

LDH材料强化CW-MFC耦合系统 处理喹啉废水研究

龚扬, 刘玉香*

(太原理工大学环境与生态学院, 山西 晋中 030600)

摘要:通过构建新型CW-MFC系统,创新性地引入层状双金属氢氧化物(LDH)材料处理喹啉废水,并通过LDH材料的电极改性和填料优化两种方式强化喹啉去除效能。LDH材料的引入实现了突破性改进,其填料添加量为0.4~0.6 g/L时,系统前48 h污染物降解速率提升至2.47 mg/(L·h),化学需氧量(COD)、喹啉和总氮(TN)最高去除率分别达89.56%、94.98%和77.91%。LDH材料使系统输出电压提升225%(40 mV提升至130 mV),但污染物去除增幅(9%~12%)滞后于电压变化,揭示了生物电化学体系中产电与降解的非线性关联机制。电极和填料中一定量的LDH材料能促进CW-MFC对喹啉废水的降解,填料中加入量0.6 g/L效果最佳,同时发现LDH材料加入填料0.4 g/L和0.6 g/L后可以显著提升系统前48 h的降解速率。

关键词:微生物燃料电池;人工湿地;喹啉;LDH改性电极

中图分类号:X703;TM911.45

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)03-0143-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.03.024

Study on LDH material enhanced treatment of quinoline wastewater using CW-MFC coupled system

GONG Yang, LIU Yu-xiang*

(School of Environment and Ecology, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract: This study constructs a novel CW-MFC system and innovatively introduces layered double metal hydroxide (LDH) materials to treat quinoline wastewater. The removal efficiency of quinoline is enhanced through electrode modification and filler optimization of LDH materials. The introduction of LDH material has achieved a breakthrough improvement. When the amount of filler added is 0.4~0.6 g/L, the degradation rate of pollutants in the first 48 hours of the system has been increased to 2.47 mg/(L·h), and the highest removal rates of COD, quinoline, and TN have reached 89.56%, 94.98%, and 77.91%, respectively. The LDH material increased the system output voltage by 225% (from 40 mV to 130 mV), but the increase in pollutant removal (9%~12%) lagged behind the voltage change, revealing the nonlinear correlation mechanism between electricity generation and degradation in the bioelectrochemical system. A certain amount of LDH material in the electrode and filler can promote the degradation of quinoline wastewater by CW-MFC, and the best effect is achieved by adding 0.6 g/L to the filler. At the same time, it can be found that the addition of fillers 0.4 and 0.6 g/L of LDH material can significantly improve the degradation rate of the system in the first 48 hours.

Key words: microbial fuel cell; artificial wetland; quinoline; LDH modified electrode

人工湿地-微生物燃料电池耦合系统(CW-MFC)由人工湿地系统(CW)和微生物燃料电池系统(MFC)耦合而成。人工湿地系统(CW)是利用自然条件下水生生物多样性进行时空群落优化组合的一种污水净化系统,微生物燃料电池(MFC)是利用微生物的催化氧化将废水中有机污染物的化学能转化为电能的系统^[1-3]。CW系统中的填料作为垂直流人工湿地下层厌氧和表层好氧环境的充填基质,可以构成MFC的阳极和阴极,不仅代替了昂贵的质子交换膜,还可以很好地解决MFC受阳极工作面积

制约、限制其有机物降解及产电性能的瓶颈问题^[4-5]。同时,MFC的加入也能抑制CW系统中胞外聚合物(EPS)的积累,从而缓解基质堵塞的问题^[6]。

电极和填料分别是影响CW-MFC系统中电化学性能和物理吸附性能的主要部分,选择适宜的电极和填料对系统降解性能非常重要^[2]。层状双金属氢氧化物(LDH)是由金属阳离子和氢氧阴离子组成的具有层状结构的材料,具有制备简单、高表面积、吸附性强、结构记忆效应、离子交换性和催化活性等独特性能,这使得LDH在废水处理领域备受关注,

收稿日期:2025-05-30;修回日期:2026-01-07

基金项目:山西省水利厅科技项目(2025ZF03)

作者简介:龚扬(1999-),男,硕士生,研究方向为水污染控制,390346881@qq.com;刘玉香(1969-),女,博士,教授,研究方向为水污染控制、微生物燃料电池研发及污染物资源化利用,通讯联系人,yuxiangliu2002@126.com。

被视为理想的废水处理催化剂和吸附剂^[7]。LDH 材料还能与碳毡合成电极材料在 MFC 中发挥作用^[8]。Xu 等^[9]制备了一种在碳毡(CF)上生长的三元金属层状双氢氧化物(CoFeCe-LDH),用于非均相电芬顿(HEF)阴极。CoFeCe-LDH@CFs-HEF 系统对不同离子、不同类型的废水和污染物都表现出优异的污染物降解性。Djellali 等^[10]将 LDH 通过吸附添加到碳毡(CF)纤维上。LDH 材料可以用于物理吸附。通常,多种机制在吸附过程中协同作用,如静电吸引,氢氧化物吸附,表面络合,阴离子-金属络合和静电作用。例如,Saghir 等^[11]采用水热法对生物炭进行 LDH 改性,用于处理抗生素废水,结果表明,LDH 提供了额外的羟基,表面正电荷和离子交换。对于 CW-MFC 系统,LDH 材料既能在物理吸附上起作用,又能在改善电化学性能上起作用,因此本研究将 LDH 材料创新性地同时应用于电极改性和填料优化上。

1 材料与方法

1.1 实验装置及运行条件

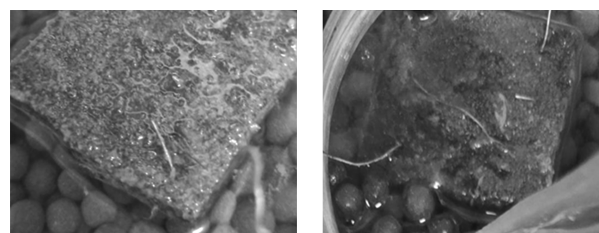
本实验所构建的 CW-MFC 为 PET 材质,高度和内径分别为 30 cm 和 12 cm。阴极和阳极均为 6 cm×6 cm 的碳毡。各装置中均填充有 28 cm 厚的填料层,其中阴极层为 14 cm 厚的陶粒、阳极层为 14 cm 厚的砾石,阴阳极填料体积均为 1.6 L。阴极位置距装置顶部 2 cm,阴阳极间用铜线连接,外电阻为 1 000 Ω。使用塑料导管从系统底部采用下进上出的间歇进水方式。上部植物采用菖蒲,种植前均去除枝残叶后称取净重相等的菖蒲种于各装置上端,根系埋入阴极层中。将阴极填料置于正阳污水处理厂的好氧污泥和模拟废水(体积比为 1:10)的混合培养基中,使用曝气装置培养 72 h,阳极填料置于正阳污水处理厂的厌氧污泥和模拟废水(体积比为 1:10)的混合培养基中,在封闭厌氧状态下培养 72 h。重复上述投加污泥混合液的操作 3 次后投加模拟废水,装置底部进水,自由液面溢流水,以 72 h 的水力停留时间间歇流运行,以便微生物生长。当观察到生物膜长势良好,出水水质及输出电压逐步稳定时,认为系统启动成功,开始实验模拟废水的组成分别为:喹啉 0.1 g/L、K₂HPO₄·3H₂O 0.05 g/L、NaCl 0.12 g/L、MgSO₄·7H₂O 0.01 g/L、MnSO₄·H₂O 0.01 g/L、FeSO₄·7H₂O 0.01 g/L。

1.2 LDH 材料制备及应用方法

用 0.540 5 g FeCl₃·6H₂O 和 0.713 1 g NiCl₂·

6H₂O 配制 100 mL $n(\text{Fe}) : n(\text{Ni}) = 2 : 3$ 的盐溶液,用 2 mol/L NaOH 溶液调节 pH 至 10 左右,60℃ 超声 6 h 后静置 1 h,弃去上清液至 50 mL。整个过程尽量减少二氧化碳的干扰,用磁力搅拌器进行剧烈搅拌;滴加完成后继续搅拌 1 h,测 pH 值并记录。反应结束后,将烧杯置于 75℃ 下晶化 12 h,然后分装于 50 mL 离心管,并在 3 000 r/min 下离心 10 min,得到固体样品。用去离子水洗涤 3 次。最后将样品装于培养皿并盖上锡纸,于 60℃ 真空干燥箱中干燥 48 h,研磨过筛得到固体粉末,即为合成所得 FeNi-LDH。

按照体积每升填料分别与 0.2、0.4、0.6 g LDH 固体粉末充分混合,然后进行污泥挂膜操作,即得到 LDH 材料修饰的填料。取 LDH 固体粉末 0.2 g 置于蒸馏水中得到悬浊液,静置,弃去上清液,不断重复该过程。直至 pH 呈中性后,将用 1 mol/L 的 HCl 溶液和 1 mol/L 的 NaOH 预处理过的碳毡浸入剩余悬浊液中,24 h 后取出室温下晾干。重复该浸泡过程多次,即得 LDH 材料改性的碳毡电极。污泥挂膜后的普通碳毡和改性碳毡如图 1 所示。



(a) 普通碳毡

(b) 改性碳毡

图 1 污泥挂膜后的照片

1.3 实验分组方案

对于 CW-MFC 系统,LDH 材料既能在物理吸附上起作用,又能在改善电化学性能上起作用,为了研究 LDH 材料对 CW-MFC 两种强化方式的影响,设置以下 5 组实验如表 1,系统均种植菖蒲,阴阳极均使用改性碳毡。

表 1 5 组系统的研究因素

组别	系统特点	研究因素
A	不加入 LDH 材料	对照
D ₀	LDH 材料仅改性电极	优化电极
D ₁	LDH 材料改性电极同时 0.2 g/L 修饰填料	优化电极和填料
D ₂	LDH 材料改性电极同时 0.4 g/L 修饰填料	优化电极和填料
D ₃	LDH 材料改性电极同时 0.6 g/L 修饰填料	优化电极和填料

1.4 数据采集分析方法

1.4.1 污染物测定

以一个水力停留时间(HRT)为 1 个周期,每个

周期(72 h)取一次水样,测定COD、喹啉、总氮(TN)、氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$),电压。为了更好反映系统整体的参数,通过探针选取阴、阳两级附近水样,其中阴极为系统表面水样、阳极为系统约14 cm深处水样,2个水样的结果取平均值。为了较好地反映两个系统对污染物的去除效果,在系统运行稳定的状况下,选择连续3个周期的数据进行分析。因为系统为间歇流,为了反映系统的单个周期内的变化趋势,选择一个稳定运行的周期,每隔12 h取一次水样,测定各个参数。采集后的水样经0.45 μm 滤膜过滤,参照《水和废水监测分析方法》(第四版)^[12]中的方法步骤测定水样中的COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN浓度。使用紫外-可见分光光度计法测定喹啉,选择加和性良好的波长290 nm处进行测定波长,使用Origin 2021软件绘图。以质量浓度 $p/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 为横坐标,以吸光度值 A 为纵坐标,作喹啉在290 nm波长处的标准曲线,通过线性拟合所得的线性回归方程如式(1)所示。

$$A = 0.02814p - 0.0004 \quad (1)$$

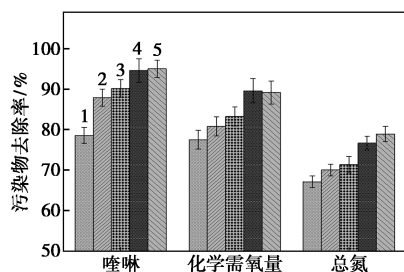
1.4.2 电化学测定

采用Microsoft Excel 2016记录处理数据,Power Point 2016和Origin 2021软件绘图,IBM SPSS Statistics 27进行独立样本T检验。反应器运行期间数据采集卡每隔5 min自动采集输出电压并储存于与之相连的电脑上。

2 结果与讨论

2.1 污染物去除率

5组实验的平均污染物去除率如图2所示。A、D₀、D₁、D₂、D₃ 5组COD去除率分别为77.51%±1.53%、80.79%±2.34%、83.21%±2.34%、89.56%±2.97%和89.12%±2.86%,喹啉去除率分别是



- 1—A组:无LDH材料;2—D₀组:LDH材料仅改性电极;
3—D₁组:LDH材料改性电极同时0.2 g/L修饰填料;
4—D₂组:LDH材料改性电极同时0.4 g/L修饰填料;
5—D₃组:LDH材料改性电极同时0.6 g/L修饰填料

图2 平均污染物去除率

78.56%±2.02%、87.88%±1.94%、90.12%±2.19%、94.56%±2.91%和94.98%±2.14%。电极和填料中的LDH材料都能促进CW-MFC对喹啉的降解。梁茹婷^[13]发现在微电流耦合磁性LDH炭的作用下,厌氧污泥的性能得到明显的改善。在微电流耦合磁性LDH炭的作用下,厌氧污泥中的微生物得到较好的聚集,进一步增强厌氧系统的处理污染物效果和稳定抗冲击性。

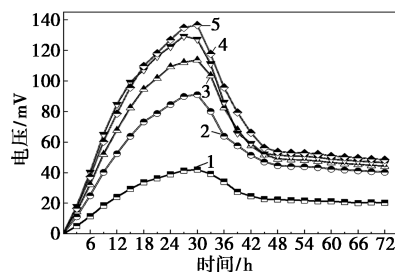
在氮方面,5组TN去除率分别是67.14%±1.64%、72.88%±1.43%、74.36%±2.06%、77.69%±1.65%和77.91%±1.86%。总氮初始浓度为11.2 mg/L,出水分浓度分别是(3.94±0.12)、(3.93±0.18)、(3.62±0.16)、(3.22±0.23)、(2.81±0.18)、(2.75±0.21) mg/L;氨氮出水浓度分别是(2.36±0.18)、(2.52±0.16)、(2.36±0.20)、(2.01±0.12)、(1.80±0.10)、(1.75±0.19) mg/L。

电极改性使得CW-MFC系统能在短时间内里实现较高的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率。当LDH材料作为填料加入系统时,促进了系统的产电作用,这为含氮化合物的生物脱氮过程中的硝化及反硝化提供了有利条件。Sun等^[14]的研究发现,当 Fe^{3+} 存在时, Fe^{3+} 还原和厌氧氨氧化结合的铁氨氧化过程与硝化、厌氧氨氧化等反应同时作用可以实现高效去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的目的。此外,Li等^[15]的研究发现,铁氨氧化过程可以将 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} ,产生的 Fe^{2+} 通过硝酸盐依赖的铁氧化过程(NDFO)可以进一步去除 $\text{NO}_3^-\text{-N}$,从而实现同时提高 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率的目的。

2.2 产电作用

2.2.1 电压

为了比较5组的产电效果,选取了系统运行稳定时1个周期(72 h)内的每隔3 h的电压变化,如图3所示。



- 1—A组:无LDH材料;2—D₀组:LDH材料仅改性电极;
3—D₁组:LDH材料改性电极同时0.2 g/L修饰填料;
4—D₂组:LDH材料改性电极同时0.4 g/L修饰填料;
5—D₃组:LDH材料改性电极同时0.6 g/L修饰填料

图3 1个周期内电压变化趋势

5 组电压均呈现先上升后下降,其中在约 28 h 到达最大值、42 h 基本降低至最小值,并逐渐稳定在 50 mV 左右。D 组相对比 C 组电压提升显著(从 40 mV 提升至 130 mV),而 COD、喹啉、TN 降解率最高分别提高了 12.47%、9.17% 和 10.54%。但相比于污染物降解的提升不如电压的提升明显。研究发现大部分 CW-MFC 系统中产电作用与 COD 的去除并非完全线性关系,这可能是系统中存在电活化菌(EAB)与其他细菌生长之间的竞争,低电效率可能主要是由于电子从污染物到电极的转移受到阻碍,以及非产电细菌的存在阻碍了电子向电极的转移所致,是由于发酵等其他过程造成的^[16]。

增加 LDH 填料可以有效增加系统的电压,但是添加量超过 0.4 g 时,电压增长不再明显。这说明了 LDH 材料加入填料时对产电可以起到一定促进作用,但是效果不如改性电极显著。

2.2.2 库仑效率

实验对 5 组系统的库仑效率进行了计算,实验结果如表 2 所示。

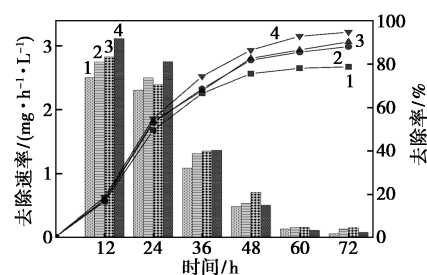
表 2 5 组系统的库仑效率

组别	系统特点	库仑效率/%
C	不加入 LDH 材料(对照)	0.029
D ₀	LDH 材料仅改性电极	0.082
D ₁	LDH 材料改性电极同时 0.2 g/L 修饰填料	0.099
D ₂	LDH 材料改性电极同时 0.4 g/L 修饰填料	0.012
D ₃	LDH 材料改性电极同时 0.6 g/L 修饰填料	0.011

由表可知,在 LDH 改性电极下,库仑效率差异显著,LDH 材料仅改性电极的 CW-MFC 的库仑效率为 0.082%,而仅种植菖蒲的 CW-MFC 库仑效率为 0.029%,提高了约 2 倍。这是因为 LDH 材料仅改性电极显著提升了系统的电压,从 40 mV 提升至 90 mV,因此库仑效率获得显著增强。在 LDH 改性电极同时修饰填料下,4 组的库仑效率差异较大,LDH 材料仅改性电极的 CW-MFC 的库仑效率为 0.082%,而另外 3 组都基本在 0.01% 以上,这表明 LDH 材料加入填料进一步提升了系统的电压,从 90 mV 提升至 130 mV 从而增加了电流,因此库仑效率获得增强。

2.3 降解速率分析

因为系统为间歇流,为了反映系统的单个周期内的变化趋势,选择一个稳定运行的周期,每隔 12 h 取一次水样,测定各个参数。D₀~D₃ 4 组在 1 个周期内污染物浓度变化趋势如图 4 所示。



1—D₀ 组:LDH 材料仅改性电极;

2—D₁ 组:LDH 材料改性电极同时 0.2 g/L 修饰填料;

3—D₂ 组:LDH 材料改性电极同时 0.4 g/L 修饰填料;

4—D₃ 组:LDH 材料改性电极同时 0.6 g/L 修饰填料

图 4 D 组 1 个周期内喹啉去除率和去除速率

D 组 4 组降解效果都在约 24 h 时到达拐点,系统降解速度先上升后下降,这与系统电压变化趋势基本一致。在 0~12 h 区间,曲线斜率较小,说明系统在刚开始 12 h 内降解速度较低,系统在此期间降解了大部分污染物。在 36~48 h 时,曲线斜率再次变低,说明此时污染物浓度已经偏低。其中 D₂ 和 D₃ 两组相比于前两组在 36 h 时喹啉降解率接近 80%,说明系统降解速率更快。D 组降解速率在 0~24 h 时保持较高水平,其中 D₂、D₃ 组明显高于前两组,但是随后显著下降,4 组速率保持相近水平。

秦歌等^[17]记录了不同进水方式 CW-MFC 系统处理抗生素模拟废水时阳极溶解氧(DO)值和污染物降解的变化情况。结果表明间歇流模式在系统在 24 h 后比连续流有更好的厌氧状态,但初始状态不如连续流稳定。根据需氧量差异,喹啉的生物降解主要分为:好氧降解、厌氧降解和缺氧降解 3 类,文献表明强化厌氧下的 MFC 降解喹啉效果显著^[18]。在间歇流状态下,阳极系统在进水时经历了从好氧到厌氧状态的转变,对于喹啉初期的厌氧降解影响较大。和 D 组系统在刚开始 12 h 内降解速度较低,这可能由系统间歇流运行下初期阳极厌氧状态不稳定导致。阳极在 24 h 后厌氧状态逐渐稳定,而系统降解速度也迅速升高。

2.4 微生物分析

研究了 CW-MFC 系统长期运行的性能影响,在 CW-MFC 系统净化污水以及产电的过程中,微生物起着主导作用,因此对微生物的研究十分必要。本实验针对不同运行时间的系统阳极微生物进行采样,以此对系统中的微生物进行对比研究,来探索不同底物条件下系统微生物群落的结构特点以及动态变化规律。

为了验证 CW-MFC 系统在 LDH 材料影响下的

微生物群落,选取两个组的样品如表 3。

表 3 微生物测样样品

组别	系统特点	编号
A	无 LDH 材料组 CW-MFC	A1
D ₃	LDH 材料改性电极同时 0.6 g/L 修饰填料的 CW-MFC	A2

其中微生物样本均采自 CW-MFC 工艺的阴极层。在系统运行稳定后,分别在实验组和对照组两组反应器的阴极层采集一定量的液体和填料,将带有生物膜的填料放置烧杯中,为便于生物膜脱落,加入少量的蒸馏水进行搅拌使生物膜脱落,而后倒入 5 mL 离心管,通过离心机进行离心操作,倒出上清液从而取得微生物样本。每个样本的固体微生物体积要保证至少 1 mL,取好样品后放置于-20℃ 冰箱保存待测。

2.4.1 微生物多样性分析

群落多样性指数分析在分析微生物群落多样性上采用 Alpha 多样性指标。通常情况下,Shannon 指数、Simpson 指数反映了群落的多样性;Chao 指数、Ace 指数反映了群落的丰富度;另外使用文库的覆盖率以及稀释曲线等指标来反映测序深度。表 4 为 2 个微生物样本的多样性指标。

表 4 样本微生物多样性指数

样品	A ₁	A ₂
序列号	79691	65619
OTU	1540	1129
Shannon	5.67	4.89
Chao	1543.51	1172.30
Ace	1558.24	1196.78
Simpson	0.009	0.030
Shannoneven	0.77	0.70
Coverage	1.00	1.00

由结果可知,A₂ 组 CW-MFC 的 Shannon 指数为 4.89,而对照组的 Chao 指数为 5.67;A₂ 组 CW-MFC 的 Shannoneven 指数为 0.70,而对照组的 Shannoneven 指数为 0.77;A₂ 组 Chao 指数为 1 172.3,而对照组的 Chao 指数为 1543.5。Shannon 指数和 Chao 指数表明了 A₂ 组 CW-MFC 中的微生物群落多样性,物种数都低于 A₁ 组的 CW,这说明 MFC 的存在抑制了某些菌的生长繁殖。

分析原因,可能是因为在闭路条件下,外电路的连通导致 CW-MFC 中产生了电流,使产电菌种定向

培养成为了优势菌。同时在 LDH 材料的加入下,产电优势群落数量会增加从而抑制其他种群,从而导致反应器内产电微生物种类较多,其他类别的微生物较少,因此微生物多样性较小,Shannoneven 指数更加验证了这一点,A₂ 组 CW-MFC 中的微生物群落分配均匀度低于对照组,这说明了含 LDH 材料组微生物群落分配相较于不含 LDH 材料组更不均匀。

2.4.2 物种丰度分析

将阳极微生物膜样本测序中主要物种的物种丰度统计,各样本属水平物种丰度表格结果表 5 所示。门水平下物种相对丰度柱状图和相对丰度饼状图如图 5 所示。

表 5 属水平物种丰度表

物种	A ₁	A ₂
短波单胞菌属 (<i>Brevundimonas</i>)	3.59	15.51
假单胞菌属 (<i>Pseudomonas</i>)	3.42	6.95
未分类 <i>Run-SP154</i> (<i>norank Run-SP154</i>)	2.02	4.14
未分类厌氧绳菌科 (<i>norank Anaerolineaceae</i>)	4.13	0.78
解蛋白菌属 (<i>Proteiniclasticum</i>)	0.01	4.71
未分类 <i>C10-SB1A</i> (<i>norank C10-SB1A</i>)	2.60	1.99
梭杆菌属 (<i>Fusibacter</i>)	4.13	0.14
未分类糖霉菌目 (<i>norank Saccharimonadales</i>)	1.50	2.42
未分类腐螺旋菌科 (<i>norank Saprospiraceae</i>)	3.65	0.22

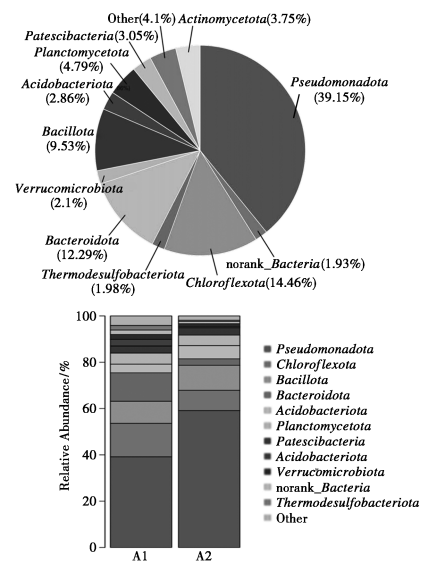


图 5 门水平物种相对丰度柱状图和相对丰度饼状图

由测序结果可知,属水平下 CW-MFC 反应器阳极主要群落及丰度为:*Brevundimonas* 占 15.51%、

Pseudomonas 占 6.95%、*Run-SP154* 占 4.14%、*Proteiniclasticum* 占 4.71%。属水平下 CW 反应器阳极微生物主要群落所占丰度为：*Brevundimonas* 占 3.59%、*Pseudomonas* 占 3.42%、*Anaerolineaceae* 占 4.13% 和 *Fusibacter* 占 4.13%。而门水平下，CW-MFC 反应器阳极主要群落丰度靠前的物种为：*Pseudomonadota*、*Chloroflexota*、*Bacillota*、*Bacteroidota* 和 *Actinomycetota* 而 CW 反应器阳极微生物丰度靠前的物种完全相同。

通过比较可知，CW-MFC 和 CW 系统中在门水平下差异不大，相同的 5 个门在两组样品中丰度之和都超过 80% 以上。但在属水平，群落结构、多样性及相对丰度差异较大。属水平下，CW-MFC 与 CW 反应器相比较，两组丰度靠前的属并不完全相同，在 CW-MFC 中，*Brevundimonas* 和 *Pseudomonas* 占据明显优势地位，丰度之和占比 22%，而 CW 中两个属丰度之和仅为 7%，说明了 *Brevundimonas* 和 *Pseudomonas* 在 CW-MFC 阳极被富集。在 CW-MFC 中适宜阳极环境生长的微生物大量繁殖，不适应环境的微生物被取代，这与前面微生物物种多样性分析结果较为吻合。在 De Carluccio 等^[19]的研究中，*Brevundimonas* 的相对丰度增加，系统的 COD 和氨氮降解能力均提高。

在 CW-MFC 反应器中，微生物与阳极之间进行电子的传递，影响了微生物的代谢途径，而在长期运行下，优势群落的优势地位得到增强，对微生物进行了定向选择，进而影响了微生物在阳极的多样性以及群落结构。

2.4.3 功能基因分析

喹啉的微生物降解依赖于一系列功能基因的协同作用，这些基因编码的酶主导着喹啉分子从开环到完全矿化的复杂代谢过程。首先，起始步骤通常由加氧酶基因驱动，负责催化喹啉的羟基化或开环反应，生成关键中间体如羟基喹啉或喹啉酮^[20]。随后，开环产物的进一步分解需要脱氢酶基因，将羟基喹啉转化为邻氨基苯甲酸类化合物，这一过程常伴随 NAD(P)H 的消耗与再生，依赖辅因子相关基因的调控以维持代谢通量。为进一步明确 LDH 材料和长期运行对反应器中喹啉降解的影响，京都基因组百科全书 (KEGG) 功能预测热图如图 6。KEGG 是了解高级功能和生物系统(如细胞、生物和生态系统)，从分子水平信息，尤其是大型分子数据集生成的基因组测序和其他高通量实验技术的实用程序数据库资源^[21]。

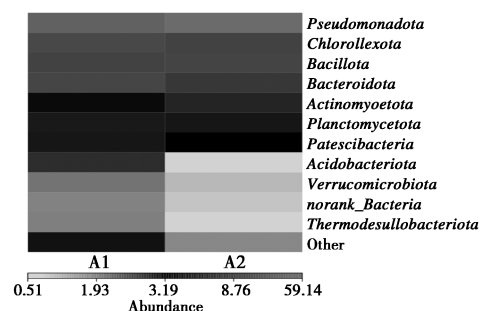


图 6 KEGG 功能预测热图

对比两个系统，高丝氨酸脱氢酶和肌醇 2-脱氢酶在两个系统中数量相近，A₂ 中，乙醇脱氢酶、丁二醇脱氢酶和甘油脱氢酶基因数量显著高于 A₁ 系统。总结来说，LDH 材料组 (A₂) 相比不含 LDH 材料组 (A₁) 辅助喹啉开环和脱氮的功能基因数量相近，说明两个系统对于喹啉初步降解都有一定能力。但 CW-MFC (A₂) 中有更多喹啉中间产物代谢基因和电化学功能基因，这说明了 CW-MFC 在 LDH 材料引入电极和填料的情况下促进了 EAB 的生长，进一步提高了相关基因的数量，同时在长期运行下代谢喹啉中间产物菌落得到进一步富集，相关基因数量增多。

3 总结

当 LDH 材料改性电极时，CW-MFC 系统中产电作用提升效果与喹啉的去除提升效果并非完全线性关系，这可能是系统中存在电活菌 (EAB) 与其他细菌生长之间的竞争，低电效率可能主要是由于电子从污染物到电极的转移受到阻碍，以及非产电细菌的存在阻碍了电子向电极的转移所致。当 LDH 材料还加入填料时，强化的电极和填料能促进 CW-MFC 对喹啉废水的降解，填料中加入量呈正相关趋势，当用量 < 0.2 g/L 时，提升效果并不明显，但是当用量 > 0.4 g/L 时，增长效果不再显著。同时可以发现 LDH 材料加入填料 0.4 g/L 和 0.6 g/L 后可以显著提升系统前 48 h 的降解速率。

CW-MFC 系统中 *Brevundimonas* 和 *Pseudomonas* 占据明显优势地位，丰度之和占比 22%。加入 LDH 材料条件下，电化学性能的增强导致 CW-MFC 中产生了更高的电流，使产电菌种定向培养成为了优势菌。而其他类别的微生物较少，因此微生物多样性较小，CW-MFC 微生物群落分配相较于 CW 更不均匀，部分优势种群所占数量更大。同时在长期运行下，优势群落的数量会增加从而抑制其他种群，从而

导致反应器内产电微生物种类较多,对微生物进行了定向选择,进而影响了微生物在阳极的多样性以及群落结构。

参考文献

- [1] Yadav A K, Dash P, Mohanty A, *et al.* Performance assessment of innovative constructed wetland-microbial fuel cell for electricity production and dye removal[J]. *Ecological Engineering*, 2012, 47: 126-131.
- [2] Tao M, Kong Y, Cao S, *et al.* Constructed wetland-Microbial fuel cell (CW-MFC) packed with suspended fillers to enhance denitrification with *Acorus calamus* biomass addition[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 487: 150753.
- [3] 王义安,王超,林华,等.人工湿地与微生物燃料电池耦合系统的研究进展[J]. *现代化工*, 2021, 41(3): 21-25.
- [4] 白琪.内源电子供体加速喹啉生物降解与矿化[D].上海:上海师范大学,2015.
- [5] 孙瑶,赵金辉,姜成,等.人工湿地-微生物燃料电池耦合系统的研究现状与展望[J]. *现代化工*, 2017, 37(8): 60-63.
- [6] Huang L, He J, Jiang C, *et al.* Strategies to alleviate clogging in constructed wetlands: What can be learned from the microbial fuel cell coupled membrane bioreactor? [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 405: 136973.
- [7] Zubair M, Daud M, Mckay G, *et al.* Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 143: 279-292.
- [8] 张静,李玉霞,刘玉香.LDH改性电极强化CW-MFC耦合系统深度处理污水研究[J]. *现代化工*, 2024, 44(S2): 123-129.
- [9] Xu M, Wei J, Cui X, *et al.* High-efficiency electro-Fenton process based on in-situ grown CoFeCe-LDH@CFs free-standing cathodes: Correlation of cerium and oxygen vacancies with H₂O₂ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455(P2): 140922.
- [10] Djellali M, Kameche M, Kebaili H, *et al.* Synthesis of nickel-based layered double hydroxide (LDH) and their adsorption on carbon felt fibres: Application as low cost cathode catalyst in microbial fuel cell (MFC) [J]. *Environmental Technology*, 2021, 42(3): 492-504.
- [11] Saghir S, Xiao Z. Synergistic approach for synthesis of functionalized biochar for efficient adsorption of Lopinavir from polluted water[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 391(PA): 129916.
- [12] 国家环境保护总局,水和废水监测分析方法编委会.水和废水监测分析方法第4版[M].北京:中国环境科学出版社,2002.
- [13] 梁茹婷.微电流耦合磁性LDH炭强化含酚废水厌氧降解的作用研究[D].杭州:浙江科技学院,2023.
- [14] Sun S, Zhang M, Gu X, *et al.* New insight and enhancement mechanisms for Feammox process by electron shuttles in wastewater treatment-a systematic review[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 369: 128495.
- [15] Li J, Zeng W, Liu H, *et al.* Achieving deep autotrophic nitrogen removal from low strength ammonia nitrogen wastewater in aeration sponge iron biofilter: Simultaneous nitrification, Feammox, NDFO and Anammox [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 460: 141755.
- [16] 袁玉杰,赵亚乾,付晶森,等.CW-MFC中的电子流及对废水处理强化作用[J]. *中国给水排水*, 2021, 37(16): 27-34.
- [17] 秦歌,张轩波,余仁栋,等.人工湿地微生物燃料电池对典型PPCPs的去除研究[J]. *湿地科学与管理*, 2021, 17(4): 8-11.
- [18] 康达,汪素芳,岳秀萍.零价铁强化厌氧-MFC耦合降解喹啉效果影响探究[J]. *工业水处理*, 2018, 38(9): 17-20.
- [19] De Carluccio M, Sabatino R, Eckert E M, *et al.* Co-treatment of landfill leachate with urban wastewater by chemical, physical and biological processes: Fenton oxidation preserves autochthonous bacterial community in the activated sludge process[J]. *Chemosphere*, 2023, 313: 137578.
- [20] Liu K, Zhang Y, Xu W. Bioaugmentation of quinoline-degrading bacteria for coking wastewater treatment: Performance and microbial community analysis[J]. *Journal of environmental science and health Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2022, 57(7): 11-19.
- [21] Nilsen T, Snipen L, Angell I, *et al.* Swarm and UNOISE outperform DADA2 and Deblur for denoising high-diversity marine seafloor samples[J]. *ISME Communications*, 2024, 4(1): ycae071. ■
- [22] Hasan M, Pathan M K M, Kabir M F. Functionalized mesoporous silica nanoparticles as potential drug delivery vehicle against colorectal cancer [J]. *Journal of Medical and Health Studies*, 2024, 5(3): 56-62.
- [23] Andrés C M C, de la Lastra J M P, Munguira E B, *et al.* Dual-action therapeutics: DNA alkylation and antimicrobial peptides for cancer therapy[J]. *Cancers*, 2024, 16(18): 3123.
- [24] Shin H J, Kwon H K, Lee J H, *et al.* Doxorubicin-induced necrosis is mediated by poly-(ADP-ribose) polymerase 1 (PARP1) but is independent of p53[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 15798.
- [25] Sinha S J, Kumar B, Prasad C P, *et al.* Emerging research and future directions on doxorubicin: A snapshot [J]. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*, 2025, 26(1): 5-15.
- [26] Zhang Q, Chen C, Wang M, *et al.* Facile preparation of highly-dispersed cobalt-silicon mixed oxide nanosphere and its catalytic application in cyclohexane selective oxidation [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6: 1-7.
- [27] Atabaev T S, Lee J H, Han D W, *et al.* Multicolor nanoprobe based on silica-coated gadolinium oxide nanoparticles with highly reduced toxicity [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(24): 19758-19762.
- [28] Grządka E, Godek E, Słowik G, *et al.* Interactions between nanoclay, CTAB and linear/star shaped polymers [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(6): 3051.
- [29] Ebrahimi-Gatkash M, Younesi H, Shahbazi A, *et al.* Amino-functionalized mesoporous MCM-41 silica as an efficient adsorbent for water treatment: Batch and fixed-bed column adsorption of the nitrate anion [J]. *Applied Water Science*, 2017, 7: 1887-1901.
- [30] 刘静,顾天航,王伟,等.纳米零价铁在水相反应中的表面化学和晶相转化[J]. *化学学报*, 2019, 77(2): 121-129. ■

(上接第142页)