



# 植物碳源添加对人工湿地水质净化效果和温室气体排放的影响

苟永祥<sup>1</sup>, 郝庆菊<sup>1</sup>, 刘康乐<sup>1,2</sup>, 陈芳慧<sup>1</sup>, 王珣邈<sup>1</sup>, 江长胜<sup>1,✉</sup>

1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715; 2. 西南大学创新创业学院, 重庆 400715

**摘要** 人工湿地在处理低 C/N 污水时存在碳源缺乏而严重限制反硝化进行的问题。为了补充反硝化需要的碳源, 选择稀碱加热后的玉米芯(下称玉米芯(预))和普通玉米芯作为外加碳源引入湿地系统, 开展了两个阶段的实验, 分别为植物碳源预处理和不同碳源投加量(C/N=6、5、4)对人工湿地水质净化效果和温室气体排放的影响。第 1 阶段实验结果表明, 人工湿地投加植物碳源后, 会降低 COD 和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的去除率, 投加了玉米芯(预)和玉米芯的人工湿地出水 COD 值分别在  $19.25\sim 25.97\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $22.22\sim 23.56\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , COD 平均去除率分别在 82.61%~87.12% 和 84.22%~85.13%,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的平均去除率分别在 82.44%~92.53% 和 78.27%~92.86%, 而对照组  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的平均去除率均在 90% 以上。投加碳源后, 系统对  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  的平均去除率都在 99% 以上。植物碳源的添加并没有显著增加  $\text{CH}_4$  的排放通量, 但会明显增加  $\text{N}_2\text{O}$  的排放通量( $P<0.05$ )。第 2 阶段实验结果表明, 随着 C/N 的增加, 出水 COD 值也逐渐增加, C/N=6、5、4 的 COD 平均去除率分别为 86.38%、88.76% 和 92.38%; C/N=6、5、4 的出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  质量浓度都极低, 去除率均达 99% 以上, 出水 TN 主要以  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  为主, C/N=6、5、4 下的  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  平均去除率分别为 62.75%、58.41% 和 47.70%; 人工湿地  $\text{N}_2\text{O}$  的排放通量随着 C/N 的增加而增加, 而  $\text{CH}_4$  的排放通量相比第 1 阶段均有所降低, C/N=6、5、4 的人工湿地表现为  $\text{CH}_4$  的弱源。以上研究结果表明植物碳源的添加提高了系统对氮素的去除, 随着 C/N 的增加, 系统对氮素的去除效率也在增加; 但植物碳源的添加增加了温室气体  $\text{N}_2\text{O}$  的排放, 且  $\text{N}_2\text{O}$  是综合 GWP 的主要贡献源, 贡献率占 90% 以上。

**关键词** 人工湿地; 植物碳源; 玉米芯; C/N; 温室气体

人工湿地主要利用湿地系统中基质、植物和微生物间的协同作用, 通过基质过滤、吸附、沉淀、离子交换、植物吸收和微生物的分解来实现对污水的高效净化<sup>[1]</sup>。人工湿地在废水处理的过程中也会带来温室气体的排放,  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  是 2 种重要的温室气体, 百年尺度内其单位质量的全球变暖潜势分别是  $\text{CO}_2$  的 27 倍和 273 倍<sup>[2]</sup>。在人工湿地中,  $\text{CH}_4$  主要产生于微生物的厌氧分解, 产甲烷菌会将细菌厌氧分解有机物产生的乙酸、 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  在厌氧的环境下转化为  $\text{CH}_4$ <sup>[3-4]</sup>。 $\text{N}_2\text{O}$  主要是通过硝化和反硝化产生。硝化过程由两部分组成: 氨氧化细菌(AOB)的硝化作用和亚硝酸盐氧化菌(NOB)的亚硝化作用, 而  $\text{N}_2\text{O}$  产生于亚硝化过程中<sup>[5]</sup>。反硝化作用主要是通过硝酸盐还原酶(Nar)、亚硝酸盐还原酶(Nir)、一氧化氮还原酶(Nor)和氧化亚氮还原酶(Nos)的酶促反应, 将  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  还原成  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{N}_2$  的过程<sup>[6]</sup>。由于 Nos 对氧化还原条件更敏感, 酶活性若受到抑制会导致  $\text{N}_2\text{O}$  的积累和排放<sup>[7-8]</sup>。

反硝化作用去除  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  是一个得电子的过程, 由于不同酶对电子具有竞争作用, 若电子供体不足会造成  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  的积累, 从而导致  $\text{N}_2\text{O}$  的排放<sup>[9-11]</sup>。而碳源作为一种重要的电子供体, 已被广泛运用于提高人工湿地中氮的去除<sup>[12]</sup>。LYU 等<sup>[13]</sup>以葡萄糖作为人工湿地的外加碳源, 发现当投加的 C/N=4 时,  $\text{N}_2\text{O}$  的排放总量是 C/N=10 和 7 的 10 倍。除了反硝化作用的内部竞争外, 产甲烷过程也会争夺电子<sup>[11]</sup>, CHEN 等<sup>[11]</sup>研究发现, 在硝酸盐消耗殆尽且氧化还原电位适宜的条件下, 产甲烷菌会利用剩下的碳源进行产甲烷活动, 因此, 当碳源充足时, 反硝化作用发生在产甲烷之前。目前, 常用的液体碳源有葡萄糖、乙酸钠、果糖以及甲

收稿日期: 2024-03-26; 录用日期: 2024-05-28

基金项目: 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(S202310635103)。

第一作者: 苟永祥(1999—), 男, 硕士研究生, 研究方向为人工湿地污水处理, gouyongxiang99@126.com ✉通信作者: 江长胜(1974—), 男, 博士, 教授, 研究方向为大气污染过程与控制, jiangcs@126.com

醇等,其含糖量高且易被分解利用<sup>[14-15]</sup>。但液态碳源成本高,投加量难以控制,这不仅增加了处理成本,且会造成二次污染<sup>[16]</sup>。植物碳源因其成本低廉,来源充足,取材方便等特点,目前受到了广泛关注<sup>[17]</sup>。植物碳源在浸泡过程中会释放出大量的碳,但仅释放少量的氮<sup>[18]</sup>,为人工湿地提供充足碳源的同时可避免增加系统内含氮污染物。许兵等<sup>[19]</sup>以梧桐叶、荷叶、芦苇作为植物碳源添加到人工湿地系统中,发现当 C/N 为 6、HRT 为 3 d、温度为 25~30 ℃ 时,系统对 TN 的去除率为 64.1%~75.5%,远高于空白组的 24.5%~37.0%;卢兴顺等<sup>[20]</sup>研究结果表明,以碱热处理过的芦苇作为外加碳源,人工湿地系统中 TN 的去除率可达 75.67%。赵联芳等<sup>[21]</sup>以树叶和芦苇为植物碳源,发现添加了植物碳源的人工湿地系统 N<sub>2</sub>O 平均排放量显著低于对照组 ( $P < 0.05$ ),TN 去除率比对照组高 15% 左右。

为进一步探究植物碳源对人工湿地水质净化的影响,本研究采用稀碱加热的玉米芯和普通玉米芯为植物碳源,对比分析了 2 种植物碳源以及在不同的碳源投加量下对人工湿地水质净化的强化作用和对温室气体排放的影响,以期为人工湿地的设计运行提供理论参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料和装置

在重庆北碚西南大学的玻璃温室大棚内建立模拟人工湿地中试实验,大棚内通风和光照条件良好。人工湿地装置为高 60 cm,内径 30 cm 的 PVC 材料圆柱形容器。装置内底部为高 5 cm 的砾石承托层,承托层上部填充 50 cm 高的不同湿地地填料。根据湿地填料的不同共设置了 9 个人工湿地(编号 1~9),1~3 为铁碳-沸石人工湿地(TF,40% 铁碳+60% 沸石,以体积计,下同),4~6 为铁碳-砾石人工湿地(TL,40% 铁碳+60% 砾石),7~9 为砾石人工湿地(LS,100% 砾石),其中 3、6、9 为对照组。向装置中垂直插入 3 根直径为 4 cm、长为 55 cm 的穿孔 PVC 管,其中 1 根装有和人工湿地系统基质相同且等高的填料,用于采集基质提取微生物,另外 2 根用于添加碳源、虹吸排水和水样的采集,具体设置请见图 1。装置所用砾石为天然青石,粒径 1~3 cm,孔隙率 53.00%;沸石为天然斜发沸石,粒径 4~8 mm,孔隙率 47.0%;铁碳微电解填料主要成分为废铁屑/铁钉和活性炭,粒径 1~3 cm,孔隙率 56.8%,比表面积 165.6 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,铁碳比 65%。

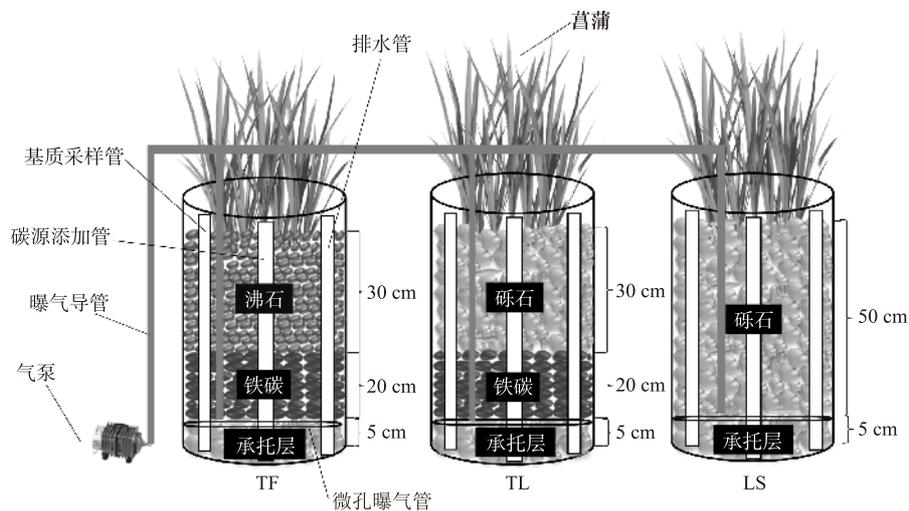


图 1 人工湿地处理系统装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of equipment for constructed wetlands treatment system

实验所用植物碳源为风干后的玉米芯,剪碎后颗粒体积为 1~2 cm<sup>3</sup>,用蒸馏水清洗干净后,于 50 ℃ 烘干至恒质量后装入密封袋置于干燥器备用。取烘干后的玉米芯进行稀碱加热预处理,将玉米芯和 2.0% NaOH 溶液按固液比(以质量计)1:30 混合加入烧杯中,并置于 90 ℃ 的恒温水浴锅中浸煮 1 h,浸煮完成后过滤取出玉米芯,并用纯水冲洗 3 次以去除多余的碱液,最后将玉米芯于 50 ℃ 烘箱中烘干至恒质量后取出,放入干燥器中保存,处理后得到的玉米芯统称为玉米芯(预)。实验分 2 个阶段进行:第 1 阶段运行时间为 2021-08-18—2021-10-01;第 2 阶段运行时间为 2021-10-15—2021-11-04,分别探究植物碳源预处理和不

同碳源投加量对人工湿地水质净化效果和温室气体排放的影响。各阶段湿地装置及碳源添加设置见表1，C/N 配制参考胡曼利<sup>[22]</sup>的计算方法。湿地植物采用野生菖蒲 (*Acorus calamus* L.)，取自重庆北碚区某河流沿岸，经驯化后以 40 株·m<sup>-2</sup> 的密度移栽至人工湿地装置中。

表1 人工湿地装置基本情况

Table 1 Basic information of constructed wetland equipment

装置编号	填料组成	各阶段碳源添加设置	
		第1阶段	第2阶段
1	40%铁碳+60%沸石	玉米芯(预)(C/N=6)	玉米芯(预)C/N=6
2	40%铁碳+60%沸石	玉米芯(C/N=6)	玉米芯(预)C/N=5
3	40%铁碳+60%沸石	—	玉米芯(预)C/N=4
4	40%铁碳+60%砾石	玉米芯(预)(C/N=6)	玉米芯(预)C/N=6
5	40%铁碳+60%砾石	玉米芯(C/N=6)	玉米芯(预)C/N=5
6	40%铁碳+60%砾石	—	玉米芯(预)C/N=4
7	砾石	玉米芯(预)(C/N=6)	玉米芯(预)C/N=6
8	砾石	玉米芯(C/N=6)	玉米芯(预)C/N=5
9	砾石	—	玉米芯(预)C/N=4

注：“—”代表不添加植物碳源。

## 1.2 人工湿地装置的运行

人工湿地装置进水采用人工配置的模拟污水，进水方式采用间歇进水，将配置好的污水从装置顶部倒入，设置水力停留时间为 48 h，进水 COD/TN 控制在 2.5 左右。模拟污水中各组分质量浓度见表 2，COD、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 分别由蔗糖、NH<sub>4</sub>Cl 和 KNO<sub>3</sub> 提供；每升进水中还包括 0.1 mL 微量元素溶液，每升微量元素溶液中包含 3.50 g EDTA-Na<sub>2</sub>、1.70 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、1.08 g MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、1.30 g ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、0.30 g CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 和 0.049 g H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O。采用间歇曝气的方式运行，曝气时间设置采用 ZHOU 等<sup>[23]</sup>的实验结果，每天曝气 2 h，具体为每天 11:00—12:00 和 22:00—23:00。进水 DO 质量浓度 (7.00±0.18) mg·L<sup>-1</sup>、pH 为 7.09±0.01，曝气段 DO 最高控制在 4 mg·L<sup>-1</sup> 左右。

## 1.3 样品采集和分析方法

在采样当天 9:00~10:00 进行水样的采集，使用虹吸法采集水样，1 个实验装置共采集 1 个水样 300 mL，每个水样设 3 个平行。水温、DO 和 pH 使用 SG98 型梅特勒-多参数测定仪 (瑞士) 进行原位测定，COD、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 和 TN 的测定按照水和废水的国家标准方法进行<sup>[24]</sup>。CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 的采集使用静态暗箱法，采集频率为 1 周 1 次，具体时间为上午 8:30—10:30。气体采集装置及 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 的排放通量计算如赵仲婧等<sup>[25]</sup>所述。

本文使用 Origin 2021 进行图表绘制，使用 Microsoft Excel 2016 进行实验数据的初步处理，使用软件 SPSS 26.0 进行实验数据的相关性分析和显著性检验分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同碳源处理对人工湿地水质的净化效果

1) COD 的去除效果。不同处理人工湿地出水 COD 变化情况如图 2((a)~(c)) 所示。在 TF、TL 和 LS 人

表2 人工湿地进水各组分质量浓度

Table 2 Mass concentration of each component in influent of constructed wetlands

成分	质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )		成分	质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )
	第1阶段	第2阶段		
COD	149.43±2.98	149.85±3.81	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	22.45
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	30.76±1.54	33.05±1.93	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	97.50
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	30.43±0.58	29.73±1.46	CaCl <sub>2</sub>	58.30
TN	58.81±1.63	58.79±2.65	蛋白胨	10.00

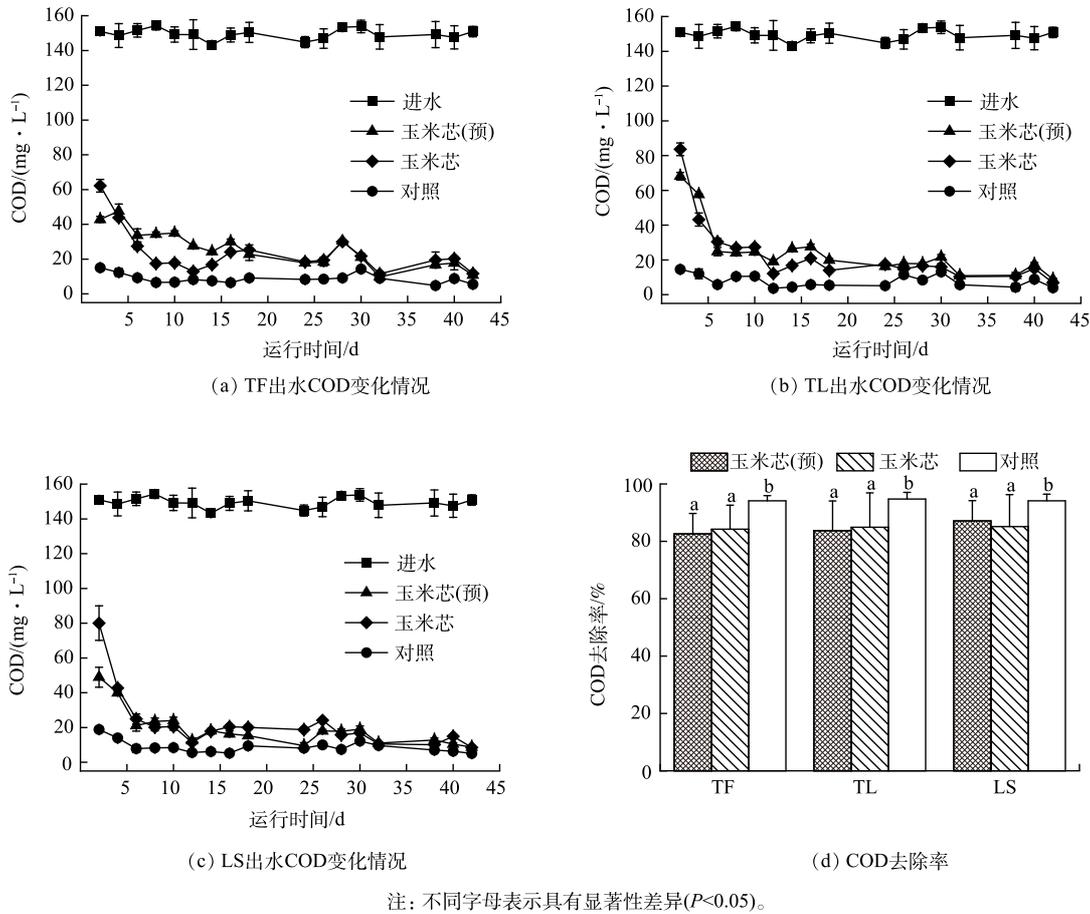


图 2 不同处理人工湿地出水 COD 变化情况及去除率

Fig. 2 Changes of COD in effluent from constructed wetlands with different treatments and removal rate

人工湿地中, 对照组人工湿地的出水 COD 值分别为  $(8.80 \pm 2.80)$ 、 $(7.88 \pm 3.56)$  和  $(8.82 \pm 3.52)$   $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 均显著低于玉米芯(预)和玉米芯组人工湿地 ( $P < 0.01$ )。TF、TL 和 LS 中添了玉米芯(预)的出水 COD 值分别为  $(25.97 \pm 10.65)$ 、 $(24.39 \pm 15.58)$  和  $(19.25 \pm 10.67)$   $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 玉米芯的分别为  $(23.56 \pm 12.63)$ 、 $(22.55 \pm 18.10)$  和  $(22.22 \pm 16.84)$   $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 二者之间的差异不显著 ( $P > 0.05$ )。系统运行 6 d 以后各人工湿地出水 COD 值均低于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 中的 V 类水 COD 限值 ( $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。3 组人工湿地中, 玉米芯(预)的 COD 平均去除率在 82.61%~87.12%, 玉米芯的在 84.22%~85.13%, 对照组在 94.10%~94.73%。

2)  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  的去除效果。不同处理人工湿地出水  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  质量浓度变化情况如图 3(a) 所示。3 组人工湿地出水  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  质量浓度在运行 15 d 后均处于相对稳定状态, 且 TF 和 TL 出水  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  质量浓度比 LS 更稳定。整个运行期内, TF 中玉米芯(预)、玉米芯和对照组出水  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  平均质量浓度最低, 分别为  $(2.35 \pm 2.47)$ 、 $(2.25 \pm 2.88)$  和  $(0.29 \pm 0.67)$   $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 且玉米芯(预)和玉米芯的出水  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  质量浓度显著高于对照组 ( $P < 0.01$ ), 在 LS 中也呈现相同的显著性。TL 中玉米芯(预)和玉米芯组出水  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  平均质量浓度也高于对照组, 但差异不显著。在相同碳源处理条件下, 添加玉米芯(预)的人工湿地中, TF、TL 和 LS 出水  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  平均质量浓度的大小关系为  $\text{TF}((2.35 \pm 2.47) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}) < \text{TL}((4.42 \pm 4.46) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}) < \text{LS}((5.49 \pm 4.33) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 。其中 TF 出水  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  平均质量浓度显著低于 LS ( $P < 0.05$ ), TF 和 TL、TL 和 LS 之间的差异不显著 ( $P > 0.05$ ), 在添加玉米芯的 3 组人工湿地中也呈现出与之相同的显著性。TF 中玉米芯(预)、玉米芯和对照组的  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  平均去除率分别为 92.53%、92.86% 和 99.04%, 在 TL 中分别为 85.92%、86.82% 和 92.48%, LS 中分别为 82.44%、78.27% 和 96.55%。可见, 通过添加植物碳源会降低系统对  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  的去除。

3)  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  的去除效果。人工湿地运行期间出水  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  质量浓度变化情况如图 3(b) 所示。在湿地的运行期间内, 3 组人工湿地的出水  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  质量浓度未见明显的波动变化。在 TF 中, 添加了玉米芯

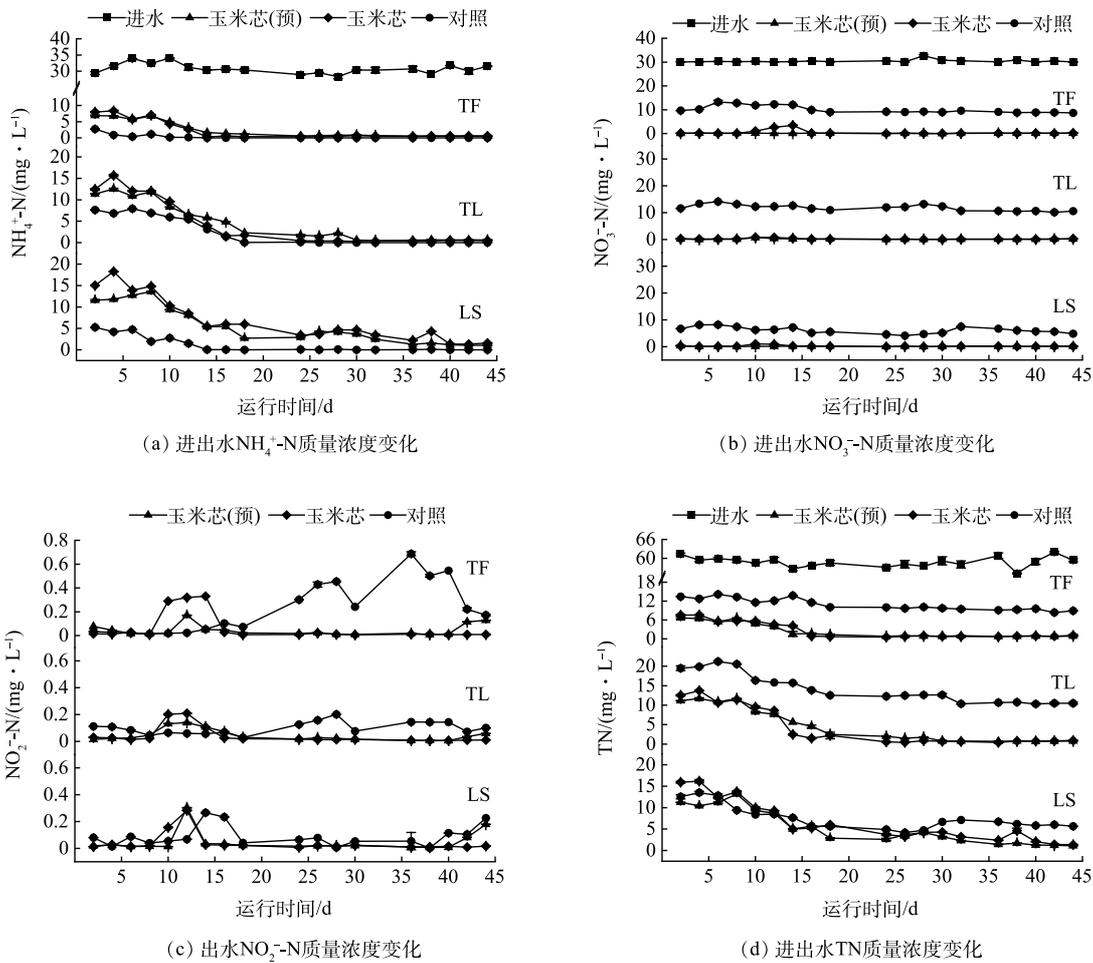


图 3 不同处理人工湿地出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$  和 TN 质量浓度变化情况

Fig. 3 Changes in mass concentrations of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  and TN in effluent from constructed wetlands with different treatments

(预)(( $0.14 \pm 0.05$ )  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和玉米芯 (( $0.47 \pm 0.94$ )  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的出水  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  平均质量浓度显著低于对照组 (( $10.08 \pm 1.54$ )  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) ( $P < 0.01$ ), 其对应的平均去除率分别为 99.55%、98.45% 和 66.86%。在 TL 中, 系统对  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  的去除能力和在 TF 中也保持一致: 玉米芯(预)(99.44%)>玉米芯(99.30%)>对照组(61.11%), 其中对照组的  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  平均去除率显著低于另外 2 组 ( $P < 0.01$ )。同样, LS 中对照组与另外两组出水  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  平均质量浓度差异也较大 ( $P < 0.01$ ), 与玉米芯(预)(( $0.14 \pm 0.08$ )  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和玉米芯 (( $0.20 \pm 0.28$ )  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 相比, 对照组 (( $6.09 \pm 1.21$ )  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 出水  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  平均质量浓度较高。虽然玉米芯(预)的出水  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  平均质量浓度均低于玉米芯组, 但是差异不显著。

4)  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  的去除效果。不同处理人工湿地出水  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  质量浓度变化如图 3(c) 所示。在 TF 和 TL 中, 对照组人工湿地出水  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  平均质量浓度分别为 ( $0.218 \pm 0.218$ )  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和 ( $0.099 \pm 0.046$ )  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 显著高于玉米芯(预)(TF 为 ( $0.045 \pm 0.047$ )  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、TL 为 ( $0.043 \pm 0.042$ )  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和玉米芯组 (TF 为 ( $0.063 \pm 0.116$ )  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、TL 为 ( $0.041 \pm 0.064$ )  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) ( $P < 0.01$ )。在 LS 中, 添加了植物碳源的人工湿地和对照组之间的出水  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  质量浓度不存在显著性差异 ( $P > 0.05$ ), 者之间的大小关系为对照组 (( $0.088 \pm 0.077$ )  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )>玉米芯(预)(( $0.046 \pm 0.076$ )  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )>玉米芯 (( $0.039 \pm 0.069$ )  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 玉米芯(预)和玉米芯组相比于对照组的  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  质量浓度分别下降了 47.73% 和 55.68%。可见, 通过添加植物碳源极大改善了人工湿地  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  的累积状况。

5) TN 的去除效果。图 3(d) 为运行期内 3 组人工湿地出水 TN 的质量浓度变化情况。在整个运行期内, TF 和 TL 中添加了玉米芯(预)和玉米芯的人工湿地出水 TN 质量浓度一直都低于各自对照组, TF 中对

TN的平均去除率分别为玉米芯(预)95.86%、玉米芯 95.54%和对照组 81.48%, TL中分别为 92.49%、92.95%和 76.00%, 植物碳源的添加取得了良好的强化效果。而在 LS中, 2~30 d的运行期里, 玉米芯(预)、玉米芯组和对照组人工湿地的出水 TN平均质量浓度都无显著差异 ( $P>0.05$ ), 但在第 30~44天, 玉米芯(预)(( $1.74\pm 0.76$ )  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )和玉米芯组 (( $2.76\pm 1.31$ )  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )人工湿地出水 TN平均质量浓度显著低于对照组 (( $6.30\pm 0.53$ )  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ( $P<0.01$ )。所以在 LS中, 添加植物碳源可强化系统对 TN 的去除效果。

## 2.2 碳源预处理后温室气体排放特征

不同处理下人工湿地  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  排放通量如图 4 所示。玉米芯(预)、玉米芯和对照组人工湿地的  $\text{CH}_4$  平均排放通量分别为 0.38、0.23 和 0.01  $\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 。从图中可以看出, 人工湿地运行期间, 3组人工湿地  $\text{CH}_4$  的平均排放通量逐渐升高, 在运行的第 11 天出现了  $\text{CH}_4$  平均排放通量为负的情况, 即没有排放出  $\text{CH}_4$ 。在第 42 天达到了最大值, 分别为 0.67  $\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$  (玉米芯(预))、0.43  $\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$  (玉米芯组) 和 0.18  $\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$  (对照组)。

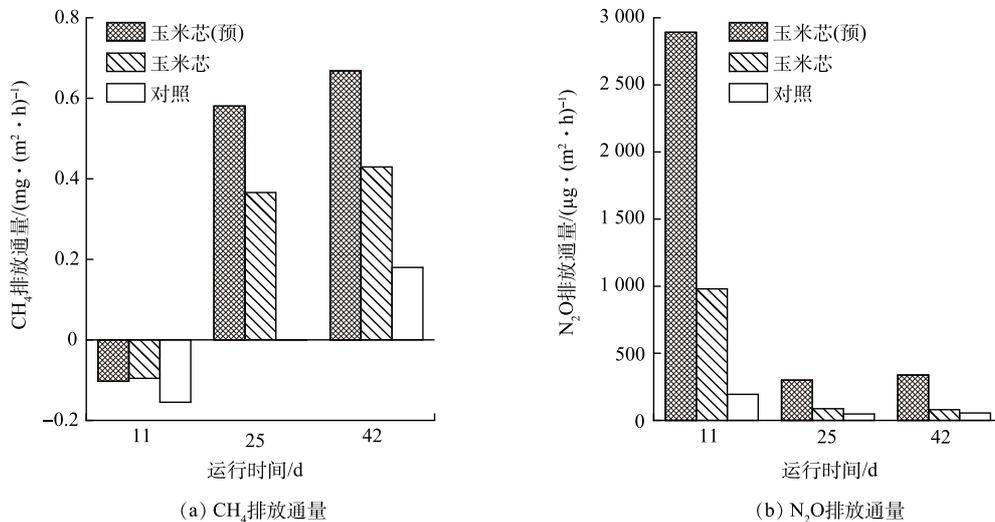


图 4 不同处理人工湿地温室气体平均排放通量

Fig. 4 Average greenhouse gas flux of constructed wetlands with different treatments

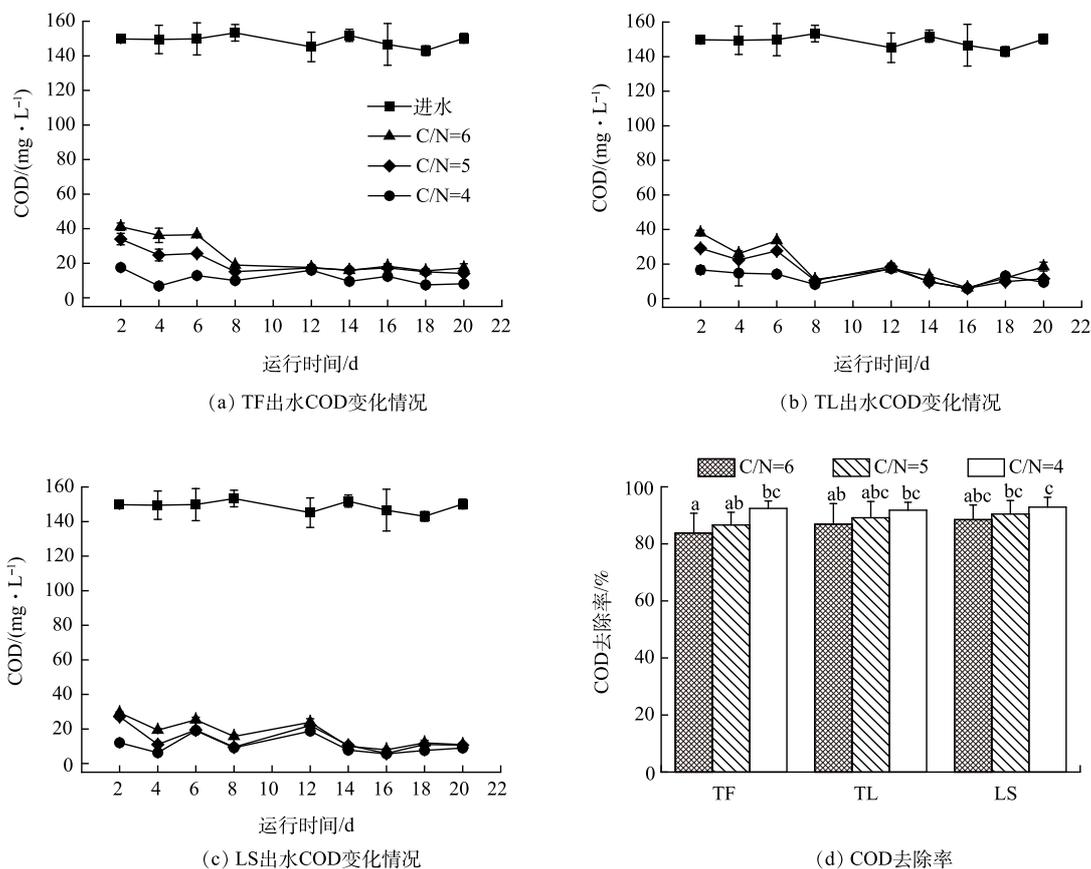
在人工湿地的运行期内, 不同处理下  $\text{N}_2\text{O}$  的平均排放通量整体上是呈现一个下降的趋势, 玉米芯(预)、玉米芯和对照组人工湿地的  $\text{N}_2\text{O}$  平均排放通量分别为 1 176.72, 382.52 和 99.35  $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 。在运行的第 11 天, 3 组碳源人工湿地的  $\text{N}_2\text{O}$  的平均排放通量分别达到了 2 891.94、980.24 和 194.36  $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ ; 而在人工湿地运行的第 25 天, 排放通量分别下降了 89.62%、91.04% 和 75.10%; 最后达到了一个稳定状态。

## 2.3 碳源投加量对人工湿地水质净化的效果

以玉米芯(预)作为外加植物碳源, 按照 C/N 为 6、5、4 的碳源投加量加到人工湿地中, 各人工湿地出水 COD 变化情况如图 5(a)~(c) 所示。在 TF 中 C/N 为 6 的情况下, 除了在前面 2 d 的运行期内出水 COD 值大于 40  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  外, 在其后的运行期内, 出水 COD 值都满足《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 中的 V 类水 COD 限值 (40  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 且在第 8 天后, 9 个人工湿地出水 COD 值都满足《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 中的 III 类水 COD 限值 (20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )。不同 C/N 投加下 COD 平均去除率如图 5(d) 所示, 在 C/N=6、C/N=5 和 C/N=4 时, COD 平均去除率分别为 86.38%、88.76% 和 92.38%, 其中 C/N=4 的 COD 平均去除率要显著高于另外 2 组 ( $P<0.01$ )。不同 C/N 投加下出水 COD 值如表 3 所示, 随着 C/N 比的增加, 出水 COD 值也逐渐增加, 相应的 COD 的去除率也逐渐降低。但出水 COD 值在可控范围之内, 符合相应的地表水质量标准。

不同 C/N 投加下各个人工湿地出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$  和  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  平均质量浓度如表 3 所示。在 C/N=6、5、4 的碳源投加量下, 出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  平均质量浓度极低, 去除率均达到 99% 以上。在本阶段中出水  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  质量浓度相比第一阶段有大幅的提升, 去除率也有所下降。由表 3 可以看出, 随着 C/N 的增加,

出水  $\text{NO}_3^-$ -N 质量浓度都有所降低，9 个人工湿地中出水  $\text{NO}_3^-$ -N 质量浓度最低的为 TF 中  $\text{C/N}=6$  ( $8.74 \pm 3.92$ )  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在整个运行期内，3 组人工湿地中  $\text{C/N}=6$  的  $\text{NO}_3^-$ -N 去除率在 55.62%~70.95%， $\text{C/N}=5$  的  $\text{NO}_3^-$ -N 去除率在 50.13%~65.83%，显著高于  $\text{C/N}=4$  的人工湿地 (39.88%~52.22%) ( $P < 0.01$ )。出水 TN 主要以  $\text{NO}_3^-$ -N 为主， $\text{C/N}=6$ 、5、4 的 TN 平均去除率分别为 80.97%、80.30% 和 73.33%，其中  $\text{C/N}=4$  的 TN 去除率显著低于另外两组 ( $P < 0.01$ )。



注：不同字母表示具有显著性差异 ( $P < 0.05$ )。

图 5 不同碳源投加量人工湿地出水 COD 变化情况及 COD 去除率

Fig. 5 Variations of COD in effluent from constructed wetlands with different carbon source dosages and COD removal rate

表 3 不同碳源投加量人工湿地各出水指标平均质量浓度

Table 3 Average mass concentrations of various effluent indicators in constructed wetlands with different carbon source dosages

湿地	碳源投加量	COD	$\text{NH}_4^+$ -N	$\text{NO}_3^-$ -N	$\text{NO}_2^-$ -N	TN	DO
TF	C/N=6	24.17±10.47	0.013±0.009	8.74±3.92	0.31±0.07	8.56±3.70	0.24±0.13
	C/N=5	19.93±6.74	0.018±0.011	10.28±4.07	0.22±0.08	10.07±3.92	0.28±0.19
	C/N=4	11.21±3.79	0.011±0.007	14.24±2.73	0.21±0.07	14.31±2.59	0.47±0.38
TL	C/N=6	19.51±3.61	0.024±0.016	11.50±3.67	0.14±0.04	11.26±3.73	0.39±0.12
	C/N=5	16.12±8.54	0.023±0.021	12.23±4.59	0.20±0.03	10.14±4.82	0.41±0.19
	C/N=4	12.15±4.00	0.058±0.030	17.88±2.94	0.08±0.02	17.69±2.71	0.52±0.29
LS	C/N=6	17.17±7.68	0.029±0.016	13.30±4.18	0.13±0.07	13.45±4.21	0.43±0.17
	C/N=5	14.16±6.98	0.021±0.016	14.95±5.25	0.15±0.07	14.26±4.02	0.45±0.21
	C/N=4	10.58±5.06	0.027±0.032	14.61±3.38	0.26±0.14	14.81±3.61	0.69±0.42

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

## 2.4 碳源投加量温室气体排放特征

不同 C/N 投加下人工湿地温室气体平均排放通量如图 6 所示。人工湿地运行的第 1 天, C/N=6、5、4 的 CH<sub>4</sub> 通量均表现为吸收值, 在系统运行的第 10 天, C/N=6 和 5 的人工湿地开始逐渐排放出 CH<sub>4</sub>, 而 C/N=4 的人工湿地在系统运行的第 19 天开始排放出 CH<sub>4</sub>。在人工湿地的运行期内, 随着 C/N 的降低, CH<sub>4</sub> 的平均排放通量也在降低, C/N=6、5、4 的人工湿地 CH<sub>4</sub> 平均排放通量分别为 0.070、0.056 和 0.008 mg·(m<sup>2</sup>·h)<sup>-1</sup>, 表现为 CH<sub>4</sub> 的弱源。

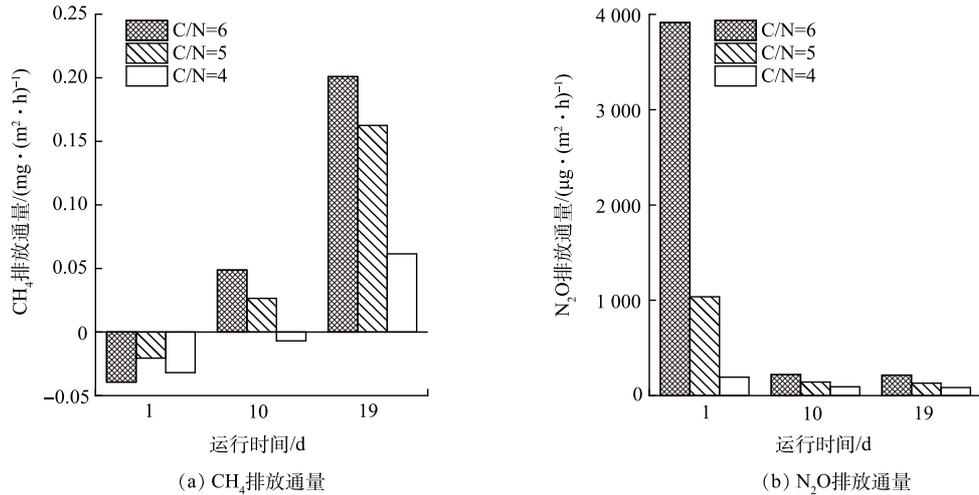


图 6 不同碳源投加量人工湿地温室气体平均排放通量

Fig. 6 Average greenhouse gas flux of constructed wetlands with different carbon source dosages

此阶段 N<sub>2</sub>O 的平均排放通量与第一阶段有着相似的排放特征。在整个运行期内, C/N=6、C/N=5 和 C/N=4 的人工湿地中 N<sub>2</sub>O 的平均排放通量分别为 1 449.81、436.50 和 123.26 µg·(m<sup>2</sup>·h)<sup>-1</sup>。不同 C/N 投加下 N<sub>2</sub>O 的平均排放通量也是呈现出下降的趋势, 在第 10 天, 3 种 C/N 人工湿地的 N<sub>2</sub>O 平均排放通量分别下降了 94.37%、86.29% 和 52.40%, 其后也达到稳定的状态。

## 2.5 综合 GWP

在系统运行期内, 各组人工湿地 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 的全球增温潜势 (global warming potential, GWP) 如表 4 所示。N<sub>2</sub>O 是综合 GWP 的主要贡献源, 占全球变暖潜势的 90% 以上。在第 1 阶段实验中, 3 组碳源人工湿地的综合 GWP 大小顺序分别为玉米芯(预)>玉米芯组>对照组, 可见通过添加碳源增加了人工湿地的综合 GWP。在第 2 阶段实验中, C/N=6、5、4 的人工湿地综合 GWP 分别为 (397.69±193.34)、(120.68±46.70) 和 (33.86±5.19) mg·(m<sup>2</sup>·h)<sup>-1</sup>(以 CO<sub>2-eq</sub> 计), 随着 C/N 的增加, 人工湿地的综合 GWP 也在增加。

表 4 人工湿地 CH<sub>4</sub> 及 N<sub>2</sub>O 排放通量及综合 GWP

Table 4 CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O fluxes and comprehensive GWP of constructed wetlands

处理	CH <sub>4</sub> 排放通量/ (mg·(m <sup>2</sup> ·h) <sup>-1</sup> )	GWP-CH <sub>4</sub> (以CO <sub>2-eq</sub> 计)/(mg·(m <sup>2</sup> ·h) <sup>-1</sup> )	N <sub>2</sub> O排放通量/ (µg·(m <sup>2</sup> ·h) <sup>-1</sup> )	GWP-N <sub>2</sub> O (以CO <sub>2-eq</sub> 计)/(mg·(m <sup>2</sup> ·h) <sup>-1</sup> )	GWP(CH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub> O)/ (mg·(m <sup>2</sup> ·h) <sup>-1</sup> )
玉米芯(预)	0.38±0.14	10.31±3.80	1 176.72±495.18	321.25±135.18	331.56±131.41
玉米芯	0.23±0.10	6.30±2.58	382.52±172.55	104.43±47.11	110.73±44.54
对照	0.01±0.06	0.23±1.51	99.35±27.45	27.12±7.49	27.35±6.31
C/N=6	0.070±0.041	1.89±1.09	1 449.81±711.31	395.80±194.19	397.69±193.34
C/N=5	0.056±0.032	1.52±0.86	436.50±173.27	119.17±47.30	120.68±46.70
C/N=4	0.008±0.016	0.20±0.44	123.26±20.16	33.65±5.50	33.86±5.19

### 3 讨论

#### 3.1 植物碳源预处理对出水 COD 的影响

投加了 2 种植物碳源的 TF、TL 和 LS 人工湿地中出水 COD 要显著高于对照组。这是因为植物碳源表面的可溶性小分子有机物大量释放，且碳源在湿地中吸水溶胀，内部的可溶性有机物也持续释放<sup>[26]</sup>，同时植物碳源表面的纤维素和半纤维素物质也发生水解<sup>[27]</sup>，从而使得植物碳源组人工湿地出水中 COD 要高于对照组。由于系统刚运行时进水的 COD 和 DO 质量浓度较高，为微生物提供了一个良好的好氧环境，从而微生物能够快速分解水中的有机物，使得 COD 下降<sup>[28]</sup>。除此以外，底物的过滤和植物根系的吸收也会降低系统出水 COD<sup>[29]</sup>。在系统的整个运行期内，添加了玉米芯(预)和玉米芯的人工湿地的 COD 去除率要显著低于对照组人工湿地。植物碳源所释放的大部分有机物可以被微生物所利用，但也存在部分不能被吸收，比如木质素等成分<sup>[30]</sup>，因此，系统出水 COD 增加，COD 的去除率降低。

#### 3.2 植物碳源预处理对氮去除的影响

除了植物的吸收和基质的吸附以外，微生物的硝化作用是人工湿地中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除的主要途径<sup>[31]</sup>。TF 和 TL 中添加了植物碳源的人工湿地出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  质量浓度变化比 LS 更低更稳定，是因为铁碳中的  $\text{Fe}^{3+}$  能够作为电子受体，接受  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的电子使其转化为  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  进而促进硝化过程<sup>[32]</sup>。沸石作为一种常见的硅酸盐矿物，其独特的晶体结构能够通过离子交换作用吸收水体中的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ <sup>[33]</sup>，大量研究<sup>[34-36]</sup>表明，沸石对污水中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的去除率可达 70% 以上，所以沸石的存在进一步降低了 TF 出水中的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  质量浓度。添加了植物碳源的人工湿地的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率要显著低于对照组，该结果与 ZHOU 等<sup>[37]</sup>的研究结果一致。水体中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的去除主要是通过微生物的硝化作用将  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  转化为  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ，而硝化过程通常在高 DO 的环境下发生<sup>[38]</sup>。不同碳源处理下各人工湿地出水 DO 平均质量浓度如表 5 所示，添加了植物碳源的人工湿地出水 DO 质量浓度均低于对照组，这是因为向垂直流人工湿地中添加碳源会刺激微生物呼吸消耗更多的 DO，优先进行有机物的好氧去除，从而会抑制对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除至关重要的好氧硝化过程<sup>[39]</sup>。此外，碳源添加引起的根际低氧环境也会影响到植物对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的吸收<sup>[37]</sup>。最后导致添加了植物碳源的人工湿地出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  质量浓度升高，从而降低了对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的去除率。

表 5 不同处理人工湿地出水 DO 平均质量浓度

Table 5 Average mass concentration of DO in effluent from constructed wetlands with different treatments

处理	DO/(mg·L <sup>-1</sup> )		
	TF	TL	LS
玉米芯(预)	0.17±0.15	0.23±0.21	0.11±0.12
玉米芯	0.11±0.15	0.23±0.24	0.06±0.10
对照	0.25±0.18	0.25±0.24	0.20±0.19

反硝化过程主要是将  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  转化为  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{N}_2$  的过程，在碳源充足和 DO 质量浓度低的情况下更容易发生<sup>[40]</sup>。微生物完整的反硝化过程包括以下 4 个步骤： $\text{NO}_3^-\text{-N} \rightarrow \text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N} \rightarrow \text{NO}$ 、 $\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$  和  $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$ <sup>[41]</sup>。添加玉米芯(预)的人工湿地出水  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  质量浓度低于添加玉米芯的人工湿地。有研究发现，破碎、热水浸泡、 $\gamma$  射线、酸处理和碱处理等预处理方法可以有效提高植物碳源的碳持续释放能力和微生物利用率<sup>[42-44]</sup>。在本研究中，对植物碳源都进行了破碎处理，但玉米芯(预)进一步进行了稀碱加热处理，其纤维素的结晶度会降低，所以玉米芯(预)的碳持续释放能力会强于玉米芯，故添加玉米芯(预)的人工湿地反硝化能力更好，出水  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  质量浓度要低于玉米芯组人工湿地，因此，玉米芯(预)更适合用于人工湿地的外加碳源。在系统的整个运行期内，添加了植物碳源的人工湿地出水  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  质量浓度显著低于对照组，这与 XU 等<sup>[45]</sup>的研究结果一致。微生物反硝化过程容易受到碳源不足的限制，添加植物碳源可以为反硝化细菌提供电子供体<sup>[9]</sup>，促进  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  的还原。

$\text{NO}_2^-\text{-N}$  是反硝化过程的中间产物， $\text{NO}_2^-\text{-N}$  的积累标志着反硝化过程不完全进行<sup>[46]</sup>。有研究表明，pH<sup>[47]</sup>、温度、DO 以及碳源<sup>[48]</sup> 等因素会影响到  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  的积累情况。对照组人工湿地出水  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  质量浓度显著高于玉米芯(预)和玉米芯组，在湿地运行的中后期出现了  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  积累的情况。结合对照组人工湿地出水 COD 值的变化情况，分析原因是在湿地运行中后期碳源不足造成了  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  的积累。在反硝化过程中，硝酸盐还原酶(*Nar*)和亚硝酸盐还原酶(*Nir*)对电子的竞争能力不同，前者竞争能力强于后者<sup>[26]</sup>。若出现碳源不足的情况，会优先进行  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  还原为  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ，而  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  的还原会受到抑制，从而造成  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  的积累。

与微生物的作用相比, 基质吸附、氨的挥发和植物的吸收对人工湿地脱氮的影响很小<sup>[49]</sup>。JIA 等<sup>[50]</sup> 研究发现, 植物吸收仅占 TN 去除的 4.34%, 基质吸附仅占 TN 去除的 2.97%。在人工湿地的整个运行期内, 玉米芯(预)和玉米芯人工湿地出水 TN 中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  占比分别为 93.86% 和 85.75%, 说明 TN 主要以  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的形式存在; 而在对照组中, 出水 TN 中  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  占比为 88.91%, 说明 TN 主要以  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  的形式存在。TN 中主要成分的变化反映出湿地中硝化和反硝化进行的速率和完成度<sup>[26]</sup>。可见, 向人工湿地中投加玉米芯(预)和玉米芯后, 促进了微生物的反硝化作用, 提高了对氮的去除效果, 在对照组人工湿地中, 由于碳源的缺乏, 导致反硝化过程受到限制, 影响到了  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  的去除。微生物的反硝化过程需要足够的碳源才能够将  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  转化为  $\text{N}_2$ , 若碳源缺乏, 反硝化细菌缺少相应的电子供体, 会导致人工湿地系统出水 TN 的去除率降低<sup>[27]</sup>。

### 3.3 植物碳源预处理对 $\text{CH}_4$ 和 $\text{N}_2\text{O}$ 排放的影响

在人工湿地运行前期, 玉米芯(预)、玉米芯组和对照组人工湿地的  $\text{CH}_4$  通量均表现为吸收值, 到中后期开始排放出  $\text{CH}_4$ , 植物碳源的添加并没有显著增加  $\text{CH}_4$  的排放。在运行前期,  $\text{CH}_4$  的负排放通量可能是因为甲烷氧化菌在湿地基质内部消耗  $\text{CH}_4$ , 导致  $\text{CH}_4$  的净吸收<sup>[51]</sup>。随着系统的运行, 系统内有机物的释放逐渐增多, 为产甲烷菌提供了充足的底物, 故  $\text{CH}_4$  的排放通量逐渐升高。同时, 水生植物残体及根系分泌物能够为  $\text{CH}_4$  的产生提供丰厚的底物, 提高  $\text{CH}_4$  的产生效率, 进而也会导致  $\text{CH}_4$  排放通量的升高<sup>[52]</sup>。

$\text{N}_2\text{O}$  是微生物硝化和反硝化反应的中间产物<sup>[53]</sup>。在本研究中, 添加了植物碳源的人工湿地  $\text{N}_2\text{O}$  排放量明显高于对照组, 这与许兵等<sup>[54]</sup> 的研究结果一致。一方面, 植物碳源在分解过程中释放的氮素参与了人工湿地的氮循环, 造成了  $\text{N}_2\text{O}$  排放通量的升高<sup>[22]</sup>, 从而导致玉米芯(预)和玉米芯组人工湿地的  $\text{N}_2\text{O}$  排放通量高于对照组; 另一方面, 在硝化过程中若出现低 DO 情况或者是在反硝化过程中出现高 DO 的情况,  $\text{N}_2\text{O}$  极易产生<sup>[55]</sup>。在本研究中, 添加了植物碳源的人工湿地释放的有机物含量高, 微生物好氧分解消耗大量 DO, DO 质量浓度都低于对照组人工湿地, 进而导致硝化过程中  $\text{N}_2\text{O}$  的排放增多。而在玉米芯(预)和玉米芯组人工湿地中, 前者 DO 质量浓度 ( $0.17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 要高于后者 ( $0.13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 所以也可能导致反硝化过程中玉米芯(预)人工湿地所释放的  $\text{N}_2\text{O}$  要高于玉米芯组人工湿地。

### 3.4 碳源投加量对出水水质的影响

碳源是限制人工湿地污水处理效率的重要因素, 碳源投加量过高, 会导致出水 COD 值过大, 影响到对 COD 的去除效果; 碳源投加量过低, 微生物的反硝化过程受到抑制, 湿地系统脱氮性能下降<sup>[56]</sup>。在本研究中, 随着 C/N 的增加, 人工湿地出水 COD 值也在增加, 分析是因为植物碳源的添加量过大导致超过了微生物的可利用范围, 部分未被利用的有机物随着出水流出, 从而导致系统出水 COD 值的升高<sup>[57]</sup>。但是各人工湿地出水 COD 值都满足相应的《地表水环境质量标准》, 同时在本研究中发现最佳 COD 去除率的 C/N 为 4。

相比第 1 阶段, 第 2 阶段各人工湿地出水中 TN 主要以  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  为主,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  含量极低。在第 1 阶段系统运行期内的平均温度为  $27.43 \text{ }^\circ\text{C}$ , 本阶段系统运行期内的平均温度为  $18.04 \text{ }^\circ\text{C}$ , 相比大约下降了  $9 \text{ }^\circ\text{C}$ 。而硝化微生物正常生长的温度为  $5\sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , 并且对温度的变化能够产生适应性<sup>[58]</sup>, 反硝化微生物的最适温度为  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[59]</sup>。故在本阶段中, 反硝化微生物的活性或受到抑制, 反硝化速率有所降低, 从而导致  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  的积累,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  相比第一阶段也有一定的积累。何强等<sup>[53]</sup> 通过研究冬季 ( $(15\pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ ) 和夏季 ( $(30\pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ ) 对垂直流人工湿地脱氮效果的影响也发现了类似的现象, 温度的变化对  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  的去除率有显著的影响, 与夏季相比, 冬季的  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  去除率下降了 29.7%~45.7%。

### 3.5 碳源投加量对 $\text{CH}_4$ 和 $\text{N}_2\text{O}$ 排放的影响

相比第 1 阶段, 第 2 阶段  $\text{CH}_4$  排放通量更低。在运行的第 1 天, 3 组不同 C/N 的人工湿地均未排放出  $\text{CH}_4$ , 分析可能是由于第 2 阶段中较低的温度影响到了系统中生物酶的活性, 导致产  $\text{CH}_4$  的速率降低。C/N=4 的人工湿地在运行的第 19 天开始排放出  $\text{CH}_4$ , 平均排放通量最低, 这既受到温度的影响, 也受到了底物质量浓度的调控。类似的现象在 CHEN 等<sup>[11]</sup> 的研究中也有发现, 在其研究中 C/N=4 的人工湿地  $\text{CH}_4$  的排放通量最低。充足的有机物作为底物是  $\text{CH}_4$  产生的基础<sup>[60]</sup>, 在 C/N=4 的人工湿地中, 反硝化作用消耗掉部分有机物后, 剩余的底物质量浓度不足以为产甲烷菌所利用, 从而导致  $\text{CH}_4$  的排放通量降低。同时湿地系

统中存在铁碳填料，填料中的铁还原菌会与产甲烷菌竞争有机酸或氢等底物，进一步抑制了  $\text{CH}_4$  的生成<sup>[61]</sup>。而  $\text{Fe}^{3+}$  作为电子受体具有很高的氧化还原电位，也会对  $\text{CH}_4$  进行氧化<sup>[62]</sup>。

第2阶段的  $\text{N}_2\text{O}$  排放通量高于第1阶段，这是由于温度的影响限制了反硝化微生物的活性，反硝化过程进行得不彻底，造成了  $\text{N}_2\text{O}$  的积累。而在整个运行期内，C/N 的增加， $\text{N}_2\text{O}$  的排放通量也逐渐增加，随着碳源投加量的增大，促进了微生物的反硝化过程<sup>[10]</sup>，但是低温的影响导致反硝化停留在了中间过程，从而导致了  $\text{N}_2\text{O}$  的排放。

## 4 结论

1) 添加了玉米芯(预)的和玉米芯的人工湿地的 COD 平均去除率分别在 82.61%~87.12% 和 84.22%~85.13%，添加植物碳源后显著提高了人工湿地出水 COD 值 ( $P<0.01$ )；随着 C/N 的增加，COD 的去除率逐渐降低。

2) 在 TF 和 TL 中，添加了玉米芯(预)和玉米芯的人工湿地  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  平均去除率均在 85% 以上，植物碳源的添加会影响到系统对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的去除了；添加了两种碳源的人工湿地  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  的去除率都达到了 99% 以上，TN 的去除率在 90% 左右，表现出了良好的脱氮性能。

3) 玉米芯(预)和玉米芯的添加并没有导致人工湿地  $\text{CH}_4$  排放通量的显著上升，但往人工湿地中添加两种植物碳源均增加了  $\text{N}_2\text{O}$  的排放通量，且随着 C/N 的增加而增加；不同 C/N 投加下的人工湿地表现为  $\text{CH}_4$  的弱源。在本实验设计的人工湿地模拟实验装置的运行条件下，该模拟实验装置实验结果表明：添加植物碳源增加了人工湿地的综合 GWP，并且随着 C/N 的增加，综合 GWP 也在增加。

## 参考文献

- [1] 夏艳阳, 崔理华, 黄小龙. 污水碳源对复合垂直流-水平流人工湿地脱氮效果的影响[J]. 环境工程学报, 2017, 11(1): 638-644.
- [2] IPCC. Climate change 2022: mitigation of climate change[EB/OL]. [2024-03-11], <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg3/pdf>, 2022.
- [3] WANG Y, ZHANG Y, WANG J, et al. Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria[J]. Biomass and Bioenergy, 2009, 33(5): 848-853.
- [4] TA D T, LIN C Y, TA T M N, et al. Biohythane production via single-stage anaerobic fermentation using entrapped hydrogenic and methanogenic bacteria[J]. Bioresource Technology, 2020, 300: 122702.
- [5] WUNDERLIN P, MOHN J, JOSS A, et al. Mechanisms of  $\text{N}_2\text{O}$  production in biological wastewater treatment under nitrifying and denitrifying conditions[J]. Water Research, 2012, 46(4): 1027-1037.
- [6] LI Z Q, KONG L W, HU L P, et al. Greenhouse gas emissions from constructed wetlands: A bibliometric analysis and mini-review[J]. Science of the Total Environment, 2024, 906: 167582.
- [7] PHILIPPOT L. Denitrifying genes in bacterial and Archaeal genomes[J]. Biochim Biophys Acta, 2002, 1577(3): 355-376.
- [8] SCHREIBER F, WUNDERLIN P, UDERT K M, et al. Nitric oxide and nitrous oxide turnover in natural and engineered microbial communities: biological pathways, chemical reactions, and novel technologies[J]. Frontiers in Microbiology, 2012, 3: 372.
- [9] SUN Z Z, DZAKPASU M, ZHAO L P, et al. Enhancement of partial denitrification-anammox pathways in constructed wetlands by plant-based external carbon sources[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 370: 133581.
- [10] ZHANG L J, LIU Y L, LV S C, et al. An overview on constructed wetland-microbial fuel cell: Greenhouse gases emissions and extracellular electron transfer[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(2): 109551.
- [11] CHEN D Y, GU X S, ZHU W Y, et al. Electrons transfer determined greenhouse gas emissions in enhanced nitrogen-removal constructed wetlands with different carbon sources and carbon-to-nitrogen ratios[J]. Bioresource Technology, 2019, 285: 121313.
- [12] LIU W L, CHU Y F, TAN Q Y, et al. Cold temperature mediated nitrate removal pathways in electrolysis-assisted constructed wetland systems under different influent C/N ratios and anode materials[J]. Chemosphere, 2022, 295: 133867.
- [13] LYU W, HUANG L, XIAO G Q, et al. Effects of carbon sources and COD/N ratio on  $\text{N}_2\text{O}$  emissions in subsurface flow constructed wetlands[J]. Bioresource Technology, 2017, 245: 171-181.
- [14] LU S L, HU H Y, SUN Y X, et al. Effect of carbon source on the denitrification in constructed wetlands[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(8): 1036-1043.
- [15] XU Y F, LIU Y H, ZHANG W, et al. Optimization of C/N and carbon types on the denitrification biofilter for advanced wastewater treatment[J]. Desalination and Water Treatment, 2018, 119: 107-117.
- [16] YUAN C B, ZHAO F C, ZHAO X H, et al. Woodchips as sustained-release carbon source to enhance the nitrogen transformation of low C/N wastewater in a baffle subsurface flow constructed wetland[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 392: 124840.
- [17] 邵留, 徐祖信, 王晟, 等. 新型反硝化固体碳源释碳性能研究[J]. 环境科学, 2011, 32(8): 2323-2327.
- [18] 孙琳琳, 宋协法, 李薏, 等. 外加植物碳源对人工湿地处理海水循环水养殖尾水脱氮性能的影响[J]. 环境工程学报, 2019, 13(6): 1382-1390.
- [19] 许兵, 张旭, 刘佳, 等. 植物碳源对人工湿地脱氮过程的影响[J]. 工业水处理, 2021, 41(12): 89-94, 114.
- [20] 卢兴顺, 丁晓宇, 林岩, 等. 外加植物碳源强化人工湿地处理农田退水效能分析[J]. 环境工程学报, 2022, 16(5): 1537-1548.

- [21] 赵联芳, 贺丽, 梅才华, 等. 外置植物碳源型人工湿地系统反硝化脱氮效果及  $N_2O$  释放[J]. 安全与环境学报, 2018, 18(01): 276-281.
- [22] 胡曼利. 外加植物碳源和稀碱加热预处理强化潜流人工湿地对低 C/N 污水的处理效果[D]. 重庆: 西南大学, 2022.
- [23] ZHOU X, GAO L, ZHANG H, et al. Determination of the optimal aeration for nitrogen removal in biochar-amended aerated vertical flow constructed wetlands[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 261: 461-464.
- [24] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [25] 赵仲婧, 郝庆菊, 涂婷婷, 等. 铁碳微电解填料对人工湿地温室气体排放的影响[J]. 环境科学, 2021, 42(7): 3482-3493.
- [26] 胡曼利, 郝庆菊, 马容真, 等. 玉米芯和稻草秸秆强化潜流人工湿地对低 C/N 污水的处理效果[J]. 环境科学, 2022, 43(8): 4136-4145.
- [27] 张旭, 刘佳, 许兵, 等. 添加生态型植物碳源对人工湿地脱氮除磷效果的研究[J]. 安全与环境工程, 2022, 29(2): 199-204, 220.
- [28] ZHAO J H, ZHAO Y Q, XU Z H, et al. Highway runoff treatment by hybrid adsorptive media-baffled subsurface flow constructed wetland[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 91: 231-239.
- [29] CHAND N, KUMAR K, SUTHAR S. "Cattle dung biochar-packed vertical flow constructed wetland for nutrient removal": Effect of intermittent aeration and wastewater COD/N loads on the removal process[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 43: 102215.
- [30] ZHANG J M, FENG C P, HONG S Q, et al. Behavior of solid carbon sources for biological denitrification in groundwater remediation.[J]. *Water Science & Technology*, 2012, 65(9): 1696-1704.
- [31] ZHANG M M, LUO P, LIU F, et al. Nitrogen removal and distribution of ammonia-oxidizing and denitrifying genes in an integrated constructed wetland for swine wastewater treatment[J]. *Ecological Engineering*, 2017, 104: 30-38.
- [32] 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.
- [33] STEFANAKIS A I, AKRATOS C S, GIKAS G D, et al. Effluent quality improvement of two pilot-scale, horizontal subsurface flow constructed wetlands using natural zeolite (clinoptilolite)[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 124(1): 131-143.
- [34] GIKAS G D, TSIHRINTZIS V A. A small-size vertical flow constructed wetland for on-site treatment of household wastewater[J]. *Ecological Engineering*, 2012, 44: 337-343.
- [35] HE H L, DUAN Z W, WANG Z Q, et al. The removal efficiency of constructed wetlands filled with the zeolite-slag hybrid substrate for the rural landfill leachate treatment.[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(21): 17547-17555.
- [36] STEFANAKIS A I, TSIHRINTZIS V A. Use of zeolite and bauxite as filter media treating the effluent of vertical flow constructed wetlands[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 155: 106-116.
- [37] ZHOU T T, LIU J G, LIE Z Y, et al. Effects of applying different carbon substrates on nutrient removal and greenhouse gas emissions by constructed wetlands treating carbon-depleted hydroponic wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 357: 127312.
- [38] ZHOU X, WANG X X, ZHANG H, et al. Enhanced nitrogen removal of low C/N domestic wastewater using a biochar-amended aerated vertical flow constructed wetland[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 241: 269-275.
- [39] ZHAO X, WANG R G, DONG L, et al. Simultaneous removal of nitrogen and dimethyl phthalate from low-carbon wastewaters by using intermittently-aerated constructed wetlands[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404(Pt A): 124130.
- [40] TAN X, YANG Y L, LI X, et al. Multi-metabolism regulation insights into nutrients removal performance with adding heterotrophic nitrification-aerobic denitrification bacteria in tidal flow constructed wetlands[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 796: 149023.
- [41] WALLER L J, EVANYLO G K, KROMETIS L A H, et al. Engineered and environmental controls of microbial denitrification in established bioretention cells[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(9): 5358-5366.
- [42] XIONG R, YU X X, ZHANG Y G, et al. Comparison of agricultural wastes and synthetic macromolecules as solid carbon source in treating low carbon nitrogen wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 739: 139885.
- [43] ZHANG F Z, PENG Y Z, LI B K, et al. Novel insights into integrated fermentation and nitrogen removal by free nitrous acid (FNA) serving as treatment method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 120835.
- [44] ZHENG Y C, WANG Z Z, CAO T, et al. Enhancement effects and pathways of nitrogen removal by plant-based carbon source in integrated vertical flow constructed wetlands[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 47: 102734.
- [45] XU J, HUANG X X, LUO P, et al. Effect of plant-self debris on nitrogen removal, transformation and microbial community in mesocosm constructed wetlands planted with *Myriophyllum aquaticum*[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 340: 117981.
- [46] VIDAL-GAVILAN G, CARREY R, SOLANAS A, et al. Feeding strategies for groundwater enhanced biodenitrification in an alluvial aquifer: Chemical, microbial and isotope assessment of a 1D flow-through experiment[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 494-495: 241-251.
- [47] 李思倩, 路立, 王芬, 等. 低温反硝化过程中 pH 对亚硝酸盐积累的影响[J]. 环境化学, 2016, 35(8): 1657-1662.
- [48] 周梦娟, 缪恒锋, 陆震明, 等. 碳源对反硝化细菌的反硝化速率和群落结构的影响[J]. 环境科学研究, 2018, 31(12): 2047-2054.
- [49] CABRED S, RAMOS V G, BUSALMEN J E, et al. Reduced depth stacked constructed wetlands for enhanced urban wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372: 708-714.
- [50] JIA W, SUN X, GAO Y, et al. Fe-modified biochar enhances microbial nitrogen removal capability of constructed wetland[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 740: 139534.
- [51] 寄博华. 电子供体添加下铁碳微电解人工湿地净化低 C/N 比污水的效能及其作用机制研究[D]. 昆明: 云南大学, 2021.
- [52] 王晓锋, 龙雨行, 余乐乐, 等. 不同水生植物对景观水体  $CO_2$  与  $CH_4$  排放通量的影响[J]. 生态学报, 2023, 43(9): 3592-3606.
- [53] 何强, 胡书山, 向泽毅, 等. 垂直流人工湿地系统净化污水厂尾水脱氮效果研究[J]. 中国环境科学, 2023, 43(8): 3956-3965.
- [54] 许兵, 郭培勋, 刘佳, 等. 利用农业废弃物强化人工湿地处理污水处理厂尾水机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(2): 411-418.
- [55] FUCHS V J, MIHELIC J R, GIERKE J S. Life cycle assessment of vertical and horizontal flow constructed wetlands for wastewater treatment considering nitrogen and carbon greenhouse gas emissions[J]. *Water Research*, 2011, 45(5): 2073-2081.
- [56] 张燕, 周巧红, 徐栋, 等. 不同 C/N 下人工湿地的脱氮效果及其强化措施[J]. 环境工程学报, 2013, 7(11): 4246-4250.
- [57] 肖蕾, 贺锋, 梁雪, 等. 不同碳源添加量对垂直流人工湿地污水处理效果的影响[J]. 环境工程学报, 2013, 7(6): 2074-2080.

- [58] 肖海文. 城市径流特征与人工湿地处理技术研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
- [59] 徐凤英, 樊科峰, 周炯, 等. 低温下改良 SBBR 脱氮除磷效能及微生物种群研究[J]. 中国给水排水, 2022, 38(9): 82-87.
- [60] CHEN X, ZHU H, YAN B X, et al. Optimal influent COD/N ratio for obtaining low GHG emissions and high pollutant removal efficiency in constructed wetlands[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 267: 122003.
- [61] ZHAO Z J, HAO Q J, MA R Z, et al. Ferric-carbon micro-electrolysis and zeolite reduce CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O emissions from the aerated constructed wetland[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 342: 130946.
- [62] BOND D R, LOVLEY D R. Reduction of Fe(III) oxide by methanogens in the presence and absence of extracellular quinones.[J]. *Environmental Microbiology*, 2002, 4(2): 115-124.

(责任编辑: 曲娜)

## Impact of plant carbon addition on water quality purification and greenhouse gas emissions in constructed wetlands

GOU Yongxiang<sup>1</sup>, HAO Qingju<sup>1</sup>, LIU Kangle<sup>1,2</sup>, CHEN Fanghui<sup>1</sup>, WANG Xunli<sup>1</sup>, JIANG Changsheng<sup>1,\*</sup>

1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Institute of Innovation and Entrepreneurship, Southwest University, Chongqing 400715, China

\*Corresponding author, E-mail: [jiangcs@126.com](mailto:jiangcs@126.com)

**Abstract** Constructed wetlands have the problem of severely limiting denitrification by the lack of carbon sources when treating low C/N wastewater. To supplement the carbon source for denitrification, dilute alkaline-heated corncobs (hereinafter referred to as precorn) and common corncobs were selected as the additional carbon sources of the constructed wetlands. Two stages of experiments such as plant carbon sources pretreatment and the different amounts of carbon sources added (C/N=6, 5, and 4) were conducted to study their effect of water purification and greenhouse gas emissions from constructed wetlands. The results of the first stage experiments showed that the constructed wetlands with plant carbon sources dosing decreased the removal rates of COD and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N. The COD of the effluent from the constructed wetlands with precorn and corncobs dosing were 19.25~25.97 mg·L<sup>-1</sup> and 22.22~23.56 mg·L<sup>-1</sup>, and the average COD removal rates were in the range of 82.61%~87.12% and 84.22%~85.13%, respectively. The average removal rates of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N were 82.44%~92.53% and 78.27%~92.86%, respectively, while those of the control groups were above 90%. After adding carbon sources, the average removal rates of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N in the system were all above 99%. The addition of plant carbon sources did not significantly increase the emission flux of CH<sub>4</sub> flux, but it significantly increased the N<sub>2</sub>O flux (*P*<0.05). The results of the second stage of the experiment showed that the effluent COD increased gradually with the increase of C/N. The average COD removal rates were 86.38%, 88.76%, and 92.38% when C/N ratios were 6, 5, and 4, respectively. The effluent NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N concentrations at C/N ratio of 6, 5, and 4 were all extremely low, and their removal rates were higher than 99%, the effluent TN was mainly dominated by NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N. The average removal rates of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N were 62.75%, 58.41%, and 47.70% at C/N ratio of 6, 5, and 4, respectively. The N<sub>2</sub>O flux from the constructed wetlands increased with increasing C/N. The CH<sub>4</sub> flux was lower compared to that at the first stage, and constructed wetlands was weak sources of CH<sub>4</sub> at C/N ratios of 6, 5, and 4. In summary, the addition of plant carbon sources improved N removal by constructed wetlands, and the increase of C/N enhanced N removal rate. However, the addition of plant carbon sources increased the N<sub>2</sub>O emission, which was the main contributor to the integrated GWP, accounting for more than 90%.

**Keywords** constructed wetland; plant carbon sources; corncobs; C/N; greenhouse gases