

周航,周佳佳,熊家晴,等.环氧树脂改性黄土作为生物滞留池填料净化径流污染物[J].中国环境科学,2025,45(1):175-184.

ZHOU Hang, ZHOU Jia-jia, XIONG Jia-qing, et al. Bioretention cells with epoxy resin modified loess to remove runoff pollutants [J]. China Environmental Science, 2025,45(1):175-184.

环氧树脂改性黄土作为生物滞留池填料净化径流污染物

周航,周佳佳,熊家晴*,徐艳玮 (西安建筑科技大学环境与市政工程学院,西北水资源与环境生态教育部重点实验室,陕西西安 710055)

摘要: 选用环氧树脂改良黄土材料作为生物滞留池主要填料,试验设计了 48 种不同参数的原料配比,以有效改善湿陷性黄土的低渗透性为基准(大于 2mm/min)筛选出满足要求的 4 种环氧树脂与黄土的配比方案,分别是环氧树脂含量 5%(b5)、环氧树脂含量 10%(b10)、5%环氧树脂+1%造孔剂(b5d1)和 10%环氧树脂+1%造孔剂(b10d1)。相比传统填料,4 种改良材料均对 NH_4^+-N 和磷酸盐展现出了更强的吸附能力。其中 b5d1 用于生物滞留池填料后对 NH_4^+-N 和 COD 的平均去除效果最好,分别达到了 93.97%和 77.5%,b5 能更有效的去除 NO_3^--N (76.6%)、TN(62.4%)和 TP(98%)。通过微生物分析可知 b5 含较多参与脱氮过程的菌群如 *Chloroflexi* 和 *Steroidobacter*。改良黄土填料生物滞留池可以有效去除 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 、TN、TP 和 COD。研究表明,环氧树脂改良黄土可以用作生物滞留池填料,能够有效净化径流雨水中的污染物,具有广泛的推广价值。

关键词: 生物滞留池; 黄土; 环氧树脂; 水质净化; 原位建设

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)01-0175-10

Bioretention cells with epoxy resin modified loess to remove runoff pollutants. ZHOU Hang, ZHOU Jia-jia, XIONG Jia-qing*, XU Yan-wei (Key Lab of Northwest Water Resource, Environment and Ecology, School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China). *China Environmental Science*, 2025,45(1): 175-184

Abstract: This paper chose epoxy resin modified loess as the primary filler for the biological retention tank. It tested 48 different raw material types with varying parameters to improve the ratio of epoxy resin to loess as the benchmark (greater than 2mm/min). The corresponding epoxy resin content is 5% (b5), 10% (b10), 5% (b5d1), and 10% (b10d1). The adsorption capability of the four enhanced materials for NH_4^+-N and phosphate was stronger than that of conventional fillers. After the biological retention tank was filled, b5d1 had the best average removal of NH_4^+-N and COD, reaching 93.97% and 77.5%, respectively. b5 also removed NO_3^--N (76.6%), TN (62.4%), and TP (98%) more successfully than the other two. Through microbial investigation, b5 was found to contain more organisms including *Chloroflexi* and *Steroidobacter* that are engaged in the flora process. The NH_4^+-N , NO_3^--N , TN, TP, and COD can all be efficiently removed by an enhanced loess packed biological tank. According to studies, loess enhanced with epoxy resin has a wide range of promotional uses, may be utilized as biological tank packing, and effectively filters contaminants in runoff rainfall.

Key words: bioretention cell; loess; epoxy resin; pollutant purification; in-situ construction

生物滞留池作为典型的低影响开发设施之一,已被广泛应用于海绵城市建设中^[1-3]。填料是影响生物滞留设施污染物去除效果和径流滞留的主要因素,也是影响生物滞留设施建造成本的关键^[4]。

传统生物滞留池的填料主要选择砂石或沙壤土,砂石开采和运输成本高,且过度开采天然砂会引起生态的破坏^[5],而且已经有国家针对非法采砂出台了刑事处罚政策^[6]。为减少传统砂石填料的使用,提出采用黄土作为黄土地区生物滞留池的填料主体进行原位建造。天然黄土强度高,孔隙结构大,吸水性强^[7]。但其强度行为容易受水的影响^[8-9],土壤被水淹没后体积会突然大幅减小^[10]。大量水分渗入黄土后,

会破坏黄土颗粒之间的结构^[11]。此时,在自身重力荷载和水的重力荷载的作用下,黄土出现整体沉降和崩塌,无法满足生物滞留池填料的渗水要求^[12-13]。考虑对天然黄土进行改性,使其满足生物滞留设施的渗透要求。环氧树脂因其较强的韧性、高粘附强度、出色的热稳定性和低廉的成本^[14],而被普遍应用于各种工业产品^[15-16]。且固体环氧树脂作为一种新型的无溶剂环保型环氧树脂已得到广泛关注^[17]。本研究选用双酚 A 型环氧树脂作为黄土改性剂,使改

收稿日期: 2024-06-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52070152)

* 责任作者, 教授, xiongjiqing@xauat.edu.cn

性黄土满足生物滞留池渗透性要求.造孔剂的添加会影响填料的比表面积和孔隙率^[18],进而影响到材料的渗透性能.碳酸氢铵来源广泛、价格低廉.同时沸点低、易挥发,分解产物全为气体,以其作为造孔剂加热后能够实现产物完全脱除^[19].

本研究评估了环氧树脂添加量对改性黄土填料生物滞留池的径流污染物净化效果,通过模拟不同干旱时长的降雨事件,确定不同降雨工况下改良黄土生物滞留系统对雨水中污染物的净化特征,论证了添加定量环氧树脂后的改性黄土作为生物滞留池填料的可行性.

1 材料和方法

1.1 改良材料的制备

改良材料主要由天然黄土、双酚 A 型环氧树脂和碳酸氢铵混合而成.改良材料方式如图 1 所示.添加环氧树脂和碳酸氢铵比例的不同,会对黄土颗粒产生不同的支撑作用和不同面积的孔隙.本次试验设置了不同比例的环氧树脂(5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%)和造孔剂(0, 1%, 3%, 5%, 10%, 20%).黄土取自陕西省西安市,双酚 A 型环氧树脂购自南昌市辰方胶粘制品有限公司.

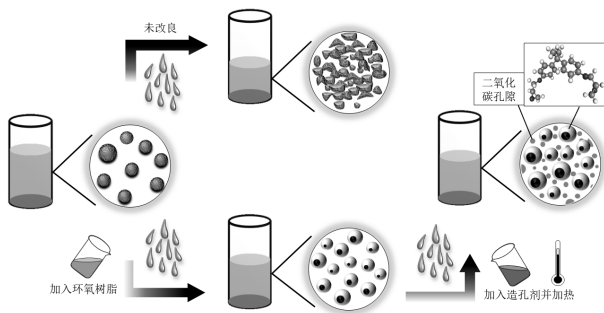


图 1 材料改良方式示意

Fig.1 Schematic diagram of the material improvement method

1.2 改良黄土理化特性测定

根据达西定律采用恒定水头法对填料的渗透性能进行评估,计算公式见式(1).采用傅里叶红外光谱(FTIR)对混合材料表面的官能团进行定性分析.同时,通过 X 射线衍射(XRD)分析改良黄土内部原子或分子的结构形态等信息.并且根据 BET 来测定改性填料的孔径分布和比表面积,再由扫描电镜来

分析改性填料的微观结构特征.

$$K = \frac{10 \times Q \times L}{t \times A \times (h + L)} \quad (1)$$

式中: K 为渗透系数,mm/min; Q 为渗透流量,mL; L 为土壤介质厚度,cm; t 为渗透时间,min; A 为试验柱截面积,cm²; h 为水头差,cm.

1.3 改良黄土的氮磷吸附特性

通过等温吸附实验和吸附动力学实验来分析改良黄土的 NH₄⁺-N 和磷酸盐吸附特性.

将不同浓度(5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40mg/L)的 NH₄Cl 溶液加入称有 1g 改良黄土的 50mL 离心管中(磷酸盐吸附实验加入 KH₂PO₄ 溶液),并且设置空白和平行样,进行 25℃ 等温吸附实验,采用 Langmuir 模型见式(2),Freundlich 模型见式(3).

$$Q_e = \frac{Q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (3)$$

式中: Q_e 为平衡状态下每克吸附材料的吸附量,mg/g; Q_m 为饱和吸附容量,mg/g; C_e 为吸附平衡浓度,mg/L; K_L 和 K_F 分别为 Langmuir 吸附常数和 Freundlich 吸附常数, L/mg.

在 25℃ 时的实验条件下,称取 1g 改良黄土填料于 50mL 离心管中,加入浓度为 10mg/L 的 NH₄Cl 溶液(磷酸盐吸附实验加入 KH₂PO₄ 溶液).然后在振荡 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 12, 24, 48, 72h 后取离心管内上清液,用分光光度计测定 NH₄⁺-N 或 PO₄³⁻-P 的浓度.采用准一级动力学模型和准二级动力学模型来模拟材料的吸附曲线,其方程分别见式(4)和式(5)

$$Q_t = Q_e \times (1 - e^{-Kt}) \quad (4)$$

$$Q_t = k \times Q_e^2 \times t / (1 + k \times Q_e \times t) \quad (5)$$

式中: Q_e 表示平衡时 NH₄⁺-N 或 PO₄³⁻-P 的吸附量,mg/g; Q_t 表示 t 时刻时 NH₄⁺-N 或 PO₄³⁻-P 的吸附量,mg/g; K 和 k 分别为准一级和准二级的速率常数.

1.4 试验装置

1.4.1 生物滞留池的构建 试验设置 3 个高 65cm、内径 10cm 的生物滞留柱,依次编号为 BC1、BC2、BC3,其对应的填料组成见表 1.从上向下,各生物滞留池的结构分层为溢流层(5cm)、种植层(5cm)、填料层(50cm)和砾石层(5cm).出流高度距底部 30cm,在填料层与砾石层中间铺设土工布隔离层,种植层种植麦冬.试验装置如图 2 所示.

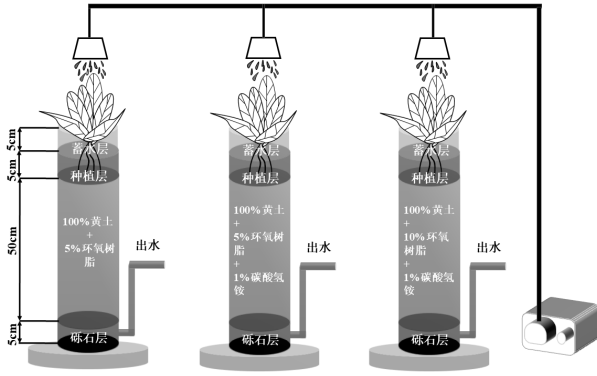


图2 试验装置示意

Fig.2 Schematic diagram of the experimental setup

表1 不同生物滞留池填料组成表

Table 1 Table of packing compositions of different bioretention cells

编号	BC1	BC2	BC3
种植植物	麦冬	麦冬	麦冬
填料层	100%黄土+5% 环氧树脂(b5)	100%黄土+5%环氧 树脂+1%碳酸氢铵 (b5d1)	100%黄土+10%环氧 树脂+1%碳酸氢铵 (b10d1)
砾石层	粒径 0.8cm~1.2cm 的鹅卵石		

1.4.2 生物滞留池的运行过程 本试验采用人工配水.参考西安市城市道路径流污染浓度分布特征^[20],模拟径流营养物主要由葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)、氯化铵(NH_4Cl)、硝酸钾(KNO_3)和磷酸二氢钾(KH_2PO_4)混合而成,污染物浓度分别为 COD(100mg/L)、 NH_4^+-N (8mg/L)、 $NO_3^- -N$ (8mg/L)和磷(2mg/L).干旱期分别设定为 1, 2, 4 8d,进水流速为 11.38mL/min,单次降雨历时为 2h.

将每个生物滞留池在单次降雨过程中的出水分别收集至桶内.待出水结束后,取容器中的混合水样作为此次降雨事件的出水样本.取样结束后立即对污染物进行测定.其中 COD 浓度测定采用快速消解分光光度法; NH_4^+-N 浓度采用纳氏试剂光度法;紫外分光光度法测定 $NO_3^- -N$ 浓度;碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定 TN 浓度;TP 浓度采用钼锑抗分光光度法测定.

2 结果和讨论

2.1 改性黄土的理化特性

2.1.1 渗透系数 渗透系数过大会使入渗径流在土壤介质中滞留时间减少,不利于污染物净化,过小的渗透系数又会阻碍径流在填料中的入渗.天然黄

土的渗透系数范围在 0.18~0.36mm/min^[21],达不到生物滞留池的滞渗要求(3~6mm/min)^[22-24].环氧树脂的添加可以使黄土的渗透性能提高 4 倍以上,当环氧树脂的含量大于 15%时,改良黄土填料的渗透系数均在 15mm/min 左右,甚至大于 20mm/min,虽然可以满足生物滞留池的渗水要求,但过高的渗透系数会造成生物滞留池水质净化效果变差.研究显示渗透系数大于 10mm/min 除污效率处于最低值范围^[25].为了同时满足渗透与净化的要求,在不同改良材料配比的初始选择中,选择渗透系数在 2~10mm/min 范围内的改良黄土进行进一步的研究.最终决定选择了环氧树脂含量为 5%或 10%(b5/b10)、环氧树脂和造孔剂含量分别为 5%和 1%(b5d1)以及环氧树脂和造孔剂含量分别为 10%和 1%(b10d1)的改性黄土,不同配比改性剂条件下改良黄土填料渗透系数如图 3 所示.

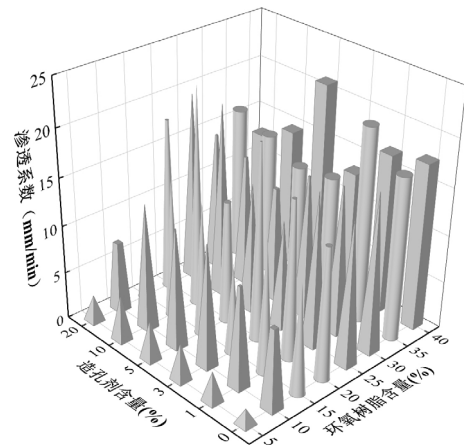


图3 不同改良材料渗透系数

Fig.3 Permeability coefficient of different modified materials

2.1.2 成分表征 烷烃的 C-H 弯曲振动($1449cm^{-1}$)、烯烃的 C-H 弯曲振动($1032cm^{-1}$)和 N-H 的伸缩振动($873cm^{-1}$)在天然黄土和改良黄土中都存在(图 4(a)、(b)).由于被固化后的环氧树脂含有环氧基、醚键和羟基等基团,改良黄土在 3423 , 2971 , 1793 和 $1641cm^{-1}$ 处出现了吸收峰,分别属于羟基的伸缩振动、C-H 的拉伸振动、C=C 的拉伸振动和羧酸 C=O 的拉伸振动.其中 b10d1 的烷烃 C-H 具有更高的强度.除此之外 b10、b10d1 和未改良黄土还在 $777cm^{-1}$ 处出现了芳烃的 C-H 振动.且相比之下,b10d1 吸收峰的宽度和强度更大,具有丰富的官能团结构.

尽管添加改性剂会使黄土的主要成分—二氧

化硅的衍射峰有一定程度的减弱(图 4(c)、(d)),但改良前后黄土所含主要晶体物质类似,都主要包含 Al、Si、Ca 的氧化物与矿物质珍珠云母.说明改性剂的

添加对天然黄土的结晶行为没有影响,不会引起其主要物质成分的改变,这与环氧树脂具有半无定形特性^[26]有关.

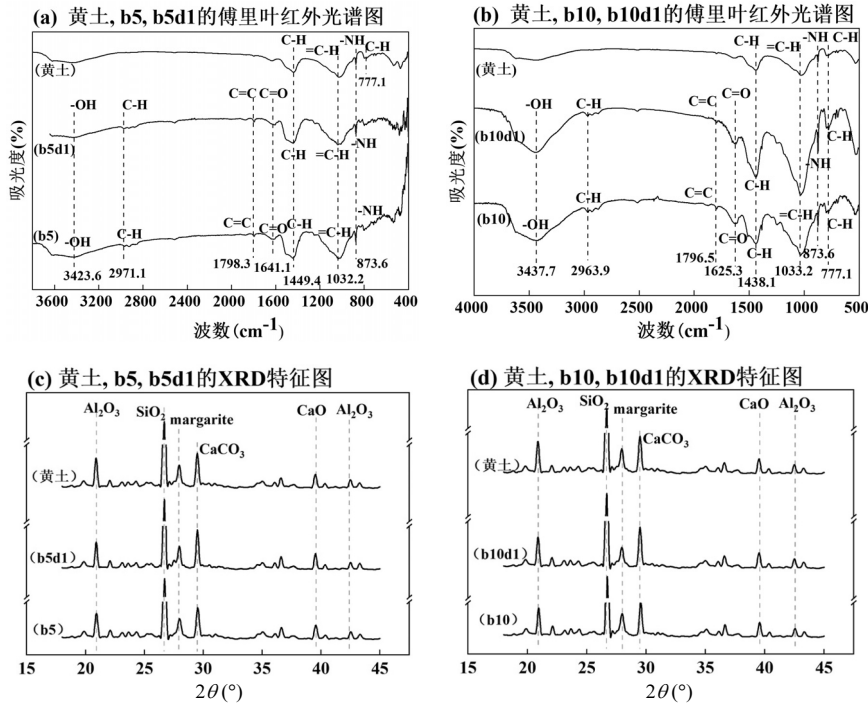


图 4 不同材料的傅里叶红外光谱图和 XRD 特征图

Fig.4 Fourier transform infrared spectra and XRD signatures of different materials

2.1.3 结构特征 环氧树脂的添加使黄土的平均孔径从40nm 缩小为32nm 左右(图 5(a)),添加造孔剂后粒径又扩张为36nm 左右,这与环氧树脂的强粘合性和碳酸氢铵的受热挥发有关.在低倍镜下黄土表面颗粒(图 6(a))较大并呈现团状聚集,颗粒间紧密连接,颗粒呈不规则排列,具有丰富的孔隙结构和大的比表面积.在高倍镜下(图 6(b)),黄土颗粒表面粗糙,有较多的凸起,说明它具备较高的比表面积(13.27m²/g).相比未改良黄土,只加入环氧树脂的材料(图 6(c)-6(g))其颗粒呈较规则排列,团状聚集规律也更明显,且间距减小.其中 b10 的颗粒接触最为紧密,与其比表面积最小(2.39m²/g)、平均粒径最小(13.5nm)相符.说明环氧树脂的添加能提供一定的支撑作用,有利于改善黄土的大孔隙结构,降低黄土遇水崩塌的可能.在高倍数下看出添加了造孔剂的改良黄土表面发生了显著变化.颗粒之间以片状连接代替团状聚集,且颗粒以狭长的条状为主,与图 6(a)相比表面更加光滑平整.相较于只加环氧树脂材料,添加造孔剂使颗粒之间更加松散,这是碳酸氢铵分

解产生气体的缘故.

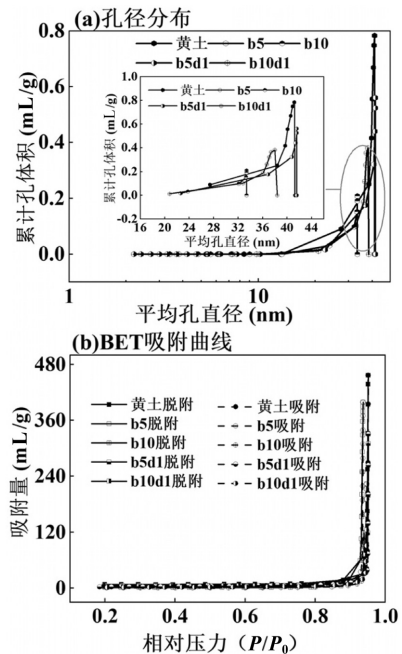


图 5 不同材料的孔径分布及 BET 吸附曲线

Fig.5 Pore size distribution and BET adsorption curve diagram of different materials

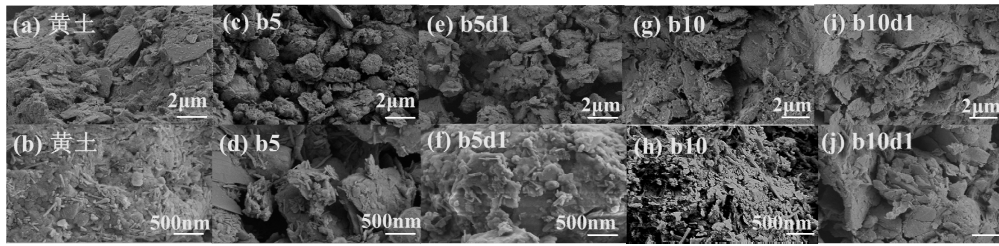


图 6 黄土、b5、b5d1、b10 和 b10d1 的 SEM 图
Fig.6 SEM diagram of the loess, b5, b5d1, b10 and b10d1

2.2 改性黄土填料的氮磷吸附特性

2.2.1 改性黄土的等温吸附特性 b5 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (1.3mg/g)和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (3.5mg/g)均展现出较大吸附容量(图 7),比其余 3 种填料平均高出 5.8%~86.1%.通过比较相关系数,Langmuir 和 Freundlich 模型均能较好的描述 4 种材料的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附过程,而 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 只适用 Freundlich 模型描述.说明改良材料对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的多层吸附和单层吸附都存在,而对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 属于表面多层不均匀吸附^[27].4 种材料 Freundlich 等温线系数 n 值均大于 1(表 2),说明改良黄土可以有效吸附氮磷^[26].其中 b10 最易吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,b5 最易吸附 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$.环氧树脂的过量添加不利于氮磷的吸附,b5/b5d1 对氮磷的吸附量比 b10/b10d1 高 61.4%~87.4%.结合 BET 结果分析,环氧树脂的强流动性和高粘合性使其入渗到黄土孔隙中,材料孔径缩小,比表面积减小从而减少了材料能提供的吸附位点.

2.2.2 改性黄土的动力学吸附特性 两种动力学模型拟合下改良黄土对氮磷的 Q_e 均大于砂子^[28](表 3),说明改良黄土对氮磷吸附能力远大于生物滞留池传统填料(砂子).对比动力学模型对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附的 R^2 ,b5/b5d1 更符合准一级动力学模型,其吸附机制主要受分子间作用力引起,b10/b10d1 更符合准二级动力学模型,主要受化学作用控制^[29].b5/b5d1 在前 1h 内呈快速吸附阶段且饱和时间较 b10/b10d1 滞

后(图 8a),说明 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附迁移过程所受阻力较少,材料显示出更大的吸附容量.相同环氧树脂添加量下,加入造孔剂的改良黄土显示出更大的吸附容量.因为碳酸氢铵挥发产生的孔隙增加了材料的比表面积,为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 提供更多吸附位点.

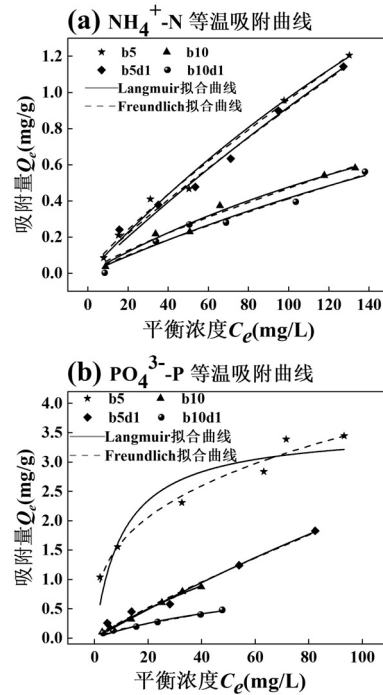


图 7 不同材料对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的等温吸附曲线
Fig.7 Isothermal adsorption curves of different materials for $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$

表 2 不同材料对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附等温线拟合数据

Table 2 Data of adsorption isotherms of different materials to $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$

物质	材料	Langmuir			Freundlich		
		Q_m	K_L	R^2	K_f	n	R^2
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	b5	5.281±2.587	0.002±0.001	0.986	0.0186±0.005	1.167±0.082	0.989
	b5d1	8.266±7.67	0.001±0.001	0.974	0.016±0.005	1.132±0.092	0.979
	b10	1.907±0.751	0.003±0.002	0.976	0.011±0.004	1.23±0.135	0.972
	b10d1	2.526±2.033	0.002±0.002	0.962	0.007±0.003	1.148±0.149	0.961
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	b5	3.579±0.368	0.095±0.044	0.856	0.758±0.105	2.996±0.307	0.971
	b5d1	12.158±14.49	0.002±0.003	0.973	0.041±0.015	1.164±0.121	0.979
	b10	4.086±1.808	0.007±0.003	0.991	0.038±0.007	1.161±0.076	0.992
	b10d1	1.14±0.325	0.014±0.006	0.972	0.029±0.005	1.404±0.086	0.99

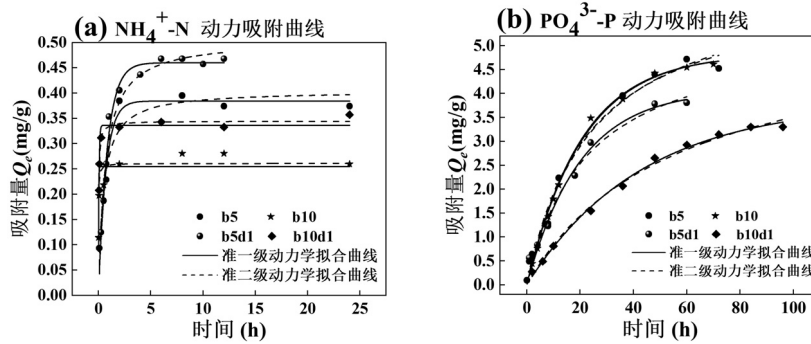


图 8 不同材料对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的动力学吸附曲线

Fig.8 Kinetic adsorption curves of different materials for $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$

表 3 不同材料对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附动力学参数

Table 3 Adsorption kinetic parameters of different materials for $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$

物质	材料	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
		Q_e	K	R^2	Q_e	k	R^2
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	b5	0.385 ± 0.014	1.42 ± 0.188	0.957	0.405 ± 0.020	5.190 ± 1.342	0.934
	b5d1	0.459 ± 0.01	1.216 ± 0.103	0.974	0.504 ± 0.015	3.187 ± 0.509	0.969
	b10	2.55 ± 0.013	50.132 ± 18.88	0.732	0.261 ± 0.01	303.168 ± 98.56	0.869
	b10d1	0.331 ± 0.005	19.045 ± 1.411	0.96	0.341 ± 0.004	101.906 ± 9.675	0.98
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	b5	4.822 ± 0.185	0.049 ± 0.006	0.988	6.431 ± 0.452	0.007 ± 0.001	0.984
	b5d1	4.079 ± 0.234	0.05 ± 0.007	0.978	5.426 ± 0.499	0.008 ± 0.002	0.976
	b10	4.841 ± 0.085	0.047 ± 0.002	0.997	6.499 ± 0.289	0.006 ± 9.39	0.991
	b10d1	3.81 ± 0.125	0.023 ± 0.001	0.996	5.451 ± 0.328	0.003 ± 6.112	0.993

4 种材料对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的两种动力学模型 R^2 相近. 根据试验数据由准一级动力学模型计算出的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 理论吸附量与实际吸附量接近, 确定改良黄土对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附更受颗粒传质阻力影响的物理作用控制而非与电子转移有关的化学控制^[30], 这可能与环氧树脂的绝缘性有关. 综上, 选择 b5、b5d1 和 b10d1 进行后续模拟雨水试验.

2.3 改性黄土生物滞留池的污染物净化特征

2.3.1 生物滞留池的脱氮特性 不同干旱期后, 改良黄土对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率比传统填料高出约 5%~8%^[31]. 环氧树脂的添加使黄土的吸附性能强于砂石. 随着干旱天数的增加, 改良材料的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效率逐步提升至 90% 左右. 长期干旱使更多氧气进入生物滞留池促进硝化反应, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的转化使材料空出更多吸附位点. 相同干旱期下, 三组生物滞留柱的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率均达到了 83% 以上, 其中 BC2 最高达到了 93.97%. 这是因为 b5d1 有较大 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附容量, 与 2.2 中结论相符.

随着干旱期的延长, 三种材料 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除率均增加. 较长的干旱期导致雨水停留时间的增加, 会促

进反硝化作用. 这一结果与黎雪然等^[32]的研究结论一致. 三种材料的生物柱在干 8d 时 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 仍有淋出, 分析其原因可能是干旱期间由 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化而来的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 导致填料中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 总负荷增大, 无法被反硝化细菌完全降解, 故出现淋出的情况. 尽管如此, BC1 仍有高达 76.6% 的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除率. TN 的去除规律(图 9i-l)与 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 相似, BC1 的 TN 去除率最高(62.4%). TN 的去除与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 直接相关. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均去除率整体较高, TN 的去除率更多依赖于 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除效果, 说明 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 是生物滞留设施出水中的主要氮形式.

2.3.2 生物滞留池的除磷特性 改良黄土生物滞留池的 TP 去除率均在 98% 以上(图(10)), 比传统填料高出约 30% 左右^[33]. 尽管三个生物柱在干旱 8d 后净化能力有所降低, 但波动范围在 2% 以内, 说明改良黄土对 TP 的去除基本不受干旱期的影响. BC1 的除磷性能受干旱影响最小(97.9%~99.9%), 生物滞留池中磷的去除主要依赖于填料的吸附^[34], 与 2.2 中 b5 对磷有更强的吸附性能的结论相符.

2.3.3 生物滞留池的有机物降解特性 在干 1d

时,BC3 对 COD 的平均去除率最高(86.6%),其次是 BC2(83.0%)和 BC1(80.2%).对比相同淹没区和降雨条件下的传统生物滞留池有机物去除效果^[33],改良黄土更加有效.受干早期影响,BC3、BC2 和 BC1 对 COD 平均去除率分别降为 76.1%、77.5%和 71.1%,说明 BC2 展示出更加稳定的有机物去除能力.随着干早期的延长,三种材料 COD 利用率下降.但是整体

而言去除率都在 60%~90%之间,而传统填料生物滞留池的 COD 去除率最高仅达到 60%左右^[31].因此改良黄土的 COD 去除能力较强.COD 去除率的高低依赖于微生物对有机物的降解能力,微生物可以利用有机物完成自身生长繁殖.较长干早期不利于生物滞留池对有机物的去除^[35],这是因为长时间干燥会使微生物生长受限.

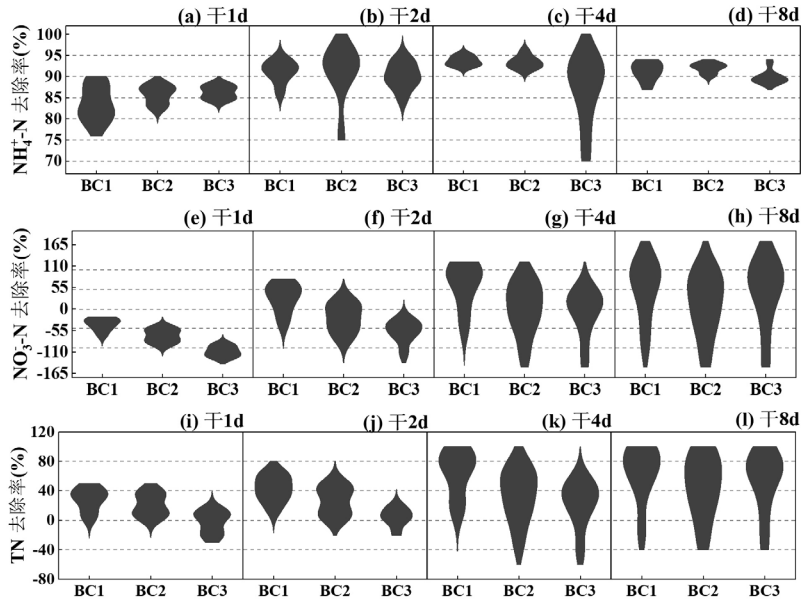


图 9 不同干早期 3 组生物滞留柱对 NH_4^+-N 、 $NO_3^- - N$ 、TN 的去除效率

Fig.9 Three groups of biological retention columns at different drought periods Removal efficiency of NH_4^+-N 、 $NO_3^- - N$ and TN

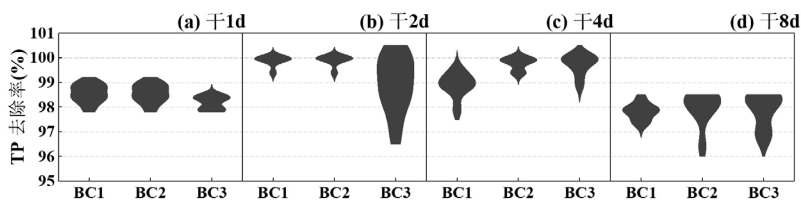


图 10 不同干早期 3 组生物滞留柱对 TP 的去除效率

Fig.10 Three groups of biological stranded column pairs at different drought periods The removal efficiency of the TP

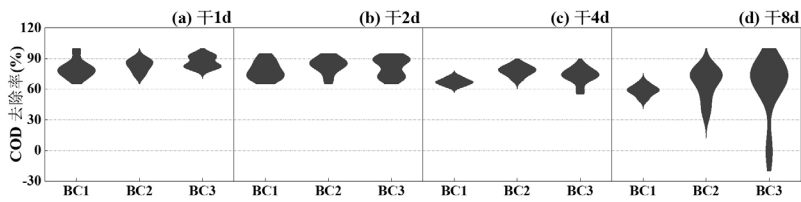


图 11 不同干早期 3 组生物滞留柱对 COD 的去除效率

Fig.11 Different drought periods Three groups of biological retention columns The removal efficiency of the COD

2.3.4 微生物群落分析 BC1 和 BC2 有较好去除

营养盐效果,针对两者进行门水平的细菌群落结构

评估(图 12(a)).Proteobacteria(57.70%~60.02%)、Bacteroidetes(8.70%~14.63%)、Verrucomicrobia(5.47%~7.81%)、Acidobacteria(7.37%~4.40%)4 种门群在两种填料中都普遍存在.b5 的 Chloroflexi 门群丰度更大,Chloroflexi 门群中多为兼性厌氧性细菌,这与 b5 材料低孔隙度所创造的厌氧环境相契合,它与亚硝酸盐氧化有关^[36],可以提高脱氮的效率^[37].b5d1 的 Firmicutes(4.39%)和 Nistrospirae (3.68%)具有优势.Firmicutes 是革兰氏阳性菌之一,可在好氧或缺氧环境下进行代谢,参与硝化和反硝化过程^[38],且在可用底物环境较差时会占据主要地位^[39];Nistrospirae 与好氧条件下的自养硝化作用有关^[40].

为进一步了解细菌特征,对填料的微生物群落

结构进行更细致划分(图 12(b)).两种改性材料的优势属群有差异,b5 的优势属群有 *Sphingobium* (5.17%~17.29%)和 *Steroidobacter*(6.23%~7.36%),占其细菌总数的 43.01%.其中 *Sphingobium* 可以降解有机物^[41-42],*Steroidobacter* 是一种反硝化细菌,可以在厌氧条件下有效去除氮^[41-43],这解释了 BC1 的 NO_3^- -N 净化效果较好的原因.*Pseudomonas*、*Nitrospira* 是 b5d1 的优势属,两者占其细菌总数的 28.21%.其中 *Pseudomonas* 是一种兼性厌氧菌,可以参与聚磷过程^[44],*Nitrospira* 可以氧化亚硝酸盐,在硝化作用中扮演重要角色^[40].分析表明改良黄土具有多种有利于脱氮除磷的微生物群落结构,用作生物滞留池填料能提供高效的营养盐去除效果.

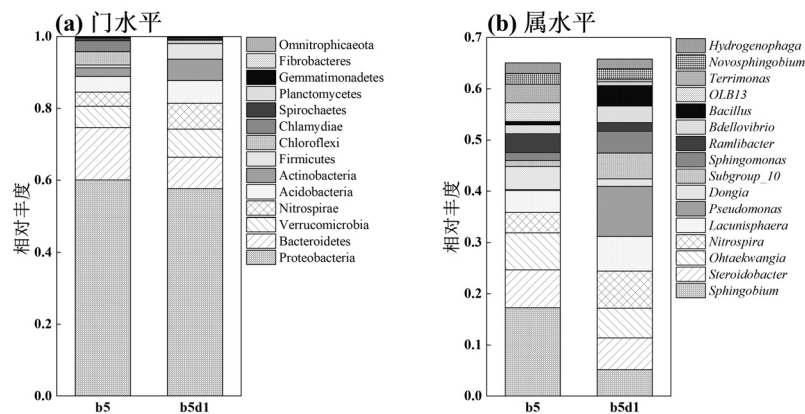


图 12 不同填料微生物群落在门和属水平的相对丰度

Fig.12 Relative abundance of different packing microbial communities at the phylum and genus levels

3 结论

3.1 添加环氧树脂可以有效改善黄土的低渗透性,但添加量不宜超过 10%.

3.2 环氧树脂的添加改变了黄土原有的大孔隙结构,对天然黄土颗粒能提供一定的支撑作用,使其颗粒排列更加规则,间距更紧凑.

3.3 不同比例改性剂与造孔剂的添加在生物滞留池中去除效果有所不同:b5d1 对 NH_4^+ -N 和 COD 的平均去除效果较好,分别达到了 93.97%和 77.5%.而 b5 去除 NO_3^- -N(76.6%)、TN(62.4%)、和 TP(98%)的效果较佳.

3.4 b5 和 b5d1 有丰富的微生物群落结构,且更有利于脱氮细菌(如 *Chloroflexi*、*Nitrospira*、*Steroidobacter*、*Pseudomonas*)的生长,从而达到更好

的营养盐去除效果.

参考文献:

- [1] Hunt W F, Davis A P, Traver R G. Meeting hydrologic and water quality goals through targeted bioretention design [J]. Journal of Environmental Engineering, 2012,138(6):698-707.
- [2] LeFevre G H, Paus K H, Natarajan P, et al. Review of dissolved pollutants in urban storm water and their removal and fate in bioretention cells [J]. Journal of Environmental Engineering, 2015,141(1):04014050.
- [3] Wang H W, Zhai Y J, Wei Y Y, et al. Evaluation of the effects of low-impact development practices under different rainy types: Case of Fuxing Island Park, Shanghai, China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019,26(7):6706-6716.
- [4] Davis A P, Shokouhian M, Sharma H, et al. Laboratory study of biological retention for urban stormwater management [J]. Water environment research : a research publication of the Water Environment Federation, 2001,73(1):5-14.
- [5] Nedeljkovic M, Visser J, Savija B, et al. Use of fine recycled concrete

- aggregates in concrete: A critical review [J]. *Journal of Building Engineering*, 2021,38:102196.
- [6] Pavlu T, Khanapur N V, Fortova K, et al. Design of performance-based concrete using sand reclaimed from construction and demolition waste-comparative study of Czechia and India [J]. *Materials*, 2022, 15(22):7873.
- [7] Meng X, Liao H, Zhang J. Research on the collapsibility of loess after water immersion [J]. *Natural Hazards*, 2021,109(1):303-328.
- [8] Rogers C D F, Dijkstra T A, Smalley I J. Hydroconsolidation and subsidence of loess: Studies from China, Russia, North America and Europe [J]. *Engineering Geology*, 1994,37(2):83-113.
- [9] 刘唯佳,韩永翔,赵天良.黄土高原黄土的成因:沙尘气溶胶源汇模拟与黄土堆积 [J]. *中国环境科学*, 2014,34(12):3041-3046.
- Liu W J, Han Y X, Zhao T L. The causes of loess formation over Loess Plateau: simulated dust aerosol sources and sinks and loess accumulation [J]. *China Environmental Science*, 2014,34(12):3041-3046.
- [10] Ni W K, Yuan K Z, Lü X F, et al. Comparison and quantitative analysis of microstructure parameters between original loess and remoulded loess under different wetting-drying cycles [J]. *Scientific Reports*, 2020,10(1):5547.
- [11] Li X A, Li L, Song Y, et al. Characterization of the mechanisms underlying loess collapsibility for land-creation project in Shaanxi Province, China—a study from a micro perspective [J]. *Engineering Geology*, 2019,249:77-88.
- [12] Zhang M, Liu J. Controlling factors of loess landslides in western China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2009,59(8):1671-1680.
- [13] Wei T T, Fan W, Yuan W N, et al. Three-dimensional pore network characterization of loess and paleosol stratigraphy from South Jingyang Plateau, China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2019,78(11):333.
- [14] Mohan P. A critical review: The modification, properties, and applications of epoxy resins [J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2013,52(2):107-125.
- [15] Kim S, Yi J H, Hong H, et al. Interfacial bond properties of underwater concrete coated with Bisphenol A epoxy resins [J]. *Polymers*, 2023,15(21):4290.
- [16] 王若玮,许仕荣,罗志逢,等.环氧树脂封面层对球墨铸铁管生物膜的影响 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(5):2014-2020.DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2019.0240.
- Wang R W, Xu S R, Luo Z F, et al. Influence of the epoxy resin coating on the biofilm on ductile cast iron pipes [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(5):2014-2020.DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2019.0240.
- [17] Yang J, He X, Wang H, et al. High-toughness, environment-friendly solid epoxy resins: Preparation, mechanical performance, curing behavior, and thermal properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020,137(17):48596.
- [18] Zhao M, Wang S, Wang H S, et al. Application of sodium titanate nanofibers as constructed wetland fillers for efficient removal of heavy metal ions from wastewater [J]. *Environmental Pollution*, 2019,248: 938-946.
- [19] Drożdż E, Stachura M, Wyrwa J, et al. Effect of the addition of pore former [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015,122(1): 157-166.
- [20] Hu D X, Zhang C, Ma B, et al. The characteristics of rainfall runoff pollution and its driving factors in Northwest semiarid region of China - A case study of Xi'an [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,726:138384.
- [21] Zhao S, Zhao L, Wang Y. Gist of Engineering technical code for rain utilization in building and sub-district [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2007,33(4):117-120.
- [22] Kabelkova I, Stransky D, Bares V J S I P. Basic principles of the Czech technical standard on sustainable stormwater management [C]. 2015:179-195.
- [23] Sébastien L C, Fletcher T D, Deletic A, et al. Hydraulic performance of biofilter systems for stormwater management: Influences of design and operation [J]. *Journal of Hydrology*, 2009,376(1/2):16-23.
- [24] Zhou J J, Xiong J Q, Ni J J, et al. Structural changes and denitrification performance evaluation of bioretention cells with collapsible loess modified by coal gangue [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022,355:131740.
- [25] Zhang L, Lu Q, Ding Y, et al. A procedure to design road bioretention soil media based on runoff reduction and pollutant removal performance [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021,287:125524.
- [26] El-Masry M M, Imam N G. A comparative study between Ag-CuO/epoxy and Mg-CuO/epoxy hybrid nanocomposites: impressive electrical, mechanical and thermal properties [J]. *Journal of Materials Research and Technology-Jmr&T*, 2022,18:1784-1801.
- [27] Calugaru L L, Neculita C M, Genty T, et al. Metals and metalloids treatment in contaminated neutral effluents using modified materials [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018,212:142-159.
- [28] Zhou J J, Xiong J Q, Xu Y W, et al. Performance evaluation of a low-cost loess-based filler for bioretention cells [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023,344:118542.
- [29] Esfandiari N, McKenzie E R. Bioretention soil capacity for removing nutrients, metals, and polycyclic aromatic hydrocarbons; roles of co-contaminants, pH, salinity and dissolved organic carbon [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022,324:116314.
- [30] Sakthivel A, Thangagiri B, Jeyasubramanian K, et al. Switching the hydrophobic Neyveli lignite into hydrophilic type by surface modification and its subsequent use for removing Cr(VI)/F- from artificial pollutant [J]. *Fuel*, 2021,298:120787.
- [31] Zhang H, Zhang X, Liu J, et al. Coal gangue modified bioretention system for runoff pollutants removal and the biological characteristics [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022,314:115044.
- [32] 黎雪然,王 凡,秦华鹏,等.雨前干旱期对生物滞留系统氮素去除的影响 [J]. *环境科学与技术*, 2018,41(3):118-123,140.
- Li X R, Wang F, Qin H P, et al. Effect of antecedent dry periods on the nitrogen removal in bioretention systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,41(3):118-123,140.
- [33] He W N, Lin X, Shi Z, et al. Nutrient removal performance and microbial community analysis of amended bioretention column for rainwater runoff treatment [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 374:133974.
- [34] Li J, Davis A P. A unified look at phosphorus treatment using

- bioretention [J]. *Water Research*, 2016,90:141-155.
- [35] Yan Q, James B R, Davis A P. Bioretention media for enhanced permeability and phosphorus sorption from synthetic urban stormwater [J]. *Journal of Sustainable Water in the Built Environment*, 2018,4(1): 04017013.
- [36] Spieck E, Spohn M, Wendt K, et al. Extremophilic nitrite-oxidizing *Chloroflexi* from Yellowstone hot springs [J]. *The ISME Journal*, 2020,14(2):364-379.
- [37] Shukla R, Ahammad S Z. Performance evaluation and microbial community structure of a modified trickling filter and conventional activated sludge process in treating urban sewage [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,853:158331.
- [38] Zuo X J, Guo Z Y, Wu X, et al. Diversity and metabolism effects of microorganisms in bioretention systems with sand, soil and fly ash [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,676:447-454.
- [39] Wang H Y, He Q L, Chen D, et al. Microbial community in a hydrogenotrophic denitrification reactor based on pyrosequencing [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2015,99(24):10829-10837.
- [40] He Q, Xie Z, Fu Z, et al. Interaction and removal of oxytetracycline with aerobic granular sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2021,320(Pt A):124358.
- [41] Li Y J, Fu H, Zhang J Y, et al. Study of pollutant accumulation characteristics and microbial community impact at three bioretention facilities [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(32):44389-44407.
- [42] Feng D, Wu Z, Xu S. Nitrification of human urine for its stabilization and nutrient recycling [J]. *Bioresource Technology*, 2008,99(14):6299-6304.
- [43] Hu J, Li T, Zhao Y, et al. A novel in-situ enhancement strategy of denitrification biofilter for simultaneous removal of steroid estrogens and total nitrogen from low C/N wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,452(Pt 1):138896.
- [44] Tian Q, Zhuang L J, Ong S K, et al. Phosphorus (P) recovery coupled with increasing influent ammonium facilitated intracellular carbon source storage and simultaneous aerobic phosphorus & nitrogen removal [J]. *Water Research*, 2017,119:267-275.

作者简介: 周 航(2000-),女,陕西汉中,硕士研究生,主要研究方向为海绵城市生物滞留池.2660481176@qq.com.