

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.06.2016092704

隋春晓, 王琳. 潮汐流人工湿地处理含双酚 A 污水[J]. 环境化学, 2017, 36(6): 1236-1243.

SUI Chunxiao, WANG Lin. Treating of bisphenol A-containing wastewater by tidal flow constructed wetland[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(6): 1236-1243.

潮汐流人工湿地处理含双酚 A 污水*

隋春晓^{1,2**} 王琳^{1,2}

(1. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛, 266100; 2. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛, 266100)

摘 要 本研究利用潮汐流人工湿地处理技术处理含双酚 A 污水. 研究表明, 潮汐流人工湿地的最佳淹没反应时间和空床闲置时间均为 24 h; 在最佳运行条件下, 芦苇床湿地对污水中 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、TP、SS 各污染物指标的去除效果比香蒲床湿地略高, 而对双酚 A 的去除效果要略低于香蒲床湿地, 其中芦苇床湿地对双酚 A 的去除率在 74%—96% 之间, 香蒲床湿地对双酚 A 的去除率在 70%—83% 之间. 芦苇和香蒲根际土壤多酚氧化酶活性在 $1.47\text{—}3.19\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间, 其中香蒲根际土壤多酚氧化酶活性高于芦苇, 芦苇床和香蒲床潮汐流人工湿地系统都适合含双酚 A 城镇污水的处理.

关键词 潮汐流人工湿地, 双酚 A, 多酚氧化酶, 芦苇, 香蒲.

Treating of bisphenol A-containing wastewater by tidal flow constructed wetland

SUI Chunxiao^{1,2**} WANG Lin^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China; 2. Key Laboratory of the State Ministry of Education of Marine Environment and Ecology, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China)

Abstract: Tidal flow constructed wetland was employed to treat bisphenol A (BPA) containing wastewater. The results indicated that the optimum submerged reaction time and empty bed time were both 24 h. The pollutants removal of reed bed wetland including COD_{Cr} , TP, $\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ and SS was slightly higher than cattail bed wetland. However, the removal of bisphenol A by reed bed wetland was lower than that of cattail bed wetland, and the removal efficiency of bisphenol A by reed bed wetland and cattail bed wetland were between 70%—83% and 74%—96%. The rhizosphere polyphenol oxidase activity of reeds and cattails varied between $1.47\text{—}3.19\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. The rhizosphere soil polyphenol oxidase activity of cattails was higher than that of reed. The tidal flow constructed wetland system with reeds bed and cattails bed are both suitable for treating bisphenol A containing wastewater.

Keywords: tidal flow constructed wetland, bisphenol A, polyphenol oxidase, reed, cattail.

近年来,随着人口的增长和工农业的迅速发展,城镇生活污水的污染问题日趋严重,引起了人们的广泛关注.对生活污水的处理,我国主要采用活性污泥法,成本高,能耗大,且剩余污泥易造成二次

2016 年 9 月 27 日收稿 (Received: September 27, 2016).

* 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07010-008-04) 和山东省科技攻关项目 (2009GG20006010) 资助.

Supported by the National Water Pollution Control and Governance of Science and Technology Major Special (2008ZX07010-008-04) and Science and Technology Project of Shandong Province (2009GG20006010).

** 通讯联系人, Tel: 15689101857, Email: 15689101857@163.com

Corresponding author, Tel: 15689101857, Email: 15689101857@163.com

污染^[1-3].

双酚 A (BPA) 是一种内分泌干扰化合物,广泛应用于塑料制品、橡胶制品以及纸质产品的生产中^[4-6].近年来,双酚 A 的年生产量持续增长,其中中国双酚 A 的年产量为 40000 t,消费量为 223000 t^[7].双酚 A 作为一种环境激素,具有急性毒性,浓度量级为 $\text{pg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时可对雌激素接收器膜细胞造成损害^[8-9].另有研究表明,当双酚 A 浓度达到 $0.04\text{—}0.4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,会对藻类、鱼类等水生生物产生毒害作用;浓度为 $0.1\text{—}10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,会对人类内分泌系统以及生育能力等产生影响^[10].双酚 A 已广泛存在于城镇污水、工业废水、污泥以及垃圾渗滤液中^[11-13].国内外污水处理厂出水、沉积物、污泥中也都含有不同浓度的双酚 A,且由于双酚 A 具有亲脂性,在同一污水处理厂中上述三处双酚 A 浓度依次增大,最高可达 $172000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[14].

人工湿地是一种低成本、低能耗,具有较高环保效益的污水处理新技术,且国内外目前对于含双酚 A 污水的处理研究鲜有报道.本研究采用潮汐流人工湿地处理含双酚 A 的污水,通过运行调试,确定潮汐流人工湿地的最佳运行条件,之后分析污水 COD_{Cr} 、TP、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、SS(固体悬浮物)、BPA 及多酚氧化酶等指标的变化情况,为含双酚 A 污水的处理研究提供依据.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 实验材料

实验设计 2 个尺寸相同的湿地反应器,采用钢化玻璃材料加工制成,反应器尺寸设计为:长×宽×高为 $1100 \text{ mm} \times 600 \text{ mm} \times 800 \text{ mm}$.反应器分为 3 个区域:进水配水区、填料反应区和出水区,进水配水区及出水区尺寸相同,长×宽×高为 $600 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 800 \text{ mm}$;填料反应区尺寸设计为:长×宽×高为 $900 \text{ mm} \times 600 \text{ mm} \times 800 \text{ mm}$.填料反应区填料高度 600 mm ,填料层上部铺设厚度为 100 mm 的土壤,共 100 mm 的超高,填料选用黑色火山石,粒径范围在 $30\text{—}50 \text{ mm}$,孔隙率为 38%;铺设土壤为棕壤,为中国海洋大学崂山校区绿地土壤,方便湿地植物的种植及生长.

湿地植物选用芦苇和香蒲,均取自青岛市中国海洋大学崂山校区内河流水栽苗.芦苇床和香蒲床植株种植密度均为每平米 35 株.实验潮汐流人工湿地的 1 个运行周期为“进水-淹没反应-出水-空床闲置”.利用 545 水泵、HHQ7 可编程时控器控制进出水的时间和水量.该潮汐流人工湿地系统自 2015 年 3 月 1 日开始运行调试,至 2016 年 4 月 20 日正式取样进行后续实验的分析研究.

潮汐流人工湿地进水为模拟城镇污水的人工配水,主要成分为:无水乙酸钠 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,硫酸镁 $48 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、氯化铵 $125 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、无水氯化钙 $13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、磷酸二氢钾 $38 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、尿素 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,进水添加的双酚 A 浓度在 $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,进水水质指标参考表 1.实验药品均为分析纯.

表 1 进水水质指标

Table 1 The quality index of influent water

水质指标 Index	COD_{Cr}	总氮 TN	总磷 TP	氨氮 $\text{NH}_3\text{-N}$	SS	BPA
浓度 Concentration/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	228.75	35.41	11.40	33.96	106.03	0.02

1.2 实验方法

根据各个污染物的去除效率确定该潮汐流人工湿地的最佳淹没反应时间和空床闲置时间,从而确定湿地床的运行周期.固定空床时间 24 h (24 h 足够复氧),将淹没反应时间设置为 $2、6、10、24、36、48 \text{ h}$;监测进、出水水质指标 (DO 、 pH 、 COD_{Cr} 、氨氮、总氮、总磷、SS),根据不同淹没反应时间下的处理效果确定最佳淹没反应时间.在最佳淹没反应时间下将空床时间设置为 $2、4、8、12、16、20、24、30、48 \text{ h}$ 同样监测进、出水水质指标,根据不同空床时间下的处理效果确定最佳空床时间.

在最佳运行条件下研究潮汐流人工湿地对含双酚 A 城镇污水的处理效果.一个周期时间内运行 1 次,共运行 8 次,测定进出水水质指标: COD_{Cr} 、TP、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、SS 以及 BPA 浓度,同时测定土壤多酚氧化酶活性,研究其与 BPA 去除率之间的相关性.实验过程温度维持在 $22\text{—}27 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

1.3 分析方法

测定指标 COD_{Cr} 、TP、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 及 SS 均采用国标法,其中 COD_{Cr} 采用重铬酸钾法,TP 采

用钼酸铵分光光度法,TN 采用碱性过硫酸钾消解分光光度法,NH₃-N 采用纳氏试剂分光光度法,NO₃-N 采用紫外分光光度法,NO₂-N 采用重氮偶合分光光度法,SS 采用重量法;多酚氧化酶采用邻苯三酚比色法^[15];BPA 采用气相色谱质谱法^[16],气质联用仪具体分析条件如表 2 所示.

表 2 双酚 A 测定中气质联用仪分析条件
Table 2 Operating conditions of GC-MS for bisphenol A

气质联用仪分析条件 Operating conditions for GC-MS	
注射口温度 Injection port temp	280 ℃
注射模式 Injection mode	不分流 Splitless
进样量 Sample loading amount	2 μL
升温程序 Temp. program	50 ℃ (2 min)→100 ℃ (20 ℃·min ⁻¹)→200 ℃ (10 ℃·min ⁻¹)→300 ℃ (20 ℃·min ⁻¹ , 3 min)
结合端口温度 Interface temp	280 ℃
离子扫描范围 Mass scanning range	35—400 m/z
离子源激发电压 Ionization voltage	70 eV

双酚 A 提取和测定方法简述如下:于水样中加入适量氯化钠,振摇溶解,后用二氯甲烷-乙酸乙酯混合溶液提取 3 遍,合并萃取液氮吹浓缩,并用丙酮置换溶剂;加入硅烷化试剂(N,O-双(三甲基硅烷基)乙酰胺,BSTFA)进行衍生化,加入适量无水硫酸钠,氮吹浓缩至 1 mL,加入内标(菲-d10),进样至GC-MS 分析.有关双酚 A 的提取、定性定量方法具体参见文献[16-17].

1.4 数据分析

实验数据采用 SPSS 19.0 进行方差和显著性分析,采用 Origin 8.5 绘制图表.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 最佳淹没反应时间

固定空床时间 24 h(24 h 足够复氧),设置淹没反应时间为 2、6、10、24、36、48 h,进出水 DO、pH 的变化情况以及 COD_{Cr}、氨氮、总氮、总磷、SS 的去除效率如图 1 所示.

pH 是影响人工湿地处理能力及正常运行的重要指标,pH 过高或过低都不利于湿地内微生物的代谢及植物的生长,进而会对湿地的处理效果产生影响.由图 1(a)可知,进水 pH 值范围在 7.03—7.12,平均 pH 值为 7.07,芦苇和香蒲床人工湿地的出水 pH 值均高于进水,两湿地床在淹没反应时间为 2 h 时,pH 值最低分别为 7.09 和 7.07,36 h 时最高分别为 7.36 和 7.40.

潮汐流人工湿地的淹没反应时间是影响湿地氧传输速率的重要因素之一,氧传输速率进一步影响湿地的复氧能力及氧环境^[18].由图 1(b)可以看出,进水 DO 值在 7.5—8.3 mg·L⁻¹ 范围内,芦苇床湿地出水及香蒲床湿地出水中 DO 含量均随着淹没反应时间的增加而降低.通过对比不同淹没反应时间下进出水 pH、DO 值的变化可以发现,淹没反应时间愈长,出水 pH 愈高,而 DO 含量愈低,这是因为系统中 DO 含量是控制湿地中微生物反硝化过程的重要因素,淹没时间越长,微生物通过代谢、好养呼吸等活动耗氧越多,逐渐使系统呈现缺氧甚至厌氧状态,此时反硝化细菌利用进水中的有机物作为电子供体进行反硝化,而微生物的反硝化作用会使系统碱度升高,最终导致出水 pH 值的升高^[19].

图 1(c)、(d)分别是芦苇床和香蒲床湿地在不同淹没反应时间下,污染物去除率的变化情况.两湿地系统对 COD_{Cr}、氨氮、总氮、总磷的去除率最高点发生在淹没反应时间 24 h 时,对 COD_{Cr} 的去除率为 58.99%(芦苇床湿地)和 50.84%(香蒲床湿地),对氨氮的去除率为 64.40%(芦苇床湿地)和 61.58%(香蒲床湿地),总氮的去除率为 67.03%(芦苇床湿地)和 65.31%(香蒲床湿地),总磷的去除率为 48.56%(芦苇床湿地)和 45.92%(香蒲床湿地),当淹没反应时间超过 24 h,处理效果均逐渐下降,在淹没反应时间 48 h 时处理效果最差,淹没时间过长导致湿地内填料的解吸作用大于吸附作用,填料吸附的总磷、氨氮等污染物解吸后回到水体^[20],导致淹没反应时间超过 24 h 后,两湿地对氨氮、总氮、COD_{Cr}、总磷的去除率逐渐下降.随淹没反应时间的增加,芦苇床和香蒲床湿地对 SS 的去除率逐渐增加,芦苇床湿地对

SS 的去除率从 54.99% 增加到 90.89%, 香蒲床湿地对 SS 的去除率由 47.21% 增加到 91.78%, 去除效果明显. SS 在潮汐流人工湿地中的去除主要通过填料截留作用, 因而在淹没反应阶段, SS 可以通过有效沉淀作用得以去除, 所以在潮汐流人工湿地中, 较长的淹没反应时间更有利于 SS 的去除.

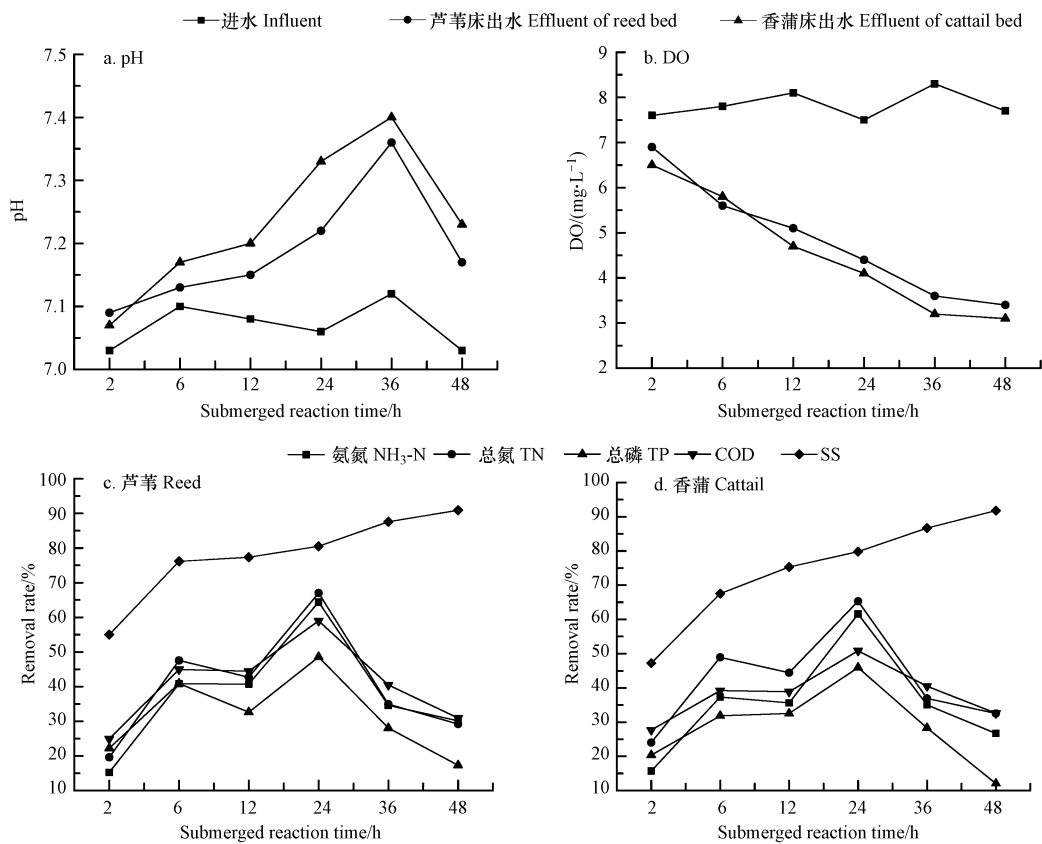


图 1 不同淹没反应时间湿地进出水 pH、DO 值及污染物去除效果
Fig.1 pH, DO value and pollutants removal at different submerged reaction time

根据上述实验结果中不同淹没反应时间下湿地进出水的 pH、DO 以及芦苇和香蒲床湿地对总磷、氨氮、总氮、COD_{Cr}、SS 的去除效果, 确定 24 h 为最佳淹没反应时间. 在确定最佳空床时间的试验阶段, 设定湿地淹没反应时间为 24 h.

2.2 最佳空床闲置时间

设定淹没反应时间为 24 h, 设置空床闲置时间分别为 2、4、6、8、12、16、24、48 h, 进出水 DO、pH 的变化情况以及 COD_{Cr}、氨氮、总氮、总磷、SS 的去除效率如图 2 所示.

由图 2(a) 可知, 此阶段实验进水 pH 值范围 7.02—7.12, 平均 pH 值为 7.07. 两湿地系统的出水 pH 值均高于进水, 且随着进水 pH 的波动而波动. 其中芦苇床湿地出水 pH 值比进水 pH 值平均增加了 0.28, 香蒲床湿地出水 pH 值比进水 pH 值平均增加了 0.30. 图 2(b) 为两湿地床进出水 DO 值随空床时间的变化情况, 在淹没反应时间为 24 h 的运行条件下, 不同空床闲置时间下进水 DO 有小幅波动, 在 6.89—8.35 mg·L⁻¹ 范围内, 进水平均 DO 含量为 7.90 mg·L⁻¹, 芦苇和菖蒲床湿地系统出水 DO 含量小于进水 DO, 均在 4.2 mg·L⁻¹ 左右. 通过对比不同淹没反应时间与不同空床闲置时间下进出水 pH、DO 值的变化可以发现, 淹没时间对系统出水 pH、DO 的影响更大.

图 2(c、d) 分别为芦苇床和香蒲床湿地对各个污染物的去除效果. 由图可知不同空床闲置时间下, 两湿地对各污染指标的去除均有一定幅度的波动. 空床闲置时间为 24 h 时, 两湿地系统对 COD_{Cr}、氨氮、总氮、总磷的去除率最高, 对 COD_{Cr} 的去除率为 83.94% (芦苇床湿地) 和 79.49% (香蒲床湿地), 对氨氮的去除率为 73.64% (芦苇床湿地) 和 68.91% (香蒲床湿地), 总氮的去除率为 67.64% (芦苇床湿地) 和 65.95% (香蒲床湿地), 总磷的去除率为 49.87% (芦苇床湿地) 和 45.23% (香蒲床湿地). 芦苇床和香蒲床湿地均在空床闲置时间为 2 h 时, 对各污染指标的去除率最低. 空床时间为 48 h, 对 COD_{Cr} 去除率最低.

空床闲置时间对 SS 的去除影响较小,两湿地系统对 SS 的去除率基本在 70% 以上,随空床闲置时间的延长,SS 去除率基本呈上升趋势.随着空床时间的延长,床体填料表面生长的微生物分解了大部分基质吸附截留的固体物,恢复了床体水流传导力,提高了填料的截留能力^[21].

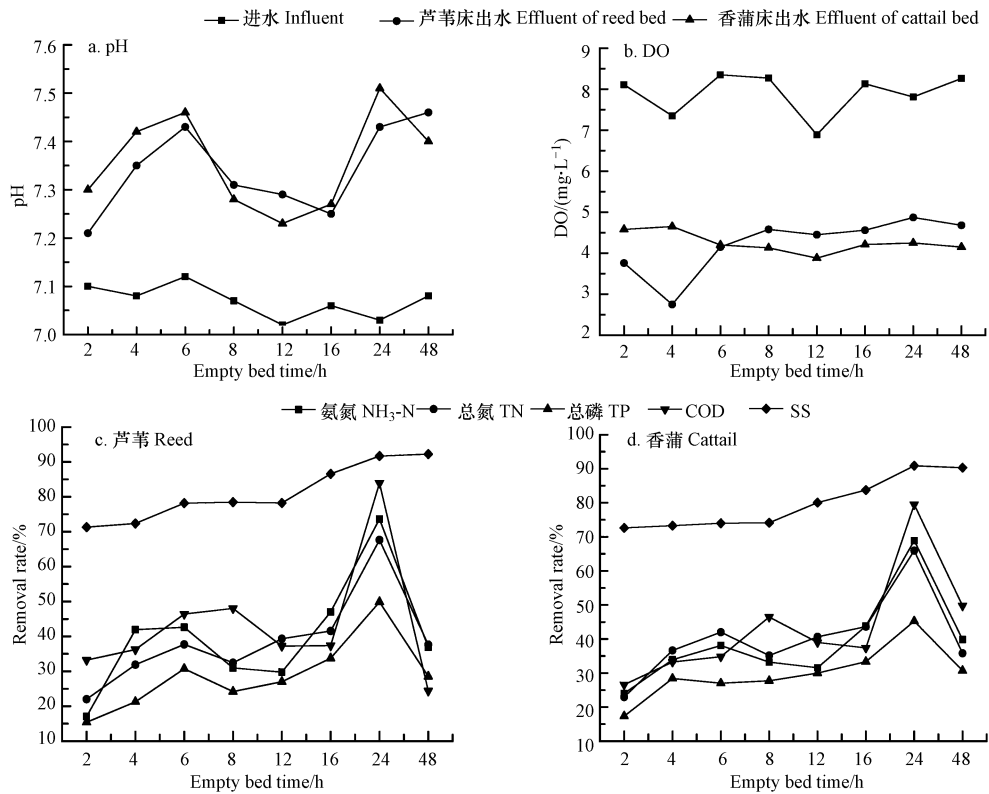


图 2 不同空床闲置时间湿地进出水 pH、DO 值及污染物去除效果
Fig.2 pH, DO value and pollutant removal at different empty bed time

综合分析不同空床闲置时间下湿地进出水的 pH、DO 以及芦苇和香蒲床湿地对总磷、氨氮、总氮、COD_{Cr}、SS 的去除效果,空床闲置时间为 24 h 为最佳空床闲置时间.

根据试验结果,确定淹没反应时间 24 h、空床闲置时间 24 h 为本试验中潮汐流人工湿地的最佳运行条件.

2.3 潮汐流人工湿地运行结果

试验时间为 2016 年 6 月 4 日至 2016 年 6 月 23 日,共计 20 d,试验每 2 d 取样一次,6 月 7 日之后未能正常取样,于 6 月 12 日重新取样,水样冷藏于 5 ℃ 下,并于 24 h 内测定指标.试验期间进出水污染物浓度如表 3 所示.

由表 3 可知,进水氨氮浓度在 32.42—38.33 mg·L⁻¹ 之间,出水氨氮浓度在 2.39—6.18 mg·L⁻¹ 的范围内,两湿地床对氨氮的去除率在 80%—94% 之间,香蒲床湿地对氨氮的去除效果比芦苇床湿地略低.进水亚硝态氮浓度在 0.01—0.81 mg·L⁻¹ 之间,波动较大,出水亚硝态氮浓度明显高于进水浓度,亚硝态氮是湿地系统硝化-反硝化过程的中间产物,出水亚硝态氮浓度较高,说明该湿地系统硝化作用较强,反硝化作用较弱.试验期间,硝态氮去除效果较好,硝态氮的平均进水浓度为 1.88 mg·L⁻¹,芦苇床和香蒲床湿地对硝态氮的去除率在 80% 以上.试验进水总磷浓度在 10.80—12.16 mg·L⁻¹ 范围内,进水波动较小,芦苇床湿地和香蒲床湿地对总磷的去除效果稳定,去除率维持在 40% 左右.进水中 COD_{Cr} 浓度波动范围不大,最低 213.13 mg·L⁻¹,最高为 250.63 mg·L⁻¹,两湿地系统出水 COD_{Cr} 浓度在 30.25—55.73 mg·L⁻¹,去除率维持在 76%—87% 范围内.SS 平均进水浓度 106.03 mg·L⁻¹,两湿地系统对 SS 的去除效果较好,且比较稳定,出水 SS 浓度在 6.36—13.78 mg·L⁻¹ 之间,去除率在 85% 以上,其中芦苇床湿地对 SS 的去除率为 91.67%,香蒲床湿地对 SS 的去除率为 90.87%,两湿地对 SS 的去除效果相差不大.

表 3 进出水污染物浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 3 The concentrations of pollutants in influent and effluent water

	氨氮 $\text{NH}_3\text{-N}$	亚硝态氮 $\text{NO}_2\text{-N}$	硝态氮 $\text{NO}_3\text{-N}$	总磷 TP	COD_{Cr}	SS
6/4 进水 Influent	32.86	0.01	2.19	11.44	225.63	98.76
6/5 芦苇床出水 Effluent of reed bed	2.97	—	0.06	5.89	36.78	8.35
6/5 香蒲床出水 Effluent of cattail bed	3.58	—	0.13	6.93	40.11	9.19
6/6 进水 Influent	32.42	0.02	2.16	10.80	213.13	110.85
6/7 芦苇床出水 Effluent of reed bed	3.06	0.21	0.07	6.83	40.59	8.71
6/7 香蒲床出水 Effluent of cattail bed	4.99	0.35	0.37	6.21	43.66	10.91
6/12 进水 Influent	37.77	0.02	2.54	11.38	213.13	96.74
6/13 芦苇床出水 Effluent of reed bed	2.39	0.48	0.49	6.69	39.71	6.36
6/13 香蒲床出水 Effluent of cattail bed	4.21	0.39	0.10	6.99	44.05	9.17
6/14 进水 Influent	38.33	0.03	1.75	11.44	238.13	101.45
6/15 芦苇床出水 Effluent of reed bed	5.01	0.82	0.31	6.88	50.61	11.25
6/15 香蒲床出水 Effluent of cattail bed	6.18	0.65	0.16	7.01	55.73	13.78
6/16 进水 Influent	34.39	0.35	1.58	12.16	244.38	115.65
6/17 芦苇床出水 Effluent of reed bed	4.65	1.04	0.06	7.85	48.13	8.31
6/17 香蒲床出水 Effluent of cattail bed	5.17	1.23	0.04	9.71	50.25	11.91
6/18 进水 Influent	34.81	0.67	1.73	10.9	250.63	106.82
6/19 芦苇床出水 Effluent of reed bed	3.69	0.93	0.10	6.98	37.81	10.77
6/19 香蒲床出水 Effluent of cattail bed	5.44	0.88	0.07	7.37	50.08	13.51
6/20 进水 Influent	36.36	0.71	1.50	11.38	219.38	97.68
6/21 芦苇床出水 Effluent of reed bed	4.85	0.95	0.02	5.36	30.25	9.15
6/21 香蒲床出水 Effluent of cattail bed	5.20	0.83	—	5.09	41.32	11.27
6/22 进水 Influent	36.36	0.81	1.58	11.66	225.63	120.31
6/23 芦苇床出水 Effluent of reed bed	3.89	1.04	—	5.32	49.61	7.43
6/23 香蒲床出水 Effluent of cattail bed	4.26	0.98	0.05	5.77	52.02	11.77

注:6/4 表示日期 6 月 4 日,‘—’表示未检出。Note: 6/4 means June 4; ‘—’ means not detected.

根据试验结果可知,芦苇床和香蒲床潮汐流人工湿地对 SS、总磷、氨氮、硝态氮、亚硝态氮和 COD_{Cr} 都有较好的去除能力,并且试验期间两湿地植物快速繁殖生长,说明污水水质有利于植物的生长,从而强化潮汐流人工湿地对污水的处理能力。

2.4 潮汐流人工湿地对 BPA 的去除效果

潮汐流人工湿地对 BPA 的去除效率如图 3 所示.由图 3 可知,进水 BPA 浓度波动不大,浓度在 $16.11\text{--}30.24\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,平均 $21.67\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,芦苇床湿地出水中 BPA 浓度在 $2.89\text{--}9.04\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,去除率维持在 70%—83% 左右;香蒲床湿地出水中 BPA 浓度最低为 $0.77\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,最高为 $5.99\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率在 74%—96% 之间,香蒲床湿地对 BPA 的去除效果略高于芦苇床湿地.由图 3 还可看出,两湿地系统对 BPA 的去除效果随进水浓度发生变化,进水浓度高,去除率有所下降.可能是因为高浓度 BPA 对植物会产生毒害作用,因此随 BPA 浓度增大,植物对 BPA 的吸收转运能力会受到抑制^[22].

根据试验结果可知,潮汐流人工湿地对污水中痕量 BPA 有较好的去除效果,植物种类是影响潮汐流人工湿地去除 BPA 的一个重要因素^[10,22].香蒲是对 BPA 有较强的耐受转运能力的湿地植物,可以提高潮汐流人工湿地对 BPA 的去除能力。

2.5 植物根际多酚氧化酶活性变化

多酚氧化酶(PPO)具有羟化酶和氧化酶的双重性质,在有氧条件下能够将酚类化合物氧化成醌,醌能与蛋白质、糖类、氨基酸等物质反应生成分子量不等的有机质,完成酚类化合物的循环,或醌类自聚成不溶于水的高分子聚合物沉淀而被去除^[23-24].潮汐流人工湿地中芦苇和香蒲根际土壤多酚氧化酶活性变化情况如图 4 所示。

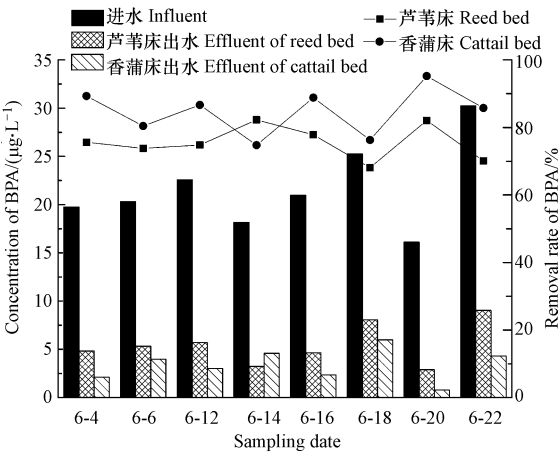


图 3 潮汐流人工湿地对 BPA 的去除效果
Fig.3 Removal efficiency of BPA by tidal flow constructed wetland

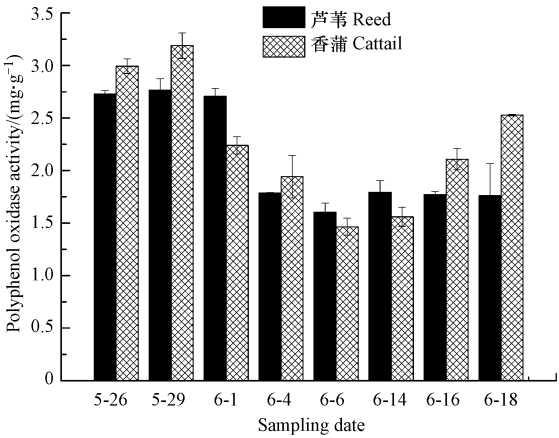


图 4 芦苇和香蒲根际土壤多酚氧化酶活性
Fig.4 Polyphenol oxidase activity of reeds and cattails rhizosphere soil

由图 4 可以看出,取样时间内,芦苇和香蒲根际土壤多酚氧化酶活性在 1.47—3.19 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间变化.试验期间,芦苇多酚氧化酶活性要低于香蒲,这是芦苇床湿地对城镇污水中 BPA 去除能力弱于香蒲床湿地的原因之一.8 次取样中,前 3 次取样进水为自来水,后 5 次取样湿地进水为实验室配备的含 BPA 城镇污水.由图 4 可以看出,湿地运行后多酚氧化酶活性明显降低,芦苇根际土壤多酚氧化酶活性基本维持在 1.70 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,并无明显上升趋势;香蒲根际多酚氧化酶活性于 6 月 6 日达到最低为 1.47 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,之后活性开始增强,6 月 18 日增至 2.53 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,双酚 A 对芦苇根际多酚氧化酶活性有一定的抑制作用,影响显著,对香蒲根际多酚氧化酶活性影响相对较小.

土壤酶活性受植物类型、pH、温度等影响,外界条件的改变对土壤酶可产生抑制或刺激作用,导致相应酶活性降低或提高.根据多酚氧化酶活性的变化情况,可分析芦苇床湿地和香蒲床湿地对 BPA 去除效率产生差异的原因.

3 结论 (Conclusion)

芦苇床和香蒲床湿地系统的最佳淹没反应时间和最佳空床闲置时间均为 24 h,在最佳运行条件下芦苇床湿地对 COD_{Cr} 、氨氮、总氮、总磷、SS 的去除率分别为 83.94%、73.64%、67.64%、49.87% 和 91.67%;香蒲床湿地对 COD_{Cr} 、氨氮、总氮、总磷、SS 的去除率分别为 79.49%、68.91%、65.95%、45.23% 和 90.87%.

芦苇床和香蒲床湿地对氨氮的去除率在 80%—94% 左右,对硝态氮的去除率在 80% 以上,对总磷的去除率基本维持在 40% 左右, COD_{Cr} 的去除率基本维持在 76%—87%,SS 的去除率均在 85% 以上,处理出水基本达标,总磷的去除效果略差.香蒲床湿地对 BPA 的去除率在 74%—96% 之间,芦苇床湿地对 BPA 的去除率基本维持在 70%—83% 左右;香蒲床湿地对 BPA 的去除效果高于芦苇床湿地.芦苇和香蒲根际土壤多酚氧化酶活性在 1.47—3.19 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间变化,香蒲根际多酚氧化酶活性受 BPA 影响较小,芦苇根际多酚氧化酶活性明显受到抑制.

参考文献 (References)

[1] 谢云成. 三种人工湿地植物对城镇生活污水的处理[J]. 湖北农业科学, 2011, 50(22): 4586-4589.
XIE Y C. Study on urban domestic sewage processing by three wetland plant species [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2011, 50(22): 4586-4589 (in Chinese).
[2] 丛岩. UAFB-EGSB 组合工艺处理城镇生活污水的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
CONG Y. Study on the UAFB-EGSB treating domestic wastewater[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013 (in Chinese).
[3] 邹新. 人工湿地处理小城镇生活污水技术研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2012.

- ZOU X. Research on small-towns domestic sewage treatment with constructed wetland[D]. Nanchang: Nanchang University, 2012 (in Chinese).
- [4] ZHANG W, YIN K, CHEN L. Bacteria-mediated bisphenol A degradation[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2013, 97(13): 5681-5689.
- [5] SEYHI B, DROGUI P, BUELNA G, et al. Contribution of a submerged membrane bioreactor in the treatment of synthetic effluent contaminated by Bisphenol-A: Mechanism of BPA removal and membrane fouling[J]. Environmental Pollution, 2013, 180: 229-235.
- [6] BHANDARI R K, DEEM S L, Holliday D K, et al. Effects of the environmental estrogenic contaminants bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on sexual development and adult behaviors in aquatic wildlife species[J]. General and Comparative Endocrinology, 2015, 214: 195-219.
- [7] ZHANG C, ZENG G, YUAN L, et al. Aerobic degradation of bisphenol A by achromobacter xylosoxidans strain B-16 isolated from compost leachate of municipal solid waste[J]. Chemosphere, 2007, 68(1): 181-190.
- [8] SANCHEZ-ACEVEDO Z C, RIU J, RIUS F X. Fast picomolar selective detection of bisphenol A in water using a carbon nanotube field effect transistor functionalized with estrogen receptor- α [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2009, 24(9): 2842-2846.
- [9] NIKFAR E, DEGHANI M H, MAHVI A H, et al. Removal of bisphenol A from aqueous solutions using ultrasonic waves and hydrogen peroxide[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 213: 332-338.
- [10] SAIYOOD S, VANGNAI A, THIRAVETYAN P, et al. Bisphenol A removal by the *Dracaena* plant and the role of plant-associating bacteria[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(1): 777-785.
- [11] IMAI S, SHIRAIISHI A, GAMO K, et al. Removal of phenolic endocrine disruptors by *Portulaca oleracea*[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2007, 103(5): 420-426.
- [12] LOFFREDO E, GATTULLO C E, TRAVERSA A, et al. Potential of various herbaceous species to remove the endocrine disruptor bisphenol A from aqueous media[J]. Chemosphere, 2010, 80(11): 1274-1280.
- [13] QIU Z, WANG L, ZHOU Q. Effects of bisphenol A on growth, photosynthesis and chlorophyll fluorescence in above-ground organs of soybean seedlings[J]. Chemosphere, 2013, 90(3): 1274-1280.
- [14] 邓红梅, 梁春营, 陈永亨. 水环境中双酚 A 的污染及其生态毒理效应[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(7): 70-76.
- DENG H M, LIANG C Y, CHEN Y H. The research for distribution, transfer and ecotoxicology effect of bisphenol A in aquatic environment[J]. Environmental Pollution and Control, 2009, 31(7): 70-76 (in Chinese).
- [15] 关松荫. 土壤酶及其研究方法[M]. 北京: 农业出版社, 1986.
- GUAN Y S. Soil enzyme and law[M]. Beijing: Agriculture Press, 1986 (in Chinese).
- [16] 李正炎. 西瓦湖中壬基酚和双酚 A 的污染特征[J]. 青岛海洋大学学报: 自然科学版, 2003, 33(6): 847-853.
- LI Z Y. Pollution characteristics of nonylphenol and bisphenol A in Siva lake [J]. Journal of Ocean University of Qingdao, 2003, 33(6): 847-853 (in Chinese).
- [17] LI D, PARK J, OH J R. Silyl derivatization of alkylphenols, chlorophenols, and bisphenol A for simultaneous GC/MS determination[J]. Analytical Chemistry, 2001, 73(13): 3089-3095.
- [18] 刘学欣, 孔亚平. 公路服务区污水处理工艺综合分析[J]. 公路, 2011, 2011(6): 189-191.
- LIU X X, KONG Y P. Comprehensive analysis of highway service area wastewater treatment process [J]. Highway, 2011, 2011(6): 189-191 (in Chinese).
- [19] 谢焱. 水平潜流人工湿地与垂直流人工湿地对受污染河水的处理研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- XIE T. Study on horizontal subsurface flow constructed wetland vertical flow constructed wetland for treating of the contaminated river [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012 (in Chinese).
- [20] 李丽. 11 种湿地植物在污染水体中的生长特性及对水质净化作用研究[D]. 广州: 暨南大学, 2011.
- LI L. Growth characteristics and roles of 11 species of wetland plants in polluted water purification [D]. Guangzhou: Jinan University, 2011 (in Chinese).
- [21] 刘志宽. 湿地植物根系泌氧及其对滇池 N、P 营养物去除的影响研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2010.
- LIU Z K. Research on ROLOf wetland plants and its impact on removal of N, P nutrient in dianchi[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2010(in Chinese).
- [22] KVESITADZE G, KHATISASHVILI G, SADUNISHVILI T, et al. Biochemical mechanisms of detoxification in higher plants: basis of phytoremediation[M]. Springer Science & Business Media, 2006.
- [23] 陈强龙, 谷洁, 高华, 等. 秸秆还田对土壤脱氢酶和多酚氧化酶活性动态变化的影响[J]. 干旱地区农业研究, 2009, 27(4): 146-151.
- CHEN Q L, GU J, GAO H, et al. Effect of matching use of straw and fertilizer on the dynamic changes of soil dehydrogenase and polyphenoloxidase activities[J]. Agricultural Research in the Arid Areas, 2009, 27(4): 146-151(in Chinese).
- [24] 王涵, 李瑾, 程华丽, 等. 固定化多酚氧化酶对水中苯酚和氯酚的去除[J]. 环境化学, 2015, 34(3): 571-577.
- WANG H, LI J, CHENG H, et al. Removal of phenol and chlorophenols in aqueous solutions by immobilized polyphenol oxidase[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(3): 571-577(in Chinese).