

述评与讨论

污水有机物中化石碳排放 CO₂ 辨析

郝晓地, 王向阳, 曹达启, 吴远远

(北京建筑大学城市雨水系统与水环境教育部重点实验室 中—荷污水处理技术研发中心, 北京 100044)

摘要: 长期以来,习惯性将污水中有机碳(TOC)分解产生的 CO₂ 当作是生源性的,并未计入碳排放核算清单。随着检测水平的不断提高,通过放射性碳元素(¹⁴C)检测与元素质量守恒法则计算表明,污水有机物中化石碳(石油化工产品制造的洗涤剂、化妆品、药物等)成分所占比例可高达 TOC 成分的 28%,由此而产生的 CO₂ 直接排放量(活性污泥法)可占到 TOC 总 CO₂ 排放量的 13%,再加上污泥厌氧消化其 CO₂ 排放量更是高达 23%。因此,化石碳 CO₂ 直接排放量不容小觑,应列入碳排放核算清单。如果人类不能妥善找到化石碳 CO₂ 碳汇,那就必须约束自己的行为,最大限度避免肆意、无序开采化石燃料,特别是仍埋藏于地下的可燃冰。否则,大气碳库中化石碳形成的 CO₂ 绝对量肯定继续增加,气候变暖现象不可避免。

关键词: 化石碳; 生源碳; CO₂ 直接排放; 化石燃料; ¹⁴C 检测; 气候变暖

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2018)02-0013-05

Analysis of CO₂ Emission from Fossil Carbon in Organics from Wastewater

HAO Xiao-di, WANG Xiang-yang, CAO Da-qi, WU Yuan-yuan

(Sino-Dutch R & D Centre for Future Wastewater Treatment Technologies, Key Laboratory of Urban Stormwater System and Water Environment <Ministry of Education>, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: Direct CO₂ emissions from total organic carbon (TOC) in wastewater are often considered to be biogenic, which are not included in the list of carbon emissions. Along with the development of detecting methods, radiocarbon dating (¹⁴C) and mass balance of elements reveal that the proportion of fossil carbon (FC) (detergents, cosmetics, pharmaceuticals produced from petrochemicals) in organics of wastewater could reach up to 28% of TOC. As a result, the direct amount of CO₂ generated from FC could take a share of 13% in the total direct CO₂ emissions of TOC, coupled with anaerobic digestion of sludge, the CO₂ emissions could even climb up to 23%. For this reason, the direct CO₂ emission from FC could not be neglected, but should be included in the list of carbon emissions. Thus, if some appropriate sinks for fixing CO₂ from FC could not be found, human beings have to restrain their behavior to avoid excessively exploiting fossil fuels, especially for flammable ice which is still buried underground. Otherwise, the net amount of CO₂ from FC will continuously increase, and thus climate warming will not

be avoided.

Key words: fossil carbon; biogenic carbon; direct CO₂ emission; fossil fuel; ¹⁴C detection; climate warming

应对温室气体日益加剧效应,人类已开始采取一系列控制措施。这不仅涉及技术问题,更重要的是事关政治层面,《巴黎气候协定》便是全人类在此问题上达成的纲领性政治文件。在此之前,有关国际或区域合作组织已开始制定相关碳减排目标和政策,公布碳排放核算清单及方法,开发和改进高碳排的生产技术以及倡导低碳生活等方式。成立于1988年11月的政府间气候变化专门委员会[IPCC,由世界气象组织(WMO)和联合国环境规划署(UNEP)设立]早已开始制定符合各地情况的温室气体排放清单。IPCC于2006年发布了最新温室气体指南《IPCC国家温室气体清单指南》(以下简称《指南》)^[1],其中特别提到废弃物处理、处置碳排放计算方法。但是,该《指南》有关污水处理温室气体排放计算方法仅涉及污水、污泥处理/处置过程CH₄和N_xO的直接排放,以及处理/处置过程中能源和物质投入所造成的间接碳排放。就污水处理/处置过程中产生的CO₂直接排放,《指南》认定为生物成因,即属于“生源性”排放,故不纳入碳排放总量范畴^[1]。

然而,近年来有关污水、污泥处理/处置过程所直接排放的CO₂之生源性在国际上存在着一些学术争议。有专家提出,污水中部分有机物(如洗涤剂、化妆品和药物等)最初来源于石油化工产品,并非原生态下的自然生活原料,故这部分有机物进入污水后在处理/处置过程中转化生成的CO₂直接排放应该纳入碳排放总量,而不应与生源性CO₂排放混为一谈,这部分有机碳应被定义为“化石碳”(Fossil Carbon)。早先IPCC发布的《指南》中称污水中化石碳有机物含量很少,可以忽略不计^[1]。但是,有研究者通过放射性碳测定方法测得实际污水中化石碳含量不低,占污水处理厂总碳排放量的比例不容小觑。有鉴于此,总结有关污水中生源性CO₂探测过程与结果,梳理并分析污水中化石碳含量数据,以及补充《指南》对温室气体清单中有关污水处理碳排放的界定。

1 污水处理厂CO₂直接排放

污水处理系统碳排放分直接和间接排放两种,

直接排放如上所述通常不计生源性有机物(生源碳)在处理过程中产生的CO₂(如好氧化或厌氧氧化产生的CO₂),而是指污泥厌氧消化或在污水处理厌氧区产生的CH₄以及硝化、反硝化过程产生的N_xO。CH₄和N_xO在大气圈温室气体含量中仅次于CO₂,但其全球增温潜势要远高于CO₂,分别是CO₂的25倍和296倍^[1]。

之所以生源碳产生的CO₂没有被列入IPCC温室气体排放清单主要是因为这部分碳元素一般被认为来源于植物光合作用,起因是大气中CO₂被吸收、固定到植物中所形成的有机碳。这部分有机物产生的CO₂因为存在碳循环而会再次进入植物,开始新的往复,因此,不会导致大气中CO₂总量净增长,显然可以不纳入碳排放总量清单。

2 污水中的生源碳

生活污水中的有机物主要来源于人类排泄物及其生活活动过程产生的污水、废弃物(如手纸)、厨余残渣等,主要成分是碳水化合物、蛋白质、脂肪、尿素、油类、酚、有机酸碱、表面活性剂、有机农药、取代苯类化合物等。这些有机物具有不同的生化特性,在污水处理过程中的降解情况也会有所不同。在不考虑污水总有机碳(TOC)来源时这样的分类有助于确定污水生化特性,从而有助于选择相应的污水处理工艺。

然而,当需要明确CO₂直接排放的生源属性时,则需要从有机物来源进行定位和划分。也就是说,污水中TOC需要将生源碳(Biogenic Carbon, BC)与化石碳(Fossil Carbon, FC)加以区分^[2]。显然,洗涤剂、化妆品、药物等种种人工合成的化学产品全部或部分来源于地壳中所开采的石油加工化学产品。而石化产品之原材料——石油和天然气(随之而来的可能是可燃冰)是经过数亿年时间被固定、封存在地壳中的化石碳。一旦开采和使用,大量的化石碳被转化为CO₂或原生态形式(如CH₄)而进入大气圈。这势必对大气圈原有碳循环造成冲击,导致温室气体浓度(CO₂、CH₄)剧增,成为当今世界气候变暖的元凶^[3]。因此,这部分污水中由化石碳产生的CO₂量当然应该补充纳入温室气体排放清

单。

3 污水中的化石碳

现代社会,污水中的化石碳与生源碳其实一并存在于有机物之中,以颗粒性有机碳(POC)和溶解性有机碳(DOC)两种形式存在。经过传统一、二级污水处理后,大多数有机物被用于合成细胞物质(剩余污泥)或者被分解转化为 CO₂ 而进入大气^[4]。由于有机碳来源不同,所直接排放的 CO₂ 可区分为生源性 CO₂ (Biogenic Carbon Dioxide, IPCC 排放清单中未计算)和化石源二氧化碳(Fossil Carbon Dioxide, IPCC 排放清单中未列入)^[5]。以往的研究认为化石碳在污水有机物中所占比例很小,可以忽略不计。然而,这种定性认识随定量检测技术水平的提高和研究的不断深入,发现忽略化石碳存在较大认识误区。

3.1 化石碳放射性碳元素测定

目前对污水中化石碳含量测定采用的方法主要是放射性碳元素测定法。放射性碳同位素——¹⁴C 于 1936 年被发现,是碳元素多种同位素之一。其中,¹²C、¹³C、¹⁴C 比度分别为 98. 89%、1. 11% 和

0. 000 000 000 10%。¹⁴C 含量通常用样品放射比度来表示,即每克碳的放射性活度(Bq/gC)。在实际应用中,常使用相对浓度单位(A)予以表示,即现代碳百分含量(pmc 或% mod),如下式所示:

$$A = A_m \times 10^2 / A_s$$
 (1)

式中 A_m——待测样品的放射性比度,Bq/gC

A_s——标准样品的放射性比度,Bq/gC

在自然环境^[6,7]和污水处理厂进水及出水中^[4,8],放射性¹⁴C 测定法常被应用于追溯碳元素的来源。通过测定¹⁴C 放射性比度,可以得到污水中现代碳的比例,这部分被测得的碳即所谓的生源碳。据此,可以推算出污水中化石碳的比例;再通过质量守恒原理,对污水处理厂进/出水、剩余污泥和厌氧消化甲烷产物等样品中的化石碳进行测定,以此计算得到污水处理过程中 CO₂ 直接排放中化石源 CO₂ 含量^[5]。

3.2 化石碳CO₂ 直接排放量

根据放射性¹⁴C 测定法,国际上一些研究者对众多污水处理厂化石碳在污水 DOC、污泥、沼气中的含量比例进行了测定,结果详见表 1。

表 1 污水 DOC、污泥及沼气中化石碳含量比例(FC/TOC)

Tab. 1 FC proportion (FC/TOC) contained in DOC, sludge and biogas

%

检测项目	FC/TOC				
	文献 1 ^[2] (5 座污水厂)	文献 2 ^[4] (12 座污水厂)	文献 3 ^[5] (4 座污水厂)	文献 4 ^[8] (1 座污水厂)	文献 5 ^[9] (2 座污水厂)
一级进水(原污水)	2. 1 ~ 27. 9		8. 6 ~ 17. 1	15. 9 ~ 26. 8	
初沉污泥	0. 5 ~ 5. 2				
一级出水	4. 0 ~ 19. 2	8. 2 ~ 12. 8			
混合液	16. 1		1. 4 ~ 5. 6		
二沉污泥	14. 3 ~ 16. 4		7. 1 ~ 13. 7		
二级出水	20. 7 ~ 48. 5	7. 4 ~ 26. 5	7. 6 ~ 18. 3	26. 8	
滴滤池污泥	17. 0				
滴滤池出水	12. 2				
沼气	2. 5 ~ 2. 7		1. 8 ~ 2. 3		0. 6 ~ 1. 5
消化污泥	15. 5		10. 2 ~ 12. 0		

表 1 显示,在¹⁴C 测定法所检测的原污水以及污水处理不同单元均检测出化石碳(FC)的含量,其所在 TOC 比例不低,最高达 27. 9%^[2],甚至在初沉污泥(<5. 2%^[2])、二沉污泥(<16. 4%^[2,5])以及滤池污泥(~17%^[2])中亦检测到 FC 占相当比例。这表明,污水与污泥中的 FC 的确不容忽视。

表 1 亦显示,一些检测厂二级出水中 FC 所占比例甚至比原污水还高。这可能是因为石油化工产

品残留多而且属于难生物降解成分(多以溶解性成分存在),在处理过程中除少量被污泥(见初沉污泥、二沉污泥 FC 含量^[2,5])吸附外,在生物处理单元微生物很难将其分解转化。相反,占比大多数的生源碳(BC)无论颗粒性/胶体性还是溶解性,在生物处理过程中大多可以得到降解^[8],以至于二级出水中 FC 与 BC 占比发生变化,FC 比例趋于上升,在残留 TOC 中比例甚至高达 48. 5%^[2]。显然,二级出水

中FC所占比例大小与生物处理单元工艺选择以及处理效果有关,BC降解越多二级出水中FC所占比例则越大。

尽管在厌氧消化产生的沼气中也检测到FC的存在,但是其占比并不是很高($\sim 2.7\%$ [2,5,9]),这从另外一个侧面说明形成FC的石油化工产品确实是生物难降解的TOC,污泥中被吸附的FC大多最后仍残留于消化污泥($\sim 15.5\%$ [2,5])中。

有关FC在污水处理过程形成的 CO_2 直接排放量比例,Law等人对4个二级活性污泥法处理厂 ^{13}C 和 ^{14}C 进行了测定,并进行同位素质量守恒分析推断,原污水中 $4\% \sim 14\%$ 的FC浓度可达 $6 \sim 35 \text{ mg/L}$,最终 $88\% \sim 98\%$ 的FC可从污水中得以去除;其中, $39\% \sim 65\%$ 的FC可被活性污泥吸附、同化、分解,导致 $29\% \sim 50\%$ 的FC被分解转化为 CO_2 [5]。转移至剩余污泥中的FC经厌氧消化后会减少 12% [5]。综合测算表明,原污水中FC在整个污水处理过程中 CO_2 直接排放量约占TOC总排放量的 $1.4\% \sim 6.3\%$ [5]。更有甚之,Schneider等 [10]的 ^{14}C 检测和计算结果显示,FC产生的 CO_2 直接排放量占TOC总排放量的比例达 $11.4\% \sim 15.1\%$;Tseng等的研究结果显示为 13% ,而有污泥厌氧消化时高达 23% 。

4 化石碳排放诱发思考

上述检测数据显示,污水中由化石碳(FC)引起的 CO_2 直接排放量已不容小觑,而且相关测定、核算方法也相对成熟,确实应该建议列入IPCC碳排放总量清单。与此同时,对生源碳(BC)产生的 CO_2 以及产生BC和降解BC涉及的 CO_2 间接碳排放似乎也应予以思考。尽管BC产生的 CO_2 来自于大气碳库,但目前大气碳库早已非原生态(未开采煤炭、石油等化石燃料)下的碳存量,其实是BC与FC共同组成的碳总量。因此,很难说BC中经生物固定的 CO_2 中没有FC产生的 CO_2 。再者,当今人口爆炸的社会普遍追求粮食产量(化肥生产及水资源利用耗能),食物加工也越来越为精细(加工耗能),食材来源不断国际化(运输耗能),烹饪水平愈来愈讲究(烹饪耗能),污水处理程度又不断提高(处理耗能)。所有这些过程同样涉及能源(化石燃料)与资源使用与消耗,同样会产生大量 CO_2 间接排放。如果以碳的全生命周期(LCA)去衡量,现代污水中涉及BC的总碳排放量肯定是非常高的。

这就是说,污水中BC的产生与去除所涉及的FC间接排放 CO_2 可能远比生源碳直接 CO_2 排放量要大得多。显然,减少大气碳库 CO_2 净增量的最有效途径一是源头控制化石燃料开采与使用(碳源),二是后端寻找合适的吸收、固定 CO_2 的“碳汇”。前者源于人类对数以亿年计形成的矿藏化石碳的肆意掠夺,不仅煤炭、石油消耗殆尽,而且对“可燃冰”又开始虎视眈眈。如果人类不能自律,碳源显然会源源不断地从地下转移至大气中。后者,即寻找可以吸收、固定 CO_2 碳汇,而除植物吸收、固定 CO_2 的这一自然路径外似乎目前人类还没有找到切实可行的人工碳汇方式。其结果必然是 CO_2 净增长持续不断。从这个意义上说,《巴黎气候协定》确实是目前人类的政治共识,签署国应该为此做出各自的努力,毁约或不执行绝对是一种短视而愚蠢的行为。

一句话,如果人类找不到合适的碳汇,那就不应该去开发新的碳源。人类为消纳煤炭、石油开采导致的化石 CO_2 排放,除应最大限度保持原生态下的植物/植被外,还需人工种植大量不以收获为目的的植物(非作物)方能获得碳平衡,从而有效阻止气候变暖现象。

5 结语

有关污水处理过程中产生的 CO_2 直接排放之前大多认为是生源碳(BC)所致,不需要列入碳排放清单,“政府间气候变化专门委员会(IPCC)”也是这样规定的。然而,由于人类开采煤炭、石油等矿藏碳源,并大量使用其化工合成产品,如洗涤剂、化妆品、药物等,导致污水总有机碳(TOC)中化石碳(FC)成分也加入其中。因此,由化石碳分解而产生的 CO_2 直接排放便被简单地忽略了。

国外研究人员采用放射性碳元素(^{14}C)检测法并应用元素质量守恒法则对一些污水以及污水处理厂单元检测、计算发现,原污水中FC比例最高时可占到TOC的 28% 。FC虽然大多是生物难降解的,但在活性污泥工艺中仍有相当数量可以被吸附、同化、分解,由此产生的 CO_2 直接排放量可占污水处理厂TOC总 CO_2 直接排放量的 13% ,加上厌氧消化则可高达 23% 。可见,污水中化石碳产生的 CO_2 直接排放量不容小觑,应该纳入碳排放总量核算清单。

审视化石碳来源以及碳汇去处不难发现,如果不能找到合适的碳汇,人类则需要检讨自身的发展

方式,不能再肆意、无序开采数以亿年计形成并埋藏地下的化石燃料。目前不仅要已开采并几近消耗殆尽的煤炭、石油所形成的 CO₂ 等温室气体的归宿(碳汇)负责,而且更要谨慎开采仍埋藏于地下的可燃冰。不然,大气碳库化石碳形成的 CO₂ 绝对量肯定继续增加,气候变暖现象不可避免。

参考文献:

- [1] IPCC. 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories[M]. Japan:IGES,2006.
- [2] Tseng L Y,Robinson A K,Zhang X,*et al.* Identification of preferential paths of fossil carbon within water resource recovery facilities via radiocarbon analysis[J]. Environ Sci Technol,2016,50(22):12166-12178.
- [3] Bao Z,Sun S,Sun D. Characteristics of direct CO₂ emissions in four full-scale wastewater treatment plants[J]. Desalin Water Treat,2015,54(4/5):1070-1079.
- [4] Griffith D R,Barnes R T,Raymond P A. Inputs of fossil carbon from wastewater treatment plants to U. S. rivers and oceans[J]. Environ Sci Technol,2009,43(15):5647-5651.
- [5] Law Y,Jacobsen G E,Smith A M,*et al.* Fossil organic carbon in wastewater and its fate in treatment plants[J]. Water Res,2013,47(14):5270-5281.
- [6] McNichol A P,Aluwihare L I. The power of radiocarbon in biogeochemical studies of the marine carbon cycle: insights from studies of dissolved and particulate organic carbon (DOC and POC)[J]. Chem Rev,2007,107(2):443-466.
- [7] Raymond P A,Bauer J E. Use of ¹⁴C and ¹³C natural abundances for evaluating riverine, estuarine, and coastal DOC and POC sources and cycling:A review and synthesis[J]. Org Geochem,2001,32(4):469-485.
- [8] Nara F W,Imai A,Matsushige K,*et al.* Radiocarbon measurements of dissolved organic carbon in sewage-treatment-plant effluent and domestic sewage[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B: Beam Interactions with Materials and Atoms,2010,268(7/8):1142-1145.
- [9] Gwen O' Sullivan,Min Byong-Jun,Bilyk Jay M,*et al.* Forensic geo-gas investigation of methane:Characterization of sources within an urban setting[J]. Environ Forensics,2010,11(1/2):108-116.
- [10] Schneider A G,Townsend-Small A,Rosso D. Impact of direct greenhouse gas emissions on the carbon footprint of water reclamation processes employing nitrification-denitrification[J]. Sci Total Environ,2015,505:1166-1173.



作者简介:郝晓地(1960-),男,山西柳林人,教授,从事市政与环境工程专业教学与科研工作,主要研究方向为污水生物脱氮除磷技术、污水处理数学模拟技术、可持续环境生物技术,现为国际水协期刊《Water Research》区域主编(Editor)。

E-mail:haoxiaodi@bucea.edu.cn

收稿日期:2017-06-23

兴修水利,防治水害,加强水利基础设施建设