

孙洪伟, 魏东洋, 王淑莹, 等. 2010. DO 对高氨氮渗滤液短程生物脱氮反硝化过程动力学的影响 [J]. 环境科学学报, 30(5): 935-940  
Sun H W, Wei D Y, Wang S Y, et al. 2010. The effect of DO on the kinetics of denitritation and partial nitrogen removal from landfill leachate with high ammonia concentration [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 30(5): 935-940

# DO 对高氨氮渗滤液短程生物脱氮反硝化过程动力学的影响

孙洪伟<sup>1</sup>, 魏东洋<sup>2</sup>, 王淑莹<sup>1</sup>, 时晓宁<sup>1</sup>, 张树军<sup>1</sup>, 杨庆<sup>1</sup>, 彭永臻<sup>1\*</sup>

1 北京工业大学 北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100124

2 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655

收稿日期: 2009-07-27 修回日期: 2009-12-13 录用日期: 2010-02-26

**摘要:** 为考察实际高氨氮垃圾渗滤液短程生物脱氮过程 DO 对以  $\text{NO}_2^-$ -N 为电子受体反硝化动力学的影响, 本研究采用缺氧/厌氧 UASB-SBR 生化系统处理实际高氨氮垃圾渗滤液, 在 SBR 系统实现稳态短程生物脱氮 (120d 运行) 的基础上, 取 SBR 反应器内的污泥进行 pH 8.0 条件下不同 DO 浓度梯度反硝化批次试验, 从而确定 DO 对以  $\text{NO}_2^-$ -N 为电子受体的溶解氧抑制系数 ( $K'_O$ ) 的影响。试验结果表明, DO 对反硝菌的  $\text{NO}_2^-$ -N 还原活性具有明显影响, 与缺氧状态相比, DO 为 0.4 和 0.6  $\text{mg L}^{-1}$  时, 其还原活性分别降低了 49.0% 和 16.3% 左右。DO 与  $\text{NO}_2^-$ -N 还原速率两者呈指数负相关。DO 对  $\text{NO}_2^-$ -N 为电子受体  $K'_O$  具有显著影响, 存在明显的分段现象, 每一 DO 范围内,  $K'_O$  恒定。

**关键词:** 渗滤液; 反硝化动力学; 亚硝态氮; 溶解氧; 抑制系数

文章编号: 0253-2468(2010)05-935-06 中图分类号: X703.1 文献标识码: A

## The effect of DO on the kinetics of denitritation and partial nitrogen removal from landfill leachate with high ammonia concentration

SUN Hongwei<sup>1</sup>, WEI Dongyang<sup>2</sup>, WANG Shuying<sup>1</sup>, SHI Xiaoning<sup>1</sup>, ZHANG Shujun<sup>1</sup>, YANG Qing<sup>1</sup>, PENG Yongzhen<sup>1\*</sup>

1 Key Laboratory of Beijing Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering Beijing University of Technology, Beijing 100124

2 South China Institute of Environmental Sciences, SEPA, Guangzhou 510655

Received 27 July 2009; received in revised form 13 December 2009; accepted 26 February 2010

**Abstract** The effect of dissolved oxygen (DO) on the kinetics of denitritation using nitrite as electron acceptor was investigated in this study. A lab-scale UASB-SBR system was operated to achieve nitrogen removal via nitrite from landfill leachate with high ammonia concentration. Stable partial nitritation was successfully achieved in the SBR after 120 days. Batch tests were performed to assess the effect of DO concentration on the DO inhibition coefficient ( $K'_O$ ) of denitritation using the sludge from the SBR at different DO gradients and constant pH 8.0. DO has a significant inhibitory effect on the activity of denitrifying bacteria. The nitrite reduction rate decreased approximately 49% and 16.3% of its maximum rate at DO concentrations of 0.4  $\text{mg L}^{-1}$  and 0.6  $\text{mg L}^{-1}$ , respectively. A negative exponential formula was established to describe the relationship between DO concentration and nitrite reduction rate. Distinct values were obtained by linear regression within three different DO ranges ( $\text{DO} \leq 0.4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0.4 \text{ mg L}^{-1} \leq \text{DO} \leq 0.72 \text{ mg L}^{-1}$  and  $0.72 \text{ mg L}^{-1} \leq \text{DO} \leq 1.03 \text{ mg L}^{-1}$ ). However, the  $K'_O$  was constant in each DO range.

**Keywords** landfill leachate; denitritation kinetics; DO; inhibition coefficient

### 1 引言 (Introduction)

溶解氧 (DO) 对反硝化的抑制机理可描述如下, 反硝化菌是异养型兼性厌氧菌, 能够分别进行以  $\text{O}_2$  和  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  为电子受体的有氧和无氧呼吸。当反应体系内共存上述电子受体时, 反硝化菌优先

利用  $\text{O}_2$  进行好氧呼吸, 从而阻碍  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  的还原 (叶剑锋, 2006)。反硝化菌优先利用  $\text{O}_2$  的原因包括两方面: ①  $\text{O}_2$  (+0.82V) 的氧化还原电势高于  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  的还原电动势 (+0.42V), 具有更强捕获电子的能力 (Lansing 2001); ② 反硝化菌从有氧呼吸转变为无氧呼吸的关键是合成无氧呼吸的硝

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 50978003); 北京市自然科学基金重点项目 (No. 8091001)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50978003) and the Beijing Natural Science Foundation (No. 8091001)

作者简介: 孙洪伟 (1976-), 男, 博士, E-mail: shw@emails.bjut.edu.cn \* 通讯作者 (责任作者), E-mail: py@bjut.edu.cn

Biography: SUN Hongwei (1976-), male, Ph.D., E-mail: shw@emails.bjut.edu.cn \* Corresponding author, E-mail: py@bjut.edu.cn

酸盐还原酶,而分子态氧的存在会抑制这类酶的合成及其活性(叶剑锋,2006).

一般认为,反硝化顺利进行的 DO 阈值为  $0.15 \text{ mg L}^{-1}$ (张自杰,2002).已报道文献中,DO 阈值差异较大.研究发现,采用生物系统处理城市污水时,DO  $\geq 0.2 \text{ mg L}^{-1}$  时,可抑制假单胞菌属(*Pseudomonas*)的脱氮活性(Skeman *et al.*, 1957; Terai *et al.*, 1975; Dawson *et al.*, 1972). Nelson 等(1978)研究表明,DO 为  $0.13 \text{ mg L}^{-1}$  时,高度分散生长条件下脱氮作用会终止. DO 对反硝化抑制最直观的表现形式为反硝化速率( $r_{\text{DN}}$ )的降低,反硝化速率受 DO 影响可通过生化反应动力学方程(1)进行描述(Metcalf & Eddy 2003).

$$r_{\text{DN}} = \left[ \frac{k \times X \times S}{K_s + S} \right] \left[ \frac{\text{NO}_x^-}{K_{s,\text{NO}_x} + \text{NO}_x^-} \right] \left[ \frac{K'_o}{K'_o + \text{DO}} \right] \quad (1)$$

式中, $r_{\text{DN}}$ 为反硝化速率( $\text{g g}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ); $S$ 为基质有机物浓度( $\text{mg L}^{-1}$ ); $\text{NO}_x^-$ 为基质浓度( $\text{mg L}^{-1}$ ); $K_s$ 为以有机物作为底物的半速率常数( $\text{mg L}^{-1}$ ); $K_{s,\text{NO}_x}$ 为以 $\text{NO}_x^-$ 作为底物的半速率常数( $\text{mg L}^{-1}$ ); $K'_o$ 为溶解氧抑制系数; $X$ 为污泥浓度( $\text{g L}^{-1}$ )值; $\text{DO}$ 为溶解氧浓度( $\text{mg L}^{-1}$ )

DO 对反硝化过程的抑制作用在前置缺氧生物脱氮工艺(A/O, A<sup>2</sup>O)中普遍存在.这是由于好氧区硝化液的内循环和沉淀池污泥的回流都可能将 DO 携带进入缺氧区,从而对缺氧区反硝化过程产生抑制作用.而且 DO 抑制作用随着好氧区 DO 浓度的增加(提高硝化速率)和回流比的加大(提高 TN 去除率)而增强.目前,已报道的相关研究可能存在以下 3 方面不足.①这些研究大多采用生活污水和人工模拟废水等,缺乏针对实际高氨氮废水如垃圾渗滤液、污泥消化液和屠宰废水等的研究;②这些研究大多集中在以 $\text{NO}_3^-$ 为电子受体的反硝化过程,以 $\text{NO}_2^-$ 为电子受体的研究相对较少;③缺乏针对垃圾渗滤液处理厂运行具有指导意义的动力学研究.已进行的大多数研究是在温度为  $20^\circ\text{C}$ , pH 中性条件下进行的,但对于实际渗滤液处理厂,因其处理水质、工艺、运行条件 and 环境因素的不同,导致微生物种群生理特性差异较大,这一点从本质上决定了动力学参数差异较大.基于上述背景,本文考察了 DO 对高氨氮垃圾渗滤液短程生物脱氮反硝化过程动力学常数的影响.具体步骤如下,首先在恒定 pH 8.0 条件下(pH 8.0 为本研究 SBR 反硝化过程最佳 pH 条件),进行不同 DO 浓度梯度下的反硝化批次

试验,然后基于大量的试验数据,拟合反硝化动力学方程,最后求解不同 DO 浓度下的溶解氧抑制系数.

## 2 材料与方法 (Materials and methods)

### 2.1 试验装置及分析方法

本试验在孙洪伟等(2010)研究的基础上进行.缺氧厌氧 UASB-SBR 生化系统的运行参数, SBR 装置参数及水质分析方法详见参考文献(孙洪伟等,2010).需要指出,采用 WTW 测定仪( $\text{pH/O}_x/\text{i}340$ ;德国 WTW)及相应探针监测液相内 DO、pH 值.微生物的 $\text{NO}_2^-$ -N 还原活性以 $r_{\text{DN,DO}}/r_{\text{DN}}$ 比值表示, $r_{\text{DN}}$ 、 $r_{\text{DN,DO}}$ 分别为缺氧和不同 DO 条件下 $\text{NO}_2^-$ -N 比反硝化速率(Zhou *et al.*, 2007).

### 2.2 试验方案

从 SBR 反应器内取 7L 污泥,分装入 7 个 2L 的小试好氧反应器内.采用 $\text{NaNO}_2$ 配制 $10 \text{ mg L}^{-1}$ 的 $\text{NO}_2^-$ -N 溶液,使每个小试好氧反应器内初始 $\text{NO}_2^-$ -N 浓度为 $40 \text{ mg L}^{-1}$ .人为投加 $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ 稀 HCl 使 pH 维持在 $8.0 \pm 0.1$ 范围内.试验温度( $28.0 \pm 0.6$ ) $^\circ\text{C}$ , VSS ( $1.25 \pm 0.11$ ) $\text{g L}^{-1}$ .在此基础上,进行不同 DO 浓度梯度下的反硝化批次试验.基于不同 DO 浓度下的 $\text{NO}_2^-$ -N 比还原速率,拟合反硝化动力学方程,从而求解不同 DO 浓度下的溶解氧抑制系数.

## 3 结果 (Results)

### 3.1 DO 对 $\text{NO}_2^-$ -N 还原过程的抑制

为考察 pH 8.0 条件下,DO 对 $\text{NO}_2^-$ -N 还原过程的抑制影响.反硝化过程 $\text{NO}_2^-$ -N 比还原速率采用差减法,见公式(2):

$$r = \frac{C_0 - C_t}{xt} \quad (2)$$

式中, $r$ 为 $\text{NO}_2^-$ -N 比还原速率( $\text{g g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ); $C$ 为反应初始和 $t$ 时刻 $\text{NO}_2^-$ -N 浓度( $\text{mg L}^{-1}$ ); $t$ 为反应时间(h); $x$ 为微生物浓度( $\text{mg L}^{-1}$ ).

图 1 表明了 3 种 DO (缺氧, 0.6 和 0.82  $\text{mg L}^{-1}$ )条件下, $\text{NO}_2^-$ -N 浓度随反应时间的变化过程.在初始 $\text{NO}_2^-$ -N 浓度为 $45 \text{ mg L}^{-1}$ 左右,缺氧, DO 为 $0.6 \text{ mg L}^{-1}$ 和 DO  $0.82 \text{ mg L}^{-1}$ 条件下, $\text{NO}_2^-$ -N 均能够以一个相对恒定的速率被还原.图 2 为 DO 对微生物 $\text{NO}_2^-$ -N 还原活性的抑制影响.

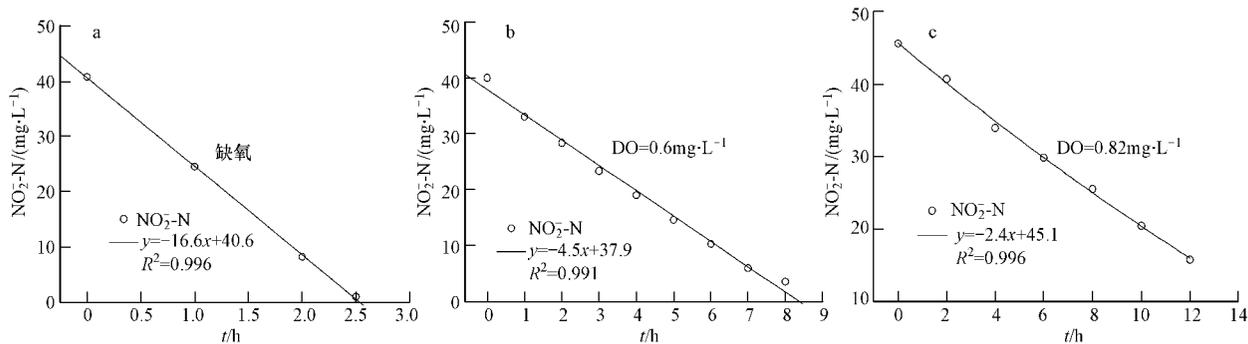


图 1 不同 DO 浓度下, NO<sub>2</sub>-N 浓度的变化

Fig 1 Nitrite concentration at different DO concentrations

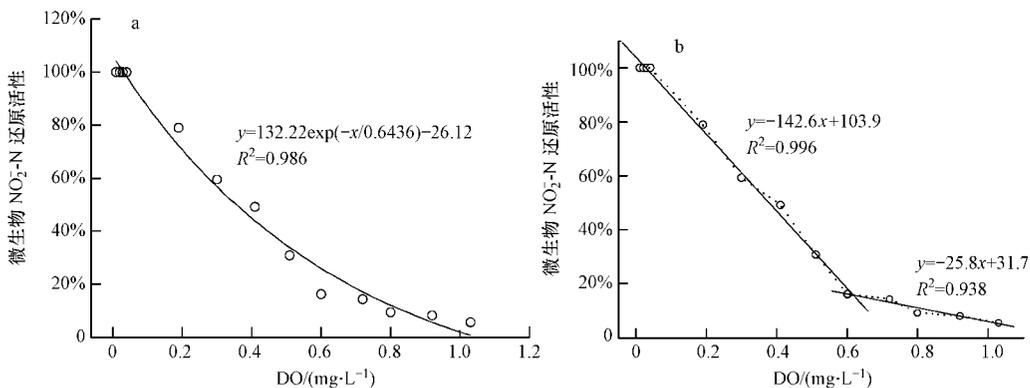


图 2 DO 对微生物亚硝酸盐还原活性的抑制作用

Fig 2 Inhibitory effect of DO on the nitrite reduction activity of denitrifiers

3.2 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 还原过程 K'<sub>0</sub> 值求解方法的建立

基于 Monod 方程, 以 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 为电子受体的反硝化动力学方程可表示如下 (Monod 1949):

$$r_{NO_2^- - N} = \frac{kS}{K_s + S} \quad (3)$$

DO 浓度对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 反硝化动力学的影响可用式 (3) 乘 DO 修正因素并以饱和的形式进行表示 (Metcalf & Eddy 2003):

$$r_{NO_2^- - N, DO} = \left( \frac{kS}{K_s + S} \right) \left( \frac{K'_0}{K'_0 + DO} \right) \quad (4)$$

式中,  $r_{NO_2^- - N}$ ,  $r_{NO_2^- - N, DO}$  分别为缺氧和不同 DO 条件下, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 比还原速率 ( $g \cdot g^{-1} \cdot d^{-1}$ );  $k$  为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 最大比还原速率 ( $g \cdot g^{-1} \cdot d^{-1}$ );  $K_s$  为半速率系数 ( $mg \cdot L^{-1}$ );  $S$  为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 基质浓度 ( $mg \cdot L^{-1}$ );  $K'_0$  为 DO 对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 还原过程的抑制系数 ( $mg \cdot L^{-1}$ ).

将公式 (3) 代入公式 (4) 可得:

$$r_{NO_2^- - N, DO} = r_{NO_2^- - N} \frac{K'_0}{K'_0 + DO} \quad (5)$$

式 (5) 两边同除  $r_{NO_2^- - N}$  并取倒数可得:

$$\frac{r_{NO_2^- - N}}{r_{NO_2^- - N, DO}} = \frac{K'_0 + DO}{K'_0} = 1 + \frac{DO}{K'_0} = 1 + \frac{1}{K'_0} DO \quad (6)$$

以 DO 为横坐标,  $\frac{r_{NO_2^- - N}}{r_{NO_2^- - N, DO}}$  为纵坐标, 进行线性

拟合, 回归曲线的斜率为  $\frac{1}{K'_0}$ , 进而求得不同 DO 条件下的  $K'_0$  值.

3.3 不同 DO 下以 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 为电子受体 K'<sub>0</sub> 值的求解

整个试验 DO 浓度范围内,  $\frac{r_{NO_2^- - N}}{r_{NO_2^- - N, DO}}$  与 DO 浓度的关系如图 3 所示. 由图 3 可清楚看出, 两者呈现明显指数正相关, 拟合方程为  $y = 1.10 \times \exp(x/0.36) - 0.42$ , 可决系数  $R^2 = 0.983$ .

基于拟合方程, 可得出以下两方面推论.

- (1)  $r_{NO_2^- - N, DO}$  与 DO 浓度呈负指数相关, 由拟合方程可得:

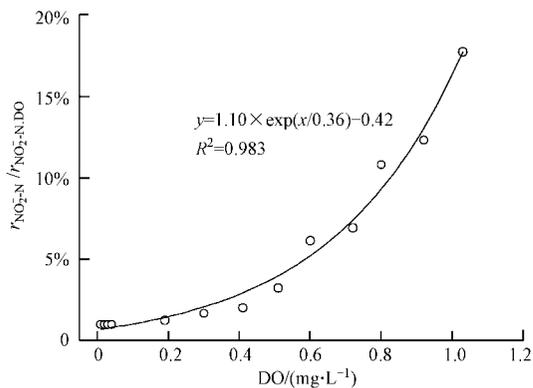


图 3  $\frac{r_{NO_2-N}}{r_{NO_2-N,DO}}$  与 DO 浓度的关系

Fig 3 Relationship between  $\frac{r_{NO_2-N}}{r_{NO_2-N,DO}}$  and DO concentrations

$$r_{NO_2-N,DO} = \frac{r_{NO_2-N}}{1.10 \times \exp\left(\frac{DO}{0.36}\right) - 0.42} \quad (7)$$

对于一个稳定生化系统,在特定试验(温度, pH)条件下,  $r_{NO_2-N}$  是恒定的,因此通过方程(7)可直接建立  $\frac{r_{NO_2-N}}{r_{NO_2-N,DO}}$  与 DO 的线性关系.本试验中,  $r_{NO_2-N}$  为  $0.443 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ,将该值代入方程(7),可得:

$$r_{NO_2-N} = \frac{0.443}{1.10 \times \exp\left(\frac{DO}{0.36}\right) - 0.42} \quad (8)$$

(2) 通过将 DO 分段,求解  $K'_o$  值

由 3.2 节可知,  $\frac{r_{NO_2-N}}{r_{NO_2-N,DO}}$  与 DO 应具有线性相关.为此,我们将图 3 拟合曲线以浓度为节点进行分段,在每一段内线性回归,结果见图 4 和表 1.

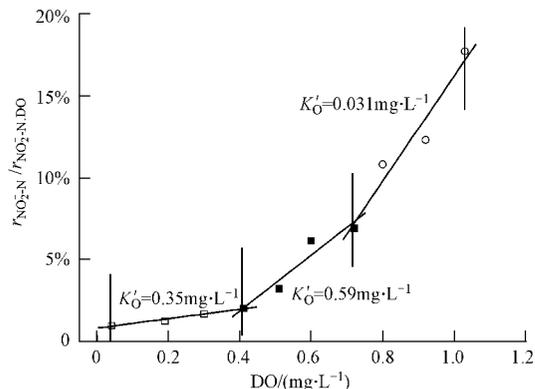


图 4 分段求解  $NO_2^-$ -N 还原过程溶解氧抑制系数

Fig 4 Slope of the inhibition coefficient of nitrite reduction within different DO concentration ranges

表 1 不同 DO 浓度范围内的溶解氧抑制系数

Table 1 Inhibition coefficient ( $K'_o$ ) within different DO concentration ranges

DO 浓度范围 / (mg L <sup>-1</sup> )	回归方程	$K'_o$ / (mg L <sup>-1</sup> )	可决系数 $R^2$
DO ≤ 0.4	$y = 0.83 + 2.8x$	0.351	0.975
0.4 ≤ DO ≤ 0.72	$y = -4.9 + 16.9x$	0.059	0.927
0.72 ≤ DO ≤ 1.03	$y = -15.8 + 32.0x$	0.031	0.944

注: y 为  $r_{NO_2-N} / r_{NO_2-N,DO}$ ; x 为 DO 浓度,  $\text{mg L}^{-1}$ .

## 4 讨论 (Discussion)

### 4.1 DO 对微生物 $NO_2^-$ -N 还原活性的抑制分析

由计算可得,在缺氧, DO 为  $0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.82 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  条件下,  $NO_2^-$ -N 比还原速率分别为  $0.443$ 、 $0.072$  和  $0.041 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ .可以看出,  $NO_2^-$ -N 比还原速率随 DO 浓度的增加而逐步降低,因此, DO 能够显著影响  $NO_2^-$ -N 还原速率,对  $NO_2^-$ -N 还原过程存在明显抑制.图 2 清楚表明, DO 能够明显抑制微生物的  $NO_2^-$ -N 还原活性.随着 DO 浓度的增加,微生物的还原活性逐渐降低.当 DO 浓度分别为  $0.4$ 、 $0.6$  和  $0.82 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,微生物还原活性相应降低  $49.2\%$ 、 $16.3\%$  和  $9\%$ .需要指出,当 DO 浓度为  $0.19 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,反硝化菌仍然维持了  $79\%$  的亚硝酸盐还原活性.图 2b 还清楚表明,在  $DO < 0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.62 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < DO < 1.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内,微生物的还原活性随 DO 的增加而线性降低,具有很好的线性关系,可决系数在  $0.9$  以上.

### 4.2 DO 对以 $NO_2^-$ -N 为电子受体 $K'_o$ 值的影响分析

由图 4 可知,在不同 DO 浓度范围内, DO 浓度与  $K'_o$  两者呈现出较好的线形相关,试验数据拟合非常好,可决系数均在  $0.9$  以上.在不同 DO 浓度范围内,  $K'_o$  值差异较大.也就是说, DO 对  $K'_o$  的影响存在明显的分段现象. DO 越大,  $K'_o$  值越小, DO 越小,  $K'_o$  值越大,  $K'_o$  值的大小反映了 DO 对  $NO_2^-$ -N 还原过程影响的程度.在较高的 DO 浓度范围内,  $K'_o$  值较小表明  $NO_2^-$ -N 还原速率受 DO 的影响大.在较低 DO 浓度范围内,  $K'_o$  值较大表明  $NO_2^-$ -N 还原速率受 DO 影响较小.

Baik 等 (1997) 建立了普遍适用活性污泥系统处理废水中营养物的动力学模型.建议以  $NO_3^-$ -N 为电子受体的  $K'_o$  值为  $0.1 \sim 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Komaros 等 (1999) 采用纯培养的脱氮假单胞菌 (*Pseudomonas denitrificans*) 进行反硝化动力学研究,求解了分别

以  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NO}_2^-$ -N 为电子受体的溶解氧抑制系数 ( $K'_o$ ) 值, 见表 2

表 2 *Ps denitrificans* 的溶解氧抑制系数

Table 2 Inhibition coefficient ( $K'_o$ ) of *Ps denitrificans*

电子受体	$K'_o / (\text{mg L}^{-1})$	求解方法
$\text{NO}_3^-$ -N	0.0087	基于动力学模型, 通过最小二乘法计算求得
$\text{NO}_2^-$ -N	0.0015	基于动力学模型和一个能量产生途径, 通过最小二乘法计算求得
$\text{NO}_2^-$ -N	0.059	基于动力学模型和一个非能量产生途径, 通过最小二乘法计算求得

由表 2 可见, 对于分别以  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NO}_2^-$ -N 为电子受体的溶解氧抑制系数具有较大的差异。而同样以  $\text{NO}_3^-$ -N 为电子受体, Bark 等 (1997) 和 Komaros 等 (1998) 得出的  $K'_o$  值也不尽相同, 这充分说明了生化反应系统的微生物种群特性是决定其生化反应动力学常数的本质因素。

由表 2 还可看出, 通过能量产生途径求解的以  $\text{NO}_2^-$ -N 为电子受体的  $K'_o$  值为  $0.0015 \text{ mg L}^{-1}$ , 与本试验获得  $K'_o$  值差异较大, 而通过非能量产生途径求解的  $K'_o$  值为  $0.058 \text{ mg L}^{-1}$ , 与本试验  $0.4 \text{ mg L}^{-1} \leq \text{DO} \leq 0.72 \text{ mg L}^{-1}$  条件求解的  $K'_o$  值 ( $0.059 \text{ mg L}^{-1}$ ) 吻合的非常好。主要原因可能为两个试验微生物种群具有的相似生理特性, 均为具有良好生物脱氮特性的假单胞菌属。同时, 由于微生物长期处理的水质差异, 决定了  $K'_o$  值的不同。因此, 对于生化反应系统,  $K'_o$  值是系统的特征系数, 与活性污泥絮体的大小、结构和基质类型有关。此外, 通过本试验, 笔者建议在垃圾渗滤液短程生物脱氮反硝化过程中,  $K'_o$  值应取  $0.351 \text{ mg L}^{-1}$ , 也就是 DO 浓度应小于  $0.4 \text{ mg L}^{-1}$ , 可避免反硝化反应受 DO 强烈的抑制作用。

#### 4.3 DO 对 $\text{NO}_2^-$ -N 还原过程的抑制机理分析

反硝化是一个涉及硝酸盐还原酶 (NaR)、亚硝酸盐还原酶 (NR)、一氧化氮还原酶 (NOR) 和一氧化二氮还原酶 ( $\text{N}_2\text{OR}$ ) 的复杂生化还原反硝化过程 (王淑莹等, 2008)。酶是进行生化反应的载体。在生化反应过程中, 对于异养型反硝化菌, 电子通过电子传递链直接从电子供体 NADH 传递给终端电子受体  $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$  使其被还原成  $\text{N}_2$ , 反硝化过程电子传递模式如图 5 所示 (Lansing *et al.*, 2001)。

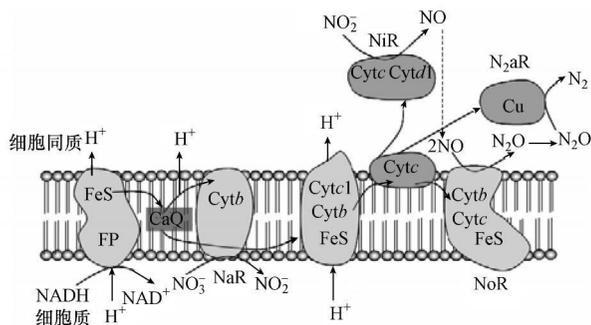


图 5 反硝化生化反应过程的电子传递模式 (NaR: 硝酸盐还原酶; NR: 亚硝酸盐还原酶; NOR: 一氧化氮还原酶;  $\text{N}_2\text{OR}$ : 一氧化二氮还原酶; Cyt: 细胞色素; NAD: 烟酰胺腺嘌呤二核苷酸; FP: 黄素蛋白; FeS: 铁硫蛋白; CoQ: 辅酶 Q)

Fig 5 Biochemical reaction of denitrification and electron flow pathway

电子能够从电子供体传递到终端电子受体  $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$  的原因是, 电子可从电动势较低的载体向电动势较高的载体迁移, 载体间的还原电动势差是电子转移的动力, 各载体的还原电动势大小顺序如下 (Madigan, 1997):  $\text{NAD}^+ / \text{NADH} (-0.32\text{V}) < \text{FP} (-0.30\text{V}) < \text{FeS} (-0.18\text{V}) < \text{细胞色素 } b_{\text{ox/red}} (+0.030\text{V}) < \text{细胞色素 } b_{\text{c1}} (+0.032\text{V}) < \text{CoQ} / \text{CoQH}_2 (+0.100\text{V}) < \text{细胞色素 } c_{\text{ox/red}} (+0.254\text{V}) < \text{NO}_3^- / \text{NO}_2^- (+0.433\text{V})$ 。反硝化过程溶解氧的存在使系统内存在  $\text{O}_2$  和  $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$  两种电子受体, 由于反硝化菌是异养型的兼性厌氧菌, 可同时利用  $\text{O}_2$  和  $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$  两种电子受体氧化电子供体 (有机物)。但由于  $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$  比  $\text{O}_2$  具有较低的正还原电势, 所以  $\text{O}_2$  具有更强的竞争电子供体能力, 从而使  $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$  的还原由于缺乏电子供体而受到抑制。此外, 反硝化菌从有氧呼吸转变为无氧呼吸的关键是合成无氧呼吸的硝酸盐还原酶 (NaR), 而  $\text{O}_2$  的存在会抑制 NaR 的合成及其活性。

## 5 结论 (Conclusions)

1) 本试验条件下, DO 对反硝化菌的亚硝酸盐还原活性具有明显的抑制作用。与缺氧状态相比, DO 为  $0.4$  和  $0.6 \text{ mg L}^{-1}$  时, 其还原活性分别降低了 49.0% 和 16.3% 左右。以  $\text{DO} = 0.6 \text{ mg L}^{-1}$  为临界点, 在  $\text{DO} < 0.6 \text{ mg L}^{-1}$  和  $0.6 \text{ mg L}^{-1} < \text{DO} < 1.03 \text{ mg L}^{-1}$  两范围内, 反硝化菌  $\text{NO}_2^-$ -N 还原活性与 DO 均呈线性相关。

2) 对于一个稳定生化系统, DO 与  $\text{NO}_2^-$ -N 还原

速率呈指数负相关,可通过以下方程进行描述:

$$r_{\text{NO}_2\text{-N, DO}} = \frac{r_{\text{NO}_2\text{-N}}}{1.10 \times \exp\left(\frac{\text{DO}}{0.36}\right) - 0.42}$$

3) DO对  $\text{NO}_2\text{-N}$  为电子受体的溶解氧抑制系数 ( $K'_o$ ) 具有显著影响,存在明显的分段现象,在每一段 DO 浓度范围内,  $K'_o$  为定值。

**责任作者简介:** 彭永臻 (1949—), 男,工学博士、教授,博士生导师,国家教学名师,全国模范教师,北京市高等学校教学名师奖获得者。北京工业大学环境科学与工程学科首席教授、环境工程研究所所长,中国环境科学学会环境工程分会副主任委员、《环境科学学报》等 8 种杂志编委。国家精品课程“水质工程学”和“环境保护概论”课程的主讲教师。发表论文 400 余篇,取得专利 25 项。先后获国家科技进步二等奖等多项科研及教学奖。指导的博士生 2005 年和 2006 年连续两次获得“全国百篇优秀博士学位论文”奖。

#### 参考文献 (References):

- Barker P S, Dold P L. 1997. General model for biological nutrient removal in activated sludge system: Model presentation [J]. *Water Environ Res* 69(5): 969—984
- Dawson R N, Murphy K L. 1972. The temperature dependency of biological denitrification [J]. *Water Res* 6(1): 71—83
- Komaras M, Lyberatos G. 1998. Kinetic modelling of pseudomonas denitrificans growth and denitrification under aerobic, anoxic and transient operating conditions [J]. *Water Res* 32(6): 1912—1922
- Lansing M P, John P H, Donald A K. 2001. *Microbiology* (5th Edition) [M]. USA: McGraw-Hill Companies Inc
- Monod J. 1949. The growth of Bacteria Cultures [J]. *Annu Rev Microbiol* 3(2): 371—394
- Madigan M T, Martinko M, Parker J. 1997. *Brock Biology of Microorganisms* [M]. Beijing: Science Press
- Metcalf & Eddy Inc. 2003. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse* (Fourth Edition) [M]. USA: McGraw-Hill Companies
- Nelson L M, Knowles R. 1978. Effect of oxygen and nitrate on nitrogen fixation and denitrification by *Azopirillum brasilense* grown in continuous culture [J]. *Canada Journal of Microbiology* 24(11): 1395—1403
- 孙洪伟, 王淑莹, 魏东洋, 等. 2010. pH 对高氨氮渗滤液短程生物脱氮反硝化过程动力学的影响 [J]. *环境科学学报*, 30(4): 742—748
- Sun H W, Wang S Y, Wei D Y, et al. 2010. The effect of pH on the kinetics of denitrification in nitrogen removal via nitrite from landfill leachate with high ammonia concentration [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* 30(4): 742—748 (in Chinese)
- Skeman V B D, MaRae J C. 1957. The influence of oxygen availability on the degree of nitrate reduction by *Pseudomonas denitrificans* [J]. *Can J Microbiol* 3(3): 505—530
- Terai H, Mori T. 1975. Studies on phosphorylation coupled with denitrification and aerobic respiration in *Pseudomonas denitrificans* [J]. *Botany Magazine*, 88(3): 231—244
- 王淑莹, 孙洪伟, 杨庆, 等. 2008. 传统生物脱氮反硝化过程的生化机理及动力学 [J]. *应用与环境生物学报*, 14(5): 732—736
- Wang S Y, Sun H W, Yang Q, et al. 2008. Biochemical reaction mechanism and kinetics of denitrification [J]. *Chin J Appl and Environ Biol* 14(5): 732—736 (in Chinese)
- 叶剑锋. 2006. *废水生物脱氮新技术* [M]. 北京: 化学工业出版社
- Ye J F. 2006. *The New Technology of Biological Nitrogen Removal* [M]. Beijing: Chemical Industry Press (in Chinese)
- Zhou Y, Pijuan M, Yuan Z G. 2007. Free nitrous acid inhibition on anoxic phosphorus uptake and denitrification by poly-phosphate accumulate organisms [J]. *Biotechnol Bioeng* 98(4): 903—912
- 张自杰, 张忠祥, 龙腾锐, 等. 2002. *废水处理理论与设计* [M]. 北京: 中国建筑工业出版社
- Zhang Z J, Zhang Z X, Long T R, et al. 2002. *Theories and Designs of Wastewater Treatment* [M]. Beijing: China Architecture & Building Press (in Chinese)