

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.15.011

含氯洗膜废水对污水生物脱氮及 N_2O 排放的影响

王伟国¹, 单英豪^{2,3}, 林学然¹, 水飞³, 李继宁², 周裔文³,
唐霞¹

(1. 广州市净水有限公司, 广东 广州 510627; 2. 南京师范大学 环境学院, 江苏 南京 210023; 3. 广东省科学院生态环境与土壤研究所 华南土壤污染控制与修复国家地方联合工程研究中心 广东省农业环境综合治理重点实验室, 广东 广州 510650)

摘要: 为探究含氯洗膜废水对活性污泥生物脱氮性能及氧化亚氮(N_2O)排放的影响,采用批次实验模拟硝化与反硝化过程,设置含氯洗膜废水体积比分别为0%、10%、30%、50%。结果表明,随含氯洗膜废水比例的增加,硝化速率显著下降,从0.160 mg/(gMLSS·h)降至0.084 mg/(gMLSS·h),而反硝化速率在低比例(10%)下略有提升[0.79 mg/(gMLSS·h)],在高比例(30%、50%)下明显抑制[分别降至0.67、0.55 mg/(gMLSS·h)];硝化过程中 N_2O 排放量较低,但反硝化过程中高比例组的 N_2O 峰值显著升高(50%组达到261.84 $\mu\text{mol/L}$);微生物群落结构分析显示,含氯洗膜废水驱动微生物群落演替,假单胞菌属(*Pseudomonas*)等耐氯菌属的丰度上升(从0.54%增至17.13%),而*Candidatus Accumulibacter*、陶厄氏菌属(*Thauera*)等敏感菌属的丰度下降。该研究揭示了含氯洗膜废水对脱氮及 N_2O 排放的剂量-效应关系,可为污水处理厂优化回流策略提供参考。

关键词: 含氯洗膜废水; 硝化和反硝化; 氧化亚氮(N_2O); 微生物群落; 脱氮性能
中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2026)15-0073-09

Effects of Chlorine-containing Membrane Cleaning Wastewater on Biological Nitrogen Removal and N_2O Emissions in Sewage Treatment

Wang Weiguo¹, Shan Yinghao^{2,3}, Lin Xueran¹, Shui Fei³, Li Jining², Zhou Yiwen³,
Tang Xia¹

(1. Guangzhou Sewage Purification Co. Ltd., Guangzhou 510627, China; 2. College of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China; 3. Guangdong Key Laboratory of Integrated Agro-environmental Pollution Control and Management, National-Regional Joint Engineering Research Center for Soil Pollution Control and Remediation in South China, Institute of Eco-environmental and Soil Sciences, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: To explore the effects of chlorine-containing membrane cleaning wastewater on the biological nitrogen removal performance and nitrous oxide (N_2O) emissions of activated sludge, batch experiments were conducted to simulate nitrification and denitrification processes with chlorine-

基金项目: 广东省科技计划项目(2023B1212060044); 国家自然科学基金资助项目(42577258); 广州市科技计划项目(2023B03J1334)

通信作者: 单英豪 E-mail: syhnnu1@163.com

containing wastewater volume ratios set at 0, 10%, 30%, and 50%. The results showed that as the proportion of chlorine-containing wastewater increased, the nitrification rate decreased significantly from 0.160 mg/(gMLSS·h) to 0.084 mg/(gMLSS·h). The denitrification rate showed a slight increase at the low ratio (10%), reaching 0.79 mg/(gMLSS·h), but was markedly inhibited at higher ratios (30% and 50%), dropping to 0.67 mg/(gMLSS·h) and 0.55 mg/(gMLSS·h), respectively. N_2O emissions remained low during nitrification across all groups; however, during denitrification, the peak N_2O concentration increased substantially in the high-ratio groups, with the 50% group reaching 261.84 $\mu\text{mol/L}$. Microbial community analysis revealed that the chlorine-containing wastewater drove succession in the microbial community structure. The relative abundance of chlorine-tolerant genera, such as *Pseudomonas*, increased from 0.54% to 17.13%, while the abundance of sensitive genera, including *Candidatus Accumulibacter* and *Thauera*, declined. This study elucidates the dose-effect relationship of chlorine-containing membrane cleaning wastewater on nitrogen removal and N_2O emissions, and provides valuable insights for optimizing recirculation strategies in wastewater treatment plants.

Keywords: chlorine-containing membrane cleaning wastewater; nitrification and denitrification; nitrous oxide (N_2O); microbial community; nitrogen removal performance

膜分离技术因高效的污染物截留能力在市政污水与工业废水深度处理中应用广泛,但膜污染导致的通量下降和运行能耗升高始终是其核心瓶颈^[1-2]。次氯酸钠(NaClO)因氧化性强、成本低廉,成为当前膜组件清洗的主流药剂^[3]。洗膜过程中, NaClO 与膜面残留的溶解性有机物(DOM)、微生物代谢产物(SMP)、胞外聚合物(EPS)等发生反应,不仅会生成三氯甲烷等消毒副产物(DBPs),还会因药剂残留形成高浓度氯离子(Cl^-)体系^[4-5]。此类含氯洗膜废水通常回流至污水处理系统进行统一处理,但其携带的“ Cl^- +DBPs”复合污染物对生物脱氮单元的潜在冲击及作用尚不明确^[6]。

生物脱氮依赖硝化菌和反硝化菌的协同代谢。高浓度 Cl^- 会引发细胞渗透压失衡,导致酶活性受抑、微生物代谢紊乱;DBPs则具有强生物毒性,可直接破坏细胞膜结构,干扰氨单加氧酶和硝酸盐还原酶等关键酶系。二者的协同胁迫,可能显著削弱硝化与反硝化速率^[3,7]。更为关键的是,氯胁迫环境还会诱发反硝化过程的不完全还原以及氨氧化菌(AOB)“硝化型反硝化”代谢路径的启动,导致中间产物 N_2O 大量积累与释放^[8]。 N_2O 的全球增温潜势为 CO_2 的 298 倍,污水处理厂是其主要人为排放源之一。现有研究表明,DBPs可能干扰反硝化酶链,抑制 N_2O 的终端还原而放大其净排放;硝化则因亚硝酸盐氧化菌(NO_B)活性受抑制而引发 NO_2^- 的积累,

经化学歧化额外生成 N_2O ^[9-11]。

当前研究多聚焦高盐废水和无机氯盐(例如 NaCl)对生物脱氮的抑制,或氯消毒对微生物群落的整体扰动,但是针对实际工程中 NaClO 洗膜废水(Cl^- +DBPs 复合)回流对硝化/反硝化过程的特异性影响及其诱导 N_2O 排放的速率变化,尚缺乏系统性研究。为此,以广东省某污水处理厂好氧段活性污泥为接种污泥,采用批次实验,设置含氯洗膜废水体积比分别为 0、10%、30% 和 50%,通过监测氮素转化动态和 N_2O 释放通量,系统探究不同体积含氯洗膜废水输入对活性污泥脱氮性能及 N_2O 排放的影响,旨在明确其“剂量-效应”关系,为污水处理厂优化洗膜废水回流策略、保障脱氮过程稳定和控制温室气体排放提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 含氯洗膜废水

实验所用含氯洗膜废水取自广东省某污水处理厂膜清洗废液池,采集时间为 NaClO 洗膜工艺结束后 30 min 内(确保污染物组分稳定)。利用采水器在水面下 0.5 m 处采集水样,采样时使用聚乙烯塑料瓶收集,采样后迅速置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏箱中避光保存,24 h 内完成指标测定。

1.1.2 活性污泥

活性污泥取自广东省某污水处理厂 A²/O-MBR

工艺的好氧段,其混合液悬浮固体(MLSS)浓度为 $(3\ 500\pm100)$ mg/L,混合液挥发性悬浮固体(MLVSS)浓度为 $(2\ 520\pm80)$ mg/L,MLVSS/MLSS为 0.72 ± 0.03 。污泥采集后,剔除大颗粒物质,置于离心管中,以 $4\ 000$ r/min转速离心 5 min,弃去上清液,用无菌磷酸盐缓冲液($0.05\times$ PBS, pH=7.4)重悬污泥沉淀,反复洗涤2次,最终调节污泥浓度至原有水平,得到重悬污泥,直接用于批次实验。

1.1.3 其他试剂

实验用试剂均为分析纯(纯度 $>99.5\%$),购自国药集团化学试剂有限公司。模拟污水中 NH_4^+-N 由 NH_4Cl 提供、 NO_3^--N 由 $NaNO_3$ 提供、反硝化碳源由 CH_3COONa 提供。 N_2O 标准气体用于校准。实验用水为超纯水(电阻率 ≥ 18.2 M $\Omega\cdot$ cm)。

1.2 实验设置

采用 115 mL密封顶空瓶开展批次实验,每瓶接种重悬污泥 2 mL[折算体系内MLSS为 (140 ± 5) mg/L],通过添加含氯洗膜废水和无菌磷酸盐缓冲液,使体系总体积达到 50 mL。实验设置4个含氯洗膜废水体积比梯度,分别为 0 (对照组)、 10% 、 30% 、 50% ,每组设置3个平行,避免实验误差。整个反应过程在恒温振荡箱内进行,温度恒定为 (30 ± 1) $^{\circ}C$,振荡速度为 150 r/min,确保底物均匀混合。

硝化实验(好氧条件):批次实验中添加 NH_4^+-N (起始浓度约为 20 mg/L)作为氮源,分别在 0 、 4 、 8 、 12 和 16 h取样,取样后立即过 $0.45\ \mu m$ 有机相滤膜,置于 $4\ ^{\circ}C$ 冷藏箱中待测,同时采集顶空气体用于测定 N_2O 。

反硝化实验(厌氧条件):批次实验中添加 NO_3^--N (起始浓度约为 20 mg/L)和 CH_3COONa (500 mg/L)分别作为氮源和碳源,在实验开始前用高纯氮气(纯度 $\geq 99.99\%$)吹扫反应瓶 30 min,以确保体系中的溶解氧(DO)浓度小于 0.5 mg/L。反应过程中每 4 h取样一次,取样操作同硝化实验,同时采集顶空气体用于测定 N_2O 。

1.3 污泥硝化和反硝化活性测定

游离氯(活性氯)采用 N,N -二乙基- $1,4$ -苯二胺分光光度法测定;消毒副产物(包括三氯甲烷、二氯甲烷和三溴甲烷)采用吹扫捕集/气相色谱-质谱法(岛津GCMS-QP2020)测定;DO使用溶解氧仪测定; NH_4^+-N 、 NO_2^--N 和 NO_3^--N 分别采用纳氏试剂分光光度法、紫外分光光度法和 N -(1-萘基)-乙二胺分

光光度法测定; N_2O 采用气相色谱法(岛津GC-2014)测定;MLSS和MLVSS分别采用重量法和高温灼烧法测定。所有样品均经 $0.45\ \mu m$ 有机相滤膜过滤后测定,平行测定3次,相对标准偏差 $<5\%$,确保检测数据的准确性。

硝化与反硝化速率通过监测 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 浓度的变化来计算,以单位质量污泥在单位时间内的底物去除量表示,单位为mg/(gMLSS $\cdot$ h)。 N_2O 释放通量基于密闭反应瓶的顶空平衡法进行计算,单位为 $\mu g/(gMLSS\cdot h)$ 。游离亚硝酸(FNA)浓度采用Anthonisen经典公式计算,根据实测 NO_2^--N 浓度并结合体系pH与温度换算得出。

1.4 微生物群落结构分析

硝化与反硝化批次实验结束后,采集各实验组的污泥样品,每组取3个平行样混合均匀,取 2 mL于无菌离心管中, $10\ 000$ r/min离心 5 min,弃上清液后用 1 mL无菌磷酸盐缓冲液重悬,于 $-80\ ^{\circ}C$ 冷冻保存。样品委托上海美吉生物医药科技有限公司进行高通量测序,基于Illumina MiSeq平台,采用通用引物338F和806R扩增细菌16S rRNA基因V3-V4区域。数据分析在美吉云平台完成。

2 结果与讨论

2.1 含氯废水组分特征

本研究所用含氯洗膜废水的pH为 7.11 ,处于活性污泥中硝化菌和反硝化菌的适宜生长pH区间,加入后无需调节pH,可避免酸碱胁迫对微生物基础代谢功能的直接干扰。废水DO浓度为 2.12 mg/L,考虑到三氯甲烷和二氯乙腈等组分挥发性较强,若采用氮吹脱气降低DO浓度,会导致此类核心胁迫组分大量挥发流失,破坏实验体系的真实性,且废水投加比例最高仅为 50% ,引入的本底DO增量有限,故仅在进行反硝化实验前对反应瓶进行氮吹预处理。废水 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 本底浓度分别为 7.12 、 7.95 mg/L, NO_2^--N 浓度仅为 0.01 mg/L(可忽略),该部分氮素直接纳入实验体系的起始氮浓度计算,无需额外扣除。废水中检出三氯甲烷(3.70 mg/L)、二氯乙酸(3.57 mg/L)和二氯乙腈(1.97 mg/L)等典型消毒副产物,浓度较高,此类物质具有显著生物毒性,可通过破坏微生物细胞膜结构、抑制脱氮功能酶活性等途径干扰代谢过程,后续需重点关注其与氯离子的协同胁迫效应。

2.2 含氯洗膜废水DO对反硝化体系的影响

针对含氯洗膜废水中DO对反硝化实验的潜在干扰,对含氯洗膜废水体积比为50%的体系全程DO浓度进行动态监测,结果如图1所示。投加含氯洗膜废水后,体系的DO瞬时最高值低于无显著抑制反硝化的DO阈值(0.2 mg/L),且高DO持续时间仅为10 min,不会对反硝化功能菌的代谢活性产生持续抑制。以上结果证实,本实验体系的控氧操作可消除进水DO的干扰。

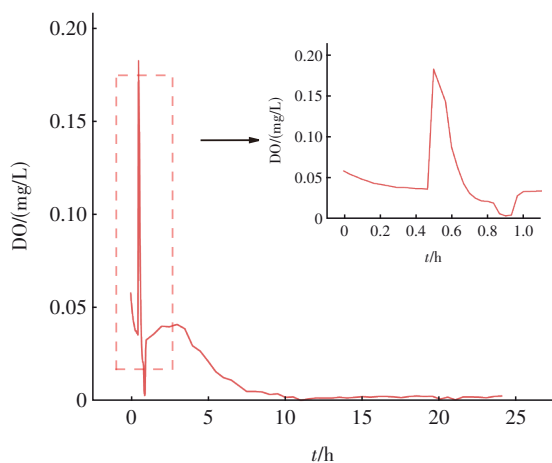


图1 反硝化实验中加入含氯洗膜废水后DO浓度的变化

Fig.1 Variation of DO concentration during denitrification after adding chlorine-containing membrane cleaning wastewater

2.3 含氯洗膜废水对污泥硝化活性的影响

在硝化实验中,各组 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和FNA浓度的变化如图2所示。可知,对照组表现出稳定的脱氮性能,整个反应周期内 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度呈平稳下降趋势,由初始的19.56 mg/L下降至14.42 mg/L, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均去除速率达到0.16 mg/(gMLSS·h)。同时,对照组全程未出现明显的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度随反应时间稳步上升,且FNA全程维持在极低的水平,表明空白体系中活性污泥的AOB与NOB活性良好。

在不同体积比含氯洗膜废水冲击下,各实验组的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果呈显著的浓度依赖性差异。在10%体积比组中,前4 h的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 下降趋势与对照组一致,但 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度快速上升,在反应4 h后达到0.12 mg/L,显著高于同期其他组别,对应的FNA浓度同步升高,8 h时达到峰值0.101 $\mu\text{g/L}$ 。这可能是由于低体积比含氯洗膜废水对NOB的抑制作用远

大于AOB,生成的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 无法被及时氧化,出现中间产物的积累,而 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的积累会进一步生成高浓度的FNA,FNA会对NOB产生更强的抑制^[12]。反应16 h后 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 最终浓度为15.56 mg/L, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均去除速率约为0.14 mg/(gMLSS·h), $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 最终浓度为2.32 mg/L, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除速率和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 最终浓度均低于对照组,表明低体积比含氯洗膜废水轻微抑制了体系的硝化能力。

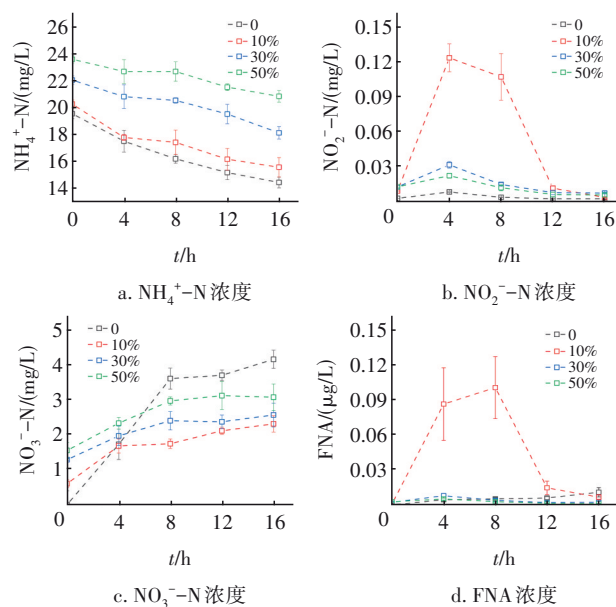


图2 硝化过程对含氯洗膜废水的响应

Fig.2 Response of nitrification to chlorine-containing membrane cleaning wastewater

在30%体积比组中, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 起始浓度为22.08 mg/L,反应16 h后降为18.13 mg/L, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均去除速率约为0.11 mg/(gMLSS·h),低于对照组与10%体积比组; $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 仍在反应4 h后出现峰值,但峰值浓度仅约为0.03 mg/L,低于10%体积比组,反应12 h后浓度回落; $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 最终浓度为2.57 mg/L,FNA峰值仅为0.008 $\mu\text{g/L}$ 。以上结果表明,30%体积比含氯洗膜废水的冲击已同时对AOB与NOB产生了抑制作用,氨氧化反应速率的下降直接减少了 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的生成量,缺乏足够的底物生成FNA,因此 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累峰值显著降低,同时全程硝化反应的总效率进一步下降。扣除含氯洗膜废水中原本存在的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 后, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 生成量仅为1.28 mg/L,显著低于前两组,进一步说明硝化功能的衰减。

在50%体积比组中, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度从23.64 mg/L降至20.86 mg/L,硝化速率大幅度降低,仅为0.084

mg/(gMLSS·h), NH_4^+-N 浓度变化曲线斜率远低于其他组, NH_4^+-N 氧化过程受到强烈抑制; 同时 $NO_2^- - N$ 峰值浓度仅为 0.02 mg/L, 无明显 $NO_2^- - N$ 积累现象, FNA 全程维持在低水平; $NO_3^- - N$ 增长速率显著放缓, 反应 16 h 后最终浓度为 3.09 mg/L, 净生成量为 1.52 mg/L。这表明, 高体积比含氯洗膜废水已对 AOB 与 NOB 产生了全面的影响, NH_4^+-N 与 $NO_2^- - N$ 氧化过程均受到显著抑制, 全程硝化性能已被严重削弱。

含氯洗膜废水对活性污泥硝化性能的抑制具有显著的选择性与浓度依赖性: 低体积比含氯洗膜废水优先抑制 NOB 活性, 破坏 AOB 与 NOB 的活性平衡, 引发 $NO_2^- - N$ 的短暂积累, 从而导致 FNA 积累抑制 NOB, 轻微削弱氨氧化能力; 随着含氯洗膜废水占比的升高, 抑制作用逐步影响 AOB, 直接降低氨氧化反应总速率, 最终导致全程硝化效率的下降。 NH_4^+-N 去除速率与 $NO_3^- - N$ 生成量同步下降, 原因可能是含氯洗膜废水中的游离氯、氯代有机物等毒性组分对活性污泥中的硝化功能微生物产生了毒害作用, 不仅会破坏微生物细胞结构、抑制硝化关键代谢酶的活性, 甚至可能对微生物群落结构与生理功能造成不可逆的损害。已有研究证实, 在饮用水消毒系统中, 经氯消毒冲击后, 硝化功能菌的活性恢复与群落重建需要约 4 个月的时间^[13], 这也进一步佐证了含氯污染物对硝化菌抑制作用的长效性与难恢复性。

2.4 含氯洗膜废水对污泥反硝化活性的影响

在不同体积比含氯洗膜废水冲击下, 活性污泥反硝化过程中 $NO_3^- - N$ 、 $NO_2^- - N$ 及 FNA 浓度的变化如图 3 所示。可以看出, 对照组与 10% 体积比组均呈现稳定的 $NO_3^- - N$ 降解趋势, 反应 12 h 后 $NO_3^- - N$ 已基本降解完全。同时, 两组的 $NO_2^- - N$ 均呈现先短暂积累后逐步降解的单峰变化规律, 浓度峰值均出现在第 8 小时, 分别为 1.18、1.63 mg/L。此外, 两组的 FNA 浓度峰值均出现在第 4 小时, 分别为 0.014 和 0.032 $\mu\text{g/L}$, 均未达到显著抑制反硝化活性的阈值。两组的 $NO_2^- - N$ 均在 16 h 时基本完全降解。整体来看, 10% 体积比组的反硝化速率达到 0.79 mg/(gMLSS·h), 略高于对照组的 0.75 mg/(gMLSS·h), 表明低体积比的含氯洗膜废水输入未对反硝化过程产生抑制作用, 反而对反硝化总效率呈现出一定的促进效应。

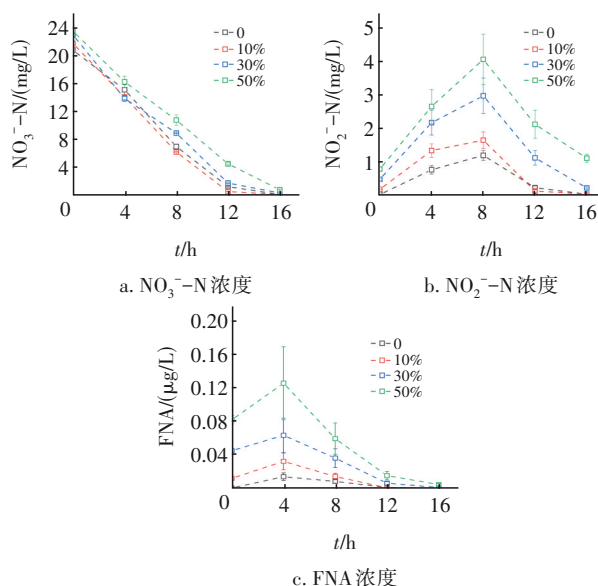


图3 反硝化过程对含氯洗膜废水的响应

Fig.3 Response of denitrification to chlorine-containing membrane cleaning wastewater

当含氯洗膜废水体积比提升至 30% 和 50% 时, 反硝化过程受到显著抑制, $NO_3^- - N$ 降解速率降低。反应至 8 h 时, 两实验组的 $NO_3^- - N$ 浓度仍高达 8.89、10.77 mg/L, 显著高于前两组。同时, 两实验组出现了显著的 $NO_2^- - N$ 积累现象, $NO_2^- - N$ 浓度均在第 8 小时达到峰值, 分别为 2.95、4.04 mg/L。另外, 两实验组的 FNA 浓度峰值均出现在第 4 小时, 分别为 0.063、0.125 $\mu\text{g/L}$ 。本实验体系中 FNA 浓度水平未达到 Zhou 等^[12]报道的 FNA 显著抑制硝酸盐还原酶和亚硝酸盐还原酶的阈值, 因此 $NO_2^- - N$ 的持续积累核心归因于含氯洗膜废水对亚硝酸盐还原菌的优先毒性抑制。直至反应结束, 50% 体积比组仍有少量 $NO_2^- - N$ 残留。整体来看, 这两个实验组的反硝化速率分别仅为 0.67、0.55 mg/(gMLSS·h), 较对照组出现显著下降, 且抑制程度随含氯洗膜废水占比的升高而加剧。

以上实验结果表明, 低体积比含氯洗膜废水的输入可能对反硝化作用产生积极影响, 而高体积比含氯洗膜废水的输入会对污泥反硝化作用产生抑制。高体积比含氯洗膜废水输入下的实验结果与 Dang 等^[14]采用次氯酸钠探究对污水生物处理工艺的影响规律一致, 而低体积比下却相反, 可能是本实验所使用的含氯洗膜废水中含有其他物质, 促进了活性污泥的反硝化作用。高浓度含氯废水对 $NO_2^- - N$ 还原过程的抑制作用显著强于 $NO_3^- - N$ 还原

过程,导致 NO_3^- -N还原生成的 NO_2^- -N无法被进一步还原,因此在体系内出现了显著的 NO_2^- -N积累,同时出现FNA,从而共同影响反硝化的进行。值得注意的是,即使在50%高体积比含氯洗膜废水条件下,污泥仍保留了部分反硝化活性,这为后续通过工艺调整恢复系统性能打下了基础。

2.5 含氯洗膜废水对 N_2O 排放的影响

在硝化实验中,不同组别的 N_2O 排放规律如图4(a)所示。在对照组, NO_2^- -N浓度无明显积累,AOB与NOB活性高度协同, NH_4^+ -N平稳降解, N_2O 产生量全程维持在低水平,反应12 h后浓度仅为 $0.034 \mu\text{mol/L}$,表明在无氯胁迫的正常硝化过程中, N_2O 的排放量极低。在10%体积比组,其 NH_4^+ -N平均去除速率与对照组接近,仅受轻微抑制,但该组在反应前期出现了显著的 NO_2^- -N和FNA积累,较高浓度的 NO_2^- -N与FNA触发了AOB的硝化型反硝化过程^[15],直接导致 N_2O 排放量持续攀升,反应12 h时浓度达到 $0.88 \mu\text{mol/L}$,显著高于其他组;反应后期,随着 NO_2^- -N逐步完全降解, N_2O 浓度随之回落,至16 h时降至 $0.25 \mu\text{mol/L}$ 。

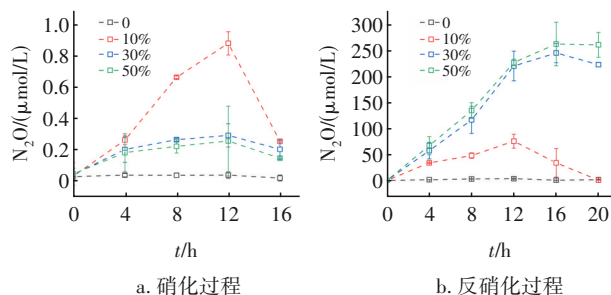


图4 含氯洗膜废水对硝化和反硝化过程中 N_2O 排放的影响

Fig.4 Effect of chlorine-containing membrane cleaning wastewater on N_2O emission during nitrification and denitrification

30%和50%体积比组的 NH_4^+ -N去除速率显著下降,但两组的 NO_2^- -N积累峰值显著低于10%体积比组,FNA和 N_2O 的产生量也显著低于10%体积比组。这一结果表明,硝化过程中 N_2O 的排放并非随含氯洗膜废水占比的升高而单调递增,而是由体系中 NO_2^- -N的积累水平与FNA浓度直接决定;高体积比含氯洗膜废水虽对AOB活性产生了强烈抑制,降低了氨氧化总速率,但同时也减少了 NO_2^- -N的生成与积累,无法形成高浓度的FNA,因此 N_2O 排放量反而低于低体积比含氯洗膜废水组。整体来看,硝化过程的 N_2O 排放总量处于较低水平,但其排放规

律与 NO_2^- -N的动态变化高度相关。

在反硝化过程中,不同组别的 N_2O 排放规律如图4(b)所示,与硝化过程相比具有显著差别。由图3可知,对照组的 NO_3^- -N被消耗, NO_2^- -N仅出现短暂轻微积累且可快速完全还原,对应的 N_2O 排放量全程维持在极低水平。而在另外3个实验组中, N_2O 的排放特征呈显著差异。10%体积比组的 NO_2^- -N仅出现轻微积累,后期无积累, N_2O 产生量上升较快,12 h时达到 $75.33 \mu\text{mol/L}$,20 h时降至 $0.51 \mu\text{mol/L}$,接近对照组,说明低体积比含氯洗膜废水短期刺激了反硝化过程中 NO_3^- -N的还原,轻微抑制了 NO_2^- -N与 N_2O 的还原过程,但未破坏反硝化菌的 N_2O 还原功能,随着反应的进行,积累的 N_2O 可被完全还原。30%和50%体积比组的 NO_3^- -N去除速率大幅下降,同时出现显著的 NO_2^- -N和FNA积累,值得注意的是,该FNA浓度已达到抑制 N_2O 还原酶的阈值,可与含氯洗膜废水的直接毒性形成协同效应,进一步削弱 N_2O 的还原能力,是高氯组反硝化过程 N_2O 持续大量积累的重要辅助驱动因子^[16]。这两组的 N_2O 产生量持续攀升并维持在高值,其中,30%体积比组反应16 h时 N_2O 浓度达到 $244.67 \mu\text{mol/L}$,20 h时仍保持在 $222.21 \mu\text{mol/L}$;50%体积比组在16 h时达到峰值 $261.84 \mu\text{mol/L}$,20 h时仍保持在较高值。这表明高体积比含氯洗膜废水不仅会抑制 NO_3^- -N的还原,更会对反硝化菌的亚硝酸盐还原酶、 N_2O 还原酶产生显著的抑制作用;同时, NO_2^- -N积累生成的FNA与含氯洗膜废水的直接毒性形成协同效应,进一步加剧了对 N_2O 还原酶的抑制^[17],导致反硝化过程中 NO_2^- -N大量积累,生成的 N_2O 无法被进一步还原为 N_2 ,最终出现 N_2O 的持续大量排放。这可能是由于当暴露于活性氯时,*nxrB*、*nirS*、*nirK*和*narG*的转录水平显著下调,其中编码 N_2O 还原酶的*nosZ*基因对活性氯的毒性最为敏感,这显示了活性氯对 NO_2^- -N氧化、 NO_2^- -N还原和 NO_3^- -N还原的不利影响^[18]。

2.6 微生物群落及功能基因的响应

本研究针对不同含氯洗膜废水回流比例的污泥样品(0、10%、30%和50%体积比对应的污泥样品编号分别为CK、D1、D2和D3),进行了16S rRNA高通量测序,所有样本测序覆盖度均大于0.99,表明检测结果具有高度可靠性。各组活性污泥的优势菌门均为变形菌门(Pseudomonadota)、拟杆菌门

(Bacteroidota),同时包含绿弯菌门(Chloroflexota)、厚壁菌门(Bacillota)、硝化螺旋菌门(Nitrospirota)等(见图5);各组优势菌门类型一致,仅丰度随含氯洗膜废水比例呈现定向变化。

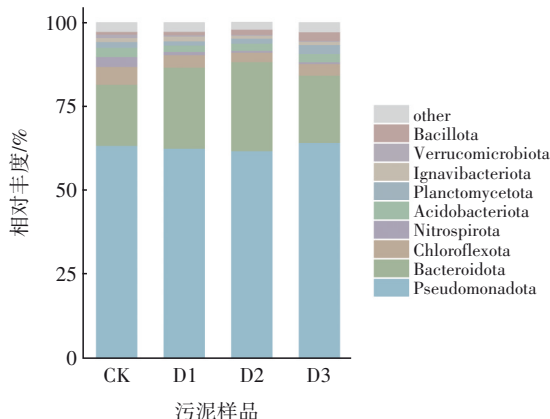


图5 门水平上微生物群落的结构特征

Fig.5 Structural characteristics of microbial community at phylum level

Pseudomonadota 和 *Bacteroidota* 在污水生物脱氮中起着关键作用,其中,*Pseudomonadota* 大多为兼性厌氧菌,可在低溶解氧条件下代谢生长,利于营造脱氮所需的厌氧环境,其丰度在各组中均维持在较高水平(61.76%~64.24%);*Bacteroidota* 多为专性厌氧菌群,能降解大分子碳水化合物,有助于降低系统中的有机物浓度,其丰度随含氯洗膜废水比例的增加而先升后降(18.22%~26.57%)。*Chloroflexota* 多为丝状菌,营养方式多样,易与其他微生物形成聚合体,可为污泥颗粒的形成提供骨架支持,其丰度随含氯洗膜废水比例的增加而先降后微升(2.81%~5.33%)。*Bacillota* 在反硝化菌群中发挥重要作用,而且菌株的耐氯性较强,其丰度随含氯洗膜废水比例的增加而持续上升(0.80%~2.59%)。*Nitrospirota* 是活性污泥中主导 NO_2^- -N 氧化的核心功能菌门,对氯等氧化性胁迫以及 FNA 的抑制高度敏感,其丰度随含氯洗膜废水比例的增加而持续下降(2.96%~0.51%),这一变化规律与 NO_2^- -N 积累、FNA 生成特征吻合。其余菌门丰度较低,对系统脱氮及结构稳定性的影响相对有限。

不同含氯洗膜废水回流比例下活性污泥中属水平微生物群落组成如图6所示。各组中核心功能菌属以 *Candidatus Accumulibacter*、*Thauera*、*Pseudomonas* 为主,随含氯洗膜废水比例的升高,各菌属丰度呈现明显定向变化,且与系统硝化反硝化功能及 N_2O

排放紧密相关。

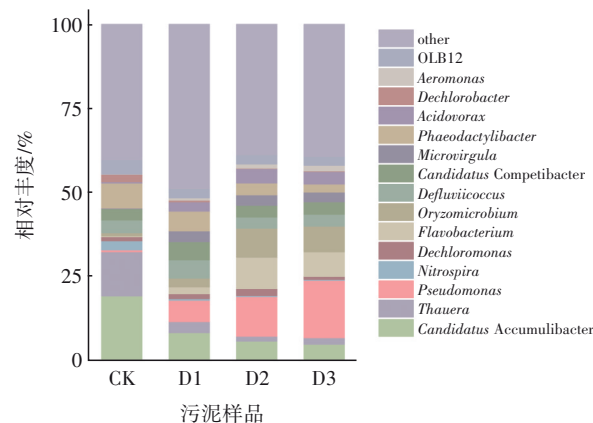


图6 属水平上微生物群落的结构特征

Fig.6 Structural characteristics of microbial community at genus level

Candidatus Accumulibacter 是污水处理系统中兼具反硝化聚磷与脱氮功能的核心菌属,可利用 NO_3^- -N 作为电子受体完成同步脱氮除磷,但其对氯等氧化性胁迫的敏感性较高^[19];该菌属在对照组中的丰度最高(18.96%),随着含氯洗膜废水比例的升高而持续下降至 50% 组的 4.54%,直接对应硝化速率的持续下降和系统同步脱氮除磷潜力的削弱。*Thauera* 是低碳氮比环境下的优势高效反硝化菌属,可通过编码硝酸盐还原酶、亚硝酸盐还原酶完成 NO_3^- -N 到 N_2 的完整反硝化过程,是系统反硝化功能的核心贡献者^[20];该菌属在对照组中的丰度为 13.19%,但该菌对氯胁迫和 FNA 抑制的耐受性较弱,随着含氯洗膜废水比例的升高,其代谢活性逐渐受限,丰度持续降低,50% 组中仅为 1.93%,这也与高体积比含氯洗膜废水组反硝化效率下降的趋势一致。*Pseudomonas* 则是典型的耐氯型反硝化菌,其菌株具备较强的氯胁迫适应能力,但多数菌株缺少 *nosZ* 基因,仅能将 NO_2^- -N 还原至 N_2O ,无法完成后续的完全还原过程^[21];该菌属在对照组中的丰度仅为 0.54%,随着含氯洗膜废水比例的升高而显著富集,在 50% 组中丰度达到 17.13% 并成为第一优势菌属,保障了系统在高比例含氯洗膜废水下仍可保留部分反硝化活性,但其主导地位也导致反硝化不完全,解释了 50% 组 N_2O 峰值最高且至 20 h 时仍维持高水平的原因。*Flavobacterium* 与 *Oryzomicrobium* 作为异养功能菌,可降解复杂有机物并将其转化为小分子碳源,为反硝化菌提供能量物质,二者对氯胁

迫的耐受性较强,其丰度随含氯洗膜废水比例的升高而呈上升趋势(50%组分别达到7.33%和7.67%),为高氯环境下的反硝化提供了碳源支持。其余菌属如*Deftuicoccus*、*Candidatus Competibacter*等,丰度随含氯洗膜废水比例的升高而波动,但对系统核心脱氮功能的影响有限。

综上,含氯洗膜废水通过影响微生物群落演替调控活性污泥系统的脱氮性能与温室气体排放。在低体积比(10%)含氯洗膜废水条件下,系统微生物多样性小幅升高,耐氯菌适度富集,对应反硝化轻微促进;在中高体积比下*Nitrospirota*、*Candidatus Accumulibacter*、*Thauera*等敏感功能菌的丰度显著下降,直接导致硝化过程受阻、反硝化速率降低;而*Pseudomonas*的过度富集,虽维持了系统部分基础脱氮能力,却显著提升了 N_2O 排放风险。

3 结论

① 含氯洗膜废水对活性污泥硝化与反硝化性能呈现差异化影响,且存在显著的浓度依赖性剂量-效应关系。10%体积比是含氯洗膜废水回流低风险阈值,该比例下,含氯洗膜废水对硝化过程仅产生轻微抑制[硝化速率从 $0.16 \text{ mg}/(\text{gMLSS}\cdot\text{h})$ 降至 $0.14 \text{ mg}/(\text{gMLSS}\cdot\text{h})$],但对反硝化有轻微促进作用[反硝化速率从 $0.75 \text{ mg}/(\text{gMLSS}\cdot\text{h})$ 升至 $0.79 \text{ mg}/(\text{gMLSS}\cdot\text{h})$],可在不影响系统处理效果的前提下实现洗膜废水的全量回流;高体积比(30%和50%)含氯洗膜废水则对两者均产生显著抑制,且抑制效应随含氯洗膜废水比例的升高而增强,工程运行中应严格避免。

② 含氯洗膜废水对 N_2O 排放的影响与脱氮过程密切相关。硝化过程中 N_2O 排放总量远低于反硝化过程,仅10%低体积比组出现短暂小幅积累,无持续排放风险;反硝化过程是 N_2O 排放的主要来源,低体积比(10%)含氯洗膜废水短期刺激 N_2O 生成(12 h时浓度达到 $75.33 \mu\text{mol/L}$),但后期可快速还原;高体积比(30%和50%)含氯洗膜废水则显著抑制 N_2O 还原功能,导致 N_2O 持续积累。工程运行中,通过将含氯洗膜废水回流比例控制在10%的安全阈值内,可从源头避免高氯胁迫对 N_2O 还原酶的抑制,消除 N_2O 持续积累的风险。

③ 含氯洗膜废水通过驱动微生物群落定向演替影响脱氮功能。门水平上,变形菌门(*Pseudo-*

monadota)和拟杆菌门(*Bacteroidota*)始终为优势菌门,厚壁菌门(*Bacillota*)丰度随含氯洗膜废水比例的增大而持续上升,而主导 NO_2^- -N氧化的硝化螺旋菌门(*Nitrospirota*)丰度则持续下降;属水平上,耐氯型反硝化菌假单胞菌属(*Pseudomonas*)丰度随含氯洗膜废水比例的增大而显著升高(50%组达到17.13%),成为高氯环境下脱氮功能的核心支撑,但其过度富集也是 N_2O 大量积累的核心原因;而敏感功能菌*Candidatus Accumulibacter*和陶厄氏菌属(*Thauera*)的丰度持续降低,直接导致系统脱氮性能波动。工程运行中,可通过梯度驯化富集耐氯功能菌、补充碳源强化反硝化功能、低浓度持续通入等方式,维持系统脱氮功能的稳定性,降低含氯洗膜废水回流对系统的负面影响。

参考文献:

- [1] 匡科,孙伟,董嘉豪,等. 城镇净水厂A²OA-MBR工艺关键膜污染组分识别及清洗[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(2): 162-172.
Kuang Ke, Sun Wei, Dong Jiahao, et al. Identification and cleaning of key membrane fouling components for A²OA-MBR in sewage purification plant[J]. Membrane Science and Technology, 2025, 45(2): 162-172 (in Chinese).
- [2] Liang S, Liu C, Song L. Soluble microbial products in membrane bioreactor operation: behaviors, characteristics, and fouling potential [J]. Water Research, 2007, 41(1): 95-101.
- [3] Cai W, Liu Y. Enhanced membrane biofouling potential by on-line chemical cleaning in membrane bioreactor [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 511: 84-91.
- [4] Cai W, Han J, Zhang X, et al. Formation mechanisms of emerging organic contaminants during on-line membrane cleaning with NaOCl in MBR [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 386: 121966.
- [5] Wang H, Ma D, Shi W, et al. Formation of disinfection by-products during sodium hypochlorite cleaning of fouled membranes from membrane bioreactors [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2021, 15(5): 102.
- [6] Han X, Wang Z, Wang X, et al. Microbial responses to membrane cleaning using sodium hypochlorite in membrane bioreactors: cell integrity, key enzymes and intracellular reactive oxygen species [J]. Water

- Research, 2016, 88: 293-300.
- [7] 姜星宇,胡洋,邵克强,等. 盐度变化对干旱区湖泊湿地氮素归趋的影响[J]. 中国环境科学, 2026, 46(1): 319-328.
- Jiang Xingyu, Hu Yang, Shao Keqiang, et al. Effects of salinity changes on nitrogen fate in lakes and wetlands of arid regions [J]. China Environmental Science, 2026, 46(1): 319-328 (in Chinese).
- [8] Espenberg M, Pille K, Yang B, et al. Towards an integrated view on microbial CH_4 , N_2O and N_2 cycles in brackish coastal marsh soils: a comparative analysis of two sites[J]. Science of the Total Environment, 2024, 918: 170641.
- [9] 刘朝荣,朱俊羽,李宇阳,等. 太湖氧化亚氮(N_2O)排放特征及潜在驱动因素[J]. 环境科学, 2022, 43(8): 4118-4126.
- Liu Chaorong, Zhu Junyu, Li Yuyang, et al. Emission of nitrous oxide (N_2O) from Lake Taihu and the corresponding potential driving factors [J]. Environmental Science, 2022, 43(8): 4118-4126 (in Chinese).
- [10] Yang R, Yuan L, Wang R. Enzymatic regulation of N_2O production by denitrifying bacteria in the sludge of biological nitrogen removal process [J]. Science of the Total Environment, 2022, 846: 157513.
- [11] Wang J, Zhang H, Zhang P, et al. Salinity alters N_2O production pathway in lake sediments on the Qinghai-Xizang Plateau [J]. Journal of Cleaner Production, 2025, 503: 145402.
- [12] Zhou Y, Oehmen A, Lim M, et al. The role of nitrite and free nitrous acid (FNA) in wastewater treatment plants[J]. Water Research, 2011, 45(15): 4672-4682.
- [13] Wang H, Proctor C R, Edwards M A, et al. Microbial community response to chlorine conversion in a chloraminated drinking water distribution system [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(18): 10624-10633.
- [14] Dang C, Zhang Y, Zheng M, et al. Effect of chlorine disinfectant influx on biological sewage treatment process under the COVID-19 pandemic: performance, mechanisms and implications [J]. Water Research, 2023, 244: 120453.
- [15] Kim M, Wu G, Yoo C. Quantification of nitrous oxide (N_2O) emissions and soluble microbial product (SMP) production by a modified AOB-NOB- N_2O -SMP model [J]. Bioresource Technology, 2017, 227: 227-238.
- [16] Duan H, Gao S, Li X, et al. Improving wastewater management using free nitrous acid (FNA) [J]. Water Research, 2020, 171: 115382.
- [17] Zhou Y, Zhao S, Suenaga T, et al. Nitrous oxide-sink capability of denitrifying bacteria impacted by nitrite and pH [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 132402.
- [18] Zhang Y, Lin X, Xia T, et al. Effects of intensive chlorine disinfection on nitrogen and phosphorus removal in WWTPs [J]. Science of the Total Environment, 2024, 918: 170273.
- [19] Zhao W, Bi X, Peng Y, et al. Research advances of the phosphorus-accumulating organisms of *Candidatus Accumulibacter*, *Dechloromonas* and *Tetrasphaera*: metabolic mechanisms, applications and influencing factors[J]. Chemosphere, 2022, 307: 135675.
- [20] Yu L, Zhang Q, Li R, et al. Extracellular polymeric substances trigger microbial immigration from partial denitrification (PD) to anammox biofilms in a long-term operated PD/anammox process in low-strength wastewater [J]. Water Research, 2023, 229: 119382.
- [21] Elgoulli M, Zahir H, Ellouali M, et al. Chlorination of *Pseudomonas aeruginosa* in potable water [J]. International Journal of Environmental Health Research, 2024, 34(12): 4110-4117.

作者简介:王伟国(1982—),男,湖南邵东人,硕士,工程师,主要研究方向为污水处理厂低碳降耗运营管理。

E-mail: 185821175@qq.com

收稿日期:2026-04-08

修回日期:2026-04-27

(编辑:刘贵春)