

气态烷烃基质膜生物膜反应器去除地下水中氧化态污染物研究进展

吴丹妮, 欧阳思蜜, 梁柏均, 郭旭, 赵和平, 赖春宇*

(浙江大学 环境与资源学院, 浙江 杭州 310058)

摘要:随着社会不断发展,民众对饮用水质量的要求日益提高。地下水作为重要的饮用水来源,正面临严峻的氧化态污染物污染问题。近年来,一种以气态烷烃作为电子供体的膜生物膜反应器(Membrane Biofilm Reactor, MBfR)技术在处理地下水中氧化态污染物方面展现出良好的效果与优势。本文首先阐述了气态烷烃基质 MBfR 去除氧化态污染物的工作原理及其技术特点。其次,论述了气态烷烃基质 MBfR 还原硝酸盐、高氯酸盐等不同种类氧化态污染物的可行性与有效性。随后,列举了气态烷烃驱动氧化态污染物还原过程中烷烃氧化菌、污染物还原菌等核心功能菌及相关功能酶,并阐明了其中的微生物作用机制。最后,提出了该技术在应用推广方面所面临的挑战,并阐述了相应的解决思路。本文为地下水中氧化态污染物的绿色、低碳控制提供了新的思路,对天然气利用及地下水修复的新技术研发具有重要的理论指导意义。

关键词:气态烷烃;膜生物膜反应器;氧化态污染物;微生物学机制;复合污染

中图分类号:X523

文献标识码:A

Progress on the removal of oxidized contaminants from groundwater using gaseous alkane-based MBfR

WU Danni, OUYANG Simi, LIANG Bojun, GUO Xu, ZHAO Heping, LAI Chunyu*

(College of Environmental and Resource Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: With the development of society, there is an increasing demand for high-quality drinking water. Groundwater, as an important drinking water source, is facing a serious issue of pollution from oxidized contaminants. In recent years, the gaseous alkane-based membrane biofilm reactor (MBfR) has demonstrated exceptional efficacy and advantages in treating oxidized contaminants in groundwater. This review elucidates the underlying principles and technical characteristics of the gaseous alkane-based MBfR in the bioreduction of oxidized contaminants. Additionally, the feasibility and effectiveness of this approach in degrading various types of oxidized contaminants, including perchlorate and nitrate, are discussed. Furthermore, the related functional enzymes and core microorganisms, such as alkane-oxidizing bacteria and contaminant-reducing bacteria, are elucidated in the gaseous alkane-driven oxidized contaminants reduction process, and the microbiological mechanisms involved in this process are illuminated. Finally, we propose the challenges encountered by this technique in practical application, and shed light on corresponding solutions. This review not only provides novel insights for green and low-carbon management of oxidized pollutants in groundwater, but also bears significant theoretical implications for the utilization of natural gas and development of new technologies for groundwater remediation.

Keywords: Alkane; Membrane biofilm reactor; Oxidized pollutants; Microbiological mechanism; Composite pollution

收稿日期:2023-09-20

DOI:10.20078/j.eep.20231006

基金项目:国家自然科学基金优秀青年科学基金项目(海外)

作者简介:吴丹妮(2001—),女,山东德州人,硕士研究生,研究方向为水污染控制生物技术。E-mail: 22314035@zju.edu.cn

通讯作者:赖春宇(1988—),男,浙江杭州人,研究员,研究方向为水污染控制生物技术。E-mail: laichunyu@zju.edu.cn

地下水作为地球上最大的淡水储备之一,是我国城镇与农村居民饮用水的主要来源,在城市与工农业供水中扮演着重要角色,对人类社会的生产生活至关重要。然而,随着人口增长、工业化和城市化的加速推进,这一宝贵的自然资源正面临日益严重的污染问题。据统计,我国约 90% 城市的地下水都存在着不同程度的污染,并呈现出由点到面、由城市到农村不断扩散的特点^[1]。此外,农村地区由于缺少污水处理设施及排污监管,地下水污染情况也很严峻。近年来,地下水中的氧化态污染物愈加受到各界关注。一方面,即使在低浓度下,该类污染物对人体健康也构成不可忽视的威胁^[2-3];另一方面,各类污水的排放不断加重了地下水中氧化态污染物的污染程度^[4]。随着生活水平的不断提高,民众对于饮用水安全及生态环境的要求也在提高,因此,研发高效的地下水中氧化态污染物的处理技术成为保障饮用水安全及改善生态环境的重要举措。

地下水中的氧化态污染物主要可以分为两类,分别为高价态的非金属无机阴离子(如硝酸盐、溴酸盐、高氯酸盐等)和氧化态重/类金属离子(如铈酸盐、铬酸盐、钒酸盐、硒酸盐等)。氧化态污染物进入地下水的途径多种多样,包括生活污水、工业废水的排放以及土壤中残留农药化肥的迁移等。除硝酸盐浓度普遍在 mg/L 水平外,多数氧化态污染物在地下水中的浓度处于 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的水平,但在某些特殊地区如被工厂污染的地下水中可能达到 mg/L 的水平。例如,中国四川攀枝花钒钛磁铁矿场附近的地下水中钒酸盐的浓度约为 $0.33 \text{ mg}/\text{L}$ ^[5];受美国军工厂影响的地下水中高氯酸盐浓度高达 $20 \text{ mg}/\text{L}$ ^[6]。氧化态污染物往往对人体健康有很大威胁,例如饮用水中硝酸盐超过 $10 \text{ mg}/\text{L}$ 容易引起婴儿高铁血红蛋白症^[7],硒的日摄入量超过 $400 \mu\text{g}$ 可能引发神经紊乱^[8],而高氯酸盐的日摄入量超过 $1 \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 会抑制甲状腺激素产生^[9]。为保障饮用水安全,美国环保署对这些污染物在饮用水中的最高污染标准浓度进行了规定,我国《生活饮用水卫生标准》亦对部分污染物设定了限值。

目前用于处理氧化态污染物的方法主要包括离子交换、活性炭吸附、膜过滤、电渗析等物理或物理化学方法^[2],但这些工艺存在高成本、高能

耗、高碳排等缺点。例如,离子交换树脂、活性炭不仅投资成本高,还需考虑再生问题;电渗析法的耗电量大,间接增加了碳排放;膜过滤技术受限于膜污染问题,膜组件的频繁更换需要高昂的运行成本。此外,上述物理或物理化学技术仅仅实现了污染物的转移而没有将其彻底去除,若不妥善处理可能造成二次污染。

和物理/物理化学技术相比,生物还原法在彻底去除污染物、避免二次污染等方面更具有优势。微生物可以利用外源电子供体驱动氧化态污染物的还原,从而将其转化为无毒或沉淀形态。然而,常规的生物还原技术以甲醇、醋酸钠等作为电子供体,存在成本高、易残留的问题。近年来,一种以气态烷烃作为基质的膜生物膜反应器(Membrane Biofilm Reactor, MBfR)技术备受关注,该技术利用中空纤维膜向附着在膜表面的微生物提供甲烷、乙烷、丙烷或丁烷等气态烷烃作为电子供体和碳源,从而驱动地下水中氧化态污染物的生物还原。相对于传统的物理/物理化学和生物处理方法,该技术具有成本低廉、低碳环保、运行效率高等优点,能有效去除氧化态污染物^[10-12],在地下水污染治理方面具有广阔的应用前景。

本文将介绍气态烷烃基质膜生物膜反应器的工作机理、特点及优势,在此基础上,重点综述气态烷烃驱动地下水中氧化态污染物还原(单一污染、复合污染)的可行性与成效、关键功能微生物及其作用机制。最后,分析该技术在应用推广方面所面临的挑战,并针对性地提出若干项解决措施。

1 气态烷烃基质膜生物膜反应器的工作原理、特点及优势

1.1 气态烷烃基质 MBfR 的工作原理及特点

MBfR 是一种将生物膜法与无泡曝气技术有机结合的装置,工作原理如图 1 所示,气态电子供体进入中空纤维膜膜腔内,随后以无泡曝气的形式从中空纤维膜膜腔扩散至膜表面,从而被附着在膜表面的微生物氧化获得电子。与此同时,氧化态污染物则从液相迁移并被膜上的微生物还原利用。微生物以气态烷烃作为电子供体和碳源,以氧化态污染物作为电子受体,进行代谢活动形成生物膜,并不断将氧化态污染物还原去除,从而达到地下水净化的目的。

无泡曝气是 MBfR 的一大特点。它是指在低

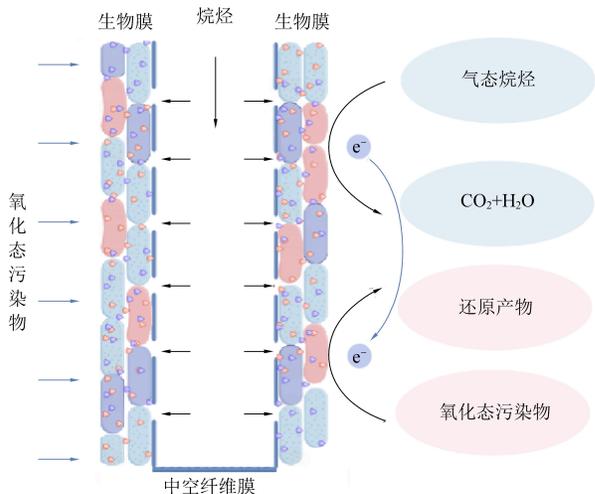


图1 气态烷烃基质膜生物膜反应器工作原理示意图

Fig. 1 Sketch map of the working principle of gaseous alkane-based membrane biofilm reactor

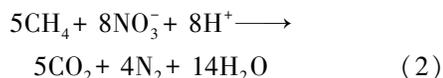
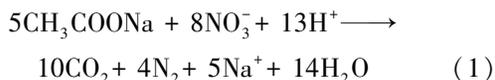
于起泡点的气压驱动下,中空纤维膜内部的气体基质通过微小孔隙高度分散到纤维膜壁上,以分子或微小气泡的形式传入附着在纤维膜上的微生物膜中^[13],这一特点显著提高了MBfR中气体基质的传质效率与利用效率,还降低了传质阻力。张锡辉等^[14]研究表明,当以氧气作为气体基质时,使用聚丙烯中空纤维膜进行无泡曝气的氧传质系数(605.16 h⁻¹)显著高于传统气泡式曝气(<100 h⁻¹),并且无泡曝气能够增加气体与微生物的接触面积,提高气体的利用效率^[15]。此外,由于气体基质不经液相直接进入生物膜内,传质阻力小,单位处理水量下能够比常规曝气法节省约30%的能源^[16],克服了传统气泡式鼓风曝气能耗大、效率低的缺陷。

反向扩散是MBfR的另一重要特点。传统的生物膜属于同向扩散膜(co-diffusion biofilm),污染物与电子供体均从液相一侧向生物膜内扩散,微生物代谢最活跃的部分位于靠近液相的膜外侧;而膜生物膜属于反向扩散膜(counter-diffusion biofilm),电子供体与污染物分别从生物膜的异侧进入膜内,微生物代谢最活跃的区域位于生物膜内部^[17-18]。反向扩散的特点使得MBfR在性能上优于传统生物膜反应器:一方面,由于高活性代谢中心位于生物膜内部,反向扩散膜对外界有毒物质和反应抑制性物质具有更好的抗冲击能力^[19];另一方面,在传统的同向扩散生物膜中,液相扩散层(Liquid Diffusion Layer, LDL)所造成的传质阻力会阻碍电子供体与受体进入生物膜内,从而限制生物膜生长,污染物去除通量难以进一步提升,

为克服LDL抑制往往需要高底物浓度。然而在反向扩散膜中,气体基质由中空纤维膜侧向靠近液相侧传递,LDL能够防止气体基质过快流失到液相中,提高电子供体利用效率,进而提高生物膜的整体活性^[19]。

1.2 气态烷烃基质MBfR去除地下水中氧化态污染物的优势

气态烷烃基质MBfR用于去除地下水中氧化态污染物具有诸多优势。首先,此技术具有极大的成本优势。相比于甲醇、乙酸钠等传统有机碳源,富含甲烷、乙烷、丙烷等气态烷烃的天然气来源广泛、价格低廉。以日处理量1000 t、硝酸盐浓度为100 mg/L的地下水为例,需要投加乙酸钠约30.2 t/a(见式1),成本在13.7万元/年左右,而以天然气(以85%甲烷计)作为电子供体则需约8242 m³/a(见式2),合计仅2.5万元/年,因此每年能够节省11.1万元左右的碳源投加成本。其次,气态烷烃基质MBfR技术能有效减少氧化态污染物处理过程中的碳排放。同样以上述地下水处理过程为例,投加乙酸钠驱动反硝化脱氮的二氧化碳排放量约为16483.8 m³/a,而以天然气(以85%甲烷计)作为电子供体的二氧化碳排放量只有8241.9 m³/年,因此每年约可以减少约8242 m³的二氧化碳排放。最后,由于无泡曝气和反向扩散的特点,此技术还具备气体传质效率高、传质阻力小、气体利用率高的优势。



2 气态烷烃基质MBfR去除地下水中氧化态污染物的可行性与成效

地下水中的氧化态污染物主要分为非金属无机阴离子和氧化态重/类金属离子两类,目前在气态烷烃基质MBfR驱动多种氧化态污染物还原去除方面已经取得了一定进展。此外,由于地下水复合污染的特性,不少学者亦对两种或以上上述污染物共存情况下的还原效果进行了研究。

2.1 气态烷烃基质MBfR还原非金属无机阴离子

气态烷烃基质MBfR能有效去除水体中的硝酸盐,在此过程中,气态烷烃经微生物代谢逐步转化为醇、醛、酸等中间产物,最终生成CO₂。气态烷烃氧化过程中产生的电子可将NO₃⁻逐步还原为

NO_2^- 、 NO 、 N_2O , 最终转化为 N_2 , 实现硝酸盐的去除。经过证实, 甲烷、乙烷、丙烷、丁烷等天然气成分均能够通过 MBfR 驱动反硝化。目前关于甲烷的研究最为丰富。MODIN 等^[20] 利用 MBfR 系统实现了好氧甲烷氧化与反硝化的耦合, 氧气与甲烷的摩尔比为 1.68, 硝酸盐与亚硝酸盐的去除速率可达 $13.7 \text{ mg N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。在进水溶解氧含量为 $7 \sim 9 \text{ mg/L}$ 的条件下, LUO 等^[21] 利用 CH_4 -MBfR 能够将进水中 50 mg/L 的硝酸盐全部去除, 最大去除速率可达 $45 \text{ mg N}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 。CHEN 等^[22] 利用 CH_4 -MBfR 模拟地下水中硝酸盐 (100 mg N/L) 的去除, 利用 N_2 吹扫保证合成进水中溶解氧浓度低于 0.2 mg/L , 高效液相色谱分析表明甲烷可被转化为短链脂肪酸 (Short Chain Fatty Acids, SCFAs), 如乙酸和丙酸, 其浓度分别可达 168.8 mg/L 和 50.2 mg/L , SCFAs 的积累保证了硝酸盐的高效去除, 其去除速率高达 $706 \text{ mg N}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 。CAI 等^[23] 报道了在厌氧 CH_4 -MBfR 系统中, DAMO (Denitrifying Anaerobic Methane Oxidation) 古菌能够实现 $684 \text{ mg N}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 的硝酸盐去除速率。此外, 非甲烷短链气态烷烃也可以作为电子供体驱动硝酸盐还原。王文静^[24] 的研究表明, 在好氧条件下利用 C_2H_6 -MBfR 可以有效去除硝酸盐, 其去除速率可达 $3.23 \text{ mg N}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 。WU 等^[12] 在限氧条件下 (氧气供给速率为 $150 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$) 使用丙烷/丁烷基质 MBfR 还原去除硝酸盐, 其去除速率达到了 $40 \sim 50 \text{ mg N}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 。由以上结果可知, 不同供氧条件及电子供体种类均会影响 MBfR 系统内硝酸盐的去除效果。

气态烷烃基质 MBfR 亦可有效驱动高氯酸盐的还原, 将 ClO_4^- 逐步转化为 ClO_3^- 、 ClO_2^- , 最终还原为无毒的 Cl^- , 达到修复高氯酸盐污染的目的。WU 等^[25] 证实了无论在有氧或无氧条件下, 甲烷基质膜生物膜反应器均可驱动高氯酸盐的还原。长期运行实验结果表明, 在无氧条件下, 高氯酸盐的去除速率为 $4 \text{ mg Cl}/(\text{L} \cdot \text{d})$, 而当提供有限氧 ($10 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$) 时, 甲烷会被转化为挥发性脂肪酸 (Volatile Fatty Acids, VFAs) 并将高氯酸盐的去除速率提高到 $16 \text{ mg Cl}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 。LUO 等^[26] 利用以甲烷作为唯一电子供体的膜生物膜反应器, 在厌氧条件下能够将进水中 5 mg/L 的高氯酸盐完全去除。此外, LAI 等^[10] 证实, 通过 MBfR, 乙烷和丙烷均能在限氧条件下作为唯一电子供体驱动高氯酸盐的还原。

气态烷烃基质 MBfR 能够将 BrO_3^- 先转化为 BrO_2^- , 再进一步将其转化为无毒的 Br^- , 从而实现溴酸盐的去除。LUO 等^[27] 首次证实了限氧条件下 CH_4 -MBfR 驱动溴酸盐还原的可行性。LAI 等^[28] 通过 CH_4 -MBfR 成功将进水中 0.8 mg/L 的溴酸盐彻底还原为溴离子。然而乙烷、丙烷等非甲烷短链气态烷烃能否作为唯一电子供体驱动溴酸盐还原还有待探究。

2.2 气态烷烃基质 MBfR 还原氧化态重/类金属离子

目前, 利用气态烷烃基质 MBfR 驱动硒酸盐还原的研究已被广泛报道。气态烷烃基质 MBfR 能够通过生物膜将 SeO_4^{2-} 先转化为 SeO_3^{2-} , 随后再将 SeO_3^{2-} 转化为不溶于水的单质硒 Se^0 , 实现硒酸盐的高效处理和单质硒的回收, 经生物还原产生的 Se^0 能够形成纳米颗粒, 具有优异的光电与半导体性能, 经济价值潜力巨大^[29]。LAI 等^[30] 利用 CH_4 -MBfR 实现了 SeO_4^{2-} 的生物还原, 其去除率接近 100%, 其中超过 94% 的 SeO_4^{2-} 被还原为 Se^0 。此外, LAI 等^[31] 也证实了在 MBfR 系统中, 乙烷或丙烷可以作为唯一电子供体驱动 SeO_4^{2-} 的生物还原, 这一发现有助于开发原位利用页岩 (普遍含硒, 含量可达 50 mg/Kg , 极易进入附近地下水系统造成硒酸盐污染^[32]) 开采过程中产生的天然气处理硒酸盐污染技术, 具有重要的环保与工程意义。

对于地下水中的铬酸盐污染, 将 Cr(VI) 还原为毒性更低且易于形成沉淀的 Cr(III) 是一种可行的处理方法。LAI 等^[33] 首次证实了 MBfR 系统中以 CH_4 作为唯一电子供体驱动 CrO_4^{2-} 还原的可行性, 在进水溶解氧浓度约为 0.2 mg/L , Cr(VI) 浓度为 3 mg/L 的情况下, 获得了理想的 Cr(VI) 去除率 (95%) 与 Cr(III) 产率 ($> 88\%$)。DONG 等^[34] 报道了在厌氧条件下, 甲烷能够驱动 Cr(VI) 还原, 当进水中 Cr(VI) 浓度为 2.2 mg/L 时, 去除速率可达 $0.28 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 。CHI 等^[35] 利用 C_2H_6 -MBfR 成功实现了 Cr(VI) 和 NO_3^- 的同步去除。

在水环境中, 重金属锑主要以 Sb(V) 和 Sb(III) 两种价态存在, 生物还原法能将有毒、高溶解度的 Sb(V) 转化为易于沉淀的 Sb(III) , 是一种有效的污水除锑技术。FILELLA 等^[36] 研究发现 Sb(V) 通过生物还原转化形成的 Sb_2O_3 微晶, 在光电子器件、阻燃剂、聚氯乙烯稳定剂生产等方面具有潜在应用价值^[37]。已有一些学者利用甲烷基质 MBfR 对 Sb(VI) 的还原去除进行了探索。LAI 等^[38] 首次报道了在 MBfR 系统中, 甲烷能作为唯

一电子供体有效驱动 Sb(V) 还原为 Sb_2O_3 微晶。

V(V) 具有很高的溶解度和毒性,而 V(IV) 毒性较小,在中性或碱性条件下易形成沉淀,将 V(V) 转化为 V(IV) 可以实现污水中钒的脱毒。LAI 等^[39] 在厌氧条件下通过 CH_4 -MBfR,实现了甲烷氧化耦合钒酸盐还原,当进水中 V(V) 的表面负荷为 $363 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 时,其去除率可达 100%。WANG 等^[40] 在缺氧条件下以甲烷作为唯一电子供体实现了钒酸盐的还原, V(V) 的去除速率最高可达 $0.66 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 。

2.3 气态烷烃基质 MBfR 去除复合污染物

地下水中污染物的来源复杂,工业废水的乱排、农药化肥的不合理使用以及固体废弃物的长期堆放等,均会引发多种氧化态污染物的泄露风险,导致地下水复合污染问题。例如,由于硝酸盐在农业上广泛用作肥料(硝酸铵、硝酸钾、硝酸钠等),在富硒土壤的农业区地下水中频繁发现 NO_3^- 与 SeO_4^{2-} 复合污染问题^[30]。地下水中多种污染物同步去除的技术需求,向气态烷烃基质 MBfR 的进一步工程化推广提出了现实挑战。近年来,一些学者已针对该问题开展了相关研究。

硝酸盐是地下水中最普遍的污染因子, NO_3^- 与其他氧化态污染物 (SeO_4^{2-} 、 CrO_4^{2-}) 的复合污染是最常见的问题之一。LAI 等^[30] 的研究结果表明,在充足供应 CH_4 的情况下,向 MBfR 系统中引入 NO_3^- 会抑制 SeO_4^{2-} 还原为 Se^0 的过程 (Se^0 生成率由 94% 降至 75%),但仍能维持 SeO_4^{2-} 与 NO_3^- 的同步去除。LV 等^[41] 建立了 CH_4 -MBBR (membrane batch biofilm reactor) 系统以同步去除 NO_3^- 和 ClO_4^- ,在进水组成不同的各反应阶段, NO_3^- 和 ClO_4^- 均能被完全去除,但去除速率不同:在未引入 NO_3^- 的情况下,进水中 18 mg/L 的 ClO_4^- 去除速率为 $1.66 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$;而当引入 15 mg/L 的 NO_3^- 后, ClO_4^- 的去除速率下降为 $0.64 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, NO_3^- 的去除速率为 $2.76 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, NO_3^- 耗尽后 ClO_4^- 去除速率恢复到 $1.68 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$;当 NO_3^- 和 ClO_4^- 的浓度均为 36 mg/L 时, NO_3^- 的去除速率为 $2.54 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, NO_3^- 耗尽后 ClO_4^- 去除速率由 $0.53 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 恢复为 $1.6 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,可以发现 NO_3^- 对 ClO_4^- 还原的抑制作用是可逆的。此外,WANG 等^[42] 发现,在 CH_4 -MBfR 进水中引入 2.2 mg N/L 的硝酸盐后,即使甲烷供给充足,铬酸盐还原仍受到明显抑制,出水

Cr(VI) 浓度由 0.8 mg/L 上升到 3.48 mg/L , Cr(VI) 去除率由 98% 下降到 10% 以下,推测这可能是由于硝酸盐促进了异养微生物的生长,但同时抑制了甲烷营养菌和铬酸盐还原菌的生长。当后续进水硝酸盐浓度降至 0.66 mg/L 后, Cr(VI) 还原率又恢复到 62.8%。

除了硝酸盐以外,硫酸盐是另一种广泛存在的氧化态离子。尽管硫酸盐通常不被视为污染物,但其存在也会影响其他污染物的去除性能。LV 等^[43] 探究了 CH_4 -MBfR 系统中 SO_4^{2-} 的引入对 CrO_4^{2-} 还原的影响,发现当 SO_4^{2-} 负荷从 $0 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 增加到 $4.7 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,随后又降至 $0 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 的过程中, Cr(VI) 去除率从 60% 提高到 70%,并进一步提高至 90%,这可能是因为硫酸盐还原菌具备 Cr(VI) 还原能力。然而,当 SO_4^{2-} 负荷进一步提高至 $26.6 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 时, Cr(VI) 去除率大幅降至 40%,这是由于 Cr(VI) 和 SO_4^{2-} 还原菌竞争电子供体所致。对于硫酸盐与氧化态污染物共存的污水处理,氧化态污染物需要还原去除,而硫酸盐需要抑制还原,这可以通过调控生物膜厚度、氧气浓度等参数实现。例如 WANG 等^[44] 利用数学模型模拟了 CH_4 -MBfR 处理 CrO_4^{2-} 、 SeO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 三种氧化态离子共存的废水,发现在生物膜厚度 $>300 \mu\text{m}$,水力停留时间 $>4 \text{ h}$,进水溶解氧浓度为 0.3 mg/L 的条件下, CH_4 -MBfR 能够同步高效去除 SeO_4^{2-} 与 CrO_4^{2-} ,去除率均在 90% 以上;并保证 SO_4^{2-} 的还原率低于 10%。

3 气态烷烃基质 MBfR 去除氧化态污染物过程中的关键功能菌及其作用机制

在气态烷烃驱动氧化态污染物生物还原的过程中,气态烷烃的氧化与污染物的还原主要依靠气态烷烃氧化菌、氧化态污染物还原菌等核心功能菌的代谢作用完成,这些功能菌能够通过特异的功能酶催化底物的氧化或还原反应。微生物学机制的研究有助于我们更加深入地了解烷烃氧化驱动氧化态污染物还原的过程,包括其中参与的微生物种类、关键功能酶、功能菌作用模式等,进而加强对 MBfR 去除污染物效能的把控。

3.1 微生物协同作用

在微量氧气存在的条件下,气态烷烃基质 MBfR 系统中的生物膜可以通过气态烷烃氧化菌与氧化态污染物还原菌的种间协同作用去除氧化态污染物,具体机制如图 2 所示。以甲烷氧化耦

合反硝化为例,甲烷氧化菌首先利用甲烷单加氧酶将 CH_4 转化为 CH_3OH ,随后在甲醇脱氢酶的作用下转化为 CHOH ,甲醛既可以经甲醛脱氢酶催化生成甲酸,也可以发酵产生乙酸、乳酸、柠檬酸等中间产物^[45-47],随后硝酸盐还原菌利用这些中间产物作为电子供体,通过反硝化酶系统将 NO_3^- 逐步还原为 N_2 ^[45]。例如,LEE 等^[48]通过微生物群落分析发现,甲烷氧化菌 *Methylococcus* (53%)与硝酸盐还原菌 *Escherichia* (~10%)在缺氧条件 ($\text{DO}=0.045 \text{ mg/L}$)下的 MBfR 系统中占据主导,并通过宏基因组测序证实二者协作介导了好氧甲烷氧化耦合反硝化过程。此外,近年来的研究表明,在厌氧气态烷烃基质 MBfR 系统中,也存在气态烷烃氧化菌与氧化态污染物还原菌的协同作用。例如,CHEN 等^[45]报道了在厌氧条件下的 CH_4 -MBfR 系统中,当进水硝酸盐浓度为 15 mg N/L 时,可以观察到甲烷转化产物短链脂肪酸 (SCFAs) 的积累量随时间波动,即 SCFAs 的生产与消耗同时发生,结合微生物群落表征结果,推测这可能依赖于厌氧甲烷氧化菌 *Candidatus* ‘*Methyloirabilis*’ (22.3%)与异养反硝化菌 *Denitratisoma* (3.7%)的协同作用——后者利用前者生成的 SCFAs 作为电子供体进行反硝化,但目前 *Candidatus* ‘*Methyloirabilis*’将甲烷转化为 SCFAs 的具体机制还有待进一步研究。

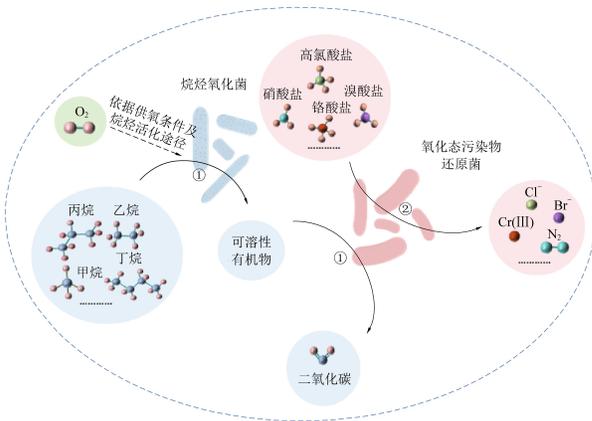


图2 微生物协同作用驱动气态烷烃氧化和氧化态污染物还原

Fig. 2 Gaseous alkanes oxidation and oxidized contaminants reduction via microbial synergy

不局限于甲烷氧化耦合反硝化,微生物协作在以其他污染物为去除目标的气态烷烃基质 MBfR 系统中亦发挥着不可小觑的作用。LAI 等^[39]利用 CH_4 -MBfR 还原去除钒酸盐的过程中发现,甲烷氧化菌 *Methylomonas* 与异养钒酸盐还

原菌 *Denitratisoma* 的协同作用可能驱动了 V(V) 的还原,其中 *Methylomonas* 通过单加氧酶将甲烷活化后为甲醇, *Denitratisoma* 利用甲醇作为电子供体,通过硝酸盐还原酶驱动 V(V) 还原。WANG 等^[49]研究发现在利用甲烷基质 MBfR 驱动硒酸盐还原的过程中,当供氧速率为 $184 \text{ mg/(L} \cdot \text{d)}$ 时, SeO_4^{2-} 去除速率可达 $34 \text{ mg Se/(L} \cdot \text{d)}$,甲烷营养菌 *Methylocystis* (22.6%)与硒酸盐还原菌 *Arthrobacter* (5.5%)、硝酸盐还原菌 *Methyloceanibacter* (13.3%)的协同作用实现了硒酸盐的高效去除,核心功能酶包括甲烷氧化酶系统、硒酸盐还原酶和硝酸盐还原酶。LAI 等^[31]在利用乙烷/丙烷基质 MBfR 驱动硒酸盐还原过程中,通过微生物群落分析发现生物膜中存在丰度较高的烷烃氧化菌 (*Mycobacterium*、*Rhodococcus*)与硒酸盐还原菌 (如 *Variovorax*), SeO_4^{2-} 的去除可能由这两种功能菌协作完成, PICRUST 基因预测结果表明 MBfR 运行期间与烷烃单加氧酶、乙醇脱氢酶、反硝化功能酶相关的基因丰度增加。LAI 等^[10]在 MBfR 系统中利用乙烷/丙烷驱动高氯酸盐还原,通过功能基因测序发现, *Mycobacterium* 是负责乙烷/丙烷氧化的主要微生物, *Dechloromonas* 是可能的高氯酸盐还原菌,二者协作完成乙烷/丙烷氧化与高氯酸盐还原的耦合。该反应过程中,乙烷、丙烷可能在 *Mycobacterium* 的烷烃单加氧酶的催化作用下先转化为醇类,随后又在脱氢酶的作用下依次转化为醛类、酸类,这些中间产物进而作为电子供体,被 *Dechloromonas* 利用,并通过高氯酸盐还原酶将 ClO_4^- 还原为 Cl^- 。

3.2 微生物独立完成气态烷烃氧化与氧化态污染物还原

研究表明,一些烷烃氧化微生物的基因组中同时编码烷烃氧化和污染物还原的酶系统,可独立完成气态烷烃氧化与氧化态污染物的还原,如图3所示。KITS 等^[50]首次报道了一种能够在缺氧条件下独立实现好氧甲烷氧化耦合反硝化的甲基单胞菌 *Methylomonas denitrificans*, sp. nov. type strain FJG1^T,发现其在氧气限制条件下具有不同平常的代谢途径,转录组学分析结果表明编码硝酸盐还原酶、亚硝酸盐还原酶、一氧化氮还原酶以及含铜单加氧酶的基因表达水平显著提高;厌氧条件下单一微生物实现气态烷烃氧化耦合污染物还原的报道则更为广泛。如 HAROON 等^[51]通过组学分析发现 ANME-2d (anaerobic methanotroph-

2d)同时具备厌氧氧化甲烷与 NO_3^- 还原的潜在能力,可在 MCR 酶(*mcrABCDG* 基因编码)的初始催化作用下,通过逆向产甲烷途径活化 CH_4 产生电子,随后在硝酸盐还原酶作用下将 NO_3^- 还原为 NO_2^- ;ETTIG 等^[52] 研究发现一种属于 NC10 门的细菌 *Methylomirabilis oxyfera* 能够在甲烷单加氧酶、NO 歧化酶及 NO_2^- 还原酶的催化作用下通过内微氧途径氧化甲烷并还原 NO_2^- 。在这一过程中, NO_2^- 首先被还原为 NO,随后一氧化氮歧化酶将 NO 歧化为 N_2 和 O_2 , O_2 被单加氧酶利用氧化 CH_4 ,从而完成厌氧甲烷氧化与亚硝酸盐还原的耦合。WU 等^[53] 发现了一种新型细菌 *Candidatus Alkanivorans nitratireducens*,它编码了丙烷氧化与硝酸盐还原过程中所需的酶,因此能够独立完成厌氧丙烷氧化耦合硝酸盐还原。

上述微生物作用机制均有望在气态烷烃基质 MBfR 驱动氧化态污染物还原过程中发挥作用,例如 CHEN 等^[45] 在厌氧 CH_4 -MBfR 驱动硝酸盐还原的启动阶段发现,属于 ANME-2d 的 *Candidatus 'Methanoperedens'* 是优势菌种 (31.1%),能够完全去除进水中 100 mg N/L 的硝酸盐。LUO 等^[21] 利用 CH_4 -MBfR 驱动地下水中硝酸盐还原,16S rRNA 基因扩增子测序及荧光原位杂交技术结果表明,属于 NC10 门的 *Methylomirabilis oxyfera* 独立完成厌氧甲烷氧化与 NO_2^- 还原。

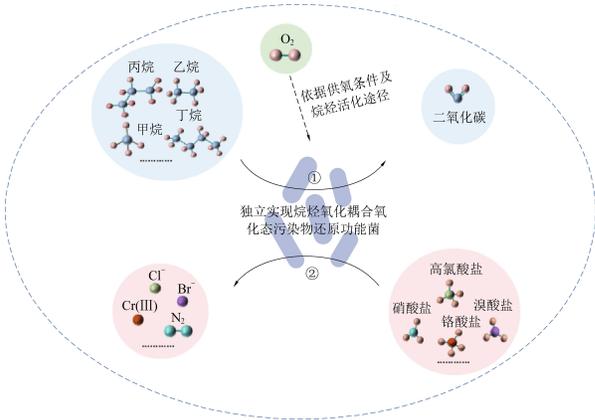


图3 特定微生物独立完成气态烷烃氧化耦合氧化态污染物还原

Fig. 3 Gaseous alkane oxidation coupled to oxidized contaminants reduction by a single microorganism

3.3 复合污染情况下微生物之间的相互作用关系

由于污染物之间的相互作用,复合污染情况下气态烷烃基质生物膜的微生物相互作用机制更加复杂。首先是不同功能微生物对电子供体的竞争作用。在复合污染条件下,可能由于 MBfR 系

统的气态电子供体供给不足,加剧了不同污染物还原菌对电子供体的竞争,进而影响了污染物的去除率。例如, LAI 等^[28] 研究发现,在利用 CH_4 -MBfR 驱动 BrO_3^- (进水浓度为 0.8 mg/L) 还原的过程中,在保证甲烷供给充足的条件下,进水中引入 1 mg/L 的 NO_3^- , BrO_3^- 的去除率从 30% 左右上升至约 60%,这是由于硝酸盐还原菌具备还原 BrO_3^- 的能力;而当进水中引入 5 mg/L 的 NO_3^- 时,此时甲烷供给不足,而 NO_3^- 对电子的竞争能力更强,因此 BrO_3^- 去除率降低约 10%。其次是即使在电子供体充足的条件下,污染物的引入会导致生物膜中功能菌组成或功能基因丰度发生变化,从而影响污染物的还原去除。例如 ZHONG 等^[54] 研究发现,在具有 CrO_4^{2-} 还原能力的 CH_4 -MBfR 系统中引入 NO_3^- ,即使后续又将其移除,优势铬酸盐还原菌由 *Meiothermus* 转变为 *Pelomonas*;PICRUST 基因预测分析发现,与铬酸盐还原相关的基因(例如细胞色素 c551、细胞色素 c561、硝基还原酶)丰度降低,而与反硝化(硝酸盐还原酶、亚硝酸盐还原酶等)、甲烷氧化及发酵相关的基因丰度增加。尽管 CH_4 的供给充足,但引入 NO_3^- 后 CrO_4^{2-} 还原速率明显下降,证明 NO_3^- 还原菌的存在会抑制 CrO_4^{2-} 还原菌生长。最后,由于功能酶的底物多样性,某些微生物可能同时具有还原多种污染物的能力。例如 LAI 等^[28] 在利用 CH_4 -MBfR 驱动 BrO_3^- 和 NO_3^- 还原的研究中发现,引入 NO_3^- 可以通过刺激反硝化细菌的生长而增强 BrO_3^- 的去除,因为这些反硝化菌能够同时还原 BrO_3^- 和 NO_3^- 。

4 气态烷烃基质 MBfR 去除地下水中氧化态污染物所面临的挑战及应对措施

4.1 主要挑战

尽管气态烷烃基质 MBfR 在还原去除地下水中氧化态污染物方面具有许多优势,其应用推广仍面临诸多挑战。首先,由于气态烷烃氧化菌生长缓慢、核心功能菌初期附着困难,挂膜时间长是气态烷烃基质 MBfR 处理地下水所面临的普遍问题;其次,在复合污染条件下,由于污染物之间的竞争及酶抑制作用,气态烷烃基质 MBfR 对复合污染的去除效能往往低于单一污染;此外,部分地区地下水盐分含量高,不仅对微生物具有抑制作用,还会干扰膜材料和膜界面的化学稳定性,增加了气态烷烃基质 MBfR 处理高盐地下水的难度;最后,实际地下水中的重金属等氧化态污染物具

有生物毒性,会抑制关键功能微生物的代谢活动,进而影响 MBfR 处理效果。因此,根据上述问题针对性提出解决方法对此技术的优化与推广至关重要。

4.2 应对措施

4.2.1 通过信号分子调控和膜材料改性加速微生物成膜

加速微生物成膜有利于缩短反应器启动时间,是气态烷烃基质 MBfR 技术优化的关键点之一。

由于信号分子能通过群体感应调控微生物胞外聚合物生成相关基因的表达,因此外源添加或诱导微生物产生信号分子有望降低微生物初期附着的难度,提升微生物成膜速度。例如徐沛峰^[55]研究了外源群体信号感应分子 AHLs 对 H_2 -MBfR 生物膜的影响,发现外源信号分子的加入能够通过刺激胞外聚合物分泌,改变胞外聚合物组分的方式强化微生物的黏附并加速生物膜的生长,进而提升了 NO_3^- 的还原去除效率。此外,膜组件作为 MBfR 的主体部分,承担着传送气体基质以及为微生物提供生长场所的作用,膜的性质如膜表面的粗糙度、气体传质性能等均会显著影响微生物的生长情况,进而影响挂膜速度。通过对中空纤维膜表面进行性质调控或构建额外的附着点,有利于强化功能菌的初期附着以及快速富集生长,进而加快生物膜形成。许多研究表明界面聚合、自聚合、表面接枝等方法对中空纤维膜表面进行改性可以加快挂膜进程。HOU 等^[56]利用界面聚合法在 PVDF 膜表面包覆了一层 3,4-二羟基苯丙氨酸 (DOPA),不仅将气体传质通量提升了 2 倍,还显著提高了中空纤维膜表面的粗糙度,进而有利于微生物附着生长。此外,TERADA 等^[57]将甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 接枝到聚乙烯微孔膜表面,将微生物成膜速度提升了 6~10 倍。

4.2.2 通过特定电子受体引入或多级反应器构建解决复合污染问题

为强化气态烷烃基质 MBfR 处理复合污染物的能力,需要依据复合污染物的组成针对性提出解决措施。

某些污染物还原功能菌能够利用多种电子受体。例如某些硝酸盐还原菌具备还原溴酸盐的能力,且相对容易生长,因此在保证气态电子供体供给充足的情况下,可考虑向 MBfR 系统中引入硝酸盐离子,通过富集反硝化菌以强化溴酸盐的去除,例如 LAI 等^[28]向还原 BrO_3^- 的 CH_4 -MBfR 系

统中引入 NO_3^- ,通过刺激反硝化菌如 *Meiothermus*、*Comamonadaceae* 等的生长来强化 BrO_3^- 的还原, BrO_3^- 的去除率由 50% 上升至 60%。另外,某些共存污染物会改变功能微生物群落从而影响污染物去除效率,例如高负荷硝酸盐的引入会使铬酸盐还原菌丰度降低,即使在电子供体供应充足的情况下也会导致菌群还原铬酸盐的效能降低^[54]。对此,构建多级反应器可以实现不同种类氧化态污染物的还原在空间上分离,以实现复合污染物的有效去除。ZHAO 等^[58]利用两级膜生物膜反应器实现了硝酸盐、高氯酸盐的高效去除并抑制了硫酸盐的还原。通过控制氢气压力,能够使第一级反应器主要用于去除硝酸盐(去除率在 63%~88%),避免高浓度硝酸盐进入二级反应器抑制高氯酸盐的还原。同时,对二级反应器供给低压氢气,能够抑制硫酸盐还原(避免有毒产物硫化氢的生成)的同时实现高氯酸盐有效还原(进水浓度 160~200 $\mu g/L$,二级反应器出水浓度低于 4 $\mu g/L$)。尽管基于氢基质 MBfR 的多级反应器已被证实可以有效应用于复合污染物的去除,但是基于烷烃基质 MBfR 的多级反应器同步去除多种污染物的研究尚待开展。

4.2.3 通过技术耦合、耐盐菌驯化或基因工程技术提升气态烷烃基质 MBfR 处理高盐地下水的能力

部分地区,如罗布泊西北部花岗岩地区^[59]的地下水总含盐量最高可达 50 g/L 以上,新疆昌吉^[60]的地下水总含盐量约为 20 g/L,难以利用生物技术有效处理该类地下水。针对该问题,可在预处理阶段耦合膜过滤等物理化学技术有效降低地下水的盐度,从而提升 MBfR 的处理效能,同时还能够回收部分盐类。此外,可以通过驯化耐盐菌或嗜盐菌,或者通过基因工程技术改造功能微生物,来强化烷烃基质生物膜处理高盐地下水的的能力。例如,孟欣等^[61]从连云港赣榆盐场沉积土中筛选出耐盐菌株 *Halomonas alimentaria* 并将其应用于高盐废水的处理,该菌能够在 24 h 内去除 80% 以上的硝酸盐(硝酸盐初始浓度为 100~250 mg/L)。王瑜瑜等^[62]将耐盐基因 BADH 转入大肠杆菌 *E.Coli* BL21 中以构建耐盐基因工程菌,发现在盐度为 10% 的情况下,*E.Coli* BL21 菌株生长受到明显抑制,而基因工程菌仍能生长。

4.2.4 通过驯化或基因工程技术提升微生物对有毒污染物的耐受性

在应用 MBfR 处理地下水中生物毒性较强的

污染物时,可以通过适应性驯化来逐步提升微生物群落对污染物的去除能力。例如 LAI 等^[33]在利用 CH_4 -MBfR 驱动 CrO_4^{2-} 还原的过程中,设置了 5 个 CrO_4^{2-} 浓度阶段来驯化微生物群落,从而提升生物膜对 CrO_4^{2-} 的耐受性。其次,一些基因强化手段如基因拼接、基因编辑等能够更有效、且针对性地强化微生物耐毒性。AGUILAR - BARAJAS 等^[63]将 *Shewanella* sp.ANA-3 的铬酸盐抗性基因 chrBAC 转移到大肠杆菌中,使工程菌对铬酸盐的抗性提高了 10 倍。

5 总结与展望

气态烷烃基质 MBfR 是一种理想的地下水中氧化态污染物去除技术,能通过微生物的代谢作用实现氧化态污染物的有效去除。其独特之处在于无泡曝气和反向传质,以及气态烷烃电子供体的低成本、低碳排的优异特性。本文综述了气态烷烃基质 MBfR 还原氧化态污染物的可行性与成效、关键功能菌及其作用机制,以及应用推广方面面临的挑战及应对措施,为地下水中氧化态污染物的绿色、低碳控制提供了新的思路。尽管目前关于气态烷烃基质 MBfR 驱动地下水中氧化态污染物还原的研究已取得一定进展,但仍有许多方面需要深入研究。首先,我们需要进一步探索以非甲烷短链气态烷烃为电子供体驱动的氧化态污染物还原过程,包括微生物学机制以及微生物之间能量、物质和信号传递的方式。其次,我们需要实践各种优化调控技术,例如信号分子调控、材料改性、功能菌驯化和改造等,以提高气态烷烃基质 MBfR 在地下水去除氧化态污染物的效果。

参考文献 (References):

[1] 陶静,李铁纯,刁全平.我国地下水污染现状及修复技术发展[J].鞍山师范学院学报,2017,19(4):51-57.
TAO Jing, LI Tiechun, DIAO Quanning. Current situation of groundwater pollution in China and progress in technologies for remediation[J]. Journal of Anshan Normal University, 2017, 19(4): 51-57.

[2] 鞠世杰,迟子芳.膜-生物膜反应器去除水体中氧化态污染物的研究进展[C]//中国环境科学学会环境工程分会.中国环境科学学会2022年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分会场论文集(一).北京:《工业建筑》杂志社有限公司,2022:9.

[3] SCHWARZENBACH R P, ESCHER B I, FENNER K, et al. The challenge of micropollutants in aquatic systems [J]. Science, 2006, 313(5790): 1072-1077.

[4] LAPWORTH D J, BARAN N, STULART M E, et al. Emerging

organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence [J]. Environmental Pollution, 2012, 163: 287-303.

[5] LIU H, ZHANG B, YUAN H, et al. Microbial reduction of vanadium (V) in groundwater: Interactions with coexisting common electron acceptors and analysis of microbial community [J]. Environmental Pollution, 2017, 231: 1362-1369.

[6] MOTZER WE. Perchlorate: Problems, detection, and solutions [J]. Environmental Forensics, 2001, 2(4): 301-311.

[7] ADDISCOTT T M, BENJAMIN N. Nitrate and human health [J]. Soil Use and Management, 2004, 20(2): 98-104.

[8] MORENO REYES R, SUETENS C, MATHIEU F, et al. Kashin-Beck osteoarthropathy in rural Tibet in relation to selenium and iodine status [J]. New England Journal of Medicine, 1998, 339(16): 1112-1120.

[9] BORJAN M, MARCELLA S, BLOUNT B, et al. Perchlorate exposure in lactating women in an urban community in New Jersey [J]. Science of the Total Environment, 2011, 409(3): 460-464.

[10] LAI C Y, WU M, LU X, et al. Microbial perchlorate reduction driven by ethane and propane [J]. Environmental science & technology, 2021, 55(3): 2006-2015.

[11] LAI C Y, WU M, WANG Y, et al. Cross-feeding interactions in short chain gaseous alkane-driven perchlorate and selenate reduction [J]. Water Research, 2021, 200: 117215.

[12] WU M, LAI C Y, WANG Y, et al. Microbial nitrate reduction in propane- or butane-based membrane biofilm reactors under oxygen-limiting conditions [J]. Water Research, 2023, 235: 119887.

[13] 押玉荣,张娅,王晓磊,等.中空纤维膜无泡曝气氧传质性能试验研究[J].中国给水排水,2020,36(1):74-79.
YA Yurong, ZHANG Ya, WANG Xiaolei, et al. Oxygen mass transfer performance of hollow fiber membrane with bubble-free aeration [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(1): 74-79.

[14] 张锡辉,孟庆宇.无泡曝气工艺实验研究[J].科技导报,2006,24(7):24-26.
ZHANG Xihui, MENG Qingyu. Experimental study of bubbleless aeration process [J]. Science & Technology Review, 2006, 24(7): 24-26.

[15] SEMMENS M J, GULLIVER J S, ANDERSON A. An analysis of bubble formation using microporous hollow fiber membranes [J]. Water Environment Research, 1999, 71(3): 307-315.

[16] 郑斐,朱文亭.生物膜法新工艺——无泡曝气膜生物反应器[J].工业用水与废水,2004,35(3):11-14.
ZHENG Fei, ZHU Wenting. A new technology of biomembrane process —— bubble-free aeration membrane biological reactor [J]. Industrial Water & Wastewater, 2004, 35(3): 11-14.

[17] 吕叠龙,李子言,赵和平.膜生物膜法在水污染控制及资源回收中的研究进展[J].微生物学通报,2020,47(10):3287-3304.
LV Panlong, LI Ziyang, ZHAO Heping. Advances in water pol-

- lution control and resource recovery by membrane-supported biofilm reactor[J]. *Microbiology China*, 2020, 47(10): 3287–3304.
- [18] NERENBERG, ROBERT. The membrane-biofilm reactor(MBfR) as a counter-diffusional biofilm process [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2016, 38: 131–136.
- [19] MARTIN K J, NERENBERG R. The membrane biofilm reactor (MBfR) for water and wastewater treatment: Principles, applications, and recent developments [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 122(10): 83–94.
- [20] MODIN O, FUKUSHI K, NAKAJIMA F, et al. Performance of a membrane biofilm reactor for denitrification with methane [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(17): 8054–8060.
- [21] LUO J H, CHEN H, YUAN Z, et al. Methane-supported nitrate removal from groundwater in a membrane biofilm reactor [J]. *Water Research*, 2017, 132: 71–78.
- [22] CHEN H, LIU S, LIU T, et al. Efficient nitrate removal from synthetic groundwater via in situ utilization of short-chain fatty acids from methane bioconversion [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 393(2): 124594.
- [23] CAI C, HU S, GUO J, et al. Nitrate reduction by denitrifying anaerobic methane oxidizing microorganisms can reach a practically useful rate [J]. *Water Research*, 2015, 87: 211–217.
- [24] 王文静. 乙烷基质膜生物反应器去除地下水中硝酸盐和六价铬的研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2021: 9–21.
WANG Wenjing. Removal of nitrate and hexavalent chromium from groundwater by ethane-based membrane biofilm reactor [D]. Jilin: Jilin University, 2021: 9–21.
- [25] WU M, LUO J H, HU S, et al. Perchlorate bio-reduction in a methane-based membrane biofilm reactor in the presence and absence of oxygen [J]. *Water Research*, 2019, 157: 572–578.
- [26] LUO Y H, CHEN R, WEN L L, et al. Complete perchlorate reduction using methane as the sole electron donor and carbon source [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(4): 2341–2349.
- [27] LUO J H, WU M, YUAN Z, et al. Biological bromate reduction driven by methane in a membrane biofilm reactor [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4(12): 562–566.
- [28] LAI C Y, LV P L, DONG Q Y, et al. Bromate and nitrate bioreduction coupled with poly- β -hydroxybutyrate production in a methane-based membrane biofilm reactor [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(12): 7024–7031.
- [29] SRIVASTAVA N, MUKHOPADHYAY M. Biosynthesis and structural characterization of selenium nanoparticles mediated by *Zooglyph ramigera* [J]. *Powder Technology*, 2013, 244: 26–29.
- [30] LAI C Y, WEN L L, SHI L D, et al. Selenate and nitrate bioreductions using methane as the electron donor in a membrane biofilm reactor [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(18): 10179–10186.
- [31] LAI C Y, SONG Y, WU M, et al. Microbial selenate reduction in membrane biofilm reactors using ethane and propane as electron donors [J]. *Water Research*, 2020, 183: 116008.
- [32] TOURTELOT H A. Preliminary investigation of the geologic setting and chemical composition of the Pierre Shale, Great Plains region[M]. US Government Printing Office, 1962.
- [33] LAI C Y, ZHONG L, ZHANG Y, et al. Bioreduction of chromate in a methane-based membrane biofilm reactor [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(11): 5832–5839.
- [34] DONG Q Y, WU Z, SHI L D, et al. Anaerobic methane oxidation coupled to chromate reduction in a methane-based membrane biofilm batch reactor [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(25): 26286–26292.
- [35] CHI Z F, JU S J, WANG W J, et al. Ethane-driven chromate and nitrate bioreductions in a membrane biofilm reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139135.
- [36] FILELLA M, BELZILE N, CHEN Y W. Antimony in the environment: A review focused on natural waters: I. Occurrence [J]. *Earth-Science Reviews*, 2002, 57(1–2): 125–176.
- [37] SOM T, KARMAKAR B. Structure and properties of low-phosphorus antimony glasses and nano glass-ceramics in $K_2O-B_2O_3-Sb_2O_3$ system [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, 356(20): 987–999.
- [38] LAI C Y, DONG Q Y, RITTMANN B E, et al. Bioreduction of antimonate by anaerobic methane oxidation in a membrane biofilm batch reactor [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(15): 8693–8700.
- [39] LAI C Y, DONG Q Y, CHEN J X, et al. Role of extracellular polymeric substances in a methane based membrane biofilm reactor reducing vanadate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(18): 10680–10688.
- [40] WANG Z, SHI L D, LAI C Y, et al. Methane oxidation coupled to vanadate reduction in a membrane biofilm batch reactor under hypoxic condition [J]. *Biodegradation*, 2019, 30(5): 457–466.
- [41] LV P L, SHI L D, DONG Q Y, et al. How nitrate affects perchlorate reduction in a methane-based biofilm batch reactor [J]. *Water Research*, 2020, 171: 115397.
- [42] WANG Z, CHEN X, NI B J, et al. Model-based assessment of chromate reduction and nitrate effect in a methane-based membrane biofilm reactor [J]. *Water Research X*, 2019, 5: 100037.
- [43] LV P L, ZHONG L, DONG Q Y, et al. The effect of electron competition on chromate reduction using methane as electron donor [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2017, 25(7): 6609–6618.
- [44] WANG Z, CHEN X, ZHAO H. Model-based analyses of chromate, selenate and sulfate reduction in a methane-based membrane biofilm reactor [J]. *Environment International*, 2021, 158: 106925.
- [45] CHEN H, LUO J, LIU S, et al. Microbial methane conversion to short-chain fatty acids using various electron acceptors in

- membrane biofilm reactors [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(21): 12846-12855.
- [46] GILMAN A, FU Y, HENDERSHOTT M, et al. Oxygen-limited metabolism in the methanotroph methylomicrobium buryatense 5GB1C [J]. *Peer Journal*, 2017, 5(14): e3945.
- [47] KALYUZHAYAYA M G, YANG S, ROZOVA O N, et al. Highly efficient methane biocatalysis revealed in a methanotrophic bacterium [J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 2785.
- [48] LEE J, ALRASHED W, ENGEL K, et al. Methane-based denitrification kinetics and syntrophy in a membrane biofilm reactor at low methane pressure [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 695: 133818.
- [49] WANG Y, LAI C Y, WU M, et al. Roles of oxygen in methane-dependent selenate reduction in a membrane biofilm reactor: Stimulation or suppression [J]. *Water Research*, 2021, 198: 117150.
- [50] KITS K D, KLOTZ M G, STEIN L Y. Methane oxidation coupled to nitrate reduction under hypoxia by the gammaproteobacterium methylomonas denitrificans, sp. nov. type strain FJG1 [J]. *Environmental Microbiology*, 2015, 17(9): 3219-3232.
- [51] HAROON M F, HU S, SHI Y, et al. Anaerobic oxidation of methane coupled to nitrate reduction in a novel archaeal lineage [J]. *Nature*, 2013, 500(7464): 567-570.
- [52] ETTWIG K F, BUTLER M K, LE PASLIER D, et al. Nitrite-driven anaerobic methane oxidation by oxygenic bacteria [J]. *Nature*, 2010, 464(7288): 543-548.
- [53] WU M, LI J, LEU A O, et al. Anaerobic oxidation of propane coupled to nitrate reduction by a lineage within the class Symbiobacteriia [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 6115.
- [54] ZHONG L, LAI C Y, SHI L D, et al. Nitrate effects on chromate reduction in a methane-based biofilm [J]. *Water Research*, 2017, 115: 130-137.
- [55] 徐沪峰. 外源群体感应信号分子 AHLs 对氢基质生物膜反应器生物膜及反应器效能的影响研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2021: 8-10.
XU Lufeng. Study on the effect of exogenous quorum sensing signal molecules AHLs on the biofilm and reactor performance of hydrogen-based biofilm reactor[D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2021: 8-10.
- [56] HOU Feifei, LI Baoan, XING Minghao, et al. Surface modification of PVDF hollow fiber membrane and its application in membrane aerated biofilm reactor (MABR) [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 140: 1-9.
- [57] TERADA A, YAMAMOTO T, HIBIYA K, et al. Enhancement of biofilm formation onto surface-SCFA modified hollow-fiber membranes and its application to a membrane-aerated biofilm reactor [J]. *Water Science & Technology*, 2004, 49(11-12): 263-268.
- [58] ZHAO H P, ONTIVEROS VALENCIA A, TANG Y, et al. Removal of multiple electron acceptors by pilot-scale, two-stage membrane biofilm reactors [J]. *Water Research*, 2014, 54: 115-122.
- [59] 周旭, 王煜, 李伟平, 等. Pu(IV) 在高盐度花岗岩地下水中的形态分布特征[J]. *原子能科学技术*, 2016, 50(11): 1928-1936.
ZHOU Xu, WANG Yu, LI Weiping, et al. Distribution and chemical species of Pu(V) in high salinity groundwater from granite area [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2016, 50(11): 1928-1936.
- [60] 贾瑞亮, 周金龙, 周殷竹, 等. 干旱区高盐度潜水蒸发条件下土壤积盐规律分析[J]. *水利学报*, 2016, 47(2): 150-157.
JIA Ruiliang, ZHOU Jinlong, ZHOU Yinzhu, et al. Analysis on law of soil salt accumulation under condition of high salinity phreatic water evaporation in arid areas [J]. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2016, 47(2): 150-157.
- [61] 孟欣, 张磊, 丁闻, 等. 耐盐菌 *Halomonas Alimentaria* NY 处理高盐废水的研究[J]. *化工管理*, 2023, 23: 61-64
MENG Xin, ZHANG Lei, DING Wen, et al. Research on the treatment of high-salt wastewater by the salt-tolerant bacterium *Halomonas Alimentaria* NY [J]. *Chemical Enterprise Management*, 2023, 23: 61-64.
- [62] 王瑜瑜, 张春晓, 郭建博, 等. 耐盐基因工程菌降解偶氮染料特性研究[J]. *河北科技大学学报*, 2010, 31(5): 483-486.
WANG Yuyu, ZHANG Chunxiao, GUO Jianbo, et al. Characteristic study on azo dyes degradation by salt-tolerant genetically engineered bacteria [J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology*, 2010, 31(5): 483-486.
- [63] AGUILAR BARAJAS E, PALUSCIO E, CERVANTES C, et al. Expression of chromate resistance genes from *Shewanella* sp. strain ANA - 3 in *Escherichia coli* [J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2008, 285(1): 97-100.