

# Czynniki wpływające na emisję podtlenku azotu

Mgr inż. Aneta Karpińska-Zaleska

Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska

Wymagania dotyczące obniżenia wielkości emisji podtlenku azotu ( $N_2O$ ) w systemach oczyszczania ścieków przyczyniły się do zainteresowania warunkami panującymi w oczyszczalniach [18]. Podtlenek azotu to gaz cieplarniany, który uwalnia się między innymi w procesie oczyszczania ścieków. Około 7,9% całkowitej emisji gazów cieplarnianych stanowi  $N_2O$  [10]. Obecnie stężenie  $N_2O$  w atmosferze wzrasta rocznie o około  $0,2 \div 0,3\%$ . Wzrost o  $0,25\%$  rocznie oznacza dodatkowe  $3,5 \text{ Tg } N_2O-N$  rocznie w skali globalnej. Nie jest to dużo, ale biorąc pod uwagę fakt, że  $N_2O$  utrzymuje się w atmosferze około  $100 \div 200$  lat, nie należy lekceważyć tego problemu [21]. Według danych opracowanych przez Ahn i Pagilla emisja  $N_2O$  z konwencjonalnych oczyszczalni ścieków wynosi  $3,2 \text{ g } N_2O$  [M·rok], zaś w przypadku oczyszczalni ścieków z biologicznym usuwaniem azotu emisja wynosi  $7 \text{ g } N_2O$  [M·rok] [1]. Oznacza to, że procesy odpowiedzialne za biologiczne usuwanie azotu w oczyszczalniach są bezpośrednio odpowiedzialne za emisję  $N_2O$  do atmosfery, mimo że ich znaczenie jest niepodważalne w ochronie środowiska naturalnego.

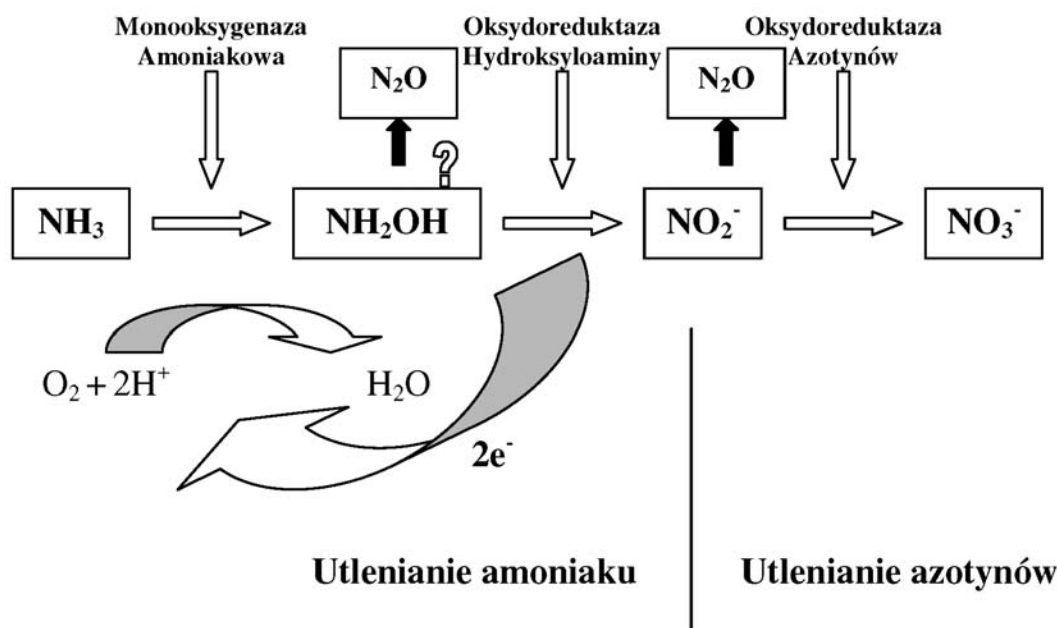
W celu ograniczenia emisji gazów cieplarnianych do atmosfery należy zwrócić uwagę na proces oczyszczania ścieków, kontrolując go w sposób ograniczający emisję szkodliwych związków. Potrzebna jest identyfikacja czynników mających istotny wpływ na zmiany w wielkości emisji, a tym samym wskazanie metod oczyszczania ścieków, które są najbardziej efektywne, a zarazem bezpieczne. W przypadku podtlenku azotu emisja ma miejsce podczas standardowego procesu usuwania azotu ze ścieków. Wolny azot w procesie oczyszczania ścieków usuwa się w wyniku biologicznego procesu nityfikacji oraz denityfikacji. Należy wobec tego wziąć pod uwagę w pierwszej kolejności czynniki mające wpływ na oba te procesy.

## Nityfikacja

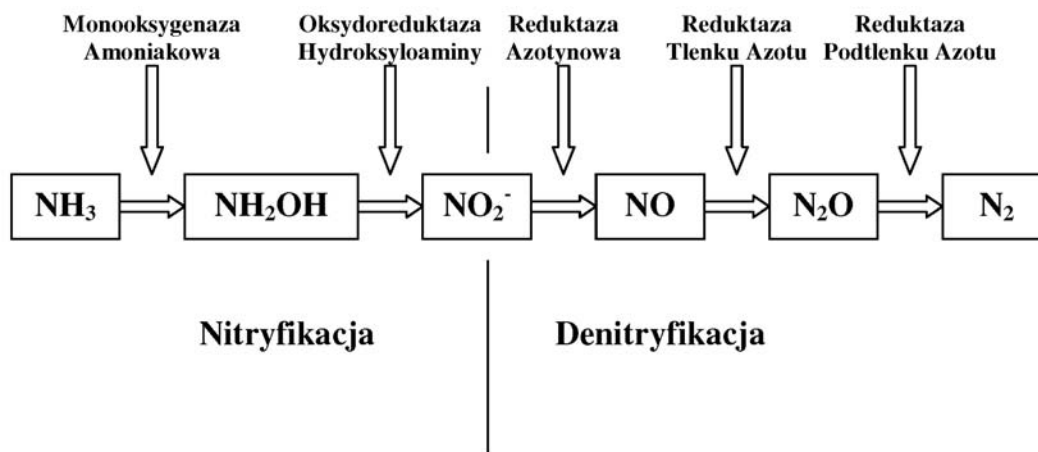
Podtlenek azotu jest jednym z produktów ubocznych procesu nityfikacji, podczas której wyróżniamy dwa mechanizmy powstawania związku. Może on tworzyć się w wyniku niecałkowitego utlenienia hydroksyloaminy do azotynów, jednak jest to jedynie możliwe w przypadku, gdy stężenie  $NO_2^-$  jest relatywnie wysokie [8]. Alternatywnie, bakterie nityfikujące z grupy *Nitrosomonas* mogą produkować  $N_2O$  w wyniku redukcji  $NO_2^-$  w warunkach niskiego poziomu  $O_2$  w trakcie procesu denityfikacji. Denityfikacja przy udziale bakterii nityfikujących to nietypowy proces nityfikacji, podczas którego  $NH_3$  jest utleniane do  $NO_2^-$  i następnie redukowane do  $NO$ ,  $N_2O$  i  $N_2$ . Transformacja jest przeprowadzana przy udziale bakterii nityfikujących [24]. Na emisję związku  $N_2O$  w procesie nityfikacji główny wpływ ma niski stopień napowietrzania, znaczne obciążenie organiczne skutkujące zmniejszeniem się stężenia tlenu oraz wysokie stężenie azotynów [8]. Na rys. 1 przedstawiono schemat nityfikacji wraz z zaangażowanymi grupami enzymatycznymi. Monooksygenaza to enzym katalizujący reakcję, w których jeden atom cząsteczki tlenu jest wprowadzony do cząsteczki substratu, dając pochodną hydroksyloową, a drugi do cząsteczki wody. Reduktaza to grupa enzymów katalizujących reakcje redukcji. Oksydoreduktaza to klasa enzymów katalizujących reakcje utleniania i redukcji [24].

## Denityfikacja

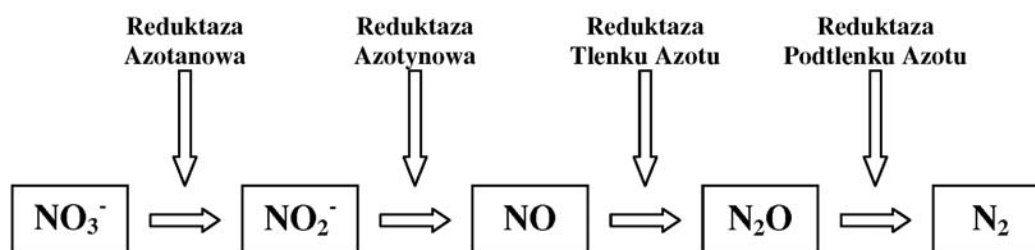
W przypadku denityfikacji  $N_2O$  jest obligatoryjnym produktem pośrednim (rys. 2). Redukcja podtlenku azotu jest końco-



Rys. 1. Proces nityfikacji – reakcje enzymatyczne [24]



Rys. 2. Prawdopodobny przebieg procesu denitryfikacji przy udziale *Nitrosomonas*



Rys. 3. Proces denitryfikacji – reakcje enzymatyczne [24]

wym etapem procesu denitryfikacji, podczas którego wykazano, że może być on emitowany w dużych ilościach w warunkach niskiego stężenia tlenu oraz wysokiego stężenia azotynów i metabolicznego węgla organicznego [8]. Ponadto nitryfikacja, w wyniku której formują się azotany i azotyny, jest ściśle związana z procesem denitryfikacji. Na emisję związku  $N_2O$  w procesie denitryfikacji największy wpływ ma wysoki stopień napowietrzania, który prowadzi do zwiększenia ilości tlenu, transfer azotynów z procesu nitryfikacji (wzrost stężenia azotynów) oraz spadek stosunku ChZT/N w wyniku zbyt wydajnej sedimentacji w osadniku wstępnym [8]. Opinie na temat tego, który dokładnie proces jest odpowiedzialny za największą produkcję  $N_2O$  są rozbieżne [6, 8, 21].

### CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA STRUMIEŃ EMISJI PODTLENKU AZOTU

Emisja podtlenku azotu jest związana z różnymi procesami w systemie oczyszczania ścieków, a strumień emisji jest niezwykle zmienny i zależy od wielu parametrów oraz czynników. Istotny jest również fakt, że poszczególne czynniki skutkują jednoczesnym wpływem na emisję  $N_2O$ .

#### ChZT/N

Ograniczona dostępność biodegradowalnego węgla organicznego ma wpływ na zwiększenie emisji  $N_2O$  podczas denitryfikacji [12, 16]. Podtlenek azotu formuje się w momencie, gdy zaczyna brakować węgla organicznego i bakterie zaczynają

konsumować wewnętrzne związki zapasowe. Badania wykazały, że obecność  $NO_2$  przy niskim stosunku C/N wpływa na akumulację azotynów, która hamuje redukcję podtlenku azotu, prowadząc tym samym do emisji związku  $N_2O$  [2]. Podczas badań zmiennych proporcji CHZT/N w osadzie czynnym zaobserwowano największą emisję podtlenku azotu, przy najmniejszym badanym stosunku ChZT/N [11].

#### Stężenie tlenu rozpuszczonego

Tlen jest istotnym czynnikiem kontrolującym emisję  $N_2O$ , szczególnie w procesie nitryfikacji [25]. Wraz z obniżeniem stężenia tlenu rozpuszczonego zaobserwowano wyższą emisję podtlenku azotu. Niskie stężenie tlenu rozpuszczonego w zbiornikach prowadzi do lokalnych deficytów tlenu, co skutkuje produkcją  $N_2O$ . Z kolei, za duże stężenie tlenu w nitryfikacyjnych zbiornikach może doprowadzić do wzrostu poziomu tlenu w zbiornikach denitryfikujących, co również może skutkować produkcją  $N_2O$  [13]. Badania wykazały, że w przypadku okresowych badań na osadzie czynnym, podczas denitryfikacji emisja podtlenku azotu wzrastała wraz ze wzrostem stężenia tlenu [13].

#### pH

Produkcja podtlenku azotu przez *Nitrosomonas europaea* w warunkach tlenowych wykazywała zależność od pH oraz roztworu buforowego, który został użyty. Największe emisje zanotowano przy pH = 8,5, najmniejsze przy pH = 6 [9]. W procesie

nitryfikacji przy niskich wartościach pH (poniżej 6) pogarszają się właściwości flokulacyjne osadu. Przy denitryfikacji optymalne pH mieści się w przedziale 6,5 ÷ 7,5 [12]. W komorze anoksydacyjnej zaobserwowano powstawanie podtlenku azotu w warunkach pH poniżej 6,8. Emisja N<sub>2</sub>O podczas denitryfikacji wzrastała wraz ze spadkiem pH z 8,5 do 6,5 [7].

Ostatecznie w procesie nitryfikacji emisja N<sub>2</sub>O rośnie wraz ze wzrostem pH, zaś w procesie denitryfikacji tendencja jest odwrotna – wraz ze spadkiem pH rośnie emisja N<sub>2</sub>O.

### Stężenie azotynów

Udowodniono, że obecność azotynów wpływa na zwiększenie emisji podtlenku azotu, zarówno podczas denitryfikacji, jak też nitryfikacji. Wysokie stężenie azotynów prowadzi do zwiększenia szybkości denitryfikacji – przy redukcji większych ilości azotynów dochodzi do akumulacji NO oraz N<sub>2</sub>O [20]. Emisja N<sub>2</sub>O wzrasta wraz ze wzrostem stężenia azotynów, co oznacza, że podtlenek azotu może być głównym produktem denitryfikacji organizmów akumulujących glikogen. Stężenie azotynów jest również ściśle zależne od innych parametrów, dlatego też określając bezpośredni powód emisji, należy wziąć pod uwagę wiele zmiennych.

### Obecność związków toksycznych

Dodanie związków toksycznych, którym często towarzyszą natychmiastowe zmiany w środowisku systemu skutkuje natychmiastowym zwiększeniem emisji N<sub>2</sub>O. Wynika to głównie z faktu, że mikroorganizmy biorące udział w formowaniu się podtlenku azotu są wysoce wrażliwe na tego rodzaju związki i znajduje to odbicie w przebiegu reakcji, w wyniku których jest produkowany podtlenek azotu [5]. Obecność związków toksycznych wpływa na przebieg procesu nitryfikacji i denitryfikacji i może zakłócać prawidłowy przebieg reakcji, co w konsekwencji prowadzi do nie całkowitej redukcji związków, a tym samym do zwiększenia emisji podtlenku azotu.

### Geometria i rodzaj reaktora

Emisja N<sub>2</sub>O wyrażona jako procentowy udział w doprowadzonym do oczyszczalni ładunku azotu, według różnych rodzajów oczyszczalni oraz zebranych danych różnych autorów, waha się od 0,01 do ponad 90%, w przypadku gdy próbki zostały pobrane z oczyszczalni ciągłego beztlenowego SBR z osadem czynnym, z użyciem ścieków przemysłowych, co wskazuje na wysoką korelację poszczególnych czynników [13]. W warunkach rzeczywistych przedstawiono wyniki z:

- oczyszczalni z osadem czynnym – 0,035 ÷ 0,08% emisji N<sub>2</sub>O [2, 13];  
Oczyszczalnie z użyciem osadu czynnego generują najmniejszą emisję podtlenku azotu. Mechanizm formowania się związku w tego rodzaju oczyszczalniach pozostaje jednak wciąż niezbadany. Prowadzone są badania na osadzie czynnym w warunkach laboratoryjnych, które wskazują na rolę poszczególnych czynników, jednak

wzajemna korelacja czynników w realnym wymiarze oczyszczalni jest bardzo złożona i trudna do przewidzenia;

- reaktora nitryfikacyjnego – anammox – 1,7% (nitryfikacyjny), 0,6% (anammox) emisji N<sub>2</sub>O [14];  
Przyczyną emisji podtlenku azotu jest prawdopodobnie denitryfikacja przeprowadzona przez bakterie utleniające amoniak w reaktorze nitryfikacyjnym. Bakterie biorące udział w procesie anammox nie są odpowiedzialne za emisję N<sub>2</sub>O, wobec czego należy sądzić, że obecność podtlenku azotu w reaktorze anammox była spowodowana również przez bakterie z grupy *Nitrosomonas*. Badania wykazały również bezpośredni wpływ wysokiego stężenia azotynów oraz niski poziom tlenu rozpuszczonego na wzrost emisji podtlenku azotu przy udziale bakterii *Nitrosomonas*. Wstępnie uznano, że emisja podtlenku azotu w systemie pojedynczego reaktora „nitryfikacyjny-anammox” jest niższa w porównaniu do systemu, gdzie procesy przebiegają w osobnych reaktorach [14];
- reaktora nitryfikacyjnego;  
Mechanizm emisji N<sub>2</sub>O wymaga hydroksyloaminy jako reaktanta w warunkach tlenowych. W warunkach beztlenowych za emisję odpowiada proces denitryfikacji. Nie wiadomo czy bezpośrednią przyczyną emisji jest denitryfikacja heterotroficzna, czy denitryfikacja przy udziale bakterii z grupy *Nitrosomonas*. Badania wykazały, że obecność węgla organicznego nie ma wpływu na emisję podtlenku azotu. Można wobec tego przyjąć, że główną przyczyną emisji jest denitryfikacja przy udziale *Nitrosomonas* [14];
- reaktora anammox;  
Mikroorganizmy biorące udział w procesie anammox nie są odpowiedzialne za emisję N<sub>2</sub>O. Ewentualną przyczyną emisji może być niecałkowita denitryfikacja lub denitryfikacja przy udziale bakterii z grupy *Nitrosomonas*. Bakterie obecne w reaktorze nitryfikacyjnym mogły być przetransportowane do reaktora anammox, zatem najbardziej prawdopodobny mechanizm emisji podtlenku azotu to denitryfikacja przez *Nitrosomonas* [14];
- A/O SBR;  
Zbadano emisję N<sub>2</sub>O w przypadku różnych stopni napowietrzania. Okazało się, że stopień napowietrzania ma istotny wpływ na emisję N<sub>2</sub>O w reaktorach tego rodzaju. Największe wartości emisji odnotowano podczas fazy tlenowej. Oznacza to bezpośredni wpływ spadku stężenia tlenu, wzrostu stężenia azotynów (na etapie nitryfikacji oraz denitryfikacji) oraz niski stosunek CHZT/N w procesie denitryfikacji na wielkość emisji związku N<sub>2</sub>O [8].

Podsumowując, oczyszczalnie, które generują największą emisję podtlenku azotu to reaktory SBR, operujące w warunkach beztlenowych (jednoczesny brak typowego akceptora elektronów jak azotany, tlen) przy dużych stężeniach azotynów. Wielkość emisji w reaktorach tego typu waha się również znacznie w zależności od substancji, jakiej użyjemy w charakterze donora elektronów. Jednak i w tym przypadku wartości emisji były bardzo zróżnicowane, dlatego należy zbadać, jakie konkretnie czynniki mają wpływ na wielkość emisji i jak ewentualnie należałoby nimi sterować, aby ograniczyć formowanie się N<sub>2</sub>O [8].



Emisja  $N_2O$  z pojedynczego reaktora nityfikujący-anammox jest niższa niż w systemie reaktora podwójnego. Największe emisje odnotowano w bioreaktorach i reaktorze nityfikacyjnym. Reaktor anammox generował znikomą emisję jedynie w systemie łączonym z reaktorem nityfikacyjnym [12].

### Parametry technologiczne

Kwestia czy oczyszczanie ścieków odbywa się w warunkach tlenowych, czy beztlenowych jest kluczowa w przypadku emisji podtlenku azotu, gdyż warunkują one specyfikę całego systemu oczyszczania.

**Warunki tlenowe.** W przypadku warunków tlenowych na emisję  $N_2O$  wpływa głównie spadek poziomu tlenu rozpuszczonego [13]. Formowanie związku  $N_2O$  zaobserwowano głównie w procesie denitryfikacji (przy udziale *Nitrosomonas*), w obecności  $NO_2^-$ . Emisja  $N_2O$  pojawiała się w trakcie fazy zasilania i sedymentacji, natomiast nie występowała wcale podczas fazy napowietrzania. Największe wartości emisji w warunkach tlenowych osiągnięto przy umiarkowanym i niskim stężeniu tlenu rozpuszczonego oraz obecności azotynów w okresie zasilania, gdy dopływające ścieki zawierały znaczne ilości azotu amonowego [18].

**Warunki beztlenowe.** W fazie beztlenowej  $N_2O$  nie był wykrywalny zarówno podczas niskich stężeń tlenu rozpuszczonego, jak i wysokich (gdy osad poddano napowietrzaniu). Potwierdzono formowanie się związku  $N_2O$  podczas autotroficznej i heterotroficznej denitryfikacji; jednakże autotroficzna denitryfikacja wymagała obecności większego stężenia azotynów niż heterotroficzna denitryfikacja. Stężenie podtlenku azotu powstałego w wyniku heterotroficznej denitryfikacji (warunki beztlenowe) było według Rassamee, Sattayatewa i Pagili [18] zdecydowanie mniejsze niż powstałe w autotroficznej denitryfikacji (warunki tlenowe). Wynika to z faktu, że stężenie tlenu rozpuszczonego wpływało dodatnio na wielkość emisji w procesie autotroficznej denitryfikacji, natomiast hamowało emisję podczas heterotroficznej denitryfikacji. Heterotroficzna denitryfikacja miała miejsce dopiero, gdy stężenie tlenu malało do wartości poniżej 1%. Należy podkreślić, że heterotroficzna denitryfikacja jest procesem dominującym w procesie oczyszczania ścieków. W warunkach beztlenowych istotniejszy wpływ na emisję ma stężenie azotynów. W warunkach beztlenowo/tlenowych stężenie  $N_2O$  również rosło wraz ze stężeniem azotynów i obecnością jonów  $NH_4^+$ .

Podsumowując, emisja podtlenku azotu wzrasta w warunkach niskiego stosunku ChZT/N, niskich stężeń tlenu rozpuszczonego, pH zależnego od badanego procesu, wysokiego stężenia azotynów (podczas obu procesów denitryfikacji i nityfikacji) oraz wysokiego stężenia jonów amonowych. Wszelkie zakłócenia procesów nityfikacji i denitryfikacji oraz nagłe zmiany, również przyczyniają się do wzrostu emisji  $N_2O$ . Znaczenie kluczowe stanowi stopień napowietrzania, podczas którego wzrost emisji zależy od warunków panujących w danym momencie w oczyszczalni [18].

Szybkość napowietrzania ma istotny wpływ na wielkość emisji  $N_2O$  i jest ściśle zależna od procesu oczyszczania ścieków. W przypadku SBR badania wykazały, że zwiększenie stopnia napowietrzania powoduje spadek emisji podtlenku azotu,

jednak słabsze napowietrzanie daje lepsze rezultaty w procesie usuwania azotu. Według badań Zhang i Hu [8] największe wartości emisji  $N_2O$  uzyskano podczas fazy tlenowej, niezależnie od stopnia napowietrzania, jednak mechanizm powstawania związku był różny w zależności od tempa napowietrzania.

Niecałkowita denitryfikacja, przy niskim stopniu napowietrzania, jest procesem, podczas którego następuje największa produkcja podtlenku azotu. Inaczej w przypadku niekompletnej nityfikacji, gdzie najwyższe wartości emisji  $N_2O$  odnotowano podczas wyższych stopni napowietrzania. Optymalne napowietrzanie, podczas którego odnotowano niskie wartości emisji  $N_2O$ , przy jednoczesnym efektywnym usuwaniu azotu, ustanowiono na poziomie 2,7 [ $m^3$ powietrza/ $m^3h$ ] [8]. Podczas szybkiego i wolnego napowietrzania to denitryfikacja była głównym źródłem emisji  $N_2O$ .

Napowietrzanie w średnim stopniu ustanowiło denitryfikację przy udziale bakterii z grupy *Nitrosomonas* jako główne źródło emisji  $N_2O$  w fazie tlenowej [8, 24]. Krótki wiek osadu ma dodatni wpływ na wzrost emisji podtlenku azotu w formie gazowej oraz na wzrost stężenia  $N_2O$  w fazie ciekłej. Fakt ten ma miejsce w warunkach tlenowych i beztlenowych. Zbadano, że krótki wiek osadu przyczynia się do zredukowania efektywności procesu nityfikacji, a tym samym do powstawania podtlenku azotu [17].

### Temperatura, zasolenie

Wzrost temperatury prowadzi do zaniku równowagi pomiędzy utlenianiem jonów  $NH_4^+$  i  $NO_2^-$ , co skutkuje akumulacją  $NO_2^-$  i produkcją  $N_2O$  w warunkach toksycznych. Odnotowano, że wraz ze wzrostem temperatury rośnie emisja  $N_2O$  w warunkach tlenowych, gdyż bakterie *Nitrosomonas* są organizmami mezofilnymi, ich optymalna temperatura mieści się w przedziale 20-30°C [6]. W warunkach beztlenowych nie zaobserwowano widocznego wpływu temperatury na wzrost emisji  $N_2O$ , co oznacza, że enzymy biorące udział w procesie denitryfikacji mają zbliżoną odporność na temperaturę [6].

W przypadku osadu czynnego podczas nityfikacji odnotowano wraz ze wzrostem zasolenia wzrost emisji podtlenku azotu. Dla osadu czynnego podczas denitryfikacji nie odnotowano zależności emisji z zasoleniem [1].

### Wysokie stężenie azotu amonowego

Formowanie się podtlenku azotu jest zależne od natężenia strumienia elektronów, gdyż  $N_2O$  powstaje w wyniku transportu elektronów uzyskanych z utleniania amoniaku. Jest więc prawdopodobne, że tempo reakcji utleniania  $NH_4^+$  i produkcja  $N_2O$  są zależne wprost od ilości utlenianych jonów  $NH_4^+$  przez *Nitrosomonas*. Przemiana jonów amonowych w podtlenek azotu jest obserwowana podczas niskich stężeń tlenu rozpuszczonego, krótkiego wieku osadu oraz wysokiego stężenia azotynów, zatem sam proces utleniania nie może być odpowiedzialny za całkowitą produkcję  $N_2O$  [22].

W procesie denitryfikacji wzrost bakterii *Nitrosomonas* jest stymulowany przez spadek stężenia tlenu [9, 22]. Zestawienie wyników dotychczasowych badań podano w tabl. 1

Tabl. 1. Zestawienie wyników badań [18]

Miejsce poboru próbek	Zależność emisji N <sub>2</sub> O od parametrów	Wielkość emisji [% doprowadzonego do oczyszczalni ładunku azotu]
Badania przeprowadzone na osadzie czynnym (warunki laboratoryjne)	Malejące ChZT/N Wzrost stężenia azotynów Krótki wiek osadu Zwiększenie ilości jonów amonowych Spadek stężenia tlenu	0 ÷ 16
Oczyszczalnia z osadem czynnym (warunki rzeczywiste)	Brak danych	0 ÷ 0,03
Reaktor nityfikacyjny – anammox (warunki rzeczywiste)	Spadek stężenia tlenu (faza napowietrzania) Wzrost stężenia azotynów (faza beztlenowa)	2,3
SBR (warunki laboratoryjne)	Bakterie z grupy <i>Nitrosomonas</i> utleniające jony amonowe Proces utleniania hydroksyloaminy Zmiana procesu na tlenowy Funkcja donora elektronów w procesie denityfikacji heterotroficznej	0,2 ÷ 7,1
Konwencjonalne oczyszczalnie ścieków (warunki rzeczywiste)	Stężenie azotynów Stopień napowietrzania, jednak dokładny mechanizm nie został jeszcze poznany	0,06 ÷ 25,3

## WNIOSKI

Potwierdzono zależność formowania się N<sub>2</sub>O w procesie autotroficznej i heterotroficznej denityfikacji w obecności jonów amonowych oraz azotynów. Zmiany w napowietrzaniu również wpływały dodatnio na wielkość emisji. W porównaniu do autotroficznej denityfikacji, heterotroficzna denityfikacja wymaga mniejszego stężenia azotynów do produkcji podtlenu azotu [18].

Autotroficzna nityfikacja przyczynia się do emisji N<sub>2</sub>O podczas procesu redukcji azotynów oraz utleniania hydroksyloaminy. Bakterie biorące udział w autotroficznej nityfikacji generują największą emisję N<sub>2</sub>O podczas przemiany z fazy beztlenowej w fazę tlenową w obecności jonów amonowych [1]. Nasuwa się wniosek, że w procesie nityfikacji emisja N<sub>2</sub>O nie zależy od denityfikacji przez bakterie heterotroficzne, ale zależy od utleniania jonów amonowych przez bakterie z grupy *Nitrosomonas* [15].

Według Gejlsbjerg [6] największa emisja podtlenu azotu odbywa się w warunkach tlenowych podczas jednoczesnego utleniania jonów amonowych i redukcji azotynów w osadzie czynnym. Z kolei według Noda [17] sytuacja jest całkowicie inna. Autor twierdzi, że nityfikacja w warunkach ściśle tlenowych skutkuje jedynie nieznaczną emisją podtlenu azotu. W przypadku procesu nityfikacji studiowanie czystych kultur bakterii wykazało, że heterotroficzna nityfikacja emituje więcej związku N<sub>2</sub>O niż autotroficzna nityfikacja [13].

Niestety precyzyjny mechanizm emisji podtlenu azotu, wielkość i jednoznaczna odpowiedź na pytanie, który dokładnie proces przyczynia się do uwolnienia największych ilości gazu do atmosfery, pozostają wciąż nieznane. Badania potwierdzają wpływ licznych czynników na wzrost/spadek emisji, jednak samodzielny parametr bezpośrednio odpowiedzialny za emisję w każdych warunkach nie został określony.

Przeprowadzone badania nie dały jednoznacznych rezultatów. Wiemy jednak na pewno, że poszczególne parametry mają silniejszy wpływ na emisję N<sub>2</sub>O i wobec tego faktu, o ile to możliwe, należy minimalizować ich wpływ. Dodatkowo pa-

nuje zgodna opinia, że zdecydowany wzrost emisji podtlenu azotu został odnotowany w każdym przypadku zakłócenia procesu nityfikacji i denityfikacji [18]. W przypadku, gdy któryś z tych procesów nie został w pełni zakończony, obserwowano natychmiastowy wzrost emisji N<sub>2</sub>O. Wobec tego faktu, pierwszym krokiem do minimalizacji emisji podtlenu azotu powinno być koordynowanie procesów zachodzących w oczyszczalniach tak, aby proces nityfikacji i denityfikacji był zakończony kompletnie.

## LITERATURA

- Ahn J., Pagilla K., Chandran K.: Spatial and Temporal Variability in Atmospheric Nitrous Oxide Generation and Emission from Full-Scale Biological Nitrogen Removal and Non-BNR Processes. *Water Environ Res.* 82 (12), 2010, 2362-2372.
- Alinsafi A.: Nitrite effect on nitrous oxide emission from denitrifying activated sludge. *Process Biochemistry* 43 (6), 2008, 583-689.
- Anderson, I. C., Poth M., Homstead J., Burdige D.: Comparison of nitric oxide and nitrous oxide production by the autotrophic nitrifier *Nitrosomonas europaea* and the heterotrophic nitrifier *Alcaligenes faecalis*. *Applied and Environmental Microbiology* 59 (11), 1993, 3525-3533.
- Chandran K.: Characterization of Nitrogen Greenhouse Gas Emissions from Wastewater Treatment BNR Operations. *Field Protocol with Quality Assurance Plan*, 2009.
- Garrido J. M., Moreno J., Mendez-Pampin R., Lema J. M.: Nitrous oxide production under toxic conditions in a denitrifying anoxic filter. *Water Research* 32 (8), 1998, 2550-2552.
- Gejlsbjerg B., Frette L., Westermann P.: Dynamics of N<sub>2</sub>O Production from Activated Sludge. *Water Research*, 1998.
- Hanaki K., Hong Z., Matsuo T.: Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater. *Water Science and Technology* 26 (5-6), 1992, 1027-1036.
- Hu Z., Zhang J.: Identifying Sources of Nitrous Oxide Emission in Anoxic/Aerobic Sequencing Batch Reactors (A/O SBRs) Acclimated in different Aeration Rates. *Enzyme Microb Technol.* 10;49 (2), 2011, 237-245.

9. Hynes R. K., Knowles R.: Production of nitrous oxide by *Nitrosomonas europaea*: effects of acetylene, pH, and oxygen. *Canadian Journal of Microbiology* 30 (11), 1984, 1397-1404.
10. IPCC Climate Change: Synthesis Report. Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva, Switzerland 2007.
11. Itokawa H., Hanaki K., Matsuo T.: Nitrous oxide production in high-loading biological nitrogen removal process under low CHZT/N ratio condition. *Water Research* 35(3), 2001, 657-664.
12. Kampschreur M. J., Tan N. C.: Effects of Dynamic Process Conditions on Nitrogen Oxides Emission from Nitrifying Culture. *Environ Sci. Technol.* 15;42 (2), 2008, 429-435.
13. Kampschreur M. J., Temmink H., Kleerebezem R., Jetten M. S. M., van Loosdrecht M. C. M.: Nitrous oxide emission during wastewater treatment. *Water Res.*, 43, 2009, 4093-4103.
14. Kampschreur M., Wouter R. L.: Dynamics of nitric oxide and nitrous oxide emission during full-scale reject water treatment. *Water Res.*, 2007.
15. Kim S., Miyahara M., Fushinobu S.: Nitrous oxide emission from nitrifying activated sludge dependent on denitrification by ammonia-oxidizing bacteria. *Bioresour Technol* 101 (11) 6, 2010.
16. Konneke M., Bernhard A. E., Walker C.: Isolation of an autotrophic ammonia-oxidizing marine archaeon. *Nature* 437 (97058), 2005, 543-546.
17. Noda N., Kaneko N.: Effects of SRT and DO on N<sub>2</sub>O reductase activity in an anoxic/oxic activated sludge system. *Water Sci. Technol.* 48 (11-12), 2003, 363-370.
18. Rassamee V., Sattayatewa C., Pagila K.: Effect of Oxidic and Anoxic Conditions on Nitrous Oxide Emission from Nitrification and Denitrification Processes. *Biotechnol Bioeng*, 2011, 2036-2045.
19. Schneider Y., Beier M.: Nitrous Oxide Emission from Wastewater Treatment Plants – Improving the Quality of Measuring Data. *Proceedings of the Leading – Edge Conference on Water and Wastewater Technology, International Water Association*, 2010.
20. Schulthess R. V., Kuehni M., Gujer W.: Release of nitric and nitrous oxides from denitrifying activated sludge. *Water Research* 29 (1), 1995, 215-226.
21. Sumer E., Weiske A., Benckiser, G.; Ottow, J.C.G.: Influence of environmental conditions on the amount of N<sub>2</sub>O released from activated sludge in a domestic waste water treatment plant. *Experientia* 51 (4), 1995, 419-422.
22. Suzuki J., Tsuji K., Fujita M.: Factors Controlling Nitrification Potential and Nitrous Oxide Production in Wastewater Treatment. *WA-ASPIRE Regional Conference and Exhibition*, 2011.
23. Thoern M., Soerensson F.: Variation of nitrous oxide formation in the denitrification basin in a wastewater treatment plant with nitrogen removal. *Water Research* 30 (6), 1996, 1543-1547.
24. Wrage N., Velthof G.: Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biology and Biochemistry* 33, 2001, 1723-1732.
25. Zheng H., Hanaki K., Matsuo T.: Production of nitrous oxide gas during nitrification of wastewater. *Water Science and Technology* 30 (6), 1994, 133-141.
26. <http://www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/Environmental/Air/ese/ese.htm>

#### OD REDAKCJI:

Wyjaśnienie skrótów i pojęć:

- ChZT – chemiczne zapotrzebowanie na tlen, miara zanieczyszczeń w wodzie i ściekach (ilość tlenu potrzebnego pobranego z utleniaczy potrzebne do utlenienia związków organicznych i wybranych nieorganicznych,
- N<sub>2</sub>O – podtlenek azotu,
- Tg – teragram 10<sup>12</sup> grama, równoważnik miliona ton,
- pH – miara aktywności jonu wodorowego; pH = 7 odpowiada stanowi neutralnemu; wartości niższe odpowiadają charakterowi kwasowemu, wyższe – zasadowemu,
- Nitrosomonas* – rodzaj bakterii tlenowych uczestniczących w procesach nitrifikacji.