

低C/N比废水中不同电子供体对生物电化学反硝化影响的研究进展

周余芯, 江志炜, 黄志豪, 祁佳怡, 姚佳超*

浙江树人学院生物与环境工程学院, 浙江 杭州

收稿日期: 2026年6月21日; 录用日期: 2026年7月14日; 发布日期: 2026年7月21日

摘 要

硝态氮是低C/N比废水中的常见污染物, 其易引起地下水污染、水体富营养化等危害。生物电化学系统(BES)能够实现硝态氮的反硝化降解, 具有反应条件温和、能耗低和环境友好型等特点。然而, 在处理低C/N比废水时, 电子供体的类型往往决定了反硝化的性能。因此, 阐明不同电子供体对BES反硝化过程的电子传递和供给机制尤为关键。本文综述了有机、无机和内源性等不同类型电子供体对BES反硝化过程的适配性与电子传递机制, 并提出总结与展望。本文旨在为低C/N比废水生物反硝化过程中电子供体的选择与优化提供科学依据。

关键词

碳氮比, 电子供体, 反硝化, 电子传递

Research Progress on the Effects of Different Electron Donors on Bioelectrochemical Denitrification in Low C/N Ratio Wastewater

Yuxin Zhou, Zhiwei Jiang, Zhihao Huang, Jiayi Qi, Jiachao Yao*

School of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou Zhejiang

Received: June 21, 2026; accepted: July 14, 2026; published: July 21, 2026

Abstract

Nitrate is a common pollutant in wastewater with a low C/N ratio, which can cause groundwater

*通讯作者。

文章引用: 周余芯, 江志炜, 黄志豪, 祁佳怡, 姚佳超. 低 C/N 比废水中不同电子供体对生物电化学反硝化影响的研究进展[J]. 材料化学前沿, 2026, 14(3): 278-283. DOI: 10.12677/amc.2026.143028

pollution, eutrophication of water bodies and other hazards. The bioelectrochemical system (BES) can achieve denitrification, with the characteristics of mild reaction conditions, low energy consumption and environmental friendliness. However, when treating wastewater with a severely deficient electron donor and a low C/N ratio, problems such as accumulation of intermediate products and low total nitrogen removal efficiency are prone to occur in BES. Therefore, it is particularly important to clarify the electron transfer and supply mechanisms of different electron donors in the denitrification process of BES. This paper reviews the adaptability and electron transfer mechanisms of different types of electron donors, including organic, inorganic and endogenous ones, to the denitrification process of BES, elaborates on the denitrification metabolism of microorganisms when hydrogen is used as an electron donor, and discusses the effects of different microbial community interaction forms on the electron transfer efficiency and nitrogen removal of BES. Finally, it provides a summary and outlook. This paper aims to provide a scientific basis for the selection and optimization of electron donors in the biological denitrification process of wastewater with a low C/N ratio.

Keywords

C/N Ratio, Electron Donor, Denitrification, Electron Transfer

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

硝态氮作为低 C/N 比废水中典型的无机污染物,其过量排放会引起水体富营养化、生态系统失衡和人体健康等危害[1]。在当前的水环境管理框架下,国家发布了大量污染防治政策来应对此类污染。目前,针对硝态氮废水的处理,通常有物理化学法和生物法两大类[2]。其中,物理化学法主要有吸附法、离子交换法、光催化法和电还原法等[3],其优点在于操作简单、高效快速,但能耗大、成本高、易产生二次污染[3]。生物脱氮法(如硝化、反硝化等过程)是当下废水脱氮的主流技术,具有处理成本较低、处理工艺成熟、二次污染少等特点[4]。然而,生活污水、部分工业所排放的废水中有机物含量偏低,普遍存在低 C/N 比特征[3][5]。针对此类废水的处理,往往需要添加外部碳源(如甲醇、乙酸钠等)。也就是说,电子供体不足已成为制约反硝化效能的关键瓶颈之一[6]。

生物电化学系统(Bioelectrochemical Systems, BES)是一种融合了生物法与电化学法的新技术,具有反应条件温和、能耗低和环境友好型等特点[4][7],其核心在于电极可以作为电子供体或电子受体强化微生物的反应过程,实现污染物在电极表面的降解与转化。BES 反硝化过程是电极或其他电子供体提供电子的条件下,硝态氮在硝酸盐还原酶(Nar)、亚硝酸盐还原酶(Nir)、一氧化氮还原酶(Nor)和氧化亚氮还原酶(Nos)的作用下被逐步还原为氮气的过程。由此可见,与传统反硝化相比,在电极的作用下,BES 反硝化过程无需大量额外添加化学碳源,可以适当的降低污水处理的运行成本,同时规避了因碳源投加控制失准而导致出水残留物超标的风险以及运输过程中所产生的污染,减少了二次污染的风险[8]。

尽管 BES 相较于传统生物法更适用于低 C/N 比废水的处理,然而面临电子供体严重匮乏的情况时,BES 内往往存在反硝化中间产物积累、总氮去除效率低等问题[9]-[12]。也就是说,生物电化学系统在低 C/N 比条件下的电子传递与供给机制成为其效能的核心瓶颈。因此,本文主要讨论了低 C/N 比废水处理中不同电子供体对生物电化学反硝化的影响机制。

2. 核心电子供体对反硝化的影响机制

2.1. 外源有机电子供体的类型与反硝化适配性

异养反硝化作为污水生物脱氮的核心工艺，其生化本质是以有机碳源作为电子供体，是目前运用最广泛的生物脱氮技术之一[13]。异养反硝化依托完整的酶催化体系与能量代谢途径，拥有着完善的反应路径和较高的脱氮效率。与传统的金属还原剂来说，有机电子供体具有还原能力可调控、反应条件温和等独有优势[14]。有机碳源根据其形态可分为水溶性碳源和固态两类，并且水溶性碳源投加方式较为灵活，可以根据处理系统的实时运行状态进行精准调控。

有机碳源供体基于不同的化学组成和结构特征可以有醇类、糖类、脂肪酸类和复合有机碳源四类。不同类型的有机碳源供体在被反硝化菌利用的时候，会有明显的差异。其中小分子碳源的结构简单，可直接通过反硝化菌的细胞膜进入细胞，更加容易被反硝化菌直接利用，消化速率快，从而加快脱氮的速率；而糖类碳源需要先经过糖酵解分解后，才能被反硝化菌利用，消化速率相对滞后[15]。然而，由于碳源采购、运输、储存等成本较高，有机碳源供体在实际应用中极大地增加了污水处理所需的成本[13]，同时其结构的复杂性与合成步骤的繁琐性在一定程度上也限制了它们的应用[14]。

2.2. 外源无机电子供体类型及其适配性

无机电子供体在反硝化过程中主要通过氧化还原反应为微生物提供电子，从而驱动微生物的反硝化过程，即自养反硝化[16]。根据无机电子供体的理化特性，它分为气体型、离子型和固态无机电子供体。其中， H_2 作为典型的气体型电子供体[17]，可直接被氢营养型反硝化菌利用，反硝化的速率快，约是有机碳源的 2~3 倍。Lu 等人[18]发现氢自养反硝化最高去除率为 $6.45\text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ ，总氮的最高去除速率可达 $4.86\text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ ，同时氢自养反硝化具有显著的环保优势，不会产生额外的有机污染物或者温室气体，适用于对处理效率和环境安全性要求较高的场景[13]。硫自养反硝化技术以固体的无机材料代替有机碳源[19]，需要通过硫氧化菌和反硝化菌的协同作用。在这一协同体系中，硫氧化菌负责将硫化物氧化，并释放出电子，反硝化菌则利用这些电子将硝酸盐等氮污染物还原为氮气[20]。该过程以还原性硫化物作为电子供体，具有反应周期短、反硝化速率高等优势[21]，但其氧化生成的硫单质可能堵塞生物膜，从而影响反硝化速率[22]。在实际工程应用中，工程师们通常会采用复合碱性材料的硫自养滤料来构建上流式固定床反硝化反应器，有研究表明，该系统内硝态氮的去除速率可高达 $0.75\text{ kg}\cdot\text{N}/(\text{m}^3\cdot\text{N}\cdot\text{d})$ [19]。此外，铁(如零价铁、磁铁矿、黄铁矿等)也可被用作电子供体。这些铁主要通过铁的价态转化来实现其电子供体作用。以零价铁为例，其主要是在氧化为 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的过程中为微生物提供电子，从而参与生物反硝化过程。铁的价态转化过程还可刺激微生物分泌更多胞外聚合物，其含有大量极性官能团，如-N-H、-OH 等，这些极性官能团能增强细菌表面亲水性和提高细胞间电子传递效率。

2.3. 内源电子供体类型及其适配性

内源电子供体是微生物自身细胞内储存或者代谢反应所生成的可作为电子供体的物质。这一特殊的电子供体机制有助于微生物在外部电子供体匮乏的胁迫环境下进行代谢反应，从而维持基础代谢与能量平衡，充分体现了微生物在营养限制条件下的生存策略。从物质构成来看，内源电子供体主要包含可溶性微生物产物(SMP)和胞外聚合物(EPS) [23]。可溶性微生物产物(SMP)是微生物生长代谢过程中通过细胞裂解、细胞膜扩散或合成代谢损失等方式释放到环境中的一类可溶性有机化合物[24]，而胞外聚合物(ERS)则是微生物主动合成分泌到细胞外的高分子聚合物。在反硝化过程中，SMP 与 ESP 可被功能微生物作为缓解碳源与电子供体逐步利用，尤其是在外源底物耗尽的环境体系中。两者的共同点是均由微生物所产

生,都具有作为电子供体和碳源的潜质[25]。内源电子供体的核心优势在于避免外源碳源的额外投加,不产生二次污染。生物膜就是由于 EPS 的作用使微生物细胞聚集,其作为可以阻止有害物质进入细胞内的屏障,充分利用多种基团络合各种毒物以此来增强生物膜的抗性[26]。正是由于 EPS 的黏附作用,使得大量微生物细胞能够聚集,从而形成结构相对稳定的生物膜。SMP 则更侧重于作为溶解性有机碳源,可能被其他微生物利用,但在膜生物反应器等系统中易积累并堵塞膜孔,加剧膜污染[27]。

3. 电子供体代谢与反硝化电子传递链耦合机制

电子供体代谢与反硝化电子传递链耦合机制是微生物通过代谢电子供体产生电子,在经过电子传递链传递给反硝化酶,最终驱动硝酸盐还原的核心机制。根据电子供体的不同,反硝化电子传递链的组成与路径也不相同。当电子供体为有机电子供体时,反硝化电子传递链是由膜结合蛋白复合体和反硝化酶系组成,其电子传递链的路径为 $\text{NADH} \rightarrow \text{NADH 脱氢酶} \rightarrow \text{泛醌(Q)} \rightarrow \text{细胞色素 } bc_1 \text{ 复合体} \rightarrow \text{细胞色素 } c \rightarrow \text{反硝化酶系}$ [28]。它们的能量耦合是来源于跨膜电子驱动 ATP 合成酶合成 ATP,以此来为微生物提供能量。

当电子供体为无机电子供体时,则是直接通过特定膜蛋白将电子注入反硝化传递链中,无需经过糖酵解等复杂的代谢过程,其电子传递链的路径无机底物 $\rightarrow$ 膜/周质氧化酶 $\rightarrow$ 醌库 $\rightarrow$ 电子传递复合体 $\rightarrow$ 反硝化酶系。以硫自养反硝化为例,其电子传递路径为:硫化物 $\rightarrow$ 硫化物醌氧化还原酶(SQR)/Sox $\rightarrow$ 细胞色素 b_1 复合体 $\rightarrow$ 细胞色素 c $\rightarrow$ 反硝化酶系。有研究表明当硫化物作为电子供体时,硫氧化菌通过耦合硫化物氧化与硝酸盐还原实现高效脱氮。其中的耦合机制是指硫化物被氧化为硫酸盐(SO_4^{2-}),其中释放的电子通过细胞色素 c 传递至硝酸盐还原酶(Nar),以此驱动 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ 的还原[29]。还有包括硫单质、硫酸盐等电子供体则是硫化菌通过硫歧化反应($\text{S}^0 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{S}$)释放电子[30]。

4. 电子供体与反硝化酶活性

反硝化酶是催化反硝化过程中硝酸盐逐步还原为氮气的一系列关键酶的统称[31]。Li 等人[32]指出土壤反硝化酶活性常被用来评估反硝化酶作用潜力。从反应机制来看,反硝化酶的活性中心需接收电子供体的还原力,方可实现对不同价态氮氧化合物的顺序还原。电子供体则通过生物的代谢被氧化,所释放的电子经过电子传递链传递给反硝化酶,进而驱动催化反应的进行[33]。这些反硝化酶在电子竞争与传递效率上的协调性是实现氮气完全转化的关键。Zhou 等人[34]通过对一系列不同初始 C/N 的批量实验发现,在初始 C/N 低于 6.82 时,氧化亚氮还原酶的活性大幅度降低,而一氧化氮还原酶的活性相对上升。同时,当电子供体不足时,还原酶之间的竞争会使反硝化不完全,从而导致氮素的积累。相反,过量的电子供体虽使反硝化酶活性升高,但是多余的碳源会引起杂菌竞争,产生二次污染,例如产甲烷菌丰度的上升引发甲烷的逸散[35]。因此,电子供体的精准调控不仅关乎脱氮效率,更涉及温室气体减排与微生物生态功能的稳定,是优化反硝化过程的核心科学问题。

5. 结论与展望

5.1. 结论

本文系统综述了低 C/N 比废水中不同电子供体驱动生物电化学反硝化的研究进展,揭示了电子供体在反硝化效能调控中的核心作用。在电子供体类型与生物电化学反硝化方面,有机电子供体依托现有的成熟异养反硝化路径,可实现高效脱氮,但是受限于碳源的成本与投加控制的复杂性;无机电子供体则通过自养反硝化路径规避了有机碳源的依赖,但电子传递效率与中间产物积累仍需要进一步优化;内源电子供体在外源底物匮乏条件下作为补充电子源,对维持系统稳定性具有重要生态意义。在电子传递机

制中, 电子供体的种类与供给强度直接影响反硝化酶系的活性平衡与电子布局。

5.2. 展望

1) 深入分子机制研究, 借助冷冻电镜、转录组学以及蛋白质互作技术, 揭示桥梁微生物与反硝化菌之间电子传递的分子细节(如细胞色素与菌毛的结合位点、氧化还原媒介的分泌调控通路), 明确 ORP、碳源等环境因子对基因表达的调控网络, 为菌群功能优化提供理论基础。

2) 探索多技术耦合与低碳协同模式, 将生物电化学反硝化与其他技术相耦合, 实现脱氮、产能、低碳等的协同。

基金项目

浙江树人学院 2025 年浙江省大学生科技创新活动计划(2025R421A022)。

参考文献

- [1] 冯泽通. 零价铁强化反硝化工艺处理低 C/N 废水脱氮效能及机制研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 长安大学, 2024.
- [2] 牛静, 王靓, 雍筱峰, 王金花. 物化法去除垃圾渗滤液中氨氮的研究进展[J]. 广州化工, 2025, 53(20): 21-23.
- [3] 余毓雯, 龚丹丹, 胡星亮, 何佳梁, 袁文武. 稀土氨氮废水脱氮技术研究进展[J]. 化工管理, 2025(12): 63-67.
- [4] 韩晓宇, 黄伟, 陈默, 陈江荣, 姚富森. 污水中的氨氮去除研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(S1): 99-102.
- [5] 沈洁, 杨国, 廖庆, 罗伟峰, 夏斌. 处理低 C/N 废水的反硝化细菌及生物脱氮工艺的研究进展[J]. 山东化工, 2023, 52(20): 83-86.
- [6] Zheng, X., Zhang, P.L., Yang, L., *et al.* (2025) Organic Carbon-Induced Transition from Autotrophic to Mixotrophic Denitrification in H₂-Driven Biofilm Systems Treating Low C/N Wastewater. *Journal of Cleaner Production*, **496**, Article 145140. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.145140>
- [7] 梁鹏, 张玲, 黄霞, 范明志, 曹效鑫. 双筒型微生物燃料电池生物阴极反硝化研究[J]. 环境科学, 2010, 31(8): 1932-1936.
- [8] 张海军, 杨大卫, 杨子明, 王荣钢, 关晓东. 生物电化学技术在废水处理领域的研究[J]. 清洗世界, 2025, 41(1): 96-98.
- [9] 都岩, 高维春, 耿聰, 梁吉艳, 李丹. 电化学还原耦合厌氧氨氧化处理低 C/N 比硝酸盐废水研究[J]. 环境保护与循环经济, 2024, 44(11): 26-30.
- [10] 张吉强. 微生物燃料电池同步脱氮产电性能及机理研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [11] 田耿旭. 自养反硝化与厌氧氨氧化在生物电化学系统中的耦合作用研究[D]: [硕士学位论文]. 无锡: 江南大学, 2024.
- [12] 申慧彦, 汪河, 姚亮, 王嘉富, 李卫华. 硝酸盐对短程反硝化过程中亚硝酸盐积累影响[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(5): 1-7.
- [13] 潘元, 孙睿哲, 俞汉青. 外源电子供体驱动生物反硝化技术研究进展[J]. 环境工程, 2024, 42(9): 1-12.
- [14] 李彤. 有机碱作为电子供体促进的 C-C 键的还原与偶联反应研究[D]: [硕士学位论文]. 扬州: 扬州大学, 2024.
- [15] 徐康. 二级出水异养-自养协同反硝化工艺脱氮性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京信息工程大学, 2024.
- [16] 王合昌. 微生物自养反硝化脱氮技术在工业园区污水处理厂的应用与研究[J]. 工业微生物, 2025, 55(3): 36-38.
- [17] 马新远, 时晓宁, 尹艳青. 三维电极生物膜反应器处理低碳氨水启动试验研究[J]. 水资源开发与管理, 2025, 11(7): 52-60.
- [18] 陆彩霞. 氢自养反硝化法去除地下水中硝酸盐的技术研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 2010.
- [19] 陈男, 陈方鑫, 彭彤, 李治平, 孙大鑫. 硫自养反硝化技术工程应用现状及展望[J]. 地学前缘, 2026, 33(1): 163-178.
- [20] 肖嘉龙, 黄煜, 李星源, 张世羊, 唐新华. 聚氨酯海绵强化电解产氢反硝化滤池脱氮[J]. 武汉理工大学学报, 2024, 46(11): 1-8.
- [21] Wang, Y., Xu, W.Y., Yang, X., Ren, Z., Huang, K., Qian, F., *et al.* (2023) Long-Term Operation of a Pilot-Scale Sulfur-

- Based Autotrophic Denitrification System for Deep Nitrogen Removal. *Water*, **15**, Article 428. <https://doi.org/10.3390/w15030428>
- [22] 程彬彬, 陈春茂, 王庆宏, 李普, 刘植昌. 硫自养反硝化生物滤池工艺处理石化废水[J]. 化工环保, 2025, 45(1): 154-160.
- [23] Zhu, T.T., Ding, J.Z., Liu, Y.R., Li, X.F., *et al.* (2023) The Effect of Organic Sources on the Electron Distribution and N₂O Emission in Sulfur-Driven Autotrophic Denitrification Biofilters. *Science of the Total Environment*, **903**, Article 166126. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166126>
- [24] 陶健. 反硝化生物滤池深度脱氮效能预测及出水 SMP 数学模拟[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 安徽大学, 2024.
- [25] 张雪宁. 可溶性微生物产物作为电子供体强化 SBR 脱氮的效能与机制[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [26] 罗成. 外加电压对电话性生物膜应激耐受性能的影响及机制研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 广东工业大学, 2020.
- [27] 张健, 刘璐, 李亚静, 王少坡. 不同碳源下 SMP 的产生规律及其对反硝化的影响机制研究[J]. 天津城建大学学报, 2025, 31(6): 279-285.
- [28] Pang, Y.M. and Wang, J.L. (2021) Various Electron Donors for Biological Nitrate Removal: A Review. *Science of the Total Environment*, **794**, Article 148699. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148699>
- [29] Polizzi, C., Gabriel, D. and Munz, G. (2022) Successful Sulphide-Driven Partial Denitrification: Efficiency, Stability and Resilience in SRT-Controlled Conditions. *Chemosphere*, **295**, Article 133936. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133936>
- [30] Wang, T., Li, X., Wang, H., Xue, G., Zhou, M., Ran, X., *et al.* (2023) Sulfur Autotrophic Denitrification as an Efficient Nitrogen Removals Method for Wastewater Treatment towards Lower Organic Requirement: A Review. *Water Research*, **245**, Article 120569. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120569>
- [31] Pan, Y., Fu, Y.Y., Zhou, K., *et al.* (2023) Microbial Mixotrophic Denitrification Using Iron (II) as an Assisted Electron Donor. *Water Research X*, **19**, Article 100176.
- [32] 李冠杰, 蒋文婷, 何晨, 林永新, 徐彬涛. 水位对湖滨带池杉(*Taxodium ascendens*)-落羽杉(*Taxodium distichum*)防护林土壤反硝化酶活性的影响[J]. 环境科学学报, 2023, 43(6): 448-459.
- [33] Itokawa, H., Hanaki, K. and Matsuo, T. (2001) Nitrous Oxide Production in High-Loading Biological Nitrogen Removal Process under Low COD/N Ratio Condition. *Water Research*, **35**, 657-664. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(00\)00309-2](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(00)00309-2)
- [34] Zhou, Y., Wang, P.F., Hu, B., Li, D.X., Zheng, T.M. and Chen, T. (2025) Effect of C/N Ratio on the Denitrifying Enzymes Activity and Global Warming Potential. *Desalination and Water Treatment*, **322**, Article 101074. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2025.101074>
- [35] Pan, Y.T., Ni, B.J., Bond, P.L., Ye, L. and Yuan, Z. (2013) Electron Competition among Nitrogen Oxides Reduction during Methanol-Utilizing Denitrification in Wastewater Treatment. *Water Research*, **47**, 3273-3281. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.054>