

## 3DBER-S-Fe 深度脱氮除磷效果

郝瑞霞<sup>1</sup>, 徐忠强<sup>1,2</sup>, 周彦卿<sup>1</sup>, 范军辉<sup>1</sup>

(1. 北京工业大学水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室, 北京 100124;

2. 云南开发规划设计院, 昆明 650217)

**摘要:** 为强化三维电极生物膜(3DBER)工艺深度脱氮除磷性能,提高污水厂尾水质量,将硫磺和海绵铁作为混合填料,构建硫铁复合填料三维电极生物膜(3DBER-S-Fe)脱氮除磷工艺;在不同 $\rho(\text{C})/\rho(\text{N})$ 、 $I$ 和水力停留时间(HRT)运行条件下,探究工艺深度脱氮除磷效果.分别从反应器填料和阴极上取生物膜,通过Miseq高通量测序,构建细菌16S rRNA基因克隆文库.结果表明:在运行条件为 $\rho(\text{C})/\rho(\text{N})=2$ 、 $I=150\text{ mA}$ 和 $\text{HRT}=4\text{ h}$ 时,3DBER-S-Fe对总氮和总磷的去除率分别可达85.59%和97.43%;适当增加 $\rho(\text{C})/\rho(\text{N})$ 、 $I$ 和HRT均能不同程度提高系统脱氮除磷效率.在填料和阴极上丰度最大的均为具有硫自养反硝化功能的*Thiobacillus*,分别占40.62%和44.75%;具有氢自养反硝化功能的Rhodocyclaceae在阴极的分布明显多于填料.因此,3DBER-S-Fe具有较高的脱氮性能主要是硫自养反硝化和氢自养反硝化共同作用的结果,且氢自养反硝化过程主要发生在阴极.

**关键词:** 3DBER-S-Fe; 水力停留时间(HRT); 深度脱氮除磷; 16S rRNA 克隆文库

中图分类号: X 703

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2016)12-1880-08

doi: 10.11936/bjgtxb2016010045

## Advanced Nitrogen and Phosphorus Removal of Three-dimensional Biofilm-electrode Reactor With Sulfur/Sponge Iron Mixed Fillers

HAO Ruixia<sup>1</sup>, XU Zhongqiang<sup>1,2</sup>, ZHOU Yanqing<sup>1</sup>, FAN Junhui<sup>1</sup>

(1. Beijing Key Laboratory of Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. Yunnan Development Programming Design Institute, Kunming 650217, China)

**Abstract:** In order to strengthen the efficiency of the advanced nitrogen and phosphorus removal process of three-dimensional biofilm-electrode reactor(3DBER) and improve the quality of secondary effluent from wastewater treatment plant, a three-dimensional biofilm-electrode reactor with sulfur/sponge iron mixed fillers (3DBER-S-Fe) composite denitrification and phosphorus removal process was constructed using sulfur/sponge iron mixed fillers, studies were conducted under different  $\rho(\text{C})/\rho(\text{N})$ ,  $I$  and hydraulic retention time (HRT) conditions to explore the effects on the performance of advanced removal of nitrogen and phosphorus. Finally, biofilms were taken from the fillers and cathode to build the bacterial 16S rRNA gene clone library by adopting the high-throughput sequencing technologies. Results show that under the condition of  $\rho(\text{C})/\rho(\text{N})=2$ ,  $I=150\text{ mA}$  and  $\text{HRT}=4\text{ h}$ , the total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP) removal rate of 3DBER-S-Fe can reach to 85.59% and 97.43% respectively. Furthermore, the removal efficiency of nitrogen and phosphorus is strengthened by properly increasing anyone of the three conditions. The largest proportion is *Thiobacillus* bacteria that can use elemental

收稿日期: 2016-01-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51378028)

作者简介: 郝瑞霞(1960—),女,教授,主要从事污水处理及资源化利用方面的研究, E-mail: haoruixia@bjut.edu.cn

sulfur as its electron donor which separately accounts for 40.62% and 44.75% of the bacterial community on the fillers and cathode, and the proportion of Rhodocyclaceae bacteria which can use elemental hydrogen as its electron donor reaches more on the latter. Therefore, the result of high nitrogen removal efficiency of the 3DBER-S-Fe mainly depends on the interaction of hydrogen autotrophic denitrification and sulfur autotrophic denitrification, and the process of hydrogen autotrophic denitrification mainly occurs on the cathode.

**Key words:** 3DBER-S-Fe; hydraulic retention time (HRT); advanced nitrogen and phosphorus removal; 16S rRNA gene clone library

受目前脱氮除磷技术水平的限制,污水厂生物处理尾水中仍含有较高浓度的氮、磷等植物营养物质,对水环境生态系统构成严重威胁<sup>[1]</sup>。然而,城市污水厂尾水中碳源不足,碳氮比( $\rho(C)/\rho(N)$ )普遍低于生物反硝化所需的理论值 2.86<sup>[2]</sup>。因此,研究污水厂尾水中氮、磷的深度去除原理,开发高效经济的同步脱氮除磷新工艺,已成为当前污水资源化领域研究的热点问题。

三维电极生物膜(three-dimensional biofilm-electrode reactor, 3DBER)是在传统二维电极生物膜法基础上发展起来的一种深度脱氮技术。该系统中同时存在异养反硝化和自养反硝化 2 种生物脱氮过程;其中,异养微生物可利用有机碳源进行异养反硝化脱氮,自养微生物可利用阴极电解产生的  $H_2$  进行自养反硝化脱氮,利用碳阳极电解产生的  $CO_2$  作为无机碳源进行新陈代谢<sup>[3-4]</sup>。该工艺可明显减少有机碳源的添加,适合低  $\rho(C)/\rho(N)$  二级出水的特点。然而,传统 3DBER 仍然存在水力停留时间(hydraulic retention time, HRT)长、去除效率低和不能同步除磷的缺点<sup>[5]</sup>。

硫自养反硝化过程是硫自养反硝化菌利用无机碳作为碳源合成细胞,以单质硫或硫化物作为硝氮还原的电子供体,该反硝化过程中无需额外添加有机碳源,但该过程中会产生大量  $H^+$ ,导致出水呈酸性<sup>[6]</sup>。

海绵铁具有物理吸附性能好、电化学富集能力强以及水解产物絮凝沉降性能优的特点<sup>[7]</sup>。研究表明<sup>[4,8-9]</sup>:微电流刺激和微生物的作用均能够促进海绵铁的腐蚀;海绵铁腐蚀过程中产生的  $H_2$  能够促进氢自养反硝化过程;海绵铁腐蚀过程中产生的铁离子以及它们的水化物,在沉淀、絮凝、吸附和卷扫等作用下,可以使出水中氮、磷的质量浓度有效降低,但海绵铁腐蚀过程中会产生大量  $OH^-$ ,导致出水呈碱性。

本研究将硫磺和海绵铁作为混合填料应用于 3DBER,构建 3DBER-S-Fe 复合反硝化脱氮除磷工艺,在增强系统自养反硝化功能的同时,能够使系统具备除磷功能,并能有效缓冲系统 pH 值,为优势菌属的生长提供适宜的中性环境。通过 Miseq 高通量测序,构建细菌 16S rRNA 基因克隆文库,从微观层面分析微生物种群结构及工艺深度脱氮除磷机理,为提高再生水品质提供技术参考和理论依据。

## 1 试验装置与方法

### 1.1 试验装置

本试验反应器采用的是内径 25 cm、高度 0.6 m、有效容积 8 L 的生物反硝化脱氮滤柱。反应器以双层泡沫镍作为阴极,以石墨棒作为阳极;阴阳极板间距约 10 cm,其间填充粒径均为 5~8 mm 的硫磺、海绵铁和活性炭颗粒(体积比为 1:1:6)构成 3DBER-S-Fe。试验装置见图 1。

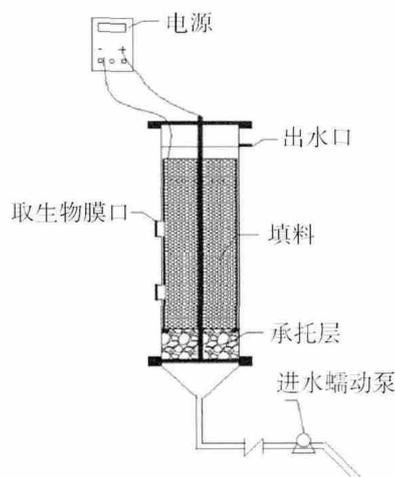


图 1 3DBER-S-Fe 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of 3DBER-S-Fe

### 1.2 试验水质及分析仪器

试验进水采用在自来水中加入一定量的乙酸钠、硝酸钾和磷酸二氢钾,保证进水水质为:  $\rho(TN) =$

$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 28 \sim 32 \text{ mg/L}$ ,  $\rho(\text{TP}) = 1.5 \sim 1.7 \text{ mg/L}$ ,  
 $\text{pH} = 7.0 \sim 7.5$ . 测定项目及所需相关仪器见表1.

表1 仪器一览表  
 Table 1 Apparatus list

测定项目	分析仪器
$\text{NO}_3^- - \text{N}/\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{SO}_4^{2-}$	离子色谱仪
$\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{TP}/\text{TFe}$	分光光度计
TN	TOC/TN 分析仪
$\text{COD}_{\text{cr}}$	COD 快速测定仪
pH	pH 计

### 1.3 试验方法

按照接种、挂膜和驯化的顺序启动反应器,采用微电流培养驯化方式,具体参考李素梅等<sup>[10]</sup>提供的反应器启动方法.待出水各项指标趋于稳定后,即认为完成挂膜和驯化.

## 2 结果与分析

### 2.1 $\rho(\text{C})/\rho(\text{N})$ 的影响

氢自养反硝化、硫自养反硝化和异养反硝化的共同作用决定了系统的脱氮效率和 pH 值的波动情况<sup>[2]</sup>,而 pH 值又是化学法除磷的重要影响因素<sup>[11]</sup>.因此  $\rho(\text{C})/\rho(\text{N})$  对系统脱氮除磷效果有着显著影响.

#### 2.1.1 $\rho(\text{C})/\rho(\text{N})$ 对 3DBER-S-Fe 脱氮效果的影响

不同  $\rho(\text{C})/\rho(\text{N})$  条件下,3DBER-S-Fe 反应器  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  和 TN 去除率波动情况见图2.

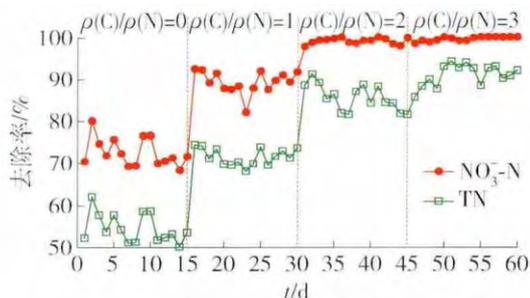


图2  $\rho(\text{C})/\rho(\text{N})$  对  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  和 TN 去除率的影响

Fig. 2 Influence of  $\rho(\text{C})/\rho(\text{N})$  on  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  and TN removal rate

由图2可知,3DBER-S-Fe 对  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  和 TN 的去除率随着  $\rho(\text{C})/\rho(\text{N})$  的增大均呈现出上升趋势.其中,在  $\rho(\text{C})/\rho(\text{N}) = 0$  时,反应器对  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  和 TN 的去除率已分别达 72.54% 和 54.61%;当  $\rho(\text{C})/\rho(\text{N}) = 3$  时,反应器对  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  和 TN 的去除率高达

99.55% 和 91.05%.说明 3DBER-S-Fe 在低碳氮比条件下已达很高的脱氮效率,  $\rho(\text{C})/\rho(\text{N})$  的增加能够进一步促进工艺脱氮效率的提高.

分析其原因,在碳源为零时,硫铁填料的引入和电流的作用使 3DBER-S-Fe 系统中具备了一定的硫自养反硝化和氢自养反硝化能力,有效弥补了异养反硝化电子供体不足的劣势,使系统在低碳氮比条件下已达一定的脱氮效率. Sun 等<sup>[12]</sup>研究发现,在反硝化过程中,当有机碳源和硫单质同时存在时,系统首先利用有机碳源,在碳源匮乏时才利用硫单质等电子供体进行自养反硝化.随着  $\rho(\text{C})/\rho(\text{N})$  不断增大,系统中有机碳源相对充足,异养反硝化也获得了更加充足的电子供体,因此,反应器的脱氮效率也随之呈现出逐渐升高的趋势.

#### 2.1.2 $\rho(\text{C})/\rho(\text{N})$ 对 3DBER-S-Fe 除磷效果的影响

不同  $\rho(\text{C})/\rho(\text{N})$  条件下,3DBER-S-Fe 反应器 TP 去除率波动情况见图3.

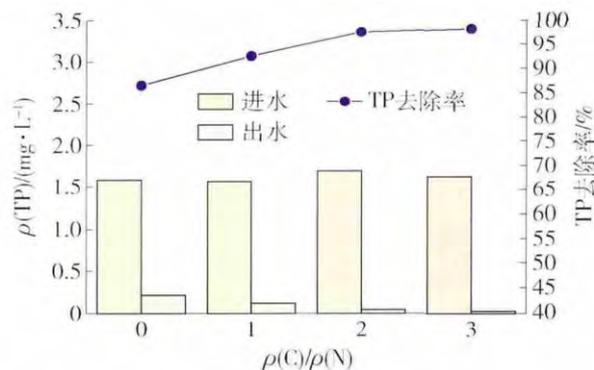


图3  $\rho(\text{C})/\rho(\text{N})$  对 TP 去除率的影响

Fig. 3 Influence of  $\rho(\text{C})/\rho(\text{N})$  on TP removal rate

由图3可知,在进水 TP 质量浓度为 1.62 mg/L 条件下,随着  $\rho(\text{C})/\rho(\text{N})$  的增大,3DBER-S-Fe 对 TP 去除率呈现出逐渐上升趋势.其中,在  $\rho(\text{C})/\rho(\text{N}) = 0$  时,反应器对 TP 的去除率已达 86.38%;当  $\rho(\text{C})/\rho(\text{N}) = 3$  时,反应器对 TP 的去除效率达到最大,为 98.18%.说明 3DBER-S-Fe 在低碳氮比条件下已达很高的除磷效率,  $\rho(\text{C})/\rho(\text{N})$  的增加能够进一步促进工艺除磷效率的提高.

分析其原因,磷的去除方法主要包括生物除磷法和化学沉淀法两大类,而在本研究的反硝化系统中,生物法除磷主要是反硝化聚磷菌的作用<sup>[13]</sup>.在碳源为零时,海绵铁在电流刺激下腐蚀产生的  $\text{Fe}^{2+}$  及进一步氧化生成的  $\text{Fe}^{3+}$  和磷酸根结合生成磷酸铁或磷酸亚铁沉淀而将系统中 TP 去除.随着 pH 值增大,化学除磷效率升高<sup>[11]</sup>;本试验中异养反硝化所占比重

随着  $\rho(C)/\rho(N)$  的增大逐渐增大,故系统 pH 值也不断增大.有研究表明<sup>[11]</sup>在反硝化系统厌氧区投加有机碳源能明显提高聚磷菌除磷功能.故随着  $\rho(C)/\rho(N)$  不断增大,3DBER-S-Fe 系统的化学除磷和生物除磷功能均得到不同程度的促进,因此,反应器除磷效率也随着  $\rho(C)/\rho(N)$  增大呈现出逐渐升高的趋势.

## 2.2 电流的影响

电流是影响系统脱氮除磷效果的重要因素.许多研究表明<sup>[14-15]</sup>,随着电流的增大,系统中产生更多的  $H_2$ ,脱氮效率也逐渐升高,但当电流过大时,会对反硝化菌产生氢抑制效应.另外,电流作用能促进海绵铁的腐蚀,刺激反硝化菌、聚磷菌等微生物的生长;电场对  $NO_3^-$ 、 $H_2PO_4^-$  等物质迁移、扩散速度有一定程度的影响,进而影响系统的脱氮除磷效果<sup>[4,15-16]</sup>.因此,研究不同电流下 3DBER-S-Fe 脱氮除磷效果,对于该工艺的工程应用具有一定的指导作用.

### 2.2.1 电流对 3DBER-S-Fe 脱氮效果的影响

不同电流条件下,3DBER-S-Fe 反应器  $NO_3^-$ -N 和 TN 去除率波动情况见图 4.

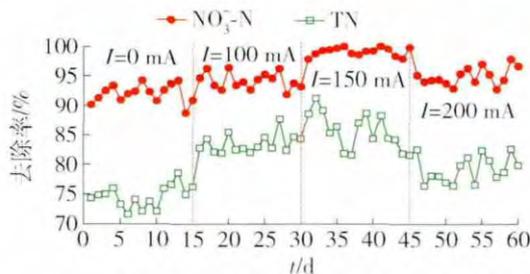


图 4 电流对  $NO_3^-$ -N 和 TN 去除率的影响

Fig. 4 Influence of current intensity on  $NO_3^-$ -N and TN removal rate

由图 4 可知,随着电流的增加,3DBER-S-Fe 对  $NO_3^-$ -N 和 TN 去除率均呈现先升高后降低的趋势.当  $I=0$  mA 时,反应器对  $NO_3^-$ -N 和 TN 的去除率已分别达 91.98% 和 74.58%;当电流上升到 150 mA 时,反应器对  $NO_3^-$ -N 和 TN 的去除效率均达到最大,分别为 99.09% 和 85.59%;随着电流继续增加到 200 mA 时, $NO_3^-$ -N 和 TN 的去除效率均出现下降趋势.说明 3DBER-S-Fe 在低碳氮比、低电流下已达很高的脱氮效率,电流的增加有效促进了工艺脱氮效率的提高,但过大的电流会抑制其脱氮效果.

分析其原因,在低碳氮比、低电流条件下,硫磺和海绵铁的加入有效弥补了异养反硝化和氢自养反

硝化不足的劣势,故 3DBER-S-Fe 在零电流条件下能呈现较高的脱氮效率.电流的增大进一步促进了氢自养反硝化,且微电流作用还能够促进海绵铁的腐蚀并有效刺激脱氮微生物的活性.故当电流为 150 mA 时,3DBER-S-Fe 对硝氮去除率可达 99%.而当电流高于最佳电流时,系统中会产生过量的  $H_2$ ,对反硝化产生抑制作用,即所谓的氢抑制效应,使反应器脱氮效率呈现下降趋势.

### 2.2.2 电流对 3DBER-S-Fe 除磷效果的影响

不同电流条件下,3DBER-S-Fe 反应器 TP 去除率波动情况见图 5.

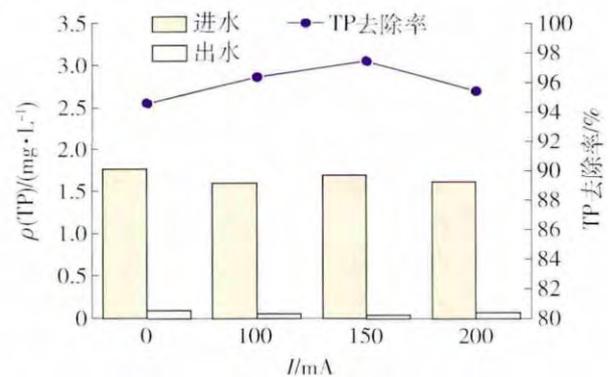


图 5 电流对 TP 去除率的影响

Fig. 5 Influence of current intensity on TP removal rate

由图 5 可知,随着电流的增加,3DBER-S-Fe 对 TP 去除率呈现先升高后降低的趋势.当电流  $I=0$  mA 时,反应器对 TP 的去除率已达 94.59%;当电流上升到 150 mA 时,反应器对 TP 的去除效率达到最大,为 97.43%;随着电流继续增加到 200 mA 时,反应器除磷效率反而出现下降趋势.说明 3DBER-S-Fe 在低电流下已经达到很高的除磷效率,电流的增加能够进一步增强反应器的除磷性能,过大的电流对系统 TP 去除效果也有一定程度的抑制作用.

分析其原因,在低电流条件下,硫磺为硫自养反硝化提供了有效的电子供体,系统中硫自养反硝化占据很大比重.硫自养反硝化过程中产生的  $H^+$  能够促进海绵铁的腐蚀,使系统发生化学除磷过程,再加上系统中反硝化聚磷菌的生物除磷过程,二者的共同作用使反应器在零电流条件下,也呈现出较高的除磷效果.电流的增大,在加快海绵铁腐蚀的同时,还刺激了反硝化聚磷菌的活性,强化了系统的除磷效率.故在电流达到 150 mA 时,3DBER-S-Fe 取得最佳除磷效果.当电流过大时,硫自养反硝化菌和反硝化聚磷菌的活性均受到抑制,硫自养反硝化过程减弱使海绵铁腐蚀受限,而

且过大的电流易使海绵铁发生钝化现象<sup>[17]</sup>,使系统化学法和生物法对 TP 的去除作用均受到不同程度的抑制. 故当电流超过最佳电流时,反应器除磷效率出现下降趋势.

### 2.3 HRT 的影响

HRT 也是影响工艺脱氮除磷效果的重要因素之一,其大小在一定程度上反映生物处理反应器的运行效率. 从运行成本角度考虑,一般希望处理工艺能够在最短 HRT 内达到理想的脱氮除磷效果.

#### 2.3.1 HRT 对 3DBER-S-Fe 脱氮效果的影响

不同 HRT 条件下 3DBER-S-Fe 反应器  $\text{NO}_3^-$ -N 和 TN 去除率波动情况见图 6.

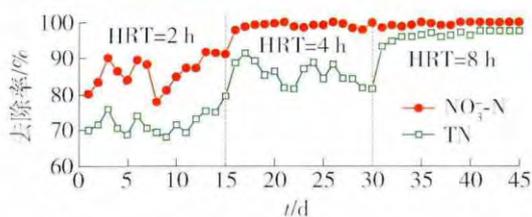


图 6 HRT 对  $\text{NO}_3^-$ -N 和 TN 去除率的影响

Fig. 6 Influence of HRT on  $\text{NO}_3^-$ -N and TN removal rate

由图 6 可知,随着 HRT 的增加,3DBER-S-Fe 对  $\text{NO}_3^-$ -N 和 TN 的去除率整体呈现出上升趋势. 在 HRT = 2 h 时,反应器对  $\text{NO}_3^-$ -N 和 TN 的去除率分别已达 86.26% 和 72.00%.  $\text{NO}_3^-$ -N 在进行反硝化脱氮时,需要发生如下反应:  $\text{NO}_3^-$ -N  $\rightarrow$   $\text{NO}_2^-$ -N  $\rightarrow$   $\text{N}_2$ ,该转化过程需要花费一定的时间. 随着 HRT 的延长,反硝化获得了更加充足的时间,反硝化过程也更彻底. 故当 HRT 增加到 4 h 时,反应器对  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除效率可达 99.09%. 随着 HRT 延长到 8 h, $\text{NO}_3^-$ -N 的去除率上升趋势不明显,而 TN 依旧呈现出明显的上升趋势,说明进一步延长 HRT,能有效减少  $\text{NO}_2^-$ -N 的积累,从而有助于 TN 去除效率的提高.

#### 2.3.2 HRT 对 3DBER-S-Fe 除磷效果的影响

不同 HRT 条件下 3DBER-S-Fe 反应器 TP 去除率波动情况见图 7.

由图 7 可知,随着 HRT 的增加,3DBER-S-Fe 除磷效率呈现出递增趋势. 在 HRT = 2 h 时,反应器除磷效率已达 83.81%;随着 HRT 延长到 8 h,反应器对 TP 去除率达到最大,为 99.14%. 其中,在 HRT = 4 h 时,TP 去除率达 97.43%,进一步证实 3DBER-S-Fe 反应器能够在较短 HRT 内取得较高的除磷效率.

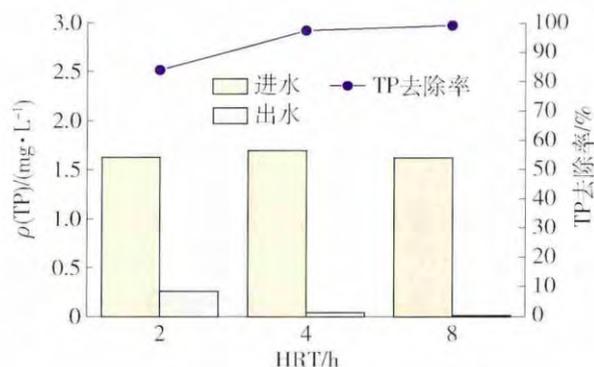


图 7 HRT 对 TP 去除率的影响

Fig. 7 Influence of HRT on TP removal rate

### 2.4 3DBER-S-Fe 系统中微生物菌群结构分析

在  $\rho(\text{C})/\rho(\text{N}) = 2$ 、 $I = 150 \text{ mA}$ 、 $\text{HRT} = 4 \text{ h}$  运行条件下,维持 3DBER-S-Fe 稳定运行 1 个月,然后分别从反应器填料(第 3 极)和阴极上中间位置采集生物膜样品,按照 Ezup 柱式基因组 DNA 抽提试剂盒说明书提供的操作步骤提取 DNA. 将提取出的 2 组 DNA 移交北京某生物公司进行 Miseq 高通量测序,并构建细菌 16S rRNA 基因克隆文库.

#### 2.4.1 16S rRNA 基因多样性及克隆文库覆盖率

物种多样性指数是指应用数理统计方法求得表示物种的种类和个体数量的数值. 物种多样性主要以  $\alpha$  多样性、 $\beta$  多样性、 $\gamma$  多样性 3 个空间尺度来测定. 其中  $\alpha$  多样性主要关注局域均匀生境下的物种数目. 常用 Shannon-Weiner 指数 ( $H$ ) 和 Simpson 指数 ( $D$ ) 反映样本中微生物  $\alpha$  多样性. 其中: Shannon-Wiener 指数反映群落种类丰富度; Simpson 指数反映每个种类分布的均匀度. 文库的覆盖率 ( $C$ ) 表示克隆文库中包含的微生物种类占样品全部微生物种类的百分比,覆盖率反映克隆文库可代表样品中微生物群落结构的置信度<sup>[6,18-19]</sup>.

Shannon-Wiener 指数 ( $H$ ) 计算公式为

$$H = - \sum \left[ \frac{n_i}{N} \times \ln \left( \frac{n_i}{N} \right) \right] \quad (1)$$

Simpson 指数 ( $D$ ) 计算公式为

$$D = 1 - \sum \left( \frac{n_i}{N} \right)^2 \quad (2)$$

文库覆盖率 ( $C$ ) 的计算公式为

$$C = \left( 1 - \frac{n_1}{N} \right) \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $n_i$  为第  $i$  个种的个体数目;  $n_1$  为仅包含 1 个阳性克隆子的 OTU 的数目;  $N$  为克隆文库中所有种的个体总数. 其中:  $H$  值越大,表明样本中物种量越

大;  $D$  值越大,表明物种种类分布越均匀;  $C$  值越大,说明该克隆文库可代表样品中微生物群落结构的置信度越高<sup>[6 20]</sup>. 本研究中填料和阴极的 Shannon-Wiener 指数 ( $H$ ) 分别为 3.592 和 3.522, Simpson 指数 ( $D$ ) 分别为 0.061 和 0.083; 覆盖率 ( $C$ ) 分别达 99.85% 和 99.86%. 说明本研究样本中填料上分布的物种量较大,而阴极上物种种类分布较均匀,且该克隆文库可代表样品中微生物群落结构的置信度比较高.

### 2.4.2 菌群结构特征分析

将序列按照 97% 相似性对非重复序列聚类为一个操作分类单元 (operational taxonomic units, OTU). 将每个 OTU 代表序列与 Silva 库比对,进行分类学分析,做样本群落结构分析图(见图 8),并将主要菌属的功能及其丰度列于表 2 中.

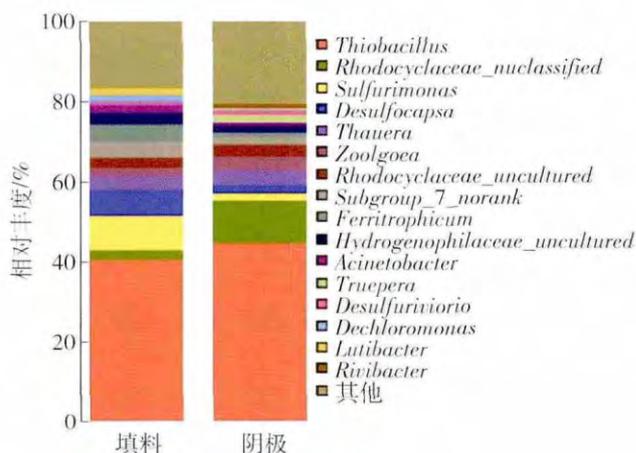


图 8 样本群落结构分析图(分类到属)

Fig. 8 Bacterial communities at genera level of samples of 3DBER-S-Fe

表 2 样本中主要菌属的功能及其丰度

Table 2 Function and proportion of the main genus in sample

菌属	功能	菌属(科) 丰度 /%	
		填料	阴极
<i>Thiobacillus</i> (硫杆菌属)	硫自养反硝化	40.62	44.75
Rhodocyclaceae (红环菌科)	异养或氢自养反硝化, 聚磷功能	5.04	13.59
<i>Sulfurimonas</i> (硫单胞菌属)	硫自养或氢自养反硝化	8.46	1.76
<i>Desulfocapsa</i> (脱硫盒菌属)	还原硫酸盐, 促进金属腐蚀	6.50	2.09
<i>Thauera</i> (陶厄氏菌属)	异养或氢自养反硝化	3.25	3.39
<i>Ferritrophicum</i> (属未定)	微好氧铁氧化菌	4.14	1.04
Hydrogenophilaceae (嗜氢菌科)	硫自养或氢自养反硝化	3.17	1.71
<i>Acinetobacter</i> (不动杆菌属)	除磷功能	2.03	0.82
<i>Truepera</i> (特吕珀菌属)	抗腐蚀异养菌	0.00	1.98
<i>Desulfurivibrio</i> (脱硫弧菌属)	硫自养或氢自养反硝化	0.83	1.08

由图 8 和表 2 可知,在 3DBER-S-Fe 系统中,填料和阴极上群落丰度最大的均为 *Thiobacillus*,分别占 40.62% 和 44.75%. *Thiobacillus* 为革兰氏阴性菌,在厌氧条件下能以硫单质或硫化物为电子供体进行自养反硝化脱氮<sup>[21-23]</sup>. 由于系统中添加了一定比例的硫磺颗粒,故其填料和阴极上生长了大量的 *Thiobacillus*,从而使系统的硫自养反硝化能力得到增强.

其次,在阴极上丰度最大的为 Rhodocyclaceae,占 13.59%,明显大于其在填料上的丰度 (5.04%). 以 *Thauera* 为代表的 Rhodocyclaceae 微生物多以苯酸盐、乙酸盐或乙醇等有机物或  $H_2$  为电子供体进行反硝化脱氮<sup>[5 24]</sup>,且反硝化聚磷菌也主要分布于 Rhodocyclaceae 中<sup>[25]</sup>. 在 3DBER-S-Fe 系统中,海绵铁腐蚀和阴极电解是产生  $H_2$  的 2 个主要来源,由于

具有氢自养反硝化功能的 Rhodocyclaceae 在阴极的分布明显多于填料上的,说明系统中阴极电解产生的  $H_2$  明显多于海绵铁腐蚀产生的  $H_2$ . 可见,氢自养反硝化过程主要发生在阴极.

由表 2 还可以看出,填料和阴极上具有硫自养反硝化功能的细菌所占比例之和分别为 59.76% 和 51.39%,具有氢自养反硝化功能的细菌所占比例之和分别为 20.75% 和 21.53%,具有异养反硝化功能的细菌所占比例之和分别为 8.29% 和 18.96%,说明该系统中反硝化脱氮作用所占比重为: 硫自养反硝化 > 氢自养反硝化 > 异养反硝化. 进一步验证了 3DBER-S-Fe 系统在低碳氮比条件下取得如此高的脱氮效果主要是硫自养反硝化和氢自养反硝化共同作用的结果.

### 3 结论

1) 3DBER-S-Fe 在  $\rho(C)/\rho(N) = 0, I = 0 \text{ mA}$ 、 $\text{HRT} = 2 \text{ h}$  的条件下,即可取得较高脱氮除磷效果;适当  $\rho(C)/\rho(N)$ 、 $I$  和  $\text{HRT}$  的增加均能够不同程度促进 3DBER-S-Fe 脱氮除磷效率的提高。

2) 在  $\rho(C)/\rho(N) = 2, I = 150 \text{ mA}$ 、 $\text{HRT} = 4 \text{ h}$  时,系统对 TN 和 TP 的去除率分别可达 85.59% 和 97.43%。其中,电流达到 200 mA 时,会对脱氮除磷性能产生一定的抑制作用;HRT 延长到 8 h 时,能有效减少  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  的积累,有助于 TN 去除率的提高。

3) 通过 16S rRNA 基因多样性分析发现,3DBER-S-Fe 系统中,填料上分布的物种量较大,而阴极上物种种类分布较均匀,且该克隆文库可代表样品中微生物群落结构的置信度在 99.5% 以上。

4) 在 3DBER-S-Fe 系统中,填料和阴极上群落丰度最大的均为具有硫自养反硝化功能的 *Thiobacillus*, 分别占 40.62% 和 44.75%;具有氢自养反硝化功能的 Rhodocyclaceae 在阴极的分布明显多于填料上的,说明系统中阴极电解产生的  $\text{H}_2$  明显多于海绵铁腐蚀产生的  $\text{H}_2$ 。可见,3DBER-S-Fe 呈现较高的脱氮性能主要是硫自养反硝化和氢自养反硝化共同作用的结果,且氢自养反硝化过程主要发生在阴极。

#### 参考文献:

- [1] 胡洪营,吴乾元,黄晶晶,等. 国家“水专项”研究课题——城市污水再生利用面临的重要科学问题与技术需求[J]. 建设科技, 2010(3): 33-35.  
HU H Y, WU Q Y, HUANG J J, et al. The national water special issues—the important scientific problems and technical requirements of municipal wastewater reclamation and utilization [J]. Construction Science and Technology, 2010(3): 33-35. (in Chinese)
- [2] 郝瑞霞,王建超,孟成成,等. 电流对三维电极生物膜耦合硫自养脱氮工艺的影响[J]. 北京工业大学学报, 2015, 41(6): 919-925.  
HAO R X, WANG J C, MENG C C, et al. Influence of electric current on coupling 3-dimensional biofilm-electrode with sulfur autotrophic denitrification [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2015, 41(6): 919-925. (in Chinese)
- [3] ZHAO Y X, FENG C P, WANG Q H, et al. Nitrate removal from groundwater by cooperating heterotrophic with autotrophic denitrification in a biofilm-electrode reactor [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(3): 1033-1039.
- [4] 冯玉杰,沈宏,杨靖明,等. 电极生物膜法反硝化工艺条件及过程[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2008, 40(12): 1956-1961.  
FENG Y J, SHEN H, YANG J M, et al. Technology conditions and process analysis on denitrification of biofilm-electrode system [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2008, 40(12): 1956-1961. (in Chinese)
- [5] HAO R X, LI S M, LI J B, et al. Denitrification of simulated municipal wastewater treatment plant effluent using a three-dimensional biofilm-electrode reactor: operating performance and bacterial community [J]. Bioresource Technology, 2013, 143: 178-186.
- [6] 郝瑞霞,孟成成,王建超,等. 三维电极生物膜-硫自养耦合脱氮系统中反硝化细菌多样性研究[J]. 北京工业大学学报, 2014, 40(11): 1722-1729, 1740.  
HAO R X, MENG C C, WANG J C, et al. Study of denitrifying bacteria in three-dimensional biofilm-electrode reactor and sulfur autotrophic coupled denitrification system [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2014, 40(11): 1722-1729, 1740. (in Chinese)
- [7] TILL B A, ALVAREZ P. Fe(0)-supported autotrophic denitrification [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(5): 634-639.
- [8] SHIN K H, CHA D K. Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron [J]. Chemosphere, 2008, 72(2): 257-262.
- [9] 匡颖,董启荣,王鹤立. 海绵铁与火山岩填料 A/O 生物滴滤池脱氮除磷的中试研究[J]. 水处理技术, 2012, 38(9): 50-53.  
KUANG Y, DONG Q R, WANG H L. Pilot scale experiment on denitrification and phosphorus removal in A/O trickling filter with volcanic fillings [J]. Technology of Water Treatment, 2012, 38(9): 50-53. (in Chinese)
- [10] 李素梅,郝瑞霞,孟成成. 三维电极生物膜反应器低温启动试验研究[J]. 中国给水排水, 2013, 29(5): 101-105.  
LI S M, HAO R X, MENG C C. Start-up of three-dimensional electrode biofilm reactor at low temperature [J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(5): 101-105. (in Chinese)
- [11] 陈华. 化学沉淀法除磷和生物法除磷的比较[J]. 上海环境科学, 1997, 16(6): 33-35.  
CHEN H. Comparison between chemical sedimentation and biological methods of phosphorus removal [J]. Shanghai Environmental Science, 1997, 16(6): 33-35. (in Chinese)
- [12] SUN Y M, NEMATI M. Evaluation of sulfur-based

- autotrophic denitrification and denitritation for biological removal of nitrate and nitrite from contaminated waters [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114: 207-216.
- [13] 周康群,刘晖,孙彦富,等. 反硝化聚磷菌的 SBR 反应器中微生物种群与浓度变化 [J]. *中南大学学报 (自然科学版)*, 2008, 39(4): 705-711.  
ZHOU K Q, LIU H, SUN Y F, et al. Change of microorganism amount and species in SBR reactor enriching denitrifying phosphate bacteria [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2008, 39(4): 705-711. (in Chinese)
- [14] FLORA J R V, SUIDAN M T, ISLAM S, et al. Numerical modeling of a biofilm-electrode reactor used for enhanced denitrification [J]. *Wat Sci Tech*, 1994, 29 (10/11): 517-524.
- [15] 任晓克,郝瑞霞,孟成成,等. 新型三维电极生物膜反应器启动特性 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9(6): 2717-2722.  
REN X K, HAO R X, MENG C C, et al. Start-up performance of a new type three-dimensional electrode biofilm reactor [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(6): 2717-2722. (in Chinese)
- [16] 胡传侠,杨昌柱,杨群,等. 固定化三维电极-生物膜法去除污水中硝酸盐氮 [J]. *环境科学与技术*, 2008, 31(2): 83-87.  
HU C X, YANG C Z, YANG Q, et al. Study on removal of nitrate from by immobilized three-dimension electrode-biofilm reactor [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 31(2): 83-87. (in Chinese)
- [17] 李连杰,桂赤斌. 金属钝化现象的电子理论研究 [J]. *全面腐蚀控制*, 2009(8): 24-26.  
LI L J, GUI C B. Electron theory explaining and analysis of metal passivation [J]. *Total Corrosion Control*, 2009 (8): 24-26. (in Chinese)
- [18] 许晴,张放,许中旗,等. Simpson 指数和 Shannon-Wiener 指数若干特征的分析及“稀释效应” [J]. *草业科学*, 2011, 28(4): 527-531.  
XU Q, ZHANG F, XU Z Q, et al. Some characteristics of simpson index and the shannon-wiener index and their dilution effect [J]. *Pratacultural Science*, 2011, 28(4): 527-531. (in Chinese)
- [19] 王建超,郝瑞霞,孟成成,等. 3DBER-S 反硝化脱氮性能及其菌群特征 [J]. *环境科学研究*, 2015, 28 (2): 310-317.  
WANG J C, HAO R X, M C C, et al. Study on performance and bacterial community of coupling 3-dimensional biofilm-electrode with sulfur autotrophic denitrification [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, 28(2): 310-317. (in Chinese)
- [20] CHAGANTI S R, LALMAN J A, HEATH D D. 16S rRNA gene based analysis of the microbial diversity and hydrogen production in three mixed anaerobic cultures [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37 (11): 9002-9017.
- [21] LETAIN T E, KANE S R, LEGLER T C, et al. Development of a genetic system for the chemolithoautotrophic bacterium *Thiobacillus denitrificans* [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2007, 73 (10): 3265-3271.
- [22] SHAO M F, ZHANG T, FANG H. Sulfur-driven autotrophic denitrification: diversity, biochemistry, and engineering applications [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2010, 88(5): 1027-1042.
- [23] WANG H Y, ZHOU Y X, YUAN Q, et al. Bacteria morphology and diversity of the combined autotrophic nitrification and sulfur-carbon three-dimensional-electrode denitrification process [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2014, 49(1): 39-51.
- [24] 毛跃进. 废水处理系统中重要功能类群 *Thauera* 属种群结构与功能的研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2009.  
MAO Y J. Structural and functional anslysis of *Thauera* genus in wastewater treatment plants [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2009. (in Chinese)
- [25] 余鸿婷,李敏. 反硝化聚磷菌的脱氮除磷机制及其在废水处理中的应用 [J]. *微生物学报*, 2015, 55(3): 264-272.  
YU H T, LI M. Denitrifying and phosphorus accumulating mechanisms of denitrifying phosphorus accumulating organisms (DPAOs) for wastewater treatment—a review [J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2015, 55(3): 264-272. (in Chinese)

(责任编辑 梁洁)