

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.03.018

硫铁矿基质生物滞留系统对雨水径流的处理效能

柴宏祥^{1,2}, 陈一凡^{1,2}, 邵知宇^{1,2}, 孔政^{1,2}, 古励^{1,2}, 袁云松^{1,2},
方俊华^{1,2}

(1. 重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2. 重庆大学 低碳绿色建筑国际联合研究中心, 重庆 400045)

摘要: 针对传统生物滞留系统因缺乏有机碳源而导致的脱氮性能不稳定问题,开发了一种基于自养反硝化的硫铁矿改良生物滞留系统,研究了以硫铁矿代替电子供体的生物滞留系统对无碳源雨水径流的脱氮除磷效能,并对系统中的微生物种群结构进行了分析。结果表明,在雨水径流中无有机碳源的情况下,硫铁矿基质生物滞留系统仍可实现反硝化脱氮,对 NO_3^- -N和TN的平均去除率分别可达到89%和86%,同时亦有高效稳定的除磷效果,TP去除率达到81%。硫铁矿基质可提高生物滞留系统内部微生物的反硝化能力,反硝化相关菌种 *Pseudomonas* 和 *Thiobacillus* 的相对丰度分别为5.7%和1.6%。

关键词: 生物滞留系统; 雨水径流; 硫铁矿; 反硝化; 低影响开发

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)03-0112-06

Performance of Pyrite Substrate Bioretention System for Treatment of Rainfall Runoff

CHAI Hong-xiang^{1,2}, CHEN Yi-fan^{1,2}, SHAO Zhi-yu^{1,2}, KONG Zheng^{1,2}, GU Li^{1,2},
YUAN Yun-song^{1,2}, FANG Jun-hua^{1,2}

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment <Ministry of Education>, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. National Centre for International Research of Low-carbon and Green Buildings, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: A modified pyrite bioretention system based on autotrophic denitrification was developed to solve the problem of unstable denitrification performance caused by the lack of organic carbon source in traditional biological retention system. The performance of nitrogen and phosphorus removal in rainfall runoff by the bioretention system with pyrite as electron donor was investigated, and the microbial community in the system was analyzed. In the case of no organic carbon source in rainfall runoff, the pyrite substrate bioretention system could still achieve nitrogen removal through denitrification, and the average removal efficiencies of nitrate nitrogen and total nitrogen reached 89% and 86%, respectively. In addition, it also had efficient and stable phosphorus removal ability, and the removal efficiency of total phosphorus reached 81%. Pyrite substrate promoted the denitrification capacity of microorganisms in the

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(51878094)

通信作者: 柴宏祥 E-mail: chaihx@cqu.edu.cn

bioretention system, and the relative abundance of related denitrifying bacteria *Pseudomonas* and *Thiobacillus* was 5.7% and 1.6%, respectively.

Key words: bioretention system; rainfall runoff; pyrite; denitrification; low impact development

生物滞留系统是一种常见的雨水控制技术,通常其体积较小、安装和维护成本相对较低,同时可与景观结合建造,因此得到了广泛的研究和应用。已有研究显示,生物滞留系统不但有利于城市地表径流总量和峰值流量的削减,而且可有效去除径流中的悬浮物、有机物、重金属等常见污染物^[1],但对含氮污染物的去除效果不稳定。

生物滞留系统对地表径流中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率可达60%~80%,但对 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除效果非常不稳定,甚至还会出现出水浓度高于进水浓度的现象^[2]。传统生物滞留系统对 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除通常依靠微生物异养反硝化作用,为克服常规设施快速排水和地表径流中碳源不足的缺陷,目前通常采用设置淹没区(或称饱和区)形成缺氧环境、在填料中添加有机碳源这2种方式提高异养反硝化效果^[3]。但是,向填料中添加有机碳源这一方式存在碳源在干旱期泄漏或碳源量较少导致其过快释放等问题^[4],不能确保生物滞留系统持久有效的脱氮效果。鉴于此,笔者基于天然硫铁矿可作为自养反硝化的电子供体去除天然水体中硝酸盐的原理^[5],将硫铁矿作为生物滞留设施的填料,研究其对无有机碳源的模拟地表径流的脱氮除磷效果,以期为提高生物滞留系统对地表径流的脱氮效果提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置

生物滞留系统试验装置(两个)由有机玻璃制成,总高为1 300 mm、内径为300 mm,如图1所示。装置从下到上依次为承托层(厚50 mm,由粒径为10~20 mm的卵石构成)、基质层(厚300 mm,由粒径为5~7 mm的硫铁矿构成,对比组选用同等粒径的沸石)、缓冲区(由粒径为10~15 mm的砾石、1~2 mm的石英砂和10~15 mm的陶粒组成,厚度分别为100、100、150 mm)、覆土层(厚400 mm,由风化岩砂土与本地土壤混合组成,体积比为25:75)、蓄水区(厚200 mm)。装置底部设置一根穿孔集水管(包裹土工布以防填料堵塞),并以90°弯曲抬高(400 mm)

出水口使内部可形成淹没区。基质层底部设置带阀门的取样口。

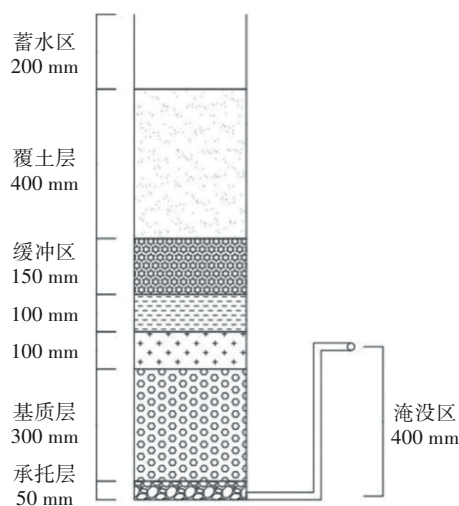


图1 生物滞留系统试验装置

Fig.1 Bioretention system test device

1.2 试验设计

为了引入硫自养菌群并加快基质层微生物群落的成熟,装填基质层填料时混加经过驯化后具有硫自养反硝化功能的污泥。种泥为重庆市鸡冠石污水厂二级处理好氧段污泥,通过投加硫代硫酸钠的方式驯化培养,当出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度连续多天低于1 mg/L时,初步认为其达到了硫自养反硝化污泥的定向驯化。驯化后的污泥经离心分离富集后进行微生物物种组成和丰度分析,属水平上的优势菌为 *Thiobacillus* (相对丰度为23.17%)、*Herbaspirillum* (相对丰度为13.85%)、*Sulfurimonas* (相对丰度为11.02%),其中 *Thiobacillus* 和 *Sulfurimonas* 是两种典型的硫自养反硝化菌属^[6-7],表明本次驯化得到的污泥能够满足试验要求。

试验采用人工配水模拟地表降雨径流,根据国内典型城市不透水地表径流水质测定结果^[7],确定 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和TP的浓度分别为6、9、0.6~0.9 mg/L。采用放置24 h的自来水,添加 NH_4Cl 、 KNO_3 和 KH_2PO_4 进行配制。为了探究硫铁矿基质生物滞留系统在极端情况下对低C/N值地表径流的处理效

果,以及基质层是否存在不依赖有机碳源的自养反硝化,故未向人工配水中添加有机碳源。实际进水 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 、TN、TP 平均浓度分别为 (6.3 ± 0.4) 、 (9.3 ± 0.3) 、 (15.6 ± 0.7) 、 (0.9 ± 0.1) mg/L。在试验前,用清水持续淋洗装置两周,目的是冲洗填料中固有的营养成分。定期检测装置出水水质,当水质稳定后开始试验。

按照生物滞留系统面积为汇水面积的 10% 考虑,该试验装置的汇水面积为 0.73 m^2 ,汇水面积内的径流系数为 0.55,对应平均雨强为 12.5 mm/h 、历时 2 h 的降雨事件,装置运行的进水量为 10 L。研究设置的停留时间分别为 3 d 和 6 d,采用批次进水(进水期间同时排水,进水后直到下批次进水前不再排水),重点探究雨停后非降雨期间系统对其内部雨水径流的处理效能。试验共持续 4 个月,人工配水处理周期共 20 个,采集水样后在 6 h 内测定相关指标。另外,在试验末期,使用取样钎取出基质层中心填料,离心分离其表面的生物膜,进行微生物物种组成和丰度分析。

1.3 检测项目与方法

NH_4^+-N : 纳氏试剂分光光度法, NO_3^--N : 紫外分光光度法, TN: 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法, TP: 钼酸铵分光光度法。

2 结果与讨论

2.1 NH_4^+-N 的去除效果

生物滞留系统对 NH_4^+-N 的去除效果见图 2。硫铁矿基质和沸石基质生物滞留系统对 NH_4^+-N 的去除效果均非常好且稳定,这是由于 NH_4^+ 带正电荷,易被吸附或离子交换,壤砂质的覆土层在吸附氨氮方面起了相当大的作用^[8]。沸石基质装置的出水 NH_4^+-N 浓度一直处于检测方法的下限,平均去除率在 98% 左右。硫铁矿基质装置的出水 NH_4^+-N 平均浓度为 0.90 mg/L ,平均去除率为 85%,始终有少量的氨氮残留。沸石基质装置对氨氮的去除效果更优,这得益于沸石独特的内部结构和良好的离子交换性能,对氨氮具有良好的吸附效果。仇付国等人^[9]利用沸石改良带淹没区的生物滞留系统,使得 NH_4^+-N 去除率达到了 91%,但其使用的覆土层厚度仅为 150 mm。综上,硫铁矿作为生物滞留系统的基质,对地表径流中 NH_4^+-N 的去除效果虽然不及沸石,但对 NH_4^+-N 的去除没有明显的负面影响。

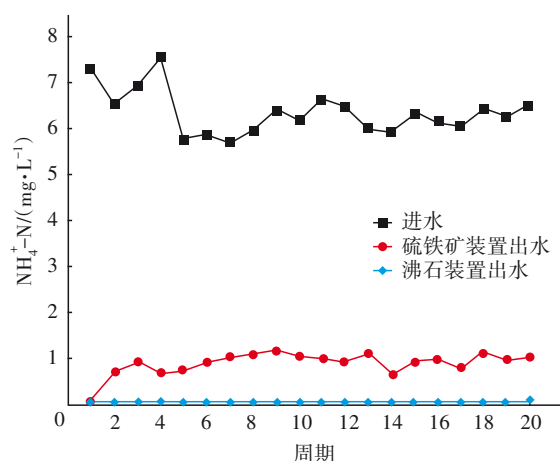


图2 生物滞留系统对 NH_4^+-N 的去除效果

Fig.2 Removal effect of NH_4^+-N by bioretention system

2.2 NO_3^--N 的去除效果

生物滞留系统对 NO_3^--N 的去除效果见图 3。

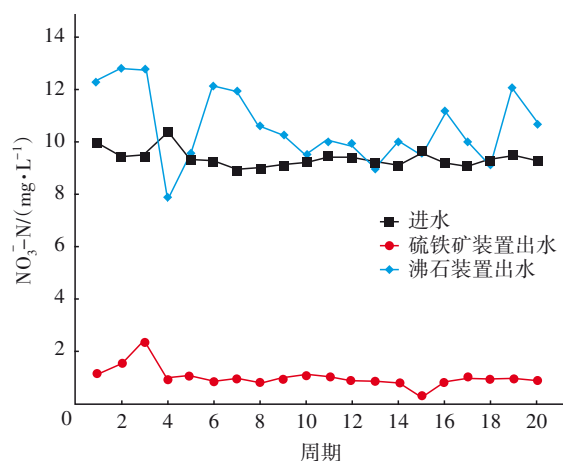


图3 生物滞留系统对 NO_3^--N 的去除效果

Fig.3 Removal effect of NO_3^--N by bioretention system

由图 3 可知,两个生物滞留系统对 NO_3^--N 的去除效果差异明显。沸石基质装置出水 NO_3^--N 平均浓度为 10.53 mg/L ,出水浓度高于进水浓度,平均去除率为 -13%。而硫铁矿基质装置出水 NO_3^--N 平均浓度为 1.00 mg/L ,平均去除率在 89% 左右,保持着稳定且高效的去除效果。生物滞留系统与污水处理厂处理系统不同,其内部空间并不能保证严格的缺氧条件,特别是地表径流冲刷时会携带大量的溶解氧进入系统内。氨化和硝化作用可利用这些溶解氧将地表径流中的氨氮与有机氮转化为硝酸盐氮。由于进水中缺乏有机碳源,沸石基质装置中传统的异养反硝化被抑制,导致氨氮转化生成的硝酸盐氮与进水中原有的部分一同排出,从而产生出水 NO_3^--N 。

浓度偏高的现象。

2.3 TN 的去除效果

生物滞留系统对TN的去除效果如图4所示。

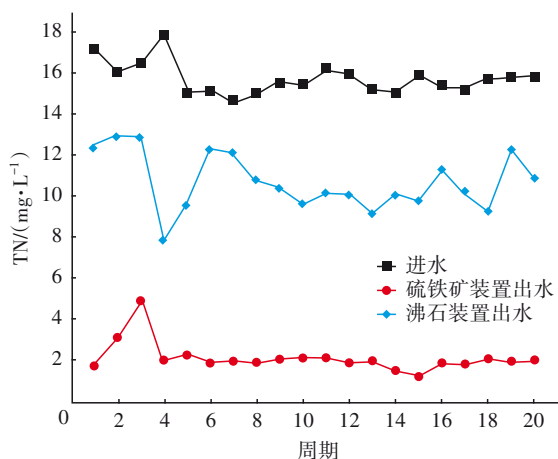


图4 生物滞留系统对TN的去除效果

Fig.4 Removal effect of TN by bioretention system

沸石基质装置出水TN平均浓度为10.4 mg/L,平均去除率为32%;而硫铁矿基质装置出水TN平均浓度为2.11 mg/L,平均去除率为86%。结合图3可知,两个生物滞留系统的TN去除效果与 NO_3^- -N去除效果呈现相关性,这说明限制生物滞留系统脱氮效果的因素主要在于 NO_3^- -N的反硝化程度。由于装置中覆土层采用的壤砂质土本身含有一定量的有机质,人工配制进水冲刷时可携带少量有机质进入基质层,这是沸石基质装置具有一定反硝化脱氮能力的原因,但也因为有机质含量较少,使得沸石基质装置脱氮能力低下。这也侧面反映了硫铁矿基质装置中存在不依赖有机碳源的反硝化作用,使其达到优于沸石基质装置的脱氮效果。沸石基质装置的反硝化脱氮效果也表明,单纯地对生物滞留系统设置淹没区,对于其脱氮效果的提升不一定理想。而硫铁矿基质装置稳定高效的脱氮效果表明,硫铁矿作为基质填料对生物滞留系统处理极低C/N值的地表径流能够起到有利作用。

2.4 TP 的去除效果

生物滞留系统对TP的去除效果如图5所示。沸石基质装置出水TP平均浓度为0.48 mg/L,平均去除率为44%;而硫铁矿基质装置出水TP平均浓度为0.15 mg/L左右,平均去除率为81%。硫铁矿基质装置对TP的去除效果稳定且高效,沸石基质装置对TP的去除效果随试验时间的增加而变差,且始终

不如硫铁矿基质装置。这是由于硫铁矿参与硫自养反硝化时,其中的铁元素被解放,产生的 Fe^{2+} 可与水中的磷酸盐结合生成沉淀。已有研究证明,添加含铁的材料对于生物滞留系统除磷能力的提升显著,例如,Erickson等^[10]通过向砂土中添加5%的铁屑来提升生物滞留系统的除磷效果,磷酸盐平均去除率可达到88%左右。而沸石基质装置中的沸石仅能吸附磷而不能去除磷,所以在试验初期沸石基质装置的除磷效果较好,但当填料对磷的吸附逐渐趋于饱和时,出水磷浓度便不断升高。

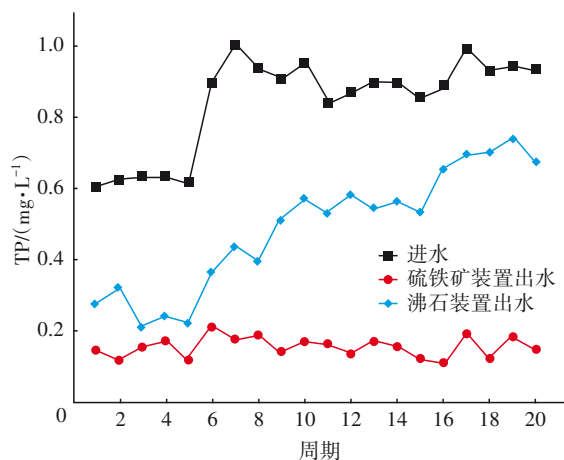


图5 生物滞留系统对TP的去除效果

Fig.5 Removal effect of TP by bioretention system

2.5 基质层中 NH_4^+ -N和 NO_3^- -N浓度的变化

在试验过程中,通过装置基质层底部的取样口对4个6 d的周期中生物滞留系统基质层的 NH_4^+ -N和 NO_3^- -N浓度进行分时段取样分析(进水完毕后第2、6、12、24、48、72、96、120、144小时取样)。其中,周期A、B、C的前次非降雨期均为3 d,周期D的前次非降雨期为6 d,鉴于周期A、B、C的数据曲线变化趋势类似,限于篇幅,此处仅列出周期C和D的数据,如图6所示。可知, NH_4^+ -N在试验进水进入生物滞留系统的第2小时便被吸附了绝大部分。在4个周期中,硫铁矿基质装置在2~12 h期间 NO_3^- -N削减速率减缓,沸石基质装置在2~12 h期间 NO_3^- -N浓度升高,表明系统内初期存在硝化作用,这与进水中的溶解氧有关。根据周期A、B、C的数据,在前次非降雨期为3 d时,硫铁矿基质装置在前72 h内基本完成了大部分的反硝化脱氮;当前次非降雨期延长至6 d时,硫铁矿基质装置在第24小时便达到了之前需要72 h的反硝化程度,这是因为非降雨期的

适当延长导致基质层中微生物群落耗尽原有的营养物质而急需补充,极大提高了系统的脱氮速率。

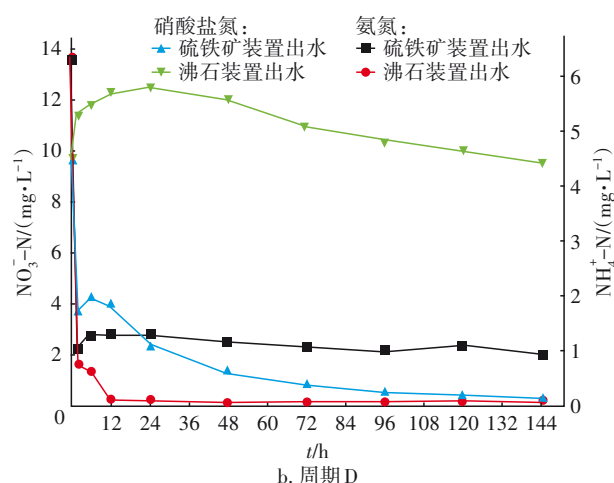
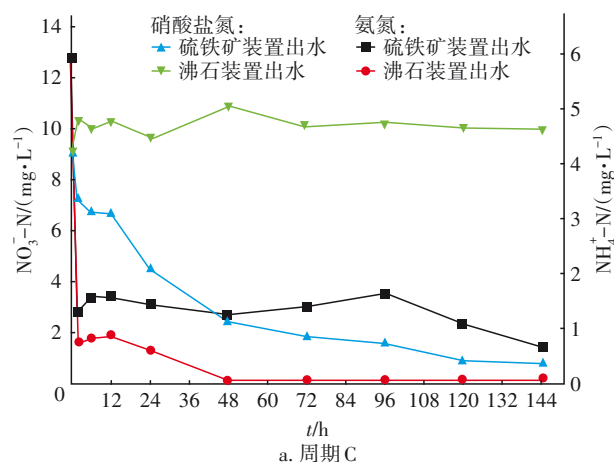


图6 基质层中 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 浓度的变化

Fig.6 Change of NH_4^+-N and NO_3^--N concentrations in substrate layer

2.6 微生物种群结构分析

生物滞留系统中的微生物在属水平上的相对丰度如图7所示。在两个生物滞留系统中占据绝对优势的菌属为*Herbaspirillum*,其在硫铁矿基质装置中占60.9%,而在沸石基质装置中占12.8%。在基质层接种的污泥中*Herbaspirillum*也为主要优势菌种。*Herbaspirillum*是微需氧固氮细菌^[11],目前对此类细菌的研究还不深入,为何在本试验中的占比如此之大,仍需进一步研究。但固氮菌往往通过将氮气转化为氨氮而达到固氮目的,而基质层中的氮气主要来源于微生物反硝化,这或许能解释为何硫铁矿基质装置出水中始终残余一定量的氨氮。

*Pseudomonas*在硫铁矿基质和沸石基质装置中分别占到了5.7%和1.4%。作为水处理研究中最

常见的反硝化菌属之一^[12],*Pseudomonas*相对丰度的差异也表明硫铁矿基质装置的反硝化能力优于沸石基质装置。OM60 (NOR5)_clade被研究报道为一类需氧菌种^[13],其在沸石基质装置中的相对丰度(5.2%)明显高于硫铁矿基质装置(<0.01%),这或许能证明硫铁矿装置基质层中的缺氧环境优于沸石装置,使反硝化能更顺利地进行。

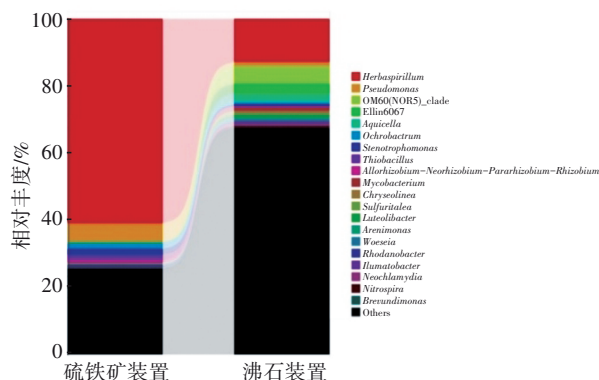


图7 生物滞留系统中微生物在属水平上的相对丰度

Fig.7 Relative abundances of bacteria at genus level in bioretention system

作为硫自养反硝化的典型菌属,*Thiobacillus*在硫铁矿装置基质层的相对丰度为1.6%,在沸石基质装置中低于0.01%。而同为种泥主要优势菌种的*Sulfurimonas*则未检出。两个装置中*Thiobacillus*的丰度差异表明,硫自养细菌在以硫铁矿为基质的生物滞留系统中能够存在并产生作用。Torrento等人^[14]的研究表明,硫铁矿在*Thiobacillus*为非优势菌属的情况下也可以促进微生物处理地下水时的反硝化能力。Ge等人^[15]在人工湿地中添加硫铁矿,*Thiobacillus*的相对丰度仅为0.12%,虽然不是优势菌属,但也实现了稳定高效的脱氮性能。

3 结论

① 硫铁矿基质生物滞留系统在进水中无有机碳源的情况下,可实现反硝化脱氮,同时可保持稳定的除磷效果,对总氮、硝酸盐氮和总磷的平均去除率分别可达到86%、89%、81%。

② 硫铁矿可以促进填料基质层中微生物的反硝化作用。硫铁矿基质生物滞留装置中与反硝化相关的菌属*Pseudomonas*和*Thiobacillus*的相对丰度分别为5.7%和1.6%。

③ 硫铁矿作为填料与淹没区联合使用,可明显提升生物滞留系统的脱氮效果,在极度缺乏有机

碳源的情况下,生物滞留系统在72 h内可达到良好的反硝化效果。

参考文献:

- [1] LEFEVRE G H, PAUS K H, NATARAJAN P, *et al.* Review of dissolved pollutants in urban storm water and their removal and fate in bioretention cells[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2015, 141: 040140501.
- [2] HSIEH C H, DAVIS A P. Multiple-event study of bioretention for treatment of urban storm water runoff [J]. *Water Science and Technology*, 2005, 51 (3/4): 177-181.
- [3] 李立青,胡楠,刘雨情,等. 3种生物滞留设计对城市地表径流溶解性氮的去除作用[J]. *环境科学*, 2017, 38(5): 1881-1888.
LI Liqing, HU Nan, LIU Yuqing, *et al.* Effects of three bioretention configurations on dissolved nitrogen removal from urban stormwater [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(5): 1881-1888 (in Chinese).
- [4] HALABURKA B J, LEFEVRE G H, LUTHY R G. Evaluation of mechanistic models for nitrate removal in woodchip bioreactors [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(9): 5156-5164.
- [5] JORGENSEN C J, JACOBSEN O S, ELBERLING B, *et al.* Microbial oxidation of pyrite coupled to nitrate reduction in anoxic groundwater sediment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43 (13): 4851-4857.
- [6] KELLY D P, WOOD A P. Confirmation of *Thiobacillus* denitrificans as a species of the genus *Thiobacillus*, in the beta-subclass of the *Proteobacteria*, with strain NCIMB 9548 as the type strain[J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2000, 50 (2): 547-550.
- [7] LABRENZ M, GROTE J, MAMMITZSCH K, *et al.* *Sulfurimonas gotlandica* sp nov., a chemoautotrophic and psychrotolerant epsilonproteobacterium isolated from a pelagic redoxcline, and an emended description of the genus *Sulfurimonas* [J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2013, 63 (11): 4141-4148.
- [8] HATT B E, FLETCHER T D, DELETIC A. Hydrologic and pollutant removal performance of stormwater biofiltration systems at the field scale [J]. *Journal of Hydrology*, 2009, 365(3/4): 310-321.
- [9] 仇付国,王珂,于栋,等. 沸石改良雨水生物滞留系统去除污染物研究[J]. *环境科学与技术*, 2018, 41 (3): 124-129.
QIU Fuguo, WANG Ke, YU Dong, *et al.* Study on removal of pollutants by zeolite modified bioretention system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 41(3): 124-129 (in Chinese).
- [10] ERICKSON A J, GULLIVER J S, WEISS P T. Capturing phosphates with iron enhanced sand filtration [J]. *Water Research*, 2012, 46(9): 3032-3042.
- [11] RAZZERA G, VERNAL J, BARUH D, *et al.* Spectroscopic characterization of a truncated hemoglobin from the nitrogen-fixing bacterium *Herbaspirillum seropedicae* [J]. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 2008, 13(7): 1085-1096.
- [12] 方晶晶,马传明,刘存富. 反硝化细菌研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(S1): 206-210.
FANG Jingjing, MA Chuanming, LIU Cunfu. The advance of study on denitrifying bacteria [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 33(S1): 206-210 (in Chinese).
- [13] FUCHS B M, SPRING S, TEELING H, *et al.* Characterization of a marine gammaproteobacterium capable of aerobic anoxygenic photosynthesis [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, 104(8): 2891-2896.
- [14] TORRENTO C, URMENETA J, OTERO N, *et al.* Enhanced denitrification in groundwater and sediments from a nitrate-contaminated aquifer after addition of pyrite [J]. *Chemical Geology*, 2011, 287 (1/2): 90-101.
- [15] GE Z, WEI D, ZHANG J, *et al.* Natural pyrite to enhance simultaneous long-term nitrogen and phosphorus removal in constructed wetland: three years of pilot study [J]. *Water Research*, 2019, 148: 153-161.

作者简介:柴宏祥(1980-),男,浙江永康人,博士,教授,研究方向为海绵城市建设、水环境保护与治理技术。

E-mail:chaih@zjhu.edu.cn

收稿日期:2020-04-03

修回日期:2020-08-05

(编辑:刘贵春)