

不同有机碳源及 C/N 对生物滤池 净化效果的影响*

程海华^{1,2} 朱建新^{2①} 曲克明² 杨志强² 刘寿堂³ 孙德强³

(1. 上海海洋大学水产与生命学院 上海 201306; 2. 农业部海洋渔业可持续发展重点实验室
中国水产科学研究院黄海水产研究所 青岛 266071; 3. 海阳市黄海水产有限公司 海阳 265122)

摘要 利用生物滤池模拟装置,以实际养殖废水为处理对象,探讨了 4 种常见有机碳源(葡萄糖、乙醇、红糖和淀粉)及不同碳氮比对有机物去除、硝化反应和异养反硝化作用等生物滤池主要净化过程的影响。碳源初选结果显示,同种碳源下,当 C/N 从 0 升高至 6 过程中,生物滤池对 TAN(总氨氮)的去除率呈先升高后降低趋势;当 C/N 较小时,各组对 NO₂-N 的去除率差异性不显著(P>0.05),随着 C/N 继续升高,NO₂-N 去除率则显著降低(P<0.05);乙醇组除外,其他 3 组随着 C/N 升高,COD_{Mn} 去除率先迅速增大然后趋于稳定;各组 NO₃-N 和 TN 去除率呈先升高后降低趋势,且变化显著(P<0.05),当 C/N=4 时,分别达到最高值。碳源复选结果显示,在 C/N=4 条件下,分别添加有机碳源(乙醇、淀粉、红糖和葡萄糖)的 4 组对 TAN、NO₃-N、TN 和 COD_{Mn} 的去除率显著高于对照组(P<0.05);而对照组 NO₂-N 的去除率最高,达到 93.59%;添加乙醇,生物滤池对水体中 TAN、NO₂-N、NO₃-N 和 TN 的去除效果优于其他 3 种碳源。研究表明,当 C/N=4 时,乙醇作为外加碳源能很好地提高生物滤池的净化效率。

关键词 碳源;碳氮比;生物滤池;净化过程

中图分类号 X172 **文献标识码** A **文章编号** 2095-9869(2016)01-0127-08

生物滤池作为封闭循环水养殖系统水处理的核心单元,其工作原理是依靠载体间复杂的微生物生态系统,分解和利用养殖水体中的有机物和溶解态无机氮化物等污染物,从而达到净化目的。其主要反应过程可以分为有机物氧化、硝化反应和反硝化反应(陈江萍,2010¹);钱伟,2012²)。有机物氧化由异养微生物完成,有机碳源作为异养微生物的食物来源,可以为细胞合成提供物质基础,为其代谢活动提供所需的能量(张云等,2003)。硝化反应是将氨氮和亚硝酸盐氧化成硝酸盐的过程,主要是由一群自养型好氧微生物完成(刘瑞兰等,2005)。当循环水养殖水体中有机碳浓度

升高时,会对硝化反应产生抑制作用(Michaud *et al*, 2006)。然而,根据反硝化机理可知,

$$5C(\text{有机碳}) + 2H_2O + 4NO_3^- \rightarrow 2N_2 \uparrow + 4OH^- + 5CO_2 \uparrow$$
反硝化过程中需要消耗有机碳源,有机碳源的不足不利于反应的进行(许文峰等,2007)。因此,水体中有机碳含量会对净化过程产生重要影响。

当前,关于有机碳源在循环水养殖系统中的作用和分解转化规律等方面的研究越来越受到国内学者的重视,且主要集中在对生物膜培养过程的影响和对脱氮作用的影响等方面(钱伟等,2012;王威等,2013;刘伶俐

* 国家科技支撑计划课题节能环保型循环水养殖工程装备与关键技术研究(2011BAD13B04)和黄渤海区鱼类工厂化养殖技术集成与示范项目(2011BAD13B07)共同资助。程海华, E-mail: M130101022@163.com

① 通讯作者:朱建新,副研究员, E-mail: zhujx@ysfri.ac.cn

收稿日期:2015-03-26, 收修改稿日期:2015-05-04

1) 陈江萍. 海水循环水养殖系统中生物滤器污染物去除机理的初步研究. 青岛理工大学硕士研究生学位论文, 2010, 5-8
2) 钱伟. 生物强化反应器净化循环养殖废水的研究. 宁波大学硕士研究生学位论文, 2012, 1-9

等, 2013), 而关于有机碳源对生物滤池整个净化过程影响的研究则相对不足。一方面, 在实验室条件下, 主要采用人工配制养殖废水, 由于其与实际养殖废水存在差异, 不能直接和真实地反映影响效果; 另一方面, 养殖企业在应用这些碳源时, 使用成本是重要的考虑因素。因此, 筛选出价格低、效果好的有机碳源非常重要。

本研究以半滑舌鳎(*Cynoglossus semilaevis*)循环水养殖废水为处理对象, 选择4种生活中常见的有机碳源——葡萄糖、乙醇、可溶性淀粉和红糖作为外加碳源。分别通过碳源初选和复选研究, 探究每种碳源及不同碳氮比下, 挂膜成熟的生物滤池对养殖废水净化效果的差异性。从4种碳源中选出最佳碳源及C/N, 并探讨净化过程中的污染物去除机理, 为选择出高效且经济的外加碳源, 为进一步提高生物滤池净水效率和完善循环水高效养殖技术提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与装置

1.1.1 生物填料 本研究选取爆炸棉(图1)作为生物挂膜用的滤料, PU 材质, 密度为 0.024 g/cm^3 , 比表面积为 $350 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 。



图1 生物滤料
Fig.1 Biological filters

1.1.2 实验装置 实验采用的循环水生物滤池模拟装置, 主要由生物滤器和蓄水箱两部分组成。生物滤器制成材料采用亚克力有机玻璃管, 其内径为 140 mm , 管柱高度为 600 mm , 滤器两端都有穿孔板布水, 其进水端和排水端都有水阀可以控制水流速率, 整个实验过程中, 每个滤器内水力停留时间(HRT)为 $23\text{--}25 \text{ s}$ 。另外, 通过调节曝气机气阀, 使滤器中气水比(单位

时间曝气量与进水量的体积比值)达到 $5:1$ (赵倩, 2013)¹⁾。蓄水箱采用白色圆柱塑料水箱, 其有效容积为 200 L , 水箱里有浸没式水泵, 控温加热棒和曝气气石; 生物滤器与蓄水箱之间采用 $\text{Ø}25 \text{ mm}$ 的塑料软管连接。实验共有5套互相独立的系统, 每套系统包括3个平行的生物滤器, 生物滤器间采用内径为 20 mm 的PVC管连接, 每组装置见图2。

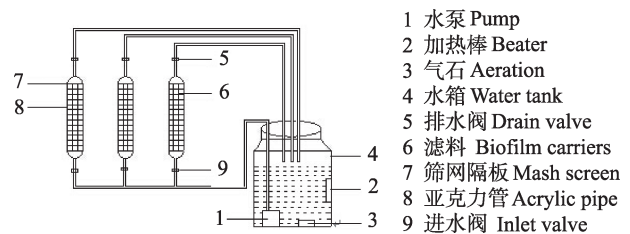


图2 实验装置

Fig.2 Scheme of the experimental device

1.2 方 法

1.2.1 实验用水 实验用水取自山东烟台市海阳黄海水产有限公司半滑舌鳎成鱼循环水养殖车间, 实验开始时间为2014年6月22日。取水时间为早上投饵后 30 min , 水质参数 pH 为 $7.8\text{--}8.2$, DO 为 $5.5\text{--}7.5 \text{ mg/L}$, 盐度为 $29.4\text{--}29.7$ 。

1.2.2 生物膜培养 生物膜培养采用预培养法, 实验前 42 d , 往每个实验组的蓄水箱加入养殖废水 200 L , 并添加 50 mg/L 微生态净水剂(富含硝化细菌、乳酸菌、芽孢杆菌、光合菌群、放线菌群和酵母菌等益生菌, 有益菌含量大于 $2 \times 10^{10} \text{ CFU/g}$)作为挂膜菌种(王威等, 2013; 赵倩等, 2012)。另外, 为了提高生物膜培养速度, 再添加 20 mg/L 氯化铵, 20 mg/L 葡萄糖作为生物膜培养的补充氮源和碳源。每 7 d 换水1次, 换水后重新按比例添加微生态制剂、氯化铵和葡萄糖, 并定期检测水中氨氮和亚硝态氮浓度, 直至亚硝态氮浓度降低且达到稳定状态时, 表明生物膜成熟。挂膜期间系统运行参数 pH 为 $7.5\text{--}8.0$, 温度为 $26.5\text{--}28.0^\circ\text{C}$, $\text{DO} > 6 \text{ mg/L}$ 。

1.2.3 碳源初选 生物膜成熟后, 排干预培养用水, 从养殖池回水管中取 0.5 m^3 养殖废水, 平均加入5套实验装置中, 测量初始 $\text{C}(\text{TOC})/\text{N}(\text{TN})$ 。结果测得实验所用养殖废水中 C/N 很小, 为 $0.26\text{--}0.32$ 。因此, 将不添加碳源的实验组设为对照组, 其他4组按照 C/N 为 $1、2、4、6$ 加入碳源。启动系统, 系统运行温度为 $26\text{--}27.5^\circ\text{C}$, DO 为 $5.5\text{--}6.5 \text{ mg/L}$, pH 为

1) 赵倩. 水质调控对生物滤器生物膜培养的影响研究. 中国海洋大学硕士研究生学位论文, 2013, 44-52

7.0~8.5。实验期间, 每天 08:00 取样, 测量 COD_{Mn} 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、TAN, 另外, 测 72 h 时的 TN。碳源实验顺序为葡萄糖、乙醇、红糖和可溶性淀粉, 每种碳源实验周期为 3 d, 1 种碳源实验结束后, 立即排完系统里的水, 重新加入养殖水, 运行 5 d 作为恢复期, 然后开始下 1 个碳源实验。通过碳源初选实验, 比较 4 种碳源在不同 C/N 条件下对 COD_{Mn} 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、TAN 和 TN 的去除率, 并以较高的 TN 去除率为优选指标, 筛选出实验条件下每种碳源的最佳 C/N。

1.2.4 碳源复选 碳源复选实验方法与初选实验基本相同, 从 5 套实验系统中随机选取 1 套设置为对照组(不添加碳源), 其他 4 套分别添加通过初选实验获得的 4 种实验碳源的最佳 C/N(4:1)实验组(其中葡萄糖为 57.2 mg/L, 红糖为 52.4 mg/L, 可溶性淀粉为 50.1 mg/L, 乙醇为 53.4 $\mu\text{l/L}$), 目的是比较在同一实验条件下, 4 种碳源的最佳 C/N 对 COD_{Mn} 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、TAN 和 TN 的去除率, 以较高的 TAN、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 和 TN 去除率为优选指标, 筛选出最佳碳源。

1.2.5 水质分析及数据处理方法 水质指标的检测依照《海洋监测规范》(GB17378.4-2007): TAN 采用次溴酸盐氧化法; $\text{NO}_2\text{-N}$ 采用萘乙二胺分光光度法; $\text{NO}_3\text{-N}$ 采用铈还原法测定; COD_{Mn} 采用碱性高锰酸钾法测定; TN 采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法。TOC 浓度采用岛津总有机碳分析仪测定; pH、DO、盐度和温度采用 YSI-556 多功能水质分析仪测定。

实验数据结果采用 SPSS 20 进行差异性分析, 然后采用 Origin8.0 软件作图。

2 结果与分析

2.1 碳源初选结果

2.1.1 各实验组溶解态无机氮化物和 COD_{Mn} 的初始浓度测定 不同碳源实验组溶解态无机氮化物的

初始浓度见表 1。从表 1 中可以看出, 不同碳源实验组各个指标初始浓度不同, 主要是因为不同碳源实验开始时间不同, 养殖对象自身代谢活动和其他外界因素可能发生了变化。在这种情况下, 不同碳源之间不能进行组间差异性比较, 只能进行同种碳源不同 C/N 实验组之间的组内比较。

不同碳源及 C/N 条件下实验水体 COD_{Mn} 初始浓度见图 3。从图 3 中可以看出, 不同碳源实验对照组 COD_{Mn} 均小于 2.5 mg/L, 表明养殖水体中还原性有机物和无机物含量较少。另外, 各处理组(除乙醇组)按 C/N 添加碳源后, 会导致水体中 COD_{Mn} 在短期内迅速升高。乙醇组不同 C/N 条件下, COD_{Mn} 变化明显低于其他 3 种碳源。

2.1.2 葡萄糖为碳源及不同 C/N 条件下生物滤池的净化效果 葡萄糖为外加碳源时, 不同 C/N 条件下生物滤池对实验水体中 TAN、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 COD_{Mn} 和 TN 的去除率见图 4。从图 4 中可以看出, 对照组均为最低; 随着 C/N 升高, 各处理组对 TAN、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 COD_{Mn} 和 TN 的去除率逐渐增大, 当 C/N=4 时, 均达到最大值, 分别为 90.13%、41.39%、90.3%、40.66%, 且与对照组存在显著性差异($P<0.05$); 当 C/N 继续升高至 6 时, 生物滤池对 TAN、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 COD_{Mn} 和 TN 的去除率均下降, 其中, TAN 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 去除率比 C/N 为 4 时显著降低($P<0.05$)。当 C/N 较小时, 各处理组对 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的去除率与对照组相比差异性不显著, 当 C/N=6 时生物滤池对 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的去除率最小。

2.1.3 乙醇为碳源及不同 C/N 条件下生物滤池的净化效果 乙醇为外加碳源时, 不同 C/N 条件下生物滤池的净化效果见图 5。从图 5 可以看出, 随着 C/N 逐渐升高, 生物滤池对 TAN 的去除率先增大后降低趋势, 当 C/N=2 时, 达到最大值, 为 89.44%。与其他组比较差异性显著($P<0.05$); 对照组对 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的去除率最大, 随着 C/N 升高, 各处理组对 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的去除率逐渐减小, 且 C/N=1 时, 处理组与对照组之间差异

表 1 各组溶解态无机氮化物及总氮的初始浓度

Tab.1 Original concentrations of dissolved inorganic nitrogen compounds and total nitrogen in each group (mg/L)

组别 Group	总氮 TN	硝酸盐氮 $\text{NO}_3\text{-N}$	氨氮 TAN	亚硝酸盐氮 $\text{NO}_2\text{-N}$
1#	6.657±0.199	2.432±0.191	0.288±0.120	0.479±0.115
2#	7.100±0.809	2.471±0.269	0.293±0.038	0.415±0.032
3#	6.835±0.262	2.517±0.126	0.301±0.056	0.271±0.042
4#	6.750±0.443	2.446±0.272	0.236±0.023	0.504±0.039

注: 数据结果以“算数平均值±标准差(Mean±SD)”表示。1#、2#、3#、4#分别为葡萄糖组、红糖组、乙醇组和淀粉组

Notes: Results were presented as mean±standard deviation (Mean±SD). 1#, 2#, 3# and 4# denoted the glucose group, brown sugar group, ethanol group and starch group respectively

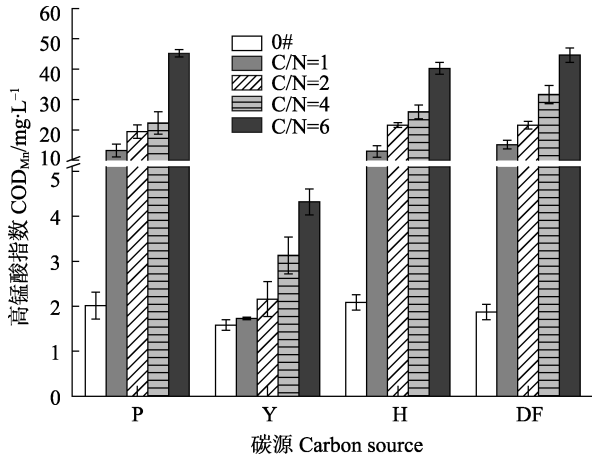


图 3 不同 C/N 下各组 COD_{Mn} 的初始浓度(mg/L)
Fig.3 Original COD_{Mn} concentrations (mg/L) of the four groups at different carbon-nitrogen ratios

P、Y、H、DF 分别表示葡萄糖、乙醇、红糖和淀粉；
对照组表示为 0#
P、Y、H、DF denoted glucose, ethanol, brown sugar and starch, respectively. 0# represented the control group

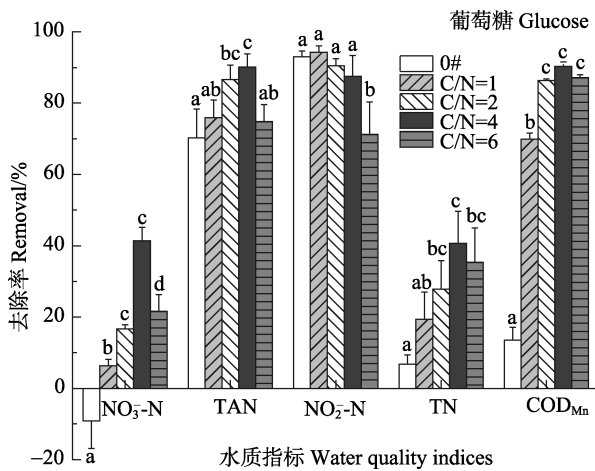


图 4 葡萄糖组不同 C/N 条件下主要水质指标的去除率
Fig.4 Removal rates of water quality indices at different carbon-nitrogen ratios in the glucose group

不同字母表示差异显著($P < 0.05$), 对照组表示为 0#
Different letters indicated significant difference ($P < 0.05$), 0# represented the control group

不显著($P > 0.05$)。研究发现, 对照组对 NO₃-N、COD_{Mn} 和 TN 的去除率均最小, 随着 C/N 升高, 各处理组对 NO₃-N、COD_{Mn} 和 TN 的去除率呈先增大后减小趋势, 当 C/N=4 时, 分别达到最大值为 46.78%、54.88%、46.36% 时, 与其他实验组相比存在显著性差异($P < 0.05$)。

2.1.4 红糖为碳源及不同 C/N 条件下生物滤池的净化效果
红糖为外加碳源时, 不同 C/N 条件下生物滤池的净化效果见图 6。从图 6 可以看出, 当 C/N 为 2 和 4 时, 生物滤池对 TAN 的去除率显著高于对照组

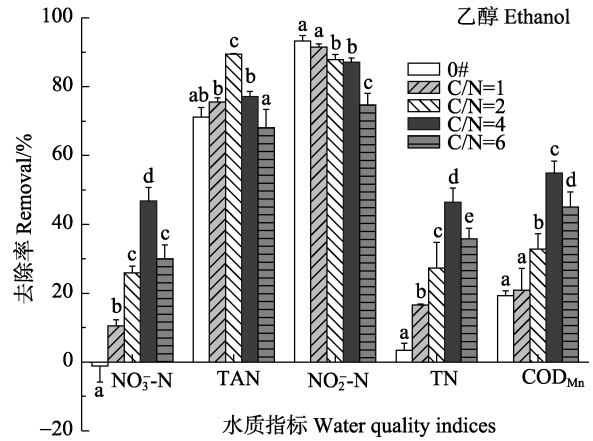


图 5 乙醇组不同 C/N 条件下各水质指标的去除率
Fig.5 Removal rates of water quality indices at different carbon-nitrogen ratios in the ethanol group

不同字母表示差异显著($P < 0.05$), 对照组表示为 0#
Different letters indicated significant differences ($P < 0.05$), 0# represented the control group

($P < 0.05$), 当 C/N 升高至 6 时, TAN 去除率降至最低, 为 65.65%。当 C/N 较小时, 生物滤池对 NO₂-N 的去除率较高, 且与对照组差异不显著($P > 0.05$); 随着 C/N 继续升高至 4 和 6 时, NO₂-N 去除率明显减小。对照组生物滤池对 NO₃-N、COD_{Mn} 和 TN 的去除率均为最小, 随着 C/N 升高, 各处理组生物滤池对 NO₃-N、COD_{Mn} 和 TN 的去除率呈先增大后减小的趋势, 当 C/N=4 时, 分别达到最大值为 55.6%、44.13% 和 94.29%, 且与其他实验组之间存在显著性差异($P < 0.05$)。

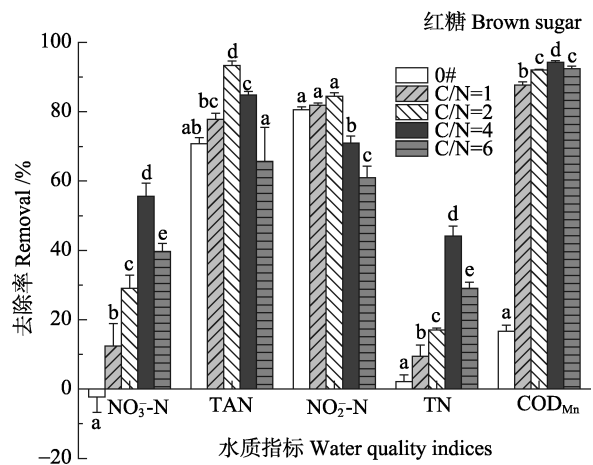


图 6 红糖组不同 C/N 条件下各水质指标的去除率
Fig.6 Removal rates of water quality indices at different carbon-nitrogen ratios in the brown sugar group

不同字母表示差异显著($P < 0.05$), 对照组表示为 0#
Different letters indicated significant differences ($P < 0.05$), 0# represented the control group

2.1.5 淀粉为碳源及不同 C/N 条件下生物滤池的净化效果 淀粉为外加碳源时, 不同 C/N 条件下生物滤池的净化效果见图 7。从图 7 可以看出, 当 C/N=2 时, 生物滤池对 TAN 的去除率最大, 随着 C/N 升高, TAN 去除率明显减小。对照组和 C/N=1 时, 生物滤池对 NO₂-N 的去除率较高, 且不存在显著性差异(P>0.05), C/N 继续增加则 NO₂-N 去除率显著减小。观察各组对 COD_{Mn} 的去除率发现, 对照组最低, 随着碳源加入生物滤池对 COD_{Mn} 的去除率迅速增大, 当 C/N=4 时达到最大值。对照组对 NO₃-N 和 TN 的去除率最小, 随着 C/N 升高, 生物滤池对 NO₃-N 和 TN 的去除率先迅速增大然后减小, 当 C/N=4 时达到最大值, 分别为 54.68%和 44.13%, 且与其他实验组之间存在显著性差异(P<0.05)。

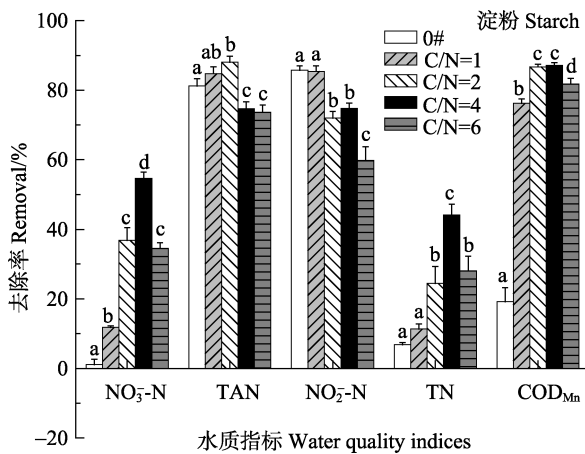


图 7 淀粉组不同 C/N 条件下各水质指标的去除效果
Fig.7 Removal rates of water quality indices at different carbon-nitrogen ratios in the starch group

不同字母表示差异显著(P<0.05), 对照组表示为 0#
Different letters indicated significant differences (P<0.05), 0# represented the control group

通过碳源初选结果发现, 4 种碳源实验过程中, 当 C/N=4 时, 生物滤池对 TN 的去除率最高, 因此, 以 TN 较高去除率作为优选指标, 应选取 C/N=4 作为 4 种碳源的最佳碳氮比进行碳源复选实验。

2.2 碳源及 C/N 复选

2.2.1 不同碳源及 C/N 条件下溶解态无机氮及 TN 浓度变化 4 种碳源在 C/N=4 条件下, TAN、NO₂-N 浓度变化见图 8。从图 8 可以看出, 实验开始 24 h 内, 各组 TAN、NO₂-N 的浓度迅速降低; 24 h 时, 各实验组 NO₂-N 浓度均小于 0.13 mg/L, TAN 浓度均小于 0.1 mg/L; 24-72 h 时, 各组 TAN、NO₂-N 浓度缓慢下降, 直至

趋于不变; 72 h 时, NO₂-N 浓度为红糖组 > 淀粉组 > 葡萄糖组 > 乙醇组 > 对照组, TAN 浓度为对照组 > 红糖组 > 淀粉组 > 葡萄糖组 > 乙醇组。

4 种碳源在 C/N=4 条件下, NO₃-N、TN 浓度变化见图 9。从图 9 可以看出, 72 h 时, 对照组 NO₃-N 和 TN 浓度与初始浓度相比没有明显变化, 而添加碳源且 C/N=4 的 4 个处理组 NO₃-N 和 TN 浓度明显减少, 其中, 乙醇组 NO₃-N 和 TN 的浓度最低, 分别达到 1.38、2.75 mg/L。结果显示, 外加碳源有利于生物脱氮的进行, 相同 C/N 条件下, 添加乙醇比其他碳源效果更好。

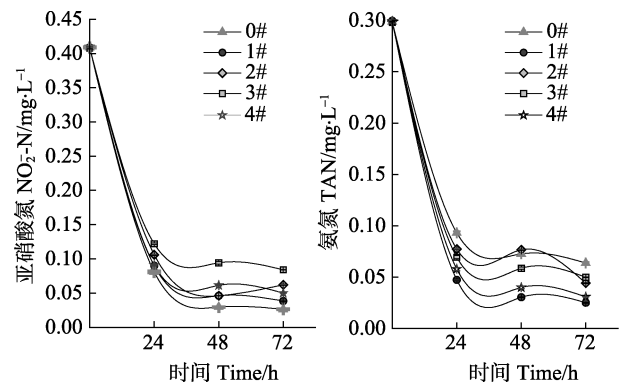


图 8 不同碳源在 C/N=4 条件下 NO₂-N、TAN 浓度的变化
Fig.8 Variation of NO₂-N and TAN concentrations in different carbon source groups when the carbon-nitrogen ratio was 4

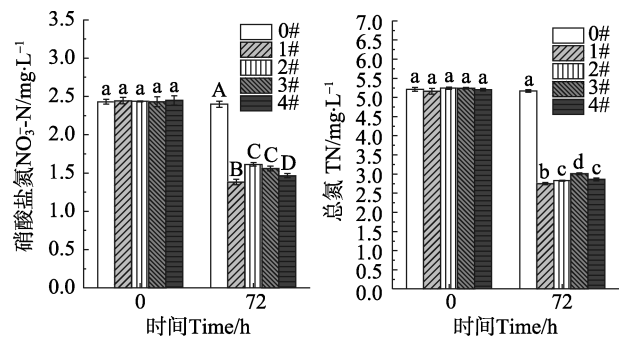


图 9 不同碳源在 C/N=4 条件下 NO₃-N、TN 浓度的变化
Fig.9 Variation of NO₃-N and TN concentrations in different carbon source groups when the carbon-nitrogen ratio was 4

注: 不同大写字母表示差异极显著(P<0.01);
对照组、乙醇组、淀粉组、红糖组和葡萄糖组
分别表示为 0#、1#、2#、3#和 4#,

Notes: Different capital letters indicated highly significant difference (P<0.01). 0#, 1#, 2#, 3# and 4# represented the control group, glucose group, brown sugar group, ethanol group and starch group respectively

2.2.2 不同碳源及 C/N 条件下生物滤池的净化效果

表 2 为不同实验组生物滤池的净化效果。在 C/N=4 条件下, 分别添加有机碳源(乙醇、淀粉、红糖和

表 2 各组对高锰酸盐指数、氮素的平均去除率
Tab.2 Average removal rates of COD_{Mn} and nitrogen in each group

组别 Group	亚硝酸盐氮 NO ₂ -N(%)	氨氮 TAN(%)	硝酸盐氮 NO ₃ -N(%)	总氮 TN(%)	高锰酸盐指数 COD _{Mn} (%)
0#	93.59±0.12 ^a	78.63±0.34 ^a	1.34±3.00 ^a	0.75±1.56 ^a	25.79±2.93 ^a
1#	90.62±0.46 ^b	91.61±0.15 ^b	43.48±2.44 ^b	46.69±1.27 ^b	63.26±1.17 ^b
2#	84.76±0.23 ^c	85.25±0.25 ^c	33.92±1.21 ^c	46.10±0.51 ^b	85.46±0.50 ^c
3#	79.42±0.13 ^d	83.28±0.10 ^d	35.86±2.90 ^{cd}	42.62±0.69 ^c	96.05±0.20 ^d
4#	87.74±0.72 ^c	89.69±0.11 ^c	40.12±2.60 ^{bd}	45.00±1.07 ^b	91.57±0.21 ^c

注: 同列数据右上标中不含有相同字母的两项间呈显著性差异($P < 0.05$)。数据结果以“算数平均值±标准差(Mean±SD)”表示。对照组、乙醇组、淀粉组、红糖组和葡萄糖组分别表示为 0#、1#、2#、3#和 4#

Note: Values differ superscript letters in the same column denoted significant difference ($P < 0.05$). Results were presented as mean±standard deviation (Mean±SD). 0#, 1#, 2#, 3# and 4# represented the control group, glucose group, brown sugar group, ethanol group and starch group respectively

葡萄糖)的 4 组对 TAN、NO₃-N、TN 和 COD_{Mn} 的去除率显著高于对照组($P < 0.05$); 而对照组 NO₂-N 的去除率最高, 达到 93.59%, 高于其他 4 组。在 C/N=4 条件下, 4 种碳源进行比较发现, 添加乙醇, 生物滤器对水体中 TAN、NO₂-N、NO₃-N 和 TN 的去除效果好于其他 3 种碳源。

3 讨论

3.1 有机碳源及 C/N 对生物滤器 COD_{Mn} 去除效果的影响

COD_{Mn} 又称为高锰酸盐指数, 是表示水体中还原性有机物和无机物含量的综合指标, 也可作为水体中有机污染物含量的相对值(吕永哲等, 2010)。本研究所用养殖废水的 COD_{Mn} 初始含量均小于 2.5 mg/L, 表明在半滑舌鳎实际养殖生产中, 循环水系统能实现和维持水体中较低的有机污染物含量。从表 2、图 4-图 7 可以看出, 各个实验对照组的 COD_{Mn} 去除率最低, 均不高于 30%, 与添加碳源组存在显著性差异($P < 0.05$)。其原因为生物膜是由微生物、有机物和无机物组成的生物集合体, 其形成及组分处于动态变化过程中(Rao *et al*, 1997)。水环境中的各种成分在生物膜上发生着合成、凝聚、转化和降解等作用, 最终成为生物膜的一部分, 但还会随着生物膜的脱落重新进入水体中(Suzuki *et al*, 1997), 从而使水体中保持一定量的有机物。因此, 在 COD_{Mn} 初始浓度较低情况下, 这种变化不明显。按比例添加碳源的实验组(除乙醇外), COD_{Mn} 去除率迅速升高。可能是因为添加碳源会导致 COD_{Mn} 短期内升高, 适宜的有机碳含量可以刺激生物膜上微生物的繁殖, 加速有机物的利用(张若琳等, 2006), 虽然经过处理的水体维持一定的 COD_{Mn}, 但与初始值相比仍变化显著。然而, 在本研究过程中,

按比例添加乙醇后, 水体 COD_{Mn} 变化较小, 其原因是乙醇属于易挥发性物质, 碱性高锰酸钾法测 COD 时, 需要加热煮沸 10 min, 在加热过程中, 大量乙醇没有被氧化直接挥发到空气中, 建议采用微波密封消解法进行测定(许美玲等, 2010)。本研究表明, 添加有机碳源后, 水体中有机物质能被生物滤器快速降解并利用, 但是针对水体中有机物质突然升高是否会对养殖对象产生负面影响仍需进一步探究。

3.2 C/N 对生物滤器脱氮性能的影响

根据碳源初选结果, 综合 TAN、NO₂-N 去除率变化情况得出结论: 相同碳源下, 当 C/N 较小时, 生物滤器硝化作用增强, 当 C/N > 2 时, 则硝化作用减弱。这与陈婧媛等(2012)研究的结果一致, 在一定量有机碳源条件下, 硝化效率随着碳源的增加有所提高, 超过这个量则会下降。分析其原因是有机碳源少量增加, 会使硝化细菌增值所需的营养物质丰富起来, 致其繁殖迅速, 从而保持较高的硝化效率。当水体中有机碳源含量较高时, 异养氧化菌快速繁殖过程利用氮源进行合成代谢, 消耗大量 DO, 进而对硝化作用产生抑制作用(张海杰等, 2005)。4 种碳源实验组, 当 C/N=4 时, 生物滤器对 NO₃-N、TN 去除效果均最佳, 然而对 NO₃-N 和 TN 的最大去除率分别为 56.04%和 46.31%, 该数值明显小于其他研究结果(钱伟等, 2012; 王威等, 2013)。Skindes 等(1982)研究表明, 当水体 C/N 从 3 提高到 6 时, 反硝化细菌能够完全把硝酸盐还原成无机氮气体。钱伟等(2012)研究发现, 当以乙醇作为电子供体, C/N ≥ 5 时, 复合菌群对 NO₃-N 的去除率高达 100%。这是因为反硝化作用主要由异养反硝化菌在无氧或低氧(DO < 0.5 mg/L)的条件下进行, 溶氧过高会抑制其反应进行(李培等, 2012)。而本研究没有专门为反硝化过程提供低氧或缺氧条件, 生物滤

池净化过程中水体 DO 不小于 5.5 mg/L, 这样的环境不利于反硝化作用的进行; 另外, 本研生物膜上的反硝化菌属于自然生长, 生物膜培养阶段没有进行人为添加, 其生物量非常有限, 这也限制了反硝化反应高效进行。

3.3 碳源类型对生物滤池反硝化作用的影响

异养反硝化菌需要以有机碳作为电子供体、以硝酸盐作为电子受体进行反硝化反应(罗国芝等, 2011)。易于生物降解的有机碳是最好的电子供体, 其反硝化速率较快。杨殿海等(1995)研究表明, 甲醇、葡萄糖和蔗糖等属于易于生物降解的有机物, 而淀粉、蛋白质等属于可被慢速生物降解的有机物。魏海娟等(2010)研究发现, 以甲醇为碳源时, 同步硝化反硝化脱氮效果最好, 其次是添加葡萄糖, 而添加淀粉时脱氮效率最低。本研究碳源复选过程也发现, 在 C/N=4 条件下, 乙醇组对水体 NO_3^- -N 去处率最高, 达到 43.48%; 淀粉组最低, 只有 33.92%。

反硝化菌利用有机碳源合成细胞物质的部分越小, 则作为电子供体的部分越大。碳源类型与反硝化细菌的细胞产率之间才存在非常密切的关系(王丽丽等, 2004)。反硝化细菌对不同碳源的代谢过程(呼吸途径、产生能量)不同, 其细胞的产率也不同(王毓仁等, 1995)。一般来说, 单碳低分子化合物, 如醇类物质, 微生物细胞产率比较低, 作为外加碳源, 其利用率则较高。许文峰等(2007)研究发现, 以甲醇和乙酸钠作为外源碳源时, 生物滤池脱氮效果较好, 而以葡萄糖为碳源时的脱氮效果明显逊于二者。本研究也发现, 以乙醇为碳源时, 生物滤器脱氮效果最好, 高于葡萄糖组和红糖组。这可能是由于糖类物质作为高碳化合物, 易引起生物滤器中异养菌的大量繁殖, 其细胞产率相对高于醇类物质。

4 结论

(1) 以实际养殖废水为处理对象, 向模拟生物滤池中添加适量的有机碳源, 有利于增强生物滤池的净水效果。研究表明, 当添加量控制在 C/N=4 时, 生物滤池对有机物、 NO_3^- -N 和 TN 的去除能力最强, 并且对 TAN 和 NO_2^- -N 的去除效果影响较小。

(2) 碳源添加量相同情况下, 不同类型的有机碳源对生物滤池净化效果的影响存在差异。结果显示, 当添加量控制在 C/N=4 时, 添加乙醇, 生物滤池对水体中 TAN、 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 和 TN 的去除效果好于添加葡萄糖、红糖和淀粉的 3 组。

参 考 文 献

- 王丽丽, 赵林, 谭欣, 等. 不同碳源及其碳氮比对反硝化过程的影响. 环境保护科学, 2004, 30(1): 15-18
- 王威, 曲克明, 朱建新, 等. 不同碳源对陶环滤料生物挂膜及同步硝化反硝化效果的影响. 应用与环境生物学报, 2013, 19(3): 495-500
- 王毓仁. 提高废水生物反硝化效果的理论和实践. 石油化工环境保护, 1995, 18(2): 1-7
- 许文峰, 李桂荣, 汤洁. 不同碳源对缺氧生物滤池生物脱氮的试验研究. 吉林大学学报(地球科学版), 2007, 37(1): 139-143
- 吕永哲, 王增长. 碱性高锰酸盐指数测定的影响因素. 山西能源与节能, 2010, 15(2): 57-61
- 刘伶俐, 宋志文, 钱生财, 等. 碳源对海水反硝化细菌活性的影响及动力学分析. 河北渔业, 2013, 04(1): 6-9
- 许美玲, 徐树兰. 微波消解法测定水中高锰酸盐指数的最佳条件. 广州化工, 2010, 38(5): 169-171
- 李培, 潘杨. A²/O 工艺内回流中溶解氧对反硝化的影响. 环境科学与技术, 2012, 35(1): 103-106
- 刘瑞兰. 硝化细菌在水产养殖中的应用. 重庆科技学院学报(自然科学版), 2005, 7(1): 67-69
- 张云, 张胜, 杨振京, 等. 不同碳源强化地下水中生物脱氮模拟试验研究. 地理与地理信息科学, 2003, 19(1): 66-69
- 张若琳, 冯东向, 张发旺. 进水碳氮比对悬浮载体生物膜反应器运行特性影响的研究. 勘察科学技术, 2006, 23(4): 24-27
- 张海杰, 陈建孟, 罗阳春, 等. 有机碳源和溶解氧对亚硝酸盐生物硝化的影响研究. 环境污染与防治, 2005, 27(9): 641-643
- 陈婧媛, 朱秀慧, 巩菲丽, 等. 碳源对硝化细菌的影响研究. 燃料与化工, 2012, 43(5): 41-42, 45
- 罗国芝, 鲁璐, 杜军, 等. 循环水养殖用水中反硝化碳源研究现状. 渔业现代化, 2011, 38(3): 11-17
- 杨殿海, 章菲娟. 碳源和碳比对焦化废水反硝化工艺的影响. 同济大学学报(自然科学版), 1995, 23(4): 413-416
- 赵倩, 曲克明, 崔正国, 等. 碳氮比对滤料除氨氮能力的影响试验研究. 海洋环境科学, 2013, 32(2): 243-248
- 钱伟, 陆开宏, 郑忠明, 等. 碳源及 C/N 对复合菌群净化循环养殖废水的影响. 水产学报, 2012, 36(12): 1880-1890
- 魏海娟, 张永祥, 蒋源, 等. 碳源对生物膜同步硝化反硝化脱氮影响. 北京工业大学学报, 2010, 36(4): 506-510, 545
- Michaud L, Blancheton JP, Bruni V, *et al.* Effect of particulate organic carbon on heterotrophic bacterial populations and nitrification efficiency in biological filters. Aquacult Eng, 2006, 34(3): 224-233
- Rao TS, Rani PG, Venugopalan VP, *et al.* Biofilm formation in a freshwater environment under photic and aphotic conditions. Biofouling, 1997, 11(4): 265-282
- Skinde JR, Bhagat SK. Industrial wastes as carbon sources in biological denitrification. J WPCF, 1982, 54(4): 370-377

Suzuki M. Role of adsorption in water environment processes.

Water Sci Technol, 1997, 35(7): 1-11

(编辑 马瑾艳)

Effect of Different Organic Carbon Sources and C/N on the Bio-filter Purification

CHENG Haihua^{1,2}, ZHU Jianxin^{2①}, QU Keming², YANG Zhiqiang², LIU Shoutang³, SUN Deqiang³

(1. College of Fisheries and Life Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306; 2. Key Laboratory of Sustainable Development of Marine Fisheries, Ministry of Agriculture, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071; 3. Haiyang Yellow Sea Fisheries Limited Company, Haiyang 265122)

Abstract Biofilters have been applied in the primary purification of wastewater that is the removal of organic compounds, nitrification and heterotrophic denitrification. In this paper we investigated how different organic carbon sources (glucose, ethanol, brown sugar and starch) and the carbon-nitrogen ratios affect the primary purification efficiency of biofilters, using biofilter simulators and real aquaculture wastewater as the subject. The preliminary screening results showed that in the same carbon source group, the removal rate of ammonium nitrogen first increased and then decreased as the C/N ratio changed from 0 to 6. There was no significant difference in the removal rate of nitrite between different carbon source groups when the C/N ratio was low ($P>0.05$). As the C/N ratio continued to increase, the removal rate of nitrite was significantly reduced ($P<0.05$). Along with the increase in the C/N ratio, the removal rate of COD_{Mn} first increased rapidly and then stabilized in all carbon source groups except for ethanol. The removal rates of both nitrate and total nitrogen first increased followed by a decreased in each group exhibiting significant variation ($P<0.05$). Both rates reached the maximum when the C/N ratio was four. The rescreening results of carbon sources showed that when the C/N ratio was four, the removal rates of ammonium nitrogen, nitrate, total nitrogen and COD_{Mn} in all four groups were significantly higher than that in the control group ($P<0.05$). The removal rate of nitrite was the highest in the control group that was 93.59%. The removal efficiency of the biological aerated filter for TAN, NO_2^- -N, NO_3^- -N and TN in the ethanol group was higher than that in the other three groups. Our comprehensive analysis suggested that ethanol carbon source and a proper C/N ratio (4:1) could largely improve the purification efficiency of the biofilter.

Key words Carbon sources; Carbon-nitrogen ratio; Biofilter; Purification process

① Corresponding author: ZHU Jianxin, E-mail: zhujx@ysfri.ac.cn