

陈圩, 沈冰娜, 李淑更, 等. 硫脲对短程反硝化系统性能及微生物群落的影响 [J]. 净水技术, 2025, 44(1): 120-127.

CHEN X, SHEN B N, LI S G, et al. Impact of thiourea on performance of partial denitrification system and microflora [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(1): 120-127.

硫脲对短程反硝化系统性能及微生物群落的影响

陈圩¹, 沈冰娜², 李淑更², 杨萧帆³, 王成刚⁴, 鲁坚伟¹, 陈纯福¹, 张立秋^{3,*}

(1. 广东新展业环境科技有限公司, 广东江门 529000; 2. 广州大学环境科学与工程学院, 广东广州 510006; 3. 广州大学土木与交通工程学院, 广东广州 510006; 4. 江门市崖门新财富环保工业有限公司, 广东江门 525100)

摘要 【目的】探究硫脲废水对短程反硝化厌氧氨氧化(PDA)工艺脱氮性能的影响,为含硫脲工业废水的处理提供数据支撑。【方法】通过序批式生物反应器(SBR),分别开展了不同质量浓度硫脲(2、5、10、20 mg/L)在单周期条件下的冲击试验和为期149 d的长期运行试验,系统考察硫脲对短程反硝化(PD)工艺氮素转化效率、微生物群落结构及胞外聚合物(EPS)分泌量的影响。【结果】短期试验表明,硫脲对PD系统的影响随浓度增加而变化,亚硝酸盐氮积累率(NAR)由空白组的68.20%分别提升至70.64%、70.86%、71.87%和70.23%;硝酸盐氮去除率(NRR)则由61.16%分别变化至60.33%、54.81%、61.56%和54.31%。硫脲对硝酸盐还原酶(Nar)的抑制作用弱于对亚硝酸盐还原酶(Nir)。长期试验显示,0.2~1.0 mg/L硫脲对PD系统氮素转化无显著影响($P>0.05$)。微生物通过调整群落结构和增加EPS分泌,抵御硫脲的抑制作用。同时,PD系统对硫脲的去除率较低,大部分硫脲随出水排出。【结论】硫脲对PD工艺的脱氮性能具有一定影响,浓度越高影响越显著,但中低浓度硫脲在长期运行中对氮素转化无显著负面影响。研究表明,微生物群落的适应性和EPS分泌是抵御硫脲抑制作用的主要机制。硫脲的低去除率表明,其在PD系统中的降解能力有限,需结合其他工艺进一步处理硫脲废水。

关键词 硫脲抑制 短程反硝化 生物脱氮 微生物群落 工业废水

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)01-0120-08

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.01.015

Impact of Thiourea on Performance of Partial Denitrification System and Microflora

CHEN Xu¹, SHEN Bingna², LI Shugeng², YANG Xiaofan³, WANG Chenggang⁴, LU Jianwei¹, CHEN Chunfu¹, ZHANG Liqiu^{3,*}

(1. Guangdong Xinzhan Environmental Technology Co., Ltd., Jiangmen 529000, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China;

3. College of Civil Engineering and Transportation, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China;

4. Jiangmen Yamen New Fortune Environmental Protection Industry Co., Ltd., Jiangmen 525100, China)

Abstract [Objective] To investigate the impact of thiourea wastewater on nitrogen removal performance in the partial denitrification-anammox (PDA) process, providing data support for the treatment of industrial wastewater containing thiourea. [Methods] Single-cycle shock tests using a sequencing batch reactor (SBR) were conducted to evaluate the effects of different mass concentrations of thiourea (2, 5, 10, 20 mg/L) on nitrogen transformation efficiency in the partial denitrification (PD) process. Additionally, a 149-day long-term operation test was performed. These experiments systematically evaluated the impacts of thiourea on nitrogen transformation efficiency, microbial community structure, and extracellular polymeric substance (EPS) secretion in the PD

[收稿日期] 2023-11-19

[基金项目] 广州市科技计划项目(202102010396)

[作者简介] 陈圩,男,工程师,主要从事电镀工业废水处理工作,E-mail:381015990@163.com。

[通信作者] 张立秋,男,教授,博士生导师,E-mail:zliqiu@gzhu.edu.cn。

process. [Results] Short-term tests revealed that nitrite accumulation rate (NAR) increased from 68.20% (control) to 70.64%, 70.86%, 71.87%, and 70.23% with increasing thiourea concentrations, while nitrate removal rate (NRR) varied from 61.16% to 60.33%, 54.81%, 61.56%, and 54.31%. Thiourea inhibited nitrate reductase (Nar) less than nitrite reductase (Nir). Long-term experiments showed no significant impact ($P > 0.05$) of 0.2 mg/L to 1.0 mg/L thiourea on nitrogen transformation. Microbial adaptation and EPS secretion mitigated thiourea's inhibitory effects. However, PD systems showed low thiourea removal efficiency, with most thiourea discharged with effluent. [Conclusion] Thiourea affects the nitrogen removal performance of PD systems, with higher concentrations having more pronounced effects. However, low to medium concentrations had no significant long-term impact on nitrogen transformation. Microbial adaptation and EPS secretion are key to countering thiourea inhibition, while its low removal efficiency necessitates supplementary treatment technologies for thiourea-containing wastewater.

Keywords thiourea inhibition partial denitrification biological denitrification microflora industrial wastewater

硫脲化学式为 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, 可溶于水, 性质稳定, 被国内外广泛应用于工农业领域, 其典型代表行业为电镀、电路板、机械、纺织、制药、化肥等。硫脲也是一种特效硝化抑制剂, 通过与氨单加氧酶 (AMO) 活性中心铜发生络合而抑制 AMO 的活性, 从而抑制 NH_3 到羟胺 (NH_2OH) 的氧化过程^[1]。硫脲的质量浓度为 0.5 mg/L 就能造成 82.5% 的氨氧化抑制率, 使电镀或电路板废水的生物处理系统崩溃, 所以含硫脲的行业废水使用传统硝化反硝化工艺进行脱氮处理存在严峻挑战^[2-3]。厌氧氨氧化 (anaerobic ammonia oxidation, Anammox) 因其高效环保的优势成为目前污水生物脱氮领域最具前途的脱氮工艺, 且其相关基础研究已较为完善^[4]。然而, 该工艺所要求的反应底物之一亚硝酸盐在实际废水中并不常见, 这是 Anammox 在废水处理领域的应用瓶颈。短程反硝化 (partial denitrification, PD) 是一种可以通过人工干预调控将反硝化产物终止在亚硝酸盐阶段的新兴工艺, 具有高效低能耗的优势, 调控方法包括低溶解氧、短水力停留时间和低碳氮比 (C/N) 等^[5]。另外, PD 不仅能为 Anammox 提供亚硝酸盐底物, 还能将其产生的硝酸盐氮 (NO_3^- -N) 副产物进一步转化为亚硝酸盐氮 (NO_2^- -N), 突破 Anammox 的理论极限脱氮率^[6]。PD 工艺极大地拓展了 Anammox 的应用场景, 例如电镀综合废水中氨氮和 NO_3^- -N 的质量浓度比例接近 1:1, 理论上适用于 PDA 工艺处理^[7]。类似水质的废水也存在于机械、电路板、纺织、制药、化肥等行业。

但是目前关于硫脲对氮循环的影响研究主要集中在硝化系统, PD 系统的相关研究较少。为了探究含硫脲工业废水采用 PDA 工艺进行脱氮处理的可行性, 本研究以硫脲浓度和影响时长 2 个因素开展,

先行探究硫脲对 PD 过程的影响, 旨在为处理含硫脲废水生物脱氮新工艺的应用提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 试验装置及运行方法

本试验分为单周期高浓度硫脲的冲击试验和长期中低浓度硫脲的影响试验两部分。单周期试验装置采用 5 个相同的 500 mL 血清瓶, 配有瓶盖便于取样分析, 使用磁力搅拌器使泥水混合均匀, 转速为 250 r/min。长期试验装置采用常规序批式生物反应器 (SBR), 反应器有效容积为 2 L, 配有蠕动泵控制自动进出水, 磁力搅拌器保持转速为 250 r/min, 加热棒保持进水水温为 30 °C。SBR 反应器 1 d 运行 12 个周期, 每个周期时间为 2 h, 包括进水时间为 5 min、反应时间为 30 min、沉淀时间为 40 min、排水时间为 5 min、静置时间为 40 min, 换水体积比为 50%。

1.2 接种污泥与进水水质

单周期和长期试验接种污泥皆来自实验室已驯化的 PD 污泥, 亚硝酸盐积累率 (nitrite accumulation rate, NAR) 长期维持在 70% 以上, 污泥质量浓度为 1 280 mg/L。

单周期和长期试验进水采用人工配置模拟废水, 两者水质除硫脲质量浓度不同外皆相同, 硫脲质量浓度采用固体药品 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) 调控。 NO_3^- -N 的质量浓度为 50 mg/L, 由硝酸钾提供。碳源由无水乙酸钠提供, C/N 为 2.4。此外, 进水还加有无水氯化钙、无水硫酸镁和磷酸二氢钾等, 为微生物生长提供必需元素^[8]。以上药品纯度皆为分析纯。

1.3 单周期冲击与长期影响试验

单周期: 硫脲废水的浓度在实际生产中会由于企业日订单量的变化和工艺的调整而产生较大波

动,这就存在 PD 系统遭到较高硫脲浓度冲击的风险。为探究冲击对 PD 的影响,进行 4 个高质量浓度硫脲梯度的单周期试验。硫脲质量浓度分别为 2、5、10、20 mg/L,并设置平行空白对照。单周期运行时间为 30 min,运行期间每隔 5 min 取样测定 NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N 的浓度。

长期:低质量浓度的硫脲在某些工业废水中一直存在,故长期运行试验选取 0~1.0 mg/L 质量浓度递增的方式进行探究,试验共进行 149 d,可分为 6 个阶段,并在最后阶段进行恢复试验,具体如表 1 所示。

表 1 长期试验中反应器进水硫脲质量浓度的变化

Tab. 1 Changes of Thiourea Mass Concentration in Reactor Influent during Long-Term Test

时间/d	阶段	质量浓度/(mg·L ⁻¹)
1~9	阶段 I	0
10~37	阶段 II	0.2
38~65	阶段 III	0.4
66~93	阶段 IV	0.5
94~121	阶段 V	1.0
122~149	阶段 VI	0

1.4 检测分析项目

常规项目: NO₃⁻-N 采用麝香草酚分光光度法; NO₂⁻-N 采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法; COD_{Cr} 采用重铬酸钾消解法; 硫脲采用液相色谱仪分析 (Agilent 1200, 美国安捷伦); pH 和溶解氧 (DO) 采用便携式检测仪检测 (HQ40d, 美国哈希); 混合液悬浮固体 (MLSS) 和混合液挥发性悬浮固体 (MLVSS) 采用重量法。

胞外聚合物 (EPS): 根据 EPS 结构特征可分为内层稳定结合在细胞上的紧密型 EPS (T-EPS) 和外层没有明显边缘的松散型 EPS (L-EPS), 溶解性微生物代谢产物 (S-EPS) 则是 EPS 脱落后溶解在水体中的物质。长期试验中每隔 7 d 提取一次微生物的 S-EPS、L-EPS 和 T-EPS, 采用改良 NaCl 加热法提取^[9]。其中 EPS 的分析方法涉及多糖 (PS) 和蛋白质 (PN) 含量的检测, 分别采用改良 Lowry 法和苯酚-硫酸法测定^[9]。EPS 中的有机物成分, 采用三维荧光光谱仪 (EEM) 进行分析测定。采用傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 对 EPS 样品的官能团进行表征。将 EPS 提取物进行冷冻干燥至呈粉末状, 再与溴化

钾粉末均匀混合, 然后压片进行测定。

微生物高通量测序分析: 在长期试验的第 9、93、121、149 d 保存污泥样本进行微生物多样性及群落分析。高通量测序过程委托广州美格生物完成, 包括 DNA 提取、PCR 扩增、MiSeq 文库构建和 MiSeq 测序, 对 16S rRNA 的 V3~V4 高变区进行 PCR 扩增使用通用引物 338F (5'-ACTCCTACGGGAGGCAG-CAG-3') 和 806R (5'-GGACTACHVGGGTWTCTA-AT-3'), 详细步骤如文献^[10]所示。

1.5 计算方法及公式

NAR、NO₃⁻-N 去除率 (NRR) 和 NO₂⁻-N 产生速率 (NPR) 分别以式 (1)~式 (3) 计算。

$$R_{\text{NAR}} = \frac{C_{\text{NO}_2^- \text{-N}_t} - C_{\text{NO}_2^- \text{-N}_0}}{C_{\text{NO}_3^- \text{-N}_0} - C_{\text{NO}_3^- \text{-N}_t}} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_{\text{NRR}} = \frac{C_{\text{NO}_3^- \text{-N}_0} - C_{\text{NO}_3^- \text{-N}_t}}{C_{\text{NO}_3^- \text{-N}_0}} \times 100\% \quad (2)$$

$$V_{\text{NPR}} = \frac{\Delta C_{\text{NO}_2^- \text{-N}_t}}{\Delta t} \quad (3)$$

其中: R_{NAR} ——NAR;

R_{NRR} ——NRR;

V_{NPR} ——NPR, mg/(L·min);

$C_{\text{NO}_2^- \text{-N}_t}$ —— t 时刻的 NO₂⁻-N 质量浓度, mg/L;

$C_{\text{NO}_3^- \text{-N}_t}$ —— t 时刻的 NO₃⁻-N 质量浓度, mg/L;

$C_{\text{NO}_2^- \text{-N}_0}$ ——初始 NO₂⁻-N 质量浓度, mg/L;

$C_{\text{NO}_3^- \text{-N}_0}$ ——初始 NO₃⁻-N 质量浓度, mg/L;

$\Delta C_{\text{NO}_2^- \text{-N}_t}$ ——某段时间内 NO₂⁻-N 的质量浓度变化, mg/L;

Δt ——时间间隔, min。

2 结果与讨论

2.1 单周期高浓度冲击下的氮素响应

如图 1(a) 所示, 对照组 (硫脲质量浓度为 0) 30 min 的 NO₃⁻-N 平均消耗量为 34.59 mg/L, NO₂⁻-N 平均生成量为 23.58 mg/L, NAR 平均值为 68.20%, NRR 平均值为 61.16%。硫脲质量浓度为 2、5、10、20 mg/L 时 [图 1(b)~图 1(e)], 与对照组相比, NO₃⁻-N 平均消耗量均减少, 分别为 30.39、30.59、32.57、28.24 mg/L; NO₂⁻-N 平均生成量均减小, 分别

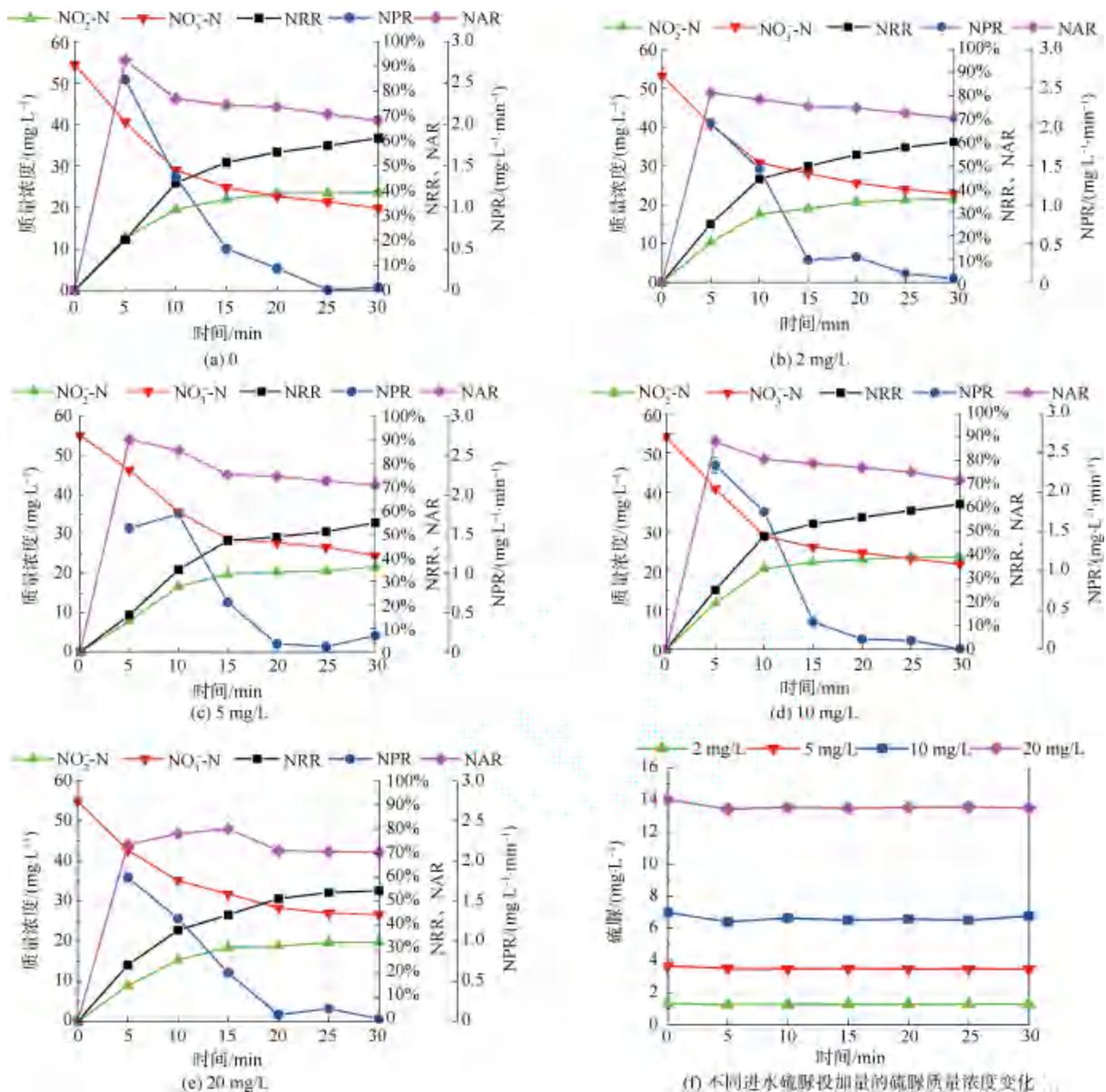


图1 不同质量浓度硫脲条件下PD系统的氮素响应

Fig. 1 Nitrogen Response of PD System under Different Thiourea Mass Concentrations

为 21.47、21.68、23.41、19.83 mg/L; NAR 平均值均上升, 分别为 70.64%、70.86%、71.87% 和 70.23%。除硫脲质量浓度为 10 mg/L 的 NRR 平均值略有上升(61.56%), 2、5、20 mg/L 的 NRR 平均值均减小, 分别为 60.33%、54.81% 和 54.31%。各试验组间的 NAR 无显著差异 ($P > 0.05$), 但试验组与对照组的 NAR 均呈现显著增加 ($P < 0.05$)。

结果表明, 单周期高浓度硫脲的冲击抑制了反硝化途径上亚硝酸盐的继续还原, 有利于亚硝酸盐的积累, 但同时也抑制了硝酸盐的去除。原因推测

如下: Nar 含有铁-硫簇和钼辅因子, 其中钼辅因子在酶活性中心起到关键作用, 而 Nir 分为 NirK 和 NirS 2 种类型, 分别含有铜离子和铁离子作为其活性中心^[11]。当硫脲作为硝化抑制剂时, 其通过与氨单加氧酶 (AMO) 活性中心铜发生络合而实现, 另外, 硫脲也具有络合铁离子的能力^[12]。所以硫脲可以通过络合铜离子和铁离子来抑制 Nar 和 Nir, 但是由于 Nar 中钼在活性中心起到关键作用, 所以硫脲对 Nar 的抑制效果弱于 Nir。由图 1(f) 可知, 在硫脲刚进入活性污泥体系时 (0~5 min), 其浓度

呈明显下降趋势,随后趋于平稳。这是由于污泥表面 EPS 含有微量金属离子,两者结合后部分硫脲被吸附在污泥表面而造成的。另外,硫脲随后的浓度变化非常平稳,说明其在 PD 反应体系中非常稳定,且污泥对硫脲的去除有限,在实际工程中要把控出水硫脲浓度过高的风险,当发现存在高浓度硫脲冲击 PD 系统时要及时排查源头。综上所述,单周期高浓度硫脲对 PD 氮素转化的影响主要体现在 NAR 和 NPR 上,硫脲通过对 Nar 和 Nir 抑制效果的差异性来促进亚硝酸盐的积累率。

2.2 长期影响下 PD 系统的响应

各阶段 PD 系统的日常运行数据如图 2 所示,阶段 II (硫脲进水质量浓度为 0.2 mg/L) 初期,系统氮素出水浓度波动较大,平均 NAR 和 NRR 分别为

70.32%±0.40% 和 77.59%±0.02%,微生物处于适应期。阶段 II 第 10 d 至第 25 d 的 NO_2^- -N 生成量均比阶段 I 低, NO_3^- -N 消耗量和 NAR 也处于波动的状态,从第 26 d 起,系统的 NAR 呈增加趋势,整个阶段平均 NAR 和 NRR 分别为 68.08%±0.51% 和 79.69%±0.03%。阶段 III (硫脲进水质量浓度为 0.4 mg/L)~阶段 V (硫脲进水质量浓度为 1 mg/L) 期间,硫脲进水浓度逐渐增加,但除阶段 V 的 NRR (81.01%±0.03%) 较阶段 I (77.59%±0.02%) 显著升高外 ($P<0.05$),其余指标与阶段 I 均无明显差异 ($P>0.05$)。阶段 VI 停止投加硫脲后,平均 NAR 和 NRR 分别为 64.60%±0.63% 和 70.67%±0.07%,较前 5 个阶段均出现显著下降 ($P<0.05$),系统的 PD 速率下降。

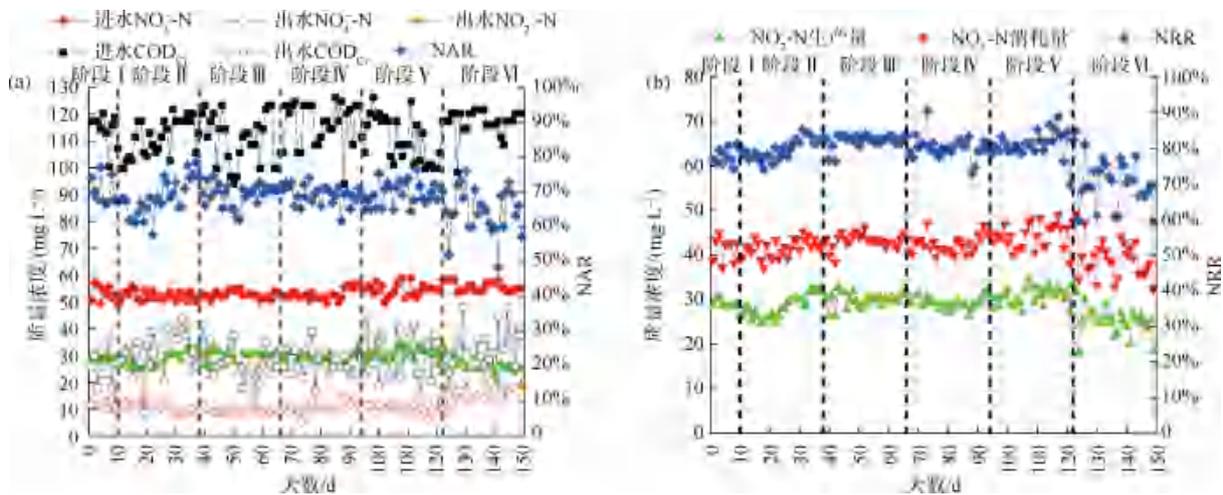


图 2 (a)不同阶段下 PD 系统的运行性能;(b)不同阶段下 PD 系统的氮素变化

Fig. 2 (a) Performance of PD System in Different Phases; (b) Changes of Nitrogen in PD System of Different Phases

结果表明,质量浓度为 0.2~1.0 mg/L 的硫脲在长期条件下对 PD 系统的 NO_3^- -N 去除以及 NO_2^- -N 的积累无显著性影响。就硫脲耐性来说,反硝化菌远高于氨氧化菌,因此基于 PD 的 PDA 工艺更适合处理含硫脲废水。值得注意的是,在阶段 VI 停止投加硫脲的恢复试验中 PD 系统的各项指标均出现显著下降 ($P<0.05$)。原因可能是 II~V 阶段共 122 d 的硫脲投加使反硝化菌中能够利用硫脲作为碳源的菌种得到富集,在阶段 VI 进水停止投加硫脲后,该类菌电子供体来源受到一定限制,故造成阶段 VI 各项指标显著下降。另外,从图 3(a) 各阶段硫脲的去除数据可以看出,阶段 II~阶段 IV 的出水硫脲浓度基本与进水持平,但从阶段 IV 后半部分~阶

段 V 可以明显看出硫脲在反应器中的损失,说明此阶段能够利用硫脲进行反硝化的菌种逐渐富集,证明了上述猜测。

2.3 长期影响下胞外聚合物含量与成分的变化

各阶段反应器中微生物的溶解性微生物代谢产物(S-EPS)、松散型胞外聚合物(L-EPS)和紧密型胞外聚合物(T-EPS)如下图 3(b)~图 3(d)所示,从 S-EPS 来看,阶段 II 开始投加硫脲时,微生物分泌更多的 S-EPS 来抵抗外界环境的变化,质量分数从 8.63 mg/(g VSS) 增加至 12.21 mg/(g VSS)。此后,外界环境趋于稳定,微生物适应外界环境后,S-EPS 分泌量减少,从 12.21 mg/(g VSS) 减少至 8.56 mg/(g VSS)。III~V 阶段的 S-EPS 浓度整体呈小

幅度波动上升趋势,与投加硫脲浓度趋势相同。阶段Ⅵ当停止投加硫脲时,S-EPS 浓度先下降后增加。L-EPS 变化趋势与 S-EPS 变化趋势相同,L-EPS 分泌量先从 24.19 mg/(g VSS) 增加至 36.90 mg/(g VSS),再减少至 28.20 mg/(g VSS),此后呈小幅度波动上升趋势。当停止投加硫脲时,为了保护和维持细胞,L-EPS 分泌量从 35.46 mg/(g VSS) 增加至 48.19 mg/(g VSS)。T-EPS 变化趋势与 S-EPS

变化趋势相同,T-EPS 分泌量先从 82.06 mg/(g VSS) 增加至 90.65 mg/(g VSS),再减少至 82.47 mg/(g VSS),此后呈小幅度波动上升趋势。另外,同阶段微生物 S-EPS、L-EPS 和 T-EPS 的 PN/PS 依次增加,原因是微生物在 S-EPS 中需要依靠更多的 PS 来维持细胞形态,而 L-EPS 和 T-EPS 则需要更多的 PN 来维持生命活动,如底物运输和电子转移等^[13]。

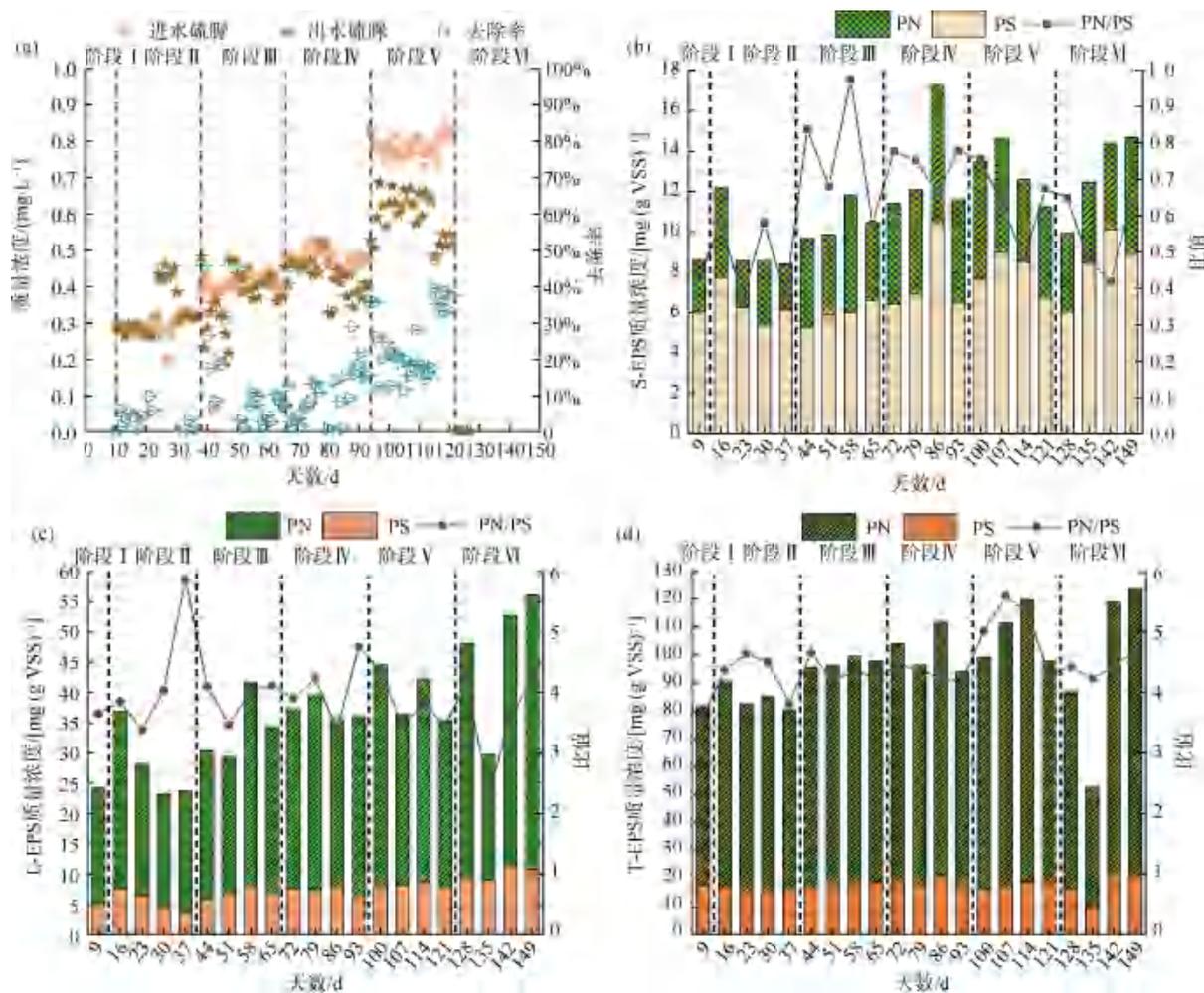


图 3 (a)不同阶段下 PD 系统的硫脲去除情况;不同阶段下 PD 系统的 EPS 含量变化:(b)S-EPS;(c)L-EPS;(d)T-EPS

Fig. 3 (a) Thiourea Removal Efficiency of PD System in Different Phases; Changes of EPS Content in PD System; (a) S-EPS; (b) L-EPS; (c) T-EPS

结果说明,微生物的 EPS 浓度与反应器中硫脲的浓度变化呈正相关性,因为外界生长环境的变化会刺激微生物分泌更多的 EPS 来适应,这与其他相关研究报道相符^[14]。同时 EPS 浓度与 PD 系统的性能也具有良好的相关性,说明 EPS 的含量或许可以作为评判 PD 系统性能的指标。从 EPS 的类型来

看,S-EPS 含量在各阶段的差异性较 L-EPS 和 T-EPS 更大,所以 S-EPS 含量的变化更能反映出微生物活性的变化。

2.4 微生物多样性及群落组成分析

微生物各样品标签:“T0”为长期试验第 9 d,“T0.5”为长期试验第 93 d,“T1.0”为长期试验第

121 d,“Tre”为长期试验第 149 d。样品在门水平下微生物群落结构分布(微生物相对丰度>1.0%为主要菌门)如图 4(a)所示。主要菌门有 5 个,分别为拟杆菌门(Bacteroidetes)、变形菌门(Proteobacteria)、Patescibacteria、绿弯菌门(Chloroflexi)、酸杆菌门(Acidobacteria)。未投加硫脲前,Patescibacteria 是优势菌门。当硫脲的质量浓度增加到 0.5 mg/L 时,Bacteroidetes 和 Chloroflexi 相对丰度均增加,Proteobacteria、Patescibacteria 和 Acidobacteria 相对丰度均减小。当硫脲浓度增加到 1.0 mg/L 时,Bacteroidetes 和 Chloroflexi 的相对丰度均增加,

Proteobacteria 相对丰度比 T0 小,比 T0.5 大,Patescibacteria 相对丰度减少,Acidobacteria 相对丰度比 T0 小,比 T0.5 大。停止投加硫脲后,Bacteroidetes 的增加趋势不变,相对丰度最大成为优势菌门,其次是 Proteobacteria,Patescibacteria 减小趋势不变,相对丰度从 48.82%(T0)降低至 3.14%。由图可以看出,投加硫脲前,Patescibacteria 为优势菌门,投加硫脲后,Bacteroidetes 占绝对优势,其次是 Proteobacteria。Bacteroidetes 和 Proteobacteria 的相对丰度增加说明了 PD 系统的良好性能,停止投加硫脲后,Bacteroidetes 为优势菌门。

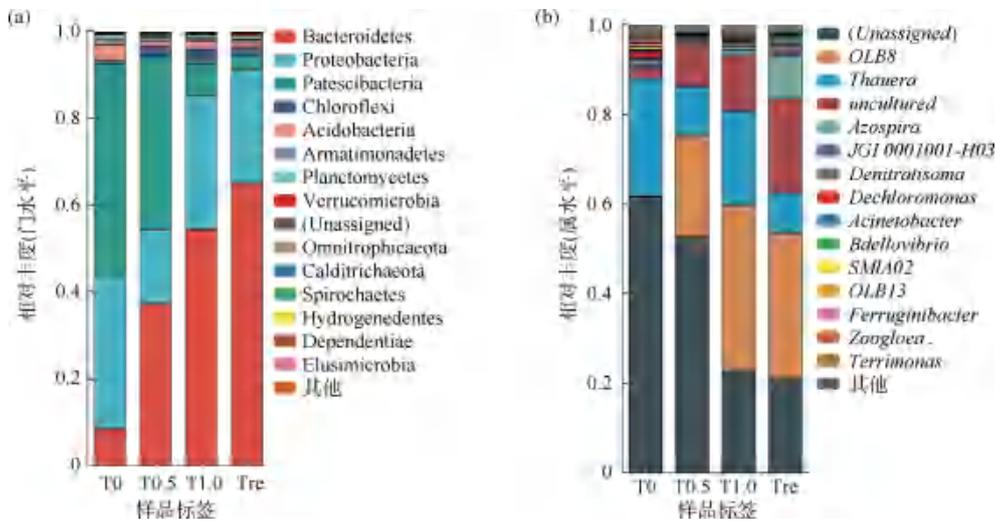


图 4 微生物群落结构组成

Fig. 4 Composition of Microflora Structure

为进一步分析在硫脲影响下的微生物群落的变化情况,分析了样品在属水平下的微生物群落结构分布,如图 4(b)所示。陶厄氏菌属(*Thauera*)的相对丰度: T0 (26.19%) > T1.0 (20.98%) > T0.5 (10.80%) > Tre (8.95%),*Thauera* 是典型的反硝化菌,先下降后上升的变化说明 *Thauera* 对硫脲有较强的适应性。值得注意的是,阶段 VI *Thauera* 丰度进一步下降的原因可能是来自于其他微生物的影响,因为此时已停止投加硫脲。另外,结合 T0.5、T1.0 和 Tre 阶段的 NAR 平均值均比 T0 低但能保持较高水平,说明 *Thauera* 相对丰度的下降抑制 PD 系统的 PD 速率。*OLB8* 也属于反硝化菌属,其相对丰度为: T1.0 (37.08%) > Tre (32.35%) > T0.5 (22.61%) > T0 (0.07%),不难看出 *OLB8* 丰度获得了极大提升,能够在硫脲胁迫的环境下稳定增殖,说明此类反硝化菌对硫脲的适应力较强。在停止投加

硫脲后 *OLB8* 丰度略有下降,推测原因是没有硫脲胁迫后,其他微生物活性得到加强与 *OLB8* 形成竞争关系。固氮螺菌属(*Azospira*)是全程反硝化菌^[15],相对丰度为 Tre (9.81%) > T1.0 (1.37%) > T0.5 (0.72%) > T0 (0.50%),结合 T0.5 和 T1.0 阶段的 NRR 平均值均比 T0 高,Tre 阶段的平均值比 T0 低,说明 *OLB8*、*Azospira* 相对丰度的增加促进 PD 系统的全程反硝化效率,且对硫脲有一定的耐受性。在整个试验过程中,*OLB8* 菌属的相对丰度不断增加,并在 T1.0 和 Tre 阶段成为优势菌属。

3 结论

(1) 单周期 2 mg/L 以上的硫脲会降低 PD 系统硝酸盐氮的去除,但是会增加 NAR。

(2) 0.2~1.0 mg/L 的硫脲在长期条件下不会对 PD 系统的氮素转化产生显著影响,微生物可以通过调整群落结构和 EPS 分泌量来抵御硫脲的抑

制效果。

(3)PD 系统对硫脲的去除率较低,大部分硫脲残余随反应器出水排出。

参考文献

- [1] 张苗,沈菊培,贺纪正,等. 硝化抑制剂的微生物抑制机理及其应用 [J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(11): 2077-2083.
- ZHANG M, SHEN J P, HE J Z, et al. Microbial mechanisms of nitrification inhibitors and their application [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33(11): 2077-2083.
- [2] 周灿辉,杨萧帆,张宏宇,等. 电镀废水中硫脲对硝化系统的抑制与恢复研究 [J]. 工业水处理, 2023, 43(8): 143-148.
- ZHOU C H, YANG X F, ZHANG H Y, et al. Inhibition and recovery of nitrification system by thiourea in electroplating wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2023, 43(8): 143-148.
- [3] 邓敬轩,黄振兴,单晓红,等. 电路板生产废水硝化系统波动解析及生物增效应用 [J]. 环境工程学报, 2020, 14(6): 1488-1494.
- DENG J X, HUANG Z X, SHAN X H, et al. Fluctuation analysis of nitrification system for electroplating wastewater treatment and the corresponding biological synergism application [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(6): 1488-1494.
- [4] WERALUPITIYA C, WANIGATUNGE R, JOSEPH S, et al. Anammox bacteria in treating ammonium rich wastewater: Recent perspective and appraisal [J]. Bioresource Technology, 2021, 334: 125240. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.125240.
- [5] CHEN H, TU Z, WU S, et al. Recent advances in partial denitrification-anaerobic ammonium oxidation process for mainstream municipal wastewater treatment [J]. Chemosphere, 2021, 278: 130436. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130436.
- [6] DU R, PENG Y Z, JI J T, et al. Partial denitrification providing nitrite: Opportunities of extending application for anammox [J]. Environment International, 2019, 131: 105001. DOI: 10.1016/j.envint.2019.105001.
- [7] 杨萧帆,张宏宇,张宗劲,等. 水解酸化+两级 A/O+MBR 工艺处理电镀废水 [J]. 中国给水排水, 2023, 39(2): 113-119.
- YANG X F, ZHANG H Y, ZHANG Z J, et al. Electroplating wastewater treatment by hydrolytic acidification, two-stage A/O and MBR process [J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(2): 113-119.
- [8] 李鸿,张立秋,张绍青,等. Cd²⁺胁迫对短程反硝化的影响与微生物群落变化 [J]. 中国给水排水, 2021, 37(5): 10-16.
- LI H, ZHANG L Q, ZHANG S Q, et al. Effects of Cd²⁺ stress on partial denitrification and change of microbial community [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(5): 10-1625.
- [9] LI S, CHEN P, MADDELA N R, et al. Effects of filtration modes on fouling characteristic and microbial community of bio-cake in a membrane bioreactor [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107465. DOI: 10.1016/j.jece.2022.107465.
- [10] 杨萧帆. 沸石生物再生强化短程硝化反硝化处理铜氨废水效能研究[D]. 广州: 广州大学, 2023.
- YANG X F. Study on the efficiency of partial nitrification-denitrification for the treatment of copper-ammonia wastewater under the enhancement of zeolite bio-regeneration [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2023.
- [11] ZUMFT W G. Cell biology and molecular basis of denitrification [J]. Microbiology and Molecular Biology Reviews, 1997, 61(4): 533-616.
- [12] SASAKI K K, SUYAMA I, AOKI Y J, et al. Significance of Fe contents on the surface of the gold ores in gold leaching by thiourea and ethylene thiourea [J]. Minerals Engineering, 2023, 191: 107957. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107957.
- [13] LIN Y M, KREUK M D, LOOSDRECHT M C M V, et al. Characterization of alginate-like exopolysaccharides isolated from aerobic granular sludge in pilot-plant [J]. Water Research, 2010, 44(11): 3355-3364.
- [14] WANG Z C, GAO M C, WEI J F, et al. Long-term effects of salinity on extracellular polymeric substances, microbial activity and microbial community from biofilm and suspended sludge in an anoxic-aerobic sequencing batch biofilm reactor [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 68: 275-280. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.09.005.
- [15] ZHAO L, CHEN H, YUAN Z G, et al. Interactions of functional microorganisms and their contributions to methane bioconversion to short-chain fatty acids [J]. Water Research, 2021, 199: 117184. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117184.