

SHENGWUTUODANCHULIN
YUANLIYUYINGYONG

生物脱氮除磷 原理与应用

姜金生 谢水波 何少华 等编著
陈胜兵 审校

国防科技大学出版社

NATIONAL UNIVERSITY OF DEFENSE TECHNOLOGY PRESS

封面设计：晓 月

ISBN 7-81024-953-3



9 787810 249539 >

ISBN 7-81024-953-3/X · 2

定价：22.00 元



生物脱氮除磷

原理与应用

娄金生 谢水波 何少华等 编著
陈胜兵 审校

国防科技大学出版社
湖南·长沙

图书在版编目(CIP)数据

生物脱氮除磷原理与应用/娄金生编著. —长沙:国防科技大学出版社,2002.10
ISBN 7-81024-953-3

I.生… II.娄 III.①生物处理—反硝化作用 ②生物处理—脱磷 IV.X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 033309 号

国防科技大学出版社出版发行

电话:(0731)4572640 邮政编码:410073

E-mail: gfkdcbs@ public.cs.hn.cn

责任编辑:文慧 责任校对:肖滨

新华书店总店北京发行所经销

国防科技大学印刷厂印装

*

开本:787×1092 1/16 印张:14 字数:341 千
2002 年 10 月第 1 版第 1 次印刷 印数:1~1000 册

*

定价:22.00 元

前 言

氮和磷是生物的重要营养源。随着化肥、洗涤剂和农药的普遍使用,天然水体中氮、磷含量急剧增加,水体中蓝藻、绿藻大量繁殖,水体缺氧并产生毒素,使水质恶化,对水生生物和人体健康产生很大的危害。我国的天然水体受氮、磷污染严重,特别是淮河流域、太湖、巢湖、滇池等水体的富营养化严重,我国近海岸每年都要发生十多起大面积的赤潮。氮、磷的污染对我国水体环境造成了严重危害。

然而长期以来,城市污水处理均以去除有机物 BOD 和悬浮物 SS 为目的,没有考虑对氮、磷等无机营养物质的去除,所以在污水处理中仅有 10% ~ 20% 的氮、磷被去除,而大部分氮、磷仍存在于处理水中,使大量的氮、磷排入水体造成污染。所以对城市污水不仅应该去除 BOD 和 SS,而且还应进行脱氮除磷处理。生物脱氮除磷是最有效、最廉价的方法,对生物脱氮除磷原理的研究和应用是当前国内外在该领域中的研究热点之一,生物脱氮除磷新工艺不断出现,并得到广泛应用。本书重点叙述生物脱氮除磷的原理、影响因素、设计参数、设计要点和方法,同时特别介绍了近年来生物脱氮除磷的各种新工艺。本书可作为高等学校环境工程、给水排水工程专业高年级本专科学生的教材和研究生的参考书,也可作为从事水污染防治与水资源保护的科研、设计、施工和管理人员的参考资料。

本书由娄金生、谢水波、何少华同志主编,陈胜兵、蒋明、陈文、娄涛等同志参与编写完成,其中第一章及附录部分由陈胜兵、娄金生编写,第二章由陈文编写,第三章由蒋明编写,第四章、第五章、第六章、第八章由娄金生、谢水波、何少华编写,第七章由娄涛编写。此外,吴臣、孙大朋和王强等同志为本书的绘图与文字编辑做了大量的工作。

本书编写过程中参考了许多杂志和书籍,并在书后列出了主要的参考资料。在此,谨向本书引用的文献资料的作者致以谢意!

由于我们的水平有限,书中出现的错误和遗漏在所难免,敬请读者批评指正。

编著者

2002 年 5 月

目 录

第一章 植物性营养物——氮、磷的污染及其危害	(1)
1.1 氮、磷的形态与性质	(1)
1.2 天然水体中氮、磷的来源	(3)
1.3 氮循环与磷循环	(5)
1.4 氮和磷的测定	(11)
1.5 氮和磷的污染与水体富营养化	(16)
第二章 环境微生物生理生化特性	(21)
2.1 微生物概述	(22)
2.2 环境微生物类群	(23)
2.3 环境微生物生态学原理	(26)
2.4 环境微生物的生理生化	(32)
2.5 环境微生物的生长与繁殖	(44)
第三章 废水生物处理概述	(50)
3.1 活性污泥法的基本原理与基本流程	(50)
3.2 活性污泥指标和活性污泥法的工艺参数	(51)
3.3 活性污泥法的曝气与曝气设备	(56)
3.4 曝气池分类与设计	(63)
3.5 曝气池的运行方式	(67)
第四章 废水生物脱氮除磷概述	(72)
第五章 废水生物脱氮工艺	(75)
5.1 生物脱氮原理	(75)
5.2 生物脱氮反应动力学	(79)
5.3 生物脱氮过程的影响因素	(81)
5.4 生物脱氮传统工艺	(84)
5.5 缺氧/好氧(A_1/O)脱氮工艺	(85)
第六章 废水生物除磷工艺	(95)
6.1 废水生物除磷原理	(95)
6.2 生物除磷动力学和影响因素	(96)
6.3 厌氧/好氧(A_2/O)生物除磷工艺	(98)
6.4 phostrip 除磷工艺	(103)
第七章 同步生物脱氮除磷工艺	(105)
7.1 Bardenpho 与 phoredox 脱氮除磷工艺	(105)
7.2 厌氧—缺氧—好氧生物脱氮除磷工艺(A^2/O 工艺)	(106)
7.3 SBR 工艺脱氮除磷	(114)

7.4	A - B 工艺脱氮除磷	(124)
7.5	氧化沟工艺脱氮除磷	(132)
7.6	生物转盘同步脱氮除磷工艺	(141)
第八章	废水生物脱氮除磷工艺的新进展	(142)
8.1	A ² /O 生物脱氮除磷的改进工艺	(142)
8.2	SBR 工艺脱氮除磷的改进工艺	(144)
8.3	OCO 脱氮除磷工艺	(160)
8.4	SHARON - ANAMMOX 组合脱氮除磷新工艺	(165)
8.5	BCFS [®] 生物脱氮除磷新工艺	(169)
附录一	地表水环境质量标准 GHZB1 - 1999	(171)
附录二	污水综合排放标准 GB8978 - 1996	(178)
附录三	城市污水 氨氮的测定 CJ26.25 - 91	(192)
附录四	城市污水 总氮的测定 CJ26.27 - 91	(196)
附录五	城市污水总磷的测定——分光光度法 CJ26.28 - 91	(200)
附录六	亚硝酸盐的测定——重氮化偶合分光光度法 GB5750.A.2 - 85	(204)
附录七	硝酸盐氮的测定 GB5750.29 - 85	(206)
附录八	有机氮的测定——凯氏法 (节选)	(212)
附录九	有机磷的测定——气相色谱法 (节选)	(214)
	参考文献	(216)

第一章 植物性营养物——氮、磷的污染及其危害

1.1 氮、磷的形态与性质

1.1.1 氮

1. 氮及其化合物

自然界氮元素蕴藏量丰富,以三种形态存在:分子氮 N_2 , 占大气的 78%; 有机氮化合物; 无机氮化合物。其中水体中的氮主要包括有机氮和无机氮两大类,其总量称为总氮(英文缩写为 TN, 以 N 计)。

有机氮是指以有机化合物形式存在的氮,如蛋白质、氨基酸、肽、尿素、有机胺、硝基化合物、重氮化合物等。农业废弃物和城市生活污水中存在的有机氮主要是蛋白质及其分解产物——多肽和氨基酸。但某些工业废水中可能有其他含氮有机化合物。无机氮是指氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮等,它们一部分是由有机氮经微生物分解转化作用而产生的,一部分直接来自于施用化肥的农田退水和工业排水。

凯氏氮(英文缩写为 KN)是有机氮与氨氮之和,凯氏氮指标可以用来判断污水在进行生物法处理时氮营养是否充足。生活污水中凯氏氮含量约为 40mg/L(其中有机氮约为 15mg/L, 氨氮约为 25mg/L),总氮与凯氏氮之差值约等于亚硝酸盐氮与硝酸盐氮之和;凯氏氮与氨氮之差值约等于有机氮。

氨氮在污水中存在的形式有游离氨(NH_3)与离子状态铵盐(NH_4^+)两种,其中游离氨的浓度除了主要取决于氨氮的浓度外,还随水中的 pH 值和温度的增加而增大。此外,离子强度对游离氨的浓度也会有影响,一般来说,其浓度随离子强度的增加而降低,但对于大多数天然淡水,即使溶解固体量大于 300 mg/L,对游离氨浓度的影响也可以忽略不计。对含盐量很高的水,游离氨在总氨氮中所占的百分比就会明显降低。污水进行生物处理时,氨氮不仅为微生物提供营养,而且对污水的 pH 值起缓冲作用。但氨氮过高时,特别是游离氨浓度较高时,对微生物的生活活动产生抑制作用。氨氮的来源主要为生活污水和某些工业废水,如焦化废水、合成氨工业废水,以及农田排水。

水中硝酸盐是含氮有机物经无机化作用后最终阶段的分解产物。人体摄入硝酸盐后,经肠道中微生物的作用转变成亚硝酸盐而出现毒性作用。亚硝酸盐氮是氮循环的中间产物,不稳定。根据水环境条件,可被氧化成硝酸盐氮,也可以被还原成氨。亚硝酸盐可以使人体正常的血红蛋白氧化为高铁血红蛋白,发生高铁血红蛋白症,失去其输氧的能力,导致组织缺氧。制革废水、酸洗废水、某些生化处理设施的出水和农田排水水中可能含有大量的硝酸盐氮。

2. 氮的转化

含氮化合物在水体中的转化可分为两个阶段:第一阶段为含氮有机物在水体中逐渐被

微生物分解成较简单的化合物,最后生成无机氮,称为氨化过程;第二阶段是氨氮在有氧的条件下转化为亚硝酸盐与硝酸盐,称为硝化过程。氨化可以在有氧条件或无氧条件下进行,硝化则只可以在有氧的条件下进行。如果水体缺氧,则硝化反应不能进行,而在反硝化菌的作用下,产生反硝化反应,最终生成氮气。

在水体中的转化过程中,随着时日的延长,有机氮很不稳定,容易在微生物的作用下分解成无机氮(在无氧的条件下分解为氨氮;在有氧的条件下,先分解为氨氮,再分解为亚硝酸盐氮与硝酸盐氮),并不断减少,硝酸盐氮不断增加,氨氮和亚硝酸盐氮则先增后减,水体中各种形态的氮随时间 t 的变化有如图 1-1 所示的关系。

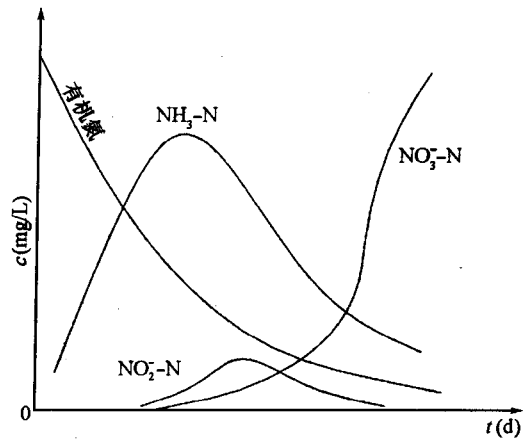


图 1-1 水体中各种形态的氮随时间变化关系

一般情况下,硝化过程要 7~8 天后才显著开展,因此,可根据水体中各种含氮化合物的测定结果来判断受污染历程的可能状况,如表 1-1 所示。

表 1-1 水中各种含氮化合物组合的可能状况

测定结果				可能状况
有机氮	氨氮	亚硝酸盐氮	硝酸盐氮	
-	-	-	-	清洁水或未污染水
+	+	-	-	新近受到污染
+	+	+	-	污染不久,正在分解
+	+	+	+	持续受到污染,正在分解自净
-	-	+	+	所受污染已基本分解完毕
-	-	-	+	过去曾受污染,现已分解自净
+	+	-	+	过去曾受污染,现又正受污染

现在我们发现,硝酸盐在缺氧、酸性的条件下可以还原成亚硝酸盐,亚硝酸盐与仲胺 $R_2 = NH$ 作用会形成亚硝胺。具体内容见本章 1.3 节。

1.1.2 磷

1. 磷及其化合物

磷是一种活泼元素,在自然界中不以游离状态存在,而是以含磷有机物、无机磷化合物

及还原态 PH_3 这三种状态存在。污水中含磷化合物可分为有机磷与无机磷两类。生活污水中的有机磷含量约为 3mg/L , 无机磷含量约为 7mg/L 。

无机磷几乎都以各种磷酸盐形式存在, 包括正磷酸盐 (PO_4^{3-})、偏磷酸盐 (PO_3^-)、磷酸氢盐 (HPO_4^{2-})、磷酸二氢盐 (H_2PO_4^-), 以及聚合磷酸盐, 如焦磷酸盐 ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)、三磷酸盐 ($\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$) 等。有机磷大多是由有机磷农药, 如乐果、甲基对硫磷、乙基对硫磷、马拉硫磷等构成的, 它们大多呈胶体和颗粒状, 不溶于水, 易溶于有机溶剂。可溶性有机磷只占 30% 左右, 多以葡萄糖-6-磷酸、2-磷酸-甘油酸及磷肌酸等形式存在。从有关资料的分析中可以看出, 溶解磷占总磷的 1/3 左右, $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 则约占 1/8, 而溶解磷中大分子磷占 40%。

天然水中磷的含量较少, 主要来源于矿石风化、雨水对植物或土壤的淋洗, 含磷洗涤剂的生活污水和某些工业废水的排入。

磷的存在形态和数量会影响水中生物的生长。Brown 等指出, 环境中的正磷酸盐浓度会影响月牙藻 (*Selenastrum*) 的生长率, 特别是当它成为优势种时, 其生长受磷的影响更为明显。Richey 通过研究指出, 在不同的季节里, 浮游植物利用磷的数量是不同的, 并且对不同化学形态的磷, 它的利用率也是不同的; 他在华盛顿湖发现, 在出现“水华”之前和出现“水华”早期, 浮游植物利用的磷主要是存在于水层中的磷, 以后才是浮游动物所再生的磷。

过量的磷对水体有较大危害, 如造成水体富营养化 (见本章 1.5 节内容), 特别是一部分有机磷农药的生物降解性差, 易在环境中残留, 对人、畜等脊椎动物具有相当高的毒性, 会抑制胆碱脂酶的作用, 影响神经系统功能。

2. 磷的转化

水体中的可溶性磷很容易与 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等离子生成难溶性沉淀物, 例如 AlPO_4 、 FePO_4 等, 沉积于水体底部成为底泥。聚积于底泥中的磷的存在形式和数量, 一方面取决于污染物输入和通过地表与地下径流的排出情况; 另一方面取决于水中的磷与底泥中的磷之间的交换情况。沉积物中的磷通过颗粒态磷的悬浮和水流的湍流扩散再度被稀释到上层水体中, 或者当沉积物中的可溶性磷大大超过水体中磷的浓度时, 则可能重新释放到水体中。

在水中, 磷离子是以 HPO_4^{2-} 形式存在还是以 H_2PO_4^- 形式存在取决于 pH 值, 当 pH 值为 2~7 时, 水中的磷酸盐离子多数以 H_2PO_4^- 形式存在, 而 pH 为 7~12 时, 则水中的磷酸盐离子多数以 HPO_4^{2-} 形式存在。所有含磷化合物都是首先转化为正磷酸盐 (PO_4^{3-}) 后, 再测 PO_4^{3-} 的含量, 其测定结果即是总磷的含量。

1.2 天然水体中氮、磷的来源

氮、磷是植物的重要营养物质, 也是污水进行生物处理的微生物所必需的营养物质。在天然地表水中, 氮化合物 (NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^-) 的总量一般不超过百分之几至十分之几 mg/L , 磷化合物 ($\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$ 、 HPO_4^{2-} 等) 的数值也大致在这个范围内。天然水中过量的植物营养物质主要来自于三个途径:

第一个途径: 来自于化肥和农业废弃物。施入农田的化肥, 只有一部分被农作物所吸收。以氮肥为例, 在一般情况下, 未被植物利用的氮肥超过 50%, 有的甚至超过 80%。这样多的未被植物利用的氮化合物绝大部分被农田排水和地表径流携带至地下水与地表水中。

国外学者的研究表明,一些地区河、湖水中硝酸盐的含量与上游地区前一年的农田施肥量呈正相关,植物秸秆、牲畜粪便等农业废弃物也是水体中植物营养物质的重要来源。据有关资料显示,一个机械化牛奶场,400头母牛每天可产生约14t固体废物和4.5t液体废物。一个自动化养鸡场中,10万只家禽每天可产生5t(吨)废物,在所有这些废物中含有丰富的氮、磷等。国内外许多城乡井水中的高硝酸盐含量几乎均与牲畜的废弃物污染有关。

第二个途径:来自于城市生活污水和某些工业废水。城市生活污水中含有丰富的氮、磷,其中粪便是生活污水中氮的主要来源,而含磷洗涤剂的大量使用则使生活污水中磷的含量显著增加,如美国生活污水中50%~70%的磷来自洗涤剂。生活污水中氮、磷的含量与人们的生活习惯有关,且因地区和季节的不同而不同。美国的生活污水中平均含氮每人每年3kg,含磷0.9kg;日本的生活污水中平均含氮每人每年4.5kg,含磷0.5kg。表1-2所列举的是我国几个城市污水中氮、磷的含量,供参考。由于缺乏必要的监督和管理,一些工业废水直接排入水中,其中某些工业废水中含有大量的氮、磷等植物营养物质,如表1-3所示。

表 1-2 我国几个城市污水中氮、磷含量(mg/L)

城市	总氮	氨氮	磷	钾
北京市	26.7~55.4	22~48	11~39	5.2~11.7
上海市	78~93	18.9~79.7	—	10.1~19.5
天津市	50	3	3.2	10.0
南京市	33	—	11	15
武汉市	28.7~47.5	25.2~40.3	11.5~34.5	3.1
西安市	36	3.7~4.8	4~21	13.4
哈尔滨市	63~67	25~30	—	19.5

表 1-3 某些工业废水中氮、磷含量(mg/L)

工业废水	总氮	氨氮	磷	钾
洗毛废水	584~997	120~640	—	—
含酚废水	14.0~180	2~10	3~17	8~13
制革废水	30~37	16~20	6~8	70~75
化工废水	30~76	28~56	1~12	1~16
造纸废水	20~22	4~8	8~12	10~15

第三个途径:由于雨、雪对大气的淋洗和对磷灰石、硝石、鸟粪层的冲刷,使一定量的植物营养物质汇入水体。Browman 等人的分析结果是:城镇住房地区径流中所含颗粒磷约占磷的40%,磷酸盐中磷约占总磷的53%,而农村地区则不同,它们分别为62%和3%。Graham 等人研究了磷从空气中传播输入的污染量,他们检测了大气中磷的浓度,计算了磷的沉积率,发现每年约有 320×10^{10} g 的磷从空中沉积到陆地,沉积率为 $0.7 \sim 10 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{年}$ 。空气中磷的主要来源是土壤颗粒、海盐颗粒以及工业源,其中包括磷酸盐工业和固定燃烧源等。Adams 等人在研究安大略中南部湖泊过程中发现,冰和雪中所含的磷负荷量也是很重要的

因素,应该计算在内,冰雪中合计的磷负荷可占陆、水总负荷的 22%。

据调查,每年流入美国威斯康辛州蒙大拿湖中的磷约为 21t,其中 36%来自于生活污水和工业废水,17%来自于市区地面的雨水;流入湖中的氮约为 215t,其中 10%来自于生活污水和工业废水,6%来自于市区地面的雨水。

1.3 氮循环与磷循环

1.3.1 氮的循环

尽管自然界中分子氮和有机氮数量很多,但不能被植物直接利用。大气中氮进入生物体主要是通过固氮作用将氮气转变为有机氮,包括生物固氮(即根瘤菌和固氮蓝藻可以固定大气中的氮气,使氮进入有机体)和工业固氮(通过工业手段,将大气中的氮气合成氨或氨盐,供植物利用);另外,岩浆和雷电都可以使氮转化为植物可利用的形态。大气中的分子氮被根瘤菌固定后可供给豆科植物利用,还可被固氮菌和固氮蓝藻固定成氨,固定的氨被硝化细菌氧化成硝酸盐,被植物吸收,无机氮就转化成植物蛋白,食草动物将植物蛋白转化成动物蛋白。植物和动物死亡后,其尸体受到细菌的分解和氧化还原、生化反应而转变为氨、亚硝酸盐和硝酸盐,亚硝酸盐的还原使氮重返大气层。某些细菌和藻类也能从大气中固定的氮中产生植物蛋白,在微生物、植物和动物三者的协同作用下将三种形态的氮互相转化,构成氮循环。如图 1-2 所示。

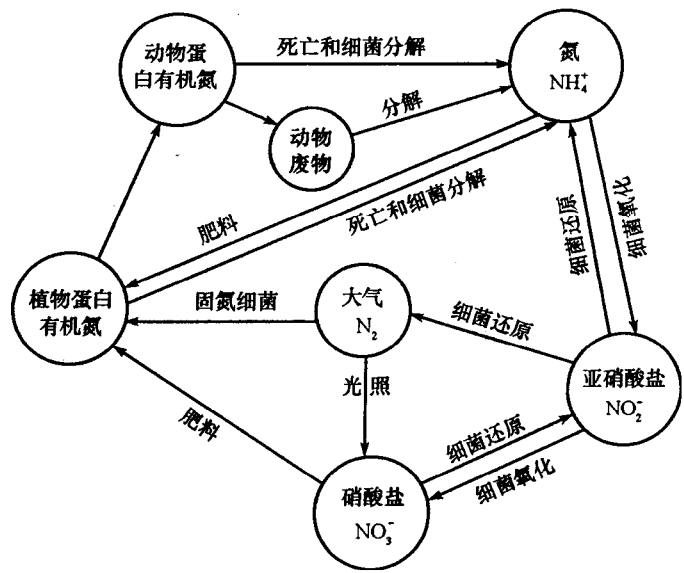


图 1-2 氮的循环图

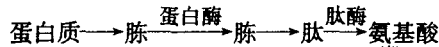
氮循环包括氨化作用、硝化作用、反硝化作用及固氮作用。

1. 蛋白质水解

由于动、植物残体的腐败,土壤中含有蛋白质和氨基酸。而生活污水、屠宰废水、罐头食

品加工废水、乳品加工废水、制革废水中等均有含蛋白质和氨基酸。蛋白质分子量大,不能直接进入微生物细胞,在细胞外被蛋白质酶水解成小分子肽、氨基酸后,才能通过细胞被微生物利用。

蛋白质的水解过程如下:



分解蛋白质的微生物种类很多,有好氧细菌,如枯草芽孢杆菌、巨大芽孢杆菌、蕈状芽孢杆菌、蜡状芽孢杆菌及马铃薯芽孢杆菌;有兼性厌氧菌变形杆菌、假单胞菌;有厌氧菌,如腐败梭状芽孢杆菌、生孢梭状芽孢杆菌;此外,还有致病的链球菌和葡萄球菌,曲霉、毛霉和木霉等真菌以及链霉菌(放线菌)等。

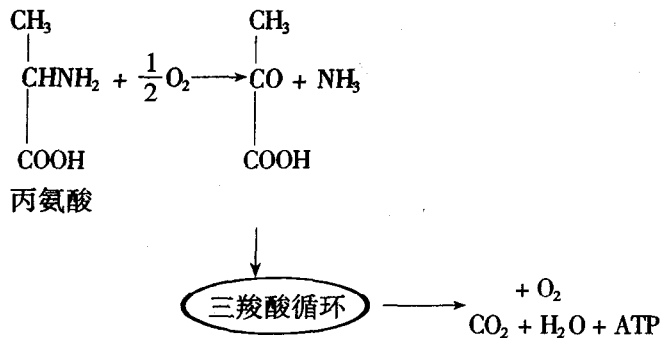
2. 氨基酸转化

(1) 脱氨基的作用

带有氨基(—NH₂)的有机氮化合物在氨化微生物的作用下脱除氨基,得到降解,并产生氨,称为脱氨基作用。脱氨的方式有:氧化脱氨、还原脱氨、水解脱氨及减饱和脱氨。

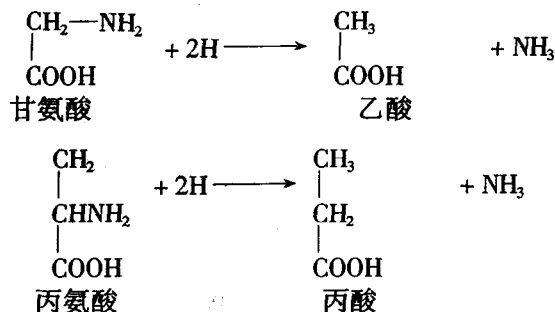
① 氧化脱氨

氧化脱氨在好氧微生物作用下进行。



② 还原脱氨

还原脱氨由专性厌氧菌和兼性厌氧菌在厌氧条件下进行。



生孢芽孢杆菌对糖的代谢能力差,只能以一种氨基酸作为供氢体、以另一种氨基酸为受氢体进行氧化还原反应,从而得到能量,这称为斯提克兰(Stikland)反应。丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸常作为供氢体,甘氨酸、脯氨酸、羟脯氨酸常作为受氢体,如:

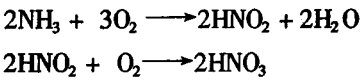
孢的种。尿小球菌及尿素芽孢杆菌是好氧菌,在强碱性培养基中生长良好,在 pH = 7 以下时不生长。尿素分解时不放出能量,因而不能作为碳源,只能作为氮源。尿素细菌利用单糖、双糖、淀粉及有机酸盐作为碳源。

4. 硝化作用

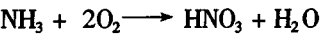
经含氮有机物的氨化脱下的氨,在有氧的条件下,经亚硝酸细菌和硝酸细菌的作用转化为硝酸,这称为硝化作用。硝化作用是由一群自养型好氧微生物完成的,它包括两个步骤,第一步是由亚硝酸菌(Nitrosomonas)将氨转化为亚硝酸,亚硝酸菌中有亚硝酸单胞菌属、亚硝酸球菌属、亚硝酸螺菌属、亚硝酸叶菌属和亚硝酸弧菌等;第二步则是由硝酸菌(Nitrobacter),包括硝化杆菌属和硝化球菌属,将亚硝酸进一步氧化为硝酸。亚硝酸细菌和硝酸细菌都是好氧菌,适宜在中性和偏碱性的环境中生长,不需要有机营养物,而主要是从 NH₃、NH₄ 或 NO₂ 的氧化反应中获取能量。

亚硝酸细菌为革兰氏阴性菌,在硅胶固体培养基上长成细小稠密的褐色、黑色或淡褐色的菌落。硝酸细菌在球脂培养基和硅胶固体培养基上长成小的、由淡褐色变成黑色的菌落,且能在亚硝酸盐、硫酸镁和其他无机盐培养基中生长,其中亚硝酸细菌的世代期较短,生长率高,因此,较能适应冲击负荷和不利的环境条件,当硝酸细菌受到抑制时候,有可能出现 NO₂⁻ 积累的情况。

亚硝化反应和硝化反应可以用下列反应式表示:

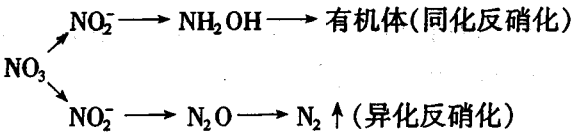


硝化反应的总方程为:



5. 反硝化作用

反硝化作用是由一群异养型微生物完成的,它的主要作用是将硝酸盐或亚硝酸盐还原为氮气或 N₂O,反应在无分子态氧的条件下进行。土壤、水体和污水生物处理构筑物中的硝酸盐,在缺氧的情况下总会发生反硝化作用。反硝化细菌有施氏假单胞菌、脱氮假单胞菌、荧光假单胞菌、色杆菌属中的紫色杆菌和脱氮色杆菌等。这些兼性厌氧细菌在溶解氧浓度极低的环境中,可以利用硝酸盐中的氧作为电子受体,而有机物则作为碳源及电子供体提供能量,并得到氧化稳定,该过程称为异化反硝化。另外,大多数细菌、放线菌及真菌利用硝酸盐为氮素营养,通过硝酸还原酶的作用将硝酸还原成氨,进而成为菌体组成部分,此过程可称为同化反硝化:



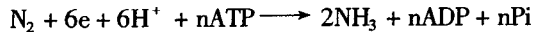
生活污水和工业废水,如味精废水、赖氨酸废水等含有相当高浓度的氨氮,需要和有机物一起去除掉。先将氨氮转化为硝酸盐,再通过反硝化作用将硝酸氮还原为氮气溢出水面得以去除。

6. 固氮作用

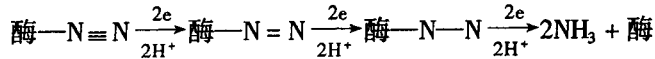
在固氮微生物的固氮酶催化作用下,把分子氮转化为氨,进而合成为有机氮化合物,叫

做固氮作用。

各类固氮微生物进行固氮的基本反应相同,其反应式为:



由氮气转化为氨是在固氮酶催化下进行的:



固氮微生物在生理代谢过程中,在固氮酶的催化作用下,由 ATP 提供能量,将氮气转化为氨,氨再经过各级生物代谢合成为有机氮化合物。氮气分子具有高能量三键($\text{N}\equiv\text{N}$),需要很大的能量才能打开。在固氮酶的催化固氮作用下,按不同固氮微生物平均计算:1mol N_2 还原为 2mol 的 NH_3 ,需要 9mol ATP 提供 3 对电子用于还原作用,同时消耗 15mol ATP 所含能量。因此,固定 1 mol 的 N_2 需要消耗 24 mol 的 ATP。 N_2 转化成 NH_3 需要供给 3 对电子,在电子传递链中,每一步只传递 1 对电子,要进行三次连续电子传递才能完成。

固氮微生物有根瘤菌、圆褐固氮菌、黄色固氮菌、雀稗固氮菌、拜叶林克氏菌属和万氏固氮菌,它们都是好氧菌,可利用各种糖、醇、有机酸作为碳源,利用分子氮 N_2 作为氮源。当供给 NH_3 及尿素和硝酸盐时,固氮作用停止;在含糖培养基中形成荚膜和粘液层,菌落光滑,粘液状,细胞大,呈杆状或卵圆形,有鞭毛,革兰氏染色阴性反应;适合于在中性和偏碱性环境中生长,pH=6 以下时不生长,在较低氧分压下固氮效果好,例如,在氧分压 $X_{\text{O}_2} = 0.04$ 时,固定氮的氧分压为 $X_{\text{O}_2} = 0.2$ 时的 3 倍,每消耗 1g 糖可固定 10~20mg 氮。厌氧的巴氏固氮梭菌能固氮,每消耗 1g 糖可固定 2~3mg 氮,它为革兰氏阳性菌。此外硫酸还原菌也有固氮作用。

光合细菌,例如红螺属(*Rhodospirillum*)、小着色菌(*Coromatum minus*)及绿菌属(*Chlorobium*)等在光照下厌氧生活时也能固氮。固氮蓝藻(蓝细菌)较多见的有异形胞的固氮丝状蓝藻,例如鱼腥藻属(*Anabaena*)、念珠藻属(*Nostoc*)、柱胞藻属(*Cylindrospermum*)、单歧藻属(*Tolythrix*)、颤藻属(*Oscillatoria*)、拟鱼腥藻属(*Anabaenopsis*)、眉藻属(*Calothrix*)、织线藻属(*Plectonema*)和席藻属(*Phormidium*)等,它们在异形胞中进行固氮。

厌氧固氮菌是通过发酵碳水化合物至丙酮酸,在丙酮酸酸解的过程中合成 ATP 提供固氮所需能量。好氧固氮菌则是通过好氧呼吸,由三羧酸循环产生 FADH_2 、 NADH_2 等,经电子传递链产生 ATP。

固氮酶对 O_2 敏感,从好氧固氮菌体内分离的固氮酶,一旦遇氧就会发生不可逆性失活。好氧固氮菌生长需要氧,固氮却不需要氧。好氧固氮菌为了在生长过程中同时固氮,它们在长期的进化中形成了保护固氮酶的防氧机制,使固氮作用能正常进行。

7. 其他含氮物质的转化

其他含氮物质有氢氰酸、乙腈、丙腈、正丁腈、丙烯腈及硝基化合物,它们来自于化工腈纶废水、国防工业废水、电镀废水等。当土壤和水体受到上述物质不同程度污染时,人畜都会受到毒害。然而氢氰酸可被某些微生物(某些担子菌和紫色杆菌)合成和利用,例如紫色杆菌以葡萄糖为碳源、以氨水为氮源时可生成氢氰酸,借紫色杆菌休止细胞以甘氨酸、蛋氨酸和琥珀酸一起保温生成 β -氰基丙氨酸,进一步生成天(门)冬氨酸。由甘氨酸的氧化和脱水反应生成氰基甲酸,进而聚合成对-三嗪三羧酸,氰基甲酸也可以分解成氢氰酸和二氧