



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201902025

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

苑宏英, 王雪, 李原玲, 等. 碳氮比对低温投加介体生物反硝化脱氮的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(1): 60-67.

YUAN Hongying, WANG Xue, LI Yuanling, et al. Effect of carbon-nitrogen ratio on biological denitrification with redox mediator addition at low temperature[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(1): 60-67.

## 碳氮比对低温投加介体生物反硝化脱氮的影响

苑宏英<sup>1,2,\*</sup>, 王雪<sup>1,2</sup>, 李原玲<sup>1,2</sup>, 李琦<sup>1,2</sup>, 张小亚<sup>1,2</sup>, 何旭东<sup>1,2</sup>

1. 天津城建大学环境与市政工程学院, 天津 300384

2. 天津市水质科学与技术重点实验室, 天津 300384

第一作者: 苑宏英(1974—), 女, 博士, 教授。研究方向: 污水、污泥处理及资源化。E-mail: [yuanhy-00@163.com](mailto:yuanhy-00@163.com)

\*通信作者

**摘要** 污水的生物脱氮效果受低温抑制, 投加氧化还原介体有利于反硝化过程。采用规格相同的序批式反应器, 使用人工配制硝酸盐废水和经过驯化的活性污泥, 考察了不同碳源浓度(碳氮比)对低温(10 ℃)投加氧化还原介体 1,2-萘醌-4-磺酸(NQS)污水生物反硝化脱氮过程的影响。结果表明: 当碳源浓度(以 COD 计)为 150~400 mg·L<sup>-1</sup> (碳氮比为 1.8~4.7)时, 脱氮效率随碳氮比的升高而升高; 当碳源浓度为 400~550 mg·L<sup>-1</sup> (碳氮比为 4.7~6.5)时, 脱氮效率随着碳氮比的升高而降低; 当碳源浓度为 400 mg·L<sup>-1</sup> (碳氮比为 4.7)左右时效果最好, 总氮去除率最高为 64.7%。对于脱氮速率, 介体强化脱氮速率随着碳氮比的升高而升高。同时, 探讨了投加介体污水生物反硝化脱氮的机理, 发现投加介体降低了体系的氧化还原电位(ORP), 有利于反硝化脱氮反应的进行。

**关键词** 低温; 碳源浓度; 碳氮比; 介体; 生物反硝化脱氮

《2017 中国环境状况公报》显示, 以地下水含水系统为单元, 以浅层地下水和中深层地下水为对象, 监测结果中主要超标物质为“三氮”(亚硝酸盐氮、氨氮和硝酸盐氮), 且污染情况较重<sup>[1]</sup>。氮素作为生物生长的必需元素, 是造成缓流水体富营养化的原因之一<sup>[2-3]</sup>。未经处理或处理不达标的含氮废水排放到水体中, 会带来一系列的危害: 湖泊、水库等缓流水体的富营养化, 河流发黑发臭, 水生生物大量死亡; 硝态氮在人体肠道中可以被还原成亚硝态氮, 对生物体有致癌、致变和致畸的作用<sup>[4]</sup>, 严重威胁人体健康。

从废水中除去氮有多种方法, 目前利用生物进行脱氮的技术被公认为是最经济有效的脱氮方法<sup>[5]</sup>, 但温度会影响污水脱氮的效果。微生物正常生长的最佳水温为 20~35 ℃, 当温度 ≤ 15 ℃ 时(即属于低温), 反硝化细菌的增殖代谢速率将降低, 致使反硝化速率也降低<sup>[6]</sup>。在我国, 由于一些生产工艺流程条件、区域性气候或是季节性等原因, 无法避免在低温下排放污水<sup>[7]</sup>。如东北地区, 冰冻期长达 6 个月, 这样会使得污水生物脱氮过程在较长低温时段内效率变差, 影响污水的处理达标。

目前, 为了保证我国秋冬季污水中氮的排放达标, 寒冷地区低温污水的处理一般采用改良传统工艺<sup>[8]</sup>、投加药剂<sup>[9]</sup>、降低污泥负荷、培养硝化细菌<sup>[10]</sup>或者将构筑物建于室内等措施。还有许多国内外学者对具有醌型结构的氧化还原介体的催化作用进行研究<sup>[9, 11-13]</sup>。氧化还原介体, 也可称为

收稿日期: 2019-02-12; 录用日期: 2019-04-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51308374); 国家重大科技专项(2017ZX07107-002-04); 天津城建大学大学生创新创业项目(201810792085, 201810792008)

电子穿梭体，具有可逆地被氧化和还原的功能，能够使反应速率成倍增加来加速反应的进行<sup>[9]</sup>。ARANDA-TAMAURA 等<sup>[11]</sup>研究了二磺氨基蒽醌 (AQDS) 和 1, 2-萘醌-4-磺酸 (NQS) 同步去除 S 和 N 的情况，并得出了 NQS 对 N 和 S 去除效果明显的结论。在低温 10 ℃ 条件下，投加介体 NQS 时的脱氮效率与不投加介体的空白组对比，提高了 1.5 倍。赵丽君等<sup>[12]</sup>研究证明，投加蒽醌-2-磺酸钠 (AQS) 介体的反硝化过程能够促进亚硝酸盐转化为 N<sub>2</sub>O。李海波等<sup>[13]</sup>在 35 ℃ 条件下，投加蒽醌-2, 6-二磺酸钠 (AQDS)、蒽醌-2-磺酸钠 (AQS)、蒽醌-1-磺酸结构 ( $\alpha$ -AQS) 和蒽醌-1, 5-二磺酸钠 (1, 5-AQDS) 4 种介体，当浓度均为 240  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时，可提高硝态氮降解效率 1.14~1.63 倍。虽然氧化还原介体强化生物脱氮的研究较多，但对于氧化还原介体调控低温反硝化过程的相关研究还比较少。

课题组前期研究表明，在低温条件下投加氧化还原介体，有利于生物的反硝化脱氮<sup>[14]</sup>，且最佳碳源为丙酸钠，但脱氮效果最好时投加丙酸钠的最佳剂量尚未明确<sup>[15]</sup>。本研究投加课题组前期筛选出的浓度为 100  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的氧化还原介体 1, 2-萘醌-4-磺酸钠 (NQS)<sup>[16]</sup>，考察低温条件下碳源浓度 (碳氮比) 不同时对污水生物反硝化脱氮过程的影响，并利用生物化学手段 (分析氧化还原电位的改变及微生物的测定) 初步探讨低温引入介体强化污水生物反硝化脱氮过程的影响机制，以期提高实际污水处理的脱氮效率，为寒冷地区冬季低温条件下氮的生物去除提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验装置

采用规格相同的序批式反应器。反应器内径为 170 mm，高为 360 mm，容积为 7.6 L。内部装有数显电动搅拌器，反应时进行搅拌使污泥处于悬浮状态。实验装置如图 1 所示。

### 1.2 运行条件及实验用水

接种污泥为天津市某污水处理厂活性污泥，实验中进行培养驯化，使其运行稳定。初始污泥的特性指标均按照实验室标准方法进行测定，pH 为 7~8，VSS/SS 为 0.4~0.5，MLSS 为 3 500~3 600  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，SVI 为 80~90  $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

对活性污泥进行驯化，通过污泥的颜色、形状、气味和测试指标来判断污泥驯化的成效。驯化 15 d 后，污泥臭味变淡，体积变大，硝酸盐氮、总氮、SCOD 的去除率达到 15%。

驯化 25 d 后，基本没有臭味，开始成絮状，硝酸盐氮、总氮、SCOD 的去除率提高到 40%。驯化 45 d 后，污泥没有臭味，颜色变成土黄色，成颗粒状，硝酸盐氮、总氮、SCOD 的去除率提高到 70%。驯化 60 d 后，污泥中带点腥味，颜色变成棕色，污泥成颗粒状，硝酸盐氮、总氮的去除率达到 95%，亚硝酸盐氮的生成率达到 95%，SCOD 的去除率也达到 85% 以上。通过观察，硝酸盐的去除率可连续 1 周大于 95%，且 SCOD 的去除率可连续 1 周大于 85%。这说明污泥有了很好的反硝化效果，反硝化细菌已经成为优势菌群，标志着污泥驯化成功。

将驯化好的活性污泥置于连续搅拌反应器 (CSTR) 中，并做空白对照实验。反应器由冷却水循环器 (上海施都凯仪器设备有限公司生产，型号为 IL-008-02) 控制水温为 10 ℃。反应器用黑色保温材料进行包裹，以保障实验运行的恒温条件。反应器的工作周期包括排水 (15 min)、闲置 (60 min)、进水 (15 min)、反应 (420 min) 和沉淀 (270 min) 5 个工序。在实验过程中，采用分开配水的方式，进水用计量泵调节控制，反应时间用计时器来控制。采用多次均匀投加的方式，每周期向非空白对

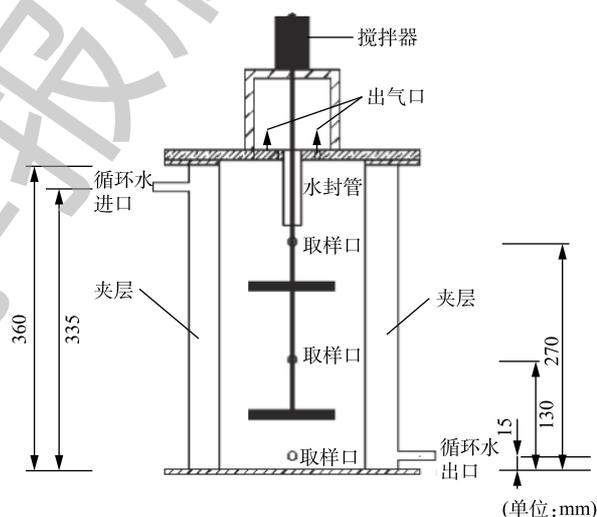


图 1 实验装置图

Fig. 1 Diagram of experimental device

照反应器投加 1,2-萘醌-4-磺酸 (NQS) 介体 (浓度为  $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )。进水为人工配制的硝酸盐废水, 浓度为  $70\sim 90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 硝酸钾作为氮源, 丙酸钠作为碳源。硝酸盐废水的成分及质量分数见表 1。

在其他指标不变的条件下, 改变碳源浓度 (碳氮比) 并与空白反应作对照进行实验。其中碳源浓度已换算成 COD。碳源浓度  $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  分别代表我国典型的生活污水水质中 COD 的最低浓度和中等浓度。定时从反应器的出水口进行取样, 测硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、总氮和 SCOD 等指标, 直至反应周期结束。分别选取 6 个碳源浓度梯度 (碳氮比), 各反应器中碳源浓度 (碳氮比) 具体情况见表 2。

表 1 实验用水成分

Table 1 Compositions of experimental wastewater

| 名称  | 质量分数/%   | 名称   | 质量分数/%  |
|---|----------|--|---------|
| $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Na}$ | 16.230 3 | $\text{ZnSO}_4$                                    | 0.015 7 |
| $\text{KNO}_3$                            | 44.785 9 | $\text{MnSO}_4$                                    | 0.036 2 |
| $\text{KH}_2\text{PO}_4$                  | 16.230 3 | $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0.008 0 |
| $\text{MgSO}_4$                           | 12.172 7 | $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$           | 0.009 1 |
| $\text{CaCl}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  | 10.143 9 | $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$           | 0.008 8 |
| $\text{FeSO}_4$                           | 0.304 3  | EDTA   | 0.054 8 |

表 2 碳源浓度 (碳氮比)

Table 2 Carbon source concentration (carbon-nitrogen ratio)

| 碳氮比等级 | NQS介体投加量/<br>( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 碳源浓度/<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 碳氮比<br>(C/N) |
|-------|--|--|--------------|
| 低     | 0  | 250  | 2.9          |
| 低     | 100  | 150  | 1.8          |
| 低     | 100  | 250  | 2.9          |
| 低     | 100  | 325  | 3.8          |
| 中等    | 0  | 475  | 5.6          |
| 中等    | 100  | 400  | 4.7          |
| 中等    | 100  | 475  | 5.6          |
| 中等    | 100  | 550  | 6.5          |

### 1.3 分析方法

实验过程中采用的分析方法<sup>[17]</sup>及分析仪器见表 3。

表 3 常规分析项目及检测方法

Table 3 Routine analysis items and testing methods

| 编号 | 分析项目                   | 分析方法            | 所用仪器与设备               |
|----|------------------------|-----------------|-----------------------|
| 1  | MLSS                   | 重量法             | 烘箱和电子天平               |
| 2  | MLVSS                  | 重量法             | 烘箱、马弗炉和电子天平           |
| 3  | $\text{NO}_3\text{-N}$ | 紫外分光光度法         | T6新世纪紫外可见分光光度计        |
| 4  | $\text{NO}_2\text{-N}$ | N-(1-萘基)-乙二胺光度法 | T6新世纪紫外可见分光光度计        |
| 5  | TN                     | 过硫酸钾氧化 紫外分光光度法  | T6新世纪紫外可见分光光度计        |
| 6  | ORP                    | 铂电极测定           | WTW, Multi-340i, 在线监测 |
| 7  | SCOD                   | 重铬酸钾法           | —                     |

### 1.4 DNA 提取和 PCR 扩增

实验中 DNA 提取采用土壤 DNA 试剂盒 (Omega Bio-tek, Norcross, GA, U.S.)。在试样中加入干污泥和 SLX Mlus 缓冲溶液, 放置于旋涡混合器裂解样品。之后加入缓冲液和 HTR 试剂, 将其离心、培养, 进行多次重复, 使 DNA 完全洗脱。采用细菌 16S rRNA 通用引物 515F(GTCCAGC MGCCGCGG) 和 907R(CCGTCAATTCMTTTRAGTTTPCR) 对提取的 DNA 样品进行 PCR 扩增。采用 TransGen AP221-02: TransStart Fastpfu DNA Polymerase,  $20 \mu\text{L}$  反应体系。用 2% 琼脂糖凝胶电泳检测 PCR 产物, 本研究的生物群落 DNA 片段长度集中在 500 bp 左右。

### 1.5 MiSeq 测序数据统计分析及多样性分析

通过 MiSeq 测序得到双端序列数据, 经处理后的优化数据统计及长度分布表明, DNA 片段长度均为 395~396 bp。通过对序列进行归类操作, 可得到样本测序结果中的菌种、菌属等信息。依据相

似度水平，对归类操作后的全部序列进行 OTU 划分。通常，相似水平在 97% 的 OUT 须进行生物信息统计分析。采用单样品多样性分析 (Alpha 多样性) 方法，获取微生物群落丰度和多样性的相关信息。采用对序列进行随机抽样的方法，以抽到的序列数与它们所能代表 OTU 的数目构建稀疏曲线。如曲线斜率较小，则表明测序数据量合理，继续测序，只会产生少量新的 OUT。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物反硝化的脱氮效率

在碳氮比 (C/N) 不同的条件下，各反应器的脱氮效率见表 4。可以看出，当 C/N 为 2.9 时，投加介体的反应器与空白对照相比提高了 1.5 倍，总氮的去除率提高了近 2.4 倍；当 C/N 为 5.6 时，投加介体的反应器与空白对照相比，硝酸盐氮的去除率提高了 1.2 倍，而总氮的去除率变化不是很明显。由此可知，在相同 C/N 条件下，投加介体可以改善低温污水生物反硝化脱氮的效果，并且在低 C/N 条件下，介体的强化作用更明显。当 C/N 为 4.7 时，硝酸盐氮的去除率均可以达到 63% 以上，且随着 C/N 的大幅变化，去除率的变化不是很明显。亚硝酸盐氮的量先增加后减少，说明在生物反硝化脱氮过程中出现亚硝酸盐氮的积累，然后亚硝酸盐氮不断地转化为  $N_2$  或  $N_2O$ 。在 C/N 为 1.8 和 2.9 的反应接近结束时，亚硝酸盐氮的量最后呈上升趋势，这对脱氮效果是不利的，说明 C/N 较低时不利于亚硝酸盐氮的转化。随着反应时间的延长，反应系统中总氮的浓度也逐渐降低。投加相同的介体，当 C/N 为 4.7 时，总氮的去除率达到最大。由表 4 可知，当 C/N 为 1.8~3.8 时，总氮的去除率与 C/N 的大小呈正相关；当 C/N 为 4.7~6.5 时，总氮的去除率与 C/N 的大小无相关性，且介体是否存在也对总氮的去除没有较大意义。

表 4 不同 C/N 各反应器脱氮效率  
Table 4 Nitrogen removal efficiencies under different carbon-nitrogen ratios

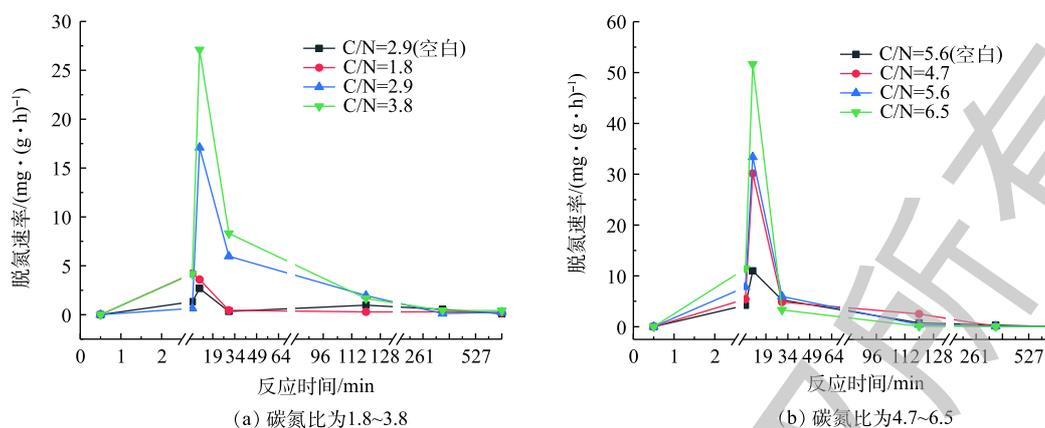
| C/N | NQS介体投加量/<br>( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 硝酸盐氮最大<br>去除率/% | 亚硝酸盐氮<br>最大积累率/% | 总氮最大<br>去除率/% |
|-----|--|-----------------|------------------|---------------|
| 2.9 | 0  | 22.2            | 19.7             | 13.0          |
| 1.8 | 100  | 11.7            | 10.9             | 17.4          |
| 2.9 | 100  | 33.7            | 24.0             | 30.8          |
| 3.8 | 100  | 54.0            | 23.8             | 53.6          |
| 5.6 | 0  | 53.2            | 10.0             | 64.4          |
| 4.7 | 100  | 64.3            | 10.7             | 64.7          |
| 5.6 | 100  | 63.0            | 19.4             | 64.4          |
| 6.5 | 100  | 65.5            | 13.3             | 64.2          |

综上所述，生物反硝化脱氮系统中 C/N 为 4.7~5.6 时，NQS 介体强化低温污水生物反硝化脱氮效果最好。

### 2.2 生物反硝化脱氮速率

随着反应的进行，脱氮速率的变化如图 2 所示。图 2 显示了在低温 10 °C 条件下，不同 C/N 对介体强化生物反硝化脱氮速率的影响。当 C/N 为 2.9 时，投加介体的反应器与空白对照相比， $\text{NO}_x\text{-N}$  脱氮速率从  $2.7 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$  (以 VSS 计) 提高到  $17.1 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ ，提高了将近 6.3 倍；当 C/N 为 5.6 时，投加介体的反应器与空白对照相比，脱氮速率从  $11.0 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$  提高到  $33.4 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ ，提高了 3.0 倍。可见，在 C/N 相同的情况下，投加介体可以显著提高脱氮速率，且 C/N 越低，提高效果越明显，这与脱氮效率得出的结果一致。

图 2 表明，与不投加介体的空白对照相比，反应刚开始投加介体的反应器的脱氮速率最高，分别达到了 3.6、17.1、27.1、30.1、33.4 和  $51.6 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 。当 C/N 为 5.6 和 6.5 时，分别是 C/N 为 4.7 脱氮速率的 1.1 倍和 1.7 倍。可见，在介体浓度相同的情况下，C/N 的大小显著影响脱氮速率，且脱氮速率随着 C/N 的升高而增大。相关研究表明，由于微生物的自身生长也需要碳源，实际 C/N 在 4.0 以上时才可能实现高效脱氮<sup>[18]</sup>。结合硝酸盐氮的浓度，当 C/N 为 4.7 时，可达到较好的脱氮效果。

图2  $\text{NO}_x\text{-N}$  脱氮速率的变化Fig. 2 Change of  $\text{NO}_x\text{-N}$  denitrification rate

### 2.3 生物反硝化 SCOD 的去除

在不同 C/N 的条件下, 反应器中 SCOD 的去除率随时间的变化见表 5。反应器开始进水的 SCOD 都稳定在投加值, 随着反应的进行, SCOD 的去除率在逐渐升高, 说明实验期间反硝化脱氮系统运行稳定, 对有机质的降解能力良好并且污泥有很好的活性。可以看出, 当 C/N 相同时, 投加介体可以提高 SCOD 去除率的 1.1 倍和 1.2 倍。当 C/N 不同时, 投加介体的反应器反应结束时, SCOD 最大去除率分别达到了 78.4%、87.5%、87.2%、93.0%、87.2% 和 94.9%。

投加氧化还原介体后, C/N 的不同可以使系统中的活性污泥受到不同程度的影响, 但效果不明显。从表 5 中可以看出, 当 C/N 较高时, SCOD 的去除率均较高, 且无一定相关性。

表 5 不同 C/N 各反应器 SCOD 去除率的变化

Table 5 Change of SCOD removal rate under different carbon-nitrogen ratio

| 反应时间/min | 去除率/%       |         |         |         |             |         |         |         |
|----------|-------------|---------|---------|---------|-------------|---------|---------|---------|
|          | C/N=2.9(空白) | C/N=1.8 | C/N=2.9 | C/N=3.8 | C/N=5.6(空白) | C/N=4.7 | C/N=5.6 | C/N=6.5 |
| 0.5      | 0           | 0       | 0       | 0       | 0           | 0       | 0       | 0       |
| 5        | 11.8        | 13.7    | 22.7    | 30.8    | 35.6        | 43.4    | 44.0    | 39.2    |
| 10       | 22.5        | 31.4    | 37.5    | 41.9    | 54.8        | 64.6    | 64.2    | 59.5    |
| 30       | 42.7        | 45.1    | 75.0    | 81.2    | 60.3        | 69.9    | 66.5    | 78.5    |
| 120      | 66.3        | 73.5    | 82.4    | 84.6    | 69.4        | 77.9    | 72.0    | 81.0    |
| 360      | 68.5        | 72.5    | 86.4    | 85.5    | 73.5        | 81.4    | 77.1    | 87.3    |
| 660      | 89.9        | 78.4    | 87.5    | 87.2    | 75.8        | 92.9    | 87.2    | 94.9    |

### 2.4 探讨投加介体污水生物反硝化脱氮反应的机理

1) C/N 不同的条件下介体强化低温污水生物反硝化 ORP 的变化。在投加介体后, 改变 C/N 的大小, 反应器中氧化还原电位 ORP 的变化情况见表 6。当 C/N 为 4.7 时, 投加介体的反应系统相对空白而言, 生物反硝化过程中氧化还原电位降低 43 mV。廉静等<sup>[19]</sup> 研究表明, 当 C/N 为 6 时, 投加介体可使生物反硝化过程中的 ORP 降低 45 mV 左右, 同时可显著加快亚硝酸盐的生物降解过程。从表 6 可以看出, 随着反应时间的延长, 氧化还原电位逐渐降低; 当反应将接近结束时, 氧化还原电位出现小幅度升高的现象。反应结束时, 反应器中的 ORP 最低值分别达到了 -132、-136、-155、-201、-195、-214、-238 和 -259 mV, 随着 C/N 的增大, ORP 值上升幅度更小。

表 6 不同 C/N 对 ORP 的影响  
Table 6 Effect of different carbon-nitrogen ratio on ORP

| 反应时间/min | ORP/mV      |         |         |         |             |         |         |         |
|----------|-------------|---------|---------|---------|-------------|---------|---------|---------|
|          | C/N=2.9(空白) | C/N=1.8 | C/N=2.9 | C/N=3.8 | C/N=5.6(空白) | C/N=4.7 | C/N=5.6 | C/N=6.5 |
| 0.5      | 40          | 5       | -28     | -53     | -57         | -67     | -84     | -117    |
| 5        | -31         | -54     | -81     | -96     | -65         | -72     | -109    | -149    |
| 10       | -65         | -70     | -99     | -123    | -80         | -81     | -120    | -157    |
| 30       | -78         | -89     | -121    | -142    | -104        | -102    | -135    | -169    |
| 120      | -132        | -136    | -155    | -164    | -133        | -144    | -165    | -234    |
| 360      | -75         | -101    | -155    | -172    | -195        | -214    | -233    | -259    |
| 660      | -75         | -100    | -146    | -201    | -190        | -206    | -238    | -250    |

2) 介体强化低温污水生物反硝化微生物群落分析。取 3 个活性污泥样品并分别编号。L<sub>0</sub> 代表初始污泥样品，取自未经驯化的天津市某污水厂的剩余污泥；L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub> 为取自低温 10 ℃、经一段时间驯化的活性污泥，其中 L<sub>1</sub> 为未投加介体，L<sub>2</sub> 为投加 NQS 介体。在不同分类水平上，通过统计分析方法，可以检测出样本群落结构。本研究以门和属的水平进行分类，结果见图 3。由图 3 可知，样品的优势菌门包括 *Proteobacteria*(变形菌门)、*Bacteroidetes*(拟杆菌门)、*Chlorobi*(绿杆菌门)、*Chloroflexi*(绿弯菌门)、*Planctomycetes*(浮霉菌门)、*Acidobacteria*(酸杆菌门)、*Candidate division WS3*。与初始污泥相比，培养后出现 2 个新的优势菌门，分别是 *Bacteria unclassified*(未分类细菌门)和 *Fusobacteria*(梭杆菌门)。样品中微生物群落组成情况见表 7。

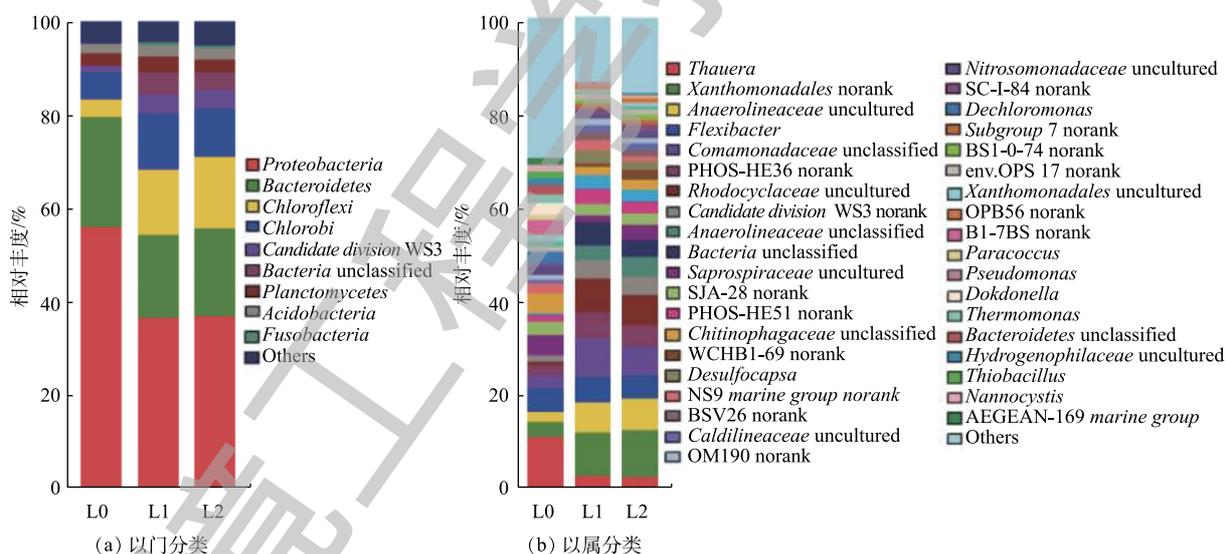


图 3 样本群落结构情况

Fig. 3 Structure of sample community

在自然界中，最普遍的反硝化细菌包括 *Pseudomonaceae*(假单胞菌属)、*Alcaligenes*(产碱杆菌属)、*Nitro bacteraceae*(硝化细菌科)、*Rhodospirillaceae*(红螺菌科)、*Bacillaceae*(芽孢杆菌科)、*Spirillaceae*(螺菌科)等。

在低温条件下通过测序分析群落组成情况发现，接种污泥中没有优势菌属；未投加介体的污泥中优势菌属为黄单胞菌目、厌氧绳菌科和丛毛单胞菌科；投加介体的活性污泥优势菌属为厌氧绳菌科和黄单胞菌目。在经过驯化的活性污泥中，红环菌科和索氏菌属增长速率明显。红环菌科

在低温下增长 5~7 倍, 索氏菌属在低温下也可增长 3~5 倍。红环菌科和索氏菌属相似, 都具有很好的反硝化功能, 这说明经过驯化的活性污泥具有良好的脱氮优势。在低温条件下, 投加氧化还原介体有利于索氏菌属的生长。

### 3 结论

1) 在低温 (10 ℃) 条件下, 投加介体 NQS, 当 C/N 为 1.8~3.8 时, 介体强化脱氮效率随 C/N 的升高而升高; 当 C/N 为 4.7~6.5 时, 介体强化脱氮效率随 C/N 的升高而降低。

2) 当 C/N 为 1.8~6.5 时, 介体强化脱氮速率随着 C/N 的升高而升高; 但在低 C/N 条件时, 介体的强化作用更明显。综合考虑脱氮效果并结合经济因素分析, 当 C/N 为 4.7 左右时, 脱氮效果最佳。

3) 介体的投加改变了氧化还原电位的大小, 在投加介体的反应系统中, 氧化还原电位始终低于空白反应, 这有利于反硝化脱氮反应的进行。随着脱氮效率的增加, 体系 ORP 不断下降, 推测介体可能通过加速 ORP 的降低来加快脱氮过程。

4) 经过培养驯化的活性污泥具有良好的脱氮优势。在低温条件下, 投加氧化还原介体有利于索氏菌属的生长。

### 参考文献

- [1] 中华人民共和国环境保护部. 2017中国环境状况公报[R]. 北京, 2018.
- [2] KLEINJANS J C, ALBERING H J, MARX A, et al. Nitrate contamination of drinking water: Evaluation of genotoxic risk in human population[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1991, 94(8): 89-193.
- [3] 范彬, 曲久辉, 刘锁祥, 等. 饮用水中硝酸盐的脱除[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2000, 1(3): 44-50.
- [4] FORMAN D. Nitrate Exposure and Human Cancer[M]. Berlin: Springer, 1991.
- [5] 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(4): 481-492.
- [6] 王阿华, 杨小丽, 叶峰. 南方地区污水处理厂低温生物脱氮对策研究[J]. *给水排水*, 2009, 35(10): 28-33.
- [7] LETTING A, GATZ E, REBA C, et al. Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment[J]. *Trends in Biotechnology*, 2001, 19(9): 363-370.
- [8] CERVANTES F J, VELDE S V D, LETTINGA G, et al. Quinones as terminal electron acceptors for anaerobic microbial oxidation of phenolic compounds[J]. *Biodegradation*, 2000, 11(5): 313-321.
- [9] ZEE F P V D, CERVANTES F J. Impact and application of electron shuttles on the redox (bio)transformation of contaminants: A review[J]. *Biotechnology Advances*, 2009, 27(3): 256-277.
- [10] LOVLEY D R, FRAGA J L, COATES J D, et al. Humics as an electron donor for anaerobic respiration[J]. *Environmental*

表 7 样品中微生物群落组成  
Table 7 Composition of microbial community in samples %

| 微生物名称                                       | 原污泥L <sub>0</sub> | 低温未加介体L <sub>1</sub> | 低温加介体L <sub>2</sub> |
|---|-------------------|----------------------|---------------------|
| 黄单胞菌目( <i>Xanthomonadales</i> norank)       | 3                 | 9                    | 10                  |
| 厌氧绳菌科( <i>Anaerolineaceae</i> uncultured)   | 2                 | 9                    | 11                  |
| 丛毛单胞菌科( <i>Comamonadaceae</i> unclassified) | 3                 | 8                    | 6                   |
| 红环菌科( <i>Rhodocyclaceae</i> uncultured)     | 1                 | 7                    | 6                   |
| 腐螺旋菌科( <i>Saprosiraceae</i> uncultured)     | 4                 | 1                    | 3                   |
| 索氏菌属( <i>Thauera</i> )                      | 1                 | 3                    | 4                   |
| 屈挠杆菌属( <i>Flexibacter</i> )                 | 5                 | 6                    | 5                   |
| 副球菌属( <i>Paracoccus</i> )                   | 1                 | 0                    | 0                   |
| 假单胞菌属( <i>Pseudomonas</i> )                 | 0                 | 1                    | 1                   |
| 硫杆菌属( <i>Thiobacillus</i> )                 | 1                 | 0                    | 0                   |
| 其他(Others)                                  | 79                | 56                   | 54                  |

- Microbiology, 2010, 1(1): 89-98.
- [11] ARANDA-TAMAURA C, ESTRADA-ALVARADO M I, TEXIER A C, et al. Effects of different quinoid redox mediators on the removal of sulphide and nitrate via denitrification[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(11): 1722-1727.
- [12] 赵丽君, 马志远, 郭延凯, 等. 氧化还原介体调控亚硝酸盐反硝化特性研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(9): 3520-3525.
- [13] 李海波, 廉静, 郭延凯, 等. 氧化还原介体催化强化 *Paracoccus versutus* 菌株GW1反硝化特性研究[J]. *环境科学*, 2012, 33(7): 2458-2463.
- [14] 苑宏英, 孙锦绣, 王小佩, 等. 投加介体强化低温污水生物反硝化脱氮的研究[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(11): 90-94.
- [15] 苑宏英, 孙焯怡, 李原玲, 等. 不同碳源对低温投加氧化还原介体污水生物反硝化脱氮过程的影响[J]. *化工进展*, 2018, 37(2): 783-788.
- [16] YUAN H Y, SUN Y Y, SUN J X, et al. Improvement in denitrification efficiency at low temperature with addition of redox mediators[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2017, 81: 80-86.
- [17] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [18] MOGENS H. Capabilities of biological nitrogen removal processes from wastewater[J]. *Water Science and Technology*, 1991, 23: 669-679.
- [19] 廉静, 许志芳, 赵丽君, 等. 固定化氧化还原介体加速亚硝酸盐生物反硝化作用[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(6): 1805-1809.  
(本文编辑: 郑晓梅, 张利田)

## Effect of carbon-nitrogen ratio on biological denitrification with redox mediator addition at low temperature

YUAN Hongying<sup>1,2,\*</sup>, WANG Xue<sup>1,2</sup>, LI Yuanling<sup>1,2</sup>, LI Qi<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiaoya<sup>1,2</sup>, HE Xudong<sup>1,2</sup>

1. School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chenjian University, Tianjin 300384, China

2. Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology, Tianjin 300384, China

\*Corresponding author, E-mail: yuanhy-00@163.com

**Abstract** The biological denitrification effect is inhibited by low temperature, while redox mediator addition can ameliorate the biological denitrification. In this study, the sequencing batch reactors with the same scale were used to investigate the effect of carbon source concentrations(carbon-nitrogen ratios) on biological denitrification with redox mediator addition of 1, 2-naphthquinone-4-sulfonic acid (NQS) at low temperature (10 °C), the corresponding influent and seeding sludge were synthetic wastewater containing NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and acclimated activated sludge, respectively. The results showed that the denitrification efficiency increased with the increase of carbon-nitrogen ratio when the carbon source concentrations (in terms of COD) were 150~400 mg·L<sup>-1</sup> (carbon-nitrogen ratios: 1.8~4.7). However, the denitrification efficiency decreased with the increase of carbon-nitrogen ratio when the carbon source concentrations were 400~550 mg·L<sup>-1</sup> (carbon-nitrogen ratios: 4.7~6.5). The highest total nitrogen removal rate of 64.7% was achieved at the carbon source concentration of 400 mg·L<sup>-1</sup> (carbon-nitrogen ratio: 4.7). The denitrification rate with redox mediator addition increased with the increase of carbon-nitrogen ratio. The mechanism for biological denitrification improvement may be due to the redox potential (ORP)reduction with redox mediator addition, which was beneficial to biological denitrification.

**Keywords** low temperature; carbon source concentration; carbon-nitrogen ratio; redox mediator; biological denitrification