_{50} 均为 $2.56 mg/L$,这与文献^[8,9]报道值基本一致。

3.2 有抑制剂存在时泥龄对出水氨氮浓度的影响

受有毒物质抑制的硝化污泥活性会有所下降,从而导致最大比基质利用速率和最大比增殖速率都会有所下降,此时硝化效率也会相应地受到影响。如果想要保证出水氨氮继续能够满足排放要求,就需要增加硝化污泥的泥龄。对于连续运行的完全混合式反应器(CSTR),污泥龄与基质利用速率 q 和污泥衰减速率 b 的关系如下所示^[10]:

$$\frac{1}{\theta} = Y \cdot q - b \text{ 或 } \theta = \frac{1}{Y \cdot q - b}$$

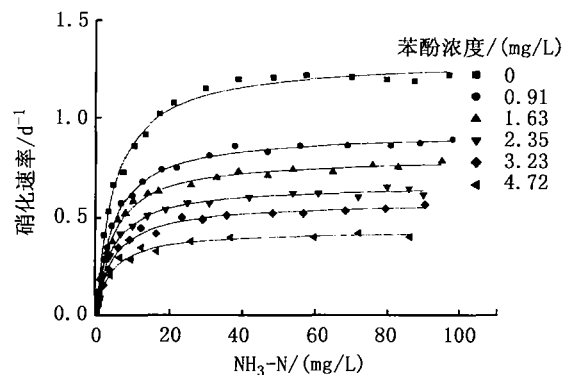


图1 不同浓度苯酚对硝化过程的抑制影响
Fig.1 Nitrification rate at different phenol concentrations

若产率系数 Y 和衰减系数 b 的值分别设定为 $0.15 \text{ g VSS/g NH}_3 - \text{N}$ 和 0.05 d^{-1} , 则抑制剂苯酚存在时污泥泥龄的表达式如下所示:

$$\theta = \frac{1}{\frac{1.29 \cdot [\text{NH}_3 - \text{N}]}{(1 + \frac{C_1}{2.56})(4.51 + [\text{NH}_3 - \text{N}])} - 0.05}$$

根据上式可以绘制出不同苯酚浓度条件下不同污泥的泥龄与出水氨氮浓度的关系如图 3 所示。由图可知,泥龄相同的条件下,有苯酚抑制剂存在时氨氮的出水浓度高于无抑制情况,且苯酚浓度越高,氨氮出水浓度也越大。SRT = 20 d,无抑制剂时出水氨氮浓度为 4.8 mg/L ,硝化受到 25% 抑制时出水氨氮浓度上升为 9.5 mg/L ,而在 50% 和 60% 抑制率时几乎没有任何硝化效果。另外,在苯酚抑制剂存在的条件下,若达到相同的出水氨氮浓度,硝化污泥的泥龄需要有所增加。如出水 $\text{NH}_3 - \text{N} = 15 \text{ mg/L}$ 时,硝化抑制率分别为 0、25%、50% 和 60% 所需的泥龄分别为 10 d、16 d、41 d 和 100 d,即 $\text{SRT}_0 : \text{SRT}_{25\%} : \text{SRT}_{50\%} : \text{SRT}_{60\%} = 1 : 1.6 : 4.1 : 10$ 。因此,泥龄相同的条件下,有苯酚抑制剂存在时氨氮的出水浓度高于无抑制情况,且苯酚浓度越高,氨氮出水浓度也越大;而达到相同的氨氮出水浓度,苯酚抑制条件下泥龄大于无抑制情况,且抑制程度越高,所需泥龄越长。这对实际养殖废水处理的工艺设计和运行调控具有重要的理论指导意义。

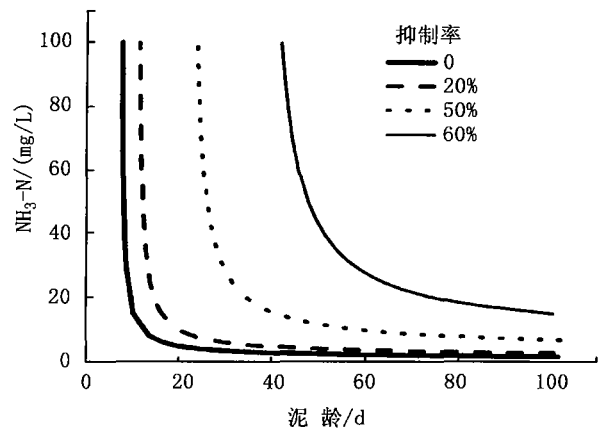


图 2 苯酚存在时泥龄对出水氨氮浓度的影响

Fig. 2 Effect of Phenol inhibition on SRT and effluent ammonia

参考文献:

- [1] Camilla G, Gunnell D. Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of nitrosomonas and nitrobacter[J]. Wat Res, 2001, 35(2):433-440.
- [2] 彭自然, 臧维玲, 高杨, 等. 氨和亚硝酸盐对凡纳滨对虾幼虾的毒性影响[J]. 上海水产大学学报, 2004, 13(3):274-278.
- [3] 张明. 硝化细菌应用技术研究[D]. 华东师范大学博士论文, 2003: 34-35.
- [4] 国家环保局编. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [5] George T, Franklin L B. Wastewater Engineering Treatment, Disposal and Reuse[M]. New York: McGraw-Hill Publishing Company, 1993.
- [6] Zhu S M, Chen S L. An experimental study on nitrification biofilm performances using a series reactor system[J]. Aqua Eng, 1999, 20(2):245-259.
- [7] 戚以政, 汪叔雄. 生化反应动力学与反应器[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [8] Neufeld R D, Hill A J, Adekoya D O. Phenol and free ammonia inhibition to nitrosomonas activity [J]. Wat Res, 1980, 14(12):1695-1703.
- [9] Strotmann U J, Heike E. The toxicity of substituted phenols in the nitrification inhibition test and luminescent bacteria test [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1995, 30:269-273.
- [10] 姜文卓, 朱光(译). 工业废水的活性污泥处理法[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1997.