



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202006057

中图分类号 X703

文献标识码 A

付昆明, 靳怡然, 刘凡奇, 等. 亚硝酸盐占比对反硝化及 N_2O 释放的影响[J]. 环境工程学报, 2021, 15(3): 946-953.

FU Kunming, JIN Yiran, LIU Fanqi, et al. Effect of the proportion of nitrite on denitrification and N_2O release[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(3): 946-953.

亚硝酸盐占比对反硝化及 N_2O 释放的影响

付昆明*, 靳怡然, 刘凡奇, 仇付国, 曹秀芹

北京建筑大学环境与能源工程学院 城市雨水系统与 water 环境教育部重点实验室, 中-荷污水处理技术研发中心, 北京 100044

第一作者: 付昆明 (1981—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 污水自养脱氮技术等。E-mail: fukunming@163.com

*通信作者

摘要 针对反硝化过程中 N_2O 大量释放这一问题, 研究了不同 NO_2^- -N 占比对反硝化脱氮过程及 N_2O 释放的影响。在保证初始氮素浓度总和为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 改变 NO_2^- -N 所占比例进行批次实验, 分别考察了反应器的脱氮速率及氮素指标变化。结果表明, 随着初始 NO_2^- -N 占比的升高, 反硝化脱氮效率升高。其中, NO_2^- -N 浓度随时间基本呈先升高后降低的趋势。初始 NO_2^- -N 占比越高, NO_3^- -N 降解速率越快, NO_2^- -N 积累也越多。随着初始 NO_2^- -N 占比的升高, N_2O 的积累速率、积累最高值和转化率均逐渐增大, 最高分别为 $18.828 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 、 $22.123 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 24.05%。随着初始 NO_2^- -N 占比的升高, 游离亚硝酸 (free nitrous acid, FNA) 浓度也随之升高, 从而导致 N_2O 产生大量积累。

关键词 亚硝酸盐; 反硝化; 游离亚硝酸 (FNA); N_2O

脱氮是污水处理流程中一个重要的环节, 强化脱氮处理能避免污水排放后形成氮素污染。在传统生物脱氮过程中, 包括硝化和反硝化 2 个过程^[1]。其中, 反硝化是在缺氧条件下, 以有机碳源作为电子供体用于产能和细胞合成, 同时在硝酸盐还原酶 (nitrate reductase, Nar)、亚硝酸盐还原酶 (nitrite reductase, Nir)、一氧化氮还原酶 (nitric oxide reductase, Nor) 和氧化亚氮还原酶 (nitrous oxide reductase, Nos) 的参与下, 将 NO_3^- -N 逐步还原为 N_2 ^[2]。反硝化的中间产物 N_2O 是一种强温室气体^[3]。有研究^[4]指出, N_2O 是 21 世纪排放的主要臭氧消耗物质, 其在大气中的浓度每增加一倍, 将导致全球升温 $0.3 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[5]。因此, N_2O 的排放控制日益引起国家政府的重视。

N_2O 作为反硝化过程的中间产物之一, 当其还原速率小于生成速率时, 即可出现 N_2O 的积累。与其他反硝化酶相比, NO_2^- -N 更容易影响 Nos 酶的活性, 从而抑制 N_2O 的还原, 导致 N_2O 的积累^[6-9]。许多研究^[10-13]表明, NO_2^- -N 是引起反硝化过程中 N_2O 积累和释放的关键因素。为减少污水脱氮过程中 N_2O 的释放, 国内外的科研人员围绕生物脱氮过程中 N_2O 的产生机理进行了大量研究^[8, 14-17], 但控制反应参数以减少 N_2O 排放的效果还不甚良好。本研究以葡萄糖为碳源, 在保证初始氮素总量一致的前提下, 改变 NO_2^- -N 占氮素总量的比例, 监测了反应器内 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 N_2O 的浓度以及耗氧有机污染物的浓度 (以 COD 计) 等指标的变化, 考察了不同初始条件对反硝化

收稿日期: 2020-06-09; 录用日期: 2020-09-16

基金项目: 北京建筑大学市属高校基本科研业务费专项 (X18214)

过程中脱氮效果的影响，探究了NO₂⁻-N占比对反硝化的影响，进而分析其对N₂O产生的影响。本研究可为控制反硝化过程中N₂O的排放提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验方法

采用500 mL广口瓶进行批次实验。取实验室原有的SBR反应器中已经驯化适应了以葡萄糖为碳源的反硝化污泥混合液。为确保污泥中不再残留化学物质，将其经沉淀、离心、去除上清液，加入清水后再次进行沉淀、离心、去除上清液，重复3次。将去除上清液后的污泥置于500 mL广口瓶中，加入20 mg·L⁻¹ NH₄Cl(以N计)、8 mg·L⁻¹ NaH₂PO₄(以P计)、10 mg·L⁻¹ 酵母浸膏，摇晃均匀以配成悬浮液。使用3 mol·L⁻¹ HCl和NaOH稀溶液调节瓶中pH为6.5。将插有2根橡胶管的瓶塞将瓶口密封，随后通过橡胶管向广口瓶中持续通入5 min氮气，以去除混合液中氧气，最后用夹子夹紧2根橡胶管，使批次实验在缺氧条件下运行。将NO₃⁻-N、NO₂⁻-N和耗氧有机污染物(以COD计)按所需浓度分别配成50 mL浓缩液，在反应开始时，立即注射入广口瓶中，并将广口瓶置于磁力搅拌器上进行搅拌，转速为150 r·min⁻¹。同时，设置平行实验，文中实验结果均为取平行实验的平均值。

1.2 运行条件

通过磁力搅拌器控制温度为22 ℃。MLSS和MLVSS分别为2.62 g·L⁻¹和2.35 g·L⁻¹。实验在COD/N比为6.5的条件下进行，其中耗氧有机污染物的浓度(以COD计)为650 mg·L⁻¹。改变实验用水中NO₂⁻-N占总氮素的比例，同时保证氮素浓度总和为100 mg·L⁻¹，具体指标如表1所示。并将对应的FNA计算结果显示于表1中。实验过程中，每隔10 min取水样测反应器中各项水质指标(NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、溶解态N₂O)，持续100 min。每次取样结束后向广口瓶中通入适量氮气以补充瓶内气压。

1.3 分析项目及检测方法

本实验中，各污染物的检测指标均参考《水和废水检测分析方法》^[18]进行：NO₃⁻-N采用紫外分光光度法；NO₂⁻-N采用N-(1-萘基)-乙二胺光度法；COD采用重铬酸钾法；气态N₂O采用气体收集法；溶解态N₂O采用岛津气相色谱仪GC-2014通过顶空平衡法进行测量；pH采用Testr 30型pH计进行测量。

FNA浓度按照式(1)进行计算。

$$C_{\text{FNA}} = \frac{C_{\text{t,NO}_2}}{(1 + e^{-2300/(273+T)})10^{\text{pH}}} \quad (1)$$

式中： C_{FNA} 为游离亚硝酸浓度，mg·L⁻¹； $C_{\text{t,NO}_2}$ 为总亚硝酸盐浓度，mg·L⁻¹； T 为温度，℃。

各反硝化酶的电子消耗速率按照式(2)~式(5)进行计算^[19]；各反硝化酶之间的电子排布按照式(6)进行计算；N₂O最大转化率按照式(7)进行计算。

$$r_{\text{Nir,e}} = \frac{r_{\text{NO}_3\text{-N}}}{14} \times 1 \quad (2)$$

$$r_{\text{Nir,e}} = \frac{r_{\text{NO}_2\text{-N}}}{14} \times 1 \quad (3)$$

表1 不同初始NO₂⁻-N浓度时实验的运行条件

Table 1 Operational conditions at different initial NO₂⁻-N concentrations mg·L⁻¹

NO _x ⁻ -N	NO ₂ ⁻ -N	NO ₃ ⁻ -N	FNA
100	0	100	0
100	5	95	0.003 9
100	10	90	0.007 7
100	20	80	0.015 4
100	40	60	0.030 8
100	100	0	0.076 9

$$r_{\text{Nor,e}} = \frac{r_{\text{NO-N}}}{14} \times 1 \quad (4)$$

$$r_{\text{Nos,e}} = \frac{r_{\text{N}_2\text{O-N}}}{14} \times 1 \quad (5)$$

式中： $r_{\text{Nar,e}}$ 、 $r_{\text{Nir,e}}$ 、 $r_{\text{Nor,e}}$ 、 $r_{\text{Nos,e}}$ 分别为Nar、Nir、Nor、Nos的电子消耗速率， $\text{mmol}\cdot(\text{g}\cdot\text{h}\cdot\text{L})^{-1}$ ； $r_{\text{NO}_3\text{-N}}$ 、 $r_{\text{NO}_2\text{-N}}$ 、 $r_{\text{NO-N}}$ 、 $r_{\text{N}_2\text{O-N}}$ 分别为 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 NO 、 N_2O 的消耗量， $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 。

$$R = \frac{r_{x,e}}{r_{\text{Nar,e}} + r_{\text{Nir,e}} + r_{\text{Nor,e}} + r_{\text{Nos,e}}} \times 100\% \quad (6)$$

式中： R 为电子分布率； $r_{x,e}$ 为各反硝化酶的电子消耗速率， $\text{mmol}\cdot(\text{g}\cdot\text{h}\cdot\text{L})^{-1}$ 。

$$\eta = \frac{A}{\Delta\rho} \times 100\% \quad (7)$$

式中： η 为 N_2O 最大转化率； A 为 N_2O 最大积累量， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $\Delta\rho$ 为各氮素的变化量(以氮计)， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 初始 $\text{NO}_2\text{-N}$ 占比对脱氮效果的影响

在控制初始 $\text{NO}_x\text{-N}$ 总量一致的情况下，通过改变初始 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度，使其初始占比不同，反应器内 $\text{NO}_x\text{-N}$ 的变化如图1所示。由图1可知，在不同初始 $\text{NO}_2\text{-N}$ 占比条件下， $\text{NO}_x\text{-N}$ 的变化基本呈线性变化趋势。总体而言，随着初始 $\text{NO}_2\text{-N}$ 占比的提高， $\text{NO}_x\text{-N}$ 的降解速率加快，即反硝化脱氮效率升高。当 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的初始浓度为0、5和 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，即 $\text{NO}_2\text{-N}$ 占总氮素比例为0%、5%和10%时，反硝化过程在100 min内尚未结束。而当初始 $\text{NO}_2\text{-N}$ 占20%、40%和100%时，反应均在100 min内结束。当初始 $\text{NO}_2\text{-N}$ 占比为100%时，反硝化速率最快， $\text{NO}_x\text{-N}$ 在50 min时即降至0。初始 $\text{NO}_2\text{-N}$ 占比为0%、10%、20%、40%、100%对应的 $\text{NO}_x\text{-N}$ 去除率分别为0.0214、0.0221、0.0243、0.0254、0.0317和 $0.0470\text{ g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 。若将反硝化路径简化成2步反硝化模型^[20-21]，反应式如式(8)所示。



在反应式(8)中， $\text{NO}_3\text{-N}$ 为氮源的反硝化过程，需要经由 $\text{NO}_2\text{-N}$ ，再进行下一步反应。若氮源全部为 $\text{NO}_2\text{-N}$ ，则反硝化过程只需一步反应，故脱氮路程便相较于前者缩短了。因此，初始 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的占比越高，反硝化速率越快。王少坡等^[22]在内源反硝化脱氮过程中也得出了类似结论。

不同初始 $\text{NO}_2\text{-N}$ 占比条件下，反应器内 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的变化情况如图2所示。其中，各初始 $\text{NO}_2\text{-N}$ 占比条件下(初始 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，系统内主要进行 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的反硝化，因此，不讨论此浓度下 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度的变化情况)， $\text{NO}_3\text{-N}$ 均在80 min内迅速降解完毕，降解速率分别为0.0325、0.0329、

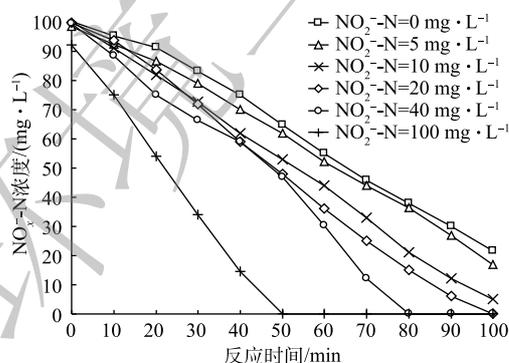


图1 不同初始 $\text{NO}_2\text{-N}$ 占比下反应器内氮素的变化

Fig. 1 Variations of nitrogen in the bioreactors at different initial $\text{NO}_2\text{-N}$ concentrations

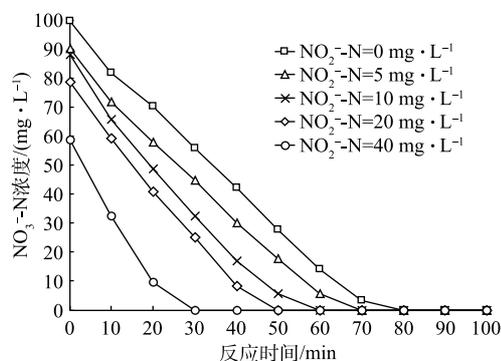


图2 不同初始 $\text{NO}_2\text{-N}$ 占比下反应器内 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的变化

Fig. 2 Variations of $\text{NO}_3\text{-N}$ in the bioreactors at different initial $\text{NO}_2\text{-N}$ concentrations

0.037 5、0.040 2 和 0.050 1 g·(g·h)⁻¹。由此可见, 随着初始NO₂⁻-N占比的升高, 初始NO₃⁻-N浓度降低, 反应过程中NO₃⁻-N降解速率加快。这主要归为以下2点原因: 首先, 相对Nir酶而言, Nar酶对电子的亲合力更强, 因此, 溶液中NO₃⁻-N浓度优先得到降解; 其次, 在污泥浓度和耗氧有机污染物的浓度(以COD计)一定的情况下, 即供给的电子和接收位点(酶)的数量一定时, 电子受体(NO₃⁻-N)越少, 反应速率越快, 则所需时间越少。

图3为各初始NO₂⁻-N占比条件下, 反应器内NO₂⁻-N浓度随时间变化规律图。由图3可以看出, NO₂⁻-N浓度随时间基本呈先增加后减少的趋势(初始NO₂⁻-N占比为100%时, 因为溶液中不含NO₃⁻-N, 故其没有NO₂⁻-N积累情况出现, NO₂⁻-N浓度变化趋势即为NO_x⁻-N浓度变化趋势, 之前已作分析, 因此不再分析)。各初始NO₂⁻-N浓度条件下, NO₂⁻-N浓度达到最大积累值的时间分别为70、60、50、40和30 min, 其分别对应NO₃⁻-N浓度变化曲线(图2)中NO₃⁻-N降至0的时间点, 即NO₂⁻-N浓度在NO₃⁻-N即将耗尽时达到最大值。另外, NO₂⁻-N浓度的最高积累值随初始NO₂⁻-N占比的升高而增加, 分别为42.5、46.5、47.2、50.8和66.2 mg·L⁻¹。这是因为: 在初始NO₂⁻-N占比不断增加的同时, NO₂⁻-N降解又具有滞后性导致其不断积累; 同时, 由图5(a)可见, 随着初始NO₂⁻-N占比的增加, Nar和Nir酶之间的电子消耗速率落差加剧, NO₃⁻-N降解速率变快, 进而导致NO₂⁻-N积累速率变快, 分别为0.015 8、0.016 3、0.017 9、0.019 1和0.021 9 g·(g·h)⁻¹。因此, 初始NO₂⁻-N浓度高以及积累速率高共同导致高初始浓度条件下NO₂⁻-N最高积累值大。

2.2 初始NO₂⁻-N占比对N₂O产生的影响

反硝化过程中, N₂O在不同初始NO₂⁻-N占比条件下随时间变化趋势如图4所示。由图4可知, 当初始NO₂⁻-N占比为0时, N₂O呈缓慢上升趋势; 当初始NO₂⁻-N占比为5%时, N₂O呈缓慢上升趋势; 当初始NO₂⁻-N浓度为10%时, N₂O呈先缓慢上升之后略微下降的趋势; 当初始NO₂⁻-N浓度继续增大后, N₂O先迅速升高后显著下降。

图4中, 初始NO₂⁻-N占比为0%和5%时的N₂O呈现一直上升的趋势, 原因为截至100 min时, NO₃⁻-N还原尚未结束, 所以N₂O浓度保持上升趋势。当初始NO₂⁻-N占比为10%时, N₂O的变化呈现先升高后保持稳定并未出现显著下降的趋势, 笔者猜测, 这可能与剩余COD有关。有研究^[23]表明, 以葡萄糖为碳源的反硝化过程最佳碳氮比为6~7(COD/NO₃⁻-N), 因而在本研究中, 在COD/N=6.5、初始NO₂⁻-N为0的情况下, 反应结束时剩余的COD量已经很少, 故只有少量溶解态N₂O浓度得以被降解, 大多数仍溶解于水中。N₂O的剩余浓度随着初始NO₂⁻-N占比的升高而减少, 这是由NO₃⁻-N和NO₂⁻-N作为电子受体时消耗不等量的COD导致的。以葡萄糖为碳源

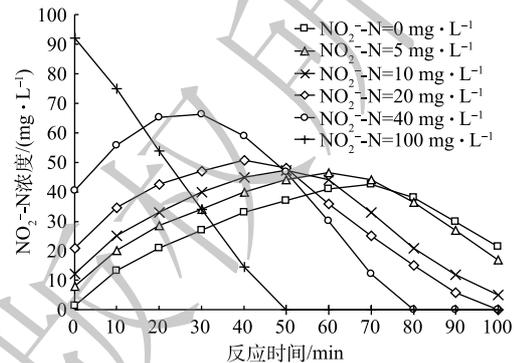


图3 不同初始NO₂⁻-N占比下反应器内NO₂⁻-N的变化

Fig. 3 Variations of NO₂⁻-N in the bioreactors at different initial NO₂⁻-N concentrations

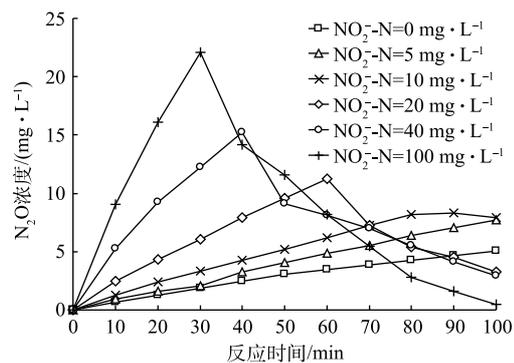
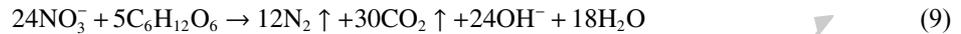


图4 不同初始NO₂⁻-N占比下反应器内N₂O的产生

Fig. 4 Generation of N₂O in the bioreactors at different initial NO₂⁻-N concentrations

时, NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 完全被降解的代谢方程分别如式 (9) 和式 (10) 所示。



比较式 (9) 和式 (10) 可知, 1 mol NO_3^- -N 被降解所需的葡萄糖是 1 mol NO_2^- -N 所需的 1.67 倍, 因此, 在 NO_3^- -N 浓度一定的条件下, 初始 NO_2^- -N 占比愈高, 反硝化消耗的碳源就愈少, 那么剩余 COD 就会相对愈高, 当 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 降解完之后, 溶解态 N_2O 的降解速率愈快, 导致剩余愈少。总体而言, 当反应时间足够长且在碳源充足的条件下, N_2O 的积累应呈先升高后降低的趋势。

值得注意的是, 随着初始 NO_2^- -N 占比的升高, 反硝化过程中 N_2O 的积累峰值越高, 峰值后又被降解的 N_2O 的量也越多, 且在截至 100 min 时, 系统中剩余量越少。经计算可知, 随着初始 NO_2^- -N 占比的升高, N_2O 的积累速率变快、 N_2O 积累量的最高值逐渐升高, 且 N_2O 的转化率逐渐变大, 具体数值如表 2 所示。其中当初始 NO_2^- -N 占总氮素比例为 100% 时, N_2O 最大转化率达到 24.05%。

表 2 不同初始 NO_2^- -N 占比下反应器内 N_2O 动力分析

Table 2 Kinetic analysis of bioreactors at different initial NO_2^- -N concentrations

初始 NO_2^- -N/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	N_2O 积累峰值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	N_2O 积累速率/($\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$)	N_2O 降解速率/($\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$)	N_2O 最大转化率/%
0	5.012	1.280	—	5.44
5	7.712	1.969	—	7.85
10	8.293	2.352	2.353	8.70
20	11.235	4.781	5.093	11.28
40	15.232	9.722	5.249	15.32
100	22.123	18.828	7.914	24.05

通过计算得到各初始 NO_2^- -N 占比条件 (0、5、10、20、40) 下的 FNA 分别为 0.001 1~0.032 7、0.006 2~0.035 8、0.009 3~0.036 3、0.016 0~0.039 1、0.031 2~0.050 9, 而初始 NO_2^- -N 占比为 100% 时, 初始 FNA 高达 0.070 8。因此, FNA 浓度随着初始 NO_2^- -N 浓度的升高而升高, 这也许是导致 N_2O 产生量增加的原因。有研究^[24-26]表明, FNA 浓度的升高可抑制 Nos 酶的活性, 减弱其竞争电子的能力, 进而导致不完全反硝化的发生, 导致 N_2O 大量产生。

各反硝化酶的电子消耗速率和电子分布率如图 5 所示。由于 NO 在低于 10 °C 以下才会产生积累^[27], 因此, 可认为在本实验条件下, 反硝化过程中不会出现 NO 的积累现象, 即 Nir 酶和 Nor 酶

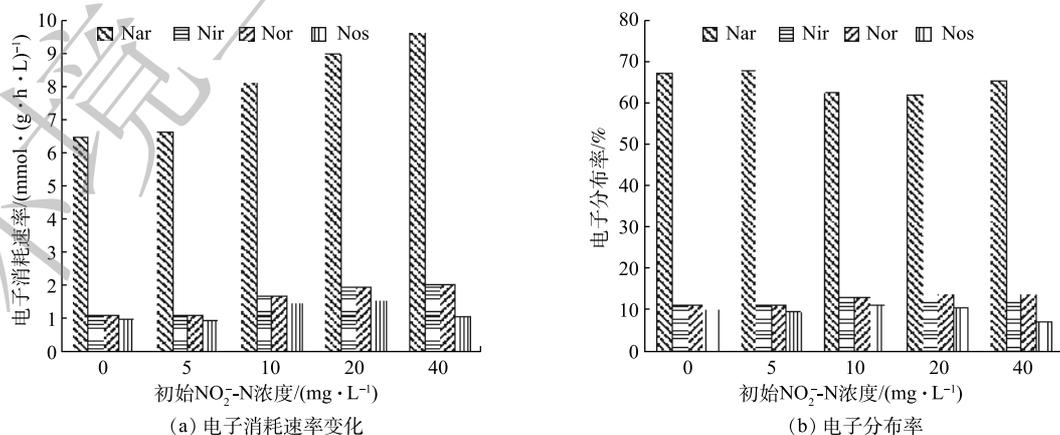


图 5 不同初始 NO_2^- -N 占比下各反硝化酶的电子消耗速率和电子分布率

Fig. 5 Electron consumption rate and distribution rate of denitrification enzymes at different initial NO_2^- -N concentrations

的降解速率相等。由图5可见,随着初始 NO_2^- -N占比的不断增加,Nar、Nir和Nor的电子消耗速率基本呈逐渐加快的趋势,这是因为,初始 NO_2^- -N占氮源比值越大,则反硝化所需COD越少,那么在COD量和微生物量一定的情况下,电子的有效碰撞概率越高,进而电子传递速率越快。初始 NO_2^- -N占0%、5%、10%、20%和40%时反硝化酶的电子消耗比例分别为1:0.169:0.169:0.151、1:0.168:0.168:0.143、1:0.209:0.209:0.182、1:0.222:0.222:0.172和1:0.210:0.210:0.111。结合图5(b)可见,随着初始 NO_2^- -N占比的升高,Nir酶和Nos酶之间的电子分布率落差逐渐增大。也就是说,Nos酶竞争电子能力减弱,这就将导致更多的 N_2O 产生积累,即 NO_2^- -N与 N_2O 的产生有非常明显的相关性^[28]。

初始 NO_2^- -N占比的升高将导致FNA浓度的升高,同时反硝化酶的电子分布率发生改变,导致大量 N_2O 产生。这说明, NO_2^- -N和FNA与 N_2O 之间有一定的相关关系,但无明确的因果关系。究竟是 NO_2^- -N还是FNA导致 N_2O 产生积累?此问题还需进一步研究。

3 结论

1) 控制氮素浓度总和为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,随着初始 NO_2^- -N浓度的升高,反硝化脱氮效率升高。其中, NO_2^- -N浓度随时间呈先增加后减少的趋势;初始 NO_2^- -N占比越高, NO_3^- -N降解速率越快, NO_2^- -N积累也越多。

2) N_2O 积累基本呈先上升后下降的趋势。随着初始 NO_2^- -N占比的升高, N_2O 的积累速率变快,最高达 $18.828\text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$; N_2O 积累最高值逐渐增大,最大为 $22.123\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; N_2O 的转化率逐渐变大至24.05%。

3) 随着初始 NO_2^- -N占比的升高,FNA浓度升高,更多的 N_2O 产生积累。FNA浓度可能是导致 N_2O 大量积累的原因。

参 考 文 献

- [1] 张自杰. 排水工程:下册[M]. 4版. 北京: 中国建筑工业出版社, 2000.
- [2] 王淑莹, 孙洪伟, 杨庆, 等. 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*, 2008, 14(5): 732-673.
- [3] MONTZKA S A, DLUGOKENCKY E J, BUTLER J H. Non- CO_2 greenhouse gases and climate change[J]. *Nature*, 2011, 476(7358): 43-50.
- [4] RAVISHANKARA A R. Nitrous oxide (N_2O): The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century[J]. *Science*, 2009, 326(5949): 123-5.
- [5] IPCC. Climate change 2007: The IPCC scientific assessment[R]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [6] PARK K Y, INAMORI Y, MIZUOCHI M, et al. Emission and control of nitrous oxide from a biological wastewater treatment system with intermittent aeration[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2000, 90(3): 247-252.
- [7] PARK K Y, LEE J W, INAMORI Y, et al. Effects of fill modes on N_2O emission from the SBR treating domestic wastewater[J]. *Water Science and Technology*, 2001, 43(3): 147-150.
- [8] ZHOU Y, PIJUAN M, ZENG RAYMOND, 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.
- [9] DUAN H, WANG Q, ERLER D V, et al. Effects of free nitrous acid treatment conditions on the nitrite pathway performance in mainstream wastewater treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 644: 360-370.
- [10] SCHULTHESS R V, GUJER W. Release of nitrous oxide (N_2O) from denitrifying activated sludge: Verification and

- application of a mathematical model[J]. *Water Research*, 1996, 30(3): 521-530.
- [11] 付昆明, 付巢, 王会芳, 等. 亚硝酸盐对生物膜CANON工艺脱氮性能和 N_2O 释放的影响[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(10): 2776-2782.
- [12] 巩有奎, 任丽芳, 彭永臻. 电子竞争机制下内源反硝化过程 N_2O 变化特性[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(5): 168-173.
- [13] 委燕, 王淑莹, 马斌, 等. 亚硝酸盐对外碳源反硝化过程 N_2O 还原的影响[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(7): 1722-1727.
- [14] 巩有奎, 贾文振, 彭永臻. 不同碳源反硝化过程 NO_2^- 及 N_2O 积累特性[J]. *工业水处理*, 2019, 39(9): 28-32.
- [15] PAN Y, YE L, NI B, et al. Effect of pH on N_2O reduction and accumulation during denitrification by methanol utilizing denitrifiers[J]. *Water Research*, 2012, 46(15): 4832-4840.
- [16] 张兴兴, 赵日祥, 赵剑强. 碳氮比对亚硝酸盐反硝化过程 NO 与 N_2O 积累的影响研究[J]. *给水排水*, 2020, 56(4): 86-91.
- [17] 梁雪, 赵剑强, 高坤, 等. SBBR工艺反硝化过程中 N_2O 和 NO 的产生情况[J]. *化工环保*, 2017, 37(6): 648-654.
- [18] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [19] PAN Y, NI B J, BOND P L, et al. Electron competition among nitrogen oxides reduction during methanol-utilizing denitrification in wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2013, 47(10): 3273-3281.
- [20] ALMEIDA J S, REIS M A M, CARRONDO M J T. Competition between nitrate and nitrite reduction in denitrification by *Pseudomonas fluorescens*[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1995, 46(5): 476-484.
- [21] THOMSEN J K, GEEST T, RAYMOND P C. Mass spectrometric studies of the effect of pH on the accumulation of intermediates in denitrification by *Paracoccus denitrificans*[J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 1994, 60(2): 536-41.
- [22] 王少坡, 王淑莹, 彭永臻, 等. 常温内源反硝化脱氮过程中pH和ORP变化规律[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2005, 6(3): 20-24.
- [23] 阎宁, 金雪标, 张俊清. 甲醇与葡萄糖为碳源在反硝化过程中的比较[J]. *上海师范大学学报(自然科学版)*, 2002, 31(3): 41-44.
- [24] GABARRÓ J, GONZÁLEZ-CÁRCAMO P, RUSCALLEDA M, et al. Anoxic phases are the main N_2O contributor in partial nitrification reactors treating high nitrogen loads with alternate aeration[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 163: 92-99.
- [25] WANG Q, JIANG G, YE L, et al. Heterotrophic denitrification plays an important role in N_2O production from nitrification reactors treating anaerobic sludge digestion liquor[J]. *Water Research*, 2014, 62: 202-210.
- [26] WANG Q, YE L, JIANG G, et al. Side-stream sludge treatment using free nitrous acid selectively eliminates nitrite oxidizing bacteria and achieves the nitrite pathway[J]. *Water Research*, 2014, 55: 245-255.
- [27] ADOUANI N, LIMOUSY L, LENDORMI T, et al. N_2O and NO emissions during wastewater denitrification step: Influence of temperature on the biological process[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2015, 18(1): 15-22.
- [28] 付昆明, 刘凡奇, 王会芳, 等. CANON工艺中不同 NH_4^+-N 浓度条件下 N_2O 释放特征[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(6): 1657-1666.

(责任编辑: 曲娜)

Effect of the proportion of nitrite on denitrification and N_2O release

FU Kunming*, JIN Yiran, LIU Fanqi, QIU Fuguo, CAO Xiuqin

Key Laboratory of Urban Storm Water System and Water Environment, Ministry of Education, School of Environment and Energy Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China

*Corresponding author, E-mail: fukunming@163.com

Abstract Aiming at the problem of large amount of N₂O release during sewage treatment, the effects of different NO₂⁻-N ratios on the denitrification process and N₂O release were studied. At the total nitrogen concentration of 100 mg·L⁻¹, the change of NO₂⁻-N proportion was performed to conduct batch experiment. The reactor denitrification rate and nitrogen index variations were studied. The results show that the denitrification efficiency increased with the increase of the initial NO₂⁻-N ratio, in which the NO₂⁻-N concentration basically increased first and then decreased. The higher the initial NO₂⁻-N ratio, the faster the degradation rate of NO₃⁻-N and the more NO₂⁻-N accumulation. With the increase of the initial NO₂⁻-N ratio, the accumulation rate, maximum accumulation value and conversion rate of N₂O both gradually increased. The highest values were 18.828 mg·(g·h)⁻¹, 22.123 mg·L⁻¹ and 24.05%, respectively. As the initial NO₂⁻-N ratio increased, the concentration of free nitrous acid (FNA) increased, resulting in more N₂O accumulation. FNA concentration may be the cause of the large N₂O accumulation.

Keywords nitrite; denitrification; free nitrous acid(FNA); N₂O