

低温条件下电解强化人工湿地对模拟低污染水的净化效果研究

孙启荣, 尹以达, 和艳玲, 余琳, 梁曦珍, 王根赵, 赵斌*

玉溪师范学院, 化学生物与环境学院, 云南 玉溪

收稿日期: 2021年9月6日; 录用日期: 2021年10月6日; 发布日期: 2021年10月13日

摘要

本研究采用电解强化的人工湿地技术,在低温情况下开展低污染水净化机制研究。通过低温条件的设置、电解强化人工湿地HRT等参数的优化、模拟进水浓度配制优化等构建出人工湿地小试装置,在植物-微生物-电化学联合处理低污染水硝氮、正磷酸盐、磺胺甲恶唑的作用机制下,达到低温条件下电解强化人工湿地对磺胺甲恶唑的稳定净化效果。经研究表明:在电解强化电解人工湿地处理下,低污染水中的各类污染物的处理效果都达到较好处理效果,也实现了低温下对低污染水中污染物的去除,且去除效果达到较高水平。

关键词

电解强化人工湿地, 磺胺甲恶唑, 低温, 硝氮, 正磷酸盐

Study on Purification Effect of Simulated Low Pollution Water by Electrolysis-Enhanced Constructed Wetland under Low Temperature Conditions

Qirong Sun, Yida Yin, Yanling He, Lin Yu, Xizhen Liang, Genzhao Wang, Bin Zhao*

College of Chemistry, Biology and Environment, Yuxi Normal University, Yuxi Yunnan

Received: Sep. 6th, 2021; accepted: Oct. 6th, 2021; published: Oct. 13th, 2021

*通讯作者。

文章引用: 孙启荣, 尹以达, 和艳玲, 余琳, 梁曦珍, 王根赵, 赵斌. 低温条件下电解强化人工湿地对模拟低污染水的净化效果研究[J]. 环境保护前沿, 2021, 11(5): 938-945. DOI: 10.12677/aep.2021.115113

Abstract

In this study, electrolytic enhanced constructed wetland technology is proposed, and the purification mechanism of low pollution water is studied at low temperature. Through the setting of low-temperature conditions, the optimization of HRT parameters of electrolytic enhanced constructed wetland and the optimization of simulated influent concentration, a small-scale constructed wetland test device is constructed. Under the action mechanism of plant microorganism electrochemical combined treatment of low pollution water nitrate nitrogen, orthophosphate and sulfamethoxazole, the stable purification effect of electrolytic enhanced constructed wetland on sulfamethoxazole under low-temperature conditions is achieved. The research shows that under the treatment of electrolytic enhanced electrolytic constructed wetland, the treatment effect of various pollutants in low pollution water reaches a good treatment effect, and the removal of pollutants in low pollution water at low temperature is also realized, and the removal effect reaches a high level.

Keywords

Electrolysis Enhanced Constructed Wetland, Sulfamethoxazole, Low Temperature, Nitrate Nitrogen, Orthophosphate

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在冬季低温极端环境条件下, 抗生素残留必将会导致耐药菌及抗性基因问题加剧[1] [2], 且磺胺甲恶唑会抑制人工湿地中微生物净化性能, 所以本研究通过对极端条件下电解强化的人工湿地运行参数及其影响因素的优化, 以达到极端条件下电解强化的人工湿地稳定运行以及强化对磺胺甲恶唑等抗生素的净化效果。

使用铁作为电极的电解强化人工湿地系统, 即使在低温条件下也能发挥人工湿地中植物 - 微生物联合作用去除污染物[3], 同时该装置能对抗生素等抑制微生物生长的有毒有害物质有良好的处理效果。

本次研究的技术路线如图 1, 在已有文献资料和前期实验基础的条件下, 通过各参数的优化及相应技术手段, 研究在低温条件下电解强化的人工湿地对氮、磷、磺胺甲恶唑的净化效果, 最终得出相关研究结论。

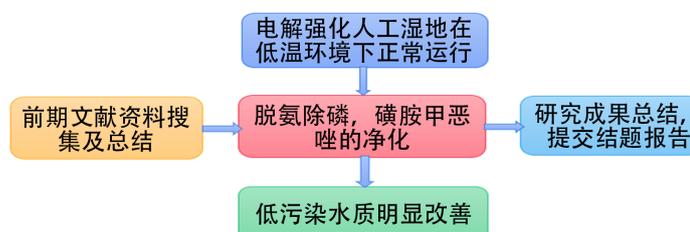


Figure 1. Technology roadmap

图 1. 技术路线图

2. 研究目的

人工湿地作为一种环境友好型污水处理技术,具有污染物去除效果好、运行和维护简单、环境效益好等优点。但是在冬季实施时,由于低温条件下,运行效率不高,污染物去除率低[1],针对这一问题本项目采取垂直潜流生物支架人工湿地并加入电化学强化污染物处理技术,达到人工湿地在极端环境条件下对低污染物稳定去处的目的[4]。

抗生素(antibiotics)是生物在其生命活动中产生的,或由其它方式获得的,可以在低微浓度下有选择的抑制或影响其它生物功能的有机物质。其中最为典型的的就是磺胺甲恶唑等磺胺类广谱性抗生素,作为一种有毒有害污染物,在水中含量少且引起的污染相对于其他污染物不易察觉,因此磺胺甲恶唑的污染后期才受到民众和研究人员的重视[5]。本项目通过对挺水植物的种类、种植密度的设计、低温条件的设置、电解强化人工湿地 HRT 等参数的优化、模拟进水浓度配制优化等构建出新型人工湿地装置确保其稳定运行,在植物-微生物的联合作用机制下达到磺胺甲恶唑良好处理效果[6],初步摸清极端条件下电解强化人工湿地净化磺胺甲恶唑的机理,达到极端条件下电解强化人工湿地对磺胺甲恶唑的净化效果。

3. 实验材料与方法

3.1. 装置的构建

本研究所述装置由进水装置、电极板、植物、电源、冰柜、水箱构成。

3.2. 实验材料

3.2.1. 水质中硝态氮的测定——紫外分光光度法

1) 水样的采集及保存

水样采集在聚乙烯瓶或玻璃瓶内,要尽快分析。如需保存应加硫酸使水样酸化至 $\text{pH} < 2$,保存在 4°C 下,在 24 h 内进行测定。

2) 试剂: 1 mol/L HCl、0.8%氨基磺酸溶液、硝酸盐标准贮备液、硝酸盐标准使用液。

3) 仪器: 紫外分光光度计、移液管、具塞比色管、石英比色皿。

4) 实验步骤:

① 标准曲线的绘制: 分别取 0.00, 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00 ml 标准使用液于 25 ml 比色管中,加水至标线。

② 加入 1 ml 的 1 mol/L HCl, 0.1 ml 氨基磺酸于 25 ml 比色管中,用光程长 10 mm 比色皿,在 220 nm、275 nm 下测定吸光度。

③ 样品的测定: 取 10 ml 过膜水样 25 ml 比色管中,具体操作步骤同标准曲线的绘制。

3.2.2. 可溶性正磷酸盐的测定

1) 水样的采集及保存: 水样采集后,加硫酸酸化至 $\text{pH} \leq 1$ 。

2) 试剂: 10%抗坏血酸、钼酸盐溶液、磷标准贮备溶液、磷标准使用溶液。

3) 仪器: 可见光分光光度计、比色管、移液管、医用手提式蒸气灭菌器、比色皿。

4) 实验步骤:

① 标准曲线的绘制: 分别取 0, 0.25, 0.50, 1.00, 3.00, 5.00, 10.00 ml 标准使用液于 25 ml 比色管中,加水至 10 ml 标线。

② 用无氨水定容至 25 ml 标线,加入 0.5 ml 抗坏血酸,摇匀,加 1 ml 钼酸盐溶液,摇匀,显色 15 分钟,用光程长 10 mm 比色皿,在 700 nm 下测定吸光度。

③ 样品的测定：取 10 ml 经 0.45 μm 微孔滤膜过滤水样至 25 ml 比色管中，具体操作步骤同标准曲线的绘制。

3.2.3. 模拟进水磺胺甲恶唑的配制步骤

称取 0.01 g 样品用 10 ml 甲醇溶于 10 ml 容量瓶内，此时样品母液浓度为 1 g/L 取 100 μL 1 g/L 的母液于 10 mL 容量瓶内加 9.9 mL 甲醇，此时样品浓度为 10 mg/L。取 100 μL 10 mg/L 的样品于 1.5 ml 的进样小瓶内加 900 μL 甲醇，此时浓度为 1 mg/L (备用两瓶)制作标准曲线。

1) 模拟低温条件下装置构建示意图，如图 2 所示：



Figure 2. Schematic diagram of device construction under low temperature conditions
图 2. 低温条件下装置构建示意图

2020-5-21 低温补充实验开始，2020-5-24 第一次采样，三天换一次水，模拟进水(磺胺甲恶唑 1 mg/L 左右、硝氮 20 mg/L 左右、正磷酸盐 3 mg/L 左右)，模拟进水配好后取样、三天后和出水一起测定，每次测定电极板温度，展示柜温度 4~10 度。

4. 结果与分析

4.1. 氮的去除效果

模拟进水配好后取样、三天后和出水一起测定，利用分光光度法测定水样中硝态氮。取水样加入 1 ml 的 1 mol/L HCl，0.1 ml 氨基磺酸于 25 ml 比色管中，用光程长 10 mm 比色皿，在 220 nm、275 nm 下测定吸光度，硝态氮的量测定结果如下表 1：

Table 1. Effluent sample data table of nitrogen removal effect

表 1. 氮去除效果出水水样数据表

水样编号	Abs220 (220 nm)下 的吸光度	Abs275 (275 nm) 下吸光度	Ar ($A_{220} - 2 * A_{275}$)	Ar-空 白值	C (mg/l)	取水样 量(ml)	试管定容 (ml)	稀释 倍数	水样中硝 态氮浓度
进水	0.0296	0.0079	0.0138	0.0089	0.8125	2	50	25	20.3131
D1 出水(只种 植植物)	0.0566	0.0213	0.0140	0.0091	0.8132	10	50	5	4.0662
D2 出水(10 V 电解)	0.1645	0.0146	0.1353	0.1304	1.2523	10	50	5	6.2613
D3 出水(10 V 电解 + 植物)	0.0985	0.0238	0.0209	0.0460	0.9468	10	50	5	4.7340

测定出水样中硝态氮的含量绘制水样中硝态氮去除效果图如下图 3。

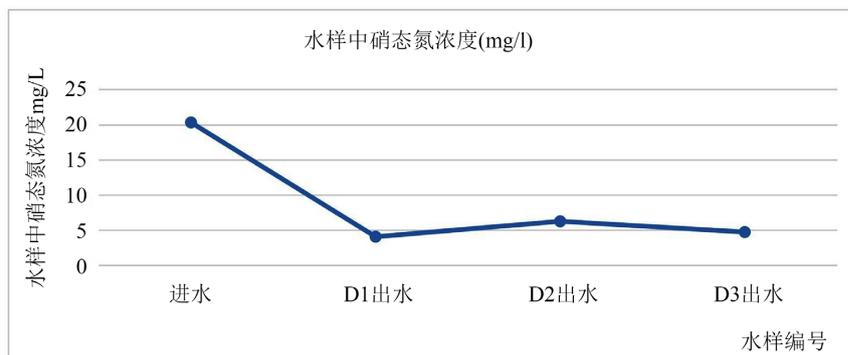


Figure 3. The removal effect diagram of nitrate nitrogen in water samples

图 3. 水样中硝态氮去除效果图

由图可以看出从进水开始，D1、D2、D3 之中 D3 去除效果最好，去除效果 D1 > D3 > D2 低温下，电解强化植物床对低污染水处理三组实验有电解 + 植物，电解无植物，无电解有植物三种环境对低污染水进行处理，处理效果明显看的除植物 + 电解的效果最好，其次是只有植物不加电解的最后是只有电解无植物的。通过电解 + 植物的处理方式硝态氮的去除效果极佳。

4.2. 磷去除效果

模拟进水配好后取样、三天后和出水一起测定，利用分光光度法测定水样中正磷酸盐。取水样用无氨水定容至 25 ml 标线，加入 0.5 ml 抗坏血酸，摇匀，加 1 ml 钼酸盐溶液，摇匀，显色 15 分钟，用光程长 10 mm 比色皿，在 700 nm 下测定吸光度。正磷酸盐的量测定结果如下表 2：

Table 2. Effluent sample data sheet for phosphorus removal effect

表 2. 磷去除效果出水水样数据表

水样编号	Ar	Ar-空白值	C (mg/l)	取水样量 (ml)	试管定容量 (ml)	稀释倍数	可溶性正磷酸盐含量(mg/l)
D1#出水(只种植物)	0.260	0.259	0.515	10.000	50.000	5.000	2.573
D2#出水(10 V 电解)	0.007	0.006	0.012	10.000	50.000	5.000	0.058
D3#出水(10 V 电解 + 植物)	0.001	0.000	0.000	10.000	50.000	5.000	-0.001
#进水	0.141	0.140	0.278	10.000	50.000	5.000	1.390

进水与水样中可溶性正磷酸盐含量效果图见下图 4。

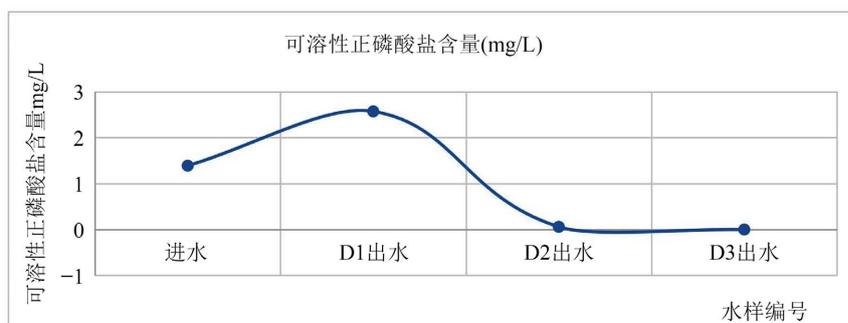


Figure 4. The removal effect of soluble orthophosphate

图 4. 可溶性正磷酸盐去除效果图

由图可以看出从 D1、D2、D3 的去除效果也是逐渐变好的, $D3 > D2 > D1$, D3 去除效果最好; 在低温条件下, 电解强化生物床对低污染水中的中磷酸盐进行去除效果。正磷酸盐在电解 + 植物共同作用下去除效果达到最佳, 单单利用植物对正磷酸盐去除效果不够明显, 只利用电解对低污染水正磷酸盐进行去除。正磷酸盐的去除效果在电解强化生物床作用得到强化提高。

4.3. 磺胺甲恶唑去除效果

取水样只种植物、10 V 电解、10 V 电解 + 植物、三个水样进行稀释测定磺胺甲恶唑含量, 水样中磺胺甲恶唑含量数据记录见下表 3:

Table 3. Effluent sample data table of sulfamethoxazole removal effect

表 3. 磺胺甲恶唑去除效果出水水样数据表

采样日期	样品类型	进样小瓶稀释倍数	液质测定浓度(mg/L)	样品浓度(mg/L)
2020/5/21	进水	10	0.142	1.42
2020/5/24	只种植物	10	0.133	1.33
2020/5/24	10 V 电解	10	0.060	0.6
2020/5/24	10 V 电解 + 植物	10	0.065	0.65
2020/5/24	进水	10	0.189	1.89
2020/5/27	只种植物	10	0.168	1.68
2020/5/27	10 V 电解	10	0.040	0.4
2020/5/27	10 V 电解 + 植物	10	0.020	0.2
2020/5/27	进水	10	0.105	1.05
2020/5/30	只种植物	10	0.115	1.15
2020/5/30	10 V 电解	10	0.006	0.06
2020/5/30	10 V 电解 + 植物	10	0.001	0.01
2020/5/30	进水	10	0.100	1
2020/6/2	只种植物	10	0.113	1.13
2020/6/2	10 V 电解	10	0.002	0.02
2020/6/2	10 V 电解 + 植物	10	0.002	0.02
2020/6/2	进水	10	0.118	1.18
2020/6/5	只种植物	10	0.115	1.15
2020/6/5	10 V 电解	10	0.012	0.12
2020/6/5	10 V 电解 + 植物	10	0.002	0.02

处理时间(3 d、6 d 等)为横坐标, 植物去除率、电解去除率、电解 + 植物去除率为纵坐标绘制三条曲线如下图 5。

从图中可以看出, 磺胺甲恶唑的去除效果电解 + 植物去除率 > 电解去除率 > 植物去除率 > 进水浓度, 电解 + 植物的去除率最高可达 99.04%, 电解去除率最高可达 98%, 植物的去除率较低, 单单使用电解进行去除效果不是很稳定, 波动较大; 植物的去除率变化也较小, 去除率也比较低; 电解 + 植物去除率高还比较稳定。

经过长期的实验检测, 低温条件下电解强化生物床对低污染水中磺胺甲恶唑去除效果, 在通电强度为 10 V, 只有植物、只有电解、电解 + 植物三者相对比, 电解对磺胺甲恶唑去除效果更加显著。

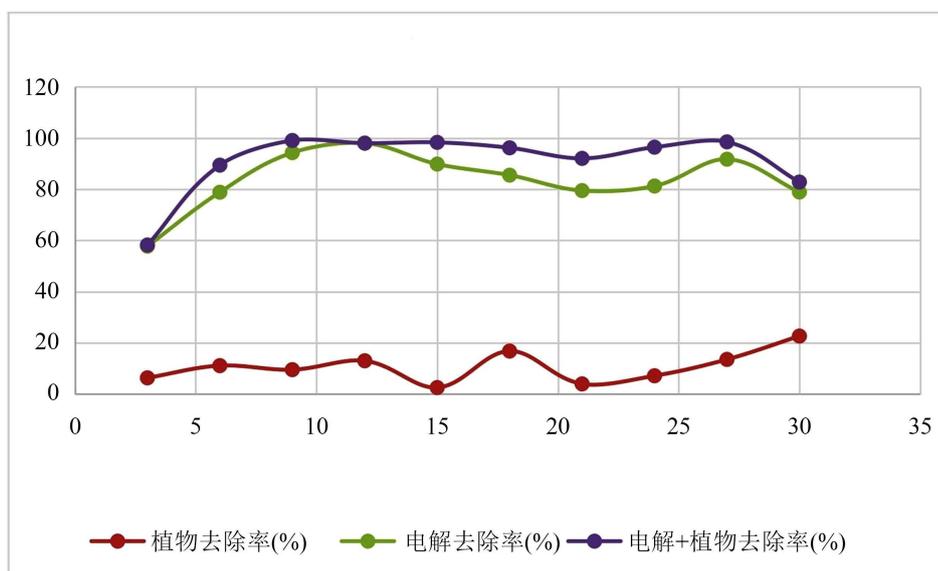


Figure 5. The removal rate curve diagram of the three methods

图 5. 三种方式去除率曲线图

5. 国内外研究现状

5.1. 对磺胺甲恶唑的处理研究现状和发展动态

国内研究和动态：我国李嘉等人对山东省内河流地表水中含有的抗生素进行了评估，表明磺胺甲恶唑类抗生素对水体有严重危害。集美大学环境工程研究所高春柏、林建清等研究者使用纳米催化电解法处理含有磺胺甲恶唑的污水，探究 pH、盐度、电压、电解时间等因素对处理磺胺甲恶唑的影响结果表明纳米催化处理对磺胺甲恶唑抗生素具有很好的去除效果，如下表 4 (对浓度为 80 mg/L 的磺胺甲恶唑污水)。

Table 4. The removal effect of nano-catalytic treatment on sulfamethoxazole antibiotics

表 4. 纳米催化处理对磺胺甲恶唑抗生素的去除效果

pH	盐度	电解电压	磺胺甲恶唑的去除率
13	15%	6 V	83%

国外的研究现状和发展动态：美国在污水处理厂的二次流出物中检测到抗生素，日本等多个国家均在他们的水体中检测到抗生素的存在。2015 年美国加利福尼亚大学的研究者第一次使石墨烯带上了磁性，利用磁性固相萃取技术，把离子液体和碳纳米管联合，进而对磺胺类抗生素进行监测。有的研究者采用铁碳微电解法降解磺胺甲恶唑，研究了 Fe/C 质量比、电解时间、溶液 pH、铁量等因素对磺胺甲恶唑降解程度的影响。结果显示如下表 5。

Table 5. Degradation effect of sulfamethoxazole by iron-carbon micro-electrolysis method under different factors

表 5. 铁碳微电解法在不同因素下降解磺胺甲恶唑效果

pH	铁碳比	铁量(g·L ⁻¹)	磺胺甲恶唑的去除率(60 min)
1	1:1	80	接近 100%
1	1:4	80	90%

5.2. 极端条件下电强化人工湿地的研究现状和发展动态

国内的研究现状和发展动态：现有研究将电极生物膜法和单纯生物膜法对微污染源水进行脱氮预处理进行了对比，结果表明：在条件相同的情况下，电极生物膜法有相对更高的反硝化效率，并能高效控制水中亚硝酸盐的生成。电极生物膜法虽然具较多优点，但只是对硝酸盐氮污染的水体有较高的处理效率，对于氨氮污水的处理效果较低。且异养反硝化菌与自养反硝化菌利用不同碳源进行生物化学合成的能力不同，因此该两种反硝化菌协同脱氮能有更好的效果[7]。

国外的研究现状和发展动态：将电极生物膜反应器制作成筒型，并发现氮气的量随电流强度的增加而增加，证明了电流可促进和控制反硝化过程以及得出电流强度超过限值，会发生氢抑制现象，降低硝酸盐氮的去除效率。之后有研究者使用多个电极生物膜研究了不同 C/N 比条件下的硝酸盐的去除，结果表明在 C/N 比偏低的情况下，自养反硝化反应仍可进行且有机物浓度处于最适浓度时有利于提高反应器的脱氮速率。

6. 结论

目前在低温条件下对低污染水进行有效处理的技术少。利用强化电解植物床对低污染水进行处理，实验中可以清楚地看到单利用植物或电解对低污染水进行处理，处理效果都没有达到最好[8]。在电解 + 植物强化电解植物床处理下，低污染水中的各类污染物的处理效果都达到较好处理效果，也实现了低温下对低污染水中污染物的去除，且去除效果达到较高水平。进行处理的深度净化集成技术，在之后的研究之中试图让更多处理技术与电解强化生物床技术相结合，来更好地去除低污染水中的各种污染物，达到保护水体的目的[9]。加大对低温条件下，低污染水处理技术的研究力度，保障更多水体水源的水质，保护人类的健康[10]。

基金项目

大学生创新创业训练计划项目(2020B23、2020B66)。

参考文献

- [1] 郑晓英, 朱星, 王菊, 等. 内电解人工湿地冬季低温尾水强化脱氮机制[J]. 环境科学, 2018(2): 758-764.
- [2] 童宁, 邓凤. 强化低温域人工湿地脱氮除磷进展研究[J]. 工业安全与环保, 2013, 39(9): 29-31.
- [3] 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.
- [4] 王宇娜, 国晓春, 卢少勇, 等. 人工湿地对低污染水中氮去除的研究进展: 效果、机制和影响因素[J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(5): 722-734.
- [5] 张凡, 薛罡, 等. 不同离子对铁铜双金属微电解处理磺胺甲恶唑的影响[J]. 水处理技术, 2016, 42(7): 17-20.
- [6] 张建, 邵文生, 等. 潜流人工湿地处理污染河水冬季运行及升温强化处理研究[J]. 环境科学, 2006, 27(8): 1560-1564.
- [7] 孙娟. 中国微污染源水处理技术研究现状与进展[J]. 资源节约与环保, 2015(10): 29.
- [8] 周卿伟. 人工湿地强化技术及其效能研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
- [9] 商侃侃, 张国威, 万吉尔. 潜流人工湿地处理低污染水对植物生长的影响[J]. 净水技术, 2018, 37(9): 120-125+131.
- [10] 潘傲. 人工湿地对低污染水体净化效果和基质微生物群落多样性研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2019.