

邵宜宣,王超,马修桢,等. 缺氧铁阳极微电解工艺去除水库原水中硝酸盐的试验[J]. 净水技术, 2026, 45(8): 68-78.

Shao Y X, Wang C, Ma X Z, et al. Experiment of anoxic iron anode microelectrolysis process for nitrate removal in reservoir raw water[J]. Water Purification Technology, 2026, 45(8): 68-78.

缺氧铁阳极微电解工艺去除水库原水中硝酸盐的试验

邵宜宣¹,王 超¹,马修桢¹,盖文革²,冯 岩¹,张 刚^{1,*}

(1. 济南大学土木建筑学院,山东济南 250022;2. 山东华安新材料有限公司,山东济南 255300)

摘 要 【目的】为研究铁碳混合填料对华东某水库中硝酸盐氮的去除效果,本文将物化法和生物法结合,构建不同填料耦合缺氧反硝化系统。【方法】本试验设计了零价铁(ZVI)-铁镍铬合金-菌群(ZVI-FCN)反应器、ZVI-炭-菌群(ZVI-AC)反应器、ZVI-菌群(ZVI)反应器和菌群(ME)反应器,对硝态氮(NO_3^- -N)质量浓度为15.4~16.1 mg/L的模拟水库地表水进行了实验室净化处理。通过试验优选了阴极材料,揭示了碳氮比(C/N)对反应器出水水质的影响规律,并进行了高通量测序。【结果】在同一C/N运行时,ZVI-AC反应器出水水质最好。以葡萄糖为碳源、水温为 $(22\pm 3)^\circ\text{C}$ 、C/N为3.0、水力停留时间(HRT)为3.0 h的工艺运行条件下,ZVI-AC反应器出水水质最佳,出水 NO_3^- -N质量浓度低于2.0 mg/L,亚硝态氮(NO_2^- -N)质量浓度低于0.4 mg/L,高锰酸盐指数低于6.0 mg/L,氨氮质量浓度低于0.9 mg/L,总铁质量浓度低于0.2 mg/L。此时,出水各项指标均达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)的要求。高通量测序判明了微电解反应对反应器微生物群落结构的影响。【结论】缺氧铁阳极微电解可以为反硝化提供电子,进一步加快反硝化进程,同时减少 NO_2^- -N的累积,控制高锰酸盐指数在《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)规定的限值以内。高通量测序研究发现,ZVI的存在可富集广泛固氮氮自养单胞菌,缺氧铁阳极微电解反应可进一步富集广泛固氮氮自养单胞菌,使其成为优势菌属。同时,存在的大量反硝化功能菌属和硝化菌属,能促进体系内菌群的氮代谢,从而提高脱氮效果。

关键词 硝态氮(NO_3^- -N);亚硝态氮(NO_2^- -N);铁碳微电解;碳氮比(C/N);高通量测序

中图分类号: TU991.2 **文献标志码**: A **文章编号**: 1009-0177(2026)08-0068-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.08.007

Experiment of Anoxic Iron Anode Microelectrolysis Process for Nitrate Removal in Reservoir Raw Water

Shao Yixuan¹, Wang Chao¹, Ma Xiuzhen¹, Gai Wenge², Feng Yan¹, Zhang Gang^{1,*}

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Jinan University, Jinan 250022, China;

2. Shandong Hua'an New Material Co., Ltd., Jinan 255300, China)

Abstract [Objective] To study the removal effect of iron-carbon mixed fillers on nitrate nitrogen in a reservoir in East China, physicochemical and biological method are combined to construct a coupled anoxic denitrification system with different fillers. [Methods] This experiment designs that Zero valent iron (ZVI)-iron-nickel-chromium alloy-microbial community (ZVI-FCN) reactors, ZVI-carbon-microbial community (ZVI-AC) reactors, ZVI-microbial community (ZVI) reactors, and microbial community (ME) reactors were established to purify simulated reservoir surface water with a nitrate nitrogen mass concentration ranging from 15.4 mg/L to 16.1 mg/L in the laboratory. Cathode materials were optimized through experiments, revealing the influence of the ratio of chemical oxygen demand to total nitrogen (C/N) on the outflow quality of the reactors. High-throughput sequencing was also conducted. [Results] The experimental result indicated that under the same C/N ratio, the outflow water quality from the ZVI-AC reactor was the best. When operating with glucose as the carbon source, at a water temperature of $(22\pm 3)^\circ\text{C}$, a C/N ratio of 3.0, and a hydraulic retention time of 3.0 hours, the outflow water quality from the ZVI-AC reactor was optimal. At this time, the mass

[收稿日期] 2025-12-25

[基金项目] 山东省自然科学基金(ZR2025MS817)

[作者简介] 邵宜宣(2000—),男,硕士研究生,研究方向为水处理理论与技术,E-mail: 2287471615@qq.com。

[通信作者] 张刚(1975—),男,副教授,研究方向为水处理理论与技术,E-mail: cea_zhangg@ujn.edu.cn。

concentration of nitrate nitrogen in the outflow was below 2.0 mg/L, the mass concentration of nitrite nitrogen was below 0.4 mg/L, the mass concentration of ammonia nitrogen was below 0.9 mg/L, and the total iron mass concentration was below 0.2 mg/L. All indices of the outflow met the requirements of the *Environmental Quality Standards for Surface Water* (GB 3838—2002). High-throughput sequencing identified the impact of microelectrolysis on the microbial community structure of the reactor. [**Conclusion**] Anoxic iron anode microelectrolysis can provide electrons for denitrification, further promoting the denitrification process, while reducing the accumulation of nitrite nitrogen and controlling the permanganate index within the limits value of the *Environmental Quality Standards for Surface Water* (GB 3838—2002). Based on high-throughput sequencing research, the presence of ZVI can enrich *Azohydromonas*, and anoxic iron anode microelectrolysis can further enrich *Azohydromonas*, making it the dominant bacterial genus. At the same time, there are a large number of denitrifying functional bacterial genera and nitrifying bacterial genera, promoting nitrogen metabolism within the system's microbial community and thus improving the denitrification effect.

Keywords nitrate nitrogen (NO_3^- -N); nitrite nitrogen (NO_2^- -N); iron carbon microelectrolysis; carbon/nitrogen ratio (C/N); high-throughput sequencing

由于生活与工业污水的不合理排放等行为,地表水和地下水中的硝酸盐污染问题日益严重,对环境和人体健康产生了严重危害^[1]。随着我国工业化、城市化程度不断提升,水污染问题日趋严重。尤其是人类对生态资源的过度开发,打破了自然界原有平衡,大量含氮污染物进入水体,出现了水体富营养化和水体黑臭等现象^[2]。当饮用水中硝酸盐超标,可引起高铁血红蛋白症、高血压和心脏系统疾病等,严重危害人体健康^[3]。根据世界卫生组织 (WHO) 发布的相关指南,长期摄入硝酸盐超标 (> 10 mg/L) 的饮用水可诱发高铁血红蛋白血症及心血管疾病,其生态毒性亦可抑制鱼类胚胎发育^[4]。

硝酸盐和亚硝酸盐广泛存在于自然界水中,我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022) 将硝酸盐列为生活饮用水水质常规指标,其限值为 10 mg/L,亚硝酸盐作为生活饮用水水质参考指标,限值为 1 mg/L,但我国地表水硝酸盐平均质量浓度为 15.35 mg/L,超标率为 7.83%。华北、华东等地的水库硝酸盐浓度常突破限值,如华东地区地表水硝酸盐平均质量浓度为 24.22 mg/L^[5-6]。

水库中硝酸盐的处理方法以反渗透和离子交换等物化方法为主。反渗透工艺存在建设和运行成本高、浓缩废水需二次处理、对水中离子没有选择透过性、膜污染等问题^[7]。离子交换树脂再生麻烦,材料在复杂水质环境中的长效稳定性机制尚未完全明晰。其次,树脂技术的能效边界条件与全生命周期经济性评估体系尚未完善,易导致工程应用中成本与能效失衡^[8]。这些工艺高昂的投资和运行成本,以及浓缩废水的排放问题成为其推广应用的限制条件。

零价铁 (ZVI) 因具有价廉、还原势高和反应速

度快的特点,近几年已成为地下水原位修复中最有效的反应介质材料之一。目前,ZVI 已被用于含氯有机物、含氮有机物、重金属等污染水体的净化^[9-11]。晁琛等^[12]使用 ZVI 与活性炭作为复合材料对硝酸盐污染水体进行了修复试验,当柱子的孔隙体积为 49.8 mL 时,硝酸盐最高去除率为 82%。Wei 等^[13]研究发现,铁碳填料会形成丰富的微观原电池,并作为无机电子供体促进自养反硝化过程,硝酸盐的去除率高达 75.77%。Wu 等^[14]设计了一种负载陶粒的微尺度 ZVI 和酸化碳耦合原电池,以支持化学、自养和异养反硝化,反应器中反硝化菌显著聚集,而由于酸化碳加速了铁化合物的吸收和利用,促进了相关氮代谢基因的表达。

综上所述,缺氧铁阳极微电解反应具有成本低廉、操作方便的优点,可用于处理水中的硝酸盐。本文受铁碳微电解的工作原理启发,结合经济性和脱氮效果,选择最优阴极材料,构建电化学耦合生物反硝化体系,用于水库地表水中硝酸盐脱除处理。本文的目的如下:(1)研究 ZVI 与铁镍铬合金、ZVI 与活性炭及 ZVI 与菌群自养反硝化对不同碳氮比 (C/N) 的地表水硝态氮 (NO_3^- -N) 的去除性能、亚硝态氮 (NO_2^- -N) 的累计情况以及氨氮、高锰酸钾、铁的残留情况影响;(2)分析各反应器中微生物群落结构。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验用反应器如图 1 所示,为保证良好的水力条件,试验装置的主要部件是体积为 10.21 L 的有机玻璃柱。本文建立了 4 个试验反应器,分别是 ZVI-铁镍铬合金-菌群反应器 (以下简称 ZVI-FCN 反应器)、ZVI-炭-菌群反应器 (以下简称 ZVI-AC

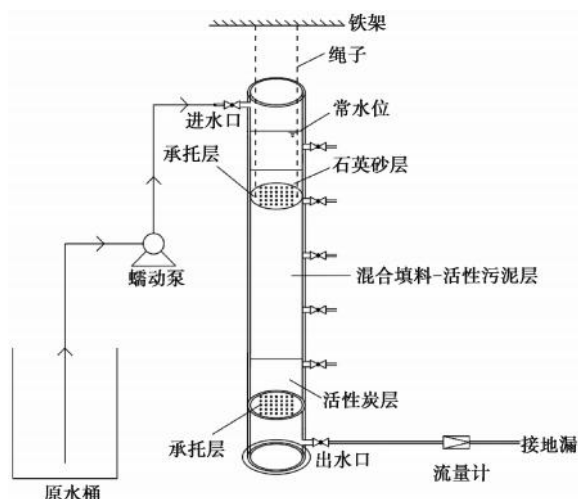


图 1 反应器示意图

Fig. 1 Schematic Diagram of Reactor

反应器)、ZVI-菌群反应器(以下简称 ZVI 反应器)和菌群反应器(以下简称 ME 反应器),如表 1 所示。

1.2 原水及反应器运行

由图 1 可知,反应器中填料自上而下为石英砂层、混合填料-活性污泥层、活性炭层。石英砂层高度为 10 cm;混合填料-活性污泥层高度为 60 cm;活性炭层高度为 15 cm。ZVI、阴极材料和聚氨酯海绵填料(已接种活性污泥)混合均匀;容积为 3.82 L 的混合填料层内填充 ZVI 丝 600 g,ME 反应器不填充 ZVI 丝。试验所需的活性污泥取自济南市某污水处理厂的缺氧池,经驯化后,将活性污泥接种于聚氨酯海绵填料中。试验中 4 组反应器系统同步运行。

以葡萄糖为碳源,硝酸钠为氮源,磷酸二氢钾为

表 1 4 组反应器及填料情况

Tab. 1 Conditions of Four Sets of Reactors and Packings

项目	填充物	填充物质量比	接种源
ZVI-FCN 反应器	ZVI 丝与铁镍铬合金混合物	20 : 1	反硝化污泥
ZVI-AC 反应器	ZVI 丝和活性炭的混合物	20 : 1	反硝化污泥
ZVI 反应器	只填充 ZVI 丝		反硝化污泥
ME 反应器	不填充任何材料		反硝化污泥

磷源,加入氯化钙、硫酸镁和少量花园土壤浸取上清液(微量元素),模拟华东某水库地表水。原水水质如表 2 所示。

表 2 原水中各成分质量浓度及华东水库地表水质量浓度
(单位: mg/L)

Tab. 2 Each Component Mass Concentration in Raw Water and in Reservoir Surface Water (Unit: mg/L)

成分名称	原水质量浓度	华东水库地表水质量浓度
NO_3^- -N	15.00	14.22
总磷(TP)	0.05	0.01
CaCl_2	60.00	64.40
MgSO_4	60.00	60.90

工艺运行中,应用蠕动泵将原水泵送至反应器上部,每结束 1 个周期更换 1 次 C/N,一共 90 d,反应器运行结束后,取 4 个系统中的污泥做高通量测序。

为考察不同系统在不同 C/N 下水库地表水的净化效果,在进水中添加不同浓度的葡萄糖,ZVI-FCN 反应器和 ZVI-AC 反应器调整 C/N 顺序依次为 3.5、3.0、2.5、2.0、1.5,ZVI 反应器和 ME 反应器调整 C/N 顺序依次为 4.0、3.5、3.0、2.5、2.0,按照

C/N 由高到低依次开展试验。反应器水力停留时间(HRT)为 3 h。

1.3 分析方法和样品采集

应用紫外分光光度法测定出水中的 NO_3^- -N 浓度;应用 N-(1-萘基)乙二胺光度法测定出水中的 NO_2^- -N 浓度;应用纳氏试剂光度法测定出水中的氨氮浓度;应用酸性高锰酸钾法测定出水中的高锰酸盐指数;应用邻菲罗啉分光光度法测定出水中的总铁浓度。

试验结束后,分别从 4 个系统中取一定量的污泥样品,混合均匀后离心后均储存在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 下送检,考察 4 个系统中微生物群落的变化,并对 4 个群落进行生物信息分析。

2 结果与讨论

4 组反应器均运行 5 个周期,每个周期为 15 d,每个周期均更换 1 次 C/N,共更换 5 次;均在水温为 $(22\pm 3)\text{ }^\circ\text{C}$ 且 HRT 为 3.0 h,碳源为葡萄糖的工艺运行条件下运行,进水(实验室配置) NO_3^- -N 质量浓度为 15.4 ~ 16.1 mg/L,不额外添加 NO_2^- -N、氨氮和铁。

根据我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022),出水中各成分质量浓度要求如表 3 所示。

表 3 出水各成分质量浓度要求 (单位: mg/L)

成分名称	出水质量浓度
NO_3^- -N	10
NO_2^- -N	1
高锰酸盐指数	6
氨氮	1
总铁	0.3

2.1 不同反应器的 NO_3^- -N 去除效果

如图 2 所示,ZVI-AC 反应器的 NO_3^- -N 去除率显著高于其他组 ($p < 0.05$),在 $\text{C/N} = 3.0$ 时达峰值 89.5%,除氮效果优于其余 3 组 (ME 反应器: 58.1%; ZVI 反应器: 66.8%; ZVI-FCN 反应器: 70.2%)。当 C/N 降至 2.0 时,ZVI-AC 反应器出水 NO_3^- -N 质量浓度仍稳定于 $(6.5 \pm 0.3) \text{ mg/L}$,优于Ⅲ类标准限值 (10 mg/L),归因于铁阳极耦合微电解持续释放电子 ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$),缓解了碳源匮乏对

异养反硝化的抑制。

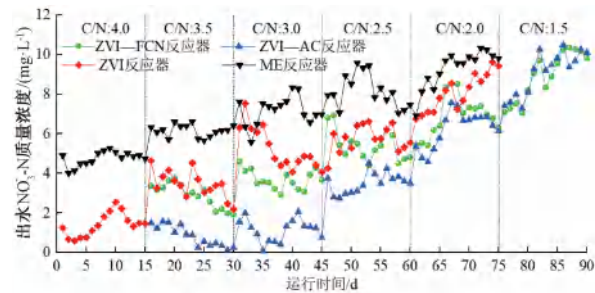


图 2 出水 NO_3^- -N 质量浓度随时间变化趋势

Fig. 2 Trend of NO_3^- -N Mass Concentration in Outflow with Time

在前 4 个周期内,4 组反应器稳定后出水 NO_3^- -N 质量浓度均小于 10.0 mg/L ,在 C/N 为 2.0 时,受有机碳源减少的影响,ME 反应器与 ZVI 反应器稳定后,出水 NO_3^- -N 质量浓度均在 10 mg/L 左右,有超标风险。此时 ZVI-AC 反应器出水 NO_3^- -N 质量浓度也急速增长,运行后期稳定在 6.5 mg/L 。当 C/N 为 1.5 时,有机碳源量已不能满足绝大多数异养反硝化菌完成反硝化作用,出水 NO_3^- -N 质量浓度升高至 10 mg/L 左右。

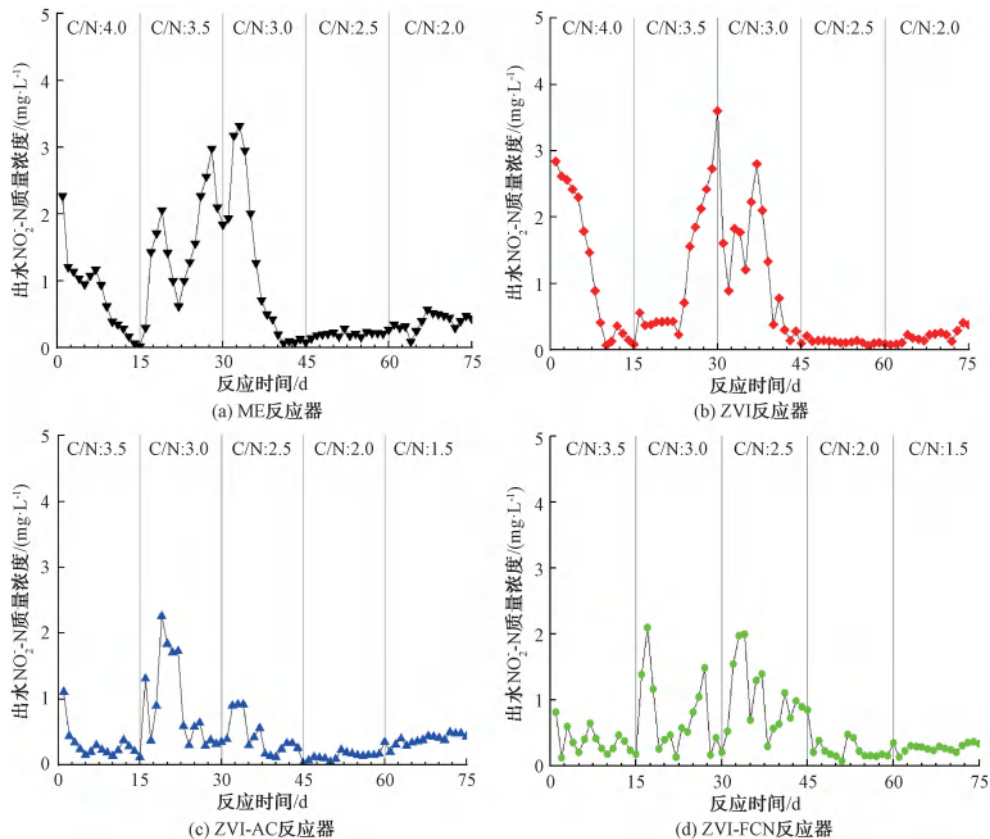


图 3 出水 NO_2^- -N 质量浓度随时间变化趋势

Fig. 3 Trend of NO_2^- -N Mass Concentration in Outflow with Time

2.2 不同反应器的 NO_2^- -N 去除效果

如图 3 所示,ZVI-AC 反应器的 NO_2^- -N 去除率优于其他组,符合Ⅲ类标准限值(即小于 1.0 mg/L)要求,归因于铁碳微电解可持续为反硝化菌提供电子,将反硝化进程进行得更为彻底。

ZVI-AC 反应器出水 NO_2^- -N 质量浓度有波动,在出水稳定后均低于 1.0 mg/L ,ME 反应器与 ZVI 反应器出水 NO_2^- -N 质量浓度波动较大,最高可达 3.0 mg/L ,且在 C/N 为 $3.5 \sim 3.0$ 时波动较为明显。ZVI-FCN 反应器在 C/N 为 2.5 时,出水 NO_2^- -N 质量浓度在 $0.2 \sim 2.0 \text{ mg/L}$ 内波动。ZVI 反应器和 ME 反应器在 C/N 为 2.0 时微生物群落结构就出现崩溃现象。相比之下,微电解反应,尤其是铁碳微电解对于减少 NO_2^- -N 的积累具有明显的作用。

2.3 不同反应器的出水高锰酸盐指数变化

由于华东某水库水中有机碳源不足难以进行反

硝化,因此需要外加碳源予以补充,但有机碳源投加过多会造成二次污染,且《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中Ⅲ类地表水标准要求高锰酸盐指数质量浓度低于 6 mg/L 。因此,需要监测该项指标。

如图 4 所示,在反应器出水稳定后,4 组反应器的出水高锰酸盐指数普遍低于 6.0 mg/L ,符合Ⅲ类标准要求 (6.0 mg/L)。其中,ZVI-AC 反应器在 C/N 为 3.5 时,有机碳源残余量较高,同时高锰酸盐无法获得足够的电子,因此出水高锰酸盐指数较高。该反应器在 C/N 为 3.0 时,出水高锰酸盐指数在出水稳定后保持在 4.0 mg/L 左右,此时脱氮效果依旧较好。说明铁碳微电解可大大降低微生物对有机碳源的依赖。即使在有机碳源充足的情况下,微生物也更多利用铁碳微电解产生的电子。由此可知,铁碳微电解反应可以减少有机碳源的投放,有效防止因碳源投加过多造成的二次污染。

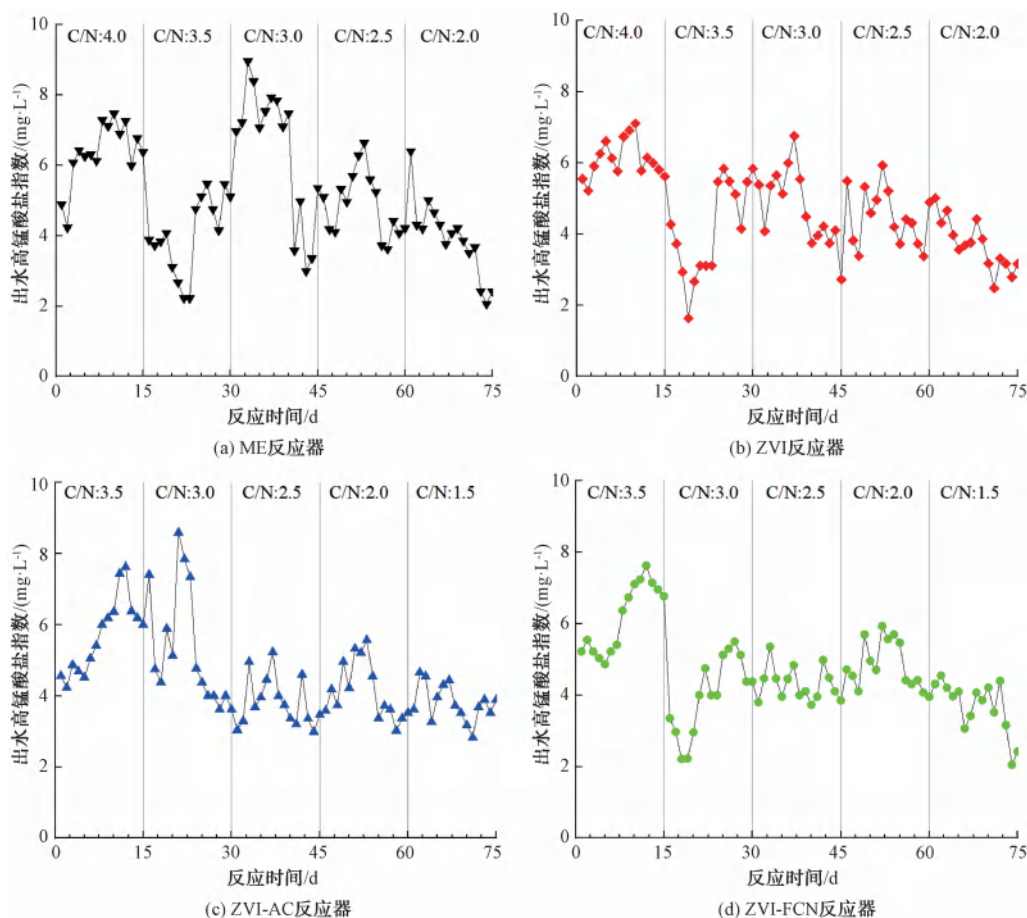


图 4 出水高锰酸盐指数随时间变化趋势

Fig. 4 Trend of Permanganate Index in Outflow with Time

4组反应器在较高的C/N时,出水高锰酸盐指数均存在超标风险;而随着C/N的降低,4组反应器出水高锰酸盐指数质量浓度普遍呈现下降趋势。这是由于有机碳源减少,微生物为维持生命活动只能利用有限的有机碳源。当有机碳源减少到一定程度,反应器内的微生物不会利用它进行各种生命活动。

2.4 不同反应器的氨氮去除效果

ZVI-FCN反应器和ZVI-AC反应器调整C/N顺序依次为3.5、3.0、2.5、2.0、1.5,ZVI反应器和ME反应器调整C/N顺序依次为4.0、3.5、3.0、2.5、2.0,按照C/N由高到低依次开展试验。由图5可知,4组反应器出水氨氮质量浓度均呈现波动趋势,且有多次超标风险。

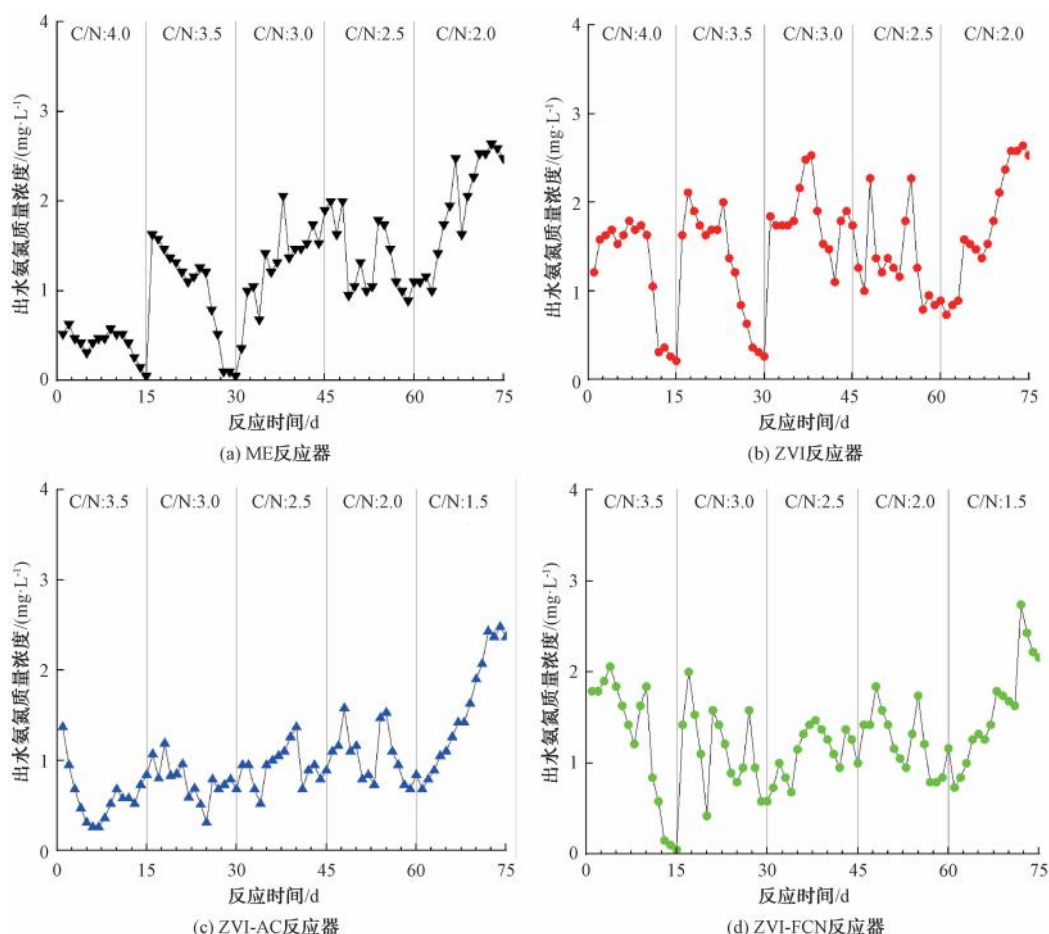


图5 出水氨氮质量浓度随时间变化趋势

Fig. 5 Trend of Ammonia Nitrogen Mass Concentration in Outflow with Time

ZVI-AC反应器在C/N为2.0~3.5时,出水氨氮质量浓度虽有波动,但整体上低于1.0 mg/L。在C/N为1.5时,出水氨氮质量浓度升至2.2 mg/L左右。说明铁碳微电解反应使微生物对有机碳源依赖性减小,抗冲击负荷能力更高。与其他反应器相比,铁碳微电解反应可以在一定程度上降低微生物对有机碳源的依赖性。

在前4个周期内,ZVI-AC反应器稳定后出水氨氮质量浓度均小于1.0 mg/L,在C/N为2.0时,受有机碳源减少的影响,ME反应器与ZVI反应器出

水 NO_3^- -N质量浓度均有超标风险,此时ZVI-AC反应器出水 NO_3^- -N质量浓度较前周期明显波动更大,运行后期降低至0.9 mg/L。当C/N为1.5时,有机碳源量已不能满足绝大多数异养反硝化菌完成反硝化作用,但ZVI仍可将 NO_3^- -N还原为氨氮,造成氨氮超标现象。

此时,其余3组反应器均出现微生物群落结构崩溃现象,出水氨氮质量浓度均超过2 mg/L,其中ZVI-FCN反应器和ZVI反应器出水氨氮质量浓度一度达到2.6 mg/L左右,无法满足Ⅲ类标准要求

(1.0 mg/L)。推测运行初期部分微生物受有机碳源减少的影响发生细胞裂解死亡,微生物利用释放的含氮化合物生成氨氮最终导致出水氨氮质量浓度较高。

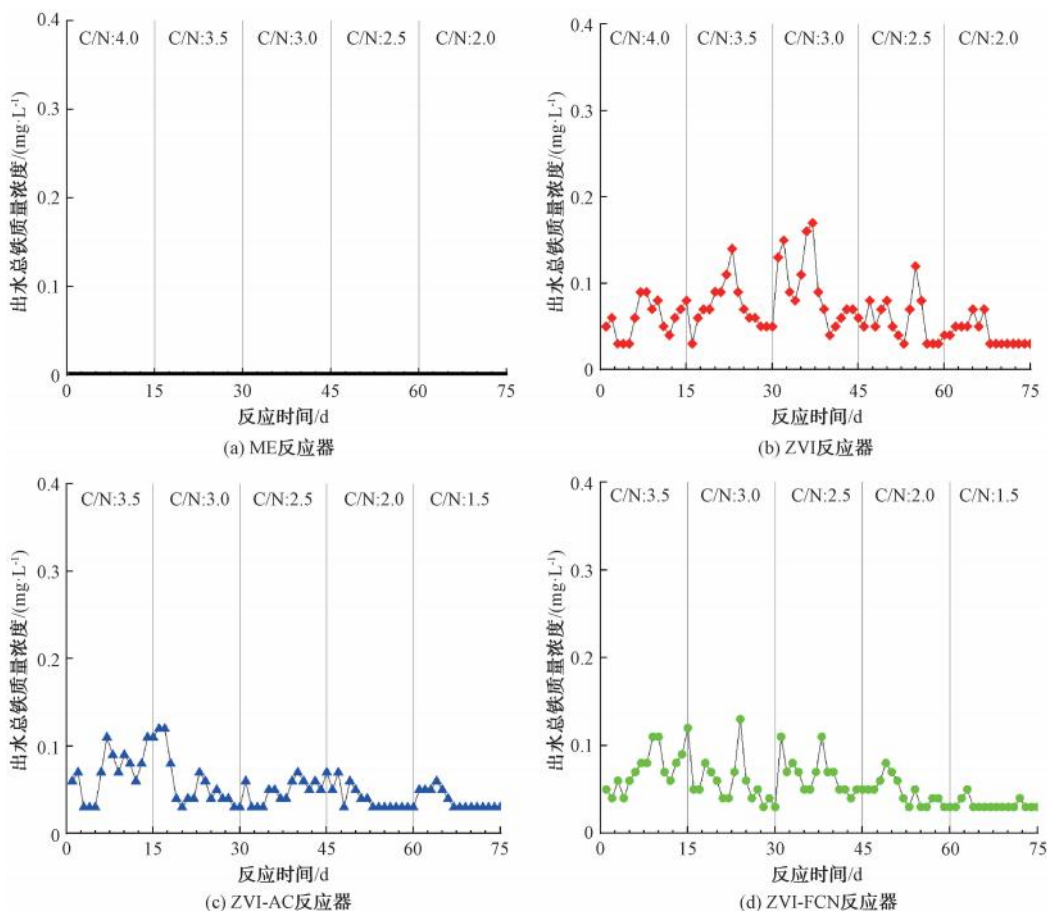


图 6 出水总铁质量浓度随时间变化趋势

Fig. 6 Trend of Total Iron Mass Concentration in Outflow with Time

ZVI 反应器出水总铁质量浓度最高,而存在微电解反应的反应器出水总铁质量浓度偏低,这可能是因为微电解反应生成的大部分铁离子在反应器内部早已转化为铁氧化物,并被活性炭层截留。出水总铁质量浓度不受 C/N 降低的影响,含有 ZVI 的反应器仅在运行初期出水总铁质量浓度较高,到运行后期由于反应器内各种价态的铁氧化物包裹 ZVI, ZVI 参与的反应效果减弱,出水总铁质量浓度越来越低。

2.6 反应器优选

综上所述,结合 4 组反应器在 5 个周期内出水 NO_3^- -N 质量浓度变化、 NO_2^- -N 质量浓度变化、氨氮质量浓度变化、高锰酸盐指数变化、总铁质量浓度变化,可以明显看出 ZVI-AC 反应器无论在低 C/N 还

2.5 不同反应器的总铁去除效果

由图 6 可知,4 组反应器出水总铁质量浓度均低于 0.2 mg/L,总铁不存在超标现象(0.3 mg/L)。

是在高 C/N 都具有明显优势,因此选择 ZVI-AC 反应器作为后续研究对象,铁阳极耦合微生物脱氮反硝化是最优选择^[15]。

3 微生物群落分析

对反应器内部活性污泥进行取样,共收集 4 组样品,分别是 ZVI-FCN 反应器、ZVI-AC 反应器、ZVI 反应器及 ME 反应器中的活性污泥样本,依次命名为 R1、R2、R3、R4。

3.1 多样性指数

高通量 16S rRNA 基因测序用于研究 4 个反应器中的微生物群落多样性。4 个反应器之间微生物丰度和多样性的差异如表 4 所示。

由表 3 可知,铁屑的加入改变了反应器中微生物群落的结构。R4 内部微生物群落中物种的种类

表 4 细菌丰度与多样性
Tab. 4 Bacterial Abundance and Diversity

样本名称	Chao1 指数	Simpson 指数	Shannon 指数	Observed species 指数
R1	2 323.34	0.994 262	9.035 99	2 248.4
R2	2 478.64	0.991 154	8.967 67	2 471.4
R3	2 119.22	0.994 642	9.032 36	2 005.6
R4	2 697.70	0.992 510	8.948 45	2 615.4

最多,表明微电解反应的存在会降低群落的丰富度,但是铁碳微电解反应对群落丰富度影响较低,而仅有 ZVI 则会大大降低群落的丰富度;4 组样本的 Simpson 和 Shannon 指数大致相同,表明 ZVI 或微电解反应对群落多样性无显著影响。相比于 ME 反应器,ZVI-AC 反应器中群落丰富度降低、群落多样性相差无几。结合试验数据^[16]可知,铁碳微电解反应有利于建立优势种群和改善微生物群落结构,提高反应器内部脱氮效率。

3.2 微生物群落丰度等级曲线

丰度等级曲线中折线的平缓程度,反映了群落组成的均匀度,折线越平缓,则群落中各操作分类单元(OTU)间的丰度差异越小,群落组成的均匀度越高,反之则均匀度越低。由图 7 可知,横坐标为按丰度大小排列的 OTU 的序号;纵坐标为每个 OTU 在该样本中的丰度均值的 log2 对数值;每条折线在横轴上的长度反映了该样本在该丰度中的 OTU 数。

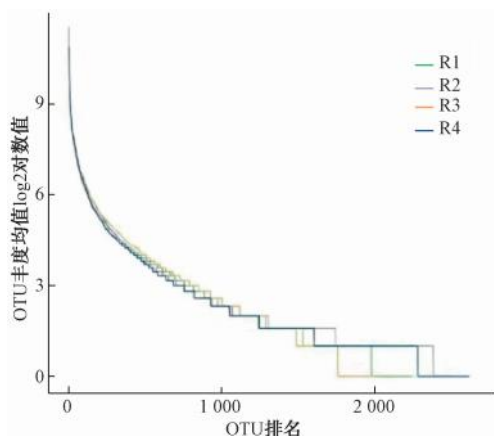


图 7 4 组样品的丰度等级曲线图

Fig. 7 Abundance Grade Curve Diagram of Four Groups of Samples

由图 7 可知,R2 和 R4 的等级丰度曲线较为平缓,两者差别较小,群落组成的均匀度较高;R1 和

R3 的等级丰度曲线较陡,其均匀度较低。由此可知,在 R1 和 R3 内,微生物种群存在较明显的分化趋势,微生物优劣物种分化程度较高。铁阳极微电解反应对微生物生长繁殖较为温和,不会对微生物产生较大影响。结合试验数据可知,ZVI-AC 反应器脱氮效果最好,且由于铁阳极微电解反应的存在,有助于群落均匀度的提高。

3.3 微生物群落在门水平上的组成

本试验为连续性试验,存在 ZVI 的反应器内部 ZVI 充足,4 组反应器均在水温为 $(22 \pm 3) ^\circ\text{C}$ 、C/N 为 3.0、碳源为葡萄糖、HRT 为 3.0 h 的工艺运行条件下稳定运行 30 d,此时反应器内部微生物群落结构稳定,对反应器内部活性污泥进行取样,检测微生物群落组成,检测结果如图 8 所示。

由图 8 可知,在 4 个样本中门水平微生物相对丰度较大的是变形菌门(Proteobacteria)、绿弯菌门(Chloroflexi)、拟杆菌门(Bacteroidota)、酸杆菌门(Acidobacteriota)、放线菌门(Actinobacteriota)、芽单胞菌门(Gemmatimonadota)等,均是反硝化作用的主要参与者,具有良好的反硝化脱氮性能。

R1、R2、R3、R4 中的门水平微生物相对丰度最大的均是 Proteobacteria,且在 R2 中占比最大,说明铁碳微电解反应有助于 Proteobacteria 相对丰度的提高,且大多数脱氮菌隶属于 Proteobacteria,变形菌在反硝化过程中起着主导作用,因此这可能是 ZVI-AC 反应器脱氮效果最好的原因之一。ZVI 的存在有助于 Chloroflexi、Acidobacteriota、Actinobacteriota 相对丰度的增加,但会减少 Bacteroidota、Gemmatimonadota 的相对丰度。缺氧池和深床滤池内主要微生物优势菌门为 Proteobacteria、Bacteroidota、Actinobacteriota、Chloroflexi,广泛参与反硝化过程,这与本试验研究结果基本一致^[17]。结合试验数据分析,ZVI-AC 反应器脱氮效果好是由于 Proteobacteria、Chloroflexi 和 Acidobacteriota 的相对丰度较其他样本高。

3.4 微生物群落在属水平上的组成

为继续探究不同样本中反硝化脱氮能力差异,需对属水平物种组成作进一步分析,图 9 为属水平物种组成柱状图。

由图 9 可知,在 R1、R2、R3 中属水平微生物相对丰度较大的是:链球菌属(Sc-I-84)、红杆菌属细菌(Ahniella)、亚硝化单胞菌属细菌(Ellin6067)、广

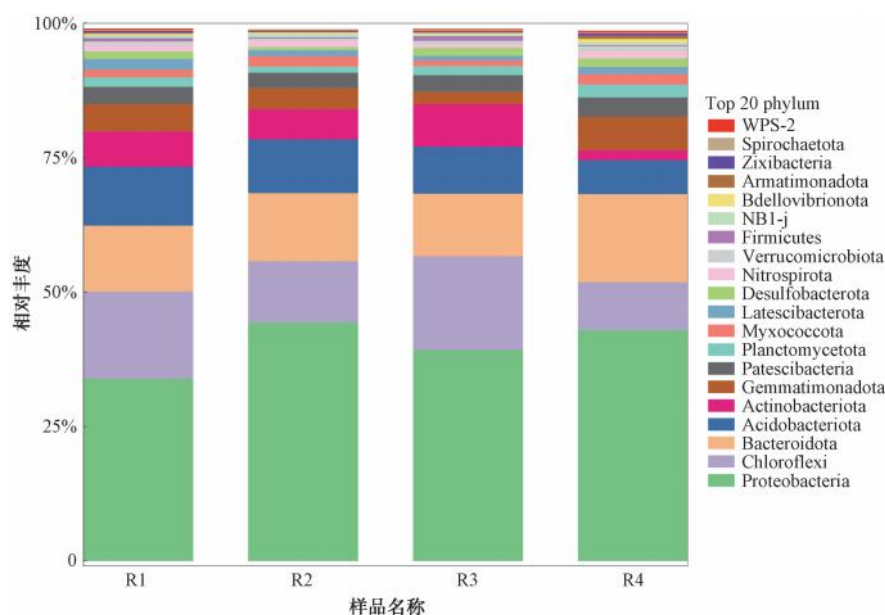


图 8 微生物群落相对丰度在门水平上的组成

Fig. 8 Composition of the Microflora Relative Abundance at the Phylum Level

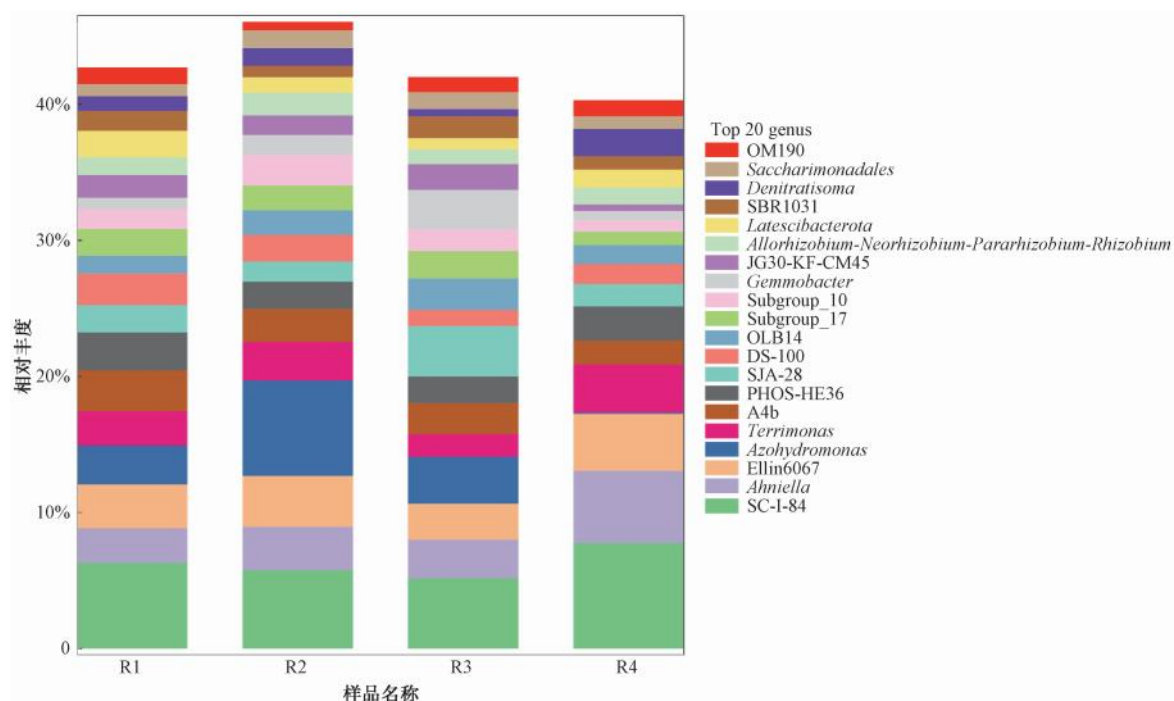


图 9 微生物群落相对丰度在属水平上的组成

Fig. 9 Composition of the Microbial Community Relative Abundance at the Genus Level

泛固氮氢自养单胞菌属 (*Azohydromonas*)、土单胞菌属 (*Terrimonas*) 等,而在 R4 中属水平微生物相对丰度较大的是:Sc-I-84、*Ahniella*、*Ellin6067*、*Terrimonas*、红环菌属 (*Denitratisoma*) 等。

Azohydromonas 是 R2 中的优势菌属,而在 R4 中的相对丰度却极少,说明 ZVI 的存在可富集 *Azohydromonas*,ZVI 和活性炭发生的铁碳微电解反应可在这一基础上进一步富集 *Azohydromonas*,是已

检测出的反硝化菌。

4 组样品中硝化细菌(Sc-1-84、Elli-n6067)的相对丰度均较高,可迅速将水体中的氨氮转化为亚硝酸盐。*Azohydromonas* 是 ZVI-AC 反应器内的优势菌属,在 R2 属水平物种组成中占比最大,对硝酸盐的脱除发挥了举足轻重的作用,这可能也是 ZVI-AC 反应器反硝化脱氮能力最强的主要原因,铁碳微电解反应也增加了优势菌属在微生物群落结构中的占比。

4 结论

本文以华东某水库地表水硝酸盐污染为研究对象,应用缺氧铁阳极微电解反应器处理硝酸盐,通过试验优选了阴极材料,对 C/N 为 1.5~4.0 的模拟华东某水库地表水进行了 NO_3^- -N 去除试验。探明了该反应器的最佳工艺运行条件,并得出了如下研究结论。

(1)构建 4 组反应器进行的电化学试验结果表明,原电池中电位差越大,越有利于提高 NO_3^- -N 转化率,并可加速铁离子释放,降低氨氮生成率;应用 ZVI-AC 反应器时, NO_3^- -N 转化率最高,约为 20%,且副产物少。

(2)ZVI-AC 反应器在水温为 $(22\pm 3)^\circ\text{C}$ 、C/N 为 3.0、HRT 为 3.0 h、碳源为葡萄糖等工艺条件下,出水符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)的规定。该组反应器 NO_3^- -N 与 NO_2^- -N 去除率以及其余水质检测指标相较其余 3 组反应器均具有明显优势。

(3)微生物分析表明,R2 反应器内 *Azohydromonas*(相对丰度为 8.3%)作为优势菌属主导脱氮路径:铁氧化产生的电子驱动自养反硝化($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$),同时异养菌利用微量碳源进一步降低中间产物(NO_2^- 、 NH_4^+)积累,最终实现高效脱氮。

参考文献

- [1] 王丽娜,王珍,张峰举,等. 环境材料去除水中硝酸盐的研究进展[J]. 材料导报, 2025, 39(24): 245-254.
Wang L N, Wang Z, Zhang F J, et al. Research progress on the removal of nitrate from water by environmental materials[J]. Materials Reports, 2025, 39(24): 245-254.
- [2] 朱米家,王成,雷梦莹. 厌氧氨氧化生物除氮技术在水处理工艺中的研究进展[J]. 山东化工, 2020, 49(5): 96-98.
Zhu M J, Wang C, Lei M Y. Progress in research on process of biological nitrogen removal by anaerobic ammonium oxidation [J]. Shandong Chemical Industry, 2020, 49(5): 96-98.
- [3] 赵婉宁,崔纪京,白利勇,等. 流域水环境硝酸盐源解析方法研究进展[J]. 环境工程, 2023, 41(8): 286-294.
Zhao W N, Cui J J, Bai L Y, et al. Research progress on nitrate source analysis methods for water environment in watersheds[J]. Environmental Engineering, 2023, 41(8): 286-294.
- [4] Ghamary E, Mohajeri J. Efficiency of *Cyperus alternifolius*, *Typha latifolia*, and *Juncus inflexus* in the removal of nitrate from surface water[J]. Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua, 2021, 70(5): 654-664.
- [5] 王艳,赵咏梅,雍莉. 离子色谱法同时测定饮用水中的硝酸盐和亚硝酸盐[J]. 职业卫生与病伤, 2025, 40(2): 129-132.
Wang Y, Zhao Y M, Yong L. Simultaneous determination of nitrate and nitrite in drinking water by ion chromatography[J]. Occupational Health and Damage, 2025, 40(2): 129-132.
- [6] 张鑫,张妍,毕直磊,等. 中国地表水硝酸盐分布及其来源分析[J]. 环境科学, 2020, 41(4): 1594-1606.
Zhang X, Zhang Y, Bi Z L, et al. Distribution and source analysis of nitrate in surface waters of China[J]. Environmental Science, 2020, 41(4): 1594-1606.
- [7] 张亚莉,刘岩,高宜. 反渗透工艺在给水厂硝酸盐控制中的应用[J]. 中国给水排水, 2023, 39(18): 90-94.
Zhang Y L, Liu Y, Gao Y. Application of reverse osmosis in nitrate control of water supply plant[J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(18): 90-94.
- [8] 宋兵兵,王永磊,蒋利,等. 新型离子交换及组合工艺对饮用水中硝酸盐强化去除研究进展[J]. 净水技术, 2025, 44(10): 40-47, 170.
Song B B, Wang Y L, Jiang L, et al. Research progress of novel ion exchange and combined processes for enhanced nitrate removal in drinking water[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(10): 40-47, 170.
- [9] 黄俊亮,刘成,王胜涛,等. 离子交换工艺对地表水中硝酸盐的去除效能及应用模式[J]. 给水排水, 2021, 47(11): 12-18, 26.
Huang J L, Liu C, Wang S T, et al. Removal efficiency and application mode of nitrate in surface water by ion exchange process[J]. Water & Wastewater Engineering, 2021, 47(11): 12-18, 26.
- [10] 马梦雪,占敬敬. 共存离子对生物沉淀法硫化纳米零价铁降解三氯乙烯的影响[J]. 应用化工, 2023, 52(12): 3252-3256.
Ma M X, Zhan J J. Effect of coexisting ions on trichloroethylene degradation by sulfidated nano zero-valent iron prepared by biological precipitation[J]. Applied Chemical Industry, 2023, 52(12): 3252-3256.
- [11] Gibert O, Gil E M, Melgar I M H, et al. Field investigation for enhanced in-situ removal of nitrate from groundwater stimulated

- by the combined injection of acetate and nano zero-valent iron [J]. *Science of the Total Environment*, 2026, 1012: 181218. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2025.181218.
- [12] 晁琛, 张家铭, 马新民, 等. ZVI-AC 复合材料对硝酸盐污染修复效果的激发极化法监测实验[J]. *地球与行星物理评论 (中英文)*, 2026, 57(2): 164–176.
- Chao C, Zhang J M, Ma X M, et al. The monitoring experiment of ZVI-AC material on nitrate pollution remediation effect by induced polarization method [J]. *Reviews of Geophysics and Planetary Physics*, 2026, 57(2): 164–176.
- [13] Wei S Y, Jia L X, Tan J C, et al. Iron-carbon micro-electrolysis simultaneously enhanced nutrient and heavy metal removal in constructed wetlands for purifying polluted groundwater with variable hydraulic loadings [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 470: 144367. DOI: 10.1016/j.cej.2023.144367.
- [14] Wu R F, Jeyakumar P, Bolan N, et al. Enhanced denitrification driven by a novel iron-carbon coupled primary cell: Chemical and mixotrophic denitrification [J]. *Biochar*, 2024, 6: 5. DOI: 10.1007/s42773-023-00274-2.
- [15] Duan W J, Li G, Lei Z C, et al. Highly active and durable carbon electrocatalyst for nitrate reduction reaction [J]. *Water Research*, 2019, 161: 126–135. DOI: 10.1016/j.watres.2019.05.104.
- [16] 房新昌, 马良, 田彬彬, 等. 厌氧-好氧-缺氧 SBBR 工艺对垃圾渗滤液深度脱氮处理的试验[J]. *净水技术*, 2024, 43(4): 121–127.
- Fang X C, Ma L, Tian B B, et al. Experiment of advanced treatment with anaerobic-aerobic-anoxic SBBR processes for landfill leachate denitrification [J]. *Water Purification Technology*, 2024, 43(4): 121–127.
- [17] Elmidaoui A, Elhannouni F, Menkouchi Sahli M A, et al. Pollution of nitrate in Moroccan ground water: Removal by electrodialysis [J]. *Desalination*, 2001, 136(1-3): 325–332. DOI: 10.1016/S0011-9164(01)00195-3.

(上接第 67 页)

- [53] Liu J J, Wang P F, Wang C, et al. Heavy metal pollution status and ecological risks of sediments under the influence of water transfers in Taihu Lake, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(3): 2653–2666.
- [54] 赵玉庭, 孙珊, 由丽萍, 等. 莱州湾沉积物粒度与重金属分布特征[J]. *海洋科学*, 2021, 45(3): 43–50.
- Zhao Y T, Sun S, You L P, et al. Distribution characteristics of grain size and heavy metals of sediments in Laizhou Bay [J]. *Marine Sciences*, 2021, 45(3): 43–50.
- [55] 雷雁翔, 张斌, 吴治国, 等. 长岛北部海域表层沉积物重金属分布特征与风险评价及来源分析[J]. *海洋地质前沿*, 2023, 39(3): 40–50.
- Lei Y X, Zhang B, Wu Z G, et al. Spatial distribution of heavy metals in the surface sediments of Changdao Island and their sources and pollution assessment [J]. *Marine Geology Frontiers*, 2023, 39(3): 40–50.
- [56] Liu X B, Li D L, Song G S. Assessment of heavy metal levels in surface sediments of estuaries and adjacent coastal areas in China [J]. *Frontiers of Earth Science*, 2017, 11(1): 85–94.
- [57] Feng H, Jiang H Y, Gao W S, et al. Metal contamination in sediments of the western Bohai Bay and adjacent estuaries, China [J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(4): 1185–1197.
- [58] Chen W B, Wang Y, Wang L G, et al. Emerging investigator series: Effects of sediment particle size on the spatial distributions of contaminants and bacterial communities in the reservoir sediments [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2022, 8(5): 957–967.
- [59] Mao L C, Ye H, Li F P, et al. Source-oriented variation in trace metal distribution and fractionation in sediments from developing aquaculture area—A case study in south Hangzhou bay, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 125(1/2): 389–398. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.09.046.
- [60] 许欣, 蔡钰灿, 史华明, 等. 海口湾海域表层沉积物重金属空间分布特征及其生态风险评价[J]. *海洋环境科学*, 2023, 42(4): 493–501.
- Xu X, Cai Y C, Shi H M, et al. Spatial distribution and ecological risk assessment on heavy metals in surface sediments in Haikou Bay [J]. *Marine Environmental Science*, 2023, 42(4): 493–501.
- [61] 陈斌, 吕向立, 王中媛, 等. 珠江口表层沉积物重金属潜在生态风险及生物富集评价[J]. *中国海洋大学学报*, 2021, 51(7): 73–82.
- Chen B, Lv X L, Wang Z Y, et al. Assessment of the potential ecological risk of heavy metals in the surface sediments and biological accumulation in Pearl River Estuary [J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2021, 51(7): 73–82.
- [62] 闫兴国, 袁庆政, 赵明杰, 等. 广东吴川市近岸海域表层沉积物重金属分布特征与污染评价[J]. *海洋地质前沿*, 2022, 38(11): 82–90.
- Yan X G, Yuan Q Z, Zhao M J, et al. Assessment on heavy metal pollution in surface sediments off Wuchuan, Guangdong Province [J]. *Marine Geology Frontiers*, 2022, 38(11): 82–90.