

BioMAc 2016

Bioreattori a membrane (MBR) e trattamenti avanzati
per la depurazione delle acque

a cura di

Gaspare Viviani

Michele Torregrossa

Giorgio Mannina



Edizioni Caracol

18 LE EMISSIONI DI GAS CLIMALTERANTI DAI SISTEMI MBR

*Giorgio Mannina¹, Marco Capodici¹, Alida Cosenza¹,
Daniele Di Trapani¹*

¹ Dipartimento di Ingegneria, Civile, Ambientale, Aerospaziale, dei Materiali,
Università di Palermo, Viale delle Scienze, Ed. 8, 90128 Palermo

18.1 Introduzione

La salvaguardia dell'ambiente pone ad oggi delle nuove sfide nei confronti dei cambiamenti climatici. Invero, il fenomeno del *climate change*, i cui principali effetti portano ad un innalzamento delle temperature a seguito del rilascio di emissioni di gas climalteranti (i.e., anidride carbonica, CO₂; metano, CH₄; protossido di azoto, N₂O), richiede degli interventi a breve, medio e lungo termine per limitare i sempre più crescenti danni ambientali. Gli impianti di depurazione contribuiscono anch'essi al fenomeno del *climate change* attraverso le emissioni di gas climalteranti (Global Water Research Coalition – GWRC, 2011; Law et al., 2012; Zhan et al., 2017).

Le emissioni di gas climalteranti dagli impianti di depurazione avvengono attraverso tre principali sorgenti (GRP, 2008):

- i. emissioni diretta;
- ii. emissioni indiretta interna;
- iii. emissioni indiretta esterna.

Le *emissioni dirette* derivano dai processi biologici che hanno luogo prevalentemente all'interno dei reattori biologici e producono dei cataboliti o intermedi di processo (e.g., CO₂ prodotto come catabolita della respirazione; N₂O prodotto nel corso dei processi di nitrificazione e/o denitrificazione; CH₄ prodotto durante la digestione anaerobica).

Le *emissioni indirette interne* sono legate al consumo di energia elettrica o termica all'interno dell'impianto; la produzione di tale energia comporta l'emissione di gas climalteranti. La stima di tale produzione viene generalmente quantificata attraverso l'impatto emissivo globale dell'impianto di depurazione.

Infine, le *emissioni indirette esterne* sono prodotte da sorgenti non direttamente controllabili all'interno dell'impianto e risultano ad esso

associate (i.e., emissioni dovute al trasporto dei fanghi depurati, emissioni legate alla produzione di agenti chimici utilizzati all'interno dell'impianto, etc.).

La consapevolezza, acquisita negli ultimi anni, riguardo la produzione di gas climalteranti da impianti di depurazione ha spinto verso azioni di approfondimento della conoscenza dei principali meccanismi e processi di formazione di tali gas. In particolare, tali azioni riguardano sia lo sviluppo di progetti di ricerca dedicati (i.e., SANITAS and ENERWATER, PRIN2012GHG) sia la creazione di una Task Group promossa dall'International Water Association (i.e., the use of water quality and process models for minimizing wastewater utility greenhouse gas footprints). I risultati di tali studi hanno evidenziato che è opportuno che gli impianti di depurazione limitino anche le emissioni di gas climalteranti per una migliore salvaguardia ambientale (Flores Alsina et al., 2011).

Tra i gas climalteranti prodotti da un impianto di depurazione, il protossido di azoto (N_2O) riveste un ruolo chiave a causa dell'elevato potere climalterante ad esso associato. Invero, il protossido di azoto possiede, infatti, un potere di riscaldamento globale 298 volte superiore a quello della CO_2 , contribuendo in modo significativo, quindi, alla distruzione dello strato di ozono (IPCC, 2007). Secondo l'*Environmental Protection Agency* statunitense e l'*Intergovernmental Panel on Climate Change*, il settore del trattamento delle acque reflue contribuisce per circa il 3% all'emissione globale di origine antropogenica di N_2O (US-EPA, 2006, IPCC, 2007).

Il protossido di azoto viene principalmente prodotto nel corso dei processi di rimozione biologica dell'azoto (nitrificazione e denitrificazione) (Kampschreur et al., 2009). In Figura 18.1 sono schematizzati i principali meccanismi che conducono alla produzione di N_2O nel corso della rimozione biologica dell'azoto. Nello specifico, durante il processo di nitrificazione (Figura 18.1a), gli organismi autotrofi *Ammonia Oxidizing Bacteria* (AOB), in presenza di ossigeno ed azoto ammoniacale (NH_3), ossidano l' NH_3 in azoto nitroso (NO_2^-). Tale processo si realizza attraverso due processi ossidativi successivi. Nel corso del primo processo, catalizzato dall'enzima *Ammonia monooxygenase* (AMO), viene prodotta l'idrossilammina (NH_2OH); invece, nel corso del secondo processo, catalizzato dall'enzima *hydroxylamine oxidoreductase* (HAO), viene prodotto NO_2^- . La mancata ossidazione di NH_2OH conduce alla produzione di NO e N_2O (Law et al., 2012). Il processo di nitrificazione viene completato grazie all'azione dei microrganismi *Nitrite Oxidizing Bacteria* (NOB) che ossidano l' NO_2^- in azoto nitrico (NO_3^-) (Figura 18.1a). Gli organismi AOB possono contribuire alla produzione di N_2O anche nel corso del processo noto in letteratura con il termine *nitrifier denitrification pathway* (Figura 18.1b). Nel corso del suddetto processo, gli organismi AOB utilizzano l' NH_2OH , l'idrogeno (H_2) o

l' NH_3 come donatori di elettroni per la riduzione di NO_2^- in NO e di NO in N_2O (Ni et al., 2013) (Figura 18.1b). Infine, durante il processo di denitrificazione, mediato da microrganismi eterotrofi (H), l' N_2O viene prodotto come sottoprodotto intermedio del processo di riduzione da NO_2^- ad N_2 (Figura 18.1c). Nello specifico, gli organismi eterotrofi, in presenza di carbonio organico e di NO_3^- o NO_2^- , utilizzano l'ossigeno combinato alle forme di azoto come accettore di elettroni riducendo l' NO_3^- ad N_2 passando attraverso NO_2^- , monossido di azoto (NO) e N_2O (Figura 18.1c). La velocità con cui l' N_2O viene ridotto a N_2 è quattro volte maggiore rispetto alla riduzione da NO_2^- a NO ; ciò implica che un eccessivo accumulo di NO_2^- può essere causa di una scarsa denitrificazione e di un aumento dell'emissione di N_2O a causa dell'inibizione dell' N_2O riduttasi (Schulthess et al., 1995).

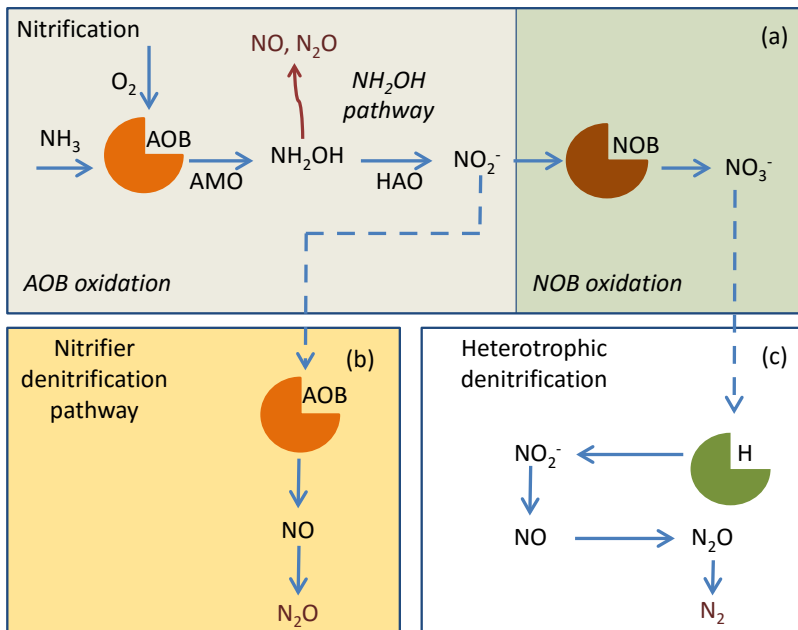


Figura 18.1. Processo di nitrificazione (a e b) e di denitrificazione (c) e percorsi di formazione dell' N_2O (Mannina et al., 2016f).

Sebbene, ad oggi, i processi chiave di formazione di N_2O sono stati identificati, i meccanismi di produzione non sono esenti da lacune conoscitive relative alla identificazione dei percorsi predominanti.

Molti studi identificano i batteri AOB come i principali responsabili della produzione di N_2O . Tuttavia, ad oggi, non sono chiari i meccanismi che portano a favorire una maggiore produzione da parte dei batteri AOB (Pocquet et al., 2016).

Il monitoraggio di numerosi impianti di depurazione ha evidenziato un'elevata variabilità del fattore di emissione dell' N_2O (Figura 18.2) (Daelman et al., 2015). Tale variabilità dipende dalle condizioni operative, dalle caratteristiche del refluo influente ma anche dalla tipologia di schema di impianto (Kampschreur et al., 2009). Negli ultimi anni, notevoli sforzi sono stati condotti dalla comunità scientifica al fine di individuare sia i principali meccanismi di formazione di N_2O ma anche i fattori che maggiormente ne influenzano la produzione (Kampschreur et al., 2009; Law et al., 2012). In tale contesto, la modellazione matematica ha avuto un ruolo chiave quale supporto previsionale nel confronto di ipotesi gestionali/progettuali differenti mirate a mitigare la produzione di N_2O (Flores-Alsina et al., 2014; Ni et al., 2014; Kim et al., 2015).

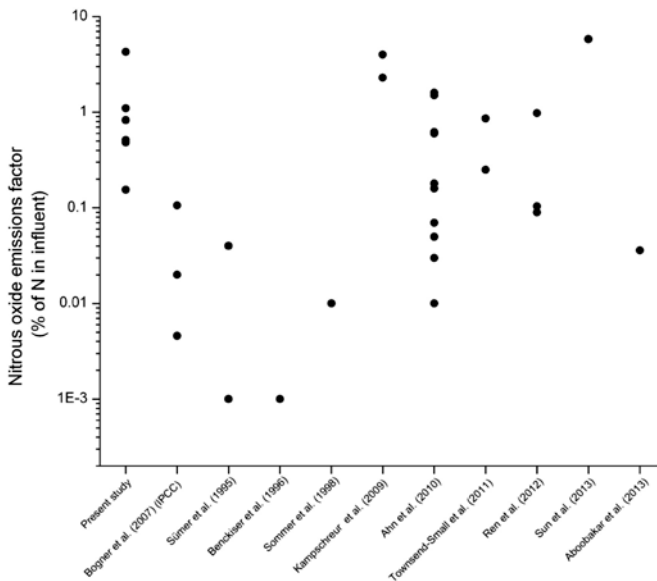


Figura 18.2. Fattori di emissione rilevati in letteratura (Yoshida et al., 2014) (scala logaritmica per l'asse delle ordinate).

18.2 Fattori che influenzano le emissioni di N_2O

I principali fattori che influenzano la produzione di N_2O risultano (Kampschreur et al., 2009):

- concentrazione di ossigeno disciolto nella miscela liquida;
- concentrazione di nitriti nella miscela liquida;

- rapporto tra carbonio e azoto (C/N) contenuto nel refluo influente;
- rapide variazioni delle condizioni di processo;
- consumo dei composti accumulati all'interno delle cellule batteriche.

In Figura 18.3 sono sintetizzati i principali fattori che influenzano la produzione di N_2O durante il processo di nitrificazione e di denitrificazione (Kampschreur et al., 2009). In particolare, in fase di nitrificazione, basse concentrazioni di ossigeno disciolto nella miscela liquida, favoriscono la *nitrifier denitrification pathway* durante il quale i batteri AOB utilizzano l' NO_2^- come accettore di elettroni al fine di risparmiare l'ossigeno necessario per l'ossidazione di NH_3 a NH_2OH (Tallec et al., 2006; Kampschreur et al., 2008). Valori di ossigeno disciolto inferiori ad 1 mg L^{-1} possono comportare una produzione di N_2O pari al 10% dell'azoto influente. In fase di denitrificazione, la presenza di ossigeno disciolto favorisce la produzione di N_2O .

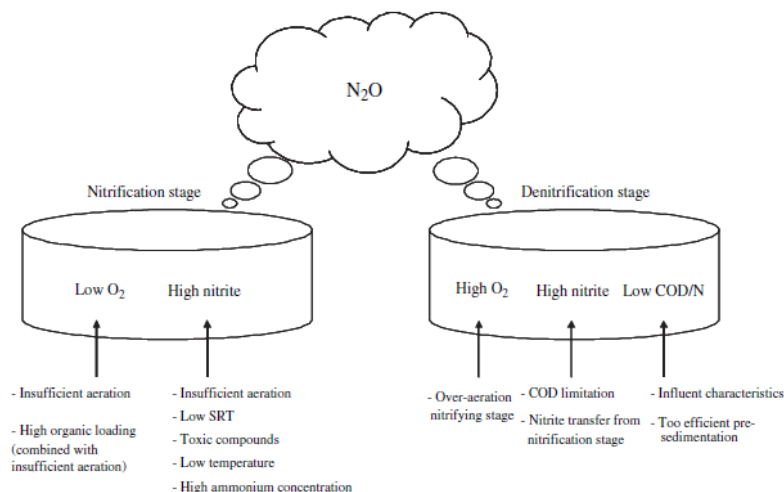


Figura 18.3. Principali fattori che influenzano la produzione di N_2O (Kampschreur et al., 2009).

Per quanto attiene la concentrazione di NO_2^- , elevate concentrazioni in fase di nitrificazione favoriscono il percorso *nitrifier denitrification pathway* (Colliver and Stephenson, 2000). Invece, in fase di denitrificazione, elevate concentrazioni di NO_2^- comportano la riduzione della velocità di denitrificazione con il conseguente accumulo di NO e N_2O (Schulthess et al., 1995).

Il rapporto carbonio-azoto (C/N) influenza la produzione di N_2O nel corso della denitrificazione. In particolare, bassi valori del rapporto

C/N ($< 4-4.5 \text{ mgBOD/mgNO}_3^-$), dovuti alle caratteristiche del refluo influente o ad una percentuale elevata di sostanza organica rimossa nel sedimentatore primario, comportano una limitata disponibilità di carbonio organico per la crescita della biomassa eterotrofa in condizioni anossiche con conseguente incompleta riduzione di NO_3^- (o NO_2^-) ad N_2 e, quindi, comportano la produzione di N_2O .

Numerosi studi di laboratorio hanno dimostrato che repentine variazioni delle condizioni di processo comportano l'aumento della produzione di N_2O (Tallec et al., 2006; Kampschreur et al., 2008; Burgess et al., 2002). Ciò è verosimilmente dovuto al metabolismo batterico che necessita di tempo per adattarsi a nuove condizioni ambientali. Tuttavia, i microorganismi quando sono soggetti a continue variazioni delle condizioni di processo possono instaurare condizioni di adattamento che comportano la riduzione della produzione di N_2O al variare repentino delle condizioni ambientali (Schalk-Otte et al., 2000).

La produzione di N_2O legata al consumo dei composti organici accumulati all'interno delle cellule batteriche riveste un ruolo chiave in impianti in cui sono implementati i processi di rimozione biologica del fosforo. La crescita anossica dei microrganismi *glycogen accumulating organisms* (GAO), in grado di accumulare carbonio organico in ambiente anaerobico, conduce all'aumento della produzione di N_2O e alla riduzione dell'efficienza di rimozione del fosforo. Infatti, i microrganismi GAO, a differenza dei *phosphate accumulating organisms* (PAO), non sono in grado di accumulare in condizioni aerobiche il polifosfato.

Altro fattore che influenza l'emissione di N_2O è legato all'aerazione delle vasche. Nello specifico, l'aerazione determina un effetto di strippaggio dell' N_2O disciolto in soluzione. Pertanto, i reattori aerati sono interessati da un maggiore flusso di N_2O emesso. Tale circostanza diviene cruciale per impianti a membrana (MBR) in cui, oltre all'aerazione delle vasche di nitrificazione, è presente l'aerazione delle membrane finalizzata alla mitigazione dello sporcammento delle stesse.

18.3 Le emissioni dirette di gas climalteranti da impianti MBR

La tematica relativa all'emissione di gas climalteranti da impianti di depurazione è emersa in maniera significativa nel corso degli ultimi anni. La maggior parte delle esperienze riportate nella letteratura tecnico scientifica è basata sul monitoraggio di impianti a fanghi attivi convenzionali, mentre risulta limitato il livello di conoscenza sulla

produzione/emissione di gas climalteranti da tecnologie avanzate, con particolare riferimento ai sistemi MBR. I sistemi MBR sono, infatti, caratterizzati da alcune peculiarità (selezione della biomassa, assenza di sedimentatore finale, aerazione intensiva per la mitigazione del fouling, etc.) che non consentono una diretta trasferibilità delle conoscenze acquisite per i sistemi convenzionali a fanghi attivi.

In assenza di banche dati estese sulle misure di gas climalteranti da impianti di depurazione e, contestualmente, a seguito di una sempre più crescente consapevolezza del contributo di tali gas da parte degli impianti (Czepiel et al., 1995), le emissioni di N_2O sono state stimate utilizzando modelli matematici. In particolare, l'Agenzia Americana per la Protezione Ambientale (EPA) ha riportato che le emissioni di N_2O dal settore delle acque reflue sono il 3% delle emissioni totalmente prodotte; tale contributo risulta posizionato al sesto posto tra le fonti di gas climalteranti divenendo, quindi, una delle fonti di maggiore rilevanza (EPA, 2006). Similmente, l'IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) ha stimato che le emissioni di N_2O dal settore acque reflue si attestano al 2,8% delle fonti antropogeniche di emissione (IPCC, 2007).

Per tali motivi, ai fini di dare un contributo atto a colmare, almeno parzialmente, le lacune conoscitive relative alle emissioni di gas climalteranti da impianti MBR, nel corso del progetto PRIN2012-GHG dal titolo "I consumi energetici e le emissioni di gas clima-alteranti negli impianti di depurazione: un sistema di supporto decisionale per il dimensionamento e la gestione", sono state condotte esperienze di campo sulle emissioni da processi MBR. In particolare, nel corso di una sperimentazione della durata di due anni, sono stati indagati molteplici aspetti tra i quali: schemi di impianto, tipologia di refluo influente, condizioni operative e tipologie di membrane. L'obiettivo è stato quello di valutare gli effetti che i predetti aspetti hanno nella produzione del protossido di azoto (N_2O). Di seguito è riportata una descrizione degli impianti utilizzati e le principali condizioni operative delle diverse campagne sperimentali.

18.3.1 Descrizione degli schemi di impianto e articolazione delle campagne sperimentali

Nell'ambito del Progetto PRIN2012-GHG sono stati monitorati complessivamente quattro schemi di impianti pilota MBR. In Tabella 1, sono riportate le caratteristiche principali degli impianti. Gli schemi studiati (Figura 18.4) possono verosimilmente essere ritenuti rappresentativi per differenti applicazioni di processi MBR a scala reale. In tutti gli schemi investigati, ognuno dei reattori è dotato di un

particolare sistema di copertura per il convogliamento e la captazione dei gas prodotti.

Tabella 18.1. Descrizione degli impianti pilota MBR monitorati e principali condizioni operative.

No. pilot plant Name	Configuration	HRT (Hydraulic retention time) [h]	Influent COD/N ratio COD 'TN]	[mg mg	SRT (sludge retention time) [d]	Membrane typology	Brief process description
1 SB-MBR	Sequencing batch operation	20	8		Indefinite	Ultrafiltration hollow fiber GE Zenon ZW10®	Evaluation of the effect of a gradual salinity increase in the short term. Experiment divided into six Phases (Mannina et al., 2016a)
2 MBR	MBR in a pre-denitrification scheme	16	7		Indefinite	Ultrafiltration hollow fiber GE Zenon ZW10®	The joint effect of the salinity and hydrocarbons (20 mg TPH L ⁻¹) in the short term was investigated (Mannina et al., 2016b)
3 UCT-MBR	MBR coupled to UCT configuration for carbon and nutrient removal	20	10 5		Indefinite	Ultrafiltration hollow fiber PURON®	Evaluation of C/N ratio effect in a BNR process integrated with a membrane module for solid/liquid separation phase (Mannina et al., 2016c)
4 UCT-MBMBR	Hybrid moving bed biofilm membrane bioreactor coupled to UCT configuration for carbon and nutrients removal	30 15 13	10 5 2		Indefinite 30 15	Ultrafiltration hollow fiber PURON®	Evaluation of the SRT effect on the performance of a UCT-MBMBR pilot plant, evaluating the biokinetic activity of the bacterial species (Mannina et al., 2016d)

In breve, l'impianto pilota no. 1, denominato SB-MBR, progettato secondo uno schema di pre-denitrificazione (ad alimentazione sequenziale), consiste in due reattori in serie, uno anossico (volume 45 L) e uno aerobico (volume 224 L) e da un comparto MBR (50 L). La fase di separazione solido-liquido è stata effettuata utilizzando un modulo di membrana di ultrafiltrazione a fibra cava (GE, Zeeweed10). La campagna sperimentale è stata divisa in sei fasi, ciascuna caratterizzata da una diversa concentrazione di sale nel refluo influente. In particolare, la concentrazione di sale è stata gradualmente aumentata da 0 a 10 g NaCl L⁻¹ (Fase I: nessun sale di addizione, Fase II: 2 g NaCl L⁻¹, Fase III: 4 g NaCl L⁻¹, Fase IV: 6 g NaCl L⁻¹, Fase V: 8 g NaCl L⁻¹ e Fase VI: 10 g NaCl L⁻¹). Il dosaggio è stato aumentato di 2 g di NaCl L⁻¹ su base settimanale.

L'impianto pilota no. 2, denominato DN-MBR, è costituito da due reattori in serie, uno anossico (volume 45 L) e uno aerobico (volume 224 L). La fase di separazione solido-liquido è stata effettuata utilizzando un modulo di membrana di ultrafiltrazione a fibra cava (GE, Zeeweed10). La campagna sperimentale ha avuto una durata di 90 giorni ed è stato divisa in due fasi: (i) acclimatazione ad una salinità crescente della durata di 30 giorni (fase I), e (ii) tasso sale alimentazione costante (20 g NaCl L^{-1}) e dosaggio di idrocarburi a salinità costante, della durata di 60 giorni (fase II).

L'impianto pilota no. 3, denominato UCT-MBR, è costituito da un reattore anaerobico (volume 62 L) uno anossico (volume 102 L) ed uno aerobico (volume 211 L) in serie, secondo lo schema UCT (University of Cape Town). (Ekama et al., 1983). La fase di separazione solido-liquido è stata effettuata utilizzando un modulo di membrana di ultrafiltrazione a fibra cava (Puron®). L'impianto pilota UCT-MBR è stato alimentato con una miscela di refluo reale e refluo sintetico, quest'ultimo caratterizzato da acetato di sodio (CH_3COONa), glicerolo ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), di-potassio idrogeno fosfato (K_2HPO_4) e cloruro di ammonio (NH_4Cl). La campagna sperimentale è stata divisa in due fasi, ciascuna caratterizzata da un diverso valore del rapporto C/N: (i) Fase I, con C/N = 10 (durata: 41 giorni); (ii) Fase II, C/N = 5 (durata: 39 giorni).

L'impianto pilota no. 4, denominato UCT-MB-MBR, è costituito da un reattore anaerobico (volume 62 L) uno anossico (volume 102 L) ed uno aerobico (volume 211 L) in serie, secondo uno schema UCT (Ekama et al., 1983), in configurazione MB-MBR (Moving bed membrane bioreactor), con contemporanea presenza di biomassa adesa e sospesa. La fase di separazione solido-liquido è stato effettuato per mezzo di una membrana di ultrafiltrazione a fibra cava (Puron®). I comparti anossico e aerobico sono stati riempiti con supporti plastici sospesi (densità = 0.95 g cm^{-3} ; superficie specifica = $500 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$), con un tasso di riempimento del 15 e 40%, corrispondente ad una superficie netta di 75 e $200 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ nel reattore anossico e aerobico, rispettivamente.

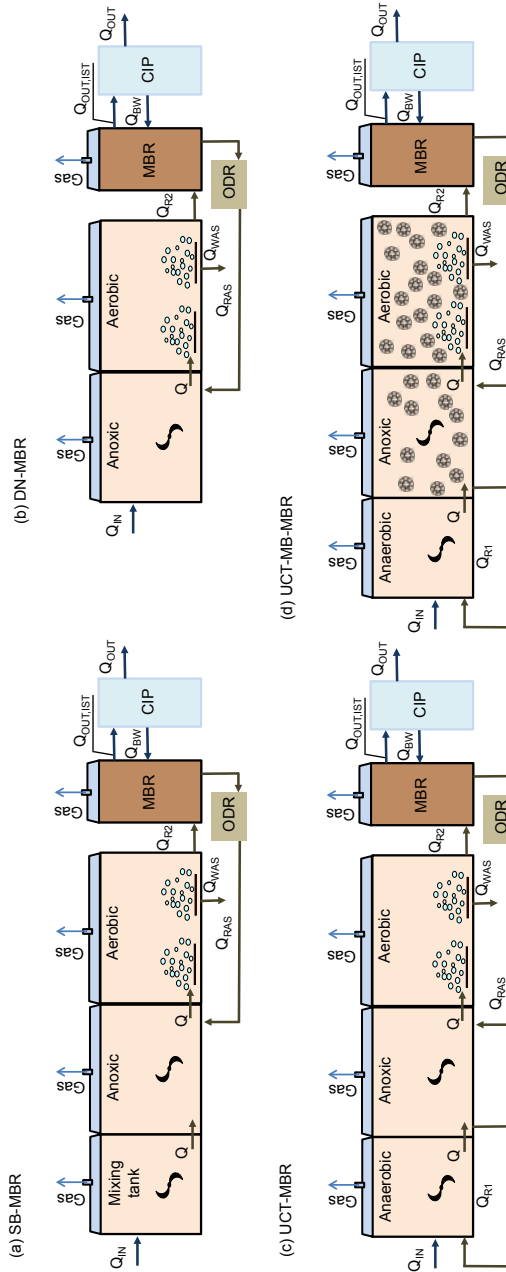


Figura 18.4. Schemi degli impianti pilota monitorati: 1. SB-MBR (a), DN-MBR (b), UCT-MBR (c) e UCT-MB-MBR (d).

La campagna sperimentale, eseguita sullo schema no. 4, ha avuto una durata complessiva di circa 300 giorni ed ha avuto come obiettivo principale lo studio dell'influenza di diversi parametri operativi (SRT, C/N, HRT) sulla produzione di N_2O (Mannina et al., 2016a-d).

18.3.2 Principali risultati

In Figura 18.5 è riportata una sintesi dei risultati, ottenuti nel corso di due anni di sperimentazione, espressi come fattori di emissione. In particolare, i risultati in Figura 18.5 si riferiscono ai fattori di emissione del protossido di azoto calcolati come percentuale emessa dell'azoto influente utilizzando l'espressione proposta da Tsuneda et al. (2005). Dall'analisi dei risultati (Figura 18.5) si può notare come l'emissione di N_2O è fortemente influenzata sia dallo schema di processo, sia dalle caratteristiche dell'influente e dalle condizioni operative.

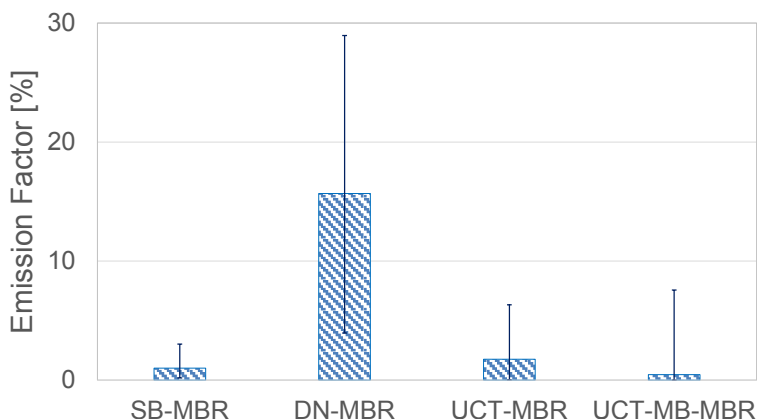


Figura 18.5. Fattori di emissione nei diversi schemi di impianto analizzati (le barre verticali rappresentano i valori minimi, medi e massimi).

In particolare, lo schema di impianto DN-MBR (denitrificazione-nitrificazione, Fig.18.4b) presenta il valore maggiore di emissione (i.e., 26%) ed è caratterizzato da un valore medio del 16% rispetto all'azoto influente. Tale risultato è legato alle caratteristiche del refluo influente che sono state caratterizzate dalla presenza combinata di sale e idrocarburi. Tale aspetto ha severamente disturbato i processi biologici, promuovendo così la produzione di N_2O .

In particolare, la presenza combinata di sale e idrocarburi nel refluo influente ha promosso la produzione/emissione di N_2O da entrambi i comparti anossico ed aerobico. Inoltre, per quanto gli impianti UCT-MBR (Fig. 18.4c) e UCT-MBMBR (Fig. 18.4d), lo sbilanciamento

verso valori bassi del rapporto C/N, ha promosso la produzione di N_2O . Tale risultato è verosimilmente legato alla limitazione di carbonio organico che ha causato un significativo peggioramento del processo di denitrificazione da parte dei batteri eterotrofi.

Il secondo schema che ha fornito una maggiore emissione è stato l'impianto in configurazione UCT-MBR (Fig. 18.4c), con un valore medio pari all'1.8%, significativamente più basso rispetto allo schema precedente. È opportuno rilevare che i valori maggiori per questo schema di impianto sono legati alle specifiche condizioni operative imposte al sistema. Lo sbilanciamento del rapporto C/N verso valori bassi ha infatti promosso la produzione/emissione di N_2O a causa della limitazione di carbonio organico che ha portato ad un significativo peggioramento della denitrificazione eterotrofa. Lo schema SB-MBR (Fig. 18.4a) ha mostrato un valore medio del fattore di emissione pari all'1% dell'azoto influente, con una punta pari al 3% in corrispondenza del valore di salinità pari a 10 gNaCl L⁻¹. Tale risultato ha evidenziato una moderata influenza della salinità (relativamente ai livelli salini investigati) sulla emissione di N_2O . Lo schema di impianto che ha prodotto delle emissioni minori è stato quello in configurazione ibrida UCT-MB-MBR. Invero, per tale schema, l'emissione media è stata pari allo 0.5% dell'azoto influente. Tuttavia, anche in questo caso, le specifiche condizioni operative hanno significativamente influenzato l'emissione. Infatti, in corrispondenza di un valore dell'SRT pari a 30 giorni, il fattore di emissione è stato pari al 7.57%, significativamente più alto rispetto alla media del periodo.

In Figura 18.6 è riportato un confronto dei fattori di emissione per i diversi reattori (anaerobico, anossico, aerobico ed MBR) degli schemi di impianto UCT-MBR e UCT-MB-MBR. Dai risultati illustrati in Figura 1.6 si nota come i fattori di emissione siano stati significativamente più bassi nello schema UCT-MB-MBR in configurazione ibrida. La presenza delle pellicole biologiche adese ha verosimilmente comportato un miglioramento dei processi biologici di rimozione dell'azoto, riducendo in tal modo la produzione di N_2O . In entrambi gli schemi di processo monitorati, si è osservato come i valori più elevati del fattore di emissione si siano raggiunti nei comparti aerati (Aerobico e MBR). La presenza dell'aerazione ha verosimilmente contribuito, soprattutto nel comparto MBR, allo strappaggio dell' N_2O incrementandone significativamente il fattore di emissione.

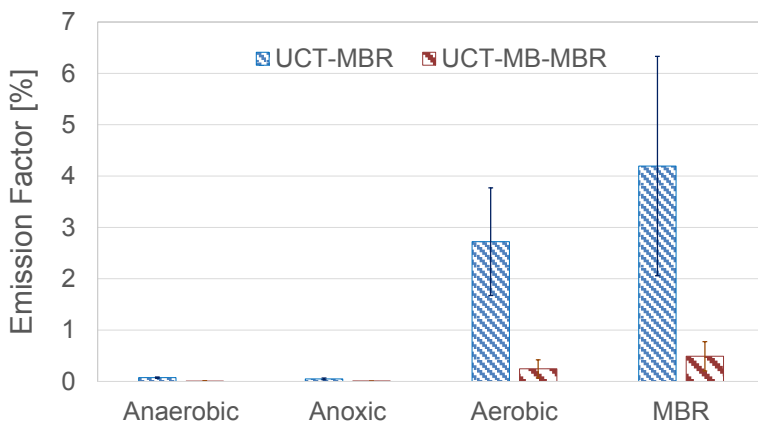


Figura 18.6. Confronto dei fattori di emissione dei differenti reattori per gli schemi UCT-MBR e UCT-MB-MBR.

18.4 Le emissioni indirette di gas climalteranti da impianti MBR

Le emissioni indirette di gas climalteranti (i.e., produzione di energia elettrica, utilizzo di sostanze chimiche e smaltimento dei fanghi prodotti) sono intrinsecamente legate alle emissioni dirette (Flores-Alsina et al., 2014). Similmente, i costi operativi e la qualità dell'effluente risultano tra loro collegati (Mannina et al., 2016e). In Figura 18.7 sono riportati alcuni risultati di uno studio mirato a determinare un legame costitutivo tra i costi e le emissioni con l'obiettivo finale di ottenere uno strumento decisionale per la minimizzazione delle emissioni liquide, aeriformi e solide (i.e., i fanghi depurati). Più precisamente, i risultati sono stati determinati attraverso il calcolo di alcuni parametri proposti in letteratura: EF (effluent fine), OC (costi operativi) ed EQI (effluent quality index).

Il primo parametro rappresenta la sanzione da pagare a seguito del superamento di un limite di legge (incluso anche l'emissione di N_2O). Il secondo parametro, OC, considera i costi indiretti (i.e., energia richiesta per l'aerazione, energia richiesta per l'estrazione del permeato). Infine, l'ultimo parametro, EQI, considera la qualità dell'effluente attraverso i carichi inquinanti.

Dai risultati riportati in Figura 18.7, si evidenzia una riduzione del parametro EQI all'aumentare della portata d'aria insufflata (Figura 18.6a). Tale risultato può essere verosimilmente attribuito al miglioramento dei processi biologici (rimozione del carbonio organico e nitrificazione) con l'aumento della concentrazione di ossigeno

disciolto nei reattori aerobici e grazie alla riduzione della produzione di N₂O in nitrificazione (Kampschreur et al., 2009). La conseguente riduzione dei carichi inquinanti scaricati nei corpi idrici superficiali comporta una riduzione del parametro EF (Figura 18.6b). Invero, un incremento della portata d'aria insufflata ai comparti aerobici comporta un raddoppio dei costi operativi (Figura 18.6c)

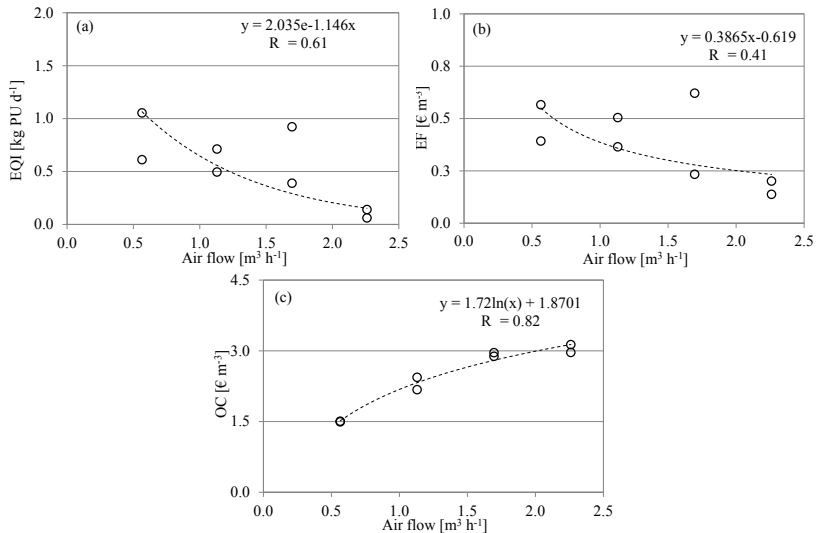


Figura 18.7. Legame tra portata d'aria e EQI (a), EF (b) e OC (c) (Mannina et al., 2016e).

Da una analisi delle emissioni di gas climalteranti (dirette ed indirette), la portata d'aria che ha il valore minore sembra essere la soluzione migliore in termini di emissioni (Figura 18.8).

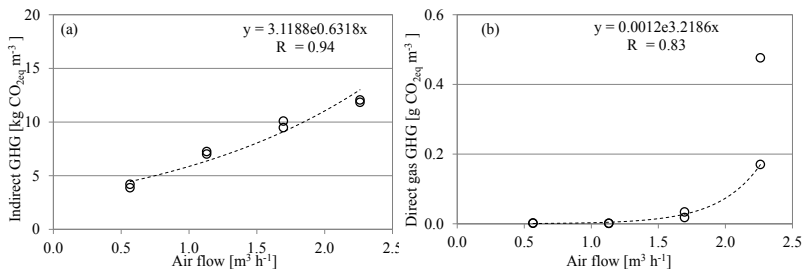


Figura 18.8. Correlazione tra portata d'aria ed emissioni indirette (a) e tra portata d'aria ed emissioni dirette (b) (Mannina et al., 2016e).

Tuttavia, tale risultato non è in armonia con quanto ricavato in precedenza (cfr., Fig. 18.6) evidenziando che, al fine di individuare il valore ottimale di portata d'aria, è necessario eseguire una analisi

multi-parametrica e multi-criteriale mirata ad una riduzione sia delle emissioni gassose (indirette e dirette) sia delle emissioni liquide.

Recentemente, uno studio modellistico ha comparato diverse strategie operative per un impianto computando anche i gas climalteranti tra i criteri di valutazione (Flores-Alsina et al., 2014).

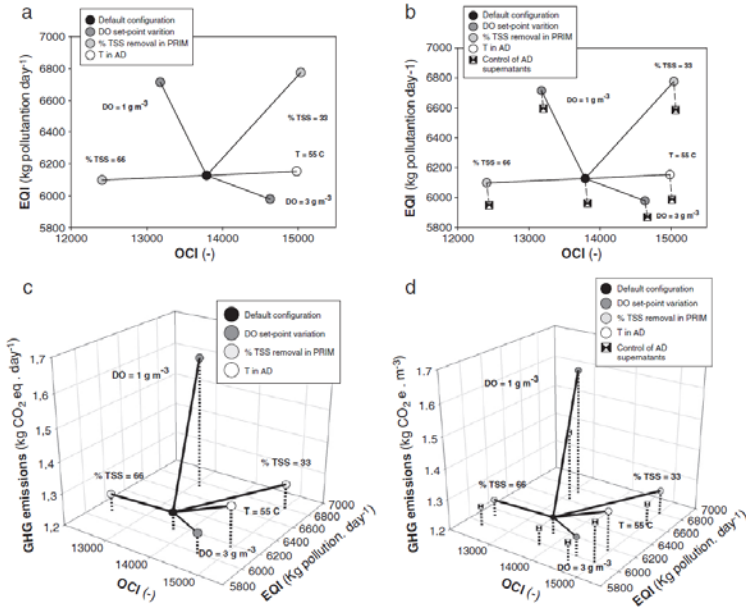


Figura 18.9. EQI (a,b,c,d), OC (a,b,c,d) ed emissioni di gas climalteranti (c,d) per le differenti strategie di controllo, con (b,d) e senza (a,c) controllo del surnatante del digestore anaerobico (Flores-Alsina et al., 2014).

I risultati ottenuti dagli autori (Fig. 18.9) hanno confermato il legame intrinseco tra le emissioni, i costi e la qualità dell'effluente. Inoltre, da tale studio è emersa anche l'importanza di considerare un approccio olistico (i.e., *plant-wide control*) nella progettazione e gestione degli impianti.

18.5 I modelli matematici per la stima delle emissioni

La valutazione degli effetti di alcune variabili operative di un impianto di depurazione può ricevere, come evidenziato nel paragrafo precedente, un utile contributo attraverso l'impiego di modelli matematici. Al fine di computare le emissioni dei gas climalteranti attraverso i modelli matematici, i tradizionali modelli *Activated Sludge*

Models (Henze et al., 2000), sono stati opportunamente modificati (Hiatt and Grady, 2008; Ni et al., 2013; Mannina and Cosenza, 2015; Pocquet et al., 2016). La letteratura scientifica classifica i modelli matematici in grado di simulare la formazione/emissione di gas climalteranti da impianti di depurazione in tre principali gruppi (Corominas et al., 2012; Mannina et al., 2016c): i. modelli empirici; ii. modelli semplici stazionari; iii. modelli meccanicistici dinamici.

I modelli empirici si basano su fattori di emissione che quantificano l'emissione rispetto al carico di carbonio o di azoto influente al sistema (LGOP, 2008). Tali modelli hanno l'inconveniente di essere basati su fattori di emissione spesso messi a punto utilizzando misure discrete e fortemente incerte (Pagilla et al., 2009).

I modelli semplici stazionari esplicitano a mezzo di rudimentali algoritmi la formazione dei gas climalteranti. Tali algoritmi trascurano le cinetiche di processo di alcuni fenomeni interessati nella formazione dei gas climalteranti. Inoltre, i modelli semplici stazionari, a differenza di quelli dinamici, non sono in grado di rilevare la variabilità temporale della produzione di gas. Pertanto, tali modelli vengono spesso adottati per quantificare l'ordine di grandezza della produzione di gas climalteranti.

Infine, i modelli meccanicistici dinamici descrivono in modo dettagliato tutti i processi di formazione ed emissione dei gas climalteranti. Tali modelli si caratterizzano per una maggiore affidabilità delle previsioni di produzione. Tuttavia, hanno lo svantaggio di coinvolgere decine di parametri che richiedono estese banche dati per la loro calibrazione.

Diversi studi hanno evidenziato la necessità di adottare un approccio modellistico a scala di impianto basato su modelli meccanicistici dinamici per la stima della produzione di gas climalteranti da impianti di depurazione (Mannina et al., 2016f; Flores-Alsina et al., 2014; Guo et al., 2016). Tale approccio presenta differenti vantaggi: considerare il ruolo emissivo di ogni unità di processo; gestire/controllare ciascuna unità, non solo a livello locale, ma come componente di un sistema, evitando così il rischio che l'ottimizzazione locale possa comportare peggioramenti globali delle performance di sistema.

Tuttavia, a causa dell'elevata complessità intrinseca dei sistemi di trattamento dei reflui e della incompleta conoscenza di alcuni meccanismi chiave relativi alla formazione di gas climalteranti, ad oggi solo pochi studi hanno valutato, a scala di impianto, gli effetti delle condizioni operative di processo sulla produzione di gas climalteranti (Flores-Alsina et al., 2014; Mannina et al., 2016f).

18.5.1 Influenza delle condizioni operative nelle emissioni

Recentemente, Flores-Alsina et al. (2014) hanno valutato l'effetto di alcune variabili di processo (tra cui l'ossigeno disciolto (DO) nel reattore biologico a fanghi attivi e l'efficienza di rimozione dei solidi sospesi totali (TSS) nel sedimentatore primario) sull'emissione di gas climalteranti. Contestualmente, gli autori hanno quantificato i valori dei parametri EQI e OC (o OCI) con l'obiettivo ultimo di individuare le condizioni operative ottimali in termini di qualità dell'effluente trattato, di produzione di gas climalteranti e di costi gestionali.

I risultati ottenuti hanno evidenziato che bassi valori di concentrazione di DO nel reattore aerobico (i.e., 1 mgDO L⁻¹) determinano la riduzione dell'emissione indiretta grazie alla minore richiesta di energia. Tuttavia, per valori di DO di 1 mgDO L⁻¹ la produzione globale di gas climalteranti (in particolare di N₂O) dall'intero impianto aumenta a causa della nitrificazione incompleta. Di contro, elevate concentrazione di DO (3 mgDO L⁻¹) migliorano le efficienze depurative (bassi valori di EQI e di produzione di gas climalteranti) aumentando, però, i costi operativi a causa della maggiore richiesta di energia da parte delle soffianti del sistema di aerazione.

In Figura 18.9 sono riportati i risultati relativi alla produzione di N₂O e di CH₄ al variare della percentuale di rimozione di TSS del sedimentatore primario (33%, 50% e 66%). Gli autori hanno dimostrato che elevati rendimenti di rimozione di TSS (66%) comportano la riduzione dei costi operativi grazie alla limitata richiesta di ossigeno nel reattore aerobico (ridotto carico organico da ossidare). Tuttavia, la scarsa disponibilità di carbonio organico per la crescita anossica degli organismi eterotrofi comporta un aumento della produzione di N₂O come intermedio di denitrificazione (Figura 18.9a).

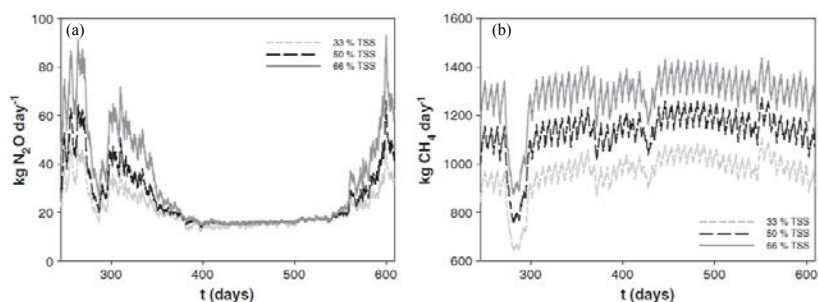


Figura 18.9. Influenza della percentuale di rimozione di TSS del sedimentatore primario sulla produzione di N₂O (a) e di CH₄ (b) (Flores-Alsina et al., 2014).

Inoltre, nel caso di elevate efficienze di rimozione di TSS (66%), la maggiore presenza di substrato organico nel fango primario comporta una maggiore produzione di CH_4 durante la digestione anaerobica dei fanghi rispetto al caso di bassi valori di efficienza di rimozione di TSS (33% oppure 50%) (Figura 18.9b).

Bassi rendimenti di rimozione (33%) comportano: i. riduzione della qualità dell'effluente a causa dell'aumento del carico organico; ii. aumento dei costi operativi a causa della maggiore richiesta di ossigeno e del minore recupero energetico nella linea fanghi; iii. aumento della emissione di CO_2 dovuta all'ossidazione della sostanza organica biodegradabile ed al decadimento della biomassa; iv. aumento dell'emissione di CO_2 indiretta a causa della maggiore richiesta energetica.

Recentemente, uno studio modellistico ha mostrato l'influenza dell'età del fango (SRT) nella produzione di gas climalteranti dalla linea acque di un impianto MBR (Mannina et al., 2013). In Figura 18.10 sono riportati alcuni risultati relativi allo studio condotto dagli autori.

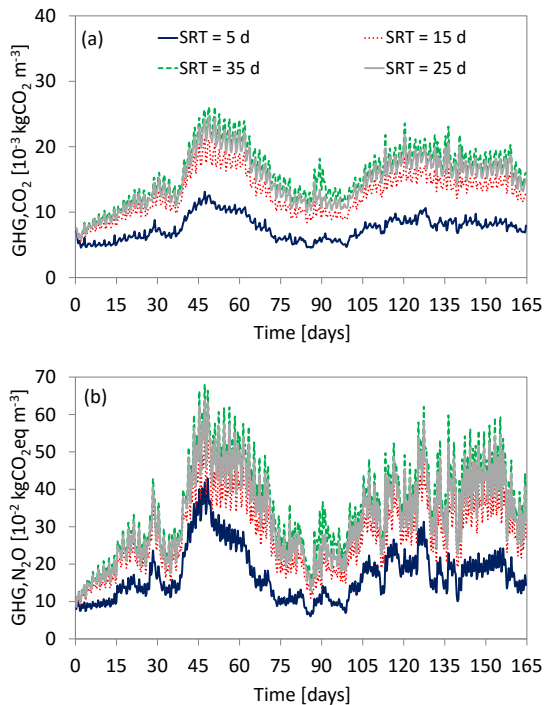


Figura 18.10. Variazione della produzione di CO_2 (a) e di N_2O (b) al variare dell'età del fango (SRT) per un impianto MBR (Mannina et al., 2013).

Tali risultati evidenziano che ad un incremento dell'età del fango (SRT) corrisponde un aumento della produzione di CO₂ e di N₂O. Tale risultato è legato alla circostanza che per bassi valori di SRT (5 giorni) la concentrazione di biomassa attiva eterotrofa ed autotrofa presente nel sistema è estremamente ridotta a causa dell'allontanamento di elevati volumi di miscela aerata. Pertanto, la produzione di CO₂, quale catabolita del metabolismo batterico, si riduce. Analogamente, la quasi assenza di biomassa autotrofa determina la mancata ossidazione dell'azoto ammoniacale e quindi la ridotta produzione di N₂O sia in fase di nitrificazione che di denitrificazione.

All'aumentare del valore di SRT fino a 25 giorni (valore tipico per i sistemi MBR) si riscontra un aumento della produzione di CO₂ e di N₂O. Tuttavia, l'ulteriore aumento di SRT fino al valore di 35 giorni comporta variazioni trascurabili della produzione di gas climalteranti a causa dell'aumento della frazione inerte, rispetto a quella attiva, di biomassa.

18.6 Considerazioni conclusive

La consapevolezza che gli impianti di depurazione costituiscono una rilevante sorgente di gas climalteranti richiede un ampliamento degli obiettivi degli impianti stessi includendo, quindi, anche le emissioni (dirette ed indirette).

Studi recenti sono stati incentrati verso l'identificazione dei meccanismi di formazione dei gas climalteranti, investigando al contempo i fattori e le condizioni operative che ne favoriscono la produzione.

Tuttavia, ad oggi alcuni aspetti legati alla produzione di gas climalteranti da impianti di depurazione sono ancora non pienamente conosciuti e richiedono ulteriori studi.

Indagini di letteratura hanno evidenziato la rilevanza, per una maggiore tutela ambientale, nel considerare anche gli inquinanti gassosi. Infatti, la progettazione e gestione di un impianto di depurazione che ha come obiettivo primario la riduzione delle concentrazioni dei macroinquinanti inquinanti (carbonio e nutrienti) può condurre verso soluzioni impiantistiche caratterizzate da elevate produzioni di gas climalteranti.

Recenti studi sperimentali condotte su impianti MBR, di differente configurazione e tipologia di membrana, confermano che la portata d'aria ha un ruolo chiave e va coniugata con gli obiettivi sia primari

dell'impianto (riduzione delle concentrazioni dei macroinquinanti) sia secondari ossia riduzione delle emissioni (dirette ed indirette).

Recenti studi presenti in letteratura hanno dimostrato che lo strumento modellistico applicato a scala di impianto (plant-wide-approach) consente di individuare delle soluzioni ottimali nella progettazione e gestione degli impianti anche dal punto di vista della riduzione delle emissioni gassose (Mannina et al., 2016f). Tuttavia, la complessità dei modelli matematici, evidenzia che il grado di conoscenza ad oggi esistente consente di applicare tali modelli solo per scopi di ricerca. Invero, i numerosi parametri coinvolti e la complessità degli algoritmi richiede spesso tempi computazionali che contrastano con l'esigenza imminente del gestore di avere una risposta sulle manovre di conduzione degli impianti. Futuri studi devono essere, quindi, indirizzati verso l'individuazione di strumenti modellistici di facile applicazione per la minimizzazione delle emissioni (liquide, gassose e solide) degli impianti.

Bibliografia

Aboobakar, A., Cartmell, E., Stephenson, T., Jones, M., Vale, P., Dotro, G., 2013. Nitrous oxide emissions and dissolved oxygen profiling in a full scale nitrifying activated sludge treatment plant. *Water Res.* 47, 524-534.

Ahn, J.H., Kim, S., Park, J., Rahm, B., Pagilla, K., Chandran, L., 2010. N₂O emission from activated sludge processes, 2008-2009: results of national monitoring survey in the United States. *Environ. Sci. Technol.* 44, 4505-4511.

Benckiser, G., Eilts, R., Linn, A., Lorch, H.-J., Suñer, E., Weiske, A., Wenzhofer, F., 1996. N₂O emissions from different cropping systems and from aerated nitrifying and denitrifying tanks of a municipal wastewater treatment plant. *Biol. Fert. Soils* 23, 257-265.

Bogner, J., Abdelrafie Ahmed, M., Diaz, C., Faaij, A., Gao, Q., Hashimoto, S., Mareckova, K., Pipatti, R., Zhang, T., 2007. Waste management, in climate change. In: Metz, B., Davidson, O.R., Bosch, P.R., Dave, R., Meyer, L.A. (Eds.), *Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Burgess, J.E., Stuetz, R.M., Morton, S., Stephenson, T., 2002. Dinitrogen oxide detection for process failure early warning systems. *Water Science and Technology* 45 (4-5), 247-254.

Colliver, B.B., Stephenson, T., 2000. Production of nitrogen oxide and dinitrogen oxide by autotrophic nitrifiers. *Biotechnology Advances* 18 (3), 219-232.

Corominas, L., Flores-Alsina, X., Snip, L., Vanrolleghem, P.A., 2012. Comparison of different modeling approaches to better evaluate greenhouse gas emissions from whole wastewater treatment plants. *Biotechnol. Bioeng.* 109(11), 2854-2863.

Czepiel P., Crill P., Harriss R. 1995. Nitrous oxide emissions from municipal wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2352-2356

Daelman, M.R.J., van Voorthuizen, E.M., van Dongen, U.G.J.M., Volcke, E.I.P., van Loosdrecht, M.C.M., 2015. Seasonal and diurnal variability of N₂O emissions from a

full-scale municipal wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment* 536, 1–11.

Ekama, G.A., Siebritz, I.P., Marais, G.R., 1983. Considerations in the process design of nutrient removal activated sludge processes. *Wat. Sci. Tech.* 15 (3-4), 283 – 318.

ENERWATER <http://www.enerwater.eu/>

Flores-Alsina, X., Arnell, M., Amerlinck, Y., Corominas, L., Gernaey, K.V., Guo, L., et al., 2014. Balancing effluent quality, economic cost and greenhouse gas emissions during the evaluation of (plant-wide) control/operational strategies in WWTPs. *Sci. Total Environ.* 466–467, 616–624.

Flores-Alsina, X., Corominas, L., Snip, L., Vanrolleghem, P.A., 2011. Including greenhouse gas emissions during benchmarking of wastewater treatment plant control strategies. *Water Res.* 45, 4700-4710.

General Reporting Protocol (GRP). Accurate, transparent, and consistent measurement of greenhouse gases across North America Version 1.1, May 2008.

Gil, J.A., Túa, L., Rueda, A., Montaña, B., Rodríguez, M., Prats, D., 2010. Monitoring and analysis of the energy cost of an MBR. *Desalination* 250, 997–1001.

Guo, J., Fu, X., Baquero, G.A., Sobhani, R., Nolasco, D.A., Rosso, D., 2016. Trade-off between carbon emission and effluent quality of activated sludge processes under seasonal variations of wastewater temperature and mean cell retention time. *Science of the Total Environment* 547, 331–344.

Gupta, D., Singh, S.K., 2012. Greenhouse gas emissions from wastewater treatment plants: a case study of Noida. *J. Water Sustain.* 2, 131–139.

GWRC-Global Water Research Coalition. N₂O and CH₄ Emission from Wastewater Collection and Treatment Systems - State of the Science Report, 2011-29, London, UK.

Henze M, Gujer W, Mino T, van Loosdrecht MCM. Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3. IWA Scientific and Technical Report No 9. London, UK: IWA Publishing; 2000.

Hiatt, W.C., Grady, Jr C.P.L., 2008. An updated process model for carbon oxidation, nitrification, and denitrification. *Water Environ Res* 80(11), 2145–2156.

IPCC 2007. Climate change 2007: synthesis report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (eds Team C. W., Pachauri R. K., Reisinger A., editors.). Geneva, Switzerland: IPCC.

Kampschreur, M.J., Temmink, H., Kleerebezem, R., Jetten, M.S.M., van Loosdrecht, M.C.M., 2009. Nitrous oxide emission during wastewater treatment. *Water Res.* 43, 4093–4103.

Kampschreur, M.J., van der Star, W.R.L., Wielders, H.A., Mulder, J. W., Jetten, M.S.M., van Loosdrecht, M.C.M., 2008. Dynamics of nitric oxide and nitrous oxide emission during full-scale reject water treatment. *Water Research* 42(3), 812–826.

Kim, D., Bowen, J.D., Ozekkan, E.C. 2015. Optimization of wastewater treatment plant operation for greenhouse gas mitigation. *Journal of Environmental Management* 163, 39-48.

Kimochi, Y., Inamori, Y., Mizuochi, M., Xu, K.-Q., and Matsumura, M., 1998. Nitrogen removal and N₂O emission in a full-scale domestic wastewater treatment plant with intermittent aeration. *J. Ferment. Bioeng.* 86, 202–206.

Law, Y., Ye, L., Pan, Y., Yuan, Z., 2012. Nitrous oxide emissions from wastewater treatment processes. *Phil. Trans. R. Soc. B.* 367, 1265–1277.

LGOP. 2008. Local Government Operations Protocol For the quantification and reporting of greenhouse gas emissions inventories (Version 1.0). Available at: www.theclimateregistry.org/resources/protocols/local-government-operations-protocol

Mannina, G., Cosenza, A., Viviani, G., 2013. Evaluation of greenhouse gas emissions from membrane bioreactors: development of a new mathematical model. *In proceedings of: Instrumentation Control and Automation Conference (ICA) 2013– 11th Edition. 18-20 September 2013, Narbonne, France.*

Mannina G., Cosenza A., 2015. Quantifying sensitivity and uncertainty analysis of a new mathematical model for the evaluation of greenhouse gas emissions from membrane bioreactors. *J. Membrane Sci.* 475, 80–90.

Mannina G., Morici C., Cosenza A., Di Trapani D., Ødegaard H., 2016a. Greenhouse gases from sequential batch membrane bioreactors: a pilot plant case study. *Biochemical Engineering Journal* 112, 114–122.

Mannina G., Cosenza A., Di Trapani D., Laudicina V.A., Morici C., Ødegaard, H., 2016b. Nitrous oxide emissions in a membrane bioreactor treating saline wastewater contaminated by hydrocarbons *Bioresource Technology* 219, 289–297.

Mannina, G., Capodici, M., Cosenza, A., Di Trapani, D. (2016c). Carbon and nutrient biological removal in a University of Cape Town membrane bioreactor: Analysis of a pilot plant operated under two different C/N ratios. *Chem. Eng. J.* 296, 289–299.

Mannina, G., Capodici, M., Cosenza, A., Di Trapani, D. (2016d). Removal of carbon and nutrients from wastewater in a moving bed membrane biofilm reactor: the influence of the sludge retention time. *Proceedings of 13th IWA Specialized Conference on Small Water and Wastewater Systems & 5th IWA Specialized Conference on Resources-Oriented Sanitation.* Atene, 14-16 Settembre 2016.

Mannina, G., Capodici, M., Cosenza, A., Di Trapani, D. (2016e). Towards a conceptual mathematical tool linking physical and biological processes for a reduction of GHG emissions from an MB-MBR plant. PP.1-13. IN *SIDISA 2016 - X International Simposium on Sanitary and Environmental Engineering.* Roma, 19-22 Giugno 2016. ISBN:978884963911.

Mannina, G., Ekama, G., Caniani, D., Cosenza, A., Esposito, G., Gori, R., Garrido-Baserba, M., Sobhani, R., Rosso, D., Olsson, G., 2016f. Greenhouse gases from wastewater treatment - a review of modelling tools. *Science of the Total Environment* 551-552, 254-270.

Ni, B. J., Ye, L., Law, Y., Byers, C., Yuan, Z., 2013. Mathematical modeling of nitrous oxide (N₂O) emissions from full-scale wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.* 47, 781 7795-7803.

Ni, B.J., Peng, L., Law, Y., Guo, J., Yuan, Z., 2014. Modeling of nitrous oxide production by autotrophic ammonia- oxidizing bacteria with multiple production pathways. *Environ. Sci. Technol.* 48, 3916–3924.

Pan, T., Zhua, X., Ye, Y., 2011. Estimate of life-cycle greenhouse gas emissions from a vertical subsurface flow constructed wetland and conventional wastewater treatment plants: a case study in China. *Ecol. Eng.* 37, 248–254.

Pocquet, M., Wu, Z., Queinnec, I., Spérandio, M., 2016. A two pathway model for N₂O emissions by ammonium oxidizing bacteria supported by the NO/N₂O variation. *Water Research* 88, 948-959.

PRIN2012 - Progetto di Ricerca di Interesse Nazionale (PRIN) 2012 dal titolo "I consumi energetici e le emissioni di gas clima-alteranti negli impianti di depurazione: un sistema di supporto decisionale per il dimensionamento e la gestione". <http://ghgfromwwtp.unipa.it>

Ren, Y.G., Wang, J.H., Li, H.F., Zhang, J., Qi, P.Y., Hu, Z., 2012. Nitrous oxide and methane emissions from different treatment processes in full-scale municipal wastewater treatment plants. *Environ. Technol.* 34 (21), 1-11.

SANITAS- Sustainable and Integrated Urban Water System Management. <http://www.sanitas-itn.eu/project/overview-and-overall-objectives/>.

Schalk-Otte, S., Seviour, R.J., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M., 2000. Nitrous oxide (N₂O) production by *Alcaligenes faecalis* during feast and famine regimes. *Water Research* 34 (7), 2080–2088.

Schulthess, R. V., Kuhni, M. & Gujer, W. 1995. Release of nitric and nitrous oxides from denitrifying activated sludge. *Water Res.* 29, 215–226.

Sommer, J., Ciplak, G., Linn, A., Sumer, E., Benckiser, G., Ottow, J.C.G., 1998. Quantification of emitted and retained N₂O in a municipal wastewater treatment plant with activated sludge and nitrifying-denitrifying units. *Agribiological Research Zeitschrift Fur Agrabilogie Agrikulturchemie Okologie* 51, 59-73.

Sumer, E., Weiske, A., Benckiser, G., Ottow, J.C.G., 1995. Influence of environmental conditions on the amount of N₂O released from activated sludge in domestic wastewater treatment plant. *Experimentia* 51, 419-422.

Sun, S., Cheng, X., Sun, D., 2013. Emission of N₂O from a full-scale sequencing batch reactor wastewater treatment plant: characteristics and influencing factors. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 85, 545-549.

Tallec, G., Garnier, J., Billen, G., Gossiaux, M., 2008. Nitrous oxide emissions from denitrifying activated sludge of urban wastewater treatment plants, under anoxia and low oxygenation. *Bioresource Technology* 99 (7), 2200–2209.

Townsend-Small, A., Pataki, D.E., Tseng, L.Y., Tsai, C.Y., Rosso, D., 2011. Nitrous oxide emissions from wastewater treatment and water reclamation plants in South California. *J. Environ. Qual.* 40, 1542-1550.

Tsuneda, S., Mikami, M., Kimochi, Y., 2005. Effect of salinity on nitrous oxide emission in the biological nitrogen removal process for industrial wastewater. *J. Hazard Mater.* 119, 93–98.

United States Environmental Protection Agency 2006. Global anthropogenic non-CO₂ greenhouse gas emissions: 1990 to 2020. Washington, DC: US-EPA.

Yoshida, H., Mønster, J., Scheutz, C., 2014. Plant-integrated measurement of greenhouse gas emissions from a municipal wastewater treatment plant. *Water Research* 61, 108-118.

Zhan, X., Hu, Z., Wu, G., 2017. Greenhouse Gas Emission and Mitigation in Municipal Wastewater Treatment Plants. IWA Publishing, London, UK.

