刘 鑫,信 欣,邱玉倩,等.零价铁/黄铁矿-微生物协同去除水体中氧氟沙星和硝酸盐的性能 [J]. 中国环境科学, 2025,45(8):4586-4595.
Liu X, Xin X, Qiu Y Q, et al. Performance of the removal of nitrate and ofloxacin from water by ZVI/FeS_2combined with denitrification microorganisms [J]. China Environmental Science, 2025,45(8):4586-4595.

零价铁/黄铁矿-微生物协同去除水体中氧氟沙星和硝酸盐的性能

刘 鑫,信 欣*,邱玉倩,祝金焱,刘松雨,王钦宇 (成都信息工程大学资源环境学院,四川 成都 610225)

摘要：以地下水中硝酸盐及检出率较高的氧氟沙星(OFL)作为目标污染物,基于零价铁(ZVI)和黄铁矿(FeS_2)双介质反应体系,研究了铁反硝化功能微生物种群(M)的接种量对 ZVI/FeS_2 去除硝酸盐和 OFL 的去除效果;探究了主要水化学参数,硝酸盐和 OFL 浓度对耦合体系(ZVI/FeS_2+M)的影响规律,并探讨了微生物强化 ZVI/FeS_2 去除水体中硝酸盐和氧氟沙星的机制.结果表明,铁反硝化功能微生物能明显强化 ZVI/FeS_2 对硝酸盐和 OFL 的去除,当 ZVI/FeS_2 的质量比例和总投加量分别为 2:1 和 16g/L,微生物(M)接种量为 5.81g/L, ZVI/FeS_2+M 耦合体系中的硝酸盐在 168h 内几乎被完全去除,而 OFL 的去除率也高达 90.44%.同时, ZVI/FeS_2+M 体系在不同温度(10~30℃),硝酸盐浓度(25~150mg/L), OFL 浓度(500ng/L~200ug/L)和共存离子的存在下均表现出很好的适应性.微生物的介入大大延缓了 ZVI 表面的钝化氧化现象,同时加速了 ZVI/FeS_2 的溶矿作用,其溶矿过程中生成的 FeS, Fe^{2+}和 S^{2-}均有利于污染物的去除.循环 6 次后的 ZVI/FeS_2+M 耦合体系对硝酸盐和 OFL 的去除率分别为 73.80%和 79.25%,仍高于 ZVI/FeS_2 单批次的去除效果(62.73%和 60.60%).

关键词：零价铁/黄铁矿；脱氮微生物；地下水污染修复；硝酸盐；氧氟沙星
中国分类号：X52 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)08-4586-10

Performance of the removal of nitrate and ofloxacin from water by ZVI/FeS_2 combined with denitrification microorganisms.

LIU Xin, XIN Xin*, QIU Yu-qian, ZHU Jiin-yan, LIU song-yu, WANG Qin-yu. (School of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu, 610225, China). *China Environmental Science*, 2025,45(8)：4586~4595

Abstract：In this study, nitrate and ofloxacin(OFL) with high detection rate in groundwater were taken as target pollutants, and the effects of iron denitrification microorganism(M) with different inoculation dosage on the removal of nitrate and OFL by the dual materials of micro ZVI/FeS_2 system was investigated. Also, the influence of the major water chemical parameters, nitrate and OFL concentrations on the removal of nitrate and OFL in the coupled system(ZVI/FeS_2+M) was studied. In addition, the enhanced mechanisms for removing nitrate and OFL in the coupled system were explored. The results showed that the iron denitrification functional microorganisms could significantly enhance the removal of nitrate and OFL by ZVI/FeS_2. When the mass ratio and total dosage of ZVI/FeS_2 were 2:1 and 16g/L, respectively, and the inoculation amount of M was 5.81g/L, the nitrate in the ZVI/FeS_2+M reaction system was almost completely removed within 168h, and the removal rate of OFL was as high as 90.44%. Meanwhile, the ZVI/FeS_2+M system showed a good adaptability at different temperatures(10~30℃), nitrate concentrations(25~150mg/L), OFL concentrations(500ng/L~200ug/L) and the presence of coexisting ions. The intervention of microorganisms greatly delayed the passivation and oxidation of the ZVI surface, and at the same time, it could increase the dissolution of FeS_2 to produce FeS, Fe^{2+} and S^{2-}, which were all beneficial to the removal of pollutants. The removal of nitrate and OFL by ZVI/FeS_2+M after six cycles was still kept at 73.80% and 79.25%, which was still higher than that of the ZVI/FeS_2 (62.73% and 60.60%) in a one cycle experiment, indicating that the coupled system(ZVI/FeS_2+M) is a feasible method for remediating nitrate and antibiotic-containing groundwater.

Key words：ZVI/FeS_2；denitrification microorganism；groundwater pollution remediation；nitrate；ofloxacin

近年来,由于农业和畜牧业活动的集中化,许多国家和地区地下水环境中硝酸盐和抗生素在被频繁检出[1-3].一方面,如果人体摄入过多的硝酸盐会导致听觉和视觉反应迟钝,以及高铁血红蛋白血症.另一方面,由于抗生素类新兴污染物多具有生物毒性和潜在的生物累积性,它们在环境中的持久停留会对生态系统和生物健康造成很大威胁.近年来,一些学者关于地下水中硝酸盐污染或抗生素单一污染的问题已经做了大量研究[4-6].但是,面对硝酸盐和抗生素复合

收稿日期：2025-01-13
基金项目：国家自然科学基金资助项目(42377083);四川省自然科学基金项目(2025ZNSFSC0433);四川省大学生创新创业计划项目(S202410621125)
* 责任作者, 教授, 178920302@qq.com

污染的新环境问题,积极研究和探索二者同时修复去除的新方法尤为必要.

零价铁(ZVI)由于特有的表面效应,小尺寸效应以及优越的吸附性能和还原活性,是目前水体修复工程中常用的活性材料,能很好去除水体中的抗生素[7]和硝酸盐[8].然而,单独 ZVI 反应体系在使用过程中由于消耗大量的 H^+,会引起 pH 值升高进而导致铁表面钝化,反应活性降低等问题.近年来大量的研究将注意力转向了以 FeS_2 协同 ZVI 去除污染物的技术[9-11].然而,在 ZVI/FeS_2 复合材料体系中,由于 FeS_2 的溶解速率慢,导致反应体系的 Fe(II)与 Fe(III)的循环仍受到一定的限制.最近研究表明,铁矿材料可以协同厌氧微生物系统去除硝基苯,四环素,硝酸盐,农药等污染物[8,12-14].在 ZVI/FeS_2 和微生物耦合体系中,一方面,复合铁矿材料在缺氧条件下可以加速反应体系中电子传递,提高微生物的胞外聚合物(EPS)含量并增强对污染物的去除效果[15-16];同时,FeS_2 能以 Fe^{2+}和还原硫化物作为电子供体用于微生物的自养反硝化,有效地去除水体中的硝酸盐[8,17-18].因此,针对水体中硝酸盐和抗生素复合污染的新环境问题,若采用 ZVI/FeS_2 复合材料与铁脱氮微生物(ZVI/FeS_2+M)耦合技术,就能充分发挥其高效除污的协同效果.然而,目前国内外关于 ZVI/FeS_2 联合微生物去除水中硝酸盐和抗生素的效能及协同效应尚未见具体报道.因此,本文基于 ZVI/FeS_2 体系,研究脱氮功能微生物不同接种量对其去除硝酸盐和OFL的影响,并构建ZVI/FeS_2+M耦合体系;分析主要共存离子,不同浓度硝酸盐和 OFL 对耦合体系的影响规律,并探讨耦合体系对水环境温度的适应性和多批次实验的稳定性能,为该耦合体系在水体硝酸盐和抗生素复合污染修复中的应用提供可靠的理论和实验依据.

1　材料与方法

1.1　材料及实验用水

本实验所用的微米零价铁(Fe^0)和黄铁矿(FeS_2)均为商用,平均粒径为 100 目,其中,FeS_2 使用前,在酸溶液(盐酸,重量百分比为 1%)中预处理以去除表面形成的氧化物,然后用去离子水洗涤,最后在 50℃的真空干燥气氛中干燥.实验模拟地下水成分:20 μg/L OFL,430mg/L KNO_3,17mg/L K_2HPO_4,24mg/L $MgCl_2·6H_2O$,20mg/L $CaCl_2·2H_2O$,200mg/L $NaHCO_3$[19].

1.2　铁脱氮功能菌群的富集及种群组成

取自四川省某污水处理厂厌氧颗粒污泥,将适量污泥用去离子水清洗 2~3 遍,置于 2L 血清瓶中,加入 1200mL 铁自养脱氮培养液[20],通入 N_2 30min 去除水中的溶解氧(DO)后,于(25±1)℃下避光培养,每隔 24h 替换培养液,驯化周期为 30d 后,其主要为脱氮功能菌群(M):*norank_f_Fermentibacteraceae*, *norank_f_Bacteroidetes_vadinHA17*,*unclassified_k_norank_d_Bacteria*,*Denitratisoma*,*unclassified_f_Rhodocyclaceae* 等.

1.3　不同体系对硝酸盐和 OFL 去除的对比实验

分别设置双铁矿组(ZVI/FeS_2),零价铁和微生物组(ZVI+M),黄铁矿和微生物组(FeS_2+M),双铁矿和微生物组(ZVI/FeS_2+M)以及单独微生物组(M) 5 个 800mL 血清瓶反应体系,除单独微生物组外,各反应体系的铁矿物总投加量为 16g/L,ZVI/FeS_2 反应体系二者重量比(m/m)为 2:1,湿菌泥(离心去掉上清液)接种量为 5.81g/L.将含有 20μg/LOFL 的 500mL 模拟实验用水分别加至血清瓶中进行批次试验.各反应体系反应前均通入 30min 的纯 N_2 排除水体中大部分溶解氧后立即用丁基橡胶塞密封置于 25℃,120rpm 气浴震荡箱中避光反应 7d 后监测分析水样中硝酸盐,总氮和 OFL 浓度.

1.4　菌泥接种量对 ZVI/FeS_2 去除硝酸盐和 OFL 的影响

基于 16g/L ZVI/FeS_2(m:m 为 2:1)的反应体系,分别研究湿菌泥接种量为 0,0.97,1.94,3.88,5.81 和 7.76g/L 对双铁矿反应体系去除硝酸盐和 OFL 的影响.其他反应控制条件同 1.3 节.

1.5　硝酸盐和 OFL 浓度对耦合体系的影响

基于 16g/L ZVI/FeS_2(m:m 为 2:1)以及 5.81g/L 湿菌泥的混合反应体系,分别研究不同硝态氮浓度(25,60,100,150mg/L)和 OFL 浓度(500ng/L,20,100,200μg/L)反应体系去除硝酸盐和 OFL 的影响,除了考察因素参数变化外,其他反应控制条件同 1.3 节.

1.6　水化学因子的影响实验

基于 1.5 节的 ZVI/FeS_2+M 反应体系,分别研究水体中关键水化学参数:阳离子(Na^+,Mg^{2+},Ca^{2+}),阴离子(Cl^-,$H_2PO_4^-$,HCO_3^-)以及有机质(腐殖酸,富里酸)和它们共存对耦合体系去除水体中硝酸盐和 OFL

的性能影响.其中,阴离子和阳离子浓度设定为200mg/L,腐殖酸和富里酸选取 20mg/L[21-22].反应期间,于第 42h,96h 和 120h 采集水样经 0.22μm 滤膜过滤后测定硝酸盐和总氮;反应 120h 后对水样中 OFL 进行富集后测定 OFL 浓度,每个反应设置 2 个平行样.

1.7 ZVI/FeS_2+M 协同去除硝酸盐和 OFL 的适应性实验

1) 温度的适应性:基于 1.5 节的 ZVI/FeS_2+M 耦合反应体系,水体不同初始 pH 值为 7.0±0.1,考察不同温度下(10,15,20,25 和 30℃)对反应体系去除硝酸盐和 OFL 的影响,其他反应控制条件同 1.3 节.

2) 多批次循环实验:基于 1.5 节中耦合体系,同时以非生物投加体系的 ZVI/FeS_2 反应体系作为对照,进行循环实验,反应条件设置同 1.3 节.单批次反应后在厌氧氛围中进行固液分离,并重新加入模拟地下水重复反应,共循环 6 次,对反应后的铁矿材料进行表面物相晶型以及元素含量分析.

1.8 分析方法

1.8.1 水质指标分析 进水和出水取样后用 0.22μm 滤膜过滤.其中,水质氨氮(NH_4^+-N),亚硝态氮(NO_2^--N),硝态氮(NO_3^--N),总氮(TN)等,均采用国家标准方法测定[23].pH 值 PHSJ-4A 型 pH 计测定.抗生素样品测定前需进行一定的预处理,采集约 100ml 水样,两次通过 0.22μm 滤膜过滤后,加入适当体积的Na_2EDTA,用弱酸盐将溶液pH值调节至低于3.0,随后进行固相萃取,使用活化的 HLB 柱(聚苯乙烯-二乙烯基苯 3mL,60mg),洗脱过程先使水样以不超过 5mL/min 的流速通过柱,然后用甲醇-丙酮(85:15,*V*:*V*)洗脱至 10mL 玻璃离心管中,用温和氮气将洗脱液蒸发至接近干燥后,再用 0.1%甲醇水溶液-乙腈(95:5,*V*:*V*)定容至 1mL,最后采用液相色谱-质联(LC-MS/MS)测定 OFL 残留浓度,其中,离子源为电喷雾电离(ESI)正电荷模式,电压为 4000V.流动相为甲酸溶液(A,0.1%)和乙腈(B),流动相流速为 0.3mL/min.色谱柱为 waters BEH C_{18}(1.7μm,2.1×100mm),样品注射体积为 5μL.质谱扫描范围为一级 50~1000*m*/*z*.分析结果采用 MassHunter 软件进行处理.

1.8.2 材料表征 铁矿材料表面的物相晶型分析由 X 射线衍射(XRD,Rigaku Ultma IV,Japan)测定;元素分布及含量通过 JEM-1011 扫描电镜(SEM)-能量色散 X 射线光谱(EDS)获得,加速电压为 30kV.

1.8.3 误差分析 使用 origin 2022 对数据和误差进行处理分析,结果表示为平均值±标准误.

2 结果与讨论

2.1 不同反应体系对地下水中硝酸盐和 OFL 的去除效果

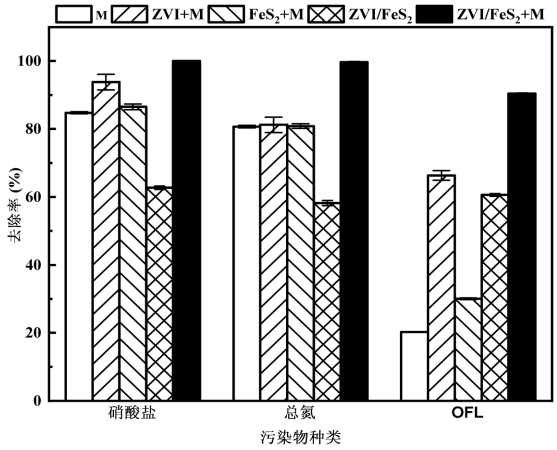


图 1 不同体系对硝酸盐,总氮和 OFL 的去除效果

Fig.1 Nitrate, total nitrogen(TN) and OFL removal efficiencies in each reaction system

各反应体系(M,ZVI+M,FeS_2+M,ZVI/FeS_2 和 ZVI/FeS_2+M)反应 7d 后对水体中总氮和 OFL 的去除效果如图 1 所示.对于硝酸盐的去除,M,ZVI+M,FeS_2+M 和 ZVI/FeS_2+M 的去除效果均在 84%以上,明显高于 ZVI/FeS_2 体系的 62.73%.与此同时,各反应体系对总氮(TN)的去除表现出类似的变化规律,说明铁脱氮功能菌群在还原硝酸盐方面起着主要作用.值得一提的是,ZVI+M,ZVI/FeS_2 和 ZVI/FeS_2+M 各体系在反应 168h 后对 OFL 的去除率分别为 66.33%,60.60%和 90.44%,明显高于 M 和 FeS_2+M 体系(20.27%和 30.03%),说明 ZVI 的存在对 OFL 的去除起主导作用.整体来讲,ZVI/FeS_2+M 体系对硝酸盐,总氮和 OFL 的去除效果均高于其他体系,说明 ZVI,FeS_2 和铁脱氮功能菌群三者的协同作用明显,能大大提高对反应体系中硝酸盐和 OFL 的去除效果.其原因可能在于:在 ZVI/FeS_2+M 耦合体系中,一方面,厌氧条件下,ZVI 在还原硝酸盐的过程中会产生 Fe^{3+}(式 1),而 Fe^{3+}是主要的氧化剂,在 FeS_2 溶解中起关键作用,FeS_2 能够通过式 1 与 Fe^{3+}反应增加了其溶

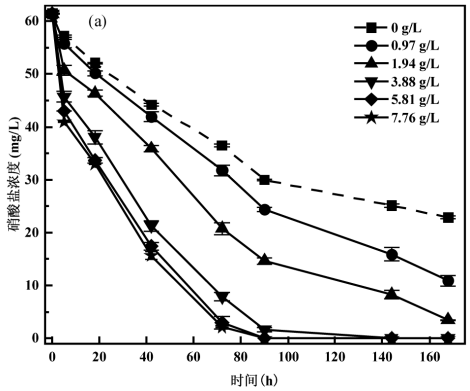
矿速率(式 2);另一方面,ZVI 和 FeS_2 不仅为能提供电子,而且能降低氧化还原电位(ORP)为微生物创造合适的环境,从而提高了 ZVI/FeS_2+M 耦合体系对 OFL 和硝酸盐的去除效果.

$$10Fe^{2+} + 2NO_3^- + 6H_2O \rightarrow 10Fe^{3+} + N_2 + 12OH^- \quad (1)$$

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (2)$$

2.2　微生物(M)接种量对 ZVI/FeS_2 去除硝酸盐和 OFL 的影响

图 2 为不同 M 接种量对 ZVI/FeS_2 去除氮素和 OFL 的影响变化图.结果表明,随着反应时间的进行,各反应体系中硝酸盐和总氮浓度下降趋势明显,不同 M 接种量的氮素去除效果在整个运行时间内区别明显,反应 168h,污泥接种量为 0,0.97,1.94,3.88,5.81 和 7.76g/L 的各反应体系对硝酸盐的去除率分别为 66.73%,82.25%,94.38%,100%,100%和 100%,总氮的去除率分别为 45.12%,73.89%,86.78%,99.06%,99.65%和 99.81%,OFL 的去除率分别为 60.60%,68.15%,74.81%,83.29%,90.44%和 89.10%.氮素和 OFL 的去除效果随接种量的增大,均呈现先增大后稳定的趋势,稳定点为 5.81g/L.接种量的增加,加速了体系氮素转化和 OFL 的去除,这可能是由于 M 的介入,一方面,增强了体系对污染物的吸附作用,增加了污染物反应的活性位点,另一方面,接种量的增加,反应体系中铁脱氮菌群的数量增加,直接也会参与硝酸盐和 OFL 的去除过程中.但是,随着污泥接种量的增加,ZVI/FeS_2＋M 耦合体系对硝酸盐和 OFL 的去除效果逐渐趋于稳定,这可能是由于 M 过量,部分覆盖在铁矿材料表面,减少了反应的活性位点,阻碍了反应的进行.综合考虑硝酸盐和 OFL 的去除效果,后续实验湿菌泥接种量均为 5.81g/L.



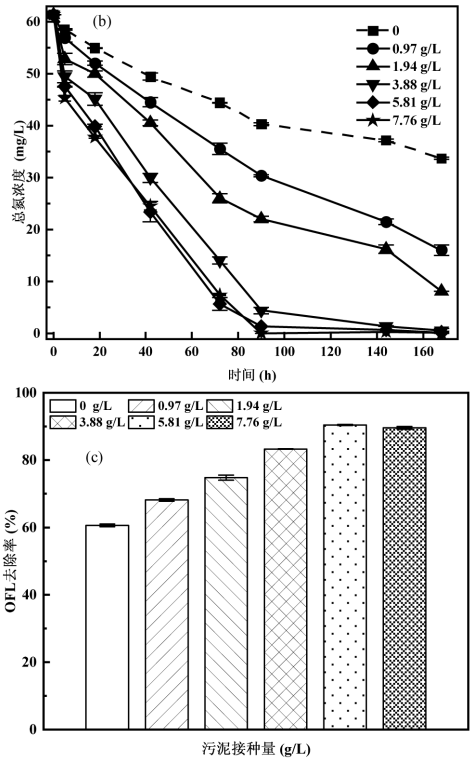


图 2　不同污泥接种量对 ZVI/FeS_2 体系去除硝态氮,总氮和 OFL 的效果影响

Fig.2　Effects of different inoculation amount of sludge on the removal of nitrate, TN and OFL in ZVI/FeS_2 system

2.3　硝酸盐浓度对 ZVI/FeS_2+M 体系去除硝酸盐和 OFL 的影响

不同硝酸盐的浓度条件下,ZVI/FeS_2+M 体系对水中硝酸盐,TN 和 OFL 去除效果如图 3 所示.从图 3(a)和(b)可以看出,随着反应时间的进行,反应体系中硝酸盐和 TN 均呈下降趋势,但初始硝酸盐的浓度明显影响其还原速率.如,当进水硝酸盐浓度为 25mg/L,60mg/L 时,72h 时,耦合体系对硝态氮的去除率分别为 95.56%和 95.16%,TN 浓度分别降至 6.53mg/L 和 5.70mg/L.当硝酸盐浓度上升至 100mg/L 和 150mg/L 时,硝酸盐的还原速率明显下降,72h 时,反应体系对硝酸盐的去除率分别为 54.14%和 52.37%,反应体系中 TN 浓度分别 68.51mg/L 和 94.63mg/L.但随着反应时间的延长和微生物的逐步适应,反应至 192h 时,反应体系对硝酸盐和 TN 的去除率均达到 93%以上.原因在于,当硝酸盐浓度降低时(25mg/L,60mg/L),耦合体系中铁反硝化功能菌迅速进行反硝化作用,硝酸盐浓度迅速降低;同时,反应体系中 ZVI 和 FeS_2 表面的反应活性位点充足,和硝酸盐接触充分.但是,随着硝酸盐浓度

的增加(100mg/L,150mg/L),会对反应体系中微生物的活性有短暂的抑制作用.由于铁矿材料活性位点结合部位有限,硝酸盐过多时容易引起 ZVI 表面活性位点迅速被氧化,铁的氧化产物会覆盖 ZVI 的表面,致使 ZVI 的活性位点利用率降低[24].

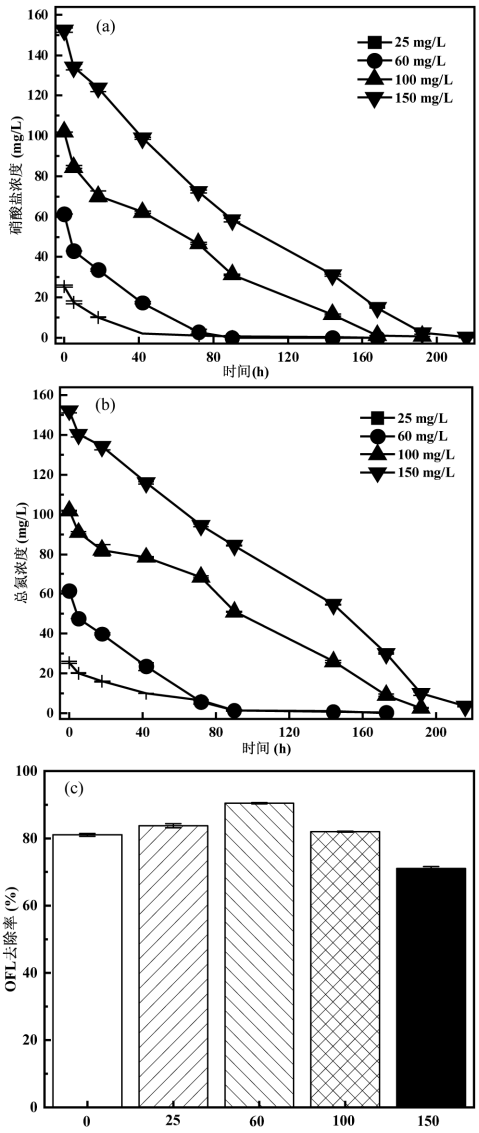


图 3 硝酸盐浓度对 ZVI/FeS_2+M 体系去除硝态氮,总氮和 OFL 的影响

Fig.3 Effect of nitrate concentration on the removal of nitrate, TN and OFL in ZVI/FeS_2+M system

而本实验中,由于铁脱氮菌群的存在,这种抑制作用可通过延长反应时间改善.与不含有硝酸盐的体系相比,25mg/L 和 60mg/L 硝酸盐浓度均不同程度提高了耦合体系对 OFL 的去除效果,但随着硝酸盐浓度的继续增加,OFL 去除率略有降低.反应 168h 时,各反应体系(0mg/L,25mg/L,60mg/L,100mg/L 及 150mg/L NO_3^-)对 OFL 的去除率依次为 81.84%,83.76%,90.44%, 82.00%和 71.04%.说明低浓度的 NO_3^-有利于微生物的反硝化过程,并且,微生物脱氮过程中有利于 OFL 的去除;但当硝酸盐浓度增加至 100mg/L 和 150mg/L 时,微生物反硝化速率受到短暂影响,并且硝酸盐与反应体中的 OFL 竞争电子供体和矿物表面活性位点,从而导致了去除率的降低.

2.4 OFL 浓度对 ZVI/FeS_2+M 体系去除硝酸盐和 OFL 的影响

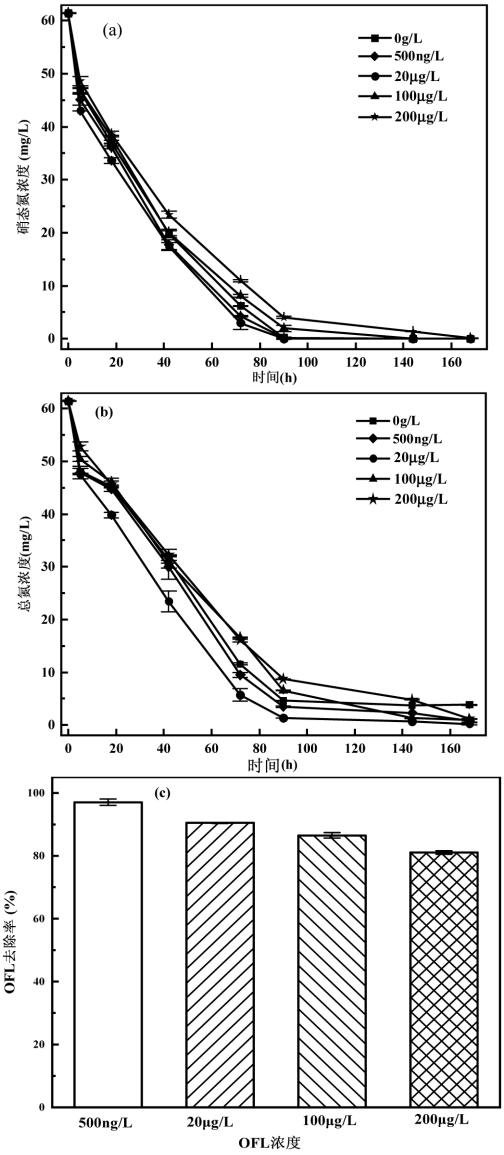


图4 OFL 浓度对 ZVI/FeS_2+M 体系去除硝态氮,总氮和 OFL 的影响

Fig.4 Effect of OFL concentration on the removal of nitrate, TN and OFL in ZVI/FeS_2+M system

不同初始 OFL 浓度条件下,ZVI/FeS_2+M 体系去

除水中硝酸盐和 OFL 的效果如图 4 所示.首先,从批次反应周期的氮素变化可以看出,与未添加 OFL 组相比,ng/L 和μg/L 水平的 OFL 的存在对硝酸盐和总氮的去除效果略有影响.当 OFL 浓度为 500ng/L 和 20μg/L 时,反应体系对硝酸盐和 TN 的去除率略有上升,从对照组的 89.88%和 81.19%,分别提高至 93.09%和 84.53%以及 95.16%和 90.72%.当 OFL 升至 100μg/L 和 200μg/L 时,反应体系对硝酸盐和总氮的去除效果呈轻微的抑制作用;反应 72h 后,反应体系对硝态氮的去除率依次为 86.84%和 82.13%,对总氮的去除率分别为 73.09%和 73.68%.由此可见,OFL 介入改变了反应体系中氮素转化过程中的关键酶活,低浓度下(500ng/L 和 20μg/L),促进了体系中 NO_3^--N 还原为气态氮这一硝酸盐还原路径;而 100μg/L 和 200μg/LOFL 介入的反应体系,反应 72h 时,对硝酸盐抑制率分别为 2.25%和 7.75%,对总氮的抑制率略高于硝酸盐,说明 OFL 的介入不仅抑制了硝酸盐的还原,还抑制了氨氮和亚硝态氮的进一步转化,从而导致反应体系中总氮去除率下降.对于抗生素的去除,反应 168h,当水体中初始 OFL 浓度为 500ng/L,20μg/L,100μg/L 和 200μg/L 时,反应体系对 OFL 的去除率依次为 97.04%,90.44%,86.50%和 81.04%,去除量依次为 485.20ng/L,18.09μg/L,86.50μg/L 和 162.08μg/L,随着 OFL 浓度的升高,去除量持续增大,即使浓度达到 200μg/L,体系对 OFL 仍有超过 80%的去除效果,说明耦合体系对 ng/L 和 μg/L 水平的 OFL 具有较好的反应活性.

2.5　关键水化学因子对 ZVI/FeS_2+M 去除硝酸盐和 OFL 的影响

图 5 为水中主要的阳离子(Na^+,Mg^{2+},Ca^{2+}),阴离子(Cl^-,$H_2PO_4^-$,HCO_3^-),腐殖酸和富里酸对耦合体系去除硝酸盐和 OFL 去除的影响.从图 5(a)和(b)中可知,反应初期(42h),所有共存离子和有机物对氮素的去除均表现出抑制作用,其中 Na^+,$H_2PO_4^-$和腐殖酸对硝酸盐去除的抑制作用最为明显,抑制率分别为 12.95%,17.06%和 15.55%,可能是因为这些离子与硝酸盐竞争材料表面上的活性位点,尤其是 $H_2PO_4^-$的存在,硝酸盐氮抑制最明显.水体中 $H_2PO_4^-$易和铁矿表面上的 Fe^{2+}/Fe^{3+}形成沉淀,减慢了 ZVI 的连续溶矿腐蚀[25].随着反应的继续进行,耦合体系中脱氮功能菌群的存在,抑制作用逐渐减弱,反应 120h 时,各体系的硝酸盐去除率均超过 96%.可见,脱氮功能菌群的引入能够缓解共存离子对反应体系的冲击,增强了耦合体系对氮素去除的稳定性.

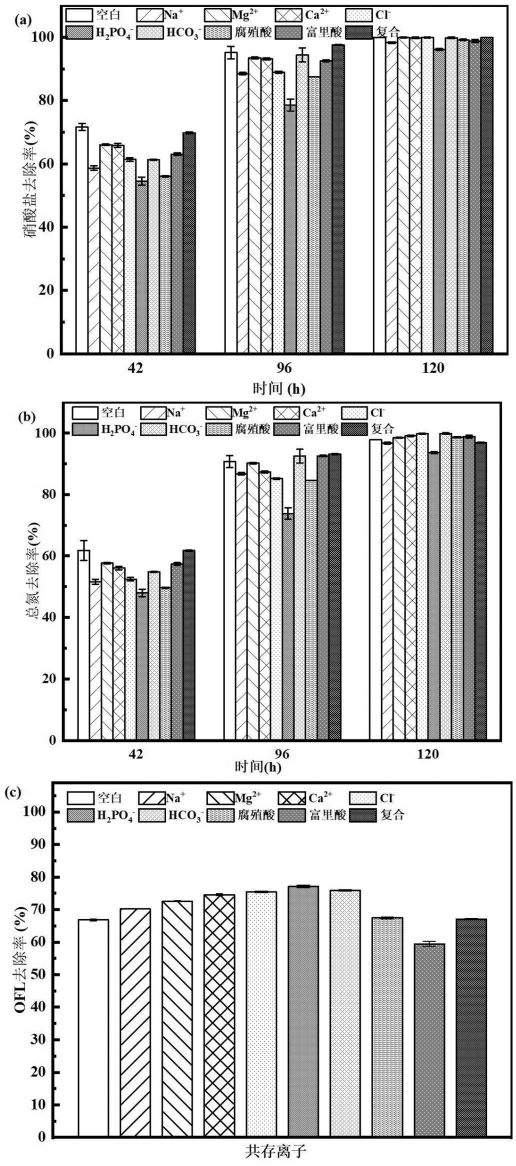


图 5　水化学因子对 ZVI/FeS_2+M 去除硝态氮,总氮和 OFL 的效率(反应 120h)

Fig.5　Effect of the chemical factors on the removal of nitrate, TN and OFL in ZVI/FeS_2+M system

同时,图 5(c)结果表明,反应 120h 时,所有阴离子和阳离子对 OFL 的去除均呈现促进作用.然而由于水体中的腐殖质和富里酸中含有一些 COOH-和-OH 基团,它们可能与 Fe^{2+}形成稳定且不溶的配合物,这一过程会阻碍 OFL 的去除[26],导致腐殖酸,富里酸共存体系中 OFL 的去除率下降.本实验中,当反应 120h 时,在阴阳离子和腐殖酸,富里酸共存的复合反应体系中,耦合体系对 OFL 的去除率仍然达到

67.12%,说明该耦合体系能够应对水体中共存离子和有机物的冲击.迄今为止,虽然有研究报道了共存离子和有机物对铁材料去除废水中抗生素的影响[27-28],但是关于共存物质对 ZVI/FeS_2 联合微生物体系去除地下水中 OFL 的影响机制报道不多且尚未达成共识.因此,共存离子和有机物对反应体系的影响机制可能与污染物种类,共存离子和有机物浓度,反应条件等密切相关.

2.6 温度对 ZVI/FeS_2+M 体系去除地下水中硝酸盐和 OFL 的影响

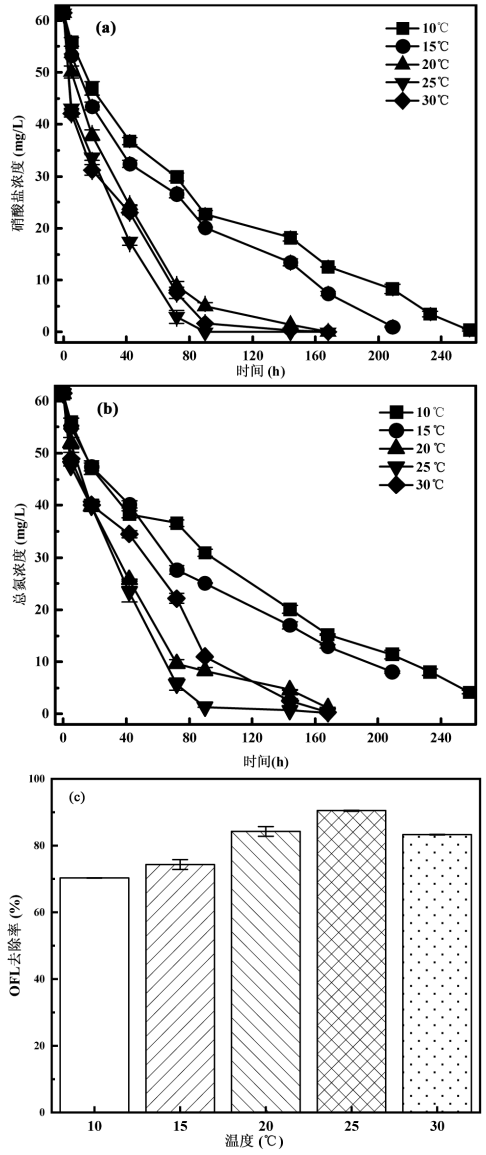


图 6 温度对 ZVI/FeS_2+M 去除硝态氮,总氮和 OFL 的效率

Fig.6 Effect of the temperature on the removal of nitrate, TN and OFL in ZVI/FeS_2+M system

不同温度条件下,ZVI/FeS_2+M 去除水中硝酸盐和 OFL 的效果如图 6 所示.从图 6(a)和(b)中氮素随时间变化可知,不同温度对硝酸盐和总氮去除速率影响明显.随着温度的升高,ZVI/FeS_2+M 对氮素的去除效果呈先升高后稳定的趋势.比如,温度分别为 10,15,20,25 和 30℃条件下,各体系反应 90h 时对硝酸盐去除率分别为 63.01%,67.23%,91.92%,99.98%和 97.30%.当温度为 10 和 15℃时,耦合体系对硝酸盐和 TN 的去除速率下降,但随着反应时间的继续推进,当反应时间达到 200h 后,耦合反应体系对硝酸盐和 TN 的去除率仍然可达到 90%以上.与此同时,各反应体系对 OFL 的去除效果受温度影响与氮素呈现相同趋势,低温条件下,耦合体系对 OFL 的去除率仍然保持在 70%以上.可见,低温对微生物的活性具有明显的影响,会直接影响脱氮反硝化菌群的代谢速率,导致短时间内其对硝酸盐和 TN 的去除差别较大.综上,本实验结果表明,低温环境条件时可通过延长反应时间实现硝酸盐和 TN 很好的去除,ZVI/FeS_2+M 体系在修复地下水中硝酸盐和 OFL 时,具有很好的温度适应性.

2.7 ZVI/FeS_2+M 耦合体系多批次循环实验及强化机理探讨

为了进一步考察 ZVI/FeS_2+M 耦合体系去除水体中硝酸盐和 OFL 的连续稳定性,进行了多批次循环实验,同时以单独 M 和 ZVI/FeS_2 体系作对比.结果如图 7 所示.结果表明,六次循环后 ZVI/FeS_2+M 对硝酸盐,总氮和 OFL 仍保持良好的去除效果,分别达到 73.80%,70.93%和 79.25%,与 M 和 ZVI/FeS_2 体系相比,其去除效果的稳定性明显增强,且高于二者去除效果的加和.为了进一步解析 M 强化 ZVI/FeS_2 去除硝酸盐和氧氟沙星的机制,对多批次循环 6 次后的 ZVI/FeS_2 和 ZVI/FeS_2+M 体系的材料进行了 XRD(图 7(d))分析.从图 7(d)中可以看出,与 ZVI/FeS_2 材料反应前相比,第 6 次循环结束后,ZVI/FeS_2+M 体系中材料的材料表面的 FeS 特征峰略有增强,由于 FeS 能促进电子从 Fe^0 核转移到表面与吸附在表面的污染物反应,因此在 FeS 的作用下零价铁被活化,ZVI/FeS_2+M 能有效去除水体中的硝酸盐和 OFL.同时,随着循环 6 次后,ZVI/FeS_2 体系中,属于 Fe_2O_3(2θ=32.96°)的特征峰显著增加,说明 ZVI/FeS_2 双介质材料表面被明显钝化,对污染物的去除效果下降明显.而对于微生物介入的 ZVI/FeS_2+M 体系,

循环 6 次后,其材料表面 Fe_2O_3 特征峰强度依然较弱,而 FeS 特征峰确显著增加.此外,从循环反应 6 次后,ZVI/FeS_2 和 ZVI/FeS_2+M 体系中回收的铁矿材料(编号分别为 ZF−6 和 ZFM−6)的 SEM−EDS 图(图 8)可知,ZVI/FeS_2 双介质体系中铁矿材料的 O 的含量为 26.15%,明显高于 ZVI/FeS_2+ M 体系中的材料表面的 O 的含量(3.96%)(表 1).EDS 的结果进一步表明,微生物的介入,能大大延缓零价铁表面的钝化氧化现象,延缓其使用寿命,这也是循环 6 次后的 ZVI/FeS_2+M 对硝酸盐和 OFL 的去除效果仍高于 ZVI/FeS_2 单批次实验的去除效果的重要原因.因此,ZVI/FeS_2+M 耦合体系协同去除污染物的机制在于:一方面,这说明脱氮微生物菌群的加入明显缓解了 ZVI/FeS_2 材料表面的钝化,延长了双介质材料的使用寿命;另一方面,脱氮菌群的介入,能促使 FeS_2 可以将 S^{2-} 转移到 ZVI 表面,在材料表面原位生成新的活性 FeS.FeS 是一种良好的电导体,其窄带隙为 0.1eV[29],可以促进电子从 ZVI 核向表面吸附的氧化剂(如 Fe^{3+} 和 OFL)转移.本研究中,ZVI/FeS_2+M 体系 FeS 晶体特征峰的强度明显强于 ZVI/FeS_2 体系,说明脱氮微生物菌群的加入进一步促进了该物质的形成,而形成的次生矿物加速了材料表面电子传递从而提高了对反应体系中硝酸盐和 OFL 的去除.

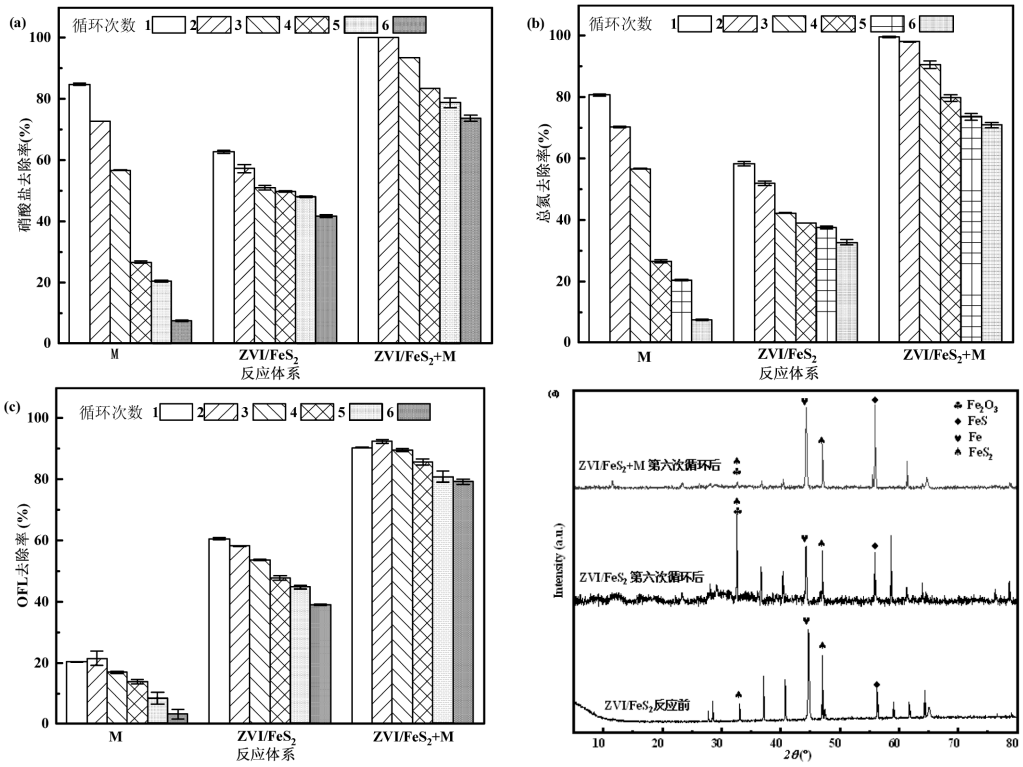
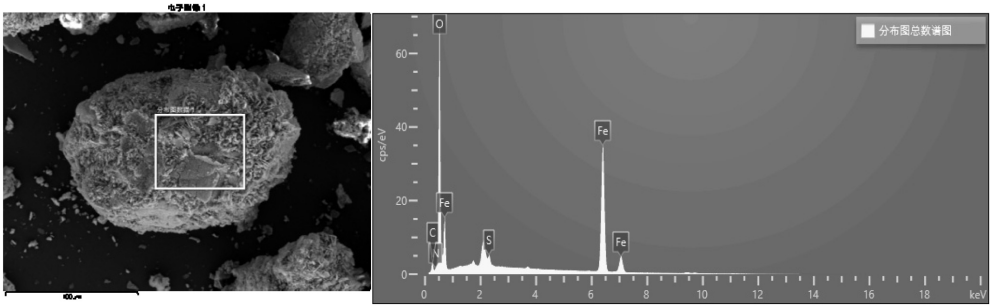


图 7　各反应体系多次循环对硝酸盐(a),总氮(b)和 OFL(c)的去除; ZVI/FeS_2 和 ZVI/FeS_2+M 第 6 次循环后铁矿材料的 XRD(d)

Fig.7　The recycling performance of each system for the removal of nitrate(a), TN(b) and OFL(c); XRD spectra(d)　of iron material after reaction in ZVI/$FeS_2$and ZVI/FeS_2+M system



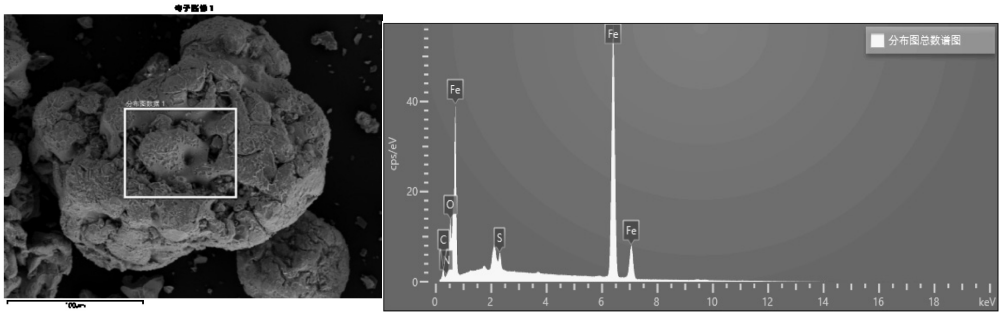


图 8 循环反应 6 次后 ZVI/FeS_2 体系(a)和 ZVI/FeS_2+M 体系(b)分离的铁材料的 SEM−EDS 图

Fig.8 SEM−EDS spectra of iron material after six cycle reaction in ZVI/$FeS_2$and ZVI/FeS_2+M system

表 1 铁矿样品中各元素含量

Table 1 The content of element in iron material samples

样品	元素				
	C	N	O	S	Fe
ZF−6	5.05	0.35	26.15	0.64	67.81
ZFM−6	4.03	0.13	3.96	0.98	90.90

3 结论

3.1 铁脱氮功能微生物的引入能明显强化 ZVI/FeS_2对水体中硝酸盐和 OFL 的去除,ZVI/FeS_2+M 耦合体系在 168h 内实现了对水体中硝酸盐和 OFL 的高效去除.

3.2 500ng/L~20μg/L 的 OFL 对 ZVI/FeS_2+M 耦合体系去除硝酸盐和 TN 的效果略有促进作用;而 100~200μg/L 的 OFL 对耦合反应体系去除硝酸盐和总氮的效果呈轻微的抑制作用.

3.3 低浓度硝酸盐(25~60mg/L)可提高耦合体系对 OFL 的去除效果,而硝酸盐浓度为 150mg/L 时,OFL 去除率略有下降.耦合反应体系对温度的适应较好,低温条件下(10℃),可通过延长反应时间实现硝酸盐和 TN 很好的去除.

3.4 铁脱氮功能微生物的介入大大延缓 ZVI 表面的钝化氧化现象,同时增加了 FeS_2 的溶矿作用,生成的 FeS,Fe^{2+}和 S^{2-}均有利于污染物的去除.循环 6 次后的 ZVI/FeS_2+M 对硝酸盐和 OFL 的去除率仍高于 ZVI/FeS_2 单批次实验的去除效果.

参考文献:

[1] Rambaldo L, Ávila H, Casas M E, et al. Assessment of a novel microalgae−cork based technology for removing antibiotics, pesticides and nitrates from groundwater [J]. Chemosphere, 2022,301:134777.

[2] Boy−Roura M, Mas−Pla J, Petrovic M, et al. Towards the understanding of antibiotic occurrence and transport in groundwater: Findings from the Baix Fluvià alluvial aquifer (NE Catalonia, Spain) [J]. Science of the Total Environment, 2018,612:1387−1406.

[3] Gros M, Catalán N, Mas−Pla J, et al. Groundwater antibiotic pollution and its relationship with dissolved organic matter: Identification and environmental implications [J]. Environmental Pollution, 2021,289: 117927.

[4] Abascal E, Gómez−Coma L, Ortiz I, et al. Global diagnosis of nitrate pollution in groundwater and review of removal technologies [J]. Science of the Total Environment, 2022,810:152233.

[5] Zeng H, Li J, Zhao W, et al. The current status and prevention of antibiotic pollution in groundwater in China [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022,19(18):11256.

[6] Shi J, Dong Y, Shi Y, et al. Groundwater antibiotics and microplastics in a drinking−water source area, northern China: Occurrence, spatial distribution, risk assessment, and correlation [J]. Environmental Research, 2022,210:112855.

[7] Yu J, Hou X, Hu X, et al. Efficient degradation of chloramphenicol by zero−valent iron microspheres and new insights in mechanisms [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019,256:117876.

[8] Liu X, Xin X, Yang W, et al. Effect mechanism of micron−scale zero−valent iron enhanced pyrite−driven denitrification biofilter for nitrogen and phosphorus removal [J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2023,46(12):1847−1860.

[9] Lü Y, Li J, Li Y, et al. The roles of pyrite for enhancing reductive removal of nitrobenzene by zero−valent iron [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019,242:9−18.

[10] Han L, Chen K, Dong H, et al. Enhanced effect of pyrite on the removal of metronidazole by zero valent iron [J]. Journal of Colloid and Interface Science. 2021,600:775−783.

[11] Liu X, Xin X, Yang W, et al. Efffciency and mechanism of micro zero−valent iron combined with pyrite in removing ofloxacin and nitrate in groundwater [J]. Journal of Water Process Engineering, 2025, 71:107092.

[12] Huang L, Liu G, Dong G, et al. Reaction mechanism of zero−valent iron coupling with microbe to degrade tetracycline in permeable reactive barrier(PRB) [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,316: 525−533.

[13] Xu Y, Wang C, Hou J, et al. Application of zero valent iron coupling with biological process for wastewater treatment: a review [J].

Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2017,16: 667−693.

[14] Zhang F, Hou J, Miao L, et al. Chlorpyrifos and 3, 5, 6−trichloro−2−pyridinol degradation in zero valent iron coupled anaerobic system: Performances and mechanisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,353:254−263.

[15] Wu J, Zhong Y, Deng Y, et al. Sustainable abiotic–biotic dechlorination of perchloroethene with sulfidated nanoscale zero−valent iron as electron donor source [J]. Environmental Science & Technology, 2024,58(47):20931−20941.

[16] Ri C, Li F, Mun H, et al. Impact of different zero valent iron−based particles on anaerobic microbial dechlorination of 2, 4−dichlorophenol: Comparison of dechlorination performance and the underlying mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,458:131881.

[17] Wang C, Xu Y, Hou J, et al. Zero valent iron supported biological denitrification for farmland drainage treatments with low organic carbon: Performance and potential mechanisms [J]. Science of the Total Environment, 2019,689:1044−1053.

[18] Hu Y, Wu G, Li R, et al. Iron sulphides mediated autotrophic denitrification: An emerging bioprocess for nitrate pollution mitigation and sustainable wastewater treatment [J]. Water Research, 2020,179: 115914.

[19] Chen H, Liu S, Liu T, et al. Efficient nitrate removal from synthetic groundwater via in situ utilization of short−chain fatty acids from methane bioconversion [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,393: 124594.

[20] Wang H, Ye Y, Sai J, et al. Characteristics of nitrate reduction using Fe(II) as electron donor in activated sludge [J]. Geomicrobiology Journal, 2016,33(6):505−512.

[21] 张笑天,张阳阳,祖　波,等.改性纳米零价铁去除地下水硝酸盐的研究 [J]. 工业水处理, 2023,43(3):87−95.
Zhang X T, Zhang Y Y, Zu B, et al. Study on the removal of groundwater nitrate by modified nano zero−valent iron [J]. Industrial Water Treatment, 2023,43(3):87−95.

[22] Rutlidge H, McDonough L K, Oudone P, et al. Characterisation of groundwater dissolved organic matter using LCOCD: Implications for water treatment [J]. Water Research, 2021,188:116422.

[23] American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Pollution Control Federation (WPCF). Standard methods for the examination of water and wastewater [M]. 20th ed. Washington, DC: American Public Health Association (APHA), 1998.

[24] Sparis D, Mystrioti C, Xenidis A, et al. Reduction of nitrate by copper−coated ZVI nanoparticles [J]. Desalination and Water Treatment, 2013,51(13−15):2926−2933.

[25] Lu Y, Han L, Shen J, et al. Impact of environmental factors on the removal of chloramphenicol by zero−valent iron and pyrite mixture [J]. Separation and Purification Technology, 2024,329:125045.

[26] Rao P, Mak M S H, Liu T, et al. Effects of humic acid on arsenic(V) removal by zero−valent iron from groundwater with special references to corrosion products analyses [J]. Chemosphere, 2009,75(2):156−162.

[27] Hua Y L, Li D H, Gu T H, et al. Enrichment of uranium from aqueous solutions with nanoscale zero−valent iron: surface chemistry and application prospect [J]. Acta Chimica Sinica, 2021,79(8):1008.

[28] Li J, Zhang X, Sun Y, et al. Advances in sulfidation of zerovalent iron for water decontamination [J]. Environmental Science & Technology, 2017,51(23):13533−13544.

[29] Du J, Bao J, Lu C, et al. Reductive sequestration of chromate by hierarchical FeS@ Fe^0 particles [J]. Water Research, 2016,102:73−81.

作者简介：刘　鑫(1999−)女,四川德阳人,硕士研究生,主要研究方向为水体污染治理修复技术.发表论文 3 篇.1054811274@qq.com.