

选定因素下湿地基质中氨氮释放的正交试验研究

廖晓数^{1,2}, 贺 锋¹, 成水平¹, 吴振斌¹

(1. 中国科学院水生生物研究所淡水生态和生物技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430072; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要:通过小型静态实验,研究了成熟复合垂直流人工湿地的基质在不同影响因素正交组合条件下氨氮的释放速率和变化。在控制温度 T、pH 值、溶氧(DO)及有机质(COD)的情况下,监测氨氮的释放速率。结果表明,氨氮的释放速率和变化受温度影响最大,一定范围内(15~35 ℃)温度越高,释放速率越大;溶氧对氨氮的释放无显著影响;基质本身含有丰富的有机质,因而较低 COD 浓度不构成氨氮释放的限制因素;湿地基质对 pH 值有很强的缓冲能力,进水 pH 值基本不影响氨氮的释放。

关键词:湿地; 基质; 释放; 氨氮; 正交实验

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1672-2043(2008)01-0291-04

Orthogonal Experiment on Ammonia Nitrogen Release from Wetland Substrate Under Selected Factors

LIAO Xiao-shu^{1,2}, HE Feng¹, CHENG Shui-ping¹, WU Zhen-bin¹

(1. State Key Laboratory of Freshwater Ecology and Biotechnology, Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The selected factors that influenced the releasing rates and changes of ammonia nitrogen (NH₄-N) from the substrate in an integrated vertical flow constructed wetland were studied by using small-scale static experiments. NH₄-N concentration of the effluent was measured while the temperature (T), pH value, dissolved oxygen (DO) and organic matter (COD) of the influent were set as the orthogonal combined circumstances. Through the least three parallel groups of experiments under the condition of nine different combinations of the four environmental factors, the results indicated that NH₄-N releasing rate was most significantly affected by temperature, and increased with the increase of temperature at 15~35 ℃. The releasing rate at 25 ℃ was about 2.9 times of that at 15 ℃, and the releasing rate at 35 ℃ was up to about 5.6 times of that at 15 ℃. The content of inorganic nitrogen was no more than 2% of total nitrogen in soil, so the ammonia nitrogen in the effluent was released mostly from the mineralizing process of organic nitrogen in the substrate, which may contribute to the activity of ammonifying bacteria that was greatly enhanced with the increase of temperature. DO values had no obvious influences on NH₄-N releasing since ammonifying bacteria might be more adaptable to low DO. Low COD concentration was not a limiting factor for NH₄-N releasing for the substrate was rich in organic matters itself. The substrate of wetland had a wide buffer to pH, so the influence of pH was not remarkable.

Keywords: wetland; substrate; release; ammonia nitrogen; orthogonal experiment

复合垂直流人工湿地是一种高效的污水生态处理技术,其独特的结构为氮的去除提供了良好环境。但当湿地发生堵塞后,净化能力严重下降,并可能发生氮等污染物质的释放。目前,湖泊或河流底泥向水体释放污染物的研究^[1,2]已有不少,而对于湿地基质释

放污染物质的研究却较少,湿地基质氮释放的研究则还未见报道。本研究通过控制湿地的运行条件,对湿地基质氨氮的释放规律进行研究和分析,以期对湿地的运行提供理论指导。

1 材料和方法

1.1 样品的采集和基本状况

湿地基质采自武汉市月湖 3 号人工湿地。此湿地接纳周边居民的生活污水,污染物质含量较高。经过 3 年的运行,基质表面和内部积累了大量黑泥,有机质和氮的含量明显偏高。湿地间歇期间,用铲直接铲

收稿日期: 2007-01-15

基金项目: 国家“十五”科技项目(2002AA601021); 国家杰出青年基金项目(39925007); 湖北省科技攻关重大项目(2006AA305A03)

作者简介: 廖晓数(1981—),男,汉族,湖北崇阳人,硕士生,研究方向为水处理。E-mail: twlxzlx@163.com

责任作者: 吴振斌

取表层 10 cm 以上的基质,用塑料袋包装运回。为使实验中的基质尽量接近湿地中的状态,实验采用新鲜的湿地基质。

湿地基质主要为砾石,粒径从 5 mm 至 15 mm,其中 10 mm 以下的占 40%,以上的占 60%。基质含泥量为 20.3%,有机质含量为 1.6%,含水率为 10%。

1.2 实验设计与实验装置

1.2.1 控制因素选择

氮释放和转化受氨化菌,硝化菌等微生物的控制,这些微生物的活性与氨氮释放量密切相关。因而一切影响氨化菌和硝化菌等活性的因素也影响着基质氨氮的释放。温度(T)、pH、溶氧(DO)以及有机质含量都是微生物生理活动的制约因素,对氨氮的释放均有重要影响,故采用这 4 个指标为控制因素。各因素均取 3 个水平:温度取 15 °C、25 °C、35 °C;pH 取 6.0、7.5、9.0;溶氧取 2、4、6 mg·L⁻¹;有机质换算为 COD 值取 0、20、40 mg·L⁻¹。

1.2.2 正交实验设计

见表 1。

表 1 正交实验设计(L₉(3⁴))

Table 1 The design of orthogonal experiment

序号	T (°C)	DO/mg·L ⁻¹	pH	COD/mg·L ⁻¹
	A	B	C	D
1	1 (15)	1 (2)	1 (6.0)	1 (0)
2	1 (15)	2 (4)	2 (7.5)	2 (20)
3	1 (15)	3 (6)	3 (9.0)	3 (40)
4	2 (25)	1 (2)	2 (7.5)	3 (40)
5	2 (25)	2 (4)	3 (9.0)	1 (0)
6	2 (25)	3 (6)	1 (6.0)	2 (20)
7	3 (35)	1 (2)	3 (9.0)	2 (20)
8	3 (35)	2 (4)	1 (6.0)	3 (40)
9	3 (35)	3 (6)	2 (7.5)	1 (0)

1.2.3 实验装置

实验主体装置为容量为 1 L 的烧杯,穿孔管,湿地基质。穿孔管除用来在线监测溶氧(DO)和 pH 外,还可以当作虹吸取样管,详细结构见图 1。主体反应器有效容积 1 L,实际容积 1.2 L。9 个烧杯各放入从湿地取回的基质 1 L,基质中间插一根穿孔管,穿孔管长度与烧杯高度平齐,管径 20 mm,开孔直径 3 mm。

1.2.4 监测方法

每次向烧杯中加入 350 mL 的配水,此时液面基本与基质面相平,最后将系统放入设定温度的培养箱。两天测一次 DO, pH 和水中氨氮浓度,6 d 测 3 次数据后换基质。此为一平行,共 3 次平行。

采用无氮模拟废水,废水组成(p/g·L⁻¹): NaCl 1, CaCl₂ 0.04, MgSO₄ 0.25, NaHCO₃ 1.2, KH₂PO₄ 1.3 和 1

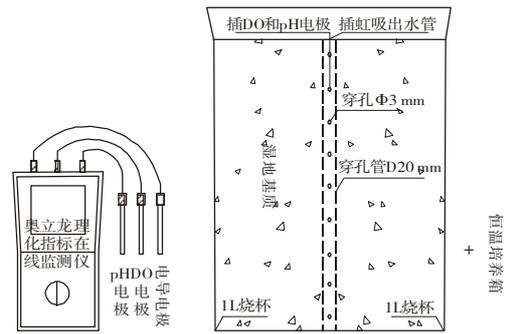


图 1 实验示意图

Figure 1 A schematic diagram of the experiment

mL 微量元素混合液。

微量元素组成 (p/g·L⁻¹): EDTA 1.5, CoCl₂·6H₂O 0.24, CuSO₄·5H₂O 0.25, NiCl·6H₂O 0.19, ZnSO₄·7H₂O 0.43, MnCl₂·4H₂O 0.99, NaMoO₄·2H₂O 0.22, H₃BO₃ 0.014, 酵母膏 1.0。

为控制进水氨氮初始值为零,原水采用双蒸水。pH 值以 H₂SO₄ 溶液 (pH=2.0) 和 NaOH 溶液 (pH=12.5) 调节,溶氧(DO)以标定的 Na₂SO₃ 溶液调节,有机质(COD)以葡萄糖溶液(5 g·L⁻¹)调节。实际 pH 误差控制在±0.3 以内,温度误差控制在±1.0 °C 内,溶氧(DO)误差控制在±0.2 mg·L⁻¹ 内,有机质(COD)误差控制在±3.0 mg·L⁻¹ 内。

DO 和 pH 采用美国 ORION 5-Star 多功能在线指标监测仪测量 (DO 精度 0.01 mg·L⁻¹, pH 精度达 0.01); COD 采用重铬酸钾法; NH₄-N 采用纳氏试剂光度法。

2 结果与讨论

正交实验做 3 次平行,每次平行含 3 次的测量数据,取每次平行实验的均值,构成 3 组数据(如表 2 所示),以软件 spss13.0 进行统计分析。

表 3 统计结果显示,除温度栏后面的显著性概率小于 0.05 之外,其余因素栏后面的显著性概率均大于 0.05,这说明不同温度(T)下氨氮的释放差异极其显著,而溶氧(DO), pH 值和有机质(COD)对氨氮的释放则均无显著影响。

2.1 温度对氨氮释放的影响

从统计结果得到,温度各水平之间的差异显著性概率 P 均远远小于 0.05,这表明温度对氨氮释放的影响极其显著。从数据可直接看出氨氮释放总体变化趋势为释放量随温度的升高而增加。

这种现象的原因比较明显:水中的氨氮一方面来源于基质中氨氮的直接释放,另一方面则是基质土壤

表 2 正交实验结果(加上标准差)
Table 2 The result of orthogonal experiment

序号	NH ₄ -N 释放量/mg · L ⁻¹		
	第 1 次	第 2 次	第 3 次
1	0.973 (0.140)	0.879 (0.210)	1.020 (0.249)
2	0.736 (0.149)	0.576 (0.153)	0.756 (0.189)
3	0.925 (0.352)	0.677 (0.168)	0.599 (0.133)
4	2.592 (0.270)	2.472 (0.053)	0.897 (0.102)
5	2.601 (0.355)	2.450 (0.098)	0.983 (0.120)
6	3.816 (0.206)	3.756 (0.365)	1.232 (0.173)
7	4.942 (0.524)	4.394 (0.901)	3.839 (0.534)
8	4.710 (0.156)	4.279 (0.652)	5.020 (0.651)
9	3.751 (0.382)	3.302 (0.631)	4.409 (0.716)

表 3 方差分析表
Table 3 The analysis of variance

方差来源	离差平方和	自由度	均方	F比	显著性概率
T	55.467	2	27.734	53.523	0.000
pH	0.013	2	0.006	0.012	0.988
DO	2.234	2	1.117	2.155	0.145
COD	0.752	2	0.376	0.726	0.498

中所含有机氮的转化。在土壤中,绝大部分的氮为有机态,无机氮一般不到总氮的 2%^[9],而无机氮也主要以硝态氮的形式存在,氨氮的含量极少。吸附于基质表面的氨氮虽然也能够通过解吸作用进入水体,从而影响水中氨氮的释放,但此过程一般持续不到几分钟至十几分钟,在近 3 000 min 实验周期中的比重还不到 1%,加之其含量甚微,故可将其影响忽略,认为氨氮的释放主要来源于基质土壤中有机氮的转化,即有机氮的矿化过程。

湿地中氮的释放和转化受微生物活性的影响。有机氮向氨氮的转化过程由氨化菌决定,氨氮向硝态氮的转化则由硝化菌控制。这些影响氮转化的微生物对温度十分敏感。硝化菌的比增长速率在 5~35 °C 范围内是温度的函数,最佳生长温度是 28 °C,低于 20 °C 硝化速率迅速下降;亚硝酸菌的最佳生长温度是 35 °C,低于 5 °C 停止生长^[6]。其硝化能力可以下式表达:

$$K_N = 10^{(0.051T - 1.158)}$$

$$\mu_{N,max} = 0.47e^{0.098(T-15)}$$

式中:T 为温度,°C;K_N 为亚硝化反应饱和和常数,mg · L⁻¹;μ_{N,max} 为亚硝酸菌最大比增长速率,d⁻¹。

据此计算,从 15 °C 到 25 °C 的过程中,亚硝化菌活性增加 1.25 倍;到 35 °C 则增加了 3.34 倍,这意味着由于亚硝化反应而消耗的氨氮分别增加了 1.25 倍和 3.34 倍。而实际过程中,系统出水的氨氮含量却越来越高:15 °C 条件下模拟系统氨氮释放量的平均值为 0.79 mg · L⁻¹,25 °C 条件下模拟系统氨氮平均释放

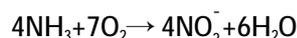
量是 15 °C 条件下的 2.9 倍,35 °C 条件下则达到 15 °C 时的 5.6 倍。根据 3 个温度下的释放量列方程组,可粗略算得氨氮在 25 °C 时的释放速率是 15 °C 时的 2.3~2.9 倍,35 °C 则达到了 4.4~5.6 倍。氨氮释放速率的急剧增加,不但抵消了由于硝化强度增加而造成的氨氮减少趋势,还增加了出水的氨氮含量,使得 3 个温度水平之间的氨氮释放量均有极其显著的差异。

2.2 pH 对氨氮释放的影响

pH 值对氮的存在形态和转化有重要影响。Anthonisen 发现^[6],游离氨浓度 FA 达到 0.6 mg · L⁻¹ 就几乎能全部抑制硝酸菌的活性,pH 值直接影响着水中的游离氨浓度 FA。pH 为 7.5 时,氨氮有 90% 以 NH₄⁺ 的状态存在;当 pH 为 11 左右时,NH₃ 占 90% 以上。普遍认为,硝酸菌适宜的 pH 为 6.0~7.5;而亚硝酸菌的适宜 pH 为 7.0~8.5。当 pH 值 < 6.7 时,硝化速率会明显降低,pH < 5.5 或 pH > 9.6 时,硝化反应则完全停止^[7]。氮在转化过程中需要消耗碱度,每转化 1 g NH₄⁺-N 成 NO₃⁻-N,需要消耗 7.14 g 碱(以 CaCO₃ 计)。这些意味着不同 pH 值下微生物活性差异明显,氨氮释放强度性理应有明显差异。

事实并非如此,从统计结果得知,pH 值各水平条件下氨氮释放的显著性概率分别为 P₁₂=0.973,P₁₃=0.882,P₂₃=0.909,均远大于 0.05,进水 pH 对氨氮的释放无显著差异。这似乎不符合已有的研究规律,但通过在线 pH 值监测后发现,系统出水的 pH 值均在 7.4±0.3 范围内波动。查阅月湖 3 号湿地近 3 年的出水数据资料,发现其出水 pH 值也大都都在 7.3 左右。因此可给出如下解释,基质主要成分为碳酸盐,过低的 pH 促使碳酸根分解,pH 过高则所含钙镁等离子与 OH⁻ 发生沉降,从而使系统内部的[H]始终维持在一个比较稳定的范围内。湿地内部含大量的 NH₄⁺-NH₃ 和 H₂CO₃-HCO₃⁻ 等共轭酸碱,它们能够形成多种缓冲体系,对 pH 值有一定的缓冲能力。即使实验进水 pH 高达 9.0 或低至 6.0,湿地内部水的 pH 值也能维持在 7.4±0.3 范围内,湿地微生物实际上处于稳定的 pH 环境,因此,pH 值对氨氮形态的影响难以在湿地中体现。

2.3 DO 对氨氮释放的影响



从氮的转化过程来看,1 mol 有机氮转化为 NH₃ 的耗氧量视有机物的结构而定,氧化 1 g NH₃ 为 NO₂⁻ 则需耗 3.3 g O₂。DO 过低直接限制着氨化过程和硝化过程,其数值对氨氮的转化应有重要影响。但统计分析的结果并未体现这种趋势,DO 各水平之间的显著

性概率分别为 $P_{12}=0.058$, $P_{13}=0.179$, $P_{23}=0.538$, DO 对氨氮释放的影响也不显著。

氨化菌与硝化菌均为好氧微生物,氨化反应的需氧条件还不清楚;纯硝化系统中 DO 一般保持在 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,有 COD 负荷的活性污泥法中 DO 为 $4.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,生物膜法则需要更高的 DO^⑧。湿地去除污染物质是生长在吸附于基质表面生物膜中的微生物对污水中的有机质和其他污染物质进行降解,实际上也相当于一个带有有机质负荷的生物膜工艺,其功能的展示也需要较高的溶氧。在线监测得知,1-3 号系统中的溶氧在 $1.0\sim 2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间;4-6 号系统中的溶氧在 $0.3\sim 0.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间;7-9 号系统中的溶氧在 $0.1\sim 0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。在这种低溶氧状态下,系统中的硝酸菌受到抑制,亚硝化菌基本不受影响^⑨,此时氨氮的总量也未受到显著影响,可推断为氨化菌对氧气有很强的亲和能力,能够在低溶氧状态下首先夺得氧气以满足自身需求,低溶氧对氨化反应的影响有限,而且 DO 对氨化和亚硝化反应的影响作用在试验设定的 DO 状态中能够在量上也基本保持一致,从而表现出对氨氮的释放无显著影响。

2.4 COD 对氨氮释放的影响

有机质是维持湿地微生物系统的必要条件,过低的有机质限制异养微生物的生长,氨化菌与硝化菌就属于此类。有机质过高,则异养微生物占据优势地位,自养型微生物受到抑制,兼性和异养的反硝化菌就在被抑制行列。有研究^⑩认为,满足或完成反硝化的 COD/N 值在 3.4~4 范围内,超过这个数值,异养菌营养充足,在微生物群落中占据优势,兼性的反硝化菌受到抑制,反硝化反应强度下降,致使总氮去除率反而下降。这些结果虽然表明有机质影响着氮的转化,但并不能证明有机质含量与氨的释放和转化有直接联系。统计结果表明,COD 各水平之间的显著性概率分别为 $P_{12}=0.973$, $P_{13}=0.882$, $P_{23}=0.909$,其对氨氮释放的影响与 DO 类似,各个水平均无显著差异。此现象的原因可能是:有机氮转化为氨氮的同时伴随着有机质的转化和释放,土壤中的氮一般占有有机质的 5%左右^⑪,以此比例推断,COD 释放量可达到 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上。在每次平行实验的第 6 d,也就是测量第 3 次数据的时候监测出水 COD,发现其含量在 $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下最低的也达到 $35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 COD 含量则高达 $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。因此推断基质释放的有机质含量足以满足氨化菌和硝化菌等异养菌对有机质的需求,其活性已经达到峰值,进水中的有机质已不能提升氨化菌

及硝化菌的活性。与此同时,实验进水中的有机质并不含有机氮,其分解对氨氮的产生和去除无直接联系,尽管增加的有机质含量能够抑制反硝化菌的生长和反硝化作用,但此效应也可能仅限于硝态氮的积累增量上,对于氨氮的释放不足以表现出明显的差异性,因而低 COD 含量的进水对氨氮释放并无显著影响。

3 结论

(1)基质氨氮的释放受温度影响最大, $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下平均释放量是 $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 2.9 倍左右, $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的平均释放量则达到 $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 5.6 倍左右,这很可能是氨化强度随温度升高所致。

(2)基质对 pH 有很强的缓冲能力,即使进水呈酸性($\text{pH}=6.0$)或碱性($\text{pH}=9.0$),出水亦能维持在 7.4 ± 0.3 范围内,因而 pH 值的大小对氨的释放强度无显著影响。

(3)氨化菌可能对低溶氧有较强的适应能力,进而 DO 对氨氮的释放影响不明显。

(4)湿地基质能够释放出丰富的有机质,低浓度 COD 进水对氨氮释放亦无显著影响。

参考文献:

- [1] 刘亚丽,段秀举. 双龙湖底泥氮释放强度影响因素正交试验研究[J]. 水资源与水工程学报, 2006,5,17(3): 9-12.
- [2] 吴群河,曾学云,黄 钊. 河流底泥中 DO 和有机质对三氮释放的影响[J]. 环境科学研究, 2005,18(5): 34-39.
- [3] 南京农业大学. 土壤农化分析(第二版)[M]. 北京: 农业出版社, 1996. 40-41.
- [4] Borendeur J, et al. Fixed biofilm reactors in agricultural water recycle systems: Effects of organic matter elimination on nitrification kinetics[J]. Wat Res, 1990, 24(2):207-213.
- [5] 支霞辉,王红武,丁 峰,等. 常温条件下短程硝化反硝化生物脱氮研究[J]. 环境科学研究, 2006,19(1): 26-29.
- [6] Abeling U, Seyerid C F. Anaerobic-aerobic treatment of high strength ammonium wastewater nitrogen removal via nitrite[J]. Wat Sci Tech, 1992, 26(5/6): 1007-1015.
- [7] Ford D L, et al. Comprehensive analysis of nitrification of chemical processing wastewater[J]. Journal of WPCF, 1980, 52(11):2726-2746.
- [8] Michael K S. Effects of oxygen transport limitation on nitrification in the activated sludge process[J]. Res Journal WPCF, 1991, 63(3):208-219.
- [9] Hanki K, et al. Nitrification at low level of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended -growth reactor [J]. Wat Res, 1990; 24(3): 297-302.
- [10] Her Jiunn-Jye, Huang Ju-Sheng. Influence of carbon source and ratio on nitrate/nitrate denitrification and carbon break-through[J]. Biore-source Technology, 1995, 54(1): 45-51.

致谢: 本文承张甬元、邓家齐和詹发萃等先生的修改, 十分感谢。并感谢所以给予帮助的学科组全体老师和同学!