

以棉花为碳源去除地下水硝酸盐的研究

金赞芳¹, 陈英旭¹, 小仓纪雄²

(1. 浙江大学环境与资源学院环境工程系, 浙江 杭州 310029; 2. 日本东京农工大学水环境保全研究室)

摘要: 采用室内试验装置, 研究了以棉花为碳源和反应介质的生物反应器去除地下水中的硝酸盐。结果表明, 以棉花为碳源的反应器启动快。在室温 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, 进水硝酸盐氮浓度为 $22.6\text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$, 水力停留时间不小于 9.8 h 时, 反应器对硝酸盐氮可以 100% 去除, 出水未检出亚硝酸盐。反硝化反应受温度变化及水力停留时间影响大: $14\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的反硝化速率不到 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 $1/2$; 当水力停留时间为 7.2 h , N 去除效率只有 45%。反硝化反应受 pH 值和 DO 的影响小, 当 pH 值在 $6 \sim 9$, 进水 DO 在 $2 \sim 6\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围变化时, 反应器去除效率没有变化。在反应进行过程中, 棉花也被消耗掉。

关键词: 棉花; 碳源; 反硝化; 生物处理; 地下水; 硝酸盐

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 1672 - 2043(2004)03 - 0512 - 04

Denitrification of Groundwater Using Cotton as Energy Source

JIN Zan-fang¹, CHEN Ying-xu¹, Ogura Norio²

(1. Department of Environmental Engineering, College Of Environmental & Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 2. Laboratory of Water Environmental Conservation, Tokyo University of Agriculture and Technology)

Abstract: Removal of nitrate from groundwater was studied in laboratory columns packed with unprocessed cotton. Laboratory reactors we used were cylindrical PVC columns, 50 cm in height and 8.5 cm in diameter. The columns were packed with 220 g cotton up to 45 cm high. The cotton served as the sole physical support for bacterial growth and was apt to attached bacteria. Startup of the reactor was fast. Complete removal of $22.6\text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$ was achieved (nitrite was not detected), at temperature of $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ and HRT = 9.8h on day 16. The speed of reactor startup was proportional to the amount of inoculum. When inoculum reached 50% of the amount of cotton in a fresh reactor the influent nitrate ($22.6\text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$) was completely removed in the first day with temperature of (25 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ and HRT = 9.8h. High temperature helped to stimulate the denitrification. The denitrification rate at $29\text{ }^{\circ}\text{C}$ was more than twice as that observed at $14\text{ }^{\circ}\text{C}$, which could be explained by the bacteria increasing at high temperature. Cotton dependent denitrification was markedly affected by changes in HRT: breakthrough of nitrate (about $4.6\text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$) appeared at HRT = 8 h; the rates of nitrogen removal were only 45% at HRT = 7.2 h. PH and DO had little on denitrification: the rates of nitrogen removal were not changed at pH6 ~ 9, or influent DO ranging between $2 \sim 6\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. These experiment results indicated an important fact that the bacteria activity in the reactor was stable and the reactor had the ability to accommodate a wide range of pH. It also indicated that $6\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ DO in the influent was consumed in the lower part of the reactor by bacteria, and could not bring negative effects on denitrification. Ammonia was never detected in the effluent. The concentrations of dissolved organic carbon were usually below $20 \sim 25\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The number of colony forming units in the denitrified water was in the order of $10^5 \cdot \text{mL}^{-1}$. The characteristics of effluent showed that some post treatment would be required to oxidize the residual organic carbon and to remove microorganisms before being used as potable water. In addition, among the total N removed per day, 90% of the nitrate was reduced to N_2 when the operating reactors were stable. Clogging of denitrification reactors due to entrapment of N_2 bubbles can be a serious problem and clogging by N_2 was not a critical problem in the current study. The cotton was consumed in the process, which simplifies a long - term continuous operation. In such cases, emptying and disposal of waste or spent substrate will not be required. The high denitrification rate, easy operation and low expenses of the running reactor (cotton was a cheaper readily available carbon source) made the application of the reactor was possible in the nitrogen - loss from the groundwater.

Keywords: cotton; denitrification; microbial water treatment; groundwater; nitrate

收稿日期: 2003 - 09 - 05

基金项目: 国家重点基础发展规划项目(973 项目)(2002CB410807)

作者简介: 金赞芳(1976—), 女, 博士研究生, 主要从事地下水硝酸盐污染研究。

联系人: 陈英旭, E-mail: yxchen@zju.edu.cn

随着工农业的快速发展和城市人口的膨胀,特别是农业活动中大量氮素肥料的施用,硝酸盐已成为世界范围内地下水的普遍污染因子,其污染程度不断增加^[1]。我国许多地区的地下水中硝酸盐已超过国家规定标准,且有逐年增加的趋势,个别地区作为饮用水的地下水的硝酸盐氮浓度已在 $30 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上^[2]。研究表明,硝酸盐被摄入人体后在肠胃中可被还原成亚硝酸盐。亚硝酸盐会引起人体高铁血红蛋白症,并诱发癌症^[1]。

在众多地下水硝酸盐去除技术中生物法是世界范围内实际运用最广的方法^[3]。生物法利用自然界中氮循环的反硝化过程,由反硝化细菌将硝酸盐转化为氮气,成本低廉,倍受重视。生物法根据细菌所利用的碳源不同,又分为自养反硝化法和异养反硝化法。自然界中常见的反硝化作用是异养反硝化作用:有机物 + $\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。通常研究者采用乙醇,甲醇,乙酸作为碳源。最近,为了降低生物反硝化法的处理成本,使其成为真正最经济也是对环境最有益的方法,科学家们试着寻找一种无毒的更为廉价的碳源。纤维素是其中一种可作为替代碳源的物质,而且普遍存在于自然界中。1988 年科学家们首次将纤维素作为碳源运用到地下水修复当中^[4]。本试验根据异养反硝化原理,以棉花为碳源及反应介质进行的去除地下水中硝酸盐的研究,旨在探索一条可以获得高效、廉价的去除地下水硝酸盐的途径。

1 材料与方 法

1.1 接种物的选择

2 种富含纤维素降解菌和反硝化菌的物质(花园里的泥土,白蚁侵蚀过的木条)作为接种物被用来研究以纤维素为能源的反硝化作用(纤维素降解菌先将棉花降解为小分子的有机碳,反硝化菌利用这些有机碳进行反硝化)。30 mL 的自来水配成的含有 $22.6 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}(\text{KNO}_3)$, $3 \text{ mgPO}_4 \cdot \text{L}^{-1}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$, $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 放线酮的混合液装入 50 mL 的血清瓶中,放入 0.16 g 棉花。所有的底物经高温高压灭菌之后,再分别放入一种接种物,在 $27 \text{ }^\circ\text{C}$ 的摇床上进行厌氧培养。一周取样 2 次,监测 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2 - \text{N}$ 。定期补充一定浓度的 KNO_3 和 K_2HPO_4 。经过 4 星期的培养,发现棉花 + 泥土这一组有较高的反硝化速率,选这一组作为反应器的接种物。

1.2 试验装置与材料

图 1 是试验装置示意图。反应器为有机玻璃柱,

柱内径 8.5 cm,柱高 50 cm。柱内装入 220 g 没有经过任何处理的风干棉花(采自浙江大学农场),填充高度为 45 cm。进水由配水池经蠕动泵打入反应器,进水采用逆流方式,流速由蠕动泵控制。试验进水由自来水配置而成,进水前充 N_2 控制溶解氧。若没有特别提出,进水一般条件为室温 $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $22.6 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}(\text{KNO}_3)$, $3 \text{ mgPO}_4 \cdot \text{L}^{-1}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$, 溶解氧 ($\text{DO} = 2 \pm 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), pH 值 7.0 ± 0.2 , 停留时间 9.8 h。

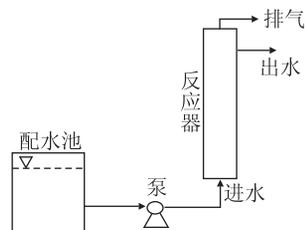


图 1 试验装置示意图

Figure 1 Flow diagram of the experiment

作为碳源的材料装入反应器后用试验配水浸泡 1 d。培养的反硝化细菌移入反应器中静置 3 d 再启动反应器。每天采样一次(包括出水和进水),分析 NO_3 , NO_2 , NH_4 , pH, DOC, 出水的细菌数。定期检测 N_2 。

1.3 试验方法

采用 Dionex - 120 的离子色谱仪测定 NO_3 , NO_2 , NH_4 。便携式 pH 计(杭州亚美)测定 pH 值。ORION 便携式 DO 仪测定 DO。岛津 TOC 仪 (TOC - 500) 测定 DOC。气相色谱仪测定 N_2 : 用 13X 分子筛填充柱,色谱柱温 $45 \text{ }^\circ\text{C}$, 以 H_2 为载气,流速为 $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 热导检测。细菌的计数采用标准方法测定^[5]。

2 结果与讨论

2.1 反应器的启动

由图 2 可以看出,反应器接种 120 mL 培养液后静置 3 d,开始启动。进水 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 浓度为 $22.6 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$, 1 ~ 3 d 进水流速很小,出水 $\text{NO}_3 - \text{N}$ ($0.14 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 $\text{NO}_2 - \text{N}$ ($0.20 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$) 很低。第 4 d 缩短停留时间 ($\text{HRT} = 24 \text{ h}$), 出水 NO_3 浓度增加 ($2.00 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$)。从第 12 d 开始,在停留时间为 14.4 h 的情况下,出水 NO_3 浓度为 $0.1 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$, 此后反应器趋于稳定。即使停留时间缩短,反硝化速率还是增加。第 16 d 停留时间到 9.8 h, $22.6 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 完全去除,出水没有出现 $\text{NO}_2 - \text{N}$ 。反应器启动完成,运行稳定。反应器在较短的时间内完成稳定,那是因为棉花既作为碳源又作为细菌生长的载体,其

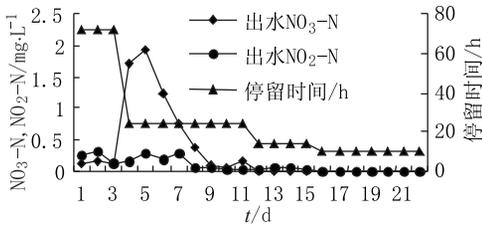


图2 反应器的启动

Figure 2 Startup of the reactor

性质稳定,耐降解,易于细菌的附着生长,见图3。由于其特殊的结构增大了细菌与棉花的接触面积,增强了菌体抵抗环境因素影响的能力,容易运行稳定。重复几个反应器的培养来看,接种量越大反应器启动越快。当接种量在一个新装的反应器中达到棉花总重量的50%以上,即使在接种的当天,常规条件下,进水 $22.6 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 可完全去除。这说明反应器中细菌的数量是反应器反硝化的一个限制因子。

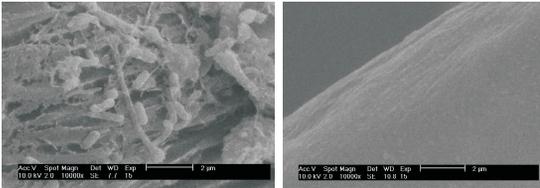


图3 反硝化5个月后的棉花和新鲜棉花的比较

Figure 3 Appearance of cotton removed from a denitrification column after 5 months of continuous and fresh cotton

2.2 温度的影响

反应器稳定运行2周后,在进水 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 浓度为 $33.9 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,依次对各个温度(14°C , 18°C , 23°C , 25°C , 29°C)进行为期2周的考察。

从图4可以看出,以棉花为碳源的反硝化反应受温度影响很大。温度从 14°C 升到 18°C ,反硝化速率增加不大。相反从 18°C 到 23°C 反硝化速率剧增55%。温度升高,反硝化速率增加。 29°C 的反硝化速率比 14°C 时反硝化速率的2倍还要大。这是因为纤维素降解菌和反硝化细菌大多属于中温型细菌,最适生长温度为 $25^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ ^[6],温度在中温阶段时,随着温度的升高,细菌活力旺盛,代谢速度加快。在本反应器中,一方面纤维素的降解速率提高,这样反硝化作用的碳源充足, 29°C 时出水DOC的含量为 $35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,另一方面反硝化菌本身活力增加了,因此,反硝化速率也就提高。温度过低,会导致细菌体内酶的活力受到抑制,代谢速度较慢。一方面反硝化菌本身活力降低导致反硝化速率降低,另一方面纤维素的降解速率减慢,分解产生的小分子有机碳减少, 14°C 时出

水DOC的含量为 $7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。碳源很可能成为反硝化作用的限制因子,N的去除率下降。

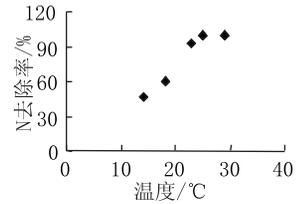


图4 温度对反应器反硝化的影响

Figure 4 Effect of temperature on the remove of NO_3 in a column packed with cotton

2.3 停留时间的影响

反应器稳定运行2周后,考察停留时间对反应器的影响,停留时间变化范围为 $14.4 \sim 7.2 \text{ h}$ 。在停留时间为 8.6 h 的情况下,出水出现 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2 - \text{N}$,随着停留时间的减少出水 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2 - \text{N}$ 都有所增加。表明此时反应器反硝化能力达到最大。停留时间从 8 h 缩短到 7.2 h 的情况下,出水 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 达到 $11.5 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NO}_2 - \text{N}$ 的增加不明显。N的去除受停留时间的影响很大。因为当流速增加到一定的值,过大的水力负荷导致反应器中附着在棉花上的细菌被冲洗下来,细菌、酶和小分子有机碳随水一起排出,以致 NO_3 去除率降低。虽然没有观察到出水细菌数的变化,但可以发现出水的可溶性有机碳发生了变化。停留时间 8.0 h 以上时出水DOC在 $20 \sim 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内变化。在停留时间为 7.7 h 的第1d,出水DOC增加为 $35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,随后DOC都降低。1星期后即使停留时间缩短DOC还是维持在 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,见图5。

2.4 进水 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 浓度的影响

反应器稳定运行2周后,进水 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 浓度分别为 $22.6, 45.2, 67.8, 90.4 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$ 。发现进水 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 浓度 $22.6 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$ 时出水 $\text{NO}_3 - \text{N}$, $\text{NO}_2 - \text{N}$ 几乎检测不到;进水 NO_3 浓度 $45.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,出水 $\text{NO}_3 - \text{N}$ ($0.5 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$)和 $\text{NO}_2 - \text{N}$ ($0.6 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$)出现。进水 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 浓度 $90.4 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,N去除率只有90%左右。

2.5 pH值及DO的影响

进水pH值在 $6 \sim 9$ 之间变化,发现pH值对反应器反硝化速率没有影响。也就是说在这一pH值变化范围内,反应器内的反硝化菌能很好的生长繁殖。这表明以棉花为碳源的反应器中反硝化菌活力稳定,抗酸碱波动的能力强。

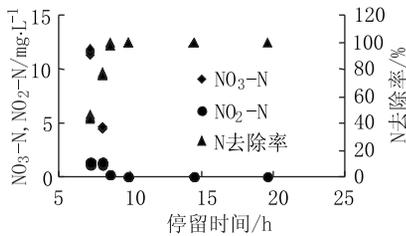


图 5 停留时间对反应器反硝化的影响

Figure 5 Effect of HRT on the remove of NO₃ in a column packed with cotton

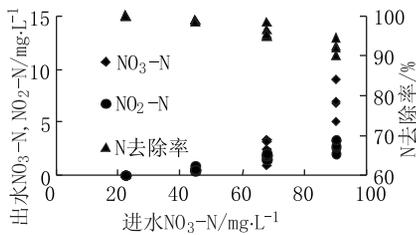
图 6 进水 NO₃-N 浓度对反应器反硝化的影响

Figure 6 Effect of influent NO₃ concentration in a column packed with cotton

进水 DO 值在 2~6 mg·L⁻¹ 之间变化,发现 DO 值对反应器反硝化速率没有影响。即使进水 DO = 6 mg·L⁻¹,出水 DO 也只有 0.9 mg·L⁻¹。这说明虽然进水溶解氧高,但这一浓度的溶解氧在进水口附近,就被反应器内存在的纤维素降解菌和反硝化菌消耗了,反应器内部还是处于缺氧状态,这使得反硝化过程能顺利进行。DO 为 6 mg·L⁻¹ 的情况不足以影响反应器的反硝化速率。

2.6 反应器的运行考察运行

过程中棉花的消耗和氮的去除量之间的关系。反应器运行 6 个月,棉花消耗了 120 g,氮的去除量为 23.7 g,棉花和氮的消耗比为 4.93。运行 3 个月棉花和氮的消耗比为 5.21,运行 1 个月棉花和氮的消耗比为 5.8。所以说运行初期,棉花的消耗量比较大。

我们发现,在反应器运行稳定时,90%的进水 NO₃-N 转化成 N₂。

在反应器运行过程中,出水中没有检测到 NH₄-N。在运行良好的状态下,出水的可溶性有机碳维持在 20~25 mg·L⁻¹,出水的细菌数在 10⁵ 个·mL⁻¹,所以反应器出水需要经过进一步的处理才可饮用。反应器运行 5 个半月后,反应器的反硝化能力降低,N

去除率只有 80%,出水 DOC 降低 (<10 mg·L⁻¹),这时棉花余量只有反应初期的 45%。图 3 可以看出棉花在反应过程中被消耗了。反应器处理效率的下降可能是因为没有足够的棉花表面供细菌生长。反应器中细菌减少,纤维素的降解量减少,没有足够的有机碳供反硝化菌利用,反硝化速率降低。

另外,在很多生物反硝化反应器中,经常出现 N₂ 的堵塞问题,但是在这个反应器中,棉花被有序地放在反应器中,只要棉花不要装的太多,N₂ 通过棉花间的缝隙排出,不会发生 N₂ 的堵塞问题。

3 结论

(1)以棉花为碳源和反应介质的生物反硝化法能成功地去除地下水中硝酸盐。在室温为 25 °C ± 1 °C,停留时间 9.8 h 的条件下,进水 22.6 mg·L⁻¹ 的 NO₃-N 完全被去除。反应器耐冲击,受 pH 值和 DO 的影响小。但受温度影响大。

(2)棉花在反硝化过程中可以逐渐完全被利用,如果结束反应器的运行,这些棉花因为对环境无害,处置方便;另一方面,长时间运行反硝化速率下降,也可通过加入棉花使反硝化速率增加。

(3)较快的反应速率,简单的操作,相对低廉的运行费用(棉花是一种丰富的物质资源,价格低廉)使得这一方法在地下水脱氮的实际运用中成为可能。

参考文献:

- [1] Helmut K. Groundwater Updates[M]. Best-set Typesetter Ltd, Hong Kong, 2000. 3-8.
- [2] 李京森. 我国主要城市地下水水质问题的主要成因分析及其防治对策[M]. 北京: 科学出版社, 1988.
- [3] Gómez M A, Hontoria E, González-López J. Effect of dissolved oxygen concentration on nitrate removal from groundwater using a denitrifying submerged filter[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, B90: 267-268.
- [4] Boussaid F, Martin G, Morvan J. Denitrification in-situ of groundwater with solid carbon matter[J]. *Environ Technol Lett*, 1988, 9: 803-816.
- [5] 国家环保局编. 水和废水监测分析方法(第三版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [6] 史家樑, 徐亚同, 张圣章. 环境微生物学(第二版)[M]. 上海: 华东师范大学出版社, 1999.