

纳米零价铁协同反硝化细菌去除硝酸盐的研究进展

赵洪, 何腾霞*, 郑春霞, 王侧容, 刘欢, 田亚菲, 刘建蕊

贵州大学 生命科学学院 农业生物工程研究院山地生态与农业生物工程协同创新中心 山地植物资源保护与种质创新教育部重点实验室, 贵州 贵阳 550025

赵洪, 何腾霞, 郑春霞, 王侧容, 刘欢, 田亚菲, 刘建蕊. 纳米零价铁协同反硝化细菌去除硝酸盐的研究进展[J]. 生物工程学报, 2024, 40(10): 3441-3459.

ZHAO Hong, HE Tengxia, ZHENG Chunxia, WANG Cerong, LIU Huan, TIAN Yafei, LIU Jianrui. Research progress of nanoscale zero-valent iron in synergistic combinations of denitrifying bacteria for nitrate removal[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2024, 40(10): 3441-3459.

摘要: 硝酸盐(NO_3^- -N)是一种水体中常见的无机氮污染物, 过量的 NO_3^- -N 会使水体富营养化并对人体健康构成威胁。纳米零价铁(nanoscale zero-valent iron, nZVI)因具有高比表面积并可作为优良电子供体, 在 NO_3^- -N 去除方面备受关注。nZVI 协同反硝化细菌(denitrifying bacteria, DNB)可高效地转化 NO_3^- -N 为氮气(N_2), 该方法不仅能显著提高 NO_3^- -N 的去除率, 而且比传统的化学脱氮法更绿色环保, 在 NO_3^- -N 污染治理中具有更大的应用潜力。因此, 有必要深入认识 nZVI 协同 DNB 高效去除 NO_3^- -N 的互作机理。本文详细阐述了影响 nZVI 与 DNB 协同去除 NO_3^- -N 的相关因素, 综述了 nZVI 协同 DNB 去除 NO_3^- -N 的最新研究进展, 系统分析了 nZVI 与 DNB 协同去除 NO_3^- -N 相互作用机理, 综合讨论了 nZVI 协同 DNB 高效去除 NO_3^- -N 所面临的挑战, 并对未来的研究方向进行了展望, 为开发更高效治理 NO_3^- -N 污染的方法提供了理论依据和参考。

关键词: 纳米零价铁; 硝酸盐; 反硝化细菌; 毒害作用; 生物脱氮; 微生物

资助项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目(42167019); 贵州大学培育项目(贵大培育[2019]50号)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China Regional Science Foundation Project (42167019) and the Guizhou University Cultivation Project (Guida Cultivation [2019] No. 50).

*Corresponding author. E-mail: txhe@gzu.edu.cn

Received: 2024-01-30; Accepted: 2024-04-24; Published online: 2024-04-25

Research progress of nanoscale zero-valent iron in synergistic combinations of denitrifying bacteria for nitrate removal

ZHAO Hong, HE Tengxia*, ZHENG Chunxia, WANG Cerong, LIU Huan, TIAN Yafei, LIU Jianrui

Key Laboratory of Plant Resource Conservation and Germplasm Innovation in Mountainous Region (Ministry of Education), Collaborative Innovation Center for Mountain Ecology & Agro-Bioengineering (CICMEAB), Institute of Agro-Bioengineering, College of Life Sciences, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China

Abstract: Nitrate (NO_3^- -N) is a common inorganic nitrogen pollutant in water. Excessive NO_3^- -N can lead to water eutrophication and threaten human health. Nanoscale zero-valent iron (nZVI) has attracted much attention in NO_3^- -N removal due to its high specific surface and excellent electron donor properties. The combination of nZVI and denitrifying bacteria (DNB) demonstrates high efficiency in converting NO_3^- -N into N_2 . This approach not only substantially enhances the removal rate of NO_3^- -N but also exhibits superior environmental sustainability compared with conventional chemical denitrification methods. Accordingly, it holds substantial promise for mitigating NO_3^- -N pollution and warrants further exploration in the pollution control. Therefore, it is necessary to understand the interaction mechanism between nZVI and DNB for NO_3^- -N removal. This paper details the factors affecting the removal of NO_3^- -N by nZVI combined with DNB, reviews the latest research progress in this field, elaborates on the interaction mechanism between nZVI and DNB for NO_3^- -N removal, and discusses the challenges and future research directions of NO_3^- -N removal by nZVI combined with DNB. This review aims to provide a theoretical basis for the development of efficient approaches for the remediation of NO_3^- -N pollution.

Keywords: nanoscale zero-valent iron (nZVI); nitrate (NO_3^- -N); denitrifying bacteria (DNB); toxicity; biological removal of nitrogen; microorganism

随着硝酸盐(NO_3^- -N)污染程度日益加重, NO_3^- -N 污染已成为了世界性的污染问题, 并引起了全球的广泛关注^[1]。过量的 NO_3^- -N 一方面会导致水体富营养化, 另一方面也会污染地下水, 再通过自来水或蔬菜富集最终进入人体引起一系列的疾病, 如高铁血红蛋白血症, 另外 NO_3^- -N 还会转化为致癌物亚硝胺的前体亚硝酸盐(NO_2^- -N)^[2-3]。2017年, 世界卫生组织国际癌症研究机构已将 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 列为 2A 级致癌物, 并且限制了饮用水中 NO_3^- -N 的浓度要小于 10 mg/L, 而 NO_2^- -N 的浓度要低于 0.1 mg/L^[4-5]。

因此, 开发先进的处理技术从 NO_3^- -N 污染的地表水和地下水去除 NO_3^- -N 具有重要意义。

纳米零价铁 (nanoscale zero-valent iron, nZVI) 是一种由铁或铁化合物制备, 颗粒大小在 1-100 nm 的零价铁纳米颗粒^[6]。nZVI 具有比表面积大、孔隙多、反应活性强和可作为优良的电子供体的特点, 在 NO_3^- -N 污染修复中备受学者的青睐^[7]。但目前 nZVI 存在易聚集、易氧化、迁移性差、有效时间短和对微生物的毒害作用大的缺点, 而通过改性能够极大地改善这些问题, 并进一步提高 NO_3^- -N 的去除率^[8]。改性

nZVI 是一种改良的 nZVI 材料,指通过载体负载或加入其他物质掺杂以改善 nZVI 易聚集和易氧化的性质。目前改性 nZVI 材料主要有金属改性 nZVI、表面改性 nZVI、硫化改性 nZVI、负载改性 nZVI 和复合改性 nZVI 五种^[9]。目前已经开发了许多 nZVI 化学法还原去除 NO_3^- -N 的方法,如电解、催化还原和光催化等^[10]。但化学法仅将 NO_3^- -N 转化为其他的无机氮化合物,无法将其完全去除,并且化学法还具有副产物多和产物毒性大的缺点^[11]。

而反硝化细菌(denitrifying bacteria, DNB)是指一类能够将 NO_3^- -N 还原为氮气(N_2)的细菌,它们参与环境中 NO_3^- -N 的去除过程,在地球氮素循环中发挥着重要的作用^[12-13]。利用 DNB 的生物脱氮法可将 NO_3^- -N 转变为 N_2 ,具有环境友好且较为经济的优点,可广泛用于去除水体中的 NO_3^- -N,以达到净化水体、恢复自然生态环境的目的^[14]。但 DNB 去除 NO_3^- -N 时较低的去除效率限制了其在 NO_3^- -N 污染环境修复领域的应用^[15]。研究表明,nZVI 能够通过一些途径改善 DNB 的生命活动,如促进反硝化过程中硝酸盐还原酶(nitrate reductase, NAR)、亚硝酸还原酶(nitrite reductase, NIR)、一氧化氮还原酶(nitric oxide reductase, NOR)和氧化亚氮还原酶(nitrous oxide reductase, N_2OR)的合成,提高相关酶的催化能力和促进氢自养 DNB 的优良电子供体 H_2 的产生^[16-17]。nZVI 及其自身释放的 Fe^{2+} 可作为 DNB 的电子供体提高 DNB 电子传递系统活性(electron transport system activity, ETSA)和促进 DNB 胞外聚合物(exopoly saccharides, EPS)的合成^[18-21],进而极大地提高 NO_3^- -N 的去除率。因此 nZVI 协同 DNB 去除 NO_3^- -N 的生物脱氮法具有高效和绿色环保的特点,在 NO_3^- -N 污染环境治理中具有极大的应用潜力。但目前对于 nZVI 与 DNB 协

同作用去除 NO_3^- -N 的研究较为匮乏,且利用 nZVI 促进 DNB 去除 NO_3^- -N 的研究尚未见全面综述,因此,本文详细阐述了影响 nZVI 与 DNB 协同去除 NO_3^- -N 的因素,综述了 nZVI 与 DNB 协同去除 NO_3^- -N 的最新研究进展,分析了 nZVI 与 DNB 的互作机制,最后探讨了目前 nZVI 与 DNB 协同去除 NO_3^- -N 的现实挑战并对未来的研究方向进行了展望。

1 纳米零价铁与反硝化细菌协同去除硝酸盐的影响因素

1.1 温度

温度是限制 nZVI 与 DNB 协同去除 NO_3^- -N 的重要因素之一,温度不仅限制了 DNB 的活性,还会对 nZVI 与 DNB 的相互作用产生影响。而目前已分离出的大部分 DNB 的最适温度均在 25–40 °C 之间,且更高的温度也能增加反应物分子的热运动动能和溶液的流动性,同时增加反应体系中 NO_3^- -N 活化分子的百分含量,有助于克服 DNB 还原 NO_3^- -N 的反应能垒,提高 NO_3^- -N 的去除率。如 Liu 等^[18]在研究温度对 nZVI 与反硝化菌群协同去除 NO_3^- -N 的影响时,发现在 30 °C 时 NO_3^- -N 能被完全去除,而在 10–20 °C 的低温范围内, NO_3^- -N 去除率仅在 53.75%–78.26%,这是由于低温使 nZVI 的反应活性降低,减弱了 nZVI 对 DNB 的协同促进作用;在 40 °C 时 NO_3^- -N 的去除率为 59.63%,且随着温度的升高, NO_2^- -N 的积累量不断降低,然后缓慢增加,而 NH_4^+ -N 的积累量在 40 °C 时达到最高,这时反硝化作用减弱,高温加快了 nZVI 对 NO_3^- -N 的还原作用,使更多的 NO_3^- -N 转化为 NH_4^+ -N。此外, Liu 等^[22]发现加入 nZVI 后副球菌(*Paracoccus davis*)在 25 °C 时需要 35 h 才能完全去除,而升高温度后(35 °C)仅需 20 h,且细胞生长速率在 35 °C 时达到最大值。因此,

在 nZVI 与 DNB 协同去除 NO_3^- -N 的过程中, 较高的温度(25–35 °C)更有利于提高 NO_3^- -N 的去除率。

1.2 pH 值

pH 值在 DNB 的生长中起着重要作用, 可以通过影响反硝化酶的活性改变生物膜的电荷来影响 DNB 对营养物质的吸收, 从而影响 DNB 的反硝化效率^[15]。Li 等^[23]发现 pH<3.0 时 DNB 基本无法存活, 且加速了 nZVI 的腐蚀过程, 导致了 NH_4^+ -N 的积累, 而 pH>8.6 则会导致 NO_3^- -N 的去除率显著降低和 NO_2^- -N 的积累。Yang 等^[24]研究发现在初始 pH 值为 10.0–12.0 时, 过量的 OH^- 会与 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 形成沉淀物并附着在 nZVI 上, 阻碍了 DNB 与 nZVI 的接触, 降低了 DNB 的电子传递效率。Shao 等^[20]研究表明 pH 为 7.0 时 NO_3^- -N 去除效率最高达到 17.78 mg/(L·h), 而 pH 为 5.0 和 10.0 时 NO_3^- -N 去除效率分别为 1.58 mg/(L·h) 和 0.83 mg/(L·h)。综上, 大多数 DNB 的最适 pH 为中性条件, 因此 pH 值在 6.0–8.0 之间更利于 NO_3^- -N 的去除^[7]。

1.3 碳氮比

高碳氮比(C/N)能为 DNB 提供更多的碳源, 同时为 DNB 菌群抵御 nZVI 的毒害作用创造更好的营养条件, 加快菌群丰度的恢复。因此 C/N 成了限制微生物生长的重要因素之一。王翻翻等^[25]在不同 C/N 对 nZVI 协同反硝化菌群去除 NO_3^- -N 的影响研究中发现, C/N 比为 0、2、4、6 时菌株对 NO_3^- -N 去除速率分别为 4.30、11.10、21.00、23.70 mg/(L·h), 在 C/N 为 6、nZVI 浓度为 5 mg/L 时, 12 h 内 NO_3^- -N 被完全去除。Zhao 等^[26]发现将 C/N 从 5 提高到 10 时, 添加 50 mg/L 的 nZVI 使人工湿地中 NO_3^- -N 的去除率从 56.00% 提高到了 78.00%。可以看出 C/N 较高时, nZVI 协同 DNB 去除 NO_3^- -N 的能力更强。

1.4 纳米零价铁的粒径

研究表明在一定范围内(60–200 nm), nZVI 粒径越小, 对反硝化促进作用越强, 然而粒径并非越小越好, 粒径较小(10 nm)的 nZVI 更容易进入细胞引起氧化应激而对细胞造成损伤^[27]。对于不同的 DNB 和环境应选择合适大小的粒径才能更高效地去除 NO_3^- -N。Shao 等^[20]发现用 20、60、100、200 nm 的 nZVI 促进施氏假单胞菌(*Pseudomonas stutzeri*)去除 NO_3^- -N 时, 60 nm 和 100 nm 的 nZVI 强化效果最佳。

1.5 纳米零价铁的添加量

nZVI 的添加量也是影响 NO_3^- -N 的去除率的一个重要因素。在高浓度 nZVI (>1 000 mg/L) 的情况下, nZVI 显著抑制了 DNB 的活性^[28]。而经过改性后减弱了 nZVI 对 DNB 的毒害作用以及 nZVI 的团聚效应, nZVI 的添加量增加, 大大提高了 NO_3^- -N 的去除效率^[29]。研究表明 nZVI 的最佳添加量在 50 mg/L 左右, 而改性后的 nZVI 为 100–600 mg/L^[22]。在 An 等^[30]的研究中, 添加了 50 mg/L 的 nZVI 使 NO_3^- -N 的去除率从 60.91% 上升到 86.16%, 这是由于 nZVI 腐蚀过程中产生的 Fe^{2+} 被用作 NO_3^- -N 还原的电子供体, 加快了 NO_3^- -N 的去除过程; 而 nZVI 增加量达到 1 000 mg/L 时, NO_3^- -N 的去除率下降到 47.01%, 所以当 nZVI 浓度过高时, DNB 过量摄取了 nZVI 释放的 Fe^{2+} 而对细胞造成了损伤。此外, 高浓度的 nZVI 不仅抑制了 DNB 的生长和繁殖, 还使得 NO_3^- -N 以化学还原为主, 从而导致 NH_4^+ -N 产量的升高。

2 改性纳米零价铁协同反硝化细菌去除硝酸盐的研究进展

nZVI 作为一种环保的环境污染治理材料, 由于其高比表面积、较强的还原性和具有大量活性位点等特点, 已被广泛应用于 NO_3^- -N 污染

的废水和地下水处理^[31]。但由于 nZVI 在应用中存在易聚集、易氧化、迁移性差、有效时间短和对微生物有毒害作用的缺点,目前研究人员通过对 nZVI 进行改性以改善这些问题,且改性后的 nZVI 具有更好的分散性、稳定性和抗氧化能力,可以更好地应对各种复杂环境,并提高 NO₃⁻-N 的去除效率^[32]。nZVI 工程应用的前沿性研究主要集中在改性 nZVI 上,而改性 nZVI 协同 DNB 去除 NO₃⁻-N 的机理主要是通过改性改善 nZVI 的缺点以提高 DNB 的电子传递效率并建立有利于 DNB 生长繁殖的基质和营养条

件,其内在作用机制主要是 nZVI 与 DNB 的协同作用。因此,为推进 nZVI 协同 DNB 去除 NO₃⁻-N 的实际应用研究,有必要深入了解改性 nZVI 协同 DNB 去除 NO₃⁻-N 的最新研究进展。

2.1 改性纳米零价铁去除硝酸盐的特点

表 1 列举了近年来开发的改性 nZVI 材料对 NO₃⁻-N 的去除率及实验条件,这些改性 nZVI 材料均具有与 DNB 结合强化 NO₃⁻-N 去除的潜力。但目前改性 nZVI 材料仍存在成本较高、难以大规模应用的问题,因此应注重开发绿色低碳的新型改性 nZVI 材料,为 nZVI 协同 DNB

表 1 改性 nZVI 的硝酸盐去除率

Table 1 Nitrate removal rate of modified nZVI

Modified nZVI names	Modified materials	C ₀ (mg/L)	C ₁ (g/L)	Temperature (°C)	pH	Time (h)	Nitrate removal rate (%)	References
Ni-nZVI	Ni	100	0.20	25	7.0	2.00	73.00	[11]
PSi-nZVI	PSi	100	4.00	25	6.0	0.30	100.00	[14]
BC-Ni-nZVI	BC, Ni	50	6.00	28	2.9	1.50	99.98	[23]
CS-Cu-nZVI	CS, Cu	120	3.00	25	7.0	0.50	95.00	[24]
ATP-nZVI	ATP	30	1.50	25	7.0	2.50	78.61	[33]
GO-nZVI	GO	50	0.30	25	7.0	1.00	90.00	[34]
BC-S-nZVI	BC, S	15	1.00	25	7.0	24.00	76.00	[35]
NC-N-nZVI	NC	100	0.15	25	7.0	24.00	90.00	[36]
CS-nZVI	CS	100	1.00	25	7.0	4.00	90.00	[37]
Cu-nZVI	Cu	45	10.00	25	7.0	5.00	92.00	[38]
S-nZVI	S	100	2.80	25	7.0	2.00	96.00	[39]
PILC-nZVI	PILC	50	0.20	25	7.0	2.00	100.00	[40]
Ze-nZVI	Ze	50	0.20	25	7.0	2.00	84.30	[41]
Rha-C10-nZVI	Rha-C10	25	1.00	25	4.0	4.00	78.00	[42]
BC-nZVI	BC	30	4.00	25	5.7	24.00	96.80	[43]
MWCNT-nZVI	MWCNT	100	1.00	25	7.0	4.00	91.70	[44]
D201-nZVI	D201	100	0.30	25	6.0	6.00	80.00	[45]
GT-PAC-S-nZVI	GT, PAC, S	40	4.00	60	7.0	24.00	93.00	[46]
DOW 3N-nZVI	DOW 3N	62	0.36	25	5.3	4.00	94.00	[47]
g-C ₃ N ₄ -TiO ₂ -nZVI	TiO ₂ , g-C ₃ N ₄	50	4.00	25	7.0	0.50	73.80	[48]
GT-Cu-nZVI	GT, Cu	20	10.00	40	3.0	1.30	99.00	[49]
N-S-nZVI	N-S	50	0.40	25	2.3	3.00	85.00	[50]
Cl-S-nZVI	Cl-S	50	0.40	25	2.3	3.00	83.00	[50]

C₀ represents the initial nitrate concentration; C₁ represents the concentration of nZVI composite material; PSi: Porous silicon; BC: Biochar; CS: Chitosan; GO: Graphene oxide; ATP: Attapulgitic soil; NC: Carbon nitride; PILC: Layered clay; Ze: Zeolite; Rha: Rhamnose; MWCNT: Multi walled carbon nanotubes; D201: Macroporous strongly alkaline styrene anion exchange resin; PAC: Sodium borohydride; DOW 3N: Pyridine based resin; TiO₂: Titanium dioxide; GT: Green tea extract; N-S: -CHN functionalized porous polystyrene resin; Cl-S: -CHCl functionalized porous polystyrene resin.

去除 NO_3^- -N 的方法大规模应用于实际环境污染治理提供可行的方案。

2.2 改性纳米零价铁与反硝化细菌去除硝酸盐的协同效应

nZVI 去除 NO_3^- -N 的原理主要是通过化学法将 NO_3^- -N 还原为 NH_4^+ -N^[11]。虽然 NH_4^+ -N 的毒性低于 NO_3^- -N, 但仍无法将 NO_3^- -N 彻底去除, 部分改性 nZVI 甚至在去除 NO_3^- -N 的过程中还会积累少量的 NO_2^- -N^[51]。而 nZVI 与 DNB 协同作用的生物脱氮法能将 NO_3^- -N 还原为 N_2 , 相较于 nZVI 的化学法更绿色环保。在 Zhou 等^[19]的研究中, 改性聚乙烯载体(polyethylene, PE)与新型茶多酚(tea polyphenols, TP)改性 nZVI (PE-TP-nZVI)的 NO_3^- -N 去除率仅为 25.54%, 而在 PE-TP-nZVI 与 DNB 协同作用下, NO_3^- -N 的去除率提升到 79.88%, 是 nZVI 单独作用的 3.12 倍, 其中, NO_3^- -N 的气态氮转化率由 16.00% 提高到 87.00%。因此 nZVI 与 DNB 协同作用显著提升了 NO_3^- -N 的去除率和气态氮转化率。

2.2.1 金属改性纳米零价铁协同反硝化细菌去除硝酸盐

金属改性 nZVI 是指在制备 nZVI 时加入金属元素使其在 nZVI 表面均匀分布的 nZVI 改性材料^[38]。在 nZVI 表面装载适当比例的其他具有较高还原电位的金属(如 Ni、Zn、Cu、Mg、Pb 等), 这可以显著提高 nZVI 的反应性^[52]。大部分金属元素本身就是优良的催化剂, 对 nZVI 改性后可以形成双金属催化的特性。而金属改性 nZVI 与 DNB 结合能显著提高 NO_3^- -N 的去除率。Wang 等^[27]研究发现 Ni 改性 nZVI (Ni-nZVI)、Cu 改性 nZVI (Cu-nZVI)和 Pb 改性 nZVI (Pb-nZVI)使产碱杆菌(*Alcaligenes*)的 NO_3^- -N 的去除率分别提高到 72.00%、83.00% 和 98.00%。然而对于金属改性 nZVI 协同 DNB 去除 NO_3^- -N 的应用及机理研究鲜有报道, 未来应加强这方面的研究。

2.2.2 表面改性纳米零价铁协同反硝化细菌去除硝酸盐

表面改性 nZVI 是指在 nZVI 上添加表面改性剂从而改变 nZVI 颗粒的表面电荷, 增大颗粒之间的静电斥力和空间位阻, 提高 nZVI 的分散性的 nZVI 改性材料^[37]。而常用的 nZVI 表面改性剂有聚丙烯酸(polyacrylic acid, PAA)、聚天冬氨酸(polyaspartic acid, PASP)、聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone, PVP)、聚山梨酯 80 (polysorbate 80, Tween80)、羧甲基纤维素(carboxymethyl cellulose, CMC)、壳聚糖(chitosan, CS)^[37]和油酸钠(sodium oleate)^[53]等。表面改性主要以两种方式提高 nZVI 协同 DNB 去除 NO_3^- -N 的能力: (1) 表面改性剂可以防止 nZVI 聚集, 提高 nZVI 在水中的分散性, 从而使 nZVI 能与 DNB 充分接触, 以提高 NO_3^- -N 的去除率。(2) 覆盖在 nZVI 颗粒表面的稳定剂形成了一层物理屏障, 减弱了 nZVI 对 DNB 毒害作用^[19]。Pourbaghaei 等^[37]发现在 Tween80、PAA、PVP 和 CMC 改性的 nZVI 中, Tween80[®]-nZVI 在去除 NO_3^- -N 时优于其他 3 种聚合物改性的 nZVI, 在整个实验过程中 NO_3^- -N 的去除率达到 95.00%, NO_3^- -N 的 N_2 转化率为 83.00%。Liu 等^[54]以多羟基醇(甘油、丁三醇和季戊四醇)为液相介质制备了 3 种改性 nZVI 材料, 对 NO_3^- -N 的去除率均达到 95.00% 以上, 未来可以进一步探究多羟基醇改性 nZVI 和 NC-N-nZVI 与 DNB 协同强化 NO_3^- -N 的去除效率。

2.2.3 硫化改性纳米零价铁协同反硝化细菌去除硝酸盐

硫化改性 nZVI 是指将 S 添加到 nZVI 中, 使 S 形成的硫化物覆盖在表面以改善 nZVI 的疏水性和电子转移特性的 nZVI 改性材料^[39]。硫化改性 nZVI (S-nZVI)协同 DNB 去除 NO_3^- -N 的机理为: (1) 在硫化物(如 S_2O_3)存在的情况下, nZVI 本身及其释放的 Fe^{2+} 可用作 DNB 额

外的电子供体,形成硫化物和 nZVI 的双电子供体体系; (2) S-nZVI 表面的 FeS 层可以降低 nZVI 的腐蚀和改善 nZVI 的疏水性,以提高 nZVI 的分散性和减少 nZVI 的氧化损失; Yoon 等^[55]发现在 S-nZVI 与钩虫贪铜菌(*Cupriavidus necator*) H16 的协同作用下 NO_3^- -N 的去除率从菌株 H16 单独作用时的 85.00% 提高到了 100.00%, 在反硝化过程中, 菌株 H16 可以优先利用硫化物作为电子供体, 促进菌体生长, 同时利用 nZVI 及其自身释放的 Fe^{2+} 作为电子供体参与 NO_3^- -N 还原和 NO_2^- -N 还原过程^[56]。Rajab 等^[29]使用 S-nZVI 和反硝化硫杆菌(*Thiobacillus denitrificans*) DSMZ 协同作用去除 NO_3^- -N 时, 发现在最佳条件下间歇系统和生物反应器中 NO_3^- -N 的去除率分别为 80.10% 和 94.07%; 并证实了在 S-nZVI 的存在下菌株 DSMZ 可使用 Fe^{2+} 和 S_2O_3 共同作为电子供体, 促进菌体生长, 提高 NO_3^- -N 的去除率。

2.2.4 负载改性纳米零价铁协同反硝化细菌去除硝酸盐

负载改性 nZVI 是指利用负载材料表面积大的特点, 使 nZVI 在负载材料的孔隙或间隙中均匀分布, 避免了 nZVI 聚集的 nZVI 改性材料^[7]。改性 nZVI 的负载材料主要有生物炭(biochar, BC)^[43]、多孔硅(porous silicon, PSi)^[14]、层状黏土(pillared interlayer clays, PILC)^[40]和氧化石墨烯(graphene oxide, GO)^[34]等。负载改性 nZVI 协同 DNB 去除 NO_3^- -N 的优点如下: (1) 负载材料具有极为丰富的孔隙和较大的表面积为 nZVI 和 DNB 提供了合适的基质, 从而促进 DNB 的生长繁殖; (2) 负载材料可以为 NO_3^- -N 提供更多的结合位点, 形成高底物浓度的微环境; (3) 负载改性 nZVI 能促进反硝化过程的电子转移效率, 以提高 NO_3^- -N 的去除率^[43]。Liu 等^[57]发现利用沉积物基生物炭(sediment biochar,

SBC)改性的 nZVI (SBC-nZVI)可使 NO_3^- -N 的去除率从反硝化菌群单独作用时的 58.00% 提高到 98.89%。而 BC-nZVI 协同 DNB 去除 NO_3^- -N 具有独特的优势, 因为制备 BC 的材料大多为农林废弃物和固体废物生物质材料, 具有经济环保的优点^[58]。且 BC 也可以作为额外碳源, 这为低碳氮比废水中 NO_3^- -N 的去除提供了另一种策略。此外, PILC、GO、PSi 改性 nZVI 在化学法去除 NO_3^- -N 的过程中, NO_3^- -N 的去除率均达到 90.00% 以上, 但与 DNB 结合去除 NO_3^- -N 还需要进一步的探索。

2.2.5 复合改性纳米零价铁协同反硝化细菌去除硝酸盐

复合改性 nZVI 是指利用多种材料对 nZVI 改性以提高 nZVI 的反应活性和电子传递效率的 nZVI 改性材料^[59]。且复合改性 nZVI 的存在打破了目前单一材料改性 nZVI 在应用范围及效率上的局限性, 在去除 NO_3^- -N 的过程中往往能够取得更好的效果, 如 PE-TP-nZVI^[19]、海藻酸钠(sodium alginate, SA)和 Mt 改性 nZVI (SA-Mt-nZVI)^[59]、BC 与羟基丁酸和羟基戊酸共聚物(copolymer of 3-hydroxybutyrate and 3-hydroxyvalerate, PHBV)改性的 nZVI (BCP-nZVI)^[60]等。而在复合改性 nZVI 与 DNB 协同去除 NO_3^- -N 的过程中, 复合改性 nZVI 主要是通过建立有利于 DNB 生长繁殖的基质和营养条件以及促进 DNB 电子传递来提高 NO_3^- -N 的去除率^[29]。如 Zhou 等^[19]发现 PE-TP-nZVI 使 NO_3^- -N 的去除率从 25.54% 提高到 79.88%, 其机理在于 nZVI 表面的氧化铁产物能吸附 NO_3^- -N, 缩短了 DNB 和 NO_3^- -N 之间的电子转移距离; 且由于 TP 的包封, nZVI 的抗氧化性得到了改善; 同时, PE 作为 nZVI 的载体, 可减少 nZVI 的团聚; 此外, PE-TP-nZVI 的制备不需要额外的抗氧化技术和辅助条件,

简化了常规改性 nZVI 需要先制备后改性的复杂过程。Zhao 等^[59]研究发现在 SA-Mt-nZVI 的作用下,人工湿地的 NO_3^- -N 去除率从 43.42% 提高到 75.80%,而 SA-Mt-nZVI 的主要特点在于 SA 可以防止 nZVI 聚集,并且可以作为 DNB 额外的碳源;Mt 是 nZVI 良好的载体,能保证 nZVI 稳定地向 DNB 提供电子,以促进 NO_3^- -N 的还原。Yang 等^[60]发现加入 BCP-nZVI 使 NO_3^- -N 在 45 h 内的去除率达到了 100.00%;其中 PHBV 为反硝化菌群提供了可持续利用的碳源,nZVI 则作为 NO_3^- -N 还原的电子供体,BC 主要为 DNB 提供栖息地,并起到电子介质的作用,而 BC 与 nZVI 的结合也降低了还原性铁离子释放到环境中的风险。

近年来改性 nZVI 与 DNB 协同作用下的 NO_3^- -N 的去除率、气态氮转化率及实验条件如表 2 所示。改性 NZVI 协同 DNB 去除 NO_3^- -N 具有高效和持续性强的特点。因此,利用改性 nZVI 与 DNB 相结合去除 NO_3^- -N 是一种极具前景的方法。

3 纳米零价铁与反硝化细菌的互作机理

3.1 纳米零价铁提高反硝化细菌的丰度

据报道 nZVI 会提高 DNB 的丰度以及富集有利于反硝化过程的微生物菌群。如 Yang 等^[61]研究了 nZVI 对门水平上的细菌相对丰度的影响,结果显示样品的微生物群落中优势门主要是变形杆菌门(Proteobacteria)、拟杆菌门(Bacteroidota)、厚壁菌门(Firmicutes)和放线菌门(Actinobacteriota);其中,Proteobacteria 是所有实验组中的主要门类,占比均达到 50.00%左右,这表明 Proteobacteria 在硝化和反硝化过程中起着至关重要的作用,与此同时,Bacteroidota 与 Firmicutes 也是常见的 DNB,在反硝化过程

中发挥重要作用。Yang 等^[62]也在种水平上进行了分析,发现反硝化优势菌主要是透明莱茵海默菌(*Rheinheimera*) (12.50%)、戈特沙尔基菌(*Gottschalkia*) (7.30%) 以及微红微球菌(*Rubellimicrobium*) (6.30%)。此外,Sun 等^[63]研究发现 nZVI 富集的反硝化菌群包括了自养 DNB 嘉利翁氏菌科(Gallionellaceae sp.)和异养 DNB 固氮螺菌属(*Azospira*)和脱硫弧菌属(*Desulfovibrio*),表明在混合 DNB 体系中自养 DNB 和异养 DNB 均参与了 NO_3^- -N 的去除过程。

3.2 纳米零价铁提高反硝化脱氮相关基因丰度

在基因水平上的研究表明 nZVI 能通过提高反硝化脱氮相关基因丰度来促进反硝化过程。Wang 等^[62]就藻类生物炭(alga biochar, ABC)改性 nZVI (ABC-nZVI)对参与氮代谢的功能基因 *amoABC*、*hao*、*narG*、*napA* 的影响进行了研究,结果显示添加了 250 mg/L ABC-nZVI 实验组中编码氨单加氧酶(ammonia monooxygenase, AMO)的 *amoABC* 基因和编码羟胺氧化还原酶(hydroxylamine oxidoreductase, HAO)的 *hao* 基因二者丰度与对照组相比分别提高了 53.00%和 48.00%,这表明通过添加 ABC-nZVI 可以富集硝化细菌;此外,在反硝化途径方面,添加 250 mg/L 的 ABC-nZVI 后,编码呼吸和周质硝酸盐还原酶催化亚基的反硝化基因 *narG* 和 *napA* 的基因丰度分别增加了 44.45%和 48.11%。

3.3 纳米零价铁促进反硝化酶的合成与提高其催化能力

nZVI 作为 Fe 元素的一种,在氧化后会释放 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$,这些 Fe 离子在反硝化酶如 NAR、NIR、 N_2OR 、NOR 的合成和催化中发挥了重要作用^[16]。据报道,Fe 离子是 NAR 和 NIR 的重要辅因子,该辅因子的存在可以使酶的催化更高效,而 NOR 是一种双核铁酶,该酶的催化活

表 2 改性 nZVI 与 DNB 协同作用下硝酸盐的去除率

Table 2 Nitrate removal rate of NZVI-modified material in synergy with DNB

Modified nZVI name	Modified materials	C ₀ (mg/L)	C ₁ (g/L)	pH	Temperature (°C)	Time (h)	Microbial addition amount	Experimental group removal rate (%)	Control group removal rate (%)	Gas nitrogen conversion rate (%)	References
PE-TP-nZVI	TP, PE	100	7.20	7.0	25	72	100 mL activated sludge	79.88	25.54	87.19	[19]
Pd-nZVI	Pd	100	0.56	7.0	30	24	10 mL <i>Alcaligenes</i>	98.00	66.50	96.00	[27]
Ni-nZVI	Ni	100	0.56	7.0	30	24	10 mL <i>Alcaligenes</i>	72.00	55.00	18.00	[27]
Cu-nZVI	Cu	100	0.56	7.0	30	24	10 mL <i>Alcaligenes</i>	83.00	64.00	89.00	[27]
SiO ₂ -nZVI	SiO ₂	100	0.56	7.0	30	24	10 mL <i>Alcaligenes</i>	95.00	65.00	90.00	[27]
S-nZVI	S	300	0.75	7.0	35	52	10 mL <i>Thiobacillus denitrificans</i> DSMZ	94.00	70.00	—	[29]
Tween 80-nZVI	Tween 80	100	0.50	7.0	25	45	70 g activated sludge	95.00	84.70	80.00	[37]
Sodium oleate-nZVI	Sodium oleate	100	0.56	7.0	30	120	20 mL <i>Alcaligenes eutrophus</i>	74.83	55.00	84.00	[53]
SBC-nZVI	SBC	100	2.00	7.0	30	72	5 mL bacterial culture	97.00	86.00	57.00	[57]
SA-Mt-nZVI	SA, Mt	60	0.66	7.0	25	24	1 L activated sludge	75.80	43.42	—	[59]
BCP-NZVI	BCP	40	0.80	7.0	25	48	50 g activated sludge	100.00	—	—	[60]
ABC-nZVI	ABC	110	1.00	7.0	30	24	100 mL activated sludge	97.00	80.00	—	[62]

“—” indicates that there is no relevant data in the literature; C₀ represents the initial nitrate concentration; C₁ represents the nZVI composite material concentration, microorganisms were added to the experimental group, and microorganisms were not added to the control group; PE: Polyethylene; TP: Tea polyphenols; Pd: Palladium; Tween 80: Polysorbate 80; SBC: Sediment biochar; BCP: Copolymer of hydroxybutyric acid and hydroxyvaleric acid loaded on activated carbon; SA: Sodium alginate; Mt: Montmorillonite; ABC: Algal biochar.

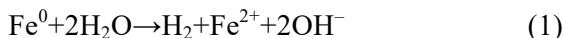
性位点由 b₃ 铁血红素(Fe_{b3})和 B 铁血红素(Fe_B)组成, 该位点除了与细胞色素 C 亚基结合外, 还能充当催化反应的电子传递体^[64-65]。Shao 等^[20]发现添加 100 mg/L 的 nZVI 使 *P. stutzeri* 的

NAR、NIR 与 NOR 的活性分别提高了 8.68、1.80 和 4.16 倍。这与 Wang 等^[62]研究类似, 他们研究了 250 mg/L 的 ABC-nZVI 对反硝化酶 NAR、NIR、N₂OR 的丰度影响, 结果表明 ABC-nZVI

提高了 *nosZ* 基因(编码 N_2OR)和 *norBC* 基因(编码 NAR 和 NIR)的丰度,分别提高了 52.00% 和 50.00%。

3.4 纳米零价铁促进氢自养反硝化细菌电子供体 H_2 的生成

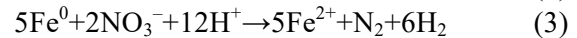
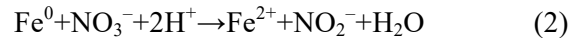
由于 nZVI 的比表面积大和表面反应性高的特点,使其与水的反应速率很高,根据反应式(1)^[16-17],在 nZVI 氧化腐蚀的过程中可以与水反应产生 H_2 和 Fe^{2+} ,而 H_2 可作为氢自养 DNB 优良的电子供体,从而使得 DNB 可以利用 H_2 有效地将 NO_3^- -N 还原为 N_2 ,且利用 H_2 的自养反硝化是一种热力学上更有利的反应^[66]。据报道脱氮副球菌(*Paracoccus denitrificans*)、黄杆菌(*Flavobacteria*)、鞘氨醇菌(*Sphingobacteria*)、金属罗尔斯通菌(*Ralstonia metallidurans*)和红环菌(*Rhodocyclus sp.*)均能进行氢自养反硝化,且假单胞菌属(*Pseudomonas*)和不动杆菌属(*Acinetobacter*)在氢自养 DNB 的混合培养中占主导地位^[67]。Peng 等^[68]建立了一个描述 nZVI 对氢自养反硝化影响的数学模型,表明增加 nZVI 的添加量可以促进电子供体 H_2 的生成进而提高反硝化效率,且在 25 °C 下 nZVI 添加量为 2–3 mmol/L 时能更好地促进氢自养反硝化过程。此外,Wang 等发现添加 250 mg/L 的 ABC-nZVI 使反硝化菌群中铁氧还原蛋白氢化酶的丰度增加了 27.00%,表明添加一定剂量的 ABC-nZVI 可以使负责氢周转的铁氧还原蛋白氢化酶的丰度增加,促进氢自养反硝化过程^[62,69]。



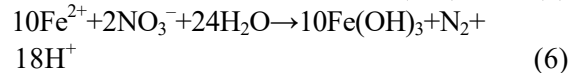
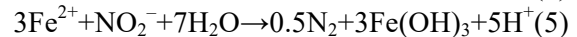
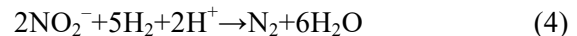
3.5 纳米零价铁和 Fe^{2+} 可作为反硝化细菌的电子供体

nZVI 及其自身释放的 Fe^{2+} 可作为 DNB 的电子供体,在 DNB 的反硝化过程中具有重要作用,但在自养 DNB 和异养 DNB 中机理并不相同^[70]。例如在铁基自养 DNB 中可直接作为电子

供体参与 NO_3^- -N 的还原,而在异养 DNB 中主要是作为辅助电子供体参与 NO_3^- -N 还原为 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 转化为 N_2 ^[62,71]。其反硝化过程可总结为反应式(2)、(3)^[18-19]。



此外,反应式(1)中所产生的 H_2 和上述反应式(2)、(3)产生的 Fe^{2+} 也可以作为电子供体促进反硝化过程,如反应式(4)、(5)、(6)所示^[18]。



3.6 纳米零价铁提高反硝化细菌电子传递系统活性

研究表明 nZVI 能通过促进还原性 Cyt c、NADH 和 ATP 合酶的生成,进而提高 ETSA^[20]。Liu 等^[72]发现,添加 10 mmol/L 的 nZVI 能使编码 Cyt c 还原酶的基因上调和 Cyt c 氧化酶基因下调,这促进了还原性 Cyt c 的生成;并且在 nZVI 的存在下,大量编码 ATP 合酶的基因在转录水平上调,这表明 ATP 合酶的合成速率加快,进而产生了更多的 ATP;但反硝化菌的生长代谢水平并未因为 ATP 合成的加快而升高,反而呈现降低的趋势,并且发现细菌的反硝化速率加快,说明 nZVI 影响了细菌的能量分配,将更多的 ATP 用于 NO_3^- -N 的还原而非细胞的生长代谢。

此外,nZVI 还能提高 NADH 的含量。Shao 等^[20]发现,添加 100 mg/L 的 nZVI 后,*P. stutzeri* 的 NADH/NAD 值增高了 8.38 倍,表明 nZVI 显著提高了电子传递体 NADH 的数量;此外,在未添加 nZVI 的条件下,ETSA 在 24 h 时降至 2.5 $\mu\text{g}/(\text{mL}\cdot\text{min})$,波动较小,而在添加 nZVI 后,ETSA 在 8–12 h 时迅速从 2.0 $\mu\text{g}/(\text{mL}\cdot\text{min})$ 增加到 6.2 $\mu\text{g}/(\text{mL}\cdot\text{min})$ 。综上所述,nZVI 通过促进还原性 Cyt c、NADH 和 ATP 合酶的生成,提高

ETSA, 进而提高 NO_3^- -N 还原效率; 与此同时, 该研究还发现 nZVI 能够修复鱼藤酮对 NADH 到硝酸还原酶电子传递的阻断, 进而减弱鱼藤酮对细菌电子传递的抑制作用, 表明 nZVI 能提高 DNB 对电子传递抑制剂的抗性。

3.7 纳米零价铁促进反硝化细菌胞外聚合物的合成

研究表明 nZVI 能与细胞表面的 EPS 结合, 进一步形成稳定的 Fe-EPS 配合物, 以减少 nZVI 的团聚并减弱 nZVI 对 DNB 的毒害作用, 同时还能帮助细菌抵御溶液中 pH 的变化, 提高 DNB 的抗性^[73-74]。Pokhum 等^[21]探究了不同浓度的 nZVI 对恶臭假单胞菌(*Pseudomonas putida*) TBRC 2989 的 EPS 生成的影响, 发现 2.5–25.0 mg/L 的

nZVI 均能促进 EPS 生物膜的形成; 其中, 在 10 mg/L 的 nZVI 条件下, EPS 生物膜的生成量最高, 这表明 nZVI 促进了菌株 TBRC 2989 的 EPS 生物膜的生成, 进而提高了细胞的抗逆性。此外, 曾忆雯^[75]发现在添加了富含 DNB 的活性污泥的反应器中, nZVI 促进 EPS 产量提高 (56.00%) 的同时 NO_3^- -N 的去除率也从 81.80% 增加到 96.50%; 同时 EPS 的生成大大促进了污泥造粒, 进而提高了反应器中菌体对营养物质的富集和抗水体剪切力的能力^[76]。综上, nZVI 能促进 DNB 产生 EPS, 促进污泥造粒和 EPS 生物膜生成, 并提高 DNB 对 pH 变化、水体剪切力和 nZVI 毒害作用的抗性。nZVI 促进 DNB 去除 NO_3^- -N 的作用机理如图 1 所示。

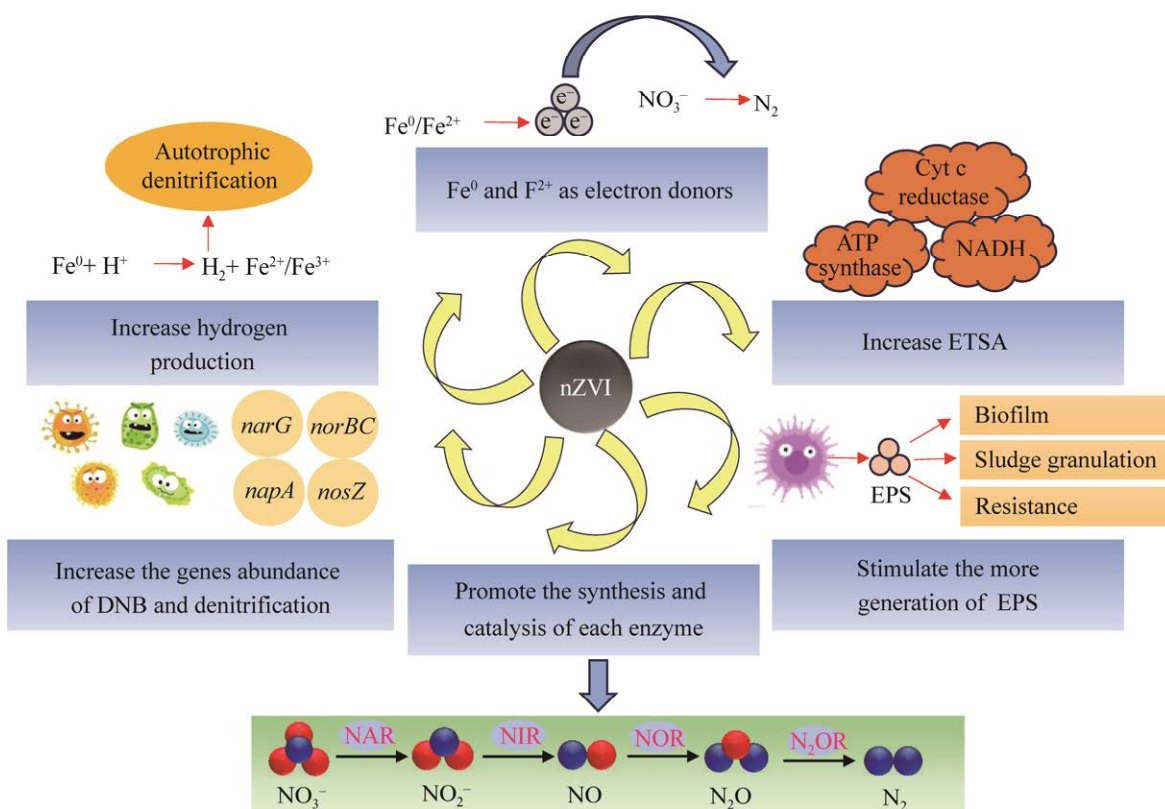


图 1 nZVI 促进 DNB 去除硝酸盐的作用机理

Figure 1 Mechanism of action of nZVI to promote nitrate removal by DNB. ETSA: electron transport system activity; EPS: exopolysaccharides; NAR: nitrate reductase; NIR: nitrite reductase; NOR: nitric oxide reductase; N_2OR : nitrous oxide reductase.

4 纳米零价铁协同反硝化细菌脱氮所面临的挑战

4.1 新型污染物

当前新型污染物对环境带来的问题日益严重,在新型污染物环境下,DNB 去除 NO_3^- -N 的效率受到了极大的阻碍,因此需要关注新型污染物对反硝化效率的影响。据报道全氟辛酸^[77-78]、狄氏剂、林丹^[79]、多氯联苯^[80]、抗生素苯唑西林^[81]与诺氧氟沙星^[82]等新型污染物均在极大程度上限制了 NO_3^- -N 的去。但也有研究发现 nZVI 协同 DNB 体系不仅能提高 NO_3^- -N 的去。除率,还能促进新型污染物的降解。如 Li 等^[83]发现在加入 5 mg/L 2,6-二氯苯酚(2,6-dichlorophenol, 2,6-DCP)的环境下,nZVI 协同 DNB 体系相较于 DNB 单独作用时 NO_3^- -N 和总氮去除率分别提高了 17.00%和 11.00%,且使 2,6-DCP 的去。除率提高了 20.00%,这表明 nZVI 偶联反硝化微生物体系不仅能提高 2,6-DCP 环境中的反硝化能力,同时还可以增强体系对 2,6-DCP 的降解能力。这项研究表明 nZVI 协同 DNB 体系对于新型污染物及 NO_3^- -N 污染治理具有一定成效。此外,Fang 等^[81]研究发现乙酸盐对反硝化菌群的生物刺激能减弱杀虫剂狄氏剂及林丹对 NO_3^- -N 去除的抑制作用,这为新型污染物压力下的脱氮需求提供了可供选择性方案。

4.2 nZVI 对 DNB 的毒害作用

由于 nZVI 具有强烈的还原性,会对 DNB 的生长繁殖产生负面影响^[84]。Crampon 等^[85]发现加入 30 mg/L nZVI 后,DNB 的生物量呈现先下降后上升的趋势,表明 DNB 对 nZVI 毒害作用具有一定的弹性;而初始的细菌浓度下降是由于 nZVI 抑制了微生物的生长繁殖,然而微生物对 nZVI 具有适应性;随着时间的推移,在

nZVI 的促进作用下,细菌的生物量开始逐渐上升,恢复到原有水平。然而,这大幅延长了 NO_3^- -N 的去。除时间,从而限制了 NO_3^- -N 去。除效率的提高。因此,需要深入探究 nZVI 对 DNB 的毒害机理,以避免或降低其对 DNB 产生的不良影响。而关于 nZVI 对微生物可能的毒害作用机制包括以下 3 种类型。

(1) 对微生物细胞膜的形态或功能造成损伤。如 Lv 等^[86]通过研究 nZVI 与细胞膜之间的界面反应,发现细菌活性的降低与细胞膜的损伤密切相关;原因是 nZVI 通过与膜表面的氨基、羧基和酯反应,导致膜蛋白和多糖组分减少,从而破坏细胞膜结构;此外,nZVI 颗粒及其氧化物也可能阻塞细胞膜上的离子通道,导致细胞膜电位崩溃和选择透过性丧失^[87]。Lee 等^[88]研究了暴露于不同 nZVI 浓度条件下微生物的细胞活性和完整性,发现过量的 nZVI 对细胞的完整性和活性有强烈的负面影响。

(2) 氧化损伤。活性氧的产生和氧化应激反应目前被学术界认为是纳米材料对生物产生毒害作用的主要方式^[89-90]。由于 nZVI 的体积小、比表面积大、颗粒表面的活性位点很多,nZVI 及其自身释放的 Fe^{2+} 很容易通过芬顿反应和哈勃-韦斯反应形成活性氧(reactive oxygen species, ROS),如超氧化氢(HO_2)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。这些过量的活性氧不能被细胞内的抗氧化系统及时清除,因此它们可能在细胞中大量积累,造成细胞内氧化与抗氧化状态失衡。进而导致细胞产生氧化应激,使脂质、蛋白质和核酸等大分子变性,最终导致细胞死亡^[91]。Chaithawiwat 等^[92]分别将野生大肠杆菌和缺乏抗氧化基因的大肠杆菌突变株分别暴露于 nZVI 下,结果表明突变菌株更容易受到损伤,证实了氧化损伤是 nZVI 的毒害作用机制之一。

(3) 遗传损伤。在 nZVI 对微生物产生遗传

损伤的研究中, Zeng 等发现纳米材料引起的遗传效应包括染色体分裂、DNA 链断裂、点突变和基因表达谱的变化, 甚至还可能会导致生物体产生癌变, 使后代基因畸变^[93-94]。

nZVI 对 DNB 的毒害作用机制如图 2 所示。据报道, 上述机制在 DNB 中也可能同样存在^[95]。如 Jiang 等^[28]通过扫描电子显微镜观察到 nZVI 吸附在 *Paracoccus* YF1 上, 并且随着 nZVI 浓度的逐渐增加, 当浓度大于 500–1 000 mg/L 时, 毒害作用显著增加, 表明了高浓度 nZVI 释放的 Fe^{2+} 对细胞造成了氧化损伤, 抑制了 NO_3^- -N 的生物还原。Wang 等^[27]观察到经过 nZVI-Pd 处理后的产碱杆菌(*Alcaligenes* sp.) TB 呈光滑的棒状, nZVI 广泛附着在细胞膜上, 且细胞膜呈现萎缩和收缩的迹象, 这是由于细胞内氧化应激导致。因此 nZVI 对 DNB 的毒害作用可能既包含纳米级效应, 也有 nZVI 及其自身释放的 Fe^{2+} 的强还原性影响。

5 结语与展望

nZVI 与 DNB 协同作用去除 NO_3^- -N 具有环

境友好且较为经济的优点, 并且极大地提高了 NO_3^- -N 的去除率, 推动了 NO_3^- -N 污染修复技术的发展。但目前对于 nZVI 与 DNB 协同作用去除 NO_3^- -N 的研究较为匮乏, 且利用 nZVI 促进 DNB 去除 NO_3^- -N 的研究尚未得到全面总结。因此, 本论文详细阐述了影响 nZVI 与 DNB 协同去除 NO_3^- -N 的相关因素, 综述了 nZVI 协同 DNB 去除 NO_3^- -N 的最新研究进展, 系统分析了 nZVI 与 DNB 协同去除 NO_3^- -N 相互作用机理。

结合本课题组前期的研究基础, 笔者认为该领域仍存在一些亟待解决的问题。随着组学技术的发展, 应利用如基因组学、转录组学、蛋白质组学、代谢组学, 或多组学技术进一步探究 nZVI 对 DNB 在分子、蛋白、代谢物水平的影响及其相互作用的机理, 为 nZVI 与 DNB 协同去除 NO_3^- -N 的进一步研究奠定理论基础; 目前已知 nZVI 对 DNB 具有一定的毒害作用, 然而对于其毒害机制的了解并不全面, 未来研究应先从代谢和分子水平深入探究 nZVI 对 DNB 的毒害机制, 为优化 nZVI 的使用量和对

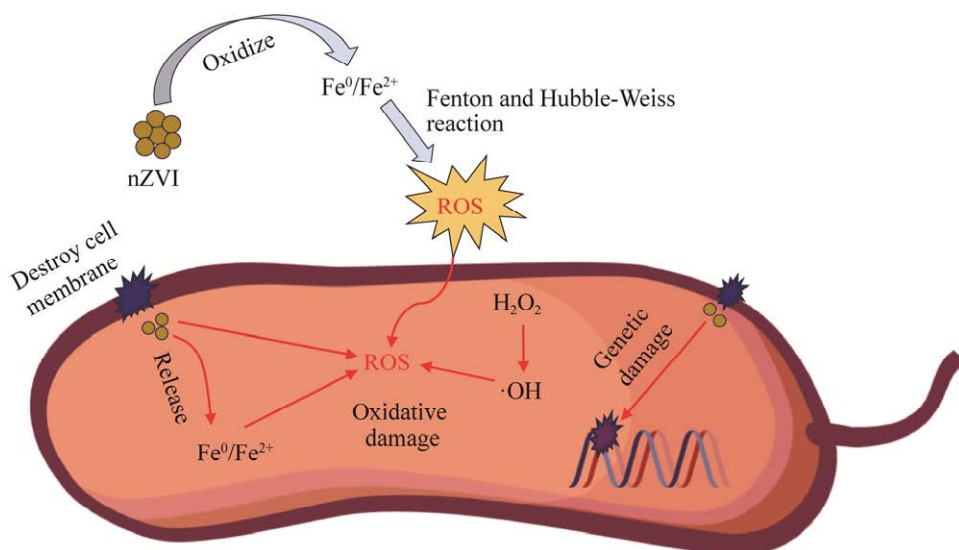


图 2 nZVI 对 DNB 的毒害作用机制

Figure 2 Mechanism of nZVI toxicity on DNB.

nZVI 改性提供指导;此外,虽然已经报道了许多改性 nZVI 材料可用于去除 NO_3^- -N,但是将改性 nZVI 与 DNB 结合去除 NO_3^- -N 的研究较少,特别是与单一菌株或混合菌株结合去除 NO_3^- -N 的研究鲜有报道,应当加强这一方面的研究,有助于加快推进生物脱氮的微生物资源的应用转化和 NO_3^- -N 污染环境修复技术的开发;而基于目前新型污染物对反硝化的影响,应推进 nZVI 与 DNB 协同作用对 NO_3^- -N 和新型污染物同步去除的研究,同时加快对有毒新型污染物具有抵抗力的 DNB 筛选和 DNB 工程菌株的构建,以应对在新型污染物压力下的高效脱氮需求。

REFERENCES

- [1] ALLAIRE M, WU HW, LALL U. National trends in drinking water quality violations[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2018, 115(9): 2078-2083.
- [2] DUAN WJ, LI G, LEI ZC, ZHU TH, XUE YZ, WEI CH, FENG CH. Highly active and durable carbon electrocatalyst for nitrate reduction reaction[J]. Water Research, 2019, 161: 126-135.
- [3] MARTÍNEZ J, ORTIZ A, ORTIZ I. State-of-the-art and perspectives of the catalytic and electrocatalytic reduction of aqueous nitrates[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 207: 42-59.
- [4] CHEN J, WU H, QIAN H, GAO YY. Assessing nitrate and fluoride contaminants in drinking water and their health risk of rural residents living in a semiarid region of Northwest China[J]. Exposure and Health, 2017, 9(3): 183-195.
- [5] van den BRAND AD, BEUKERS M, NIEKERK M, van DONKERSGOED G, van der AA M, van de VEN B, BULDER A, van der VOET H, SPRONG CR. Assessment of the combined nitrate and nitrite exposure from food and drinking water: application of uncertainty around the nitrate to nitrite conversion factor[J]. Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 2020, 37(4): 568-582.
- [6] ADUSEI-GYAMFI J, ACHA V. Carriers for nano zerovalent iron (nZVI): synthesis, application and efficiency[J]. RSC Advances, 2016, 6(93): 91025-91044.
- [7] STEFANIUK M, OLESZCZUK P, OK YS. Review on nano zerovalent iron (nZVI): from synthesis to environmental applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 287: 618-632.
- [8] LU HJ, WANG JK, FERGUSON S, WANG T, BAO Y, HAO HX. Mechanism, synthesis and modification of nano zero valent iron in water treatment[J]. Nanoscale, 2016, 8(19): 9962-9975.
- [9] 杨竞莹, 施万胜, 黄振兴, 谢利娟, 赵明星, 阮文权. 改性纳米零价铁材料制备的研究进展[J]. 化工进展, 2023, 42(6): 2975-2986.
YANG JY, SHI WS, HUANG ZX, XIE LJ, ZHAO MX, RUAN WQ. Research progress on the preparation of modified nano zero-valent iron materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(6): 2975-2986 (in Chinese).
- [10] MUKHERJEE R, KUMAR R, SINHA A, LAMA Y, SAHA AK. A review on synthesis, characterization, and applications of nano zero valent iron (nZVI) for environmental remediation[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2016, 46(5): 443-466.
- [11] VILARDI G, Di PALMA L. Kinetic study of nitrate removal from aqueous solutions using copper-coated iron nanoparticles[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2017, 98(3): 359-365.
- [12] 郑春霞, 王侧容, 张漫漫, 吴启凤, 陈梦苹, 丁晨雨, 何腾霞. 反硝化聚磷菌及其脱氮除磷机理研究进展[J]. 生物工程学报, 2023, 39(3): 1009-1025.
ZHENG CX, WANG CR, ZHANG MM, WU QF, CHEN MP, DING CY, HE TX. Denitrifying phosphate accumulating organisms and its mechanism of nitrogen and phosphorus removal[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2023, 39(3): 1009-1025 (in Chinese).
- [13] HE TX, ZHANG MM, DING CY, WU QF, CHEN MP, MOU SL, CHENG DJ, DUAN SJ, WANG Y. New insight into the nitrogen removal capacity and mechanism of *Streptomyces mediolani* EM-B2[J]. Bioresource Technology, 2022, 348: 126819.
- [14] ANBIA M, KAMEL L. Preparation of pyramids structured silicon as a support for nano sized zero

- valent iron particles for nitrate removal from water[J]. *Silicon*, 2018, 10(5): 1851-1859.
- [15] HARTFIEL LM, SCHAEFER A, HOWE AC, SOUPIR ML. Denitrifying bioreactor microbiome: understanding pollution swapping and potential for improved performance[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2022, 51(1): 1-18.
- [16] XU L, SU JF, HUANG TL, LI GQ, ALI A, SHI J. Simultaneous removal of nitrate and diethyl phthalate using a novel sponge-based biocarrier combined modified walnut shell biochar with Fe₃O₄ in the immobilized bioreactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 414: 125578.
- [17] KIM I, CHA DK. Effect of low temperature on abiotic and biotic nitrate reduction by zero-valent iron[J]. *The Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142410.
- [18] LIU Y, XU L, SU JF, ALI A, HUANG TL, WANG Y, ZHANG P. Microbially driven Fe-N cycle: intrinsic mechanisms, enhancement, and perspectives[J]. *The Science of the Total Environment*, 2024, 908: 168084.
- [19] ZHOU Y, LI XF. Green synthesis of modified polyethylene packing supported tea polyphenols-NZVI for nitrate removal from wastewater: characterization and mechanisms[J]. *The Science of the Total Environment*, 2022, 806(2): 150596.
- [20] SHAO WZ, QIAN Y, ZHAI XP, XU LJ, GUO H, ZHANG M, QIAO WC. 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.
- [21] POKHUM C, CHAWENGIJWANICH C. nZVI-responsive biofilm production of *Pseudomonas putida* under mild nZVI condition[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2021, 23(7): 147.
- [22] LIU Y, LI SB, CHEN ZL, MEGHARAJ M, NAIDU R. Influence of zero-valent iron nanoparticles on nitrate removal by *Paracoccus* sp.[J]. *Chemosphere*, 2014, 108: 426-432.
- [23] LI PJ, LIN KR, FANG ZQ, WANG KM. Enhanced nitrate removal by novel bimetallic Fe/Ni nanoparticles supported on biochar[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 151: 21-33.
- [24] YANG XX, YANG WH, CHEN YJ, LI ZX, YANG G. Chitosan-stabilized iron-copper nanoparticles for efficient removal of nitrate[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(43): 97298-97309.
- [25] 王翻翻, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳, 张月茹, 刘郭洵. 反硝化颗粒污泥在纳米零价铁胁迫下的性能恢复[J]. *环境科学*, 2016, 37(4): 1478-1484.
- WANG FF, QIAN FY, SHEN YL, WANG JF, ZHANG YR, LIU GX. Performance recoverability of denitrifying granular sludge under the stressing effect of nanoscale zero-valent iron[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(4): 1478-1484 (in Chinese).
- [26] ZHAO YF, ZHAO ZM, SONG XS, JIANG XY, WANG YH, CAO X, SI ZH, PAN FF. Effects of nZVI dosing on the improvement in the contaminant removal performance of constructed wetlands under the dye stress[J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 703: 134789.
- [27] WANG ZY, CHEN C, LIU H, HRYNSHPAN D, SAVITSKAYA T, CHEN JM, CHEN J. Enhanced denitrification performance of *Alcaligenes* sp. TB by Pd stimulating to produce membrane adaptation mechanism coupled with nanoscale zero-valent iron[J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 708: 135063.
- [28] JIANG CH, XU XP, MEGHARAJ M, NAIDU R, CHEN ZL. Inhibition or promotion of biodegradation of nitrate by *Paracoccus* sp. in the presence of nanoscale zero-valent iron[J]. *The Science of the Total Environment*, 2015, 530/531: 241-246.
- [29] RAJAB BEIGY M, RASEKH B, YAZDIAN F, AMINZADEH B, SHEKARRIZ M. High nitrate removal by starch-stabilized Fe⁰ nanoparticles in aqueous solution in a controlled system[J]. *Engineering in Life Sciences*, 2018, 18(3): 187-195.
- [30] AN Y, LI TL, JIN ZH, DONG MY, LI QQ, WANG SM. Decreasing ammonium generation using hydrogenotrophic bacteria in the process of nitrate reduction by nanoscale zero-valent iron[J]. *The Science of the Total Environment*, 2009, 407(21): 5465-5470.
- [31] WU QJ, SUN YJ, LUO ZJ, LI XY, WEN Y, SHI YN, WU XJ, HUANG XN, ZHU YY, HUANG C. Application and development of zero-valent iron (ZVI)-based materials for environmental remediation: a scientometric and visualization analysis[J]. *Environmental Research*, 2024, 241: 117659.

- [32] 吕晓书, 王霞玲, 蒋光明, 熊昆, 汪小莉, 张贤明. 纳米零价铁基材料去除水中硝酸盐污染的研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(4): 62-71.
LYU XS, WANG XL, JIANG GM, XIONG K, WANG XL, ZHANG XM. Review of nanoscale zero valent iron-based materials and their application in the removal of aqueous nitrate pollution[J]. Materials Reports, 2023, 37(4): 62-71 (in Chinese).
- [33] ZHANG YY, TAN YF, ZU B, ZHANG XT, ZHENG CL, LIN ZS, HE F, CHEN KJ. Removal of nitrate nitrogen in groundwater by attapulgite loaded with nano-zero-valent iron[J]. Adsorption Science & Technology, 2023, 2023.
- [34] PU SY, DENG DL, WANG KX, WANG MT, ZHANG Y, SHANGGUAN LX, CHU W. Optimizing the removal of nitrate from aqueous solutions *via* reduced graphite oxide-supported nZVI: synthesis, characterization, kinetics, and reduction mechanism[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(4): 3932-3945.
- [35] KONG FL, WANG JR, HOU WH, CUI YQ, YU LH, ZHANG Y, WANG S. Influence of modified biochar supported sulfidation of nano-zero-valent-iron (S-nZVI/BC) on nitrate removal and greenhouse gas emission in constructed wetland[J]. Journal of Environmental Sciences (China), 2023, 125: 568-581.
- [36] WANG J, LING L, DENG ZL, ZHANG WX. Nitrogen-doped iron for selective catalytic reduction of nitrate to dinitrogen[J]. Science Bulletin, 2020, 65(11): 926-933.
- [37] POURBAGHAEI NZ, ANBIA M, RAHIMI F. Fabrication of nano zero valent iron/biopolymer composite with antibacterial properties for simultaneous removal of nitrate and humic acid: kinetics and isotherm studies[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2022, 30(3): 907-924.
- [38] SHUBAIR T, ELJAMAL O, KHALIL AME, MATSUNAGA N. Multilayer system of nanoscale zero valent iron and nano-Fe/Cu particles for nitrate removal in porous media[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 193: 242-254.
- [39] LI PJ, LIN KR, FANG ZQ, ZHANG WF. Degradation of nitrate and secondary pollution in drinking water by S-NZVI prepared from steel pickling waste liquor[J]. Journal of Hydro-Environment Research, 2020, 28: 15-21.
- [40] ZHANG Y, LI YM, LI JF, HU LJ, ZHENG XM. Enhanced removal of nitrate by a novel composite: nanoscale zero valent iron supported on pillared clay[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(2): 526-531.
- [41] SEPEHRI S, HEIDARPOUR M, ABEDI-KOUPAI J. Nitrate removal from aqueous solution using natural zeolite-supported zero-valent iron nanoparticles[J]. Soil and Water Research, 2014, 9(4): 224-232.
- [42] MOURA CC, SALAZAR-BRYAM AM, PIAZZA RD, dos SANTOS CC, JAFELICCI M Jr, MARQUES RFC, CONTIERO J. Rhamnolipids as green stabilizers of nZVI and application in the removal of nitrate from simulated groundwater[J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2022, 10: 794460.
- [43] WEI AL, MA J, CHEN JJ, ZHANG Y, SONG JX, YU XY. Enhanced nitrate removal and high selectivity towards dinitrogen for groundwater remediation using biochar-supported nano zero-valent iron[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353: 595-605.
- [44] BABAEI AA, AZARI A, KALANTARY RR, KAKAVANDI B. Enhanced removal of nitrate from water using nZVI@MWCNTs composite: synthesis, kinetics and mechanism of reduction[J]. Water Science and Technology: a Journal of the International Association on Water Pollution Research, 2015, 72(11): 1988-1999.
- [45] JIANG ZM, ZHANG SJ, PAN BC, WANG WF, WANG XS, LV L, ZHANG WM, ZHANG QX. A fabrication strategy for nanosized zero valent iron (nZVI)-polymeric anion exchanger composites with tunable structure for nitrate reduction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 233/234: 1-6.
- [46] FANG SB, ZHANG JX, NIU YF, JU SH, GU YW, HAN K, WAN XX, LI N, ZHOU Y. Removal of nitrate nitrogen from wastewater by green synthetic hydrophilic activated carbon supported sulfide modified nanoscale zerovalent iron: characterization, performance and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 461: 141990.
- [47] SHI JL, YI SN, HE HL, LONG C, LI AM. Preparation of nanoscale zero-valent iron supported on chelating resin with nitrogen donor atoms for simultaneous reduction of Pb^{2+} and[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 230: 166-171.

- [48] WEI LY, TIAN J, WANG Q, LIU YY, YU Y, YANG C. A study on the mechanism and kinetic of nitrate reduction by the nZVI-g-C₃N₄/TiO₂ composite under the simulated sunlight[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(12): 15864-15881.
- [49] ZHANG JX, NIU YF, ZHOU Y, JU SH, GU YW. Green preparation of nano-zero-valent iron-copper bimetal for nitrate removal: characterization, reduction reaction pathway, and mechanisms[J]. *Advanced Powder Technology*, 2022, 33(11): 103807.
- [50] JIANG ZM, LV L, ZHANG WM, DU Q, PAN BC, YANG L, ZHANG QX. Nitrate reduction using nanosized zero-valent iron supported by polystyrene resins: role of surface functional groups[J]. *Water Research*, 2011, 45(6): 2191-2198.
- [51] RUIZ-TORRES CA, ARAUJO-MARTÍNEZ RF, MARTÍNEZ-CASTAÑÓN GA, MORALES-SÁNCHEZ JE, LEE TJ, SHIN HS, HWANG Y, HURTADO-MACÍAS A, RUIZ F. A cost-effective method to prepare size-controlled nanoscale zero-valent iron for nitrate reduction[J]. *Environmental Engineering Research*, 2019, 24(3): 463-473.
- [52] LI KT, LI JL, QIN FZ, DONG HR, WANG WJ, LUO HZ, QIN DY, ZHANG C, TAN H. Nano zero valent iron in the 21st century: a data-driven visualization and analysis of research topics and trends[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 415: 137812.
- [53] AN Y, LI TL, JIN ZH, DONG MY, XIA HC, WANG X. Effect of bimetallic and polymer-coated Fe nanoparticles on biological denitrification[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(24): 9825-9828.
- [54] LIU HN, YU HY, WU YF, PENG DY, LIN SS. Removal of nitrate from wastewater by nanoscale zero-valent iron synthesized from polyhydroxy alcohols[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2023, 234(12): 725.
- [55] YOON SY, KIM MJ, KIM HW, LIM SH, CHOONG CE, OH SE, KIM JR, YOON Y, CHOI JY, CHOI EH, JANG M. Hydrophilic sulfurized nanoscale zero-valent iron for enhancing *in situ* biocatalytic denitrification: mechanisms and long-term column studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 452: 131197.
- [56] COELHO C, GONZÁLEZ PJ, MOURA JG, MOURA I, TRINCÃO J, JOÃO ROMÃO M. The crystal structure of *Cupriavidus necator* nitrate reductase in oxidized and partially reduced states[J]. *Journal of Molecular Biology*, 2011, 408(5): 932-948.
- [57] LIU XH, WEI J, WU YD, ZHANG J, XING LY, ZHANG YF, PAN GP, LI JM, XU MD, LI J. Performances and mechanisms of microbial nitrate removal coupling sediment-based biochar and nanoscale zero-valent iron[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 345: 126523.
- [58] YUAN Y, BOLAN N, PRÉVOTEAU A, VITHANAGE M, BISWAS JK, OK YS, WANG HL. Applications of biochar in redox-mediated reactions[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246: 271-281.
- [59] ZHAO YF, CAO X, SONG XS, ZHAO ZM, WANG YH, SI ZH, LIN FD, CHEN Y, ZHANG YJ. Montmorillonite supported nanoscale zero-valent iron immobilized in sodium alginate (SA/Mt-nZVI) enhanced the nitrogen removal in vertical flow constructed wetlands (VFCWs)[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 267: 608-617.
- [60] ZHU YE, LI LZ, LIU HL, ZHANG GX, ZHENG JY, FENG K, WANG HP, LI H. The synthetic composite materials using PHBV, nZVI and biochar enhanced denitrification performance in water treatment[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108958.
- [61] YANG ZL, WANG XL, LI H, YANG J, ZHOU LY, LIU YD. Re-activation of aged-ZVI by iron-reducing bacterium *Shewanella putrefaciens* for enhanced reductive dechlorination of trichloroethylene[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2017, 92(10): 2642-2649.
- [62] WANG CY, WANG H, YAN Q, CHEN CJ, BAO XM, PAN MJ, QIAN YF. Enhanced nitrogen removal from low C/N municipal wastewater employing algal biochar supported nano zero-valent iron (ABC-nZVI) using A/A/O-MBR: duration and rehabilitation[J]. *The Science of the Total Environment*, 2023, 860: 160396.
- [63] SUN HM, ZHOU Q, ZHAO L, WU WZ. Enhanced simultaneous removal of nitrate and phosphate using novel solid carbon source/zero-valent iron composite[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 289: 125757.
- [64] LLEDÓ B, MARTÍNEZ-ESPINOSA RM, MARHUENDA-EGEA FC, BONETE MJ. Respiratory

- nitrate reductase from haloarchaeon *Haloferax mediterranei*: biochemical and genetic analysis[J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2004, 1674(1): 50-59.
- [65] LYCUS P, EINSLE O, ZHANG L. Structural biology of proteins involved in nitrogen cycling[J]. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2023, 74: 102278.
- [66] SHIN KH, CHA DK. Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(2): 257-262.
- [67] Di CAPUA F, PIROZZI F, LENS PNL, ESPOSITO G. Electron donors for autotrophic denitrification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 922-937.
- [68] PENG L, LIU YW, GAO SH, CHEN XM, XIN P, DAI XH, NI BJ. Evaluation on the nanoscale zero valent iron based microbial denitrification for nitrate removal from groundwater[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 12331.
- [69] EILENBERG H, WEINER I, BEN-ZVI O, PUNDAK C, MARMARI A, LIRAN O, WECKER MS, MILRAD Y, YACOBY I. The dual effect of a ferredoxin-hydrogenase fusion protein *in vivo*: successful divergence of the photosynthetic electron flux towards hydrogen production and elevated oxygen tolerance[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2016, 9(1): 182.
- [70] 徐珊珊, 周金登, 双陈冬, 周庆, 李爱民. Fe₃O₄对施氏假单胞菌反硝化过程的影响[J]. *生物工程学报*, 2021, 37(10): 3685-3695.
- XU SS, ZHOU JD, SHUANG CD, ZHOU Q, LI AM. Effects of Fe₃O₄ on the denitrification performance of *Pseudomonas stutzeri*[J]. *Chinese Journal of Biotechnology*, 2021, 37(10): 3685-3695 (in Chinese).
- [71] SU JF, GAO CY, HUANG TL, BAI XC, LIANG DH, HE L. Characterization of the Cd(II) and nitrate removal by bacterium *Acinetobacter* sp. SZ28 under different electron donor conditions[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(13): 12698-12708.
- [72] LIU CL, GUO ZR, ZHANG HR, LI JF, ZHU C, ZHU GB. Single-cell Raman spectra reveals the cytochrome c-mediated electron transfer in nanoscale zero-valent iron coupled denitrification process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140241.
- [73] HE CS, DING RR, CHEN JQ, LI WQ, LI Q, MU Y. Interactions between nanoscale zero valent iron and extracellular polymeric substances of anaerobic sludge[J]. *Water Research*, 2020, 178: 115817.
- [74] ZHOU L, LI A, MA F, ZHAO HP, DENG FX, PI SS, TANG AQ, YANG JX. Combining high electron transfer efficiency and oxidation resistance in nZVI with coatings of microbial extracellular polymeric substances to enhance Sb(V) reduction and adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125168.
- [75] 曾忆雯. NZVI/AC 骨架基好氧颗粒污泥的构建及去除污染物特性研究[D]. 广州: 广州大学硕士学位论文, 2023.
- ZENG YW. Construction of NZVI/AC skeleton-based aerobic granular sludge and its pollutant removal characteristics[D]. Guangzhou: Master's Thesis of Guangzhou University, 2023 (in Chinese).
- [76] 周丰, 王翻翻, 钱飞跃, 黄慧敏, 沈耀良, 周建民. 纳米零价铁对升流式颗粒污泥床反硝化性能的影响[J]. *环境科学*, 2018, 39(1): 263-268.
- ZHOU F, WANG FF, QIAN FY, HUANG HM, SHEN YL, ZHOU JM. Effects of nanoscale zero-valent iron (nZVI) on denitrifying performance of an upflow granular sludge bed reactor[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(1): 263-268 (in Chinese).
- [77] QIAN XW, HUANG J, YAN CN, XIAO J. Ecological restoration performance enhanced by nano zero valent iron treatment in constructed wetlands under perfluorooctanoic acid stress[J]. *The Science of the Total Environment*, 2022, 846: 157413.
- [78] QIAN XW, HUANG J, YAN CN, XIAO J, LI X, WANG LM, WEI ZH. Comparison of eco-improvement on constructed wetlands with nano zero valent iron introduction under different levels of PFOA stress: perspectives on plant, microbe, and PFOA removal[J]. *The Science of the Total Environment*, 2023, 891: 164052.
- [79] GIBERT O, SÁNCHEZ D, CORTINA JL. Removal of nitrate and pesticides from groundwater by nano zero-valent iron injection pulses under biostimulation and bioaugmentation scenarios in continuous-flow packed soil columns[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 321: 115965.
- [80] TILSTON EL, COLLINS CD, MITCHELL GR, PRINCIVALLE J, SHAW LJ. Nanoscale zerovalent iron alters soil bacterial community structure and inhibits chloroaromatic biodegradation potential in

- Aroclor 1242-contaminated soil[J]. Environmental Pollution, 2013, 173: 38-46.
- [81] FANG YP, CHEN CL, CUI B, ZHOU DD. Nanoscale zero-valent iron alleviate antibiotic resistance risk during managed aquifer recharge (MAR) by regulating denitrifying bacterial network[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 465: 133238.
- [82] DIAO ZH, QIAN W, LEI ZX, KONG LJ, DU JJ, LIU H, YANG JW, PU SY. Insights on the nitrate reduction and norfloxacin oxidation over a novel nanoscale zero valent iron particle: reactivity, products, and mechanism[J]. The Science of the Total Environment, 2019, 660: 541-549.
- [83] LI MR, WEI D, ZHANG ZR, FAN DW, DU B, ZENG HP, LI D, ZHANG J. Enhancing 2,6-dichlorophenol degradation and nitrate removal in the nano-zero-valent iron (nZVI) solid-phase denitrification system[J]. Chemosphere, 2022, 287(Pt 3): 132249.
- [84] XUE WJ, LI J, CHEN XY, LIU HD, WEN SQ, SHI XY, GUO JM, GAO Y, XU J, XU YQ. Recent advances in sulfidized nanoscale zero-valent iron materials for environmental remediation and challenges[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(46): 101933-101962.
- [85] CRAMPON M, JOULIAN C, OLLIVIER P, CHARRON M, HELLAL J. Shift in natural groundwater bacterial community structure due to zero-valent iron nanoparticles (nZVI)[J]. Frontiers in Microbiology, 2019, 10: 533.
- [86] LV YC, NIU ZY, CHEN YC, HU YY. Bacterial effects and interfacial inactivation mechanism of nZVI/Pd on *Pseudomonas putida* strain[J]. Water Research, 2017, 115: 297-308.
- [87] 杨露, 何腾霞, 吴启凤, 杨丽. 纳米颗粒对耐冷脱氮菌及其脱氮过程的毒害调控研究进展[J]. 微生物学报, 2023, 63(3): 900-917.
YANG L, HE TX, WU QF, YANG L. Toxicity of nanoparticles to cold-adapted denitrifying bacteria and the denitrification process and the countermeasures[J]. Acta Microbiologica Sinica, 2023, 63(3): 900-917 (in Chinese).
- [88] LEE CH, KIM JY, LEE WI, NELSON KL, YOON J, SEDLAK DL. Bactericidal effect of zero-valent iron nanoparticles on *Escherichia coli*[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(13): 4927-4933.
- [89] CHENG YJ, DONG HR, LU Y, HOU KJ, WANG YY, NING Q, LI L, WANG B, ZHANG LH, ZENG GM. Toxicity of sulfide-modified nanoscale zero-valent iron to *Escherichia coli* in aqueous solutions[J]. Chemosphere, 2019, 220: 523-530.
- [90] 杨裕然, 张灿, 李振轮. ZnO 和 CuO 纳米颗粒对废水生物处理的影响及缓解毒性的研究进展[J]. 生物工程学报, 2023, 39(3): 1026-1039.
YANG YR, ZHANG C, LI ZL. The toxicity of ZnO and CuO nanoparticles on biological wastewater treatment and its detoxification: a review[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2023, 39(3): 1026-1039 (in Chinese).
- [91] XIE YK, DONG HR, ZENG GM, TANG L, JIANG Z, ZHANG C, DENG JM, ZHANG LH, ZHANG Y. The interactions between nanoscale zero-valent iron and microbes in the subsurface environment: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 321: 390-407.
- [92] CHAITHAWIWAT K, VANGNAI A, McEVOY JM, PRUESS B, KRAJANGPAN S, KHAN E. Role of oxidative stress in inactivation of *Escherichia coli* BW25113 by nanoscale zero-valent iron[J]. The Science of the Total Environment, 2016, 565: 857-862.
- [93] ZENG GM, HE Y, WANG F, LUO H, LIANG D, WANG J, HUANG JS, YU CY, JIN LB, SUN D. Toxicity of nanoscale zero-valent iron to soil microorganisms and related defense mechanisms: a review[J]. Toxics, 2023, 11(6): 514.
- [94] DEMIR E. A review on nanotoxicity and nanogenotoxicity of different shapes of nanomaterials[J]. Journal of Applied Toxicology, 2021, 41(1): 118-147.
- [95] 张漫漫, 何腾霞, 丁晨雨, 陈梦苹, 吴启凤. 生物脱氮中工程纳米颗粒的毒害作用及减毒措施的研究进展[J]. 生物技术通报, 2022, 38(2): 227-236.
ZHANG MM, HE TX, DING CY, CHEN MP, WU QF. Research progress of the toxic effects and detoxification measures of engineered nanoparticles in biological nitrogen-removing process[J]. Biotechnology Bulletin, 2022, 38(2): 227-236 (in Chinese).

(本文责编 陈宏宇)