

陈慧玲, 齐鲁, 陈加波, 等. 典型污水处理工艺中 N<sub>2</sub>O 排放特征差异及机制 [J]. 中国环境科学, 2025,45(2):718-726.

Chen H L, Qi L, Chen J B, et al. Mechanisms and differences of N<sub>2</sub>O emission characteristics in typical wastewater treatment processes [J]. China Environmental Science, 2025,45(2):718-726.

## 典型污水处理工艺中 N<sub>2</sub>O 排放特征差异及机制

陈慧玲, 齐鲁\*, 陈加波, 夏智恒, 李乾岗, 敖梓鼎, 姜昭, 张彤彤, 王洪臣, 刘国华 (中国人民大学化学与生命资源学院, 低碳水环境技术研究中心, 北京 100872)

**摘要:** 主要对比了 SBR 和 AAO 这两类典型污水处理工艺中 N<sub>2</sub>O 的排放特征, 并分析引起差异的机制. 结果表明, 按照 SBR 的总氮去除量计算的 N<sub>2</sub>O 排放因子为 2.36%, 比 AAO 高 1.92 倍. 其中好氧段为两种工艺中 N<sub>2</sub>O 产生的主要阶段, 占总产生量的 90% 以上. 间歇运行的 SBR 工艺相较于连续运行的 AAO 工艺, 低 DO 时间占比更久, 在好氧运行开始时会发生 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度的突增, 且存在 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 的高浓度积累. 微生物菌群结构及酶活性分析显示了 SBR 工艺的硝化细菌 AOB/NOB 比值及 NOR 活性分别为 AAO 工艺的 1.7 倍和 1.4 倍, 进一步促进好氧阶段 AOB 介导的硝化反硝化途径产生更多的 N<sub>2</sub>O, 这是 SBR 具有高 N<sub>2</sub>O 排放因子的本质原因.

**关键词:** 污水处理; N<sub>2</sub>O; AAO; SBR; 排放特征; 机制

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)02-0718-09

**Mechanisms and differences of N<sub>2</sub>O emission characteristics in typical wastewater treatment processes.** CHEN Hui-ling, QI Lu\*, CHEN Jia-bo, XIA Zhi-heng, LI Qian-gang, AO Zi-ding, JIANG Zhao, ZHANG Tong-tong, WANG Hong-chen, LIU Guo-hua (Research Center for Low Carbon Technology of Water Environment, School of chemistry and life resource, Renmin University of China, Beijing 100872, China). *China Environmental Science*, 2025,45(2): 718-726

**Abstract:** This study mainly compared the emission characteristics of N<sub>2</sub>O in two typical wastewater treatment processes, SBR and AAO, and analyzed the mechanisms that cause the differences. The results indicated that according to the total nitrogen removal efficiency of the SBR process, the N<sub>2</sub>O emission factor (EF) was 2.36%, which is 1.92 times higher than that of the AAO process. The aerobic phase was identified as the primary stage for N<sub>2</sub>O production in both processes, accounting for over 90% of the total N<sub>2</sub>O generated. Compared to the continuously AAO process, the sequencing SBR process exhibited a longer duration of low DO conditions. A sudden increase in NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N concentration and a high accumulation of NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N occurred at the onset of the aerobic phase. Analysis of the microbial community structure and enzyme activity revealed that SBR process had a higher ratio of ammonia-oxidizing bacteria (AOB) to nitrite-oxidizing bacteria (NOB) and a higher nitrite reductase (NOR) activity, which were 1.7 and 1.4 times those of the AAO process, respectively. This further facilitated the production of more N<sub>2</sub>O through the AOB-mediated nitrification-denitrification pathway during the aerobic phase, which is the intrinsic mechanism for the high N<sub>2</sub>O emission factor of the SBR process.

**Key words:** wastewater treatment; N<sub>2</sub>O; AAO; SBR; emission characteristics; mechanisms

污水处理厂是温室气体人为排放的重要来源之一, 占城市总温室气体排放量的 2.8%<sup>[1]</sup>. 污水处理厂直接排放的温室气体包括 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O, 有研究指出 N<sub>2</sub>O 排放最高可占污水处理厂总碳足迹的 83%<sup>[2]</sup>. N<sub>2</sub>O 是京都议定书中规定的继 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 之后的第三大强温室气体, 在大气运动中表现出化学性质稳定、存留周期长等特征. 最新研究表明, N<sub>2</sub>O 增温潜势约为 CO<sub>2</sub> 的 265 倍, 其浓度每升高一倍, 将导致全球升温 0.3°C<sup>[3]</sup>. 研究者表明, 污水处理部门排放的 N<sub>2</sub>O 占全球 N<sub>2</sub>O 人为排放的 3%~5%<sup>[4]</sup>. 污水生物处理单元可有效去除有机物和营养物, 但同时也

是污水处理厂 N<sub>2</sub>O 排放的主要环节<sup>[5]</sup>. N<sub>2</sub>O 是在微生物发生硝化和反硝化共同作用下产生的, 包括羟胺氧化途径、硝化反硝化途径和异养反硝化途径三条主要途径<sup>[6-7]</sup>. 此外, N<sub>2</sub>O 的排放受进水水质、运行条件及总氮去除效率的影响. 相关研究还发现<sup>[8]</sup>, N<sub>2</sub>O 的排放因子与总氮去除率呈反比.

政府间气候变化专门委员会 IPCC 最新提出的排放因子为 1.6%, 不过污水处理厂中的 N<sub>2</sub>O 排放因子受不同工艺类型影响差异较大<sup>[9]</sup>. 文献数据显示,

收稿日期: 2024-06-24

\* 责任作者, 副教授, qilu@ruc.edu.cn

污水处理工艺中序批式活性污泥法(SBR)的  $N_2O$  排放因子数值分布范围较宽,介于 2%至 14.6%;传统活性污泥法(CAS)排放因子最低,平均为 0.27%;氧化沟(OD)和厌氧/缺氧/好氧(AAO)工艺的排放因子相近,范围在 0.3%~3.6%;A/O 工艺的  $N_2O$  排放因子为 1.9%<sup>[10-13]</sup>。这表明,SBR 工艺作为一种广泛使用的污水处理工艺,相较于其他工艺具有更高的  $N_2O$  排放因子。

迄今为止,一些研究者通过优化操作参数<sup>[14]</sup>、改进曝气方式<sup>[15]</sup>及工艺改进<sup>[16]</sup>来减少 SBR 中的  $N_2O$  排放,然而关于 SBR 工艺相较于其他污水处理厂的典型工艺  $N_2O$  排放高的内在机制很少有研究.Pijuan 等<sup>[17]</sup>猜测是循环期间  $NH_4^+-N$  和  $NO_2^- -N$  浓度的突然变化更加明显及好氧阶段之后的缺氧沉降和滗水操作过程中引发了间歇式反应器的  $N_2O$  形成.Sun 等<sup>[18]</sup>猜测造成污水处理厂的 AAO 与 SBR 的  $N_2O$  排放差异较大的原因是两种工艺的操作方式(进料和曝气)的不同.Rodríguez-Caballero 等<sup>[19]</sup>从缺氧到好氧阶段转化的瞬间激发了  $N_2O$  的产生.综上所述,目前关于传统 SBR 工艺较高  $N_2O$  排放因子的机理研究较少,而且多基于中观层面的氮素变化讨论,缺少实验探究和生物学指标的验证。

AAO 与 SBR 是同样具有脱氮除磷功能的两种典型处理工艺,不仅脱氮原理相似,  $N_2O$  产生机制相同,而且运行的稳定性与灵活度高,故 AAO 是研究 SBR 中  $N_2O$  排放特征差异机制的理想对照.本研究将 SBR 与 AAO 进行比较,控制两种工艺进出水质相同,脱氮效率基本相同,模拟污水处理厂运行参数设计实验,探究常规工况下两种工艺稳定运行时的  $N_2O$  排放特征差异,监测反应过程中 DO 浓度与亚硝酸盐( $NO_2^- -N$ )浓度的变化,检测微生物菌群结构及关键酶活性变化,以更好地揭示 SBR 高  $N_2O$  排放因子的内在机理,以期为污水处理中  $N_2O$  减排策略的提出提供一定科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验装置

实验以一组小试 AAO 与 SBR 装置为研究对象(如图 1 所示).AAO 工艺装置厌氧池:缺氧池:好氧池=1:3:4,有效工作容积为 50L,顶部空间容积为 15.58L,水力停留时间(HRT)为 9h.SBR 工艺装置工作容积

为 6L,顶部空间为 2L,每天运行 6 个周期,循环时间 4h,排水比为 16.7%,HRT 为 20h.控制两组装置的 MLSS 均为 3500mg/L,污泥龄设定为 20d、好氧末端 DO 为 1.4mg/L、温度为 20℃.另外,为了在 TN 去除率相似的结果下比较  $N_2O$  排放特征,反复调试了 AAO 工艺的回流比与 SBR 工艺的反硝化时长,最终确定 AAO 工艺的硝化液回流比为 200%、污泥回流比为 100%,SBR 工艺运行包括 5 个阶段:进水 25min,缺氧搅拌 85min,好氧 80min,沉淀 40min,出水 10min.

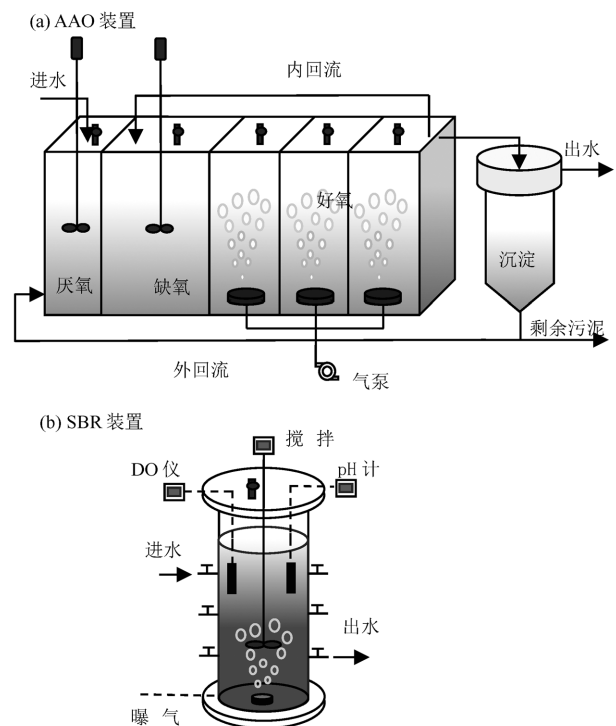


图 1 (a) AAO 工艺与 (b) SBR 工艺的实验装置

Fig.1 Experimental setup of (a) AAO process and (b) SBR process

### 1.2 接种污泥及实验水质

本实验的活性污泥接种自北京高碑店污水处理厂.实验用水取自人民大学校内实际生活污水.其水质情况如下,COD<sub>Cr</sub> 为 173.0~282.9mg/L,  $NH_4^+-N$  为 52.5~102.5mg/L, TN 为 54.7~105.8mg/L, TP 为 1.8~2.6mg/L, pH 值为 7.4~8.5.

### 1.3 分析方法

1.3.1 水质分析 本研究测试的水质指标为 COD、 $NH_4^+-N$ 、 $NO_2^- -N$ 、 $NO_3^- -N$ 、TN 等,均按照《水和废水监测分析方法(第 4 版)》中的标准方法进行分析<sup>[20]</sup>.其中, COD 采用快速消解法测定

$\text{NH}_4^+-\text{N}$  采用纳氏试剂光度法测定; $\text{NO}_2^--\text{N}$  采用  $\text{N}-(1\text{-萘基})\text{-乙二胺}$  光度法测定; $\text{NO}_3^--\text{N}$  采用紫外分光光度法测定;TN 采用过硫酸钾氧化紫外分光光度法测定;MLSS 采用国标规定的重量法测定.使用 DO 检测仪,氧化还原电位(ORP)仪和 pH 计分别在线测量 DO、ORP 和 pH 值.本研究所有水质指标的测定,均设 3 个平行样进行测试,取平均值作图与规律分析.

**1.3.2  $\text{N}_2\text{O}$  测定及分析** 收集的气态  $\text{N}_2\text{O}$  采用配有 ECD 检测器的 SP-3420A 型气相色谱仪,测定气袋中  $\text{N}_2\text{O}$  的浓度.所用色谱柱为 Porapak Q 柱,所用载气为氮气,进样口温度  $50^\circ\text{C}$ 、柱温  $50^\circ\text{C}$ 、检测器温度  $300^\circ\text{C}$ .每次进样量为 1mL,每个气样均测定 3 次取平均值.不同区段的气态  $\text{N}_2\text{O}$  的采集有所不同.厌氧段、缺氧段及沉淀段采用静态箱法,好氧段直接利用便携式采气泵从顶部密封空间收集气体.AAO 与 SBR 的气体样本在进水至出水的典型周期内每 20min 收集一次.不同区段的溶解态  $\text{N}_2\text{O}$  分别于气体采集开始和结束时,分别取污泥混合液 30mL.采用顶空法进行测定.将 30mL 反应器上清液与 30mL 密封于气密性注射器中,加入 2mL 2mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  以防止微生物反应.剧烈摇动 5min 后,将注射器至于室温下静置 1h,然后测量注射器上部的气体浓度.

根据式(1)~(9)计算运行周期内  $\text{N}_2\text{O}$  的排放速率、排放量和排放因子,参考 Baec 等<sup>[21]</sup>、任廷刚<sup>[22]</sup>、刘国华等<sup>[23]</sup>的研究方法并稍有调整.

$$c' = \frac{cTR 1000}{PM} \quad (1)$$

$$\omega_{\text{gas,o}} = \frac{Q c PM}{R T V_1 \text{MLSS}} \quad (2)$$

$$\omega_{\text{gas,A}} = \frac{V_2 (c_n - c_{n-1})}{V_1 \Delta t \text{MLSS}} \quad (3)$$

$$M_{\text{gas,A}} = \sum \left[ \frac{(\omega_{\text{gas,n}} + \omega_{\text{gas,n-1}})}{2} V_1 \cdot \Delta t \text{MLSS} \right] \quad (4)$$

$$M_{\text{gas,O}} = Q \sum \left[ \frac{(C_{\text{gas,n}} + C_{\text{gas,n-1}})}{2} \Delta t \right] \quad (5)$$

$$C_{\text{dis}} = (1 + \beta) C_{\text{gas}} \quad (6)$$

$$M_{\text{dis}} = M_{\text{N}_2\text{O,dis,end}} - M_{\text{N}_2\text{O,dis,begin}} \quad (7)$$

$$M_{\text{N}_2\text{O}} = M_{\text{gas}} + M_{\text{dis}} \quad (8)$$

$$\text{EF}_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{N}_2\text{O}}}{M_{\text{TN}}} \times 100\% \quad (9)$$

式中: $C_{\text{dis}}$  为溶解性  $\text{N}_2\text{O}$  浓度,mg/L; $C_{\text{gas}}$  为平衡后气体中  $\text{N}_2\text{O}$  的浓度,mg/L; $\beta$  为 Ostwald 的  $\text{N}_2\text{O}$  溶解度系数(0.538L;30 $^\circ\text{C}$ ); $c'$  为气态  $\text{N}_2\text{O}$  释放浓度, $\times 10^{-6}$ ,体积分;  $c$  为气态  $\text{N}_2\text{O}$  释放浓度,mg/L;1000:mg 转化为  $\mu\text{g}$  的系数; $T$  为温度,K; $R$  为气体常数,8.314L·kPa/(K·mol); $P$  为大气压,101.325kPa; $M$  为  $\text{N}_2\text{O}$  摩尔质量,44g/mol;  $\Delta t$ : 采样间隔时间,min;为单位时间内的气体流量,L/min; $\omega_{\text{gas,A}}$  为厌氧池或缺氧池气态  $\text{N}_2\text{O}$  释放速率,mg/(gMLSS·min); $\omega_{\text{gas,O}}$  为好氧池气态  $\text{N}_2\text{O}$  释放速率,mg/(gMLSS·min); $V_2$  为厌氧或缺氧反应器上部空间体积,L; $V_1$  为反应器中混合液体积,L;  $\omega_{\text{gas,n}}$  为第  $n$  个采样点气态  $\text{N}_2\text{O}$  释放速率,mg/(gMLSS·min); $C_{\text{gas,n}}$  为第  $n$  个采样点气态  $\text{N}_2\text{O}$  释放浓度,mg/L; $M_{\text{gas,A}}$  为厌氧池或缺氧池气态  $\text{N}_2\text{O}$  产生量,mg; $M_{\text{gas,O}}$  为好氧池气态  $\text{N}_2\text{O}$  产生量,mg; $M_{\text{dis}}$ :溶解态  $\text{N}_2\text{O}$  产生量,mg; $M_{\text{N}_2\text{O}}$  为  $\text{N}_2\text{O}$  总产生量,mg; $M_{\text{TN}}$  为进水 TN 负荷,mg TN/d; $\text{EF}_{\text{N}_2\text{O}}$  为  $\text{N}_2\text{O}$  排放因子,mg $\text{N}_2\text{O}/(\text{mgTN}/\text{d})$ .

**1.3.3 微生物菌群结构分析** 在稳定运行条件下,收集不同区段的污泥样本以 4000 转/分钟的速度离心 4 分钟,分离上清液后将生物量样本转移至  $-20^\circ\text{C}$  冷冻保存.选择细菌的 16S rRNA 基因 V3-V4 区间作为 PCR 扩增的通用引物,将 DNA 样品送往检测单位进行 Illumina Miseq 高通量测序.测序结果通过 KEGG 进行比对分析.并选择 OTU 的代表性序列,进行物种分类分析,在各物种分类水平上进行物种注释,统计各样本的群落组成并进行丰度分析.

**1.3.4 氮代谢酶活性分析** 粗酶提取:取 150mL 菌液,分 3 次于冷冻离心机离心(10000r/min,4 $^\circ\text{C}$ ,5min),弃除上清液后加入 50mL PBS 缓冲液,重悬,洗涤,重复 3 次.然后加入 15mL PBS 缓冲液,冰浴超声破碎(20kHz,4min,超 2s 停 2s).最后于冷冻离心机离心(12000r/min,4 $^\circ\text{C}$ ,10min),上清液即为粗酶提取液.蛋白质含量测定:本研究测定蛋白质含量采用快速 Lowry 法蛋白含量测定试剂盒.试剂 A 为碱性铜溶液,相当于双缩脲试剂,作用是与蛋白质中的肽键反应而显色;试剂 B 为磷钨酸和磷钼酸混合液,其在碱性条件下易被酚类化合物还原生成钼蓝和钨蓝混合物而呈蓝色反应,该颜色在 750nm 波长处有最大

吸收,吸光值与蛋白质含量成正比。

酶活性测定:采用双抗体夹心法测定酶活性,包括:氨单加氧酶(AMO)、羟胺氧化还原酶(HAO)、亚硝酸盐氧化还原酶(NXR)、硝酸还原酶(NAR)、亚硝酸盐还原酶(NIR)、一氧化氮还原酶(NOR)和一氧化二氮还原酶(NOS)。用纯化的抗体包被微孔板,制备固相抗体。将酶加入被包裹单克隆抗体的微孔中,然后与 HRP 标记的酶抗体结合形成抗体-抗原-酶标记的抗体复合物,加入底物 TMB,经彻底清洗后显色 TMB 通过 HRP 酶转化为蓝色,通过酸转化为黄色。颜色的深浅与样品中的酶活性呈正相关。用酶标仪在 450nm 处测定吸光度(OD 值),用标准曲线计算酶活浓度(U/L)。为了比较不同浓度的酶活性,可以用单位质量蛋白质的酶活性(U/mg protein)来评估。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AAO 与 SBR 工艺的 N<sub>2</sub>O 排放特征

表 1 AAO 与 SBR 工艺的 N<sub>2</sub>O 产生量及排放因子的对比

Table 1 Comparison of N<sub>2</sub>O production and emission factors for AAO and SBR processes

指标	AAO			SBR		
	厌氧段	缺氧段	好氧段	缺氧段	好氧段	沉淀段
气态排放量(mg/d)	0.049±0.003	0.008±0.000	89.846±0.707	0.227±0.014	8.871±0.057	0.417±0.016
溶解态产生量(mg/d)	1.071±0.035	0.122±0.021	1.668±0.141	0.061±0.007	0.000±0.002	0.124±0.014
总产生量(mg/d)	1.120±0.038	0.113±0.022	91.513±0.566	0.287±0.007	8.871±0.059	0.541±0.002
升水 N <sub>2</sub> O 产生量(mgN <sub>2</sub> O/L)	0.009±0.000	-0.001±0.000	0.715±0.004	0.040±0.001	1.232±0.008	0.075±0.000
N <sub>2</sub> O 排放因子(mgN <sub>2</sub> O/ mgTN <sub>removal</sub> )		(1.230±0.008)%			(2.360±0.013)%	

2.1.2 沿程 N<sub>2</sub>O 浓度变化规律 为比较两种工艺硝化反硝化过程瞬时的 N<sub>2</sub>O 排放差异,在工艺运行稳定,TN 去除率也基本相同条件下,收集了两组工艺从进水到出水运行过程中的 N<sub>2</sub>O,并计算出气态 N<sub>2</sub>O 排放速率及溶解态 N<sub>2</sub>O 浓度的变化规律,分别如图 2a 与图 2b 所示。

整体来说,两种工艺的溶解态 N<sub>2</sub>O 浓度接近,而且在总产生量中占比较低,瞬时溶解态 N<sub>2</sub>O 浓度最高不超过 0.30mg/L,但气态 N<sub>2</sub>O 排放速率有所不同。AAO 与 SBR 在好氧段 N<sub>2</sub>O 产生量最高,大部分来自气态 N<sub>2</sub>O 的排放。AAO 的平均气态 N<sub>2</sub>O 排放速率低于 SBR 的平均气态 N<sub>2</sub>O 排放速率。SBR 好氧段沿程的气态 N<sub>2</sub>O 排放速率随着硝化反应进行逐渐

2.1.1 N<sub>2</sub>O 排放量及排放因子 N<sub>2</sub>O 排放因子是单位总氮去除量的 N<sub>2</sub>O 产生量,本试验中经计算得到的 AAO 与 SBR 工艺 N<sub>2</sub>O 排放因子分别为 1.23% 与 2.36%,SBR 工艺的排放因子为 AAO 工艺的两倍,SBR 工艺中单位处理水量的 N<sub>2</sub>O 产生量也高于 AAO 工艺。这一结果与前人<sup>[16,24]</sup>对污水处理厂的监测结果一致。Nguyen 等<sup>[24]</sup>研究表明,SBR 工艺每吨水的 N<sub>2</sub>O 产量为 4.20g/m<sup>3</sup>,而 AAO 工艺的 N<sub>2</sub>O 产量仅为 0.97g/m<sup>3</sup>。两组工艺的气态 N<sub>2</sub>O 排放量均显著高于溶解态 N<sub>2</sub>O 产生量,气态 N<sub>2</sub>O 排放量可占总 N<sub>2</sub>O 产生量的 97%~98%。其次,AAO 工艺不同区段中单位处理水量的 N<sub>2</sub>O 产生量大小顺序为:好氧段>厌氧段>缺氧段,SBR 工艺不同区段中单位处理水量的 N<sub>2</sub>O 产生量大小顺序为:好氧段>沉淀段>缺氧段,好氧段在 AAO 与 SBR 工艺的 N<sub>2</sub>O 产生量中的占比分别可达到 98.9%与 91.4%。以上数据表明,好氧段是 N<sub>2</sub>O 主要产生阶段,也是影响 SBR 工艺的 N<sub>2</sub>O 排放因子高于 AAO 工艺的主要阶段。

升高,峰值为 1.312μg/(gMLSS·min),随后至好氧段结束前,排放速率大幅度下降。AAO 好氧段的气态 N<sub>2</sub>O 排放速率沿程降低,峰值为 0.750μg/(gMLSS·min)。此外,两种工艺气态 N<sub>2</sub>O 排放速率峰值出现的时间不同,SBR 工艺在好氧反应末段达到峰值,AAO 工艺在好氧池初段峰值最高。一个阶段的总 N<sub>2</sub>O 产生量由沿程的 N<sub>2</sub>O 排放累积而成,因此,SBR 工艺相较于 AAO 工艺,其好氧段沿程的气态 N<sub>2</sub>O 排放速率变化规律不同,以及峰值位点差异可能 N<sub>2</sub>O 排放因子更高的原因。前人研究表明,好氧阶段 N<sub>2</sub>O 的产生来自于硝化过程的 NH<sub>2</sub>OH 氧化途径以及硝化反硝化途径<sup>[25]</sup>。羟胺氧化途径容易在 NH<sub>2</sub>OH 积累及 DO 充足的条件下发生,硝化反硝化途径容易在 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 积累

及 DO 浓度较低的情况下发生,而实际情况下羟胺浓度积累很低,不足以发生羟胺氧化途径<sup>[26-27]</sup>.因此,两组工艺的主要途径均为硝化反硝化途径.那么,AAO 与 SBR 工艺的  $N_2O$  排放速率及峰值位点差异很可能是由于两组工艺的低 DO 范围及  $NO_2^-$ -N 积累量所致.

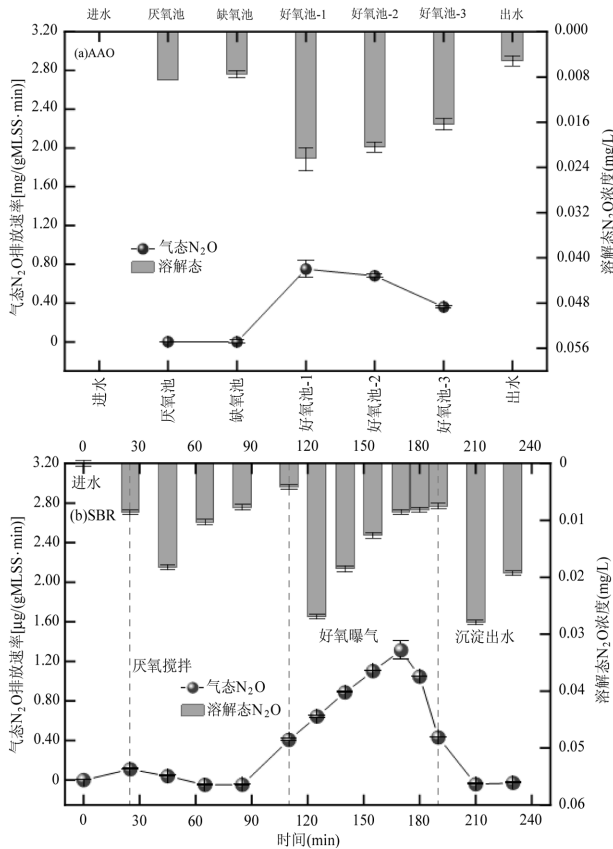


图2 AAO 工艺(a)与 SBR 工艺(b)沿程的气态  $N_2O$  排放速率及溶解态  $N_2O$  浓度

Fig.2 Gaseous  $N_2O$  emission rate and dissolved  $N_2O$  concentration in AAO process (a) and SBR process (b)

## 2.2 $N_2O$ 排放差异机制

**2.2.1 沿程 DO 变化的差异** DO 作为硝化反应的电子受体以及微生物生长繁殖过程中的关键物质,对于活性污泥工艺中  $N_2O$  产生起着重要作用<sup>[28]</sup>.早期一些研究者表明<sup>[29]</sup>,不同硝化细菌具有不同的适宜 DO 环境,低 DO 浓度会激发硝化阶段  $N_2O$  的产生.AOB 的氧饱和和常数为  $0.2\sim 0.4\text{mg/L}$ ,NOB 的氧饱和系数为  $1.2\sim 1.5\text{mg/L}$ .因此,当 DO 浓度低于  $1.1\text{mg/L}$  时 AOB 可以生存,但 NOB 的活性将受到抑制,从而可能造成  $NO_2^-$ -N 浓度积累,可以将  $(1.1\pm 0.1)\text{mg/L}$  的 DO 浓度视为  $N_2O$  排放量转折点.例如,刘秀红等<sup>[30]</sup>发现

DO 浓度  $1.0\text{mg/L}$  时, $N_2O$  产生量及转化率最高.从图 3 中可以看出,AAO 与 SBR 工艺好氧前段的起始浓度及适合硝化细菌生存的临界 DO 浓度出现位点有所不同.AAO 工艺的起始 DO 浓度为  $0.85\text{mg/L}$ ,而 SBR 工艺的起始 DO 浓度约为 0,AAO 工艺好氧段在反应前 1/3 段结束后 DO 浓度就达到  $1.15\text{mg/L}$ ,而 SBR 工艺在好氧反应第 60min 即反应全程的 3/4 处 DO 浓度才达到  $1.10\text{mg/L}$ .这与不同工艺的气态  $N_2O$  排放速率峰值出现位置相同.因此,SBR 工艺相较于 AAO 工艺的低 DO 浓度范围占比更久,为发生硝化反硝化途径创造更多的机会,是导致 SBR 工艺  $N_2O$  排放速率高于 AAO 工艺的重要原因.

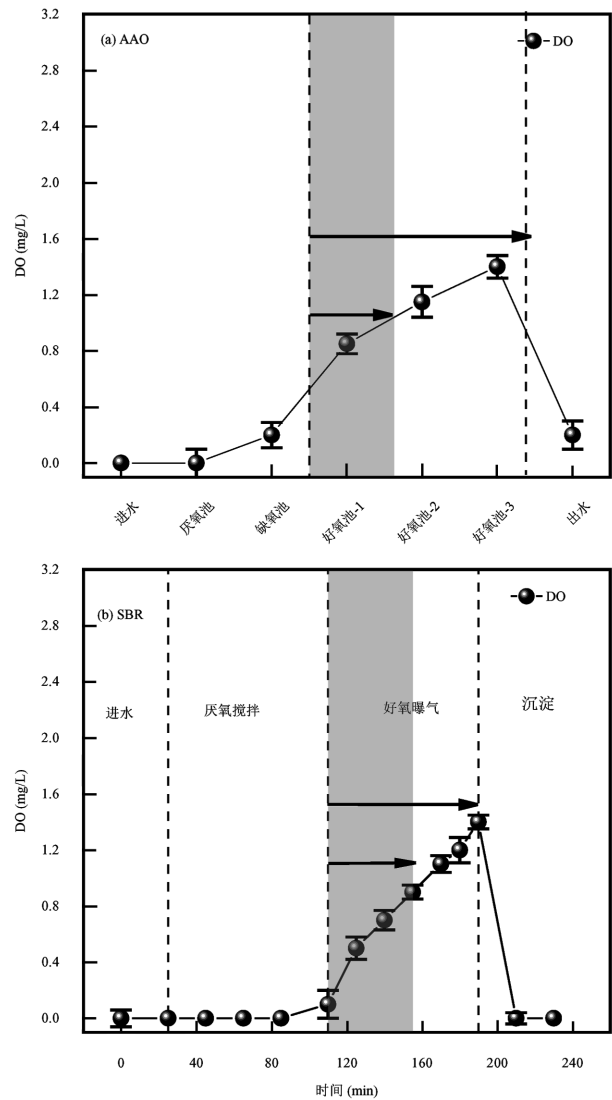


图3 AAO 与 SBR 工艺沿程的 DO 浓度变化

Fig.3 DO concentration changes in AAO and SBR processes

**2.2.2 氨氮突增现象** 有研究表明,当反应器内的

$NH_4^+-N$  浓度突然增加,会激发  $N_2O$  的产生<sup>[15]</sup>.SBR 工艺在连续 3 个循环周期内  $NH_4^+-N$  浓度的变化如图 4 所示.众所周知,SBR 工艺为间歇式进水,其在进水、缺氧、好氧、沉淀几种工序之间循环切换,其好氧段开始时,氨氧化细菌在刚适应上周期排水后低  $NH_4^+-N$  浓度和不消耗  $NH_4^+-N$  的缺氧段后,会面对突然升高的  $NH_4^+-N$ ,从而为了完成氨氧化过程需要更强的 AOB 活性,进而引起 SBR 工艺的 AOB 相对丰度更高,导致在氮代谢过程形成更多的  $N_2O$  副产物.与此同时,AAO 工艺为连续进水,工艺分成厌氧、缺氧、好氧 3 个工艺段且存在内外回流,好氧段开始时的  $NH_4^+-N$  浓度比较稳定,好氧微生物在不间断曝气的条件下稳定生长.典型工况下,AAO 工艺进入好氧段的  $NH_4^+-N$  浓度为  $10.83\text{mg/L}$ ,略低于 SBR 工艺进入好氧段的  $NH_4^+-N$  浓度  $14.92\text{mg/L}$ .因此,好氧段开始时  $NH_4^+-N$  突增是 SBR 相较于 AAO 工艺好氧段  $N_2O$  排放更高的原因之一.

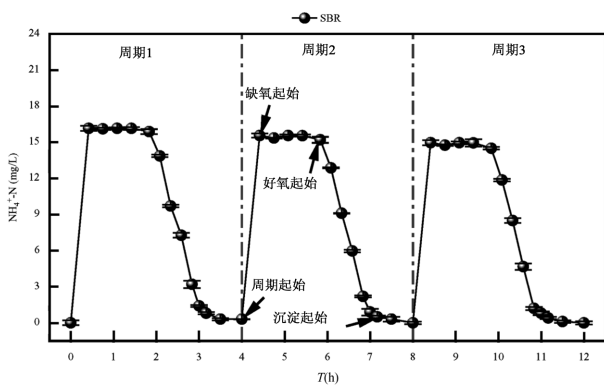


图 4 SBR 工艺沿程  $NH_4^+-N$  浓度在循环周期中的变化

Fig.4 Changes in ammonia nitrogen concentration during the cycle in SBR process

**2.2.3 亚硝酸盐积累的差异**  $NO_2^- - N$  浓度积累是影响  $N_2O$  产生的底物来源.如图 5 所示,AAO 与 SBR 沿程的  $NO_2^- - N$  浓度积累情况有所不同.AAO 反应器整体上的  $NO_2^- - N$  浓度均比较低,最高  $NO_2^- - N$  浓度约为  $0.26\text{mg/L}$ .SBR 的沿程  $NO_2^- - N$  浓度分别在厌氧段反应 20min 及好氧段反应 60min 时出现过两次峰值. $NO_2^- - N$  浓度积累分别为  $2.55$  和  $0.89\text{mg/L}$ .特别是 SBR 好氧段沿程的  $NO_2^- - N$  浓度变化与该工况下对应的气态  $N_2O$  排放速率变化规律相同,这表明很有可能是由于 SBR 工艺在较长低 DO 阶段下,更易发生  $NO_2^- - N$  浓度积累,使得硝化反硝化途径产生的

$N_2O$  增多,从而引起 SBR 的气态  $N_2O$  排放速率高于 AAO,导致 SBR 的排放因子高于 AAO.

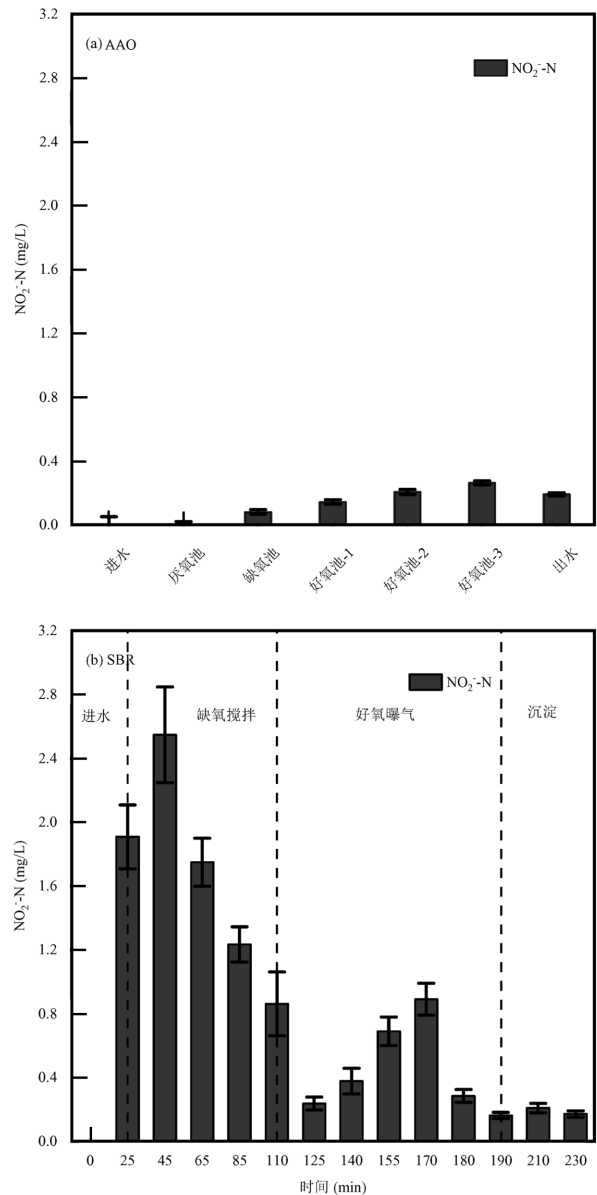


图 5 AAO 与 SBR 工艺的  $NO_2^- - N$  浓度积累

Fig.5 Nitrite concentration accumulation in AAO and SBR processes

**2.2.4 微生物菌群结构分析** 本研究对两种工艺好氧段的微生物菌群结构进行了高通量测序分析,图 6 显示了优势菌门下与硝化反硝化过程的相关菌属.AOB 是好氧阶段将  $NH_4^+-N$  氧化为  $NO_2^- - N$  的关键微生物,也是导致  $N_2O$  产生的主要贡献者<sup>[31]</sup>.研究表明,AOB 的基因组中无 NOS 基因,一旦发生反硝化作用,一定是以  $N_2O$  为终产物.如图 6 所示,亚硝基单胞菌(*Nitrosomonas*)是 AOB 的一种,追溯来源可发

现其来自  $\gamma$ -*Proteobacteria*.硝化螺旋菌(*Nitrospira*)是NOB的一种,在 $\text{NO}_2^-$ -N还原为 $\text{NO}_3^-$ -N时发挥重要作用,其余均为反硝化菌属.根据上节研究可知,SBR工艺的 $\text{N}_2\text{O}$ 排放因子高于AAO工艺是因更高的 $\text{NO}_2^-$ -N积累所致,本研究推测造成这个现象可能有两种原因:(1)SBR产生更多的 $\text{NO}_2^-$ -N;(2)SBR产生的 $\text{NO}_2^-$ -N还原为 $\text{NO}_3^-$ -N的少.在硝化过程中, $\text{NO}_2^-$ -N的产生和还原过程需要靠AOB与NOB的共同参与.本试验中,SBR工艺的AOB相对丰度高于AAO工艺,代表着SBR工艺相较于AAO工艺具有产生更多 $\text{NO}_2^-$ -N及 $\text{N}_2\text{O}$ 的潜力.然而,SBR工艺的NOB丰度高于AAO工艺,表明SBR工艺相较于AAO工艺有还原更多 $\text{NO}_2^-$ -N的可能.虽然SBR的NOB相对丰度更高,但由于 $\text{N}_2\text{O}$ 排放与 $\text{NO}_2^-$ -N的高峰阶段均位于低DO区域,此时NOB活性较低,发挥作用不大.同时,在此基础上本试验还对*Nitrosomonas*与*Nitrospira*的比值(AOB/NOB)进行了分析.如图6所示,SBR工艺与AAO工艺的AOB/NOB分别为0.029与0.017,因此SBR工艺相较于AAO工艺有更高的 $\text{NO}_2^-$ -N积累.此外,SBR工艺中*Terrimonas*、*Denitratisoma*、*Thauera*与*Rhodoferrax*四种反硝化菌属的相对丰度高于AAO工艺,这表明SBR的好氧阶段在合适条件下发生好氧反硝化作用较易产生更多副产物 $\text{N}_2\text{O}$ .

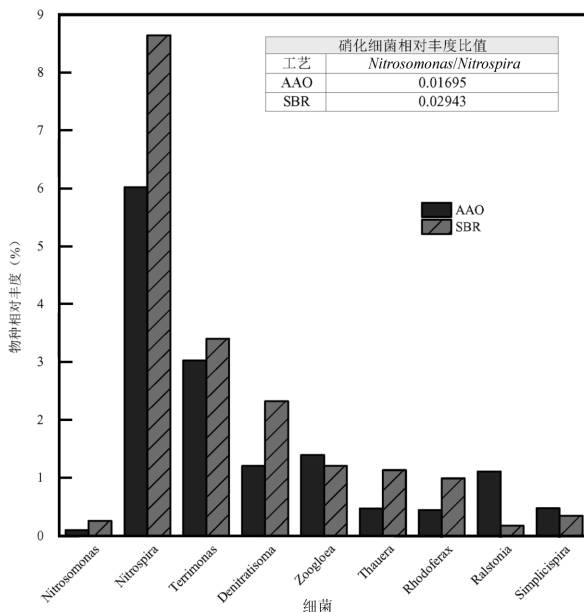


图6 两种工艺属水平下关键细菌的相对丰度

Fig.6 Relative abundances of the main functional bacteria at the generic level in two processes

2.2.5 氮代谢酶活性分析 由图7(a)可以看出两种工艺均有酶活性规律:  $\text{NXR} > \text{HAO} > \text{AMO}$ ,这与测定的AOB、NOB相对丰度规律一致,说明实际污泥系统硝化过程中主途径仍是 $\text{NH}_4^+$ -N— $\text{NH}_2\text{OH}$ — $\text{NO}_2^-$ -N— $\text{NO}_3^-$ -N,且参与这个过程的酶活性逐渐增强,因此 $\text{N}_2\text{O}$ 只是硝化途径中由于环境因素及 $\text{NH}_2\text{OH}$ 、 $\text{NO}_2^-$ -N等积累产生的副产物.Caranto等<sup>[32]</sup>研究表明,AMO催化活性高于HAO催化活性, $\text{NH}_2\text{OH}$ 才能发生短暂积累现象.而 $\text{HAO} > \text{AMO}$ 暗示 $\text{NH}_4^+$ -N转化为 $\text{NH}_2\text{OH}$ 之后不易积累而直接转化为 $\text{NO}_2^-$ -N,进一步佐证了羟胺氧化途径很难发生.而 $\text{HAO} > \text{NIR}$ ,说明 $\text{NH}_2\text{OH}$ 转化速率快于 $\text{NO}_2^-$ -N转化速率,为发生硝化反硝化途径提供了底物,证实了硝化反硝化途径为两种工艺 $\text{N}_2\text{O}$ 产生的主导途径.参与硝化反硝化途径的关键酶包括NIR与NOR,由图可以看出AAO与SBR工艺的平均NIR活性分别为0.335与0.384U/mg,AAO与SBR工艺的平均NOR活性分别为1.724与2.362U/mg.两种工艺的NIR活性相似,但SBR工艺的NOR活性明显高于AAO工艺.这与Yang等<sup>[33]</sup>的研究不同,其发现NIR活性的变化能反映 $\text{N}_2\text{O}$ 总产生量的变化,并对 $\text{NO}_2^-$ -N具有高亲和力.值得注意的是,NOR才是直接催化NO产生 $\text{N}_2\text{O}$ 的酶,因此本实验从酶活性角度看,导致SBR工艺 $\text{N}_2\text{O}$ 产生量及排放因子高于AAO工艺的直接原因是主导硝化反硝化途径的NOR活性更强.图7(b)显示了SBR工艺好氧阶段沿程的NOR活性高低,可以看出NOR活性同样在反应第60min时活性达到最高,与该工况下对应的气态 $\text{N}_2\text{O}$ 排放速率及 $\text{NO}_2^-$ -N浓度变化规律相同.

如图7(c)所示,两种工艺均有酶活性规律:  $\text{NAR} > \text{NOR} > \text{NOS} > \text{NIR}$ ,这说明反硝化环节 $\text{NO}_3^-$ -N、NO转化速度较快,而 $\text{NO}_2^-$ -N、 $\text{N}_2\text{O}$ 转化速率较慢.NOR与NOS分别与 $\text{N}_2\text{O}$ 产生紧密相关,代表反硝化阶段 $\text{N}_2\text{O}$ 的产生速率与还原速率<sup>[34]</sup>.首先,就缺氧段而言,SBR工艺的NOR活性均明显高于AAO工艺,表示SBR工艺反硝化段会产生更多的 $\text{N}_2\text{O}$ .其次,SBR工艺与AAO工艺的缺氧段的NOS活性相似,导致SBR工艺相较于AAO工艺具有较高的 $\text{N}_2\text{O}$ 生成速率及相似的 $\text{N}_2\text{O}$ 还原速率,故厌氧段的 $\text{N}_2\text{O}$ 产生量较高.另外,由图7(c)可知SBR工艺沉淀段的NOS活性最低,令好氧阶段产生的 $\text{N}_2\text{O}$ 在沉淀阶段无法还原并积累在污泥系统中,在下一周期缺氧初期被搅拌

释放出来.另外,缺氧段 NOS 活性更低可能是因为 DO 的突然下降刺激了反硝化的产生,而好氧段未消耗完的 DO 却抑制 SBR 工艺的 NOS 活性导致了强烈的不完全反硝化.

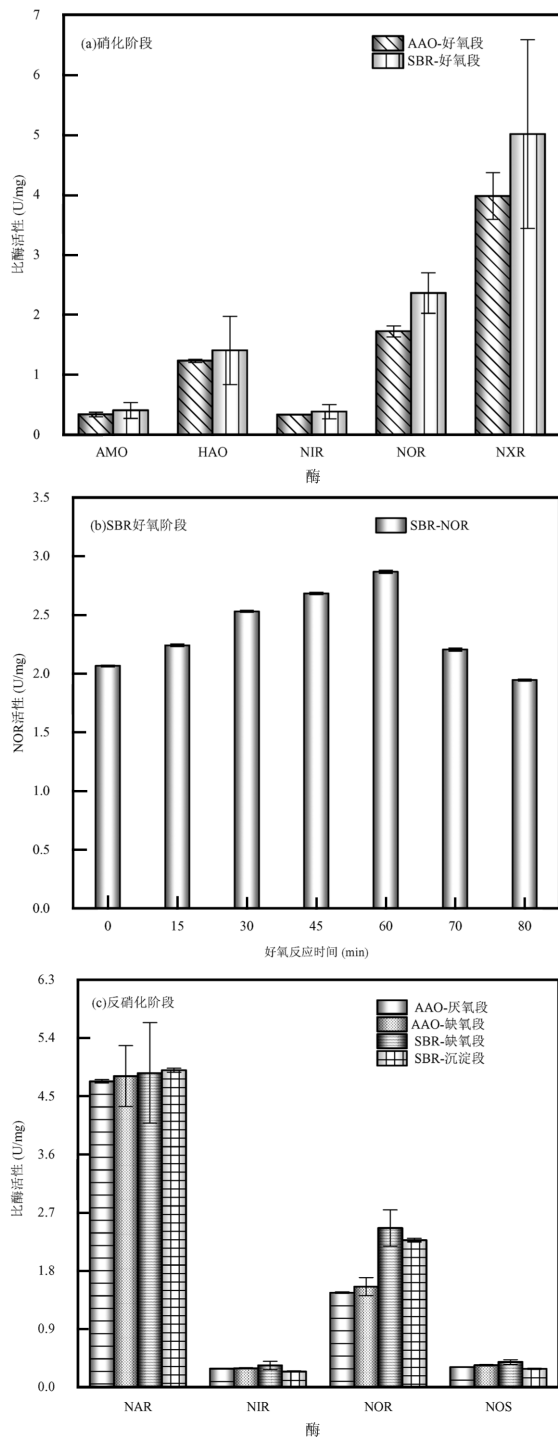


图7 两种工艺不同反应阶段氮代谢酶活性

Fig.7 Activities of nitrogen metabolizing enzymes in different reaction stages of the two processes

综上,AAO与SBR工艺的N<sub>2</sub>O排放差异归因于

DO环境、氮素变化、硝化微生物菌群及酶活性等方面的影响,好氧段的硝化反硝化途径受到强化是SBR工艺的N<sub>2</sub>O排放相较于AAO工艺更高的内在机理.SBR工艺因低DO时间占比更久、好氧段开始NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度突增,使硝化细菌AOB/NOB比值更高且造成NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N高浓度积累.同时,高浓度NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N会引起NOR活性增强,通过增强硝化反硝化途径促进了N<sub>2</sub>O产生和排放.污水处理中的N<sub>2</sub>O减排可以从以下几个方面努力:(1)优化操作参数,通过提升曝气量控制好氧段DO水平适宜;(2)进一步增加微生物群落丰度,寻找N<sub>2</sub>O产量少的AOB菌种及具有亚硝酸盐强氧化能力的NOB菌种,抑制NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N的积累;(3)工艺选择与改进,尽量选择连续运行工艺,对于间歇运行工艺设计较低的排水比,以降低NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度突增的影响.

### 3 结论

3.1 在本研究条件下,SBR与AAO工艺的N<sub>2</sub>O排放因子分别为2.36%与1.23%.好氧段为两种工艺N<sub>2</sub>O产生主要阶段,推测SBR工艺好氧段具有更高的N<sub>2</sub>O排放速率以及峰值出现时间更迟是造成N<sub>2</sub>O排放差异的重要特征指标.

3.2 分子生物学探究结果表明,好氧段的硝化反硝化途径受到强化是SBR工艺的N<sub>2</sub>O排放相较于AAO工艺更高的内在机理.SBR工艺好氧段的低DO时间占比更久、阶段开始NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度突增,使得硝化细菌AOB/NOB的比值更高,进一步造成NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N高浓度积累及NOR活性增强,导致了AAO与SBR工艺的N<sub>2</sub>O排放差异.

### 参考文献:

- [1] Xian C, Gong C, Lu F, et al. The evaluation of greenhouse gas emissions from sewage treatment with urbanization: Understanding the opportunities and challenges for climate change mitigation in China's low-carbon pilot city, Shenzhen [J]. Science of the Total Environment, 2023,855:158629.
- [2] Duan H, Zhao Y, Koch K, et al. Recovery of Nitrous Oxide from Wastewater Treatment: Current Status and Perspectives [J]. ACS Environmental Science & Technology Water, 2020,1(2):240-250.
- [3] Lyon R K, Kramlich J C, Cole J A. Nitrous oxide: Sources, sampling, and science policy [J]. Environmental Science & Technology, 1989, 23(4):392-393.
- [4] Mannina G, Rebouças T F, Cosenza A, et al. A plant-wide wastewater treatment plant model for carbon and energy footprint: model application and scenario analysis [J]. Journal of Cleaner Production,

- 2019,217:244-256.
- [5] Spinelli M, Eusebi A L, Vasilaki V, et al. Critical analyses of nitrous oxide emissions in a full scale activated sludge system treating low carbon-to-nitrogen ratio wastewater [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018,190:517-524.
- [6] Yang M, Peng M, Wu D, et al. Greenhouse gas emissions from wastewater treatment plants in China: Historical emissions and future mitigation potentials [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2023,190:106794.
- [7] 王朝旭,刘勇超,常智淋,等.改性稻壳生物炭对水中反硝化过程和 $N_2O$ 排放的影响 [J]. *中国环境科学*, 2023,43(6):2908-2916.  
Wang C X, Liu Y C, Chang Z L, et al. Effects of modified rice husk-derived biochar on denitrification and  $N_2O$  emission from water [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(6):2908-2916.
- [8] Valkova T, Parravicini V, Saracevic E, et al. A method to estimate the direct nitrous oxide emissions of municipal wastewater treatment plants based on the degree of nitrogen removal [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021,279:111563.
- [9] Yan X, Li L, Liu J. Characteristics of greenhouse gas emission in three full-scale wastewater treatment processes [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014,26(2):256-263.
- [10] Vasilaki V, Massara T M, Stanchev P, et al. A decade of nitrous oxide ( $N_2O$ ) monitoring in full-scale wastewater treatment processes: a critical review [J]. *Water Research*, 2019,161:392-412.
- [11] 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.
- [12] Kosonen H, Heinonen M, Mikola A, et al. Nitrous oxide production at a fully covered wastewater treatment plant: results of a long-term online monitoring campaign [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50(11):5547-5554.
- [13] Gruber W, Villez K, Kipf M, et al.  $N_2O$  emission in full-scale wastewater treatment: Proposing a refined monitoring strategy [J]. *Science of The Total Environment*, 2020,699,134157.
- [14] Hu, Z, Zhang J, Li S, et al.. Effect of aeration rate on the emission of  $N_2O$  in anoxic-aerobic sequencing batch reactors (A/O SBRs) [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2010,109(5):487-491.
- [15] Sun Y, Guan Y, Pan M, et al. Enhanced biological nitrogen removal and  $N_2O$  emission characteristics of the intermittent aeration activated sludge process [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio-Technology*, 2017,16:761-780.
- [16] Ge G, Zhao J, Gao K, et al. Impact of  $N_2O$  emissions on nitrification in two sequencing batch reactors: activated sludge reactor and biofilm system [J]. *Environmental Engineering Science*, 2016,33(2):125-132.
- [17] Pijuan M, Tora J, Rodríguez-Caballero A, et al. Effect of process parameters and operational mode on nitrous oxide emissions from a nitrification reactor treating reject wastewater [J]. *Water Research*, 2014,49:23-33.
- [18] Sun S, Cheng X, Li S, et al.  $N_2O$  emission from full-scale urban wastewater treatment plants: a comparison between  $A^2O$  and SBR [J]. *Water Science and Technology*, 2013,67(9):1887-1893.
- [19] Rodríguez-Caballero A, Aymerich I, Marques R, et al. Minimizing  $N_2O$  emissions and carbon footprint on a full-scale activated sludge sequencing batch reactor [J]. *Water Research*, 2015,71:1-10.
- [20] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会.水和废水监测分析方法(第四版) [M]. 北京:中国环境科学出版社, 2002:38-47.  
The State Environmental Protection Administration The Water and Waste water Monitoring Analysis Method Editorial Board. *Water and Wastewater monitoring analysis method* [m]. 4th Edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002:38-47.
- [21] Bae W B, Park Y, Chandran K, et al. Temporal triggers of  $N_2O$  emissions during cyclical and seasonal variations of a full-scale sequencing batch reactor treating municipal wastewater [J]. *Science of The Total Environment*, 2021,797:149093.
- [22] 任延刚.A/A/O 工艺处理城市污水过程中温室气体的释放研究 [D]. 济南:山东大学, 2013.  
Ren T G. The greenhouse gases emissions in the municipal sewage treatment process by A/A/O [D]. Jinan: Shandong University, 2013.
- [23] 刘国华,庞毓旻,齐鲁,等.SBR 工艺污水生物脱氮过程  $N_2O$  的释放特征 [J]. *环境工程*, 2020,38(7):51-57.  
Liu G H, Pang Y M, Qi L, et al.  $N_2O$  emission characteristics during biological nitrogen removal from wastewater in a SBR system [J]. *Environmental Engineering*, 2020,38(7):51-57.
- [24] Nguyen T K L, Ngo H H, Guo W, et al. Insight into greenhouse gases emissions from the two popular treatment technologies in municipal wastewater treatment processes [J]. *Science of The Total Environment*, 2019,671:1302-1313.
- [25] Yang M, Peng M, Wu D, et al. Greenhouse gas emissions from wastewater treatment plants in China: Historical emissions and future mitigation potentials [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2023,190:106794.
- [26] Terada A, Sugawara S, Hojo K, et al. Hybrid nitrous oxide production from a partial nitrifying bioreactor: hydroxylamine interactions with nitrite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017,51(5):2748-2756.
- [27] Zhao J, Zhao J, Yang W, et al. Mechanisms of NO and  $N_2O$  production by enriched nitrifying sludge in a sequencing batch reactor: Effects of hydroxylamine [J]. *J. Environ. Manage.*, 2022,316,115237.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 刘秀红,彭永臻,马涛,等.硝化类型对污水脱氮过程中  $N_2O$  产生量的影响 [J]. *中国环境科学*, 2007,27(5):633-637.  
Liu X H, Peng Y Z, Ma T, et al. Influence of nitrification type on  $N_2O$  production in nitrogen removal treating domestic wastewater [J]. *China Environmental Science*, 2007,27(5):633-637.
- [31] Soler-Jofra A, Pérez J, Van Loosdrecht M C M. Hydroxylamine and the nitrogen cycle: A review [J]. *Water Research*, 2021,190:116723.
- [32] Caranto J D, Lancaster K M. Nitric oxide is an obligate bacterial nitrification intermediate produced by hydroxylamine oxidoreductase [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017,114(31):8217-8222.
- [33] Yang R, Yuan L, Wang R, et al. Role of nitrite reductase in  $N_2O$  production under aerobic conditions: An index for predicting the intensity of  $N_2O$  production [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2022,177:108242.
- [34] Xiang H, Hong Y, Wu J, et al. Denitrification contributes to  $N_2O$  emission in paddy soils [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2023,14:1218207.
- 作者简介:** 陈慧玲(1999-),女,安徽安庆人,中国人民大学硕士研究生,主要研究污水处理工艺中  $N_2O$  的产生机理与排放规律.发表论文 2 篇. ahx1427@sina.com.