



人工湿地反应性填料开发及其脱氮除磷性能研究

陈一帆, 王梦男, 路建平*, 毛祎旻, 张宝刚

中国地质大学(北京)水资源与环境学院 地下水循环与环境演化教育部重点实验室, 北京 100083

陈一帆, 王梦男, 路建平, 毛祎旻, 张宝刚. 人工湿地反应性填料开发及其脱氮除磷性能研究[J]. 微生物学报, 2023, 63(6): 2233-2244.

CHEN Yifan, WANG Mengnan, LU Jianping, MAO Yimin, ZHANG Baogang. Development of reactive fillers in constructed wetland and its performance of nitrogen and phosphorus removal[J]. Acta Microbiologica Sinica, 2023, 63(6): 2233-2244.

摘要:【目的】人工湿地填料作为反硝化电子供体可以高效且稳定地脱氮除磷, 但是填料的选择方式和作用机理尚不明确。【方法】本文以磁黄铁矿、菱铁矿和农业废弃物(木屑等)为人工湿地填料, 研究了其对人工湿地反硝化脱氮除磷的效果。【结果】结果显示, 质量比 1:1 的矿石组合和木屑以 3:1 的质量比作为混合填料, 驯化 8 个周期后 NO_3^- -N 和 PO_4^{3-} -P 的平均去除率达到 88.6%和 88.9%。扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)、X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)和群落分析结果表明, 微生物能有效利用矿石及其次生产物和木屑进行高效和持久的脱氮除磷, 脱氮除磷功能菌硫杆菌(*Thiobacillus*)、罗姆布茨菌(*Romboutsia*)和溶杆菌(*Lysobacter*)得到了富集。【结论】本研究为人工湿地实际应用中新型填料的选择提供理论依据与指导意义。

关键词: 人工湿地; 组合填料; 协同反硝化; 功能菌

资助项目: 国家自然科学基金(2018YFC1802401)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (2018YFC1802401).

*Corresponding author. E-mail: jianping1590@163.com

Received: 2023-05-11; Accepted: 2023-05-29; Published online: 2023-06-01

Development of reactive fillers in constructed wetland and its performance of nitrogen and phosphorus removal

CHEN Yifan, WANG Mengnan, LU Jianping*, MAO Yimin, ZHANG Baogang

Key Laboratory of Groundwater Circulation and Evolution, Ministry of Education, School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China

Abstract: [Objective] Constructed wetland fillers as denitrification electron donors can remove nitrogen and phosphorus efficiently and stably, but the selection method and mechanism of filler are still unclear. [Methods] In this study, pyrrhotite, siderite and agricultural waste (sawdust, etc.) were used as fillers in constructed wetlands, and their effects on denitrification, nitrogen and phosphorus removal in constructed wetlands were studied. [Results] The results show that the ore combination with a mass ratio of 1:1 and wood chips are used as a mixed filler with a mass ratio of 3:1, the removal rates of NO_3^- -N and PO_4^{3-} -P reached 88.6% and 88.9% after eight cycles of domestication. The results of scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD) and community analysis showed that the microorganisms could effectively use the ore and its secondary products and sawdust for efficient and lasting nitrogen and phosphorus removal, and the functional bacteria *Thiobacillus*, *Romboutsia* and *Lysobacter* were enriched. [Conclusion] This study provides theoretical basis and guiding significance for the selection of new fillers in the practical application of constructed wetlands.

Keywords: constructed wetland; combined packing; synergetic denitrification; functional bacteria

氮磷是引起水体富营养化的重要因素之一，人工湿地可以进行脱氮除磷，主要有物理过程、化学反应和生物过程^[1]。其中的填料和微生物起到了重要作用^[2]。微生物可以附着在填料表面，在填料中降解、转化并影响自身的结构与丰度^[3]，能够进行硝化作用、反硝化作用^[4]。反硝化过程是人工湿地去除废水中硝酸盐(NO_3^- -N)和磷酸盐(PO_4^{3-} -P)的主要途径^[5]，其过程涉及从 NO_3^- -N到 N_2 的一系列还原反应^[6]，该过程可以将 NO_3^- -N转换为 N_2 从系统中排出。反硝化菌可以依靠自养反硝化和异养反硝化进行生物还原，但电子供体的缺乏是限制湿地系统反硝化性能主要原因之一^[7]。

自养反硝化是指自养微生物利用无机源氧化氮氧化物，产生的无机电子将 NO_3^- -N转换为 N_2 。磁黄铁矿(Fe_{1-x}S)是自然界中最丰富的还原性硫矿物之一，可作为人工湿地自养反硝化电子供体填料^[8]，不仅为微生物提供电子去除 NO_3^- -N，其主要氧化产物 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等又是水处理中常用的混凝剂，可降低水体浊度，能够同时去除 NO_3^- -N和 PO_4^{3-} -P^[9-10]。此外，磁黄铁矿的微生物氧化可以形成一系列含有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的次生矿物，更加有利于 PO_4^{3-} -P的去除。有研究利用磁黄铁矿作为电子供体，可以去除亚砷酸盐和 NO_3^- -N，同时产生 FeOOH 和 Fe_3S_4 等次生生物矿物^[11]。菱铁矿(FeCO_3)是

一种储量丰富且价格低廉的碳酸盐矿物, 作为填料不但可以提供电子, 其产生的碱度和 CO_2 还可以缓冲 pH, 并为自养反硝化提供无机碳源, 能有效地稳定自养反硝化体系^[12], 释放的 Fe^{3+} 可以用来去除 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 。农业废弃物(玉米芯、稻壳、木屑、大豆秸秆等)在纤维素分解菌的作用下释放碳源, 作为人工湿地填料可进行异养反硝化, 其产生的缓释碳源稳定了反硝化过程^[13], 加快了电子的产生、传输和消耗, 提高了反硝化能力, 有很好的脱氮效率^[14], 但是作为有机电子供体填料, 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除效果并不理想。电子供体填料可以通过提供电子促进反硝化, 可缓解电子供体的缺乏对脱氮的限制^[15], 但是单一的电子供体填料仍然存在脱氮除磷效率低, 持续时间短, 中间产物积累较多的问题。

近年来对人工湿地填料的研究不只是局限于某一种填料对氮、磷的去除效果, 而是将多种不同性质的填料组合, 从而达到更高效的脱氮除磷。在使用自养和异养反硝化填料处理 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 污染地表水的研究中发现, 自养与异养反硝化可以产生协同作用^[16], 并且组合填料相较于单一填料对氮、磷有更加优越的吸附性能和去除效果^[17], 所以组合填料可以作为人工湿地反应性填料的新选择, 但是有关人工湿地组合填料的使用却少有报道。有研究使用黄铁矿和木屑改良剂作为生物滤池填料脱氮除磷, 结果显示, 在长期复杂降雨条件下组合填料具有除污效率较好、水力性能优良、副产物排放少等特点^[13], 但是其脱氮除磷效率仍仅有 60%–70%, 仍需要进一步研究来揭示系统中木屑使用量的影响, 以及木屑与黄铁矿分解之间的相互作用机制。尽管已经有研究尝试使用组合填料脱氮除磷, 但是目前组合填料的选用与组合方式的研究较少, 选用填料的脱氮除磷效率较低, 不具备人工湿地填料所需的高效

性、长期性和稳定性, 且尚不能综合利用各种填料的优点, 发挥各自优势, 提高脱氮除磷效率。另外, 组合填料的作用机理尚不明确, 如何提高反硝化效率, 减少有害中间副产物的形成和积累, 是组合填料的开发研究和实际应用中仍面临的挑战。

本文主要研究了使用磁黄铁矿(CHTK, 缩写, 用于图中表示, 下同)、菱铁矿(LTK)和农业废弃物玉米芯(YMX)、稻壳(DK)、木屑(MX)、大豆秸秆(JG)等作为电子供体填料对人工湿地反硝化的脱氮除磷效果, 通过构建自养体系(ZY)、异养体系(YT)和混养体系(HY), 探究了单一填料和组合填料对湿地反硝化系统的影响及其适用情况。开发了高性能的组合填料, 确定了最佳性能的填料组成, 并通过表征手段进行了机理研究。

1 材料与方法

1.1 填料与微生物

无机电子供体填料磁黄铁矿、菱铁矿采购于广东省广州市, 粉碎得到粒度为 0.10–0.15 mm 的矿石^[13]。有机电子供体填料玉米芯、稻壳、木屑、大豆秸秆等采购于江苏省东海县某农村, 均过筛获得 2–4 mm 粒径^[1]。使用来自北京某垃圾填埋场的厌氧污泥作为接种污泥(WN)。

1.2 试验设计

试验均用 250 mL 宽口血清瓶作为反应器, 分别加入 20 mL 厌氧污泥, 模拟人工湿地水成分为: 0.246 4 g/L CaCl_2 , 1.057 2 g/L $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.445 9 g/L NaCl , 0.028 3 g/L KCl , 0.808 2 g/L NaHCO_3 , 经氮气吹脱 20 min 后加入反应器, 初始 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度为 21.1 mg/L 和 3.4 mg/L, 初始 pH 值设置为 7.0, 反应器封装后置于转速为 175 r/min 的恒温(30 °C)振荡箱中培养^[18], 隔天取样, 测定 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度。

1.2.1 自养体系

使用磁黄铁矿和菱铁矿作为自养体系填料, 每组反应器中加入 5 g 矿石, 其中磁黄铁矿与菱铁矿的质量比分别为 1:0、1:1、1:2、2:1、3:1 和 0:1。当一个驯化周期(8 d)结束时, 去掉上清液更换新鲜的模拟人工湿地水, 进入下一周期, 共驯化 8 个周期, 根据脱氮除磷效率, 筛选出最优配比的矿石填料(KS)作为混养体系的无机电子供体。

1.2.2 异养体系

每组反应器中分别加入 5 g 农业废弃物(玉米芯、稻壳、木屑和大豆秸秆)作为异养体系填料。按照上述方法驯化 8 个周期, 根据脱氮除磷效率, 筛选出最优碳源作为混养体系的有机电子供体。

1.2.3 混养体系

根据自养和异养体系的最佳结果作为人工湿地组合填料, 每组反应器加入 5 g 填料, 其中矿石与最优碳源质量比分别为 1:0、1:1、1:2、2:1、3:1 和 0:1, 按照上述方法驯化 8 个周期, 研究各反应器的脱氮除磷效率。

1.3 样品采集与分析

液体样品在分析前经过 0.22 μm 滤膜过滤。 NO_3^- -N 使用紫外分光光度法测定^[19], NO_2^- -N 使用 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法测定, PO_4^{3-} -P 使用过硫酸钾消解-钼锑抗分光光度法测定^[20]。试验结束时, 将底物样品离心收集, 使用扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)观看反应产物的形态, 用 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)对 Fe、S 价态进行了表征, 使用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对反应物的物相组成变化进行了分析。

1.4 微生物群落分析

在试验结束时收集生物样品, 进行 16S rRNA 基因序列分析。使用 FastDNA[®] Spin Kit 提取不

同反应体系中的生物样品的 DNA^[21-22], 进行聚合酶链式反应, 送到上海美吉生物医药科技公司进行高通量 Illumina MiSeq 测序^[23]。测序结果提交至美国国家生物技术信息中心(National Center for Biotechnology Information, NCBI)数据库(登录号: PRJNA971607)。使用 FLASH 软件对获得的序列数据进行处理和分析, 低质量和嵌合序列被过滤以获得高质量序列, 然后通过 UPARSE 聚类为操作分类单元(operational taxonomic units, OTU)。采用 RDP classifier 贝叶斯算法对 97%相似水平的 OTU 代表序列进行分类学分析, 并分别在各个分类学水平统计各样本的群落物种组成。通过(principal co-ordinates analysis, PCoA)分析研究样本群落组成的相似性或差异性, 使用 Venn 图统计多个样本中共有和独有的 OTU 数目, 在门和属层面分析不同体系中微生物的丰度变化。

2 结果与讨论

2.1 脱氮除磷性能

2.1.1 自养体系

如图 1 所示, 在最后一个驯化周期结束时, 当磁黄铁矿:菱铁矿质量比为 1:1 时, 反应器中 NO_3^- -N 和 PO_4^{3-} -P 的去除率最高, 分别为 68.2%和 71.8%, 且 8 个周期的平均去除率为 78.4%和 84.8%。图 1B 显示, 自养体系中出现了 NO_2^- -N 积累(1.19–4.45 mg/L), 这个现象可能是由于反硝化不彻底导致^[1,24], 由于碳量不充足, 生成了中间产物 NO_2^- -N, 并未直接转化成 N_2 逸出系统^[8]。自养体系的结果说明, 质量比为 1:1 的磁黄铁矿:菱铁矿脱氮除磷效果最佳, 但是由于碳量不足出现了反硝化不彻底的现象, 这说明虽然矿石中的 Fe 与 S 均可以提供无机电子强化自养反硝化, 但其电子贡献率仍然不足^[24-26]。

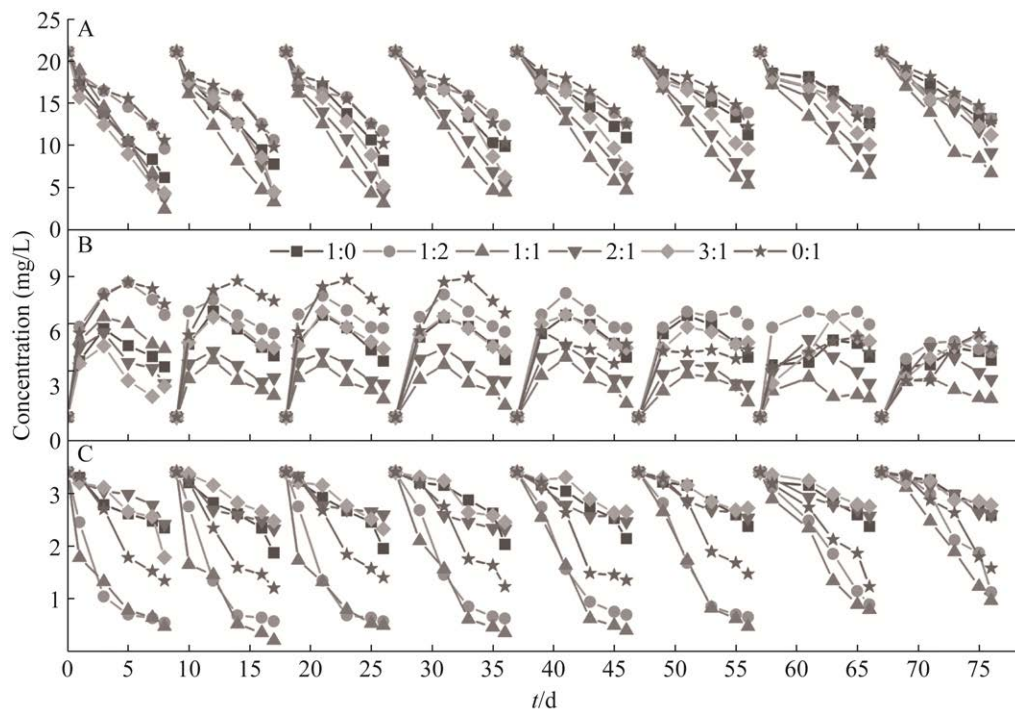


图 1 自养体系 8 个驯化周期中 NO_3^- -N (A)、 NO_2^- -N (B) 和 PO_4^{3-} -P (C) 的浓度变化

Figure 1 Concentration changes of NO_3^- -N (A), NO_2^- -N (B) and PO_4^{3-} -P (C) in autotrophic system during eight acclimation cycles.

2.1.2 异养体系

图 2A 显示, 在最后一个驯化周期结束时, 木屑异养反应器中 NO_3^- -N 的去除率最高, 为 70.4%, 8 个周期的平均去除率为 73.8%。据报道, 木屑释放的速度较慢, 与玉米芯和稻壳相比, 木屑具有长期的反硝化能力, 碳释放性能更稳定, 虽然没有较高的脱氮除磷效率, 但是保证了长期反硝化的需要^[27]。图 2B 显示, 异养体系中, 在碳源充足的条件下, 各个反应器中的 NO_2^- -N 积累更少(浓度几乎为 0), 这说明异养体系反硝化进程更彻底, 在脱氮中更具优势^[28]。然而 PO_4^{3-} -P 基本没有去除, 反而出现了升高(图 2C), 推测是农业废弃物在分解时溶出的。异养体系结果显示, 木屑作为异养反硝化填料, 可以达到同步脱氮除磷, 并且与自养体系相比, 反硝化过程更加彻底, 但脱氮除磷

效率较低。不添加矿物的湿地系统并不具备废水处理的长期性和稳定的 PO_4^{3-} -P 去除能力, 这说明了异养体系虽然能够达成稳定的脱氮效果, 但是其除磷性能较差。

2.1.3 混养体系

根据上述结果, 选用质量比 1:1 的矿物组合与木屑作为反硝化混合填料, 组建混养体系。图 3 显示, 在最后一个驯化周期结束时, 矿物和木屑质量比为 3:1 的反应器中, NO_3^- -N 和 PO_4^{3-} -P 去除率最高, 分别为 82.1% 和 80.3%, 8 个周期的平均脱氮除磷效率达到了 88.6% 和 88.9%, 比矿物自养体系和木屑异养体系有了更高、更稳定的脱氮除磷效率。从图 3B 看出, 木屑的存在影响了反应过程中 NO_2^- -N 的积累。在没有木屑的反应器中, 出现了 NO_2^- -N 的积累。在加入木屑的反应器中, 由于木屑的

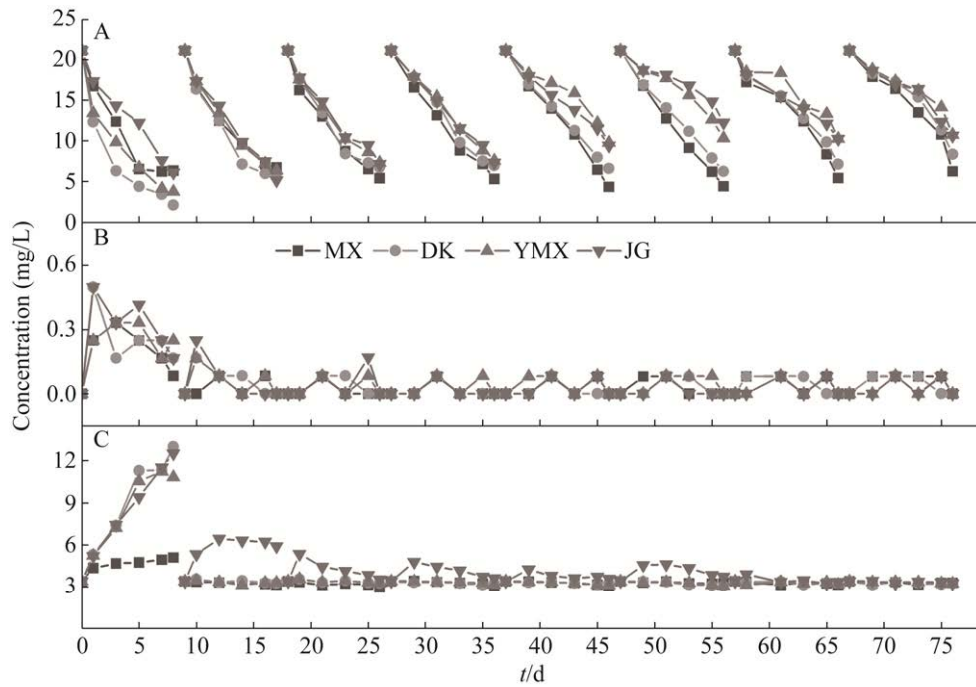


图 2 异养体系 8 个驯化周期中 NO_3^- -N (A)、 NO_2^- -N (B) 和 PO_4^{3-} -P (C) 的浓度变化

Figure 2 Concentration changes of NO_3^- -N (A), NO_2^- -N (B) and PO_4^{3-} -P (C) in heterotrophic system during eight acclimation cycles.

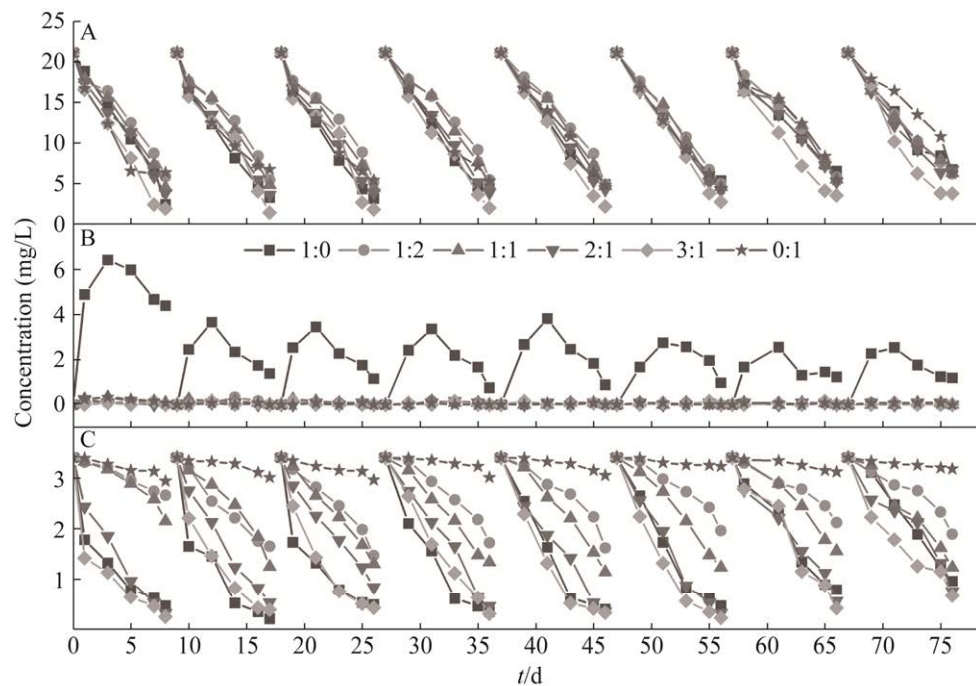


图 3 混养体系 8 个驯化周期中 NO_3^- -N (A)、 NO_2^- -N (B) 和 PO_4^{3-} -P (C) 的浓度变化

Figure 3 Concentration changes of NO_3^- -N (A), NO_2^- -N (B) and PO_4^{3-} -P (C) in mixed culture system during eight acclimation cycles.

分解, 体系内含碳量升高, 反应过程中几乎没有 NO_2^- -N 的积累, 说明反硝化进行得较为彻底^[24], 解决了矿石自养体系中提供电子不足的问题。与自养和异养体系相比, 使用组合填料的混养体系较好地解决了两种单一体系中存在的问题, 降低了 NO_2^- -N 的积累, 达到了更高的脱氮除磷效率, 满足人工湿地反硝化脱氮除磷的长期性和稳定性的要求。

2.2 反应前后材料表征

2.2.1 SEM

SEM 图像表明(图 4), 微生物的附着和侵蚀坑的出现, 说明人工湿地反硝化填料不仅起到了电子供体的作用, 还为反硝化微生物提供了良好的生存环境^[13], 侵蚀坑增加了矿物与微生物的接触面积, 促进了自养反硝化的电子传递^[13]。木屑的分解加快了异养反硝化作用^[29], 有利于脱氮除磷功能菌的富集和混养体系的电子传递。SEM 结果说明组合填料介导的自养

和异养反硝化出现了协同作用, 填料表面结构的变化加快了矿石的氧化, 提高了电子传递的效率; 微生物的富集促进木屑中纤维素的分解, 进而使反硝化过程更加稳定。

2.2.2 XPS

通过 XPS 分析了 Fe 和 S 的化学形态。Fe 2p 窄谱分析(图 5A)可知, 体系中 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 同时存在, 707.1、710.7 和 724.7 eV 峰值的出现, 表明有 Fe^{2+} 存在, 而 712.7 eV 和 719.8 eV 属于 Fe^{3+} 物种^[27]。峰值为 707.1 eV 和 712.7 eV 显示主要为 FeOOH 、高铁络合物等^[11]。S 2p 窄谱分析(图 5B)得出, 161.5 eV 峰值的出现说明产生了 SO_3^{2-} , 163.1 eV 峰值的出现, 表明有 SO_4^{2-} 生成^[11,30]。XPS 结果说明磁黄铁矿、菱铁矿作为无机电子供体, 其中的 Fe、S 在混养体系中均得到了不同程度的氧化, 促进了反硝化过程的电子传递; 次生产物 FeOOH 等能够更好地去除体系中的 PO_4^{3-} -P, 达到了高效同步脱氮除磷。

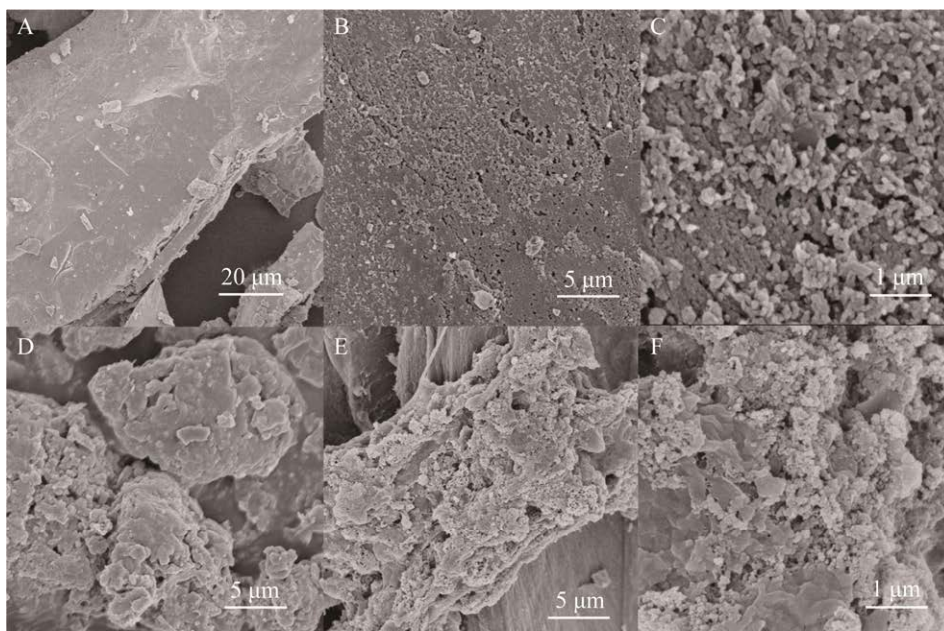


图 4 反应前后的矿石(A、B 和 C)和木屑(D、E 和 F)的扫描电子显微镜(SEM)图像

Figure 4 Scanning electron microscope (SEM) images of ore (A, B and C) and sawdust (D, E and F) before and after reaction.

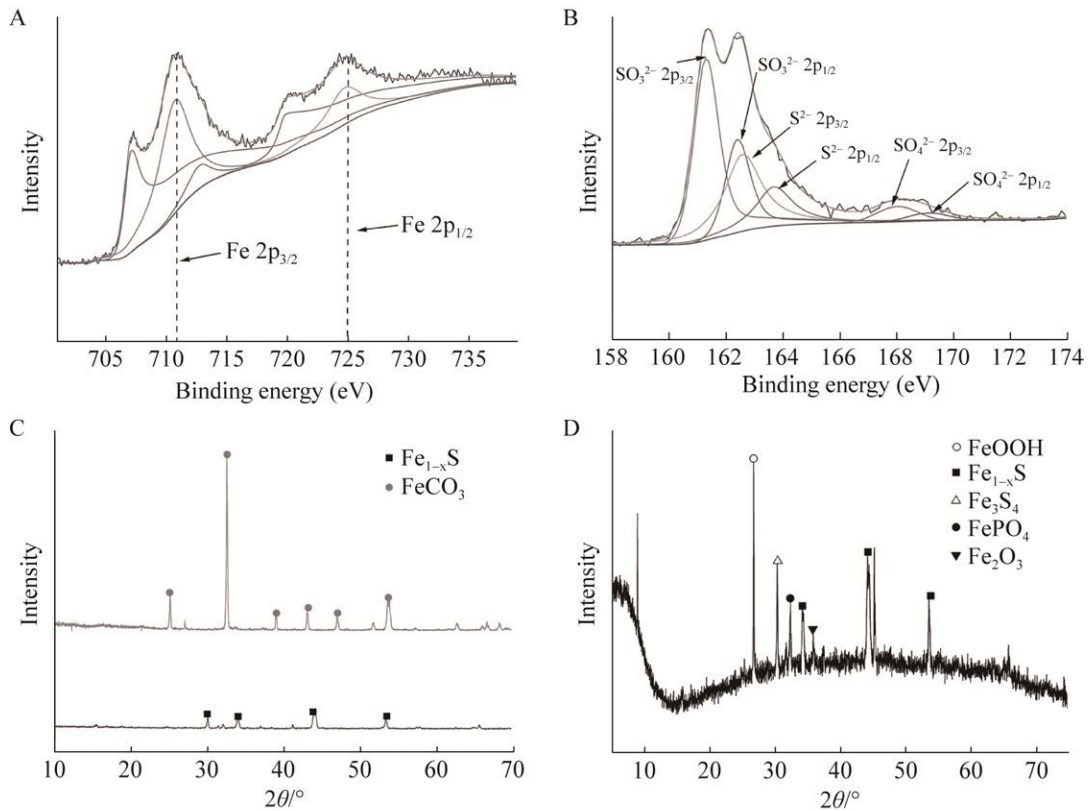


图 5 反应后矿石的 X 射线光电子能谱(XPS)分析 Fe 2p (A)、S 2p (B)以及反应前矿石(C)和反应后矿石(D)的 XRD 物相分析

Figure 5 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of ores after reaction Fe 2p (A), S 2p (B) and XRD phase analysis of ores before reaction (C) and after reaction (D).

2.2.3 XRD

XRD 物相分析得出(图 5C), 反应前的矿石主要以 Fe_{1-x}S 、 FeCO_3 为主, 反应后这两种物质的特征衍射峰均明显降低(图 5D), 这是由于矿石中的铁硫化物被微生物利用进行了自养反硝化。反应产物中出现了 FePO_4 物相(图 5D), 证明了 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除。菱铁矿提供的 CO_3^{2-} 使自养反硝化更加稳定, 反应中的次生产物有 Fe_3S_4 和 FeOOH 等, 这是硫酸盐还原菌进一步转化 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 的结果^[11,31], 有利于 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除。

2.3 微生物群落分析

PCoA 分析(图 6A)表明, 反硝化填料的加入, 造成了各个体系中微生物的显著差异。

Venn 图显示(图 6B), 总共有 575 个 OTU 为所有体系共有, 这可能是混养体系高效脱氮除磷的原因^[32]。图 6C 显示, 混养体系中变形菌门 (*Proteobacteria*) 的丰度达到 36.8%, 表明硫自养微生物已成功富集。适合异养环境的拟杆菌门 (*Bacteroidetes*) 和厚壁菌门 (*Firmicutes*) 丰度分别达到了 12.9% 和 14.2%。研究表明变形菌门 (*Proteobacteria*)、厚壁菌门 (*Firmicutes*) 和拟杆菌门 (*Bacteroidetes*) 对反硝化过程具有重要作用^[33-35]。

图 6D 显示, 自养、异养和混养体系中的微生物富集情况存在显著差异, 这说明填料介导的自养和异养反应影响了体系中的反硝化过程, 造成了对应功能微生物的丰度变化, 从而影响了脱氮除磷效率。与自养和异养体系相

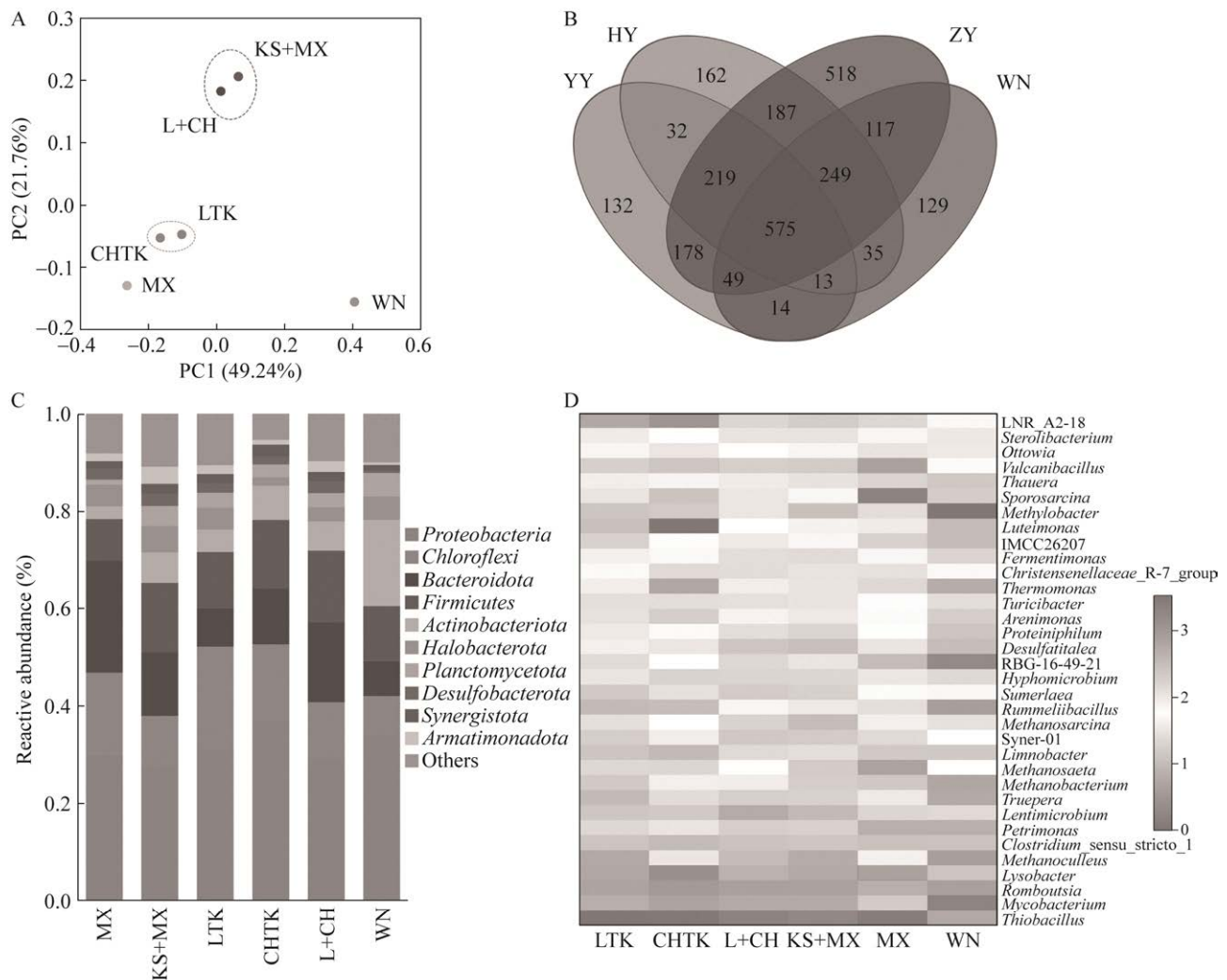


图 6 微生物分析 PCoA 图(A)、OTU 层面的微生物 Venn 图(B)、门层面微生物丰度(C)和属层面微生物丰度(D)

Figure 6 Microbial analysis PCoA map (A), microbial Venn map at OTU level (B), microbial abundance at gate level (C), and microbial abundance at genus level (D).

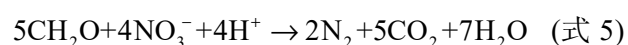
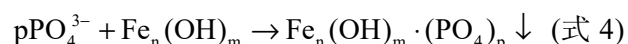
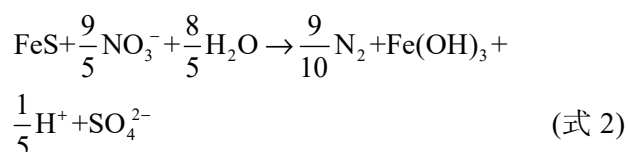
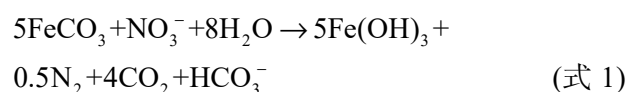
比, 混养体系中微生物更加丰富和复杂, 表明它们具有更快、更强的适应性和更高的稳定性, 有利于生物反硝化作用。在混养体系中硫杆菌(*Thiobacillus*)、罗姆布茨菌(*Romboutsia*)等反硝化菌属都得到了富集, 丰度分别为 9.1% 和 3.6%, *Thiobacillus* 是典型的自养反硝化的功能属, 可以利用 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原循环中的电子进行自养反硝化^[11]。溶杆菌(*Lysobacter*)等除磷功能菌属

在混养体系中也得到了富集, 丰度为 2.8%^[36-37], 而在木屑异养体系中, *Lysobacter* 的丰度较低, 这说明矿石的加入促进了 *Lysobacter* 的生长, 组合填料的使用较好地解决了木屑异养体系的除磷效率不高的问题。脱硫杆菌(*Desulfatitalea*)等具有纤维素降解功能的菌属在混养体系中丰度的增加(1.4%)说明木屑得到很好的分解^[38], 在反应过程中, 产生的有机酸和其他小分子作为反

硝化细菌的电子供体。因此，木屑的分解是去除硝酸盐的关键步骤，同时使混养体系碳源能得到持续的供应，提高了反硝化过程的稳定性。

2.4 混养体系协同反硝化过程的脱氮除磷机理

以上研究结果表明，协同反硝化能够有效地去除 NO_3^- -N 和 PO_4^{3-} -P。菱铁矿分解产生的 CO_2 可作为细菌生长的无机碳源(式 1)，磁黄铁矿的氧化同时促进了菱铁矿的溶解，产生了更多的 Fe^{2+} ，微生物驱动 Fe^{2+} 氧化为 NO_3^- -N 的还原提供了电子(式 2)，产物 Fe^{3+} 可以与 PO_4^{3-} -P 结合并沉淀(式 3)；次生产物促进了 PO_4^{3-} -P 的去除(式 4)；木屑提供了易生物降解有机碳(式 5)，促进了异养微生物的富集，降低了 NO_2^- -N 的积累，提升了混养反硝化的稳定性和长期脱氮除磷的性能，混合填料的使用较好地解决了自养和异养体系填料存在的问题，达到了高效脱氮除磷的效果。



3 结论

本研究使用矿石和木屑作为人工湿地组合填料，在分别研究单一填料体系的基础上，构建了混养体系。在矿石和木屑质量比为 3:1 的体系中， NO_3^- -N 和 PO_4^{3-} -P 平均去除率最高，磁黄铁矿、菱铁矿及其次生产物被微生物利用进行反硝化脱氮除磷，木屑的分解提供了有机

碳源，让反硝化过程更加彻底，同时硫杆菌 (*Thiobacillus*)、罗姆布茨菌 (*Romboutsia*)、溶杆菌 (*Lysobacter*) 等脱氮除磷功能微生物得到富集。综上所述，本研究使用的组合填料提高了人工湿地脱氮除磷的长期性和稳定性，达到了高效同步脱氮除磷。本研究为人工湿地实际应用中新型填料的选择提供理论依据与指导意义。

参考文献

- [1] JIANG SJ, XU JL, WANG HX, WANG XY. Study of the effect of pyrite and alkali-modified rice husk substrates on enhancing nitrogen and phosphorus removals in constructed wetlands[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(36): 54234-54249.
- [2] ZENG YJ, XU WB, WANG H, ZHAO D, DING H. Nitrogen and phosphorus removal efficiency and denitrification kinetics of different substrates in constructed wetland[J]. *Water*, 2022, 14(11): 1757.
- [3] LIU M, WU S, CHEN L, DONG R. How substrate influences nitrogen transformations in tidal flow constructed wetlands treating high ammonium wastewater?[J]. *Ecological Engineering*, 2014, 73: 478-486.
- [4] GORGOLIONE A, TORRETTA V. Sustainable management and successful application of constructed wetlands: a critical review[J]. *Sustainability*, 2018, 10(11): 3910.
- [5] ZHANG S, XIAO R, LIU F, ZHOU J, LI H, WU J. Effect of vegetation on nitrogen removal and ammonia volatilization from wetland microcosms[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 97: 363-369.
- [6] KUYPERS MMM, MARCHANT HK, KARTAL B. The microbial nitrogen-cycling network[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2018, 16(5): 263-276.
- [7] SI ZH, SONG XS, CAO X, WANG YH, WANG YF, ZHAO YF, GE XY, TESFAHUNEGN AA. Nitrate removal to its fate in wetland mesocosm filled with sponge iron: impact of influent COD/N ratio[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2020, 14(1): 4.
- [8] MA Y, ZHENG X, FANG Y, XU K, HE S, ZHAO M. Autotrophic denitrification in constructed wetlands: achievements and challenges[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 318: 123778.

- [9] LI LY, FENG JW, ZHANG L, YIN H, FAN CL, WANG ZC, ZHAO ML, GE CC, SONG H. Enhanced nitrogen and phosphorus removal by natural pyrite-based constructed wetland with intermittent aeration[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(48): 69012-69028.
- [10] GE Z, WEI D, ZHANG J, HU J, LIU Z, LI R. Natural pyrite to enhance simultaneous long-term nitrogen and phosphorus removal in constructed wetland: three years of pilot study[J]. *Water Research*, 2019, 148: 153-161.
- [11] LI R, GUAN M, WANG W. Simultaneous arsenite and nitrate removal from simulated groundwater based on pyrrhotite autotrophic denitrification[J]. *Water Research*, 2021, 189: 116662.
- [12] HUO D, DANG Y, SUN D, HOLMES DE. Efficient nitrogen removal from leachate by coupling Anammox and sulfur-siderite-driven denitrification[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 829: 154683.
- [13] CHAI HX, MA JC, MA HY, CHENG H, WENG ZS, KONG Z, SHAO ZY, YUAN YS, XU YH, NI QC, LI LQ. Enhanced nutrient removal of agricultural wastewater bioretention system for stormwater pollution treatment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 395: 136457.
- [14] FATEHI-POULADI S, ANDERSON BC, WOOTTON B, BUTTON M, BISSEGER S, ROZEMA L, WEBER KP. Interstitial water microbial communities as an indicator of microbial denitrifying capacity in wood-chip bioreactors[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 655: 720-729.
- [15] YANG Y, ZHAO Y, LIU R, MORGAN D. Global development of various emerged substrates utilized in constructed wetlands[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 261: 441-452.
- [16] WANG Z, FEI X, HE S, HUANG J, ZHOU W. Comparison of heterotrophic and autotrophic denitrification processes for treating nitrate-contaminated surface water[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 579: 1706-1714.
- [17] JIN SL, FENG CP, TONG S, CHEN N, LIU HY, ZHAO JM. Effect of sawdust dosage and hydraulic retention time (HRT) on nitrate removal in sawdust/pyrite mixotrophic denitrification (SPMD) systems[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2019, 5(2): 346-357.
- [18] ZHANG B, CHENG Y, SHI J, XING X, ZHU Y, XU N, XIA J, BORTHWICK AGL. Insights into interactions between vanadium (V) bio-reduction and pentachlorophenol dechlorination in synthetic groundwater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121965.
- [19] JIANG Y, ZHANG B, HE C, SHI J, BORTHWICK A G L, HUANG X. Synchronous microbial vanadium (V) reduction and denitrification in groundwater using hydrogen as the sole electron donor[J]. *Water Research*, 2018, 141: 289-296.
- [20] SI Z, SONG X, WANG Y, CAO X, WANG Y, ZHAO Y, GE X. Natural pyrite improves nitrate removal in constructed wetlands and makes wetland a sink for phosphorus in cold climates[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 280: 124304.
- [21] ZHANG B, WANG Z, SHI J, DONG H. Sulfur-based mixotrophic bio-reduction for efficient removal of chromium (VI) in groundwater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 268: 296-309.
- [22] SHI JX, ZHANG BG, QIU R, LAI CY, JIANG YF, HE C, GUO JH. Microbial chromate reduction coupled to anaerobic oxidation of elemental sulfur or zerovalent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(6): 3198-3207.
- [23] WANG S, WANG J, LIU Z, ZHANG B. Unraveling diverse survival strategies of microorganisms to vanadium stress in aquatic environments[J]. *Water Research*, 2022, 221: 118813.
- [24] ROTH JJ, PASSIG FH, LEAL ZANETTI F, PELISSARI C, SEZERINO PH, NAGALLI A, de CARVALHO KQ. Influence of the flooded time on the performance of a tidal flow constructed wetland treating urban stream water[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 758: 143652.
- [25] XU Z, QIAO W, SONG X, WANG Y. Pathways regulating the enhanced nitrogen removal in a pyrite based vertical-flow constructed wetland[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 325: 124705.
- [26] LIU Z, LIN W, LUO Q, CHEN Y, HU Y. Effects of an organic carbon source on the coupling of sulfur (thiosulfate)-driven denitration with anammox process[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 335: 125280.
- [27] ZHOU YF, GAO Y, XIE QQ, WANG J, YUE ZB, WEI L, YANG Y, LI L, CHEN TH. Reduction and transformation of nanomagnetite and nanomaghemite by a sulfate-reducing bacterium[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 256: 66-81.
- [28] CECCHETTI AR, STIEGLER AN, GONTHIER EA,

- BANDARU SRS, FAKRA SC, ALVAREZ-COHEN L, SEDLAK DL. Fate of dissolved nitrogen in a horizontal levee: seasonal fluctuations in nitrate removal processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(4): 2770-2782.
- [29] HAO L, LIU Y, CHEN N, HAO X, ZHANG B, FENG C. Microbial removal of vanadium (V) from groundwater by sawdust used as a sole carbon source[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 751: 142161.
- [30] HE JX, ZHANG BG, WANG YN, CHEN SM, DONG HL. Vanadate bio-detoxification driven by pyrrhotite with secondary mineral formation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(4): 1807-1818.
- [31] JAKUS N, MELLAGE A, HÖSCHEN C, MAISCH M, BYRNE JM, MUELLER CW, GRATHWOHL P, KAPPLER A. Anaerobic neutrophilic pyrite oxidation by a chemolithoautotrophic nitrate-reducing iron(II)-oxidizing culture enriched from a fractured aquifer[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(14): 9876-9884.
- [32] SHI J, ZHANG B, CHENG Y, PENG K. Microbial vanadate reduction coupled to co-metabolic phenanthrene biodegradation in groundwater[J]. *Water Research*, 2020, 186: 116354.
- [33] PAN D, SHAO S, ZHONG J, WANG M, WU X. Performance and mechanism of simultaneous nitrification-denitrification and denitrifying phosphorus removal in long-term moving bed biofilm reactor (MBBR)[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 348: 126726.
- [34] SU K, LI X, LU T, MOU Y, LIU N, SONG M, YU Z. Screening of the heterotrophic microalgae strain for the reclamation of acid producing wastewater[J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 136047.
- [35] HUANG J, YAN C, LIU J, GUAN W, SINGH R P, CAO C, XIAO J. Feasibility study of vertical flow constructed wetland for tertiary treatment of nanosilver wastewater and temporal-spatial distribution of pollutants and microbial community[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 245: 28-36.
- [36] XU YJ, CHEN Z, LI XY, TAN J, LIU F, WU JP. The mechanism of promoting rhizosphere nutrient turnover for arbuscular mycorrhizal fungi attributes to recruited functional bacterial assembly[J]. *Molecular Ecology*, 2023, 32(9): 2335-2350.
- [37] LIU W, XIA R, DING X, CUI W, LI T, LI G, LUO W. Impacts of nano-zero-valent iron on antibiotic removal by anaerobic membrane bioreactor for swine wastewater treatment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 659: 120762.
- [38] LI X, LI Y, ZHANG X, ZHAO X, SUN Y, WENG L, LI Y. Long-term effect of biochar amendment on the biodegradation of petroleum hydrocarbons in soil microbial fuel cells[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 651: 796-806.



路建平，中国地质大学(北京)水资源与环境学院环境科学与工程专业博士研究生。主要研究方向为地下水重金属污染修复，使用天然含 Fe(II)矿物、Fe(0)以及甲烷(CH₄)作为电子供体，通过其氧化耦合重金属生物还原。发表 SCI 论文 12 篇(第一/通讯作者 5 篇，中科院一区 9 篇)，包括 *Water Research*、*Journal of Hazardous Materials* 等。