



移动扫码阅读

周淼, 周立昌, 程伯夷, 等. 单质硫强化城市污水反硝化除磷效能研究 [J]. 能源环境保护, 2025, 39(1): 181-190.

ZHOU Miao, ZHOU Lichang, CHENG Boyi, et al. Study on the Efficiency of Denitrification and Phosphorus Removal in Municipal Wastewater Enhanced by Elemental Sulfur [J]. Energy Environmental Protection, 2025, 39(1): 181-190.

## 单质硫强化城市污水反硝化除磷效能研究

周淼, 周立昌, 程伯夷, 郭刚\*

(华中科技大学环境科学与工程学院, 湖北武汉 430074)

**摘要:** 炼油、制革等行业排放的含硫废水, 经处理后可得到较多廉价单质硫( $S^0$ )。近年来, 有较多报道使用廉价硫源增强污水的反硝化脱氮效能, 但关于硫源促进生物除磷过程的研究相对较少。因此, 在进水碳源浓度为 200 mg/L (以 COD 计) 时, 先使用厌氧/好氧交替运行模式构建反硝化除磷系统, 随后每周向反应器中投加  $S^0$  67.5 mg/L, 探究其强化反硝化除磷效能的可行性。结果表明, 在厌氧阶段强化还原环境下投加  $S^0$ , 有利于厌氧释磷, 同时在缺氧阶段作为电子供体补充了电子。此外, 投加  $S^0$  可降低微生物丰富度和多样性, 也可降低聚糖菌的相对活性, 同时使得硫细菌 *Thiothrix* 相对丰度提升至 18.5%~23.6%。由此, 投加  $S^0$  后除磷率由  $92.3\% \pm 9.7\%$  提升至  $97.2\% \pm 1.9\%$ , 均值更高且波动更小, 硝酸盐的去除量由 50 mg/L (以 N 计) 提升到 62 mg/L (以 N 计) 左右; 在缺氧阶段, 硫酸盐生成量由 1.4 mg S/L 逐渐上升至 13.6 mg S/L, 明显高于厌氧阶段。典型周期实验中, 乙酸盐均在 60 min 消耗完, 表明系统除碳效果良好; 硝酸盐可在 30 min 内被快速消耗至较低浓度, 表明反应器硝酸盐去除率高、脱氮效果稳定;  $S^0$  投加可强化厌氧释磷, 其对厌氧释磷的贡献率约为 26%; 1 mg N/L 的硝酸盐对应的吸磷量由 0.895 mg P/L 提高至 1.207 mg P/L,  $S^0$  对于反硝化除磷的贡献率为 25.9%。

**关键词:** 单质硫; 反硝化; 除磷; *Thiothrix*; 含硫废水; 硫细菌

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2025)01-0181-10

### Study on the Efficiency of Denitrification and Phosphorus Removal in Municipal Wastewater Enhanced by Elemental Sulfur

ZHOU Miao, ZHOU Lichang, CHENG Boyi, GUO Gang\*

(Department of School of Environmental Science and Engineering, University of Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The treatment of sulfur-containing wastewater from industries such as petroleum refineries and tanneries can produce significant amounts of low-cost elemental sulfur ( $S^0$ ). In recent years, numerous studies have investigated the use of inexpensive sulfur sources to improve denitrification and nitrogen removal efficiencies in wastewater treatment. However, there has been relatively less research on enhancing phosphorus removal through sulfur sources. Therefore, when the influent carbon source concentration was 200 mg/L (in terms of COD), the anaerobic/aerobic operation mode was first used to acclimate traditional enhanced biological phosphorus removal sludge. Nitrate was then added at the end

收稿日期: 2024-07-08

修回日期: 2024-08-19

接受日期: 2024-08-22

DOI: 10.20078/j.eep.20240902

基金项目: 湖北省重点研发计划资助项目(2022BCA065); 国家重点研发计划资助项目(2023YFC3207203); 国家自然科学基金资助项目(52100040)

第一作者: 周淼(2001—), 男, 湖北武汉人, 硕士研究生, 主要研究方向为污水处理及资源化。E-mail: m202374354@hust.edu.cn

通讯作者: 郭刚(1987—), 男, 湖北武汉人, 副教授, 主要研究方向为污水和有机固废处理与资源化。E-mail: ceguogang@hust.edu.cn

of each anaerobic period to establish a denitrifying phosphorus removal system. Finally, 67.5 mg/L of  $S^0$  was added to the reactor in each cycle to assess its impact on enhancing the denitrifying phosphorus removal performance. The results demonstrated that the addition of  $S^0$  enhanced the reductive environment during the anaerobic phase, facilitating anaerobic phosphorus release, and it served as an electron donor during the anoxic phase. Furthermore, the addition of  $S^0$  could reduce microbial richness and diversity, leading to decreased relative activities among glycogen-accumulating organisms, whereas there was an increase in the relative abundance of *Thiothrix* bacteria, increasing from 18.5% to 23.6%. Consequently, the phosphorus removal rate increased from  $92.3\% \pm 9.7\%$  to  $97.2\% \pm 1.9\%$ , with a higher average and reduced fluctuation; nitrate removal increased from 50 mg N/L to approximately 62 mg N/L. Sulfate production increased from 1.4 mg S/L to 13.6 mg S/L in the anoxic stage, which was significantly higher than the sulfate production in the anaerobic stage. Following the addition of  $S^0$  each cycle, only sulfate was detected, while no sulfide or thiosulfate was found, indicating sulfur oxidation occurred, with almost no sulfur reduction in the reactor. In the typical cycle experiments, acetate was completely consumed within 60 minutes, suggesting that the system had a good carbon removal effect; nitrate could be rapidly consumed to a low concentration within 30 minutes, revealing that the reactor had a high nitrate removal rate and stable denitrification effect; the addition of  $S^0$  could enhance anaerobic phosphorus release, and its contribution rate to anaerobic phosphorus release is approximately 26%; the phosphorus absorption per 1 mg N/L of nitrate increased from 0.895 mg P/L to 1.207 mg P/L, with  $S^0$  contributed 25.9% to denitrification and phosphorus removal.

**Keywords:** Elemental sulfur; Denitrification; Phosphorus removal; *Thiothrix*; Sulfur-containing wastewater; Sulfur bacteria

## 0 引 言

炼油、造纸、制革等行业排放的含硫废水对人类健康、环境生态、污水处理设备等都会产生不利影响<sup>[1]</sup>。研究者基于硫还原菌(Sulfur-Reducing Bacteria, SRB)和硫氧化菌(Sulfur-Oxidizing Bacteria, SOB)开发了多种处理含硫废水的工艺,例如硫酸盐还原脱碳及硫化去除重金属工艺<sup>[2]</sup>、硫自养反硝化工艺<sup>[3]</sup>、硫酸盐还原-硫自养反硝化-硝化整合工艺<sup>[4]</sup>、硫代硫酸盐脱碳脱氮工艺<sup>[5]</sup>等。近期开发的硫循环协同反硝化除磷工艺(Denitrifying Sulfur Conversion-associated Enhanced Biological Phosphorus Removal, DS-EBPR)<sup>[6]</sup>能够协同利用 SRB 和 SOB 2 种菌,以硫酸盐作为基质,实现同步去除污水中的 C、N、P 3 种元素。然而,我国南部的城镇污水 COD(<200 mg/L)和硫酸盐浓度较低,构建硫介导反硝化除磷系统的关键是寻找补充电子供体的同时创造出硫细菌生存所需的环境<sup>[7]</sup>。

含硫废水经处理后可得到较多廉价的含硫物质<sup>[8-9]</sup>。其中,  $S^0$  兼具氧化性和还原性,能够作为良好的电子载体被 SRB 和 SOB 利用,已应用于多

种工艺<sup>[10-12]</sup>。近年来,已有研究关注硫代硫酸盐<sup>[13]</sup>、进水碳/硫比<sup>[14]</sup>、 $S^0$ <sup>[15]</sup> 等对硫细菌和聚糖菌竞争碳源的影响。然而,目前尚未有关于  $S^0$  强化反硝化除磷工艺的报道,因此开展  $S^0$  作为补充电子供体以强化污水反硝化除磷效能机理研究具有重要意义。

本研究构建一套序批式反应器(Sequence Batch Reactor, SBR)连续运行 122 d。实验期间,监测 C、N、P、S 4 种元素的转化情况及微生物群落结构、污泥特性、胞内聚合物变化情况,并选取典型周期,以综合考察  $S^0$  对反硝化除磷系统的影响。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 实验装置

使用有机玻璃制造总体积为 5 L、有效体积为 4 L 的 SBR 反应器,外贴加热片控制反应器温度为 21~25 °C,在线检测 pH 及氧化还原电位(Oxidation-Reduction Potential, ORP),定期排泥使污泥停留时间(SRT)为 20~30 d。通过蠕动泵自动加入适量 NaOH 或 HCl 溶液调节 pH 使其维持在 7.2~8.2,通过时控开关、搅拌器、蠕动泵实现全天自动运行<sup>[16]</sup>。SBR 反应器如图 1 所示。



图 1 SBR 反应器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the SBR

## 1.2 实验用水和接种污泥

本实验的种泥来自实验室长期运行的强化生物除磷(EBPR)反应器,其以厌氧+好氧模式运行,除磷性能较好。反应器进水采用人工配水,1 L 合成污水中的主要物质含量<sup>[17]</sup>为 0.850 g 三水合乙酸钠(400 mg COD)、0.250 g 十二水合磷酸三钠(20 mg P)、0.090 g 七水合硫酸镁、0.014 g 二水合氯化钙、0.110 g 氯化铵、0.036 g 氯化钾、0.595 mg 烯丙基硫脲(ATU,抑制硝化反应)和 0.300 mL 微量元素溶液。微量元素溶液参照 SMOLDERS 等<sup>[18]</sup>进行配置。

## 1.3 实验方法

据报道,全国 127 座污水处理厂的平均进水 COD 为 219.97 mg/L<sup>[19]</sup>,故本实验进水碳源浓度确定为 200 mg COD/L。反应器持续运行 122 d,根据运行模式分为三个阶段:阶段一(1~44 d)为厌氧+好氧的操作模式,驯化传统的强化生物除磷污泥;阶段二(45~89 d)为厌氧+缺氧+好氧的操作模式,在每个周期的厌氧末期投加硝酸盐,构建反硝化除磷系统;阶段三(90~122 d)仍为厌氧+缺氧+好氧的操作模式,在每个周期初额外投加 67.5 mg/L 的  $S^0$ (约 100 mg COD/L),使进水总 COD 达 300 mg/L,从而强化反硝化除磷效果。

反应器一个周期为 8 h,每天 3 个周期,每周期包括 10 min 内进水 2 L,搅拌器开启,厌氧阶段 120 min;10 min 内泵入适量的硝酸盐溶液<sup>[20]</sup>,缺氧阶段 240 min;空气泵开始曝气,好氧阶段 30 min;搅拌器停止,沉淀阶段 30 min;排水泵开启 10 min 排出 2 L 上清液,闲置阶段 50 min。溶解氧(DO)浓度在厌氧阶段为<0.2 mg/L,缺氧阶段<0.5 mg/L,好氧阶段 2.0~3.0 mg/L<sup>[6]</sup>。

在实验周期中的厌氧初期、厌氧末期、缺氧或好氧末期分别取 3 mL 泥水混合液,经 0.22  $\mu\text{m}$  滤头过滤后,检测上清液中磷酸盐、乙酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、硫酸盐等主要指标。在第 29 天、第 87 天、第 120 天分别进行典型周期实验,考察单个周期的反应情况。定期取泥样进行污泥特性、微生物群落结构分析等。

## 1.4 检测指标与方法

本实验中,pH 和 ORP 采用 pH 计/ORP 计(上海雷磁)测定;DO 采用 Multi 3510 IDS 水质检测仪测定;正磷酸盐、总磷、铵盐、混合液悬浮固体浓度/混合液挥发性悬浮固体浓度(MLSS/MLVSS)、硫化物、亚硝酸盐等采用国家标准方法进行测定<sup>[21]</sup>;使用离子色谱测定乙酸盐、硫酸盐、硝酸盐、硫代硫酸盐<sup>[22]</sup>;采用蒽酮-硫酸法<sup>[23]</sup>测定糖原;使用气相质谱联用法<sup>[24]</sup>测定聚羟基脂肪酸酯(Polyhydroxyalkanoate, PHA),包括聚羟基丁酸酯(Polyhydroxybutyrate, PHB)和聚羟基戊酸酯(Polyhydroxyvalerate, PHV);16S rRNA 高通量测序委托上海美吉生物医药科技有限公司进行检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 长期运行效果

#### 2.1.1 除磷效果

本实验长期运行除磷效果如图 2 所示。阶段一(1~44 d)厌氧释磷量和好氧吸磷量稳步上升,在第 44 天分别达到 69.3 mg P/L 和 82.6 mg P/L,除磷率为 92.7%。阶段一整体平均除磷率为 90.7% $\pm$ 6.3%。结果表明,经过 44 d 驯化,厌氧/好氧运行模式的生物除磷效果良好。

阶段二(45~89 d)初期因投加硝酸盐冲击,释

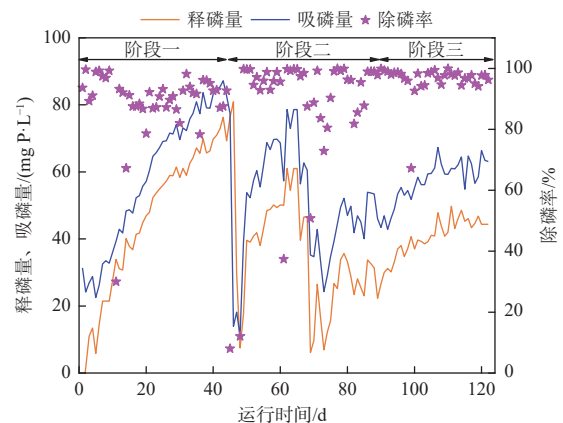


图 2 长期除磷效果变化

Fig. 2 Long-term changes in phosphorus removal efficiency

磷量、吸磷量、除磷率短期内下降明显,随后逐渐恢复。在第 67 天时,释磷量和吸磷量达到 46.5 mg P/L 和 62.7 mg P/L,除磷率为 98.5%。然而在第 68~85 天,由于疫情反应器闲置,释磷量、吸磷量、除磷率均明显下降,经重新启动后较快恢复。阶段二整体平均除磷率为  $92.3\% \pm 9.7\%$ ,结果表明,反硝化除磷效果达到相对稳定状态。

阶段三(90~122 d),每周期  $S^0$  的投加量为 67.5 mg S/L。在第 122 天,反应器释磷量和吸磷量达到 44.4 mg P/L 和 63.1 mg P/L,除磷率为 96.2%。阶段三整体平均除磷率为  $97.2\% \pm 1.9\%$ 。

比较三个阶段的除磷率,可以发现投加  $S^0$  后,阶段三除磷率的离散程度更小、中位数更高(图 3)。结果表明,  $S^0$  强化了反硝化除磷效果。

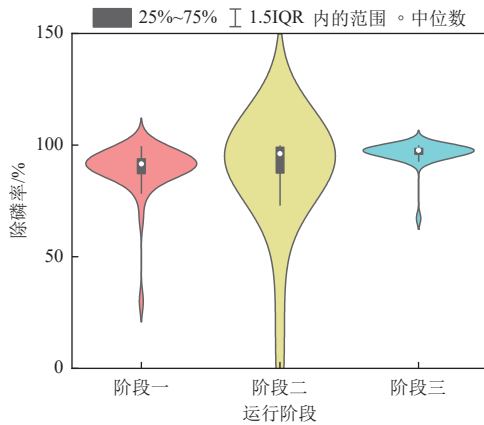


图 3 三个阶段除磷率比较

Fig. 3 Comparison of phosphorus removal rates in three stages

2.1.2 脱氮效果

阶段二和阶段三的脱氮效果如图 4 所示。阶段二,硝酸盐去除量由初期的 20 mg N/L 提高至后期的 50 mg N/L 左右,硝酸盐去除率长期稳定在 100%。

阶段三,每周期  $S^0$  的投加量为 67.5 mg/L,经过驯化,污泥逐步开始利用  $S^0$ ,硝酸盐的去除量由 50 mg N/L 提升到 62 mg N/L,表明  $S^0$  作为补充电子供体强化了反硝化除磷。在阶段三后期,出水中检测到少量亚硝酸盐,但除磷率(图 2)和硝酸盐去除量仍保持较高水平,表明微生物亦能利用亚硝酸盐作为电子受体进行反硝化除磷<sup>[25-26]</sup>。

2.1.3 硫转化

阶段三硫的转化情况如图 5 所示。每周期投加 67.5 mg/L 的  $S^0$  后,仅检测到硫酸盐生成,并未检测到硫化物和硫代硫酸盐,表明反应器中存在

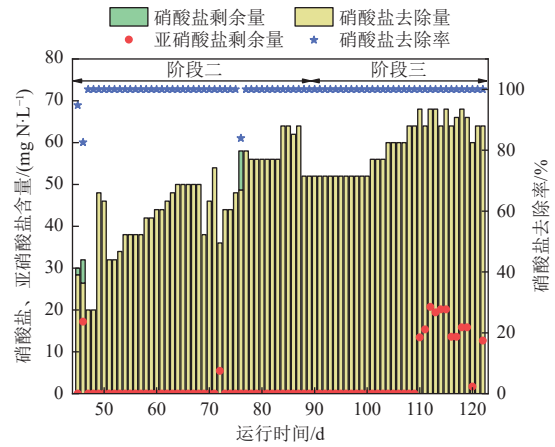


图 4 阶段二、三脱氮效果

Fig. 4 Nitrogen removal effects in stage 2 and stage 3

硫酸化、几乎不存在硫还原。推测是硫酸盐还原菌适合在弱酸性(pH=5.0)、厌氧的环境下生长和反应<sup>[27]</sup>,而本实验反应器内 pH 为 7.2~8.2,且每周有 30 min 的好氧阶段,抑制了硫还原。

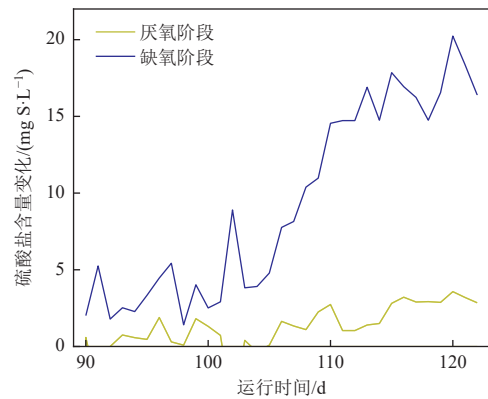


图 5 阶段三硫酸盐变化

Fig. 5 Sulfate changes in stage 3

在厌氧阶段,硫酸盐生成量由 0.6 mg S/L 逐渐增长至 2.8 mg S/L,此时并没有投加硝酸盐,硫酸化的电子受体可能来源于水体复氧作用或上周期残留的溶解氧<sup>[28]</sup>。在缺氧阶段,硫酸盐生成量由 1.4 mg S/L 逐渐上升至 13.6 mg S/L,明显高于厌氧阶段,表明缺氧阶段是发生硫酸化反应的主要阶段<sup>[29]</sup>。

2.1.4 除碳效果

在长期运行中,厌氧阶段末期均未检测到乙酸钠,表明进水中的碳源均能在厌氧阶段被完全消耗,因为反应器内的反硝化聚磷菌等微生物可在合适的厌氧反应时间内将外碳源转化为内碳源<sup>[30]</sup>,随后在缺氧阶段消耗内碳源进行吸磷。

2.1.5 胞内聚合物变化

PHA 是除磷菌和聚糖菌(GAOs)重要的电子

和能量供体。三个阶段中 PHA、PHB、PHV 生成量如图 6 所示。厌氧阶段 PHA 的生成量为 3.15~4.50 mmol C/g VSS, PHV/PHA 为 0.18~0.28 mmol C/mmol C, PHA/VFA(挥发性脂肪酸)为 1.08~1.65 mmol C/mmol C。该数值处于传统强化生物除磷(EBPR)<sup>[31]</sup>和硫循环协同反硝化除磷<sup>[7, 32]</sup>之间(表 1), 表明反应器中发生硫化但未发生硫还原。

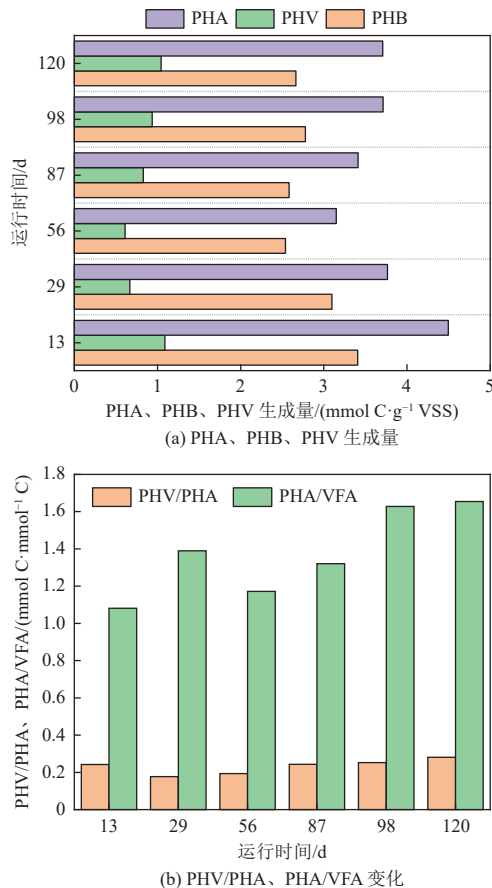


图 6 PHA、PHB、PHV 生成量及 PHV/PHA、PHA/VFA 变化

Fig. 6 Production amounts of PHA, PHB and PHV and changes in PHV/PHA and PHA/VFA

表 1 PHV/PHA 和 PHA/VFA 的对比

Table 1 Comparison between PHV/PHA and PHA/VFA ratios

实验/工艺	PHV/PHA	PHA/VFA
本实验	0.18~0.28	1.08~1.65
EBPR	0.11	1.50
DS-EBPR	0.05~0.67	0.76~1.07

糖原的积累量能反映聚糖菌的丰度与活性<sup>[15]</sup>。3 个阶段的糖原积累量变化如图 7 所示, 糖原积累量随时间呈现逐渐降低的趋势, 从第 13 天的 8.6 mmol C/g VSS 降至第 120 天的 5.7 mmol C/g VSS,

表明阶段二和阶段三反硝化除磷功能菌群富集程度高, 同时也表明在投加 S<sup>0</sup> 后, 聚糖菌的活性被抑制, 糖原的合成受到一定程度的抑制。

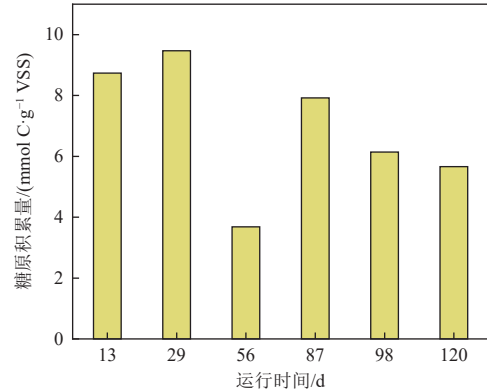


图 7 三个阶段的糖原积累量

Fig. 7 Glycogen accumulation in three stages

### 2.1.6 污泥特性

实验中污泥浓度、沉降性能和总磷如图 8 所示, MLSS 保持在 2.0~4.0 g/L, MLVSS 在 1.5~3.0 g/L, MLVSS/MLSS 比在均值 0.76 附近波动, 表明反应器污泥中微生物的含量与活性处于正常状态。30 min 污泥体积指数(SVI<sub>30</sub>)为 22~72 mL/g, 远小于 150 mL/g, 表明污泥沉降性能良好, 且第三阶段投加 S<sup>0</sup> 后 SVI<sub>30</sub> 均值较前两阶段更低, 表明投加适量 S<sup>0</sup> 可能改善污泥沉降性能。典型 DS-EBPR 系统中 TP/VSS 为(27.5 ± 0.6)mg P/g VSS<sup>[32]</sup>, 传统的 EBPR 系统中该值为 60~150 mg P/g VSS, 而本实验的 TP/VSS 处于二者之间, 表明反应器中可能同时存在传统的聚磷菌与硫细菌。

## 2.2 典型周期效果

### 2.2.1 碳氮磷硫变化

三个阶段典型周期(第 29 天、第 87 天、第 120 天)实验中乙酸盐、磷酸盐、铵盐、硝酸盐、硫酸盐变化如图 9 所示。三个阶段典型周期中 200 mg COD/L 的乙酸盐均在 60 min 消耗完, 表明该系统除碳效果良好; 对应的厌氧释磷量依次为 61.5、32.6、44.4 mg P/L, 表明反硝化除磷相对于 EBPR 系统会降低厌氧释磷量, 但 S<sup>0</sup> 投加又强化了厌氧释磷, 其对厌氧释磷的贡献率约为 26%; 缺氧/好氧阶段吸磷量依次为 74.1、53.7、66.4 mg P/L, 整个反应运行期间除磷效果良好。

阶段二(第 87 天)和阶段三(第 120 天), 硝酸盐均在 30 min 内被快速消耗至较低浓度, 反应器硝酸盐去除率高、脱氮效果稳定。值得注意的是,

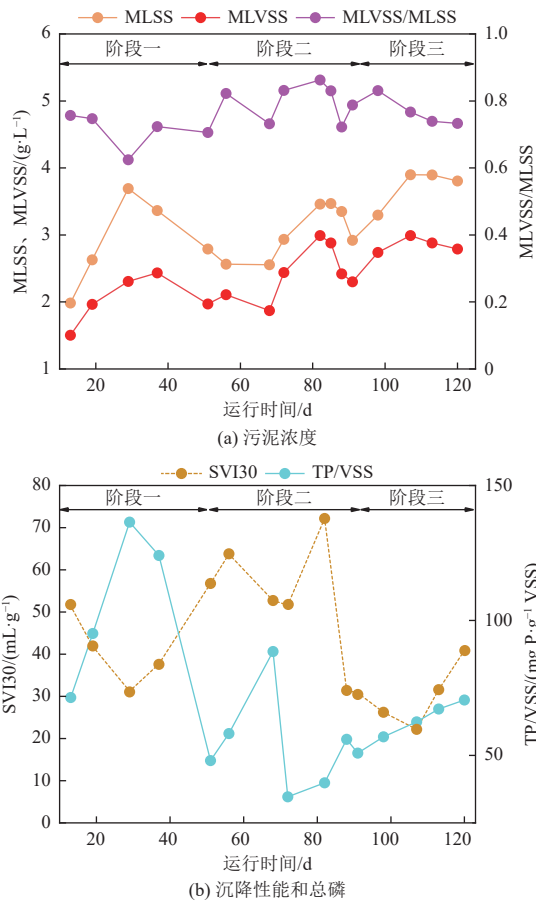


图 8 污泥特性

Fig. 8 Sludge characteristics

阶段二(第 87 天)消耗了约 60 mg N/L 的硝酸盐同时吸磷量为 53.7 mg P/L, 而阶段三(第 120 天)消耗了约 55 mg N/L 的硝酸盐同时吸磷量为 66.4 mg P/L, 阶段三消耗更少的硝酸盐的同时吸收了更多的磷酸盐, 说明投加  $S^0$  能够提高反硝化除磷的效率, 1 mg N/L 的硝酸盐对应的吸磷量由 0.895 mg P/L 提高至 1.207 mg P/L,  $S^0$  对反硝化除磷的贡献率为 25.9%。在阶段三(第 120 天)中, 硫酸盐浓度在缺氧和好氧阶段逐渐上升, 由 41.2 mg S/L 提高至 57.9 mg S/L, 表明微生物发生硫氧化反应,  $S^0$  被氧化为硫酸盐。

### 2.2.2 PHB、PHV、PHA、糖原(Gly)变化

图 10 为三个阶段典型周期(第 29 天、第 87 天、第 120 天)的 PHB、PHV、PHA、Gly 变化图。结果发现, 厌氧阶段 PHA、糖原减少, 缺氧/好氧阶段 PHA、糖原增多。在第 29 天、第 87 天、第 120 天缺氧阶段糖原增加值依次为 1.40、1.52、0.99 mmol C/g VSS, 可见阶段三投加  $S^0$  后糖原的增加量最低, 佐证了 2.1.5 节中  $S^0$  投加能够抑制聚糖菌活性的结论。

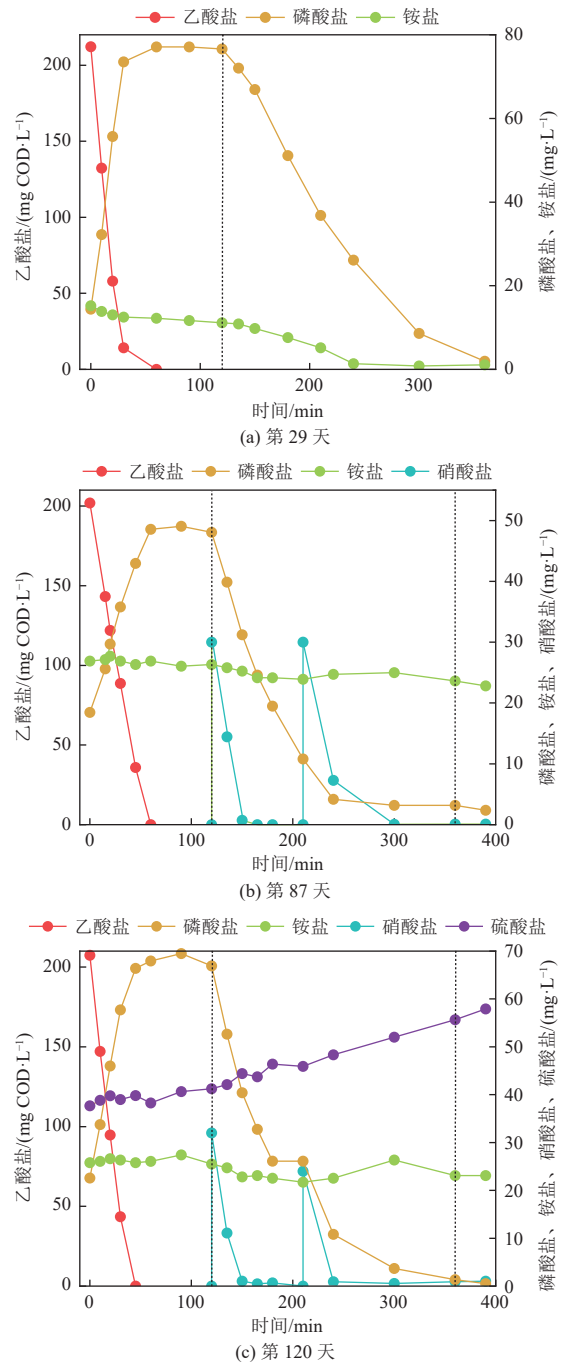


图 9 乙酸盐、磷酸盐、铵盐、硝酸盐、硫酸盐变化  
Fig. 9 Changes in acetate, phosphate, ammonium, nitrate, and sulfate

### 2.3 微生物分析

为研究  $S^0$  投加对于微生物群落结构的影响, 取第 5 天(阶段一)、第 29 天(阶段一)、第 87 天(阶段二)、第 120 天(阶段三)污泥样品进行 16S rRNA 高通量分析, 样品编号分别为 D5、D29、D87、D120。

#### 2.3.1 微生物 $\alpha$ 多样性

测序后得到的  $\alpha$  多样性指数见表 2。样本的

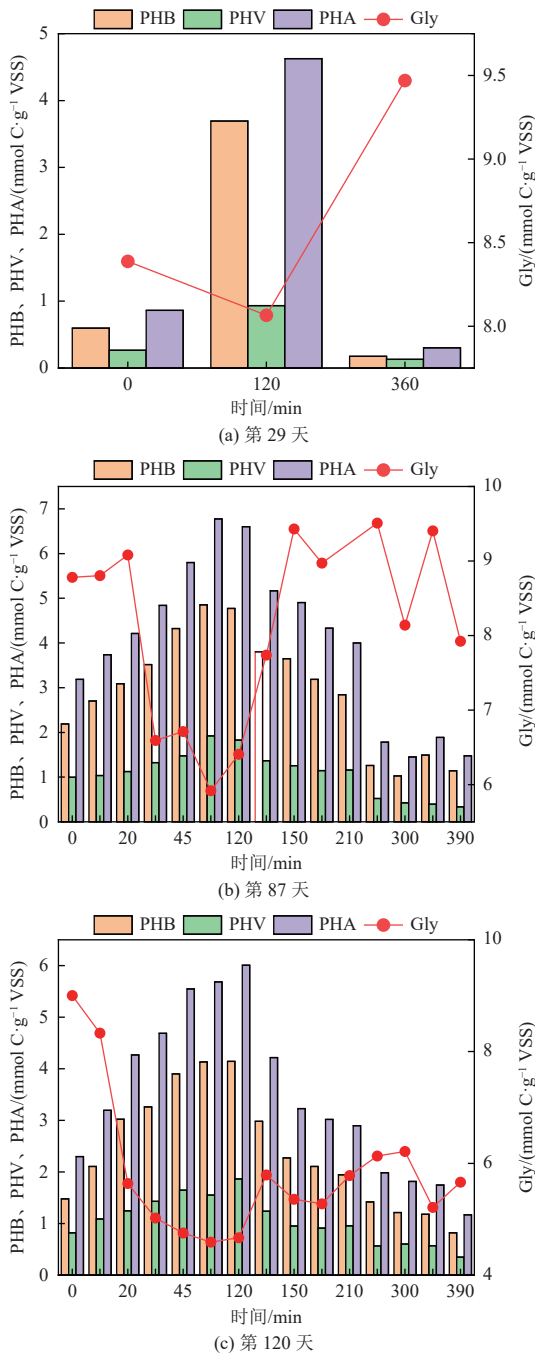


图 10 PHB、PHV、PHA、糖原变化

Fig. 10 Changes in PHB, PHV, PHA, and glycogen

覆盖指数 (Coverage) 反映了测序结果是否代表样本的真实情况, 本次检测中其值均在 0.99 以上, 表

明测序的结果准确。OTU 数可直接反映样本中的物种丰富度, ACE 指数是衡量样本覆盖率的指标, Chao 1 指数是度量物种丰富度的指标, 其值越高代表群落物种种类越丰富<sup>[33]</sup>, OTU 数、ACE 指数和 Chao 1 指数的大小均遵循  $D120 < D29 < D87 < D5$ , 即在长期实验中微生物物种丰富度减小, 投加  $S^0$  的 D120 样品的丰富度最小。Shannon 指数可估算样本中微生物多样性, 其值越大, 说明群落多样性越高<sup>[34]</sup>, 本实验中该指数的大小遵循  $D5 > D87 > D120 > D29$ , 结果表明, 投加  $S^0$  均导致微生物丰富度和多样性降低。

### 2.3.2 微生物群落结构

微生物群落属水平的变化如图 11 所示。在 D5 即驯化初期, *norank\_o\_\_HOC36* 相对丰度为 24.3%, 但关于该微生物的特性和作用报道较少<sup>[35]</sup>; *Hydrogenophaga* 相对丰度为 7.3%, 是一种兼性自养反硝化菌, 可以适应废水中的残留有机物<sup>[36]</sup>; *norank\_f\_\_Saprospiraceae* 相对丰度为 6.8%, 常存在于去除营养物质的污水处理厂中, 因此认为其参与去除氮和磷过程<sup>[37]</sup>。 *Thiothrix* 相对丰度为 6.8%, 它是一种硫细菌<sup>[38]</sup>, 厌氧阶段利用储存的聚磷 (Poly-P) 转化为磷酸盐产能或糖原糖酵解产能, 同时将碳源以 PHA 的形式储存在细胞内; 在有氧条件下, 储存的 PHA 用于细胞生长、糖原合成和吸收磷酸盐合成 Poly-P<sup>[39]</sup>。因此, *Thiothrix* 是潜在的硫介导反硝化除磷关键功能菌种。

在反应器运行期间, 各微生物的相对丰度均有较大改变。阶段三中 *Hydrogenophaga* 和 *norank\_f\_\_Saprospiraceae* 的丰度分别大幅度减少至 0.1% 和 0.5%, 说明该物种均非单质硫强化反硝化除磷的关键菌属。 *Thiothrix* 的丰度在驯化后大幅上升, 相对丰度达到 18.5%~23.6%, 表明其在反应器中起到关键作用。研究表明硫细菌 *Thiothrix* 能大量参与除磷过程<sup>[39]</sup>, 具有硫氧化途径、硝酸盐和亚硝酸盐还原酶基因<sup>[40]</sup>, 能够将  $S^0$  氧化成硫酸盐, 并有硫介导反硝化除磷功能。

表 2 微生物  $\alpha$  多样性指数

Table 2 Microbial alpha diversity indices

样品编号	质控序列数	OTU数	Coverage指数	ACE指数	Chao 1指数	Shannon指数
D5	65 310	630	0.997 522	716.29	732.62	4.11
D29	144 101	473	0.997 693	570.00	569.30	2.45
D87	98 811	556	0.997 373	658.87	646.40	3.85
D120	110 833	423	0.998 249	487.32	480.26	3.63

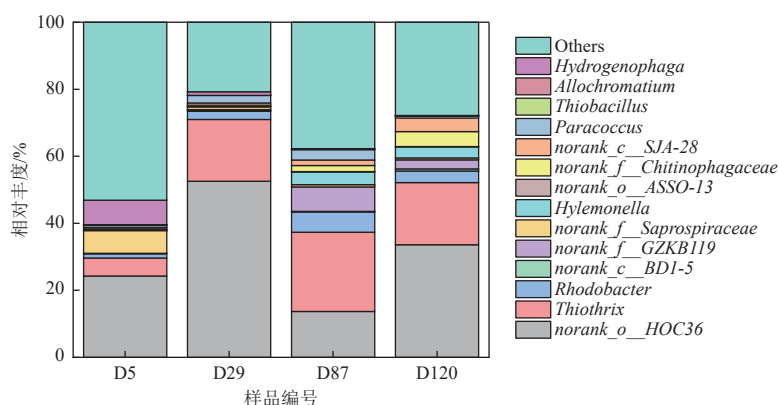


图 11 微生物群落结构分析

Fig. 11 Microbial community structure analysis

### 3 结 论

(1)  $S^0$  可作为补充电子供体强化反硝化除磷效果, 除磷率由  $92.3\% \pm 9.7\%$  提升至  $97.2\% \pm 1.9\%$ , 均值更高且波动更小, 硝酸盐的去除量由  $50 \text{ mg N/L}$  提升到  $62 \text{ mg N/L}$ 。

(2)  $S^0$  投加既可在厌氧阶段强化还原环境有利于厌氧释磷, 又可在缺氧阶段作为补充电子供体为反硝化除磷提供能量。  $1 \text{ mg N/L}$  的硝酸盐对应的吸磷量由  $0.895 \text{ mg P/L}$  提高至  $1.207 \text{ mg P/L}$ ,  $S^0$  对于反硝化除磷的贡献率为  $25.9\%$ 。

(3)  $S^0$  投加降低了聚糖菌的相对活性, 促进了硫细菌 *Thiothrix* 繁殖, 强化了硫介导反硝化除磷效能。

#### 参考文献 (References) :

- [1] 林奇, 樊欣蕊, 邹丽蓉. 含硫废水处理技术的研究进展[J]. *油气田环境保护*, 2020, 30(5): 27-30+39+77.  
LIN Qi, FAN Xinrui, ZOU Lirong. Research progress of sulfur containing wastewater treatment technology[J]. *Environmental Protection of Oil & Gas Fields*, 2020, 30(5): 27-30+39+77.
- [2] KUMAR M, PAKSHIRAJAN K. Novel insights into mechanism of biometal recovery from wastewater by sulfate reduction and its application in pollutant removal[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, 17: 100542.
- [3] 钱志敏, 孙移鹿, 张雪宁, 等. 硫基功能材料在污水深度脱氮中的应用——研究进展与发展趋势[J]. *能源环境保护*, 2023, 37(2): 1-15.  
QIAN Zhimin, SUN Yilu, ZHANG Xuening, et al. Application of sulfur-based functional materials in advanced nitrogen removal for wastewater: Research progress and development tendency[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(2): 1-15.
- [4] LU Hui, EKAMA G A, WU Di, et al. SANI<sup>®</sup> process realizes sustainable saline sewage treatment: Steady state model-based evaluation of the pilot-scale trial of the process[J]. *Water Research*, 2012, 46(2): 475-490.
- [5] QIAN Jin, ZHANG Mingkuan, JING Ran, et al. Thiosulfate as the electron acceptor in Sulfur Bioconversion-Associated Process (SBAP) for sewage treatment[J]. *Water Research*, 2019, 163: 114850.
- [6] GUO Gang, EKAMA G A, WANG Yayi, et al. Advances in sulfur conversion-associated enhanced biological phosphorus removal in sulfate-rich wastewater treatment: A review[J]. *Bioresour Technol*, 2019, 285: 121303.
- [7] GUO Gang, WU Di, HAO Tianwei, et al. Functional bacteria and process metabolism of the denitrifying sulfur conversion-associated enhanced biological phosphorus removal (DS-EBPR) system: An investigation by operating the system from deterioration to restoration[J]. *Water Research*, 2016, 95: 289-299.
- [8] 徐金兰, 薛淑君, 曹泽壮, 等. 富硫废水中稳定生物单质硫效果与机制研究[J]. *工业水处理*, 2024, 44(9): 67-74.  
XU Jinlan, XUE Shujun, CAO Zezhuang, et al. Mechanism and effect insight on stabilizing biological  $S^0$  in sulfur-rich wastewater[J]. *Industrial Water Treatment*, 2024, 44(9): 67-74.
- [9] JOSHI D R, ZHANG Yu, GAO Yinxin, et al. Biotransformation of nitrogen- and sulfur-containing pollutants during coking wastewater treatment: Correspondence of performance to microbial community functional structure[J]. *Water Research*, 2017, 121: 338-348.
- [10] GUO Gang, LI Zhaoling, CHEN Lei, et al. Advances in elemental sulfur-driven bioprocesses for wastewater treatment: From metabolic study to application[J]. *Water Research*, 2022, 213: 118143.
- [11] ZHANG Liang, LIN Xiaojuan, ZHANG Zefeng, et al. Elemental sulfur as an electron acceptor for organic matter removal in a new high-rate anaerobic biological wastewater treatment process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018,



- 331: 16-22.
- [12] WANG Hongcheng, LIU Ying, YANG Yumeng, et al. Element sulfur-based autotrophic denitrification constructed wetland as an efficient approach for nitrogen removal from low C/N wastewater[J]. *Water Research*, 2022, 226: 119258.
- [13] ZHOU Lichang, LI Zhaoling, CHENG Boyi, et al. Long-term effects of thiosulfate on the competition between sulfur-mediated bacteria and glycogen accumulating organisms in sulfate-rich carbon-deficient wastewater[J]. *Environmental Research*, 2024, 240: 117596.
- [14] CHENG Boyi, CHEN Lei, ZHOU Lichang, et al. Sulfur-mediated bacteria outperform glycogen-accumulating organisms in carbon-deficient wastewater: Key role of influent C/S<sup>0</sup> ratios[J/OL]. *Fundamental Research*:1-47[2024-07-07]. <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2023.10.024>.
- [15] 陈磊, 林亚楠, 冯志, 等. 单质硫冲击对含硫废水中硫细菌与聚糖菌竞争关系的影响 [J]. *环境工程学报*, 2021, 15(12): 4018-4027.
- CHEN Lei, LIN Yanan, FENG Zhi, et al. Effects of elemental sulfur shock on the competition between sulfur bacteria and glycogen-accumulating organisms in sulfate-containing wastewater[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(12): 4018-4027.
- [16] 周立昌, 李昭陵, 陈磊, 等. 硫代硫酸盐投加对含硫废水中硫细菌与聚糖菌竞争的短期影响 [J]. *环境工程*, 2023, 41(8): 26-32.
- ZHOU Lichang, LI Zhaoling, CHEN Lei, et al. Short-term effect of thiosulfate on competition between sulfur bacteria and glycogen accumulating organisms in sulfur-containing wastewater[J]. *Environmental Engineering*, 2023, 41(8): 26-32.
- [17] WU Di, EKAMA G A, LU Hui, et al. A new biological phosphorus removal process in association with sulfur cycle[J]. *Water Research*, 2013, 47(9): 3057-3069.
- [18] SMOLDERS G J, VAN DER MEIJ J, VAN LOOSDRECHT M C, et al. Model of the anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal process: Stoichiometry and pH influence[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1994, 43(6): 461-470.
- [19] 郭泓利, 李鑫玮, 任钦毅, 等. 全国典型城市污水处理厂进水水质特征分析 [J]. *给水排水*, 2018, 44(6): 12-15.
- GUO Hongli, LI Xinwei, REN Qinyi, et al. Analysis on characteristics of influent water quality of typical municipal sewage treatment plants in China[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2018, 44(6): 12-15.
- [20] 冯琪瑞, 唐玉朝, 伍昌年, 等. 反硝化除磷工艺进展及影响因素 [J]. *环境监测管理与技术*, 2023, 35(4): 7-12.
- FENG Qirui, TANG Yuchao, WU Changnian, et al. Progress and influencing factors of denitrifying phosphorus removal process[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2023, 35(4): 7-12.
- [21] 王如意, 林逸文, 楼菊青, 等. 环丙沙星对强化生物除磷系统的长期影响及其动力学研究 [J]. *环境科学学报*, 2024, 44(6): 11-19.
- WANG Ruyi, LIN Yiwen, LOU Juqing, et al. Long-term effects of ciprofloxacin on enhanced biological phosphorus removal system and its kinetics[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2024, 44(6): 11-19.
- [22] CHENG Boyi, ZHANG Da, LIN Qingshan, et al. Thiosulfate/FeCl<sub>3</sub> pre-treatment enhances short-chain fatty acid production and mitigates H<sub>2</sub>S generation during anaerobic fermentation of waste activated sludge: Performance, microbial community and ecological analyses[J]. *Bioresource Technology*, 2024, 398: 130548.
- [23] JENKINS D, RICHARD M G, DAIGGER G T. Manual on the causes and control of activated sludge bulking, foaming, and other solids separation problems[M]. Boca Raton: Lewis Publishers, 2004.
- [24] OEHMEN A, KELLER LEHMANN B, ZENG R J, et al. Optimisation of poly-β-hydroxyalkanoate analysis using gas chromatography for enhanced biological phosphorus removal systems[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1070(1-2): 131-136.
- [25] LEE D S, JEON C O, PARK J M. Biological nitrogen removal with enhanced phosphate uptake in a sequencing batch reactor using single sludge system[J]. *Water Research*, 2001, 35(16): 3968-3976.
- [26] 狄斐, 隋倩雯, 高超龙, 等. 反硝化除磷工艺实现亚硝酸盐积累的参数优化 [J]. *中国环境科学*, 2022, 42(6): 2647-2655.
- DI Fei, SUI Qianwen, GAO Chaolong, et al. Parameter optimization for the achievement of nitrite accumulation by denitrifying phosphorus removal process[J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(6): 2647-2655.
- [27] 庞安冉, 张晓丹, 刘森, 等. 不同 pH 值条件下硫酸盐还原菌组成及硫酸盐还原机制分析 [J]. *微生物学报*, 2024, 64(4): 1081-1094.
- PANG Anran, ZHANG Xiaodan, LIU Miao, et al. Dominant sulfate-reducing bacteria at different pH and mechanism of sulfate reduction[J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2024, 64(4): 1081-1094.
- [28] GUO Gang, WU Di, EKAMA G A, et al. Investigation of multiple polymers in a denitrifying sulfur conversion-EBPR system: The structural dynamics and storage states[J]. *Water Research*, 2019, 156: 179-187.
- [29] 李祥, 马航, 黄勇, 等. 异养与硫自养反硝化协同处理高硝氮废水特性研究 [J]. *环境科学*, 2016, 37(7): 2646-2651.
- LI Xiang, MA Hang, HUANG Yong, et al. Characteristics of a combined heterotrophic and sulfur autotrophic denitrification technology for removal of high nitrate in water[J].

- Environmental Science, 2016, 37(7): 2646-2651.
- [30] 李冬, 胡丽君, 李明润, 等. 延时厌氧调控 DPAOs 内碳源转化实现反硝化除磷 [J]. *中国环境科学*, 2024, 44(7): 3662-3671.
- LI Dong, HU Lijun, LI Mingrun, et al. Controlling the internal carbon source conversion of DPAOs by delayed anaerobic to achieve denitrification and phosphorus removal [J]. *China Environmental Science*, 2024, 44(7): 3662-3671.
- [31] FILIPE C D, DAIGGER G T, JR GRADY C P. Stoichiometry and kinetics of acetate uptake under anaerobic conditions by an enriched culture of phosphorus-accumulating organisms at different pHs[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2001, 76(1): 32-43.
- [32] GUO Gang, WU Di, HAO Tianwei, et al. Denitrifying sulfur conversion-associated EBPR: The effect of pH on anaerobic metabolism and performance[J]. *Water Research*, 2017, 123: 687-695.
- [33] 龚志伟, 马杰, 苏趋, 等. 典型氧化还原环境中微塑料表面的微生物群落组成特征与构建机制 [J]. *环境科学*, 2022, 43(9): 4697-4705.
- GONG Zhiwei, MA Jie, SU Qu, et al. Composition characteristics and construction mechanism of microbial community on microplastic surface in typical redox environments[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(9): 4697-4705.
- [34] CHENG Boyi, JIANG Wei, ZHANG Da, et al. Thiosulfate-assisted  $\text{Fe}^{2+}$ /persulfate pretreatment effectively alleviating iron dose and enhancing biotransformation of waste activated sludge into high-value liquid products[J]. *Chemosphere*, 2022, 303: 135106.
- [35] SCHOLE S E, BROOK CARTER P T, VERHEYEN T V. Colloidal carbon interference in the treatability of pulp and paper wastewater by MBR[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(5): 102943.
- [36] XING Wei, LI Jinlong, LI Peng, et al. Effects of residual organics in municipal wastewater on hydrogenotrophic denitrifying microbial communities[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 65: 262-270.
- [37] KONDROTAITE Z, VALK L C, PETRIGLIERI F, et al. Diversity and ecophysiology of the genus OLB8 and other abundant uncultured *Saprospiraceae* genera in global wastewater treatment systems[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2022, 13: 917553.
- [38] NI Min, PAN Yang, ZHANG Xingyu, et al. Effects of P/C ratios on the growth, phosphorus removal and phosphorus recovery of a novel strain of highly efficient PAO[J]. *Process Biochemistry*, 2021, 111: 109-117.
- [39] MATSUURA N, MASAKKE Y, KARTHIKEYAN S, et al. Metagenomic insights into the effect of sulfate on enhanced biological phosphorus removal[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2021, 105(5): 2181-2193.
- [40] MARDANOV A V, GRUZDEV E V, SMOLYAKOV D D, et al. Genomic and metabolic insights into two novel *Thiothrix* species from enhanced biological phosphorus removal systems[J]. *Microorganisms*, 2020, 8(12): 2030.