

文章编号: 1000-582X(2013)03-104-05

# 碳源种类对生活污水磷酸盐生物还原系统磷形态转化的影响

栗静静, 周 健, 卿晓霞, 李晓品

(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

**摘 要:** 研究考察了碳源种类葡萄糖、甲醇、乙酸钠、淀粉对磷酸盐生物还原系统除磷效能及磷形态转化的影响。试验结果表明, 碳源种类对磷酸盐生物还原系统除磷效能有影响, 以葡萄糖为碳源, 系统每天外源磷的去除量 42.05 mg, 明显高于其他 3 种碳源; 以葡萄糖为碳源时, 系统污泥中无机磷(Inorg-P)主体成分铁铝结合态磷(NaOH-P)和可还原水溶性磷(BD-P)的转化量较高, 为每克干污泥 1.67 mg, 后续惰性磷(NaOH85-P)转化量较高, 整个磷转化过程向着磷酸盐还原菌可利用活性磷发展; 以淀粉为碳源时, 系统污泥中有机磷(Org-P)转化量最低为每克干污泥 2.86 mg, 成为整个磷转化过程的限制性步骤; 以甲醇和乙酸钠为碳源时, 系统污泥中 NaOH85-P 转化量较低, BD-P 难以转化, 成为整个磷转化过程的限制性步骤。

**关键词:** 污水; 碳源; 磷酸盐还原; 磷形态

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

## Effect of carbon sources on phosphorus forms' transformation of phosphate reduction system in domestic sewage

LI Jingjing, ZHOU Jian, QING Xiaoxia, LI Xiaopin

(Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment,  
Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

**Abstract:** The influence of glucose, methanol, sodium acetate and starch on phosphorus removal performance and conversion of phosphorus transformation is studied. The results show that 42.05 mg per day of external phosphorus is removed in the systems using glucose as carbon source and it is significantly better than the other three carbon sources. When glucose is used as carbon source, NaOH-P and BD-P which are main ingredients of Inorg-P in system sludge transform 1.67 mg per gram dry sludge, and conversion capacity of NaOH85-P is relatively higher. The whole phosphorus transformation process goes toward reactive phosphorus which can be used by phosphorus reducing bacteria. When starch is used as carbon source, conversion capacity of Org-P in sludge is lowest for 2.86 mg per gram dry sludge, which is the restrictive process of entire phosphorus transformation. When starch is used as methanol, sodium acetate, conversion capacity of NaOH85-P in sludge is relatively low and BD-P is difficult to transform, which is the restrictive step of entire phosphorus transformation.

**Key words:** wastewater; carbon sources; phosphate reduction; phosphorus forms

收稿日期: 2012-10-13

基金项目: 国家科技重大专项(2009ZX07315-005)

作者简介: 栗静静(1980-), 女, 重庆大学博士, 主要从事水污染控制理论与技术研究,  
(E-mail)lijingjing20049803@163.com。

由于实验分析方法和检测手段滞后,磷酸盐生物还原过程机理长期难以证实,直到1988年,Dévai等<sup>[1-2]</sup>以气相色谱(GC)-质谱联用鉴定证实污水处理系统磷平衡中25%~50%的损失磷为还原性磷化合物——磷化氢( $\text{PH}_3$ ),并在实验室证实了磷化氢的形成,改变了以往人们对水体磷循环的认识。迄今为止, $\text{PH}_3$ 的生物形成机制尚不明确,普遍认为是微生物代谢的结果<sup>[3-5]</sup>,有研究认为在pH为7.0的标准条件下,磷酸盐还原成 $\text{PH}_3$ 为吸能反应,必须存在足量的电子供体满足其氧化还原反应要求<sup>[6]</sup>。磷酸盐还原菌以何种电子供体进行生长代谢,何种能源和碳源能满足其电子供体需要,目前相关报道极少,并且说法不一。Eismann等<sup>[7]</sup>认为,在厌氧系统中投加葡萄糖或甲酸盐作为电子供体,磷化氢的产生量会发生增加;而Rutishauser等<sup>[8]</sup>的研究却认为,葡萄糖和甘露醇作为电子供体时, $\text{PH}_3$ 产生量没有差异。

前期研究中发现,在无剩余污泥外排条件下,采用序批式生物膜反应器(sequencing batch biofilm reactor, SBBR)处理高浓度生活污水时具有磷的高效去除能力,进一步通过磷的物料衡算,污泥中结合态磷化氢(matrix bound phosphine, MBP)含量测试及污泥中磷形态转化分析,证实反应器除磷途径为磷酸盐生物还原。本研究在前期构建的高浓度生活污水磷酸盐生物还原系统基础上,通过改变进水碳源种类,考察不同碳源对磷酸盐生物还原系统除磷效能的影响,从磷形态转化角度分析其对除磷效能的影响差异,以为磷酸盐生物还原机理的研究提供支持。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试验材料

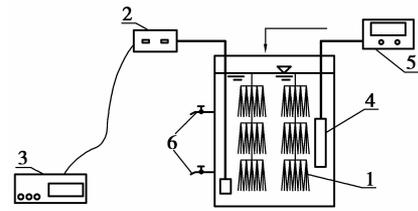
1) 试验水质。采用校区未经化粪池处理的生活污水混合葡萄糖、淀粉、乙醇钠和甲醇的配水作为试验用水,水质见表1。

mg/L				
COD <sub>Cr</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	T-N	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	T-P
1 000±120	75±25	130±30	6.0±2.0	7.5±2.0

2) 试验装置。试验装置见图1, SBBR有效容积10 L,内设组合填料,挂膜密度为45%,通过温度控制仪和加热棒将反应器内温度控制在(30±0.5)℃,通过充氧泵供气,采用定时器控制运行程序。

### 1.2 试验方法

采用平行试验,在高浓度生活污水磷酸盐生物还



1—组合填料;2—充氧泵;3—一定时器;  
4—加热棒;5—温度控制仪;6—取样及排水口

图1 试验装置图

原系统构建成功后,在4个SBBR中分别以葡萄糖、淀粉、乙醇钠和甲醇为进水碳源,考察不同碳源对磷酸盐生物还原系统效能的影响。控制SBBR反应器水温为30℃,有机负荷COD为1.0 kg/(m<sup>3</sup>·d),DO为6 mg/L,反应器连续曝气不外排污泥,每周运行时间为12 h,具体运行工况为:瞬时进水—曝气12 h—瞬时排水。试验期间测试水中TP、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P、COD,以及污泥量、污泥中磷含量、聚磷酸盐含量、结合态磷化氢和磷形态等指标。

### 1.3 测试方法

将污泥中磷形态划分为可还原水溶性磷(BD-P)、铁铝结合态磷(NaOH-P)、钙结合态磷(HCl-P)、水溶性磷(H<sub>2</sub>O-P)、惰性磷(NaOH85-P)5种不同形态的无机磷和有机磷(Org-P)。污泥中不同形态磷的测定采用分步连续浸提法<sup>[9]</sup>,提取液的磷酸盐采用钼锑抗分光光度法测定,并根据污泥含水率换算成干重含磷量,每个样品在相同条件下采用3个平行试验,相对误差<5%。污泥TP采用过硫酸钾消解法<sup>[10]</sup>,而有机磷通过污泥TP与上述无机磷的差值得到,具体步骤见表2。

表2 污泥中磷形态及提取方法

磷形态	提取方法
BD-P	NaHCO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0.11 mol/L, 40℃振荡0.5 h,离心,测定提取液中磷浓度
NaOH-P	NaOH 1 mol/L,室温振荡18 h,离心,测定提取液中磷浓度
HCl-P	HCl 0.5 mol/L,室温振荡18 h,离心,测定提取液中磷浓度
H <sub>2</sub> O-P	去离子水,室温振荡0.2 h,离心,测定提取液中磷浓度
NaOH85-P	NaOH 1 mol/L,85℃振荡24 h,离心,测定提取液中磷浓度
Org-P	总磷与上述提取液中无机磷的差值

本试验中生物膜中污泥量的测定采用李军等提出的方法<sup>[11]</sup>;污泥中聚合磷酸盐的测定参照豆俊峰等采用的方法<sup>[12]</sup>;污泥中结合态磷化氢采用碱消解-溴化硝酸氧化-钼锑抗分光光度法<sup>[13]</sup>;其他常规指标的测试均采用标准方法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳源种类对系统除磷效能的影响

试验结果见图2、3。由图2、3可知,各反应器平行启动,在成功构建磷酸盐生物还原系统后,各反应器在投加不同碳源运行3 d后除磷效能出现差异,投加葡萄糖、乙酸钠、甲醇、淀粉各反应器TP平均去除率依次为87.6%、85.4%、85.0%、84.2%;运行10 d后碳源对反应器处理效能的影响显著,并趋于稳定,上述各投加不同碳源反应器TP去除率分别稳定在85.9%~88.6%、76.2%~83.3%、78.2%~83.6%、72.0%~76.9%,各反应器TP去除效果为葡萄糖>甲醇>乙酸钠>淀粉。在反应器投加不同碳源的20 d运行中,进水TP质量浓度为

8.1~11.0 mg/L,投加葡萄糖、淀粉、乙酸钠、甲醇各反应器出水TP质量浓度分别为1.0~1.5、1.0~2.7、1.1~2.4、1.2~2.2 mg/L,每天外源磷的去除量分别为42.05、37.1、38.8、39.45 mg,各种碳源比较中葡萄糖的效果最好,其后依次为甲醇、乙酸钠、淀粉。分析认为,PH<sub>3</sub>是一种还原态的磷化合物,有研究认为它是由有机磷化合物经生态系统的还原作用而产生的<sup>[14]</sup>,那么就需要为该过程提供充足的还原力。中科院刘志培等的研究显示<sup>[15]</sup>,不同环境来源样品中PH<sub>3</sub>含量与总碳及还原糖含量呈显著的正相关性,特别是PH<sub>3</sub>与总还原糖的相关性更为突出,认为还原糖正是磷酸盐还原生态系统中还原力的主要来源,为PH<sub>3</sub>的产生提供了还原力的物质基础。从上述试验结果来看,葡萄糖可能有利于分解产生磷酸盐生物还原微生物所需的还原糖,利用甲酸脱氢酶酶促反应的生理代谢活动将其进行脱氢<sup>[16]</sup>,产生还原性辅酶(NADH)作为生化还原反应的供氢体的还原力,从而将磷还原为气态磷化氢。

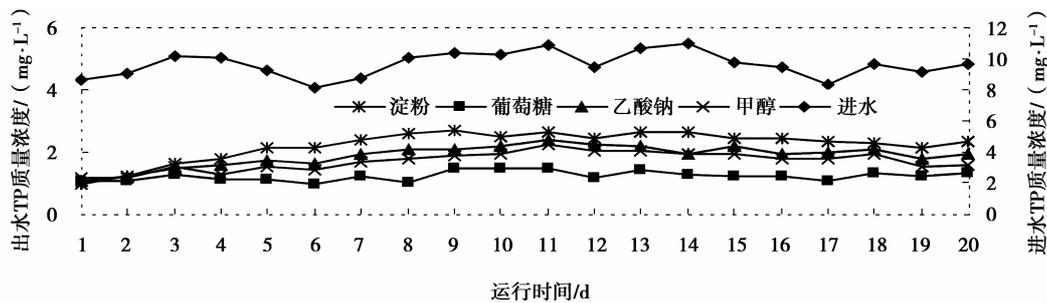


图2 不同碳源磷酸盐生物还原系统TP去除逐日变化曲线

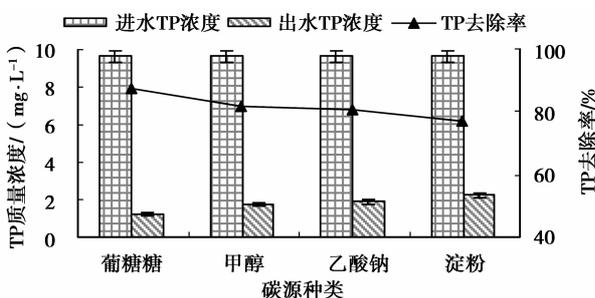


图3 碳源对磷酸盐生物还原系统TP去除的影响

### 2.2 碳源种类对系统 ploy-P、MBP 的影响

试验结果见表3。聚合磷酸盐(ploy-P)是聚磷菌(poly-phosphate accumulating organisms, PAOs)生物除磷过程中产生并最终储存在PAOs体内的能量物质。由表3可知,投加不同碳源的各反应器污

泥中 ploy-P 含量相近,每克干污泥比接种污泥减少了磷 1.03~1.11 mg,远小于 PAOs 生物除磷中 ploy-P 的含量为每克干污泥含磷 80~83 mg,分析认为,投加不同碳源并没有影响反应器中优势菌种的变化,系统仍以磷酸盐还原菌(phosphate-reducing bacteria, PRB)为优势菌种。Dévai I, Delaune R D, Dévai G 等研究表明,85%以上的磷化氢以污泥结合态的形式存在<sup>[17]</sup>,污泥中结合态磷化氢(matrix bound phosphine, MBP)的量可直观反映出反应器中磷发生气态转化的可能性。本试验结果显示,以葡萄糖为碳源的反应器污泥中MBP含量为每克湿污泥8.532 μg,明显高于其他反应器,以甲醇、乙酸钠、淀粉为碳源的反应器污泥中MBP含量相近,分析认为,碳源种类对磷酸盐生物还原的氧化还原反应有影响,使得污泥中磷形态的转化进程产生差异。

表3 不同碳源反应器污泥中 ploy-P、MBP 含量

指标	甲醇	葡萄糖	乙酸钠	淀粉	接种泥
ploy-P,每克干污泥含磷/mg	0.278±0.04	0.204±0.03	0.255±0.04	0.221±0.04	1.310±0.10
MBP,每克湿污泥含磷/ $\mu\text{g}$	4.213±0.42	8.532±0.78	3.588±0.34	4.021±0.41	—

### 2.3 碳源种类对系统磷形态的影响

试验用接种污泥及不同碳源反应器运行 20 d 后污泥中磷形态分布情况分别见图 4、5。由图可知,接种污泥中 Org-P 占 TP 含量的 62.8%, Inorg-P 含量占 TP 含量的 37.2%, 其中主要以 NaOH-P 形态(金属氧化物结合态磷,主要是被铁铝氧化物吸附的磷)和 BD-P 形态(氧化还原敏感态磷,主要是一些可溶性的,还原性强的,带有 Fe-P 化合物的集合)为主,两者共占无机形态磷总量的 68.0%, 其次为 H<sub>2</sub>O-P 形态(可溶性活性磷),占无机形态磷总量的 19.6%, HCl-P 形态(钙结合态磷)和 NaOH85-P 形态(难溶性的无机和有机态聚合磷)两者共占无机形态磷总量的 12.4%。

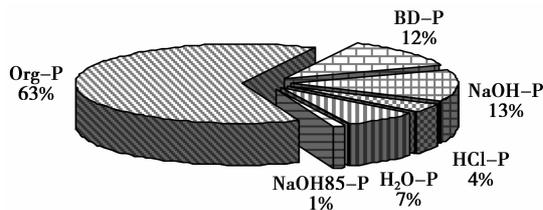


图4 接种泥各形态磷组成情况

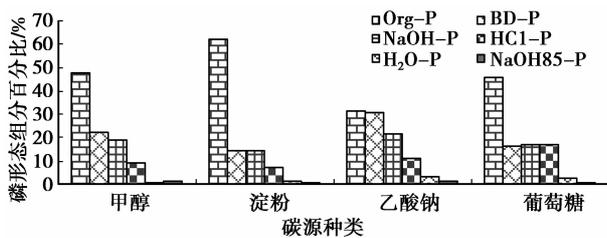


图5 不同碳源反应器污泥中各形态磷组成情况

反应器投加不同碳源运行 20 d 后与启动时接种污泥相比,投加不同碳源各反应器污泥中 TP 含量均有所降低,投加葡萄糖为碳源时 TP 降低量最大为每克干污泥 10.2 mg,投加乙酸钠、甲醇、淀粉为碳源时,TP 每克干污泥分别减少了 9.21、6.84、4.43 mg,因此,从液相中磷的平均净去除量和固相中 TP 的变化来看,以葡萄糖为碳源时磷酸盐生物还原系统中磷的转化去除效果优于其他 3 种碳源。以淀粉为碳源的反应器污泥中 Org-P 转化量为每克干污泥 2.86 mg,明显低于其他反应器,而以乙酸

钠、甲醇、葡萄糖为碳源反应器污泥中 Org-P 转化量相近,分别为每克干污泥 9.68、6.49、8.34 mg,分析认为 Org-P 在微生物作用下矿化分解成无机磷,分解后的 Inorg-P 部分被生物利用,部分与污泥中的活性 Fe<sup>3+</sup> 结合,进而转化为 Fe-P。淀粉为大分子有机物,分解过程复杂于其他 3 种物质,不易于微生物生长利用,可能导致微生物分解能力降低,使得 Org-P 转为 Inorg-P 相对困难。H<sub>2</sub>O-P 最容易释放到水体中而直接被微生物所利用,因此投加 4 种碳源的反应器污泥中 H<sub>2</sub>O-P 的转化基本平行。在 Inorg-P 主体成分 NaOH-P 和 BD-P 的转化中,以葡萄糖为碳源的反应器转化量最大为每克干污泥 1.67 mg,其次为以淀粉为碳源的反应器,以乙酸钠、甲醇为碳源的反应器仅 NaOH-P 有少量转化,后续的 BD-P 处于积累状态并没有进行进一步的转化;以葡萄糖为碳源的反应器污泥中 NaOH85-P 转化量最高为每克干污泥 0.15 mg,其次为投加淀粉为碳源的反应器为每克干污泥 0.10 mg,以甲醇、乙酸钠为碳源的反应器污泥中 NaOH85-P 转化量相近,分别为每克干污泥 0.07 mg 和 0.06 mg。中科院冯胜等的研究认为<sup>[18]</sup>,磷转化细菌对不溶性磷酸盐的分解,使湖泊中可溶性磷含量增加,部分被微生物所利用,部分继而而被钙氧化物吸附,成为 HCl-P,分析认为,可能是甲醇、乙酸钠不能提供充足的类似于葡萄糖、淀粉等多糖物质中含有的磷酸盐还原菌还原力来源物——还原糖,使得其系统内磷酸盐还原菌还原能力较弱,对难溶性 NaOH85-P 分解转化能力相对较差,从 HCl-P 的含量上也反映出这一点,同时,其造成的环境中氧化还原条件偏弱,对 Fe-P 的稳定性影响不足,使得 BD-P 向 HCl-P 的转化难于进行。

## 3 结论

1) 碳源种类对磷酸盐生物还原系统除磷效能有一定的影响,当系统内投加碳源为葡萄糖时,磷酸盐生物还原系统除磷效果最好,系统每天外源磷的去除量 42.05 mg,其次为甲醇、乙酸钠、淀粉,每天外源磷的去除量分别为 39.45、38.8、37.1 mg。

2) 以葡萄糖为碳源时,磷酸盐还原系统污泥中 MBP 含量最高为每克湿污泥(8.532±0.78) $\mu\text{g}$ ,其

次为以甲醇、乙酸钠、淀粉为碳源时磷酸盐还原系统污泥中 MBP 含量,分别为每克湿污泥(4.213±0.42)、(3.588±0.34)、(4.021±0.41)μg。

3)以葡萄糖为碳源时,系统污泥中 Inorg-P 主体成分 NaOH-P 和 BD-P 的转化量最高为每克干污泥 1.67 mg,NaOH85-P 转化量较高,Inorg-P 磷转化效果最好;以淀粉为碳源时,系统污泥中 Org-P 转化量最低为每克干污泥 2.86 mg,成为整个磷转化过程的限制性步骤;以甲醇和乙酸钠为碳源时,系统污泥中 NaOH85-P 转化量较低,BD-P 难以转化,成为整个磷转化过程的限制性步骤。

#### 参考文献:

- [1] Dévai I, Felföldy L, Wittner I, et al. Detection of phosphine: new aspects of the phosphorus cycle in the hydrosphere[J]. *Nature*, 1988, 333(26): 343-345.
- [2] Han C, Gu X Y, Geng J J, et al. Production and emission of phosphine gas from wetland ecosystems[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(9): 1309-1311.
- [3] Zhu R B, Sun L G, Kong D M, et al. Matrix-bound phosphine in Antarctic biosphere [J]. *Chemosphere*, 2006, 64(8): 1429-1435.
- [4] Roels J, Huyghe G, Verstraete W. Microbially mediated phosphine emission[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 338(3): 253-26.
- [5] Hanrahan G, Salmassi T M, Khachikian C S, et al. Reduced inorganic phosphorus in the natural environment: significance, speciation and determination [J]. *Talanta*, 2005, 66(2): 435-444.
- [6] Prezhdo O V, Gawdzik B, Zubkova V V, et al. Molecular structure and electrical properties of some phosphonates, phosphine-oxides and phosphates [J]. *Molecular Structure*, 2009, 919(1/2/3): 146-153.
- [7] Eismann F, Glindemann D, Bergmann A, et al. Balancing phosphine in manure fermentation [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 1997, 32(6): 955-968.
- [8] Rutishauser B V, Bachofen R. Phosphine formation from sewage sludge cultures [J]. *Anaerobes*, 1999, 5(5): 525-531.
- [9] Ding L L, Wang X R, Zhu Y X, et al. Effect of pH on phosphine production and the fate of phosphorus during anaerobic process with granular sludge [J]. *Chemosphere*, 2005, 59(1): 49-54.
- [10] 陈国梅. 钼酸铵分光光度法测定城市污泥中的总磷[J]. *中国给水排水*, 2006, 22(2): 85-86.  
CHEN Guomei. Ammonium molybdate spectrophotometric method for determination of total phosphorus in municipal sewage sludge[J]. *China Water & Waste Water*, 2006, 22(2): 85-86.
- [11] 张朝升, 荣宏伟, 张可芳. 序批式生物膜反应器的生物膜特性研究[J]. *中国给水排水*, 2007, 23(1): 53-59.  
ZHANG Chaosheng, RONG Hongwei, ZHANG Kefang. Study on characteristics of biofilm in SBBR with biological phosphorus removal ability [J]. *China Water & Wastewater*, 2007, 23(1): 53-59.
- [12] 豆俊峰, 罗固源, 刘翔. 生物降解除磷过程厌氧释磷的代谢机理及其动力学分析[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(9): 1164-1169.  
DOU Junfeng, LUO Guyuan, LIU Xiang. The metabolic mechanism of anaerobic phosphorus release and its kinetic analysis during biological phosphorus removal process [J]. *Journal of Environmental Science*, 2005, 25(9): 1164-1169.
- [13] 陈垚. 基于磷酸盐生物还原的超高盐高磷废水除磷技术研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
- [14] 郭夏丽, 郑平. 接种物对磷酸盐的厌氧转化作用[J]. *浙江大学学报*, 2005, 31(1): 88-91.  
GUO Xiali, ZHENG Ping. Anaerobic conversion of phosphate by the mixed inoculum [J]. *Journal of Zhejiang University*, 2005, 31(1): 88-91.
- [15] 刘志培, 贾省芬, 王宝军, 等. 环境中磷化氢的含量差异及其影响因素[J]. *环境科学学报*, 2004, 24(5): 852-857.  
LIU Zhipei, JIA Xingfen, WANG Baojun, et al. Differences in phosphine contents of vironment samples and the effecting factors [J]. *Journal of Environmental Science*, 2004, 24(5): 852-857.
- [16] 刘志培, 王宝军, 贾省芬, 等. 样品磷化氢含量与某些微生物群落及酶活的关系[J]. *微生物学报*, 2006, 46(4): 608-612.  
LIU Zhipei, JIA Xingfen, WANG Baojun, et al. Relationships between phosphine content of samples and their microbial populations and enzyme activities [J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2006, 46(4): 608-612.
- [17] Hou L J, Chen H, Yang Y, et al. Occurrence of matrix-bound Phosphine in intertidal sediments of the Yangtze Estuary [J]. *Chemosphere*, 2009, 76(8): 1114-1119.
- [18] 冯胜, 秦伯强, 高光. 太湖磷转化细菌与水体磷形态关系[J]. *湖泊科学*, 2008, 20(4): 428-436.  
FENG Sheng, QIN Boqiang, GAO Guang. The relationships between phosphorus-trantwmting bacteria and phosphorus forms in Lake Taihu [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2008, 20(4): 428-436.