

进水 C/N 对表面流—水平流人工湿地氮和 COD 去除效果的影响

张燕¹, 刘雪兰¹, 伏春燕¹, 李新华², 阎百兴³, 阎佩佩¹, 石天虹¹, 魏祥法¹

(1. 山东省农业科学院家禽研究所, 济南 250023; 2. 山东省农业可持续发展研究所, 济南 250100; 3. 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 湿地生态与环境重点实验室, 长春 130102)

摘要: 通过模拟试验, 研究在进水氮浓度不同条件下 C/N 对种植美人蕉的表面流—水平流人工湿地氮元素和 COD 去除能力的影响, 并初步探讨其作用机理。结果表明: 在营养生长期和开花期, 低 C/N 有利于人工湿地系统中总氮和铵态氮的去除, C/N 越高, 硝态氮去除越彻底, 而低 C/N 条件下, 表面流—水平流人工湿地内的硝化作用限制了硝态氮的去除效果; 对比 2 个生长期, 各处理组总氮和硝态氮的去除能力相当, 而开花期各处理组人工湿地铵态氮的去除能力高于营养生长期。C/N 对人工湿地系统 COD 的去除效果的影响较少, 2 个生长期 COD 的去除效果相当, 各处理组人工湿地系统 COD 的去除率均高于 90%。随着停留时间的增加, 人工湿地氮元素和 COD 的去除率均增加。对 pH 而言, 湿地系统出水 pH 总体上先升高后趋于平稳, 而氧化还原电位则先降低后升高最后趋于平稳, 随 C/N 增加, 出水 pH 降低, 而氧化还原电位升高; 营养生长期出水 pH 高于开花期, 而氧化还原电位则呈相反表现。进水 C/N 和人工湿地系统共同影响着出水 pH 和氧化还原电位。

关键词: 美人蕉; 炉渣; 硝化作用; 反硝化作用; 生长期

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2242(2018)06-0294-08

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2018.06.042

Effect of C/N Ratio on Nitrogen and COD Removal in Combining Surface Flow and Horizontal Flow Constructed Wetlands

ZHANG Yan¹, LIU Xuelan¹, FU Chunyan¹, LI Xinhua²,
YAN Baixing³, YAN Peipei¹, SHI Tianhong¹, WEI Xiangfa¹

(1. Poultry Institute, Shandong Academy of Agricultural Science, Ji'nan 250023; 2. Shandong Institute of Agricultural Sustainable Development, Ji'nan 250100; 3. Key Laboratory of Wetland Ecology and Environment, Northeast Institute of Geography and Agroecology, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130102)

Abstract: The effect of C/N ratio on nitrogen and COD removal in combining surface flow and horizontal flow constructed wetlands under different influent nitrogen concentrations, as well as the preliminary influence mechanism was investigated in this simulation experiment. The results showed that, during the vegetative period and the flowering period, low C/N ratios were in favor of total nitrogen and ammonium-nitrogen removal in the wetlands, and nitrate-nitrogen removal was more complete with C/N ratio increasing, while nitrification in the wetlands limited nitrate-nitrogen removal under low C/N ratio. Comparing the two growth periods, the removal capacity of total nitrogen as well as nitrate-nitrogen was similar under different C/N ratios, whereas ammonium-nitrogen removal was higher during the vegetative period than during the flowering period. However, no obvious influence on COD removal by C/N ratio was found in all the treatments at the same growth period, and COD removal was also similar during the two growth periods, and their efficiencies in all the treatments were greater than 90%. With the increase of retention time, the removal efficiencies of both nitrogen and COD increased. The effluent pH value generally rose firstly and then kept a stable trend in

收稿日期: 2018-04-25

资助项目: 国家自然科学基金项目(41501520); 山东省农业科学院创新工程项目(CXGC2016A08); 山东省科技发展计划项目(2014GGH210001); 山东省现代农业产业技术体系家禽创新团队建设项目(SDAIT-11-06)

第一作者: 张燕(1982—), 女, 助理研究员, 博士, 主要从事水环境污染与防治研究。E-mail: swallow928@126.com

通信作者: 魏祥法(1965—), 男, 研究员, 主要从事畜禽养殖营养与污染防治研究。E-mail: frieda928@sina.com

all the treatments, while oxidation-reduction potential dropped firstly, rose secondly and then maintained a stable trend. The pH value decreased with C/N ratio increasing in the effluent, while oxidation-reduction potential increased. Besides, pH value was higher during the vegetative period than during the flowering period in the effluent, while oxidation-reduction potential was lower during the vegetative period than during the flowering period. Influent C/N ratio and the wetland system jointly affected the effluent pH and oxidation-reduction potential.

Keywords: *Canna indica*; slag substrate; nitrification; denitrification; growth period

人工湿地是模拟自然湿地系统,通过人工建造与管理的方式强化其去除污染物能力的污水处理技术,它利用系统中基质的过滤、吸附、沉淀、离子交换、微生物降解和植物吸收等物理、化学、生物等作用来净化污水,并通过对人工湿地的结构、基质、植物、运行参数(水流方向、进水负荷、溶解氧、C/N 等)等方面进行设计、选择和搭配,实现人工湿地对污水的高效净化^[1-2]。然而,不同的人工湿地类型其优缺点不同,传统的表面流人工湿地复氧能力较好,对有机污染物的去除能力较强,但对氮素的去除效果较差,占地面积大,卫生条件较差^[3-4]。传统的水平潜流人工湿地可承受较大的水力负荷和污染物负荷,由于污水在地表以下流动,可充分利用系统中微生物、植物、填充基质的协同作用更好地降解污染物,一定程度上抑制了臭味^[5],但是其基质床长期处于淹水状态,系统内氧环境较差,当处理较高浓度的污水时,这类人工湿地系统对有机物及氨氮的氧化去除能力有限^[6]。因此结合 2 种不同类型的人工湿地优缺点,构建表面流—水平流人工湿地系统可能有利于对污水中氮元素和 COD 的去除。

进水 C/N 被认为是影响人工湿地中生物去除氮素的关键因素^[7],其不仅影响微生物的硝化—反硝化过程,而且也影响污水中有机物的去除^[8]。Fan 等^[9]研究表明,在间歇曝气条件下,C/N 为 10 时垂直流人工湿地效能最高,其 COD 的去除率为 96%,铵态氮去除率为 99%,总氮去除率为 90%;Zhu 等^[10]研究表明,C/N 为 1:7 时水平潜流人工湿地中总氮的去除率均超过 55%,随着 C/N 的增加 COD 的去除率增加,C/N 为 5 时总氮和 COD 去除率达到最大值。由此可见,适宜的 C/N 有利于单一类型的人工湿地氮元素和 COD 的去除。但是目前有关 C/N 对表面流—水平流人工湿地去除污染物能力的影响研究较少。因此,本试验结合表面流人工湿地和水平流湿地系统的特点,设计了表面流—水平流人工湿地系统,通过调配进水氮负荷,研究不同进水 C/N 对这类人工湿地氮元素和 COD 的去除效能,以探讨 C/N 对人工湿地去除污染物能力的影响,并揭示其去除作用机理,为提高人工湿地系统对氮素和有机物的去除能力提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验装置与设计

于 2015 年 5 月,在山东省农业科学院家禽研究所试验场内,布设表面流—水平潜流人工湿地模拟装置系统 3 组,进行试验研究。每组装置分别由表面流段和水平流段组成,共 3 组试验装置,其中表面流段和水平流段箱体有效长度均为 1.2 m,宽度为 0.5 m,深度均为 0.85 m,填充基质深度为 0.65 m,其中填充基质底层为 0.5 m 的炉渣,粒径为 5~30 mm,上层为粒径为 <5 mm 的炉渣,其厚度约为 0.1 m,并在炉渣上层覆盖 0.05 m 的土壤,每组装置整体坡度约 1%,初始有效水深 0.60 m。在装置中将带有芽苞的美人蕉根茎植入湿地基质中,种植密度为 40 株/m²(以根茎计)。每组湿地系统又分为进水区(0.15 m)、有效处理区(1.8 m)和出水区(0.15 m)(图 1)。进水经过进水区内砾石进入湿地处理区,出水经处理区后经过穿孔板进入砾石出水区,流出湿地系统。

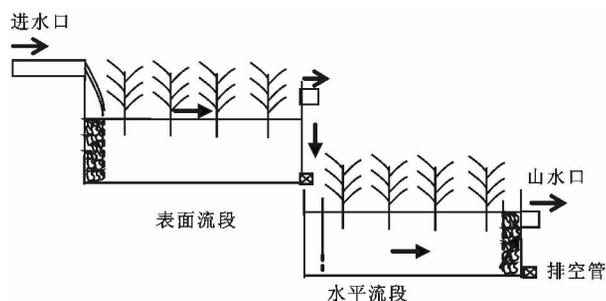


图 1 模拟人工湿地示意

2015 年 5—6 月为美人蕉缓苗和营养生长期初期,在此期间,为了保障美人蕉的生长以及湿地系统内微生物的繁殖,定期向人工湿地系统补充试验场内池塘水,其水质为:pH 7.21~7.79,化学需氧量(COD_{Cr})质量浓度为 26.0~36.1 mg/L、总氮(TN)质量浓度为 0.30~0.67 mg/L、铵态氮(NH₄⁺-N)质量浓度为 0.06~0.15 mg/L、硝态氮(NO₃⁻-N)质量浓度为 0.01~0.46 mg/L、总磷(TP)质量浓度为 0~0.05 mg/L。试验分为 2 个周期进行,2015 年 6 月 26 日至 7 月 3 日为第 1 生长期,美人蕉处于营养生长期,平均株高约为 0.97 m;2015 年 8 月 26 日

至 9 月 2 日为第 2 生长期,该时期内大部分美人蕉开花,为开花期,平均株高约为 1.31 m。在这 2 个试验周期内,湿地装置系统采用间歇进水方式为:落干(3 天)—瞬息进水—表面流—水平流人工湿地(7 天)—瞬息排水。使用硝酸铵、葡萄糖、磷酸氢二钠等调配试验用水,其中设计进水 COD 浓度为 480 mg/L,总磷含量为 10 mg/L,通过人为调节硝酸铵投加量,考察进水碳氮比分别为 8:1,4:1,2:1 时人工湿地对氮元素和 COD 的去除效果。经测试,营养生长期 3 组处理的进水水质中 TN 平均浓度分别为:62.68, 125.05, 236.22 mg/L,进水 COD 平均浓度分别为:490.22, 487.93, 480.66 mg/L;开花期 3 组处理的进水水质中 TN 平均浓度分别为:59.28, 118.66, 243.96 mg/L, COD 平均浓度分别为:473.88, 477.61, 488.40 mg/L。人工污水中各指标含量与设计含量误差均在 5% 以内,每种处理设置 3 个重复。

1.2 分析方法

在人工湿地系统出水口收集水样,分别监测水中的 pH、氧化还原电位(ORP)、TN、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量以及 COD。pH 采用精密 pH 计测定;氧化还原电位(ORP)采用便携式氧化还原电位仪测定。经过 0.45 μm 滤膜过滤的水样分别采用纳氏试剂分光光度法和紫外分光光度计法测定 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的含量;未经过滤的水样分别采用碱性过硫酸钾消解法和重铬酸钾法分别测定 TN 和 COD。采用 Origin 8.0 软件对数据进行处理和绘图,用 SPSS 17.0 软件对数据采用单因素方差分析进行差异显著性检验,其差异显著性水平设置为 $p < 0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 各处理下表面流—水平流人工湿地对氮素的去除效率

由于进水采用硝酸铵配制,C/N 的值高说明总氮质量浓度低,铵态氮浓度低,而 C/N 的值低说明总氮和铵态氮浓度高。从图 2 可以看出,2 个生长期出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率随停留时间的延长而增加,但其增加幅度较小,这说明污水在人工湿地系统中通过植物吸收、微生物的硝化作用以及基质的吸附等作用较为缓慢。而试验初期 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率较高,主要是因为污水进入湿地系统后,人工湿地系统炉渣基质的吸附截留作用在 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除中起到主要作用。在美人蕉营养生长期 C/N 为 8 时, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率最高($p < 0.05$),而 C/N 为 2,4 时,其去除率相对较低且相当,这说明尽管 C/N 为 8 时水中有有机质较丰富,然而有机物的好氧降解与微生物硝化过

程争夺氧气,这在一定程度上限制了铵态氮的去除效果,但是由于湿地系统中总氮浓度相对较低, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 被系统中的炉渣基质过滤吸附、美人蕉植物的直接吸收以及微生物硝化作用等共同作用而减少,又由于其浓度最低,炉渣基质尚未达到吸附饱和状态,使得湿地基质吸附作用持续进行,最终使得营养生长期 C/N 为 8 时 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率较高。C/N 为 2,4 时,经人工湿地系统处理后, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度下降幅度较大,但其去除率相当,这说明 C/N 为 2,4 时,人工湿地炉渣基质仍然没有达到吸附饱和,基质的吸附作用在试验初期仍然起到主要作用。随着停留时间增加,这 2 种处理的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率增加幅度高于 C/N 为 8 的处理方式,这是因为 C/N 为 2,4 时,人工湿地系统水体中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度较高,与基质床基质形成较高的浓度差,促进基质对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附,也促进 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 向植物根系扩散,增强了植物对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸收利用,进而提高了 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除效果^[11-12]。但是由于湿地系统中可能存在硝酸盐异化还原为氨(DNRA)作用^[13],使得这一生长期 C/N 为 4 时 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 存在明显的波动。

在开花期,进水 C/N 变化明显影响出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率($p < 0.05$),C/N 为 8 时,湿地系统 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率最高,C/N 为 4 时的人工湿地系统次之,C/N 为 2 时的人工湿地系统 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率最低,但各处理组 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率也随停留时间的增加而增加,各组增加幅度均大于营养生长期;停留时间为 7 天时,开花期 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率高于营养生长期。这是由于开花期美人蕉生物量、株高、叶片面积均较大,植物光合作用等代谢较强,利于植物吸收利用 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$,尽管植物在有限的时间内吸收营养物质质量较少,但是由于开花期美人蕉植物代谢较强,其输氧能力也增强,根系相对发达,为人工湿地系统输送氧,在其根系区域依次形成好氧区、缺氧区以及厌氧区,为好氧微生物的硝化反应提供条件^[14],促进 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除。营养生长期由于初次开展正式试验,植物受到高浓度废水的胁迫^[15],有益微生物菌群相对不稳定,在高浓度污水进入人工湿地系统,硝化细菌需要一定的稳定时期,使得营养生长期 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率增加幅度较小,而开花期人工湿地系统硝化细菌菌群相对稳定,且适应了高浓度污水环境,使开花期 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率增加。此外,由于正式试验始于营养生长期,初始进水氮负荷较高,导致营养生长期美人蕉植物受到胁迫,其生长受到一定的影响,部分美人蕉出现枯萎,生物量减少,这不仅降低了植物吸收 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的能力,也因

植物输氧能力消弱而限制了湿地系统好氧微生物的硝化作用,降低这一时期 NH_4^+-N 的去除效果。

在人工湿地系统 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除主要通过反硝化作用(硝态氮还原)来完成,有很多研究^[2]表明,反硝化过程能发生在有氧环境中。因此,反硝化作用是在

无氧或低氧条件下,微生物将亚硝态氮($\text{NO}_2^- - \text{N}$)和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 转化成氮气并释放到大气中的过程。这个过程可表示为:

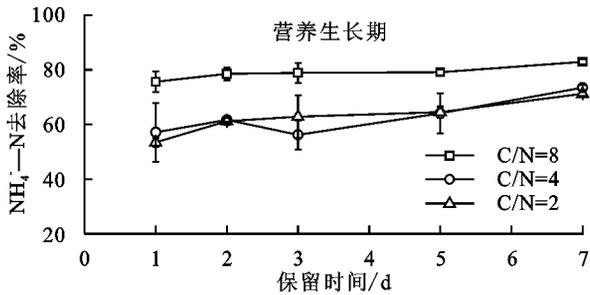
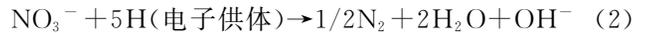
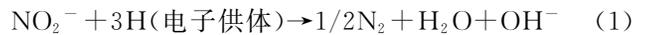


图 2 人工湿地系统中 NH_4^+-N 去除率随停留时间的变化

从图 3 可以看出,无论是营养生长期还是开花期,C/N 为 4,8 时, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除率几乎均达到 100%,这说明这 2 组处理的人工湿地系统中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 消耗完全。而 C/N 为 2 时,随停留时间的延长,营养生长期 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率先增加后波动变化,开花期 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率先增加而后稳定,但这 2 个生长期 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率均未达到 100%,截留时间为 7 天时,营养生长期和开花期 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率分别为 93.92% 和 90.417%。初始 C/N 高,说明水体中有机物相对较高,为反硝化细菌提供能源,也为反硝化反应提供电子供体,有利于反硝化过程进行;而初始 C/N 低,说明水中有机物浓度相对较低,为 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的反硝化提供电子供体的量有限,进而限制了 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除效果^[16]。同时由于人工湿地进水中存在大量 NH_4^+-N ,在有氧环境中 NH_4^+-N 经硝化作用转化为 $\text{NO}_3^- - \text{N}$,降低了人工湿地系统 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除效果,这一现象在 C/N 为 2 时表现较为突出;而 C/N 为 4,8 时,人工湿地系统中有机物相对丰富,微生物在缺氧或低氧条件下利用水体中的有机碳作为电子供体,以硝化作用的产物 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 作为电子受体,将 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 还原为 N_2 等气体而脱离人工湿地系统,使得这 2 组处理 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除较彻底。另外由于湿地系统中存在微生物的硝化—反硝化作用,

NH_4^+-N 经微生物催化氧化产生 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的速率高于 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 还原速率,使得 C/N 为 2 处理组的人工湿地系统在营养生长期在 3,7 天时 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 得到积累,导致其去除率下降,而停留时间为 5 天时,这个时段反硝化微生物活动可能增强,使硝化产生的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的速率低于 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 还原速率,增加了 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的净消耗,使得其去除率增加。在开花期由于反硝化微生物菌群稳定且适应了湿地微环境,而且美人蕉植物根系发育较成熟,植物根系分泌的有机物以及部分死亡的根系为反硝化微生物提供碳源^[17]以及人工湿地系统进水有机物,使得 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的还原速率高于其产生速率,使得开花期 C/N 为 2 处理组的人工湿地 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率平稳增加,但是由于人工湿地系统微环境变化(如氧化还原电位升高),致使开花期 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率略低于营养生长期。有研究^[18]表明,高 C/N 条件下人工湿地系统 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 会发生异化还原反应,这一过程也能促进 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除,可是这一过程消耗 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的量较少。Van Oostrom 等^[19]发现,在人工湿地系统中硝酸氮的异化还原过程对硝酸氮的去除仅有 5% 的贡献率。经分析可知,有机碳为反硝化作用提供电子供体,是制约反硝化作用的关键因素,也是反硝化过程所不可缺少的一种物质,因此微生物反硝化过程需要足够的碳源,才能提升湿地系统的脱氮效率。

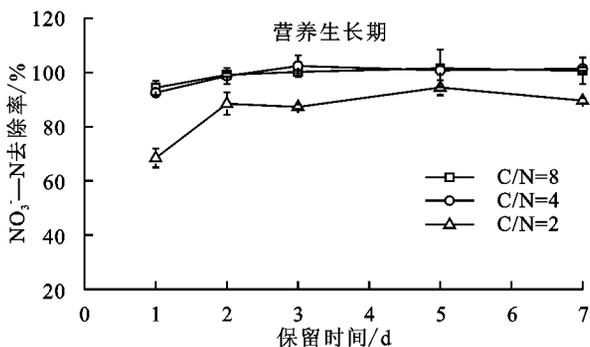
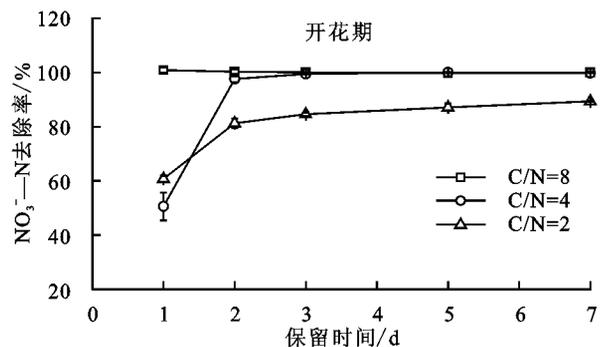
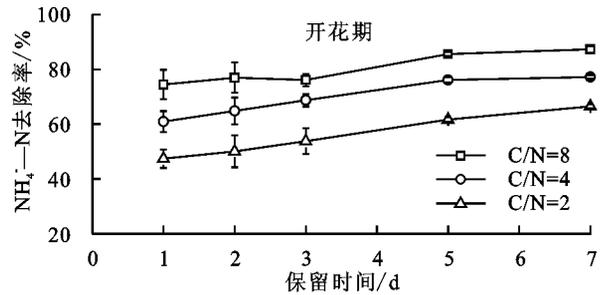


图 3 人工湿地系统中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率随停留时间的变化



微生物硝化—反硝化过程是人工湿地系统脱氮的主要途径,而反硝化过程被认为是人工湿地系统主要的氮去除机制^[20],而人工湿地系统中 TN 的去除率主要受到出水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的影响。如图 4 所示,各生长阶段 TN 的去除率均随着停留时间的延长而增加,初期增加幅度较大,后期增加幅度较小,这是因为初期水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 被人工湿地炉渣基质吸附去除,而且 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除效果明显,直接影响了水中 TN 的去除效果。营养生长期, C/N 为 4, 8 处理人工湿地 TN 去除率相当,而且明显高于 C/N 为 2 处理组,而开花期 C/N 为 8 处理组 TN 去除率最高, C/N 为 4 处理组次之, C/N 为 2 处理组最低,但 C/N 为 4 处理组 TN 去除率略高于 C/N 为 2 处理组。这说明进水 C/N 高可提高出水 TN 的去除。总体而言,由于各处理进水有机物浓度相当,而进水 C/N 的变化是随着进水 TN 浓度变化而变化,因此 C/N 高时,表明进水 TN 浓度低,而高 C/N 条件下 TN 去除率也高,但其去除污染物的量却较低。截留时间为 7 天时, C/N 为 2, 4 和 8 时营养生长期和开花期 TN 的平均去除量分别为: 167.63, 96.49, 43.74 g 和 157.60, 87.25, 51.07 g, 这是因为进水 TN 浓度高,人工湿地系统内水体和基质、水体和植物根系之间,形成更高的浓度差,促进基质吸附与植物吸收,同时微生物活性增强,提高了 TN 的去除能力。而在 TN 去除效果中受到出水无机氮的影响,尽管水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除也较明显,但由于水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 首先经过微生物的硝化作用转化为

$\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 再经过微生物的反硝化作用将氮素转化为 N_2 从湿地系统中脱离,可以说经过微生物的硝化作用减少的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 并没有直接降低 TN 的总量,而是经过基质吸附和植物直接吸收的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 可直接从人工湿地中减少 TN 的含量。在试验初期,水中部分的有机物被氧化,与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 氧化竞争氧气,减少了 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 转化为 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的需要氧量,削弱了人工湿地系统内硝化作用,间接影响了氮的去除效果。有研究^[21]表明,由于湿地植物的根系效应,植物根系周围形成了有利于微生物实现硝化作用、反硝化的微根区环境,为人工湿地微生物脱氮提供有利微环境,此外美人蕉植物能直接吸收水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 用于植物自身生长,而且吸收 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的速率高于 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ^[22]。毛昕等^[23]研究发现,开花期美人蕉植株各器官总氮增长量明显高于营养生长期总氮增长量,这说明开花期植物吸收氮的量高于营养生长期。但是由于湿地系统微环境变化,导致表面流—水平流人工湿地系统内微生物受到影响,同时由于营养生长期进水影响,致使植物吸收、微生物分解以及基质过滤吸附等作用在 2 个生长期的对总氮去除效果的贡献率存在差异,最终使得 2 个生长期总氮的去除率差异不明显。但是由于营养生长期开始试验,人工湿地系统基质处于非饱和状态,且紧实度较弱,废水进入人工湿地系统后,通过截留吸附、吸收以及生物分解,使得 C/N 为 4 的处理组在这个生长阶段氮素去除的效果高于开花期,而对其他 2 组处理影响较弱。

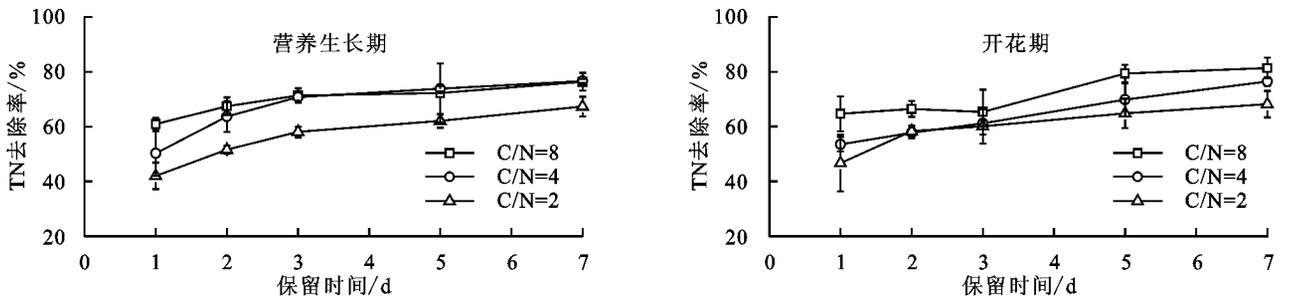


图 4 湿地系统中 TN 的去除率随停留时间的变化

2.2 各处理下表面流—水平流人工湿地对 COD 的去除效率

从图 5 可以看出,营养生长期 COD 去除率均随停留时间的延长而增加,而且增加幅度较大,开花期 COD 去除率先增加后出现波动变化;各生长期 C/N 为 2, 4 处理组 COD 去除率相当,试验后期其去除率都高于 91%,也均略高于 C/N 为 8 处理组,试验后期其去除率约 90%,但营养生长期和开花期各处理组 COD 去除率没有明显差别 ($p > 0.05$)。营养生长期

期 C/N 为 2 处理组 COD 去除率相对较低,这说明系统中接受电子的氮素不够充足,限制了水中有机物参与反硝化过程,影响了 COD 的去除效果,同时在有氧环境中大量的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 与 COD 争夺氧气,削弱了 COD 的去除能力。开花期,由于前期试验基质床对污染物的积累、植物成熟的根系分泌有机物以及被微生物分解的死亡根系等因素影响了这一时期 COD 去除率,导致其试验后期呈现一定的波动。另外,初始阶段由于进水依次通过表面流、水平流阶段,

经过炉渣基质床的过滤,截留部分有机物,这一人工湿地结构也为有机物好氧分解提供了条件,通过好氧微生物作用去除水中部分有机碳,随后由于随着停留时间的延长,湿地系统缺氧、厌氧环境加重,促进厌氧微生物的反硝化反应的进行,提升了有机碳的去除,使得 COD 的去除率快速增加,而且增加幅度较大。另外,由于水平流阶段湿地基质床微环境比表面流阶段封闭,易形成缺氧、厌氧环境,为微生物反硝化作用提供微环境,促进人工湿地系统 COD 的去除效果。不同生长期 COD 的去除率没有明显的

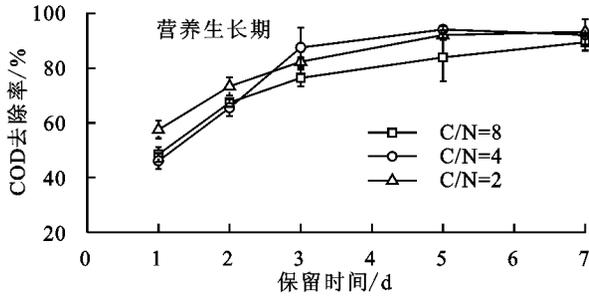
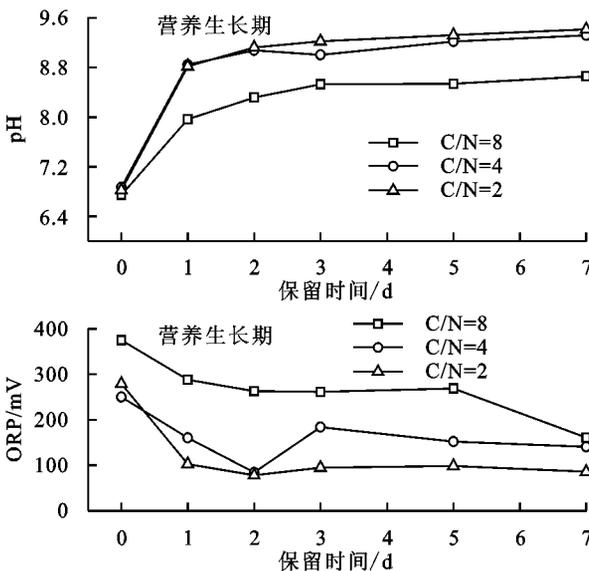


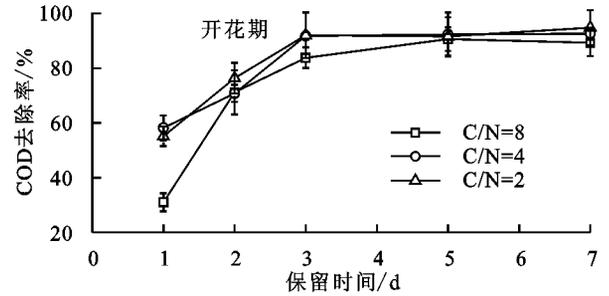
图 5 人工湿地系统中 COD 去除率随停留时间的变化

2.3 各处理下表面流—水平流人工湿地出水 pH 和 ORP

由图 6 可知,各试验处理组出水 pH 先升高后基本保持平稳,营养生长期各处理组 pH 的增加幅度明显高于开花期;2 个生长期 C/N 为 2,4 处理组出水的 pH 差异不明显 ($p > 0.05$),但是前者 pH 略低于后者,而且这 2 组处理均高于 C/N 为 8 的处理组。由于在微生物的反硝化过程产生 OH^- ,尤其在 C/N 为 2,4 时的人工湿地系统中,由于碳源相对充足,进水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量较高,反硝化过程较彻底,使得 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 被大量消耗,产生较多的 OH^- ,使得这 2 组处理人工湿地出水 pH 高于 C/N 为 8 的处理组。



差别,这说明有机碳的去除与微生物硝化作用和反硝化作用密切相关,与植物生长、环境温度关系不明显。同时也间接说明,水中低分子碳水化合物作为碳源,能有效提高湿地系统脱氮效果同时促进 COD 的去除。很多研究表明通过投加外源性碳源,改善湿地进水中的 C/N,能有效的强化人工湿地的反硝化作用,提升人工湿地系统的脱氮效率^[24-25],而本研究证明添加氮源,能改善高有机污染污水(如畜禽养殖污水)的处理效果,能有效去除氮的同时提高 COD 的去除效果。



尽管人工湿地系统中很多过程能降低湿地系统 pH,但是由于产生的 OH^- 的量优于产生 H^+ 的量,使得低 C/N 条件下其出水具有较高的 pH,这也间接验证了 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 具有较高去除率的原因。但是由于炉渣基质偏碱性,使得 2 个生长期各处理组湿地出水 pH 均升高。然而由于硝化过程消耗碱,有机质降解为有机酸等均产生 H^+ ^[26] 以及植物根系分泌小分子有机酸以及污水的多次冲刷,使开花期人工湿地系统整体 pH 低于营养生长期。因此可以明确得出,不同进水 C/N 影响了人工湿地系统的微环境,进而影响湿地系统的去除污染物能力。

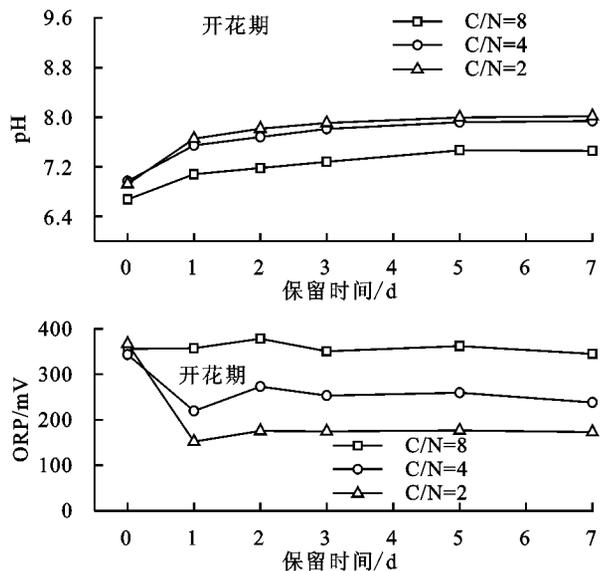


图 6 pH 和氧化还原电位的变化

比较 2 个生长期人工湿地出水氧化还原电位变

化可知(图 6),营养生长期 C/N 为 8 处理的人工湿地

氧化还原电位持续降低,而开花期基本保持一致;2个生长期 C/N 为 2,4 处理组出水氧化还原电位总体上表现为先下降接着又增加而后趋于平稳趋势,在营养生长期停留时间为 2 天时,氧化还原电位达到最低值,而开花期氧化还原电位在 1 天时就达到最低值。总体而言,各处理组营养生长期氧化还原电位低于开花期,这为反硝化作用以及有机质降解提供了条件。有很多研究^[2]证明,在有氧存在的条件下反硝化作用也能发生,因此氮和有机物的去除率均较高。在营养生长期,C/N 比为 2,4 处理组,前 2 天由于铵态氮氧化、有机物好氧分解等原因,使系统耗氧速率高于系统补给氧气速率,之后随着铵态氮和有机物的消耗以及植物根系的泌氧作用,使人工湿地系统含氧量增加,氧化还原电位升高,进一步促进 NH_4^+-N 的去除;而开花期,由于前期试验综合影响以及美人蕉根系相对发达,使得开花期各处理系统复氧能力高于营养生长期,使这一时期氧化还原电位高于营养生长期,而且使得氧化还原电位最低值提前,并随着 C/N 增加而增加,影响了微生物的反硝化作用,这一点在开花期 C/N 为 2 处理组表现较为明显。有机物无论在好氧条件下还是在厌氧条件下均能很好的去除,因此氧化还原电位的高低对 COD 的去除影响不明显,使得 2 个生长期 COD 的去除率相当。

3 结论

(1)随着停留时间的增加,表面流—水平流人工湿地氮元素和 COD 的去除能力均增加。C/N 越高硝态氮去除越彻底,而低 C/N 条件下,人工湿地系统内硝化作用限制了硝态氮的去除,而 2 个生长期硝态氮去除效率相当。低 C/N 条件下总氮和铵态氮去除能力增强。开花期各处理组人工湿地系统对铵态氮的去除能力高于营养生长期,而 C/N 为 4 的处理组,营养生长期总氮去除率高于开花期,其余处理组这 2 个生长期总氮的去除能力相当。C/N 对人工湿地系统 COD 的去除能力影响不显著,而且营养生长期和开花期 COD 的去除效率差异不明显,但是 C/N 为 8 处理组人工湿地略低于其他处理组。

(2)出水 pH 和氧化还原电位的变化受到进水 C/N 和人工湿地系统的影响。随着停留时间的增加,表面流—水平流人工湿地系统出水 pH 均呈现先增加后趋于平稳状态,而氧化还原电位则表现为先下降后升高最后趋于平稳。随 C/N 增加,出水 pH 降低,而氧化还原电位升高;营养生长期各处理组人工湿地出水 pH 高于开花期,而氧化还原电位营养生长期低于开花期,这都为 C/N 对人工湿地系统净化能

力的影响提供了间接佐证。

参考文献:

- [1] Vymazal J. Horizontal sub-surface flow and hybrid constructed wetlands wastewater treatment[J]. *Ecological Engineering*, 2005, 25(7): 478-490.
- [2] Vymazal J. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 380(1/3): 48-65.
- [3] Reddy K R. Fate of nitrogen and Phosphorus in a wastewater retention reservoir containing aquatic macrophytes [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1983, 12(1): 137-141.
- [4] Kadlec R H, Knight R L. *Treatment wetlands*[M]. New York: CRC Press, 1996.
- [5] 余少鹏,王海霞,万忠娟,等. 人工湿地污水处理技术及其在我国的发展的现状和前景[J]. *地理科学进展*, 2004, 23(1): 22-29.
- [6] 吕涛,吴树彪,柳明慧,等. 潮汐流及水平潜流人工湿地污水处理效果比较研究[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(8): 1618-1624.
- [7] Xia S Q, Li J Y, Wang R C. Nitrogen removal performance and microbial community structure dynamics response to carbon nitrogen ratio in a compact suspended carrier biofilm reactor[J]. *Ecological Engineering*, 2008, 32 (3): 256-262.
- [8] Dhiriti R, Komi H, Raj B. Effect of carbon to nitrogen (C/N) ratio on nitrogen removal from shrimp production waste water using sequencing batch reactor [J]. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 2010, 37(10): 1105-1110.
- [9] Fan J L, Wang W G, Zhang B, et al. Nitrogen removal in intermittently aerated vertical flow constructed wetlands: Impact of influent COD/N ratios[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 143: 461-466.
- [10] Zhu H, Yan B X, Xu Y Y, et al. Removal of nitrogen and COD in horizontal subsurface flow constructed wetlands under different influent C/N ratios[J]. *Ecological Engineering*, 2014, 63: 58-63.
- [11] 吴建强. 潜流、垂直流人工湿地污染物净化效果及耐污染负荷冲击能力研究[J]. *环境污染与防治*, 2010, 32(7): 39-43.
- [12] 张燕,庞南柱,蹇兴超,等. 3 种人工湿地基质吸附污水中氨氮的性能与基质筛选研究[J]. *湿地科学*, 2012, 10(1): 87-91.
- [13] Wu J, Zhang J, Jia W L, et al. Impact of COD/N ratio on nitrous oxide emission from microcosm wetlands and their performance in removing nitrogen from wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(12): 2910-2917.

- [14] Yalcuk A, Ugurlu A. Comparison of horizontal and vertical constructed wetland systems for landfill leachate treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(9):2521-2526.
- [15] Xu J, Zhang J, Xie H, et al. Physiological responses of *Phragmites australis* to wastewater with different chemical oxygen demands[J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36(10):1341-1347.
- [16] Fu G, Yu T, Ning K, et al. Effects of nitrogen removal microbes and partial nitrification denitrification in the integrated vertical-flow constructed wetland[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 95:83-89.
- [17] Oopkaup K, Truu M, Nölvak H, et al. Dynamics of bacterial community abundance and structure in horizontal subsurface flow wetland mesocosms treating municipal wastewater[J]. *Water*, 2016, 8:457.
- [18] Wu J, Zhang J, Jia W L, et al. Impact of COD/N ratio on nitrous oxide emission from microcosm wetlands and their performance in removing nitrogen from wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(12):2910-2917.
- [19] Van Oostrom A J, Russell J M. Denitrification in constructed wastewater wetlands receiving high concentrations of nitrate[J]. *Water Science and Technology*, 1994, 29(4):7-14.
- [20] 丁怡. 补充碳源提取液对水平潜流人工湿地脱氮效果的影响研究[D]. 上海: 东华大学, 2013.
- [21] Liu S Y, Yan B X, Wang L X. The layer effect in nutrient removal by two indigenous plant species in horizontal flow constructed wetlands[J]. *Ecological Engineering*, 2011, 37:2101-2104.
- [22] Konnerup D, Brix H. Nitrogen nutrition of *Canna indica*: Effects of ammonium versus nitrate on growth, biomass allocation, photosynthesis, nitrate reductase activity and N uptake rates[J]. *Aquatic Botany*, 2010, 92(2):142-148.
- [23] 毛昕, 王丽红, 张光生. 不同生育期美人蕉-微生物修复富营养化水体[J]. *环境工程学报*, 2013, 12(7):4689-4696.
- [24] Ding Y, Song X S, Wang Y H, et al. Effects of dissolved oxygen and influent COD/N ratios on nitrogen removal in horizontal subsurface flow constructed wetland[J]. *Ecological Engineering*, 2012, 46:107-111.
- [25] Zhi W, Ji G. Quantitative response relationships between nitrogen transformation rates and nitrogen functional genes in a tidal flow constructed wetland under C/N ratio constraints[J]. *Water Research*, 2014, 64:32-41.
- [26] 刘树元, 阎百兴, 王莉霞. 人工湿地中氨氮反应与 pH 变化关系的研究[J]. *水土保持学报*, 2010, 24(3):243-246.

(上接第 277 页)

- [16] 杨文, 周脚根, 王美慧, 等. 亚热带丘陵小流域土壤碳氮磷生态计量特征的空间分异性[J]. *土壤学报*, 2015, 52(6):1336-1344.
- [17] He X, Hou E, Liu Y, et al. Altitudinal patterns and controls of plant and soil nutrient concentrations and stoichiometry in subtropical China[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:e24261.
- [18] 张晗, 欧阳真程, 赵小敏, 等. 江西省不同农田利用方式对土壤碳、氮和碳氮比的影响[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(6):2486-2497.
- [19] 李丹维, 王紫泉, 田海霞, 等. 太白山不同海拔土壤碳、氮、磷含量及生态化学计量特征[J]. *土壤学报*, 2017, 54(1):160-170.
- [20] Reich P B, Oleksyn J. Global patterns of plant leaf N and P in relation to temperature and latitude[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2004, 101(30):11001-11006.
- [21] 张晗, 赵小敏, 朱美青, 等. 近 30 年南方丘陵山区耕地土壤养分时空演变特征: 以江西省为例[J]. *水土保持研究*, 2018, 25(2):58-65.
- [22] Hulugalle N R, Strong C, Mcpherson K, et al. Carbon, nitrogen and phosphorus stoichiometric ratios under cotton cropping systems in Australian Vertisols: A meta-analysis of seven experiments[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2017:1-11.
- [23] Liu X, Ma J, Ma Z W, et al. Soil nutrient contents and stoichiometry as affected by land-use in an agropastoral region of northwest China[J]. *Catena*, 2017, 150:146-153.
- [24] Li Y, Wu J, Liu S, et al. Is the C : N : P stoichiometry in soil and soil microbial biomass related to the landscape and land use in southern subtropical China? [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2012, 26(4):1-14.
- [25] 罗由林, 李启权, 王昌全, 等. 近 30 年川中丘陵区不同土地利用方式土壤碳氮磷生态化学计量特征变化[J]. *土壤*, 2016, 48(4):726-733.