

DOI: 10.3880/j.issn.1004-6933.2016.06.015

秸秆堆肥腐殖土 PRB 修复地下水硝酸盐污染研究

杨延梅¹, 吴鹏宇^{1,2}

(1. 重庆交通大学水利水运工程教育部重点实验室, 重庆 410074; 2. 四川省岳池县环境保护局, 四川 广安 638300)

摘要: 比较不同比例的秸秆堆肥腐殖土与细砂组成的介质对修复地下水硝酸盐污染的影响, 研究秸秆堆肥腐殖土 PRB (permeable reactive barrier, 可渗透反应墙) 去除地下水硝酸盐污染的效果。结果表明, 以秸秆堆肥腐殖土作为介质的 PRB 对硝酸盐具有很高的去除率, 可使受到硝酸盐污染的地下水经处理后达到地下水质量Ⅲ类标准; 增加秸秆堆肥腐殖土所占比例, 会提高 PRB 对硝酸盐的去除率, 但装置运行初期的修复效果较差。

关键词: 地下水修复; 硝酸盐污染; PRB; 秸秆堆肥腐殖土

中图分类号: X523 文献标志码: A 文章编号: 1004-6933(2016)06-0093-05

Remediation of nitrate pollution of groundwater with straw compost humus PRB

YANG Yanmei¹, WU Pengyu^{1,2}

(1. Key Laboratory of Hydraulic and Waterway Engineering of the Ministry of Education, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 410074, China;

2. Yuechi County Environmental Protection Bureau, Guang'an 638300, China)

Abstract: Through comparison of the impacts of different proportions of fine sand and straw compost humus composition of the medium of PRB (permeable reactive barrier) on the remediation of nitrate pollution of groundwater, the effect of straw compost humus PRB in removing nitrate from groundwater was studied. The results show that using the straw compost humus as the PRB medium has a high removal rate of nitrate, and the quality of treated groundwater can reach the grade Ⅲ standard. Increasing the proportion of straw compost humus soil will improve the nitrate removal rate with PRB, but at the initial operation period the remediation effect is poor.

Key words: groundwater remediation; nitrate pollution; PRB; straw compost humus

地下水作为我国近 70% 人口的饮用水和灌溉用水, 对社会经济发展和人民健康起着重要作用。但随着氮肥的施用, 牲畜粪便、生活污水、工业含氮废水的不合理排放等, 地下水硝酸盐污染日益严重^[1-3]。硝酸盐会对人类和动物的健康造成严重的威胁, 进入人体可还原成亚硝酸盐, 形成致癌物质, 导致高铁血红蛋白症^[4-5]; 进入水体中造成鱼大量死亡^[6-7]等。

发达国家已采取多种技术修复地下水硝酸盐污染, 其中原位修复 (in-situ remediation) 技术由于成本低、适合大面积修复而得到迅速的发展。PRB (permeable reactive barrier, 可渗透反应墙) 技术作为最

热门的原位修复技术之一, 正逐步取代成本较高的抽出处理技术, 成为地下水修复技术发展的新方向^[8-9]。

我国是农业大国, 产生了大量的农业废弃物, 如稻草、麦秆、锯末等。这些废弃物在降解过程中会缓慢释放作为地下水硝酸盐反硝化处理固相碳源的有机物, 解决地下水硝酸盐污染和农业废物处理的问题。如今, 国内外研究主要集中于不同的植物秸秆及植物秸秆与铁、沸石等联合作为 PRB 介质的修复效果。金赞芳等^[10]开展了以纸、棉花、稻草、木屑等为固相有机碳源去除地下水硝酸盐的研究。Rocca 等^[11]研究了零价铁和棉花为渗透性反应墙介质去除地下水硝酸盐的效果, 发现该系统对硝酸盐有较

高的去除效果,反应产物中氨氮质量浓度在允许范围内。王珍等^[12]研究锯末和铁粉对硝酸盐的去除效果,发现硝酸盐的去除率超过 80%,氨氮质量浓度低于 0.5 mg/L。天然植物秸秆存在释碳速率和修复速率较慢的特点,不适用于去除高浓度硝酸盐污染。本研究选取秸秆堆肥腐殖土与石英砂作为 PRB 介质,分析其对地下水硝酸盐污染的修复效果。

1 秸秆堆肥腐殖土 PRB 修复地下水硝酸盐污染的机理

生物降解型 PRB 利用微生物的生化反应,在厌氧条件下,将硝酸盐作为电子受体,将有机碳源或者氢、硫等作为电子供体,经无氧呼吸,将硝态氮最终还原为氮气。碳源作为反硝化细菌的电子供体,对 PRB 反硝化效率影响很大。以秸秆堆肥腐殖土作为介质的 PRB 主要提供大量碳源,借助微生物作用,使有机污染物发生好氧、厌氧降解,辅以吸附作用,达到修复地下水硝酸盐污染的目的。

虽然秸秆堆肥腐殖土可以有效去除地下水中的硝酸盐,但堆肥产品本身也会释放硝酸盐、氨氮等,可能会引起地下水硝酸盐、氨氮的二次污染。选择秸秆堆肥腐殖土与细砂的混合物作为 PRB 介质,不仅可通过细砂对秸秆堆肥腐殖土进行稀释,减少秸秆堆肥腐殖土硝酸盐、氨氮的释放量,细砂也可作为介质内微生物的附着物,降低生物膜脱落所造成的地下水污染程度,同时细砂还可增加介质的渗透性,使反应墙体介质的渗透性远远大于周围含水层的渗透性。

本文通过介质配比模拟实验,考察秸秆堆肥腐殖土对地下水稳定性的影响,是否会引起地下水硝酸盐、氨氮的二次污染,以及介质中秸秆堆肥腐殖土所占比例对 PRB 修复地下水的影响,以确定最佳秸秆堆肥腐殖土与细砂的比例,为进一步改善 PRB 提供理论基础和技术依据。

2 材料与方法

2.1 实验材料

秸秆堆肥腐殖土:购买于沭阳苏怡花卉园艺场。石英砂:购买于北京东明绿景环保科技有限公司,粗砂粒径 3.0~4.0 mm,细砂粒径 0.6~1.2 mm。

2.2 实验方法

a. 秸秆堆肥腐殖土介质静态释放实验。称取定量秸秆堆肥腐殖土于 250 mL 三角锥形瓶中,分别加入 150 mL 蒸馏水。定期从锥形瓶内取上清液 40 mL 进行分析,每次取出上清液后重新添加 40 mL 蒸馏水。取出的上清液先用 0.45 μm 的滤膜进行过滤,之后分析其中 NO₃⁻-N、NH₄⁺-N 的质量浓度等。

b. PRB 模拟实验。实验装置为长 0.8 m、宽 0.6 m、高 0.4 m 的 PE 矩形装置(图 1),左侧顶部进水,右侧底部出水,顶部密封。根据实验需要,Ⅰ为秸秆堆肥腐殖土与细砂,厚度为 0.6 m;Ⅱ为粗砂,厚度为 0.1 m,起过滤作用。装置内水中 DO 质量浓度小于 0.5 mg/L,每隔 48 h 换一次液,然后分析液体中 NO₃⁻-N、NH₄⁺-N 质量浓度。

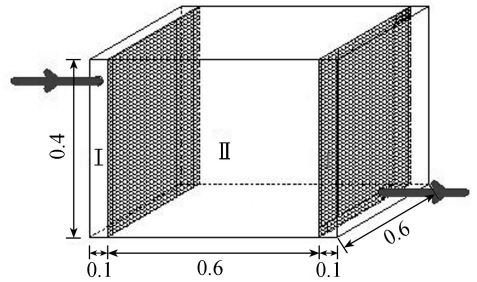


图 1 PRB 装置示意图(单位:m)

实验分 2 批,第一批为不同配比的介质释放实验,设有 3 个装置(A1~A3),目的在于检测介质 NO₃⁻-N、NH₄⁺-N 的释放量,为第二批实验做准备。第二批为介质配比不同时 PRB 的运行效果实验,设有 3 个装置(B1~B3)。具体实验方式见表 1。

表 1 装置运行方式

装置编号	实验进水	介质配比(秸秆堆肥腐殖土:细砂)
A1	实验室 RO 纯水, pH 值在 6~7 之间,呈弱酸性。	1:10
A2		1:50
A3		1:100
B1	合成地下水, KNO ₃ 质量浓度 150 mg/L, K ₂ HPO ₄ 质量浓度 30 mg/L, pH 值在 6~7 之间,呈弱酸性。	1:10
B2		1:50
B3		1:100

2.3 分析方法

溶液 pH 值用 PHS-3C 型 pH 计(上海雷磁)测量;NO₃⁻-N 用紫外分光光度法测量;NH₄⁺-N 用纳氏试剂(上海谱元仪器有限公司)光度法测量。

3 结果与分析

3.1 细砂对秸秆堆肥腐殖土介质的影响

在 T=25℃,初始 pH=7~8,进水为超纯水的情况下,改变秸秆堆肥腐殖土和细砂的比例,分析 PRB 装置内介质对地下水硝酸盐质量浓度的影响情况,见图 2。

由图 2 可看出,纯砂释放硝酸盐质量浓度为 0;秸秆堆肥腐殖土和砂+秸秆堆肥腐殖土第一周硝酸盐质量浓度很高,分别达到了 57.2 mg/L 和 67.8 mg/L;第二周两种介质硝酸盐质量浓度下降到 3.4 mg/L 和 5.1 mg/L,硝酸盐释放量基本达到稳定。砂+秸秆堆肥腐殖土硝酸盐质量浓度略高于秸秆堆肥腐殖土,这说明细砂会增大秸秆堆肥腐殖土与水的

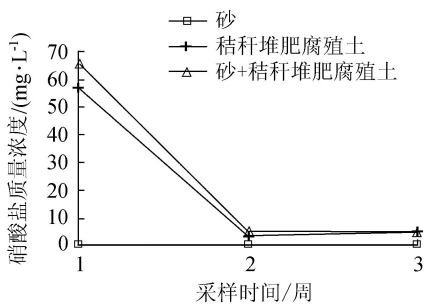


图2 介质释放硝酸盐曲线

接触面积,使硝酸盐更易释放进水中。

进水为超纯水的情况下,改变秸秆堆肥腐殖土和细砂的比例,分析PRB装置内介质对地下水氨氮浓度的影响情况,见图3。

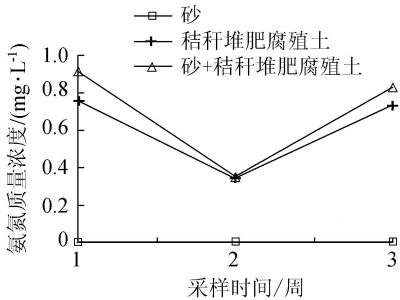


图3 介质释放氨氮曲线

由图3可看出,纯砂释放氨氮质量浓度为0;而秸秆堆肥腐殖土和砂+秸秆堆肥腐殖土第一周氨氮质量浓度分别为0.76 mg/L和0.92 mg/L,第二周分别下降到0.34 mg/L和0.35 mg/L,说明介质释放的氨氮质量浓度降低;而第三周却分别开始上升到0.73 mg/L和0.83 mg/L,这是因为微生物反硝化作用增强,生成的氨氮增多,说明细砂不仅增大了秸秆堆肥腐殖土与水的接触面积,使砂+秸秆堆肥腐殖土释放的氨氮质量浓度比秸秆堆肥腐殖土高,而且为微生物提供了附着场所,使微生物数量更多,反硝化效果更强。

3.2 介质配比不同的PRB运行效果

a. 对硝酸盐的去除率。在 $T=25^{\circ}\text{C}$, 初始 $\text{pH}=7\sim 8$, 进水硝酸盐质量浓度为 150 mg/L 的情况下, 改变秸秆堆肥腐殖土和细砂的比例, 分析PRB装置出水中硝酸盐质量浓度变化的情况, 见图4。

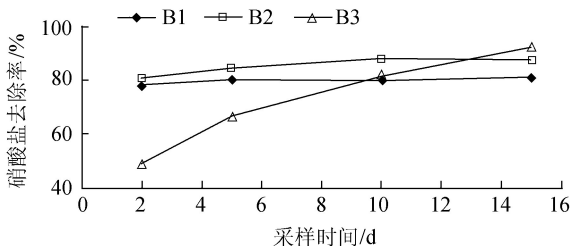


图4 PRB对硝酸盐的去除率变化曲线

装置进水中硝酸盐质量浓度为 150 mg/L 。从图4中可以看出,运行第2天,B3装置对硝酸盐的去除率较低,仅为49.4%,此时B1和B2装置对硝酸盐的去除率分别为78.3%和80.3%。这说明秸秆堆肥腐殖土释放的硝酸盐会降低装置对硝酸盐的去除率。随着装置的运行,3个装置对硝酸盐的去除率均逐渐升高,最终装置运行稳定时,B3装置具有最高的硝酸盐去除率,达到91.8%,B1和B2则分别为81.2%和85.3%。可见,秸秆堆肥腐殖土所占比例越大,最终装置对硝酸盐的去除率越高。

b. 出水中硝酸盐的变化。在 $T=25^{\circ}\text{C}$, 初始 $\text{pH}=7\sim 8$, 进水硝酸盐质量浓度为 150 mg/L 的情况下, 改变秸秆堆肥腐殖土和细砂的比例, 分析PRB装置出水硝酸盐质量浓度变化的情况, 见图5。

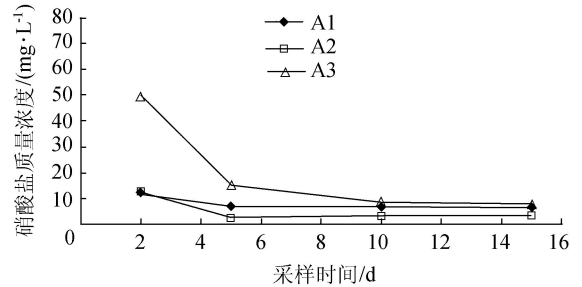


图5 PRB内介质释放硝酸盐变化曲线

从图5可知,A3介质初期释放硝酸盐最多,硝酸盐质量浓度达到 49.8 mg/L 。但随着时间增长,硝酸盐释放量逐渐减少,第15天时已经基本稳定,释放的硝酸盐质量浓度为 7.7 mg/L 。而A1和A2介质硝酸盐释放量较少,PRB运行15d,出水硝酸盐质量浓度约从 12 mg/L 下降到 5 mg/L ,说明秸秆堆肥腐殖土所占比例越大,释放硝酸盐量越多,但在一定时间(实验中为10d)后,硝酸盐释放量均会稳定在一个较低的数值以下(实验中为 10 mg/L 以下)。

PRB出水硝酸盐质量浓度变化曲线见图6。在装置运行之初,B3装置出水中硝酸盐质量浓度最高,达到 75.9 mg/L 。随着装置运行,硝酸盐质量浓度持续降低,最终出水中硝酸盐质量浓度为 12.3 mg/L ,达到地下水质量Ⅲ类标准。B1装置出水中硝酸盐质量浓度稳定,在 30 mg/L 左右波动。B2装

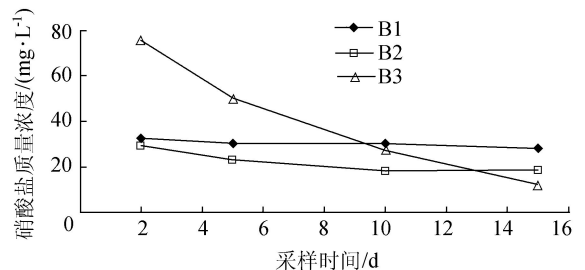


图6 PRB出水硝酸盐含量变化曲线

置出水中硝酸盐质量浓度呈现逐渐降低趋势,最终出水中硝酸盐质量浓度为 18.7 mg/L,达到地下水质量Ⅲ类标准。可见,将秸秆堆肥腐殖土作为 PRB 介质来修复地下水硝酸盐污染是可行的。

秸秆堆肥腐殖土所占比例越大,微生物数量越多,PRB 对硝酸盐污染的修复效果越好。秸秆堆肥腐殖土与细砂比例为 1:10 时,对硝酸盐的修复效果最好,但缺点是 PRB 装置运行初期修复效果差。秸秆堆肥腐殖土与细砂比例为 1:50 时,装置对地下水硝酸盐污染的最终修复效果虽略低于比例为 1:10 时,但仍然达到地下水质量Ⅲ类标准,并且运行稳定,在初期就有较好的修复效果。因此,当地下水中硝酸盐质量浓度低于 150 mg/L 时,可适当减少秸秆堆肥腐殖土。针对地下水中硝酸盐质量浓度的不同,应选择不同的秸秆堆肥腐殖土所占比例,以提高 PRB 装置运行初期修复效果。

c. 出水中氨氮的变化。PRB 内介质释放氨氮情况见图 7。A3 介质释放氨氮量虽然随时间逐渐降低,但始终在 10 mg/L 以上。而 A1 和 A2 介质释放氨氮量较低并且较稳定,在 2~4 mg/L 之间波动。

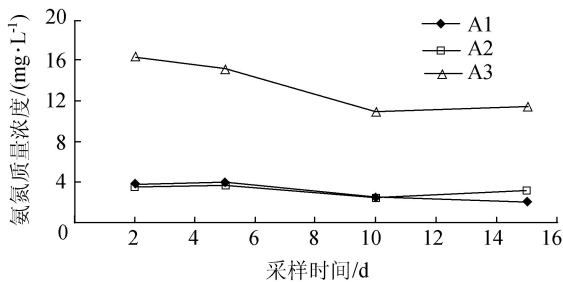


图 7 PRB 内介质释放氨氮变化曲线

PRB 出水中氨氮质量浓度变化曲线见图 8。在实验期间,3 个装置出水氨氮质量浓度均较稳定。但 A3 出水中氨氮质量浓度最高,运行初期达到 11.0 mg/L,实验结束时为 8.2 mg/L。A2 出水中氨氮质量浓度低于 A1,装置运行期间一直在 7 mg/L 附近波动。A1 装置出水中氨氮质量浓度最低,始终在 3 mg/L 以下。

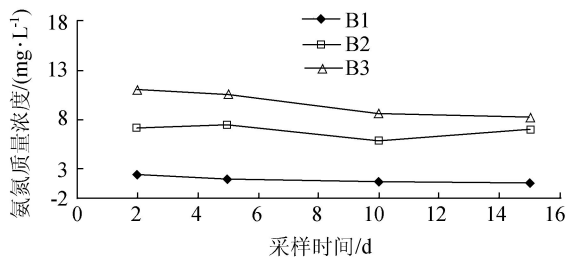


图 8 PRB 出水中氨氮质量浓度变化曲线

A1 和 A2 装置内介质释放的氨氮量基本相等,但 A2 出水中氨氮质量浓度却远大于 A1,这说明装

置内部微生物反硝化生成了大量的氨氮。A3 装置介质释放的氨氮质量浓度却大于出水中氨氮质量浓度,说明装置内部微生物对氨氮具有修复作用,并且在水中氨氮质量浓度较高的情况下,微生物的修复作用会增强。

对比图 3 和图 8,发现秸秆堆肥腐殖土介质释放的氨氮量和出水中氨氮质量浓度差值极大,出水中氨氮质量浓度过高,表明反硝化过程中发生了部分硝酸盐异化还原到铵(DNRA)过程。标准反硝化过程是 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$, DNRA 过程反应式为 $2\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。

4 结论

a. 细砂不仅增加了秸秆堆肥腐殖土与地下水的接触面积,加快秸秆堆肥腐殖土对硝酸盐、氨氮的释放,也为介质内微生物提供了附着点,从而增强装置对硝酸盐污染的修复效果。

b. 秸秆堆肥腐殖土作为 PRB 介质修复地下水硝酸盐污染是可行的,出水中硝酸盐质量浓度可达到地下水质量Ⅲ类标准。

c. 秸秆堆肥腐殖土所占比例越大,本身释放的硝酸盐越多,装置运行初期修复效果越差,但运行一段时间后,装置内会具有更多的微生物,所以对硝酸盐污染的修复效果更好。

d. 针对地下水中硝酸盐质量浓度的不同,应选择不同的秸秆堆肥腐殖土比例,以提高 PRB 装置运行初期修复效果。

e. 微生物反硝化会产生大量的氨氮,但介质内某种微生物也会修复氨氮,并且在氨氮质量浓度较高时,这种修复作用会增强。

实验装置共运行 2 个月,运行稳定,最终出水中硝酸盐和氨氮的质量浓度与 15 d 时基本无变化。

参考文献:

- [1] SCHUBERT C, KANAREK M S. Public response to elevated nitrate in drinking water wells in Wisconsin [J]. Archives of Environmental Health, 1999, 54 (4): 242-247.
- [2] BELGIORNO V, NAPOLI R M. Groundwater quality monitoring [J]. Water Science Technology, 2000, 42 (1/2): 37-41.
- [3] 高旺盛,黄进勇,吴大付. 黄淮海平原典型集约农区地下水硝酸盐污染初探 [J]. 生态农业研究, 1999, 7(4): 41-43. (GAO Wangsheng, HUANG Jinyong, WU Dafu. Study on the typical intensive agricultural areas of groundwater nitrate pollution in Huanghuaihai Plain [J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 1999, 7(4): 41-43.)

(in Chinese))

[4] SPALDING R F, EXNER M E. Occurrence of nitrate ingroundwater-a review [J]. Environment Quality, 1993, 22:392-402.

[5] WARD M H, MARK S D, CANTOR K P. Drinking water nitrate and the risk of non-Hidgkin' s lymphoma [J]. Epidemiology, 1996(7):465-471.

[6] STEVEN R K. Effect of acclimation time on nitrite movement across the gill epithelia of rainbow trout [J]. Fish Cult, 1982, 44(2):126-130.

[7] 余瑞兰, 聂湘平, 魏泰莉, 等. 分子氨和亚硝酸盐对鱼类的危害及其对策 [J]. 中国水产科学, 1999, 9(3): 73-77. (YU Ruilan, NIE Xiangping, WEI Taili, et al. The harm of molecular ammonia and nitrite to fish and its countermeasures [J]. Journal of Fishery Sciences of China, 1999, 9(3): 73-77. (in Chinese))

[8] 王业耀, 孟凡生. 地下水污染修复的渗透反应格栅技术 [J]. 地下水, 2004, 26(2): 97-100. (WANG Yeyao, MENG Fansheng. Permeable reactive barrier technology for remediation of groundwater pollution [J]. Groundwater, 2004, 26(2): 97-100. (in Chinese))

[9] 何理, 李晶, 任丽霞, 等. 地下水环境修复工艺优化设计

研究进展 [J]. 水资源保护, 2014, 30(3): 1-4. (HE Li, LI Jing, REN Lixia, et al. Research progress in groundwater remediation technology and optimization design [J]. Water Resources Protection, 2014, 30(3): 1-4. (in Chinese))

[10] 金赞芳, 陈英旭, 小仓纪雄. 以棉花为碳源去除地下水硝酸盐的研究 [J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(3): 512-515. (JIN Zhanfang, CHEN Yingxu, Ogura Norio. Denitrification of groundwater using cotton as energy source [J]. Journal of Agro-environment Science, 2004, 23(3): 512-515. (in Chinese))

[11] ROCCA C D, BELGIOMO V. Heterotrophic/autotrophic denitrification (HAD) of drinking water: prospective use for permeable reactive barrier [J]. Desalination, 2007, 21: 194-204

[12] 王珍, 张增强, 唐次来, 等. 生物-化学联合法去除地下水中硝酸盐 [J]. 环境科学学报, 2008, 28(9): 1839-1846. (WANG Zhen, ZHANG Zengqiang, TANG Cilai, et al. A combination biological and chemical approach for nitrate removal from groundwater [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(9): 1839-1846. (in Chinese))

(收稿日期: 2016-04-24 编辑: 彭桃英)

(上接第 81 页)

[14] 赵建强, 戴青松, 陈必科, 等. 基于人工蜂群-投影寻踪法的南方某河水质综合评价研究 [J]. 节水灌溉, 2014(8): 49-52. (ZHAO Jianqiang, DAI Qingsong, CHEN Bike, et al. Comprehensive evaluation of river water quality in southern China based on artificial bee colony-projection pursuit [J]. Water Saving Irrigation, 2014(8): 49-52. (in Chinese))

[15] 王明昊, 董增川, 马红亮. 基于混合蛙跳与投影寻踪模型的水资源系统脆弱性评价 [J]. 水电能源科学, 2014, 32(9): 31-35. (WANG Minghao, DONG Zengchuan, MA Hongliang. Assessment of water resources system vulnerability based on shuffled frog leaping algorithm and projection pursuit model [J]. Water Resources and Power, 2014, 32(9): 31-35. (in Chinese))

[16] 侯景伟, 孔云峰, 孙九林. 蚁群算法在需水预测模型参

数优化中的应用 [J]. 计算机应用, 2012, 32(10): 2952-2956. (HOU Jingwei, KONG Yunfeng, SUN Jiulin. Application of ant colony algorithm for parameter optimization of water demand prediction model [J]. Journal of Computer Applications, 2012, 32(10): 2952-2955. (in Chinese))

[17] 崔东文. 鸡群优化算法-投影寻踪洪旱灾害评估模型 [J]. 水利水电科技进展, 2016, 36(2): 12-18. (CUI Dongwen. Projection pursuit model for evaluation of flood and drought disasters based on chicken swarm optimization algorithm [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2016, 36(2): 12-18. (in Chinese))

[18] MIRJALILI S. SCA: a sine cosine algorithm for solving optimization problems [J]. Knowledge-based Systems, 2016, 96(15): 120-133.

(收稿日期: 2016-05-16 编辑: 徐娟)

· 信息播报 ·

河海大学水利工程入选世界一流学科

2016 年 10 月 31 日, 艾瑞深中国校友会网正式发布《2016 中国大学学科评价报告》, 评选出了 8 星级学科(世界一流学科)。这对我国大战略双一流建设是一个有力的数据支持和佐证。

我国有 27 个学科入选世界一流(实际上是 26 个学科, 北京大学数学、中国科学院大学数学均入选)。入选高校中, 北京大学共有 5 个世界一流学科, 清华大学 4 个, 中国科学院大学 4 个。值得注意的是, 有 4 所 211 院校分别有一个学科进入世界一流, 其中, 河海大学水利工程入选世界一流学科。

(本刊编辑部 供稿)