

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.23.008

# 酸性条件下 $\text{NO}_2^-$ 型反硝化富集 $\text{N}_2\text{O}$ 的影响因素

孔海霞<sup>1</sup>, 吝力<sup>2,3</sup>, 吕永涛<sup>2,3</sup>, 朱传首<sup>2,3</sup>, 张旭阳<sup>2,3</sup>, 王磊<sup>2,3</sup>

(1. 中国市政工程华北设计研究总院有限公司 西安分公司, 陕西 西安 710018; 2. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 3. 陕西省膜分离技术研究院 陕西省膜分离重点实验室, 陕西 西安 710055)

**摘要:**  $\text{N}_2\text{O}$ 是潜在的可再生能源,反硝化过程中 $\text{N}_2\text{O}$ 的富集可为其能源回收提供依据。接种反硝化污泥后,通过降低进水pH至5.0,7.17%的 $\text{NO}_2^-$ 可转化为 $\text{N}_2\text{O}$ 。在此基础上,利用批式试验分析了酸性条件(pH为5.0~7.0)和 $\text{NO}_2^-$ 浓度(10~90 mg/L)对反硝化及 $\text{N}_2\text{O}$ 释放的影响。结果表明,随着pH的降低及游离亚硝酸(FNA)浓度的升高, $\text{N}_2\text{O}$ 净产率均呈现先升后降的趋势,当pH为5.8且 $\text{NO}_2^-$ 浓度为50 mg/L时(FNA为0.84 mg/L), $\text{N}_2\text{O}$ 转化率达到最大值42.56%。利用微电极进一步研究发现,在pH为5.5~7.0条件下, $\text{N}_2\text{O}$ 的还原速率随pH的降低及FNA浓度的升高呈降低趋势,且当存在FNA时,降低的幅度增大。综上,酸性条件和FNA均能抑制 $\text{N}_2\text{O}$ 还原酶的活性,且后者是主要抑制剂。因此,过低的pH及过高的FNA浓度抑制了 $\text{N}_2\text{O}$ 的产生,导致其净产率下降。

**关键词:** 反硝化; 酸性条件; 游离亚硝酸; 氧化亚氮

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)23-0057-07

## Factors Influencing Nitrous Oxide Enrichment during Nitrite Denitrification under Acidic Conditions

KONG Hai-xia<sup>1</sup>, LIN Li<sup>2,3</sup>, LÜ Yong-tao<sup>2,3</sup>, ZHU Chuan-shou<sup>2,3</sup>, ZHANG Xu-yang<sup>2,3</sup>,  
WANG Lei<sup>2,3</sup>

(1. Xi'an Branch, North China Municipal Engineering Design & Research Institute Co. Ltd., Xi'an 710018, China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 3. Key Laboratory of Membrane Separation of Shaanxi Province, Research Institute of Membrane Separation Technology of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** Nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ) represents a promising renewable energy source, and the accumulation of  $\text{N}_2\text{O}$  during the denitrification process can serve as a foundation for its energy recovery. Following the inoculation of the denitrifying sludge, 7.17% of nitrite was transformed into  $\text{N}_2\text{O}$  by reducing the influent pH to 5.0. Building upon this foundation, the impacts of acidic conditions (pH 5.0~7.0) and nitrite concentration (10~90 mg/L) on denitrification and  $\text{N}_2\text{O}$  emissions were systematically evaluated through batch experiments. As pH decreased and free nitrous acid (FNA) increased, the net production rate of  $\text{N}_2\text{O}$  initially rose before subsequently declining. At a pH of 5.8 and a nitrite concentration of 50

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2022SF-268); 陕西省重点产业链(群)项目(2022ZDLSF06-05)

通信作者: 吕永涛 E-mail: hybos2000@126.com

mg/L (with FNA at 0.84 mg/L), the  $\text{N}_2\text{O}$  conversion rate peaked at 42.56%. Subsequent investigations utilizing microelectrodes revealed that the reduction rate of  $\text{N}_2\text{O}$  diminished as the decrease of pH and the increase of FNA concentration within the range of pH 5.5 to 7.0, and a more pronounced decrease observed in the presence of FNA. In summary, both acidic conditions and FNA served as inhibitors of  $\text{N}_2\text{O}$  reductase activity, with the latter identified as the primary inhibitor. Consequently, excessively low pH and elevated FNA concentration impeded the production of  $\text{N}_2\text{O}$ , leading to a reduction in its net production rate.

**Key words:** denitrification; acidic condition; free nitrous acid (FNA); nitrous oxide

$\text{N}_2\text{O}$ 是强温室气体,同时也是可再生能源,当其替代 $\text{O}_2$ 与甲烷燃烧时可以提高热值,还可以用于医学、工业以及半导体行业<sup>[1]</sup>等。由于污水处理过程是 $\text{N}_2\text{O}$ 释放的重要人为来源,因此生物脱氮过程中 $\text{N}_2\text{O}$ 的富集成为研究热点之一<sup>[2]</sup>。食品加工、制造及酿酒等行业会产生大量酸性有机含氮废水,在反硝化脱氮之前,常需加碱进行预处理,这会增加系统的复杂性与运行费用。研究酸性条件下反硝化的性能,可为此类废水的直接处理提供依据。已有研究表明,酸性条件和游离亚硝酸(FNA)浓度是影响反硝化过程中 $\text{N}_2\text{O}$ 产率的重要因素<sup>[3]</sup>。Thörn等<sup>[4]</sup>研究发现,在酸性条件下,40%以上的 $\text{NO}_3^-$ 会以 $\text{N}_2\text{O}$ 的形式积累。Pan等<sup>[5]</sup>研究恒定pH对反硝化的影响时发现,当pH为6.0时, $\text{N}_2\text{O}$ 的释放率高达40%。有学者推测酸性条件下产生的FNA通过抑制 $\text{N}_2\text{O}$ 还原酶的活性增加 $\text{N}_2\text{O}$ 的释放<sup>[6]</sup>。由于FNA是酸性条件下 $\text{NO}_2^-$ 质子化的结果,真正的抑制剂仍需进一步明确。

$\text{NO}_2^-$ 型反硝化是顺序反应的过程,依次由亚硝酸盐还原酶(NIR)、NO还原酶(NOR)和 $\text{N}_2\text{O}$ 还原酶(NOS)将 $\text{NO}_2^-$ 还原为NO、 $\text{N}_2\text{O}$ 和 $\text{N}_2$ <sup>[7]</sup>。作为中间产物, $\text{N}_2\text{O}$ 的净产率同时受其产生和还原的影响,研究酸性条件下 $\text{N}_2\text{O}$ 的还原特性可为其富集机理提供依据。由于 $\text{N}_2\text{O}$ 是溶解性气体,传统测定方法存在困难,而微电极可连续测定其浓度的变化,这就为其检测提供了有效手段。

笔者以 $\text{NO}_2^-$ 型反硝化活性污泥为研究对象,分析了SBR系统在酸性进水条件下的反硝化运行特征和 $\text{N}_2\text{O}$ 释放行为,并探讨了影响 $\text{N}_2\text{O}$ 还原速率的因素,旨在揭示酸性条件下 $\text{N}_2\text{O}$ 积累的机理,并为生物反硝化过程中 $\text{N}_2\text{O}$ 的富集回收提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验装置

连续试验采用SBR装置,其有效容积为0.6 L,排水比为0.33。每天运行4个周期,单周期为6 h,即进水5 min、搅拌240 min、沉淀60 min、排水5 min、闲置50 min。采用磁力搅拌方式,在室温条件下运行,水温为20~25℃。

批式试验反应器的有效容积为0.6 L,使用 $\text{N}_2$ 进行吹脱(氮气流速为0.2 L/min)以实现泥水完全混合,并将产生的 $\text{N}_2\text{O}$ 吹脱出来。

### 1.2 污泥来源和试验用水

试验所用污泥为课题组前期驯化完成的 $\text{NO}_2^-$ 型反硝化污泥,其整体为黄褐色絮体,MLVSS/MLSS约为0.8,采用酸性废水进行驯化,进入反应器污泥的初始pH为5.5,反应器中污泥浓度约为4 000 mg/L,每天排混合液,控制泥龄约为15 d。

采用人工配制试验用水,其由乙酸钠、亚硝酸钠和微量元素组成,微量元素按文献[8]配制,投加量为1 mL/L。运行阶段 $\text{NO}_2^-$ -N浓度控制在100~120 mg/L,保持C/N为3。

### 1.3 试验方案

连续运行及典型周期试验:SBR正常运行过程中,连续监测进出水COD、 $\text{NO}_2^-$ 的浓度及 $\text{N}_2\text{O}$ 释放量。定期分析典型周期碳、氮转化及 $\text{N}_2\text{O}$ 释放特性。

酸性pH及FNA对 $\text{N}_2\text{O}$ 释放的影响:取0.2 L SBR中的污泥,洗泥3次后置于批式反应系统中,采用人工配水进行试验,反应时间为4 h,反应温度控制在22℃。每10 min采集一次气体测定 $\text{N}_2\text{O}$ 浓度,每30 min采集一次液体测定 $\text{NO}_2^-$ 和COD浓度,试验结束后测定MLSS和MLVSS浓度。pH影响试验中,初始 $\text{NO}_2^-$ -N浓度为80 mg/L,以0.2 mol/L的HCl或NaOH保持系统内pH恒定,分别在pH为5.0、5.5、

5.8、6.0、6.5、7.0的条件下进行试验,pH的变化幅度不超过 $\pm 0.1$ 。FNA影响试验中,控制反应中pH恒定为5.8,通过添加不同浓度的 $\text{NO}_2^-$ (10、30、40、50、70、90 mg/L)使FNA的初始浓度分别为0.16、0.44、0.68、0.84、1.16、1.54 mg/L。

酸性pH及FNA对 $\text{N}_2\text{O}$ 还原速率的影响:通入 $\text{N}_2\text{O}$ 标准气体配制饱和溶液,稀释65倍,配制初始浓度为10  $\mu\text{mol/L}$ 的水溶液(a溶液)备用。a溶液在不同pH(5.5~7.0)条件下以 $\text{N}_2\text{O}$ 为基质进行批式试验。a溶液中加入少量亚硝酸盐制成b溶液,在不同pH(5.5~7.0)条件下形成不同FNA浓度进行批式试验。反应时间为15 min,通过水浴加热控制温度为 $(20\pm 1)^\circ\text{C}$ 。用 $\text{N}_2\text{O}$ 微电极测定 $\text{N}_2\text{O}$ 浓度,试验结束后测定MLSS和MLVSS,并计算还原速率。

#### 1.4 分析项目及方法

COD采用重铬酸钾法测定;亚硝酸盐采用N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定;硝酸盐采用紫外分光光度法测定;MLSS、MLVSS采用重量法测定;溶解性 $\text{N}_2\text{O}$ 利用微电极测定,测定前进行校准。

$\text{N}_2\text{O}$ 气体的采集:批式试验产生的 $\text{N}_2\text{O}$ 气体用氮气进行吹脱,使用50 mL注射器在反应器上部集气区采集气体样品,用气相色谱仪进行测定。气体分析与计算:利用PE600气相色谱仪对样品中的 $\text{N}_2\text{O}$ 浓度进行分析<sup>[9]</sup>。 $\text{N}_2\text{O}$ 的释放速率和释放量参考Kong等<sup>[10]</sup>、Kimochi等<sup>[11]</sup>的方法进行计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸性进水条件下 $\text{NO}_2^-$ 型反硝化的运行特性

课题组前期驯化得到适应酸性条件(pH=5.5)的 $\text{NO}_2^-$ 型反硝化活性污泥,接种后再次降低进水pH至5.0并使其稳定,研究酸性条件下 $\text{NO}_2^-$ 型反硝化的运行特性,并在80 d时分析了SBR反应器典型周期内C、N转化及 $\text{N}_2\text{O}$ 释放特性,结果如图1所示。由图1(a)可以看出, $\text{NO}_2^-$ 型反硝化在酸性条件下运行稳定。当初始pH为5.0时,出水 $\text{NO}_2^-$ -N浓度为0~0.8 mg/L,其去除率大于99%;出水COD为33~51 mg/L,其去除率为86.1%~90.9%。经计算,去除的C/N在1.98~2.60之间。由图1(b)可以看出,随着反应的进行, $\text{NO}_2^-$ 和COD均随时间的增加呈降低趋势。经计算, $\text{NO}_2^-$ 的还原速率为10.88 mg/(gMLVSS·h),消耗的C/N为2.28。 $\text{N}_2\text{O}$ 的释放主要发生在前90 min,最大释放速率为58.27  $\mu\text{g}/(\text{gMLVSS}\cdot\text{min})$ ,

有7.17%的 $\text{NO}_2^-$ 转化为 $\text{N}_2\text{O}$ ,释放速率随时间呈先升后降的趋势。

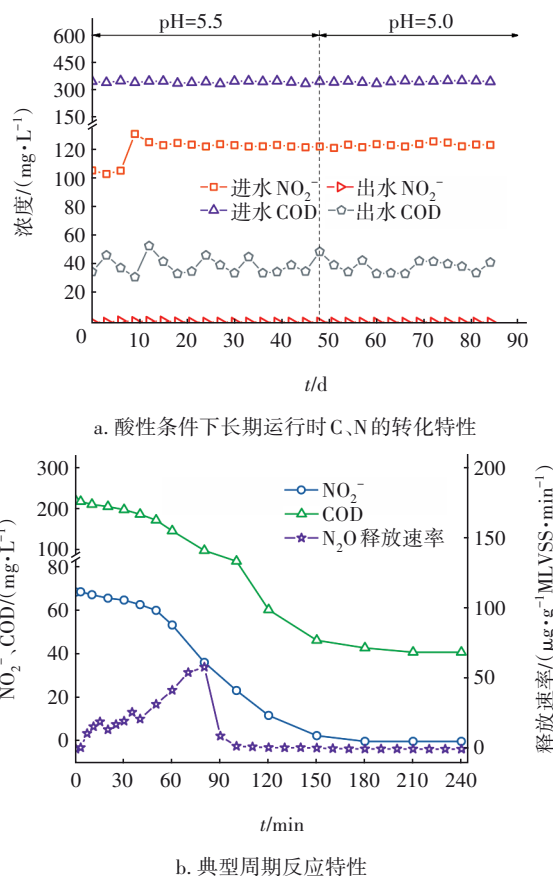


图1 SBR系统在酸性条件下长期运行中C、N的转化特性及典型周期反应特性

Fig.1 Carbon and nitrogen transformation and typical cycle reaction characteristics of SBR during long-term operation under acidic conditions

### 2.2 pH对 $\text{NO}_2^-$ 型反硝化及 $\text{N}_2\text{O}$ 转化特性的影响

pH对C、N转化及 $\text{N}_2\text{O}$ 释放速率的影响如图2所示。可以看出,在不同pH条件下, $\text{NO}_2^-$ 和COD浓度均随时间的增加呈下降趋势,但反硝化速率不同。当pH为7.0时,60 min内完成了 $\text{NO}_2^-$ 的还原,但 $\text{N}_2\text{O}$ 的释放主要发生在前30 min。随着pH由5.8降至5.0,出水 $\text{NO}_2^-$ 浓度呈升高趋势。当pH为5.0时, $\text{NO}_2^-$ 去除率仅为43.3%。不同pH条件下, $\text{N}_2\text{O}$ 释放呈现不同的特点。当pH分别为7.0、6.5时, $\text{N}_2\text{O}$ 的释放速率随时间呈先升高后降低的趋势,且主要发生在反应前期,分别在第10、25分钟达到释放速率峰值。当pH为6.0时, $\text{N}_2\text{O}$ 释放速率呈先升后降的趋势,在20~100 min保持较高的释放速率并出现了4个较明显的释放速率峰值。当pH $\leq 5.8$ 时,

$\text{N}_2\text{O}$  释放速率随时间增加呈先上升后趋于稳定的趋势。

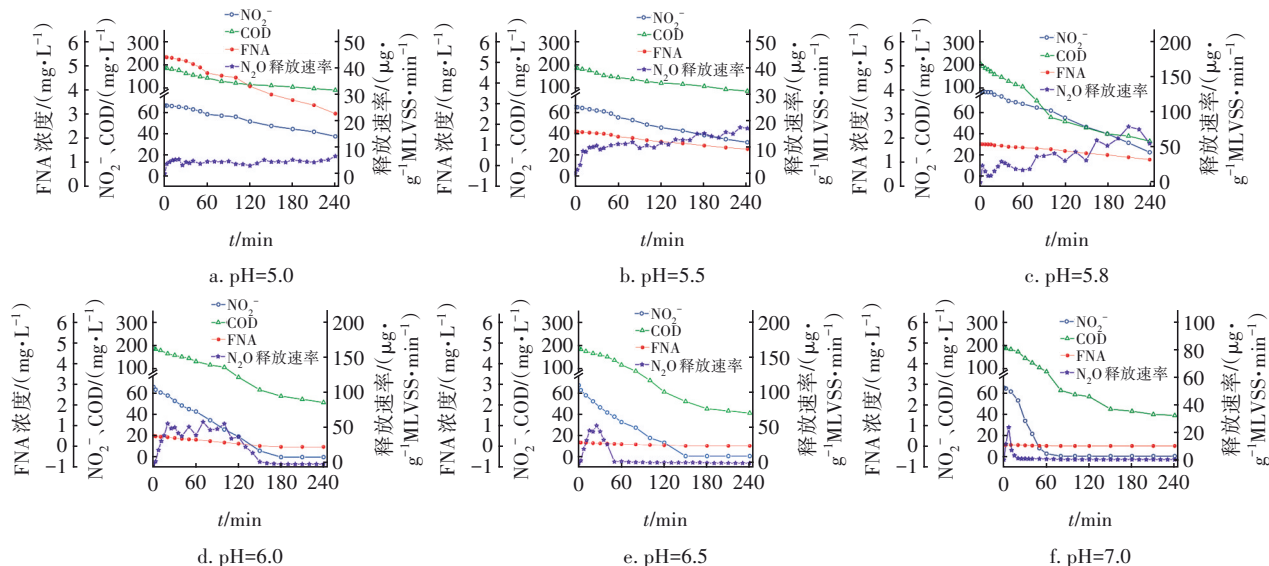


图2 pH对C、N转化及 $\text{N}_2\text{O}$ 释放速率的影响

Fig.2 Effect of pH on rate of C and N conversion and  $\text{N}_2\text{O}$  release

不同pH条件下 $\text{N}_2\text{O}$ 的释放特性见图3。

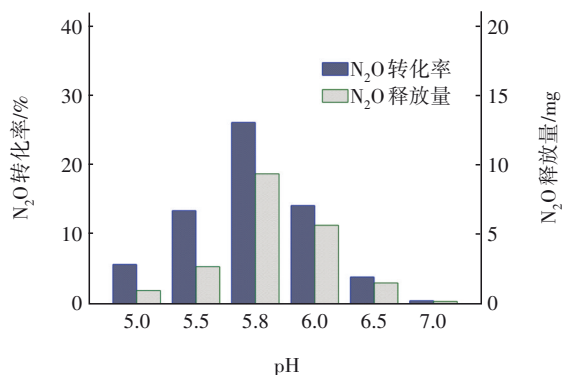


图3 不同pH条件下 $\text{N}_2\text{O}$ 的释放特性

Fig.3 Characteristics of  $\text{N}_2\text{O}$  emission under different pH conditions

从图3可知,酸性条件对 $\text{NO}_2^-$ 还原速率及 $\text{N}_2\text{O}$ 释放量与转化率的影响显著。经计算,随着pH的降低, $\text{NO}_2^-$ 还原速率明显下降,pH为7.0时 $\text{NO}_2^-$ 还原速率是pH为6.5的2.3倍。当pH降至5.0时,还原速率仅为7.0时的11.67%,表明酸性环境对反硝化具有抑制作用。由图3可知,随着pH的降低, $\text{N}_2\text{O}$ 转化率和释放量均呈先升高后降低的趋势, $\text{N}_2\text{O}$ 转化率在pH为5.8时达到最大,为26.26%;当pH降至5.0时, $\text{N}_2\text{O}$ 转化率降至5.78%。呈现这种规律的原因可能是,以 $\text{NO}_2^-$ 为电子受体时,较低的pH对系统中NIR、NOR、NOS的活性产生了不同程度的影响。

彭永臻等<sup>[12]</sup>的研究表明,pH对于以 $\text{NO}_2^-$ 为电子受体的反硝化过程影响显著,除pH本身外,产生的FNA也会影响C、N的转化特性<sup>[13]</sup>。由图3还可以发现,当pH由7.0降至5.0时, $\text{NO}_2^-$ 还原速率大幅降低,表明在酸性条件下NIR活性受到抑制,且pH越低抑制程度越严重。同时,酸性条件下 $\text{NO}_2^-$ 的积累产生了较高浓度的FNA,然而 $\text{N}_2\text{O}$ 的释放量和转化率并未随着pH的降低呈单向升高的趋势,因此pH低于5.8时,很可能是pH及FNA对NOR的抑制更严重,导致 $\text{N}_2\text{O}$ 净产量下降。有研究报道,在以 $\text{NO}_2^-$ 为电子受体时,FNA是 $\text{N}_2\text{O}$ 还原酶的主要抑制剂<sup>[14]</sup>。因此,分析相同pH、不同FNA浓度条件下 $\text{NO}_2^-$ 还原及 $\text{N}_2\text{O}$ 释放特征有助于探明FNA对 $\text{NO}_2^-$ 型反硝化的影响。

### 2.3 FNA对 $\text{NO}_2^-$ 型反硝化及 $\text{N}_2\text{O}$ 转化特性的影响

FNA对C、N转化及 $\text{N}_2\text{O}$ 释放速率的影响如图4所示。可知,随着FNA浓度的升高,COD和 $\text{NO}_2^-$ 浓度均随反应时间呈下降趋势,但 $\text{NO}_2^-$ 还原速率呈先升后降的趋势,由4.03 mg/(gMLVSS·h)(FNA浓度为0.16 mg/L)升至5.34 mg/(gMLVSS·h)(FNA浓度为0.44 mg/L),然后逐渐降至2.30 mg/(gMLVSS·h)(FNA浓度为1.54 mg/L)。此外,不同FNA浓度下的 $\text{N}_2\text{O}$ 释放速率不同。低FNA浓度(0.16~0.68 mg/L)时, $\text{N}_2\text{O}$ 释放速率随时间的增加整体呈先升高后降低的趋势,且 $\text{N}_2\text{O}$ 的释放时间随FNA的升高而增



加。高FNA浓度(0.84~1.54 mg/L)时, $\text{N}_2\text{O}$ 释放速率在整个反应过程中均维持较高水平。经计算, $\text{N}_2\text{O}$ 转化率随FNA的升高呈先升后降的趋势,当FNA=0.84 mg/L时,达到最大值42.56%。

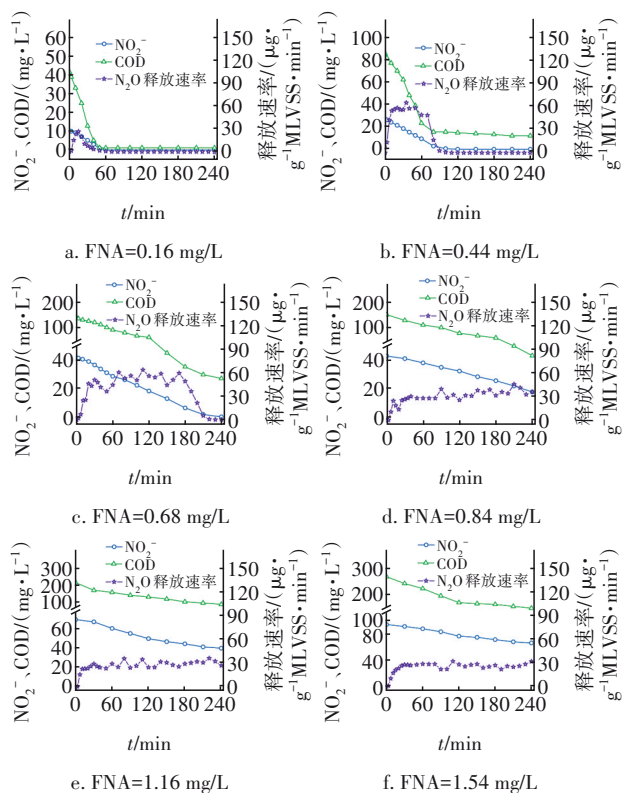
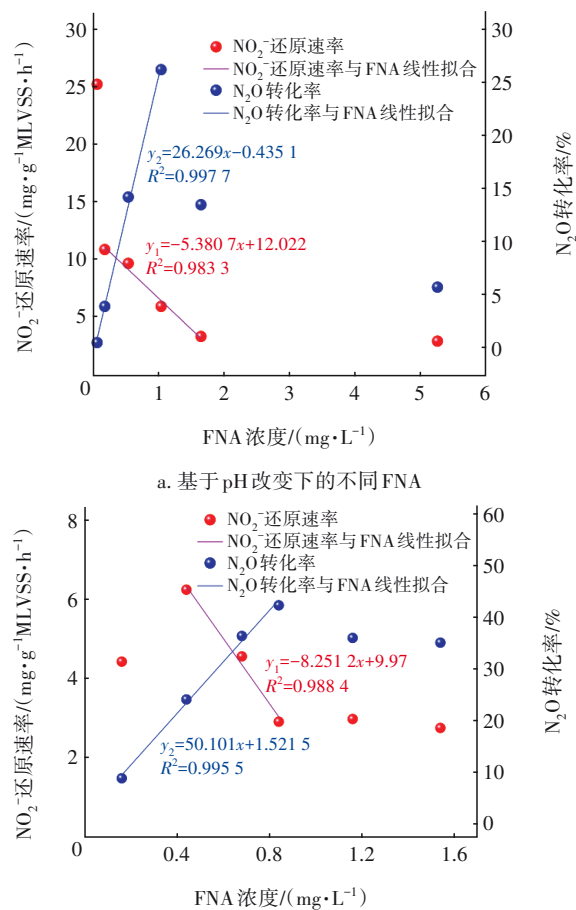


图4 FNA对C、N转化及 $\text{N}_2\text{O}$ 释放速率的影响

Fig.4 Effect of FNA concentration on C and N transformation and  $\text{N}_2\text{O}$  emission rate

FNA是 $\text{NO}_2^-$ 质子化的结果,改变pH或 $\text{NO}_2^-$ 浓度均影响FNA浓度。将两种条件下(酸性pH和 $\text{NO}_2^-$ 浓度的变化)的FNA浓度与 $\text{NO}_2^-$ 还原速率和 $\text{N}_2\text{O}$ 转化率进行了线性拟合,结果如图5所示。可知,FNA浓度在特定区间内与 $\text{NO}_2^-$ 还原速率具有线性负相关关系,与 $\text{N}_2\text{O}$ 转化率具有线性正相关关系,但是进一步升高FNA浓度则降低了 $\text{N}_2\text{O}$ 产率。由图5(a)可知,pH改变时FNA浓度在0.169~1.641 mg/L区间与 $\text{NO}_2^-$ 还原速率具有线性负相关关系,相关系数为0.9833。当初始FNA浓度为0.052、5.26 mg/L时, $\text{NO}_2^-$ 的还原速率分别为25.28、2.95 mg/(gMLVSS·h),表明FNA浓度低于一定水平,即pH较高时,其对 $\text{NO}_2^-$ 还原速率的抑制作用微弱;当FNA浓度高出某一阈值,即pH较低时,其对 $\text{NO}_2^-$ 还原速率的抑制作用增长不明显。当FNA浓度处于0.052~1.031 mg/L区间时, $\text{N}_2\text{O}$ 转化率与FNA浓度

具有线性正相关关系,相关系数为0.9977, $\text{N}_2\text{O}$ 转化率在FNA为1.03 mg/L时达到最大值26.26%;当FNA浓度继续增至1.64、5.26 mg/L(即pH分别为5.5和5.0)时, $\text{N}_2\text{O}$ 转化率降至13.54%、5.78%,表明过低的pH不利于 $\text{N}_2\text{O}$ 的富集。



b. 基于 $\text{NO}_2^-$ 浓度改变的不同FNA

图5 FNA浓度对 $\text{NO}_2^-$ 还原速率与 $\text{N}_2\text{O}$ 转化率的影响

Fig.5 Effect of FNA concentration on  $\text{NO}_2^-$  reduction rate and  $\text{N}_2\text{O}$  conversion rate

由图5(b)可知,随着FNA浓度的升高, $\text{N}_2\text{O}$ 转化率呈现先升后降的趋势。当FNA处于0.44~0.84 mg/L区间时,FNA浓度与 $\text{NO}_2^-$ 还原速率具有线性负相关关系,相关系数为0.9884;当FNA浓度继续增至1.16、1.54 mg/L时, $\text{NO}_2^-$ 还原速率缓慢降至2.98、2.76 mg/(gMLVSS·h),FNA浓度与 $\text{NO}_2^-$ 还原速率突破原有的线性关系,表明过高的FNA浓度对 $\text{NO}_2^-$ 还原的抑制作用快速减弱。当初始FNA浓度为0.16 mg/L时, $\text{NO}_2^-$ 还原速率低于浓度为0.44 mg/L时的还原速率6.26 mg/(gMLVSS·h),推测原因是初始 $\text{NO}_2^-$ 基质浓度过低所致。当FNA处于0.16~

0.84 mg/L 区间时, FNA 浓度与  $\text{N}_2\text{O}$  转化率具有线性正相关关系, 相关系数为 0.995 5, 因为 FNA 抑制 NOS 活性, 导致  $\text{N}_2\text{O}$  还原速率下降。当 FNA 浓度为 0.84 mg/L 时,  $\text{N}_2\text{O}$  转化率达到最大值 42.56%。当 FNA 浓度继续增至 1.16、1.54 mg/L 时,  $\text{N}_2\text{O}$  转化率降至 36.20%、35.29%。

综上所述, 基于酸性 pH 或  $\text{NO}_2^-$  浓度改变所得 FNA 浓度均在一定区间内与  $\text{N}_2\text{O}$  转化率具有正相关关系, 相关系数分别为 0.997 7 和 0.995 5, 进一步证明了酸性条件下 FNA 是 NOS 的主要抑制剂, 与现有研究结论相一致<sup>[15]</sup>。当 FNA 超过一定浓度或 pH 低于 5.8 时,  $\text{N}_2\text{O}$  转化率下降, 表明过高的 FNA 浓度及过低的 pH 不利于  $\text{N}_2\text{O}$  的富集。

## 2.4 pH 和 FNA 对 $\text{N}_2\text{O}$ 还原速率的影响

pH 和 FNA 对  $\text{N}_2\text{O}$  还原速率的影响如图 6 所示。从图 6(a) 可以看出, 当 pH 由 7.0 降至 5.5 时,  $\text{N}_2\text{O}$  的浓度均呈降低趋势。经计算, 当 pH 为 7.0 和 5.5 时,  $\text{N}_2\text{O}$  的还原速率分别为  $4.78 \times 10^{-5}$  和  $3.58 \times 10^{-5}$  g/(gMLVSS·min), 后者较前者降低了 25.1%。由图 6(b) 可知, 随着 pH 从 7.0 降至 5.5,  $\text{N}_2\text{O}$  的还原速率同样逐渐降低, 由  $4.74 \times 10^{-5}$  g/(gMLVSS·min) 降至  $3.01 \times 10^{-5}$  g/(gMLVSS·min), 降低了 36.5%。当加入少量  $\text{NO}_2^-$ , 即存在 FNA 时,  $\text{N}_2\text{O}$  还原速率均低于无 FNA 存在时的, 当 pH 为 6.0 和 5.5 时尤为显著。通过对比发现, pH 和 FNA 都会抑制  $\text{N}_2\text{O}$  还原酶的活性, 且存在 FNA 时, 抑制程度增强。而以单一  $\text{N}_2\text{O}$  作为基质时,  $\text{N}_2\text{O}$  消耗速率受影响较小, 当添加了一定量  $\text{NO}_2^-$  后, 随 pH 的降低  $\text{N}_2\text{O}$  消耗速率大幅下降, 因此 FNA 浓度是 NOS 活性的主要抑制剂<sup>[15]</sup>。

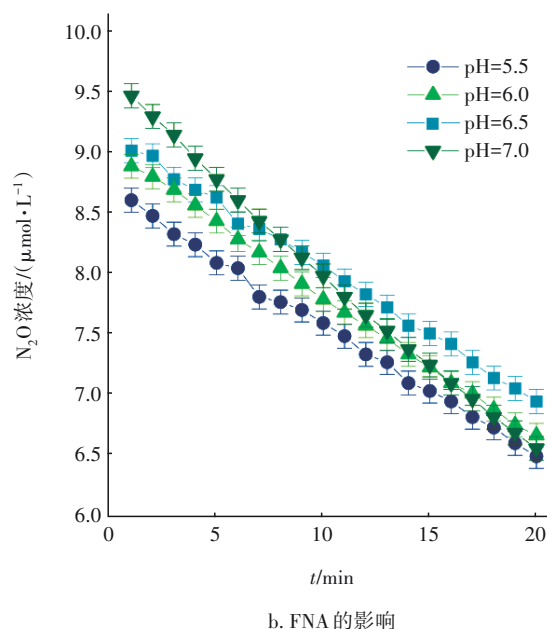
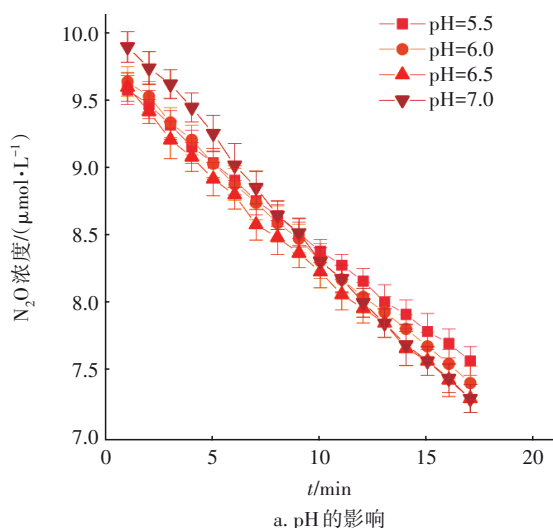


图 6 pH 和 FNA 对  $\text{N}_2\text{O}$  还原速率的影响

Fig.6 Effect of pH and FNA concentration on  $\text{N}_2\text{O}$  reduction rate

由图 3 可知, 随着 pH 的降低,  $\text{N}_2\text{O}$  转化率和释放量均呈先升高后下降的趋势。由图 6(a) 可知, 以  $\text{N}_2\text{O}$  为电子受体时, 随着 pH 的降低,  $\text{N}_2\text{O}$  还原速率逐渐下降, 因此当 pH 低于 5.8 时,  $\text{N}_2\text{O}$  释放量降低是 pH 抑制 NOR 所致, 即过低的 pH 降低了  $\text{N}_2\text{O}$  的产生。Field 等<sup>[16]</sup>发现,  $\text{N}_2\text{O}$  合成酶的最适 pH 为 6.0, 这与本试验结果一致。同理, FNA 浓度对  $\text{N}_2\text{O}$  转化率和释放量的影响类似, 较高 FNA 浓度下,  $\text{N}_2\text{O}$  释放量降低也是因 FNA 抑制 NOR 所致。

## 3 结论

① 利用微电极研究了酸性条件 (5.5~7.0) 对  $\text{N}_2\text{O}$  还原的影响, 发现  $\text{N}_2\text{O}$  的还原速率随 pH 的下降及 FNA 浓度的升高呈降低趋势, 且存在 FNA 时降低幅度增大, 表明酸性条件及 FNA 均可抑制 NOS 活性, 且后者是主要抑制剂。

②  $\text{NO}_2^-$  还原速率随 pH 降低而下降, 而  $\text{N}_2\text{O}$  转化率先升后降, 当 pH 为 5.8 时可获得最大转化率, 证明过低的 pH 会抑制 NOR 活性, 导致  $\text{N}_2\text{O}$  产量减少。

③ 在 pH 为 5.8、FNA 为 0.16~0.84 mg/L 条件下,  $\text{N}_2\text{O}$  转化率与 FNA 浓度具有正相关关系, 而过高的 FNA 浓度会抑 NOR 活性, 导致  $\text{N}_2\text{O}$  产量下降。

## 参考文献:

[1] TSENG M F, FENG C H, LIN Y C, et al. Review of

- nitrous oxide intoxication [J]. *Journal of Internal Medicine*, 2021, 32: 180–184.
- [2] 吴青,贾炎,崔延瑞,等. 生物活性炭对SBR生物脱氮过程中 $\text{N}_2\text{O}$ 产生的影响[J]. *中国给水排水*, 2021, 37(9): 33–39, 45.
- WU Qing, JIA Yan, CUI Yanrui, *et al.* Effects of BAC on  $\text{N}_2\text{O}$  production during biological nitrogen removal process in SBR under different C/N ratios [J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 37(9): 33–39, 45 (in Chinese).
- [3] DU R, PENG Y Z, CAO S B, *et al.* Characteristic of nitrous oxide production in partial denitrification process with high nitrite accumulation [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 203: 341–347.
- [4] THÖRN M, SÖRENSSON F. Variation of nitrous oxide formation in the denitrification basin in a wastewater treatment plant with nitrogen removal [J]. *Water Research*, 1996, 30(6): 1543–1547.
- [5] PAN Y T, YE L J, NI B J, *et al.* Effect of pH on  $\text{N}_2\text{O}$  reduction and accumulation during denitrification by methanol utilizing denitrifiers [J]. *Water Research*, 2012, 46(15): 4832–4840.
- [6] ZHOU Y, PIJUAN M, ZENG R J, *et al.* Free nitrous acid inhibition on nitrous oxide reduction by a denitrifying-enhanced biological phosphorus removal sludge [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(22): 8260–8265.
- [7] DENG S H, PENG S, XIE B H, *et al.* Influence characteristics and mechanism of organic carbon on denitrification,  $\text{N}_2\text{O}$  emission and  $\text{NO}_2^-$  accumulation in the iron [Fe(0)]-oxidizing supported autotrophic denitrification process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 393: 124736.
- [8] SCHERSON Y D, WELLS G F, WOO S G, *et al.* Nitrogen removal with energy recovery through  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(1): 241–248.
- [9] 闫建平. 内源反硝化过程 $\text{N}_2\text{O}$ 释放特性及影响因素研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.
- YAN Jianping. Characteristics and Influential Factors of Nitrous Oxide Emissions for Endogenous Denitrification [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2017 (in Chinese).
- [10] KONG Q, LIANG S, ZHANG J, *et al.*  $\text{N}_2\text{O}$  emission in a partial nitrification system: dynamic emission characteristics and the ammonium-oxidizing bacteria community [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 127: 400–406.
- [11] KIMOCHI Y, INAMORI Y, MIZUOCHI M, *et al.* Nitrogen removal and  $\text{N}_2\text{O}$  emission in a full-scale domestic wastewater treatment plant with intermittent aeration [J]. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 1998, 86(2): 202–206.
- [12] 彭永臻, 刘牡, 宋燕杰, 等. FNA对 $\text{NO}_2^-$ 为电子受体反硝化的抑制动力学研究[J]. *北京工业大学学报*, 2012, 38(6): 890–897.
- PENG Yongzhen, LIU Mu, SONG Yanjie, *et al.* Inhibition kinetics of FNA to denitrification using nitrite as electron acceptors [J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2012, 38(6): 890–897 (in Chinese).
- [13] 黄拓, 郑敏, 李继云, 等. 黄水的亚硝化/厌氧氨氧化处理效果研究[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(21): 1–5, 10.
- HUANG Tuo, ZHENG Min, LI Jiyun, *et al.* Treatment effect of yellow water by nitrosation/anaerobic ammonium oxidation process [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(21): 1–5, 10 (in Chinese).
- [14] WANG Y J, LI P, ZUO J E, *et al.* Inhibition by free nitrous acid (FNA) and the electron competition of nitrite in nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ) reduction during hydrogenotrophic denitrification [J]. *Chemosphere*, 2018, 213: 1–10.
- [15] ZHAO Y F, ZENG D F, WU G X. Efficient nitrous oxide production and metagenomics-based analysis of microbial communities in denitrifying systems acclimated with different electron acceptors [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2019, 138: 92–98.
- [16] FIELD S J, PRIOR L, ROLDÁN M D, *et al.* Spectral properties of bacterial nitric-oxide reductase: resolution of pH-dependent forms of the active site heme  $b_3$  [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2002, 277(23): 20146–20150.

作者简介: 孔海霞(1982–), 女, 山西忻州人, 硕士, 高级工程师, 主要从事污水、污泥处理与资源化研究。

E-mail: 50250667@qq.com

收稿日期: 2023-01-11

修回日期: 2023-02-09

(编辑: 任莹莹)