

天然水体氮自净过程及硝化所需溶解氧源试验验证

郝晓地 陈新华 魏 丽

(北京建筑工程学院可持续环境生物技术研发中心 北京 100044)

摘要 通过试验验证了天然水体中确实存在氮的自然净化过程和同步硝化/反硝化途径。在氮与有机物浓度较低时,遮光阻断藻类光合作用试验表明,大气复氧足以使试验水质条件下的氮和有机物完全氧化。然而,有机物过早消耗对硝化后产生的硝酸氮再行反硝化作用不利。反硝化反应彻底进行可以通过外加碳源方式实现。COD 初始浓度较高会引起异养菌对氧的大量消耗,使本来数量就处于劣势的硝化细菌的硝化反应受阻。

关键词 水体氮自净;同步硝化/反硝化;藻类光合作用;大气复氧;氨氮;硝酸氮

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:1004-693X(2007)05-0011-04

Experimental verifications of self-purification of nitrogen and dissolved oxygen sources for nitrification in natural water

HAO Xiao-di, CHEN Xin-hua, WEI Li

(The R&D Centre for Sustainable Environmental Biotechnology, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract Self-purification processes of nitrogen and simultaneous nitrification and denitrification (SND) in natural water were simulated by experiment. Under low concentrations of nitrogen and organic matter, an experiment in dark environment without photosynthesis demonstrated that oxygen from atmospheric reaeration was abundant for the oxidation of nitrogen and organic matters. However, remained organic matter was not enough for the denitrification of nitrogen nitrate. Complete denitrification could be realized by adding external organic matters. The high initial COD concentration would cause heterotrophic bacteria to consume more oxygen, which made the nitrification of the nitro bacteria less in quantity more difficult.

Key words self-purification of nitrogen; SND; algae photosynthesis; atmospheric reaeration; ammonia nitrogen; nitrogen nitrate

天然水体具有一定的自净容量,排入水体的某种污染物在数量上只要不超过该物质在水体中的本底含量或水体的环境容量,水体在物理、化学和生物过程的共同作用下可以逐渐恢复其原有水质,此即水体的自净作用。例如,当有机污染物排入河流后,水体的溶解氧存在着先降低到最小值而后又增加的趋势,形成所谓的“氧垂曲线”。在此过程中,有机污染物质的浓度会逐渐减小至水体正常值,这便是有机物水体自净的实际过程。

众所周知,氮、磷等植物性营养物质是诱发水体富营养化的重要因子。天然水体是否也存在氮的自

然净化作用呢?从理论上讲,在有氧条件下水体中的氨氮经微生物作用发生氧化还原反应而转化为亚硝酸氮和硝酸氮,即所谓的硝化作用。然而,硝化改变的只是氮的形式,而总氮量却不会减少。显然,仅仅靠硝化反应不能实现水体氮自净作用。如果在水体中能同时发生反硝化作用,水体氮自净便可以成为现实。但有关水体氮自净的文献报道较少,相关深入研究也不多见。

在有限的文献中,Patrick 等^[1]在研究近似于天然水体的稳定塘工艺时发现,在稳定塘中能够实现同步硝化/反硝化脱氮过程,氮去除率受溶解氧浓度

基金项目 北京市可持续水与废物循环利用技术“学术创新团队”项目(BJE10016200611)

作者简介 郝晓地(1960—),男,山西柳林人,教授,博士,主要从事污水处理数学模拟技术及可持续环境生物技术方面的研究。E-mail:

haoxiaodi@hucea.edu.cn

和叶绿素含量的影响较大,而受温度和 pH 值的影响较小。硝化反应在一定程度上与稳定塘内藻类光合作用释放的氧气量多寡有关;氮去除率较高时,叶绿素的含量和溶解氧浓度也相应较大。相应的水力停留时间也较长。另外,氨氮挥发、氮作为微生物生长所需营养及藻类的吸收等过程也能够去除少量的氮。

Hač(郝晓地)等^[2]在研究去除猪粪尿经土壤生物过滤产生的渗滤液中高浓度硝酸氮的试验中发现,利用猪粪尿作为外加碳源在模拟的天然水体环境中也能够实现同步硝化/反硝化去除猪粪尿过滤液中高浓度硝酸氮问题。试验表明^[2],硝化反应所需的氧气来自于藻类的光合作用,因此它主要发生在白天有阳光的情况下;反硝化在白天发生于絮凝体中,而在夜间因宏观环境的缺氧则会普遍发生。

上述文献表明,天然水体中可以实现同步硝化/反硝化,但硝化所需的氧来源似乎主要取决于藻类的光合作用。众所周知,天然水体溶解氧来源有两方面:①大气自然复氧;②藻类光合作用。相对于藻类的光合作用,大气自然复氧难道真的微不足道吗?为此,有必要进一步通过试验验证天然水体氮自净过程,同时辨明大气自然复氧在硝化过程中的作用大小。本试验基于此目的实施,试验除验证上述天然水体氮自净中同步硝化/反硝化现象,更重要的是要辨别硝化作用所需溶解氧的来源。

1 试验材料与方法

以 55 cm×40 cm×35 cm 的敞口塑料容器(65 L)作为模拟天然水体自净过程的反应器;容器四周用不透光材料黑色塑料薄膜粘裹,以保证自然光只能从容器上部射入;容器注水后水深约 30 cm。试验采用 4 组容器:第 1 组试验用于观察可能发生的初始反应情况,容器内水样为人工配水 52 L 和 13 L 北京什刹海湖水(接种藻类和微生物)的混合液(水样配方见表 1);第 2、3 组试验用于观察不同 COD 和氨氮浓度下对水体氮自净的影响,水样为稀释后的生活污水和 10 L 北京什刹海湖水混合液;第 4 组试验用于观察水体氮自净对光合作用的依赖程度,水样为稀释后的生活污水和 10 L 北京什刹海湖水混合液。试验用生活污水取自北京建筑工程学院某公寓楼化粪池出水。各组试验容器内的初始水质参数见表 2。

表 1 第 1 组试验的合成污水化学试剂组成

成分	质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	成分	质量浓度/ (mg·L ⁻¹)
牛肉膏	350	MgSO ₄ ·7H ₂ O	20
NH ₄ Cl	23	MnSO ₄ ·H ₂ O	2
NaHCO ₃	200	CaCl ₂	15
KH ₂ PO ₄	35	FeCl ₂ ·6H ₂ O	1

表 2 各组试验水样初始水质各成分的质量浓度 mg/L

试验	$\rho(\text{COD})$	$\rho(\text{TN})$	$\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$	$\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$
第 1 组	408.0	46.1	11.1	0
第 2 组	301.0	71.5	70.4	0.5
第 3 组	98.6	37.8	36.4	1.1
第 4 组	108.0	25.1	24.6	0.1

前 3 组容器置于实验大厅有着充足阳光条件的玻璃窗前(有光试验),第 4 组容器置于完全用暗室窗帘(黑、红两面)遮盖(但有通风条件)的桌下(无光试验)。各组试验条件相同,试验期间水温为 15~25℃,采用室内自然光源。

随着反应的进行,初始水样水质会随时间进程发生变化。如果观测到产生的硝酸氮浓度只升不降或稳定在某一值的现象时,说明反硝化过程可能因碳源不足受到限制。此时,可向容器中加入少量甲醇以增加碳源,从而观察反硝化的后续作用。

试验测定项目和方法^[3]如下:①总氮测定采用过硫酸钾氧化紫外分光光度法(A);②硝酸氮测定采用紫外分光光度法(B);③氨氮测定采用纳氏试剂光度法(A);④COD 测定采用重铬酸钾氧化法。

2 试验结果

2.1 有光试验

前 3 组试验为有光试验,试验用水分别以合成配水和不同稀释比的生活污水与湖水混合形成。在试验室温度(4~7 月)和自然光线下,试验容器盛水(初始水质见表 2)后即开始试验。根据容器内 COD 及各种氮浓度的变化情况,每周监测水样 1~2 次(取样时首先对容器内的全部水样搅拌均匀)。

采用人工合成污水的第 1 组试验结果如图 1 所示。由图 1 可知, $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 变化经历了 2 个阶段。26 d 前, $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 持续增加,至 26 d 时达到最大值(约 36.0 mg/L);26 d 后, $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 持续下降,到 75 d 时已接近 0。 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 初期增加主要是由于合成配水时加入的牛肉膏中含有较多有机氮所致,有机

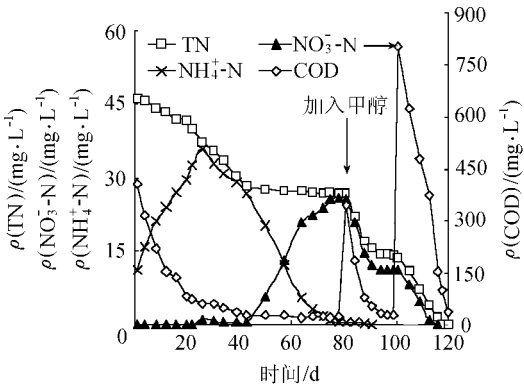


图 1 第 1 组自然光试验

氮逐渐水解转变为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 。图 1 显示, $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 最大值(26 d)低于初始 $\rho(\text{TN})$ 值这一现象说明,在有机氮转化为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的同时,一部分 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 经同步硝化/反硝化作用而被去除(26 d 前 $\rho(\text{COD}) \geq 100 \text{ mg/L}$ 支持这一论点)。26 d 后,全部有机氮已完成向 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的转化,容器中的 COD 也因常规异养菌的氧化(主要作用)与反硝化(次要作用)逐渐消耗而减小。在这种情况下, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 向 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 转化(硝化)成为主要过程,而 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的反硝化过程可能因碳源不足而受到抑制,以至于在 75~81 d 时出现 $\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})$ 峰值(25.76 mg/L),同时 $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 已变为零。

在 81 d,向容器中加入少量甲醇,混合后使 $\rho(\text{COD})$ 增加至 347.6 mg/L。甲醇加入后发现 $\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})$ 迅速下降,约 10 d 左右已从峰值 25.76 mg/L 降至 12.25 mg/L,同时 $\rho(\text{COD})$ 也从甲醇加入时的 347.6 mg/L 降至不足 50 mg/L。此时, $\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})$ 下降趋势缓慢,原因显然是因碳源限制而再次受阻。如上所述,以甲醇形式加入的 COD 不仅仅是用于 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的反硝化,常规异养菌的直接氧化(以 O_2 作为电子接受体)显然是主要反应,从而导致 $\rho(\text{COD})$ 的快速下降,以至于反硝化菌竞争不到碳源而不能全部完成。为了使残余的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 能够完全去除,在 101 d 再次向容器中加入较多的甲醇,使混合后的 $\rho(\text{COD})$ 接近 802 mg/L。这次 $\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})$ 首先在 10 d 后降为 0, $\rho(\text{COD})$ 再过 2 周后渐变为 0。

图 1 显示, $\rho(\text{TN})$ 变化在试验期间表现为先缓慢下降(前 20 d),氮的下降值仅为每天 0.3 mg/L。在 20~39 d 时, $\rho(\text{TN})$ 下降速率加快,增加为每天 0.6 mg/L。此后,因碳源不足和硝化作用明显, $\rho(\text{TN})$ 基本维持不变,即下降速率减至 0。当 81 d 和 101 d 向反应器内分别加入一定量的甲醇后, $\rho(\text{TN})$ 呈快速下降趋势,已减至 0 的下降速率均可快速增至每天约为 0.8 mg/L。

第 2、3 组试验结果如图 2、3 所示。不同于第 1 组试验的是,这两组试验采用的均是稀释后的生活污水,其中初始氮的形式主要为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,几乎没有有机氮(可能是在化粪池有机氮已完全转变为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$), $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 也极低(表 2)。

除了 $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 变化与第 1 组试验不同外,第 2、3 组试验中 $\rho(\text{TN})$ 、 $\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})$ 和 $\rho(\text{COD})$ 表现出与第 1 组试验几乎完全相同的趋势和变化曲线形状,只是因不同的反应物初始浓度导致了稍有不同,但在出现 $\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})$ 峰值并加入甲醇后反应的终点都是一致的,即 TN 全部被去除。

根据第 2 组试验结果(图 2)可知, $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 在

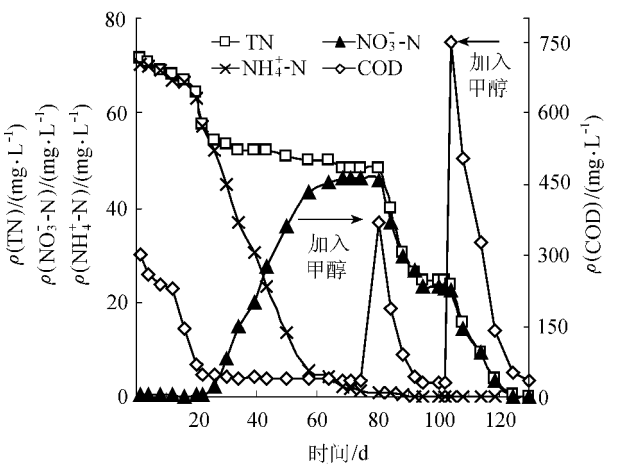


图 2 第 2 组自然光试验

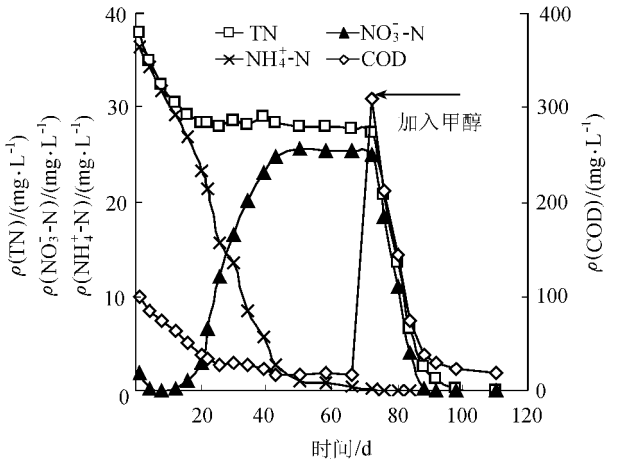


图 3 第 3 组自然光试验

前 20 d 下降缓慢,氮的下降值约为 0.35 mg/(L·d); 20 d 后, $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 下降开始加速,速率由原来的 0.35 mg/(L·d) 增加至 1.3 mg/(L·d)。20 d 后硝化速率加快的原因有两者:①由于 COD 浓度的降低和硝化细菌大量繁殖,硝化细菌与异养菌在竞争氧时处于优势;②因为藻类繁殖使光合作用增强,从而释放出较多初生态 O_2 ,从而有利于硝化反应的顺利进行。

第 3 组试验结果(图 3)显示出一个较大的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 平台,而不像第 1、2 组试验仅仅是出现 1 个峰值。这说明,第 3 组试验中初始值较低的 $\rho(\text{COD})$ ($< 100 \text{ mg/L}$) 对从 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化而来的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 同步进行反硝化有严重的抑制作用。对比第 2 组试验的 $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 下降速率(图 2),图 3 显示出更为陡峭的 $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 下降曲线。计算表明,第 3 组试验前 20 d $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 初期下降速率为 0.65 mg/(L·d),大于第 2 组的 0.35 mg/(L·d)。导致第 2、3 组试验硝化反应速率不同的原因可能是初始 COD 值不同,第 2 组试验,初始 $\rho(\text{COD})$ 值约为 300 mg/L,而第 3 组试验初始 $\rho(\text{COD})$ 值不到 100 mg/L。显然,常规异养菌直接

氧化 COD 时要与硝化细菌竞争 O_2 ,而异养菌在此方面的优势显然高于硝化细菌。结果 ,初始 $\rho(COD)$ 值越高 ,硝化菌竞争 O_2 的劣势越明显 ,因而处于被抑制状态。

2.2 无光试验

前 3 组有光试验明显出现了完全硝化作用 ,但关于 O_2 的来源并不能得到试验的确定。因此 ,3 组试验实际上只是对有关天然水体氮自净作用的证实或验证。

Hao(郝晓地)等^[2]在高浓度氮与高浓度有机物条件下对猪粪尿土壤渗滤液中氮水体自净试验表明 ,硝化作用的主要 O_2 来自于藻类的光合作用 ,大气复氧作用微不足道。通常 ,天然水体中氮与有机物浓度不会超过生活污水中的含量 ,即使污水未经处理直接排入水体 ,常常也会因稀释作用使得污染物浓度有所降低。为了模拟受污染天然水体中污染物的浓度 ,在第 4 组试验中同样以经湖水稀释后的污水作为试验用水 ,即在低氨氮、低硝酸氮、低有机物浓度下的完全遮光环境下进行 ,即所谓的“无光”试验。试验结果如图 4 所示。

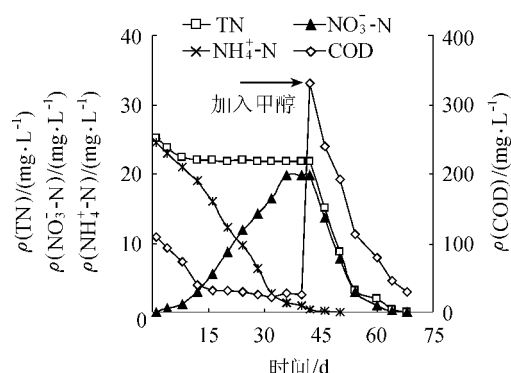


图 4 第 4 组无光试验

图 4 显示与图 2、图 3 几乎一致的氮及有机物变化趋势和曲线形状 ,并没有因为遮光阻断藻类光合作用而使硝化作用停止。相反 ,硝化反应从试验开始时便显示出较高的速率 ,约为 $0.46 \text{ mg/(L} \cdot \text{d)}$,且硝化反应进行的比较彻底。较高的硝化速率一方面与试验时的较高室温有关(6~7 月间 ,水温 $20 \sim 25^\circ\text{C}$) ,另一方面说明大气复氧足以满足试验条件下氨氮的硝化和 COD 氧化。与前 3 组试验类似 ,当硝酸氮质量浓度积累到峰值(19.8 mg/L)后(42 d) ,向容器内加入少量甲醇 ,以提高 COD 质量浓度。加入甲醇后硝酸氮和总氮质量浓度降低 ,直至 60 d 时两者完全消失。

3 讨论

上述试验结果表明 ,天然水体中的确存在着同步硝化/反硝化氮自净作用 ,且这种现象的重现性较

好 ,说明这是一种能够发生在天然水体中的可能现象。而在真实的天然水体可能常常观察不到反硝化现象 ,主要原因是这些水体中有机物的浓度较低。可以想象 ,当污水排入水体后 ,有机物定会先于氨氮氧化分解 ,以至于即使出现了硝化也会因缺乏碳源而难以完成反硝化。结果 ,有关天然水体中是否存在着氮的自净作用长期以来一直没有一个准确的结论。

试验证实 ,在有机物浓度和氨氮及总氮浓度均较低时 ,同步硝化与反硝化反应完全可以发生。与 Hao(郝晓地)等所做高浓度试验结果比较后可以看出 ,藻类光合作用与大气复氧均是天然水体溶解氧的来源 ,但藻类光合作用显然是溶解氧的主要来源 ,大气复氧相对表现为次要作用。这一点从 Hao(郝晓地)等所做高浓度试验中可以得到印证。当污染物的浓度较低时 ,硝化与 COD 氧化对氧的需求量也较低 ,因此大气复氧速度能够满足反应的需要 ,从而出现本研究“无光”试验中的结果(图 4)。

由试验结果可知 ,硝化和反硝化通常均经历很长的反应时间 ,这主要是由于反应器内微生物的含量较低所致。可以考虑在反应器内添加适宜填料^[2] ,用于增加反应器内微生物的含量 ,从而达到缩短硝化与反硝化反应时间的目的。

异养菌既能利用硝酸氮氧化有机物(反硝化) ,也可利用氧去氧化有机物(碳氧化) ,进而形成碳氧化与反硝化竞争碳源不利反硝化的现象。与此同时 ,还存在着异养菌与硝化菌竞争氧不利硝化的现象。因此 ,天然水体中初始有机物直接氧化在很大程度上影响着硝化和反硝化作用。初始 $\rho(COD)$ 过高在一定程度上会降低硝化反应速率 ,过多的 COD 氧化又会影响同步反硝化实现。在现实中虽然不可能将污水中氮和有机物一分为二按时间进程分别排入水体 ,但对人工可以影响的小型水体景观(特别是人造水体景观)来说 ,完全可以通过投加外加碳源(如甲醇)的方式实现水体氮的自净过程。

4 结论

对于低氨氮、低硝酸氮污水 ,利用天然水体自然生物净化过程脱氮具有实用价值。根据本试验及其他试验对比得出如下结论 :

a. 天然水体中通过同步硝化/反硝化过程完全可以实现氮的自然生物净化过程。换句话说 ,通过天然水体自然生物净化过程去除污水中氨氮和硝酸氮是可行的。

b. 在遮光完全阻断藻类光合作用的条件下 ,亦能够实现低浓度氨氮同步硝化/反硝化作用 ,说明大气复氧在本试验条件能够满足硝化(下转第 90 页)

表 2 水资源属性与水资源问题相关分析

水资源属性	水 资 源 问 题
稀缺性	水资源总量不能满足社会经济发展和生态环境的需要 ,已经成为重要的制约因素。
整体性	水资源不仅是不可缺少的生产要素(工业供水、农业供水等) ,也是重要的自然环境因素 ,水资源量和质都会影响自然界的生态效益和环境效益。
地域性	水资源量地域分布不均衡 ,是引发干旱或洪涝的重要原因。水资源质也存在地域差异 ,如水资源中盐、碱或有害物质含量各地不尽相同 ,并影响土地资源、动物资源、作物资源等其他资源。
社会性	人类采取各种工程措施和非工程措施 ,开发、利用、配置水资源 ,客观存在正负两方面效应 ,人类活动已是造成水资源短缺、水质污染和生态环境恶化的主要因素。
流动性	流动性资源耗损和退化的许多问题之所以恶化 ,是因为它们常常是公共财产或存在于公共场所 ,不能为任何个人或私营企业专有 ,误认为不会耗竭并免费获取 ,对资源保护和减少污染缺乏积极性。水资源因流动而难以分割 ,易感染废污物 ,并扩散性强。
基础性	水是人类、生物、植物、动物、土地等自然资源的生命资源 ,水多、水少、水脏等都会影响到这些资源的生存和更新。水资源一旦出现问题 ,则影响面很广。
时限性	水资源主要由降水补充和更新 ,年降水量往往集中在每年的少数月份和几次较大的暴雨中 ,易形成洪涝灾害或流入海洋 ,不利于水资源的充分使用。
两重性	水资源具有量和质的两重性 ,质量不好的水资源不仅不具备使用价值 ,并且破坏其他资源 ,影响生态环境 ;水资源具有利和害的两重性 ,少则旱 ,多则涝 ,脏则污。

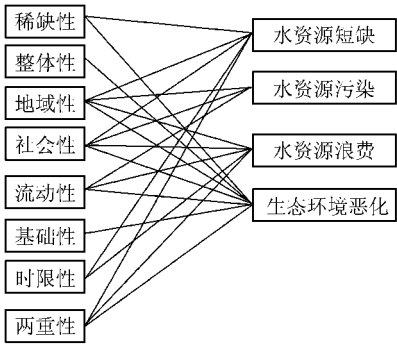


图 1 水资源属性与水资源问题相关分析

深刻和系统的认识 ,往往属于一般的感知。通过以上比较和分析 ,可以更清晰地认识到水资源具有许多与其他资源不同的属性 ,十分“ 复杂 ”和“ 脆弱 ”。水资源问题与水资源属性强相关。

b. 当今严重的水资源问题一方面与水资源特别复杂的自然属性有关 ,另一方面缘于水资源社会属性。由于人类活动作用 ,使水资源在储存、流动、耗散、更新等环节上发生量和质的变化而损耗或完全失去使用价值 ,并进一步影响生态和环境。虽然没有任何可更新资源会在人类活动影响之外 ,但是水资源易受人类活动影响 ,其特点更加明显 ,涉及范围更加广泛。

c. 解决水资源问题 ,一方面需要研究水资源形成、流动、降解、污染扩散、跨流域调水等具体的工程技术问题 ,另一方面 ,需要把面临的缺水、水污染和水生态环境恶化等水资源问题放在与水有关的社会、经济、资源、生态和环境等组成的复合系统之中 ,纳入到资源-环境-社会-经济-未来等所构成的多维时空体系里 ,采取各种技术、经济、行政、法律等综合措施进行优化配置 ,才能获得最佳效益 ,以解决长期和根本性水资源问题。

参考文献：

[1] 中国大百科全书编委会 . 中国百科大辞典[K]. 北京 : 中国大百科全书出版社 ,2001 2712.

[2] 张梓太 ,吴卫星 . 环境与资源法学[M]. 北京 : 科学出版社 ,2002 228.

[3] 陈静生 ,蔡运龙 ,王学军 . 人类-环境系统及其可持续性 [M]. 北京 : 商务印书馆 ,2001 69-79.

[4] 马中 . 环境与资源经济学概论[M]. 北京 : 高等教育出版社 ,1999 56-58.

(收稿日期 2006-08-05 编辑 :傅伟群)

(上接第 14 页)

的需求。与其他试验结果比较后可知 ,天然水体中藻类的光合作用为溶解氧的主要氧源 ,而大气复氧为次要作用。

c. 初始 COD 浓度对氮水体自净过程有影响 ,尤其是对初期的硝化进程影响较大。较高的 COD 浓度引起异养菌对氧的过多消耗 ,使本来数量就处于劣势的硝化细菌反应时受阻。而反应初期就被快速消耗的 COD 对后续反硝化不利 ,以至于不得不靠外加碳源方式完成反硝化。

参考文献：

[1] PATRICK C C L , PAUL K S L. Major pathways for nitrogen removal in waste water stabilization ponds[J]. Water , Air and Soil Pollution , 1997 , 94 :125-136.

[2] HAO X D , JOSE M. Removing nitrate and ammonium from drainage water by simulation of natural biological processes[J]. Wat Res , 1998 , 32(3) 936-943.

[3] 国家环境保护总局 . 水和废水监测分析方法[M]. 4 版 , 北京 : 中国环境科学出版社 ,2002.

(收稿日期 2006-05-10 编辑 :高渭文)