

硝酸盐和甲烷对覆土中苯系物厌氧氧化的影响

柳蓉^{1,2}, 龙焰^{1,2*}, 王立立^{1,2}, 何婷^{1,2}, 叶锦韶^{1,2}

(1. 暨南大学环境学院, 广州 510632; 2. 暨南大学广东省高校水土环境毒害性污染防治与生物修复重点实验室, 广州 510632)

摘要: 苯系物是填埋场填埋气中恶臭有机气体的重要成分之一, 填埋气中的 CH_4 则是重要的温室气体. 填埋覆土层中的微生物可以氧化 CH_4 和苯系物, 因此, 强化微生物的氧化效能有助于削减和控制填埋气的污染. 电子受体还原可耦合甲烷和某些有机物的厌氧氧化, 从而去除甲烷和有机物. 鉴此, 本研究通过静态培养试验, 分析了电子受体 SO_4^{2-} 共存条件下, NO_3^- 和 CH_4 共存对覆土中苯系物厌氧降解的影响. 结果表明不外加 NO_3^- 时, 苯系物抑制 CH_4 的降解, 加入 NO_3^- 后, 苯系物共存反而有利于 CH_4 的去除; 单独添加 NO_3^- 或 CH_4 都能促进填埋覆土中苯系物的去除; 而同时添加 NO_3^- 和 CH_4 能更好地促进苯系物的去除, 甲苯、二甲苯和异丙苯的去除率最高可达 65%、88% 和 82%, 远高于不添加 NO_3^- 和 CH_4 对照处理的 53%、76% 和 31%; NO_3^- 还原与 CH_4 厌氧氧化耦合过程能同步促进苯系物的厌氧氧化.

关键词: CH_4 ; 苯系物; 硝酸盐; 耦合; 填埋覆土

中图分类号: X131; X512 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)05-1785-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.05.038

Effects of Nitrate and CH_4 on Anaerobic Oxidation of BETX in Landfill Cover Soils

LIU Rong^{1,2}, LONG Yan^{1,2*}, WANG Li-li^{1,2}, HE Ting^{1,2}, YE Jin-shao^{1,2}

(1. College of Environment Science, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Key Laboratory of Water/Soil Toxic Pollutants Control and Bioremediation of Guangdong Higher Education Institutes, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: BETX is one of the important components of stink organic gases in landfills, which simultaneously release much of greenhouse CH_4 . The microorganisms in landfill cover soils are able to degrade CH_4 and BETX. Therefore, improving the capacity of biological oxidation of microorganisms in landfill cover soils can effectively reduce and control pollution caused by landfill gases. Some electron acceptors can couple to anaerobic oxidation of methane and some organic pollutants, thus eliminating methane and organic substances. Based on the above theory, this research investigated the effect of nitrate (NO_3^-) and CH_4 on anaerobic degradation of benzene series (toluene, xylene and isopropyl benzene) with coexistence of SO_4^{2-} in landfill cover soils through static incubation experiment. The results showed that BETX inhibited the degradation of CH_4 without adding nitrate, however, BETX instead improved the removal of CH_4 after nitrate addition. Although single addition of nitrate or CH_4 could improve the removal of BETX in landfill cover soils, adding both of them could improve the removal of BETX better as the removal efficiencies for benzene, toluene and isopropyl benzene were respectively reached 65%, 88% and 82%, much higher than those of 53%, 76% and 31% when not adding nitrate and CH_4 . The process of anaerobic methane oxidation coupled to nitrate reduction was able to synchronously improve anaerobic oxidation of BETX.

Key words: CH_4 ; BETX; Nitrate; coupling; landfill cover soils

填埋气是垃圾填埋场运行的主要二次污染问题之一^[1]. 填埋气中不但含有温室气体 CH_4 , 加剧“温室效应”; 同时更含有大量的恶臭气体, 严重干扰填埋场周边的居民的生活. 垃圾填埋场恶臭气体的有机组份大致包括烃类及芳香烃、含硫化合物(如硫醇、硫醚等)、含氮化合物(如氨、胺类、吡啶等)、卤素及衍生物(如卤代烃等)、含氧有机物(如醇、酚、醛、酮等)^[2-6], 其中具有“三致性”的苯系物浓度相对较高可达到 $1\ 000 \sim 1\ 500 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 是最主要的恶臭贡献者之一^[3].

利用生物技术控制填埋气中有害成分气体的释放是最为经济、有效的方式. 填埋气通过填埋场覆

盖层向大气排放的过程中, 覆土中的微生物可吸附-降解一部分气体. 根据报道和本课题组的前期研究: 厌氧条件下, 填埋覆土中的 CH_4 可通过与 NO_3^- 、 NO_2^- 和 SO_4^{2-} 还原耦合进行厌氧氧化^[7-11], 从而有效削减 CH_4 排放; 与此同时, 有报道表明某些混合厌氧菌具有利用多种电子受体, 如 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、

收稿日期: 2015-01-31; 修订日期: 2015-03-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(410013230); 环境保护公益性行业科研专项项目(201109001); 广东高校优秀青年创新人才培育项目(LYM09030); 暨南大学创新与培育基金项目(11612435)

作者简介: 柳蓉(1989~), 女, 硕士, 主要研究方向为固体废物污染控制与资源化技术, E-mail: liurongcm@163.com

* 通讯联系人, E-mail: tlongyan@jnu.edu.cn

Fe^{3+}/Mn^{4+} [12~16] 降解苯系物的功能. 鉴此, 本研究探索了电子受体 SO_4^{2-} 共存条件下, NO_3^- 和 CH_4 对填埋覆土中苯系物(以甲苯、二甲苯和异丙苯为代表)厌氧氧化去除的影响及其相互作用, 以期为填埋场同步控制 CH_4 和恶臭气体排放提供理论参考.

1 材料与方法

1.1 供试样品

本试验所用土样取自广州市某简易垃圾填埋场的最终覆盖层, 属于黏土土质. 该垃圾填埋场主要

收纳周边的居民垃圾以及少量的建筑垃圾, 已封场 12 a 以上, 覆土厚度约为 1 m, 表层植被密布(主要为杂草). 取样时随机选取 5 个采样点进行采样. 采样时, 先将上层杂草拔除, 采集 0.5~1 m 处的覆土, 将各个点采集的覆土混合均匀后装入带盖塑料桶中, 然后运回实验室.

土样运回实验室后, 样品放于阴凉通风处风干. 风干后, 用四分法将样品缩分, 其中一部分过 60 目筛用于测定样品理化性质(表 1), 另一部分置于干净塑料盆储存储备用.

表 1 填埋覆土的理化性质

Table 1 Physico-chemical property of landfill cover soils used in the experiment

项目	pH	含水率/%	TC/%	NO_3^- -N /mg·kg ⁻¹	NO_2^- -N /mg·kg ⁻¹	NH_4^+ -N /mg·kg ⁻¹	SO_4^{2-} /mg·kg ⁻¹
测量值	8.50~8.59	11.80±0.03	15±0.08	14.70±0.23	0.30±0.01	34.21±1.59	590.46±3.75

1.2 试验设计

本研究设置两组试验, 一组为灭菌试验, 一组为无灭菌试验; 每组试验中设置 8 组处理, 每组处理设

3 个平行. 灭菌试验主要是观察土壤对苯系物的吸附. 不同处理中添加的 CH_4 的体积分数约为 14%, NO_3^- -N 含量为 110 mg·kg⁻¹. 具体处理条件见表 2.

表 2 各处理因素及水平¹⁾

Table 2 Factors and levels in the experiment

项目	无灭菌处理					灭菌处理				
	NO_3^- -N /mg·kg ⁻¹	CH_4 /%	甲苯 /μg·m ⁻³	二甲苯 /μg·m ⁻³	异丙苯 /μg·m ⁻³	NO_3^- -N /mg·kg ⁻¹	CH_4 /%	甲苯 /μg·m ⁻³	二甲苯 /μg·m ⁻³	异丙苯 /μg·m ⁻³
空白	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
FA	/	14	/	/	/	/	13.5	/	/	/
FB	110	/	/	/	/	110	/	/	/	/
FAB	110	14	/	/	/	110	13.5	/	/	/
FC	/	/	2 500	2 200	2 500	/	/	2 000	1 400	1 400
FAC	/	14	2 500	2 200	2 500	/	13.5	2 000	1 400	1 400
FBC	110	/	2 500	2 200	2 500	110	/	2 000	1 400	1 400
FABC	110	14	2 500	2 200	2 500	110	13.5	2 000	1 400	1 400

1) F 表示覆土; A 表示 CH_4 ; B 表示 NO_3^- -N; C 表示苯系物(甲苯、二甲苯、异丙苯); 下同

具体操作步骤为: 首先, 取 10.0 g 覆土土样于 50 mL 厌氧瓶中, 加入 2.5 mL KNO_3 溶液或去离子水使其含水率维持在 25% 左右, 且处理组中土壤 NO_3^- -N 含量约为 110 mg·kg⁻¹; 其次, 通过反复抽真空-充纯氩气过程置换瓶中空气后, 立即用异丁基橡胶塞密封并平衡气压后检测瓶中氧气含量, 确保瓶内保持厌氧/兼氧状态; 灭菌处理方法: 先称取 10.0 g 覆土土样于厌氧瓶内, 用异丁基橡胶塞密封, 并在每个橡胶塞上插一个注射器针头, 以防厌氧瓶在灭菌过程中爆炸; 然后放入灭菌锅内灭菌 6 h 以上. 灭菌完成后, 其余操作同未灭菌处理. 然后, 根据设定的 CH_4 体积分数和苯系物的浓度, 用注射器抽出一定量的氩气后, 注入相应量的纯 CH_4 和(或)苯系物混合标准气体, 使得瓶内 CH_4 体积分数为 14%;

甲苯、二甲苯和异丙苯含量分别为 2 500、2 200 和 2 500 μg·m⁻³ 左右; 最后, 将处理好的样品置于 30℃ 恒温箱中培养, 分别在 1、2、6、10、17、24、31、38 d 抽取 1 mL 气体, 测定 CH_4 、 N_2 、 CO_2 、 N_2O 、甲苯、二甲苯、异丙苯的含量. 培养结束后, 分析土壤样品中 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N、 SO_4^{2-} 等离子含量.

1.3 测定指标及方法

土样中 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 SO_4^{2-} 测定方法: 称取 2.500 0 g 土样用 10 mL 蒸馏水提取 1 h 后在 4 000 r·min⁻¹ 下离心 5 min 后采用离子色谱法(DIONEX ICS 2500, IonPac As15 2 mm × 250 mm); NH_4^+ -N 测定方法: 称取 2.500 0 g 土样用 20 mL 2 mol·L⁻¹ 的 KCl 溶液提取 1 h 后采用纳氏试剂分光光度法; TOC 采用重铬酸钾-外加加热法; 同时

测定土壤含水率。

CO₂、N₂、CH₄、N₂O 体积分数采用浙江福立仪器有限公司生产的 GC9790 型气象色谱仪(TCD + 双填充柱进样系统)测定,载气为 99.999% 氩气,进样口、色谱柱和检测器温度分别为 50、50 和 85℃。甲苯、二甲苯、异丙苯含量采用 GC9790 II 型色谱仪(FID 检测器)测定,载气为 99.999% 氮气,进样口、色谱柱温 and 检测器温度分别为 50、200 和 220℃。文中数据统计采用 SPSS 20.0 for Windows 软件,数据作图采用 Origin version 8.0 软件。

2 结果与分析

2.1 各处理样品中 CH₄、N₂、CO₂ 和 N₂O 变化

图 1 为不同处理下各气体含量随时间的变化。

整个试验过程中 N₂O 含量均在检出限以下(无数据显示)。由图 1(a)、1(b)、1(c) 可知,经过灭菌处理的土样,前 17 d N₂、CO₂ 含量非常低,24 d 后略有增加,而 CH₄ 含量前期略有降低,后期趋于稳定,说明灭菌后的土壤微生物活动非常少,且土壤能吸附少量的 CH₄。A 组处理 CH₄ 吸附量在 0.5% ~ 0.6% 之间,FA 和 FABC 吸附量略大,而 FAB 和

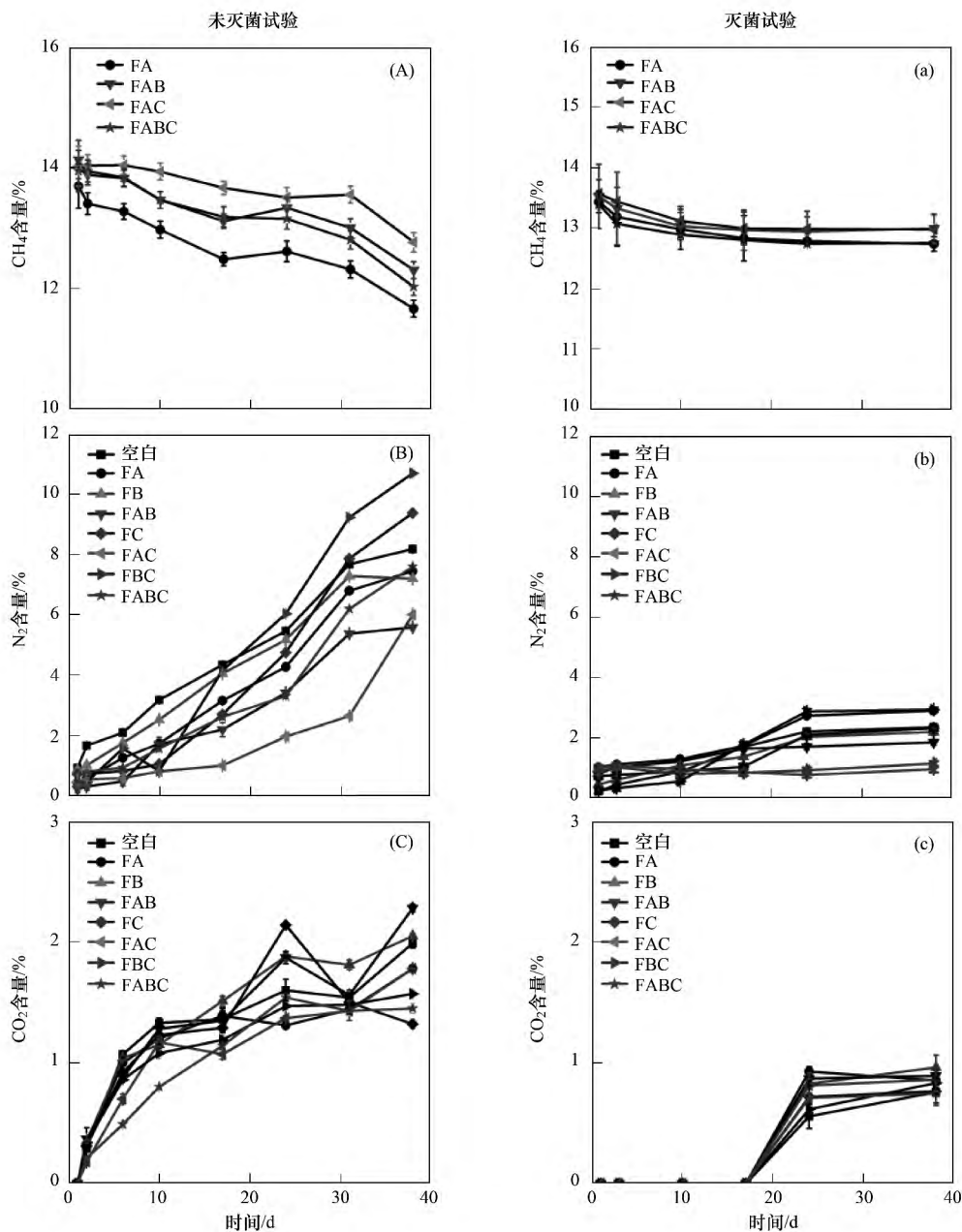


图 1 不同处理下 CH₄、N₂、CO₂ 含量随时间变化

Fig. 1 Changes of CH₄、N₂ and CO₂ contents over time

FAC 略低. 图 1(A)、1(B)、1(C) 表明未灭菌的各土样中 CH_4 含量随时间延长明显降低, 而 N_2 和 CO_2 含量明显升高; 不同处理间 CH_4 下降量为 $\text{FA} \approx \text{FABC} > \text{FAB} > \text{FAC}$, 分别约为 2.0%、1.9%、1.8% 和 1.3%. 可见不外加 NO_3^- 时, 苯系物抑制 CH_4 的降解, 加入 NO_3^- 后, 苯系物共存反而有利于 CH_4 的去除; N_2 产生量 FBC 处理最多, FAC、FAB 处理中 N_2 含量较低, 说明苯系物能促进 N_2 的产生, 而 CH_4 共存不利于 NO_3^- 直接转化为 N_2 ; 各处理中 CO_2 含量差别不大, 都在 2% 左右. 对比灭菌和不灭菌土样中各气体的变化可知, 土样中 CH_4 减少, N_2 和 CO_2 增加主要是由于土壤中的微生物活动所致, CH_4 先被土壤吸附, 然后被土壤中微生物的微生物利用转化.

2.2 各处理样品中苯系物含量变化

图 2 为不同处理土样中甲苯、二甲苯和异丙苯含量随时间的变化.

由图 2 可知, 灭菌土壤中的苯系物浓度培养后迅速降低, 略有波动后逐渐趋向稳定, 说明土壤对苯系物的吸附也是一个动态平衡过程. 在未灭菌的土样中 3 种苯系物浓度均呈随培养时间先快后慢持续下降的趋势; 而且, 各处理中甲苯浓度在培养 20 d 后出现一个短暂的先增后减过程, 可见土壤中同时进行着吸附和生物降解过程, 甲苯浓度的增加可能是由于二甲苯和异丙苯在微生物的作用下降解生成甲苯产物所致. 培养结束时不同处理中甲苯去除率分别为: FC, 53.0%; FAC, 57.0%; FBC, 55.0%, FABC, 为 65.0%; 二甲苯去除率分别为: FC,

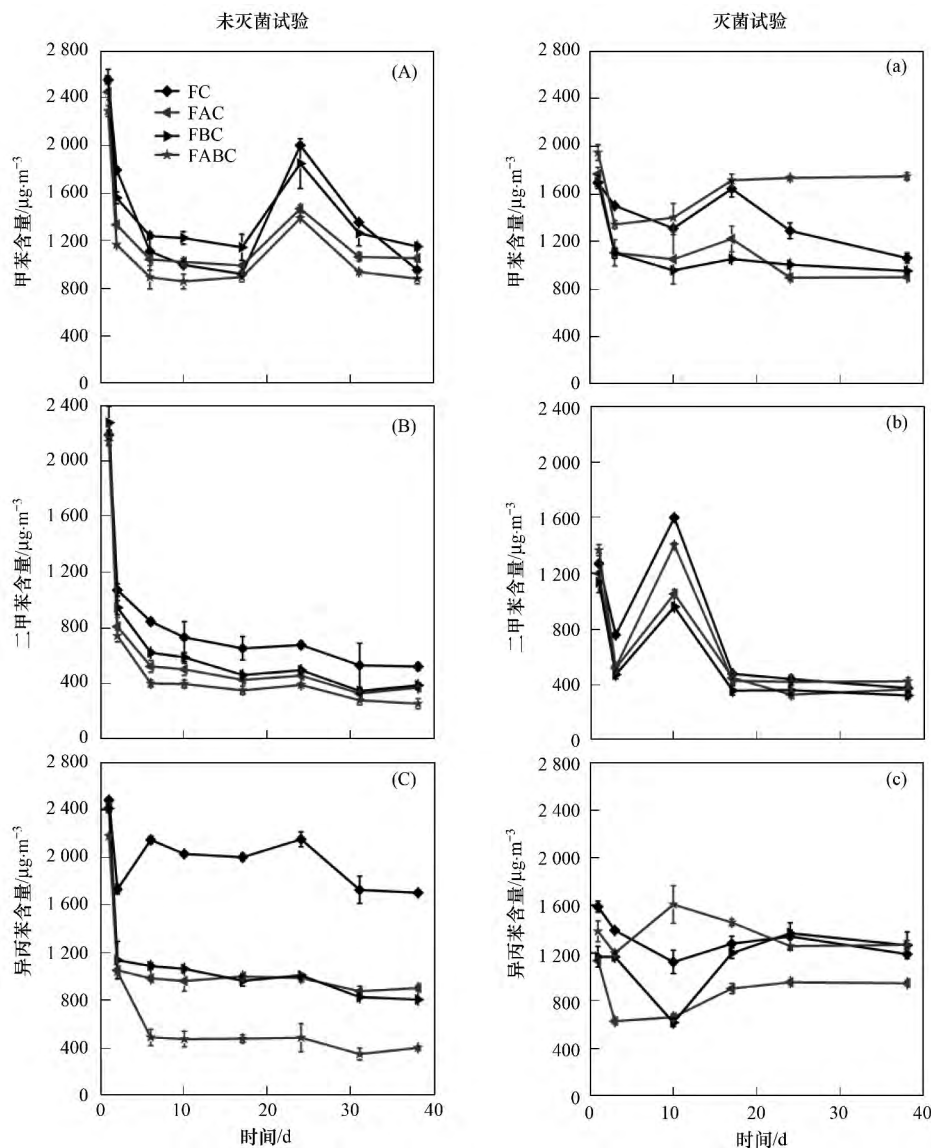


图 2 不同处理样品顶空中苯系物浓度随时间变化

Fig. 2 Changes of toluene, xylene, isopropyl benzene concentrations in the headspace of different samples over time

76.0%; FAC, 83.0%; FBC, 83.0%; FABC, 88.0%; 异丙苯去除率分别为: FC, 31.0%; FAC, 63.0%; FBC, 67.0%; FABC, 82.0%。以 FAC 和 FABC 两组处理甲烷下降量和 4 组处理中以不同处理为因素, 对甲苯、二甲苯异丙苯降解率进行单因素方差分析, 结果表明各组处理两两之间均有显著性差异 ($P < 0.05$)。可见, 单独添加 CH_4 和 NO_3^- 均有利于苯系物的去除, 同时添加 CH_4 和 NO_3^- 能更好地促进苯系物(尤其是二甲苯和异丙苯)的去除。结合灭菌处理中 CH_4 及苯系物的吸附情况可知, CH_4 和 NO_3^- 对苯系物去除的促进主要是生物作用, 它们可促进苯系物的厌氧降解。本试验中各苯系物的降解效率为二甲苯 > 异丙苯 > 甲苯, 与邓栋等^[12]报道的苯系物厌氧条件下降解的难易顺序“二甲苯 > 甲苯”的结果也基本吻合。

2.3 不同处理土样中各离子含量变化

试验结束后开瓶取土样进行 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N 和 SO_4^{2-} 测定, 各离子的变化结果见图 3。

由图 3 可知, 未灭菌试验中不同处理组各离子含量及消耗量发生了明显的变化, 而灭菌后不同处理土样间的离子仅略有差异。结合试验后期灭菌处理样品有少量 CO_2 和 N_2 产生的情况, 分析可能是由于后期一些未完全灭活的微生物芽孢萌发导致试验后期有少量微生物活动所致。

进一步对为灭菌处理样品中的离子消耗量/含量进行方差分析的结果表明, 处理后样品各离子含量/消耗量与原始土样存在显著差异。添加 CH_4 的 4 组处理的 NO_3^- 消耗量为 $\text{FAB} > \text{FABC} > \text{FA} \approx \text{FAC}$; NO_2^- -N 含量为 $\text{FABC} > \text{FAB} > \text{FA} \approx \text{FAC}$, 相较于空白, FABC 和 FAB 的 NO_2^- 含量增加, FA 和 FAC 的 NO_2^- 含量略有减少; NH_4^+ -N 含量为 $\text{FAC} > \text{FAB} > \text{FABC} > \text{FA}$, 与空白相比均有所降低; SO_4^{2-} 消耗量为 $\text{FABC} > \text{FAB} \approx \text{FA} > \text{FAC}$ 。结合培养过程 CH_4 降低量为 $\text{FA} \approx \text{FABC} > \text{FAB} > \text{FAC}$ 的情况。可知, 苯系物与 CH_4 共存时, 加入 NO_3^- 明显有助于 CH_4 的去除, 而且此过程中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的消耗量明显增加; 不外加 NO_3^- 时, 加入苯系物明显抑制了 CH_4 的降解; 加入 NO_3^- 后, 苯系物反而有利于 CH_4 的去除; 结合离子和 N_2 数据可知, 添加苯系物虽未增加 NO_3^- 的消耗, 但有助于土壤中的 N 转化为 N_2 ; 而且, NO_3^- 共存时, 添加苯系物明显促进了 SO_4^{2-} 还原。

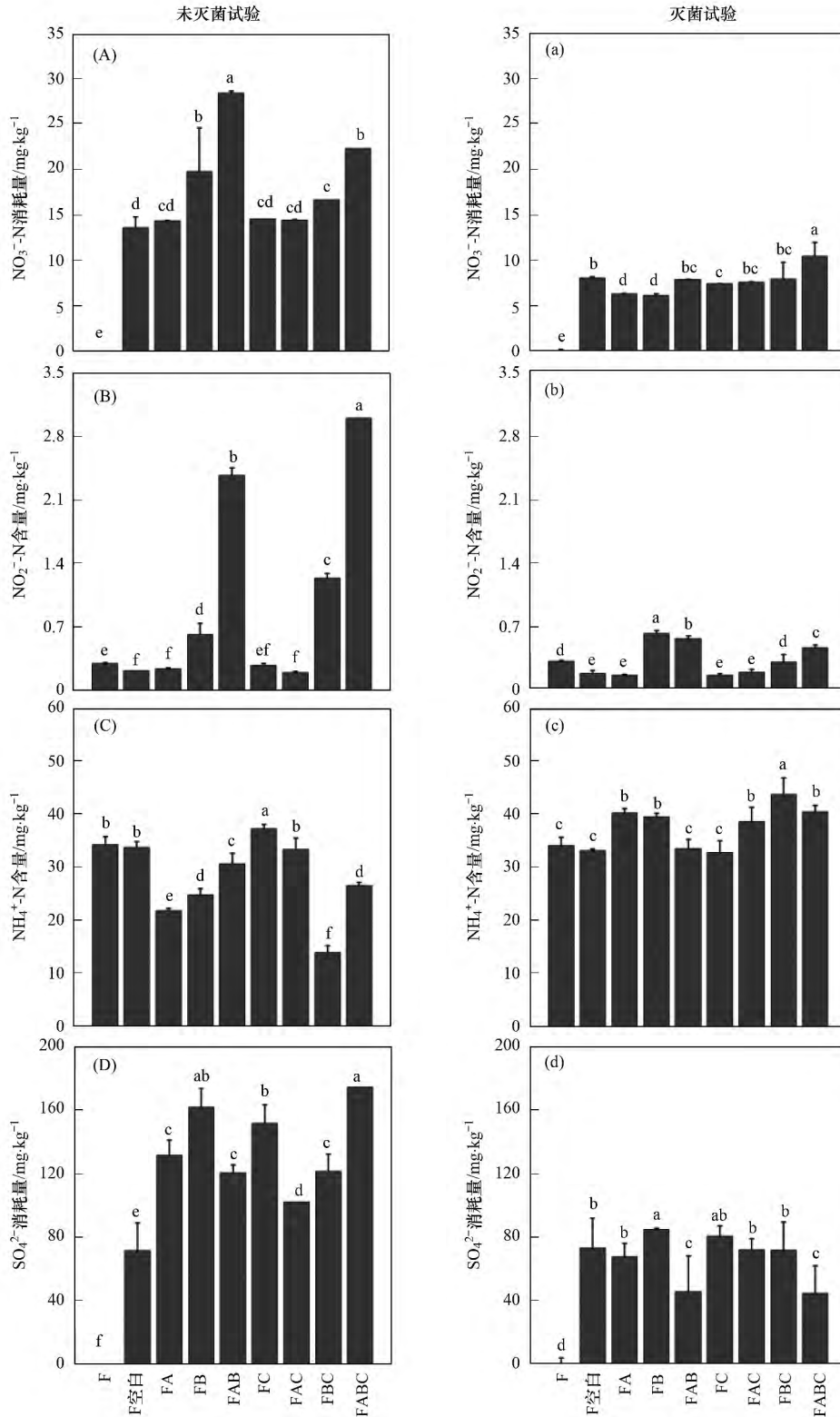
添加苯系物的 4 组处理中, NO_3^- 消耗量顺序为

$\text{FABC} > \text{FBC} \approx \text{FAC} \approx \text{FC}$; NO_2^- -N 含量为 $\text{FABC} > \text{FBC} > \text{FC} \approx \text{FAC}$; NH_4^+ -N 含量为 $\text{FC} > \text{FAC} > \text{FABC} > \text{FBC}$, FC 高于空白, FAC 等于空白, 而 FABC 和 FBC 低于空白; SO_4^{2-} 消耗量为 $\text{FABC} > \text{FC} > \text{FBC} > \text{FAC}$; 苯系物中甲苯、二甲苯和异丙苯降解大小顺序为 $\text{FABC} > \text{FBC} \approx \text{FAC} > \text{FC}$ 。可见, 不外加 NO_3^- 时, CH_4 促进苯系物去除过程中并未伴随着 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 同步消耗; 而外加 NO_3^- 时, CH_4 促进苯系物去除过程中伴随更多 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的同步消耗, 说明高、低两种 NO_3^- 浓度下, CH_4 促进苯系物去除的机制不同。高浓度 NO_3^- 共存时, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 可能作为电子受体参与了苯系物的氧化过程。当体系中不存在 CH_4 时, 加入 NO_3^- 促进了苯系物去除, 但此过程未增加 NO_3^- 或 SO_4^{2-} 消耗量, 但体系中 NO_2^- -N 含量增加, 且更多 NH_4^+ -N 被去除, N_2 产量增加; 而当 CH_4 共存时, 添加 NO_3^- 促进苯系物去除的同时 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 还原量增加。

添加 NO_3^- 的 4 组处理中, NO_3^- 消耗量为 $\text{FAB} > \text{FABC} \approx \text{FB} > \text{FBC}$; NO_2^- -N 含量为 $\text{FABC} > \text{FAB} > \text{FBC} > \text{FB}$; NH_4^+ -N 残留含量为 $\text{FAB} > \text{FB} \approx \text{FABC} > \text{FBC}$, 均低于空白对照; SO_4^{2-} 消耗量为 $\text{FABC} \approx \text{FB} > \text{FAB} \approx \text{FBC}$ 。高浓度 NO_3^- 存在时, 不是苯系物而是 CH_4 的存在明显促进 NO_3^- 还原, 但苯系物的存在明显促进了 SO_4^{2-} 的消耗, 可见 SO_4^{2-} 还原与苯系物氧化关系更密切。但是, 外加 NO_3^- 且 CH_4 共存时, 苯系物去除量增加的过程中伴随着 NO_2^- -N 含量增加, 且部分 NH_4^+ -N 同时去除, N_2 产生量增加, 有利于离子态氮的无害化转化。

3 讨论

苯系物和 CH_4 在覆土中的去除都遵循吸附-降解模式。单独添加 NO_3^- 或 CH_4 都能促进覆土中苯系物的去除; 同时添加 NO_3^- 和 CH_4 对覆土中苯系物的去除有更好的促进作用。而且, CH_4 和 NO_3^- 主要通过促进苯系物的厌氧降解, 从而加速苯系物的去除。当不外加 NO_3^- 时, 苯系物明显抑制 CH_4 的去除, 这可能可能是由于苯系物对 CH_4 代谢微生物的毒性所致。然而, 外加 CH_4 却能促进苯系物降解, 但此过程中并未伴随 SO_4^{2-} 或 NO_3^- 的同步还原, 说明 CH_4 对苯系物的协同代谢存在多种途径。当外加 NO_3^- 使土壤中维持较高的 NO_3^- 浓度时, 苯系物不是抑制, 而是促进 CH_4 去除; 而 CH_4 促进苯系物去



a、b、c、d 表示各离子含量/消耗量在 $\alpha=0.05$ 水平上差异显著

图 3 不同处理下各离子含量/消耗量变化

Fig. 3 Changes of ion contents/consumption during incubation in different treatments

除过程中伴随更多 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 还原,说明 NO_3^- 是驱动 CH_4 和苯系物共同降解的重要媒介,且 SO_4^{2-}

还原也与 NO_3^- 还原, CH_4 及苯系物的降解密切相关.

NO_3^- 在 CH_4 共存或不共存的情况下均能促进苯系物的降解,但两者机制可能不同. 当不添加 CH_4 , NO_3^- 促进苯系物去除时并未导致 NO_3^- 或 SO_4^{2-} 还原量增加,但是体系中 NO_2^- 含量明显增加,而且该过程有利于 NH_4^+-N 去除和 N_2 形成;而当 CH_4 共存时, NO_3^- 添加促进苯系物去除的同时 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 还原量增加,说明只有 NO_3^- 和 CH_4 共同作用时,苯系物的降解才能与 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 耦合, CH_4 也是驱动苯系物协同降解必不可少的媒介. 文献 [13, 17] 在 NO_3^- 还原条件下对苯降解的微生物特性研究结果表明,与苯的厌氧降解较为相关的过程是 NO_3^- 还原为 NO_2^- ,而不是 NO_2^- 进一步还原为 N_2 的过程. 因此,可以推测单独添加 NO_3^- 可能为苯系物的降解提供电子受体,促进其降解,且产物 NO_2^- 可能通过厌氧氧化转化成 N_2 ; 而 CH_4 共存时,更多的 NO_3^- 作为电子受体被还原低价态,但并未完全转化为 N_2 .

此外,高浓度 NO_3^- 存在时,不是苯系物而是 CH_4 的存在明显促进 NO_3^- 还原,但苯系物的存在明显促进了 SO_4^{2-} 的消耗. SO_4^{2-} 能为苯系物氧化提供电子受体^[18, 19],未添加 NO_3^- 的处理 FAC 和 FC 均有较高的 SO_4^{2-} 还原量表明土壤中共存的高浓度 SO_4^{2-} 被利用为电子受体. 从电子受体还原产生的能量的角度,一般认为 NO_3^- 的利用优先于 SO_4^{2-} ^[20],而根据本课题组前期的研究和文献报道^[21],厌氧条件下,一些自养反硝化细菌能利用 NO_3^- 氧化 SO_4^{2-} 还原的产物 S^{2-}/S^0 , NO_3^- 和 SO_4^{2-} 还原之间能相互促进. 据此推测 NO_3^- 在耦合状态下对苯系物降解的促进作用很可能是通过促进 SO_4^{2-} 还原,从而间接驱动苯系物降解.

不外加 NO_3^- 时, CH_4 促进苯系物去除过程中并未伴随着 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 同步消耗; 而外加 NO_3^- 时, CH_4 促进苯系物去除中过程伴随更多 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的同步消耗,这可能是由于高、低两种 NO_3^- 浓度下, CH_4 促进苯系物去除的机制不同. 本课题组前期的试验结果表明在厌氧条件下,甲烷氧化能与硝酸盐还原和硫酸盐还原发生耦合反应(DAOM 和 SAOM),而这两个过程对于甲烷去除的贡献程度取决于 NO_3^--N 与 SO_4^{2-} 的浓度比. Xu 等^[22, 23] 研究报告硝酸盐和硫酸盐可以在高浓度有机物质存在的情况下两者之间可以相互促进,发生共同的还原作用. 也有研究表明,在 CH_4 /苯系物单独或共同存在的情况下,经过一段时间的培养后,微生物群落是不相同

的^[24]. 因此在高、低两种 NO_3^- 浓度下, CH_4 协同代谢苯系物去除的机制有可能不同. 在高 NO_3^- 浓度下, NO_3^- 起主要作用,可能与厌氧甲烷氧化发生耦合反应通过内好养途径生成氧原子^[8, 25],从而氧化苯系物; 在低 NO_3^- 浓度下, SO_4^{2-} 起主要作用,细菌 ANME-2 氧化甲烷的同时将硫酸盐还原为零价硫(S^0)^[21],从而降解苯系物.

总之, CH_4 和苯系物共存时,二者能同时利用 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 作为电子受体发生氧化反应,从理论上来说,苯系物应较容易反应. NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的存在,主要可能是作为电子受体促进苯系物厌氧降解,或者通过耦合 CH_4 厌氧氧化,协同代谢苯系物; 至于单独添加 CH_4 促进苯系物降解原因还需要进一步的研究.

4 结论

覆土对苯系物的去除是先吸附后降解; 单独添加 NO_3^- 或 CH_4 都能促进填埋覆土中苯系物的降解. 同时添加 NO_3^- 和 CH_4 能更好地促进苯系物的去除,且不降低 CH_4 去除率; 甲苯、二甲苯和异丙苯的去除率最高可达 65%、88% 和 82%, 远高于不添加 NO_3^- 和 CH_4 对照处理的 53%、76% 和 31%. NO_3^- 和 CH_4 对苯系物降解的共同作用很可能是 NO_3^- 还原耦合 CH_4 厌氧氧化过程中促进了 SO_4^{2-} 还原,从而间接驱动了苯系物降解.

参考文献:

- [1] Allen M R, Braithwaite A, Hills C C. Trace organic compounds in landfill gas at seven U. K. waste disposal sites [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(4): 1054-1061.
- [2] Liu J Y, Liu J H, Xu W L. Review and Outlook on MSW Sanitary Landfill Technology in China [J]. *Environmental Sanitation Engineering*, 2007, **15**(4): 58-61.
- [3] Zou S C, Lee S C, Chan C Y, et al. Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China [J]. *Chemosphere*, 2003, **51**(9): 1015-1022.
- [4] 彭绪亚, 余毅, 刘国涛. 不同降解阶段填埋垃圾体的气体渗透特性研究[J]. *中国沼气*, 2003, **21**(1): 8-11.
- [5] Dincer F, Odabasi M, Muezzinoglu A. Chemical characterization of odorous gases at a landfill site by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, **1122**(1-2): 222-229.
- [6] Hurst C, Longhurst P, Pollard S, et al. Assessment of municipal waste compost as a daily cover material for odour control at landfill sites [J]. *Environmental Pollution*, 2005, **135**(1): 171-177.
- [7] Beal E J, House C H, Orphan V J. Manganese- and iron-dependent marine methane oxidation [J]. *Science*, 2009, **325**

- (5937): 184–187.
- [8] Ettwig K F, Butler M K, Paslier D L, *et al.* Nitrite-driven anaerobic methane oxidation by oxygenic bacteria [J]. *Nature*, 2010, **464**(7288): 543–548.
- [9] Hu B L, Shen L D, Lian X, *et al.* Evidence for nitrite-dependent anaerobic methane oxidation as a previously overlooked microbial methane sink in wetlands [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, **111**(12): 4495–4500.
- [10] Raghoebarsing A A, Pol A, Van De Pas-Schoonen K T, *et al.* A microbial consortium couples anaerobic methane oxidation to denitrification [J]. *Nature*, 2006, **440**(7086): 918–921.
- [11] 刘妍妍, 龙焰, 尹华, 等. 硝酸盐对矿化垃圾中兼/厌氧甲烷氧化的影响[J]. *环境科学*, 2013, **34**(11): 4349–4355.
- [12] 邓栋, 刘翔. BTEX 厌氧降解纯菌株的筛选及降解效率影响因素研究[J]. *农业环境科学学报*, 2008, **27**(5): 1991–1996.
- [13] Burland S M, Edwards E A. Anaerobic benzene biodegradation linked to nitrate reduction [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, **65**(2): 529–533.
- [14] Coates J D, Chakraborty R, Lack J G, *et al.* Anaerobic benzene oxidation coupled to nitrate reduction in pure culture by two strains of *Dechloromonas* [J]. *Nature*, 2001, **411**(6841): 1039–1043.
- [15] Lovley D R, Woodward J C, Chapelle F H. Rapid anaerobic benzene oxidation with a variety of chelated Fe(III) forms [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1996, **62**(1): 288–291.
- [16] Coates J D, Anderson R T, Lovley D R. Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons under sulfate-reducing conditions [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1996, **62**(3): 1099–1101.
- [17] Da Silva M L B, Ruiz-Aguilar G M L, Alvarez P J J. Enhanced anaerobic biodegradation of BTEX-ethanol mixtures in aquifer columns amended with sulfate, chelated ferric iron or nitrate [J]. *Biodegradation*, 2005, **16**(2): 105–114.
- [18] Hu Z F, Dou J F, Liu X, *et al.* Anaerobic biodegradation of benzene series compounds by mixed cultures based on optional electronic acceptors [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, **19**(9): 1049–1054.
- [19] Dou J F, Liu X, Hu Z F, *et al.* Anaerobic BTEX biodegradation linked to nitrate and sulfate reduction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **151**(2–3): 720–729.
- [20] 豆俊峰, 丁爱中, 孙寓姣. BTEX 污染物的厌氧降解机制及微生物特性分析[J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 2009, **45**(5): 547–553.
- [21] Milucka J, Ferdelman T G, Polerecky L, *et al.* Zero-valent sulphur is a key intermediate in marine methane oxidation [J]. *Nature*, 2012, **491**(7425): 541–546.
- [22] Xu X J, Chen C, Wang A J, *et al.* Bioreactor performance and functional gene analysis of microbial community in a limited-oxygen fed bioreactor for co-reduction of sulfate and nitrate with high organic input [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **278**: 250–257.
- [23] Xu X J, Chen C, Wang A J, *et al.* Kinetics of nitrate and sulfate removal using a mixed microbial culture with or without limited-oxygen fed [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2014, **98**(13): 6115–6124.
- [24] Su Y, Xia F F, Tian B H, *et al.* Microbial community and function of enrichment cultures with methane and toluene [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2014, **98**(7): 3121–3131.
- [25] Wu M L, Ettwig K F, Jetten M S M, *et al.* A new intra-aerobic metabolism in the nitrite-dependent anaerobic methane-oxidizing bacterium *Candidatus ‘Methylomirabilis oxyfera’* [J]. *Biochemical Society Transactions*, 2011, **39**(1): 243–248.