

污水处理中 N_2O 的产生及减量化控制

李平, 晏波, 吴锦华, 韦朝海
(华南理工大学环境科学研究所, 广东 广州 510640)

摘要: N_2O 是一种重要的温室气体, 针对污水处理生物脱氮过程中 N_2O 的产生量、产生机理、影响因素及减量化控制等进行了综述。提出了采用 DNA 探针及定量 PCR 技术对生物脱氮中影响 N_2O 产生的关键酶进行量化研究来实现 N_2O 减量化控制的研究思路。

关键词: 污水处理; 温室气体; N_2O ; 减量化

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2005)01-0025-03

Production and Reduction Control of Nitrous Oxide in Wastewater Treatment

LI Ping, YAN Bo, WU Jin-hua, WEI Chao-hai

(Environmental Science Institute, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Nitrous oxide (N_2O) is an important greenhouse gas. Review was made on the N_2O production capacity, production mechanism, affecting factors, and production decrement control in biological denitrification of wastewater treatment process. In the study, a train of thoughts was put forward with the purpose of achieving the N_2O production decrement control by using DNA probe and PCR technology for quantitative analysis on nitrous oxide reductase in biological denitrification.

Key words: wastewater treatment; greenhouse gas; nitrous oxide; production decrement

N_2O 是三种最重要的大气温室气体(CO_2 、 CH_4 、 N_2O)之一, 它通过光化学反应产生 NO_x 控制平流层的 O_3 浓度。 N_2O 的致温效应约为 CO_2 的 310 倍, 在大气中性质很稳定, 其寿命长达 150 年。联合国环境规划署和世界气象组织共同设立的“政府间气候变化委员会”(IPCC)已将其列为影响自然生态系统、威胁人类生存基础的重大问题。研究表明, 人类活动是全球 N_2O 浓度上升的一个重要原因, 而污水处理过程则被认为是一个潜在的人为源^[1]。美国、日本、德国等几个发达国家对污水处理过程中 N_2O 的产生及其减量化开展了广泛研究, 美国国家气象委员会每年均发布污水处理中 N_2O 的排放量数据,

并已将其作为一个常规指标来监控。我国在此领域的研究几乎是空白, 基础数据严重缺乏, 这种局面必将使我国在相关领域的国际事务谈判中处于相当被动的地位。因此, 加强相关课题的研究刻不容缓。

1 污水处理 N_2O 的排放量

文献报道, 污水处理过程中排放的 N_2O 量约为 $(0.3 \sim 3) \times 10^{12}$ kg/a, 占全球 N_2O 排放总量的 2.5% ~ 25%^[2]。美国 EPA 统计资料表明, 1999 年美国废水处理过程中 N_2O 排放量达到了 1.78×10^9 kg, 比 1990 年增加了 13%。日本东京大学 Hiroki Itokawa 教授在对粪便污水处理厂排放 N_2O 的研究

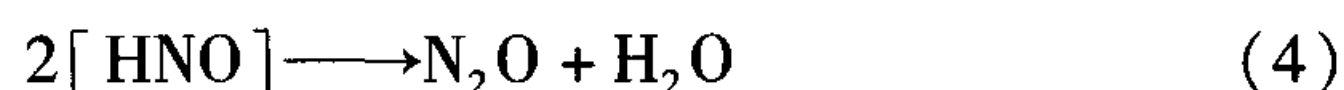
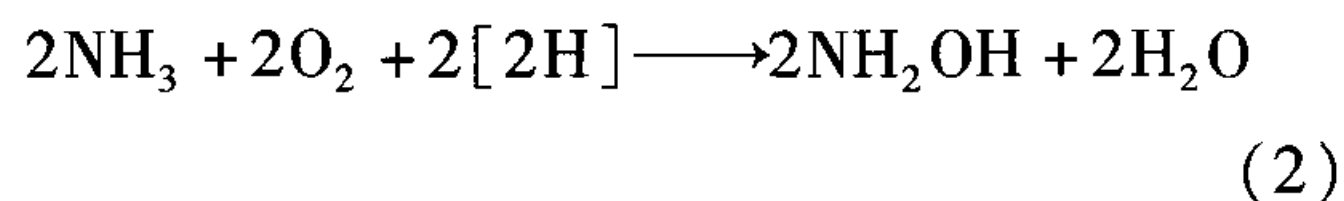
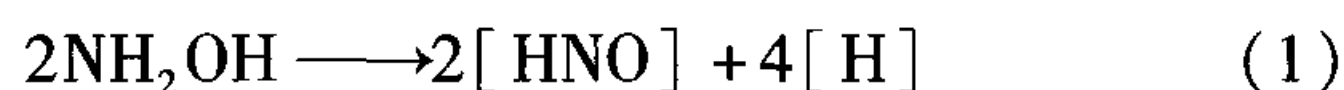
基础上,估计日本此类处理排放 N_2O 总量约为 $(0.13 \sim 13) \times 10^6 \text{ kg/a}$,据此,他认为污水处理对全球 N_2O 释放具有显著的贡献,是强效应温室气体的一个重要产生源。1997年, Clemens J. 等首次估计出通过下水道污水平均排放 N_2O 量约 $3.5 \text{ g/(人} \cdot \text{a)}$ 。台湾学者 Jung-Jeng Su 等^[3]对分别位于台湾北部、中部、南部的三个养猪场和奶牛场所排放的温室气体进行了研究,对厌氧处理系统取样分析显示,猪和牛排放 N_2O 的平均值分别达到 0.002 、 $0.011 \text{ kg/(头} \cdot \text{a)}$,由此推算出2000年台湾养猪业和奶牛养殖业排放的 N_2O 总量分别为 2.0×10^9 、 $1.2 \times 10^{10} \text{ kg}$ 。

2 N_2O 的产生机理

早期研究认为,反硝化作用是自然界 N_2O 的主要来源。当 pH 值介于 $6.0 \sim 6.5$ 时反硝化作用的终产物以 N_2O 为主。Naqvi 等采用同位素示踪法对阿拉伯海域 N_2O 的产生机理进行了深入研究,认为 N_2O 的产生途径是硝化—反硝化耦合过程。J. M. Garrido 等对 BAS (Biofilm airlift suspension) 反应器硝化过程中产生 N_2O 所进行的研究表明,氨氧化菌能在 NO_2^- 存在时以 NH_3 作为电子供体产生 N_2O ,且低氧浓度对此反应有刺激作用。Wrage 等^[4]则指出硝化菌的反硝化作用对 N_2O 的产生有较大的贡献,与耦合硝化—反硝化过程不同, NH_3 氧化为 NO_2^- 后即被自养硝化菌的还原酶系还原成 NO 、 N_2O 和 N_2 ,整个过程由自养菌来完成。但是,由于分析测试手段的限制,对此过程生成 N_2O 机制还不清楚,Wrage 认为在高含氮量、低有机物、低 O_2 和低 pH 值时,由硝化菌反硝化产生的 N_2O 占总 N_2O 产量的 30% 之多,因此认为硝化菌反硝化可能是 N_2O 的一个重要来源。

S. Otte 等对异养氨氧化菌 *A. faecalis* 氧化 NH_2OH 及 N_2O 的产生过程进行了研究。¹⁵N 示踪试验表明,在 *A. faecalis* TUD 菌种的好氧醋酸盐限制连续培养基中 N_2O 的排放不是由好氧反硝化产生的,而是直接由 NH_2OH 被氧化产生的。Hooper 和 Terry 认为在 NH_2OH 被氧化的过程中产生了中间体 HNO,他们提出 NH_2OH 氧化第一步是形成 HNO 且每形成一个 HNO 分子就产生两个 $[H]$ [式(1)],这两个 $[H]$ 又返回供给氨氧化 [式(2)]。对于 HNO 的进一步氧化,Moir 等提出了如下可能的反应:首先,当氧气存在时 HNO 可能被氧化成 NO_2^- [式

(3)];其次在厌氧条件下两个 HNO 分子能反应生成 N_2O 和 H_2O [式(4)],故当供氧不足时就会有 N_2O 形成。迄今为止,关于 N_2O 产生机理方面的研究并没有取得一致性的结论,有待进行更深入的研究。



3 影响 N_2O 产生的因素

3.1 微生物种群

Poth. M 认为氨氧化细菌能在合适的试验条件下以 NH_4^+ 为底物代谢产生 NO 、 N_2O 及 N_2 。“经典”硝化菌 *Nitrosomonas europaea* 能代谢产生大量的 N_2O ,而一株未鉴定的 *Nitrosomonas* 能在好氧条件下直接得到 N_2 终产物。日本学者祥云发现被命名为 *Fusarium oxysporum* 的菌种可将 NO_2^- 全部转化为 N_2O 。在生物脱氮过程中,微生物的区系种群构成是影响 N_2O 产生的关键因素。

3.2 工艺参数

瑞典学者 Maria T 等发现当 pH 为 $5 \sim 6$ 时 N_2O 的产生量最大,而 $pH > 6.8$ 时没有发现 N_2O 的形成。Hanaki K 和 Zheng H 等也认为低 $COD/NO_3^- - N$ 、短 SRT 和低 pH 值都能促进 N_2O 的产生。Yuji O 等研究发现,在处理高氨氮废水时, SBR 反应器排放的 N_2O 在量上几乎恒为去除氮的 40%,且主要发生在好氧段低 DO 浓度时,而当供氧充足时 MLC (Mixed Liquor Circulating) 反应器 N_2O 的释放量很小,可以忽略不计。东南大学吕锡武教授等^[2]对同步硝化反硝化(SND)工艺与顺序式硝化反硝化(SQND)工艺的 N_2O 释放进行了对比研究,发现通过提高碳氮比可有效地减少 N_2O 的排放且 SND 工艺的 N_2O 逸出量明显低于 SQND 工艺。Spector M 研究发现多段缺氧反应器能使 N_2O 还原成 N_2 ,产生最少量的 N_2O 。还有研究表明,碳源不足时会导致 N_2O 的产生,而甲醇或者任何其他碳源过量或突然波动也会导致 N_2O 的积累,试验证明 $CH_3OH/NO_3^- - N$ 值 > 3 是不利的。氧化还原电位(ORP)也是 N_2O 产生的一个重要影响因素, Han N K 等^[5]报道通过鼓风曝气维持好氧条件下且当 ORP 为 $+200 \text{ mV}$ 或者更高

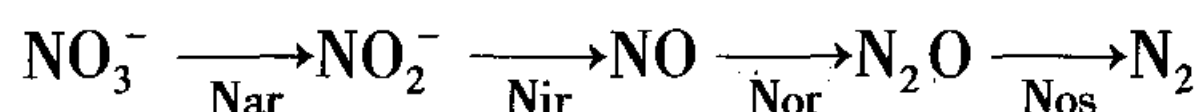
时,能使 CH_4 和 N_2O 的排放量比不鼓风时减少50%之多。

3.3 N_2O 还原酶抑制物

酶催化对生物脱氮过程中 N_2O 的产生和积累起着关键性的作用,缘于氮循环的终端酶—— N_2O 还原酶(*nos*或*nosZ*)的活性受到抑制或失活。对产生 N_2O 的酶催化反应途径分析可知,不论经由哪类微生物的代谢过程,其决定性因素是关键酶*nos*的催化活性和浓度。 N_2O 还原酶抑制物的存在会促进 N_2O 的产生,Wicht报道 NO 、 O_2 、 H_2S 等抑制物存在时具有最高的 N_2O 浓度,这是因为大部分异养微生物更趋于以 O_2 作为电子受体,从而抑制了 N_2O 的还原,因此通常在曝气条件下反硝化会受到抑制, NO_2^- 、 NO 与 O_2 类似,通过抑制反硝化酶来抑制反硝化。Wicht还认为pH值较低时 HNO_2 与 NO_2^- 的平衡发生改变, HNO_2 浓度升高,对 N_2O 还原酶的抑制作用增强从而导致 N_2O 的产量上升。德国学者Schonharting B等研究发现, H_2S 浓度(不包括 HS^- 和 S^{2-}) $>0.32\text{ mg/L}$ 时对 N_2O 还原酶有强烈的抑制作用,导致污水处理厂大量排放 N_2O 。据报道硫化物能抑制 N_2O 的还原,厚而致密的生物膜内部厌氧环境是硫还原菌的理想生长条件,可能导致硫化物的积累。

4 结语

生物脱氮过程中 N_2O 的产生机制涉及到硝化自养细菌、自养或异养反硝化细菌等130多种微生物的协同、耦合作用,呈现出非常复杂的生理生化特征,但从微生物酶学的角度来看,均遵从以下的酶催化反应途径:



笔者认为,对生物脱氮复杂耦合体系微生物种

群的构成、关键酶活性的定量分析与 N_2O 释放之间量化关系的阐明是研究 N_2O 的产生及减量化控制机理的有效手段。可以尝试从微生物酶学的角度,采用DNA探针及定量PCR技术研究 N_2O 还原酶的活性及酶量表达,从而实现对 N_2O 的产生与释放的有效控制。对生物脱氮途径中影响 N_2O 产生的关键酶进行量化研究,有可能提出具有普适性的代谢调控策略和减量化控制工艺手段。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 吕锡武, 稻森悠平, 水落元之. 同步硝化反硝化脱氮及处理过程中 N_2O 的控制研究[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2001, 31(1): 95 - 99.
- [3] Su Jung-Jeng, Liu Bee-Yang, Chang Yuan - Chie. Emission of greenhouse gas from livestock waste and wastewater treatment in Taiwan[J]. *Agriculture Ecosystems and Environment*, 2003, 95: 253 - 263.
- [4] Wragge N, Velthof G L, Van Beusichem M L, *et al.* Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2001, 33: 1723 - 1732.
- [5] Han N K, Yuzuru K, Motoyuki M, *et al.* Study of the characteristics of CH_4 and N_2O emission and methods of controlling their emission in soil trench wastewater treatment process[J]. *The Science of the Total Environment*, 2002, 290(5): 59 - 67.

电话:(020)87114819

E-mail:pli@scut.edu.cn

收稿日期:2004-08-12

· 工程信息 ·

浙江省温岭市长潭引水工程

该工程引水规模: $11 \times 10^4\text{ m}^3/\text{d}$,所需主要设备:钢管(DN800、DN1 000、DN1 200)、球墨管、玻璃钢管、PE管、水泵,投资额:1.4亿元,建设周期:2004年—2006年。设计单位:浙江省城乡规划设计院,建设单位:温岭市长潭引水工程指挥部。目前该工程正处于设计阶段。

(温岭市长潭引水工程指挥部 周文军 供稿)