冯旭, 杨扬, 郑哲, 等. 回流立式组合人工湿地对农村混合废水中重金属的净化效果[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(3): 671-679.

FENG Xu, YANG Yang, ZHENG Zhe, et al. Application of a recycled standing combined constructed wetland system for the treatment of heavy metals from mixed wastewater in a rural area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(3): 671-679.

开放科学(资源服务)标识码(OSID)

回流立式组合人工湿地对农村混合废水中重金属的净化效果

冯旭¹, 杨扬^{1,2*}, 郑哲¹, 唐小燕¹, 张晓萌¹, 戴玉女¹, 熊春晖¹

(1. 暨南大学生态系, 广州 510632; 2. 暨南大学热带亚热带水生态工程教育部工程研究中心, 广州 510632)

摘要:针对农村分散式混合废水中的重金属难以集中处理的问题,提出一种占地面积小、操作灵活、维护简单的新型回流立式组合人工湿地工艺,研究其对重金属混合废水的处理效果以及进水水质与运行条件对重金属去除的影响。结果显示,回流立式组合人工湿地在运行时间为6 h,回流周期 $T=30$ min 的条件下对 COD_Cr 、TN、TP 和 TSS 的平均去除率分别为 82.83%、27.67%、64.64% 和 92.58%,对 As、Cd、Pb、Cu 和 Zn 的平均去除率分别为 50.01%、62.43%、91.02%、63.37% 和 51.92%;其去除负荷高达 92.4、12.1、160.9、1 214.9、1 989.0 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,约为其他研究平均值的 4~27 倍。进水 pH 和 COD_Cr 的波动以及回流周期的变化对重金属去除无显著影响 ($P>0.05$);将运行时间由 6 h 延长至 24 h 时,重金属的去除效率有明显的提高 (Zn 除外)。回流立式组合人工湿地对重金属的去除快速高效、去除负荷高,在农村分散式含重金属混合废水处理方面具有较好的利用前景。

关键词:回流立式组合人工湿地;重金属;混合废水;影响因素

中图分类号: X52 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2019)03-0671-09 doi:10.11654/jaes.2018-0441

Application of a recycled standing combined constructed wetland system for the treatment of heavy metals from mixed wastewater in a rural area

FENG Xu¹, YANG Yang^{1,2*}, ZHENG Zhe¹, TANG Xiao-yan¹, ZHANG Xiao-meng¹, DAI Yu-nü¹, XIONG Chun-hui¹

(1. Department of Ecology, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Engineering Research Center of Tropical and Subtropical Aquatic Ecological Engineering, Ministry of Education, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: With the aim to solve problems caused by disordered drainage of heavy metals from mixed wastewater and the difficulty of centralized treatment in rural areas, a new type of recycled standing combined constructed wetland system (RSCCWS) with the advantages of a small footprint, simple operation, and easy maintenance was used in this study to treat heavy metals wastewater. The objectives of this research were to study the treatment of a RSCCWS for mixed wastewater containing heavy metals and general water pollutants and the effect of different operating conditions on the RSCCWS performance. The results showed that average removal efficiencies of COD_Cr , TN, TP, and TSS were 82.83%, 27.67%, 64.64%, and 92.58%, respectively, under the operation conditions of a 6-hour run time and 30-minute circulation time. Simultaneously, the average removal efficiencies of As, Cd, Pb, Cu, and Zn were 50.01%, 62.43%, 91.02%, 63.37%, and 51.92%, respectively. Moreover, the removal loads of heavy metals were up to 2.4, 12.1, 160.9, 1 214.9, and 1 989.0 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, respec-

收稿日期: 2018-04-05 录用日期: 2018-08-14

作者简介: 冯旭 (1992—), 男, 硕士研究生, 从事人工湿地生态修复研究。E-mail: 1002098115@qq.com

*通信作者: 杨扬 E-mail: yangyang@scies.org

基金项目: 广东省应用型科技研发专项资金 (2015B020235008)

Project supported: Special-funds Project for Applied Science and Technology of Guangdong Province (2015B020235008)

tively, which were 4 to 27 times greater compared with those of other research. The changes in pH, COD_{Cr} , and circulation time had no significant effect on the removal efficiency of heavy metals ($P>0.05$). When the run time was extended to 24 hours, increased removal rates of four kinds of heavy metals, except Zn, were observed compared with those of the 6-hour run time. With the advantages of high and quick removal of heavy metals, the RSCCWS has great potential in treating heavy metals from mixed wastewater in rural areas.

Keywords: recycled standing combined constructed wetlands; heavy metals; mixed wastewater; influence factors

随着经济的迅速发展,城市工业制造成本和竞争压力的增大,不少企业选择将工厂迁至农村,造成农村地区重金属污染问题日益突出^[1]。这些企业包括电镀厂、皮革鞣制工厂、蓄电池厂和电子固体废弃物拆解作坊等^[2],连同农药使用、禽畜养殖产业一起成为农村重金属污染的来源^[3]。这些企业在生产过程中虽然通过工艺改革、回收利用和闭路循环等措施极大减少了重金属的排放,但是还会产生低浓度重金属废水,甚至出现违规作坊偷排的现象。这些排放的重金属污水与农村生活污水混合,形成了含重金属的混合废水。混合废水中的重金属进入农村地表水体中,可产生毒性效应和生物放大效应,通过灌溉污染耕地,对农村水生态系统和土壤造成极大威胁^[4-6]。传统的重金属废水处理多用于处理高浓度、大规模的重金属废水,成本较高^[7],并不适用于此类数量多但规模小、排放分散、浓度低的农村分散式混合废水中的重金属。

人工湿地能够有效去除污水中包括氮、磷、新型有机物和重金属在内的各种污染物,具有操作简单、成本低、能够分散处理污水等优点^[8],但因传统人工湿地自身占地面积大、去除负荷低、处理时间较长等不足,限制了其在废水处理方面的应用^[9]。

为解决传统人工湿地的不足,本课题组在 Gross 等^[10]回流式人工湿地研究的基础上,发明了新型回流立式组合人工湿地污水处理工艺和装置(ZL201410434090.5),回流立式组合人工湿地系统(Recycled standing combined constructed wetlands system, RSCCWS)是由相同大小的垂直潜流人工湿地(Vertical flow constructed wetland, VFCW)、水平潜流人工湿地(Horizontal flow constructed wetland, HFCW)和储水池(Reservoir)自上而下组合而成的立式结构,这种工艺占地面积小、水力停留时间短,污水在三部分结构中循环流动,不断跌水曝气,快速复氧,因此对污染物的去除快速而高效^[11]。王团团等^[11]和 Tang 等^[12]研究发现,应用该工艺可有效去除废水中 COD_{Cr} 、氨氮、总氮、总磷和农药,去除率分别为 95%、99%、53%、57% 和 45%~99%。目前人工湿地去除重金属

的研究主要集中在处理矿山废水、重金属富集植物的选择以及湿地基质的筛选上^[13],而农村重金属混合废水快速简单处理的工艺尚缺乏研究。

因此,本文利用新型回流立式组合人工湿地工艺,以人为添加低浓度重金属的生活污水为研究对象,研究该工艺对珠江三角洲典型农村地区常见的 5 种重金属^[14]砷(As)、镉(Cr)、铅(Pb)、铜(Cu)、锌(Zn)及常规污染物 COD_{Cr} 、TN、TP、TSS、氨氮的去除效果,探讨不同进水水质及运行条件下重金属去除效果变化,从而为农村混合废水中的重金属处理提出切实可行途径,并为该技术的进一步研究和推广应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 回流立式组合人工湿地系统构建

回流立式组合人工湿地装置组成见图 1,各组成单元的尺寸均为 $L \times W \times H = 0.8 \text{ m} \times 0.6 \text{ m} \times 0.5 \text{ m}$ 。其中,垂直流湿地上层填充的是砾石($\psi = 0.4 \sim 0.5 \text{ cm}$),填充高度为 0.2 m,且种植风车草(*Cyperus alternifolius*),下层填充基质为陶粒($\psi = 0.5 \sim 0.6 \text{ cm}$),填充高度为 0.2

图 1 回流立式组合人工湿地装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of recycled standing combined constructed wetland

m。水平潜流湿地基质为砾石($\psi=0.4\sim 0.5$ cm),填充高度为0.4 m;回流泵安装在储水池中。

水流方式如下:储水池中污水经回流泵提升至上层垂直流进入系统,再经集水管流至中层水平潜流,最后再汇入储水池;污水在储水池停留一段时间后,再由回流泵提升,开始下一个循环。回流泵的两次启动时间间隔为一个回流周期 T ,污水从进入垂直潜流湿地到从储水池最终排出为污水处理的运行时间。

1.2 污水来源

实验污水为校园生活污水,再通过人为添加重金属模拟农村含重金属混合废水。5种重金属种类分别为Cd、Pb、Zn、Cu、As,所用试剂分别是 CdCl_2 、 PbCl_2 、 ZnCl_2 、 CuCl_2 、 NaAsO_2 (分析纯,天津市福晨化学试剂厂)。

结合本课题组前期调研结果和其他研究^[15]以及污水综合排放标准(GB 8978—1996)中的重金属排放浓度,水样中添加的重金属初始浓度分别设为: $C_{\text{As}}=100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{Cu}}=1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{Pb}}=100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{Cd}}=10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{Zn}}=2000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,经测定,水体中重金属实测浓度和添加重金属前生活污水中的背景浓度如表1。

1.3 试验方法

1.3.1 RSCCWS对重金属去除效果实验(与样品采集有重复)

RSCCWS装置建成后,用校园生活污水运行自然挂膜,2个月后,植物生长良好,出水水质稳定。实验开始时间为2014年4月,实验为序批实验,设定回流周期 $T=30$ min,每批水处理时间为6 h,每日处理4批污水,每批次处理污水约为240 L。采样频率为每2 d一次,进水为暨南大学生活污水,采样8次后,进水调整为添加重金属后的混合废水,再采样8次。采样为同一批次中蓄水池的进出水,同时在采样过程中利用便携式水质监测仪(美国YSI公司)监测该水槽中的物理指标变化,包括pH、溶解氧(DO)和温度(Temp)等。

1.3.2 不同条件下RSCCWS对重金属去除效果实验

重金属在人工湿地中的去除受各种条件变化的影响,研究表明,pH和有机物浓度以及水力条件的变

化会影响重金属在人工湿地中的去除效果^[16-17]。因此,本实验改变进水水质和运行条件来探求不同条件下该工艺对5种重金属的去除效果。

(1)水质变化

pH变化:分别用氢氧化钠和盐酸将进水pH调节至9和6,其他条件同去除效果实验,测定5种重金属出水浓度。

进水有机物浓度变化:用葡萄糖调节进水 COD_{Cr} 浓度至 $300 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,其他条件不变,测定5种重金属出水浓度。

(2)运行条件变化

回流周期变化:分别调整实验装置回流周期为 $T=15$ min、 $T=45$ min,其他条件不变,测定5种重金属出水浓度。

运行时间变化:设定回流周期 $T=30$ min,延长运行时间至24 h,其他条件不变,测定5种重金属在装置运行24 h后储水池中的浓度。

1.4 样品采集与分析

用聚四氟乙烯塑料瓶在储水池内取水50 mL,两次取水后混合在100 mL的聚四氟乙烯塑料瓶内摇匀留样检测,带回实验室24 h内测定其总悬浮物(TSS)、化学需氧量(COD_{Cr})、总氮(TN)、总磷(TP)、氨氮、硝氮及重金属,测定方法均参照《水和废水监测分析方法(第4版)》。具体水质指标和重金属的测定方法如表2所示。

1.5 数据分析

采用Microsoft Excel 2013和SPSS 18.0进行数据

表2 常规水质指标及重金属检测方法

Table 2 Detection methods of pollutants and heavy metals

检测指标	方法	参考标准
COD_{Cr}	重铬酸钾滴定法	GB/T 11914—1989
TN	碱性过硫酸钾-紫外分光光度法	GB/T 11894—1989
TP	钼锑抗分光光度法	GB/T 11893—1989
TSS	重量法	GB/T 11901—1989
氨氮	纳氏试剂分光光度法	GB/T 7479—1987
硝氮	紫外分光光度法	GB/T 11894—1989
重金属	硝酸-氢氟酸-高氯酸消解-ICP-MS	GB/T 7475—1987

注:水体中溶解态重金属通过滤膜过滤后,测定方法同重金属。

表1 重金属的背景浓度和实际配水浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 1 Background concentration of heavy metal and actual concentration($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

重金属污染物	As	Cd	Pb	Cu	Zn
进水浓度	87.80±8.59	9.38±0.99	85.0±7.1	922.52±59.16	1 832.30±142.17
背景浓度	17.15±6.26	0.55±0.40	4.44±3.13	2.72±2.52	48.68±36.84

分析处理。利用单因素方差分析方法(ANOVA)比较进出水中各污染物浓度以及不同条件下重金属去除率的差异性。重金属进出水浓度及去除率用Origin 8.5作图。

2 结果与讨论

2.1 RSCCWS对常规污染物的去除效果

RSCCWS水体物理化学参数、常规污染物的进出水浓度和平均去除率见表3。重金属添加前后,系统进出水pH和温度都没有显著性差异($P>0.05$),pH维持在6.8左右,温度在17~21℃之间,电导率则显著下降($P<0.05$)。DO进水浓度为2.26 mg·L⁻¹,出水浓度显著高于进水($P<0.05$),处理混合废水时,DO出水浓度为3.54 mg·L⁻¹,表明RSCCWS存在的曝气复氧可以为污染物去除提供充足的溶解氧。

从表3来看,COD_{Cr}的进水浓度为135.1 mg·L⁻¹,重金属添加前出水浓度为25.1 mg·L⁻¹,平均去除率为81.42%,重金属添加后出水浓度为22.7 mg·L⁻¹,平均去除率为82.83%;TN的进水浓度为30.0 mg·L⁻¹,重金属添加前出水浓度为20.5 mg·L⁻¹,平均去除率为31.67%,重金属添加后出水浓度为21.7 mg·L⁻¹,平均去除率为27.67%。RSCCWS对COD_{Cr}和TN的处理效率在重金属添加前后没有显著差异($P>0.05$),说明低浓度重金属的存在不影响该湿地对COD_{Cr}和TN的处理效果。这可能是由于重金属添加后对COD_{Cr}和TN去除率的影响主要表现在对湿地功能微生物的毒性方面,而本研究设定重金属污染物浓度较低,经过湿地处理后,对微生物影响不在毒性影响范围内^[18-19];

加之,重金属添加前后,RSCCWS均有充足的溶解氧,可以保证微生物对COD_{Cr}和TN的同化和异化作用^[20]。因此,在重金属添加后,系统对COD_{Cr}和TN的去除率没有显著影响。

TP和TSS的去除率在重金属添加后则显著增加($P<0.05$)。TP的进水浓度为3.16 mg·L⁻¹,重金属添加前出水浓度平均为2.01 mg·L⁻¹,平均去除率为32.95%,重金属添加后出水浓度为1.23 mg·L⁻¹,平均去除率为61.79%。TSS进水浓度为202.0 mg·L⁻¹,重金属添加前出水浓度为21.4 mg·L⁻¹,平均去除率为89.41%;重金属添加后出水浓度为15.3 mg·L⁻¹,平均去除率为92.6%。重金属添加后,TP和TSS的去除率有显著升高($P<0.05$),这可能与它们在湿地中的去除机理有关。RSCCWS有充足的溶解氧,可以将污水中的磷转化为磷酸根,磷酸根和其他阴离子在湿地接近中性的环境中易和重金属离子结合形成不溶性沉淀^[21],在不断回流中通过过滤截留被去除。TSS在湿地中去除的基本机理为湿地截留、絮凝和胶体颗粒沉淀^[22],重金属和磷酸盐等阴离子容易吸附于颗粒物的表面^[23-24];湿地运行过程中,重金属与磷酸根和其他阴离子形成金属沉淀,促进悬浮颗粒的共沉淀作用和湿地对TSS的截留效应^[22,24],增加TSS的去除率。因此重金属的存在,可以提高该系统中TP和TSS的去除效率。

综合来看,在水力负荷高达2 m³·d⁻¹的条件下,RSCCWS对混合废水中COD_{Cr}、TSS的去除率高于传统人工湿地处理系统,而氨氮、TP和TN的去除率和传统人工湿地相当^[10,25-29]。对比传统人工湿地,RSC-

表3 RSCCWS中水体物化参数、常规污染物进出水浓度和平均去除率
Table 3 Removal efficiencies and concentration of different pollutants by RSCCWS

指标	进水	出水 (重金属添加前)	出水 (重金属添加后)	去除率/% (重金属添加前)	去除率/% (重金属添加后)
pH	6.73±0.19a	6.93±0.16a	6.71±0.11a	—	—
DO/mg·L ⁻¹	2.26±0.65a	5.39±0.94c	3.54±0.26b	—	—
T/℃	18.99±1.99a	19.23±1.29a	19.45±1.38a	—	—
电导率/μS·cm ⁻¹	589.29±28.5a	472.31±56.1b	466.79±63.42b	—	—
盐度/‰	0.32±0.05a	0.26±0.02b	0.23±0.03c	—	—
COD _{Cr} /mg·L ⁻¹	135.1±48.0a	25.1±8.0b	22.7±3.5b	81.42	82.83
TN/mg·L ⁻¹	30.0±2.53a	20.5±2.1b	21.7±0.9b	31.67	27.67
氨氮/mg·L ⁻¹	28.65±3.97a	8.96±3.71b	10.67±1.46b	68.67	64.64
硝氮/mg·L ⁻¹	1.26±0.83a	12.14±1.35b	12.04±0.67b	—	—
TSS/mg·L ⁻¹	202.0±21.2a	21.4±4.0b	15.3±1.4c	89.41	92.58
TP/mg·L ⁻¹	3.16±0.33a	2.01±0.17b	1.23±0.32c	36.39	61.79

注:不同的小写字母a、b、c表示各指标在进出水之间具有显著性差异($P<0.05$);“—”表示无数据,数据表达方式为mean±SD;n=8。

CWS通过回流工艺增加了污水和湿地基质、植物及微生物的接触次数,增强湿地对TSS的截留去除效果^[30];同时水体不断复氧^[30-31],为COD_{Cr}、氨氮、TP的去除提供了良好的条件^[32];出水基本满足城镇污水处理厂污染物排放一级B标准(GB 18918—2002)。

2.2 RSCCWS对重金属的去除效果

RSCCWS中5种重金属进出水浓度及去除率如图2所示。RSCCWS处理6 h后,对常见重金属的去除效果均达到50%以上,可以有效削减混合废水中的重金属,从而进一步降低其对环境的影响,其中Cu和Zn的浓度从进水高于《城镇污水处理厂污染物排

放标准》(GB 18918—2002)削减到了允许排放浓度。其中,As的出水浓度为 $43.4 \pm 3.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,平均去除率为50.01%;Cd的出水浓度为 $3.4 \pm 0.31 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,平均去除率为62.43%;Pb的出水浓度为 $7.8 \pm 3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,平均去除率为91.02%;Cu的出水浓度为 $339.4 \pm 85 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,平均去除率为63.37%;Zn的出水浓度为 $877.6 \pm 47.42 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,平均去除率为51.92%。本研究中,Cd、Pb、Cu和Zn的去除率在50%~99%,与Bavandpour等^[33]及Kröpfelová等^[34]的研究结果相似。

RSCCWS对5种重金属的去除率由高到低依次为Pb>Cu>Cd>Zn>As,这可能与重金属在污水中存在

图2 重金属进出水浓度及去除率

Figure 2 The concentration and removal efficiency of heavy metals in the influent and effluent

形态及性质有关^[35]。经测定,本研究中重金属Pb、Cu在水体中的主要赋存形态为悬浮态,而Cd和Zn在水体中的主要赋存形态为溶解态,As的两种形态分布比较接近(表4)。研究表明湿地基质、植物会截留过滤悬浮态重金属,是去除重金属的主要途径^[35-36],因此,本研究中主要常在溶存形态为悬浮态的Pb和Cu具有较高的去除效果。本研究中4种重金属的去除效果呈现出Pb>Cu>Cd>Zn的次序,可能和生物有机体与重金属离子的亲电顺序有关^[37];湿地植物根系和基质表面生物膜带有的负电基团对重金属具有较强的表面络合能力,这些有机体对重金属离子的亲电顺序为Pb>Cu>Cd>Zn,影响重金属在基质中的生物可利用性和分布^[38]。对As而言,进水中的AsO₂⁻在RSCCWS的好氧环境中容易被氧化为AsO₄³⁻,而AsO₄³⁻易在低pH值时被吸附^[35],本研究人工湿地为近中性环境(pH=6.71),因此对As去除效果不高。

表4 污水中各重金属存在形态及比例(%)

Table 4 The existing forms and proportion of heavy metals in sewage (%)

分布形态	As	Cd	Pb	Cu	Zn
溶解态	47.5	65.7	19.2	33.7	60.6
悬浮态	52.5	34.3	80.8	66.3	39.4

2.3 不同条件下RSCCWS对重金属的去除效果

RSCCWS在不同条件下对5种重金属的去除率见表5。由表5可知,当进水pH值分别为6和9时,5种重金属的去除效果与正常运行时没有显著性差异($P>0.05$),可能是湿地微生物的代谢作用可以在一定程度上调节湿地运行的pH条件^[39],导致进水pH不同时,重金属的去除效果接近。当进水COD_{Cr}浓度升高时,该装置对5种重金属的去除效果也没有出现显著变化($P>0.05$),说明进水COD_{Cr}的含量不影响该工艺对重金属的截留效率,这与其他研究结果不同^[40],可能与工艺的不同有关。RSCCWS对有机物去除快速,在进水COD_{Cr}=300 mg·L⁻¹的条件下依然有着良好的

去除效果^[11],出水有机质浓度较低;有机物会和重金属发生共价性络合^[38],但是该工艺对有机物去除效果快速有效,阻止了出水中有机物对重金属的吸附竞争,从而保证了系统对重金属的去除,因此COD_{Cr}的升高对重金属的去除无影响。综合来看,RSCCWS对进水波动有良好的缓冲能力,pH和COD_{Cr}在一定范围内波动不会影响该系统对重金属的去除效果。

改变RSCCWS的运行条件,其研究结果表明:在回流周期 $T=15$ min和 $T=45$ min不同运行条件下重金属的去除率有所不同,但是出水和正常运行时没有显著性差异($P>0.05$)。说明在本实验条件下,回流周期 T 的改变不影响最终出水结果,但是回流周期 T 的确定需要根据常规污染物的去除效果开展进一步探究。将运行时间从6 h延长至24 h后,As、Cd、Pb和Cu的去除率显著增加($P<0.05$),平均去除率为87.96%、88.51%、100%和94.47%,分别增加了37.95%、26.08%、8.98%和31.10%,而Zn的24 h平均去除率虽有所增加,但和6 h相比并没有显著性差异($P>0.05$)。在实际运行中,可以根据常规污染物和重金属的出水要求,灵活调节回流周期和运行时间。

2.4 RSCCWS重金属的工艺特点

本研究中5种重金属As、Cd、Pb、Cu和Zn的去除负荷分别为92.4、12.1、160.9、1 214.9、1 989.0 mg·m⁻²·d⁻¹,远高于其他研究成果^[27,33,41-46](表6),约为各研究平均值的4~27倍。通过对比发现,本研究采取的RSCCWS工艺比一般人工湿地的面积更小、去除速率更快;在对常规污染物和重金属有着良好去除能力的同时,也对进水水质的pH和有机物波动具有较高的缓冲能力,能够维持对重金属高效、稳定的去除效果,其工艺优于传统人工湿地,这是RSCCWS内多种因素共同作用的结果。一方面该工艺中污水不断回流,增加重金属与污水中其他物质、湿地中基质、植物及微生物的接触^[30],进而促进重金属在污水中的物理过滤、吸附和化学沉淀、共沉淀等作用;另一方面该工

表5 不同条件下5种重金属的去除率(%)

Table 5 Removal efficiency of heavy metals in different conditions (%)

重金属	正常运行	pH=6	pH=9	COD _{Cr} =300 mg·L ⁻¹	$T=15$ min	$T=45$ min	运行时间=24 h
As	50.01±3.63a	53.21±3.11a	50.65±2.47a	48.63±4.27a	68.37±15.31a	60.23±2.01a	87.91±4.93b
Cd	62.43±3.31a	60.82±3.48a	63.43±4.79a	62.32±3.28a	70.12±9.58a	67.01±9.68a	88.51±3.27b
Pb	91.02±3.56a	90.53±3.02a	93.53±3.11a	90.53±1.86a	93.58±1.01a	95.25±2.82a	100b
Cu	63.37±9.21a	58.3±6.85a	62.42±7.84a	66.16±3.13a	66.89±3.91a	83.65±14.03a	94.1±2.66b
Zn	51.92±2.59a	50.09±3.36a	52.20±2.72a	52.32±1.38a	59.25±5.25a	59.31±5.71a	53.80±2.73a

注:不同的小写字母a、b、c表示不同条件下各重金属去除率之间具有显著性差异($P<0.05$); $n=4$ 。

表6 不同人工湿地对重金属的去除负荷

Table 6 Removal loading of heavy metals by different constructed wetlands

参考文献	As/ mg·m ⁻² ·d ⁻¹	Cd/ mg·m ⁻² ·d ⁻¹	Pb/ mg·m ⁻² ·d ⁻¹	Cu/ mg·m ⁻² ·d ⁻¹	Zn/ mg·m ⁻² ·d ⁻¹	处理水量/ m ³ ·d ⁻¹	水力停留 时间/d	面积/m ²	工艺
[43]	—	0.2	1.2	0.6	7.4	70.00	2.50	800.00	垂直流+水平潜流
[45]	—	33.1	—	117.3	178.4	0.02	4.00	0.42	波式水平潜流
[46]	—	1.8	—	—	—	440.64	2.36	1 732.98	表面流+吸附池
[44]	—	—	53.5	99.5	65.0	500.00	1.00	1 000.00	三级垂直流+表面流
[27]	—	—	—	59.5	2 735.5	5.63	4.00	47.50	垂直流+水平潜流
[42]	5.496	—	—	—	—	0.002	5.00	0.07	垂直流
[41]	-0.05	—	—	0.042 5	0.89	11 800	4.65	31 300	表面流
[33]	—	—	5.47	13.88	41.6	0.001 14	7	0.004	垂直流+水平潜流
本研究	92.4	12.1	160.9	1 214.9	1 989.0	0.96	0.25	0.48	RSCCWS

注:“—”代表研究中没有该种重金属。

艺具有良好的复氧条件,氧气可以通过直接或间接作用影响湿地对重金属的去除,增强了植物根系和基质对重金属的吸收和固定^[47-48]。

在实际应用中,RSCCWS能够充分利用空间组合形成立式结构,实现对分散式污水小型化和模块化处理;同时,当湿地基质吸附饱和时,可以利用重金属洗脱液循环洗脱来回收重金属,无需更换基质;还可以通过收割植物去除湿地植物中积累的重金属。综合来看,RSCCWS技术具有重金属的去除负荷高、处理时间短、装置占地面积小、操作灵活、维护简单等优点,能够实现混合废水中常规污染物和重金属的同步处理,在农村分散式重金属混合废水处理方面,具有较好的利用前景。

3 结论

(1)RSCCWS可有效去除混合废水中COD_{Cr}、TP和TSS,废水中重金属的存在可以促进该工艺对TP和TSS的去除,但不影响对COD_{Cr}和TN的去除效果;该工艺对混合废水中重金属As、Cd、Pb、Cu和Zn的平均去除率均在50%以上,5种重金属的去除率由高到低依次为Pb>Cu>Cd>Zn>As。

(2)RSCCWS对进水波动有良好的缓冲能力,延长运行时间可以增加重金属的去除效果;该工艺对重金属的去除快速高效,对处理农村分散式重金属混合废水具有较好的利用前景。

参考文献:

- [1] 张浩. 浅谈工业废水对农村生态环境的影响及解决措施[J]. 科技展望, 2016, 26(16):73.
ZHANG Hao. Impact on the rural ecological environment of industrial wastewater discussion and solutions[J]. *Science and Technology*, 2016,

- 26(16):73.
[2] 李玉红. 农村工业源重金属污染:现状、动因与对策:来自企业层面的证据[J]. 农业经济问题, 2015(1):59-65.
LI Yu-hong. The pollution of heavy metal in rural industrial sources: Current situation, motivation and countermeasures: Evidence from the enterprise level[J]. *Agricultural Economic Problems*, 2015(1):59-65.
[3] 张曦兮. 我国农村工业化对环境的影响及社会原因探析[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(5):3104-3107.
ZHANG Xi-xi. Analysis on the impact of rural industrialization on environment in China and its social causes[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2011, 39(5):3104-3107.
[4] Gowd S S, Govil P K. Distribution of heavy metals in surface water of ranipet industrial area in Tamil Nadu, India[J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2008, 136(1/2/3):197-207.
[5] Shah I A. Arsenic and heavy metal concentrations in drinking water in Pakistan and risk assessment: A case study[J]. *Human & Ecological Risk Assessment An International Journal*, 2015, 21(4):1020-1031.
[6] 钟道旭, 韩存亮, 蒋金平, 等. 镀锌厂周围农田土壤-水稻中重金属污染及其风险[J]. 土壤, 2011, 43(1):143-147.
ZHONG Dao-xu, HAN Cun-liang, JIANG Jin-ping, et al. Heavy metal contamination in soil-rice grain and its risk assessment around a galvanizing plant[J]. *Soil*, 2011, 43(1):143-147.
[7] 马前, 张小龙. 国内外重金属废水处理新技术的研究进展[J]. 环境工程学报, 2007, 1(7):10-14.
MA Qian, ZHANG Xiao-long. Advances in new technology for heavy metal wastewater treatment at home and abroad[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2007, 1(7):10-14.
[8] Vymazal J. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 380(1/2/3):48-65.
[9] 张兵之, 吴振斌, 徐光来. 人工湿地的发展概况和面临的问题[J]. 环境科学与技术, 2003, 26(增刊1):87-90.
ZHANG Bing-zhi, WU Zheng-bin, XU Guang-lai. The development of constructed wetland and its problems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 26(Suppl 1):87-90.
[10] Gross A, Shmueli O, Ronen Z, et al. Recycled vertical flow constructed wetland(RVFCW): A novel method of recycling greywater for irri-

- gation in small communities and households[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(5):916-923.
- [11] 王团团, 杨 扬, 邵义萍, 等. 回流立式组合人工湿地处理生活污水的效果[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(9):4768-4774.
WANG Tuan-tuan, YANG Yang, TAI Yi-ping, et al. Treatment of domestic wastewater by recycled standing combined constructed wetlands[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(9):4768-4774.
- [12] Tang X Y, Yang Y, Ran T, et al. Fate of mixed pesticides in an integrated recirculating constructed wetland (IRCW)[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 571:935-942.
- [13] 吴长淋. 人工湿地处理含重金属废水的研究现状及展望[J]. *化学工程师*, 2009, 23(3):38-41.
WU Chang-lin. Recent research anti prospect of treating waste water containing heavy metals in constructed wetlands[J]. *Chemical Engineer*, 2009, 23(3):38-41.
- [14] 罗小玲, 郭庆荣, 谢志宜, 等. 珠江三角洲地区典型农村土壤重金属污染现状分析[J]. *生态环境学报*, 2014(3):485-489.
LUO Xiao-ling, GUO Qing-rong, XIE Zhi-yi, et al. Study on heavy metal pollution in typical rural soils in Pearl River Delta area[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014(3):485-489.
- [15] Cheng S P, Grosse W, Karrenbrock F, et al. Efficiency of constructed wetlands in decontamination of water polluted by heavy metals[J]. *Ecological Engineering*, 2002, 18(3):317-325.
- [16] Garcia J, Rousseau D P L, Morato J, et al. Contaminant removal processes in subsurface-flow constructed wetlands: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2010, 40(7):561-661.
- [17] 卢守波. 不同条件下人工湿地去除重金属效果研究[J]. *科技信息*, 2010(26):35.
LU Shou-bo. Study on removal of heavy metals by constructed wetland under different conditions[J]. *Science & Technology Information*, 2010(26):35.
- [18] Speir T W, Kettles H A, Parshotam A, et al. Simple kinetic approach to derive the ecological does value, ED₅₀, for the assessment of Cr(VI) toxicity to soil biological properties[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1995, 27(6):801-810.
- [19] Brookes P C, Mcgrath S P. Effect of metal toxicity on the size of the soil microbial biomass[J]. *European Journal of Soil Science*, 1984, 35(2):341-346.
- [20] 丁 怡, 王 玮, 宋新山, 等. 人工湿地在水质净化中的应用及研究进展[J]. *工业水处理*, 2017, 37(3):6-10.
DING Yi, WANG Wei, SONG Xin-shan, et al. Application of constructed wetland to water purification and its research progress[J]. *Industrial Water Treatment*, 2017, 37(3):6-10.
- [21] 周世伟, 徐明岗. 磷酸盐修复重金属污染土壤的研究进展[J]. *生态学报*, 2007, 27(7):3043-3050.
ZHOU Shi-wei, XU Ming-gang. The progress in phosphate remediation of heavy metal-contaminated soils[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(7):3043-3050.
- [22] 刘 强, 李亚峰, 程 琳. 人工湿地对污染物的净化功能及存在问题[J]. *辽宁化工*, 2008, 37(4):255-257.
LIU Qiang, LI Ya-feng, CHENG Lin. The purification function and existing problems of the constructed wetland[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2008, 37(4):255-257.
- [23] 魏俊峰, 陈洪涛, 刘月良, 等. 2008年调水调沙期间黄河下游悬浮颗粒物中磷的赋存形态[J]. *环境科学*, 2011, 32(2):368-374.
WEI Jun-feng, CHEN Hong-tao, LIU Yue-liang, et al. Phosphorus forms of the suspended particulate matter in the Yellow River Downstream during water and sediment regulation 2008[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(2):368-374.
- [24] 张晶晶. 城市降雨径流中重金属污染特征与污染负荷[D]. 上海: 华东师范大学, 2011.
ZHANG Jing-jing. Characteristics and loading estimates of heavy metals in urban rainfall runoff[D]. Shanghai: East China Normal University, 2011.
- [25] Zhang D Q, Jinadasa K B, Gersberg R M, et al. Application of constructed wetlands for wastewater treatment in developing countries: A review of recent developments (2000—2013)[J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 141:116-131.
- [26] Zhang D Q, Jinadasa K B, Gersberg R M, et al. Application of constructed wetlands for wastewater treatment in tropical and subtropical regions(2000—2013)[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 30(4):30.
- [27] 孙和和, 刘 鹏, 蔡妙珍, 等. 垂直流-水平潜流复合人工湿地深度处理电镀废水的效果[J]. *生态环境学报*, 2008, 17(1):64-69.
SUN He-he, LIU Peng, CAI Miao-zhen, et al. The effect of vertical flow-horizontal subsurface flow constructed wetland on electroplating wastewater[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2008, 17(1):64-69.
- [28] 熊家晴, 刘华印, 刘永军, 等. 复合人工湿地处理受污染河水中试研究[J]. *水处理技术*, 2012, 38(12):82-84.
XIONG Jia-qing, LIU Hua-yin, LIU Yong-jun, et al. Study on the treatment of polluted river water by hybrid constructed wetland[J]. *Technology of Water Treatment*, 2012, 38(12):82-84.
- [29] 易志刚, 刘春常, 张倩媚, 等. 复合人工湿地对有机污染物的去除效果初步研究[J]. *生态环境学报*, 2006, 15(5):945-948.
YI Zhi-gang, LIU Chun-chang, ZHANG Qian-mei, et al. Preliminary study on the effect of hybrid constructed wetland on the removal of organic pollutants[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2006, 15(5):945-948.
- [30] 李 怀, 阎百兴, 程 龙, 等. 出水回流对连续式折流潜流人工湿地脱氮除磷效果的影响[J]. *湿地科学*, 2016, 14(6):860-865.
LI Huai, YAN Bai-xing, CHENG Long, et al. Effect of effluent recirculation on the nitrogen and phosphorus removal in horizontal baffle subsurface flow constructed wetland under effluent reflux[J]. *Wetland Science*, 2016, 14(6):860-865.
- [31] Sklarz M Y, Gross A, Yakirevich A, et al. A recirculating vertical flow constructed wetland for the treatment of domestic wastewater[J]. *Desalination*, 2009, 246(1/2/3):617-624.
- [32] Sun G, Gray K R, Biddlestone A J, et al. Effect of effluent recirculation on the performance of a reed bed system treating agricultural

- wastewater[J]. *Process Biochemistry*, 2003, 39(3):351-357.
- [33] Bavandpour F, Zou Y C, He Y H, et al. Removal of dissolved metals in wetland columns filled with shell grits and plant biomass[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017:331.
- [34] Kröpfelová L, Vymazal J, Svehla J, et al. Removal of trace elements in three horizontal sub-surface flow constructed wetlands in the Czech republic[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(4):1186.
- [35] 杨舒. 重金属 Cu、Cd、Pb、Zn 在人工湿地中的形态分布与转化[D]. 兰州:兰州大学, 2011.
YANG Shu. The distribution of heavy metals (Cu, Cd, Pb and Zn) in constructed wetlands[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2011.
- [36] 张敏, 王德淑. 长江铜陵段表层水中重金属含量及存在形态分布研究[J]. *安全与环境学报*, 2003, 3(6):61-64.
ZHANG Min, WANG De-shu. Study on the content and distribution of heavy metals in surface water of tongling section in the Yangzi River[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2003, 3(6):61-64.
- [37] Naidu R, Bolan N S, Kookana R S, et al. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils[J]. *European Journal of Soil Science*, 2010, 45(4):419-429.
- [38] Zhao L, Zhou L X. Cadmium transport mediated by soil colloid and dissolved organic matter: A field study[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(1):106-115.
- [39] 刘树元, 阎百兴, 王莉霞. 人工湿地中氨氮反应与pH变化关系的研究[J]. *水土保持学报*, 2010, 24(3):243-246.
LIU Shu-yuan, YAN Bai-xing, WANG Li-xia. Study on relationship between ammonia nitrogen reaction and pH variation in constructed wetlands[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2010, 24(3):243-246.
- [40] 卢守波, 宋新山, 张涛. 微电场-人工湿地耦合工艺去除重金属研究[J]. *环境工程*, 2011(增刊1):353-356.
LU Shou-bo, SONG Xin-shan, ZHANG Tao. Research on removal of heavy metal by micro electric field-constructed wetland coupling process[J]. *Environmental Engineering*, 2011(Suppl 1):353-356.
- [41] Goulet R, Pick F, Droste R L. Test of the first-order removal model for metal retention in a young constructed wetland[J]. *Ecological Engineering*, 2001, 17(4):357-371.
- [42] Rahman K Z, Wiessner A, Kusch P, et al. Removal and fate of arsenic in the rhizosphere of *Juncus effusus* treating artificial wastewater in laboratory-scale constructed wetlands[J]. *Ecological Engineering*, 2014, 69(4):93-105.
- [43] 曹婷婷, 王欢元, 孙婴婴. 复合人工湿地系统对重金属的去除研究[J]. *环境科学与技术*, 2017, 40(增刊1):230-236.
CAO Ting-ting, WANG Huan-yuan, SUN Ying-ying. Study on remove of heavy metals in composite constructed wetland system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 40(Suppl 1):230-236.
- [44] 房继德, 张洪勋, 据宜文. 煤层气产出水的人工湿地构建与处理效果研究[J]. *环境工程*, 2017, 35(5):20-24.
FANG Ji-de, ZHANG Hong-xun, JU Yi-wen. Constructed wetland construction for coal-bed methane produced water and research on its treatment efficiency[J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35(5):20-24.
- [45] 许吟波. 人工湿地用于重金属污染废水处理的研究[D]. 天津:天津大学, 2013.
XU Ying-bo. Research on heavy metal wastewater treatment with constructed wetland[D]. Tianjin:Tianjin University, 2013.
- [46] 喻理. 人工湿地+吸附池工艺对农田灌溉水中镉的去除效果研究[D]. 长沙:湖南农业大学, 2016.
YU Li. Study on the removed rate of Cd in irrigation water by artificial wetland and adsorption technology[D]. Changsha:Hunan Agricultural University, 2016.
- [47] A D, Oka M, Fujii Y, et al. Removal of heavy metals from synthetic landfill leachate in lab-scale vertical flow constructed wetlands[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 584:742-750.
- [48] Vymazal J, Březinová T. Accumulation of heavy metals in above-ground biomass of *Phragmites australis* in horizontal flow constructed wetlands for wastewater treatment: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 290:232-242.