

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第11期

Vol.39 No.11

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2010~2015年我国水泥工业 NO _x 排放清单及排放特征	蒋春来, 宋晓晖, 钟悦之, 孙亚梅, 雷宇 (4841)
兰州市煅烧污染物排放清单及其对 PM _{2.5} 浓度贡献	郭文凯, 刘晓, 朱玉凡, 陈强, 杜永刚 (4849)
北京地区气溶胶水溶性组分粒径分布特征	杜翔, 赵普生, 苏捷, 董群 (4858)
郑州市夏、秋季大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征	赵庆炎, 姜楠, 燕启社, 王申博, 韩世杰, 杨留明, 张瑞芹 (4866)
菏泽市冬季 PM _{2.5} 中二元羧酸类 SOA 的昼夜变化特征	孟静静, 刘晓迪, 侯战方, 李静, 魏本杰, 邢继钊 (4876)
我国典型钢铁行业主要工艺环节排放颗粒物源成分谱特征	温杰, 杨佳美, 李蒲, 郁佳, 吴建会, 田瑛泽, 张进生, 史国良, 冯银厂 (4885)
嘉兴市 2015 年人为源 VOCs 排放清单	郝欢, 万梅, 戎宇, 兰亚琼, 熊传芳, 晁娜 (4892)
上海某石化园区周边区域 VOCs 污染特征及健康风险	盛涛, 陈筱佳, 高松, 刘启贞, 李学峰, 伏晴艳 (4901)
SBR 工艺城市污水处理厂微生物气溶胶逸散特征	杨凯雄, 侯红勋, 王颖哲, 史昊然, 许光素, 韩云平, 刘俊新, 李琳 (4909)
太湖有色可溶性有机物组成结构对不同水文情景的响应	石玉, 周永强, 张运林, 姚晓龙, 黄昌春 (4915)
巢湖 2016 年蓝藻水华时空分布及环境驱动力分析	胡旻琪, 张玉超, 马荣华, 张壹萱 (4925)
蓝藻水华形成过程对氮磷转化功能细菌群的影响	彭宇科, 路俊玲, 陈慧萍, 肖琳 (4938)
三峡水库低水位运行时干流回水对支流水环境的影响	陈紫娟, 宋献方, 张应华, 魏潇, 唐瑜, 秦文婧 (4946)
纳米银对胶州湾西北部海区及河口区沉积物反硝化能力和功能基因丰度的影响	白洁, 田延昭, 孙鹏飞, 白晓岩, 李岩然, 赵阳国 (4956)
澜沧江流域水体悬浮颗粒物 δ ¹⁵ N 空间差异及成因分析	唐咏春, 徐飘, 杨正健, 张思思, 刘德富, 纪道斌 (4964)
潮白河冲洪积扇典型包气带剖面反硝化强度垂向空间分布规律	耿宏志, 邹环, 李鸣晓, 张莹, 从辉, 席北斗 (4972)
蛤蟆通河流域地下水化学特征及控制因素	张涛, 何锦, 李敬杰, 曹月婷, 龚磊, 刘金巍, 边超, 蔡月梅 (4981)
典型岩溶地区岩溶泉溶解性碳浓度变化及其通量估算	熊佰炼, 张进忠, 彭韬, 郝卓, 高扬 (4991)
农村多水塘系统景观结构对非点源污染中氮截留效应的影响	李玉凤, 刘红玉, 刘军志, 娄彩荣, 王娟 (4999)
城市典型不透水下垫面径流中邻苯二甲酸酯的污染特征	刘雨童, 李田, 彭航宇 (5007)
不同降雨条件下植被对绿色屋顶径流调控效益影响	葛德, 张守红 (5015)
四氧化三铁改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附作用	王丹赫, 张宏华, 林建伟, 詹艳慧, 何思琪, 梁舒静, 汲雨, 奚秀清 (5024)
厌氧条件下可溶性有机质对汞的还原与氧化作用	卞永荣, 顾宝华, 朱波, 程虎, 谷成刚, 杨兴伦, 宋洋, 王芳, 叶茂, 蒋新 (5036)
光助-二茂铁/H ₂ O ₂ 非均相体系降解磺胺二甲基嘧啶	张彪军, 赵姚云川, 房岐, 石凤丽, 张月起, 赵群, 田森林, 李英杰 (5043)
基于同位素技术的短程硝化过程 N ₂ O 产生途径	杨玉兵, 杨庆, 李洋, 周薛扬, 李健敏, 刘秀红 (5051)
基质比对厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮除碳的影响	安芳娇, 黄剑明, 黄利, 乔瑞, 王瑾, 陈永志 (5058)
厌氧/好氧 SPNDPR 系统实现低 C/N 城市污水同步脱氮除磷的优化运行	于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 甄建园, 杜世明, 张帆 (5065)
污水处理厂 SNAD 工艺小试	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰 (5074)
盐度对中试厌氧氨氧化脱氮特性的影响及其恢复动力学	唐佳佳, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 张军, 赵红, 韩长民 (5081)
中试 ANAMMOX-ASBR 处理火电厂脱硫脱硝尾液的抑制及恢复特性	张军, 于德爽, 王晓霞, 唐佳佳, 赵红, 韩长民, 应凌俏 (5090)
碳氮比对颗粒污泥 CANON 反应器脱氮性能和 N ₂ O 释放的冲击影响	付昆明, 姜娜, 苏雪莹, 廖敏辉, 仇付国, 曹秀芹 (5101)
污泥性质对微波预处理-厌氧消化的影响及古菌群落结构分析	房平, 唐安平, 付兴民, 李伟, 文洋, 佟娟, 魏源送 (5108)
重庆市农地重金属基线值的厘定及其积累特征分析	伍福琳, 陈丽, 易廷辉, 杨志敏, 陈玉成 (5116)
韩江流域土壤中有有机氯农药的特征分布	刘佳, 丁洋, 祁士华, 瞿程凯 (5127)
有机磷酸酯在重庆不同城市功能区土壤的分布特征及来源	杨志豪, 何明靖, 杨婷, 卢俊峰, 魏世强 (5135)
纳米零价铁和过氧化钙联合降解土壤淋洗废液的 α-HCH	姚静波, 周杰, 王明新, 苟志祥, 薛金娟 (5142)
株洲清水塘工业区周边土壤微生物群落特征	申丽, 李振桦, 曾伟民, 余润兰, 吴学玲, 李交昆, 王烁琨 (5151)
生物炭对施粪肥土壤中根际真菌群落多样性及相互作用的影响	王丹丹, 杨泽平, 赵远, 梁玉婷 (5163)
生物炭负载氮还田对水稻生长、根系形态及氮素利用的影响	俞映惊, 王悦满, 侯朋福, 杨林章, Alfred Oduor Odindo, 薛利红 (5170)
颗粒有机质对水稻镉吸收及转运的影响	郭毅轩, 赵秀兰 (5180)
施肥对向日葵吸收积累 Cd 的影响	曹柳, 杨俊兴, 郭劲君, 郭俊梅, 郑国砥, 卢一富 (5189)
不同水稻品种对重金属的积累特性	林小兵, 周利军, 王惠明, 刘晖, 武琳, 俞莹, 胡敏, 何波, 周青辉, 黄欠如 (5198)
芦竹和木本植物间种修复重金属污染土壤	曾鹏, 郭朝晖, 肖细元, 彭驰, 黄博 (5207)
三峡库区典型河流水-气界面 CO ₂ 通量日变化观测及其影响因素分析	罗佳宸, 李思悦 (5217)
富营养化湖区 CH ₄ 排放特征及其影响因素	商东耀, 肖启涛, 胡正华, 谢燕红, 黄文晶, 张弥 (5227)
短期放牧对半干旱草地生态系统 CO ₂ 和 N ₂ O 排放的影响	申颜, 孙建平, 罗玉坤, 刁华杰, 闫卫东, 王常慧, 董宽虎 (5237)
覆膜方式和灌溉对夏玉米产量及农田碳排放强度的影响	罗晓琦, 张阿凤, 陈海心, 冯浩 (5246)
臭氧浓度升高对植物源挥发性有机化合物 (BVOCs) 影响的研究进展	冯兆忠, 袁相洋 (5257)
地下水“三氮”污染来源及其识别方法研究进展	杜新强, 方敏, 冶雪艳 (5266)
污水生物处理中抗生素的去除机制及影响因素	张翔宇, 李茹莹, 季民 (5276)
《环境科学》征订启事 (4848) 《环境科学》征稿简则 (4990) 信息 (5188, 5216, 5236)	

基于同位素技术的短程硝化过程 N_2O 产生途径

杨玉兵, 杨庆*, 李洋, 周薛扬, 李健敏, 刘秀红

(北京工业大学环境与能源工程学院, 城镇污水深度处理与资源化利用技术国家工程实验室, 北京 100124)

摘要: 在常温条件下, 采用批次试验结合同位素分析技术, 研究不同溶解氧(DO)浓度下短程硝化过程 N_2O 的释放量及产生途径。结果表明, 不同溶解氧条件下, N_2O 的释放量与 NO_2^- -N浓度显著相关, 当 NO_2^- -N浓度大于 $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 短程硝化过程开始出现 N_2O 的释放, 且随着 NO_2^- -N浓度的增加而增加。当溶解氧浓度分别为 0.5 、 1.5 和 $2.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, N_2O 的释放量占进水总氮的比例分别为 4.35% 、 3.27% 和 2.63% , 随着溶解氧的升高, N_2O 的释放量占进水总氮的比例降低。短程硝化过程控制溶解氧在 $2.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 既可以提高比氨氧化速率, 又可以减少 N_2O 的产生。同位素测定结果表明, 当溶解氧为 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 只有AOB反硝化过程生成 N_2O 。但当溶解氧升至 $1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 有 4.52% 的 N_2O 通过 NH_2OH 氧化过程生成, AOB反硝化过程生成的 N_2O 占 95.48% 。继续升高溶解氧到 $2.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NH_2OH 氧化过程生成的 N_2O 比例增加至 9.11% , AOB反硝化过程生成的 N_2O 占 90.89% , 溶解氧浓度的改变会影响短程硝化过程 N_2O 的产生途径, 避免过高的 NO_2^- -N积累, 可以减少 N_2O 的产生。

关键词: 溶解氧; 短程硝化; 氨氧化菌; N_2O ; 同位素

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)11-5051-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201804164

N_2O Production Pathways in Partial Nitrification Based on Isotope Technology

YANG Yu-bing, YANG Qing*, LI Yang, ZHOU Xue-yang, LI Jian-min, LIU Xiu-hong

(National Engineering Laboratory for Advanced Municipal Wastewater Treatment and Reuse Technology, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Batch experiments were conducted under normal temperature conditions to study the generation of N_2O in the partial nitrification process under different dissolved oxygen concentrations and their production pathways. When dissolved oxygen was 0.5 , 1.5 , and $2.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the proportion of N_2O released into the total nitrogen input was 4.35% , 3.27% , and 2.63% , respectively. With increase dissolved oxygen, the proportion of N_2O released to total influent nitrogen was reduced. Isotope measurements showed that when dissolved oxygen was $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, only denitrification by ammonia-oxidizing bacteria (AOB) produced N_2O . However, when dissolved oxygen increased to $1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the activity of nitrifying bacteria increased, and 4.52% of N_2O was generated through a hydroxylamine oxidation process, whereas the N_2O generated by AOB denitrification accounted for 95.48% . When dissolved oxygen continuously increased to $2.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the proportion of N_2O produced by hydroxylamine oxidation increased to 9.11% , and the N_2O generated by AOB denitrification accounted for 90.89% . The change in dissolved oxygen concentration affects the N_2O production pathway in the short-cut nitrification process, and avoiding excessive NO_2^- -N accumulation can reduce the production of N_2O .

Key words: dissolved oxygen; partial nitrification; ammonia-oxidizing bacteria; N_2O ; isotope

N_2O 是一种重要的温室气体, 其增温潜势是 CO_2 的 $100\sim 310$ 倍^[1], 对全球温室效应的贡献约占 $5\%\sim 6\%$, 废水生物处理过程是 N_2O 的主要产生源之一^[2,3]。导致 N_2O 产生的因素有: 溶解氧浓度、亚硝酸盐浓度、C/N比, 温度和有毒物质等^[4,5]。短程硝化与传统脱氮工艺相比, 可以减少 25% 的曝气量, 40% 的外加碳源^[6]。因此, 其成功应用于市政污水和工业废水等的处理^[7,8]。虽然短程硝化工艺有工程应用的潜力, 但是亚硝积累是促进 N_2O 排放的主要因素^[9], 因为高的亚硝酸盐浓度抑制了 N_2O 还原酶的活性^[10,11]。因此, 为了控制和减少短程硝化过程 N_2O 的释放量, 影响 N_2O 释放的关键因素需严格调控。在污水生物脱氮过程中, 主要通过

3种途径产生 N_2O , 分别为: ①羟胺(NH_2OH)氧化过程, 在硝化过程中, 硝化细菌将 NH_2OH 氧化为 NO_2^- 产生副产物 N_2O , 该过程是在 NH_2OH 氧化还原酶(HAO)的作用下, NH_2OH 氧化为 N_2O 。或者亚硝酸盐或氨氧化中间产物羟胺的化学分解作用产生^[12,13]; ②硝化细菌(AOB)反硝化过程, 当硝化过程溶解氧不足或 NO_2^- 浓度过高时, NH_4^+ -N氧化为 NO_2^- 之后自养硝化细菌会将 NO_2^- 还原为 N_2O , 该

收稿日期: 2018-04-20; 修订日期: 2018-04-27

基金项目: 北京市自然科学基金项目(8182012)

作者简介: 杨玉兵(1992~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为城镇污水深度处理与资源化利用, E-mail: 18810358155@163.com

* 通信作者, E-mail: yangqing@bjut.edu.cn

过程称为硝化细菌反硝化^[5,14]；③异养反硝化过程(HET)，当反硝化过程缺少 N_2O 还原酶或脱氮酶不平衡时会导致异养反硝化菌生成 N_2O 。此外，亚硝酸盐积累或者可生物利用的有机碳源不足导致 N_2O 产生^[15]。

目前，研究较多的是不同运行条件对短程硝化过程中 N_2O 释放量的影响，虽然 N_2O 可能通过以上途径产生，但是对于不同条件下短程硝化过程 N_2O 的产生途径及各个途径所占的比例研究较少，本研究采用稳定同位素的方法对 N_2O 产生途径进行分析，通过批次试验的方式，分析不同溶解氧条件下短程硝化过程 N_2O 释放量及产生途径，从其产生来源提出 N_2O 减量化的控制措施。

1 材料与方法

1.1 试验装置

本试验装置如图1所示，反应器内装有从稳定运行短程SBR反应器内取出的活性污泥，外加试验所需的模拟废水，顶部用橡胶塞密封，并开有5个直径不同的小孔，分别为DO和pH探头孔及曝气、取水样、集气孔。反应器总体积1 L，有效容积0.7 L。反应器置于恒温磁力搅拌器上，维持池体内温度为25℃，并用磁力转子搅拌，使池体内处于混匀状态。

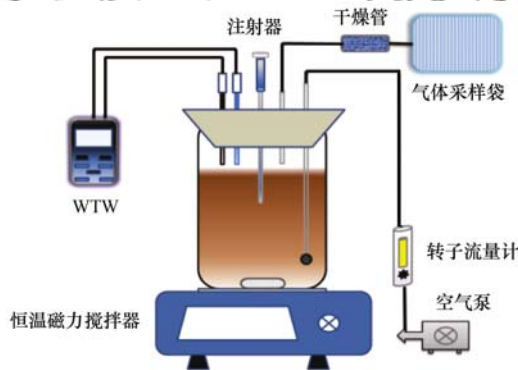


图1 短程硝化过程批次试验装置示意

Fig. 1 Batch test device of the partial nitrification process

1.2 试验污泥与水质

批次试验所用污泥取自稳定运行短程SBR内活性污泥，本批次试验用水为人工配水，即向蒸馏水中添加所需物质，根据试验目的不同，配置相应的微量元素溶液和营养液。配水主要成分($mg \cdot L^{-1}$)为： KH_2PO_4 27， $CaCl_2$ 136， $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 20， $NaHCO_3$ 150， $(NH_4)_2SO_4$ （按需配制）。微量元素I、II浓度为： $1.0 mL \cdot L^{-1}$ 。微量元素I组成

($g \cdot L^{-1}$)为： $EDTA$ 5， $FeSO_4$ 5；微量元素II组成($g \cdot L^{-1}$)为： $EDTA$ 15， $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0.25， $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.43， H_3BO_4 0.014， $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 0.99， $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 0.22， $CoCl_2$ 0.24。

1.3 批次试验运行方法

批次试验所用污泥浓度为 $1.82 \sim 1.93 g \cdot L^{-1}$ 控制温度为 $(25 \pm 1)^\circ C$ ，进水 NH_4^+-N 浓度为 $25 mg \cdot L^{-1}$ ，将反应器先后控制在DO浓度为 (2.5 ± 0.5) 、 (1.5 ± 0.2) 和 $(0.5 \pm 0.1) mg \cdot L^{-1}$ 条件下运行，首先加入所需基质，然后加入碳酸氢钠调节pH为7.5，盖上胶塞，插入DO、pH探头，打开加热，从曝气口曝气，然后将取样口用止水夹卡住，集气口接集气袋。采用在线监测实时控制反应过程中DO浓度，每个DO浓度做两组平行。反应0、15、30、60 min，之后每隔60 min取样到曝气结束，分别取10 mL水样离心，过滤后测定 NH_4^+-N 、 $NO_2^- -N$ 、 $NO_3^- -N$ 及COD。分别取6 mL水样用 $0.45 \mu m$ 滤膜过滤，其后4.5 mL水样用于测定溶解态 N_2O 。

1.4 分析指标与测定方法

1.4.1 水质测定方法

COD采用快速消解分光光度法测定； $NO_2^- -N$ 采用N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定^[16]， $NO_3^- -N$ 采用麝香草酚分光光度法测定^[16]， NH_4^+-N 采用纳氏试剂分光光度法测定^[16]；MLSS采用滤纸重量法测定；Multi340i型便携式多功能pH值和DO测定仪在线测定反应过程中的pH值和DO浓度。

1.4.2 N_2O 释放量及产生途径分析方法

(1) 气态 N_2O 测定

反应装置密闭，所产气体经干燥管干燥后收集于气体采样袋中。采用Agilent 7890气相色谱仪测定 N_2O ，所用色谱柱为HP-Plot/分子筛($30 m \times 0.53 mm$ 内径 $\times 25 \mu m$ 膜)，色谱条件为：进样口 $110^\circ C$ ，炉温 $180^\circ C$ ；ECD检测器 $300^\circ C$ ，所有气体样品均经多次测定，直至重现性较好为止。

(2) 溶解态 N_2O 测定

溶解态 N_2O 采用上部空间法测定^[17]。在密闭条件下，取测定水样。为抑制残余微量微生物的活性，向12 mL顶空瓶中加入0.5 mL浓度为 $1000 mg \cdot L^{-1}$ 的 $HgCl_2$ 溶液，然后加入4.5 mL经 $0.45 \mu m$ 滤膜过滤后的水样。将制好的样品放入恒温磁力搅拌器中振荡1 h，测定上部气体中的 N_2O 浓度，根据测得的 N_2O 浓度及亨利定律计算出溶解态 N_2O

浓度。

1.4.3 同位素测定方法

采用稳定同位素的方法对 N_2O 产生途径进行分析。与其它技术相比, 稳定同位素技术的优点在于使得生态和环境科学问题的研究能够量化并且是在没有干扰(如没有放射性同位素的环境危害)的情况下进行。本试验采用 Isoprime100 稳定同位素质谱分析系统对所集气体进行同位素分析, 分析过程示意如图 2 所示。具体步骤如下: 抽空 20 mL 顶空瓶, 立即注入待测气体, 通过自动进样器用约 25 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 He 气流将待测样品吹进含烧碱石棉的化学阱, 99.99% 的 CO_2 被吸收。 N_2O 和其他空气组分被捕集在 -196°C 的冷阱 T2 中。吹扫 300 s 后, T2 自动移出液氮罐, 并通过六通阀的转换, 将被分析组分转移至 -196°C 的 T3 冷阱内, 转换阀的另一头与色谱柱相连接。待 T3 移出液氮容器即开始进行 GC 分析, 之后进行质谱分析, 用 99.99% 的 N_2O 气体做参考气, 测定结果用反硝化法得到的 N_2O 标准气体校正, 即用 USGS32、USGS34 和 IAEA-N1 产生的标准气体校准样品 N_2O 氮的 bulk 值和 α 值, 用 USGS34, USGS35 和 IAEA-N1 产生的标准气体校准气体 N_2O 氧的同位素值。最终根据所得数据计算出 $^{15}\text{N}^{\text{bulk}}$ 、 $^{15}\text{N}^{\alpha}$ 及 SP 值。

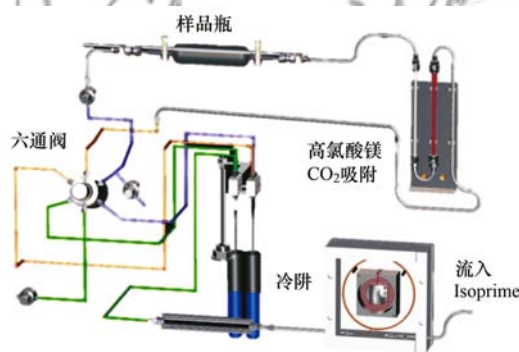


图 2 Isoprime100 稳定同位素质谱 N_2O 分析示意

Fig. 2 Diagram of N_2O Isoprime100 stable isotope mass spectrometry analysis

1.4.4 N_2O 产生量及产生途径计算公式

N_2O 释放量和溶解态 N_2O 浓度根据 Noda 提供的方法计算^[18], 见式(1)。

$$c_{\text{produced}} = c_{\text{off}} + c_{\text{dis}} \quad (1)$$

式中, c_{produced} 为 N_2O 产生量($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); c_{off} 为试验过程释放到大气中的 N_2O 浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); c_{dis} 为溶解于水中的 N_2O 浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

N_2O 的产生途径计算公式^[19]见式(2)和(3):

$$\text{SP} = \delta^{15}\text{N}^{\alpha} - \delta^{15}\text{N}^{\beta} \quad (2)$$

式中, $\delta^{15}\text{N}^{\alpha}$ 为 ^{15}N 在中心位(N^{α})的丰度(‰), 即 $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$; $\delta^{15}\text{N}^{\beta}$ 为 ^{15}N 在边位(N^{β})的丰度(‰), 即 $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ 。

$$F_{\text{ND}} = (1 - F_{\text{NN}}) = (\text{SP}_{\text{tot}} - \text{SP}_{\text{NN}}) / (\text{SP}_{\text{ND}} - \text{SP}_{\text{NN}}) \quad (3)$$

式中, F_{ND} 为 NH_2OH 氧化过程产生 N_2O 所占比例(%); F_{NN} 为AOB反硝化过程产生 N_2O 所占比例(%); SP_{NN} 为 NH_2OH 氧化过程的SP值(‰); SP_{ND} 为AOB反硝化过程的SP值(‰)。

2 结果与讨论

2.1 不同溶解氧条件下短程硝化过程 N_2O 释放量

生物脱氮过程中所产生的 N_2O 在系统内的转移与传递主要涉及两个过程: N_2O 的溶解和 N_2O 的释放。 N_2O 的溶解过程指微生物生成的气态 N_2O 溶解于混合液中, 为气相到液相的传递; N_2O 的释放过程是指由于曝气吹脱或过饱和等原因溶解态 N_2O 从混合液中释放到大气中, 为液相到气相间的传递。

在不同溶解氧条件下, 对短程硝化过程中溶解态 N_2O 和气态 N_2O 进行监测, 当溶解氧浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 测定结果如图 3 所示。反应经过 240 min, NH_4^+-N 浓度由 $23.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $2.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 63.5% 的 NH_4^+-N 转化为 NO_2^--N , 亚硝积累率(NAR)为 90.43%, 比氨氧化速率(SAOR, 以 N/SS 计, 下同)为 $1.86 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 。从图 3 中可以看出, 随着反应进行, 前 30 min, 溶解态 N_2O 和气态 N_2O 基本没有检测到, 仅有 $0.875 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NO_3^--N 产生, 此过程产生这种现象可能是由于曝气的开始阶段, 微生物进行异养呼吸, 使 COD 和少量 NH_4^+-N 消耗合成自身物质。当反应到 30 min 之后, 溶解态 N_2O 的浓度逐渐增加, 到 120 min 达到最大值, 随后趋于平缓并开始下降。前 60 min, 气态 N_2O 的浓度增加较少, 到 120 min, NO_2^--N 浓度大于 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 气态 N_2O 的体积分数快速升高, 反应进行到 240 min, 达到 320.5×10^{-6} , 利用 SPSS 软件对 NO_2^--N 浓度和 N_2O 浓度与进行 Pearson 相关系数分析, 得出在 0.01 水平(双侧)上显著相关, 相关性系数 $R^2 = 0.947$, 显著性 $P = 0.004$ ($P < 0.05$), 表明 NO_2^--N 浓度对 N_2O 的释放有很大关系。有研究表明^[20], 短程硝化过程 N_2O 释放量的急剧上升与体系中 NO_2^--N 的积累存在显著的相关性, NO_2^--N 具有生物毒性, NO_2^--N 的积累导致氧化亚氮还原酶的活性降低, 从

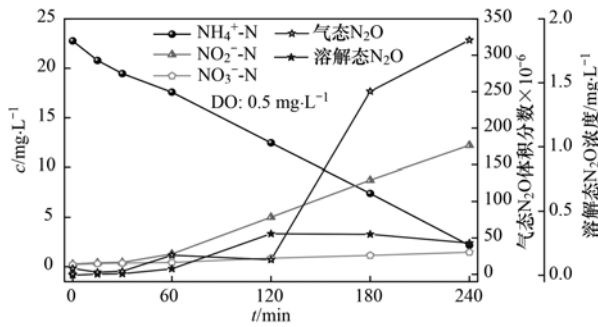
图3 单周期内 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 及 N_2O 变化情况

Fig. 3 Changes in $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, and N_2O over a single cycle

而引起 N_2O 的释放。

当溶解氧浓度为 $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 测定结果如图4所示. 反应经过 120 min, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度由 $22.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $3.46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 76.4% 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$, 亚硝积累率为 93.43%, 比氨氧化速率为 $3.35 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$. 从中可以看出, 随着反应进行, 前 30 min, 仅有极少的溶解态 N_2O 和气态 N_2O 产生, 当反应到 30 min 之后, 溶解态 N_2O 浓度逐渐增加, 到 120 min 达到最大值为 $0.24 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 前 30 min, 气态 N_2O 浓度增加较少, 随后当 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度大于 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 气态 N_2O 的体积分数快速升高, 到 240 min, 达到 272.6×10^{-6} . Zeng 等^[21]的研究指出, 当 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 质量浓度大于 $1 \sim 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 即可导致 N_2O 产生. 利用 SPSS 软件对 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度和 N_2O 浓度进行 Pearson 相关系数分析, 得出在 0.01 水平(双侧)上显著相关, 相关性系数 $R^2 = 0.986$, 显著性 $P = 0.002 (P < 0.05)$, 表明与溶解氧为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时一样, 短程硝化过程 N_2O 释放量的急剧上升与体系中 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的积累存在显著的相关性, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的积累可能是导致 N_2O 释放显著上升的主要原因。

当溶解氧浓度为 $2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 测定结果如图5所示. 反应经过 120 min, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度由 $24.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $3.38 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 80.3% 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$, 亚硝积累率为 95.43%, 比氨氧化速率为 $3.75 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, SAOR 约为低溶解氧 ($0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 条件下的 2.02 倍, 可见较高的溶解氧具有更高的 SAOR, 短程硝化反应时间随着溶解氧的增加明显缩短. 从图5中可以看出, 随着反应进行, 前 30 min, 基本没有溶解态 N_2O 和气态 N_2O 的产生, 当反应到 30 min 后, 溶解态 N_2O 浓度逐渐增加, 到 120 min 达到最大值为 $0.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 前 30 min, 气

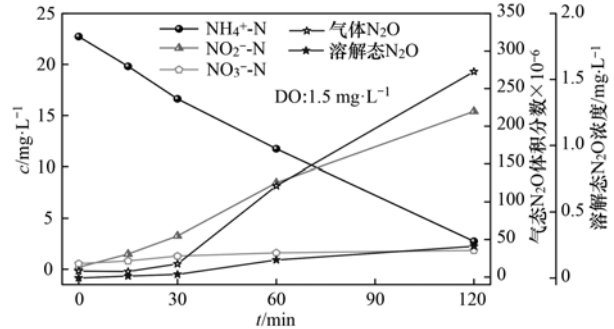
图4 单周期内 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 及 N_2O 变化情况

Fig. 4 Changes in $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, and N_2O over a single cycle

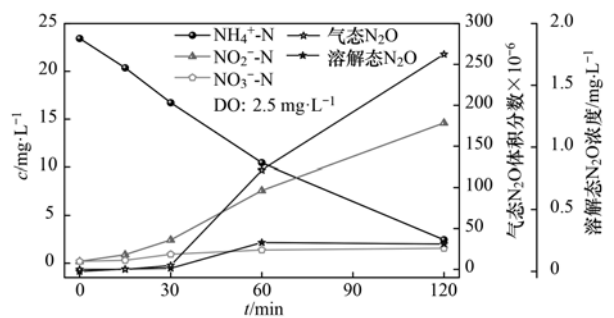
图5 单周期内 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 及 N_2O 变化情况

Fig. 5 Changes in $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, and N_2O over a single cycle

态 N_2O 浓度较少, 当 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度大于 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 气态 N_2O 的体积分数快速升高, 到 240 min, 达到 261.3×10^{-6} . 可见, 不同 DO 浓度条件下, N_2O 的产生量不同, 但总体变化趋势相同. 利用 SPSS 软件对 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度和 N_2O 浓度与进行 Pearson 相关系数分析, 得出在 0.01 水平(双侧)上显著相关, 相关性系数 $R^2 = 0.974$, 显著性 $P = 0.003 (P < 0.05)$, 表明与低溶解氧条件一致, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度与 N_2O 的释放显著相关。

可见, 不同的溶解氧条件下, 均有一定浓度的 N_2O 产生, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度又是 N_2O 产生的主要影响因素. 而短程硝化过程不可避免地导致亚硝酸盐积累, 短程硝化工艺有着广泛的应用前景, 现在已经在一些污水处理厂得到广泛应用并取得了良好的效果. 通过短程硝化结合厌氧氨氧化工艺实现一体化, 可以控制亚硝酸盐浓度在较低的水平, 此外, 对于两段式短程硝化-厌氧氨氧化工艺, 可以通过控制半短程硝化, 即一半的氨氮氧化为亚硝酸盐, 进入厌氧氨氧化反应器内, 可以减少亚硝酸盐浓度, 从而减少 N_2O 的产生. 因此, 通过设计合理的工艺来控制反应器中的亚硝酸盐浓度, 对控制 N_2O

的总产量有着重要的作用。

不同溶解氧条件,短程硝化过程N₂O释放量如图6所示。溶解氧浓度分别为0.5、1.5、2.5 mg·L⁻¹时,处理1 g NH₄⁺-N释放的N₂O量分别为51.7、34.64和28.10 mg。随着溶解氧的升高,去除单位质量浓度NH₄⁺-N后N₂O的释放量有逐渐降低的趋势,可见,DO浓度对N₂O的产生与释放有重要的影响,DO浓度在0.5 mg·L⁻¹将导致N₂O产生量升高,而较高的DO浓度有利于降低N₂O的产生量。刘秀红等^[22]采用SBR反应器,研究不同的溶解氧浓度对生物脱氮过程中N₂O产量的影响,结果表明,当溶解氧浓度大于1.5 mg·L⁻¹后,随着溶解氧浓度的升高N₂O产量开始迅速降低。本研究溶解氧大于1.5 mg·L⁻¹时,N₂O的释放量也开始降低,与其研究结果相同。巩有奎等^[23]对短程反硝化过程中N₂O的产生机制进行了分析,结果表明高浓度的溶解氧对N₂O还原酶具有较强的毒性,会抑制N₂O的进一步还原。

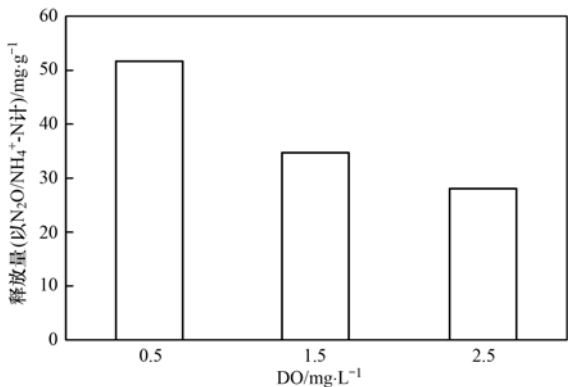


图6 去除单位质量浓度NH₄⁺-N后N₂O的释放量

Fig. 6 Release of N₂O after removal of unit mass concentration NH₄⁺-N

分析图7给出的数据可知,当溶解氧为0.5、1.5、2.5 mg·L⁻¹时,N₂O的释放量占进水总氮的比例分别为4.35%、3.27%、2.63%,由数据可知,当溶解氧为0.5 mg·L⁻¹时,N₂O的释放量占进水总氮的比例最大,而当溶解氧为2.5 mg·L⁻¹时,N₂O的释放量占进水总氮的比例最小。随着溶解氧浓度的升高,N₂O的释放量占进水总氮的比例逐渐减少。Law等^[24]在小试短程硝化SBR反应器内处理合成废水,控制溶解氧浓度为2.5~3 mg·L⁻¹,得出N₂O的释放量占进水总氮的比例为1%。Kampschreur等^[4]在中试连续流SBR反应器内处理废水,控制溶解氧浓度为1.0 mg·L⁻¹,得出N₂O的

释放量占进水总氮的比例为3.4%。Desloover等^[25]研究短程硝化过程中N₂O的产生机制,控制溶解氧浓度为0.2~0.4 mg·L⁻¹,得出N₂O的释放量占进水总氮比例为5.1%~6.6%,其中45%~47%的NH₄⁺-N氧化为NO₂⁻-N,13%~15%的NH₄⁺-N氧化为NO₃⁻-N。可见,随着溶解氧的升高,N₂O的释放量占进水总氮的比例逐渐减少,此外,由于工艺类型和运行条件不同,不同研究者得出N₂O的释放量占进水总氮比例也不同。溶解氧浓度不同而产生N₂O释放量差异的原因可能是由于高溶解氧条件下,AOB利用亚硝酸盐进行好氧反硝化作用减弱,而溶解氧浓度较低时通常会促进AOB反硝化反应而积累N₂O^[25]。基于以上试验结果,从提高污水脱氮效率,降低N₂O产生量来考虑,短程硝化过程控制溶解氧在2.5 mg·L⁻¹既可以提高比氨氧化速率,又可以减少N₂O的产生。

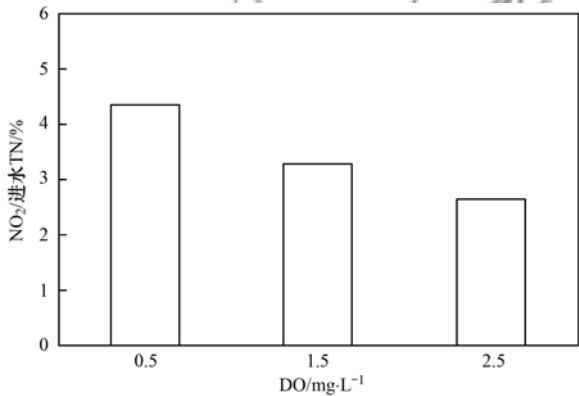


图7 N₂O的释放量占进水总氮的百分比

Fig. 7 Percentage of N₂O released to total influent nitrogen

2.2 不同溶解氧条件下N₂O产生途径

现有的大量研究表明,污水生物脱氮过程中微生物的硝化及反硝化代谢过程是污水处理中N₂O的主要产生途径,如表1所示。

表1 污水生物脱氮过程已知的N₂O产生与消耗途径^[26]

Table 1 Known N₂O production and consumption pathways that may be occurring during nitrogen removal in wastewater

途径	菌种 ¹⁾	反应
NH ₂ OH氧化	AOB	NH ₂ OH → NO → N ₂ O
硝化细菌反硝化	AOB	NO ₂ ⁻ → NO → N ₂ O
NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻ 反硝化	HET	NO ₃ ⁻ → NO ₂ ⁻ → N ₂ O
N ₂ O还原	HET	N ₂ O → N ₂
非生物过程	—	多种反应

1) AOB表示NH₄⁺氧化细菌;HET表示异养反硝化菌

Yoshida等^[27]提出可以通过分析N₂O分子内¹⁵N含量,推测生物脱氮过程N₂O产生途径。通过对稳定同位素比质谱仪将线性结构的N₂O气体分子离子

化后产生的 N_2O^+ 和 NO^+ 离子片段进行定量分析, 计算 ^{15}N 在 α 位和 β 位的丰度, 最终通过SP值判断 N_2O 产生途径. 由于 N_2O 的SP值与基质的同位素组成无关, 因此SP值可以作为判断 N_2O 产生途径的有力依据.

当溶解氧为0.5、1.5、2.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 分别对短程硝化批次试验中收集的气体进行稳定同位素测定, 得到 N_2O 气体的SP值, 从而判断反应过程 N_2O 产生途径, 结果如表2所示

表2 不同溶解氧条件下短程硝化同位素测定结果

Table 2 Results of stable isotopes determination of different DO concentrations

DO/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	SP/ ‰	$F_{\text{NN}}/\text{‰}$	$F_{\text{ND}}/\text{‰}$
0.5	-2.12	0	100
1.5	-0.62	4.52	95.48
2.5	0.78	9.11	90.89

已有研究表明^[19], 假定 NH_2OH 氧化过程生成的 N_2O 气体的SP值(SP_{NN})平均为28.5 ‰ 和硝化细菌反硝化过程生成的 N_2O 气体的SP值(SP_{ND})平均为-2 ‰ . 计算结果见表2, 从中可知, 当溶解氧为0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 只有AOB反硝化过程生成 N_2O . 由于低溶解氧可能发生异养菌反硝化作用, 而本研究短程硝化前30 min基本没有检测到 N_2O , 因此, 没有发生异养菌反硝化作用产生 N_2O . 当溶解氧升至1.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 有4.52%的 N_2O 通过 NH_2OH 氧化过程生成, AOB反硝化过程生成的 N_2O 占95.48%. 继续升高溶解氧到1.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NH_2OH 氧化过程生成的 N_2O 比例增加至9.11%, AOB反硝化过程生成的 N_2O 占90.89%. Wunderlin等^[19]利用同位素技术研究混合菌系统产生 N_2O 特征得出, 在溶解氧大于1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 NH_4^+-N 浓度大于10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NH_2OH 氧化过程产生 N_2O 的比例占 N_2O 产生总量的25%. 本研究在溶解氧为1.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和2.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 均有 NH_2OH 氧化过程产生 N_2O . 可见, 溶解氧的改变会影响短程硝化过程 N_2O 的产生途径. 随着溶解氧的升高, AOB反硝化过程产生 N_2O 占 NH_2OH 氧化过程产生 N_2O 的比例减少, 但是90%以上的 N_2O 仍然是通过AOB反硝化过程产生.

Okabe等^[28]的研究表明如果同时存在 NO_2^--N 积累则能诱导AOB利用 NO_2^--N 作为电子受体进行反硝化, 而大部分AOB反硝化过程以 N_2O 和 NO 为反应终产物, 此外, Reino等^[29]研究亚硝化颗粒污泥短程硝化得出: NO_2^--N 浓度越高AOB反硝化对

N_2O 释放的贡献越大. 本研究在不同溶解氧条件下, 均有不同程度的 NO_2^--N 积累, 这是导致AOB反硝化作用产生 N_2O 的重要原因. Yu等^[30]的研究表明, 在较高的氨氧化速率条件下, 容易导致 NH_2OH 短暂积累, 通过 NOH 的化学分解作用产生 N_2O , 本研究高DO条件下短程硝化污泥具有更高的SAOR, 因此, 随着溶解氧的升高, 会导致 NH_2OH 氧化过程产生 N_2O 的比例增大. 综上研究结果, 不同溶解氧条件下, 当 NO_2^--N 浓度大于3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 即开始产生 N_2O , 并且随着 NO_2^--N 浓度的增加, AOB反硝化过程产生 N_2O 的量增加, 因此, 避免过高的亚硝酸盐积累, 可以减少 N_2O 的产生.

3 结论

(1) 不同溶解氧条件下, N_2O 的释放均与 NO_2^--N 浓度显著相关, 当 NO_2^--N 浓度大于2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 短程硝化过程开始出现 N_2O 释放, 且 N_2O 的释放量随着 NO_2^--N 浓度的增加而增加.

(2) 当溶解氧浓度分别为0.5、1.5、2.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, N_2O 的释放量占进水总氮的比例分别为4.35%、3.27%和2.63%, DO浓度对于 N_2O 的产生与释放有重要的影响, 高DO浓度有利于降低 N_2O 的产生量, DO浓度在0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 将导致 N_2O 释放量增加. 短程硝化过程控制溶解氧在2.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 既可以提高比氨氧化速率, 又可以减少 N_2O 的产生.

(3) 溶解氧的改变会影响短程硝化过程 N_2O 的产生途径, 随着溶解氧的升高, AOB反硝化过程产生 N_2O 占 NH_2OH 氧化过程产生 N_2O 的比例减少, 但是90%以上的 N_2O 仍然是通过AOB反硝化过程产生. 因此, 避免过高的亚硝酸盐积累, 可以减少 N_2O 的产生.

参考文献:

[1] IPCC. Climate Change 2007: The Physical Science Basis (Summary for Policymakers) [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 45-47.
[2] Itokawa H, Hanaki K, Matsuo T. Nitrous oxide production in high-loading biological nitrogen removal process under low COD/N ratio condition[J]. Water Research, 2001, 35(2): 657-664.
[3] Ahn J H, Kwan T, Chandran K. Comparison of partial and full nitrification processes applied for treating high-strength nitrogen wastewaters: microbial ecology through nitrous oxide production [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(7): 2734-2740.
[4] Kampschreur M J, Van Der Star W R L, Wielders H A, et al. Dynamics of nitric oxide and nitrous oxide emission during full-scale reject water treatment[J]. Water Research, 2008, 42(3): 812-26.

- [5] Wunderlin P, Mohn J, Joss A, *et al.* Mechanisms of N_2O production in biological wastewater treatment under nitrifying and denitrifying conditions [J]. *Water Research*, 2012, **46** (4): 1027-1037.
- [6] Ge S J, Peng Y Z, Qiu S, *et al.* Complete nitrogen removal from municipal wastewater via partial nitrification by appropriately alternating anoxic/aerobic conditions in a continuous plug-flow step feed process [J]. *Water Research*, 2014, **55**: 95-105.
- [7] 马斌. 城市污水连续流短程硝化厌氧氨氧化脱氮工艺与技术 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- Ma B. Nitritation and anammox achieved in continous reactors treating sewage [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [8] 邢丽贞, 郑德瑞, 孔进, 等. 高氨氮废水短程硝化过程中 N_2O 释放试验研究 [J]. *环境科学学报*, 2016, **36** (4): 1260-1265.
- Xing L Z, Zheng D R, Kong J, *et al.* N_2O emission during short-cut nitrification of high ammonium containing wastewater [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36** (4): 1260-1265.
- [9] Colliver B B, Stephenson T. Production of nitrogen oxide and dinitrogen oxide by autotrophic nitrifiers [J]. *Biotechnology Advances*, 2000, **18** (3): 219-232.
- [10] Rodriguez-Caballero A, Pijuan M. N_2O and NO emissions from a partial nitrification sequencing batch reactor: exploring dynamics, sources and minimization mechanisms [J]. *Water Research*, 2013, **47** (9): 3131-3140.
- [11] Jia W L, Liang S, Zhang J, *et al.* Nitrous oxide emission in low-oxygen simultaneous nitrification and denitrification process: sources and mechanisms [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **136**: 444-451.
- [12] Kong Q, Liang S, Zhang J, *et al.* N_2O emission in a partial nitrification system: dynamic emission characteristics and the ammonium-oxidizing bacteria community [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **127**: 400-406.
- [13] Zeng R J, Yuan Z G, Keller J, *et al.* Enrichment of denitrifying glycogen-accumulating organisms in anaerobic/anoxic activated sludge system [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2003, **81** (4): 397-404.
- [14] Du R, Peng Y Z, Cao S B J, *et al.* Characteristic of nitrous oxide production in partial denitrification process with high nitrite accumulation [J]. *Bioresource Technology*, 2016, **203**: 341-347.
- [15] Harris E, Joss A, Emmenegger L, *et al.* Isotopic evidence for nitrous oxide production pathways in a partial nitrification-anammox reactor [J]. *Water Research*, 2015, **83**: 258-270.
- [16] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [17] Yang Q, Liu X H, Peng C Y, *et al.* N_2O production during nitrogen removal via nitrite from domestic wastewater: main sources and control method [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43** (24): 9400-9406.
- [18] Noda N, Kaneko N, Mikami M, *et al.* Effects of SRT and DO on N_2O reductase activity in an anoxic-oxic activated sludge system [J]. *Water Science & Technology*, 2003, **48** (11-12): 363-370.
- [19] Wunderlin P, Lehmann M F, Siegrist H, *et al.* Isotope signatures of N_2O in a mixed microbial population system: constraints on N_2O producing pathways in wastewater treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47** (3): 1339-1348.
- [20] 于德爽, 李津, 陆婕. 短程与全程硝化反硝化过程中 N_2O 产量比较 [J]. *中国给水排水*, 2008, **24** (7): 66-69.
- Yu D S, Li J, Lu J. Comparison of N_2O production quantity between complete and shortcut nitrification and denitrification processes [J]. *China Water & Wastewater*, 2008, **24** (7): 66-69.
- [21] Zeng W, Wang X D, Li B X, *et al.* Nitritation and denitrifying phosphorus removal via nitrite pathway from domestic wastewater in a continuous MUCT process [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **143**: 187-195.
- [22] 刘秀红, 彭轶, 马涛, 等. DO 浓度对生活污水硝化过程中 N_2O 产生量的影响 [J]. *环境科学*, 2008, **39** (3): 660-664.
- Liu X H, Peng Y, Ma T, *et al.* Effects of DO concentration on N_2O production during nitrification for treating domestic wastewater [J]. *Environmental Science*, 2008, **39** (3): 660-664.
- [23] 巩有奎, 王淑莹, 王莎莎, 等. DO 对短程反硝化过程中 N_2O 产量的影响 [J]. *中南大学学报 (自然科学版)*, 2012, **43** (1): 395-400.
- Gong Y K, Wang S Y, Wang S S, *et al.* Effect of DO on N_2O emission during nitrite denitrification process [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2012, **43** (1): 395-400.
- [24] Law Y, Ye L, Pan Y T, *et al.* Nitrous oxide emissions from wastewater treatment processes [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2012, **367** (1593): 1265-1277.
- [25] Desloover J, Vlaeminck S E, Clauwaert P, *et al.* Strategies to mitigate N_2O emissions from biological nitrogen removal systems [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2012, **23** (3): 474-482.
- [26] Law Y, Lant P, Yuan Z G. The confounding effect of nitrite on N_2O production by an enriched ammonia-oxidizing culture [J]. *Environmental Science & Technology* 2013, **47** (13): 7186-7194.
- [27] Yoshida N, Toyoda S. Constraining the atmospheric N_2O budget from intramolecular site preference in N_2O isotopomers [J]. *Nature*, 2000, **405** (6784): 330-334.
- [28] Okabe S, Oshiki M, Takahashi Y, *et al.* N_2O emission from a partial nitrification-anammox process and identification of a key biological process of N_2O emission from anammox granules [J]. *Water Research*, 2011, **45** (19): 6461-6470.
- [29] Reino C, Van Loosdrecht M C M, Carrera J, *et al.* Effect of temperature on N_2O emissions from a highly enriched nitrifying granular sludge performing partial nitritation of a low-strength wastewater [J]. *Chemosphere*, 2017, **185**: 336-343.

CONTENTS

Emissions Inventory and Characteristics of NO _x from Cement Industry	JIANG Chun-lai, SONG Xiao-hui, ZHONG Yue-zhi, <i>et al.</i> (4841)
Emissions Inventory of Smoldering Chinese Kangs and Their Contribution to PM _{2.5} Pollution in Lanzhou City	GUO Wen-kai, LIU Xiao, ZHU Yu-fan, <i>et al.</i> (4849)
Size Distributions of Water-soluble Components in Ambient Aerosol of Beijing	DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, SU Jie, <i>et al.</i> (4858)
Size Distribution Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions During Summer and Autumn in Zhengzhou	ZHAO Qing-yan, JIANG Nan, YAN Qi-she, <i>et al.</i> (4866)
Diurnal Variation of Dicarboxylic Acids and Related SOA in PM _{2.5} from Heze City in Winter	MENG Jing-jing, LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (4876)
Chemical Source Profiles of PM Emitted from the Main Processes of the Iron and Steel Industry in China	WEN Jie, YANG Jia-mei, LI Pu, <i>et al.</i> (4885)
VOCs Emission Inventory of Anthropogenic Sources in Jiaxing	HAO Huan, WAN Mei, RONG Yu, <i>et al.</i> (4892)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in Areas Surrounding a Petrochemical Park in Shanghai	SHENG Tao, CHEN Xiao-jia, GAO Song, <i>et al.</i> (4901)
Characteristics of Bioaerosols Emitted from WWTP with SBR Treatment Process	YANG Kai-xiong, HOU Hong-xun, WANG Ying-zhe, <i>et al.</i> (4909)
Response of Chromophoric Dissolved Organic Matter Composition to Different Hydrological Scenarios in Large Eutrophic Lake Taihu	SHI Yu, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (4915)
Spatial and Temporal Dynamics of Floating Algal Blooms in Lake Chaohu in 2016 and Their Environmental Drivers	HU Min-qi, ZHANG Yu-chao, MA Rong-hua, <i>et al.</i> (4925)
Dynamic Changes of Nitrogen-Transforming and Phosphorus-Accumulating Bacteria Along with the Formation of Cyanobacterial Blooms	PENG Yu-ke, LU Jun-ling, CHEN Hui-ping, <i>et al.</i> (4938)
Impact of Mainstream Backwater on the Water Environment of the Tributaries of the Three Gorges Reservoir at Low Water Level	CHEN Zi-juan, SONG Xian-fang, ZHANG Ying-hua, <i>et al.</i> (4946)
Effect of Silver Nanoparticles on Denitrification and Functional Gene Abundances of Sediment in Dagu River Estuary and Northwest of Jiaozhou Bay	BAI Jie, TIAN Yan-zhao, SUN Peng-fei, <i>et al.</i> (4956)
Spatial Difference and Causes Analysis of the $\delta^{15}\text{N}$ of Suspended Particulate Matter in the Lancang River Basin	TANG Yong-chun, XU Piao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (4964)
Vertical Spatial Distribution of Denitrification Intensity in the Vadose Zone of Typical Sections of Chaobai River Alluvial Fan	GENG Hong-zhi, HUAN Huan, LI Ming-xiao, <i>et al.</i> (4972)
Major Ionic Features and Possible Controls in the Groundwater in the Hamatong River Basin	ZHANG Tao, HE Jin, LI Jing-jie, <i>et al.</i> (4981)
Concentration Variations and Flux Estimation of Dissolved Carbon in Karst Spring of a Typical Karst Area	XIONG Bai-lian, ZHANG Jin-zhong, PENG Tao, <i>et al.</i> (4991)
Effect of Different Multi-pond Network Landscape Structures on Nitrogen Retention Over Agricultural Watersheds	LI Yu-feng, LIU Hong-yu, LIU Jun-zhi, <i>et al.</i> (4999)
Characteristics of Phthalic Acid Esters Pollution in Urban Surface Runoff in Shanghai, China	LIU Yu-tong, LI Tian, PENG Hang-yu (5007)
Impacts of Vegetation on Hydrological Performances of Green Roofs Under Different Rainfall Conditions	GE De, ZHANG Shou-hong (5015)
Adsorption of Phosphate from Aqueous Solutions on Sediments Amended with Magnetite-Modified Zeolite	WANG Dan-he, ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (5024)
Reduction and Oxidation of Mercury by Dissolved Organic Matter Under Anaerobic Conditions	BIAN Yong-rong, GU Bao-hua, ZHU Bo, <i>et al.</i> (5036)
Photo-assisted Degradation of Sulfamethazine by Ferrocene-catalyzed Heterogeneous Fenton-like System	ZHANG Biao-jun, ZHAO Yao-yun-chuan, FANG Qi, <i>et al.</i> (5043)
N ₂ O Production Pathways in Partial Nitrification Based on Isotope Technology	YANG Yu-bing, YANG Qing, LI Yang, <i>et al.</i> (5051)
Effect of Substrate Ratio on Removal of Nitrogen and Carbon Using Anaerobic Ammonium Oxidation and Denitrification	AN Fang-jiao, HUANG Jian-ming, HUANG Li, <i>et al.</i> (5058)
Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal Characteristics of An Anaerobic/Aerobic Operated SPNDPR System Treating Low C/N Urban Sewage	YU De-shuang, YUAN Meng-fei, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5065)
Lab-scale SNAD Process in Wastewater Treatment Plant	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (5074)
Effect of Salinity on Nitrogen Removal Performance of a Pilot-scale Anaerobic Ammonia Oxidation Process and Its Recovery Kinetics	TANG Jia-jia, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5081)
Suppression and Recovery Characteristics of Pilot-scale ANAMMOX-ASBR System Treating Desulfurization and Denitrification Tailings from Thermal Power Plant	ZHANG Jun, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5090)
Impact of C/N Ratio on Nitrogen Removal Performance and N ₂ O Release of Granular Sludge CANON Reactor	FU Kun-ming, JIANG Shan, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (5101)
Impacts of Sludge Characteristics on Anaerobic Digestion with Microwave Pretreatment and Archaeal Community Structure Analysis	FANG Ping, TANG An-ping, FU Xing-min, <i>et al.</i> (5108)
Determination of Heavy Metal Baseline Values and Analysis of Its Accumulation Characteristics in Agricultural Land in Chongqing	WU Fu-lin, CHEN Li, YI Ting-hui, <i>et al.</i> (5116)
Characteristics of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soil Samples of Hanjiang River Basin, Southeast China	LIU Jia, DING Yang, QI Shi-hua, <i>et al.</i> (5127)
Occurrence and Distribution of the Organophosphate Esters in Soils of Mixed-land Use Area in Chongqing City	YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, <i>et al.</i> (5135)
Degradation of α -HCH in Soil Washing Solutions with nZVI and CaO ₂	YAO Jing-bo, ZHOU Jie, WANG Ming-xin, <i>et al.</i> (5142)
Microbial Communities in Soils of Qingshitang Industrial District in Zhuzhou	SHEN Li, LI Zhen-hua, ZENG Wei-min, <i>et al.</i> (5151)
Effect of Biochar Addition on the Diversity and Interaction of Rhizosphere Fungi in Manure-fertilized Soil	WANG Dan-dan, YANG Ze-ping, ZHAO Yuan, <i>et al.</i> (5163)
Effects of Returning Nitrogen by Biochar Loading on Paddy Growth, Root Morphology, and Nitrogen Use Efficiency	YU Ying-liang, WANG Yue-man, HOU Peng-fu, <i>et al.</i> (5170)
Effect of Particulate Organic Matter on Cadmium Uptake and Transport in Rice	GUO Yi-xuan, ZHAO Xiu-lan (5180)
Effect of Fertilizers on Cadmium Uptake and Accumulation by Sunflowers	CAO Liu, YANG Jun-xing, GUO Jin-jun, <i>et al.</i> (5189)
Accumulation of Heavy Metals in Different Rice Varieties	LIN Xiao-bing, ZHOU Li-jun, WANG Hui-ming, <i>et al.</i> (5198)
Intercropping <i>Arundo donax</i> with Woody Plants to Remediate Heavy Metal-Contaminated Soil	ZENG Peng, GUO Zhao-hui, XIAO Xi-yuan, <i>et al.</i> (5207)
Daily Variation of CO ₂ Flux at Water-Air Interface and Analysis of Its Affecting Factors in a Typical River of the Three Gorges Reservoir	LUO Jia-chen, LI Si-yue (5217)
CH ₄ Emissions Characteristics and Its Influencing Factors in an Eutrophic Lake	SHANG Dong-yao, XIAO Qi-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (5227)
Short-term Effects of Different Grazing Intensities on Greenhouse Gas Fluxes in Semi-arid Grassland	SHEN Yan, SUN Jian-ping, LUO Yu-kun, <i>et al.</i> (5237)
Effects of Plastic Film Mulching Patterns and Irrigation on Yield of Summer Maize and Greenhouse Gas Emissions Intensity of Field	LUO Xiao-qi, ZHANG A-feng, CHEN Hai-xin, <i>et al.</i> (5246)
Effects of Elevated Ozone on Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) Emission: A Review	FENG Zhao-zhong, YUAN Xiang-yang (5257)
Research Progress on the Sources of Inorganic Nitrogen Pollution in Groundwater and Identification Methods	DU Xin-qiang, FANG Min, YE Xue-yan (5266)
Mechanisms and Influencing Factors of Antibiotic Removal in Sewage Biological Treatment	ZHANG Xiang-yu, LI Ru-ying, JI Min (5276)