

潜流湿地中填料的理化作用及对植物生长的影响

张静, 张旭*, 李广贺, 张鸿涛

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 填料是潜流湿地的重要组成部分, 它不但直接参与污染物的去除, 而且对植物的生长和生理活动产生重要影响. 本研究采用河北围场沸石和秦皇岛页岩, 通过 X 射线荧光光谱和 X 射线衍射分析, 确定了 2 种填料的元素组成和矿物组成, 揭示了填料去除氮磷及缓冲 H^+ 的作用机理. 研究表明: 沸石和页岩都具有较发达的中孔结构, 页岩对 NH_4^+-N 的吸附能力小于沸石; 页岩主要组成为 $CaCO_3$, 对 $PO_4^{3-}-P$ 的去除能力大于沸石, 且对水中的 H^+ 有较好的缓冲作用. 在处理酸性淀粉废水的小试系统中, 页岩中的菖蒲和芦苇, 其叶片相对绿度、茎根比、平均株高等指标均好于沸石中植物. 种植在页岩中的菖蒲和芦苇, 其根系活力分别为沸石中植物的 3.7 倍和 1.6 倍. 页岩中菖蒲, 地上部分吸收氮磷总量分别是沸石中的 7.8 倍和 3.4 倍; 页岩中芦苇, 地上部分吸收氮磷总量分别是沸石中的 3.3 倍和 2.2 倍. 由于为植物提供了 pH 稳定的根系微环境, 页岩比沸石更适合植物生长.

关键词: 潜流湿地; 页岩; 沸石; 植物适宜性

中图分类号: X703.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)05-0874-06

Physical and Chemical Effects and Plant Growth Suitability of Substrates in Subsurface Flow Wetland

ZHANG Jing, ZHANG Xu, LI Guang-he, ZHANG Hong-tao

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Substrate, which not only takes part in the pollutant-removing, but influences the plant growth, plays an important role in subsurface flow wetland. With X-ray fluorescence measurement and X-ray diffractometer, the elements and minerals in zeolite and shale were confirmed, and the removal mechanics of nitrogen, phosphate and hydrogen ion in substrates were explained respectively. The investigation show that the zeolite has abounded with micropores and mesopores, while the shale has only mesopores, which causes the NH_4^+-N adsorption capability of the shale is less than zeolite. The $PO_4^{3-}-P$ removal and hydrogen ion buffer capacity of shale are greater than those of zeolite because $CaCO_3$ is one of the main contents of shale. In pilot-plant system to treat starch waste water, the reeds and acorus aclamuc were either planted in shale and zeolite, and the phytum's indexes in shale including relative green concentration, average plant height, root stem ratio were higher than those in zeolite. The root vitality of reeds and acorus aclamuc planted in shale were 3.7 and 1.6 times of those in zeolite respectively. Total nitrogen and phosphorus contents in the plant organization of acorus aclamuc in shale were 7.8 and 3.4 times of those in zeolite; total nitrogen and phosphorus contents in the plant organization of reeds in shale were 3.3 and 2.2 times of those in zeolite. The results indicate that shale provides a steady pH for the plant's root in the acid waste water and it is more suitable for plant growth than zeolite.

Key words: subsurface flow wetland; shale; zeolite; plant suitability

填料、微生物和植物是潜流湿地系统的 3 要素, 三者对水中污染物的净化作用是相对独立而又相互关联的. 填料的吸附交换、植物的吸收、微生物的代谢, 以及植物与根际微生物的共生、填料与表面附着微生物的协作等, 组成了人工湿地系统复杂多样的净化机制. 因此相对于以微生物为主的常规生物处理工艺, 人工湿地系统更具有稳定性.

潜流湿地中填料的作用是非常重要的, 某些填料不但参与氮磷等物质的去除, 同时为微生物的附着生长提供巨大的表面积; 此外, 填料对植物生长和生理活动也有一定的影响. 因此, 在选择填料时, 不仅要考察填料的理化性质, 还需评价填料对微生物和植物的影响, 后者对于构建整体高效和稳定的湿

地系统是非常必要的.

本研究采用潜流湿地技术处理被淀粉废水污染的河水. 淀粉废水周期性排入河流, 污染期的河水水质较差, COD、TN 和 TP 含量分别为 420 ~ 1439mg/L、9.1 ~ 55.8mg/L 和 4.1 ~ 14.6mg/L, 其中氨氮占总氮的 31% ~ 69%, pH 在 4.23 ~ 6.77 之间. 针对污染河水中氮磷含量高、变化幅度大及水质呈酸性的特点, 在系统构建时, 考虑采用对氮磷有较强吸附能力的填料, 以提高系统处理效果和抗冲

收稿日期: 2005-03-07; 修订日期: 2005-05-20

基金项目: 水利部科技创新项目

作者简介: 张静(1974~), 女, 硕士, 主要研究方向为污水生物处理技术.

* 通讯联系人

击负荷的能力.同时,填料的 H^+ 交换能力为微生物和植物正常代谢提供保障.基于此,研究选择沸石和页岩作为填料,采用芦苇和菖蒲 2 种植物,构建潜流湿地系统.通过考察填料的理化性质和填料床中植物的生长情况,评价植物对不同填料的适应性,对于潜流湿地填料、植物的筛选及系统的构建具有重要的指导意义.

1 填料的元素及矿物组分分析

试验中采用的沸石产自河北围场,该沸石属沉积岩类,以斜发沸石为主,伴有火山凝灰和玻屑,属于高硅沸石^[1];采用的页岩为广泛分布于秦皇岛的“青砂石”;二者都具有“吸湿性”.

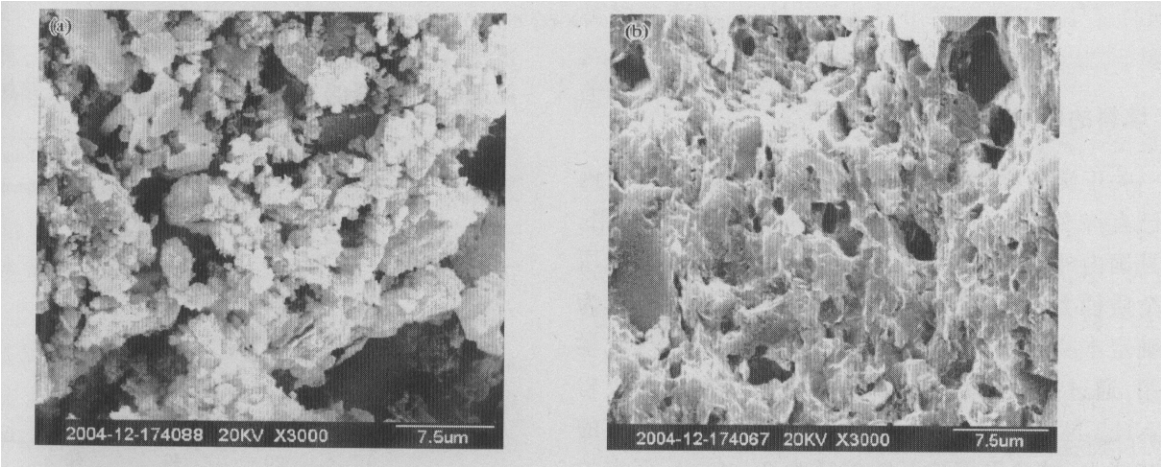
为了确定 2 种填料的微观特征及矿物组分,对

其进行了扫描电镜观察、X 射线荧光光谱分析和 X 射线衍射分析.

1.1 填料扫描电镜观察

对沸石和页岩的电镜扫描结果见图 1.由电镜照片可以看出,页岩和沸石都具有多孔结构,孔隙以几个 μm 左右的中孔为主.沸石由粒径 $1\sim 5\mu m$ 左右的矿物粘粒组成,大多数呈片状晶体碎屑,粘粒之间结成大小不一的孔隙,其中 $2.0\sim 7.5\mu m$ 的中孔发达.页岩中,矿物晶体呈弯曲薄片状,是粘土矿物较典型性状, $0.2\sim 5.0\mu m$ 的孔隙较多.这种孔隙结构不是通常所说的“分子筛结构”,而是与矿石形成过程中的风化沉积和热液蚀变等地质活动有关.中孔结构使页岩与沸石都具有较大的比表面积.

1.2 填料元素分析



(a) 沸石 zeolite (b) 页岩 shale

图 1 填料电镜扫描照片

Fig. 1 Substrate electron micrographs

填料的元素构成是影响其理化性质的重要因素.采用岛津扫描型 X 射线荧光光谱仪,对沸石和页岩的

元素进行了分析,所含元素的质量分数见表 1.结果表明,页岩中 Ca 元素含量比沸石高 9.7 个

表 1 填料元素分析/ %

Table 1 Substrates element analysis/ %

样品	O	Si	C	Ca	Al	K	Fe	Na	Mg	Cl	Ti
页岩	49.53	15.13	10.37	11.76	4.81	2.71	3.02	0.24	1.61	/	0.26
沸石	48.43	27.13	10.27	2.02	5.78	3.94	0.30	1.20	/	0.42	0.08
样品	S	I	Ba	Rh	Mn	Sr	P	Cr	Zr	Rb	
页岩	0.13	0.049	0.19	/	0.032	0.024	0.085	0.029	0.012	0.015	
沸石	0.051	/	0.17	0.14	/	0.031	/	0.037	/	/	

百分点,约为沸石的 5 倍;Fe 元素高 2.8 个百分点,约为沸石的 9 倍;Al 元素相差不大.X 射线荧光光谱确定了页岩和沸石中元素的种类及所占比重,为潜流湿地系统填料的选择提供了依据.

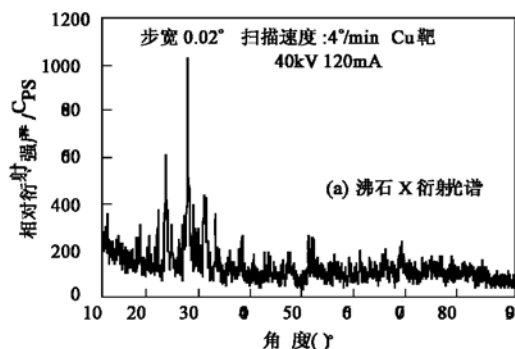
1.3 填料矿物分析

为了确定沸石和页岩的矿物组分,采用 X 射线衍射仪测定 2 种填料的 X 射线衍射光谱,结果见图 2.

通过分析可知,页岩中的主要矿物为方解石和石英,还含有少量的长石族(钙长石、钠长石、斜长

石)和镁橄榄石.沸石中的主要矿物为斜发沸石和石英,此外有少量的长石族(中长石、钠长石、钙长石和正长石)和镁橄榄石、白云母等.

由此可见,页岩和沸石具有“吸湿”特性的机理



并不相同:页岩中含有大量的 CaCO_3 , 可吸收空气中的水分子, 与之发生反应后裂解成小块; 沸石则不同, 其对水分子的吸附是由晶体结构表面的永久性电荷所致.

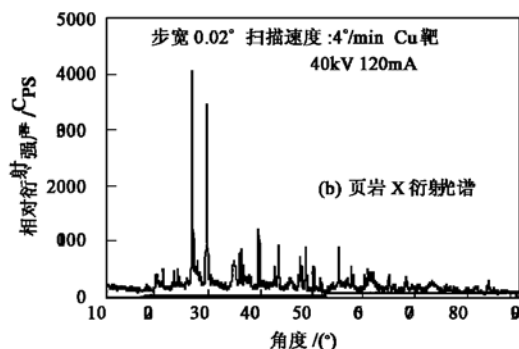


图2 填料X衍射光谱

Fig. 2 Substrates X-ray diffraction spectrum

2 填料的吸附性能

关于沸石吸附氨氮和页岩除磷的效果^[2], 国内外已有许多相关研究; 关于页岩对氨氮的吸附作用, 未见国内外相关报道. 并且, 矿石因产地不同以及所含杂质种类不同, 其理化性质也不尽相同. 因此, 为了确定本实验采用的填料在湿地系统中的物理化学作用, 通过静态试验, 在 20℃下, 考察了沸石和页岩对 NH_4^+-N 和 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 的吸附性能, 以及对 pH 值的调节能力. 试验采用沸石的粒径为 3~4mm, 页岩的粒径为 5~8mm.

2.1 对 NH_4^+-N 静态吸附

将 30g 填料样品在置于 700mg/L 的 NH_4Cl 溶液中振荡一定时间后, 用纳氏试剂分光光度法测定溶液中氨氮的浓度, 并计算氨氮吸附量, 其随时间的变化见图 3.

实验结果表明, 实验初期 2 种填料的吸附量均随时间迅速升高, 到一定时间后变化平稳, 吸附趋于饱和. 沸石的饱和时间为 17h, 最大氨氮吸附量为 4.20mg/g; 页岩的饱和时间为 23h, 最大吸附量为 1.68mg/g. 可见, 沸石对 NH_4^+-N 的吸附能力大于页岩. 虽然二者对 NH_4^+-N 都具有吸附作用, 但其吸附机理是不同的.

沸石对离子的吸附性源于其“分子筛”结构及其内部的“类质同象代替”, 即 $(\text{Si}-\text{O}_4)$ 四面体中的 Si 被 Al 原子置换, 电荷不平衡, 致使整个 $(\text{Al}-\text{O}_4)$ 四面体带负电. 因此, 沸石主要对阳离子有吸附性. 分子筛的最大孔径一般在几个 Å 属于微孔. 可见沸石对氨

氮起吸附作用的主要原因是内部的微孔结构.

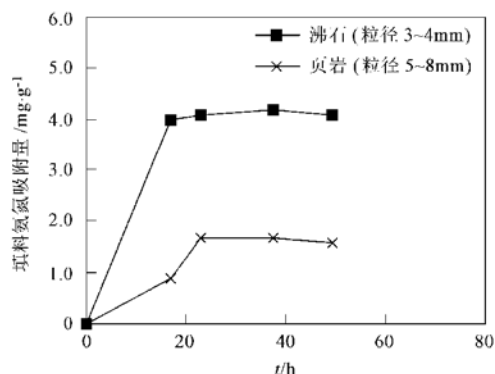


图3 氨氮吸附量随时间变化曲线

Fig. 3 Ammonia nitrogen sorption capacity variation tendency with time

页岩属于泥质沉积岩, 主要由粘土类矿物组成, 成分复杂. 与胶体质点的性质相似, 粘土矿物的颗粒表面也带电, 带电原因有 3 种: ①粘土矿物颗粒表面因为有无中和的酸基或碱基而带电, 其电性视酸基和碱基而定; ②因结构单位层边缘出现破键而带电, 其电性视介质的 pH 值而定; ③晶体结构层中的高价离子被低价离子类质同象代替, 从而带负电.

由此可见, 页岩的吸附性不但源于晶体表面的永久电荷, 还源于粘土颗粒表面的可变电荷. 因此, 页岩不仅吸附无机离子, 而且还吸附极性的有机分子; 不仅吸附阳离子, 还可吸附阴离子. 由扫描电镜结果可知, 较发达的中孔结构使页岩对氨氮亦具有一定的吸附性, 但程度弱于沸石.

2.2 对 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 静态吸附

将 60g 样品置于 10mg/L 的 KH_2PO_4 溶液中振荡, 定时用钼锑抗分光光度法测定溶液中的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度. 磷浓度随时间变化如图 4 所示.

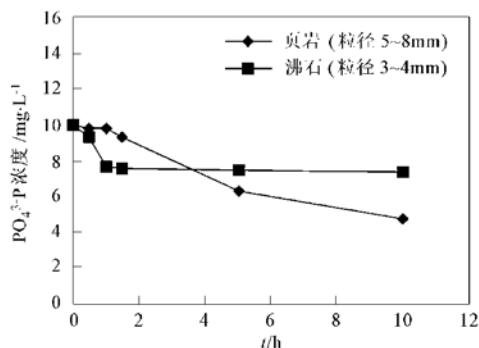


图 4 磷浓度随时间变化曲线

Fig. 4 Phosphorus concentration variation tendency with time

可见, 在 2 种填料的吸附试验中, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度随时间的变化呈现不同的规律. 放入沸石的溶液中, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度迅速降低, 在 1h 时达到最低并趋于稳定; 而放入页岩的溶液中, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度随时间缓慢下降, 10h 时仍呈下降趋势. 10h 时, 沸石对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附量为 0.008mg/g, 页岩为 0.017mg/g, 为沸石的 2.13 倍.

有资料表明^[3]: 所有土壤中的难溶无机磷酸盐大部分被 3 种元素束缚, 其中 Fe 和 Al 是酸性土壤中主要的结合剂, 而 Ca 则是微酸性至碱性土壤中的主要结合剂. 页岩和沸石的元素分析结果表明, 页岩中 Ca 和 Fe 元素的含量均高于沸石, 因此, 页岩表面的 Ca 和 Fe 与磷酸根发生化学反应, 生成沉淀, 从而表现为页岩对磷酸盐的吸附量高于沸石. Drizo^[4] 在实验中采用了矾土、页岩、油页岩、石灰石等 7 种

填料, 其中页岩的除磷效果最好, 测定其磷的最大去除能力为 730mg/kg.

2.3 对 H^+ 的缓冲作用

污染期的河水 pH 值在 4.0~6.0 之间, 明显酸化. 呈酸性的河水对人工湿地系统产生不利影响, 主要表现为 3 个方面:

(1) 影响微生物的生理代谢 微生物代谢作用的最佳 pH 范围是中性偏碱, 以 N 素的代谢为例, 氨化作用在中性时比酸性时强; 硝化作用适宜 pH 为 6.6~8.0, 当低于 5 时, 硝化率几乎为 0; 反硝化作用最适宜的 pH 值为 7.5~9.2^[5].

(2) 影响植物的生理代谢 在酸性较强的环境中, 植物根系细胞质的酶活性受到抑制. 同时, 根系对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 等营养元素的吸收减弱, 造成植物贫营养; 此外, 河水酸化使填料中 Al^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Fe^{3+} 等元素的溶解度增大, 对植物形成间接毒害^[6,7].

(3) 削弱沸石和页岩对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的离子交换作用 在电价相同时, 离子置换能力大小为: $\text{H}^+ > \text{Al}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. 可见, H^+ 的置换能力高于 NH_4^+ . 因此, H^+ 的存在将削弱沸石和页岩对 NH_4^+ 的离子交换作用.

综上所述, 选择对 pH 值有较好缓冲作用的填料, 将改善填料的吸附性能, 并有利于微生物和植物的生长.

用 H_2SO_4 配制初始 pH 分别为 3.54、4.50、5.60 和 6.52 的溶液 2 组, 分别放入 50g 沸石和页岩, 振荡一定时间后, 测定溶液 pH 值, 其随时间的变化如图 5 所示.

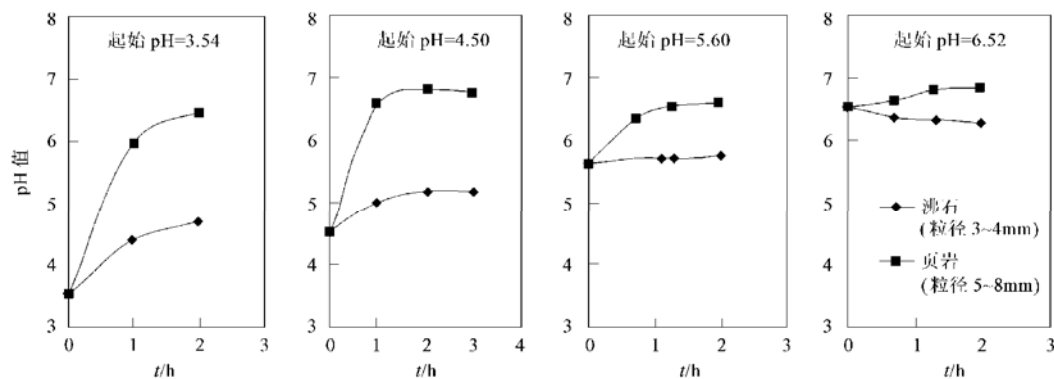


图 5 pH 值随时间变化曲线

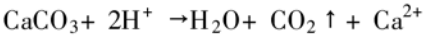
Fig. 5 pH variation tendency with time

由图 5 可知, 沸石和页岩对溶液 pH 值的影响不同. 对于加入沸石的试验组, 当初始 pH 值为 3.54

和 4.50 时, 溶液 pH 上升幅度较大, 最终达到 5.19; 当初始 pH 值为 5.60 时, 溶液 pH 值略有上升, 最终

为 5.73; 当初始 pH 值为 6.52 时, 溶液 pH 值略有下降, 最终为 6.30. 由此可以推断, 沸石的净电荷零点在 5.73~ 6.30 之间.

而加入页岩的试验组, 溶液最终 pH 值均达到 7.0 左右, 而与初始 pH 值无关. 可见, 页岩对 H⁺ 的缓冲作用高于沸石, 由矿物分析结果可知, 页岩中含有较多的 CaCO₃, 在酸性条件下发生以下反应, 使得溶液 pH 值上升.



3 填料对植物的适宜性

沸石由于对氨氮的吸附特性而被应用于人工湿地中. 在湿地填料的选择中, 往往以填料的吸附性能作为主要依据. 但是, 作为一种基质, 填料对植物的生理活动产生的影响却很少受到关注.

本试验构建了“沸石-菖蒲”、“页岩-菖蒲”、“沸石-芦苇”和“页岩-芦苇”4 个小型模拟系统, 通过测定植物的茎根比、叶片平均绿度、平均株高、组织内

全氮和全磷、根系活力等指标, 考察不同填料对植物的生理活动产生的影响, 评价填料对植物的适宜性.

3.1 填料对植物生长及根系活力的影响

试验采用发酵淀粉水模拟污染期河水, pH 值为 4.50. 系统运行期间, 考察植物的生长情况, 结果见表 2.

由表 2 可以看出, 对于同种填料, 菖蒲和芦苇均表现出一致的规律, 即页岩中植物的茎根比高于沸石, 此种差异在生长末期(11 月)显著. 此外, 叶片平均绿度、平均株高和地上生物量等指标与茎根比呈正相关, 都能相对反映植物的生长状况. 由此可见, 植物在页岩中的生长情况好于沸石.

采用 α-萘胺法测定沸石和页岩中的菖蒲、芦苇的根系活力, 其中, 菖蒲的根系活力分别为 87.4 μg/(h·g) 和 323.67 μg/(h·g), 芦苇的根系活力分别为 78.79 μg/(h·g) 和 123.39 μg/(h·g). 种植在页岩中的菖蒲和芦苇, 其根系氧化能力分别为沸石中植物的 3.7 倍和 1.6 倍.

表 2 不同填料中植物生长情况比较

Table 2 Plant growth comparison in two substrates

填料	菖蒲 06-20			菖蒲 11-15			芦苇 11-15			
	根湿重/g	地上生物量干重/g	茎根比	地上生物量干重/g	茎根比	叶片平均绿度 SPAD ¹⁾	根湿重/g	地上生物量干重/g	茎根比	平均株高/cm
沸石	255	5.82	0.023	3.38	0.013	43.6	132	11.75	0.089	41.0
页岩	265	6.74	0.025	27.88	0.105	56.6	130	65.13	0.501	74.5

1) 采用日本 MINOLTA 公司的 SPAD-502 型叶绿素计(Chlorophyll Meter)测定

文献表明^[8], 植物根系在酸性环境(pH3.0)胁迫下生长受抑, 表现出一系列的生理反应, 如根长、侧根数、根体积增长减缓, 根系活力与活跃吸收面积锐降, 保护酶功能降低, 过氧化反应加剧, 膜透性增大, 最终导致根系细胞代谢紊乱, 中毒死亡. 此外, 叶片硝酸还原酶活性随土壤 pH 值的下降而逐渐减弱^[9]. 因此, 植物根系的酸碱性是影响植物正常生长的重要因素. 试验中, 淀粉废水明显酸化, 对植物根系的正常生理活动产生抑制; 而页岩对水中的 H⁺ 有很强的缓冲作用, 缓解了植物根系环境的酸化程度, 使植物的生长状态好于沸石.

3.2 填料对植物组织氮磷含量的影响

为了确定不同填料中生长的植物在营养元素吸收方面的差异, 评价系统中 N、P 的去除途径和植物的作用, 取植物地上部分, 测定了植物组织中的全氮、全磷质量分数, 并根据植物的生物量, 计算出植物吸收 N、P 的总量, 列于表 3 中.

可见, 在生长初期(6 月), 不同填料中的植物地上部分吸收的总氮、总磷相差不大: 页岩中菖蒲分别是沸石中菖蒲的 1.1 和 1.2 倍; 到生长末期(11 月), 填料对植物的影响日益显著, 其组织内积累的氮磷总量存在明显差异: 页岩中菖蒲吸收氮磷总量

表 3 不同填料中植物组织全氮全磷分析

Table 3 Analysis of total nitrogen and phosphorus content in plant organization

指标	菖蒲 06-20		菖蒲 11-15		芦苇 11-15	
	沸石	页岩	沸石	页岩	沸石	页岩
地上植株全氮/%	3.03	2.88	1.70	1.61	1.28	0.764
地上植株全磷/%	0.578	0.599	0.234	0.096	0.077	0.030
地上植株吸收总氮/g	17.63	19.41	5.75	44.89	15.04	49.76
地上植株吸收总磷/g	3.36	4.04	0.79	2.68	0.90	1.95

分别是沸石中菖蒲的 7.8 倍和 3.4 倍, 页岩中芦苇分别是沸石中芦苇的 3.3 倍和 2.2 倍。

试验用发酵淀粉水中碳源充足, DO 偏低, 因此硝化作用较弱, 水中 N 素主要停留在氨化作用阶段, NH_4^+-N 为主要存在形式。 NH_4^+-N 为生理酸性盐, 在植物根系顶端(1mm 处), NH_4^+ 的吸收与 H^+ 的排出比为 1:1, 在根的其他部位为 2:1, 造成根际酸化^[10]。如果 H^+ 不能及时去除, 将抑制根系对 NH_4^+ 的进一步吸收。而页岩中的 CaCO_3 对 H^+ 有很强的缓冲作用, 保证了根际的酸碱平衡, 促进了植物对 NH_4^+-N 的持续吸收。相比之下, 沸石对 H^+ 的缓冲作用有限, 并且由于对 NH_4^+ 的离子交换性, 使得 NH_4^+ 进入硅酸盐晶格的内部, 不利于植物根系的吸收。由于上述 2 方面原因, 导致页岩中的植物体内积累的氮素总量高于沸石中植物。

4 结论

(1) 与沸石的分子筛结构不同, 页岩具有较发达的中孔结构, 对氨氮亦有一定的吸附能力。

(2) 试验采用的秦皇岛产页岩中, Ca 和 Fe 元素的含量明显高于围场产沸石, 因此去除 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 的能力较强。

(3) 由于 CaCO_3 为主要成分之一, 对水中的 H^+ 有较好的缓冲作用, 因此在处理酸性污水的潜流湿地中, 页岩比沸石更适宜植物生长。

(4) 沸石对氨氮的去除有明显的优势, 页岩对磷的去除能力较强, 且与植物的适宜性好, 沸石与页岩之间存在优势互补。

参考文献:

- [1] 苏明迪, 戴长禄. 中国东部中生代火山岩中沸石岩的地质特征和成因[J]. 地质科学, 1983, (2): 116~126.
- [2] Drizo A, Frost C A, Grace J, *et al.* Phosphate and ammonium distribution in a pilot-scale constructed wetland with horizontal subsurface flow using shale as a substrate[J]. Water Research, 2000, 34 (9): 2483~2490.
- [3] N. 沃尔克著, 中国科学院南京土壤研究所微生物室译. 土壤微生物学[M]. 北京: 科学出版社, 1981. 76~85.
- [4] Drizo A, Frost C A, Grace J, *et al.* Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems[J]. Water Research, 1999, 33 (17): 3595~3602.
- [5] 任南琪, 等. 污染控制微生物学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2002. 332~333.
- [6] 冯宗炜. 西南地区酸雨研究[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993. 22~63.
- [7] 国家环保局. 酸沉降及其影响控制技术研究[M]. 南京: 河海大学出版社, 1996. 1~19.
- [8] 黄晓华, 周青, 张学伟. 酸雨对植物根系生长的胁迫效应[J]. 农业环境保护, 2000, 19(4): 234~235.
- [9] 童贯和. 人工模拟酸雨致酸土壤对菖蒲的硝酸还原酶活性和根系活力的影响[J]. 安庆师范学院学报(自然科学版), 2002, 8(1): 74~75.
- [10] 吴平, 印莉萍, 张立平. 植物营养分子生理学[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 33~37.