

矿化垃圾中 Fe(III) 还原耦合 CH₄ 厌氧去除特性

王立立^{1 2} 何婷^{1 2} 龙焰^{1 2*} 刘常宝^{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性污染物防治与生物修复重点实验室, 广州 510632)

摘要: 填埋场内 Fe 的含量极其丰富, 被誉为“世界第三大铁库”, 同时又是重要的甲烷释放源. 本研究利用 Fe 的变价特性, 结合矿化垃圾可用作生物覆盖材料的特点, 设计反应器模拟填埋场覆土层, 通过添加 FeCl₃ 研究了 Fe(III) 对 CH₄ 厌氧去除的影响及与共存电子受体 NO₃⁻、SO₄²⁻ 之间的相互作用. 结果表明, 矿化垃圾中添加 Fe(III) 可明显促进 CH₄ 厌氧去除, CH₄ 含量随时间变化符合零级动力学, 去除速率(以 CH₄/干垃圾计) 达 1.28 mmol·(kg·d)⁻¹. 厌氧条件下 CH₄ 共存时, 外加 Fe(III) 有利于矿化垃圾中形成活性 Fe(II) 与共存电子受体 NO₃⁻、SO₄²⁻ 还原形成耦合效应, 从而加速 NO₃⁻、SO₄²⁻ 的消耗.

关键词: 甲烷; 厌氧去除; 矿化垃圾; Fe(III) 还原; 耦合

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)04-1558-08 DOI: 10.13227/j.hjks.201606032

Characteristics of Anaerobic Methane Removal Coupled to Fe(III) Reduction in Aged Refuse

WANG Li-li^{1 2}, HE Ting^{1 2}, LONG Yan^{1 2*}, LIU Chang-bao^{1 2}

(1. School of Environment, 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: Landfills are the third largest iron reservoir and one of the largest sources of methane release. Iron, as a kind of transition metal, plays a particularly important role in environmental biogeochemistry and is closely linked to the biogeochemical cycle of C, S and N. The aged refuse could be utilized as bio-cover material to improve the removal of contaminants. Therefore, this work investigated the effect of iron reduction on anaerobic removal of methane, and the interactions of ferric iron with nitrate and sulfate in the aged refuse. The columns were operated as landfill bio-covers and recirculated leachate with addition of FeCl₃ solution. In the experiment, three columns were used, two of them were used as controls (named as B1 and B3), B1 was fed with leachate and CH₄, whereas B3 was only recirculated with leachate adding FeCl₃. The treatment B2 was fed with the above two substrates. During the operation of columns, the contents of CH₄, CO₂ and N₂ in the gas, and the concentrations of NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, SO₄²⁻, Fe(III) and Fe(II) in the leachate and refuse were respectively determined. The results showed that adding ferric iron obviously enhanced the removal of methane in anaerobic aged refuse, the decrease of methane content with time obeyed zero-order kinetic, and the rate of methane removal (denoted as CH₄/aged refuse) reached 1.28 mmol·(kg·d)⁻¹. In the anaerobic condition, methane could improve the reduction of Fe(III) to dissolved, active and bioavailable Fe(II). The active Fe(II) probably coupled to the transformation of NO₃⁻ and SO₄²⁻, and thus accelerated the removal of NO₃⁻ and SO₄²⁻.

Key words: methane; anaerobic removal; aged refuse; Fe(III) reduction; coupling

CH₄ 是重要的温室气体^[1]. 垃圾填埋场作为三大 CH₄ 释放源之一, 其每年约释放 CH₄ 16 ~ 22 Tg^[2], 占全球 CH₄ 通量的 10% ~ 19%^[3]. 填埋气在通过覆盖层向大气释放的过程中, 能被其中的微生物氧化, 因此, 可利用生物技术控制填埋场甲烷排放. 铁是生物圈最常利用的变价金属, 其价态变化与 C、S、N、P 的生物地球化学循环及重金属转化密切相关^[4], 已受到研究者的高度关注. 填埋场内 Fe 的含量极其丰富, 被誉为“世界第三大铁库”^[5]. 据报道, 不同填埋龄垃圾样品中 Fe(III) 和 Fe(II) 含量变化范围分别为 16 156.2 ~ 10 551.9 mg·kg⁻¹ 和 10 741.0 ~ 7 366.1 mg·kg⁻¹. 而且伴随垃圾填埋

龄的增加, 因异化铁还原作用持续将垃圾中的 Fe(III) 还原为 Fe(II), Fe(II) 含量会不断积累^[6]. 针对 Fe(III) 与 CH₄, 以往的研究中人们大多关注稻田土、沉积物等介质中 Fe(III) 对产甲烷的抑制作用. 且普遍认为, Fe(III) 通过与产甲烷菌竞争电子供体(乙酸盐、氢气)抑制电子传递到产甲烷过程, 从而抑制 CH₄ 产生. 然而, 随着研究深入, 人们发现 Fe(III) 不仅影响 CH₄ 产生, 而且可以调控 CH₄ 氧

收稿日期: 2016-06-06; 修订日期: 2016-11-15

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(2011467001)

作者简介: 王立立(1973~), 女, 博士, 硕士生导师, 主要研究方向为废水生物处理, E-mail: towanglili@163.com

* 通信作者, E-mail: Tlongyan@jnu.edu.cn

化. 早在 1980 年 Zehnder 等^[7]就发现在缺氧环境或消化污泥中添加 FeCl₂ 和 FeCl₃ 可以促进 CH₄ 氧化的现象; 2009 年 Beal 等^[8]发现沉积物中存在能够利用水铁矿的甲烷氧化菌, 从微生物角度证明 Fe(III) 可驱动厌氧甲烷氧化(anaerobic oxidation of methane, AOM). 此后, 研究者陆续从能量^[9]、地球化学^[10]、电子平衡计算和分子生物学检测^[11]等角度证明 Fe(III) 还原耦合 AOM 普遍存在于淡水^[12]、海洋沉积物^[13]、湿地^[14]、地下蓄水层中^[11]. 2016 年最新的研究报道证明 *methanosarcinales*(甲烷叠球菌) 厌氧条件下能够利用 Fe(III) 将 CH₄ 转化成 CO₂, 而且该过程中还原得到的 Fe(II) 能供其他细菌的新陈代谢所用^[15].

矿化垃圾是具有独特性质如含有多种微量元素、金属、腐殖质, 并富含各种功能微生物的介质,

表 1 垃圾理化性质

Table 1 Physico-chemical properties of the aged refuse

项目	测量值	项目	测量值
pH	7.85 ~ 7.95	NO ₂ ⁻ -N/mg·kg ⁻¹	3.83 ± 0.52
含水率/%	34.37 ± 0.40	NH ₄ ⁺ -N/mg·kg ⁻¹	37.35 ± 0.66
Fe/mg·kg ⁻¹	33 311.00 ± 20.50	SO ₄ ²⁻ -N/mg·kg ⁻¹	1 315.00 ± 1.53
Fe(II)/mg·kg ⁻¹	1 197.72 ± 130.97	TC/%	3.37 ± 1.41
Fe(III)/mg·kg ⁻¹	7 464.86 ± 188.60	NO ₃ ⁻ -N/mg·kg ⁻¹	144.00 ± 2.03

表 2 渗滤液理化性质

Table 2 Physico-chemical properties of the leachate

项目	测量值	项目	测量值
pH	8.62	NO ₂ ⁻ -N/mg·L ⁻¹	3.83 ± 0.16
Fe/mg·L ⁻¹	560.00 ± 10.19	NH ₄ ⁺ -N/mg·L ⁻¹	165.35 ± 0.80
Fe(II)/mg·L ⁻¹	1.66 ± 0.11	SO ₄ ²⁻ -N/mg·L ⁻¹	371.19 ± 7.23
Fe(III)/mg·L ⁻¹	22.10 ± 1.26	COD/mg·L ⁻¹	1 556.67 ± 11.22
NO ₃ ⁻ -N/mg·L ⁻¹	15.50 ± 0.29		

1.2 试验装置

本试验所用模拟反应柱结构见图 1.

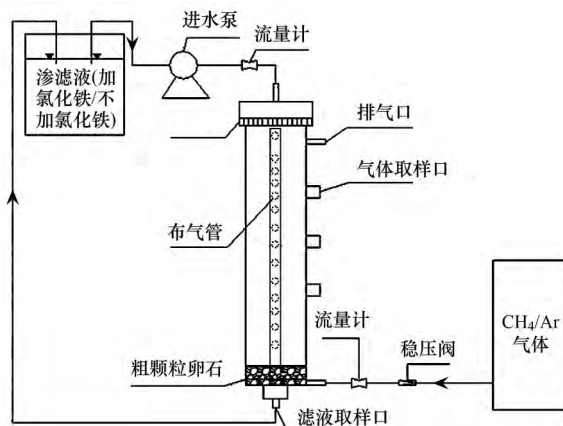


图 1 反应柱结构示意图

Fig. 1 Schematic of the reaction columns

可用作功能性覆盖材料, 有利于 CH₄ 氧化从而可减少填埋场 CH₄ 的释放^[16]. 本研究利用矿化垃圾模拟填埋场覆盖层兼/厌氧区域, 研究了 Fe(III) 还原对 CH₄ 去除的影响及其与共存电子受体 SO₄²⁻、NO₃⁻ 间的相互作用, 以期为发展填埋场生物法去除 CH₄ 调控技术提供指导.

1 材料与方

1.1 供试样品的采集及预处理

试验中所用垃圾取自广州某山谷型简易填埋场. 该填埋场无渗滤液、填埋气收集系统, 主要受纳周边居民的生活垃圾和建筑垃圾, 封场超过 10 a. 垃圾样品的采集及预处理见文献^[17], 垃圾理化性质见表 1. 试验中所用渗滤液取自广州市兴丰垃圾填埋场渗滤液处理厂的 SBR 反应器出水, 水质特性见表 2.

反应柱采用 $\phi 16$ cm(不包括壁厚) 的圆柱形硬质 PVC 管制成, 高 1 m, 其底部设穿孔板和锥斗收集渗滤液, 反应器上部留出 10 cm 的气室. 柱内放置一根 $\phi 2$ cm, 长约 70 cm 的 PVC 细孔管, 用于导排气体.

反应柱装填时, 先在穿孔板上装填 6 ~ 10 cm 的石砾, 然后填入约 65 cm 左右的矿化垃圾, 最后再铺 3 ~ 5 cm 厚的细沙. 反应柱上方设置布水器和气体排放孔, 布水器外接渗滤液进水管, 气体排放孔外接气体排放管. 反应柱右侧均匀设置 3 个取样口. 进气时, 将底部的进气管与高压钢瓶相接, 通过稳压阀和流量计控制 CH₄ 通入.

1.3 试验设计与运行

本研究共设 3 个反应柱(B1、B3 为对照, B2 为

处理),每个反应柱填入约 10 kg 矿化垃圾,填埋垃圾湿密度约为 $807.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. B1 中充入约 3.9 L CH_4 以维持柱内初始 CH_4 含量约为 30% (体积比),并回灌渗滤液; B3 不充 CH_4 ,仅回灌添加 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (以 Fe 计) 的渗滤液; B2 中充入约 3.9 L CH_4 且回灌添加 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的渗滤液.

反应柱气密性检查合格后,先用 Ar 气多次冲洗 3 个反应柱,取气样,气相色谱检测,至氧气低于检测限后停止冲洗, B1、B2 充入 CH_4 . CH_4 充气流速为 $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,通气约 4 min 后,停止进气. 2 h 后,从各取样口抽气检测 CH_4 浓度,并根据检测结果进行相应调整,以确保 CH_4 浓度达到试验要求. 开始运行时,用蠕动泵将 0.5 L 渗滤液定时从反应柱上方泵入矿化垃圾中,进水速率为 $0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. 每 2~3 d 从反应柱底部收集渗滤液并回灌至矿化垃圾中. 当 CH_4 消耗殆尽时,再次用 Ar 气洗柱,充入 CH_4 ,进行下一周期的运行.

反应柱运行过程中,根据渗滤液出水中 Fe(III) 浓度和 CH_4 去除情况适时回灌的渗滤液中补充氯化铁. 由于渗滤液在运行过程中会有所损失,所以当渗滤液体积低于 150 mL 时,补充渗滤液原液至 500 mL. 另考虑到矿化垃圾中本底 Fe(III) 和 NO_3^- -N 较高,为更好地比较研究 Fe(III) 和 NO_3^- -N 间相互关系, B1 反应柱预先通入 CH_4 、回灌蒸馏水,预运行一个月左右,以消耗 NO_3^- -N 至相对低的水平.

1.4 指标分析

1.4.1 气体测定

每 2~3 d 从各个取样口分别抽取 1 mL 滞留气体用气相色谱法测定 N_2 、 N_2O 、 CO_2 和 CH_4 体积分数. 本研究中使用福立 GC9790 型气相色谱仪, TCD 检测器,载气为 99.999% 氩气,流速为 $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 进样口、色谱柱和检测器的温度分别为 50、50 和 85°C .

1.4.2 渗滤液分析

每 7 d 取渗滤液样,测定 pH、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N 和 SO_4^{2-} ,每 15 d 左右测定渗滤液中 Fe(II),每 30 d 左右测定 Fe(III) 和总铁. pH 值采用 pH 计测定; COD 采用重铬酸钾法; NH_4^+ -N 采用纳氏试剂光度法; NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 SO_4^{2-} 采用离子色谱法; Fe 采用微波消解-ICP 法; Fe(II) 和 Fe(III) 采用邻菲罗啉分光光度法(HJ-T 345-2007).

1.4.3 垃圾理化性质

矿化垃圾中总有机碳(TC)测定采用重铬酸钾外加热法; NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 测定采用氯化钾溶液提取-分光光度法(国家环境保护标准 HJ 634-2012); SO_4^{2-} 用水提取后,离子色谱法测定; Fe 微波消解后用 ICP; Fe(II) 用 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$ 提取,提取液经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,邻菲罗啉分光光度法测定 Fe(II); Fe(III) 经盐酸羟胺还原为 Fe(II) 后测总 Fe(II) 量,总 Fe(II) 量减去 Fe(II),即得 Fe(III).

1.5 数据与统计与分析

文中数据分析采用 SPSS 20.0 软件,作图采用 Origin Version 9.0 软件.

2 结果与分析

2.1 气体变化

反应柱运行期间 N_2 、 CH_4 和 CO_2 的量变化见图 2.

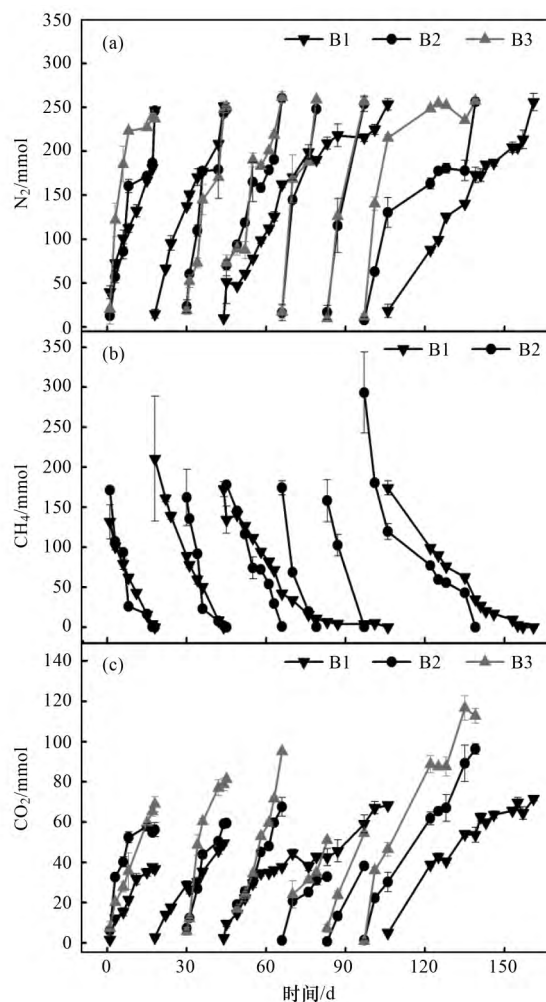


图 2 N_2 、 CH_4 和 CO_2 的量变化

Fig. 2 Variations of N_2 , CH_4 and CO_2 contents

由图2可知,添加Fe(III)明显促进了CH₄的去除.约160 d的运行时间内,B1完成了4个周期,而B2在139 d内完成了6个周期,分别累积去除CH₄ 688.57 mmol和1 136.55 mmol.而且,B1去除CH₄速率随运行周期增加总体呈递减趋势,各周期内去除CH₄的平均速率(以CH₄/干垃圾计)依次为0.70、0.77、0.26和0.30 mmol·(kg·d)⁻¹;B2的CH₄去除速率稳定在一定的范围内,依次为0.91、1.03、0.81、1.28、1.08和0.58 mmol·(kg·d)⁻¹(其中第6周期去除速率

较低为未及时补充外源氯化铁所致).Fe(III)促进CH₄去除的同时,也促进了CO₂的产生.B1、B2、B3分别累积产生CO₂ 225.91、350.48和463.51 mmol.各反应柱单个周期内N₂产生量基本一致,均约250 mmol.各反应柱中CH₄去除量、CO₂和N₂累积产生量的相关性分析结果表明:B1、B2中CH₄去除与CO₂、N₂产生呈正相关(B1: $r = 0.975, P = 0; r = 0.999, P = 0$. B2: $r = 0.976, P = 0; r = 0.998, P = 0$).各反应柱中CH₄、CO₂随时间变化的动力学拟合结果见表3.

表3 各反应柱中CH₄去除和CO₂生成的动力学方程¹⁾
Table 3 Kinetic equations of CH₄ removal and CO₂ production in columns

反应柱	CH ₄	CO ₂
B1	$c_t = -0.40t + 11.89 (R^2 = 0.97)$	$c_t = 0.11t + 0.31 (R^2 = 0.93)$
B2	$c_t = -0.72t + 13.18 (R^2 = 0.90)$	$c_t = 0.19t + 0.33 (R^2 = 0.90)$
B3	/	$c_t = 0.26t + 0.40 (R^2 = 0.95)$

1) 动力学方程为 $c_t = -kt + c_0$, c_t 、 t 、 k 和 c_0 分别表示底物浓度(mmol·L⁻¹)、反应时间(d)、反应速率常数[mmol·(L·d)⁻¹]以及初始浓度(mmol·L⁻¹),其中 k 和 c_0 分别为运行周期下的反应速率平均值和初始浓度平均值

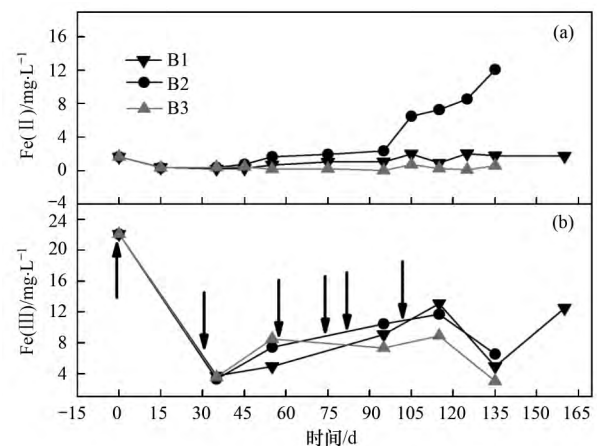
由表3可知,CH₄去除和CO₂生成都符合零级反应动力学.B2的CH₄去除及CO₂生成速率常数都明显大于B1,即添加外源氯化铁后CH₄去除与CO₂生成同步进行,说明B1、B2中CO₂产生与CH₄去除直接相关,反应柱内可能进行AOM反应.此外,B3的CO₂生成速率常数明显高于B1、B2,说明在无CH₄的厌氧环境下,Fe(III)也可能利用其它有机物作为电子供体进行厌氧氧化反应,生成CO₂.

2.2 反应柱渗滤液中离子变化

2.2.1 Fe(II)和Fe(III)

反应器运行期间渗滤液中Fe(II)和Fe(III)的变化见图3.

由图3可知,矿化垃圾具有持铁能力.渗滤液中的Fe(III)及外加的FeCl₃被矿化垃圾持留,3个反应柱出水渗滤液中Fe(III)浓度均始终低于渗滤液背景值(22.1 mg·L⁻¹).但是,3个反应柱出水中Fe(II)的变化明显不同.B2的Fe(II)浓度从45 d开始有所增加,95 d以后明显增加,达到12.06 mg·L⁻¹;B1的Fe(II)浓度随反应柱运行后期略有增加,达到2.04 mg·L⁻¹;而B3的Fe(II)浓度在运行过程中基本不变,始终低于渗滤液背景值(1.66 mg·L⁻¹).比较B1、B2和B3出水中Fe(II)浓度变化差异可推知CH₄共存明显有利于Fe的活化,B1、B2反应柱内Fe(III)还原产生了溶解性的活性Fe(II).另外,从矿化垃圾中Fe(II)、Fe(III)含量变化来看(数据未列出),B1中Fe(II)含量50 d时



箭头表示B2和B3添加氯化铁

图3 Fe(II)和Fe(III)浓度变化

Fig. 3 Variations of Fe(II) and Fe(III) concentrations

已由1 197.72 mg·kg⁻¹增加到1 575.67 mg·kg⁻¹、100 d时为2 155.78 mg·kg⁻¹,B2柱100 d时Fe(II)含量为1 496.32 mg·kg⁻¹,139 d时为1 963.92 mg·kg⁻¹;而B3反应器中Fe(II)含量虽然随反应柱运行有所增加,但试验结束时Fe(II)含量仍低于初始值,为1 037.12 mg·kg⁻¹.B1、B2和B3中Fe(III)含量随反应器运行逐渐减少,至100 d时B1减少至2 100.00 mg·kg⁻¹左右;B2试验结束时才降至2 175.0 mg·kg⁻¹左右,B3则为3 081.12 mg·kg⁻¹.由此也可印证,CH₄共存的确促进了Fe(III)还原为Fe(II).结合外加Fe(III)量计算,B1和B2中Fe(III)还原量差异不大;而B3中Fe(III)虽

可能利用矿化垃圾中其他电子供体进行还原,但反应活性明显低于 B1、B2,且 Fe 可能被固定成其他不易利用的形态,因此运行后测得的 Fe(II) 含量反而低于初始值。

2.2.2 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N 和 SO_4^{2-}

各反应柱渗滤液中 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 变化见图 4, SO_4^{2-} 变化见图 5。

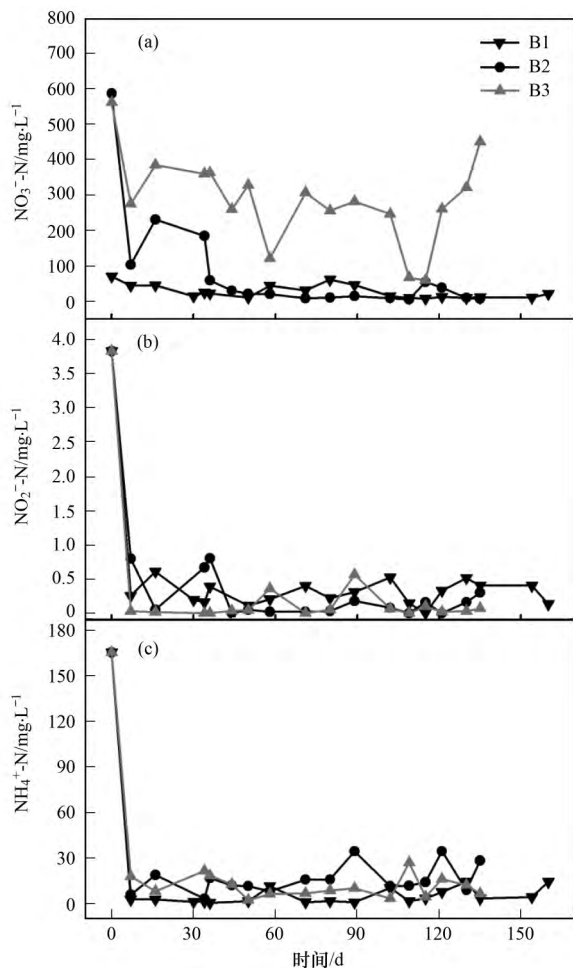


图 4 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 浓度变化

Fig. 4 Variations of NO_3^- -N, NO_2^- -N and NH_4^+ -N concentrations

由图 4 可知, B1、B2 反应柱中 NO_3^- -N 浓度逐渐降低, B2 由 $586.20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $6.66 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, B1 由 $70.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $10.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, B3 中 NO_3^- -N 浓度波动较大, 试验后期反而由 $65.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $449.57 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。从矿化垃圾中的 NO_3^- -N 变化来看(数据未列出), B1 50 d 时为 $35.00 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右, 160 d 才降至 $10.00 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下; B2 迅速消耗, 50 d 时已降至 $10.00 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右, 而 B3 较慢, 100 d 时仍有 $100.00 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右, 139 d 时迅速减少至 $35.00 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。反应初期, B1、B2、B3 出水中 NH_4^+ -N 迅速降低, 但后续运行期间 3 个反应

柱内 NH_4^+ -N 浓度均在一定范围内波动。而从矿化垃圾中 NH_4^+ -N 变化来看(数据未列出), 3 个反应柱(尤其是 B1)运行后期(100 d 后)矿化垃圾中 NH_4^+ -N 有所累积。可见, 有 CH_4 共存时, 外加 Fe(III) 明显加速了 NO_3^- -N 的去除; 而无 CH_4 共存时, 加入 Fe(III) 也明显影响矿化垃圾中 N 的转化。结合外源 Fe(III) 添加, 可推测 3 个反应柱内在 Fe(III) 相对丰富的情况下可能发生 Fe(III) 还原耦合的 NH_4^+ -N 氧化, Fe(III) 还原与 NO_3^- -N 还原能进行耦合, 且在有 CH_4 共存时, 耦合作用更明显。

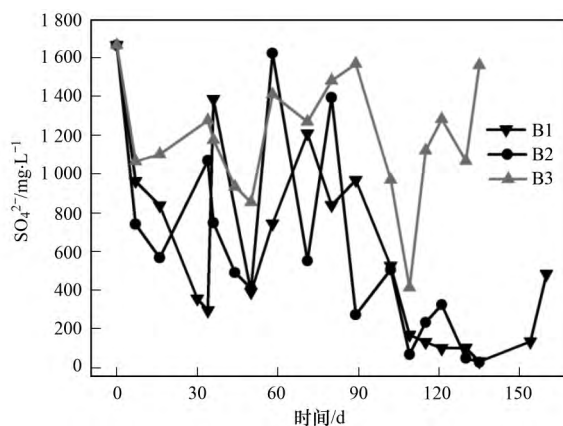


图 5 SO_4^{2-} 浓度变化

Fig. 5 Variation of SO_4^{2-} concentration

由图 5 可知, B1、B2 的 SO_4^{2-} 浓度总体呈波浪式下降趋势, 且 B2 波动幅度更大, 而 B3 大幅波动但未明显降低。对照矿化垃圾中 SO_4^{2-} 含量的变化(数据未列出), B1、B2、B3 分别由初始的 $1315.15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降低到 106.56 、 63.36 和 $484.80 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。可见, CH_4 共存促进了 SO_4^{2-} 的消耗, 此时外加 Fe(III) 也同时促进了 SO_4^{2-} 的消耗。

此外, B2、B3 能较好地去除渗滤液中的有机污染物。在 102 d 之前, B2、B3 出水 COD 浓度均低于 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 后期升高至 $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右; 而 B1 整个运行过程出水 COD 浓度均维持在 $300 \sim 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间(数据未列出)。可见, Fe(III) 有利于去除有机物。

2.3 气体和离子变化的相互关系

反应柱中各指标的统计分析结果表明: B2 中 CH_4 去除分别与 NO_3^- -N、 SO_4^{2-} 减少正相关 ($r = 0.666$, $P = 0.005$; $r = 0.57$, $P = 0.021$), 与 Fe(II) 增加正相关 ($r = 0.87$, $P = 0.00$), 表明 B2 中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Fe(III) 能同时促进 CH_4 去除。B2 中 N_2 产生和 NO_3^- -N、 SO_4^{2-} 减少正相关 ($r = 0.97$, $P = 0.01$; $r = 0.54$, $P = 0.03$), 与 Fe(II) 增加正相关 ($r =$

0.88, $P=0.01$), 与NH₄⁺-N减少不相关($P>0.05$); NO₃⁻、NO₂⁻减少与Fe(II) 增加正相关($r=0.65$, $P=0.04$; $r=0.64$, $P=0.05$); 表明SO₄²⁻、Fe(III) 和NO₃⁻-N还原过程相互促进. B1 中CH₄ 去除也与NO₃⁻-N、SO₄²⁻减少正相关($r=0.57$, $P=0.01$; $r=0.63$, $P=0.01$), 与Fe(II) 增加呈正相关($r=0.81$, $P=0.00$), 与NH₄⁺-N减少负相关($r=-0.54$, $P=0.02$); N₂ 产生与NO₃⁻-N、SO₄²⁻减少呈正相关($r=0.57$, $P=0.01$; $r=0.63$, $P=0.01$), 与Fe(II) 增加呈正相关($r=0.54$, $P=0.02$), 与NH₄⁺-N减少负相关($r=-0.76$, $P=0.01$); SO₄²⁻减少和Fe(III) 减少负相关($r=-0.84$, $P=0.04$), 与NO₃⁻减少正相关($r=0.69$, $P=0.00$); 表明低NO₃⁻-N含量下, SO₄²⁻和Fe(III) 相互作用明显, 活性Fe(III) 减少会影响SO₄²⁻的消耗. B3 中N₂ 累积产量与NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、NH₄⁺-N、SO₄²⁻以及Fe(III)、Fe(II) 变化均不相关($P>0.05$). 但是NO₂⁻-N增加和Fe(II) 增加正相关($r=0.70$, $P=0.03$), 这可能是B3 中发生了以Fe(III) 为电子受体的厌氧氨氧化所致.

3 讨论

铁是生物圈中普遍存在的变价金属, 参与多种元素C、N、S、P和多种金属元素的生物地球化学循环. 已有研究表明, Fe(III) 还原能与NO₃⁻还原发生相互耦合^[18], 其中NO₃⁻-N还原既有微生物酶直接进行的生物作用, 也有如中性pH环境下, 绿锈将NO₃⁻还原成NH₄⁺-N的非生物过程^[19, 20]; Fe(II) 也能利用NO₃⁻-N进行厌氧氧化从而转化成Fe(III)^[21]; 富铁河岸沉积物、湿地中Fe(III) 作为电子受体可将NH₄⁺氧化为NO₂⁻是生物过程并且产生能量^[22, 23]; Friedrich等^[24]报道酸性条件下, 铁还原可驱动硫还原, 碱性(pH>9)条件下, 铁还原借助硫还原驱动. 另外, NO₃⁻也可以通过氧化SO₄²⁻还原的中间产物HS⁻形成S⁰.

综合3个反应柱运行情况可知, Fe明显参与了矿化垃圾中C、N、S的转化, 其中可能同时进行以Fe(III) 为电子受体的厌氧氨氧化、厌氧甲烷氧化耦合铁还原、以有机物为电子供体的异化铁还原、SO₄²⁻与Fe互作、Fe(III) 还原与NO₃⁻还原相互耦合等各种反应, 且底物条件决定反应柱内的主导过程. 从电子传递的角度来看, B1、B2有CH₄共存, 电子供体相对充足, B2同时外加Fe(III), 且矿化垃圾中本身含有较高的NO₃⁻-N和SO₄²⁻, 电子受体也相

对充分, 而B1中未添加外源铁, 且NO₃⁻-N含量较低, 电子受体相对较少. 比较B1、B2运行数据可知, 在矿化垃圾这种异质性介质中, CH₄可能同时耦合电子受体(SO₄²⁻、NO₃⁻-N、Fe(III)) 还原进行厌氧氧化. 根据CH₄去除速率数据拟合符合零级动力学方程, 可假设反应柱中CH₄去除主要受制于底物浓度. 由于电子供体CH₄较充分, 因此添加电子受体氯化铁可明显促进CH₄去除. Fe(III) 对促进CH₄去除的贡献与体系中其他共存电子供体SO₄²⁻、NO₃⁻-N量密切相关. 虽然B1出水中第50d时Fe(II) 仍低于背景值, 但矿化垃圾中的Fe(II) 已有所增加, 此时, 矿化垃圾中NO₃⁻-N含量约为35.00 mg·kg⁻¹, SO₄²⁻含量约为268.80 mg·kg⁻¹, 出水中NO₃⁻-N和SO₄²⁻浓度约为10.00 mg·L⁻¹和393.60 mg·L⁻¹; 50~100d矿化垃圾中NO₃⁻-N和SO₄²⁻含量分别降至17.50 mg·kg⁻¹和76.80 mg·kg⁻¹左右, 出水中SO₄²⁻浓度降至约201.60 mg·L⁻¹. B2运行中3种电子受体消耗过程为: 前44d, NO₃⁻-N和SO₄²⁻大量消耗(两者分别从585.20 mg·L⁻¹、1660.80 mg·L⁻¹降到30.10 mg·L⁻¹、492.48 mg·L⁻¹); 44~109d, SO₄²⁻大量消耗量(NO₃⁻-N和SO₄²⁻分别继续降低到5.46 mg·L⁻¹和70.08 mg·L⁻¹); 95d后Fe(II) 明显累积量. 然而, B2矿化垃圾中Fe(II) 第50d时Fe(II) 没有增加, 但NO₃⁻-N和SO₄²⁻含量已迅速降至10.00 mg·kg⁻¹和422.40 mg·kg⁻¹; 50~100d矿化垃圾中SO₄²⁻含量进一步降至96.00 mg·kg⁻¹, 此时, 矿化垃圾中Fe(II) 明显增加. 根据热力学规律, CH₄耦合3种电子受体反应由易到难的顺序为NO₃⁻-N>Fe(III)>SO₄²⁻. 然而, 从试验数据来看, 虽然矿化垃圾中Fe(III) 含量大量减少, 但Fe(II) 并未相应积累, 这可能是由于生成的Fe(II) 参与NO₃⁻-N、SO₄²⁻或其他物质的转化反应, 被固定为不易被盐酸提取的Fe形态. 值得注意的是, CH₄共存时, 外加Fe(III) 明显加速了NO₃⁻-N和SO₄²⁻的消耗. 从Fe(III) 与NO₃⁻-N的耦合关系看, 有相关文献报道表明活性Fe(II) 可通过非生物作用将NO₂⁻转化为N₂, 通过生物作用NO₃⁻转化为N₂^[25]; 因此Fe(III) 对NO₃⁻-N消耗可能是由于外加Fe(III) 促进更具活性的、溶解性Fe(II) 的生成所致. 而就Fe(III) 与SO₄²⁻的关系而言, 一般认为二者相互竞争, B1中SO₄²⁻减少和Fe(III) 减少负相关的结果也与此吻合. 唐冰培等^[26]报道在通N₂条件下, 土壤环境的Eh值下降,

pH 值上升,当土壤环境处于极还原状态,土壤中的铁被活化,大部分以 Fe^{2+} 的形式存在;但是添加硫酸盐会降低氧化铁的活化度.因此可以推测,B2 中添加 $\text{Fe}(\text{III})$ 加速 SO_4^{2-} 的消耗与体系中 CH_4 共存促进活性 $\text{Fe}(\text{II})$ 形成有关,但具体机制需要进一步进行研究. $\text{Fe}(\text{III})$ 还原对 CH_4 去除及与其他电子受体的相互作用可能主要与活性 $\text{Fe}(\text{II})$ 相关.

CH_4 厌氧去除耦合电子受体还原过程中,Fe 与 N、S 交互与是否有 CH_4 共存以及氧化态 N、S 浓度密切相关.由反应柱运行各指标的相关性分析可推测,初始 NO_3^- -N 浓度较高时(B2), SO_4^{2-} 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 NO_3^- -N 主要以 NO_3^- -N 作为媒介交互,形成相互促进的良性循环. N_2 产生与 NO_3^- -N、 SO_4^{2-} 减少和 $\text{Fe}(\text{II})$ 增加正相关, NO_3^- 、 NO_2^- 减少与 $\text{Fe}(\text{II})$ 增加正相关.而当初始 NO_3^- -N 较低时(B1), N_2 产生与 NO_3^- -N、 SO_4^{2-} 减少及 $\text{Fe}(\text{II})$ 增加正相关,与 NH_4^+ -N 减少负相关; SO_4^{2-} 减少和 $\text{Fe}(\text{III})$ 减少负相关、与 NO_3^- 减少正相关.另外,B1 中 CH_4 去除除了与 NO_3^- -N、 SO_4^{2-} 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 相关外,和 NH_4^+ -N 减少也负相关.可见,共存 NO_3^- -N 浓度不但可能影响 NH_4^+ -N 转化,也可能影响 $\text{Fe}(\text{III})$ 与 SO_4^{2-} 的相互作用.当体系内 NO_3^- -N 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 均比较充足时,两者竞争 CH_4 时, NO_3^- -N 更具竞争优势, $\text{Fe}(\text{III})$ 可能转而与 NH_4^+ 反应;而当体系中 NO_3^- -N 较少, $\text{Fe}(\text{III})$ 可作为电子受体与 CH_4 和 NH_4^+ 反应,根据热力学规律判断,该竞争中 CH_4 占据绝对优势,因而可能导致 NH_4^+ -N 积累. B1 中 CH_4 去除与 NH_4^+ -N 减少负相关, B2 运行后期,未添加 $\text{Fe}(\text{III})$ 后矿化垃圾中 NH_4^+ -N 积累的结果都与该假设吻合.另外, NO_3^- -N 浓度较低时,其与 SO_4^{2-} 的耦合作用减弱, $\text{Fe}(\text{III})$ 转为与 SO_4^{2-} 直接相互作用, $\text{Fe}(\text{III})$ 不但可能与 SO_4^{2-} 竞争电子供体,而且可能氧化 SO_4^{2-} 还原的中间产物 HS^- 或 S^0 ,生成 SO_4^{2-} ,因此表现为负相关的关系. B3 柱中由于未添加 CH_4 , $\text{Fe}(\text{III})$ 可能更多利用矿化垃圾中的残余有机质进行异化铁还原,可能不利于活性态 $\text{Fe}(\text{II})$ 的形成,因此 $\text{Fe}(\text{III})$ 与 NO_3^- -N、 SO_4^{2-} 主要形成互相竞争电子供体的关系,柱内 NO_3^- -N、 SO_4^{2-} 削减较慢. B3 中 CO_2 产生量远高于 B1、B2 的试验现象也与该推测吻合.参考 CH_4 和水铁矿的反应方程式: $\text{CH}_4 + 8\text{Fe}(\text{OH})_3 + 15\text{H}^+ \longrightarrow \text{HCO}_3^- + 8\text{Fe}^{2+} + 21\text{H}_2\text{O}$,即 C/Fe 为 1/8,C 为 -4 的最低价态,等摩尔的 $\text{Fe}(\text{III})$ 可以氧化更多有机物(C/Fe \geq

1/8),从而产生更多的 CO_2 .参照本研究结果,有 CH_4 共存时,外加 $\text{Fe}(\text{III})$ 不但可明显促进 CH_4 去除,还可以加速 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的消耗,此过程主要与活性 $\text{Fe}(\text{II})$ 形成有关.虽然利用矿化垃圾作为生物覆盖材料,添加 $\text{Fe}(\text{III})$ 削减 CH_4 排放理论上可行,但是持续添加 $\text{Fe}(\text{III})$ 同时也会造成非活性 Fe 在矿化垃圾中不断积累,因此,从实际利用的角度,研究如何调控矿化垃圾中活性 Fe 的形成,利用其变价过程对 C、N、S 转化的影响来促进 CH_4 去除可能更有意义.

4 结论

CH_4 共存的厌氧条件下,添加 FeCl_3 不但可明显促进矿化垃圾中的 CH_4 去除,而且可以加速电子受体 NO_3^- -N、 SO_4^{2-} 的消耗. CH_4 去除可同时耦合 NO_3^- -N、 SO_4^{2-} 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原,三者间的相互促进可能主要依赖于活性 $\text{Fe}(\text{II})$ 的形成.

参考文献:

- [1] Blake D R, Rowland F S. Continuing worldwide increase in tropospheric methane, 1978 to 1987 [J]. *Science*, 1988, **239** (4844): 1129-1131.
- [2] Simpson I J, Rowland F S, Meinardi S, et al. Influence of biomass burning during recent fluctuations in the slow growth of global tropospheric methane [J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, **33**(22): L22808.
- [3] Kumar S, Gaikwad S A, Shekdar A V, et al. Estimation method for national methane emission from solid waste landfills [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(21): 3481-3487.
- [4] Borch T, Kretzschmar R, Kappler A, et al. Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(1): 15-23.
- [5] Müller D B, Wang T, Duval B, et al. Exploring the engine of anthropogenic iron cycles [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, **103**(44): 16111-16116.
- [6] 朱勇,段振菡,陆文静,等.大型厌氧填埋场中铁的分布特征及迁移行为研究[J].*北京大学学报(自然科学版)*,2012,**48**(1): 147-152.
Zhu Y, Duan Z H, Lu W J, et al. Distribution characteristic and migration behavior of Fe in large-scale anaerobic landfill [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2012, **48**(1): 147-152.
- [7] Zehnder A J B, Brock T D. Anaerobic methane oxidation: occurrence and ecology [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1980, **39**(1): 194-204.
- [8] Beal E J, House C H, Orphan V J. Manganese- and iron-independent marine methane oxidation [J]. *Science*, 2009, **325**(5937): 184-187.
- [9] Caldwell S L, Laidler J R, Brewer E A, et al. Anaerobic oxidation of methane: mechanisms, bioenergetics, and the ecology of associated microorganisms [J]. *Environmental Science*

- & Technology, 2008, **42**(18): 6791-6799.
- [10] Crowe S A, Katsev S, Leslie K, *et al.* The methane cycle in ferruginous Lake Matano[J]. *Geobiology*, 2011, **9**(1): 61-78.
- [11] Amos R T, Bekins B A, Cozzarelli I M, *et al.* Evidence for iron-mediated anaerobic methane oxidation in a crude oil-contaminated aquifer[J]. *Geobiology*, 2012, **10**(6): 506-517.
- [12] Norði K Á, Thamdrup B, Schubert C J. Anaerobic oxidation of methane in an iron-rich Danish freshwater lake sediment [J]. *Limnology and Oceanography*, 2013, **58**(2): 546-554.
- [13] Sivan O, Alder M, Pearson A, *et al.* Geochemical evidence for iron-mediated anaerobic oxidation of methane[J]. *Limnology and Oceanography*, 2011, **56**(4): 1536-1544.
- [14] Segarra K E A, Comerford C, Slaughter J, *et al.* Impact of electron acceptor availability on the anaerobic oxidation of methane in coastal freshwater and brackish wetland sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, **115**: 15-30.
- [15] Ettwig K F, Zhu B L, Speth D, *et al.* Archaea catalyze iron-dependent anaerobic oxidation of methane[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, **113**(45): 12792-12796.
- [16] Han D, Zhao Y C, Xue B J, *et al.* Effect of bio-column composed of aged refuse on methane abatement—a novel configuration of biological oxidation in refuse landfill [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, **22**(5): 769-776.
- [17] 钟庄敏, 龙焰, 尹华, 等. 矿化垃圾中的甲烷氧化-反硝化耦合特性研究[J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(3): 787-795.
Zhong Z M, Long Y, Yin H, *et al.* Characteristics of the methane oxidation-denitrification coupling in the aged refuse [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **33**(3): 787-795.
- [18] 张伟, 刘同旭, 李芳柏, 等. 铁还原菌介导的氧化铁还原与硝酸盐还原的竞争效应研究[J]. *生态环境学报*, 2013, **22**(1): 123-128.
Zhang W, Liu T X, Li F B, *et al.* Competitive effects of iron reducing bacteria-mediated reductions of iron oxides and nitrate [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2013, **22**(1): 123-128.
- [19] Hansen H C B, Koch C B, Nancke-Krogh H, *et al.* Abiotic nitrate reduction to ammonium: key role of green rust [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30**(6): 2053-2056.
- [20] González P J, Correia C, Moura I, *et al.* Bacterial nitrate reductases: molecular and biological aspects of nitrate reduction [J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2006, **100**(5-6): 1015-1023.
- [21] Weber K A, Picardal F W, Roden E E. Microbially catalyzed nitrate-dependent oxidation of biogenic solid-phase Fe(II) compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(8): 1644-1650.
- [22] Clément J C, Shrestha J, Ehrenfeld J G, *et al.* Ammonium oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron under anaerobic conditions in wetland soils [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2005, **37**(12): 2323-2328.
- [23] Sawayama S. Possibility of anoxic ferric ammonium oxidation [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2006, **101**(1): 70-72.
- [24] Friedrich M W, Finster K W. How sulfur beats iron [J]. *Science*, 2014, **344**(6187): 974-975.
- [25] 王弘宇, 杨开, 张倩, 等. 1 株铁基质自养反硝化菌的脱氮特性 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(4): 1437-1442.
Wang H Y, Yang K, Zhang Q, *et al.* Nitrate removal by a strain of nitrate-dependent Fe(II)-oxidizing bacteria [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(4): 1437-1442.
- [26] 唐冰培, 杨世杰, 王代长, 等. 硫素对氧化还原条件下水稻土氧化铁和砷形态影响 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(10): 3851-3861.
Tang B P, Yang S J, Wang D C, *et al.* Effect of sulfur on the species of Fe and As under redox condition in paddy soil [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(10): 3851-3861.