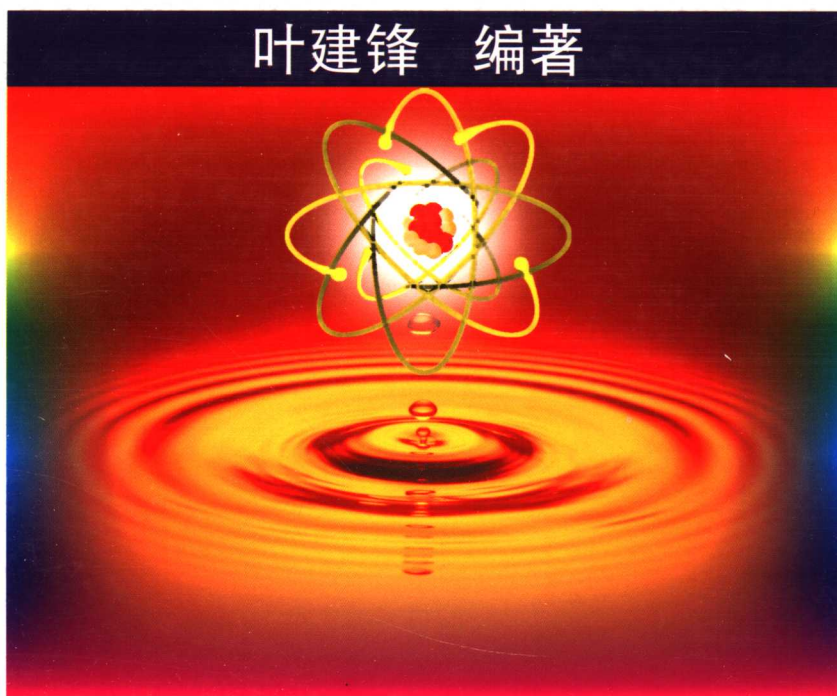


高等学校教材

废水生物脱氮 处理新技术

叶建锋 编著



Chemical Industry Press



化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教材

废水生物脱氮处理新技术

叶建锋 编著



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

废水生物脱氮处理新技术/叶建锋编著. —北京: 化学工业出版社, 2006. 1
高等学校教材
ISBN 7-5025-8009-3

I. 废… II. 叶… III. 废水处理: 生物处理-脱氮-技术 IV. X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 000286 号

高等学校教材

废水生物脱氮处理新技术

叶建锋 编著

责任编辑: 陈 丽 满悦芝

文字编辑: 刘莉珺

责任校对: 宋 玮

封面设计: 王湘燕

*

化学工业出版社
教材出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 13½ 字数 330 千字

2006 年 3 月第 1 版 2006 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8009-3

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

在我国,随着工农业生产的发展和人民生活水平的提高,未经处理或未经适当处理的含氮废水大量排放入江河,在一定条件下可使水体中溶解氧耗尽,影响鱼类和其他水生动植物的生存,同时也促进藻类繁殖,造成了越来越严重的水体富营养化等问题。

对于废水中氮素污染的治理,生物脱氮技术较其他脱氮技术(如物理法、化学法等)具有工艺简单、成本低廉、较易推广等特点,从而受到人们的青睐。但由于传统生物脱氮技术及其改进工艺(如A/O法、 A^2/O 法等)仍然存在着水力停留时间长、基建运行费用高等问题;因此,研究废水生物处理工艺中的脱氮新思路、新技术及合适的控制条件是有效去除废水中氮素量,进而为控制水污染、保护水环境提供科学依据的重要研究课题,也是废水深度处理研究中的核心问题之一。

近十多年以来,许多国家加强了对生物脱氮技术的研究,并在理论和技术上都取得了重大突破。在我国对氮素污染的治理过程中,借鉴和应用这些经验、成果,无疑将具有十分重要的意义。

本书的主旨是向读者们介绍近年来国内外废水生物脱氮处理的新技术、新工艺以及与此有关的新理论、新思路。全书在介绍传统脱氮技术及生物脱氮技术新进展的基础上(第一章),分别就近年来国内外学者突破传统生物脱氮理论的新认识及新发现加以阐述,如:亚硝酸型硝化反硝化脱氮技术(第二章)、同时硝化反硝化脱氮技术(第三章)、厌氧氨氧化技术(第四章)、好氧反氨化脱氮技术(第五章)、电极生物膜反硝化技术(第六章)。同时,对于不具备脱氮处理的现有污水处理厂而言,传统生物脱氮处理改进型新技术亦有着重要的现实意义,本书择要介绍了EM脱氮技术(第七章)、固定化微生物脱氮技术(第八章)等。如果读者能从其中看到些有用的知识,对科研、设计等有所帮助,作者将不胜欣慰。

本书第七章第五节由华东勘测设计研究院付菁菁工程师协助编写。河海大学蔡娟硕士、河北理工大学薄国柱硕士、同济大学谢海林硕士参与了部分文献的收集及整理工作。河海大学操家顺副教授、张英博士分别审阅了书中部分章节,并提出了很好的修改意见,在此深表感谢。

衷心感谢我的导师徐祖信教授(同济大学博士生导师)在学习、研究工作上给予的关怀和悉心指导,正是导师的大力支持才使本书得以顺利出版。

需要说明的是,本书虽有部分内容来自于作者的原始材料和研究成果,但由于作者在废水生物脱氮处理上的研究水平有限,大部分内容是对现有国内外生物脱氮处理新理论、新技术的总结,或是文献翻译整理和综述,在此向有关作者一并表示感谢。

本书的完成非常仓促,遗漏失误之处在所难免,恳请读者批评指正。

叶建锋

2006年1月于同济

内 容 提 要

本书全面系统地介绍了近年来国内外在生物脱氮治理方面技术的进步、工艺创新、观念的转变和有关理论的更新。重点介绍了亚硝酸型硝化反硝化、同时硝化反硝化、厌氧氨氧化、好氧反氨化、电极生物膜反硝化、EM 生物脱氮、固定化微生物脱氮等生物脱氮技术的发展、作用机理、菌种特性、影响因素和控制途径、典型工艺等，反映了生物脱氮的新思路、新理论及最新进展。

本书可作为高等院校环境科学与环境工程专业本科生或研究生教材，也可作为环境科学与工程、给水排水和微生物等学科和专业科技人员的参考书。

目 录

第一章 概论	1	四、可行性分析	44
第一节 生物中氮素循环	1	五、经济性分析	45
一、固氮作用	1	第三节 亚硝酸型硝化影响因素	45
二、氨化作用	3	一、溶解氧	46
三、氨的同化作用	3	二、游离氨	48
四、硝化作用	4	三、pH 值	50
五、反硝化作用	4	四、温度	52
六、异化硝酸盐还原作用	5	五、有机质	53
第二节 水体中的氮素	5	六、控制泥龄	54
一、水体中氮素的来源	5	七、有害物质	54
二、水体中氮素的形态及特性	8	第四节 亚硝酸型反硝化影响因素	55
三、氮素在水体中的危害	10	一、有机碳源种类与浓度	55
四、废水排放的氮素标准	13	二、pH 值、亚硝酸氮浓度	55
第三节 废水物化脱氮技术	13	三、溶解氧	56
一、空气吹脱法	13	四、温度	56
二、折点氯化法	14	五、工艺条件	56
三、选择性离子交换法	15	第五节 亚硝酸型硝化的控制途径	57
四、化学沉淀法	17	一、纯种分离与固定化技术途径	57
五、化学中和法	17	二、温度控制的分选途径	57
六、乳化液膜分离法	18	三、游离氨的选择性抑制途径	58
第四节 废水传统生物脱氮技术	18	四、基质缺乏竞争途径	58
一、生物脱氮原理及技术	19	第六节 典型工艺介绍	59
二、生物脱氮的影响因素	26	一、SHARON 工艺	59
三、传统硝化反硝化工艺	32	二、OLAND 工艺	62
第五节 生物脱氮技术的新进展	35	参考文献	64
一、传统生物脱氮工艺存在的问题	35	第三章 同时硝化反硝化脱氮技术	66
二、脱氮理论新认识	36	第一节 同时硝化反硝化脱氮技术的发展	66
三、生物脱氮新技术	37	一、新技术的提出	66
参考文献	37	二、实验室研究	66
第二章 亚硝酸型硝化反硝化脱氮技术	39	三、实际应用	68
第一节 亚硝酸型脱氮技术的发展	39	第二节 同时硝化反硝化的技术原理	70
一、新技术的提出	39	一、作用机理	70
二、实验室研究	40	二、技术特点	73
三、实际应用	41	第三节 好氧反硝化菌及其特性	73
第二节 亚硝酸型硝化反硝化技术原理	41	一、Thiosphaera pantotropha 菌	74
一、作用机理	41	二、Microvirgula aerodenitrificans 菌	78
二、过程特性	42	第四节 实现同时硝化反硝化的影响因素	82
三、技术特点	44	一、絮体结构特征	83

二、溶解氧浓度	83	第四节 好氧反氨化反应器的设计思路	151
三、碳氮比	84	参考文献	151
四、温度	85	第六章 电极生物膜反硝化技术	153
五、酸碱度	85	第一节 电极生物膜反硝化技术的发展	153
六、氧化还原电位	85	一、技术的提出	153
参考文献	86	二、研究进展	153
第四章 厌氧氨氧化技术	90	第二节 电极生物膜反硝化脱氮技术	
第一节 厌氧氨氧化的发展	90	原理	155
一、厌氧氨氧化的提出	90	一、作用原理	155
二、厌氧氨氧化的实验室研究	92	二、技术特点	156
三、厌氧氨氧化的实际应用	96	三、反硝化菌菌相分析	156
第二节 厌氧氨氧化的基本原理	96	第三节 电极生物膜反硝化系统生物	
一、过程概述	96	模型	158
二、厌氧氨氧化作用机理	97	一、模型的开发	158
三、厌氧氨氧化化学计量关系	100	二、实验观察	161
四、技术特点	101	三、模型验证	161
第三节 厌氧氨氧化菌及其特性	102	第四节 电极生物膜反硝化工艺过程	
一、厌氧氨氧化菌系统发育特征	102	控制	162
二、厌氧氨氧化菌生理特征	103	一、模糊控制系统的组成原理	162
三、厌氧氨氧化菌种形态特征	107	二、模糊控制系统的基本思想	162
四、厌氧氨氧化菌的生态学特性	110	三、模糊控制系统的基本特点	163
五、厌氧氨氧化菌的富集培养及分离	112	第五节 电极生物膜反硝化技术的研究	
六、Anammox 菌的分子生物学检测	113	方向	164
第四节 影响因素与控制途径	127	参考文献	164
一、生物量	127	第七章 EM 脱氮技术	166
二、基质浓度	128	第一节 EM 在水处理中的研究	166
三、pH 值	129	一、EM 简介	166
四、温度	131	二、EM 在水处理中的研究现状	168
五、有机质浓度	132	三、EM 处理废水的特点	170
六、水力停留时间	132	四、EM 在脱氮方面的研究现状	170
七、固体停留时间	132	第二节 EM 脱氮原理	172
第五节 典型工艺的介绍	132	一、作用机理	172
一、SHARON-ANAMMOX 工艺	132	二、技术特点	172
二、CANON 工艺	137	三、动力学特性	173
三、OLAND 工艺	141	第三节 EM 生理学特性	173
参考文献	142	一、EM 的形态特征	173
第五章 好氧反氨化脱氮技术	146	二、EM 的生态学特性	175
第一节 好氧反氨化技术的提出	146	三、EM 的代谢特征	175
第二节 好氧反氨化技术机理研究	148	四、EM 的富集培养	177
一、生物膜好氧反氨化脱氮模式	148	第四节 影响因素与控制途径	177
二、好氧反氨化的化学计量关系	149	一、生物量	177
三、技术特点	150	二、基质浓度	177
第三节 好氧反氨化生物膜内细菌的原位		三、酸碱度	177
鉴定	150	四、温度	178

五、水力停留时间	178	五、固定化微生物反应器	191
六、重金属离子	178	六、固定化微生物技术的发展前景	192
第五节 EM 对废水脱氮效果研究		第二节 固定化微生物脱氮技术概述	193
实例 ^[11]	179	一、固定化微生物脱氮技术的研究	
一、试验设计	179	现状	193
二、EM 复壮	180	二、固定化微生物脱氮技术特点	194
三、试验启动	180	三、脱氮微生物固定化动力学	195
四、水力停留时间对脱氮效果的影响	181	四、脱氮微生物的固定化方法及载体	198
五、曝气强度对脱氮效果的影响	182	第三节 固定化微生物单级生物脱氮	199
六、EM 投加量对脱氮效果的影响	183	一、利用载体固定微生物脱氮	199
七、pH 值对脱氮效果的影响	184	二、利用颗粒污泥固定微生物脱氮	201
八、小结	184	三、碳源循环单级生物脱氮	201
参考文献	185	四、固定化微生物单级脱氮特性	202
第八章 固定化微生物脱氮技术	186	第四节 固定化微生物脱氮技术的研究方向	
第一节 固定化微生物废水处理技术	186	及其应用	204
一、固定化微生物技术及分类	186	一、固定化微生物脱氮技术的研究方向	204
二、微生物固定化机理	187	二、固定化微生物脱氮技术的应用	204
三、固定化微生物技术特性	189	参考文献	205
四、常用的固定化微生物载体	190		

第一章 概 论

第一节 生物中氮素循环

在自然生态系统中，氮素既是维持生态系统营养物质循环的重要元素之一，也是引起水质恶化、生物多样性降低和生态系统失衡的主要因素^[1]。为了控制氮素引起的污染，有必要也必须首先深入了解氮素的各种转化途径。

自然界氮素以分子氮和有机氮数量居多，大多生物不能直接加以利用，在微生物、植物和动物三者的协同作用下可将氮气、无机氮和有机氮互相转化，构成氮循环（nitrogen cycle）。其转化的一般途径如下^[2]。大气中的分子氮被根瘤菌固定后可供豆科植物利用，或被固氮菌和固氮蓝藻固定成氨，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。植物被动物食用后转化为动物蛋白。动、植物的尸体及人和动物的排泄物又被氨化细菌转化成氨，氨又被硝化细菌氧化成硝酸盐，又再次被植物吸收，周而复始。自然界中氮素循环的基本过程如图 1-1 所示。

氮素循环包括固氮作用、氨化作用、氨的同化作用、硝化作用、反硝化作用和异化硝酸盐还原作用。影响其循环过程的因素包括环境因素和人类活动因素，例如酸碱度、O₂、NH₃ 浓度、根草分泌物、季节变化、施肥施药状态等。

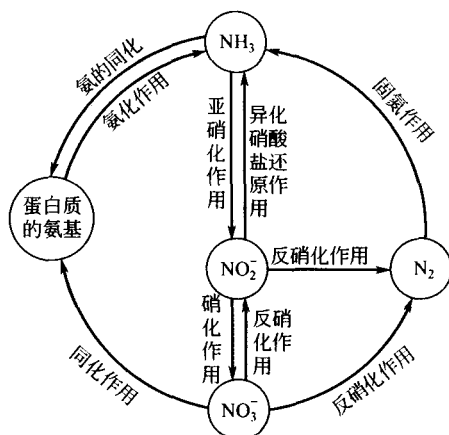
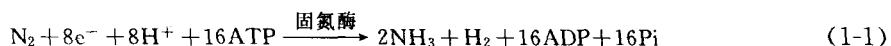


图 1-1 自然界中氮素循环的基本过程

一、固氮作用

（一）固氮酶

固氮作用（nitrogen fixation）是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。其基本反应式为：



在固氮酶的作用下，微生物固定 N₂ 合成 NH₃，其过程如图 1-2 所示。分子氮具有高能量叁键（N≡N），需要很大的能量才能打开，ATP 可以来自于光合磷酸化（如蓝细菌）或氧化磷酸化（如进行异养生长的固氮菌属）。在氧化磷酸化情况下，环境中的有机营养物会对固氮起限制作用。固氮酶催化固氮反应时需要能量和电子，不同固氮微生物平均计算：每还原 1mol 氮成为 2mol 氨，需要 24mol 的 ATP，其中 9mol ATP 提供 3 对电子用于还原作用，15mol ATP 用于催化反应。

如图 1-3 所示为固氮酶复合物。图中铁蛋白含有 2 个亚基和 4 个铁原子，在光合作用或者有机物氧化过程中产生铁氧化还原蛋白，铁蛋白从铁氧化还原蛋白中获得电子，并将其传

递给固氮酶。在电子传递链中，每一步只传递 2 个电子，要连续三次电子传递才能满足需要。固氮酶是铁蛋白的四聚体，并有 1 个铁钼辅助因子吸附在固氮酶的中心，每个中心含有 2 个钼原子。

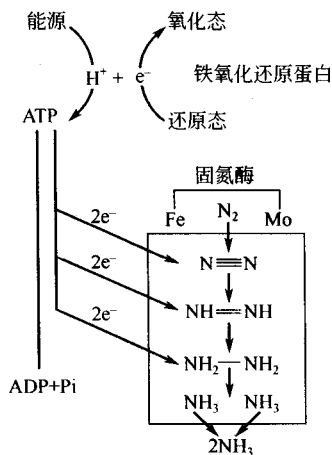


图 1-2 固氮酶作用示意^[3]

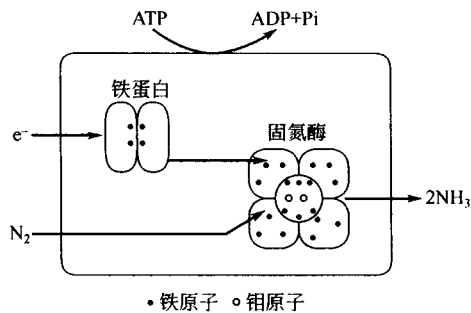


图 1-3 固氮酶复合物示意^[3]

(二) 固氮微生物

固氮微生物按生长方式可分为自生型和共生型；按生理生化特性分为好氧型和厌氧型、自养型和异养型等。

在陆地环境中，与土壤自生固氮的速率相比，共生固氮微生物的速率要高 2~3 个数量级。例如根瘤菌与苜蓿共生每年可固定 N_2 30g/m² 以上，而自生固氮菌每年可固定的 N_2 量为 0.05~0.25g/m²。尽管自生固氮微生物在土壤中固定 N_2 的速率相对来说比较低，但是由于这些细菌在土壤中分布广泛，所以这些细菌固定 N_2 的量还是相当可观的。近年来人们发现某些放线菌 (*Actinomycetes*) 也会固氮，有些是自生固氮菌，有些是与植物共生固氮。随着研究的不断深入，人们发现了越来越多的自生固氮微生物，具体包括固氮菌属 (*Azotobacter*)、拜叶林克菌属 (*Beijerinckia*)、着色菌属 (*Chromatium*)、红假单胞菌属 (*Rhodopseudomonas*)、红螺菌属 (*Rhodospirillum*)、红微菌属 (*Rhodomicrobium*)、绿假单胞菌 (*Chloropseudomonas*)、绿菌属 (*Chlorobium*)、脱硫弧菌属 (*Desulfovibrio*)、脱硫肠状菌属 (*Desulfotomaculum*)、克雷伯菌属 (*Klebsiella*)、芽孢杆菌属 (*Bacillus*)、梭状芽孢杆菌属 (*Clostridium*)、固氮螺菌属、假单胞菌属 (*Pseudomonas*)、弧菌属 (*Vibrio*)、硫杆菌属 (*Thiobacillus*) 和甲烷芽孢杆菌属 (*Methanobacterium*) 等。

在水环境中，蓝细菌 (*Crynobacteria*) 是最重要的固氮菌，如鱼腥藻 (*Anabaena*)、念珠藻 (*Nostoc*) 等。蓝细菌固定 N_2 的速率比土壤中自生固氮菌固氮速率高出 1~2 个数量级，蓝细菌每年固氮速率大约为 2.2g/m³。在海洋和淡水环境中，均存在能固氮的蓝细菌，某些蓝细菌能与其他微生物形成互惠共生关系，如地衣等；还有一些固氮蓝细菌能与植物建立互惠共生关系，也有一些固氮细菌为自生固氮菌，有些不能形成异形细胞的蓝细菌也会固氮。

好氧型固氮微生物利用各种糖、醇、有机酸为碳源，分子氮 N_2 为氮源，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。该种类微生物在含糖培养基中形成荚膜和黏液层，菌落光滑、黏液状、细胞大，杆状或卵圆形，有鞭毛，革兰阴性

反应,适于中性和偏碱性环境中生长, $\text{pH} < 6$ 时不生长。具体有根瘤菌 (*Rhizobiaceae*)、圆褐固氮菌 (*Azotobacter chroococcum*)、黄色固氮菌、拜叶林克菌属 (*Beijerinckia*) 和万氏固氮菌 (*Azotobacter vinelandii*) 等。

厌氧型固氮微生物通过发酵碳水化合物至丙酮酸,由丙酮酸磷酸解过程中合成 ATP 提供固氮所需。例如光合细菌中的红螺菌属 (*Rhodospirillum*)、小着色菌 (*Chromatium minus*) 及绿菌属 (*Chlorobium*) 等。

二、氨化作用

活体中的有机物和无生命有机物分子上的氮原子通常以还原态存在,即以氨基形式存在。有机氮化合物在氨化微生物的脱氨基作用下产生氨,即把有机物上的 N 转化成 NH_3 ,称为氨化作用 (ammonification)。脱氨的方式有:氧化脱氨、还原脱氨、水解脱氨及减饱和脱氨 (见图 1-4)。

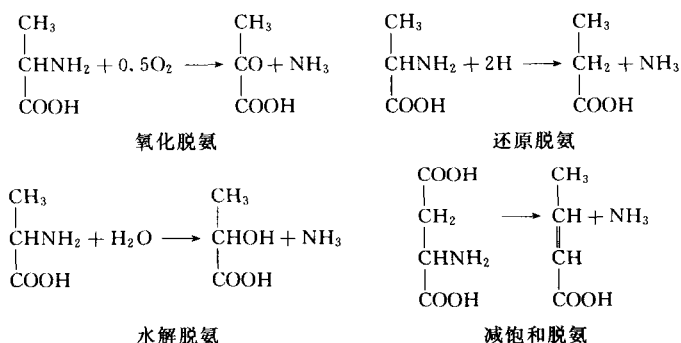


图 1-4 不同脱氨方式^[1,2]

氨化作用无论在好氧还是厌氧条件下,中性、碱性还是酸性环境中都能进行,只是作用的微生物种类不同、作用的强弱不一。例如,荧光假单胞菌 (*Pseudomonas fluorescens*)、灵杆菌和变形杆菌等兼性细菌,巨大芽孢杆菌 (*Bacillus megaterium*)、枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*)、肠膜芽孢杆菌、蜡状芽孢杆菌 (*Bacillus cereus*) 等好氧细菌,腐败芽孢杆菌 (*Bacillus septicus*) 等厌氧菌都有不同的蛋白质分解能力;细菌中的芽孢杆菌属 (*Bacillus*)、核菌属、分枝杆菌属、假单胞菌属 (*Pseudomonas*)、节杆菌属等,真菌中的曲霉 (*Aspergillus*)、青霉 (*Penicillium*)、镰刀霉 (*Fusarium*) 等,放线菌中的链霉菌属都能分解核酸;分解尿素的微生物有脲芽孢八叠球菌 (*Sporosarcina ureae*)、巴斯德芽孢杆菌 (*Bacillus pasteurianus*) 等。

氨化反应速度极快,在一般的生物处理设备中均能完成,但当环境中存在一定浓度的酚,或木质素-蛋白质复合物时,会阻滞氨化作用的进行。

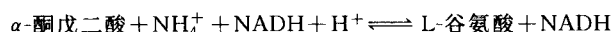
在酸性或中性的有水环境中, NH_3 是以 NH_4^+ 的形式存在的;碱性环境中氨化作用所产生的部分 NH_3 将释放到大气中去,从而成为生物无法利用的氮。在大气生物圈中的 NH_3 和其他形式的氮很容易发生化学和光化学转化,经沉淀,这些含氮化合物又重新回到岩石和水圈中。

三、氮的同化作用

在自然界中,无机氮必须同化为有机氮才能被植物吸收,实现这个过程有四种途径:无

机氮同化、初级氮同化、光呼吸氮的重新同化和循环 NH_4^+ 同化。以上四种转化途径中，无机氮、初级氮等在转化为有机氮之前都要被还原成 NH_4^+ ，归根结底还是氮被合成细胞物质，该过程称为氮的同化作用 (ammonia assimilation)。

微生物细胞中吸收氮的分子主要有 α -酮戊二酸、谷氨酸、丙酮酸、延胡索酸等，同化后生成谷氨酸、谷氨酰胺、丙氨酸、天冬氨酸等。以 α -酮戊二酸为例，谷氨酸脱氢酶催化如下同化反应：



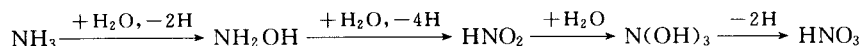
同化作用的产物又可作为氨基供体，通过转氨基作用合成其他氨基酸。

在植物体中，与氮素同化有关的酶主要包括谷氨酰胺合成酶 (glutamine synthetase, GS)、谷氨酸合酶 (glutamate synthase, GOGAT)、谷氨酸脱氢酶 (glutamate dehydrogenase, GDH)、天冬氨酸转氨酶 (ASPART) 以及天冬酰胺合成酶 (AS)。其中由 GS 与 GOGAT 构成的谷氨酸合酶 (GOGAT) 循环是植物氮素同化的主要途径，GS 催化谷氨酸和 NH_3 在 ATP 供能下生成谷氨酰胺；GOGAT 催化谷氨酰胺和 α -酮戊二酸之间的氨基转移，生成谷氨酸。

不同的氮浓度对氮素同化酶表达的影响会因植物种类、组织器官、环境的差异以及氮源的不同而有所差别。

四、硝化作用

在有氧条件下，氨经氨氧化菌和亚硝酸氧化菌的先后作用下转化为硝酸，称为硝化作用 (nitrification)。其过程分两步进行：氨氧化菌将氨氧化成亚硝酸，亚硝酸氧化菌将亚硝酸氧化成硝酸。其基本过程表示为：



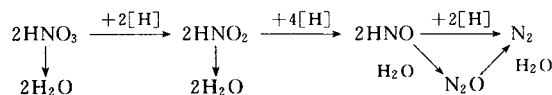
根据参与作用的微生物不同，可以分为自养型硝化作用和异养型硝化作用。

参与硝化作用的亚硝酸菌和硝酸菌都是好氧菌，因此硝化过程是一个绝对需氧的过程。亚硝酸菌为革兰阴性菌，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，种类包括亚硝酸单胞菌属 (*Nitrosomonas*)、亚硝酸球菌属 (*Nitrosococcus*)、亚硝酸螺菌属 (*Nitrosospira*)、亚硝酸叶菌属 (*Nitrosolobus*) 和亚硝酸弧菌 (*Nitrosovibrio*) 等。至今，所有内陆发现的亚硝酸菌都属于蛋白菌 (*Proteobacteria*) 的 β 亚纲，海洋中发现的属于蛋白菌的 β 和 γ 亚纲。硝酸菌在琼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，种类有硝酸杆菌属 (*Nitrobacter*)、硝化球菌属 (*Nitrococcus*) 等。

硝化过程在土壤中是极为重要的，因为由 NH_4^+ 转化为 NO_3^- 的过程是由正电荷离子变成负电荷离子的过程，正电荷离子比较容易被土壤中带负电荷的黏土颗粒结合，而带负电荷离子能在土壤水中自由迁移，所以硝化过程可以被看作土壤中氮素的一种流失过程。

五、反硝化作用

反硝化作用 (denitrification) 是指微生物将硝酸氮还原为气态氮。在自然界中，反硝化作用是氮素重新返回大气的主要途径，土壤、水体和污水生物处理构筑物中的硝酸盐在缺氧条件下，总会发生反硝化作用。

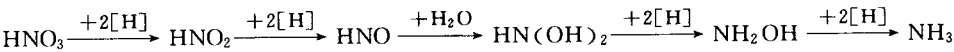


硝酸氮向气态氮的转化主要通过反硝化菌在厌氧条件下进行。反硝化菌主要有施氏假单胞菌 (*Pseudomonas stutzeri*)、脱氮假单胞菌 (*Ps. denitrificans*)、荧光假单胞菌 (*Ps. fluorescens*)、色杆菌属的紫色杆菌 (*Chromobacterium violaceum*)、脱氮色杆菌 (*Chrom. denitrificans*) 等。在土壤中, 产碱杆菌 (*Alcaligenes*)、固氮螺菌 (*Azotobacter*)、根瘤菌 (*Bhizobium*)、红假单胞菌和丙酸杆菌在某些条件下也会进行反硝化反应。通常情况下, 在反硝化过程中形成含有各种氧化氮和 N_2 的混合物, 其比例取决于反硝化细菌的种类和环境条件; 如果环境中 pH 值越低, 那么形成的氧化氮比例越高。

反硝化作用通常发生在厌氧条件或氧气浓度较低条件下。在有氧情况下, 该作用出现在缺氧的微环境中。反硝化作用通常出现在静水中, 而在流动的溪流和河水中则较少出现。

六、异化硝酸盐还原作用

在无氧条件下, 微生物利用 NO_3^- 作为最终电子受体, 通过生成羟胺途径将其还原成氨, 称为异化硝酸盐还原作用 (dissimilatory nitrate reduction)。



大多数细菌、放线菌和真菌都能利用硝酸氮为营养, 在硝酸还原酶的作用下将硝酸还原为氨, 进而合成氨基酸、蛋白质和其他含氮有机物。在这个过程中, 硝酸被转化成各种还原性产物, 有许多酶包括硝酸还原酶和亚硝酸还原酶参与了这一过程的反应, 形成的 NH_3 随后便组入生物体中的氨基酸上。由于异化硝酸还原酶不会被氨抑制, 所以分泌的氨离子可以达到相当高的浓度。

能进行异化硝酸盐还原作用的微生物主要有兼性厌氧细菌, 如产碱杆菌 (*Alcaligenes*)、大肠杆菌 (*Escherichia coli*)、气单胞菌 (*Aeromonas*)、肠杆菌 (*Enterbacter*)、芽孢杆菌 (*Bacillus*)、黄杆菌 (*Flavobacterium*)、诺卡菌 (*Nocardia*)、螺旋菌 (*Spirillum*)、葡萄球菌 (*Stephylococcus*) 和弧菌 (*Vibriocomma*) 等。这些微生物不产生 N_2 , 所以不发生反硝化反应。在自然界中, 异化硝酸盐还原作用常发生于电子受体贫乏的缺氧环境中, 尤其在死水、污泥厂和某些沉积泥中起着重要的作用。

第二节 水体中的氮素

一、水体中氮素的来源

水体中的氮素主要有以下来源: 大气干湿氮沉降、农田土壤流失、降雨径流、点源及其

表 1-1 氮素直接进入水体的方式^[4]

氮素的来源	进入水体的方式	氮素的来源	进入水体的方式
污水厂出水	直接排放和灌溉	船舶等交通工具	直接排放
工业生产	污水排放、进入地下水或通过降水	非市区径流	直接排放
未经处理污水	直接排放	化石燃料	降水、风或重力沉降
火山活动	降水、风和重力沉降	天然固氮作用	就地
农业施肥	地表径流和地下水运动	土壤和地壳的变动	风或重力沉降
动物废弃物	挥发、降水、地表径流和地下水运动	垃圾渗滤液	地下水运动
动植物残体腐败	地表径流和地下水运动	化粪池浸滤液	地下水运动
污水处理厂污泥	直接废弃或农用		

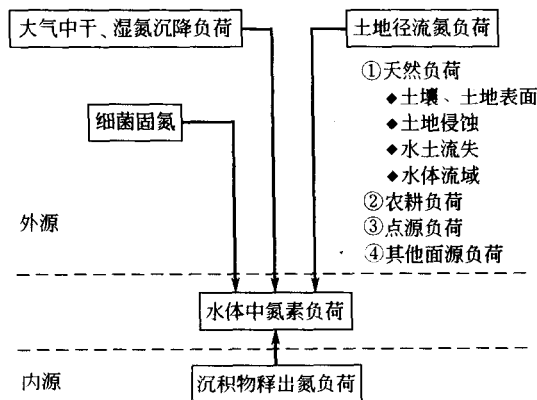


图 1-5 水体氮素营养来源^[4]

较点源污染严重，分别占 77.02% 和 22.98%。氮素点污染源中又以生活污水所占比重最大，每年入湖 1026.7t，占入库氮素量的 13.05%。氮素面污染源中大气干湿氮沉降和农田氮肥流失分列一、二位，分别为 2759.5t/a 和 2550.0t/a。

表 1-2 1987~1988 年进入太湖的氮素量^[5]

氮素输送方式		氮素来源	氮素量(以 TN 形式表示)	
			数量/(t/a)	所占比例/%
点源	间接	沿湖城乡居民	1026.7	13.05
		牲畜和家禽	363.0	4.62
		工厂和矿山	97.2	1.24
	直接	沿湖疗养院和宾馆	26.27	0.33
		国内外游客	59.0	0.75
		水上来往船只	21.9	0.28
		围网养鱼投放	212.9	2.71
小计		1807.0	22.98	
面源	间接	水田	2550.0	32.42
		旱地	169.6	2.16
		山林园地	141.7	1.80
		市镇地	16.1	0.20
	直接	降水	2759.5	35.09
		降尘	420.9	5.35
	小计		6057.8	77.02
入湖总计			7864.80	100

与之对照的是，美国旧金山海湾盆地的调查结果显示，城市污水、工业废水和畜禽养殖场污水是水体氮素污染物的主要来源，分别占水体氮素污染来源总量的 49.0%、30.0% 和 11.1%。

下面对水体中主要的几种氮素污染源加以介绍。

(一) 点污染源

1. 生活污水

生活污水中氮素的含量一般与人们的生活习惯、膳食结构等有关，同时也会由于地区和季节的不同而有所差异。例如，美国的生活污水平均含氮量为 3kg/(人·a)，日本的生活污

水平均含氮量为 4.5kg/(人·a) 左右，而我国的生活污水含氮量为 3.3kg/(人·a) 左右。一般来说，在新鲜的生活污水中，有机氮和无机氮的比例约为 6：4，典型的生活污水中含氮素情况见表 1-3。

表 1-3 典型生活污水中氮素浓度值^[6] 单位：mg/L

氮素指标	高	中	低	氮素指标	高	中	低
总氮(TN)	85	40	20	亚硝酸盐	0	0	0
有机氮	35	15	8	硝酸盐	0	0	0
游离氨	50	25	12				

表 1-4 列举了我国几座城市的城市污水中氮素营养物质的含量。

表 1-4 我国几座城市污水中氮素的含量^[6] 单位：mg/L

城市名	北京市	上海市	天津市	南京市	武汉市	西安市	成都市	哈尔滨市
总氮	26.7~55.4	93	50	33	28.7~47.5	36	43.4	63~67
氨氮	22~48	—	29	—	25.2~40.3	3.7~4.8	—	25~30

2. 工业废水

煤加压气化工业、焦化工业、氮肥工业等都排放含大量氮素的废水。其中的氮素可以分为有机氮（含氮化合物、多肽、氨基酸和尿素等）和无机氮（如氨氮、亚硝酸氮和硝酸氮等）。表 1-5 所列为几种工业废水中氮素营养物的含量。

表 1-5 工业废水中氮素营养物的含量^[7] 单位：mg/L

工业废水	总氮(TN)	氨氮(NH ₃ -N)	工业废水	总氮(TN)	氨氮(NH ₃ -N)
洗毛废水	584~997	120~640	化工废水	30~76	28~56
含酚废水	140~180	2~10	造纸废水	20~22	4~8
制革废水	30~37	16~20			

(二) 面污染源

1. 农田土壤流失

农田所施肥料中的氮素一般不可能被充分利用，有研究表明，水田的氮肥利用率一般仅为 20%~30%、旱地为 40%~60%。同时也显示，耕作对土壤氮素损耗也有影响，越是耕作，随水土流失而损耗土壤氮物质越多。氮素通过淋洗、地表流失、土壤残留、直接挥发和反硝化反应过程等途径，以不同的形态流失到环境中去，有的入大气后又随降水进入水体。Loeher 在研究比较了非点源污染的一些资料后，得出了表 1-6 所列的各种类型区域地表径流的有关总氮等的特征值。

表 1-6 非点源地表径流浓度和面积输出速率

土地使用情况或者作物生长		总氮(TN)	硝酸氮(NO ₃ ⁻ -N)
普通汇水区	浓度/(mg/L)	0.1~19.0	0.03~18.0(1.5~9.0)
	面积输出速率/[kg/(ha·a)]	0.9~37.0(12.3~16.8)	0.2~35.0
以农业为主	浓度/(mg/L)	1.0~33.0(4~8)	0.3~3.7
	面积输出速率/[kg/(ha·a)]	0.1~178(10~20)	0.3~8.1
以森林为主	浓度/(mg/L)	10.0~18.0	0.1~1.3
	面积输出速率/[kg/(ha·a)]	1.4~33(8~10)	1.0~6.3
城市住宅区	浓度/(mg/L)	0.2~9.0(2.0~3.0)	—
	面积输出速率/[kg/(ha·a)]	6.0~10.0	0.2~13.0

续表

土地使用情况或者作物生长		总氮(TN)	硝酸氮(NO ₃ ⁻ -N)
牧场	浓度/(mg/L)	1.7~3.3	0.4~0.9
	面积输出速率/[kg/(ha·a)]	1.1~5.3	0.2~0.7
苜蓿地	浓度/(mg/L)	0.8~2.8	0.2~2.8
	面积输出速率/[kg/(ha·a)]	2.0~5.0	0.2
玉米地	浓度/(mg/L)	7.0~37	2.3
	面积输出速率/[kg/(ha·a)]	0.7~53	—
小麦、燕麦地	浓度/(mg/L)	0.8~15	—
	面积输出速率/[kg/(ha·a)]	0.6~14	—
葡萄园	浓度/(mg/L)	—	—
	面积输出速率/[kg/(ha·a)]	38~67	—
果园	浓度/(mg/L)	5~11	—
	面积输出速率/[kg/(ha·a)]	0.0~260	—

2. 大气干湿氮沉降

各类氮化合物以多种化学形式存在，并在一定条件下互相转化，它们在降雨期随降水下降至地面再经地表径流进入水体。对于向自然界释放氮类化合物及其迁移转化规律，近年来欧美诸国进行了大量研究，英国还原性氮沉降和氧化性氮沉降的数量资料见表 1-7。

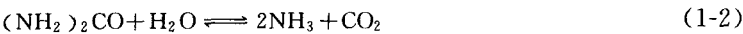
表 1-7 英国还原性氮沉降物和氧化性氮沉降物^[4]

序 号	沉 降 物 类 别	数 量 及 来 源
1	NH ₃ 排放量	391×10 ³ t/a(引自 Asman,1992 年资料) 其中:牛 59%,羊 10%,禽类 7%,肥料 14%
2	NO _x 排放量	846×10 ³ t/a 其中:畜禽养殖场 350×10 ³ t/a,电厂 425×10 ³ t/a,汽车尾气 71×10 ³ t/a
3	N ₂ O	75%来自土地施肥及尼龙生产
4	NO ₃ ⁻ 、NH ₄ ⁺ 的湿沉降	分别为 108×10 ³ t/a 和 131×10 ³ t/a
5	NO 干沉降	100×10 ³ t/a
6	NH ₃ + 干沉降	100×10 ³ t/a
总还原性氮(NH ₃ + NH ₄ ⁺)		231×10 ³ t/a
总氧化性氮沉降		223×10 ³ t/a

二、水体中氮素的形态及特性

(一) 水体中氮素的形态

氮在水体中的主要存在形式有分子态氮、有机态氮和无机态氮。无机态氮包括氨态氮、亚硝态氮和硝态氮以及硫化物和氰化物，有机氮有尿素、氨基酸、蛋白质、核酸、尿酸、脂肪酸、有机碱、氨基糖等含氮有机物。可溶性有机氮主要以尿素和蛋白质形式存在，在好氧或厌氧的条件下可以通过氨化等作用转化为氨氮。例如蛋白质首先在蛋白分解菌的作用下水解成氨基酸再转化为氨氮，尿素通过下列水解反应使有机氮变成氨氮：



在天然水体中，从含氮有机物的生物化学净化过程（见图 1-6）可以看出其氮化物存在的种类和基本形态。

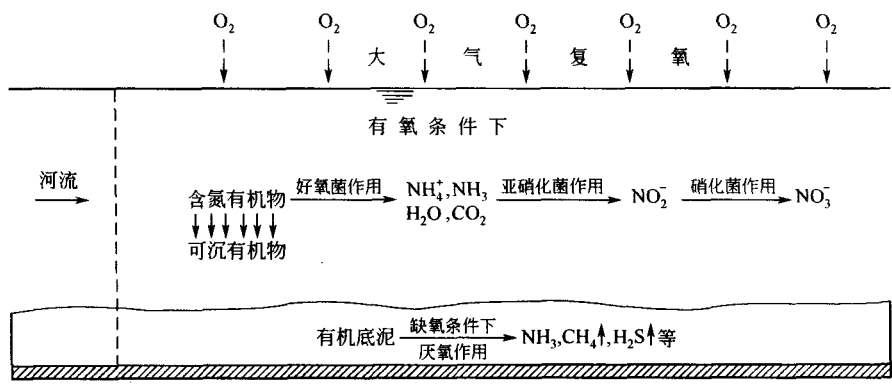


图 1-6 天然水体中含氮有机物的生物化学净化示意^[1]

废水中氮存在的形态有四种，在一定条件下各种形式的氮可以相互转化。在未处理的原废水中，有机态氮和氨氮是氮的主要存在形式；经二级生化处理后出水中氨氮和硝态氮是氮的主要存在形式^[8]。

- ① 有机氮 (N) $(C_2H_5)_xNH_y$ 、 $H_2NC_2H_4NH_2$ 、 $N(C_2H_5OH)_3$ 、谷氨酸、蛋氨酸等。
- ② 有机氨氮 (R_4H^+-N) $R_4H^+ \cdot Cl^-$ 、 $R_4H^+ \cdot SO_4^-$ (如十二烷基氯化铵、萨帕明 MS、十二烷基二甲基甜菜碱) 等。
- ③ 氨氮 (NH_4^+-N) ，实际上是无机氨氮 $(NH_4)_2CO_3$ 、 NH_4Cl 、 NH_3 等。
- ④ 亚硝酸盐氮 (NO_2^--N) 、硝酸盐氮 (NO_3^--N) 。

在生活污水中，有机氮占 40%~60%、 NH_4^+-N 占 50%~60%、 NO_2^--N 和 NO_3^--N 占 0~5%。

(二) 水体中氮素的特性

水体中的氮化物分为无机氮化物和有机氮化物，又以不同形态存在。为有效的控制氮素污染，有必要分析了解水体中含氮化合物的理化性质、反应性及毒理学特性等，部分氮素特性具体见表 1-8。

表 1-8 部分含氮化合物的特性一览表^[9,10]

名 称		外观和性状	相对 密度	沸点 /℃	熔点 /℃	水中溶解度 /(mL/100mL)	毒理学资料
无机 氮 化 物	NH ₃	无色气体	0.6386	－33.43	－77.71	极易溶解	有刺激性
	N ₂ O	有微弱甜味的气体	1.83	－88.46		微溶	具有麻醉作用
	NO	无色压缩气体		－151.8	－163.6	7.4	易转化成刺激性气体， 易氧化血红蛋白
	NO ₂	浅红棕色气体或黄色气体	1.45	21.2	－9.3	反应	有刺激性，致突变及生 殖毒性
	HNO ₂	—	—	—	—	易溶	亚硝酸盐容易引起中毒
	HNO ₃	无色至黄色液体	1.4	121	－41.6	混溶	硝酸蒸气易形成二氧化 氮中毒
	叠氮类 化合物	—	—	—	—	部分溶于水	叠氮酸和叠氮酸钠属 剧毒