

陆松柳, 张辰, 王国华. 2011. 碳源强化对人工湿地反硝化过程的影响研究[J]. 环境科学学报, 31(9): 1949–1954

Lu S L, Zhang C, Wang G H. 2011. Study on the influence of enhanced carbon resource on denitrification in the constructed wetland[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(9): 1949–1954

# 碳源强化对人工湿地反硝化过程的影响研究

陆松柳<sup>\*</sup>, 张辰, 王国华

上海市市政工程设计研究总院(集团)有限公司, 上海 200092

收稿日期: 2011-03-02      修回日期: 2010-04-28      录用日期: 2010-05-11

**摘要:** 反硝化是人工湿地去除硝酸盐氮的主要机制, 高含氮污水中低碳氮比是导致脱氮效果低的主要原因. 研究了添加碳源对人工湿地反硝化过程的强化效果. 结果表明, 外界温度对湿地内的反硝化影响不大, 而碳源则是重要的影响因素. 对湿地投加碳源可以显著提高湿地的硝氮去除能力. 在进水硝氮浓度  $25 \sim 45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 24 h 水力停留时间的条件下, 投加约  $30 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (DOC) 的碳源后, 夏季的去除率从 30% 提升至 60% 以上, 冬季的去除率从 5% 提升至 35% 以上. 但是, 投加碳源会导致出水中的亚硝氮产生轻度积累. 通过多种途径对反硝化进行强化后, 人工湿地对硝氮的去除能力最大可在  $5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  以上.

**关键词:** 人工湿地; 碳源; 反硝化; 硝氮

文章编号: 0253-2468(2011)09-1949-06

中图分类号: X703

文献标识码: A

## Study on the influence of enhanced carbon resource on denitrification in the constructed wetland

LU Songliu<sup>\*</sup>, ZHANG Chen, WANG Guohua

Shanghai Municipal Engineering Design Institute (Group) Co., Ltd., Shanghai 200092

Received 2 March 2011;

received in revised form 28 April 2011;

accepted 11 May 2011

**Abstract:** Denitrification is the most important mechanism for nitrate removal in the constructed wetlands. The low C/N ratio is the major reason for the low nitrogen removal efficiency from wastewaters with high content of nitrogen. The influence of external carbon source on denitrification in constructed wetlands was studied in present study. The results showed that the external carbon source can remarkably improve the nitrate removal ability of the constructed wetlands, while temperature showed few effects on the nitrate removal. The present results indicated that nitrate removal rate can increase from 30% to more than 60% in the summer and from 5% to 35% in the winter, when the nitrate load was  $25 \sim 45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , the retention period was 24 hours and  $30 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  DOC was ploughed into the constructed wetland. However, there was slight accumulation of nitrite in the constructed wetlands when the external carbon source was supplied. The maximum removal of nitrate by constructed wetlands was more than  $5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  by means of enhanced denitrification.

**Keywords:** constructed wetland; carbon resource; denitrification; nitrate

### 1 引言( Introduction)

人工湿地是一种可用于水体修复的生态系统, 主要由植物、填料、微生物 3 部分组成. 人工湿地以其运行维护方便、对负荷变化适应性强, 以及生态环境效益显著并可美化环境等优点, 在国内外得到广泛的应用( Dierberg *et al.*, 2002; Lin *et al.*, 2008; Ruiz *et al.*, 2010; Sindilariu *et al.*, 2008).

人工湿地对氮的去除有多种途径, 包括植物的

吸收利用, 基质的吸附过滤, 以及微生物的硝化和反硝化作用( Hume *et al.*, 2002; Huett *et al.*, 2005; Matheson and Sukias 2010). 其中, 微生物的硝化和反硝化作用是湿地氮去除的主要途径( Lin *et al.*, 2002; Pei *et al.*, 2010; Sirivedhin *et al.*, 2006). 影响反硝化的环境因素包括氧浓度、氧化还原电位、土壤湿度、温度、pH 值、反硝化细菌、土壤类型、微生物可利用的碳源等( Gerke *et al.*, 2001; Burgin *et al.*, 2010; Peralta *et al.*, 2010).

基金项目: 上海市科学技术委员会资助课题( No. 08DZ1203900)

Supported by the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality( No. 08DZ1203900)

作者简介: 陆松柳( 1981—), 男, 博士, E-mail: lu\_sl.yf@smeti.com; \* 通讯作者( 责任作者)

Biography: LU Songliu( 1981—), male, Ph. D., E-mail: lu\_sl.yf@smeti.com; \* Corresponding author

当人工湿地中碳源充足,但硝化作用途径不畅通,不能产生足够的  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  时,  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  的含量就成为制约反硝化作用的主要因素. 反之,若人工湿地系统中硝化作用途径畅通,  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  含量高时,则微生物可利用碳的多少是制约反硝化作用的主要因素 (Hamersley *et al.*, 2002; Dodla *et al.*, 2008; Peralta *et al.*, 2010).

本研究的主要目的是研究人工湿地硝氮去除和亚硝氮生成的影响因素,考察人工湿地在不同碳源供给情况下对硝氮去除效果的差异,为强化人工湿地的反硝化提供理论支持.

## 2 材料与方法 (Materials and methods)

### 2.1 试验系统

本研究所用的人工湿地为潜流式,其主体由三块湿地并联构成,每块湿地面积  $3 \text{ m}^2$  ( $4 \text{ m} \times 0.75 \text{ m}$ , 坡度 1%), 湿地主体部分为 50 cm 的复合填料层,表层覆盖 10 cm 的腐殖土层,底部及周边为水泥构筑物. 三块湿地的主体植物分别为美人蕉、茭白、千屈菜,植物间距为 30 cm.

### 2.2 运行方式

湿地进水为自配硝酸钠水溶液,硝酸盐氮浓度为  $25 \sim 45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 每块湿地进水流量  $0.6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,水力停留时间 24 h. 运行时间从 1 月至 12 月,前 190 d 无外加碳源,进水 DOC 约为  $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

190 d 后投加葡萄糖作为外加碳源,碳氮比为 1 ~ 1.2,进水 DOC 为  $30 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 硝酸钠和葡萄糖的具体投加方式均为浓溶液注入输水管道后进行混合稀释.

### 2.3 分析方法

水质指标的测定参考《水和废水监测分析方法》(第 4 版增补版)》.

水培液中的硝氮及亚硝氮变化,分别以紫外分光光度法和 N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定.

溶解性有机碳 (DOC) 采用岛津 TOC-5000A 总有机碳分析仪测定.

## 3 试验结果与讨论 (Results and discussion)

### 3.1 硝氮去除的影响因素分析

1—12 月人工湿地进出水硝氮浓度及去除率的变化情况如图 1 所示,可以看出,湿地对硝氮的去除效果随着季节的变化、植物的生长而有着较大的变化.

一般认为,微生物的反硝化过程受到碳源、温度、氧化还原电位等因素的影响. 对于人工湿地系统而言,长期稳定运行系统内的氧化还原电位一般变化波动较小,碳源、温度则会随季节等外界条件的变化而发生较大变化;同时,湿地中的反硝化过程还受到植物、填料等因素的影响.

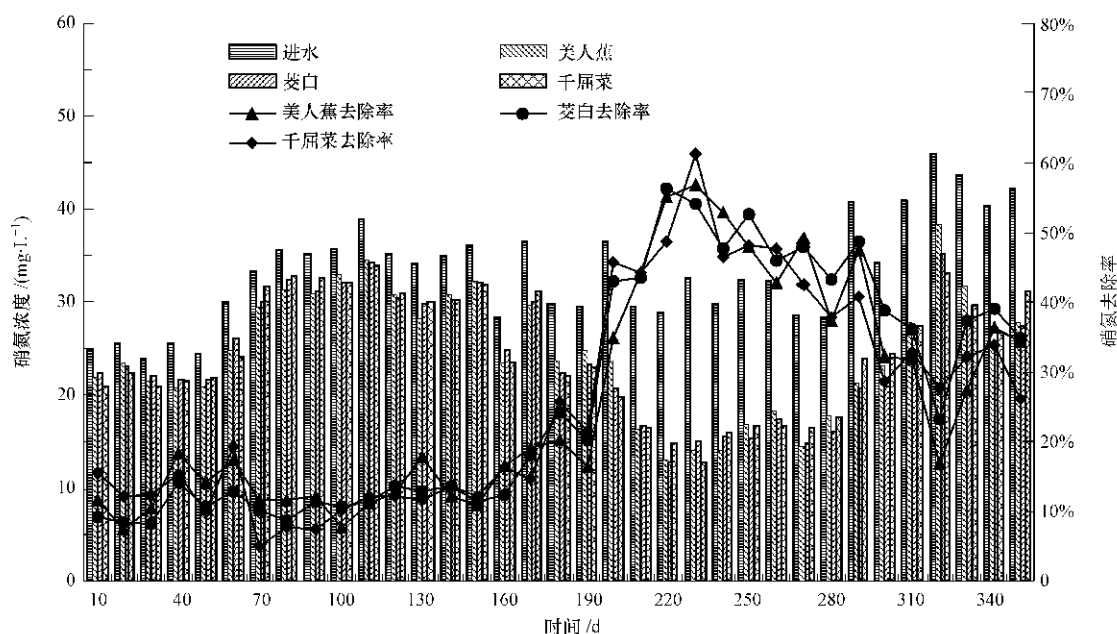


图 1 1—12 月湿地进出水硝氮浓度及去除率变化曲线

Fig. 1 Nitrate concentrations in influent and effluents, and the removal efficiencies during January to December

### (1) 植物

植物作为人工湿地的重要组成部分,其对人工湿地硝氮去除的影响较大,作用途径主要有两种:植物的吸收作用和植物所分泌碳源的微生物反硝化作用,这两者均与植物生长周期正相关。由图 1 可以看出,在碳源投加前 190 d 的运行过程中,硝氮的去除率基本呈缓慢升高趋势。这种趋势与植物生长状况相吻合,可以认为一方面是因为植物的不断生长吸收了一部分硝氮,另一方面是随着植物的不断生长,植物所能提供的碳源在增加,提高了湿地反硝化的能力。可以看到,在植物生长相对旺盛的 180~190 d (7 月中上旬),湿地对硝氮的去除率亦停留在 20%~25%,而之前硝氮的去除率大多在 10%~15% 之间。

190 d 之后开始投加葡萄糖作为外加碳源,人工湿地的硝氮去除率呈显著提升,从 200 d 到 350 d 呈先升高后降低的趋势,峰值出现在 230 d 前后(8 月中下旬),其去除率变化趋势仍与植物生长周期

相符合。8—9 月是植物生长最为旺盛的时候,10 月之后植物开始逐渐衰亡,季节的变化正好影响了植物对硝氮的吸收和碳源的提供能力。

### (2) 温度

在常规污水处理过程中,认为反硝化反应的适宜温度是 20~40℃,低于 15℃ 时反硝化效率下降。本研究中,碳源添加前后硝氮去除率与出水水温关系如图 2 所示。

从图 2 可以看出,由于受外界季节温度影响,人工湿地出水水温变化幅度较大,从 5~25℃ 均有分布。但是不论在哪个温度范围内,均对硝氮去除率进行了全覆盖,硝氮去除率的分布在整个温度范围内并不存在明显的规律,即与温度无明显关系。因此可以认为季节温度对人工湿地中反硝化活性影响很小。从图 2 还可以看出,碳源投加前后的硝氮去除率分布呈显著区域特征,这说明碳源投加对人工湿地中硝氮去除影响较大。

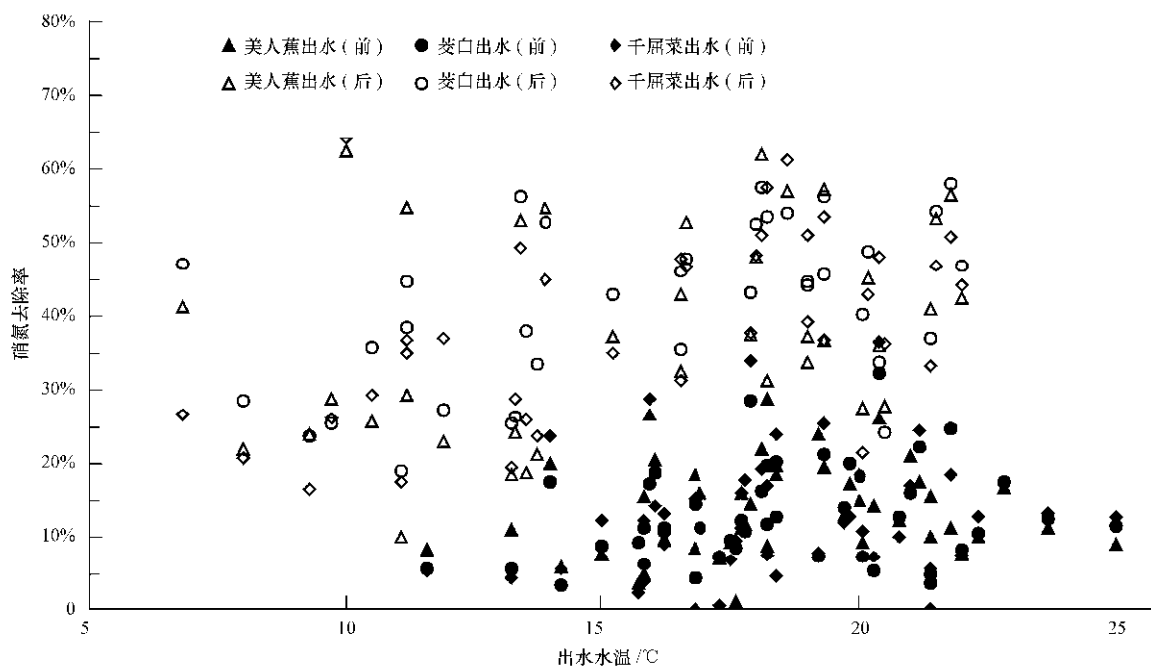


图 2 硝氮去除率与出水水温散点图

Fig. 2 The removal efficiencies of nitrate and the temperature of effluents

### 3.2 亚硝氮的生成分析

在一定的反应条件下,反硝化反应会停留在亚硝化阶段那一步,从而造成亚硝氮的积累。亚硝氮对于人体有着较大的危害,虽然地表水环境质量标准(GB 3838—2002)已经对亚硝氮不作要求,但是地下水质量标准(GB/T 14848—93)仍将亚硝氮作

为考察指标,Ⅳ类水浓度不大于  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此对于用于反硝化的人工湿地来说,考察亚硝氮的生成情况是一个必不可少的环节。

1—12 月湿地进出水亚硝氮浓度变化情况如图 3 所示。

由图 3 很明显可以看出在 190 d 之前,即无外

加碳源的情况下,湿地出水中的亚硝氮浓度很低,在  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  附近波动,最大值约为  $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,根据地下水质量标准(GB/T 14848—93),可以认为出水一般情况下是安全的.相对于  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以上的进水硝氮负荷和 10% 以上的去除率,亚硝氮占被去除硝氮的百分比仅不到 5%,可以认为此时没有发生亚硝氮的积累现象.

而在 190 d 之后,也就是投加葡萄糖作为外加碳源后,湿地出水中的亚硝氮浓度显著提高,平均水平约为  $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,已经远远超出了 V 类水的标

准.此时,出水中的亚硝氮占去除硝氮的百分比已经接近甚至超过 20%,可以认为亚硝氮已经有一定程度的积累,虽然  $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的亚硝氮不一定会有明显的生物毒害作用,但也需要引起足够的注意.由此可以认为,在一般条件下,人工湿地出水中的亚硝氮不发生积累,但在进水硝氮浓度较高,碳源充足(碳氮比  $> 1$ ) 的条件下,人工湿地出水中的亚硝氮会发生一定程度的积累,此时需对此情况加以注意并处理,以避免可能存在的生态风险.

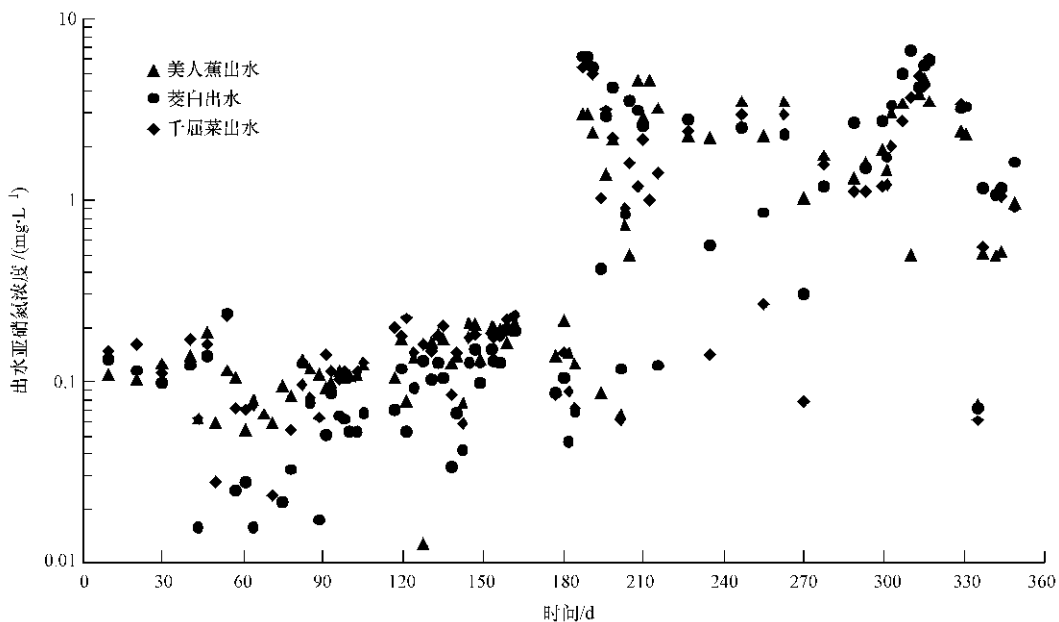


图3 1—12月湿地进出水亚硝氮浓度变化

Fig. 3 The nitrite concentrations in influents and effluents during January to December

外加碳源导致的亚硝氮积累的可能原因是:对于湿地内的反硝化过程,在碳源相对充足的情况下,硝氮到亚硝氮转化反应的优先级要高于亚硝氮被还原的优先级,从而导致出水中的亚硝氮浓度显著上升.在本湿地系统为依托的反硝化摇瓶实验中也有类似的现象.

### 3.3 硝氮去除的可强化途径

人工湿地中的硝氮去除机理可认为主要由三部分组成:一是植物作用,包括植物的吸收作用和植物分泌碳源下的微生物反硝化作用,这两者均与植物生长周期正相关,因此总体概况为植物作用;二是外加碳源、水体中的有机物,即外源输入碳源下的微生物反硝化作用;三是植物湿地内死亡植株释放和填料缓释的碳源,即内部释放碳源下的微生物反硝化作用.根据前文中提到的季节气温对湿地

中微生物反硝化活性影响较小的结论,可以认为碳源对硝氮去除的贡献仅与碳源的数量相关,不随季节的变化而发生改变.

在本研究中,以葡萄糖为碳源的情况下,DOC与硝氮的理论比值接近 1:1,但从运行结果看,可以认为 190 d 与 200 d 去除率之间的差值为葡萄糖的贡献,约为 20% ~ 30%,换算成硝氮浓度约为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,DOC 的利用率约为 40%,大部分被湿地中的微生物用于其他环节而消耗,由于外加碳源成本较高,因此选择一种合适的碳源和适当的投加方式来保证其能有效用于反硝化是实际应用过程中需要加以考虑的.

无论是否投加碳源,在 1 月或 12 月,植物生长均基本停滞,对硝氮的去除由内部释放碳源贡献,因此可以得到内部释放碳源对硝氮去除的贡献约

为 10% ,在去除外加碳源的影响之后 ,此结果在 1 月和 12 月是一致的。

230 d 前后湿地对硝氮有最大去除率 ,该去除率为外加碳源、内部碳源及生长中的植物共同贡献 ,因此可以认为此时有植物对硝氮的去除率最大贡献 ,约为 20% ~ 30% . 本湿地系统以往的研究结果也表明 ,在不投加碳源的情况下 ,夏季对硝氮的最大去除率在 35% 左右 ,冬季去除率在 10% 左右 ,这一结果与本研究基本一致 . 因此可以认为 ,植物的生长活动仍然是湿地对硝氮去除的重要环节。

据此 ,人工湿地反硝化能力的强化重要性依次

如下: ①选择对硝氮有强吸收并能提供大量有效碳源的植物; ②投加额外碳源 ,提高其在反硝化反应上的利用率; ③采用有机填料 ,提高填料的有机物提供能力。

通过外加碳源、选择美人蕉等生物量较大的植物以及采用有机复合填料等多个方法对人工湿地的硝氮去除环节进行了强化 . 内部碳源所贡献的绝对去除能力略大于  $1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  ,外部碳源所贡献的绝对去除能力约为  $2.5 \sim 3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  ,在 8—10 月 ,人工湿地对硝氮的绝对去除能力均在  $5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  以上 ,如图 4 所示。

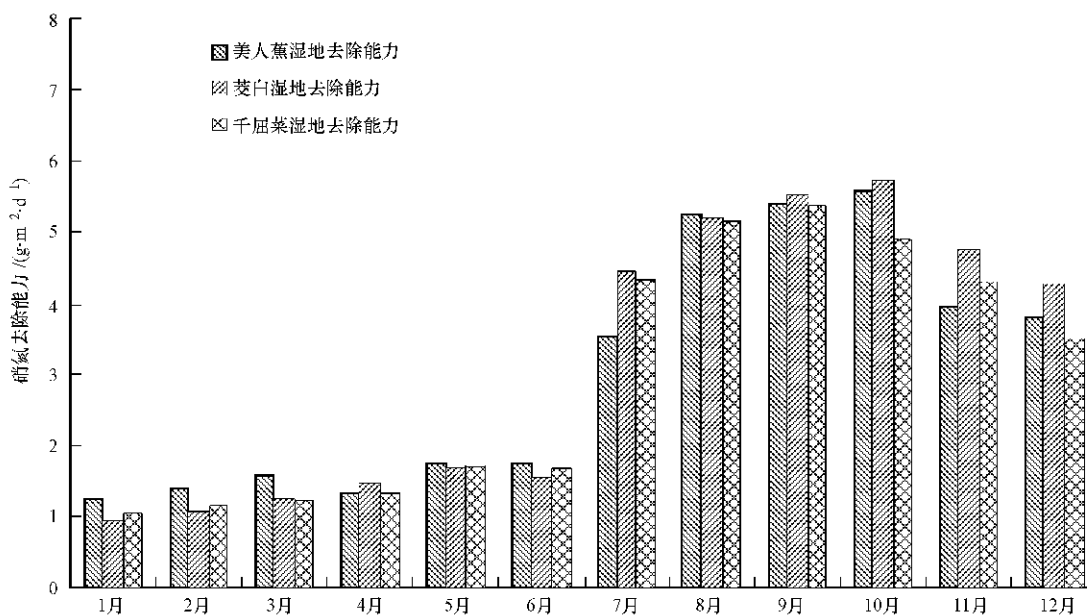


图 4 1—12 月人工湿地硝氮绝对去除能力图

Fig. 4 The nitrate removal amounts of constructed wetlands during January to December

据 Lin Ying-Feng 等研究报道 ,仅种植植物的人工湿地对硝氮的去除能力为  $0.63 \sim 1.26 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  (Lin *et al.* , 2002) . 该去除能力仅与本研究中内部碳源的贡献相当 ,远小于最大去除能力 ,因此可以认为本研究中采用的强化措施对增强硝氮去除是有效的。

#### 4 结论(Conclusions)

1) 人工湿地是一个贫碳源系统 ,其自身所能提供的碳源不足于充分发挥其在硝氮去除方面的潜力 . 选择合适的植物、投加碳源和使用有机复合填料均能提高湿地对硝氮的去除能力。

2) 研究结果表明 ,外界温度  $5 \sim 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  对湿地硝氮去除能力影响不大 . 在本研究进水硝氮  $25 \sim 45$

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ,水力停留时间 24 h 的运行条件下 ,不投加碳源时 ,硝氮去除率约为 5 ~ 30% ;当投加  $30 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (DOC) 的葡萄糖碳源时 ,湿地对硝氮的去除率在夏季可达 60% ,冬季可达 35% . 研究中还发现外加碳源导致了湿地中亚硝氮轻度积累 . 不投加碳源时 ,出水中的亚硝氮浓度约为  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ;投加碳源以后 ,出水中亚硝氮浓度约为  $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  .

#### 参考文献(References):

- Burgin A J , Groffman P M , Lewis D N . 2010 . Factors regulating denitrification in a riparian wetland [J] . *Soil Sci Soc Am J* , 74: 1826-1833
- Dierberg F E , DeBusk T A , Jackson S D , *et al.* 2002 . Submerged aquatic vegetation-based treatment wetlands for removing phosphorus from agricultural runoff: response to hydraulic and nutrient loading

- [J]. *Water Res* ,36: 1409-1422
- Dodla S K , Wang J J , DeLaune R D , *et al.* 2008. Denitrification potential and its relation to organic carbon quality in three coastal wetland soils [J]. *Sci Total Environ* ,407: 471-480
- Gerke S , Baker L A , Xu Y. 2001. Nitrogen transformations in a wetland receiving lagoon effluent: Sequential model and implications for water reuse [J]. *Water Res* ,35: 3857-3866
- Hamersley M R , Howes B L. 2002. Control of denitrification in a septage-treating artificial wetland: the dual role of particulate organic carbon [J]. *Water Res* ,36: 4415-4427
- Huett D O , Morris S G , Smith G , *et al.* 2005. Nitrogen and phosphorus removal from plant nursery runoff in vegetated and unvegetated subsurface flow wetlands [J]. *Water Res* ,39: 3259-3272
- Hume N P , Fleming M S , Horne A J. 2002. Plant carbohydrate limitation on nitrate reduction in wetland microcosms [J]. *Water Res* ,36: 577-584
- Lin Y F , Jing S R , Lee D Y , *et al.* 2008. Nitrate removal from groundwater using constructed wetlands under various hydraulic loading rates [J]. *Bioresource Technol* ,99: 7504-7513
- Lin Y F , Jing S R , Wang T W , *et al.* 2002. Effects of macrophytes and external carbon sources on nitrate removal from groundwater in constructed wetlands [J]. *Environ Pollut* ,119: 413-420
- Matheson F E , Sukias J P. 2010. Nitrate removal processes in a constructed wetland treating drainage from dairy pasture [J]. *Ecol Eng* ,36: 1260-1265
- Pei Y S , Yang Z F , Tian B H. 2010. Nitrate removal by microbial enhancement in a riparian wetland [J]. *Bioresource Technol* ,101: 5712-5718
- Peralta A L , Matthews J W , Kent A D. 2010. Microbial community structure and denitrification in a wetland mitigation bank [J]. *Appl Environ Microb* ,76: 4207-4215
- Ruiz A M , Maerz J C , Davis A K , *et al.* 2010. Patterns of development and abnormalities among tadpoles in a constructed wetland receiving treated wastewater [J]. *Environ Sci Technol* ,44: 4862-4868
- Sindilariu P D , Wolter C , Reiter R. 2008. Constructed wetlands as a treatment method for effluents; from intensive trout farms [J]. *Aquaculture* ,277: 179-184
- Sirivedhin T , Gray K A. 2006. Factors affecting denitrification rates in experimental wetlands: Field and laboratory studies [J]. *Ecol Eng* ,26: 167-181