

亚铁对水平潜流人工湿地污染物去除能力的分层效应影响

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

(1. 山东省农业科学院家禽研究所, 济南 250023; 2. 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; 3. 山东农业可持续发展研究所, 济南 250100)

摘要: 通过模拟试验, 考察并探讨不同浓度亚铁添加对水平潜流人工湿地中氮和 COD 去除能力的影响以及作用机理。结果表明: 添加亚铁有利于水平潜流人工湿地各层中总氮、硝态氮和铵态氮的去除效果, 而且添加亚铁浓度为 50 mg/L 的人工湿地系统优于其他各处理组, 但是过高的亚铁添加又限制了氮的去除效果, 尤其是对下层铵态氮的去除能力有抑制作用, 但是均高于对照组, 而且亚铁添加影响了湿地系统这 3 种无机形态的氮分层效应。亚铁的添加促进试验初期人工湿地对 COD 的去除能力, 在一定程度上影响了各层 COD 的去除效果。亚铁离子进入人工湿地后, 系统中各层铁元素浓度迅速下降, 但是由于铁元素的变价结构及其易水解特性, 使得各处理系统出水 pH 先增加后趋于平稳, 且下层 pH 低于上层和中层, 同时也使得系统各层氧化还原电位(ORP)发生变化。亚铁添加促进了湿地系统中 ORP 的分层, 却减缓了 ORP 的下降。

关键词: 铁; 氮; 有机物; 芦苇; 炉渣

中图分类号: X703.0 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2242(2019)01-0306-09

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2019.01.048

Effect of Ferrous Iron Addition on the Layering Effect of Contaminant Removal in Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetlands

ZHANG Yan¹, FU Chunyan¹, YAN Baixing², LI Xinhua³,

YAN Peipei¹, WEI Xiangfa¹, SHI Tianhong¹, LIU Xuelan¹

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

Abstract: For understanding the effect of ferrous iron addition on contaminant removal in different layers of horizontal subsurface flow constructed wetlands, the nitrogen and COD removal and their mechanisms were investigated in this study. The results showed that addition of ferrous iron was beneficial to the removal of total nitrogen, nitrate nitrogen and ammonium nitrogen, and the removal of nitrogen was optimized at the ferrous iron concentration of 50 mg/L. However, the excessive ferrous iron addition inhibited nitrogen removal, especially for the removal of ammonium nitrogen in the lower layers, while the nitrogen removal with ferrous iron addition was greater than that without ferrous iron. As well, ferrous iron addition altered the layering effect of the three inorganic forms of nitrogen. At the beginning of the experiment, ferrous iron addition improved the COD removal, affecting the COD removal in the different layers. Iron concentrations in the different layers dropped rapidly after the input of ferrous iron, while pH values in the effluent increased first and then kept in a stable trend due to the valence structure and hydrolytic characteristics of iron. The pH value in the lower layer was lower than those in the upper and middle layers. Iron properties also caused the changes of oxidation reduction potential (ORP) in different layers. Addition of ferrous iron promoted the layering effect of ORP, but slowed down the decrease of ORP.

Keywords: iron; nitrogen; organic matter; *Phragmites australis*; slag

收稿日期: 2018-08-23

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: 刘雪兰(1974-), 女, 硕士, 副研究员, 主要从事畜禽养殖营养与污染防治研究。E-mail: jqsluixl@163.com

水平潜流人工湿地具有一般人工湿地的特性^[1],因其特殊的结构和水流方式,在湿地中存在各种氧化还原环境^[2],然而水中有机物通常在厌氧环境中被降解,这使得水平潜流人工湿地对有机物具有较高的去除率,但是由于系统复氧能力较弱而限制了氮的去除效果^[3]。因此,很多学者^[4-5]通过优化水平潜流人工湿地结构、筛选并配置基质与植物、改进运行参数、人工补给氧气、强化微生物作用、添加外源调节剂等措施来提高系统的脱氮效果,尤其是向人工湿地投加外源铁的方式引起人们的关注。

铁是湿地微生物和植物生长的必需矿物质,而且已有研究^[6]表明,人工湿地系统存在铁-氮耦合氧化还原过程,其过程主要是亚铁离子(Fe^{2+})作为电子供体为硝酸根还原提供电子,而自身被氧化成 Fe^{3+} 。 Fe^{2+} 的添加可明显提高水平潜流人工湿地的反硝化能力,而且碳源的存在更能有效促进 Fe^{2+} 参与的反硝化过程。但是目前有关研究大多聚焦在亚铁离子添加对氮元素去除效应的影响上,而有关其对化学需氧量(COD)的深入研究尚缺少。

目前国内外为了深入了解人工湿地截留净化污染物的能力,不仅开展了湿地系统中污染物的沿程变化研究,也关注了污染物在湿地系统中垂直方向的变化^[7-8]。由于人工湿地自身结构和功能,使得污染物在湿地系统垂直方向上表现出分层效应^[4,9]。而外源 Fe^{2+} 的添加可能影响系统中氮和 COD 的分层效应及其净化机理,也可能使得各污染物去除效应存在差异,因此,为了深入揭示人工湿地系统去除污染物的机理和提高去除污染物能力,本研究拟开展亚铁添加对水平潜流人工湿地污染物去除效果的分层效应的影响研究,并初步探讨其作用机理,研究成果可以为人工湿地去除氮和 COD 提供理论依据与应用参考。

1 材料与方 法

1.1 试验装置与设计

在研究所试验场内构建 4 组水平潜流人工湿地模拟装置,均采用 PVC 板材制作,每个箱体长 2.0 m,宽 0.8 m,高 0.95 m,分为进水区、处理区和出水区,处理区炉渣填充高度 0.85 m,其中底层填充 0.30 m 深度粒径为 20~30 mm 的炉渣,中层填充 0.45 m 炉渣(粒径 5~20 mm),上层填充农田土壤和细炉渣(<5 mm)约为 0.1 m。两端填充 0.85 m 的砾石(20~30 mm)。于当年 5 月种植芦苇植物,其种植密度为 45 株/ m^2 。在 2016 年 5—7 月采用低浓度人工污水补给人工湿地,保障湿地植物正常生长所需水分和营养,以及维护湿地微生物群落的稳定性,7 月下旬进入正式测定阶段。

利用葡萄糖、硝酸铵(NH_4NO_3)(分析纯)、磷酸

氢二钠、氯化钾等配制试验用水,其中每组处理中配制进水中 COD 质量浓度为 450 mg/L,总氮(TN)质量浓度为 160 mg/L,总磷(TP)质量浓度为 20 mg/L;采用硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,分析纯)调配进水中 Fe^{2+} 浓度分别约为 0, 50, 100, 150 mg/L,其中不添加 Fe^{2+} 的装置作为对照组,试验浓度与设计浓度误差均在 5%之内。人工湿地的运行方式采用间歇进水,其方式为:落干(3 天)—瞬息进水—处理试验(9 天)—瞬息出水,每组处理设置 3 个重复。

1.2 样品采集与测定

水平潜流人工湿地的上、中、下层水样从取样管中采用虹吸法采集水样,上、中下层湿地取样位置分别为:距湿地底部 55, 35, 15 cm 处。取样管均为带有打孔的 PVC 管。汲取上、中、下层水样的打孔 PVC 管打孔部分的中心位置距湿地装置底部分别为 60, 40, 20 cm,各管开孔部分总长度为 10 cm。试验装置示意图见图 1。可溶性总铁(DOTFe)浓度、 Fe^{2+} 浓度、pH 和 ORP 按照设定时间测定,而水样其他指标均按照停留时间(RT)分别为 1, 3, 5, 7, 9 天,每组处理在正式采样前首先将取样管中原有的水样抽干 3 次,排空取样管原有积水后再采集测试水样。

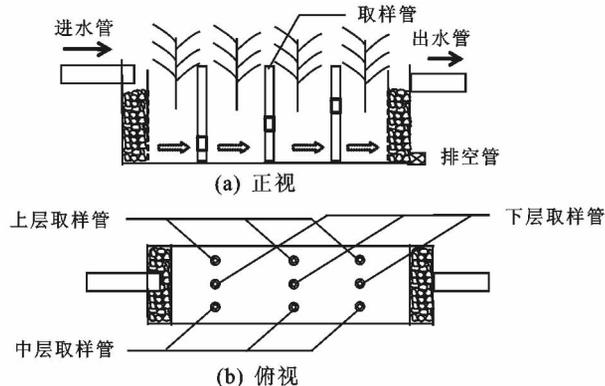


图 1 人工湿地模拟装置示意

分析水样中的总氮(TN)、硝态氮($\text{NO}_3^- - \text{N}$)、铵态氮($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)和化学需氧量(COD)含量,根据实测进水和采集出水的污染物含量计算各指标的去除率(%)。TN、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 COD 等指标测定参照《水和废水监测分析方法(第 4 版)》^[10]。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。采用 Origin 8.0 软件对数据进行处理与绘图,使用 SPSS 17.0 软件对数据进行差异显著性检验与方差分析,设置差异显著性水平 $p < 0.05$ 。

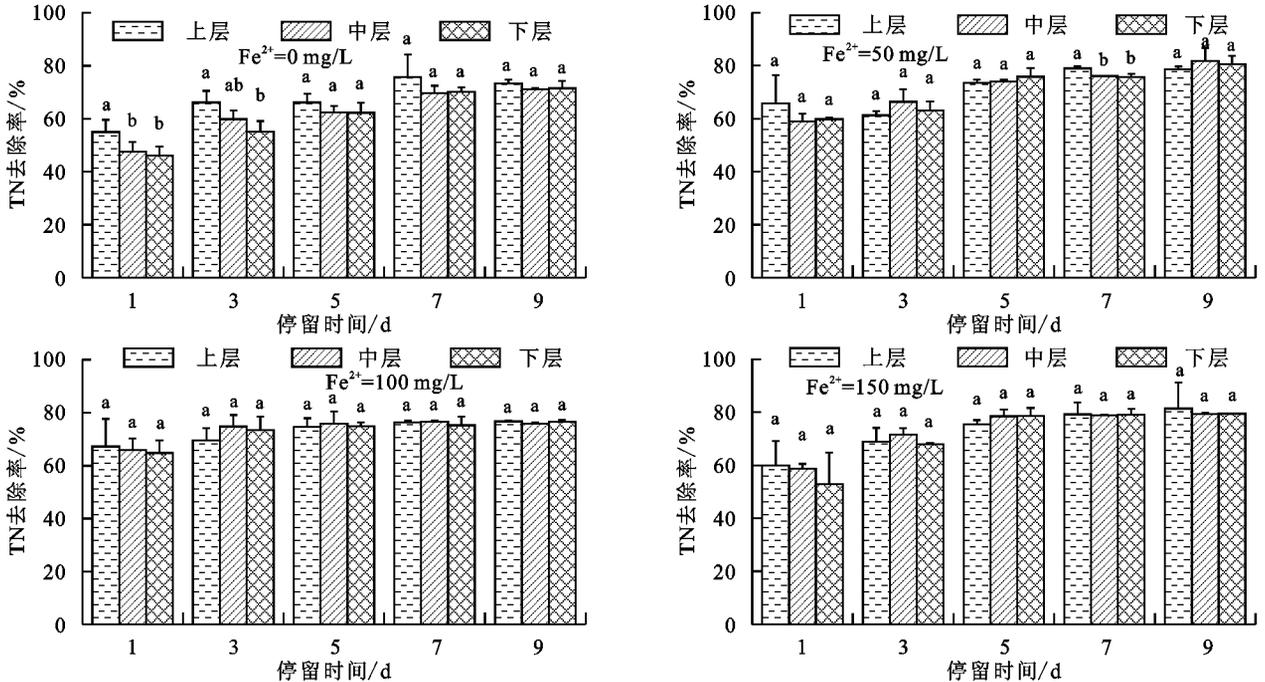
2 结果与分析

2.1 湿地系统各层氮素去除效果

随着停留时间(RT)的延长,各处理条件下人工湿地上、中、下层 TN 的去除率逐渐增大(图 2)。对照组人工湿地上层 TN 的去除率明显高于中层和下

层,而中层和下层 TN 的去除率在 $RT \leq 3$ 天时前者略高于后者,之后随着 RT 的增加,其去除率趋于一致,这说明未添加 Fe^{2+} 的人工湿地上层和下层 TN 的去除率存在明显的分层效应,这一研究结果同刘树元等^[8]的研究相同,但是随着 RT 的增加,这一分层现象却不明显。添加 Fe^{2+} 浓度为 50 mg/L 的人工湿地各层 TN 的去除率呈现一定的波动,仅在 RT 为 1 天时,上层 TN 的去除率与其他 2 层之间存在一定的分层效应但不明显。添加 Fe^{2+} 浓度为 100, 150 mg/L 的人工湿地,仅在 RT 前 3 天发现各层 TN 的去除

率略有差异,但是随 RT 增加各层 TN 的去除率趋于近似,而且这 2 组处理的人工湿地脱氮能力低于 Fe^{2+} 添加浓度为 50 mg/L 的人工湿地。添加 Fe^{2+} 的人工湿地对氮素的去除能力明显高于对照组,其中 Fe^{2+} 浓度为 50 mg/L 的人工湿地对氮素的去除能力最优,其次为 Fe^{2+} 浓度为 150 mg/L 的人工湿地。另外,试验运行初期(RT 为 1 天)人工湿地各层 TN 的去除率均在 46% 以上,之后随着 RT 的增加, TN 的去除率增加幅度较小,但是当 RT 为 9 天时,各层 TN 的去除率均在 76.5% 以上。



注:图柱上方不同小写字母表示不同处理间差异显著($p < 0.05$)。下同。

图 2 湿地中各层 TN 的去除率随停留时间的变化

添加 Fe^{2+} 的人工湿地 $NO_3^- - N$ 的去除率仅在 RT 前 3 天出现部分分层;当 RT 达到 5 天,各人工湿地各层 $NO_3^- - N$ 的去除率均在 93% 以上,说明系统反硝化作用较彻底,之后随着 RT 的增加,各层 $NO_3^- - N$ 的去除率基本保持稳定,未出现分层现象(图 3)。 RT 为 1 天时,对照组湿地上层 $NO_3^- - N$ 的去除率高于中层和下层,而中层 $NO_3^- - N$ 的去除率低于下层,因此 $NO_3^- - N$ 的去除率在上层和中层出现分层现象,而上层和下层之间分层现象不及前者;而且各层 $NO_3^- - N$ 的去除率随着 RT 的增加而增加, RT 达到 9 天时,其去除率也达到 92.1% 以上。在 RT 为 7 天之前,添加 Fe^{2+} 处理的人工湿地对 $NO_3^- - N$ 的去除率均优于对照组;7 天后,对照组中 $NO_3^- - N$ 的去除率持续增加,而添加 Fe^{2+} 处理的人工湿地基本保持稳定,使得后期 $NO_3^- - N$ 的去除率相当,但对对照组略高于 Fe^{2+} 浓度为 100 mg/L 处理组。同时也发现部分时间段,中层 $NO_3^- - N$ 的去除率高于其他 2 层。

对照组 $NH_4^+ - N$ 的去除率出现分层,其去除率为:上层 > 中层 > 下层(图 4),这说明对照组 NH_4^+

$- N$ 的去除率存在分层效应,这与 Liu 等^[9]的研究相似,但是不同的是: $RT \leq 7$ 天,湿地系统各层 $NH_4^+ - N$ 的去除率随着 RT 的增加而增加;7 天后随着 RT 的增加。添加 Fe^{2+} 浓度为 50 mg/L 的人工湿地仅在 RT 为 7 天时出现分层现象;添加 Fe^{2+} 浓度为 100 mg/L 的人工湿地,在 $RT \leq 5$ 天时,也出现分层现象,但是仅在 RT 为 1 天时, $NH_4^+ - N$ 的去除率出现上层 > 中层 > 下层,其余则表现为下层高于其他 2 层;在 RT 为 5 天时,人工湿地去除率均下降;当 $RT > 5$ 天时,各层 $NH_4^+ - N$ 的去除率呈波动变化,使得试验运行后期分层现象不明显。在 $RT \leq 5$ 天时添加 Fe^{2+} 浓度为 150 mg/L 的人工湿地, $NH_4^+ - N$ 的去除率呈现明显的分层现象,尤其是上层与下层以及中层与下层之间,这说明试验前期高浓度 Fe^{2+} 添加抑制了底层人工湿地对 $NH_4^+ - N$ 的去除;当 $RT > 5$ 天时,各层 $NH_4^+ - N$ 的去除率相似;在 RT 为 9 天时,各层 $NH_4^+ - N$ 的去除率有所下降,其值均在 51.8% 以上,而且比对照组高出 11.5% ~ 25.3%。因此, Fe^{2+} 添加促进人工

湿地对 NH_4^+-N 的去除,其中添加 Fe^{2+} 浓度为 50

mg/L 的人工湿地对 NH_4^+-N 的去除能力较优。

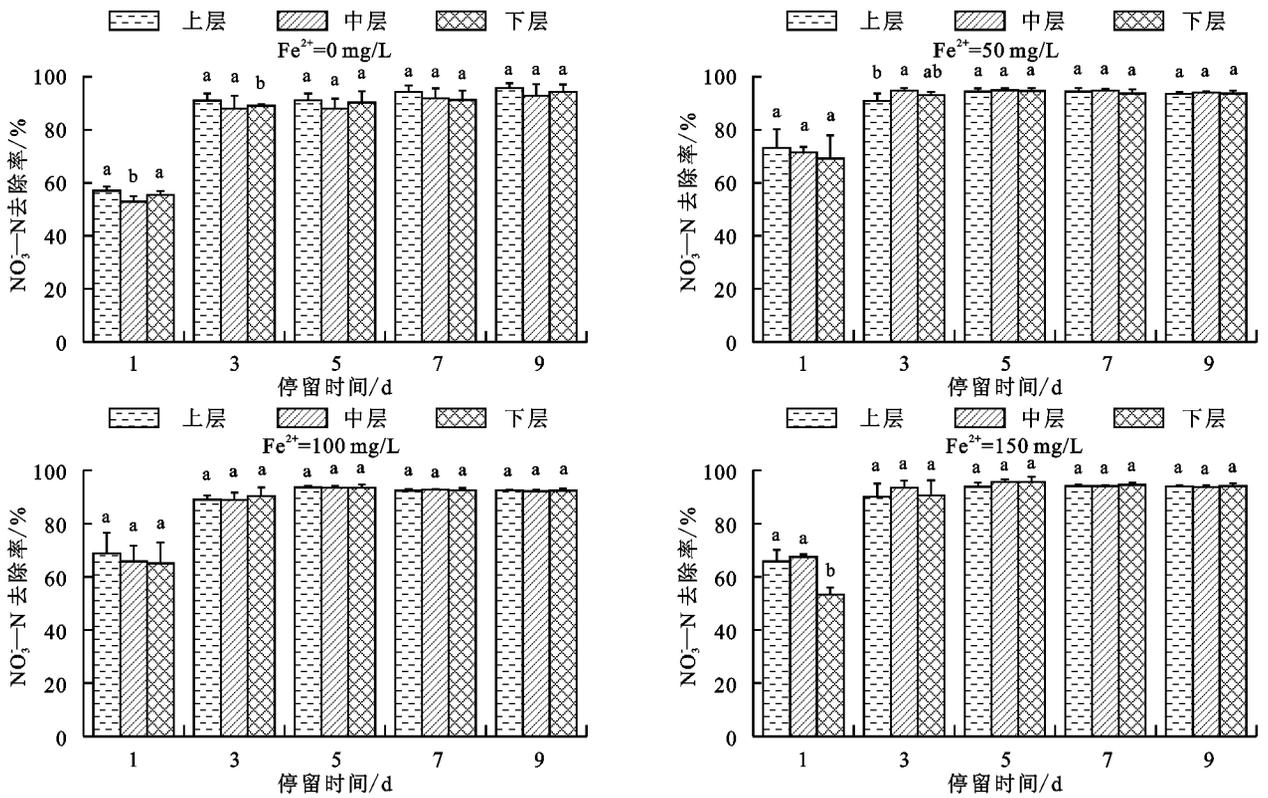


图 3 人工湿地系统中不同层 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除率随停留时间的变化

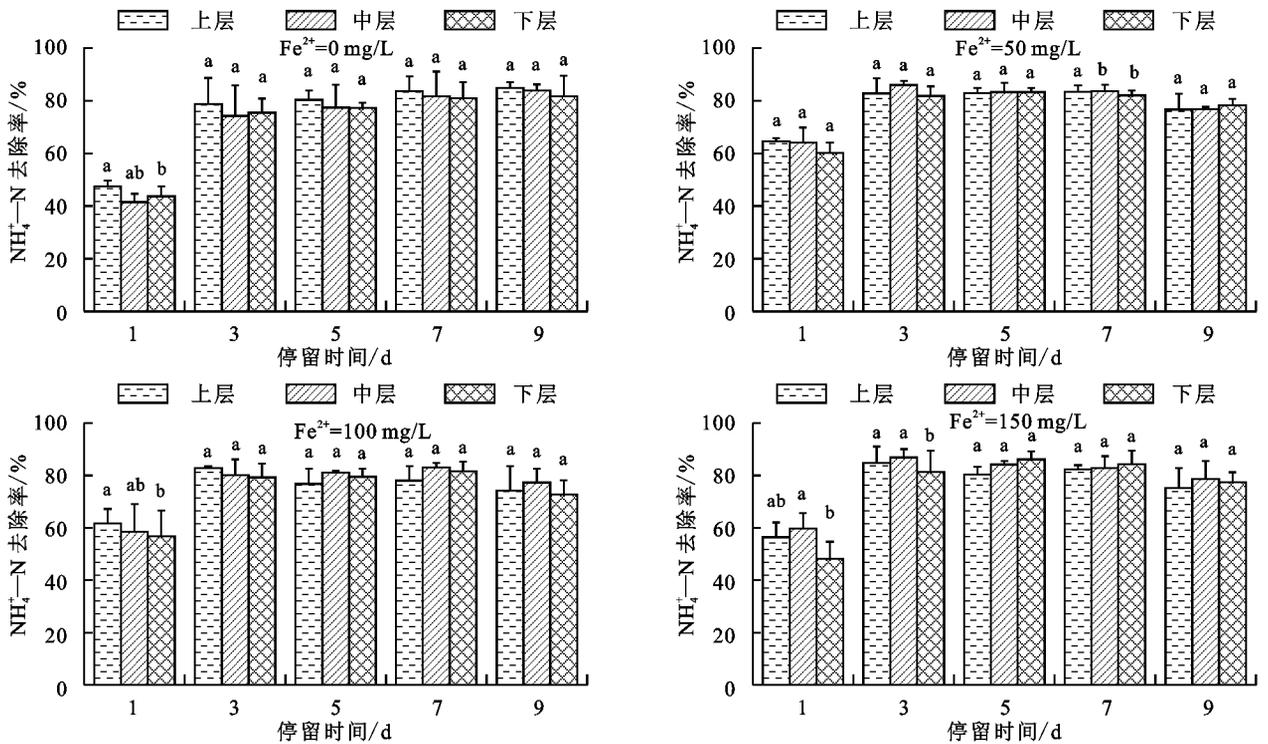


图 4 人工湿地系统中不同层 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率随停留时间的变化

2.2 人工湿地系统各层 COD 去除效果

对照组各层中 COD 去除率均随着 RT 的增加而增加,其中上层 COD 去除率高于中层和下层,而中层和下层 COD 的去除率差异不明显($p > 0.05$),因此对照组上层 COD 去除率与中层 COD 去除率之间存在分层效应(图 5)。当 $RT \leq 3$ 天时,添加 Fe^{2+} 浓度为 50 mg/L 的

人工湿地各层之间变化存在一定的波动,而随着 RT 的增加各层 COD 去除率基本相等,但是整体而言,这一浓度的 Fe^{2+} 添加使得人工湿地系统各层 COD 去除率呈现先增加后减少的趋势,其中当 RT 为 7 天时其上层 COD 去除率最大(约 83.4%);而中层和下层 COD 去除率最大值分别出现在 RT 为 3,5 天,其值分别为 86.0% 和

83.2%。 Fe^{2+} 添加浓度为 100 mg/L 处理的人工湿地,各层 COD 的去除率也呈现先增加后减少的趋势,而分层现象不明显,上层 COD 去除率最大值在 RT 为 3 天时(约 82.8%),中层和下层 COD 去除率最大值在 RT 为 7 天时,其值分别约为 83.0% 和 81.6%。 Fe^{2+} 添加浓度为 150 mg/L 处理的人工湿地,随 RT 的增加,各层 COD 去除率均呈现与前两者相似的变化,但是当 $RT \leq 3$ 天时

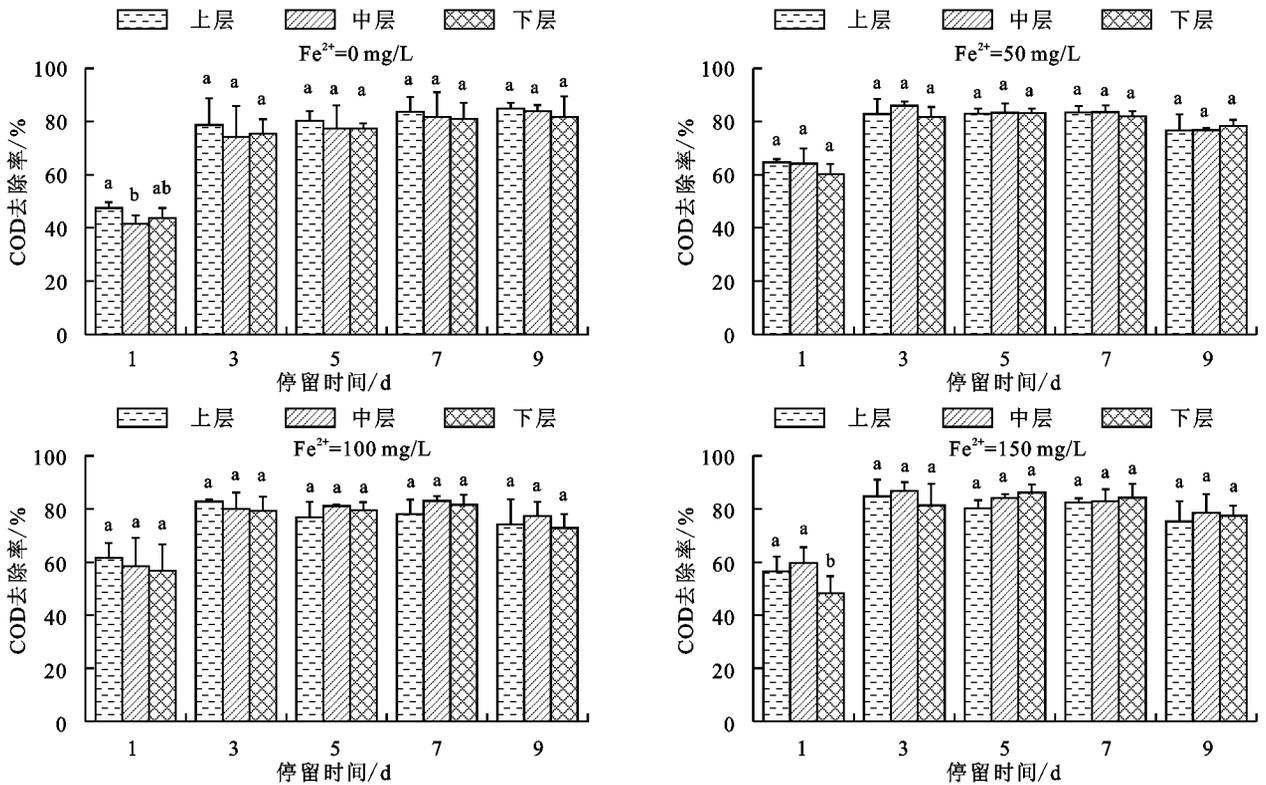


图 5 人工湿地系统中不同层 COD 去除率随停留时间的变化

2.3 湿地各层出水中可溶性铁浓度的变化规律

对照组各层出水中均能检测到可溶性总铁(图 6),这说明炉渣基质能溶出铁,但是其浓度较低,均在 0.26 mg/L 以下;各层可溶性总铁浓度呈现先减少后趋于平稳,其中随停留时间的增加,下层可溶性总铁浓度波动较大,而中层次之,上层因其浓度较低变化较平缓。添加亚铁处理的人工湿地各层可溶性总铁浓度均呈现先快速下降后趋于平稳,而且试验初期可溶性总铁浓度大小依次为:下层>中层>上层,而随着 RT 增加,各层之间可溶性总铁浓度均发生波动变化。 RT 为 9 天时 Fe^{2+} 添加浓度为 50 mg/L 的人工湿地各层出水均在 0.20 mg/L 以下, Fe^{2+} 添加浓度为 100 mg/L 的人工湿地各层出水也均在 0.22 mg/L 以下, Fe^{2+} 添加浓度为 150 mg/L 的人工湿地各层出水可溶性总铁浓度均在 0.95 mg/L 以下。进水 Fe^{2+} 浓度高其出水可溶性总铁浓度也较高,说明进水 Fe^{2+} 浓度影响人工湿地出水可溶性总铁浓度。

对照组人工湿地各层均未检测出 Fe^{2+} 浓度,这

COD 去除率为:中层>上层>下层,之后随着停留时间的增加,中层 COD 去除率逐渐降低,而下层 COD 去除率先升高后降低,而上层 COD 去除率呈现一定的波动,使得在 RT 为 3 天时,上层和中层 COD 去除率最大(84.8%和 86.9%); RT 为 5 天时,下层 COD 去除率最大,其值为 86.2%。因此, Fe^{2+} 的添加明显改变了湿地系统各层 COD 的去除效率以及分层现象。

说明对照组 Fe^{2+} 浓度均不在其检出范围内。添加 Fe^{2+} 浓度为 50 mg/L 的人工湿地下层 Fe^{2+} 浓度明显高于上层和中层,并且其浓度变化表现为先快速下降后增加而后再减少,而上层和中层中浓度相当,均表现为先快速减少后趋于平稳; Fe^{2+} 添加浓度为 100, 150 mg/L 处理的人工湿地,由于 Fe^{2+} 离子易被氧化,使得各层 Fe^{2+} 浓度变化趋势为先快速减少后趋于平稳,并在 $RT \leq 2$ 天时,由于炉渣的过滤吸附以及 Fe^{2+} 离子在具有较多植物根系的中层和上层极易被快速氧化,导致人工湿地各层 Fe^{2+} 浓度依次为:下层>中层>上层;随着 RT 的增加,由于湿地系统中微生物利用部分有机物还原 Fe^{3+} 生产 Fe^{2+} [11],以及湿地系统中微环境影响,使得各层 Fe^{2+} 浓度发生波动变化,致使各层 Fe^{2+} 浓度差别不明显。 Fe^{2+} 添加后因氧化而生成 Fe^{3+} 易发生沉淀反应,使得试验后期出水 Fe^{2+} 浓度受进水亚铁浓度影响不明显(图 7)。

2.4 湿地各层出水 pH 和 ORP 的变化特征

各处理系统中各层 pH 均表现为先增加后趋于平稳,且添加 Fe^{2+} 浓度越高,下层 pH 则越低,对照

组 pH 略高于添加 Fe^{2+} 处理的人工湿地, 试验初期对照组湿地系统出水 pH 明显高于添加 Fe^{2+} 的人工湿地出水 pH, 而试验后期对照组出水 pH 与添加亚铁的人工湿地出水 pH 之间的差异不明显(图 8)。对照组仅上层出水 pH 高于中层出水, 其他层差别不

明显。添加 Fe^{2+} 浓度为 50 mg/L 的人工湿地各层出水 pH 表现为上层 > 中层 > 下层; 添加 Fe^{2+} 浓度为 100, 150 mg/L 的人工湿地上层和中层出水 pH 相当, 均高于下层, 而且试验初期中层和下层出水 pH 明显低于上层, 这说明进水水质影响了出水 pH。

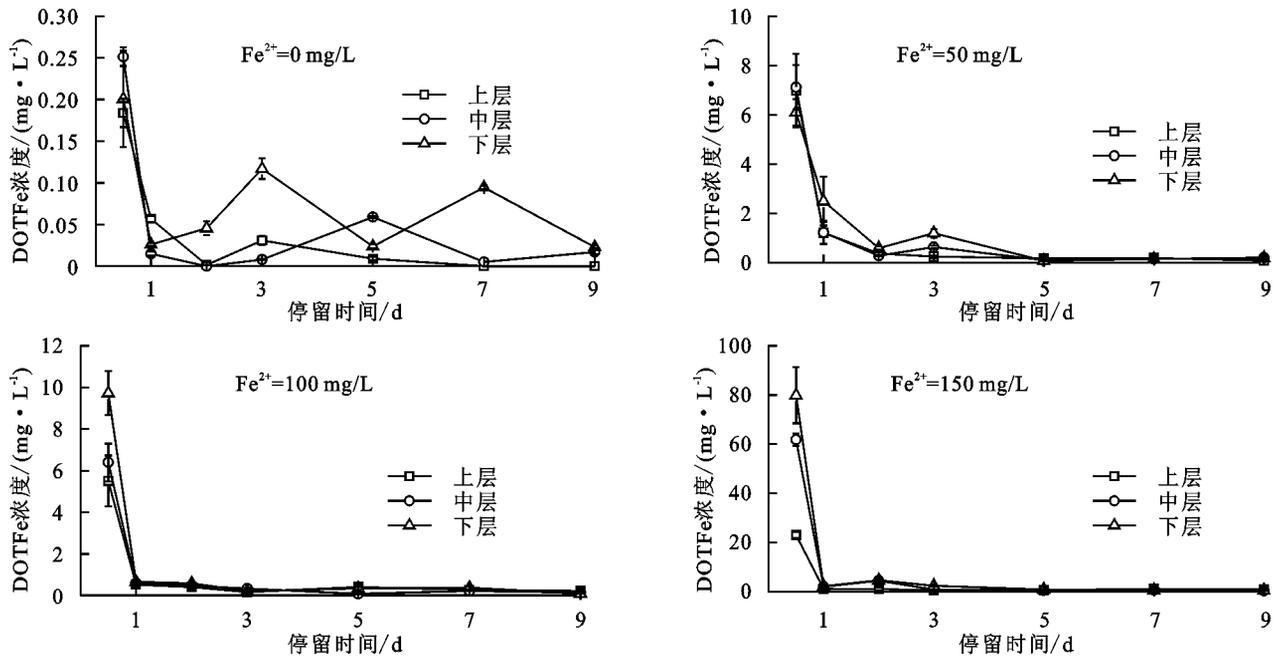


图 6 人工湿地出水中可溶性总铁浓度变化

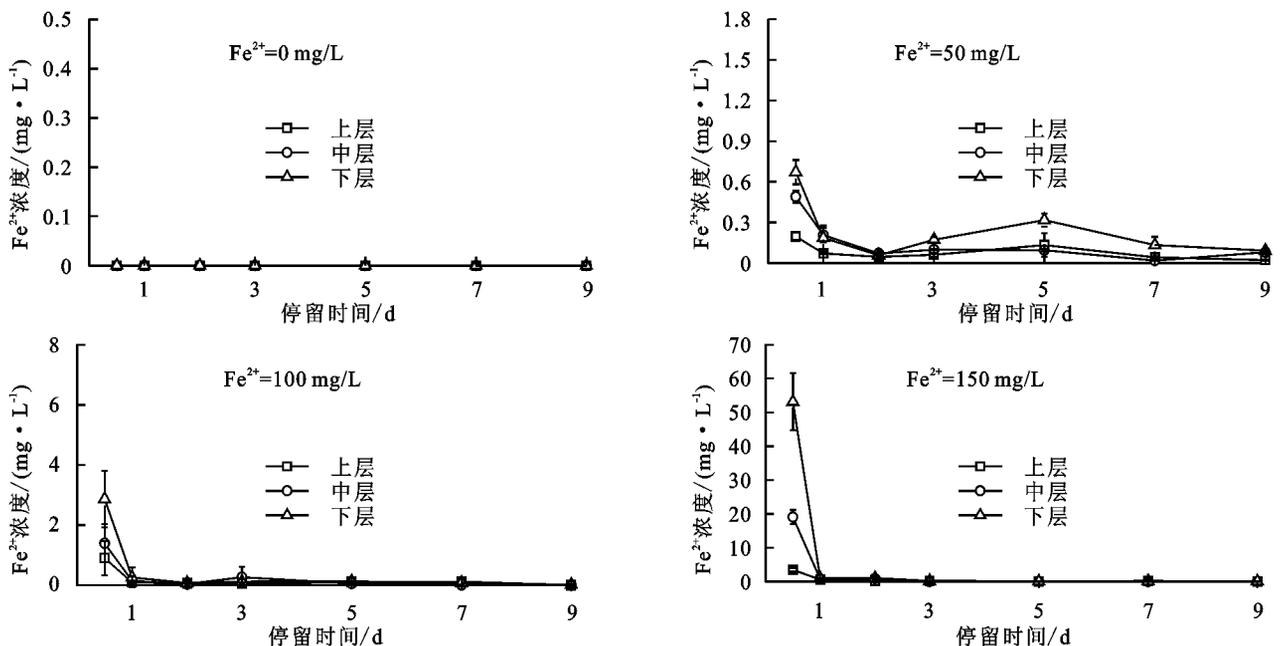


图 7 人工湿地出水中 Fe^{2+} 浓度变化

随着 RT 的增加, 对照组各层出水 ORP 均呈现波动减小, 总体减小幅度较大, 但是各层出水 ORP 差异不明显(图 9)。添加 Fe^{2+} 浓度为 50 mg/L 的人工湿地各层试验初期 ORP 减小幅度较大, 随着 RT 的增加, 其值缓慢减小, 当 RT 大于 3 天时, ORP 为中层 > 上层 > 下层。添加 Fe^{2+} 浓度为 100 mg/L 的湿地各层呈先快速下降后缓慢下降, 但是试验初期其减

小幅度不及添加 Fe^{2+} 浓度为 50 mg/L 的湿地, 而且当 RT 大于 1 天时, 下层 ORP 高于上层和中层, 但是上层 ORP 呈直线减少, 而中层 ORP 呈波动变化。添加 Fe^{2+} 浓度为 150 mg/L 的湿地上层 ORP 呈波动减少, 而中层和下层 ORP 先增加后缓慢减少。因此, Fe^{2+} 添加影响了人工湿地各层 ORP 的变化, 而且添加 Fe^{2+} 处理的人工湿地系统出水 ORP 较高。

3 讨论

3.1 Fe^{2+} 添加对人工湿地中氮素去除效果的影响

添加 Fe^{2+} 的人工湿地能有效促进人工湿地系统铁-氮耦合氧化还原过程^[12], 提高了人工湿地的脱氮效果, 同时可减少亚硝酸盐积累、有机物过剩的现象^[13]。由于人工湿地存在铁-氮过程、植物吸收、微生物利用以及基质吸附等作用, 致使添加 Fe^{2+} 的人工湿地各层 TN 的去除率存在一定的波动, 整体分层现象不明显, 尤其在 Fe^{2+} 添加浓度为 50 mg/L 的人工湿地中。高浓度 Fe^{2+} 添加则消耗湿地系统内较多的氧气, 限制了微生物硝化作用, 进而影响了氮素的去除, 使得高浓度 Fe^{2+} 添加的人工湿地 (≥ 100

mg/L) 脱氮能力低于低浓度 Fe^{2+} 添加的人工湿地 (50 mg/L)。同时由于高浓度 Fe^{2+} 添加 (≥ 100 mg/L) 严重消耗系统内溶解氧, 使系统内易形成缺氧、厌氧等微环境, 为各层反硝化过程提供条件, 并打破了系统中 TN 去除率的分层效应, 使得其去除率趋于一致。另外, 试验初期基质处于非饱和状态, 水体经过紧实度较低、孔隙度较高的炉渣基质床时, 大量氮素被炉渣基质吸附、芦苇吸收利用, 以及微生物代谢利用、有机物相对充足等原因, 这一时期人工湿地 TN 的去除效果较好; 而试验后期可生物利用的碳源减少, 反硝化作用受限, 致使 TN 的去除率增加幅度相对较小。

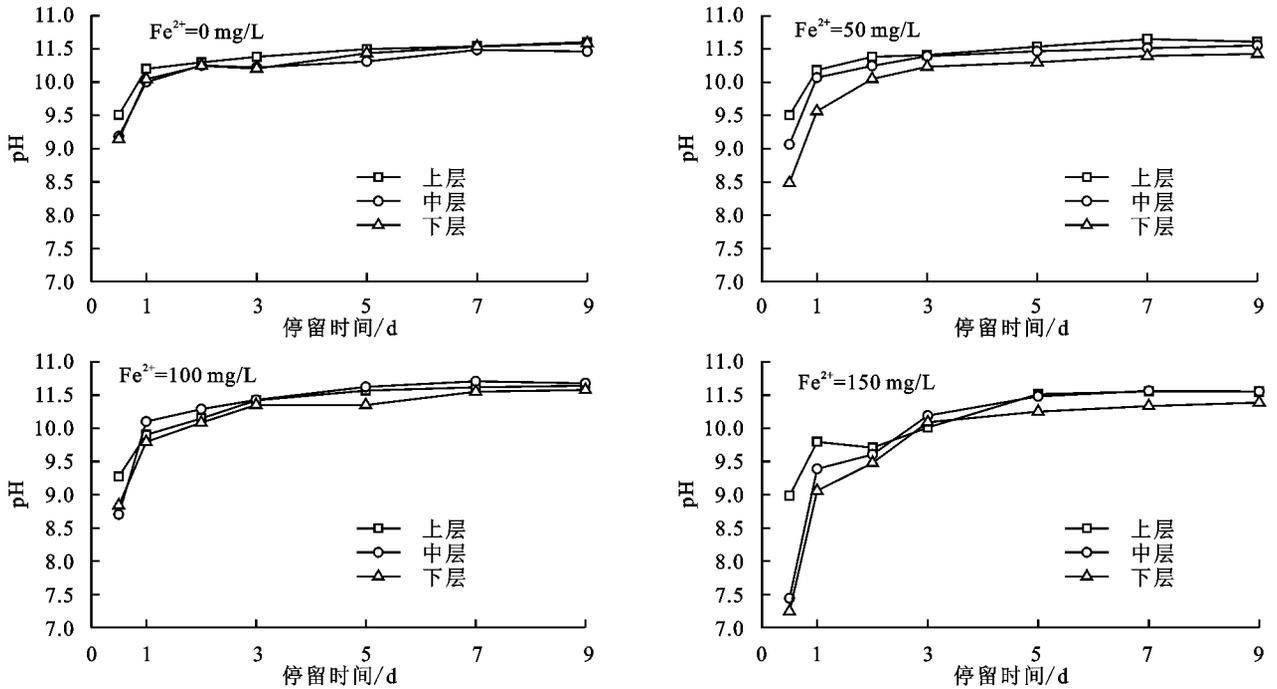


图 8 人工湿地出水中 pH 变化

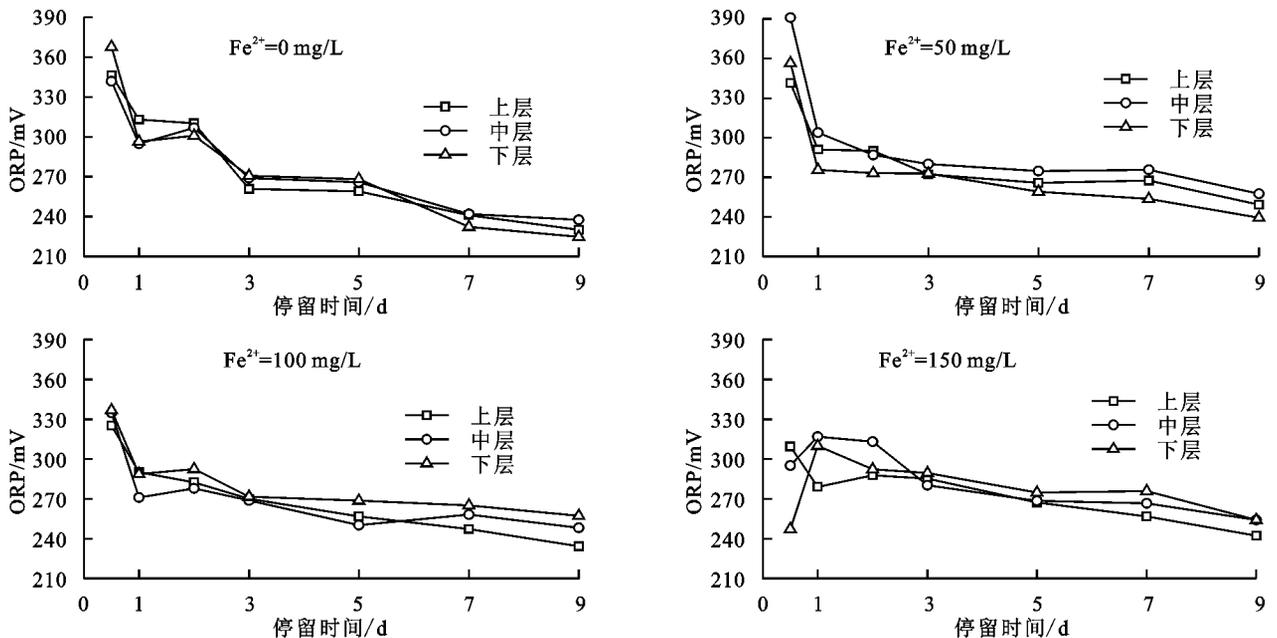


图 9 人工湿地出水中 ORP 变化

对照组中可生物降解的有机物(葡萄糖)相对充足,使各层 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除率较高,出现了分层现象,但是由于添加 Fe^{2+} 处理的人工湿地为微生物反硝化作用提供较多的电子供体,进一步促进了系统中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除,使得试验初期添加 Fe^{2+} 处理的系统对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除能力高于对照组,也出现部分分层现象,但不及对照组明显。而试验后期添加 Fe^{2+} 的人工湿地由于有机质的消耗和 Fe^{2+} 浓度过低的缘故,各人工湿地对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除能力相当,分层现象不明显。但是 Fe^{2+} 的添加使得人工湿地芦苇根系释放的氧化物质与水中 Fe^{2+} 发生反应形成铁膜^[14],这为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 提供了吸附位点,促进植物对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸收利用,减少了根区因微生物的硝化作用而形成的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的产生,提高了人工湿地中层 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除。

Fe^{2+} 易氧化又与人工湿地系统中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的硝化作用竞争氧,限制 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 因硝化作用的去除能力,但是 Fe^{2+} 添加促进芦苇生长和铁膜形成,以及泌氧能力增强,这又促进了 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除。此外,由于大部分 Fe^{2+} 最终沉积在湿地系统中,这也增加了湿地系统的吸附比表面积,也提高了 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除。因此,添加 Fe^{2+} 提高了人工湿地对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除能力。但是 Fe^{2+} 添加也为微生物还原 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 提供较为丰富的电子供体,可能使得系统中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 发生异化还原^[15],生成部分 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$,导致系统中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率显著下降。对照组由于部分 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 从基质中解吸出来,导致其 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率也下降。 Fe^{2+} 添加使得下层厌氧环境加剧,可能引起厌氧氨氧化过程出现^[16],致使一些时段下层 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率高于其他 2 层,然而高浓度 Fe^{2+} 添加(150 mg/L)较多地消耗系统中溶解氧含量,影响了系统对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除,因此 Fe^{2+} 浓度为 50 mg/L 时人工湿地对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除能力较优。随着 RT 的延长,有机质和 Fe^{2+} 的减少,致使试验后期各层 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率差别不明显。

3.2 Fe^{2+} 添加对人工湿地中 COD 去除效果的影响

由于试验初期进水经过炉渣基质过滤,不同层微生物群落不同,以及植物根系分布差异,使得对照组各层 COD 的去除率呈现分层现象,然而随着 RT 的延长,芦苇根系死亡以及分泌部分有机物^[17],使得试验后期分层效应减弱,但是由于试验运行期间微生物降解有机物的速率大于系统产生的有机物速率,使得 COD 的去除率随 RT 的延长而增加。添加 Fe^{2+} 的人工湿地在试验初期由于人工湿地系统的过滤作用,COD 的去除率出现一定的分层现象,而随着 RT 的增加,人工湿地各组分作用导致各层 COD 去除率呈

现波动变化;由于中层处于芦苇根系的主要分布区,溶解氧相对较多, Fe^{2+} 添加促进芦苇的生长代谢,在这一层发生好氧反应消耗的有机质较多,最终引起 Fe^{2+} 处理的人工湿地中层 COD 的去除效果高于其他 2 层。 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ,而 Fe^{3+} 又可通过有机物还原作用再次被还原成 Fe^{2+} ,这一过程促进了湿地系统铁循环和有机物降解,但是 Fe^{2+} 添加引起人工湿地各层 COD 的去除率存在较大的变化。研究表明大多数 Fe^{2+} 氧化微生物仅在有机碳源存在条件下进行氧化 Fe^{2+} 并同时还原硝态氮^[18]。因此, Fe^{2+} 添加处理人工湿地有利于水中有机物的去除。但是由于 Fe^{2+} 添加使得芦苇生长代谢优于对照组,其分泌的有机物较多,导致 Fe^{2+} 添加的人工湿地后期 COD 的去除率下降。

3.3 Fe^{2+} 添加对人工湿地出水 pH 和 ORP 的影响

Fe^{2+} 易发生水解致使进水水体呈酸性,且 Fe^{2+} 浓度添加越高则初始人工湿地系统出水 pH 越低,且分层现象较明显,而后随着 RT 的延长而增加,但是由于炉渣(pH 约为 11.5)理化性质占主导作用,致使人工湿地出水 pH 均增加,然而植物根系生长及呼吸代谢,微生物的硝化作用,以及亚铁参与系统微生物的反硝化作用均能导致湿地各层 pH 下降^[16,19],同时 Fe^{2+} 添加使湿地系统中 Fe^{3+} 增多,这有利于异样铁还原菌的繁殖和生长,而部分化能异养型铁还原微生物可直接利用系统中有机污染物并将其氧化为 CO_2 和其他酸性代谢产物^[16],降低了系统各层 pH。经过上述所有过程的影响使得试验后期人工湿地各层 pH 基本保持平稳变化。

添加 Fe^{2+} 处理的人工湿地中 ORP 分层相对明显。其中添加 Fe^{2+} 浓度为 50 mg/L 的人工湿地中产生的 Fe^{3+} 快速发生沉淀而脱离水体^[4],使得下层 ORP 低于其他 2 层,而中层 ORP 由于根系的泌氧作用高于上层。而高浓度 Fe^{2+} 添加(≥ 100 mg/L)的人工湿地因生成 Fe^{3+} 相对较多,使得试验后期下层 ORP 高于其他 2 层。由于湿地系统物理化学微生物作用使得各人工湿地各层 ORP 呈波动减小趋势,而且由于铁元素变价的缘故添加亚铁处理的人工湿地 ORP 下降幅度低于对照组;随 Fe^{2+} 浓度增加其下降幅度越小,这一现象在 Fe^{2+} 添加浓度为 150 mg/L 的人工湿地较明显。对照组由于有机质好氧降解、铵态氮氧化等过程消耗氧的速率低于植物根系补给氧的速率,使得湿地各层 ORP 呈波动减少趋势,且随着 RT 的延长,各层 ORP 分层不明显。

4 结论

(1)添加 Fe^{2+} 有利于人工湿地的脱氮效果,也影

响了系统各层 TN、NO₃⁻-N、NH₄⁺-N 和 COD 的分层效应。亚铁添加提高了人工湿地系统各层 TN、NO₃⁻-N、NH₄⁺-N 的去除率,但对 COD 的去除率的影响则表现在试验初期有利于 COD 的去除,而后期其去除效果低于未添加 Fe²⁺ 处理的人工湿地系统。总之,Fe²⁺ 添加浓度为 50 mg/L 时,人工湿地能明显提高对氮和 COD 去除效果。

(2) 试验初期 Fe²⁺ 进入人工湿地系统后,系统可溶性总铁、Fe²⁺ 浓度均迅速下降,且上层可溶性总铁、Fe²⁺ 浓度均低于下层,随着停留时间的延长,各层浓度呈现波动变化。

(3) 各人工湿地中 pH 均呈现先增加后趋于平稳趋势;Fe²⁺ 添加促进系统 pH 和 ORP 的分层。在 Fe²⁺ 浓度 ≤ 100 mg/L 时,ORP 均呈现先快速下降后缓慢减小趋势,而添加 Fe²⁺ 浓度为 150 mg/L 的人工湿地出水上层 ORP 表现为缓慢下降,而中层和下层 ORP 均先增加后缓慢减少。

参考文献:

- [1] Vymaza J. The use constructed wetlands with horizontal subsurface flow for various types of wastewater [J]. *Ecological Engineering*, 2009, 35(1): 1-17.
- [2] 平安,种云霄,余光伟,等. 使用含铁基质的水平潜流人工湿地间隙水亚铁离子及理化环境的动态变化[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(12): 3043-3049.
- [3] Saeed T, Sun G. A review on nitrogen and organics removal mechanisms in subsurface flow constructed wetlands: Dependency on environmental parameters, operating conditions and supporting media [J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 112: 429-448.
- [4] 潘晓峰,祝惠,阎百兴,等. 外源铁补给对潜流人工湿地脱氮效率影响的模拟研究[J]. *湿地科学*, 2015, 13(3): 350-355.
- [5] 侯庆杰. XP1 菌株的脱氮特性及其强化人工湿地脱氮[D]. 济南:山东大学, 2011.
- [6] 王苏艳,宋新山,赵志森,等. 亚铁对水平潜流人工湿地反硝化作用的影响[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(2): 557-563.
- [7] 程龙,李怀,阎百兴,等. 无植物水平折流式潜流人工湿地对氮和磷的净化效果[J]. *湿地科学*, 2016, 14(2): 219-225.
- [8] 刘树元,阎百兴,王莉霞. 潜流人工湿地中氮磷污染物净化的分层效应研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(3): 723-728.
- [9] 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.
- [10] 国家环境保护总局. 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.
- [11] Coby A J, Picardal F, Shelobolina E, et al. Repeated anaerobic microbial redox cycling of iron [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2011, 77(17): 6036-6042.
- [12] Song X S, Wang S Y, Wang Y H, et al. Addition of Fe²⁺ increase nitrate removal in vertical subsurface flow constructed wetlands [J]. *Ecological Engineering*, 2016, 91: 487-494.
- [13] Huang B, Chi G Y, Chen Y, et al. Removal of highly elevated nitrate from drinking water by pH-heterogenized heterotrophic denitrification facilitated with ferrous sulfide-based autotrophic denitrification [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102 (21): 10154-10157.
- [14] Khan N, Seshadri B, Bolan N, et al. Chapter one-root iron plaque on wetland plants as a dynamic pool of nutrients and contaminants [J]. *Advances in Agronomy*, 2016, 138: 1-96.
- [15] 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.
- [16] Liu H, Chen Z, Guan Y, et al. Role and application of iron in water treatment for nitrogen removal: A review [J]. *Chemosphere*, 2018, 204: 51-62.
- [17] Oopkaup K, Truu M, Nõlvak 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] Muehe E M, Gerhardt S, Schink B, et al. Ecophysiology and the energetic benefit of mixotrophic Fe(II) oxidation by various strains of nitrate-reducing bacteria [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2009, 70(3): 335-343.
- [19] 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.