

# 硝态氮和苯胺在渭河渗滤系统中的生物化学作用

李金荣<sup>1</sup> 杨振放<sup>1</sup> 李云峰<sup>2</sup>

(1. 郑州大学环境与水利学院 河南 郑州 450002; 2. 长安大学环境科学与工程学院 陕西 西安 710054)

**摘要** 采用自行设计的室内土柱实验装置模拟渭河渗滤系统,研究了含有硝态氮污染的河水以及苯胺污染的河水在渭河渗滤系统中的环境行为及净化机制,得出:河流渗滤系统对硝态氮污水有很大的净化作用,其净化机制主要是反硝化作用,对硝态氮的去除率达到 100%;河流渗滤系统对硝态氮和苯胺共存的污水也有很大的净化能力,其净化机制主要是反硝化作用和生物降解作用,对硝态氮和苯胺的去除率均达到 100%。最后定量研究了二者在河流渗滤系统中净化程度。

**关键词** 硝态氮;苯胺;渗滤系统;迁移转化;反硝化作用;厌氧生物降解作用;净化机制

**中图分类号** :X131.2 **文献标识码** :A **文章编号** :1004-693X(2007)04-0040-04

## Biochemical effect of nitrate-nitrogen and aniline in infiltration system of Weihe River

LI Jin-rong<sup>1</sup>, YANG Zhen-fang<sup>1</sup>, LI Yun-feng<sup>2</sup>

(1. College of Environment and Water Conservancy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China)

**Abstract** :A self-designed experimental instruments of laboratorial soil column was made to simulate the infiltration system of Weihe River. The environmental behavior and purification mechanism of river water with nitrate-nitrogen and aniline were studied. It is concluded that the river filtration system is contributive to the purification of nitrate-nitrogen wastewater, and the main purification mechanism is denitration, with a removal efficiency of 100%. Besides, the river filtration system is capable of treating wastewater with nitrate-nitrogen and aniline by denitration and biodegradation, and the removal efficiency can also reach 100%. Finally, the purification degree of nitrate-nitrogen and aniline by river infiltration system was studied quantitatively.

**Key words** :nitrate-nitrogen; aniline; infiltration system; transportation and transformation; denitration; anaerobic biodegradation; purification mechanism; balance method

随着世界范围的环境污染问题越来越受到广泛的关注,许多国家的地表水体都已不同程度地受到“三氮”和苯胺的污染。水环境中的氮污染问题引起的危害人们众所周知,而苯胺是有机污染物,是严重污染环境和危害人体健康的有害物质,是具有“致癌、致畸、致突变”效应的物质。

值得重视的是,河流渗滤系统<sup>[1-3]</sup>对入渗的地表水有一定的净化作用。Ray等在俄亥俄河岸研究发现,在距河岸 9 m 的观测井中有机碳(TOC)浓度比河水的减少了 60%。Eckhard 等通过实验研究发现,河

流渗滤对芳香胺的去除取决于其化学结构。

在一个未受污染或污染很轻的天然水体中,原则上不允许进行各种状态下人为投放污染物的实验和研究,而且在自然状态下的实验将要耗费巨额的物力、财力和人力,因而室内模拟成为研究水环境自然过程的重要手段之一<sup>[4-6]</sup>。

### 1 苯胺降解机理

影响苯胺生物降解的主要因素有微生物种群、环境条件、电子受体、营养元素等。苯胺的生物降解

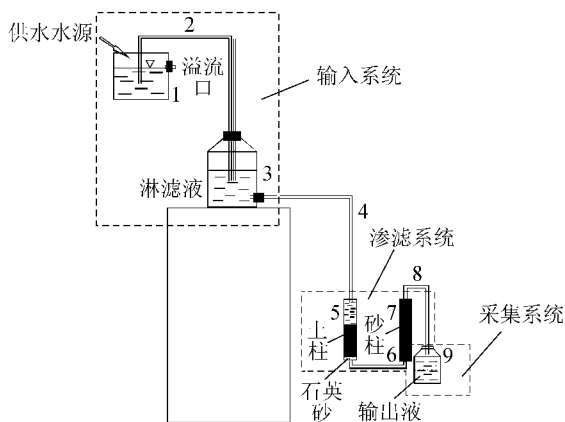
作者简介:李金荣(1973—),女,河南鹤壁人,副教授,博士,主要从事环境工程与水文水资源方面的研究,E-mail:liwanyud@163.com

包括好氧生物降解、厌氧生物降解和共代谢降解。无论在何种环境条件下,微生物将苯胺降解为无害产物,为了细菌生长要保存能量,这就必须有一个外部电子受体。研究证明优先选择电子受体次序为: $O_2 > NO_3^- > Mn^{4+} > Fe^{3+} > SO_4^{2-} > CH_4$ 。由于氧气的不可多得性,铁和锰都是固体, $NO_3^-$  具有很大的溶解度且  $NO_3^-$  是一个普遍的地下水污染物,自然就形成了以反硝化细菌为主体的厌氧环境,反硝化微生物在厌氧沉积层中占主导地位,数量也非常大。在近 20 年的时间里,国外特别是欧美等国家的许多学者在这方面有所研究,而国内在这方面的研究尚未见报道。

## 2 渗滤实验装置

本文采用自行设计的室内土柱实验装置来模拟渭河渗滤系统,研究了含有硝态氮以及苯胺污染的河水在渭河渗滤系统中的环境行为及净化机制,对实验结果进行定量分析,并与定性分析相结合。

室内渗滤实验系统由三大部分构成:污水输入系统,模拟的“渭河渗滤系统”,渗滤水输出采集系统。实验装置见图 1。其中,水头差 276 cm,玻璃柱直径 11 cm,玻璃柱长 50 cm。



1—水源箱 2—胶管 3—供水瓶 4—胶管 5—有机玻璃柱;  
6—胶管 7—有机玻璃柱 8—胶管 9—量瓶  
图 1 渗滤实验装置示意

## 3 硝态氮在渗滤系统中的生物化学作用

### 3.1 实验结果定性分析

通过对实验数据的分析, $NO_3^-$ -N 在渭河渗滤系统中发生了反硝化作用。

a.  $NO_3^-$  是负离子,一般不被带负电的土壤胶体所吸附,在渗滤系统中迁移能力很强。从渗滤系统的渗出液中  $NO_3^-$ -N 质量浓度历时曲线(图 2)可以看出,渗出液  $NO_3^-$ -N 质量浓度很低(渗入液中  $NO_3^-$ -N 质量浓度为 20 mg/L)。其原因为: $NO_3^-$ -N 在渗滤系统中

发生了反硝化作用,生成氮气逃逸了,使渗出液中  $NO_3^-$ -N 质量浓度显著降低,远远低于国家规定的饮用水中  $NO_3^-$ -N 质量浓度,甚至低于检测范围。

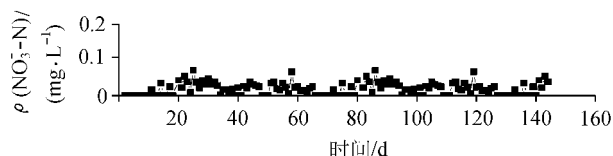
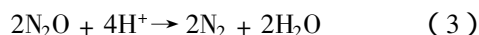
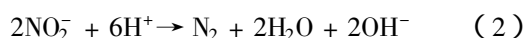
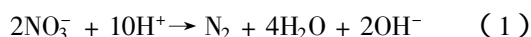


图 2 渗出液  $NO_3^-$ -N 质量浓度历时曲线  
一般认为反硝化作用主要有三个反应:



b. 本次渗滤实验前对系统进行了时间长达 3 个月的浸泡,连续饱和入渗造成渗滤系统为厌氧环境,加上土柱中有机质含量很丰富, $NO_3^-$  在其中直接参与反硝化作用。实验期间观察渗滤系统中沉积层顶部的淤泥颜色,其由原来的黑色变成灰白色。由于  $NO_3^-$  在渗滤系统发生反硝化作用的过程中,反硝化细菌以有机质作为碳源和能源,供微生物呼吸和合成微生物细胞质,以输入液中的  $NO_3^-$  作为电子受体,将  $NO_3^-$  还原为氮气,使沉积层中的有机质氧化变成灰白色。

c. 实验期间发现渗滤系统中反硝化作用非常强烈。随着输入液中  $NO_3^-$ -N 质量浓度一次又一次加大,渗出液中却一直检测不出  $NO_3^-$ -N,最后将输入液中  $NO_3^-$ -N 质量浓度加大到 200 mg/L 后,渗出液中仍检测不到  $NO_3^-$ -N,这时土柱中淤泥颜色呈锯齿状向下扩展很快,说明反硝化作用强度大,微生物活动强烈。加大输入液  $NO_3^-$ -N 质量浓度会促使渗滤系统中微生物的进一步繁殖,随着输入液  $NO_3^-$ -N 质量浓度的加大反硝化速率也进一步增强,是遵循一级动力学特征的。

d. 渗滤系统中的微生物存在是反硝化作用发生的关键,这就是尽管污染河水中的  $NO_3^-$  浓度质量很高,而在河流两侧的地下水没有监测到  $NO_3^-$  的原因所在。

### 3.2 实验结果定量分析

#### 3.2.1 定解问题

通过上述硝态氮渗滤实验结果,硝态氮在渭河渗滤系统中迁移转化的运移模型也按一维问题处理。硝态氮不易被胶体颗粒所吸附,即不用考虑阻滞系数。仅考虑弥散、对流、反硝化作用时,硝态氮在渗滤系统中垂直向下迁移的数学模型为

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} - K_1 C \\ \alpha(z, 0) = 0 & z \geq 0 \\ \alpha(0, t) = C_0 & t > 0 \\ \alpha(\infty, t) = 0 & t > 0 \end{cases} \quad (4)$$

式中： $D_L$  为水力弥散系数， $m^2/d$ ； $u$  为平均速度， $m/d$ ； $K_1$  为反硝化速率常数， $d^{-1}$ ； $C$ 、 $C_0$  为质量浓度， $mg/L$ 。

式(4)右边第一项是弥散项，第二项是对流项，第三项是反硝化作用项。

### 3.2.2 均衡法原理

根据实验结果，渗滤系统中输入液硝态氮质量浓度从  $20 mg/L$  增大到  $200 mg/L$  时，渗出液中却一直没有检测到硝态氮，说明渭河渗滤系统中细粒沉积层的反硝化强度很大，反硝化速率很高。由于缺少部分数据，用上述数值模型无法模拟实验结果，故下面用均衡法来粗略评价硝态氮在渭河渗滤系统的迁移转化过程。可以从输入液和渗出液中总氮损失量来说明渗滤系统中反硝化作用的强烈程度。即

$$N = N_1 - N_2$$

其中  $N_1$  为输入液中总氮量(包括输入液中人为加入的硝态氮量 + 自来水中的硝态氮量 + 自来水中的氨氮量)， $N_2$  为渗出液中总氮量(渗出液中的硝态氮量 + 渗出液中氨氮量)， $N$  为总氮损失量。

### 3.2.3 均衡法结果及讨论

整个实验期间渗滤系统的计算结果：

$$N_1 = 3189.828 \text{ mg}$$

$$N_2 = 23.6 \text{ mg} + 948.65 \text{ mg} = 972.25 \text{ mg}$$

$$N = 2217.578 \text{ mg}$$

结果表明，输入液中的总氮远大于渗出液中的，说明输入液中有  $2217.578 \text{ mg}$  的氮损失了，占输入总氮量的  $70\%$ ，定量说明渗滤系统中反硝化作用的确很强烈。

## 4 苯胺在渗滤系统中的生物化学作用

### 4.1 实验结果定性分析

通过对实验数据的分析，当渭河渗滤系统中存在  $NO_3^-$  电子受体时，苯胺在该系统中发生了微生物降解作用。

a. 渭河细粒沉积物中生长着大量的土著微生物，微生物降解潜力巨大，这些土著微生物能够有效地降解污染河流中的污染组分苯胺，并最终将其转化成环境可以接受的物质  $CO_2$  和  $H_2O$  等，降解过程伴随着新的细胞物质生长。观察渗滤系统细粒沉积层的颜色，从原来的土黄色变成墨绿色和橙黄色。

实验开始时沉积层中没有出现这些颜色，随着实验的进行，其颜色从零星分布到最后密密麻麻布满整个沉积层。这些颜色分布越来越多，说明微生物数量逐渐增多，反映了微生物的生长过程。

b. 从渗滤系统渗出液苯胺质量浓度历时曲线(图3，渗入液苯胺质量浓度从  $34 mg/L$  最后增加到  $400 mg/L$ )可以得出，渗出液苯胺质量浓度值很低，接近于0，甚至低于检测范围。苯胺的去除率很高，确定渗滤系统发生了生物降解作用。

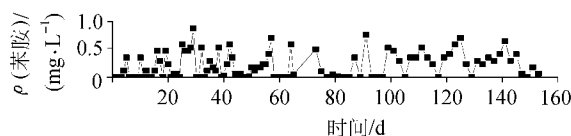


图3 渗出液苯胺质量浓度历时曲线

c. 从渗出液  $NO_3^- - N$  质量浓度历时曲线(图4，由实验开始到最终，渗入液质量浓度是  $25 mg/L$ )，也可以看出渗滤系统中降解苯胺的微生物生长过程。实验刚开始(0~12 d)时渗出液  $NO_3^- - N$  质量浓度值很低，接近于0，含苯胺的输入液要慢慢驱替原来系统中的输入液(水)，有一个渐变过程。从第12天以后，渗出液  $NO_3^- - N$  质量浓度逐渐升高到  $20 mg/L$  左右并趋于稳定，第45天左右  $NO_3^- - N$  质量浓度迅速下降，至实验的第55天下降至零，且一直到实验结束  $NO_3^- - N$  质量浓度都在零附近摆动，说明苯胺以  $NO_3^-$  为电子受体进行了生物降解。

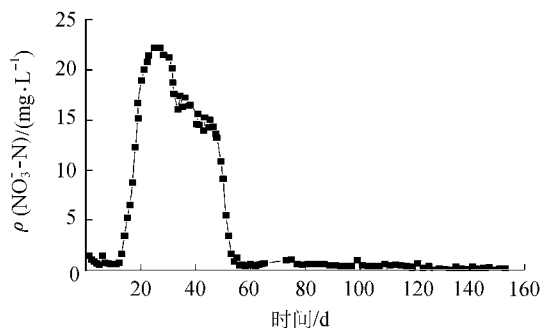


图4 渗出液  $NO_3^- - N$  质量浓度历时曲线

d. 从  $NO_3^- - N$  质量浓度历时曲线还可以说明渗滤系统的反硝化作用同样较强烈。苯胺被去除的同时  $NO_3^- - N$  也被去除了，达到了去除两种污染物的双重目的。由于实验期间渗出液苯胺质量浓度一直很低，所以实验第75天将输入液苯胺质量浓度加大到  $80 mg/L$  结果渗出液苯胺质量浓度和  $NO_3^- - N$  质量浓度还是很低。第105天再将苯胺质量浓度增大到  $400 mg/L$  检测结果仍然如此，说明加大输入液中苯胺质量浓度后，苯胺的生物降解作用仍然很彻底，系统的反硝化作用同样也很强烈。渗滤系统对苯胺的去除率达到  $100\%$ ，对  $NO_3^- - N$  的去除率也为  $100\%$ 。

苯胺除了以  $\text{NO}_3^-$  为电子受体外,还利用输入液中的少量的溶解氧以及沉积物中的金属离子为电子受体发生生物降解等,可从测得系统中的溶解氧浓度得到证实。

#### 4.2 实验结果定量分析

在以硝酸根为电子受体时苯胺在渗滤系统中发生了生物降解作用,在实验中输入液苯胺质量浓度是不断增加的,但输出液中苯胺质量浓度低于检测范围,数学模型求解时缺少数据,只能用均衡法来定量评价苯胺在渭河渗滤系统中生物降解作用强度,同时可以从输入液和渗出液中总氮损失量来定量说明渗滤系统中的反硝化作用的强烈程度。即

总苯胺损失量 = 输入液中的总苯胺量 - 渗出液中的总苯胺量

总硝态氮损失量 = 输入液中的总硝态氮量 - 渗出液中的总硝态氮量

根据渗滤实验结果,输入液中共加入苯胺总量为 2048.15 mg,而渗出液中共检测到的苯胺总量为 8.74 mg,远远小于输入液中的苯胺总量,定量证明了苯胺在渗滤系统中有 2039.41 mg 的苯胺损失了,占输入液苯胺总量的 99.6%,这 99.6% 的苯胺被生物降解成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,说明渗滤系统中生物降解作用非常强烈。同时从输入液中加入的硝态氮总量为 317.9 mg,而输出液中硝态氮总量为 94.31 mg,说明有 223.59 mg 的硝态氮在渗滤系统中损失了,占输入液硝态氮总量的 70.3%,这 70.3% 的硝态氮被苯胺作为电子受体还原为氮气逃逸了。渗滤系统中生物作用同时去除了苯胺和硝态氮两种污染物。

#### 5 结论

- a.  $\text{NO}_3^-$ -N 在渗滤系统中迁移转化主要是反硝化作用, $\text{NO}_3^-$ -N 的去除率达到 100%。
- b. 苯胺在渗滤系统发生了生物降解作用,苯胺的去除率达到 100%。加大输入液苯胺质量浓度后,渗滤系统中苯胺生物降解作用和反硝化作用依然很彻底。
- c. 硝态氮的渗滤实验由于缺少数据,无法用建立的数学模型进行计算及预测,但可以从输入液和输出液总量的变化来分析,用均衡法来定量评价,硝态氮在渭河渗滤系统中反硝化作用强烈程度。
- d. 以硝酸根为电子受体的苯胺渗滤实验中由于缺少数据,无法用数学模型模拟其结果,同样可以用均衡法定量评价苯胺在渗滤系统中生物降解作用

和反硝化作用的彻底程度,评价结果说明两种作用都很强烈。

通过上述研究成果,得到河流有机污染严重的情况下,通过投加电子受体硝酸盐可以去除有机污染,同时电子受体硝酸盐也可被完全去除掉。这为治理有机污染的地表水体提供了重要的理论根据,对保护地下水资源具有重要的实践意义。

#### 参考文献:

- [1] KUEHN W, MUELLER U. Riverbank filtration-an overview[J]. Journal Awwa, 2000(1):61-69.
- [2] 王超,李勇,包振琪. 河道污染物饱和入渗对沿岸地下水环境影响规律的试验研究[J]. A 辑. 水动力学研究与进展, 2002, 17(1):15-18.
- [3] 李金荣,杨振放. 河流渗滤系统对地表污水的净化作用综述[J]. 水文地质工程地质, 2006, 33(3):41-44.
- [4] 李金荣,杨振放,李云峰. 氨氮污水在河流渗滤系统中的环境效应研究[J]. 工程勘察, 2000(3):19-23.
- [5] 李金荣,杨振放,吴耀国. 硝态氮在河流渗滤系统中的环境效应[J]. 郑州大学学报:工学版, 2006, 27(1):117-120.
- [6] 李金荣,杨振放. 苯胺在河流渗滤系统中环境行为的数学模拟[J]. 水资源保护, 2006, 22(5):36-40.

(收稿日期 2006-11-03 编辑:傅伟群)

(上接第 39 页)

- [4] He Keqiang, Xu Guangming. Environmental impact of drainage of Dianzi Iron Mine on the groundwater system of the Dawu Water Supply Bas[J]. Environmental Geology, 2004, 45(8):1131-1136.
- [5] CLEOPHAS L. Socio-economic factors influencing sustainable water supply in Botswana[J]. GeoJournal, 1997, 41(1):43-53.
- [6] 邵新民,王蓓. 建立浙江省地下水应急供水水源地的初步研究[J]. 水文地质工程地质, 2004, 31(5):54-56.
- [7] 冯创业,崔秋苹. 石家庄市应急水源地开采方案设计与优选[J]. 水文地质工程地质, 2004, 31(5):51-53.
- [8] ABDULRAHMAN I A. Fluoride content in drinking water supplies of Riyadh, Saudi Arabia[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 1997, 48(3):261-272.
- [9] 刘玉涛,村兆国. 哈尔滨市丰枯分析及供水应急预案对策[J]. 东北水利水电, 2004, 22(5):20-21.
- [10] 王艳艳,颜振元,李文华,等. 北方中小城市供水水源优化选择[J]. 山东农业大学学报, 2004, 35(3):418-424.
- [11] 阎官法,贾涛. 郑州市城市应急供水与应急生活供水定额研究[J]. 河南工业大学学报, 2005, 1(3):21-23.
- [12] 李荣升,叶青,宁宪武,等. 大连市城市应急供水预案探讨[J]. 东北水利水电, 2002, 20(12):15-17.

(收稿日期 2006-10-17 编辑:傅伟群)