

关于铁还原氨氧化反应的研究进展综述

林冬庆¹ 罗晓² 刘云琦¹ 李小曼¹ 吕鹏翼²

1 河北科技大学建筑工程学院, 河北石家庄, 050018;

2 河北科技大学环境科学与工程学院, 河北石家庄, 050018;

摘要: 微生物在厌氧条件下, 以三价铁 (Fe^{3+}) 为电子受体与 NH_4^+-N 进行反应的铁还原氨氧化现象 (Feammox) 打破了人们对常规脱氮工艺的认识。本文综述了 Feammox 反应的发现与命名过程, 概述了其在自然生态系统和人为调节生态系统中的研究进展, 详述了已报道的反应方程与相关微生物。

关键字: Feammox; Acidimicrobiaceae; 氮循环; 铁还原细菌

DOI: 10.69979/3041-0673.25.10.069

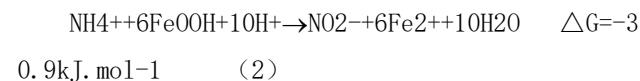
随着人类社会的发展, 水污染问题日益突显。但过量的氮释放入水生生态系统中会引起水体的富营养化以及水体黑臭等问题。近年来, 除已知的 Mn^{2+} 、 SO_4^{2-} 和有机酸等物质可作为电子受体与 NH_4^+-N 进行反应外, 学者们发现了一种全新的兼具“厌氧氨氧化”和“铁还原”特点的脱氮过程, 称为铁氨氧化或铁还原氨氧化 (ferric ammonium oxidation, Feammox)。本文综述了 Feammox 反应的发现与命名过程, 概述了其在自然生态系统和人为调节生态系统中的研究进展, 详述了已报道的 Feammox 反应方程式及相关功能微生物, 并对 Feammox 的微生物驱动机制进行了推测。

1 Feammox 反应的发现与命名

早在 1988 年, 李良漠等就初步发现了在厌氧条件下无定形氧化铁 (FeOOH) 作为电子受体可以与 NH_4^+-N 进行反应引起氮素损失的现象。以中国水稻田土壤为接种介质, 在加入 FeOOH 后引起了培养液中 $^{15}\text{NH}_4^+$ 的损失, 产物中有 NO_2-N 和 NO_3-N 的生成, 并形成了一定量的 Fe^{2+} , 同位素示踪技术表明在气体组分中有 $^{15}\text{N}_2$ 的存在, 推测存在反应式 (1)。猜测首先发生反应 (1) 后, NO_3- 再被 Fe^{2+} 还原产生 N_2 。



自此, 研究者们对 Fe^{3+} 与 NH_4^+ 反应是否存在及其机理开展了相关研究。2005 年, Cle'ment 等在森林河岸沉积物中发现 NH_4^+ 被氧化成 NO_2^- , 同时 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} 的现象, 推导出如下反应方程 (2), 明确其在热力学上是可行的, 并推测该过程可能是森林河岸沉积物中氮循环的关键组成部分。

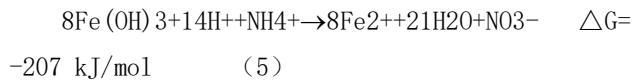
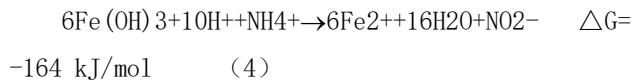
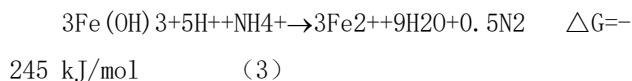


2 Feammox 反应的研究现状

当前 Feammox 现象已陆续在稻田、森林河岸土壤、湿地土壤、热带雨林土壤、海边湿地土壤和矿区土壤以及水处理活性污泥等系统中相继得到了验证。本文分别概述自然生态系统和人为调节生态系统中关于 Feammox 反应的代表性研究成果。

2.1 Feammox 反应在自然生态系统中的研究现状

2012 年, Yang 等研究了陆地生态系统中的铁还原厌氧氨氧化现象, 使用同位素标记法对热带旱地土壤泥浆进行研究, $^{14}\text{NH}_4^+$ 和 $^{15}\text{NH}_4^+$ 作为标记物, 反应后培养基中生成了有 $^{14}\text{NO}_2^-$ 和 $^{14}\text{NO}_3^-$ 、 $^{15}\text{NO}_2^-$ 和 $^{15}\text{NO}_3^-$, 在气体组分中检测到含有 29N_2 和 30N_2 的生成。且加入 Fe^{3+} 的实验中 N_2 产量比不加 Fe^{3+} 的高出 5.0%~14.0%。表明确实是 Fe^{3+} 的添加引起了 NH_4^+ 的损失, 验证了 Feammox 反应的存在, 推导可能存在的反应方程为 (3) (4) (5)。理论上, Feammox 速率随着 pH 的增加而降低, 因为反应在热力学推算上反应需要大量的酸, 且随着 pH 增加, 反应速率降低。

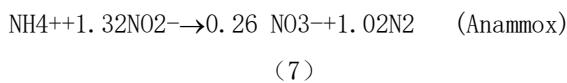
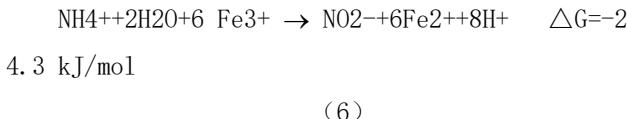


在自然界中, Feammox 反应多发生于热带旱地土壤、

森林河岸湿地、矿区土壤和河流沉积物等系统中。

2.2 Feammox 反应在人为调节生态系统中的研究现状

2009年，Park等研究了养猪废水处理中的Feammox现象。整个实验控制温度 $35\pm1^{\circ}\text{C}$ ，pH为7。结果表明了Feammox反应存在并且分为两个阶段进行反应，得到了实际反应的 $\text{NH}_4^+/\text{Fe}^{3+}$ 摩尔比为0.33。推测其反应方程为：



在人为调节生态系统中，Feammox反应同样在活性污泥、Anammox污泥和厌氧硝化污泥中均可以发生；而且除直接补充 Fe^{3+} 外，在反应中添加 Fe^{3+} 固态化合物

表1 不同环境中 Fe^{3+} 与 NH_4^+ 反应情况

反应方程式	反应底物浓度	pH	生境
$\text{NH}_4^{++} + 6\text{FeOOH} + 10\text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_2^- + 6\text{Fe}^{2+} + 10\text{H}_2\text{O}$ $\Delta G = -30.9 \text{ kJ/mol}$	$\text{NH}_4^+-\text{N} \quad 111 \mu\text{mol N g}^{-1}$ 或 $500 \mu\text{mol N g}^{-1}$	4.8	森林河岸沉积物
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} + 10\text{H}^+ + \text{NH}_4^+ \rightarrow 6\text{Fe}^{2+} + 8.5\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2^-$ $\Delta G \leq -145.08 \text{ kJ/mol}$	$\text{NH}_4^+-\text{N} \quad 3.0 \text{ mmol/L}$ $\text{Fe}^{3+} \quad 25.0 \text{ mmol/L}$	3.5~4.5	森林河岸湿地土壤
$3\text{Fe(OH)}_3 + 5\text{H}^+ + \text{NH}_4^+ \rightarrow 3\text{Fe}^{2+} + 9\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{N}_2$ $\Delta G = -245 \text{ kJ/mol}$ $6\text{Fe(OH)}_3 + 10\text{H}^+ + \text{NH}_4^+ \rightarrow 6\text{Fe}^{2+} + 16\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2^-$ $\Delta G = -164 \text{ kJ/mol}$ $8\text{Fe(OH)}_3 + 14\text{H}^+ + \text{NH}_4^+ \rightarrow 8\text{Fe}^{2+} + 21\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3^-$ $\Delta G = -207 \text{ kJ/mol}$	$15\text{NH}_4^+-\text{N} (0.32 \pm 0.13 \mu\text{g Ng}^{-1}, p < 0.001)$ $\text{Fe}^{3+} \quad 6.2 \pm 0.2 \text{ mg/g 土壤}$	4.27 ± 0.02	热带旱地土壤
$\text{NH}_4^{++} + 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{NO}_2^- + 6\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+$ $\Delta G = -24.3 \text{ kJ/mol}$ $\text{NH}_4^{++} + 1.32\text{NO}_2^- \rightarrow 0.26\text{NO}_3^- + 1.02\text{N}_2 \quad (\text{Anammox})$	$\text{NH}_4^+-\text{N} \quad 5\text{mM}$ $\text{Fe}^{3+} \quad 10\text{mM}$	7.0	养猪废水

理论上，Feammox速率随着pH的增加而降低。其在进一步的实验也表明pH值为 6.12 ± 0.03 时，添加 NH_4^+ 和 Fe^{3+} 后， N_2 的产率明显低于酸性条件(4.27 ± 0.02)。由此可知 H^+ 浓度是决定反应产物类型和反应速率的重要影响因素。

3.2 相关微生物

每个生态系统都是一个庞大且复杂的多种微生物体系。其中，厌氧环境为铁还原菌(IRB)、Feammox

同样可以诱导了Feammox的发生，以AQDS作为电子穿梭剂可以加速 Fe^{3+} 化合物和 NH_4^+ 的反应；在目前的研究中证明Feammox反应是一个多菌种协同作用的过程，其中铁还原菌的存在对Feammox反应起着至关重要的作用。

3 Feammox 反应方程与相关微生物

3.1 Feammox 反应方程

本质上，Feammox反应是一个微生物氨氧化耦合铁还原的生物反应过程。尽管研究者们对Feammox反应进行了相关研究，但是当前得出的Feammox反应过程多为推导方程式，而且不同生境中得到的方程式也不尽相同，可能与环境因素如Fe的形态、pH、DO等有关。研究者在不同环境系统中得到了不同的反应方程，如表1所示。这可能是因为实验中采用了不同形态的 Fe^{3+} 和反应所在的pH不同导致的。

菌提供了良好的生长环境。目前的研究结果表明Feammox反应是一个多菌种协同作用的过程，其中IRB的存在对Feammox反应至关重要。

4 驱动机制的推测

在厌氧条件下，Feammox反应中 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ， NH_4^+-N 被氧化成 N_2 、 NO_2^--N 和 NO_3^--N 。经热力学计算表明， Fe^{3+} 还原和 NH_4^+-N 氧化后生成 N_2 的概率高于生成 NO_2^--N 和 NO_3^--N 的概率。Clement的研究证明 NH_4^+

$-N$ 氧化为 NO_2-N ; Yang 的实验表明 Fe^{3+} 与 NH_4^+-N 反应生成 NO_3-N 和 N_2 。李祥等在厌氧条件下表明活性污泥中 Feammox 反应产物主要为 NO_3-N 和 Fe^{2+} , 并伴随少量 N_2 生成。(如图 2 所示)。Feammox 反应与 Anammox 反应结合, 产生的 NO_2- 与 NH_4^+ 在 Anammox 污泥的作用下生成 N_2 ; 与反硝化反应结合, 产生的 NO_3^- 经反硝化作用后转化为 N_2 。

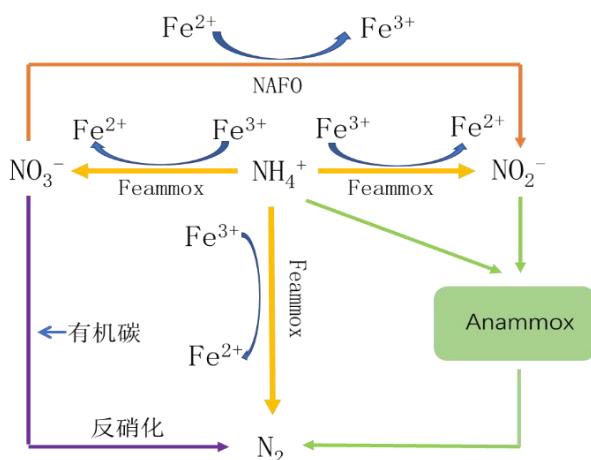
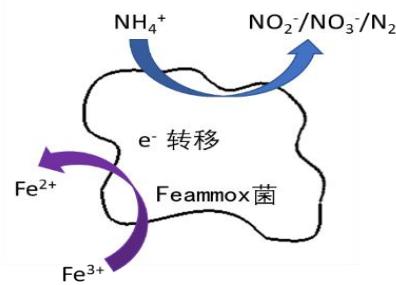


图 2 Feammox、Anammox、NAFO 和反硝化反应耦合可行性图

多菌种协同的 Feammox 反应中, IRB 的存在对 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 是至关重要的。IRB 与 Feammox 菌群可能共同协作从 NH_4^+ 中转移电子还原 Fe^{3+} 达到脱氮目的(图 3 a)。Acidimicrobiaceae 和 Exiguobacterium 被证实是驱动 Feammox 反应的关键微生物, 因此可能存在 Feammox 菌可独立完成 NH_4^+ 氧化和 Fe^{3+} 还原(图 3b)但是关于其在 Feammox 反应中的影响仍需要进一步的研究。



b: Feammox 菌可独立完成

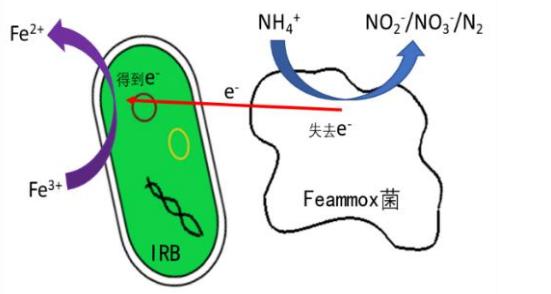
图 3 Feammox 反应微生物驱动机制的推测

5 结论与展望

一直以来, 铁元素更多被认为作为微量元素参与到生物反应中, 并没有考虑过其也可以作为电子受体与 NH_4^+-N 进行反应, Feammox 反应的发现突破了对传统脱氮过程的认知。目前研究者们在自然生态系统和人为调节生态系统中均发现了 Feammox 现象。但 Feammox 反应仍处于研究初期, 所报道的 Feammox 现象更多的是用 NH_4^+-N 转化后的产物来表征反应的进行。深入研究 Feammox 反应, 进一步确定反应机理, 不仅丰富了氮素的转化机制, 对传统废水脱氮工艺具有较高的创新性。Feammox 过程减少了传统硝化过程中氧气的补充, 无需曝气, 其产物为无污染的氮气; 且使用 Fe^{2+} 作为电子受体, 来源广泛, 不会产生二次污染。因此解析 Feammox 反应过程并应用于含氮污水的治理, 可为传统废水脱氮工艺提供新的技术途径。研究 Feammox 过程的电子传递机制及其影响因素, 从氮循环、铁循环等方面研究 Feammox 过程在生态学方面的意义以及机理并确定驱动铁氨氧化的相关微生物具有一定的研究意义和应用价值。

参考文献

- [1] 程雅菲, 徐佳佳, 张茜, 等. 重金属对厌氧氨氧化工艺的影响[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 2018, 17(06): 610–616.
- [2] 李良谋, 潘映华, 伍期途, 等. 无定形氧化铁作为嫌气下 NH_4^+-N 氧化时电子受体的研究[J].
- [3] 杨朋兵. Feammox 反应机理及功能微生物[D]. 苏州科技大学, 2016.



IRB 参与的多菌种协同作用