

乳化零价铁还原耦合微生物氧化原位修复硝基苯污染地下水

徐佰青^{1,2}, 赵越², 陈明翔², 单广波², 李爱民¹, 张雷¹

(1. 大连理工大学环境学院, 辽宁 大连 116024; 2. 中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁 大连 116045)

摘要:为破解在产企业场地污染“边生产、边修复”难题,针对乳化零价铁还原耦合微生物氧化技术在硝基苯污染地下水中的应用开展了实验研究。首先,构建了室内砂箱反应系统,系统考察了乳化零价铁还原硝基苯效率的影响因素,评价了苯胺的生物降解规律及关键功能菌群。接着,在污染场地开展了化学还原-生物氧化反应带中试,考察了水质参数动态变化及污染去除效果。砂箱实验表明,酸性条件(pH = 4)显著提升还原效率,5 h 硝基苯去除率达 99.82%;小粒径乳化零价铁更具活性,经济最优铁/硝基苯质量比为 1.2 ~ 1.6。苯胺降解菌群呈现浓度依赖性,浓度低于 200 mg/L 时降解率可达 95% 以上,1200 mg/L 时受抑制降至 52.13% ~ 62.21%,*Pseudomonadota* 和 *Planctomycetota* 为优势功能菌属。现场中试结果表明,乳化零价铁还原-微生物氧化串联修复技术可有效去除地下水中的硝基苯和苯胺,上游化学反应带 30 天内硝基苯去除率达 95.69%,下游生物反应带对累积苯胺的降解率为 89.06%。该研究可为在产企业污染地下水原位绿色修复提供数据参考。

关键词:硝基苯;地下水;零价铁;生物降解;反应带

中图分类号:X523

文献标志码:A

文章编号:xxxx-xxxx(XXXX)XX-0001-13

In Situ Remediation of Nitrobenzene-Contaminated Groundwater Using Emulsified Zero-Valent Iron Reduction Coupled with Microbial Oxidation

Xu Baiqing^{1,2}, Zhao Yue², Chen Mingxiang², Shan Guangbo², Li Aimin¹, Zhang Lei¹

(1. School of Environment, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; 2. Sinopec (Dalian) Petrochemical Research Institute Co., Ltd., Dalian 116045, Liaoning, China)

Abstract: To address the challenge of implementing "remediation while production continues" at operational industrial sites, experimental research was conducted on the application of emulsified zero-valent iron reduction coupled with microbial oxidation for treating nitrobenzene-contaminated groundwater. First, a laboratory-scale sandbox reaction system was constructed to systematically investigate factors influencing nitrobenzene reduction efficiency by emulsified zero-valent iron and evaluate the biodegradation patterns of aniline and key functional microbial consortia. Subsequently, a pilot-scale in-situ chemical reduction-biological oxidation reaction zone was established at a contaminated site to examine dynamic variations in water quality parameters and contaminant removal efficacy. Sandbox experiments demonstrated that acidic conditions (pH = 4) significantly enhanced reduction efficiency, achieving 99.82% nitrobenzene removal within 5 hours. Smaller emulsified zero-valent iron particles exhibited higher reactivity, with an economically optimal iron/nitrobenzene mass ratio of 1.2 ~ 1.6. The aniline-degrading microbial consortium displayed concentration-dependent activity: degradation rates exceeded 95% at concentrations below 200 mg/L but declined to 52.13% ~ 62.21% at 1,200 mg/L due to inhibition. *Pseudomonadota* and *Planctomycetota* were identified as dominant functional genera. Pilot-scale results confirmed the effectiveness of the emulsified zero-valent iron reduction-microbial oxidation sequential technology, with the upstream chemical reduction zone achieving 95.69% nitrobenzene removal within 30 days, while the downstream biological oxidation zone degraded 89.06% of accumulated aniline. This study provides critical data support for in-situ green remediation of contaminated groundwater at operational industrial facilities.

Key words: nitrobenzene; groundwater; zero-valent iron; biodegradation; Reaction zone

硝基苯(Nitrobenzene, NB)常用作制造苯胺、农药、炸药和染料的原料和中间产品,是石油化工类场地中典型有机污染物^[1]。它作为一种高毒性化合物,其毒性是一般化合物的 20 ~ 30 倍,具有致畸、致癌、致突变和遗传毒性,对人体和动物的危害极大^[2]。据报道,全世界每年向天然水体排放硝基苯高达 9000 吨^[3]。由于地下水污染隐蔽性强,一旦污染难以逆转,同时在产企业存在地面设施密集、操作空间狭小和难以大面积工程施工等限制^[4],因此,研究硝基苯污染地下水的原位修复,对在产石化场地实施“边生产、边修复”策略具有重要意义。

目前,硝基苯污染地下水的原位修复方法包括化学氧化法、物理吸附以及生物降解等^[5]。由于硝基的强电子亲和力降低了苯环的电子云密度,从而使硝基苯非常稳定,难以直接氧化和生物降解^[6],且直接氧化时易产生二硝基苯、硝基苯酚、吡啶甲酸等高毒二次污染物^[7]。电化学法可以避免氧化药剂的二次污染问题,但对在产石化企业的安全风险较高,现场原位实施较困难^[8]。物理吸附法仅是空间上转移硝基苯,无法彻底消解,吸附剂再生和更换也会带来固废处理压力^[9]。因此,亟需构建一种可彻底消解硝基苯的处理方法,实

现硝基苯污染地下水的原位绿色修复。

近年来,乳化纳米零价铁和生物技术的联用及其衍生出的原位化学还原-生物氧化反应带修复技术成为了国内外研究的热点^[10],推动了硝基苯污染地下水原位修复技术的革新。研究聚焦于提升零价铁反应效率与生物降解协同性。Yao等^[11]通过构建磁性生物炭负载纳米零价铁复合材料,显著提高了铁的反应活性与循环稳定性,促进了微生物在载体表面的附着生长,并促进了直接电子转移过程,强化了还原-氧化过程的耦合效率。Kong等^[12]从污水处理厂曝气池中筛选富集出高效苯胺降解污泥,与原始污泥相比其降解稳定性和去除效率均有提高,其在好氧条件下对高浓度苯胺(≤ 600 mg/L)的降解效率可达86.04%,并揭示了其优势功能基因和相关代谢途径。原位反应带技术修复污染含水层的机理是利用注入井在重力下将具有反应性的化学或生物修复材料的浆液注入到含水层,在地下水流场的作用下形成一定的反应修复区域即反应带,最终将反应带内的污染物降解为无害产物^[13]。该技术具有无须开挖,成本低,对环境的破坏较小以及修复范围广等优点^[14]。WU等^[15]报道了采用硝酸盐作为电子受体构建了增强型自然衰减反应带联合土著降解菌成功修复甲苯和三氯乙烯污染地下水的中试案例,验证了该技术在复杂水文地质条件下的可行性及长期效果。同时,最新研究也强调了多技术联用和精准设计反应带空间布局对提升修复效果的关键作用^[16],可以突破在产石化场地地面装置密集,操作空间狭小等限制。

本研究以硝基苯污染地下水为对象,提出了乳化零价铁还原耦合微生物氧化修复方法,开展了实验室内砂箱实验和实际污染场地的原位化学还原-生物氧化反应带修复中试,探究了颗粒尺寸、pH、投加量等主要因素对乳化零价铁还原硝基苯效果的影响,揭示了苯胺降解菌群的生物降解规律,考察了纳米零价铁联合生物处理法彻底去除地下水的硝基苯的实际场地修复效果,探索适用于在产石化装置区复杂环境的高效、稳定原位修复技术。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

实验所用硝基苯($C_6H_5NO_2$)、氢氧化钠(NaOH)、过硫酸钠($Na_2S_2O_8$)、盐酸(HCl)、硫酸(H_2SO_4)、七水合硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)、铁粉、硼氢化钾(KBH_4)等药品均为分析纯试剂,购自上海麦克林生化科技股份有限公司。实验所用主要仪器包括恒温摇床(SHZ-82,江苏金坛市金城国胜实验仪器厂)、蠕动泵(BT300-2J,兰格恒流泵有限公司)、无氧操作箱(SY-DIY01,苏美川智能装备(苏州)有限公司)、实验室高速剪切乳化机(FL30,上海约迪机械设备有限公司)、纳米粒度分析仪(Nano-ZS,英国马尔文仪器有限公司)、高效液相色谱(EClassical 3100,大连依利特分析仪器有限公司)、Illumina MiSeq平台(PE300,CA,USA)等。

1.2 实验方法

1.2.1 乳化纳米零价铁的制备与材料表征

乳化纳米零价铁的制备方法:将 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和吐温80按照质量比3:1制备混合溶液,在氮气气氛下搅拌12 h后,逐滴加入 KBH_4 溶液(0.5 mol/L),经离心(3000 r/min, 20 min)、脱氧水洗涤后得到纳米零价铁。继续在氮气气氛下,将乳化剂浆液逐滴加入新制备的纳米零价铁中,通过超声分散,使得纳米铁与乳化剂充分接触,最终制得乳化纳米零价铁浆液。

材料表征方法:X-射线衍射(XRD)分析,采用德国 Bruker D8/ADVANCE 型 X-射线衍射仪对所制备的零价铁的结构和成分进行表征,以 $CuK\alpha$ 为辐射源,加速电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描速度为 5°/min,步长 0.02。粒径和表面电位分析,采用马尔文纳米粒度分析仪(型号:Nano-ZS)测定零价铁粒径和乳化零价铁的表面 Zeta 电位。

1.2.2 乳化零价铁还原硝基苯的影响因素

实验在模拟砂箱反应器中进行,砂箱尺寸为 60 cm×40 cm×20 cm,装置两端分别设有进出水口,并设宽度为 10 cm 的布水区和出水区,确保均匀布水。砂箱内部采用粒径为 0.5 mm 左右的中砂分层填装并不断夯实,确保介质均一性,最终孔隙度约为 25%,渗透系数为 0.05 cm/s。砂箱中间设有模拟取样井 1 口。具体步骤为:首先,向砂箱中泵入硝基苯污水或实际污染地下水,持续 10 min 确保砂箱内介质充分饱水。然后,关

闭进出水口,利用蠕动泵将乳化零价铁浆液从进水区注入。在出水口定时取样,样品过 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤膜后送至高效液相色谱仪分析。硝基苯去除率定义为反应降解的硝基苯质量浓度与进水硝基苯质量浓度的百分比。苯胺生成率定义为出水中苯胺质量浓度与反应降解硝基苯理论生成苯胺的质量浓度的百分比。

硝基苯和苯胺含量的测定:样品中的硝基苯和苯胺含量使用高效液相色谱仪测定,检测器为 V3100 紫外可见检测器,色谱柱为 C18 柱($150\ \text{mm}\times 4.6\ \text{mm}$, $5\ \mu\text{m}$)。流动相为乙酸-乙酸铵溶液和乙腈,流速为 $1\ \text{mL}/\text{min}$ 。

1.2.3 苯胺降解菌群的生物降解性能评价

苯胺降解菌群的筛选方法:为了筛选出适合实际污染场地环境条件的菌群,选用取自研究区的污染地下水 and 该企业污水处理厂的活性污泥作为苯胺降解菌群的来源。活性污泥采集后用蒸馏水清洗 3 次,与等质量的污染地下水混合后离心,取浓缩底泥加入到 $100\ \text{mg}/\text{L}$ 苯胺溶液中,在好氧条件下,放入恒温摇床($30\ ^\circ\text{C}$, $120\ \text{r}/\text{min}$)中培养驯化,每隔 20 天取样测定苯胺去除率并监测微生物数量。待 20 天内的苯胺去除率达 80% 以上且菌液离心后上清液在 $666\ \text{nm}$ 波长下的光密度(OD_{666})大于 0.8 后,作为苯胺降解菌液备用。

硝基苯的生物降解实验:在锥形瓶中加入 $50\ \text{mL}$ 一定浓度的硝基苯溶液,投入苯胺降解菌液后放入恒温摇床($20\ ^\circ\text{C}$, $200\ \text{r}/\text{min}$)中,用注射器定时取样,样品过 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤膜后送至高效液相色谱仪分析。

1.2.4 原位化学还原-生物反应带修复工程试验

工程试验周期为 30 d,试验技术参数如下:乳化零价铁加酸调节剂 pH 为 5~6,在试验的前 10 天内间歇注入,注射流量为 $25\ \text{L}/\text{h}$,每小时注药 20 min,间歇 40 min;苯胺降解菌液在试验的前 3 天内间歇注入,注射流量为 $1.5\ \text{L}/\text{h}$ 。试验期间,保持 BW 井群内充分曝气,定期检测水质五参数(温度、pH、氧化还原电位(ORP)、溶解氧(DO)、电导率(EC))和硝基苯、苯胺含量,并关注微生物数量变化。

1.3 试验场地概况

本研究试验地点位于某化工企业硝基苯苯胺联合装置周边,该装置于 20 世纪 80 年代投产运行,修复试验开展同时仍正常运行。研究区面积约为 $113\ \text{m}^2$,地势呈北高南低,地层构造以第四季全新统为主,研究区的土层分布从上至下依次为杂填土($0\sim 0.8\ \text{m}$)、细砂($0.8\sim 3.5\ \text{m}$)、粉砂($3.5\sim 12\ \text{m}$)、粉质黏土($12\sim 28\ \text{m}$)。目标含水层深度为 $8\sim 12\ \text{m}$,地下水类型为潜水,水位埋深 $0.5\sim 1.5\ \text{m}$,含水层主要分布在细砂和粉砂层,垂向渗透系数平均值为 $2.53\times 10^{-3}\ \text{cm}/\text{s}$;水平渗透系数平均值为 $2.88\times 10^{-3}\ \text{cm}/\text{s}$,地下水流向为西北到东南。研究区地下水实测平均流速为 $0.85\ \text{m}/\text{d}$ 。修复前试验区地下水中污染物浓度及水质指标均值如下:硝基苯: $273.58\ \text{mg}/\text{L}$,苯胺: $70.67\ \text{mg}/\text{L}$, NO_3^- : $0.33\ \text{mg}/\text{L}$, SO_4^{2-} : $70.41\ \text{mg}/\text{L}$, Cl^- : $31.05\ \text{mg}/\text{L}$, Ca^{2+} : $114.26\ \text{mg}/\text{L}$, Mg^{2+} : $329.10\ \text{mg}/\text{L}$, pH: $7\sim 8$, 温度: $14.5\ ^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

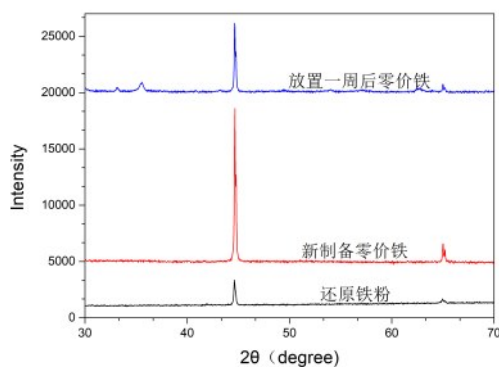
2.1 乳化纳米零价铁材料性能表征

采用 XRD 分析了实验制备的零价铁,并与还原铁粉及氧化后的零价铁进行对比。图 1(a)显示实验制备的零价铁与还原铁粉的分析结果一致,在 $2\theta=44.8^\circ$ 和 65.2° 处有明显的衍射峰,这分别对应 Fe 晶面指数 (100) 和 (200) 的衍射峰,这说明制备得到的为零价铁颗粒。放置一周左右的零价铁样品在 $2\theta=33.8^\circ$ 和 35.6° 处出现了铁氧化物的衍射峰,这是由于制备的零价铁颗粒小,反应活性高,在空气中被氧化所致。粒径分布(图 1(b))表明,所制备的零价铁颗粒粒径为 $180\ \text{nm}$ 左右。由图 1(c)可知,新制备乳化零价铁的表面 Zeta 电位为 $-42.75\ \text{mV}$ 。根据 Zeta 电位与纳米流体稳定性理论,当 Zeta 电位绝对值大于 $30\ \text{mV}$,就可认为稳定性良好^[17]。这是因为零价铁颗粒被乳化油覆盖后,颗粒表面与水相之间形成了双电层结构,增强了颗粒表面的电负性^[18]。当放置 60 min 后,颗粒表面 Zeta 电位降为 $-34.87\ \text{mV}$ 。这进一步说明,实验制备的乳化剂可以有效地降低零价铁表面的 Zeta 电位,增强颗粒在水中稳定性。

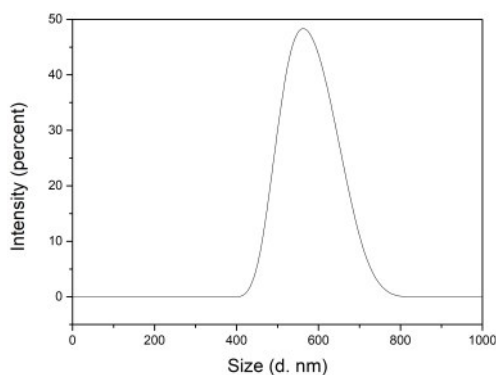
2.2 乳化零价铁还原硝基苯效果及影响因素

2.2.1 实验体系中各影响因素的影响

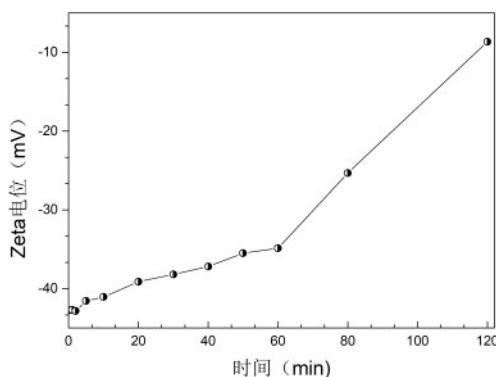
图 2 展示了 pH、硝基苯初始浓度、铁投加量及颗粒尺寸对乳化零价铁还原硝基苯效率的影响。如图 2



(a) 零价铁与还原铁粉的 XRD 谱图



(b) 零价铁粒径分析图



(c) 乳化零价铁表面 Zeta 电位随时间变化情况

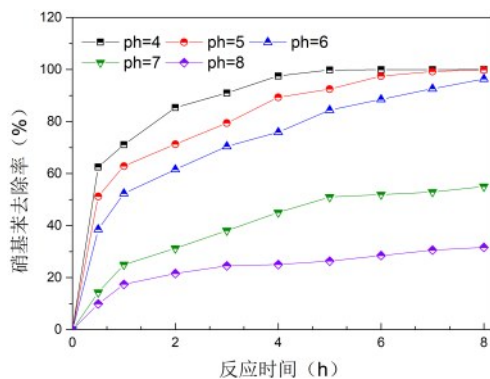
图 1 乳化纳米零价铁性能表征

Fig. 1 Characterization of emulsified nZVI properties

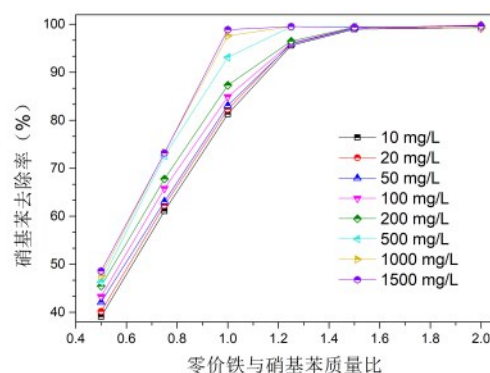
(a)所示,初始pH对硝基苯去除率影响显著。pH = 4时,硝基苯去除率在反应初期即达62.54%,随后增速趋缓,至5 h时达到峰值99.82%。中性条件下反应速率明显降低,0.5 h时去除率仅为14.32%,最终去除率为55.01%。碱性条件的抑制效应更为突出,去除率不足35%。这是因为 H^+ 参与零价铁与硝基苯的反应过程,浓度越高,反应越彻底。酸性条件通过促进零价铁腐蚀释放 Fe^{2+} 和活性氢原子,增强硝基苯的还原;而中碱性环境中铁表面钝化导致活性位点减少^[19]。

如图2(b)所示,硝基苯去除率随质量比的增加呈先升高后趋于平缓的趋势。当质量比从0.5提升至1.25,各浓度组的去除率均快速上升,质量比超过1.8后,所有浓度组的去除率增幅均小于5%,这表明零价铁投加量存在经济阈值。值得注意的是,在质量比0.75~1.0区间内,高浓度组(1000~1500 mg/L)的去除率增速显著高于低浓度组,可能与高浓度下反应驱动力增强有关。实验结果验证了零价铁投加量与污染物去除效率间的非线性关系^[20],在实际污染场地修复应用中应根据硝基苯初始浓度选择1.2~1.6的优化质量比区

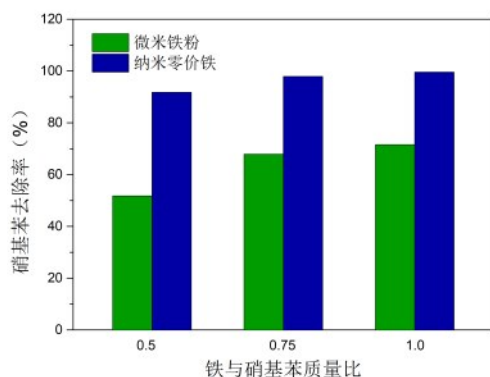
间,既可保证高效去除(>85%),又可避免过量投加导致的资源浪费。对零价铁粒径的考察结果(图2(c))显示,在相同投加量的情况下,颗粒尺寸小的零价铁比还原铁粉具有更大的比表面积,还原效果也更强。



(a) pH对硝基苯去除率的影响



(b) 硝基苯初始浓度和铁投加量对硝基苯去除率的影响



(c) 颗粒尺寸对硝基苯去除率的影响

图2 实验体系中各影响因素对硝基苯去除率的影响

Fig. 2 The effects of each influencing factor within the experimental system on the removal rate of nitrobenzene

2.2.2 实际地下水中共存离子的影响

场地调查结果表明,研究区地下水中硝基苯与无机离子处于共存状态。图3揭示了地下水中典型无机离子对零价铁还原硝基苯过程的干扰效应。实验数据显示,体系中的阴离子反应有不同程度的促进作用。这是因为氯离子等阴离子可促进零价铁表面钝化层剥离、加速 Fe^{2+} 溶出^[21]。值得注意的是, HCO_3^- 的协同作用最为显著,当反应进行2 h时, HCO_3^- (100 mg/L)组的去除率比空白组提高15.4%,这与其pH缓冲作用有关;然而,随反应进行,生成的 FeCO_3 沉淀对零价铁活性位点具有物理屏蔽作用,导致后期(4~6 h)效率增幅收窄至7%左右。 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 是地下水中常见阳离子,易形成氧化物或氢氧化物沉淀,进而影响反应过

程^[21]。由图3可以看出, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 均在不同程度上对硝基苯的还原过程起抑制作用, 当含量达 200 mg/L 以上时, 全程去除率较空白组降低 20% 以上。这是因为反应过程中 pH 升高导致 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 形成胶体沉淀, 阻碍了零价铁的电子转移, 从而降低了硝基苯的还原效率。

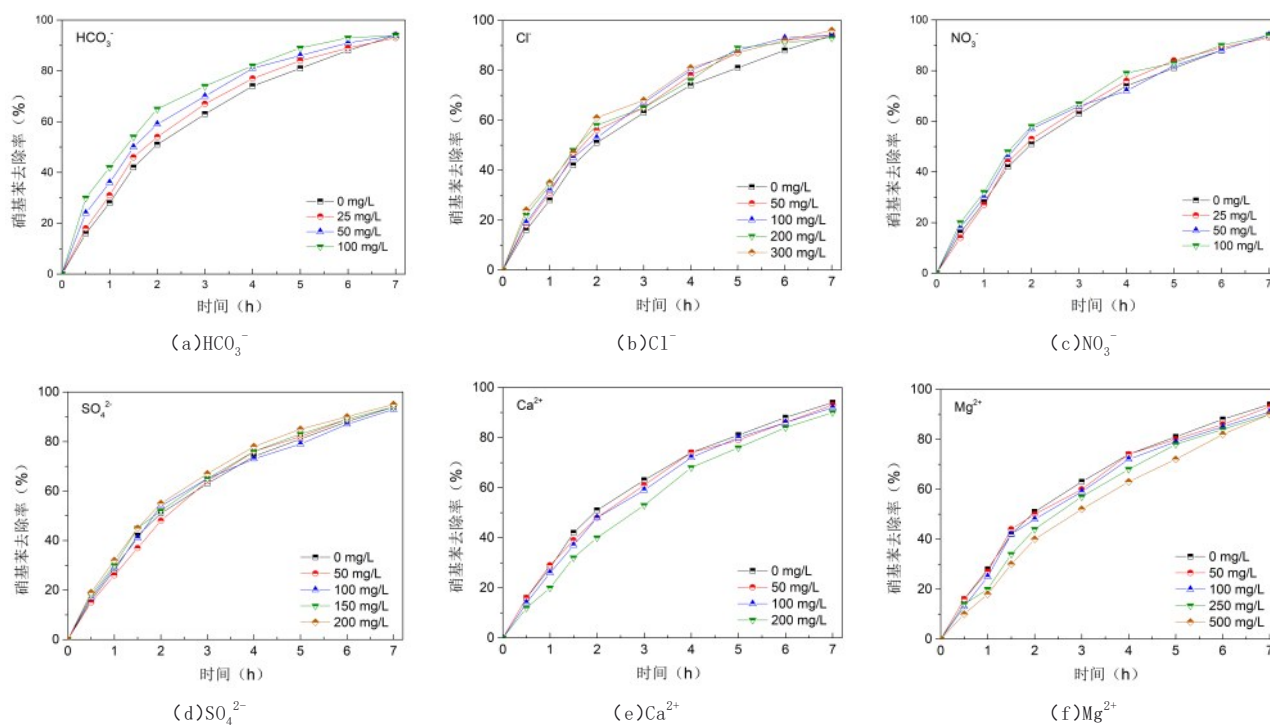


图3 地下水中阴、阳离子对硝基苯还原效果的影响

Fig. 3 The influence of anions and cations in groundwater on the reduction effect of nitrobenzene

2.3 苯胺降解菌群的生物降解性能评价

2.3.1 不同浓度苯胺污染地下水的生物降解效果

在 20 °C 好氧条件下评估了菌群的苯胺降解能力, 结果(图4)显示, 苯胺降解菌群对水中苯胺具有明显的生物降解能力, 且降解效果受苯胺初始浓度和反应时间影响。随着反应时间延长, 各初始浓度下苯胺去除率均呈上升趋势。在反应初期各试验组均处于降解停滞期, 去除率增长相对缓慢, 随苯胺初始浓度的增加停滞期有所延长; 在 4 ~ 20 d 期间, 各初始浓度下去除率增长速率加快。反应至 30 d 时, 当苯胺初始浓度为 50 ~ 200 mg/L 时, 苯胺的降解率可达 95% 以上, 降解效果较好; 随苯胺浓度进一步增加至 1200 mg/L 时, 去除率降至 52.13% 到 62.21%, 这是由于苯胺大量存在对降解菌群的毒性增加所致^[22]。总体而言, 该苯胺降解菌群对中低浓度(≤ 200 mg/L)苯胺有较强降解能力, 随着初始浓度升高, 降解能力受到抑制, 但仍能实现部分降解, 满足研究区污染地下水生物修复的适用要求。

利用高通量测序分析了苯胺浓度为 200 mg/L 时生物降解过程中微生物群落的演替及多样性(图5)。结果显示, 表征物种丰富度的 Ace 指数从第 1 天的 600.28 降至第 30 天的 511.28, 反映物种多样性的 Shannon 指数也从 4.36 降至 4.10(图5), 表明生物反应过程中系统物种多样性降低。这说明随生物反应的进行, 系统内物种多样性在降低。为了进一步了解微生物群落的整体演替, 分析了系统内优势种群组成。数据分析表明, 从第 1 到 30 天, 优势菌种为 *Pseudomonadota* 和 *Planctomycetota*。与第 1 天的群落结构相比, 它们在第 30 天的比例分别增加了 15.56% 和 20.53%。这说明 *Pseudomonadota* 和 *Planctomycetota* 主导了苯胺的降解, 这与 Chen 等人^[23]的研究结论基本一致。第 6 至 15 天苯胺去除效率相对稳定, 主要归因于 *Pseudomonadota* 和 *Planctomycetota* 的富集。然而, *Acidobacteriota* 和 *Chloroflexota* 的比例分别从 12.67% 和 9.73% 显著降低到 3% 左右。这说明, 苯胺可能不利于 *Acidobacteriota* 和 *Chloroflexota* 的生长, 从而导致它们在系统中衰落。

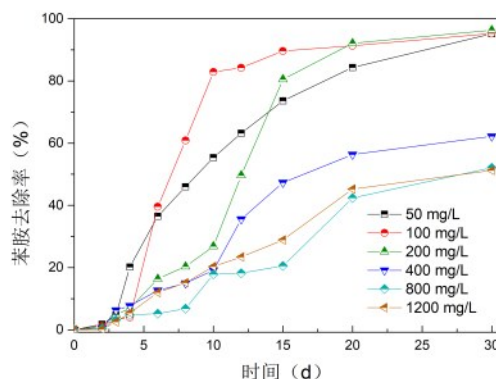


图4 苯胺降解菌群在20 °C、好氧条件下的苯胺降解能力评价

Fig. 4 Evaluation of Aniline Degradation Ability of Aniline Degradation Bacteria under Aerobic Conditions at 20 °C

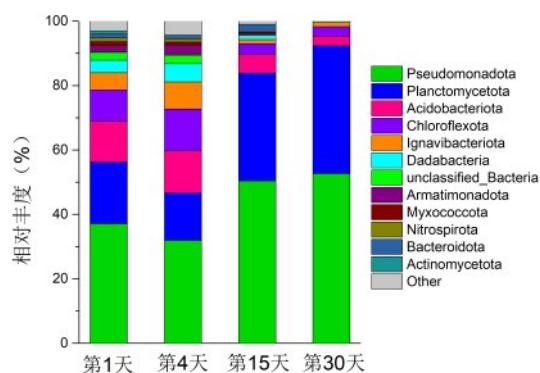


图5 微生物物种相对丰度随时间变化情况

Fig. 5 Changes in relative abundance of microbial species over time

2.3.2 复合药剂存在时苯胺降解菌群的生物降解性能

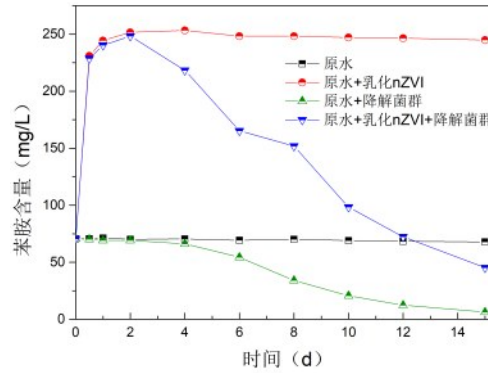
研究区的污染地下水中存在苯胺和硝基苯的复合污染,当上游地下水加入乳化零价铁药剂时,体系内还会有乳化油、铁以及还原产物存在。因此,本研究在好氧条件下,考察了上述复合药剂同时存在时,降解菌群的处理效果(图6)。实验发现,当复合药剂和硝基苯存在时,水中苯胺含量先迅速升高后缓慢下降,这是由于硝基苯与零价铁反应较快使还原产物迅速累积。从第4天开始,降解菌群对苯胺的生物降解作用凸显,苯胺含量由峰值248.32 mg/L降至第15天的45.2 mg/L,去除率达81.80%。这说明当复合药剂和硝基苯存在时,降解菌群对苯胺仍有显著的降解效果。如图6(b)所示,降解菌群的存在并未影响零价铁对硝基苯的还原效果。当零价铁与降解菌群共同存在时,硝基苯的降解速率有所提高,反应进行到第2天时,硝基苯含量降低至8.25 mg/L,而此时仅含有零价铁的实验组其硝基苯含量为32.51 mg/L。

2.4 原位化学-生物反应带对硝基苯污染地下水修复效果

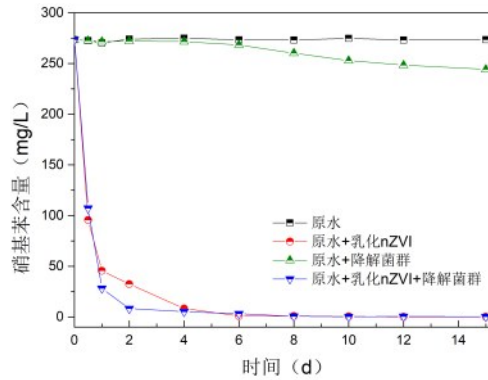
基于场地的水文地质条件与污染特征,在污染羽下游沿地下水流向分别设置化学还原反应带(上游CW井群)和生物降解反应带(下游BW井群),两条反应带内各布设5口药剂注入井,经现场试验确定每口注入井的影响半径约为2.7 m,井间距为2.5 m,上下反应带整体距离约为5 m。图7展示了原位化学-生物反应带修复硝基苯污染地下水工程试验概况示意图。

2.4.1 研究区地下水水质五参数动态变化及机理分析

图8展示了化学反应带(CW-1井)与生物反应带(BW-1井)中水质五参数的动态响应,其变化规律揭示了双反应带的协同作用机制。(1)ORP与pH的联动效应: CW-1井中ORP在修复启动后迅速从85 mV降至-402 mV,并持续维持强还原环境,这与零价铁腐蚀反应消耗溶解氧并释放OH⁻直接相关。初期pH短暂升高至8.5印证了该过程,而后续pH的回落则源于酸性药剂注入的叠加作用。BW-1井的ORP降低滞后于CW-1井,表明还原性物质(如Fe²⁺、H₂)随地下水流向下游迁移,形成还原-氧化过渡区。在停止注射乳化零



(a) 苯胺去除率



(b) 硝基苯的去除率

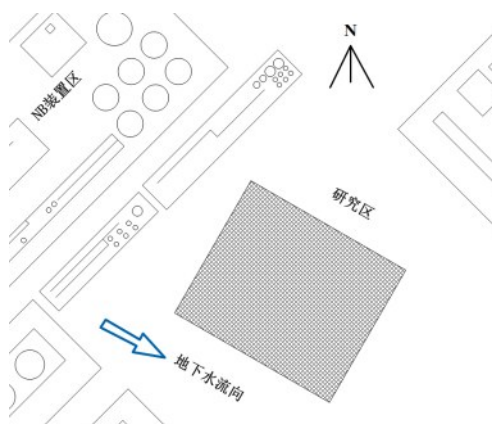
图6 复合药剂存在时苯胺降解菌群对实际污染地下水的修复效果

Fig. 6 Removal rates of aniline (a) and nitrobenzene (b) from actual polluted groundwater by aniline degrading bacterial communities in the presence of composite agents

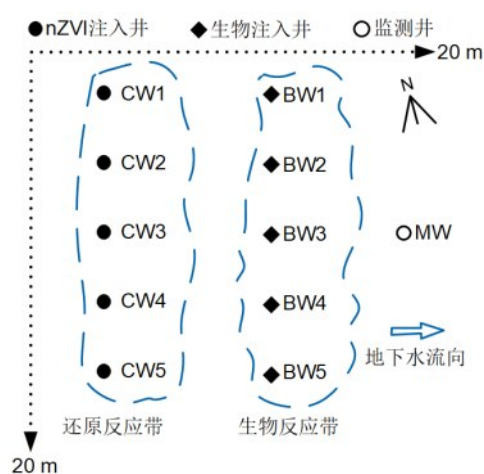
价铁后两天内,依然维持了还原性环境,这说明乳化剂包裹延缓了零价铁的氧化,延长了还原环境的持续时间^[24]。(2)EC变化的传递特征: CW-1井的EC值在注药期骤增至6500 $\mu\text{S}/\text{cm}$,主因是零价铁氧化产物(Fe^{2+} 、 Fe^{3+})及注入药剂中离子的释放。停止注药后EC缓慢下降但仍高于背景值,说明反应带内离子迁移具有持续性。BW-1井的EC变化滞后且峰值持续时间较短,表明上游离子经含水层运移稀释后进入生物带。这种递变规律佐证了“化学还原产物→生物氧化底物”的物质传递路径,为串联修复提供了电子受体^[25]。(3)DO的区带分化与生物作用: BW-1井的DO始终维持在 $>5.5 \text{ mg}/\text{L}$ 的高水平,源于人工曝气对生物氧化带的强化,这为苯胺降解菌群创造了好氧环境。相比之下, CW-1井的DO维持在2.57~3.54 mg/L 之间,呈无规律波动,反映化学还原带内需氧反应(零价铁腐蚀、硝基苯还原)与局部扩散的竞争平衡。此差异凸显双反应带设计的必要性,即上游化学还原无须额外供氧,下游生物氧化则依赖曝气维持高效降解。此外,水温始终保持在14.5 $^{\circ}\text{C}$ 左右,与场地实际吻合。

2.4.2 现场修复效果及技术经济性评估

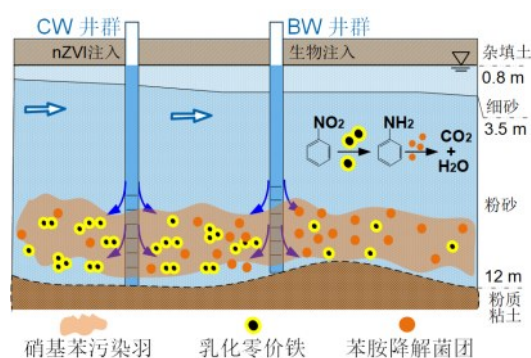
原位化学-生物反应带的修复效果如图9所示,乳化零价铁还原与微生物氧化耦合技术在实际污染场地中呈现出分阶段接力修复特征,在30天内实现硝基苯综合去除率超90%。其中,化学还原带(CW井群)通过乳化零价铁高效转化硝基苯为苯胺,第6天硝基苯平均去除率达95.69%,苯胺生成率为84.69%(图9(a)和(b))。生物氧化带(BW井群)中,苯胺浓度从初始40.02 mg/L 升至峰值226.53 mg/L (第10天),随后经微生物降解降至24.79 mg/L (第40天),峰值去除率为89.06%(图9c),与室内实验结果相比有所降低。这主要归结于三方面的原因:(1)低温抑制菌群代谢:现场水温维持在14.5 $^{\circ}\text{C}$ 左右(图8),显著低于室内实验条件(20 $^{\circ}\text{C}$)。YU等^[26]研究证实,温度降低会导致菌群数量增长滞后,微生物的代谢速率降低,从而导致降解动力学放缓。(2)实际场地含水层非均质性限制扩散:与实验砂箱相比,目标含水层垂向/水平渗透系数变异必



(a) 研究试验区的位置



(b) 修复井群的布局



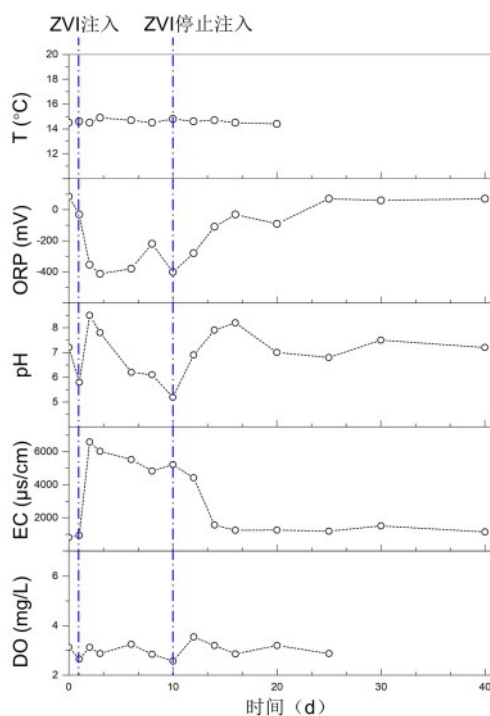
(c) 修复区水文地质剖面 and 修复原理示意图

图7 原位化学-生物反应带修复硝基苯污染地下水工程概况示意图

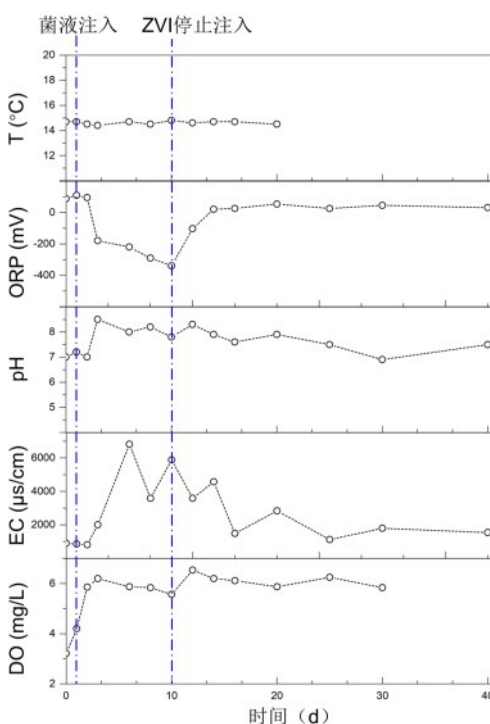
Fig. 7 Schematic diagram of the in-situ chemical-biological reaction zone project for remediation of nitrobenzene-contaminated groundwater

然较大,易造成药剂与菌液分布不均,局部区域传质受限。(3)复合污染物抑制效应:地下水中共存 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等形成的胶体沉淀可能阻碍菌群繁殖或遮蔽菌群活性位点,削弱降解效率。

微生物数量检测结果(图9(d))表明,BW-1井和MW井中菌群数量随苯胺降解均显著增长,这说明苯胺降解菌群在试验后期基本适应了实际场地中的生存环境,菌种繁殖迭代达到正常水平。第35天时,CW-1井中微生物数量也有所增长,说明随反应进行的降解菌群扩散半径持续增加,但相对上游井群距离较远,因此导致CW-1井中微生物数量整体低于下游井。



(a)CW-1 井

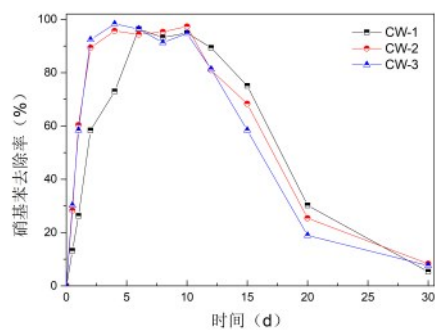


(b)BW-1 井

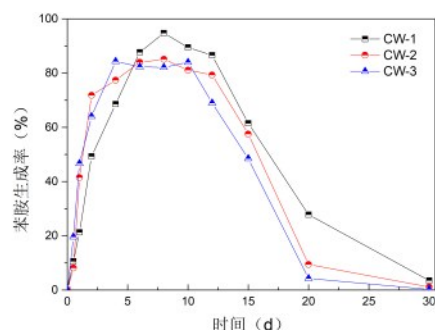
图8 研究区地下水水质五参数动态变化

Fig. 8 Dynamic changes of five parameters of groundwater quality in the study area

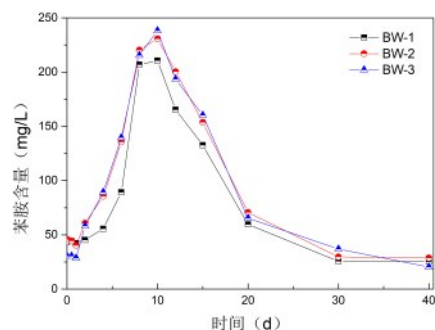
根据经济测算,该技术处理污染地下水的单位成本约为89.6元/ m^3 。成本构成如下:乳化纳米零价铁制备及pH调节约占61%,菌群筛选与曝气系统耗电占25%,监测维护及其他费用占14%。考虑本研究的工业应用前景,可从两个方面优化。一是酸性条件权衡:尽管低pH(4~5)可提升硝基苯还原率,但强酸环境会加速铁的消耗腐蚀速率,导致材料消耗上升。建议后续工程采用 $\text{pH} = 5.5 \pm 0.5$ 的优化区间,兼顾效率与经济



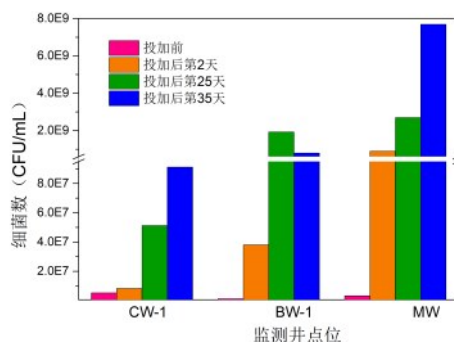
(a)CW井群中硝基苯去除率



(b)CW井群中苯胺生成率



(c)BW井群中苯胺含量



(d)各井中细菌数量变化情况

图9 反应带中污染物浓度和细菌数量变化情况

Fig. 9 Changes in contaminant concentration and bacterial count within the reaction zone. 二是菌群适应性强化:针对低温环境,可筛选培养耐冷菌株或将曝气温度控制在 $18 \sim 20^{\circ}\text{C}$,预计可进一步提升苯胺降解率。

整体而言,场地修复试验通过乳化零价铁还原-微生物氧化串联修复方法,突破石化场地空间限制,实现了硝基苯污染地下水高效原位修复。虽存在低温抑制及非均质性挑战,但通过成本可控的技术改良(耐冷

菌接种、pH 精准调控),可为在产企业地下水污染“边生产、边修复”提供有效解决方案。

3 结 论

本研究开发了乳化零价铁还原-微生物氧化耦合接力修复技术用于污染地下水治理,通过砂箱实验和现场中试,系统考察了硝基苯还原的影响因素、苯胺生物降解规律和实际污染场地中的去除效果,主要结论如下。

(1)酸性环境显著提升乳化零价铁对硝基苯的还原效率,pH=4时,反应5小时去除率可达99.82%,而中碱性环境因钝化效应抑制降解。小粒径零价铁展现更高反应活性。铁/硝基苯质量比在1.2至1.6区间可兼顾去除效果与经济性。

(2)苯胺降解菌群在好氧条件(20 °C)下表现出浓度依赖性降解特性,初始浓度 ≤ 200 mg/L时降解率超过95%,浓度升至1200 mg/L时因毒性抑制降解率降至52.13%到62.21%。关键降解功能菌属为 *Pseudomonadota* 和 *Planctomycetota*。

(3)地下水中共存离子显著影响零价铁还原过程。阴离子(如 Cl^- 、 HCO_3^-)通过促进钝化层剥离提升效率,而阳离子(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})形成的胶体沉淀抑制电子转移,导致去除率降低20%以上。

(4)原位化学-生物反应带技术成功实现了硝基苯污染地下水的接力高效修复。实际场地中试中,上游化学还原带30天内硝基苯去除率达95.69%,下游生物氧化带对累积苯胺降解率为89.06%,综合去除效果显著。

(5)该技术展现出可行性及经济性,尤其适用于砂质含水层的中低浓度(硝基苯 ≤ 500 mg/L,苯胺 ≤ 200 mg/L)污染地下水,未来研究需致力于筛选耐低温高效降解菌群、优化反应带空间配置以应对含水层非均质性挑战,并探索零价铁的长效缓释机制,以推动该技术的工程化应用。

参考文献:

- [1] WANG H., SUN S., NIE L., et al. A review of whole-process control of industrial volatile organic compounds in China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 123: 127-139.
- [2] OUABANE M., ZAKI K., ALAQARBEH M., et al. Exploring Structure - Toxicity Relationships in Nitrobenzene and Derivatives: A Multifaceted Biochemical Investigation Using 3D - QSPR, HQSPR, Molecular Docking, and MD Simulation [J]. *ChemistrySelect*, 2024, 9(15): e202304588.
- [3] ISAYEV O., RASULEV B., GORB L., et al. Structure-toxicity relationships of nitroaromatic compounds[J]. *Molecular Diversity*, 2006, 10(2): 233-245.
- [4] SONG Q., XUE Z., WU H., et al. The collaborative monitored natural attenuation (CMNA) of soil and groundwater pollution in large petrochemical enterprises: A case study[J]. *Environmental Research*, 2023, 216: 114816.
- [5] WU S., DENG S., XIA F., et al. A novel thermosensitive persulfate controlled-release hydrogel based on agarose/silica composite for sustained nitrobenzene degradation from groundwater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 445: 130619.
- [6] FU J., LIU F., DAI Y., et al. Mechanism of cooperative migration and transformation of nitrobenzene and iron co-contaminated water and soil[J]. *Environmental Pollution*, 2025, 369: 125854.
- [7] ZHANG X., HAN C., SUN X., et al. Surfactant-assisted biodegradation of nitrobenzene in groundwater by sulfided nano-zero valent iron activated persulfate: synergistic effect, mechanism, and application[J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 371: 123185.
- [8] 王尚芝, 丁家正, 马海润, 等. 电化学水处理技术在硝基苯废水中的应用[J]. *石化技术与应用*, 2025, 43(02): 168-173.
WANG Shangzhi, DING Jiazheng, MA Hairun, et al. Application of electrochemical water treatment technology to nitrobenzene wastewater[J]. *Petrochemical Technology and Application*, 2025, 43(02): 168-173.
- [9] 张瑞敏, 李健生, 戚琳, 等. 负载型纳米零价铁对水中硝基苯的去除[J]. *化工环保*, 2022, 42(06): 700-706.
ZHANG Ruimin, LI Jiansheng, QI Lin, et al. Removal of nitrobenzene from water by loaded nano zero-valent iron[J]. *Chemical Environmental Protection*, 2022, 42(06): 700-706.
- [10] XU Y., ZANLI B. L. G. L., CHEN J. New consideration on the application of nano-zero-valent iron (nZVI) in groundwater

- remediation: refractions to existing technologies[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2024, 26(1): 11.
- [11] YAO B., LIU M., TANG T., et al. Enhancement of anaerobic digestion of ciprofloxacin wastewater by nano zero-valent iron immobilized onto biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 385: 129462.
- [12] KONG X., LI Y., LUO Y., et al. Degradation effect of the special microbial community in starving sludge on high aniline concentrations revealed by high-throughput sequencing[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 59: 105092.
- [13] ZHAO B., SUN Z., LIU Y. An overview of in-situ remediation for nitrate in groundwater[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 804: 149981.
- [14] WEI K. H., MA J., XI B. D., et al. Recent progress on in-situ chemical oxidation for the remediation of petroleum contaminated soil and groundwater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 432: 128738.
- [15] WU S., YANG Y., HAN X., et al. Pilot-scale experimental study on the enhanced natural attenuation of complex organic contaminants based on the recharge of electron acceptors[J]. *Water Research*, 2025, 268: 122731.
- [16] CHEN H., QIAN L. Performance of field demonstration nanoscale zero-valent iron in groundwater remediation: A review [J]. *Science of The Total Environment*, 2024, 912: 169268.
- [17] 林钰辉, 杨文静, 李雅君, 等. 纳米零价铁的团聚动力学模拟研究[J]. *能源与环境*, 2022(05): 2-5.
LIN Yuhui, YANG Wenjing, LI Yajun, et al. Simulation of agglomeration dynamics of zero-valent iron nanoparticles[J]. *Energy and Environment*, 2022(05): 2-5.
- [18] CHEN H., QIAN L. Performance of field demonstration nanoscale zero-valent iron in groundwater remediation: a review [J]. *Science of The Total Environment*, 2024, 912: 169268.
- [19] XU J., LI H., LOWRY G. V. Sulfidized nanoscale zero-valent iron: tuning the properties of this complex material for efficient groundwater remediation[J]. *Accounts of Materials Research*, 2021, 2(6): 420-431.
- [20] PLESSL K., RUSS A., VOLLPRECHT D. Application and development of zero-valent iron (ZVI) for groundwater and wastewater treatment[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2023, 20(6): 6913-6928.
- [21] 梁佳, 许银. 地下水中常见溶解阴离子和天然有机物对铜铁基碳材料去除硝基苯的影响[J]. *湘潭大学学报(自然科学版)*, 2021, 43(03): 8-16.
LIANG Jia, XU Yin. The Influence of Common Dissolved Anions and Natural Organic Compounds in Groundwater on the Removal of Nitrobenzene by Copper Iron Based Carbon Materials[J]. *Journal of Xiangtan University (Natural Science Edition)*, 2021, 43 (03): 8-16.
- [22] PENG H., ZHANG Y., ZHANG Q., et al. Control of aeration time in the aniline degrading-bioreactor with the analysis of metagenomic: Aniline degradation and nitrogen metabolism[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 344: 126281.
- [23] CHEN H., SUN C., LIU R., et al. Enrichment and domestication of a microbial consortium for degrading aniline[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 42: 102108.
- [24] LI Q., CHEN Z., WANG H., et al. Removal of organic compounds by nanoscale zero-valent iron and its composites[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 792: 148546.
- [25] XU H., REN L., QIN C., et al. New insights on zero-valent iron permeable reactive barrier for Cr (VI) removal: The function of FeS reaction zone downstream in-situ generated by sulfate-reducing bacteria[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 480: 136282.
- [26] YU G., CHEN H., CHEN J., et al. Enhanced nitrogen removal through aerobic denitrifying bacteria in horizontal subsurface flow constructed wetlands: Influencing factors and microbial community structure [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148654.