于 鑫,张晓林,曲永帅,等.电极负载水铁矿强化土壤微生物电化学系统修复石油烃污染土壤性能 [J]. 中国环境科学, 2026,46(3):1475-1485.
Yu X, Zhang X L, Qu Y S, et al. Electrode loaded ferrihydrite enhances the performance of the soil microbial electrochemical system in the remediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil [J]. China Environmental Science, 2026,46(3):1475-1485.

电极负载水铁矿强化土壤微生物电化学系统修复石油烃污染土壤性能

于 鑫[1],张晓林[1],曲永帅[2],钟朋举[1],陆佳俊[2],李晓晶[1*] (1.农业农村部环境保护科研监测所,农业农村部产地环境污染防控重点实验室,天津市农业环境与农产品安全重点实验室,天津 300191；2.天津理工大学环境科学与安全工程学院,天津 300384)

摘要：为探究水铁矿修饰电极对土壤微生物电化学系统(MES)降解石油污染土壤中有机污染物的强化作用,并揭示其协同增效机制,构建了单室土壤MES反应体系,以石油污染土壤为对象,对比原始土、常规电极组及水铁矿负载电极组中土壤的性能.通过电化学分析、土壤碳降解/转化、铁形态表征和酶活性测定评估系统效能.结果表明:电极负载水铁矿后体系电化学性能提升,累计电荷输出增加 18%.体系碳降解能力增强,总碳降解率提升 11%,并有效驱动腐殖质等惰性碳向易降解组分转化.水铁矿驱动了铁循环,铁离子含量增加 28%,促进了 Fe(II)/Fe(III)循环并耦合碳氮转化.此外,生物电场加速水铁矿相变为针铁矿和赤铁矿.水铁矿刺激微生物活性分泌降解酶,关键降解酶活性显著提升,并且根据 Mantel 分析,脱氢酶和多酚氧化酶成为碳矿化核心驱动力.

关键词：土壤微生物电化学系统；水铁矿；碳降解/转化；铁循环；石油污染土壤
中图分类号：X53 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)03-1475-11

Electrode loaded ferrihydrite enhances the performance of the soil microbial electrochemical system in the remediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil.

YU Xin[1], ZHANG Xiao-lin[1], QU Yong-shuai[2], ZHONG Peng-ju[1], LU jia-jun[2], LI Xiao-jing[1*] (1.Tianjin Key Laboratory of Agro-Environment and Agro-Product Safety, Key Laboratory of Original Agro-Environmental Pollution Prevention and Control, Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China；2.School of Environmental Science and Safety Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China). *China Environmental Science*, 2026,46(3)：1475~1485

Abstract：To investigate the enhanced effect of ferrihydrite-loaded electrodes on the degradation of organic pollutants in petroleum-contaminated soil using a Microbial Electrochemical System (MES), and to elucidate the underlying synergistic mechanisms, a single-chamber soil MES reactor was constructed. Using oil-contaminated soil as the experimental medium, we compared the performance of the original soil, the conventional electrode setup, and the ferrihydrite-loaded electrode setup. The system's effectiveness was evaluated through electrochemical analysis, assessment of soil carbon degradation and transformation, characterization of iron forms, and determination of enzyme activity. Results indicate that loading electrodes with ferrihydrite significantly improved the system′s electrochemical performance, with cumulative charge output increasing by 18%. The carbon degradation capacity was also enhanced, with the total carbon degradation rate increasing by up to 11%, effectively promoting the transformation of recalcitrant carbon, such as humus, into more labile forms. Ferrihydrite facilitated the iron cycle, with iron ion content increasing by up to 28%, thereby enhancing the Fe(II)/Fe(III) redox cycling and strengthening the coupling between carbon and nitrogen transformations. Additionally, the bioelectric field accelerated the phase transformation of ferrihydrite into goethite and hematite. The presence of ferrihydrite stimulated microbial secretion of degradative enzymes, significantly increasing the activity of key enzymes involved in pollutant degradation. Mantel test results further reveal that dehydrogenase and polyphenol oxidase served as the primary drivers of carbon mineralization.

Key words：soil microbial electrochemical system；ferrihydrite；carbon degradation/transformation；iron cycle；oil-contaminated soil

---

收稿日期：2025-08-03
基金项目：国家自然科学基金资助项目(42477041,41977133);天津市自然科学基金重点资助项目(23JCZDJC00480);中国农业科学院科技创新工程基础科学研究中心项目(CAAS-BRC-GLCA-2025-02,CAAS-CSGLCA-202302);中国农业科学院青年创新专项(Y2025QC22)
* 责任作者，研究员, lixiaojing@caas.cn

去除土壤有机污染物的生物技术,特别是生物增强(如添加特定微生物或营养物质)和生物刺激(如优化环境条件),因其成本效益和环境友好性而受到广泛关注[1-2].然而,该技术实际应用面临一个关键瓶颈,即在厌氧降解过程中,土壤微生物的代谢活动常常受到关键电子受体(如 Fe (III)、硝酸盐、硫酸盐等氧化剂)匮乏的限制[3-5].土壤微生物电化学系统/技术(MES)将碳毡等高比表面积、孔隙性良好的固体电极插入污染土壤中作为持续的、近乎无限的电子汇(接受电子的终端).附着在电极上的电活性微生物(如 *Geobacter*, *Shewanella*)可以利用电极接受电子,从而极大地增强有机污染物的氧化还原降解效率[4,6-8].尽管 MES 技术在提高土壤中电子传递通量和降解污染物方面显示出良好潜力,但其实际的修复性能仍受限于电极-土壤界面的传质效率.尤其在复杂土壤介质中,电子传递的有效性常因土壤颗粒阻隔、传质缓慢等而大幅减弱.因此,近年来研究者致力于通过电极改性策略进一步提升 MES 的性能,如引入具有高导电性和生物相容性的纳米材料(如生物碳、石墨烯等)以增强电极的比表面积和电子传递能力[9-11].此外,一些研究尝试将具有氧化还原活性的铁矿物修饰于电极表面,利用其价态转变能力促进胞外电子传递,从而强化污染物的降解与循环过程[12-13].

在土壤复杂的氧化还原反应网络中,铁元素扮演着核心角色.由于其多变价态和丰富的含量,铁矿物是微生物进行胞外电子传递的关键媒介.其中,水铁矿(Fh)尤为重要,因其非晶态或弱结晶态的特性,具有极高的比表面积和反应活性,通常是最容易被微生物优先利用的铁相[14-15],并且常作为其他更稳定铁矿(如针铁矿、赤铁矿、磁铁矿)形成的前体.值得注意的是,Fh 强大的表面活性使其能有效吸附或通过沉淀矿化作用固定有机污染物,从而在特定条件下有助于其积累和保护[16-17].然而,恰恰是这种高反应活性和生物可利用性,也使得 Fh 在厌氧条件下极易被微生物还原溶解[18].更关键的是,土壤还原条件的波动会加剧 Fh 的还原溶解过程,进而驱动与其结合的有机碳的溶解和解聚.这不仅导致土壤有机碳以 CO_2 形式损失,同时释放出的溶解性有机质还可能进一步促进微生物的生长繁殖,形成复杂的反馈循环[19].这些过程的核心驱动力在于微生物与 Fh 界面发生的电子转移,本质上是 Fe (III)/Fe (II)与有机物之间的一系列氧化还原耦合反应[20].鉴于 Fh 在环境地球化学中的关键作用及其易被微生物利用的特性,它已被广泛探索和用作生物增强剂,通过促进微生物介导的还原过程来修复受污染的生态环境[21-24].另一方面, 土壤 MES 则代表了一种有效的生物刺激策略,它通过外置电极提供或接受电子,显著增强土壤内部的电子传递通量,从而加速关键的氧化还原反应并促进污染物的降解与物质循环[25-27].

因此,将 Fh 与 MES 技术相结合,构建 Fh 修饰的生物电极,有望协同提升土壤中有机污染物的去除效率.一方面,Fh 作为电子中介体能够显著促进微生物与电极之间的电子传递,缓解界面传输限制.另一方面,Fe(III)/Fe(II)循环可与电极极化协同作用,进一步激发微生物代谢活性和降解功能.因此,本研究旨在探究这两种技术的协同效应:将 Fh 修饰生物电极用于强化改造有机污染的土壤.探讨 Fh 能否强化生物电极对有机污染物的降解效能,即 MES 是否能利用 Fh 的物理化学特性和生物活性,实现更高效、更彻底的污染物去除.旨在深化理解铁-碳耦合循环在厌氧生物修复中的作用机制,也为开发高效、可持续的土壤污染控制技术提供参考.

1 材料方法

1.1 实验土壤和水铁矿

石油污染土壤采自天津市大港油田(39°11′N, 117°55′E),取样深度为 0~20cm.土样经自然风干、去除杂物、研磨后过 2mm 筛.土壤总石油烃含量为 100043mg/kg.

Fh 的制备方法:将 500mL 0.2mol/L 硝酸铁(九水)与 330mL 1mol/L 氢氧化钾混合,调节溶液 pH 值为 7.0~8.0,充分振荡后过滤,收集沉淀物并用超纯水反复振荡清洗至上清液 EC 小于 10 μS/cm.

1.2 土壤碳/氮的测定方法

土壤可溶性有机碳(DOC)、土壤可溶性有机氮(DON)和土壤可溶性无机碳(IC)测定,用土壤样品与蒸馏水比为 1:5 (*w*/*V*).摇床上 180r/min 振荡过夜,5000r/min 离心后过 0.45μm 滤膜,上清液使用岛津 TOC 分析仪测定 DOC、DON 和 IC.土壤总碳(TC)采用相同的方法测定.

1.3　土壤中铁形态的测定

使用邻菲啰啉比色法测定土壤中的铁含量.首先,用 0.5mol/L HCl 溶液浸泡新鲜的土壤样品.然后,添加 1mol/L 醋酸钠溶液和 1g/L 邻菲罗啉溶液测定 Fe (II)的含量.接着,使用 1%盐酸羟胺溶液还原高价铁,并加入醋酸钠溶液和邻菲罗啉溶液测定总铁含量.最后,使用紫外可见分光光度计在 510nm 波长下进行分析.其中 Fe (III)=TFe−Fe (II).土壤中铁矿物的形态表征使用 X 射线衍射仪进行测试,在 30kV 和 20mA 的条件下,以 10~70°为扫描范围,步长为 0.02°.

1.4　土壤中 pH 值、电导率和无机氮的测定

pH 值、电导率采用土壤样品与蒸馏水比为 1:5 (*w*/*V*).在振荡器上 2500r/min 振荡 1h,4000r/min 离心后过 0.45 μm 滤膜,上清液使用梅特勒 pH 计测定 pH 值和电导率(EC).土壤氨氮(NH_4^+)浓度测定采用靛酚蓝比色法测定.2mol/L 的 KCl 溶液用于提取新鲜土壤中的氨氮,振荡取上清液加入苯酚溶液和次氯酸钠碱性溶液,用紫外分光光度计在 625nm 波长下测定其吸光度.土壤硝酸盐氮(NO_3^-)采用双波长法−紫外光谱法测定.2mol/L 的 KCl 溶液用于提取新鲜土壤中的硝态氮,振荡取上清液分别在 220,275nm 测定吸光度,校正吸光度为 $A=A_{220}-2A_{275}$.

1.5　反应器的构型及电化学性能分析

装置采用长方体箱体(8cm×8cm×10cm)组装单室土壤 MES.每个土壤 MES 填充 500g 石油污染土和 200mL 蒸馏水,最后在土壤 MES 上添加 1cm 的蒸馏水作为上覆层.0.1mol/L 氢氧化钠和 0.1mol/L 盐酸溶液依次清洗后的碳毡电极(8cm×6cm)放置在箱体的底部上方 1cm 处和土壤表面上方 1cm 处,分别作为土壤 MES 的阳极和阴极,用直径 1.5mm 的银线与 1000Ω 外电阻连接,形成闭合电路,为 CK 组.此外,将 2.5g 水铁矿均匀填充至碳毡的孔隙中,制成 Fh 组电极,其负载量为 520g/m^2.并考察原始土(OS)的各项指标.

采用数据采集卡(PISO 813U, ICP DAS Co.,Ltd.)每 30min 记录一次土壤 MES 的输出电压(U, mV),土壤 MES 的电流密度(I, mA/m^2)由公式 $I= U/(R·A)$ 计算,累计电荷输出由公式 $Q=\int_0^T (U/R)\mathrm{d}t$ 计算,A 为电极面积.将土壤 MES 开路至达到最大开路电压并稳定后,将外部电阻从 8000 Ω 逐级降至 10 Ω,每次调节需稳定 30min 并记录电压值,由公式 $P = U^2/(R·A)$ 得出功率密度.

1.6　土壤中活性降解酶的测定方法

土壤脱氢酶(S−DHA)的测定:采用四唑盐还原法.氢受体 2,3,5−三苯基四氮唑氯化物(TTC)在细胞呼吸过程中接受氢后还原为三苯基甲腙,呈红色,在 485nm 处有最大吸收峰.土壤脱氢酶活性可通过测定其光吸收值获得[28].土壤过氧化氢酶(S−CAT)的测定:土壤中的过氧化氢酶能催化部分过氧化氢生成水和氧,另一部分过氧化氢与高灵敏度显色探针反应生成紫色物质,最大吸收峰位于 510nm.土壤中的过氧化氢酶活性通过计算过氧化氢的还原量(μmol/h/g)获得[28].土壤多酚氧化酶(S−PPO)的测定:采用邻苯三酚比色法.S−PPO 可催化邻苯三酚生成紫色没食子酸,在 430nm 处具有特征光吸收[28].土壤酶是微生物分泌的一类具有特殊功能的蛋白质.S−DHA、S−CAT 和 S−PPO 活性可作为微生物降解能力的参考指标.S−DHA 是微生物降解有机物和获取能量的必需酶,是第一种作用于代谢物的酶,参与了从有机物到分子氧化的整个电子获得和损失过程;S−PPO 可以催化和促进去除多环芳烃等难降解有机物;S−CAT 能催化有机物氧化,将有机污染物转化为更易降解的物质.它们反映了有机物的转化效率和氧化分解强度[28].

2　结果与讨论

2.1　土壤 MES 产电性能分析

Fh 的引入显著增强了土壤的电子传递能力.如图 1(a)所示,在土壤 MES 的电极上负载 Fh 对系统的发电性能产生了明显的时变效应.系统运行初期(前 8d),Fh 组的输出电压显著高于 CK 组.第 4d 时,Fh 组的峰值输出电压达到 278mV,远高于 CK 组的 67mV,以至于累计输出电荷增加 18%.电化学表征结果(图 1(b))进一步表明,Fh 修饰电极系统的最大功率密度比 CK 组高 16%,说明外部电化学刺激能更有效地激发 Fh 对电子传递的促进作用.相关证据:Fh 改良土壤的内阻(171 Ω)低于 CK 组(309 Ω).这归因于 Fh 向其他导电性更强的铁氧化物相变,增加了电子传递通路[21].土壤电阻的降低促进了电子迁移,从而提高了系统的整体电子转移性能.

值得注意的是,Chen 等[21]的研究报道在土壤中

掺混 1%(*w*/*w*)Fh 会导致 MES 前期性能显著抑制,这归因于 Fh 作为绝缘体破坏土壤电子传递途径,以及其作为 Fe(Ⅲ)受体通过原位还原竞争性消耗电子,阻碍有效电流形成.本研究中观测到的初期性能提升,基于两者的实验比对,推测主要源于以下协同机制.尽管 Fh 本身具有绝缘性,但其固定在导电多孔碳毡电极内,有效维持了电极基体的电子传导能力.在系统启动阶段,Fh 的高比表面积促进了孔隙水中溶解性有机质和离子的吸附,并在厌氧条件下迅速发生还原反应(Fe(III)/Fe(II)),直接贡献于初始电流.其还原产物(Fe(II))可作为电子穿梭体或次级底物,被邻近产电菌利用,加速电子向阳极传递.虽然 Fh 作为竞争性电子受体存在电子分流效应,但还原态 Fe(II)可在阳极微区或经微生物作用被重新氧化(即 Fe(II)/Fe(III)循环),形成高效的电子传递媒介,即 Fe(III)还原可活化有机物或耦合微生物代谢产生电子,而 Fe(II)再氧化则直接或间接(经由产电菌)向阳极传递电子,部分抵消了分流效应并提升了整体电子通量.此外,Fh 负载定向富集了具有强胞外电子转移能力的异化铁还原菌(如 *Geobacter* spp.),显著增强了微生物−电极界面的电子传递效率,加速回路中生物电流的产生.

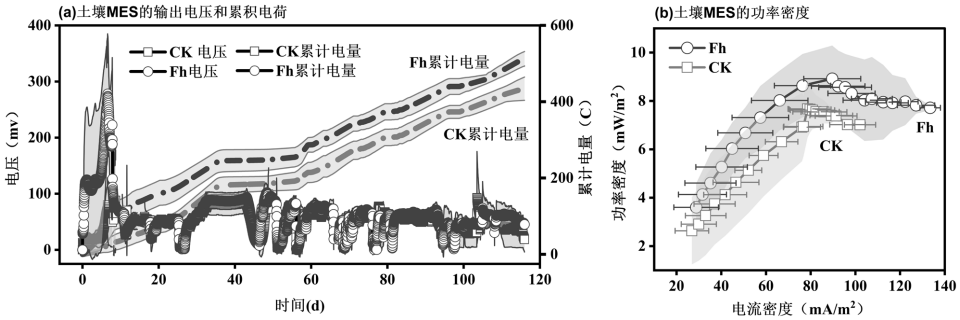


图 1 土壤 MES 的输出电压和累积电荷、功率密度

Fig.1 Voltage, accumulated charge, and power density of the soil MES

2.2 土壤中碳降解分析

如图 2(a)所示,与原始土相比,CK 组的 TC 含量降解了 34%~36%(P<0.05),这证明了生物电场对有机碳去除的增强效果.此外,电极负载 Fh 对碳降解的贡献最大,与 CK 组相比减少了 7%~11%,这凸显了本实验研究 Fh 增强土壤 MES 污染修复目的的重要性.值得注意的是,各处理中阴极的 TC 含量均低于阳极(3%~9%),这是由于阴极微生物的好氧降解所致[29].高 DOC 消耗表明微生物活动旺盛,这是 TC 降解的主要原因.在 Fh 组中,阳极 DOC 含量高于阴极,而 CK 组中这一比例较低(Fh:11%,CK:6%).除了 Fh 促进固体 TC(如石油烃)的阳极分解为 DOC 外,高 Fh 转化带来的铁离子增加了土壤电荷,提高了土壤颗粒物质的溶解[30-31],Fh 吸附能力的减弱也是重要因素之一.

阴极还原反应消耗 H^+,导致局部 pH 值升高,促使溶解性 CO_3^{2-} 转化为固态碳酸盐(如 $CaCO_3$、$MgCO_3$)沉淀,降低可溶性 IC 含量(降低 54%).而在阳极上的产电菌可能将 CO_2/HCO_3^- 作为电子受体参与还原反应(如产甲烷、乙酸化),进一步消耗 IC(降低 40%).而 Fh 通过高比表面积吸附溶解性碳酸盐,形成表面络合物,并缓冲碱性环境,抑制固态碳酸盐沉淀.Fh 组的 IC 含量高于 CK 组(阴极提高 7%),接近原始土水平,提升了阴极的碳滞留能力.此外,Fh 作为电子受体促进铁还原菌加速有机质矿化,释放更多 CO_2/HCO_3^-,同时其纳米结构增强微生物−电极之间的电子传递效率,导致 Fh 组的 IC 含量超过 CK 组(阳极提高 14%),可能强化了碳固定.

为深入探究土壤碳转化,进一步分析了溶解性有机质组分(图 2(b)).根据三维荧光图谱,识别出 4 种主要荧光组分.其中,Fmax1 代表易被微生物利用的碳源和氮源[32].然而,在 CK 组中,Fmax1/DOC 比值较 OS 下降了 63%,这表明生物电场刺激微生物活性,加速了 Fmax1 等易利用碳源的降解.类似地,阳极的 Fmax1/DOC 比值比阴极低 18%,也印证了上述机制.相反,主要由微生物代谢产物构成的 Fmax4,其 Fmax4/DOC 比值较 OS 显著增加(47%~64%),且阳极比阴极高 46%,反映了 Fmax1 向 Fmax4 的转化过

程[33].Fmax2 和 Fmax3 代表土壤腐殖质组分,富含芳香基团和烷烃,难降解[34].在 CK 组中,Fmax2/DOC 和 Fmax3/DOC 比值较 OS 分别增加了 88%~200%和 132%~186%.这是因为生物电流加速了小分子蛋白类物质的消耗和腐殖酸的积累[35],并且在系统长期运行导致易利用组分(Fmax1, Fmax4)优先消耗,难降解的类腐殖质物质相对富集.而在 Fh 组中,这两个比值较 CK 组分别降低了 10%~22%和 3%~30%,说明 Fh 能有效促进难降解有机碳的转化和利用.而在 Fh 组中,Fmax1/DOC 含量较 OS 分别高出 54%~129%,表明 Fh 能有效促进微生物对固体有机碳中难降解组分分解为易利用组分.

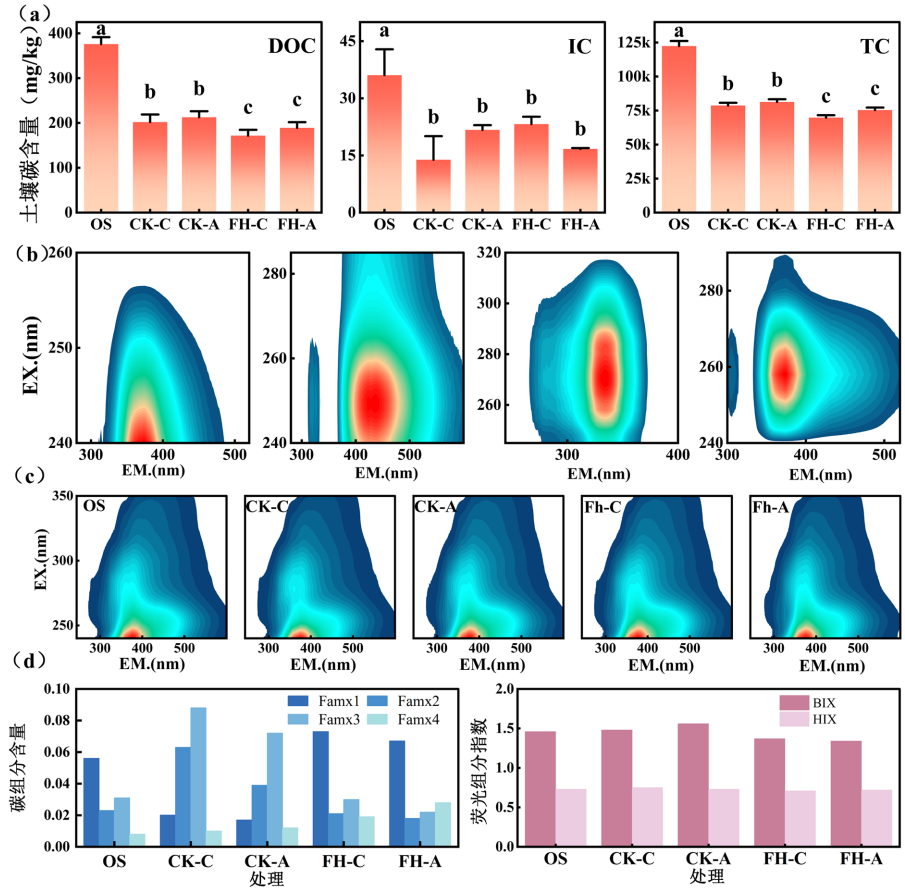


图 2　土壤碳含量、碳组分的三维荧光、土壤荧光图谱和土壤碳组分含量以及性质

Fig.2　Soil organic carbon content, three-dimensional fluorescence spectra of carbon components, soil fluorescence spectra, and contents and properties of soil carbon components

OS 为原始土,CK-C 为对照组的阴极;CK-A 为对照组的阳极;Fh-C 为实验组的阴极;Fh-A 为实验组的阳极

同时,生物指数(BIX)的增加(图 2(c))进一步证实 DOM 生物降解增强,内源性 DOM 产物增多.腐殖化指数(HIX)的降低也表明 DOM 腐殖化程度减弱,惰性碳(尤其是芳香族物质)含量下降[36].综上,Fh 主要促进大分子惰性有机碳的转化,而生物电极则加速小分子易降解碳的利用.值得注意的是,基于 HIX 和 BIX 分析,Fh 组的生物活性较高和腐殖化程度较低.这种较低的腐殖质含量归因于土壤中充足的 Fh 及其高效的铁转化过程,表明 Fh 的作用有效抵消了电极长期运行导致的腐殖质积累效应.

2.3　土壤中铁转化分析

与原始土壤相比,各处理组的可溶性铁离子含量均显著升高(32%~107%)(图 3(a)).这主要源于厌氧环境下微生物介导的 Fe(III)氧化物还原过程,其被还原为溶解态 Fe(II);新生成的 Fe(II)可进一步与其他有机化合物或金属离子发生电子交换,重新生成 Fe(III),导致体系内可溶性铁离子总量增加.值得注意的是,阴极附近铁离子含量普遍高于阳极 8%~ 16%,这归因于电场驱动下阳离子向阴极的定向迁移效应[27],其次阴极的还原作用进一步加强 Fh 还原.Fh 组铁离子含量较 CK 组提升了 18%~28%.这一提升一方面源于 Fh 本身提供的可溶性铁源,另一方面则归因于 Fh 对体

系电场效应的增强.在此过程中,Fh 可作为电子受体发生有机营养型异化铁还原,并耦合大分子有机物(如多环芳烃)的代谢降解.Fh 处理同时提高了土壤中可溶性 Fe(II)和 Fe(III)的含量,表明其能有效强化土壤中 Fe(II)/Fe(III)氧化还原循环[37].此外,铁离子还能刺激微生物分泌胞外蛋白质和类腐殖质.这些分泌物可作为高效的电子穿梭体,进一步增强微生物与电极之间的电子传递效率[38].

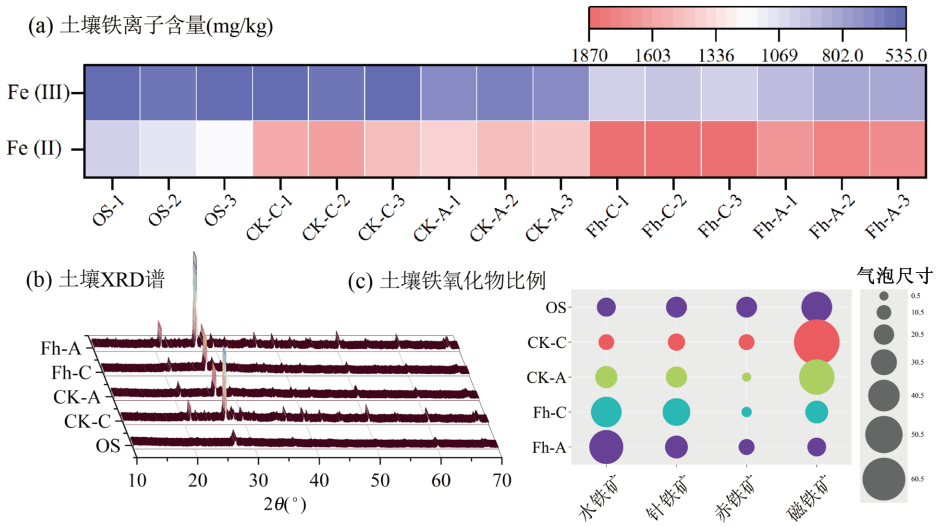


图 3 土壤铁离子含量、XRD 谱和铁氧化物比例

Fig.3 Soil iron ion content, XRD patterns, and proportions of iron oxides

OS-1、OS-2 和 OS-3 为实验中的 3 个重复

相较于 OS 组,CK 组中磁铁矿的比例增加了 21%~67%(图 3(b、c)).这归因于厌氧条件下,氧化铁中的 Fe(III)被还原为 Fe(II),表明富含 Fe(II)和溶解态铁的铁氧化物矿物成为沉积物中铁的主要赋存形态.生物电场的存在进一步加速了这一过程,即促进了铁氧化物的微生物异化还原.然而,在电极上负载 Fh 后,土壤中针铁矿的比例显著增加了 13%~138%.这可能是由于生物电场加速了可溶性铁离子的生成,这些离子随后重新结晶形成新的针铁矿.此外,鉴于土壤本身具有较高的针铁矿背景含量,Fh 还原释放的铁离子可能倾向于在现有针铁矿表面异相成核[39].也有研究报道,经 MES 长期驯化后,土壤中的土著微生物能够将 Fh 转化为针铁矿和赤铁矿[40-41].值得注意的是,在阳极区域,针铁矿的含量比阴极区域降低了 35%,而赤铁矿的含量则相应增加 3.7 倍.这种差异主要源于 Fh 的相变主要由厌氧微生物还原驱动.阳极区域微生物活性更高,且缺乏氧气等竞争性电子受体,为 Fh 的进一步相变提供了更有利的条件.此外,阳极区域更低的氧化还原电位也有利于铁氧化物的老化进程加剧,通常表现为结晶度提高或向更稳定相(如赤铁矿)转化.

2.4 土壤理化性质分析

如图 4(a~b)所示,相较于 OS,各处理均导致 pH 值降低(0.20~0.72 个单位),EC 值升高(36%~59%).这表明处理刺激了微生物活性,促进了大分子有机物分解为小分子酸、醇和可溶性离子等产物,从而持续降低 pH 值并升高 EC[42].在土壤 MES 中,阴极区域的 pH 值比阳极区域高 0.39~0.41 个单位,EC 值也高出 40%~47%.这是由于阴极的好氧反应消耗 H^+并产生 OH^-(如氧气还原过程),而阳极附近的有机物氧化降解(如产酸过程)则降低 pH 值[42-43].而 MES 中土壤的电导率与阳极(或阴极附近)的距离成正比(反比)[44-45].且阴极位于水封层中,蒸腾作用会携带离子富集于阴极附近土壤表面.与 OS 相比,在生物电场刺激下,CK 组的金属阳离子加速迁移和连续水解导致其 pH 值降低(0.20~0.60 单位),EC 值升高(36%~56%).Fh 组的 pH 值降幅(0.33~0.72 单位)和 EC 值增幅(57%~59%)更大,表明 Fh 能有效改善土壤碱性.这主要源于 Fh 改善了电子传递并增强了生物电场.虽然 Fh 大比表面积会吸附离子,但生物电极能促进 Fh 转化并释放吸附离子,同时催化大分子物质分解为可溶性离子,且 Fh 自身水解也释放铁离子[21,46].

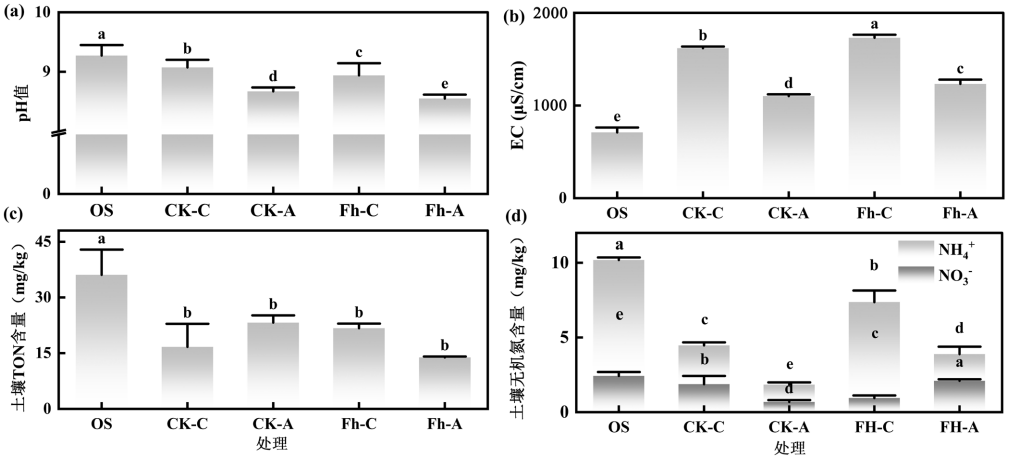


图 4　土壤 pH 值、EC、TON、氨氮和硝氮的含量

Fig.4　Soil pH, EC, TON, ammonia nitrogen, and nitrate nitrogen

对于土壤氮代谢,较原始土相比(图 4(c)),各个处理的TON均有不同程度的下降(36%~62%),这源于生物电流加强微生物对 DOM 的利用.关于土壤中的氮循环,与 OS 相比,CK 组中的 NH_4^+和 NO_3^-水平分别下降了 72%和 23%(图 4(d)),这表明生物电场通过加强硝化和反硝化过程加速了氮向N_2的转化.阴极区和阳极区表现出对氮转化的不同作用,而添加 Fh 显著增强了这一过程.水铁矿的核心作用在于作为高效的电子穿梭体驱动铁循环,从而深度耦合并促进了氮的转化[47].在阴极区,外电路输入的电子驱动水铁矿中 Fe(III)还原为 Fe(II).这一过程不仅直接提供能量给铁还原菌降解 TON,导致 TON 显著消耗,其产生的活性 Fe(II)还可能通过化学作用(如芬顿反应)裂解有机氮键,加速矿化释放 NH_4^+,较 CK 组提升 60%.同时,阴极的低电位环境抑制了硝化作用,导致 NH_4^+累积而 NO_3^-较低.在阳极区,情况相反.阳极电势驱动 Fe(II)氧化再生为 Fe(III).这一过程产生的能量或间接产生的氧化剂(如O_2/H_2O_2)强烈刺激了硝化作用,表现为 NH_4^+显著减少而 NO_3^-明显增加(提升 65%).

2.5　土壤微生物降解能力分析

从图 5 可见,原始土的 3 种酶浓度均维持在较低水平,微生物活性较弱,缺乏有效的污染物降解动力[48].而 CK 的酶浓度显著提升(S−PPO 提升 70%~79%,S−CAT 提升 17%~37%,S−DHA 提升 90%~95%),这说明 MES 通过构建电极驱动的电子传递环境,激发微生物的代谢活性,从而促进酶合成和污染物降解.Fh 的加入进一步强化这一过程,酶浓度较 CK 组显著提升(S−PPO 提升 78%~81%,S−CAT 提升 64%~69%,尤其是 S−DHA,作为微生物呼吸链的关键酶提升 96%~99%,直接反映了微生物能量代谢增强,从而促进石油烃的矿化过程),表明 Fh 可作为高效的催化剂,高效整合入 MES 中,这可能是通过加速铁循环转化增强了整体系统性能[21].Fh 促进的动态铁氧化还原循环过程不仅加速了电子传递速率,还为微生物提供了额外的电子受体或供体,这优化了微生物代谢路径[47].即,铁循环中 Fe(II)可作为 S−DHA 的辅助因子[49-50],增强其催化污染物氧化的效率.而 S−CAT 和 S−PPO 对氧化还原条件的波动较为敏感,浓度增加表明铁循环促进了活性氧物质的生成,进一步清除污染物残留.其次,阴极和阳极也存在明显的差异.CK 组中阴极酶浓度高于阳极 26%.

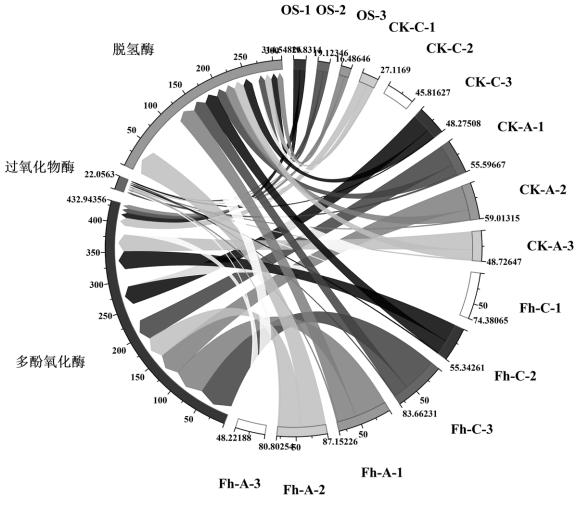


图 5　土壤中活性降解酶含量(mg/kg)

Fig.5　Contents and activities of active degrading enzymes in soil(mg/kg)

这可能是因为阴极的低氧化还原电位,更有利于

微生物生长和酶活性维持,阴极处的还原反应,如电子接受过程会降低环境的 pH 值,形成酸性微区,抑制了氧化应激,从而促进微生物(如厌氧菌)代谢和酶合成.相反,阳极的氧化环境(高氧化还原电位)可能加剧氧化压力,限制微生物活性.尽管阳极驱动了电子释放,但其高能量环境抑制了酶的稳定性.然而相反的现象在 Fh 组中发生,阳极酶浓度高于阴极.阴极的低氧条件加速了水铁矿的还原,铁循环转化为 Fe(II)提供电子穿梭,缓解了电子传递限制,使酶浓度提升显著.

2.6 土壤碳降解因素分析

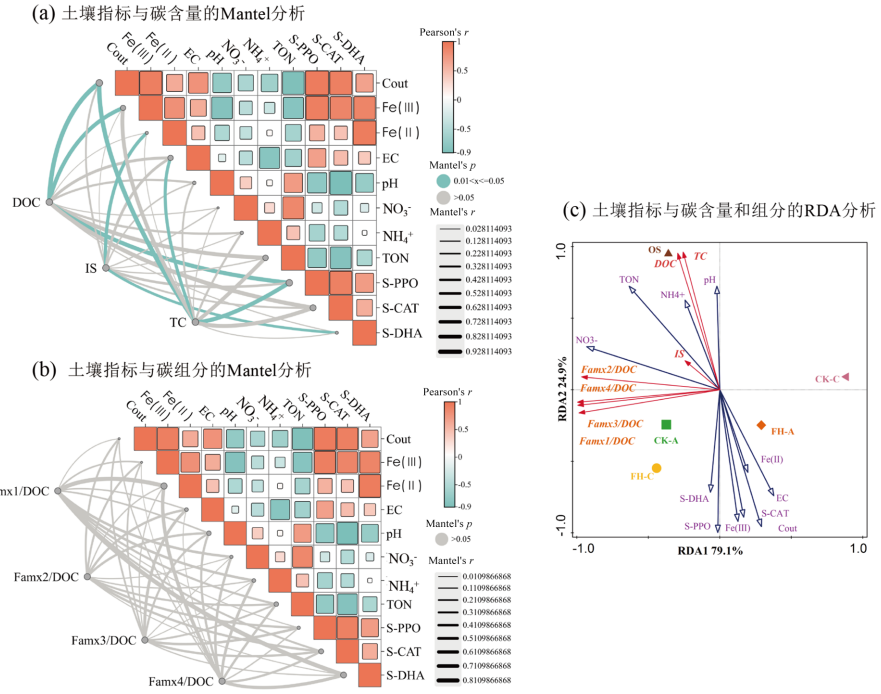


图 6 土壤指标与土壤碳含量和碳组分的 Mantel 分析,土壤指标与碳含量和组分的 RDA 分析

Fig.6 Mantel test analysis between soil indices and SOC content/carbon components, and RDA of soil indices, SOC content, and carbon components

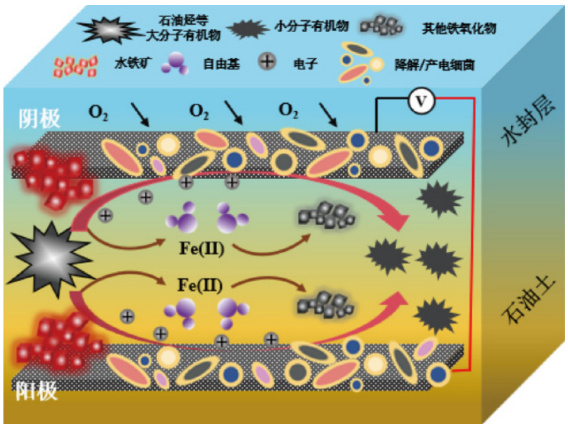


图 7 电极负载水铁矿促进土壤 MES 降解机理

Fig.7 Mechanism by which ferrihydrite-loaded electrodes promote pollutant degradation in the soil MES

图 6 的 Mantel 分析表明,土壤碳降解效率与电化学性能(累计电荷输出)、铁转化(Fe(II)/Fe(III))以及酶活性(S-DHA、S-PPO)均呈显著相关($P<0.05$).电化学效应对 DOC 和 TC 降解的显著影响,证实了生物电流能有效刺激微生物活性,促进碳降解.同时,铁循环也显著影响碳降解(与 DOC 和 IC 显著相关).作为电子受体的 Fe(III)促进了小分子碳的利用,而 Fe(II)则通过氧化作用驱动无机碳的释放.此外,Fe(II)与易降解碳组分及微生物活动组分(Fmax1 和 Fmax4)呈强相关,表明铁转化动态过程能增强微生物呼吸活性,进而促进降解.这一关联得到 S-DHA 的佐证,因为 Fe(II)与 S-DHA 显著正相关,而 S-DHA 又显著影响 Fmax1 和 Fmax4. S-DHA 和 S-PPO 作为微生物能量代谢的核心酶,与 TC、DOC 和 IC 降解率的相关性最高.这表明 S-PPO 能够分解 TC 中的大分子难降解有机污染物并活化 DOC 中的惰性碳组分;而 S-DHA 则反映微生物呼吸作用的增强,其产物 CO_2 溶于水形成碳酸盐.两种酶的分泌可能受到生物电流刺激和电子

受体 Fe(III)富集的双重促进,因其与二者均呈显著正相关.RDA 分析进一步揭示,第一轴(解释 79.1%方差)主要由铁循环、S-DHA 和生物电流主导,凸显了生物电流刺激下的铁还原氧化作用增强与酶催化之间的协同效应,反映了电极电子流驱动 Fh 发生铁转化并刺激微生物活性的作用.Fh 处理组样本分布于高因子负荷区,证实其通过整合上述过程显著提升了碳降解效率.

图 7 表明,Fh 修饰电极通过影响 3 方面作用强化降解.首先是关于电子传递强化.Fh 高比表面积富集产电菌,加速胞外电子转移.二是促进铁循环的驱动.阴极区 Fh 还原生成的 Fe(II)裂解顽固有机物(如多环芳烃),阳极区 Fe(II)再氧化为 Fe(III)提供电子受体.三是刺激微生物活性加强酶促反应.动态 Fe(II)/Fe(III)循环增强 S-DHA 催化效率,并维持 S-CAT/S-PPO 稳定性,共同推动有机质矿化.综上,Fh 修饰电极以加强土壤中的电子流通促进铁转化并刺激微生物活性分泌降解酶.

2.7　实际污染场地修复中的应用前景

本研究开发的电极负载水铁矿强化土壤 MES 技术通过电极提供持续的外源电子受体,耦合 Fh 驱动的 Fe(II)/Fe(III)循环,显著增强了微生物对有机污染物的降解能力,尤其适用于电子受体匮乏的厌氧污染环境.相较于传统的生物刺激或生物强化技术,本系统具有众多的优势.电极作为不竭的电子汇,可持续驱动微生物代谢,避免因电子受体耗尽而导致修复停滞.Fh 作为天然存在的铁氧化物,不仅具有高反应活性和生物相容性,还能通过吸附、相变和氧化还原循环等多重机制促进污染物转化与固定.此外,系统运行过程中产生的生物电场还可促进土壤中离子迁移与物质交换,进一步优化微生物生长与代谢环境.然而,该技术在实际大规模应用中仍面临若干挑战.土壤的高度异质性和致密性可能导致远距离的电子传递和物质迁移效率不均,影响修复效果的稳定性.其次,长期运行中 Fh 的相变行为及其对系统性能的持续影响仍需深入评估.最重要的是,实际场地中复杂污染物共存的背景可能干扰铁循环与微生物群落的协同作用.未来研究应侧重于中试验证,结合场地特异性条件(如土壤质地、污染物理化性质等)进行系统优化.例如,可通过电极构型设计、Fh 负载方式调控以及微生物群落引导等手段提升修复效率与适应性.

3　结论

3.1　Fh 修饰电极显著优化了土壤 MES 的电化学性能,系统内阻降低 44.7%;最大输出功率密度提升 16%,累计电荷输出增加 17.9%,显著增强了电子传递效率.在碳降解方面,Fh 组 TC 降解率较 CK 提升 11.3%,并有效驱动腐殖质等惰性碳组分向易降解形态转化,DOC 中易利用组分比例提高 54%~129%,腐殖化指数显著降低,表明碳组分的生物可利用性与降解效率显著增强.

3.2　Fh 的引入显著促进了土壤中铁的转化与循环.Fh 组中铁离子总含量较 CK 组提高 18%~28%,Fe(II)/Fe(III)循环显著增强.生物电场进一步加速 Fh 的相变过程,使其向针铁矿(比例提升 13%~138%)和赤铁矿(阳极区赤铁矿含量增加 3.7 倍)转化,强化了土壤中铁的氧化还原循环与电子媒介作用.

3.3　Fh 与 MES 的耦合显著激活了土壤微生物的代谢功能,关键降解酶活性大幅提升:S-PPO 活性提高 78%~81%,S-CAT 提高 64%~69%,S-DHA 作为呼吸链关键酶提升 96%~99%.Mantel 分析进一步明确 S-DHA 与 S-PPO 是推动碳矿化的核心酶类,其活性与铁循环、电荷输出显著相关,凸显了 Fh 在激发微生物酶促降解中的核心作用.

参考文献:

[1] Mohan S V, Chandrasekhar K. Self-induced bio-potential and graphite electron accepting conditions enhances petroleum sludge degradation in bio-electrochemical system with simultaneous power generation [J]. Bioresource Technology, 2011,102(20):9532-9541.

[2] Zhou Q, Sun F, Liu R. Joint chemical flushing of soils contaminated with petroleum hydrocarbons [J]. Environment International, 2005,31(6):835-839.

[3] Kronenberg M, Trably E, Bernet N, et al. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons: Using microbial bioelectrochemical systems to overcome an impasse [J]. Environmental Pollution, 2017,231:509-523.

[4] Zhang T, Gannon S M, Nevin K P, et al. Stimulating the anaerobic degradation of aromatic hydrocarbons in contaminated sediments by providing an electrode as the electron acceptor [J]. Environmental Microbiology, 2010,12(4):1011-1020.

[5] Lu L, Huggins T, Jin S, et al. Microbial metabolism and community structure in response to bioelectrochemically enhanced remediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil [J]. Environmental Science and Technology, 2014,48(7):4021-4029.

[6] Wang X, Cai Z, Zhou Q, et al. Bioelectrochemical stimulation of

petroleum hydrocarbon degradation in saline soil using U-tube microbial fuel cells [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2012, 109(2):426-433.

[7] 赵晓东,李晓晶,赵鹏宇,等.土壤微生物电化学系统降解四环素的机理 [J]. 中国环境科学, 2021,41(2):778-786.
Zhao X D, Li X J, Zhao P Y, et al. Mechanism of tetracycline degradation by soil microbial electrochemical systems [J]. Zhongguo Huanjing Kexue [J]. China Environmental Science, 2021,41(2): 778-786.

[8] 李瑞祥,李 田,张晓林,等.微生物电化学技术在石油烃污染土壤修复中的应用研究进展 [J]. 中国环境科学, 2023,43(6):3042-3054.
Li R X, Li T, Zhang X L, et al. Application and progress of microbial electrochemical technology in the remediation of petroleum contaminated soil [J]. China Environmental Science, 2023,43(6): 3042-3054.

[9] 朱丽君,王 欢,李绍峰,等.水平碳纤维刷耦合生物电化学系统强化土壤中总石油烃降解及扩展作用半径 [J]. 环境工程, 2023,41(7): 159-165.
Zhu L J, Wang H, Li S F, et al. Horizontal carbon fiber brush coupling bioelectrochemical system to strengthen total petroleum hydrocarbon degradation and expand influence radius [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023,41(7):159-165.

[10] 刘诗彧,王荣昌,马翠香,等.氧化石墨烯与聚苯胺修饰阴极的微生物燃料电池电化学性能 [J]. 中国环境科学, 2019,39(9):3866-3871.
Liu S H, Wang R C, Ma C X, et al. Electrochemical performance of microbial fuel cell with graphene oxide and polyaniline loaded cathode [J]. China Environmental Science, 2019,39(9):3866-3871.

[11] 郑 飞,朱维晃,高昊翔.微生物还原石墨烯修饰碳毡电极的电化学特征 [J]. 中国环境科学, 2019,39(2):823-830.
Zheng F, Zhu W H, Gao H X, et al. Electrochemical characteristics of microbe reduced graphene loaded carbon felt electrodes [J]. China Environmental Science, 2019,39(2):823-830.

[12] Qin X, Lu X, Cai T, et al. Magnetite-enhanced bioelectrochemical stimulation for biodegradation and biomethane production of waste activated sludge [J]. Science of The Total Environment, 2021,789: 147859.

[13] Vu M T, Noori M T, Min B. Conductive magnetite nanoparticles trigger syntrophic methane production in single chamber microbial electrochemical systems [J]. Bioresource Technology, 2020,296: 122265.

[14] Kato S, Hashimoto K, Watanabe K. Methanogenesis facilitated by electric syntrophy via (semi)conductive iron-oxide minerals [J]. Environmental Microbiology, 2012,14(7):1646-1654.

[15] Kato S, Hashimoto K, Watanabe K. Microbial interspecies electron transfer via electric currents through conductive minerals [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012,109(25): 10042-10046.

[16] Hiemstra T. Surface and mineral structure of ferrihydrite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013,105:316-325.

[17] Usman M, Byrne J M, Chaudhary A, et al. Magnetite and green rust: synthesis, properties, and environmental applications of mixed-valent iron minerals [J]. Chemical Reviews, 2018,118(7):3251-3304.

[18] Jiao Y, Kappler A, Croal L R, et al. Isolation and characterization of a genetically tractable photoautotrophic Fe(II)-oxidizing bacterium, rhodopseudomonas palustris strain TIE-1 [J]. Appl Environ Microbiol, 2005,71:4487.

[19] Sakakibara M, Tanaka M, Takahashi Y, et al. Redistribution of Zn during transformation of ferrihydrite: Effects of initial Zn concentration [J]. Chemical Geology, 2019,522:121-134.

[20] Childs C W. Ferrihydrite: A review of structure, properties and occurrence in relation to soils [J]. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, 1992,155(5):441-448.

[21] Chen X, Han T, Miao X, et al. Ferrihydrite enhanced the electrogenic hydrocarbon degradation in soil microbial electrochemical remediation [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,446:136901.

[22] He J, Yang C, Deng Y, et al. Mechanistic insights into the environmental fate of tetracycline affected by ferrihydrite: Adsorption versus degradation [J]. Science of The Total Environment, 2022,811: 152283.

[23] Schmidtmann J, Elagami H, Gilfedder B S, et al. Heteroaggregation of PS microplastic with ferrihydrite leads to rapid removal of microplastic particles from the water column [J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2022,24(10):1782-1789.

[24] Veronico L, Gentile L. Removal of pollutants by ferrihydrite nanoparticles combined with Brij L4self-assembled nanostructures [J]. ACS Applied Nano Materials, 2023,6(1):720-728.

[25] Li X, Wang X, Ren Z J, et al. Sand amendment enhances bioelectrochemical remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil [J]. Chemosphere, 2015,141:62-70.

[26] Li X, Wang X, Zhao Q, et al. Carbon fiber enhanced bioelectricity generation in soil microbial fuel cells [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016,85:135-141.

[27] Li X, Li Y, Zhang X, et al. Long-term effect of biochar amendment on the biodegradation of petroleum hydrocarbons in soil microbial fuel cells [J]. Science of The Total Environment, 2019,651:796-806.

[28] Yang S, Chang X, Pan Z. Effects of earthworms on soil enzyme activities and microbial communities of chlortetracycline-contaminated soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020,40(6):1268-1280.

[29] Zhao Y, Moore O W, Xiao K Q, et al. The role and fate of organic carbon during aging of ferrihydrite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2022,335:339-355.

[30] Wang X, Tang C, Baldock J A, et al. Long-term effect of lime application on the chemical composition of soil organic carbon in acid soils varying in texture and liming history [J]. Biology and Fertility of Soils, 2016,52(3):295-306.

[31] Whittinghill K A, Hobbie S E. Effects of pH and calcium on soil organic matter dynamics in Alaskan tundra [J]. Biogeochemistry, 2012, 111(1):569-581.

[32] Wang D, Mai L, Yu Z, et al. Deciphering the bioavailability of dissolved organic matter in thermophilic compost and vermicompost at the molecular level [J]. Bioresource Technology, 2024,391:129947.

[33] Yang S, Wang K, Yu X, et al. Fulvic acid more facilitated the soil electron transfer than humic acid [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,469:134080.

[34] Du L, Liu Y, Hao Z, et al. Fertilization regime shifts the molecular

diversity and chlorine reactivity of soil dissolved organic matter from tropical croplands [J]. Water Research, 2022,225:119106.

[35] Wang K, Yang S, Yu X, et al. Effect of microplastics on the degradation of tetracycline in a soil microbial electric field [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,460:132313.

[36] Wei W, Wang C, Shi X, et al. Multiple microplastics induced stress on anaerobic granular sludge and an effectively overcoming strategy using hydrochar [J]. Water Research, 2022,222:118895.

[37] Li S, Cao Y, Zhao Z, et al. Regulating secretion of extracellular polymeric substances through dosing magnetite and zerovalent iron nanoparticles to affect anaerobic digestion mode [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019,7(10):9655−9662.

[38] Li S, Cao Y, Bi C, et al. Promoting electron transfer to enhance anaerobic treatment of azo dye wastewater with adding $Fe(OH)_3$ [J]. Bioresource Technology, 2017,245:138−144.

[39] Notini L, Thomasarrigo L K, Kaegi R, et al. Coexisting goethite promotes Fe(II)−catalyzed transformation of ferrihydrite to goethite [J]. Environmental Science & Technology, 2022,56(17):12723−12733.

[40] Yoon Y, Kim B, Cho M. Mineral transformation of poorly crystalline ferrihydrite to hematite and goethite facilitated by an acclimated microbial consortium in electrodes of soil microbial fuel cells [J]. Science of The Total Environment, 2023,902:166414.

[41] Schulz K, Wisawapipat W, Barmettler K, et al. Iron oxyhydroxide transformation in a flooded rice paddy field and the effect of adsorbed phosphate [J]. Environmental Science & Technology, 2024,58(24): 10601−10610.

[42] Zhuang L, Tang Z, Ma J, et al. Enhanced anaerobic biodegradation of benzoate under sulfate−reducing conditions with conductive iron−oxides in sediment of pearl river estuary [J]. Frontiers in Microbiology, 2019,10.

[43] Han T, Wang K, Rushimisha I E, et al. Influence of biocurrent self−generated by indigenous microorganisms on soil quality [J]. Chemosphere, 2022,307:135864.

[44] Han T, Chen X, Wang K, et al. Electron transfer by ion conductance in a soil bioelectric field [J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2023,55:102902.

[45] Chen X, Li X, Li Y, et al. Bioelectric field drives ion migration with the electricity generation and pollutant removal [J]. Environmental Technology & Innovation, 2021,24:101901.

[46] Zhang X, Xue W, Wang G, et al. Biogeochemical coupling of C/Fe in oil−polluted wetlands associated with iron reduction [J]. Communications Earth & Environment, 2025,6(1):77.

[47] Zhang X, Liu Y, Zhou Q, et al. Exogenous electroactive microbes regulate soil geochemical properties and microbial communities by enhancing the reduction and transformation of Fe(III) minerals [J]. Environmental Science & Technology, 2023,57(20):7743−7752.

[48] Subrahmanyam G, Shen J P, Liu Y R, et al. Effect of long−term industrial waste effluent pollution on soil enzyme activities and bacterial community composition [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2016,188(2):112.

[49] Okafor C D, Lanier K A, Petrov A S, et al. Iron mediates catalysis of nucleic acid processing enzymes: support for Fe(II) as a cofactor before the great oxidation event [J]. Nucleic Acids Research, 2017, 45(7):3634−3642.

[50] Burns R G. International conference: enzymes in the environment: activity, ecology and applications [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2000,32(13):1815−1815.

作者简介：于　鑫(1999−),男,山东青岛人,农业农村部环境保护科研监测所博士研究生,主要研究方向为土壤 MES 污染修复研究.发表论文 18 篇.yuxin421@126.com.