

李冬,王远欣,傅思博,等.基于变量进水强化胞外聚合物蛋白质改善 CANON 污泥流失研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(5):2481-2489.

Li D, Wang Y X, Fu S B, et al. Study on reducing CANON sludge loss by strengthening protein of EPS through variable influent strategies [J]. China Environmental Science, 2025,45(5):2481-2489.

基于变量进水强化胞外聚合物蛋白质改善 CANON 污泥流失研究

李冬^{1*},王远欣¹,傅思博¹,张杰^{1,2} (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.哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室,黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 对比研究了3种不同进水策略对CANON污泥EPS中蛋白质的影响,旨在探求变量进水策略对CANON污泥滞留能力的影响.R1采用常规进水策略作为对照组,而R2和R3采用不同的变量进水策略,分别启动CANON工艺.经过90d的运行后,R1,R2和R3反应器中SVI分别达到了62.93, 53.10和57.59mL/g,这说明变量进水的策略可以改善污泥的沉降性能. R2和R3的PN/PS分别达到8.21和7.61,明显高于R1的5.56;三维荧光数据显示, R2的TB-EPS中芳香族蛋白占比达到32.47%,显著高于R1的11.58%和R3的10.5%;这表明变量进水策略会促进TB-EPS中芳香族蛋白的生成,进而提高污泥的疏水性,改善污泥沉降性能.比厌氧氨氧化活性(SAA)分别上升至4.03, 4.68和4.36mg N/(g VSS·h),其中R2和R3污泥的SAA达到甚至超过了接种前厌氧氨氧化污泥的SAA,这说明反应器中已经形成了成熟的CANON颗粒污泥.虽然在反应初期R2和R3的微生物活性受到负荷波动的抑制,但随着时间的推移,微生物群体适应了环境变化,恢复了稳定的活性,分别在第54d和第51d实现了CANON工艺的启动.最终在第90d时, R1, R2和R3的总氮去除率分别达到了72.54%, 70.14%和73.75%左右,实现了良好的脱氮性能.

关键词: CANON; 变量进水; 蛋白质组成; 颗粒污泥; 间歇曝气

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)05-2481-09

Study on reducing CANON sludge loss by strengthening protein of EPS through variable influent strategies. LI Dong^{1*}, WANG Yuan-xin¹, FU Si-bo¹, ZHANG Jie^{1,2} (1.Key Laboratory of Beijing Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2.State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China). *China Environmental Science*, 2025,45(5): 2481~2489

Abstract: The effects of three different influent strategies on the protein content of extracellular polymeric substances (EPS) were investigated to assess their impact on sludge retention capacity of the CANON process. R1 was operated under conventional influent strategy as the control group, while R2 and R3 were subjected to different variable influent strategies. After 90 days of operation, the SVI values in R1, R2, and R3 were 62.93, 53.10, and 57.59 mL/g respectively indicating that the variable influent strategies could improve sludge settleability. The PN/PS ratios were significantly higher in R2 (8.21) and R3 (7.61) compared to R1 (5.56). Three-dimensional fluorescence analysis revealed that the proportion of aromatic proteins in TB-EPS was highest in R2 (32.47%), much higher than in R1 (11.58%) and R3 (10.5%). This indicated that the variable influent strategy promoted the formation of aromatic proteins in TB-EPS, enhancing the hydrophobicity of the sludge and improving settleability. The specific anaerobic ammonium oxidation activity (SAA) increased to 4.03, 4.68 and 4.36 mg N/ (g VSS·h) in R1, R2, and R3, respectively. Notably, the SAA in R2 and R3 exceeded that of the seed sludge, indicating the successful formation of mature CANON granular sludge. Although microbial activity in R2 and R3 was initially inhibited by loading fluctuations during early operation, the microbial communities gradually adapted to environmental fluctuations and regained stable metabolic activity, successfully operating the CANON process on day 54 and day 51, respectively. Total nitrogen removal efficiencies reached approximately 72.54%, 70.14%, and 73.75% in R1, R2 and R3 by day 90, demonstrating effective nitrogen removal performance.

Key words: CANON; variable influent; composition of protein; granular sludge; intermittent aeration

全程自养脱氮(CANON)工艺将短程硝化和厌氧氨氧化两个过程结合在一起,短程硝化过程为后续厌氧氨氧化提供必要的亚硝酸盐,厌氧氨氧化过程在厌氧条件下将氨氮转化为氮气^[1].CANON工艺与传统废水脱氮工艺相比,能够有效降低废水处理

过程中的曝气能耗且无需有机碳源,被认为是一种

收稿日期: 2024-10-12

基金项目: 北京高校卓越青年科学家计划项目(BJJWZYJH01201910005 019)

* 责任作者, 教授, lidong2006@bjut.edu.cn

经济,高效的脱氮工艺^[2-3].参与这些过程的功能菌包括氨氧化菌(AOB)和厌氧氨氧化菌(AnAOB),它们均为化能自养菌,生长速率缓慢,尤其是 AnAOB 世代周期长,极易流失,会影响系统的脱氮性能^[4].因此生物质保留是 CANON 应用的关键,污泥应具有良好的滞留能力以保证系统内足够的生物量.

目前很多研究探讨了减少微生物流失的方法.生物膜法在全球范围内的污水厂被广泛采用,生物膜法是指微生物附着在某些固体载体上生长,继而形成生物膜的一种污水处理工艺.对于 AnAOB 这类自养微生物,生物膜系统可以形成生物膜进而减少微生物的流失.但是生物膜法需要向系统内投加大量的载体材料,增加运行成本.而在悬浮污泥体系中减少污泥流失的方法有调控水力剪切力^[5-7],投加信号分子^[8-9],添加金属离子^[10-11]等.其中投加信号分子和金属离子的方法需要额外向体系中投加药剂,增添了运行成本;而采用调控水力剪切力的方式减少污泥的流失,本质上是促进微生物分泌胞外聚合物(EPS).EPS 对污泥的性能非常重要,包括絮凝能力,沉降能力,通过紧密结合细胞加速微生物聚集体的形成,在促进微生物聚集,提升滞留能力方面有着重要作用^[12-14].

有研究通过提高基质浓度的方式,提升了厌氧氨氧化反应器中的氮负荷,污泥的颜色随着 AnAOB 中细胞色素 c 的含量升高而愈加鲜红,同时伴随着 AnAOB 活性的升高,达到了 110.42mg N/g VSS d^[15];并且粒径逐渐增大,最终污泥的污泥平均粒径($D[4,3]$)达到 410 μm ^[16-17].在受到外界负荷波动的胁迫时,微生物会分泌 EPS 来应对恶劣环境,其中蛋白质具有较高的黏结强度和能,其含量的增加有助于系统的稳定运行.此外发现 EPS 对于负荷的波动有较好的响应,负荷波动越大,EPS 分泌的越多,有利于提高系统性能的稳定性^[18-20].这意味着在 CANON 启动以及运行过程中,可以利用氮负荷波动刺激 EPS 的分泌,促成污泥的聚集,进而改善污泥的沉降性,从而有助于系统的长期稳定运行.

由于在实际的工程应用中,无法通过改变进水基质浓度的方式实现负荷的波动.基于此,本文提出一种新策略,即采用变量进水的方式,在反应器内营造氮负荷波动的环境,有助于污泥分泌 EPS 改善污泥的沉降性,进而实现功能微生物的有效保留,实现

CANON 工艺的的稳定运行.实验采用序批式反应器(SBR)运行 CANON 工艺,旨在探究不同进水策略对污泥沉降性能,EPS 中蛋白质组成和含量,污泥粒径,系统脱氮性能及相关功能菌活性等方面的影响.

1 材料与方法

1.1 接种污泥和实验用水

反应器接种实验室中试 A/O 水箱中的硝化污泥以及厌氧氨氧化滤柱中反冲洗得到的少量厌氧氨氧化污泥;其中硝化污泥颜色发黑,呈絮状,沉降性较差.两种污泥以 3:1 的比例混合均匀,分别接种在反应器内.

实验用水采用人工配水模拟城市低氨氮废水,模拟废水的组成成分如下:(65 \pm 5) mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$, 1000mg/L NaHCO_3 , 50mg/L $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 20mg/L KH_2PO_4 , 20mg/L CaCl_2 , 微量元素浓缩液 I 和 II 浓度为 1mL/L^[21].

1.2 实验装置和运行策略

实验采用 3 个由有机玻璃制成的 SBR 反应器,有效容积为 6L,分别命名为 R1, R2 和 R3. 3 个反应器采用间歇曝气的模式运行,每天运行 3 个周期,每个周期 480min.本实验通过控制进水量实现对负荷的调控,具体运行情况如表 1 和表 2 所示.

表 1 反应器运行工况

Table 1 Operation conditions of reactors

反应器	进水 I (min)	反应 I (min)	进水 II (min)	反应 II (min)	沉淀 (min)	出水 (min)
R1	10	120	-	300	30	10
R2	5	120	5	300	30	10
R3	7	120	3	300	30	10

注:-表示该值不存在.

表 2 各阶段运行情况

Table 2 Operation status of each stage

阶段	时间(d)	曝/停时间(min)	DO(mg O_2 /L)
I	1~7	15/45	0.20~0.30
II	8~47	15/45	0.10~0.15
III	48~90	30/30	0.10~0.15

1.3 常规分析方法

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 采用纳氏试剂光度法测定; $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定; $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 采用紫外分光光度法;水温, DO 和 pH 值采用 WTW Oxi296

在线测定仪实时监测;混合液悬浮固体含量(MLSS)和挥发性悬浮固体含量(MLVSS)采用标准重量法测定;污泥形态采用 OLYMPUS DP27 型显微镜观测;颗粒粒径分布采用 Mastersizer 2000 激光粒度仪测定;EPS 采用热消解法进行提取^[22],其中蛋白质(PN)采用改良 lowery 法测定,多糖(PS)采用蒽酮硫酸法测定^[23].

1.4 功能菌活性测量方法

AOB, NOB 和 AnAOB 的活性分别采用比氨氧化速率(SAOR),比亚硝酸盐氧化速率(SNOR)和比厌氧氨氧化速率(SAA)来表征.在每个反应器中各取两组 100mL 泥水混合物置于烧杯中,用去离子水冲洗 3 次,分别向其中添加微量元素和氮源.氮源为 50mg/L 的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 50mg/L 的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$.其中测量 SAOR 和 SNOR 的烧杯通过空气泵曝气保证好氧环境并搅拌, DO 保持在 (4 ± 0.5) mg O_2/L ;测量 SAA 的烧杯不进行曝气,只进行搅拌.温度维持在 25°C ,每 30min 取一次水样,持续 120min.根据氮浓度的变化曲线得到相应功能菌的活性.

$$\text{SAOR} = \frac{(\text{NH}_4^+ - \text{N})_0 - (\text{NH}_4^+ - \text{N})_t}{t \times \text{MLSS}} \quad (1)$$

$$\text{SNOR} = \frac{(\text{NO}_3^- - \text{N})_t - (\text{NO}_3^- - \text{N})_0}{t \times \text{MLSS}} \quad (2)$$

$$\text{SAA} = \frac{(\text{NO}_2^- - \text{N})_0 - (\text{NO}_2^- - \text{N})_t}{t \times \text{MLSS}} \quad (3)$$

式中:SAOR 为比氨氧化速率,mg N/(g VSS·h); SNOR 为比亚硝酸盐氧化速率,mg N/(g VSS·h); SAA 为比厌氧氨氧化速率,mg N/(g VSS·h); $(\text{NH}_4^+ - \text{N})_0$ 为 0 时刻的氨氮浓度, mg/L; $(\text{NH}_4^+ - \text{N})_t$ 为 t 时刻的氨氮浓度, mg/L; $(\text{NO}_2^- - \text{N})_0$ 为 0 时刻的亚硝酸盐氮浓度, mg/L; $(\text{NO}_2^- - \text{N})_t$ 为 t 时刻的亚硝酸盐氮浓度, mg/L; $(\text{NO}_3^- - \text{N})_0$ 为 0 时刻的硝酸盐氮浓度, mg/L; $(\text{NO}_3^- - \text{N})_t$ 为 t 时刻的硝酸盐氮浓度, mg/L; t 为反应时间, h; MLVSS 为挥发性悬浮固体含量, mg/L.

1.5 三维荧光分析方法

使用热消解法提取出来 EPS 作为待测样品,采用上海棱光 F97Pro 荧光分光光度计,选择扫描参数为:激发波长范围为 200~400nm,发射波长范围为 250~550nm,激发波长间隔 5nm,发射波长间隔 1nm,激发/发射带宽为 5nm;扫描速度 30000nm/min,增益电压(PMT)为 500V.得到扫描数据之后,采用

MATLAB toolbox DOM Fluor 工具包对得到的结果进行平行因子分析(PARAFAC),用于解构荧光物质组分,以区分和定量不同的荧光组分.

2 结果与讨论

2.1 不同策略下污泥物理特性变化

2.1.1 生物量及沉淀性能变化 3 组反应器的生物量以及污泥沉淀性能的变化情况如图 1 所示.接种时混合污泥的 MLSS 和 MLVSS 分别为 2265 和 1252mg/L,污泥容积指数(SVI)为 105.80mL/g.接种初期污泥的沉降性较差,在运行初期被大量淘洗出反应器,导致第 14d 各个反应器内 MLSS 都呈现下降的趋势. R1 对照组的生物量在第 42d 开始缓慢上升,随后逐渐稳定至 2085mg/L,相较初期下降了 180mg/L.而 R2 和 R3 的生物量第 28d 便开始回升,最终分别达到 2585 和 2369mg/L,相较刚接种时分别上升了 320 和 104mg/L.表明变量进水的策略有效减少了 CANON 污泥的流失.

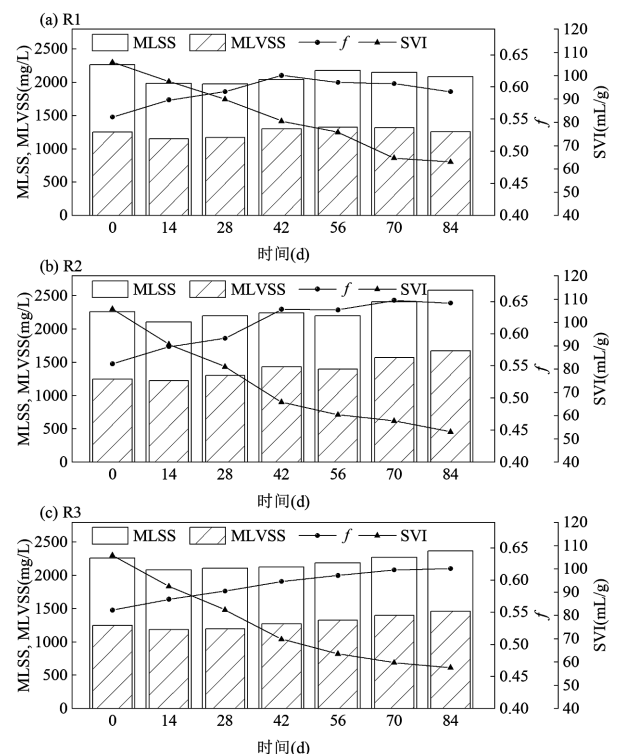


图 1 运行过程中污泥浓度及 SVI 变化

Fig.1 Changes of sludge concentration and SVI

从污泥沉降性角度来看,不同的进水策略对污泥颗粒化进程产生了不同程度的影响.总体来看,3

个反应器中污泥的沉降性能随着反应的进行都在逐渐改善,经过 84d 的运行, R1, R2 和 R3 污泥的 SVI 分别下降到 62.93, 53.10 和 57.59mL/g.这说明,变量进水的策略可以改善污泥的沉降性能从而减少微生物的流失.

值得注意的是, R1 在运行到第 56d 之后,尽管污泥的 SVI 仍然在下降但是污泥的 f 值却降低了.有研究表明, Ca^{2+} , Mg^{2+} 等金属离子会提高污泥中无机质的含量,使得污泥表现出较好的沉降性能^[24].推测是因为长期处于低基质且无负荷波动的环境下,导致污泥无机质的占比升高,从而展现出较好的沉降性能.采用变量进水策略的 R2 和 R3,两者污泥的沉降性能得到了显著提升并且污泥中有机质的含量也在不断升高, f 值与 SVI 基本呈现负相关.这说明 R2 和 R3 污泥沉降性能的改善与污泥中有机质占比提升有关.相比于 R3, R2 的 SVI 值在 56d 之后便降低到 60mL/g 以下,沉降性能的改善优于 R3.这解释了 R2 的生物量高于 R3 的生物量.

2.1.2 污泥粒径及形态变化 3 组反应器中污泥的粒径变化如表 3 所示.接种的污泥是来自 A/O 水箱中的硝化污泥和少量滤柱中厌氧氨氧化污泥混合而成的污泥,初始 $D[4,3]$ 为 133.67 μm .之后从反应器中间位置取样采集均质的泥水混合物进行粒径分析检测.

3 个反应器在运行初期粒径都有小幅度升高,结合同时期各个反应器内 MLSS 的下降趋势,推测可能是由于流失了大量絮状污泥,而沉降性能好的污泥一般粒径较大,导致反应器中粒径大的污泥占比提升,进而观察到了粒径的升高.

随着反应的进行, 3 个反应器的粒径总体呈现显著上升的趋势. Vlaeminck 等^[25]研究指出,在微生物生长过程中,小颗粒污泥在 EPS 的作用下逐渐聚集成大颗粒.其中 R2 呈现出最快的颗粒化速度,在第 90d 时 $D[4,3]$ 达到了 441.49 μm ,其次是 R3, $D[4,3]$ 达到了 323.99 μm , R1 的 $D[4,3]$ 为 237.04 μm .与 R1 相比, R2 和 R3 的 $D[4,3]$ 都有显著增加.其中 R2 污泥的粒径增长速率最快,推测可能是 R2 反应器内负荷波动更大,促使微生物发生自聚集.另外,结合前文的分析, R2 和 R3 污泥的 SVI 分别下降到 53.10 和 57.59mL/g,表明系统内污泥的沉降性能得到改善,这也印证了污泥粒径增大,颗粒污泥增多.值得注意的是, R3 反

应器中污泥的中值粒径($D_x(50)$)和 $D[4,3]$ 相差较大.这一结果在图 2 中也有所反映, R3 的粒径分布图呈现出多峰的特征.这可能是由于 R3 中本身中等大小的颗粒分泌更多的 EPS,粒径发生了显著变化,造成颗粒分布的不均匀^[26].

表 3 不同运行工况下污泥平均粒径及中值粒径
Table 3 Average particle size and median particle size of the sludge in different conditions

样品	$D[4,3](\mu\text{m})$	$D_x(50)(\mu\text{m})$
种泥	133.67	89.74
R1(30d)	182.59	129.72
R1(60d)	210.70	135.51
R1(90d)	237.04	155.71
R2(30d)	197.84	143.84
R2(60d)	341.28	195.55
R2(90d)	441.49	366.82
R3(30d)	196.02	120.42
R3(60d)	303.17	167.85
R3(90d)	323.99	199.13

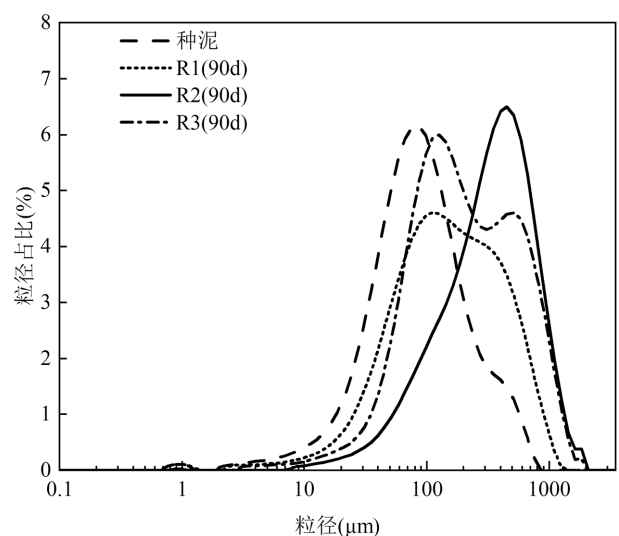


图 2 污泥粒径分布

Fig.2 Particle size distribution of the sludge

运行期间污泥的形态及颜色变化如图 3 所示.如图 3(a)所示,接种污泥由大量呈现暗黄色的絮状污泥以及少量浅红色的颗粒污泥组成.图 3(b), (c)和 (d)分别是第 90d 时 R1, R2 和 R3 反应器中的污泥.观察图 3(c)和(d)中间位置的大颗粒,是由多个小颗粒聚集而成,推测是因为 R2 和 R3 大量分泌 EPS,将小颗粒紧密黏附在一起,进而形成了大颗粒.相较于 R1, R2 和 R3 污泥的结构更密实且光滑.可以发现颗

粒核心位置颜色偏红,到了边界区域颜色逐渐变淡,呈现出淡黄色,颗粒核心区域红色的加深表明 AnAOB 活性增强^[15,27].这意味着 R2 和 R3 中已出现成熟的 CANON 污泥,好氧的 AOB 位于外层而厌氧的 AnAOB 位于颗粒的内层核心,这与前人研究中的结果一致^[28-30].这表明变量进水的策略可以促进污泥的颗粒化.而相较于 R3, R2 污泥显得更加致密和光滑,这说明 R2 的进水策略更有利于污泥絮体黏附聚集成颗粒.

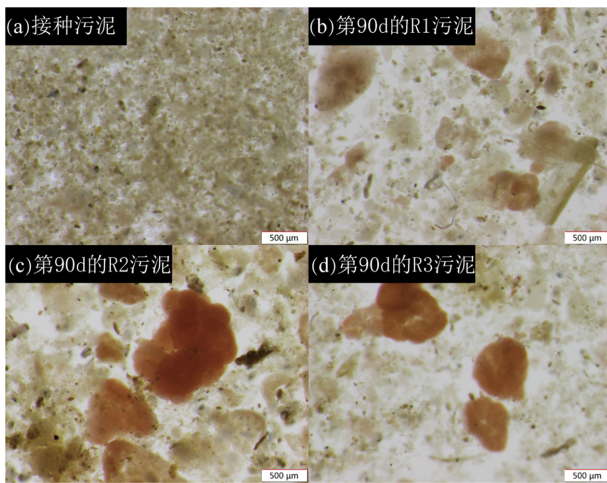


图3 污泥形态变化

Fig.3 Changes of the sludge morphology

2.2 污泥 EPS 分析

EPS 是微生物分泌于细胞外的大分子聚合物,能够促进细胞的聚集,其在促进污泥颗粒化以及维持结构稳定性方面起到重要的作用^[13].因此进一步探讨不同进水策略对 EPS 组成的影响. EPS 中的主要成分是 PN 和 PS,本节以 PN 和 PS 的总和代表 EPS.

实验过程中 R1, R2 和 R3 污泥的 EPS 含量变化如图 4 所示.在实验启动初期,3 个反应器中污泥的 PN 和 PS 都处于较低的水平,分别为 22.31 和 3.75mg/g VSS.有研究指出, EPS 对于 CANON 颗粒污泥的结构强度具有重要作用^[25]. R1 反应器作为对照组,采用常规进水的方式,在运行 56d 后污泥的 EPS 含量逐渐稳定在 68.22mg/g VSS,增长速度较为缓慢.而 R2, R3 采用了变量进水的方式,营造了负荷波动的环境,促进污泥中 EPS 的分泌以应对环境的变化,使得 R2 和 R3 的 EPS 含量相较于 R1 有明显的提升^[16,20].值得注意的是,第 84d 时 R2 中的 EPS 含

量为 96.84mg/g VSS,高于同时间 R3 的 85.12mg/g VSS,这说明更大的负荷波动,更利于 EPS 的分泌.EPS 含量与微生物的生长期密切相关;在对数生长期时, EPS 随着培养时间的增加而增加^[31].

PN 中含有大量结构松散的疏水性氨基酸,由于氨基的水解而携带正电荷, PS 由于羟基的水解携带负电荷,更高的 PN/PS 意味着更高的正电荷,可以中和 EPS 的负电荷,进而减弱污泥之间的静电斥力,增强污泥絮体的黏附性,从而加速污泥的颗粒化^[32]. R1 反应器中的 PN 含量增长趋势与 EPS 总量一致, PN/PS 基本稳定在 5.44 左右.而 R2 和 R3 反应器经历了氮负荷的波动,两者的 PN 含量分别上升到 86.33 和 75.88mg/g VSS, PN/PS 分别上升到 8.21 和 7.61.这表明,变量进水策略会通过改变 EPS 中 PN 和 PS 的占比提升污泥的疏水性,进而影响污泥的聚集性能.相较于 R1 和 R3, R2 污泥具有更高的 PN/PS,表明 R2 污泥具有更高的疏水性,从而污泥具有更强的稳定性和沉降性能,该结果与 R2 的 SVI 和 D[4,3] 等结果一致.

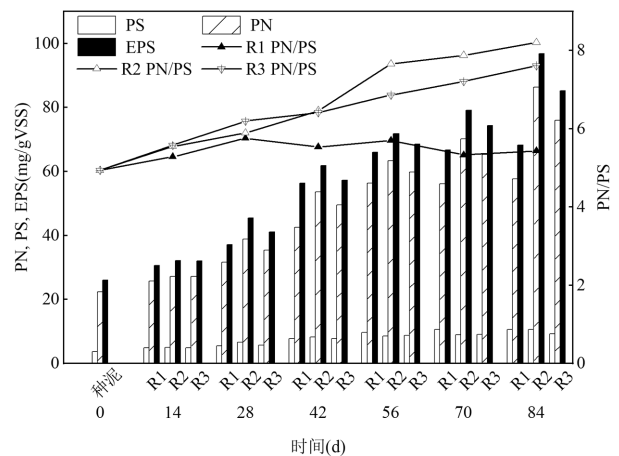


图4 反应器中 EPS 含量及 PN/PS 变化

Fig.4 The content of EPS and variation of PN/PS in reactors

2.3 污泥三维荧光分析

为了进一步验证负荷波动对 EPS 组成的影响,分别对种泥以及第 84d 时的 R1, R2 和 R3 污泥的 EPS 上清液进行三维荧光分析,如图 5 所示.采用平行因子分析法,解构荧光物质组分^[33].其中占比最多的成分峰 A,出现在 $E_x/E_m=275\sim 285/330\sim 352\text{nm}$,为色氨酸蛋白类物质;其次为峰 B,出现在 $E_x/E_m=275/310\sim 322\text{nm}$,为酪氨酸与类蛋白质;峰 C 位于 $E_x/$

$E_m=215\sim 225/354\sim 368\text{nm}$,为芳香族蛋白;占比最少的成分为峰 D,出现在 $E_x/E_m=250\sim 285/438\sim 452\text{nm}$,被认为腐殖酸类物质。

有研究指出腐殖酸类物质对于颗粒污泥的聚集是不利的^[34]。可以注意到,所有污泥样品的 LB-EPS 中的组分以及构成比例都大致相似,只存在峰 A 和峰 D,且峰 A 占比远大于峰 D。其中 R2 和 R3 的 TB-EPS 中腐殖酸类物质的占比极低,仅有 1.3%和 2.35%。前文的分析指出, R2 和 R3 反应器中污泥的粒径相较于 R1 有显著的增长,由此可以推测变量进水的策略可以促进污泥分泌 EPS,同时对 EPS 的结构组成有很大的影响,变量进水的策略显著提高了污泥 EPS 中蛋白质的占比,有利于污泥的聚集。有研究指出芳香族蛋白等蛋白类物质在维持颗粒污泥的稳定结构过程中起着重要的作用^[35-37]。3 个反应器在运行 84d 之后的 TB-EPS 中均出现了峰 C, R2 的芳香族蛋白占比达到 32.47%,显著高于 R1 的 11.58%和 R3 的 10.5%。这不仅说明变量进水策略可以刺激污泥分泌更多的芳香族蛋白,也意味着 R2 的变量进水策略优于 R3 的变量进水策略。

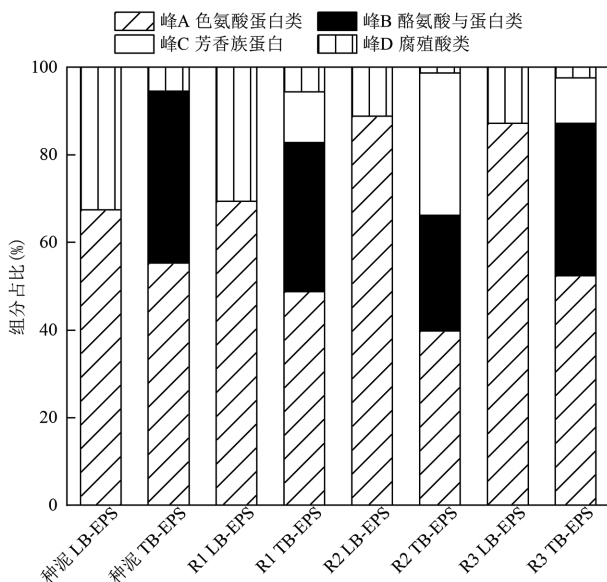


图5 三维荧光组分占比

Fig.5 Percentage of components from 3D-EEM

2.4 脱氮性能分析

2.4.1 系统氮浓度长期监测 反应器运行全程时 CANON 系统的氮浓度变化如图 6 所示。硝化污泥的活性恢复较好,氨氮去除率可以达到 48.8%。但是 3 组反应器出水的硝酸盐氮浓度过高,分别达到了

26.17, 16.72 和 14.04mg/L,导致系统的总氮去除率极低,仅有 10.97%, 9.00%和 13.67%; $\Delta\text{NO}_3^-/\text{N}/\Delta\text{NH}_4^+/\text{N}$ 分别达到了 0.786, 0.718 和 0.631,而 CANON 系统的 $\Delta\text{NO}_3^-/\text{N}/\Delta\text{NH}_4^+/\text{N}$ 理论值为 0.11^[38]。显然,这是由于亚硝酸盐氧化所致,可能是因为当前系统的 DO 有利于 NOB 的生长,这对于 CANON 工艺的长期运行造成了很大的困难。

许多研究表明, AOB 和 NOB 对氧气的亲和力不同,在低 DO 情况下, NOB 活性将会受到抑制而 AOB 受到影响较小^[39-40]。此前有研究在主流条件下运行 CANON 系统,采用低 DO(0.06~0.17mg O₂/L),在 HRT 为 2~6h 的条件下,实现了对 NOB 活性的有效抑制并最终实现 CANON 系统的稳定运行^[30,41]。因而选择降低 DO,对 NOB 进行选择抑制同时保证 AnAOB 的活性。在第 8d 更改曝气策略,降低曝气强度,将好氧阶段的 DO 维持在 0.1~0.15mg O₂/L,进入阶段 II,据报道此 DO 设置有利于 CANON 的运行^[1]。可以看到,在第 8d 之后,3 组反应器的出水氨氮浓度迅速升高;尽管由于曝气强度的减少造成了氨氮转化量的降低,但是出水硝酸盐氮浓度大幅度下降, $\Delta\text{NO}_3^-/\text{N}/\Delta\text{NH}_4^+/\text{N}$ 逐渐降至 0.289, 0.301 和 0.337,这意味着 3 组反应器内的 NOB 活性得到了一定的抑制。随着反应的进行,3 组反应器的总氮去除率逐渐升高。

到达第 47d 后, R1 实现了 CANON 的启动。由于 AnAOB 对于 DO 较为敏感,通常在 CANON 系统中设置较低的 DO 浓度^[42]。因此,为了提升总体的氮去除效果,在第 47d 时调整曝气策略,维持曝气强度不变,延长曝气时间,将曝停比改为 1:1,即曝气 30min 停曝 30min,进入阶段 III。在更改了曝气策略之后, R2 和 R3 分别在第 54 和 51d 实现 CANON 的启动。

采用低 DO 间歇曝气的策略既保证了 AOB 的活性,减少对 AnAOB 活性的抑制;另一方面抑制了 NOB 的活性,保证厌氧氨氧化过程亚硝酸盐的供应^[26]。R2 和 R3 采用变量进水策略,初期氮去除率整体低于 R1,启动时间较长,这说明微生物在面对负荷波动的不利环境后活性减弱,需要一定时间来适应这种波动的环境,因此脱氮性能的提升相对缓慢。最终在经过 90d 的运行,3 个反应器的总氮去除率分别达到了 72.54%, 70.14%和 73.75%,均实现了良好的脱氮性能。这表明尽管采用变量进水的策略会在反

应初期会削弱系统脱氮性能,但是历时 90d 仍可以实现稳定运行,实现良好的脱氮性能。

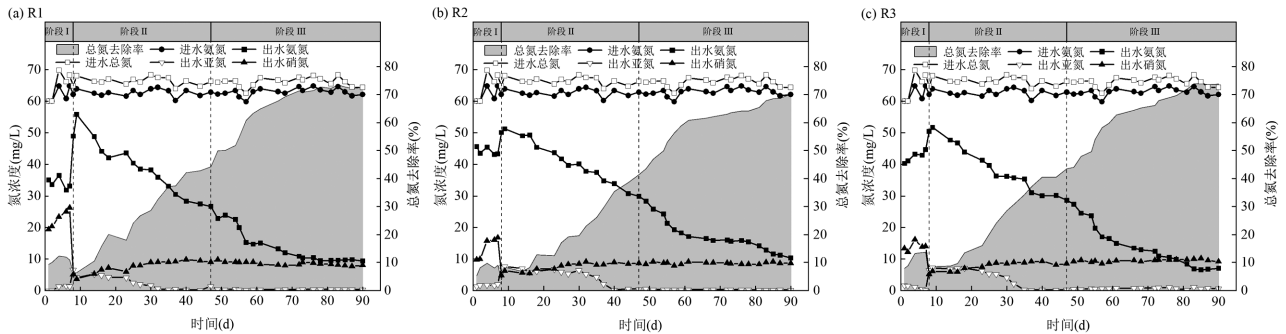


图 6 反应器运行过程中氮浓度及氮去除率变化情况

Fig.6 Changes of nitrogen concentration and nitrogen removal performance during operation

2.4.2 功能菌活性分析 为了验证系统运行过程中相关功能菌的活性,测定了各反应器不同时期污泥的 SAOR, SNOR 和 SAA,如图 7 所示.对刚接种的污泥测定菌群活性,此时混合污泥的 SAOR, SNOR 和 SAA 分别为 8.86, 12.06 和 4.64mg N/(g VSS·h).结果表明,接种污泥中 NOB 活性较高,导致了短程硝化过程的恶化.与系统在阶段 I 整体脱氮性能较差相对应,随后进入阶段 II.在第 28d 测得 3 个反应器的 SNOR 均大幅度下降,与此同时 SAOR 也有小幅度下降,可见控制 DO 的策略在有效抑制 NOB 活性的同时,也对

AOB 造成了不利影响.值得注意的是,3 个反应器中的 SAA 也大幅下降,推测是因为微生物进入反应器后尚未形成颗粒, AnAOB 直接暴露于曝气的环境之中,导致其活性被抑制. R2 反应器 SAOR 和 SAA 在 3 个反应器中下降幅度最大,推测是由于微生物尚未适应负荷波动的环境,活性减弱.和阶段 I 相比,阶段 II 中 SNOR 尽管已经得到大幅度的降低,分别达到了 4.87, 4.65 和 5.08mg N/(g VSS·h);但是 SAOR 仍然较低,只有 6.09, 5.71 和 5.87mg N/(g VSS·h),此时氨氧化不完全成为了系统脱氮性能差的主要原因^[43].

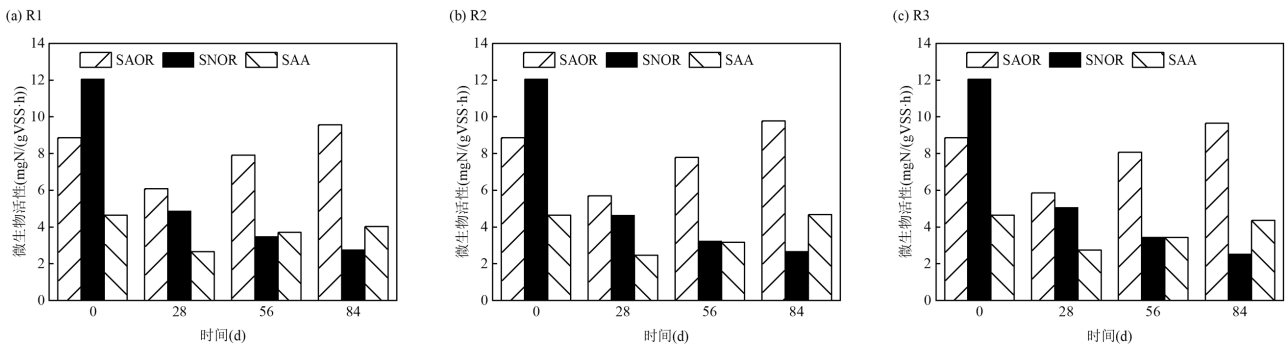


图 7 微生物活性

Fig.7 Activity of functional bacteria

因此第 47d 调整曝气策略,进入阶段 III.在第 56d 时 3 组反应器的 SAOR 分别为 7.92, 7.79 和 8.07mg N/(g VSS·h),相较阶段 II 有一定升高.此时 3 组反应器的 SNOR 仍在下降.有研究表明,形成成熟的 CANON 颗粒污泥是保证 CANON 系统中功能菌活性的前提^[44].反应进行到 84d, R1, R2 和 R3 反应器的 SNOR 分别降低到 2.76, 2.68 和 2.54mg N/(g VSS·h), SAOR 分别上升到 9.56, 9.78 和 9.65mg N/(g VSS·h),

SAA 上升到 4.03, 4.68 和 4.36mg N/(g VSS·h), 3 组反应器均成功实现了对 NOB 活性的选择性抑制.有研究发现,在低 DO 间歇曝气后,NOB 活性被抑制同时相对丰度有一定下降,而在大颗粒中 AnAOB 的丰度显著上升^[26].此阶段 R2 和 R3 的 SAA 的上升幅度相较于 R1 实现了较大的提升,与前人研究中 anammox 颗粒污泥的 0.2~1.1g N/(g VSS·d)处于同一数量级^[45].这说明微生物面对负荷的波动,将污泥

絮体黏附起来^[46],形成了分明的分层结构,外层的 AOB 大量消耗氧气,使得内部的 AnAOB 处于缺氧状态,使得 R2 和 R3 的 SAA 高于 R1.

3 结论

3.1 采用变量进水策略的实验组 R2 和 R3 经过 90d 的运行 SVI 最终分别稳定在 53.10 和 57.59 mL/g,且两者的 f 值基本呈现上升的趋势,维持在 0.62 左右,具有良好的沉降性能和生物活性.变量进水策略可以提高 CANON 系统污泥的沉降性能.

3.2 R2 的 TB-EPS 中芳香族蛋白占比达到 32.47%,显著高于 R1 的 11.58%和 R3 的 10.5%.结果显示变量进水的策略可以促进 TB-EPS 中芳香族蛋白的生成,进而提高污泥的疏水性,有利于污泥聚集.

3.3 R1, R2 和 R3 的平均粒径分别达到了 237.04, 441.49 和 323.99 μm .采用变量进水的策略易于形成 AOB 在外层,AnAOB 位于内部的颗粒污泥结构,有利于保证功能菌的活性.

3.4 R2 和 R3 在反应初期受到负荷波动的影响,微生物活性受到抑制,但很快得到适应,分别在 54d 和第 51d 实现了 CANON 工艺的启动.在第 90d 时, R1, R2 和 R3 的总氮去除率分别达到了 72.54%, 70.14% 和 73.75%左右.

参考文献:

- [1] Lackner S, Gilbert E M, Vlaeminck S E, et al. Full-scale partial nitrification/anammox experiences - an application survey [J]. *Water Research*, 2014,55:292-303.
- [2] Siegrist H, Salzgeber D, Eugster J, et al. Anammox brings WWTP closer to energy autarky due to increased biogas production and reduced aeration energy for n-removal [J]. *Water Science and Technology*, 2008,57(3):383-388.
- [3] Mulder A. The quest for sustainable nitrogen removal technologies [J]. *Water Science and Technology*, 2003,48(1):67-75.
- [4] Strous M, Heijnen J J, Kuenen J G, et al. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1998,50(5):589-596.
- [5] Niu Q G, Zhang Y L, Ma H Y, et al. Reactor kinetics evaluation and performance investigation of a long-term operated uasb-anammox mixed culture process [J]. *Int Biodeterior Biodegrad*, 2016,108:24-33.
- [6] Reino C, Carrera J. Low-strength wastewater treatment in an anammox uasb reactor: Effect of the liquid upflow velocity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017,313:217-225.
- [7] 李冬,苏庆岭,梁瑜海等.机械搅拌对 CANON 污泥快速颗粒化的影响 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(1):72-79.
- [8] Tang X, Liu S T, Zhang Z T, et al. Identification of the release and effects of aHls in anammox culture for bacteria communication [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015,273:184-191.
- [9] Lv L Y, Chen J R, Liu X Y, et al. Roles and regulation of quorum sensing in anaerobic granular sludge: Research status, challenges, and perspectives [J]. *Bioresour Technol*, 2023,387:129644.
- [10] Fernandez I, Vazquez-Padin J R, Mosquera-Corral A, et al. Biofilm and granular systems to improve anammox biomass retention [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2008,42(3):308-313.
- [11] Zhang Y, Ma H, Lin L, et al. Enhanced simultaneous nitrogen and phosphorus removal performance by anammox-hap symbiotic granules in the attached film expanded bed reactor [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018,6(8):10989-10998.
- [12] Cui C, Liu W. Recent advances in wet adhesives: Adhesion mechanism, design principle and applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2021,116:101388.
- [13] Sheng G, Yu H, Li X. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review [J]. *Biotechnology Advances*, 2010,28(6):882-894.
- [14] Wang B B, Liu X T, Chen J M, et al. Composition and functional group characterization of extracellular polymeric substances (EPS) in activated sludge: The impacts of polymerization degree of proteinaceous substrates [J]. *Water Research*, 2018,129:133-142.
- [15] Kang D, Lin Q, Xu D, et al. Color characterization of anammox granular sludge: Chromogenic substance, microbial succession and state indication [J]. *Science of the Total Environment*, 2018,642:1320-1327.
- [16] 王泓,吴莎,刘珂,等.氮负荷提升方式强化 ANAMMOX 反应器的性能研究 [J]. *中国给水排水*, 2021,37(9):90-96.
- [17] 李冬,曹正美,张杰,等.常温低基质启动 AAOB 颗粒污泥性能分析 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2020,52(11):10-17.
- [18] 彭永臻,王锦程,李翔晨,等.氮负荷对短程反硝化耦合厌氧氨氧化生物膜系统脱氮性能的影响 [J]. *北京工业大学学报*, 2021,47(12):1367-1376.
- [19] 宋成康,王亚宜,韩海成,等.温度降低对厌氧氨氧化脱氮效能及污泥胞外聚合物的影响 [J]. *中国环境科学*, 2016,36(7):2006-2013.
- [20] Song C K, Wang Y Y, Han H C, et al. Effect of decreasing temperature on the performance and extracellular polymer substance of anaerobic ammonia oxidation sludge [J]. *China Environmental Science*, 2016,36(7):2006-2013.

- [20] 王弄潮,王建芳,骆子琛,等.氮负荷波动对厌氧氨氧化/反硝化协同脱氮效能影响 [J]. 工业水处理, 2023,43(1):68-75.
Wang N C, Wang J F, Luo Z C, et al. Effect of nitrogen load fluctuation on the synergistic denitrification efficiency of anammox/denitrification [J]. *Industrial Water Treatment*, 2023,43(1):68-75.
- [21] deGraaf A A V, deBruijn P, Robertson L A, et al. Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor [J]. *Microbiology-Uk*, 1996,142:2187-2196.
- [22] Li X, Yang S. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge [J]. *Water Research*, 2007,41(5):1022-1030.
- [23] Liu H, Fang H H P. Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges [J]. *Journal of Biotechnology*, 2002,95(3):249-256.
- [24] Liu X, Pei Q, Han H, et al. Functional analysis of extracellular polymeric substances (EPS) during the granulation of aerobic sludge: Relationship among EPS, granulation and nutrients removal [J]. *Environmental Research*, 2022,208:112692.
- [25] Vlaeminck S E, Terada A, Smets B F, et al. Aggregate size and architecture determine microbial activity balance for one-stage partial nitrification and anammox [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2010,76(3):900-909.
- [26] Ma B, Bao P, Wei Y, et al. Suppressing nitrite-oxidizing bacteria growth to achieve nitrogen removal from domestic wastewater via anammox using intermittent aeration with low dissolved oxygen [J]. *Scientific Reports*, 2015,5(1):13048.
- [27] Vázquez-Padín J, Mosquera-Corral A, Campos J L, et al. Microbial community distribution and activity dynamics of granular biomass in a CANON reactor [J]. *Water Research*, 2010,44(15):4359-4370.
- [28] Chen R, Takemura Y, Liu Y, et al. Using partial nitrification and anammox to remove nitrogen from low-strength wastewater by co-immobilizing biofilm inside a moving bed bioreactor [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019,7(1):1353-1361.
- [29] Cao Y, van Loosdrecht M C M, Daigger G T. Mainstream partial nitrification-anammox in municipal wastewater treatment: Status, bottlenecks, and further studies [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2017,101(4):1365-1383.
- [30] Chen R, Ji J, Chen Y, et al. Successful operation performance and syntrophic micro-granule in partial nitrification and anammox reactor treating low-strength ammonia wastewater [J]. *Water Research*, 2019,155:288-299.
- [31] Jia X S, Furumai H, Fang H H P. Extracellular polymers of hydrogen-utilizing methanogenic and sulfate-reducing sludges [J]. *Water Research*, 1996,30(6):1439-1444.
- [32] Liu X, Liu J, Deng D, et al. Investigation of extracellular polymeric substances (EPS) in four types of sludge: Factors influencing EPS properties and sludge granulation [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021,40:101924.
- [33] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003,37(24):5701-5710.
- [34] Tu X, Su B, Li X, et al. Characteristics of extracellular fluorescent substances of aerobic granular sludge in pilot-scale sequencing batch reactor [J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2010, 17(3):522-528.
- [35] Zhu L, Zhou J, Lv M, et al. Specific component comparison of extracellular polymeric substances (EPS) in flocs and granular sludge using EEM and SDS-PAGE [J]. *Chemosphere*, 2015,121:26-32.
- [36] Her N, Amy G, McKnight D, et al. Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection [J]. *Water Research*, 2003,37(17):4295-4303.
- [37] McSwain B S, Irvine R L, Hausner M, et al. Composition and distribution of extracellular polymeric substances in aerobic flocs and granular sludge [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2005, 71(2):1051-1057.
- [38] Sliemers A O, Derwort N, Campos-Gomez J L, et al. Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor [J]. *Water Research*, 2002,36(10):2475-2482.
- [39] Akabaci T R V, Gich F, Rusalleda M, et al. Effects of extremely low bulk liquid DO on autotrophic nitrogen removal performance and NOB suppression in side- and mainstream one-stage PNA [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2018,93(10):2931-2941.
- [40] Laurenzi M, Weissbrodt D G, Villez K, et al. Biomass segregation between biofilm and flocs improves the control of nitrite-oxidizing bacteria in mainstream partial nitrification and anammox processes [J]. *Water Research*, 2019,154:104-116.
- [41] Chen H, Wang H, Yu G, et al. Key factors governing the performance and microbial community of one-stage partial nitrification and anammox system with bio-carriers and airlift circulation [J]. *Bioresource Technology*, 2021,324:124668.
- [42] Xu Z Z, Zhang L, Gao X J, et al. Optimization of the intermittent aeration to improve the stability and flexibility of a mainstream hybrid partial nitrification-anammox system [J]. *Chemosphere*, 2020,261:127670.
- [43] Yang Y, Li X, Yang X, et al. Enhanced nitrogen removal by membrane-aerated nitrification-anammox in a bioelectrochemical system [J]. *Bioresource Technology*, 2017,238:22-29.
- [44] Gong S Y, Qin Y J, Zheng S H, et al. The rapid start-up of CANON process through adding partial nitrification sludge to anammox system [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023,338:117821.
- [45] Loti T, Kleerebezem R, van Loosdrecht M C M. Effect of temperature change on anammox activity [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2015,112(1):98-103.
- [46] Zhu G, Wang S, Ma B, et al. Anammox granular sludge in low-ammonium sewage treatment: Not bigger size driving better performance [J]. *Water Research*, 2018,142:147-158.

作者简介: 李 冬(1976-),女,辽宁丹东人,教授,博士,主要研究方向为水环境恢复理论及关键技术.发表论文 200 余篇.lidong2006@bjut.edu.cn.