

环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书

孙德智 主编
程翔 孙世昌 鲍志远 副主编

城市污水处理厂 温室气体排放特征与减排策略

CHENGSHI WUSHUI
CHULICHANG

WENSHI QITI

PAIFANG TEZHENG YU JIANPAI CELÜE

中国环境出版社

环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书

城市污水处理厂温室气体 排放特征与减排策略

孙德智 主编

程翔 孙世昌 鲍志远 副主编

中国环境出版社·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

城市污水处理厂温室气体排放特征与减排策略 / 孙德智主编. —北京: 中国环境出版社, 2014.3

ISBN 978-7-5111-1755-7

I. ①城… II. ①孙… III. ①城市污水—污水处理厂—有害气体—大气扩散—污染防治 IV. ①X505

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 036205 号

出版人 王新程
策划编辑 付江平
责任校对 唐丽虹
封面设计 宋 瑞



出版发行 中国环境出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67112738 (管理图书出版中心)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京市联华印刷厂
经 销 各地新华书店
版 次 2014 年 3 月第 1 版
印 次 2014 年 3 月第 1 次印刷
开 本 787×1092 1/16
印 张 14
字 数 320 千字
定 价 42.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】
如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书

编著委员会

顾 问：吴晓青

组 长：熊跃辉

副组长：刘志全

成 员：禹 军 陈 胜 刘海波

序 言

我国作为一个发展中的人口大国，资源环境问题是长期制约经济社会可持续发展的重大问题。党中央、国务院高度重视环境保护工作，提出了建设生态文明、建设资源节约型与环境友好型社会、推进环境保护历史性转变、让江河湖泊休养生息、节能减排是转方式调结构的重要抓手、环境保护是重大民生问题、探索中国环保新道路等一系列新理念新举措。在科学发展观的指导下，“十一五”环境保护工作成效显著，在经济增长超过预期的情况下，主要污染物减排任务超额完成，环境质量持续改善。

随着当前经济的高速增长，资源环境约束进一步强化，环境保护正处于负重爬坡的艰难阶段。治污减排的压力有增无减，环境质量改善的压力不断加大，防范环境风险的压力持续增加，确保核与辐射安全的压力继续加大，应对全球环境问题的压力急剧加大。要破解发展经济与保护环境的难点，解决影响可持续发展和群众健康的突出环境问题，确保环保工作不断上台阶出亮点，必须充分依靠科技创新和科技进步，构建强大坚实的科技支撑体系。

2006年，我国发布了《国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006—2020年）》（以下简称《规划纲要》），提出了建设创新型国家战略，科技事业进入了发展的快车道，环保科技也迎来了蓬勃发展的春天。为适应环境保护历史性转变和创新型国家建设的要求，原国家环境保护总局于2006年召开了第一次全国环保科技大会，出台了《关于增强环境科技创新能力的若干意见》，确立了科技兴环保战略，建设了环境科技创新体系、环境标准体系、环境技术管理体系三大工程。五年来，在广大环境科技工作者的努力下，水体污染控制与治理科技重大专项启动实施，科技投入持续增加，科技创新能力显著增强；发布了502项新标准，现行国家标准达1263项，环境标准体系建设实现了跨越式发展；完成了100余项环保技术文件的制（修）订工作，初步建成以重点行业污染防治技术政策、技术

指南和工程技术规范为主要内容的国家环境技术管理体系。环境科技为全面完成“十一五”环保规划的各项任务起到了重要的引领和支撑作用。

为优化中央财政科技投入结构，支持市场机制不能有效配置资源的社会公益研究活动，“十一五”期间国家设立了公益性行业科研专项经费。根据财政部、科技部的总体部署，环保公益性行业科研专项紧密围绕《规划纲要》和《国家环境保护“十一五”科技发展规划》确定的重点领域和优先主题，立足环境管理中的科技需求，积极开展应急性、培育性、基础性科学研究。“十一五”期间，环境保护部组织实施了公益性行业科研专项项目 234 项，涉及大气、水、生态、土壤、固废、核与辐射等领域，共有包括中央级科研院所、高等院校、地方环保科研单位和企业等几百家单位参与，逐步形成了优势互补、团结协作、良性竞争、共同发展的环保科技“统一战线”。目前，专项取得了重要研究成果，提出了一系列控制污染和改善环境质量技术方案，形成一批环境监测预警和监督管理技术体系，研发出一批与生态环境保护、国际履约、核与辐射安全相关的关键技术，提出了一系列环境标准、指南和技术规范建议，为解决我国环境保护和环境管理中急需的成套技术和政策制定提供了重要的科技支撑。

为广泛共享“十一五”期间环保公益性行业科研专项项目研究成果，及时总结项目组织管理经验，环境保护部科技标准司组织出版“十一五”环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书。该丛书汇集了一批专项研究的代表性成果，具有较强的学术性和实用性，可以说是环境领域不可多得资料文献。丛书的组织出版，在科技管理上也是一次很好的尝试，我们希望通过这一尝试，能够进一步活跃环保科技的学术氛围，促进科技成果的转化与应用，为探索中国环保新道路提供有力的科技支撑。

中华人民共和国环境保护部副部长



2011 年 10 月

前 言

污水处理厂是温室气体产生的大户之一。随着我国污水排放总量的不断增加和污水处理率的不断提高，污水处理过程中产生的温室气体量必将随之增加，在我国各行业温室气体排放中所占的份额也会越来越大。近些年来，污水处理过程中温室气体的排放和控制研究已经得到越来越多的重视，美国、日本、德国、澳大利亚等发达国家对污水处理过程中温室气体的产生及其减量化开展了较多研究，特别是美国已将 N_2O 作为一项污水处理的指标来进行监测，每年均发布污水处理中 N_2O 的排放量数据。然而，我国在监测和控制城市污水处理厂排放温室气体方面的研究还不够深入，基础数据严重缺乏，既没有规定相关的监测方法，也没有相应的减排技术策略，这种情况必然会导致我国政府在温室气体减排国际谈判中处于被动的局面。因此，开展城市污水处理厂温室气体排放特征及减排技术策略的研究刻不容缓。

我们从 2010 年开始承担了国家环境保护行业科研专项“城市污水处理厂温室气体排放特征与减排策略”的课题，针对目前我国城市污水处理厂排放的温室气体（包括 N_2O 、 CH_4 和 CO_2 ）开展了系统研究，建立了我国城市污水处理厂排放温室气体的现场监测方法，确定了我国城市污水处理厂 4 种典型工艺（ A^2/O 、 A/O 、氧化沟和 SBR ）3 种温室气体产生与排放的关键点位和排放特征，构建了我国城市污水处理厂 4 种典型处理工艺中温室气体排放量的计算模型，并提出了减少城市污水处理厂温室气体排放的控制对策。

课题组在上述研究的基础上，将研究成果进行了整理，编辑成为此书，希望能为相关研究和我国政府制定温室气体减排策略和环境管理提供参考依据、为控制温室气体排放及有关温室气体国际谈判提供技术支持。参加本书编写的

主要为孙德智、程翔、孙世昌和鲍志远，此外，齐飞、郭慧文、党岩、柳岩和李若愚等参加了本书部分章节的编写。

本书在编写过程中参考了不少相关领域的论著和文献，借鉴了国内外许多专家学者发表的研究成果，在此向有关作者致以谢忱。

由于编者水平有限，加之时间仓促，书中的错误、疏漏之处在所难免，希望得到专家、学者及广大读者的批评指教。

编者

2014年1月于北京

目 录

第 1 章 绪 论.....	1
1.1 温室气体及特点.....	1
1.2 温室气体的危害.....	2
1.3 大气中温室气体的来源.....	3
1.4 污水处理过程中温室气体产生与排放的研究进展.....	6
1.5 污水处理温室气体排放研究目前存在的问题.....	28
1.6 编写本书的目的与内容.....	28
参考文献.....	30
第 2 章 城市污水处理厂温室气体监测方法的研究.....	41
2.1 城市污水处理厂温室气体监测方法的现状分析.....	42
2.2 城市污水处理厂温室气体监测方法的完善.....	45
参考文献.....	63
第 3 章 城市污水处理厂典型工艺温室气体的排放特征.....	65
3.1 城市污水处理厂 A ² /O 工艺温室气体的排放特征.....	65
3.2 城市污水处理厂 A/O 工艺温室气体的排放特征.....	78
3.3 城市污水处理厂氧化沟工艺温室气体的排放特征.....	90
3.4 城市污水处理厂 SBR 工艺温室气体的排放特征.....	103
参考文献.....	115
第 4 章 城市污水处理典型工艺温室气体排放影响因素研究.....	117
4.1 A/O 工艺温室气体排放的影响因素研究.....	117
4.2 氧化沟工艺温室气体排放的影响因素研究.....	137
4.3 SBR 工艺温室气体排放的影响因素研究.....	142
参考文献.....	155
第 5 章 城市污水处理厂温室气体排放量的预测.....	158
5.1 研究概述.....	159
5.2 城市污水处理厂温室气体排放量的预测.....	161

参考文献.....	192
第 6 章 城市污水处理典型工艺温室气体减排策略研究	194
6.1 城市污水处理温室气体减排技术策略研究	194
6.2 城市污水处理温室气体减排管理策略研究	206
6.3 城市污水处理温室气体减排政策策略研究	206
6.4 城市污水处理厂温室气体减排的情景分析	208
参考文献.....	211

第1章 绪论

1.1 温室气体及特点

温室气体 (Greenhouse Gases, GHG) 是一类能够吸收来自于地球表面的长波辐射, 并将其中的一部分辐射返回到地面, 以使地表热量不致大量损失的一类气体。大气中温室气体的浓度升高, 其对长波辐射的吸收和反射能力就会加强, 可使地表温度升高, 造成温室效应, 从而导致全球变暖和生态退化等自然灾害^[1]。《联合国气候变化框架公约》京都议定书列举了大气中 6 种温室气体的具体特征, 见表 1.1。

表 1.1 6 种温室气体的特征

种类	增温效应/%	生命期/a	100 年全球增温潜势 (GWP)
N ₂ O	4	120	300
CH ₄	15	12~17	25
CO ₂	63	50~200	1
HFCs	11	13.3	1 200
PFCs		50 000	—
SF ₆ 及其他	7	3 200	22 200

图 1.1 为政府间气候变化委员会 (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) 第四次评估报告^[2]所显示的全球温室气体总量分布的统计结果。

从大气中各种温室气体浓度的增长速度来看, 由于受人类活动的影响, 全球大气中 N₂O、CH₄ 和 CO₂ 的质量浓度已经明显增加。尤其自 1970 年以来, 人类活动导致的大气中 N₂O、CH₄ 和 CO₂ 的质量浓度和总量增长速度要远远大于氢氟烃 (HFCs)、全氟烃 (PFCs) 以及 SF₆ 等温室气体; 从大气中各种温室气体的总量来看, N₂O、CH₄ 和 CO₂ 的总量要远大于其他 3 类温室气体总量之和。由此可见, N₂O、CH₄ 和 CO₂ 已成为目前全球最为主要的 3 种温室气体。研究这 3 种气体的排放源及排放量对于有效缓解全球温室气体的总排放至关重要。

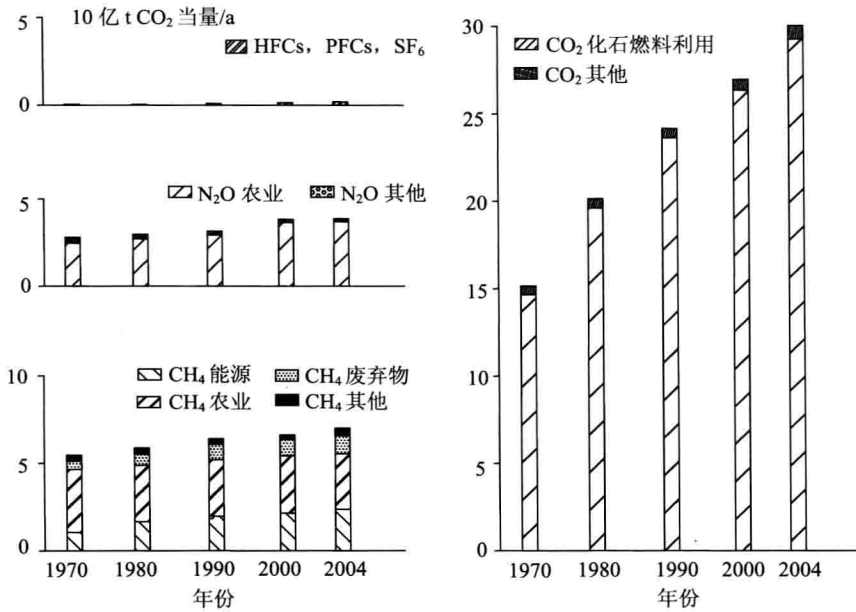


图 1.1 IPCC 第四次评估报告给出的全球温室气体排放总量统计结果^[2]

1.2 温室气体的危害

1.2.1 N₂O 气体的危害

N₂O 作为三大重要的温室气体之一，尽管其绝对量较 CO₂ 和 CH₄ 低很多，但 N₂O 的增温潜势为 CO₂ 的 190~300 倍，为 CH₄ 的 4~21 倍，对全球温室效应的贡献可占 5%~6%^[3]。IPCC 发布的资料显示，N₂O 性质极其稳定，在大气中既不会下沉，也不会被冲洗，平均停留时间达 120 年左右^[4]。N₂O 能够吸收中心波长为 7.78 μm、8.56 μm 和 16.98 μm 的长波红外辐射^[5]。由于 N₂O 的致温效应最强，对环境潜在影响很大，因此受到了人类的密切关注。IPCC 已将全球 N₂O 排放列为影响自然生态系统^[4]、威胁人类生存基础的重大问题之一^[6]。大气中 N₂O 浓度的增加与全球变暖、臭氧层破坏和酸雨三大环境问题密切相关^[7,8]，具有很强的环境破坏能力，可给人类生存环境带来直接或者间接的影响与危害。研究表明，大气中 N₂O 的体积分数每增加一倍，将会使地球表面的温度增加 0.4℃^[9]，导致全球气候的日益变暖以及海平面的不断上升。因此，控制 N₂O 的排放及其温室效应已刻不容缓。另外，对流层中稳定的 N₂O 随着气流的输送进入平流层之后，会与平流层中的臭氧发生光化学反应，生成 NO 和 NO₂ 等物质，并可进一步发生一系列自由基反应，消耗臭氧层中大量的 O₃，导致臭氧层的破坏^[10,11]；大气中 N₂O 的体积分数每增加一倍，可能导致平流层中臭氧的体积分数减少 10%~16%^[12]。因此，N₂O 被预言将会成为 21 世纪造成臭

氧层空洞的主要因素之一^[13,14]。同时,上述自由基反应的产物(如 HNO_2 、 HNO_3 等)会随着大气中水汽的流动而降落到地面,形成酸雨^[7]。由此可见,减少全球 N_2O 的排放,能很大程度上缓解由 N_2O 排放所造成的温室效应、臭氧层破坏以及酸雨等环境危害。

1.2.2 CH_4 气体的危害

CH_4 是大气中仅次于 CO_2 的第二大温室气体,其全球增温潜势约为 CO_2 的25倍^[15],引起的致温效应约占所有温室气体的20%^[16]。 CH_4 作为大气中重要的温室气体之一,其含量的增长引起了人们的高度重视,随着人类活动的不断加强,大气中 CH_4 的体积分数有了很大的提高,目前正以每年 $0.008 \mu\text{l/L}$ 的速度不断增长^[17-19]。自人类进入工业时代以来,大气中 CH_4 体积分数大约增长了154.7%^[20]。 CH_4 的高致温效应和在大气中的长期存在性,引发了人类对大气中 CH_4 源和汇的深入探索^[5,21]。

1.2.3 CO_2 气体的危害

CO_2 作为大气中最重要的温室气体,其增温潜势被IPCC定义为全球增温潜势(Global Warming Potential, GWP)的参考值。 CO_2 对太阳短波辐射吸收少,但能强烈吸收地面长波辐射,对地面起到保温的作用。 CO_2 性质稳定且不易分解,在大气中的平均寿命为50~200年^[22]。虽然 CO_2 的GWP值仅为1,小于 CH_4 (GWP=25)和 N_2O (GWP=300),但其释放总量却占了全球GHG释放总量的45%~61%,是大气中最重要、浓度增长最快的温室气体^[23]。人类活动大量使用各种化石能源增加了 CO_2 的排放量,导致大气中 CO_2 的过量积累,加剧了其温室效应。

1.3 大气中温室气体的来源

大气中温室气体的排放源分为人为源和自然源两大类,其中自然排放源包括土壤、海洋;人为排放源包括农业生产、化石燃料的燃烧以及工业过程等^[12]。研究表明,人类活动是近年来导致全球大气中 N_2O 、 CH_4 和 CO_2 这3种主要温室气体浓度升高的最主要原因^[24]。

从IPCC发布的资料来看,1970—2004年,由于受人类活动的影响,全球温室气体的年排放总量由280亿t左右增长到了500亿t左右,增加了将近70%^[2]。就中国而言,仅在1978—2008年, CO_2 的年排放总量从14.83亿t增加至68.96亿t,年均增长5.2%。2010年,我国温室气体排放量已居世界第一^[25],对我国和全球的气候与环境带来十分不利的影响。

从世界范围来看,虽然各国已采取了大量措施以缓解温室气体排放的增长势头,但目前全球温室气体的年排放总量依然处于较高的水平,全球气候变暖和海平面上升的现象日趋明显。可见,确定温室气体的排放源及排放状况,采取有效措施缓解温室气体的排放量已变得刻不容缓。

1.3.1 大气中 N_2O 的来源及污水生物处理的贡献

IPCC 报告显示,自然源排放的和人为源排放的 N_2O 分别占全球 N_2O 总排放量的 62% 和 38% 左右^[2]。

工业革命前期,由于人类活动排放的温室气体量较低,加之自然界自身的降解作用,大气中的 N_2O 浓度一直维持在一个相对稳定的水平。但自从工业革命以来,由于人类活动排放 N_2O 的速度明显高于自然环境对 N_2O 的转化速度, N_2O 在大气中所占的体积分数由工业革命前期的 280 nl/L 大幅上升至目前的 480 nl/L,其总量每年以 0.25%~0.3% 的速度急增^[18]。IPCC 报告指出^[2],全球每年人为释放 N_2O 的量达 17.7 Mt,占人为温室气体总排放量的 7.9% (以 CO_2 当量计)。全球 N_2O 排放所导致的温室效应已占温室气体总排放所产生的温室效应 10%^[26]。

在 N_2O 的人为各排放源中,农业、化石燃料的燃烧以及工业过程这些主要排放源占 N_2O 人为排放的 77%,生物质燃烧过程占 10%,大气沉积过程占 9%、污水处理过程占 3%,IPCC 给出了大气中 N_2O 的人为贡献情况^[24],如图 1.2 所示。

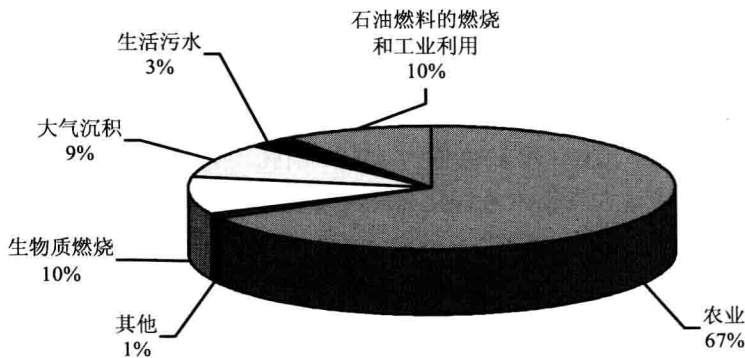


图 1.2 大气中 N_2O 人为排放源的贡献情况

城市污水处理厂作为最主要的污水收集和处理系统,由于大量使用微生物处理技术,为生物产 N_2O 过程提供了合适的环境和条件,因此成为 N_2O 一个重要的人为排放源。1999 年 Mosier 等^[27]估算了污水处理过程中 N_2O 年度排放总量为 22 万 t,占当年人为 N_2O 排放量的 3.2%,占 N_2O 总排放量的 1.3%。2007 年,IPCC 估计全球城市污水处理厂年排放 N_2O 总量大约有 20 万 t,占 N_2O 人为排放的 3%^[2]。美国国家环境保护局 (Environmental Protection Agency, EPA)^[28]也指出,污水处理过程中排放的 N_2O 占人为排放的 3%,是第六大人为排放源。

然而,这些估算结果基本上是基于发达国家污水处理过程中 N_2O 的排放情况,其对全球污水处理过程中 N_2O 排放总量估算的适用性仍不清楚。对于发展中国家而言,由于与发达国家之间存在着人口总量与水使用量的差异以及污水的处理能力与处理效率的差异,污水处理过程中 N_2O 的排放量也有一定差别。所以,目前污水处理过程排放的 N_2O 占人为

总排放的比例仍未得到准确评估。

1.3.2 大气中 CH₄ 的来源及污水生物处理的贡献

据测算,全球每年的 CH₄ 排放达 5.35 亿 t,其中人为排放的 CH₄ 约为 3.75 亿 t,占 CH₄ 总排放量的 70%。CH₄ 的人为排放源包括废弃物填埋、天然气和石油系统、污水处理、农业和某些工业生产过程^[29]。生活污水的处理与处置是 CH₄ 的一个重要的排放源^[1,30,31]。在污水厌氧处理过程中,CH₄ 是有机物微生物厌氧降解的产物,可通过表面扩散和机械曝气释放到大气中。另外,污水处理过程中产生的剩余污泥在厌氧消化的过程中可产生大量的 CH₄^[32-34],也造成 CH₄ 的大量释放,但是这部分 CH₄ 大多经提纯后作为燃料得以回收利用。

Orlich^[35]的研究指出,全球范围内城市污水处理过程每年所排放 CH₄ 的量约为 230 万 t。Khalil 等^[18]通过研究又将这一数值修正为 130 万 t/a,相当于全球 CH₄ 年排放总量的 5%。目前,全球范围内对于城市污水处理过程 CH₄ 的排放量只有估算值,并没有可靠的实测和统计数据。因此,需要通过大量的现场监测研究,获得更多关于城市污水处理厂 CH₄ 排放特征的可靠数据,为更加准确地计算污水处理领域 CH₄ 的排放量提供基础。

1.3.3 大气中 CO₂ 的来源及污水生物处理的贡献

随着人类社会经济的快速发展,化石能源的使用还将在较长的时间内保持快速增长,而可再生能源技术进展缓慢,将不可避免地造成大气中 CO₂ 质量浓度持续增加。目前,国内外对全球 CO₂ 排放十分重视。其中,城市污水处理厂生物处理过程所产生的碳排放也受到越来越多的关注和研究^[36]。Weiss^[37]对 1990—2003 年全球 CO₂ 的排放情况进行了调查,结果表明,除化石燃料燃烧所排放 CO₂ 之外,污水处理领域排放的 CO₂ 可占全球 CO₂ 总释放量的 4%。据报道,我国的城市污水处理厂每年至少向大气中排放 CO₂ 为 0.1 亿 t^[38]。

城市污水处理厂运行过程中排放 CO₂ 可以分为直接排放和间接排放两种途径。直接排放指在污水、污泥处理过程中所排放的 CO₂;间接排放包括在污水处理过程中消耗的电能、燃料和化学物质(絮凝剂、除磷剂等)以及运输过程引起的 CO₂ 排放(以 CO₂ 当量计)。城市污水处理厂消耗的电能主要用于进水提升泵和对曝气池进行曝气所使用的鼓风机,这些都会带来 CO₂ 的间接排放^[39]。除此之外,有的学者认为污水处理厂 CO₂ 间接排放的计算还要含污水处理厂建设过程中的能源消耗、化学药剂消耗而间接产生的 CO₂^[40]。

近年来,我国城市污水处理领域的发展非常迅速,城镇污水处理厂的建成与运行数量迅速增加。根据中国住房和城乡建设部的统计结果,截至 2012 年底,我国建成在运行的城镇污水处理厂为 3 340 座,污水日处理能力达到 1.49 亿 t^[41]。统计表明,2010 年全国因处理城市废水所消耗的电量占整个社会总用电量的 0.37%,而污水处理所消耗的电费约占我国 GDP 的 0.025%^[42]。随着我国城市化进程的进一步加快,城市污水处理厂的数量和规模还会逐步增加和扩大,由此造成的温室气体的直接和间接排放总量也必然会随之增加。同时,随着我国对污水处理行业的 COD、氮和磷等指标处理后排

放要求日益严格，污水处理过程中能源的消耗量也必将随之增加，这也就导致 CO₂ 的当量排放随之增加^[43]。因此，城市污水处理厂运行过程中不同途径的 CO₂ 排放必将得到越来越多的重视。

1.4 污水处理过程中温室气体产生与排放的研究进展

1.4.1 污水处理过程中温室气体的产生机理研究进展

1.4.1.1 污水处理过程中 N₂O 产生机理的研究进展

传统的生物脱氮理论认为，污水中氮的去除通过硝化过程和反硝化过程两步完成。硝化过程中，污水中的氨氮一般先被氨氧化细菌（Ammonia oxidizing bacteria, AOB）转化为亚硝酸盐，亚硝酸盐又被亚硝酸盐氧化菌（Nitrite oxidizing bacteria, NOB）氧化成硝酸盐；在反硝化过程中，硝酸盐被一系列异养型微生物逐步还原，经过亚硝酸盐、NO 和 N₂O，最终被还原为 N₂^[44]。以往的研究认为，N₂O 作为反硝化过程的中间产物，只产生于污水的反硝化阶段，而不产生于硝化阶段。自从 Bremner 和 Blackmer^[45]报道称在土壤硝化过程中发现了 N₂O 排放之后，人们开始着手研究污水处理硝化阶段是否有 N₂O 的产生和排放，而随后大量研究表明，污水的硝化过程和反硝化过程都是污水处理过程中 N₂O 的主要来源^[46]。

1. 硝化过程中 N₂O 产生机理的研究进展

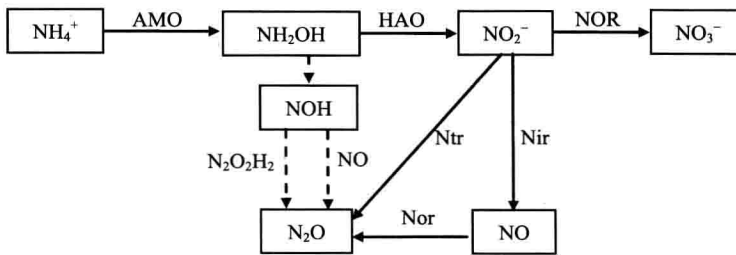
污水处理过程中，能够催化硝化作用的微生物大多数是专性自养型硝化类细菌^[47]。在污水硝化过程中，AOB 和 NOB 会利用水中 CO₂ 作为碳源，分别氧化水中的氨氮或亚硝酸盐，产生能量供自身生长，完成氨氧化过程和亚硝酸盐氧化过程。氨氧化阶段，*Nitrosomonas* 菌属的自养氨氧化细菌能生成氨单加氧酶（Ammonia mono oxygenase, AMO，位于细胞膜上）和羟胺氧化还原酶（Hydroxyl amine oxidoreductase, HAO，位于细胞周质当中），这两种酶可分别催化氨氧化过程和羟胺的氧化过程；在亚硝酸盐氧化过程中，*Nitrobacter* 菌属的亚硝酸盐氧化菌能生成亚硝酸盐氧化酶（Nitrite oxido reductase, NOR）催化完成亚硝酸盐向硝酸盐的氧化过程。

自养氨氧化菌 AOB 在硝化过程中产生 N₂O 的多少与细菌菌属和环境条件有关。在低溶解氧（DO）及高底物浓度（高浓度氨氮）条件下，*Nitrosomonas europaea* 纯菌株在氨和羟胺氧化过程中能够产生 N₂O，而在其他环境条件下，几乎不产生 N₂O；亚硝酸盐氧化菌 NOB 的 *Nitrobacter winogradskyi* 菌种在硝化过程中受水中低 DO 浓度及高氨氮浓度的影响较小，产生 N₂O 也较少^[48]。此外，Anderson 等^[49]研究发现一些异养氨氧化细菌也会在特定条件下产生一定量的 N₂O，如低 DO、短污泥龄或偏酸性条件等，且异养氨氧化细菌纯菌种氨氧化过程产生的 N₂O 要多于自养氨氧化细菌纯菌种产生的 N₂O。表 1.2 给出了污水硝化过程中能产生 N₂O 的细菌种类^[48,50]。

表 1.2 污水硝化过程中产生 N_2O 的细菌种类

分类	名称
自养型硝化细菌	<i>Nitrosomonas europaea</i>
	<i>Nitrobacter winogradskyi</i>
	<i>Nitrosomonas europaea</i>
异养型硝化细菌	<i>Alcaligenes faecalis</i>

Colliver 和 Stephenson^[51]指出, 在硝化过程中, 由自养氨氧化过程中硝化中间产物之间发生的化学反应和羟胺氧化反应所排放的 N_2O 量仅占硝化过程 N_2O 排放量的小部分, 而硝化细菌的反硝化作用则是 N_2O 的最主要来源, 这一观点随后又得到证实^[26,52]。一般认为, 硝化过程中 DO 浓度过低以及亚硝酸盐的积累是造成 N_2O 产生的最主要原因^[53]。硝化过程中 N_2O 产生的具体途径如图 1.3 所示。



注: AMO, 氨单加氧酶; HAO, 羟胺氧化还原酶; NOR, 亚硝酸盐氧化酶; Nir, 亚硝酸盐还原酶; Nor, 一氧化氮还原酶; Ntr, 异构亚硝酸盐还原酶

图 1.3 硝化过程中 N_2O 产生的具体途径

由图 1.3 可知, 硝化过程中 N_2O 的产生主要包括以下两个途径:

(1) 自养氨氧化过程中 N_2O 的产生途径 专性自养氨氧化细菌分两步将氨氧化为亚硝酸盐, 分别为氨氧化为羟胺和羟胺氧化为亚硝酸盐。将氨氧化为羟胺的过程, 是由单氨加氧酶完成的^[54]; 把羟胺氧化为亚硝酸盐的过程则是由羟胺氧化还原酶完成的, 该过程释放两对电子^[55,56], 其中一对电子在第一步进行的氨的氧化过程中被利用, 另一对电子则是用于将分子氧还原为水的过程^[55,57]。一般认为, 氨向羟胺的氧化过程是不产生微生物生长所需能量的, 这部分能量一般取自于羟胺向亚硝酸盐的氧化过程^[55]。

将氨氧化为亚硝酸盐的氨氧化过程中, 有不稳定的中间产物羟胺生成, 其中大部分羟胺会被羟胺氧化还原酶进一步氧化为亚硝酸盐, 少量的羟胺被氧化成不稳定中间物质 NOH。研究表明, N_2O 可以由 NOH 进行化学降解而产生^[58]。NOH 在缺氧条件下会聚合生成 $N_2O_2H_2$, 进而发生水解反应产生 N_2O 。近些年来, 越来越多的研究指出, 该过程对于污水处理过程中 N_2O 的排放确实存在着一定的影响。Law 等^[59]研究了氨氧化速率与 N_2O 产生速率之间的关系, 发现 N_2O 的产生速率与氨的氧化速率之间呈指数关系, 并指出这个指数关系可以用一个基于 NOH 化学降解的产 N_2O 模型来表示, 这就表明 N_2O 可以在高的氨氧化速率条件下产生, 而且很有可能是产生于羟胺氧化过程产生的不稳定中间物质 NOH