韩志杰,崔育倩,夏娜娜,等.改性玄武岩纤维强化人工湿地处理抗生素废水 [J]. 中国环境科学, 2025,45(12):6914-6923.
Han Z J, Cui Y Q, Xia N N, et al. The reinforcement of constructed wetlands with modified basalt fibers for the treatment of antibiotic wastewater [J]. China Environmental Science, 2025,45(12):6914-6923.

改性玄武岩纤维强化人工湿地处理抗生素废水

韩志杰[1],崔育倩[1*],夏娜娜[2],孔范龙[1],李洪森[1],赵洪福[1],王筱彤[1] (1.青岛大学环境与地理科学学院,山东 青岛 266071；2.山东省青岛生态环境监测中心,山东 青岛 266003)

摘要: 将锌铁层状双金属氢氧化物改性玄武岩纤维(ZnFe-LDHs-BF)应用于垂直流人工湿地系统,探究改性玄武岩纤维基质强化人工湿地处理抗生素废水的效果及去污机理;由于四环素主要靠吸附去除,通过改变初始浓度、温度、pH 值进一步探究不同环境条件对改性玄武岩纤维吸附四环素的影响;通过宏基因测序探究改性玄武岩纤维基质对微生物的影响.结果表明,四环素初始浓度为 100mg/L,反应时间为 24h,反应温度为 25 ℃时,ZnFe-LDHs-BF 对四环素的吸附容量达到最大 9.19mg/g,吸附性能是传统基质的 2 倍以上.在人工湿地反应器中,添加 ZnFe-LDHs-BF 的实验组对四环素和红霉素的平均去除率分别为 83.18%和 79.88%,较添加传统砾石基质和添加未改性玄武岩纤维的人工湿地反应器分别提高了 2~3 倍,同时增强了系统对 COD、NH_4^+-N 和 TP 的净化能力.宏基因组结果显示,ZnFe-LDHs-BF 通过富集 *Candidatus Promineifilum* 和 *Anaerolinea* 功能菌属,优化了微生物群落结构,四环素抗性基因(*tetC*、*tetG* 等)和红霉素抗性基因(*ermF*、*ermB* 等)的丰度提升了 1~2 倍,微生物对抗生素的降解能力提高了 2~3 倍.

关键词: 改性玄武岩纤维；抗生素；吸附；人工湿地；微生物群落结构
中图分类号: X703 **文献识别码:** A **文章编号:** 1000-6923(2025)12-6914-10

The reinforcement of constructed wetlands with modified basalt fibers for the treatment of antibiotic wastewater.

HAN Zhi-jie[1], CUI Yu-qian[1*], XIA Na-na[2], KONG Fan-long[1], LI Hong-sen[1], ZHAO Hong-fu[1], WANG Xiao-tong[1] (1.Department of College of Environmental and Geographical Sciences, Qingdao University, Qingdao 266071, China;2.Shandong Provincial Qingdao Eco-Environment Monitoring Center, Qingdao 266003, China). *China Environmental Science*, 2025,45(12)：6914~6923

Abstract: Layered double hydroxide modified basalt fiber (ZnFe-LDHs-BF) was applied to a constructed wetland system with vertical flow to investigate its performance and mechanisms in enhancing the treatment of antibiotic wastewater. The study involved altering initial concentrations, temperature, and pH to examine the impact on tetracycline adsorption by the modified basalt fiber. Additionally, metagenomic sequencing was used to assess the influence of the modified basalt fiber matrix on microbial communities. The study found that when the initial tetracycline concentration was 100mg/L and temperature was 25℃, after 24-hour reaction, ZnFe-LDHs-BF would have a maximum adsorption capacity of 9.19mg/g for tetracycline, over two times higher than that of traditional matrices. After incorporating ZnFe-LDHs-BF to the reactors, the average removal rates of tetracycline and erythromycin were 83.18% and 79.88%, respectively. They were 2~3 times higher than those observed in reactors with traditional gravel or unmodified basalt fiber, demonstrating enhanced purification capabilities for COD, NH_4^+-N, and TP. Metagenomic analysis revealed that ZnFe-LDHs-BF enriched the microbial community, particularly *Candidatus Promineifilum* and *Anaerolinea* functional bacteria. Additionally, the abundance of tetracycline resistance genes (e.g., *tetC*, *tetG*) and erythromycin resistance genes (e.g., *ermF*, *ermB*) increased by 1~2 times, thereby enhancing the microbial degradation rate of antibiotics by 2~3 times.

Key words: modified basalt fiber；antibiotic；adsorption；constructed wetland；microbial community composition

抗生素在医疗、畜牧及水产养殖等领域被广泛应用,并通过多种途径进入环境.随着规模化、集约化养殖业的快速发展以及医药工业的持续扩张,水环境中抗生素残留问题日益突出,已对生态系统构成显著污染负荷与潜在生态风险[1-6].中国是世界上最大的抗生素生产国和消费国[7].仅 2020 年,中国就向环境中排放了约 19600t 抗生素,主要排放到土壤、淡水和海洋中[8].这些残留的抗生素不仅能够诱导微生物耐药性的发展,威胁生态平衡和人类健康,还可能通过食物链累积,影响人类身体健康[9].世界卫生组织估计,到 2050 年抗生素滥用导致的抗生素耐药性可能导致约 100000 人死亡[10].有研究发现,大环

收稿日期: 2025-05-20
基金项目: 国家自然科学基金区域创新发展联合基金重点项目(U24A20558);国家科技重大专项(2024ZD0607300);山东省自然科学基金(ZR2022MB056);青岛市自然科学基金(24-4-4-zrjj-43-jch)
* 责任作者, 教授, cuiyq@qdu.edu.cn

内酯类抗生素和四环素类抗生素对环境和人类构成最大的威胁[11].研究表明畜禽废水中检测到四环素的浓度可达 388.7μg/L[12].研究有效的抗生素污染控制技术,减少其对环境和人体健康的影响,已成为亟待解决的问题.

人工湿地(CWs)是一种结合植物、基质和微生物的一种综合生态处理技术,被广泛应用于处理各种污染水体上,包括农村污水、污水处理厂废水、工业废水、矿山废水等[13-16].近年来,因为人工湿地具有低成本、易于维护和高效的污染物去除能力,其应用范围已经拓展到处理污水中残留的抗生素[17].研究表明人工湿地通过基质吸附、植物的吸收和过滤以及微生物降解等过程处理残留抗生素的废水[18-19].但在人工湿地处理抗生素的过程中存在一定问题,特别是人工湿地的处理效率受基质影响大,传统基质的吸附性能差、比表面积小并且附着在上面的微生物对抗生素的抗逆性和降解能力差,已成为制约人工湿地处理抗生素的重要因素[20].因此,人工湿地处理效果提升的关键应该是寻找一种吸附性能强并且能够强化微生物作用的基质材料,构建“基质-微生物”耦合体系,从而提高人工湿地系统处理抗生素的能力.

玄武岩纤维(BF)作为一种新型的无机纤维材料,因其优异的物理化学性质和环境友好性而被应用到人工湿地系统中[21].玄武岩纤维具有高比表面积、良好的机械强度和化学稳定性,能有效提高污水中污染物的处理效率[22-23].层状双金属氢氧化物(LDHs),又称水滑石,是由一系列二价和三价金属组成,特别的层状结构使其具有大的比表面积和强的离子交换能力,能够通过层间阴离子交换吸附各种无机和有机污染物[24-25].LDHs 能够改变组成的二价和三价金属,从而对微生物产生影响.但 LDHs 粉末易团聚,并且难以固定利用,在实际应用中存在较大的问题,而玄武岩纤维表面光滑、粗糙度低,微生物不易附着,将 LDHs 附着在玄武岩纤维上,对玄武岩纤维进行改性,能够将两者的优势结合起来,同时强化玄武岩纤维对四环素(TC)和红霉素(ERY)的吸附性能.

本研究将 LDHs 与玄武岩纤维结合起来,利用两者的优势制备 LDHs 改性玄武岩纤维基质.利用玄武岩纤维比表面积大,化学稳定性好,使用寿命长的优势,再通过 LDHs 增强其吸附性能和表面粗糙度,同时利用双金属元素刺激微生物活性并提高微生物的丰度,构建锌铁层状双金属氢氧化物改性玄武岩纤维耦合微生物体系,强化人工湿地系统性能,实现对抗生素废水的高效处理.

本研究采用水热-共沉淀技术制备了锌铁层状双金属氢氧化物改性玄武岩纤维(ZnFe-LDHs-BF)并添加到人工湿地中构建了“ZnFe-LDHs-BF-微生物”协同体系,实现 TC 和 ERY 的同步高效去除.运用微生物宏基因测序结合相关材料表征结果,阐明了改性玄武岩纤维 ZnFe-LDHs-BF 通过增强基质吸附性能和强化微生物作用全面提升人工湿地系统对 TC 和 ERY 去除性能的机制.

1　材料与方法

1.1　改性玄武岩纤维基质的制备

将 1.5mol/L 的氯化铁与氯化锌溶液按体积比 1:2 混合于 500mL 烧杯中,80℃水浴加热.随后,将预处理(丙酮洗涤、去离子水冲洗并烘干)的玄武岩纤维布浸入混合液,匀速搅拌下滴加 7mol/L NaOH 溶液调节 pH 值至 10~12.超声处理 1h 后静置老化 12h,最后用去离子水洗至中性,60℃烘干.为增强稳定性,以 4% $CaCl_2$ 溶液固化表面涂覆的海藻酸钠层 12h,100℃干燥后获得 ZnFe-LDHs-BF 复合材料.

1.2　人工湿地系统构建

实验装置如图 1,本研究在恒温(25±1)℃环境下建立了 3 组垂直流人工湿地模拟系统,每组装置由有机玻璃制成(内径 15cm,高 40cm),设置 2 个重复并在外层用锡纸进行遮光处理.实验设计包含 3 个处理:空白组(CW-G)、对照组(CW-B)和实验组(CW-Z).各系统均采用相同装填方式,自下而上填充 5cm 沙层(粒径为 0.5~1.5mm)、30cm 砾石层(粒径为 15~50mm),填充砾石时从下到上粒径依次减小,即孔隙率依次减小.进水方式为上流进水.装置中心设置多孔 PVC 导流管(直径 5cm),内部分别填充砾石(CW-G)、BF(CW-B)和 ZnFe-LDHs-BF(CW-Z),BF(CW-B)和 ZnFe-LDHs-BF(CW-Z)加入的量为 25g,外围环状区域分层填充不同粒径的生物膜附着砾石(粒径梯度递减).系统启动阶段均接种海泊河污水处理厂好氧活性污泥,选取生长状况一致、株高 15cm 的黄菖蒲(*Iris pseudacorus*),预培养 3d 后在每套装置中移栽 3 株.

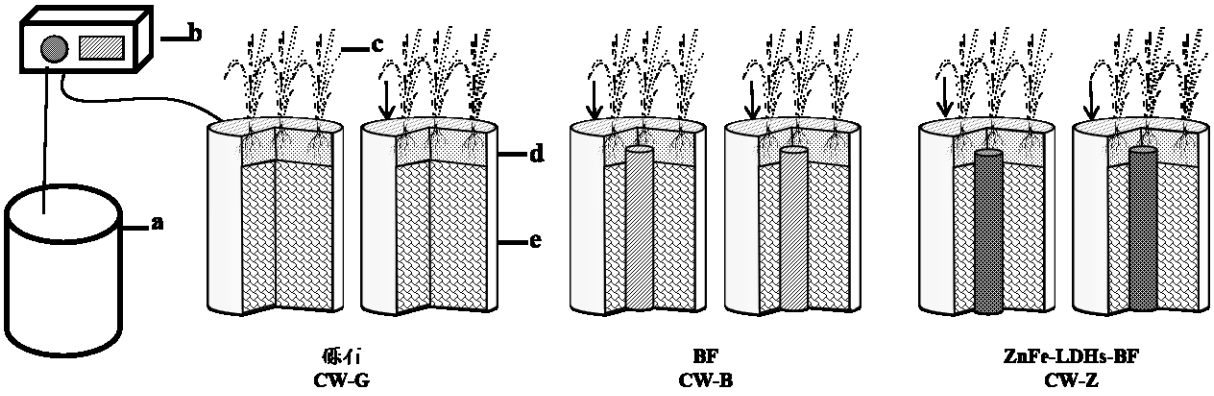


图 1 实验室规模 CW 示意

Fig.1 Schematic diagram of laboratory-scale CW

(a)模拟废水,(b)蠕动泵,(c)黄菖蒲,(d)沙子,(e)砾石

1.3 系统启动和运行

3 个处理均接种来自青岛市海泊河污水处理厂的好氧活性污泥,驯化 30d 后出水水质指标基本稳定,完成系统启动.采用上进下出的连续模式运行,水力停留时间为 2d.进水模拟城镇生活污水,由 CH_3COONa、NH_4Cl、KH_2PO_4 和微量元素配成.进水 COD 浓度为 300mg/L,NH_4^+-N 浓度为 30mg/L,TP 浓度为 3mg/L,运行周期为 2024 年 7 月 18 日至 2024 年 12 月 5 日,共 140d,稳定运行 30d 后加入四环素(100μg/L-200μg/L-500μg/L)和红霉素(100μg/L-200μg/L-500μg/L).

1.4 样品采集和水质分析

每 2d 采集进出水样进行水质检测,利用 0.45μm 滤膜过滤后进行检测.四环素和红霉素的浓度通过紫外分光光度法测定,而常规出水水质参数(COD、NH_4^+-N 和 TP)则依据国家水质分析标准方法进行测定[26-28].

1.5 BF 和 ZnFe-LDHs-BF 的表征

本研究将通过 SEM-EDS 表征 ZnFe-LDHs-BF 改性后的表面形貌和元素变化.

1.6 胞外聚合物的提取和分析

胞外聚合物(EPS)是一类由微生物合成并分泌到细胞外的有机大分子,其通常包裹于细胞壁外侧.EPS 在人工湿地系统中主要呈现 3 种形式:溶解性胞外聚合物(S-EPS)、松散附着型胞外聚合物(LB-EPS)以及紧密结合型胞外聚合物(TB-EPS).采用热提法对人工湿地系统中 3 种 EPS 成分进行提取,并采用改良的 Lowry 法测定蛋白质(PN)、蒽酮-硫酸比色法测定葡萄糖(PS)、二苯胺法测定脱氧核糖核酸(DNA),并将这 3 种成分质量之和作为可提取的 EPS 总量进行分析[29].

1.7 微生物分析

实验结束后,分别采集 CW-G、CW-B 及 CW-Z 反应器中不同深度(0~10, 10~20, 20~30cm)的基质样品.将各层基质与生理盐水(0.9% NaCl)按 1:1 质量体积比混合均匀,经(4000r/min)离心 5min 后,收集沉淀物并送至上海美吉生物科技有限公司进行宏基因组测序分析,每个实验组设置 3 个重复.宏基因组测序是通过 Illumina NovaSeq/Hiseq Xten 测序平台进行宏基因组测序,具体流程为:文库分子通过桥式 PCR 在芯片上扩增形成 DNA 簇,随后进行边合成边测序:每轮循环中,聚合酶仅加入一个带荧光标记的 dNTP,通过激光扫描识别碱基类型后,切除荧光基团进行下一轮反应,最终通过荧光信号采集获得序列信息.

1.8 数据处理

本研究实验数据由 Origin (2021,US)进行分析和绘制.所有实验数据均采用 SPSS 26.0(SPSS Inc., Chicago, IL, US)进行统计学分析,并利用方差分析(ANOVA) (P<0.05)进行显著性分析.

2 结果与讨论

2.1 改性玄武岩纤维基质的表面形貌

BF 经 ZnFe-LDHs 改性前后的表面形貌和元素分析结果如图 2 所示.可明显看出,BF 表面较为光滑且孔隙极少,改性后 ZnFe-LDHs-BF 的表面粗糙且存在丰富的孔隙结构.与 BF 相比,ZnFe-LDHs-BF 具有更大的孔隙和更多的附着位点,能够更有效地吸附污

水中的抗生素.同时,ZnFe−LDHs−BF 粗糙的表面更有利于微生物的附着和生长,有助于保护微生物免受水流剪切力的影响,提供更稳定的生长环境,促进抗生素抗性微生物的富集,支持更多样化的微生物群落,有助于促进 CW 系统的稳定性和功能多样性.

EDS 结果表明,BF 主要由 O、Si、Al、Fe、Mg 等元素组成,ZnFe−LDHs−BF 出现了 Zn 元素,并且 Fe 元素含量升高,表明 ZnFe−LDHs 成功负载.

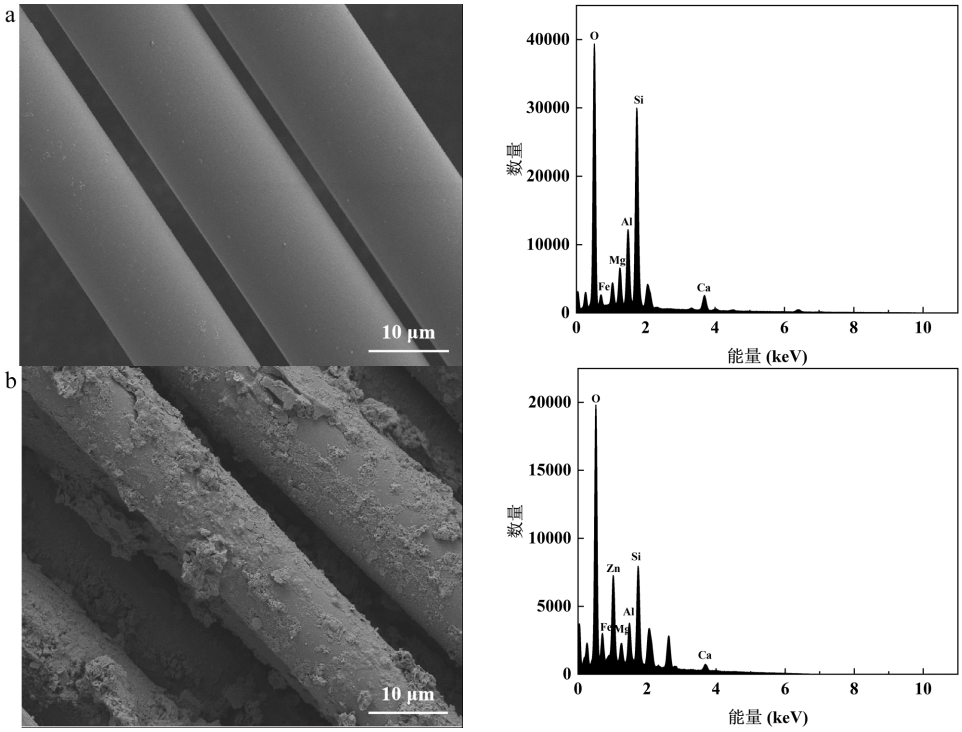


图 2　BF(a)与 ZnFe−LDHs−BF(b)的 SEM−EDS 表征结果

Fig.2　SEM−EDS characterization of BF (a) and ZnFe−LDHs−BF (b)

2.2　环境条件对 ZnFe−LDHs−BF 吸附 TC 的影响

本实验研究了在不同温度(15, 25 和 35℃)、不同 TC 初始浓度(25, 50 及 100mg/L)和不同 pH 值(pH=1、pH=7 和 pH=12)条件下, ZnFe−LDHs−BF 对 TC 的吸附性能.从图 3(a)可以看出,随着温度从 15℃到 25℃,ZnFe−LDHs−BF 对 TC 的吸附效果略有增强,随着温度的升高,反应速率加快,迅速达到最大吸附容量 4.8mg/g.随着温度从 25℃到 35℃,ZnFe−LDHs−BF 的吸附效果略有下降,但仍显著优于砾石和 BF 对照组(P<0.05).反应温度升高,ZnFe−LDHs−BF 吸附效果下降,原因可能是 TC 吸附主要是化学吸附,存在部分物理吸附,ZnFe−LDHs−BF 反应位点较多,反应速率快,25℃吸附效果能达到最佳,而温度升高,物理吸附降低,使得 ZnFe−LDHs−BF 吸附容量略有降低.

图 3(b)的实验数据表明,在相同 TC 初始浓度条件下,ZnFe−LDHs−BF 对 TC 的吸附性能显著优于 BF 和砾石对照组.当四环素浓度由 25mg/L 增至 100mg/L 时,ZnFe−LDHs−BF 的吸附容量从 2.4mg/g 提升至 9.19mg/g,ZnFe−LDHs−BF 在不同浓度下的吸附能力均达到传统基质的 2 倍以上,吸附性能显著高于砾石和 BF 对照组(P<0.05).有研究表明,常规的炉渣、陶粒和沸石对四环素的吸附量分别为 2943,2700 和 2363mg/g.随着四环素浓度的增加,改性纤维的吸附量呈现明显上升趋势,这主要归因于高浓度条件下污染物传质驱动力增强,促进了活性位点与目标污染物的有效接触,从而提高了单位基质的吸附容量.

如图 3(c),随着 pH 值的变化,ZnFe−LDHs−BF 对四环素的吸附效能呈现先增强后减弱的趋势,但其性能始终显著优于砾石和 BF 对照组(P<0.05).当溶液 pH 值为 7 时,改性玄武岩纤维达到最佳吸附状态.可能是因为酸性环境中,改性玄武岩纤维表面质子化程度增加,与带正电的四环素分子产生静电排斥,

同时形成的表面钝化层会阻碍吸附反应的进行.图3(c)详细展示了不同 pH 值条件下各基质的吸附性能差异,进一步验证了环境 pH 值对吸附过程的重要影响.

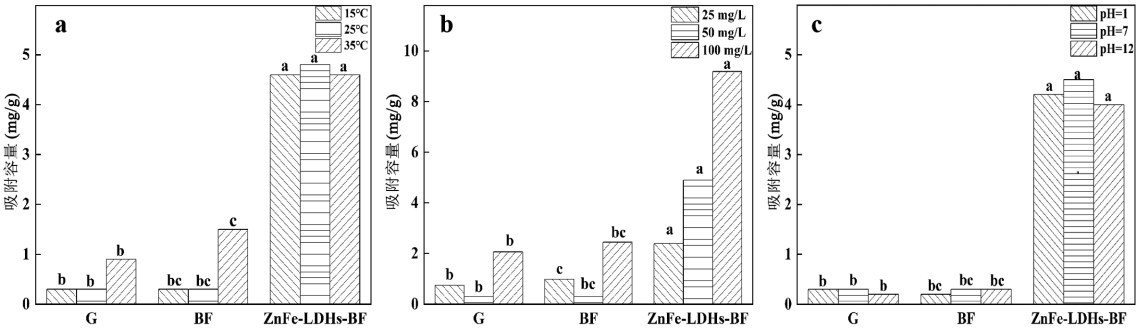


图 3 不同温度(a)、初始浓度(b)和 pH 值(c)下对砾石、BF 和 ZnFe−LDHs−BF 吸附 TC 影响

Fig.3 The influence of different temperatures (a), initial concentrations (b), and pH values (c) on the adsorption of TC by gravel, BF, and ZnFe−LDHs−BF

2.3 反应器中污染物的去除效果

2.3.1 TC 和 ERY 的去除效果 如图 4 所示,在系统添加抗生素进水第一阶段(100μg/L 抗生素)和第二阶段(200μg/L 抗生素),所有系统的出水中均未检出目标抗生素.第三阶段系统进水浓度提升至 500μg/L 时,CW−Z 表现出显著优势,其 TC 和 ERY 的平均出水浓度分别为 83.97 和 100.18μg/L.相比之下,CW−G 的出水浓度高达 356.65μg/L(TC) 和 295.57μg/L(ERY), CW−B 则为 354.73μg/L(TC) 和 292.81μg/L(ERY). CW−Z 对抗生素的平均去除率为 83.18%(TC) 和 79.88%(ERY),比 CW−G 和 CW−B 提高 50%(TC)和 30%(ERY)以上,充分证明了玄武岩纤维基质改性的有效性.添加 ZnFe−LDHs−BF 提高了 CW 系统对抗生素的去除效果,而仅靠 BF 对 TC 和 ERY 的去除能力有限. 第三阶段 500 μg/L 的 TC 和 ERY 加入 30d 后两种抗生素去除率均稳定在 80%以上,TC 去除率接近 90%.

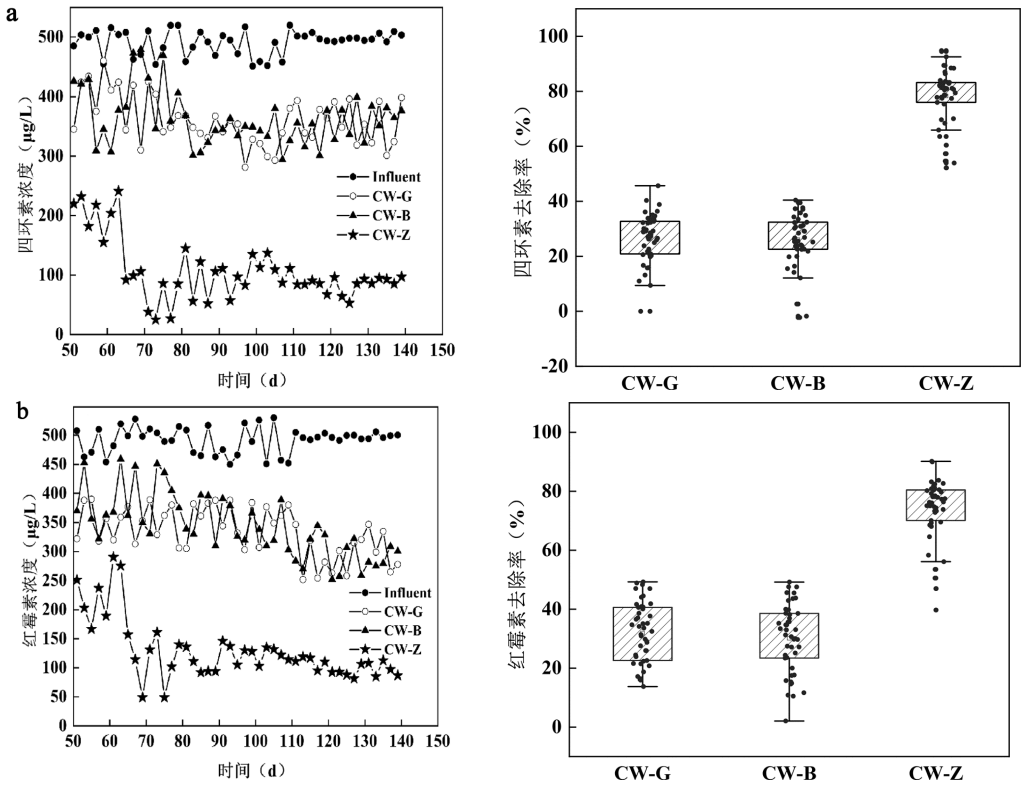


图 4 不同 CW 系统中 TC(a)和 ERY(b)的处理效果

Fig.4 The treatment effects of TC (a) and ERY (b) in different CW systems

TC 在人工湿地系统中的去除表现在基质的吸附上,CW−Z 系统 TC 去除效果提升的主要原因在于 ZnFe−LDHs−BF 对 TC 的吸附效果相对于砾石和 BF 更好.此外,ZnFe−LDHs−BF 对微生物的促进作用也是 TC 去除率升高的原因.而 ERY 去除效果的提升主要在于 ZnFe−LDHs−BF 对微生物的促进作用,*Bacteroidetes* 细菌能够降解难降解有机物,其在 CW−Z 中丰度更高,增强了 CW 系统对抗生素的降解.*Candidatus_Promineifilum* 是生物膜中 ARGs 的主要宿主,其在 CW−Z 中丰度更高,微生物对抗生素的抗逆性和降解性更高.

2.3.2　常规污染物的去除效果　根据图 5 的监测数据,3 组人工湿地对 COD 的去除表现出相似的动态特征.各系统的出水 COD 浓度在整个实验周期内保持相对稳定,波动范围较小.虽然抗生素投加后观察到出水 COD 值有小幅上升趋势,但各处理单元仍维持了良好的有机物去除能力.

各系统出水中氨氮的浓度变化趋势相似,处理效果未见显著差异.在投加抗生素后,出水氨氮浓度出现轻微上升,但整体仍维持在较低水平,CW−Z 对氨氮的平均去除率为 72%,比 CW−B 和 CW−G 系统的 63%和 62%,提高 10%,这说明添加 ZnFe−LDHs−BF 的 CW−Z 系统能有效去除氨氮,且效果优于 CW−G 和 CW−B 系统.

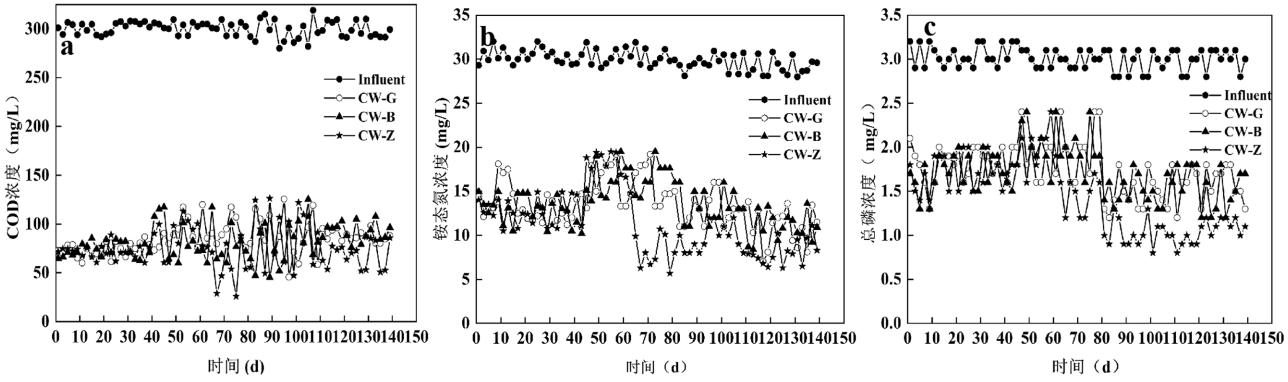


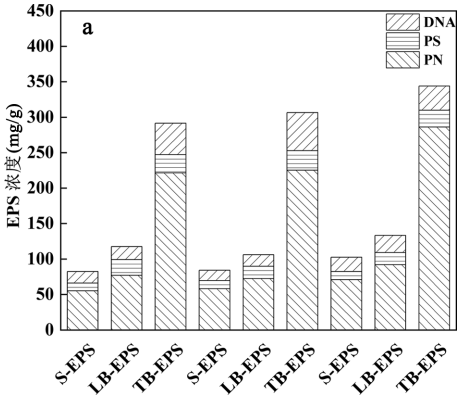
图 5　不同 CW 系统中 COD(a)、NH_4^+−N(b)和 TP(c)的处理效果

Fig.5　The treatment effects of COD (a), NH_4^+−N (b) and TP (c) in different CW systems

CW−Z 中 TP 的平均出水浓度为 1.05mg/L,低于 CW−G 和 CW−B 系统的平均出水浓度 1.59 和 1.55mg/L.同时,CW−Z 对 TP 的平均去除率 65%高于 CW−G(47%)和 CW−B(48%)系统.ZnFe−LDHs−BF 能够明显增强人工湿地的除磷性能.

2.4　微生物的 EPS 和群落结构分析

2.4.1　EPS 分析　EPS 是生物膜的主要成分,可以抵抗不利的外部环境并为细胞提供屏障.如图 6 所示,相较于 CW−G 和 CW−B,CW−Z 中的 EPS 总量明显更高,这说明改性玄武岩纤维基质 ZnFe−LDHs−BF 能够刺激微生物保持高活性,加速分泌更多的 EPS 来抵抗 TC 和 ERY,同时也为微生物与铁化合物和抗生素转移电子提供条件[30].并且 CW−Z、CW−G 和 CW−B 中 TB−EPS 组分的含量明显大于 LB−EPS 和 S−EPS.EPS 中 PN 的含量明显大于 PS,PN 与微生物细胞间的多重分子作用机制(包括电荷介导的离子交联、非极性基团间的疏水缔合以及大分子链的空间缠绕)对构建保护性生物网络具有关键作用,这些相互作用促使微生物形成具有空间屏障效应的聚合体结构,显著降低了抗生素物质对功能微生物群的生物可利用性[31].值得注意的是,PN 与 PS 的相对含量比值(PN/PS)可作为评估这种保护效应的重要指标,比值变化直接反映了系统对抗生素胁迫的响应强度[32].



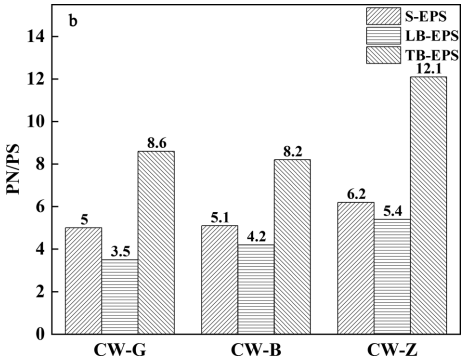


图 6 不同 CW 系统中 EPS 的组分和含量(a)和 PN/PS 值(b)

Fig.6 Components and contents of EPS in different CW (a); PN/PS ratio (b) in different CW systems

2.4.2 微生物群落差异性分析 基于主成分分析(PCA)的群落结构解析结果表明(图 7),CW-G 与 CW-B、CW-Z 组间存在明显的空间分离,表明 ZnFe-LDHs-BF 对微生物群落结构具有显著的影响.CW-B 和 CW-Z 组在排序图中呈现聚集分布特征,显示两者具有相似的微生物群落组成模式,这种相似性可能源于改性玄武岩纤维基质 ZnFe-LDHs-BF 中 LDHs 在玄武岩纤维表面的修饰特性.有研究表明,参与组成生物膜的微生物具有一些共同特征,例如:黏附能力、产生 EPS 的能力以及信号分子的产生,生物膜内的群落表现出一定的相似性[33].

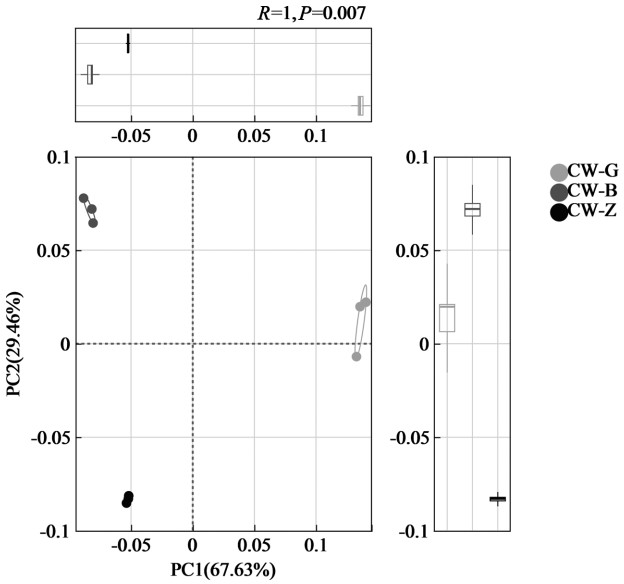


图 7 CW 中 PCoA 主成分分析

Fig.7 Principal coordinate analysis in CW

2.4.3 微生物群落组成分析 从门水平分类层级上对 CW-G、CW-B 和 CW-Z 这 3 个系统中微生物的组成情况和占比关系进行研究,如图 8 所示.在门水平上检测出多种细菌,包括假单胞菌门(Pseudomonadota)、绿弯菌门(Chloroflexota)、热脱硫杆菌门(Thermodesulfobacteriota)、拟杆菌门(Bacteroidetes)、放线菌门(Actinomycetota)、浮霉菌门(Planctomycetes)和酸杆菌门(Acidobacteria).

其中,假单胞菌门、绿弯菌门、热脱硫杆菌门和拟杆菌门为 CW-G、CW-B、CW-Z 系统内的优势菌门,其在各个系统中的相对丰度不同,引入 BF 和 ZnFe-LDHs-BF 明显改变了系统内门水平的微生物群落结构.这些细菌是重要的 COD 降解菌,它们的相对丰度变化,特别是 CW-Z 系统中菌群相对丰度的显著增加,直接解释了该系统 COD 去除效率的提升,也对微生物脱氮除磷和去除抗生素的过程产生了显著的影响.

假单胞菌门在 3 个系统中的占比分别为 31%(CW-G)、36%(CW-B)和 33%(CW-Z),其具有较强的有机物降解能力,并且与脱氮过程密切相关,特别是硝化作用.有研究表明,假单胞菌门的微生物是抗生素抗性基因 *tetC* 的主要宿主之一[34].3 组人工湿地系统中假单胞菌门的相对丰度较其他菌门更高,不同组之间差别不大,都具有一定的有机物降解、脱氮和去除抗生素的能力.绿弯菌门细菌能够降解污水中的复杂有机物,参与代谢 2-氧代戊二酸驱动氨基酸(丝氨酸、谷氨酸和天冬酰胺)的生物合成[35].此外,部分绿弯菌门细菌与脱氮有关,能够进行厌氧氨氧化,提高 CW 系统的脱氨效率[36-37].CW-Z 人工湿地系统中绿弯菌门细菌相对丰度为 44%,显著高于 CW-G 和 CW-B 系统的 26%和 30%,这表明添加 ZnFe-LDHs-BF 能够显著影响微生物群落结构,提高了绿弯菌门细菌丰度,增强有机物的降解和脱氮效果.热脱硫杆菌门微生物在 CW-B 和 CW-Z 系统中的相对丰度显著高于 CW-G 组,该菌群在硫酸盐还原和硝化过程中具有重要作用,BF 及 ZnFe-LDHs-BF 的引入促进了硫酸盐还原菌的代谢活性,通过共还原机制显著提升了系统对 TC 和 ERY 的降解效能,同时也解释了 CW-B 和 CW-Z 组在铵态氮和总磷去除方面的优势表现.CW-Z 系统中拟杆菌门的相对丰度明显增加,该菌群与难降解有机物的分解密切相关,这可能是导致 CW-Z 系统具有最优抗生素去除效率的关键因素之一[38].

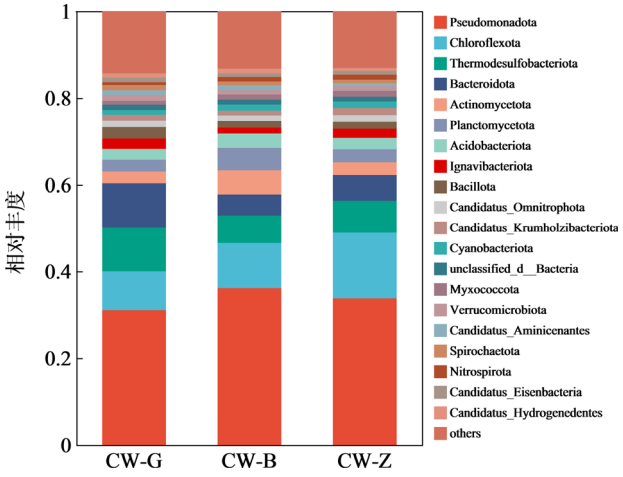


图 8　不同 CW 系统微生物群落门水平的相对丰度

Fig.8　Relative abundance of different CW microbial communities at phylum level

如图 9 所示,在属水平上检测出大量与脱氮反硝化过程显著相关的微生物,包括索氏菌属(Thauera)、Candidatus_Promineifilum、厌氧绳菌属(Anaerolinea)、暖绳菌属(Caldilinea)、伊格纳维菌属(Ignavibacterium)、红长命菌属(Rubrivivax).

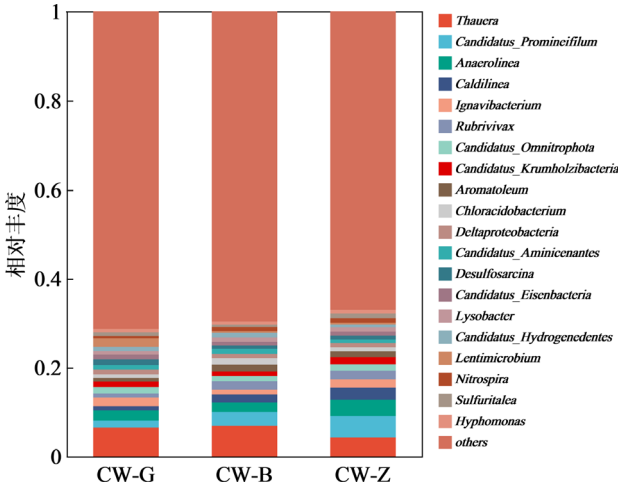


图 9　不同 CW 微生物群落属水平的相对丰度

Fig.9　Relative abundance of different CW microbial communities at genus level

Candidatus_Promineifilum 在三个反应器中的相对丰度分别为 CW-G(17%)CW-B(33%)、CW-Z(51%).*Candidatus_Promineifilum* 是一个未准确分类的细菌属,能够将难降解的有机物转化为较小的分子,还能参与氨氧化硝酸盐还原过程.有研究表明,*Candidatus_Promineifilum* 是砾石生物膜中 ARGs 的重要宿主,可以形成附着在固体表面的鞘状结构,促进微生物的缓慢移动和生长[39].ZnFe-LDHs-BF 的添加显著提高了 CW-Z 系统中 *Candidatus_Promineifilum* 的相对丰度,是 CW-Z 系统中 TC 和 ERY 去除率较高的原因之一.

Anaerolinea 是一种能够分泌 EPS 或形成聚集体的细菌,能够利用有机物作为电子供体进行铁异化还原[40].其在 CW-G、CW-B 和 CW-Z 中的相对丰度分别为 29%、26%和 45%.ZnFe-LDHs-BF 的添加提高了 *Anaerolinea* 在 CW-Z 中的相对丰度,使得系统中 EPS 的含量提高,有助于增强微生物体系对 TC 和 ERY 的吸附降解,进一步提高系统的处理效率.此外,*Anaerolinea* 还能够进行厌氧氨氧化,将氨氮直接转化为氮气,提高系统的脱氮效率.

2.5　TC 和 ERY 抗性基因的丰度和功能分析

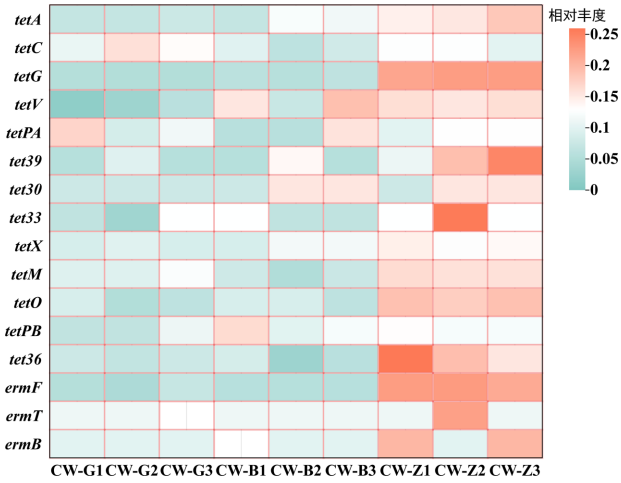


图 10　CW 中抗性基因的相对丰度

Fig.10　Relative abundance of resistance genes in each CW

如图 10 所示,在 CW 各个样本中,外排泵机制的相对丰度均超过 60%.外排泵是微生物体内一类跨膜转运蛋白,其核心功能是利用代谢能量主动将胞内抗生素、重金属离子、生物毒性有机物等底物排出胞外,从而形成生物抗性.研究表明,抗生素外排泵机制相关蛋白表达水平的提升能够增强细菌对抗生素的外排能力,进而提升细菌的耐药性,提高细菌的活力[41].外排泵基因 *tetA*、*tetC* 和 *tetG* 以及核糖体保护基因 *tetM* 和酶降解基因 *tetX* 是最常见的 *tet* 基因[42].图 10 显示,CW-G、CW-B 和 CW-Z 中 *tetC*、*tetG* 和 *tetM* 等与四环素的抗性基因丰度相对较高,其中抗性基因丰度最高的是 *tetC*(20.11%),其次是 *tetG*(15.48%).宏基因组分析表明,在人工湿地系统

中,微生物通过上调外排泵相关基因的表达来主动排出胞内抗生素,构成其应对抗生素胁迫的首要防御策略,这一机制在 CW-B 和 CW-Z 系统中表现尤为显著,证实了改性玄武岩纤维基质 ZnFe-LDHs-BF 添加对微生物外排泵功能的强化作用.

红霉素抗性基因为 *ermF*、*ermT* 和 *ermB*,其耐药机制是激活 rRNA 腺嘌呤 N-6-甲基转移酶,在 23SrRNA 的第 2058 位点甲基化腺嘌呤,激活对红霉素的耐药性.在红霉素抗性基因中 *ermF* 丰度占比超过 90%.

3 结论

3.1 环境条件对 ZnFe-LDHs-BF 吸附 TC 的影响实验显示,ZnFe-LDHs-BF 对 TC 的最大吸附容量为 9.19mg/g,pH 值和温度对 ZnFe-LDHs-BF 的吸附效果略有影响,但仍显著优于砾石和 BF.

3.2 不同人工湿地系统对抗生素的去除效能存在差异.其中,相较于 CW-G 和 CW-B 系统,CW-Z 系统展现出最优异的处理效果,对 TC 和 ERY 的平均去除率分别达到 83.18%和 79.88%,处理效果提升约 2~3 倍.在常规污染物处理方面,CW-Z 对总磷和氨氮的去除率分别为 65%和 72%,较 CW-G 和 CW-B 提高 10%~18%.

3.3 宏基因组测试结果说明 CW-Z 通过提升 *Chloroflexota* 、*Candidatus Promineifilum* 和 *Anaerolinea* 等功能菌群的丰度,优化了微生物群落结构; *tetC*、*tetG* 和 *ermF* 等抗性基因的丰度提升了 1~2 倍,激活了外排泵(*tetA*、*tetM*)、核糖体保护(*ermF*)等多重抗性机制.这些变化使微生物能够更有效地将抗生素排出胞外、降解其活性结构,并通过靶位点修饰阻断其毒性作用,从而整体使得系统对抗生素的去除能力提高了 2~3 倍.

参考文献:

[1] Du L, Ahmad S, Liu L, et al. A review of antibiotics and antibiotic resistance genes (ARGs) adsorption by biochar and modified biochar in water [J]. Science of the Total Environment, 2023,858:159815.

[2] Luo Y, Xu L, Rysz M, et al. Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the Haihe River Basin, China [J]. Environmental Science & Technology, 2011,45(5): 1827-1833.

[3] Adeleye A S, Xue J, Zhao Y, et al. Abundance, fate, and effects of pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,424:127284.

[4] Rodriguez-Mozaz S, Chamorro S, Marti E, et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river [J]. Water Research, 2015,69:234-242.

[5] Cui C, Han Q, Jiang L, et al. Occurrence, distribution, and seasonal variation of antibiotics in an artificial water source reservoir in the Yangtze River delta, East China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018,25:19393-19402.

[6] Yi C, Shang J, Shen Z, et al. Distribution and risk characteristics of antibiotics in China surface water from 2013 to 2024 [J]. Chemosphere, 2025,375:144197.

[7] Men C, Jiang H, Ma Y, et al. A nationwide probabilistic risk assessment and a new insight into source-specific risk apportionment of antibiotics in eight typical river basins in China: Human health risk and ecological risk [J]. Journal of Hazardous Materials, 2025,484: 136674.

[8] Li S, Zhu Y, Zhong G, et al. Comprehensive assessment of environmental emissions, fate, and risks of veterinary antibiotics in China: an environmental fate modeling approach [J]. Environmental Science & Technology, 2024,58(12):5534-5547.

[9] Zhang J, Feng Y, Hu T, et al. Antibiotics and polycyclic aromatic hydrocarbons in marine food webs of the Yellow River Estuary: Occurrence, trophic transfer, and human health risks [J]. Science of the Total Environment, 2024,943:173709.

[10] Antimicrobial resistance: global report on surveillance [EB/OL]. [2025-03-31]. https://www.who.int/publications/i/item/9789241564748.

[11] Huang F, Zhou D, Yan B, et al. Global priority antibiotics integrated with their environmental occurrence and the health risks of antibiotic resistance genes [J]. Journal of Cleaner Production, 2025:144778.

[12] Zhong Y Q, He X L, Li Y H, Enhancing antibiotic removal in constructed wetlands: A MgFe-LDHs-based strategy for optimizing microbial communities and metabolic functions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2025,488,137412.

[13] Wang H, Teng H, Wang X, et al. Physicochemical modification of corn straw biochar to improve performance and its application of constructed wetland substrate to treat city tail water [J]. Journal of Environmental Management, 2022,310:114758.

[14] Zhong L, Yang S S, Sun H J, et al. New insights into substrates shaped nutrients removal, species interactions and community assembly mechanisms in tidal flow constructed wetlands treating low carbon-to-nitrogen rural wastewater [J]. Water Research, 2024,256:121600.

[15] Chen J, Li X, Jia W, et al. Promotion of bioremediation performance in constructed wetland microcosms for acid mine drainage treatment by using organic substrates and supplementing domestic wastewater and plant litter broth [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,404: 124125.

[16] Kadam S K, Tamboli A S, Chandanshive V V, et al. Construction and implementation of floating wetpark as effective constructed wetland for industrial textile wastewater treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,424:127710.

[17] Yang X, Li Y, Kong F, et al. Effect of ZnFe-LDHs modified oyster

shell on the removal of tetracyclines antibiotics and variation of tet genes in vertical flow constructed wetlands [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,431:134093.

[18] Pan W, Zhou Y, Xie H, et al. Plant and microbial response in constructed wetland treating tetracycline antibiotic polluted water: evaluating the effects of microplastic size and concentration [J]. Chemosphere, 2024,353:141553.

[19] Hou Y, Ren B, Li X, et al. Constructed wetlands for emerging pollutants removal: A decade of advances and future directions (2014~2024) [J]. Journal of Water Process Engineering, 2025,69: 106533.

[20] Xu C, Zhu C, Li Y, et al. Palygorskite-mediated simultaneous nutrient removal and antibiotic degradation from aquaculture wastewater in lab-scale constructed wetlands [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,499:156568.

[21] Xiao J, Huang J, Huang M, et al. Application of basalt fiber in vertical flow constructed wetland for different pollution loads wastewater: Performance, substrate enzyme activity and microorganism community [J]. Bioresource Technology, 2020,318:124229.

[22] Ni H, Arslan M, Liang Z, et al. Mixotrophic denitrification processes in basalt fiber bio-carriers drive effective treatment of low carbon/nitrogen lithium slurry wastewater [J]. Bioresource Technology, 2022,364:128036.

[23] 王丹妮,周向同,韦　静,等.基于改性玄武岩纤维生物巢的 N_2O 减排研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(4):1951-1962.
Wang D N, Zhong X T, Wei J, et al. Reduction of N_2O emission in wastewater treatment by modified basalt fiber bio-nest technology [J]. China Environmental Science, 2025,45(4):1951-1962.

[24] Chubar N, Gilmour R, Gerda V, et al. Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2017,245:62-80.

[25] Wang P, Zhang X, Zhou B, et al. Recent advance of layered double hydroxides materials: Structure, properties, synthesis, modification and applications of wastewater treatment [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023,11(6):111191.

[26] HJ/T 399-2007　水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法 [S].
HJ/T 399-2007　Water quality Determination of the chemical oxygen demand Fast digestion-spectrophotometric method [S].

[27] HJ 535-2009　水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法 [S].
HJ 535-2009　Water quality Determination of ammonia nitrogen Nessler's reagent spectrophotometry [S].

[28] GB 11893-89　水质 总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法 [S].
GB 11893-89　Water quality Determination of total phosphorus-Flow injection Analysis (FIA) and Ammonium molybdate spectrophotometry [S].

[29] 郭　媛.铁电解作用下好氧颗粒污泥形成及脱氮除磷效能与机理 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2021.
Guo Y. Formation of aerobic granular sludge under the application of iron electrolysis and its nutrient removal efficiency and mechanism [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.

[30] Zhu L, Ma J, Yuan H, et al. Effects of successional sulfadiazine exposure on biofilm in moving bed biofilm reactor: Secretion of extracellular polymeric substances, community activity and functional gene expression [J]. Bioresource Technology, 2023,380:129092.

[31] Zhang L, Song Z, Dong T, et al. Mitigating mechanism of nZVI-C on the inhibition of anammox consortia under long-term tetracycline hydrochloride stress: Extracellular polymeric substance properties and microbial community evolution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,452:131035.

[32] Li T, Cao X, Wu Z, et al. Biotransformation of nitrogen and tetracycline by counter-diffusion biofilm system: Multiple metabolic pathways, mechanism, and slower resistance genes enrichment [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,474:145637.

[33] Riaz S, Rehman A, Akhter Z, et al. Recent advancement in synthesis and applications of layered double hydroxides (LDHs) composites [J]. Materials Today Sustainability, 2024,27:100897.

[34] Shi Y, Zhang Y, Wu X, et al. Potential dissemination mechanism of the tetC gene in Aeromonas media from the aerobic biofilm reactor under oxytetracycline stresses [J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, 105:90-99.

[35] Wang Y C, Fu H M, Shen Y, et al. Biosynthetic potential of uncultured anammox community bacteria revealed through multi-omics analysis [J]. Bioresource Technology, 2024,401:130740.

[36] Wang Q, Liu Y, Yang S, et al. The treatment performance and the removal mechanism of pollutants in vertical flow constructed wetlands combined with magnetic field [J]. Journal of Water Process Engineering, 2025,71:107311.

[37] Wang L, Li X, Huang J, et al. The operating performance of Modified Basalt Fibers (MBF) bio-nest reactor exposed to nano-plastics [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,480:136042.

[38] Liu Y, Liu X, Lu S, et al. The difference between bioelectricity and direct current on the simultaneous removal of antibiotics and nitrogen in constructed wetlands [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,475: 146499.

[39] Han J, Xu W, Zhu J, et al. Efficient nitrogen removal and stable operation of a dynamic membrane bioreactor (DMBR) for landfill leachate treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,500: 157465.

[40] Fan Y, Zhou Z, Liu F, et al. The vertical partitioning between denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium of coastal mangrove sediment microbiomes [J]. Water Research, 2024, 262:122113.

[41] Ohore O E, Zhang J, Zhou S, et al. Tetracycline and quinolone contamination mediate microbial and antibiotic resistant gene composition in epiphytic biofilms of mesocosmic wetlands [J]. Water Research, 2024,267:122484.

[42] Shi Y, Zhang Y, Wu X, et al. Potential dissemination mechanism of the tetC gene in Aeromonas media from the aerobic biofilm reactor under oxytetracycline stresses [J]. Journal of Environmental Sciences, 2021,105:90-99.

作者简介：韩志杰(1999-),男,山东滨州人,青岛大学硕士研究生,主要从事人工湿地生态工程污水处理研究.17669490971@163.com.