

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.14.003

不同电子供体的部分自养反硝化研究进展

赵 静, 付昆明, 黄少伟, 卞逸豪, 仇付国

(北京建筑大学城市雨水系统与水环境教育部重点实验室 中-荷污水处理技术研发中心, 北京 100044)

摘 要: Anammox技术的应用因电子受体 NO_2^- -N难以稳定获取而受到限制,研究表明,部分自养反硝化是获取 NO_2^- -N积累的有效途径。分别论述了以还原态硫(S^0 、硫化物)、 CH_4 、 H_2 作为电子供体应用于自养反硝化时对 NO_2^- -N积累的影响因素和存在的问题,并介绍了相关微生物及反应酶,以期自养反硝化耦合Anammox时电子供体的选择提供参考。结果表明,以还原态硫为电子供体的反硝化安全、经济,但存在二次污染的风险;以 CH_4 为电子供体的反硝化环保、无毒,但安全性及传质效率低;以 H_2 为电子供体的反硝化无二次污染,安全性及传质效率同样较低, CH_4 和 H_2 皆可利用膜生物反应器(MBR)提升传质效率。

关键词: 部分自养反硝化; 厌氧氨氧化(Anammox); 电子供体; NO_2^- -N积累; 影响因素

中图分类号: TU992 文献标识码: A 文章编号: 1000-4602(2023)14-0019-08

Research Progress of Partial Autotrophic Denitrification with Different Electron Donors

ZHAO Jing, FU Kun-ming, HUANG Shao-wei, BIAN Yi-hao, QIU Fu-guo

(Sino-Dutch R & D Centre for Future Wastewater Treatment Technologies, Key Laboratory of Urban Stormwater System and Water Environment <Ministry of Education>, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: The application of Anammox technology is limited by the difficulty of obtaining stable electron acceptor NO_2^- -N, and studies have shown that partial autotrophic denitrification is an effective way to obtain NO_2^- -N accumulation. The influencing factors and existing problems of NO_2^- -N accumulation in autotrophic denitrification using reduced sulfur (S^0 , sulfide), CH_4 and H_2 as electron donors were reviewed, and the related microorganisms and enzymes were introduced, providing the reference for the selection of electron donors in autotrophic denitrification coupled Anammox. The results show that denitrification using reduced sulfur as electron donor is safe and economical, but there is a risk of secondary pollution; denitrification using CH_4 as electron donor is environmentally friendly and non-toxic, but its safety and mass transfer efficiency are low; denitrification with H_2 as electron donor has no secondary pollution, low safety and mass transfer efficiency, MBfR can promote mass transfer for the denitrification with H_2 or CH_4 as electron donor.

基金项目: 北京建筑大学市属高校基本科研业务专项(X20136); 北京建筑大学2022年度研究生创新项目(PG2022054)
通信作者: 付昆明 E-mail: fukunming@163.com

Key words: partial autotrophic denitrification; Anammox; electron donor; NO_2^- -N accumulation; influencing factors

当前,许多工业废水如印染废水、造纸废水、制革废水,以及垃圾渗滤液都含有高浓度的氨氮及硝态氮,对环境污染严重^[1],如何高效脱氮一直是研究的热点。其中,厌氧氨氧化(Anaerobic Ammonium Oxidation, Anammox)技术由于不需要有机物、污泥产率低、脱氮效率高等优点而受到研究者的广泛关注。但是,Anammox菌的电子受体 NO_2^- -N难以稳定获取,使得Anammox技术的应用一直受到限制^[2]。

根据 NO_2^- -N来源不同,可以将获取 NO_2^- -N积累的方法分成两大类:一类是从硝化过程中获取,称之为部分硝化(Partial Nitrification, PN),也可称之为亚硝酸化、短程硝化,即 NH_4^+ -N氧化为 NO_2^- -N的过程;另一类是从反硝化过程中获取,称之为部分反硝化(Partial Denitrification, PD),即 NO_3^- -N还原为 NO_2^- -N的过程。截留反硝化过程中的 NO_2^- -N,可为 NO_2^- -N的稳定获得提供一个新的思路^[3-4],并且PD过程能够去除Anammox过程中产生的 NO_3^- -N。根据其电子供体的不同,PD可分为异养反硝化和自养反硝化,异养反硝化过程利用有机碳为电子供体,但有机碳源会增加二次污染的风险。而部分自养反硝化耦合Anammox,因其具有不需要添加有机物、污泥产率低等特点而被许多研究人员所关注。

梳理了几种电子供体(还原态硫、 CH_4 、 H_2)的部分自养反硝化与Anammox耦合的工艺,探讨总结了不同电子供体下耦合工艺提升脱氮效率的办法,并综合对比评价了不同电子供体的优缺点,以期为今后部分自养反硝化耦合Anammox时电子供体的选择提供参考。

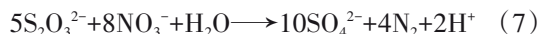
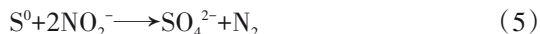
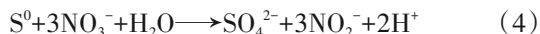
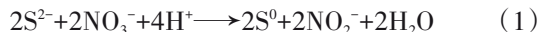
1 以硫为电子供体

硫自养反硝化中的电子供体以硫单质(S^0)及硫化物为主,其中 S^0 是一种廉价易得的硫源,以 S^0 作为部分自养反硝化的电子供体与Anammox相耦合,具有安全无毒、脱氮效率高、运行费用及产泥率低等优点^[5-7]。在降低单质硫消耗量、硫酸盐产生量的同时,Anammox反应还能补充部分硫自养反硝化消耗的碱度。造纸厂、煤气厂、制药厂等行业排放的废水中通常含有硫化物,经厌氧发酵后会在污水处理厂的厌氧消化池及污水排水管道中产生 H_2S ^[8]。研究

表明,以 H_2S 等硫化物作为部分自养反硝化的电子供体与Anammox工艺耦合,不仅可以去除有害污染物,还可以生产 S^0 ,达到同步脱氮除硫的效果^[7],变“害”为宝,实现资源回收,减少二次污染。

1.1 相关反应式

以 S^{2-} 为电子供体时,在硫自养反硝化菌的作用下, S^{2-} 首先被氧化为 S^0 , NO_3^- -N被还原为 NO_2^- -N,此过程产碱;接着还原 NO_2^- -N为 N_2 ,此过程产碱,总反应过程产碱;以 S^0 为电子供体时的反硝化过程产酸;以 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 为电子供体时的反硝化过程产酸。以硫为电子供体的自养反硝化反应式^[9]如下:



1.2 影响 NO_2^- -N积累的因素

在硫自养反硝化过程中影响 NO_2^- -N积累的因素有S/N(物质的量之比,下同)、温度、水力停留时间(HRT)等参数。

1.2.1 S/N

多数研究表明, NO_2^- -N积累率与S/N相关。Huang等^[6]在温度为30℃、pH=8.0、HRT为6h条件下,在第22天成功启动以 Na_2S 为电子供体的自养反硝化系统,同时考察了进水S/N(0.6、0.8、1.0、1.2、1.4)的影响,研究表明,当S/N为0.8时, NO_2^- -N积累率最高,达到55.3%;李军等^[7]采用HABR反应器进行试验研究,考察了进水S/N分别为0.4、0.7、1.0、1.3时的 NO_2^- -N积累情况,结果表明,当S/N=1.0时, S^{2-} 供应量充足, NO_2^- -N积累率最大,达到92.1%;Liu等^[10]在UASB反应器中处理硫酸盐和含硫废水时成功实现硫自养部分反硝化与Anammox反应的耦合,当S/N=1.3时, S^0 和 NO_2^- -N积累率分别达90.0%及70.0%的峰值。综上所述,硫自养反硝化过程中S/N约为1.0时, NO_2^- -N积累率较高。

1.2.2 温度

在硫自养反硝化过程中, NO_2^- -N 积累的适宜温度为 30~35 °C。Chen 等^[11]研究表明在硫自养反硝化中控制温度为 35 °C、出水 NO_2^- -N 浓度保持在 42.0 mg/L 条件下, 其积累率稳定在 90.0% 以上; 李军等^[7]在温度为 (32±1) °C 时, 完成了硫自养反硝化与 Anammox 的耦合, 反应体系中 NO_2^- -N 积累率平均在 80.0% 以上。

温度的变化会影响 NO_2^- -N 的积累, 袁莹等^[5]将硫自养反硝化过程的温度由 10~20 °C 升高至 20 °C 以上时, 系统出水 NO_2^- -N 浓度由 1.0~3.0 mg/L 降至 0.2~0.8 mg/L; 而张晨晓等^[12]研究发现, 在硫自养反硝化反应器内温度由 20 °C 升高至 40 °C 的过程中, 反应器出水 NO_2^- -N 含量先降低后升高, 在 40 °C 时达到最大 (约 6.0 mg/L)。分析原因可能是当温度高于 40 °C 或低于 20 °C 时, NO_2^- -N 还原酶 (Nir) 活性受到抑制, 从而造成 NO_2^- -N 的积累。

1.2.3 HRT

许多研究者认为, 缩短 HRT 可加大 NO_2^- -N 的积累量。Huang 等^[6]将 HRT 由 6 h 缩短为 4 h, NO_2^- -N 平均出水浓度由约 21.3 mg/L 提高到 33.3 mg/L, NO_2^- -N 积累量增加了约 12.0 mg/L; 袁莹等^[5]在硫自养反硝化过程中将 HRT 由 4 h 降到 2 h, 出水 NO_2^- -N 浓度由 2.0 mg/L 提高到 3.5 mg/L 左右。分析原因是由于 HRT 的降低, 反硝化反应不完全, 造成了 NO_2^- -N 的积累。

1.3 存在的问题

硫自养反硝化过程会产生 SO_4^{2-} , 带来二次污染的风险。目前, 在以 S^0 为电子供体的自养反硝化过程中尚无有效方法从根本上减少 SO_4^{2-} 的生成量。在以硫化物为电子供体时, 研究者通过设置 S/N 比为 1.0, 可将大部分产物控制在 S^0 阶段^[10, 13-14], 并及时加以回收。

硫化物的毒性会严重影响 Anammox 菌的活性, 对此研究者们提出污泥驯化以增强其对硫化物毒性的耐受能力^[14], 或者采用两段式耦合^[6]等方式以减小其毒性的影响。

1.4 相关微生物与反应酶

目前报道的参与硫自养反硝化的细菌主要包括: *Thiobacillus* (脱氮硫杆菌), *Sulfurimonas* (脱氮硫微螺旋菌), *Pseudomonas* [*Pseudomonas fluorescens* (荧光假单胞菌)]^[15]、*Pseudomonas aeruginosa* (铜绿

假单胞菌)、*Pseudomonas stutzeri* (施氏假单胞菌)], *Thauera* (陶厄氏菌属) 等。

硫自养反硝化涉及四种还原酶: NO_3^- -N 还原酶 (Nar)、 NO_2^- -N 还原酶 (Nir)、NO 还原酶 (Nor) 和 N_2O 还原酶 (Nos)^[16]。在自养反硝化中 NO_2^- -N 积累的关键酶包括 Nar、Nir, 当 Nar 与 Nir 竞争电子过程中处于优势时就会积累 NO_2^- -N。陈子爱等^[15]在探究 *Pseudomonas fluorescens* 对废水的脱氮除硫能力时, 发现其还原 NO_3^- -N 的能力强于还原 NO_2^- -N 的能力, 原因是 *Pseudomonas fluorescens* 中的 Nar 活性强于 Nir^[17], 因此容易实现 NO_2^- -N 的积累; *Thauera* 是兼性自养菌, 其 Nar 的数量比 Nir 多^[18], 对反硝化中高效稳定的 NO_2^- -N 积累起着关键作用, Liu 等^[16]培养 *Thauera* 时, 在反应器内发现了明显的 NO_2^- -N 积累。因此, 在硫自养反硝化过程中 *Pseudomonas fluorescens*、*Thauera* 等菌对实现 NO_2^- -N 的积累有益。

2 以 CH_4 为电子供体

CH_4 是一种强有力的温室气体, 其全球变暖潜力是 CO_2 的 25 倍^[19], 污水处理厂的厌氧消化池中产生的沼气主要成分即为 CH_4 , 它同时也是一种环保廉价的碳源, 2006 年 Raghoebarsing 等^[20]首次发现并证实了以 CH_4 为电子供体的反硝化反应, 即反硝化厌氧甲烷氧化 (Denitrifying Anaerobic Methane Oxidation, DAMO), 并成功富集了 DAMO 微生物。DAMO 与 Anammox 工艺的耦合可实现碳循环和氮循环的衔接。

2.1 相关反应式

DAMO 古菌先将 NO_3^- -N 还原为 NO_2^- -N; 接着 DAMO 细菌将 NO_2^- -N 还原为 N_2 , 此过程产碱; CH_4 被氧化为温室气体 CO_2 , 总反应过程产碱。以 CH_4 为电子供体的自养反硝化相关反应式^[21]如下:



2.2 影响 NO_2^- -N 积累的因素

2.2.1 反应器类型

对于 DAMO 与 Anammox 工艺的耦合, 大多数研究都是在一体式反应器内进行的^[22-23], 因此目前针对 DAMO 过程中 NO_2^- -N 积累的报道较少, 但是可以通过反应器内的 NO_3^- -N 及 NH_4^+ -N 的转化情况推算出 DAMO 古菌对 NO_2^- -N 的积累情况。

不同的反应器会对耦合工艺中 DAMO 古菌的 NO_2^- -N 积累造成影响。Ding 等^[21]通过在 SBR 中投加 NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N 以及 CH_4 , 成功耦合 DAMO 及 Anammox 工艺。第 510 天时反应器内 NO_3^- -N 还原为 NO_2^- -N 的速率约 $52.0 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$, Anammox 菌利用 NO_2^- -N 的速率约为 $42.0 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$, 即 DAMO 古菌生成的 80.7% 的 NO_2^- -N 用于 Anammox 反应; Cai 等^[23]利用膜生物膜反应器(Membrane Biofilm Reactor, MBfR)耦合 DAMO 及 Anammox 工艺, 反应器内 NO_3^- -N 还原为 NO_2^- -N 的速率约 $684.0 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$, Anammox 菌利用 NO_2^- -N 的速率约为 $354.0 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$, 即 DAMO 古菌生成的 51.7% 的 NO_2^- -N 用于 Anammox 反应; Fan 等^[22]在膜颗粒生物反应器(Membrane Granular Sludge Reactor, MGSr)中耦合 DAMO 与 Anammox 工艺, NO_3^- -N 还原为 NO_2^- -N 的速率约为 $1\,254.0 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$, Anammox 菌利用 NO_2^- -N 的速率约为 $1\,050.0 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$, 即 DAMO 古菌生成的 83.7% 的 NO_2^- -N 用于 Anammox 反应。相比之下应用 MBfR 或 MGSr 得到的 NO_3^- -N 还原为 NO_2^- -N 的速率较高, 可以为 Anammox 反应提供充足的 NO_2^- -N。

2.2.2 DAMO 古菌的富集与持留

DAMO 古菌能将 NO_3^- -N 还原为 NO_2^- -N, 尚未有研究表明其能还原 NO_2^- -N 为 N_2 , 因此在耦合过程中如何成功富集并持留 DAMO 古菌对于 NO_2^- -N 的积累尤为重要。

DAMO 古菌倍增时间长且是专性厌氧菌, 易受温度、酸碱度、 CH_4 溶解浓度等环境条件影响^[24-25]。Hu 等^[26]在温度分别为 22、35、45 °C 的条件下进行了 DAMO 微生物的培养, 发现 22 °C 的条件下仅检测到 DAMO 细菌, 35 °C 时成功富集 DAMO 细菌及 DAMO 古菌, DAMO 细菌占比 30.0%, DAMO 古菌占比 40.0%, 45 °C 时则富集失败。因此 DAMO 古菌宜在 35 °C 下富集。有研究者^[27]发现, pH 在 6.0~7.0 时 NO_3^- -N 降解速率最高, DAMO 活性最强。

颗粒污泥由于其紧实致密的结构和良好的沉降性能, 能够实现较高的生物量持留^[28]。Fan 等^[22]在 MGSr 内投加 NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N, 成功培养出以 DAMO 古菌及 Anammox 菌为主的颗粒污泥, 实验结果表明该反应器内颗粒污泥生物量持留能力达 $43.0 \text{ gVSS}/\text{L}$, 其中 DAMO 古菌及 Anammox 菌相对丰度分别达 32.6%、6.0%, 脱氮速率达到 $1\,928.0$

$\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$, 最终出水 $\text{TN} < 10.0 \text{ mg}/\text{L}$ 。Fan 等^[29]再次通过 MGSr 培养出了以 DAMO 古菌和 Anammox 菌为主的颗粒污泥, 颗粒污泥沉降性能良好, 沉降速度及 SVI 值分别为 $72.0 \text{ m}/\text{h}$ 、 $22.0 \text{ mL}/\text{g}$; 生物量持留能力达 $42.0 \text{ gVSS}/\text{L}$, 其中 DAMO 古菌及 Anammox 菌相对丰度分别达 31.1%、12.4%, 其脱氮速率高达 $1\,770.0 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 。

2.3 存在的问题

反应器内 CH_4 浓度也是影响 DAMO 古菌活性的一个重要因素, CH_4 在水中的溶解性很差(在 30 °C 时溶解度约 $18.6 \text{ mg}/\text{L}$ ^[19]), 并且属于易燃易爆气体。MBfR 的中空纤维膜具有巨大的表面积, 能无气泡、高效地输送 CH_4 , 防止其泄漏, 同时还可作为 DAMO 古菌的生长和持留提供膜载体^[30]。

在 MBfR 中, CH_4 分压是影响 CH_4 传质及脱氮性能的一个关键因素。Cai 等^[25]认为 CH_4 分压可以直接调节 DAMO 古菌的活性, 显著影响 DAMO 古菌对 NO_3^- -N 的还原速率。随着 CH_4 分压从 24.3 kPa 增加到 122.6 kPa, DAMO 古菌对 NO_3^- -N 的还原速率显著增大, 其速率从 $(367.0 \pm 9.0) \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 增至 $(579.0 \pm 25.0) \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$, 增加了 58.0%, 当 CH_4 分压增加到 140.8 kPa 以上时, 还原速率保持在 $(580.0 \pm 12.0) \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 。何焜飞等^[31]发现随着 CH_4 浓度的递增, DAMO 古菌活性不断增强。然而当 CH_4 分压 $> 10.1 \text{ kPa}$ 时, DAMO 活性不再随 CH_4 分压的增大而线性增加。因此 CH_4 分压存在阈值, 高于阈值后, 再继续增大 CH_4 分压对脱氮效率的改善效果并不明显。另外, 降低反应器内温度、添加非离子型表面活性剂、增加搅拌速率等方法, 也可以缓解传质限制^[31]。

2.4 相关微生物与反应酶

目前, 已有研究报道的参与 DAMO 过程的微生物主要分为两类: 一是属于 NC10 门的亚硝酸盐型厌氧甲烷氧化细菌(DAMO bacteria, DAMO 细菌), 被命名为 *Candidatus Methyloirabilis oxyfera*; 另一类是属于 ANME-2d 的硝酸盐型厌氧甲烷氧化细菌(DAMO archaea, DAMO 古菌), 被命名为 *Candidatus Methanoperedens nitroreducens*^[23]。

DAMO 古菌的作用机制尚未十分明确。除 Nar 以外, 在 DAMO 古菌中尚未发现其他反硝化酶, 因此其能够转化 NO_3^- -N 为 NO_2^- -N^[26], 在耦合过程中起着枢纽作用。不少研究者通过在进水中添加

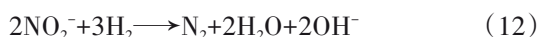
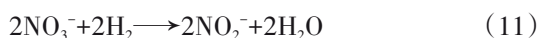
NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N, 获得了约 30.0% 的 DAMO 古菌富集量。杨东叶^[24]通过在反硝化型甲烷厌氧反应器内提供 NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N, 成功富集到 DAMO 古菌(39.4%)以及 Anammox 菌(45.8%)。Shi 等^[30]在 MBR 中加入含有 NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N 的合成废水, 进行了 DAMO 与 Anammox 的耦合, 最终反应器内富集到 DAMO 古菌(20.0%~30.0%)以及 Anammox 菌(20.0%~30.0%)。薛怡亭等^[27]发现在 Anammox 菌与 DAMO 细菌对 NO_2^- -N 的竞争中, DAMO 古菌占据优势地位, 其丰度有所增加。

3 以 H_2 为电子供体

H_2 是一种清洁能源, 作为反硝化的电子供体具有洁净无污染、无毒、无需后续处理等优点, 受到研究者的广泛关注。氢自养反硝化与 Anammox 的耦合实现了无二次污染脱氮, Kamei 等^[32]在 FBR 反应器中进行了氢自养反硝化与 Anammox 的耦合, 最终对 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N 的去除率分别达到 73.4%、80.4%。

3.1 相关反应式

氢自养反硝化菌以 H_2 为电子供体将 NO_3^- -N 还原为 NO_2^- -N, 接着又将 NO_2^- -N 还原为 N_2 , 其中 NO_2^- -N 还原为 N_2 的过程为产碱过程, 总反应过程产碱, 不产生二次污染。以 H_2 为电子供体的自养反硝化相关反应式^[33-34]如下:



3.2 影响 NO_2^- -N 积累的因素

氢自养反硝化最适 pH 为 7.7~8.6^[33], 多数研究表明 pH 会影响氢自养反硝化过程中 NO_2^- -N 的积累。Lee 等^[33]对氢自养反硝化反应的研究表明, 当 pH>8.6 时, 反应器内出现了显著的 NO_2^- -N 积累; 张彦浩等^[35]研究了 pH 对氢自养反硝化菌反硝化性能的影响, 认为 pH 越高, NO_2^- -N 积累量越大, pH 为 9.2 时, NO_2^- -N 最高积累量可达 6.0 mg/L 左右; Shinoda 等^[34]发现在初始 pH 达到 10.5 时, NO_2^- -N 积累量达到最大, 为 9.3 mg/L, 其原因可能是高 pH 抑制了 Nir 的活性; 而夏四清等^[36]在温度为 30℃、氢气压力为 50.0 kPa 的条件下, 探究了不同 pH 对氢自养反硝化的影响, 结果显示, 当 pH 为 6.3 时, NO_2^- -N 积累量最大, 约 6.7 mg/L, 其原因可能是低 pH 抑制

了 Nir 的活性。因此, 当 pH>8.6 或 ≤6.3 时, 氢自养反硝化会出现 NO_2^- -N 的积累。

3.3 存在的问题

水溶解度低、易燃易爆以及成本较高是生物脱氮系统中 H_2 使用的主要瓶颈。研究表明, MBR 中的中空纤维膜能够无气泡、高效地输送 H_2 , 避免 H_2 的泄漏, 降低爆炸风险并且提升传质效率, 提高 H_2 利用率^[33]。此外, 采用间歇供应的方式可以节省 H_2 用量, 降低成本。Eamrat 等^[37]在 NO_3^- -N 去除过程中间歇供应 H_2 (4 次/d, 3.6 L/d), 与连续供应相比, 可节省 75.0% 的 H_2 。同时 Kamei 等^[32]认为在氢自养反硝化过程中间歇供应 H_2 有利于 NO_2^- -N 的积累。

3.4 相关微生物与反应酶

目前在氢自养反硝化反应器内检测到的优势菌主要有 *Hydrogenophaga* (氢噬胞菌属)、*Paracoccus* (副球菌属)、*Thauera*、*Rhodocyclaceae* (红环菌科)、*Xanthomonadaceae* (黄单胞菌科) 等。

在氢自养反硝化耦合 Anammox 工艺中, 自养反硝化的优势菌主要有 *Hydrogenophaga*、*Thauera*、*Rhodocyclaceae*、*Xanthomonadaceae* 等^[33, 38]。这些反硝化菌中都有 Nar, 可将 NO_3^- -N 还原为 NO_2^- -N, 为 Anammox 菌提供底物。Shinoda 等^[34]在氢自养反硝化耦合 Anammox 实验中发现, *Hydrogenophaga* 相对丰度最高可达 61.7%, 其对 NO_2^- -N 的生成发挥了重要作用。其中, Willems 等^[39]认为 *Hydrogenophaga flava* 能够还原 NO_3^- -N, 但不具备还原 NO_2^- -N 的能力, 分析原因可能是其缺乏 Nir 酶。*Thauera* 作为优势菌种在以 H_2 为电子供体的反硝化反应器中被许多研究者检测到。Du 等^[38]在氢自养反硝化耦合 Anammox 实验中检测到优势反硝化菌种主要为 *Thauera*, 其是反应器内 NO_2^- -N 高积累量的重要原因。因此, 在氢自养反硝化中 *Hydrogenophaga*、*Thauera* 等对 NO_2^- -N 的积累有益。

4 不同电子供体优缺点评价

以还原态硫为电子供体的反硝化经济、安全, 可通过控制 S/N、温度及 HRT 等条件实现 NO_2^- -N 的积累, 但会产生 SO_4^{2-} , 存在二次污染的风险; 以 CH_4 为电子供体的反硝化经济、环保, 但安全性及传质效率低, 反应相关微生物倍增时间长, 易受温度、酸碱度、 CH_4 溶解浓度等因素影响, 富集持留困难; H_2 为清洁能源, 以 H_2 为电子供体的反硝化无污染、无

毒,但安全性及传质效率同样较低,且成本相对较高。

综上所述,各个电子供体应用于反硝化时优势菌种及优缺点比较如表 1 所示。

表 1 不同电子供体比较及优缺点评价

Tab.1 Comparison of different electron donors and evaluation of their advantages and disadvantages

电子供体	相关微生物	Nar 酶数量较多或仅有 Nar 酶的微生物	优缺点
还原态硫 (S ⁰ 、硫化物)	<i>Thiobacillus</i> 、 <i>Sulfurimonas</i> 、 <i>Pseudomonas</i> 、 <i>Thauera</i>	<i>Pseudomonas fluorescens</i> 、 <i>Thauera</i>	硫源广泛易得、价廉、安全,比其他电子供体更易实现亚硝酸盐积累,存在二次污染的风险
CH ₄	<i>Candidatus Methyloirabilis oxyfera</i> 、 <i>Candidatus Methanoperedens nitroreducens</i>	<i>Candidatus Methyloirabilis oxyfera</i>	无毒、环保、价廉,安全性及溶解度低,微生物富集持留困难
H ₂	<i>Hydrogenophaga</i> 、 <i>Paracoccus</i> 、 <i>Thauera</i> 、 <i>Rhodocyclaceae</i> 、 <i>Xanthomonadaceae</i>	<i>Hydrogenophaga</i> 、 <i>Thauera</i>	清洁能源,无二次污染风险,安全性及溶解度低,成本相对较高

5 结论

部分自养反硝化能够为 Anammox 工艺高效提供反应基质 NO₂⁻-N,从而实现高效、低成本脱氮,自养反硝化的电子供体包括还原态硫(S⁰、硫化物)、CH₄、H₂等。

① 以还原态硫为电子供体的反硝化相比于其他两种反硝化,更具经济性、安全性,同时更易通过控制参数实现 NO₂⁻-N 的积累,但有二次污染的风险,对 NO₂⁻-N 积累有益的反硝化菌有 *Pseudomonas fluorescens*、*Thauera* 等。

② 以 CH₄为电子供体的反硝化环保、无毒,虽然存在传质限制,但可利用 MBfR 促进气体传质,对 NO₂⁻-N 积累有益的反硝化菌为 *Candidatus Methyloirabilis oxyfera*。

③ 以 H₂为电子供体的反硝化不会产生二次污染,但成本相对更高,传质效率极低,同样可利用 MBfR 促进传质,反硝化过程中对 NO₂⁻-N 积累有益的反硝化菌有 *Hydrogenophaga*、*Thauera* 等。

参考文献:

[1] SCHINDLER D W, HECKY R E. Eutrophication: more nitrogen data needed [J]. Science, 2009, 324(5928): 721-722.

[2] 彭永臻, 范泽里, 杜睿, 等. 为耦合厌氧氨氧化产生 NO₂⁻的城市污水中试研究 [J]. 北京工业大学学报, 2020, 46(4): 329-337.

PENG Yongzhen, FAN Zeli, DU Rui, et al. Pilot-scale study on producing NO₂⁻ for anammox with municipal wastewater [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2020, 46(4): 329-337(in Chinese).

[3] 付昆明, 曹相生, 孟雪征, 等. 污水反硝化过程中亚

硝酸盐的积累规律 [J]. 环境科学, 2011, 32(6): 1660-1664.

FU Kunming, CAO Xiangsheng, MENG Xuezheng, et al. Characteristics of nitrite accumulation during wastewater denitrification [J]. Environmental Science, 2011, 32(6): 1660-1664(in Chinese).

[4] 曹相生, 付昆明, 钱栋, 等. 甲醇为碳源时 C/N 对反硝化过程中亚硝酸盐积累的影响 [J]. 化工学报, 2010, 61(11): 2938-2943.

CAO Xiangsheng, FU Kunming, QIAN Dong, et al. Effect of C/N ratio on nitrite accumulation in denitrifying process with methanol as carbon source [J]. CIESC Journal, 2010, 61(11): 2938-2943 (in Chinese).

[5] 袁莹, 周伟丽, 王晖, 等. 不同电子供体的硫自养反硝化脱氮实验研究 [J]. 环境科学, 2013, 34(5): 1835-1844.

YUAN Ying, ZHOU Weili, WANG Hui, et al. Study on sulfur-based autotrophic denitrification with different electron donors [J]. Environment Science, 2013, 34(5): 1835-1844(in Chinese).

[6] HUANG S, YU D S, CHEN G H, et al. Realization of nitrite accumulation in a sulfide-driven autotrophic denitrification process: simultaneous nitrate and sulfur removal [J]. Chemosphere, 2021, 278: 130413.

[7] 李军, 郑驰骏, 刘健, 等. S²⁻/NO₃⁻-N 对硫自养反硝化与厌氧氨氧化耦合脱氮除硫启动的影响 [J]. 环境科学研究, 2015, 28(7): 1152-1158.

LI Jun, ZHENG Chijun, LIU Jian, et al. Effects of S²⁻/NO₃⁻-N on sulfur autotrophic denitrification and anaerobic ammonia oxidation combined process for nitrogen and sulfur removal [J]. Research of Environmental Sciences, 2015, 28(7): 1152-1158(in Chinese).

- [8] 周新云, 黄建洪, 宁平, 等. 城市污水排水系统中 H_2S 控制措施的研究现状 [J]. 环境科学与技术, 2013, 36(1): 74-78.
ZHOU Xinyun, HUANG Jianhong, NING Ping, *et al.* Hydrogen sulfide controlled in urban sewer system [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(1): 74-78(in Chinese).
- [9] POKORNA D, ZABRANSKA J. Sulfur-oxidizing bacteria in environmental technology [J]. Biotechnology Advances, 2015, 33(6): 1246-1259.
- [10] LIU C S, LI W F, LI X C, *et al.* Nitrite accumulation in continuous-flow partial autotrophic denitrification reactor using sulfide as electron donor [J]. Bioresource Technology, 2017, 243: 1237-1240.
- [11] CHEN F M, LI X W, GU C W, *et al.* Selectivity control of nitrite and nitrate with the reaction of S^0 and achieved nitrite accumulation in the sulfur autotrophic denitrification process [J]. Bioresource Technology, 2018, 266: 211-219.
- [12] 张晨晓, 郭延凯, 杜海峰, 等. 硫自养反硝化反应器脱氮特性研究 [J]. 河北科技大学学报, 2016, 37(1): 96-101.
ZHANG Chenxiao, GUO Yankai, DU Haifeng, *et al.* Denitrification characteristics of a sulfur autotrophic denitrification reactor [J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2016, 37(1): 96-101 (in Chinese).
- [13] 李文斐. 短程硫自养反硝化运行效能研究 [D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2018.
LI Wenfei. Study on the Performance of Short-cut Sulfur Autotrophic Denitrifying Process [D]. Qingdao: China University of Petroleum(East China), 2018(in Chinese).
- [14] 王靓, 袁怡, 宋吟玲. 硫化物型自养反硝化中 NO_2^- -N 与 S^0 的积累条件 [J]. 环境科学与技术, 2013, 36(12): 20-23, 43.
WANG Liang, YUAN Yi, SONG Yinling. Condition of accumulating nitrite and sulfur on sulfide autotrophic denitrification [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(12): 20-23, 43 (in Chinese).
- [15] 陈子爱, 邓良伟, 贺莉. 硫氮比对废水脱氮与沼气脱硫耦联功能菌的影响 [J]. 环境科学, 2011, 32(5): 1394-1401.
CHEN Zi'ai, DENG Liangwei, HE Li. Effect of sulfide to nitrate ratios on the strains coupling nitrogen removal from wastewater and hydrogen sulfide removal from biogas [J]. Environmental Science, 2011, 32(5): 1394-1401(in Chinese).
- [16] LIU B B, MAO Y J, BERGAUST L, *et al.* Strains in the genus *Thauera* exhibit remarkably different denitrification regulatory phenotypes [J]. Environmental Microbiology, 2013, 15(10): 2816-2828.
- [17] PHILIPPOT L, MIRLEAU P, MAZURIER S, *et al.* Characterization and transcriptional analysis of *Pseudomonas fluorescens* denitrifying clusters containing the Nar, Nir, Nor and Nos genes [J]. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) -Gene Structure and Expression, 2001, 1517(3): 436-440.
- [18] LU H J, CHANDRAN K, STENSEL D. Microbial ecology of denitrification in biological wastewater treatment [J]. Water Research, 2014, 64: 237-254.
- [19] LIU Z H, YIN H, DANG Z, *et al.* Dissolved methane: a hurdle for anaerobic treatment of municipal wastewater [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(2): 889-890.
- [20] RAGHOEBARSING A A, POL A, VAN DE PAS-SCHOONEN K T, *et al.* A microbial consortium couples anaerobic methane oxidation to denitrification [J]. Nature, 2006, 440(7086): 918-921.
- [21] DING Z W, DING J, FU L, *et al.* Simultaneous enrichment of denitrifying methanotrophs and anammox bacteria [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2014, 98(24): 10211-10221.
- [22] FAN S Q, XIE G J, LU Y, *et al.* Granular sludge coupling nitrate/nitrite dependent anaerobic methane oxidation with anammox: from proof-of-concept to high rate nitrogen removal [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 54(1): 297-305.
- [23] CAI C, HU S H, GUO J H, *et al.* Nitrate reduction by denitrifying anaerobic methane oxidizing microorganisms can reach a practically useful rate [J]. Water Research, 2015, 87: 211-217.
- [24] 杨东叶. 反硝化型甲烷厌氧氧化微生物富集及特性研究 [D]. 杭州: 浙江工商大学, 2015.
YANG Dongye. Enrichment and Characteristic Research of Denitrifying Anaerobic Methane Oxidation Microorganisms [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2015(in Chinese).
- [25] CAI C, HU S H, CHEN X M, *et al.* Effect of methane partial pressure on the performance of a membrane biofilm reactor coupling methane-dependent denitrification and anammox [J]. Science of the Total Environment, 2018, 639: 278-285.

- [26] HU S H, ZENG R J, BUROW L C, *et al.* Enrichment of denitrifying anaerobic methane oxidizing microorganisms [J]. *Environmental Microbiology Reports*, 2009, 1(5): 377–384.
- [27] 薛怡亭, 安法财, 石天晶, 等. 反硝化型厌氧甲烷氧化微生物的富集与影响因素分析 [J]. *环境工程学报*, 2021, 15(2): 599–608.
- XUE Yiting, AN Facai, SHI Tianjing, *et al.* Enrichment of denitrifying anaerobic methane oxidation microbial and its influence factors analysis [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(2): 599–608(in Chinese).
- [28] BAETEN J E, BATSTONE D J, SCHRAA O J, *et al.* Modelling anaerobic, aerobic and partial nitrification-anammox granular sludge reactors—a review [J]. *Water Research*, 2019, 149: 322–341.
- [29] FAN S Q, XIE G J, LU Y, *et al.* Development of granular sludge coupling n-DAMO and Anammox in membrane granular sludge reactor for high rate nitrogen removal [J]. *Environmental Research*, 2020, 186: 109579.
- [30] SHI Y, HU S H, LOU J Q, *et al.* Nitrogen removal from wastewater by coupling anammox and methane-dependent denitrification in a membrane biofilm reactor [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(20): 11577–11583.
- [31] 何鹏飞, 蔡琛, 沈李东, 等. DAMO过程中甲烷传质模型的建立与验证 [J]. *化工学报*, 2012, 63(6): 1836–1841.
- HE Zhanfei, CAI Chen, SHEN Lidong, *et al.* Establishing and verifying of model for methane mass transfer in DAMO process [J]. *CIESC Journal*, 2012, 63(6): 1836–1841(in Chinese).
- [32] KAMEI T, EAMRAT R, SHINODA K, *et al.* Coupled anaerobic ammonium oxidation and hydrogenotrophic denitrification for simultaneous $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ removal [J]. *Water Science and Technology*, 2019, 79(5): 975–984.
- [33] LEE K C, RITTMANN B E. Effects of pH and precipitation on autohydrogenotrophic denitrification using the hollow-fiber membrane-biofilm reactor [J]. *Water Research*, 2003, 37(7): 1551–1556.
- [34] SHINODA K, EAMRAT R, TSUTSUMI Y, *et al.* Newly established process combining partial hydrogenotrophic denitrification and anammox for nitrogen removal [J]. *Water Science and Technology*, 2020, 82(7): 1272–1284.
- [35] 张彦浩, 谢康, 钟佛华, 等. pH对氢自养型反硝化菌反硝化性能的影响 [J]. *环境污染与防治*, 2010, 32(4): 40–43, 47.
- ZHANG Yanhao, XIE Kang, ZHONG Fohua, *et al.* Effects of pH on denitrification of hydrogenotrophic denitrifying bacteria [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2010, 32(4): 40–43, 47 (in Chinese).
- [36] 夏四清, 钟佛华, 张彦浩. 氢自养反硝化去除水中硝酸盐的影响因素研究 [J]. *中国给水排水*, 2008, 24(21): 5–8.
- XIA Siqing, ZHONG Fohua, ZHANG Yanhao. Study on affecting factors of nitrate removal from water by hydrogen autotrophic denitrification [J]. *China Water & Wastewater*, 2008, 24(21): 5–8(in Chinese).
- [37] EAMRAT R, MOCHIZUKI T, KAMEI T, *et al.* Hydrogenotrophic denitrification activity under intermittent hydrogen supply using micro-bubble system [J]. *Naresuan University Engineering Journal*, 2016, 11(1): 47–51.
- [38] DU R, CAO S B, PENG Y Z, *et al.* Combined partial denitrification (PD) –anammox: a method for high nitrate wastewater treatment [J]. *Environment International*, 2019, 126: 707–716.
- [39] WILLEMS A, BUSSE H J, GOOR M, *et al.* *Hydrogenophaga*, a new genus of hydrogen-oxidizing bacteria that includes *Hydrogenophaga flava* comb. nov. (formerly *Pseudomonas flava*), *Hydrogenophaga palleronii* (formerly *Pseudomonas palleronii*), *Hydrogenophaga pseudoflava* (formerly *Pseudomonas pseudoflava* and “*Pseudomonas carboxydoflava*”), and *Hydrogenophaga taeniospiralis* (formerly *Pseudomonas taeniospiralis*) [J]. *International Journal of Systematic Bacteriology*, 1989, 39(3): 319–333.

作者简介: 赵静(1997–), 女, 安徽合肥人, 硕士研究生, 研究方向为水处理技术。

E-mail: 756910355@qq.com

收稿日期: 2022-04-21

修回日期: 2022-05-08

(编辑: 丁彩娟)