



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202302059 中图分类号 X703 文献标识码 A

卓亿元, 刘草葱, 姜蕾, 等. 铁/锰矿基人工湿地脱氮除磷性能及机理[J]. 环境工程学报, 2023, 17(5): 1441-1450. [ZHUO Yiyuan, LIU Caocong, JIANG Lei, et al. Performance and mechanism of nitrogen and phosphorus removal in iron/manganese ore-based constructed wetlands for[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(5): 1441-1450.]

铁/锰矿基人工湿地脱氮除磷性能及机理

卓亿元¹, 刘草葱¹, 姜蕾¹, 马江森¹, 马锐¹, 程麟淞¹, 毛圆翔¹, 沈秋实¹, 赵刘伟², 许晓毅³, 吉芳英^{1,✉}

1. 重庆大学环境与生态学院, 重庆 400045; 2. 中国建筑西南设计研究院有限公司, 成都 610042; 3. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215001

摘 要 铁氧化物和锰氧化物均可在缺氧条件下介导氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)的氧化去除, 这 2 项技术被称为铁氨氧化(Feammox)和锰氨氧化(Mnammox)。此外, 金属氧化物对总磷(TP)也有去除能力, 因此, 在人工湿地中具有良好的应用前景。为比较铁矿基和锰矿基人工湿地的脱氮除磷效果, 本研究建立了铁矿基人工湿地(CW-Fe)、锰矿基人工湿地(CW-Mn)和砾石对照组人工湿地(CW-C)3 组人工湿地。结果表明, CW-Fe 和 CW-Mn 的脱氮除磷性能均优于 CW-C。尽管锰矿对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附作用最强, 但 CW-Fe 却表现出了更优越的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 长期去除性能。在基质对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附饱和后, CW-Fe 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率仍有 39.93%~62.4%, 而 CW-Mn 只有 29.15%~35.4%。由于铁矿和锰矿溶出的金属离子能与磷酸盐结合形成稳定的沉淀, 从而有效去除 TP, CW-Fe 和 CW-Mn 均有优异的 TP 去除性能。CW-Mn 的 TP 去除率最高, 为 95.26%, 其次是 CW-Fe, 为 79.97%。在微生物方面, 具有还原铁氧化物和氧化 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 潜力的 *Bacillus* 和 *Exiguobacterium* 在 CW-Fe 中均得到了显著富集。结合水质数据及脱氮相关功能菌的分析, 推测出 Feammox 中可能更倾向于将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 直接氧化为 N_2 , 而 Mnammox 则是更倾向于先将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化为 $\text{NO}_x^-\text{-N}$ 。本研究可为探索同步脱氮除磷的低能耗污水处理工艺及人工湿地中基质的选择提供案例参考。

关键词 人工湿地; 铁氨氧化; 锰氨氧化; 营养物质去除

人工湿地是一种环境友好的、可持续的废水处理技术, 具有性能稳定、运行和维护成本低等优点。在人工湿地中, 微生物活动是实现总氮(TN)去除的主要途径^[1]。传统方法主要是采用硝化和反硝化作用来去除 TN。然而, 生活污水中 TN 主要由 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 组成, 在人工湿地缺氧区域中, 溶解氧缺乏限制了硝化过程, 导致 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率低, 进而导致 TN 去除效率差。研究人员探索了多种方法来提高 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效率, 例如人工曝气^[2]、复合人工湿地^[3]、潮汐流人工湿地^[4]等。然而, 这些方法都使系统比传统人工湿地更加复杂或耗能。实际上, 在保持传统人工湿地优点的同时, 可以通过改变人工湿地基质来提高其脱氮效率。

为提高人工湿地对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率, 除了填充沸石等对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 具有吸附作用的基质外^[5], 还可以选择对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 具有氧化作用的基质。近年来出现了 2 种独特的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化途径, 即在缺氧条件下, Fe(III) 和 Mn(IV) 均可氧化去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 。这 2 种技术分别被称为铁氨氧化(Feammox)和锰氨

收稿日期: 2023-02-14; 录用日期: 2023-04-11

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFD1100501)

第一作者: 卓亿元(1997—), 女, 硕士研究生, 2521163675@qq.com; ✉通信作者: 吉芳英(1964—), 女, 博士, 教授, jfy@cqu.edu.cn

氧化 (MnammoX)。热力学研究^[6-7]表明, FeammoX 和 MnammoX 技术氧化可以将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 直接氧化为硝态氮 ($\text{NO}_x^-\text{-N}$) 或 N_2 。一些学者认为 FeammoX 中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的直接产物是 $\text{NO}_x^-\text{-N}$ ^[8], 生成的 $\text{NO}_x^-\text{-N}$ 可以通过反硝化、厌氧氨氧化 (anammoX) 或与 Fe^{2+} 耦合的方式被还原为 N_2 ^[6,9], 从而被去除。然而, 还有一些学者认为, FeammoX 更倾向于直接将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化为 N_2 , 这是一种全新的脱氮路径^[10]。关于 MnammoX 技术, 锰氧化物具有更低的零电点 (1.5~4.6), 在微生物代谢中利用效率更高^[11], 其脱氮性能往往更为优秀。但与 FeammoX 相同, MnammoX 的脱氮途径也不明确, 其 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的直接产物倾向于是 $\text{NO}_x^-\text{-N}$ 还是 N_2 , 这仍然存在争论^[12-14]。总体而言, 锰矿和铁矿都具有强化 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除的能力。此外, 铁矿和锰矿含有丰富的金属离子, 这些金属离子可以与磷形成络合物, 从而去除水中的可溶性磷酸盐^[15]。因此, 将铁矿和锰矿作为人工湿地的基质有很好的应用前景。

本文以砾石基质的人工湿地为对照组, 另外构建了基质为铁矿和锰矿的 2 组人工湿地。通过长期的水质监测, 以研究铁矿基和锰矿基人工湿地对污染物去除的促进作用, 同时比较了不同基质人工湿地中脱氮和除磷效果的差异。最后, 结合湿地基质的物化分析及微生物证据, 对 FeammoX 和 MnammoX 技术的差别进行探讨, 以期为人工湿地中铁矿和锰矿的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验系统的构建与运行

本研究使用直径 11 cm 的聚氯乙烯管制成 3 组不同类型的人工湿地。如图 1 所示, 这些人工湿地的工作容积为 2 L, 高度为 65 cm, 由下至上分为 4 层: 5 cm 的砾石层 (粒径 1~3 cm)、45 cm 的功能基质层 (粒径 2~4 mm)、10 cm 的砾石层 (粒径 2~4 mm) 和 5 cm 的砾石层 (粒径 1~3 cm)。根据功能基质的不同被分为 3 组: 铁矿 (CW-Fe)、锰矿 (CW-Mn) 和砾石 (CW-C) 组人工湿地。铁矿、锰矿和砾石分别来源于河北省石家庄、河南省郑州和江苏省连云港, 其体积密度分别为 $1\,794.2$ 、 $1\,069.6$ 和 $1\,388.3\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。通过 Brunauer-Emmet-Teller (BET, Tristar II 3020, Micromeritics, USA) 测试, 砾石的比表面积和平均孔隙尺寸分别为 $2.1\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 0.9 nm , 铁矿为 $7.2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 1.2 nm , 锰矿为 $20.3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 1.3 nm 。所有人工湿地都种植了 30 cm 高的健康 *Cyperus alternifolius* L.。

本实验持续运行了 180 d, 所有人工湿地系统均采用下流方式进水。实验所使用的废水模拟物质包括 NH_4Cl , KH_2PO_4 , 葡萄糖和 NaHCO_3 等, 其中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的质量浓度为 $(25\pm 2)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TP 的质量浓度为 $(5\pm 0.5)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 耗氧有机污染物的质量浓度 (以 COD 计) 为 $(90\pm 10)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NaHCO_3 的质量浓度为 $350\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, CaCl_2 和 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的质量浓度均为 $13\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 进水 pH 为 7.0 ± 0.2 。实验接种污泥来自重庆市鸡冠石污水处理厂。所有湿地均在 $20\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温条件下运行, 水力停留时间 (hydraulic retention time, HRT) 为 3 d。

1.2 分析步骤

1) 水样采集和分析。每 3 d 对人工湿地的进水和出水采样 1 次。所有样品采样后立刻用孔径为 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的水系滤膜过滤, 然后进行测试。测量 TP、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度和

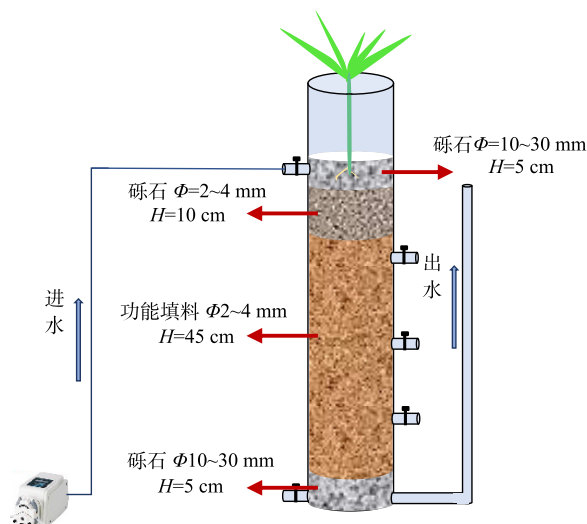


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental device

COD 值分别用钼酸铵分光光度法、紫外分光光度法、N-(1-萘基)乙二胺分光光度法、纳氏试剂分光光度法和快速消解分光光度法。pH 用便携式分析仪来测定 (HACH, HQ40d, 美国)。

2) 材料特性。分别对 3 种基质进行了 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TP 的吸附实验, 包括动力学吸附和等温实验。配制了 $16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TP 溶液和 $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 溶液。将 3 种基质各 60 g 分别放入盛有 1 升 TP 或 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 溶液的细口瓶中 (每组 3 个平行)。为抑制微生物活性, 实验加入了 3 滴氯仿。随后, 将细口瓶放入恒温水浴振荡器中 ($25\text{ }^\circ\text{C}$, $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)。实验在 5、10、30、60、120、240、480、780、1 440、2 160 min 时取样。为了拟合动力学, 本研究分别采用了准一级动力学方程 (式 (1)) 和准二级动力学方程 (式 (2))。

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2)$$

式中: q_e 为矿石平衡时的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; q_t 为矿石在 t 时刻的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; t 为吸附时间, h; k_1 为准一级反应速率常数, h^{-1} ; k_2 为准二级反应速率常数, $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$ 。

实验准备了不同质量浓度的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TP 溶液, 分别为 0、0.5、1、2、4、8、16、32、64 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0、1、2、4、8、16、32、64、128 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将每种基质取 3 g, 准确地称量到带盖的细口瓶中。接着, 加入 250 ml 不同质量浓度的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TP 溶液 (每组 3 个平行), 再在每个细口瓶中加入 1 滴氯仿, 然后将样品放置于恒温水浴振荡器中 ($25\text{ }^\circ\text{C}$, $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) 振荡 48 h。最后, 取样测定滤液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 或 TP 的质量浓度。并使用 Langmuir (式 (3)) 和 Freundlich (式 (4)) 等温吸附模型进行拟合。

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

式中: c_e 为溶液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ /TP 的平衡质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; q_e 为平衡时各基质的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; q_m 为各基质最大平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 吸附常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; K_F 为 Freundlich 吸附常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; n 为与吸附强度有关的常数。

所有实验前和实验后的铁矿和锰矿都用自来水清洗并干燥。采用堆积法将每种矿石取 5 克, 进行粉碎并过 200 目筛。然后使用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 美国) 和扫描电子显微镜结合能谱仪 (SEM-EDS, ZEISS Sigma 300, 德国) 来测试所有样品。用 Origin 和分峰软件 (XPSPEAK) 进行数据处理, 分析 XPS 的结果。

3) 微生物群落分析。在每个湿地的 30 cm 高处收集基质并得到浓缩的微生物样品, 用于微生物群落分析。所有样品用 338F (5'ACTCCTACGGGAGGCAGCAG3') 和 806R (5'GGACTACHVGGGTWTCT-AT3') 引物进行扩增^[16]。然后, 使用 QuantiFluorTM-ST (Promega, 美国) 量化扩增产物, 并在 MiSeq PE300 平台 (中国上海) 上进行检测。为了分析微生物多样性, 将优化后的序列按照 97% 相似性聚类为操作分类单元 (OTU)。然后, 使用 70% 阈值对 97% 相似度的 OTU 代表序列进行分类分析物种多样性。同时使用 KEGG 数据库对氮代谢相关酶的宏基因组进行预测和注释, 以探讨 CW-Fe 和 CW-Mn 中的氮代谢机理。

2 结果与讨论

2.1 不同人工湿地中污染物去除效果

1) 氨氮和总氮的去除效果。由图 2(a) 可知, CW-Mn 和 CW-Fe 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果均优于 CW-C。整个实验期间, CW-C 的运行相对稳定, 其 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均出水质量浓度为 $19.15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除率为

25.30%(去除速率为 $0.44 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$)。

在实验的第14~67天, CW-Fe和CW-Mn的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 出水质量浓度分别由 $11.47 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $6.86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐增加到 $15.42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $18.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这可能是因为铁矿和锰矿对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附作用在逐渐减弱^[17]。其中,在前58 d, CW-Mn的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果优于CW-Fe,这应该是由锰矿对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附作用比铁矿强^[17]。在67~140 d, CW-Fe和CW-Mn中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 出水质量浓度保持稳定。CW-Fe的平均 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 出水质量浓度为 $15.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率为39.93%(去除速率为 $0.72 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$), CW-Mn中的平均 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 出水质量浓度为 $18.11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率为29.15%(去除速率为 $0.52 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$)。CW-Fe的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率比CW-Mn高了10.78%。在实验运行140 d后, CW-Fe中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 出水质量浓度逐渐下降,到180 d时其 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 出水质量浓度仅为 $9.97 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率为62.40%

(去除速率为 $1.16 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$)。而在140~180 d内, CW-Mn的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均去除率为35.4%(去除速率为 $0.65 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$),比前一阶段高了6.25%。根据上述分析,在整个实验周期内,除了前58 d, CW-Mn的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效率优于CW-Fe,其余时间CW-Mn低于CW-Fe,即使Mn(IV)的氧化活性比Fe(III)更大。

在整个实验过程中,3组人工湿地中的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 出水质量浓度均小于 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。其TN出水质量浓度与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 出水质量浓度的变化趋势十分相似,进出水TN的主要成分均为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 。

2) 总磷的去除效果。由图3可见,3组人工湿地的TP出水质量浓度相对稳定。CW-Fe中平均TP出水质量浓度为 $0.97 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率为79.97%(去除速率为 $0.27 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$); CW-Mn中TP的平均出水质量浓度为 $0.23 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率为95.26%(去除速率为 $0.32 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$); 而CW-C的TP平均出水质量浓度为 $4.77 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率为1.4%(去除速率为 $0.005 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$)。结果表明, CW-Mn的TP去除效果最好,比CW-Fe高出15.29%,而CW-C的TP去除效果最差。在废水中,铁矿和锰矿会释放出 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 等金属阳离子。这些金属阳离子与磷酸盐结合形成稳定的沉淀,从而可有效地去除TP。相比于砾石对TP的作用,这种去除方式更为有效^[17-18]。如果目标出水水质对TP的质量浓度有较高的要求,建议选择CW-Mn。但如果污水的TP质量浓度较低,可以考虑选择CW-Fe,因为CW-Fe的TP去除率也达到了79.97%,而且铁矿比锰矿的价格更实惠,能进一步降低湿地的建设成本。

2.2 材料分析

1) 材料对氨氮和总磷的吸附动力学。根据图4中的结果,锰矿对TP和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附性能最好,其次是铁矿,而砾石对TP和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 几乎没有吸附。这表明在前67 d, CW-Fe和CW-Mn中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果的减弱与铁矿和锰

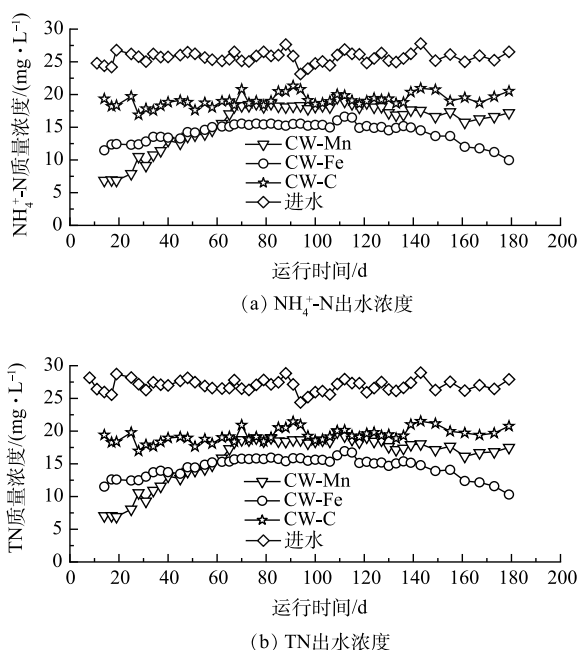


图2 不同人工湿地出水氮浓度变化

Fig. 2 Changes in effluent nitrogen concentrations in different CWs

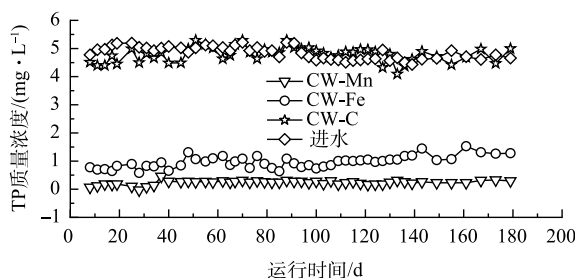


图3 不同人工湿地出水TP浓度变化

Fig. 3 Changes in effluent TP concentrations in different CWs

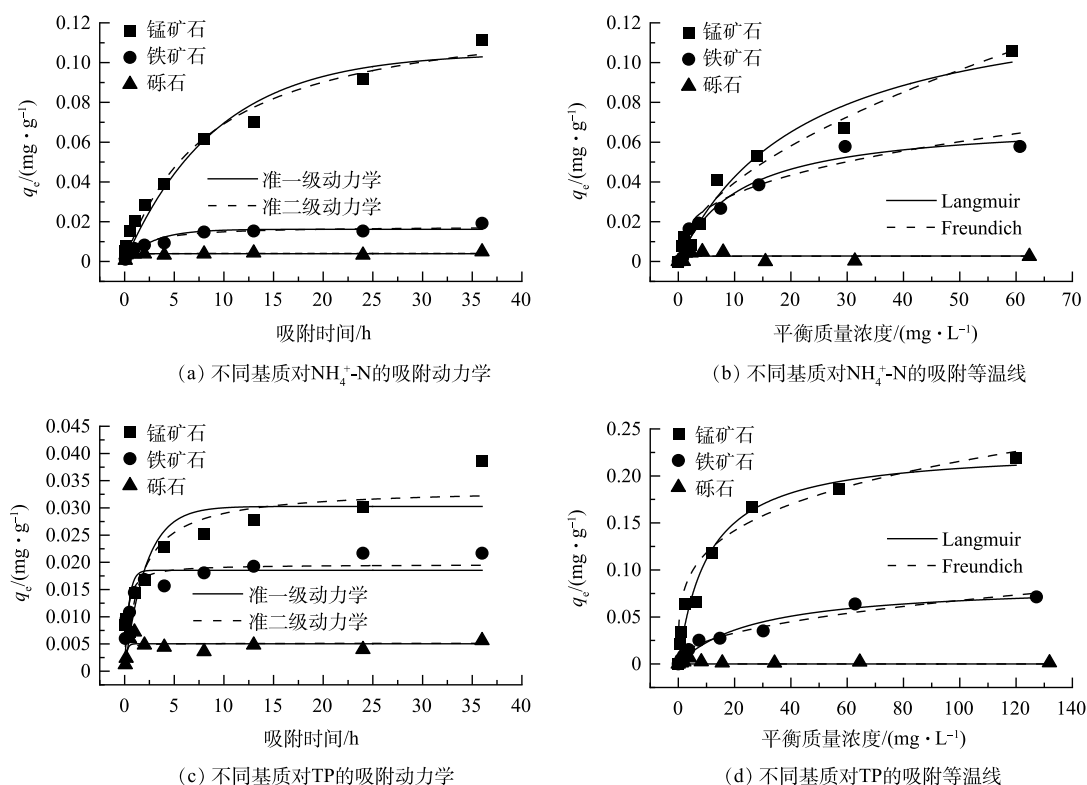


图4 不同基质对NH₄⁺-N和TP的吸附动力学和吸附等温线

Fig. 4 Adsorption kinetics and isotherms of NH₄⁺-N and TP onto different substrates

矿对NH₄⁺-N的吸附饱和相关。锰矿和铁矿对TP和NH₄⁺-N的吸附均符合准二级动力学模型，其 R^2 均大于准一级动力学模型，说明吸附限制步骤为化学吸附，而不是扩散/离子交换^[19]。根据运行期间TP的进水和出水质量浓度，可计算出CW-Fe和CW-Mn在180 d时间内的TP吸收量分别为455.8 mg和544.6 mg。锰矿和铁矿对TP最大平衡吸附量 q_m 分别为0.23 mg·g⁻¹和0.09 mg·g⁻¹，CW-Fe和CW-Mn滤柱最多能吸附TP 657.6 mg和1 034.6 mg。实验运行结束时，CW-Fe中TP吸附量为其最大吸附量的69.3%，而CW-Mn为52.6%。

2) 湿地运行前后铁/锰矿的特性。XPS分析可以检测铁/锰矿的元素组成和金属氧化状态的变化。由图5(a)可见，2个Mn2p_{3/2}峰分别位于(642.1±0.1) eV和(643.4±0.1) eV，分别代表Mn(III)和Mn(IV)相^[20]。原锰矿的Mn(IV)含量(62.6%)高于低价态金属含量。反应后，Mn(IV)的含量略有下降。Fe2p_{3/2}和Fe2p_{1/2}的特征峰的结合能分别为711.7 eV和725.3 eV。Fe2p双峰光谱(2p_{3/2}和2p_{1/2})之间的结合能差异约为13.6 eV，对应于赤铁矿(Fe₂O₃)相^[21-22]。结合能集中在719.1 eV左右的卫星峰代表典型的Fe₂O₃氧化态^[23]，而Fe₃O₄则没有这个卫星峰^[21]。铁矿的此卫星峰在反应后消失，说明Fe(III)向Fe(II)的转化，这与Fe(III)含量减少的结果一致。特征O1s峰的结合能为532 eV。如图5(b)和图5(d)所示，来自不同基底的O1s光谱被分解成3个成分，所有这些成分反应后均有一定程度的变化。XPS表征结果表明，铁矿和锰矿在湿地系统中均发生了变化，高价态的铁和锰氧化物分别为Feammox和MnammoX反应提供电子受体，并被还原为低价态化合物。

本研究使用的锰矿和铁矿是天然矿石，它们的元素分布并不均匀，因此没有必要分析材料形态的具体变化。如表1所示，锰矿中的Mn含量在12.5~14.0%之间，而原铁矿和实验后的铁矿的Fe含量分别为58.4%和55.2%。锰矿的Mn含量约为铁矿的20%。铁矿含有较高的Fe(III)含量，这可以为反应提供更多的电子受体。如图2(a)所示，60 d后，当铁矿或锰矿对NH₄⁺-N的吸附变得

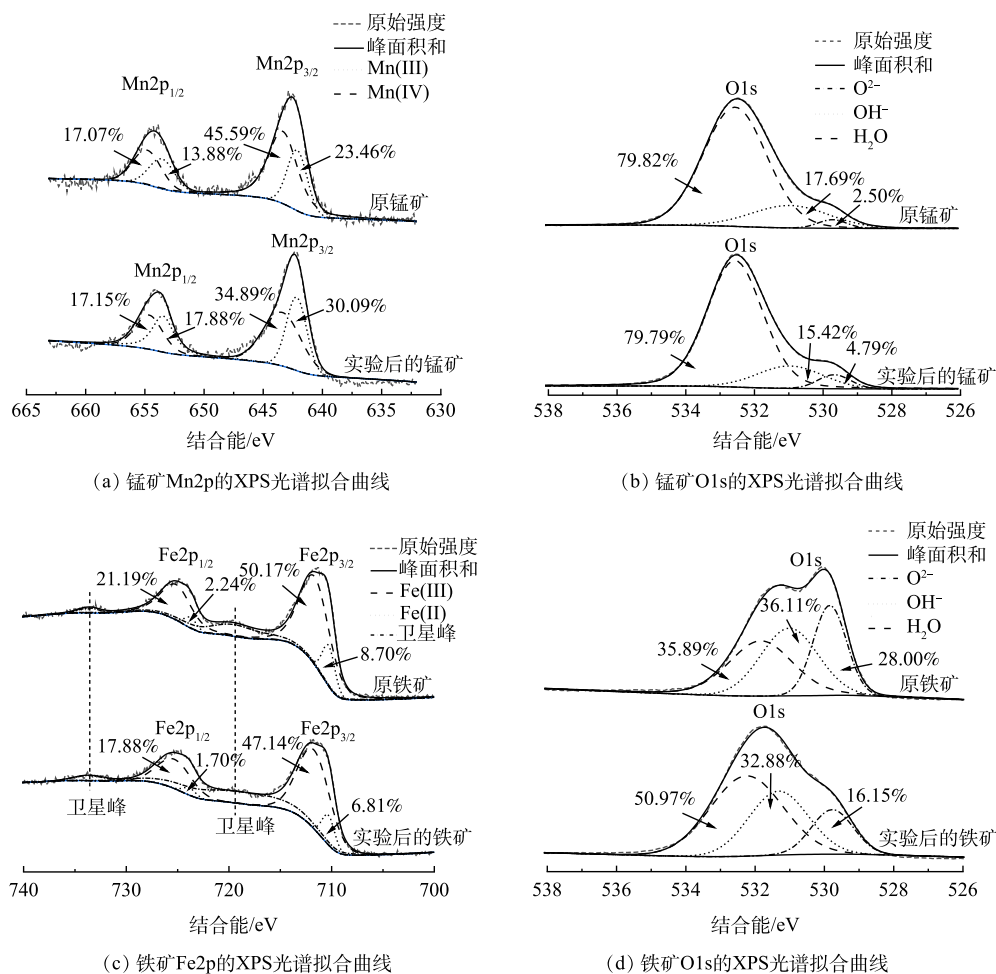


图5 不同人工湿地样品中Mn2p、O1s和Fe2p的XPS光谱拟合曲线

Fig. 5 Mn2p, O1s, and Fe2p XPS spectra and the fitting curves of samples in different CWs

微弱时, Feammox或Mnamnox占 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除过程的主导地位, 其中Fe(III)或Mn(IV)的含量发挥了主要作用。Fe(III)含量高于Mn(IV)含量, 可以提供更多的电子受体, 促进 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除。矿石的Mn含量和Fe含量在实验前后没有明显减少。这可能与中性条件下Fe(II)的沉淀和MnOx对Mn离子的吸附有关^[24]。

2.3 微生物群落

1) 微生物群落结构的变化。如图6(a)所示, CW-C、CW-Mn和CW-Fe中门水平下的微生物群落组成中, *Proteobacteria*, *Chloroflexi*和*Actinobacteriota*丰度很高。在CW-Fe中, *Firmicutes*的丰度(18.3%)为CW-Mn(7.41%)或CW-C(8.25%)的2倍以上。为了进一步研究微生物在不同人工湿地中的作用, 在属水平上分析了微生物的群落组成(图6(b))。结果表明, *Propionisimonas*和norank f JG30-KF-CM45是CW-C、CW-Fe和CW-Mn中共同优势属, 且其丰度在3组人工湿地中没有明显差异。norank f JG30-KF-CM45的丰度与TOC含量呈负相关^[25], 其在3组人工湿地中的丰度为3.4%~3.8%, 表明3组人工湿地均在相同的低碳条件下运行。在丰度前15的属中, *Firmicutes*门下

表1 基质材料的EDS结果

Table 1 EDS results of substrates

基质材料	O	Fe	Si	Mn	Al
原锰矿	60.3	5.6	17.6	14.0	2.5
实验后的锰矿	57.4	5.8	20.7	13.3	2.9
原铁矿	29.1	58.4	5.6	5.8	1.1
实验后的铁矿	29.2	55.2	8.0	4.8	2.8

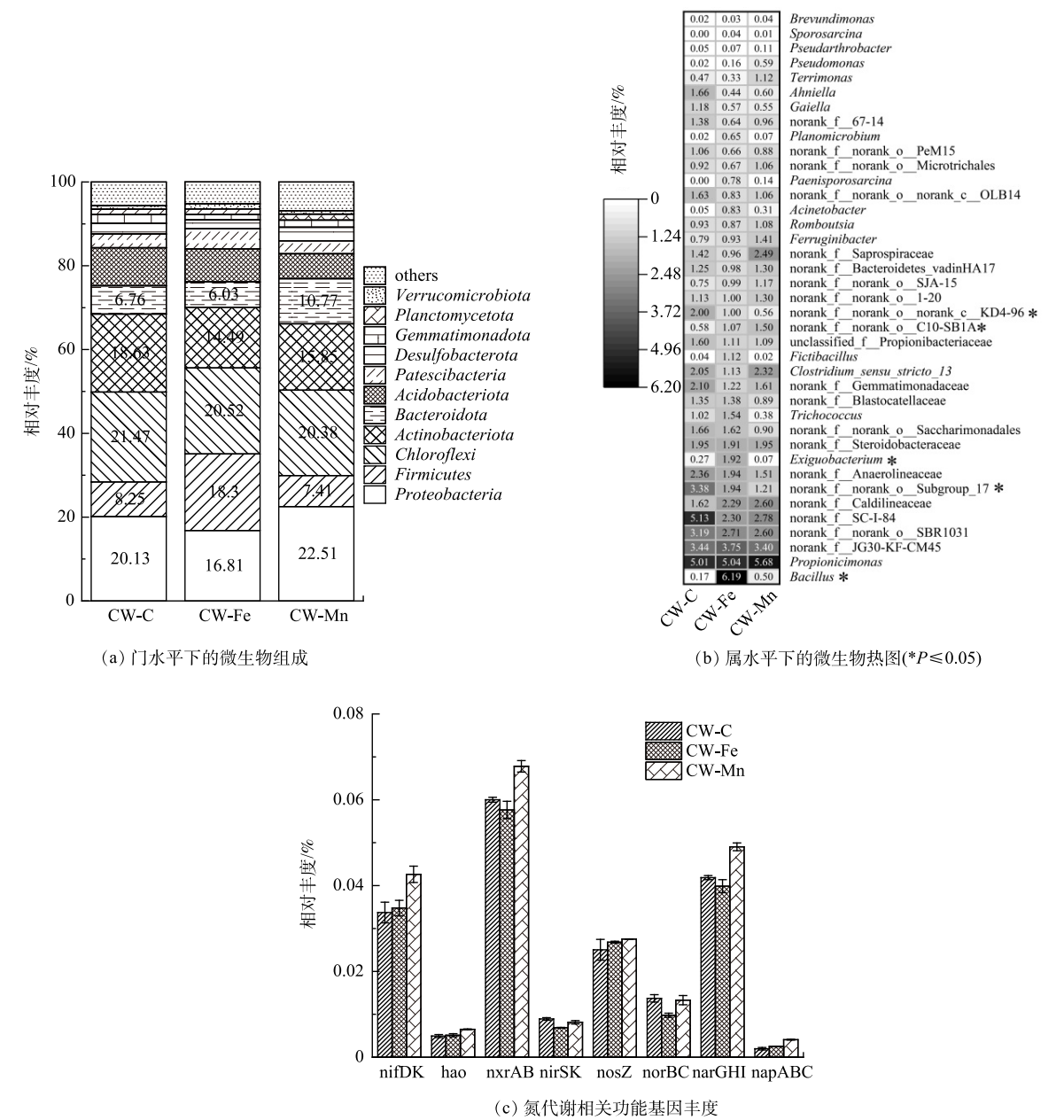


图 6 不同人工湿地中门和属水平下的微生物组成及预测的氮代谢功能基因分布图

Fig. 6 Microbial composition at the phylum and genus level, and distribution of predicted nitrogen metabolism functional genes in different CWs

的 *Bacillus* 和 *Exiguobacterium* 属的丰度有显著差异 ($P \leq 0.05$)。 *Bacillus* 是 CW-Fe 中丰度最高的属 (6.2%)，其相对丰度显著高于 CW-C (0.2%) 和 CW-Mn (0.5%)。 *Exiguobacterium* 在 CW-Fe 中的丰度为 1.9%，高于 CW-C (0.3%) 和 CW-Mn (0.1%)。 KOUKI 等^[26] 曾分离出 10 个脱氮率大于 80% 的兼性混养氨氧化细菌，其中 4 个细菌与 *Bacillus* 和 *Exiguobacterium* 具有遗传关系。 LOVLEY^[27] 发现一些 *Bacillus* 菌株可以使用铁/锰氧化物作为电子受体。 *Exiguobacterium* 属下的一种菌株在碱性条件下能通过还原作用有效地溶解赤铁矿^[28]。由此可见， *Bacillus* 和 *Exiguobacterium* 在还原铁氧化物和氧化 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 方面具有潜力，可能与 CW-Fe 中的 Feammox 有关。实际上 *Bacillus* 作为铁锰还原菌，其在 CW-Mn 中也存在富集现象，可能也与 Mnammx 有关。另一个值得注意的差异是， CW-Fe 和 CW-

Mn 的 *norank f SC-I-84* 的丰度为 2.3%~2.8%，而在 CW-C 中为 5.1%。可能是人工湿地中的铁/锰矿抑制了 *norank f SC-I-84* 的富集，但该菌的具体功能尚未被报道^[29]。

3 组人工湿地中，CW-Mn、CW-Fe 和 CW-C 的反硝化细菌相对丰度分别为 5.9%、4.5% 和 3.9%。使用锰矿作为人工湿地基质会促进反硝化细菌的富集^[30]，而使用铁矿作为人工湿地基质对反硝化菌富集促进作用较小，甚至会抑制反硝化过程^[31]。

2) 氮代谢途径。图 6(c) 反映了与硝化作用 (*hao*, *nxrAB*)、反硝化作用 (*nirSK*, *nosZ*, *norBC*, *narGHI*, *napABC*) 和固氮作用 (*nifDK*) 相关的功能基因在人工湿地中的丰度。结果表明，所有人工湿地中均未检测到与 *anammox* 相关的功能基因 (*hdh* 和 *hzsABC*)，表明湿地系统中未发生 *anammox* 反应，因此，*Feammox* 和 *Mnammx* 过程均与其无关。与固氮有关的功能基因 (*nifDK*) 在 CW-Mn 中富集，这也是 CW-Mn 中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除性能不理想的原因之一。CW-C、CW-Fe 和 CW-Mn 中与硝化作用相关的基因丰度分别为 0.065%、0.063% 和 0.074%，与反硝化作用有关的基因丰度分别为 0.092%、0.086% 和 0.102%。CW-Mn 中与硝化和反硝化相关的功能基因得到促进，而在 CW-Fe 中则被抑制。

2.4 铁/锰矿污染物去除机理

根据吸附实验和系统中 TP 的去除效果可知，锰矿和铁矿具有良好的 TP 去除能力，在废水中，铁矿和锰矿会释放出 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 等金属阳离子，这些金属阳离子会与磷酸盐结合形成稳定的沉淀，从而有效地去除 TP。系统中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果和基质的 XPS 结果说明，CW-Fe 和 CW-Mn 中分别发生了 *Feammox* 和 *Mnammx* 反应，促进了 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除。在 CW-Mn 中，硝化和反硝化相关的功能基因得到了促进，表明 *Mnammx* 可以通过常规的氮代谢途径，即功能微生物以 Mn(IV) 为电子受体，将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 先氧化为 $\text{NO}_x^-\text{-N}$ ，生成的 $\text{NO}_x^-\text{-N}$ 可以通过传统反硝化或者与 Mn^{2+} 耦合的反硝化方式生成 N_2 ^[32]。然而，在 CW-Fe 中，硝化和反硝化相关的功能基因受到了抑制，而其去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的效果又很显著，表明 *Feammox* 中的氮代谢途径跟常规的反硝化的氮代谢途径不一致，即大量 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 并未进行传统的硝化或者反硝化等氮代谢路径，其可能更倾向于直接被氧化为 N_2 。HUANG 和 JAFFE^[8] 用乙炔 (C_2H_2) 抑制 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ， N_2O 还原为 N_2 ，和 *anammox* 的氮代谢途径，发现 *Feammox* 反应没有受到影响，进一步验证了 *Feammox* 氧化 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的直接产物是 N_2 的猜想，与本实验推测结果一致。这是一条全新的氮转化路径，其功能基因也未被报道过。

Feammox 和 *Mnammx* 具有在人工湿地中广泛应用的潜力，能够在保持传统人工湿地低成本运行和维护等优点的同时，提高其缺氧段的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效率及 TP 去除效率。特别是铁氧化物和锰氧化物不仅可以从其他工业和制造废物中回收，也可以利用采矿废物，这使得基质材料来源广泛且成本较低。然而，*Feammox* 和 *Mnammx* 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果还有进一步提升的空间。ZHOU 等^[33] 和 YANG 等^[34] 的研究表明，添加电子穿梭体可以提高 *Feammox* 脱氮性能。同时，WANG 等^[20] 利用锰矿和活性炭作为人工湿地-微生物燃料电池耦合系统的基质，也提高了 *Mnammx* 脱氮性能。未来的研究可能会更加专注于探究如何提高 *Feammox* 和 *Mnammx* 的脱氮性能，并逐渐将这些研究技术转化为中试规模的应用。

3 结论

1) 不同类型人工湿地对 TP 的去除效果顺序为 CW-Mn>CW-Fe>CW-C。在基质的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附能力饱和后，对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除能力顺序为 CW-Fe>CW-Mn>CW-C。

2) 铁矿和锰矿填埋在湿地系统后，其金属含量减少，同时部分高价态金属被还原为低价态金属。

3) *Bacillus* 在 CW-Mn 和 CW-Fe 中均有富集, 而 *Exiguobacterium* 只在 CW-Fe 中富集。

4) Feammox 和 Mnammo 的氮代谢路径存在差异。Feammox 倾向于直接将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化为 N_2 , 而 Mnammo 更倾向于先将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化为 $\text{NO}_x^-\text{-N}$, 再进一步还原为 N_2 。

参考文献

- [1] TANG S Y, LIAO Y H, XU Y C, et al. Microbial coupling mechanisms of nitrogen removal in constructed wetlands: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 314: 123759.
- [2] WU Q, XIAO J J, FU L J, et al. Microporous intermittent aeration vertical flow constructed wetlands for eutrophic water improvement[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(14): 16574-16583.
- [3] UNG H T T, LEU B T, TRAN H T H, et al. Combining flowform cascade with constructed wetland to enhance domestic wastewater treatment[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2022, 27: 102537.
- [4] ZHANG M P, HUANG J C, SUN S S, et al. Nitrogen removal through collaborativemicrobial pathways in tidal flow constructed wetlands[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 758: 143594.
- [5] SHI J H, YANG Z X, DAI H L, et al. Preparation and application of modified zeolites as adsorbents in wastewater treatment[J]. *Water Science and Technology*, 2018, 77: 621-635.
- [6] DESIREDDY S, CHACKO S P. A review on metal oxide (FeOx/MnOx) mediated nitrogen removal processes and its application in wastewater treatment[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio-Technology*, 2021, 20(3): 697-728.
- [7] WANG Y, BAI Y H, SU J F, et al. Advances in microbially mediated manganese redox cycling coupled with nitrogen removal in wastewater treatment: A critical review and bibliometric analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 461: 141878.
- [8] HUANG S, JAFFE P R. Characterization of incubation experiments and development of an enrichment culture capable of ammonium oxidation under iron-reducing conditions[J]. *Biogeosciences*, 2015, 12(3): 769-779.
- [9] XU B K, SHI L S, ZHONG H, et al. Investigation of Fe(II) and Mn(II) involved anoxic denitrification in agricultural soils with high manganese and iron contents[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2021, 21(1): 452-468.
- [10] DING L J, AN X L, LI S, et al. Nitrogen loss through anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction from paddy soils in a chronosequence[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(18): 10641-10647.
- [11] CHEN S, DING B J, QIN Y B, et al. Nitrogen loss through anaerobic ammonium oxidation mediated by Mn(IV)-oxide reduction from agricultural drainage ditches into Jiuli River, Taihu Lake Basin[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 700: 134512.
- [12] CHENG C, HE Q, ZHANG J, et al. New insight into ammonium oxidation processes and mechanisms mediated by manganese oxide in constructed wetlands[J]. *Water Research*, 2022, 215: 118251.
- [13] FERNANDES S O, JAVANAUD C, AIGLE A, et al. Anaerobic nitrification -denitrification mediated by Mn-oxides in meso-tidal sediments: Implications for N_2 and N_2O production[J]. *Journal of Marine Systems*, 2015, 144: 1-8.
- [14] LUTHER G W, SUNDBY B, LEWIS B L, et al. Interactions of manganese with the nitrogen cycle: Alternative pathways to dinitrogen[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(19): 4043-4052.
- [15] SHEN S T, LI X, CHENG F K, et al. Review: Recent developments of substrates for nitrogen and phosphorus removal in CWs treating municipal wastewater[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(24): 29837-29855.
- [16] FANG D X, ZHAO G, XU X Y, et al. Microbial community structures and functions of wastewater treatment systems in plateau and cold regions[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 249: 684-693.
- [17] WANG R G, ZHAO X, WANG T C, et al. Can we use mine waste as substrate in constructed wetlands to intensify nutrient removal? A critical assessment of key removal mechanisms and long-term environmental risks[J]. *Water Research*, 2022, 210: 118009.
- [18] 曾银金, 许伟斌. 同步脱氮除磷基质应用于人工湿地的研究进展[J]. *湿地科学*, 2022, 20(6): 852-858.
- [19] PAP S, KIRK C, BREMNER B, et al. Low-cost chitosan-calcite adsorbent development for potential phosphate removal and recovery from wastewater effluent[J]. *Water Research*, 2020, 173: 115573.
- [20] WANG Y F, SONG X S, CAO X, et al. Integration of manganese ores with activated carbon granules into CW-MFC to trigger anoxic electron transfer and removal of ammonia nitrogen[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 334: 130202.
- [21] OMRAN M, FABRITIUS T, ELMAHDY A M, et al. XPS and FTIR spectroscopic study on microwave treated high phosphorus iron ore[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 345: 127-140.
- [22] DGHOUGH L, ELIDIRISSI B, BERNEDE C, et al. Physico-chemical, optical and electrochemical properties of iron oxide thin films prepared by spray pyrolysis[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253(4): 1823-1829.
- [23] INGO G M, MAZZONI S, BULTRINI G, et al. Small-area xps and xaes study of the iron-ore smelting process[J]. *Surface and Interface Analysis*, 1994, 22(1-12): 614-619.
- [24] CHENG Y, ZHANG Y Z, XIONG W Y, et al. Simultaneous removal of tetracycline and manganese (II) ions from groundwater using manganese oxide filters: Efficiency and mechanisms[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 42: 102158.
- [25] JIANG J S, WANG Y, YU D, et al. Garbage enzymes effectively regulated the succession of enzymatic activities and the bacterial community during sewage sludge composting[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 327: 124792.
- [26] KOUKI S, SAIDI N, M'HIRI F, et al. Isolation and characterization of facultative mixotrophic ammonia-oxidizing bacteria from constructed wetlands[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(10): 1699-1708.

- [27] LOVLEY D. Dissimilatory Fe (III)-and Mn (IV)-reducing prokaryotes[J]. Prokaryotes, 2006, 2: 635-658.
- [28] ANEKSAMPANT A, NAKASHIMA K, KAWASAKI S. Microbial leaching of iron from hematite: Direct or indirect elution[J]. Materials Transactions, 2020, 61(2): 396-401.
- [29] ZHANG J L, LIU Q W, LI K, et al. Peanut root exudates suppress fusarium solani and modulate the microbial community structure of rhizosphere in grape replant soil[J]. Horticulturae, 2022, 8(10): 892.
- [30] XIE H J, YANG Y X, LIU J H, et al. Enhanced triclosan and nutrient removal performance in vertical up-flow constructed wetlands with manganese oxides[J]. Water Research, 2018, 143: 457-466.
- [31] HUANG X, YAO K, YU J H, et al. Nitrogen removal performance and microbial characteristics during simultaneous chemical phosphorus removal process using Fe^{3+} [J]. Bioresource Technology, 2022, 363: 127972.
- [32] JAVANAUD C, MICHOTÉY V, GUASCO S, et al. Anaerobic ammonium oxidation mediated by Mn-oxides: From sediment to strain level[J]. Research in Microbiology, 2011, 162(9): 848-857.
- [33] ZHOU G W, YANG X R, LI H, et al. Electron shuttles enhance anaerobic ammonium oxidation coupled to iron(III) reduction[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(17): 9298-9307.
- [34] YANG Y F, PENG H, NIU J F, et al. Promoting nitrogen removal during Fe(III) reduction coupled to anaerobic ammonium oxidation (Feammox) by adding anthraquinone-2, 6-disulfonate (AQDS)[J]. Environmental Pollution, 2019, 247: 973-979.
- (责任编辑: 曲娜)

Performance and mechanism of nitrogen and phosphorus removal in iron/manganese ore-based constructed wetlands for

ZHUO Yiyuan¹, LIU Caocong¹, JIANG Lei¹, MA Jiangsen¹, MA Rui¹, CHENG Linsong¹, MAO Yuanxiang¹, SHEN Qiushi¹, ZHAO Liuwei², XU Xiaoyi³, JI Fangying^{1,*}

1. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. China Southwest Architectural Design and Research Institute Co. Ltd., Chengdu 610042, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou, 215001, China

*Corresponding author, E-mail: jfy@cqu.edu.cn

Abstract Both Fe(III) and Mn(IV) oxides can oxidize and remove ammonia nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) under anoxic conditions, and these two technologies are known as Feammox and Mnammo. Additionally, metal oxides also have the ability to remove total phosphorus (TP), making them a promising option for use in constructed wetlands (CWs). In order to compare the nitrogen and phosphorus removal efficiency of iron ore-based and manganese ore-based CWs, three groups of CWs were established for this study: iron ore (CW-Fe), manganese ore (CW-Mn), and a control group with gravel (CW-C). The experimental results showed that both CW-Fe and CW-Mn had better nitrogen and phosphorus removal performance than CW-C. Although manganese ore had the strongest adsorption effect on $\text{NH}_4^+\text{-N}$, CW-Fe exhibited a superior performance on long-term removal for $\text{NH}_4^+\text{-N}$. Even after saturated adsorption to $\text{NH}_4^+\text{-N}$ by the substrates, the removal efficiency of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ by CW-Fe remained at 39.93% to 62.4%, while that of CW-Mn only remained 29.15% to 35.4%. Because metal ions dissolved from iron ore and manganese ore can combine with phosphates to form stable precipitates, effectively removing TP, both CW-Fe and CW-Mn showed the excellent TP removal performance. The TP removal efficiency of CW-Mn was the highest, at 95.26%, followed by CW-Fe at 79.97%. In terms of microorganisms, *Bacillus* and *Exiguobacterium*, which have the potential to reduce iron oxides and oxidize $\text{NH}_4^+\text{-N}$, were significantly enriched in CW-Fe. Based on the water quality data and analysis of nitrogen-related functional bacteria, it was speculated that Feammox may be more likely to directly oxidize $\text{NH}_4^+\text{-N}$ to N_2 , while Mnammo is more likely to first oxidize $\text{NH}_4^+\text{-N}$ to $\text{NO}_x^-\text{-N}$. This study provides a reference for exploring low-energy wastewater treatment processes that achieve simultaneous nitrogen and phosphorus removal, as well as selecting substrates used in constructed wetlands.

Keywords constructed wetlands; Feammox; Mnammo; nutrient removal