

王淑莹, 委燕, 马斌, 等. 控制污水生物处理过程中 N_2O 的释放[J]. 环境科学与技术 2014, 37(7): 78-84. Wang Shuying, Wei Yan, Ma Bin, et al. Control of nitrous oxide emissions in biological wastewater treatment process[J]. Environmental Science & Technology 2014, 37(7): 78-84.

控制污水生物处理过程中 N_2O 的释放

王淑莹, 委燕, 马斌, 刘牡, 彭永臻

(北京工业大学北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室,
北京市污水脱氮除磷处理与过程控制工程技术研究中心, 北京 100124)

摘 要 :文章通过对国内外污水生物脱氮过程中氧化亚氮(N_2O)产生途径最新研究成果的总结,着重讨论了污水生物处理过程中 N_2O 释放的控制措施。在硝化过程中 N_2O 由氨氧化菌(AOB)的中间产物羟胺(NH_2OH)和硝酰基(NOH)的分解以及 AOB 还原亚硝酸盐的过程产生,反硝化过程中 N_2O 还原酶(N_2OR)的活性受到抑制,使得 N_2O 不能被及时被还原而导致 N_2O 积累。基于上述 N_2O 产生途径提出了控制 N_2O 释放量的控制措施:控制曝气量避免好氧硝化过程中 DO 浓度过低和缺氧反硝化过程中存在 DO,通过延长污泥龄、增大内回流比和分段进水等措施控制硝化和反硝化过程中的亚硝酸盐浓度,缩短初沉池停留时间或投加外碳源,并选取甲醇或乙醇等易降解有机物作为碳源。今后可通过深入研究 N_2O 产生机理和优化污水处理厂 N_2O 释放量的准确检测,充分认识污水处理厂中 N_2O 的产生环节,进一步指导污水厂 N_2O 的释放控制。

关键词 :污水处理; 氧化亚氮; 产生途径; 释放控制

中图分类号:X703 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2014.07.015 文章编号:1003-6504(2014)07-0078-07

Control of Nitrous Oxide Emissions in Biological Wastewater Treatment Process

WANG Shuying, WEI Yan, MA Bin, LIU Mu, PENG Yongzhen

(Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Remediation Engineering, Engineering Research Centre of Beijing for Nitrogen and Phosphorus Removal and Process Control, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract :Methods of controlling nitrous oxide (N_2O) emission from wastewater treatment were proposed, which was based on recent study about N_2O production pathways. Decomposition of the intermediate hydroxylamine (NH_2OH) and nitrosyl radical (NOH) by ammonia oxidizing bacteria (AOB) were the main N_2O production pathway during nitrification process. Inhibition of N_2O reductase (N_2OR) activity could result in N_2O accumulation in the denitrification process. Based on which the methods of controlling N_2O emission were proposed such as avoiding low DO in aerobic nitrification stage and presence of oxygen in anoxic denitrification stage, controlling nitrite concentration during aerobic stage and anoxic stage by using long sludge age, increasing internal recycle rates and employing step-feed process, reducing primary settling time or adding external organic carbon in denitrification process and using methanol or ethanol as carbon source. Further research can focus on the mechanism of N_2O production and optimization of N_2O measurement, so as to fully understand N_2O pathways and provide better guidance for controlling N_2O emission.

Key words :wastewater treatment; nitrous oxide; production pathway; emission control

氧化亚氮(N_2O)是《京都议定书》规定的 6 种温室气体(CO_2 、 CH_4 、 N_2O 、HFCs、PFCs、SF₆)之一,其化学性质稳定,在大气中存留时间长,全球增温潜势是 CO_2 的 190~270 倍,同时还会破坏臭氧层。自 1750 年至 2000 年,大气层中 N_2O 的浓度增长了 17%,由 270×10^{-9} 左右上升

到 310×10^{-9} ^[1],且目前正以每年 0.31% 的速度增长^[2-3]。

污水生物脱氮过程是 N_2O 的一个重要人为源。为了控制水体富营养化,近年来污水处理厂不断升级改造以使其具备生物脱氮功能,同时这也造成 N_2O 排放量逐年增加。以 CO_2 排放当量计,2003~2009 年间我

《环境科学与技术》编辑部 (网址)http://fjks.chinajournal.net.cn (电话)027-87643502 (电子信箱)hjkxyjs@126.com

收稿日期:2013-09-30;修回:2014-02-15

基金项目:国家自然科学基金(21177005)

作者简介:王淑莹(1953-),女,教授,博士生导师,主要从事污水生物处理与资源化。(电话)010-67392627(电子信箱)wsy@bjut.edu.cn。

国生活污水处理过程中排放的 N₂O 占主要污水处理部门温室气体总排放的 50%以上,是主要温室气体排放源(N₂O 的温室气体效应通常以 CO₂ 排放当量来衡量,即将 N₂O 排放折算为 CO₂ 当量排放)^[4]。据估算,2005–2020 年间污水处理厂 N₂O 排放量占全球 N₂O 释放量的比例将上升 13%^[5]。

污水处理厂工艺特征、水质条件、运行参数和环境条件等都会影响生物脱氮过程中 N₂O 的产生和释放^[2]。污水处理厂中 N₂O 的释放量占总氮负荷的百分比(N₂O 的释放因子)在 1%~25%之间变化(表 1),约

95%的 N₂O 释放于生物脱氮的好氧处理单元。1%的 N₂O 释放因子将会使得污水处理厂的增温潜势增长量约 30%^[6]。因此,降低污水处理厂中 N₂O 释放对我国温室气体减排具有重要意义。我国近年来发表的污水 N₂O 产生与释放的综述大都集中在 N₂O 产生机制和影响因素,而关于污水处理厂 N₂O 释放量控制方法与措施的总结分析相对较少。本文将从污水处理过程 N₂O 释放量控制的角度,来分析其产生途径,并提出相对应的 N₂O 释放量控制措施,为污水处理厂 N₂O 减排提供参考。

表 1 实际污水处理厂中 N₂O 的释放情况
Table 1 N₂O emission from full-scale wastewater treatment plants

污水处理工艺	N ₂ O 释放因子	N ₂ O 监测频率	释放特征	参考文献
活性污泥法(二级处理)	0.035%~0.05%	15 周内每周随机取样,人口当量=11 000	N ₂ O 主要释放于好氧区	Czepiel et al.(1995) ^[7]
活性污泥法	0.001%	一年内,间隔 2 周随机取样,人口当量=60 000	N ₂ O 释放量随 NO ₂ ⁻ 和 NO ₃ ⁻ 浓度的增大而升高	Sümer et al.(1995) ^[8]
活性污泥法(25 座)	0~14.6%	各污水厂取样	N ₂ O 释放量都随氮负荷的增加而增加	Wicht et al.(1995) ^[9]
缺氧-好氧交替活性污泥法	0.001%~0.04%	随机取样	N ₂ O 释放量取决于 COD:N	Benckiser et al.(1996) ^[10]
活性污泥法	0.02%	一年半内,间隔 1~2 周随机取样,人口当量=60 000	—	Sommer et al.(1998) ^[11]
间歇式活性污泥法	0.01%~0.08%	在 4 个曝气周期(2 h)在线监测	缩短曝气时间时, N ₂ O 成比例下降	Kimochi et al. (1998) ^[12]
短程-厌氧氨氧化工艺	4.00%	4 d 内在线监测	N ₂ O 释放量在好氧区随 DO 升高而升高,在缺氧区随 NO ₂ ⁻ 升高而升高	Kampschreur et al. (2008) ^[13]
生物脱氮(7 座)	0.6%~25%	随机取样	N ₂ O 释放量与 NO ₂ ⁻ 积累相关	Foley et al. (2010) ^[14]
完全混合式、推流式和膜生物反应器(4 座)	0~0.3%	在线监测	NH ₄ ⁺ 和 DO 影响 N ₂ O 释放	Foley et al. (2011) ^[15]
短程-厌氧氨氧化 SBR	0.4%~0.6%	在线监测	N ₂ O 释放量略高于传统生物脱氮工艺	Joss et al.(2009) ^[16]
生物脱氮(12 座)	0.003%~2.59%	在线监测	N ₂ O 主要释放于好氧区	Ahn et al.(2010) ^[17]
4 段式短程厌氧氨氧化工艺	5.1%~6.6%	在线监测	N ₂ O 释放主要集中在短程硝化段	Desloover et al.(2011) ^[18]
硝化推流式活性污泥法	0.036%	反应器共 8 个反应区,气相中每区一周,液相中每区 24 h,均连续在线监测	N ₂ O 释放与进水氨氮负荷相关	Amina Aboobakar et al. (2013) ^[19]

1 污水生物脱氮过程中 N₂O 的产生途径

污水处理厂采用的生物脱氮技术是在不同微生物的作用下,首先经过硝化作用将氨氮氧化为硝态氮,再经反硝化作用以终产物氮气形式溢出。其中硝化作用首先由氨氧化菌(ammonia oxidizing bacteria, AOB)或氨氧化古菌(ammonia oxidizing archaea, AOA)将氨氮氧化为亚硝酸盐,然后由亚硝酸盐氧化菌(nitrite oxidizing bacteria, NOB)将亚硝酸盐氧化为硝酸盐;反硝化作用由异养反硝化菌分步将硝酸盐还原为氮气。此外,近年来发现氨氮可由厌氧氨氧化菌(anearobic ammonium oxidizing bacteria, Anammox)以亚硝酸盐作为电子受体氧化为氮气^[20]。

N₂O 是公认的反硝化过程中间产物,但同时也是

硝化过程副产物。好氧阶段 N₂O 的产生主要来源于 AOB 的硝化作用和反硝化作用,而 NOB 作用过程中未涉及 N₂O 产生^[21–24]。缺氧阶段 N₂O 的产生主要来源于异养反硝化菌的反硝化作用。反硝化过程除常见异养菌作用外,脱氮副球菌(*P. denitrificans*)将硝酸盐还原为氨氮的过程中也有 N₂O 产生^[25]。此外最新研究表明 AOA 的氨氧化过程也会产生 N₂O,且被认为是海洋 N₂O 产生的主要来源^[26],但污水处理厂中的 AOA 对污水处理过程中 N₂O 的产生与释放的贡献仍不清楚。厌氧氨氧化菌代谢途径中无 N₂O 产生^[20],因此 Anammox 菌对污水处理厂中 N₂O 的产生影响不大。基于上述分析,本文对污水处理过程 N₂O 的产生途径讨论主要围绕 AOB 和异养反硝化菌来展开, N₂O 具体产生途径如图 1。

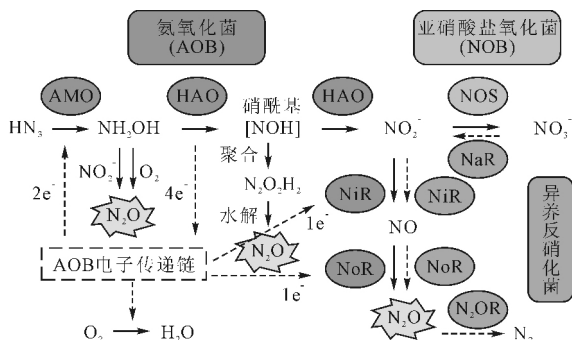


图1 氨氧化菌和异养反硝化菌产生 N_2O 的代谢途径^[22]
Fig.1 Nitrous oxide metabolic pathways of ammonia oxidizing bacteria and heterotrophic denitrifying bacteria^[22]

1.1 AOB 产生 N_2O 的代谢途径

1.1.1 AOB 的硝化作用

AOB 硝化过程中的中间产物羟胺(NH_2OH)和硝酰基(NOH)可以产生 N_2O (图 1)。Suzuki 等^[27]研究表明氨氧化过程中, AOB 的真正基质是 NH_3 , 而不是 NH_4^+ 。 NH_3 被 AOB 氧化为亚硝酸盐需要以下两步: (1) NH_3 在氨单加氧酶(AMO)的催化作用下产生 NH_2OH , 该过程需要一对电子; (2) NH_2OH 再在细胞周质中羟胺氧化还原酶(HAO)的作用下先被氧化为 NOH , 再被氧化为亚硝酸盐, 并产生两对电子^[28], 其中一对电子供给 NH_3 的第一步氧化, 另外一对电子被化能自养菌 AOB 用来产能。在上述过程中, NH_2OH 的不完全氧化会导致 N_2O 的产生(图 1)。同时研究得出: 以亚硝酸盐或氧作为氧化剂时, NH_2OH 可被氧化产生 N_2O ^[5, 29]。Law 等^[21]得出 N_2O 的产生速率与氨氮氧化速率呈指数关系, 这种指数关系可以由 NH_2OH 产生 N_2O 的代谢模型表征。同时, 高氨氮低亚硝酸盐氮, 以及氨氧化速率较高的条件, 均利于 NH_2OH 氧化产生 N_2O ^[24]。

1.1.2 AOB 的反硝化作用

AOB 含有亚硝酸盐还原酶(nitrite reductase, NiR)和 NO 还原酶(nitric oxide reductase, NoR), 此 NoR 在有氧条件下不会受到抑制^[30], 因此 AOB 能将亚硝酸盐还原为 NO 和 N_2O (图 1)。此外, AOB 中却没有发现 N_2O 还原酶(nitrous oxide reductase, N_2OR)的存在, 因此 AOB 的反硝化终产物不是氮气而是 N_2O ^[31]。在 AOB 的反硝化过程中, 游离氨(NH_3)、氢气(H_2)和 N_2O_4 以及丙酮酸作为电子供体, 将亚硝酸盐还原产生 N_2O ^[5, 29], 且该反硝化过程是好氧硝化阶段 N_2O 的主要来源^[22, 24]。

1.2 异养反硝化菌产生 N_2O 的代谢途径

反硝化过程是以有机物作为电子供体, 在不同氮氧化物还原酶的催化作用下完成硝酸盐氮变为 N_2 的过程, 参与催化的酶有硝酸盐还原酶(nitrate

reductase, NaR), 亚硝酸盐还原酶(NiR), NO 还原酶(NoR)和 N_2O 还原酶(N_2OR)。污水生物脱氮实际运行过程中一些因素会抑制 N_2O 还原酶(N_2OR)的活性, 致使 N_2O 在反硝化过程中发生暂时的积累, 如缺氧环境中存在 DO、低 pH、高亚硝酸盐氮浓度、低 C/N 等因素^[32-35]。此外, 反硝化系统中如果存在缺少 N_2O 还原酶(N_2OR)的反硝化菌群, 如荧光假单胞菌(*Pseudomonas Fluorescens*)反硝化终产物仅为 N_2O ^[36]。在反硝化过程中一般仅发生 N_2O 的积累, 并不会产生 N_2O 大量的释放, 还原过程中产生的 N_2O 随混合液进入好氧段, 经曝气吹脱而被释放至大气中。

2 污水物脱氮过程中 N_2O 释放控制措施

污水处理过程中运行条件的变化会引起硝化菌和反硝化菌的生存环境变化, 进而影响污水处理厂中 N_2O 的产生和释放。导致污水处理过程中 N_2O 排放增加的主要运行参数情况包括: (1)好氧阶段低 DO 和缺氧阶段 DO 的存在; (2)硝化和反硝化过程中的高亚硝酸盐浓度; (3)反硝化过程的碳源不足。因此, 通过优化污水处理厂的运行条件, 如控制 DO 浓度、避免亚硝酸盐的积累与保证反硝化过程中碳源充足等(图 2), 可控制污水处理厂 N_2O 的释放。

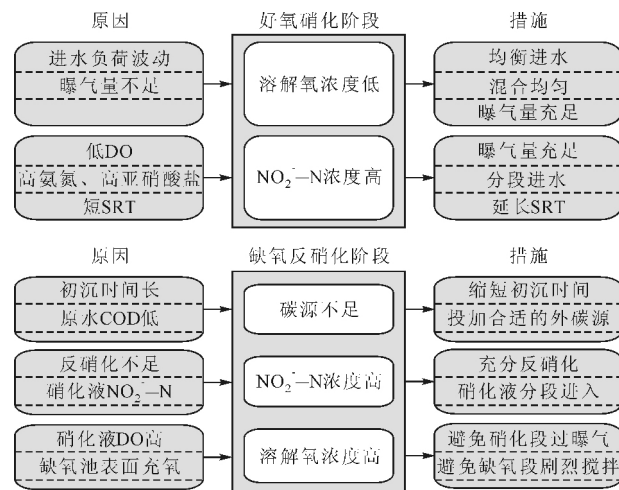


图2 城市污水处理厂好氧阶段和缺氧阶段 N_2O 的产生原因与控制措施
Fig.2 The causes and control measures of N_2O production during aerobic phase and anoxic phase of municipal wastewater treatment

2.1 控制 DO 浓度

2.1.1 避免好氧阶段 DO 浓度过低

DO 浓度是影响硝化过程中 N_2O 产生的重要运行参数, 低 DO 会导致 N_2O 释放量增加。在低 DO 条件下($<1.5 \text{ mg/L}$), 氧受限会导致 AOB 利用亚硝酸盐作为电子受体将其反硝化产生终产物 N_2O ^[30](图 1)。同时低 DO 易于实现短程硝化, 造成亚硝酸盐积累,

可为上述 AOB 反硝化提供电子受体,利于 N_2O 的产生。Kim 等^[37]研究表明通过低 DO 实现同步硝化(simultaneous nitrification and denitrification, SND)系统的 N_2O 释放量(占进水总氮 6.1%)是传统硝化反硝化过程总释放量(占进水总氮 1.3%)的近 5 倍多。Goreau 等^[38]得出 DO 浓度低于 1 mg/L 时, N_2O 产量占相应的进水氮负荷的 10%。Tallec 等^[39]得出硝化过程中 DO 维持在 1 mg/L 左右时, N_2O 平均释放量最大 7.1 $\mu\text{g N-N}_2\text{O}/(\text{gSS}\cdot\text{h}\cdot\text{L})$ 。Kampschreur 等^[13]对实际硝化反应器中 N_2O 的释放进行短期检测发现,在满足硝化过程需氧量的基础上,通过减少曝气量可降低吹脱造成的 N_2O 释放量。同时,结合进水氨氮负荷调整曝气量,将反应器内 DO 维持在设定范围,避免低 DO 出现,进而减少 N_2O 释放^[19]。为了避免曝气量不足和进水负荷波动导致的好氧区溶解氧浓度过低,可在保证曝气量充足的条件下,通过均衡进水和保证好氧区混合均匀来保证溶解氧浓度合适,控制好氧硝化过程中 N_2O 的产生。

2.1.2 避免缺氧阶段存在 DO

DO 浓度除影响好氧硝化段 N_2O 产生外,还会影响缺氧阶段 N_2O 的产生。缺氧阶段 DO 存在时,一方面因氧气分子竞争电子的能力强,造成氧气替代 NO_3^- 作为电子受体,致使反硝化不彻底, N_2O 产量增加;另一方面氧还会抑制反硝化过程中的 4 种主要氮氧化物还原酶(NaR 、 NiR 、 NoR 和 N_2OR)的合成和活性,尤其会影响 N_2O 还原酶(N_2OR)的合成,致使其合成明显滞后于亚硝酸盐还原酶(NiR),即亚硝酸盐还原正常进行时, N_2O 却不能被及时还原,造成反硝化过程 N_2O 的积累^[40]。在连续流反应器中,可通过避免好氧阶段过曝气来降低硝化液回流中的 DO 浓度,或通过控制缺氧区搅拌程度来降低表面富氧作用,尽可能避免缺氧区氧存在,从而减少反硝化过程中 N_2O 的产生。

2.2 避免反应器中亚硝酸盐浓度过高

2.2.1 高亚硝酸盐浓度导致 N_2O 产生量增加

高浓度亚硝酸盐在硝化过程和反硝化过程中都会引起 N_2O 的释放^[13, 22, 24, 41]。硝化过程中,高浓度亚硝酸盐会促进 AOB 发生速率较慢的反硝化作用,导致 NO 和 N_2O 的积累^[13]。Kampschreur 等^[42]发现在好氧条件下,脉冲式投加亚硝酸盐使 AOB 产生的 N_2O 增加。张静蓉等^[43]发现初始亚硝酸盐氮浓度大于 60 mg/L 时, N_2O 的产生量可达 7.37 mg/L。

反硝化过程中,高浓度亚硝酸盐会对 $N_2\text{OR}$ 活性产生抑制,导致反硝化中间产物 N_2O 出现积累。以亚硝酸盐作为电子受体的反硝化过程中 N_2O 产量是以硝酸盐作为电子受体时的 1.5 倍^[2]。反硝化除磷过程

中,当添加亚硝酸盐取代硝酸盐作为电子受体时, N_2O 产率提高 5 倍^[44]。对于反硝化过程中高浓度亚硝酸盐抑制 $N_2\text{OR}$ 合成与活性的解释并未达成一致, Schulthess 等^[45]认为反硝化过程中 N_2O 的产生是由 NO 抑制 $N_2\text{OR}$ 引起的。Zhou 等^[34]认为在反硝化除磷系统中,真正抑制 $N_2\text{OR}$ 的基质是游离亚硝酸(FNA),且当 FNA 浓度为 0.000 7~0.001 mg/L 时, $N_2\text{OR}$ 的活性会被抑制 50%。

2.2.2 控制亚硝酸盐浓度减少 N_2O 产生

NOB 的世代周期比 AOB 的长,因此可通过控制系统污泥龄(sludge retention time, SRT)大于 AOB 的最小世代周期(8 h),同时小于 NOB 的最小世代周期(10 h),可在有效滞留 AOB 的同时将 NOB 逐渐从系统中淘洗掉。荷兰 Delft 理工大学开发的 SHARON 工艺就是利用上述原理实现短程硝化反硝化^[46]。若能控制系统污泥龄为长 SRT(约为 20 d),则利于比增长速率低(0.801 d^{-1})的 NOB 的生长,可降低系统中亚硝酸盐浓度,最终达到降低系统 N_2O 产量的目的^[47]。避免低 pH 可减少 N_2O 的释放,因为降低 pH 会导致 FNA 增加,进而抑制 N_2O 还原酶活性,造成 N_2O 释放量增加^[48]。

低 DO 或高氨氮容易造成亚硝酸盐的积累,进而导致 N_2O 释放量增加。保证曝气充足、增大反应器的容积和均衡进水流量可以缓解氨氮或者有机物负荷变化,减少反应器中亚硝酸盐积累。提高内回流比可通过稀释作用降低系统中氨氮和亚硝酸盐浓度^[49]。此外,分段进水也可以降低反应器中的氨氮浓度和亚硝酸盐浓度,使得 N_2O 的产生量降低 50%^[2]。

2.3 控制反硝化过程中碳源的投加量及其类型

N_2O 是反硝化过程的中间产物,且碳源是反硝化过程必需的电子供体,因此碳源的供应情况会影响 N_2O 的产生与释放。以下部分将从碳源数量和碳源种类两个方面分析反硝化过程中 N_2O 的释放控制。

2.3.1 控制反硝化碳源投加量减少 N_2O 产量

充足的有机碳源是反硝化能进行彻底的关键因素之一,碳源不足则会导致反硝化不完全引起 N_2O 积累。尚会来等^[50]得出 C/N 严重不足($\text{C/N}<2.4$)时, N_2O 产量很低,可将其归于反硝化过程可利用碳源匮乏,导致反硝化反应基本停止;C/N 相对不足(3.5 左右)时, N_2O 产量增高。以硝酸盐作为电子受体时,碳源相对缺乏易导致反硝化过程亚硝酸盐积累,抑制 N_2O 还原酶活性,进而导致反硝化过程 N_2O 产生量增加。Itokawa 等^[51]对试验室规模的间歇曝气生物脱氮系统研究时发现,当 C/N 低于 3.5 时,20%~30%的进水总氮被转化 N_2O 。Schalk-Ottes 等^[52]运用纯培养产碱杆

菌属肠球菌发现,碳源不足会使得 N_2O 的产量增加 32%~64%,氮气产量显著下降。Wang 等^[44]发现在反硝化 C/N 相同的条件下,利用内碳源比外碳源产生的 N_2O 多。污水处理系统中,保证碳源充足可减少各种氮氧化物还原酶对电子的竞争,从而降低 N_2O 产量^[53]。针对我国化粪池的普遍设置导致城市污水中有有机碳源普遍不足的情况,可通过降低初沉池水力停留时间提高反硝化阶段可利用的有机物量,或投加外碳源,如甲醇、乙醇、乙酸钠、乙酸以及污泥发酵液等,来保证反硝化充分,从而控制缺氧反硝化阶段 N_2O 的产生。

2.3.2 选用合适的有机物作外反硝化碳源可减少 N_2O 产量

研究表明碳源种类会影响反硝化过程中 N_2O 的产生,因此选用合适的外碳源对于降低反硝化过程中的 N_2O 产生量有重要影响。反硝化生物脱氮可利用的碳源可分为:(1)易生物降解有机物(如葡萄糖和甲醇等);(2)细胞物质,主要来源于活性污泥的自溶;(3)难生物降解有机物(如淀粉和蛋白质)。Hu 等^[33]以葡萄糖、乙酸钠和可溶性淀粉作代表上述 3 种类型碳源研究其对缺氧-好氧运行 SBR 反应器中 N_2O 产生的影响发现,相应的 N_2O 产率分别为:5.3%、8.8%和 2.8%,即乙酸钠作为碳源时 N_2O 的释放量最大。Wang 等^[54]研究反硝化除磷系统中 N_2O 释放得出,用丙酸或丙酸加乙酸替代乙酸作为碳源时, N_2O 的产量分别增加到原来的 1.72 和 0.77 倍。Adouani 等^[55]考察乙酸、乙醇、乙酸加乙醇和 2 种长链碳的混合物对生物反硝化过程 N_2O 的产生发现,乙酸和乙醇分别导致该过程中 N_2O 产量的最高值和最低值。Park 等^[56]将甲醇作为碳源过量投加反硝化系统中, N_2O 产量由占进水氮负荷的 4.5%降到 0.2%。且在 C/N<1.5 的条件下,投加乙酸和酵母提取物作为碳源会导致 N_2O 的释放量增加;然而投加乙醇和甲醇则没有显著影响。综上,以甲醇或乙醇等易降解有机物作为碳源利于反硝化过程中 N_2O 产生量的控制。

3 总结

尽管 N_2O 占全球温室气体的比例相对较低,但 N_2O 的升温潜势很高,因此控制污水处理厂中 N_2O 的释放不容忽视。污水生物脱氮过程中引起 N_2O 产生的途径包括好氧阶段 AOB 的硝化作用和反硝化作用;缺氧阶段异养反硝化菌作用。基于对污水脱氮过程中 N_2O 产生途径的分析,提出了污水生物脱氮过程中 N_2O 控制措施,如控制溶解氧浓度、控制亚硝酸盐浓度、保证反硝化碳源量充足以及选择合适的外碳源种

类等。今后可进一步研究污水处理过程中 N_2O 的产生环节与微生物作用机制,完善污水处理厂中 N_2O 产量的检测方法,进而指导污水处理过程中 N_2O 的释放量控制。

[参考文献]

- [1] IPCC. Climate Change 2007 :Synthesis Report[R]. Contribution of Working Groups , and to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (eds C W Team , R K Pachauri , A Reisinger)[R]. Geneva , Switzerland :IPCC.
- [2] Yang Q , Liu X H , Peng C Y , et al. N_2O production during nitrogen removal via nitrite from domestic wastewater : main sources and control method[J]. Environmental Science and Technology , 2009 , 43(24) : 9400-9406.
- [3] 王金鹤,张建. 城镇污水处理厂 SBR 工艺中 N_2O 的释放通量研究[J]. 山东建筑大学学报, 2012(1) : 43-46, 54. Wang Jinhe , Zhang Jian. Nitrous oxide emissions from SBR wastewater treatment systems[J]. Journal of Shandong Jianzhu University , 2012(1) : 43-46, 54.(in Chinese)
- [4] 周兴,郑有飞,吴荣军,等. 2003-2009 年中国污水处理部门温室气体排放研究[J]. 气候变化研究进展, 2012 , 8(2) : 131-136. Zhou Xing , Zheng Youfei , Wu Rongjun , et al. Greenhouse gas emissions from wastewater treatment in China during 2003-2009[J]. Advances in Climate Change Research , 2012 , 8(2) : 131-136.(in Chinese)
- [5] Law Y , Ye L , Pan Y , et al. Nitrous oxide emissions from wastewater treatment processes[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences , 2012 , 367 (1593) : 1265-1277.
- [6] De Haas D , Hartley K. Greenhouse Gas Emission from BNR Plants : do We Have the Right Focus Proceedings of EPA workshop : Sewage Management : Risk Assessment and Triple Bottom Line , 5-7 April 2004 , Cairns , Australia[C].
- [7] Czepiel P , Crill P , Harriss R. Nitrous oxide emissions from municipal wastewater treatment [J]. Environ Sci Technol , 1995 , 29(9) : 2352-2356.
- [8] Sümer E , Weiske A , Benckiser G , et al. Influence of environmental conditions on the amount of N_2O released from activated sludge in a domestic wastewater treatment plant[J]. 1995.
- [9] Wicht H , Beier M. N_2O emission aus nitrifizierenden und denitrifizierenden klananlagen[J]. Korrespondenz Abwasser , 1995 , 42(3) : 404-413.
- [10] Benckiser G , Eilts R , Linn A , et al. N_2O emissions from different cropping systems and from aerated , nitrifying and denitrifying tanks of a municipal wastewater treatment plant [J]. Biology and Fertility of Soils , 1996 , 23(3) : 257-265.
- [11] Sommer J , Ciplak G , Linn A , et al. Quantification of

- emitted and retained N_2O in a municipal wastewater treatment plant with activated sludge and nitrifying – denitrifying units[J]. *Agribiological Research-Zeitschrift Fur Agrarbiologie Agrikulturchemie Okologie*, 1998, 51 (1) : 59–73.
- [12] Kimochi Y, Inamori Y, Mizuochi M, et al. Nitrogen removal and N_2O emission in a full-scale domestic wastewater treatment plant with intermittent aeration[J]. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 1998, 86(2) :202–206.
- [13] Kampschreur M J, van der Star W R L, Wielders H A, et al. Dynamics of nitric oxide and nitrous oxide emission during full-scale reject water treatment[J]. *Water Research*, 2008, 42 (3) :812–826.
- [14] Foley J, de Haas D, Yuan Z, et al. Nitrous oxide generation in full-scale biological nutrient removal wastewater treatment plants[J]. *Water Research*, 2010, 44 (3) :831–844.
- [15] Foley J, Yuan Z, Keller J, et al. N_2O and CH_4 emission from wastewater collection and treatment systems[J]. *Global Water Research Coalition*, 2011.
- [16] Joss A, Salzgeber D, Eugster J, et al. Full-scale nitrogen removal from digester liquid with partial nitrification and ANAMMOX in one SBR[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(14) :5301–5306.
- [17] Ahn J H, Kim S, Park H, et al. N_2O Emissions from activated sludge processes, 2008–2009 : results of a national monitoring survey in the United States[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(12) :4505–4511.
- [18] Desloover J, De Clippeleir H, Boeckx P, et al. Floc-based sequential partial nitrification and ANAMMOX at full scale with contrasting N_2O emissions[J]. *Water Research*, 2011, 45 (9) :2811–2821.
- [19] Aboobakar A, Cartmell E, Stephenson T, et al. Nitrous oxide emissions and dissolved oxygen profiling in a full-scale nitrifying activated sludge treatment plant[J]. *Water Research*, 2013, 47(2) :524–534.
- [20] Kartal B, Kuypers M M M, Lavik G, et al. ANAMMOX bacteria disguised as denitrifiers :nitrate reduction to dinitrogen gas via nitrite and ammonium[J]. *Environmental Microbiology*, 2007, 9(3) :635–642.
- [21] Law Y, Ni B J, Lant P, et al. N_2O production rate of an enriched ammonia-oxidising bacteria culture exponentially correlates to its ammonia oxidation rate[J]. *Water Research*, 2012, 46(10) :3409–3419.
- [22] Kim S W, Miyahara M, Fushinobu S, et al. Nitrous oxide emission from nitrifying activated sludge dependent on denitrification by ammonia-oxidizing bacteria[J]. *Biore-source Technology*, 2010, 101(11) :3958–3963.
- [23] Hu Z, Zhang J, Xie H J, et al. Minimization of nitrous oxide emission from anoxic-oxic biological nitrogen removal process : effect of influent COD/ NH_4^+ ratio and feeding strategy[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2013, 115 (3) :272–278.
- [24] Wunderlin P, Mohn J, Joss A, et al. Mechanisms of N_2O production in biological wastewater treatment under nitrifying and denitrifying conditions[J]. *Water Research*, 2012, 46 (4) :1027–1037.
- [25] Strohm T O, Griffin B, Zumft W G, et al. Growth yields in bacterial denitrification and nitrate ammonification[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2007, 73(5) :1420–1424.
- [26] Santoro A E, Buchwald C, McIlvin M R, et al. Isotopic signature of N_2O produced by marine ammonia-oxidizing archaea[J]. *Science*, 2011, 333 (6047) :1282–1285.
- [27] Suzuki I, Dular U, Kwok S C. Ammonia or ammonium ion as substrate for oxidation by *Nitrosomonas europaea* cells and extracts[J]. *J Bacteriol*, 1974, 120 (1) :556–558.
- [28] Andersson K K, Hooper A B. O_2 and H_2O are each the source of one O in NO_2^- produced from NH_3 by *Nitrosomonas* – N-15-NMR evidence[J]. *Febs Letters*, 1983, 164(2) :236–240.
- [29] 耿军军, 王亚宜, 张兆祥, 等. 污水生物脱氮革新工艺中温室气体 N_2O 的产生及微观机理[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(9) :1729–1738.
- Geng Junjun, Wang Yayi, Zhang Zhaoxiang, et al. N_2O production and mechanism in recently developed biological nitrogen removal processes[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(9) :1729–1738.(in Chinese)
- [30] Ni B J, Yuan Z G, Chandran K, et al. Evaluating four mathematical models for nitrous oxide production by autotrophic ammonia-oxidizing bacteria[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2013, 110 (1) :153–163.
- [31] Casciotti K L, Ward B B. Dissimilatory nitrite reductase genes from autotrophic ammonia-oxidizing bacteria[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2001, 67 (5) :2213–2221.
- [32] Ni B-J, Yuan Z. A model-based assessment of nitric oxide and nitrous oxide production in membrane-aerated autotrophic nitrogen removal biofilm systems[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 428 :163–171.
- [33] Hu Z, Zhang J, Li S P, et al. Impact of carbon source on nitrous oxide emission from anoxic/oxic biological nitrogen removal process and identification of its emission sources[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20 (2) :1059–1069.
- [34] Zhou Y, Pijuan M, Zeng R J, 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.
- [35] Liu X H, Peng Y, Wu C Y, et al. Nitrous oxide production during nitrogen removal from domestic wastewater in lab –

- scale sequencing batch reactor[J]. Journal of Environmental Sciences-China, 2008, 20(6): 641-645.
- [36] Greenberg E P, Becker G E. Nitrous oxide as end product of denitrification by strains of fluorescent pseudomonads [J]. Canadian Journal of Microbiology, 1977, 23(7): 903-907.
- [37] Kim D J, Kim Y. Effect of aeration on nitrous oxide (N_2O) emission from nitrogen-removing sequencing batch reactors [J]. Journal of Microbiology and Biotechnology, 2013, 23(1): 99-105.
- [38] Goreau T J, Kaplan W A, Wofsy S C, et al. Production of nitrite and nitrogen oxide (N_2O) by nitrifying bacteria at reduced concentrations of oxygen[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1980, 40(3): 526-532.
- [39] Tallec G, Garnier J, Billen G, et al. Nitrous oxide emissions from secondary activated sludge in nitrifying conditions of urban wastewater treatment plants: effect of oxygenation level[J]. Water Research, 2006, 40(15): 2972-2980.
- [40] 巩有奎, 王淑莹, 彭永臻, 等. 低氧条件下生物反硝化过程中 N_2O 的产量[J]. 化工学报, 2011, 62(6): 1688-1692.
Gong Youkui, Wang Shuying, Peng Yongzhen, et al. Formation of N_2O during denitrification process at low oxygen concentration[J]. CIESC Journal, 2011, 62(6): 1688-1692.(in Chinese)
- [41] 胡振, 张建, 谢慧君, 等. 污水生物脱氮过程中 N_2O 的产生与控制研究进展[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(12): 95-100.
Hu Zhen, Zhang Jian, Xie Huijun, et al. Review on production and control of N_2O during biological nitrogen removal from wastewater[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 34(12): 95-100.(in Chinese)
- [42] Kampschreur M J, Tan N C G, Kleerebezem R, et al. Effect of dynamic process conditions on nitrogen oxides emission from a nitrifying culture[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(2): 429-435.
- [43] 张静蓉, 王淑莹, 尚会来, 等. 硝化过程亚硝态氮氧化阶段的 N_2O 产生情况[J]. 中国给水排水, 2010(3): 25-29.
Zhang Jingrong, Wang Shuying, Shang Huilai, et al. Production of nitrous oxide from nitrite nitrogen oxidation during nitrification of domestic sewage[J]. China Water & Wastewater, 2010(3): 25-29.(in Chinese)
- [44] Wang Y Y, Geng J J, Ren Z J, et al. Effect of anaerobic reaction time on denitrifying phosphorus removal and N_2O production[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(10): 5674-5684.
- [45] Von Schulthess R, Kuhni M, Gujer W. Release of nitric and nitrous oxides from denitrifying activated sludge[J]. Water Research, 1995, 29(1): 215-226.
- [46] Hellinga C, Schellen A, Mulder J W, et al. The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich wastewater[J]. Water Science and Technology, 1998, 37(9): 135-142.
- [47] Kampschreur M J, Temmink H, Kleerebezem R, et al. Nitrous oxide emission during wastewater treatment[J]. Water Research, 2009, 43(17): 4093-4103.
- [48] Wicht H. A model for predicting nitrous oxide production during denitrification in activated sludge[J]. Water Science and Technology, 1996, 34(5/6): 99-106.
- [49] Lakay M T, Hulsman A, Ketley D, et al. Filamentous organism bulking in nutrient removal activated sludge systems—Paper 7: exploratory experimental investigations[J]. Water Sa, 1999, 25(4): 383-396.
- [50] 尚会来, 彭永臻, 张静蓉, 等. 不同电子受体反硝化过程中 C/N 对 N_2O 产量的影响 [J]. 环境科学学报, 2009, 30(7): 2008-2012.
Shang Huilai, Peng Yongzhen, Zhang Jingrong, et al. Effect of C/N ratio on nitrous oxide production during denitrification with different electron acceptors[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 30(7): 2008-2012.(in Chinese)
- [51] Itokawa H, Hanaki K, Matsuo T. Nitrous oxide production in high-loading biological nitrogen removal process under low COD/N ratio condition[J]. Water Research, 2001, 35(3): 657-664.
- [52] Schalk-Otte S, Seviour R J, Kuenen J G, et al. Nitrous oxide (N_2O) production by *Alcaligenes faecalis* during feast and famine regimes[J]. Water Research, 2000, 34(7): 2080-2088.
- [53] 巩有奎, 王淑莹, 王莎莎, 等. 碳氮比对短程反硝化过程中 N_2O 产生的影响[J]. 化工学报, 2011, 62(7): 2050-2050.
Gong Youkui, Wang Shuying, Wang Shasha, et al. Effect of C/N ratio on N_2O accumulation and reduction during nitrite denitrification process[J]. CIESC Journal, 2011, 62(7): 2050-2050.(in Chinese)
- [54] Wang Y, Geng J, Guo G, et al. N_2O production in anaerobic/anoxic denitrifying phosphorus removal process: the effects of carbon sources shock[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172(2/3): 999-1007.
- [55] Adouani N, Lendormi T, Limousy L, et al. Effect of the carbon source on N_2O emissions during biological denitrification[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2010, 54(5): 299-302.
- [56] 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.