

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.21.021

人工湿地去除农村污水中常规污染物和雌激素效能

李媛^{1,2}, 张汝涛², 刘启轩², 骆靖宇², 陈英¹, 黄洁琼¹,
朱文婷¹, 裴俊贤¹, 孙捷²

(1. 苏州农业职业技术学院 环境工程学院, 江苏 苏州 215008; 2. 苏州首创嘉净环保科技股份有限公司, 江苏 苏州 215126)

摘要: 分别选择沸石、铁碳、硫铁矿作为人工湿地的填料,考察其对农村污水中常规污染物以及雌酮(E1)、雌二醇(E2)、17 α -乙炔雌二醇(E2)等典型雌激素污染物的去除效果,同时分析了常规沸石填料人工湿地在不同水力停留时间(HRT)下对污染物的去除效果。结果表明,在相同HRT下,铁碳填料人工湿地对常规污染物及雌激素的去除率最高,硫铁矿填料人工湿地次之;相比沸石填料人工湿地,铁碳填料人工湿地对COD、NH₃-N、TN、TP的去除率分别提高29.30%、47.39%、30.80%和62.38%,对E1、E2、EE2的去除率分别提高59.49%、63.65%和45.35%。在沸石填料人工湿地中,随着HRT的延长,常规污染物和雌激素的去除效果逐渐提升,与HRT=12 h相比,当HRT=36 h时,COD、NH₃-N、TN、TP去除率分别提高20.12%、20.22%、10.98%和34.35%,E1、E2、EE2去除率分别提高43.68%、37.75%和39.78%。

关键词: 人工湿地; 填料; 水力停留时间; 农村污水; 雌激素污染物

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)21-0144-05

Efficiency of Constructed Wetlands in Removing Conventional Pollutants and Estrogens from Rural Sewage

LI Yuan^{1,2}, ZHANG Ru-tao², LIU Qi-xuan², LUO Jing-yu², CHEN Ying¹,
HUANG Jie-qiong¹, ZHU Wen-ting¹, PEI Jun-xian¹, SUN Jie²

(1. College of Environmental Engineering, Suzhou Polytechnic Institute of Agriculture, Suzhou 215008, China; 2. Suzhou Capital Greinworth Environmental Protection Technology Co. Ltd., Suzhou 215126, China)

Abstract: Zeolite, iron-carbon composites, and pyrite were selected as fillers for constructed wetlands to evaluate their performance in removing conventional pollutants from rural sewage as well as typical estrogenic pollutants, including estrone (E1), estradiol (E2), and 17 α -ethinylestradiol (EE2). Additionally, the pollutants removal efficiency of conventional zeolite-filled constructed wetlands was examined under varying hydraulic retention times (HRTs). Under the same HRT, the iron-carbon-filled constructed wetland exhibited the highest removal efficiency for both conventional pollutants and estrogens, followed by the pyrite-filled constructed wetland. Compared with the zeolite-filled constructed

基金项目: 苏州农业职业技术学院科研创新团队专项(CXTD202407); 苏州农业职业技术学院博士科研启动基金资助项目(BS[2022]25); 2024年苏州市乡村振兴软科学重点研究课题(SZXCZX-2024-054)

通信作者: 孙捷 E-mail: sunjie@greinworth.com

wetland, the iron-carbon-filled system achieved 29.30%, 47.39%, 30.80%, and 62.38% higher removal efficiencies for COD, $\text{NH}_3\text{-N}$, TN, and TP, respectively, and demonstrated 59.49%, 63.65%, and 45.35% greater removal efficiencies for E1, E2, and EE2, respectively. In zeolite-filled constructed wetlands, the removal efficiency of both conventional pollutants and estrogenic pollutants gradually improved with increasing HRT. Compared to the HRT of 12 hours, extending the HRT to 36 hours resulted in increases in the removal efficiencies of COD, $\text{NH}_3\text{-N}$, TN, and TP by 20.12%, 20.22%, 10.98%, and 34.35%, respectively. Similarly, the removal efficiencies of E1, E2, and EE2 were enhanced by 43.68%, 37.75%, and 39.78%, respectively.

Key words: constructed wetland; filler; hydraulic retention time; rural sewage; estrogenic pollutants

近几年,我国高度重视水体污染防治工作,取得了一定成效,但是农村污水处理率仍然偏低,村镇污水特别是农村污水治理已经成为根本性地改善我国水环境质量的制约要素^[1]。与农村污水相比,城市污水处理在满足常规污染物排放标准的同时,出水中存在的毒性效应也受到了广泛关注,包括遗传毒性、内分泌干扰效应等,尤其是内分泌干扰效应中的雌激素效应^[2]。但是,对于农村污水处理而言,相关研究则较少。目前针对污水中雌激素污染物的去除尚无成熟工艺,相关研究主要涉及吸附工艺、膜技术、微生物处理以及高级氧化技术等。人工湿地由于绿色、经济、运行简单及良好的景观效益而被广泛应用于农村污水处理^[3],但多用来去除污水中的常规污染物,而有关人工湿地对农村污水中雌激素等有机微污染物的去除能力尚缺乏系统的研究。基于此,笔者选择沸石、铁碳、硫铁矿分别作为人工湿地的填料,考察其对农村污水中常规污染物以及雌酮(E1)、雌二醇(E2)、17 α -乙炔雌二醇(EE2)等典型雌激素污染物的去除效果,并对常规沸石填料人工湿地在不同水力停留时间(HRT)下的污染物去除效果进行分析,以期为农村污水中典型雌激素污染物的去除提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验装置和进水

人工湿地试验装置的长、宽、高分别为2、1、1 m,填料粒径为1~2 cm,填料层高度为80 cm。湿地植物选用美人蕉,由植物生长补光灯控制光照时间为10 h/d。

人工湿地进水取自苏南地区某乡镇污水厂, HRT设置为24 h,待污染物去除率稳定后可认为启

动完成,开始进行试验。进水水质具体如下:COD为80~120 mg/L、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 为25~35 mg/L、TN为30~40 mg/L、TP为1~3 mg/L、E1为15~25 ng/L、E2为10~15 ng/L、EE2为1~5 ng/L,其中,E1、E2、EE2为人工额外加入。试验过程中,每0.5 d取样一次,连续取样10次,每个水样均取3个平行样。

1.2 试验方法

湿地填料对污染物去除效果的影响试验:分别采用沸石、硫铁矿、铁碳作为人工湿地的填料,HRT设为24 h,分别监测进出水COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN、TP、E1、E2、EE2浓度。

HRT对污染物去除效果的影响试验:以常规沸石为人工湿地填料,设置HRT分别为12、24、36 h,分别监测进出水的常规污染物和雌激素污染物浓度。

1.3 分析项目与方法

COD采用重铬酸钾法测定, $\text{NH}_3\text{-N}$ 采用纳氏试剂比色法测定,TN采用碱性过硫酸钾-紫外分光光度法测定,TP采用钼酸铵分光光度法测定。

雌激素污染物的测定参考Liu等^[4]的研究方法,先采用固相萃取法对水样进行前处理,然后采用高效液相色谱串联质谱仪(HPLC-MS/MS)进行检测分析。HPLC测定条件如下:ZORBAX Eclipse Plus C18色谱柱(150 mm $\times$ 2.1 mm,3.5 μm),流速为0.3 mL/min,柱温为40 $^{\circ}\text{C}$,进样体积为5 μL ,流动相为氨水溶液(A)和乙腈(B)。质谱检测条件如下:电喷雾离子源,负离子模式,离子源温度为550 $^{\circ}\text{C}$,多反应离子监测模式,离子喷雾电压为-5 500 V,气帘气压力为35 kPa,喷雾气压力为60 kPa,辅助加热气压力为65 kPa。

2 结果与讨论

2.1 填料对污染物去除效果的影响

不同填料人工湿地对农村污水中常规污染物的去除效果见表1。可知,在HRT=24 h条件下,沸石填料人工湿地对COD、NH₃-N、TN、TP的平均去除

率分别为29.74%、33.45%、45.09%、39.37%,铁碳填料人工湿地对这些指标的平均去除率分别为38.45%、49.31%、58.98%、63.93%;硫铁矿填料人工湿地的平均去除率分别为30.72%、52.83%、55.95%、57.02%。

表1 沸石、铁碳、硫铁矿填料人工湿地对常规污染物的去除效果

Tab.1 Removal efficiency of conventional pollutants by constructed wetlands with fillers of zeolite, iron-carbon and pyrite $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项目	COD		NH ₃ -N		TN		TP	
	进水	出水	进水	出水	进水	出水	进水	出水
沸石	93.78 ± 5.32	65.89 ± 3.12	27.50 ± 1.54	18.30 ± 1.13	38.32 ± 2.31	21.04 ± 2.14	2.87 ± 0.25	1.74 ± 0.12
铁碳	104.31 ± 8.73	64.20 ± 4.13	32.47 ± 2.87	16.46 ± 1.29	39.25 ± 2.98	16.10 ± 1.08	3.66 ± 0.10	1.32 ± 0.11
硫铁矿	97.27 ± 7.23	67.39 ± 6.22	34.09 ± 3.11	16.08 ± 2.21	43.52 ± 2.14	19.17 ± 1.91	3.63 ± 0.23	1.56 ± 0.09

3种填料人工湿地对农村污水中雌激素污染物的去除效果如表2所示。可知,在HRT=24 h条件下,沸石填料人工湿地对农村污水中E1、E2、EE2的平均去除率分别为13.76%、15.72%、22.22%,铁碳

填料人工湿地对E1、E2和EE2的平均去除率分别为21.95%、25.72%、32.30%,硫铁矿填料人工湿地对E1、E2和EE2的平均去除率分别为17.93%、20.71%、35.09%。

表2 沸石、铁碳、硫铁矿填料人工湿地对雌激素污染物的去除效果

Tab.2 Removal efficiency of estrogenic pollutants by constructed wetlands with fillers of zeolite, iron-carbon and pyrite $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项目	E1		E2		EE2	
	进水	出水	进水	出水	进水	出水
沸石	26.81 ± 2.67	23.12 ± 1.99	11.39 ± 1.11	9.60 ± 0.77	1.89 ± 0.12	1.47 ± 0.07
铁碳	24.60 ± 1.98	19.20 ± 1.94	11.82 ± 1.91	8.78 ± 0.81	2.26 ± 0.09	1.53 ± 0.17
硫铁矿	29.78 ± 2.36	24.44 ± 2.02	10.14 ± 1.01	8.04 ± 0.88	2.28 ± 0.15	1.48 ± 0.16

人工湿地对于污水中污染物的去除主要通过填料、微生物和植物的综合作用来实现,填料作为载体能够为微生物提供合适的附着场所,使得微生物大量富集进而降解污染物,而植物可以通过吸收和转化等作用对污染物进行去除。在HRT=24 h条件下,对于常规污染物而言,铁碳填料对其去除率最高,硫铁矿填料次之;与沸石填料相比,铁碳填料对COD、NH₃-N、TN、TP的去除率分别提高29.30%、47.39%、30.80%和62.38%。对于雌激素污染物而言,铁碳填料对其去除率最高;与沸石填料相比,铁碳填料对E1、E2、EE2的去除率分别提高59.49%、63.65%和45.35%。

已有的研究表明^[5],铁碳填料人工湿地对氮和磷的去除率显著高于常规人工湿地。这是因为铁碳填料可以为微生物还原硝态氮提供足够的电子,同时铁碳填料中生物炭释放的溶解性有机物有利于反硝化微生物的富集,从而使得脱氮效果提高。

此外,铁碳填料会导致人工湿地系统内pH升高,为微生物中聚糖菌向聚磷菌转化提供适宜的环境,进而相关聚磷菌的丰度也相应提高、除磷效果增强^[5]。在植物方面,铁碳微电解的电化学腐蚀会导致人工湿地系统中铁离子含量增加,而铁离子和亚铁离子能够促进植物的生长和叶片中叶绿素的生成;此外,生物炭释放出的可溶性有机质能够显著提高人工湿地中的植物活性,从而增强植物对氮和磷的吸收及转化能力^[5]。对于硫铁矿填料而言,其含有的硫元素可以和污水中的硝态氮产生自养脱氮作用^[6];此外,湿地中除传统的聚磷菌和植物吸收转化除磷外,硫铁矿中的铁离子还可以和磷酸根形成沉淀从而去除部分磷,达到强化除磷效果。

人工湿地对雌激素化合物的降解原理主要基于以下几个方面:一是填料的吸附作用。常规沸石填料对有机物具有一定的吸附作用,而新型还原性填料如铁碳和硫铁矿,其吸附性进一步增强。有研

究表明^[7],在以陶粒、沸石、钢渣作为吸附材料去除 E1 和 EE2 时,3 种填料对雌激素的吸附量表现为陶粒>沸石>钢渣。二是微生物的降解作用。已有研究表明,微生物降解是去除环境中雌激素污染物的主要途径^[8],包括代谢、共代谢和一种发生在微生物代谢产物和雌激素之间的非生物反应。三是植物的降解作用^[9]。植物根系能够产生分泌物,为微生物营造去除污染物的环境,以及可能刺激雌激素等污染物发生共代谢作用从而被去除。

表 3 不同 HRT 条件下沸石填料人工湿地对常规污染物的去除效果

Tab.3 Removal efficiency of conventional pollutants by constructed wetlands with zeolite filler at different HRTs

mg·L⁻¹

项目	COD		NH ₃ -N		TN		TP	
	进水	出水	进水	出水	进水	出水	进水	出水
HRT=12 h	93.82 ± 8.65	69.17 ± 6.13	27.38 ± 2.41	18.85 ± 1.71	42.71 ± 3.42	24.11 ± 2.19	2.19 ± 0.11	1.46 ± 0.12
HRT=24 h	93.78 ± 5.32	65.89 ± 3.12	27.50 ± 1.54	18.30 ± 1.13	38.32 ± 2.31	21.04 ± 2.14	2.87 ± 0.25	1.74 ± 0.12
HRT=36 h	96.93 ± 7.41	66.34 ± 4.72	26.22 ± 2.91	16.40 ± 1.77	38.36 ± 2.92	19.82 ± 2.08	2.30 ± 0.09	1.27 ± 0.11

不同 HRT 条件下沸石填料人工湿地对雌激素污染物的去除效果如表 4 所示。可知,在 HRT=12 h 条件下,沸石填料人工湿地对污水中 E1、E2、EE2 的平均去除率分别为 10.44%、13.34%、21.15%,在

2.2 HRT 对污染物去除效果的影响

不同 HRT 条件下沸石填料人工湿地对常规污染物的去除效果如表 3 所示。可知,在 HRT=12 h 条件下,沸石填料人工湿地对污水中 COD、NH₃-N、TN、TP 的平均去除率分别为 26.27%、31.15%、43.55%、33.33%,在 HRT=24 h 条件下的平均去除率分别为 29.74%、33.45%、45.09%、39.37%,在 HRT=36 h 条件下的平均去除率分别为 31.56%、37.45%、48.33%、44.78%。

HRT=24 h 条件下对 E1、E2、EE2 的平均去除率分别为 13.76%、15.72%、22.22%,在 HRT=36 h 条件下对 E1、E2、EE2 的平均去除率分别为 15.00%、18.38%、29.57%。

表 4 不同 HRT 条件下人工湿地对雌激素污染物的去除效果

Tab.4 Removal efficiency of estrogenic pollutants by constructed wetlands with zeolite filler at different HRTs

mg·L⁻¹

项目	E1		E2		EE2	
	进水	出水	进水	出水	进水	出水
HRT=12 h	26.82 ± 1.99	24.02 ± 3.11	12.59 ± 1.02	10.91 ± 1.11	3.12 ± 0.22	2.46 ± 0.21
HRT=24 h	26.81 ± 2.67	23.12 ± 1.99	11.39 ± 1.11	9.60 ± 0.77	1.89 ± 0.12	1.47 ± 0.07
HRT=36 h	26.80 ± 2.61	22.78 ± 2.41	11.37 ± 0.99	9.28 ± 0.79	1.86 ± 0.08	1.31 ± 0.11

沸石填料人工湿地对常规污染物和雌激素污染物的去除效果随着 HRT 的增加而逐步提高。与 HRT=12 h 相比,当 HRT=24 h 时,对 COD、NH₃-N、TN、TP 的去除率分别提高 13.19%、7.38%、3.55% 和 18.12%,对 E1、E2、EE2 的去除率分别提高 31.83%、17.77% 和 5.05%;当 HRT=36 h 时,对 COD、NH₃-N、TN、TP 的去除率分别提高 20.12%、20.22%、10.98% 和 34.35%,对 E1、E2、EE2 的去除率分别提高 43.68%、37.75% 和 39.78%。随着 HRT 的增加,人工湿地系统内污水与填料、微生物和植物之间的接触时间延长,有利于填料、微生物和植物对污染物进行更充分的降解去除。这与已有研究结果一致^[10]。

3 结论

① 人工湿地对常规污染物和雌激素污染物均有一定的去除效果,其去除效果因湿地填料和 HRT 的不同而异,总体表现为污染物去除率随 HRT 的增加而升高。

② 从湿地填料看,在 HRT=24 h 条件下,铁碳填料对常规污染物和雌激素污染物的去除率最高,硫铁矿填料次之;与沸石填料相比,铁碳填料对 COD、NH₃-N、TN、TP 的去除率分别提高 29.30%、47.39%、30.80% 和 62.38%,对 E1、E2、EE2 的去除率分别提高 59.49%、63.65% 和 45.35%。

③ 沸石填料人工湿地对常规污染物和雌激素污染物的去除效果随着 HRT 的增加而逐步提高。

与HRT=12 h相比,当HRT=24 h时,对COD、NH₃-N、TN、TP的去除率分别提高13.19%、7.38%、3.55%和18.12%,对E1、E2、EE2的去除率分别提高31.83%、17.77%和5.05%;当HRT=36 h时,对COD、NH₃-N、TN、TP的去除率分别提高20.12%、20.22%、10.98%和34.35%,对E1、E2、EE2的去除率分别提高43.68%、37.75%和39.78%。

④ 相比于增加HRT来提高污染物去除率,选择对污染物去除率更高的填料是保证污水处理效果的有效途径,但在实际应用中,需要考虑污染物种类、浓度以及投资成本等因素,选择合适的填料以及运行参数。

参考文献:

- [1] 刘双柳,徐顺青,陈鹏,等. 城镇污水治理设施补短板现状与对策[J]. 中国给水排水, 2020, 36(22): 54-60.
LIU Shuangliu, XU Shunqing, CHEN Peng, *et al.* Current situation and countermeasures of municipal wastewater treatment facilities to strengthen the weak points [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(22): 54-60 (in Chinese).
- [2] CAO Q M, YU Q M, CONNELL D W. Health risk characterization for environmental pollutants with a new concept of overall risk probability [J]. Journal of Hazard Materials, 2011, 187(1/3): 480-487.
- [3] 刘海玉,王新,白康. 人工湿地在农村生活污水中的应用[J]. 市政技术, 2019, 37(2): 199-202.
LIU Haiyu, WANG Xin, BAI Kang. Application of constructed wetland in rural domestic sewage treatment [J]. Journal of Municipal Technology, 2019, 37(2): 199-202(in Chinese).
- [4] LIU D, WU S M, XU H Z, *et al.* Distribution and bioaccumulation of endocrine disrupting chemicals in water, sediment and fishes in a shallow Chinese freshwater lake: implications for ecological and human health risks [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, 140: 222-229.
- [5] 沈书豪. 铁碳微电解对人工湿地脱氮除磷的强化效果研究[D]. 济南: 山东大学, 2019.
SHEN Shuhao. A Study of Ferric-Carbon Micro-electrolysis Process to Enhance Nitrogen and Phosphorus Removal Efficiency in Constructed Wetlands [D]. Jinan: Shandong University, 2019 (in Chinese).
- [6] 张菁. 黄铁矿和石灰石人工湿地净化受污染河水研究[D]. 南京: 南京大学, 2013.
ZHANG Jing. Study on Pyrite and Limestone Constructed Wetlands for Polluted River Water Treatment [D]. Nanjing: Nanjing University, 2013 (in Chinese).
- [7] 梁璐. 人工湿地填料对雌激素的吸附特性及机理研究[D]. 南京: 东南大学, 2014.
LIANG Lu. Characteristics and Mechanisms of Sorption for Steroid Estrogens by Constructed Wetland Substrates [D]. Nanjing: Southeast University, 2014 (in Chinese).
- [8] 张方方,秦丹,高良敏,等. 环境中雌激素的微生物降解[J]. 微生物学通报, 2012, 39(5): 711-721.
ZHANG Fangfang, QIN Dan, GAO Liangmin, *et al.* Microbial degradation of estrogens in the environment [J]. Microbiology China, 2012, 39(5): 711-721 (in Chinese).
- [9] MOORMANN H, KUSCHK P, STOTTMEISTER U. The effect of rhizodeposition from helophytes on bacterial degradation of phenolic compounds [J]. Acta Biotechnologica, 2002, 22(1/2): 107-112.
- [10] 徐丽,葛大兵,谢小魁. 水力停留时间对人工湿地运行的影响[J]. 中国农学通报, 2014, 30(31): 219-223.
XU Li, GE Dabing, XIE Xiaokui. Impact of hydraulic retention time on wetland running [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2014, 30(31): 219-223 (in Chinese).

作者简介:李媛(1985-),女,山西运城人,博士,高级工程师,主要研究方向为废水生物处理及高效生物脱氮技术。

E-mail:309240407@qq.com

收稿日期:2024-07-07

修回日期:2024-08-09

(编辑:刘贵春)