

人工湿地氮转化与氧关系研究

何连生¹, 刘鸿亮¹, 席北斗¹, 朱迎波², 魏自民¹, 霍守亮¹

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101)

摘要:应用 N 转化迁移模型分析廊道式人工湿地氮转化与氧供应的关系, 验证目前湿地全程硝化反硝化脱氮机制的有效性. 对各个廊道进出水 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 、TN、 BOD_5 、DO 进行了测定和分析. 在水力负荷 5cm/d 条件下, 各廊道湿地有机氮矿化率为 $0.01\sim 0.28\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 氨氮硝化率 $0.50\sim 1.54\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 反硝化率 $0.41\sim 1.13\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ (占总氮损失的 $3.4\%\sim 35.4\%$). 植物净吸收氮 $0.07\sim 0.26\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ (占总氮损失的 $7\%\sim 33\%$). 硝化反硝化与有机质降解同时进行, 在进水端最明显, 这与传统认识相悖. 按照全程硝化化学计量学得到的硝化需氧量(NOD) 高于实际的表面复氧和植物根系放氧. 最后对在高浓度有机质存在条件下, 能减少对氧需求的 2 种新型脱氮机制进行了讨论.

关键词: 人工湿地; 硝化; 反硝化; 硝化需氧量

中图分类号: X505 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)06-1083-05

Relationship Between the Nitrogen Removal and Oxygen Demand in Constructed Wetlands

HE Lian-sheng¹, LIU Hong-liang¹, XI Bei-dou¹, ZHU Ying-bo², WEI Zi-min¹, HUO Shou-liang¹

(1. Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China; 2. Institute of Geographical Science and Natural Resource Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: A simplified model of sequential N transformations and sink was applied to investigate the relationship between the nitrogen removal and oxygen demand to verify the validity of full nitrification-denitrification mechanism in a newly-built multi-stages constructed wetlands. Average net rates of N mineralization ranged from 0.01 to $0.28\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, nitrification from 0.50 to $1.54\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, denitrification from 0.41 to $1.13\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ ($3.4\%\sim 35.4\%$ of measured N removal in different stage) and plant assimilation from 0.07 to $0.26\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ in the five tanks. Nitrification and denitrification occurred concurrently with BOD removal, even in the first stage receiving the higher-strength wastewater. Surprisingly, net areal nitrification rates, was correlated with BOD removal rates positively. Nitrification rates were also correlated linearly with average NH_4^+-N concentrations in the cascade tanks. The nitrogenous oxygen demand (NOD) required to support full nitrification of ammonia and mineralized Org-N in the wetland was in the upper range of that expected to be able to be supplied through surface and plant-mediated oxygen transfer. Some potential alternative nitrogen removal pathways with reduced overall oxygen requirements that have relevance to constructed wetlands were discussed.

Key words: constructed wetlands; nitrification; denitrification; nitrogen oxygen demand

潜流人工湿地逐渐在污水处理中得到应用, 脱氮是设计中重要考虑内容. 一些中试规模潜流湿地处理生活污水脱氮率能高达 90%, 去除率超过 50% 也常见^[1]. 但在实际的操作中, 湿地脱氮效率较低, 在北美湿地数据库中 12 个潜流湿地只有平均 44% 的去除率^[2].

潜流湿地中 pH 值一般在 7~8 范围, 非离子态氮直接挥发量很少^[3]. 湿地植物吸收氨氮, 能提高 TN 的去除, 但植物的净吸收和储存相对很少, 一般不会超过总去除率的 15%, 不过通过收割能吸收去除更多的氮^[3]. 另外一部分氨氮被土壤或湿地介质吸附, 还有部分氮与有机物紧密结合沉积. 但总体而言上述过程去除的氮只占进水氮较少的一部分.

虽然普遍认为微生物反硝化脱氮产生氮气和氮氧化物被认为是主要的脱氮机制, 但湿地微生物的

反硝化很少能直接完整的衡量^[4]. 用传统的培养方法, 硝化菌生长缓慢并且很难计数, 因此硝化菌很难识别和定量. 直接衡量湿地硝化速率也是很困难的, 因为有机碳丰富的湿地环境, 硝化菌与反硝化菌关系紧密, 硝化过程的中间产物(羟胺、亚硝酸、硝酸)很少累积. 鉴于此, 本研究通过建立氮转化过程模型, 估算各个过程转化率. 通过对比湿地脱氮理论需氧量与实际的氧供给量验证全程硝化反硝化湿地脱氮机制的有效性.

收稿日期: 2005-05-06; 修订日期: 2005-06-21

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB412303, 2002CB412303)

作者简介: 何连生(1976~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为固体废物资源化与面源污染控制. E-mail: hls02@mails.tsinghua.edu.cn

1 材料与方法

1.1 湿地设计

实验在廊道(5个)湿地系统上进行(见图1),每个廊道长×宽=2.5m×0.5m,廊道1.2高度0.9m,构成复合垂直流:廊道1为垂直下向流,廊道2垂直上向流.廊道3.4.5深度都是0.6m,低坡斜率1%,水流态为水平潜流.廊道1(进水)密植芦苇30株/m²,介质从上到下分别为:沸石20cm(φ3~6mm),煤渣40cm(φ10~25mm),砾石20cm(φ12~35mm);廊道2密植香蒲60株/m²,介质填充从上到下分别为:沸石15cm(φ3~6mm),煤渣40cm(φ10~25mm),砾石20cm(φ12~35mm);廊道3为过渡,可以调节和回流廊道2出水,种植水葫芦,20株/m²,没有填料;廊道4.5介质从上到下分别为:沸石10cm(φ3~6mm),煤渣40cm(φ10~25mm),砾石10cm(φ12~35mm),分别种植茭草(16株/m²)和美人蕉(12株/m²).廊道1.2进水水深0.7m,廊道3.4.5水深0.6m.湿地处理养殖场厌氧塘出水,水质见表1.

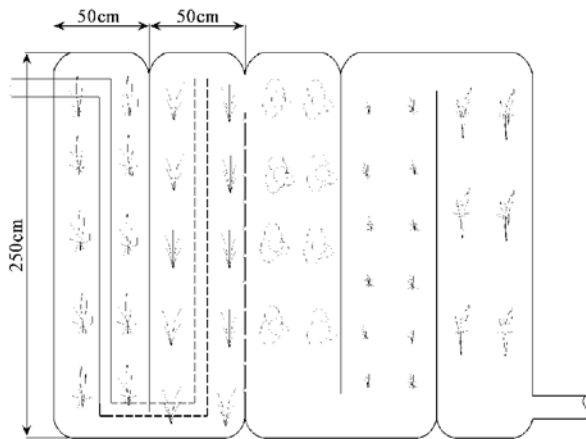


图1 廊道湿地平面示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experiment wetland

表1 厌氧塘出水水质

Table 1 Characteristics of anaerobic ponds effluent

成分	含量	成分	含量
COD/mg·L ⁻¹	1 030±263	BOD ₅ /mg·L ⁻¹	402±125
NH ₄ ⁺ -N/mg·L ⁻¹	104±34	NO ₃ ⁻ -N/mg·L ⁻¹	0.82±0.36
NO ₂ ⁻ -N/mg·L ⁻¹	0.01±0.006	TN/mg·L ⁻¹	125±35
VS/g·L ⁻¹	1.21±0.32	TSS/g·L ⁻¹	1.50±0.62
TP/mg·L ⁻¹	30.2±9.8	pH	7.5±0.5

1.2 湿地运行

湿地在温室内运行,间歇进水,3次/d.连续运

行5个月(2003-12~2004-04)后出水水质稳定,介质挂膜完成.进行不同水力负荷试验,每种水力负荷条件下运行1个月.运行条件见表2.

表2 湿地运行条件

Table 2 Hydraulic characteristics of the multi-stages wetland

水力负荷 /cm·d ⁻¹	面积负荷/g·(m ² ·d) ⁻¹			理论水力停留时间/d
	BOD ₅	TN	NH ₄ ⁺ -N	
3	12.1±3.3	3.7±1.3	3.2±0.4	12.5
5	21.5±6.7	5.5±1.6	5.1±1.2	7.5
7	32.6±7.7	9.4±2.0	8.6±1.3	4.7

1.3 取样及测定

水样取自廊道的进出水口,取样频率1次/3d,水样2h内分析.按标准方法^[5]测定BOD₅、TN、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、DO、ORP.有机氮ON=TN-NH₄⁺-N-NO₃⁻-N-NO₂⁻-N.植物总氮分析:3种负荷试验前期和末期,每种植物各取3株,85℃烘干,H₂SO₄-H₂O₂提取,比色法分析全氮^[6]取均值.

1.4 植物比放氧速率测定

不同时期(生长期、成熟期、衰退期)植物从湿地取出,用蒸馏水把植物根系洗净,放置在用黑塑料膜密闭的1 000mL广口瓶内,瓶中注入1 000mL无氧蒸馏水.每种植物设3重复.瓶中置溶解氧探头,记录24h终点值,连续记录3d,再把不同生长期终点值取平均.

2 结果与分析

2.1 湿地系统不同负荷下净化能力分析

不同水力负荷下各廊道出水水质及去除率见表3.

从表3最后一栏可以看出:随水力负荷的增大,湿地总体BOD₅、NH₄⁺-N、TN去除率下降.同一个水力负荷下,沿水流方向,各廊道NH₄⁺-N、TN去除率与负荷成线性关系:

$$\text{NH}_4^+\text{-N: } y = 0.57028 + 0.18849x$$

$$(R^2 = 0.81, p < 0.05)$$

$$\text{TN: } y = 0.5236 + 0.24553x$$

$$(R^2 = 0.87, p < 0.05)$$

式中,y:去除率(以N计),g·(m²·d)⁻¹;x:面积负荷(以N计),g·(m²·d)⁻¹.

水中硝酸盐浓度在垂直流廊道1.2相对较高,而在水平潜流湿地廊道较低,这是因为垂直流湿地有相对较强的硝化能力,而水平潜流湿地厌氧环境占优势有利于反硝化^[7].

2.2 不同形态氮组分迁移转换分析

表 3 人工湿地系统不同水力负荷条件下的净化能力

Table 3 Purification ability of CW system at different hydraulic loading rates

水力负荷 /cm·d ⁻¹	项目	廊道 1		廊道 2		廊道 3		廊道 4		廊道 5		合计
		出水浓度 /mg·L ⁻¹	去除率 /%	出水浓度 /mg·L ⁻¹	去除率 /%	出水浓度 /mg·L ⁻¹	去除率 /%	出水浓度 /mg·L ⁻¹	去除率 /%	出水浓度 /mg·L ⁻¹	去除率 /%	
3	BOD ₅	275.2	35.3	137.8	49.9	119.3	13.4	62.9	47.3	21.3	66.1	95.0
	NH ₄ ⁺ -N	75.6	28.9	48.8	35.4	42.3	13.3	25.6	39.5	14.4	43.8	86.5
	NO ₃ ⁻ -N	4.64	—	6.22	—	7.1	—	1.87	—	3.7	—	—
	TN	90.7	26.0	58.9	35.1	50.6	14.1	35.3	30.2	20.1	43.1	83.6
	DO	2.4	—	3.7	—	3.9	—	1.6	—	2	—	—
5	BOD ₅	302.6	31.3	182.3	39.8	152.3	16.5	79.8	47.6	38.9	51.3	91.2
	NH ₄ ⁺ -N	80.1	28.7	53.3	33.5	52.9	0.8	38.5	27.2	21.6	43.9	80.8
	NO ₃ ⁻ -N	3.78	—	3.6	—	3.9	—	1.5	—	1.3	—	—
	TN	94.2	28.7	60.8	35.5	58.3	4.1	42.6	26.9	30.6	28.2	76.9
	DO	2.2	—	3.6	—	4.1	—	1.5	—	1.6	—	—
7	BOD ₅	303.6	23.4	215.4	29.1	203.6	5.5	136.5	33.0	59.9	56.1	84.9
	NH ₄ ⁺ -N	83.3	21.3	68.9	17.3	66.3	3.8	49.8	24.9	30.5	38.8	71.2
	NO ₃ ⁻ -N	4.25	—	4.35	—	4.4	—	0.8	—	2.2	—	—
	TN	98.6	22.7	74.3	24.6	72.6	2.3	54.2	25.3	34.5	36.3	72.9
	DO	2.1	—	2.5	—	3.1	—	1.3	—	3.3	—	—

限于篇幅,本文仅以水力负荷 5cm/d 为例进行氮组分迁移和转换分析.氮的转化进程如图 2 所示^[8].

各部分氮转换计算如下:

(1) 面积负荷有机氮矿化速率(氨化)=(进水+根部释放+部分氨固定)有机氮的减少^[9];

(2) 面积负荷硝化率=(进水+矿化生成)氨氮总量减少量-植物吸收氨氮;

(3) 面积负荷反硝化=(进水+硝化作用产生)NO_x-N 总量减少量-植物吸收 NO_x-N;

(4) 面积负荷硝化需氧量 NOD=4.57×硝态氮^[10].

氮的挥发量在整个实验过程中很小,不到总氮的 1.2%,在计算中忽略.

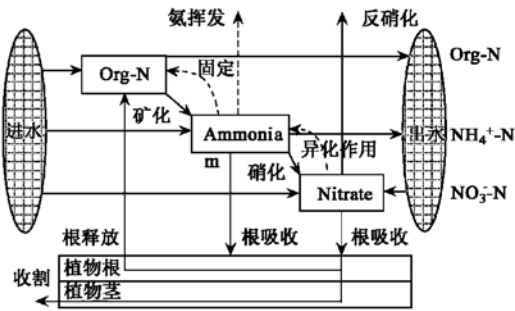


图 2 湿地中氮的迁移转换模型示意

Fig. 2 Nitrogen processing model schematic diagram

按照上述计算式和表 3 可以得到氮转化过程中各部分 N 去除率和过程速率,见表 4.

表 4 氮去除速率和过程速率/g·(m²·d)⁻¹

Table 4 Summary of nitrogen removal rates and process rates/g·(m²·d)⁻¹

项目	廊道 1	廊道 2	廊道 3	廊道 4	廊道 5	平均
TN 负荷	6.61	4.71	3.04	2.92	2.13	1.32
TN 去除速率	1.90	1.67	0.12	0.79	0.60	1.02
矿化速率	0.28	0.3	0.04	0.13	0.01	0.15
硝化速率	1.54	1.34	0.08	0.50	0.58	0.81
反硝化速率	1.13	0.99	0	0.41	0.52	0.61
植物吸收氨氮	0.35	0.3	0.08	0.25	0.18	0.24
植物吸收硝态氮	0.12	0.14	0.03	0.09	0.06	0.09
植物根部释放氮	0.33	0.23	0.04	0.08	0.05	0.15
NOD	7.04	6.12	0.37	2.29	2.47	3.66

各个廊道在不同 TN 负荷下显示了不同氮组分转化率,负荷率大转化率也高.从表 4 和图 3 可以看到垂直流廊道 1 2 氮组分转化率比水平流湿地廊道

高.而且高 BOD 去除率与高硝化速率同时出现,在第一个湿地廊道表现最为明显,达到了 6.88 g·(m²·d)⁻¹(以 O₂ 计)和 1.54 g·(m²·d)⁻¹(以

NH₄⁺-N 计), 分别是后续潜流廊道湿地 4 5 的 2 倍和 3 倍.

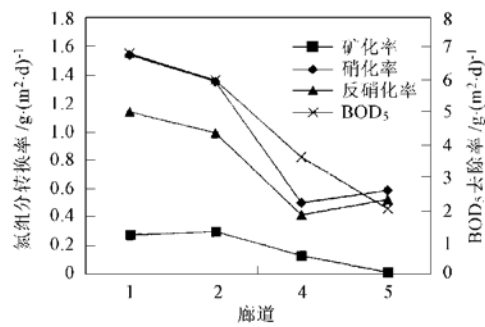


图 3 氮组分与 BOD₅ 转化过程梯度
Fig. 3 Process gradients of nitrogen constituents and BOD₅ transformation

图 3 也显示面积负荷硝化率与 BOD₅ 的去除率有明显的相关关系, 皮尔逊相关系数 0.93. 这与传统工厂化污水处理时高有机质存在限制硝化不同, 湿地独特的水气接触表面复氧和湿地根系放氧会引起氧浓度在湿地中的梯度分布, 部分区域尤其是在根系附近和气水界面接触处溶解氧的梯度分布引起氧化还原环境变化, 因此能出现硝化和有机物降解同时进行的现象. 另外垂直流廊道 1、2 的出水 BOD₅: TN 浓度的比值高于 3, 有利于后续潜流湿地厌氧反硝化.

根据图 2 模型经过计算, 各廊道的反硝化脱氮占去除 TN 的 3.4% ~ 35.4%, 相应的面积脱氮率 0.08~ 1.13g·(m²·d)⁻¹ (见图 4). 就湿地系统整体而言, 反硝化脱氮占 TN 去除的 59.8%. 各廊道植物净吸收氮(植物吸收到地面和地下部分- 地下部分释放)约 0.07~ 0.26 g·(m²·d)⁻¹, 占相应廊道去除 TN 的 7.4% ~ 33%, 占系统整体去除 TN 的 17.6%. 因此在本湿地系统, 植物吸收 N 是重要的脱氮机制.

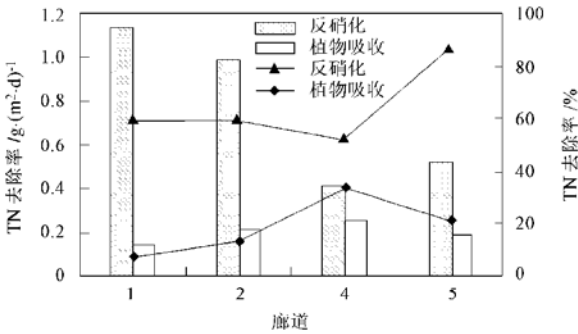


图 4 反硝化脱氮、植物吸收氮与总氮去除关系
Fig. 4 Ratio of nitrogen removal to TN removal by denitrification and plants adsorption

2.3 水生植物复氧速率

本实验各个廊道水生植物比放氧速率结果见表 5.

表 5 不同湿地植物放氧速率

Table 5 Oxygen release rate of different wetland plants

项目	芦苇	香蒲	茭草	美人蕉
DO 浓度/ mg·L ⁻¹	5.5±2.3	4.7±2.2	3.3±1.8	3.5±2.1
比放氧速率/ mg·(kg·d) ⁻¹	73.33±30.67	59.37±27.79	59.20±28.80	29.14±18
面积泌氧率/ g·(m²·d) ⁻¹	3.96±1.66	3.38±1.58	2.66±1.30	2.45±1.51

比较而言, 垂直流廊道的芦苇和香蒲的单位面积释放氧量高于水平流廊道的茭草和美人蕉. 同时芦苇和香蒲平均根系长度为 52cm 和 58cm, 而茭草和美人蕉根系深度只有 28cm 和 33cm, 且多侧向生长.

氧气除了通过植物根孔进入湿地以外还通过水气表面和介质孔隙进入. 其中通过分子扩散进入湿地表面的氧气据估计约 0.11g·(m²·d)⁻¹, 对流和扩散输氧在湿地表面不超过 1 g·(m²·d)⁻¹. 一般人工湿地根区氧的释放量在 0~ 12 g·(m²·d)⁻¹, 绝大多数为 0.5~ 6g·(m²·d)⁻¹ [11]. 这些估计值是基于对有机物好氧降解和氨氮完全硝化推算获得 [12].

本实验各廊道氧平衡式计算如下:

面积复氧率= 进水溶解氧+ 植物释放氧+ 表面分子扩散复氧+ 表面对流复氧- 出水溶解氧

其中表明分子扩散和对流复氧采用文献中的最大值 [12].

计算所得的各廊道面积复氧率分别为: 4.78、4.23、0.42、2.94、2.59 g·(m²·d)⁻¹. 与表 4 中各廊道对应 NOD 相比, 实际的复氧率比理论计算要小.

3 讨论

假设对含有中等浓度的猪场稳定塘污水, 把上述所有途径获得的氧气都被用来进行湿地硝化过程. 面积复氧率和理论 NOD 对比显示需要更高的氧气流率才符合经典的完整硝化反硝化过程. 在有

氧存在的前提下,对硝化菌能否利用到足够氧量,有些研究曾经做过探讨,通过热动力学计算和一些微生物系统的监测表明,硝化菌没有足够的竞争力^[10].化能异养菌生长快,与氧气的亲和力高,比自养硝化菌有更高的利用氧气能力.有些菌能利用一些电子供体(如 CH_4 , CO , H_2S , 有机硫化物, Mn^{2+}) 和化合物,在液体界面和植物根围争夺氧.所以,对硝化菌而言,在有大量的有机质和异养菌存在的条件下,足够的氧气是不可能获得的.

因此有必要对氨氮的去除途径进行重新考虑.目前已知的有 2 种重要的脱氮进程.第 1 种是短程硝化反硝化,从亚硝酸盐而不是硝酸盐脱氮,能削减氧的需求量 25%,反硝化能少消耗有机物近 40%^[13];第 2 种是厌氧氨氧化(ANAMMOX)途径.厌氧氨氧化菌在氧气缺乏的条件下利用氨、氢、有机物作为电子供体,将亚硝酸盐还原为氮气,比全程硝化减少 63% 需氧量^[11].已有研究证实,在氧有限的环境里,好氧硝化菌和厌氧氨氧化菌能共生^[14].另外还有自养硝化反硝化、异养硝化等途径也能减少对氧的需求.这些能大大减少氨对氧气需求的途径还需要进一步研究,以了解和量化它们在人工湿地脱氮过程中的作用,从而优化湿地的设计和管理,更好地达到脱氮目的.

4 结论

本实验结合垂直流和水平潜流的优势建立了多廊道湿地系统,通过改变湿地水利学,取得了较好的脱氮效果.脱氮率平均为 $1.02\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$,占 TN 负荷的 77.3%.湿地廊道表现出氮组分转化梯度.随水力负荷的增大, TN 去除率下降.同一个水力负荷下各个廊道 TN 去除率与负荷成线性递减关系.植物吸收 N 是重要的脱氮机制,占去除 TN 的 17.6%.根据氮转化模型,不同廊道湿地硝化与有机物去除过程同步进行,这与传统的观点相悖.在有机物丰富的潜流湿地中,硝化菌竞争氧气能力较弱,通过湿地表面复氧和根区放氧不能完整地硝化反硝化.其它能减少氧气需求的途径需要进一步揭示和

探讨.

参考文献:

- [1] Tanner C C, Sukias J P, Upsdell M P. Relationships between loading rates and pollutant removal during maturation of gravel-bed constructed wetlands [J]. *J. Environ. Qual.*, 1998, **27**: 448~ 458.
- [2] IWA, Constructed wetlands for pollution control: processes, performance, design and operation. International Water Association Scientific and Technical Report No. 8 [R]. London, UK: IWA Publishing, 2000.
- [3] Jayaweera G R, Mikkelsen D S. Assessment of ammonia volatilization from flooded soil systems [J]. *Advances in Agronomy*, 1991, **45**(3): 303~ 356.
- [4] Tanner C C. Plants as ecosystem engineers in subsurface-flow treatment wetlands [J]. *Water Sci. Tech.*, 2001, **44** (11-12): 9~ 17.
- [5] 国家环保局.水和废水监测分析方法[M].(第三版).北京:中国环境科学出版社,1989.
- [6] 鲁如坤,土壤农业化学分析方法[M],北京:中国农业科技出版社,2000.
- [7] Volker Luederitz, Elke Eckert, Martina Lange-Weber, *et al.* Nutrient removal efficiency and resource economics of vertical flow and horizontal flow constructed wetlands [J]. *Ecological Engineering*, 2001, **18**(2): 157~ 171.
- [8] Tanner C C, Kadlec R H. Oxygen flux implication of observed nitrogen removal rates in subsurface-flow treatment wetlands [J]. *Wat. Sci. Tech.*, 2003, **48**(5): 191~ 198.
- [9] Marschner H. Mineral Nutrition of Higher Plants [M]. London, UK: Academic Press, 1995. 889.
- [10] 郑平,徐向阳,胡宝兰.新型生物脱氮理论与技术[M],北京:科学出版社,2004.
- [11] Tanner C C, Kadlec R H, Max M Gibbs. Nitrogen processing gradients in subsurface-flow treatment wetlands——influence of wastewater characteristics [M]. *Ecological Engineering*, 2002, **18**(4): 499~ 520.
- [12] Kadlec R H, Knight R L. Treatment Wetlands [M]. Boca Raton, USA: CRC Press, 1996. 893.
- [13] Bernet N, Dangcong P, Delgenes J P. Nitrification at low oxygen concentrations in biofilm reactor [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2001, **127**(6): 266~ 271.
- [14] Schmidt I, Slijkers O, Schmid M, *et al.* Aerobic and anaerobic ammonia oxidizing bacteria: competitors or natural partners? [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2002, **39**(3): 175~ 181.