

葡萄籽纳米铁介导微氧污泥床生物脱氮性能研究

李文博, 张潇, 赵博玮, 崔颖, 岳秀萍*

(太原理工大学环境科学与工程学院, 山西太原 030024)

摘要:针对微氧活性污泥技术面临的启动周期长、氮去除效率低等问题,通过投加采用葡萄籽提取物为原材料制备的纳米铁(Grape Seed-nano iron, GS-nFe)构建了GS-nFe介导的微氧活性污泥新体系,从而实现了运行效能的提高。研究表明,GS-nFe的单个粒径范围在50~300 nm;反应器在投加GS-nFe后,平均出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TIN和COD去除率分别维持在89.48%、76.24%和79.39%,GS-nFe的投加使得厌氧氨氧化菌属的相对丰度由1.98%增至2.87%。此外,*norank_f_norank_o_C10-SB1A*的相对丰度占比由1.59%增至3.02%,其可与好氧反硝化菌、铁自养反硝化菌、厌氧氨氧化等菌属共同协作,提高生物脱氮效能。

关键词:城市污水;微氧;生物脱氮;GS-nFe;自养反硝化菌

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)S2-0110-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.021

Study on biological denitrification performance of microaerobic sludge bed mediated by grape seed nanoscale iron

LI Wen-bo, ZHANG Xiao, ZHAO Bo-wei, CUI Ying, YUE Xiu-ping*

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract:To address the issues associated with microaerobic activated sludge technology, such as long start-up period and low nitrogen removal efficiency, a novel microaerobic activated sludge system mediated by grape seed-nano iron (GS-nFe) is established through adding nano iron with grape seed extracts as raw materials, thereby achieving an enhanced operational efficiency. The findings reveal that single particle size of GS-nFe ranges from 50 nm to 300 nm. After adding GS-nFe into the reactor, the average removal efficiencies of $\text{NH}_4^+\text{-N}$, TIN, and COD in the effluent maintain at 89.48%, 76.24%, and 79.39%, respectively. The addition of GS-nFe makes the relative abundance of anammox bacteria rise from 1.98% to 2.87%. Furthermore, the relative abundance proportion of *norank_f_norank_o_C10-SB1A* increases from 1.59% to 3.02%. This bacterium, in conjunction with aerobic denitrifying bacteria, iron-oxidizing denitrifying bacteria, and anammox bacteria, collaboratively contributes to the enhancement of biological nitrogen removal efficiency.

Key words: urban sewage; microaerobic; biological denitrification; GS-nFe; autotrophic denitrifying bacteria

微氧活性污泥体系是指将溶解氧控制在0.3~1.0 mg/L的生物脱氮体系,它结合了好氧条件下的硝化作用和微氧或厌氧条件下的反硝化作用,从而实现氮的高效去除。微氧活性污泥技术具备曝气能耗低、污泥产量少等优点,但存在启动期较长、脱氮效率难以稳定达标等问题。为了进一步提高微氧活性污泥体系的污染物去除效率,曾有研究人员尝试投加铁元素介导体系的运行^[1]。铁元素为微生物生存和繁殖所必需的微量元素,不仅能在废水处理

系统中形成铁循环为微生物提供必要的电子传递和能量,而且可以通过降低溶解氧、氧化还原电位以及调控pH等环境因素来提高脱氮效率^[2]。研究表明,增加纳米零价铁可提高体系的运行效果,但纳米零价铁具备易团聚、有一定的生物毒性、制备成本较高等缺点。近年来,采用绿色合成法制备的纳米铁(Green-nano iron, G-nFe)在环境影响、生物相容性、经济效益等方面具有明显的优势,获得了广泛关注。葡萄籽中含有大量原花青素、儿茶素、表儿茶

收稿日期:2024-04-17;修回日期:2024-08-16

基金项目:山西省应用基础研究计划(20210302124479);中国博士后科学基金资助项目(2023M732570);国家自然科学基金(52270134);中央引导地方科技发展资金项目(YDZJSX2022A008)

作者简介:李文博(1998-),男,硕士生,研究方向为废水生物脱氮,18260630316@163.com;岳秀萍(1963-),女,博士,教授,研究方向为污水处理与资源化,通讯联系人,yuexiuping@tyut.edu.cn。

素、没食子酸、表儿茶素没食子酸酯等多酚类物质,具有显著的抗氧化性能,是合成 GS-nFe 的优良还原剂。

因此,本文以葡萄籽的多酚提取物制备葡萄籽纳米铁(Grape Seed-nano iron,GS-nFe)并投加到微氧活性污泥床中,构建 GS-nFe 介导的微氧活性污泥新体系,探究 GS-nFe 介导微氧活性污泥生物脱氮的性能,明确 GS-nFe 介导的微氧活性污泥不同生态位功能菌群互生互作机制以及微生物群落演替规律,为 GS-nFe 介导的微氧活性污泥应用提供理论和技术支撑。

1 实验材料和方法

1.1 实验装置

本研究采用的反应装置为有机玻璃制成的外曝气回流复氧微氧污泥床,有效容积为 1.8 L,反应器外部围绕水套保温层,水套保温层内置加热棒使内部的温度维持在 30℃。通过蠕动泵将模拟城市污水送入反应器,污水经上升流后,通过反应装置的顶部出水口流入外部出水池,出水池中设置曝气泵实现出水的复氧过程,部分复氧后的水通过回流泵回流至反应器中,剩余水溢流至出水桶排放。

1.2 葡萄籽铁的制备

通过将 20 g/L 的葡萄籽粉末加热至 80℃ (1.5 h) 制备葡萄籽提取物,同时制备 0.1 g/mol FeCl₃ 的溶液。然后,将 0.1 g/mol FeCl₃ 以 2:1 的体积比添加到 20 g/L 的葡萄籽提取物溶液中,液体颜色迅速转变为黑色,依据颜色的变化可初步认为生成了 Fe⁰。而后滴加 NaHCO₃ 溶液调节 pH 至 7,制备葡萄籽提取物合成的纳米铁(GS-nFe),用去离子水将 GS-nFe 洗涤并冷冻干燥 48 h,得到 GS-nFe 粉末。

1.3 实验方法

外曝气回流复氧微氧污泥床的实验污泥取自课题组内长期微氧运行后的活性污泥,反应装置内的污泥的初始混合液悬浮固体(MLSS)和混合液挥发性悬浮固体(MLVSS)浓度分别为 6.85 g/L 和 3.55 g/L。进水采用模拟城市污水,以无水葡萄糖(C₆H₁₂O₆)、氯化铵(NH₄Cl)、磷酸二氢钾(KH₂PO₄)分别作为碳、氮、磷源,通过碳酸氢钠(NaHCO₃)提供碱度和无机碳源,同时添加氯化钙(CaCl₂)和硫酸镁(MgSO₄·7H₂O)以及 1.2 mL/L 的微量元素溶液^[3],合成的模拟城市污水的 NH₄⁺-N 浓度为 70 mg/L,COD/ NH₄⁺-N 为 3,具体运行条件

如表 1 所示。

表 1 GS-nFe 投加实验的反应器运行条件

反应器	运行阶段	运行时间/d	GS-nFe 投加量/(mg·L ⁻¹)
R	阶段 I (P1)	1~29	0
	阶段 II (P2)	30~37	60
		38~45	120
		46~67	240

1.4 分析方法

通过扫描电子显微镜(SEM,LYRA3 XMH)观察材料的微观形貌,结合 X 射线能谱(EDS,LYRA3 XMH)对材料进行元素成分分析;通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR,Spectrum TWO)和 X 射线衍射(XRD,Aeris)分析材料的物质结构;反应器每两天取进出水水样,并用 0.45 μm 滤膜过滤后测定。水样的 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N 均采用国标方法测定;氧化还原电位(ORP)和 pH 可通过 HI5222-02 (ROMANIA)测定;通过多参数水质测定仪(连华科技 5B-3B)测定 COD。

1.5 高通量测序

在第 1 d 和第 67 d,取适量泥水混合液分别命名为 P1 和 P2,而后于 -80℃ 保存。采用引物 338F (5'-ACTCCTACGGGAGGCAGCAG-3') 和 806R (5'-GGACTACHVGGGTWTCTAAT-3') 进行 16S rRNA 基因水平的 PCR 扩增,用 Illumina MiSeq (美吉生物)对其进行高通量测序。

2 结果与讨论

2.1 GS-nFe 的物化特性

2.1.1 GS-nFe 的表观形貌

本文制备的 GS-nFe 表面形貌如图 1 所示。结果表明,单个粒径范围在 50~300 nm,GS-nFe 之间留有间隙,有利于吸附部分污染物。对所制备的 GS-nFe 进行半定量分析,如表 2 所示,依据 SEM-EDS 的元素含量分析结果可知,构成 GS-nFe 的化

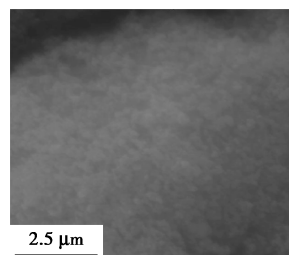


图 1 GS-nFe 的表面形貌分析

表 2 GS-nFe 的元素含量分析结果

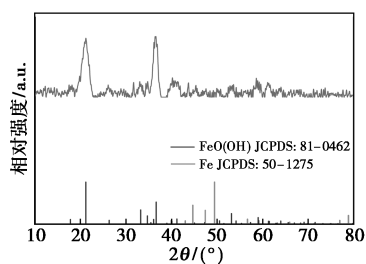
元素	含量/%	标准差
Fe	33.1	0.1
O	32.4	0.1
C	30.2	0.1
Na	4.0	0.0
Co	0.3	0.0

学元素主要为 Fe、O 和 C 等元素,其中,Fe 含量为 33.1%。C 和 O 主要来源于合成样品 GS-nFe 表面包裹的多酚以及其他有机物,O 也可能来源于铁纳米颗粒与空气中的 O_2 反应而发生的氧化^[4]。

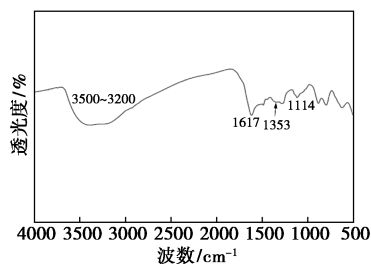
2.1.2 GS-nFe 的物质结构分析

图 2(a)为 GS-nFe 的 XRD 表征结果,从图中可以看出,使用葡萄籽提取物为原材料时,由于制备后样品进行干燥及后续测试等过程无法保证无氧环境,因此,从检测结果来看,无法获得纯 Fe^0 晶相,产物中出现了 $FeO(OH)$ (JCPDs:81-0462) 的衍射峰,这说明合成的 Fe^0 发生了部分氧化^[5],但是 $2\theta = 44.669^\circ$ 、 47.397° 、 49.413° 和 78.804° 处出现了微弱 Fe^0 (JCPDs:50-1275) 的衍射峰,这说明 Fe^0 表面被有机物包裹或在性质上是非晶态的^[6]。

图 2(b)为绿色合成零价铁的 FT-IR 光谱。3 500~3 200 cm^{-1} 的宽带归因于 O—H 伸缩振动。1 617 cm^{-1} 附近的峰归因于 C=O 的伸缩振动,1 353 cm^{-1} 附近的峰归因于多酚芳环 C=C 的伸缩振动,并且 1 114 cm^{-1} 附近的峰归因于 C—O—C 的对称伸缩振动吸收^[7]。此结果表明,绿色植物提取物中主要含有的酚类物质具备将 Fe^{3+} 还原为 Fe^0 的作用^[8]。



(a) XRD 图谱



(b) FT-IR 能谱

图 2 GS-nFe 的 XRD 表征和 FT-IR 能谱

2.2 污染物去除效果的变化

2.2.1 出水 Fe 浓度的变化

图 3 为反应器中出水铁元素浓度变化情况,由图 3 可知,当向反应器内部投加 GS-nFe 后,反应器的出水总铁含量均迅速提高,随着 GS-nFe 投加量的倍增,反应器的出水总铁含量却只呈现出小幅度提高的趋势,这表明 GS-nFe 溶解出的铁离子并未大量富集在反应器的上清液中,而是进入活性污泥中。这是由于制备的 GS-nFe 的羟基基团可与细胞膜中的磷脂分子相互作用,导致磷脂分子的排列发生变化,从而影响细胞膜的通透性以及流动性,增加了细胞膜外的铁离子进入胞内的含量,从而上清液中的铁离子含量较低。此外,GS-nFe 不仅可以取代有机物作为好氧反硝化的电子供体,而且能通过释放 Fe^{2+} 增加系统中可用于自养反硝化的电子供体数量,介入到微生物生化反应物质与能量代谢过程,从而短时间提高活性污泥中多种功能菌群的生物活性和协同能力^[12-13]。

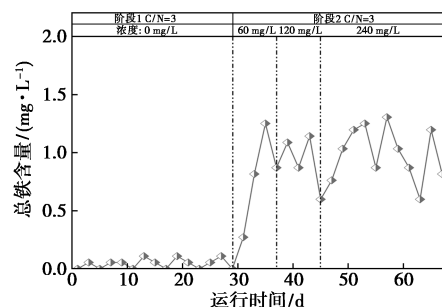
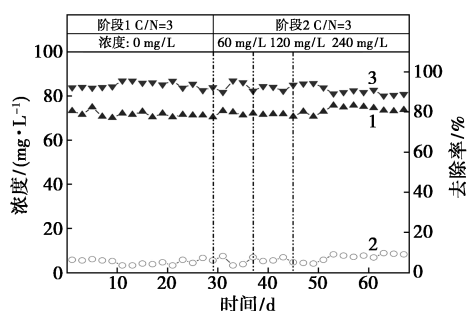


图 3 反应器中出水铁元素浓度变化图

2.2.2 氮和碳的去除效果

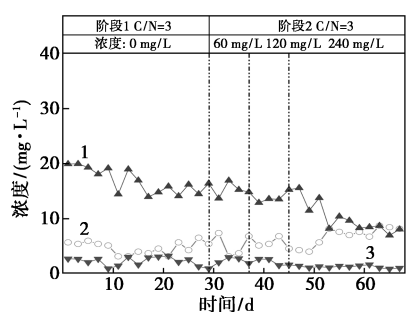
如图 4 所示,以 C/N=3 的条件运行第 1 d 时,反应器的出水 NH_4^+-N 的质量浓度和去除率分别为 5.71 mg/L 和 92.19%,保持良好的脱氮性能。如表 3 所示,随着运行时间的延长,在阶段 I 后期(11~29 d)反应器的平均出水 NH_4^+-N 质量浓度和去除率分别为 4.39 mg/L 和 93.84%,TIN 和 COD 去除率分别维持在 68.78% 和 81.03%。在阶段 II,当向反应器内投加 GS-nFe 时,在阶段 II 前期(30~37 d),反应器的平均出水 NH_4^+-N 质量浓度和去除率分别为 5.29 mg/L 和 92.69%,TIN 去除率维持在 68.29%。其中,反应器的出水 NH_4^+-N 去除率和出水 NO_3^--N 质量浓度较投加 GS-nFe 前均呈现小幅度下降的趋势,出水 NO_2^--N 小幅度积累,这可能是由于 GS-nFe 中的羟基(—OH)具有还原性,作为反应物可直接参与微氧污泥床中硝态氮的还原,降低出水硝态氮的含量,而且 GS-nFe 被慢性腐蚀后释放出的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ,通过抑制硝化细菌(NB)的生

长、促进反硝化细菌 (DNB) 和厌氧氨氧化菌 (AnAOB) 的生长以达成此效果。



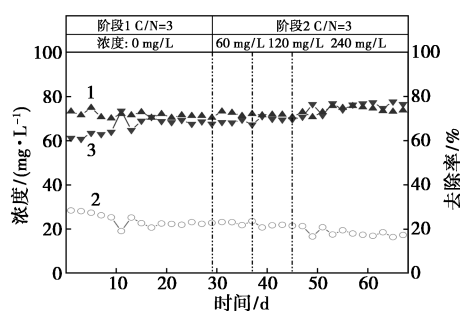
1—进水 NH_4^+-N ; 2—出水 NH_4^+-N ; 3— NH_4^+-N 去除率

(a) NH_4^+-N 去除率



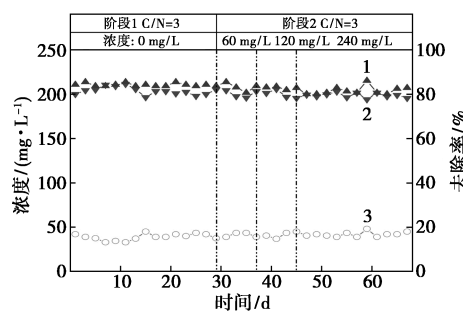
1—出水 NO_3^--N ; 2—出水 NH_4^+-N ; 3—出水 NO_2^--N

(b) NO_x^--N 去除率



1—进水 TIN; 2—出水 TIN; 3—TIN 去除率

(c) TIN 去除率



1—进水 COD; 2—出水 COD; 3—COD 去除率

(d) COD 去除率

图 4 GS-nFe 对 NH_4^+-N 、 NO_x^--N 、TIN 和 COD 去除的影响

表 3 各阶段运行期间的出水氮和 COD 浓度以及去除效率

运行阶段	运行时间/ d	投加量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	出水浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)				去除率/%		
			NH_4^+-N	NO_2^--N	NO_3^--N	COD	NH_4^+-N	TIN	COD
阶段 I (P1)	1~29	0	4.39	2.26	15.64	39.94	93.84	68.78	81.03
阶段 II (P2)	30~37	60	5.29	2.44	15.19	41.39	92.69	68.29	80.08
	38~45	120	5.50	2.13	13.84	41.61	92.30	69.95	79.90
	46~67	240	7.83	1.26	8.62	42.33	89.48	76.24	79.39

当 GS-nFe 的投加量进一步增至 240 mg/L 时, 反应器运行稳定后, 在阶段 II 后期 (53~67 d), 反应器的平均出水 NH_4^+-N 质量浓度和去除率分别为 7.83 mg/L 和 89.48%, TIN 和 COD 去除率分别维持在 76.24% 和 79.39%。与前面的运行工况相比, 反应器的出水 NH_4^+-N 去除率、出水 NO_2^--N 质量浓度和出水 NO_3^--N 质量浓度大幅度降低, TIN 的去除率均实现升高, 结合 COD 的变化情况可知, 这可能是由于不同浓度 GS-nFe 的介导不仅可使 NO_3^--N 被还原为 NO_2^--N 和 NH_4^+-N , 而且 GS-nFe 中释放出的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , 通过抑制大部分硝化细菌的活性, 并作为电子供体促进自养反硝化菌 (ADNB) 和异化硝酸盐还原为氨细菌 (DNRAB) 的脱氮性能, 此外, 又通过降低溶解氧和氧化还原电位, 将系统内调整为适宜的 pH 条件, 利于厌氧氨氧化细菌的生长, 从

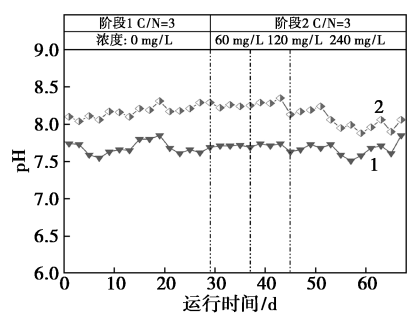
而达到不同菌群的相互协同, 实现较高的 TIN 去除效能^[12,14]。

2.2.3 pH 和 ORP 的变化

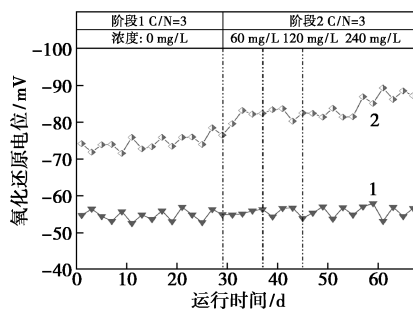
GS-nFe 的添加可能会通过影响 pH 和 ORP 来改善相关微生物的生存条件, 从而提高生物处理的效率。如图 5(a) 所示, 在反应器运行阶段, 进水 pH 约为 7.68。随着反应器内 GS-nFe 的投加, 出水 pH 呈现先升高后降低的趋势。由于 GS-nFe 在化学还原过程中, 通过产生 OH^- 使系统内的碱度提高^[15], 因此, 初投加 GS-nFe 时, 反应器的 pH 实现了小幅度的升高。随着 GS-nFe 的投加, 反应器的出水硝酸盐浓度逐渐降低, 这是由于去除相同质量的氮时, 异养反硝化所需的 H^+ 更多, 当异养反硝化能力减弱时, 其他反硝化途径的贡献率增强, 因此消耗 H^+ 的过程减少, 导致反应体系的 pH 逐渐降低。在阶段

II 的后期 (53~67 d), 反应器的平均出水 pH 降至 7.98, 出水和进水 pH 接近, 说明中间产物对微生物带来的 pH 抑制越来越弱, 这也解释了微生物活性越来越高^[3]。

从微生物学和代谢的方面来分析, 在污水生物处理系统中, 活性污泥内部微生物丰度占比和优势微生物丰度占比的动态变化与其生存环境的 ORP 密切相关^[16]。如图 5(b) 所示, 在反应器运行阶段, 进水 ORP 值约为 -55.3 mV。在阶段 I 后期 (11~29 d) 反应器的平均出水 ORP 为 -75.24 mV, 随后向反应器内投加 GS-nFe 时, 出水 ORP 逐渐降低, 在阶段 II 后期 (53~67 d) 时, 反应器的平均出水 ORP 降至 -85.76 mV。这是由于 GS-nFe 的投加量会影响 ORP, 较高的 GS-nFe 浓度会导致较低的 ORP。



(a) pH 变化情况



(b) ORP 变化情况

1—进水; 2—出水

图 5 反应器的 pH 和 ORP 变化情况

2.2.4 微生物菌群结构分析

为了更好的探究 GS-nFe 对微氧污泥床生物脱氮效能的影响, 从菌属水平上进行分析。随着反应系统内 GS-nFe 的投加, P1 和 P2 内 AOB、NOB、AnAOB、DNB 等脱氮功能菌属丰度呈现差异性。

在微生物群落属水平上, 硝化菌为第二大优势菌属, 其丰度占比分别为 9.45% (P1) 和 7.16% (P2), 受 GS-nFe 的影响总丰度占比呈现出下降的现象, 但是反应器内硝化菌属 *Microbacterium* 和

SM1A02 的丰度占比受 GS-nFe 的影响呈升高趋势^[18], *Microbacterium* 的丰度占比由 0.06% 升高至 0.08%, SM1A02 的丰度占比由 0.23% 升高至 0.34%。此外, 反应器内厌氧氨氧化菌属 (*Candidatus_Broccadia*, *Candidatus_Kuenenia*, *Candidatus_Jettenia*) 的丰度占比受 GS-nFe 的影响呈升高趋势, AnAOB 的总丰度占比由 1.98% 升高至 2.87%。其中, 反应器内 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率均呈降低的趋势。这表明 GS-nFe 的投加虽然降低了大部分硝化菌属的丰度, 但仍有一部分主要降解氨氮的硝化细菌的相对丰度呈现升高的趋势, 从而使得硝化效率并未发生大幅度的变化。

反应器中反硝化细菌的相对丰度占比最高, 随着 GS-nFe 的投加, 检测到 4 种厌氧反硝化菌 (AnDB) 的总相对丰度占比由 8.14% 增至 8.88%。好氧反硝化菌 (ADB) 的总相对丰度占比也呈升高的趋势, 由 5.50% 增至 14.73%, 这可能是由于 GS-nFe 投加后, 随着铁离子的释放, 不断地利用质子和氧气, 改善了系统内的生存环境, 使得微氧污泥生物具备更宽泛的生态位, 从而反应器内更利于发生好氧反硝化, 并且某些厌氧反硝化优势菌也能利用 GS-nFe 作为电子供体进行反硝化, 进而强化生物脱氮能力^[19-20]。在样品中共检测到 6 种自养反硝化菌, 4 种铁自养反硝化细菌, *Thiobacillus* 为铁氧化细菌, 能进行铁(硫)自养反硝化, 其相对丰度占比为 0.48% (P1) 和 0.25% (P2), *Brevundimonas* 和 *Acidovorax* 是参与铁自养反硝化的主要菌属^[21], *Brevundimonas* 的丰度占比由 0.05% 增至 0.26%, 铁自养反硝化细菌相对丰度的不同变化趋势, 表明能够利用 GS-nFe 为电子供体进行反硝化的微生物在铁自养反硝化过程中的适应性不同^[22]。与自养反硝化菌的变化趋势相反, 异养反硝化菌 (HDNB) 的总相对丰度占比为 9.86% (P1) 和 4.72% (P2), 呈现下降的现象。*Gemmobacter* 作为异养反硝化菌属, 具备将有机物转化为小分子含碳化合物的功能^[18,23], 而其丰度占比的降低致使其余异养反硝化菌属丰度占比的降低, 其中, *Denitratissoma* 作为典型反硝化菌属, 其丰度占比则呈现出升高趋势, 由 1.83% 增至 1.97%。

随着 GS-nFe 的投加, 在样本中检测到的反硝化聚磷菌 (DPAOs) 的总丰度占比没有显著变化。*norank_f_norank_o_C10-SB1A* 能够参与异化硝酸盐还原为氨反应 (DNRA)^[14], 其相对丰度占比为 1.59% (P1) 和 3.02% (P2), 得到了升高, 此菌属可

能和好氧反硝化菌、铁自养反硝化菌以及某些异养反硝化菌属共同降解 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 从而使得反应器内出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的含量显著降低。*unclassified_f_Enterobacteriaceae* 在氨态氮代谢中起着不可或缺的作用^[24], 其相对丰度占比由 0.45% 增至 0.98%, 此菌属丰度占比的变化可能对氨氮去除率并未大幅度降低起着必不可少的作用。另外, 反应器内 *norank_f_norank_o_norank_c_Sumerlaeia* 的相对丰度占比实现了倍增, 由 1.86% 倍增至 3.09%, 但此菌属的功能却有待探讨。从微生物的菌群结构变化情况来看, 总无机氮效率的提高在于硝态氮含量的大幅度降低, 而反硝化效率的提高则主要归功于多种功能菌群的协同, 在微氧条件下, 体系在适应 GS-nFe 的介导之后, 最终都能达到不同菌群相互协同, 实现较高的 TIN 去除效能。

3 结论

GS-nFe 单个粒径范围在 50~300 nm, 具备孔隙结构, 有利于吸附部分污染物, XRD 的分析结果表明制备出了零价铁, 而 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的出现表明合成的零价铁发生了氧化。反应器在投加 GS-nFe 后, 运行效能实现了提高, 平均出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、TIN 和 COD 的去除率分别维持在 89.48%、76.24% 和 79.39%。高通量结果表明, GS-nFe 的投加使硝化菌属 *Microbacterium* 和 *SM1A02* 的相对丰度呈现升高的趋势, 并且厌氧氨氧化菌属的丰度占比也呈现升高的趋势, 由 1.98% 升高至 2.87%; 好氧反硝化菌以及 *Brevundimonas* 等铁自养反硝化细菌的相对丰度占比也实现了不同程度的升高; 此外, 异化硝酸盐还原为氨细菌 (*norank_f_norank_o_C10-SB1A*), 其相对丰度占比由 1.59% 增至 3.02%, 此菌属可能和好氧反硝化菌、铁自养反硝化菌、某些异养反硝化菌和厌氧氨氧化等菌属作为脱氮的主要路径。

参考文献

[1] 于雅楠, 张潇, 岳秀萍, 等. 不同粒径零价铁对微氧脱氮系统的影响[J]. 工业水处理, 2024, 44(4): 84-97.

[2] Jianmin L, Wei Z, Hong L, et al. Achieving deep autotrophic nitrogen removal in aerated biofilter driven by sponge iron: Performance and mechanism [J]. Environmental Research, 2022, 213: 113653.

[3] 李慧, 张潇, 曹岳, 等. 低温低 C/N 比污水微氧生物脱氮性能研究[J]. 现代化工, 2022, 42(2): 151-156.

[4] Nourhane B, Laurent D, Laurence R, et al. Improvement of zero valent iron nanoparticles by ultrasound-assisted synthesis, study of Cr(VI) removal and application for the treatment of metal surface

processing wastewater[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(1): 104773.

[5] 杨莉, 张黎, 张珊, 等. 石榴皮提取物绿色合成纳米零价铁及合成机理探究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2022, 54(4): 56-64.

[6] Zhang Y, Jiao X, Liu N, et al. Enhanced removal of aqueous Cr(VI) by a green synthesized nanoscale zero-valent iron supported on oak wood biochar[J]. Chemosphere, 2020, 245(C): 125542.

[7] Zhu F, Ma S, Liu T, et al. Green synthesis of nano zero-valent iron/Cu by green tea to remove hexavalent chromium from groundwater[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 174: 174184-174190.

[8] Fazlzadeh M, Rahmani K, Zarei A, et al. A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (NZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr(VI) from aqueous solutions[J]. Advanced Powder Technology, 2016, 28(1): 122-130.

[9] 程丽. 生物炭负载硫化铁化合物的绿色合成及其去除水中铅的研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2020.

[10] 邓小强. 绿茶提取液合成生物炭负载纳米零价铁修复六价铬污染的地下水[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.

[11] Yang C, Ge C, Li X, et al. Does soluble starch improve the removal of Cr(VI) by nZVI loaded on biochar? [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 208: 111552.

[12] Yang H, Deng L, Xiao Y, et al. Construction of autotrophic nitrogen removal system based on zero-valent iron (ZVI): Performance and mechanism[J]. Water Science and Technology, 2020, 82(12): 2990-3002.

[13] Shao W, Qian Y, Zhai X, et al. Mechanisms of nanoscale zero-valent iron mediating aerobic denitrification in Pseudomonas stutzeri by promoting electron transfer and gene expression [J]. Bioresource Technology, 2024, 394: 130202.

[14] 李啸川, 闫昊, 苑泉, 等. 城市污水双泥龄复合脱氮工艺的脱氮机理分析[J]. 中国给水排水, 2023, 39(9): 10-17.

[15] 褚雨秋. 基于铁自养反硝化微生物的市政污水深度脱氮效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.

[16] Weissbach M, Drewes E J, Koch K. Application of the oxidation-reduction potential (ORP) for process control and monitoring nitrite in a coupled aerobic-anoxic nitrous decomposition operation (CAN-DO) [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 343: 484-491.

[17] Lackner S, Horn H. Evaluating operation strategies and process stability of a single stage nitrification-anammox SBR by use of the oxidation-reduction potential (ORP) [J]. Bioresource Technology, 2012, 107: 70-77.

[18] 张萌. 基于硝化/反硝化/厌氧氨氧化的水气协同生物脱氮研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2022.

[19] 刘云帆. 零价铁快速启动好氧反硝化实现强化脱氮及应用研究[D]. 上海: 东华大学, 2019.

[20] 张文莉. 生物海绵铁体系中好氧反硝化菌的富集、分离纯化与脱氮性能研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2021.

[21] 王鹏程. 生物质-铁基反硝化滤池削减污水厂尾水氮素与抗生性能研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2021.

[22] 燕倩. $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$ 自养反硝化脱氮效果及氮的归趋研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2020.

[23] 张明霞. 养殖水体好氧反硝化细菌多样性及其脱氮功能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2022.

[24] 刘健峰. 不同氮素对厌氧消化系统的影响及其转化机制研究[D]. 昆明: 云南师范大学, 2022. ■