

零价铁与微生物耦合修复地下水的研究进展

袁梦姣¹, 王晓慧¹, 赵芳¹, 辛佳^{1,2,3*} (1.中国海洋大学环境科学与工程学院, 山东 青岛 266100; 2.海洋环境与生态教育部重点实验室, 山东 青岛 266100; 3.山东省海洋环境地质工程重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: 主要总结了零价铁与微生物耦合体系修复污染地下水的的作用效能与机制,介绍了零价铁与微生物耦合体系中零价铁的和微生物的主要来源及特征,总结了该耦合技术对地下水中氯代烃、重金属以及硝酸盐的去除效能、作用机制以及产物,由于零价铁与微生物之间的协同作用,相较于单一体系,耦合体系对多种污染物的去除效率具有明显的优势,且耦合体系中污染物的去除产物更加无害化.此外,从材料本身与环境因子两个方面概述了零价铁与微生物耦合体系降解效率的影响因素,阐明了零价铁与微生物之间的交互作用机制.零价铁的毒性作用和刺激作用对微生物的生长与群落变化起到了重要作用,同时微生物的存在影响了零价铁的电子传递与钝化产物的构成.最后,提出了零价铁与微生物耦合体系的未来研究需求,总结了该技术的优势与不足,有利于该技术在地下水修复中的高效应用.

关键词: 零价铁; 微生物; 地下水修复; 作用效能; 去除机制; 交互作用

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2021)03-1119-13

Research progress of zero-valent-iron microbial coupled system in remediating contaminated groundwater. YUAN Meng-jiao¹, WANG Xiao-hui¹, ZHAO Fang¹, XIN Jia^{1,2,3*} (1.College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2.The Key Laboratory of Marine Environment & Ecology, Ministry of Education, Qingdao 266100, China; 3.Shandong Provincial Key Laboratory of Marine Environment and Geological Engineering (MEGE), Qingdao 266100, China). *China Environmental Science*, 2021,41(3): 1119~1131

Abstract: This article mainly reviewed the performance and mechanism of zero-valent iron and microbial coupling system for remediation of contaminated groundwater, introduced the main sources and characteristics of ZVI and microorganisms used in the ZVI-BIO coupled system, and summarized the efficiency, mechanism and products of ZVI-BIO coupled technology for removing chlorinated hydrocarbons, heavy metals (Me) and nitrate in groundwater. Because of the synergistic effect between zero-valent iron and microorganism, compared with a single system, ZVI-BIO coupled system showed obvious advantages for the removal of multiple pollutants, and the final products of the contaminants are more harmless. In addition, the influence factors (including the reactive materials and the environmental factors) of the coupled system were discussed, and the interaction mechanism between zero-valent iron and microorganisms was clarified, the toxicity and stimulation of zero-valent iron play an important role in the growth and community change of microorganisms, and the presence of microorganisms affects the electron transport of zero-valent iron and the composition of corrosion products. Finally, the future research needs were proposed to better understand the advantages and disadvantages of this technology, which is conducive to the efficient application of this technology in groundwater remediation.

Key words: ZVI; microorganism; groundwater; remediation effectiveness; removal mechanism; interaction

随着城镇化和工业化的发展,大量的无机和有机污染物(例如重金属、硝酸盐、氯代烃等)由于处理不当进入地下水环境,超过地下水的环境承载力,从而造成严重的地下水污染问题.这些有毒有害的物质通过物质循环进入生态系统具有极高的健康和生态风险,因而地下水污染修复问题一直以来受到了广泛的关注,寻求高效、稳定、绿色友好的地下水修复方法成为了研究的焦点.

由于环境中大量的污染物具有氧化性,所以通过还原过程将污染物进行完全降解或者转化为无毒形态是一种重要的修复策略.目前,国内外针对地

下水污染原位修复的还原技术主要有两大类,其一是化学还原技术,以零价铁(zero-valent iron, ZVI)介导的化学还原技术为代表^[1],其二是微生物还原治理技术^[2-4],以生物刺激技术最为常用.但是,这两类技术单独应用都存在各自的瓶颈问题.具体来说,ZVI与水厌氧腐蚀过程中会造成H₂的积累,产生的H₂是该体系的弱电子供体,可导致ZVI的浪费,加速表面钝化、材料失活,提高修复成本^[5],同时气体

收稿日期: 2020-07-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41877176)

* 责任作者, 副教授, xinj15@ouc.edu.cn

累积可能造成介质堵塞,降低修复效率^[6].而原位的厌氧生物修复往往受限于可用的电子供体不足,需要向内注入外源电子供体,而氢气是一种优良电子供体.近年来,零价铁与微生物(zero-valent iron and microorganism, ZVI-BIO)耦合技术在地下水修复中备受关注.ZVI-BIO 修复技术是指将 ZVI 通过重力或压力的作用注入到含水层中或作为渗透性反应墙中的反应活性物质与原位微生物共同作用去除地下水中污染物的过程^[7].在 ZVI-BIO 耦合体系中,首先,ZVI 通过改变水化学条件(例如氧化还原电位(ORP)、pH 值、溶解氧(DO)等)促进厌氧微生物的生长;其次,ZVI 腐蚀产生的 H_2 可为微生物提供电子供体,同步缓解 ZVI 体系中 H_2 的累积堵塞与微生物体系中电子供体不足的问题;最后,微生物的存在通过影响铁表面钝化产物的组成进而影响 ZVI 的反应活性^[8-9].以往关于 ZVI-BIO 体系的综述主要侧重于总结该体系对污染物的降解效果,或者 ZVI 和微生物之间的交互作用^[10-11],针对 ZVI-BIO 体系在地下水修复中的应用总结得不够系统,尤其缺少对 ZVI-BIO 耦合体系中产物变化的讨论.基于此,本文系统综述了(1)ZVI-BIO 体系研究中 ZVI 与微生物的来源与特征;(2)ZVI-BIO 耦合体系对地下水中不同污染物的去除效能及其内在机制;(3)ZVI 与微生物之间的交互作用机制.同时对 ZVI-BIO 耦合体系的发展前景进行了展望.

1 ZVI-BIO 体系的功能材料与微生物

1.1 研究中所应用的 ZVI 类型及特征

1.1.1 ZVI 的粒径 铁元素广泛的存在于自然环境中,占地壳含量的 4.75%,仅次于氧、硅、铝,位于地壳含量的第四位^[12].由于其强还原性($E_{H_0} = -0.44V$)而被广泛的应用于地下水修复当中^[13-14].目前应用于地下水污染修复中的 ZVI 按粒径划分主要包括颗粒铁、微米铁(microscale zero valent iron, mZVI)和纳米铁(nanoscale zero valent iron, nZVI)^[15-16].ZVI 粒径的不同不仅会造成其自身物化性质的差异,同时也会对 ZVI-BIO 耦合系统中微生物的活性产生不同的影响^[17].众所周知,ZVI 的粒径越小,比表面积越大,相应的反应活性越高;当 ZVI 的粒径由微米级减至纳米级时,其比表面积可由 $1m^2/g$ 增至 $20\sim 40m^2/g$,反应活性提高了

10~1000 倍以上^[18].但是 nZVI 在应用中也存在一些不利的方面.例如,nZVI 相对于 mZVI、颗粒铁来说更容易团聚,对目标污染物的选择性较差^[16],且具有较高的微生物毒性^[19].总的来说,在实际应用中不同粒径的 ZVI 各有利弊,需要根据实际应用环境和需求来调控 ZVI 的粒径,以达到最优的修复效果.

表 1 零价铁与微生物耦合体系中零价铁的特征

Table 1 Characteristics of zero-valent iron in the ZVI-BIO coupled system

零价铁类型	粒径	比表面积(m^2/g)	改性类型	参考文献
微米铁	1.25 μm	1.27	—	[15]
微米铁	20~40 μm	4m	—	[20]
微米铁	30 μm	—	有机碳	[21]
纳米铁	50nm	28	—	[22]
纳米铁	25nm	—	羧甲基纤维素	[23]
纳米铁	80nm	54.25	—	[24]
颗粒铁	0.25~2mm	0.8	—	[20]
纳米铁	84nm	—	羧甲基纤维素	[25]
颗粒铁	0.15mm	—	—	[26]
颗粒铁	1.2mm	1.67	生物炭	[27]
纳米铁	100~200nm	—	乳化胶体基质	[28]
纳米铁	$D_{50}=800nm$	—	活性炭	[29]

注:“—”为无相关数据.

1.1.2 零价铁的改性 ZVI,尤其是微细 ZVI 颗粒之间存在相互作用力,在地下水中易于团聚,导致 ZVI 的活性降低;同时当 ZVI 进入含水层后与原位微生物直接接触可能产生毒害作用,不利于 ZVI-BIO 体系对污染物的降解.因此,相关研究对 nZVI 进行了改性与修饰,在提高 nZVI 的迁移性和稳定性同时通过减少微生物与 nZVI 的直接接触降低 ZVI 的生物毒性^[25,30].目前,在 ZVI-BIO 体系中常用的改性 ZVI 主要包括包覆型 ZVI 和负载型 ZVI^[31-32].包覆型 ZVI,主要利用可生物降解的聚合物(例如羧甲基纤维素、聚天冬氨酸等)对 ZVI 进行改性,能够增强 ZVI 颗粒之间的静电斥力从而提高 ZVI 的稳定性^[33],减少 ZVI 与微生物的直接接触,同时为微生物提供电子供体或碳源以刺激微生物的生长与繁殖^[25,30,34].Li 等^[33]研究了表面包覆合成聚合物和天然有机物的 nZVI 对微生物的毒性,结果表明裸露的 nZVI 对细胞有明显的粘附作用,包覆合成聚合物或天然有机物的 nZVI 对细胞的粘附作用明

显减弱,从而有效地降低 $nZVI$ 的生物毒性.负载型 ZVI ,主要利用低毒性的吸附材料(例如生物碳)作为负载骨架,增强 ZVI 的分散性,同时通过吸附污染物增强污染物与 ZVI 之间的电子传递^[7,34].Oh 等^[27]研究表明,生物碳的催化与吸附作用促进了 ZVI - BIO 体系的厌氧反硝化作用然而,也有人指出改性后的 ZVI 可能会减少 ZVI 表面活性位点或阻碍 ZVI 与污染物之间的电子传递^[10],进而对修复效果产生负面影响.因此,在实际场地应用前,需通过小试试验,综合考虑改性对 ZVI 迁移性、活性、寿命和生物毒性的影响,为是否在耦合体系中选用改性 ZVI 提供依据.

1.2 微生物来源及特征

在实际地下水修复中,往往通过注入 ZVI 与原位含水层中的微生物进行耦合以达到去除污染物的目的,基于此,大量的研究普遍采用污染含水层的原位介质、从原位介质中纯化出的高效菌种或者和含水层介质具有相似环境特性的其他介质作为微生物菌源开展研究.

1.2.1 原位微生物 在实际场地应用中,地下水中的微生物会因外来 ZVI 的刺激作用而强化活性或实现群落构成上的定向演化^[35].Kocur 等^[30]研究表明, ZVI 注入原位污染场地后,微生物群落丰度增加了 1 个数量级.为模拟真实的地下水生物环境,许多研究采用了原位污染场地含水层或沉积物中的微生物耦合 ZVI 进行地下水污染的修复研究,或通过长期观察 ZVI 注入后原位微生物的群落变化情况来证实原位微生物在污染物去除过程中的作用^[35-38].吴乃瑾等^[39]采用废弃化工厂氯代烃污染区的第一含水层中地下水及含水层土壤作为微生物来源用以模拟真实污染场地中 $mZVI$ 与微生物耦合去除污染物的过程.Newsone 等^[40]采用了地下水或沉积物中的微生物来模拟实际应用中铁纳米粒子的加入对原位微生物群落的影响.Koenig 等^[37]采用了氯代烃污染场地的微生物作为菌种来源,并用目标污染物对微生物进行进一步的富集、驯化.

1.2.2 实验室高效菌种 污染场地中的微生物由于长期受到污染物的驯化作用,往往具有较高的降解特定污染物的潜能.因此,实验室研究中常选用从原位环境中已分离出的高效单菌或混菌开展研究^[41].例

如,Rónavári 等^[17]从具有脱氯活性的厌氧菌群中分离出的脱氯微生物可以以乙酸盐为电子供体与 ZVI 耦合实现氯代烃的彻底降解,该混菌中含有丰富的脱氯球菌、硫酸盐还原菌以及其他各种微生物.Xiu 等^[42]从具有脱氯活性的产甲烷联合体中分离出来的脱氯菌群能够迅速将三氯乙烯(trichloroethene, TCE)脱氯为乙烯,且将该菌群用于氯代烃污染源区的生物强化,表现出良好的脱氯效果.

1.2.3 厌氧活性污泥 厌氧活性污泥具有与地下含水层相似的厌氧环境,可能含有丰富的与原位群落构成相近的厌氧微生物,且廉价易得.因此大量的研究选择厌氧活性污泥作为替代性菌源开展实验室研究.通常采用目标污染物对活性污泥进行驯化以模拟污染场地中的群落组成^[43-44],当活性污泥中的混菌经过目标污染物驯化后,能够降解目标污染物的种群成为优势种群^[8,37].Zhong 等^[45]采用活性污泥作为菌源,在厌氧反应器中进行驯化使铬还原菌成为优势菌群.

2 ZVI - BIO 耦合体系去除污染物的作用效能及影响因素

2.1 耦合体系修复地下水中氯代烃污染

2.1.1 耦合体系对氯代烃的降解机制 氯代脂肪烃(chlorinated aliphatic hydrocarbons, CAHs),例如 TCE、三氯乙烷(trichloroethane, TCA)等作为有机溶剂、电子元件的清洗剂以及重要化工原料已被广泛的应用于现代工业中,然而由于过去不当的处理处置导致大量的 CAHs 进入地下水环境中. ZVI - BIO 耦合系统主要有三种途径降解 CAHs(图 2):(1) ZVI 作为还原剂与 CAHs 发生氧化还原反应,实现对 CAHs 的脱氯过程,这是 ZVI 降解 CAHs 的主要途径^[38,46].(2)微生物可以利用 ZVI 腐蚀产生的 H_2 或水中简单的有机物(如乙酸)作为电子供体,与作为电子受体的 CAHs 发生生物氧化还原反应从而实现 CAHs 的还原脱氯^[47],是氯代烃厌氧生物降解的主要途径.(3) ZVI 将 CAHs 降解为简单的中间化合物后,微生物作为后续的补充手段进一步将污染物完全降解.此外,一些微生物还可以通过共代谢的方式实现对 CAHs 的降解^[38].以典型 CAHs 三氯乙烷为例,其可分别通过化学路径和生物路径进行还原,产物有所不同(图 1).

2.1.2 耦合体系中氯代烃的降解效率与产物构成 ZVI-BIO耦合体系对CAHs的降解是生物和化学方法共同作用的结果,且不同阶段主导作用机制会发生交替性变化.在反应初始阶段,ZVI与CAHs的生物毒性作用造成生物降解滞后,此时化学还原是污染物降解的主要途径.^[48-50]随后微生物活性恢复,将CAHs及其次级产物进一步降解^[25].如表2所示,ZVI-BIO对氯代烃的降解效率与速率优于单一的微生物体系与ZVI体系,同时原位污染场地实验表明,ZVI的注入刺激了原位微生物的生长代谢,促进了CAHs进一步降解^[36].但ZVI的注入改变了原有的脱氯路径,Lampron等^[46]研究表明,ZVI-BIO耦合体系中ZVI的加入造成了大量有毒中间产物氯乙烯

的积累;考虑到CAHs的中间产物仍具有毒性作用,因此在实际应用中,不仅需要考虑CAHs的降解效率,同时也需要考虑中间产物的累积与最终降解产物的化学特性.相对于单一的ZVI体系,ZVI-BIO耦合体系对CAHs的还原更加完全,最终产物中存在更多乙烯、乙烷等非氯代化合物^[52],相对于单一的微生物体系,ZVI-BIO耦合体系可以有效缩短CAHs的降解时间.如表3所示,相关研究进行了ZVI-BIO耦合体系修复氯代烃污染的场地实验,将ZVI原位注入污染场地刺激原位微生物的脱氯作用,以实现氯代烃的高效降解,结果表明,ZVI的加入有效的刺激了原位脱氯菌的生长,同时地下水中的氯代烃的降解率达到了90%以上^[21,29].

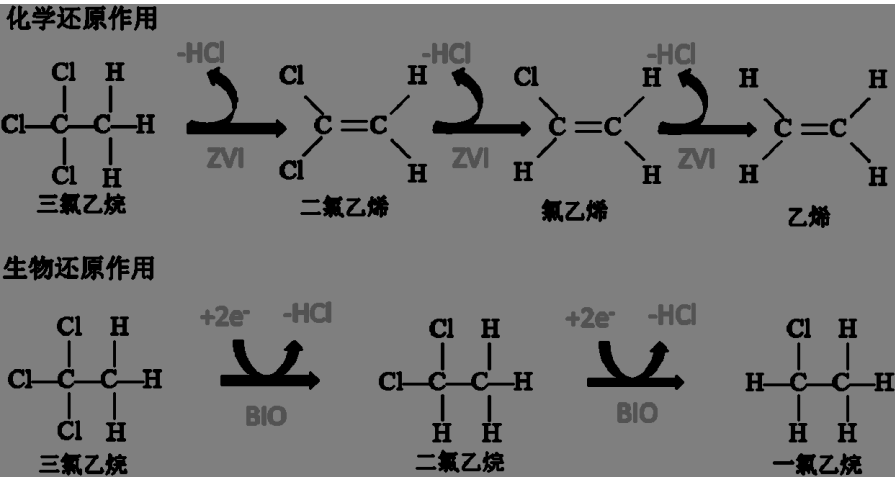


图1 ZVI-BIO体系对三氯乙烷的降解机制^[21]

Fig.1 The degradation mechanism of CAHs in the ZVI-BIO system^[21]

表2 零价铁与微生物耦合体系对氯代烃的去除效率

Table 2 CAHs removal efficiency in the ZVI-BIO coupled system

污染物类型及浓度	零价铁类型及粒径	微生物来源	单一体系和耦合体系去除效率对比	参考文献
TCA (160μmol/L)	铁粉	活性污泥	ZVI-BIO体系对TCA的转化速率是单一ZVI作用的1.5倍,是单独微生物作用的2.3倍.	[51]
TCE (180μmol/L)	mZVI,100目	活性污泥	与单一的ZVI系统相比,耦合系统的脱氯速率提高了3.2倍,乙烯是耦合体系最终产物,且无氯代化合物累积.	[52]
TC (15.2μmol)	nZVI	脱氯球菌	降解相同浓度的TCE时,ZVI的速率常数是0.006h ⁻¹ ,低于耦合体系(0.053h ⁻¹)和单一微生物体系(0.115h ⁻¹),耦合体系乙烯的产生出现了明显的滞后现象.	[42]
TCE (2mg/L)	nZVI,60nm	污染场地	在20d内,ZVI-BIO耦合体系对TCE的降解效率达到了95%以上,而微生物体系对污染物的降解效率为75%左右,并在较长的时间内维持不变.	[36]
TCE (10mg/L)	nZVI,25nm	铁还原菌	ZVI-BIO耦合体系对污染物的去除率约79%,高于单一微生物体系的11%,低于单一ZVI体系接近100%的降解率.	[13]
PCE (90~120μmol/L)	ZVI,0.3mm~3mm	脱氯菌	ZVI-BIO耦合体系对PCE的降解效率高以氢气作为电子供体的微生物体系,耦合体系可以快速将PCE脱氯为无害产物.	[53]

表 3 零价铁与微生物耦合体系降解氯代烃的场地应用
Table 3 Field application cases of the ZVI-BIO coupled system to remediate CAHs pollution

污染物	场地特征	场地修复效果	参考文献
PCE	PCE 污染浓度高达 120mg/L,砂质含水层,水力传导性高,含水层具有高渗透性,平均透水性为 $1.0\times 10^{-3}\text{m}^2/\text{s}$.	PCE 迅速分解,没有氯乙烯的形成,发现了地下水 PCE 快速降解和微生物参与的证据.	[29]
PCE	污染场地存在 PCE 羽流,土壤质地为砂壤土,地下水位在地下 2~3m,孔隙度为 0.34,含水层的导水率为 0.009cm/s.	ZVI 的注入刺激了原位微生物的生长,PCE 的生物降解还原脱氯效果显著增强.130d 后 PCE 从 0.5mg/L 降至 0.01mg/L.	[28]
CAHs	研究区域面积约 100m ² ,位于地表以下 9m 处.该含水层具有丰富的氯离子和硫酸盐.在地下水中检测到的 CAHs 总浓度超过 800μg/L.	ZVI 注入 253d 后氯乙烯的降解率为 97.5%,氯化乙烷的降解率为 80.2%.细菌总数增加 2~3 个数量级.	[38]
CAHs	场地地下水位在地表以下约 0.4~1.8m,地下水由西南向东北稳定流动,水力传导率为 $5.73\times 10^{-6}\text{m/s}$,平均水力梯度和流速分别为 1.5‰和 $2.56\times 10^{-3}\text{m/day}$,地下水中存在 CAHs 污染.	ZVI 注入 270d 后,氯代烃达到了很高的降解率,例如 TCA 的降解率达到了 99.6%.监测期间地下水的 ORP 和 DO 氧浓度明显降低,铁离子和总有机碳浓度升高.	[21]

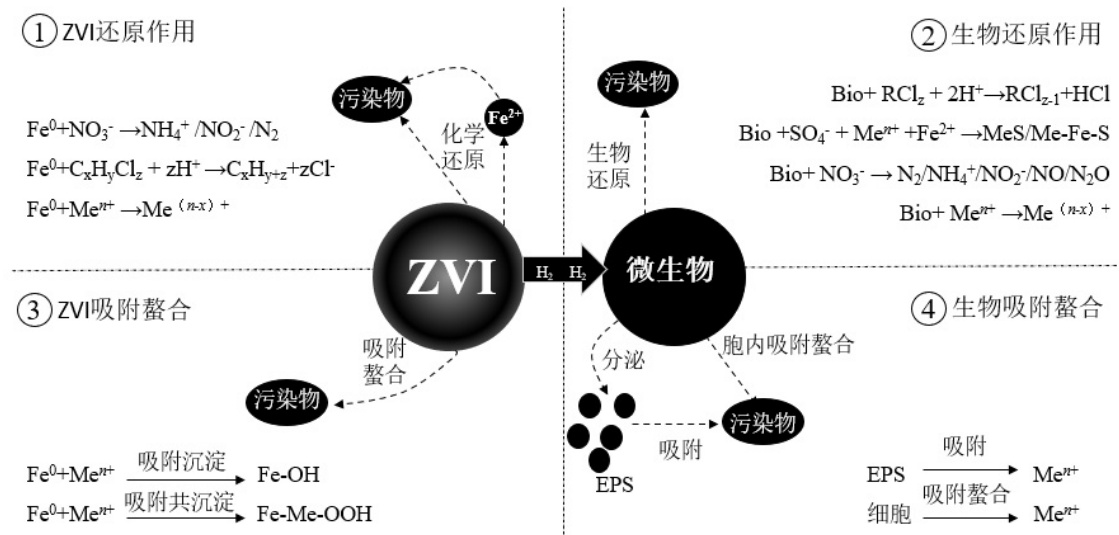


图 2 ZVI-BIO 体系对污染物的降解机制
Fig.2 The degradation mechanism of pollutants in the ZVI-BIO coupled system

2.2 耦合体系对重金属的去除效能

2.2.1 耦合体系对重金属的去除机制 在工矿业生产、农业施肥和再生水回灌等过程中,许多重金属(例如 Cu、Cr、Zn 等)会随地表径流下渗进入地下水中,造成地下水中重金属含量超标,给自然环境与人体健康造成极大危害.重金属的毒性不仅与其含量相关,还受到其生物可利用性的影响.ZVI-BIO 耦合系统可通过转变重金属的价态或形态来降低其生物可利用性,进而实现对重金属污染的修复,将重金属由毒性较大的价态转化为低毒性的价态或以沉淀、共沉淀的形式将其固定以减少毒性、降低生物可利用性.如图 2 所示,ZVI-BIO 耦合体系对重金属的去除机制主要包括:(1)ZVI 及其腐蚀产生的二价铁作为还原剂还原一些重金属(例如 Cu(II)、

Cr(VI)、Cd(II)、Pb(II)等),并进一步与水中游离的氢氧根结合形成难溶性的沉淀^[26,34].(2)ZVI 与水或氧反应生成的氢氧根离子和铁氧化物与重金属结合形成低溶性或不溶性的沉淀^[54-55].(3)微生物可以将 ZVI 的腐蚀产物转化为绿锈(Green rusts, GR)、磁铁矿、针铁矿等具有一定的吸附能力的活性物质,能够吸附重金属并将其包覆在 ZVI 表面的氧化膜中形成不溶性沉淀^[26].(4)微生物(例如产甲烷菌、产乙酸菌、硫酸盐还原菌(sulfate reducing bacteria, SBR)等)能够以 H₂ 作为电子供体将重金属直接还原为低毒性的价态,或者微生物的代谢产物(例如铁还原菌(iron reducing bacteria, IRB)的还原产物二价铁)也可将高价态的重金属间接还原.同时,一些特殊的微生物,例如 SBR,可以将地下水中的硫酸盐还原为 H₂S、HS⁻、

S²⁻等阴离子,并与重金属离子形成沉淀,此过程称为生物还原沉淀.(5)微生物细胞内的多肽、蛋白质等能够与重金属离子相结合,进而沉淀在细胞内部或通过分泌胞外聚合物(extracellular polymeric substance, EPS)与重金属螯合从而降低重金属的毒性,此过程称为生物吸附.

表 4 零价铁与微生物耦合体系对重金属的去除效率
Table 4 Heavy metals removal efficiency in the ZVI-BIO coupled system

污染物类型及浓度	零价铁类型及粒径	微生物来源	单一体系和耦合体系去除效率对比	参考文献
Cr(VI)(10mg/L)	铁屑,>10 目	肠埃希氏菌	18h 内,ZVI-BIO 耦合体系对 Cr(VI)的还原率达到 100%,高于单一微生物与 ZVI 体系的去除率,铬最终以 Cr(OH) ₃ 以及铁铬氧化水合物 [Fe _x Cr _{1-x} (OH) ₃] 形式存在.	[56]
As(V、III) (0.1mg/L~5mg/L)	nZVI,325 目	活性污泥	ZVI 与 SBR 耦合体系对 As(V)、As(III)的去除效率高于单一的 SBR 体系的去除效率,且在耦合体系中 As 主要通过形成 Fe-As-S 型沉淀被去除.	[57]
Cr(VI)(10mg/L)	mZVI,15mm	活性污泥	ZVI-BIO 耦合体系对 Cr(VI)的去除能力是单一铁体系的 4.3 倍,且耦合体系在 62d 后仍具有活性,远高于单一 ZVI 体系的使用周期(30d).耦合体系中铬的最终形式为(Cr ₆ Fe _{1-x})(OH) ₃ (S),Cr ₆ Fe _{1-x} OOH(S).	[26]
Zn(II)	铁粉, 0.25mm~2mm、 20μm~40μm	污染场地	ZVI-BIO 耦合系统对 Zn 的去除相对于单一 ZVI 系统来说最终产生的沉淀物更加稳定,溶解度低,从而使 Zn 离子很难再溶解到地下水中.	[20]
Cr(VI)(3.5mg/L)	颗粒铁,0.45mm	活性污泥	ZVI-BIO 耦合体系对 Cr(VI)的去除率比单一的 ZVI 体系高 62%,且耦合体系中 ZVI 的使用寿命延长了 64%.	[45]
Cu(II)	mZVI,约 255μm	活性污泥	ZVI-BIO 耦合系统对 Cu(II)的去除率在 95%以上,远高于单一的微生物体系,且随着 Cu(II)浓度的升高去除率始终保持稳定.	[58]

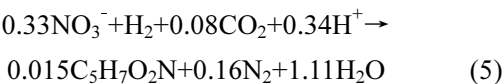
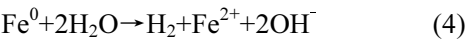
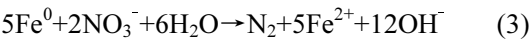
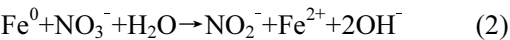
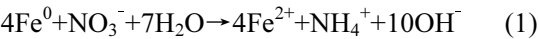
2.2.2 耦合体系中重金属的去除效率与产物构成
ZVI与微生物的协同作用增强了ZVI-BIO体系对重金属的去除率与去除速率,如表 4 所示,耦合体系对重金属的去除效率优于单一微生物或 ZVI 体系.汤洁等^[56]研究了铁屑与微生物协同条件下对铬的去除作用,结果发现 ZVI-BIO 体系在 18h 内对 Cr(VI)的去除率达到了 100%,单一微生物体系在 18h 内对 Cr(VI)的去除率为 60%,30h 内去除率为 77%,单一的 ZVI 体系在 9h 对 Cr(VI)的去除率为 22%,30h 后仍然是 28%左右,且 ZVI-BIO 耦合体系中二价铁的含量高于 ZVI 体系的二价铁含量.另外,Yin 等^[33]研究发现 ZVI-BIO 耦合体系中,铁活性矿物(例如绿锈、纤铁矿等)含量明显高于单一的 mZVI 体系,耦合体系对 Cr(VI)的去除效率是单一 ZVI 体系的 4.3 倍,且相较于单一 ZVI 体系具有更长的使用寿命;说明微生物增强了 ZVI 的反应活性,从而使 ZVI-BIO 体系更适用于重金属的去除.ZVI 与微生物之间的交互作用会引起钝化物和微生物代谢活性的改变,因此造成 ZVI-BIO 耦合体系中重金属的最终含量与形态相较于单一体系存在差异.大量的研究表明,ZVI-BIO 耦合体系对重金属的去除产物的稳定性高于单一体系^[14,58-59].Li 等^[59]发现 ZVI 与 SBR 耦合体系中,SBR 产生的硫化物会与重金属结合形成难

溶性沉淀或与铁腐蚀产物形成硫化铁沉淀,硫化铁进一步与重金属螯合形成稳定性更强的沉淀.方一莉等^[60]研究表明 ZVI-BIO 协同体系中 64%的高毒性、可生物利用的易溶态 Cr(VI)转变为铬铁氧化物和铬铁氢氧化物,随后的铁矿物转化过程中嵌入晶相,从而以低毒害、难生物利用的难溶态沉淀稳定在固相中.

2.3 耦合体系对硝酸盐的去除效能

2.3.1 耦合体系对硝酸盐的去除机制 由于工业废水、生活污水的排放以及农业中含氮肥料的过量使用,导致地下水硝酸盐浓度持续增加,使得众多地区存在地下水硝酸盐超标的问题;硝酸盐在人体内经硝酸盐还原酶作用生成亚硝酸盐,亚硝酸盐与多种癌症有关,并增加了婴儿高铁血红蛋白血症等疾病的风险.ZVI-BIO 耦合体系对硝酸盐的转化机制主要如下^[61-62]:首先,ZVI 对硝酸盐的还原作用,具体可用式(1)~式(3)来描述,其中铵根(NH₄⁺)为 ZVI 的主要还原产物^[31];其次,反硝化细菌通过一系列的还原酶将硝酸盐(NO₃⁻)和亚硝酸盐(NO₂⁻)还原为气态氮氧化物和氮气(N₂)的过程,根据碳源的不同可分为自养反硝化和异养反硝化^[2,63],其反应式见式(5)~式(6);另外,ZVI 与水反应生成氢气可作为氢自养反硝化菌的电子供体,从而弥补了地下水中电子供体的

不足^[15],促进了微生物的反硝化作用,其反应见式(4)~式(5).



2.3.2 耦合体系中硝酸盐的去除效率与产物构成 相关研究表明,在不存在电子供体的情况下,微生物几乎不能还原硝酸盐^[64],这成为硝酸盐污染生物修复的屏障.而 ZVI 能够快速、高效地还原硝酸盐,但 ZVI 去除硝酸盐的主要产物为氨氮,容易造成二次污染同时会对微生物产生毒害作用^[65].ZVI-BIO 耦合体系可在一定程度上缓解以上单一系统中存在的问题.如表 5 所示,ZVI-BIO 耦合体系对硝酸盐的去除效率高于单一体系^[15,64],在保证耦合体

系去除效率的前提下,往往需要调控外在条件的改变以减少耦合体系中氨氮的产生.Till 等^[62]认为耦合体系中存在生物与化学反应的动力学竞争,ZVI 的活性越高越不利于微生物反硝化的进行,进而造成大量氨氮的产生.ZVI-BIO 耦合体系对硝酸盐的去除存在适应阶段与对数阶段^[15],反应初期的化学还原可能是 ZVI 的生物毒性抑制了污染物的生物降解^[63,66-67],或者是微生物的存在促进了 ZVI 与水之间的反应,阻碍了 ZVI 与硝酸盐之间的电子传递,从而减少了氨氮的生成^[31].An 等^[66]研究了耦合系统对硝酸盐的去除,结果发现在反应前 4d,近 53%的硝酸盐被去除,大部分被还原成氨氮,而这一时期生物量未见明显的增加,表明非生物还原是这一时期硝酸盐去除的主要机制,4d 后生物量明显增加,且在硝酸盐去除过程中未见大量的氨氮生成,这可能是因为氢自养反硝化细菌吸附在 ZVI 表面或改变 ZVI 表面的钝化产物构成阻碍了 ZVI 与硝酸盐之间的电子转移.

表 5 零价铁与微生物耦合体系对硝酸盐的去除效率
Table 5 Nitrate removal efficiency in the ZVI-BIO coupled system

污染物类型及浓度	零价铁类型及粒径	微生物来源	单一体系和耦合体系去除效率对比	参考文献
NO_3^- (221mg/L)	nZVI,80nm	反硝化菌	ZVI-BIO 耦合系统在 8d 内将硝酸盐完全去除,产生氨的比例仅为 33%,远低于 ZVI 系统(ZVI 系统在 2d 内将硝酸盐完全还原为铵)	[66]
NO_3^- (110mg/L)	mZVI, >1.5μm	B350 菌群	ZVI-BIO 耦合体系在 3d 内将硝酸盐完全还原,而在单一 ZVI 系统中,只有 75%的硝酸盐被还原,单一微生物在 80h 后对硝酸盐的去除率为 82%,在大约 110h 后完全去除,硝酸盐还原率约比 ZVI-BIO 体系慢 30%	[15]
NO_3^- (55.8mg/L)	铁屑	活性污泥	ZVI-BIO 耦合系统中总氮的去除率为 67.85%,远高于单一 ZVI 系统(29.62%)和单一微生物体系(43.86%)	[68]
NO_3^- (55mg/L)	颗粒铁, 1.2mm	活性污泥	ZVI-BIO 耦合体系在 14d 内对硝酸盐的去除率达到了 95%,而单一 ZVI 系统在 14d 内对硝酸盐的去除率仅为 29%.ZVI-BIO 最终产物中铵的浓度高于单一 ZVI 体系	[27]
NO_3^-	nZVI,100nm	活性污泥	ZVI-BIO 耦合体系在 3d 内将硝酸盐完全去除,而 ZVI 系统在 3d 内的去除率为 22%,且 ZVI 对硝酸盐的还原产物主要是铵	[64]

2.4 耦合系统对污染物去除效率的影响因素

先前的研究表明,很多因素都会对 ZVI-BIO 体系的降解效率产生影响,例如污染物的类型、ZVI 的粒径和浓度、微生物所需的碳源、pH 值、温度、地下水中共存的有机物和无机物等^[69].关于影响 ZVI-BIO 耦合体系的降解效率的各个因素,此前已有论文详细介绍了单个影响因子的影响规律^[11,49],因此本文仅从材料本身与环境因素两个方面进行概要性总结,并对此前未被提及的其他影响因素(例如微生物含量)进行补充.

2.4.1 材料自身特性的影响 在 ZVI-BIO 体系中,ZVI 自身的参数特征和微生物的变化都会对该体系的降解效率起着关键性的作用.ZVI 的粒径和浓度是 ZVI-BIO 体系的重要影响因素.一方面,nZVI 相对于 mZVI 和颗粒铁来说比表面积较大,活性位点多,腐蚀速率高^[10,70].另一方面,ZVI 的粒径越小,浓度越高,毒性越大^[26,43]进而影响耦合体系对污染物的降解效率^[71].Kumar 等^[72]研究发现当 nZVI 的浓度高于 0.5g/L 时,SBR 的活性受到了抑制.Yin 等^[43]研究表明当 ZVI 的浓度在 1~3mg/L 时,随着 ZVI 浓度

的增加,耦合系统的去除效率逐渐增加.因此,选择合适的 ZVI 粒径与浓度会提高 ZVI-BIO 体系对污染物的去除效率.

微生物的浓度(生物量)也会对 ZVI-BIO 耦合系统产生一定的影响.一方面,生物量的大小影响微生物对污染物吸附的能力^[27];另一方面,生物量的增多会增强微生物对污染物的还原去除作用,但是过多的微生物可能会吸附在 ZVI 表面,从而阻碍了污染物与 ZVI 之间的电子传递,减少 ZVI 表面的活性位点^[15].An 等^[66]研究表明在 OD422 为 0.009~0.026 时生物量的增加会使反硝化细菌对硝酸盐的竞争增强从而减少了氮氮的生成,但生物量过多会受限于电子供体的不足而减慢微生物的生长.

2.4.2 环境因子的影响 对 ZVI-BIO 体系可产生影响的环境因子主要包括 pH 值、DO、温度、有机物、无机物等,其影响主要体现在几个方面:(1)影响微生物的生长与繁殖,pH 值、温度是影响微生物活性的重要因素,过高或过低的温度、pH 值都不利于微生物的生长与繁殖,进而影响微生物对污染物的降解效率^[43,73].Yin 等^[43]研究表明,当 ZVI-BIO 耦合系统的 pH 值从 6 降到 5 时污染物的去除率随之降低,这可能是较低的 pH 值抑制了微生物的活性.而地下水中部分有机物的存在,例如腐殖酸、富里酸等

能够为微生物的生长提供碳源与电子供体从而促进微生物对污染物的去除.(2)影响 ZVI 的腐蚀程度与活性位点.例如,有机物、无机物能吸附在 ZVI 表面从而阻碍其与污染物之间的电子传递,或与 ZVI 腐蚀产物结合改变其构成从而影响修复效率.此外,研究发现腐殖酸能够与 ZVI 腐蚀产物发生螯合作用形成复杂的产物从而阻碍 ZVI 与目标污染物的反应,降低污染物去除效率.高浓度的硝酸盐会与氧化铁络合形成钝化层阻碍污染物与 ZVI 之间的电子传递,从而影响污染物的降解效率^[49,74].地下水并不是严格的厌氧环境,溶解氧的存在可能会加速 ZVI 的腐蚀从而影响污染物的非生物降解,同时,在耦合体系中,溶解氧作为微生物的电子供体可以被微生物迅速利用,从而减缓了 DO 对零价铁腐蚀的影响^[43].(3)与目标污染物竞争电子供体.地下水中存在许多其它电子受体,例如硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐等,会与污染物竞争电子供体,从而影响目标污染物的降解效率.Barnes 等^[47]发现在浓度为 1200mg/L 的硫酸盐存在时,硫酸盐还原菌利用电子供体的能力强于脱氯菌,从而会优先降解硫酸盐,从而降低污染物的去除效率.

3 零价铁与微生物耦合体系的内在交互作用机制

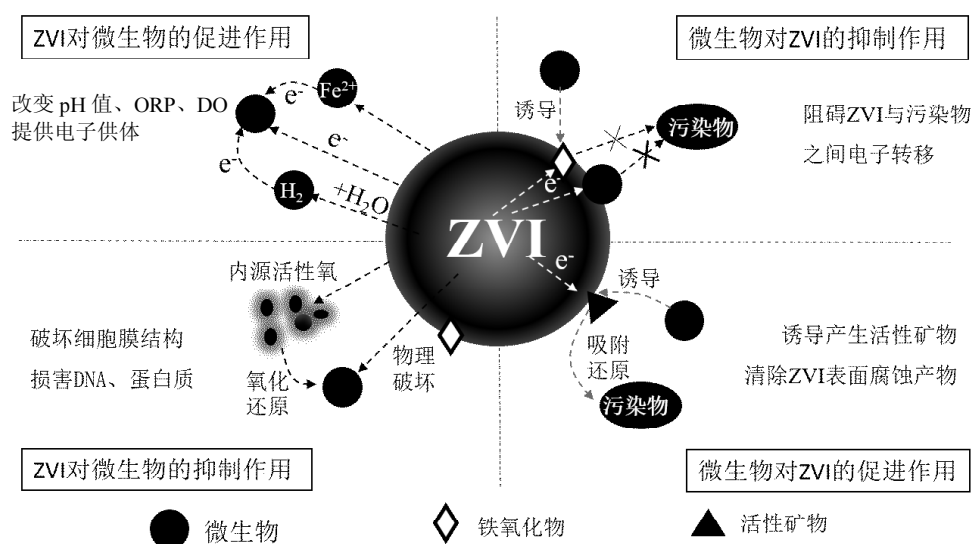


图 3 零价铁与微生物之间的交互作用

Fig.3 Interaction between zero-valent iron and microorganisms

ZVI-BIO 耦合体系对于污染物的降解效率普遍高于单一的微生物系统和 ZVI 系统,但是耦合体

系的去除效率并不是简单的叠加关系,而是相互作用的结果^[8].ZVI 与微生物之间的交互作用能够有效

的解决 ZVI 表面钝化层和微生物缺少电子供体的问题,但同时也会以某些方式彼此抑制.因此,了解 ZVI 与微生物之间的交互作用机制有助于准确评价 ZVI-BIO 系统在实际过程中的可行性.ZVI 与微生物的交互作用如图 3 所示.

3.1 零价铁对微生物作用的促进机制

3.1.1 零价铁改变了水化学条件 ZVI-BIO 耦合系统中 ZVI 可以通过改变 pH 值、ORP 等水化学条件从而为微生物提供更有利的环境来增强微生物自身的生长活性以及群落多样性^[14,47].Zhang 等^[14]对比了单一微生物系统与 ZVI-BIO 系统中 ORP 的变化,ZVI 的存在消耗了水中的 DO、降低了水中的 ORP,从而为 SBR 生长和硫酸盐还原活性的增强创造了更有利的厌氧环境.

3.1.2 零价铁为微生物提供电子供体 ZVI 可通过直接或间接的方式为微生物提供电子供体以促进微生物对污染物的降解.首先,ZVI 可以为微生物提供电子供体从而促进微生物的生长与繁殖^[47,75-76].1987 年首次证明了 ZVI 在微生物利用二氧化碳产甲烷的过程中可作为微生物的电子供体^[77].其次,ZVI 可以与水反应产生 H_2 供微生物利用^[66,78],1998 年 Till 等^[62]通过自制连颈瓶实验证明了 ZVI 产生的 H_2 可以作为氢自养反硝化菌的电子供体来促进反硝化菌对硝酸盐的去除.但是 ZVI 腐蚀产生 H_2 的量可能会影响微生物的群落结构,这是因为不同的微生物有不同的氢阈值,当 ZVI 的浓度为 1g/L 时,虽然抑制了脱氯菌的生长但是却大大促进了产甲烷菌的生长,可能是由于 ZVI 腐蚀产生了大量的 H_2 达到了产甲烷菌的氢阈值,从而更适合产甲烷菌的生长.此外,ZVI 腐蚀产生的 Fe^{2+} 也可以作为微生物的电子供体,研究表明, Fe^{2+} 与微生物的耦合体系在 14d 内可将 80% 的硝酸盐还原,而单一的 Fe^{2+} 系统并没有观察到硝酸盐的还原,表明 Fe^{2+} 可以作为微生物还原硝酸盐的电子供体^[64].

3.1.3 零价铁降低了污染物的生物毒性 地下水中污染物大多数会对微生物产生很大的毒害作用,在 ZVI-BIO 耦合体系中,通过 ZVI 对污染物的化学还原可以快速去除一部分污染物,从而降低污染物对微生物的毒性作用,缩短微生物的适应期以强化微生物对污染物的降解作用;另外,ZVI 腐蚀产生 Fe^{2+} 、铁氧化物也可以通过絮凝、沉淀、还原的作

用去除污染物从而减轻污染物对微生物的毒害作用^[79].

3.2 零价铁对微生物作用的抑制机制

ZVI 对微生物的不利影响主要是源于其对微生物的细胞毒害作用.ZVI 与微生物直接接触会破坏微生物细胞膜结构,使细胞膜通透性增加,外部离子进入细胞内造成 DNA 和蛋白质的损害^[80-82];同时 ZVI 的加入生成的内源性活性氧引起细胞的氧化应激反应,使细胞蛋白质和核酸变性后造成细胞失活^[83].相关研究采用扫描电镜和透射电镜对细胞形态进行分析,结果表明经过 nZVI 处理的微生物细胞表面黏附的大量表面粗糙多孔的 ZVI 颗粒,且细胞分裂明显,说明 ZVI 破坏了细胞膜结构,从而导致细胞失活^[80].但是,ZVI 对微生物的抑制作用是阶段性的,在耦合体系中,前期因为 ZVI 的毒性作用会抑制微生物的生长,但随着 ZVI 逐渐钝化在 ZVI 表面形成钝化膜,其生物毒性逐渐减弱后微生物可以恢复其活性^[63].

3.3 微生物对零价铁作用的促进机制

ZVI 表面腐蚀产物的产生是影响 ZVI 活性的关键原因,腐蚀产物的产生会影响 ZVI 与污染物之间的电子转移,从而影响 ZVI 的反应活性.在 ZVI-BIO 系统中,一些微生物的存在能够清除 ZVI 表面的腐蚀产物恢复零价铁的活性中心^[13,84],进而提高了耦合系统对污染物的降解效率,延长 ZVI 的使用寿命^[84].Gerlach 等^[85]研究表明,铁还原菌能够将 ZVI 表面的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,破坏 ZVI 表面的钝化层,提供了更多的活性位点促进 ZVI 对污染物的降解,其还原产物 Fe^{2+} 能够进一步用于污染物的降解^[84].此外,微生物可以改变 ZVI 表面钝化产物的构成,诱导 ZVI 腐蚀产生高活性矿物(例如绿锈、纤铁矿、磁铁矿等)来吸附降解污染物^[86],据报道,绿锈中含有 75% 的 Fe^{2+} 化合物,且比其溶解性的 Fe^{2+} 更具反应性^[45].Yin 等^[26]研究表明 ZVI-BIO 体系中 ZVI 表面产生了活性较高的矿物质,这些物质能够吸附并还原 $Cr(VI)$,同时提高了污染物与 ZVI 之间的电子传递.最后,在微生物新陈代谢过程中会产生大量的酸性物质降低体系的 pH 值,使 ZVI 表面氧化膜溶解,从而恢复 ZVI 的反应活性.

3.4 微生物对零价铁作用的抑制机制

微生物对 ZVI 的抑制作用主要是微生物阻碍了

ZVI 与污染物之间的电子转移.首先,在 ZVI-BIO 耦合体系中,微生物吸附在 ZVI 表面减少了 ZVI 表面的活性位点,阻碍了污染物与 ZVI 之间的电子转移^[13].其次,一些微生物的存在可能会加剧 ZVI 表面的钝化,改变 ZVI 表面钝化产物的构成,诱导 ZVI 腐蚀产生非晶态铁氧化物,从而影响 ZVI 与污染物之间的电子传递^[26,63,74],降低 ZVI 的反应活性. Honetschlägerová 等^[13]研究了 IRB 对 nZVI 去除 TCE 的影响,结果发现在 ZVI-BIO 耦合体系中产生了低溶性或不溶性的 FeOOH 阻碍了污染物与 ZVI 之间的电子转移,降低了 ZVI 对 TCE 的去除率. An 等^[63]研究表明单一 ZVI 系统,钝化产物主要由 Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃ 组成,而在微生物的存在下,其钝化产物转变为非晶态的 FeOOH,钝化产物的改变影响了硝酸盐与 ZVI 之间的电子转移,从而抑制了硝酸盐的化学还原.

4 结语

虽然 ZVI-BIO 耦合技术在地下水修复方面具有很大的潜力,但仍存在一些问题与挑战需要进一步研究.

(1)大多数研究表明 ZVI 的粒径、浓度、含量等特征参数可以影响 ZVI-BIO 耦合系统的降解效率,但是关于如何通过调控注入 ZVI 的相关参数来定向激发原位生物过程的研究尚少,因此,今后研究中应加强通过调控注入 ZVI 的特征参数(粒径、浓度、含量、修饰与改性)来定向优化 ZVI-BIO 耦合系统修复效率的相关研究.

(2)地下水系统是一个复杂的环境,往往存在着多种有机或无机组分,其中某些共存的电子受体(例如硝酸盐、硫酸盐等)会与污染物竞争电子,从而影响污染物的去除效率,因此,在研究中需要关注这些共存电子受体对目标污染物的电子竞争问题,以期提高耦合系统的去除效率.

(3)ZVI-BIO 耦合体系对污染物的去除效能不是生物-非生物作用的简单叠加,而是相互影响的结果.但是目前针对耦合体系强化去除污染物的内在机制尚未形成统一的认识.为了从微观上阐释耦合体系强化修复的内在原理和从理论上指导耦合体系的自驱动激发过程,需要精确诊断和深入解析地下水含水层中 ZVI 和微生物之间交互驱动的关键作用

过程.

(4)目前,在针对 ZVI-BIO 耦合体系修复效果进行评估和优化时,多是以污染物的去除效率与去除速率作为关键指标,而忽略了该环境下可能产生的所有产物构成及其引发的环境效应.因此,在研究中需要关注不同条件下耦合体系对污染物去除的产物差异以及产物的环境效应.

参考文献:

- [1] Zhang Q, Wang Y, Wang Z, et al. Active biochar support nano zero-valent iron for efficient removal of U(VI) from sewage water [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021,852:156993.
- [2] Pu J, Feng C, Liu Y, et al. Pyrite-based autotrophic denitrification for remediation of nitrate contaminated groundwater [J]. *Bioresource Technology*, 2014,173:117-123.
- [3] Atashgahi S, Lu Y, Zheng Y, et al. Geochemical and microbial community determinants of reductive dechlorination at a site biostimulated with glycerol [J]. *Environmental Microbiology*, 2017, 19(3):968-981.
- [4] 张博凡,熊鑫,韩卓,等.菌糠强化微生物降解石油污染土壤修复研究 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(3):1139-1146.
- [5] Zhang B F, Xiong X, Han Z, et al. Bioremediation of petroleum contaminated soil by microorganisms enhanced with spent mushroom substrate [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(3):1139-1146.
- [6] Tang F, Xin J, Zheng T, et al. Individual and combined effects of humic acid, bicarbonate and calcium on TCE removal kinetics, aging behavior and electron efficiency of mZVI particles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017,324:324-335.
- [7] Domga R, Togue-Kamga F, Noubactep C, et al. Discussing porosity loss of Fe⁰ packed water filters at ground level [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015,263:127-134.
- [8] Frick H, Tardif S, Kandler E, et al. Assessment of biochar and zero-valent iron for in-situ remediation of chromated copper arsenate contaminated soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,655: 414-422.
- [9] 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.
- [10] Wang W, Wu Y. Combination of zero-valent iron and anaerobic microorganisms immobilized in luffa sponge for degrading 1,1,1-trichloroethane and the relevant microbial community analysis [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2017,101(2):783-796.
- [11] Xie Y, Dong H, Zeng G, et al. The interactions between nanoscale zero-valent iron and microbes in the subsurface environment: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017,321:390-407.
- [12] 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(4): 667-693.

- [12] Huber D L. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles [J]. *Small*, 2005,1(5):482-501.
- [13] Honetschlägerová L, Akarohlid R, Martinec M, et al. Interactions of nanoscale zero valent iron and iron reducing bacteria in remediation of trichloroethene [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018,127:241-246.
- [14] Zhang D, Wang J, Zhao J, et al. Comparative study of nickel removal from synthetic wastewater by a sulfate-reducing bacteria filter and a zero valent iron-sulfate-reducing bacteria filter [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2016,33(3/4):318-324.
- [15] Zhang Y, Douglas G B, Kaksonen A H, et al. Microbial reduction of nitrate in the presence of zero-valent iron [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,646:1195-1203.
- [16] Comba S, Di Molfetta A, Sethi R. A comparison between field applications of nano-, micro-, and millimetric zero-valent iron for the remediation of contaminated aquifers [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011,215(1-4):595-607.
- [17] Rónavári A, Balázs M, Tolmásov P, et al. Impact of the morphology and reactivity of nanoscale zero-valent iron (NZVI) on dechlorinating bacteria [J]. *Water Research*, 2016,95:165-173.
- [18] 郑西来,唐凤琳,辛佳,等.污染地下水零价铁原位反应带修复技术:理论·应用·展望 [J]. *环境科学研究*, 2016,29(2):155-163.
- Zheng X L, Tang F L, Xin J, et al. Development of a zero-valent iron-based in-situ reactive zones technique for remediation of contaminated groundwater [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016,29:155-163.
- [19] Velimirovic M, Simons Q, Bastiaens L. Use of CAH-degrading bacteria as test-organisms for evaluating the impact of fine zerovalent iron particles on the anaerobic subsurface environment [J]. *Chemosphere*, 2015,134:338-345.
- [20] Kumar N, Chaurand P, Rose J, et al. Synergistic effects of sulfate reducing bacteria and zero valent iron on zinc removal and stability in aquifer sediment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015,260:83-89.
- [21] Yang J, Meng L, Guo L. In situ remediation of chlorinated solvent-contaminated groundwater using ZVI/organic carbon amendment in China: field pilot test and full-scale application [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018,25(6):5051-5062.
- [22] Xu G, Wang J, Lu M. Complete debromination of decabromodiphenyl ether using the integration of *Dehalococcoides* sp. strain CBDB1 and zero-valent iron [J]. *Chemosphere*, 2014,117:455-461.
- [23] Dong H, Xie Y, Zeng G, et al. The dual effects of carboxymethyl cellulose on the colloidal stability and toxicity of nanoscale zero-valent iron [J]. *Chemosphere*, 2016,144:1682-1689.
- [24] Wang W, Jin Z, Li T, et al. Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol-water solution for nitrate removal [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(8):1396-1404.
- [25] Kocur C M D, Lomheim L, Boparai H K, et al. Contributions of abiotic and biotic dechlorination following carboxymethyl cellulose stabilized nanoscale zero valent iron injection [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015,49(14):8648-8656.
- [26] Yin W, Li Y, Wu J, et al. Enhanced Cr(VI) removal from groundwater by Fe 0-H₂O system with bio-amended iron corrosion [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017,332:42-50.
- [27] Oh S, Seo Y, Kim B, et al. Microbial reduction of nitrate in the presence of zero-valent iron and biochar [J]. *Bioresource Technology*, 2016,200:891-896.
- [28] Sheu Y T, Lien P J, Chen K F, et al. Application of NZVI-contained emulsified substrate to bioremediate PCE-contaminated groundwater - A pilot-scale study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016,304: 714-727.
- [29] Mackenzie K, Bleyl S, Kopinke F, et al. Carbo-Iron as improvement of the nanoiron technology: From laboratory design to the field test [J]. *Science of The Total Environment*, 2016,563-564:641-648.
- [30] Kocur C M D, Lomheim L, Molenda O, et al. Long-term field study of microbial community and dechlorinating activity following carboxymethyl cellulose-stabilized nanoscale zero-valent iron injection [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50(14): 7658-7670.
- [31] An Y, Li T, Jin Z, et al. Effect of property changes of iron nanoparticles on final product distribution in an autotrophic denitrification system from groundwater [C]//International Conference on Bioinformatics & Biomedical Engineering, 2010.
- [32] 徐海玉,张明青,陈昱昱.有机凹凸棒土负载纳米零价铁去除水中六价铬 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(12):5079-5084.
- Xiu H Y, Zhang M Q, Chen Y Y. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using organically modified attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(12): 5079-5084.
- [33] Li Z, Greden K, Alvarez P J, et al. Adsorbed polymer and NOM limits adhesion and toxicity of nano scale zerovalent iron to *E. coli* [J]. *Environ Sci Technol*, 2010,44(9):3462-3467.
- [34] Liu Q, Sheng Y, Wang W, et al. Remediation and its biological responses of Cd contaminated sediments using biochar and minerals with nanoscale zero-valent iron loading [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,713:136650.
- [35] Vogel M, Nijenhuis I, Lloyd J, et al. Combined chemical and microbiological degradation of tetrachloroethene during the application of Carbo-Iron at a contaminated field site [J]. *Science of The Total Environment*, 2018,628-629:1027-1036.
- [36] Chen K F, Yeh T Y, Ka C M, et al. Application of nanoscale zero-valent iron (nZVI) to enhance microbial reductive dechlorination of TCE: A feasibility study [J]. *Current Nanoscience*, 2012,8:55-59.
- [37] Koenig J C, Boparai H K, Lee M J, et al. Particles and enzymes: Combining nanoscale zero valent iron and organochlorine respiring bacteria for the detoxification of chloroethane mixtures [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016,308:106-112.
- [38] Wu N, Zhang W, Wei W, et al. Field study of chlorinated aliphatic hydrocarbon degradation in contaminated groundwater via micron zero-valent iron coupled with biostimulation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,384:123349.
- [39] 吴乃瑾,宋云,魏文侠,等.微米铁复合生物碳源对地下水中1,2-二氯乙烷的高效去除 [J]. *环境科学*, 2019,40(3):1302-1309.
- Wu N J, Song Y, Wei W X, et al. High efficiency removal of 1,2-dichloroethane from groundwater by microscale zero-valent iron combined with biological carbon source [J]. *Environmental Science*, 2019,40:1302-1309.

- [40] Newsome L, Morris K, Cleary A, et al. The impact of iron nanoparticles on technetium-contaminated groundwater and sediment microbial communities [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 364:134–142.
- [41] Paul L, Herrmann S, Bender Koch C, et al. Inhibition of microbial trichloroethylene dechlorination by Fe (III) reduction depends on Fe mineralogy: A batch study using the bioaugmentation culture KB-1 [J]. *Water Research*, 2013,47(7):2543–2554.
- [42] Xiu Z, Jin Z, Li T, et al. Effects of nano-scale zero-valent iron particles on a mixed culture dechlorinating trichloroethylene [J]. *Bioresource Technology*, 2010,101(4):1141–1146.
- [43] Yin W, Wu J, Li P, et al. Reductive transformation of pentachloronitrobenzene by zero-valent iron and mixed anaerobic culture [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012,210:309–315.
- [44] Martins M, Faleiro M L, Barros R J, et al. Characterization and activity studies of highly heavy metal resistant sulphate-reducing bacteria to be used in acid mine drainage decontamination [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009,166(2):706–713.
- [45] Zhong J, Yin W, Li Y, et al. Column study of enhanced Cr(VI) removal and longevity by coupled abiotic and biotic processes using Fe^0 and mixed anaerobic culture [J]. *Water Research*, 2017,122:536–544.
- [46] Lampron K J, Chiu P C, Cha D K. Reductive dehalogenation of chlorinated ethenes with elemental iron: The role of microorganisms [J]. *Water Research*, 2001,35(13):3077–3084.
- [47] Barnes R J, Riba O, Gardner M N, et al. Inhibition of biological TCE and sulphate reduction in the presence of iron nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2010,80(5):554–562.
- [48] Shanbhogue S S, Bezbaruah A, Simsek S, et al. Trichloroethene removal by separately encapsulated and co-encapsulated bacterial degraders and nanoscale zero-valent iron [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017,125:269–276.
- [49] Dong H, Li L, Lu Y, et al. Integration of nanoscale zero-valent iron and functional anaerobic bacteria for groundwater remediation: A review [J]. *Environment International*, 2019,124:265–277.
- [50] Choi J, Kim Y, Choi S J. Reductive dechlorination and biodegradation of 2,4,6-trichlorophenol using sequential permeable reactive barriers: Laboratory studies [J]. *Chemosphere*, 2007,67(8):1551–1557.
- [51] 周雅珍.零价铁—微生物—活性炭耦合固定化颗粒去除地下水三氯乙烷 [D]. 上海:华东理工大学, 2014.
- Zhou Y Z. Bio-beads with immobilized anaerobic bacteria, zero-valent iron, bio-beads with immobilized anaerobic bacteria, zero-valent iron, and active carbon for the removal of trichloroethane from groundwater [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014.
- [52] Wang S, Tseng S. Reductive dechlorination of trichloroethylene by combining autotrophic hydrogen-bacteria and zero-valent iron particles [J]. *Bioresource Technology*, 2009,100(1):111–117.
- [53] Rosenthal H, Adrian L, Steiof M. Dechlorination of PCE in the presence of Fe^0 enhanced by a mixed culture containing two Dehalococcoides strains [J]. *Chemosphere*, 2004,55(5):661–669.
- [54] Mu Y, Jia F, Ai Z, et al. Iron oxide shell mediated environmental remediation properties of nano zero-valent iron [J]. *Environmental science. Nano*, 2017,4(1):27–45.
- [55] 秦泽敏,董黎明,刘 平,等.零价纳米铁吸附去除水中六价铬的研究 [J]. *中国环境科学*, 2014,(12):3106–3111.
- Qin Z M, Dong L M, Liu P, et al. Removal Cr^{6+} from water using nanoscale zero-valent iron [J]. *China Environmental Science*, 2014, (12):3106–3111.
- [56] 汤 洁,王卓行,徐新华.铁屑-微生物协同还原去除水体中 Cr(VI) 研究 [J]. *环境科学*, 2013,34(7):2650–2657.
- Tang J, Wang Z H, Xu X H. Removal of Cr(VI) by iron filings with microorganisms to recover iron reactivity [J]. *Environmental Science*, 2013,34(7):2650–2657.
- [57] Zacarias-Estrada O L, Ballinas-Casarrubias L, Montero-Cabrera M E, et al. Arsenic removal and activity of a sulfate reducing bacteria-enriched anaerobic sludge using zero valent iron as electron donor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,384:121392.
- [58] Bai H, Kang Y, Quan H, et al. Bioremediation of copper-containing wastewater by sulfate reducing bacteria coupled with iron [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013,129:350–356.
- [59] Li X, Wu Y, Zhang C, et al. Immobilizing of heavy metals in sediments contaminated by nonferrous metals smelting plant sewage with sulfate reducing bacteria and micro zero valent iron [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016,306:393–400.
- [60] 方一莉.羧甲基纤维素改性纳米零价铁协同微生物修复铬污染土壤 [D]. 上海:华南理工大学, 2018.
- Fang Y L. Remediation of chromium contaminated soil by carboxymethyl cellulose modified nano-sized Fe^0 and microorganisms [D]. Shanghai: South China University of Technology, 2018.
- [61] An Y, Li T, Jin Z, et al. Nitrate degradation and kinetic analysis of the denitrification system composed of iron nanoparticles and hydrogenotrophic bacteria [J]. *Desalination*, 2010,252(1–3):71–74.
- [62] Till B A, Weathers L J, Alvarez P J J. Fe(0) -supported autotrophic denitrification [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998,32:634–639.
- [63] An Y, Dong Q, Zhang K. Bioinhibitory effect of hydrogenotrophic bacteria on nitrate reduction by nanoscale zero-valent iron [J]. *Chemosphere*, 2014,103:86–91.
- [64] Shin K, Cha D K. Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron [J]. *Chemosphere*, 2008,72(2):257–262.
- [65] Peng L, Liu Y, Gao S, et al. Evaluation on the Nanoscale Zero Valent Iron Based Microbial Denitrification for Nitrate Removal from Groundwater [J]. *Scientific Reports*, 2015,5(1).
- [66] An Y, Li T, Jin Z, et al. Decreasing ammonium generation using hydrogenotrophic bacteria in the process of nitrate reduction by nanoscale zero-valent iron [J]. *Science of The Total Environment*, 2009,407(21):5465–5470.
- [67] Lu J S, Lian T T, Su J F. Effect of zero-valent iron on biological denitrification in the autotrophic denitrification system [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2018,44(10):6011–6022.
- [68] 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.
- [69] 宋 歌,张文静,毕 贞,等.多因素对 ANAMMOX 菌利用零价铁还原硝酸盐过程影响 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(11):4666–4672.

- Song G, Zhang W J, Bi Z, et al. Effects of multiple factors on the process of ANAMMOX bacteria strengthening nitrate reduction by zero-valent iron [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(11):4666–4672.
- [70] Guan X, Sun Y, Qin H, et al. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994–2014) [J]. *Water Research*, 2015,75:224–248.
- [71] Tilston E L, Collins C D, Mitchell G R, et al. Nanoscale zerovalent iron alters soil bacterial community structure and inhibits chloroaromatic biodegradation potential in Aroclor 1242-contaminated soil [J]. *Environmental Pollution*, 2013,173:38–46.
- [72] Kumar N, Omeregie E O, Rose J, et al. Inhibition of sulfate reducing bacteria in aquifer sediment by iron nanoparticles [J]. *Water Research*, 2014,51:64–72.
- [73] 周 艳. 氢自养反硝化与纳米铁还原耦合体系去除地下水中硝酸盐研究 [D]. 成都:成都理工大学, 2018.
- Zhou Y. Experimental study on removal of nitrate from groundwater by coupling system of hydrogenotrophic denitrification and nano-iron reduction [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2018.
- [74] Chen L, Jin S, Fallgren P H, et al. Passivation of zero-valent iron by denitrifying bacteria and the impact on trichloroethene reduction in groundwater [J]. *Water Science and Technology*, 2013,67(6):1254–1259.
- [75] Xu C, Wang X, An Y, et al. Potential electron donor for nanoiron supported hydrogenotrophic denitrification: H_2 gas, Fe^0 , ferrous oxides, $Fe^{2+}(aq)$, or $Fe^{2+}(ad)$? [J]. *Chemosphere*, 2018,202:644–650.
- [76] Karri S, Sierra-Alvarez R, Field J A. Zero valent iron as an electron-donor for methanogenesis and sulfate reduction in anaerobic sludge [J]. *Biotechnol. Bioeng.*, 2005,92(7):810–819.
- [77] Daniels L, Belay N, Rajagopal B S, et al. Bacterial methanogenesis and growth from CO_2 with elemental iron as the sole source of electrons [J]. *Science*, 1987,237:509–511.
- [78] Hwang Y, Sivagurunathan P, Lee M, et al. Enhanced hydrogen fermentation by zero valent iron addition [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019,44(6):3387–3394.
- [79] Wang S, Zheng D, Wang S, et al. Remediating acidification and deterioration of aerobic post-treatment of digested effluent by using zero-valent iron [J]. *Bioresource Technology*, 2018,247:477–485.
- [80] Lv Y, Niu Z, Chen Y, et al. Bacterial effects and interfacial inactivation mechanism of nZVI/Pd on *Pseudomonas putida* strain [J]. *Water Research*, 2017,115:297–308.
- [81] Fajardo C, Saccà M L, Martínez-Gomariz M, et al. Transcriptional and proteomic stress responses of a soil bacterium *Bacillus cereus* to nanosized zero-valent iron (nZVI) particles [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(6):1077–1083.
- [82] 陆 贤,郭美婷,张伟贤. 纳米零价铁对耐四环素菌耐药特性的影响 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(1):381–385.
- Lu X, Guo M T, Zhang W X. Influence of nanoscale zero-valent iron (nZVI) on resistance character of tetracycline resistant bacteria [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(1):381–385.
- [83] Saccà M L, Fajardo C, Nande M, et al. Effects of nano zero-valent iron on *Klebsiella oxytoca* and stress response [J]. *Microbial Ecology*, 2013,66(4):806–812.
- [84] Yang Z, Wang X, Li H, et al. Re-activation of aged-ZVI by iron-reducing bacterium *Shewanella putrefaciens* for enhanced reductive dechlorination of trichloroethylene [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2017,92(10):2642–2649.
- [85] Gerlach R, Cunningham A B, Caccavo F. Dissimilatory iron-reducing bacteria can influence the reduction of carbon tetrachloride by iron metal [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000,34(12):2461–2464.
- [86] Kumar N, Millot R, Battaglia-Brunet F, et al. Microbial and mineral evolution in zero valent iron-based permeable reactive barriers during long-term operations [J]. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 2016,23(6): 5960–5968.

作者简介: 袁梦姣(1996-),女,河南许昌人,中国海洋大学硕士研究生,主要从事地下水污染修复研究。