



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202005025

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

邹旭青, 郝庆菊, 赵茂森, 等. 铁矿石和生物炭添加对潜流人工湿地污水处理效果及温室气体排放的影响[J]. 环境工程学报, 2021, 15(2): 588-598.

ZOU Xuqing, HAO Qingju, ZHAO Maosen, et al. Effects of hematite and biochar addition on sewage treatment and greenhouse gases emissions in subsurface flow constructed wetland[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(2): 588-598.

铁矿石和生物炭添加对潜流人工湿地污水处理效果及温室气体排放的影响

邹旭青^{1,2}, 郝庆菊¹, 赵茂森^{1,2}, 陈世杰¹, 赵仲婧¹, 熊维霞¹, 曾唯¹, 江长胜^{1,*}

1. 西南大学资源环境学院, 西南山地生态循环农业国家级培育基地, 重庆 400715

2. 西南大学含弘学院, 重庆 400715

第一作者: 邹旭青(1999—), 女, 本科生。研究方向: 环境科学。E-mail: zouxuqing@email.swu.edu.cn

*通信作者: 江长胜(1974—), 男, 博士, 教授。研究方向: 大气污染过程与控制。E-mail: jiangcs@126.com

摘要 人工湿地是温室气体重要排放源, 为了探索减少其温室气体排放的措施, 通过在温室内构建了空白-人工湿地(湿地 I)、铁矿石-人工湿地(湿地 II)、生物炭-人工湿地(湿地 III)和铁矿石+生物炭-人工湿地(湿地 IV)4 组湿地, 研究了铁矿石和生物炭基质的添加对潜流人工湿地污水处理效果和温室气体排放的影响。结果表明, 4 组湿地的平均出水 COD 分别是 (34.99 ± 1.60) 、 (35.57 ± 1.69) 、 (30.87 ± 1.65) 和 (27.52 ± 2.37) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, COD 去除率均达到 90% 以上。4 组湿地系统的出水平均 TN 浓度分别是 (24.75 ± 0.96) 、 (24.99 ± 0.72) 、 (15.04 ± 0.61) 和 (15.63 ± 0.61) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 湿地 III 和湿地 IV 的 TN 平均去除率分别为 65.73% 和 64.41%, 均高于湿地 I (43.61%) 和湿地 II (43.08%)。和 TN 类似, 4 组湿地系统出水的 NH_4^+-N 去除率分别是 45.04%、43.92%、67.52% 和 65.19%。铁矿石和生物炭的添加对于系统中 CH_4 和 N_2O 的减排也有一定作用, 以 $1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \text{ CO}_2$ 的 GWP 为 1, 湿地 II 和湿地 III 系统排放 CH_4 和 N_2O 所产生的综合 GWP 分别是 69.88 和 22.73, 相较于湿地 I (103.36) 分别减少了 32.39% 和 78.01%。湿地 IV 排放 CH_4 和 N_2O 所产生的综合 GWP 与单独添加生物炭的湿地 III 相似, GWP 为 24.62。生物炭的添加相较于铁矿石具有较好的污水处理效果, 且具有较低的 CH_4 和 N_2O 排放量。铁矿石生物炭联合添加的湿地中生物炭起主要的污染物去除和温室气体减排作用。以上研究结果可为人工湿地的改进提供有效建议。

关键词 潜流人工湿地; 铁矿石; 生物炭; 污染物去除; 温室气体

人工湿地具有处理污水效果好、运行费用低、且具有良好的景观效果等特点, 因而被广泛应用于农村及小型城市中。然而, 传统人工湿地在处理污水过程中由于溶解氧 (DO) 不足, 因此易造成硝化反应不完全^[1], 致使系统中氮的去除效率不高, 此外 DO 含量也决定了污水中有机物 (COD) 彻底分解量^[2]。氧气是控制污水处理厂硝化和有机物降解的重要参数, 但在传统的微生物脱氮反应中, 由于微生物起主导作用, 因而其脱氮效率往往受湿地碳源的限制^[3]。近年来, 生物炭被广泛应用于环境治理中, 并取得了较好的效果。生物炭具有比表面积大、疏松多孔的特点, 为微

收稿日期: 2020-05-07; 录用日期: 2020-07-16

基金项目: 重庆市基础研究与前沿探索项目 (cstc2018jcyjAX0476, cstc2019jcyj-msxmX0425); 国家自然科学基金面上项目 (41977186); 重庆市大学生创新训练项目 (S201910635147)

生物提供了更多的栖息地和适宜的生活环境^[4]，同时生物炭作为碳源也会影响微生物的生物量；生物炭还能调节系统内好氧-厌氧条件^[5]，并在其表面存在很强的 π 键，能够通过静电吸附和分子间的氢键对烃类和有机物进行吸收^[6]。因此，生物炭可以有效地解决人工湿地系统中 DO 不足的问题，还可以作为碳源参与微生物脱氮过程。由于生物炭影响硝化-反硝化过程，进而也会影响 N_2O 的排放，但目前关于生物炭对 N_2O 排放的作用并未达成共识，其内在机理尚不明确，CAYUELA 等^[7] 研究发现在土壤中添加生物炭会减少 N_2O 的排放，但颜永毫等^[8] 则表明生物炭改善了通气状况后可能会增加 N_2O 的排放。

另外，铁的添加对人工湿地中碳氮循环有很大影响，但具体作用机制尚不清楚。BEAL 等^[9] 发现湖底沉积物中的微生物有利用 Mn^{4+} 和 Fe^{3+} 作为电子受体对甲烷进行厌氧氧化的现象。由于 Fe 涉及到 2 个价态的转化，在氮的转换过程中充当电子受体和供体。 Fe^{2+} 作为无机电子供体，提供给 NO_3^- 电子使其转化为 N_2 促进反硝化过程。在处理低 C/N 污水时，Fe 价态之间的相互转化能够减少有机碳的消耗^[10]。SONG 等^[11] 向 6 个不同 C/N 进水的垂直潜流人工湿地加入 Fe^{2+} ，发现当 C/N 为 2 时添加 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Fe^{2+} 会使系统中的反硝化过程得到显著的改善。此外，GRANGER 等^[12] 的研究表明，铁在反硝化途径中广泛参与，铁铜等物质对于反硝化过程中金属酶的催化还原活性具有一定的影响。与此同时， Fe^{3+} 作为电子受体，接受 NH_4^+ 的电子使其转化为 NO_2^- 促进硝化过程^[13]。在氮循环过程中，铁和有机碳源同样也有密切的关系，当溶液中不存在任何有机碳源时，铁对氮的去除效果并没有明显的促进作用^[10]。

为此，本研究通过添加生物炭、铁矿石、生物炭+铁矿石等方式构建潜流人工湿地，研究了其对污水 COD 去除效果、脱氮能力及其对 CH_4 和 N_2O 排放的影响，以期为人工湿地中污染物质的减排提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 实验装置

本实验装置在西南大学资源环境学院 1 号温室内进行 ($29^{\circ}49'N$, $106^{\circ}25'E$)，实验期间气温处于 $17\sim 39\text{ }^{\circ}C$ ，平均气温为 $26.4\text{ }^{\circ}C$ 。实验装置如图 1 所示，其为聚乙烯塑料圆筒，桶的直径为 35 cm ，深为 40 cm ，基质填料厚度为 40 cm ，其中，减排物质的添加量各为基质填充体积的 15%，分别为 0、15% 赤铁矿、15% 生物炭、15% 赤铁矿+15% 生物炭 (混合)，放置于装置中上部，上下部皆由砾石填充 (图 1)，上层砾石厚度为 5 cm 。4 组湿地分别命名为空白-人工湿地 (湿地 I)、铁矿石-人工湿地 (湿地 II)、生物炭-人工湿地 (湿地 III)、铁矿石+生物炭-人工湿地 (湿地 IV)。每个实验处理设置 2 个重复。所用砾石购买自北碚某石料厂，粒径为 $1\sim 3\text{ cm}$ ，水洗干净后填充；铁矿石从河北某公司购买，粒径为 $1\sim 3\text{ cm}$ ，水洗干净后填充；生物炭从广东某公司购买，粒径为 $0.8\sim 1\text{ cm}$ ，水洗干净后填充。湿地植物为菖蒲 (*Acorus calamus* L.)，种植密度为 $30\text{ 株}\cdot\text{m}^{-2}$ 。桶中放置一根长 45 cm 、直径为 5 cm 的 PVC 穿孔管用于取水排水。本研究采用间歇进水的方式，设置水力停留时间 (HRT) 为 4 d ，在每个水力停留周期的第 1 天上午取样后，利用虹吸法排出装置内污水，将配好的进水分别从上部倒入 14.5 L 到每一个人工湿地系统中，完成进水。

1.2 系统运行

湿地系统自 2019 年 4 月 17 日开始运行，并在 4 月 21 日进行第一次水质测定，运行 174 d ，10 月 8 日进行最后一次水质测定并停止运行。

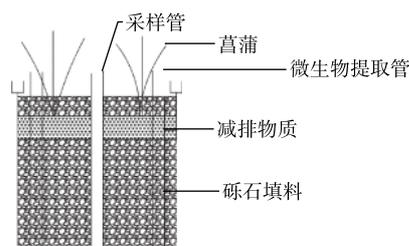


图 1 潜流人工湿地系统装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of lab-scale subsurface constructed wetland

本实验进水模拟生活污水, 固定 COD/N 进水比约为 10:1, 采用周期进水的方式, 每升进水中包括 160 mg NH₄Cl、22.5 mg KH₂PO₄、97.56 mg MgSO₄·7H₂O、58.28 mg CaCl₂、10 mg 蛋白胨、366.67 mg 蔗糖、1.5 mg FeSO₄·7H₂O、0.1 ml 微量元素。每毫升微量元素中包含 3.5 mg EDTA-Na₂、1.69 mg H₃BO₃、1.08 mg MnCl₂·4H₂O、1.32 mg ZnSO₄·7H₂O、0.39 mg CuSO₄·5H₂O、0.049 mg H₂MoO₄·4H₂O。每升模拟进水中含 (443.18±5.20) mg COD, (1.76±0.022) mg NO₃⁻-N, (42.12±0.37) mg NH₄⁺-N, (7.80±0.11) mg DO, 进水 pH 保持在 7.26±0.015。

1.3 样品采集与分析方法

1) 样品采集。系统稳定运行后, 每 4 d 进行一次水质的采集与分析, 固定在 09:00—10:00 进行采样, 对进水和每个装置的出水分别采样。每隔一段时间选取一个周期作为典型周期进行水质测定, 以进水零时刻为计时零点, 分别设置采样节点 0、1、2、4、8、12、24、28、36、48、54、60、72、76、84、96 h。

N₂O 和 CH₄ 气体采集用静态暗箱法, 将箱体设计成分节组合式标准箱, 由顶箱, 延长箱和底座组成, 其顶箱和延长箱均由聚乙烯材料制成, 箱体尺寸为 35 cm×50 cm。在典型周期进行温室气体的采样分析排放规律, 参考周旭^[14]和邓朝仁等^[15]设计方案, 设置 13 个采样时间节点, 以进水零时刻为计时零点, 分别为 0、6、12、24、30、36、48、54、60、72、78、84 和 96 h, 即典型周期内每天 08:00、14:00、20:00 进行采样, 确保样品的代表性。

2) 样品分析。水样指标 COD、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、TN 均按国家标准分析法^[16]进行测定。水样 DO、pH、Eh 的测定采用梅特勒-托利多参数测定仪 SG98 进行。

气样采集每个时间节点采样持续时间为 30 min, 每隔 10 min 用体积为 60 mL 的塑料注射器采集一次气样, 共 4 个样。利用 Agilent 7890A 气相色谱仪测定 N₂O 通量和 CH₄ 通量, 根据式 (1) 和 (2) 进行计算。

$$F_{\text{CH}_4} = H \cdot \frac{273}{273+T} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \rho \cdot \frac{dc}{dt} \quad (1)$$

$$F_{\text{N}_2\text{O}} = H \cdot \frac{273}{273+T} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \rho \cdot \frac{dc}{dt} \quad (2)$$

式中: F_{CH_4} 为 CH₄ 排放通量, mg·(m²·h)⁻¹; $F_{\text{N}_2\text{O}}$ 为 N₂O 排放通量, μg·(m²·h)⁻¹; H 为箱内高度, cm; T 为采样期间箱内平均温度, °C; P 为采样时的大气压, Pa; P_0 为标准状况下的大气压, Pa; ρ 为被测气体的密度, g·m⁻³; dc/dt 为采样期间箱内气体浓度变化速率, 正值代表排放, 负值代表吸收。

3) 数据处理。数据表达采用平均数±标准误的形式。数据分析使用软件 SPSS19.0, 对象之间采用相关性分析并进行显著性检验, 图标绘制采用 Origin 8.5。

2 结果与分析

2.1 不同添加物人工湿地的污水处理效果

系统稳定运行期间各项指标如表 1 所示。湿地 I、湿地 II、湿地 III 和湿地 IV 的 DO 分别是 (0.14±0.015)、(0.15±0.016)、(0.18±0.014) 和 (0.19±0.11) mg·L⁻¹, 生物炭的添加及铁矿石和生物炭的联合添加 (以下简称铁-生联合添加) 均对系统 DO 起显著的改善作用 ($P<0.05$)。4 组湿地平均出水 COD 分别为 (34.99±1.60)、(35.57±1.69)、(30.87±1.65) 和 (27.52±2.37) mg·L⁻¹, 对应

表 1 出水水质基本指标
Table 1 Basic indicators of effluent quality mg·L⁻¹

处理	COD	TN	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N
湿地 I	34.99±1.60	24.75±0.96	23.15±0.43	0.27±0.041
湿地 II	35.57±1.69	24.99±0.72	23.62±0.38	0.20±0.060
湿地 III	30.87±1.65	15.04±0.61	13.68±0.26	0.15±0.037
湿地 IV	27.52±2.37	15.63±0.61	14.66±0.65	0.30±0.16

的 COD 去除率分别为 92.10%、91.97%、93.03% 和 93.79%，铁矿石添加对 COD 的去除并无显著影响 ($P>0.05$)，但生物炭的添加和铁-生联合添加均显著提高 COD 的去除率 ($P<0.05$)。

4 组人工湿地的平均出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度分别是 (23.15 ± 0.43) 、 (23.62 ± 0.38) 、 (13.68 ± 0.26) 和 (14.66 ± 0.65) $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，对应的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率分别为 45.04%、43.92%、67.52% 和 65.19%。相较于湿地 I，铁矿石的添加对于 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除并无显著影响 ($P>0.05$)，而生物炭的添加和铁-生联合添加均显著降低了出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度 ($P<0.01$)。在湿地 I、湿地 II、湿地 III、湿地 IV 的模拟进水中，TN 主要存在形式为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 形式存在 (表 1)，约占 TN 的 95.88%，系统中出水 TN 浓度与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 基本一致， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的占比分别为 93.54%、94.52%、90.96% 和 93.79%。 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 在出水中浓度均不超过 $0.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，对出水 TN 贡献在 2% 以下。

2.2 典型周期内系统水质指标的变化

典型周期内温室内气温保持在 $23.4\sim 34.0\text{ }^\circ\text{C}$ ，平均气温 $26.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。湿地 I、湿地 II、湿地 III 和湿地 IV 中 DO 和 COD 变化趋势相似 (图 2)。进水后 2 h 内 DO 浓度由 $7.97\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 迅速下降到 $0.15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右，此后 DO 浓度一直维持在 $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。4 组湿地的进水 COD 为 $448.24\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，进水后 2 h 内迅速下降，2 h 后下降速度减慢，24 h 后降至 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下，此后一直稳定在这一水平，最终出水约为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

图 3 反映了典型周期内不同湿地系统 TN、 NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 的浓度变化。由图 3(a) 和图 3(b) 可知，在典型周期内，系统中 TN 浓度的变化趋势和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 基本一致，进水后 8 h 内迅速下降，之后出现波动，最后趋于稳定。湿地 I、湿地 II、湿地 III、湿地 IV 的出水 TN 浓度分别为 25.50、25.68、17.68 和 $17.94\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，与各系统出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度相似。4 组湿地的进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度均为 $43.92\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，进水之后 8 h 内迅速下降，8 h 后有所波动至逐渐稳定。湿地 I 和湿地 II 最终出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度接近，分别为 $24.83\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $25.24\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，湿地 III 和湿地 IV 的最终出水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度接近，分别为 $17.62\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $17.14\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，小于湿地 I 和湿地 II 对应的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度。4 组湿地 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度变化呈现单峰型变化。 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度进水时为 $0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，之后迅速增加，湿地 I、湿地 II 和湿地 III 在 1 h 左右分别达到峰值，分别为 0.36、0.94 和 $0.12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，湿地 IV 在 2 h 达到峰值，为 $0.45\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。4 组湿地 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度在达到峰值后又急剧下降，4 h 后不再下降，并分别逐渐稳定在进水浓度水平，出水分别为 0.06、0.01、0 和 $0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 在典型周期内浓度始终处于较低水平，最高不超过 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 3(c))。湿地 I、湿地 II、湿地 III、湿地 IV 的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度初始为 $2.02\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，在进水后 1 h 内迅速下降，之后趋于稳定，最终出水浓度分别为 0.33、0.24、0.25 和 $0.17\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

系统内的进水 pH 为 7.23，呈现弱碱性，进水后 pH 迅速下降，之后又逐步回升，且出水 pH 低

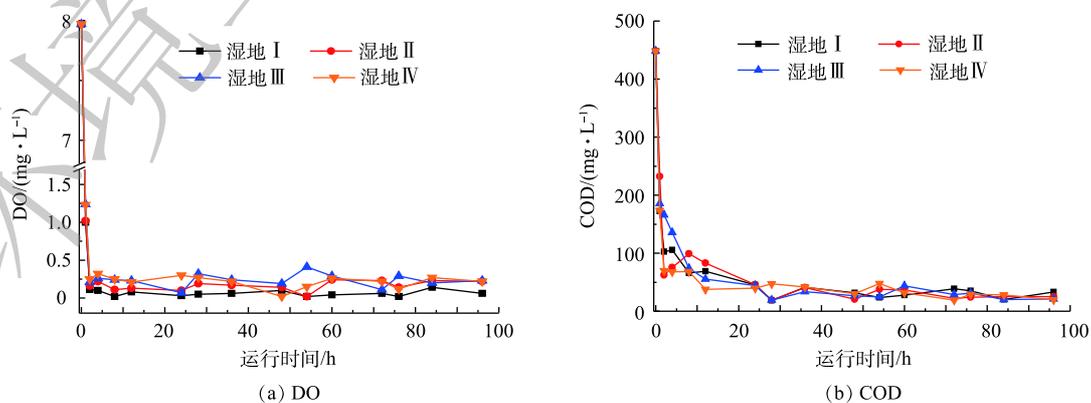


图 2 典型周期内不同湿地系统 COD、DO 值的变化

Fig. 2 Changes of DO and COD in different constructed wetland systems during typical cycles

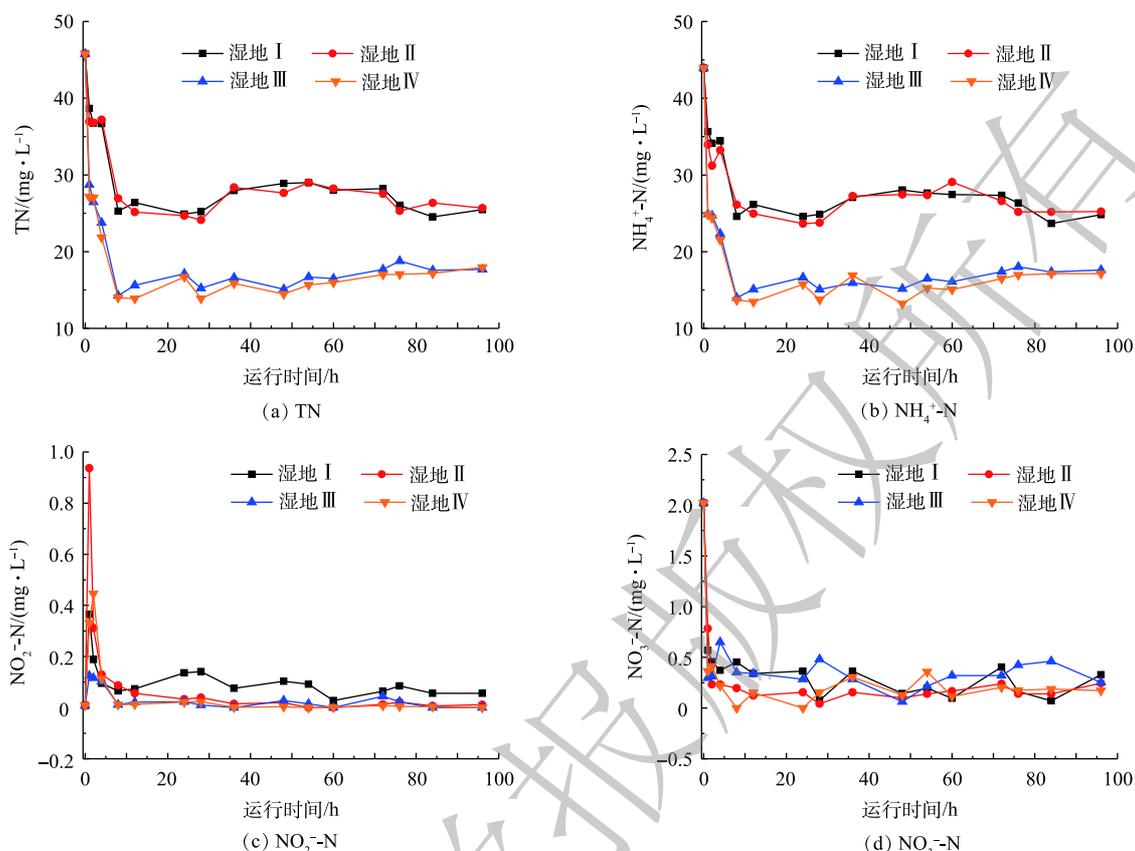


图3 典型周期内不同湿地系统 TN、NH₄⁺、NO₂⁻、NO₃⁻的浓度变化

Fig. 3 Changes of TN, NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻ concentrations in different constructed wetland systems during typical cycles

于进水(图4)。4组湿地出水 pH 分别为 6.95、6.91、6.68、6.80。由图4可见,4组湿地的氧化还原电位(Eh)均呈现单峰型变化趋势,进水初期 Eh 迅速下降,在24 h 达到最低点,分别是-458、-364.7、-315.9、-239 mV,在36 h 迅速回升到-100 mV 左右,之后系统 Eh 出现波动,回升速度减慢,且出水 Eh 分别为-69.2、-53.9、-83.9、-11.2 mV。

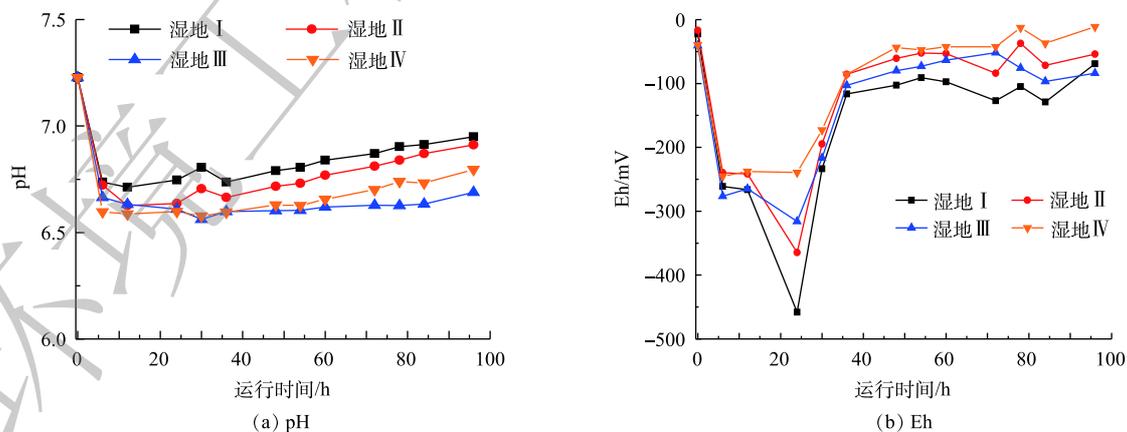


图4 典型周期内不同湿地系统中 pH 和 Eh 的变化

Fig. 4 Changes of pH and Eh in different constructed wetland systems during typical cycles

2.3 典型周期 CH₄ 排放规律

各湿地系统在典型周期内 CH₄ 排放通量的变化趋势如图5所示。湿地 I 和湿地 II 的 CH₄ 排放

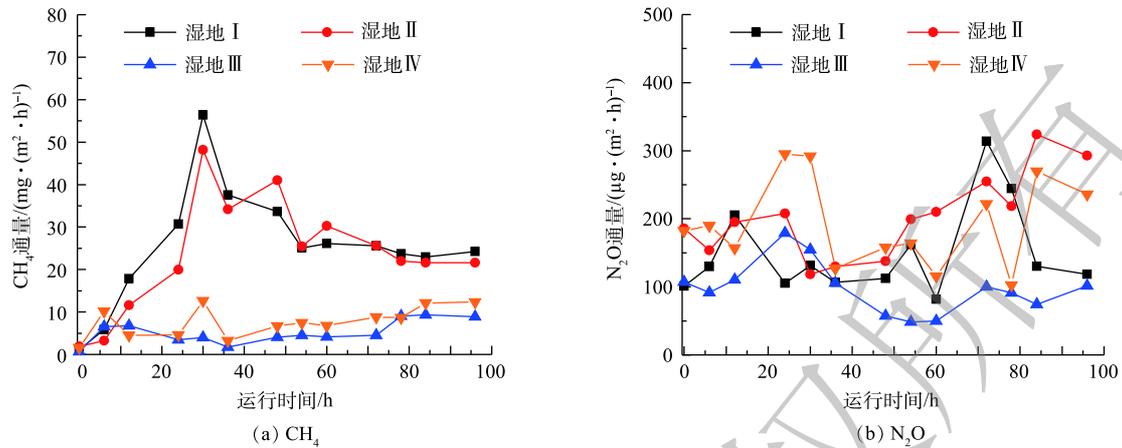


图5 典型周期内不同湿地系统中CH₄、N₂O的排放通量变化

Fig. 5 Changes of the flux of N₂O and CH₄ in different constructed wetlands during typical cycles

通量的变化趋势基本一致，2组人工湿地的CH₄排放通量分别为1.16~56.39 mg·(m²·h)⁻¹和(1.86~48.19) mg·(m²·h)⁻¹，2组系统的CH₄排放通量均呈现出单峰型变化，排放峰值均出现在进水后30 h，峰值分别为56.39 mg·(m²·h)⁻¹和48.19 mg·(m²·h)⁻¹。湿地Ⅲ的CH₄排放通量自进水后一直保持较低的水平，没有明显的峰值，排放通量为0.70~9.34 mg·(m²·h)⁻¹。湿地Ⅳ的CH₄排放通量变化趋势与湿地Ⅲ相似，并未出现明显峰值，排放通量为1.56~12.68 mg·(m²·h)⁻¹。

2.4 典型周期N₂O排放规律

进水之后湿地Ⅰ、湿地Ⅱ、湿地Ⅲ、湿地Ⅳ在典型周期内的N₂O排放通量始终处于波动中，分别是81.93~313.95、118.19~323.60、48.42~179.25和102.47~295.26 µg·(m²·h)⁻¹(图5)。湿地Ⅰ和湿地Ⅱ的N₂O排放通量呈现出双峰型的变化趋势，湿地Ⅰ的峰值出现在12 h和72 h，分别为205.43 µg·(m²·h)⁻¹和313.95 µg·(m²·h)⁻¹，湿地Ⅱ的峰值出现在24 h和84 h，分别为207.75 µg·(m²·h)⁻¹和323.60 µg·(m²·h)⁻¹。湿地Ⅲ的N₂O排放通量呈单峰型变化，在进水24 h时出现峰值，为179.25 µg·(m²·h)⁻¹。湿地Ⅳ前期与湿地Ⅲ的N₂O排放通量变化相似，在24 h出现峰值，为295.26 µg·(m²·h)⁻¹，后期与湿地Ⅱ的变化趋势相似，但排放通量始终低于湿地Ⅱ。

2.5 典型周期内N₂O和CH₄的总排放量及其综合GWP

衡量不同温室气体对全球变暖的相对影响可用GWP来进行估算^[17]。IPCC(2013)提供的数据表明，在100 a的时间尺度上，单位质量的CH₄和N₂O全球增温潜势分别是CO₂的28倍和265倍^[18]。以1 g·m⁻² CO₂的GWP为1，表2为各系统N₂O和CH₄的平均排放通量及典型周期内这2种气体所产生的综合GWP。就CH₄排放通量而言，生物炭和铁矿石的添加在不同程度上实现了CH₄的减排，湿地Ⅱ、湿地Ⅲ、湿地Ⅳ的排放通量分别为(22.80±3.90)、(5.50±0.89)、(5.89±1.20) mg·(m²·h)⁻¹，相较于湿地Ⅰ的CH₄排放通量(34.18±6.38) mg·(m²·h)⁻¹分别减少了33.29%、83.91%和82.77%。湿地Ⅱ、湿地Ⅲ、湿地Ⅳ的CH₄排放通量均显著低于湿地Ⅰ(*P*<0.05)；湿地Ⅳ与湿地Ⅱ的差异显著(*P*<0.05)，但与湿地Ⅲ的差异不显著(*P*>0.05)。对于N₂O排放通量来说，不同减排物质的添加也在不同程度上减缓了N₂O的排放，湿地Ⅱ、湿地Ⅲ、湿地Ⅳ的N₂O排放通量分别是(338.00±36.67)、(312.67±36.64)、(345.70±34.27) µg·(m²·h)⁻¹，均小于湿地Ⅰ((451.88±61.92) µg·(m²·h)⁻¹)，且相较于湿地Ⅰ分别降低了25.20%、30.80%和23.50%。对于水力停留周期内的人工湿地的综合GWP，湿地Ⅱ的GWP贡献量是69.88±10.42，相比湿地Ⅰ的(103.36±17.01)减少了32.39%，湿地Ⅲ的GWP贡献量为22.73±2.43，减少了78.01%，湿地Ⅳ的GWP贡献量是24.62±3.23，减少了76.18%。

表2 各系统CH₄和N₂O的排放通量、典型周期内的排放量及综合GWP
Table 2 CH₄ and N₂O emissions and integrated GWP during typical cycles of each system

处理	CH ₄		N ₂ O		(N ₂ O+CH ₄)综合GWP
	排放通量/(mg·(m ² ·h ⁻¹))	排放量/(g·m ⁻²)	排放通量/(μg·(m ² ·h ⁻¹))	排放量/(mg·m ⁻²)	
湿地 I	34.18±6.38	3.28±0.61	451.88±61.92	43.38±5.94	103.36±17.01
湿地 II	22.80±3.90	2.19±0.37	338.00±36.67	32.45±3.52	69.88±10.42
湿地 III	5.50±0.89	0.53±0.09	312.67±36.64	30.02±3.52	22.73±2.43
湿地 IV	5.89±1.20	0.57±0.12	345.70±34.27	33.19±3.29	24.62±3.23

3 讨论

3.1 生物炭和铁矿石对出水水质的影响

潜流人工湿地系统 DO 主要来自于植物根际泌氧、大气复氧和进水中的氧气。在不曝气的条件下,植物根际泌氧量和大气复氧量并不能满足系统需要^[19-20],人工湿地 DO 不足,处于缺氧或厌氧状态。生物炭具有孔隙度大的特点,有利于 DO 的传递,因此,生物炭的添加一定程度上改善了系统内的 DO 不足,但因传递能力有限,因此湿地 III 仍处于厌氧状态。湿地 IV 中 DO 浓度与湿地 III 相似,生物炭起主要作用。4 组湿地 COD 去除率均保持在 90% 以上,出水 COD 均低于 50 mg·L⁻¹,符合《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)一级 A(50 mg·L⁻¹)标准。有机物的降解主要依赖微生物的好氧呼吸作用^[21],因此,COD 去除率与系统 DO 有密切联系,生物炭对改善 DO 有显著作用,因此生物炭的添加也显著提高了 COD 的去除率。

NH₄⁺-N 经过硝化过程转化为 NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N,该过程是好氧过程,需要氧气参与^[4]。系统内 DO 的不足限制了硝化过程的进行,因此,4 组湿地的 NH₄⁺-N 去除率并不高。湿地 III 和湿地 IV 的 NH₄⁺-N 去除率高于湿地 I 和湿地 II,主要有 2 方面的原因:一方面,生物炭具有比表面积大、孔隙多的特点,能够扩大微生物的附着空间,给微生物提供了良好的生存条件,如氨氧化细菌(AOB)或氨氧化古菌(AOA)等,促进硝化反应的进行,提高 NH₄⁺-N 去除率,SAEED 等^[22]利用有机桉树木块也达到了同样的效果;另一方面,生物炭作为碳源促进了微生物的生命活动,从而促进系统硝化作用的进行^[23]。与 SHUAI 等^[24]的研究结果不同,铁矿石对于 NH₄⁺-N 的去除效果并不如预期,其原因可能是,虽然 Fe³⁺能够作为电子受体促进 NH₄⁺的氧化,但人工湿地中 DO 不足,在 NH₄⁺氧化进行的同时,Fe²⁺也被氧化,两者竞争水中溶解氧,从而影响了 NH₄⁺-N 的去除。

湿地 I 的 TN 去除率和刘冬等^[25]的研究结果一致,不足 50%。TN 的去除需要硝化-反硝化过程共同作用,湿地系统 DO 不足,硝化过程受阻,因此,导致 TN 去除率不高。系统进水中 TN 主要以 NH₄⁺-N 的形式存在,在运行过程中由于系统 DO 不足,硝化反硝化过程进行不完全,因此,出水中 TN 的形态主要以 NH₄⁺-N 为主,NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 的占比很小。与 NH₄⁺-N 类似,生物炭对于提高 TN 去除率的作用同样较为明显,这是因为生物炭在提供给微生物良好的生存环境的同时,也作为碳源供给微生物代谢。在湿地 IV 中 TN 浓度与湿地 III 相似,这说明其 TN 去除主要依赖于生物炭。

在典型周期内,由于有机污染物主要进行好氧降解,进水时系统存在充足溶解氧,有助于有机物的好氧降解过程,此时 COD 的去除速率最大,此后由于有机物去除和硝化过程消耗,DO 浓度在 2 h 内急剧降低,DO 逐渐不足,COD 由于 DO 的限制去除速率逐渐减小,直至最后稳定^[26]。人工湿地系统最初的 DO 处于最大值,溶解氧充足,AOB 作为好氧细菌充分发挥作用,将 NH₄⁺-N 氧化为 NO₂⁻-N,因此, NH₄⁺-N 的浓度在进水之后迅速下降。随后 DO 浓度降低,系统好氧环境逐渐向缺氧/厌氧环境转换,硝化作用逐渐减弱, NH₄⁺-N 去除速率降低,浓度逐渐稳定。进水前期系统

有机物充足，有机物分解和 NO_2^- 硝化反应共同竞争溶解氧，硝化过程不彻底，导致 4 组湿地出现不同程度 NO_2^- 的短暂积累，由图 3(c) 可知，湿地 III 的累积量最少，推测生物炭的添加一方面提高了系统内的 DO 浓度，另一方面增强了微生物的生命活动，进而促进硝化反应的进行。湿地 II 的 NO_2^- 积累量最大，推测可能是铁矿石中 Fe^{3+} 溶解于系统内，在细胞表面形成铁(氢)氧涂层，物理阻断 NO_2^- 进入细胞，从而抑制了 NO_2^- 的氧化^[27]。湿地 IV 由于同时添加了生物炭和铁矿石，因此，其 NO_2^- 的积累量介于两者之间。 NO_2^- 的累积刺激 AOB 产生异构亚硝酸盐氧化还原酶(iNor)，将过量的 NO_2^- 转化为 N_2O 排出^[25]，之后 NO_2^- 浓度逐渐下降至稳定。由于湿地系统内溶解氧含量主要集中在根际，系统始终存在部分厌氧微区进行反硝化作用，因此，进水之后 NO_3^- 浓度便迅速下降，并未出现累积。

3.2 生物炭和铁矿石对 CH_4 排放的影响

湿地 III 和湿地 IV 的 CH_4 排放通量大小相似，在湿地 IV 中对 CH_4 排放影响最大的是生物炭的添加。湿地 III 和湿地 IV 的 CH_4 排放通量显著小于另外 2 个系统，这是因为生物炭具有疏松多孔和比表面积大的特点，有利于形成生物膜，促进微生物生命活动，加速 CH_4 的氧化。此外，LIU 等^[28]的研究表明，生物炭还有可能会通过增强甲烷氧化菌活动，从而增加 CH_4 的氧化，因此，湿地 III 的 CH_4 排放通量小于湿地 I 和湿地 II。铁矿石的添加也在一定程度上改善了 CH_4 的排放，这是因为 Fe 作为变价金属， Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} 的同时作为电子受体，促进甲烷厌氧菌将唯一的电子供体 CH_4 氧化为 CO_2 ^[29]。

典型周期内，湿地 I 和湿地 II 的 CH_4 排放通量在 30 h 出现波峰，Eh 是影响 CH_4 产生的重要因素，蔡祖聪等^[30]研究表明当 Eh 低于-150~-160 mV 时，产甲烷微生物开始明显活动而排放出 CH_4 。Eh 越低时，产 CH_4 的速率越快^[31]。由图 4 可知，湿地 I 和湿地 II 的系统 Eh 呈现单峰型波动，其波谷出现在 24 h，说明此时产 CH_4 速率最快，由于气体逸出系统需要一定时间，因此，在 30 h 监测到 2 个系统 CH_4 排放通量峰值。而湿地 III 和湿地 IV 的 Eh 变化相对平缓，因此， CH_4 在典型周期的排放过程并未出现明显的波峰。

3.3 生物炭和铁矿石对 N_2O 排放的影响

N_2O 是硝化过程的副产物同时也是反硝化过程中的中间产物。硝化过程中 N_2O 排放受 AOB 和 NOB 生命活动的影响，不同的环境条件影响酶的活性，进而影响 N_2O 的排放^[32]。因此在硝化过程中，羟胺(NH_2OH)和 NO_2^- 的积累会导致羟胺氧化和硝化菌反硝化，进而产生 N_2O 。反硝化过程中涉及到多种酶：硝酸还原酶(Nar)、亚硝酸还原酶(Nir)、一氧化氮还原酶(Nor)和氧化亚氮还原酶(Nos)，酶催化对于生物脱氮过程中 N_2O 的产生和积累有重要作用^[33]，当酶活性受到影响时会导致中间产物 N_2O 的产生^[34]。湿地 II 的 NO_2^- 积累量最大(图 3(c))，在 AOB 的 iNor 的作用下，系统 N_2O 的排放通量也应该高于其他系统，但如表 2 所示，铁矿石的添加对系统 N_2O 排放通量的减小具有明显的改善作用。这可能有 2 方面的原因：一方面，王庆等^[35]的研究表明， Fe^{3+} 的添加抑制了反硝化微生物的生命活动，进而减小 N_2O 的排放。另一方面，可能因为添加了铁矿石后导致 N_2O 还原速率大于亚硝酸盐还原速率^[28]，因此， NO_2^- 的累积对 N_2O 排放通量产生明显的影响。湿地 III 的 N_2O 排放通量表明生物炭对 N_2O 同样有良好的减排作用，这与 SUN 等^[36]在厌氧条件下的人工湿地中添加生物炭的结果相同。生物炭的添加使得 NO_2^- 被迅速还原^[37]，积累量比较少(图 3)，一方面减少了 iNOR 的作用，减少硝化过程 N_2O 的产生，另一方面也减少了对 N_2O 还原酶(Nos)的抑制^[38]，进而减少 N_2O 的产生。此外，生物炭发达的孔隙结构提高了系统内的 DO 浓度，抑制了 AOB 的好氧反硝化过程，从而减少了 N_2O 的排放。湿地 IV 对 N_2O 排放通量的影响并未达到预期效果，推测可能因为铁矿石和生物炭联合添加对硝化-反硝化微生物产生影响，具体作用需要进一步探讨。

典型周期内, 湿地系统均出现 N_2O 排放通量峰值, 这主要是因为 N_2O 运输速率慢, 生成的 N_2O 在水中的扩散运输较慢^[39], 到白天时, 随着温度上升, 太阳辐射增强, 使夜间产生并积累的 N_2O 逐渐排出, 形成峰值。湿地 I 和湿地 II 出现双峰型波动, 湿地 III 则为单峰型波动, 这可能是由于生物炭的添加减少了 N_2O 的排放通量, 进而造成峰值并不明显。

4 结论

1) 构建的 4 组人工湿地对 COD 去除率均达到 90% 以上, 有机污染物去除效果较好; 铁矿石和生物炭的添加对系统内 TN 的去除都有一定的改善效果, 生物炭的添加及铁矿石和生物炭的联合添加均对 COD 具有更高的去除率。

2) 生物炭的添加实现了 CH_4 和 N_2O 的减排, 相较于空白分别减排了 83.91% 和 30.80%; 铁矿石在人工湿地中也实现了综合 GWP 的减少, 但较生物炭减排效果并不突出。在铁矿石-生物炭共同存在的系统中, 生物炭起主要作用, 系统的污水处理能力和温室气体排放量和单独添加生物炭的效果相似, 铁矿石的作用不大。

3) 生物炭相较于铁矿石对于人工湿地系统水质净化和温室气体减排均具有很好的效果, 是一种良好的减排物质。

参考文献

- [1] 赵联芳, 梅才华, 丁小燕, 等. 人工湿地污水脱氮中 N_2O 的产生机理和影响因素[J]. 科学技术与工程, 2013, 13(29): 8705-8714.
- [2] ZHENG X H, ZHUANG L L, ZHANG J, et al. Advanced oxygenation efficiency and purification of wastewater using a constant partially unsaturated scheme in column experiments simulating vertical subsurface flow constructed wetlands[J]. Science of the Total Environment, 2020, 703: 1-9.
- [3] SAEED T, SUN G. A review on nitrogen and organics removal mechanisms in subsurface flow constructed wetlands: Dependency on environmental parameters, operating conditions and supporting media[J]. Environmental Management, 2012, 112: 429-448.
- [4] PIETIKÄINEN J, KIIKKILÄ O, FRITZE H. Charcoal as a habitat for microbes and its effect on the microbial community of the underlying humus[J]. Oikos, 2000, 89: 231-242.
- [5] HUANG L, CHEN Y C, LIU G, et al. Non-isothermal pyrolysis characteristics of giant reed (*Arundo donax* L.) using thermogravimetric analysis[J]. Energy, 2015, 87: 31-40.
- [6] GUPTA P, ANN T W, LEE S M. Use of biochar to enhance constructed wetland performance in wastewater reclamation[J]. Environmental Engineering Science, 2015, 21: 36-44.
- [7] CAYUELA M L, SANCHEZ-MONEDERO M A, ROIG A, et al. Biochar and denitrification in soils: When, how much and why does biochar reduce N_2O emissions?[J]. Scientific Reports, 2013, 3(1): 1732-1739.
- [8] 颜永毫, 王丹丹, 郑纪勇. 生物炭对土壤 N_2O 和 CH_4 排放影响的研究进展[J]. 中国农学通报, 2013, 29(8): 140-146.
- [9] BEAL E J, HOUSE C H, ORPHAN V J. Manganese- and iron-dependent marine methane oxidation[J]. Science, 2009, 325(5937): 184-187.
- [10] ZHANG M, ZHENG P, LI W, et al. Performance of nitrate-dependent anaerobic ferrous oxidizing (NAFO) process: A novel prospective technology for autotrophic denitrification[J]. Bioresource Technology, 2015, 179: 543-548.
- [11] SONG X, WANG S, WANG Y, et al. Addition of Fe^{2+} increase nitrate removal in vertical subsurface flow constructed wetlands[J]. Ecological Engineering, 2016, 91: 487-494.

- [12] GRANGER J, WARD B B. Accumulation of nitrogen oxides in copper limited cultures of denitrifying bacteria[J]. *Limnol Oceanogr*, 2003, 48: 313-318.
- [13] WU S B, VYMAZAL J, BRIX H. Critical review: Biogeochemical networking of iron in constructed wetlands for wastewater treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(14): 7930-7944.
- [14] 周旭. 生物炭联合曝气强化人工湿地处理低碳氮比污水的效能及其过程研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2018.
- [15] 邓朝仁, 梁银坤, 黄磊, 等. 生物炭对潜流人工湿地污染物去除及 N_2O 排放影响[J]. *环境科学*, 2019, 40(6): 2840-2846.
- [16] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [17] WHITING G J, CHANTON J P. Greenhouse carbon balance of wetlands: Methane emission versus carbon sequestration[J]. *Tellus B*, 2001, 53(5): 521-528.
- [18] IPCC. Special Report on Emissions Scenarios, Working Group III, Intergovernmental Panel on Climate[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2013.
- [19] NIKOLAUSZ M, KAPPELMEYER U, SZEKELY A, et al. Diurnal redox fluctuation and microbial activity in the rhizosphere of wetland plants[J]. *European Journal of Soil Biology*, 2008, 44(3): 324-333.
- [20] LIU H Q, HU Z, ZHANG J, et al. Optimizations on supply and distribution of dissolved oxygen in constructed wetlands: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 214: 797-805.
- [21] 贾文林, 吴娟, 武爱国, 等. 碳氮比对人工湿地污水处理效果的影响[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(4): 767-770.
- [22] SAEED T, SUN G. A comparative study on the removal of nutrients and organic matter in wetland reactors employing organic media[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(2): 439-447.
- [23] VERHAMME D T, PROSSER J I, NICOL G W. Ammonia concentration determines differential growth of ammonia-oxidising archaea and bacteria in soil microcosms[J]. *The ISME Journal*, 2011, 5(6): 1067-1071.
- [24] SHUAI W, JAFFÉ P R. Anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction in constructed wetland mesocosms[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648: 984-992.
- [25] 刘冬, 张慧泽, 徐梦佳. 我国人工湿地污水处理系统的现状探析及展望[J]. *环境保护*, 2017, 5(4): 25-28.
- [26] ZHOU X, LIANG C L, JIA L X, et al. An innovative biochar-amended substrate vertical flow constructed wetland for low C/N wastewater treatment: Impact of influent strengths[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 844-850.
- [27] COBY A J, PICARDAL F W. Inhibition of NO_3^- and NO_2^- reduction by microbial Fe(III) reduction: Evidence of a reaction between NO_2^- and cell surface-bound Fe^{2+} [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2005, 71(9): 5267-5274.
- [28] LIU Y, YANG M, WU Y, et al. Reducing CH_4 and CO_2 emissions from waterlogged paddy soil with biochar[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11(6): 930-939.
- [29] THAUER R K. Functionalization of methane in anaerobic microorganisms[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(38): 6712-6713.
- [30] 蔡祖聪, 沈光裕, 颜晓元, 等. 土壤质地、温度和Eh对稻田甲烷排放的影响[J]. *土壤学报*, 1998(2): 145-154.
- [31] 潘涛. 人工湿地减排温室气体估算研究[M]. 南京: 南京大学, 2011.
- [32] HU Z, ZHANG J, XIE H J, et al. Effect of anoxic/aerobic phase fraction on N_2O emission in a sequencing batch reactor under low temperature[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102: 5486-5491.
- [33] 赵天涛, 阎宁, 赵由才. 环境工程领域温室气体减排与控制技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [34] 郝晓地, 孟祥挺, 胡沅胜. 人工湿地温室气体释放、影响及其控制[J]. *中国给水排水*, 2016, 32(22): 39-47.
- [35] 王庆, 杨会翠, 王玲, 等. 添加水铁矿对水稻土 N_2O 释放及反硝化微生物的影响[J]. *土壤学报*, 2016, 53(5): 1306-1315.
- [36] SUN Y, QI S, ZHANG F, et al. Organics removal, nitrogen removal and N_2O emission subsurface wastewater infiltration

systems amended with/without biochar and sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 249: 57-61.

- [37] YANG Q, LIU X H, PENG C Y, et al. N₂O production during nitrogen removal via nitrite from domestic wastewater: Main sources and control method[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(24): 9400-9406.
- [38] LEMAIRE R, MEYER R, TASKE A, et al. Identifying causes for N₂O accumulation in a lab-scale sequencing batch reactor performing simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal[J]. *Journal of Biotechnology*, 2006, 122(1): 62-72.
- [39] 郑循华, 王明星, 王跃思, 等. 温度对农田N₂O产生与排放的影响[J]. *环境科学*, 1997, 18(5): 1-5.
(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

Effects of hematite and biochar addition on sewage treatment and greenhouse gases emissions in subsurface flow constructed wetland

ZOU Xuqing^{1,2}, HAO Qingju¹, ZHAO Maosen^{1,2}, CHEN Shijie¹, ZHAO Zhongjing¹, XIONG Weixia¹, ZENG Wei¹, JIANG Changsheng^{1,*}

1. State Cultivation Base of Eco-Agriculture for Southwest Mountainous Land, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China

2. Institute of Hanhong, Southwest University, Chongqing 400715, China

*Corresponding author, E-mail: jiangcs@126.com

Abstract Constructed wetland is an important source of greenhouse gas emissions. In order to explore measures to reduce their greenhouse gases emissions, in this study, four groups of wetlands, including blank constructed wetland (wetland I), hematite constructed wetland (wetland II), biochar constructed wetland (wetland III) and hematite-biochar constructed wetland (wetland IV) were built to investigate the effect of hematite or biochar addition on the sewage treatment and greenhouse gas emissions of subsurface flow constructed wetlands. The results showed that the average effluent COD concentrations of the four wetlands were (34.99±1.60), (35.57±1.69), (30.87±1.65) and (27.52±2.37) mg·L⁻¹, respectively, and all the COD removal rates reached higher than 90%. The average TN concentrations of the four wetland systems were (24.75±0.96), (24.99±0.72), (15.04±0.61) and (15.63±0.61) mg·L⁻¹, respectively, and the average TN removal rates of wetland III and wetland IV were 65.73% and 64.41%, respectively, both of them were higher than those of wetland I (43.61%) and wetland II (43.08%). Similar to TN, the NH₄⁺-N removal rates of the four wetland systems were 45.04%, 43.92%, 67.52% and 65.19%, respectively. The addition of hematite-biochar also had a certain effect on the reduction of CH₄ and N₂O emissions in the system. With a GWP of 1 g·m⁻² CO₂ as 1, the average integrated global warming potential (GWP) values of the wetland II and wetland III systems were 69.88 and 22.73, respectively, and they decreased by 32.39% and 78.01% compared with wetland I (103.36), respectively. The GWP value of the CH₄ and N₂O emissions of wetland IV was similar to that of wetland III with the addition of biochar alone, which was 24.62. Compared with hematite, the addition of biochar caused better sewage treatment effect and lower CH₄ and N₂O emissions. The biochar in the hematite-biochar wetland plays a major role in removing pollutants and reducing greenhouse gas emissions. This study can provide effective suggestions for the improvement of constructed wetlands.

Keywords subsurface constructed wetlands; hematite; biochar; pollutant removal; greenhouse gases