

复合人工湿地对有机污染物的去除效果初步研究

易志刚¹, 刘春常², 张倩媚², 张太平³, 任海², 王新明^{1*}

1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院华南植物园, 广州 510650;

3. 华南理工大学环境科学与工程系, 广州, 510640

摘要: 研究了由不同植物配置(驯化和未驯化)的两组下行和上行植物床组成的复合人工湿地对生活污水的净化效果。结果表明, COD_{Cr} 和 BOD₅ 的去除率达 67.3%, 68.1%, 总氮(TN)的去除率为 26.9%, 总磷(TP)的去除主要发生在上行床, 去除率为 81.6%。环芳烃(PAHs)中萘(Ace)、荧蒽(Flu)、芘(Py)、苯并[a]蒽(BaA)、屈(Chr)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP)和苯并[g,h,i]芘(BPR)经下行床后, 去除率超过 80%, 上行床去除较少。驯化床和未驯化床对 PAHs 的去除效果差异不显著。邻苯二甲酸酯(PAEs)中邻苯二甲酸二乙酯(DEP)和邻苯二甲酸二异丁酯(DiBP) 经驯化床后, 质量浓度显著升高, 经未驯化床后邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)含量显著降低。蚕豆根尖微核实验表明, 不同植物配置对微核率影响差异并不显著, 毒害物质经下行床后大部分被去除。

关键词: 复合人工湿地; 有机污染物; 多环芳烃; 邻苯二甲酸酯; 微核实验

中图分类号: X131.2

文献标识码: A

文章编号: 1672-2175 (2006) 05-0945-04

人工湿地作为一种低投资、低能耗、低处理成本的废水生态处理技术已逐渐被世界各国所接受^[1], 复合人工湿地由人工基质(一般为碎石或粗沙)和生长在其上的水生植物组成, 是一个独特的土壤-植物-微生物生态系统, 此外, 系统内还含有大量藻类、真菌和微小动物^[2]。利用复合人工湿地生态系统中植物的富集作用或人工基质中固有微生物, 经物理、化学和生物反应等途径, 可以降解大部分悬浮固体物质, 氮、磷、重金属, PAHs, PAEs 和 TNT 等有机污染物^[3], 是一种对环境破坏性小、并且很少带来二次污染的有效处理方法^[4]。以往有关人工湿地对有机污染物的去除主要集中在 N、P、COD_{Cr}、BOD₅ 等方面的研究^[5-6], PAHs 和 PAEs 的去除效果的报道较少^[7-9]。

多环芳烃(PAHs)和邻苯二甲酸酯(PAEs)是污水中常见的有毒有机污染物质, 物理性质较为稳定, 对人体有致畸、致癌和致突变作用, 危害极大, 因此各国都把多环芳烃和邻苯二甲酸酯列入优先处理的重点污染物名单中^[10]。

本研究通过对一个复合垂直流人工湿地 4 个植物床处理生活污水的研究, 探讨人工湿地不同植物配置对生活污水总磷(TP)、总氮(TN)、COD_{Cr}、BOD₅、PAHs 和 PAEs 的去除效果。并运用蚕豆根尖微核技术, 研究污水经不同处理后的环境致突变性变化。

1 实验样地

该研究的人工湿地建于广州市东北郊的中国科学院华南植物园内, 流经湿地的污水主要为生活污水。共由 4 个植物床(5 m×5 m)组成, 各植物床均为垂直流, 5、6 池为下行流植物床, 7、8 池为上行流植物床, 下行床比上行床高 30 cm。5、7 床中植物采自华南植物园及其周边湿地, 属水生或湿生植物, 未经过污水培养, 称为未驯化植物床。6、8 床中植物来自深圳石岩河人工湿地, 有多年处理污水的时间, 为常用的人工湿地植物, 称为驯化植物床。床内基质填料均为下部 20 cm 厚的碎石和上部 100 cm 厚的细沙。整个系统从 2004 年 4 月中旬开始运作, 日处理污水量 40 m³ (图 1)。

2 实验方法

2.1 样品的采集

分别于 2004 年 4 月 28 日, 5 月 24 日和 6 月 11 日 8:00 开始, 每 6 h 一次, 分别在进水口 A、下行床出水口 B 和 C、上行床出水口 D 和 E 五个点取样(图 1), 分别测量 COD_{Cr}、BOD₅、TP(总磷)、TN(总氮)。6 月 11 日采集的同一采样点不同时间的 4 次样品混合, 用于 PAHs 和 PAEs 的分析和蚕豆根尖微核实验。

2.2 分析方法

COD_{Cr}、BOD₅、TN、TP 分析: 参照国家标准方法^[11]。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2002CB410803); 广东省科技攻关项目(2003C32201); 广州市攻关项目(2003J1-C0341); 广东省数字植物园重点实验室和种质资源库项目(2005B60301001)

作者简介: 易志刚(1973-), 男, 博士研究生, 主要从事环境化学研究。Tel: +86-20-31971472; E-mail: zgyi@gig.ac.cn

*通讯作者: 王新明, E-mail: wangxm@gig.ac.cn

收稿日期: 2006-03-08

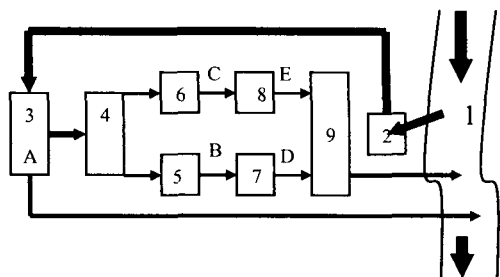


图1 复合垂直流人工湿地简图

Fig. 1 The flowing routine of the combined vertical constructed wetland

1 排污渠, 2 抽滤池, 3 沉淀池, 4 配水池, 5、6 垂直下行流植物床, 7、8 垂直上行流植物床, 9 出水槽。箭头为水流方向, 线条粗细为水流量的相对大小, A-E 为采样点。5、7 中植物为: 苎荻 (*Coix lacryma*); 白姜花 (*Hedychium coronarium*); 象草 (*Pennisetum purpureum*); 黄苞蝎尾蕉 (*Heliconia latistaha*); 叠穗莎草 (*Phaius flavus*); 水芋 (*Calla palustris*); 野芋 (*Colocasia antiquorum*); 海芋 (*Alocasi amarorrhiza*); 水鬼蕉 (*Hymenocallis speciosa*)。6、8 中植物为: 香根草 (*Vetiveria zizanioides*); 芦苇 (*Phragmites australis*); 风车草 (*Cyperus alternifolius*); 纸莎草 (*Cyperus papyrus*); 水竹芋 (*Thalia dealbata*); 美人蕉 (*Canna sp.*)

PAHs 和 PAEs 分析: 取水样 1 L, 用二氯甲烷萃取 3 次, 合并有机相并在旋转蒸发仪上浓缩, 经无水 Na_2SO_4 脱水, 过中性氧化铝-硅胶柱, 用 50 mL 二氯甲烷洗脱, 洗脱液经旋转蒸发仪浓缩后, 转移到细胞瓶, 用氮吹仪定量到 200 μl 进行分析。每个混合样品重复 3 次。分析仪器为 Agilent 6890GC-5973N MSD, 色谱柱为 HP-5 石英毛细管色谱柱。升温程序 60 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) - 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - 280 $^{\circ}\text{C}$ (30 min)。采用 6-甲基苯内标法定量, 16 种 PAHs 混合标样购自 Supelco(USA), PAEs 混合标样购自 Ultra Scientific(USA)。

蚕豆根尖微核实验: 试验方法参照国家标准方法^[11]。蚕豆(*Vicia faba*)为华中师范大学生命科学院遗传室提供的无污染松滋青皮豆。以蒸馏水作阴性对照, 微核千分率本底值平均为 5.05 ± 0.67 。微核千分率 $\text{MCN}\% = (\text{样品检出的微核细胞数}/\text{样品检查的细胞数}) \times 1000\%$; 污染指数 $\text{PI} = \text{样品中微核千分率平均值}/\text{阴性对照微核千分率平均值}$ 。

3 结果与分析

3.1 COD_{Cr} 、 BOD_5 、TN 及 TP 的去除效果

表 1 列出了污水处理前后几个重要污染物指标 COD_{Cr} 、 BOD_5 、TN 和 TP 不同取样点的质量浓度。结果表明, 污水中 COD_{Cr} 和 BOD_5 处于相对较低的水平, 经下行床后 COD_{Cr} 、 BOD_5 去除率分别为 65.1%, 59.0%, 继续经上行床后, 去除率为 67.3%, 68.1%。驯化床对 COD_{Cr} 和 BOD_5 的去除效率分别为 68.9%, 71.6%, 略高于未驯化床的 65.7%, 64.6%。该结果表明, 在 COD_{Cr} 和 BOD_5 质量浓度较低时, 通过设计多级植物床来增大其去除率意义

表 1 不同取样点 BOD_5 、 COD_{Cr} 、TN、TP 质量浓度变化($n=12$)Table 2 Concentration of BOD_5 、 COD_{Cr} 、TN、TP at different sample sites

采样点	$\text{BOD}_5/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{COD}_{\text{Cr}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	TN/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	TP/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
A	39.7 ± 13.6	59.8 ± 15.3	14.1 ± 3.1	1.4 ± 0.5
B	17.6 ± 6.0	21.2 ± 5.1	12.1 ± 1.3	1.2 ± 0.3
C	15.0 ± 4.8	20.5 ± 8.4	10.6 ± 1.5	0.9 ± 0.2
D	14.1 ± 6.7	20.5 ± 7.9	11.3 ± 2.2	0.2 ± 0.0
E	11.3 ± 6.1	18.6 ± 3.9	9.4 ± 1.8	0.3 ± 0.2

不大。 $\text{COD}_{\text{Cr}} : \text{BOD}_5$ 比值为 1.20~1.64, 显著低于 Korkusuz 等的报道的 4.3, 说明该人工湿地具有较高的生物降解效率^[12]。

与 BOD_5 和 COD_{Cr} 的去除效果不同, 该人工湿地对 TN 的去除效果较差, 仅为 26.9%。人工湿地去氮方式非常复杂, 包括挥发, 氨化, 硝化和反硝化, 以及植物的吸收和基质的吸附等过程, 但主要方式是微生物的硝化和反硝化作用。本研究的人工湿地氮去除效果较差, 可能是由于该湿地的运作时间较短, 植物床内微生物的群落结构不太稳定, 硝化和反硝化细菌数量较小的原因。经下行床后, TP 的去除率仅为 20.2%, 但经上行床后, 去除率达 81.6%, 主要是由于磷酸酶活性上行植物床明显高于下行植物床^[13]。该结果表明, 通过多级植物床可以显著提高总磷的去除效果。

3.2 PAHs 和 PAEs 的去除效果

人工湿地对部分 PAHs (Ace、Flu、Py、BaA、Chr、BbF、BaP、InP 和 BPR) 有较好的去除效果 (表 2)。经下行床后, 其去除率为 82%~100%, 继续经上行床后, 质量浓度无显著变化。该人工湿地对萘、菲和蒽 3 种 PAHs 没有降解作用, 经植物床后, 萘质量浓度显著升高, 菲和蒽质量浓度略有增加, 总 PAHs 经下行床后, 去除率为 65%, 继续经上行床后, 去除率略有增加, 为 71%。驯化床和未驯化床对总 PAHs 的去除没有明显的差异, 可见, 通过本研究筛选得到的未驯化植物组合对污水中 PAHs 也有较好的去除效果。

人工湿地对 PAEs 的去除不同植物床效果不同 (表 3)。DEHP 经未驯化床后质量浓度显著降低, 但驯化床对 DEHP 基本没有去除效果。经驯化床后 DEP 和 DiBP 质量浓度显著增加, 但流经未驯化床后质量浓度基本不发生变化。其他几种 PAEs 质量浓度或基本不变, 或低于检测限。总 PAEs 经未驯化床后, 质量浓度有降低的趋势, 经驯化床后质量浓度显著增加, 增加量为 143%。

人工湿地对生活污水的处理效果依赖于污水中营养成分和微生物的活动, 有足够营养和微生物群落的人工湿地对有机污染物有较好的降解作用。经下行床前, 污水中微生物总数为 $155.45 \times 10^4/\text{mL}$,

表2 处理前后污水中 PAHs 质量浓度变化 (n=3)

Table 2 Concentration of major PAHs at different sample sites(n=3)

化合物 (ng·L ⁻¹)	采样点				
	A	B	C	D	E
A	46.6±5.5	164.9±12.7	331.5±20.1	167.3±15.3	111.5±13.7
B	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C	22.1±3.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
D	60.0±8.4	30.3±5.9	N.D.	N.D.	30.3±3.7
E	193.7±25.0	222.9±18.8	218.7±24.2	154.2±20.3	177.8±24.5
F	87.3±7.5	145.7±12.4	139.9±20.1	116.0±14.8	119.4±12.0
G	307.0±28.8	42.9±5.1	N.D.	30.4±4.3	33.2±3.4
H	559.4±60.5	78.3±10.6	99.0±17.7	67.0±17.0	95.6±20.2
I	292.6±40.7	34.3±4.4	N.D.	19.6±3.8	N.D.
J	361.6±37.5	51.9±8.1	N.D.	30.5±7.4	N.D.
K	118.8±19.7	21.3±4.4	N.D.	N.D.	N.D.
L	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
M	96.2±14.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
N	32.9±5.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
O	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
P	83.9±12.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ΣPAHs	2 262.1±269.4	792.5±82.4	789.1±82.1	585.0±82.9	567.8±77.5

化合物 A-P 依次为：萘(Na), 蒽(An), 芘(Fl), 菲(Ph), 蒽(An), 荧蒽(Flu), 芘(Py), 苯并(a)蒽(BaA), 屈(Chr), 苯并(b)荧蒽(BbF), 苯并(k)荧蒽(BkF), 苯并(a)芘(BaP), 茚并(1,2,3-cd)芘(InP), 二苯并(a,h)蒽(DBA), 苯并(g,h,i)芘(BPR); ΣPAHs 为 16 种 PAHs 含量总和。

表3 处理前后污水中 PAEs 质量浓度变化 (n=3)

Table 3 Concentration of major PAEs at different sample sites

化合物 (ng/L)	采样点				
	A	B	C	D	E
A	96.0±12.3	95.7±10.7	99.6±11.2	96.2±15.5	98.3±14.2
B	503.5±67.2	404.7±40.5	638.3±65.2	525.4±45.8	647.5±75.7
C	487.7±78.0	460.8±57.2	3 259.3±308.4	450.3±78.1	4 331.4±341.0
D	1 229.4±180.1	1 521.9±200.7	1 614.0±252.4	1 222.1±178.1	1 308.0±201.5
E	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
F	543.2±33.4	195.8±20.4	603.0±48.1	213.8±30.6	563.4±40.9
G	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ΣPAEs	2 859.8±371	2 678.9±329.5	6 214.2±685.3	2 507.8±348.1	6 948.6±673.3

化合物 A-G 依次为：邻苯二甲酸二甲酯(DMP), 邻苯二甲酸二乙酯(DEP), 邻苯二甲酸二异丁酯(DiBP), 邻苯二甲酸二丁酯(DnBP), 邻苯二甲酸苯甲基丁基酯(BBP), 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP), 邻苯二甲酸二辛酯(DOP); ΣPAEs 为 7 种 PAEs 含量总和。

经下行床后，微生物总数显著降低，减少 72.4% ~ 75.2%，大部分微生物截留在下行床中。经上行床后，微生物总数仅为源污水中的 0.3%。研究表明，在由下行床和上行床组成的复合人工湿地生态系统中，污水首先流经下行床，湿地基质接触营养丰富的废水，刺激微生物的活性，因此下行床微生物活性较高。随后污水经上行床，经下行基质床达到表土后，营养物质明显减少，微生物活性较弱^[9]。微生物生物转化是影响 PAHs 和 PAEs 降解的一个主要环节^[14]。此外，酶活性也是影响有机物降解的重要因素。酶活性除受微生物活动的影响外，还受污水中有机污染物种类的影响，不同的污染物可抑

制或促进不同的酶活性，进而影响有机污染物的降解^[9]。

3.3 蚕豆根尖微核率

蚕豆根尖微核试验是一种以染色体断裂及纺锤丝损伤为测试终点的植物微核监测方法，敏感度高，适用于水质致突变性污染的常规监测。表 4 可见，取样点 A 污水对蚕豆生长具有明显的抑制作用，经过人工湿地植物床的处理后，污水对蚕豆根尖生长的抑制作用减弱，主要是由于经过人工湿地植物床后，大多数有毒污染物明显减少。蚕豆根尖细胞微核实验可以看出，污水经下行床后，微核率显著下降，即污水致突变的概率大大降低。上行床与下行床相比，微核率并无显著差异，说明有毒污

表4 蚕豆根尖增长量、微核率和污染指数 (n=15)

Table 3 Increase amount, MCN frequency and PI of *Vicia faba*

采样点	增长量/(g/10g)	微核率‰ ⁽¹⁾	污染指数
CK	1.50	5.05±0.67	-
A	1.11	18.56±1.05	3.68
B	1.32	8.25±1.12	1.63
C	1.25	10.08±0.88	2.00
D	1.33	7.14±0.61	1.41
E	1.40	9.22±0.72	1.83

染物大部分在下行床中去除。未驯化床与驯化床之间微核率也不存在显著差异。由污染指数 PI 可见，源污水 PI 高于 3.5，为重污染水，经湿地处理后 PI 值显著下降，变为中度或轻度污染水。

4 结论

1) 污水流经下行植物床后，COD_{Cr}、BOD₅、TN 大部分被去除，主要是由于下行流植物床中含氧和养料丰富，有利于微生物的生长与活动；而 TP 的去除主要发生在上行床中，主要与磷酸酶活性分布有关。

2) 除萘、菲和蒽外，植物床对大部分 PAHs 有较好去除效。驯化床和未驯化床对 PAHs 的降解

不存在显著差异,说明本复合人工湿地筛选得到的新植物组合对多环芳烃也有较好的去除效果。

3) 除未驯化床对 DEHP 有降解作用外,该人工湿地对其他 PAEs 基本没有降解作用,DEP 和 DiBP 质量浓度在驯化床内增加,DnBP 经下行床后质量浓度也增加。PAEs 在不同植物床内的变化差异可能与植物种类和植物来源有一定关系。

4) 微核实验表明,总毒性有机污染物在下行床中大部分被去除,驯化床和未驯化床对总毒性有机污染物的去除无明显差异,进一步说明本实验得到的新植物组合适用于复合人工湿地污水处理。

参考文献:

- [1] KIVAISI A K. The Potential for constructed wetlands for wastewater treatment and reuse in developing countries: a review [J]. *Ecol Eng* 2001, 16 (4): 545-560.
- [2] 梁继东,周启星,孙铁珩. 人工湿地污水处理系统研究及性能改进分析[J]. *生态学杂志*, 2003, 22(2): 49-55.
LIANG Jidong, ZHOU Qixing, SUN Tiejing. A research review and technical improvement analysis of constructed wetland systems for wastewater treatment [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2003, 22(2): 49-55.
- [3] ZACHRITZ W H, LUNDIE JR L L, WANG H. Benzoic acid degradation by small, pilot-scale artificial wetlands filter (AWF) systems [J]. *Ecol Eng*, 1996, 7(2): 105-116.
- [4] BROWN J R, BEDARD D L, BRENNAN M J. Polychlorinated biphenyl dechlorination in aquatic sediments [J]. *Science*, 1987, 236: 709-712.
- [5] DRIZO A, FROST C A, GRACE J, et al. Phosphate and ammonium distribution in a pilot-scale constructed wetland with horizontal sub-surface flow using shale as a substrate [J]. *Water Res*, 2000, 34(9), 2483-2490.
- [6] HUANG J, RENEAU JR R B, HAGEDORN C. Nitrogen removal in constructed wetlands employed to treat domestic wastewater [J]. *Water Res*, 2000, 34 (9): 2582-2588.
- [7] GIRAUD F, GUIRAUD P, KADRI M, et al. Biodegradation Of Anthracene And Fluoranthene By Fungi Isolated From An Experimental Constructed Wetland For Wastewater Treatment [J]. *Water Res*, 2001, 35(17): 4126-4136.
- [8] MACHATE T, NOLL H, BEHRENS H, et al. Degradation of phenanthrene and hydraulic characteristics in a constructed wetland [J]. *Water Res*, 1997, 31 (3): 554-560.
- [9] ZHOU Q H, WU Z B, CHENG S P, et al. Enzymatic activities in constructed wetlands and di-n-butyl phthalate (DBP) biodegradation [J]. *Soil Biol Biochem*, 2005, 37 (8): 1454-1459.
- [10] GUERIN T F. Bioremediation of phenols and polycyclic aromatic hydrocarbons in creosote contaminated soil using ex-situ land-treatment [J]. *J Hazard Mater*, 1999, B65: 305-315.
- [11] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法 [M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 216-219.
China EPA. Analytical Method for Water and Waste Water [M]. The 4th edition Beijing: Environmental Science Press of China. 2002: 216-219.
- [12] KORKUSUZ E A, BEKLIOGLU M, DEMIRER G N. Comparison of the treatment performances of blast furnace slag-based and gravel-based vertical flow wetlands operated identically for domestic wastewater treatment in Turkey[J]. *Ecol. Eng.*, 2005, 24(3): 185-198.
- [13] 梁威, 吴振斌, 周巧红, 等. 复合垂直流构建湿地基质微生物类群及酶活性的空间分布[J]. *云南环境科学*, 2002, 21(1): 5-8.
LIANG Wei, WU Zhengbin, ZHOU Qiaohong, et al. Space distribution of microorganisms and substratum enzymes in integrated vertical constructed wetland [J]. *Yunnan Environmental Science*, 2002, 21(1): 5-8.
- [14] KÄSTNER M, MAHRO B. Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils affected by the organic matrix of compost [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1996, 44 (5): 668-675.

Removal of organic pollutants in combined artificial wetland

YI Zhigang¹, REN Hai², ZHANG Taiping³, ZHANG Qianmei², WANG Xinming^{1,*}

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry//Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;

3. Department of Environmental Science and Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

Abstract: A combined artificial wetland was built to treat the wastewater of urban domestic sewage. Two types of plant beds, namely plant-tamed bed and plant-untamed bed, were incorporated into the wetland, and each bed had a vertical down-flowing bed and a vertical up-flowing bed. The results demonstrated that 67.3% of COD_{Cr}, 68.1% of BOD₅, 26.9% of TN and 81.6% of TP were removed after wetland treatment, and TP was removed mainly in up-flowing beds. More than 80% of acenaphthene(Ace), fluoranthene (Flu), pyrene (Py), benzo[a]anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[a]pyrene (BaP), indeno[1,2,3-cd]pyrene (InP) and benzo[g,h,i]perylene (BPR) were removed in down-flowing beds, with little further removal in the following up-flowing beds. There was no significant difference for removal of PAHs between plant-tamed beds and plant-untamed beds. Diethyl phthalate (DEP) and diisobutyl phthalate (DiBP) increased significantly in plant-tamed beds, and bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) decreased significantly in plant-untamed beds. The MCN test also showed that there was no significant difference of MCN frequency between plant-tamed beds and plant-untamed beds. Total toxic organic pollutants were mainly removed in down-flowing beds.

Key words: combined artificial wetland; organic pollutants; polycyclic aromatic hydrocarbons; phthalate esters; micronucleus test