

## 大藻对奶厅废水主要污染物的去除效果研究

刘鹤莹, 张嫚, 翟中葳, 杨鹏, 支苏丽, 沈仕洲, 张克强

### 引用本文:

刘鹤莹, 张嫚, 翟中葳, 杨鹏, 支苏丽, 沈仕洲, 张克强. 大对奶厅废水主要污染物的去除效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(11): 2525–2538.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0220>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### [A/O与SBR工艺处理猪场废水厌氧消化液对比研究](#)

蔡英英, 韩志刚, 邓良伟, 王文国

农业环境科学学报. 2022, 41(3): 648–657 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0895>

#### [镉胁迫下大生长的变化及镉积累、分布特征](#)

黄蕊, 辛建攀, 田如男

农业环境科学学报. 2022, 41(9): 2033–2042 <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0008>

#### [Mn-Co-Ce/ \$\gamma\$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>臭氧催化氧化奶牛养殖废水及其机理](#)

陈舒棋, 宋卫锋, 丘通强, 黄恒新, 杨佐毅, 仇一帆, 白晓燕

农业环境科学学报. 2022, 41(4): 868–877 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1159>

#### [同步硝化反硝化菌\(\*Alcaligenes faecalis\* WT14\)养殖污水脱氮效果研究](#)

陈均利, 张树楠, 戴桂金, 张苗苗, 吴金水, 刘锋

农业环境科学学报. 2020, 39(8): 1811–1817 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0325>

#### [某规模化猪场废水中抗生素污染特征及生态风险评估](#)

李盟军, 申健, 姚建武, 宁建凤, 王荣辉, 周凯军, 艾绍英

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 884–893 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1166>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

刘鹤莹, 张嫚, 翟中葳, 等. 大藻对奶厅废水主要污染物的去除效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(11): 2525-2538.

LIU H Y, ZHANG M, ZHAI Z W, et al. Removal effect of *Pistia stratiotes* on major pollutants in milking parlor wastewater[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(11): 2525-2538.



开放科学 OSID

# 大藻对奶厅废水主要污染物的去除效果研究

刘鹤莹<sup>1,2</sup>, 张嫚<sup>1,2</sup>, 翟中葳<sup>2</sup>, 杨鹏<sup>2</sup>, 支苏丽<sup>2</sup>, 沈仕洲<sup>2,3</sup>, 张克强<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 东北农业大学资源与环境学院, 哈尔滨 150036; 2. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 3. 国家农业环境大理观测实验站, 云南 大理 671004)

**摘要:**为探索低成本高效率的奶厅废水处理新技术,本研究以大藻(*Pistia stratiotes*)为研究对象,选择某奶牛养殖场奶厅废水原水、厌氧处理后和好氧处理后的废水开展室内试验,重点研究大藻对奶厅废水中主要胁迫盐分的耐受浓度阈值,以及大藻对奶厅废水中基础养分(TN、TP、COD等)和阴离子盐(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>等)的去除效果。结果表明:当奶厅废水的电导率未超过2 193~2 527 μS·cm<sup>-1</sup>时,大藻对奶厅废水中的盐分具有耐受性。但当奶厅废水中两种主要阴离子盐SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>含量分别超过5 mmol·L<sup>-1</sup>和15~25 mmol·L<sup>-1</sup>时,大藻抗氧化酶活性受到抑制。在净化三类奶厅废水的过程中,大藻对水体COD的削减作用最为明显,减少了65.51%~86.75%,TN、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N和TP含量分别降低了69.46%~87.52%、64.00%~96.59%和30.73%~66.02%,而SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>分别被大藻吸收了16.37%~18.04%和22.02%~35.83%。此外,大藻处理时间为23 d时,对奶厅废水原水和厌氧处理后的废水中多种污染物的去除效果最好。奶厅废水经厌氧处理后,大藻对多种污染物的削减作用更为明显,对水体中TN、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、TOC、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>的去除效果较原水分别提升了9.60%、42.83%、40.94%、2.00%和13.81%。研究表明,大藻对奶厅废水中盐分具有耐受性,且奶厅废水经厌氧处理后大藻可以更为有效地降低其中主要污染物含量。

**关键词:**大藻;奶厅废水;耐受性;去除效果

中图分类号:X713 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)11-2525-14 doi:10.11654/jaes.2022-0220

## Removal effect of *Pistia stratiotes* on major pollutants in milking parlor wastewater

LIU Heying<sup>1,2</sup>, ZHANG Man<sup>1,2</sup>, ZHAI Zhongwei<sup>2</sup>, YANG Peng<sup>2</sup>, ZHI Suli<sup>2</sup>, SHEN Shizhou<sup>2,3</sup>, ZHANG Keqiang<sup>1,2,3\*</sup>

(1. College of Resources and Environment, Northeast Agricultural University, Harbin 150036, China; 2. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 3. Dali Observation and Experimental Station of National Agricultural Environment, Dali 671004, China)

**Abstract:** To explore a novel method of milking parlor wastewater treatment with lower cost and more efficient purification effect, the present study conducted an indoor experiment using *Pistia stratiotes* for the purification of raw milking parlor wastewater or wastewater treated anaerobically or aerobically. The study focused on the tolerance concentration threshold of *Pistia stratiotes* to major salts in milking parlor wastewater as well as its removal effect on basic nutrients, such as total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP), chemical oxygen demand (COD), and anionic salts, such as SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> or Cl<sup>-</sup>, in wastewater following purification. *Pistia stratiotes* was tolerant of major salts in milking parlor wastewater when the electrical conductivity of raw wastewater was below 2 193~2 527 μS·cm<sup>-1</sup>. However, the activities of

收稿日期:2022-03-07 录用日期:2022-04-27

作者简介:刘鹤莹(1997—),女,黑龙江佳木斯人,硕士研究生,研究方向为养殖业污染防治创新。E-mail:liuturn@outlook.com

\*通信作者:张克强 E-mail:keqiangzhang68@163.com

基金项目:云南省重大科技专项计划项目(202102AE090011);云南省专家工作站项目(202005AF150204);天津市奶牛(肉羊)产业技术体系创新团队建设项目(ITTCRS2021000);国家自然科学基金项目(42077355)

**Project supported:** Major Science and Technology Special Plan Project of Yunnan Province, China (202102AE090011); Yunnan Province Expert Workstation Project (202005AF150204); Innovation Team of Tianjin Dairy (Sheep) Research System (ITTCRS2021000); The National Natural Science Foundation of China (42077355)

antioxidant enzymes in *Pistia stratiotes* were inhibited when the  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Cl}^-$  levels exceeded  $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $15\sim 25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectively. During purification of the three types of milking parlor wastewater, *Pistia stratiotes* produced the strongest reducing effect on COD, resulting in 65.51%–86.75% less of the substance in wastewater. TN,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ , and TP decreased by 69.46%–87.52%, 64.00%–96.59%, and 30.73%–66.02%, respectively, while  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Cl}^-$  levels decreased by 16.37%–18.04% and 22.02%–35.83%, respectively. Additionally, *Pistia stratiotes* produced the best removal effects on many pollutants in raw and anaerobically treated wastewater for 23 days. Specifically, the removal effect of *Pistia stratiotes* on TN,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ , total organic carbon,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{Cl}^-$  was improved by respectively 9.60%, 42.83%, 40.94%, 2.00%, and 13.81% in anaerobically treated wastewater compared with that in raw wastewater. Therefore, *Pistia stratiotes* is tolerant of major salts in milking parlor wastewater, and plant purification can effectively reduce primary pollutants levels in this type of wastewater following anaerobic treatment.

**Keywords:** *Pistia stratiotes*; milking parlor wastewater; tolerance; removal effect

随着规模化奶牛养殖场在养殖业中的比重逐年上升<sup>[1]</sup>,奶牛场养殖废水经过分类归纳、分别处理后用作肥料还田是一种较为理想的资源化利用方式,如果处理不当后回用可能对环境造成二次污染。奶厅废水主要来自于挤奶设备、牛乳运输管道、罐体及挤奶厅地面的清洁,因其有机物含量较高、氮磷含量低且盐度较高的特点区别于其他养殖废水<sup>[2-3]</sup>。清洗过程中添加的化学洗涤剂和消毒剂导致奶厅废水中含有大量无机氯盐,故通常将奶厅废水经过污水设备处理后单独排放<sup>[4]</sup>。奶厅废水产生量大,处理成本高<sup>[5]</sup>,其处理和利用成为养殖污染治理中的难题。乳制品废水和奶厅废水的产生路径和处理工艺相似,但前者碳氮磷养分更高。国内学者偏向于降低乳制品废水中的氮磷污染物及有机物含量,以厌氧与好氧组合工艺为基础,通过改变净水设备的工艺参数和降低水力停留时间来提升净水效率,但工艺较为复杂<sup>[6-7]</sup>。实际应用中“A/O-MBR-三级植物净水塘”工艺可有效降低奶厅设备-管道清洗废水中氮磷养分,出水可以循环回用清洁牛舍及挤奶厅,同时满足奶厅废水的处理和利用,但是盐分去除设备的运维费用高。因此,探索低成本高效率的奶厅废水处理工艺技术具有重要意义。

水生植物修复技术的处理费用低,可以循环利用水体有机养分,具有净化奶厅废水的潜力<sup>[8-9]</sup>。然而,奶厅废水的盐度相对略高,部分无机盐分的存在可能影响净水植物的生长状况,进而影响水体净化效果。目前在处理奶厅废水的工程实践中,通过植物修复方式达到净水目的,并探究漂浮植物对这类特殊畜禽养殖废水的主要污染成分耐受能力的研究较少。大藻作为一种脱氮除磷效果较为显著的漂浮植物<sup>[10]</sup>,在温暖潮湿的环境下繁殖迅速,具有容纳限量盐分和吸收转化有机物的能力<sup>[11]</sup>。目前大藻被应用于多种畜禽

养殖废水的生态修复试验中<sup>[12-14]</sup>,可以显著降低水体总氮(TN)、铵态氮( $\text{NH}_4^+-\text{N}$ )、总磷(TP)、化学需氧量(COD)、多种盐分等的含量,但是对奶厅废水中主要污染物的去除效果鲜有研究。本研究以大藻为研究对象,明确该植物对奶厅废水  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  两种阴离子盐的耐受阈值,在掌握大藻对实际废水耐盐范围的基础上,选择某奶牛养殖场奶厅废水原水、厌氧处理后和好氧处理后的废水开展室内净化试验,重点研究大藻对奶厅废水中氮、磷、有机物以及盐分等主要污染物的去除效果,为实现大藻对奶厅废水的处理与资源化利用提供科学依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料

供试材料为大藻,购于江苏某养殖基地,在农业农村部环境保护科研监测所水塘进行为期2个月的驯化,在人工温室内筛选出叶片健康完整、根系发达、大小均匀一致、鲜质量为  $20 \text{ g} \cdot \text{株}^{-1}$  左右的大藻进行盐胁迫耐受试验,筛选出鲜质量为  $60 \text{ g} \cdot \text{株}^{-1}$  左右的成熟大藻进行奶厅废水净化试验。

奶厅废水原液取自天津某奶牛养殖场挤奶台末端收集池,厌氧污泥和好氧菌种(主要为酵母菌)均取自天津某养殖废水处理工程,厌氧菌种(主要为乳酸菌)购置于潍坊某环保公司。

### 1.2 试验设计

#### 1.2.1 大藻盐胁迫耐受试验

采用盆栽试验法对植物进行盐胁迫处理,水培装置为2 L烧杯。为验证不同阴、阳离子盐对大藻的影响,分别添加  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 。根据查阅文献与预试验结果设置盐度梯度和处理时间。每种处理均设置0、5、10、15、20、25、30  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐度梯度,分别记作CK、T1、T2、T3、T4、T5、T6,每个处理设5次重复,每

日用蒸馏水补充蒸发水分至初始值。7 d试验结束后对不同处理的大藻叶片进行指标测定。

### 1.2.2 奶厅废水净化试验

试验用水:以奶厅废水(R)为基础进行配制,取2.5 kg厌氧污泥、10 g厌氧菌种投放至装有120 L奶厅废水的厌氧发酵罐,每日于28 ℃、60 r·min<sup>-1</sup>的条件下避光振荡30 min,其余时间静置,15 d后过滤得到上清液为厌氧发酵后奶厅废水(A)。在90 L奶厅废水(R)中投放30 g好氧菌种,通过连有2个Φ60 mm气泡石的12 W增氧泵向水体连续曝气处理7 d,待水体稳定呈现红棕色后,得到好氧处理后奶厅废水(O)。3种试验用水水质指标如表1所示。

试验方案:驯化后的大藻经蒸馏水淋洗后投放至装有12 L奶厅废水的塑料桶中,每组投放3株成熟大藻(植物组Ps),未投放大藻处理为空白对照(对照组CK),所有试验处理均设3次重复。培育条件:全光谱植物补光灯光照强度8 600 lx,光照周期为16 h/8 h(昼/夜),培养温度为(26±1)℃/(24±1)℃(昼/夜),每日用蒸馏水向桶中补充蒸发的水分至初始值。试验期间,连续观察试验组大藻生长情况,并对掉落茎叶进行人工清理,对照组中偶有生长出绿色藻类或深色沉积物均及时打捞,每4 d采集水样并测量理化指标,试验周期为31 d。

### 1.3 测定项目与方法

植物抗氧化系统指标测定:丙二醛(MDA)、超氧

化物歧化酶(SOD)、过氧化物酶(POD)、过氧化氢酶(CAT)均采用北京索莱宝科技有限公司开发的试剂盒测定。大藻的耐盐性综合评价参考党晓宏等<sup>[15]</sup>的计算及评定方法。

水体理化指标测定:从垂直水面高度5 cm的位点取样。采用HACH DRB200消解仪对有机质进行消解,并使用HACH DR6000分光光度仪对TN、TP、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、COD和TOC浓度进行测定,后三种物质的测定前处理均需使用HACH配套试剂包。利用FIA6000+流动注射分析仪对NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N和NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N浓度进行测定。利用雷磁ZDJ-48自动电位滴定仪对Cl<sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>进行测定。利用mettler toledo pH计和EC仪对水体pH和电导率进行测定。

本研究在测定植物组及对照组两种处理水体污染物含量的基础上进行水体污染物的去除率以及植物的污染物去除贡献率计算,计算如式(1)~式(3)所示。

植物组污染物去除率:

$$R_1 = (C_1 - C_2) / C_1 \times 100\% \quad (1)$$

对照组污染物去除率:

$$R_2 = (C_3 - C_4) / C_3 \times 100\% \quad (2)$$

植物污染物去除贡献率:

$$r = (R_1 - R_2) / R_1 \times 100\% \quad (3)$$

式中:C<sub>1</sub>和C<sub>3</sub>分别代表植物组和对照组的水体初始污染物含量,C<sub>2</sub>和C<sub>4</sub>分别代表两种处理水体在试验节点

表1 三种处理下奶厅废水的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of milking parlor wastewater with different treatments

指标参数 Parameter	单位 Unit	奶厅废水原水(R) Raw wastewater	厌氧处理后奶厅废水(A) Anaerobic wastewater	好氧处理后奶厅废水(O) Aerobic wastewater
总氮 TN	mg·L <sup>-1</sup>	24.16±0.83	21.62±0.96	66.37±0.82
氨态氮 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	mg·L <sup>-1</sup>	8.38±0.49	3.48±0.45	63.02±1.55
硝酸盐 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	0.43±0.00	0.49±0.03	1.01±0.11
亚硝酸盐 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	0.11±0.00	0.15±0.03	0.07±0.01
总磷 TP	mg·L <sup>-1</sup>	4.20±0.16	2.57±0.09	9.26±0.07
碳酸盐 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	—	—	40.37±2.52
碳酸氢盐 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	426.69±11.67	490.55±20.42	273.72±5.10
硫酸盐 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	208.25±19.49	212.33±24.66	239.46±11.27
氯化物 Cl <sup>-</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	312.37±23.11	350.09±1.24	341.77±6.83
电导率 EC	μS·cm <sup>-1</sup>	2 332.33±16.70	2 398.33±40.45	2 757.67±6.44
化学需氧量 COD	mg·L <sup>-1</sup>	362.00±23.13	345.25±16.09	220.25±4.66
总有机碳 TOC	mg·L <sup>-1</sup>	232.00±14.39	285.23±22.75	189.86±8.35
pH	—	7.51±0.04	7.70±0.05	7.16±0.01

注:“—”表示物质含量低于检测限,未被检测出。

Note:“—” indicates that the substance content is lower than the detection limit and is not detected.

时的污染物含量。

### 1.4 数据处理

试验数据采用SPSS 19.0统计软件进行单因素方差分析,Duncan法对数据进行差异显著性检验,主要利用主成分分析、隶属函数及权重计算结果的整合,从而对大藻的耐盐性进行综合评价,并对奶厅废水中主要污染物之间的相互关系进行Pearson相关性分析。使用Origin 2018软件制图。使用Matlab软件的Isqcuvefit函数对植物相对生长率和多种污染物含量的关系进行线性或非线性最小二乘法计算。

## 2 结果与分析

### 2.1 奶厅废水中盐胁迫对大藻叶片抗氧化系统的影响

本研究设置不同浓度梯度的3种盐分NaCl、KCl、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,通过观察与大藻叶片抗氧化系统相关的4项指标变化,初步探索大藻对特定盐分的耐受阈值。植物抗氧化系统胁迫指标与盐度和盐分种类之间的双因素方差分析见表2。如表2所示,盐分种类对叶片SOD酶活的影响显著( $P<0.05$ ),除此之外,不同盐度和盐分种类以及两者的交互作用对大藻叶片的MDA含量和3种抗氧化酶活性的影响均达到极显著( $P<0.01$ )水平。

表2 不同盐度和盐分以及两者之间的交互作用对大藻叶片抗氧化系统指标的影响

Table 2 Effects of different salt concentrations and salt types and their interaction to antioxidant system-related indicators of *Pistia stratiotes* leaves

胁迫指标 Strain index	盐度 Salt concentration		盐分种类 Salt type		盐度×盐分种类 Salt concentration× Salt type	
	<i>F</i>	<i>P</i>	<i>F</i>	<i>P</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
	MDA	58.129	0.000**	102.882	0.000**	23.354
SOD	6.185	0.000**	4.098	0.024*	4.865	0.000**
POD	7.176	0.000**	24.205	0.000**	5.173	0.000**
CAT	36.390	0.000**	119.266	0.000**	34.857	0.000**

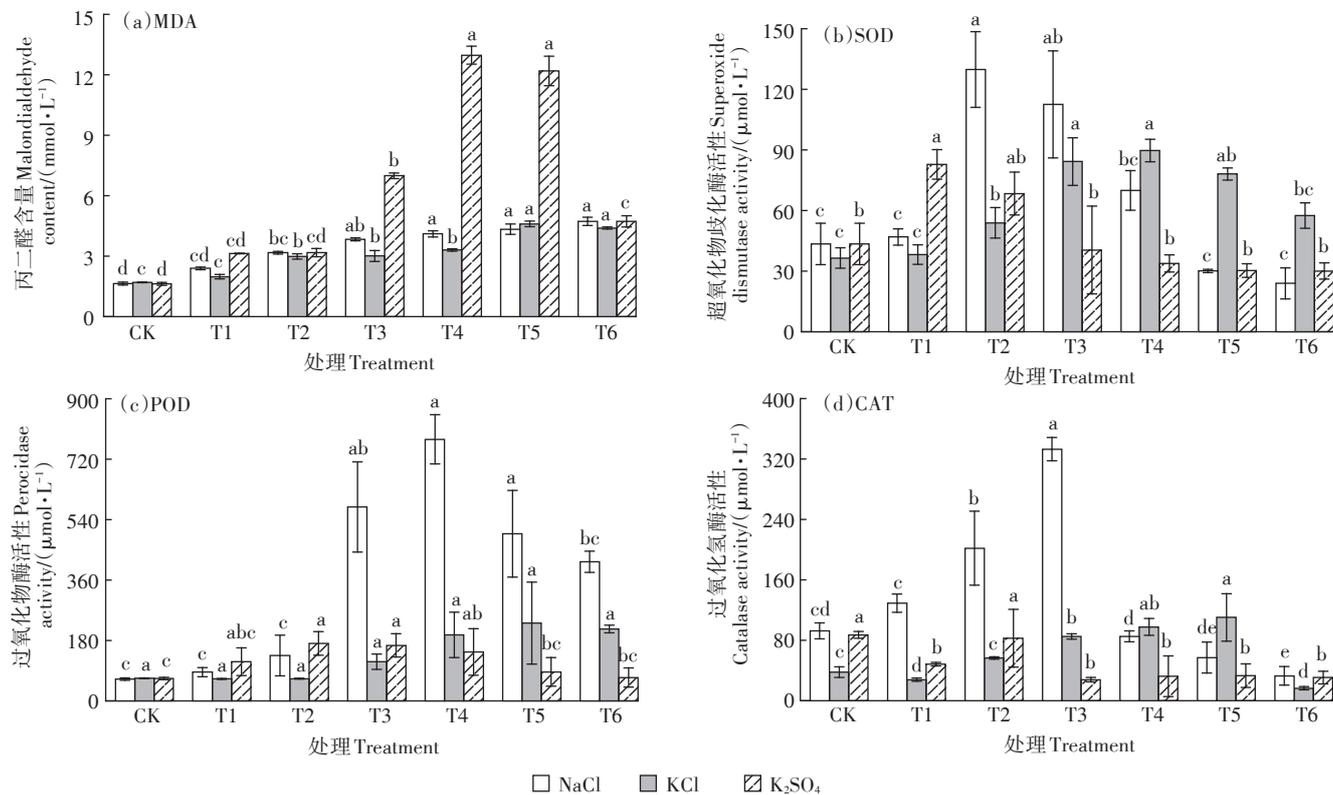
注:“\*\*”和“\*”分别表示极显著( $P<0.01$ )和显著( $P<0.05$ )相关。下同。

Note: “\*\*” and “\*” indicate extremely significant ( $P<0.01$ ) and significant ( $P<0.05$ ) correlation, respectively. The same below.

大藻经不同盐处理培育7 d后,叶片膜脂过氧化程度和抗氧化酶体反应能力发生变化。如图1a所示,总体来看,随盐度增加,叶片MDA含量在NaCl和KCl胁迫下呈上升趋势,但在K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>过高的盐度胁迫下(T5~T6处理)呈下降趋势。其中两种氯盐的高浓度处

理对叶片MDA含量的差异不显著( $P>0.05$ ),NaCl胁迫下T6处理的MDA含量较T5处理含量高9.07%,KCl胁迫下T6处理的MDA含量较T5处理含量略低4.39%;而叶片MDA含量在中低浓度硫酸盐处理间存在显著性差异( $P<0.05$ ),K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>胁迫下T3和T4处理的MDA含量分别是T2处理的2.20、4.09倍。如图1b~图1d所示,SOD、POD和CAT三种酶的活性均随盐度升高表现为先升高后降低的趋势,说明较低盐度对植物酶活性起到一定程度的促进作用,抗氧化酶系统反应强烈,减缓了盐度对植物的损伤,进而提高植物耐受性;高盐度则抑制抗氧化酶系统的表达,酶活性较低且几乎不随盐度变化时即表明酶失活。在NaCl、KCl和K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>三种盐分胁迫下,SOD酶活分别在T2、T4、T1处理最高,与CK处理相比分别增加了198.69%、146.69%、90.32%。POD酶作为参与抗氧化反应的主要酶,其酶活性高于另外两种抗氧化酶的活性。在NaCl、KCl和K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>三种盐分胁迫下,POD酶活分别在T4、T5、T2处理最高,是CK处理的11.96、3.41、2.56倍。在KCl和K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>胁迫下,仅考虑等量钾盐的低浓度溶液中植物酶活性,5 mmol·L<sup>-1</sup>的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>胁迫比10 mmol·L<sup>-1</sup>的Cl<sup>-</sup>胁迫对大藻叶片的SOD酶和POD酶的活性高;仅考虑等量阴离子盐的低浓度溶液,10 mmol·L<sup>-1</sup>的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>胁迫比Cl<sup>-</sup>胁迫对大藻叶片的SOD酶和POD酶的活性高。在NaCl和KCl胁迫下,考虑等量氯盐的植物酶活性,CAT酶活性分别在T3和T5处理时最高,与CK处理相比各增加了260.25%和190.65%。在K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>胁迫下,随盐度增加,CAT酶活性从T3处理开始降低,但不同浓度处理间的CAT酶活性降幅较前两组CAT酶活性降幅小。另外,NaCl胁迫下SOD和CAT两种酶的活性在CK~T3的同浓度处理中均比KCl胁迫高,POD酶的活性在T1~T6的同浓度所有处理中均比KCl胁迫高,表明相同物质的量浓度的Na<sup>+</sup>比K<sup>+</sup>对叶片抗氧化酶活性的提升能力更强。

由于大藻在单一盐分胁迫下的抗氧化酶活性最高对应的浓度并不一致,在不同盐分胁迫下抗氧化酶活性变化的趋势具有相似性,因此本研究将盐胁迫处理下大藻叶片抗氧化指标的标准差系数赋予权重后,大藻对不同盐度和盐分种类结合的耐盐性综合评价如表3所示。对不同盐度的综合评价系数进行排序,结果表明,大藻的耐NaCl性能为T5>T6>T4>T1>CK>T3>T2,耐KCl性能为T3>CK>T4>T6>T5>T2>T1,耐K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>性能为T1>T4>T2>T6>T5>CK>T3,即大藻对上述三种盐分的耐受阈值分别为25、15 mmol·L<sup>-1</sup>和5



同一盐分处理下不同字母表示处理间差异显著( $P < 0.05$ )

Different letters under the same salt type indicate significant differences among treatments ( $P < 0.05$ )

图1 盐胁迫下的大藻叶片抗氧化系统指标

Figure 1 Antioxidant system-related indicators of *Pistia stratiotes* leaves under different salinity stress

表3 大藻叶片在抗氧化系统指标方面的耐盐性综合评价

Table 3 Value of comprehensive index about the antioxidant system-related indicators of *Pistia stratiotes* leaves under salinity stress

项目 Item	CK	T1	T2	T3	T4	T5	T6
NaCl	0.455	0.529	0.185	0.349	0.530	0.834	0.608
KCl	0.578	0.328	0.378	0.694	0.577	0.438	0.519
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.264	0.740	0.637	0.228	0.732	0.367	0.561

mmol·L<sup>-1</sup>。因阳离子盐的影响,大藻对Cl<sup>-</sup>盐的耐受性存在波动,对Cl<sup>-</sup>的耐盐阈值集中在15~25 mmol·L<sup>-1</sup>,对SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的耐盐阈值为5 mmol·L<sup>-1</sup>。实际奶厅废水中Cl<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量(见表1)不超过大藻对两种盐分的耐受阈值,故可以考虑将大藻继续投入到奶厅废水的净化试验中。

## 2.2 奶厅废水原水中主要污染物浓度的变化

奶厅废水原水经大藻31 d处理后,其中主要污染物浓度随时间的变化如图2所示。Ps处理和CK处理均可以使多种目标污染物含量降低,前3 d时TN、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、

COD和TOC浓度均有较大幅度的下降。11 d时大藻发挥脱氮能力的效果较强,此时在Ps处理中,TN、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N和TP分别减少78.44%、84.25%和32.40%,COD含量降低到120 mg·L<sup>-1</sup>以下,出水水质达到城镇污水排放三级标准。随处理时间的延长,19 d时Ps处理TP的去除率为43.28%,此时TP含量达到最低;23 d时Ps处理TN和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的去除率分别达到89.21%和97.46%,此时NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N含量最低为0.24 mg·L<sup>-1</sup>;23 d后水体中TN含量基本稳定在3.01~3.12 mg·L<sup>-1</sup>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度缓慢增加。

与CK处理相比,Ps处理以SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>为主的盐分浓度及EC值随处理时间延长而降低,即大藻的除盐效率可能与时间存在正相关性。Ps处理组EC值在23 d下降27.10%,对SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>的最大去除效果分别达到31.68%和18.29%,其中,大藻对两种阴离子盐的去除率分别为66.47%和88.86%。

奶厅废水含量较高的阴离子盐中,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量共同影响水体总碱度,CK处理中碱度随时间延长而升高。在15 d时原水中HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度由364.88 mg·L<sup>-1</sup>上

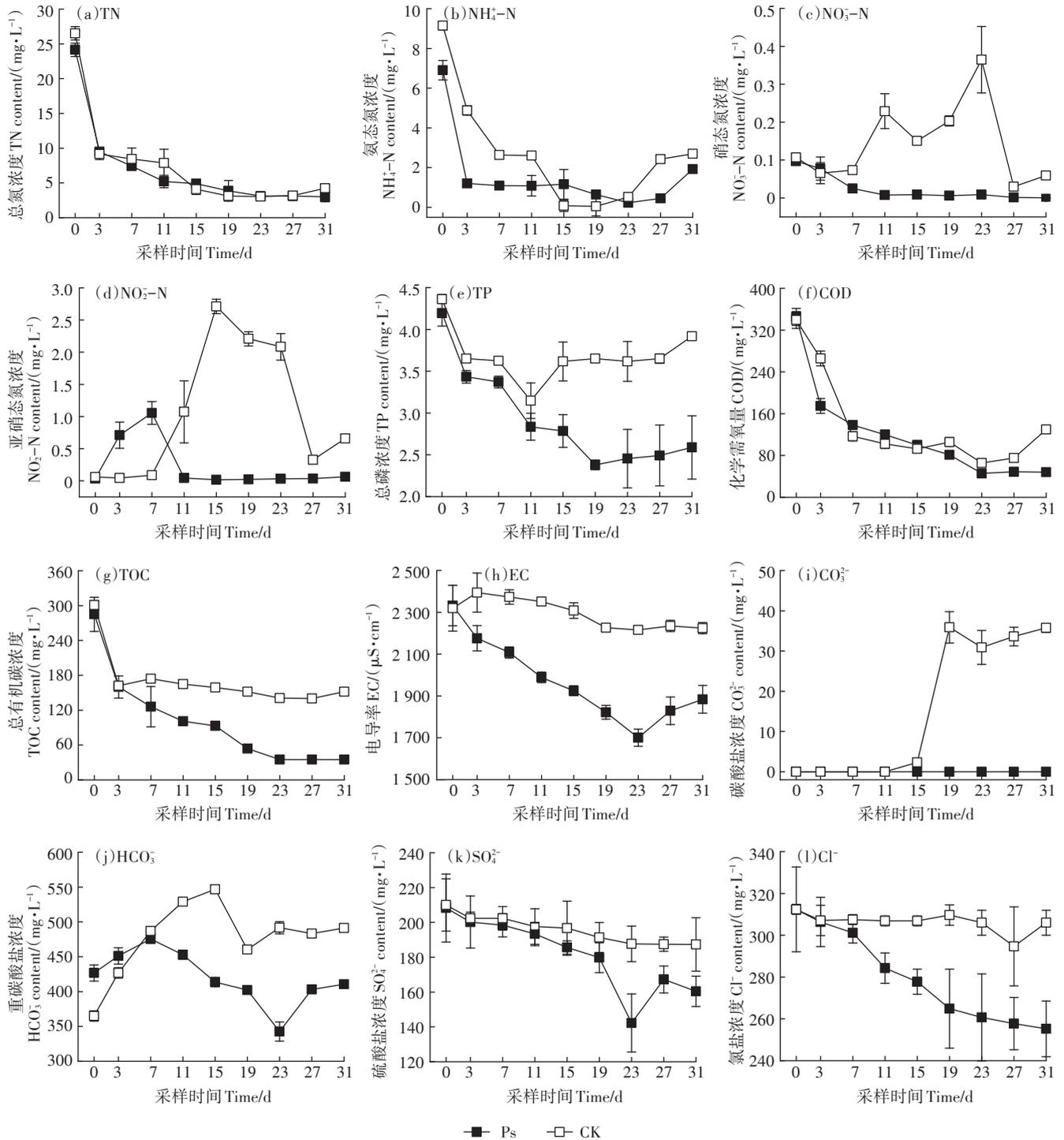


图2 奶厅废水原水中多种污染物浓度随时间的变化

Figure 2 Content changes of pollutants in raw milking parlor wastewater with time

升到 546.72 mg·L<sup>-1</sup>, 此时 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度可以被检测出, 水体 pH 升高至 8.58。在 15~19 d 时 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度降低 15.80%, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 增至 30.91~35.89 mg·L<sup>-1</sup>。水体总碱度在试验后期基本稳定, 但水体 pH 仍缓慢上升。Ps 处理水体 pH 基本维持在 7.51~7.84, 几乎检测不到 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度波动, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度随时间延长呈现出“增加-减少-增加”的趋

势, 大藻对 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的去除能力最大为 54.46%, 23 d 后对 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的去除率下降为 37.99%~38.37%。

### 2.3 大藻相对生长速率与奶厅废水主要污染物去除效果的关系

如表 4 所示, 大藻相对生长速率 (RGR) 与奶厅废水多种污染物去除率的 Pearson 相关系数极小, 而与

表4 大藻相对生长速率与奶厅废水污染物浓度及去除率的Pearson相关性

Table 4 Pearson correlation between RGR of *Pistia stratiotes* and contents or removal rates of main pollutants in milking parlor wastewater

项目 Item	总氮 TN	氨态氮 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	硝态氮 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	亚硝态氮 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	总磷 TP	化学需氧量 COD	有机碳 TOC	电导率 EC	重碳酸盐 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	硫酸盐 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	氯盐 Cl <sup>-</sup>
浓度 Content	0.921**	0.736**	0.282	-0.161	0.616**	0.788**	0.784	0.264	0.089	0.328	0.248
去除率 Removal rate	-0.019	0.001	0.001	0.010	-0.068	-0.010	-0.071	0.004	-0.014	0.020	0.044

TN、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、TP及COD含量存在极显著正相关关系( $P<0.01$ )。由前文结果可知,水体盐分可以影响大藻的抗氧化系统,奶厅废水中盐分浓度较高,存在抑制大藻生长或减缓大藻生长速率的可能。本试验以水体电导率(EC)代表水中可溶性盐分总量。因此,在建立RGR与奶厅废水主要污染物的关系时需考虑EC值的变化情况。

对植物RGR与奶厅废水原水主要污染物浓度利用最小二乘法构建拟合模型,植物RGR用 $y$ 表示,水体TN、TP、COD和EC值分别用 $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ 、 $x_4$ 表示,拟合得出多元线性方程(4)和多元非线性方程(5):

$$y = -0.0055x_1 + 3.8729 \times 10^{-4}x_2 - 4.5499 \times 10^{-5}x_3 - 5.4023 \times 10^{-6}x_4 (R^2 = 0.6399) \quad (4)$$

$$y = -0.0075 \times \frac{x_1^{4.3346}}{x_3} - 50.2930 \times \frac{x_2^{0.0997}}{x_3} + 583.3862 \times \frac{x_4^{-0.6695}}{x_3} - 0.0199 (R^2 = 0.7413) \quad (5)$$

由于盐分等物质浓度较高,大藻对奶厅废水原水发挥净水作用时表现为生长被抑制,其生长速率降低。通过式(4)可知水体TN浓度是影响植物RGR增加的最关键因素。通过式(5)可知奶厅废水EC值或TP含量波动对植物RGR影响极大,当其他成分恒定时,EC值增加0.1  $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 导致RGR改变2778.07,TP含量改变0.1  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 导致RGR改变39.98。

#### 2.4 厌氧处理后奶厅废水中主要污染物浓度的变化

对奶厅废水原水进行为期15d的厌氧处理后,与原水相比,厌氧处理后出水pH升高,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度增加14.97%,EC值升高3.26%,TOC含量增加22.84%,TN、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、TP和COD分别下降10.51%、58.47%、38.81%和4.70%(图3)。随废水静置时间延长,CK处理水体TN、TP含量及EC值整体呈下降趋势,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量波动幅度较大。在15~19d时HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量骤减15.80%,导致总碱度降幅较为明显,但pH值变化不明显,且此阶段SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>含量几乎并未发生变化,EC值降低3.55%。在23d后TN、TP、COD、TOC、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>等含量出现不同程度的上升,尽管碳、氮、磷污染物及盐分含量较处理前有所降低,但仍未达到污水

排放或回用标准。

利用大藻对经过厌氧处理后的奶厅废水进行净化,Ps处理水体基础养分含量随净水时间延长而降低。在15~19d内,大藻对水体碱度和pH的波动变化较小,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>降幅为3.38%,pH值从7.96变为7.94。然而,此时植物发挥盐分去除的能力较强,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>含量分别下降10.12%和3.22%。大藻对氮素的最佳利用时间出现在19~23d,Ps处理TN和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的最佳去除效果分别为78.17%和96.19%。大藻对磷素和有机物等养分的最佳利用时间均出现在23d,Ps处理TP、TOC和COD的最佳去除效果分别为68.35%、83.09%和79.04%,此时出水水质达到城镇污水排放二级标准(COD<100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。23d后,Ps处理水体TN、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、TP、COD、TOC、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量和EC值均略有上升,31d出水水质达到城镇污水排放三级标准(COD<150  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

#### 2.5 好氧处理后奶厅废水中主要污染物浓度的变化

虽然经植物净化的好氧处理后奶厅废水与如上两类奶厅废水常见污染物的去除趋势较为相似,以TN、TP、COD、TOC和EC值为主的污染物浓度随时间延长呈整体下降趋势(图4),Ps处理水体在试验结束时TN和TP含量最低,分别达到19.04  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和6.47  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,并未满足污水排放三级标准(TP<5  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。然而,Ps处理中大藻发挥植物净水效果最佳的时间提前至19d内,植物作用在15d时使TN去除14.83%,在19d时使TP和EC分别降低10.51%和20.41%。CK处理除盐分以外的奶厅废水中污染物的去除趋势与Ps处理基本相似,但由于23d后CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>浓度快速升高,27d后HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>出现极为明显的增长趋势,使得总碱度增幅随时间而变大。另外,在前7d时,Ps处理和CK处理两种水体的pH数值较为相近且变化趋势较为吻合;7d后,Ps处理和CK处理两种水体pH从8.20±0.03下降到7.60±0.01的完成时间不同,分别需要4d和8d;15d后,Ps处理水体pH发生波动的时间略先于CK处理水体;19d后,Ps处理水体pH低于CK处理水体,前者维持在7.61±0.10,后者基本维持在8.14±0.03。

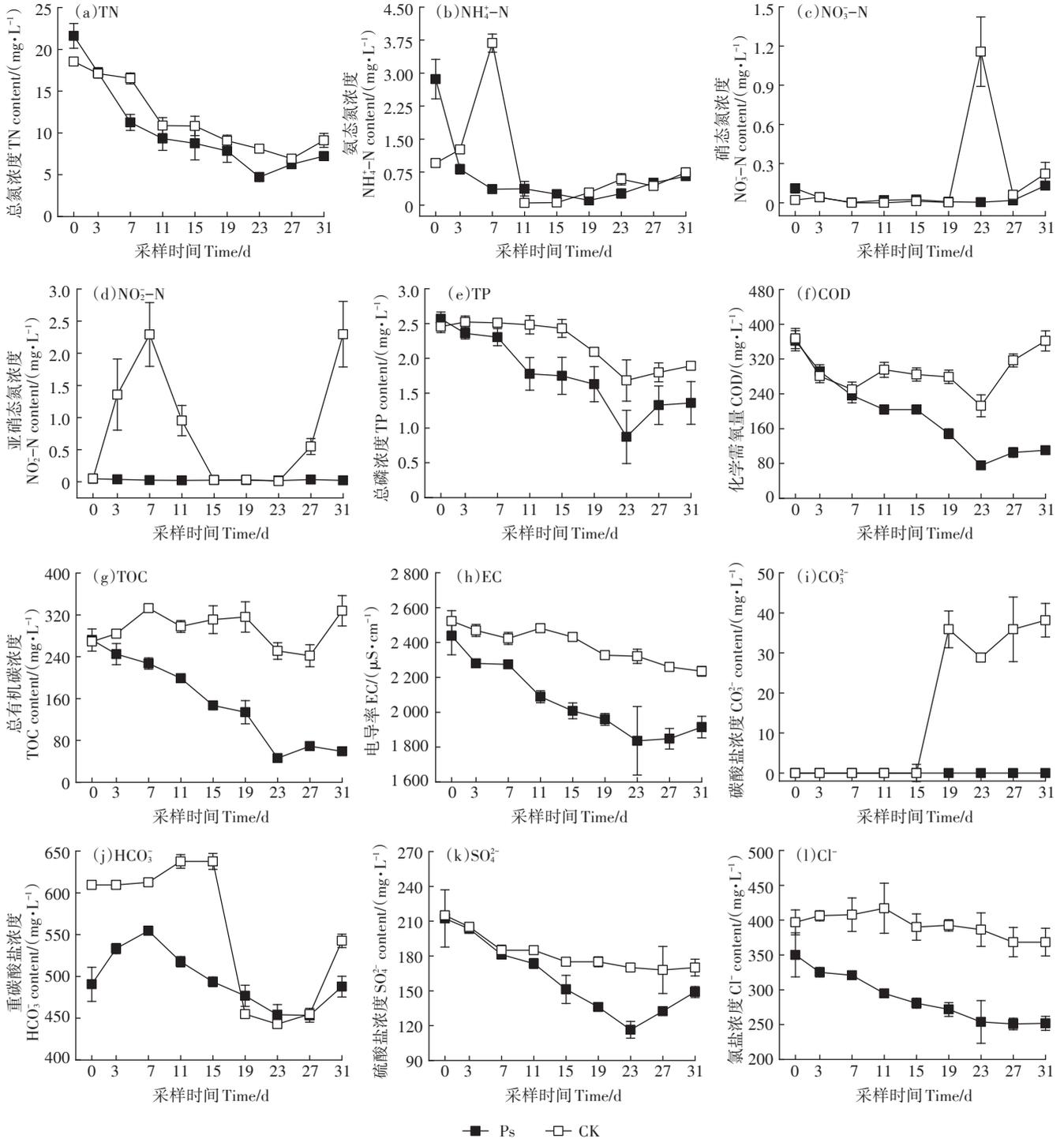


图3 厌氧处理后奶厅废水中多种污染物浓度随时间的变化

Figure 3 Content changes of pollutants in anaerobic milking parlor wastewater with time

### 2.6 大藻对三类奶厅废水主要污染物的去除效果比较

仅大藻发挥植物作用对三类奶厅废水主要污染物的最大去除效果如图5所示。大藻对经好氧处理后奶厅废水多种污染物的去除效果低于其他两种处理,对TN、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、TP、COD和TOC的去除作用分别为14.83%、9.35%、12.31%、26.70%和29.23%,即对所有

主要污染物的去除率低于30%。大藻对经厌氧处理后奶厅废水多种污染物的去除效果高于其他两种处理,对TN最大去除率为21.76%,比经好氧处理后奶厅废水中TN的去除效果高31.85%,比奶厅废水原水TN、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、TOC、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>的去除效果分别提升9.60%、42.83%、40.94%、2.00%和13.81%。在奶厅废

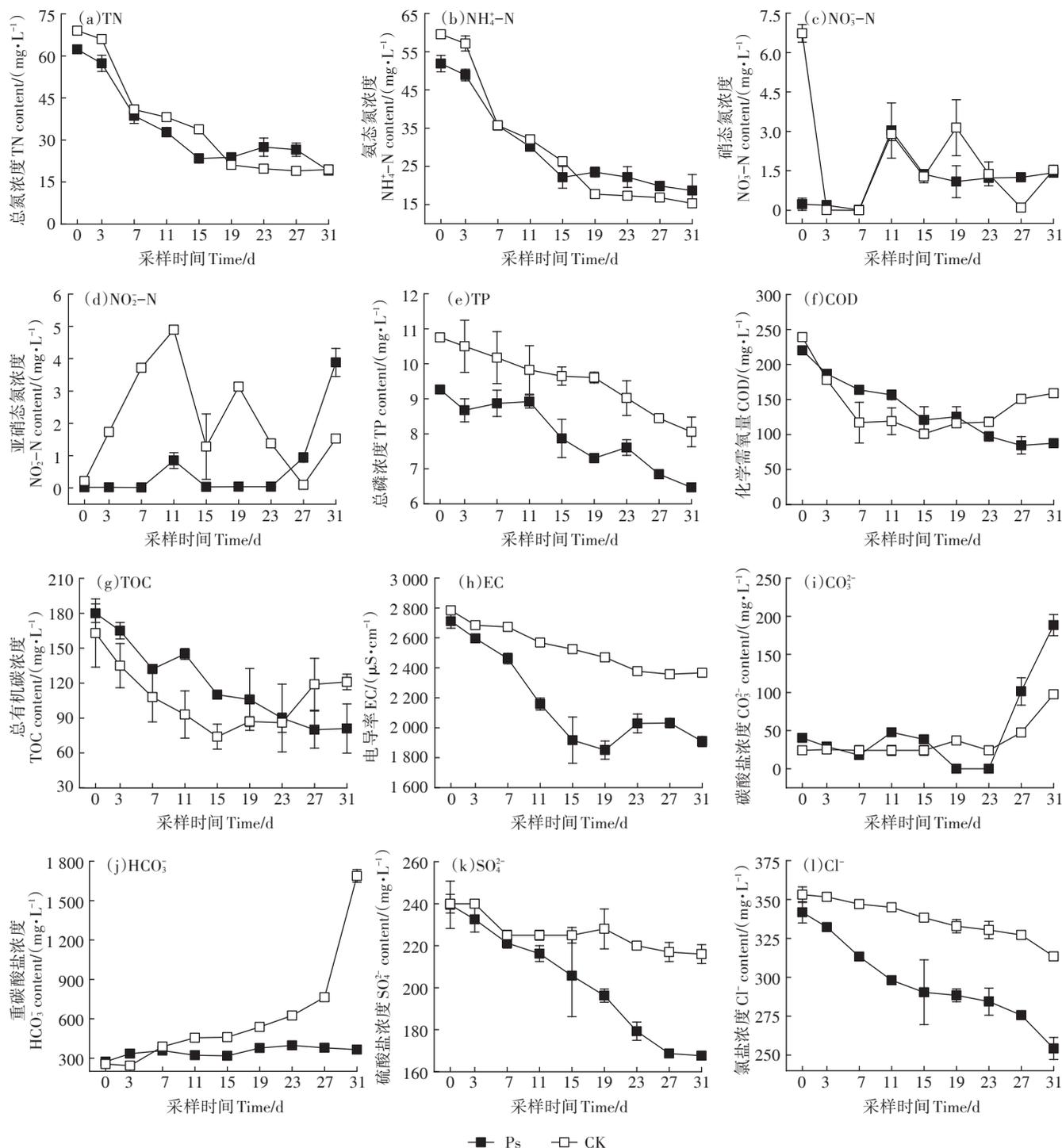


图4 好氧处理后奶厅废水中多种污染物浓度随时间的变化

Figure 4 Content changes of pollutants in aerobic milking parlor wastewater with time

水经过不同工艺处理后,比较大藻对多种污染物的去除效果,发现植物对经工艺处理后的废水 TOC 吸收能力最强,对 EC、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  这三项盐分指标的去除能力较为相近,且  $\text{Cl}^-$  去除率高于  $\text{SO}_4^{2-}$ 。另外可以看出,大藻对三类奶厅废水 COD 的去除程度均显著高于 TN 和 TP,对 COD 和 TOC 的削减效果较为突出,对 EC 值

的降低程度高于  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除程度。

### 3 讨论

#### 3.1 大藻对奶厅废水中盐分的耐受程度

奶厅废水是一种有机物和盐分含量较高的特殊畜禽养殖废水, COD、TOC、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度相对高于

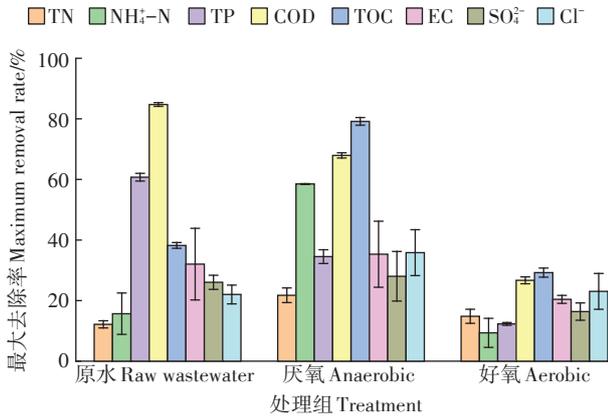


图5 大藻对不同种类奶厅废水中主要污染物的最大去除率  
Figure 5 Maximum removal rates of main pollutants in different milking parlor wastewater by *Pistia stratiotes*

其他污染物浓度。现有研究普遍认为盐分对大藻生物量或叶片形态等植物生理变化响应明显,并通过判断不同盐度下植物的状态逐渐缩小大藻适宜生存的盐度范围<sup>[16-18]</sup>。本研究通过盐胁迫下大藻叶片抗氧化系统指标的变化规律,初步明确大藻对Cl<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>两种盐分的耐受阈值。

大藻对不同盐分的容纳量存在差异性。等量氯盐时Na<sup>+</sup>胁迫比K<sup>+</sup>胁迫为大藻叶片积累更多的MDA,所以大藻在NaCl和KCl溶液中的生长状态不同。奶厅废水同时存在K<sup>+</sup>和Na<sup>+</sup>,通常植物优先选择K<sup>+</sup>维持细胞的充盈状态<sup>[19]</sup>,然而清洗管道时碱性清洗剂的使用致使奶厅废水Na<sup>+</sup>含量较多,多余的Na<sup>+</sup>与K<sup>+</sup>结合位点竞争并抑制植物蛋白合成<sup>[20]</sup>,因此高浓度Na<sup>+</sup>被认为对植物的离子毒害效应更强。而等量阴离子盐的K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>胁迫比KCl胁迫为大藻叶片积累更多的MDA,即SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比Cl<sup>-</sup>对大藻叶片膜脂损伤程度更强,这与阴离子盐种类相关,且中高浓度盐分中大藻叶片MDA的改变极为明显,很可能与溶液中总离子数量相关。通常认为抗氧化酶活性与该植物的耐性具有相关性。在尽量避免溶液总离子数量对植物影响的前提下,相对于KCl,大藻幼苗在生长过程中对低浓度K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>表现出更强的耐性。另外,大藻受盐度的影响更为重要。盐度胁迫对不同抗氧化酶活性升高发生拐点的浓度并非相同数值,是因为3种抗氧化酶在维护系统的运行过程中存在先后顺序,SOD酶催化O<sub>2</sub><sup>·-</sup>生成H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和O<sub>2</sub><sup>[21]</sup>,POD酶及CAT酶促进H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解成H<sub>2</sub>O和O<sub>2</sub>,从而清除过氧化产物。大藻叶片POD酶活性较其他两种酶活性高,与陈金发等<sup>[12]</sup>的实验结果相同,即认为POD酶对奶厅废水盐分抵抗表现极

为剧烈。然而,植物的耐盐响应机制较为复杂,不能通过单一酶体活性的变化判断耐盐阈值。通过抗氧化系统耐盐性综合评价系数的比较,认为培育环境SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>盐含量分别不超过5 mmol·L<sup>-1</sup>和15~25 mmol·L<sup>-1</sup>时仍在大藻存活的生态幅内,且Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>阳离子盐影响Cl<sup>-</sup>对抗氧化系统的毒害效果。按照OERT-LI<sup>[22]</sup>的分类标准,大藻是一种寡盐类微咸水植物,对奶厅废水主要盐分具有耐受性。当奶厅废水中盐度增加,致使溶液EC达到2 193~2 527 μS·cm<sup>-1</sup>时,大藻抗氧化酶防御机制被破坏,威胁该植物存活。

### 3.2 大藻对奶厅废水多种污染物的去除效果

奶厅废水作为一种盐度高于养分含量的养殖废水,治理时亟需考虑净水植物的状态。本研究中,大藻生物量在净化奶厅废水时整体呈下降趋势,通过多元非线性方程的构建发现较高EC值严重危害大藻的生长状态,然而关键污染因子SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>浓度并未达到使大藻酶体失活的盐分阈值,说明大藻在该环境中仍可以发挥植物作用,但是对养分的吸收同化作用和对盐分的去除效果受到较大影响。本试验中大藻对三类奶厅废水TP的去除效果在30.73%~66.02%,除磷效果略小于前人应用<sup>[14]</sup>,与大藻的生长繁殖状况存在很大的关联性。

本研究认为奶厅废水的高盐度是影响大藻对氮素去除效果的重要原因。奶厅废水具备对大藻造成原初毒害的Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>等盐分条件。从植物的吸收动力学角度而言,离子间的竞争阻碍了水体含氮污染物的去除。PESSARAKLI等<sup>[23]</sup>发现Na<sup>+</sup>抑制棉花对NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的吸收。安景文<sup>[24]</sup>根据水稻在Cl<sup>-</sup>处理下对氮素吸收的K<sub>m</sub>和V<sub>m</sub>值,认为Cl<sup>-</sup>对NO<sub>3</sub><sup>-</sup>进行竞争性抑制。臧晔<sup>[25]</sup>发现高盐度水体中凤眼莲对氮、磷的净化效应降低。从水体微生物活跃程度角度而言,过高的盐分对微生物产生抑制作用。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>浓度超过0.83 mmol·L<sup>-1</sup>和13 mg·L<sup>-1</sup>时,分别影响N-DAMO菌和Anammox菌的脱氮性能<sup>[26-27]</sup>。从微生物之间的相互关系角度而言,盐度、C/N、温度等环境因子筛选出大藻根际微生物和水体微生物中优势菌群<sup>[28-30]</sup>,使得含氮污染物的去除效果常处于变化中。奶厅废水原水初始C/N在10左右,适合硝化菌生存;C/N随时间升高,且水体碱度影响硝化作用对系统的冲击<sup>[31]</sup>,推断奶厅废水在11~23 d发生反硝化-硝化反应;后期硝化细菌氧化氨氮能力下降但硝化反应仍在进行。好氧处理后的低C/N废水中优势菌群为变形菌门<sup>[32]</sup>,有效去除氨氮且不积累硝氮。邸攀攀<sup>[33]</sup>的研究证明大藻在净化富营

养化水体的过程中,植物根系表面上附着的 *nirS* 型反硝化细菌在脱氮中起主导作用。

比较大藻对奶厅废水多种污染物的去除效果,大藻对 COD 的削减作用最为明显。在净水植物正常生长的前提下,大藻对高浓度畜禽养殖废水 COD 的 8 d 去除率约为 35.81%<sup>[12]</sup>,对牛场污水 COD 的 15 d 去除率为 64.52%<sup>[13]</sup>,对厌氧牛粪废水中 TCOD 在 31 d 的去除率为 79.59%<sup>[14]</sup>。本试验中植物处理在 23 d 左右对三类奶厅废水 COD 的最佳去除效果集中在 65.51%~86.75%,并通过净水过程中 COD 和 TOC 含量的走势重合表现,认为大藻以吸收转化 TOC 的方式为降低奶厅废水 COD 作出巨大贡献。VERGUTZ 等<sup>[14]</sup>认为植物在进行养分吸收时会增强重要器官对有机碳的摄入能力。本试验中大藻对三类奶厅废水 TN 和  $\text{NH}_4\text{-N}$  的最佳去除效果分别为 69.46%~87.52% 和 64.00%~96.59%,去除率略低于 COD 但高于其他污染物。SOOKNAH 等<sup>[14]</sup>发现大藻、凤眼莲、浮萍等水生植物对牛场废水原液  $\text{BOD}_5$  和 COD 的去除程度超过  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$ 。由此判断,植物优先选择水体中有机质、氮、磷和生长代谢过程中所需矿物元素以供自身生长,再选择吸收适量盐分。大藻对特定盐分具备吸收能力,很可能与大藻根部生物量及根吸收某些离子的能力有关<sup>[14]</sup>,同时存在  $\text{CO}_3^{2-}$  与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  形成络合物等原因,导致奶厅废水 EC 值降低。31 d 内植物对三类奶厅废水  $\text{SO}_4^{2-}$  的最大去除率在 16.37%~18.04%,对  $\text{Cl}^-$  的最大去除率在 22.02%~35.83%。盐分的去除效果很可能受植物的根际微生物活性影响。高鹏<sup>[35]</sup>发现 AM 真菌与植物根系共生时植物耐盐胁迫的能力提高,进而提升植物对盐分的吸收。

另外,植物根系通过离子交换吸附的方式吸收盐分,其除盐性能可能因弱碱性奶厅废水中无机碳的含量而受到影响。 $\text{HCO}_3^-$  及  $\text{CO}_3^{2-}$  可作为  $\text{CO}_2$  的储源,水生植物光合生产率的升高使植物在气孔开闭时交替利用  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_2$ <sup>[36-37]</sup>,植物根系表面与水体中离子交换性能因此提高,从而继续利用水中碳素及其他养分。净化过程中水体 pH 变化幅度受缓冲盐影响较小,使得植物可以持续发挥除盐能力。本试验中奶厅废水原水和经过厌氧处理后的奶厅废水养分随时间降低,可能抑制植物的光合作用和呼吸作用,削弱对无机碳的利用能力<sup>[38]</sup>,降低水中质子与  $\text{HCO}_3^-$  的交换速率<sup>[39]</sup>,导致水体总碱度在 19 d 后较为平稳。

### 3.3 大藻对不同处理奶厅废水的净化比较

室内净化试验结果显示,大藻对奶厅废水原水和

经过厌氧处理的奶厅废水发挥最佳净水效果的处理时间为 23 d,出水均可达到城镇污水二级排放标准。此时若使奶厅废水的 TP 浓度降低到  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以下,水质可达到城镇污水一级排放标准。大藻在两类废水中发挥最大脱氮能力的时间不同,在原水中大藻净化 11 d 时出水水质即可满足城镇污水排放三级标准或一类农田灌溉用水标准,在厌氧处理后废水中净化 7 d 时大藻的氮素利用效果最高。与原水相比,在厌氧处理后废水中大藻对  $\text{NH}_4\text{-N}$  和 TOC 等养分的净化效果提升 40% 左右,很可能是因为该废水经过厌氧处理后的厌氧微生物丰度增多,大藻与水体微生物协同作用的净化效果更为明显,致使植物对 TN、EC、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  等污染成分的消耗效应分别提升了 9.60%、3.27%、2.00% 和 13.81%,最终出水色度降低明显<sup>[40]</sup>。李敏等<sup>[41]</sup>和陈坤等<sup>[42]</sup>学者均发现以光合细菌为主的厌氧细菌与大藻联合作用使养殖水体污染物去除效果大大提升。林海等<sup>[43]</sup>认为在厌氧工艺中延长驯化时间可以增强水解酸化细菌的耐盐能力,并且提升高盐环境中有机物降解的效率。虽然奶厅废水经过厌氧处理后 EC 值略有升高,但是朱勇强等<sup>[44]</sup>认为升高一定的盐度有利于水生植物对  $\text{NH}_4\text{-N}$  的去除。因而本研究认为大藻深度净化厌氧处理后的奶厅废水可以提升污染物的去除效果。

通常情况下,在 TN 和 TP 浓度分别低于  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内,大藻对多种污染物的负荷表现出较好的抗逆性<sup>[45]</sup>,氮磷含量较高的稀释后畜禽养殖废水有利于大藻生长<sup>[46]</sup>。由于过度曝气和培育时间较短<sup>[47]</sup>,致使经过好氧处理后的奶厅废水总碱度和 TOC 含量降低,同时 TN 和 TP 浓度较原水提升 1.75 倍和 1.20 倍,且在适宜大藻生长的氮磷耐受范围内,然而试验期间大藻生长状态较差,植物快速衰亡,很有可能是由于好氧处理导致水体盐度升高,减弱了水体缓冲能力,且盐度超过了大藻的耐受能力,致使大藻对养分的吸收能力降低。李敏等<sup>[41]</sup>认为废水中微生物制剂浓度较高时会导致大藻枯黄、萎蔫现象明显。植物处理和空白处理对好氧处理后的奶厅废水中多种污染物的去除趋势较为相似,根据 TN、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$  以及 TP 浓度的变化,认为在这种环境中水体氨氧化细菌发挥脱氮作用,而聚磷菌的除磷能力不佳,磷素减少很可能是因为磷的沉降作用<sup>[48]</sup>。根据 EC 值、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  浓度的变化,认为大藻对盐分的吸收能力随净水时间而略有减弱。

另外,需要注意利用大藻净化奶厅废水的处理时

间。通常情况下,水生植物对多种污染物的容纳负荷超过该植物体承受范围时,衰亡现象较为明显,并且在超出最适净水时间后向水体重新释放污染物。周元清等<sup>[49]</sup>发现18~21 d左右大藻代谢废物释放引起城市生活废水TN、TP、COD回升效果较为明显。李淑英等<sup>[50]</sup>发现在大藻对富营养化水体净化过程中,TN和NO<sub>3</sub>-N浓度分别在17 d和12 d后呈上升趋势。杜兴华等<sup>[51]</sup>发现在大藻对鱼类养殖水体净化过程中,NH<sub>4</sub>-N浓度在14~20 d时略有上升。虽然大藻生物量在上述不同水质中变化差异性较大,但是通过大藻对氮、磷等污染物发挥最佳去除效果的时间比较,认为大藻对不同种类污、废水的净化时间基本维持在20 d左右,对不同污染物的去除时间略有差异。本研究认为大藻在两类奶厅废水中起到净化作用的最佳生长周期为23 d,超过该时间后植物衰亡并向水体释放盐分,影响净水效果。因此建议在夏季利用大藻对奶厅废水进行净化处理后需及时清理水面,结束植物的培养以免二次污染。

#### 4 结论

(1)大藻对奶厅废水主要阴离子盐SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>具有一定耐受性。奶厅废水中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>浓度分别达到5 mmol·L<sup>-1</sup>和15~25 mmol·L<sup>-1</sup>或溶液电导率达到2 193~2 527 μS·cm<sup>-1</sup>时,大藻叶片抗氧化酶防御机制被破坏,植物失去耐盐能力。

(2)大藻对奶厅废水主要污染物具有较好的去除效果。奶厅废水水体净化程度最佳时,TN、NH<sub>4</sub>-N、TP和COD浓度分别降低69.46%~87.52%、64.00%~96.59%、30.73%~66.02%和65.51%~86.72%,且大藻对水体COD的削减作用最为明显。同时,大藻对奶厅废水中特定盐分存在吸收能力,植物作用使SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>浓度分别减少16.37%~18.04%和22.02%~35.83%。

(3)大藻对奶厅废水原水和厌氧处理后的奶厅废水净化23 d后,水质效果均可达到污水排放二级标准,对后者TN、NH<sub>4</sub>-N、TOC、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>等污染物的去除效果更为明显,较原水分别提升了9.60%、42.83%、40.94%、2.00%和13.81%。大藻在好氧处理后的奶厅废水中净化作用受到抑制。

(4)虽然利用植物修复技术对奶厅废水进行治理的费用低廉,但是为使植物生长并高效净水,需要注意环境温度。夏季温热季节利于大藻的生长发育,此时大藻深度净化可以有效减少工艺系统运行费用,北方冬季需根据处理水量和植物栽种规模另考虑温室

的建造费用。此外,净水结束后大藻木质部硬度降低,利于后续发酵产生乙醇或生成氢气、沼气等清洁能源,建议依据废弃物特性将其资源化利用。

#### 参考文献:

- [1] 栾冬梅,李士平,马君,等.规模化奶牛场育成牛和泌乳生产排污系数的计算[J].农业工程学报,2012,28(16):185-189. LUAN D M, LI S P, MA J, et al. Calculation of pollutants producing and discharging coefficients of heifers and lactating dairy cows in large-scale dairy farms[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2012, 28(16):185-189.
- [2] 张克强,张嫚,李梦婷,等.奶牛场用水特征及节水措施[J].农业环境科学学报,2021,40(3):473-481. ZHANG K Q, ZHANG M, LI M T, et al. Characteristics of water consumption and water saving measures of dairy farm[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(3):473-481.
- [3] SIVAPRAKASAM S, BALAJI K. A review of upflow anaerobic sludge fixed film(UASFF) reactor for treatment of dairy wastewater[J]. *Materials Today:Proceedings*, 2021, 43:1879-1883.
- [4] BIRWAL P, DESHMUKH G, PRIYANKA S S P. Advanced technologies for dairy effluent treatment[J]. *Journal of Food, Nutrition and Population Health*, 2017, 1(1):7.
- [5] SILVA R R, SIQUEIRA E Q, NOGUEIRA I S. Environmental impacts of dairy effluent on waterway in the Pomba River basin[J]. *Engenharia Sanitaria Ambiental*, 2018, 23(2):217-228.
- [6] BUNTNER D, SÁNCHEZ A, GARRIDO J M. Feasibility of combined UASB and MBR system in dairy wastewater treatment at ambient temperatures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 230(16):475-481.
- [7] BOAVIDA-DIAS R, SILVA J R, SANTOS A D, et al. A comparison of biosolids production and system efficiency between activated sludge, moving bed biofilm reactor, and sequencing batch moving bed biofilm reactor in the dairy wastewater treatment[J]. *Sustainability*, 2022, 14(5):2702.
- [8] BADVIPOUR S, EUSTANCE E, SOMMERFELD M R. Process evaluation of energy requirements for feed production using dairy wastewater for algal cultivation: Theoretical approach[J]. *Algal Research*, 2016, 19:207-214.
- [9] HARADA J, INOUE T, KATO K, et al. Long-term nitrogen compound removal trends of a hybrid subsurface constructed wetland treating milking parlor wastewater throughout its 7 years of operation[J]. *Water Science and Technology*, 2016, 73(5):1018-1024.
- [10] NAHAR K, HOQUE S. Phytoremediation to improve eutrophic ecosystem by the floating aquatic macrophyte, water lettuce (*Pistia stratiotes* L.) at lab scale[J]. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 2021, 47(2):231-237.
- [11] KARMAKAR S, MUKHERJEE J, MUKHERJEE S. Biosorption of fluoride by water lettuce (*Pistia stratiotes*) from contaminated water[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2018, 15(4):801-810.
- [12] 陈金发,杨平,聂琦珊,等.大藻对不同质量浓度畜禽废水的净化

- 作用及生物学效应[J]. 重庆大学学报, 2014, 37(3): 87-94. CHEN J F, YANG P, NIE Q S, et al. Purification and biological effect of *Pistia stratiotes* under different concentrations of livestock wastewater[J]. *Journal of Chongqing University*, 2014, 37(3): 87-94.
- [13] DIPU S, KUMAR A A, SALOM GNANA THANGA V. Phytoremediation of dairy effluent by constructed wetland technology[J]. *Environmentalist*, 2011, 31: 263-278.
- [14] SOOKNAH R D, WILKIE A C. Nutrient removal by floating aquatic macrophytes cultured in anaerobically digested flushed dairy manure wastewater[J]. *Ecological Engineering*, 2004, 22(1): 27-42.
- [15] 党晓宏, 高永, 蒙仲举, 等. 3种滨藜属植物幼苗叶片对NaCl胁迫的生理响应[J]. 北京林业大学学报, 2016, 38(10): 38-49. DANG X H, GAO Y, MENG Z J, et al. Leaf physiological characteristics of seedlings of three *Atriplex* species under NaCl stress[J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2016, 38(10): 38-49.
- [16] 艾山江·阿布都拉, 古力孜拉·沙帕尔汉, 吾甫尔·米吉提. 水浮莲(*Pistia stratiotes* L.)在极端环境中的生存能力检测[J]. 新疆大学学报(自然科学版), 2007, 24(3): 335-338. HASANJAN A, GULZIRE S, GHOPUR M. Living ability examination of *Pistia stratiotes* L. under the extreme environment[J]. *Journal of Xinjiang University (Natural Science Edition)*, 2007, 24(3): 335-338.
- [17] HALLER W T, SUTTON D L, BARLOW W C. Effects of salinity on growth of several aquatic macrophytes[J]. *Ecology*, 1974, 55(4): 891-894.
- [18] HADAD H R, MUFARREGE M M, DI LUCA G A, et al. Salinity and pH effects on floating and emergent macrophytes in a constructed wetland[J]. *Water Science and Technology*, 2018(1): 270-275.
- [19] WANG M, ZHENG Q S, SHEN Q R, et al. The critical role of potassium in plant stress response[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2013, 14(4): 7370-7390.
- [20] WYN J R G, POLLARD A. Proteins, enzymes and inorganic ions[J]. *Encyclopedia of Plant Physiology New Series*, 1983, 15: 528-562.
- [21] ZHOU C Z, ZHU C, FU H F. Genome-wide investigation of superoxide dismutase(SOD) gene family and their regulatory miRNAs reveal the involvement in abiotic stress and hormone response in tea plant (*Camellia sinensis*) [J]. *PLoS One*, 2019, 14(10): 23.
- [22] OERTLI H J. The venice system for the classification of marine waters according to salinity[J]. *Publicazioni Della Stazione Zoologica Di Napoli*, 1964, 33: 611.
- [23] PESSARAKLI M, TUCKER T C. Ammonium ( $^{15}\text{N}$ ) metabolism in cotton under salt stress[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 1985, 8(11): 1025-1045.
- [24] 安景文. 氯对水稻养分吸收及酶活性影响[J]. 土壤通报, 1992, 23(6): 263-265. AN J W. Effects of chlorine on nutrient absorption and enzyme activity of rice[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 1992, 23(6): 263-265.
- [25] 臧咏. 凤眼莲对滩涂养殖废水的净化效应研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2013: 25-29. ZANG Y. Research of repair effect of coastal aquaculture wastewater by water hyacinth[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2013: 25-29.
- [26] 李佳萍, 楼菊青. 硫酸盐对Nitrate-DAMO反应过程影响及动力学特性[J]. 环境科学学报, 2020, 40(7): 2449-2457. LI J P, LOU J Q. The performance and kinetic characteristics of Nitrate-denitrifying aerobic methane oxidation process under different sulfate[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(7): 2449-2457.
- [27] XING H, WANG H, FANG F, et al. Effect of increase in salinity on ANAMMOX-UASB reactor stability[J]. *Environmental Technology*, 2017, 38: 1184-1190.
- [28] 苑宏英, 王雪, 李原玲, 等. 碳氮比对低温投加介体生物反硝化脱氮的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(1): 60-67. YUAN H Y, WANG X, LI Y L, et al. Effect of carbon-nitrogen ratio on biological denitrification with redox mediator addition at low temperature[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, 14(1): 60-67.
- [29] SUN H W, SHI W Y, CAI C J, et al. Responses of microbial structures, functions, metabolic pathways and community interactions to different C/N ratios in aerobic nitrification[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 311: 123422.
- [30] 张悦. 水生植物及根际微生物对富营养化水体中氮磷的净化作用研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2019: 41-44. ZHANG Y. Purification of nitrogen and phosphorus from eutrophic water by aquatic plants and rhizosphere microorganisms[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2019: 41-44.
- [31] RAPER E, FISHER R, ANDERSON D R, et al. Alkalinity and external carbon requirements for denitrification-nitrification of coke wastewater[J]. *Environmental Technology*, 2018, 39(17): 2266-2277.
- [32] 毛世超, 王燕萍, 陈芳媛. 低碳氮比废水好氧颗粒污泥系统稳定性及微生物种群多样性研究[J]. 环境化学, 2021, 40(3): 904-913. MAO S C, WANG Y P, CHEN F Y. Stability and microbial diversity of the aerobic granular sludge under low carbon to nitrogen ratio[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(3): 904-913.
- [33] 邸攀攀. 富营养化水体生态修复过程中微生物丰度变化研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2015: 28-30. DI P P. Study on variation of microorganisms in bioremediation of eutrophic waters[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2015: 28-30.
- [34] VERGUTZ L, MANZONI S, PORPORATO A, et al. Global resorption efficiencies and concentrations of carbon and nutrients in leaves of terrestrial plants[J]. *Ecological Monographs*, 2012, 82(2): 205-220.
- [35] 高鹏. AM强化型立体生态浮床处理含盐废水研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020: 46-48. GAO P. Study on treatment of saline wastewater using three-dimensional ecological floating bed enhanced by AM[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020: 46-48.
- [36] LIU S S, FENG W Y, SONG F H, et al. Photodegradation of algae and macrophyte-derived dissolved organic matter: A multi-method assessment of DOM transformation[J]. *Limnologia*, 2019, 77: 125683.
- [37] HU H H, BOISSON-DERNIER A, ISRAELSSON-NORDSTRÖM M, et al. Carbonic anhydrases are upstream regulators of  $\text{CO}_2$ -controlled stomatal movements in guard cells[J]. *Nature Cell Biology*, 2010, 12: 87-93.
- [38] MARKELOVA A G, SINETOVA M P, KUPRIYANOVA E V, et al. Distribution and functional role of carbonic anhydrase Cah3 associated with thylakoid membranes in the chloroplast and pyrenoid of

- Chlamydomonas reinhardtii*[J]. *Russian Journal of Plant Physiology*, 2009, 56:761-768.
- [39] SHUTOVA T, KENNEWEG H, BUCHTA J, et al. The photosystem II-associated Cah3 in *Chlamydomonas* enhances the O<sub>2</sub> evolution rate by proton removal[J]. *EMBO Journal*, 2008, 27:782-791.
- [40] 李靖. 厌氧膜生物反应器 (AnMBR) 处理含盐高浓度有机废水的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2019:19-22. LI J. Research on saline organic wastewater treatment with anaerobic membrane bioreactor (AnMBR)[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2019:19-22.
- [41] 李敏, 段登选, 许国晶, 等. 大藻—微生态制剂协同净化养殖池塘富营养化水体的效果[J]. *生态与农村环境学报*, 2015, 31(1):94-99. LI M, DUAN D X, XU G J, et al. Effects of *Pistia stratiotes*-probiotics purifying eutrophied pond water[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2015, 31(1):94-99.
- [42] 陈坤, 崔友勇, 张娅婷, 等. 光合细菌和水浮莲在河南农村猪场污水中的应用[J]. *生态与农村环境学报*, 2009, 25(4):103-105. CHEN K, CUI Y Y, ZHANG Y T, et al. Application of *Pistia stratiotes* and *Rhodospirillum* sp. to the treatment of wastewater from a rural swine farm in Xinyang of Henan Province[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2009, 25(4):103-105.
- [43] 林海, 张国华, 陈月芳, 等. A/O 工艺处理高盐混合化工废水的启动研究[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(8):179-185. LIN H, ZHANG G H, CHEN Y F, et al. Start-up of A/O process in treating mixed chemical wastewater of high salinity[J]. *Environment Science and Technology*, 2015, 38(8):179-185.
- [44] 朱勇强, 徐强, 徐梦雅. 水生植物与耐盐微生物协同用于深度处理高盐废水的效果探究[J]. *水利水电技术(中英文)*, 2021, 52(10):157-163. ZHU Y Q, XU Q, XU M Y. Exploration on effect of collaborative application of aquatic plants with salt-tolerant microorganisms to advanced treatment of high-salt wastewater[J]. *Water Resources and Hydropower Engineering*, 2021, 52(10):157-163.
- [45] 龙斌. 大藻控制环境条件研究:以锦屏县清水江为例[D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2017:23-40. LONG B. Study on environment control of *Pistia stratiotes*: A case study of Qingshui River in Jinping Country [D]. Guiyang: Guizhou Normal University, 2017:23-40.
- [46] SUNDARALINGAM T, GNANAVELRAJAH N. Phytoremediation potential of selected plants for nitrate and phosphorus from ground water [J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2014, 16(3):275-284.
- [47] GENDEL Y, LAHAV O. A novel approach for ammonia removal from fresh-water recirculated aquaculture systems, comprising ion exchange and electrochemical regeneration[J]. *Aquacultural Engineering*, 2013, 52:27-38.
- [48] ROBLES-PLIEGO M, OLGUIN E J, HERNÁNDEZ-LANDA J, et al. Dual purpose system for water treatment from a polluted river and the production of *Pistia stratiotes* biomass within a biorefinery[J]. *Clean-Soil, Air, Water*, 2015, 43(11):1514-1521.
- [49] 周元清, 李淑英, 李夏公, 等. 用不同生活型水生植物作为高级提取剂去除废水中污染物的研究[J]. *玉溪师范学院学报*, 2008(8):1-6. ZHOU Y Q, LI S Y, LI X G, et al. Removal of pollutants from wastewater with different life-forms of aquatic plants as advanced extractant[J]. *Journal of Yuxi Normal University*, 2008(8):1-6.
- [50] 李淑英, 周元清, 胡承, 等. 水生植物净化中微生物变化及净化效果研究[J]. *环境科学与技术*, 2009, 32(11):75-80. LI S Y, ZHOU Y Q, HU C, et al. Water purification by hydrophytes and change of microorganism in root zone and water[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 32(11):75-80.
- [51] 杜兴华, 王春生, 许国晶, 等. 3种水生植物净化养殖水体N、P效果的研究[J]. *海洋湖沼通报*, 2015(2):119-127. DU X H, WANG C S, XU G J, et al. Purification effect of N, P on intensive-culturing wastewater by three kinds of aquatic plants[J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2015(2):119-127.

(责任编辑:叶飞)