

乙酸型顶极群落的内平衡与反馈调节机制研究

任南琪,王爱杰,林 明 (哈尔滨工业大学环境生物技术研究中心,哈尔滨 150090)

摘要:通过产酸脱硫反应器处理高浓度硫酸盐有机废水的连续流试验,从“动态”角度考察 COD/SO_4^{2-} 比改变引起的 pH 值、氧化还原电位(ORP)、碱度(ALK)和末端产物(VFAs)等的变动及生态因子的叠加效应引发的优势种群变迁,分析了乙酸型顶极群落的稳定性及其发生定向性生态演替的规律,进而阐明了乙酸型顶极群落抵抗环境压力的内平衡与反馈调节机制,并指出乙酸型代谢和乙酸型顶极群落是产酸脱硫生态系统的典型特征。

关键词:产酸脱硫反应器; COD/SO_4^{2-} 比;顶极群落;生态演替;内平衡;反馈调节

The internal balance and the feedback adjustment of acetic acid type climax community

REN Nanqi, WANG Aijie, LIN Ming (Research Center of Environmental Biotechnology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Continuous-flow experiments were conducted in acidogenic sulfate-reducing reactor fed with high strength sulfate organic wastewater to investigate the change of pH value, ORP (oxidation reduction potential), VFAs (volatile fat acids) and ALK (alkalinity) subjected to COD/SO_4^{2-} ratio, and the flux of predominant populations restricted by the alternative ecological factors. The stability of acetic-acid type climax community and its ecological succession, were analyzed. The internal balance and feedback adjustment mechanism of the climax community was explained. It was demonstrated that acetic-acid type metabolism and acetic-acid type climax community were the typical characteristic of acidogenic sulfate reducing ecosystem.

Key words: de-sulfate bio-reactor; ecological succession; climax community; ecological factors; COD/SO_4^{2-} ratio; internal balance; feed-back adjusting mechanism

目前,在利用两相厌氧处理系统的产酸相反应器处理含高浓度的硫酸盐废水过程中,硫酸盐还原菌(SRB)的生态学研究倍受关注,主要研究成果体现在以下几方面:(1)在生物膜反应器中利用荧光原位杂交等分子生物学手段探测不同生物膜厚度微生物的生态分布^[1]。(2)研究生态因子(如 pH 值、 COD/SO_4^{2-} 比等)对 SRB 的影响^[2]。(3)研究 SRB 种群的功能与地位^[3]。(4)研究 SRB 的营养多样性水平及利用 SRB 降解“三致”卤代物^[4]。(5)研究 SRB、产酸菌(AB)和产氢产乙酸菌(HPA)等种群间关系与影响因素^[5]。从群落动态角度考察活性污泥中顶极群落的平衡调节机制还是无人问津的领域。本研究即利用产酸脱硫反应器的连续流试验考察悬浮态生长的活性污泥中,由 COD/SO_4^{2-} 比制约的乙酸型顶极群落的生态演替规律,揭示乙酸型顶极群落内平衡与反馈调节的生理代谢机制。这为更深刻地阐释 SRB 的生态学规律,提高硫酸盐废水的处理水平提供了新的思路和理论指导。

1 试验材料与方法

1.1 反应器的快速启动与 SRB 种群的选择性富集

收稿日期:2001-12-29;修订日期:2002-03-10

基金项目:国家自然科学基金项目(59978012)

作者简介:王爱杰(1972—),女,副研究员(工学博士)现为中國地震局工程力学研究所博士后

本研究采用的产酸脱硫反应器^[6]为 CSTR 型装置,污泥的自固定化方式为絮状悬浮态.反应器启动时 $COD/SO_4^{2-} = 3.0$ ($SO_4^{2-} = 600\text{ mg/L}$),采用人工配水,以糖蜜废水作为有机碳源(COD),硫酸钠做电子受体(SO_4^{2-}).接种生物量(MLVSS)为 8.2 g/L ,SRB 计数为 2.1×10^{10} 个/mL,硫酸盐负荷率(N_s)为 $1.0\text{ kg}(SO_4^{2-})/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$.随 SO_4^{2-} 去除率的提高,以 $0.5\text{ kg}(SO_4^{2-})/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的递增梯度提高 N_s .第 40 d 时, N_s 提高到 $3.0\text{ kg}(SO_4^{2-})/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, SO_4^{2-} 去除率超过 70%,MLVSS 提高至 15.1 g/L ,SRB 计数为 4.3×10^{14} 个/mL,标志着快速启动成功,提高 SO_4^{2-} 浓度为 1000 mg/L ,进入生态演替的转化试验阶段.转化试验的操作见表 1.

表 1 产酸脱硫反应器中群落生态演替的转化试验
Table 1 Operational conditions of transform experiment

转化试验	操 作 条 件				
	COD/SO_4^{2-}	$COD, \text{ mg/L}$	$SO_4^{2-}, \text{ mg/L}$	$N_s(SO_4^{2-}), \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$	HRT, h
快速启动	5.0	3000	600	1.0 ~3.0	14.4 ~4.8
降低 COD/SO_4^{2-}	5.0 ~3.0	3000	600 ~1000	3.0 ~4.0	4.8 ~6.0
提高 COD/SO_4^{2-}	3.0 ~4.2	3000 ~4200	1000	4.0	6.0
降低 COD/SO_4^{2-}	4.2 ~2.0	4200	1000 ~2100	4.0 ~10.0	6.0 ~4.8

1.2 SRB 的计数、分离与鉴定

SRB 计数采用“中国石油天然气行业标准——SY/T0532/93,油田注入水细菌分析方法——绝迹稀释法”(部颁标准)^[7].SRB 分离与纯化的培养基采用 Postgate 培养基的改进配制方法^[8],细菌计数、分离纯化、鉴定的操作均采用改进的 Hungate 技术^[9].主要分析项目与方法见参考文献^[10].

2 结果与讨论

2.1 乙酸型顶极群落的生态特征与种群间关系

产酸脱硫反应器本质上是一个特殊功能的产酸相反应器,它利用 SRB、AB 和 HPA 的生物链式协同代谢关系,实现有机物的产酸发酵和硫酸盐的还原作用.因此,其最重要的两项指标是酸化代谢类型和酸化率^[10].

表 2 比较了相同运行条件下,产酸脱硫反应器与普通产酸相反应器代谢类型的区别.可见,产酸脱硫反应器的酸化率大幅度提高,而且在不同 COD/SO_4^{2-} 比条件下,酸性末端产物中乙酸始终占据主导地位,约占 50%—82%.作者定义产酸脱硫反应器内这种末端 VFA 中乙酸占绝对比例的酸化过程为乙酸型代谢,并将产酸脱硫生态系统达到稳态时,进行乙酸型代谢的优势种群所指示的顶极群落定义为乙酸型顶极群落.

乙酸型顶极群落中存在着复杂的种群间关系.AB 与 FSRB(利用 C_6 以上 VFA 的 SRB)、HSRB(利用氢的 SRB)和 ASRB(利用乙酸的 SRB)之间存在偏利共生关系.AB 作为生物链的初级,为 SRB 提供底物,SRB 既依赖 AB 而存在,又通过利用 AB 代谢产生的 VFA 和 H_2 来降低反应系统的氢分压,缓解挥发酸的积累对 AB 造成的负反馈抑制,维持着系统的动态平衡.HPA 与 HSRB、ASRB 间为互营共生关系.HPA 为 HSRB 和 ASRB 提供底物—— H_2 和乙酸,这又对 HPA 的代谢速率形成正向反馈调节,促使其活性提高,加速 H_2 和乙酸的生成速度,从而又推动了 HSRB 和 ASRB 的代谢进程.尽管种群彼此没有专一性,但可相互提供营养或生存条件,

互相获利,促使生物链式的协同代谢反应有序地进行.

表 2 产酸脱硫反应器酸性末端产物的分布特征

Table 2 Distribution of end-productions in acidogenic sulfate-reducing

	液相末端产物中挥发性脂肪酸(VFA)的分布					酸化率, %	乙酸的分布 比例(摩尔 比), %
	乙酸,	丙酸,	丁酸,	乳酸,	乙醇,		
	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹		
启动期	16.42	6.84	7.11	2.88	0.58	55.2—70.5	50.3—53.9
产酸脱硫反应器 COD/SO ₄ ²⁻ = 3.0	20.55	2.44	7.51	1.41	0.76	65.2—83.4	56.8—77.6
(乙酸型代谢) COD/SO ₄ ²⁻ = 4.2	23.93	1.47	4.92	1.84	—	62.4—90.6	58.5—82.0
COD/SO ₄ ²⁻ = 2.0	18.78	4.15	8.78	4.27	2.06	45.7—62.8	54.8—62.2
典型的产酸相反应器	9.32	3.85	21.74	3.55	3.44	20.4—41.5	18.2—25.5

注:两反应器的运行条件均为 pH = 6.0—6.2, COD 容积负荷率为 15 kg/(m³·d), HRT = 6.0h.

2.2 COD/SO₄²⁻ 比引发的顶极群落的内平衡与反馈调节

图 1 给出了改变 COD/SO₄²⁻ 比引发的群落生态演替的结果. 可见, COD/SO₄²⁻ 比从 5.0 降低为 3.0 时, 形成了低碳硫比(COD/SO₄²⁻ 比)稳定型群落. 在此过程中, pH 值的提高成为关键点. HRT 的延长使 pH 值提高为 6.1, 而与其呈负相关性的 ORP^[10] 则降低为 -380 mV. AB 种群在选择适应的过程中发生了定向性改变, 如链球菌属 (*Streptococcus*) 大量出现, 代谢葡萄糖产生乳酸为脱硫弧菌属 (*Desulfovibrio*) 和脱硫杆菌属 (*Desulfobacter*) 提供底物, 促使乙酸的比例大幅度提高, 碱度也随之增加; 气单胞菌属 (*Aeromonas*) 和气杆菌属 (*Aerobacter*) 的出现使系统产气量提高; 大量的梭状芽孢杆菌属 (*Bacteroides*) 为脱硫肠状菌属 (*Desulfotomaculum*) 提供了适宜的底物而使其迅速成为优势种群, 而利用乙酸盐的脱硫丝菌属 (*Desulfonema*) 则退居次位.

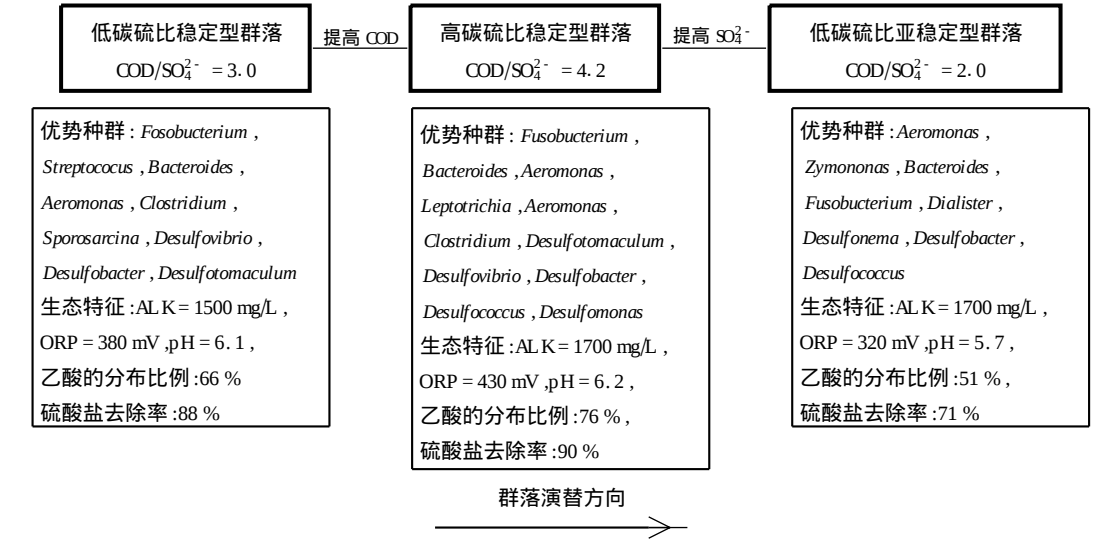


图 1 调节 COD/SO₄²⁻ 比的乙酸型顶极群落演替方向

Fig. 1 Ecological succession of acetic acid type climax community subjected to COD/SO₄²⁻ ratio

COD/SO₄²⁻ 比从 3.0 提高到 4.2 的生态演替过程中, 形成了高碳硫比稳定型群落. 转化方式为提高 COD 浓度而 SO₄²⁻ 浓度、HRT 和 N_s 不变. COD 浓度的提高使可利用的碳源数目增加而且过剩, 这促进了 AB 种群数量的增加. AB 种群与 FSRB 种群的偏利共生关系又促使脱硫弧

菌属 (*Desulfovibrio*)、脱硫杆菌属 (*Desulfobacter*)、脱硫球菌属 (*Desulfococcus*) 和脱硫肠状菌属 (*Desulfotomaculum*) 等获得更多的电子供体而代谢活性提高, 表现为种群数量的增加了 1 个数量级(图 2) 和 SO_4^{2-} 去除率提高至 90 %。另一方面, 过剩的碳源促使能直接利用葡萄糖的脱硫肠状菌属 (*Desulfotomaculum*) 和脱硫单胞菌属 (*Desulfomonas*) 数量大增, 尤其是利用乙酸的脱硫丝菌属 (*Desulfonema*) 的优势地位被代谢丙酸的脱硫球菌属 (*Desulfococcus*) 取代, 使末端产物中乙酸比例进一步提高。另外, 产酸脱硫系统中 H_2S 对 SRB 的反馈抑制作用主要取决于 pH 值和 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比。此时, 系统的 pH 值稳定在 6.2, 进水中 SO_4^{2-} 浓度稳定在 1000 mg/L, SRB 能产生 H_2S 的总量则相对固定, 气相中的 H_2S 浓度将随 SRB 和 AB 代谢单位基质的产气量而变化。即 COD 浓度越高, 产气量越大, 随气相排出的 H_2S 量就越多, 对反应体系中 SRB 的毒害就减少。因此, 硫酸盐去除率比 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比为 3.0 时提高, 缓冲系统因硫平衡的调节而增强。

$\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比从 4.2 降低为 2.0 的生态演替过程中形成了低碳硫比亚稳定型群落。 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比减小虽然有利于 SRB 对底物的竞争, 但生境中 H_2S 的浓度迅速上升很快又反馈抑制 SRB 的生理代谢速率。而且, SO_4^{2-} 浓度的增加相对于 SRB 的还原能力来说是过剩的, 故群落的

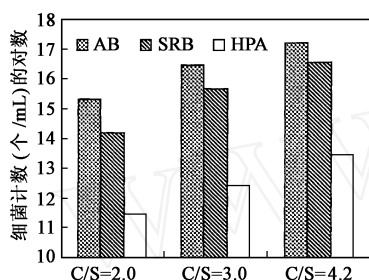


图 2 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ (C/S) 比对种群数量分布的影响

Fig. 2 The effect of C/S ratio on the amount of populations

代谢水平下降, SRB、AB 和 HPA 的数量均降低了两个数量级(图 2)。再者, 硫酸盐负荷率的提高使生境的 pH 值呈阶次下降, 最后低至 5.7, 一部分 $\text{NADH} + \text{H}^+$ 难以通过 AB 的合成代谢过程被利用, 为弥补“还原力”的不足, AB 通过种群的调节作用使产乙酸氧化过程与丙酸发酵过程相耦联, 再生 $\text{NADH} + \text{H}^+$ 。因此, 末端产物中丙酸的比例提高, 伴随着优势种群中利用丙酸和丁酸的脱硫弧菌属 (*Desulfovibrio*) 被淘汰。另外, 为缓解生存压力, 脱硫丝菌属 (*Desulfonema*) 通过快速利用乙酸来减少酸性末端的数量, 因此末端产物中乙酸的比例显著减少, 脱硫丝菌属 (*Desulfonema*) 又成为优势种属。此时, 尽管群落的“乙酸型”代谢地位未动摇, 但生态因子的组合偏离了 3 个种群 (AB、SRB 和 HPA) 合成代谢的最佳条件,

群落处于亚稳定状态, 调节能力差, 容易因生态因子的改变而破坏其内平衡。

2.3 顶级群落调节 pH/ORP 的内平衡机制

图 3 反映了 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比 (简称为 C/S 比) 引发的群落演替过程中 pH 值和 ORP 的变化规律。C/S 比从 3.0 提高至 4.2 的过程中, COD 浓度的提高为 SRB 种群提供了更丰盈的底物, 硫酸盐还原率提高, 同时产生更多的碱度使缓冲系统趋于稳定, 这必然使生境的 pH 值提高, ORP 则因与 pH 值呈负相关性^[10] 而降低。因此, C/S = 4.2 时生境的 pH 值高达 6.2, 而 ORP 值降至 -430mV。此时的群落稳定, 生物多样性指数高。C/S 比从 4.2 降低至 2.0 的过程中, SO_4^{2-} 浓度的提高虽然有利于 SRB 种群对底物的竞争, 但此时底物不是限制因子, 而 SRB 的中间代谢产物 H_2S

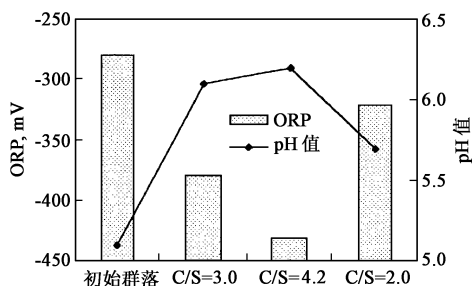


图 3 群落演替过程中 pH 值和 ORP 的变化规律

Fig. 3 The change of pH value and ORP during community succession

却成为限制群落代谢水平的关键因子. 硫酸盐负荷率的增加促使生境的 pH 值下降, 为了抵抗 pH 值下降引起的 ORP 的提高, 优势种群通过增加脱硫丝菌属 (*Desulfonema*) 和脱硫杆菌属 (*Desulfobacter*) 来利用乙酸和氢, 而利用丁酸和丙酸的 FSRB 却数量大减, 如脱硫弧菌属 (*Desulfovibrio*) 的优势地位被脱硫丝菌属 (*Desulfonema*) 取代, 体现为酸性末端中乙酸量的减少和丙酸、丁酸比例的增加. 群落通过一系列自适应性内平衡调节而维持一定的硫酸盐还原率和乙酸型代谢, 但此时的乙酸型顶极群落处于亚稳态, 具有衰落的可能性.

因此, pH/ORP 的变化反映了优势种群为维持系统的内平衡而采取的自适应性反馈调节. 一方面 AB 和 SRB 体内的脱氢酶系包括辅酶 I、铁氧还蛋白和黄素蛋白等要求低 ORP 和高 pH 值环境, 故 pH/ORP 制约着优势种群的生态幅宽度. 另一方面优势种群对 pH/ORP 也有反作用, 可通过诱导合成作用产生新的酶系, 催化其代谢方式以改善生境中的 pH 值和 ORP, 使之适应自身生长及代谢的要求. 两者通过复杂的相互作用形成群落新“质”的稳定特征.

3 结论

(1) 在产酸脱硫生态系统中, SRB、AB 和 HPA 等种群间通过复杂的偏利共生和互营共生关系, 形成完整的“生物链”式协同代谢关系, 这是乙酸型代谢类型和乙酸型顶极群落形成的原因.

(2) 尽管乙酸型顶极群落从“低碳硫比稳定型”向“高碳硫比稳定型”和“低碳硫比亚稳定型”的演替过程中, 优势种群的数量、组成及生态因子的组合方式均呈现各自的新“质”特征, 但始终未改变群落的乙酸型代谢方式, 这是乙酸型顶极群落稳定性的标志.

(3) 乙酸型顶极群落稳定的原因是它具备内平衡与反馈调节机制, 关键生态因子如 COD/ SO_4^{2-} 比、pH/ORP 等决定优势种群的组成, 优势种群也反作用于生境, 为自身的生长繁殖营造有利的条件. 再者, 群落的生物多样性指数高, 多种群间相互创造有利的生态条件, 则底物代谢完全, 消除或减弱产物的反馈抑制作用, 使多种群的代谢活性叠加.

参考文献:

- [1] Satoshi Okabe, et al. Microbial ecology of Sulfate-Reducing Bacteria in wastewater bio-films analyzed by microelectrodes and FISH (fluorescent in situ hybridization) technique [J]. Wat Sci & Tech, 1999, 39(7): 41—47.
- [2] 冀滨弘, 章非娟. 高硫酸盐有机废水厌氧处理技术的进展[J]. 中国沼气, 1999, 17(3): 3
- [3] Seger O M. The behavior of sulfate-reducing bacteria in acidogenic phase of anaerobic digestion [J]. Water Res, 1998, 32(5): 1626—1634
- [4] Larry L Barton. Sulfate-Reducing Bacteria[M]. New York: Plenum Press, 1995
- [5] 康风先. 硫酸盐还原甲烷化两相厌氧法过程和机理的研究[D]. (博士论文) 无锡轻工学院, 1994
- [6] 任南琪. 一体化有机废水处理产酸发酵设备[P]. 中国专利: 98240801.3, 1998-09-21
- [7] SY/T0532-93. 中国石油天然气行业标准. 油田注入水细菌分析方法——绝迹稀释法[S](部颁标准).
- [8] 左剑恶, 胡纪萃. 含硫酸盐有机废水的厌氧生物处理[J]. 环境科学 1996, 12(3): 69
- [9] 陈晓蕾. 有机废水产酸发酵顶极群落研究——生态因子 pH、Eh 的影响[D]. (硕士学位论文) 哈尔滨建筑大学, 1998
- [10] 王爱杰. 产酸脱硫反应器中 SRB 的生态学研究——顶极群落形成与生态因子调控[D]. (博士学位论文) 哈尔滨工业大学, 2000