

人工湿地耦合微生物燃料电池处理 重金属废水的研究进展

丁国庆,王 霄,吴 忧,南 静,宋海亮,杨玉立

(南京师范大学 环境学院,江苏 南京 210023)

摘要:人工湿地耦合微生物燃料电池(CW-MFC)是一项将人工湿地技术(CW)与微生物燃料电池(MFC)相结合的新型技术,克服了MFC无法自成体系的缺点,可以在处理各类型废水的同时产生电能,具有广阔的应用前景和研究意义。近年来,国内外关于CW-MFC处理染料废水、含盐废水、农药废水、有机化合物废水及含抗生素废水等内容开展了大量研究并取得了重要的研究进展,但在重金属废水处理上的研究内容较少且深度较浅。因此,基于现目前已有的研究,从产电性能和污染物去除效果两方面,总结归纳了CW-MFC去除铬、砷、锌、镍、铅等重金属的研究现状,并从基质、电化学、微生物及植物等方面阐明了CW-MFC中重金属的去除机理。通过研究现状及去除机理发现,CW-MFC对含高价态重金属废水(如Cr(VI))的去除效果及产电性能更好,这可能归因于高价态重金属所具有的强氧化性,增大了CW-MFC的氧化还原梯度,促进了系统产电、提高了电化学作用去除的效率。最后探讨了该技术面临的挑战并进行了展望,以期为CW-MFC技术的发展提供理论依据。

关键词:人工湿地;微生物燃料电池;CW-MFC;电化学;重金属;污水处理

中图分类号:X52

文献标识码:A

Research progress of constructed wetlands coupled with microbial fuel cells for the treatment of heavy metal wastewater

DING Guoqing, WANG Xiao, WU You, NAN Jing, SONG Hailiang, YANG Yuli

(School of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Constructed wetland coupled with microbial fuel cell (CW-MFC) is a new technology that combines constructed wetland technology (CW) and microbial fuel cell (MFC). It overcomes the disadvantage that MFC cannot be self-contained, and can generate electric energy while treating various types of wastewater. It has broad application prospect and research significance. In recent years, a large number of studies have been carried out on the treatment of dye wastewater, salt-containing wastewater, pesticide wastewater, organic compounds wastewater and antibiotic-containing wastewater by CW-MFC, and important research progress has been made. However, the research content on the treatment of heavy metal wastewater by CW-MFC is limited. Therefore, based on the existing research, the research status of CW-MFC in removing heavy metals such as chromium, arsenic, zinc, nickel and lead was summarized from the aspects of electricity production and pollutant removal effect. The removal mechanism of heavy metals in CW-MFC was also expounded from the aspects of matrix, electrochemistry, microorganisms and plants. According to the research status and removal mechanism, it is found that the removal effect and electricity generation performance of CW-MFC on wastewater contain-

收稿日期:2022-11-28

基金项目:国家自然科学基金(52070101);江苏省省级生态环境科研项目(2022005)

第一作者:丁国庆(1998—),男,江苏常州人,硕士研究生,研究方向为人工湿地耦合微生物燃料电池处理污水。E-mail:diguqi@163.com

通讯作者:宋海亮(1979—),男,江苏泰兴人,教授,博士生导师,研究方向为微生物电化学水土污染控制耦合技术。E-mail:hlsong@njnu.

edu.cn

ning high-valence heavy metals (such as Cr (VI)) are better. The improved performance should be attributed to the strong oxidation property of high-valence heavy metals, which increases the redox gradient of CW-MFC, promotes the electricity generation of the system and improves the efficiency of electrochemical removal. Finally, the challenges and prospects of CW-MFC technology are discussed in order to provide a theoretical basis for its development.

Keywords: Constructed wetland; Microbial fuel cell; CW-MFC; Electrochemistry; Heavy metals; Sewage-treatment

0 引言

重金属作为水体污染中常见的一类污染物质,具有高毒性、来源广、性质稳定、不易被环境所降解等特性^[1-2]。其在水体中通常以溶解态、悬浮态及沉积态形式存在,在经历迁移、转化、累积等过程后,常在生物体内大量富集,易导致生物体代谢紊乱、发育停滞甚至死亡^[3]。当人体内积存重金属时,易造成肝、肾功能衰竭、神经系统受损等危害^[4]。

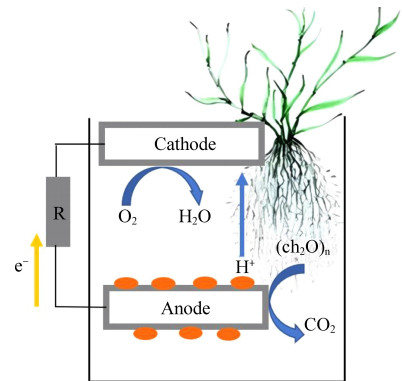
在我国,重要河流、湖泊、水库均存在重金属污染问题,且污染率高达 80%^[5]。其中, Hg、Cu、Cr、Mn、Co、Zn、Ge、Ni、Pb 等重金属的水体污染问题较为常见^[6-7]。相关研究表明,我国重金属污染现状较为严重,并且该污染仍呈上升趋势^[8]。

水体重金属的处理技术主要分为物理法、化学法和生物法^[9]。物理处理技术包括吸附、膜分离和蒸发等^[10-11],其优点主要是操作简单,不易造成二次污染。化学法的常用方法包括电化学、絮凝沉淀和离子交换等^[12-13],其具有处理时间短、效果明显等优点^[14]。生物处理作为目前研究热点,常用治理方法包括藻类修复、微生物修复和植物修复等^[15-16]。生物处理具有处理费用低廉、操作简单、无二次污染等优点,但易受温度和季节条件影响,无法进行持续处理,且无法适用于重金属浓度较高水体的处理^[17]。而人工湿地耦合微生物燃料电池(CW-MFC)是一项利用电化学、介质、植物和微生物的物理、化学和生物协同作用,对于重金属废水进行净化的新型技术。本文将对于 CW-MFC 处理重金属废水的现有研究进行综述,并从基质、电化学、微生物和植物 4 个方面阐述 CW-MFC 去除废水中重金属的相关机理。

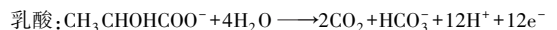
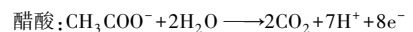
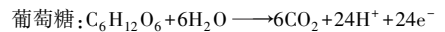
1 CW-MFC 概述及处理废水优势

人工湿地(CW)技术近年来拥有广阔的应用前景,但在实际处理过程中常受有机污染负荷过大、填料堵塞淤积等问题影响,而微生物燃料电池

(MFC)是一种利用微生物催化降解有机物质,同时产生电能的新型污水净化技术。在 CW 中加入 MFC 体系后,不仅可以强化人工湿地中污水处理的效能,缓解填料污染情况,而且还可以回收利用所产生的电能,实现污水的资源化处理。在 CW-MFC 中,植物产生的有机物和废水中的有机物被阳极区域的产电菌氧化,生成电子和 H⁺。产生的电子通过外部电路传递到阴极^[18],而产生的 H⁺在溶液中扩散移动至阴极,最终与电子受体 O₂ 在阴极发生还原反应^[19],从而完成了整个产电过程。



阳极反应:



阴极反应:

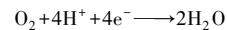


图 1 CW-MFC 去除污染物质机制

Fig. 1 Mechanism of pollutants removal by CW-MFC

CW-MFC 耦合系统由于 MFC 的加入,处理效果普遍高于常规 CW 系统。作为一种新兴的污水处理技术,其对于染料废水^[20]、含盐废水^[21]、农药废水^[22]及工业废水^[23]等水体都具有较好的净化效果。相较于传统废水中的重金属修复技术,CW-MFC 从多维度去除污染物质,具有成本低、处理效果显著、稳定性高、不易产生二次污染及中间产物等优点,拥有广阔的应用价值和前景。

表 1 CW-MFC 对于各类型废水的处理效能及产电性能

Table 1 The treatment efficiency and power generation performance of CW-MFC for various types of wastewater

废水类型	HRT/d	功率密度	进水模式	最大电压/mV	主要去除物及去除率		参考文献
					去除物	去除率/%	
普通废水	2	6.09 mW · m ⁻²	升流式	/	TN	87.66±4.23	[24]
					COD	82.46±7.78	
含农药废水	8	19.64 mW · m ⁻³	降流式	600	ATR	86.90	[25]
含染料废水	3	81.00 mW · m ⁻³	升流式	350	MO	87.60	[26]
					DMPD	96.33	
含抗生素废水	1	123.50 mW · m ⁻²	升流式	450	SMX	99.70~100.00	[27]
					TC	99.66~99.85	
含有机化合物废水	3	/	潮汐连续流	/	B[a]P	77.00	[28]
含有机化合物废水	1	1.53 mW · m ⁻²	升流式	237	硝基苯	92.89	[29]

2 CW-MFC 处理重金属研究现状

2.1 高价态金属离子

2.1.1 铬

铬(Cr)具有高毒性及强致癌、致畸性,对环境对人体危害较大。LIU 等^[30]设计了菖蒲人工湿地微生物燃料电池(CW-MFC),用于处理含 Cr(VI)废水。研究发现,当进水 Cr(VI)浓度为 12.07 mg/L 时,种植后 9 h 的 CW-MFC 对 Cr(VI)的去除率达到 98.92%,低浓度 Cr(VI)的添加提高了 CW-MFC 的发电量,而高浓度 Cr(VI)的添加导致功率下降。MU 等^[31]发现当进水浓度为 Cr(VI)(60 mg/L)和 COD(500 mg/L),电极间距为 10 cm 时,功率密度最高,为 458.2 mW/m³。HRT 为 3 d 时,Cr(VI)和 COD 去除率最高,分别为 90.7% 和 92.5%。同研究^[32]以生物陶瓷、沸石、方解石和火山岩为原料,构建了不同填料的上流式 CW-MFC 体系,发现 COD 去除率均超过 93%,除陶瓷填料体系外,其余体系均获得了高于 90% 的 Cr(VI)去除率。KONG 等^[33]以铁屑、活性炭作为阳极填料,黄铁矿、砾石和陶粒作为中间层填料,构建了不同填料条件下的 CW-MFC 系统,发现不同装置对于 Cr(VI)的去除效果差异不大,去除率在 97.32%~98.46% 范围内。但在总 Cr 的去除效果上,以铁屑为阳极、黄铁矿为中间层的装置获得了最高的去除率,为 88.10% ± 6.43%,同时该装置拥有更高的电压输出(572.63 mV ± 4.56 mV)与功率密度(18.57 mW/m²)。

WANG 等^[34]构建了不同的降流式李氏禾人工湿地-微生物燃料电池(DLCW-MFC)处理 Cr(VI)和对氯苯酚(4-CP)的单一污染废水及复合污染废水,发现该反应器在单一 Cr(VI)污染和

C&P 复合污染条件下的 Cr(VI)去除率均达到了 99%,并且发现与中间层和阳极区层相比,阴极层在 COD 及 Cr(VI)的去除中起主要作用,其可能是因为废水首先接触阴极层,更多的碳源被微生物代谢,Cr 被细菌吸附,在系统中沉淀,并被植物吸收和富集。同研究^[35]探索了 DLCW-MFC 系统在不同 pH 条件下对去除 Cr(VI)和 4-CP、电化学性能和 Cr 富集状况的影响,结果表明,在 pH 为 6.5 时,DLCW-MFC 对 Cr(VI)和 4-CP 的去除率最高,分别为 99.0% 和 78.6%。同时,在 pH 为 6.5 时,系统的输出电压为 543 mV,功率密度为 72.25 mW/m²,优于 pH 分别为 7.4 和 5.8 时的输出电压和功率密度。该结果表明,当 pH 为 6.5 时增强了体系的电荷转移能力和离子扩散能力。同时,pH 6.5 也促进了生长和光合作用,并增强了李氏禾的铬富集能力(4.56 mg/10 株)。LIU 等^[36]探究了多个因素对于 CW-MFC 去除 Cr(VI)的影响,首先在不同电极间距下(5、10、15 cm)、发现电极间距为 10 cm 时 Cr(VI)去除率最高,为 98.8%,最大功率密度为 37.8 mW/m²。在不同电极面积条件下(25、75、100 cm²),具有 75 cm²阴极面积的系统实现了最高的功率密度 39.9 mW/m²和相应的 Cr(VI)去除效率 90.9%。最后探究了不同植物类型的影响(莎草、水葱、菖蒲、美人蕉、香蒲、鸢尾草),发现水葱 CW-MFC 具有更好的综合性能,最大功率密度为 40.6 mW/m²,Cr(VI)去除速率常数为 0.346 h⁻¹。

2.1.2 砷

砷(As)是一种类金属元素,以化合物形式广泛存在于生态环境中。KABUTEY 等^[37]构建了一种新型的大型植物生物阴极 SMFC(mSMFC),采用大植物复合阴极处理,获得了 89.18% 的 As 去

除率。总化学需氧量去除率为 73.27%, SMFC 的最大输出电压为 0.353 V, 功率密度为 74.16 mW/m³, 净发电量为 0.015 kW · h/m³。ZHU 等^[38]以沉积物微生物燃料电池系统(SMFC)为参照, 发现在种植了植物后的沉积物微生物燃料电池系统(P-SMFC)功率密度提高了 36.7%, 砷去除率提高了 7.6%, 并且随时间变化, 第 64 天至第 200 天, 砷去除率提高了 29.4%。

2.2 低价态金属离子

2.2.1 锌

锌(Zn)是植物、动物和人体生长发育必需的微量元素, 但当其含量超过一定浓度时, 会危及动植物及人体健康。WANG 等^[39]建立 CW-MFC 构型去除污泥中重金属 Zn 和 Ni, 以活性炭和水葫芦为材料的 CW-MFC 体系对 Zn 和 Ni 的去除率为 76.88% 和 66.02%, 最大电压为 534.30 mV, 功率密度为 70.86 mW/m³。同时, WANG^[40]等发现 CW-MFC 组合对 Zn(II)表现出良好的去除效率, 为 98.56 ± 1.01%, 同时发现实验组的平均电压、功率密度和去除率(TP、TN、NH₄⁺-N 和 COD)相较于对照组显著降低, 其原因可能是 Zn(II)抑制了相关微生物的活动。

2.2.2 镍

镍(Ni)是人体必需的生命元素, 在人体内含量极微。当环境中存在过量的镍元素时, 可能会对人体造成皮肤、消化系统、肝肾功能等的损伤。刘婷婷等^[41]考察了不同电极间距下(12、15、18、20 cm)的 CW-MFC 对 Zn 和 Ni 的去除性能, 发现不同电极间距对于 CW-MFC 去除重金属性能的影响很大, 对于 Zn 的去除率分别为 84.68%、64.56%、66.98% 和 50.23%, 而对于 Ni 的去除率分别为 74.14%、66.09%、64.00% 和 48.01%。当间距为 12 cm 时, CW-MFC 系统对 Zn 和 Ni 的去除效果最好, 相较于 CW, 去除率分别提高了 64% 和 26%, 同时该条件下, CW-MFC 系统的输出电压和最大功率密度分别达到 513 mV 和 50.76 mW/m³。CHENG 等^[42]将沸石、煤渣、陶粒和颗粒活性炭作为阳极填料, 研究不同阳极填料下的 CW-MFC 运行性能和微生物群落响应, 发现以颗粒活性炭作为阳极的装置在不同的镍初始浓度下产生超过 99% 的镍去除效率, 同时产生了 573 mV 的最大输出电压, 8.95 mW/m² 的功率密度和 177.9 Ω 的内阻。

2.2.3 铅

铅(Pb)作为一种极为常见的工业金属元素,

具有不易降解、高毒害性等特性, 在自然环境中难以自净。ZHAO 等^[43]构建了两个 CW-MFC 装置, 发现 Pb(II)降低了内阻并增加了 CW-MFC 系统的功率密度, 实验组(添加 5 mg/L Pb(II))的电压(343.16 ± 12.14) mV 显著高于对照组(295.49 ± 13.91) mV, 实验组和对照组的最高功率密度分别为 7.432 mW/m² 和 3.873 mW/m², CW-MFC 能够有效去除 Pb(II)(84.86% ± 3%), 但除 NH₃-N 去除效率外, 各组对常见污染物的去除无显著差异。

3 CW-MFC 去除重金属的机理

3.1 基质作用

基质可通过吸附作用截留部分重金属, 常见的基质为砾石、沸石、生物陶瓷、熔岩、火山岩和炉渣等^[44-45]。LU 等^[28]以铁矿石作为基质, 证明了 CW-MFC 中基质的吸附作用在整个污染物质的去除过程中起着重要作用。

在 CW-MFC 中, 基质吸附的主要影响因素有基质材料、基质粒径、重金属种类、浓度、pH、运行周期和水力停留时间(HRT)。

(1) 基质材料、基质粒径对吸附的影响

基质材料和粒径决定了其饱和吸附量的大小。研究表明, 相较于天然吸附剂和生物吸附剂, 合成吸附剂在重金属的去除上更具有优势。并且当粒径越小时, 比表面积越大, 意味着可以提供更多的吸附位点^[10]。

(2) 重金属种类与浓度对吸附的影响

同一种材料在不同重金属的吸附效果上有所差异, 当废水中含有多种重金属时, 往往会降低该材料对于单一重金属的吸附性能。重金属的初始浓度也会影响材料的吸附量, 通常, 吸附容量会随着重金属浓度的升高而增加^[46], 但超过一定浓度后吸附容量便会下降, 这主要是由于吸附剂吸附点位活性的降低, 减少了饱和吸附量所导致的^[47]。

(3) pH 对吸附的影响

pH 对于重金属吸附的影响较大, 重金属的吸附率通常会随着 pH 的升高出现先增大后减小的趋势, 5~7 为最佳 pH 条件。当 pH 过低时, 可能会导致氢离子竞争吸附, 结合重金属的吸附点位而使其吸附率下降。而当 pH 过高时, 可能会导致重金属水解, 影响吸附^[48]。

(4) 水力停留时间(HRT)和运行周期对吸附

的影响

吸附能力随时间的变化,通常表现为初始时吸附速率不断提升,吸附量增大。而当吸附趋于饱和时,吸附速率逐渐减小,直至饱和,此过程中

可能会出现少量解吸、再吸附现象。在 CW-MFC 中,更大的 HRT 所带来的小流速的进水模式有利于基质的吸附,而长时间的运行周期使得基质的吸附量不断趋于饱和。

表 2 常见基质对于重金属的吸附情况

Table 2 Adsorption of heavy metals by common substrates

基质类型	污染物质	初始浓度/ (mg · L ⁻¹)	pH	吸附时间/h	去除率及最大吸附量		参考文献
					吸附去除率/%	最大吸附量/(mg · g ⁻¹)	
沸石	Cu ²⁺	10	6	3	91	0.345	[49]
	Zn ²⁺	10			96	0.368	
	总 Fe	35.5					
	Fe ³⁺	15.6					
	Fe ²⁺	25.3					
砾石和活性炭	Cr ⁶⁺	1.1	/	12	15.4(总去除率)	/	[50]
	Zn ²⁺	1.3					
	Cu ²⁺	3.5					
	Cd ²⁺	1.6					
羟基磷灰石					81.6	38.4	
					90.8	33.81	
磷酸钙	Cu ²⁺	275	6.5	72	66.9	34.14	[51]
	Zn ²⁺	275			70.5	27.00	
植酸钠					98.8	73.5	
					2.0	/	
蛭石	Cu ²⁺	40	/	0.17	均在 90 以上	/	[52]
	Zn ²⁺	40					
生物陶瓷					23.5		
沸石					18.8		
方解石	Cr ⁶⁺	60	6.8	48	16.9	/	[53]
火山岩					14.9		

3.2 电化学作用

CW-MFC 中的电化学作用主要包括电还原、电吸附以及电沉积作用。其往往会受电极材料、有机污染负荷和氧化还原电位梯度等因素影响^[54]。其中,电极材料决定电导率和内阻,会对电化学性能产生直接影响。有机物质为阳极微生物提供碳源,满足其生长及代谢需求。当 COD 浓度过低时,将不利于微生物代谢和产电,而当浓度过高时,会造成阴极微生物过度生长,消耗阴极溶解氧,限制了电极上反应物与产物之间的相互传递。在 CW-MFC 中,电子由氧化还原电位低处向高处流动,通过改变进水模式、种植湿地植物、增大水力停留时间等均可以增大氧化还原电位梯度,提高电化学性能。

3.2.1 电还原作用

在 CW-MFC 中,电还原主要是由于微生物降解有机物质过程中产生的电子经阳极向阴极传

输,重金属离子在阴极接收电子实现还原。即重金属离子在阴极被还原成单质或沉积物,并沉积在阴极表面。在此过程中,氧化还原电位较高的金属(如 Pb²⁺、Ni²⁺、Ag⁺、Cu²⁺、Pd²⁺、Pt²⁺、Au⁺)相较于电位较低的金属(如 Zn²⁺、Cd²⁺)更易被还原。MU^[31-32]等利用 CW-MFC 构型处理含 Cr(VI)的废水,通过测定总 Cr 和 Cr(VI)含量,以及相应元素分析及价态分析,证实了 Cr(VI)在阴极存在还原反应。同时,WANG^[40]等构建了不同基质(颗粒活性炭、陶粒)的反应器,探究其对于 Zn 和 Ni 的去除性能及产电性能,发现以活性炭作为阴极填料的反应器阴极 Zn 和 Ni 的富集率最高,分别为 27.16%和 15.13%,同时通过测定发现,Zn 主要以 Zn²⁺的形式与氧结合,形成 ZnO,从废水中去除。而 Ni 通过 Ni、NiO、Ni(OH)₂等形式被去除。

3.2.2 电沉积作用

电沉积主要发生在 CW-MFC 的阴极,在电化

学作用下,水接收电子产生氢氧根离子,重金属离子与氢氧根离子结合形成沉淀,从而实现重金属离子的去除^[55]。LIU^[56]等采用直流(DC)或交流(AC)电沉积与氧化石墨烯改性碳毡电极(CF-GO)处理低浓度和高浓度重金属污染工业废水。与传统吸附方法相比,电沉积方法显示更高的容量。回收率显著高于传统吸附过程,而且易于回收废水中的不同重金属^[57]。

3.2.3 电吸附作用

电吸附即是由于阳极与阴极间的电压形成的静电场,使水体中的重金属离子向电性相反的电极移动,最后在电极填料处富集,从而实现水体中重金属的去除^[58]。HUANG等^[59]以中孔碳(OMC)作为电吸附电极,用来吸附含有水溶液中的铜离子,实验结果表明当施加电压0.8 V时,该电极材料对 Cu^{2+} 的电吸附容量高达70.18 mg/g。在CW-MFC中,由于电化学的加入,促进了基质对于污染物质的吸附作用。王丹丹等^[60]以碳毡为电吸附材料,在进水铜浓度为25 mg/L,初始pH为5,极板间距为4 mm,工作电压为1.8 V条件下,发现单位质量炭毡吸附量为9.93 mg/g,去除率为97.5%。LIU等^[61]以沸石作为基质,在CW中分别集成直流电(EC)和MFC,发现EC和MFC的加入使得含氧官能团的数量明显高于CW,可以促进污染物质的吸附。此外,该集成加速了离子的扩散速率,促进污染物质在沸石和生物膜之间的界面迁移^[62]。

3.3 微生物作用

微生物作用主要体现在吸附作用、还原及沉淀作用。微生物作用的主要影响因素有重金属种类、浓度、pH和温度。同一微生物对于不同金属离子及浓度的耐受程度存在差异,微生物去除重金属的初始速度会随着重金属浓度的增加而增大,当浓度过高时,微生物活动受到抑制,去除速率下降。适宜的pH和温度是保证微生物生长和代谢的前提,pH和温度过高或过低均会影响微生物活性。一般来说,微生物最佳生长pH为6~7,最佳温度为20~30℃。

3.3.1 微生物吸附作用

微生物吸附作用可以分为胞内吸附、细胞表面吸附及胞外吸附。细胞内吸附是指金属离子通过细胞膜进入细胞后,微生物通过分离化作用使其分布在新陈代谢不活跃的区域中,或将金属离子与热稳定化的蛋白质结合,使其变形成毒性较

低的形态^[63]。细胞表面吸附是指金属离子在溶解态状态下,受细胞表面羟基、羧基等官能团的作用,被吸附到细胞表面,实现重金属在废水中的去除。金属离子进入细胞后,自身分泌的胞外聚合物(EPS)对可溶性重金属具有螯合沉淀作用^[64]。

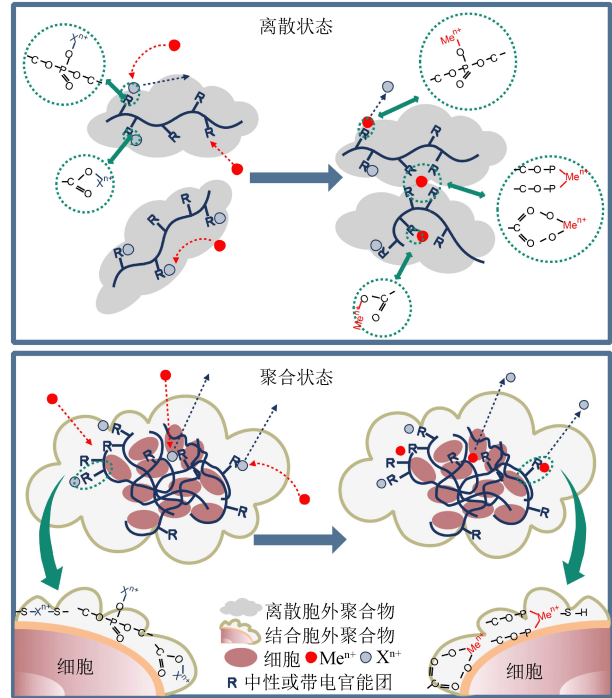


图2 EPS吸附重金属机理

Fig. 2 Adsorption mechanism of heavy metals by EPS

微生物分泌的EPS具有很强的金属螯合能力,主要有以下两点原因:(1)胞外聚合物上存在能和高价金属阳离子发生离子交换的多种官能团如单羧酸、多羧酸、磷酸二酯、磷酸和巯基,官能团上的阳离子和外源金属离子经过离子交换去除水体中金属离子;(2)胞外聚合物上官能团和重金属离子之间的离子交换过程一般是可自发进行的熵增过程^[65]。图2描述了胞外聚合物和重金属离子交换的过程。首先离散状态的胞外聚合物表面的官能团上的阳离子和废水中的重金属离子发生离子交换,然后含有重金属离子离散状态的胞外聚合物Zeta电位降低^[66],胶体颗粒间的斥力下降,因此更容易聚合形成复合团聚体,复合团聚体再以多聚体-金属絮体的形式从污水中通过沉降或过滤的形式从水体中分离。

3.3.2 微生物还原及沉淀作用

在不利的生存环境中,微生物自身会生产大量的酶来抵御外部环境。已有文献表明,其代谢过程中分泌的氧化还原酶可以使得一些变价金属发生氧化还原反应,降低其在水中的溶解度或毒

性^[67]。MU 等^[32]在 CW-MFC 处理含 Cr(VI) 废水的研究中发现,填料层中脱氢酶、脲酶和碱性磷酸酶活性与 Cr(VI) 的去除率呈正相关关系,表明较高的酶活性有助于 Cr(VI) 和 COD 的去除。

硫酸盐还原菌(SRB)在人工湿地中广泛存在,该菌种在厌氧条件下会将硫酸盐还原成硫化氢,重金属便会与硫化氢反应生成沉淀而被去除^[68]。SRIVASTAVA 等^[69]以 CW-MFC 为构型,对比实验组(含硫酸盐废水)进水与对照组(不含硫酸盐废水)进水,发现进水中的 SO_4^{2-} 能在硫酸盐还原菌的作用下被还原为 S^{2-} 及其还原物质,该过程不仅加速了水中重金属离子的沉淀, SO_4^{2-} 在还原过程中也充当了电子受体,促进了有机物质的降解。

3.4 植物作用

植物对于重金属离子的去除作用主要体现为根系分泌物、根系泌氧以及植物自身的吸收与转运作用。其在 CW-MFC 中的生长易受温度、光照及 pH 等条件影响^[70]。

3.4.1 植物根系分泌物作用

植物根系分泌的某些代谢产物能够改变根际环境,从而对废水中的重金属产生活化、钝化或改变重金属离子价态和降低毒性的作用^[71]。同时,植物根系也会影响微生物相互共生形成菌根来加强植物对重金属的吸收^[72]。TU 等^[73]以蜈蚣草为研究对象,发现其根系分泌的植物酸和草酸等可溶性有机碳显著增强了植物对 As 的吸收,同时也促进了 As 向复叶的转移。

3.4.2 植物根系泌氧作用

植物经光合作用后将产生的氧气输送到根际,提高了根系附近基质的溶解氧含量,这种现象称为根系泌氧(ROL)。一方面,水体中的充足的溶解氧使得重金属氧化态含量高,增强了其溶解性和移动性,促进了湿地植物对重金属的吸收^[74]。何长欢等^[75]以不同类型湿地植物作为研究对象,发现不同种类的湿地植物根系泌氧量与植物重金属积累量呈显著正相关关系,这说明湿地植物的泌氧能力对于重金属的吸收起着重要作用。另一方面,ROL 过程提高了根际区域的氧化还原电位,促进了 CW-MFC 的产电以及阳极微生物对于污染物质的去除。SHEN 等^[76]将与挺水植物相比根系泌氧更强的沉水植物应用于 CW-MFC,获得了不错的电输出和污染物质去除效果。

3.4.3 植物富集作用

植物通过吸收、转运等作用,使重金属在植物

内不断积累,从而实现水体重金属的去除。大部分重金属离子是通过金属转运蛋白进入植物根细胞的,并在植物体内进一步转运至液泡贮存^[77]。相关研究发现^[39],CW-MFC 构型处理含 Ni 和 Zn 废水时,水葫芦比假鳶尾草拥有更强的富集能力,且根系的富集量远大于茎和叶。

4 结论与展望

本文对于 CW-MFC 去除废水中重金属的研究现状进行了总结归纳,并从基质作用(吸附),电化学作用(电还原、电沉积、电吸附),微生物作用(微生物吸附、微生物还原及沉淀)及植物作用(根系分泌物、根系泌氧、植物富集)等角度对 CW-MFC 去除重金属的机理进行了阐述。

CW-MFC 作为一种新型的水处理技术,可以在处理多种类型废水的同时产生电能。近年来,利用该体系处理含重金属废水的研究逐步展开并已取得了一定的成果,但仍存在研究仅停留在实验室阶段、重金属浓度过高产生毒害作用、重金属与抗生素共存时增加抗生素抗性基因丰度等问题。基于此,为了解决上述问题,未来的研究方向可以从以下几方面开展:(1)开展现场中试或者放大试验,进一步确认其在室外条件下的实际处理效能;(2)对 CW-MFC 耐受不同重金属进水浓度的阈值开展研究,减小重金属的生态毒性影响;(3)加强 CW-MFC 对重金属和抗生素复合污染控制效果的研究,抑制抗性基因扩散与传播。

参考文献(References):

- [1] 孙进. 水体重金属修复研究现状[J]. 工业安全与环保, 2022, 48(4): 97-99.
SUN Jin. Research status of heavy metals restoration in surface water[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2022, 48(4): 97-99.
- [2] Qasem N, Mohammed R H, Lawal D U. Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review[J]. npj Clean Water, 2021, 4(1): 1-15.
- [3] 易琦,王瑞芳,赵筱青,等. 中小河流水体重金属 Zn、Pb、As 沿程迁移扩散过程模拟——以泔江为例[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2022, 44(1): 98-106.
YI Qi, WANG Ruifang, ZHAO Xiaoqing, et al. Simulation of migration and diffusion process of heavy metals Zn, Pb and As in the medium and small rivers: Taking Bijiang River as an example[J]. Journal of Yunnan University(Natural Sciences Edition), 2022, 44(1): 98-106.
- [4] 周秀英,韩晓燕,罗欢. 水体重金属污染概况及其治理技术研究进展[J]. 广东化工, 2021, 48(19): 128+141.

- ZHOU Xiuying, HAN Xiaoyan, LUO Huan. Research situation and treatment technology on heavy metal pollution in water environment[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(19): 128+141.
- [5] 毛玉凤. 基于重金属污染指数的城市段河流水体重金属污染特征分析[J]. 水利技术监督, 2022(4): 123-126.
MAO Yufeng. Analysis of heavy metal pollution characteristics of urban river water based on heavy metal pollution index[J]. Technical Supervision in Water Resources, 2022(4): 123-126.
- [6] 姚一凡. 重金属对水生生物生态毒理学研究进展[J]. 生物化工, 2021, 7(5): 166-168.
YAO Yifan. Research progress on ecotoxicology of heavy metals to aquatic organisms[J]. Biological Chemical Engineering, 2021, 7(5): 166-168.
- [7] Modin O, Wang X, Wu X, et al. Bioelectrochemical recovery of Cu, Pb, Cd, and Zn from dilute solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 235-236: 291-297.
- [8] 周巧巧, 任勃, 李有志, 等. 中国河湖水体重金属污染趋势及来源解析[J]. 环境化学, 2020, 39(8): 2044-2054.
ZHOU Qiaoqiao, REN Bo, LI Youzhi, et al. Trends and sources of dissolved heavy metal pollution in water of rivers and lakes in China[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(8): 2044-2054.
- [9] Wei B, Yang L. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China[J]. Microchemical Journal, 2010, 94(2): 99-107.
- [10] 杨晶, 李丽, 季必霄, 等. 生物炭吸附废水中重金属研究进展[J]. 能源环境保护, 2020, 34(6): 1-7.
YANG Jing, LI Li, JI Bixiao, et al. Research progress on adsorption of heavy metals in wastewater by biochar[J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(6): 1-7.
- [11] Velusamy S, Roy A, Sundaram S, et al. A review on heavy metal ions and containing dyes removal through graphene oxide-based adsorption strategies for textile wastewater treatment[J]. Chemical Record, 2021, 21(7): 1570-1610.
- [12] 来伟良. 电絮凝法处理含磷废水的试验研究[J]. 能源环境保护, 2015, 29(4): 12-15.
LAI Weiliang. Study on phosphorus wastewater with electro-coagulation[J]. Energy Environmental Protection, 2015, 29(4): 12-15.
- [13] Al-Qodah Z, Al-Shannag M. Heavy metal ions removal from wastewater using electrocoagulation processes: A comprehensive review[J]. Separation Science and Technology (Philadelphia), 2017, 52(17): 2649-2676.
- [14] Khan A G, Kuek C, Chaudhry T M, et al. Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation[J]. Chemosphere, 2000, 41(1-2): 197-207.
- [15] Davis T A, Volesky B, Mucci A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae[J]. Water research, 2003, 37(18): 4311-4330.
- [16] Li X, Xiao J, Salam M, et al. Evaluation of dendroremediation potential of ten *Quercus spp.* for heavy metals contaminated soil: A three-year field trial[J]. Science of the Total Environment, 2022, 851: 158232.
- [17] 朱建龙, 徐伟杰, 郭硕斌, 等. 水体重金属污染危害及治理技术[J]. 现代农业科技, 2022(6): 129-132.
ZHU Jianlong, XU Weijie, GUO Shuo Cheng, et al. Hazard of heavy metal pollution in water and its treatment technology[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2022(6): 129-132.
- [18] Sukkasem C, Xu S, Park S, et al. Effect of nitrate on the performance of single chamber air cathode microbial fuel cells[J]. Water research, 2008, 42(19): 4743-4750.
- [19] Neelson K H, Saffarini D. Iron and manganese in anaerobic respiration: Environmental significance, physiology, and regulation[J]. Annual Review of Microbiology, 1994, 48(1): 311-343.
- [20] Zhao Z, Feng Y, Shamsaei E, et al. Highly stable enzymatic membrane for fast treatment of antibiotic-polluted water[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 518: 1-9.
- [21] 路通, 刘菲菲, 陈士强, 等. 人工湿地耦合微生物燃料电池强化高盐废水中的脱氮机理研究[J]. 环境科技, 2021, 34(4): 29-34.
LU Tong, LIU Feifei, CHEN Shiqiang, et al. Study on the mechanism of constructed wetland coupled microbial fuel cell to enhance denitrification in high-salt wastewater[J]. Environmental Science and Technology, 2021, 34(4): 29-34.
- [22] Shukla A K, Alam J, Alhoshan M, et al. Removal of heavy metal ions using a carboxylated graphene oxide-incorporated polyphenylsulfone nanofiltration membrane[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2018, 4(3): 438-448.
- [23] Dong S, Sun Y, Wu J, et al. Graphene oxide as filter media to remove levofloxacin and lead from aqueous solution[J]. Chemosphere, 2016, 150: 759-764.
- [24] Tao M, Guan L, Jing Z, et al. Enhanced denitrification and power generation of municipal wastewater treatment plants (WWTPs) effluents with biomass in microbial fuel cell coupled with constructed wetland[J]. The Science of the Total Environment, 2020, 709: 136159.
- [25] 姜松鹤, 朴文华, 金明姬. 人工湿地-微生物燃料电池耦合系统对农药处理效能的研究[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2021, 58(6): 135-142.
JIANG Songhe, PIAO Wenhua, JIN Mingji. Research on pesticide treatment efficiency of constructed wetland-microbial fuel cell coupling system[J]. Journal of Sichuan University (Natural Science Edition), 2021, 58(6): 135-142.
- [26] Fang Z, Song H, Yu R, et al. A microbial fuel cell-coupled constructed wetland promotes degradation of azo dye decolorization products[J]. Ecological Engineering, 2016, 94: 455-463.
- [27] Wen H, Zhu H, Yan B, et al. Treatment of typical antibiotics in constructed wetlands integrated with microbial fuel cells: Roles of plant and circuit operation mode[J]. Chemosphere, 2020, 250: 126252.

- [28] Lu J, Guo Z, Pan Y, et al. Simultaneously enhanced removal of PAHs and nitrogen driven by Fe^{2+}/Fe^{3+} cycle in constructed wetland through automatic tidal operation[J]. *Water research*, 2022, 215: 118232.
- [29] Xie T, Jing Z, Hu J, et al. Degradation of nitrobenzene-containing wastewater by a microbial - fuel - cell - coupled constructed wetland[J]. *Ecological Engineering*, 2018, 112: 65-71.
- [30] Liu S, Qiu D, Lu F, et al. *Acorus calamus* L. constructed wetland-microbial fuel cell for Cr(VI)-containing wastewater treatment and bioelectricity production[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107801.
- [31] Mu C, Wang L, Wang L. Performance of lab-scale microbial fuel cell coupled with unplanted constructed wetland for hexavalent chromium removal and electricity production[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 27(20): 25140-25148.
- [32] Mu C, Wang L, Wang L. Removal of Cr(VI) and electricity production by constructed wetland combined with microbial fuel cell (CW-MFC): Influence of filler media[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 320: 128860.
- [33] Kong Q, Guo W, Sun R, et al. Enhancement of chromium removal and energy production simultaneously using iron scrap as anodic filling material with pyrite-based constructed wetland-microbial fuel cell[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106630.
- [34] Wang Y, Zhang X, Xiao L, et al. The in-depth revelation of the mechanism by which a downflow *Leersia hexandra* Swartz constructed wetland-microbial fuel cell synchronously removes Cr(VI) and p-chlorophenol and generates electricity[J]. *Environmental research*, 2022, 216(Pt 1): 114451.
- [35] Wang Y, Zhang X, Lin H. Effects of pH on simultaneous Cr(VI) and p-chlorophenol removal and electrochemical performance in *Leersia hexandra* constructed wetland-microbial fuel cell[J]. *Environmental Technology*, 2022: 1-12.
- [36] Liu S, Lu F, Qiu D, et al. Wetland plants selection and electrode optimization for constructed wetland-microbial fuel cell treatment of Cr(VI)-containing wastewater[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 49: 103040.
- [37] Kabutey F T, Antwi P, Ding J, et al. Enhanced bioremediation of heavy metals and bioelectricity generation in a macrophyte-integrated cathode sediment microbial fuel cell (mSMFC)[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2019, 26(26): 26829-26843.
- [38] Zhu J, Zhang T, Zhu N, et al. Bioelectricity generation by wetland plant-sediment microbial fuel cells (P-SMFC) and effects on the transformation and mobility of arsenic and heavy metals in sediment[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, 41(5): 2157-2168.
- [39] Wang L, Xu D, Zhang Q, et al. Simultaneous removal of heavy metals and bioelectricity generation in microbial fuel cell coupled with constructed wetland: An optimization study on substrate and plant types[J]. *Environmental Science and Pollution Research international*, 2022, 29(1): 768-778.
- [40] Wang Q, Lv R, Rene E R, et al. Characterization of microbial community and resistance gene (*CzcA*) shifts in up-flow constructed wetlands-microbial fuel cell treating Zn(II) contaminated wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 302: 122867.
- [41] 刘婷婷, 徐大勇, 王璐, 等. 电极间距对 CW-MFC 处理污泥中 Zn 和 Ni 的效果及其产电性能的影响[J]. *化工进展*, 2021, 40(7): 4074-4082.
- LIU Tingting, XU Dayong, WANG Lu, et al. Effect of electrode spacing on the removal of Zn and Ni in sludge and its electricity generation performance by CW-MFC[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(7): 4074-4082.
- [42] Cheng Z, Xu D, Zhang Q, et al. Enhanced nickel removal and synchronous bioelectricity generation based on substrate types in microbial fuel cell coupled with constructed wetland: Performance and microbial response[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2022: 1-12.
- [43] Zhao C, Shang D, Zou Y, et al. Changes in electricity production and microbial community evolution in constructed wetland-microbial fuel cell exposed to wastewater containing Pb(II)[J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 732: 139127.
- [44] 陈健, 杨厚云, 王华元, 等. 人工湿地-微生物燃料电池耦合系统基质填料应用进展[J]. *净水技术*, 2021, 40(9): 21-28.
- CHEN Jian, YANG Houyun, WANG Huayuan, et al. Application progress in substrate packings based on coupled system of constructed wetland-microbial fuel cell[J]. *Water Purification Technology*, 2021, 40(9): 21-28.
- [45] 孙彦良, 吴雪茜, 李文学, 等. 改性硅藻土在污水中的应用现状及发展趋势[J]. *能源环境保护*, 2017, 31(4): 15-19.
- SUN Yanliang, WU Xueqian, LI Wenxue, et al. Review on the applications and development trends of modified diatomite in the treatment of sewage and wastewater[J]. *Energy Environmental Protection*, 2017, 31(4): 15-19.
- [46] Zhu H X, Kong Q P, Cao X J, et al. Preparation and research of a novel cellulose-based heavy metal adsorbent[J]. *Bulgarian Chemical Communications*, 2015, 47(4): 1072-1076.
- [47] 李貌, 刘梅, 夏双双, 等. 实验室废水中锌离子处理技术研究[J]. *能源环境保护*, 2021, 35(2): 41-45.
- LI Mao, LIU Mei, XIA Shuangshuang, et al. Study on treatment technology of zinc ion in laboratory wastewater[J]. *Energy Environmental Protection*, 2021, 35(2): 41-45.
- [48] 冯海刚, 井柳新, 李頔. 天然矿物吸附地下水中重金属的研究进展[J]. *水处理技术*, 2011, 37(11): 1-4+9.
- FENG Haigang, JING Liuran, LI Di. Progress on adsorption of heavy metals in groundwater by minerals[J]. *Technology of Water Treatment*, 2011, 37(11): 1-4+9.
- [49] Abdel Salam O E, Reiad N A, ElShafei M M. A study of the

- removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents[J]. Journal of Advanced Research, 2011, 2(4): 297-303.
- [50] Bocharnikov V S, Denisova M A, Ovchinnikov A S, et al. Promising technology of wastewater treatment with natural ameliorants[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2022, 965(1): 12012.
- [51] Wu X, Hong N, Cen Q, et al. Application of phosphate materials as constructed wetland fillers for efficient removal of heavy metals from wastewater[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022, 19(9): 5344.
- [52] 杨林. 改性蛭石处理重金属废水的研究[J]. 电镀与环保, 2019, 39(3): 74-76.
YANG Lin. Study on treatment of heavy metal wastewater by modified vermiculite[J]. Electroplating & Pollution Control, 2019, 39(3): 74-76.
- [53] Mu C, Wang L, Wang L. Removal of Cr(VI) and electricity production by constructed wetland combined with microbial fuel cell (CW-MFC): Influence of filler media[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 320: 128860.
- [54] 王国振, 温洪宇, 蔡嘉颖, 等. 人工湿地-微生物燃料电池耦合系统的研究进展[J]. 生物技术通报, 2019, 35(1): 199-206.
WANG Guozhen, WEN Hongyu, CAI Jiaying, et al. Progress in microbial fuel cell coupled constructed wetlands[J]. Biotechnology Bulletin, 2019, 35(1): 199-206.
- [55] 孙浩原. 铬电沉积的研究与进展[J]. 辽宁化工, 2020, 49(7): 879-880+888.
SUN Haoyuan. Research and progress of chromium electro-deposition[J]. Liaoning Chemical Industry, 2020, 49(7): 879-880+888.
- [56] Liu C, Wu T, Hsu P-C, et al. Direct/alternating current electrochemical method for removing and recovering heavy metal from water using graphene oxide electrode[J]. ACS nano, 2019, 13(6): 6431-6437.
- [57] 于栋, 罗庆, 苏伟, 等. 重金属废水电沉积处理技术研究及应用进展[J]. 化工进展, 2020, 39(5): 1938-1949.
YU Dong, LUO Qing, SU Wei, et al. A review on research and application of electrodeposition for heavy metal wastewater treatment[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(5): 1938-1949.
- [58] 卞维柏, 潘建明. 电吸附技术及吸附电极材料研究进展[J]. 化工学报, 2021, 72(1): 304-319.
BIAN Weibai, PAN Jianming. Research progress on electro-sorption technology and fabrication of adsorptive electrode materials[J]. CIESC Journal, 2021, 72(1): 304-319.
- [59] Huang C-C, Siao S-F. Removal of copper ions from an aqueous solution containing a chelating agent by electrosorption on mesoporous carbon electrodes[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 85: 29-39.
- [60] 王丹丹, 徐芳草, 许庆迪, 等. 电吸附耦合电沉积法处理含铜废水研究[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(04): 42-46.
WANG Dandan, XU Fangcao, XU Qingdi, et al. Copper-containing wastewater treatment by coupled electro-adsorption and electrodeposition[J]. Plating and Finishing, 2017, 39(4): 42-46.
- [61] Liu X, Lu S, Liu Y, et al. Performance and mechanism of sulfamethoxazole removal in different bioelectrochemical technology-integrated constructed wetlands[J]. Water Research, 2021, 207: 117814.
- [62] Yang R, Liu M, Yang Q. Microbial fuel cell affected the filler pollution accumulation of constructed wetland in the lab-scale and pilot-scale coupling reactors[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132208.
- [63] 张玉刚, 龙新宪, 陈雪梅. 微生物处理重金属废水的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2008(6): 58-63.
ZHANG Yugang, LONG Xinxian, CHEN Xuemei. Recent advances in research of treating heavy-metal containing wastewater by microorganism[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 31(6): 58-63.
- [64] Akinpelu E A, Ntwampe S K O, Fosso-Kankeu E, et al. Performance of microbial community dominated by *Bacillus spp.* in acid mine drainage remediation systems: A focus on the high removal efficiency of SO_4^{2-} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , and Sr^{2+} [J]. Heliyon, 2021, 7(6): e07241.
- [65] Qu C, Yang S, Mortimer M, et al. Functional group diversity for the adsorption of lead(Pb) to bacterial cells and extracellular polymeric substances[J]. Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987), 2022, 295: 118651.
- [66] Pagliaccia B, Carretti E, Severi M, et al. Heavy metal biosorption by Extracellular Polymeric Substances (EPS) recovered from anammox granular sludge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424(Pt C): 126661.
- [67] Cheung K H, Gu J-D. Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: A review[J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 2007, 59(1): 8-15.
- [68] 杨长明, 张翔, 郝彦璋, 等. 人工湿地污水生态处理技术研究现状、挑战与展望[J]. 工业水处理, 2021, 41(9): 18-25.
YANG Changming, ZHANG Xiang, HAO Yanzhang, et al. Research status, challenges and prospects of constructed wetland technology for wastewater ecological treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(9): 18-25.
- [69] Srivastava P, Abbasi R, Yadav A K, et al. Interrelation between sulphur and conductive materials and its impact on ammonium and organic pollutants removal in electroactive wetlands[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 419: 126417.
- [70] 贺俊钦, 李仕友, 伍随意, 等. 水生植物去除重金属研究进展[J]. 应用化工, 2022, 51(6): 1804-1810.
HE Junqin, LI Shiyu, WU Suiyi, et al. Review on phytoremediation of heavy metal polluted water[J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(6): 1804-1810.
- [71] 周桑扬, 杨凯, 吴晓芙, 等. 人工湿地植物去除废水中重金属的作用机制研究进展[J]. 湿地科学, 2016, 14(5):

717-724.

ZHOU Sangyang, YANG Kai, WU Xiaofu, et al. Research progress on mechanism of heavy metal removal by plants in constructed wetlands[J]. Wetland Science, 2016, 14(5): 717-724.

- [72] 孟丽华. 胶体二氧化钛对水土环境重金属污染控制研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2009: 5-7.
- [73] Tu S X, Ma L, Luongo T. Root exudates and arsenic accumulation in arsenic hyperaccumulating *Pteris vittata* and non-hyperaccumulating *Nephrolepis exaltata* [J]. Plant and Soil, 2004, 258(1-2): 9-19.
- [74] 李晶, 崔丽娟, 张曼胤, 等. 植物对不同类型湿地污染物的去除机制[J]. 水生态学杂志, 2018, 39(3): 1-7.
LI Jing, CUI Lijuan, ZHANG Manyin, et al. Removal mechanism of different types of wetland pollutants by plants[J]. Journal of Hydroecology, 2018, 39(3): 1-7.

- [75] 李光辉, 何长欢, 刘建国. 不同湿地植物的根系泌氧作用与重金属吸收[J]. 水资源保护, 2010, 26(1): 17-20.

LI Guanghui, HE Changhuan, LIU Jianguo. Root oxygen release and heavy metal uptake of various wetland plants[J]. Water Resources Protection, 2010, 26(1): 17-20.

- [76] Shen X, Zhang J, Liu D, et al. Enhance performance of microbial fuel cell coupled surface flow constructed wetland by using submerged plants and enclosed anodes[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 351: 312-318.

- [77] 孙瑞莲, 周启星. 高等植物重金属耐性与超积累特性及其分子机理研究[J]. 植物生态学报, 2005(3): 397-404.
SUN Ruilian, ZHOU Qixing. Heavy metal tolerance and hyperaccumulation of higher plants and their molecular mechanisms: A review[J]. Chinese Journal of Plant Ecology, 2005, 29(3): 397-404.