

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2023.11.016

王清华, 熊海峰, 邓朝仁, 等. 生物炭对间歇曝气湿地  $N_2O$  排放途径的影响 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2023, 45(11): 166-175.

# 生物炭对间歇曝气湿地 $N_2O$ 排放途径的影响

王清华<sup>1,2</sup>, 熊海峰<sup>1,2</sup>, 邓朝仁<sup>3</sup>,  
何玺<sup>1,2</sup>, 黄磊<sup>1,2,4</sup>, 陈玉成<sup>1,2,4</sup>

1. 西南大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715;
2. 西南大学 资源环境学院, 重庆 400715;
3. 四川省水利科学研究院, 成都 610072;
4. 农村清洁工程重庆市工程研究中心, 重庆 400715

**摘要:** 生物炭被证实可以实现人工湿地氧化亚氮( $N_2O$ )减排, 但其减排途径尚不明晰. 采用化学抑制剂耦合同位素分析法, 探究了生物炭对间歇曝气湿地  $N_2O$  排放途径的影响. 结果表明, 生物炭有利于改善湿地内部环境条件, 提升脱氮效能. 生物炭湿地(BW)的  $N_2O$  累积释放量为  $12.60 \text{ mg/m}^2$ , 与对照湿地(CW)相比减少了 33.37%. 生物炭投加可以减少硝化和反硝化过程中  $N_2O$  排放, 减排率分别达到 39.51% 和 67.06%. 同位素分析结果表明, 硝化过程中  $NH_2OH$  氧化和氨氧化细菌(AOB)反硝化在  $N_2O$  的排放中具有重要作用, BW 中  $NH_2OH$  氧化和 AOB 反硝化的  $N_2O$  释放量分别为  $2.21, 2.22 \text{ mg/m}^2$ , 较 CW 减少了 29.40% 和 47.12%. 在间歇曝气湿地中, 添加生物炭可以通过影响  $NH_2OH$  氧化和 AOB 反硝化等硝化过程和反硝化过程实现  $N_2O$  减排.

**关键词:** 间歇曝气湿地; 生物炭; 氧化亚氮; 同位素分析

中图分类号: X172 文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2023)11-0166-10

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## Influences of Biochar on $N_2O$ Emission Pathways in the Intermittently Aerated Constructed Wetland

WANG Qinghua<sup>1,2</sup>, XIONG Haifeng<sup>1,2</sup>, DENG Chaoren<sup>3</sup>,  
HE Xi<sup>1,2</sup>, HUANG Lei<sup>1,2,4</sup>, CHEN Yucheng<sup>1,2,4</sup>

1. Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region (Ministry of Education), Southwest University, Chongqing 400715, China;
2. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China;
3. Sichuan Research Institute of Water Conservancy, Chengdu 610072, China;
4. Chongqing Engineering Research Center of Rural Cleaning, Chongqing 400715, China

收稿日期: 2022-10-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(51408493); 重庆市教委科学技术研究项目(KJQN202100210).

作者简介: 王清华, 硕士研究生, 主要从事水生生态修复研究.

通信作者: 陈玉成, 教授, 博士研究生导师.

**Abstract:** In spite of the numerous studies reporting the nitrous oxide ( $N_2O$ ) emission reduction in the constructed wetland added with biochar, still a lack of understanding of the processes need to be solved. In this study, the chemical inhibitor method and isotope analysis were applied to explore the mechanisms of biochar contributing on the  $N_2O$  emission reduction in the intermittently aerated constructed wetland (BW). Results revealed that adding biochar improved internal environmental conditions and enhanced nitrogen pollutant removal efficiencies. The cumulative  $N_2O$  release in BW was  $12.60 \text{ mg/m}^2$ , which was 33.37% lower than that of in the control of constructed wetland without biochar (CW). Biochar addition significantly reduced  $N_2O$  releasing from nitrification and denitrification by 39.51% and 67.06%, respectively. The results of the isotope analysis indicated that  $NH_2OH$  oxidation and ammonia oxidizing bacteria (AOB) denitrification played an important role in  $N_2O$  emission during nitrification. The cumulative  $N_2O$  emissions from  $NH_2OH$  oxidation and AOB denitrification in BW were 2.21, 2.22  $\text{mg/m}^2$ , respectively, with 29.40% and 47.12% reduction compared to CW. The effects of adding biochar on  $N_2O$  emission reduction were attributed to influencing the nitrification processes including  $NH_2OH$  oxidation and AOB denitrification, and the denitrification processes.

**Key words:** intermittent aerated constructed wetland; biochar; nitrous oxide; isotopic analysis

人工湿地因净化性能良好、运营成本低和生态友好等优点, 被广泛用于受污水体治理<sup>[1]</sup>. 然而, 人工湿地在去除污染物的同时, 会产生大量  $N_2O$  温室气体, 降低其环境和生态效益<sup>[2]</sup>. 人工湿地释放  $N_2O$  与湿地填料、进水浓度等多种因素有关<sup>[3]</sup>. 近年来, 生物炭由于比表面积大、芳香化程度高等特点<sup>[4]</sup>, 被广泛应用于人工湿地以改善湿地内部环境条件<sup>[5]</sup>, 强化污染物的去除和调控湿地  $N_2O$  的排放<sup>[6]</sup>. 研究表明, 在人工湿地中添加生物炭可以为微生物提供良好的定植环境, 改善微生物群落结构和多样性<sup>[7]</sup>, 提高 amoA, hao, nirS 和 nosZ 等硝化-反硝化相关酶的活性<sup>[8-9]</sup>, 降低  $N_2O$  排放量.

尽管已有研究探明了生物炭对实现人工湿地  $N_2O$  减排的重要作用, 但  $N_2O$  减排途径尚不清晰. 目前, 区分  $N_2O$  产生途径的研究方法主要有抑制剂法和同位素示踪法等. 抑制剂法能有效阻断氮转化过程中某单一酶活性, 量化  $N_2O$  排放途径<sup>[10]</sup>. Castro-Gonzalez 等<sup>[11]</sup> 采用抑制剂法评估了湿地旱/雨季硝化作用在脱氮作用过程中的占比; Starr 等<sup>[12]</sup> 发现天然湿地真菌反硝化速率比人工湿地高出 30%. 近年来,  $^{15}N$  同位素标记法因环境适宜性和对微生物影响小等优点, 被用于识别  $N_2O$  来源和跟踪氮素转化<sup>[13]</sup>. Wang 等<sup>[14]</sup> 采用同位素示踪技术发现湿地中 80% 的氮通过硝化-反硝化进行循环; Tortosa 等<sup>[15]</sup> 的同位素示踪结果表明, 湿地反硝化产生的  $N_2O$  与人类活动和降雨量相关. 将抑制剂法和稳定同位素法联用不仅可以甄别硝化和反硝化过程对  $N_2O$  排放的贡献, 还能量化硝化过程中不同环节  $N_2O$  的释放量. 本研究通过构建室内间歇曝气生物炭湿地系统, 采用化学抑制剂耦合同位素特征值法, 研究间歇曝气人工湿地  $N_2O$  的产排途径, 解析生物炭投加对湿地  $N_2O$  排放的影响, 以为生物炭调控湿地  $N_2O$  排放提供理论依据.

## 1 材料方法

### 1.1 系统的构建与运行

湿地装置采用聚乙烯圆筒容器(图 1), 填料以 1~2 cm 碎石为主, 以未添加生物炭的湿地系统作对照(命名为 CW), 按 30% 体积投加比构建生物炭湿地系统(命名为 BW). 生物炭制备方法及物理性质参考团队前期 Huang 等<sup>[16]</sup> 的研究. 生物炭投加前经 2~3 次水洗并去除表面污垢和杂质后, 选取粒径约 1~2 cm 的生物炭投加至湿地内部. 系统中央设置直径为 5 cm 的 PVC 穿孔管用于虹吸排水、取样及各参数测定. 为保证湿地植物生长, 在装置外侧设置水浴加热保温系统, 以控制湿地温度在  $(26 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ . 常规试验设置 2 组反应器, 抑制剂与同位素试验另设置 6 组反应器, 所有系统分别设置 2 个平行, 共计 16 个湿地反应器.

湿地植物驯化、污泥驯化和人工配水方法参考 Liang 等<sup>[8]</sup> 的研究. 反应器均采用间歇进水, 有效进水量 10 L, 水力停留时间 24 h. 曝气方式为间歇曝气, 进气量为 0.4 L/min, 采用电子流量计(AST10-DX,

阿斯特,北京)控制,进水完成时刻记为“0”时刻,曝气段和非曝气段均为 3 h,交替循环。

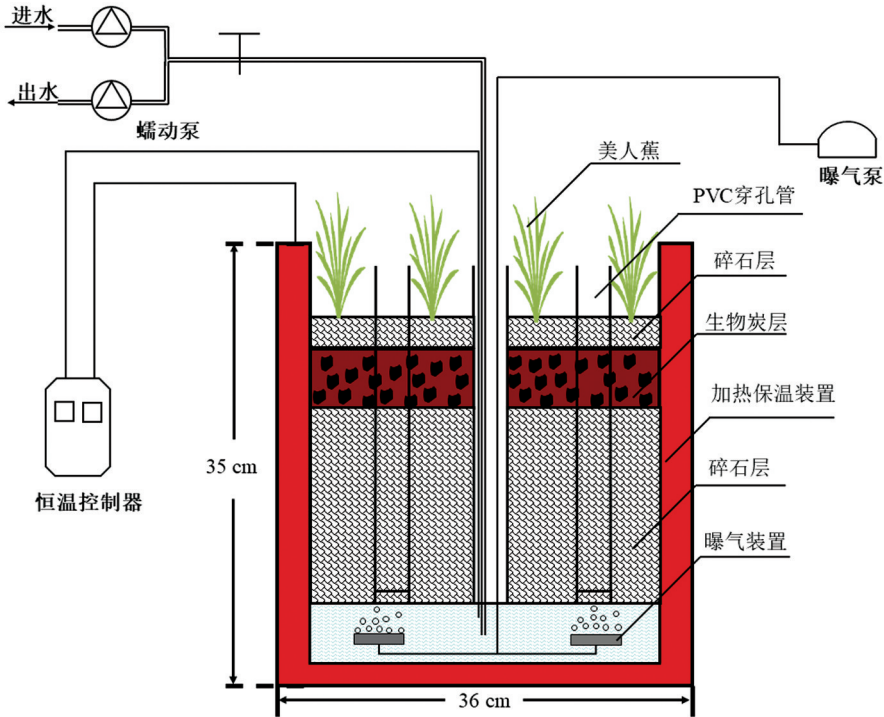


图 1 试验装置示意图

## 1.2 水质的测定方法

湿地运行稳定后测定进出水水质指标,具体包括氨氮( $\text{NH}_4^+-\text{N}$ )、亚硝态氮( $\text{NO}_2^--\text{N}$ )、硝态氮( $\text{NO}_3^--\text{N}$ )、总氮(TN)、化学需氧量(COD)、溶解氧(DO)、pH值和电导率(Cond)。进出水 COD,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ ,  $\text{NO}_3^--\text{N}$ ,  $\text{NO}_2^--\text{N}$ , TN 测定按标准方法进行<sup>[17]</sup>, DO, pH值和 Cond 测定参考文献[6]。

## 1.3 $\text{N}_2\text{O}$ 的采集与测定

$\text{N}_2\text{O}$ 的采集方法根据已有研究基础建立,具体方法参考文献[18]。 $\text{N}_2\text{O}$ 质量浓度采用气相色谱仪(Agilent 7890A,美国)测定,气相色谱设置参数详见文献[8]。 $\text{N}_2\text{O}$ 释放速率和累计释放量计算方法参考文献[19]。

## 1.4 不同途径 $\text{N}_2\text{O}$ 贡献率

### 1.4.1 硝化和反硝化过程 $\text{N}_2\text{O}$ 产排贡献

分别设置无抑制剂添加、添加 0.1 g/L 氯酸钠、同时添加 0.1 g/L 氯酸钠与 0.01 g/L 丙烯基硫脲 3 个处理组<sup>[20]</sup>,分别命名为 M1, M2 和 M3,待装置稳定运行后进行试验。硝化过程和反硝化过程的  $\text{N}_2\text{O}$  产排贡献采用如下公式计算:

$$C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{M1}} = C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{via-NF}} + C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{via-DD}} + C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{via-other}} \quad (1)$$

$$C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{M2}} = C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{via-NF}} + C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{via-other}} \quad (2)$$

$$C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{M3}} = C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{via-other}} \quad (3)$$

$$C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{via-NF}} = C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{M2}} - C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{M3}} \quad (4)$$

$$C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{via-DD}} = C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{M1}} - C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{M2}} \quad (5)$$

式中:  $C_{\text{N}_2\text{O}}$  为  $\text{N}_2\text{O}$  释放量,而 NF 和 DD 分别为硝化作用和反硝化作用。

### 1.4.2 $\text{NH}_2\text{OH}$ 氧化和 AOB 反硝化途径 $\text{N}_2\text{O}$ 释放量

为进一步量化硝化途径中  $\text{NH}_2\text{OH}$  氧化和 AOB 反硝化  $\text{N}_2\text{O}$  产排,在装置稳定运行后采集气样送样至中国农业科学院进行同位素特征值( $\delta^{15}\text{N}^{\text{bulk}}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ )测定。同位素值采用同位素质谱仪(IRMS,赛默飞,德国)配合痕量气体浓缩系统(Delta V Plus-Precon,赛默飞,德国)测定, $\delta^{15}\text{N}^{\text{bulk}}$ 和  $\delta^{18}\text{O}$ 的精度都在 0.5‰

以下. NH<sub>2</sub>OH 氧化和 AOB 反硝化途径对总 N<sub>2</sub>O 产量的相对贡献采用如下公式计算<sup>[21]</sup>:

$$F_{NN} = (1 - F_{ND}) = (SP_{\text{sample}} - SP_{ND}) / (SP_{NN} - SP_{ND}) \quad (6)$$

式中:  $F_{NN}$  为 NH<sub>2</sub>OH 氧化过程产生 N<sub>2</sub>O 所占比例(%);  $F_{ND}$  为 AOB 反硝化过程产生 N<sub>2</sub>O 所占比例(%);  $SP$  值为分子内<sup>15</sup>N 的位点偏好值(‰), 其中  $SP_{NN}$  对应 NH<sub>2</sub>OH 氧化过程,  $SP_{ND}$  对应 AOB 反硝化过程.  $SP_{NN}$  和  $SP_{ND}$  分别取  $(33 \pm 4)\text{‰}$  和  $(-1 \pm 5.5)\text{‰}$ <sup>[21]</sup>.

## 1.5 数据分析

试验数据通过 Origin 9.1 整理作图, 并由 SPSS 24.0 进行数据分析. 所有试验数据均采用平均值加减标准差表示. 对象之间的差异性分析采用 One-way ANOVA(水平包括显著  $p < 0.05$  和极显著  $p < 0.01$ ).

## 2 结果与讨论

### 2.1 湿地运行效果

湿地系统运行期间 DO, pH, Cond, COD, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 和 TN 的平均进出水特征如表 1 所示. 从表 1 可以得出, 生物炭湿地系统出水 DO 质量浓度较对照湿地略有降低, 但差异不显著( $p > 0.05$ ), 这与之前的研究结果一致<sup>[22]</sup>. 生物炭湿地较高的 DO 水平使硝化作用得到强化, 释放更多的 H<sup>+</sup>, 使系统 pH 值更低<sup>[23]</sup>. 此外, 生物炭投加可以显著降低湿地系统出水 Cond.

湿地系统 COD 出水质量浓度均在 50 mg/L 以下, 投加生物炭一定程度上强化了 COD 的去除. BW 中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的去除率达到了 89.08%, 相比于 CW 提高了 9%. 所有湿地系统出水未检出 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N, 这可能与曝气的方式有关, 间歇曝气实现了好氧/厌氧交替进行, 促进了硝化-反硝化作用<sup>[24]</sup>. CW 和 BW 中 TN 的出水质量浓度分别为  $(10.56 \pm 2.04)$  mg/L 和  $(6.21 \pm 2.15)$  mg/L, TN 去除效果良好. 这是因为生物炭具有较大的表面积, 能改善湿地内部环境, 进而显著提高湿地系统对氮素污染物的去除效果( $p < 0.05$ ).

表 1 湿地系统进水和出水水质特征

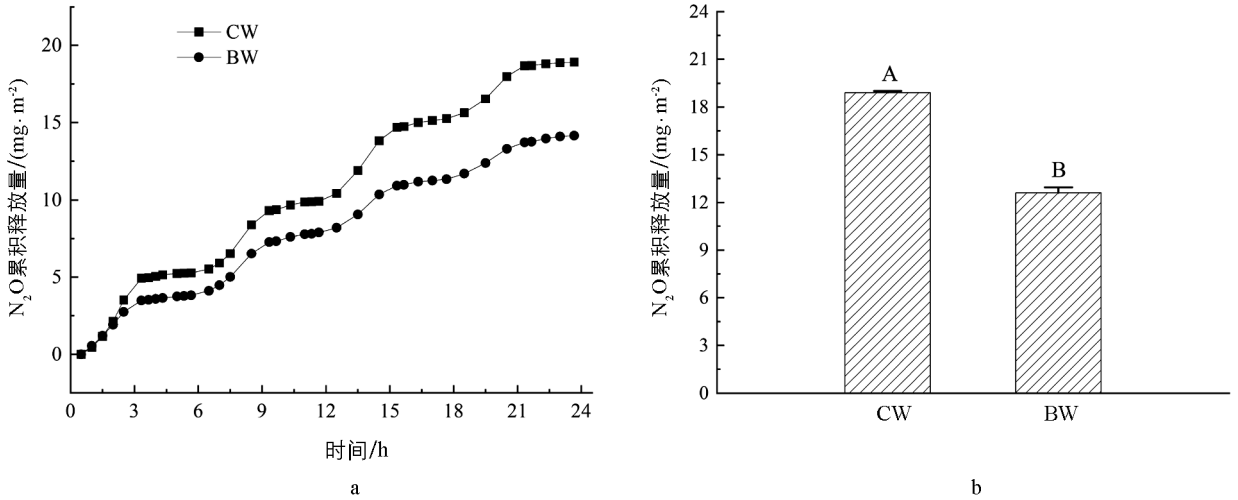
指标	进水质量浓度/ (mg · L <sup>-1</sup> )	出水质量浓度/(mg · L <sup>-1</sup> )	
		CW	BW
DO	8.12 ± 0.15	0.53 ± 0.12	0.48 ± 0.08
pH	7.64 ± 0.08	7.43 ± 0.06	7.36 ± 0.08
Cond/(μs · cm <sup>-1</sup> )	1122.5 ± 39.58	911.48 ± 21.57	857.49 ± 20.78
COD	410.81 ± 11.14	45.92 ± 12.54	36.92 ± 13.63
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	39.90 ± 2.08	8.00 ± 2.77	4.31 ± 1.78
TN	43.45 ± 2.89	10.56 ± 2.04	6.21 ± 2.15
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	ND *	ND	ND
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	ND	ND	ND

注: ND\* 表示未检出.

### 2.2 N<sub>2</sub>O 释放量及其与污染物的关系

湿地系统 N<sub>2</sub>O 累积释放量均在曝气段呈上升趋势(图 2). 进水 3 h 后, CW 与 BW 的 N<sub>2</sub>O 释放量出现明显差异. 总体来看, 生物炭投加显著降低了 N<sub>2</sub>O 排放; 整个反应周期内(24 h), CW 的 N<sub>2</sub>O 累积释放量为 18.91 mg/m<sup>2</sup>, 而 BW 的 N<sub>2</sub>O 累积释放量为 12.60 mg/m<sup>2</sup>, 较 CW 减少了 33.37%. 通常认为, 微氧环境条件造成的不完全硝化和反硝化是人工湿地系统 N<sub>2</sub>O 释放的主要原因. 添加生物炭改善了湿地内部 DO 环境, 硝化作用更加彻底, 减少了 N<sub>2</sub>O 的排放<sup>[25]</sup>.

湿地典型周期内运行效果与 N<sub>2</sub>O 释放通量如图 3 所示. CW 和 BW 中 N<sub>2</sub>O 释放通量与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 质量浓度变化一致, 在进水 0~3 h 内达到最高, 分别为 56.38, 27.86 μg/(m<sup>2</sup> · min). 这可能是因为进水后 DO 较高且 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 负荷较大, 大量 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 被 AOB 氧化成 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N, 而产生的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 被还原成 N<sub>2</sub>O<sup>[26]</sup>. 随着反应进行, 系统 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 被消耗殆尽, N<sub>2</sub>O 释放通量因硝化-反硝化缺乏所需反应底物而逐渐降低.



字母 A 和 B 代表具有显著性差异。

图 2 典型周期内  $N_2O$  释放量随时间变化 (a) 和累积释放量 (b)

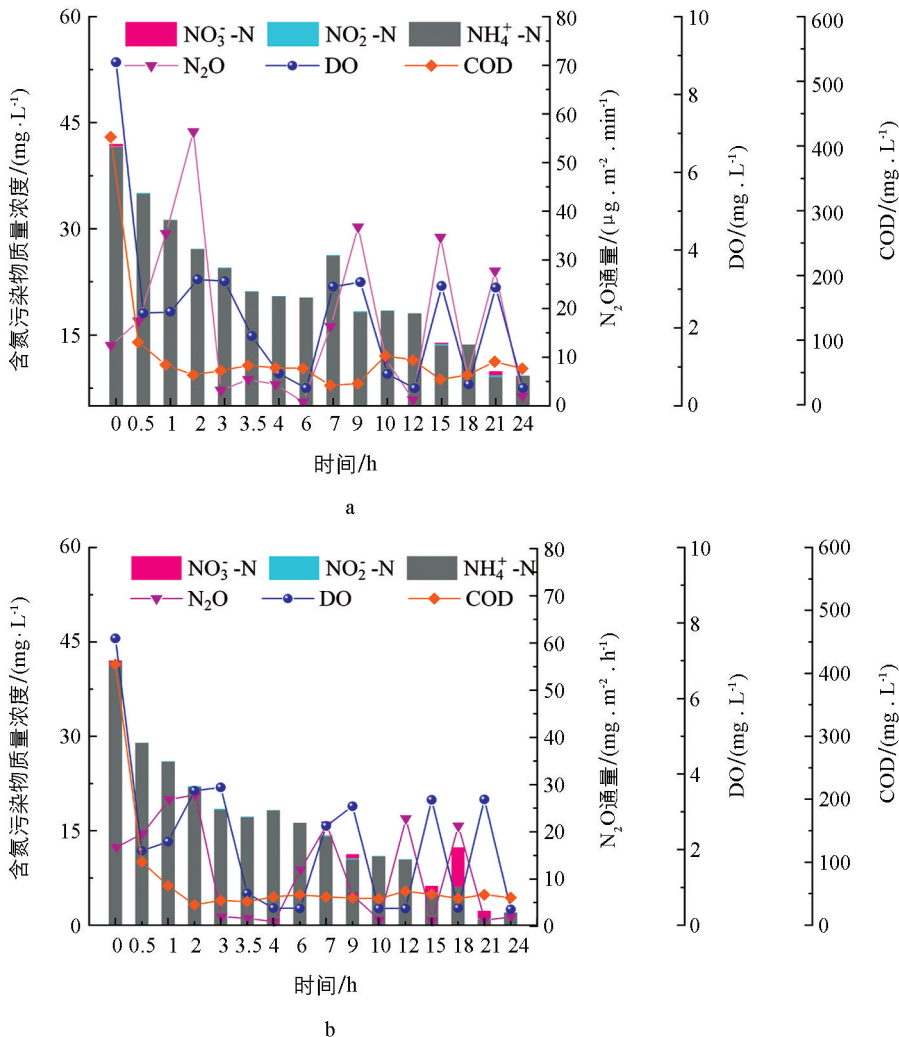


图 3 典型周期内 CW(a) 和 BW(b) 中  $NH_4^+-N$ ,  $NO_3^- -N$ ,  $NO_2^- -N$ , DO, COD 和  $N_2O$  通量的动态变化

$N_2O$  释放主要集中在曝气阶段, 非曝气段  $N_2O$  释放较少. 适当的曝气可以为湿地系统同时进行硝化和反硝化提供较好的好氧-厌氧条件<sup>[27]</sup>. 本研究中  $NO_3^- -N$  和  $NO_2^- -N$  在曝气阶段均无累积, 可能是湿地内



部发生了同步硝化-反硝化作用导致  $N_2O$  释放较多, 而在非曝气段 DO 迅速下降, 反硝化作用彻底, 导致  $N_2O$  释放较少. Liang 等<sup>[8]</sup>发现在间歇曝气湿地中曝气阶段  $N_2O$  平均排放通量是非曝气阶段的 1.78~158.88 倍, 与本研究结果一致. 另外, 各湿地系统在反应后期有少量  $NO_3^- - N$  释放, 且 BW 中  $NO_3^- - N$  累积质量浓度较高, 这可能是因为生物炭可以促进氧气传输, 水中 DO 较高, 硝化反应与反硝化反应竞争碳源, 导致硝化反应后期碳源不足.

## 2.3 生物炭湿地中 $N_2O$ 减排途径

### 2.3.1 硝化和反硝化过程

当  $NH_4^+ - N$  作为唯一进水氮源时,  $N_2O$  可以通过硝化作用、反硝化作用和其他作用(包括异化还原成氨和化学反硝化等)产生. 本试验通过添加不同抑制剂, 量化  $N_2O$  产生途径. 如图 4 所示, 在 CW 和 BW 中, 硝化作用  $N_2O$  累积释放量分别为 7.34, 4.44  $mg/m^2$ , 反硝化作用  $N_2O$  累积释放量分别为 6.77, 2.23  $mg/m^2$ , 生物炭的添加使硝化和反硝化作用  $N_2O$  减排率分别达到 39.51% 和 67.06%. 生物炭能为脱氮菌属提供良好的附着条件, 促使硝化-反硝化作用更加彻底, 减少  $N_2O$  排放<sup>[7, 28]</sup>. 由于硝化细菌的世代周期较反硝化细菌长, 反硝化菌属对生物炭的响应更加敏锐<sup>[22, 29]</sup>, 因此, 投加生物炭对反硝化过程  $N_2O$  减排作用更加明显. 周期内 CW 和 BW 通过其他作用的累积释放量分别为 3.89, 4.03  $mg/m^2$ , 无显著差异( $p > 0.05$ ).

通过对比两组湿地系统典型周期内硝化和反硝化作用  $N_2O$  释放量可以发现(图 5), 在反应前期,  $N_2O$  释放主要以硝化作用为主; 在反应中期,  $N_2O$  产生途径则逐渐以反硝化作用为主; 在反应后期, 反硝化作用表现出弱汇. 反应初期湿地 DO 和有机物充足, 硝化作用占主导地位, 随着有机物不断消耗, 异养反硝化作用不完全, 导致  $N_2O$  释放<sup>[30]</sup>. 反应后期处于非曝气阶段, 部分  $N_2O$  以溶解态存在, 并通过反硝化作用转化成  $N_2$ , 表现出  $N_2O$  弱汇.

对比 CW 和 BW, 在曝气段和非曝段硝化作用的  $N_2O$  释放量分别为 0.33~1.83  $mg/m^2$  和 0.05~0.87  $mg/m^2$ , 反硝化作用的  $N_2O$  释放量分别为 -0.22~2.68  $mg/m^2$  和 -0.36~1.17  $mg/m^2$ . 生物炭作为一种疏松多孔的富碳材料, 不仅能改善湿地内部环境条件, 还能为后期异养反硝化作用提供碳源, 促进  $N_2O$  转化为  $N_2$  而被消耗<sup>[31]</sup>, 因此生物炭能在整个周期内有效降低硝化和反硝化过程的  $N_2O$  排放量.

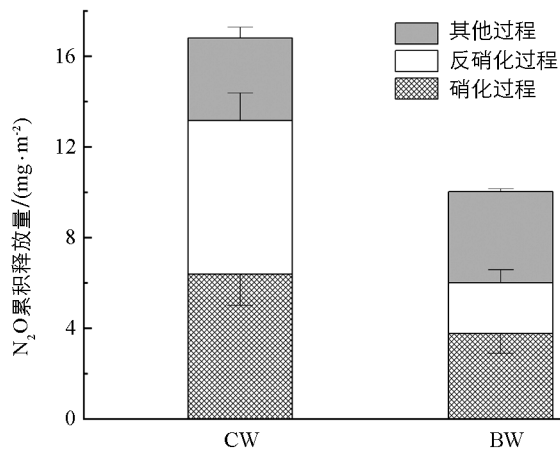


图 4 湿地系统  $N_2O$  不同排放途径累积释放量

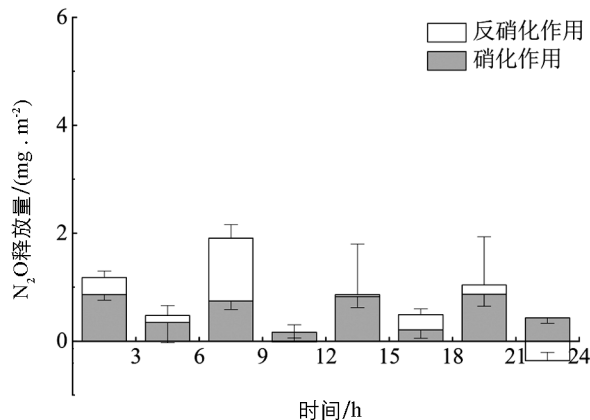
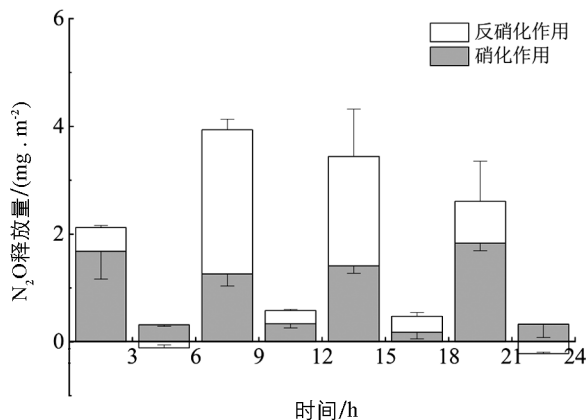


图 5 湿地系统典型周期内 CW(a) 和 BW(b) 不同途径  $N_2O$  释放量

### 2.3.2 $\text{NH}_2\text{OH}$ 氧化和 AOB 反硝化途径

为进一步明确生物炭对硝化过程中  $\text{N}_2\text{O}$  减排途径的作用,采用 SP 值法作为反映指标,区分  $\text{N}_2\text{O}$  的产生途径<sup>[32-33]</sup>. 图 6 为 CW 和 BW 中  $\text{N}_2\text{O}$  的同位素特征值( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{15}\text{N}^{\text{bulk}}$  和 SP). 除 19.5 h 外, CW 的  $\delta^{18}\text{O}$  值略高于 BW, 但无显著差异( $p > 0.05$ ). 随着反应的进行,  $^{15}\text{N}^{\text{bulk}}$  不断升高;  $^{15}\text{N}^{\text{bulk}}$  值与  $\delta^{18}\text{O}$  的变化趋势类似, 总体来看 CW 的  $^{15}\text{N}^{\text{bulk}}$  值高于 BW. 值得注意的是, 生物炭湿地的 SP 值为 2.251‰~26.273‰, 显著高于对照湿地(0.505‰~21.080‰), 且曝气段 SP 值显著高于非曝气段, 说明两组湿地  $\text{N}_2\text{O}$  排放特征存在区别, 曝气段与非曝气段的  $\text{N}_2\text{O}$  产生机制也可能不同.

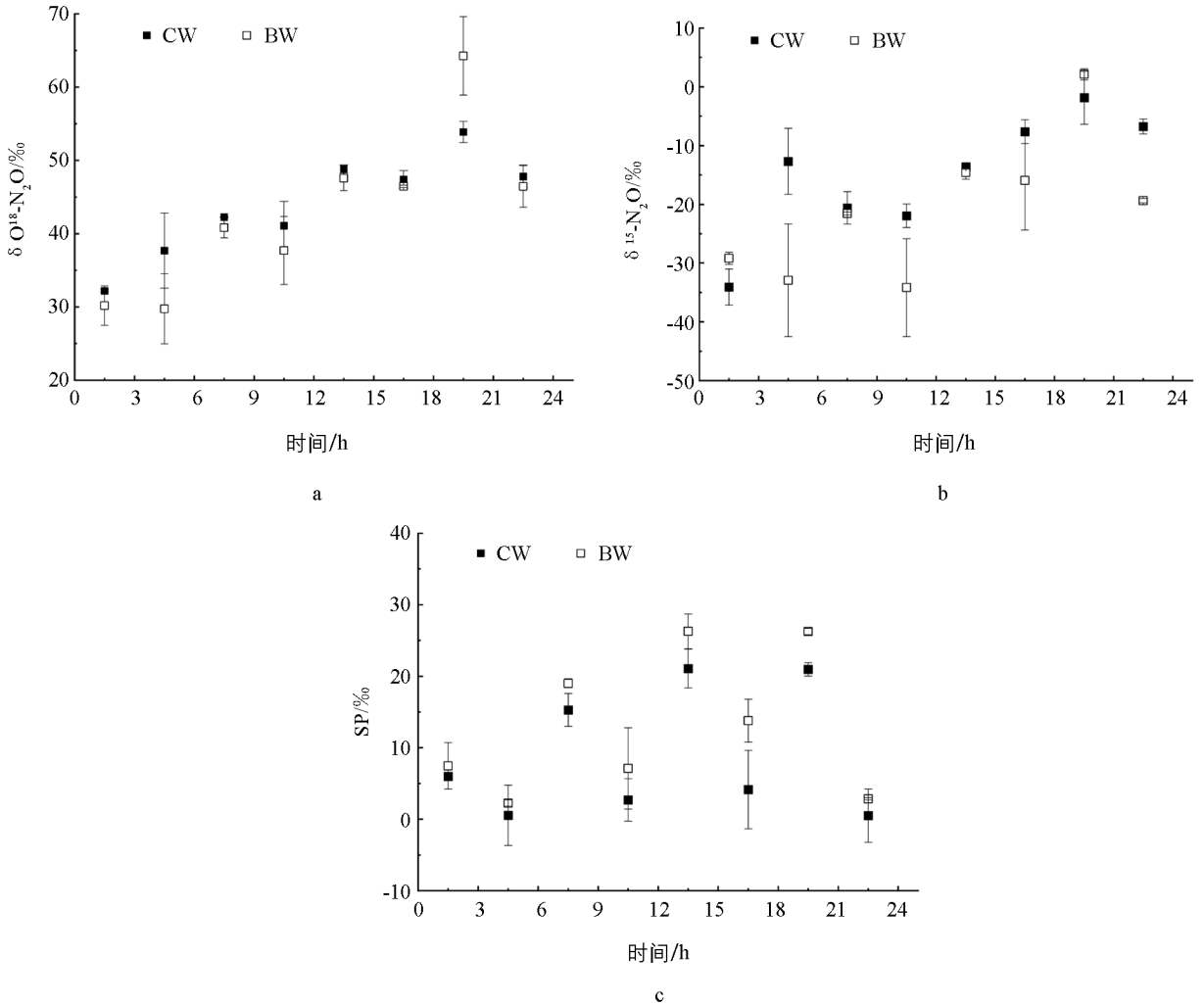


图 6 湿地系统中  $\delta^{18}\text{O}$  (a),  $\delta^{15}\text{N}^{\text{bulk}}$  (b) 和 SP 值(c)随时间的动态变化

一般将  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{15}\text{N}^{\text{bulk}}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{\alpha}\text{N}$  之间斜率( $k_1$  和  $k_2$ ) 大于 1 作为判别  $\text{N}_2\text{O}$  还原对 SP 影响的依据<sup>[34-35]</sup>. 拟合得到 CW 和 BW 的  $k_1$  和  $k_2$  均小于 1, 说明  $\text{N}_2\text{O}$  还原对 SP 值影响不显著. 因此, 采用 SP 值法可以较好地地区分湿地硝化过程中  $\text{NH}_2\text{OH}$  氧化和 AOB 反硝化途径.

根据 SP 值计算  $\text{N}_2\text{O}$  的产生途径可以发现(图 7), 在曝气段, 两种湿地系统  $\text{NH}_2\text{OH}$  氧化途径与 AOB 反硝化途径  $\text{N}_2\text{O}$  累积释放量相当,  $\text{NH}_2\text{OH}$  氧化和 AOB 反硝化对  $\text{N}_2\text{O}$  的产生均有重要作用; 在非曝气段,  $\text{N}_2\text{O}$  释放主要以 AOB 反硝化途径为主, 主要是因为低 DO 质量浓度限制了  $\text{NH}_2\text{OH}$  氧化. BW 中  $\text{NH}_2\text{OH}$  氧化和 AOB 反硝化的  $\text{N}_2\text{O}$  累积释放量分别为 2.21, 2.22  $\text{mg}/\text{m}^2$ , 较 CW 分别减少了 29.40%, 47.12%.

如图 7 所示, 随着反应的进行, 曝气段  $\text{NH}_2\text{OH}$  氧化途径的累积释放量逐渐上升, 可能是因为进水初期湿地中碳源充足, 有机物分解导致 DO 迅速降低,  $\text{NH}_2\text{OH}$  氧化途径的贡献较低, 而反应后期缺乏有机

碳源, DO 随曝气逐渐上升,  $NH_2OH$  氧化途径的贡献比逐渐增加<sup>[36-38]</sup>. 本研究中, 曝气段 BW 中  $NH_2OH$  氧化和 AOB 反硝化释放的  $N_2O$  均低于 CW, 投加生物炭增加了湿地 DO 水平, 且反应周期内各系统中  $NO_2^-$  和  $NO_3^-$  无明显积累, 生物炭在提升  $NH_2OH$  氧化的同时, 削弱了 AOB 反硝化, 有效控制了曝气段硝化过程  $N_2O$  的释放. 在非曝气段, BW 中  $NH_2OH$  氧化途径产生的  $N_2O$  略高于 CW, 而 AOB 反硝化途径的结果与之相反. 这是因为生物炭作为一种多孔结构的生物质材料, 不仅能提高非曝气段湿地内氧气传递效率, 增强  $NH_2OH$  到  $N_2O$  的氮转化过程<sup>[39]</sup>, 还能为 AOB 提供碳源, 促进 AOB 反硝化作用完全, 降低 AOB 反硝化途径在非曝气段中贡献<sup>[40]</sup>. 因此, 生物炭可以通过减少硝化过程中  $NH_2OH$  氧化和 AOB 反硝化的  $N_2O$  排放量, 实现系统  $N_2O$  减排.

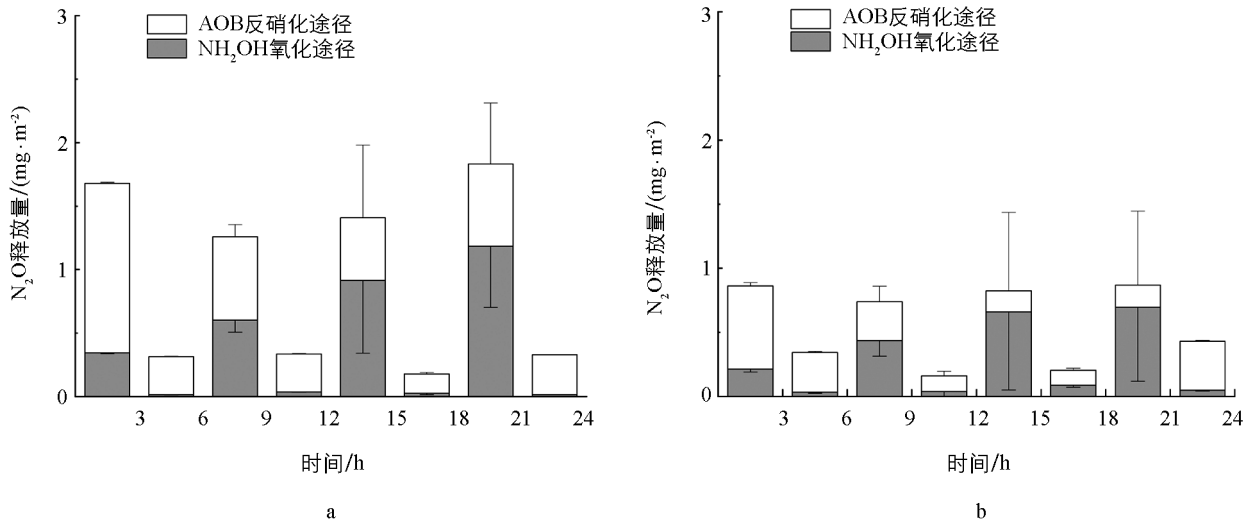


图 7 CW(a)与 BW(b)中  $NH_2OH$  氧化和 AOB 反硝化产生  $N_2O$  的累积释放量变化

### 3 结论

1) 生物炭能改善湿地内部环境条件, 增强污染物去除效果. 添加 30% 的生物炭后,  $NH_4^+-N$  和 TN 的去除率分别提升 9% 和 10%, 且  $NO_3^- -N$  和  $NO_2^- -N$  在整个周期无明显累积.

2)  $N_2O$  释放主要集中在曝气阶段, 在整个周期投加生物炭显著降低了湿地  $N_2O$  的释放速率; 与对照湿地相比, 生物炭湿地  $N_2O$  排放量减少了 33.37%.

3) 投加生物炭能为后期脱氮过程提供碳源, 有效降低硝化和反硝化过程中  $N_2O$  的排放量, 减排率分别为 39.51% 和 67.06%, 对硝化和反硝化外的其他途径无显著影响.

4) 在间歇曝气人工湿地中, 生物炭可以通过影响曝气段  $NH_2OH$  氧化和 AOB 反硝化, 实现硝化过程  $N_2O$  减排, 减排率分别为 29.40% 和 47.12%.

### 参考文献:

- [1] 谭永滨, 黄敏婷, 程朋根, 等. 全球湖泊湿地研究的文献计量分析及可视化表达 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2021, 43(2): 120-129.
- [2] WU H M, ZHANG J, NGO H H, et al. Evaluating the Sustainability of Free Water Surface Flow Constructed Wetlands: Methane and Nitrous Oxide Emissions [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 147: 152-156.
- [3] LI P Z, WANG S Y, PENG Y Z, et al. The Synergistic Effects of Dissolved Oxygen and pH on  $N_2O$  Production in Biological Domestic Wastewater Treatment under Nitrifying Conditions [J]. Environmental Technology, 2015, 36(13): 1623-1631.
- [4] 曾凤铃, 邹玉霞, 张卫华, 等. 生物炭用量与粒径对紫色土水分入渗及再分布特征的影响 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2022, 44(12): 136-144.



- [5] FENG L K, LIU Y, ZHANG J Y, et al. Dynamic Variation in Nitrogen Removal of Constructed Wetlands Modified by Biochar for Treating Secondary Livestock Effluent under Varying Oxygen Supplying Conditions [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 260: 110152.
- [6] 邓朝仁, 梁银坤, 黄磊, 等. 生物炭对潜流人工湿地污染物去除及  $N_2O$  排放影响 [J]. *环境科学*, 2019, 40(6): 2840-2846.
- [7] DENG C R, HUANG L, LIANG Y K, et al. Response of Microbes to Biochar Strengthen Nitrogen Removal in Subsurface Flow Constructed Wetlands: Microbial Community Structure and Metabolite Characteristics [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 694: 133687.
- [8] LIANG Y K, WANG Q H, HUANG L, et al. Insight into the Mechanisms of Biochar Addition on Pollutant Removal Enhancement and Nitrous Oxide Emission Reduction in Subsurface Flow Constructed Wetlands: Microbial Community Structure, Functional Genes and Enzyme Activity [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 307: 123249.
- [9] CHEN X, ZHU H, BAÑUELOS G, et al. Biochar Reduces Nitrous Oxide but Increases Methane Emissions in Batch Wetland Mesocosms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 124842.
- [10] DAWAR K, KHAN A, SARDAR K, et al. Effects of the Nitrification Inhibitor Nitrapyrin and Mulch on  $N_2O$  Emission and Fertilizer Use Efficiency Using  $^{15}N$  Tracing Techniques [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 757: 143739.
- [11] CASTRO-GONZALEZ M, GONZALEZ A. Net Nitrous Oxide Production from an Urban Wetland in Colombia is Mainly Influenced by Seasonal Changes [J]. *Limnetica*, 2020, 39(2): 693-709.
- [12] STARR S F, MORTAZAVI B, TATARIW C, et al. Poor Recovery of Fungal Denitrification Limits Nitrogen Removal Capacity in a Constructed Gulf Coast Marsh [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2022, 170: 108692.
- [13] MORSE J L, BERNHARDT E S. Using  $^{15}N$  Tracers to Estimate  $N_2O$  and  $N_2$  Emissions from Nitrification and Denitrification in Coastal Plain Wetlands under Contrasting Land-Uses [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2013, 57: 635-643.
- [14] WANG S Y, WANG W D, LIU L, et al. Microbial Nitrogen Cycle Hotspots in the Plant-Bed/Ditch System of a Constructed Wetland with  $N_2O$  Mitigation [J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, 52(11): 6226-6236.
- [15] TORTOSA G, CORREA D, SÁNCHEZ-RAYA A J, et al. Effects of Nitrate Contamination and Seasonal Variation on the Denitrification and Greenhouse Gas Production in La Rocina Stream (Doñana National Park, SW Spain) [J]. *Ecological Engineering*, 2011, 37(4): 539-548.
- [16] HUANG L, CHEN Y C, LIU G, et al. Non-Isothermal Pyrolysis Characteristics of Giant Reed (*Arundo Donax* L.) Using Thermogravimetric Analysis [J]. *Energy*, 2015, 87: 31-40.
- [17] 国家环境保护总局, 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [18] 王宁, 黄磊, 罗星, 等. 生物炭添加对曝气人工湿地脱氮及氧化亚氮释放的影响 [J]. *环境科学*, 2018, 39(10): 4505-4511.
- [19] 姜丽秀. 好氧亚硝化颗粒污泥工艺及其  $N_2O$  释放的研究 [D]. 济南: 山东大学, 2012.
- [20] LI K, FANG F, WANG H, et al. Pathways of N Removal and  $N_2O$  Emission from a One-Stage Autotrophic N Removal Process under Anaerobic Conditions [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 42072.
- [21] KONG X W, YING S H, YANG L C, et al. Microbial and Isotopomer Analysis of  $N_2O$  Generation Pathways in Ammonia Removal Biofilters [J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 126357.
- [22] 王清华, 赵亚琦, 黄磊, 等. 间歇曝气生物炭湿地中污染物的去除特征及微生物种群结构 [J]. *环境工程学报*, 2021, 15(6): 2118-2125.
- [23] CHEN S L, LING J, BLANCHETON J P. Nitrification Kinetics of Biofilm as Affected by Water Quality Factors [J]. *Aquacultural Engineering*, 2006, 34(3): 179-197.
- [24] FAN J L, ZHANG J, GUO W S, et al. Enhanced Long-Term Organics and Nitrogen Removal and Associated Microbial Community in Intermittently Aerated Subsurface Flow Constructed Wetlands [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 214: 871-875.
- [25] DENG S J, CHEN J Q, CHANG J J. Application of Biochar as an Innovative Substrate in Constructed Wetlands/Biofilters for Wastewater Treatment: Performance and Ecological Benefits [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 293: 126156.

- [26] 刘秀红, 杨庆, 吴昌永, 等. 不同污水生物脱氮工艺中  $N_2O$  释放量及影响因素 [J]. 环境科学学报, 2006, 26(12): 1940-1947.
- [27] DONOSO N, VAN OIRSCHOT D, KUMAR BISWAS J, et al. Impact of Aeration on the Removal of Organic Matter and Nitrogen Compounds in Constructed Wetlands Treating the Liquid Fraction of Piggery Manure [J]. Applied Sciences, 2019, 9(20): 4310.
- [28] JI B H, CHEN J Q, LI W, et al. Greenhouse Gas Emissions from Constructed Wetlands are Mitigated by Biochar Substrates and Distinctly Affected by Tidal Flow and Intermittent Aeration Modes [J]. Environmental Pollution, 2021, 271: 116328.
- [29] LIANG D B, GUO W, LI D Y, et al. Enhanced Aerobic Granulation for Treating Low-Strength Wastewater in an Anaerobic-Aerobic-Anoxic Sequencing Batch Reactor by Selecting Slow-Growing Organisms and Adding Carriers [J]. Environmental Research, 2022, 205: 112547.
- [30] LYU W L, HUANG L, XIAO G Q, et al. Effects of Carbon Sources and COD/N Ratio on  $N_2O$  Emissions in Subsurface Flow Constructed Wetlands [J]. Bioresource Technology, 2017, 245: 171-181.
- [31] WU Z S, XU F, YANG C, et al. Highly Efficient Nitrate Removal in a Heterotrophic Denitrification System Amended with Redox-Active Biochar: a Molecular and Electrochemical Mechanism [J]. Bioresource Technology, 2019, 275: 297-306.
- [32] TOYODA S, SUZUKI Y, HATTORI S, et al. Isotopomer Analysis of Production and Consumption Mechanisms of  $N_2O$  and  $CH_4$  in an Advanced Wastewater Treatment System [J]. Environmental Science and Technology, 2011, 45(3): 917-922.
- [33] WEI J, IBRAIM E, BRÜGGEMANN N, et al. First Real-Time Isotopic Characterisation of  $N_2O$  from Chemodenitrification [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019, 267: 17-32.
- [34] JINUNTUYA-NORTMAN M, SUTKA R L, OSTROM P H, et al. Isotopologue Fractionation during Microbial Reduction of  $N_2O$  within Soil Mesocosms as a Function of Water-Filled Pore Space [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2008, 40(9): 2273-2280.
- [35] TOYODA S, YOSHIDA N, KOBAYASHI K. Isotopologue Analysis of Biologically Produced Nitrous Oxide in Various Environments [J]. Mass Spectrometry Reviews, 2017, 36(2): 135-160.
- [36] PENG L, NI B J, ERLER D, et al. The Effect of Dissolved Oxygen on  $N_2O$  Production by Ammonia-Oxidizing Bacteria in an Enriched Nitrifying Sludge [J]. Water Research, 2014, 66: 12-21.
- [37] TUMENDELGER A, TOYODA S, YOSHIDA N. Isotopic Analysis of  $N_2O$  Produced in a Conventional Wastewater Treatment System Operated under Different Aeration Conditions [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2014, 28(17): 1883-1892.
- [38] YANG Q, CUI B, ZHOU Y, et al. Impact of Gas-Water Ratios on  $N_2O$  Emissions in Biological Aerated Filters and Analysis of  $N_2O$  Emissions Pathways [J]. Science of the Total Environment, 2020, 723: 137984.
- [39] ZOU X, ZHOU Y, GAO M J, et al. Effective  $N_2O$  Emission Control during the Nitritation/Denitritation Treatment of Ammonia Rich Wastewater [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(2): 107234.
- [40] PENG L, NI B J, YE L, et al. The Combined Effect of Dissolved Oxygen and Nitrite on  $N_2O$  Production by Ammonia Oxidizing Bacteria in an Enriched Nitrifying Sludge [J]. Water Research, 2015, 73: 29-36.

责任编辑 包颖

崔玉洁