



文章栏目：相关研究

DOI 10.12030/j.cjee.202206121 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

陈若瑜, 郝庆菊, 涂婷婷, 等. 基质中铁碳-沸石填充方式对人工湿地温室气体排放的影响[J]. 环境工程学报, 2023, 17(2): 692-700. [CHEN Ruoyu, HAO Qingju, TU Tingting, et al. Influence of substrate filling method and volume ratio on greenhouse gases emissions from iron carbon-zeolite constructed wetlands[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(2): 692-700.]

基质中铁碳-沸石填充方式对人工湿地温室气体排放的影响

陈若瑜^{1,2}, 郝庆菊¹, 涂婷婷¹, 戴仁钰^{1,2}, 胡嘉倩¹, 江长胜^{1,✉}

1. 西南大学资源环境学院, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715; 2. 西南大学创新创业学院, 重庆 400715

摘要 人工湿地在污水治理中已获得广泛应用, 但其温室气体排放通量是自然湿地的 2~10 倍, 对人工湿地温室气体的减排已是亟待解决的问题。通过在温室构建潜流人工湿地系统装置, 均为间歇曝气, 设立不同填料的填充配比和填充顺序, 分别为: 添加 20% 铁碳+80% 沸石 (其中铁碳在上层沸石在下层记为 T2F8, 铁碳在下层沸石在上层记为 F8T2, 下同)、40% 铁碳+60% 沸石 (记为 T4F6 和 F6T4)、60% 铁碳+40% 沸石 (记为 T6F4 和 F4T6)、以添加 100% 沸石为对照组 (F), 探究了基质的填充方式对人工湿地系统中温室气体排放的影响。结果表明, 与铁碳填充在表层的湿地组 1 (T2F8、T4F6、T6F4) 相比, 铁碳填充在底层的湿地组 2 (F8T2、F6T4、F4T6) 均显著实现了人工湿地中 CH₄、N₂O 的减排 ($P < 0.05$); 同时, 铁碳-沸石体积比对 CH₄、N₂O 减排效果影响显著, 且铁碳占比越低 CH₄ 和 N₂O 排放越少 ($P < 0.05$); 典型周期中曝气段出现 CH₄ 和 N₂O 排放峰值, 湿地 F8T2 的排放峰值均显著低于其他湿地 ($P < 0.05$), 其综合 GWP 最大减排值达到 75.82%。铁碳填充在底层及铁碳-沸石体积比为 2:8 铁碳-沸石人工湿地 (F8T2) 的综合 GWP 最低, 温室气体的减排效果最好。本研究结果可为人工湿地温室气体减排的实践提供参考。

关键词 铁碳-沸石基质填充方式; 人工湿地; 甲烷; 氧化亚氮

人工湿地技术是通过过滤、吸附、沉淀、植物吸收和生物降解等过程, 实现对城市生活污水的高效处理, 其建设成本和能耗较低, 环境美化效果好^[1]。人工湿地中所含大量的养分负荷会刺激微生物生长代谢。与天然湿地相比, 温室气体 CH₄^[2]、N₂O 和 CO₂^[3] 的排放通量更高, 因此, 亟需探究如何规模化实现该工艺的温室气体减排。

人工湿地实现污染物去除的主要部分为基质填料。填料材料通过物理、化学和生物的作用完成对污染物的去除。由于单一基质类型的人工湿地无法同时达到高效脱氮、除碳的目的^[4]。组合填料所发挥的协同作用可高效去除污水中的多种污染物质^[5], 已被越来越多地运用到人工湿地中。然而, 在实际运用中, 组合填料的种类、填充方式、孔径和含碳量等条件均会影响湿地系统的复氧能力及微生物的代谢活动, 从而间接影响系统污染物的去除能力^[5]。

收稿日期: 2022-06-20; 录用日期: 2022-08-09

基金项目: 重庆市基础研究与前沿探索项目 (cstc2019jcyj-msxmX0425; cstc2018jcyjAX0476); 国家自然科学基金面上项目 (41977186); 重庆市大学生创新训练项目 (S202110635181; S202210635297)

第一作者: 陈若瑜 (2001—), 女, 大学本科, ruoyu0319@outlook.com; ✉通信作者: 江长胜 (1974—), 男, 博士, 教授, jiangcs@126.com

F、T表示，且用 x 、 y 表示沸石和铁碳的占比。每组设置3个装置，组1分别添加20%铁碳+80%沸石(T2F8)、40%铁碳+60%沸石(T4F6)、60%铁碳+40%沸石(T6F4)；组2分别添加20%沸石+80%铁碳(F2T8)、40%沸石+60%铁碳(F4T6)、60%沸石+40%铁碳(T6F4)。

实验人工湿地系统设置水力停留时间(hydraulic retention time, HRT)为2 d，进水采用人工配置的模拟污水，固定进水的碳氮比(COD/N)为5:1，具体成分参照文献[7]。向模拟污水中投入蔗糖、 NH_4Cl 和 KNO_3 提供碳源和氮源。模拟污水的COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 分别为300、40和20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。其他盐类或物质(每升水中添加的量)为： KH_2PO_4 (22.50 mg)、 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (97.56 mg)、 CaCl_2 (58.28 mg)、蛋白胨(10.00 mg)，以及微量元素溶液1 mL。其中，微量元素溶液(每升中添加的量)中又包含盐类有： H_3BO_3 (0.17 mg)、 $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.11 mg)、 $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.13 mg)、 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.04 mg)和 $\text{H}_2\text{MoO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.004 9 mg)。微量元素溶液的pH为(7.09±0.01)。

该系统每天曝气2 h，采用机械式间歇曝气方式进行。时间段为每天00:00—01:00及12:00—13:00^[8]进行。该系统中的DO控制为约3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。湿地系统于2021年5月开始运行，并在5月进行第一次气体测定，运行180 d，在2021年11月停止运行。本研究选取5月、6月、7月这3个月的数据进行计算分析。

1.3 测定方法

(1) 水样的采集与测定。在系统正常运行后，每2 d进行一次常规水样收集并检测。取样时间为09:00—10:00。根据饮用水及污水的国家标准分析方法，对COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和TN等指标进行测定。水样的原位指标包括DO、氧化还原电位(oxidation-reduction potential, ORP) E_h 、水温和pH，均利用多参数测定仪(SG98型梅特勒-托利多，瑞士)进行测定。

(2) 气样的采集与测定。本研究中主要对 CH_4 和 N_2O 这两种气体进行采集分析。气体采样箱(见图1上半部分)是PVC材质的圆柱体，由顶箱(直径30 cm，高50 cm)和延长箱(直径30 cm，高70 cm)组成，延长箱可在植物生长高度超过50 cm时使用。采样箱内有2个轴流风扇。在人工湿地系统稳定运行期间，每月采气3~4次，采样时间为上午9:00—11:00。在每个周期内进行温室气体的采样，并分析其排放规律。在1个典型周期中，设定13个不同停留时间，分别为0、2、6、12、14、18、24、26、3、36、38、42和48 h。其中，在典型水力停留期间，对人工湿地的排放进行了模拟，并对其进行了采集与分析。

气体样品的采集方式分3种：非曝气段采样、曝气段采样和溶解态 CH_4 和 N_2O 的采集3种情况。其中，非曝气段的气体排放通量计算式^[9]为式(1)。该公式是以气体样品中温室气体质量浓度随时间变化的速率计。

$$F = H \times \frac{273}{273+T} \times \frac{P}{P_0} \times \rho \times \frac{d_c}{d_t} \quad (1)$$

曝气段的气体排放通量计算式^[10]为式(2)。

$$F = Q \times \frac{\phi \cdot M \cdot P}{R \cdot T \cdot S} \quad (2)$$

利用计算所得的气体排放通量根据内插累加法求得 CH_4 和 N_2O 的累积排放量，计算式见式(3)。

$$A = \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{F_i + F_{i+1}}{2} \times d \times 24 + F_j \times 24 \right) + F_n \times 24 \quad (3)$$

溶解态温室气体的浓度计算式见式(4)。

$$c_{\text{dis}} = (K_0RT + \beta) \cdot \omega \cdot W \cdot \frac{P}{R \cdot T} \quad (4)$$

式中： F 为气体(CH_4 和 N_2O)排放通量， $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\text{h})^{-1}$ ； H 为箱内高度，m； T 为采样箱内平均气温，

K ; P 即采样时的大气压力, Pa; P_0 是校准条件下的大气压力, Pa; ρ 为某一被测气体的密度 (摩尔质量/标准状态下的气体摩尔体积, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); dc/dt 为采样期间采样箱内某一被测气体的浓度变化速率, 其中 CH_4 的浓度变化速率单位为 $\text{cm}^3\cdot(\text{m}^3\text{h})^{-1}$; N_2O 体积浓度变化速率单位为 $\text{mm}^3\cdot(\text{m}^3\text{h})^{-1}$; Q 为人工湿地曝气量, $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; ϕ 为测得气样中的气体体积分数, %; R 表示理想气体常数, 即 $8\,308.65\text{ L Pa}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; M 为气体摩尔质量, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; S 为采气箱覆盖面积, m^2 ; c_{dis} 为单位体积水样中溶解的气体质量浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; K_0 为 CH_4 或 N_2O 的亨利常数, $\text{mol}\cdot(\text{L}^1\text{Pa})^{-1}$; β 为取样瓶上部空间与水样的体积比; ω 为测得的上部空间气体体积分数。

基于全球增温潜能值 (Global Warming Potential, GWP) 的概念, 通过比较各种人工湿地的温室气体排放情况, 将 CH_4 和 N_2O 的排放量换算成 CO_2 当量 ($\text{CO}_2\text{-eq}$)。各组人工湿地的综合 GWP 计算式^[11] 见 (5)。

$$\text{GWP}=28\times\text{CH}_4\text{累积排放量}+298\times\text{N}_2\text{O累积排放量} \quad (5)$$

1.4 数据处理

利用 Origin 8.5 绘制数据图; 显著性检验分析及相关性分析采用 SPSS19.0 软件; 显著性检验采用 One-way ANOVA 方法 ($P<0.05$ 、 $P<0.01$ 表示达到显著水平)。

2 结果与分析

2.1 不同人工湿地中 CH_4 的月排放通量

每月对不同人造湿地的 CH_4 排放情况进行统计, 结果见表 1。在系统稳定的工作状态下, 对照组中 F 的 CH_4 平均排放通量为 $(0.33\pm 0.02)\text{ g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 。湿地组 1 中, T4F6 和 T6F4 的 CH_4 排放通量在添加铁碳后增加, 仅有 T2F8 有减排效果, 其 CH_4 的排放通量相较于 F 减少了 5.16% ($P<0.05$)。湿地组 2 中, 相较于对照组, F8T2、F6T4 的 CH_4 排放量分别减少了 22.59%~42.86%、0~40% ($P<0.05$), 而 F4T6 并无 CH_4 减排效果。通过比较两组湿地的 CH_4 月排放通量发现, 沸石在上、铁碳在下填充基质的湿地组 2 更有利于 CH_4 减排; 且适当添加铁碳有利于 CH_4 的减排作用, 但铁碳的占比不宜超过沸石, 沸石/铁碳为 8:2 的湿地对 CH_4 减排效果会更加明显。

表 1 不同湿地组各月份的 CH_4 平均排放通量

Table 1 Average CH_4 emission fluxes of constructed wetlands in different treatments by month $\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$

湿地组别	填充方式	5月	6月	7月	月平均值
1	T2F8	0.362±0.028	0.298±0.031	0.277±0.042	0.31±0.03
1	T4F6	0.647±0.015	0.454±0.028	0.203±0.041	0.44±0.03
1	T6F4	0.917±0.015	0.873±0.024	0.570±0.018	0.79±0.02
2	F8T2	0.154±0.014	0.257±0.021	0.251±0.035	0.22±0.02
2	F6T4	0.242±0.116	0.366±0.025	0.181±0.013	0.26±0.05
2	F4T6	0.613±0.021	0.537±0.051	0.396±0.045	0.52±0.04
对照组	F	0.407±0.018	0.260±0.024	0.320±0.016	0.33±0.02

以上现象表明, 表面分子筛的孔隙结构可以对 CH_4 进行吸收和储存, 从而提高了装置内的氧气浓度, 促使 CH_4 氧化^[12-13]。当系统中添加铁碳填料时, 铁屑和活性炭颗粒充当电极材料, 产生明显微电场, 使系统更易形成微电解系统^[14]。而这个铁碳微电解系统置于底部时, 更加接近植物根系。在电解过程中, 阳极产生的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 会参与微生物生命活动的电子传递过程, 从而提升根系微生物活力, 进而使根系微生物与产甲烷菌竞争加剧, 产甲烷菌将无法获得足够碳源与电子^[15], 从而活性受到抑制。另外, 铁氧化物在根部厌氧体系中可能存在异化铁还原过程^[16], 异化铁还原

菌和产甲烷菌之间存在底物竞争与热力学反应的优先顺序^[17], 当 Fe^{3+} 质量浓度上升时, 有利于体系中异化铁还原过程的进行, 使产甲烷菌活性被抑制。

2.2 不同人工湿地中 N_2O 的月排放通量

两组人工湿地中 N_2O 平均排放通量如表 2 所示。在系统稳定运行期间, 对照组 F 的 N_2O 平均排放通量为 $(651.51 \pm 88.53) \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 。在湿地组 1 中, 与 F 相比, 湿地组 1 中的 T2F8、T4F6 的 N_2O 排放量分别减少了 26.22%~70.62%、26.32%~56.62%、8.49%~42.30% ($P < 0.05$)。在湿地组 2 中, 湿地组 2 中的 F8T2、F6T4 和 F4T6 相较于 F 分别减少了 61.33%~84.29%、52.98%~75.61%、0~16.87% ($P < 0.05$)。以上结果表明, 添加铁碳有利于 N_2O 的减排。两组湿地的 N_2O 月排放通量均随着铁碳占比的降低而明显减少; 当铁碳-沸石体积比为 2:8 时减排效果最佳。通过进一步对湿地组 1 和 2 的 N_2O 月平均排放通量进行比较, 湿地组 2 的 N_2O 减排效果优于湿地组 1。

表 2 不同湿地组各月份的 NO_2 平均排放通量

Table 2 Average NO_2 emission fluxes of artificial wetlands in different treatments for each month $\mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$

湿地组别	填充方式	5月	6月	7月	月平均值
1	T2F8	467.26±66.43	216.95±104.5	264.67±126.3	316.29±99.08
1	T4F6	73.41±13.2	226.10±53.2	154.18±74.2	367.90±46.87
1	T6F4	931.50±65.7	293.18±53.2	365.01±95.2	529.90±71.37
2	F8T2	215.69±105	187.03±32.4	98.08±14.6	166.93±50.67
2	F6T4	412.80±65.4	133.12±33.4	121.67±27.3	222.53±42.03
2	F4T6	898.87±47.3	265.36±125.4	355.37±153.2	506.53±108.63
对照组	F	1047.48±68.2	508.14±107.9	398.91±89.5	651.51±88.53

分析其原因可能是, N_2O 既是硝化反应副产物, 亦为反硝化反应的中间体^[18]。随着铁碳填料增多, 铁碳微电解填料中存在的高水平 Fe^{3+} 可能会抑制 N_2O 还原酶的活性, 使得 N_2O 作为中间产物逸出。另外, 铁碳的存在会改变系统溶解氧环境, 铁碳占比更少的湿地系统 DO 更高, 氨氧化细菌 (ammonia-oxidizing bacteria, AOB) 的好氧反硝化过程被抑制, 会进一步减少 N_2O 的释放^[1], 且有利于 N_2O 还原为 N_2 ; 铁碳的加入会导致环境中氧化还原电位 E_h 升高, 且随着铁碳占比减少 E_h 升高 (如图 6), 可能会降低硝酸还原酶的活性, 从而减弱反硝化作用^[19], 减少 N_2O 释放。当把铁碳填料置于底部时, 能有效改善底层微生物的反应环境、促进其对碳源的利用, 进而强化异养脱氮反应的效果, 使得反硝化反应更顺利地进行; 且将铁碳填料置于底层, 会更加接近植物根系, 能有效促进植物根系泌氧^[20], 为 N_2O 还原酶提供好氧环境, 使得一些细菌在一定氧浓度下能还原 N_2O ^[21]。此外, 铁作为电子供体实现了微生物的自养反硝化^[22], 能减少 N_2O 产生。

2.3 不同人工湿地典型周期内 CH_4 的排放规律及溶解态 CH_4 的变化

图 2 展现了典型周期内两组人工湿地 CH_4 瞬时排放通量。以 48 h 为一个典型周期, 各湿地中的 CH_4 排放通量在曝气阶段迅速升高, 曝气结束后又迅速下降, 且每一曝气时段 CH_4 最低瞬时排放通量都出现在铁碳-沸石体积比为 2:8 的实验组。另外, 当沸石/铁碳体积比相同、而沸石、铁碳的填充顺序不同时, 湿地组 2 的 CH_4 瞬时排放量明显低于湿地组 1。

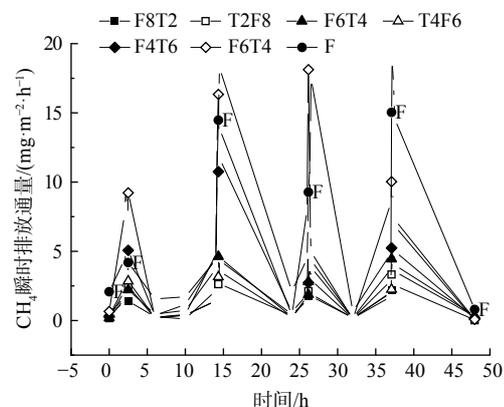


图 2 典型周期内不同人工湿地 CH_4 瞬时排放通量

Fig. 2 Transient CH_4 emission fluxes from different constructed wetlands in a typical cycle

图 3 为典型周期内曝气段和非曝气段末端溶解态 CH₄ 的质量浓度，不同于 CH₄ 的排放通量，溶解态 CH₄ 质量浓度在非曝气条件下，要明显高于曝气段。在曝气阶段，CH₄ 的质量浓度分别为 14.53、23.26、30.68 μg·L⁻¹，而在非曝气阶段，CH₄ 的质量浓度分别达到了 40.96、59.51、30.68 μg·L⁻¹。然而，CH₄ 的生成大多发生在厌氧段，该反应段的 E_h 通常低于 -150 mV。此时，产甲烷菌的活力会显著提升，进而使得 CH₄ 的生成量增加。当湿地的 E_h 高于 50 mV 时，会停止产生 CH₄[23]。结合图 4 可知，两组湿地非曝气段最低 E_h 均低于 -20 mV，曝气段 E_h 峰值均超过 100 mV，在非曝气阶段时，随着湿地 E_h 降低，平均 CH₄ 排放通量会升高。湿地组 1 中的非曝气段

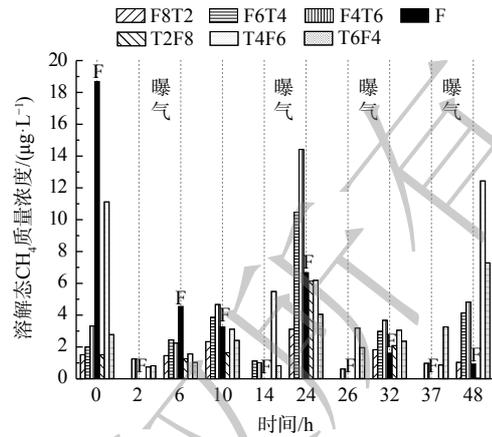


图 3 典型周期内不同人工湿地溶解态 CH₄ 质量浓度的变化

Fig. 3 Changes in CH₄ fluxes and dissolved CH₄ content in different constructed wetlands during the typical period

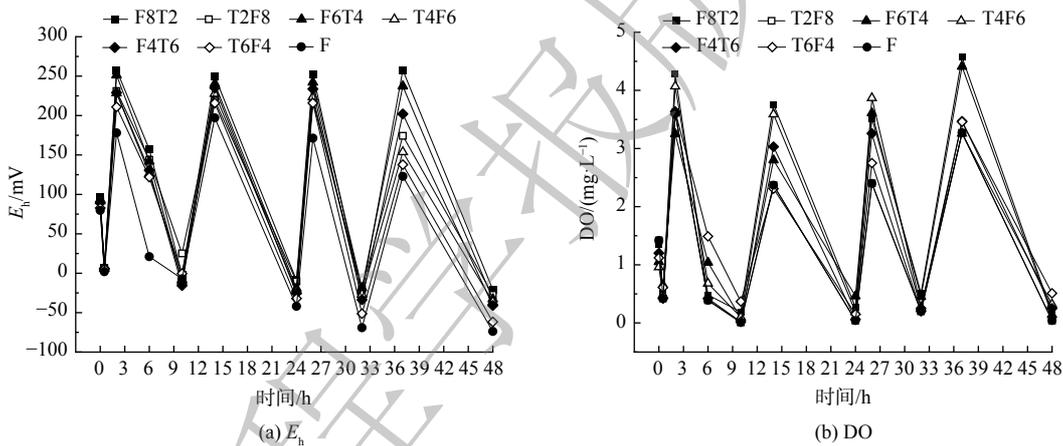


图 4 不同周期内各人工湿地中 E_h 和 DO 的变化

Fig. 4 Changes in E_h and DO in each artificial wetland in different cycles

最低 E_h 分别为 -27.5、-36.3、-61.7 mV，曝气段 E_h 均超过 100 mV；湿地组 2 中的非曝气段最低 E_h 分别为 -26.5、-32.81、-40.9 mV，曝气段 E_h 均超过 100 mV。

上述结果表明，CH₄ 的生成多发生在曝气段以外，曝气段会以曝气方式将 CH₄ 吹出[24]。在曝气段，湿地系统本身是不会产生 CH₄ 的，而是将之前积累的 CH₄ 排入大气，从而使系统出现 CH₄ 排放通量迅速增大，并达到高峰，最后在曝气段结束后又出现显著下降的现象。另外，使用不同孔隙率的人工湿地填料可改变其溶解氧供应，从而改善湿地溶解氧条件。铁碳微电解填充物主要对 CH₄ 的生成和 CH₄ 催化起主要作用。随着 Fe³⁺ 的加入，系统中原有的大量铁氧体，即铁还原菌，会参与产甲烷菌的反应，从而会与其共同竞争有机酸或氢气等底物，最终对 CH₄ 产生起到阻碍的作用。沸石的添加则直接减少了产甲烷古菌的数量，阻碍了 CH₄ 产生[25-26]。此外，极高的氧化还原电位，使 CH₄ 更易实现厌氧氧化，做为唯一的电子供体且有合适的电子受体，CH₄ 被氧化为 CO₂[27-29]。但铁碳/沸石比例过高时，过量铁屑可能会将 Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺。CH₄ 的电子受体减少使 CH₄ 转化为 CO₂ 过程受阻，导致 CH₄ 减排效果变差。

2.4 不同人工湿地周期内 N₂O 排放规律及溶解态 N₂O 变化

图 5 (a) 为典型周期内不同人工湿地 N₂O 瞬时排放通量。以 48 h 为一个典型周期，湿地 F 在此周期内的 N₂O 的累积排放量为 (100.04±18.84) μg·m⁻²。由表 3 可知与湿地 F 相比，湿地组 1 和湿地

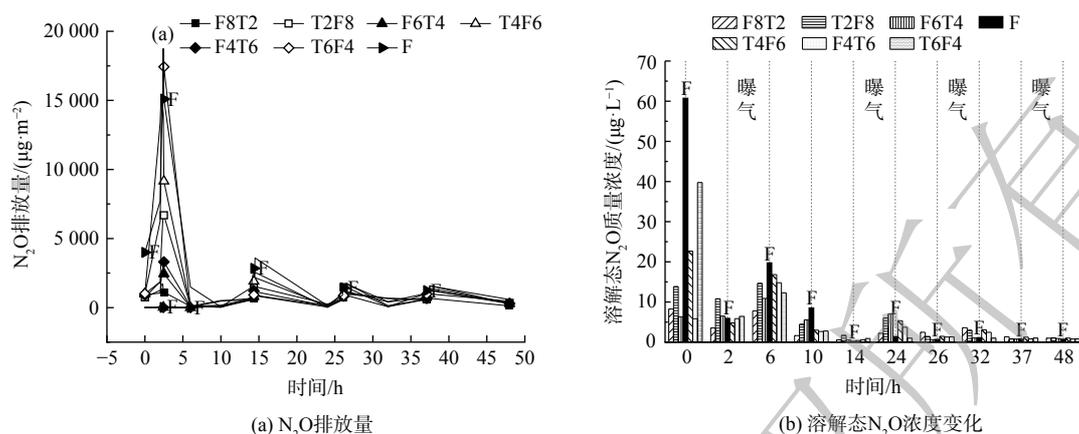


图5 典型周期内不同人工湿地 N_2O 排放通量和溶解态 N_2O 浓度的变化

Fig. 5 Changes in N_2O fluxes and dissolved N_2O content in different constructed wetlands during the typical period

组2的 N_2O 累积排放量均有下降,且湿地组2的 N_2O 累积排放量低于湿地组1。当沸石/铁碳体积比相同但二者填充顺序不同时,铁碳在底层湿地组2比湿地组1的 N_2O 减排效果更为明显。从铁碳-沸石填充体积比来看,铁碳占比越少, N_2O 减排效果越好。曝气段 N_2O 排放通量明显高于非曝气段,各人工湿地系统中 N_2O 排放通量和溶解态 N_2O 均随着曝气次数的增加而逐渐降低。一方面,由于曝气吹脱作用把溶解态 N_2O 排入大气环境中^[1];同时,曝气段 DO 迅速上升会影响氧化亚氮还原酶(Nos)的活力,进而促使 N_2O 生成并大量排放^[30]。

图5(b)为一个典型周期内的曝气和非曝气两阶段中 N_2O 的最终浓度变化。在循环初期和非曝气段, N_2O 的质量浓度均很高,但在反应进行8h后, N_2O 的质量浓度出现明显降低。在4个人工湿地系统中,每个周期的前24h,其溶解态 N_2O 质量浓度均为 $(4.01-3.27) \sim (16.11-22.96) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而反应进行24h后, N_2O 质量浓度则出现明显降低,仅为 $(0.84+0.18) \sim (2.10+1.18) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。总体来说,在曝气段 N_2O 的质量浓度比非曝气段要低。这是因为在反应前期,微生物会发生好氧降解有机质的反应,该过程使系统内 DO 迅速降低,而 NO_3^- 在此时被还原,从而导致 NO_2^- 的累积,促进了溶解态 N_2O 生成。由于系统内硝化与反硝化反应不断进行,从而使得底物的 TN 指标降低,曝气段 N_2O 最高值和溶解态 N_2O 质量浓度也不断降低。^[1]

2.5 综合 GWP

全球增温潜能值(GWP)可反映温室气体对温室效应的强化能力^[27]。如表4所示,从铁碳-沸石不同填充顺序来看,铁碳填充在底层湿地组2的 GWP 均明显低于铁碳填充在表层湿地1;从铁碳-沸石不同填充体积比来看,铁碳占比越少 GWP 越低。其中, GWP 最低的是 F8T2, 比起对照组 F 的综合 GWP 降低了 79.51% ($P < 0.05$); 而 GWP 最高的 T6F4 相较于 F 也下降了 13.86% ($P < 0.05$)。 N_2O 对综合 GWP 贡献显著大于 CH_4 , 达到了 69.71%~88.92%, 而 CH_4 贡献率仅为 11.08%~30.29%。由此可见,典型周期内铁碳在底层的湿地 F8T2 所排放的 CH_4 和 N_2O 均最少 ($P < 0.05$), 且综合 GWP 仅为 $(16.94 \pm 1.45) \text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ (以 $\text{CO}_2\text{-eq}$ 计), 其综合减排效果最好。

表3 典型周期内不同湿地组 累计排放量

Table 3 Cumulative NO_2 emissions from different wetland groups in a typical cycle $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$

湿地组别	填充方式	NO_2 累计排放量
1	T2F8	57.70±5.38
1	T4F6	59.89±7.55
1	T6F4	67.39±12.17
2	F8T2	32.45±2.71
2	F6T4	40.22±3.69
2	F4T6	38.85±4.31
对照组	F	100.04±18.84

表 4 典型周期内人工湿地 CH₄ 及 N₂O 的排放量及综合 GWP
Table 4 CH₄ and N₂O emissions and integrated GWP in the typical cycle

湿地组名称	填充方式	CH ₄ /(mg·m ⁻²)	GWP-CH ₄ /(g·m ⁻²)	N ₂ O/(mg·m ⁻²)	GWP-N ₂ O/(g·m ⁻²)	GWP (CH ₄ +N ₂ O)/(g·m ⁻²)
1	T2F8	155.44±0.76d	5.28±0.03	99.05±3.27d	29.52±0.09	34.80±2.71
2	F8T2	101.95±0.53f	3.47±0.02	45.21±1.35f	13.47±0.04	16.94±1.45f
1	T4F6	164.73±0.87d	5.60±0.03	150.88±3.68c	44.96±0.11	50.56±3.04c
2	F6T4	150.06±0.85ed	5.10±0.03	67.11±2.93e	20.00±0.08	25.10±2.14ed
1	T6F4	440.05±0.97b	14.96±0.04	188.81±6.37b	55.87±0.19	71.23±2.46b
2	F4T6	271.25±0.75c	9.22±0.02	71.20±4.83e	21.22±0.14	30.44±2.95d
对照	F	559.41±1.09a	19.02±0.04	213.66±7.21a	63.67±0.21	82.69±3.17a

注：各种温室气体的GWP以CO₂当量 (CO₂-eq) 计。

3 结论

在铁碳-沸石为基质的人工湿地中，铁碳在底层，沸石在顶层的填充顺序下，CH₄ 和 N₂O 减排效果均优于铁碳在表层，沸石在底层的湿地系统。在填充顺序一定的情况下，基质中沸石/铁碳的填充体积比对 CH₄ 和 N₂O 减排有一定影响。当沸石与铁碳体积比为 8:2 时，综合 GWP 最低，湿地在水质净化与温室气体减排方面均有明显效果，为本实验中最佳组合人工湿地。

参考文献

- [1] 赵仲婧, 郝庆菊, 涂婷婷, 等. 铁碳微电解填料对人工湿地温室气体排放的影响[J]. *环境科学*, 2021, 42(7): 3482-3493.
- [2] HUANG G H, LI X Z, HU Y M, et al. Methane (CH₄) emission from a natural wetland of northern China[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2005, 40(6/7): 1227-1238.
- [3] MALTAIS-LANDRY G, MARANGER R, BRISSON J, et al. Greenhouse gas production and efficiency of planted and artificially aerated constructed wetlands, *Environmental Pollution*, 2009, 157(3): 748-754.
- [4] 宋长友. 不同基质人工湿地对氨氮及硝酸盐氮净化效果的研究[J]. *山东化工*, 2022, 51(2): 201-203.
- [5] 孙鹤洲, 刘骅, 田甜, 等. 人工湿地基质处理效果分析及发展趋势研究[J]. *绿色科技*, 2022, 24(2): 156-158.
- [6] SHEN Y H, ZHUANG L L, ZHANG J, et al. A study of ferric-carbon micro-electrolysis process to enhance nitrogen and phosphorus removal efficiency in subsurface flow constructed wetlands[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 706-712.
- [7] WANG K, LIU S, ZHANG Q, et al. Pharmaceutical wastewater treatment by internal micro-electrolysis-coagulation, biological treatment and activated carbon adsorption[J]. *Environmental Technology*, 2009, 30(13): 1469-1474.
- [8] ZHOU X, GAO L, ZHANG H, et al. Determination of the optimal aeration for nitrogen removal in biochar-amended aerated vertical flow constructed wetlands[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 261: 461-464.
- [9] HAO Q J, JIANG C S, CHAI X S, et al. Drainage, no-tillage and crop rotation decreases annual cumulative emissions of methane and nitrous oxide from a rice field in Southwest China[J]. *Agriculture, Ecosystems&Environment*, 2016, 233: 270-281.
- [10] 王宁, 黄磊, 罗星, 等. 生物炭添加对曝气人工湿地脱氮及氧化亚氮释放的影响[J]. *环境科学*, 2018, 39(10): 4505-4511.
- [11] IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). Special report on emissions scenarios, a special report of Working Group III of the intergovernmental panel on climate change[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2013.
- [12] 任延刚. A/A/O工艺处理城市污水过程中温室气体的释放研究[D]. 济南: 山东大学, 2013.
- [13] ERMOSHIN V A, ENGEL V. Construction of a potential energy surface for molecular dynamics studies of methane adsorbed in zeolites[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1999, 103(26): 5116-5122.
- [14] ZHANG W X, LI X M, YANG Q, et al. Pretreatment of landfill leachate in near-neutral pH condition by persulfate activated Fe-C micro-electrolysis system[J]. *Chemosphere*, 2019, 216: 749-756.
- [15] JIA W L, WANG Q, ZHANG J, et al. Nutrients removal and nitrous oxide emission during simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal process: effect of iron[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(15): 15657-15664.
- [16] 朱剑锋, 王艳琼, 王红武. 铁氧化物促进微生物直接种间电子传递的机理及其研究现状[J]. *环境化学*, 2022, 41(4): 1-13.
- [17] WU Y, WANG S, LIANG D, et al. Conductive materials in anaerobic digestion: From mechanism to application[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 298: 122403.
- [18] 邹旭青, 郝庆菊, 赵茂森, 等. 铁矿石和生物炭添加对潜流人工湿地污水处理效果及温室气体排放的影响[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(2): 588-598.
- [19] 程施艺. 含铁/锰基质人工湿地系统净水效果及温室气体排放研究[D]. 青岛: 山东大学, 2021.
- [20] 杨睿, 袁林江. 氧化亚氮还原酶对生物脱氮过程的好氧阶段中氧化亚

- 氮的消耗和累积的调控机制研究[A]. 中国环境科学学会. 2020中国环境科学学会科学技术年会论文集(第二卷)[C]. 中国环境科学学会: 中国环境科学学会, 2020: 823-831.
- [21] DENG S, LI D, YANG X, et al. Biological denitrification process based on the Fe(0)-carbon micro-electrolysis for simultaneous ammonia and nitrate removal from low organic carbon water under a microaerobic condition[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 219: 677-686.
- [22] 何起利, 梁威, 贺锋, 等. 人工湿地氧化还原特征及其与微生物活性相关性[J]. 华中农业大学学报, 2007, 26(6): 844-849.
- [23] 马宏璞. 锰矿物驱动湿地甲烷消减及甲烷厌氧氧化研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.
- [24] 闵航, 谭玉龙, 吴伟祥, 等. 一个厌氧甲烷氧化菌菌株的分离、纯化和特征研究[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2002, 28(6): 32-37.
- [25] 张馨文. 尾气增氧人工湿地污染物强化去除机制及其氧化亚氮减排(责任编辑: 靳炜, 宋冀营)
- 效能研究[D]. 青岛: 山东大学, 2018.
- [26] LIU Y, CHENG X, LUN X X, et al. CH₄ emission and conversion from A²O and SBR processes in full-scale wastewater treatment plants[J]. *Journal of Environmental Science*, 2014, 26(1): 224-230.
- [27] 郑婧. 铁碳微电解处理高浓度酒精废水研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- [28] CAKIR F Y, STENSTROM M K. Greenhouse gas production: A comparison between aerobic and anaerobic wastewater treatment technology[J]. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2004, 15: 566-580.
- [29] 刘聪敏. 吸附法浓缩煤层气甲烷研究[D]. 天津: 天津大学, 2010.
- [30] 李秀娟. 反硝化除磷脱氮工艺中N₂O的产生及减量控制[D]. 济南: 山东大学, 2012.

Influence of substrate filling method and volume ratio on greenhouse gases emissions from iron carbon-zeolite constructed wetlands

CHEN Ruoyu^{1,2}, HAO Qingju¹, TU Tingting¹, DAI Renyu^{1,2}, HU Jiaqian¹, JIANG Changsheng^{1,*}

1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Institute of Innovation and Entrepreneurship, Southwest University, Chongqing 400715, China

*Corresponding author, jiangcs@126.com

Abstract Constructed wetlands have been widely used in wastewater treatment, but the greenhouse gas flux from constructed wetlands is two to ten times higher than that from natural wetlands, so there is an urgent need to reduce greenhouse gas emissions from constructed wetlands. In this study, a submerged wetland system was constructed in a greenhouse with different filler ratios and filling sequences: 20% Fe carbon filler+80% zeolite filler+intermittent aeration (where Fe carbon in the upper zeolite layer is denoted as T2F8 and Fe carbon in the lower zeolite layer is denoted as F8T2, hereinafter), 40% Fe carbon filler+60% zeolite filler+intermittent aeration (denoted as T4F6 and F6T4), 60% FeC filler+40% zeolite filler+intermittent aeration (denoted as T6F4 and F4T6), and 100% zeolite filler+intermittent aeration as the control group (F), to investigate the effect of substrate filling method on greenhouse gas emissions in the constructed wetland system. The results showed that compared with the iron carbon filled wetland group 1 (T2F8, T4F6, T6F4), the iron carbon filled wetland group 2 (F8T2, F6T4, F4T6) significantly reduced the CH₄ and N₂O emissions in the constructed wetland ($P < 0.05$). The lower the proportion of iron carbon, the lower the CH₄ and N₂O emission ($P < 0.05$); the peak of CH₄ and N₂O emission in the aeration section in a typical cycle, the peak of emission in wetland F8T2 is significantly lower than other wetlands ($P < 0.05$), and the maximum reduction of its integrated GWP reaches 75.82%. In total, the FeC-filled substrate and the FeC-zeolite constructed wetland with a 2:8 FeC-zeolite volume ratio (F8T2) had the lowest integrated GWP and the best GHG reduction.

Keywords greenhouse gases; constructed wetlands; methane; nitrous oxide