



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202010137

中图分类号 X703

文献标识码 A

付昆明, 张晓航, 刘凡奇, 等. 葡萄糖碳源条件下 C/N 对反硝化和 N₂O 释放性能的影响[J]. 环境工程学报, 2021, 15(4): 1279-1288.

FU Kunming, ZHANG Xiaohang, LIU Fanqi, et al. Effect of C/N on denitrification and N₂O release with glucose as the carbon source[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(4): 1279-1288.

葡萄糖碳源条件下 C/N 对反硝化和 N₂O 释放性能的影响

付昆明*, 张晓航, 刘凡奇, 仇付国, 曹秀芹

北京建筑大学环境与能源工程学院, 城市雨水系统与水环境省部共建教育部重点实验室, 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 以 NO₃-N 或者 NO₂-N 为电子受体, 以葡萄糖为碳源, 通过批次实验研究了反硝化过程中在不同 C/N 条件下, 反应器内的脱氮和 N₂O 的释放情况。结果表明: 当 C/N 在 1.5、3、6.5、10 和 20 变化的过程中, 以 NO₃-N 为电子受体时, 反硝化速率由 8.81×10⁻³ g·(g·h)⁻¹ 升至 3.25×10⁻² g·(g·h)⁻¹, 峰值 N₂O 转化率由 3.43% 升至 17.43%; 以 NO₂-N 为电子受体时, 反硝化速率由 1.59×10⁻² g·(g·h)⁻¹ 升至 8.08×10⁻² g·(g·h)⁻¹, 峰值 N₂O 转化率由 4.08% 升至 41.17%。增大 C/N 可提供更多的电子进行反硝化, 使其脱氮效率得到提高。N₂O 积累量的增加除了与反硝化过程中各种酶的电子竞争有关, 也与葡萄糖相对复杂的代谢过程有关。

关键词 C/N; 反硝化; N₂O; 葡萄糖

当前, 我国许多污水处理厂面临进水碳氮比(本文以 C/N 表示)低, 无法满足正常生物硝化后反硝化对碳源的需求。而当碳源不足时, 容易导致反硝化无法进行到底, 进而产生 N₂O; 其次, 当外加碳源耗尽后, 反硝化菌将不得不利用内碳源进行反硝化, 其反应的最终产物更容易是 N₂O^[1]。作为一种强温室气体^[2], N₂O 的全球增温潜势是 CO₂ 的 265 倍、CH₄ 的 28 倍^[3], 且 N₂O 的释放量每年正以 0.3% 的趋势增长^[4]。N₂O 的持续排放将对人类生存环境及氮素平衡产生严重影响。此外, 除了通过减少脱氮系统的 N₂O 的释放率进行减量, SCHERSON 等^[5-6]利用 CANDO(coupled aerobic-anoxic nitrous decomposition operation)工艺以聚羟基链烷酸酯(PHA)作为电子供体与 NO₂ 反应产生 N₂O 气体并回收利用, 获得了较高的 N₂O 转化率和能源回收率, 对于生物脱氮过程中产生大量 N₂O 的工艺有重要的参考价值。因此, 有机碳源的投加对于反硝化过程的 N₂O 的产生有重要影响。

在反硝化过程中, NO₂-N 浓度^[7]、NO₃-N 浓度、C/N^[8]等初始条件均可能影响脱氮效果和 N₂O 的产生情况。以 NO₃-N 为氮源的反硝化过程, 需要先经由 NO₂-N 再进行下一步反应。短程硝化反硝化作为污水处理中的新技术, 在实现 NO₂-N 积累后再进行亚硝酸盐反硝化, 从而缩短反应时

收稿日期: 2020-10-26; 录用日期: 2021-01-06

基金项目: 北京建筑大学市属高校基本科研业务费专项(X20136)

间,在一定C/N的条件下提高脱氮效率。常用的外加碳源为甲醇、乙醇和乙酸等低分子质量的有机化合物。甲醇过去作为一种常见碳源,由于近年来对危化品的管控,导致其运输困难,因此,在近年来的使用量日益减少^[9]。而乙醇、乙酸运行成本较高,且乙酸会改变反应器内pH,影响其他菌种的生长^[10],故乙醇和乙酸也不是理想的碳源。许多研究表明,葡萄糖的投加能够提高脱氮效果^[11-12]。而关于碳源对反硝化过程中N₂O释放量影响的相关研究已有一定的进展^[13]。N₂O的释放量因碳源的不同存在较大差别^[14],而在不同C/N的条件下,N₂O的释放特征也有所不同^[15]。为提高出水水质并降低污水处理厂运行成本,需要探求各种廉价碳源进行生物反硝化。本研究以葡萄糖这类优质廉价的原料作为反硝化碳源,以NO₂⁻-N和NO₃⁻-N为电子受体,设计了不同的C/N进行实验,旨在研究葡萄糖碳源条件下的反硝化特征和N₂O的释放规律,以减少N₂O排放,或增加N₂O释放以进行收集利用。

1 材料和方法

1.1 实验装置和运行条件

本研究采用批次实验的形式,污泥取自在SBR内驯化并适应了以葡萄糖为碳源的反硝化污泥。通过沉淀、离心去除上清液,加入蒸馏水后再次进行沉淀、离心、去除上清液,将以上步骤重复至少3次,以确保污泥中无化学物质残留。MLSS和MLVSS分别为2.61 g·L⁻¹和2.42 g·L⁻¹,温度维持在22℃,使用3 mol·L⁻¹的HCl和3 mol·L⁻¹的NaOH调节pH至6.5。此外,实验前进水用氮气吹脱以去除DO。污泥经淘洗后,加入不含NO₃⁻-N和COD的原水混合均匀后,倒入500 mL的广口瓶中,随后将NO₃⁻-N、NO₂⁻-N和COD按实验要求分别配成浓缩液,在反应开始后,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。

在NO₃⁻-N或NO₂⁻-N分别为电子受体的条件下,分别探究C/N为1.5、3、6.5、10和20时对反硝化脱氮及N₂O产生的影响。每隔10 min取水样,以检测反应器中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。

1.2 实验用水

实验通过投加NaNO₃或者NaNO₂分别调节NO₃⁻-N和NO₂⁻-N浓度为100 mg·L⁻¹,投加不同量葡萄糖调节C/N为1.5、3、6.5、10、20。将NO₃⁻-N或NO₂⁻-N和葡萄糖按实验要求分别配成浓缩液,在反应开始后,立即注射入广口瓶中,实验具体运行条件如表1所示。

1.3 分析项目及方法

本实验中各污染物的检测指标均参考《水和废水监测分析方法》^[16]的方法进行: NO₂⁻-N采用N-(1-萘基)-乙二胺光度法; NO₃⁻-N采用紫外分光光度计法; COD采用重铬酸钾法; pH采用Five Go pH计进行测量; DO采用Multi 3620IDS溶解氧仪进行测量; MLSS和MLVSS采用重量法测定; 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。

表1 实验运行条件
Table 1 Operational conditions of the tests

C/N	COD/(mg·L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ -N浓度/ (mg·L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ -N浓度/ (mg·L ⁻¹)
1.5	150	100	0
1.5	150	0	100
3	300	100	0
3	300	0	100
6.5	650	100	0
6.5	650	0	100
10	1 000	100	0
10	1 000	0	100
20	2 000	100	0
20	2 000	0	100

2 结果与分析

2.1 不同 C/N 时反硝化的脱氮性能

反硝化反应过程^[17]如式 (1) 所示。



式中：*Nar* 为硝酸盐还原酶 (nitrate reductase)；*Nir* 为亚硝酸盐还原酶 (nitrite reductase)；*Nor* 为一氧化氮还原酶 (nitric oxide reductase)；*Nos* 为 N₂O 还原酶 (nitrous oxidoreductase)。

由式 (1) 看出，反硝化过程需要大量电子供给，而这些电子供体通常来源于外部的有机碳源，内部碳源 (poly-β-hydroxybutyrate, PHB) 以及死亡的细胞组织等^[18]，反硝化的进行将受限于溶液中的电子供体数目，因此，C/N 是衡量反硝化系统运行情况的重要指标。

1) C/N=1.5 时的反硝化的脱氮效果。当 C/N 为 1.5 时，以 NO₃⁻-N 为电子受体时，反硝化过程中各氮素变化的情况如图 1 所示。以 NO₃⁻-N 为电子受体的条件下，在 100 min 内，NO_x⁻-N (=NO₂⁻-N+NO₃⁻-N) 由 100 mg·L⁻¹ 降至 67 mg·L⁻¹，反硝化速率为 8.81×10⁻³ g·(g·h)⁻¹。其中 NO₃⁻-N 由 99.8 mg·L⁻¹ 降至 54 mg·L⁻¹，平均降解速率为 1.14×10⁻² g·(g·h)⁻¹；NO₂⁻-N 由 0.2 mg·L⁻¹ 积累到 13 mg·L⁻¹，平均积累速率为 3.17×10⁻³ g·(g·h)⁻¹。在反应过程中，N₂O 不断积累达到最大值为 1.79 mg·L⁻¹，积累速率为 0.45 mg·(g·h)⁻¹，峰值转化率为 3.43%。

当 C/N 为 1.5 时，以 NO₂⁻-N 为电子受体时，反硝化过程中各氮素的变化情况如图 2 所示。以 NO₂⁻-N 为电子受体的条件下，在 100 min 内，NO_x⁻-N 由 100 mg·L⁻¹ 降至 35.8 mg·L⁻¹，反硝化速率为 1.59×10⁻² g·(g·h)⁻¹。与以 NO₃⁻-N 为电子受体的工况比较，在相同的 C/N 条件下，以 NO₂⁻-N 为电子受体的反硝化速率是 NO₃⁻-N 的 1.95 倍。这是因为，NO₃⁻-N 作为电子受体参与反硝化时必须转化为 NO₂⁻-N 才能继续进行，且 NO₂⁻-N 作为电子受体时的消耗反应速度要优于 NO₃⁻-N 作为电子受体时的速度^[19]。N₂O 最大积累量为 2.62 mg·L⁻¹，积累速率为 1.63 mg·(g·h)⁻¹，峰值转化率为 4.08%，且 N₂O 最大积累量、积累速率及峰值转化率均高于以 NO₃⁻-N 为电子受体的情况。这说明以 NO₂⁻-N 为电子受体进行反硝化反应时 N₂O 的释放量高于以 NO₃⁻-N 做电子受体进行反硝化反应时的 N₂O 释放量，主要是由于反硝化反应过程中浓度较高的 NO₂⁻-N 会抑制 *Nos* 酶的活性^[20]。这与吴光学等^[21]、翟晓峰等^[22]的研究结果一致。

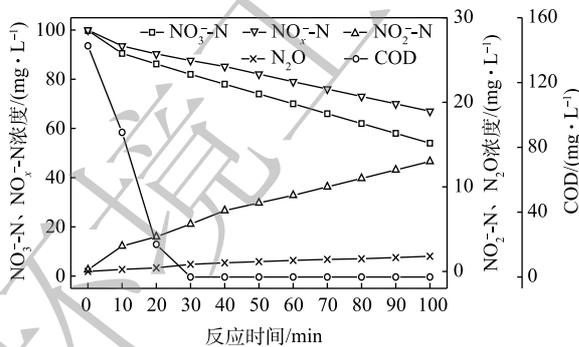


图 1 C/N 为 1.5 的条件下 NO₃⁻-N 为电子受体时反应器内氮素和 COD 变化

Fig. 1 Variations of nitrogen and COD with NO₃⁻-N as electron acceptor at C/N=1.5

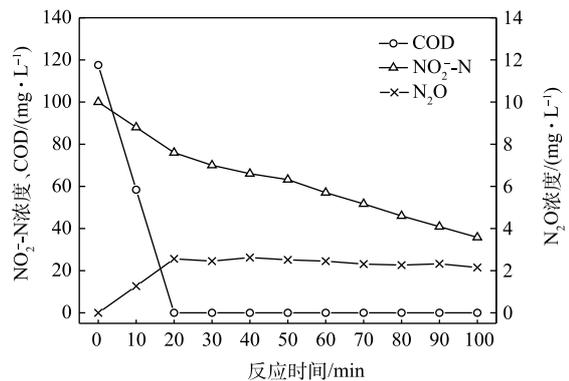


图 2 C/N 为 1.5 的条件下 NO₂⁻-N 为电子受体时反应器内氮素和 COD 变化

Fig. 2 Variations of nitrogen and COD with NO₂⁻-N as electron acceptor at C/N=1.5

2) C/N=3 时的反硝化的脱氮效果。当 C/N 为 3 时，以 NO₃⁻-N 为电子受体时，反硝化过程中各氮素变化的情况如图 3 所示。在以 NO₃⁻-N 为电子受体的条件下，在 100 min 内，NO_x⁻-N 由 99.6 mg·L⁻¹

降至 $43.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 反硝化速率为 $1.39\times 10^{-2} \text{ g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 。其中 NO_3^- -N 由 $99.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $26 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均降解速率为 $1.81\times 10^{-2} \text{ g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$; NO_2^- -N 由 $0.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 积累至 $17.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均积累速率为 $4.24\times 10^{-3} \text{ g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 。在反应过程中, N_2O 不断积累达到最大值, 为 $2.42 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 较 C/N 为 1.5 时高, N_2O 积累速率为 $0.60 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, N_2O 峰值转化率为 4.32%。

当 C/N 为 3 时, 以 NO_2^- -N 为电子受体时, 反硝化过程中各氮素变化的情况如图 4 所示。以 NO_2^- -N 为电子受体的条件下, 在 100 min 内, NO_2^- -N 由 $96 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降为 $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 反硝化速率为 $2.38\times 10^{-2} \text{ g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, N_2O 最大积累量为 $10.53 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 积累速率为 $5.22 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, 峰值转化率为 10.97%。虽然以 NO_2^- -N 为电子受体时, N_2O 的最大积累量较高, 但此时并非最终结果, 随着反应进程的推进, N_2O 被还原成 N_2 , TN (以 NO_x^- -N 计) 被完全去除, 反硝化过程进行地较为充分。

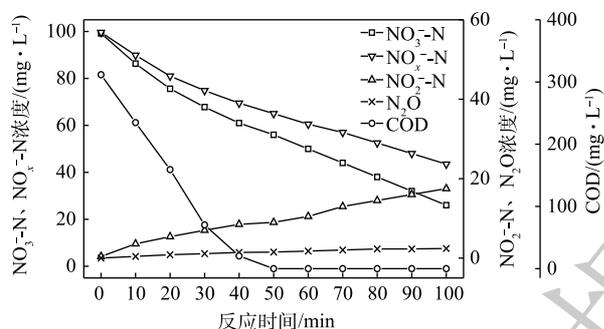


图 3 C/N 为 3 的条件下 NO_3^- -N 为电子受体时反应器内氮素和 COD 的变化

Fig. 3 Variations of nitrogen and COD with NO_3^- -N as electron acceptor at C/N=3.0

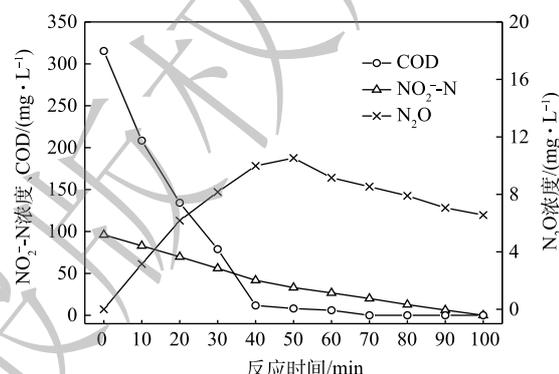


图 4 C/N 为 3 的条件下 NO_2^- -N 为电子受体时反应器内氮素和 COD 的变化

Fig. 4 Variations of nitrogen and COD with NO_2^- -N as electron acceptor at C/N=3.0

与 C/N 为 1.5 时所得的结果相似, 以 NO_2^- -N 为电子受体的反硝化速率以及 N_2O 的积累量、积累速率及峰值转化率均高于以 NO_3^- -N 为电子受体时的情况。随着 C/N 的提高, 此时各 C/N 下的反应速率均高于 C/N 为 1.5 时。这主要是由于碳源的增加提供了更多的电子受体, 促进了反硝化过程的进行, 而 N_2O 积累量的增加除了与反硝化过程中各种酶之间的电子竞争^[21]有关, 也与葡萄糖^[23]相对复杂的代谢过程有关。

3) C/N=6.5 时的反硝化的脱氮效果。当 C/N 为 6.5 时, 以 NO_3^- -N 为电子受体时, 反硝化过程中各氮素变化的情况如图 5 所示。在以 NO_3^- -N 为电子受体的条件下, 100 min 内, NO_3^- -N 由 $101.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $19.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 反硝化速率为 $2.03\times 10^{-2} \text{ g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 。 NO_3^- -N 去除率达到 100%, 平均降解速率为 $3.09\times 10^{-2} \text{ g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 。 NO_2^- -N 浓度先升高后降低, NO_2^- -N 的积累速率和降解速率分别为 $1.48\times 10^{-2} \text{ g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 和 $1.97\times 10^{-2} \text{ g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, NO_2^- -N 浓度的最大积累值为 $43.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 截至反应进行到 100 min 时, NO_2^- -N 浓度降至 $19.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 N_2O 的最大积累量为 $5.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 积累速率为 $1.24 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, 峰值转化率为 6.14%。

当 C/N 为 6.5 时, 以 NO_2^- -N 为电子受体时, 反硝化过程中各氮素变化的情况如图 6 所示。在以 NO_2^- -N 为电子受体的条件下, 在反应进行的 100 min 内, NO_2^- -N 由 $98 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降为 $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 反硝化速率为 $4.05\times 10^{-2} \text{ g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 。 N_2O 最大积累量为 $17.29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 积累速率为 $14.29 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, N_2O 峰值转化率为 17.64%。与 C/N 为 1.5 和 3 时相似, 以 NO_2^- -N 为电子受体时的反硝化速率以及 N_2O 的积累量、积累速率及峰值转化率均高于以 NO_3^- -N 为电子受体时的情况。

4) C/N=10 时的反硝化的脱氮效果。当 C/N 为 10 时, 以 NO_3^- -N 为电子受体时, 反硝化过程中各氮素变化的情况如图 7 所示。以 NO_3^- -N 为电子受体时, 反硝化脱氮率达到 100%, 反硝化速率为

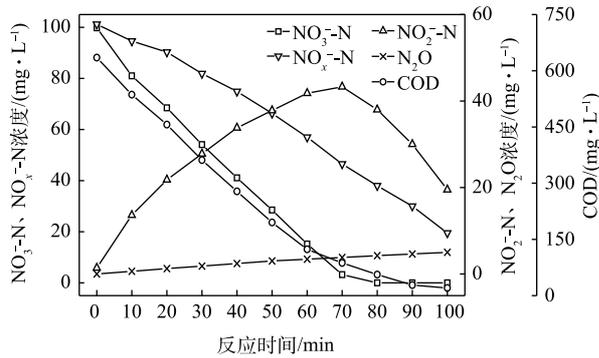


图 5 C/N 为 6.5 的条件下NO₃⁻-N 为电子受体时反应器内氮素和 COD 变化

Fig. 5 Variations of nitrogen and COD with NO₃⁻-N as electron acceptor at C/N=6.5

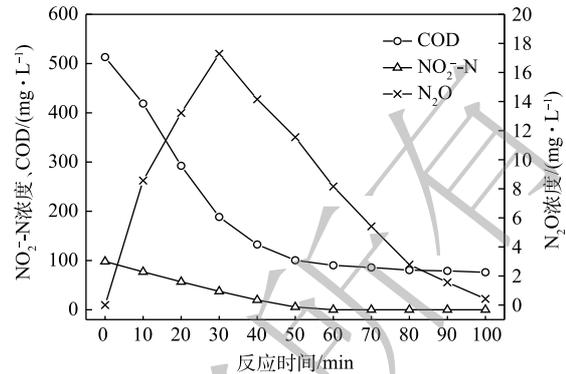


图 6 C/N 为 6.5 的条件下NO₂⁻-N 为电子受体时反应器内氮素和 COD 变化

Fig. 6 Variations of nitrogen and COD with NO₂⁻-N as electron acceptor at C/N=6.5

$2.45 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$, NO₃⁻-N 的平均降解速率为 $4.89 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 。NO₂⁻-N 浓度先升高后降低, 前 50 min 内, NO₂⁻-N 浓度上升至 50.4 mg·L⁻¹, 之后随着NO₃⁻-N 浓度的耗尽; 在后 50 min, NO₂⁻-N 浓度下降至 0 mg·L⁻¹, NO₂⁻-N 的积累速率为 $2.50 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 。N₂O 积累量先增加后减少, 在前 40 min 内, N₂O 浓度达到最大积累值 10.36 mg·L⁻¹, 之后 N₂O 浓度开始下降; 截至 100 min 时, 溶液中 N₂O 浓度减少为 1.02 mg·L⁻¹。N₂O 积累速率为 $6.42 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$, N₂O 峰值转化率为 10.49%。

当 C/N 为 10 时, 以NO₂⁻-N 为电子受体时, 反硝化过程中各氮素变化的情况如图 8 所示。在以 NO₂⁻-N 为电子受体的条件下, NO₂⁻-N 浓度由 95.6 mg·L⁻¹ 迅速被完全降解, 平均降解速率为 $5.92 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 。溶液中 N₂O 浓度先增加后减少, 于 20 min 时达到最大积累值 28.20 mg·L⁻¹, 积累速率为 $34.96 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$, 峰值转化率为 29.49%。与 C/N 为 1.5、3 和 6.5 时相似, 以NO₂⁻-N 为电子受体时的反硝化速率以及 N₂O 积累量、积累速率及峰值转化率均高于以NO₃⁻-N 为电子受体的情况。

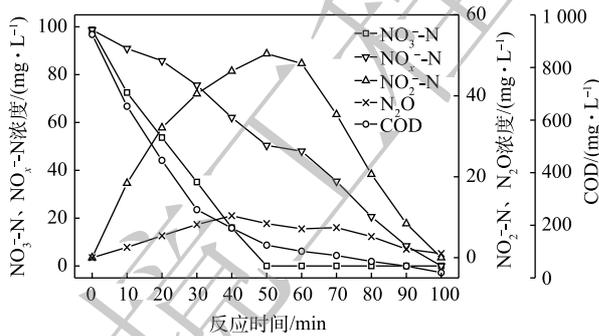


图 7 C/N 为 10 的条件下NO₃⁻-N 为电子受体时反应器内氮素和 COD 变化

Fig. 7 Variations of nitrogen and COD with NO₃⁻-N as electron acceptor at C/N=10

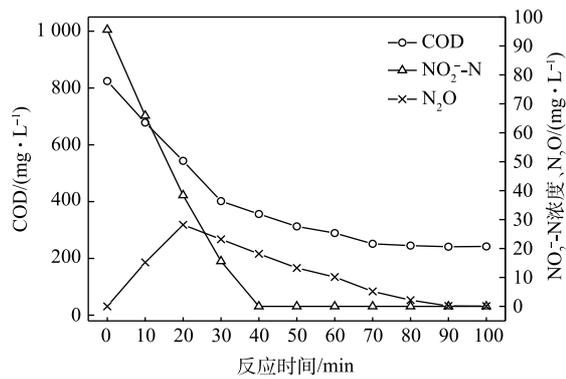


图 8 C/N 为 10 的条件下NO₂⁻-N 为电子受体时反应器内氮素和 COD 变化

Fig. 8 Variations of nitrogen and COD with NO₂⁻-N as electron acceptor at C/N=10

5) C/N=20 时的反硝化的脱氮效果。当 C/N 为 20 时, 以NO₃⁻-N 为电子受体时, 反硝化过程中各氮素变化的情况如图 9 所示。以NO₃⁻-N 为电子受体时, 反硝化脱氮率在反应进行的 80 min 内达到 100%, 反硝化速率为 $3.25 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$, NO₃⁻-N 在 40 min 内被降解完毕, 平均降解速率达到 $6.15 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 。NO₂⁻-N 浓度先升高后降低, 在前 40 min 内, NO₂⁻-N 浓度上升至 55.2 mg·L⁻¹, 之后NO₂⁻-N 浓度下降至 0 mg·L⁻¹, 反应在 80 min 内基本结束。NO₂⁻-N 的积累速率为 $3.07 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 。N₂O 浓

度先增加后减少,在反应开始后的40 min时, N_2O 浓度达到最大积累值 $18.27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,之后 N_2O 浓度开始下降;截至100 min时,溶液中 N_2O 浓度减少为 $0.12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。此条件下, N_2O 积累速率为 $11.32 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, N_2O 峰值转化率为17.43%。

当C/N为20时,以 NO_2^- -N为电子受体时,反硝化过程中各氮素变化的情况如图10所示。以 NO_2^- -N为电子受体的条件下, NO_2^- -N浓度由 $97.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 被迅速完全降解,平均降解速率为 $8.08\times 10^{-2} \text{ g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 。溶液中 N_2O 浓度先增加后减少,于20 min时达到最大积累值 $40.27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,积累速率为 $49.92 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$,峰值转化率为41.17%。

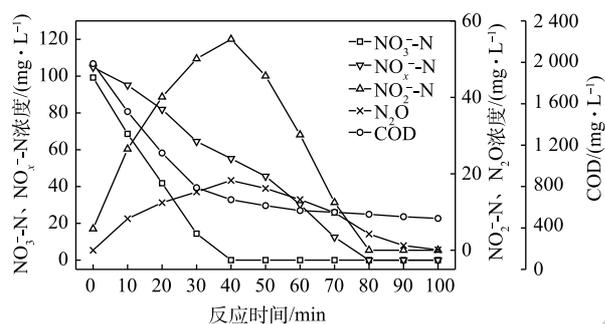


图9 C/N为20的条件下 NO_3^- -N为电子受体时反应器内氮素和COD变化

Fig. 9 Variations of nitrogen and COD with NO_3^- -N as electron acceptor at C/N=120

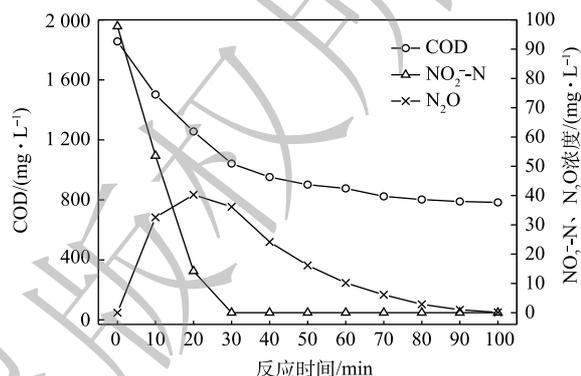


图10 C/N为20的条件下 NO_2^- -N为电子受体时反应器内氮素和COD变化

Fig. 10 Variations of nitrogen and COD with NO_2^- -N as electron acceptor at C/N=120

随着C/N的增加,在不同电子受体情况下脱氮效率均有所升高,这说明低C/N条件限制了反硝化过程的进行。而且,以 NO_3^- -N为电子受体的反硝化效果比以 NO_2^- -N为电子受体的反硝化效果差。当C/N为3、以 NO_2^- -N为电子受体时,产生的 N_2O 在达到峰值后呈下降趋势,说明反硝化进程在 N_2O 到达峰值后并未结束。但由于系统碳源不足,反硝化进行的不够充分, N_2O 在反应结束后并未完全降解。通过对比以 NO_2^- -N为电子受体,C/N为6.5、10、20时的 N_2O 浓度,均呈现达到峰值后下降的趋势,并且产生峰值的时间随C/N的升高而缩短, N_2O 均反应完全。此趋势在以 NO_3^- -N为电子受体,C/N为10、20时也同时出现。主要是由于C/N的升高促进了系统的反硝化进程和 N_2O 的降解。但是由于 NO_3^- -N作为电子受体参与反硝化时必须转化为 NO_2^- -N才能继续进行,导致以 NO_3^- -N为电子受体出现此现象滞后于 NO_2^- -N,碳源不足导致了其反应速率的滞后。

而在相同实验条件下,以 NO_2^- -N为电子受体的反硝化过程速率分别是以 NO_3^- -N为电子受体反硝化速率的2、1.7、2.05、2.46、2.53倍,与理论值1.67倍不符。这说明, NO_3^- -N的还原速率在反硝化过程中受到了抑制,亦可以说以 NO_3^- -N为电子受体还原时受抑制的程度高于以 NO_2^- -N为电子受体时受抑制的程度。MA等^[24]认为,在反硝化过程中会产生一定的FNA,而FNA对反硝化菌的活性有抑制作用^[25]。在本研究中,在 NO_3^- -N为电子受体被还原的过程中,当C/N为1.5~20时,FNA最大值由 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升至 $4.25\times 10^{-2} \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;在 NO_2^- -N为电子受体被还原的过程中,FNA最大值在 $0.074\sim 0.077 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 内。有研究^[26]表明,硝酸盐还原在FNA浓度为 $0.01\sim 0.025 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,硝酸盐还原能力受抑制程度达到60%;同时,污泥亚硝酸盐还原能力也受到FNA的限制,当FNA浓度由 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升至 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,亚硝酸盐的还原能力下降80%。相对于Nir酶而言,Nar酶对C/N的变化更敏感。这也从另一个角度证明了:以 NO_3^- -N为电子受体时,随着C/N的增加,Nar酶因竞争电子的能力比Nir酶要强,从而导致 NO_2^- -N的浓度积累随着C/N的增加而升高。随着

C/N的上升, 加剧了FNA的积累以及各还原酶间的竞争^[27], 进而导致了反硝化过程被抑制以及N₂O的释放。

2.2 不同C/N时反硝化的N₂O释放

在不同C/N条件下, 当以NO₃⁻-N为电子受体时, 反硝化过程的NO₃⁻-N的降解速率和N₂O的最大积累值变化情况如图11所示。在不同C/N条件下, 以NO₂⁻-N为电子受体时, 反硝化过程中NO₂⁻-N的降解速率, N₂O的最大积累值、FNA最大值变化情况如图12所示。由图11和图12可见, N₂O的积累值均随着C/N的增加而增加。这可能是因为随着C/N的增加: 一方面, 各反硝化酶的电子消耗率差异拉大, 使得更多的NO₃⁻-N被快速向NO₂⁻-N和N₂O转化, 增加了N₂O的来源; 另一方面, 溶液中NO₂⁻-N积累值增加, 使得FNA浓度升高, 进而会抑制*Nos*酶活性^[28-29], 导致N₂O得不到及时降解而造成积累^[30-31]。

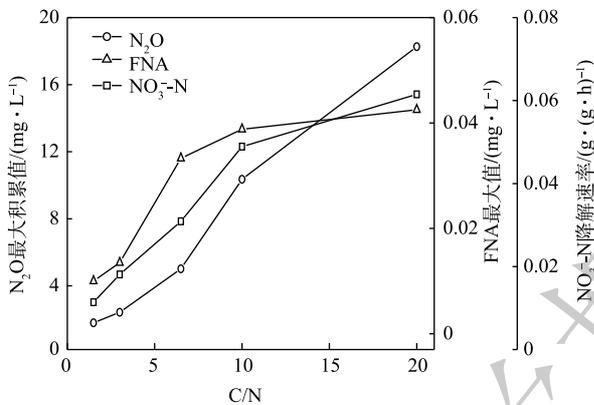


图11 以NO₃⁻-N为电子受体时反应器内N₂O、FNA、NO₃⁻-N变化

Fig. 11 Variations of N₂O, FNA, NO₃⁻-N with NO₃⁻-N as electron acceptor

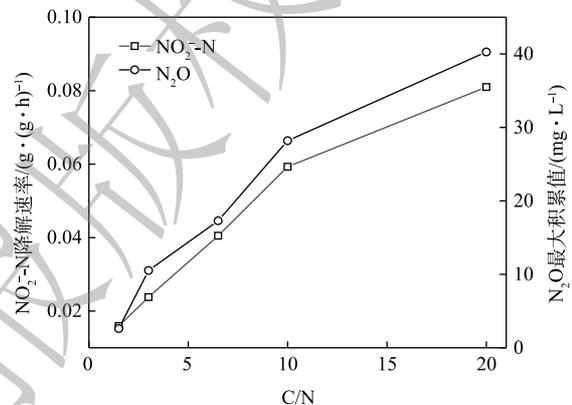


图12 以NO₂⁻-N为电子受体时反应器内N₂O、NO₂⁻-N变化

Fig. 12 Variations of N₂O, NO₂⁻-N with NO₂⁻-N as electron acceptor

王莎莎等^[32]在探究不同电子受体在反硝化过程中N₂O的产量时, 发现在NO₂⁻-N反硝化过程中N₂O的含量是硝酸盐反硝化中的9.12倍。ALINSAFI等^[33]认为, 反硝化过程中亚硝酸盐的大量积累抑制了*Nos*酶的活性, 导致大量N₂O的产生。张兴兴等^[27]指出, FNA对*Nos*酶的抑制浓度为0.001 5~0.002 5 mg·L⁻¹。反应初期NO₂⁻-N的大量投加, FNA对*Nos*酶产生了抑制效果, 反硝化以N₂O为主要终产物; 随着反应进行, FNA浓度逐渐降低, 将N₂O还原为N₂。而随着C/N的升高, N₂O的峰值亦逐渐上升。C/N的升高为反硝化提供了更多的电子, NO₂⁻-N的还原速率亦随之升高, 导致N₂O的积累量升高。

而在相同的C/N条件下, 以NO₃⁻-N或NO₂⁻-N分别作为电子受体时, 前者的反硝化脱氮速率和N₂O产生量均比后者小。以C/N=1.5为例, 分析其原因有2点: 一方面, 相对于NO₃⁻-N为电子受体时, 以NO₂⁻-N为电子受体时溶液中FNA浓度变化更大, 分别为0~0.010 0 mg·L⁻¹和0~0.073 8 mg·L⁻¹, 本实验中药品在反应开始前一次性投加, 而NO₂⁻-N的瞬时投加会导致其在系统中的积累, 使NO₂⁻-N和水中的H⁺反应产生FNA, 使反硝化过程中的*Nos*酶活性被抑制, 从而促进了N₂O积累量的上升; 另一方面, 相对于NO₃⁻-N为电子受体时, 以NO₂⁻-N为电子受体时*Nir*酶和*Nos*酶电子排布落差更大。在反硝化过程中, 碳源氧化与氮氧化物还原关联紧密, 碳源氧化产生的电子被各氮氧化物还原酶利用, 从而使各氮氧化物被还原。有研究^[34-35]表明, 在还原过程中, 各氮氧化物还原酶同时存在着电子竞争的关系, 被优先还原的氮氧化物竞争电子的能力优于后被还原的氮氧化物, 反硝化过程中4种酶的竞争导致了N₂O的积累。因此, 可能的原因之一是: 由于*Nir*酶竞争电子能力

强于 *Nos* 酶, 在没有 $\text{NO}_3\text{-N}$ 存在时, *Nar* 酶不参与竞争电子, *Nir* 酶能获得绝大部分电子; 而 $\text{NO}_3\text{-N}$ 存在后, *Nar* 酶优先参与竞争电子, 使得流向 *Nir* 酶和 *Nos* 酶的电子总量很少^[35], 这大大削弱了 *Nir* 酶与 *Nos* 酶竞争电子之间存在的优势, 故 *Nir* 酶和 *Nos* 酶之间电子排布的落差要小于 $\text{NO}_3\text{-N}$ 不存在的情况, 因此, 当 $\text{NO}_2\text{-N}$ 为电子受体时, 更多 N_2O 因没有足够电子而未能被 *Nos* 酶还原为 N_2 。

对于 C/N 对 N_2O 释放量的影响, 目前有不同的研究结论。有研究^[36-37]表明, 以乙酸钠为碳源时, 随着 C/N 的增加, 反硝化速率随之上升, 而 N_2O 的产量呈下降趋势。以葡萄糖为碳源时, N_2O 的产量随着 C/N 的增加而升高^[38-39]。以葡萄糖为碳源时, 无论电子受体是 $\text{NO}_3\text{-N}$ 或 $\text{NO}_2\text{-N}$, 系统中 N_2O 的峰值产量均随 C/N 值的增加而增加。这主要是因为, 相比于乙酸钠, 葡萄糖作为较复杂的有机物, 需要经过 2 个氧化过程才得以降解: 首先反硝化细菌将其氧化得到丙酮酸和 ATP; 然后, 丙酮酸进入三羧酸循环时被丙酮酸脱氢酶复合物转化为乙酰辅酶 A^[23], 在无氧条件下, 丙酮酸在乙酰辅酶 A 的作用下无法完全氧化, 最终转化为乙醇, 仍需进一步降解方能被异养菌吸收利用^[40]。代谢过程越复杂, 反硝化速率也就越慢, 从而导致 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的累积。同时, 有机物质在反硝化过程中不仅要参与氧化, 还要部分转化为细胞物质。不同物质转化为细胞物质的比例不尽相同。一般来说, 单碳化合物的生长量比较低^[9], 这样对细胞生长造成阻碍, 使其有更多的能量用来脱氮, 葡萄糖作为高碳化合物, 微生物生长量要高于醇类。此外, 也有研究^[41]表明, 以葡萄糖驯化培养出的反硝化污泥中含有大量 *Comamonadaceae* 种属, 其主要基因 *Brachymonas* 会促使反硝化过程产生大量的 N_2O 。而以乙酸钠为碳源进行反硝化时, *Thauera* 是系统中的主要反硝化基因^[34], 其所含的 *NosZ* 基因能够将 N_2O 还原为 N_2 。为了达到污水脱氮过程中高效脱氮和 N_2O 回收利用的目的, 通过增加其产生量以回收利用, 例如 SCHERSON 等^[5-6]提出的 CANDO(coupled aerobic-anoxic nitrous decomposition operation) 工艺就获得了很高的 N_2O 转化率和能源回收率。

综上所述, 以葡萄糖为碳源的反硝化系统中, 尽管随着 C/N 的增加, 反硝化速率有所增加, 但是, 会产生更多的峰值 N_2O 。这一方面是由于反硝化菌对葡萄糖特殊的代谢过程导致的, 另一方面是由于葡萄糖对反硝化菌群落结构的改变所导致的。系统中含有的大量与 N_2O 生成相关的基因, FNA 浓度的积累、反硝化酶之间的电子竞争可能是导致 N_2O 大量产生的原因。当然, 在碳源充足的情况下, 这些 N_2O 如果没有被释放到大气中, 最终也将会被完全还原。因此, 如果需要减少其排放, 应该设法避免水中溶解的 N_2O 吹脱到大气中; 如果需要回收与利用 N_2O , 需要朝相反的方向努力。

3 结论

1) 在相同 C/N 条件下, 相对于以 $\text{NO}_2\text{-N}$ 为电子受体而言, 以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 为电子受体的反硝化系统中产生的 N_2O 量更少。

2) 以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 为电子受体时, 随着 C/N 的增加, 在 5 种 C/N 下峰值 N_2O 转化率逐渐升高, 分别为 3.43%、4.32%、6.14%、10.49% 和 17.43%; 反硝化速率由 $8.81 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 升至 $3.25 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 。

3) 以 $\text{NO}_2\text{-N}$ 为电子受体时, 随着 C/N 的增加, 在 5 种 C/N 下峰值 N_2O 转化率逐渐增大, 分别为 4.08%、10.97%、17.64%、29.49% 和 41.17%; 反硝化速率由 $1.59 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 升至 $8.08 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 。

参考文献

- [1] 周晨, 潘玉婷, 刘敏, 等. 反硝化过程中氧化亚氮释放机理研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(8): 3074-3084.
- [2] 王丝可, 于恒, 左剑恶. 温度和基质浓度对厌氧氨氧化工艺中 N_2O 释放的影响[J]. 环境科学, 2020, 41(11): 5082-5088.
- [3] 王莎. 亚硝酸盐反硝化过程中 NO 和 N_2O 积累特征及其机理研究[D]. 西安: 长安大学, 2019.
- [4] STROKAL M, KROEZE C. Nitrous oxide (N_2O) emissions from human waste in 1970-2050[J]. [Current Opinion in](#)

- [Environmental Sustainability](#), 2014, 9-10: 108-121.
- [5] SCHERSON Y D, WELLS G F, WOO S G, et al. Nitrogen removal with energy recovery through N₂O decomposition[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(1): 241-248.
- [6] SCHERSON Y D, WOO S G, CRIDDLE C S. Production of nitrous oxide from anaerobic digester centrate and its use as a co-oxidant of biogas to enhance energy recovery[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(10): 5612-5619.
- [7] 冯鑫, 赵剑强, 代伟, 等. 亚硝酸盐反硝化聚磷过程中NO和N₂O的累积特征[J]. *环境工程*, 2019, 37(12): 1-5.
- [8] 胡国山, 张建美, 蔡惠军. 碳源, C/N和温度对生物反硝化脱氮过程的影响[J]. [科学技术与工程](#), 2016, 16(14): 74-77.
- [9] 王丽丽, 赵林, 谭欣, 等. 不同碳源及其碳氮比对反硝化过程的影响[J]. *环境保护科学*, 2004, 30(8): 15-18.
- [10] 章旻. 污水反硝化脱氮的固态有机碳源选择实验研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2009.
- [11] 周梦娟, 缪恒锋, 陆震明, 等. 碳源对反硝化细菌的反硝化速率和群落结构的影响[J]. *环境科学研究*, 2018, 31(12): 2047-2054.
- [12] 李南锟, 杜帅, 刘莉, 等. 葡萄糖对硫自养反硝化性能及微生物群落的影响[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(12): 14-19.
- [13] 王淑莹, 委燕, 马斌, 等. 控制污水生物处理过程中N₂O的释放[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(7): 78-84.
- [14] WU G X, ZHAI X F, JIANG C A, et al. Effect of ammonium on nitrous oxide emission during denitrification with different electron donors[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(6): 1131-1138.
- [15] 付昆明, 姜姍, 苏雪莹, 等. 碳氮比对颗粒污泥CANON反应器脱氮性能和N₂O释放的冲击影响[J]. *环境科学*, 2018, 39(11): 263-269.
- [16] 国家环境保护局. 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.
- [17] 胡广宁. 反硝化脱氮过程中亚硝酸盐积累影响因素的研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2020.
- [18] CHERCHI C, ONNIS-HAYDEN A, EL-SHAWABKEH I, et al. Implication of using different carbon sources for denitrification in wastewater treatments[J]. [Water Environment Research](#), 2009, 81(8): 788-799.
- [19] 解英丽, 耿大伟, 吕楠. 亚硝酸盐与硝酸盐反硝化对比试验研究[J]. *给水排水*, 2009, 35(S2): 213-215.
- [20] CERVANTES F J, ROSA D A D L, GÓMEZ J. Nitrogen removal from wastewaters at low C/N ratios with ammonium and acetate as electron donors[J]. [Bioresource Technology](#), 2001, 79(2): 165-170.
- [21] 吴光学, 李波, 王火青, 等. 碳源对反硝化过程中一氧化二氮释放的影响[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(9): 36-41.
- [22] 翟晓峰, 蒋成爱, 吴光学, 等. 以甲醇为碳源生物反硝化过程释放一氧化二氮的试验研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(4): 1421-1427.
- [23] GE S, PENG Y, WANG S, et al. Nitrite accumulation under constant temperature in anoxic denitrification process: The effects of carbon sources and COD/NO₃⁻-N[J]. [Bioresource Technology](#), 2012, 114: 137-143.
- [24] 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.
- [25] DING X, ZHAO J, HU B, et al. Mathematical modeling of nitrous oxide (N₂O) production in anaerobic/anoxic/oxic processes: Improvements to published N₂O models[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2017, 325: 386-395.
- [26] 马娟, 王丽, 彭永臻, 等. FNA的抑制作用及反硝化过程的交叉影响[J]. *环境科学*, 2010, 31(4): 1030-1035.
- [27] 张兴兴, 赵日祥, 赵剑强. 碳氮比对亚硝酸盐反硝化过程NO与N₂O积累的影响研究[J]. *给水排水*, 2020, 56(4): 86-91.
- [28] GABARRO J G P R M. Anoxic phases are the main N₂O contributor in partial nitrification reactors treating high nitrogen loads with alternate aeration[J]. [Bioresource Technology](#), 2014, 163: 92-99.
- [29] WANG Q, JIANG G, YE L, et al. Heterotrophic denitrification plays an important role in N₂O production from nitrification reactors treating anaerobic sludge digestion liquor[J]. *Water Research*, 2014, 62(1): 202-210.
- [30] ZHOU Y, PIJUAN M, ZENG R J, et al. Free nitrous acid inhibition on nitrous oxide reduction by adenitrifying-enhanced

- biological phosphorus removal sludge[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(22): 8260-8265.
- [31] GLASS C, SILVERSTEIN J A, OH J. Inhibition of denitrification in activated sludge by nitrite[J]. *Water Environment Research*, 1997, 69(6): 1086-1093.
- [32] 王莎莎, 彭永臻, 巩有奎, 等. 不同电子受体低氧条件下生物反硝化过程中氧化亚氮产量[J]. *水处理技术*, 2011, 37(8): 58-60.
- [33] ALINSAFI A, ADOUANI N, BÉLINE F, et al. Nitrite effect on nitrous oxide emission from denitrifying activated sludge[J]. *Process Biochemistry*, 2008, 43(6): 683-689.
- [34] 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.
- [35] ZHAO W, WANG Y, LIU S, et al. Denitrification activities and N₂O production under salt stress with varying COD/N ratios and terminal electron acceptors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 215-216: 252-260.
- [36] KISHIDA N, KIM J H, KIMOCHI Y, et al. Effect of C/N ratio on nitrous oxide emission from swine wastewater treatment process[J]. *Water Science & Technology*, 2004, 49(5/6): 359-365.
- [37] 魏百惠. 反硝化过程中N₂O积累特性及影响因素探究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [38] 刘国华, 庞毓敏, 范强, 等. 不同碳源条件下污水生物脱氮过程中N₂O的释放规律[J]. *环境保护科学*, 2016, 42(1): 90-94.
- [39] 徐亚同. 不同碳源对生物反硝化的影响[J]. *给水排水技术动态*, 1994, 15(2): 28-31.
- [40] GLASS C, SILVERSTEIN J A. Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrite accumulation[J]. *Water Research*, 1998, 32(3): 831-839.
- [41] LU H, CHANDRAN K, STENSEL D. Microbial ecology of denitrification in biological wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2014, 64(1): 237-254.

(责任编辑: 曲娜)

Effect of C/N on denitrification and N₂O release with glucose as the carbon source

FU Kunming*, ZHANG Xiaohang, LIU Fanqi, QIU Fuguo, CAO Xiuqin

Sino-Dutch R&D Centre for Future Wastewater Treatment Technologies, 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 In this study, NO₃⁻-N or NO₂⁻-N was used as the electron acceptor, glucose was used as the carbon source, batch experiments were conducted to investigate the denitrification and N₂O release in the reactor under different C/N conditions during the denitrification process. The results showed that when the C/N increased along 1.5, 3, 6.5, 10 and 20 with NO₃⁻-N as the electron acceptor, the denitrification rate increased from 8.81×10⁻³ g·(g·h)⁻¹ to 3.25×10⁻² g·(g·h)⁻¹, the peak N₂O conversion rate increased from 3.43% to 17.43%; while with NO₂⁻-N as the electron acceptor, the denitrification rate increased from 1.59×10⁻² g·(g·h)⁻¹ to 8.08×10⁻² g·(g·h)⁻¹, the peak N₂O conversion rate increased from 4.08% to 41.17%. Increasing C/N could provide more electrons for denitrification and improve the denitrification efficiency. The increase in N₂O accumulation was not only related to the electronic competition of various enzymes in the denitrification process, but also related to the complex metabolism process of glucose.

Keywords C/N; denitrification; N₂O; glucose