

孔海霞. 基于微电极技术的生物脱氮污泥聚集体内  $N_2O$  原位生成机制研究进展[J]. 净水技术, 2025, 44(7): 23-31, 138.

KONG H X. Development of in-situ generation mechanism of  $N_2O$  by bio-denitrification in sludge aggregates based on microelectrodes[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(7): 23-31, 138.

## 基于微电极技术的生物脱氮污泥聚集体内 $N_2O$ 原位生成机制研究进展

孔海霞\*

(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)

**摘要** 【目的】氧化亚氮( $N_2O$ )是强温室气体,其排放占污水处理系统碳足迹的80%以上,精准解析其生成机制是优化污水处理工艺与降低碳排放的关键。【方法】基于微电极技术,系统综述  $N_2O$  在污泥聚集体内的原位监测方法,并结合扩散-反应耦合模型,量化溶解氧梯度对  $N_2O$  生成的调控作用。研究涵盖传统硝化-反硝化工艺与新型短程脱氮工艺(如厌氧氨氧化)的应用场景。【结果】在传统硝化-反硝化体系中,污泥聚集体内  $N_2O$  释放呈现显著空间异质性。好氧区  $N_2O$  排放因子达2.1%,其中53.6%由曝气吹脱贡献;反硝化过程中,低碳氮比( $C/N < 3$ )和低pH值( $< 6.5$ )分别通过电子供体竞争与  $N_2O$  还原酶(NOS)抑制使  $N_2O$  产率提升至基准值的2.7倍和65.0%。在厌氧氨氧化颗粒中,  $N_2O$  生成热点( $600 \sim 1\,300\ \mu m$ )与厌氧氨氧化菌活性关联性较低,氨氧化菌反硝化路径贡献率达  $68\% \pm 5\%$ 。基于扩散-反应模型优化氧传质[如膜曝气生物膜反应器(MABR)]可将  $N_2O$  排放因子降至0.0058%。【结论】微电极技术揭示了  $N_2O$  生成的微尺度机制,但需进一步开发多参数微电极阵列,耦合微生物组学与计算流体动力学(CFD)模拟技术,实现“传质-反应-菌群”跨尺度解析,以推动污水处理工艺的低碳化与精准调控升级。

**关键词** 微电极 氧化亚氮( $N_2O$ ) 生物脱氮 原位生物活性 扩散传质

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)07-0023-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.07.003

## Development of In-Situ Generation Mechanism of $N_2O$ by Bio-Denitrification in Sludge Aggregates Based on Microelectrodes

KONG Haixia\*

(Xi'an Branch, North China Municipal Engineering Design & Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710018, China)

**Abstract** [Objective] Nitrous oxide ( $N_2O$ ), a potent greenhouse gas, contributes over 80% of the carbon footprint in wastewater treatment systems. Accurately analyzing its generation mechanism is critical for optimizing treatment processes and reducing carbon emissions. [Methods] Using microelectrode technology, this paper systematically reviews the in situ monitoring of  $N_2O$  within sludge aggregates and quantifies the regulation of  $N_2O$  generation by dissolved oxygen gradients through a coupled diffusion-reaction model. The study encompasses traditional nitrification-denitrification processes and novel short-cut nitrogen removal systems (e.g., anaerobic ammonium oxidation). [Results] In traditional nitrification-denitrification systems,  $N_2O$  release exhibits significant spatial heterogeneity within sludge aggregates. The  $N_2O$  emission factor in aerobic zone reaches 2.1%, of which 53.6% is contributed by aeration stripping. During denitrification, low carbon/nitrogen ratios ( $C/N < 3$ ) and low pH value ( $< 6.5$ ) increases  $N_2O$  yields to 2.7 times and 65.0% of baseline values, respectively, due to electron donor competition and nitrous oxide reductase (NOS) inhibition. In anaerobic ammonium oxidation granules,  $N_2O$  production hotspots ( $600 \sim 1\,300\ \mu m$ ) shows limited correlation with anaerobic ammonium oxidation bacterial activity, while ammonia-oxidizing bacteria denitrification contributes  $68\% \pm 5\%$  of total  $N_2O$ . Optimizing oxygen mass transfer via the diffusion-reaction model [e.g., membrane aeration biofilm reactor (MABR)] reduces the

[收稿日期] 2025-03-21

[基金项目] 陕西省重点产业链项目(2022ZDLSF06-05)

[作者简介] 孔海霞(1982—),女,高级工程师,主要从事污水、污泥处理与资源化研究等工作, E-mail: 50250667@qq.com。

$N_2O$  emission factor to 0.005 8%. [ **Conclusion** ] Microelectrode technology elucidates microscale  $N_2O$  generation mechanisms. Future efforts should focus on developing multi-parameter microelectrode arrays integrated with microbiomics and computational fluid dynamics (CFD) simulations to enable cross-scale analysis of "mass transfer-reaction-microbial community" interactions, advancing decarbonized and precision-controlled wastewater treatment.

**Keywords** microelectrode nitrous oxide( $N_2O$ ) bio-denitrification in-situ bio-activity diffusion and transfer

氧化亚氮( $N_2O$ )作为第三大温室气体,其单分子增温潜势为  $CO_2$  的 265 倍,在大气中平均滞留时间长达 121 年,且具有显著的臭氧层破坏效应<sup>[1]</sup>。据测算,我国污水处理系统年排放  $N_2O$  总量达 1.08 亿 t  $CO_2$  当量,占污水处理系统碳足迹的 80%以上<sup>[2]</sup>,其排放强度与处理生物脱氮工艺密切相关<sup>[3]</sup>。

在生物脱氮工艺中, $N_2O$  的生成涉及复杂的微生物代谢网络。研究者<sup>[4-5]</sup>几乎在所有主流脱氮工艺[如缺氧-好氧(AO)、厌氧-缺氧-好氧(AAO)、氧化沟、厌氧氨氧化(Anammox)等]中发现  $N_2O$  释放的现象,但  $N_2O$  释放通量存在显著异质性。这种异质性源于污泥聚集体内部形成的不同微环境和氮转化功能菌群的不同分布特征。现有研究多采用气相色谱等宏观检测手段,虽能获取反应系统整体的排放量,却难以解析污泥内部微米尺度(50~500  $\mu m$ )的  $N_2O$  动态生成机制。这种技术局限导致无法准确量化污泥聚集体内部功能菌群代谢活性差异,从而限制了对  $N_2O$  产生与转化机制的深入理解。

近年来,微电极技术的突破性发展为破解这一难题提供了全新视角。该技术具有极高的检测限( $1 \times 10^{-6}$  mol/L)和空间分辨率(<50  $\mu m$ )<sup>[6]</sup>,能够实现污泥内部微环境物质浓度的原位检测。通过同步获取  $N_2O$  的空间分布图谱,能够揭示传统方法难以观测的微界面反应动力学特征,为深入解析  $N_2O$

的产生与转化机制提供了有力支持。

文章聚焦生物脱氮污泥聚集体微尺度的  $N_2O$  生成机制,系统梳理微电极技术在传统硝化-反硝化与新型短程脱氮工艺中的创新应用。通过整合典型研究数据,解析不同污泥形态(絮状/颗粒)的基质传输差异,揭示其对  $N_2O$  生成的影响机制。研究结果将为优化生物脱氮系统  $N_2O$  的调控提供理论支撑,推动污水处理领域从宏观工艺调控向微观代谢调控的范式转变,为实现污水处理过程的低碳化和可持续发展提供科学依据。

## 1 $N_2O$ 微电极与测试系统

### 1.1 $N_2O$ 微电极的检测原理

基于电化学传感原理的  $N_2O$  微电极,根据其电极构型可分为分离式与复合式两大类型<sup>[7]</sup>(图 1、图 2)。其中,分离式微电极的感应电极与参比电极呈空间分离布局,而复合式微电极采用同轴封装技术实现双电极的集成。按照信号转换机制差异,可分为电流型和电压型微电极(表 1),其中  $N_2O$  微电极主要采用 Clark 型电流传感模式,其核心组件包括铂/金合金阴极(工作电极,直径为 5~20  $\mu m$ )、银/氯化银阳极(参比电极)以及 0.1 mol/L KCl-抗坏血酸盐复合电解液体系(充填于聚四氟乙烯套管)。此外,按照材料不同,微电极可分为玻璃微电极、金属(如不锈钢)微电极和碳基材料(如碳纤维电极)微电极等。

表 1 微电极类型及其特点

Tab. 1 Types and Characteristics of Microelectrodes

| 微电极类型 | 代表微电极              | 响应时间/s  | 检测值/(mol·L <sup>-1</sup> )               | 使用寿命    | 干扰物                |
|-------|--------------------|---------|------------------------------------------|---------|--------------------|
| 电流型   | $O_2$ , $N_2O$ 微电极 | 1.2~1.5 | $0 \sim 1.2 \times 10^{-3}$              | 3~12 个月 | $H_2S$ , $CO_2$    |
| 电压型   | 硝酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐微电极    | 0~5     | $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ | 10~30 d | $HCO_3^-$ , $Cl^-$ |

检测过程中,溶液中的  $O_2$  和  $N_2O$  分子首先通过硅橡胶选择性渗透膜扩散进入电极腔室。抗坏血酸盐缓冲体系在此阶段对  $O_2$  进行特异性还原,有效消除氧干扰。随后, $N_2O$  分子在阴极表面发生电催化氧化反应: $N_2O + H_2O + 2e^- \rightarrow N_2 + 2OH^-$ ,产生电流信号。该电化学响应遵循 Nernst-Monod 动力学方

程[式(1)]<sup>[8]</sup>,浓度为  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$  mol/L 时呈现良好的线性相关性( $R^2 > 0.99$ ),响应时间( $t_{90}$ )控制在 5 s 以内。

$$i = ntFSC \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (1)$$

其中: $i$ ——扩散电流,A;  
 $F$ ——法拉第常数;  
 $t$ ——时间,s;  
 $n$ ——反应物中的电子数;  
 $S$ ——电极表面积, $\text{m}^2$ ;  
 $D$ ——氧扩散系数, $\text{m}^2/\text{s}$ ;  
 $C$ —— $\text{N}_2\text{O}$  浓度, $\text{mol/L}$ 。

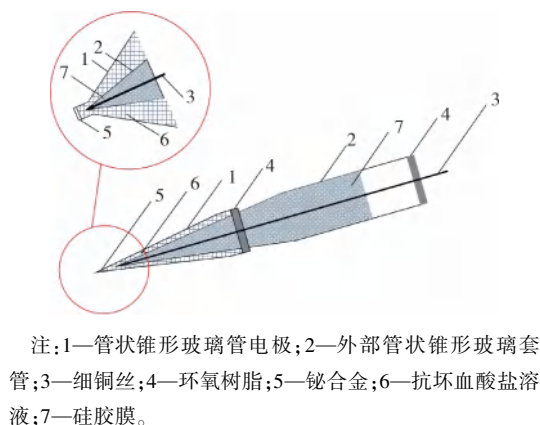


图1 分离式  $\text{N}_2\text{O}$  微电极结构

Fig. 1 Structure of Separated  $\text{N}_2\text{O}$  Microelectrode

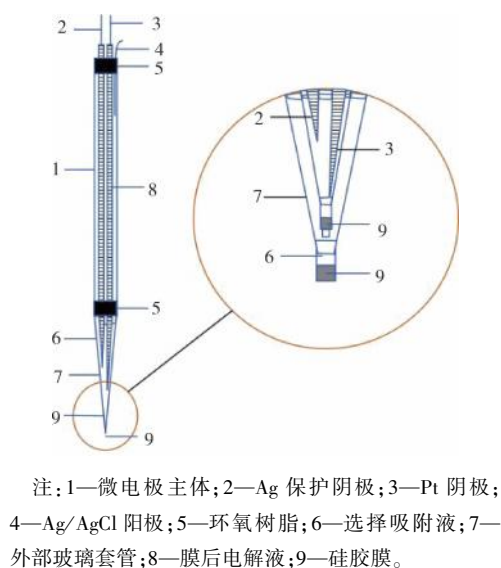


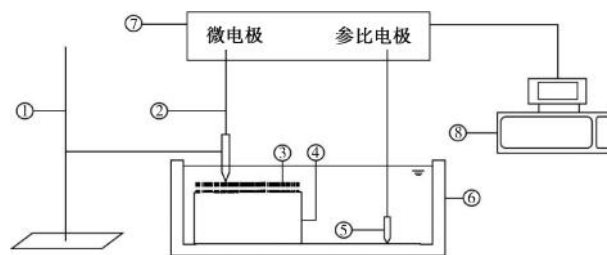
图2 复合式  $\text{N}_2\text{O}$  微电极结构

Fig. 2 Structure of Composite  $\text{N}_2\text{O}$  Microelectrode

## 1.2 $\text{N}_2\text{O}$ 微电极测试系统

$\text{N}_2\text{O}$  微电极测试系统采用高精度三维微定位平台与实时信号采集系统集成架构(图3)。该系统的核心组件包括:微操作器、信号传输单元以及多通道微电流/微电压检测模块。当进行原位检测时,微操作器驱动电极尖端以恒定速率穿透污泥聚集体表

面,同步触发高速数据采集卡记录电流信号,从而构建起整个空间断面上浓度的分布情况。



注:1—微操作器;2—微电极;3—污泥聚集体;4—支撑体;5—参比电极;6—基质槽;7—电流计/电压计;8—电脑。

图3 微电极检测系统

Fig. 3 Microelectrode Detection System

## 2 $\text{N}_2\text{O}$ 微电极在传统脱氮工艺中的创新研究

在传统生物脱氮工艺中, $\text{N}_2\text{O}$  主要产生于好氧阶段的氨氧化过程和缺氧阶段的反硝化过程<sup>[9]</sup>,而且,还极易受到污泥形态、溶解氧(DO)浓度、pH、碳氮比(C/N)、水力停留时间等因素影响。这些因素的复杂交互作用导致不同工艺条件下  $\text{N}_2\text{O}$  的释放表现出显著差异,从而增加了对  $\text{N}_2\text{O}$  产生机制的理解难度。因此,在传统脱氮过程中,主要利用  $\text{N}_2\text{O}$  微电极直接测定样品中  $\text{N}_2\text{O}$  的浓度,从而构建污泥内微观环境中  $\text{N}_2\text{O}$  产生与宏观反应器  $\text{N}_2\text{O}$  释放之间的联系,通过解析  $\text{N}_2\text{O}$  产生途径与来源的方式为  $\text{N}_2\text{O}$  的减量化提供理论依据。

### 2.1 硝化过程中 $\text{N}_2\text{O}$ 生成的微区异质性解析

在硝化过程的微界面研究中,微电极技术成功揭示了氮素形态的空间耦合关系。陈梅<sup>[10]</sup>通过构建多参数微电极联用系统( $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、DO同步检测),在升流式曝气生物滤池(BAF)中观察到沿程生物膜厚度呈现显著衰减(降至900  $\mu\text{m}$ )的趋势,其中滤层中部生物膜的  $\text{NO}_2^-$  与  $\text{N}_2\text{O}$  浓度远高于滤层底部和上部,证实该微区同时存在同步硝化反硝化作用,并且是  $\text{N}_2\text{O}$  释放的主要来源。张铭川等<sup>[11]</sup>采用高时空分辨率  $\text{N}_2\text{O}$  微电极,在序批式反应器(SBR)系统中发现好氧颗粒污泥通过其致密结构限制DO渗透,使  $\text{N}_2\text{O}$  排放因子仅为2.1%。值得注意的是,微电极监测显示曝气阶段  $\text{N}_2\text{O}$  吹脱贡献率达53.6%,揭示  $\text{N}_2\text{O}$  的释放主要归因于曝气吹脱。

针对工艺参数的调控机制,He等<sup>[12]</sup>构建了

C/N 与生物膜代谢活性的定量关系。当 C/N 从 2 提升至 5 时,生物膜内氨氮去除率最高,同时  $N_2O$  产率下降 47%。该研究首次通过微电极原位测量发现最佳 C/N 条件下出现的氮转化协同效应:异养菌代谢形成的基质传输屏障,有效延缓 DO 向生物膜深部扩散,形成局部缺氧微环境促进  $N_2O$  的进一步还原。Yu 等<sup>[13]</sup>的微电极动态监测数据表明,水力停留时间(HRT)与  $N_2O$  产率存在密切关系,6 h HRT 条件下  $N_2O$  产率较 4 h 工况降低 61.4%。

在底物作用机制层面,Lai 等<sup>[14]</sup>采用  $NO/N_2O$  双微电极系统,首次解析羟胺( $NH_2OH$ )的双路径耦合机制:作为代谢中间体时, $NH_2OH$  氧化产生的  $N_2O$  占比随 DO 上升呈指数增长;作为外源添加剂时,高 DO 条件( $>1.5$  mg/L)下  $NH_2OH$  通过非生物歧化反应生成  $N_2O$  的贡献率提升至 41%,而在低 DO 条件( $<0.3$  mg/L)下,反硝化路径产生的  $N_2O$  占比高达 67%。该研究通过微电极实时追踪发现, $NH_2OH$  的氧化动力学常数( $k=0.36$  h<sup>-1</sup>)较传统氨氧化路径提高 2.1 倍,揭示其作为  $N_2O$  暴发式生成触发因子的重要作用。

## 2.2 反硝化过程中 $N_2O$ 生成的微尺度调控机制

在反硝化过程的微界面研究中,多参数微电极联用技术成功揭示了功能菌群代谢活性的空间分异规律。吕永涛等<sup>[15]</sup>通过  $NH_4^+-NO_2^- - NO_3^- - N_2O$  四电极同步检测系统,在 AAO 工艺中定位出缺氧区前段为反硝化主导的  $N_2O$  释放热点,其体积产率峰值达  $1.6 \mu\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{h})$ ,较厌氧区高 6.4 倍。王西西等<sup>[16]</sup>采用高精度  $N_2O$  微电极解析序批式生物膜反应器(SBBR)生物膜微区氮迁移转化特性,发现 DO

主要在表层  $400 \mu\text{m}$  微区被消耗,同时伴随  $NH_4^+$  和  $NO_2^-$  的协同衰减,揭示该区域  $N_2O$  的产生主要来自 AOB 反硝化与异养反硝化的耦合作用。

针对环境因子的调控机理,Revsbech 等<sup>[17]</sup>利用  $O_2$  和  $N_2O$  微电极构建生物膜三维浓度梯度场,发现当  $NO_3^-$  浓度从  $200 \mu\text{mol/L}$  增至  $750 \mu\text{mol/L}$  时,反硝化活性区域扩展至生物膜深层,且最大  $N_2O$  通量位点向缺氧/厌氧过渡区迁移。Andalib 等<sup>[18]</sup>通过工业级  $N_2O$  传感器证实,在  $C/N<3$  的工况下,系统虽能实现完全脱氮(出水  $NO_3^- - N<0.3$  mg/L),但  $N_2O$  释放通量却增加至基准条件的 2.7 倍,揭示低 C/N 引发的电子供体竞争是诱发  $N_2O$  积累的关键因素。

在新型调控技术领域,Feng 等<sup>[19]</sup>通过  $N_2O$  微电极实时追踪发现,磁粉投加量为  $1$  mg/L 时可显著提升 *nosZ* 基因表达量,使  $N_2O$  转化率从 7.18% 降至 1.67%,同时总氮(TN)去除率提高 19%。Lü 等<sup>[20]</sup>采用微电极量化了酸性环境(pH 值 = 4.5)下  $N_2O$  还原酶(NOS)活性抑制机制,导致  $N_2O$  生成率激增增至 65.0%。该研究通过构建 pH-底物协同作用关系,阐明低 pH 条件下游离亚硝酸(FNA)与  $H^+$  的协同效应使  $N_2O$  还原路径受阻,而  $NO_2^-$  的底物积累效应进一步加剧  $N_2O$  的生成。

相较于传统尾气分析法, $N_2O$  微电极通过原位测定污泥聚集体内部浓度,成功构建了微观生化反应与宏观排放特征的关联关系<sup>[21]</sup>。如表 2 所示,该技术可精准识别 AAO 工艺中好氧区[氨氧化菌(AOB)主导]与缺氧区(反硝化菌主导)的  $N_2O$  释放贡献差异,为优化碳源投加策略与 DO 梯度控制提供了理论支撑。

表 2 利用微电极研究传统脱氮工艺  $N_2O$  产生现状汇总

Tab. 2 Summary of Current Situation of  $N_2O$  Generation in Traditional Denitrification Process by Use of Microelectrode

| 反应器类型 | 污泥形态 | TN/<br>( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 氨氮/<br>( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | $N_2O$ 产量/<br>( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | $N_2O$ 产生机理                           | 影响因素                       | 参考文献 |
|-------|------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|------|
| BAF   | 生物膜  | 88.46                                      | 63.03                                      | 0.02~0.21                                         | DO 不足时, $N_2O$ 主要产生于生物膜中间层,来自反硝化途径    | DO 浓度越低, $N_2O$ 产量越高       | [10] |
|       |      | 84.11                                      | 63.46                                      | 0.015~0.34                                        |                                       | 水力负荷越高, $N_2O$ 产量越高        |      |
| BAF   | 生物膜  | 30~36                                      | 24~30                                      | 0.125 7~0.239 0                                   | —                                     | C/N 增大, $N_2O$ 产量先减小再增大    | [12] |
| BAF   | 生物膜  | 42.5                                       | 37.5                                       | 0.016~0.064                                       | $N_2O$ 产生于生物膜深层,来自反硝化途径               | HRT 增大, $N_2O$ 产量先减小再增大    | [13] |
| SBR   | 污泥基团 | —                                          | 47.6                                       | 0.32~0.71                                         | DO 不足时, $N_2O$ 主要产生于大粒径絮体污泥中心,来自反硝化途径 | DO 浓度越低,絮凝体越大, $N_2O$ 产量越高 | [14] |

(续表2)

| 反应器<br>类型 | 污泥形态 | TN/<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 氨氮/<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | $\text{N}_2\text{O}$ 产量/<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | $\text{N}_2\text{O}$ 产生机理                  | 影响因素                                                                          | 参考<br>文献 |
|-----------|------|------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------|
| AAO       | 污泥基团 | 65                                       | 45                                       | 1.1~9.46                                                      | $\text{N}_2\text{O}$ 产生于缺氧池前段,来自反硝化途径      | 好氧池 DO 浓度越低, $\text{N}_2\text{O}$ 产量越高                                        | [15]     |
| SBBR      | 生物膜  | -                                        | 200                                      | 0.075 24~0.309                                                | $\text{N}_2\text{O}$ 主要产生于 AOB 反硝化和异养反硝化途径 | 存在亚硝酸盐的氨氧化过程(AUT)抑制 $\text{NH}_2\text{OH}$ 氧化和 AOB 反硝化产生 $\text{N}_2\text{O}$ | [16]     |
| AAO       | 污泥基团 | 26~43                                    | -                                        | <1.3                                                          | 反硝化不完全导致中间产物 $\text{N}_2\text{O}$ 积累       | 氮负荷越大, C/N 越小, $\text{N}_2\text{O}$ 产量越高                                      | [17]     |
| SBR       | 污泥基团 | -                                        | -                                        | -                                                             | -                                          | 磁粉同时抑制了 $\text{N}_2\text{O}$ 的生成和释放                                           | [18]     |
| SBR       | 污泥基团 | 120                                      | -                                        | -                                                             | 氢离子和 FNA 对 NOS 的抑制作用,来自反硝化途径               | pH 降低, $\text{N}_2\text{O}$ 产量增加                                              | [19]     |
| AAO       | 污泥基团 | -                                        | 1.17~1.61                                | 0.2~24                                                        | FNA 抑制 NOS 作用,来自反硝化途径                      | $\text{NO}_2^-$ -N 浓度越高, $\text{N}_2\text{O}$ 产量先增大后减小                        | [22]     |
| BAF       | 生物膜  | 45~60                                    | 45~55                                    | 0.04~0.1                                                      | DO 是硝化作用的限制因子,来自 AOB 的反硝化途径                | DO 越低, $\text{N}_2\text{O}$ 生成量越高                                             | [23]     |

3  $\text{N}_2\text{O}$  微电极在新型脱氮工艺中的代谢机制解析

基于亚硝酸盐的新型脱氮工艺(如 SHARON<sup>[24]</sup>、Anammox<sup>[25]</sup>、CANNON<sup>[26]</sup>和 OLAND<sup>[27]</sup>等)因其高效脱氮特性备受关注,但其高亚硝酸盐浓度引发的  $\text{N}_2\text{O}$  释放风险备受关注。 $\text{N}_2\text{O}$  微电极技术的介入,为揭示功能菌群(如 Anammox 菌、Comammox 菌)的代谢网络竞争机制提供了关键工具。

3.1 短程硝化过程的  $\text{N}_2\text{O}$  时空动态

在短程硝化体系中,微电极技术成功定位了氮素转化的活性微区。Ju 等<sup>[28]</sup>通过微电极联用技术建立了  $\text{N}_2\text{O}$  释放的动力学模型(指数衰减模型: $y=14.3-14.2\times0.992x$ ,  $R^2=0.997$ ),发现絮凝体表层 500  $\mu\text{m}$  处为氨氧化热点区,其  $\text{NH}_4^+$  消耗速率与  $\text{N}_2\text{O}$  生成速率呈现严格化学计量关系。吕永涛等<sup>[29]</sup>采用五参数微电极联用系统,揭示污泥絮体 800~2 000  $\mu\text{m}$  缺氧微区是  $\text{N}_2\text{O}$  生成的主要区域,源于 AOB 反硝化与异养反硝化的代谢竞争。Kong 等<sup>[30]</sup>通过微电极动态监测发现,  $\text{N}_2\text{O}$  释放主要来自于曝气初期,且限氧条件下  $\text{N}_2\text{O}$  排放因子从 1.2% 降至 0.8%,揭示 DO 浓度控制对功能菌群及  $\text{N}_2\text{O}$  释放的调控作用。

3.2 同步硝化反硝化的传质优化机制

在膜曝气生物反应器中,微电极技术揭示了氧传

质优化对  $\text{N}_2\text{O}$  生成的抑制作用。Kinh 等<sup>[31]</sup>研究发现,膜曝气生物膜反应器(MABR)中生物膜-液体界面形成的陡峭氧梯度使反硝化活性区域压缩至 300  $\mu\text{m}$  微区,  $\text{N}_2\text{O}$  通量峰值较传统生物膜反应器降低 50%以上。这种传质优势使 TN 去除率提升 8.5%,同时将  $\text{N}_2\text{O}$  排放因子控制在 0.005 8%以下<sup>[32]</sup>,证实了氧梯度调控对  $\text{N}_2\text{O}$  累积与释放的阻断效应。

3.3 部分硝化-Anammox 的代谢路径解耦

Anammox 颗粒的微区研究表明,  $\text{N}_2\text{O}$  释放与功能菌群的空间分布存在显著关联<sup>[8]</sup>。Okabe 等<sup>[33]</sup>利用微电极发现, Anammox 颗粒表层 1 200  $\mu\text{m}$  处  $\text{NH}_4^+$  消耗速率峰值[0.45  $\text{mg}/(\text{cm}^3\cdot\text{h})$ ]与  $\text{N}_2\text{O}$  生成热点区(600~1 300  $\mu\text{m}$ )存在 400  $\mu\text{m}$  空间位移,证实 Anammox 菌自身代谢的  $\text{N}_2\text{O}$  贡献率<2.5%。Wang 等<sup>[34]</sup>进一步解析发现,生物膜内 AOB 反硝化路径贡献 68%±5%的  $\text{N}_2\text{O}$  通量,其活性位点与 AOB 菌群富集区高度重合。值得注意的是, pH 调控试验显示,当体系 pH 值从 8.0 降至 6.5 时,  $\text{N}_2\text{O}$  的产率增加了 11 倍,验证了质子浓度对  $\text{N}_2\text{O}$  还原酶活性的直接抑制效应。

如表 3 所示,微电极技术通过解析新型工艺中  $\text{N}_2\text{O}$  释放的时空异质性,成功识别出短程硝化阶段  $\text{N}_2\text{O}$  的产生途径、Anammox 颗粒的反硝化伴生区等关键代谢位点。这些发现为优化生物膜结构参数和

功能菌群空间布局提供了理论依据,推动新型工艺向低碳脱氮方向演进。

表 3 微电极对新型脱氮工艺中 N<sub>2</sub>O 产生的研究进展  
Tab. 3 Research Progress of N<sub>2</sub>O Generation in New Nitrogen Removal Processes by Microelectrodes

| 反应器类型             | 污泥形态 | TN/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | 氨氮/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | N <sub>2</sub> O 产量/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | N <sub>2</sub> O 产生机理              | 影响因素                                                     | 参考文献 |
|-------------------|------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------------|------|
| 短程硝化<br>(PN)-SBR  | 污泥基团 | -                            | 600                          | 0.047~0.122 5                                 | 产生于硝化和反硝化途径                        | -                                                        | [27] |
| PN-SBR            | 污泥基团 | -                            | 500                          | 0.06~1.0                                      | 产生于 AOB 的硝化途径                      | -                                                        | [28] |
| PN-SBR            | 污泥基团 | -                            | 600                          | 0.05~0.48                                     | 产生于 AOB 氨氧化与自养反硝化途径                | DO 浓度越低, N <sub>2</sub> O 产量越高                           | [35] |
| PN-SBR            | -    | -                            | 600                          | 2.74~4.59                                     | -                                  | pH 降低, N <sub>2</sub> O 产量增加                             | [36] |
| MABR              | 生物膜  | 190                          | -                            | 0.011                                         | -                                  | -                                                        | [30] |
| 载体生物膜<br>反应器(CBR) | 生物膜  | 190                          | -                            | 1.38                                          | -                                  | -                                                        |      |
| MABR              | 生物膜  | 170                          | -                            | 0.01                                          | 产生于生物膜的好氧区,来自硝化途径                  | -                                                        | [31] |
| CBR               | 生物膜  | 170                          | -                            | 0.27                                          | -                                  | -                                                        |      |
| PN-Anammox        | 污泥颗粒 | -                            | 300                          | PN;0.142 2~1.161<br>Anammox;0.167 4~2.44      | 产生于生物膜的缺氧区,来自反硝化途径                 | pH 降低, N <sub>2</sub> O 产量增加                             | [32] |
| PN-Anammox        | 污泥颗粒 | -                            | 300                          | 0.001~0.471                                   | 70%产生于好氧区的氨氧化途径;其余 30%产生于缺氧区的反硝化途径 | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 浓度越低, N <sub>2</sub> O 产量越低 | [37] |
| PN-Anammox        | 污泥基团 | -                            | 200~600                      | PN;0.273~1.074<br>Anammox;0.015~0.04          | 产生于氨氧化和反硝化途径<br>产生于异养反硝化途径         | DO 浓度越低, N <sub>2</sub> O 产量越高                           | [32] |
| PN-SBR            | 污泥基团 | -                            | 50~70                        | 0.11~0.52                                     | -                                  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 浓度越低, N <sub>2</sub> O 产量越低 | [38] |

4 微电极技术在脱氮体系 N<sub>2</sub>O 生成研究中的多维拓展趋势

4.1 多形态污泥体系的 N<sub>2</sub>O 微区解析拓展

微电极可用于测定瞬态电化学反应、高阻体系和快速位移速率常数,故适合测定生物膜和颗粒污泥,且生物膜和颗粒污泥内部结构分层结构和尺寸也为微电极测定提供了便利性<sup>[39]</sup>。20 世纪 60 年代末,Bungay 等<sup>[40]</sup>首次将 DO 微电极用于生物膜检测,此后国内外学者基于微电极检测生物膜进行了大量研究。微电极检测生物膜的范围也扩展到生物转盘、动态膜和膜/水界面<sup>[41]</sup>。随着不断地发展,也开始有研究者<sup>[42]</sup>将其拓展至活性污泥中,即:通过开发出动态活性污泥悬浮测试系统,模拟实际反应池内流动特点,获得活性污泥基团微观断面内 N<sub>2</sub>O 的浓度分布。

此外,针对河口沉积物体系,微电极联用技术(O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O/pH 同步检测)揭示了沉积物-水界面 N<sub>2</sub>O

的迁移规律。在富营养化区域,沉积物表层 2~5 mm 的硝化活性层贡献了 78%±6% 的 N<sub>2</sub>O 释放量,其通量与上覆水体的硝酸盐浓度及温度呈现显著相关性<sup>[43]</sup>。通过构建 Fick 扩散-反应耦合模型,证实沉积物内部 N<sub>2</sub>O 的扩散路径主要受生物扰动形成的优先流通道调控<sup>[44-45]</sup>。

该技术在多相体系中的拓展应用,为揭示污泥形态与环境因子的交互作用机制提供了关键手段。未来需进一步开发抗干扰型微电极阵列,以适应高浑浊度与复杂离子环境下的原位监测需求。

4.2 基于微电极的 N<sub>2</sub>O 生成多物理场耦合机制解析

微电极测得生物膜或活性污泥内部物质浓度是传质过程与生化反应的耦合作用结果。因此,需要在后续研究中理清传质与反应的贡献,从而准确刻画样品内部的 N<sub>2</sub>O 的产生、迁移与转化规律。

#### 4.2.1 污泥聚集体内部传质-反应耦合机制的解析

既往学者借助微电极研究了污泥中物质迁移行为,并建立了扩散模型,精确表征了活性污泥内部特征参数的浓度变化规律,为反应动力学参数和传质动力学参数的确定提供了重要依据。这一研究不仅深化了对污泥内部传质机制的理解,还为优化废水生物处理工艺提供了科学指导。Wang 等<sup>[46]</sup>通过氧传质模拟装置(OTMD)和氧微电极测量了非稳态非活性生物膜中 DO 浓度的空间分布,采用纯 DO 扩散模型[式(2)],获得生物膜中 DO 的扩散系数为  $(1.054 \pm 0.041) \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。宋慧敏等<sup>[47]</sup>为获得反硝化滤池生物膜微环境好氧和反硝化活性特征,自制了氧微电极和硝酸盐微电极,并测得  $\text{O}_2$  和  $\text{NO}_3^-$  沿生物膜深度方向的浓度分布曲线,建立扩散-反应方程[式(3)]。

$$\frac{\partial C(t, z)}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 C(t, z)}{\partial z^2} \quad (2)$$

其中: $D_{\text{eff}}$ ——有效扩散系数,  $\text{m}^2/\text{s}$ ;  
 $z$ ——与生物膜表面的距离,  $\text{m}$ ;  
 $t$ ——时间,  $\text{s}$ ;  
 $C(t, z)$ —— $z$  位置和时间  $t$  处的氧浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ 。

Ploug 等<sup>[48]</sup>采用微电极阵列(360 通道)重构硅藻聚集体(直径为 3.5 mm)的氧二维分布场,量化了流体剪切作用对传质边界层的影响:上游边界层厚度(0.38 mm)仅为下游区(1.0 mm)的 38%,证实层流条件下溶质传输以分子扩散为主导。该研究建立的扩散边界层厚度公式[式(4)],为解析污泥絮体界面传质机制提供了普适性框架。

$$\emptyset D \times \frac{d^2 S}{dx^2} = kX_f \quad (3)$$

其中: $S$ ——浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ;  
 $\emptyset$ ——孔隙率;  
 $D$ ——分子扩散系数,  $\text{m}^2/\text{s}$ ;  
 $x$ ——生物膜深度,  $\text{m}$ ;  
 $k$ ——反应速率常数,  $\text{s}^{-1}$ ;  
 $X_f$ ——生物膜浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ 。

$$J = -D \times \frac{C_x - C_0}{\delta_{\text{eff}}} \quad (4)$$

其中: $J$ ——通量,  $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ;

$D$ ——扩散系数,  $\text{m}^2/\text{s}$ ;

$C_x$ ——水体内浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ;

$C_0$ ——表面浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ;

$\delta_{\text{eff}}$ ——生物膜厚度,  $\text{m}$ 。

#### 4.2.2 污泥聚集体内部 $\text{N}_2\text{O}$ 产生的模型应用

通过表征微生物反应速率来揭示  $\text{N}_2\text{O}$  的产生情况,并借助数学模型与微电极测定相结合的方式,系统阐述了  $\text{N}_2\text{O}$  的产生机理与途径,从而构建起  $\text{N}_2\text{O}$  产生与转化的特征机制。Ni 等<sup>[49]</sup>将 Monod 动力学引入 Anammox 颗粒的微电极研究中,构建了底物竞争模型[式(5)],该模型预测值与微电极实测数据的吻合度达 90% 以上,证实了多尺度建模在  $\text{N}_2\text{O}$  通量预测中的可靠性。

$$r_{\text{AN}} = \mu_{\text{AN}} \times \frac{S_{\text{NH}_4}}{K_{\text{NH}_4}^{\text{AN}} + S_{\text{NH}_4}} \frac{S_{\text{NO}_2}}{K_{\text{NO}_2} + S_{\text{NO}_2}} \times X_{\text{AN}} \quad (5)$$

其中: $r_{\text{AN}}$ ——Anammox 细菌生长速度,  $\text{d}^{-1}$ ;  
 $\mu_{\text{AN}}$ ——Anammox 细菌最大生长速率,  $\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ;  
 $X_{\text{AN}}$ ——活性 Anammox 细菌,  $\text{g}/\text{m}^3$ ;  
 $S_{\text{NH}_4}$ —— $\text{NH}_4$  的底物浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ;  
 $K_{\text{NH}_4}^{\text{AN}}$ ——生物物质  $\text{NH}_4$  对  $X_{\text{AN}}$  的亲合力常数,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ;  
 $S_{\text{NO}_2}$ —— $\text{NO}_2$  的底物浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ;  
 $K_{\text{NO}_2}$ ——生物物质  $\text{NO}_2$  对活性异养细菌的亲合力常数,  $\text{mol}/\text{m}^3$ 。

如图 4 所示,微电极技术通过融合 Fick 扩散定律、Monod 动力学及计算流体动力学(CFD)流场模拟,正推动生物脱氮体系从单一浓度测定向“传质-反应-流场”多过程耦合解析的方式转变。这种多物理场耦合方法为精准调控  $\text{N}_2\text{O}$  生成路径提供了跨尺度理论工具。

## 5 结论

$\text{N}_2\text{O}$  微电极技术具有分析成本低、可原位检测、响应时间快、检测限低等优点,成功突破了传统检测方法在污泥聚集体微界面过程解析中的技术瓶颈。在后续的研究中可以针对以下内容进行拓展。

1) 将  $\text{N}_2\text{O}$  微电极技术与其他技术相结合:通过与其他检测手段联合(如 FISH 等)的方式共同表述样品内微生物及其代谢产物的转化迁移情况。准确

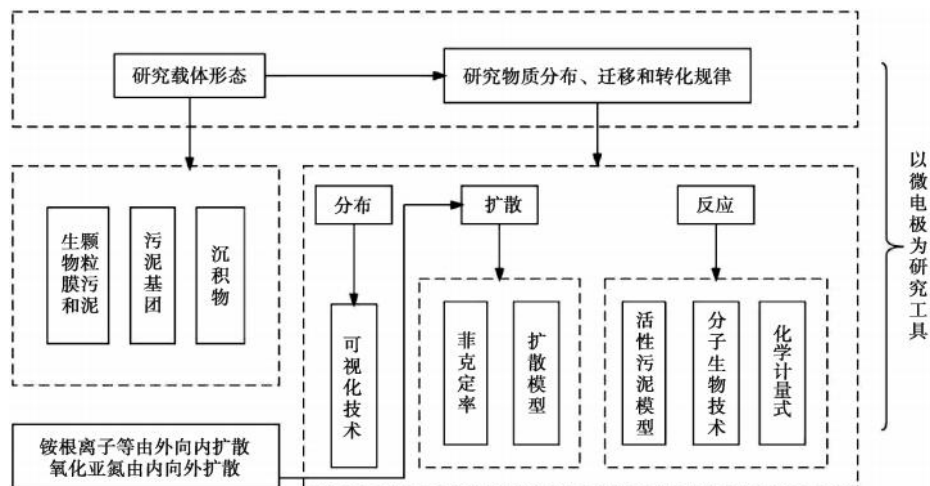


图4 生物脱氮工艺中微电极应用和发展概述

Fig. 4 Overview of Application and Development of Microelectrode in Bio-Denitrification Process

描述样品内微观空间上的微生物分布与代谢、耦合特点,从而更好地服务于宏观调控。

2) 开发与制备功能型  $N_2O$  微电极: 为应对不同场景的测试要求, 制备特异化电极实现对不同场景的精准化测定, 如: 针对目前包埋化硝化/反硝化技术的发展, 开发具有足够尖端刺穿能力的  $N_2O$  微电极; 针对高 DO 环境样品, 开有效屏蔽 DO 影响的  $N_2O$  电极等。

3) 针对微电极价格昂贵、有效期短且玻璃电极易损坏的弊端, 开发基于金属材料微电极 (如不锈钢或钛合金电极), 并通过优化离子载体 (如增强化学稳定性的聚合物基载体) 提升其使用寿命, 降低维护与更换成本。

### 参考文献

- [1] DAVIDSON E A, WINIWARTER W. Urgent abatement of industrial sources of nitrous oxide[J]. Nature Climate Change, 2023, 13(7): 599–601.
- [2] XI J, GONG H, GUO R, et al. Characteristics of greenhouse gases emission from wastewater treatment plants operation in China (2009–2016): A case study using operational data integrated method (ODIM)[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 402: 136829. DOI: 10.1016/j.jclepro. 2023. 136829.
- [3] MUTHURAMAN G, RAMU A G, MCADAM E, et al. Sustainable removal of  $N_2O$  by mediated electrocatalytic reduction at ambient temperature electro-scrubbing using electrogenerated Ni(I) electron mediator[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 378: 120765. DOI: 10.1016/j.jhazmat. 2019. 120765.
- [4] GRUBER W, VILLEZ K, KIPF M, et al.  $N_2O$  emission in full-scale wastewater treatment: Proposing a refined monitoring strategy[J]. Science of the Total Environment, 2020, 699: 134157. DOI: 10.1016/j.scitotenv. 2019. 134157.
- [5] KIM S W, MIYAHARA M, FUSHINOBU S, et al. Nitrous oxide emission from nitrifying activated sludge dependent on denitrification by ammonia-oxidizing bacteria[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(11): 3958–3963.
- [6] SONG Z, ZHANG X, NGO H H, et al. Zeolite powder based polyurethane sponges as biocarriers in moving bed biofilm reactor for improving nitrogen removal of municipal wastewater[J]. Science of the Total Environment, 2019, 651: 1078–1086. DOI: 10.1016/j.scitotenv. 2018. 09. 173.
- [7] REVSBECH N P, JORGENSEN B B. Advanced in microbial ecology: Microelectrodes: Their use in microbial ecology[M]// MARSHALL K. Berlin: Springer, 1986: 293–352.
- [8] 鞠恺. 部分亚硝化—厌氧氨氧化系统中  $N_2O$  的宏观释放规律与污泥基团内微观产生机制研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2016.
- [9] JU K. Macroanalysis of  $N_2O$  emission and microanalysis of  $N_2O$  production inside microbial aggregates from partial nitrification and Anammox system[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2016.
- [10] MASSARA T M, MALAMIS S, GUIASOLA A, et al. A review on nitrous oxide ( $N_2O$ ) emissions during biological nutrient removal from municipal wastewater and sludge reject water[J]. Science of the Total Environment, 2017, 596/597: 106–123. DOI: 10.1016/j.scitotenv. 2017. 03. 191.
- [11] 陈梅. 基于微电极技术研究曝气生物滤池微环境对  $N_2O$  产生的影响[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- CHEN M. Effects of microenvironment on  $N_2O$  produced in biological aerated filter (BAF) based on microelectrode technique[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.
- 张铭川, 徐新阳, 王琳. 好氧颗粒污泥短程硝化处理养殖废水及  $N_2O$  释放特性[J]. 东北大学学报(自然科学版),

- 2018, 39(6): 872–876.
- ZHANG M C, XU X Y, WANG L. Characteristics of partial nitrification and  $N_2O$  emissions through aerobic granular sludge treating livestock wastewater [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science Edition), 2018, 39(6): 872–876.
- [12] HE Q, ZHU Y, FAN L, et al. Effects of C/N ratio on nitrous oxide production from nitrification in a laboratory-scale biological aerated filter reactor[J]. Water Science and Technology, 2017, 75(6): 1270–1280.
- [13] YU C, TU Q, HUANGFU X, et al. Effects of hydraulic retention time on nitrous oxide production rates during nitrification in a laboratory-scale biological aerated filter reactor [J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 21: 101342. DOI: 10.1016/j.eti.2020.101342.
- [14] LAI J S, MI X C. Ordination analysis of ecological data based on Vegan software package [C]//Xiamen: Proceedings of the 9th National Symposium on Biodiversity Conservation and Sustainable Utilization, 2010.
- [15] 吕永涛, 赵洁, 王磊, 等.  $A^2/O$  工艺中污泥基团内生成  $N_2O$  的微生物特性[J]. 环境工程, 2015, 33(11): 48–53.
- LÜ Y T, ZHAO J, WANG L, et al. Microecological characteristics of  $N_2O$  production insided the sludge flocs in an  $A^2/O$  process[J]. Environmental Engineering, 2015, 33(11): 48–53.
- [16] 王西西, 方芳, 陈猷鹏. 微电极探测单级自养脱氮生物膜内  $N_2O$  的产生[J]. 中国科技论文在线, 2016, 9(12): 1226–1233.
- WANG X X, FANG F, CHEN Y P, et al. Detection of  $N_2O$  production within single-stage autotrophic nitrogen removal biofilm by microelectrode [J]. Highlights of Sciencepaper Online, 2016, 9(12): 1226–1233.
- [17] REVSBECH N P, CHRISTENSEN P B, NIELSEN L P, et al. Denitrification in a trickling filter biofilm studied by a microsensor for oxygen and nitrous oxide[J]. Water Research, 1989, 23(7): 867–871.
- [18] ANDALIB M, TAHER E, DONOHUE J, et al. Correlation between nitrous oxide ( $N_2O$ ) emission and carbon to nitrogen (COD/N) ratio in denitrification process: A mitigation strategy to decrease greenhouse gas emission and cost of operation[J]. Water Science and Technology, 2018, 77(2): 426–438.
- [19] FENG C, LI Z, ZHU Y, et al. Effect of magnetic powder on nitrous oxide emissions from a sequencing batch reactor for treating domestic wastewater at low temperatures[J]. Bioresource Technology, 2020, 315: 123848. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.123848.
- [20] LÜ Y T, ZHANG X Y, ZHU C S, et al. Micro-analysis of nitrous oxide accumulation in denitrification under acidic conditions: The role of pH and free nitrous acid[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 47: 102767. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.102767.
- [21] 万琼, 鹿琳睿, 张新艳, 等. 微电极在生物脱氮机制中的研究与应用[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(5): 25–33.
- WAN Q, LU L R, ZHANG X Y, et al. Research and application of microelectrode in biological nitrogen removal mechanism[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 44(5): 25–33.
- [22] ZHOU Z, WANG K, QIANG J, et al. Mainstream nitrogen separation and side-stream removal to reduce discharge and footprint of wastewater treatment plants[J]. Water Research, 2021, 188: 116527. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116527.
- [23] WU J, WANG X D, GAO Q F, et al. Mathematical simulation and experimental verification of a novel control strategy for a single stage PN/A (partial nitrification/Anammox) SBR (sequencing batch reactor) [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(1): 109154.
- [24] ZHANG Q Q, LIU N, LIU J Z, et al. Decoding the response of complete autotrophic nitrogen removal over nitrite (CANON) performance and microbial succession to hydrazine and hydroxylamine: Linking performance to mechanism [J]. Bioresource Technology, 2022, 363: 127948. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.127948.
- [25] WU P, CHEN J J, GARLAPATI V K, et al. Novel insights into Anammox-based processes: A critical review [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 444: 136534. DOI: 10.1016/j.cej.2022.136534.
- [26] SLIEKERS A. Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor[J]. Water Research, 2002, 36(10): 2475–2482.
- [27] KUAI L, VERSTRAETE W. Ammonium removal by the oxygen-limited autotrophic nitrification-denitrification system [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1998, 64(11): 4500–4506.
- [28] JU K, WANG L, LV Y T, et al. Nitrous oxide emission in autotrophic partial nitrification system: Macro- and microanalyses [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2015, 120(4): 419–425.
- [29] 吕永涛, 苏含笑, 鞠恺, 等. 半亚硝化污泥基团内  $N_2O$  产生的微生物特性[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2014, 46(5): 754–757.
- LÜ Y T, SU H X, JU K, et al. Microecological characteristics of  $N_2O$  production within partial nitrification sludge microbial aggregates[J]. Journal of Xi'an University of Architecture & Technology (Natural Science Edition), 2014, 46(5): 754–757.
- [30] KONG Q, LIANG S, ZHANG J, et al.  $N_2O$  emission in a partial nitrification system: Dynamic emission characteristics and the ammonium-oxidizing bacteria community [J]. Bioresource Technology, 2013, 127: 400–406. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.10.011.

(下转第 138 页)

China Water & Wastewater, 2023, 39(18): 32–35.

- [15] 高丽莎, 高程程, 汪涛. 基于精细化河网水动力模型的长宁区除涝能力评估[J]. 水资源保护, 2021, 37(5): 62–67.

GAO L S, GAO C C, WANG T. Assessment of waterlogging

control capacity in Changning District based on refined river network hydrodynamic model[J]. Water Resources Protection, 2021, 37(5): 62–67.

(上接第 31 页)

- [31] KINH C T, SUENAGA T, HORI T, et al. Counter-diffusion biofilms have lower  $N_2O$  emissions than co-diffusion biofilms during simultaneous nitrification and denitrification: Insights from depth-profile analysis[J]. Water Research, 2017, 124: 363–371. DOI: 10.1016/j.watres.2017.07.058.
- [32] KINH C T, RIYA S, HOSOMI M, et al. Identification of hotspots for  $NO$  and  $N_2O$  production and consumption in counter- and co-diffusion biofilms for simultaneous nitrification and denitrification[J]. Bioresource Technology, 2017, 245: 318–324. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.08.051.
- [33] OKABE S, OSHIKI M, TAKAHASHI Y, et al.  $N_2O$  emission from a partial nitrification-anammox process and identification of a key biological process of  $N_2O$  emission from Anammox granules[J]. Water Research, 2011, 45(19): 6461–6470.
- [34] WANG X X, FANG F, CHEN Y P, et al.  $N_2O$  micro-profiles in biofilm from a one-stage autotrophic nitrogen removal system by microelectrode[J]. Chemosphere, 2017, 175: 482–489. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.026.
- [35] LÜ Y T, JU K, SUN T, et al. Effect of the dissolved oxygen concentration on the  $N_2O$  emission from an autotrophic partial nitrification reactor treating high-ammonium wastewater[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2016, 114: 209–215. DOI: 10.1016/j.ibiod.2016.01.022.
- [36] LÜ Y T, JU K, WANG L, et al. Effect of pH on nitrous oxide production and emissions from a partial nitrification reactor under oxygen-limited conditions[J]. Process Biochemistry, 2016, 51(6): 765–771.
- [37] ALI M, RATHNAYAKE R M L D, ZHANG L, et al. Source identification of nitrous oxide emission pathways from a single-stage nitrification-Anammox granular reactor[J]. Water Research, 2016, 102: 147–157. DOI: 10.1016/j.watres.2016.06.034.
- [39] 田晓雷. 短程硝化过程羟胺的测定方法研究[D]. 西安: 长安大学, 2017.
- TIAN X L. Research on hydroxylamine determination methods in short-cut nitrification processes [D]. Xi'an: Chang'an University, 2017.
- [39] LI L, LING Y, WANG H, et al.  $N_2O$  emission in partial nitrification-Anammox process[J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31(1): 28–38.
- [40] BUNGAY H R, WHALEN W J, SANDERS W M. Microprobe techniques for determining diffusivities and respiration rates in microbial slime systems[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1969, 11(5): 765–772.
- [41] SONG J, LI Y, KE D, et al. In situ graphene-modified carbon microelectrode array biosensor for biofilm impedance analysis[J]. Electrochimica Acta, 2022, 403: 139570. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.139570.
- [42] 吕永涛, 姜晓童, 徒彦, 等. 反硝化除磷污泥聚集体内原位除磷活性及有机物浓度的影响[J]. 环境科学, 2021, 42(5): 2396–2401.
- LÜ Y T, JIANG X T, TU Y, et al. In-situ phosphorus removal activity and impact of the organic matter concentration on denitrifying phosphorus removal in sludge aggregates[J]. Environmental Science, 2021, 42(5): 2396–2401.
- [43] 刘敏, 许世远. 长江口潮滩沉积物: 水界面营养盐环境地球化学过程[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- LIU M, XU S Y. Environmental geochemistry of nutrients at the sediment-water interface in the Yangtze Estuary tidal flat[M]. Beijing: China Science Publishing & Media Ltd, 2007.
- [44] JAMESON B D, BERG P, GRUNDLE D S, et al. Continental margin sediments underlying the NE Pacific oxygen minimum zone are a source of nitrous oxide to the water column[J]. Limnology and Oceanography Letters, 2021, 6(2): 68–76.
- [45] MEYER R L, ALLEN D E, SCHMIDT S. Nitrification and denitrification as sources of sediment nitrous oxide production: A microsensor approach[J]. Marine Chemistry, 2008, 110(1/2): 68–76. DOI: 10.1016/j.marchem.2008.02.004.
- [46] WANG J H, CHEN Y P, DONG Y, et al. A new method to measure and model dynamic oxygen microdistributions in moving biofilms[J]. Environmental Pollution, 2017, 229: 199–209. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.05.062.
- [47] 宋慧敏, 周小红, 张永明, 等. 基于微电极技术的反硝化滤池生物膜特性分析[J]. 中国环境科学, 2012, 32(5): 850–854.
- SONG H M, ZHOU X H, ZHANG Y M, et al. Analysis of biofilm characteristics in denitrification filters using microelectrode technology[J]. China Environmental Science, 2012, 32(5): 850–854.
- [48] PLOUG H, JØRGENSEN B. A net-jet flow system for mass transfer and microsensor studies of sinking aggregates[J]. Marine Ecology Progress Series, 1999, 176: 279–290. DOI: 10.3354/meps176279.
- [49] NI B J, CHEN Y P, LIU S Y, et al. Modeling a granule-based anaerobic ammonium oxidizing (ANAMMOX) process[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2009, 103(3): 490–499.