

有机物对人工湿地基质除磷影响研究

李剑波¹, 闻岳¹, 赵星洁², 周琪¹, 蒋志光², 张倩¹

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 河北科技大学, 石家庄 050018)

摘要:以页岩陶粒为基质, 在水力停留时间 2 d, 连续进出水条件下, 研究分析了进出水中磷素、基质中磷的形态和附着生物量的变化情况. 结果表明, 基质的除磷效率随有机物浓度的增加而降低, 有机物对页岩磷吸附能力有一定的抑制作用. 当进水 COD 浓度分别为 100 mg/L 和 200 mg/L 时, 其吸附能力分别下降了 49% 和 62%. 有机态松散结合磷、腐殖质态磷和钙镁结合磷明显提高, 而铁铝结合磷从 36.75% 分别降到 18% 和 11.77%, 证明有机物累积对铁铝结合磷形成的抑制是磷吸附能力下降的主要原因. 另外, 进水有机物浓度越高, 反应器中基质附着的生物膜量就越大, 生物膜的厚度可能会影响水中磷元素向基质扩散时传质的过程.

关键词: 有机物; 页岩陶粒; 人工湿地; 磷形态; 生物量

中图分类号: X171.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)07-1880-04

Effect of Organic Matter on Phosphorus Removal for Substrate in Constructed Wetland

LI Jian-bo¹, WEN Yue¹, ZHAO Xing-jie², ZHOU Qi¹, JIANG Zhi-guang², ZHANG Qian¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: Effect of organic matter (OM) on the phosphorus (P) removal efficiency for shale-haydite in constructed wetland was investigated. At the conditions of hydraulic retention time 2 d, water flew in and out continuously, P concentration in water, its fractions in the substrate, and biomass in biofilm were analyzed. The results showed that the P removal efficiency for the substrates decreased with the increasing concentration of the OM, and that P sorption capacity for the substrate was inhibited by the OM. When COD in the influent were 100 mg/L and 200 mg/L, P sorption capacity was decreased to 49% and 62%, labile organic phosphorus, Humic-P and Ca/Mg-bound P were significantly increased, Fe/Al-bound P was decreased from 36.75% to 18% and 11.77%. Thus, the result indicated that due to the OM accumulation, the portion of Fe/Al-bound P was low, and P sorption capacity was inhibited. In addition, the higher the concentration of OM is, the more biomass in biofilm is. The thickness of biofilm negatively correlated with mass transfer of phosphorus through the biofilm.

Key words: organic matter; shale-haydite; constructed wetland; phosphorus factions; biomass

水体中大量磷酸盐的存在是引起富营养化的主要原因之一^[1~3], 人工湿地除磷技术正被日益广泛应用^[4~6]. 在潜流人工湿地中, 磷可以通过基质吸附、化学沉淀、植物吸收和微生物同化作用而去除, 其中基质吸附被认为是最主要的除磷机制^[7,8]. 湿地基质不仅可吸附氮、磷等营养物质, 对有机物也具有一定的吸附和累积作用, 为生物反硝化脱氮提供碳源. 然而, 有机物的累积可能导致湿地基质堵塞, 降低停留时间, 最终导致氮磷等营养物质去除能力的下降. 另外, 有机物的累积也直接影响基质对磷的吸附能力. 目前, 有机物对基质除磷的影响存在一些分歧, Sakavedan 等^[9]、Moshi 等^[10]认为有机物的存在不利于磷的吸附沉淀, 原因是有机质与磷竞争吸附位; 而部分学者则认为磷素能以有机质为载体吸附在基质表面, 有机质的存在可加速磷的吸附沉淀^[11~13]. 因此, 需进一步研究进水中的有机物浓度对基质磷吸附能力的影响, 以强化人工湿地系统的除磷作用.

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验构建 3 个有机玻璃柱状反应器(1~3 号), 内径 8 cm, 有效高度 50 cm, 体积 2.5 L, 试验装置如图 1 所示. 基质选用目前人工湿地中广泛使用的、对磷有较好吸附作用的轻质页岩陶粒(由页岩经高温煅烧加工而成, 其化学组成为 Ca 0.44%, Mg 0.89%, Fe 5.32%, Al 12%, Si 30.15%), 粒径 5~10 mm, 孔隙率 53%, 填充的基质质量(W_s)分别为 2.00、2.10 和 2.05 kg.

实验在室内进行, 实验期间控制温度在(22±3)℃. 启动初期, 采用同济大学三好坞受污染河水作

收稿日期: 2007-07-13; 修订日期: 2007-09-19

基金项目: 上海市科委重大科技攻关项目(04dz12029)

作者简介: 李剑波(1979~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为城市污水处理及资源化, E-mail: ljblion@163.com

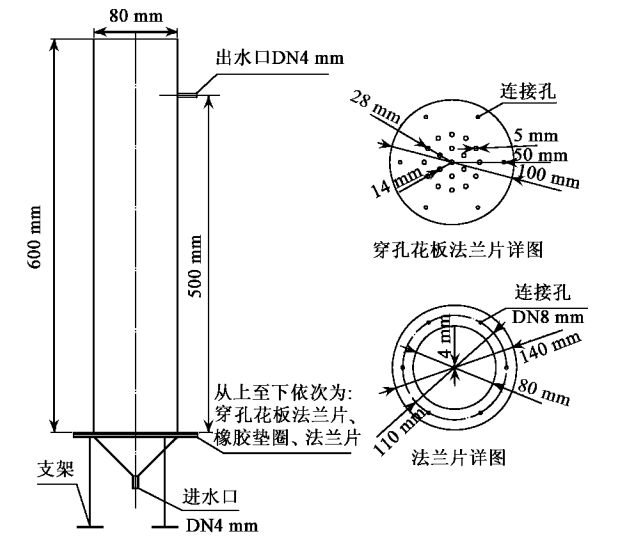


图1 柱状反应器装置示意

Fig.1 Schematic illustration of the column reactor

为接种水体,间歇培养1周后,转入人工配水连续运行.通过分析城市生活污水中总磷浓度^[14],确定配水中总磷浓度为5 mg/L,1~3号进水中的COD浓度分别为0、100和200 mg/L,其配水方案见表1.进水采用蠕动泵控制HRT=2 d.

表1 试验人工配水化学组成

Table 1 Chemical components of synthetic wastewater			
类别	成分	投加物质	浓度/(mg·L ⁻¹)
营养元素	C	淀粉	1号:0;2号:9;3号:39
		葡萄糖	1号:0;2号:21;3号:91
		酵母浸出液	1号:0;2号:50;3号:50
	N	NH ₄ Cl	74
微量元素	P	NaH ₂ PO ₄	21.93
		缓冲剂	NaHCO ₃
			10
	Cu	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.1
Ca、Mg元素	B	H ₃ BO ₃	3
	Zn	ZnCl ₂	0.5
	Mn	MnCl ₂ ·4H ₂ O	2.35
	Mo	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	0.036
Fe元素	Ni	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.5
	Co	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.5
	Ca	CaCl ₂ ·2H ₂ O	50
	Mg	MgCl ₂ ·6H ₂ O	50
	Fe	FeCl ₂ ·4H ₂ O	5
	EDTA	EDTA·2Na·2H ₂ O	10

1.2 试验方法

1.2.1 水中磷的分析

实验每2 d测定1次,包括进、出水中的正磷酸盐(Pi)、总磷(TP)、pH值和COD.Pi的测定采用钼酸铵分光光度法,TP的测定采用硫酸-过硫酸钾消解

法,COD采用重铬酸钾氧化法^[15],pH的测定采用便携式pH测定仪(上海雷磁仪器厂PHB-4).

1.2.2 基质中磷形态分析

每个柱状反应器分为上层(5~10 cm)、下层(40~45 cm)采样,样品编号分别为1号-T、1号-B;2号-T、2号-B;3号-T、3号-B(其中T表示上层样品,B表示下层样品).上下2层各取湿样2.5 g左右,混合均匀,用铝箔包住,放入冷冻干燥机中干燥3~5 d,取出后碾磨、过筛(100目),保存于聚乙烯瓶中,用密实袋封装,置于4℃保存待用.分析时称取湿样2.15 g(干重2 g),置入50 mL的离心管内,加入适量浸提液浸提,同时取平行样测含水率.以3 000 r/min离心10 min,浸提液用于Pi和TP分析,样品剩余物加入下一种浸提液连续分步浸提.具体步骤与浸提液如图2所示^[16].实验以未使用的基质作空白,按上述同样的方法测定各种形态磷的背景值,用测得样品的各形态的磷值减去背景值,即得到基质中各形态磷的增量.为保证数据准确,对每个样品做3个平行提取,数据用均值表示.

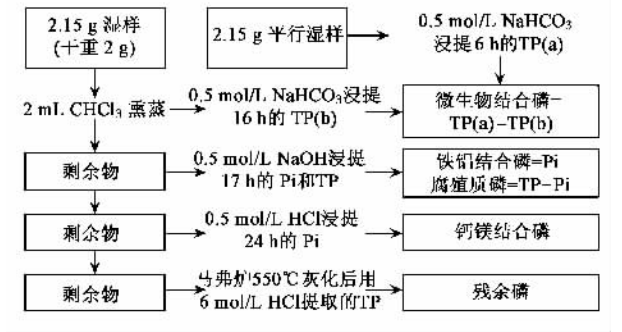


图2 基质连续分级浸提试验步骤示意

Fig.2 Sequential extraction procedure for the separation of phosphorus fractions

1.2.3 基质附着生物膜的生物量分析

选用可挥发性生物膜重作为生物膜生物量的参量指标.将待测基质于105℃烘箱内烘至衡重,称重记作W;再将衡重后的基质于550℃马弗炉内灼烧30 min,灼烧后总干重记为W'.单位基质附着的生物膜生物量记作(W-W')/W.

2 结果与讨论

2.1 有机物浓度对磷去除效果的影响

3个柱状反应器于2006-05-12~2006-07-15连续运行64 d后,各反应器的进水总磷(TP-in)和出水中正磷酸盐(DRP)、颗粒性总磷(KP)、总磷(TP-out)变化情况见图3.

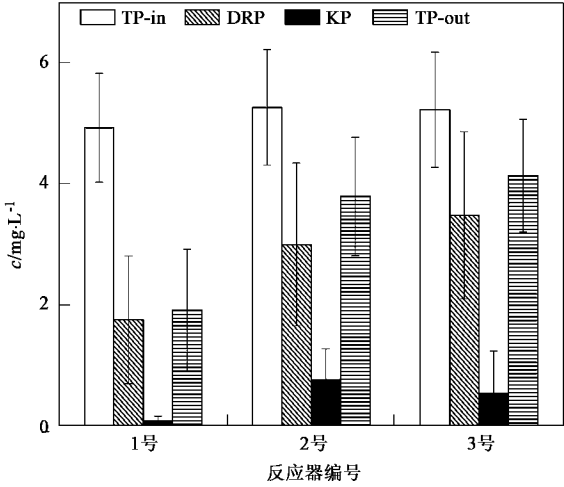


图3 1~3号反应器中的进、出水中磷变化情况
Fig.3 Changes of phosphorus removal efficiency in No.1 to No.3 reactors

由图3可知,在3个反应器中,1号除磷效率最高(60%),而对有机物具有较好去除作用(79%)的3号除磷效率最低(23%).图4给出了反应器的总进水量和反应器基质中磷累积量的关系.由图4可知,当进水COD浓度达到100 mg/L时,基质对磷的吸附能力下降了49%,当COD增加达到200 mg/L时,其吸附能力下降了62%.结果表明基质对磷的吸附能力随进水中的有机物浓度增高而降低,这与Moshi等^[10]的研究结论一致,即有机物的积累将降低基质的吸磷能力.其原因可能是:①有机质与基质中特有的无机元素结合,与磷竞争吸附位;②溶解性有机物与基质表面的铁、铝的化合物发生反应,生成

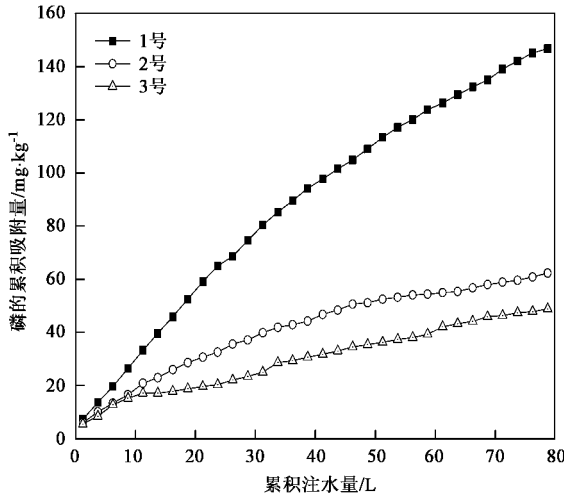


图4 反应器进水总量和基质中磷累积量的关系
Fig.4 Correlation between water volumes and phosphorus accumulation in substrates

溶解性的有机-金属化合物,将前面吸附的磷重新释放出来;③有机物可能被吸附到基质表面非特定吸附位,使基质表明带负电荷,降低了基质与溶液中磷的静电引力^[17].

2.2 基质磷形态分析

运行64 d后,1~3号反应器中页岩基质的磷形态分析结果见图5.其中Labile- P_i 表示无机态松散结合磷,Labile- P_o 表示有机态松散结合磷,Fe/Al-P表示铁铝态结合磷,Humic-P表示腐殖质态磷,Ca/Mg-P表示钙镁态结合磷,Residue-P表示残余磷.

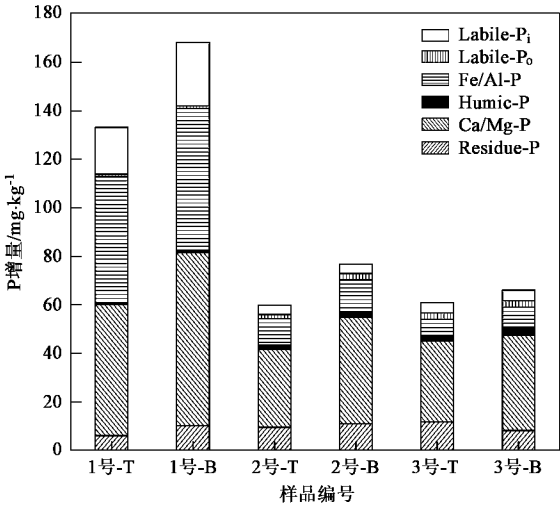


图5 基质中磷增量形态分析
Fig.5 Changes of the phosphorus fractions in different locations of No.1 to No.3 reactors

由图5可见,基质的磷增量与进出水计算的基质磷增量趋势一致(1号>2号>3号),但略高于计算所得基质磷增量.导致这个现象的主要原因:一是测量误差;二是在反应器接种期间引入的基质磷增量未计入.此外,反应器底部的磷增量略大于顶部的磷增量,这主要是因为反应器采用的是上流式进水方式.此外,3个反应器残余磷的增量比较接近,这一部分磷与基质结合最紧密,一般不易解析出来.1号反应器中,铁铝结合磷和钙镁结合磷占78.3%,无机态松散结合磷占15.14%,而有机态松散结合磷与腐殖质态磷比例较小(仅1.07%).这是因为1号反应器中供微生物生长的营养不足,难于形成大量的微生物群,将无机态磷转化为有机态磷,也难以形成腐殖质.相反,2号与3号中的有机态松散结合磷与腐殖质态磷增量明显提高(5.86%和8.40%),这和进水中引入的有机物是密切相关的.同时,2号与3号中铁铝结合磷从1号中的36.75%分别降到

18%和 11.77%,而钙镁结合磷从 1 号中的 41.55% 分别增加到 55.42% 和 57.16%。因此, COD 的引入对基质吸附磷的影响主要体现在对铁铝态结合磷增量的抑制上。这是因为对于页岩基质,有机物的累积使湿地系统 pH 值增加(由 7.48 上升到 8.17),铁铝态结合磷就越难形成,而此时溶解性钙的浓度较高,钙镁结合磷较易形成^[18,19]。但由于 Fe、Al 是页岩的主要组分,因此,总的来说,有机物的累积降低了页岩对磷的吸附能力。

2.3 基质附着生物膜的生物量分析

图 6 给出了基质上的生物膜生物量分析结果。由图 6 可见,在 3 个反应器中,1 号反应器基质附着的生物膜量是最小的,而 2 号、3 号依次增大。结果表明,在基质粒径相同的情况下,生物膜量的大小趋势可以反映出生物膜厚度的大小,而进水中 COD 会影响基质对磷的吸附能力的机制尚未完全清楚,这可能与磷在生物膜中的传质过程有关,其理论依据还有待进一步研究。

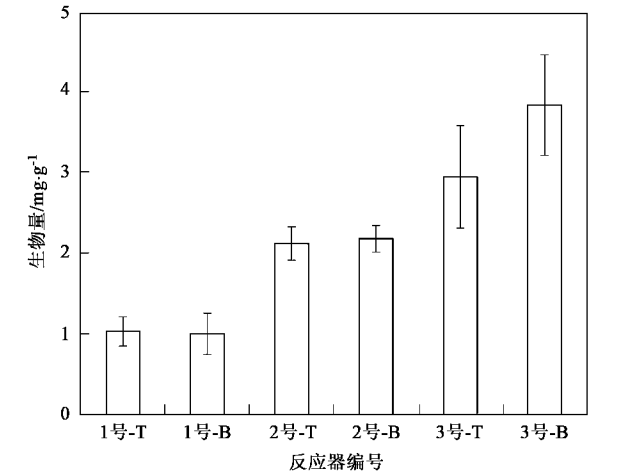


图 6 基质上生物膜的生物量分析

Fig. 6 Changes of biomass in the sampling locations of No.1 to No.3 reactors

3 结论

- (1)进水中的有机物对页岩陶粒基质的磷吸附能力有一定的抑制作用。当进水 COD 浓度达到 100 mg/L 时,页岩对磷的吸附能力下降了 49%;当 COD 浓度增加达到 200 mg/L 时,其吸附能力下降了 62%。
- (2)基质磷增量的分析结果表明,进水中有机物对页岩陶粒基质吸附能力的影响主要体现在对铁铝结合磷形成的抑制上。这是因为有机物的累积使湿地系统 pH 值增加,铁铝态结合磷就越难形成。
- (3)COD 浓度越高,反应器中基质附着的生物膜

量就越大, COD 浓度对基质吸附磷的影响可能与基质上附着的生物膜厚度有关,生物膜的厚度可能会影响水中的磷元素向基质扩散时传质过程。

参考文献:

[1] Vallentyne J R. The Algal bowl: lakes and man [M]. Ottawa: Miscellaneous Special Publication, 1974. 31-45.

[2] Mitsch W J, Gosselin J G. Wetlands [M]. New York: Van Nostrand Reinhold Company Inc., 1986. 89-125.

[3] 王茹静, 赵旭, 曹瑞钰. 富营养化水体底泥释磷的影响因素及其机理[J]. 江苏环境科技, 2005, 18(4): 47-49.

[4] 谢爱军, 周炜, 年跃刚, 等. 人工湿地技术及其在富营养化湖泊污染控制中的应用[J]. 净水技术, 2005, 24(6): 49-52.

[5] 陈秀荣, 周琪. 人工湿地脱氮除磷特性研究[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(7): 526-529.

[6] 袁东海, 景丽洁, 高士祥, 等. 几种人工湿地基质净化磷素污染性能的分析[J]. 环境科学, 2005, 26(1): 51-55.

[7] 卢少勇, 金相灿, 余刚. 人工湿地的磷去除机理[J]. 生态环境, 2006, 15(2): 391-396.

[8] 郭本华, 汤华崇, 宋志文, 等. 人工湿地的净化机理及对氮磷的去除效果[J]. 污染防治技术, 2003, 16(4): 119-121.

[9] Sakadevan K, Bavor H J. Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems [J]. Water Research, 1998, 32 (2): 393-398.

[10] Moshi A O, Wild A, Greenland G D. Effect of organic matter on the charge and phosphate adsorption characteristics of Kikuyu red clay from Kenya [J]. Geoderma, 1974, 11: 275-285.

[11] Mizota C, Carrasco M A, Wada K. Clay mineralogy and some chemical properties of horizons and soils used for paddy rive in Japan [J]. Geoderm, 1982, 27: 275-278.

[12] Sanyal S K, De Datta S K, Chan P Y. Phosphate adsorption-desorption behavior of some acidic soils of South and Southeast Asia [J]. Soil Sci Soc Am J, 1993, 57: 937-945.

[13] Reed S C, Brown D. Subsurface flow wetlands-A performance evaluation [J]. Water Environ Res, 1995, 67(2): 244-248.

[14] 王晓昌, 金鹏康, 赵红梅, 等. 城市生活污水中的污染物分类及处理性评价[J]. 给水排水, 2004, 30(9): 38-41.

[15] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.

[16] Nwoke O C, Vanlauwe B, Diels J, et al. Assessment of labile phosphorus fractions and adsorption characteristics in relation to soil properties of West African savanna soils[J]. Agric Ecosys Environ, 2003, 100: 285-294.

[17] Erich M S, Fitzgeald C B, Porter G A. The effect of organic amendments on phosphorus chemistry in a potato cropping systems [J]. Agric Ecosys Environ, 2002, 88(1): 79-88.

[18] Bubba M D, Arias C A, Brix H. Phosphorus adsorption maximum of sands for use medial in subsurface flow constructed reed beds as measured by the Langmuir isotherm[J]. Water Res, 2003, 37: 3390-3400.

[19] Xu D F, Xu J M, Wu J J, et al. Studies on the phosphorus sorption capacity of substrates used in constructed wetland systems [J]. Chemosphere, 2006, 63: 344-352.