

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第1期

Vol.33 No.1

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

30年来中国民航运输行业的大气污染物排放	何吉成(1)
北京上甸子站气相色谱法大气 CH ₄ 和 CO 在线观测方法研究	汪巍,周凌晔,方双喜,张芳,姚波,刘立新(8)
2010年1月北京城区大气消光系数重建及其贡献因子	朱李华,陶俊,陈忠明,赵岳,张仁健,曹军骥(13)
广东东江流域多氯萘的大气沉降研究	王琰,李军,刘向,成志能,张瑞杰,张干(20)
塔克拉玛干沙尘暴源区空气微生物群落的代谢特征	段魏魏,娄恺,曾军,胡蓉,史应武,何清,刘新春,孙建,晁群芳(26)
紫外光降解对生物过滤塔去除氯苯性能的影响机制研究	王灿,席劲瑛,胡洪营,姚远(32)
春季黄渤海溶解有机碳的平面分布特征	丁雁雁,张传松,石晓勇,商荣宁(37)
春季胶州湾海水汞的形态研究	许廖奇,刘汝海,王金玉,汤爱坤,王舒(42)
丽江盆地地表-地下水的水化学特征及其控制因素	蒲焘,何元庆,朱国锋,张蔚,曹伟宏,常丽,王春风(48)
塔里木河下游输水间歇地下水埋深及化学组分的变化	陈永金,李卫红,董杰,刘加珍(55)
某危险废物填埋场地下水污染预测及控制模拟	马志飞,安达,姜永海,席北斗,李定龙,张进保,杨昱(64)
北京市城市降雨径流水质评价研究	侯培强,任玉芬,王效科,欧阳志云,周小平(71)
重庆市路面降雨径流特征及污染源解析	张千千,王效科,郝丽岭,侯培强,欧阳志云(76)
沉水植物床-固定化微生物技术在水源地修复中的应用研究	陈祈春,李正魁,王易超,吴凯,范念文(83)
Pd/TiO ₂ 对水体中2,4-二氯酚的催化加氢脱氯研究	张寅,邵芸,陈欢,万海勤,万玉秋,郑寿荣(88)
pH值对纳米零价铁吸附降解2,4-二氯苯酚的影响	冯丽,葛小鹏,王东升,汤鸿霄(94)
给水管网中耐氯性细菌的灭活特性研究	陈雨乔,段晓笛,陆品品,王茜,张晓健,陈超(104)
安徽省畜禽粪便污染耕地、水体现状及其风险评价	宋大平,庄大方,陈巍(110)
染整废水深度处理纳滤工艺膜污染成因分析	曹晓兵,李涛,周律,杨海军,王晓(117)
间歇式气水联合反冲洗生物炭池的试验研究	谢志刚,邱雪敏,赵燕玲(124)
pH及表面活性剂对诺氟沙星在海洋沉积物上吸附行为的影响	庞会玲,杨桂朋,高先池,曹晓燕(129)
硅在湖泊沉积物上的吸附特征及形态分布研究	吕昌伟,崔萌,高际玫,张细燕,万丽丽,何江,孟婷婷,白帆,杨旭(135)
农作物残体制备的生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附作用	徐仁扣,赵安珍,肖双成,袁金华(142)
高分子固体废物基活性炭对有机染料的吸附解吸行为研究	廉菲,刘畅,李国光,刘一夫,李勇,祝凌燕(147)
活性污泥对四环素的吸附性能研究	陈瑞萍,张丽,于洁,陶芸,张忠品,李克勋,刘东方(156)
加油站油类污染物自然衰减现场试验研究	贾慧,武晓峰,胡黎明,刘培斌(163)
生物质炭对土壤中氯苯类物质生物有效性的影响及评价方法	宋洋,王芳,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,谢祖彬,蒋新(169)
利用第二缺氧段硝酸盐氮浓度作为 MUCT 工艺运行控制参数	王晓玲,尹军,高尚(175)
数学模拟好氧颗粒污泥的形成及水力剪切强度对颗粒粒径的影响	董峰,张捍民,杨凤林(181)
不同污泥停留时间对城市污泥生物沥浸推流式运行系统的影响	刘奋武,周立祥,周俊,姜峰,王电站(191)
间歇曝气生物滤池生物除磷性能研究	曾龙云,杨春平,郭俊元,罗胜联(197)
鸡粪与互花米草沼渣混合发酵产甲烷的研究	陈广银,常志州,叶小梅,杜静,徐跃定,张建英(203)
北京市生活垃圾填埋场产甲烷不确定性定量评估	陈操操,刘春兰,李铮,王海华,张妍,王璐(208)
外加酶强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性的研究	杨慧,刘志华,李小明,杨麒,方丽,黄华军,曾光明,李硕(216)
赤潮藻电致化学发光分子探针检测系统的构建	朱霞,甄毓,米铁柱,池振明,徐晓春(222)
邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻的抑制机制研究	别聪聪,李锋民,王一斐,王昊云,赵雅茜,赵薇,王震宇(228)
纳米 TiO ₂ 对短裸甲藻的毒性效应	李锋民,赵薇,李媛媛,田志佳,王震宇(233)
苏州河底泥3种内分泌干扰物的空间分布及环境风险	李洋,胡雪峰,王效举,茂木守,大塚宜寿,细野繁雄,杜艳,姜琪,李珊,冯建伟(239)
电子废物拆解区农业土壤中 PCNs 的污染水平、分布特征与来源解析	王学彤,贾金盼,李元成,孙阳昭,吴明红,盛国英,傅家谟(247)
洛阳市不同功能区道路灰尘重金属污染及潜在生态风险	刘德鸿,王发园,周文利,杨玉建(253)
湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价	刘春早,黄益宗,雷鸣,郝晓伟,李希,铁柏清,谢建治(260)
广西铅锡矿冶炼区土壤剖面及孔隙水中重金属污染分布规律	项萌,张国平,李玲,魏晓飞,蔡永兵(266)
缺氧条件下土壤砷的形态转化与环境行为研究	吴锡,许丽英,张雪霞,宋雨,王新,贾永锋(273)
可渗透反应复合电极法对铬(VI)污染土壤的电动修复	付融冰,刘芳,马晋,张长波,何国富(280)
胡敏酸对汞还原能力的测定和表征	江韬,魏世强,李雪梅,卢松,李梦婕,罗畅(286)
Zn(II)对生物质碳源处理酸性矿山排水中厌氧微生物活性影响	黎少杰,陈天虎,周跃飞,岳正波,金杰,刘畅(293)
油气田土壤样品中可培养丁烷氧化菌多样性研究	张莹,李宝珍,杨金水,汪双清,袁红莉(299)
利用 PCR-DGGE 分析未开发油气田地表微生物群落结构	满鹏,齐鸿雁,呼庆,马安周,白志辉,庄国强(305)
黄土高原六道沟流域8种植物根际细菌与 AMF 群落多样性研究	封晔,唐明,陈辉,丛伟(314)
鸡粪与猪粪所含土霉素在土壤中降解的动态变化及原因分析	张健,关连珠,颜丽(323)
杂质对废塑料裂解产物及污染物排放的影响	赵磊,王中慧,陈德珍,马晓波,栾健(329)

Zn(Ⅱ)对生物质碳源处理酸性矿山排水中厌氧微生物活性影响

黎少杰¹, 陈天虎^{1*}, 周跃飞¹, 岳正波¹, 金杰², 刘畅¹

(1. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009; 2. 合肥学院生物与环境工程系, 合肥 230009)

摘要: 通过厌氧批实验的方法,探讨了在硫酸盐还原菌(SRB)法处理模拟酸性矿山排水(AMD)的过程中,以油菜秸秆为碳源时,Zn²⁺浓度对SRB活性的影响.结果表明,在60 d实验中,以油菜秸秆为碳源时,当Zn²⁺初始浓度在73.7~196.8 mg·L⁻¹范围时,SRB具有良好活性,实验结束时,pH从初始的5.0上升至中性范围,硫酸根还原率达到96%以上,同时Zn²⁺浓度降至0.05 mg·L⁻¹以下. Tessier 固体形态分类、场发射扫描电镜(FE-SEM)和X射线衍射仪(XRD)分析发现,Zn以有机物及硫化物的形态被固定,其中硫化物主要为闪锌矿(ZnS).当Zn²⁺初始浓度为262.97 mg·L⁻¹时,SRB的活性受到强烈的抑制,实验结束时,pH从初始的5.0降至4.0左右,硫酸根还原率只有27%,Zn²⁺维持在较高浓度范围(25 mg·L⁻¹).油菜秸秆可以作为SRB法长期处理AMD的缓释碳源,能为微生物生长繁殖提供物质和能量;秸秆的吸附性可降低Zn²⁺的生物毒性,使得SRB可以适应高浓度的Zn²⁺;SRB可以通过形成硫化物矿物的形式固定元素Zn.

关键词: 酸性矿山排水; 硫酸盐还原菌; 油菜秸秆; Zn²⁺; 生物活性

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)01-0293-06

Effect of Zn(Ⅱ) on Microbial Activity in Anaerobic Acid Mine Drainage Treatment System with Biomass as Carbon Source

LI Shao-jie¹, CHEN Tian-hu¹, ZHOU Yue-fei¹, YUE Zheng-bo¹, JIN Jie², LIU Chang¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Department of Biological and Environmental Engineering, Hefei University, Hefei 230009, China)

Abstract: In this study, with rape straw as carbon source, anaerobic batch experiments were executed to investigate the effect of Zn(Ⅱ) on the activity of sulphate reducing bacteria (SRB) in the microbial treatment of simulative acid mine drainage (AMD). The results showed that during the 60 experimental days, when initial Zn²⁺ concentrations were in the range of 73.7 to 196.8 mg·L⁻¹, SRB had high culturability. At the end of these experiments, pH values rose from initial 5.0 to neutral, about 96% of sulphate was reduced and the concentrations of Zn²⁺ reduced to 0.05 mg·L⁻¹. The results of Tessier sequential extraction, field emission scanning electron microscope(FE-SEM) and X-ray diffraction(XRD) showed that Zn was found to be fixed through forming organic and sulphide (mainly sphalerite) compounds. For the experiment with high Zn²⁺ concentration (262.97 mg·L⁻¹), at the end of experiments, pH values dropped from initial 5.0 to 4.0, only 27% of sulphate was only reduced and the concentrations of Zn²⁺ kept in high range (25 mg·L⁻¹), the activity of SRB significantly inhibited. This study indicated that: ① Rape straw can be used as slow-release carbon source for long term anaerobic AMD treatment; ② Rape straw can decrease the toxicity of Zn²⁺ to SRB through adsorption; ③ In anaerobic AMD treatment system, Zn can be fixed by sulphide minerals with mediation of SRB.

Key words: acid mine drainage; sulphate reducing bacteria; rape straw; Zn²⁺; microbial activity

酸性矿山排水(acid mine drainage, AMD)因其低pH值、富含重金属和硫酸盐的特征,业已成为污染生态环境的重要源头.利用硫酸盐还原菌(sulphate reducing bacteria, SRB)还原硫酸根并以硫化物的形式固定硫和重金属,已成为国内外的研究热点.但是,由于SRB的代谢需要在厌氧条件下进行,同时SRB的生长受诸多环境条件如温度、pH、营养物种类、重金属浓度等的影响,因此,目前应用SRB进行AMD修复的实例还较少,尚需进一步探索SRB用于AMD修复的最优条件^[1~3].

在AMD-SRB体系中,SRB的活性是制约体系

高效运转的关键因素,而影响SRB活性的因素较多,其中最基本的因素是供给SRB生长所需的能源,通常SRB能利用的能源为低分子量有机物如乙醇、乙酸、乳酸盐、葡萄糖等^[4,5],但是由于成本高昂,使得以廉价的生物质(如稻草秸秆和木屑等)及其发酵液作为SRB碳源越来越受到广泛的关注,探

收稿日期: 2011-02-20; 修订日期: 2011-04-14

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB815603); 国家自然科学基金项目(40872047)

作者简介: 黎少杰(1987~),男,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制技术, E-mail: lisj052208@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: chentianhu168@vip.sina.com

索利用低成本碳源进行 AMD 的微生物修复,具有重要的经济意义,同时在理论上也具有可行性^[6~10].

目前已知 AMD 中的重金属可以在 SRB 修复过程中被固定,但是,通常当溶液中重金属浓度达到一定值时,会对微生物产生毒害作用.如 Martins 等^[11]发现 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 对 SRB 菌产生毒害抑制作用的浓度分别为 $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;而 Hao 等^[12]发现混合 SRB 菌耐受 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的浓度分别为 $4\sim 20$ 、 $25\sim 40$ 和 $4\sim 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.但是,探讨 AMD 条件下 SRB 耐受高浓度重金属的研究还相对较少.

油菜秸秆作为农林废弃物,来源广泛,价格低廉,而且其成分中含有大量的纤维素、半纤维素等,可以在水解微生物发酵水解下,提供 SRB 生长繁殖所需的碳源^[13,14].同时油菜秸秆可以吸附重金属离子,减少溶液中游离的重金属离子^[10,15].Zn 可以作为 200 多种酶的酶素辅助因子,但是高浓度的 Zn 会通过作用于核酸和酶的活性位点减少蛋白质和 ATP 的含量,进而影响到细胞活性,甚至死亡^[16],而 AMD 中通常具有较高浓度的 Zn,会对厌氧体系产生促进或抑制影响^[17,18].由此,本研究试图通过模拟实验,探讨油菜秸秆作为 SRB 生长碳源的有效性和以油菜秸秆为碳源时 Zn 对 SRB 活性的影响,并初步分析 2 种条件影响 SRB 处理 AMD 的效率,以期低成本原位处理酸性矿山排水提供参考,对矿山生态环境修复具有实际意义.

1 材料与方法

1.1 实验材料

油菜秸秆取自安徽康拜责任有限公司,经机械破碎至 $1\sim 2 \text{ mm}$,以 1% 的盐酸洗涤 24 h 后,用蒸馏水洗至 pH 为 4.0 左右,60℃ 下烘干备用.测得总固体含量为 92.08%,其中挥发性固体占总固体含量的 99.50%.固体中纤维素占 35.0%,半纤维素 22.8%,木质素 17.5%;元素 C、H、N 含量分别为 46.83%、6.60% 和 0.44%.

污泥取自合肥市王小郢污水处理厂回流井,室温下静置 1 h 后,弃去上清液,取浓缩污泥作为微生物接种菌群.接种污泥 pH 为 6.77,用重量法测得污泥浓度 (mixed liquor suspended solids, MLSS) 为 $18.04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,用酸碱滴定法测得总碱度 (以 CaCO_3 计) 为 $600.60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,挥发分占总固体质量的 47.59%.

1.2 实验方法

在 250 mL 的血清瓶中进行厌氧批实验,根据 Zn^{2+} 浓度的不同,总共进行了 5 组实验.用 ZnSO_4 和 Na_2SO_4 配制来模拟酸性矿山排水中 Zn^{2+} 和硫酸根,1% 稀盐酸调节 pH (5.0 ± 0.1) 值,加入瓶中的油菜秸秆和接种污泥如表 1 所示,所有反应瓶移至厌氧培养箱中,抽真空,充氮气,盖上橡胶塞,加封铝盖,最后置入气浴振荡箱中,30℃ 和 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下进行实验.

表 1 实验初始条件

Table 1 Initial condition of experiments

编号	Zn^{2+} 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	SO_4^{2-} 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	油菜秸秆用量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	污泥接种量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	pH
CON	—	1 021.55	8.0	0.7	4.9
Zn-1	73.70	1 007.42	8.0	0.7	5.1
Zn-2	134.95	978.65	8.0	0.7	5.0
Zn-3	196.87	1 001.65	8.0	0.7	5.0
Zn-4	262.97	1 011.23	8.0	0.7	5.0

1.3 取样及分析

实验中用注射器间歇取样.pH 采用玻璃电极法 (Delta pH 计) 测定,氧化还原电位 (oxidation-reduction potential, ORP) 采用 Ultrameter II TM (美国) 型电导率仪测定,锌离子浓度采用原子吸收分光光度法 (WFX-130A, 北京瑞利) 测定,总有机碳 (Total organic carbon, TOC) 采用德国 Jena C/N 2100 型 TOC 分析仪测定,硫酸根浓度采用铬酸钡分光光度法测定^[19],溶解态硫化物浓度采用气相分子吸收光谱法 (AJ-2100, 上海安杰) 测定.在测定 TOC

时需预先将测定样在 $8\,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下离心 5 min,锌和硫化物测定样预先经过 $0.22 \mu\text{m}$ 混合纤维素脂膜过滤后测试.

实验结束后采用 Tessier 形态分类法^[20] 对固体沉淀物的重金属形态进行分析.用 X 射线衍射仪 (XRD) (D/MAX2500VL/PC, 日本理学) 分析反应器底部固体沉淀物的物相组成,分析条件为: $\text{CuK}\alpha$ 线,管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描速率 $4(^{\circ})/\text{min}$,扫描范围 2θ 为 $10^{\circ}\sim 70^{\circ}$.固体沉淀物用 2.5% 戊二醛固定,用带能谱 (EDS) 的场发射扫描电

镜(FE-SEM, Sirion 200, 美国)分析沉积物的微形貌和成分特征。

2 结果与讨论

2.1 溶液的 pH 变化

溶液 pH 变化如图 1 所示. 实验 CON 中 pH 保持缓慢上升, 60 d 后达到 6.0 左右; 实验 Zn-1、Zn-2 和 Zn-3 具有相似的 pH 变化特征, 均在初始 10 d 升高较快, 随后则保持缓慢上升直至 60 d 实验结束, 对 3 个含 Zn 实验, 加 Zn 越多, pH 升高越少(如 Zn-1 上升到 7.0 左右, 而 Zn-3 上升到 6.5 左右); 实验 Zn-4 中 pH 变化与其它实验存在显著差异, 在实验开始的 20 d 内 pH 连续下降(4.0 以下), 20 d 后缓慢上升, 实验结束时达到 4.0 左右。

在本实验中, 影响溶液 pH 的因素可能有 3 个: ①接种污泥自身对溶液的中和作用; ②SRB 生长产碱. 由于加入了硫酸盐, 并且实验是在厌氧条件下进行, 因此, SRB 是其中较优势的菌属, 而根据前人的研究^[21], SRB 在代谢过程中会产生碱度, 相应地会提高环境 pH; ③其它种类微生物生长产酸(或碱). 当不考虑污泥自身的中和效应时, 溶液 pH 变化可视为各种微生物生长的总效应. 对比控制实验, 少量 Zn^{2+} 的加入导致 pH 上升速率加快, 究其原因, 可能是由于 Zn^{2+} 促进了 SRB 的生长. 当有大量 Zn^{2+} 加入时, 则出现了 pH 的下降, 究其原因可能是高浓度的 Zn^{2+} 对 SRB 产生了毒性, 生长缓慢, 但其它产酸菌对 Zn^{2+} 的耐受性较好, 因此会在高 Zn^{2+} 条件下继续生长, 相应地其生长产生的酸使得体系 pH 降低。

2.2 溶液的 TOC 和硫酸根浓度变化

溶液 TOC 变化如图 2 所示. CON 和 Zn-1 在实验开始的 20 d 内上升较快, 20 d 后分别达到

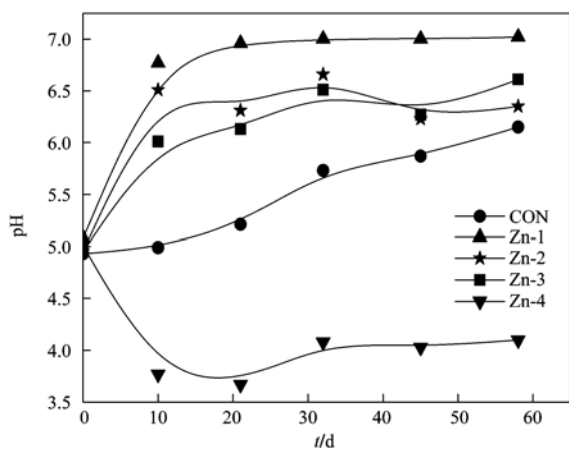


图 1 溶液 pH 随时间变化

Fig. 1 Time profile of pH in the aqueous solution

813 $mg \cdot L^{-1}$ 和 405 $mg \cdot L^{-1}$ 的峰值, 随后逐渐下降, 实验结束时分别降到 400 $mg \cdot L^{-1}$ 和 180 $mg \cdot L^{-1}$; Zn-2 和 Zn-3 中 TOC 浓度上升较慢, 在 40 d 左右才达到 468 $mg \cdot L^{-1}$ 和 326 $mg \cdot L^{-1}$ 的峰值, 随后开始下降, 实验结束时其浓度分别降到 369 $mg \cdot L^{-1}$ 和 228 $mg \cdot L^{-1}$; Zn-4 中 TOC 则始终维持在很低的浓度水平(50 $mg \cdot L^{-1}$). 在 Zn-4 中, 由于加入了高浓度的锌离子(达到 262.97 $mg \cdot L^{-1}$), 抑制了溶液中微生物活性, 导致油菜秸秆无法被水解微生物发酵水解为糖类, 有机酸等小分子有机物, 所以溶液中 TOC 稳定在较低的水平. CON 和 Zn-1 中由于没有大剂量 Zn^{2+} 的毒害作用, 发酵产酸菌活性强, TOC 积累较快, 随后微生物生长消耗有机碳, TOC 逐渐降低进入平缓期; 而在 Zn-2 和 Zn-3 中, 体系中的微生物在高浓度 Zn^{2+} 的作用下, 微生物活性受到抑制, 微生物具有一个驯化期, 在此期间微生物生长较慢, TOC 积累相对较少, 峰值出现较晚。

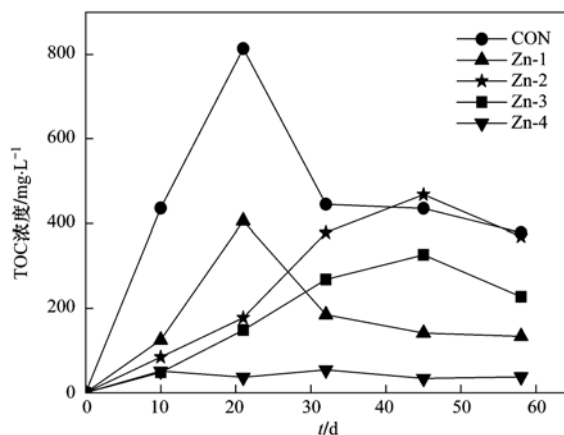


图 2 溶液中 TOC 随时间的变化

Fig. 2 Time profile of TOC

图 3 为溶液硫酸根浓度随时间的变化. 所有实验中 SO_4^{2-} 浓度均随时间逐渐降低, 其中, 实验 Zn-1、Zn-2 和 Zn-3 降低最快, 实验结束时浓度均降至 30 $mg \cdot L^{-1}$ 左右, 还原率达到 96% (假设减少的量均被还原), 还原负荷分别为 16.8、16.3 和 16.9 $mg \cdot (L \cdot d)^{-1}$; Zn-4 中下降最少, 实验结束时 SO_4^{2-} 浓度约为 800 $mg \cdot L^{-1}$, 还原率只有 27%; CON 中 SO_4^{2-} 浓度下降介于二者之间, 实验结束时稳定在 275 $mg \cdot L^{-1}$ 左右, 还原率为 73%. 业已知道, SRB 会还原 SO_4^{2-} , 生成 H_2S , 当溶液中添加了 Zn^{2+} 时, 其会与 H_2S 反应生成锌硫化物, 从而降低溶液中 H_2S 的浓度, 这不仅有利于硫酸根的还原向正反应方向进

行,而且有利于保持 SRB 的活性,因为通常累积的 H_2S 对 SRB 是有毒性抑制作用的(如 Reis 等^[22]发现,当 H_2S 浓度达到 $547\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时可完全抑制 SRB 生长).但是,当 Zn^{2+} 浓度很高时,则有可能对 SRB 产生毒抑制作用,从而出现实验 Zn-4 中的情形,即 SRB 的生长被抑制了,进而阻止了 SO_4^{2-} 的还原.由此可见,较低浓度的 Zn 可以提高 SRB 处理 AMD 的能力.

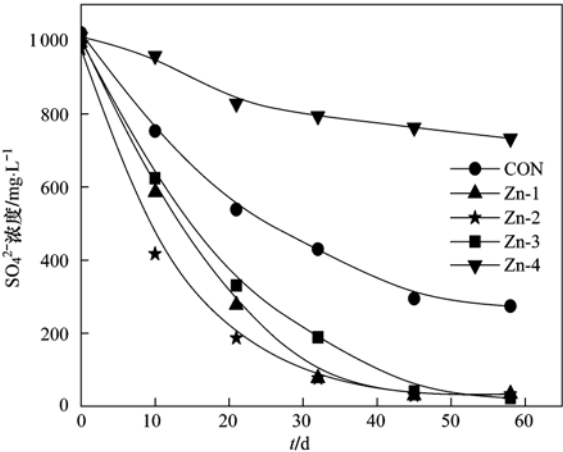


图3 溶液中的硫酸根随时间的变化
Fig. 3 Time profile of sulfate concentration

2.3 溶液 Zn^{2+} 浓度变化

溶液中 Zn^{2+} 浓度变化如图 4 所示. 4 组添加了 Zn^{2+} 的实验中其浓度均随时间逐渐降低,其中, Zn-1、Zn-2 和 Zn-3 中 Zn^{2+} 浓度降低较快,20 d 后即稳定在很低的水平 ($0.05\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下),去除率 $> 99\%$; Zn-4 中则 60 d 后仍保持较高的浓度 ($25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右). 反应开始时由于生成的 H_2S 不多,故 Zn^{2+} 浓度的降低可能主要与吸附有关,随着实验的进行, H_2S 逐渐增多,此时吸附态和游离态的 Zn^{2+} 均有可能与 H_2S 反应而沉淀. 在 Zn-4 中,理论上, SRB 代谢作用可以固定住 $188\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} ,而体系中剩余 $75\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,所以溶液中吸附态 Zn^{2+} (见表 2 中 Zn-4 的离子交换态) 和游离态 Zn^{2+} ($25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右) 还保持在很高的浓度. 根据前面的讨

论,高浓度 Zn^{2+} 对 SRB 的活性具有抑制作用,因为高浓度的 Zn^{2+} 抑制水解微生物活性,间接使得 SRB 代谢作用缓慢, SO_4^{2-} 还原率低(图 3),虽然可以产生 S^{2-} 固定住 Zn^{2+} ,但不足以固定全部 Zn^{2+} . 由此可见,吸附和沉淀均有利于降低 Zn^{2+} 对 SRB 的毒性. 本研究获得的 SRB 耐受 Zn^{2+} 浓度介于 $196.87\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $262.97\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,远大于其他学者获得的值^[11,12],这与本研究采用的秸秆具有较强的 Zn^{2+} 吸附能力有关.

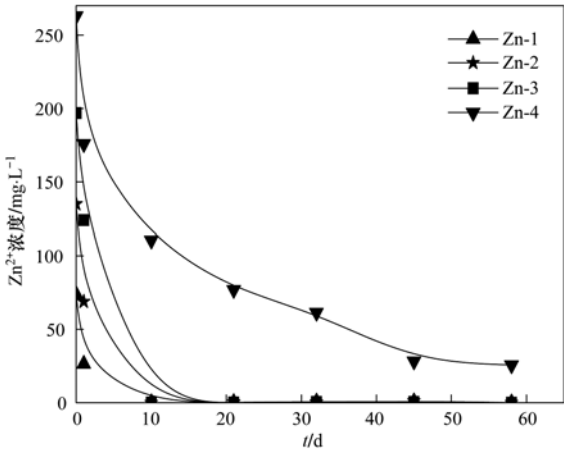


图4 溶液中 Zn^{2+} 浓度随时间变化
Fig. 4 Time profile of Zn^{2+} in the aqueous solution

2.4 固体中重金属形态分析

固体沉淀物中的重金属形态及其含量(质量分数)如表 2 所示,分为金属可交换态、碳酸盐结合态、Fe-Mn 氧化物结合态、硫化物结合态和不可提取的残渣态^[20]. 在 Zn-1、Zn-2 和 Zn-3 中锌的主要形态是硫化物结合态,约占总质量的 90% 以上,其次为碳酸盐结合态,约占 2% ~ 5%,这一结果表明在 SRB 作用下, Zn^{2+} 最终会以矿物(硫化物、碳酸盐)的形式被固定. 在 Zn-4 中离子交换态约占 14.8%,硫化物结合态约占 74.8%,这表明 Zn-4 中相当部分 Zn^{2+} 仍被吸附在油菜秸秆表面,同时仍有 SRB 导致的 SO_4^{2-} 的还原和相应的 Zn 沉淀,但其还原效率相对其它 3 组实验较小.

表 2 固体中 5 种形态 Zn 含量/%

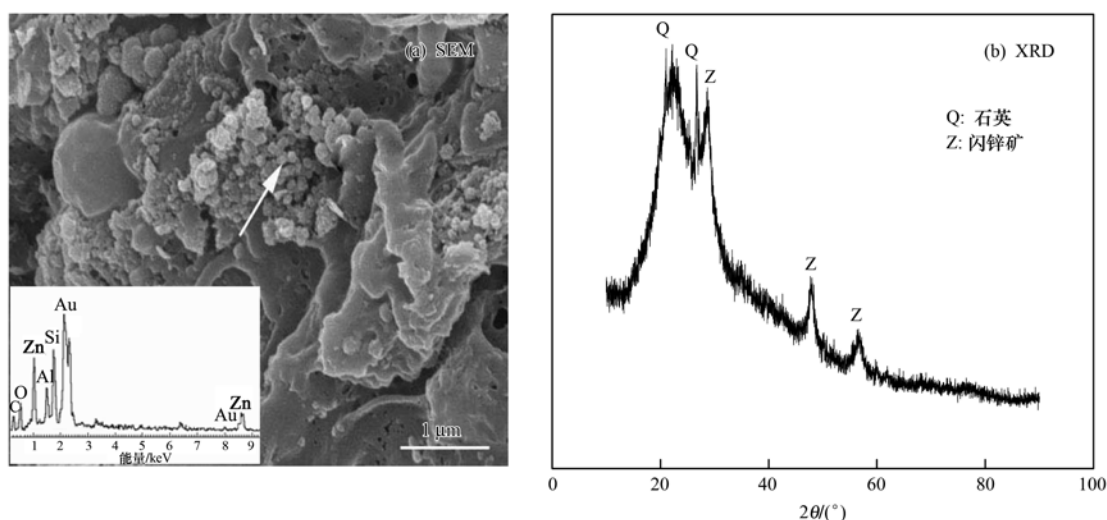
Table 2 Contents of various forms of Zn/%

编号	离子交换态	碳酸盐结合态	Fe-Mn 氧化物结合态	硫化物结合态	残渣态
Zn-1	0.3	5.5	1.3	91.5	1.4
Zn-2	0.2	3.2	1.1	94.5	1.0
Zn-3	0.1	2.4	1.0	95.3	1.3
Zn-4	14.8	8.9	0.7	74.8	0.8

2.5 固体物相组成及微形貌特征

图 5(a) 为实验组 Zn-3 中固体沉淀物的 SEM 图片, 可以观察到团状沉淀物附着在秸秆上, 团状沉淀物是由直径在纳米级的球状颗粒物聚集一起形成的, 形成了一个球状颗粒物聚集在一起, 这与前人的实验结果具有相似性^[23]. 结合 EDS, 有 Zn 元素和 S 元素. 图 5(b) 为固体沉淀物的 XRD

谱, 出现了闪锌矿特征衍射峰, 表明固体沉淀物中无机态 Zn 主要以硫化物的形式存在. 在实验室和自然条件下, 都发现由 SRB 诱导生物矿化形成的闪锌矿 (ZnS)^[23]. 实验组溶液中富含混合 SRB 菌, 其代谢作用产生的 S^{2-} 和溶液中的 Zn^{2+} 结合, SRB 会生物诱导 Zn 和 S 以纳米级 ZnS 形式沉淀下来, 形成闪锌矿.



(a) 图中小图为箭头所指处的成分特征(EDS 结果)

图 5 固体残留物的 SEM 及 XRD 结果

Fig. 5 SEM and XRD results of solid residue

3 结论

(1) 油菜秸秆可以作为混合 SRB 菌的缓释碳源, 为微生物生长繁殖提供物质和能量. 在不同 Zn^{2+} 浓度下, 混合 SRB 表现出不同的活性. 当油菜秸秆用量在 $8.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Zn^{2+} 浓度在 $196 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内时 SRB 活性良好, 硫酸根还原率超过 96%; 当达到 $263 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 水解菌活性被抑制, 混合 SRB 的活性被间接抑制, 硫酸根还原效果差.

(2) 油菜秸秆除了可以作为 SRB 生长的碳源, 还可以吸附体系中的部分 Zn, 降低 Zn 的生物毒性, 使得 SRB 可以耐受高浓度的 Zn^{2+} , 这为处理含高浓度 Zn^{2+} 的 AMD 提供了参考.

(3) 固体沉淀物中 Zn 主要以有机物及硫化物形态存在, Zn 和 S 在 SRB 生物诱导下形成了闪锌矿.

参考文献:

- [1] Johnson D B, Hallberg K B. Acid mine drainage remediation options; a review [J]. Science of the Total Environment, 2005, 338(1-2): 3-14.
- [2] 从志远, 赵峰华. 酸性矿山废水研究的现状及展望 [J]. 中

国矿业, 2003, 12(3): 15-18.

- [3] Neculita C M, Zagury G J, Bussière B. Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria: critical review and research needs [J]. Journal of Environmental Quality, 2007, 36(1): 1-16.
- [4] Tsukamoto T K, Miller G C. Methanol as a carbon source for microbiological treatment of acid mine drainage [J]. Water Research, 1999, 33(6): 1365-1370.
- [5] Zhao Y G, Wang A J, Ren N Q. Effect of carbon sources on sulfidogenic bacterial communities during the starting-up of acidogenic sulfate-reducing bioreactors [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(9): 2952-2959.
- [6] 苏宇, 王进, 彭书传, 等. 以稻草和污泥为碳源硫酸盐还原菌处理酸性矿山排水 [J]. 环境科学, 2010, 31(8): 1858-1863.
- [7] Greben H A, Sigama N J. The effect of adapting cellulose degrading microorganisms to 25 degrees C providing energy sources for biological sulphate removal [J]. Water Science and Technology, 2009, 60(7): 1711-1719.
- [8] Greben H A, Baloyi J, Sigama J, et al. Bioremediation of sulphate rich mine effluents using grass cuttings and rumen fluid microorganisms [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2009, 100(2-3): 163-168.
- [9] Lakaniemi A M, Nevatalo L M, Kaksonen A H, et al. Mine

- wastewater treatment using *Phalaris arundinacea* plant material hydrolyzate as substrate for sulfate-reducing bioreactor [J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(11): 3931-3939.
- [10] Gibert O, De Pablo J, Cortina J L, *et al.* Sorption studies of Zn (II) and Cu (II) onto vegetal compost used on reactive mixtures for in situ treatment of acid mine drainage [J]. *Water Research*, 2005, **39**(13): 2827-2838.
- [11] Martins M, Faleiro M L, Barros R J, *et al.* Characterization and activity studies of highly heavy metal resistant sulphate-reducing bacteria to be used in acid mine drainage decontamination [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **166**(2-3): 706-713.
- [12] Hao O J, Huang L, Chen J M, *et al.* Effects of metal additions on sulfate reduction activity in wastewaters [J]. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 1994, **46**(4): 197-212.
- [13] 宋新南, 房仁军, 王新忠, 等. 油菜秸秆资源化利用技术研究 [J]. *自然资源学报*, 2009, **24**(6): 984-991.
- [14] 万楚筠, 黄凤洪, 刘睿, 等. 微生物预处理油菜秸秆对提高沼气产量的影响 [J]. *农业工程学报*, 2010, **26**(6): 267-271.
- [15] Wu Y, Zhang S Z, Guo X Y, *et al.* Adsorption of chromium (III) on lignin [J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(16): 7709-7715.
- [16] Vega-López A, Amora-Lazcano E, López-López E, *et al.* Toxic effects of zinc on anaerobic microbiota from Zimapán Reservoir (Mexico) [J]. *Anaerobe*, 2007, **13**(2): 65-73.
- [17] 束文圣, 张志权, 蓝崇钰. 广东乐昌铅锌尾矿的酸化潜力 [J]. *环境科学*, 2001, **22**(3): 113-117.
- [18] 徐晓春, 陈芳, 王军, 等. 铜陵矿山酸性排水及固体废弃物中的重金属元素 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2005, **24**(6): 591-597.
- [19] GB/T 13025. 8-91, 制盐工业通用实验方法: 硫酸根离子的测定[S].
- [20] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7): 844-851.
- [21] Postgate J R. The sulphate-reducing bacteria [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1979. 86-96.
- [22] Reis M A M, Almeida J S, Lemos P C, *et al.* Effect of hydrogen sulfide on growth of sulfate reducing bacteria [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1992, **40**(5): 593-600.
- [23] Labrenz M, Druschel G K, Thomsen-Ebert T, *et al.* Formation of sphalerite (ZnS) deposits in natural biofilms of sulfate-reducing bacteria [J]. *Science*, 2000, **290**(5497): 1744-1747.

CONTENTS

Air Pollutant Emissions of Aircraft in China in Recent 30 Years	HE Ji-cheng (1)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Atmospheric CH ₄ and CO by GC-FID Method at the Shangdianzi GAW Regional Station	WANG Wei, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (8)
Reconstructed Ambient Light Extinction Coefficient and Its Contribution Factors in Beijing in January, 2010	ZHU Li-hua, TAO Jun, CHEN Zhong-ming, <i>et al.</i> (13)
Atmospheric Deposition of Polychlorinated Naphthalenes in Dongjiang River Basin of Guangdong Province	WANG Yan, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (20)
Metabolic Characteristics of Air Microbial Communities from Sandstorm Source Areas of the Taklamakan Desert ...	DUAN Wei-wei, LOU Kai, ZENG Jun, <i>et al.</i> (26)
Mechanisms of UV Photodegradation on Performance of a Subsequent Biofilter Treating Gaseous Chlorobenzene ...	WANG Can, XI Jin-ying, HU Hong-ying, <i>et al.</i> (32)
Distribution of Dissolved Organic Carbon in the Bohai Sea and Yellow Sea in Spring	DING Yan-yan, ZHANG Chuan-song, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (37)
Research on the Mercury Species in Jiaozhou Bay in Spring	XU Liao-qi, LIU Ru-hai, WANG Jin-yu, <i>et al.</i> (42)
Geochemistry of Surface and Ground Water in the Lijang Basin, Northwest Yunnan	PU Tao, HE Yuan-qing, ZHU Guo-feng, <i>et al.</i> (48)
Variations in Depth and Chemistry of Groundwater in Interval of Water Delivery at the Lower Tarim River	CHEN Yong-jin, LI Wei-hong, DONG Jie, <i>et al.</i> (55)
Simulation on Contamination Forecast and Control of Groundwater in a Certain Hazardous Waste Landfill	MA Zhi-fei, AN Da, JIANG Yong-hai, <i>et al.</i> (64)
Research on Evaluation of Water Quality of Beijing Urban Stormwater Runoff	HOU Pei-qiang, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (71)
Characterization and Source Apportionment of Pollutants in Urban Roadway Runoff in Chongqing	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (76)
Applied Study of the Submerged Macrophytes Bed-Immobilized Bacteria in Drinking Water Restoration	CHEN Qi-chun, LI Zheng-kui, WANG Yi-chao, <i>et al.</i> (83)
Catalytic Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/TiO ₂	ZHANG Yin, SHAO Yun, CHEN Huan, <i>et al.</i> (88)
Effects of pH Value on the Adsorption and Degradation of 2,4-DCP by Nanoscale Zero-Valent Iron	FENG Li, GE Xiao-peng, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (94)
Inactivation of the Chlorine-resistant Bacteria Isolated from the Drinking Water Distribution System	CHEN Yu-qiao, DUAN Xiao-di, LU Pin-pin, <i>et al.</i> (104)
Risk Assessment of the Farmland and Water Contamination with the Livestock Manure in Anhui Province	SONG Da-ping, ZHUANG Da-fang, CHEN Wei (110)
Analysis of Membrane Fouling Genesis in Nanofiltration Process for Advanced Treatment of Dyeing and Finishing Wastewater	CAO Xiao-bing, LI Tao, ZHOU Lü, <i>et al.</i> (117)
Experimental Research on Combined Water and Air Backwashing Reactor Technology for Biological Activated Carbon	XIE Zhi-gang, QIU Xue-min, ZHAO Yan-ling (124)
Impacts of pH and Surfactants on Adsorption Behaviors of Norfloxacin on Marine Sediments	PANG Hui-ling, YANG Gui-peng, GAO Xian-chi, <i>et al.</i> (129)
Adsorption Characteristic and Form Distribution of Silicate in Lakes Sediments	LÜ Chang-wei, CUI Meng, GAO Ji-mei, <i>et al.</i> (135)
Adsorption of Methylene Blue from Water by the Biochars Generated from Crop Residues	XU Ren-kou, ZHAO An-zhen, XIAO Shuang-cheng, <i>et al.</i> (142)
Adsorption and Desorption of Dyes by Waste-Polymer-Derived Activated Carbons	LIAN Fei, LIU Chang, LI Guo-guang, <i>et al.</i> (147)
Study on the Sorption Behavior of Tetracycline onto Activated Sludge	CHEN Rui-ping, ZHANG Li, YU Jie, <i>et al.</i> (156)
<i>In situ</i> Experimental Research on Natural Attenuation of Oil Pollutants in a Gas Station	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (163)
Influence and Assessment of Biochar on the Bioavailability of Chlorobenzenes in Soil	SONG Yang, WANG Fang, YANG Xing-lun, <i>et al.</i> (169)
Control for MUCT Process Operation Using Nitrate Concentration in the Secondary Anoxic Zone	WANG Xiao-ling, YIN Jun, GAO Shang (175)
Modeling Formation of Aerobic Granule and Influence of Hydrodynamic Shear Forces on Granule Diameter	DONG Feng, ZHANG Han-min, YANG Feng-lin (181)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) on Municipal Sewage Sludge Bioleaching Continuous Plug Flow Reaction System	LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (191)
Biological Phosphorus Removal in Intermittent Aerated Biological Filter	ZENG Long-yun, YANG Chun-ping, GUO Jun-yuan, <i>et al.</i> (197)
Methane Production by Anaerobic Co-digestion of Chicken Manure and <i>Spartina alterniflora</i> Residue After Producing Methane	CHEN Guang-yin, CHANG Zhi-zhou, YE Xiao-mei, <i>et al.</i> (203)
Uncertainty Analysis for Evaluating Methane Emissions from Municipal Solid Waste Landfill in Beijing	CHEN Cao-cao, LIU Chun-lan, LI Zheng, <i>et al.</i> (208)
Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cells Enhanced by Additional Enzyme	YANG Hui, LIU Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (216)
Construction of Electrochemiluminescence System for Harmful Algae Detection	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (222)
Mechanism of the Inhibitory Action of Allelochemical Dibutyl Phthalate on Algae <i>Gymnodinium breve</i>	BIE Cong-cong, LI Feng-min, WANG Yi-fei, <i>et al.</i> (228)
Toxic Effects of Nano-TiO ₂ on <i>Gymnodinium breve</i>	LI Feng-min, ZHAO Wei, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (233)
Spatial Distribution of Three Endocrine Disrupting Chemicals in Sediments of the Suzhou Creek and Their Environmental Risks	LI Yang, HU Xue-feng, OH Kokyo, <i>et al.</i> (239)
Level, Distribution, and Source Identification of Polychlorinated Naphthalenes in Surface Agricultural Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, JIA Jin-pan, LI Yuan-cheng, <i>et al.</i> (247)
Heavy Metal Pollution in Street Dusts from Different Functional Zones of Luoyang City and Its Potential Ecological Risk	LIU De-hong, WANG Fa-yuan, ZHOU Wen-li, <i>et al.</i> (253)
Soil Contamination and Assessment of Heavy Metals of Xiangjiang River Basin	LIU Chun-zao, HUANG Yi-zong, LEI Ming, <i>et al.</i> (260)
Characteristics of Heavy Metals in Soil Profile and Pore Water Around Hechi Antimony-Lead Smelter, Guangxi, China	XIANG Meng, ZHANG Guo-ping, LI Ling, <i>et al.</i> (266)
Speciation Transformation and Behavior of Arsenic in Soils Under Anoxic Conditions	WU Xi, XU Li-ying, ZHANG Xue-xia, <i>et al.</i> (273)
Remediation of Chromium(VI) Contaminated Soils Using Permeable Reactive Composite Electrodes Technology	FU Rong-bing, LIU Fang, MA Jin, <i>et al.</i> (280)
Determination and Characterization on the Capacity of Humic Acid for the Reduction of Divalent Mercury	JIANG Tao, WEI Shi-qiang, LI Xue-mei, <i>et al.</i> (286)
Effect of Zn (II) on Microbial Activity in Anaerobic Acid Mine Drainage Treatment System with Biomass as Carbon Source	LI Shao-jie, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (293)
Diversity of Culturable Butane-oxidizing Bacteria in Oil and Gas Field Soil	ZHANG Ying, LI Bao-zhen, YANG Jin-shui, <i>et al.</i> (299)
Microbial Community Structure Analysis of Unexploited Oil and Gas Fields by PCR-DGGE	MAN Peng, QI Hong-yan, HU Qing, <i>et al.</i> (305)
Community Diversity of Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungi in the Rhizosphere of Eight Plants in Liudaogou Watershed on the Loess Plateau China	FENG Ye, TANG Ming, CHEN Hui, <i>et al.</i> (314)
Dynamics of Degradation of Oxytetracycline of Pig and Chicken Manures in Soil and Mechanism Investigation	ZHANG Jian, GUAN Lian-zhu, YAN Li (323)
Influence of Impurities on Waste Plastics Pyrolysis: Products and Emissions	ZHAO Lei, WANG Zhong-hui, CHEN De-zhen, <i>et al.</i> (329)

《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)

2012年1月15日 33卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 1 Jan. 15, 2012

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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行