

金属离子对厌氧氨氧化反应器脱氮性能的影响

Effect of Metal Ions on the Nitrogen Removal Properties of the Anaerobic Ammonia Oxidation Reactor

李津青 王群

Jinqing Li Qun Wang

河南沃克曼建设工程有限公司 中国·河南 郑州 450000

Henan Workman Construction Engineering Co., Ltd., Zhengzhou, Henan, 450000, China

摘要: 论文主要总结了铁、铜、锌 3 种金属离子对厌氧氨氧化反应器脱氮性能的影响, 阐述了金属离子与厌氧氨氧化菌之间的作用机理, 并对未来的研究方向进行了展望。

Abstract: The paper mainly summarizes the influence of three metal ions of iron, copper and zinc on the nitrogen removal performance of anaerobic ammonia oxide reactor, expounds the action mechanism between metal ions and anaerobic ammonia oxide bacteria, and prospects the future research direction.

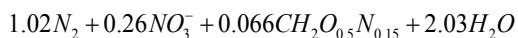
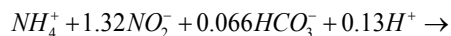
关键词: 厌氧氨氧化菌; 金属离子; 作用机理

Keywords: anaerobic ammoniaoxidation bacteria; metal ions; reaction mechanism

DOI: 10.12346/etr.v3i10.4421

1 引言

厌氧氨氧化 (Anaerobic Ammonium Oxidation, ANAMMOX) 技术是 1990 年提出的一种新型脱氮工艺, 作为一种新型的生物脱氮技术, 厌氧氨氧化技术在处理低碳 / 氮 (C/N) 比的高氨氮 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) 废水方面有着广阔的应用前景, 与传统生物脱氮技术相比, 有无需外加有机碳源、节省运行能耗、减少温室气体排放等优势。Strous 等人根据化学计量和物料平衡估算厌氧氨氧化总的反应方程式为:



目前有关厌氧氨氧化的研究集中在控制底物浓度 (如游离氨、亚硝酸等) 和运行参数 (如 pH、温度、曝气量等) 上, 而污水中广泛存在的抑制剂如重金属对厌氧氨氧化的研究却比较少。因此, 研究金属离子对厌氧氨氧化反应器的影响, 以期优化厌氧氨氧化菌的营养条件, 对于实际工程的应用具有重要的意义。

2 厌氧氨氧化过程中重要的酶类

微生物的合成代谢和分解代谢过程必须在各种酶的参与下才能正常进行。参与厌氧氨氧化过程中主要的酶有: ①亚硝酸盐还原酶 (nitrite reductase, NIR): NIR 将亚硝酸盐还原为 NO/羟胺, 为进一步生成中间产物肼提供底物; ②联氨合成酶 (hydrazine synthase, HZS): 氨氮和 NO/羟胺在 HZS 作用下反应生成肼; ③羟氨 / 联氨氧化还原酶 (hydroxylamine/hydrazine oxidoreductase, HAO/HZO): HAO/HZO 是厌氧氨氧化过程中重要的酶, 它将中间产物肼氧化为氮气。

3 金属离子与厌氧氨氧化菌可能作用机理

低浓度的金属离子, 如铜、锌、钴、铁、锰、镍是微生物必不可少的微量元素, 是金属蛋白酶或者某些酶类重要的辅助因子。许多微生物可以摄取金属离子, 分三个阶段: 细胞外吸附阶段、跨膜转运阶段和细胞内积累阶段。吸附作

用在金属离子摄取过程中扮演着重要的角色，主要是因为胞外聚合层和细菌细胞膜表面含有氨基、羧基、羟基和磷酸官能团的结合位点。跨膜转运过程是主动的还是被动的取决于金属离子浓度和生物的生存能力。一旦金属离子进入细胞，就与核酸和酶活性位点发生相互作用，也可以破坏细胞膜的完整性，进而导致细胞死亡。

根据作用效果，金属离子对厌氧氨氧化菌的影响可分为3种：促进作用、无明显作用和抑制作用。促进作用：金属离子作为细胞色素或者酶的重要组成部分，参与微生物的代谢途径，也可能在某些氧化还原反应过程中起着电子载体的作用。无明显作用：金属离子浓度已达到厌氧氨氧化菌需要的最大浓度，不再是厌氧氨氧化菌生长繁殖的限制性因素，此时反应器处于高效能脱氮阶段；抑制作用：金属直接替代酶或者辅基中心的金属离子或者同酶蛋白分子结合，从而破坏了酶的结构和功能。

4 金属离子对厌氧氨氧化反应器脱氮性能的影响

4.1 亚铁离子和铁离子

铁元素是微生物必需的矿物营养元素之一，是电子传递链中铁硫蛋白的氧化还原中心，在电子传递体系中起至关重要的作用。张蕾等研究发现添加铁离子可以提高基质的传递能力，铁离子浓度为0.075mmol/L时， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的最大去除速率是对照组0.03mmol/L的1.8和1.6倍，细胞的生长量为对照组的1.36倍。李永峰等在研究二价铁离子对UASB反应器的厌氧发酵产氢中发现， Fe^{2+} 离子浓度从0增加至450mg/L时，产氢能力逐步提升，且当 Fe^{2+} 浓度为450mg/L时，获得最大产氢量。当 Fe^{2+} 浓度大于450mg/L时，产氢量有下降趋势^[1]。

4.2 铜离子

铜是废水中常见的重金属之一，微量的铜是有机体酶活性的辅助因子，能够刺激微生物的生长。同时铜离子作为亚硝酸盐还原酶的活性中心，基质中铜离子浓度的变化会影响到酶的活性。

朱莉等在32℃时通过序批试验和动力学模拟发现，当 Cu^{2+} 离子浓度小于1mg/L时，对厌氧氨氧化菌有刺激作用，当 Cu^{2+} 离子浓度在1~10mg/L时，系统处于稳定状态；当 Cu^{2+} 浓度大于10mg/L对系统有抑制作用，且抑制作用与铜离子浓度呈正相关。最大氮去除速率在 Cu^{2+} 浓度为1mg/L时达到，是对照组0mg/L时的3倍^[2]。荣宏伟等研究发现，当 Cu^{2+} 浓度大于5mg/L， Zn^{2+} 大于30mg/L时，对硝化过程

有明显的抑制作用；当 Cu^{2+} 浓度大于0.5mg/L，对反硝化有抑制作用，总氮去除率与浓度负相关^[1]。Yang等人对厌氧氨氧化系统进行研究发现，铜离子的抑制机理与锌、镍和钙等金属不同，它可以破坏细胞膜，导致细胞裂解，从而抑制Anammox活性。不仅如此，细胞裂解也会增加pH和游离氨的抑制作用。当铜离子浓度在5mg/L时，Anammox细胞开始裂解，短期内厌氧氨氧化活性即可下降94%。

4.3 锌离子

锌是一种常见的重金属离子，参与食物链循环过程，可在生物体内积累，进而破坏生物体的正常生理代谢活动，存在于工业废水、垃圾渗滤液和养殖废水中。同时锌是各种金属蛋白酶、Cu(Zn)-超氧化物歧化酶、碳酸酶、醇脱氢酶等的辅助因子。Feng等用厌氧/好养生物膜反应器处理城市污水研究重金属离子（锌、铁、铅和铬）对反应器性能的影响，发现重金属主要影响硝化和反硝化过程。陈国炜等在室温25℃，pH在7.0左右时通过序批试验发现锌的质量浓度只有超过5mg/L时，才能使污泥产量降低，当 Zn^{2+} 的质量浓度等于或低于5mg/L时，它反而轻微促进微生物的生长速率和COD的去除速率^[3]。

锌作为微生物生长所需的微量元素之一，在厌氧氨氧化菌的生长过程中发挥着重要作用，当浓度合适时，会促进反应器的脱氮效果，这是由于锌能够与AOB中氨单加氧酶（一种重要的氨氧化酶，每摩尔酶量包含0.5~2.6摩尔锌）的活性位点结合，从而影响AOB的生长和代谢活性。

5 其他金属离子的影响

其他金属离子像镍、铬、钴等金属离子对厌氧氨氧化菌的影响也有报道。Zhen Bi等人通过批量实验研究铬、银、汞、铅对厌氧氨氧化菌生物量的抑制作用，发现铬、银、汞的 IC_{50} 分别为 $11.16 \pm 0.42\text{mg/L}$ 、 $11.52 \pm 0.49\text{mg/L}$ 、 $60.35 \pm 2.47\text{mg/L}$ ，铅离子浓度在40mg/L时总氮去除率仅降低了7.19%，抑制作用大小 $\text{Cd} > \text{Ag} > \text{Hg} > \text{Pb}$ ，同时酶活性和血红素C浓度也受到抑制。在金属离子的暴露下，四种金属离子，铬汞对厌氧氨氧化菌存在持久性毒性，而银铅对厌氧氨氧化菌的毒性作用可以在移除两种金属离子96小时后得到恢复。Jetten等人研究重金属离子汞对厌氧氨氧化的抑制作用，认为0~1mmol/L的 HgCl_2 就会损害细胞而完全抑制厌氧氨氧化细菌的活性。

6 总结及展望

到目前为止，厌氧氨氧化菌的代谢机制已经日臻完善，

然而我们对于金属离子与厌氧氨氧化菌的作用机理却知之甚少,一个更好的机理阐述模型对厌氧氨氧化技术的大规模应用是亟需的。金属离子对厌氧氨氧化反应器的研究目前主要集中在金属离子浓度及单种金属离子对反应器性能的影响,而金属离子与厌氧氨氧化菌代谢过程具体联系几乎空白,除此之外金属离子同时存在时相互之间的影响这方面的研究比较少,且作用机理并不清楚。

论文阐述了金属离子与厌氧氨氧化菌反应的可能机理,总结了前人有关铁、铜和锌离子对厌氧氨氧化反应器影响的研究成果。厌氧氨氧化技术作为目前生物脱氮除磷最经济有效的方法,未来的研究建议从以下几个方面考虑:

①金属离子与厌氧氨氧化菌在基因水平、转录水平和蛋白质翻译水平的研究,从分子生物学的角度理解它们之间的

作用机理。

②金属离子之间是否存在相互作用(拮抗、协同作用等)也有待揭示,深入研究它们之间的作用机理及细胞生物毒性效应(单独毒性效应、联合毒性效应),可以为深入理解厌氧氨氧化机理提供理论参考。

参考文献

- [1] 李永峰,王艺璇,程国玲,等.二价铁离子对UASB反应器厌氧发酵产氢效能的影响[J].环境科学,2013,34(6):2290-2294.
- [2] 朱莉,李祥,黄勇,等.铜离子对厌氧氨氧化脱氮效能的影响[J].环境工程学报,2013,7(11):4361-4366.
- [3] 陈国伟,席鹏鸽,陈慧.Cu²⁺和Zn²⁺对活性污泥生长动力学的影响[J].合肥工业大学学报:自然科学版,2005,28(2):150-154.

(上接第73页)

5 地面三维激光扫描在峡谷地区测量中的优势

三维激光扫描仪是一种非接触式主动测量系统,可进行大面积高密度空间三维数据的采集。与近景摄影测量相比,具有点位测量精度高、采集空间点的密度大、速度快等特点。并且融合了激光反射强度和物体色彩等信息,为测量目标的识别分析提供了进一步的研究内容。生成的DLG线划地形图精度高、细节表现逼真丰富^[3]。

6 结语

基于目前三维激光扫描仪存在的不足之处,提出三维激光扫描仪发展的几点建议,供三维扫描仪生产厂家参考。

①免棱镜全站仪、GPS等高科技测绘设备都已经实现国产化,在不远的将来,三维激光扫描仪也应该朝国产化方向努力,同时降低价格。

②推出中文界面的处理软件,并做好与Autocad等传统绘图软件的接口。

③与RTK等其他测量仪器集成,实现类似“超站仪”

的功能。

④三维激光扫描仪与CCD相机高度集成,获得物体影像的同时和点云实时匹配,提高点云数据和影像的匹配精度和效率。

⑤提高激光对深色物体或小角度入射面的散射返回率,解决目前三维扫描仪在沼泽、泥滩等区域扫描半径过小的问题。

⑥目前三维扫描仪最大能够实现160×360扫描,如果发展为360×360球状扫描,则能够进一步拓宽三维扫描仪的使用领域。

参考文献

- [1] 毛房儒,王磊.三维激光扫描测量技术[J].宇航计测技术,2005,25(2):1-6.
- [2] 徐进军,张民伟.地面三维激光扫描仪:现状与发展[J].测绘通报,2007(1):5.
- [3] 刘宏.用三维激光成像技术调查高陡边坡岩体结构[J].中国地质灾害与防治学报,2006,17(4):38-41.