

王冰冰,曹文平,张雁秋,等. 不同 pH 值条件下 3 种不同碳源释碳效果的比较[J]. 江苏农业科学,2013,41(6):315-317.

不同 pH 值条件下 3 种不同碳源释碳效果的比较

王冰冰¹,曹文平²,张雁秋¹,许强²

(1. 中国矿业大学江苏省资源环境信息工程重点实验室,江苏徐州 221116; 2. 徐州工程学院环境工程学院,江苏徐州 221111)

摘要:通过静态有机碳释放的研究方法,在温度为 $(27 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、pH 值为 6.5、7.0、7.5、8.0 的情况下,对比研究了稻秆、海藻酸钠包埋稻草末球、海藻酸钠包埋稻秆球 3 种不同碳源的释碳规律和释碳效果(以 COD 值计)。结果表明:海藻酸钠包埋稻秆球的释碳效果最好,在 pH 值为 7.0 时,168 h 内碳源释放量为 $368 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{L})$;稻秆的释碳效果最差,碳源释放量最高仅为 $95 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{L})$;pH 值的变化对稻秆和海藻酸钠包埋稻草末球的释碳效果影响很小,但是对海藻酸钠包埋稻秆球的影响很大。对结果的进一步分析认为:由于海藻酸钠包埋稻秆球中混入了微生物,微生物的活动大大增强了难降解纤维物质的分解作用,同时包埋作用使其氧气浓度扩散受阻而呈厌氧状态,从而利于纤维素分解菌的工作,所以其释碳效果好于稻秆和海藻酸钠包埋稻草末球;因为微生物的活动易受外界因素影响,所以 pH 值的变化对海藻酸钠包埋稻秆球的释碳效果影响较大。

关键词:碳源;释碳效果;海藻酸钠包埋;稻草

中图分类号: S216.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)06-0315-03

依据生物反硝化理论,碳源是异养反硝化的必需物质,而碳源材料的释碳效果直接影响反硝化反应的效果,因此碳源物质的选择尤为重要。目前的外加碳源可大致分为两类:一是以低分子有机物和糖类作为液体碳源,又被称为传统碳源;二是可持续充当碳源的富含纤维素物质和人工合成的可降解的高分子有机物,也叫新型碳源。其中富含纤维素物质由于取材广阔、经济廉价等优势而被广泛关注,因此成为反硝化外加碳源的研究热点,如稻壳^[1]、棉花^[2]、竹子^[3]、木屑^[4]等。富含纤维素物质不仅可以充当反硝化作用的碳源物质,而且

还可以作为微生物的载体,为微生物提供一个稳定的环境。目前已有不少研究表明:以富含纤维素的固体有机物作为反硝化碳源,可以获得很好的硝酸盐去除效果^[5-14]。以富含纤维素物质作为载体和碳源时,其碳源释放量存在先快后慢的特点,从而也存在碳源供给的先多后少等问题,因此导致以下问题:(1)初期因碳源量过大而污染水体;(2)后期因碳源枯竭而使反硝化效果受阻。目前富含纤维素物质的碳源释放量和碳源释放规律以及碳源释放的调控方法成为研究的重点和难点。本研究以稻秆、海藻酸钠包埋稻草末球和海藻酸钠包埋稻秆球作为备选碳源材料,采用静态有机碳释放的方式,以单位质量稻秆(末)释放的化学需氧量(COD 值)作为有机碳释放的衡量指标,评价备选碳源的释碳效果。通过对相同物质(稻草)的 3 种不同碳源形式的释碳效果和特征进行分析,为稻草物质释碳效果分析和调控提供一定参考。

收稿日期:2012-11-06

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金(编号:2012DXS02);住房与城乡建设部科技计划(编号:2012-K7-14);江苏省自然科学基金(编号:BK2011201);徐州工程学院创新创业基金(编号:2012119);江苏高校优势学科建设工程。

作者简介:王冰冰(1989—),男,安徽宿州人,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制工程。E-mail: wbbmhm@163.com。

通信作者:张雁秋,教授,博士生导师。E-mail: yqzhang@cumt.edu.cn。

[5] 江志红,李建平,王梅华,等. 20 世纪全球温度场趋势变化的区域特征分析[J]. 气候与环境研究,2004,9(3):422-434.

[6] 周晓兰,高庆九,邓自旺,等. 江苏气温长期变化趋势及年代际变化空间差异分析[J]. 南京气象学院学报,2006,29(2):196-202.

[7] 于堃,宋静,高苹. 江苏水稻高温热害的发生规律与特征[J]. 气象科学,2010,30(4):530-533.

[8] Tao F, Zhang S, Zhang Z. Changes in rice disasters across China in recent decades and the meteorological and agronomic causes[J]. Regional Environmental Change, 2012, DOI 10. 1007/s10113-012-0357-7.

[9] 魏凤英. 现代气候统计诊断与预测技术[M]. 2 版. 北京:气象出版社,2008:43.

[10] 包云轩,刘维,高苹,等. 气候变暖背景下江苏省水稻热害

1 材料与方法

1.1 试验材料

稻草取自徐州工程学院附近的村庄,将稻草去叶并保留

发生规律及其对产量的影响[J]. 中国农业气象,2012,33(2):289-296.

[11] 姚凤梅,张佳华. 1981—2000 年水稻生长季相对极端高温事件及其气候风险的变化[J]. 自然灾害学报,2009,18(4):37-42.

[12] 杨太明,陈金华. 江淮之间夏季高温热害对水稻生长的影响[J]. 安徽农业科学,2007,35(27):8530-8531.

[13] 柳军,岳伟,邓斌. 江淮地区一季稻高温热害指标及其特征研究[J]. 农业灾害研究,2011,1(1):63-66.

[14] 汤日圣,郑建初,张大栋,等. 高温对不同水稻品种花粉活力及籽粒结实的影响[J]. 江苏农业学报,2006,22(4):369-373.

[15] 谢晓金,李映雪,李秉柏,等. 高温胁迫下水稻产量的光谱估测研究[J]. 中国水稻科学,2010,24(2):196-202.

[16] 任义方,高苹,王春乙. 江苏高温热害对水稻的影响及成因分析[J]. 自然灾害学报,2010,19(5):101-107.

秸秆,然后用剪刀剪成 1~3 cm 长的小段;沸水煮 0.5 h 后放入干燥箱中,95 ℃ 下干燥 2 h,65 ℃ 下干燥 24 h,储存在干燥箱内;取部分干燥好的稻秆,在粉碎机中粉碎成 1~2 mm 的稻末后储存在干燥箱内。活性污泥取自中国矿业大学校园内的污水处理厂,取回后培养待用。

1.2 3 种不同碳源的制作及优选

将烘干后的稻草剪成 5mm 左右的稻秆,用手捏成球形,做成小核。将小核放入海藻酸钠(SA,分析纯)溶液中浸泡,

然后再放入 CaCl₂ 溶液中成球,制作成直径大约 3 cm 的海藻酸钠包埋稻草球(海藻酸钠包埋稻末球的制作方式同海藻酸钠包埋稻草球)。为了获得最佳成球效果,设置 SA 浓度(质量体积比)梯度为 2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、10%、CaCl₂ 浓度(质量体积比)梯度为 2%、3%、4%、5%、6%。小球制作完成后在 CaCl₂ 溶液中浸泡 4 h,取出冲洗后晾干,然后静水浸泡 10 d,每 1 d 换水 1 次,观察小球的形态变化。10 d 后小球的成形情况见表 1。

表 1 不同浓度的海藻酸钠氯化钙包埋球 10 d 后的物理状态

配比	2%海藻酸钠	3%海藻酸钠	4%海藻酸钠	5%海藻酸钠	6%海藻酸钠	7%海藻酸钠	8%海藻酸钠	10%海藻酸钠
2%氯化钙	部分破裂	部分破裂	部分破裂	指压破裂	完整	完整	完整	完整
3%氯化钙	部分破裂	部分破裂	部分破裂	指压破裂	完整	完整	完整	完整
4%氯化钙	部分破裂	部分破裂	指压破裂	指压破裂	完整	完整	完整	完整
5%氯化钙	部分破裂	部分破裂	指压破裂	完整	完整	完整	完整	完整
6%氯化钙	部分破裂	部分破裂	指压破裂	完整	完整	完整	完整	完整

经过 10 d 的静水浸泡试验,2%、3% SA + 2%、3%、4%、5%、6% CaCl₂ 的包埋球都出现了破裂,CaCl₂ 浓度越低出现的破裂越严重。4% SA + 2%、3% CaCl₂ 的包埋球出现破裂,而 4% SA + 4%、5%、6% CaCl₂ 的包埋球外形完好,手指轻压则出现破裂,抗冲击性比较差。5% SA + 2%、3%、4% CaCl₂ 的包埋球组外形完好,指压时破裂,抗冲击性差。5% SA + 5%、6% CaCl₂ 的小球抗冲击较好,指压不破,有弹性。但是 5% SA + 6% CaCl₂ 组的小球硬度比 5% SA + 5% CaCl₂ 组的强。当 SA 浓度增加到 6%、7%、8%、10% 时,CaCl₂ 浓度为 2%、3%、4%、5%、6% 的小球硬度都明显高于 5% SA + 5% CaCl₂ 的小球。但当小球硬度增加时,小球表面致密性也会随着增加,这不利于小球的传质性,因此选出 SA、CaCl₂ 的最佳包埋浓度分别为 5%、5%。

1.3 碳源释放的试验设计

称取 5 g 稻草秆,在曝气条件下放入培养的活性污泥中挂膜 5 d,挂膜完成后取出并用手捏成球形,做成小核。然后制作成 SA 浓度 5%、CaCl₂ 浓度 5% 的海藻酸钠包埋稻秆球,球径约为 3 cm。称取 5 g 稻草末,用手将稻草末捏成小球状,作为内核,制作成 SA 浓度 5%、CaCl₂ 浓度 5% 的海藻酸钠包埋稻末球,球径约为 3 cm。称取 5 g 稻草秆,连同做好的海藻酸钠包埋稻秆球、海藻酸钠包埋稻末球一同作为 3 个试验组。将海藻酸钠包埋稻秆球、海藻酸钠包埋稻末球、5 g 稻草秆分别放入 3 个 1 L 的具塞三角瓶内,各加入 500 mL 去离子水浸泡,设置 3 种不同的碳源释放方式:(1)静水浸泡稻秆;(2)静水浸泡海藻酸钠包埋稻末球;(3)静水浸泡海藻酸钠包埋稻秆球;试验温度控制在(27 ± 1) ℃,每组内分别设置 pH 值为 6.5、7.0、7.5、8.0 的 4 个梯度。在第 1、2、4、8、12、24、36、48、60、72、96、120、168 h 取样,测定水样中 COD 值。

2 结果与分析

2.1 稻草秆释碳效果分析

由稻草秆释碳特征曲线(图 1)可以看出:pH 值为 6.5、7.0 的试验组稻秆在 72 h 内的释碳速度较为迅速,72 h 以后速度放缓,曲线近乎平稳;pH 值为 7.5、8.0 的试验组稻秆在 96 h 内的释碳速度较为迅速,96 h 以后也趋于平缓。推测碳

源释放速度出现先快后慢的现象是因为:开始时 COD 值增长较快,主要与一些易溶于水的有机物和易降解的有机物有关,即是由一些易溶于水的氨基酸类和一些吸附在稻草秆表面的有机物脱离溶于水中造成的;之后随着碳源材料内部物质的进一步分解、释放到水体中,难降解纤维不断积累,材料分解受到抑制,因此分解速度放缓并逐渐达到一个平衡状态^[15]。当 pH 值为 7.0 时,释碳效果最好,COD 值最高可达到 95 mg/(g · L);pH 值为 6.5 时,释碳效果最差,其 COD 值最高为 74 mg/(g · L);pH 值为 7.5、8.0 时,释碳效果几乎相同,其 COD 值最大值分别为 84、85 mg/(g · L);由此可见,pH 值变化对稻秆的释碳效果影响不是很大。

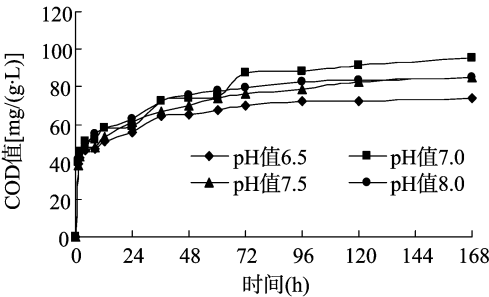


图 1 稻草秆的释碳特征曲线

2.2 海藻酸钠包埋稻末球释碳效果分析

海藻酸钠包埋稻末球的释碳特征曲线见图 2,可以看出 pH 值不同的 4 个试验组的海藻酸钠包埋稻末球的释碳特征曲线几乎吻合,这说明 pH 值对海藻酸钠包埋稻末球的释碳效果影响不是很大。由图 2 还可以看出,4 个试验组的海藻酸钠包埋稻末球的释碳速度在前 72 h 内较快,之后放缓至最终平稳。pH 值为 7.5 时,海藻酸钠包埋稻末球的释碳效果最好,COD 值最高时达到 305 mg/(g · L);pH 值为 6.5 时,释碳效果最差,COD 值最高时为 277 mg/(g · L),但是远远高于稻秆最高时的 95 mg/(g · L)。刚开始时稻秆的释碳效果和海藻酸钠包埋稻末球的释碳效果相当,在第 1、2 h 测量 COD 值发现,稻秆在这 2 个时间的最低、最高 COD 值分别为 38、41 mg/(g · L);42、45 mg/(g · L)。海藻酸钠包埋稻末球在这 2 个时间的最低、最高 COD 值分别为 35、41 mg/(g · L);

40、44 mg/(g·L); 4 h 以后,海藻酸钠包埋稻末球的释碳量就开始高于稻秆了。之所以出现这种情况,可能是海藻酸钠包埋稻末球的稻末外面包裹了一层膜,由于分子透过膜需要一定的时间,所以在开始时直接接触浸泡液的稻秆的 COD 值上升快,而被膜包裹的稻末 COD 值上升慢;等到包埋膜由于浸泡出现弹性后,其通透性增加,有机物通过速率加快,海藻酸钠包埋稻末球的 COD 值就出现了快速增长。

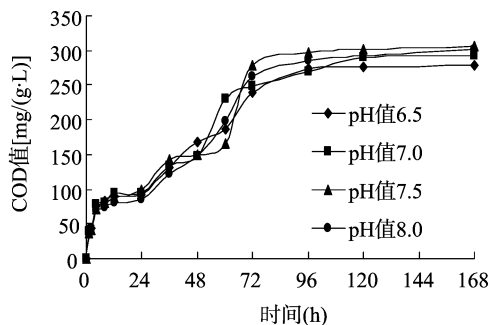


图2 海藻酸钠包埋稻末球的释碳特征曲线

2.3 海藻酸钠包埋稻秆球释碳效果分析

由海藻酸钠包埋稻秆球释碳特征曲线(图3),可以看出: 4个不同 pH 值试验组的特征曲线总体呈上升趋势,即 COD 值不断增加。这与稻秆和海藻酸钠包埋稻末球的释碳特征曲线不同,出现这种情况的主要原因在于微生物的作用。由图3可以看出,海藻酸钠包埋稻秆球释碳特征曲线在前 12 h 内增长缓慢,可能由于海藻酸钠包埋稻秆球包埋的稻秆在培养的活性污泥中浸泡了 5 d,其表面的易溶有机物都已经溶于培养的活性污泥系统中,剩下的都是一些难降解的有机物,因此在浸泡初期,海藻酸钠包埋稻秆球 COD 值上升较慢;在 24 h 时出现 1 个 COD 值的拐点,这是由于稻秆表面的微生物已经适应了环境,开始利用浸泡出的碳源来进行生命活动,从而导致 COD 值的下降,之后随着微生物不断分解难降解的有机物, COD 值开始上升,其中 pH 值为 7.0 时,海藻酸钠包埋稻秆球释碳效果最好, COD 值最高可达 368 mg/(g·L), pH 值为 6.5 时 COD 值在整体上最低,最高只有 208 mg/(g·L)。COD 值出现这种快速增加的原因主要有: (1) 微生物的快速分解作用使得一些纤维性物质分解,释放出大量的有机物; (2) 由于浸泡液的体积随着水样每次的取出而减少,释放等量的有机物时,浓度变化幅度变大。

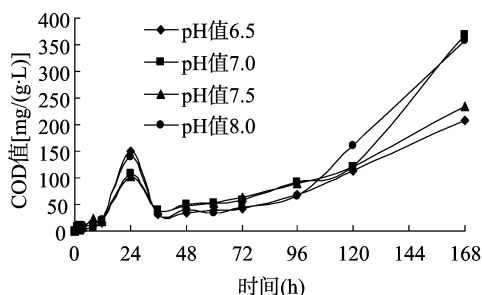


图3 海藻酸钠包埋稻秆球的释碳特征曲线

3 结论与讨论

在温度保持(27 ± 1) °C 不变的情况下,稻草秆和海藻酸钠包埋稻末球的释碳效果受 pH 值影响较小,海藻酸钠包埋稻秆球的释碳效果受 pH 值影响作用最大。相对于其他 pH 值条件, pH 值为 7.0 时,稻草秆和海藻酸钠包埋稻秆球释碳效果最好,其 COD 值最高值分别为 95、368 mg/(g·L); pH 值为 7.5 时,海藻酸钠包埋稻末球的释碳效果最好, COD 值最高达到 305 mg/(g·L)。

稻草秆和海藻酸钠包埋稻末球的释碳特征曲线都呈现了先增长后平稳的趋势,海藻酸钠包埋稻秆球的释碳特征曲线则整体呈现出不断增长的现象,这表明海藻酸钠包埋稻秆球在释碳过程中不存在先急后缓的情况,这样就有效地克服了新型碳源后期供碳不足的问题。

参考文献:

- [1] 吕秀阳,夏文莉,刘田春,等. 稻壳资源化新工艺的研究[J]. 农业工程学报, 2001, 17(2): 132-135.
- [2] 金赞芳,陈英旭,小仓纪雄. 以棉花为碳源去除地下水硝酸盐的研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(3): 512-515.
- [3] 曹文平,张后虎,汪银梅. 以纤维素物质为反硝化碳源和载体去除水中硝酸盐[J]. 工业水处理, 2012, 32(2): 5-9.
- [4] 邵留,徐祖信,王晟,等. 新型反硝化固体碳源释碳性能研究[J]. 环境科学, 2011, 32(8): 2323-2327.
- [5] 邵留,徐祖信,金伟,等. 农业废物反硝化固体碳源的优选[J]. 中国环境科学, 2011, 31(5): 748-754.
- [6] Xu Z X, Shao L, Yin H L, et al. Biological denitrification using corn-cobs as a carbon source and biofilm carrier[J]. Water Environment Research, 2009, 81(3): 242-247.
- [7] Ovez B, Ozgen S, Yuksel M. Biological denitrification in drinking water using *Glycyrrhiza glabra* and *Arunda donax* as the carbon source[J]. Process Biochemistry, 2006, 41(7): 1539-1544.
- [8] 孙雅丽,张国臣,阎中,等. 以腐朽木为碳源去除废水中硝酸盐氮的研究[J]. 环境科学, 2010, 31(6): 1494-1498.
- [9] 范振兴,赵璇,王建龙. 利用辐照预处理麦秆作为反硝化固体碳源的研究[J]. 环境科学, 2009, 30(4): 1090-1094.
- [10] 周海红,赵璇,王建龙. 利用可生物降解聚合物去除饮用水源水中硝酸盐[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2006, 46(3): 434-436.
- [11] Welander U, Mattiasson B. Denitrification at low temperatures using a suspended carrier biofilm process[J]. Water Research, 2003, 37(10): 2394-2398.
- [12] 曹文平,张永明,李亚峰,等. 竹丝填充床对高有机负荷及低 C/N 水质的脱氮特性[J]. 中国环境科学, 2010, 30(8): 1067-1072.
- [13] 邵留,徐祖信,金伟,等. 以稻草为碳源和生物膜载体去除水中的硝酸盐[J]. 环境科学, 2009, 30(5): 1414-1419.
- [14] 罗国芝,赖才胜,谭洪新,等. 固体碳源填料床生物反应器去除水中硝酸盐的研究[J]. 安全与环境学报, 2010, 10(4): 23-27.
- [15] 周贵忠,孙静,张旭,等. 地下水生物反硝化碳源材料研究[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(7): 4-6, 10.