

内源反硝化过程中 N_2O 的产生特征

汪传新, 马 斌, 委 燕, 彭永臻

(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)

摘 要: 为了控制污水处理过程温室气体氧化亚氮(N_2O)的排放量和提高污水处理厂产能, 提出了强化反硝化过程中 N_2O 积累, 而后用 N_2O 氧化甲烷提高燃烧产能同时减少 N_2O 排放的方法. 通过研究内源反硝化过程中 N_2O 的产生特征得出, 以硝酸盐(NO_3^-)作为电子受体的内源反硝化过程会出现亚硝酸盐(NO_2^-)和 N_2O 的积累, 且二者同时出现; 当以不同质量浓度的 NO_2^- -N (13 ~ 90 mg/L) 作为电子受体进行内碳源反硝化时得出, 高 $\rho(\text{NO}_2^-$ -N) 会同时抑制 NO_2^- 和 N_2O 的还原过程, 从而使得内源反硝化过程中出现 N_2O 的积累. 基于此结果提出通过调控 $\rho(\text{NO}_2^-$ -N) 来强化反硝化过程中 N_2O 的积累, 从而为 N_2O 氧化甲烷提供基础.

关键词: 污水处理; 温室气体; 氧化亚氮; 内源反硝化

中图分类号: X 703

文献标志码: A

文章编号: 0254 - 0037(2015)08 - 1253 - 06

doi: 10.11936/bjutxb2014120073

Nitrous Oxide Production Characteristic During Endogenous Denitrification

WANG Chuan-xin, MA Bin, WEI Yan, PENG Yong-zhen

(Beijing Key Laboratory of Water Quality Science and Water Environment Recovery,
Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: In order to control greenhouse gas emission and improve energy production in wastewater treatment plants, a new method based on nitrous oxide (N_2O) oxidizing methane was proposed with an increase in energy production from methane oxidation and a decrease in N_2O emission. This study investigated N_2O production characteristic during endogenous denitrification. The results showed that nitrite and N_2O were accumulated simultaneously when nitrate was used as electron acceptor. Nitrite and N_2O reduction were inhibited when nitrite concentration increased in the range of 13 - 90 mg/L, resulting in N_2O accumulation during endogenous denitrification process. Based on these results, to enhance N_2O accumulation by adjusting nitrite concentration was proposed, which could provide the basis of methane oxidation using N_2O sequentially.

Key words: wastewater treatment; greenhouse gas; nitrous oxide (N_2O); endogenous denitrification

污水生物脱氮除磷工艺广泛应用于城市污水处理厂, 主要用于去除污水中的氮磷污染物, 以控制水体富营养化. 生物脱氮过程包括: 1) 生物硝化, 即

硝化菌将污水中的氨氮转化为硝酸盐; 2) 反硝化作用, 即反硝化菌利用有机物作为反硝化碳源将硝酸盐还原为氮气, 从而达到将氮从污水中脱除的目的.

收稿日期: 2015-12-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51478013); 北京市自然科学基金资助项目(8154041); 北京市优秀人才培养资助项目(2014000020124G043)

作者简介: 汪传新(1963—), 男, 博士研究生, 主要从事水污染控制方面的研究, E-mail: mabin@bjut.edu.cn

氧化亚氮(N_2O)作为一种重要的温室气体,其全球增温潜势是 CO_2 的 190 ~ 270 倍^[1]. N_2O 是生物硝化和反硝化过程的中间产物,因此生物脱氮过程中不可避免地会释放 N_2O 气体^[2]. 近期研究表明,2003—2009 年期间我国生活污水处理过程中排放的温室气体当量的 50% 以上由 N_2O 产生^[3]. 为了控制污水处理过程中温室气体的排放,各国科学家尝试通过调控污水处理厂运行管理,如控制溶解氧浓度、控制亚硝酸盐浓度、保证反硝化碳源充足以及选择合适的外碳源种类等来控制 N_2O 的产生^[4].

N_2O 作为温室气体的同时,也作为一种强氧化剂用于航天航空领域火箭发动机的启动等过程. 若以 N_2O 作为氧化剂代替氧氧化甲烷(CH_4),则可使该氧化过程产能提高 37%^[5]. 城市污水厂剩余污泥发酵产生的甲烷通常以空气中的氧作为氧化剂来燃烧发电. 若能强化生物脱氮过程中的 N_2O 产生,而后收集用于燃烧甲烷,此过程将 N_2O 还原为 N_2 的同时,还可以提高燃烧产能.

本文将从强化反硝化过程中 N_2O 的积累,而后再利用 N_2O 氧化甲烷实现产能增加和 N_2O 减排的角度来开展研究. 已有研究表明,与外碳源反硝化相比,内源反硝化过程容易出现电子供应受限造成 N_2O 产量增加^[6-7]. 本文将通过研究内源反硝化过程中 N_2O 产生特征,为提高反硝化过程 N_2O 生成量提供技术支持,最终提高污水处理厂能量回收和减少温室气体 N_2O 排放.

1 试验材料和方法

1.1 试验污泥

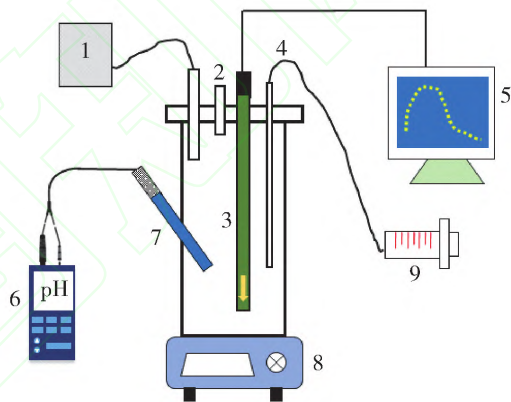
试验污泥取自于北京工业大学水污染控制研究室的具有良好反硝化除磷性能的污水处理反应器. 该污泥在厌氧条件下,吸收污水中的有机物转化为内源 PHAs 贮存于体内;在后续的缺氧段利用内碳源来发生反硝化作用. 因此,本试验过程中所用的污泥取自厌氧结束时,从而保证污泥中已贮存有充足的内碳源用于反硝化过程,同时为了避免外碳源的存在对试验产生影响,用去离子水对厌氧结束时取样的污泥进行 3 次清洗.

1.2 试验方案

1) 硝酸盐型内碳源反硝化过程 N_2O 产生特征研究

以硝酸盐(NO_3^-)作为电子受体的内源反硝化过程最为常见,因此首先研究了硝酸盐型反硝化过

程中 N_2O 的产生特征. 试验采用密封性良好的序批式反应器(见图 1),有效体积为 500 mL. 首先将清洗后的污泥放入序批式反应器,再用去离子水定容至 500 mL. 为了确保反应过程严格缺氧,在试验之前首先向反应器中吹氮气 15 min,而后再加入硝酸钠溶液,使反应器中初始 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 为 10 mg/L. 试验过程中采用磁力搅拌器保持泥水混合良好,且通过投加 0.50 mol/L HCL 和 0.50 mol/L NaOH 控制反应过程中 pH 为 7.5 ± 0.1 ,反应温度为 27 ± 1 °C. 反应时间为 3 h,每间隔 0.5 h 进行取样用于检测 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$. 此外,试验过程中还采用已校正过的 Unisense N_2O 微电极在线监测反应过程中液相中 N_2O 浓度.



1—气袋; 2—加药口; 3— N_2O 微电极; 4—混合液取出口; 5— N_2O 在线监测显示系统; 6—pH 主机; 7—pH 探头; 8—磁力搅拌器; 9—取样注射器.

图 1 序批式反应器

Fig. 1 Sequencing batch reactor

2) 亚硝酸盐型内碳源反硝化过程 N_2O 产生特征研究

在硝酸盐型内源反硝化过程 N_2O 产生特征的研究过程中发现 N_2O 的产生与 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 存在相关性,因此对亚硝酸盐型内源反硝化过程进行了研究. 通过设置不同初始 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$,研究了内源反硝化还原 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的过程中 N_2O 的产生情况. 试验过程与硝酸盐型内源反硝化试验过程类似,仅是电子受体由硝酸盐改为了亚硝酸盐. 初始 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 设置为 13、17、23、25、40、50、70、90 mg/L,依次编号为 a、b、c、d、e、f、g 和 h.

1.3 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{N}_2\text{O} - \text{N}$ 的还原速率计算

通过 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{N}_2\text{O} - \text{N}$ 质量浓度变化曲线进行线性拟合($R^2 > 0.95$),计算 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{N}_2\text{O} - \text{N}$ 的表观消耗速率,当消耗速率为负值时

即表明出现了产物积累. NO_2^- -N、 NO_3^- -N 和 N_2O -N 比消耗速率是单位生物量(以 MLVSS 计)的还原速率,依次记为 $r_{NO_3^-,e}$ 、 $r_{NO_2^-,e}$ 和 $r_{N_2O,e}$,单位为 $mg/(g \cdot min)$. NO_2^- -N、 NO_3^- -N 和 N_2O -N 真正的比还原速率(分别为 r_{NO_3} 、 r_{NO_2} 和 r_{N_2O})通过

$$r_{NO_3} = r_{NO_3^-,e} \quad (1)$$

$$r_{NO_2} = r_{NO_2^-,e} + r_{NO_3} \quad (2)$$

$$r_{N_2O} = r_{N_2O,e} + r_{NO_2} \quad (3)$$

计算. 由于反硝化过程 NO (N_2O 的前体物)一般不会出现积累^[8],而将 NO 的还原速率等同于 NO_2^- 的还原速率,即 $r_{NO} = r_{NO_2^-}$.

2 试验结果与讨论

2.1 硝酸盐型内源反硝化过程 N_2O 的产生特征

以 NO_3^- 作为电子受体的内源反硝化过程中,发生了明显的 NO_2^- 和 N_2O 的积累(见图2). 在内源反硝化 3 h 的过程中, $\rho(NO_3^-$ -N)由 11.31 mg/L 减少至 0.77 mg/L,即被还原的 $\rho(NO_3^-$ -N)为 10.54 mg/L. 反应过程中,前 1 h 内 NO_3^- 的还原速率明显大于后 2 h 内的还原速率. 同时也可观察到反硝化的前 1 h 内, $\rho(NO_2^-$ -N)逐渐升高,反应 1 h 时升至 3.51 mg/L,后续的 2 h 内 $\rho(NO_2^-$ -N)不断下降至 3.22 mg/L. 与此同时也发现前 1 h 内水中 $\rho(N_2O)$ 逐渐升高至 1.75 mg/L,而后又逐渐降低至 1.1 mg/L. 有意思的是, NO_2^- -N 与 N_2O 同时出现了积累. Li 等^[9]研究发现仅以内碳源 PHAs 作为电子供体时,反硝化过程中 $\rho(N_2O)$ 可达 0.85 mg/L,而以乙酸和 PHAs 同时作为碳源时, $\rho(N_2O)$ 则可降至 0.21 mg/L.

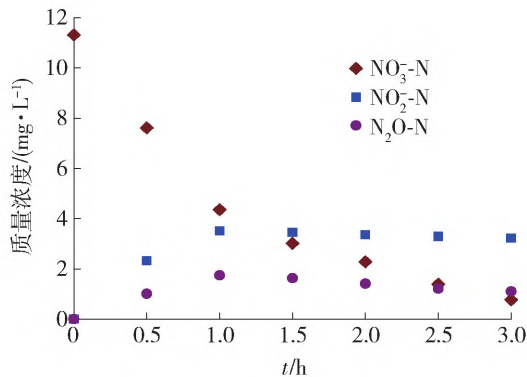


图2 硝酸盐型内源反硝化过程中 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 N_2O -N 质量浓度的变化情况

Fig. 2 Profiles of NO_3^- -N、 NO_2^- -N and N_2O -N in endogenous denitrification process with nitrate as an electron acceptor

L. 巩有奎等^[10]研究表明,当污水 $\rho(C)/\rho(N)$ 低于 6 时,反硝化过程中 N_2O 浓度会增加. 以上研究都表明碳源不足导致电子供应不足,会导致反硝化过程中出现 NO_2^- 和 N_2O 的积累. 为什么会 NO_2^- -N 与 N_2O 同时出现积累呢? 推测可能是 NO_2^- -N 的积累导致了 N_2O 产生量增加. 为了验证此推测,本文将在下一部分研究亚硝酸盐型内源反硝化过程 N_2O 的产生特征.

2.2 亚硝酸盐型内源反硝化过程 N_2O 的产生特征

随着初始 NO_2^- -N 质量浓度的增加, NO_2^- -N 质量浓度曲线的下降逐渐变缓(见图3),表明 NO_2^- 还原速率在不断降低,尤其是当初始 $\rho(NO_2^-$ -N)增加至 90 mg/L 时, $\rho(NO_2^-$ -N)下降极为缓慢. 同时还发现,所有的亚硝酸盐型内源反硝化过程中均出现了 N_2O 的积累,各试验中 N_2O 最高积累质量浓度依次为:0.64、1.23、1.39、1.77、2.97、5.89、1.45、2.51 mg/L. 当初始 $\rho(NO_2^-$ -N)小于 50 mg/L 时,亚硝酸盐型内源反硝化过程中,呈现 $\rho(N_2O$ -N)先增加后下降的趋势(见图3(a)~(f));当初始 $\rho(NO_2^-$ -N)大于 70 mg/L 时, N_2O -N 质量浓度一直呈上升的趋势. 当初始 $\rho(NO_2^-$ -N)为 90 mg/L 时, N_2O 产率(N_2O -N 产生量占 NO_2^- -N 还原量的百分比)高达 80%,而其他条件下的 N_2O 产率均未超过 20%. 综上, NO_2^- -N 浓度对内源反硝化过程中 N_2O 的积累具有重要的影响. 为了深入理解 NO_2^- -N 浓度对内源反硝化过程 N_2O 的积累的影响机理,以下部分将从 NO_2^- -N 浓度对 NO_2^- 还原(即 N_2O 的产生)和 N_2O 还原 2 个方面进行分析讨论.

2.3 NO_2^- -N 浓度对 NO_2^- 和 N_2O 还原的影响

随着 NO_2^- -N 浓度增大, NO_2^- 还原速率(即 N_2O 的产生速率)会逐渐降低,且 NO_2^- -N 去除率也是随着 NO_2^- -N 浓度的增加而降低(见图4). 各条件下 NO_2^- -N 去除率依次为:87%、71%、55%、49%、42%、38%、10%和3%. 可以看出,高浓度 NO_2^- 会抑制内碳源反硝化过程中 NO_2^- 的还原. Almeida 等^[11]研究荧光假单胞菌(*Pseudomonas fluorescens*)反硝化过程时发现, NO_2^- -N 浓度增加会抑制反硝化菌增长,且当时 $\rho(NO_2^-$ -N)为 66 mg/L 时反硝化菌活性最大. Ma 等^[12]通过研究 NO_2^- -N 质量浓度(0~400 mg/L)对外碳源反硝化的影响,发现 $\rho(NO_2^-$ -N)大于 200 mg/L 时会将反硝化过程完全抑制. Chen 等^[13]的报道也表明, $\rho(NO_2^-$ -N)达到 200

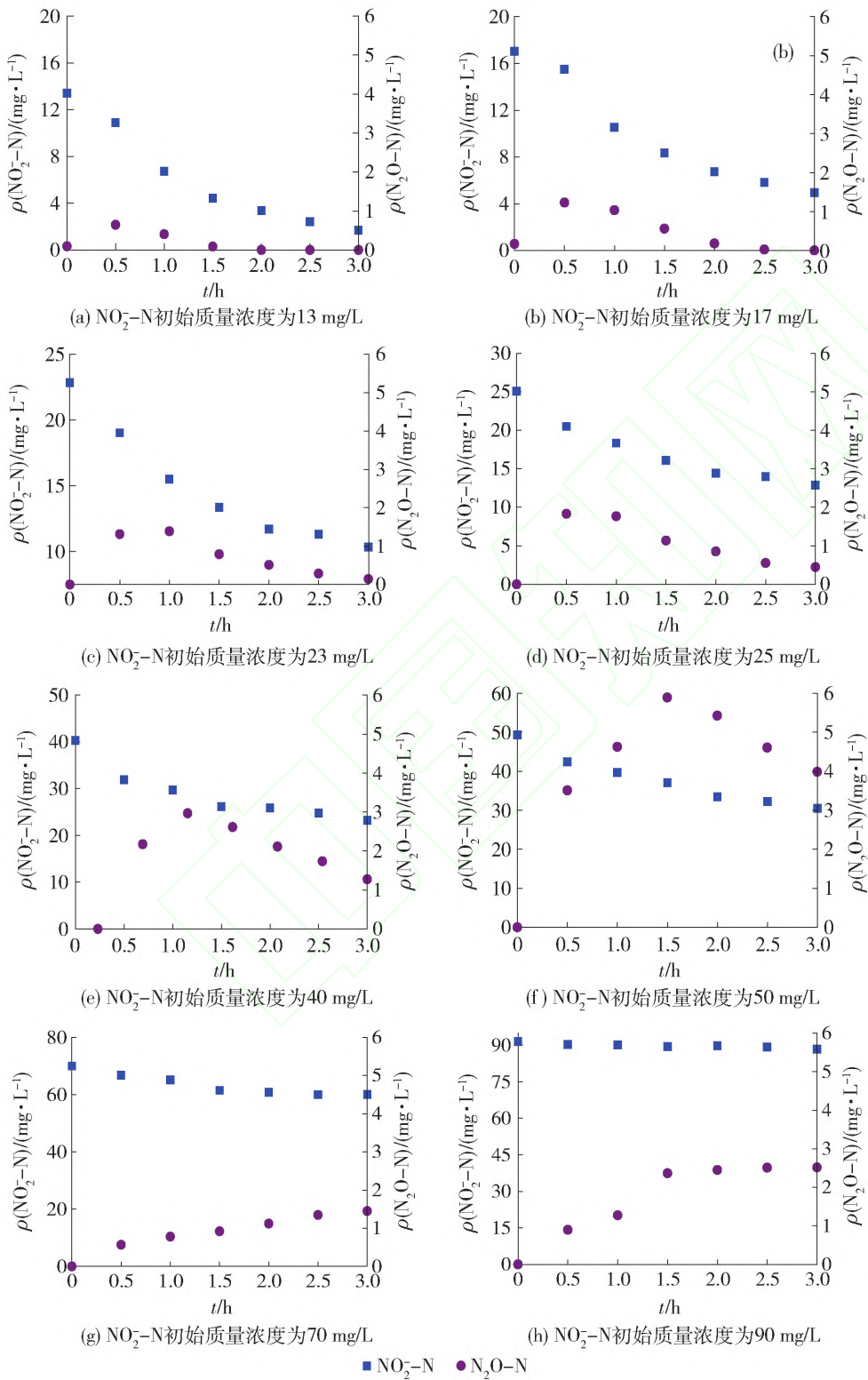


图3 不同 $\text{NO}_2\text{-N}$ 质量浓度下内源反硝化过程中 $\text{N}_2\text{O-N}$ 质量浓度的变化情况

Fig. 3 Nitrite profiles in endogenous denitrification process at different nitrite concentration

mg/L 会抑制异养反硝化菌的活性.

至于 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度如何抑制反硝化菌活性,分析如下:反硝化过程为生化反应过程,需要酶的催化完

成. 反硝化过程需要的酶有:硝酸盐还原酶、亚硝酸盐还原酶、一氧化氮还原酶和氧化亚氮还原酶,这些酶位于胞质或者细胞周质内^[14]. 高浓度的 $\text{NO}_2\text{-N}$

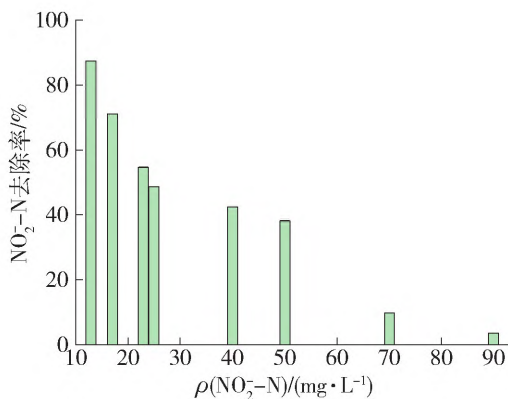


图4 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度对 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 去除率的影响

Fig.4 Effect of nitrite concentration on it's removal efficiency

会造成亚硝酸盐还原酶的表达受到限制^[15]. Glass 等^[16]发现 pH 值降低时 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 对反硝化的抑制作用加强,因此认为真正的抑制剂可能是游离亚硝酸 HNO_2 (FNA),而不是 NO_2^- . Ma 等^[12]通过相关性分析证明了游离 FNA 是反硝化过程的抑制剂,0.010 ~ 0.025 mg/L 的 FNA (以 $\text{HNO}_2 - \text{N}$ 计)导致反硝化菌的活性下降 60%. 本研究中 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 由 13 mg/L 增加至 90 mg/L 时,对应的 $\rho(\text{HNO}_2 - \text{N})$ 由 0.001 mg/L 增加至 0.006 mg/L, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 去除率下降了 84%. 可以看出,FNA 对反硝化的抑制作用要明显大于 Ma 等^[12]的报道,这可能归因于污泥对 FNA 适应程度不同.

$\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度越高反硝化过程中的 N_2O 积累率越高(见图3),这表明高浓度的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 会抑制 N_2O 还原作用. N_2O 的还原不仅与 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度有关,还与 pH 值有关,pH 越低, N_2O 还原酶活性越低^[17]. 鉴于 N_2O 还原同时与 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度和 pH 相关,推测 FNA 可能是 N_2O 还原真正的抑制剂. 最近研究发现 N_2O 还原活性与 FNA 浓度存在指数相关性,即随着 FNA 浓度的增加, N_2O 还原速率呈指数下降,当 $\rho(\text{FNA})$ 为 0.001 mg/L 时, N_2O 还原速率下降 50%^[18]. 本研究结果表明, $\rho(\text{FNA})$ 增加至 0.006 mg/L 时, N_2O 的产率增加到 80%,即 N_2O 还原受到明显抑制.

2.4 基于 N_2O 氧化甲烷提高燃烧产能同时减少 N_2O 排放的方法

上述研究结果表明,内源反硝化过程中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度对 NO_2^- 和 N_2O 的还原都会产生影响,通过合理调控反硝化过程中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度则有望提高 N_2O 的积累与释放. 引言部分分析表明, N_2O 代替空气

中的氧来氧化甲烷可提高燃烧产能,同时减少 N_2O 排放,因此强化反硝化过程中 N_2O 的积累与释放,对于污水处理厂基于 N_2O 氧化甲烷提高燃烧产能,同时减少 N_2O 排放具有重要的意义. N_2O 的积累与 2 个过程有关,即 NO_2^- 的还原(即 N_2O 的产生速率)和 N_2O 的还原. 若 NO_2^- 的还原速率高,而 N_2O 的还原速率低,则能实现 N_2O 的积累与释放. 但高浓度的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 会导致上述 2 个过程同时受到抑制,因此并不是简单的提高 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度就可以促进 N_2O 的积累与释放. 对于本研究所用污泥,当 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 为 50 mg/L (对应的 $\rho(\text{FNA})$ 为 0.003 mg/L) 时, N_2O 的积累量最高, $\rho(\text{N}_2\text{O} - \text{N})$ 浓度为 5.89 mg/L,此时的 N_2O 的产率为 12%. 至于 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 的调控方式,可通过实现短程硝化将污水中的部分氨氮氧化为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$,从而控制反硝化进水中的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度. 本研究为污水处理厂基于 N_2O 氧化甲烷提高燃烧产能同时减少 N_2O 排放,提供了一种调控 N_2O 的积累与释放的方法,但今后还需从技术与经济可行性方面进行深入的分析,以为污水处理厂升级改造提供技术支持.

3 结论

- 1) 以硝酸盐作为电子受体的内源反硝化过程会出现 NO_2^- 和 N_2O 的积累,且二者同时出现.
- 2) 内源反硝化过程中高浓度 NO_2^- 会抑制 NO_2^- 和 N_2O 的还原过程.
- 3) 提出通过调控反硝化过程中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度来强化 N_2O 的积累与释放,从而为 N_2O 氧化甲烷提供基础,最终实现污水处理厂甲烷氧化产能提高和温室气体 N_2O 减排.

参考文献:

- [1] 王金鹤, 张建. 城镇污水处理厂 SBR 工艺中 N_2O 的释放通量研究[J]. 山东建筑大学学报, 2012(1): 43-46. WANG Jin-he, ZHANG Jian. Nitrous oxide emissions from SBR wastewater treatment systems [J]. Journal of Shandong Jianzhu University, 2012(1): 43-46. (in Chinese)
- [2] 巩有奎, 王淑莹, 彭永臻, 等. 低氧条件下生物反硝化过程中 N_2O 的产量[J]. 化工学报, 2011, 62(6): 1688-1692. GONG You-kui, WANG Shu-ying, PENG Yong-zhen, et al. Formation of N_2O during denitrification process at low oxygen concentration[J]. CIESC Journal, 2011, 62(6): 1688-1692.

- 1688-1692. (in Chinese)
- [3] 周兴, 郑有飞, 吴荣军, 等. 2003—2009 年中国污水处理部门温室气体排放研究[J]. 气候变化研究进展, 2012(2): 131-136.
- ZHOU Xing, ZHENG You-fei, WU Rong-jun, et al. Greenhouse gas emissions from wastewater treatment in China during 2003—2009 [J]. Advances in Climate Change Research, 2012(2): 131-136. (in Chinese)
- [4] 王淑莹, 委燕, 马斌, 等. 控制污水生物处理过程中 N_2O 的释放[J]. 环境科学与技术, 2014, 37 (7): 78-84.
- WANG Shu-ying, WEI Yan, MA Bin, et al. Control of nitrous oxiden emissions in biological wastewater treatment process[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 37(7): 78-84. (in Chinese)
- [5] SCHERSON Y D, WELLS G F, WOO S G, et al. Nitrogen removal with energy recovery through N_2O decomposition [J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(1): 241-248.
- [6] ZHOU Y, LIM M, HARJONO S, et al. Nitrous oxide emission by denitrifying phosphorus removal culture using polyhydroxyalkanoates as carbon source [J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(9): 1616-1623.
- [7] SAITO T, BRDJANOVIC D, van LOOSDRECHT M C. Effect of nitrite on phosphate uptake by phosphate accumulating organisms [J]. Water Research, 2004, 38 (17): 3760-3768.
- [8] RICHARDSON D, FELGATE H, WATMOUGH N, et al. Mitigating release of the potent greenhouse gas N_2O from the nitrogen cycle-could enzymic regulation hold the key? [J]. Trends In Biotechnology, 2009, 27 (7): 388-397.
- [9] LI C, LIANG S, ZHANG J, et al. N_2O reduction during municipal wastewater treatment using a two-sludge SBR system acclimatized with propionate [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 222: 353-360.
- [10] 巩有奎, 王淑莹, 王莎莎. 碳氮比对短程反硝化过程中 N_2O 产生的影响[J]. 化工学报, 2011, 62 (7): 2049-2054.
- GONG You-kui, WANG Shu-ying, WANG Sha-sha. Effect of C/N ratio on N_2O accumulation and reduction during nitrite denitrification process [J]. CIESC Journal, 2011, 62(7): 2049-2054. (in Chinese)
- [11] ALMEIDA J S, JULIO S M, REIS M A M, et al. Nitrite inhibition of denitrification by pseudomonas-fluorescens [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1995, 46 (3): 194-201.
- [12] MA J, YANG Q, WANG S, et al. Effect of free nitrous acid as inhibitors on nitrate reduction by a biological nutrient removal sludge [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 175(1/2/3): 518-523.
- [13] CHEN C, WANG A, REN N, et al. High-rate denitrifying sulfide removal process in expanded granular sludge bed reactor [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(7): 2316-2319
- [14] MELLOR R B, RONNENBERG J, CAMPBELL W H, et al. Reduction of nitrate and nitrite in water by immobilized enzymes. [J]. Nature, 1992, 355: 717-719.
- [15] OH J S J. Acetate limitation and nitrite accumulation during denitrification [J]. Journal of Environmental Engineering, 1999, 125: 234-242.
- [16] GLASS C, SILVERSTEIN J. Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrite accumulation [J]. Water Research, 1998, 32 (3): 831-839.
- [17] GORELSKY S I, GHOSH S, SOLOMON E I. Mechanism of N_2O reduction by the $\mu(4)$ -S tetranuclear Cu-z cluster of nitrous oxide reductase [J]. Journal of American Chemical Society, 2006, 128: 278-290.
- [18] 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.

(责任编辑 张 蕾)