

# FNA 的抑制作用及反硝化过程的交叉影响

马娟,王丽,彭永臻\*,王淑莹,高永青

(北京工业大学环境与能源工程学院,北京市水质科学与水环境恢复重点实验室,北京 100124)

摘要:亚硝酸盐和硝酸盐通常被认为对反硝化细菌的代谢有抑制作用.通过大量批式试验,对不同浓度亚硝酸盐在不同 pH 条件下对硝酸盐还原的抑制作用及 2 种电子受体之间的交叉影响做了研究.结果表明,硝酸盐还原与游离亚硝酸(FNA)有显著的相关关系,FNA 而非亚硝酸盐是硝酸盐还原的真正抑制剂.FNA 浓度为 0.01~0.025 mg·L<sup>-1</sup>时硝酸盐还原能力受抑制程度为 60%,当 FNA 浓度 >0.2 mg·L<sup>-1</sup>时,硝酸盐还原反应被完全抑制.此外,污泥亚硝酸盐还原能力也受 FNA 抑制,当 FNA 浓度由 0.01 mg·L<sup>-1</sup>增至 0.2 mg·L<sup>-1</sup>,亚硝酸盐还原能力下降 80%.研究还发现,亚硝酸盐还原受硝酸盐抑制影响很小,不同浓度抑制剂下还原能力恢复达 90% 以上.相反,硝酸盐还原能力仅恢复 3.04%~72.54%,且恢复程度主要取决于抑制剂投加量,而受抑制时间和抑制剂投加方式影响较小.

关键词:反硝化反应;游离亚硝酸;抑制作用

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)04-1030-06

## Inhibitory Effect of Free Nitrous Acid and Cross Inhibition in Denitrification

MA Juan, WANG Li, PENG Yong-zhen, WANG Shu-ying, GAO Yong-qing

(Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** Nitrite and nitrate have been generally recognized to have an inhibitory effect on metabolism of denitrifiers. The nitrite inhibition on nitrate reduction under various pH conditions and the cross effect of the both electron acceptors on each other were investigated through a series of batch tests by using a biological nutrient removal (BNR) sludge. The results showed that the nitrate reduction activity had a much stronger relationship with the free nitrous acid (FNA) than that of nitrite concentration, suggesting that FNA, rather than nitrite is likely the actual inhibitor on nitrate reduction. Sixty percent inhibition of nitrate reduction was observed at an FNA concentration of 0.01-0.025 mg·L<sup>-1</sup>, while total inhibition occurred when the FNA concentration was greater than 0.2 mg·L<sup>-1</sup>. Furthermore, nitrite reduction by the BNR sludge was also found to be inhibited by HNO<sub>2</sub>. The reduction rate decreased by approximately 80% when the FNA concentration was increased from 0.01 mg·L<sup>-1</sup> to 0.2 mg·L<sup>-1</sup>. The inhibitory effect of nitrate on nitrite reduction was found to be insignificant, with the most recovery rates under different nitrate concentrations larger than 90%. However, the nitrate reduction rate was observed to recover only 3.04%~72.54%. The recovery rate from inhibition was independent of the duration of the inhibition and the feeding mode of inhibitor, but strongly dependent on the concentration of inhibitor the biomass was exposed to during the inhibition period.

**Key words:** denitrification; free nitrous acid; inhibition

生物脱氮是污水脱氮处理中应用最为普遍的工艺,包括硝化和反硝化 2 个过程.反硝化是指缺氧条件下异养菌以 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 代替氧作为电子受体转化为氮气的过程,其间伴有中间产物 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 出现<sup>[1]</sup>.反硝化反应以有机碳源作为电子供体用于产能和细胞合成的同时,需要硝酸盐还原酶、亚硝酸盐还原酶、氧化氮还原酶及氧化亚氮还原酶的参与<sup>[2]</sup>.

作为异养呼吸过程,与硝化相比反硝化不易受环境参数的影响,然而,温度、pH 值、碱度及抑制剂等仍会影响反硝化效果<sup>[3,4]</sup>.反硝化包括 2 个过程,即 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 转化为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 转化为 N<sub>2</sub>.研究表明 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 对反硝化系统有抑制作用<sup>[1,5-11]</sup>.NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 对反硝化的抑制已有许多文献报道,但是关于其作为抑制剂与 pH 联合作用对反硝化的研究鲜见报

道.事实上,众多研究者认为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的质子化产物游离亚硝酸(FNA)对许多微生物如氨氧化细菌、亚硝酸盐氧化菌、反硝化细菌及反硝化除磷菌的增殖与产能有抑制作用<sup>[12-19]</sup>.近年来,随着对短程硝化反硝化的研究增多<sup>[20-22]</sup>,短程生物脱氮系统逐渐得到应用,在短程脱氮过程中必然会产生 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>,而即使生物营养物质去除系统的脱氮经全程实现,同样会有 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的出现,此时,便会有 FNA 存在.FNA 难以直

收稿日期:2009-05-18;修订日期:2009-09-28

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07317-007-05);北京市教委科技创新平台项目(PXM2008-014204-050843);北京高校人才强教计划高层次人才资助项目(PHR20090502)

作者简介:马娟(1978~),女,博士研究生,主要研究方向为水污染控制.

\* 通讯联系人, E-mail: majuan@emails.bjut.edu.cn

接计量,而是通过  $\text{NO}_2^-$  浓度和 pH 值用公式(1)间接求得.

$$\text{FNA} = \frac{S_{\text{N-NO}_2}}{K_a \times 10^{\text{pH}}} \quad (1)$$

式中,  $S_{\text{N-NO}_2}$  为  $\text{NO}_2^-$  浓度, 温度系数  $K_a$  的值与温度  $t$  存在式(2)关系<sup>[12]</sup>.

$$K_a = e^{-230.0/(273+t)} \quad (2)$$

生物营养物去除技术在过去几十年中广泛应用于污水处理过程中. 许多活性污泥工艺具备生物营养物去除功能, 本研究的目的是利用具有脱氮除磷及去除有机物能力的脉冲进水循环式活性污泥法(cyclic activated sludge technology, CAST)反应器内的污泥考察反硝化过程的抑制作用.

本研究旨在通过大量批式试验分析  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  对两步反硝化的交叉影响, 并对以往公认的“ $\text{NO}_2^-$  抑制作用”作进一步考察. 试验采用具有生物营养物去除能力的污泥在不同 pH 条件下进行, 同时, 还对 2 种还原过程经过交叉抑制之后的恢复情况作了研究.

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验装置

序批式反应器(sequencing batch reactor, SBR)如图 1 所示. 总容积 1.5 L, 有效容积 1 L, 由有机玻璃制成. 反应器内设有搅拌器, 保持泥水混合均匀; 温控仪和加热器用于调控水温. 运行方式: 瞬间投加碳源及电子受体并搅拌, 定时检测混合液的  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  浓度, 在线监测 ORP、pH 值和水温.

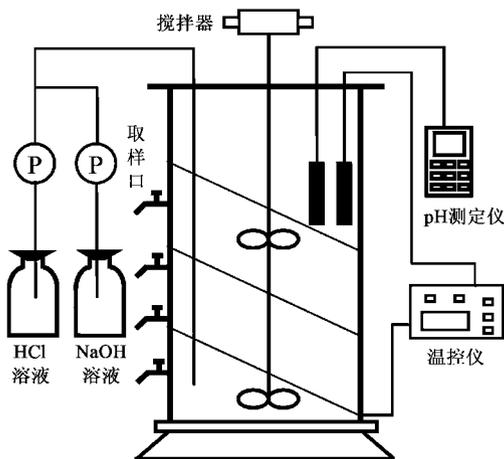


图 1 SBR 工艺装置示意

Fig.1 Schematic diagram of SBR process

### 1.2 污泥来源

本研究所用污泥取自 CAST 反应器(母反应器). 反应器采用分段进水交替缺氧/好氧的方式运行以提高对较低 C/N (COD/TN  $\approx$  3.8) 生活污水的脱氮除磷及去除有机物的能力. 一个周期 6 h, 其中包括 40 min 缺氧(进水/搅拌)和 40 min 好氧阶段, 共交替 3 次, 75 min 沉淀/滗水和 45 min 闲置阶段. CAST 反应器由生物选择器和主反应区 2 个隔室组成, 有效容积 72 L, 生物选择器与主反应区体积比为 1:10. 污泥回流比为 20%, 水力停留时间(HRT) 18 h, 污泥龄为(SRT) 10 d. 所有批式试验均在 CAST 反应器运行稳定且具有很好的脱氮除磷性能(氮、磷的平均去除率分别为 89% 和 93%) 时进行.

静态试验污泥进行了厌氧预处理, 具体为: 取 CAST 反应器内好氧末期活性污泥泥水混合液, 静置过夜, 投加乙酸钠(折合 COD 约  $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 缓慢搅拌 3 h 充分释放磷. 用自来水洗去试验用活性污泥表面残留的 COD 和磷物质, 然后取该活性污泥进行反硝化试验. 所有静态试验中如无特别说明, 碳源与电子受体或抑制剂同时投加, 且瞬间投加后立即将反应器密封, 为保证反应不受碳源浓度影响, 起始投加 COD/TN = 10.

### 1.3 检测指标及分析方法

水样分析项目中  $\text{NO}_3^-$ -N 采用麝香草酚分光光度法;  $\text{NO}_2^-$ -N 采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法; MLSS、VSS 均按国家标准方法测定<sup>[23]</sup>. 静态试验中用 WTW Multi 340i 多功能测定仪在线监测反应器内的 pH 值, 通过投加 0.5 mol 和 1 mol 的 NaOH 或 HCl 使 pH 值控制在精确的范围内.

$\text{NO}_3^-$  的还原速率由所测定的  $\text{NO}_3^-$  浓度根据线性回归确定, 而  $\text{NO}_2^-$  的还原速率根据反应起始有无  $\text{NO}_3^-$  计算方法不同. 假如不存在  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  的还原速率由所测得的  $\text{NO}_2^-$  浓度根据线性回归确定; 若存在  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  还原速率则根据  $\text{NO}_x^-$  ( $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ) 的浓度确定. FNA 对  $\text{NO}_3^-$  的抑制程度以不同 FNA 浓度下的比  $\text{NO}_3^-$  还原速率占 FNA 浓度为 0 时的比  $\text{NO}_3^-$  还原速率的百分比值确定.

### 1.4 批式试验

批式试验分 3 组进行, 反应器内温度均维持在  $(22 \pm 0.5) ^\circ\text{C}$ .

#### 1.4.1 不同浓度 $\text{NO}_2^-$ 在不同 pH 条件下对 $\text{NO}_3^-$ 的抑制

共进行静态试验 24 批次. 各反应器内 pH 值控制在一固定值  $\pm 0.05$  的范围, 整组试验 pH 值由

6.5 变化到 8.5. 反应起始加入乙酸钠,投加量依据之后投加的  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$  浓度而定,保证所投 COD/TN = 10. 各试验初始  $\text{NO}_3^-$  浓度均为  $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,由不同  $\text{NO}_2^-$  浓度及不同 pH 值引起的各试验起始 FNA(以  $\text{HNO}_2\text{-N}$  计)浓度不同,本组试验条件详见表 1.

表 1 FNA 抑制试验条件

Table 1 Experimental conditions applied in FNA inhibition batch tests

批次 试验	pH	$\text{NO}_2^-$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	FNA $\times 10^3$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	VSS / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
1	8.5	30	0.23	2.18
2	8.5	50	0.38	2.18
3	8.5	70	0.54	2.18
4	8.0	30	0.73	2.18
5	8.0	50	1.22	2.18
6	8.0	70	1.70	2.64
7	8.0	90	2.19	2.64
8	7.5	30	2.31	2.64
9	7.5	50	3.85	2.64
10	7.5	70	5.38	2.649
11	7.5	90	6.92	2.16
12	7.0	30	7.30	2.16
13	7.0	50	12.16	2.77
14	7.0	70	17.0	2.77
15	7.0	90	21.9	2.16
16	7.0	120	29.2	2.16
17	6.5	30	23.1	2.52
18	6.5	50	38.5	2.50
19	6.5	70	53.8	2.52
20	6.5	90	69.2	2.55
21	6.5	140	108.5	2.76
22	6.5	200	153.8	2.76
23	6.5	260	200	2.76
24	6.5	390	300	2.76

#### 1.4.2 不同 pH 条件下 2 种电子受体的还原试验

将 5 个 SBR 反应器分别标号为  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  和  $R_5$ ,反应器内 pH 值分别维持在 8.5、8.0、7.5、7.0 和 6.5,以  $\text{NO}_3^-$  为电子受体,起始浓度均为  $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,初始 COD 投加量均为  $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 根据反应器内  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$  浓度变化,计算比还原速率,本试验重复 3 次进行.

另采用 5 个同样容积的 SBR 反应器,分别标号为  $R'_1$ 、 $R'_2$ 、 $R'_3$ 、 $R'_4$  和  $R'_5$ ,以  $\text{NO}_2^-$  为电子受体,起始

浓度均为  $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,其他条件同  $R_1 \sim R_5$ .

#### 1.4.3 抑制后的恢复试验

恢复试验分 3 步进行. 第一步,在没有抑制剂的条件下仅投加电子受体 ( $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 与碳源 ( $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 进行还原试验 10 min. 第二步,同时投加抑制剂与碳源 (C/N = 10),此步骤针对不同抑制剂浓度 (10、30、50、70  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )、抑制时间 (10、20、40、80 min) 及抑制剂投加方式分别进行了研究. 抑制剂投加方式包括一次性投加和分批投加 2 种,文中如无特别说明均表示采用一次性投加方式. 分批投加是指在 40min 抑制时间内分 4 次投加抑制剂,每次间隔 10 min 且投加剂量不变,总浓度为  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 第二步结束后洗泥,直至污泥中未检测到  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$ . 第三步,投加电子受体 ( $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 与碳源 ( $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 进行还原试验,持续 60 min,与抑制之前的比反应速率进行比较. 所有试验 pH 值均维持在  $7.50 \pm 0.05$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 FNA 对 $\text{NO}_3^-$ -N 还原的抑制作用

图 2 为不同  $\text{NO}_2^-$  和 pH 值条件下  $\text{NO}_3^-$  的比还原速率. 由图 2(a) 可见,增大  $\text{NO}_2^-$  浓度对  $\text{NO}_3^-$  还原不利,但抑制关系不明显. 起始  $\text{NO}_2^-$  浓度 ( $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 相同时, $\text{NO}_3^-$  的还原能力范围为 94.88% ~ 35.28%,pH 值越低,抑制程度越大. 尽管如此,pH 值也不是主要的抑制因素,尤其当 pH 值高于 7.5 时. 根据图 2(b),在相同 pH 值、不同  $\text{NO}_2^-$  浓度下  $\text{NO}_3^-$  的还原受抑制程度不同,如较低 pH 值 (7.0 和 6.5) 的条件下, $\text{NO}_3^-$  还原能力受抑制程度因 FNA 浓度增大而加重. 由此表明,考察  $\text{NO}_2^-$  对  $\text{NO}_3^-$  还原过程的抑制作用时应结合 pH 值的变化,而不能将两者中任一个因素作为该过程的抑制剂单独考虑.

如图 3 所示, $\text{NO}_3^-$  的还原能力与 FNA 浓度有明显的相关关系,说明 FNA 而非  $\text{NO}_2^-$  可能是导致  $\text{NO}_3^-$  还原反应受抑制的因素. 由图 3 可见, $\text{NO}_3^-$  还原反应受抑制程度与 FNA 浓度为指数关系,即使在 FNA 浓度很低 ( $0 \sim 0.007 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的情况下, $\text{NO}_3^-$  比还原速率降低 10%,当 FNA 浓度由  $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  增大至  $0.025 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, $\text{NO}_3^-$  比还原速率仅为最大比反应速率的 40%,而且在 FNA 超过  $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (pH 6.5 时, $\text{NO}_2^-$  为  $260 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 后,反应完全被抑制.

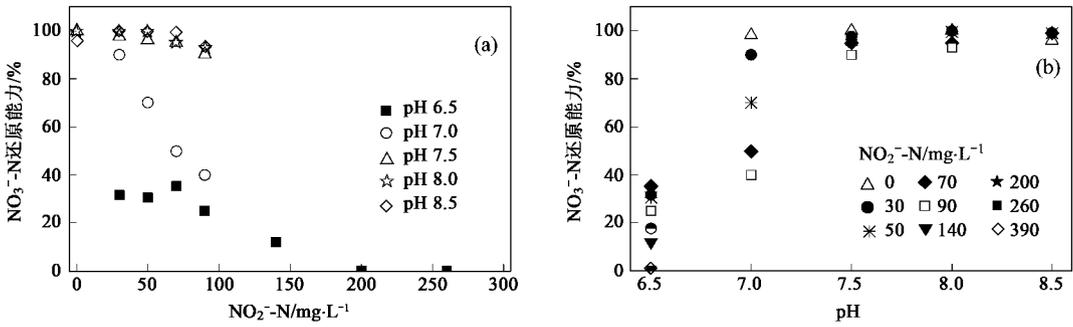


图 2 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的还原能力与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 浓度和 pH 的关系

Fig. 2 Correlation between the biomass nitrate reduction activity and the nitrite concentration , pH

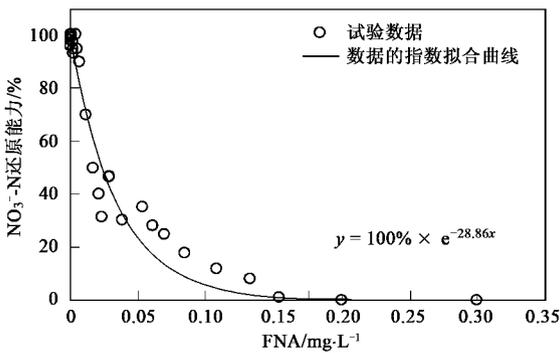


图 3 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 还原能力与 FNA 的关系

Fig. 3 Correlation between the biomass nitrate reduction activity and FNA concentration

### 2.2 2种电子受体在不同 pH 条件下的还原性能

2 种电子受体在不同 pH 值条件下的还原性能及 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 还原与 FNA 浓度的关系见图 4. 图 4 (a) 表明 ,pH 值对污泥的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 还原能力有一定影响 ,但影响并不显著. 在 pH 值为 7.5 ~ 8.0 的范围内其还原速率最大 ,pH 值降为 6.5 时 ,其还原能力降低 15 %

~20% ,该结果与 Glass 等<sup>[7]</sup> 研究一致. 相反 ,污泥的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 还原能力受 pH 值影响很大 ,除了在 pH 值为 8.0 ~ 8.5 的范围内 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 还原能力保持在 80% 以上 ,降低 pH 值能大幅减弱污泥的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 还原性能. 由图 4 (b) 可见 ,FNA 浓度为 0.000 2 ~ 0.001 2 mg·L<sup>-1</sup> 时 ,NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 还原速率降低 10% ,说明 FNA 浓度低于 0.001 mg·L<sup>-1</sup> 时 ,NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 还原速率受底物 (HNO<sub>2</sub>) 浓度限制. 在 0 ~ 0.007 mg·g<sup>-1</sup> 范围内 ,NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 还原速率受抑制影响较小 ,这与 Zhou 等<sup>[18]</sup> 的研究结果一致. 当 FNA 浓度超过 0.01 mg·L<sup>-1</sup> 时 ,NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 还原速率受抑制影响较大 ,尽管如此 ,在试验所用 FNA 浓度范围内 (0 ~ 0.3 mg·L<sup>-1</sup>) 仍未见 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 还原被彻底抑制 ,而此前已提到 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的还原反应在 FNA 浓度为 0.2 mg·L<sup>-1</sup> 时便完全停止. 以上结果说明 FNA 同样会抑制污泥的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 还原速率 ,而在抑制范围内未见 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 还原反应被完全抑制的原因为 FNA 是亚硝酸盐还原酶的真正底物.

### 2.3 交叉抑制后 2 种电子受体还原能力的恢复

图 5 为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 还原过程受 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的抑制及恢复情

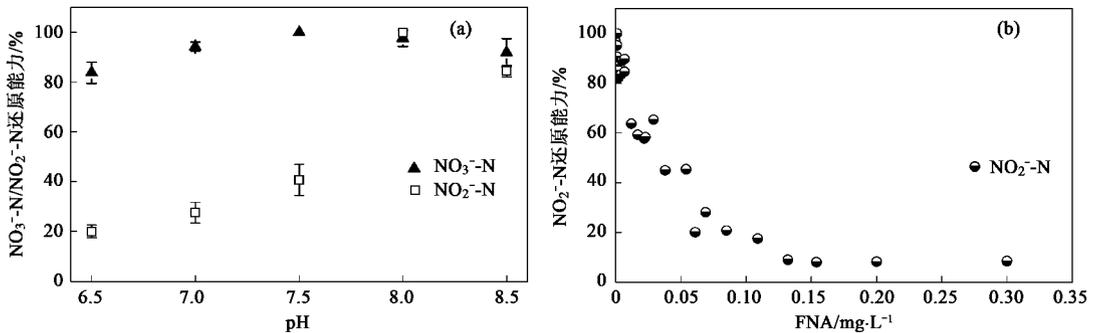


图 4 不同 pH 条件下 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的还原性能 ,NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 还原能力与 FNA 浓度的关系

Fig. 4 Nitrate and nitrite reduction activities at various pH (where triplicates were performed) , correlation between the biomass nitrate reduction activity and FNA concentration

况. 第一步, 在没有抑制剂的条件下仅投加  $\text{NO}_2^-$  ( $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 与碳源 ( $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 进行还原 10 min. 第二步, 在 40 min 抑制时段内分批加入  $\text{NO}_3^-$  与碳源 ( $\text{C}/\text{N} = 10$ ). 此过程显示, 尽管  $\text{NO}_3^-$  的还原受 FNA 抑制, 但  $\text{NO}_3^-$  亦会影响  $\text{NO}_2^-$  的还原. 如果系统内同时存在这 2 种电子受体,  $\text{NO}_3^-$  的还原反应必会优先进行, 且由于  $\text{NO}_3^-$  还原速率大于  $\text{NO}_2^-$  还原速率, 系统内出现  $\text{NO}_2^-$  的积累. 一般只有当  $\text{NO}_3^-$  被完全消耗后,  $\text{NO}_2^-$  的浓度才会降低. 原因有 2 个: 其一, 反硝化酶合成顺序中硝酸盐还原酶早于亚硝酸盐还原酶的合成<sup>[24]</sup>; 其二, 电子流向亚硝酸盐还原酶的速度较低或亚硝酸盐还原酶的  $K_s$  ( $\text{UQH}_2$ ) 相对较大, 那么来自脱氢酶的有效电子可优先流向硝酸盐还原酶<sup>[25]</sup>. 洗泥后的恢复试验表明,  $\text{NO}_2^-$  的还原经过一个 10min 的滞后期便开始还原反应, 恢复程度  $> 90\%$ .

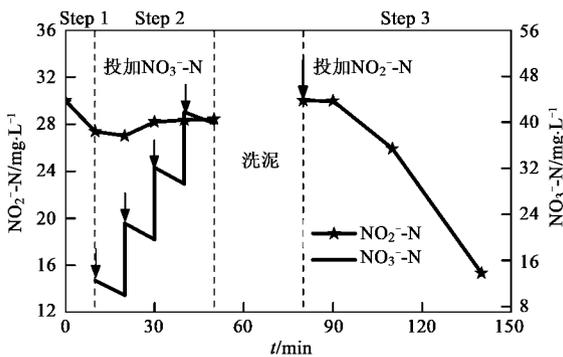


图 5  $\text{NO}_2^-$  还原过程受  $\text{NO}_3^-$  的抑制及恢复

Fig. 5 Nitrite profile measured in one of the recovery tests

2 种电子受体还原反应抑制后恢复程度见表 2. 可以看出,  $\text{NO}_3^-$  较  $\text{NO}_2^-$  (FNA) 的抑制能力弱. 表现在  $\text{NO}_2^-$  的还原受  $\text{NO}_3^-$  抑制后恢复程度较好, 在 20 min 抑制时间内污泥还原速率基本都能恢复至原先水平的 90% 以上; 而  $\text{NO}_3^-$  受  $\text{NO}_2^-$  (FNA) 抑制后其还原速率最高恢复至 72.54%. 对于  $\text{NO}_2^-$  的还原, 其恢复程度与  $\text{NO}_3^-$  浓度无关, 仅与抑制时间和  $\text{NO}_3^-$  投加方式有关; 而对于  $\text{NO}_3^-$  的还原, 其恢复程度主要与抑制剂浓度有关, 受其他 2 个因素影响很小. 原因可能是, 硝酸盐还原酶主要位于细胞膜内, 而亚硝酸盐还原酶位于细胞质, 说明亚硝酸盐还原酶较硝酸盐还原酶对外界环境更为敏感<sup>[11]</sup>. 因此, 有抑制剂出现时, 亚硝酸盐还原酶由于缺乏物理屏障其还原活性立即降低, 一旦抑制剂消失, 其还原活性也便很快恢复; 而硝酸盐还原酶的恢复则相对

比较缓慢, 尽管通过洗泥可将抑制剂消除, 但由于此前抑制剂已渗透至胞内, 从而造成其抑制效应延长, 还原活性恢复程度较低.

表 2 2 种电子受体还原抑制后的恢复试验

抑制剂 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	抑制时间 / min	恢复程度 / %	
		$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$
10	20	88.76	72.54
30	20	90.13	69.82
50	10	99.86	37.09
50	20	87.67	22.69
50	40 <sup>1)</sup>	93.63	24.14
50	40	58.43	16.04
50	80	35.37	15.40
70	20	95.54	3.04

1) 分批投加

此外, 结合图 5 与表 2 得出,  $\text{NO}_2^-$  的还原与其说是受  $\text{NO}_3^-$  抑制, 不如说是受 FNA 抑制, 因为污泥  $\text{NO}_2^-$  还原能力的恢复程度与所投  $\text{NO}_3^-$  浓度无关. 在抑制过程中, 不同  $\text{NO}_3^-$  投量产生的  $\text{NO}_2^-$  积累量相近; 而不同抑制时间由  $\text{NO}_3^-$  还原产生的  $\text{NO}_2^-$  浓度不同, 表明微生物暴露在 FNA 条件下的时间越长, 因此, 其恢复程度表面上只与抑制时间和  $\text{NO}_3^-$  投加方式有关. 事实上, 对  $\text{NO}_2^-$  还原反应真正起抑制作用的还是 FNA, 而不是  $\text{NO}_3^-$ .

### 3 结论

(1)  $\text{NO}_2^-$  和 pH 均影响硝酸盐还原性能, 但单一的  $\text{NO}_2^-$  浓度或 pH 值与硝酸盐还原之间的抑制关系不明显, 说明 FNA 而非  $\text{NO}_2^-$  才可能是真正的抑制因素. FNA 在  $0.01 \sim 0.025 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的浓度范围内硝酸盐还原能力受抑制程度为 60%, 当 FNA 浓度  $> 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 硝酸盐还原反应被完全抑制.

(2) 亚硝酸盐还原性能亦受 FNA 抑制, 在 FNA 浓度从  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  增至  $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的范围内, 污泥的亚硝酸盐还原能力下降 80%.

(3) 亚硝酸盐还原能力受  $\text{NO}_3^-$  的抑制影响较小, 不同浓度  $\text{NO}_3^-$  抑制后亚硝酸盐还原速率恢复达 90% 以上. 然而, 硝酸盐还原能力的恢复主要取决于 FNA 投加量, 不同浓度抑制剂条件下其速率恢复 3.04% ~ 72.54%, 恢复程度受抑制时间和抑制剂投加方式影响较小.

参考文献:

- [1] Knowles R. Denitrification [J]. Microbiological Rev, 1982, 46 (1): 43-70.

- [ 2 ] Bernat K , Wojnowska-Baryła I. Carbon source in aerobic denitrification [J]. *Biochem Eng J* , 2007 , **36** ( 2 ) : 116-122.
- [ 3 ] Purtschert I , Gujer W. Population dynamics by methanol addition in denitrifying wastewater treatment plants [J]. *Water Sci Technol* , 1999 , **39** ( 1 ) : 43-50.
- [ 4 ] Elefsiniotis P , Li D. The effect of temperature and carbon source on denitrification using volatile fatty acids [J]. *Biochem Eng J* , 2006 , **28** ( 2 ) : 148-155.
- [ 5 ] Almeida J S , Reis M A M , Carrondo M J T. Competition between nitrate and nitrite reduction in denitrification by *Pseudomonas fluorescens* [J]. *Biotechnol Bioeng* , 1995 , **46** ( 5 ) : 476-484.
- [ 6 ] Glass C , Silverstein J , Oh J. Inhibition of denitrification in activated sludge by nitrite [J]. *Water Environ Res* , 1997 , **69** ( 6 ) : 1086-1093.
- [ 7 ] Glass C , Silverstein J. Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrite accumulation [J]. *Water Res* , 1998 , **32** ( 3 ) : 831-839.
- [ 8 ] Huang J S , Her J J , Jih C G. Kinetics of denitrification and denitrification in anoxic filters [J]. *Biotechnol Bioeng* , 1998 , **59** ( 1 ) : 52-61.
- [ 9 ] Schönharting B , Rehner R , Metzger J W , *et al.* Release of nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) from denitrifying activated sludge caused by H<sub>2</sub>S containing wastewater: quantification and application of a new mathematical model [J]. *Water Sci Technol* , 1998 , **38** ( 1 ) : 237-246.
- [ 10 ] Wang J H , Baltzis B C , Lewandowski G A. Fundamental denitrification kinetics studied with *Pseudomonas denitrificans* [J]. *Biotechnol Bioeng* , 1995 , **47** ( 1 ) : 26-41.
- [ 11 ] Soto O , Aspé E , Roeckel M. Kinetics of cross-inhibited denitrification of a high load wastewater [J]. *Enzyme Microb Technol* , 2007 , **40** ( 6 ) : 1627-1634.
- [ 12 ] Anthonisen A C , Loehr R C , Prakasam T B S , *et al.* Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid [J]. *J Water Pollut Control Fed* , 1976 , **48** ( 5 ) : 835-852.
- [ 13 ] Jenicek P , Svehla P , Zabranska J , *et al.* Factors affecting nitrogen removal by nitrification/denitrification [J]. *Water Sci Technol* , 2004 , **49** ( 5/6 ) : 73-79.
- [ 14 ] Fux C , Velten S , Carozzi V , *et al.* Efficient and stable nitrification and denitrification of ammonium-rich sludge dewatering liquids using an SBR with continuous loading [J]. *Water Res* , 2006 , **40** ( 14 ) : 2765-2775.
- [ 15 ] Vadivelu V M , Yuan Z G , Fux C , *et al.* The inhibitory effects of free nitrous acid on the energy generation and growth processes of an enriched *Nitrobacter* culture [J]. *Environ Sci Technol* , 2006 , **40** ( 14 ) : 4442-4448.
- [ 16 ] Blackburne R , Vadivelu V M , Yuan Z G , *et al.* Kinetic characterisation of an enriched *Nitrospira* culture with comparison to *Nitrobacter* [J]. *Water Res* , 2007 , **41** ( 14 ) : 3033-3042.
- [ 17 ] Almeida J S , Julio S M , Reis M A M , *et al.* Nitrite inhibition of denitrification by *Pseudomonas fluorescens* [J]. *Biotechnol Bioeng* , 1995 , **46** ( 3 ) : 194-201.
- [ 18 ] Zhou Y , Pijuan M , Yuan Z G. Free nitrous acid inhibition on anoxic phosphorus uptake and denitrification by poly-phosphate accumulating organisms [J]. *Biotechnol Bioeng* , 2007 , **98** ( 4 ) : 903-912.
- [ 19 ] 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]. *Environ Sci Technol* , 2008 , **42** ( 22 ) : 8260-8265.
- [ 20 ] Peng Y Z , Chen Y , Peng C Y , *et al.* Nitrite accumulation by aeration controlled in sequencing batch reactors treating domestic wastewater [J]. *Water Sci Technol* , 2004 , **50** ( 10 ) : 35-43.
- [ 21 ] Peng Y Z , Zhu G B. Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway [J]. *Appl Microbiol Biot* , 2006 , **73** ( 1 ) : 15-26.
- [ 22 ] Yang Q , Peng Y Z , Liu X H , *et al.* Nitrogen removal via nitrite from municipal wastewater at low temperatures using real-time control to optimize nitrifying communities [J]. *Environ Sci Technol* , 2007 , **41** ( 23 ) : 8159-8164.
- [ 23 ] APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [M]. (19th ed). Washington DC , USA: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation , 1995.
- [ 24 ] Kučera I , Matyášek R , Dvořáková J , *et al.* Aerobic adaptation of *Paracoccus denitrificans*: Sequential formation of denitrification pathway and changes in activity of 5-aminolevulinic synthase and catalase [J]. *Curr Microbiol* , 1986 , **13** ( 2 ) : 107-110.
- [ 25 ] Carr G J , Page M D , Ferguson S J. The energy-conserving nitric-oxide-reductase system in *Paracoccus denitrificans*. Distinction from the nitrite reductase that catalyses synthesis of nitric oxide and evidence from trapping experiments for nitric oxide as a free intermediate during denitrification [J]. *Eur J Biochem* , 1989 , **179** ( 3 ) : 683-692.