

稳定纳米铁与反硝化菌耦合去除 地下水中硝酸盐的研究

王 学¹, 李铁龙^{1,2,3}, 东美英¹, 夏宏彩¹, 金朝晖^{1,2*}

(1.南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071; 2.南开大学环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津 300071; 3.天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 天津 300071)

摘 要:利用液相还原法制备壳聚糖稳定纳米铁、油酸钠稳定纳米铁和普通纳米铁,在无氧条件下将其分别与反硝化细菌耦合用于地下水中硝酸盐污染物的去除研究,探讨不同纳米材料与反硝化菌的耦合体系去除硝酸盐的速率和产物,并通过测定体系中反硝化细菌总 RNA 浓度的变化来研究纳米材料对反硝化菌的毒害作用。结果表明,耦合体系均在 9 d 内将硝酸盐完全去除,反应过程中有大量亚硝酸盐产生,但随着反应的进行又逐渐消失,3 种耦合体系的脱氮产物中均有氨氮产生,油酸钠稳定纳米铁体系、普通纳米铁体系、壳聚糖稳定纳米铁体系产生的氨氮比例分别为 15%、37%和 58%。反应后 3 种耦合体系中反硝化菌总 RNA 浓度的降低率分别为壳聚糖稳定纳米铁体系 37%、纳米铁体系 30%、油酸钠稳定纳米铁体系 21%,可见不同纳米材料对细菌毒性大小顺序为:壳聚糖稳定纳米铁>普通纳米铁>油酸钠稳定纳米铁。综合反应速率、产物和对细菌的毒性各个方面因素,油酸钠稳定纳米铁与反硝化细菌的耦合效果最好。

关键词:硝酸盐;反硝化细菌;稳定纳米铁;纳米铁-微生物耦合

中图分类号:X523 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2011)04-0739-07

Reducing Nitrate in Groundwater by Stabilized Iron Nanoparticles and Denitrifying Bacteria

WANG Xue¹, LI Tie-long^{1,2,3}, DONG Mei-ying¹, XIA Hong-cai¹, JIN Zhao-hui^{1,2*}

(1.College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2.Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300071, China; 3.Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control, Tianjin 300071, China)

Abstract: An integrated nitrate treatment using nanoscale zero-valent iron (NZVI) and *Alcaligenes eutrophus*, which is a sort of hydrogenotrophic denitrifying bacteria, was conducted to remove nitrate and decrease ammonium generation. In this paper, nano-scale chitosan-Fe⁰, sodium oleate-Fe⁰ and nano-Fe⁰ were synthesized respectively using liquid-phase reduction method and then integrated with denitrifying bacteria to remove nitrate from groundwater under anaerobic condition. Experiments were carried out to examine the removal rate of nitrate, the reaction products and the RNA concentrations in these particle-bacteria systems. The results showed that nanoparticles-bacteria systems removed all nitrate within 9 days. During the reaction, the nitrite increases firstly, achieving the maximum value and then decreased. The ammonium increased monotonously, the ratio of ammonium was as follows: 58% in chitosan-Fe⁰ system, 37% in nano-Fe⁰ system, and 15% in sodium oleate-Fe⁰ system. The total RNA concentrations of the bacteria decreased in content by 37%, 30%, and 21% in the chitosan-Fe⁰, nano-Fe⁰ and oleate-Fe⁰ nanoparticles-bacteria systems respectively, which suggested the toxicities of these nanoparticles to denitrifying bacteria should be in the following sequence: chitosan-Fe⁰>nano-Fe⁰>sodium oleate-Fe⁰. In summary, considering the various factors synthetically (removal rate of nitrate, reaction products, and toxicities to bacteria), sodium oleate-Fe⁰ could be applied as a promising reactive material for the reduction of nitrate in groundwater under anaerobic condition together with denitrifying bacteria.

Keywords: nitrate; denitrifying bacteria; stabilized nano-Fe⁰; nanoparticles-bacteria coupling

收稿日期:2010-08-02

基金项目:国家自然科学基金项目(40971254);青年科学基金项目(20907023)

作者简介:王 学(1988—),女,安徽合肥人,硕士研究生,主要从事环境污染防治与修复工作。E-mail:wangxue.0410@163.com

* 通讯作者:金朝晖 E-mail:jinz@nankai.edu.cn

地下水一直是重要的饮用水水源之一,但是随着工农业的发展和人口的急剧增长,大量生活污水与垃圾粪便、化肥、工业废水等污染物进入地下水,成为地下水硝酸盐污染的主要来源^[1-2]。水中硝酸盐可在人体内转化为亚硝酸盐,从而导致高铁血红蛋白症,严重的可致死亡。另外,硝酸盐还有使人致癌的危险^[3-5]。因此开展地下水中硝酸盐氮修复技术的研究越来越受到学者的关注。

地下水硝酸盐的修复技术大致可以分为物理化学修复技术、生物修复技术和化学还原技术^[6]。物理化学修复技术只是起到了废物转移或浓缩作用,没有彻底的将硝酸盐去除,同时产生高浓度再生废液同样需要处理,所以此法在应用上受到一定的限制。生物修复技术包括异养菌脱氮法和自养菌脱氮法。异养法需要投加有机碳源,若有机碳源投加过量会造成二次污染,投加量少则反硝化不完全,且反应过程中产生的污泥量较大,后续处理比较麻烦。自养脱氮法不需要有机碳源,但是需要电子供体,目前自养菌脱氮法多采用 H_2 作为电子供体,存在使用不安全和价格昂贵等问题^[7-9]。化学方法是利用一定的还原剂还原水中的硝酸盐从而去除硝酸盐。铁还原法是目前研究最多的技术,它能够还原去除水环境中多种污染物^[10-11],但使用普通零价铁去除水中硝酸盐时,铁粉用量较大,且反应需在低 pH 条件下方可获得较高的去除效果。

近年来,将纳米零价铁用于环境污染的修复是一种新的污染控制技术^[12-14],与普通铁粉相比,纳米铁粒径小,具有极高的比表面积和表面活性,可以被直接注入污染场所,因而在地下水修复中具有独特的优势。但是纳米零价铁稳定性差,在环境中易氧化甚至自燃,其与硝酸盐氮反应,生成的产物大部分为氨氮,容易造成二次污染。因此,单独使用任何一种方法都无法得到令人满意的处理效果。

为了更好地修复地下水中硝酸盐的污染,国内外学者开始将纳米零价铁修复技术与生物脱氮技术耦合去除硝酸盐^[15-17]。纳米铁在地下水的厌氧腐蚀过程中产生的 H_2 供给自养反硝化菌进行生物反硝化作用,可以同时解决脱硝产物中氨氮比例过高和生物反硝化缺少电子供体这两方面的缺陷,是一种理想的地下水硝酸盐污染的处理方法。有研究表明^[18],纳米零价铁与微生物的耦合体系可在 3 d 内将硝酸盐完全降解。但是纳米零价铁在空气中易被氧化,很容易在刚注入地下后或与硝酸盐及地下水发生反应丧失活性,不利于纳米铁持续长期的脱硝应用。另外,过快的

纳米铁还原产氢速率不利于反硝化菌对氢气的及时有效利用,容易造成地下环境中高浓度氢气的聚集,带来安全隐患^[19-20]。纳米铁在实际应用中,更容易以稳定型纳米铁的形式出现,其包覆物可以减缓氢气的产生速率,更好地适应反硝化菌的氢气需求。

基于此,本文利用液相还原法制备了壳聚糖稳定纳米铁、油酸钠稳定纳米铁、普通纳米铁,将其分别与反硝化细菌(真养产碱杆菌)耦合用于地下水中硝酸盐污染物的去除研究。分别考察了不同耦合体系的脱氮速率和脱氮产物,并进一步研究了纳米材料对反硝化细菌总 RNA 浓度的影响,从而选择最佳的耦合纳米材料,为地下水中硝酸盐的修复提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

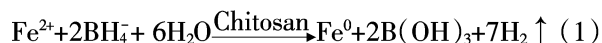
实验试剂: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, KBH_4 , 聚乙二醇,无水乙醇等试剂均为分析纯;油酸钠,化学纯;聚乙烯吡咯烷酮 K30 (PVP K30), 分析纯;壳聚糖(脱乙酰度为 85%, 分子量为 100 000), 分析纯;总 RNA 提取试剂盒(北京普博欣生物科技有限责任公司)。

实验仪器:THZ-82B 汽浴恒温振荡器(江苏省金坛市医疗仪器厂);Cary 50 型紫外可见分光光度计;台式高速离心机 RJ-TGL-16-Ⅱ(无锡市瑞江分析仪器有限公司);250-D 恒温培养箱(江苏省常州国华电器有限公司);JJ-1 数显电动搅拌器;320-S pH 计(梅特勒-托利多有限公司);KQ-100D 型数控超声波清洗器。

1.2 不同纳米材料的制备

1.2.1 壳聚糖稳定纳米铁的制备

将分子量为 100 000 的壳聚糖溶解于 HNO_3 溶液中,得到质量百分含量为 0.5% 的壳聚糖硝酸溶液,使用前通过 0.22 μm 的微孔滤膜过滤去除不溶部分,然后向上述壳聚糖溶液中加入 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的水溶液,氮气除氧 15 min,搅拌 15 min 使之混合均匀,边搅拌边向混合溶液中滴加新配制的 KBH_4 溶液,反应 30 min,得到黑色的纳米铁溶液。用磁选法分离出壳聚糖稳定的纳米铁粒子,然后用脱氧去离子水洗涤 3 次,得到壳聚糖稳定纳米铁复合粒子。反应方程式为:

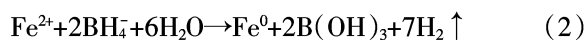


1.2.2 油酸钠稳定纳米铁的制备:

氮气保护下,向 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 溶液中加入聚乙烯吡咯烷酮和无水乙醇,高速搅拌下将 KBH_4 和油酸钠

混合水溶液滴加到上述体系中进行反应,滴加完毕后继续反应 30 min。反应结束后,用磁铁将黑色产物与反应体系分离,弃去上层液体,然后用脱氧去离子水洗涤 3 次。

普通纳米铁的制备采用 Wang 等^[21]提出的液相还原法。在氮气保护下,于醇-水体系中用 KBH_4 还原 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 反应方程式为:



反应完成后,用脱氧去离子水洗涤 3 次,得到普通纳米铁粒子。

1.3 微生物的培养

实验采用的真养产碱菌购自中国微生物菌种保藏管理中心。在正式实验之前,以连颈瓶培养细菌^[22],如图 1 所示。连颈瓶中一侧装有 0.5 g 还原性铁粉(300 目)和 100 mL HCl ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)以产生氢气,生成的氢气通过上方玻璃管通入另一侧锥形瓶中,作为电子供体供给微生物生长;在连颈瓶的另一侧导入 10 mL 培养液,该培养液组成: $15.000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$, $3.036 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$, $0.975 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$ 以及 10 mL 微量元素溶液,其组分为(以 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 计) 0.52 ZnCl_2 , $1.90 \text{ CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $1.00 \text{ MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.24 \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0.29 \text{ CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $0.36 \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.30 \text{ H}_3\text{BO}_3$, 并用接种环从已培养好的平板培养基上挑取少量真养产碱杆菌的菌落置于培养液中,最后用已灭菌的去离子水稀释至 100 mL。然后将连颈瓶置于 30°C 恒温培养箱中进行连续培养,直至细菌浓度趋于稳定,此时菌液 OD_{420} 约为 0.0068 ± 0.0002 。

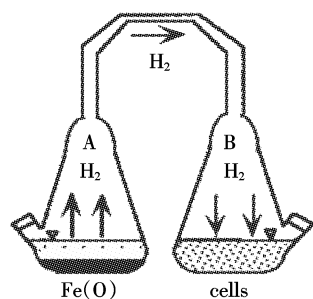


图 1 细菌培养装置

Figure 1 The device with microbial culture

1.4 总 RNA 的提取和测定

本文通过定时测定纳米铁与反硝化菌耦合体系中总 RNA 浓度来反映纳米铁对反硝化菌的毒性影响。RNA 的提取和测定严格按照试剂盒的操作步骤进行,每个样品均采用 3 次平行样品对照。

1.5 实验方法

在体积为 170 mL 的血浆瓶中,加入 10 mL 培养液、25 mL 菌液,再用去离子水稀释至 100 mL,此溶液 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,调节 pH 为 7.3。将 0.056 g(以 Fe^0 量计)的普通纳米铁、壳聚糖稳定纳米铁、油酸钠稳定纳米铁分别加入上述溶液中,并通氮气除氧。在 30°C 条件下,将反应瓶置于气浴恒温振荡器中,以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速振荡反应。定期用 1 mL 注射器从密闭反应器中取样,通过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,分析其 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的含量,并测定反应体系中反硝化细菌总 RNA 浓度。同时在血浆瓶中分别加入培养液和菌液、培养液和纳米材料作为对照实验。

1.6 分析方法

$\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度用紫外分光光度法测定; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度用纳氏试剂法测定; $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度用 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法测定^[23];菌浓度测定 420 nm 处吸光度;RNA 浓度(A_{260}/A_{280})用紫外分光光度法测定。

2 结果与分析

2.1 微生物和纳米材料的表征

由 TEM 图(图 2)可以看出,该细菌为杆状,宽度约为 $0.5 \mu\text{m}$,长度为 $1.8 \sim 2.6 \mu\text{m}$ 。

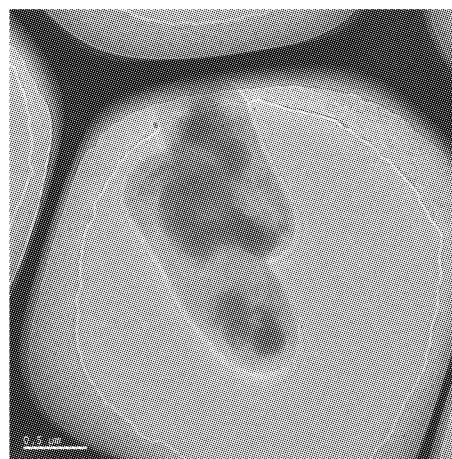
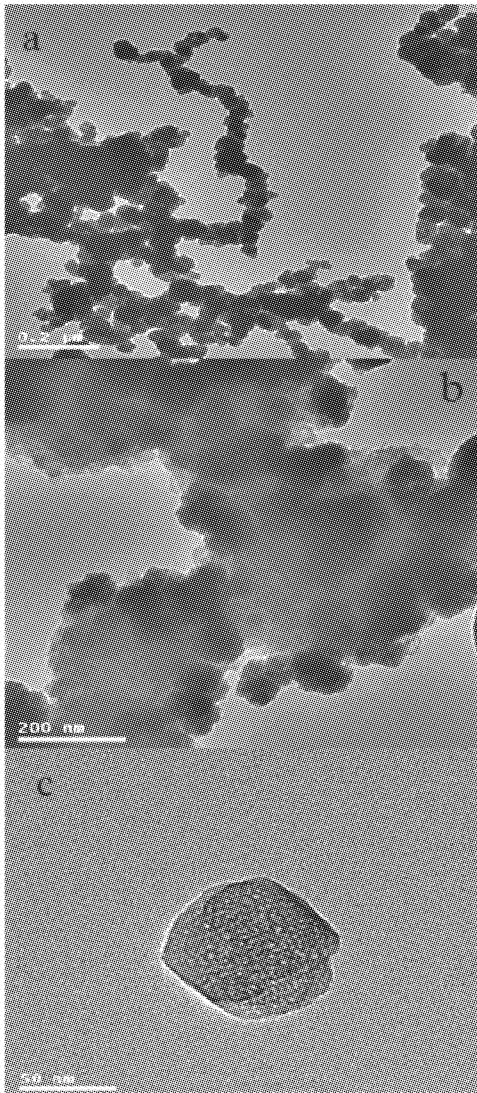


图 2 真养产碱杆菌的 TEM 图

Figure 2 TEM microphotographs of alcaligenes eutrophus

图 3a 为普通纳米铁,呈链状团聚,粒径 80 nm 左右,分散性差,暴露在空气中自燃;图 3b 为壳聚糖稳定纳米铁,粒径的分布范围为 $20 \sim 150 \text{ nm}$,平均粒径为 82.4 nm ,纳米铁粒子呈球形或椭圆形,在纳米铁周围形成了灰白色的包覆层,为稳定材料壳聚糖。壳聚糖稳定纳米铁在空气中放置 60 d 后,仍具有较高的



(a:普通纳米铁;b:壳聚糖稳定纳米铁;c:油酸钠稳定纳米铁)
(a:nano-Fe⁰;b:nano chitosan-Fe⁰;c:nano sodium oleate-Fe⁰)

图 3 不同纳米粒子的 TEM

Figure 3 TEM microphotographs of nanoparticles

活性^[24];图 3c 为油酸钠稳定纳米铁,在整个体系中纳米颗粒呈不规则颗粒状,具有较好的分散性,粒径 50~100 nm,呈明显的核壳结构,油酸钠包覆层厚度为 10 nm 左右,使得纳米铁颗粒可在空气中稳定放置一个月以上^[25]。

2.2 3 种耦合体系脱氮速率的比较

3 种纳米铁材料与微生物的耦合体系去除硝酸盐的速率如图 4 所示。为方便下面分析,普通纳米铁与微生物的耦合体系简称为纳米铁体系,壳聚糖稳定纳米铁和油酸钠稳定纳米铁与微生物的耦合体系分别简称为壳聚糖体系和油酸钠体系。

由图 4 可知,单独微生物体系中硝酸盐浓度 8 d

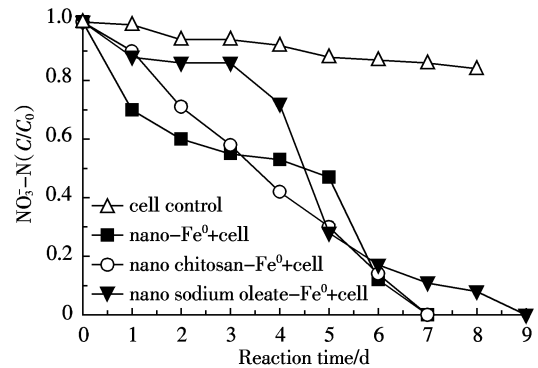


图 4 不同纳米材料体系脱氮速率比较

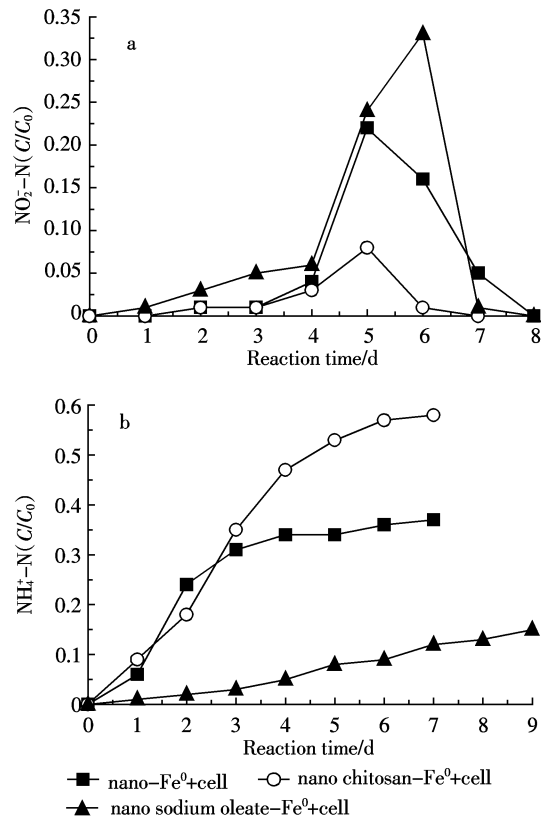
Figure 4 Nitrate reduction in different denitrifying systems

内仅降低了约 15%。纳米铁体系、壳聚糖体系在 7 d 内将硝酸盐完全去除,而油酸钠体系则需 9 d。

2.3 3 种耦合体系脱氮产物的比较

3 种纳米材料耦合体系脱氮产物如图 5 所示。

由于实验条件所限,体系中微量气态脱氮产物并没有检测。在对照实验中,单独反硝化菌降解硝酸盐的产物几乎未检出,故在图中未显示。从图 5 可以



(a)亚硝酸盐(b)氨氮

图 5 不同纳米材料体系脱氮产物的比较

Figure 5 The concentration changes of (a) nitrite and (b) ammonium in different nanoparticles-bacteria systems

看出,3种纳米铁体系反应过程中都出现了硝酸盐氮浓度不断减少,氨氮浓度首先随时间升高,然后趋于稳定,而亚硝酸盐氮的浓度是先增大再减小,在反应过程中出现极大值的现象。

图6为耦合体系与单独纳米铁去除硝酸盐生成的氨氮量比较,可以看出,单独纳米材料去除硝酸盐的产物中氨氮占到90%以上,而与微生物耦合后生成的氨氮比例均在60%以下。其中壳聚糖体系生成氨氮的比例为58%;纳米铁体系生成的氨氮比例为37%;油酸钠体系生成氨氮比例最低,为15%。由此可知,反硝化菌的加入大大降低了脱氮产物中氨氮的比例。

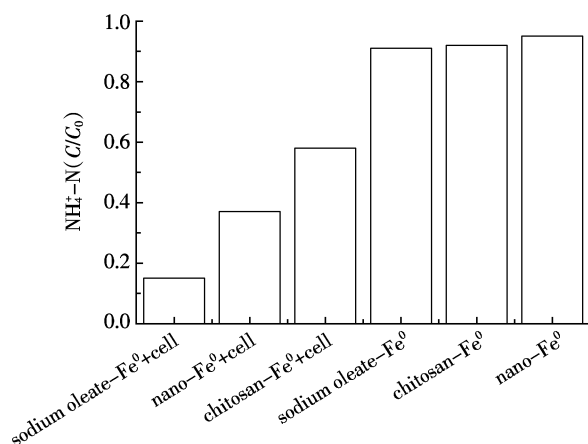


图6 耦合体系与单独纳米铁脱氮产物中氨氮的比较

Figure 6 The concentration changes of ammonium in coupling systems and separate iron systems

2.4 3种纳米材料对反硝化菌总RNA浓度的影响

本文从纳米材料对反硝化菌总RNA浓度的影响来反映3种纳米材料对微生物的毒性作用。从图7可以看出,对照试验中RNA浓度小幅度下降,这是由于在对照试验中没有添加电子供体,反硝化菌通过内源呼吸来维持自身生长,所以RNA浓度下降。3种纳米材料的耦合体系中RNA浓度先下降后上升,可知3种纳米材料对反硝化菌均产生不利影响。壳聚糖体系中,RNA浓度从 $721 \text{ ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ 降到 $456 \text{ ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$,降低率为37%;纳米铁体系中,RNA浓度从 $705 \text{ ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ 降到 $490 \text{ ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$,减少了30%;油酸钠体系中RNA浓度从 $710 \text{ ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ 降到了 $560 \text{ ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$,降低率为21%。

3 讨论

由图4可知,由于对照组体系中没有添加额外的电子供体,反硝化菌降解硝酸盐的速率非常缓慢。硝酸盐浓度的小幅度降低可能是微生物本身分泌的一

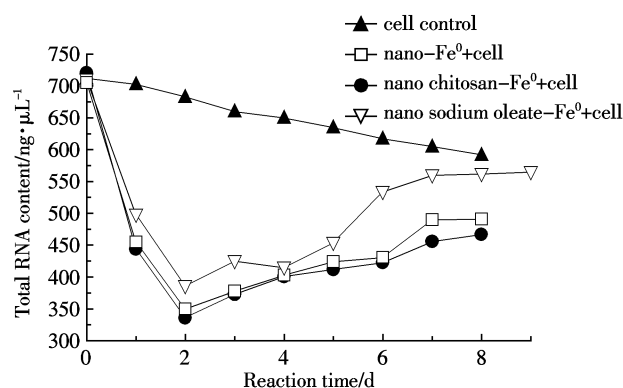


图7 纳米材料对反硝化菌总RNA浓度的影响

Figure 7 The concentration changes of total RNA in different systems

些粘性物质对硝酸盐的吸附作用引起的。

在前5d,纳米铁体系的反应速率大于油酸钠体系,原因可能为纳米铁与油酸钠之间发生了化学键合,包覆在纳米铁表面的油酸钠有机层提高了纳米铁的亲油性和稳定性,降低了水中硝酸盐与纳米铁的接触机会^[25],所以油酸钠体系的反应速率小于纳米铁体系。随着反应的不进行,原本活性很高的普通纳米铁由于与水和硝酸盐不断反应,被大量消耗,虽然此时反硝化菌开始适应环境,发挥反硝化作用,但是由于铁量的不足,耦合效果不好,脱氮速率减缓。而油酸钠稳定纳米铁的稳定性较好(可在空气中稳定放置一个月),此时油酸钠包覆纳米铁开始与反硝化菌耦合去除硝酸盐,所以在5~6d反应速率加快。

单独纳米铁去除硝酸盐符合 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_4^+$ 反应模式^[26-28],最终还原产物主要为氨氮。而生物反硝化是首先在硝酸盐还原酶的作用下将硝酸盐氮还原成亚硝酸盐,然后再在各种酶的催化作用下将亚硝酸盐还原成气态氮,反应过程中并不会产生氨氮,氨氮仅仅产生于纳米铁化学还原硝酸盐的反应中。前4d氨氮的含量一直增加,这是由于在反应初期,刚进入新环境的反硝化菌生长处于停滞状态,该阶段反硝化菌的活性很低,而对于纳米铁来说,这个阶段正是铁量最多、比表面积最大、反应速率最快的阶段。因此,脱氮反应以化学降解为主,产物主要为氨氮。在后5d,已经适应新环境的反硝化菌,开始利用纳米铁与水反应生产的 H_2 降解硝酸盐,生物反硝化作用在硝酸盐的去除过程中发挥主导作用,此时氨氮含量趋于稳定,亚硝酸盐的含量开始下降。

壳聚糖体系生成的氨氮比例是纳米铁体系中氨氮比例的1.5倍,原因可能是壳聚糖的主链上含有亲

水基团-OH、-NH₂,其在水溶液中容易溶胀进而变成疏松多孔的结构,硝酸盐溶液容易透过这层包覆材料与其中的纳米铁反应^[29-30],把硝酸盐还原为氨氮;另外有研究表明,壳聚糖对微生物有抑制作用^[31-33],壳聚糖稳定纳米铁对反硝化菌的毒害作用大于普通纳米铁,使体系中微生物的反硝化作用减弱,最终壳聚糖体系生成的氨氮比例比纳米铁体系高。由此可知,壳聚糖的引入仅仅是增强了纳米材料的稳定性和抗氧化性,对于脱氮产物的改进作用不大,因此壳聚糖稳定纳米铁不适合作为与微生物耦合的纳米材料。

油酸钠作为稳定材料在纳米铁制备过程中,通过化学定向吸附可在纳米铁表面形成一层包覆层,延缓了纳米铁与氧化性物质的反应速度,引起表面反应活性的下降,一方面使纳米铁更加稳定,另一方面可以降低其对微生物的损害,使微生物的反硝化作用加强,使体系反应的氨氮生成比例最小,仅为纳米铁体系的一半。在油酸钠体系中,油酸钠的引入减弱了纳米铁对硝酸盐的还原活性且对细菌的反硝化能力影响不大,因此油酸钠稳定纳米铁可以作为与反硝化菌耦合的纳米材料。

从图 7 可以看出,在反应的前 2 d,微生物 RNA 浓度急剧降低,这可能是由于一方面微生物还在适应环境,生长速度缓慢;另一方面,纳米材料这时候的反应活性很高,对微生物产生不利影响。由于壳聚糖有抑菌作用^[31-33],所以壳聚糖体系中反硝化菌的 RNA 浓度降低率最大。油酸钠稳定纳米铁的包覆层降低了纳米铁的表面活性,其对反硝化菌 RNA 的毒性影响最小。2 d 以后, RNA 的浓度又开始回升,原因可能为随着反应的进行,微生物开始适应环境且利用纳米材料被氧化而产生的 H₂ 进行生长,此时反硝化菌的反硝化反应占主导作用,这时氨氮的含量趋于稳定,这与前面的论述结果一致。

根据以上硝酸盐的降解速率、亚硝酸盐、氨氮及总 RNA 浓度的变化情况可得出纳米铁-反硝化细菌耦合体系的脱氮反应大致可以分为 4 个阶段:物理混合阶段→杀菌产氨阶段→纳米铁氧化阶段→生物反硝化阶段。整个脱氮反应中纳米铁与微生物反硝化作用对体系中硝酸盐的去除贡献率是不同的。由于氨氮仅仅产生于纳米铁化学还原硝酸盐的反应中,可以根据最后生成的氨氮量来了解耦合体系中纳米铁对硝酸盐去除的贡献率。壳聚糖体系、纳米铁体系和油酸钠体系生成氨氮的比例分别为 58%、37%和 15%,可知在 3 种体系中,壳聚糖稳定纳米铁、普通纳米铁、油

酸钠稳定纳米铁对硝酸盐去除贡献率分别为 58%、37%和 15%,相应地,微生物的贡献率分别为 42%、63%和 85%,可见在油酸钠耦合体系中生成的氨氮量最小,微生物的贡献率最大,因此油酸钠稳定纳米铁与微生物的耦合效果最好。

4 结论

(1)在本实验中,3 种纳米材料耦合体系与硝酸盐的反应速率大小依次为:壳聚糖体系>纳米铁体系>油酸钠体系,由于不同纳米材料的结构和特性不同,导致其反应速率不同。

(2)由反应产物可知,油酸钠体系生成的氨氮的比例仅为纳米铁体系的 50%,为壳聚糖体系的 25%,因此油酸钠体系脱氮产物最为理想。

(3)不同纳米材料对 RNA 含量影响的大小依次为:壳聚糖稳定纳米铁>普通纳米铁>油酸钠稳定纳米铁。可知 3 种纳米材料中油酸钠稳定纳米铁对反硝化菌的毒性作用最小。

(4)纳米铁-反硝化细菌耦合体系的脱氮反应大致可以分为 4 个阶段:物理混合阶段→杀菌产氨阶段→纳米铁氧化阶段→生物反硝化阶段。

(5)综合各个方面因素(反应速率、产物和对微生物的毒性),可知 3 种纳米材料中,油酸钠稳定纳米铁与微生物的耦合效果最好,因此可以采用油酸钠稳定纳米铁作为与微生物耦合的纳米材料。

参考文献:

- [1] A Kapoor, T Viraraghavan. Nitrate removal ground drinkingwater: review[J]. *Journal of Environment Engineering*, 1997, 4:371-380.
- [2] Chen J Y, Tang C Y, Sakura Y, et al. Nitrate pollution from agriculture in different hydrogeological zones of the regional groundwater flow system in the North China Plain[J]. *Hydrogeology Journal*, 2005, 13: 481-492.
- [3] Yang S M, Malhi S S, Song J R. Crop yield nitrogen uptake and nitrate-nitrogen accumulation in soil as affected by 23 annual applications of fertilizer and manure in the rainfed region of Northwestern China[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2006, 76(1): 81-94.
- [4] Nolan B T, Ruddy B C, Hitt K J, et al. Risk of nitrate in groundwaters of the United States: A national perspective[J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31: 2229-2236.
- [5] 王正祥, 高贤彪, 李明悦, 等. 天津市水体硝酸盐污染调查与空间分布研究[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(3): 592-596.
WANG Zheng-xiang, GAO Xian-biao, LI Ming-yue, et al. Investigation and spatial distribution on nitrate contamination in water of Tianjin[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(3): 592-596.
- [6] Della R C, Belgiorno V, Meric S. Overview of in-situ applicable nitrate

- removal process[J]. *Desalination*, 2007, 204:46–62.
- [7] Mansell B O, Schroeder E D. Hydrogenotrophic denitrification in amicroporous membrane bioreactor[J]. *Water Research*, 2002, 36:4683–4690.
- [8] Mateju V, Cizinska S, Krejci J, et al. Biological water denitrification: A review[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1992, 14:170–183.
- [9] 张燕, 陈英旭, 刘宏远. 地下水硝酸盐污染的控制对策及其去除技术[J]. *农业环境保护*, 2002, 21(2):183–184.
- ZHANG Yan, CHEN Ying-xu, LIU Hong-yuan. Countermeasure and removal of nitrate in groundwater[J]. *Agro-environmental Protection*, 2002, 21(2):183–184.
- [10] Oh B T, Just C L, Alvarez P J J. Hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine mineralization by zerovalent iron and mixed anaerobic cultures[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35:4341–4346.
- [11] Perey J R, Chiu P C, Huang C P, et al. Zero-valent iron pretreatment for enhancing the biodegradability of azo dyes [J]. *Water Environment Research*, 2002, 74:221–225.
- [12] Lowry G, Johnson A. Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38:5208–5216.
- [13] Liu Y, Majetich S A, Tilton R D, et al. TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39:1338–1345.
- [14] Liu Y, Phenrat T, Lowry G V. Effect of TCE concentration and dissolved groundwater solutes on NZVI-promoted TCE dechlorination and H₂ evolution [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41:7881–7887.
- [15] Lemoine D, Jouenne T, Junter G A. Biological denitrification of water in a two-chambered immobilized-cell bioreactor[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1991, 36:257–264.
- [16] 修宗明, 李铁龙, 金朝晖, 等. 纳米铁为脱氯菌供电降解三氯乙烯实验研究[J]. *环境科学*, 2006, 30(6):1791–1796.
- XIU Zong-ming, LI Tie-long, JIN Zhao-hui, et al. Microbial reductive dechlorination of TCE with nano iron serving as electron donor[J]. *Environmental Science*, 2006, 30(6):1791–1796.
- [17] An Y, Li T L, Jin Z H. Nitrate degradation and kinetic analysis of the denitrification system composed of iron nanoparticles and hydrogenotrophic bacteria[J]. *Desalination*, 2010, 252:71–74.
- [18] An Y, Li T L, Jin Z H. Decreasing ammonium generation using hydrogenotrophic bacteria in the process of nitrate reduction by nanoscale zero-valent iron[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407:5465–5470.
- [19] Shin K H, Cha D K. Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(2):257–262.
- [20] Dupont L, Guillon E. Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37:4235–4241.
- [21] Wang W, Jin Z H, Li T L, et al. Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol-water solution for nitrate removal[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(8):1396–1404.
- [22] Till B A, Weathers L J, Alvarez P J J. Fe(0)-supported autotrophic denitrification[J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32(5):634–639.
- [23] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M](第四版), 北京: 中国环境科学出版社, 2002:258–285.
- Environmental Protection Administration of China. Analysis methods for water and wastewater[M]. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 2002:258–285.
- [24] Geng Bing, Jin Zhao-hui, Li Tielong, et al. Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan-Fe⁰ nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(6):825–830.
- [25] 李铁龙, 王丹, 金朝晖, 等. 油酸钠/Fe 纳米粒子的制备及其脱氯性能研究[J]. *功能材料*, 2008, 39(8):1385–1388.
- LI Tie-long, WANG Dan, JIN Zhao-hui, et al. Synthesis of sodium oleate/Fe nanoparticles and dechlorination of TCE in water[J]. *Journal of Functional Materials*, 2008, 39(8):1385–1388.
- [26] Cheng F, Muftikian R, Fernando Q, et al. Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron[J]. *Chemosphere*, 1997, 35(11):2689–2696.
- [27] Huang C P, Wang H W, Chiu P C. Nitrate reduction by metallic iron[J]. *Water Research*, 1998, 32(8):2257–2264.
- [28] Agrawal A, Tratnyek P G. Reduction of nitro aromatic compounds by iron metal [J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 30(1):153–160.
- [29] 钟淮真, 陈日耀, 郑曦, 等. 改性壳聚糖质子交换膜在隔膜电解制备 FeO₄²⁻中的应用[J]. *电化学*, 2006, 12(1):35–39.
- ZHONG Huai-zhen, CHEN Ri-yao, ZHENG Xi, et al. Electro-generated FeO₄²⁻ using modified chitosan cation exchange membrane [J]. *Electrochemistry*, 2006, 12(1):35–39.
- [30] 许勇, 洪华, 刘昌胜. 壳聚糖非对称多孔膜的制备和性能研究[J]. *华东理工大学学报*, 2004, 30(6):644–647.
- XU Yong, HONG Hua, LIU Chang-sheng. Preparation and characterization of asymmetric porous chitosan membrane [J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2004, 30(6):644–647.
- [31] 郑连英, 朱江峰, 孙昆山. 壳聚糖的抗菌性能研究[J]. *材料科学与工程*, 2000, 18(2):22–24.
- ZHENG Lian-ying, ZHU Jiang-feng, SUN Kun-shan. Antimicrobial activity of chitosan [J]. *Materials Science and Engineering*, 2000, 18(2):22–24.
- [32] Liu Xiao-fei, Guan Yue-lin, Li Dong-zhi, et al. Antibacterial action of chitosan[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79(1):1324–1335.
- [33] Jeon Y J, Park P J, Kim S K. Antimicrobial effect of chitooligosaccharides produced by bioreactor[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2001, 44:71–76.