



汪鲁, 刘军, 李永富, 等. 基于固态碳源的同步硝化反硝化反应器对海水养殖废水中氮的去除性能[J]. 环境工程学报, 2022, 16(6): 2001-2009. [WANG Lu, LIU Jun, LI Yongfu, et al. Performance of simultaneous nitrification and denitrification reactor based on solid-phase carbon source on nitrogen removal from mariculture wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(6): 2001-2009.]

基于固态碳源的同步硝化反硝化反应器对海水养殖废水中氮的去除性能

汪鲁^{1,2}, 刘军^{1,3}, 李永富⁴, 刘质浩¹, 崔鸿武^{1,2,*}

1. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室, 青岛 266237; 2. 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛 266071;

3. 自然资源部第一海洋研究所, 青岛 266000; 4. 河海大学海洋学院, 南京 210098

摘要 通过批次实验考察了非生物作用下 3-羟基丁酸/戊酸酯共聚物 (PHBV) 的有机碳释放规律; 以 PHBV 颗粒和陶粒作为填料建立了填充柱生物膜反应器, 并通过长期 (90 d) 运行考察了其对海水养殖废水中氮的去除性能。结果表明, 非生物作用下 PHBV 难以向水体中释放有机碳; 以 PHBV 作为固态碳源的生物膜反应器可以实现同步硝化反硝化。反应器运行状态 (HRT 为 2 h) 稳定后, 氨氮和总氮的去除率分别为 (91.8±1.3)% 和 (87.5±2.2)%, 硝化速率和反硝化速率分别为 0.11 g·(L·d)⁻¹ 和 0.20 g·(L·d)⁻¹。填充柱沿水流方向可以分为 2 个区段, 0~20 cm 柱体内主要进行同步硝化反硝化过程, 20~100 cm 柱体内主要进行反硝化过程; 反应器中微弱的亚硝酸盐积累可以归因于短程反硝化。以上研究成果可以为海水养殖业绿色发展提供参考。

关键词 固态碳源; 3-羟基丁酸/戊酸酯共聚物 (PHBV); 同步硝化反硝化; 生物膜反应器; 海水养殖废水

在海水养殖过程中, 饲料中的氮可以通过饵料残留、养殖生物代谢等途径进入水体, 成为海水养殖废水中的主要污染物之一^[1]。氨氮 ($\text{NH}_3\text{-N}$) 是海水养殖废水中氮的主要存在形式^[2]。在传统脱氮工艺中, 通常先通过自养硝化将 $\text{NH}_3\text{-N}$ 转化为硝酸盐氮 ($\text{NO}_3^-\text{-N}$), 再通过异养反硝化将 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 转化为气态氮, 从而去除水体中总氮。由于自养硝化和异养反硝化所需的溶解氧 (DO)、有机物等环境条件存在差异^[3], 通常将二者置于不同反应器中^[4]或者好氧/缺氧环境在时间上交替出现的同一反应器中^[5], 这使得传统脱氮工艺往往存在系统体积大、反应时间长、操作和过程控制复杂、能耗物耗高等不足。近些年的研究表明, 硝化和反硝化过程可以在同一反应器中及相同操作条件下同时进行^[6]。与传统脱氮工艺相比, 同步硝化反硝化 (SND) 工艺可以减小反应器体积, 缩短处理时间, 简化过程控制, 降低氧、有机碳源和碱度的消耗^[7], 有望成为一种新型的海水养殖废水脱氮工艺。

相较于市政污水, 海水养殖废水的污染物负荷较低, 因此, 通常采用生物膜法对其进行处理。生物膜附着生长, 具有一定厚度, 传质阻力使得水体中 DO、有机物等物质在生物膜内形成浓度梯度, 从而为不同功能菌群生长提供适宜的微环境, 促进 SND 发生^[8]。生物膜 SND 的脱氮性能

收稿日期: 2021-12-28; 录用日期: 2022-05-03

基金项目: 山东省自然科学基金博士基金 (ZR2019BC026); 国家自然科学基金青年基金 (32102854); 青岛海洋科学与技术试点国家实验室科研启动项目 (JCZX202029)

第一作者: 汪鲁 (1986—), 男, 博士, 副研究员, lwang@qnlm.ac; *通信作者: 崔鸿武 (1990—), 男, 博士, 助理研究员, cuihw@ysfri.ac.cn

受DO^[9]、温度^[10]、pH^[11]、碳氮比(C/N)^[12]、水力停留时间(HRT)^[13]等环境条件和运行参数的影响。其中，C/N是关键影响因素之一，需要保持在适当范围内，过高或过低都会破坏SND中硝化和反硝化的平衡^[7,14-15]。海水养殖废水的C/N较低，通常需要补充有机碳源来满足异养反硝化的需求。甲醇、乙醇、乙酸钠等水溶性有机物经常被用作反硝化的外加碳源^[16]；然而，其投加量的精准调控比较困难，这不仅会导致系统运行复杂，还容易造成二次污染^[17]。大量研究^[18-19]表明，很多难溶于水但可生物降解的天然或人工合成聚合物在微生物胞外酶作用下能够释放可溶性小分子有机物。因此，这些难溶性的固态有机物可以用作异养反硝化的缓释碳源，降低外加碳源调控的难度。与天然聚合物(木屑、麦秆、稻草等)相比，人工合成聚合物(聚己内酯、聚羟基脂肪酸酯等)作为固态碳源具有脱氮效率高且较稳定、溶解性有机碳(DOC)和有害物质残留少、水体色度变化小等优点^[20]，故日益受到国内外研究者的关注。有研究表明，SND过程能够在以人工合成聚合物作为生物膜载体的反应器中进行，从而实现对低C/N污水(市政污水、淡水养殖废水、渗沥液等)中NH₃-N、NO₃⁻-N和TN的同时去除^[7,21-22]。因此，基于人工合成聚合物的生物膜SND对海水养殖废水中氮的去除性能值得关注，但是，目前相关报道仍然较少。

本研究选取用途广泛的3-羟基丁酸/戊酸酯共聚物(PHBV)^[23]作为人工合成聚合物固态碳源的代表，首先考察了其在非生物作用下的有机碳释放情况；然后构建了填充柱生物膜反应器，连续运行90 d，研究了基于PHBV的SND对海水养殖废水中NH₃-N、NO₃⁻-N和TN的去除性能，以期为海水养殖废水高效净化提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 非生物作用下PHBV有机碳释放批次实验

称取5.0 g圆柱形PHBV颗粒(平均长度3.5 mm，平均截面直径3.0 mm，比表面积14.1 cm²·g⁻¹)，添加到250 mL锥形瓶中，然后加入250 mL实验用水；通入氮气2 min后，密封锥形瓶，并放入恒温培养箱中静置；分别在PHBV颗粒浸泡1、2、4、6、8、10、12、24、36、48、60、72 h后采集5 mL水样，测定其中DOC质量浓度；水样采集完毕后，立即向锥形瓶中通入氮气2 min，继续密封恒温培养。本研究共设置4个实验组，分别用于考察振荡速度、温度、盐度和初始pH对非生物作用下PHBV有机碳释放的影响，具体实验条件如表1所示。采用盐酸和NaOH调节初始pH；采用32‰盐度的人工海水和去离子水分别作为实验用水，将两者按体积比1:1混合后得到盐度为16‰的实验用水。为了避免微生物对PHBV有机碳释放的影响，以上实验用水和实验装置均经灭菌处理。

1.2 同步硝化反硝化生物膜反应器组成

本研究采用上向流式填充柱生物膜反应器(图1)。填充柱为亚克力材料制成的密闭式圆柱体(内径10 cm，高度140 cm)。在距填充柱底端20 cm处设置承托板，板上均匀开孔。在承托板下部设置曝气装置；侧壁上设置进水口和进气口，分别与隔膜计量泵和空气泵连接。本研究采用前述圆柱形PHBV颗粒和陶粒(直径3~5 mm，比表面积3.9~4.5 m²·g⁻¹，孔隙率47%~55%，表观密度1.4~1.6 g·cm⁻³)作为填料，将两者混合均匀(表观体积比为3:1)后加入填料柱，填料层高度为100 cm；从填料层底部起，在填充柱侧壁上每隔20 cm设置1个取样口。填料层以上的柱体高度为20 cm，在侧壁和顶端分别设置出水口和排气口。

表1 批次实验设计

Table 1 Design of batch experiments

实验组	振荡速度/(r·min ⁻¹)	温度/°C	盐度/%	初始pH
I	0, 100	22	32	8.0
II	0	15、22、30	32	8.0
III	0	22	0, 16, 32	8.0
IV	0	22	0	5.0、6.0、7.0、8.0

1.3 同步硝化反硝化生物膜反应器的运行

1) 菌种驯化富集。为了提高反应器的挂膜启动效率，首先驯化富集可以协同发挥作用的硝化菌和反硝化菌。采用青岛近岸海域沉积物、海水养殖固体废弃物和城市污水处理厂回流污泥的混合物作为种泥。向天然海水中添加 NH_4Cl 、 KNO_3 、 KH_2PO_4 、 NaHCO_3 、 CH_3COONa 等分析纯化学药品配制培养液 ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_3\text{-N}$ 、 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 、C/N 1.0)。将种泥与培养液均匀混合后加入序批式反应器 (SBR)，初始污泥质量浓度约为 $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。SBR 运行周期为 24 h(进水 0.5 h、完全混合 21 h、沉淀 2.0 h、排水 0.5 h)；完全混合期间进行间歇曝气，曝气时长 1 h，DO 质量浓度控制在 $1\sim2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，相邻 2 次曝气间隔 1 h；每个周期结束时，排出 SBR 中 80% 的废水。SBR 内的温度控制在 30 °C 左右。

2) 反应器挂膜启动。将经过驯化富集的菌种均匀接种到填料层后，利用人工模拟海水养殖废水 ($25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_3\text{-N}$ 、 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ，32‰盐度) 对反应器进行挂膜启动，依次经历序批式运行、体系内循环和连续运行 3 个阶段。在序批式运行阶段，向填充柱中注入海水养殖废水直至淹没填料层，进行连续曝气，DO 质量浓度控制在 $1\sim2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，每天换水 1 次，共运行 3 d。在体系内循环阶段，海水养殖废水以较小流速在填充柱和废水池之间循环 (填料层 HRT 约为 12 h)，连续曝气 (气水比为 4~5)，废水池每天换水 1 次，直至 TN 去除率超过 60%。在连续运行阶段，填充柱保持连续进水，出水直接排放，连续曝气 (气水比为 4~5)；当 TN 去除率超过 60% 后，逐步降低填料层 HRT (12、8、6、4 h)。填料层 HRT 为 4 h 时，当 TN 去除率超过 60% 后，反应器挂膜启动完成。在挂膜启动期间，反应器内温度控制在 23~25 °C。

3) 反应器连续运行。利用人工模拟海水养殖废水作为进水 (32‰盐度)，生物膜反应器连续运行 90 d，填料层 HRT 控制在 2 h，温度为 21~23 °C，气水比控制在 4~5。每天监测进出水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、TN、DOC、pH、DO 等水质指标；反应器运行达到稳态后，从填充柱上各采样口采集水样，分析各水质指标沿填充柱高度的变化规律。

1.4 分析方法

水样采集后，分别采用水银温度计、便携式溶解氧测定仪 (WTW，德国) 和实验室 pH 计 (Mettler Toledo，瑞士) 直接测定温度、DO 质量浓度和 pH。水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤后，分别采用营养盐自动分析仪 (QuAAstro，SEAL，德国) 和有机碳分析仪 (Biotector，爱尔兰) 测定其中的氮 ($\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 TN) 和 DOC 质量浓度。污泥质量浓度采用烘干称重法测定。填料层 HRT (T , h)、氮去除率 (R)、硝化速率 (r_n , $\text{g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$) 和反硝化速率 (r_d , $\text{g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$) 按照式 (1)~式 (4) 进行计算。通过单因素方差分析判断实验数据之间是否存在显著性差异。

$$T = \frac{24Vn}{Q} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_{\text{N,in}} - C_{\text{N,ef}}}{C_{\text{N,in}}} \times 100\% \quad (2)$$

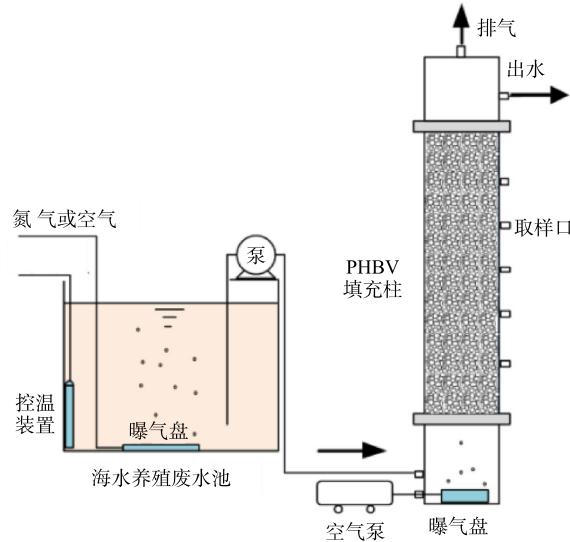


图 1 SND 生物膜反应器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the SND biofilm reactor

$$r_n = \frac{(C_{\text{NH}_3,\text{in}} - C_{\text{NH}_3,\text{ef}})Q}{1000V} \quad (3)$$

$$r_d = \frac{(C_{\text{TN},\text{in}} - C_{\text{TN},\text{ef}})Q}{1000V} \quad (4)$$

式中： V 为填充柱中填料层的体积，L； n 为填料层的空隙率； Q 为填充柱进水流量， $\text{L}\cdot\text{d}^{-1}$ ； $C_{\text{N,in}}$ 和 $C_{\text{N,ef}}$ 分别为进水和出水中氮的质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $C_{\text{NH}_3,\text{in}}$ 和 $C_{\text{NH}_3,\text{ef}}$ 分别为进水和出水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $C_{\text{TN,in}}$ 和 $C_{\text{TN},\text{ef}}$ 分别为进水和出水中 TN 的质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 非生物作用下 PHBV 的有机碳释放

在生物膜反应器中，固态碳源的有机碳释放过程由微生物作用和非生物作用共同决定。为了评估这两种作用的贡献，本研究首先考察了非生物作用下 PHBV 的有机碳释放规律。图 2 给出了不同振荡速度、温度、盐度和初始 pH 等条件下水相 DOC 质量浓度随 PHBV 浸泡时间的变化。随浸泡时间(0~72 h)的延长，水相 DOC 质量浓度未呈现出明显的上升趋势。这表明在非生物作用下 PHBV 难以向水体中释放有机碳，这是由 PHBV 对水和气的高阻隔性导致的。对图 2(a)、图 2(b) 和图 2(c) 中的数据分别进行单因素方差分析， P 值(0.31、0.76 和 0.57)均大于 0.05，表明振荡速度($0\sim100 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)、温度($15\sim30^\circ\text{C}$)和初始 pH(5~8)对非生物作用下 PHBV 的有机碳释放未产生显著影响。不同盐度实验用水中 DOC 本底质量浓度的差异导致图 2(d) 中的数据存在显著差异；然而，盐度 16‰水体的 DOC 质量浓度与另外 2 种水体 DOC 质量浓度的平均值无显著差异($P=0.08>0.05$)，表明盐度变化没有明显改变非生物作用下 PHBV 的有机碳释放。因此，在生物膜反应器中，PHBV 的

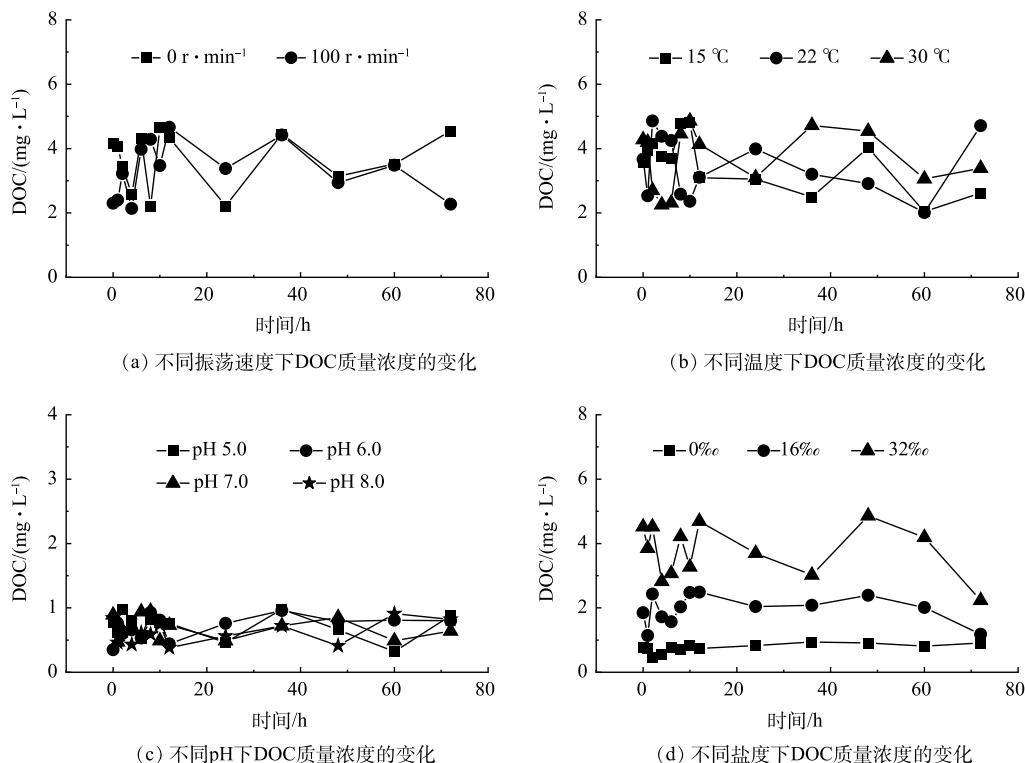


图 2 不同实验条件下 DOC 质量浓度随时间的变化

Fig. 2 Variations of DOC mass concentration with time under various experimental conditions

有机碳释放过程主要由生物膜内的微生物作用决定。在微生物分泌的胞外酶(脂肪酶)作用下, PHBV 聚合链发生水解, 形成水溶性小分子有机物(以乙酸和正丁酸为主, 含有少量丙酸和异丁酸), 进而用作微生物碳源和反硝化电子供体^[18, 20]。

2.2 SND 生物膜反应器的脱氮效果

1) 反应器出水氮质量浓度的变化。图3为生物膜反应器运行期间出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 TN 质量浓度随运行时间的变化。由图3(a)可见, 1~5 d 内, 出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度逐渐下降, 去除率由 51.1% 逐渐上升到 75.9%。这是因为反应器挂膜结束时的 HRT 为 4 h, 而连续运行实验阶段的 HRT 缩短至 2 h, 生物膜内的硝化菌需要逐渐适应由 HRT 缩短引起的反应器内部环境变化。6~30 d 内, 出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度在 2.05~5.08 mg·L⁻¹ 内小幅波动, 去除率为 77.5%~92.3%。31~90 d 内, 反应器出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度保持稳定, 平均去除率为 (91.8±1.3)%。反应器运行 30 d 后, 硝化性能达到稳态, 硝化速率为 0.11 g·(L·d)⁻¹。

如图3(b)和图3(d)所示, 出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 TN 质量浓度变化大致可以分为 4 个阶段。在 1~6 d, 进出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 质量浓度差异不显著($P>0.05$), 但出水 TN 质量浓度明显低于进水且保持相对稳定。这表明该阶段内生物膜反应器具有一定的同步硝化反硝化能力, 而且 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的生成与去除达到相对平衡。在 7~12 d, 出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 TN 质量浓度快速降低。这表明随着运行时间的延长, 生物膜反应器的反硝化性能逐渐增强, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除量超过了生成量。在 13~46 d, 出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 TN 质量浓度分别在 5.77~11.83 mg·L⁻¹ 和 8.03~15.96 mg·L⁻¹ 波动; 在 47~90 d, 出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 TN 质量浓度均保持稳定, 平均去除率分别为 (85.4±3.4)% 和 (87.5±2.2)%。生物膜反应器运行 46 d 后, 反硝化性能达到稳态, 反硝化速率为 0.20 g·(L·d)⁻¹。图3(c)表明, 在整个生物膜反应器运行期内, 出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 质量浓度始终低于 1.00 mg·L⁻¹, 平均值为 (0.56±0.27) mg·L⁻¹, 略高于进水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 质量浓度 ((0.21±0.10) mg·L⁻¹), 表明反应器中发生了微弱的亚硝酸盐积累。短程硝化以及短程反硝化都可以

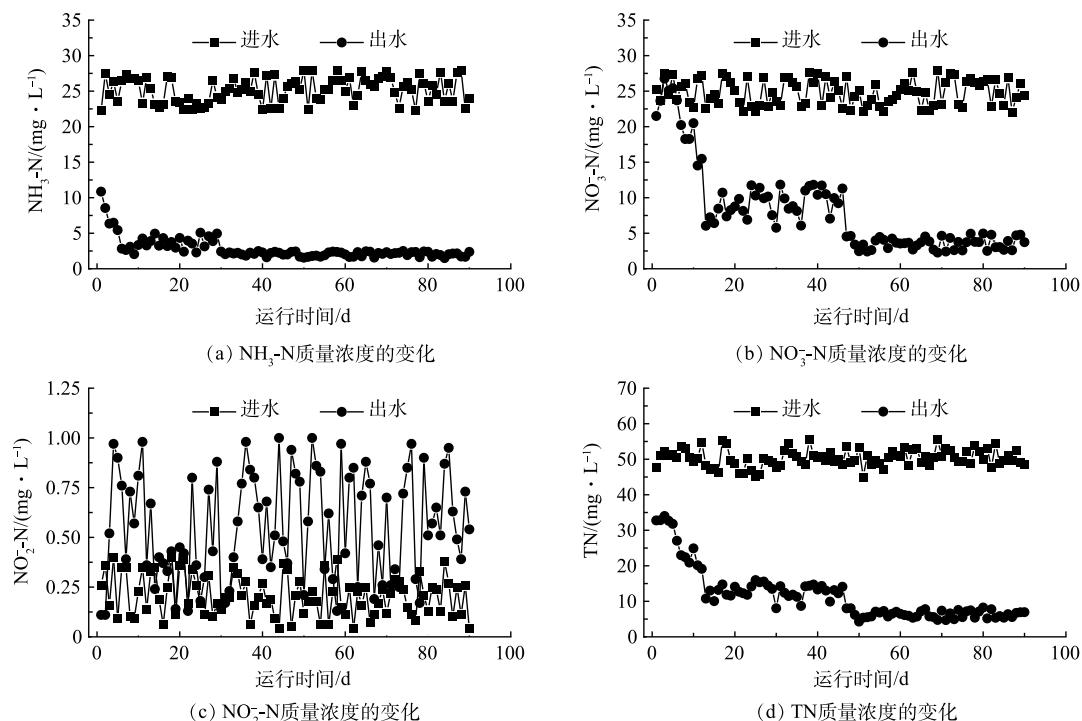


图 3 出水中氮质量浓度随运行时间的变化

Fig. 3 Variations of nitrogen mass concentrations in the effluent as a function of operation time

生成亚硝酸盐。然而,以往研究表明在生物膜反应器中,短程硝化过程难以稳定存在,容易被全程硝化取代^[24],而且NO₂⁻-N是反硝化过程的高效电子受体^[25]。由此推测,反应器内NO₂⁻-N的微弱积累可能是由短程反硝化造成的。

2)反应器出水DOC、DO质量浓度及pH的变化。由图4(a)可以看出,在反应器运行期内,出水DOC质量浓度始终高于进水。水体中DOC含量由填充柱内微生物作用下PHBV的有机碳释放过程以及异养反硝化等有机碳消耗过程共同决定。因此,整个运行期内有机碳释放速率高于消耗速率。1~16 d内,出水DOC质量浓度由6.70 mg·L⁻¹快速升高至42.94 mg·L⁻¹,表明该阶段有机碳消耗速率与释放速率的差距逐渐增大。这是因为运行初期生物膜尚未完全成熟,异养反硝化性能较弱(图3(b)),而且PHBV结构中较难分解的区域尚未暴露出来。17~46 d内,出水DOC质量浓度逐渐下降到13.59 mg·L⁻¹,表明该阶段有机碳消耗速率与释放速率的差距逐渐缩小。其原因在于,该阶段生物膜逐渐成熟,异养反硝化性能逐渐增强(图3(b)),而且PHBV结构中较难分解的区域也逐渐暴露。47~90 d内,出水DOC质量浓度达到相对稳定状态((10.03±2.21) mg·L⁻¹),表明有机碳消耗速率与释放速率的差距达到稳态。质量衡算结果表明,SND生物膜反应器达到稳态后,每去除1.00 g TN向出水中释放约0.15 g DOC。需要注意的是,可以对SND生物膜反应器中有机碳释放和消耗过程造成影响的运行参数(HRT、进水氮负荷、温度、曝气量等)均可以影响出水中有机物的残留量。因此,运行参数对SND生物膜反应器出水中有机物残留的影响规律值得进一步探究。

如图4(b)所示,在反应器运行期间,出水pH呈现逐渐上升趋势。出水pH由生物膜反应器中产酸和产碱过程决定。硝化反应消耗碱度,可以降低水体pH;微生物作用下PHBV释放出来的有机物中包含多种有机酸^[26],可以增加水体酸度;异养反硝化反应产生碱度,可以提高水体pH。反应器运行初期出水pH低于进水pH,这是因为运行初期生物膜的异养反硝化性能较差,导致填充柱内碱度产量低于酸度产量。随着运行时间延长,生物膜异养反硝化性能逐渐提升,填充柱内碱度产量逐渐增加,使得出水pH与进水pH逐渐接近。在反应器运行后期,出水pH略高于进水pH,表明填充柱内碱度产量已经超过了酸度产量。如图4(c)所示,在反应器整个运行期间,出水口DO质量浓度(1.87±0.60) mg·L⁻¹明显低于进水口DO质量浓度(5.17±0.34) mg·L⁻¹。这是由填充柱内的硝化反应、好氧呼吸等耗氧过程造成的。结合图3(b)和图4(c)可以看出,尽管水体中始终存在较高质量浓度的DO,填充柱的反硝化性能并未受到明显抑制。其原因在于反硝化菌位于生物膜内层,外层的好氧菌和兼性菌消耗了进入生物膜的DO,为内层的反硝化菌创造了缺氧环境,保证了反硝化过程的顺利进行。

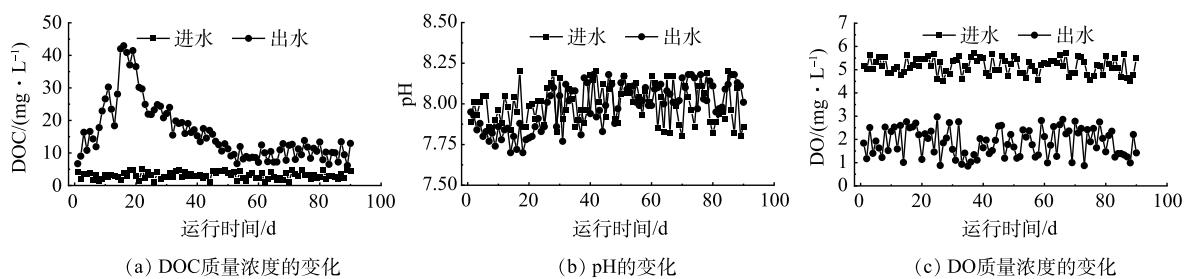


图4 反应器出水DOC质量浓度、pH和DO质量浓度随运行时间的变化

Fig. 4 Variations of DOC mass concentration, pH, and DO mass concentration as a function of operation time

2.3 SND生物膜反应器中氮、DOC、DO和pH的沿程变化

NH₃-N、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、TN、DOC、DO质量浓度及pH随填充柱高度的变化规律如图5所示。由图5(a)可以看出,在0~20 cm内,NH₃-N质量浓度快速降低,20 cm处的去除率已经达到

82.1%。这表明硝化反应主要发生在该段柱体内，导致 NO_3^- -N 质量浓度由 $(24.70\pm3.11)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升到 $(29.87\pm2.59)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。然而，在 0~20 cm 内 TN 质量浓度显著降低，20 cm 处的去除率为 32.5%，表明在该段柱体内也可以发生反硝化作用。在 20~100 cm 内， NH_3 -N 质量浓度保持相对稳定， NO_3^- -N 和 TN 质量浓度逐渐降低。这表明在该段柱体内进行的主要反硝化反应，硝化反应可以忽略。由此可见，具有脱氮功能的生物膜在填充柱内的分布并不均匀，填充柱沿水流方向可以划分为不同的脱氮功能区；SND 过程发生在柱体 0~20 cm 内，其硝化和反硝化速率分别为 $0.48\text{ g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ 和 $0.39\text{ g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ ；在 20~100 cm 内的反硝化速率为 $0.16\text{ g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ 。DO 质量浓度随填充柱高度的变化(图 5(b))也印证了这一点，在 0~20 cm 内快速降低，而后略有降低。水体中 NO_2^- -N 质量浓度呈现先上升而后下降的趋势(图 5(a))，在 60 cm 处达到峰值($0.98\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。由于高质量浓度 DO 可以抑制硝化过程中 NO_2^- -N 的积累^[24]，而且超过 20 cm 柱体内的硝化反应可以忽略，因此，填充柱内的 NO_2^- -N 主要来自短程反硝化作用^[27]。这也印证了前面对于 NO_2^- -N 微弱积累(图 3(c))原因的推测。

如图 5(c) 所示，水体中 DOC 质量浓度在 0~80 cm 内逐渐升高，在 80~100 cm 内略有下降。这表明生物膜内的微生物难以完全消耗掉 PHBV 释放出来的有机物，残留的有机碳可以扩散进入水体中形成 DOC。在 0~40 cm 内，水体 pH 逐渐降低(图 5(d))，表明在该段柱体内硝化反应及 PHBV 有机碳释放过程产生的酸度超过了反硝化过程产生的碱度；在 40~100 cm 内，水体 pH 逐渐升高，这是因为该段柱体的硝化作用可以忽略，反硝化作用增强，导致酸度产量小于碱度产量。

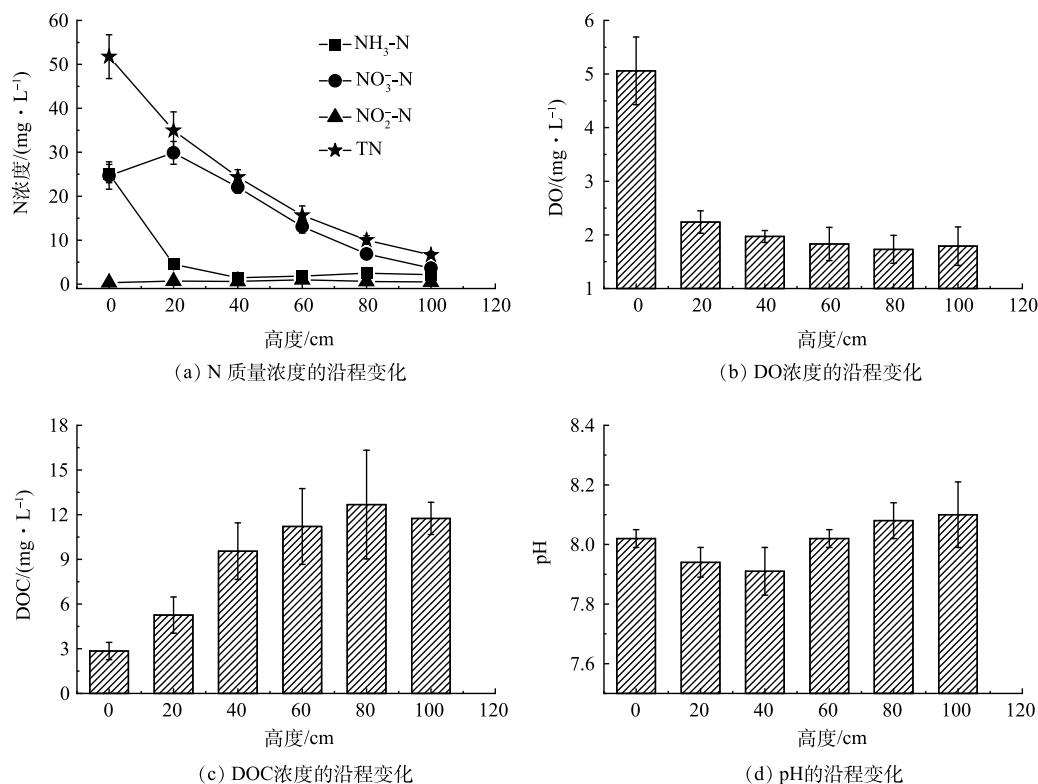


图 5 反应器内氮、DO、DOC 质量浓度以及 pH 随填充柱高度的变化

Fig. 5 Variations of nitrogen, DO and DOC mass concentrations and pH along the reactor height

2.4 研究展望

以上所得研究结果表明，基于 PHBV 的生物膜 SND 可以有效去除海水养殖废水中的氮。SND 脱氮效果由生物膜内的物质传递及微生物群落结构决定^[7]。异养反硝化以硝酸盐作为电子受体，然而 DO 会与硝酸盐产生竞争，从而对反硝化产生抑制作用^[28]。微环境理论认为，SND 可以在好氧

条件下进行是因为传质阻力和微生物消耗导致 DO 在生物膜内存在浓度梯度，使得生物膜外层和内层分别处于好氧和缺氧状态，可以为不同脱氮微生物提供适宜的生存环境^[8]。好氧区和缺氧区的厚度不仅受供氧量的影响，还与有机碳源、pH、氮负荷、微生物组成等密切相关^[7]。在以 PHBV 作为载体的生物膜内，有机碳源的传递过程与 DO 传递过程逆向。PHBV 释放出来的有机物首先进入缺氧区，用作异养反硝化菌的电子供体；而后进入好氧区，被其中的好氧菌和兼性菌降解为 CO₂；未被利用的有机物则进入水相成为 DOC。此外，填充柱不同区段内发生的脱氮过程不尽相同，可以推断生物膜内的微生物群落结构随填充柱高度改变。因此，下一步研究工作将重点监测生物膜厚度以及 DO、pH 和氮元素在生物膜内的空间分布，从微环境角度深入探究生物膜内物质传递对 SND 的影响；探究运行参数对出水中 DOC 残留量和有机物组成的影响规律，为出水风险评估提供依据；考察 N₂O 的释放规律及其影响因素，阐明海水养殖废水 SND 脱氮工艺的气候效应；明确微生物群落结构的沿程变化，揭示海水养殖废水中 PHBV 驱动的生物膜 SND 脱氮的微生物机制。

3 结论

1) 非生物作用下 PHBV 难以向水体中释放有机碳，生物膜反应器中的有机碳释放主要依靠生物膜内的微生物作用。

2) SND 可以在以 PHBV 和陶粒作为填料的填充柱生物膜反应器中实现。HRT 为 2 h 时，生物膜反应器的运行状态逐渐稳定；达到稳态后，NH₃-N 和 TN 去除率为分别为 (91.8±1.3)% 和 (87.5±2.2)%，硝化和反硝化速率分别为 0.11 g·(L·d)⁻¹ 和 0.20 g·(L·d)⁻¹；出水 NO₂⁻-N、DOC 质量浓度及 pH 均高于进水，而出水口 DO 质量浓度低于进水口。

3) 填充柱中氮、DOC、DO 质量浓度及 pH 的沿程变化结果表明，填充柱沿水流方向可以划分为不同的脱氮功能区，SND 过程发生在 0~20 cm 内，其硝化和反硝化速率分别为 0.48 g·(L·d)⁻¹ 和 0.39 g·(L·d)⁻¹；在 20~100 cm 内主要进行反硝化反应，其速率为 0.16 g·(L·d)⁻¹；反应器中微弱的亚硝酸盐积累可以归因于短程反硝化作用。

参 考 文 献

- [1] DAUDA A B, AJADI A, TOLA-FABUNMI A S, et al. Waste production in aquaculture: Source, components and managements in different culture systems[J]. *Aquaculture and Fisheries*, 2019, 4(3): 81-88.
- [2] LUO G Z, XU J X, MENG H Y. Nitrate accumulation in biofloc aquaculture systems[J]. *Aquaculture*, 2020, 520: 734675.
- [3] RAHIMI S, MODIN O, MIJAKOVIC I. Technologies for biological removal and recovery of nitrogen from wastewater[J]. *Biotechnology Advances*, 2020, 40: 107570.
- [4] 马秋莹, 李东, 封莉, 等. 前置反硝化生物滤池深度脱氮效能与影响因素[J]. 环境工程学报, 2017, 11(9): 4932-4936.
- [5] YUAN J Q, HUANG S B, YUAN H G, et al. Effects of chloramphenicol on the bacterial community structure and simultaneous nitrification and denitrification performance in a sequencing biofilm batch reactor[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 42: 102095.
- [6] ZHAO J, FENG L J, YANG G F, et al. Development of simultaneous nitrification-denitrification (SND) in biofilm reactors with partially coupled a novel biodegradable carrier for nitrogen-rich water purification[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 243: 800-809.
- [7] BHATTACHARYA R, MAZUMDER D. Simultaneous nitrification and denitrification in moving bed bioreactor and other biological systems[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2021, 44: 635-652.
- [8] 曹文娟, 徐祖信, 王晟. 生物膜中同步硝化反硝化的研究进展[J]. *水处理技术*, 2012, 38(1): 1-5.
- [9] 郑桂林, 张朝升, 曹勇锋, 等. DO 在 SBR 生物膜中传递及对同步硝化反硝化影响[J]. 中国给水排水, 2016, 32(3): 22-26.
- [10] GUO J B, ZHANG L H, CHEN W, et al. The regulation and control strategies of a sequencing batch reactor for simultaneous nitrification and denitrification at different temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 133: 59-67.
- [11] 黄胜娟, 荣宏伟, 林孟霞. pH 对同步硝化反硝化生物膜内溶解氧分布的影响[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(9): 4233-4238.
- [12] 郑丽纯, 汤兵, 郑义, 等. 不同 C/N 对半悬浮生物填料的同步硝化反硝化过程的影响[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(11): 4273-4282.
- [13] LANDES N, RAHMAN A, MORSE A, et al. Performance of a lab-scale membrane aerated biofilm reactor treating nitrogen dominant space-based wastewater through simultaneous nitrification-denitrification[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104644.
- [14] 许育新, 孙鹏, 喻曼, 等. 同步硝化反硝化脱氮在水产养殖废水处理中的应用[J]. 浙江农业科学, 2015, 56(7): 1119-1121.
- [15] WANG J Y, RONG H W, CAO Y F, et al. Factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND) in a moving bed sequencing batch reactor (MBSBR) system as revealed by microbial community structures[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2020, 43: 1833-1846.

- [16] XU Z S, DAI X H, CHAI X L. Effect of different carbon sources on denitrification performance, microbial community structure and denitrification genes[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 634: 195-204.
- [17] LI P, ZUO J E, WANG Y J, et al. Tertiary nitrogen removal for municipal wastewater using a solidphase denitrifying biofilter with polycaprolactone as the carbon source and filtration medium[J]. *Water Research*, 2016, 93: 74-83.
- [18] XU Z S, DAI X H, CHAI X L. Biological denitrification using PHBV polymer as solid carbon source and biofilm carrier[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2019, 146: 186-193.
- [19] ZHAO J M, HE Q C, CHEN N, et al. Denitrification behavior in a woodchip-packed bioreactor with gradient filling for nitrate-contaminated water treatment[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2020, 154: 107454.
- [20] WANG J L, CHU L B. Biological nitrate removal from water and wastewater by solid-phasedenitrification process[J]. *Biotechnology Advances*, 2016, 34(6): 1103-1112.
- [21] 唐成婷, 罗国芝, 谭洪新, 等. 以PBS为载体和碳源的SND系统的脱氮效果研究[J]. 安全与环境学报, 2014, 14(5): 151-155.
- [22] SUN H M, YANG Z C, YANG F F, et al. Enhanced simultaneous nitrification and denitrification performance in a fixed-bed system packed with PHBV/PLA blends[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2020, 146: 104810.
- [23] IBRAHIM M I, ALSAFADI D, ALAMRY K A, et al. Properties and applications of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) biocomposites[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2021, 29(4): 1010-1030.
- [24] SOLIMAN M, ELDYASTI A. Ammonia-oxidizing bacteria (AOB): Opportunities and applications: A review[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio-technology*, 2018, 17(2): 285-321.
- [25] DAIMS H, LUCKER S, WAGNER M. A new perspective on microbes formerly known as nitrite-oxidizing bacteria[J]. *Trends in Microbiology*, 2016, 24(9): 699-712.
- [26] XU Z S, SONG L Y, DAI X H, et al. PHBV polymer supported denitrification system efficiently treated high nitrate concentration wastewater: Denitrification performance, microbial community structure evolution and key denitrifying bacteria[J]. *Chemosphere*, 2018, 197: 96-104.
- [27] DU R, PENG Y Z, JI J T, et al. Partial denitrification providing nitrite: Opportunities of extending application for anammox[J]. *Environmental International*, 2019, 131: 105001.
- [28] LU H J, CHANDRAN K, STENSEL D. Microbial ecology of denitrification in biological wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2014, 64: 237-254.

(责任编辑:曲娜)

Performance of simultaneous nitrification and denitrification reactor based on solid-phase carbon source on nitrogen removal from mariculture wastewater

WANG Lu^{1,2}, LIU Jun^{1,3}, LI Yongfu⁴, LIU Zhihao¹, CUI Hongwu^{1,2,*}

1. Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology(Qingdao), Qingdao 266237, China; 2. Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China; 3. First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266000, China; 4. College of Oceanography, Hohai University, Nanjing 210098, China

*Corresponding author, E-mail: cuihw@ysfri.ac.cn

Abstract Batch experiments were conducted to investigate the organic carbon release of poly-3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate (PHBV) under abiotic condition. A biofilm reactor packed with PHBV granules and ceramsite was established and operated for 90 d to determine its performance on nitrogen removal from mariculture wastewater. Batch experiment results indicate that the negligible release of organic carbon from PHBV to water occurred under abiotic condition. Simultaneous nitrification and denitrification could be achieved in the biofilm reactor utilizing PHBV as solid-phase carbon source. When the biofilm reactor reached steady-state operation status ($HRT = 2$ h), the removal efficiencies of ammonia and total nitrogen were $(91.8 \pm 1.3)\%$ and $(87.5 \pm 2.2)\%$, respectively, together with the nitrification rate of $0.11 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ and the denitrification rate of $0.20 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$. The packed-bed reactor could be divided into two distinct sections, namely, the section of 0~20 cm for simultaneous nitrification and denitrification and the section of 20~100 cm for denitrification. Slight nitrite accumulation in the packed-bed reactor could be attributed to the short-cut denitrification. Therefore, the achievements of this study could provide a technical support for the green development of mariculture.

Keywords solid-phase carbon source; poly-3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate (PHBV); simultaneous nitrification and denitrification; biofilm reactor; mariculture wastewater