

植物秸秆作补充碳源对人工湿地脱氮效果的影响*

魏星¹, 朱伟^{1,2}, 赵联芳¹, 陈家伟¹

(1: 河海大学环境学院, 南京 210098)

(2: 水资源高效利用与工程安全国家工程研究中心, 南京 210098)

摘要: 研究以芦苇秆、树枝及芦苇秆+树枝这三组植物秸秆作为碳源, 分别补充于人工湿地基质表层(0-5cm)和中层(30-35cm)对脱氮效果的影响。试验结果表明, 在进水条件下, 补充植物秸秆能将人工湿地系统的TN去除率从44%提高到53%-66%, 秸秆材料种类对脱氮效果影响不显著; 对于三组植物秸秆材料, 补充在中层均能较表层更好地提高脱氮效果, 而且具有更强的抵抗进水氮负荷冲击能力。沿程氮形态分析表明: 补充植物秸秆后, 可以解除由于有机碳源不足产生的硝氮、亚硝氮积累, 提高总氮的去除效率; 而秸秆补充于中层, 由于未干扰进水氨氮的硝化过程, 增加底物硝氮、亚硝氮的反硝化反应, 从而较之补充于表层有更好的脱氮效果。

关键词: 人工湿地; 植物秸秆; 碳源; 氮; 反硝化

Effect of the carbon source of plant straw supplement in constructed artificial wetland on nitrogen removal

WEI Xing¹, ZHU Wei^{1,2}, ZHAO Lianfang¹ & CHEN Jiawei¹

(1: *College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, P. R. China*)

(2: *National Engineering Research Center of Water Resources Efficient Utilization and Engineering Safety, Nanjing 210098, P. R. China*)

Abstract: Effect of the carbon sources of three plant straws - reed, branch and reed + branch supplement in constructed wetland. The straws filling surface layer (0-5cm) and middle layer (30-35cm) on nitrogen removal was studied. Experimental result shows that, supplement constructed wetland with plant straw under the condition of experimental influent could enhance system TN removal rate from 44% to 53%-66%, and the type difference of plant straws has no significant effect on nitrogen removal. Supplement of these three plant straws in middle layer can reach better nitrogen removal efficiency and have stronger ability to resist the impact of influent nitrogen loading. Nitrogen form variation with distance indicates that, supplement of plant straw can clear nitrate nitrogen and nitrite nitrogen accumulation induced by lack of organic carbon, thus improves nitrogen removal efficiency. The plant straw supplement in middle layer, because of not interfering with the process of nitrification of influent ammonia nitrogen can produce more denitrification substrates - nitrate nitrogen and nitrite nitrogen, having better nitrogen removal efficiency than supplement in surface layer.

Keywords: Constructed wetland; plant straw; carbon source; nitrogen; denitrification

污水中氮污染物的去除主要是通过微生物的硝化和反硝化作用。在微生物脱氮反硝化过程中, 需要有机碳作为电子供体, 将硝化过程产生的硝氮、亚硝氮转化成气体形式从系统中去除。污水中有机碳源不足会抑制反硝化反应, 从而削弱氮污染物的去除效率。人工湿地作为一种新兴的污水处理技术^[1-3], 也面临因有机碳源不足影响脱氮效果的问题^[4-5]。

针对人工湿地处理低碳源污水时脱氮效果不佳这一问题, 研究者通常将甲醇^[6]、果糖^[7]、葡萄糖^[8]等易生物降解的有机物直接加入水中, 提高进水碳氮比。但正由于此类有机物易于生物降解, 为保持稳定的脱氮

* 国家自然科学基金项目(50979028)和水利部公益性行业科研专项经费项目(200801065, 200701045)联合资助。
2010-01-29 收稿; 2010-04-28 收修改稿。魏星, 男, 1984年生, 硕士研究生; E-mail: hehaiwx@tom.com.

效率需不断补充,从而额外增加了运行费用.另外,甲醇是一种有毒物质,在实际工程应用中受到一定限制.目前全世界每年有高达 8900 亿吨富含纤维素的植物秸秆作为废弃物被丢弃于自然界中^[9].如果能将这些无毒、廉价、量大面广的废弃材料作为补充碳源应用于人工湿地中,将会大大降低人工湿地的脱氮成本,使其成为最经济、对环境友好的方法.目前国内外已有利用植物秸秆作为反硝化碳源的实验室研究报道, Todd^[10]和 Gibert^[11]等研究了以香蒲茎叶等枯落物为有机碳源处理氮污染严重的地下水,结果表明反硝化脱氮效率明显提高;杨思璐^[9]将香蒲茎叶经过酸、碱预处理后作为有机碳源补充于潜流湿地,解决了启动期反硝化碳源不足的问题;Park^[12]等用西红柿和黄瓜子叶的浸出液作为外加有机碳源,对氮污染严重的农耕污水中硝酸盐氮的去除率可达 68%–99%. Phipps^[13]和 Fleming-Singer^[14]等的研究发现,随着人工湿地中水生植物枯落物的腐败而释放出大量的有机物,系统的反硝化作用可得到显著地强化.可见,已有的研究多是围绕论证植物秸秆材料作为反硝化所需碳源的有效性上,而关于在实际工程应用中,选择何种植物秸秆材料,以及补充在人工湿地填料的什么位置的研究报道尚不多见.

前期试验研究中^[15],选取了玉米、芦苇秆、树枝、稻壳 4 种植物秸秆材料,比较其在静态试验条件下的有机物、氮和磷的释放规律,研究发现,芦苇秆有机物释量较高但释放较快,树枝有机物释量较低但释放较慢.本研究在此基础上,选取芦苇秆 (*Phragmites australis*)、法国梧桐树枝 (*Platanus orientalis*) 和它们的组合分别代表短效碳源、长效碳源和长、短效碳源的组合.研究了此三组植物秸秆材料补充在垂直流人工湿地小试模型的表层和中层的脱氮效果,以期为此技术在实际工程中的应用提供参考和理论依据.

1 试验装置与方法

1.1 试验装置

试验装置采用垂直流人工湿地单元模型,为高 90cm、内径 18cm 的有机玻璃柱,基质采用粒径 10mm 左右的小砾石,实测孔隙率为 45%,基质层厚度为 80cm.湿地植物选取本地常见物种——香蒲 (*Typhaorientalis Presl*),2008 年 9 月底植入香蒲,用人工配水进行驯化培养,近 2 个月,香蒲长势旺盛且出水水质不再波动,此时开始试验.试验装置沿程设置 7 个取样口,离基质层表面的距离分别为 5、15、25、35、50、65、80cm,详见图 1.

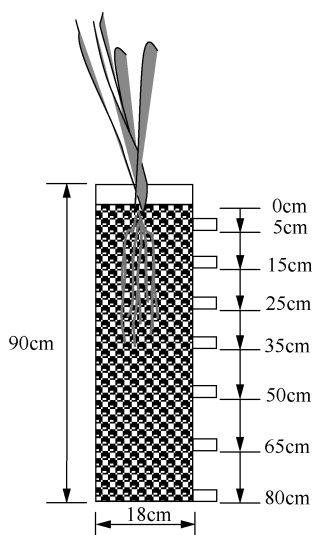


图 1 试验装置结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of test facility

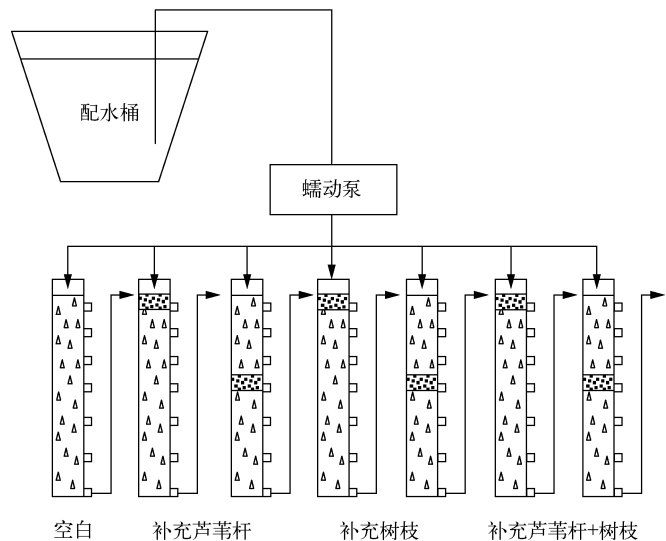


图 2 各组试验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of each test groups

1.2 试验方案

1.2.1 不同种类植物秸秆材料补充在不同位置的脱氮效果试验 植物秸秆均取自落叶期, 芦苇秆取的是地上茎干部分, 法国梧桐树枝取的是末端枝干. 三组植物秸秆材料的补充位置分别为填料表层 0-5cm 和填料中层 30-35cm. 每种植物秸秆材料的总补充量为 $1\text{kg}/\text{m}^2$, 对于组合植物秸秆, 芦苇秆、树枝各取 $0.5\text{kg}/\text{m}^2$. 植物秸秆先水洗风干, 剪短至 2cm 左右, 再放入 40°C 烘箱中烘干至恒重, 最后与填料均匀混合后移入试验装置的相应位置. 试验运行方式采用连续流、下行流, 设有一个容积为 60L 的配水桶(图 2), 用蠕动泵控制水力负荷为 $0.3\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$. 进水采用合成配水, 模拟一种低碳氮比的受污染城市河水^[1], 进水水质为 C:N:P = 12:5:1 (mg/L), 其中碳用 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 氮用 NH_4Cl , 磷用 NaH_2PO_4 . 试验装置放置于透光的温室大棚内, 试验期间温度在 $20-25^\circ\text{C}$ 之间. 每周二上午 9:00 左右取样进水、出水, 测定 TN、水温、pH, 出水 TN 稳定后, 改为每两周取样一次, 试验持续 21 周, 研究补充不同种类碳源和不同补充位置的脱氮效果. 待处理效率稳定后, 沿程取样测定 TN、 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 、 NO_3^--N , 分析沿程氮形态变化规律.

1.2.2 不同进水水质条件下的脱氮效果试验 采用补充芦苇秆材料的试验组进行该试验. 保持进水碳氮比为 2.5, 水力负荷为 $0.3\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 调整进水氮浓度分别为 5、10、20mg/L; 保持进水碳、氮浓度分别为 12mg/L、5mg/L, 改变进水水力负荷分别为 0.5、0.4、0.3、0.2、 $0.1\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 每种进水氮浓度和水力负荷条件下的工况各运行一周, 每天上午 9:00 左右取样进水、出水, 测定 TN, 研究不同进水氮负荷条件下补充植物秸秆的脱氮效果.

1.3 水质指标测定方法和统计分析

TN、 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 采用国家环境保护总局推荐的方法测定^[16], NO_3^--N 采用麝香草酚分光光度法^[17]测定. 试验数据采用 Excel 软件进行单因素方差分析和线性回归分析.

2 试验结果与分析

2.1 补充不同种类植物秸秆的脱氮效果

补充了芦苇秆、树枝、芦苇秆+树枝三组植物秸秆的各试验组出水 TN 随时间的变化情况可以看出, 在同样进水条件下, 补充植物秸秆的人工湿地系统出水 TN 浓度明显低于空白组, 由空白的 $2.91 \pm 0.15\text{mg}/\text{L}$ 降低至 $1.83-2.20\text{mg}/\text{L}$, 即补充植物秸秆明显地提高了人工湿地的脱氮效率, 由空白的 44.11% 提高到了 63.13% - 66.59%. 通过对每组补充植物秸秆的试验组及空白组出水 TN 浓度分别进行单因素方差分析(均为 $P < 0.01$), 进一步证明, 秸秆材料的添加是使得 TN 去除率显著提高的原因(图 3). 另一方面, 补充不同

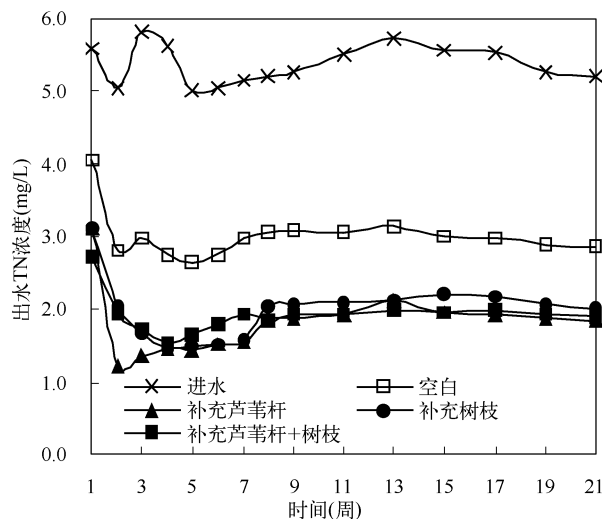


图 3 补充不同种类碳源的 TN 去除情况(补充于中层)

Fig. 3 TN removal under various supplement carbon source (in middle layer)

植物秸秆的各试验组出水 TN 浓度并无明显差别,单因素方差分析($P=0.423$)表明补充的植物秸秆种类对 TN 去除率的提高作用无显著影响。

与植物秸秆补充于中层结果类似,植物秸秆补充于表层的试验组出水明显低于空白组,而不同秸秆对出水 TN 无显著影响。另外,与空白组相比,补充植物秸秆材料会使出水有机物浓度略微升高 $0.5-1.0\text{mg/L}$,但是却远低于进水有机物浓度 12mg/L ,并没有引起明显的二次污染。因此,试验选择的三组植物秸秆均是适宜补充于人工湿地中的碳源材料。

2.2 植物秸秆补充在不同位置的脱氮效果

植物秸秆补充在试验装置表层,模拟天然状态下人工湿地基质表面附近的枯叶层,而湿地系统内部则处于缺氧状态,湿地表层和中层具有不同的环境条件,植物秸秆补充在湿地表层和中层会对脱氮效果产生不同的影响。图 4 分别为三组植物秸秆碳源材料补充在不同位置的试验组平均 TN 去除率。

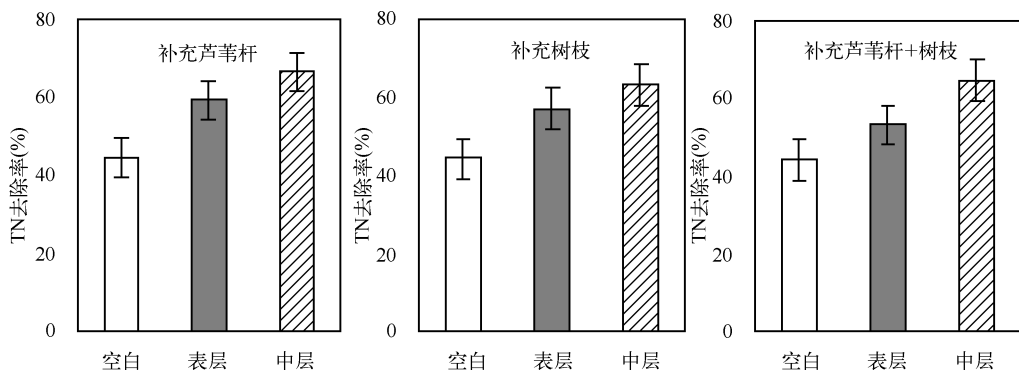


图 4 碳源补充在不同位置的 TN 去除率

Fig. 4 TN removal rate under different supplement position of carbon source

植物秸秆碳源材料无论是补充在表层还是补充在中层, TN 去除率均明显高于空白试验组,而植物秸秆补充在中层的试验组脱氮效果又好于补充在表层(图 4)。对于补充芦苇秆的试验组,补充于表层和中层的 TN 去除率 59.17% 和 66.59% ; 对于补充树枝的试验组,补充于表层和中层的 TN 去除率 56.95% 和 63.13% ; 对于补充芦苇秆 + 树枝的试验组,补充于表层和中层的 TN 去除率 53.18% 和 64.34% 。总体而言,植物秸秆补充于人工湿地表层和中层分别较空白组(44.11%)分别提高了 10% 和 20% 左右。对相同植物秸秆补充于表层和中层的试验组分别进行单因素方差分析(均为 $P < 0.01$),表明碳源补充位置对 TN 去除率有显著影响,补充在中层脱氮效果好于补充在表层。因此,在本试验条件下,基质中层($30-35\text{cm}$)是更为有效的碳源补充位置。

2.3 不同进水氮负荷条件下的脱氮效果

进水中的氮污染负荷是影响脱氮效果的重要因素,而不同的进水氮浓度和水力负荷均会引起进水氮负荷的变化。各试验组 TN 去除率均随着进水氮浓度升高而降低,表明进水氮浓度对系统脱氮效率具有一定的冲击(图 5a)。但是同时也看出,无论在何种进水氮浓度条件下,补充芦苇秆的试验组 TN 去除率都高于空白对照组,且补充在中层的脱氮效果好于补充在表层。并且,进水氮浓度越高,芦苇秆补充于中层较之补充于表层对 TN 去除率的提高作用越明显:随着进水氮浓度从 5mg/L 增加到 20mg/L ,芦苇秆补充于中层与补充于表层的 TN 去除率差值从 8% 提高到了 13% 左右。这意味着相较于表层,植物秸秆碳源材料补充于中层的试验组对进水氮浓度变化有更强的抗冲击负荷能力。

进水水力负荷不同时,人工湿地的停留时间不同,各试验组 TN 去除率均有差异。各试验组 TN 去除率随着系统进水水力负荷的增加而逐渐减小,当水力负荷大于 $0.3\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 后,各试验组 TN 去除率下降的速率显著增大,但补充了植物秸秆的试验组的 TN 去除率高于空白组(图 5b)。对于芦苇秆补充在中层的试验组,其水力负荷为 $0.5\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 时的 TN 去除率与空白组水力负荷为 $0.3\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 时相近,表明补充了植物秸秆材料后,人工湿地的抗水力冲击负荷的能力加强,也意味着氮去除能力明显加强。

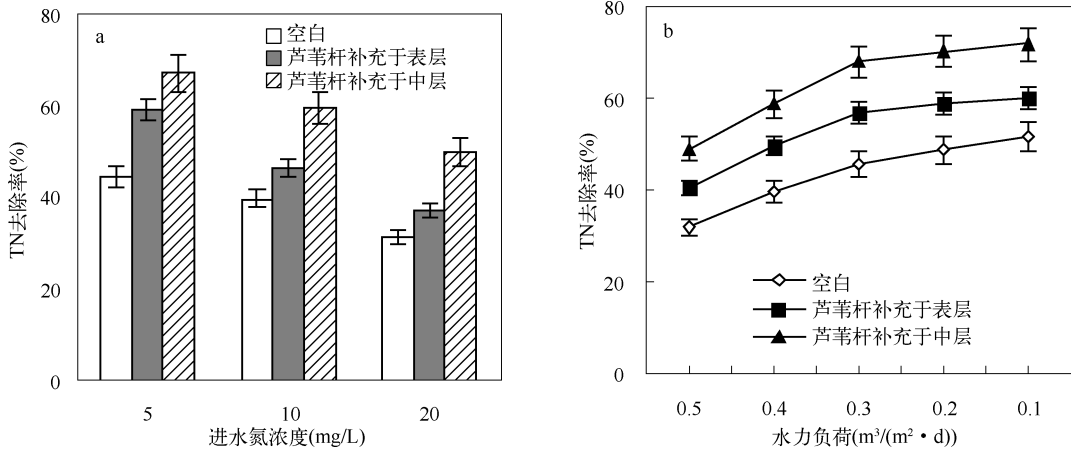


图5 不同进水氮浓度(a)和水力负荷(b)下的TN去除率

Fig. 5 TN removal rate under various influent nitrogen concentration (a) and influent HRT (b)

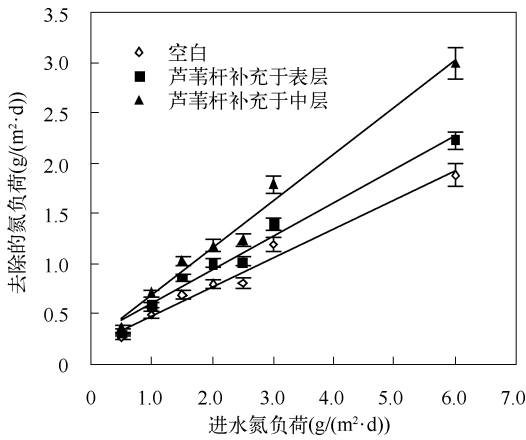


图6 不同进水氮负荷下的氮去除

Fig. 6 TN removal under various influent nitrogen load

将不同进水氮浓度及进水水力负荷条件下的数据进行处理,计算出不同的进水氮负荷条件: 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、6.0g/(m²·d). 空白组和补充芦苇杆的试验组在不同进水氮负荷条件下去除的氮负荷情况可见,随着进水氮负荷的增加,各试验组去除的氮负荷呈线性增加的趋势,而且在各种进水氮负荷条件下,各试验组去除的氮负荷由大到小均为芦苇杆补充于中层 > 芦苇杆补充于表层 > 空白(图6). 对各试验组的数据进行线性回归分析表明,芦苇杆补充于中层的试验组线性斜率最大,芦苇杆补充于表层的试验组次之,空白组最小,这说明进水氮负荷越大,补充植物秸秆碳源材料的试验组相比于空白组去除的氮负荷也就越大,而且碳源补充于中层比补充于表层抗进水氮负荷冲击的能力更强.

3 讨论

补充秸秆的试验组脱氮效果得到显著提高,而且补充于中层的脱氮效果好于补充于表层,这是由于本试验的进水采用铵态氮配水来代表以氨氮污染为主的污水,而铵态氮在人工湿地系统中存在形态的转化,补充植物秸秆会对氮形态转化过程产生影响. 补充芦苇杆和空白试验组的沿程氮形态转化情况表明(图7), 0-25cm内,各试验组的TN和NH₄⁺-N逐渐降低,分别从5mg/L降低到了3.5mg/L和2.7-3.0mg/L,NO₃⁻-N和NO₂⁻-N则逐渐增加,并在25cm处达到最大值,表明0-25cm内主要发生的是硝化反应(图7). 在这一段内,NO₃⁻-N和NO₂⁻-N在芦苇杆补充于中层的试验组中的积累(1.01mg/L、0.64mg/L)和空白组的积累(0.99mg/L、0.66mg/L)相近,而稍高于芦苇杆补充在表层的试验组的积累(0.73mg/L、0.54mg/L). 意味着芦苇杆补充于人工湿地表层一定程度上抑制了硝化反应的进行,从而降低了参与反硝化反应的反应底物NO₃⁻-N、NO₂⁻-N的量.

25-80cm内,空白组的TN和NH₄⁺-N降低幅度较小,且产生的NO₃⁻-N、NO₂⁻-N仅有微小的降低,表明反硝化过程受到抑制. 而补充了芦苇杆的两组试验组,TN和NH₄⁺-N均有较为明显的降低. 比较补充了芦苇杆

的试验组(图 7b,图 7c)与空白组(图 7a),前者的 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 沿程有较为显著的降低,在出口处基本降为 0. 这表明补充的植物秸秆解除了 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 的积累,是反硝化反应所需的一种有效碳源材料.

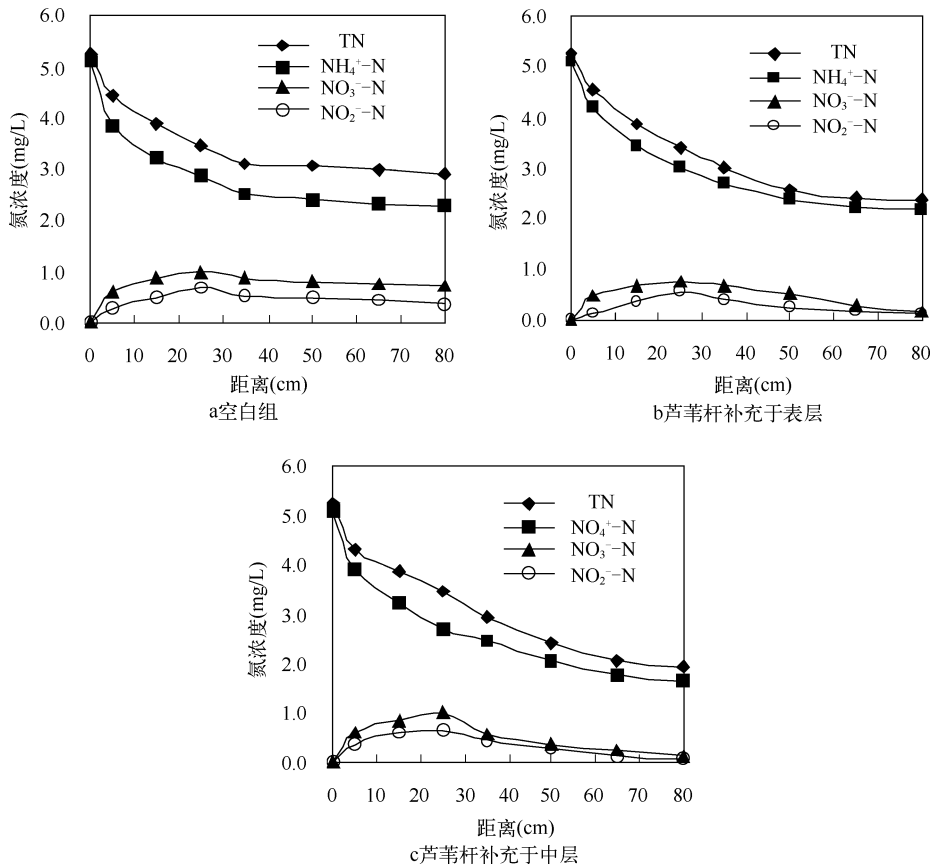


图 7 各种形态氮的沿程变化

Fig. 7 Nitrogen forms variation with distance

另外,在 25–80cm 内,芦苇杆补充于中层的试验组 TN 浓度的降低幅度大于芦苇杆补充于表层的试验组. 分析认为,这是由于补充于中层的试验组在前 25cm 产生了较高浓度的 NO_3^- -N、 NO_2^- -N,为发生反硝化反应提供了较为充足的反应底物,而且芦苇杆补充在中层,避免了补充在表层时因直接氧化而浪费,从而在 25–80cm 内为反硝化反应提供了更多的碳源. 而 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 作为硝化反应的产物,其浓度的降低又进一步促进了硝化反应,使 NH_4^+ -N 浓度随之进一步降低,从而 TN 浓度也随之降低. 所以,植物秸秆碳源材料补充在中层(30–35cm)比补充在表层更有效的提高了脱氮效果.

余丽华等^[18]的研究也表明,将葡萄糖、羧甲基纤维素(CMC)通过复合垂直流人工湿地(IVCW)特有的通气管补充到系统内部,碳源的投加量远小于在进水中的碳源投加量,且脱氮效果更佳,这与本试验得出的适宜碳源补充位置为湿地基质中层(30–35cm)相一致.

4 结论

(1) 补充植物秸秆后,人工湿地系统的脱氮效果得到了显著强化,TN 去除率从 44% 左右提高到了 53%–66%.

(2) 试验条件下,植物秸秆的种类对湿地脱氮效果无显著影响,而碳源补充在中层的脱氮效果好于碳源补充在表层.

(3) 补充植物秸秆可以提高人工湿地系统适应进水氮负荷冲击的能力,而较之表层,碳源补充于中层抗进水氮负荷冲击的能力更强.这是由于补充植物秸秆后,解除了人工湿地系统沿程积累的硝氮、亚硝氮,植物秸秆材料是适宜的有机碳源.

5 参考文献

- [1] 赵 建,朱 伟,赵联芳.人工湿地对城市污染河水的净化效果及机理.湖泊科学,2007,19(1):32-38.
- [2] 吴建强,黄沈发,阮晓红等.江苏新沂河河漫滩表面流人工湿地对污染河水的净化试验.湖泊科学,2006,18(3):238-242.
- [3] 刘 洋,王世和,黄 娟等.两种人工湿地长期运行效果研究.生态环境,2006,15(6):1156-1159.
- [4] 吴振斌,徐光来.复合垂直流人工湿地污水氮的去除效果研究.农业环境科学学报,2004,23(4):757-760.
- [5] 薛 玉,张 旭,李旭东等.复合沸石吸氮系统控制暴雨径流污染.清华大学学报(自然科学版),2003,43(6):854-857.
- [6] Huett DO, Morris SG, Smith G *et al.* Nitrogen and phosphorus removal from plant nursery runoff in vegetated and unvegetated subsurface flow wetlands. *Water Research*, 2005, 39(14): 3259-3272.
- [7] Lin YF, Jing SR, Wang TW *et al.* Effects of macrophytes and external carbon sources on nitrate removal from groundwater in constructed wetlands. *Environmental Pollution*, 2002, 119(3): 413-420.
- [8] 赵联芳,朱 伟,赵 建.人工湿地处理低碳氮比污染河水时的脱氮机理.环境科学学报,2006,26(11):1821-1827.
- [9] 杨思璐.潜流人工湿地启动器反硝化碳源补充技术研究[学位论文].上海:同济大学,2008.
- [10] Todd L Ingersoll, Lawrence A Baker. Nitrate removal in wetland microcosms. *Water Reserach*, 1998, 32(3): 677-684.
- [11] Gibert O, Pomierny S, Rowe I *et al.* Selection of organic substrates as potential reactive materials for use in a denitrification permeable reactive barrier (PRB). *Bioresource Technology*, 2008, 99(16): 7585-7596.
- [12] Park JBK, Craggs RJ, Sukias JPS. Treatment of hydroponic wastewater by denitrification filters using plant prunings as the organic carbon source. *Bioresource Technology*, 2008, 99(8): 2711-2716.
- [13] Phipps RG, Crumpton WG. Factors affecting nitrogen loss in experimental wetlands with different hydrologic loads. *Ecological Engineering*, 1994, 3(4): 399-408.
- [14] Fleming-Singer MS, Horne AJ. Enhanced nitrate removal efficiency in wetland microcosms using an episodiment layer for denitrification. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(6): 1231-1237.
- [15] 高 青.补充植物碳源对人工湿地脱氮作用的影响[学位论文].南京:河海大学,2008.
- [16] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法(第四版).北京:中国环境科学出版社,2002.
- [17] 孙仕萍,邢大荣,张 岚等.水中硝酸盐氮的麝香草酚分光光度测定法.环境与健康杂志,2007,24(4):256-257.
- [18] 余丽华,贺 锋,徐 栋等.碳源调控下复合垂直流人工湿地脱氮研究.环境科学,2009,30(11):3300-3305.