

水循环周期对生态床内氮形态转化过程的影响

刘书宇^{1,2}, 马放^{1*}

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 上海大学射线应用研究所, 上海 201800)

摘要: 构建复合生态床修复北方景观水体, 通过控制出水循环周期, 研究不同循环速率下水体氮在系统内的转换及不同转换过程之间的关系, 深入分析复合基质生态床修复景观水体的过程及作用机理. 结果表明, 当循环周期为 1 h 和 1.5 h 时, 溶解氧经首次循环由 7 提高至 11 左右, 并始终保持较高水平; C/N 由进水时 4~6 提高至出水时 6~10, C/N 的升高说明系统中 N 的相对去除率高于 C, 循环促进了氮及有机物的去除. 出水循环提高了 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 及 TN 的去除率, 且循环速率的提高使得硝化作用进行得更加迅速和彻底, 补充了氮从系统中去除的好氧反硝化途径. 当循环周期为 1.5 h 和 1 h 时, NH_4^+ -N 与 NO_2^- -N 去除过程间的相关系数值分别为 0.885 3 和 0.968 5; NO_2^- -N 与 TN 去除过程间的相关系数随循环速率加快而增加, 最高为 0.942 4. 当循环速率加快, NH_4^+ -N 的氧化与 NO_2^- -N 的氧化 2 个过程间的传递更加迅速, 缩短了氮在系统中的转化途径, 且循环速率越快, 整个转化越迅速.

关键词: 循环速率; 生态床; DO; 硝化; 氮转化

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)05-1006-05

Effect of Effluent Recycling on Nitrogen Transition in Ecology Filter

LIU Shu-Yu^{1,2}, MA Fang¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Shanghai Applied Radiation Institute, Shanghai University, Shanghai 201800, China)

Abstract: Ecological filter was constructed to remedy Northern water in landscaping function. Nitrogen transition and its course in different recycling rate were studied by controlling the period. The action mechanism of landscaping water treated by compound substrate was analyzed deeply. Data showed that DO was improved from 7 to 11 and kept high when the recycling period was 1 hours and 1.5 hours. C/N was improved from 4~6 to 6~10. Removal ratios of NH_4^+ -N, NO_2^- -N and TN increased with recycling rate improving. Transition coefficients of NH_4^+ -N and NO_2^- -N were 0.885 3 and 0.968 5 under 1 hours and 1.5 hours period. The highest coefficient of NH_4^+ -N and NO_2^- -N was 0.942 4. Improving of recycling rate made the nitrification more rapidly and completely, and the transition approach of nitrogen was shortened. More rapid the recycling rate was, more direct was the transition.

Key words: recycling speed; ecological filter; DO; nitrification; nitrogen transition

微生物引起的硝化和反硝化作用是氮从生态床系统中去除的主要途径^[1-3], 以此过程为主的氮循环将进入系统的绝大部分氮转化, 可去除 70%~90%^[4]. 复合基质生态床作为微污染水体修复的有效方法, 不同于污水的高浓度生物处理过程而更依赖于基质的选择与布置结构^[5,6], 基质中氧化区和还原区的交替能够满足氮循环的需要并使反硝化速率最大化^[7]. 其间氮在基质内的形态转化受到多种因素影响^[8-11]. 出水循环使得系统内形成不同层次的氧环境及生物活动区域, 而使氮转化过程及去除效率受到较大影响. 本研究旨在通过实验小试过程中机理及效能研究, 为景观水体的生态净化技术与生态工艺流程设计的优化集成提供理论参考.

人工湿地所采用的单一常规物料砾石. 沸石作为天然矿物质材料以其特殊的物理结构与吸附特性成为主要基质材料, 煤渣作为回收资源以其对水体磷素的较好吸附性作为底层基质^[12]. 生态床表面铺设细砂, 种植景观植物. 结构如图 1, 床体中间设有隔板, 床体尺寸: 1 500 mm×400 mm×300 mm.

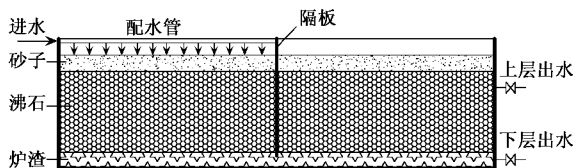


图 1 生态床结构

Fig.1 Sketch of structure of ecology bed

1 材料与方法

1.1 复合生态床的构建

基质选取沸石与煤渣, 替代了传统生物滤床及

收稿日期: 2006-05-24; 修订日期: 2006-07-27

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418505)

作者简介: 刘书宇(1979~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水体生物修复与景观生态, E-mail: lsyu79@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: mafanglw@yahoo.com.cn

1.2 运行方式

进水先行下向流,后上向流,上层出水.出水循环流经系统,控制不同循环速率,使得总水量循环一次的周期分别为 6、3、1.5、1 h. 开始运行后,每 12 h 取上层出水测定各项指标.为使所模拟的修复过程、机理及影响条件与自然条件运行下的状况符合,实验整个过程于 6 月份进行,试验装置置于室外,实验期间环境温度范围 18~27℃.

1.3 水质

表 1 进水水质指标/mg·L⁻¹
Table 1 Water quality of inflow/mg·L⁻¹

项目	NH ₄ ⁺ -N	TN	TP	pH	DO	TC	COD	BOD
范围	3.608~4.428	4.964~7.101	0.082~0.219	8.5~9.08	7.15~7.45	21.30~34.90	12~16	4~6
平均值	3.939	5.908	0.169	8.87	7.3	28.61	13.5	5.25
景观用水标准 ^[13]	0.5	—	0.02	6.5~8.5	5	—	—	4

标准稀释法;TP: ICP-OES 分析仪.

2 结果与分析

2.1 不同循环速率下的系统容氧变化

溶解氧是水生生境的重要指标,密切关系水生微生物及动植物群落组成,进而影响水生生物对污染物的降解转化能力及系统承载力,是硝化过程的主要影响因子^[14,15].系统内所承载的氧浓度包括流经水体的溶解氧及基质与系统内部空间的含氧量.由于出水的溶解氧浓度标志着系统容氧状况,可以此研究其变化情况.从图 2 可以看出,在循环速率相对较低(循环周期为 6 h 和 3 h)的运行方式下,溶解氧始终保持在进水时浓度.当循环速率继续提高,循环周期分别为 1.5 h 和 1 h 时,溶解氧在经循环 1 h 后有了大幅提高,由 7 提高 11 左右,并一直较高.最终溶解氧值随着循环速率增加而增加.溶解氧的提高从不同方面影响系统对污染物的去除,系统中微生物相因此发生转变,好氧微生物获得更多的氧来源,使之在微生物相中所占比例增加,硝化作用增强及有机物降解使氧的消耗增加^[16],在出水循环速率较快的情况下,使得再次进入系统的水体短时间内曝气充氧,微生物消耗的氧只占小部分,而不影响 DO 总体变化趋势.当循环周期为 6 h 和 3 h 时,出水溶解氧在 1 d 中变化幅度不大,最后值与入水时相当,即将出水循环控制在一定速率下,虽不能显著提高其系统容氧,但可使其保持初始时的浓度不降低,维护了最初系统生态环境的氧需求.由于高浓度的溶解氧势必有较强的穿透力,所以系统内基质的物理结构及特性至关重要,既要提高系统容氧,同时保

实验进水取自黑龙江省太阳岛富营养化景观湖水(44°04'~46°40'N, 125°42'~130°10'E),水温范围 12~20℃,叶绿素 a 含量平均 4.95 mg·m⁻³.水质状况见表 1.

1.4 分析方法

NH₄⁺-N: 纳氏试剂分光光度法; DO: YS15000 型 DO 测定仪; TN: 总氮分析仪; TC-VCPN 有机碳分析仪; NO₂⁻-N: N-(1-萘基)-乙二胺比色法; COD: 5B-1A 型快速测定仪; NO₃⁻-N: 麝香草酚分光光度法; BOD:

持系统内的不同氧条件的需求环境,即好氧区及厌氧区的生物活动,保证除氮能力^[17,18].

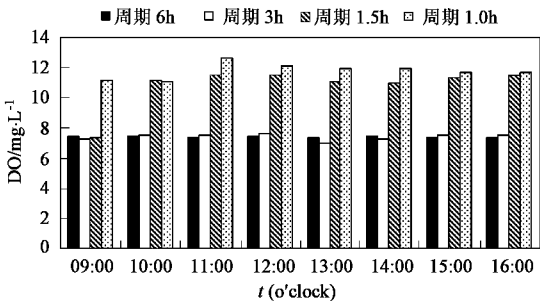


图 2 不同循环速率下溶解氧变化

Fig.2 Change of DO in a day in different cycle period

2.2 不同循环速率对 C/N 的影响

在异养微生物生长代谢过程中,有机碳除作电子供体外,还作为碳源营养物用来合成微生物生长所需物质而被消耗.从表 2 可以看出, TN 去除率随出水循环速率的提高而增加,最大为 84.1%. TC 去除率在循环周期为 1.5 h 时最大,为 75.9%.出水循环速率的加快同时促进了 TN 及 TC 的去除,以之计算的 C/N 变化如图 3.

从图 3 可以看出,不同循环速率下水 C/N 均高于进水.相对于进水时 C/N 为 4~6,出水时提高至 6~10.当循环速率提高,带入系统中的氧加速了氮的转化,总氮浓度降低,与此同时,部分碳经系统内微生物矿化掉,且随着硝化作用的增强,作为碳源被消耗掉.由于 TN 的相对去除率高于 TC,使得出水 C/N 升高.且循环周期为 1 h 时的 C/N 最小,说明在 N 被部分转化的同时,系统循环速率的提高促进了有机物的去除. C/N 是生物生长、有机物的降解、微

生物硝化反硝化活动的重要影响因子. C/N 降低减小了对硝化菌群的抑制, 有利于系统硝化作用的进行, 同时也进一步提高 C/N, 成为系统内良性循环. C/N 升高意味着系统内的硝化反硝化有着充足的碳源保障.

表 2 TN 及 TC 变化
Table 2 Change of TN and TC

循环周 期/h	TN			TC		
	进水/	出水/	去除率/	进水/	出水/	去除率/
	mg·L ⁻¹	mg·L ⁻¹		mg·L ⁻¹	mg·L ⁻¹	
6	5.208	1.957	62.4	32.34	20.57	36.4
3	4.964	1.071	78.4	21.30	7.70	63.0
1.5	6.360	1.168	81.6	34.90	8.38	75.9
1	7.101	1.129	84.1	25.91	6.44	75.1

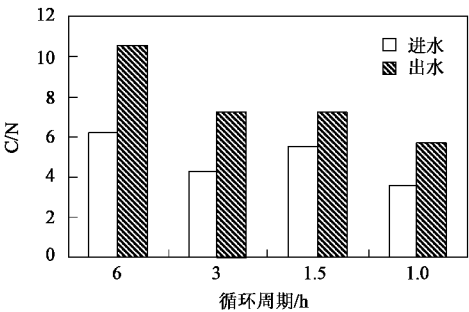


图 3 不同循环速率对 C/N 的影响

Fig.3 Effect of different cycling rate on C/N

2.3 循环速率对不同形态氮改变的影响

系统 N 的去除一部分来源于基质的吸附作用, 一部分源于系统内功能菌群的生理生化活动, 还有小部分被生态床表面植物根系所吸收. 氮从化合态到气态的转化去除主要通过硝化-反硝化作用^[19]. 由图 4 ~ 7 中可以看出, NH₄⁺-N 的去除在经生态床系统即时净化后, 出水浓度无明显差异, 当循环速率逐渐提高, NH₄⁺-N 的去除率随之提高, 这是由于系统

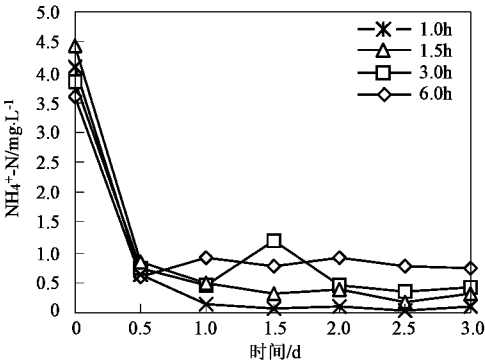


图 4 不同循环周期下的 NH₄⁺-N 变化

Fig.4 Change of NH₄⁺-N in different cycle period

溶解氧的提高促进了硝化菌群对 NH₄⁺-N 硝化作用, 循环速率加快虽然减小了污水与基质接触的时间, NH₄⁺-N 的去除率却增加, 说明微生物对 N 的降解转化占有较大比例. 作为硝化作用的中间产物, NO₂⁻-N 的出水去除率也随循环速率的加快而提高, 硝化作用不断增强并未造成 NO₂⁻-N 的积累, 即 NH₄⁺-N 在向 NO₂⁻-N 转化的同时, NO₂⁻-N 也进一步转化掉了, 部分 NH₄⁺-N 被直接转化为 NO₃⁻-N, 循环速率的提高使得硝化作用进行得更加迅速和彻底. 不同循环速率下 NO₃⁻-N 浓度不断上升, 表明系统内硝化活动的进行, 当循环周期分别为 6 h 和 3 h 时, 在运行前期系统内 NO₃⁻-N 无明显变化, 此时硝化强度与反硝化强度相当, NO₃⁻-N 在后来缓慢上升, 硝化作用逐渐强于反硝化作用; 当循环周期分别缩短为 1 h 和 1.5 h 时, 系统内硝化强度显著提高, 在 0.5 d 时的 NO₃⁻-N 浓度显著升高, 接下来的运行中保持上升, 大量氧的融入增强了系统内硝化菌群的活动能力, 也在一定程度上抑制了部分厌氧反硝化作用, 此时好氧反硝化的加入会补充系统对氮的去除. 这一点由 TN 浓度的改变可以得到证明, 在经生态床的第 1 循环的净化, TN 浓度显著降低, 且与 NH₄⁺-N 及 NO₂⁻-N 去除率曲线相似, 同时说明无机氮为氮污染物的主要形态.

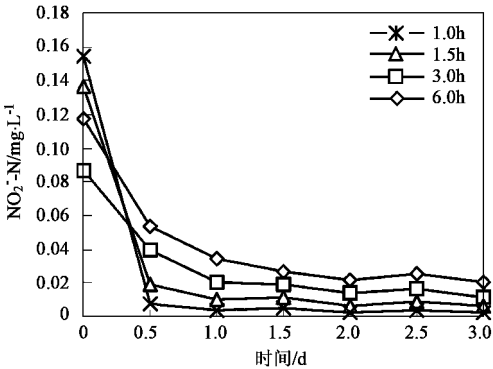


图 5 不同循环周期下的 NO₂⁻-N 变化

Fig.5 Change of NO₂⁻-N in different cycle period

微污染水体的生态修复在于, 循环运行对溶解氧的提高有利于水体的净化, 不会因过高的溶解氧影响高浓度氮的去除. 基质本身存在的孔径和腔道形成了床体内的氧梯度, 而当系统溶解氧提高时, 外部好氧菌群的活动增强, 同时保留了孔隙内部分厌氧及低氧环境, 厌氧反硝化菌群及兼氧菌群的活动没有被外部的高浓度氧破坏, 且由循环工艺带来的溶解氧改变使得系统内的氧梯度形成过程是渐变

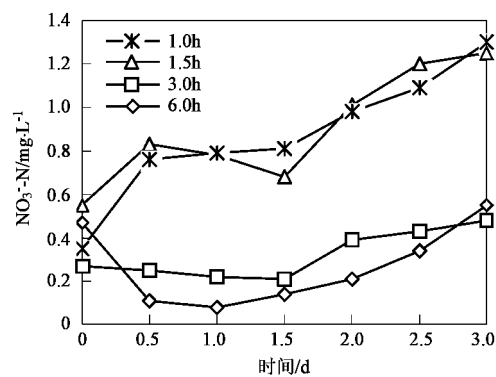


图6 不同循环周期下的NO₃⁻-N变化

Fig.6 Change of NO₃⁻-N in different cycle period

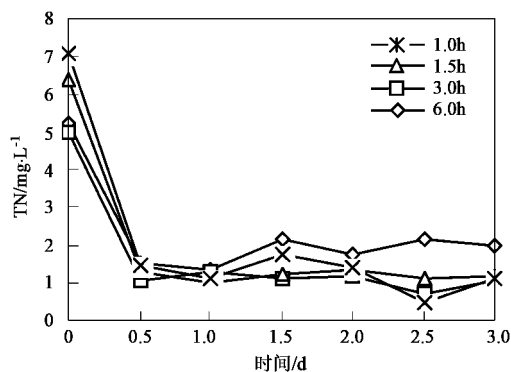


图7 不同循环周期下的TN变化

Fig.7 Change of TN in different cycle period

的,生物相有了缓慢适应和驯化的过程,不会因为氧浓度的突然增加造成生境较大改变而失去本身的生物活性.

2.4 不同氮形态转化过程间的相关性

循环速率在影响不同形态氮去除的同时,也影响它们在基质中的转化过程.通过计算各循环速率下出水中不同形态氮化合物浓度的相关性系数,研究其在系统中去除过程间的相关性,分析不同形态氮之间的转化方式,明确出水循环速率对氮去除过程的影响.

从表3可以看出,NH₄⁺-N在系统中的去除始终与TN的去除保持较高的正相关,且随着循环速率加快而增加,最高为0.9693.说明NH₄⁺-N始终在TN中占据较大比例,是氮在系统中存在的主要形态.NH₄⁺-N的浓度逐渐减小,TN浓度随之减小,当水体中的NH₄⁺-N指标控制在一定范围内,TN的浓度就不会超标.当出水循环速率最高时,NH₄⁺-N与TN浓度的变化间相关性最大,即此时NH₄⁺-N的去除保证

了系统氮污染物去除,也减少了向其它形态氮的转化几率.

当循环周期分别为6h和3h时,NH₄⁺-N与NO₂⁻-N转化间相关性较小,当周期缩短至1.5h和1h时,相关系数值分别为0.8853和0.9685,即当循环速率加快,NH₄⁺-N氧化与NO₂⁻-N氧化2个过程间的传递更加迅速,这一点由NH₄⁺-N与NO₃⁻-N间的相关系数也可得到证明,相关性随着循环速率提高而增加.NO₂⁻-N与NO₃⁻-N间相关系数的变化表明,硝化过程中由NO₂⁻-N向NO₃⁻-N的转化随循环速率的提高更加迅速.NO₂⁻-N与TN间的相关系数随着循环速率的加快而增加,在循环周期最短时为0.9424,此时NO₂⁻-N的去除与总氮去除间呈很好的正相关,而NO₃⁻-N与TN间的相关系数不高,表明此时系统中NO₂⁻-N与NO₃⁻-N同时成为反硝化作用的电子受体被还原为气态氮从系统中去除.NO₃⁻-N与总氮之间相关系数保持较小的正相关,即硝态氮作为氮从系统中去除的必经产物^[20],在总氮含量中始终占据着较小部分.出水循环缩短了氮在系统的转化途径,且循环速率越快,转化越迅速.

表3 各循环速率下出水中不同形态氮化合物浓度的相关性

项目	Table 3 Effect of different cycling rate on transition of different nitrogen			
	6 h	3 h	1.5 h	1 h
NH ₄ ⁺ -N和TN	0.863 1 *	0.900 9 *	0.914 *	0.969 3 *
NH ₄ ⁺ -N和NO ₂ ⁻ -N	0.300 2	0.204 4	0.885 3 *	0.968 5 *
NH ₄ ⁺ -N和NO ₃ ⁻ -N	0.039 7	0.075 9	0.323 9	0.509 8
NO ₂ ⁻ -N和NO ₃ ⁻ -N	0.006 3	0.111 5	0.313 8	0.682 4
NO ₂ ⁻ -N和TN	0.278 6	0.487 6	0.621 4	0.942 4 *
NO ₃ ⁻ -N和TN	0.091 6	0.330 7	0.211 9	0.498 6

3 结论

(1)当循环周期为1h和1.5h时,溶解氧经首次循环由7提高至11左右,并始终保持较高水平.当循环速率为6h和3h时,溶解氧可保持在进水时浓度不降低.

(2)不同循环速率下系统C/N均提高.由进水时4~6提高至出水时6~10,且循环速率为1h时C/N最小,说明N的相对去除率高于C,循环促进了氮及有机物的去除.

(3)出水循环加快了NH₄⁺-N的硝化作用,使其去除率提高.NO₂⁻-N及TN的去除率也随循环速率加快而提高.循环速率的提高使得硝化作用进行得更加迅速和彻底,且补充了氮从系统中去除的好氧

反硝化途径.

(4)当循环周期为 1.5 h 和 1 h 时, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 与 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 间的相关系数值分别为0.885 3和0.968 5,即当循环速率加快, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的氧化与 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的氧化 2 个过程间的传递更加迅速, $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 与 TN 间的相关系数随着循环速率的加快而增加,最高为0.942 4.出水循环缩短了氮在系统中的转化途径,且循环速率越快,转化越迅速.

参考文献:

[1] Ingersoll T L, Baker L A. Nitrate removal in wetland microcosms [J]. Water Research, 1998, **32** (3): 677 ~ 684.

[2] Xue Y, Kovacic D A, David M B, *et al.* In situ measurements of denitrification in constructed wetlands [J]. J Environ Qual, 1999, **28** (1): 263 ~ 269.

[3] Reddy K R, Patrick W H, Lindau C W. Nitrification and denitrification at the plant root and sediment interfaces in wetlands [J]. Limnology and Oceanography, 1989, **34**: 1004 ~ 1013.

[4] Gilliam J W. Riparian Wetlands and Water Quality [J]. Journal of Environmental Quality, 1994, **23**: 896 ~ 900.

[5] 张荣社,李广贺,周琪,等.潜流湿地中植物对脱氮除磷效果的影响中试研究[J].环境科学,2005, **26**(4): 83 ~ 86.

[6] Brix H. Function of macrophytes in constructed wetlands [J]. Wat Sci Tech, 1994, **29**: 71 ~ 78.

[7] Johnston C A. Sediment and Nutrient Retention by Freshwater Wetlands: Effects on Surface Water Quality [J]. Critical Reviews in Environmental Control, 1991, **21** (5, 6): 491 ~ 565.

[8] Berendse F. Organic matter accumulation and nitrogen mineralization during secondary succession in heath land ecosystem[J]. Journal of Ecology, 1990, **78**: 111 ~ 117.

[9] Hoewyk D V, Groffman P M, Erik K, *et al.* Soil nitrogen dynamics in organic and mineral soil calcareous wetlands in eastern New York [J]. Soil Science society of America Journal, 2000, **64**: 2168 ~

2173.

[10] Chen R, Twilley R R. A simulation model of organic matter and nutrient accumulation in mangrove wetland soils [J]. Biogeochemistry, 1999b, **44**: 93 ~ 118.

[11] Wilson D J, Jefferies R L. Nitrogen mineralization, plant growth and goose herbivory in an Arctic coastal ecosystem [J]. Journal of Ecology, 1996, **84**: 841 ~ 851.

[12] Donald W Kirk, Charles Q Jia, Jinying Yan, *et al.* Wastewater remediation using coal ash[J]. Mater Cycles Waste Manage, 2003, **5**: 5 ~ 8.

[13] 张锡辉.水环境修复工程学原理与应用[M].北京:化学工业出版社,2002.

[14] Orilahav E A, Sheldon T. Ammonium removal using a novel unsaturated flow biological filter with passive aeration [J]. Water Research, 2001, **35** (2): 397 ~ 404.

[15] Jensen K, Revsbech N P, Nielsen L P. Microscale distribution of nitrification activity in sediment determined with a shielded micro sensor for nitrate [J]. Applied Environment Microbiology, 1993, **59**: 3287 ~ 3296.

[16] Baker L A. Design considerations and applications for wetland treatment of high mitrate waters [J]. Wat Sci, 1998, **38** (1): 389 ~ 395.

[17] Kozub D D, Liehr S K. Assessing denitrification rate limiting actors in a constructed wetland receiving landfill leachate [J]. Water Science and Technology, 1999, **40** (3): 75 ~ 82.

[18] 贺锋,吴振斌,陶菁,等.复合垂直流人工湿地污水处理系统硝化与反硝化作用[J].环境科学,2005, **26**(1): 47 ~ 50.

[19] Haleem D A E, von Wintzingerode F, Moter A, *et al.* Phylogenetic analysis of rhizosphere-associated β -subclass proteobacterial ammonia oxidizers in a municipal wastewater treatment plant based on rhizoremediation technology [J]. Letters in Applied Microbiology, 2000, **31**: 34 ~ 38.

[20] Stevens R J, Laughlin R J, Malone J P. Soil pH affects the process reducing nitrate to nitrous oxide and di-nitrogen [J]. Soil Biology and Biochemistry, 1998, **30** (8/9): 1119 ~ 1126.