

DOI: 10.3724/SP.J.1035.2010.00256

人工湿地黑臭水体处理系统微生物脱氮机理研究

张列宇^{1,3} 饶本强^{1,2,3} 熊 瑛⁴ 刘 浩¹ 刘永定¹ 沈银武¹

(1. 中国科学院水生生物研究所, 淡水生态与生物技术国家重点实验室, 武汉 430072; 2. 信阳师范学院生命科学院, 信阳 464000; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 4. AECOM 易道公司 100010)

摘要: 以上海市老段浦 I、II 和北夏 3 座水平潜流人工湿地黑臭河道处理系统为研究对象, 进行了水平潜流湿地处理黑臭河道氮氮的转化及脱氮机理的研究。研究表明, 3 座人工湿地的 pH 值均呈弱碱性, 且沿湿地水流方向变化较小。溶解氧值在 0.09—0.35 mg/L 范围内波动, 氨氮沿湿地的流向呈递减的趋势, 亚硝态氮及硝态氮浓度较低。在老段浦人工湿地的同一土样中, 亚硝化细菌的数量远大于硝化细菌的数量, 北夏人工湿地中, 湿地前端的亚硝化细菌与硝化细菌的数量近似相等, 但在湿地末端亚硝化细菌数量要远小于硝化细菌的数量。原位曝气抑制反硝化反应试验研究表明, 3 座人工湿地都发生了“新”的脱氮途径-短程硝化-反硝化反应, 其中两座老段浦人工湿地 50% 的氮以短程硝化-反硝化反应去除。北夏人工湿地中约 20% 的氮以短程硝化反硝化的途径去除。

关键词: 人工湿地; 黑臭河道; 短程硝化; 硝化作用; 反硝化作用

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3207(2010)02-0256-06

人工湿地是人工建造的, 可控制的和工程化的湿地系统, 其设计和建造是通过湿地自然生态系统中的物理、化学和生物作用的优化组合来进行废水处理的^[1]。人工湿地具有出水水质好、脱氮除磷能力强、建设成本及运行成本低和运行管理方便等特点。近些年来人工湿地获得了迅速的发展和运用。自 Knight 于 1950 年, 采用人工湿地处理废水以来, 人工湿地已经成功应用于生活污水、矿山废水、养殖废水、垃圾渗滤液、暴雨径流、微污染水体及富营养化水体水质的净化^[2]。人工湿地对有机物具有较高的去除效率, 但对营养物质, 特别是氮的去除效果较差。对欧洲 268 座人工湿地调查发现, $\text{NH}_3\text{-N}$ 的平均去除率仅为 30%, TN 的平均去除率为 39.6%^[3]。

尽管有许多关于人工湿地的研究, 但对人工湿地的脱氮机理不清楚, 因而造成了湿地设计的困难。为了满足出水指标, 多数人工湿地设计面积偏

大^[4]。通常认为, 人工湿地中微生物的脱氮机理主要包括微生物对氮的同化吸收和氨化-亚硝化-硝化-反硝化过程, 其中氨化-亚硝化-硝化-反硝化是湿地中脱氮的最主要途径, 即: 氨化菌将有机氮转化为氨态氮, 随后在亚硝化菌转化为亚硝态氮, 而后在硝化细菌的参与下被氧化为硝态氮, 在根区兼性厌氧区及厌氧区, 硝态氮在反硝化细菌的作用下, 被还原为 N_2O 或 N_2 。

近期一些学者在人工湿地发现的一些现象很难用经典的氨化-亚硝化-硝化-反硝化的理论解释。Kusch 在研究氮年去除变化规律时发现, 在夏季时, 硝化速率有一段较短的下降期, 但是氮的去除率却维持较高的水平^[5]。刘超翔等用摇瓶法测定潜流式人工湿地污水处理系统硝化能力中发现了亚硝酸根的大量积累^[6]。Sun G Z, *et al.* 在人工湿地垃圾渗滤液模拟处理系统的研究中, 通过物质守恒推测氮去除途径为 CANON (Completely Autotrophic Nitro-

收稿日期: 2008-08-26; 修订日期: 2009-04-12

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601010); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB412300, 2003CB716801); 中国科学院知识创新工程项目(KZCX1-SW-12, KSCX2-I-10); 信阳师范学院青年科研基金项目(20060206)资助

作者简介: 张列宇(1982—), 男, 汉族, 内蒙古赤峰人; 博士研究生; 主要研究方向为环境生物技术及环境生态工程。E-mail: zhanglieyu@163.com

通讯作者: 刘永定, E-mail: liuyd@ihb.ac.cn

gen-removal Over Nitrite)^[7]。除了经典的氮的去除途径, 好氧反硝化、异养硝化、厌氧氨氧化和短程硝化-反硝化反应也是自然或人工水系统中存在的氮的重要转化去除途径^[7, 8]。

由于人工湿地的脱氮机理尚不清楚, 特别是人工湿地处理黑臭河道污水的脱氮机理研究较少, 因此本试验以上海市 3 座水平潜流湿地黑臭河道水体处理系统为对象, 系统地研究了水平潜流湿地处理黑臭河道水体的微生物脱氮的机理。

1 材料与方法

1.1 人工湿地系统

3 座水平潜流式人工湿地用于处理两条位于上海宝山区和长宁区的黑臭河道(图 1), 其中两座人工湿地用于处理老段浦河水, 分别命名为老段浦人工湿地 I (LDPI)及老段浦湿地人工湿地 II (LDPII),

另外一座人工湿地处理北夏家浜河水, 命名为北夏人工湿地(BX)。试验所在地的年平均气温为 15.7℃, 年平均降雨量为 1125 mm, 老段浦人工湿地 I 及老段浦人工湿地 II 于 2004 年开始运行, 北夏人工湿地 2005 年开始运行。3 座人工湿地为窄渠形式, 宽 1 m, 深 0.7 m, 面积分别为 56、50 和 100 m² 人工湿地其他设计参数(表 1)。3 座人工湿地的进水浓度(表 2)。

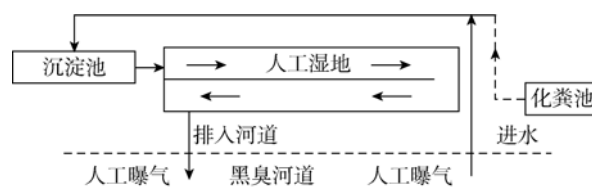


图 1 人工湿地处理黑臭河道流程图

Fig. 1 The process flow of the CWs treating the black-odor river

表 1 三座人工湿地的设计参数

Tab. 1 General design characteristics of the three full-scales subsurface flow CWs

湿地	平均流量	表面积	水力负荷	植物	填料孔隙率	平均水深
Wetland	Mean flux (m ³ /d)	Surface area (m ²)	Waterpower load (mm/d)	Plant	Padding hole rate (%)	Mean water depth (m)
LDPI	4.5	56	80	菖蒲	40	0.7
LDPII	4.0	50	80	菖蒲	40	0.7
BX	8.0	100	80	菖蒲	40	0.7

表 2 三座人工湿地的进水浓度

Tab. 2 Average inlet concentrations (\pm standard deviation) of each parameter of the three CWs

湿地	化学需氧量	生化需氧量	总氮	氨态氮	硝态氮	亚硝态氮
Wetland	COD _{cr} (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	TN (mg/L)	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	NO ₂ ⁻ -N (mg/L)
LDPI	42.0 \pm 10.2	10.0 \pm 2.4	37.2 \pm 4.3	32.4 \pm 3.7	0.22 \pm 0.14	0.07 \pm 0.05
LDPII	42.0 \pm 10.2	10.0 \pm 2.4	37.2 \pm 4.3	32.4 \pm 3.7	0.22 \pm 0.14	0.07 \pm 0.05
BX	51.2 \pm 13.1	12.0 \pm 3.1	34.6 \pm 5.1	32.7 \pm 4.2	0.13 \pm 0.16	0.08 \pm 0.06

1.2 试验设计

分别取距进水口 1、2 和 5 m 的水样和出水口水样, 同时在相应采样点分别采集 0.3 和 0.6 m 深的土样各 50 g。水样采集后, 迅速检测其 pH、溶解氧、COD_{Cr}、BOD₅、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N, 测定方法采用国家环保总局推荐方法^[9]。亚硝化菌及硝化菌测定采用标准方法^[10]。

人工湿地的氨氮被氧化为亚硝氮或硝氮后, 被迅速的还原为 N₂O 或 N₂, 因此氨氮的氧化过程最终难以观测。为便于研究氨氮在湿地中的转化过程, 本文采用原位曝气法, 短时间内抑制湿地内反硝化反应, 更好地观测氨氮的氧化途径。将原有三座湿

地进行简单改造, 构建湿地内原位曝气系统(图 2)。每座湿地内分别插入 10 根直径为 30 mm 的穿孔

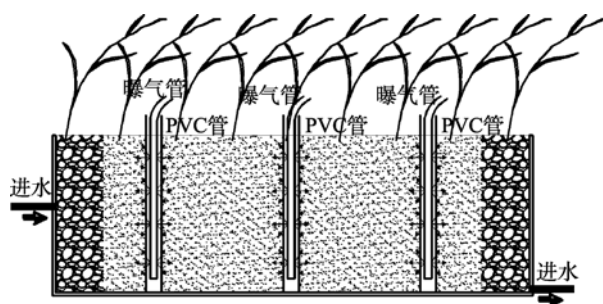


图 2 人工湿地原位曝气系统示意

Fig. 2 The configuration of onsite aeration system in constructed wetlands

PVC 管。湿地正常运行时, PVC 管顶部密封, 防止氧气通过 PVC 管与湿地内进行气体交换, 影响湿地的正常运行。在进行氨氮转化过程观察试验时, 迅速将 PVC 顶部密封盖打开, 插入微孔曝气管进行曝气, 保证湿地内溶解氧大于 2 mg/L, 从而抑制反硝化反应的进行, 观测氨氮的氧化过程。待曝气系统运行 1h 后, 迅速在湿地各采样点采样并监测。而后停止曝气, 抽出微孔曝气管, 同时停止曝气并拧紧密封盖。

2 结果

2.1 pH

pH 值沿湿地水流方向变化较小, 均在各采样点 pH 平均值附近小范围波动(图 3)。其中老段浦人工湿地 I 的 pH 均值为 7.6, 老段浦人工湿地 II 的 pH 均值为 7.5, 北夏人工湿地的 pH 均值为 7.3。3 座人工湿地的 pH 接近, 北夏人工湿地的 pH 略小于两座老段浦人工湿地的 pH。在距进口 1—2 m 之间的范围内, 3 座人工湿地的 pH 沿水流的方向逐渐降低, 这可能是由于在此段区域内发生了厌氧反应或亚硝化及硝化反应引起的。

2.2 溶解氧浓度

3 座人工湿地的溶解氧值在 0.09—0.35 mg/L 范围内波动, 老段浦人工湿地 II 的在同一采样点的溶解氧要高于其他两块人工湿地(图 4)。3 座人工湿地的进水 BOD₅ 值较低, 但其溶解氧值均低于 0.35 mg/L。低溶解氧说明植物的供氧量及表层大气富氧量有限, 是氨氮转化的关键限制因子。

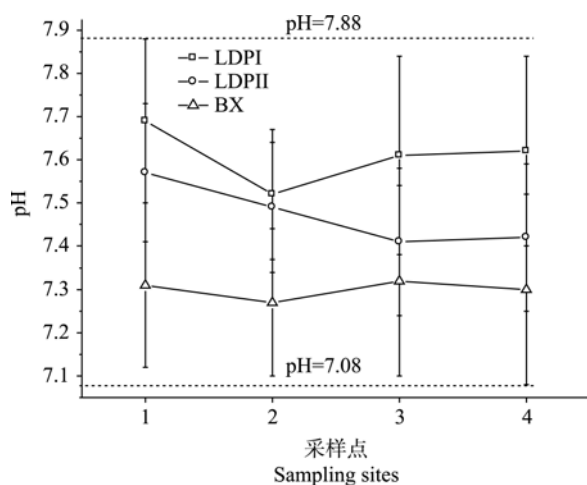


图 3 三座湿地不同采样点的 pH 值变化

Fig. 3 Variation of pH along the CWs Error bars represent ± 1 standard error of the mean, the same as follows

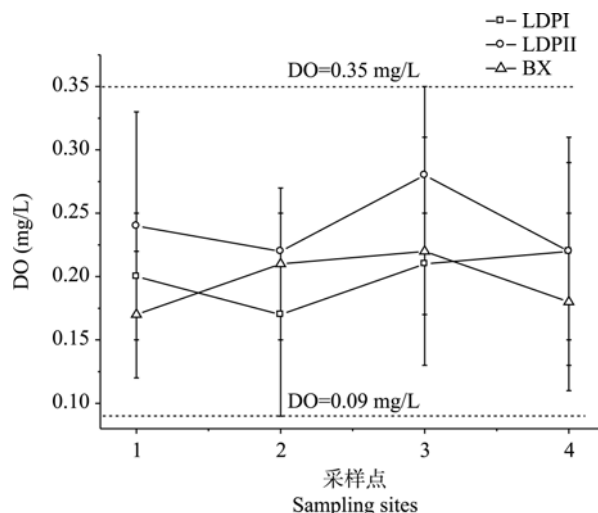


图 4 三座湿地不同样点的溶解氧变化

Fig. 4 Variation of dissolved oxygen concentration in four sample sites along the CWs

2.3 亚硝酸根、硝酸根及氨氮的分布

在 3 座人工湿地中, 氨氮沿湿地的流向呈递减的趋势, 最大值在湿地的进口处, 最小值在湿地的出口处(图 5)。在同一采样点中北夏人工湿地的氨氮浓度要高于两座老段浦人工湿地的浓度。3 座人工湿地氨氮的平均去除率分别为 67.9%、71.6% 及 63.5%, 两座老段浦人工湿地的氨氮去除率高于北夏人工湿地的去除率。

亚硝氮沿湿地方向变化不大, 且浓度较低(图 6)。亚硝氮在老段浦人工湿地 I、老段浦人工湿地 II 及北夏人工湿地的平均值分别为 0.195、0.237 及 0.1 mg/L。老段浦人工湿地 I 及老段浦人工湿地 II 的亚

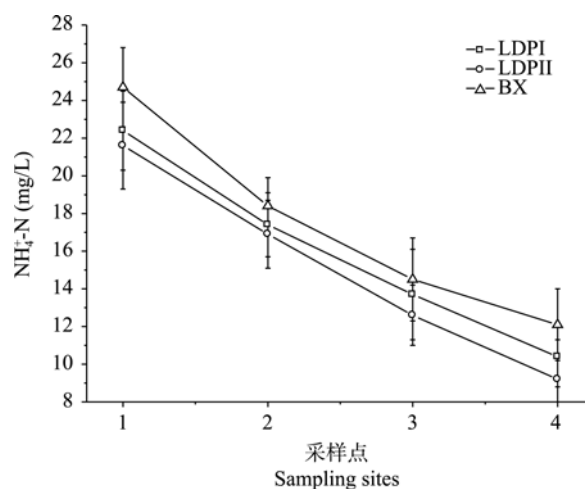


图 5 氨氮在 3 座人工湿地中不同采样点的分布

Fig. 5 Distribution of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in the three CWs

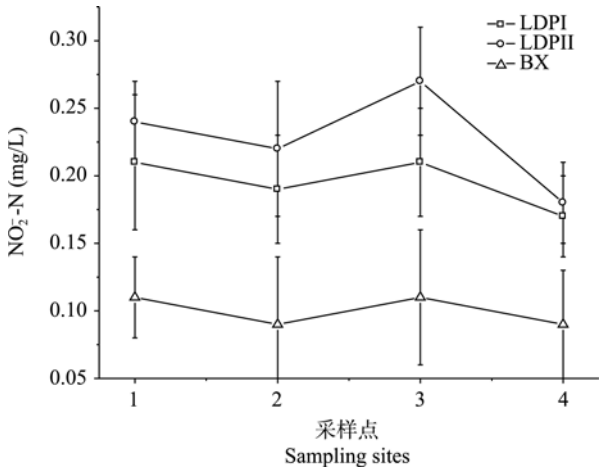


图 6 亚硝氮在 3 座人工湿地不同采样点的分布
Fig. 6 Distribution of $\text{NO}_2\text{-N}$ in the three CWs

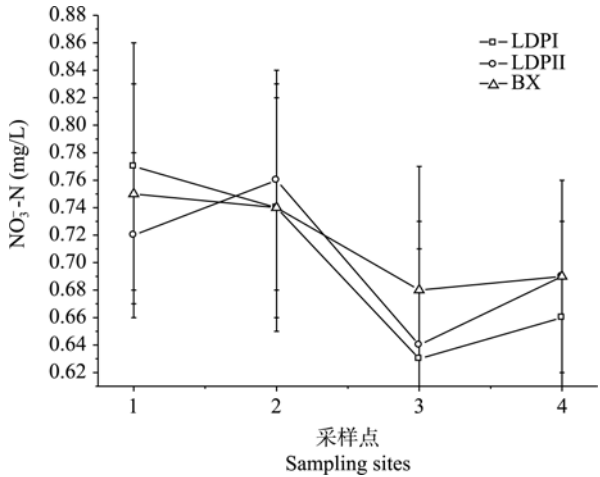


图 7 硝氮在 3 座人工湿地不同采样点的分布
Fig. 7 Distribution of $\text{NO}_3\text{-N}$ in the three CWs

硝氮浓度要高于北夏人工湿地的浓度。硝氮在 3 座人工湿地中无显著差异(图 7)。

2.4 亚硝化菌及硝化菌的分布

由表 3 可以看出,亚硝化菌和硝化菌在不同的采样点数量有较大的差异。在湿地前端,亚硝化菌及硝化菌的数量要大于湿地末端的数量,说明氨氮浓度的高低是影响亚硝化菌及硝化菌的主要因素之一。在同一采样点 0.3 m 深的土样中亚硝化菌的含量要高于 0.6 m 深亚硝化菌的含量。硝化细菌也呈现出同样的规律。在老段浦人工湿地的同一采样点,亚硝化菌的含量要远大于硝化细菌的含量,说明在老段浦人工湿地的微环境中,亚硝化菌的活性及竞争力要远大硝化细菌。北夏人工湿地中湿地前端,亚硝化菌及硝化细菌的数量近似相等,但在湿地末端,亚硝化菌数量要远小于硝化细菌的数量。

2.5 氨氧化过程

由原位曝气系统启动 1h 后的水质监测数据来看(图 8),氨氮浓度随水流的方向逐渐降低,且人工湿地前段氨氮转化的速度要大于湿地后段的转化速度,出水氨氮的浓度均小于 7 mg/L。亚硝酸根在 3 座人工湿地中均发生了不同程度的积累,其中两座老段浦人工湿地的亚硝氮的最高浓度(13.17、14.24 mg/L)要高于北夏人工湿地的亚硝氮的最高浓度 6.53 mg/L (图 9)。同时部分亚硝氮在硝化细菌的作用下,被氧化成硝态氮,其中北夏硝氮的浓度要大于老段浦人工湿地的硝氮的浓度(图 10)。

表 3 三座湿地不同采样点的亚硝化菌及硝化菌的数量
Tab. 3 The amounts of AOB and NOB

	数量($\times 10^4$, 采样深度 0.3m) Amounts ($\times 10^4$, sampling depth of 0.3m)				数量($\times 10^4$, 采样深度 0.6m) Amounts ($\times 10^4$, sampling depth of 0.6m)			
	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4
LDP I								
AOB	44.80	4.30	1.37	1.11	37.10	3.85	1.35	0.85
NOB	2.65	2.14	2.01	2.15	2.47	2.17	1.99	2.04
LDP II								
AOB	54.8	5.21	1.50	1.24	49.1	4.85	1.42	1.22
NOB	2.15	2.04	1.96	1.92	2.07	1.99	2.00	1.86
BX								
AOB	2.48	2.30	2.24	0.81	2.21	2.15	1.99	0.80
NOB	2.65	2.14	2.01	2.15	2.54	2.11	1.92	1.84

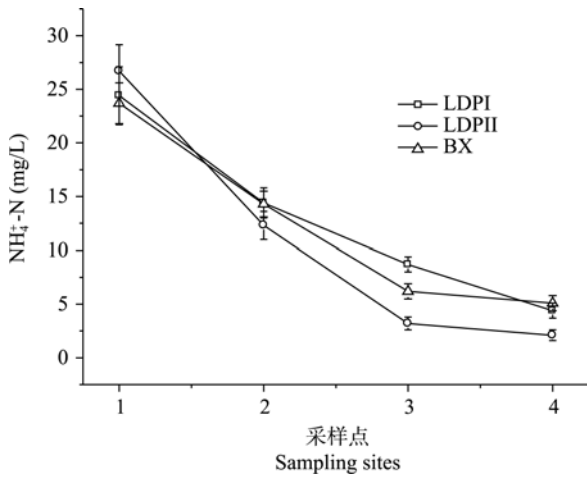


图8 原位曝气系统开启时氨氮在3座人工湿地中不同采样点的分布

Fig. 8 Distribution of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in the three CWs when onsite aeration system in operation

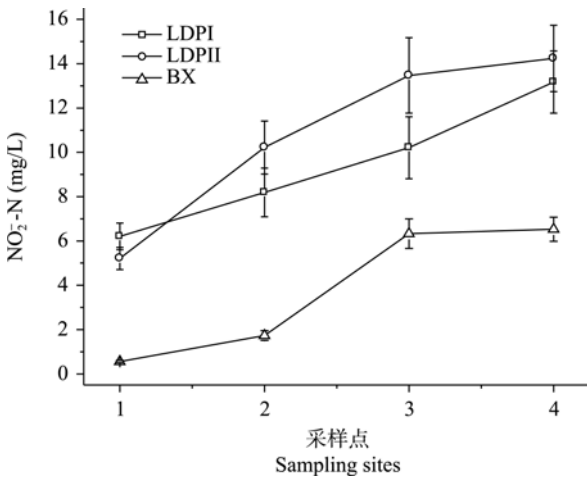


图9 原位曝气系统开启时亚硝氮在3座人工湿地中不同采样点的分布

Fig. 9 Distribution of $\text{NO}_2^-\text{-N}$ in the three CWs when onsite aeration system in operation

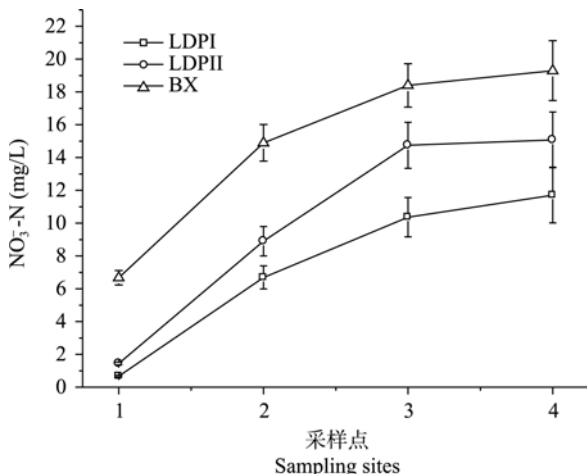


图10 原位曝气系统开启时硝氮在3座人工湿地中不同采样点的分布

Fig. 10 Distribution of $\text{NO}_3^-\text{-N}$ in the three CWs when onsite aeration system in operation

3 讨论

在原位曝气系统启动 1h 后,亚硝氮在三座人工湿地中均发生了不同程度的积累,积累率($C_{\text{NO}_2\text{-N}}/C_{\text{TN}}$)分别为 42.1%、43.7%和 21.1%。亚硝氮在湿地中的积累说明在湿地中部分氨氮的氧化最终产物为亚硝氮而非硝态氮,同时表明湿地中亚硝化细菌对氧的竞争要大于硝化细菌^[11,12]。根据 Monod 硝化动力学模型也可以看出,在溶氧小于 1.1 mg/L 时,硝化反应将受到抑制,因此在湿地中持续的低溶解氧的环境中,较硝化细菌相比,亚硝化菌的竞争能力更强。一些研究表明将溶解氧控制在 0.5 mg/L 以下时,亚硝酸根更易发生大量积累^[13-15]。但在湿地实际运行中却未发现亚硝氮和硝态氮的积累,说明亚硝氮和硝态氮产生后被迅速地还原为 N_2O 或 N_2 ,部分氨氮在湿地中以短程硝化-反硝化的途径去除。

由亚硝氮的积累率可以看出,两座老段浦人工湿地约 50%的氮通过短程硝化-反硝化反应去除,而北夏湿地中,约 20%氮通过短程硝化-反硝化反应去除。在其他参数相同的条件下,发生短程硝化反应的人工湿地要比普通湿地的脱氮效率提高 50%。且有研究表明,以 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 为电子受体的反硝化反应要比以 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 为电子受体的反硝化反应快 1.5—2 倍^[14],这也是两座老段浦人工湿地的脱氮效率高于北夏人工湿地的主要原因。

短程硝化-反硝化反应途径的发现为人工湿地处理黑臭河道污水的设计和模型的建立提供了理论依据。人工湿地有适宜的 pH 和溶解氧浓度,可以通过合理设计人工湿地各参数来实现短程硝化反硝化反应,从而提高湿地的脱氮效率及其稳定性,降低了湿地的建设成本。

4 结论

本研究表明,在采用水平潜流式人工湿地处理低 BOD_5 高氨氮的黑臭河道水体过程中,3 座人工湿地都发生了“新”的氮的转化途径,即短程硝化-反硝化反应。两座老段浦人工湿地约 50%的氮以短程硝化-反硝化反应去除,北夏人工湿地中约 20%的氮以短程硝化反硝化的途径去除,其余氮以经典的硝化反硝化途径去除。

参考文献:

- [1] Wang B Z, Wang L. New technology of wastewater treat-

- ment [M]. Beijing: Science Press. 2004, 200 [王宝贞, 王琳. 水污染处理新技术. 北京: 科学出版社. 2004, 200]
- [2] Knight T L, Kadlec R H. Constructed treatment wetlands-a global technology [J]. *Water* 21, 2000, **40**: 57—58
- [3] T Borner. Factors influencing the efficiency of constructed wetlands [J]. *WAR*, 1992, **32**: 58
- [4] Keith R, Hench, Gary K. Bissonnette, Alan J. Sexstone. Fate of physical, chemical, and microbial contaminants in domestic wastewater following treatment by small constructed wetlands [J]. *Water Research*, 2003, **37**: 921—927
- [5] P Kuschk, A Wiener, U Kappelmeyer, *et al.* Annual cycle of nitrogen removal by a pilot-scale subsurface horizontal flow in a constructed wetland under moderate climate [J]. *Water Research*, 2003, **37**: 4236—4242
- [6] Liu C X, Dong C H, Li F M, *et al.* Study on ability of nitrification in a subsurface constructed wetland system treating sewage [J]. *Environmental Science*, 2003, **24**(1): 80—83 [刘超翔, 董春宏, 李峰民, 等. 潜流式人工湿地污水处理系统硝化能力研究. 环境科学, 2003, **24**(1): 80—83]
- [7] Sun G Z, Austin D. Completely autotrophic nitrogen-removal over nitrite in lab-scale constructed wetlands evidence from a mass balance study [J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(6): 1120—1128
- [8] Robertson L A and Kuenen J G. Combined heterotrophic nitrification and aerobic denitrification in thiosphaera-pantotropha and other bacteria [J]. *Anton. Van Leeuw*, 1990, **57**: 139—152
- [9] China EPA. The monitor and analysis method of water and wastewater [M]. Beijing: Environmental Sciences of China Press. 2002 [国家环保局编. 水和废水监测分析方法(第四版). 北京: 中国环境科学出版社. 2002]
- [10] The Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences. The study method of soil microorganism [M]. Beijing: Science Press. 1985, 226 [中国科学院南京土壤研究所微生物室. 土壤微生物研究法. 北京: 科学出版社. 1985, 226]
- [11] Zhang J Y, Xia S L, Qiu K M, *et al.* Nitrogen removal by a subsurface flow constructed wetlands wastewater treatment system and nitrogen-transformation bacteria [J]. *Acta CTA Scientiae Circu Mstantiae*, 1998, **4**(19): 36—37 [张甲耀, 夏盛林, 邱克明, 等. 潜流型人工湿地污水处理系统的研究. 环境科学, 1998, **4**(19): 36—37]
- [12] C Hellinga, A. A. J. C. Schellen, J W Mulder, *et al.* The sharon process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water [J]. *Water Science and Technology*, 1998, **37**: 135—142
- [13] Sun Y J, Zhang J C, Hu Y C. The pathway control of partial nitrification [J]. *China Water and Wastewater*, 2002, **18**(6): 29—30 [孙英杰, 张隽超, 胡跃城. 亚硝酸盐型硝化的控制途径. 中国给水排水, 2002, **18**(6): 29—30]
- [14] Wang J L, Yang N. Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions [J]. *Process Biochemistry*, 2004, **39**: 1223—1229
- [15] Abeling U, Seyfried C F. Anaerobic-aerobic treatment of high strength ammonium wastewater nitrogen removal via nitrite [J]. *Water Science and Technology*, 1992, **26**: 1007—1015

THE MICOBIAL MECHANISM OF HORIZONTAL CONSTRUCTED WETLAND USED TO TREATED BLACK-ODOR RIVER

ZHANG Lie-Yu^{1,2}, RAO Ben-Qiang^{1,2,3}, XIONG-Ying⁴, LIU Hao¹, LIU Yong-Ding¹ and SHEN Yin-Wu¹

(1. State Key Laboratory of Freshwater Ecology and Biotechnology, Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072; 2. Life Science College, Xinyang Normal University, Xinyang 464000; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049; 4. AECOM EDAW Consultancy Co., Ltd, Beijing, 100010)

Abstract: To study the mechanism of horizontal subsurface constructed wetland, three full scale constructed wetland used to treat black-odor river were studied on pH, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ and the number of ammonia oxidizing bacteria and nitrite oxidizing bacteria. Shaking conical flasks method was used to observe the transformation of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ under the aerobic condition. It was found that pH was alkalinescence and changed slightly along with the length of constructed wetland. Dissolved oxygen concentration ranged from 0.09 mg/L to 0.35 mg/L. The concentrations of ammonia nitrogen were characterized by a trend of decrease along with the length of all CWs. $\text{NO}_3^-\text{-N}$ and $\text{NO}_2^-\text{-N}$ was always low along with the length of constructed wetlands. There were more ammonia oxidizing bacteria than nitrite oxidizing bacteria in LDP constructed wetland, whereas, the number of ammonia oxidizing bacteria was approximately equal to the number of nitrite oxidizing bacteria. In onsite artificial aeration system, it was found that partial nitrification and denitrification occurred in the CWS. Approximately 50% nitrogen was removed by partial nitrification and denitrification in two Lao duanpu constructed wetlands, and 20% in Beixia constructed wetland.

Key words: Constructed wetland; Black-odor river; Partial nitrification; Nitrification; Denitrification