

人工湿地基质配制对含 Pb 废水的处理效果研究

任珺^{1, 2*}, 汪孔泉¹, 杨欣¹, 颜子皓¹, 陶玲^{1, 2}

1. 兰州交通大学环境与市政工程学院/环境生态研究所, 甘肃 兰州 730070; 2. 兰州坤仑环保科技有限公司, 甘肃 兰州 730070

摘要: 基质配制是人工湿地处理重金属废水工艺的重要环节。筛选出对含 Pb 废水净化效果好、成本低的基质组合, 找出最佳的湿地运行模式, 为人工湿地处理含 Pb 无机废水提供理论依据和实践经验。利用粉煤灰、污泥、黄土、细煤渣、砾石和细沙为原料, 取其中 5 种以 1:1:1:1:1 的体积比配置 5 种不同类型的湿地基质: S1, S2, S3, S4 和 S5。对不同质量浓度 (10、20、40、80、160 mg·L⁻¹) 的含 Pb²⁺废水进行处理, 控制水力停留时间为 24 h, 分析人工配制的不同湿地基质对废水中 Pb 的吸附效果及化学形态变化的影响。实验结果显示, 5 种不同基质中, S1 的去除效果最佳, 去除率为 70%~93%, 平均值为 82.86%; Pb 主要以残渣态稳定地赋存于基质中, 且随着基质类型的不同, 相同质量浓度下 Pb 的各赋存态含量之间存在着显著差异。各基质中重金属迁移能力的强弱随着进水质量浓度不同而有所变化, 当 Pb²⁺质量浓度为 10、160 mg·L⁻¹ 时, 基质 S2 中重金属潜在迁移能力最弱; 当 Pb²⁺质量浓度为 20、40、80 mg·L⁻¹ 时, 重金属潜在迁移能力最弱的基质分别是 S1、S5、S3。处理重金属 Pb²⁺的混合基质应首先选择容重、密度、D₁₀、pH、CEC 和有机质比较大, 总孔隙度、K₈₀、有效 Mg 和全量 Mg 比较小的基质; 同时选择交换 Mn 和全量 Mn 含量低以及交换性 Al、有效 Fe、全量 Al 含量低的基质。

关键词: 人工湿地; Pb; 形态; 基质类型; 去除率

DOI: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2018.06.019

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2018) 06-1138-07

引用格式: 任珺, 汪孔泉, 杨欣, 颜子皓, 陶玲. 2018. 人工湿地基质配制对含 Pb 废水的处理效果研究[J]. 生态环境学报, 27(6): 1138-1144.

REN Jun, WANG Kongquan, YANG Xin, YAN Zihao, TAO Ling. 2018. Treatment effect of substrate constitute in constructed wetland on Pb in wastewater [J]. Ecology and Environmental Sciences, 27(6): 1138-1144.

重金属污染是废水中最严重的污染物之一, 来源于工业废水、农业污染、道路与铁路交通以及人类活动, 对动植物的生长与发育有着极大影响 (Drotro et al., 2009; 刘寒寒等, 2013; Šima et al., 2016)。人工湿地是模拟自然湿地系统的一种新型的污染水体净化修复技术, 与传统的重金属废水处理方法相比, 人工湿地对污水的净化机理非常复杂, 综合利用了湿地系统中的物理、化学和生物作用协同净化污水, 物理作用主要包括基质对重金属的吸附、过滤、萃取和沉积作用; 化学作用主要包括化学沉淀、化学吸附、电解和电絮凝作用; 微生物作用主要是指微生物对重金属的生物吸附、微生物絮凝、富集等 (Knox et al., 1900; 闫春妮等, 2017)。人工湿地净化效率高, 操作简单, 能耗低, 处理成本低, 具有较好的发展前景 (Luca et al., 2011; Cortesesquivel et al., 2012; 高锦玲等, 2014; 马道天等, 2015; Qasaimeh et al., 2015)。然而湿地系统如果工程设计不合理, 特别是不合理的选用和配

置基质与植物, 就会存在着去除率低, 使用寿命短等问题 (马永玲等, 2017; You et al., 2014; Hafeznezhani et al., 2012)。

张晓斌等 (2016) 使用基质沸石、煤渣、沸石+煤渣处理 Cr、Zn 废水发现, 3 种基质均有明显的去除效果, 煤渣和沸石发生了协同作用, 处理效果好于单独使用。陈琴等 (2013) 探讨了 6 种基质对含 Pb 废水的处理效果, 结果表明沸石、磁铁矿石、砾石、石英砂、膨胀珍珠岩、陶粒对 Pb 的吸附能力依次降低。Allende et al. (2012) 采用垂直流人工湿地处理含砷、硼、铜、锌、铁、锰废水, 发现以椰纤土、泡沸石、石灰石为基质进行重金属吸附均有较好的效果, 砾石对砷、铁、铜、锌吸附效果较差, 对锰没有吸附效果。

以上研究大多集中于单种基质对湿地处理重金属的影响, 但关于多种基质复合后吸附重金属的效果研究较少。因此, 本研究主要从人工湿地基质材料的选择与配置出发, 通过研究不同配置的基质

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51668034)

作者简介: 任珺 (1968 年生), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事环境生态学领域的教学与科研工作。E-mail: renjun@mail.lzjtu.cn

*通信作者

收稿日期: 2018-01-26

对含铅废水处理效果，筛选出更加合适的复合人工湿地填料，为提高人工湿地对特殊重金属废水的处理能力提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

采用粉煤灰、污泥、黄土、细煤渣、砾石和细沙 6 种物质作为人工湿地基质填料的原材料，其中粉煤灰、砾石购自兰州市某建材市场，污泥取自兰州市七里河区污水处理厂，黄土取自兰州交通大学后山，细煤渣取自兰州交通大学锅炉房，细沙取自武威某沙漠地区。每次取其中 5 种物质，按体积比 1:1:1:1:1 进行配置，将体积比换算成重量后，混合均匀得到 S1、S2、S3、S4、S5 5 种不同基质（表 1）。分别填充到规格相同的 5 个垂直流人工湿地单元中（图 1）。

表 1 5 种人工湿地的基质配置
Table 1 substrate configuration of 5 kinds of constructed wetlands

基质类型	粉煤灰	污泥	黄土	细煤渣	砾石	细沙
Type of substrate	Fly ash	Sludge	Loess	Fine cinder	Gravels	Fine sand
S1	0	130	230	160	310	286
S2	150	130	0	160	310	286
S3	150	130	230	0	310	286
S4	150	130	230	160	0	286
S5	150	130	230	160	310	0

1.2 实验方法

将 5 种基质分别添加到规格为 0.8 m×0.8 m×1 m（长×宽×高）的 5 个垂直流湿地池中，有效填充高度为 70 cm，距基质底部 15 cm 处设有水样采集

口，模拟下行垂直流人工湿地，含铅废水自上而下流经基质柱（Ren et al., 2016）。

实验开始前连续均匀进生活污水一段时间，待其运行稳定后进行重金属去除处理实验。重金属去除实验开始时停止向湿地池中进入生活污水，改进入已配制含 Pb[Pb(NO₃)₂, AR]质量浓度分别为 10、20、40、80、160 mg·L⁻¹ 的铅废水，进样口采用玻璃转子流量计调节进出水流速为 0.35 L·min⁻¹（张毓媛等, 2016），水力停留时间为 24 h，持续进水 36 h，在出水均匀时，每隔 1 小时取水样 1 次，共取 6 次，求去除率均值。其中，基质土样分 3 层取样，分别在基质柱 1~23、24~46、47~70 cm 段，使用取样装置从每段中取 3 个样点的土样，每个样点取 20 g 样品备用。实验过程中将取样装置（包括预埋到人工湿地内的支撑壁）的支撑壁顶端伸出人工湿地，支撑壁内设有逐级取样筒，在不破坏湿地结构的情况下可重复、方便的获得人工湿地含重金属基质样品。实验中每处理完一个质量浓度的铅废水后，挖出基质重新填入新基质，改变铅废水质量浓度，重复上述实验操作。

对 5 种配置的人工湿地基质进行物理化学性质测定。测定 7 个物理性质指标和 13 个化学性质指标，物理性质指标包括基质容重（环刀法）、密度（比重瓶法）、导水率（渗透筒法）、有效粒径 D_{10} 、有效粒径 D_{80} 、不均匀系数 K_{80} 和总孔隙度；化学性质指标包括测定 CEC（乙酸铵交换法）、pH 值（电位法）、有机质（重铬酸钾氧化外加热法）、交换性 Ca（EDTA 滴定法）、交换性 Mg（EDTA 滴定法）、

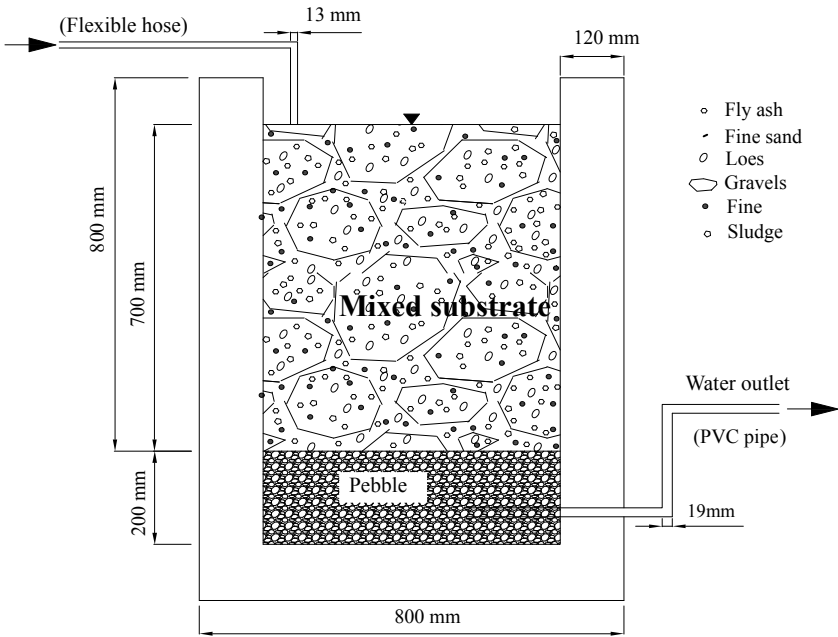


图 1 无植被混合基质垂直流人工湿地实验装置

Fig. 1 Experimental installation of unvegetated mixed substrates vertical flow constructed wetland

交换性 Al (氟化钾交换-ICP-AES 法)、有效 Fe 和有效 Mn (DTPA 浸提-原子吸收光谱法)、全量 Ca、Mg、Fe、Mn (ICP-AES 法) 和全量 Al (碳酸钠熔融-ICP-AES 法) (鲁如坤, 2000)。每种指标测定 3 次, 作为 3 次重复。采用 Tessier 单一连续提取法, 提取处理含 Pb^{2+} 废水后基质中赋存的 Pb 的 5 个形态 (可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机结合态和残渣态), 利用电感耦合等离子发射仪 (ICP-AES) 测定基质中赋存的 Pb 的各形态含量; 同时采用原子吸收光谱仪测定水样中 Pb 的含量。

1.3 数据分析

采用 Statistics 7.0 统计软件和 Microsoft Excel 处理数据, 对数据进行相关性分析, 采用单因素方差分析 (ANOVA) 和最小显著性差异多重比较方法 (LSD) 进行数据差异显著性分析。

2 结果与分析

2.1 人工湿地基质类型对 Pb 去除率的影响

由图 2 可知, 湿地基质对含 Pb^{2+} 废水的去除效果受到基质类型的影响, 不同进水 Pb^{2+} 质量浓度下其影响效果不同。当进水 Pb^{2+} 质量浓度为 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 5 种基质之间 Pb^{2+} 的去除率无显著性差异 ($P>0.05$), Pb^{2+} 去除率稳定在 $73.90\% \sim 85.66\%$ 。当进水 Pb^{2+} 质量浓度为 20 、 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 5 种基质之间 Pb^{2+} 的去除率存在极显著性差异 ($P<0.001$), Pb^{2+} 去除率稳定在 $80.96\% \sim 94.33\%$ 和 $78.04\% \sim 93.40\%$ 。当进水 Pb^{2+} 质量浓度为 10 、 $160 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 5 种基质之间 Pb^{2+} 的去除率存在显著性差异 ($P<0.05$),

Pb^{2+} 去除率稳定在 $45.27\% \sim 81.72\%$ 和 $40.83\% \sim 74.17\%$ 。在 Pb^{2+} 进水质量浓度为 10 、 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 基质 S1 去除率最高; 在 Pb^{2+} 进水质量浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 基质 S2 去除率最高; 在 Pb^{2+} 进水质量浓度为 80 、 $160 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 基质 S3 去除率最高。分析原因可能是由于黄土有较大的比表面积和较强的阳离子交换能力, 对废水中 Pb 的吸附性较强, 与其他基质也可形成协同作用, 同时有利于微生物附着于表面, 对处理废水有一定的促进作用 (Galletti et al., 2010; Yeh et al., 2009)。

当废水中 Pb 质量浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, S1、S2 和 S3 之间 Pb 的去除率没有显著性差异, S4 和 S5 之间 Pb 的去除率没有显著性差异, 但是 S4 和 S5 中 Pb 的去除率显著低于 S1、S2 和 S3 中 Pb 的去除率; 当废水中 Pb 质量浓度为 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, S1、S3 和 S5 之间 Pb 的去除率没有显著性差异, 但是显著高于 S2 和 S4 中 Pb 的去除率; 当废水中 Pb 质量浓度为 $160 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, S1、S3、S4 和 S5 之间 Pb 的去除率没有显著性差异, 但是显著高于 S2 中 Pb 的去除率。

2.2 基质中赋存 Pb 形态变化

重金属的不同形态对生物的影响和向液相释放的程度不同。可交换态和碳酸盐结合的形态迁移性强, 容易被生物直接利用 (Chen et al., 2009)。当环境酸度发生变化时, 存在的金属元素将很快被释放进入周围环境, 被生物体利用。铁锰氧化态和有机结合态中重金属离子与介质中其他物质以化

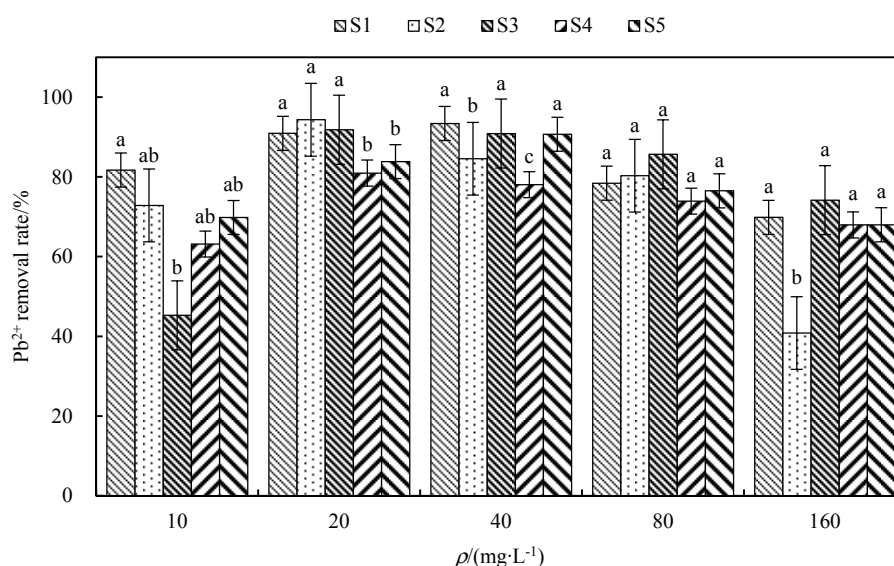


图2 基质类型对 Pb^{2+} 去除率的方差分析与多重比较

Fig. 2 Variance analysis and multiple comparisons of Pb^{2+} removal rate by matrix type

同一质量浓度下小写字母表示不同基质对 Pb^{2+} 去除率之间的差异性, 不同字母表示差异性显著 ($P<0.05$), S1~S5 为 5 种不同湿地基质

Lowercase letters at the same concentration indicate the difference between the removal rates of Pb^{2+} by different substrates, different letters indicate significant differences ($P<0.05$), and S1~S5 are five different wetland substrates

学键连接结合，相对比较稳定，只有在外界环境发生极端变化时才能分解变性而被动植物间接利用（Allende et al., 2011）。残渣态主要是硅酸盐矿物结合态，迁移性很小并且也很难被生物所利用（胡文等，2008）。

重金属在基质中的不同赋存形态对生物生长的影响不同。自然条件下，残渣态和铁锰氧化物结合态对植物生长不构成影响，可交换态、碳酸盐结合态和有机结合态之和（ECO）可用来表征重金属的潜在迁移能力。由图 3 可知，当 Pb^{2+} 质量浓度为 10、160 $mg \cdot L^{-1}$ 时，基质 S2 中重金属潜在迁移能力最弱，分别占基质赋存总量的 19.42%、24.50%。当 Pb^{2+} 质量浓度为 20、40、80 $mg \cdot L^{-1}$ 时，其中重金属潜在迁移能力最弱的基质分别是 S1、S5、S3，分别占基质赋存总量的 35.48%、44.17%、36.39%。含 Pb^{2+} 废水经湿地系统处理后，大部分以残渣态和铁锰氧化物结合态赋存于基质中。这表明，此类基质能够有效延长湿地系统的使用寿命（汪旭等，2011）。

2.3 物理化学性质与基质对 Pb 吸附的影响

2.3.1 物理性质

由表 2 可知，5 种混合基质之间的容重、密度不存在显著性差异（ $P>0.05$ ），总孔隙度存在较显著性差异（ $P<0.01$ ），导水率、 D_{10} 、 D_{80} 、 K_{80} 存在极显著差异（ $P<0.001$ ）。

在进水 Pb^{2+} 质量浓度为 40 $mg \cdot L^{-1}$ 条件下，将基质中赋存不同形态的 Pb^{2+} 及 Pb^{2+} 去除率与上述 7 项物理指标值进行相关性分析，其相关系数及显著性检验值见表 3。混合基质总孔隙度、 K_{80} 越小，基质去除率越高，同时，基质中赋存重金属的可交换态与残渣态越多。可交换态重金属可利用灯心草

表 2 5 种混合基质的物理性质

Table 2 Physical properties of 5 kinds of mixed substrates

Physical property	S1	S2	S3	S4	S5	F-value
Volumetric weight/ ($g \cdot m^{-3}$)	1.16	0.98	0.99	0.91	1.06	2.56
Density/($g \cdot m^{-3}$)	2.54	2.46	2.45	2.46	2.51	0.02
Hydraulic conductivity/($mm \cdot min^{-1}$)	0.37a	0.12b	0.11b	1.00c	0.90c	195.23***
Total porosity/%	59.45a	67.24b	67.21b	70.12c	59.52a	8.25**
D_{10}/mm	0.09a	0.05b	0.05b	0.05b	0.06c	39.84***
D_{80}/mm	3.65a	2.57b	2.97c	3.28d	2.76c	692.71***
K_{80}	42.94a	51.40b	59.40c	65.60c	46.00ab	14.91***

数据为平均值，***表示极显著差异，**表示较显著差异。相同的字母表示同一物理性质各基质间不存在显著性差异（ $P>0.05$ ）

The data are averages, *** indicates very significant differences, and ** indicates more significant differences. The same letters indicate that there is no significant difference between the matrices for the same physical property ($P>0.05$)

Juncus effusus、香蒲 *Typha orientalis* 等植物有效去除（林芳芳等，2014），作为后期在本实验的基础上添加湿地植物进行研究。混合基质 S1 的总孔隙度、 K_{80} 显著小于基质 S2~S4，略小于 S5，去除效果最好，与上述结论一致。基质总孔隙度越大，与废水接触面积越大，基质去除率降低。 K_{80} 越大表示滤料的粒径分布越不均匀，粒径不均匀的滤料易造成滤层“结块”，加大过滤难度，缩短基质寿命，基质去除率降低。

混合基质的物理性质由基质物理性质和基质间组配共同决定。内部多孔结构基质可以提供充分的孔隙，增大混合基质总孔隙度，但是，与非多孔结构基质相比，内部多孔结构会使基质导水率偏高，缩短水力停留时间，且易发生堵塞。不同级配基质粒径则通过填充基质间的孔隙影响基质物理性质（杨萌尧等，2017）。混合基质需要组配不同

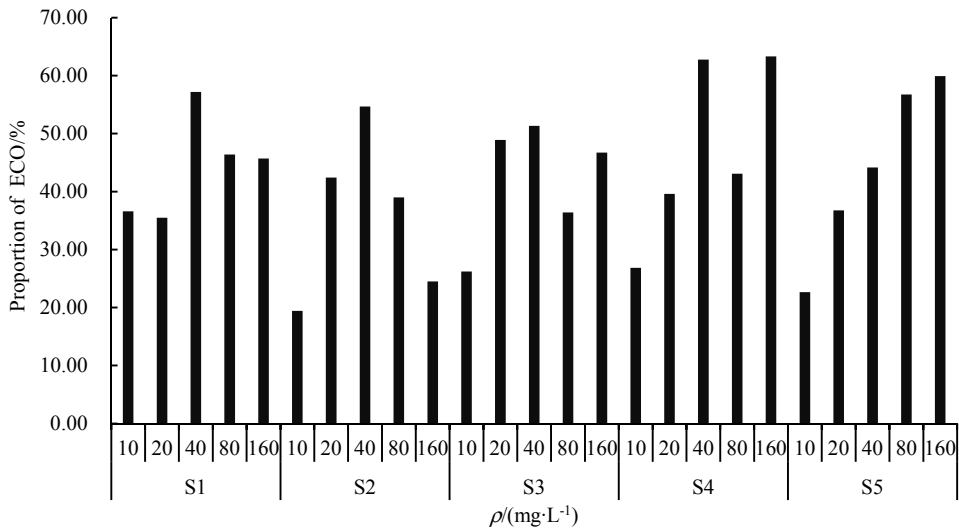


图 3 不同基质中赋存 Pb 的迁移能力变化
Fig. 3 Migration ability of Pb in different substrates

表 3 5 种混合基质的 Pb 吸附特性与物理性质的相关系数

Table 3 Relational coefficients of physical properties of 5 kinds of mixed substrates with adsorption properties of Pb

Physical property	EX	CARB	FM	OM	RES	Removal rate
Volumetric weight/(g·m ⁻³)	-0.789	-0.512	-0.357	0.395	0.645	0.868
Density/(g·m ⁻³)	-0.575	-0.143	0.065	0.570	0.372	0.643
Hydraulic conductivity/(mm·min ⁻¹)	0.407	0.731	0.910*	0.201	-0.626	-0.441
Total porosity/%	0.702	0.424	0.139	-0.248	-0.401	-0.783
D ₁₀ /mm	-0.582	-0.108	-0.038	0.734	0.537	0.631
D ₈₀ /mm	-0.226	0.444	0.279	0.810	0.387	0.149
K ₈₀	0.607	0.563	0.303	-0.268	-0.384	-0.748

***表示极显著相关, **表示较显著相关, *表示显著相关

*** indicates extremely significant correlation, ** indicates more significant correlation, and * indicates significant correlation

类型基质, 既延长基质寿命, 又达到去除效果。

2.3.2 化学性质

5 种混合基质之间的全量 Ca 存在较显著性差异 ($P<0.01$), 其他化学指标存在极显著差异 ($P<0.001$)(表 4)。在进水 Pb²⁺质量浓度为 40 mg·L⁻¹ 条件下, 将基质中赋存不同形态的 Pb²⁺及 Pb²⁺去除率与上述 13 项化学指标值进行相关性分析, 其相关系数及显著性检验值见表 5。

pH 值与基质中赋存可交换态呈较显著负相关,

与残渣态和去除率呈较显著正相关; CEC 值和有机质含量与基质中 Pb 赋存可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化态呈负相关, 与有机结合态、残渣态和去除率呈正相关; 交换性 Ca 和交换性 Mg 与基质中赋存残渣态和去除率呈负相关, 交换性 Mg 与基质中赋存可交换态呈较显著正相关; 有效 Fe、Mn 含量与基质中赋存可交换态和碳酸盐结合态呈正相关, 与有机结合态、残渣态和去除率呈负相关; 全量 Mg 与基质中赋存可交换态呈显著正相关, 与

表 4 5 种混合基质的化学性质

Table 4 Chemical properties of 5 kinds of mixed substrates

Chemical property	S1	S2	S3	S4	S5	F-value
pH	10.63a	8.92b	10.63c	8.27d	9.53a	85.39***
CEC	49.89a	2.10b	11.61b	0.25b	8.76b	6.86***
α (Organic matter)/(g·kg ⁻¹)	19.45a	2.15b	15.48c	2.10b	10.64b	270.64***
b (Exchangeable Ca)/(cmol·kg ⁻¹)	0.23a	0.16b	0.14b	0.34c	0.34c	346.06***
b (Exchangeable Mg)/(cmol·kg ⁻¹)	0.16a	0.38b	0.11c	0.54d	0.11c	447.65***
α (Exchangeable Al)/(mg·kg ⁻¹)	2 676.45a	2 110.36b	3 035.32c	3 661.93d	4 261.93c	100.41***
α (Available Fe)/(mg·kg ⁻¹)	0.18a	0.14b	0.21c	0.31d	0.40d	107.17***
α (Available Mn)/(mg·kg ⁻¹)	0.01a	0.12b	0.14c	0.12b	0.02a	568.71***
α (Total Ca)/(g·kg ⁻¹)	312.13abc	323.20a	305.36b	310.60bc	320.60ac	3.10**
α (Total Mg)/(g·kg ⁻¹)	136.35a	200.32b	152.68c	190.48b	170.48d	73.75***
α (Total Al)/(g·kg ⁻¹)	66.16a	75.72b	80.72c	82.97c	8.97d	345.09***
α (Total Fe)/(g·kg ⁻¹)	20.69a	15.85b	18.54c	20.90ad	21.90d	38.42***
α (Total Mn)/(g·kg ⁻¹)	0.34a	0.35a	0.43b	0.41c	0.39d	40.57***

数据为平均值, ***表示极显著差异, **表示较显著差异。相同的字母表示不存在显著性差异 ($P>0.05$)

The data are averages, *** indicates very significant differences, and ** indicates more significant differences. The same letter indicates that there is no significant difference ($P>0.05$)

表 5 5 种混合基质的 Pb 吸附特性与化学性质的相关系数

Table 5 Relational coefficients of chemical properties of 5 kinds of mixed substrates with adsorption properties of Pb

	EX	CARB	FM	OM	RES	Removal rate
pH	-0.963**	-0.683	-0.752	0.011	0.980**	0.922**
CEC	-0.681	-0.203	-0.238	0.681	0.733	0.697
α (Organic matter)/(g·kg ⁻¹)	-0.947*	-0.496	-0.528	0.189	0.921*	0.897*
b (Exchangeable Ca)/(cmol·kg ⁻¹)	0.316	0.630	0.866	0.199	-0.590	-0.326
b (Exchangeable Mg)/(cmol·kg ⁻¹)	0.965**	0.808	0.685	0.284	-0.765	-0.956*
α (Exchangeable Al)/(mg·kg ⁻¹)	-0.006	0.281	0.505	-0.273	-0.327	-0.067
α (Available Fe)/(mg·kg ⁻¹)	0.064	0.265	0.536	-0.297	-0.431	-0.109
α (Available Mn)/(mg·kg ⁻¹)	0.493	0.155	-0.144	-0.428	-0.195	-0.581
α (Total Ca)/(g·kg ⁻¹)	0.268	-0.198	0.124	-0.078	-0.508	-0.077
α (Total Mg)/(g·kg ⁻¹)	0.890*	0.360	0.421	-0.279	-0.891*	-0.823*
α (Total Al)/(g·kg ⁻¹)	0.344	0.319	-0.093	0.260	0.119	-0.418
α (Total Fe)/(g·kg ⁻¹)	-0.215	0.371	0.542	0.254	-0.039	0.149
α (Total Mn)/(g·kg ⁻¹)	0.068	0.160	0.049	-0.619	-0.080	-0.242

***表示极显著相关, **表示较显著相关, *表示显著相关

*** indicates extremely significant correlation, ** indicates more significant correlation, and * indicates significant correlation

残渣态和去除率呈显著负相关。

pH 是影响重金属吸附的关键因子, 随 pH 增加, Pb 去除率与基质残渣态含量增加, 可交换态含量减小。基质 S1 和 S3 的 pH 相对较高, 去除率高, 重金属迁移能力比较弱。CEC 值反映基质的离子交换能力与缓冲能力, 影响基质的吸附量 (崔理华等, 2007), CEC 值越高, 基质去除 Pb 效果越好。基质 S1 的 CEC 最高, 去除效果最好。基质有机质含量决定吸附的速率, 有机质质量分数越大, 重金属去除率越高 (黄爽等, 2012), 基质 S1、S3 和 S5 有机质含量高, 去除效果最好。基质中交换性 Mg 和全量 Mg 含量高, 会占据大量吸附位点, 造成去除率降低, 基质中残渣态含量减少, 可交换态含量升高。

3 讨论

Wojciechowska et al. (2013) 采用潜流人工湿地处理污泥离心液等高质量浓度废水, 各金属去除率为 27%~97%; Scholz (2003) 对人工湿地处理城市污水 (含高质量浓度 Pb 和 Cu) 的问题进行了研究, 结果表明, 湿地系统对重金属污染的去除效果良好, 而且去除效果与土壤的吸附性能和土壤的氧化还原状况有关。这与本实验结果相符, 人工湿地基质对废水中重金属 Pb 具有较好的去除率, 含 Pb²⁺废水经过 5 种基质处理后, 大部分的 Pb 被吸附拦截于基质中, 去除率达到了 20%~93%。

基质对重金属去除的 3 种作用强弱主要取决于基质类型、微生物种类和数量。不同基质类型其各项物理指标 (含水率、保水率、孔隙度、比表面积等) 不同, 赋存的阳离子种类及数量不同, 生活在其中的微生物种类及数量也不同, 导致基质的吸附、沉淀、阳离子交换能力以及微生物的降解能力存在差异。这可能与本实验结果中不同基质类型之间含 Pb 废水的去除率存在显著差异, 不同基质中赋存的各形态 Pb 含量间存在显著差异具有一定的相关性。由于生长繁殖的需要, 微生物会从外界吸收或吸附所需的重金属到细胞内; 有些细菌在生长过程中可以释放某些蛋白质, 能使溶液中的可溶性重金属转化为沉淀 (Lesage et al., 2007; Xiao et al., 2013), 这可能是使基质中赋存的 Pb 主要以残渣态存在的原因。

4 结论

本实验配置 5 种不同类型的湿地基质, 对 Pb²⁺废水进行处理, 分析基质对废水中 Pb 的吸附效果及化学形态变化的影响, 得到以下结论:

(1) 基质 S1 湿地系统对铅的去除效果相对较好, 对 5 个质量浓度废水的平均去除率为 82.86%, 大于其他 4 种基质湿地系统对 Pb 的去除率。

(2) 对各质量浓度废水进行处理后, 5 种基质

内赋存的 Pb 的可交换态含量所占百分比最小, 平均值为 8%; 残渣态含量所占百分比最大, 平均值为 39%。随着废水质量浓度的变化, 5 种基质内赋存残渣态含量百分比变化存在显著差异。

(3) 处理重金属 Pb²⁺的混合基质应首先选择容重、密度、 D_{10} 、pH、CEC 和有机质比较大, 总孔隙度、 K_{80} 、有效 Mg 和全量 Mg 比较小的基质。其次选择交换 Mn 和全量 Mn 含量低以及交换性 Al、有效 Fe、全量 Al 含量低的基质。混合基质的配制要合理搭配多孔结构与非多孔结构基质以提高去除率, 同时降低基质重金属迁移能力, 实现工业副产物的资源化利用。

参考文献:

- ALLENDE K L, FLETCHER T D, SUN G. 2011. Enhancing the removal of arsenic, boron and heavy metals in subsurface flow constructed wetlands using different supporting media [J]. *Water Science & Technology A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 63(11): 2612-2618.
- ALLENDE K L, FLETCHER T D, SUN G. 2012. The effect of substrate media on the removal of arsenic, boron and iron from an acidic wastewater in planted column reactors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 179(4): 119-130.
- BUBBA D M, ARIAS C A, BRIX H. 2003. Phosphorus adsorption maximum of sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds as measured by the Langmuir isotherm [J]. *Water Research*, 37(14): 3390-3400.
- CHEN M Z, TANG Y Y, LI X P, et al. 2009. Study on the heavy metals removal efficiencies of constructed wetlands with different substrates [J]. *Journal of Water Resource & Protection*, 1(1): 22-28.
- CORTESQUIVEL J A, GIÁCOMANVALLEJOS G, BARCELÓQUINTAL I D, et al. 2012. Heavy metals removal from swine wastewater using constructed wetlands with horizontal sub-surface flow [J]. *Journal of Environmental Protection*, 3(8): 871-877.
- DROTRO G, PALAZOLO P, LARSEN D. 2009. Chromium fate in constructed wetlands treating tannery wastewaters [J]. *Water Environment Research A Research Publication of the Water Environment Federation*, 81(6): 617-625.
- GALLETTI A, VERLICCHI P, RANIERI E. 2010. Removal and accumulation of Cu, Ni and Zn in horizontal subsurface flow constructed wetlands: contribution of vegetation and filling medium [J]. *Science of the Total Environment*, 408(21): 5097-5105.
- HAFEZNEZAMI S, KIM J L, REDMAN J. 2012. Evaluating Removal Efficiency of Heavy Metals in Constructed Wetlands [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 138(4): 475-482.
- KNOX A S, PALLER M H, NELSON E A, et al. 1900. Metal distribution and stability in constructed wetland sediment [J]. *Journal of Environmental Quality*, 35(5): 1948-1959.
- LESAGE E, ROUSSEAU D P L, MEERS E, et al. 2007. Accumulation of metals in the sediment and reed biomass of a combined constructed wetland treating domestic wastewater [J]. *Water Air & Soil Pollution*, 183(1-4): 253-264.
- LUCA G A D, MAINE M A, MUFARREGE M M, et al. 2011. Metal retention and distribution in the sediment of a constructed wetland for industrial wastewater treatment [J]. *Ecological Engineering*, 37(9): 1267-1275.
- QASAIMAH A, ALSHARIE H, MASOUD T. 2015. A review on constructed wetlands components and heavy metal removal from wastewater [J]. *Journal of Environmental Protection*, 6(7): 710-718.

- REN J, GAO S X, TAO L, et al. 2016. Pb removal using mixed substrates in a constructed laboratory-scale unvegetated vertical subsurface-flow wetland [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 25(1): 283-290.
- SCHOLZ M. 2003. Performance predictions of mature experimental constructed wetlands which treat urban water receiving high loads of lead and copper [J]. Water research, 37(6): 1270-1277.
- ŠÍMAJ J, SVOBODA L, POMIJOVÁ Z. 2016. Removal of selected metals from wastewater using a constructed wetland [J]. Chemistry & Biodiversity, 13(5): 582-590.
- WOJCIECHOWSKA E, GAJEWSKA M. 2013. Partitioning of heavy metals in sub-surface flow treatment wetlands receiving high-strength wastewater [J]. Water Science & Technology A Journal of the International Association on Water Pollution Research, 68(2): 486-493.
- XIAO H, ZHANG S, ZHAI J, et al. 2013. Retention and distribution of Cu, Pb, Cr, and Zn in a full-scale hybrid constructed wetland receiving municipal sewage [J]. Water Science & Technology A Journal of the International Association on Water Pollution Research, 67(10): 2257-2264.
- YEH T Y, CHOU C C. 2009. PAN C T. Heavy metal removal within pilot-scale constructed wetlands receiving river water contaminated by confined swine operations [J]. Desalination, 249(1): 368-373.
- YOU S H, ZHANG X H, LIU J, et al. 2014. Feasibility of constructed wetland planted with *Leersia hexandra* Swartz for removing Cr, Cu and Ni from electroplating wastewater [J]. Environmental Technology, 35(1-4): 187-194.
- 陈琴, 吴永贵, 许连煌, 等. 2013. 6种湿地填料对含铅废水中铅吸附作用的比较研究[J]. 农业环境科学学报, 3(3): 641-645.
- 崔理华, 朱夕珍, 骆世明. 2007. 人工湿地基质磷吸附特性与其物理化学性质的关系[J]. 中国环境科学, 27(2): 250-254.
- 高锦玲, 方晓航, 王亚娥. 2014. 凡口铅锌矿人工湿地重金属分布特征研究[J]. 广州化工, 42(7): 112-115.
- 胡文, 王海燕, 查同刚, 等. 2008. 北京市凉水河污灌区土壤重金属累积和形态分析[J]. 生态环境, 17(4): 1491-1497.
- 黄爽, 张仁铎, 张家应, 等. 2012. 土壤理化性质对吸附重金属镉的影响[J]. 灌溉排水学报, 31(1): 19-22.
- 林芳芳, 丛鑫, 黄锦楼, 等. 2014. 人工湿地植物对重金属铅的抗性[J]. 环境工程学报, 8(6): 2329-2334.
- 刘寒寒, 黄天寅, 吴玮, 等. 2013. 印刷电路板工业园区废水综合处理研究[J]. 给水排水, 39(6): 60-64.
- 鲁如坤. 2000. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社.
- 马道天, 梁仁君, 邱继彩. 2015. 武河人工湿地沉积物中镉砷累积和空间分布特征及其生态风险评价[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 46(3): 385-390.
- 马永玲, 王勇, 梁仁君, 等. 2017. 人工湿地底泥中特征重金属的空间分布及生态风险评价[J]. 安徽农业科学, 45(13): 59-62.
- 汪旭, 齐容, 杨勇, 等. 2011. 人工湿地基质中重金属的可迁移性研究[J]. 上海化工, 36(11): 1-4.
- 闫春妮, 黄娟, 李祺, 等. 2017. 湿地植物根系及其分泌物对土壤脲酶、硝化-反硝化的影响[J]. 生态环境学报, 26(2): 303-308.
- 杨萌尧, 吕铭志, 何春光, 等. 2017. 基质类型和粒径对垂直潜流人工湿地堵塞效应的研究[J]. 湿地科学, 15(3): 391-395.
- 张晓斌, 刘鹏, 李星. 2016. 不同基质人工湿地去除电镀重金属(Cr, Zn)的研究[J]. 工业安全与环保, 42(9): 83-85.
- 张毓媛, 曹晨亮, 任丽君, 等. 2016. 不同基质组合及水力停留时间下垂直流人工湿地的除污效果[J]. 生态环境学报, 25(2): 292-299.

Treatment Effect of Substrate Constitue in Constructed Wetland on Pb in Wastewater

REN Jun^{1,2*}, WANG Kongquan¹, YANG Xin¹, YAN Zihao¹, TAO Ling^{1,2}

1. School of Environmental and Municipal Engineering/Institute of Environmental Ecology, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China

2. Lanzhou Kunlun Environmental Protection Co., Ltd. Lanzhou 730070, China

Abstract: The substrate constitute of constructed wetland is important factor in treating wastewater containing heavy metals. The matrix combination with good purification effect and low cost for Pb-containing wastewater was selected to find out the best wetland operation mode and provide theoretical basis and practical experience for artificial wetland treatment of Pb-containing inorganic wastewater. Using fly ash, sludge, loess, fine cinder, gravel, and fine sand as raw materials, 5 different types were configured with 5 kinds of wetland substrates in a volume ratio of 1:1:1:1:1, named S1, S2, S3, S4 and S5, respectively. Treatments of wastewater containing Pb^{2+} at different mass concentrations (10, 20, 40, 80, and 160 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) with a controlled hydraulic retention time of 24 h were carried on. The results showed that S1 had the best removal efficiency among 5 kinds of different substrates. The removal rate was 70%~93% and the average value was 82.86%. Pb was mainly present in the matrix in a residual state, and with the different types of matrix, there were significant differences among the content of Pb in the same mass concentration. The migration ability of heavy metals in each matrix would change with the influent water quality concentration. When the mass concentration of Pb^{2+} was 10, and 160 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the potential migration ability of heavy metals in S2 was the weakest. When the Pb^{2+} mass concentration was 20, 40, and 80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the substrates with the lowest potential for migration of heavy metals were S1, S5, and S3. Mixed substrate for the treatment of lead should first select that bulk density, specific gravity, D_{10} , pH, CEC and organic matter is relatively high, while total porosity, K_{80} , active Mg and total Mg of the substrate is relatively low. Meanwhile, mixed substrate with low content of exchangeable Mn and total Mn and the low content of Al, active Fe and total Al is worth to be selected.

Key words: constructed wetland; Pb; fraction; substrate type; removal rate