



文章栏目：相关研究

DOI 10.12030/j.cjee.202202101 中图分类号 X703 文献标识码 A

何金科, 向虹宇, 吕柏翰, 等. 生物炭的投加对曝气人工湿地中  $N_2O$  主要产排途径的影响[J]. 环境工程学报, 2022, 16(11): 3828-3834. [HE Jinke, XIANG Hongyu, LYU Bohan, et al. Influences of biochar on the main production and discharge pathways of  $N_2O$  in aerated constructed wetlands[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(11): 3828-3834.]

# 生物炭的投加对曝气人工湿地中 $N_2O$ 主要产排途径的影响

何金科<sup>1,2</sup>, 向虹宇<sup>1,2</sup>, 吕柏翰<sup>1,2</sup>, 邓朝仁<sup>1,2</sup>, 陈玉成<sup>1,2,3</sup>, 黄磊<sup>1,2,3,✉</sup>

1. 西南大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400716; 2. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715; 3. 农村清洁工程重庆市工程研究中心, 重庆 400716

**摘要** 生物炭由于具有良好的微孔结构, 较大的比表面积, 被用于改善人工湿地内部环境, 可实现强化脱氮和氧化亚氮( $N_2O$ )减排, 但生物炭对  $N_2O$  减排的途径尚不明晰。通过在温室内构建生物炭曝气潜流湿地(BW), 以曝气潜流湿地(CK)作为对照, 采用化学抑制剂法, 量化湿地中  $N_2O$  的排放途径, 探究生物炭对  $N_2O$  的减排效应。结果表明, 生物炭投加可以显著提高湿地脱氮效率( $p < 0.05$ )。CK 和 BW 系统  $N_2O$  的平均释放量分别为  $17.62 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$  和  $10.45 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ , 30% 的生物炭投加可实现  $N_2O$  减排 40.69%。化学抑制剂实验表明, 湿地系统中硝化和反硝化作用对  $N_2O$  释放的贡献率分别为 43.48% 和 34.81%。生物炭的添加可使上述 2 个主要脱氮过程的  $N_2O$  减排 43.20% 和 71.93%。本研究可为污水处理流程的碳减排提供参考。

**关键词** 人工湿地; 生物炭; 脱氮; 氧化亚氮; 化学抑制剂

人工湿地是一种运行费用低、管理维护简便的污水生态处理工艺, 被广泛应用于生活、农业和工业废水的二级处理<sup>[1]</sup>。然而, 在传统人工湿地系统中, 有限的溶解氧(DO)使硝化过程不能顺利进行, 从而导致脱氮效率不高<sup>[2]</sup>, 限制其进一步推广应用。此外, 湿地系统被认为是全球  $N_2O$  排放的重要来源<sup>[3-4]</sup>,  $N_2O$  全球变暖潜势为  $\text{CO}_2$  的 300 倍, 且其排放会造成严重的环境问题, 如臭氧层破坏等<sup>[5]</sup>。生物炭作为一种环保材料, 因其孔隙多、比表面积大等特点, 常被应用于提升人工湿地脱氮性能, 并实现温室气体减排<sup>[6-7]</sup>。现有研究表明, 将生物炭添加至潜流人工湿地, 能显著提升脱氮效率。当生物炭投加比为 30% 时,  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  去除率为  $(98.18 \pm 1.47) \%$ <sup>[8]</sup>, 且在潜流人工湿地中, 投加 40% 生物炭后可实现  $N_2O$  减排 70.13%<sup>[9]</sup>。

然而, 现有研究并未明确湿地生物脱氮过程中, 生物炭实现  $N_2O$  减排的具体途径。由于人工湿地系统内同时具有好氧、厌氧、缺氧的环境, 通过直接测定很难明确硝化、反硝化作用对  $N_2O$  释放的具体贡献<sup>[10]</sup>。通过加入化学抑制剂阻断特定的  $N_2O$  转化途径, 从而实现量化  $N_2O$  排放途径<sup>[11]</sup>。目前, 已有研究指出, 丙烯硫脲(Allylthiourea, ATU)+ $\text{NaClO}_3$  作为化学阻断剂可用于研究污水生物处理中  $N_2O$  的排放特征<sup>[12]</sup>, 而利用乙炔抑制剂法亦可用于量化  $N_2O$  的排放途径<sup>[13]</sup>。

基于此, 本研究通过在温室内构建生物炭曝气潜流人工湿地, 以曝气潜流湿地作为对照, 探究生物炭对曝气潜流湿地污染物去除及  $N_2O$  释放的影响, 同时采用化学抑制剂法量化  $N_2O$  排放途

收稿日期: 2022-02-21; 录用日期: 2022-08-09

基金项目: 2021 年西南大学大学生创新创业项目(202110635018); 重庆市自然科学基金面上项目(cstc2020jcyj-msxmX0365); 重庆市教委科学技术研究项目(KJQN202100210)

第一作者: 何金科(1999—), 男, 大学本科, hjk1203@email.swu.edu.cn; ✉通信作者: 黄磊(1984—), 男, 博士, 副教授, leihuang@swu.edu.cn

径, 分析湿地中生物炭对  $N_2O$  排放途径的影响, 以期生物炭在人工湿地中进一步的应用提供参考。

## 1 材料和方法

### 1.1 湿地系统构建

装置采用圆形聚乙烯容器。容器的表面积为  $0.1 \text{ m}^2$ , 高为  $35 \text{ cm}$ 。系统分别命名为 BW 和 CK(生物炭投加比为 30% 和 0)。每个实验系统分别设置 2 个平行, 共计 4 个湿地反应器。参照王宁等<sup>[14]</sup>的方式构建反应器。生物炭原料为芦竹秸秆, 按照 HUANG 等<sup>[15]</sup>的制备方法制得生物炭, 其

比表面积为  $345.92 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、孔径为  $1.95 \text{ nm}$ 、孔隙为  $0.2467 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。所得生物炭经反复冲洗后添加至反应器中。湿地污泥取自某城市生活污水处理厂, 在经过人工配水驯化后一次性接种至湿地系统。栽种的植物为美人蕉 (*Canna indica* L.), 经驯化后选取长势相同且根系发达程度相当的植株, 以  $10 \text{ 株} \cdot \text{m}^{-2}$  的种植密度栽入湿地系统中。所有实验均置于温室中进行, 温度为  $(25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ , 光照强度为  $(3\ 000 \pm 300) \text{ lx}$ , 光暗比 12 h:12 h。实验装置如图 1 所示。

### 1.2 系统运行

1) 人工湿地反应器的运行。人工湿地进水采用自来水配置的模拟废水, 配方参考文献 [14]。进水水质: COD 为  $(410.81 \pm 11.14) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$  为  $(39.90 \pm 2.08) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; TN 为

$(43.45 \pm 2.89) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; TP 为  $(5.08 \pm 0.57) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; pH 为  $(7.64 \pm 0.08)$ ; DO 为  $(8.12 \pm 0.15) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。利用恒温控制器 (XH-W3002, 深圳市正方形电子科技) 控制加热线圈的方式将湿地系统的温度维持在  $(26 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 。湿地反应器采用间歇一次性进水, 停留 24 h 后排水, 其有效进水量为 10 L。曝气方式采用间歇曝气: 曝气 3 h(曝气段), 再停曝 3 h(停曝段)。曝气段通过气体质量流量控制器 (AST10-DX, 阿斯尔特仪表(北京)有限公司) 控制, 进气量为  $0.4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2) 运行方案的分组设计。实验分为 3 组。A 组无抑制剂添加; B 组添加  $\text{NaClO}_3$ ; C 组添加 ATU 和  $\text{NaClO}_3$ 。ATU 和  $\text{NaClO}_3$  的质量浓度分别为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[16]</sup>。待 3 个月后, 装置运行稳定, 可开始实验, 随之进行取样并测定气体的体积分数。

### 1.3 样品采集与测定

1) 水样采集与测定。在湿地系统稳定运行的 6 个月, 每 2~3 d 进行 1 次水质测定。同时, 在稳定运行期间, 选取典型周期, 分别在第 0.5、1、2、3、3.5、4、5、7、9、10、12、15、18、21、24 小时取样, 并测定水质。其中, COD、 $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ 、TN 和 TP 均按照标准方法进行测定<sup>[17]</sup>; DO 采用便携式溶氧仪 (YSI 550A, 美国 YSI 公司) 测定; pH 采用台式酸度计 (PB-10, 德国 Sartorius 公司) 进行测定。

2) 气体采集与测定。采用静态箱-气相色谱法测定湿地系统  $N_2O$  的释放量。参考文献 [18], 在停曝段保证反应器的完全封闭, 曝气段采样口开放平衡气压, 共设定 12 个采样时间点。 $N_2O$  气体采用气相色谱仪 (Agilent 7890A, 美国 Agilent 公司) 测定。

### 1.4 数据处理与分析

1)  $N_2O$  释放量的计算参考公式 (1)~(3)。

$$\text{缺氧段: } W = \frac{P \times V_{\text{air}} \times M \times C}{R \times T \times \Delta t \times A} \quad (1)$$

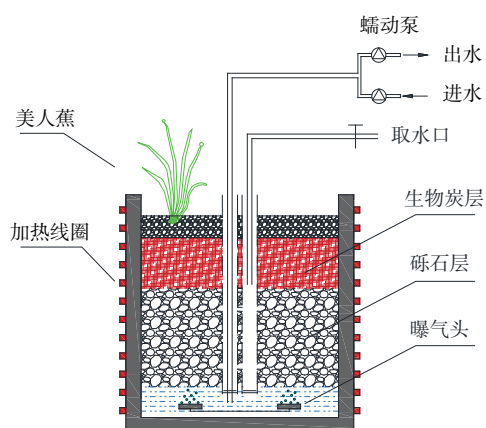


图 1 实验装置示意图 (以 BW 为例)

Fig. 1 Scheme of the experimental microcosms (BW as the example).

$$\text{好氧段: } W = \frac{P \times Q \times M \times C}{R \times T \times A_s} \quad (2)$$

$$\text{累积释放量: } m = \sum_{n=2}^n \left( \frac{W_{n-1} + W_n}{2} \times \Delta t \right) \quad (3)$$

式中:  $W$  为  $\text{N}_2\text{O}$  释放速率,  $\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$ ;  $m$  为周期内  $\text{N}_2\text{O}$  的释放量,  $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ ;  $P$  为大气压强, Pa;  $R$  为气体常数,  $8\,308.65 \text{ L} \cdot \text{Pa} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ ;  $V_{\text{air}}$  为反应器内上部空间体积, L;  $T$  为气体温度, K;  $M$  为  $\text{N}_2\text{O}$  相对分子质量,  $44.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta t$  为第  $n$  次和第  $(n-1)$  次采样的时间间隔, min;  $C$  为气样中  $\text{N}_2\text{O}$  的体积分数;  $A_s$  为湿地床表面积,  $\text{m}^2$ ;  $Q$  为曝气流量,  $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $W_n$  为第  $n$  次采样相应的释放速率,  $\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$ 。

2) 不同途径  $\text{N}_2\text{O}$  释放量的计算参考公式 (4)~(8)。实验 A 无抑制剂添加, 所测为硝化过程、反硝化过程和其他过程  $\text{N}_2\text{O}$  的释放量。实验 B 添加  $\text{NaClO}_3$ , 所测为硝化过程和其他过程  $\text{N}_2\text{O}$  释放量。实验 C 添加 ATU 和  $\text{NaClO}_3$ , 所测为其他过程  $\text{N}_2\text{O}$  释放量<sup>[19-20]</sup>。

$$C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{A}} = C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{via-NF}} + C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{via-DD}} + C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{via-other}} \quad (4)$$

$$C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{B}} = C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{via-NF}} + C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{via-other}} \quad (5)$$

$$C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{C}} = C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{via-other}} \quad (6)$$

$$C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{via-NF}} = C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{B}} - C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{C}} \quad (7)$$

$$C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{via-DD}} = C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{A}} - C_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{B}} \quad (8)$$

式中:  $C_{\text{N}_2\text{O}}$  表示  $\text{N}_2\text{O}$  释放量; NF 和 DD 分别表示硝化过程和反硝化过程; other 表示其他过程。

3) 实验作图与数据分析。实验数据通过 Origin 2018 整理作图, 并由 SPSS 23.0 进行数据分析, 数据表达采用平均值±标准差。对象之间相互关系采用相关性分析, 并经 Pearson 检验 (水平包括显著  $p < 0.05$  和极显著  $p < 0.01$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 模拟人工湿地对氮磷及 COD 的去除效果

在湿地稳定运行期间, 监测分析出水水质, 湿地系统水质各指标如表 1 所示。

CK 系统和 BW 系统平均出水 COD 均低于  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。COD 去除率均大于 80% 以上, 添加生物炭对 COD 去除有一定促进作用, 但影响不显著 ( $p > 0.05$ )。CK 和 BW 系统  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  平均去除率分别为  $(79.92 \pm 6.85)\%$  和  $(89.08 \pm 4.80)\%$ , TN 平均去除率分别为  $(75.63 \pm 4.87)\%$  和  $(85.61 \pm 5.18)\%$ 。生物炭湿地系统的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和 TN 去除率显著高于对照湿地 ( $p < 0.05$ ), 这与 GUPTA 等<sup>[21]</sup>的结果一致。分析其原因可能是由于生物炭的多孔结构不仅会改善系统的通气性, 还会促进气水充分接触, 改善系统 DO 水平, 从而促进微生物的生长, 实现强化脱氮<sup>[22]</sup>。另一方面, 生物炭具有很高的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  结合

表 1 不同湿地的进出水水质

Table 1 Characteristics of influents and effluents of different CWs

水质指标	进水值	出水值	
		CK	BW
COD	$(410.81 \pm 11.14) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$(45.92 \pm 12.54) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$(36.92 \pm 13.63) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	$(39.90 \pm 2.08) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$(8.00 \pm 2.77) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$(4.31 \pm 1.78) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
TN	$(43.45 \pm 2.89) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$(10.56 \pm 2.04) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$(6.21 \pm 2.15) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
TP	$(5.08 \pm 0.57) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$(1.85 \pm 0.97) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$(1.70 \pm 0.63) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
DO	$(8.12 \pm 0.15) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$(0.53 \pm 0.12) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$(0.48 \pm 0.08) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
pH	7.64±0.08	7.43±0.06	7.36±0.08

注:  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  和  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  未检出。

能力和 TN 去除能力<sup>[23]</sup>。由于曝气潜流湿地中良好的好氧和厌氧交替环境，两组湿地系统中出水均未检出  $NO_3^-$ -N 和  $NO_2^-$ -N。

## 2.2 典型周期内污染物及 $N_2O$ 通量变化

典型周期内污染物及  $N_2O$  通量变化如图 2 所示。在 CK 和 BW 湿地系统水体中，DO 在曝气段稳定在  $(3.14 \pm 0.09)$  和  $(3.40 \pm 0.20)$   $mg \cdot L^{-1}$ ，在停曝段分别为  $(0.60 \pm 0.18)$  和  $(0.50 \pm 0.15)$   $mg \cdot L^{-1}$ 。在投加生物炭后，曝气段的 DO 比对照组增加了约  $0.26$   $mg \cdot L^{-1}$ ，在停曝段降低约  $0.1$   $mg \cdot L^{-1}$ 。生物炭的多孔结构增大了系统的通气性，可改善 DO 水平，同时也促进了微生物的活动。两组湿地中，COD 在进水 0.5 h 时就被大量去除。由于污染物在去除过程中会消耗大量氧气，故 COD 和 DO 的初期变化规律类似。同样的， $NH_4^+$ -N 在进水初期迅速下降，可能是由于初期充足的碳源和 DO 为微生物硝化作用提供了良好条件，使  $NH_4^+$ -N 快速被转化<sup>[24]</sup>。通过前期对碳源的快速消耗，系统中的反硝化作用受到限制，积累了  $NO_3^-$ -N。但在周期内，通过间歇曝气，系统交替出现好氧厌氧环境会使硝化反硝化作用得以顺利进行。

湿地  $N_2O$  的排放主要集中在曝气段。曝气段  $N_2O$  的平均排放通量是停曝段的 4.84~18.86 倍。在曝气初期， $N_2O$  通量达到峰值。这可能是由于在反应初期，DO 迅速被消耗，而后限制了硝化过程，导致  $N_2O$  的大量排放<sup>[25]</sup>。观察两组湿地中  $N_2O$  通量的变化，生物炭对  $N_2O$  排放的抑制作用也集中在反应的初期。

随着反应进行，曝气段  $N_2O$  通量在降低。氮素在前期的转化导致后期氮素质量浓度下降，限制了  $N_2O$  的产生。在脱氮过程中，反应初期的曝气段没有  $NO_3^-$ -N 和  $NO_2^-$ -N 的积累，发生了同步硝化和反硝化。而在反应后期，由于碳源的限制，曝气段硝化过程产生的  $NO_3^-$ -N 因碳源匮乏，不能及时通过反硝化作用消耗掉，而导致其积累。然而，间歇曝气形成的好氧和厌氧环境的交替，推动了反硝化作用的进行，最终在出水中未检测出  $NO_3^-$ -N 和  $NO_2^-$ -N。

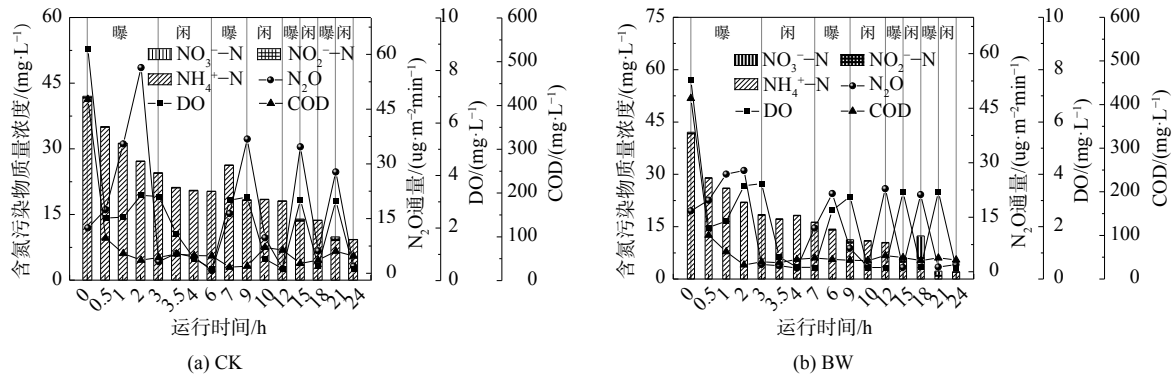


图 2 典型周期内  $NO_3^-$ -N、 $NO_2^-$ -N、 $NH_4^+$ -N、DO、COD 及  $N_2O$  通量变化

Fig. 2  $NO_3^-$ -N,  $NO_2^-$ -N,  $NH_4^+$ -N, DO, COD and  $N_2O$  change with the time under a typical cycle

## 2.3 生物炭对 $N_2O$ 排放的影响

在各反应周期内， $NO_3^-$ -N 和  $NO_2^-$ -N 在曝气段没有过多累积。这说明在此阶段存在同步硝化反硝化，消耗了  $NO_3^-$ -N，进而在停曝段反硝化菌无法利用  $NO_3^-$ -N 作为电子受体进行反应。同时，停曝段的 DO 低，且初期尚有碳源，使中间产物  $N_2O$  在氧化亚氮还原酶作用下快速还原成  $N_2$ ，不被累积。而在曝气段，由于 DO 较高，抑制了氧化亚氮还原酶的活性，并导致了  $N_2O$  累积<sup>[26]</sup>。因此， $N_2O$  主要产生于曝气段，这与 LIANG 等<sup>[27]</sup> 研究结果一致。

BW 和 CK 系统的  $N_2O$  累积释放量分别为  $10.45$   $mg \cdot m^{-2}$  和  $17.62$   $mg \cdot m^{-2}$ 。生物炭湿地的  $N_2O$  释放量明显低于对照组湿地，而生物炭投加 30% 即可实现 40.69% 的减排效果 (图 3)。微氧条件所造成的不完全硝化反硝化是湿地系统释放  $N_2O$  的主要途径。在硝化过程中，不充足的氧促使  $NO_2^-$ -N 不断积累，并释放大量  $N_2O$ ；而在反硝化过程中，低浓度氧也会抑制氧化亚氮还原酶活性，使反硝

化作用进行不完全,亦会导致 $N_2O$ 的释放<sup>[28]</sup>。然而,在本研究中,添加生物炭成功实现了曝气湿地 $N_2O$ 的减排。一方面,生物炭的添加会增加曝气段的DO,从而抑制了硝化菌的反硝化作用、减少了 $N_2O$ 释放量<sup>[29]</sup>;另一方面,在反硝化过程中,生物炭促进了湿地中反硝化菌的生长,有利于减少 $N_2O$ 的排放<sup>[26]</sup>。同时,生物炭的碱性诱导会产生更多的 $N_2$ 而不是 $N_2O$ <sup>[30]</sup>。生物炭作为一种潜在碳源,可帮助提高氧化亚氮还原酶的活性,从而促进 $N_2O$ 转化为 $N_2$ <sup>[31]</sup>。

#### 2.4 生物炭对 $N_2O$ 排放途径的影响

两组湿地周期内硝化作用和反硝化作用 $N_2O$ 释放量及其对比如图4和图5所示。在反应初期,湿地中 $N_2O$ 主要来源于硝化反应,但在CK系统中后期,反硝化作用成为主要来源。一方面,两组湿地反硝化作用产生的 $N_2O$ 大于硝化作用产生的 $N_2O$ ;另一方面,对比CK和BW系统,在曝气段和停曝段硝化作用 $N_2O$ 释放量分别为 $0.33\sim 1.83\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $0.05\sim 0.87\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ ,而反硝化作用 $N_2O$ 释放量分别为 $-0.22\sim 2.68\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $-0.36\sim 1.17\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 。因此,CK系统反硝化作用产生的 $N_2O$ 明显多于BW系统。两组湿地 $N_2O$ 排放特点均为反硝化作用大于硝化作用。且不论是硝化还是反硝化,BW的 $N_2O$ 释放量均小于CK。这表明生物炭可通过影响硝化和反硝化来实现 $N_2O$ 减排。

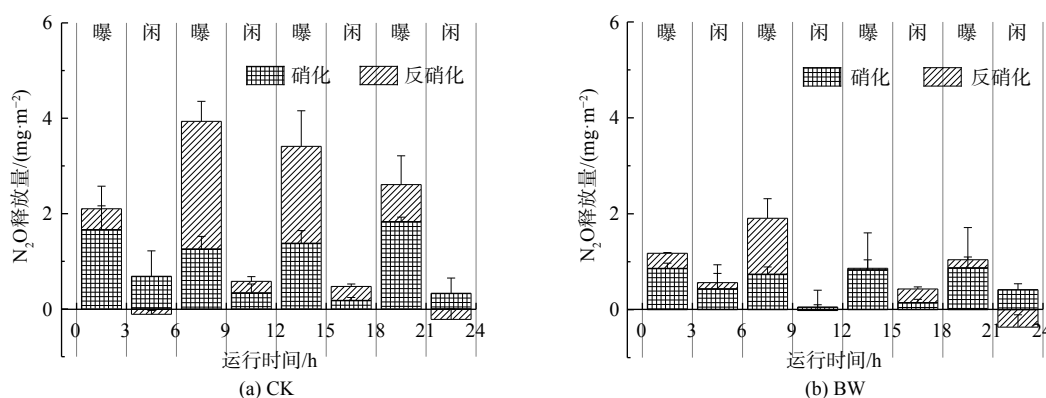


图4 湿地系统典型周期内不同途径 $N_2O$ 释放量

Fig. 4  $N_2O$  emissions from different conversion in different CWs under a typical cycle

图4(a)表明,在反应初期,对照湿地中停曝段反硝化作用表现为 $N_2O$ 的“弱汇”。这是由于在停曝段,部分 $N_2O$ 以溶解态存在发生缺氧反硝化而消耗了 $N_2O$ 所致<sup>[12]</sup>。然而,在生物炭湿地中,反应初期硝化作用程度更高,使系统有部分 $NO_3^-$ -N累积(图2(b))。在停曝段, $NO_3^-$ -N作为电子受体发生反硝化作用,导致反应3~6 h段在反硝化作用下释放少量 $N_2O$ (图4(b))。在反应中期,由于有机物被大量去除、C/N下降,碳源不足使得反硝化作用进行不完全,最终导致中期CK湿地中发生反硝化作用、释放出大量 $N_2O$ 。而在BW系统反应中期,反硝化作用对 $N_2O$ 释放的贡献较低:一方面生物炭作为一种潜在碳源,促进了反硝化作

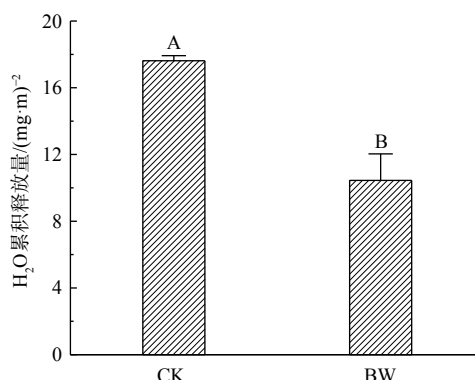


图3 不同湿地系统 $N_2O$ 释放总量

Fig. 3  $N_2O$  cumulative emissions in different CWs

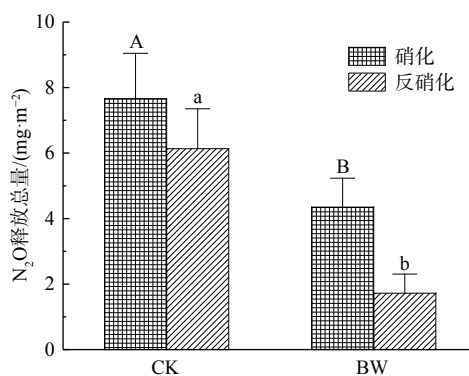


图5 湿地系统 $N_2O$ 不同排放途径释放量

Fig. 5  $N_2O$  emissions from different conversion in different CWs

用顺利进行、减少了 $N_2O$ 的释放;另一方面生物炭通过拦截吸附等作用,固定了部分有机物,进而在反应中期被消耗利用。在反应后期,间歇曝气改善了好氧-厌氧环境,有利于硝化和反硝化的进行,而生物炭的添加为湿地系统运行后期提供部分碳源,有利于提高氧化亚氮还原酶活性,使中间产物 $N_2O$ 转化为 $N_2$ 而被消耗。因此,BW系统末期与CK系统相比呈现出较强的“汇”。

当 $NH_4^+$ 作为唯一进水氮源时, $N_2O$ 主要通过自养硝化和反硝化作用产生<sup>[11]</sup>。因此,通过不同抑制剂的抑制原理开展批量实验,可量化 $N_2O$ 的排放途径。在CK和BW系统中,硝化作用产生 $N_2O$ 的释放量分别为 $(7.66\pm 1.38) \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $(4.35\pm 0.88) \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ ,而反硝化作用的 $N_2O$ 释放量分别为 $(6.13\pm 1.22) \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $(1.72\pm 0.58) \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 。这表明生物炭湿地系统通过影响硝化反硝化过程,可实现 $N_2O$ 减排。对照组湿地中硝化反硝化作用对 $N_2O$ 释放量的贡献率,分别为43.48%和34.81%。在生物炭添加后,硝化和反硝化过程的 $N_2O$ 排放量分别减少43.20%和71.93%。吕婉琳<sup>[32]</sup>研究了人工湿地中硝化反硝化作用对 $N_2O$ 释放量的贡献,发现添加生物炭可显著减少反硝化作用的 $N_2O$ 释放量。JI等<sup>[33]</sup>研究生物炭、曝气等对温室气体排放的影响后发现,添加生物炭可提高反硝化相关基因的丰度和活性,进而实现 $N_2O$ 的减排。由此可推断,投加生物炭会不同程度地影响硝化反硝化作用,尤其是会显著减少反硝化作用 $N_2O$ 的释放量。

### 3 结论

1) 在曝气人工湿地中,投加生物炭对有机物去除效果无显著影响( $p>0.05$ ),但可显著提高湿地系统中脱氮效果( $p<0.05$ )。投加30%的生物炭可使湿地 $NH_4^+-N$ 和TN去除率提高9.16%和9.98%。

2) 投加生物炭可实现湿地系统 $N_2O$ 减排。30%生物炭投加量可实现 $N_2O$ 减排40.69%。在曝气人工湿地中,不完全的硝化和反硝化作用是产生 $N_2O$ 的主要途径,贡献率分别为43.48%和34.81%。在添加30%的生物炭后,硝化和反硝化过程的 $N_2O$ 排放量分别减少43.20%、71.93%。

### 参 考 文 献

- [1] ZHANG X W, HU Z, NGO H H, et al. Simultaneous improvement of waste gas purification and nitrogen removal using a novel aerated vertical flow constructed wetland[J]. *Water Research*, 2018, 130: 79-87.
- [2] FU G P, HUANGSHEN L K, GUO Z P, et al. Effect of plant-based carbon sources on denitrifying microorganisms in a vertical flow constructed wetland[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 224: 214-221.
- [3] MANDER Ü, TOURNEBIZE J, KASAK K, et al. Climate regulation by free water surface constructed wetlands for wastewater treatment and created riverine wetlands[J]. *Ecological Engineering*, 2014, 72: 103-115.
- [4] JIANG X Y, TIAN Y F, JI X Y, et al. Influences of plant species and radial oxygen loss on nitrous oxide fluxes in constructed wetlands[J]. *Ecological Engineering*, 2020, 142(C): 105644-105644.
- [5] RAVISHANKARA A R, DANIEL J S, PORTMANN R W. Nitrous Oxide ( $N_2O$ ): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century[J]. *Science*, 2009, 326(5949): 123-125.
- [6] ZHOU X, CHEN Z H, LI Z R, et al. Impacts of aeration and biochar addition on extracellular polymeric substances and microbial communities in constructed wetlands for low C/N wastewater treatment: Implications for clogging[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125349.
- [7] LU S B, ZHANG X L, WANG J H, et al. Impacts of different media on constructed wetlands for rural household sewage treatment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 127: 325-330.
- [8] 侯洁. 生物炭对潜流人工湿地生物脱氮影响机理研究[D]. 重庆: 西南大学, 2017.
- [9] 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.
- [10] 赵联芳, 梅才华, 丁小燕, 等. 人工湿地污水脱氮中 $N_2O$ 的产生机理和影响因素[J]. *科学技术与工程*, 2013, 13(29): 8705-8714.
- [11] ZHAO W, WANG Y Y, LIN X M, et al. Identification of the salinity effect on  $N_2O$  production pathway during nitrification: Using stepwise inhibition and  $^{15}N$  isotope labeling methods[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 253: 418-426.
- [12] 李一冉, 张建, 胡振, 等. 以化学抑制法研究污水生物处理过程中 $N_2O$ 的释放源[J]. *中国环境科学*, 2011, 31(9): 1438-1443.
- [13] 高雪梅, 余冬立, 颜晓元, 等. 不同量碳源输入梯度下果园排水沟底泥氮素反硝化与 $N_2O$ 排放研究[J]. *环境科学*, 2016, 37(7): 2731-2737.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 蒋甫阳, 李凯, 方芳, 等. C/N对单级脱氮系统 $N_2O$ 排放量及其途径的影响[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(7): 3483-3490.
- [17] 张苗苗, 沈菊培, 贺纪正, 等. 硝化抑制剂的微生物抑制机理及其影响[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(11): 2077-2083.
- [18] 张曼. 氮肥用量与硝化抑制剂对菜地 $N_2O$ 排放的影响研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2015.
- [19] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第4版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [20] 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.

- [21] GUPTA P, ANN T W, LEE S M. Use of biochar to enhance constructed wetland performance in wastewater reclamation[J]. *Environmental Engineering Research*, 2016, 21(1): 36-44.
- [22] BRASSARD P, GODBOUT S, RAGHAVAN V. Soil biochar amendment as a climate change mitigation tool: Key parameters and mechanisms involved[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 181: 484-497.
- [23] KIZITO S, LV T, WU S B, et al. Treatment of anaerobic digested effluent in biochar-packed vertical-flow constructed wetland columns: role of media and tidal operation[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 592: 197-205.
- [24] FAN J L, ZHANG B, ZHANG J, et al. Intermittent aeration strategy to enhance organics and nitrogen removal in subsurface flow constructed wetlands[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 141: 117-122.
- [25] ZHOU X, LIANG C L, JIA L X, et al. An innovative biochar-amended substrate vertical flow constructed wetland for low C/N wastewater treatment: Impact of influent strengths[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 844-850.
- [26] 陈炜. 序批式人工湿地污水处理氧化亚氮减排实验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
- [27] MAMPAEY K E, DE KREUK M K, VAN DONGEN U, et al. Identifying N<sub>2</sub>O formation and emissions from a full-scale partial nitrification reactor[J]. *Water Research*, 2016, 88: 575-585.
- [28] KAMPSCHREUR M J, TEMMINK H, KLEEREBEZEM R, et al. Nitrous oxide emission during wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2009, 43(17): 4093-4103.
- [29] LIU X, MAO P N, LI L H, et al. Impact of biochar application on yield-scaled greenhouse gas intensity: a meta-analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 656: 969-976.
- [30] FENG Z J, ZHU L Z. Impact of biochar on soil N<sub>2</sub>O emissions under different biochar-carbon/fertilizer-nitrogen ratios at a constant moisture condition on a silt loam soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 584-585: 776-782.
- [31] 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.
- [32] 吕婉琳. 生物炭对潜流人工湿地N<sub>2</sub>O排放的影响机理研究[D]. 重庆: 西南大学, 2018.
- [33] 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*, 2020, 271: 116328.
- (责任编辑: 靳炜)

## Influences of biochar on the main production and discharge pathways of N<sub>2</sub>O in aerated constructed wetlands

HE Jinke<sup>1,2</sup>, XIANG Hongyu<sup>1,2</sup>, LYU Bohan<sup>1,2</sup>, DENG Chaoren<sup>1,2</sup>, CHEN Yucheng<sup>1,2,3</sup>, HUANG Lei<sup>1,2,3,\*</sup>

1. Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region (Ministry of Education), Southwest University, Chongqing 400716, China; 2. College of Resources & Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 3. Chongqing Engineering Research Center of Rural Cleaning, Chongqing 400716, China

\*Corresponding author, E-mail: leihuang@swu.edu.cn

**Abstract** Biochar is used to improve the internal environment of constructed wetlands, achieving nitrogen removal enhancement and nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) emission reduction, due to the microporous structure and huge specific surface area. However, the way of N<sub>2</sub>O emission reduction by biochar is not clear yet. In this experiment, the aeration subsurface flow constructed wetland with biochar (BW) was built in the greenhouse, using the one without biochar (CK) as control. The chemical inhibitor method was used to quantify the N<sub>2</sub>O emission pathway and explore the reduction effects of biochar on N<sub>2</sub>O. The results revealed that biochar addition could significantly improve the nitrogen removal efficiency ( $p < 0.05$ ). The average release of N<sub>2</sub>O in CK and BW were 17.62 mg·(m<sup>2</sup>·d)<sup>-1</sup> and 10.45 mg·(m<sup>2</sup>·d)<sup>-1</sup>, respectively, and 30% biochar addition would reduce N<sub>2</sub>O emissions by 40.69%. Chemical inhibitor tests showed that the contribution of nitrification and denitrification to N<sub>2</sub>O release were 43.48% and 34.81%, and the addition of biochar could reduce the N<sub>2</sub>O emission by 43.20% and 71.93%, respectively, in these two major nitrogen removal processes.

**Keywords** constructed wetland; biochar; nitrogen removal; nitrous oxide; chemical inhibition