



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202005147

中图分类号 X703

文献标识码 A

王皓, 钱琪卉, 丁瑞睿, 等. 电解强化人工湿地对农村生活污水中氮磷的去除性能[J]. 环境工程学报, 2021, 15(3): 1006-1015.

WANG Hao, QIAN Qihui, DING Rui Rui, et al. Performance of electrolysis enhanced constructed wetland system on nitrogen and phosphorus removal of rural domestic sewage[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(3): 1006-1015.

电解强化人工湿地对农村生活污水中氮磷的去除性能

王皓¹, 钱琪卉¹, 丁瑞睿¹, 巫厚长^{1,*}, 王振¹, 钟耀华²

1. 安徽农业大学资源与环境学院, 农田生态保育与污染防治安徽省重点实验室, 合肥 230036

2. 金寨县茶谷和美好乡村建设服务中心, 六安 237000

第一作者: 王皓 (1992—), 男, 硕士研究生。研究方向: 生态工程。E-mail: ge_wanghao@126.com

*通信作者: 巫厚长 (1962—), 男, 博士, 教授。研究方向: 生态工程。E-mail: houshangwahau@edu.cn

摘要 采用电解强化-三级串联潜流人工湿地的组合工艺, 深化处理农村生活污水中的氮、磷营养盐。探究了系统对农村生活污水中氮、磷的净化效果, 测定了填料对磷的吸附贡献及其磷的形态, 采用高通量测序的方法分析了基质微生物的群落结构。结果表明: 当水力负荷为 $0.30 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 时, 电解系统对 TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TP 去除率分别为 $(92.99 \pm 4.51)\%$ 、 $(95.22 \pm 3.04)\%$ 和 $(93.13 \pm 5.22)\%$, 填料的吸附和沉淀作用对磷的去除贡献率在 70% 以上, 以 Al-P 和 Fe-P 为主; 在微生物门分类水平上, 各级湿地中有 10 个共同的优势菌门, 其中变形菌门 (*Proteobacteria*)、拟杆菌门 (*Bacteroidetes*)、*Patescibacteria*、绿弯菌门 (*Chloroflexi*)、厚壁菌门 (*Firmicutes*) 的相对丰度超过 80%, 对系统中氮的去除起主要作用。电解强化-三级串联潜流人工湿地能够高效地去除农村生活污水中的氮磷物质。

关键词 电解; 三级串联人工湿地; 农村生活污水; 脱氮除磷; 微生物群落结构

近年来, 随着乡村经济的发展和农户生活水平的提高, 农村生活污水对水环境的威胁日益严重^[1]。为了有效整治农村人居环境, 推进“美丽乡村”建设, 以人工湿地 (CW) 主的污水生态处理工艺被广泛用于农村生活污水的处理^[2-3]。CW 种类多样, 包括表面流人工湿地 (SFCW)、水平潜流人工湿地 (HFCW)、垂直人工湿地 (VFCW) 和潮汐流人工湿地 (TFCW) 等^[4]。其中 HFCW 对氮磷营养盐、有机物、总悬浮颗粒物 (TSS) 和病原体等污染物均有良好的去除效果, 故成为农村生活污水处理中最常用的湿地类型^[5-6]。通常认为, HFCW 对 TSS 和有机物具有较理想的去除效果, 但其对氮磷营养盐的去除效果却不甚理想^[5-7]。究其原因, 则应主要归因于进水中相对不足的有机碳源、HFCW 较差的复氧能力及其填料有限的磷素吸附容量等^[8-9]。鉴于此, 亟需采用相应的技术手段或者调控措施对 HFCW 的脱氮除磷性能进行强化, 以便使其能够高效稳定的处理农村生活污水。

利用电化学技术强化 CW 的脱氮除磷性能已成为当前 CW 强化脱氮的研究热点之一^[4], 先后有

收稿日期: 2020-05-24; 录用日期: 2020-07-17

基金项目: 安徽省高等学校省级质量工程教学研究项目“资源环境类专业课程思政的研究与实践”(2018jyxm0938); 安徽农业大学-金寨县人民政府现代农业产学研联盟专项基金资助项目 (金政秘 [2014]47 号)

研究尝试将该技术与CW工艺耦合，以期提高CW系统的净化效能^[10-11]。当利用电化学技术进行污水的处理时，污水中的N素可以通过电催化氧化法和电催化还原法来实现。前者可以直接或间接氧化污水中的氨氮，后者可以高效地去除污水中的硝酸盐和亚硝酸盐^[12]。而基于牺牲阳极的电絮凝技术则可以利用铁或铝等阳极材料在电解时产生的金属阳离子生成高活性的多形态聚铁或聚铝絮凝剂，将水中磷酸盐予以去除^[13]。

为了实现HFCW对农村生活污水的高效处理，本研究将电化学技术与前期构建而成的三级串联水平潜流人工湿地进行耦合，构建了E-HFCWs。然后考察了E-HFCWs的脱氮除磷性能和电解措施对其他水质指标的影响，分析了各级CW填料的全磷含量及其磷素形态和填料样品的微生物群落结构，以期为新型人工湿地工艺的研发和应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验装置

E-HFCWs实验装置如图1所示，装置($L \times W \times H = 1\,500\text{ mm} \times 540\text{ mm} \times 348\text{ mm}$)由厚度为8 mm的钢化玻璃构建而成。该系统包含3个串联的湿地单元($L \times W \times H = 1\,264\text{ mm} \times 540\text{ mm} \times 348\text{ mm}$)和1个出水池($L \times W \times H = 237\text{ mm} \times 310\text{ mm} \times 150\text{ mm}$)，各湿地单元之间均使用管径为35 mm的PVC管进行连接。第1级湿地(H_1)基质以沸石为主(粒径为3~8 mm，基质层厚度为220 mm)，其主要成分是 SiO_2 ，表面粗糙，孔径均匀，吸附能力强，对COD和氮素具有良好的去除效果。第2级(H_2)和第3级(H_3)湿地中的基质以红壤烧制而成的废砖块为主(粒径为10~50 mm，基质层厚度为220 mm)，其铁、铝含量较高，具有较大的比表面积和多孔结构，有利于生物膜的生长。表层均用河砂(粒径为2 mm以下，厚度为30 mm)覆盖，基质层总厚度为250 mm。在 H_1 和 H_2 中安装电解装置，装置的电极材料均使用纯铁，阳极($L \times W \times T = 250\text{ mm} \times 150\text{ mm} \times 0.3\text{ mm}$ 、表面打孔、孔径为20 mm、孔距为20 mm)设置在湿地单元的中心，阴极均匀地设置在阳极的两侧，各极板相距为120 mm。使用铜线(直径为2 mm)将电极与直流稳压电源(eTM-305F、0~30 V、0~5 A)相连，为电解装置提供恒定电流。湿地植物选用生长正常、株型大小基本一致的芦苇和美人蕉，混种密度为 $76\text{ 株} \cdot \text{m}^{-2}$ 。系统由蠕动泵、微电脑时控开关和液体流量计共同定时定量连续进水，以水平推流方式从另一端排出。植物移栽后，加入自来水至基质饱和。待植物成活、系统稳定后开始实验。

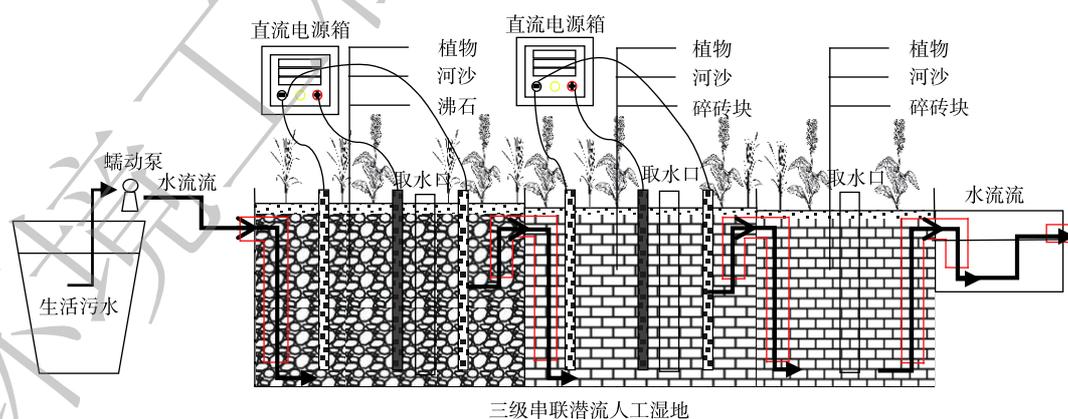


图1 电解强化三级串联人工湿地装置示意图

Fig. 1 Chart of electrolysis-three-stage constructed wetlands

1.2 实验条件和模拟废水

该装置的HLR(水力负荷)为 $0.30\text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ，污水在系统中的水力停留时间(HRT)为3 d，即系统处理污水量为 $20\text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 。稳压直流电源每天以恒流模式输出8 h。本研究的实验时段为2018年

4月至2019年9月,可分为3个阶段:第1阶段(2018年4—9月,电流强度为0 mA);第2阶段(2018年10月—2019年2月,电流强度为100 mA);第3阶段(2019年4—9月,电流强度为50 mA)。在实验开始前,装置先连续运行30 d,使湿地植物和基质微生物适应环境,并开始生长繁殖。接种污泥来自合肥市望塘城市污水处理厂。实验进水来自安徽农业大学园区内生活污水,原水经沉淀处理后,取上清液作为系统的进水。其污水水质如表1所示。

表1 生活污水水质指标
Table 1 Quality of domestic sewage

阶段	TP/ (mg·L ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ -P/ (mg·L ⁻¹)	TN/ (mg·L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ -N/ (mg·L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ -N/ (mg·L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ -N/ (mg·L ⁻¹)	温度/ ℃	DO/ (mg·L ⁻¹)	pH	氧化还原 电位/mV
第1阶段	4.44±0.29	4.24±0.28	47.59±4.70	46.35±4.71	0.07±0.05	1.33±1.03	26.23±3.41	7.90±0.52	7.23±0.14	-13.06±18.74
第2阶段	5.33±0.60	5.19±0.79	68.87±10.68	67.43±9.95	0.02±0.02	1.44±1.59	12.51±8.21	8.47±0.48	7.21±0.81	-12.91±47.54
第3阶段	4.65±0.38	4.42±0.41	59.24±18.11	58.62±18.19	0.01±0.01	0.62±0.65	26.29±1.92	7.49±0.33	6.95±1.04	-0.46±62.31

1.3 采样点设置

实验装置的每个CW单元中用四周开孔的PVC管各设置1个固定的取水口(图1),进水的采样点设在污水桶,出水采样点设在出水池。每周二09:00用取样瓶从各采样点取水样并进行测定,测定取3次重复。各级湿地水质指标采样点的编号分别为H₁、H₂、H₃。

1.4 水质测定与分析方法

水样的测定指标包括pH、温度、溶解氧(DO)、氧化还原电位(Eh)、TN、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、TP、PO₄³⁻-P、Fe²⁺和总溶解铁(TDFe)。上述部分水质指标测定时均参照《水与废水水质测定方法》^[14],水中Fe³⁺的含量由TDFe含量减去Fe²⁺含量获得,pH、温度和Eh则分别采用便携式水质分析仪进行测定。在实验结束后,对各级湿地中填料样品的全磷含量及磷形态进行测定。填料中的全磷使用硫酸/高氯酸消解-钼锑抗分光光度法进行测定,有机磷的测定则采用马弗炉灼烧-钼锑抗分光光度法。填料中各种形态的无机磷首先利用不同化学浸提剂加以逐级分离,而后采用钼锑抗分光光度法测定,不同形态无机磷分离方法参照《土壤农化分析》^[15]。直流稳压电源输出的电流、电压和电功率由其内置的4位数显电表测得。填料截留的磷素总量、TP去除量、TN去除量的计算如式(1)~式(3)所示。

$$q = \Delta C m \quad (1)$$

$$q_2 = (C_0 - C_2) V \quad (2)$$

$$q_3 = (C_1 - C_3) V \quad (3)$$

式中: q 为各级湿地的填料对溶液中P的吸附总量,mg; q_2 为各级湿地对溶液中P的去除量,mg; q_3 为各级湿地对溶液中P的吸附量,mg; ΔC 为湿地填料的全磷变化量,mg·g⁻¹; C_0 为初始TP浓度,mg·L⁻¹; C_2 为经过电解处理后TP浓度,mg·L⁻¹; C_1 为初始TN浓度,mg·L⁻¹; C_3 为经过电解处理后TN浓度,mg·L⁻¹; V 为装置中的污水体积,L; m 为装置中填料的质量,g。

1.5 微生物群落分析

1) 样品采集。装置稳定运行17个月后,采集了湿地单元的基质样品,用于高通量测序,分析其微生物群落结构。样品采集的具体过程如下:移除湿地表面凋落物和腐殖质后,使用梅花点阵法随机确定取样点。H₁表层和底层极板间基质样品的编号分别为A₁和a₁,极板四周表层和底层的基质样品编号分别为A₂和a₂,H₂表层和底层极板间基质样品的编号分别为B₁和b₁,极板四周表层和底层的基质样品编号分别为B₂和b₂,H₃表层的基质样品编号为C₁,底层基质样品编号为c₂。共

10个混合样品，各样品经充分混合后放入无菌袋中。

2) PCR扩增和测序。采用 Illumina MiSeq 技术平台进行测序，将湿地填料样品放至 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温环境下，送至百迈客基因生物科技有限公司进行高通量测序。结果数据经过预处理和质量控制后，进行 OTU 聚类和注释，从而获得特定环境样品的细菌或古菌的物种组成及丰度信息；再通过多样性分析，从而寻找样品间的差异信息。分析湿地单元表层和底层以及电极之间的微生物群落结构和功能群的变化特征，以及其对污水的处理效果的影响。

1.6 电化学反应机理

本实验选择铁作为阳极材料，电催化和电絮凝反应过程中的化学方程式如下。其中电催化氧化分为直接氧化和间接氧化。直接氧化是指污染物在阳极表面通过电子传递被氧化(式(4))。间接氧化是指污染物被电解产生的活性物质如 $\cdot\text{OH}$ 等氧化(式(5)和式(6))。在电解过程中，系统会将 NO_3^- 和 NO_2^- 电催化还原成 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (式(7))，然后通过电催化转化为 N_2 (式(8))。P 去除依赖于阳极产生的 Fe^{2+} ，通过生成难溶于水的 FePO_4 沉淀下来。其反应过程如式(9)~式(11)所示。电催化脱氮反应见式(4)~式(8)，电絮凝除磷反应见式(9)~式(11)。



1.7 数据处理

实验数据的计算和处理使用 Excel 2018 完成，用 Pearson 检验方法和配对 T 检验来进行相关性分析和差异性分析，检验数据间相关水平的统计分析通过 SPSS 20.0 进行。利用 GraphPad Prism 8 软件作图，图中相关数据均为平均值 \pm 标准差。

2 结果与分析

2.1 电解对脱氮除磷的影响

E-HFCWs 在不同实验阶段对氮、磷的净化效果如图 2 所示。系统进水中 N、P 的浓度均有所波动。在第 1 阶段(即未电解阶段)，系统出水中 TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TP 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的平均含量分别为 (10.35 ± 2.06) 、 (5.59 ± 0.63) 、 (1.68 ± 0.45) 和 $(1.45\pm 0.44)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，平均去除率分别为 $(78.11\pm 4.44)\%$ 、 $(87.81\pm 1.99)\%$ 、 $(62.26\pm 9.74)\%$ 和 $(65.89\pm 10.15)\%$ 。而在第 2、3 阶段，电解强化人工湿地系统出水中 TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TP 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的平均含量分别为 (4.03 ± 1.96) 、 (2.74 ± 1.49) 、 (0.34 ± 0.25) 和 $(0.10\pm 0.09)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，平均去除率分别为 $(92.99\pm 4.51)\%$ 、 $(95.22\pm 3.04)\%$ 、 $(93.13\pm 5.22)\%$ 和 $(97.84\pm 1.96)\%$ (如图 2 所示)。

在第 2 阶段中，装置在秋冬季节运行，环境温度整体较低，人工湿地中植物和微生物作用较弱，因此，选择的电流强度为 100 mA；出水中 TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TP 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量分别为 (2.60 ± 1.42) 、 (1.83 ± 0.97) 、 (0.19 ± 0.14) 和 $(0.11\pm 0.09)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，去除率分别为 $(96.19\pm 1.99)\%$ 、 $(97.10\pm 1.58)\%$ 、 $(96.66\pm 2.23)\%$ 、 $(98.00\pm 1.57)\%$ 。而在第 3 阶段，装置主要在春夏时节运行，环境温度较高，人工湿地中植物和微生物作用较强，因此，选择的电流强度为 50 mA。出水中 TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TP 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的含量

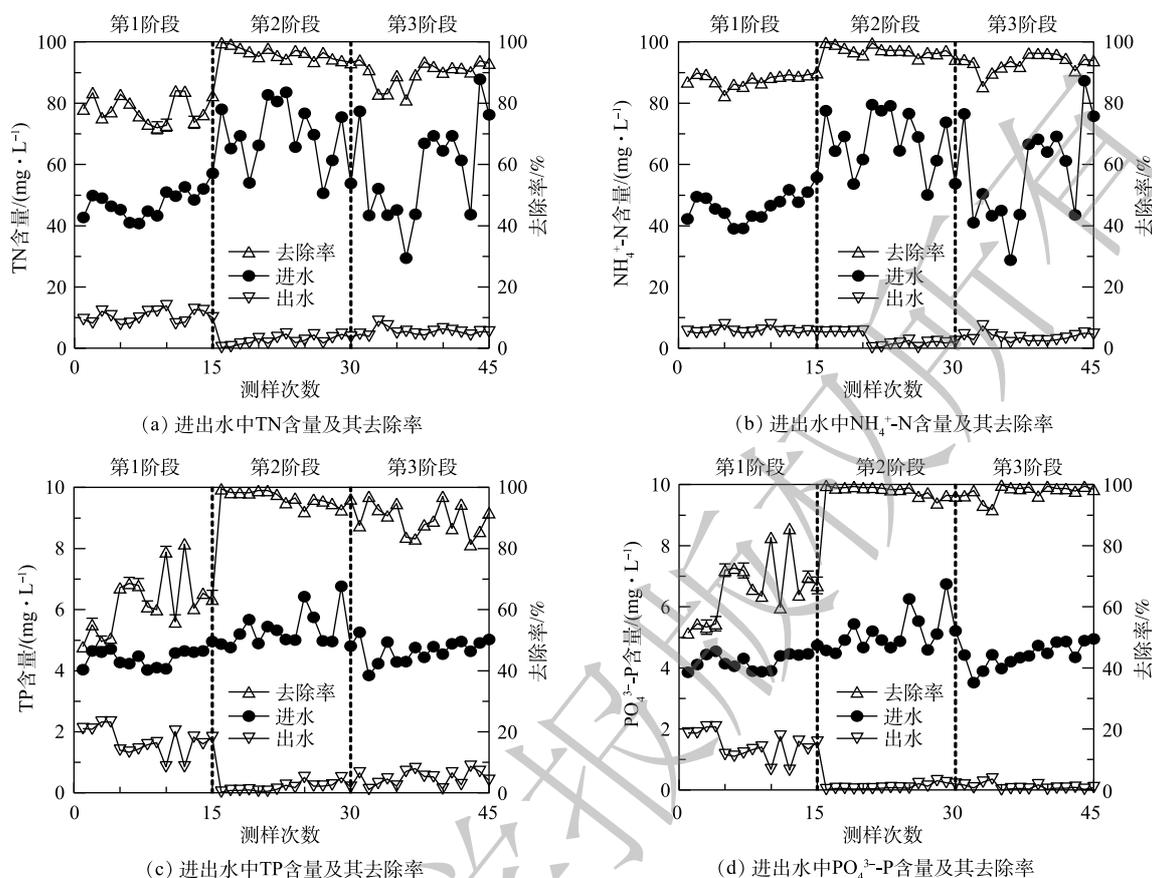


图2 N、P 的去除情况

Fig. 2 Removal of N and P

分别为 (5.47 ± 1.25) 、 (3.65 ± 1.36) 、 (0.49 ± 0.24) 和 (0.10 ± 0.10) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率分别为 $(89.78 \pm 4.03)\%$ 、 $(93.28 \pm 2.90)\%$ 、 $(89.59 \pm 4.95)\%$ 、 $(97.69 \pm 2.30)\%$ 。第2阶段系统的氮磷去除能力要明显优于第3阶段。系统进出水中的 $\text{NO}_2\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量相对较少, 但作为硝化和反硝化作用的中间产物, 会在各级湿地中有不同程度的积累。而在电解阶段, $\text{NO}_2\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的积累量随电流强度越大而减少, 且主要积累于未电解的 H_3 中。

由此可见, 电化学技术与CW的结合大大提高了系统对氮磷营养盐的净化能力, 且电解系统随着电流强度的增加, 出水中氮磷含量持续下降, 去除率显著升高。使出水达到了《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)一级A标准。

2.2 电解对其他主要水质指标的影响

各级湿地出水中的N、P、Fe的含量及pH如表2所示。阳极铁片电解产生 Fe^{2+} , Fe^{2+} 在CW表面和植物根附近的有氧环境中易被氧化成 Fe^{3+} , 而 Fe^{3+} 在CW中下层的厌氧环境中被还原为 Fe^{2+} ^[16]。虽然Fe离子的引入能够强化N和P的去除^[17], 但是如果Fe离子含量较多, 同样会污染水体。第2、3阶段系统出水的TDFe含量分别为 (2.91 ± 1.75) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 (2.55 ± 1.89) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 均以 Fe^{3+} 为主, 且前后Fe离子含量没有显著性差异($n=15$, $P>0.05$)。在第2阶段中, H_1 的TDFe的平均含量为 (5.32 ± 3.89) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 且随着实验的进行缓慢地升高。而 H_2 中的TDFe含量为 (10.54 ± 3.99) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 显著高于 H_1 ($n=15$, $P<0.05$), 且 H_2 中铁离子含量的上升速度明显快于 H_1 。 H_1 和 H_2 具有相同的电解条件, 但由于 H_1 中的填料为沸石, 而沸石独特的分子筛结构, 对铁离子具有较强的吸附能力, 故将电解产生的 Fe^{2+} 直接吸附在填料的表面和孔隙中。 H_3 中未添加电解装置, 因此, TDFe含量较

低，为 $(4.17\pm 3.37) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在第3阶段电流强度降低，各级湿地的 TF 含量分别为 (5.65 ± 3.40) 、 (7.15 ± 5.25) 、 $(3.92\pm 3.90) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。除 H_1 外， H_2 和 H_3 中的 Fe 离子含量均显著降低 ($n=15$, $P<0.05$)。除第2阶段 H_2 中的 Fe^{2+} 含量高于 Fe^{3+} 铁以外，其他各级湿地均是 Fe^{3+} 含量高于 Fe^{2+} 。

E-HFCWs 中出水相较于进水，出水的温度和 pH 均在上升，DO、Eh 均在下降 (表2 和表3)。第1阶段进水的 pH 为 6.18~7.51，出水为 7.62~8.03。第2阶段进水 pH 为 4.59~7.64，出水为 7.06~8.17。第3阶段进水 pH 为 4.65~7.71，出水为 7.26~8.41。 H_1 在第2阶段中的平均 pH (6.90 ± 0.57) 要低于进水 (7.21 ± 0.81)，然而在第1阶段和第3阶段， H_1 的碱度在增加 (表2)。这可能是因为在第2阶段环境温度较低，电流强度较大，产生的铁盐含量较多，其水解引起了碱度消耗所致。3个阶段进水的 DO 分别为 6.67~7.77、7.82~9.15、6.85~7.94 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，出水分别为 0.61~0.91、0.43~0.71、0.60~0.83 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。与未电解 HFCWs 相比，电解的效果可以诱导更为碱性和更加缺氧的环境。各阶段进水的 Eh 分别为 -29.70~45.75、-45.15~140.22、-45.35~136.66 mV，出水分别为 -64.16~-35.05、-72.67~-6.73、-86.74~-18.61 mV。

表2 湿地中 N、P、Fe 的含量和 pH
Table 2 Contents of N, P, Fe and pH in wetlands

阶段	采样点	TN/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_4^+\text{-N}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	TP/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{Fe}^{2+}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{Fe}^{3+}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	TDFe/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH
第1阶段	H_1	28.89±3.63	24.76±5.53	3.89±0.41	3.91±0.45	—	—	—	7.25±0.29
	H_2	21.06±5.05	11.96±1.92	2.62±0.60	2.46±0.59	—	—	—	7.45±0.19
	H_3	12.90±4.54	6.73±1.04	1.57±0.49	1.33±0.49	—	—	—	7.64±0.14
	出水	10.35±2.06	5.59±0.63	1.68±0.45	1.47±0.44	—	—	—	7.75±0.13
第2阶段	H_1	18.84±7.92	17.71±8.04	2.65±1.82	2.40±1.84	2.32±1.60	3.00±2.35	5.32±3.89	6.90±0.56
	H_2	8.91±6.34	7.68±5.89	1.51±1.52	1.33±1.52	6.64±2.66	3.89±1.92	10.54±3.90	7.32±0.40
	H_3	3.83±2.17	2.82±1.41	0.24±0.14	0.17±0.14	1.84±1.28	2.32±2.18	4.17±3.29	7.53±0.30
	出水	2.60±1.42	1.83±0.97	0.19±0.14	0.11±0.09	1.06±0.58	1.59±1.05	2.65±1.57	7.65±0.33
第3阶段	H_1	13.53±3.47	12.77±3.24	2.83±1.64	1.46±1.34	3.04±2.79	2.62±1.46	5.65±3.32	7.35±0.36
	H_2	10.18±1.72	9.62±1.43	3.76±5.44	0.17±0.16	2.54±2.18	4.61±4.38	7.15±5.13	7.59±0.32
	H_3	7.84±1.88	5.00±1.91	2.30±2.69	0.15±0.14	0.91±0.39	3.01±3.77	3.92±3.81	7.74±0.31
	出水	5.47±1.25	3.65±1.36	0.49±0.24	0.10±0.10	0.83±0.32	1.72±1.79	2.55±1.83	7.83±0.34

2.3 各级湿地中填料的 TP 含量及其 P 的形态

P 在 CW 中的去除依赖于填料的吸附和沉淀、微生物的转化与吸收、植物的吸收与同化^[6]。其中填料的吸附和沉淀作用被证明是最主要的去除方式^[18]。为了探究填料对系统中 P 的去除贡献率和去除机理，测定了本实验前后各级 CW 中填料的全 P 含量及其 P 形态的情况，如表4 所示。整个实验过程中，系统共截留 P 素 23 609.82 mg，填料的吸附和沉淀作用占 P 去除贡献率的 70% 以上。 H_1 、 H_2 和 H_3 的填料各截留了 3 758.18、12 644.35、7 207.28 mg。 H_2 中的全 P 含量最高，其次是 H_3 和 H_1 ，全 P 的变化量分别为 0.211、0.126、0.047 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，分别占各自全 P 含量的 67.32%、55.28% 和 43.85%。因此，废砖块作为 E-HFCWs 中的填料，对 P 有更好的吸附和沉淀能力。

在各基质样品中，无机 P 含量最高，其中 Al-P 和 Fe-P 为填料沉淀磷素的主要途径，分别占无

表3 出水的主要水质指标

Table 3 Quality of Effluent Water

阶段	温度/ $^{\circ}\text{C}$	DO/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氧化还原电位/mV
第1阶段	28.51±1.83	0.77±0.73	-47.60±7.83
第2阶段	12.39±8.38	0.59±0.09	-41.61±19.81
第3阶段	26.83±1.90	0.74±0.06	-51.99±20.37

表4 湿地中填料样品的全磷含量及其磷形态

填料样品	全P	有机P	无机P	水溶性P	AL-P	Fe-P	O-P	Ca-P
沸石	0.060	0.001	0.059	0.001	0.045	0.010	0.001	0.002
废砖块	0.102	0.000	0.102	0.001	0.060	0.031	0.003	0.007
H ₁	0.107	0.001	0.106	0.003	0.061	0.034	0.004	0.004
H ₂	0.313	0.001	0.312	0.015	0.118	0.148	0.011	0.021
H ₃	0.229	0.001	0.228	0.012	0.111	0.080	0.008	0.017

机磷总量的 90.48%、85.24% 和 83.80%，水溶性 P、O-P 和 Ca-P 占比较少。H₁ 和 H₂ 的填料样品均是 Fe-P 的截留量高于 Al-P，而 H₃ 则完全相反。这是由于 H₁ 和 H₂ 中的铁片电极在电解过程中产生的 Fe²⁺，而其能与水中 O₂ 或电解过程中产生的·OH 和 H₂O₂ 形成 Fe³⁺，生成高活性的絮凝基团，具有极强的吸附能力^[19]，可将废水中的磷酸盐吸附共沉，生成难溶性的 FePO₄ 进而固定下来^[20]，在湿地中形成黄褐色的沉淀物。而 H₃ 中没有电解装置且平均 pH=7.62，容易与废砖块在水体中释放的 Al³⁺，生成 AlPO₄ 沉淀下来^[21]。

2.4 各湿地单元的多样性分析

本项目共完成 10 个样品的测序，共获得 1 115 342 对序列，为了研究样品的物种组成及多样性信息，将相似性达到 97% 的序列聚类成一个 OTU，各样品的 OTUs 数量和 α 多样性指数统计结果如表 5 所示。H₃ 的 OTUs 数目>H₂>H₁，且各样品间共有 597 个相同的 OTUs，并没有特有的 OTUs。 α 多样性指数主要反映单个样品的物种丰度及其多样性，衡量指标包括 Chao1、Ace、Shannon、Simpson。由表 5 可以看出，样品的覆盖率最低为 99.1%，说明此次测序的结果能够准确且完整地反映 E-HFCWs 中微生物样品的真实状况。在这 10 个样品中，C₁ 的 ACE、Chao1 和 Shannon 指数最大，而 Simpson 指数最低，说明 C₁ 样品群落中物种丰度和多样性最高。而 A₁ 的 ACE、Chao1 和 Shannon 指数最低，而 Simpson 指数最高，即说明 A₁ 样品群落中物种丰度和多样性最低。H₃ 的微生物物种丰度和多样性最高，其次是 H₂ 和 H₁。而在 H₁ 和 H₂ 的各样品中，除了 b₁ 和 b₂ 外，其余样品均是电极之间的物种丰富度和多样性要低于电极四周。这可能是由于电解作用降低了微生物群落中的物种丰富度和多样性。

表5 α 多样性分析结果

Table 5 Result of Alpha diversity analysis

基质微生物样品	OTUs	ACE	Chao1	Simpson	Shannon	覆盖率/%
A ₁	911	1 063.362	1 076.555	0.029 9	4.855	99.2
A ₂	1 034	1 141.203	1 166.759	0.012 2	5.537	99.1
B ₁	1 184	1 260.709	1 267.889	0.008 8	5.808	99.4
B ₂	1 225	1 306.517	1 311.628	0.006 1	5.964	99.3
C ₁	1 330	1 337.480	1 346.714	0.003 8	6.312	99.9
a ₁	938	1 095.810	1 098.308	0.026 4	4.929	99.1
a ₂	1 050	1 150.895	1 155.008	0.013 1	5.470	99.3
b ₁	1 245	1 298.371	1 302.904	0.007 1	5.940	99.5
b ₂	1 230	1 298.811	1 322.974	0.013 6	5.533	99.5
c ₂	1 297	1 317.396	1 324.500	0.004 4	6.224	99.8

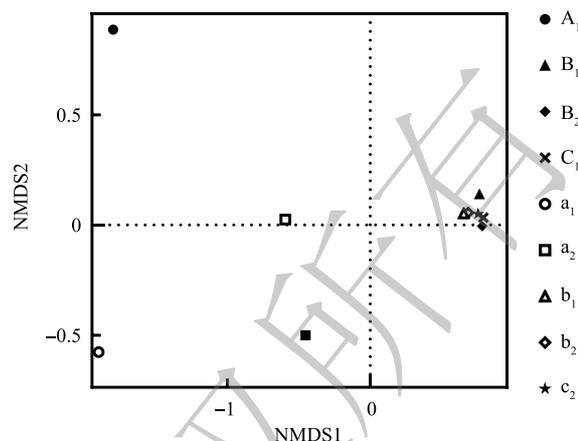
为了进一步分析样品间物种多样性差异,依据不同微生物样品的 OTUs 组成,对样品进行了非度量多维标定法 (NMDS) 分析。如图 3 所示, 胁强系数远小于 0.2, 这说明 NMDS 分析可以准确反映样本间的差异程度。A₁、A₂、a₁、a₂ 的差异程度较大, 其余样品间的差异程度较小且聚集在一个共同的区域。这说明在 H₁ 中, 无论在表层还是底层, 电极之间与电极四周的菌群组成有较大的差异, 且在表层更为显著。

2.5 湿地单元基质微生物的群落结构

通过对 OTU 进行去低含量筛除 (物种丰度小于 0.005%), 10 个样品中共统计出 2 界、40 门、91 纲、192 目、313 科、501 属、524 属。为了方便分析, 筛选出相对丰度前十的菌门, 如图 4 所示, 分别是变形菌门、拟杆菌门、*Patescibacteria*、绿弯菌门、厚壁菌门、酸杆菌门 (*Acidobacteria*)、放线菌门 (*Actinobacteria*)、螺旋体门 (*Spirochaetae*)、嗜热菌门 (*Caldiserica*)、硝化螺旋菌门 (*Nitrospirae*)。前 5 个菌门是系统中的优势菌门, 在各级 CW 中的相对丰度超过 80%。其中变形菌门、拟杆菌门和 *Patescibacteria* 在前两级湿地中的相对丰度超过 60%, 在 H₃ 中超过 56%。在各样品中, 变形菌门的相对丰度最高, 且 CW 表层相对丰度高于底层。在 H₁、H₂ 表层电极之间的变形菌的相对丰度要低于四周, 而在底层分布规律完全相反。有研究^[22-23]表明, 变形菌在人工湿地微生物氮磷去除中起到主要作用。其次是拟杆菌门, 底层相对丰度大于表层, 电极四周高于电极之间。*Patescibacteria* 在前两级湿地广泛分布, 平均相对丰度分别为 16.42% 和 11.19%, 而在 H₃ 中则分布较少 (4.65%), 且其在电极之间的相对丰度较高, 因此, 该类微生物的富集可能与电解作用有关。绿弯菌门主要分布在后两级湿地, 能利用有机物进行光合作用, 还可利用 NH₄⁺-N 和有机 N 作为 N 源生长^[24]。厚壁菌门在 H₂ 中分布较多 (13.20%), 且底层 (16.03%) 大于表层 (10.37%), 其次 H₁ (10.52%) 和 H₃ (9.67%)。厚壁菌门中部分菌属具有反硝化的作用, 对 N 和有机物具有良好的去除作用^[25]。

2.6 电解阶段水质指标间的相关性分析

为了进一步的分析电解对 CW 的影响, 对数据进行了相关性分析和差异性分析。我们发现在第 2、3 阶段中, N 和 PO₄³⁻-P 的去除率与进水的 DO 和 Eh 呈极显著负相关 ($n=15, P<0.01$), 与进水 pH 和温度呈极显著正相关 ($n=15, P<0.01$)。第 2 阶段的环境温度较低, TP 去除率与进水的 DO 成极显著负相关, 与进水温度呈极显著正相关 ($n=15, P<0.01$)。而在第 3 阶段, 环境温度较高, TP 去



注: 胁强系数为 0.006; 图中虚线为 0 坐标线; 图形上信息仅反映样本间数据迭次信息的远近, 而不反映真实的数据差异, 纵横坐标轴无权重意义。

图 3 微生物的 NMDS 分析

Fig. 3 NMDS analysis of microorganism

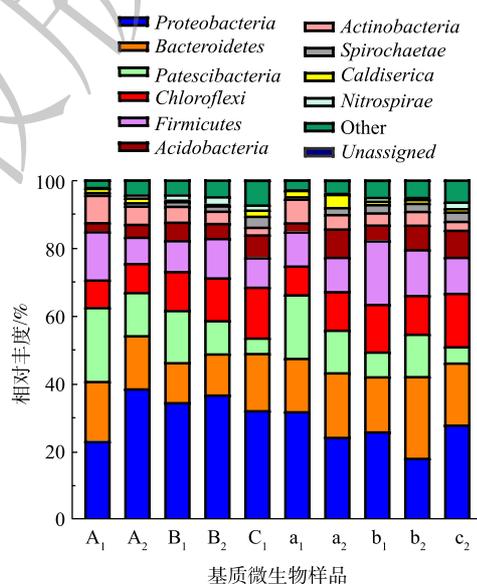


图 4 微生物群落中优势菌门

Fig. 4 Dominant phylum in microbial community

除率与进水的 DO 呈显著正相关, 与进水温度无关 ($n=15, P<0.01$)。在第 2 阶段, 各级湿地水体中 Fe^{2+} 和 TDFe 含量与其对应 P 的去除率呈极显著负相关 ($n=15, P<0.01$)。除 H_2 外, Fe^{3+} 含量与其对应的 P 去除率也呈极显著负相关 ($n=15, P<0.01$)。H₁ 和 H₂ 中 Fe 离子的含量均与其对应的 TN 去除率呈显著负相关 ($n=15, P<0.05$)。在第 3 阶段, 各级湿地水体中 Fe^{2+} 含量与其对应 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除率呈显著负相关 ($n=15, P<0.01$)。各级湿地水体中 Fe^{3+} 和 TDFe 含量与其对应 TP 的去除率呈显著负相关 ($n=15, P<0.01$), Fe 离子的含量与其对应 N 的去除率无关 ($n=15, P>0.05$)。2、3 阶段系统中出水的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量及其去除率均没有显著性差异 ($n=15, P>0.05$), 但在第 2 阶段, 当电流强度为 100 mA 时, N 和 P 的去除率均高于第 3 阶段。

3 结论

1) 当水力负荷为 $0.30 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 时, 3 个阶段中系统对 TN 和 TP 的平均去除率分别为 $(78.12 \pm 4.38)\%$ 、 $(96.19 \pm 2.03)\%$ 、 $(89.85 \pm 4.20)\%$ 、 $(62.27 \pm 9.86)\%$ 、 $(96.66 \pm 2.28)\%$ 、 $(89.59 \pm 5.06)\%$ 。电解强化了系统对 N、P 营养盐的净化能力。使第 2 阶段和第 3 阶段的出水达到了《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002) 一级 A 标准。

2) 在整个实验过程中, 系统共截留 P 元素 23 609.82 mg, 填料的吸附和沉淀作用对 P 的去除贡献率占 70% 以上。各级湿地的填料中无机 P 含量最高, 其中 Al-P 和 Fe-P 为填料沉淀磷素的主要途径。

3) 各级湿地中的基质微生物种群和相对丰度均具有差异。共发现 10 个共同的优势菌门, 分别是变形菌门、拟杆菌门、*Patescibacteria*、绿弯菌门、厚壁菌门、酸杆菌门、放线菌门、螺旋体门、嗜热菌门、硝化螺旋菌门。前 5 个菌门是系统中的优势菌门, 在各级 CW 中的相对丰度均超过 80%。其中, 变形菌门、拟杆菌门和 *Patescibacteria* 在前两级湿地中的相对丰度超过 60%, 在 H₃ 中超过 56%。在各样品中, 变形菌门的相对丰度最高, 对人工湿地 N、P 去除中起到主要作用。

参考文献

- [1] 戚韩英, 金建, 蔡建华, 等. 中国农村生活污水处理技术现状分析及评价[J]. 环境与发展, 2019, 31(4): 82-84.
- [2] 高艳娇, 李姝杰, 陶陪. CWs用于我国分散污水的处理[J]. 工业安全与环保, 2018, 44(6): 46-49.
- [3] JESSICA R A, ERIC W P, STEPHEN V H, et al. Quantifying nutrient removal from groundwater seepage out of constructed wetlands receiving treated wastewater effluent[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(2): 1633-1645.
- [4] GAO Y, XIE Y W, ZHANG Q, et al. Intensified nitrate and phosphorus removal in an electrolysis integrated horizontal subsurface-flow constructed wetland[J]. *Water Research*, 2017, 108: 39-45.
- [5] WU S, KUSCHK P, BRIX H, et al. Development of constructed wetlands in performance intensifications for wastewater treatment: A nitrogen and organic matter targeted review[J]. *Water Research*, 2014, 57: 40-55.
- [6] VYMAZAK J, LENKA K. Multistage hybrid constructed wetland for enhanced removal of nitrogen[J]. *Ecological Engineering*, 2015, 84: 202-208.
- [7] 刘冰, 郑煜铭, 李清飞, 等. 复合人工湿地中反硝化除磷作用的发生及其稳定性[J]. 环境科学, 2019, 40(12): 5401-5410.
- [8] 祝志超, 缪恒锋, 崔健, 等. 组合人工湿地系统对污水处理厂二级出水的深度处理效果[J]. 环境科学研究, 2018, 31(12): 48-56.
- [9] 陶敏, 贺锋, 胡晗, 等. 碳氧调控下人工湿地净化效果的协同与拮抗研究[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(12): 3646-3652.
- [10] 郑晓英, 朱星, 王菊, 等. 内电解人工湿地冬季低温温水强化脱氮机制[J]. 环境科学, 2018, 39(2): 758-764.
- [11] 何媛, 王宇晖, 宋新山. 电极强化人工湿地处理污水脱氮的效果[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(9): 4867-4872.
- [12] 喻兰兰, 秦疆洲, 杨涵, 等. 电催化固氮的研究进展与挑战[J]. *工业催化*, 2019, 27(10): 1-6.
- [13] HUANG H, ZHANG D D, ZHEN J, et al. Comparison investigation on phosphate recovery from sludge anaerobic supernatant

- using the electrocoagulation process and chemical precipitation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 141: 429-438.
- [14] 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.
- [15] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2005.
- [16] SONG X S, WANG S Y, WANG Y H, et al. Addition of Fe^{2+} increase nitrate removal in vertical subsurface flow constructed wetlands[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 91: 487-494.
- [17] 张燕, 伏春燕, 阎百兴, 等. 亚铁对水平潜流人工湿地污染物去除能力的分层效应影响[J]. *水土保持学报*, 2019, 33(1): 306-314.
- [18] 陆爽君, 吴鹏, 陈重军, 等. 适宜处理分散性生活污水的人工湿地除磷填料的筛选及改性[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(9): 3807-3812.
- [19] 赵媛媛, 王德军, 赵朝成. 电催化氧化处理难降解废水用电极材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(7): 1125-1132.
- [20] 冀泽华, 冯冲凌, 吴晓芙, 等. 人工湿地污水处理系统填料及其净化机理研究进展[J]. *生态学杂志*, 2016, 35(8): 2234-2243.
- [21] 方伟成, 王静, 周新萍. 三种填料吸附磷的特性及其影响因素[J]. *湿地科学*, 2018, 16(3): 341-346.
- [22] 陈亮, 刘锋, 肖润林, 等. 人工湿地氮去除关键功能微生物生态学研究进展[J]. *生态学报*, 2017, 37(18): 6265-6274.
- [23] DU L, CHEN Q R, LIU P P, et al. Phosphorus removal performance and biological dephosphorization process in treating reclaimed water by integrated vertical-flow constructed wetlands (IVCWs)[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 243: 204-211.
- [24] 仇天雷. 循环水养殖废水生物脱氮技术及其影响因素研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [25] 宋壮壮, 吕爽, 刘哲, 等. 厌氧氨氧化耦合反硝化工艺的启动及微生物群落变化特征[J]. *环境科学*, 2019, 40(11): 5057-5065.

(责任编辑: 曲娜)

Performance of electrolysis enhanced constructed wetland system on nitrogen and phosphorus removal of rural domestic sewage

WANG Hao¹, QIAN Qihui¹, DING Ruirui¹, WU Houzhang^{1,*}, WANG Zhen¹, ZHONG Yaohua²

1. Anhui Province Key Laboratory of Farmland Ecological Conservation and Pollution Prevention, School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China

2. Tea Valley and Beautiful Rural Construction Service Center in Jinzhai County, Liu'an 237000, China

*Corresponding author, E-mail: houzhangwahau@edu.cn

Abstract The combined process of electrolysis enhanced-three-stages subsurface flow constructed wetlands (E-HFCWs) was used to deepen the treatment of nitrogen and phosphorus nutrients in rural domestic sewage. The nitrogen and phosphorus purification efficiency of rural domestic sewage by the system were explored, the contribution of fillers to phosphorus adsorption and the phosphorus forms were determined, and the microbial community structure of the matrix microorganisms was analyzed by high throughput sequencing. The results showed that, at the hydraulic load of $0.30 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, the removal efficiencies of TN, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and TP by the electrolytic system were $(92.99 \pm 4.51)\%$, $(95.22 \pm 3.04)\%$ and $(93.13 \pm 5.22)\%$, respectively. The contribution rate of the adsorption and precipitation of the fillers to the phosphorus removal was higher than 70%, and phosphorus forms were mainly Al-P and Fe-P. There were 10 common dominant bacteria in all levels of wetlands at the phylum classification level, of which the relative abundance of *Proteobacteria*, *Bacteroides*, *Patescibacteria*, *Chloroflexi* and *Firmicutes* were higher than 80%, they played a major role in nitrogen removal in the system. E-HFCWs could remove nitrogen and phosphorus from rural domestic sewage efficiently.

Keywords electrolysis; three-stage constructed wetlands; rural domestic sewage; nitrogen and phosphorus removal; microbial community structure