



文章栏目：研究综述

DOI 10.12030/j.cjee.202206122 中图分类号 X701;X45 文献标识码 A

郝晓地, 杨振理, 张益宁, 等. 排水管道中  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{N}_2\text{O}$  的产生机制及其控制策略[J]. 环境工程学报, 2023, 17(1): 1-12. [HAO Xiaodi, YANG Zhenli, ZHANG Yining, et al. Production mechanism and control strategy of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{N}_2\text{O}$  in drainage pipeline[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(1): 1-12.]

# 排水管道中 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 与 $\text{N}_2\text{O}$ 的产生机制及其控制策略

郝晓地<sup>✉</sup>, 杨振理, 张益宁, 于文波

北京建筑大学 北京节能减排与城乡可持续发展省部共建协同创新中心, 北京 100044

**摘要** 排水管道厌氧环境会产生甲烷 ( $\text{CH}_4$ ) 与硫化氢 ( $\text{H}_2\text{S}$ ), 而好氧及缺氧环境又会诱发氧化亚氮 ( $\text{N}_2\text{O}$ )。污水中所含有机物 (COD)、氮 (N) 和硫酸盐 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 是产生这些气体的主要根源。系统综述了 3 种有害气体的产生机理, 厘清污水中污染物、管道中微生物及管道环境对有害气体产生的影响。基于此, 有针对性地提出了这几类气态污染物的控制策略。其中, 对  $\text{CH}_4$  与  $\text{H}_2\text{S}$  的抑制手段集中在向管道中投加药剂以限制其产生源头, 然而投加  $\text{NO}_3^-$  或  $\text{NO}_2^-$  药剂与通入氧气这两种控制手段可能会导致  $\text{N}_2\text{O}$  这种温室气体的大量产生。因此, 应充分了解排水管道中各复杂因素之间的相互作用, 以实现有害污染气体的控制, 并实现碳减排的目标。

**关键词** 排水管道; 甲烷 ( $\text{CH}_4$ ); 硫化氢 ( $\text{H}_2\text{S}$ ); 氧化亚氮 ( $\text{N}_2\text{O}$ ); 厌氧分解; 硫酸盐还原菌 (SRB)

排水管道是收集和传输污水至污水处理厂的重要基础设施。管道中复杂的环境特征, 可能会产生  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  及  $\text{N}_2\text{O}$  等气体。传统上, 排水管道以重力流为主 (~95%), 在该环境下管底厌氧与顶空好氧环境并存, 故周围管道壁会形成不同厚度的生物膜。而在特殊情况下 (~5%), 排水有时会采用压力流方式输送, 此时的管道内只存在厌氧环境<sup>[1]</sup>。重力流排水管道因顶空存在氧 ( $\text{O}_2$ ) 而使得管壁形成的生物膜与压力流完全不同, 其顶空生物膜往往因氧传质作用而形成外层好氧、中层缺氧、内层厌氧环境, 而被水淹没管壁生物膜一般为缺氧或厌氧环境<sup>[2]</sup>。生物膜厌氧环境会导致甲烷 ( $\text{CH}_4$ ) 和硫化氢 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) 气体产生, 而好氧环境则会诱发硝化、随后缺氧反硝化, 从而导致氧化亚氮 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) 产生<sup>[3]</sup>。 $\text{N}_2\text{O}$  是强温室气体 (温室效应是  $\text{CO}_2$  的 265 倍), 大气中  $\text{N}_2\text{O}$  质量浓度增加与全球变暖、臭氧层破坏和酸雨三大环境问题密切相关, 具有很强的环境破坏能力<sup>[3]</sup>;  $\text{CH}_4$  也是强温室气体, 其温室效应是  $\text{CO}_2$  的 28 倍, 同时与  $\text{H}_2\text{S}$  一样是容易出现安全隐患的有毒、有害、腐蚀性或易爆性气体<sup>[3]</sup>。面对我国“双碳”目标以及现实中频发的检查井燃爆 ( $\text{CH}_4$ ) 与清淤致死 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) 事故, 有必要厘清产生这 3 种有害气体的路径与机理, 同时提出控制其产生的策略。

排水管道内生生化反应主要发生于管壁生物膜与底部沉积物中, 是  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  及  $\text{N}_2\text{O}$  等气体产生的主要位点。而水相与气相生物量作用相对较小, 其气体产生概率几乎可以忽略不计<sup>[4]</sup>。污水中所含有机物 (COD)、氮 (N) 和硫酸盐 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 是产生这些气体的主要根源, 产生的气体往往不可控而又常被忽略。本文综述上述各气体产生机理, 并基于机理提出相应的气体减排策略, 为进一步碳

收稿日期: 2022-06-24; 录用日期: 2022-11-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52170018)

第一作者: 郝晓地 (1960—), 男, 博士, 教授, [haoxiaodi@bucea.edu.cn](mailto:haoxiaodi@bucea.edu.cn); ✉通信作者

减排提供参考。

## 1 排水管道中有害气体的产生机理

### 1.1 $\text{CH}_4$ 与 $\text{H}_2\text{S}$ 的产生机理

#### 1.1.1 $\text{CH}_4$ 与 $\text{H}_2\text{S}$ 的产生过程

排水管道中所含硫酸盐 ( $\text{SO}_4^{2-} = 40 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )<sup>[5]</sup> 与充足碳源 ( $\text{COD} = 200 \sim 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )<sup>[6]</sup> 可为厌氧的硫酸盐还原菌 (sulfate reducing bacteria, SRB) 和产甲烷菌 (methanogenic archaea, MA) 提供底物, 同步以 COD 或  $\text{H}_2$  作为电子供体产生  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2\text{S}$ ; MA 产  $\text{CH}_4$  与 SRB 产  $\text{H}_2\text{S}$  过程总结于图 1。 $\text{SO}_4^{2-}$  渗透能力有限, 所以, SRB 往往都位于厌氧生物膜与沉积物表层, 只要环境条件具备很容易产生  $\text{H}_2\text{S}$ 。MA 则位于生物膜与沉积物内层, 需要与其前端产酸细菌接力方能产生  $\text{CH}_4$ <sup>[7]</sup>。

#### 1.1.2 $\text{CH}_4$ 产生机理

如图 1 所示, 有机大分子水解乃排水管道厌氧环境产  $\text{CH}_4$  第一步; 吸附于微生物表面或分布于水中的胞外水解酶会将蛋白质、多糖、脂肪水解为溶解性单体 (氨基酸、单糖、长链脂肪酸)。之后, 在酸化过程中, 溶解性单体有机物在酸化细菌胞内酶催化下, 可进一步被转化为挥发性脂肪酸 (volatile fatty acids, VFAs) 与乙醇, VFAs 如乳酸、丙酸、丁酸等。接着, 产氢产乙酸细菌会在胞内酶催化作用下将 VFAs 与乙醇转化为乙酸和  $\text{H}_2$  (伴随  $\text{CO}_2$  产生)。与此同时,  $\text{H}_2$  与  $\text{CO}_2$  亦能由同型产乙酸菌转化为乙酸。最后, MA 从两种途径分别将乙酸 (异养产甲烷菌, ~90%) 和  $\text{H}_2 + \text{CO}_2$  (自养产甲烷菌, ~10%) 转化为  $\text{CH}_4$ <sup>[7]</sup>。

MA 是严格的专性厌氧菌, 主要位于排水管道沉积物和厌氧生物膜系统内层 (丰度 75%), 而表层 MA 很少 (丰度 3%)<sup>[7]</sup>。沉积物中 MA 产  $\text{CH}_4$  水平略高于生物膜, 这显然与 MA 丰度有关, 例如, 重力流排水管道沉积物  $\text{CH}_4$  平均产率为  $(1.56 \pm 0.14) \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ , 而压力流排水管道生物膜系统 (一般无沉积物)  $\text{CH}_4$  产率为  $1.26 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ <sup>[6]</sup>。重力流排水管道因存在顶空, 沉积物及生物膜产生的  $\text{CH}_4$  会从液相中溢出, 进而排放到顶空气相, 所以, 液相中  $\text{CH}_4$  质量浓度并不高 ( $0.1 \sim 13.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。雨季时, 由于合流制重力流排水管道污水流量增大, 有机污染物 (以 COD 计) 被稀释、流速加快、水力停留时间 (HRT) 变短, 使得重力流排水管道沉积物与生物膜系统受到水力冲击负荷, MA 丰度降低,  $\text{CH}_4$  质量浓度降低至  $0.1 \sim 11.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 故液相中  $\text{CH}_4$  质量浓度与 HRT 呈正相关关系; 在旱季时, 重力流排水管道液相中  $\text{CH}_4$  质量浓度可高达  $8 \sim 13.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。压力流排水管道因满管而无顶空, 产生的  $\text{CH}_4$  全部存在于液相中, 其质量浓度高达  $3.4 \sim 33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 浓度高低取决于 HRT、排水管道的面积体积比、管道进水 COD 及温度, 且出现夏季高、冬季低之现象 (温度影响)<sup>[3,6]</sup>。重力流排水管道液相中的  $\text{CH}_4$  会在水流扰动作用下大多释放于顶空气相, 导致检查井中气相  $\text{CH}_4$  质量浓度可达  $46 \sim 35\,714 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ <sup>[6]</sup>, 且也呈现出旱季质量浓度高 ( $9\,643 \sim 16\,429 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )、雨季质量浓度低 ( $46 \sim 13\,571 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 的现象<sup>[8]</sup>。在重力流管道检查井气相中,  $\text{CH}_4$  质量浓度  $35\,714 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  已达  $\text{CH}_4$  爆炸下限浓度值<sup>[6]</sup>。这时若遇上检查井通气孔堵塞等极端情况, 聚积的大量  $\text{CH}_4$  遇火星会引发爆炸事故。此外, 泵站由于水流较为湍急, 其液相释放于气相中的  $\text{CH}_4$  质量浓度亦不可小觑, 有研究发

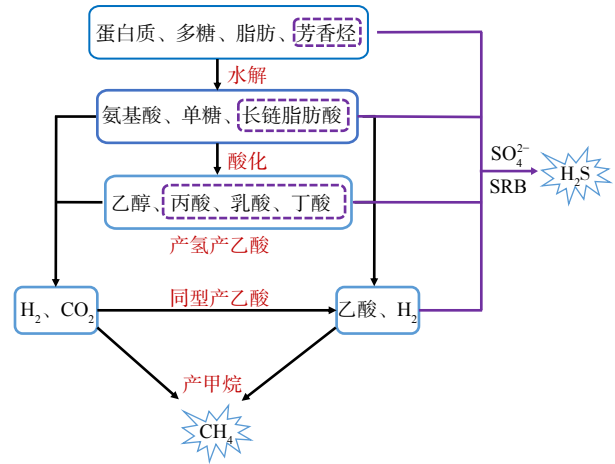


图 1 甲烷细菌产  $\text{CH}_4$  与硫酸盐还原菌产  $\text{H}_2\text{S}$  发生过程

Fig. 1 The process of  $\text{CH}_4$  production by methane bacteria and  $\text{H}_2\text{S}$  production by sulfate-reducing bacteria

现泵站气相中的CH<sub>4</sub>质量浓度可高达2 000 mg·m<sup>-3</sup> [6]。

在生物膜和沉积物中产生的CH<sub>4</sub>也会在厌氧、缺氧和好氧环境下被微生物所氧化<sup>[9]</sup>。重力流管道顶空生物膜因氧传质存在溶解氧(DO)浓度梯度,会形成外层好氧、中层缺氧、内层厌氧环境;SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和O<sub>2</sub>能分别作为甲烷氧化细菌厌氧、好氧环境下的末端电子受体,从而完成CH<sub>4</sub>氧化过程。在缺氧环境下,利用硝酸氮(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)作为电子受体的甲烷氧化(denitrifying anaerobic methane oxidation, DAMO)过程已经被实验证实<sup>[6]</sup>。然而,CH<sub>4</sub>氧化过程十分缓慢,湖泊或海洋沉积物中好氧或厌氧CH<sub>4</sub>氧化速率仅为0.02 g·(m<sup>2</sup>·d)<sup>-1</sup> [6]。

### 1.1.3 H<sub>2</sub>S的产生机理

SRB是严格的厌氧细菌,生长速率相当缓慢,但有着极强的生存能力。大部分SRB是化能有机营养型(异养)细菌,以有机化合物作为电子供体与碳源(少数自养型SRB亦能以H<sub>2</sub>作为电子供体、CO<sub>2</sub>作为碳源),将SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>还原为S<sup>2-</sup>;在不同pH条件下,S<sup>2-</sup>与H<sup>+</sup>相结合,以HS<sup>-</sup>或H<sub>2</sub>S形式存在于水体中。其中,S<sup>2-</sup>、HS<sup>-</sup>与H<sub>2</sub>S三者被统称为硫化物。SRB代谢过程中的电子供体来自于有机物芳香烃、三碳以上VFAs、乙酸及H<sub>2</sub><sup>[10-11]</sup>(图1)。

SRB在排水管道生物膜系统中占细菌总数9%~16%。其中,发酵细菌为优势菌属<sup>[12]</sup>。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>渗透能力有限,SRB主要位于厌氧生物膜表层;厌氧生物膜表层SRB丰度可达20%,内层仅为3%<sup>[7]</sup>。当污水中H<sub>2</sub>S质量浓度为0.1~0.5 mg·L<sup>-1</sup>时,混凝土腐蚀微弱;而当H<sub>2</sub>S质量浓度超过2 mg·L<sup>-1</sup>时,混凝土则腐蚀严重<sup>[5]</sup>。混凝土管道腐蚀速率为1.1~10 mm·a<sup>-1</sup>,可显著缩短下水管道使用寿命<sup>[5]</sup>。腐蚀致排水管道修复与维护的费用约占污水收集和处理总成本的10%<sup>[5]</sup>。重力流排水管道上游液相H<sub>2</sub>S质量浓度普遍低于2 mg·L<sup>-1</sup>,而下游液相中H<sub>2</sub>S质量浓度可达2~15 mg·L<sup>-1</sup>,气相中H<sub>2</sub>S质量浓度随温度变化较大,一般可达3~40 mg·m<sup>-3</sup> [13]。排水管道产生的H<sub>2</sub>S质量浓度与管道进水COD呈显著相关性;压力流管道COD较高时,H<sub>2</sub>S质量浓度可高达7~12 mg·L<sup>-1</sup>;而一般情况下,H<sub>2</sub>S质量浓度为4~7 mg·L<sup>-1</sup> [3]。另外,无论重力流或压力流排水管道H<sub>2</sub>S质量浓度峰值多出现于夏季,冬季质量浓度普遍较低<sup>[3]</sup>。可见,夏季排水管道中因H<sub>2</sub>S腐蚀管道、异味导致的安全问题最为严重。在排水管道中,除生物膜系统产H<sub>2</sub>S外,沉积物亦是不可忽视的H<sub>2</sub>S产生源,产量往往高于生物膜。在厌氧环境中,H<sub>2</sub>S主要产生于沉积物表层,但当水体中存在NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Fe<sup>3+</sup>及DO时,产生区会迁移至更深层<sup>[1]</sup>。化粪池附近下游管道的检查井是不容忽视的H<sub>2</sub>S排放源,其气相中H<sub>2</sub>S质量浓度可高达152~607 mg·m<sup>-3</sup> [14]。当排水管道气相中H<sub>2</sub>S质量浓度为15~76 mg·m<sup>-3</sup>时,便会致人头晕与呼吸困难;超过152 mg·m<sup>-3</sup>时则会令人窒息而死亡<sup>[14]</sup>。因此,工人在化粪池或排水管道作业时务必装备安全防护措施,以免发生不幸。

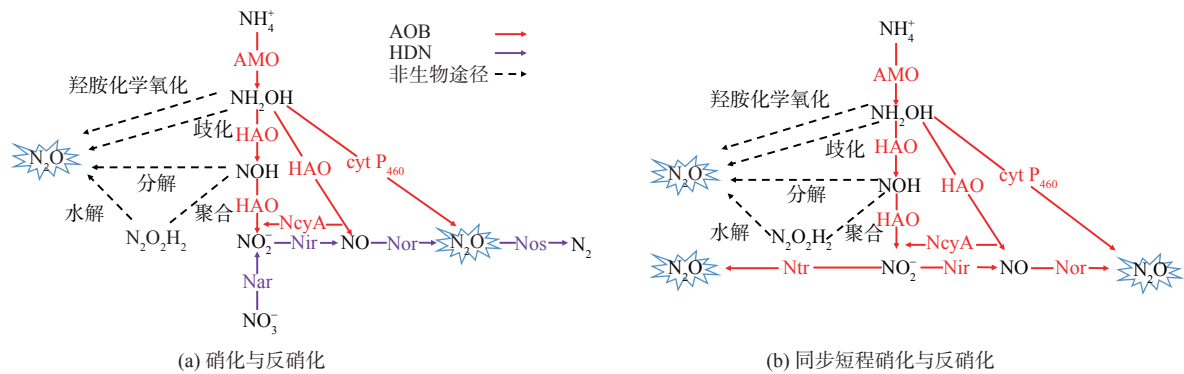
排水管道生物膜与沉积物中产生的H<sub>2</sub>S可分别在好氧与厌氧环境下,被专性化能自养型与光营养型微生物硫氧化细菌(sulphide oxidizing bacteria, SOB)氧化成单质S或SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。重力流排水管道生物种属较为丰富,在顶空气相中,H<sub>2</sub>S和少量O<sub>2</sub>可被黏附于管道顶部的SOB所吸附,H<sub>2</sub>S则会被氧化为SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [11]。当污水中DO为0.03~0.3 mg·L<sup>-1</sup>时,H<sub>2</sub>S氧化速率极快,会被完全氧化为SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,甚至没有中间产物单质S形成<sup>[10]</sup>。管道内壁生物膜内存在着S微循环。当H<sub>2</sub>S气体负荷高于0.5 g S·(m<sup>3</sup>·h)<sup>-1</sup>时,生物膜对H<sub>2</sub>S的氧化速率保持不变,氧化产物为单质S。而当温度较高时,H<sub>2</sub>S氧化速率有所提高(25℃时为20℃时的1.15倍)<sup>[10]</sup>。此外,H<sub>2</sub>S氧化生成的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>通过与可腐蚀化合物(水泥与金属)发生反应从而破坏排水管道混凝土结构。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>亦会与含钙化合物发生反应,生成CaSO<sub>4</sub>。又因硫酸钙具有膨胀性能,容易引起混凝土内部开裂和点蚀,从而降低混凝土承重能力,甚至可能导致排水管道坍塌<sup>[5]</sup>。

## 1.2 排水管道N<sub>2</sub>O产生机理

### 1.2.1 N<sub>2</sub>O的2种产生途径

重力流排水管道中N<sub>2</sub>O排放源于硝化、反硝化脱氮过程,与管道进水氮负荷、水质特性、环

境条件, 以及硝化菌与反硝化菌活性、丰度呈现显著相关性<sup>[15]</sup>。排水管道  $N_2O$  产生过程传统上指好氧硝化与异养反硝化, 即亚硝化细菌 (ammonia oxidizing bacteria, AOB) 先将氨氮 ( $NH_4^+$ ) 氧化为亚硝酸氮 ( $NO_2^-$ ), 硝化细菌 (nitrite oxidizing bacteria, NOB) 再将  $NO_2^-$  氧化为硝酸氮 ( $NO_3^-$ )。之后, 反硝化 (heterotrophic denitrifying bacteria, HDB) 细菌将  $NO_3^-$  还原为氮气 ( $N_2$ )<sup>[16]</sup>。AOB 不仅可将  $NH_4^+$  氧化为  $NO_2^-$ , 亦可将  $NO_2^-$  还原为  $N_2O$ , 进行同步短程硝化与反硝化, 且被认为是脱氮过程产生  $N_2O$  的主要来源<sup>[17]</sup>。NOB 过程并不涉及  $N_2O$  产生过程<sup>[18]</sup>。图 2 为排水管道脱氮过程涉及  $N_2O$  产生的主要生物过程和次要非生物过程, 分别分析讨论各个过程  $N_2O$  转化路径与机制。



注: Nxr为硝酸盐氧化还原酶; Nar为硝酸盐还原酶; Nir为亚硝酸盐还原酶; Nor为NO还原酶; Nos为 $N_2O$ 还原酶; AMO为氨单加氧酶; HAO为羟胺氧化还原酶; cyt P<sub>460</sub>为HAO的c型血红素; NcyA为未知酶; 羟胺化学氧化为 $NH_2OH$ 与 $HNO_2$ 、 $O_2$ 、 $NO_2^-$ 等发生化学反应。

图 2 排水管道  $N_2O$  产生途径

Fig. 2  $N_2O$  generation path of drainage pipeline

### 1.2.2 硝化与反硝化途径产 $N_2O$

**1) AOB 短程硝化途径。** AOB 将  $NH_4^+$  氧化为  $NO_2^-$  的生物过程主要会经历羟胺/ $NH_2OH$  (由氨单加氧酶/AMO 催化) 与次要途径硝酰基/ $NOH$  (由羟胺氧化还原酶/HAO 催化) 两个中间产物<sup>[18]</sup> (图 2 (a))。AOB 可将大部分  $NH_4^+$  氧化为  $NO_2^-$ , 但也存在少量“开小差”行为, 即从  $NH_2OH$  或  $NOH$  经生物途径 (①) 或非生物化学途径 (②) 直接转化为  $N_2O$ <sup>[19]</sup>。

在生物途径中 (图 2 (a) 中红色线条) 存在由  $NH_2OH$  直接转化为  $N_2O$  的 2 个生物过程: 1) 一个是在无氧条件下, cyt P<sub>460</sub> (HAO 的 c 型血红素) 将  $NH_2OH$  直接氧化为  $N_2O$ <sup>[20]</sup>, 但此过程在好氧情况下不能发生; 2) 另一个是从  $NH_2OH$  向  $NO$  过渡的生物氧化过程 (由 HAO 催化), 也是  $N_2O$  潜在来源<sup>[18]</sup>。在此过程中, AOB 能释放 2 个细胞色素 c 分子, 参与 AOB 电子传递; 其中, 细胞色素之一的 c554 分子可作为一种 NO 还原酶/Nor, 把由 HAO 催化产生的  $NO$  于菌体外还原为  $N_2O$ <sup>[21]</sup>, 且大多数 AOB 中都能检测到 Nor 基因组<sup>[22]</sup>。高  $NH_4^+$ 、低  $NO_2^-$  及  $NH_4^+$  氧化速率较高的条件有利于  $NH_2OH$  生物氧化经  $NO$  产生  $N_2O$ <sup>[23]</sup>。此外, 经  $NH_2OH$  生物氧化产生的  $NO$  也能逆向转化为  $NO_2^-$  (由未知酶/NcyA 催化)<sup>[24]</sup>。

在非生物化学途径下 (图 2 (a) 中黑色虚线条), 从  $NH_2OH$  和  $NOH$  化学转化  $N_2O$  分别是  $NH_2OH$  化学氧化或歧化<sup>[18]</sup> 及  $NOH$  在好氧条件下二次聚合, 生成次亚硝酸/ $N_2O_2H_2$  后再发生水解反应产生  $N_2O$ <sup>[18]</sup>。近年来, 越来越多研究表明, 非生物途径对于污水处理过程中  $N_2O$  排放存在一定关系<sup>[18]</sup>;  $N_2O$  产生速率与  $NH_4^+$  氧化速率间呈指数关系, 且指数关系可用一个基于  $NOH$  化学降解产生  $N_2O$  模型来表示<sup>[18]</sup>。

因重力流排水管道中好氧、缺氧、厌氧环境并存, 故可诱发硝化与反硝化反应, 能按上述 AOB 过程产生  $N_2O$ <sup>[15]</sup>。重力流排水管道中 DO 为  $0.1\sim 4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[15,25]</sup>。当通风良好时, DO 可超过  $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 且  $NH_4^+$  氧化可在  $DO < 1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  下发生, 此时 AOB 对  $O_2$  的亲系数为  $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[15]</sup>。在

雨季时，雨污合流排水管道因雨水带入DO，常常导致排水管道DO增加(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>也会因雨水带入增加)。这种情形非常有利于AOB短程硝化过程产生N<sub>2</sub>O<sup>[15]</sup>。

**2) HDN反硝化途径。**HDN反硝化是以有机物作为电子供体，在不同氮氧化物还原酶催化作用下将NO<sub>3</sub><sup>-</sup>依次还原为N<sub>2</sub>的过程，如图2(a)中紫色线条所示。HDN参与催化反硝化过程的酶包括硝酸盐还原酶/Nar、Nir、Nor及N<sub>2</sub>O还原酶/Nos。Nos比其他反硝化还原酶具有更大的氮转换能力。据估计，Nos最大还原速率大约是Nar或Nir还原速率的4倍。这表明在缺氧或厌氧条件下，N<sub>2</sub>O可被彻底还原，并不会发生N<sub>2</sub>O积累<sup>[18]</sup>。但由于重力流管道中存在DO、H<sub>2</sub>S等因素，导致N<sub>2</sub>O在反硝化过程中会发生暂时性积累<sup>[15]</sup>。另外，有些反硝化细菌并不具备还原N<sub>2</sub>O的功能，只能把反硝化过程进行到以N<sub>2</sub>O为终产物的阶段。如荧光假单胞菌(*Pseudomonas Fluorescens*)<sup>[18]</sup>，由于即使反硝化作用只进行到N<sub>2</sub>O阶段，这类反硝化细菌所获得的能量已达到完全反硝化过程(至N<sub>2</sub>)获得总能量的约80%，而这些能量足以维持其生长需要<sup>[18]</sup>。

在重力流排水管道中，由于存在DO，N<sub>2</sub>O还原酶(Nos)的活性降低，致使HDN反硝化不完全产生N<sub>2</sub>O，且在通风良好的排水管道中，该作用最为明显<sup>[15]</sup>。有人利用实验室规模排水管道反应器处理人工合成污水来探究DO对HDN反硝化产生N<sub>2</sub>O的影响，发现在DO≤0.3 mg·L<sup>-1</sup>、碳源充足的情况下，HDN反硝化进行完全，N<sub>2</sub>O产生量可忽略不计；而当DO>0.4 mg·L<sup>-1</sup>，HDN反硝化受阻而致N<sub>2</sub>O大量积累与释放；另外，HDN菌活性与丰度也均有所下降<sup>[25]</sup>。在排水管道中，厌氧或缺氧环境有利于生物膜与沉积物产生具有毒性的H<sub>2</sub>S，而溶解性H<sub>2</sub>S能在较低质量浓度下有效抑制N<sub>2</sub>O还原过程，尤其是在铜元素利用率较低的情况下<sup>[15]</sup>。为避免H<sub>2</sub>S腐蚀排水管道，可通过投加NO<sub>3</sub><sup>-</sup>药剂来氧化H<sub>2</sub>S(反硝化除硫)而达到防腐蚀目的；但在NO<sub>3</sub><sup>-</sup>加入后，重力流管道中微氧环境(DO>0.4 mg·L<sup>-1</sup>)，HDN反硝化并不完全(反应器中不存在AOB菌种)，使得N<sub>2</sub>O释放量会增加6倍<sup>[25]</sup>。因此，在重力流排水管道中，投加NO<sub>3</sub><sup>-</sup>药剂控制H<sub>2</sub>S产生时，应更加关注N<sub>2</sub>O的产生<sup>[25]</sup>。

### 1.2.3 AOB同步短程硝化与反硝化途径产N<sub>2</sub>O

除了硝化途径外，AOB亦可通过反硝化途径产N<sub>2</sub>O。硝化过程中AOB反硝化作用也是活性污泥系统产生N<sub>2</sub>O不可忽视的途径，且被认为是污水脱氮过程产生N<sub>2</sub>O的主要来源<sup>[17]</sup>。AOB可在低DO或高NO<sub>2</sub><sup>-</sup>质量浓度情况下，将NO<sub>2</sub><sup>-</sup>逐步还原为N<sub>2</sub>O，这个过程被称为AOB反硝化作用<sup>[16]</sup>。低DO会对NOB产生明显抑制作用，使NO<sub>2</sub><sup>-</sup>进一步氧化受阻，造成NO<sub>2</sub><sup>-</sup>积累；此时，AOB会分泌一系列Nir、异构亚硝酸盐还原酶/Ntr、Nor等酶，而Nor酶在有氧条件下不会受到抑制，且AOB基因组中没有发现编码Nos的基因，所以，AOB反硝化终产物不是N<sub>2</sub>而是N<sub>2</sub>O(图2b)<sup>[26]</sup>。AOB在Ntr酶催化作用下可直接(图2b中左侧水平红线)将NO<sub>2</sub><sup>-</sup>还原形成N<sub>2</sub>O<sup>[27]</sup>，亦可在反硝化过程(图2b中右侧水平红线)经NO而形成N<sub>2</sub>O<sup>[26]</sup>。这2个生物途径构成了AOB产生N<sub>2</sub>O的主要途径，且在DO<1.5 mg·L<sup>-1</sup>时便会发生，至DO<0.2 mg·L<sup>-1</sup>时作用最为明显。在这样的DO条件下，NH<sub>2</sub>OH和NOH非生物化学途径亦可产生N<sub>2</sub>O，与图2(a)黑色虚线条路径完全一致<sup>[28]</sup>。

YU等<sup>[29]</sup>在基因表达和转录水平上进一步研究了AOB在低DO与NO<sub>2</sub><sup>-</sup>积累条件下的反应，指出在序批式亚硝化单胞菌(*Nitrosomonas europaea*)培养指数增长阶段，当系统处于低DO条件时，AMO与HAO酶的质量浓度更高，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>与NH<sub>2</sub>OH代谢能力得以增强，有利于N<sub>2</sub>O产生；在实验室污水处理系统中，当NO<sub>2</sub><sup>-</sup>质量浓度升至280 mg·L<sup>-1</sup>时，反硝化作用进一步加强，会产生更多N<sub>2</sub>O。在AOB反硝化产N<sub>2</sub>O过程中，NO<sub>2</sub><sup>-</sup>作为电子受体，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、H<sub>2</sub>、NH<sub>2</sub>OH、丙酮酸均可作为其电子供体<sup>[18]</sup>，该过程类似ANAMMOX反应过程。

在重力流排水管道系统中，通风不良与流量达峰值等条件均会导致DO偏低(<1 mg·L<sup>-1</sup>)，而NOB对DO的亲系数较AOB高一个数量级，故在相应DO下，NOB活性受到抑制，导致NO<sub>2</sub><sup>-</sup>积累，引发AOB同步短程硝化与反硝化途径<sup>[15]</sup>。因此，在峰值流量期间，由于稀释作用，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>氧化

过程会降低重力流管道氧化还原电位 (ORP), 导致 DO 下降, 有利于 AOB 反硝化产生  $N_2O$ <sup>[15]</sup>。另外, 在一定 pH 和温度条件下, 且  $NO_2^-$  为高质量浓度时, 部分  $NO_2^-$  将转化为游离亚硝酸 (free nitrous acid, FNA)。FNA 可抑制微生物活性, 即使其质量浓度低至  $0.1\sim 0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  也能抑制微生物电子转移, 不利于下游污水处理厂的脱氮除磷<sup>[16]</sup>。因此, 为抑制 AOB 反硝化途径产生  $N_2O$ , 避免低 DO 与  $NO_2^-$  积累是关键所在。

上述  $N_2O$  产生机理表明, 重力流排水管道是不可忽视的  $N_2O$  排放源<sup>[15]</sup>。在收集生活污水、商业与工业混合废水的重力流排水管道中, DO 为  $0.5\sim 3.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $N_2O$  质量浓度可达  $1.0\sim 43\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。其中, 旱季常规流量期间, 污水流量低, 水力停留时间较长, 通风良好的重力流管道上方顶空 DO 较高 ( $DO>1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 时, 经 AOB 短程硝化与其非生物化学途径和 HDN 反硝化不完全所排放的  $N_2O$  可达  $1\sim 5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在峰值流量期间, 因污水流量增大, HRT 较短, 重力流管道上方顶空 DO 降低 ( $<1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 而导致  $NO_2^-$  积累, 且当  $DO=0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, AOB 同步短程硝化与反硝化及其非生物化学途径和 HDN 反硝化不完全所排放的  $N_2O$  可达  $43\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  质量浓度峰值。因此,  $N_2O$  质量浓度与 HRT 呈线性相关<sup>[15]</sup>。另外, 在雨季时, 由于雨水富含 DO, 在雨污合流管道及管道破损致雨水渗入情况下, 污水中的  $N_2O$  质量浓度可高达  $6.1\sim 12.7\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 这归因于雨污合流致排水管道 DO 及  $NH_4^+$  负荷增加。当  $DO<1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 该条件有利于 AOB 同步短程硝化与反硝化, 以及非生物化学途径和 HDN 反硝化不完全产生  $N_2O$ , 且出现质量浓度的峰值; 反之, 高 DO 有利于 AOB 短程硝化与其非生物化学途径和 HDN 反硝化不完全产生  $N_2O$ , 且出现质量浓度的谷值<sup>[3]</sup>。由此可见, 与旱季相比, 雨季重力流管道中的  $N_2O$  质量浓度会有所上升。此外, 当重力流排水管道同时接收工业废水与生活污水时,  $N_2O$  质量浓度可高达  $298\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 这是由于重力流管道水量少、水位低, 顶部存在充足的好氧空间, DO 较高、碳源不足, HDN 反硝化严重受阻进而产生大量  $N_2O$ , 亦有利于 AOB 经生物与非生物途径产生  $N_2O$ <sup>[3]</sup>。尽管重力流排水管道所排放的  $N_2O$  质量浓度值与污水二级生物处理反应器产生的  $N_2O$  质量浓度 ( $0.05\sim 2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 相比较低<sup>[15]</sup>, 但重力流管道产生的  $N_2O$  仍不容小觑, 可视为潜在  $N_2O$  排放源。

表 1 表明, 压力流排水管道因满管而无顶空, 产生的  $CH_4$  全部存在于液相中。重力流排水管道因非满管存在顶空, 液相中产生的  $CH_4$  与  $H_2S$  会在水流扰动的作用下溢出进入气相。另外, 重力流排水管道因存在微氧环境, 会诱发行硝化与反硝化和 AOB 同步短程硝化与反硝化途径, 从而产生  $N_2O$ 。

表 1 排水管道中  $CH_4$ 、 $H_2S$  及  $N_2O$  气体产生质量浓度范围

Table 1 Mass concentration ranges of  $CH_4$ ,  $H_2S$  and  $N_2O$  gases in drainage pipeline

气体种类	压力流管道液相 质量浓度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	重力流管道液相 质量浓度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	重力流管道气相 质量浓度/( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	管道生物膜产率/ ( $\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ )	管道沉积物产率/ ( $\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ )	参考文献
$CH_4$	3.4~33	0.1~13.7	46~35 714	1.26	1.56±0.14	[6]
$H_2S$	4~12	2~15	3~607	—	—	[3,13-14]
$N_2O$	—	0.001~0.043	—	—	—	[15]

注: “—”表示文章中没有相关数据。

## 2 排水管道有毒、有害气体控制策略

### 2.1 投加药剂以控制 $CH_4$ 与 $H_2S$ 的排放

基于上述机理分析, 可通过破坏排水管道厌氧环境, 直接抑制 MA 与 SRB 活性, 以及生物或化学氧化与化学沉淀等方式间接降低  $CH_4$  与  $H_2S$  排放, 从而达到减排目的。向排水管道中注入氮氧化物 ( $NO_3^-$  与  $NO_2^-$ )、 $O_2$ 、金属盐、碱性、游离亚硝酸 (FNA) 等药剂可直接或间接控制  $CH_4$  与

H<sub>2</sub>S 排放。

1) 投加氮氧化物等氧化剂。氮氧化物形式氧化剂诱导排水管道产生缺氧环境是一种广泛应用于降低 CH<sub>4</sub> 与 H<sub>2</sub>S 排放的控制策略<sup>[12]</sup>。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>控制 H<sub>2</sub>S 产生机制有：a) SRB 与 HDN 菌之间竞争有机电子供体；b) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>还原过程中间体增加降低 H<sub>2</sub>S 产生；c) HDN 反硝化过程致 pH 增加，减少了 H<sub>2</sub>S 由液相向气相释放；d) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>加入后，自养型硫化物氧化 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>还原菌 (sulfides oxidizing nitrate reducing bacteria, soNRB) 活性增强，将氧化硫化物与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>还原相结合 (反硝化除硫)，从而实现 H<sub>2</sub>S 控制<sup>[30]</sup>。然而，需要注意的是，添加 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>并不会抑制 SRB 活性，而一旦 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>耗尽，厌氧环境恢复，溶解性 H<sub>2</sub>S 产生系统便会重建<sup>[31]</sup>。在压力流管道中加入 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>为 10 mg·L<sup>-1</sup> 时，可使 H<sub>2</sub>S 质量浓度由 4.2 mg·L<sup>-1</sup> 降至 0.2 mg·L<sup>-1</sup><sup>[32]</sup>。投入 40 mg·L<sup>-1</sup> 的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>于实验室规模压力流管道中，在 3~4 d 后，H<sub>2</sub>S 质量浓度从 10~20 mg·L<sup>-1</sup> 降至 2~3 mg·L<sup>-1</sup><sup>[4]</sup>。在重力流管道中，由于顶空存在空气流动空间，5 mg·L<sup>-1</sup> 的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>足以抑制 H<sub>2</sub>S 产生<sup>[4]</sup>。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>不仅会破坏排水管道系统中的厌氧环境，亦能增加 ORP 并抑制 MA 代谢过程。与 SRB 相比，MA 通常位于排水管道生物膜或沉积物内层，NO<sub>3</sub><sup>-</sup>因渗透能力有限而难以抵达其内层。因此，需投入更高剂量的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>，方可有效抑制 CH<sub>4</sub> 产生<sup>[6]</sup>。长期添加质量浓度为 30 mg·L<sup>-1</sup> 的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>可导致压力流管道中 MA 活性降低 90%<sup>[30]</sup>。现场实验表明，持续投加质量浓度为 17 mg·L<sup>-1</sup> 的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>达 6 h，排水管道液相溶解的 CH<sub>4</sub> 会从 6 mg·L<sup>-1</sup> 减至 2 mg·L<sup>-1</sup>，且气相中的 CH<sub>4</sub> 从 571 mg·m<sup>-3</sup> 降至 214 mg·m<sup>-3</sup><sup>[33]</sup>。现场实验进一步表明，在一次性投加冲击负荷剂量 50 mg·L<sup>-1</sup> 的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>后，CH<sub>4</sub> 产量减少了 27%，但在停止投加药剂 2 d 后 CH<sub>4</sub> 产量完全恢复<sup>[6]</sup>。

在排水管道中投 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>促进了 HDN 菌活性，有利于反硝化过程，但有可能导致 N<sub>2</sub>O 排放。在厌氧压力流管道中投加 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>可产生 N<sub>2</sub>O，而当 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>耗尽后时 N<sub>2</sub>O 产生现象会消失<sup>[30]</sup>。因重力流管道顶空存在好氧环境，这可能导致 HDN 反硝化不完全，从而产生 N<sub>2</sub>O，也有研究发现，向管道中充 O<sub>2</sub> 后 N<sub>2</sub>O 生成量非常有限<sup>[34]</sup>。当重力流管道 DO 为 0.0~0.3 mg·L<sup>-1</sup>、碳源充足情况下，HDN 反硝化进行会更加完全；而当 DO>0.4 mg·L<sup>-1</sup>，HDN 反硝化受阻而致 N<sub>2</sub>O 积累并释放，也会使 HDN 菌活性与丰度均有所下降<sup>[25]</sup>。

改用 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>加入排水管道，上述抑制效果长期且更强<sup>[12]</sup>。与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>主要区别在于，NO<sub>2</sub><sup>-</sup>通过抑制异化硫酸盐还原酶将 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 还原为 H<sub>2</sub>S 来达到减排目<sup>[35]</sup>。NO<sub>2</sub><sup>-</sup>则通过将质子和电子转移到周质亚硝酸盐还原酶 (peripheral nitrite reductase, PNR) 来抑制细胞质异化亚硫酸盐还原酶 (cytoplasmic dissimilating sulfite reductase, DsrAB) 活性，从而阻断 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 还原为 H<sub>2</sub>S，即 PNR 存在是 SRB 中的一种解毒机制<sup>[36]</sup>。NO<sub>2</sub><sup>-</sup>对 SRB 和 MA 都具有生物灭活毒性，后者似乎对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>更为敏感<sup>[35]</sup>。在混合产 CH<sub>4</sub> 细菌培养实验中，17 mg·L<sup>-1</sup> 的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>可达到 75% 的 MA 活性抑制效果<sup>[35]</sup>。SRB 与 MA 所受到的抑制作用与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>质量浓度和暴露时间成显著相关<sup>[35]</sup>。间歇式投加 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>现场实验表明，在 3 d 内，间歇式投加质量浓度为 100 mg·L<sup>-1</sup> 的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>可完全抑制 H<sub>2</sub>S 和 CH<sub>4</sub> 产生。在接下来的 3 周内，在不添加 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的情况下，H<sub>2</sub>S 的产生量显著降低，而 CH<sub>4</sub> 产生量在至少 3 个月内保持在较低水平，甚至可以忽略不计<sup>[35]</sup>。此外，NO<sub>2</sub><sup>-</sup>刺激了亚硝酸盐还原硫化物氧化细菌活性，这些细菌能利用 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>氧化残留的硫化物。这意味着 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>既是一种代谢抑制剂，又是一种硫化物氧化剂<sup>[35]</sup>。进一步研究表明，在一定 pH 和温度条件下，部分 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>将转化为游离亚硝酸 (FNA)，FNA 可抑制微生物的活性，即使 FNA 质量浓度低至 0.1~0.2 mg·L<sup>-1</sup> 也能抑制微生物电子转移，这可能对 SRB 和 MA 种群具有生物杀灭作用<sup>[16]</sup>。

另外，需要注意的是，往排水管道中投加高质量浓度 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>会导致大量 N<sub>2</sub>O 积累，尤其是重力流管道。因其顶空存在空气流动空间，存在较高 DO，有利于 AOB 反硝化与 HDN 反硝化进行不完全而产生 N<sub>2</sub>O。向压力流排水管道中投加少量 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>，因 AOB 丰度极低、且碳源充足使 HDN 反硝

化进行完全,故上述2种途径产生的 $N_2O$ 可忽略不计<sup>[12]</sup>。

2) 通入氧气。排水管道中充氧可充入空气或纯氧,目的是防止污水中出现厌氧环境。如果排水管道生物膜附近存在DO, $H_2S$ 就会发生化学和生物氧化;若DO不存在,溶解性 $H_2S$ 就会从生物膜进入水中<sup>[5]</sup>。当DO为 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,可防止污水中出现溶解性 $H_2S$ ,同时也可氧化已经产生的溶解性 $H_2S$ <sup>[5]</sup>。而向排水管道中通入空气,可维持管道末端DO为 $0.2\sim 1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,可有效控制 $H_2S$ 排放<sup>[5]</sup>。但DO并不能抑制SRB活性,一旦DO耗尽,又会促进 $H_2S$ 产生<sup>[37]</sup>。

在实验室规模压力流管道中,长期注入质量浓度为 $15\sim 25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氧气可减少47%的 $CH_4$ 产生。在暴露6h的短期时间内, $CH_4$ 产率降至15%,但在20d后 $CH_4$ 产量完全恢复<sup>[34]</sup>。这可能是只有部分 $O_2$ 能渗透到排水管道生物膜,无法完全实现对 $CH_4$ 的产生控制。在排水管道中注入氧气,尤其是重力流管道,有利于AOB经生物与非生物途径产生 $N_2O$ 。另外,由于存在DO,易致HDN反硝化产生 $N_2O$ 。值得注意的是,向管道中注入氧气会消耗很多可生物降解有机物,使得COD降低,从而不利于维持下游污水处理厂脱氮除磷对碳源的需求。

3) 投加铁盐。铁盐广泛用于排水管道去除 $H_2S$ 与 $CH_4$ 。亚铁离子( $Fe^{2+}$ )可与 $S^{2-}$ 形成高度不溶性金属硫化物沉淀( $FeS$ )。三价铁盐( $Fe^{3+}$ )投加时因其具有强氧化性,可先将部分 $S^{2-}$ 氧化为单质S,本身则变成 $Fe^{2+}$ 。同时, $Fe^{3+}$ 亦可在异化金属还原菌(dissimilated metal reducing bacteria, MRB)作用下再次被还原为 $Fe^{2+}$ ,之后,再与 $S^{2-}$ 形成 $FeS$ 沉淀<sup>[37]</sup>。 $Fe^{3+}$ 除了能从水相中去除硫化物外,亦能渗透到生物膜系统中,破坏生物膜厌氧环境,从而有效抑制SRB与MA活性。在长期投加 $21\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化铁后,研究对排水管道生物膜系统SRB与MA活性影响发现,SRB活性被有效抑制39%~60%,而MA活性则被有效抑制52%~80%。其中,实验室规模排水管道反应器中污水 $CH_4$ 质量浓度降低了43%,几乎完全控制了(99%)硫化物产生<sup>[38]</sup>。高铁酸盐也可用于排水管道去除 $H_2S$ 与 $CH_4$ 。六价铁( $Fe^{6+}$ )的强氧化能力使其能对细胞壁、原生质、基因组及胞外聚合物(extracellular polymeric substance, EPS)产生破坏作用,从而导致微生物灭活。在排水管道反应器中投加 $120\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 高铁酸盐,脉冲式投加药剂持续1h,活性生物量从82%降至35%之后,缩短暴露时间为15min与增加高铁酸盐质量浓度至 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 发现,活性生物量几乎不发生变化,这意味着高铁酸盐具有高强度生物杀灭效果。另外,为进一步探究高铁酸盐对SBB与MA的活性影响,在排水管道反应器中3次间歇式投加 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 高铁酸盐药剂发现,SRB与MA的关键功能基因dsrA与mcrA丰度分别显著降低了84.2%和86.6%,故说明MA对高铁更为敏感<sup>[39]</sup>。此外,排水管道中投加铁盐亦有利于化学除磷<sup>[40]</sup>。

4) 投药提升pH。下水管道液相中pH提升有利于减少 $H_2S$ 从液体向气相转移/释放,同时也会影响SRB和MA活性。管道污水pH为6.5~8、ORP为 $-200\sim -300\text{ mV}$ 为管道内 $H_2S$ 产生的最佳条件<sup>[10]</sup>。当pH从9增至12.5时, $H_2S$ 产量可减少70%~90%, $CH_4$ 产量减少95%~100%<sup>[41]</sup>。MA是严格的专性厌氧菌,对pH非常敏感,最适宜pH范围为6.8~7.2,故pH一旦过高,MA较SRB更为敏感而受到抑制<sup>[41]</sup>。长期将pH保持在8.6~9.0,可有效抑制实验室规模排水管道中MA与SRB生长<sup>[42]</sup>。管道上游长期氢氧化物加药模拟表明,对 $CH_4$ 和 $H_2S$ 产量完全控制是可实现的<sup>[42]</sup>。现场实验表明,pH适度提高可在短期内实现对 $CH_4$ 有效控制。整个排水管道暴露于pH=11.5环境下6h,足以控制 $CH_4$ 产生超过2周。在碱性药剂冲击负荷加药后的2d内, $H_2S$ 产量可减少67%;停止加药后,SRB活性在7d内逐渐恢复,而MA活性则需要更长时间才能恢复<sup>[41]</sup>。但是,pH过高会影响脱氮除磷微生物相关酶活性,不利于下游污水处理厂的脱氮除磷。

此外,在排水管道脱氮过程中,脱氮微生物相关酶活性与pH密切相关,且影响污水中N元素存在形态,从而影响 $N_2O$ 产量。在硝化过程中,AOB与NOB代谢过程适宜pH分别为7.0~8.5和6.5~7.5。因此,当pH<6.5或pH>8.5时,NOB代谢活性较AOB更易受pH抑制,导致 $NO_2^-$ 积累,



进而产生  $\text{N}_2\text{O}$ <sup>[43]</sup>。当 pH 为 5.0~6.0 时,  $\text{N}_2\text{O}$  产量最高<sup>[44]</sup>, 这归因于低 pH 条件不仅会通过增强还原酶之间的电子竞争来抑制酶的相对活性, 还会影响碳源底物代谢速率<sup>[45]</sup>; 而当 pH 为 6.8~8 时, 系统中几乎没有  $\text{N}_2\text{O}$  产生<sup>[44]</sup>。

5) 投加游离亚硝酸 (FNA)。FNA 对排水管道生物膜中 SRB 和 MA 活性有抑制作用<sup>[6]</sup>。当 FNA 质量浓度为 0~0.1  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 随着 FNA 质量浓度增加, 微生物活性会急剧下降。在暴露于质量浓度为 0.045  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 FNA 环境下, 微生物活性会降低 50%<sup>[46]</sup>。而当 FNA 质量浓度高于 0.2  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、且暴露时间为 6~24 h 后, 微生物活菌率从处理前的约 80% 显著降至 5%~15%<sup>[46]</sup>。以间歇式投加药剂时, FNA 对排水管道生物膜中的 MA 具有很强的生物杀灭作用。在暴露于 0.26  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 FNA 环境下 12 h 后, 实验室排水管道中  $\text{CH}_4$  产生被抑制, 而在药剂停止投加后接下来的两周内,  $\text{CH}_4$  产量仅恢复 20%<sup>[6]</sup>。这种加药方法因为可节约成本, 而在实际排水管道中得以应用。在排水管道泵站中持续投加 0.26  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  FNA 药剂 8 h, 反应 10 d 后,  $\text{H}_2\text{S}$  产量可减少 80% 以上。MA 比 SRB 对 FNA 更敏感, 这充分证明 FNA 在排水管道系统中控制  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2\text{S}$  产生是有效的<sup>[6]</sup>。

## 2.2 $\text{N}_2\text{O}$ 控制策略

上述  $\text{N}_2\text{O}$  产生机理表明, 硝化与反硝化途径在正常情况下不应成为  $\text{N}_2\text{O}$  产生的主要来源。只有在碳源匮乏使 HDN 反硝化受限情况下方可造成  $\text{N}_2\text{O}$  大量产生。然而, AOB 同步亚硝化与反硝化途径中经反硝化途径产生的  $\text{N}_2\text{O}$  不可忽视。重力流管道因顶空存在氧 ( $\text{O}_2$ ), 无法直接通过调控 DO, 避免 AOB 反硝化现象。管道中碳源应该不会成为 HDN 反硝化的限制条件, 只要存在适当的缺氧环境, HDN 菌则会利用  $\text{NO}_2^-$  进行完全反硝化而不致引起 AOB 反硝化现象。

值得注意的是, 应慎用抑制  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2\text{S}$  而采取的投加  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  和充氧的控制方法, 因为这样会导致  $\text{N}_2\text{O}$  的产生。这就需要因地制宜, 权衡是优先控制  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2\text{S}$ , 以杜绝燃爆或毒性隐患, 亦或采取投加  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  和充氧的方法对  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2\text{S}$  进行控制, 最好能一并检查井内的  $\text{N}_2\text{O}$ 。如果  $\text{CH}_4$  被抑制的  $\text{CO}_2$  当量等于或小于  $\text{N}_2\text{O}$  产生的  $\text{CO}_2$  当量, 或当地对温室气体控制存在碳汇或负碳手段, 则这种控制  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的方法可以采用。否则, 需要改用上述其他控制  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2\text{S}$  方式, 如投加铁盐或铜盐。

硝化与反硝化途径 HDN 反硝化过程的 Nos 酶是含铜酶, 其活性中心具有催化位点 CuZ, 含有铜离子。因此, 加入铜元素则有利于加强 Nos 酶活性<sup>[16]</sup>。铜元素是 Nos 酶进行生物合成的必需物质, 且其含量能影响  $\text{N}_2\text{O}$  产量<sup>[16]</sup>。因此,  $\text{Cu}^{2+}$  缺失很容易抑制 Nos 酶活性, 从而阻止 HDN 反硝化过程中  $\text{N}_2\text{O}$  还原为  $\text{N}_2$ <sup>[16]</sup>。使用含  $\text{Cu}^{2+}$  污泥发酵液作为额外碳源底物, 可显著降低  $\text{N}_2\text{O}$  产量, 且不会影响 N 和 P 去除效率<sup>[16]</sup>。排水管道中的厌氧或缺氧条件有利于生物膜与沉积物产生具有毒性的  $\text{H}_2\text{S}$ , 而溶解性  $\text{H}_2\text{S}$  能在较低质量浓度下有效抑制  $\text{N}_2\text{O}$  还原过程, 尤其是在铜元素利用率较低的情况下<sup>[15]</sup>。为降低  $\text{H}_2\text{S}$  对 Nos 酶活性的影响, 可往重力流管道中投加铜盐或铁盐。其中,  $\text{Cu}^{2+}$  可与  $\text{S}^{2-}$  形成金属硫化物沉淀 ( $\text{CuS}$ ), 而三价铁盐 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 作用如上所述。

近年来, 已发表的关于排水管道中气态污染物的控制策略综述均集中于  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2\text{S}$ , 而关于  $\text{N}_2\text{O}$  控制方法的总结并不多见。因此, 有待进一步深入探讨这几种有毒有害气体协同治理的控制策略。

## 3 结语

1)  $\text{CH}_4$  产生于管壁生物膜或底部沉积物厌氧环境之中, 通过有机物 (以 COD 计) 厌氧分解最终形成  $\text{CH}_4$ 。压力流排水管道因满管无顶空, 产生的  $\text{CH}_4$  全部存在于液相中, 质量浓度高达 3.4~33  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。重力流排水管道因顶空存在导致液相中的  $\text{CH}_4$  一部分释放于气相, 使液相、气相中  $\text{CH}_4$  质量浓度范围分别为 0.1~13.7  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和 46~35714  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。气相中的  $\text{CH}_4$  质量浓度较高时足以

发生燃爆事故。

2)  $\text{H}_2\text{S}$  产生于管壁厌氧生物膜或底部沉积物表层, 由硫酸盐还原菌 (SRB) 利用 COD 还原  $\text{SO}_4^{2-}$  而形成, 在压力流排水管道液相中质量浓度高达  $4\sim 12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 重力流管道液相、气相中质量浓度分别为  $2\sim 15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $3\sim 607\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。若气相中存在  $15\sim 76\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  的  $\text{H}_2\text{S}$ , 便足以致人昏迷与呼吸困难。

3)  $\text{N}_2\text{O}$  主要产生于重力流管道中, 因顶空而常常存在有氧环境, 可诱发行硝化与反硝化和同步短程硝化与反硝化途径, 其中间过程会产生  $\text{N}_2\text{O}$ , 但质量浓度不高, 范围为  $1\sim 43\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

4) 为降低排水管道  $\text{CH}_4$  与  $\text{H}_2\text{S}$  产生, 可向排水管道中注入  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 、 $\text{O}_2$ 、金属盐、碱、游离亚硝酸 (FNA) 等药剂, 可直接或间接抑制  $\text{CH}_4$  与  $\text{H}_2\text{S}$  产生。然而, 投加  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  药剂和充氧可能会诱发  $\text{N}_2\text{O}$  形成。目前, 排水管道气体抑制主要以  $\text{CH}_4$  与  $\text{H}_2\text{S}$  为对象, 鲜有针对  $\text{N}_2\text{O}$  的研究。重力流排水管道因顶空氧的存在, 会不可避免诱发  $\text{N}_2\text{O}$  的形成, 其产生量虽不大, 但亦不可忽视, 因为  $\text{N}_2\text{O}$  的温室效应为  $\text{CO}_2$  的 265 倍。

5) 针对排水管道中  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{N}_2\text{O}$  3 种气体的防控, 需要采取协同策略, 可采取向排水管道中投加铜盐或铁盐的方法。铜盐有利于加强 HDN 反硝化过程 Nos 酶活性, 且能促进  $\text{N}_2\text{O}$  的还原, 亦可与  $\text{S}^{2-}$  反应形成  $\text{CuS}$ , 以降低管道产生的  $\text{H}_2\text{S}$  质量浓度。铁盐的作用与之相似。 $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{6+}$  因具有强氧化性, 可同步氧化  $\text{CH}_4$  与  $\text{H}_2\text{S}$ 。此外, 排水管道中投加铁盐亦有利于下游污水处理厂化学除磷。从防患于未然角度, 未来新建管道可采用压力流、真空排水形势, 以减少 3 种气体的产生。这是由于减少污水管道停留时间、避免管底淤积、减少管壁生物膜滋生等方法可有效限制微生物的活动, 从而减弱气体产生。

## 参 考 文 献

- [1] ZUO Z Q, REN D H, QIAO L G, et al. Rapid dynamic quantification of sulfide generation flux in spatially heterogeneous sediments of gravity sewers[J]. *Water Research*, 2021, 203: 117494.
- [2] LI W K, ZHENG T L, MA Y Q, et al. Current status and future prospects of sewer biofilms: their structure, influencing factors, and substance transformations[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 695: 133815.
- [3] EIJO-RÍO E, PETIT-BOIX A, VILLALBA G, et al. Municipal sewer networks as sources of nitrous oxide, methane and hydrogen sulphide emissions: a review and case studies[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(3): 2084-2094.
- [4] MOHANAKRISHNAN J, GUTIERREZ O, SHARMA K R, et al. Impact of nitrate addition on biofilm properties and activities in rising mainsewers[J]. *Water Research*, 2009, 43(17): 4225-4237.
- [5] ZHANG L H, SCHRUYVER P D, GUSSEME B D, et al. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: a review[J]. *Water Research*, 2008, 42(1-2): 1-12.
- [6] LIU Y W, NI B J, SHARMA K R, et al. Methane emission from sewers[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 524-525: 40-51.
- [7] SUN J, HU S, SHARMA K R, et al. Stratified microbial structure and activity in sulfide-and methane-producing anaerobic sewer biofilms[J]. *Applied Environmental Microbiology*, 2014, 80(22): 7042-7052.
- [8] CHAOSAKUL T, KOOTTATEP T, POLPRASERT C, et al. A model for methane production in sewers[J]. *Environmental Science Health A*, 2014, 49(11): 1316-1321.
- [9] SCHREIBER L, HOLLER T, KNITTEL K, et al. Identification of the dominant sulfate-reducing bacterial partner of anaerobic methanotrophs of the anme-2 clade[J]. *Environmental Microbiology*, 2010, 12(8): 2327-2340.
- [10] 郝晓地. 可持续污水-废物处理技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006: 279-286
- [11] MUYZER G, STAMS A J M. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2008, 6: 441-454.
- [12] AUGUET O, PIJUAN M, BORREGO C M, et al. Control of sulfide and methane production in anaerobic sewer systems by means of downstream nitrite dosage[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 550: 1116-1125.
- [13] OVIEDO E R, JOHNSON D, SHIPLEY H. Evaluation of hydrogen sulphide concentration and control in a sewer system[J]. *Environmental Technology*, 2011, 33(10): 1207-1215.
- [14] ZUO Z Q, CHANG J, LU Z S. Hydrogen sulfide generation and emission in urban sanitary sewer in China: What factor plays the critical role?[J]. *Environmental Science Water Research & Technology*, 2019,

- 5: 839-848.
- [15] SHORT M D, DAIKELER A, PETERS G M, et al. Municipal gravity sewers: An unrecognised source of nitrous oxide[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468-469: 211-218.
- [16] CHEN H B, ZENG L, WANG D B, et al. Recent advances in nitrous oxide production and mitigation in wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2020: 184.
- [17] KIM S W, 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: 3958-3963.
- [18] LAW Y Y, YE L, PAN Y T, et al. Nitrous oxide emissions from wastewater treatment processes[J]. *Philosophical Transactions of The Royal Society B*, 2012, 367: 1265-1277.
- [19] SCHREIBER F, WUNDERLIN P, UDERT M K. 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: 372.
- [20] CARANTO J D, VILBERT A C, LANCASTER K M. Nitrosomonas europaea cytochrome p460 is a direct link 886 between nitrification and nitrous oxide emission[J]. *National Acad Science*, 2016, 113: 14704-14709.
- [21] UPADHYAY A K, HOOPER A B, HENDRICH M P. NO reductase activity of the tetraheme cytochrome c554 of nitrosomonas europaea[J]. *American Chemistry Society*, 2006, 128: 4330-4337.
- [22] STEIN L. Surveying N<sub>2</sub>O-producing pathways in bacteria[J]. *Methods in Enzymology*, 2011, 486: 131-152.
- [23] WUNDERLIN P, MOHN J, JOSS A, et al. Mechanisms of N<sub>2</sub>O production in biological wastewater treatment under nitrifying and denitrifying conditions[J]. *Water Research*, 2012, 46(4): 1027-1037.
- [24] SOLER-JOFRA A, PEREZ J, VAN LOOSDRECHT M C M. Hydroxylamine and the nitrogen cycle: a review[J]. *Water Research*, 2021: 190.
- [25] ZHANG G J, PANG Y, ZHOU Y C, et al. Effect of dissolved oxygen on N<sub>2</sub>O release in the sewer system during controlling hydrogen sulfide by nitrate dosing[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 816: 151581.
- [26] 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.
- [27] POTH M, POCHT D D. <sup>15</sup>N kinetic analysis of N<sub>2</sub>O production by nitrosomonas europaea: an examination of nitrifier denitrification[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1985, 49(5): 1134-1141.
- [28] NI B, 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.
- [29] YU R, KAMPSCHREYR M J, VAN LOOSDRECHT M C, et al. Mechanisms and specific directionality of autotrophic nitrous oxide and nitric oxide generation during transient anoxia[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(4): 1313-1319.
- [30] JIANG G, SHARMA K R, YUAN Z. Effects of nitrate dosing on methanogenic activity in a sulfide-producing sewer biofilm reactor[J]. *Water Research*, 2013, 47(5): 1783-1792.
- [31] JIANG G, SHARMA K R, GUIASOLA A, et al. Sulfur transformation in rising main sewers receiving nitrate dosage[J]. *Water Research*, 2010, 43(17): 4430-4440.
- [32] BENTZEN G, SMIT A T, BENNETT D, et al. Controlled dosing of nitrate for prevention of H<sub>2</sub>S in a sewer network and the effects on the subsequent treatment processes[J]. *Water Science and Technology*, 1995, 31(7): 293-302.
- [33] AUGUET O, PIJUAN M, GUASCH-BALCELLS H, et al. Implications of downstream nitrate dosage in anaerobic sewers to control sulfide and methane emissions[J]. *Water Research*, 2015, 68: 522-532.
- [34] GANIGUÉ R, YUAN Z. Impact of oxygen injection on CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O emissions from rising main sewers[J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 144: 279-285.
- [35] JIANG G M, GUTIERREZ O, YUAN Z G, et al. Effects of nitrite concentration and exposure time on sulfide and methane production in sewer systems[J]. *Water Research*, 2010, 44(14): 4241-4251.
- [36] HAVEMAN S A, GREENE E A, STILWELL C P, et al. Physiological and gene expression analysis of inhibition of desulfovibrio vulgaris hildenborough by nitrite[J]. *Journal of Bacteriology*, 2004, 186(23): 7944-7950.
- [37] PARK K, LEE H, PHELAN S, et al. Mitigation strategies of hydrogen sulphide emission in sewer networks: a review[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014, 95: 251-261.
- [38] ZHANG L, KELLER J, YUAN Z. Inhibition of sulfate-reducing and methanogenic activities of anaerobic sewer biofilms by ferric iron dosing[J]. *Water Research*, 2009, 43(17): 4123-4132.
- [39] YAN X F, SUN J, DAI X H. Rapid and strong biocidal effect of ferrate on sulfidogenic and methanogenic sewer biofilms[J]. *Water Research*, 2020, 169: 115208.
- [40] YANG K, LI Z H, ZHANG H Y. Municipal wastewater phosphorus removal by coagulation[J]. *Environmental technology*, 2010, 31(6): 601-609.
- [41] GUTIERREZ O, SUDARJANTO G, REN G, et al. Assessment of pH shock as a method for controlling sulfide and methane formation in pressure main sewer systems[J]. *Water Research*, 2014, 48: 569-578.
- [42] GUTIERREZ O, PARK D, SHARMA K R, et al. Effects of long-term pH elevation on the sulfate-reducing and methanogenic activities of anaerobic sewer biofilms[J]. *Water Research*, 2009, 43(9): 2549-2557.
- [43] HYNES R K, KNOWLES R. Production of nitrous oxide by *Nitrosomonas europaea*: effects of acetylene, pH, oxygen[J]. *Canadian Journal of Microbiology*, 1984, 30(11): 1397-1404.
- [44] THÖRN M, SÖRENSSON F. Variation of nitrous oxide formation in

- the denitrification basin in a wastewater treatment plant with nitrogen removal[J]. *Water Research*, 1996, 30(6): 1543-1547.
- [45] PAN Y, YE L, NI B, et al. Effect of pH on  $N_2O$  reduction and accumulation during denitrification by methanol utilizing denitrifiers[J]. *Water Research*, 2012, 46: 4832-4840.
- [46] JIANG G M, GUTIERREZ O, YUAN Z G. The strong biocidal effect of free nitrous acid on anaerobic sewer biofilms[J]. *Water Research*, 2011, 45(12): 3735-3743.

(责任编辑: 靳炜)

## Production mechanism and control strategy of $CH_4$ , $H_2S$ and $N_2O$ in drainage pipeline

HAO Xiaodi\*, YANG Zhenli, ZHANG Yining, YU Wenbo

Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing Energy Conservation & Sustainable Urban and Rural Development Provincial and Ministry Co-construction Collaboration Innovation Center, Beijing 100044, China

\*Corresponding author, E-mail: haoxiaodi@bucea.edu.cn

**Abstract** Anaerobic environment in drainage pipeline can produce methane ( $CH_4$ ) and hydrogen sulfide ( $H_2S$ ), while aerobic and anoxic environments will induce nitrous oxide ( $N_2O$ ). Chemical oxygen demand (COD), nitrogen (N) and sulfates ( $SO_4^{2-}$ ) contained in wastewater are the major sources of these gases. The production mechanism of three kinds of harmful gases was systematically reviewed, and the effects of pollutants in wastewater, microorganisms in pipeline and pipeline environment on the production of harmful gases were identified. Based on this, the control strategies of these gaseous pollutants were respectively proposed. Among them, the inhibition measures of  $CH_4$  and  $H_2S$  were focused on adding chemical agents to the pipeline to limit the source control of production. However, the addition of  $NO_3^-/NO_2^-$  agents and oxygen injection might lead to large production of  $N_2O$ , which was a kind of greenhouse gas. Therefore, it is necessary to fully understand the interaction between the complicated controlling factors in the drainage pipeline, so as to achieve the control of harmful pollution gases and achieve the goal of carbon reduction.

**Keywords** drainage pipe; methane ( $CH_4$ ); hydrogen sulfide ( $H_2S$ ); nitrous oxide ( $N_2O$ ); anaerobic decomposition; sulfate reducing bacteria (SRB)