ISSN 0250-3301　CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷　第4期

Vol.35　No.4

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第35卷 第4期
2014年4月15日

目 次

第 35 卷第 4 期
2014 年 4 月
环 境 科 学
ENVIRONMENTAL SCIENCE
Vol. 35, No. 4
Apr., 2014

低温等离子体-生物法处理硫化氢气体研究

李华琴, 何觉聪, 陈洲洋, 黎宝仁, 黄倩茹, 张再利, 魏在山*
(中山大学环境科学与工程学院, 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广州 510275)

摘要: 采用低温等离子体-生物法处理硫化氢恶臭气体, 硫化氢的去除效率比单独等离子体提高 83.4% ~ 90.1%, 而且可消除等离子体氧化硫化氢产生的二氧化硫等二次污染物, 将其转化为硫酸根和水. 采用 PCR-DGGE 技术研究低温等离子体臭氧对处理硫化氢恶臭气体的生物滴滤塔内微生物群落结构变化规律. 结果表明, 低温等离子体臭氧影响生物滴滤塔内微生物群落结构, 会导致一部分菌群消失, 同时产生一些新的菌群; 塔内微生物由 8 个菌种变为 9 个菌种, 3 个脱硫作用的硫杆菌菌群消失, 出现 4 个分别具有脱硫作用和嗜酸性的新菌种, 5 个分别具有脱硫和硫酸盐还原菌种不变. 低温等离子体-生物法系统生物滴滤塔内主要有硫杆菌属 (Uncultured *Thiobacillus* sp., *Acidithiobacillus thiooxidans* strain dfI, Uncultured *Thiobacillus* sp., Uncultured *Acidiphilium* sp.), 黄单胞菌属 (Uncultured *Xanthomonadaceae* bacterium clone SBLE6C12), δ-变形菌 (Uncultured δ-Proteobacterium) 及副球菌属 (*Paracraurococcus* sp. 1PNM-27).

关键词: 低温等离子体-生物法; 硫化氢; 恶臭; PCR-DGGE; 微生物群落结构
中图分类号: X512 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2014)04-1256-07 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.2014.04.007

Hydrogen Sulfide Removal by the Combination of Non-Thermal Plasma and Biological Process

LI Hua-qin, HE Jue-cong, CHEN Zhou-yang, LI Bao-ren, HUANG Qian-ru, ZHANG Zai-li, WEI Zai-shan
(Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A bench scale system integrating a non-thermal plasma (NTP) unit with a biotricking filtration (BTF) unit for the treatment of gases containing hydrogen sulfide (H_2S) was investigated. The additional use of the biotrickling filter to NTP reactor not only leads to the enhancement of hydrogen sulfide removal efficiency up from 83.4% to 90.1%, but also eliminates gas-phase intermediate products from NTP degradation of H_2S to produce sulfate and H_2O. The dynamic changes of microbial community in BTF influenced by ozone from NTP were assessed by PCR-DGGE. Results show that the microbial community was affected by ozone. After the integration, a part of microorganisms disappeared, and meanwhile some new microorganisms appeared. The microbial community structure in BTF changed from eight bands to nine bands; three bands which have the functions of desulfurization disappeared and four bands which have the functions of desulfurization appeared; five bands which have the functions of desulfurization and sulfate reduction were unchanged. The bacterial groups in the BTF unit of NTP-BTF system include Uncultured *Thiobacillus* sp., *Acidithiobacillus thiooxidans* strain dfI, Uncultured *Thiobacillus* sp., Uncultured *Acidiphilium* sp., Uncultured *Xanthomonadaceae* bacterium clone SBLE6C12, Uncultured δ-Proteobacterium and *Paracraurococcus* sp. 1PNM-27.

Key words: non-thermal plasma and biological process; hydrogen sulfide; odor; PCR-DGGE; microbial community

目前我国城镇正处于恶臭污染的高发阶段, 居民投诉日益增多, 臭气扰民事件时有发生[1]. 恶臭污染来源于污水处理、污泥处理、畜牧场、饲养场、屠宰厂、水产饲料、水产加工、化工、化肥、橡胶、炼油、制革、制药、农药、造纸、烟草、垃圾场等. 因此恶臭污染治理已经成为我国环境保护一个必须解决的问题.

恶臭废气污染防治技术主要有吸收法、吸附法、催化氧化法、臭氧法、等离子体法和微生物法等. 近年来, 等离子体技术被广泛运用于恶臭气体处理, 利用介质阻挡放电反应器处理含硫化氢和二硫化碳恶臭气体[2], 脉冲放电等离子体处理硫化氢[3]、恶臭气体混合物[4], Tsai 等[5] 利用射频等离子体分解甲硫醇, 内部填充纳米钛酸钡基介电填料的管-线式低温等离子体反应器处理含硫化氢和氨的污水厂恶臭气体[6]; 利用低温等离子体技术处理恶臭的工程应用研究[7~10]. 生物法处理含 NH_3 臭气、硫化氢和甲硫醇混合恶臭气[9]、生活垃圾恶臭[10]、多组分臭味气体[11]、制药厂挥发性混合废气[12]、水产饲料恶臭废气[13] 等已经有大量研究报

收稿日期: 2013-08-07; **修订日期**: 2013-10-16
基金项目: 科技部科技型中小企业技术创新基金项目 (11C2621441321); 广州市科技计划项目 (2010Z2-C361); 广州市海珠区科技计划项目 (2011-C-22)
作者简介: 李华琴 (1987 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为废气的低温等离子体-生物处理新技术, E-mail: lihuaqin2010@yeah.net
* 通讯联系人, E-mail: wzs89@126.com

道. 国内生物技术已在再生胶厂[14]、制药厂兼氧池高浓度恶臭[15]、炼油污水厂恶臭[16]和污水厂臭气[17]等废气处理实现了工程应用. 目前等离子体技术治恶臭气体主要存在的问题有：气体流量较大时，转化率不高、能耗高、其降解产物的成分复杂、可能造成二次污染；而生物处理恶臭废气存在工程装置体积较大，投资费用增加，易受污染负荷及组分的变化、非稳态工况和外界环境温度的影响[18]. 为了满足更加严格除臭要求和提高系统的适应性以及可靠性，开发组合工艺具有很好的实用价值. 某污水厂利用脉冲电晕放电等离子体-光催化复合技术处理污水处理泵站臭气[19]，光催化-生物法处理有机废气也有相关报道[20]. 等离子体和生物法联合处理技术是利用等离子体中的大量活性粒子对有毒有害恶臭污染物进行直接分解去除，生物法将等离子体分解产物和恶臭废气继续好氧降解成无害的物质. 进而减少生物除臭装置和等离子体装置的体积，以及等离子体产生的副产物被生物降解成无害的物质，避免二次污染的发生；这不仅可以减少等离子体电耗，而且能控制有害副产物的形成，提高性价比.

本研究采用低温等离子体-生物法处理硫化氢恶臭气体，考察系统运行稳定性；采用聚合酶链式反应-变性梯度凝胶电泳（PCR-DGGE）分子生物学方法研究低温等离子体臭氧对处理硫化氢恶臭气体的生物滴滤塔内微生物群落结构变化规律，推测低温等离子体-生物法除臭过程机制，以期为低温等离子体-生物法脱臭技术的产业化应用奠定基础.

1 材料与方法

1.1 实验装置与方法

低温等离子-生物法联合系统处理硫化氢恶臭气体的实验流程如图 1 所示. 联合装置由低温等离子体和生物塔两部分组合而成，低温等离子体降解恶臭气体的装置包括气体发生装置、电压调节装置、等离子体反应器和尾气吸收装置 4 个部分组成；等离子反应器外部采用绝缘的有机玻璃板制作，内部电极采用铝合金制作，阴极采用针端形式，阳极采用多孔板形式. 铝合金片为长 14 cm，宽 10 cm 的长方形. 由若干铝合金片排列成为长 21 cm，宽 10 cm，高 14 cm 的铝合金长方体. 等离子体控制箱产生的高压接入到等离子反应器内的铝合金长方体中，在一个由高压和接地电极形成的场强中形成稳定的流光放电. 生物滴滤塔用有机玻璃柱制成，总高度1 000 mm，内径 90 mm，填料为轻质陶粒，生物滴滤塔内的填料分为 3 层，每层高度约为 150 mm，中间间隔 100 mm，填料总高度约为 450 mm. 恶臭气体采用动态法配置，硫化氢恶臭气体同压缩空气混合后经气体流量计调节流量后进入等离子体反应器，与等离子体反应器内产生的电子、离子、自由基反应产生中间产物，然后进入生物滴滤塔，恶臭气体和中间产物在上升的过程中与塔顶喷淋而下的循环液及生物膜接触，目标污染物首先被循环液及生物膜吸附，再进入微生物细胞最终被降解，恶臭气体得到净化，被净化的气体从塔顶排出. 生物滴滤塔长期运行中，只对耗掉的水分进行定期补充，无需更换循环液.

1.2 分析方法

硫化氢浓度采用德国 Testo-Pro350 烟气分析仪测定. 臭氧浓度采用 AIC-800-03 臭氧浓度检测仪. 循环液 pH 值采用上海三信仪表厂的 PHB-3 型笔式 pH 计测定. 气体流量：LZB-10 型玻璃转子流量计测定，测量范围为 0.4 ~4.0 $m^3\cdot h^{-1}$.

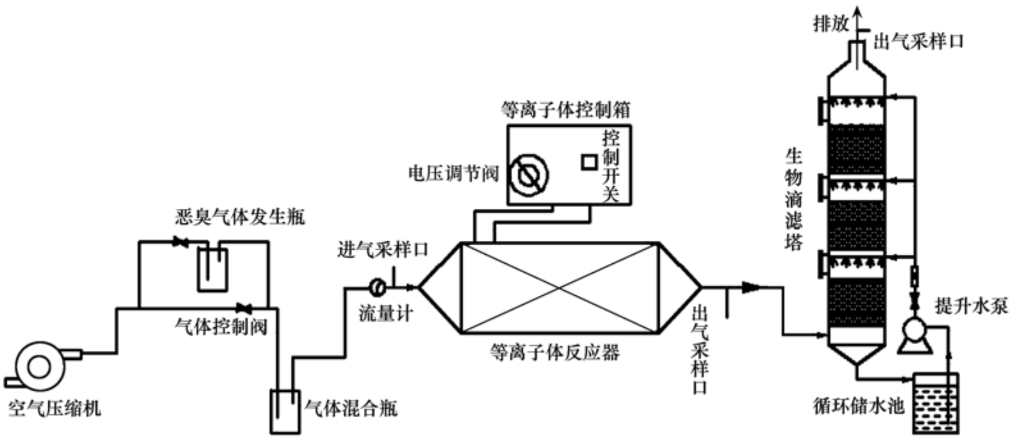

图 1 低温等离子体-生物法处理硫化氢恶臭气体实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of hydrogen sulfide removal by the combination of non-thermal plasma and biological process

生物滴滤塔循环液中离子产物采用离子色谱仪(IC)进行定性分析,具体分析方法见文献[21]. PCR-DGGE 分析方法[22]:首先提取样品的 DNA,所用引物为细菌 16S rDNA V3 高变区 F338 和 R534,采用 PCR 仪(ABI 9700,美国 ABI 公司)进行扩增,采用 D-Code 突变检测系统对样品进行 DGGE 分析.最后将 DGGE 电泳条带的切胶回收、V3 区再扩增及测序.

2 结果与讨论

2.1 低温等离子-生物法处理硫化氢恶臭气体运行稳定性

在输入电压 2.0 kV,恶臭气体在等离子体反应器和生物滴滤塔的停留时间分别为 10.6 s、10.3 s,生物滴滤循环液喷淋密度为 1.13 $m^3\cdot(m^2\cdot h)^{-1}$ 和 pH 值为 2 ~ 7 的条件下,考察等离子体-生物法处理硫化氢恶臭气体运行稳定性(如图 2 所示).从中可知,硫化氢的进气浓度在 100 ~ 120 $mg\cdot m^{-3}$之间,等离子体-生物法处理系统在 30 d 中稳定运行,硫化氢的去除率为 93.2% ~ 100%,第 4 ~ 30 d 保持在 97%以上;其中等离子体对硫化氢的去除效率 9.2% ~ 10.2%,生物净化效率为 92.5% ~ 100%.生物滴滤塔加入到低温等离子体不仅可以提高硫化氢去除效率 83.4% ~ 90.1%,而且可消除等离子体氧化硫化氢产生的二氧化硫等二次污染物,将其转化为硫酸根和水.低温等离子体加入到生物滴滤塔虽然提高硫化氢去除效率很小,但可减少生物滴滤塔的体积.在达到相同的去除效率 97%以上和处理相同风量的情况下,同单独生物除臭技术相比,等离子体-生物法系统中生物滴滤塔体积减少 50%,能够有效降低生物反应器的投资费用.采用 AIC-800-03 臭氧浓度检测仪监测处理硫化氢生物滴滤塔进出口臭氧浓度,进入生物滴滤塔的臭氧浓度在 18.7×10^{-6} ~ 23.2×10^{-6}之间,生物滴滤塔出口浓度在 0.6×10^{-6} ~ 2.5×10^{-6}之间,生物滴滤塔对低浓度臭氧有良好的去除作用.因此等离子体-生物法处理恶臭废气可避免等离子体产生的二次污染的发生,能控制有害副产物的形成,同时还可以减少生物除臭装置和等离子体装置的体积,进一步提高除臭效率和满足更加严格要求.

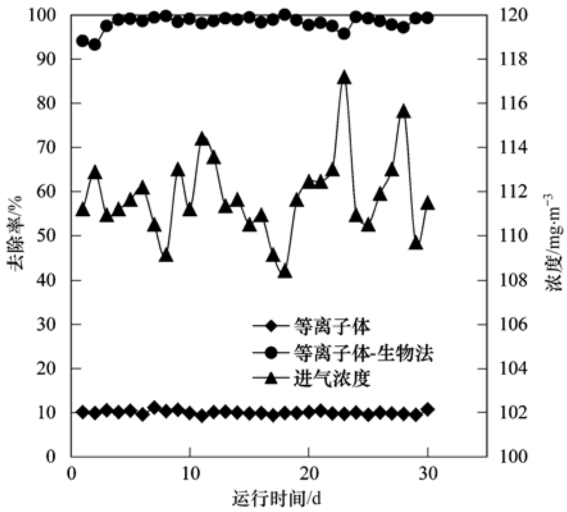

图 2 等离子体-生物法处理硫化氢 30 d 运行图

Fig. 2 Performance of the NTP-BTF system for H_2S removal during the 30 d continuous running test

等离子体-生物法处理硫化氢恶臭废气是将等离子体和生物滴滤法联合处理硫化氢废气.利用等离子体中的大量活性粒子对有毒有害硫化氢恶臭污染物进行直接分解去除,采用高频脉冲电源,在反应器内建立分布合理的流光放电等离子场,在等离子场中,废气中的硫化氢臭气化合物的分子键更容易被打开或氧化;在等离子场中气体被局部电离,产生较高浓度的离子 O、O_3、OH 等自由基,这些活性因子直接参与裂解和氧化废气中的硫化氢,可能生成二氧化硫和水[23];等离子体的预处理将硫化氢转化成更溶于水的二氧化硫,等离子体产生的臭氧有助于控制生物膜的过度生长和生物滴滤塔的压降.生物滴滤法将等离子体分解产物和硫化氢废气继续好氧降解成无害的物质.

2.2 进气负荷对联合系统净化效率的影响

在温度为 25℃,输入电压为 2.0 kV,进气量为 1.0 $m^3\cdot h^{-1}$,恶臭气体在生物滴滤塔内的停留时间为 10.3 s 的条件下,考察进气负荷对等离子体-生物法处理硫化氢的影响如图 3 所示. 从中可知,随着硫化氢恶臭气体进气负荷的增加,去除率呈现下降的趋势,但等离子体-生物法系统的下降趋势较为缓慢.当硫化氢的进气负荷小于 97.3 $mg\cdot h^{-1}$时,等离子体-生物法对硫化氢的去除率为 100%,出口检测不到硫化氢.随着硫化氢进口负荷的增加,单一等离子体、单一生物法和等离子体-生物法系统对硫化氢的去除率都逐渐下降.当硫化氢的进气负荷为 180.8 $mg\cdot h^{-1}$,单一等离子体对硫化氢的去除率只有 2.3%,单一生物法对硫化氢的去除率为 78.7%,等离子体-生物法对硫化氢的去除率为 84.0%,耦合作用最大,为 3.8%.为使硫化氢的去除率为 99.3%,则硫化氢的进气负荷为 111.2 $mg\cdot h^{-1}$,此时等离子体对硫化氢的去除率为 10%,等离子体-生物法系统耦合促进作用为 2.2%.等离子体-生物

法对硫化氢的去除作用，与单独的等离子体和单独的生物法两者加和相差不大，因此等离子体-生物法对硫化氢的降解的促进作用不大．

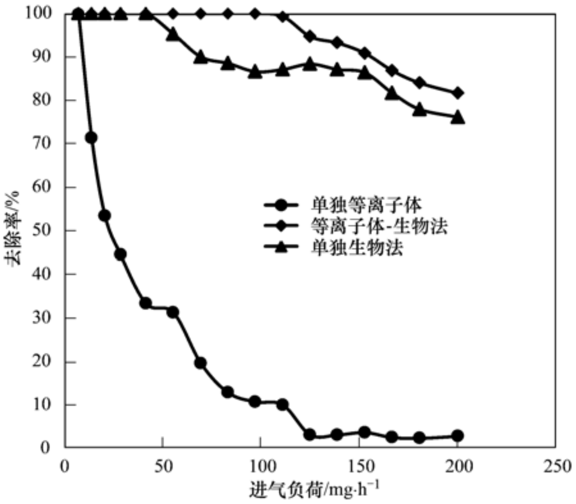

图 3　进气负荷对等离子体-生物法处理硫化氢的影响

Fig. 3　Influence of inlet loading rate on H_2S removal in NTP-BTF system

2.3　输入电压对等离子体处理硫化氢恶臭气体的影响

在进气流量为 0.5 $m^3 \cdot h^{-1}$，硫化氢的进气浓度为 70.1 $mg \cdot m^{-3}$，输入电压对低温等离子体去除硫化氢恶臭气体的影响如图 4 所示．硫化氢的去除率随电压增加而升高．当输入电压从 1.2 kV 增加到 2.0 kV，硫化氢的去除率从 7.9% 升高到 30.9%；继续将输入电压从 1.2 kV 增加到 6.95 kV 时，等离子体除臭率提高的趋势比较明显，硫化氢的去除率由 30.9% 提高到 65.1%；当电压提高到 8.56 kV 时硫化氢的去除率为 93.6%．随着电压的升高，等离子体放电产生的高能电子、自由基及臭氧等活性粒子的浓度大大地提高，放电铝合金片产生的电晕区间也增大，产生更多的活性粒子，促进硫化氢的氧化．因此增加施加在等离子体反应器上的电压，对恶臭气体的降解有积极的促进作用，但是电压的增加意味着能耗的增加，在实际的工程运用中，应结合投资运行费用，选用合适的输入电压．等离子体放电产生的臭氧浓度与输入电压有关，Samaranayake 等[24] 研究表明，无介质材料时臭氧浓度随着输入反应器中能量密度的增大而增大．臭氧浓度随着输入电压的提高而增大，当输入电压为 1.0 kV 时臭氧浓度只有 8.3×10^{-6}，当输入电压由 2 kV 升高到 6.95 kV 时，臭氧浓度由 20.3×10^{-6} 增加到了 101.2×10^{-6}；当电压为 8.56 kV 时臭氧浓度为 168.3×10^{-6}．臭氧

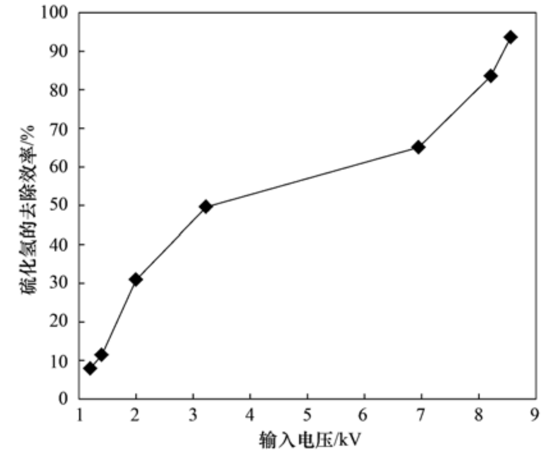

图 4　电压对低温等离子体除臭率的影响

Fig. 4　Influence of voltage on H_2S removal

具有强氧化性且对有机微生物有一定的毒害作用[25]．实验研究发现当进入到生物滴滤塔中臭氧浓度小于 25×10^{-6} 时，臭氧对生物滴滤塔对硫化氢的降解还有略微的促进作用，生物除臭效率不受影响．Moussavi 等[26] 和 Wang 等[27] 的研究表明适宜的臭氧浓度，在一定程度上能促进生物塔对有机物的去除，同时可控制生物塔中微生物过量的生长，降低系统压降．要使生物滴滤塔能够良好地运行，适宜的臭氧浓度为 20.3×10^{-6}，而此时对应的输入电压为 2.0 kV．

2.4　等离子体-生物法处理硫化氢的循环液分析

循环液可以为生物滴滤塔中微生物提供营养物质，维持生物滴滤塔内微生物的正常生命活动；带走生物滴滤塔内代谢产物，以免生物滴滤塔内因产物累积而对微生物产生毒害作用．等离子体-生物法系统中循环液的 pH 值随着系统运行时间的延长逐渐减小，为防止循环液 pH 值过小、酸性过强而影响微生物活性，需定期加 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ 的 NaOH 调节循环液 pH 值在 2 ~7 之间．

采用离子色谱法，对等离子体-生物法联合系统处理硫化氢生物反应器内循环液离子如图 5 所示．将样品测定结果与标准样品的离子色谱进行比较，可以定性判定循环液内含有 Cl^-、NO_3^-、PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-}．由于处理硫化氢生物滴滤塔的循环液中未加入任何含硫营养物质，因而可以判定循环液中的 SO_4^{2-} 来自硫化氢的生物降解，而其他离子则来自于外加入循环液的无机营养物质．等离子体和生物滴滤塔均未观察到硫磺沉积现象，低温等离子体臭氧和其它活性粒子将硫化氢氧化为二氧化硫，等离子体对硫化氢的去除效率低，二氧化硫的生成量较小，

而单质硫有可能沉淀在生物膜的内部,而未被检测到.

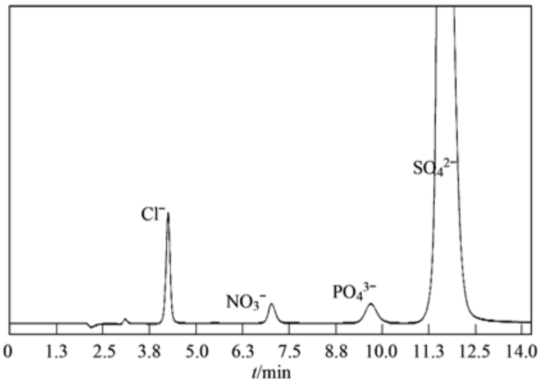

图 5 等离子体-生物法联合系统循环液离子色谱

Fig. 5 IC analysis of the circulating fluid from NTP-BTF system

2.5 低温等离子体臭氧对硫化氢生物滴滤塔内微生物群落结构的变化影响

为研究低温等离子与生物法联合前后处理硫化氢生物滴滤塔内微生物群落结构的变化,稳定运行时取处理硫化氢生物滴滤塔(BTF)和等离子体-生物(NTP-BTF)联合系统生物滴滤塔内的微生物样品进行 PCR-DGGE 分析.将 13 个菌群的 16S rDNA 序列分别利用 Blast 程序与 GenBank 中已知菌种的 16S rDNA 序列进行对比分析,可以确定菌群所代表的微生物菌属,结果如表 1 所示.

采用 PCR-DGGE 技术分析低温等离子体与生物滴滤塔联合前后处理硫化氢生物滴滤塔内微生物群落结构的变化. BTF 处理硫化氢的生物反应器内主要有 8 个菌群:硫杆菌属(*Acidithiobacillus thiooxidans* strain ABRM2011、*Acidithiobacillus thiooxidans* strain dfI、*Thiobacillus ferrooxidans*、*Acidithiobacillus thiooxidans* strain ABRM2011、Uncultured *Thiobacillus* sp.),黄单胞菌属(Uncultured *Xanthomonadaceae* bacterium clone SBLE6C12),δ-变形菌(Uncultured δ-Proteobacterium). NTP-BTF 系统生物滴滤塔内 *Acidithiobacillus thiooxidans* strain ABRM2011、*Thiobacillus ferrooxidans*、Uncultured bacterium 这 3 个菌群消失;同时出现了 Uncultured *Thiobacillus* sp.、Uncultured bacterium、Uncultured *Acidiphilium* sp.、*Paracraurococcus* sp. 1PNM-27 这 4 个新的菌群.等离子体-生物法系统联合后生物反应器内主要有硫杆菌属(Uncultured *Thiobacillus* sp.、*Acidithiobacillus thiooxidans* strain dfI、Uncultured *Thiobacillus* sp.、Uncultured *Acidiphilium* sp.),黄单胞菌属(Uncultured *Xanthomonadaceae* bacterium clone SBLE6C12),δ-变形菌(Uncultured δ-Proteobacterium)及副球菌属(*Paracraurococcus* sp. 1PNM-27). NTP 和 BTF 联合前后生物滴滤塔降解硫化氢反应器内起主要作用的都是硫杆菌属和 δ-变形菌属,存在着好氧降解和厌氧降解生化作用,硫杆菌属将硫化氢氧化为硫酸而 δ-变形菌属可以将硫酸根离子还原为硫离子及单质硫.由此可知 NTP-BTF 的生物滴滤塔内微生物多样性增加,硫化氢降解作用的微生物与单独生物滴滤塔相似. NTP-BTF 和单独 BTF 中微生物群落结构的差别可能是由于低温等离子体预降解硫化氢产生的中间产物(如 SO_2 等)的影响;也有可能是低温等离子体产生的臭氧进入生物滴滤塔,使得生物滴滤塔内对臭氧耐受性差的微生物消亡,同时对臭氧耐受性强的微生物出现.

表 1 硫化氢生物滴滤塔优势菌 16S rDNA DGGE 片断测序分析结果

Table 1 Predominant bacteria unveiled by 16S rDNA sequence of DGGE analysis in the biotrickling filter for H_2S removal

条带	NCBI 比对结果	登记号	相似度/%	BTF	NTP-BTF
A	*Acidithiobacillus thiooxidans* strain ABRM2011	JQ034367.1	99	√	
B	Uncultured *Thiobacillus* sp.	HQ674836.1	97		√
C	Uncultured δ-Proteobacterium	EF665416.1	96	√	√
D	*Acidithiobacillus thiooxidans* strain dfI	FJ998186.1	100	√	√
E	Uncultured bacterium	JQ413521.1	100		√
F	*Thiobacillus ferrooxidans*	AB039820.1	99	√	
G	Uncultured bacterium	AB637251.1	100	√	
H	Uncultured *Thiobacillus* sp.	FJ933365.1	99	√	√
I	Uncultured bacterium	AB579730.1	100	√	√
J	Uncultured *Acidiphilium* sp.	JQ781190.1	100		√
K	Uncultured *Xanthomonadaceae* bacterium clone SBLE6C12	FJ228367.1	97	√	√
L	*Paracraurococcus* sp. 1PNM-27	JQ608332.1	100		√

硫杆菌属、黄单胞菌属和副球菌属在好氧的条件下降解硫化氢，δ-变形菌能够在厌氧的条件下还原硫酸盐．硫杆菌属中的氧化硫硫杆菌（*Acidithiobacillus thiooxidans* strain ABRM2011、*Acidithiobacillus thiooxidans* strain dfI）好氧专性自养的微生物，可以将还原态的无机硫氧化成硫酸从中获得能量，并且以 CO_2 作为碳源而生长[28]，黄单胞菌属（*Thiobacillus* sp.）可以将 H_2S 氧化为硫酸[29]．单独硫化氢生物滴滤塔内硫化氢的去除主要靠硫杆菌属和黄单胞菌属的好氧降解作用．δ-变形菌则是在厌氧的条件下利用碳氢化合物以及醇类和醛类等电子供体将硫酸盐还原为硫离子和单质硫[30]，起到氧化降解产生的硫酸盐的还原作用．*Thiobacillus* sp. 和 Uncultured *Acidiphilium* sp. 同样属于硫杆菌属，可以在好氧的条件下将硫化氢氧化为硫酸，δ-变形菌属同样起到还原硫酸盐的作用．Uncultured bacterium 在 GenBank 内未找到相似的菌，*Paracraurococcus* sp. 能降解含硫化合物（二硫化碳、氧硫化碳、元素 S 等）获得能量供自身生长[31]．

因此，等离子体-生物法处理硫化氢降解机理：低温等离子体臭氧可以在有氧的条件下将 H_2S 氧化为 SO_2 和单质硫[32]，离子色谱检测到硫化氢生物反应器循环液里含有 SO_4^{2-}，应是来自于硫杆菌属对硫化氢的生物降解．生物反应器内的硫杆菌属（Uncultured *Thiobacillus* sp.、*Acidithiobacillus thiooxidans* strain dfI、Uncultured *Thiobacillus* sp.、Uncultured *Acidiphilium* sp.）能够在好氧的条件下将硫化氢降解为最终产物 SO_4^{2-}；副球菌属（*Paracraurococcus* sp. 1PNM-27）可能将硫化氢氧化为硫酸而获得能量供自身生长；黄单胞菌属（Uncultured *Xanthomonadaceae* bacterium clone SBLE6C12）能够将硫化氢氧化形成硫聚物；δ-变形菌（Uncultured δ-Proteobacterium）可以将硫酸根离子还原为硫离子及单质硫等低价态的硫，而低价态的 S^{2-} 容易被硫杆菌属氧化．δ-变形菌对硫酸根离子的还原可减少循环液中硫酸根离子的累积，对维持生物反应器的稳定运行具有重要作用．

3　结论

（1）低温等离子体-生物法能有效处理含硫化氢恶臭气体，硫化氢的去除率可达 100%，比单独等离子体提高 83.4% ~ 90.1%，而且可消除等离子体氧化硫化氢产生的二氧化硫等二次污染物，将其转化为硫酸根和水．

（2）等离子体-生物法系统联合后生物反应器内主要有硫杆菌属（Uncultured *Thiobacillus* sp.、*Acidithiobacillus thiooxidans* strain dfI、Uncultured *Thiobacillus* sp.、Uncultured *Acidiphilium* sp.），黄单胞菌属（Uncultured *Xanthomonadaceae bacterium* clone SBLE6C12），δ-变形菌（Uncultured δ-Proteobacterium）及副球菌属（*Paracraurococcus* sp. 1PNM-27）．

（3）采用 PCR-DGGE 技术分析低温等离子体臭氧对处理硫化氢生物滴滤塔内微生物群落结构的变化影响．NTP-BTF 与 NTP 相比由 8 个菌群变为 9 个菌种，3 个脱硫作用的硫杆菌菌群消失，出现 4 个分别具有脱硫作用和嗜酸性的新菌种，5 个分别具有脱硫和硫酸盐还原作用菌种不变．

参考文献：

[1] 李莎璐，蒋文举，金燕，等．微生物脱臭研究应用进展[J]．环境科学与技术，2007，**30**（5）：108-112.

[2] 侯健，郑光云，蒋洁敏，等．DBD 技术脱除恶臭气体 H_2S 和 CS_2 的可行性[J]．环境科学，2001，**22**（5）：12-16.

[3] 李战国，胡真，闫学锋．低温等离子体治理 H_2S 污染的实验研究[J]．环境污染治理技术与设备，2006，**7**（10）：106-108.

[4] Shi Y，Ruan J J，Li W，*et al*. Decomposition of mixed malodorants in a wire-plate pulse corona reactor [J]. Environmental Science & Technology，2005，**39**（17）：6786-6791.

[5] Tsai C H，Lee W J，Chen C Y. Decomposition of CH_3SH in a RF plasm a reactor：Reaction products and mechanisms [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2001，**40**（11）：2384-2395.

[6] 竹涛，李坚，梁文俊，等．低温等离子体技术控制污水处理厂恶臭气体[J]．环境工程，2008，**26**（5）：9-14.

[7] Zhu T，Li J，Jin YQ，*et al*. Decomposition of benzene by Nonthermal plasma processing Photocatalyst and ozone effect[J]. International Journal of Environmental Science & Technology，2008，**5**（3）：375-384.

[8] 李坚，竹涛，豆宝娟，等．低温等离子体技术处理烟草臭气[J]．环境工程，2008，**26**（1）：44-45.

[9] 刘波，姜安玺，程养学，等．两级滴滤去除硫化氢和甲硫醇混合恶臭气[J]．中国环境科学，2003，**23**（6）：618-621.

[10] 方向平，罗永华，邓穗儿，等．生物滤池处理生活垃圾恶臭[J]．城市环境与城市生态，2003，**16**（1）：34-35.

[11] 李琳，刘俊新．细菌与真菌复合作用处理臭味气体的试验研究[J]．环境科学，2004，**25**（2）：22-26.

[12] 汪群慧，田书磊，谢维民，等．生物滴滤塔处理药厂含醋酸丁酯、正丁醇和苯乙酸的挥发性混合废气[J]．环境科学，2005，**26**（2）：55-59.

[13] 胡芳，魏在山，叶蔚君．生物法净化含 NH_3、H_2S 和三甲胺的水产饲料恶臭废气的研究[J]．环境工程，2007，**25**（4）：

41-44.

[14] 杨显万，孙珮石，黄若华，等. 生物法净化低浓度挥发性有机废气研究[J]. 中国工程科学，2001，(9)：64-68.

[15] 俞敏，陶佳，王家德. BTF 系统处理兼氧池高浓度恶臭废气的工程应用[J]. 安全与环境学报，2007，**7**(4)：42-45.

[16] 耿长君，张春燕，吴丹，等. 生物过滤法处理炼油污水厂恶臭废气[J]. 化工学报，2007，**58**(4)：1018-1024.

[17] 何厚波，郑金伟，金彤，等. 生物滤池工艺处理污水厂恶臭气体[J]. 环境科学与技术，2006，**29**(6)：86-88.

[18] Mohseni M, Zhao J L. Coupling ultraviolet photolysis and biofiltration for enhanced degradation of aromatic air pollutants [J]. Chemistry Technology & Biotechnology, 2006, 81(2): 146-151.

[19] 刘伟，陈爱平，李春忠，等. 等离子体与光催化复合技术净化污水处理泵站臭气[J]. 环境污染治理技术与设备，2006，**7**(8)：95-98.

[20] Wei Z S, Sun J L, Xie Z R, *et al*. Removal of gaseous toluene by the combination of photocatalytic oxidation under complex light irradiation of UV and visible light and biolgical process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **177**(1-3): 814-821.

[21] 叶杞宏，魏在山，肖盼，等. 膜生物反应器处理甲苯性能及机制[J]. 环境科学，2012，**33**(8)：2558-2562.

[22] 魏在山，刘小红，孙建良，等. PCR-DGGE 技术用于处理苯乙烯废气的生物滴滤塔中微生物优势菌种解析[J]. 环境工程学报，2012，**6**(2)：571-576.

[23] 邹克华，严义刚，刘咏，等. 低温等离子体治理恶臭气体研究进展[J]. 化工环保，2008，**28**(2)：820-824.

[24] Samaranayake W J W, Hackam R, Akiama H. Ozone Synthesis in a cylindrical dry air-fed ozonizer by non thermal gas discharges [A]. In: the 7th international conference on properties and application of dielectric materials[C]. Nagoya, 2003.

[25] Khadre M A, Yousef A E, Kim J G. Microbiological aspects of ozone applications in food: A review [J]. Journal of Food Science, 2001, **66**(9): 1242-1252.

[26] Moussavi G, Mohseni M. Using UV pretreatment to enhance biofiltration of mixtures of aromatic VOCs [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **144**(1-2): 59-66.

[27] Wang C, Xi J Y, Hu H Y. A novel integrated UV-biofilter system to treat high concentration of gaseous chlorubenzene[J]. Chinese Science Bulletin, 2008, **53**(17): 2712-2716.

[28] Rohwerder T, Sand W. The sulfane sulfur of persulfide is the actual substrate of the sulfur-oxidizing enzymes from *Acidithiobacillus* and *Acidiphilium* spp. [J]. Microbiology, 2003, **149**(12): 1699-1799.

[29] Cho K S, Hirai M, Shota M. Degradation of hydrogen sulfide by *Xanthomonas* sp. strain DY44 isolated from peat [J]. American Society for Microbiology, 1992, **58**(4): 1183-1189.

[30] Takahashi Y, Suto K, Inoue C. Polysulfide reduction by clostridium relatives isolated from sulfate-reducing enrichment cultures [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2010, **109**(4): 372-380.

[31] Jordan S L, McDonald I R, Kraczkiewicz-Dowjat A J, *et al*. Autotrophic growth on carbon disulfide is a property of novel strains of *Paracoccus* denitrificans [J]. Archives of Microbiology, 1997, **168**(3): 225-236.

[32] Jarrige J, Vervisch P. Decomoposition of gaseous sulfide compounds in air by pulsed corona discharge [J]. Plasma Chemistry & Plasma Processing, 2007, **27**(3): 241-255.

HUANJING KEXUE Vol. 35 No. 4
Environmental Science (monthly) Apr. 15, 2014

CONTENTS

《环境科学》第6届编辑委员会

主　编：欧阳自远

副主编：赵景柱　郝吉明　田　刚

编　委：（按姓氏笔画排序）

万国江　王华聪　王凯军　王绪绪　田　刚　田　静　史培军

朱永官　刘志培　汤鸿霄　陈吉宁　孟　伟　周宗灿　林金明

欧阳自远　赵景柱　姜　林　郝郑平　郝吉明　聂永丰　黄　霞

黄　耀　鲍　强　潘　纲　潘　涛　魏复盛

环境科学

（HUANJING KEXUE）

（月刊　1976年8月创刊）

2014年4月15日　35卷　第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 35　No. 4　Apr. 15, 2014

主　　管	中国科学院	**Superintended** by	Chinese Academy of Sciences
主　　办	中国科学院生态环境研究中心	**Sponsored** by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协　　办	（以参加先后为序） 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	**Co-Sponsored** by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主　　编	欧阳自远	**Editor-in -Chief**	OUYANG Zi-yuan
编　　辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路18号,邮政编码:100085) 电话:010-62941102,010-62849343 传真:010-62849343 E-mail:hjkx@rcees.ac.cn http://www.hjkx.ac.cn	**Edited** by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail:hjkx@rcees.ac.cn http://www.hjkx.ac.cn
出　　版	科学出版社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	**Published** by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印刷装订	北京北林印刷厂	**Printed** by	Beijing Bei Lin Printing House
发　　行	科学出版社 电话:010-64017032 E-mail:journal@mail.sciencep.com	**Distributed** by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail:journal@mail.sciencep.com
订 购 处	全国各地邮电局	**Domestic**	All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 （北京399信箱）	**Foreign**	China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号：ISSN 0250-3301 / CN 11-1895/X　　国内邮发代号：2-821

国 内 定 价：90.00元　　国外发行代号：M 205

国内外公开发行