

# 人工湿地对有机农药烟嘧磺隆去除的试验

李咏梅, 魏海林

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

**摘要:** 为了解人工湿地对有机农药的去除效果, 选取有机农药烟嘧磺隆为研究对象, 考查了水平潜流人工湿地和垂直潜流人工湿地在不同水力负荷条件下对烟嘧磺隆的去除能力, 并考察了人工湿地中植物和填料对烟嘧磺隆的去除作用。研究表明, 随着水力负荷的增大, 人工湿地对烟嘧磺隆的去除率逐渐降低; 在相同条件下, 水平流人工湿地对烟嘧磺隆的去除效果优于垂直流人工湿地; 人工湿地植物对烟嘧磺隆有一定的吸收作用, 且植物根系起主要作用, 菖蒲对烟嘧磺隆的耐受性高于水葱; 湿地填料对烟嘧磺隆具有吸附作用, 其中沸石和砾石对烟嘧磺隆的吸附程度高于钢渣。

**关键词:** 人工湿地; 烟嘧磺隆; 水力负荷; 植物; 填料

**中图分类号:** X 703

**文献标识码:** A

## Experimental Study on Removal of Organic Pesticide Nicosulfuron by Constructed Wetland

LI Yongmei, WEI Hailin

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** To investigate the removal of pesticides by wetland, organic pesticide nicosulfuron was selected as the test substance. Removal of nicosulfuron was investigated using horizontal subsurface constructed wetland and vertical subsurface constructed wetland under different hydraulic load conditions. The roles of plants and media in the constructed wetlands in the removal of nicosulfuron were also studied. The experimental results indicate that with the increase of hydraulic load, the removal rate of nicosulfuron in both constructed wetlands decreases. Under the same conditions, the removal of nicosulfuron by horizontal subsurface constructed wetland is better than that by vertical subsurface constructed wetland. Plants in both wetlands can uptake nicosulfuron, and roots act important role. Calamus can tolerate nicosulfuron better than softstem bulrush. The media in the wetlands can adsorb nicosulfuron, and the adsorption capacity of zeolite and gravel are greater than that of steel

slag.

**Key words:** constructed wetlands; nicosulfuron; hydraulic load; plant; media

人工湿地是对天然湿地净化功能的加强, 其原理主要是利用湿地中基质、水生植物和微生物之间的相互作用, 通过一系列的物理、化学及生物的途径净化污水。按照水在系统中的流动方式不同, 一般可分为自由表面流人工湿地、水平潜流人工湿地和垂直潜流人工湿地<sup>[1]</sup>。人工湿地对有机物、氮、磷均有良好的处理效果。

合肥某化工园区采用生物法处理其园区废水, 尾水拟进入人工湿地进行深度处理。该园区中有几家农药厂, 因此农药生产废水是园区污水厂的主要来源之一, 其中烟嘧磺隆农药生产废水是该园区中的一种典型工业废水。烟嘧磺隆是磺酰脲类除草剂的一种, 是玉米田高效选择性芽后除草剂, 主要用于冬春两季玉米田防除杂草。由于其用量低效果好, 因此很受用户欢迎, 也迅速成为我国主要的除草剂产品<sup>[2]</sup>。该农药虽然毒性不是很强, 但会对水环境造成污染<sup>[3]</sup>, 其对生态环境的影响有待进一步评估。本论文主要考查人工湿地对有机农药烟嘧磺隆的去除效果, 研究烟嘧磺隆在水平潜流人工湿地和垂直潜流人工湿地中的去除机制。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验装置

采用两套试验装置, 其中一套为水平潜流人工湿地装置(图1), 其尺寸为: 长×宽×高( $L \times B \times H$ ) = 1.5 m × 0.5 m × 0.8 m, 有效面积为 0.6 m<sup>2</sup>, 有效水深为 0.6 m。在湿地长度的 1/4, 1/2, 3/4 处设置取

样管,取样断面分别设为水平断面 1、断面 2 和断面 3。另一套为垂直潜流人工湿地装置(图 2),其尺寸为: $L \times B \times H = 1.2 \text{ m} \times 0.5 \text{ m} \times 1.0 \text{ m}$ ,有效面积为  $0.6 \text{ m}^2$ ,有效水深为  $0.8 \text{ m}$ 。在湿地高程的  $1/4, 1/2, 3/4$  处设置取样管,取样断面分别设为垂直断面 1、断面 2 和断面 3。两套装置均由 PVC(聚氯乙烯)材料制成,湿地中的填料依次为钢渣、沸石、砾石,填充比例为  $1:1:2$ ,湿地填料的粒径为  $10\text{--}20 \text{ mm}$ 。植物的种植密度为  $50 \text{ 株} \cdot \text{m}^{-2}$ ,其中菖蒲、水葱各占  $50\%$ 。污水由蠕动泵提升到人工湿地中。

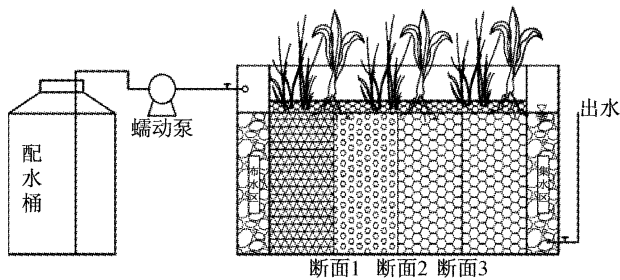


图 1 水平潜流人工湿地处理装置

Fig.1 Schematic diagram of the horizontal subsurface constructed wetland

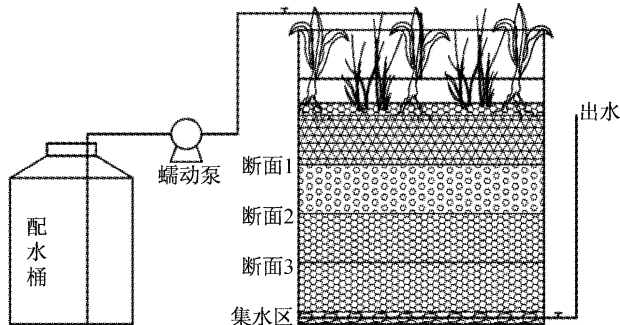


图 2 垂直潜流人工湿地处理装置

Fig.2 Schematic diagram of the vertical subsurface constructed wetland

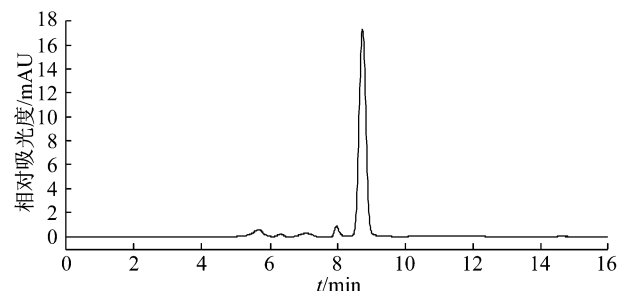
## 1.2 试验进水水质和人工湿地的运行

由于本研究针对的化工园区污水厂生化处理出水设计标准需符合《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918—2002)一级 B 标准,因此试验用水采用人工配水的方式,使得配制的废水常规指标符合该标准。配水污染物质量浓度范围为:化学需氧量(COD): $42\text{--}92 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,总氮(TN): $11.3\text{--}19.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ : $5.2\text{--}10.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ : $0.79\text{--}1.48 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。人工湿地运行初期,未加入农药烟嘧磺隆,在人工湿地对常规指标的去除达到稳定效果后(出水 COD 质量浓度小于  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,氨氮质量浓度小于  $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , $\text{PO}_4^{3-} -$

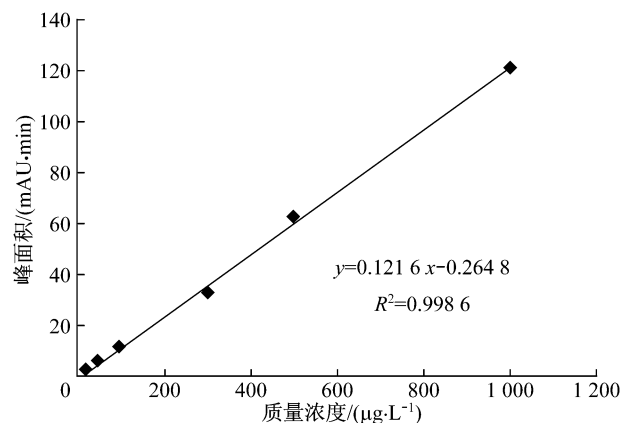
P 质量浓度小于  $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),开始在系统进水中添加烟嘧磺隆,理论进水质量浓度为  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。为了考察水力负荷的影响,湿地分别以 4 种水力负荷条件运行: $100, 200, 300, 400 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$ ,每种水力负荷运行约  $20\text{--}30 \text{ d}$ 。

## 1.3 烟嘧磺隆分析方法

烟嘧磺隆的测定采用高效液相色谱法(HPLC)进行分析<sup>[4-5]</sup>,根据标准物质的保留时间定性,根据标准物质的峰面积外标法定量,烟嘧磺隆的标准样品采购于 chemService 公司(产地:美国),纯度为  $99.2\%$ 。本实验所使用的仪器为安捷伦公司 HPLC-1200。高效液相色谱的检测条件如下:色谱柱为 Supelco Discovery C18 液相色谱柱(型号规格: $250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$ , $1800 \text{ nm}$ ),流动相采用乙腈:水:冰乙酸= $30:70:0.04$ (体积比),流速为  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,检测波长为  $240 \text{ nm}$ ,进样量为  $50 \mu\text{l}$ ,柱温  $30^\circ\text{C}$ 。烟嘧磺隆的 HPLC 图谱和标准曲线如图 3 所示( $R$  为相关系数)。烟嘧磺隆出峰时间为  $8.7 \text{ min}$ ,仪器检测限为  $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。



a HPLC 图谱



b 标准曲线

图 3 烟嘧磺隆液相色谱图及其标准曲线

Fig.3 HPLC profiles and standard curve of nicosulfuron

## 1.4 填料对烟嘧磺隆的静态吸附

称取人工湿地基质填料砾石、沸石、钢渣各  $300$

g 于 500 mL 的锥形瓶中,并各加入 300 mL 含  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的烟嘧磺隆水溶液.在摇床中进行静态振荡吸附实验.温度为常温,摇床转速为  $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,在一定间隔时间取样,每次取样 2 mL,进行 HPLC 分析.

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 不同水力负荷条件下人工湿地对烟嘧磺隆的去除

在水平潜流人工湿地中,污水从湿地床的一端进入,沿下部介质潜流呈水平渗透前进,其对烟嘧磺隆污染物的去除情况如图 4 所示.

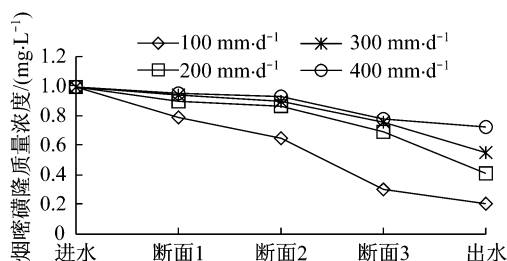


图4 水平潜流人工湿地在不同水力负荷条件下对烟嘧磺隆的去除

Fig.4 Removal of nicosulfuron by horizontal subsurface constructed wetland under different hydraulic load conditions

烟嘧磺隆进水质量浓度为  $0.9\text{—}1.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .进入水平潜流人工湿地后其浓度沿程逐渐降低,烟嘧磺隆浓度降低最快的阶段为断面2到断面3的部分.最终出水质量浓度为  $0.2\text{—}0.72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .图4表明人工湿地对烟嘧磺隆这种有机农药有一定的去除作用.其去除效率与水力负荷密切相关,随着水力负荷的增大,湿地对烟嘧磺隆的去除率逐渐降低,当水力负荷为  $100 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$  时(水力停留时间约为 4 d),去除率可以达到 80%,出水质量浓度为  $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,当水力负荷为  $400 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$  (水力停留时间约为 1 d)时,去除率仅为 28%,出水质量浓度为  $0.72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

在垂直潜流人工湿地中,污水由湿地上部进入,在植物根区与填料上的生物膜和溶解氧进行充分接触,利用其中发生的物理、化学和生物反应使水得到净化.垂直潜流人工湿地对烟嘧磺隆的去除情况如图 5 所示.

与水平潜流人工湿地相同,烟嘧磺隆进水质量浓度均为  $0.9\text{—}1.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .烟嘧磺隆进入湿地后

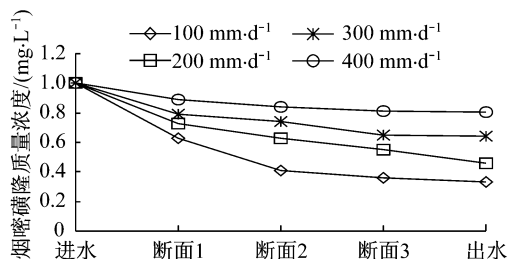


图5 垂直潜流人工湿地对烟嘧磺隆的去除

Fig.5 Removal of nicosulfuron by vertical subsurface constructed wetland under different hydraulic load conditions

沿程浓度逐渐降低,随着水力负荷的加大,湿地对烟嘧磺隆的去除率逐渐降低.但是当水力负荷为  $100 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$  (水力停留时间约为 4 d)时去除率可以达到 67%,出水质量浓度为  $0.33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,当水力负荷为  $400 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$  (水力停留时间约为 1 d)时,去除率仅为 20%,出水质量浓度为  $0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .对比相同水力负荷条件下二种湿地对烟嘧磺隆的去除,发现水平潜流人工湿地对烟嘧磺隆的去除效果优于垂直潜流人工湿地.

垂直潜流人工湿地与水平潜流人工湿地由于污水在其中的流态不同,因此其对污染物的去除机理也不同.对比水力负荷为  $100 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$  时两种人工湿地对烟嘧磺隆的去除,发现虽然污染物在两种类型人工湿地都能够得到较好的去除,但是其去除规律不同.垂直潜流湿地对烟嘧磺隆的去除主要为进水到断面2阶段,集中在人工湿地的前半部分.水平潜流对烟嘧磺隆的去除则基本平均分布在整个湿地中.主要原因为湿地类型水流流态不同,垂直潜流湿地水流垂直向下,首先经过植物根系区,有利于植物根系截留吸收污染物和微生物降解,而水平流湿地则沿程均匀分布.

### 2.2 植物对于烟嘧磺隆在人工湿地中的去除作用

人工湿地主要是利用植物、基质填料和微生物三者的物质循环与能量流动来处理污水的一种生态系统.湿地植物是人工湿地的重要组成部分,植物可以直接吸收、利用污水中的一些营养物质,也可以吸附和富集一些有毒有害有机物.试验装置中主要种植的植物为菖蒲和水葱,菖蒲是我国常见的水生植物,具有顽强的生命力,多生长在沼泽溪边.水葱是莎草科植物,具有粗壮的根状茎.加入烟嘧磺隆运行 3 个月后,该农药在植物中的残留浓度见表 1.由表 1 可知植物对农药烟嘧磺隆有一定的吸收作用,大部分农药主要集中在植物的根系部分.在未向污水中添加农药时,水葱和菖蒲存活率都非常高,在添加农

药后,部分植物的叶片从顶端开始变黄,并逐渐枯萎.其中水平流人工湿地植物存活率高于垂直流人工湿地,菖蒲的存活率高于水葱,说明菖蒲对烟嘧磺隆的耐受性高于水葱.因此,用人工湿地处理含有有毒有害有机物废水时,应该考虑有机物对整个湿地系统的影响,对植物的搭配要合理进行设计.

表 1 人工湿地植物烟嘧磺隆残留浓度以及植物存活率

Tab.1 The residual concentration of nicosulfuron in plants and the plant survival rate in the constructed wetlands

	水平流人工湿地			垂直流人工湿地		
	菖蒲	水葱	根系	菖蒲	水葱	根系
残留浓度/(mg·kg <sup>-1</sup> )	0.21	0.45	0.8	0.28	0.32	1.5
未添加农药时植物存活率/%	100	93		100	90	
添加农药后植物的存活率/%	100	60		80	50	

### 2.3 填料对于烟嘧磺隆在人工湿地中的去除作用

基质填料也在污染物的去除中发挥了重要的作用,基质填料对污染物的截留过程包括物理过滤,离子交换,专性与非专性吸附、螯合作用、沉降反应等<sup>[6]</sup>.人工湿地基质填料对难降解有机物的作用主要为吸附截留作用,有机物富集在基质填料上后经过微生物降解去除.本试验装置中的填料为钢渣、沸石、砾石,在人工湿地处理含有烟嘧磺隆的污水 3 个月后,填料中农药的残留浓度见表 2.由表 2 可知人工湿地基质填料对农药有一定的吸附作用,其中沸石和砾石对农药的富集浓度高于钢渣.由于垂直流人工湿地中沸石和砾石位于湿地底部,无法取样,因此未测得其农药残留数据.

表 2 人工湿地填料农药残留浓度

Tab.2 The residual concentration of nicosulfuron in medias of the constructed wetlands

	水平流人工湿地			垂直流人工湿地
	钢渣	沸石	砾石	钢渣
浓度/(mg·kg <sup>-1</sup> )	0.02	0.17	0.17	0.02

为了进一步考察填料对烟嘧磺隆的吸附作用,进行了静态吸附试验,结果如图 6 所示.图 6 的吸附曲线表明,填料能够吸附少量的烟嘧磺隆,整个吸附过程大约 2 d 时间达到平衡,其吸附能力为:砾石>沸石>钢渣.由物料恒算可以得到 4 种填料的吸附量分别为:钢渣:0.68 mg·kg<sup>-1</sup>,沸石:0.93 mg·kg<sup>-1</sup>,砾石:1.24 mg·kg<sup>-1</sup>.

### 2.4 生物降解对于烟嘧磺隆在人工湿地中的去除作用初探

通过对比填料静态吸附量和人工湿地反应器填

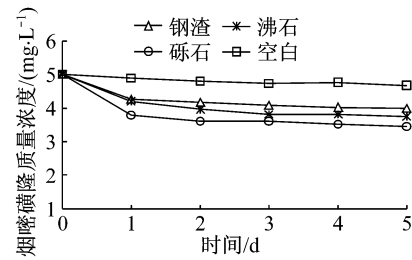


图 6 基质填料对烟嘧磺隆的静态吸附曲线

Fig.6 The static adsorption curves of nicosulfuron on the medias

料中农药的残留浓度,发现后者明显偏低;另外,当水力负荷为 100 mm·d<sup>-1</sup>时(水力停留时间约为 4 d),水平潜流人工湿地对烟嘧磺隆的去除率可以达到 80%,垂直潜流人工湿地对烟嘧磺隆的去除率可以达到 67%,而图 6 表明,填料的吸附作用仅能去除 20%—30%的烟嘧磺隆.这些都说明人工湿地中微生物对烟嘧磺隆有一定的降解作用.以往的研究表明微生物降解是农药去除的主要途径.杨亚君等<sup>[7]</sup>利用富集培养技术分离得到了 5 株能以烟嘧磺隆为唯一氮源、碳源和能源的微生物,并发现黑曲霉(Aspergillus niger)、枯草芽孢杆菌(Bacillus subtilis)是降解烟嘧磺隆的优势微生物. Sanadie<sup>[8]</sup>发现烟嘧磺隆在通气的条件下降解迅速,而在灭菌土壤中降解速度显著下降.与其他磺酰脲类除草剂品种一样,烟嘧磺隆在碱性条件下稳定,在酸性及中性溶液中水解旺盛,30℃时在酸性条件下水解非常迅速,pH 为 8 时水解速度最低,粘土矿物会催化烟嘧磺隆快速水解.本研究中微生物降解对于烟嘧磺隆在人工湿地中的去除作用有待于进一步深入研究.

## 3 结论

(1) 人工湿地对农药烟嘧磺隆的去除主要与水力负荷有关.随着水力负荷的增加,烟嘧磺隆的去除率降低.当水力负荷为 100 mm·d<sup>-1</sup>时,水平潜流人工湿地对烟嘧磺隆的去除率可以达到 80%,垂直潜流人工湿地对烟嘧磺隆的去除率可以达到 67%.

(2) 植物吸收、填料吸附和微生物降解是烟嘧磺隆在人工湿地中去除的主要途径.对湿地中基质填料和植物的检测发现,植物和填料中都有农药残留,其中植物根系中的浓度最大,水葱中的残留浓度大于菖蒲;菖蒲对烟嘧磺隆的耐受性大于水葱.湿地填料对烟嘧磺隆的吸附能力:砾石>沸石>钢渣.

(下转第 1547 页)