

# 有机碳对地下含水层中硝酸盐去除影响实验研究

王志平, 孙世群, 钱家忠, 陈舟

(合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽合肥 230009)

**摘要:**地下水中硝酸盐污染严重,采用室内试验装置,研究了以芦苇秸秆为碳源去除地下水中的硝酸盐的影响因素和效果,并探讨 $\text{NO}_2^-$ -N的积累规律.研究表明:①在反硝化过程中,总有机碳TOC与 $\text{NO}_3^-$ -N之间存在负相关性,而 $\text{NO}_3^-$ -N与 $\text{HCO}_3^-$ 之间存在一定的负相关性;②要使处理后地下水中 $\text{NO}_3^-$ -N满足质量标准 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,出水TOC浓度需达到一定值;③实验中当出水C/N小于1时 $\text{NO}_2^-$ -N开始出现积累, $\text{NO}_2^-$ -N积累与出水C/N之间满足一定的规律;最佳C/N约为1,可以同时满足出水 $\text{NO}_3^-$ -N、TOC、 $\text{NO}_2^-$ -N的要求.

**关键词:**有机碳;地下水;硝酸盐;C/N

**中图分类号:**X52      **文献标识码:**A      doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2010.07.002

## Effect of organic carbon on nitrate removal in groundwater

WANG Zhiping, SUN Shiqun, QIAN Jiazhong, CHEN Zhou

(Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** The factors influential on nitrate removal in groundwater were studied in laboratory equipment containing unprocessed reed stalks and sand and the rule governing nitrite accumulation was found. The results showed that: ① Negative correlation existed between the TOC and  $\text{NO}_3^-$ -N, while negative correlation existed between the  $\text{NO}_3^-$ -N and  $\text{HCO}_3^-$ . ② Some TOC was demanded if the  $\text{NO}_3^-$ -N was to meet the quality standards ( $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). ③ Nitrite accumulated when the C/N ratios were less than 1.00 and there were some rules between nitrite accumulation and C/N ratios. The optimal C/N ratio was assumed to be 1.00, at which more removal of  $\text{NO}_3^-$ -N is achieved with less excess TOC and  $\text{NO}_2^-$ -N in the effluent.

**Key words:** organic carbon; groundwater; nitrate; C/N

## 0 引言

针对目前世界上普遍所面临的地下水中硝酸盐污染问题,学术界以及工程界普遍使用的方法是向水体中增加有机碳源,但使用有机碳过高会影响地下水水质,使用过低,则不利于反硝化<sup>[1-3]</sup>.由于液态有机碳存在的一些缺点,反应速度快,导致需要经常

补充碳源,不利于地下水的长期处理,且未完全反应的液态有机碳也可能造成地下水污染<sup>[4]</sup>.近年来部分研究者<sup>[5-7]</sup>采用水不溶性固体有机物作为反硝化菌的碳源.刘江霞<sup>[8]</sup>在利用麦秆、稻草、木屑、稻壳四种碳源作为反硝化细菌的碳源时,硝酸根的去除率在90%左右,但实验过程中都产生了不同程度的亚硝酸根的积累.Boley<sup>[7]</sup>用可生物降解的聚合物去除

收稿日期:2009-11-16;修回日期:2010-03-10

基金项目:国家自然科学基金(40672154;40872166)和新世纪优秀人才计划项目(NCET-06-0541)资助.

作者简介:王志平,女,1985年生,硕士生.研究方向:环境科学和地下水模拟. E-mail: wangzhiping1985825@163.com

通讯作者:孙世群,副教授. E-mail: sunluyao0217@163.com



的作用下,强化自然界水体中的反硝化作用。

本实验研究在水力负荷为  $53.28 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$  时,各基质层中硝酸盐氮与总有机碳在不同空间位置的浓度如图 2 等值线图所示。由于不同基质层处于该人工湿地的位置不同,由此引起各层碳源含量分布以及 DO(dissolved oxygen) 含量不同,从而对硝态氮的去除情况也不尽相同。图 2 中以图 1 中取样点 1-3 为原点,分别绘制出空间各取样点的硝酸盐氮与总有机碳浓度。由图 2 可以看出,在第三列取样点即碳源补充处附近硝酸盐氮的含量最低,不同基质层中,从上到下整体上表现为硝酸盐氮逐渐增加;总有机碳在碳源补充处即 3-1 点最高,在浅层的上游与下游方向也较高,在底层总有机碳浓度相对较低,整体上总有机碳从上到下浓度在减少。出水硝酸盐氮浓度最低的位置是最有利的反硝化位置。一方面,该处总有机碳含量较高,为反硝化提供了比较丰富的碳源;另一方面,周丹丹<sup>[13]</sup>对同步硝化反硝化研究时发现,在有氧气存在的条件下,随着 DO 的升高,出水的  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  和  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  的浓度逐渐升高,即高 DO 不利于反硝化作用,同时发现低 DO 也导致了  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  的积累,试验中当 DO 为  $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时出水中的  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  较少,反硝化效果较好。因而需要寻找一个适宜的 DO 水平使硝化速率与反硝化速率相等。该点处于模型中层,溶解氧浓度可能比较适宜,是利于反硝化过程的。

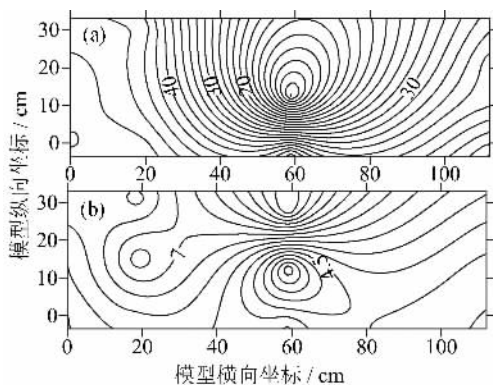


图 2 硝酸盐氮(a)与总有机碳 TOC(b)浓度的等值线图(mg/L)

Fig. 2 The isoline of  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  and TOC

垂直方向上,由不同基质层之间硝酸盐氮与总有机碳浓度关系图可以看出,整体来看,底层即碎石层硝酸盐氮浓度高于浅层和中层。造成这种现象的原因有两个:①底层是碎石层,其水力渗透能力强,此处的污水水力停留时间短,从而对硝态氮去除率

小;②底层可利用碳源不如浅层和中层丰富。

## 2.2 TOC 与硝酸盐氮关系的统计特征

碳源对于硝酸盐氮的去除是一个重要的影响因素,但是为了节约成本我们希望在出水硝酸盐氮满足质量标准同时出水 TOC 达标的条件下使用最少的碳源。为了说明在设计的实验条件下硝酸盐氮的去除效果,重点分析补充碳源位置处的正下方即点 3 的浅层与中层的硝酸盐氮与 TOC 的关系。实验结果如图 3 所示,由图 3 可以看出,硝酸盐氮的浓度随 TOC 的增加而减少,我们希望出水硝酸盐氮越低越好,但是这就表明出水 TOC 更高。出水的 TOC 过高会影响出水水质,例如好氧有机物会导致水中溶解氧降低,同时厌氧分解,产生有机酸、醇、醛类物质及其他还原性物质,使水体缺氧,水质恶化,水的可利用性降低;还有有毒的有机物也会污染水体。尚会来<sup>[14]</sup>研究发现 C/N 过大时,虽然反硝化速率很快,但  $\text{N}_2\text{O}$  产量也急剧增大。 $\text{N}_2\text{O}$  是臭氧层破坏和温室效应气体,因此要求出水 TOC 较低。

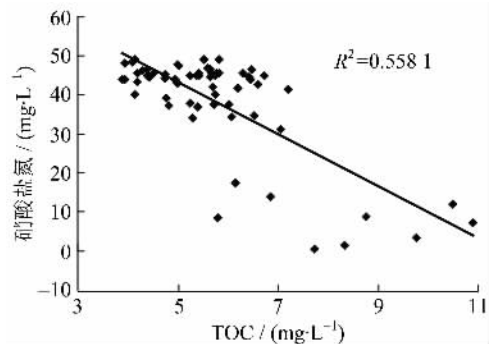


图 3 硝酸盐氮与 TOC 关系图

Fig. 3 The relationship between  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  and TOC

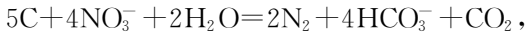
实验中数据点集中在硝酸盐氮浓度高于  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,因为实验装置中大部分点处碳源量相对于相关文献中所用到的碳源是不足的。由图 3 可以得出,今后实验或工程应用中在利用芦苇作为固体碳源去除地下含水层中硝酸盐时,在  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  满足质量标准  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,TOC 约为  $8.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在此就找到了一个适宜的 TOC 浓度使  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  既满足质量标准而出水 TOC 也不致过高。Volokita<sup>[15]</sup>在利用报纸对饮用水进行反硝化实验时,发现当出水  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  在  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  左右时,出水的 DOC 一直维持在  $4 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。我们的实验结果与文献<sup>[15]</sup>结论一致。

## 2.3 硝酸盐氮与碳酸氢根的关系特征

反硝化过程中的碱度值可以从侧面反应反硝化

的快慢.图 4 表示了该模型中各点碱度值及其对应的 TOC 等值线图.由图 4 可以看出  $\text{NO}_3^-$ -N 较高的进水口附近碱度值较小,在径向 60 cm 的浅层和中层是  $\text{HCO}_3^-$  的浓度的较高点,而此处  $\text{NO}_3^-$ -N 的浓度最低,符合硝酸盐的去除伴随  $\text{HCO}_3^-$  的生成.说明在 TOC 浓度较低条件下,浅层的反硝化作用相对较强.该研究结果和 Tang<sup>[16]</sup>的研究一致,提出硝酸盐的去除反应中会生成  $\text{HCO}_3^-$ .

通常反硝化作用可用下式表示:



由该式可见,可以利用反应物与生成物浓度的变化及其引起的环境特征的变异作为反硝化作用发生的证据. Trudell 等<sup>[17]</sup>通过野外现场实测发现,加拿大一浅层含水层地下水环境中 DO 浓度降低的过程中,伴随着  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度的降低与  $\text{HCO}_3^-$  浓度的升高,初步判定是反硝化作用引起的,并用现场注入试验研究得到,每消耗 1 mmol 的  $\text{NO}_3^-$ -N,便可生成 2.59 mmol 的  $\text{HCO}_3^-$ ,与基于上式的水化学模型的预测结果吻合良好,更加说明地下水中发生了反硝化作用.

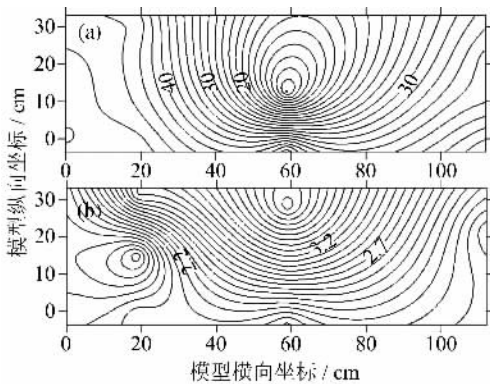
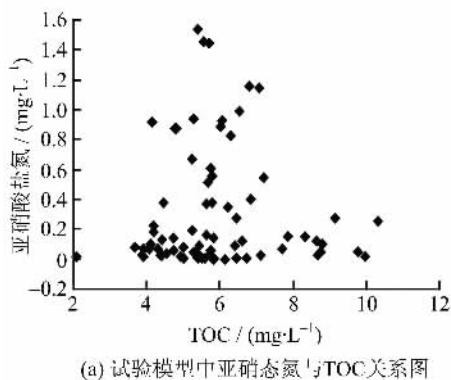
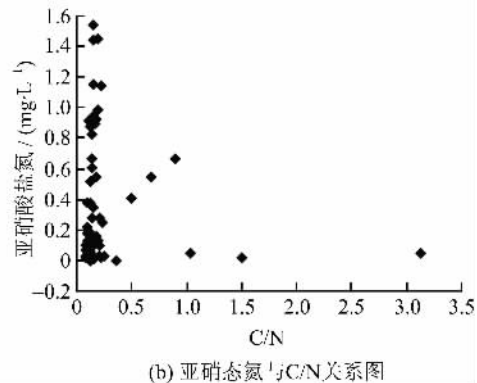


图 4 硝酸盐氮(a)与碳酸氢根(b)浓度的等值线图(mg/L)

Fig. 4 The isoline of  $\text{NO}_3^-$ -N and  $\text{HCO}_3^-$



(a) 试验模型中亚硝态氮与 TOC 关系图



(b) 亚硝态氮与 C/N 关系图

图 5 试验模型中亚硝态氮与 TOC 关系图(a)和亚硝态氮与 C/N 关系图(b)

Fig. 5 The relationship between  $\text{NO}_2^-$ -N and TOC (a) and between  $\text{NO}_2^-$ -N and C/N (b)

## 2.4 亚硝酸盐积累分析

由前面的分析可知,希望出水的 TOC 较低以满足水质要求.但是过低的 TOC 又会导致反硝化反应会停留在生成亚硝态氮阶段,从而造成亚硝态氮的积累.亚硝态氮对人体的危害较大,因而对用于反硝化的人工湿地来说,考察亚硝态氮的生成情况是一个必不可少的环节.为此,需要找到适宜的碳源量使出水 TOC 尽量低而亚硝酸盐氮没有积累. Mosquera-Corral 等<sup>[18]</sup>在 35 °C、HRT 为 1.1 d 的条件下得出当 C/N ( $\text{TOC}/\text{NH}_4^+$ -N) 从 0 增加到 0.2 时,  $\text{NO}_2^-$ -N 的积累率从 43% 提高到 60%,而当 C/N 达到 0.3 时,  $\text{NO}_2^-$ -N 的积累率却已降至不到 20%.

图 5 为出水亚硝酸盐氮与 C/N (以  $\text{TOC}/\text{NO}_3^-$ -N 记) 的关系图.  $\text{NO}_3^-$ -N 与  $\text{NO}_2^-$ -N 对二者共同的电子供体(碳源)的竞争是造成  $\text{NO}_2^-$ -N 积累的原因之一,也是其影响因素之一.另外,当  $\text{NO}_3^-$ -N 还原速率大于  $\text{NO}_2^-$ -N 还原速率时也会造成亚硝酸盐积累.实验结果表明,当 C/N 从 0 增加到 0.23 时,  $\text{NO}_2^-$ -N 的积累量在增加,  $\text{NO}_2^-$ -N 与 C/N 呈现一定的正相关性, Van Rijn 等<sup>[19]</sup>以乙酸为碳源进行反硝化研究得出结论:当碳源不足时  $\text{NO}_3^-$ -N 去除速率比碳源过量时的速率显著增加,原因是  $\text{NO}_3^-$ -N 与  $\text{NO}_2^-$ -N 争夺有限的碳源,而  $\text{NO}_3^-$ -N 的竞争能力比较强.如图 5(b) 所示,在碳源量较少、C/N 小于 0.23 的情况下,较高浓度的 TOC 会造成亚硝酸盐氮的积累,这体现了有机碳源对亚硝酸盐积累的促进作用.当 C/N 达 0.5 时,虽然亚硝酸盐氮积累量较高,但有机碳源对亚硝酸盐积累却有抑制作用,而后积累量逐渐减小,说明在 C/N 小于 0.5 的情况下更容易导致亚硝酸盐氮的积累,这与阎佳等<sup>[20]</sup>研究结

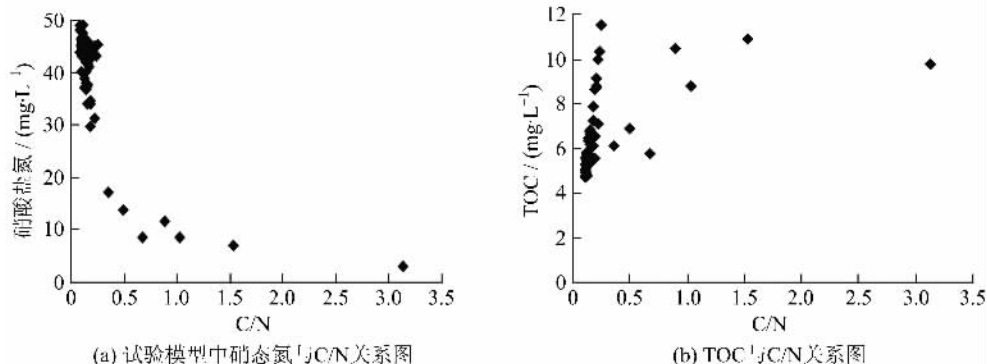


图6 试验模型中硝酸盐氮与C/N关系图(a)和TOC与C/N关系图(b)

Fig. 6 The relationship between  $\text{NO}_3^-$ -N and C/N (a) and between TOC and C/N (b)

果一致. 当C/N大于0.5时,随C/N增大亚硝酸盐氮积累量整体呈现下降趋势. 图中显示,在C/N小于1的情况下都存在不同程度的亚硝酸盐氮的积累. 同样的, Wang等<sup>[21]</sup>在研究中发现当C/N为小于1时碳源对于细菌的生长是不足的,并由此产生了亚硝酸盐氮的积累. 同样的结论在Gómez等<sup>[2]</sup>的研究中得到. 在C/N大于1时,由图5(a)可以看出亚硝酸盐氮几乎为0.

由上述分析,在出水硝酸盐氮满足质量标准的条件下,出水TOC最小值为 $8.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 图5(a)中,当TOC大于 $8.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,出水的亚硝酸盐氮积累量都较低,最大值为 $0.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,相对较低,因此可以使出水硝酸盐氮满足标准的情况下,总有机碳TOC为 $8.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,出水亚硝酸盐氮没有明显的积累.

### 2.5 C/N与硝酸盐氮和TOC的分析

图6(a)为不同出水C/N条件下的硝酸盐氮去除情况. 由图6(a)可以看出,出水硝酸盐氮浓度与C/N呈现出一定的负相关性,说明了碳源量对于反硝化能否彻底完成起着一定的决定作用. 最佳的C/N就是使得 $\text{NO}_3^-$ -N达到最大的去除率而出水剩余C最少的一种比例<sup>[22]</sup>. 实验发现,在C/N较低时 $\text{NO}_3^-$ -N去除率较低而出水 $\text{NO}_3^-$ -N浓度较高(图6(a)),当出水C/N大于0.4时, $\text{NO}_3^-$ -N的浓度就低于标准值. 整体来看,出水TOC与C/N呈现正相关,当C/N约为1时,出水TOC约为 $8.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (图6(b));C/N由1逐渐增加时出水TOC整体逐渐增加. 因此出水C/N为0.4~1时,出水 $\text{NO}_3^-$ -N浓度能够满足小于质量标准值( $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),且出水的TOC小于 $8.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

基于以上分析,由于亚硝酸盐氮在出水C/N小

于1的情况下都存在不同程度的积累,而上面的分析发现C/N为0.4~1时,在满足出水TOC不大于 $8.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下可以使出水 $\text{NO}_3^-$ -N达标,综合考虑得到采取的最佳出水C/N约为1.

## 3 结论

通过以芦苇为碳源对地下水层中硝酸盐去除影响的实验研究,分析可以得到以下结论:

(I) 反硝化过程中总有机碳与硝酸盐氮之间存在负相关性;由实验结果统计可知,当出水硝酸盐氮满足质量标准 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,出水TOC至少为 $8.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;当出水C/N为0.4~1时在满足出水TOC不大于 $8.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下可以使出水 $\text{NO}_3^-$ -N达标.

(II) 硝酸盐氮浓度低处碱度(以碳酸氢根表示的碱度)高,硝酸盐氮浓度与碳酸氢根浓度之间存在一定的负相关性.

(III) 实验过程中,当C/N小于1时出现亚硝酸盐氮积累,而出水C/N为0.4~1时既能使出水TOC不大于 $8.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 又能使出水 $\text{NO}_3^-$ -N小于标准值,为了综合考虑 $\text{NO}_2^-$ -N、 $\text{NO}_3^-$ -N、TOC三个因素,最佳C/N约为1.

### 参考文献(References)

- [1] Wang Lili, Zhao Lin, Tan Xin, et al. Influence of different carbon source and ratio of carbon and nitrogen for water denitrification[J]. Environmental Protection Science, 2004, 30(121): 15-18.  
王丽丽, 赵林, 谭欣, 等. 不同碳源及其碳氮比对反硝化过程的影响[J]. 环境保护科学, 2004, 30(121): 15-18.
- [2] Gómez M A, González-López J, Hontoria-García E.

- Influence of carbon source on nitrate removal of contaminated groundwater in a denitrifying submerged filter[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, B80: 69-80.
- [3] Schipper L A, Vojvodic-Vukovic M. Five years of nitrate removal, denitrification and carbon dynamic in a denitrification wall [J]. *Water Research*, 2001, 14 (35): 3 473-3 477.
- [4] Soares M. Biological denitrification of groundwater [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2000, 123: 183-193.
- [5] Xu Suohong, Shi Wei. Nitrate removal and denitrification bacteria cultivation using rice chaff as a medium [J]. *Journal of DaLian Railway Institute*, 2001, 22 (4): 98-101.  
徐锁洪, 施巍. 以稻壳为载体培养反硝化菌及硝酸盐氮的去除 [J]. *大连铁道学院学报*, 2001, 22 (4): 98-101.
- [6] Aslan S, Turkman A. Biological denitrification of drinking water using various natural organic solid substrates [J]. *Water Science and Technology*, 2003, 48 (11-12): 489-495.
- [7] Boley A, Muller W R, Haider G. Biodegradable polymers as solid substrate and biofilm carrier for denitrification in recirculated aquaculture systems [J]. *Aquacultural Engineering*, 2000, 22: 75-85.
- [8] Liu Jiangxia, Luo Zejiao, Jin Menggui, et al. Biological aerobic denitrification of groundwater using different solid carbon sources [J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(1): 41-46.  
刘江霞, 罗泽娇, 靳孟贵, 等. 地下水有氧反硝化的固态有机碳源选择研究 [J]. *生态环境*, 2008, 17(1): 41-46.
- [9] Jin Zanfang, Chen Yingxu, Ogura Norio. Using paper as the carbon source for groundwater nitrate removal [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(12): 2 359-2 363.  
金赞芳, 陈英旭, 小仓纪雄. 以纸为碳源去除地下水硝酸盐的研究 [J]. *应用生态学报*, 2004, 15 (12): 2 359-2 363.
- [10] Soares M, Abeliovich A. Wheat straw as substrate for water denitrification [J]. *Water Research*, 1998, 32 (12): 3 790-3 794.
- [11] Ovez B. Batch biological denitrification using *Arundo donax*, *Glycyrrhiza glabra*, and *Gracilaria verrucosa* as carbon source [J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41: 1 289-1 295.
- [12] Starr R C, Gillham R W. Denitrification and organic carbon availability into two aquifers [J]. *Ground Water*, 1993, 31(6): 934-947.
- [13] Zhou Dandan, Ma Fang, Dong Shuangshi, et al. Influences of DO and organic carbon on simultaneous nitrification and denitrification [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2007, 1(4): 25-28.  
周丹丹, 马放, 董双石, 等. 溶解氧和有机碳源对同步硝化反硝化的影响 [J]. *环境工程学报*, 2007, 1(4): 25-28.
- [14] Shang Huilai, Peng Yongzhen, Zhang Jingrong, et al. Effect of C/N ratio on nitrous oxide production during denitrification with different electron acceptors [J]. *Environmental Science*, 2009, 7(30): 2 007-2 012.  
尚会来, 彭永臻, 张静蓉, 等. 不同电子受体反硝化过程中 C/N 对  $N_2O$  产量的影响 [J]. *环境科学*, 2009, 7(30): 2 007-2 012.
- [15] Volokita M, Belkin S, Abeliovich A, et al. Biological denitrification of drinking water using newspaper [J]. *Water Research*, 1996a, 30: 965-971.
- [16] Tang C Y, Azuma K, Iwami Y, et al. Nitrate behaviour in the groundwater of a headwater wetland, Chiba, Japan [J]. *Hydrological Processes*, 2004, 18 (16): 3 159-3 168.
- [17] Trudell M R, Gillham R W, Cherry J A, et al. An in-situ study of the occurrence and rate of denitrification in a shallow unconfined sandaquifer [J]. *Journal of Hydrology*, 1986, 83(3-4): 251-268.
- [18] Mosquera-Corral A, Gonz lez F, Campos J L, et al. Partial nitrification in a SHARON reactor in the presence of salts and organic carbon compounds [J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40:3 109-3 188.
- [19] Van Rijn J, Tal Y, Barak Y. Influence of volatile fatty acids on nitrite accumulation by a *pseudomonas stutzeri* strain isolated from a denitrifying fluidized bed reactor [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1996, 62(7): 2 615-2 620.
- [20] Yan Jia, Hu Yongyou, Hu Guiping. Nitrite accumulation in ammonia-rich organic wastewater [J]. *Environmental Science*, 2008, 10(29): 2 824-2 829.  
阎佳, 胡勇有, 胡贵平. 有机碳源环境下亚硝酸盐的积累 [J]. *环境科学*, 2008, 10(29): 2 824-2 829.
- [21] Wang Q H, Feng C P, Zhao Y X, et al. Denitrification of nitrate contaminated groundwater with a fiber-based biofilm reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 1 000: 2 223-2 227.
- [22] Aslan S, Cakici H. Biological denitrification of drinking water in a slow sand filter [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 148: 253-258.