

DOI:10.11918/202401069

污水生化处理中 N_2O 产生途径、影响因素及减排策略

张石进¹, 丁晶¹, 王琨¹, 赵庆良¹, 杨红², 郜阔², 侯秉东²

(1. 哈尔滨工业大学 环境学院, 哈尔滨 150090; 2. 上海勘测设计研究院有限公司, 上海 200435)

摘要: 污水处理是重要的温室气体排放源之一, 污水生化处理中氧化亚氮(N_2O)的产生及排放已经成为研究的热点。 N_2O 的产生机制复杂, 不同工艺、不同操作条件下排放特性差异大。目前, 已有大量针对污水生化处理过程中 N_2O 产生排放的研究, 但基于 N_2O 产生途径的分析、评述 N_2O 减排策略的内容较少。系统探讨了污水生化处理过程中 N_2O 的主要产生途径, 即 NH_2OH 氧化、硝化细菌反硝化、异养反硝化以及非生物途径; 阐述了 N_2O 产生的影响因素, 包括碳源、氮源、盐度等污水水质特性、溶解氧、回流比等工艺参数以及微生物种群分布等; 总结了相应的减排策略, 即可通过工艺条件优化、不同生化工艺耦合以及低 N_2O 产生水平微生物种群的富集等方法有效降低 N_2O 的产生排放; 评述了目前研究存在的问题以及未来发展方向, 模型的构建仍是研究污水生化处理过程中 N_2O 产生排放的有效方法, 在 N_2O 回收的研究中具有广阔前景。

关键词: 氧化亚氮; 生物脱氮; 碳减排; 污水生化处理

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2025)02-0033-11

Pathways, influencing factors and mitigation strategies for N_2O emissions in wastewater biochemical treatment

ZHANG Shijin¹, DING Jing¹, WANG Kun¹, ZHAO Qingliang¹, YANG Hong², GAO Kuo², HOU Bingdong²

(1. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;

2. Shanghai Investigation, Design & Research Institute, Shanghai 200435, China)

Abstract: Wastewater treatment is a significant contributor to greenhouse gas emissions, and the generation and emission of nitrous oxide (N_2O) in wastewater biochemical treatment have become a hot research topic. The production mechanism of N_2O generation is complex, and emission characteristics vary widely depending on the processes and operating conditions. While numerous studies have investigated N_2O generation and emission in wastewater biochemical treatment, there is a lack of research on N_2O emission reduction strategies based on the analysis of N_2O generation pathways. This paper systematically discusses the primary pathways of N_2O production in wastewater biochemical treatment process, including NH_2OH oxidation, nitrifier denitrification, heterotrophic denitrification, and abiotic pathways. The factors influencing N_2O production are described, including wastewater characteristics such as carbon source, nitrogen source, salinity, process parameters such as dissolved oxygen, reflux ratio, and the distribution of microbial communities. This paper summarizes corresponding mitigation strategies, highlighting the effective reduction of N_2O production and emission through process optimization, coupling different biochemical processes, and enriching microbial communities with low N_2O production levels. Current research challenges and future development directions are assessed, emphasizing that model construction remains an effective method to study N_2O production and emission biochemical treatment of wastewater, with broad prospect in N_2O recovery research.

Keywords: nitrous oxide; biological nitrogen removal; carbon emission reduction; biochemical wastewater treatment

全球气候变化形势日益严峻, 大气中温室气体的增加是气候变化的主要驱动力, 污水处理厂是温室气体重要排放源之一^[1-2], 碳排放量占社会总排放的1%~2%^[3]。根据《温室气体核算体系》^[4],

污水处理厂的碳排放可分为3类: 第1类排放, 包括污水处理过程中直接排放的氧化亚氮(N_2O)、甲烷(CH_4)和化石源二氧化碳(CO_2)等; 第2类排放, 污水处理过程消耗电力、药剂等导致的间接温室气体

收稿日期: 2024-01-23; 录用日期: 2024-03-14; 网络首发日期: 2024-07-03

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/23.1235.T.20240703.1030.002>

基金项目: 企业委托项目“污水处理厂全流程低碳策略和技术分析”(2021SZ(37)-011)

作者简介: 张石进(2000—), 男, 硕士; 赵庆良(1962—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者: 赵庆良, zhql1962@163.com

排放;第 3 类排放,其他由于污水处理导致但在其核算边界之外的间接温室气体排放。随着绿色电力的发展,污水处理厂的碳排放将主要由 N_2O 和 CH_4 , 尤其是 N_2O 的直接排放主导^[5]。 N_2O 的全球变暖潜能值为 CO_2 的 265 倍,温室效应明显,研究表明,污水处理中 N_2O 造成的温室效应占比可达 80% 以上^[6-7],因此,研究 N_2O 的产生与排放规律对于最小化污水处理厂的碳排放具有重要意义。关于污水处理厂 N_2O 排放方面的研究受到越来越多的重视,过去 5 年里,关于污水处理厂 N_2O 研究已发表了 300 余篇论文,并且有着逐年增长的趋势。

目前,对污水处理中 N_2O 排放研究大多集中在生化处理阶段,主要集中在 N_2O 的产生途径、机制与影响因素等方面,已有学者进行了相关综述工作。Lee 等^[8]综述了 N_2O 的产生途径以及影响因素,但缺乏对减排方法机制的分析;王东旭^[9]、郝晓地等^[10]较详细地综述了 N_2O 的产生途径,并提出了减排策略,但未对减排策略在实际污水处理厂应用的可行性进行分析。本文对现有的研究进行了总结整理,从 N_2O 产生途径、影响因素到减排策略,从微生物作用机制到宏观工艺调控进行了综述分析,以期能够为污水处理厂 N_2O 排放研究提供理论与技术参考。

1 污水生化处理中 N_2O 的产生途径

目前,污水生化脱氮处理过程中 N_2O 的形成有 4 种主要途径,如图 1 所示,即 NH_2OH 氧化、硝化细菌反硝化 (ND, nitrifier denitrification)、异养反硝化 (HD, heterotrophic denitrification) 以及非生物途径^[11-12]。鉴定 N_2O 来源的方法主要有同位素技术、抑制剂法和酶法。同位素技术可以通过添加同位素或测量污水中原始稳定氮同位素 (^{15}N) 来识别 N_2O 的来源^[13]。目前,同位素技术的能力已经得到了很大认可,但在污水处理系统中,同位素技术对 N_2O 生成途径的量化还需要进一步改进,特别是在其准确性和可靠性方面^[14]。抑制剂法可以通过添加选定的反硝化抑制剂来识别 N_2O 的来源^[15]。酶法可以通过分析反硝化酶的活性来确定 N_2O 的来源^[15]。准确识别污水处理厂 N_2O 的主要来源,有助于通过工艺设计和优化运行条件减少 N_2O 的排放,有着重要的研究意义。污水处理过程 N_2O 的产生原理仍未有明确的定论,各生成途径相互关联,污水处理中 N_2O 产生的主要来源仍有争议,在不同工艺、不同运行参数下 N_2O 产生途径也有所不同。

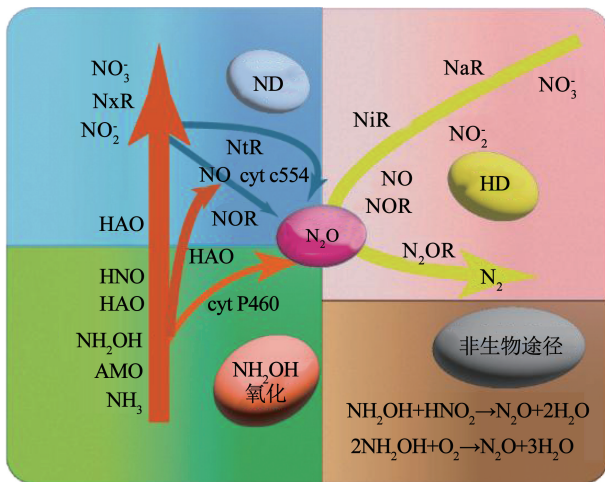


图 1 污水生化处理 N_2O 产生途径

Fig. 1 N_2O generation pathway in wastewater biochemical treatment

在污水处理中, N_2O 主要由生物脱氮过程产生, 氮的转化过程十分复杂, 远超出了传统意义上的硝化和反硝化过程^[16], 并且涉及的微生物不是单一的属或种, 而是由各种复杂微生物组成的脱氮系统。生物脱氮过程可以分为两条“主线”(硝化和反硝化)以及多条“支线”。在硝化过程中, NH_4^+ 依次通过中间体羟胺 (NH_2OH)、硝酰 (HNO)、 NO_2^- 最终被转化为 NO_3^- , 能够参与硝化过程的微生物包括氨氧化细菌 (AOB, ammonia oxidizing bacteria)、亚硝酸盐氧化菌 (NOB, nitrite oxidizing bacteria)、氨氧化古菌 (AOA, ammonia oxidizing archaea)、同步异养硝化-好氧反硝化 (HN-AD, heterotrophic nitrification-aerobic denitrification) 菌以及全程氨氧化微生物 (Comammox) 等^[10,17]; 在反硝化过程中, NO_3^- 依次通过中间体 NO_2^- 、 NO 、 N_2O 最终被转化为 N_2 , 能够参与反硝化过程的微生物包括异养反硝化细菌、AOB、厌氧氨氧化菌 (anammox)、HN-AD 菌等^[10]。但是实际情况下, 由于上述微生物还会进行各种“支线”反应以及反应的不完全进行, 会导致脱氮效率的降低以及温室气体 N_2O 的排放。

1.1 NH_2OH 氧化

NH_2OH 氧化指硝化过程中 NH_2OH 氧化生成 N_2O 的反应, AOB 将 NH_4^+ 氧化为 NO_2^- 时会产生副产物 N_2O ^[12,18], NH_4^+ 首先在氨单加氧酶 (AMO, ammonium monooxygenase) 催化下生成 NH_2OH , 然后, NH_2OH 在羟胺氧化还原酶 (HAO, hydroxylamine oxidoreductase) 催化下经过中间体 HNO 生成 NO_2^- , 但有部分 NH_2OH 会在 HAO 氧化下生成 NO 进一步转化为 N_2O ^[19], 另外, Caranto 等^[20]发现 cyt P460 可以在厌氧条件下将 NH_2OH 直接转化为 N_2O , 因此, NH_2OH 氧化途径可以在好氧和厌氧条件下产生

N₂O^[20-23]。研究表明,在传统活性污泥(CAS)工艺^[24]、缺氧/好氧工艺的氧化池^[25]、颗粒部分硝化-厌氧氨氧化工艺^[26]以及膜曝气生物膜反应器^[27]中,NH₂OH 氧化是主要的 N₂O 产生来源。

1.2 ND 途径

反硝化途径中自养反硝化菌是导致 N₂O 排放的主要来源之一,其中,作为绝大多数污水处理工艺的脱氮微生物中占据优势地位的 AOB,可以将 NO₂⁻ 转化为 N₂O,称为 AOB 反硝化,NO₂⁻ 取代 O₂ 作为电子受体被还原^[28],一般在低溶解氧(DO, dissolved oxygen)条件下发生^[29],也是污水处理过程中重要的 N₂O 来源^[30]。在 AOB 反硝化过程中,NO₂⁻ 既可以在异构亚硝酸盐还原酶(Ntr, isomeric nitrite reductase)催化作用下直接生成 N₂O^[29],又可以在亚硝酸盐还原酶(Nir, nitrite reductase)催化下生成 NO^[31],然后,在 NO 还原酶(NOR, NO reductase)和 cyt c554 作用下生成 N₂O^[32-33]。由于 AOB 无法产生 N₂O 还原酶(N₂OR, N₂O reductase),AOB 反硝化的最终产物为 N₂O^[34]。在序批式活性污泥(SBR, sequencing batch reactor)^[35-38]、氧化沟^[39]、部分硝化-厌氧氨氧化工艺^[40-41]以及缺氧/好氧工艺的缺氧段^[25]中,均发现反硝化途径是主要的 N₂O 产生途径。

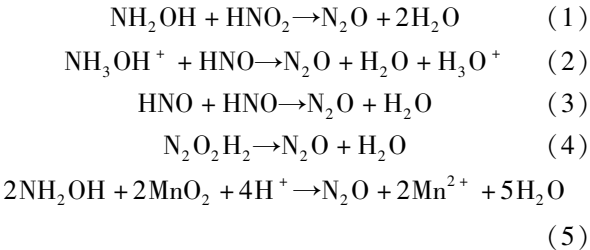
1.3 HD 途径

异养反硝化细菌是一种兼性异养微生物,可以利用 O₂、NO₂⁻ 或 NO₃⁻ 作为电子受体,降解碳源并产生能量供微生物生长^[42]。在 HD 途径中,NO₃⁻ 依次在硝酸盐还原酶(NaR, nitrate reductase)、NiR、NOR 和 N₂OR 催化作用下被转化为 N₂,产生的中间产物依次为 NO₂⁻、NO、N₂O^[43]。在 NO 转化为 N₂O 步骤中,两个与 NOR 结合的 NO 形成中间体连二次硝酸(ONNO),ONNO 分解产生 N₂O^[44]。在 HD 途径中,N₂O 的积累是由反硝化过程的不完全进行导致的,此外,部分异养反硝化细菌不含有编码 N₂OR 的基因,无法还原 N₂O^[45]。HD 过程作为污水处理中 N₂O 唯一汇受到了越来越多的关注^[16],具有 N₂O 还原潜力的新菌株如异养好氧反硝化细菌被不断发现^[46]。但 HD 途径产生的 N₂O 也不容忽视,研究发现,在好氧+厌氧氨氧化生物滤池缺氧区^[40]与硝化生物滤池^[47]中,HD 途径为主要的 N₂O 产生源。

1.4 非生物途径

非生物途径在部分工艺中对 N₂O 的产生也有着较大贡献^[48],并且一般与生物途径相耦合,如在 NH₂OH 氧化途径中,会产生中间体 HNO 和 ONNO^[49-50],这些中间体通过自发反应或在氧化锰、亚铁离子等化学物质催化下会生成 N₂O^[51-53],

如下式所示^[54]:



在非生物途径中,NH₂OH 与 HNO₂ 的反应是最主要的 N₂O 产生途径,其次是 Fe²⁺ 还原 HNO₂ 与 Fe³⁺ 氧化 NH₂OH,并且受 pH 和底物浓度影响明显,在酸性条件下以及高 NO₂⁻ 条件下会增加 N₂O 的产生^[55]。尽管非生物途径主要是化学反应,只占 N₂O 总产量的一小部分,但有研究表明,在含有重金属的污水处理过程中,该途径的贡献会显著提高^[56-57],也应该受到重视。

2 污水生化处理中 N₂O 产生与排放影响因素

N₂O 产生与排放受到许多参数的影响,如进水 N 负荷^[5]、DO^[58-59]、碳氮比^[60]、温度^[61]、NO₂⁻^[16]、污泥停留时间(SRT, sludge retention time)^[39]等。研究最初使用“黑箱”方法侧重于操作变量对 N₂O 排放的影响,DO、碳源、微生物种群分布等被认为是影响污水处理系统 N₂O 生成最相关的参数^[11,58],结果如图 2 所示。各影响因素不是独立的,并不能进行严格划分,如 NO₂⁻ 的积累是由 DO 水平、碳源、氮源导致的,回流比、进料策略等将通过影响污水碳源、氮源进而影响 N₂O 的产生,上述因素最终通过改变微生物的种群分布、酶的活性等影响 N₂O 的产生。本节着重归纳了污水特性、工艺参数和微生物种群等对不同规模、不同工艺中 N₂O 排放的影响,详见表 1。

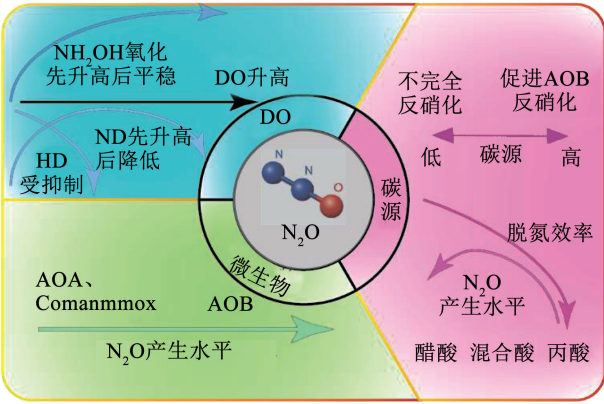


图 2 污水生化处理中 N₂O 产生的主要影响因素: DO、碳源、微生物群落

Fig. 2 Primary factors influencing N₂O production in wastewater biochemical treatment; DO, carbon source, microbial community

表 1 污水处理 N₂O 产生影响因素

Tab. 1 Factors affecting N₂O production in wastewater treatment

因素		受影响途径	影响	机制	参考文献
工 艺 参 数	DO	NH ₂ OH 氧化	NO、N ₂ O 产量与 DO 水平呈正相关	HNO 分解可能受 DO 水平影响	[59]
		ND	低 DO 会增加 ND 产生 N ₂ O	低 DO 下 AOB 比 NOB 更具竞争力,促进好氧阶段 的反硝化作用产生 N ₂ O	[58]
		HD	DO 会导致 HD 途径高 N ₂ O 排放	N ₂ OR 相比其他反硝化酶对 DO 具有更高的敏感 性,导致 N ₂ O 积累	[67]
	SRT	ND、HD	较长的 SRT 可以降低 N ₂ O 排放	较高 SRT 条件下更多的硝化螺菌属微生物,避免 NO ₂ ⁻ 积累,减少 ND 途径生成 N ₂ O、N ₂ O 还原酶丰 富,HD 途径增强	[39,64]
污 水 特 性	NH ₂ OH	NH ₂ OH 氧化	外部 NH ₂ OH 添加会促进 N ₂ O 产生	破坏了 NH ₂ OH 消耗与产生平衡,加速了 NH ₄ ⁺ 向 NH ₂ OH 转化;抑制 NOB,导致 NO ₂ ⁻ 积累	[35,59,68]
	N ₂ H ₄	ND	N ₂ H ₄ 可以抑制 ND 产生 N ₂ O	N ₂ H ₄ 会抑制 AOB 活性,并与 NH ₂ OH 竞争 HAO	[35,69]
		ND	NO ₂ ⁻ 积累会促进 N ₂ O 产生	NO ₂ ⁻ 是 ND 途径的底物,会促进 Nir 基因表达	[28,58 – 59]
	NO ₂ ⁻	HD	NO ₂ ⁻ 积累会促进 N ₂ O 产生	NO ₂ ⁻ 积累会抑制 N ₂ OR 活性	[70]
		非生物途径	NO ₂ ⁻ 积累会促进 N ₂ O 产生	NO ₂ ⁻ 促进 NH ₂ OH 与 HNO ₂ 反应	[59]
	pH	非生物途径	酸性(pH <5)会促进非生物途径	pH 变化会改变 HNO ₂ (NO ₂ ⁻)、NH ₂ OH (NH ₃ OH ⁺) 和 Fe 的形态	[55]
		HD	低 pH 会促进 N ₂ O 产生,随 pH 升 高 N ₂ O 排放减少	低 pH 会抑制 N ₂ OR 活性,一定范围内 N ₂ OR 活性 会随 pH 升高而提高	[25,70]
	碳源	HD	碳源越低,N ₂ O 排放越高,不同碳 源会影响 N ₂ O 排放	碳源高胞内聚合物反硝化抑制内源性呼吸反硝化, 碳源低则以内源性呼吸为主;碳源会影响微生物优 势种群,导致不完全反硝化与完全反硝化比例变化	[60,70]
	温度	NH ₂ OH 氧化、 ND	N ₂ O 产量最低点在 15 ℃ 附近,降 低或升高均会导致 N ₂ O 排放增加	一定范围内温度升高会提高生物反应速率,NH ₄ ⁺ 氧化、NH ₂ OH 氧化以及 NO ₂ ⁻ 还原对温度有不同的 敏感度	[47]
				HD	随温度升高,N ₂ O 还原增强
微 生 物 种 群	优势微生物	ND	相比 AOB、AOA、Comanmmox 等微 生物 N ₂ O 产生水平低	AOA 的基因组不编码 NOR,不能通过反硝化产生 N ₂ O;Comammox 不含有 NO _x 产生相关的基因	[71 – 72]
	异养反硝化细菌	HD	异养反硝化细菌 N ₂ O 还原能力与 N ₂ O 产生水平负相关	异养反硝化细菌中产生 N ₂ O 与还原 N ₂ O 菌落的相 对丰度影响 N ₂ O 的产生水平	[73]

2.1 污水水质特性

污水特性是影响 N₂O 产生排放的重要因素,即使是在同一工艺中处理不同的污水 N₂O 排放也会有较大差异,污水特性主要包括碳源、氮源、温度、pH 等,碳源、氮源等作为微生物生长的必要物质,会影响工艺中的微生物群落、酶的活性等,温度、pH 以及污水中的其他物质等环境因素也会影响微生物的活性与化学反应的进行,间接影响 N₂O 的产生。

2.1.1 碳源

污水中的碳源会通过影响脱氮微生物的生长、酶的合成等影响 N₂O 的产生,碳源不足会导致不完全反硝化增加 N₂O 产生,高有机负荷下又会提高 AOB 活性,增加 N₂O 产生,碳源的种类也会对脱氮效率以及 N₂O 排放造成影响。在厌氧 – 缺氧 – 好

氧 (A²O, anaerobic-anoxic-oxic)、膜生物反应器 (MBR, membrane bio-reactor) 和 SBR 工艺的 N₂O 排放研究中,认为溶解性无机碳浓度和比氨氧化活性是 N₂O 排放最相关的两个参数^[62],并且二者显著相关,高溶解性无机碳浓度条件下 AOB 活性提高,因此,溶解性无机碳浓度与 N₂O 排放量呈正相关,高有机负荷会导致系统高 N₂O 排放^[63]。在厌氧区低碳氮比会导致 HD 速率降低,并促进 NO₃⁻ 的积累增强反硝化聚磷生物的活性,促进反硝化聚磷反硝化过程产生 N₂O^[64]。醋酸作为碳源时不仅有着低 N₂O 排放,而且总氮去除率达到了最高,而混合酸作为碳源时会促进 AOB 的生长,导致高 N₂O 排放^[65]。丙酸作为碳源虽然有着更低的 N₂O 排放,但脱氮效率相比醋酸降低了 40%^[66]。

2.1.2 氮源

污水中各种含氮物质的浓度会通过影响各 N_2O 产生途径以及改变微生物种群影响 N_2O 的产生。氮源尤其是 NH_4^+ 和 NO_2^- 的浓度会显著影响 N_2O 的产生, NH_4^+ 与 NO_2^- 作为 NH_2OH 氧化途径以及ND途径的底物,其浓度升高会显著促进 N_2O 的产生,还会直接促进非生物途径的 N_2O 产生。进水中氮源的强度还会影响微生物群落的相对丰度进而影响 N_2O 的产生,在低氮源水体处理中,反硝化群落以 N_2O 还原型反硝化菌为主,随着进水强度的增大,产 N_2O 的反硝化菌逐渐占反硝化菌群的主导地位,此外,优势氨氧化生物从低强度的AOA转化为高强度的AOB也促进了 N_2O 的产生^[74]。

2.1.3 盐度

污水盐度会引起微生物代谢酶和细胞结构的变化^[75],是影响脱氮效率以及温室气体排放的重要因素之一。随盐度升高, N_2O 产生量呈现先增长后降低的趋势,并与氮的去除率呈明显的负相关^[76]。盐度冲击实验中,盐度增加会抑制AMO和HAO的活性,氨氧化速率以及 NO_2^- 的形成减慢,同时 N_2OR 被抑制,导致 NH_2OH 氧化途径以及HD途径产生的 N_2O 增加^[77]。长期盐度驯化下NOB丰度会降低,AOB的丰度升高,通过ND途径产生的 N_2O 增加,通过HD途径产生的 N_2O 减少^[78]。

2.1.4 其他特性

除碳源、氮源等影响因素外, N_2O 产生还受多种因素的影响,如温度^[47,70]、pH^[25,55,70]、外部添加物^[59,79-80]等。在一定范围内,微生物的活性会随着温度升高而提高,但不同微生物对于温度的敏感性不同,导致氮的转化过程中中间产物的积累或改变反应的平衡,进而影响 N_2O 的产生^[47,70]。pH会对污水中物质的形态以及微生物的活性造成影响^[25,55],一般认为偏碱性条件下可以减少 N_2O 的产生。外部 NH_2OH 的添加会破坏 NH_2OH 消耗与生成的平衡^[80],加强AMO的电子供应^[79],加速 NH_4^+ 向 NH_2OH 的转化,增强 NH_4^+ 有氧氧化过程中 NH_2OH 氧化途径对NO和 N_2O 的贡献^[59]。 N_2H_4 的添加也可以减少 N_2O 的产生, N_2H_4 可以抑制AOB活性,并与 NH_2OH 竞争HAO^[35,69]。

2.2 工艺参数

工艺参数主要包括DO、回流比等,是影响 N_2O 产生的重要因素。DO在好氧区与厌氧区都有着重要的影响。在好氧区,AOB反硝化和 NH_2OH 氧化是主要的 N_2O 产生途径,低DO(低于0.5 mg/L)会抑制NOB导致 NO_2^- 积累^[81],加强了AOB反硝化生成 N_2O ^[82]。在一定范围内,提高DO水平会促进

NH_2OH 氧化途径产生 N_2O ,但当DO高于1 mg/L时并不会进一步促进^[83],同时随DO升高,NOB不再受到抑制, NO_2^- 积累减少,AOB反硝化产生的 N_2O 减少,又因为AOB反硝化产生的 N_2O 占比高于 NH_2OH 氧化途径^[28],在一定范围内(0.5~3.0 mg/L),随DO升高 N_2O 产生量呈现降低的趋势^[84-85]。在厌氧区,DO的存在会抑制 N_2OR 的活性^[86],导致反硝化的不完全进行,增加HD途径产生的 N_2O ^[87],严格厌氧条件下可以充分发挥异养反硝化对 N_2O 的还原作用,减少 N_2O 排放。

回流比会改变污水中碳源、 NH_4^+ 的浓度等,影响微生物的活性进而影响 N_2O 的产生。随回流比在一定范围内增大, N_2O 释放速率呈现先降低后升高的变化趋势。在最佳回流比下,氮去除率高, N_2O 释放量低, N_2O 排放系数显著降低^[88]。在低回流比下, NH_4^+ 浓度不能得到有效稀释,高游离氨(FA)浓度抑制AOB和NOB活性,尤其是NOB活性受到抑制^[89-90],导致 NH_2OH 积累并被氧化为 N_2O 和HNO,HNO还会在低DO条件下经聚合和水解反应生成 N_2O ^[91]。高回流比的高 N_2O 排放则是由于碳源的缺乏和 NO_3^- 的积累导致不完全反硝化生成 N_2O 。最佳回流比则是满足了低FA和低 NO_2^- 同时减少了 NH_2OH 氧化和AOB反硝化产生的 N_2O 。

2.3 微生物种群分布

微生物种群的分布也与 N_2O 的产生具有密切的关系。各脱氮微生物种群的相对丰度是 N_2O 产生的重要影响因素, N_2O 排放与AOB的丰度呈正相关,与AOA和NOB丰度呈负相关^[91],当工艺中AOB丰度较高时,会促进 N_2O 的产生,而提高NOB的丰度可以有效缓解 NO_2^- 的积累,进而减少 N_2O 的产生,研究表明, N_2O 的季节性排放增加与NOB的流失导致 NO_2^- 积累^[92]。反硝化细菌的丰度对于 N_2O 的最终排放具有巨大的影响,HD途径是生化处理中唯一可以消耗 N_2O 的反应,在碳源充足条件下可以消耗80%以上的 N_2O ^[93]。反硝化微生物群落的 N_2O 还原能力通常超过其产生 N_2O 能力的2~10倍,使反硝化成为废水处理系统中潜在的 N_2O 汇,不仅还原来自反硝化的 N_2O ,还可以还原来自其他途径产生的 N_2O ^[94]。

不同微生物的 N_2O 产生水平差异很大,AOA^[93,95-96]与Comammox等^[97]具有相比AOB更低的 N_2O 排放水平,AOB的不同属之间也存在差异。AOA的基因组不编码典型的NOR,不能通过反硝化产生 N_2O ,有观点认为AOA主要是通过与非生物反应偶联产生 N_2O ^[72], NH_2OH 与NO的化学反应是 N_2O 的主要来源,因此,总的 N_2O 产率低于

AOB^[93]; Comammox 不含有 NO_x 产生相关的基因,也有着较低的 N_2O 产生水平^[71]。

3 污水生化处理中 N_2O 减排策略

基于对 N_2O 产生途径和排放影响因素的研究,研究人员提出了一系列 N_2O 的减排策略,主要包括工艺参数的控制(如 DO、回流比、进料策略)、工艺的组合改进、低 N_2O 产生水平微生物种群的富集等。研究实际规模污水处理厂 N_2O 排放的方法通常包括:首先对 N_2O 排放相关的参数(DO、进水流量、气体流速、氮化合物、COD 等)进行监测,同时测量 N_2O 的气相与液相浓度,将监测结果与操作环境参数联合分析,确定影响 N_2O 排放的主要因素;通过同位素法等途径确定各 N_2O 生成途径的贡献,根据影响因素和途径贡献确定减排策略;通过数学模型对减排效果和对污染物去除的影响进行评估并进行风险评价,在减排策略真正实施后持续监测,以确保减排策略的有效实施^[58]。通过工艺条件优化、不同生化工艺耦合、优良微生物种群富集可有效减少 N_2O 排放,同时并不一定会增加污水处理厂的成本或降低其性能。

3.1 工艺条件优化

不同工艺条件下 N_2O 排放水平存在较大差异,通过传统的曝气控制和进料控制可以减少 35% ~ 90% 的 N_2O 排放^[91],已有大量通过优化工艺条件实现 N_2O 减排的成功案例,目前的运行策略优化方式主要有 DO 优化与进料策略优化等,本节结合 N_2O 的产生影响因素对运行策略优化方式进行了综述分析。

3.1.1 DO 优化与控制

DO 的调控对于 N_2O 产生具有显著影响,提出了两种 DO 优化策略:一种是在目前工艺运行策略的基础上进行调整,保证好氧区的高 DO 运行,减少或避免好氧区低 DO 工况的出现;另一种为转换运行策略,长期低 DO 运行。好氧-厌氧转化阶段、好氧区的低 DO 状态、厌氧区的高 DO 状态会促进 N_2O 的产生,因此,应避免或减少此类工况的发生。综合考虑脱氮效率、脱氮效率、曝气能源消耗与 N_2O 排放,建议将好氧区 DO 维持在 3 ~ 4 mg/L^[28],提高 DO 还可以促进硝化作用完全进行,减少 NO_2^- 的积累,从而减少 ND 途径产生 N_2O ^[67]。

长期在高 DO 水平下运行的工艺,富集了适宜在高 DO 水平下生存的微生物种群^[98],因此,在短暂的低 DO 条件下会促进 ND 途径产生 N_2O ,然而长期低 DO 运行可以减少 N_2O 产生^[58,98]。在长期低 DO 条件下,AOB 会逐渐被 AOA 取代,AOA 不能合成 NOR, N_2O 排放水平低于 AOB^[93,95-96];同时,NOB 的亚属会被富集,其相比 NOB 有着更强的氧

气竞争能力,不会导致 NO_2^- 积累^[98]。在实际规模 SBR 工艺中提出了以降低 DO 为核心的 N_2O 减排策略并进行了长期的监测,可在不影响污染物去除的前提下减少 N_2O 排放并降低能耗^[58];在实际规模 A²O 工艺中也提出了降低 DO 与提高回流比的减排策略,预计可以减少 10% 碳排放^[99]。在浸没式曝气生物滤池研究中也发现,在低 DO (0.2 ~ 0.3 mg/L) 条件下可以减少 N_2O 产生,同时具有较高的脱氮效率^[86]。

3.1.2 污水进料策略优化

污水进料策略的不同会影响污水特性,改变污水中反应底物的浓度,进而影响 N_2O 的产生。在循环活性污泥系统的研究中,连续进水相比间歇进水具有更高的脱氮效率和更低的 N_2O 排放^[87]。原因是间歇进料会导致碳源不足而进行不完全反硝化,大大增加了异养反硝化阶段 N_2O 的产生,但在实验室规模 SBR 研究中发现间歇进水具有更高的脱氮效率和更低的 N_2O 排放^[100]。不同污水进料策略对 N_2O 产生排放的影响在不同工艺、处理不同污水条件下会具有不同甚至截然相反的效果,因此,在实际应用中应根据具体的工艺条件进行调整。

3.1.3 其他优化策略

在高氨氮负荷污水处理中往往具有高 N_2O 排放,因此,减少进水强度以降低污水中 NH_4^+ 和 NO_2^- 的浓度也可以有效减少 N_2O 的产生,可以在进水前设置适当的预处理工艺以降低负荷^[74]。在 SBR 工艺中,改变缺氧好氧变换的频率被证明可以有效减少 N_2O 的排放^[101],但在实际应用中应考虑运行费用以及维护的要求。选择合适的回流比以及 SRT 也可以有效减少 N_2O 的产生并提高脱氮效率^[38,88]。已有大量通过改变工艺参数而实现 N_2O 减排的研究,而在实际工程中往往要考虑多种工艺条件,目前,仍缺乏对多种工艺参数协同作用的研究,未来值得深入研究。

3.2 不同生化工艺耦合

近年来,研究发现生物膜与活性污泥的结合在减少 N_2O 产生方面具有巨大的潜力^[84]。固定生物膜-活性污泥(IFAS)工艺中的 N_2O 排放显著低于单独活性污泥系统^[84],在活性污泥体系中加入固定生物膜可以有效减少 N_2O 的排放^[84],虽然生物膜中高 HAO 会增加 NH_2OH 氧化产 N_2O 的贡献,但是可以有效降低 NO_2^- 的积累进而减少 AOB 反硝化产 N_2O ^[28,58-59]。同时,生物膜中高丰度的 N_2OR 使其成为 N_2O 重要的汇,在生物浮床中加入生物膜同样达到了 N_2O 减排的目的^[102]。 N_2O 的产生与絮凝体的粒径大小具有重要的关联性^[85],可能与 O_2 和碳源的传质速率有关,大粒径絮凝体内部会形成缺氧

或厌氧环境并缺乏碳源导致ND途径强化产生 N_2O ,表现出高 N_2O 生成率、低DO、低 NH_4^+-N 、低 NO_3^--N ,而小粒径絮凝体中 N_2O 生成率、DO、 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 的浓度比较均匀。

厌氧氨氧化工艺在近年得到了快速的应用与发展,其在高效处理污水的同时却有着高 N_2O 排放^[103]。针对这一问题,与Comammox和硝酸盐/亚硝酸盐依赖性厌氧甲烷氧化(*n*-DAMO, nitrite/nitrate-dependent anaerobic methane oxidation)等工艺耦合在实现 N_2O 减排方面具有广阔前景,但目前多为实验室规模研究,缺乏在实际污水处理中的应用案例,扩大研究规模仍面临巨大挑战。Comammox与厌氧氨氧化细菌存在协同关系,在 N_2O 减排方面具有巨大潜力^[104]; *n*-DAMO工艺不仅可以提高脱氮效率,而且可以减少直接碳排放与间接碳排放,但是*n*-DAMO微生物生长周期长而难以富集,而厌氧氨氧化细菌的引入可以减少富集时间并提高*n*-DAMO微生物的活性^[105]。

可见,工艺耦合可以弥补各工艺间的不足,不仅在提高脱氮效率方面具有巨大潜力,在减少 N_2O 排放方面具有广阔应用前景,也证明了 N_2O 减排与脱氮效率的提高并不冲突。

3.3 低 N_2O 产生水平微生物种群的富集

富集AOA、Comammox等低 N_2O 排放水平的微生物有利于实现 N_2O 减排,同时,应利用好HD途径作为唯一 N_2O 汇的作用。污水中 NH_4^+ 的浓度会对AOA和AOB的丰度造成显著影响,AOB对 NH_4^+ 的亲合力高于AOA,在高 NH_4^+ 浓度下AOB更具竞争力,并且 NH_4^+ 浓度越高^[106],AOB丰度越高,因此,控制工艺中 NH_4^+ 相对较低的浓度可以提高AOA的相对丰度。AOA菌株具有自养和异养代谢的潜力,添加有机碳可以促进部分AOA菌株的生长^[107]。此外,AOA表现出对低温、低DO、不同pH更强的适应性^[95],为AOA的富集提供了可能性。但当工艺中的微生物群落发生改变时,脱氮效率与 N_2O 排放呈现相同的变化趋势^[82,108],说明不存在性能最大化和排放最小化的单一优化操作设定,在实际操作中需权衡二者的关系。

反硝化菌落能否成为有效的 N_2O 汇取决于 N_2OR 的相对丰度^[73],根据异养反硝化细菌对碳源的需求以及酶的竞争性弱等特点,可以通过工艺改进或升级等策略,如在以 A^2O 为基础的工艺中采取分阶段曝气与缺氧暴露结合的方式促进异养反硝化细菌的生长^[16]。此外,可以通过外加碳源的方式促进反硝化细菌的生长,有机碳的存在为反硝化细菌的生长提供能量,并通过缓解 N_2O 还原为 N_2 的碳

源限制来促进 N_2O 的消耗。醋酸盐被证实是优良的外加碳源^[109],添加少量醋酸盐即可提高废水处理尤其是低碳氮比条件下的性能并减少 N_2O 排放。

随着各项研究的开展,对于污水处理中 N_2O 的了解越来越深入,但在实际污水处理中针对 N_2O 排放的研究仍较少, N_2O 减排策略的规模应用仍存在挑战^[91]。目前,构建模型是研究 N_2O 产生排放特性的重要方法, N_2O 产生模型已经在不同规模、不同工艺中得到应用^[99,110],但无法建立一个通用的数学模型来估计不同条件下不同工艺的 N_2O 排放量^[62]。同时,在实际污水处理厂中同时获得处理效果、污泥特性、 N_2O 排放等数据是一项耗时、耗力的工作^[62],因此,随着大数据及人工智能的开发, N_2O 产生模型在污水处理中应用将更加普及。目前的工作大多以 N_2O 减排为着眼点,近年来提出了增加 N_2O 产生以回收利用的方案,并且已经有了一定的进展,但在气体的收集利用方面仍存在困难^[111],未来进行 N_2O 回收前景广阔。

综上,污水处理中 N_2O 的研究正在逐步完善,但仍存在产生机制不明确、部分工艺研究空缺、在实际规模污水处理厂研究较少等问题,未来在低 N_2O 排放新工艺开发、机制研究、实际应用、模型完善和 N_2O 回收等方面仍具有广阔研究前景。

4 结 论

本文对污水生化处理中 N_2O 的主要产生途径以及影响因素、减排策略进行了综述,得出以下结论:

1) 污水生化脱氮处理过程中 N_2O 产生有4种主要途径: NH_2OH 氧化途径、ND途径、HD途径以及非生物途径,4种途径在不同工艺、工艺不同位置对 N_2O 产生贡献存在较大差异,对于4种途径的研究在实际污水处理厂 N_2O 控制方面具有重要的意义。

2) DO是影响 N_2O 产生的关键因素,随DO升高, NH_2OH 氧化途径、ND途径与HD途径产生的 N_2O 分别呈现升高、先升高后降低、降低的趋势,好氧与厌氧的过渡阶段会促进 N_2O 的产生,避免好氧区的低DO状态、厌氧区的高DO状态可以有效减少 N_2O 的产生,长期低DO水平运行也可以有效减少 N_2O 产生。

3) 污水特性会影响工艺中的微生物群落和酶的活性,间接改变工艺 N_2O 产生水平,碳源不足会弱化异养反硝化细菌还原 N_2O 的能力,导致不完全反硝化,随氮负荷提高工艺微生物群落会向高 N_2O 产生水平转化。通过外加碳源、预处理降低负荷、调节回流比、优化进料策略等可以改善污水特性实现 N_2O 减排。

4) 微生物群落的改变受DO、污水特性等多因

素影响,富集 AOA、Comammox 等低 N_2O 产生水平的微生物、充分利用异养反硝化还原 N_2O 可以有效减少 N_2O 产生。工艺耦合可以弥补各工艺间的不足,不仅在提高脱氮效率方面具有巨大潜力,在减少 N_2O 排放方面也具有广阔前景。

参考文献

- [1] ZHAO X, JIN X K, GUO W, et al. China's urban methane emissions from municipal wastewater treatment plant[J]. *Earth's Future*, 2019, 7(4): 480. DOI:10.1029/2018EF001113
- [2] PAN Yuting, AKKER B V D, YE Liu, et al. Unravelling the spatial variation of nitrous oxide emissions from a step-feed plug-flow full scale wastewater treatment plant[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 13. DOI:10.1038/srep20792
- [3] 戴晓虎, 张辰, 章林伟, 等. 碳中和背景下污泥处理处置与资源化发展方向思考[J]. *给水排水*, 2021, 47(3): 1
DAI Xiaohu, ZHANG Chen, ZHANG Linwei, et al. Thoughts on the development direction of sludge treatment and resource recovery under the background of carbon neutrality[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2021, 47(3): 1. DOI: 10.13789/j.cnki.ww1964.2021.03.001
- [4] 世界可持续发展工商理事会. 温室气体核算体系:企业核算与报告标准[M]. 修订版. 北京: 经济科学出版社, 2012
- [5] 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. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.111563
- [6] DAELMAN M R J, DE BAETS B, LOOSDRECHT M C M V, et al. Influence of sampling strategies on the estimated nitrous oxide emission from wastewater treatment plants[J]. *Water Research*, 2013, 47(9): 3120. DOI:10.1016/j.watres.2013.03.016
- [7] DAELMAN M R J, VAN VOORTHUIZEN E M, DONGEN L G J M V, et al. Methane and nitrous oxide emissions from municipal wastewater treatment: results from a long-term study[J]. *Water Science and Technology*, 2013, 67(10): 2350. DOI:10.2166/wst.2013.109
- [8] LEE Yujen, LIN Binle, LEI Zhongfang. Nitrous oxide emission mitigation from biological wastewater treatment: a review[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 362: 127747. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.127747
- [9] 王东旭, 伍佩珂, 梁兰梅, 等. 污水生物处理过程氧化亚氮的形成机制及减量策略研究进展[J]. *应用与环境生物学报*, 2023, 29(2): 281
WANG Dongxu, WU Peike, LIANG Lanmei, et al. Research progress on the mechanism of nitrous oxide formation and the mitigation strategies for nitrous oxide discharged during biological wastewater treatment[J]. *Chinese Journal of Applied & Environmental Biology*, 2023, 29(2): 281. DOI:10.19675/j.cnki.1006-687x.2022.09004
- [10] 郝晓地, 杨振理, 于文波, 等. 污水处理过程 N_2O 排放: 过程机制与控制策略[J]. *环境科学*, 2023, 44(2): 1163
HAO Xiaodi, YANG Zhenli, YU Wenbo, et al. N_2O emission from the processes of wastewater treatment: mechanisms and control strategies[J]. *Environmental Science*, 2023, 44(2): 1163. DOI: 10.13227/j.hjxx.202204041
- [11] KAMPSCHREUR M J, TEMMINK H, KLEEREBEZEM R, et al. Nitrous oxide emission during wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2009, 43(17): 4093. DOI:10.1016/j.watres.2009.03.001
- [12] LAW Yingyu, YE Liu, PAN Yuting. Nitrous oxide emissions from wastewater treatment processes[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 367: 1265. DOI:10.1098/rstb.2011.0317
- [13] WUNDERLIN P, LEHMANN M F, SIEGRIST H, et al. Isotope signatures of N_2O in a mixed microbial population system: constraints on N_2O producing pathways in wastewater treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(3): 1339. DOI: 10.1021/es303174x
- [14] DUAN Haoran, YE Liu, ERLER D, et al. Quantifying nitrous oxide production pathways in wastewater treatment systems using isotope technology: a critical review[J]. *Water Research*, 2017, 122: 96. DOI:10.1016/j.watres.2017.05.054
- [15] YANG Rui, YUAN Linjiang, WANG Ru, et al. Analyzing the mechanism of nitrous oxide production in aerobic phase of anoxic/aerobic sequential batch reactor from the perspective of key enzymes[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2022, 29(26): 39877. DOI:10.1007/s11356-022-18800-3
- [16] CHEN Hongbo, ZENG Long, WANG Dongbo, et al. Recent advances in nitrous oxide production and mitigation in wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2020, 184: 116168. DOI:10.1016/j.watres.2020.116168
- [17] 余晨笛, 侯立军, 郑艳玲, 等. 硝化微生物富集及其种群结构与基因表达分析[J]. *华东师范大学学报(自然科学版)*, 2019(3): 164
YU Chendi, HOU Lijun, ZHENG Yanling, et al. Community structure and gene expression analysis for nitrifier enrichment cultures[J]. *Journal of East China Normal University (Natural Science)*, 2019(3): 164
- [18] 王亚宜, 周东, 赵伟, 等. 污水生物处理实际工艺中氧化亚氮的释放: 现状与挑战[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(5): 1079
WANG Yayi, ZHOU Dong, ZHAO Wei, et al. Nitrous oxide emissions from biological wastewater treatment plants: current status and challenges[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(5): 1079. DOI:10.13671/j.hjxxb.2014.0172
- [19] SCHREIBER F, WUNDERLIN P, UDERT K M, et al. Nitric oxide and nitrous oxide turnover in natural and engineered microbial communities: biological pathways, chemical reactions, and novel technologies[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2012, 3: 00372. DOI:10.3389/fmicb.2012.00372
- [20] CARANTO J D, VILBERT A C, LANCASTER K M. Nitrosomonas europaea cytochrome P_{460} is a direct link between nitrification and nitrous oxide emission[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016, 113(51): 14704. DOI: 10.1073/pnas.1611051113
- [21] LAW Yingyu, NI Bingjie, 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. DOI:10.1016/j.watres.2012.03.043
- [22] WHITE C J, LEHNERT N. Is there a pathway for N_2O production from hydroxylamine oxidoreductase in ammonia-oxidizing bacteria? [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016, 113(51): 14474. DOI:10.1073/pnas.1617953114
- [23] WRAGE-MÖNNIG N, HORN M A, WELL R, et al. The role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide revisited[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2018, 123: A3. DOI:10.1016/j.soilbio.2018.03.020
- [24] TUMENDELGER A, ALSHBOUL Z, LORKE A. Methane and nitrous oxide emission from different treatment units of municipal wastewater treatment plants in Southwest Germany[J]. *Plos One*, 2019, 14(1): e0209763. DOI:10.1371/journal.pone.0209763
- [25] GUO Jingbo, CONG Qiwei, ZHANG Jun, et al. Nitrous oxide emission in a laboratory anoxic-oxic process at different influent pHs: generation pathways and the composition and function of

- bacterial community [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 328: 124844. DOI:10.1016/j.biortech.2021.124844
- [26] LIU Yiwen, ZHAO Tianhang, SU Zhongxian, et al. Evaluating the roles of coexistence of sludge flocs on nitrogen removal and nitrous oxide production in a granule-based autotrophic nitrogen removal system [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 730: 139018. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.139018
- [27] LIU Yingrui, ZHU Tingting, REN Shuqi, et al. Contribution of nitrification and denitrification to nitrous oxide turnovers in membrane-aerated biofilm reactors (MABR): a model-based evaluation [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806: 151321. DOI:10.1016/j.scitotenv.2021.151321
- [28] PENG Lai, NI Bingjie, YE Liu, et al. The combined effect of dissolved oxygen and nitrite on N_2O production by ammonia oxidizing bacteria in an enriched nitrifying sludge [J]. *Water Research*, 2015, 73: 29. DOI:10.1016/j.watres.2015.01.021
- [29] POTH M, FOCHT D D. ^{15}N kinetic analysis of N_2O production by *Nitrosomonas europaea* [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1985, 49 (5): 1134. DOI:10.1128/AEM.49.5.1134-1141.1985
- [30] KIM S, MIYAHARA M, FUSHINOBU S, et al. Nitrous oxide emission from nitrifying activated sludge dependent on denitrification by ammonia-oxidizing bacteria [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101 (11): 3958. DOI:10.1016/j.biortech.2010.01.030
- [31] KOZŁOWSKI J A, PRICE J, STEIN L Y. Revision of N_2O -producing pathways in the ammonia-oxidizing bacterium *Nitrosomonas europaea* ATCC 19718 [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2014, 80 (16): 4930. DOI:10.1128/AEM.01061-14
- [32] KAREN L, CASCIOTT I, BESS B W. Dissimilatory nitrite reductase genes from autotrophic ammonia-oxidizing bacteria [J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2001, 67 (5): 2213. DOI:10.1128/AEM.67.5.2213-2221.2001
- [33] BEAUMONT H J E, SCHOOTEN B V, LENS S I, et al. *Nitrosomonas europaea* expresses a nitric oxide reductase during nitrification [J]. *Journal of Bacteriology*, 2004, 186 (13): 4417. DOI:10.1128/JB.186.13.4417-4421.2004
- [34] KOZŁOWSKI J A, KITS K D, STEIN L Y. Comparison of nitrogen oxide metabolism among diverse ammonia-oxidizing bacteria [J]. *Front Microbiol*, 2016, 7: 15. DOI:10.3389/fmicb.2016.01090
- [35] ZHAO Junkai, LEI Shuhan, CHENG Guangwei, et al. Comparison of inhibitory roles on nitrite-oxidizing bacteria by hydroxylamine and hydrazine during the establishment of partial nitrification [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 355: 127271. DOI:10.1016/j.biortech.2022.127271
- [36] CHEN Guangjiao, ZHANG Yanlong, WANG Xingfa, et al. Optimizing of operation strategies of the single-stage partial nitrification-anammox process [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 256: 120667. DOI:10.1016/j.jclepro.2020.120667
- [37] LI Can, LIU Shufeng, MA Tao, et al. Simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal in a sequencing batch reactor (SBR) under low temperature [J]. *Chemosphere*, 2019, 229: 132. DOI:10.1016/j.chemosphere.2019.04.185
- [38] LIU Tang, LIU Shufeng, HE Shishi, et al. Minimization of N_2O emission through intermittent aeration in a sequencing batch reactor (SBR): main behavior and mechanism [J]. *Water*, 2021, 13 (2): 210. DOI:10.3390/w13020210
- [39] ZHOU Nan, DANG Chenyuan, ZHAO Zhirong, et al. Role of sludge retention time in mitigation of nitrous oxide emission from a pilot-scale oxidation ditch [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 292: 121961. DOI:10.1016/j.biortech.2019.121961
- [40] LI Jianmin, LIU Xiuhong, GU Pengchao, et al. N_2O production and emission pathways in anammox biofilter for treating wastewater with low nitrogen concentrations [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 852: 158282. DOI:10.1016/j.scitotenv.2022.158282
- [41] WAN Xinyu, VOLCKE E I P. Dynamic modelling of N_2O emissions from a full-scale granular sludge partial nitrification-anammox reactor [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2022, 119 (6): 1426. DOI:10.1002/bit.28054
- [42] HURST C J. Understanding terrestrial microbial communities [M]. Cham: Springer International Publishing AG, 2019
- [43] HOCHSTEIN L I, TOMLINSON G A. The enzymes associated with denitrification [J]. *Annu Rev Microbiol*, 1988, 42 (1): 231
- [44] WATMOUGH N J, FIELD S J, HUGHES R J L, et al. The bacterial respiratory nitric oxide reductase [J]. *Biochemical Society Transactions*, 2009, 37 (2): 392. DOI:10.1042/BST0370392
- [45] JONES C M, STRES B, ROSENQUIST M, et al. Phylogenetic analysis of nitrite, nitric oxide, and nitrous oxide respiratory enzymes reveal a complex evolutionary history for denitrification [J]. *Molecular Biology and Evolution*, 2008, 25 (9): 1955. DOI:10.1093/molbev/msn146
- [46] RAJTA A, BHATIA R, SETIA H, et al. Role of heterotrophic aerobic denitrifying bacteria in nitrate removal from wastewater [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2020, 128 (5): 1261. DOI:10.1111/jam.14476
- [47] HUMBERT G, SÉBILO M, FIAT J, et al. Isotopic evidence for alteration of nitrous oxide emissions and producing pathways' contribution under nitrifying conditions [J]. *Biogeosciences*, 2020, 17 (4): 979. DOI:10.5194/bg-17-979-2020
- [48] SOLER-JOFRA A, STEVENS B, HOEKSTRA M, et al. Importance of abiotic hydroxylamine conversion on nitrous oxide emissions during nitritation of reject water [J]. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland;1996)*, 2016, 287: 720. DOI:10.1016/j.cej.2015.11.073
- [49] FALCONE A B, SHUG A L, NICHOL A S, et al. Some properties of a hydroxylamine oxidase from *Nitrosomonas europaea* [J]. *Biochimica Et Biophysica Acta*, 1963, 199 (77): 8. DOI:10.1016/0006-3002(63)90493-1
- [50] ANDERSON J H. The metabolism of hydroxylamine to nitrite by *Nitrosomonas* [J]. *Biochemical Journal*, 1964, 91 (1): 8. DOI:10.1042/bj0910008
- [51] HOOPER A B. A nitrite-reducing enzyme from *Nitrosomonas europaea* [J]. *Biochimica Et Biophysica Acta*, 1968 (1): 49. DOI:10.1016/0005-2728(68)90213-2
- [52] RITCHIE G A, NICHOLAS D J. Identification of the sources of nitrous oxide produced by oxidative and reductive processes in *Nitrosomonas europaea* [J]. *Biochem J*, 1972, 126 (5): 1181. DOI:10.1042/bj1261181
- [53] YAMAZAKI T, HOZUKI T, ARAI K, et al. Isotopomeric characterization of nitrous oxide produced by reaction of enzymes extracted from nitrifying and denitrifying bacteria [J]. *Biogeosciences*, 2014, 11 (10): 2679. DOI:10.5194/bg-11-2679-2014
- [54] CAVAZOS A R, TAILLEFERT M, TANG Yuanzhi, et al. Kinetics of nitrous oxide production from hydroxylamine oxidation by birnessite in seawater [J]. *Marine Chemistry*, 2018, 202: 49. DOI:10.1016/j.marchem.2018.03.002
- [55] SU Qingxian, DOMINGO-FEÉLEZ C, JENSEN M M, et al. Abiotic nitrous oxide (N_2O) production is strongly pH dependent, but contributes little to overall N_2O emissions in biological nitrogen removal systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53 (7): 3508. DOI:10.1021/acs.est.8b06193
- [56] HARPER W F, TAKEUCHI Y, RIYA S, et al. Novel abiotic reactions increase nitrous oxide production during partial nitrification: modeling and experiments [J]. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland;1996)*, 2015, 281: 1017. DOI:

10. 1016/j.cej. 2015. 06. 109
- [57] ZHU-BARKER X, CAVAZOS A R, OSTROM N E, et al. The importance of abiotic reactions for nitrous oxide production [J]. *Biogeochemistry*, 2015, 126: 251. DOI:10.1007/s10533-015-0166-4
- [58] DUAN Haoran, VAN DEN AKKER B, THWAITES B J, et al. Mitigating nitrous oxide emissions at a full-scale wastewater treatment plant [J]. *Water Research*, 2020, 185: 116196. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116196
- [59] ZHAO Junkai, ZHAO Jianqiang, YANG Wenjuan, et al. Mechanisms of NO and N₂O production by enriched nitrifying sludge in a sequencing batch reactor: effects of hydroxylamine [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 316: 115237. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.115237
- [60] DAI Wei, ZHAO Jianqiang, BIN N A A N, et al. Characteristics of nitrous oxide production under salt stress: a model study [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2020, 95 (3): 822. DOI:10.1002/jctb.6272
- [61] CHEN Xueming, MIELCZAREK A T, HABICHT K, et al. Assessment of full-scale N₂O emission characteristics and testing of control concepts in an activated sludge wastewater treatment plant with alternating aerobic and anoxic phases [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53 (21): 12485. DOI: 10.1021/acs.est.9b04889
- [62] SONG M J, CHOI S, BAE W B, et al. Identification of primary effectors of N₂O emissions from full-scale biological nitrogen removal systems using random forest approach [J]. *Water Research*, 2020, 184: 116144. DOI:10.1016/j.watres.2020.116144
- [63] THWAITES B J, STUETZ R, SHORT M, et al. Analysis of nitrous oxide emissions from aerobic granular sludge treating high saline municipal wastewater [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 756: 143653. DOI:10.2166/wst.2017.626
- [64] MANNINA G, CAPODICI M, COSENZA A, et al. Nitrous oxide from integrated fixed-film activated sludge membrane bioreactor: assessing the influence of operational variables [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 1221. DOI:10.1016/j.biortech.2017.09.083
- [65] YAN Xu, YANG Jie, GUO Dongli, et al. Effect of carbon source on nitrous oxide emission characteristics and sludge properties during anoxic/aerobic wastewater treatment process [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2021, 28 (41): 57557. DOI:10.1007/s11356-021-14713-9
- [66] LI C, WANG Q, JIA W. N₂O reduction during denitrifying phosphorus removal with propionate as carbon source [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2022, 29 (9): 12390. DOI: 10.1007/s11356-021-14629-4
- [67] SUN Shichang, BAO Zhiyuan, LI Ruoyu, et al. Reduction and prediction of N₂O emission from an Anoxic/Oxic wastewater treatment plant upon DO control and model simulation [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 244: 800. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.08.054
- [68] ZHAO Junkai, ZHAO Jianqiang, XIE Shuting, et al. The role of hydroxylamine in promoting conversion from complete nitrification to partial nitrification: NO toxicity inhibition and its characteristics [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 319: 124230. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124230
- [69] XIAO Pengying, AI Shuo, ZHOU Jing, et al. N₂O profiles in the enhanced CANON process via long-term N₂H₄ addition: minimized N₂O production and the influence of exogenous N₂H₄ on N₂O sources [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27 (30): 37188. DOI:10.1007/s11356-019-06508-w
- [70] 魏百惠. 反硝化过程中 N₂O 积累特性及影响因素探究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019
- WEI Baihui. Study on N₂O accumulation characteristics and influencing factors in denitrification process [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019
- [71] PALOMO A, PEDERSEN A G, FOWLER S J, et al. Comparative genomics sheds light on niche differentiation and the evolutionary history of Comammox Nitrospira [J]. *ISME J*, 2018, 12 (7): 1779. DOI:10.1038/s41396-018-0083-3
- [72] STIEGLMEIER M, MOOSHAMMER M, KITZLER B, et al. Aerobic nitrous oxide production through N-nitrosating hybrid formation in ammonia-oxidizing archaea [J]. *ISME J*, 2014, 8 (5): 1135. DOI:10.1038/ismej.2013.220
- [73] SANFORD R A, WAGNER D D, WU Qingzhong, et al. Unexpected nondenitrifier nitrous oxide reductase gene diversity and abundance in soils [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109 (48): 19709. DOI: 10.1073/pnas.1211238109
- [74] SUN Haishu, WU Shanghua, FENG Shugeng, et al. Impact of influent strengths on nitrous oxide emission and its molecular mechanism in constructed wetlands treating swine wastewater [J]. *Environ Res*, 2022, 210: 112957. DOI:10.1016/j.envres.2022.112957
- [75] ZHANG Zi, SATO Yugo, DAI Ji, et al. Flushing toilets and cooling spaces with seawater improve water-energy securities and achieve carbon mitigations in coastal cities [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57 (12): 5068. DOI:10.1021/acs.est.2c07352
- [76] SHAO Xuexin, ZHAO Linli, SHENG Xuancai, et al. Effects of influent salinity on water purification and greenhouse gas emissions in lab-scale constructed wetlands [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 27 (17): 21487. DOI:10.1007/s11356-020-08497-7
- [77] LI Pengzhang, WANG Yun, LIU Yue, et al. The effect of salinity on N₂O emissions during domestic wastewater partial nitrification treatment in a sequencing batch reactor [J]. *Water*, 2023, 15 (19): 3502. DOI:10.3390/w15193502
- [78] ZHAO Wei, WANG Yayi, LIN Ximao, et al. Identification of the salinity effect on N₂O production pathway during nitrification: using stepwise inhibition and 15N isotope labeling methods [J]. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland)*, 2014, 253: 418. DOI:10.1016/j.cej.2014.05.052
- [79] 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. DOI: 10.1073/pnas.1812827115
- [80] SOLER-JOFRA A, PÉREZ J, LOOSDRECHT M C M V. Hydroxylamine and the nitrogen cycle: a review [J]. *Water Research*, 2021, 190: 116723. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116723
- [81] WUNDERLIN P, MOHN J, JOSS A, et al. Mechanisms of N₂O production in biological wastewater treatment under nitrifying and denitrifying conditions [J]. *Water Research*, 2012, 46 (4): 1027. DOI:10.1016/j.watres.2011.11.080
- [82] CASTELLANO-HINOJOSA A, MAZA-MÁRQUEZ P, MELERO-RUBIO Y, et al. Linking nitrous oxide emissions to population dynamics of nitrifying and denitrifying prokaryotes in four full-scale wastewater treatment plants [J]. *Chemosphere*, 2018, 200: 57. DOI:10.1016/j.chemosphere.2018.02.102
- [83] PENG L, NI B, ERLER D, et al. The effect of dissolved oxygen on N₂O production by ammonia-oxidizing bacteria in an enriched nitrifying sludge [J]. *Water Research*, 2014, 66: 12. DOI:10.1016/j.watres.2014.08.009
- [84] HE Yanying, LIU Yingrui, LI Xuecheng, et al. Unveiling the roles

- of biofilm in reducing N_2O emission in a nitrifying integrated fixed-film activated sludge (IFAS) system[J]. *Water Research*, 2023, 243: 120326. DOI:10.1016/j.watres.2023.120326
- [85] YAN Xu, ZHENG Shikan, QIU Dezhi, et al. Characteristics of N_2O generation within the internal micro-environment of activated sludge flocs under different dissolved oxygen concentrations[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 291: 121867. DOI:10.1016/j.biortech.2019.121867
- [86] YUE Xiu, YU Guangping, LU Yuqian, et al. Effect of dissolved oxygen on nitrogen removal and the microbial community of the completely autotrophic nitrogen removal over nitrite process in a submerged aerated biological filter[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 254: 67. DOI:10.1016/j.biortech.2018.01.044
- [87] LIANG Weihao, YU Chao, REN Hongqiang, et al. Minimization of nitrous oxide emission from CASS process treating low carbon source domestic wastewater: effect of feeding strategy and aeration rate[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 198: 172. DOI:10.1016/j.biortech.2015.08.075
- [88] ZHANG Zexi, XING Wei, LU Jia, et al. Nitrogen removal and nitrous oxide emission in the partial nitrification/anammox process at different reflux ratios[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 906: 167520. DOI:10.1016/j.scitotenv.2023.167520
- [89] KINH C T, AHN J, SUENAGA T, et al. Free nitrous acid and pH determine the predominant ammonia-oxidizing bacteria and amount of N_2O in a partial nitrifying reactor[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2017, 101(4): 1673. DOI:10.1007/s00253-016-7961-2
- [90] LAW Y, LANT P, YUAN Zhiguo. The effect of pH on N_2O production under aerobic conditions in a partial nitrification system[J]. *Water Research*, 2011, 45(18): 5934. DOI:10.1016/j.watres.2011.08.055
- [91] DUAN Haoran, ZHAO Yingfen, KOCH K, et al. Insights into nitrous oxide mitigation strategies in wastewater treatment and challenges for wider implementation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(11): 7208. DOI:10.1021/acs.est.1c00840
- [92] GRUBER W, NIEDERDORFER R, RINGWALD J, et al. Linking seasonal N_2O emissions and nitrification failures to microbial dynamics in a SBR wastewater treatment plant[J]. *Water Research X*, 2021, 11: 100098. DOI:10.1016/j.wroa.2021.100098
- [93] HINK L, NICOL G W, PROSSER J I. Archaea produce lower yields of N_2O than bacteria during aerobic ammonia oxidation in soil[J]. *Environmental Microbiology*, 2017, 19(12): 4829. DOI:10.1111/1462-2920.13282
- [94] BOLLON J, FILALI A, FAYOLLE Y, et al. Full-scale post denitrifying biofilters: sinks of dissolved N_2O ? [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 563/564: 320. DOI:10.1016/j.scitotenv.2016.03.237
- [95] YIN Zhixuan, BI Xuejun, XU Chenlu. Ammonia-oxidizing archaea (AOA) play with ammonia-oxidizing bacteria (AOB) in nitrogen removal from wastewater[J]. *Archaea*, 2018, 2018: 8429145. DOI:10.1155/2018/8429145
- [96] JUNG M, GWAK J, ROHE L, et al. Indications for enzymatic denitrification to N_2O at low pH in an ammonia-oxidizing archaeon[J]. *The ISME Journal*, 2019, 13(10): 2633. DOI:10.1038/s41396-019-0460-6
- [97] KITS K D, JUNG M Y, VIERHEILIG J, et al. Low yield and abiotic origin of N_2O formed by the complete nitrifier *Nitrospira inopinata*[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 1836. DOI:10.1038/s41467-019-09790-x
- [98] LIU Guoqiang, WU Xianwei, LI Deyong, et al. Long-term low dissolved oxygen operation decreases N_2O emissions in the activated sludge process[J]. *Environ Sci Technol*, 2021, 55(10): 6975. DOI:10.1021/acs.est.0c07279
- [99] ZABOROWSKA E, LU X, MAKINIA J. Strategies for mitigating nitrous oxide production and decreasing the carbon footprint of a full-scale combined nitrogen and phosphorus removal activated sludge system[J]. *Water Research*, 2019, 162: 53. DOI:10.1016/j.watres.2019.06.057
- [100] CHAI Hongxiang, DENG Siping, ZHOU Xiaoyuan, et al. Nitrous oxide emission mitigation during low-carbon source wastewater treatment: effect of external carbon source supply strategy[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(22): 23095. DOI:10.1007/s11356-019-05516-0
- [101] ZOU Xin, ZHOU Yun, GAO Mengjiao, et al. Effective N_2O emission control during the nitrification/denitrification treatment of ammonia rich wastewater[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(2): 107234. DOI:10.1016/j.jece.2022.107234
- [102] SUN Shanshan, LIU Jie, ZHANG Manping, et al. Simultaneous improving nitrogen removal and decreasing greenhouse gas emission with biofilm carriers addition in ecological floating bed[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 292: 121944. DOI:10.1016/j.biortech.2019.121944
- [103] LIN Z, MA K, YANG Y. Nitrous oxide emission from full-scale anammox-driven wastewater treatment systems[J]. *Life (Basel)*, 2022, 12(7): 11. DOI:10.3390/life12070971
- [104] SHAO Y, WU J. Comammox nitrospira species dominate in an efficient partial nitrification-anammox bioreactor for treating ammonium at low loadings[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(3): 2087. DOI:10.1021/acs.est.0c05777
- [105] DING Zhaowei, DING Jing, FU Liang, et al. Simultaneous enrichment of denitrifying methanotrophs and anammox bacteria[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2014, 98(24): 10211. DOI:10.1007/s00253-014-5936-8
- [106] GAO Jingfeng, FAN Xiaoyan, WU Guixia, et al. Changes of abundance and diversity of ammonia-oxidizing archaea (AOA) and bacteria (AOB) in three nitrifying bioreactors with different ammonia concentrations[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(45): 21463. DOI:10.1080/19443994.2015.1123196
- [107] QIN W, AMIN S A, MARTENS-HABBENA W, et al. Marine ammonia-oxidizing archaeal isolates display obligate mixotrophy and wide ecotypic variation[J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2014, 111(34): 12504. DOI:10.1073/pnas.1324115111
- [108] LEIX C, DREWES J E, YE Liu, et al. Strategies for enhanced deammonification performance and reduced nitrous oxide emissions[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 236: 174. DOI:10.1016/j.biortech.2017.03.182
- [109] TANG Chongjian, ZHENG Ping, DING Shuang, et al. Enhanced nitrogen removal from ammonium-rich wastewater containing high organic contents by coupling with novel high-rate ANAMMOX granules addition[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 240: 454. DOI:10.1016/j.cej.2013.11.052
- [110] MANNINA G, EKAMA G, CANIANI D, et al. Greenhouse gases from wastewater treatment: a review of modelling tools[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 551: 254. DOI:10.1016/j.jhydrol.2018.02.058
- [111] DUAN Haoran, ZHAO Yingfen, KOCH K, et al. Recovery of nitrous oxide from wastewater treatment: current status and perspectives[J]. *ACS ES&T Water*, 2021, 1(2): 240. DOI:10.1021/acsestwater.0c00140