

产酸脱硫反应器中 SRB 种群的功能与地位

王爱杰¹,任南琪¹,刘伟²,黄志³,甄伟东¹ (1.哈尔滨工业大学环境生物技术研究中心,黑龙江 哈尔滨 150090; 2.黑龙江省建筑设计研究院,黑龙江 哈尔滨 150008; 3.黑龙江省规划院,黑龙江 哈尔滨 150002)

摘要: 采用产酸脱硫反应器进行连续流试验,提出在“质”的方面,SRB(硫酸盐还原菌)是产酸脱硫生态系统中氢的“消费者”和产酸菌(AB)酸性末端产物的“改造者”,并维持着群落“乙酸型代谢”的典型特征;在“量”的方面,SRB 种群通过数量波动维持着“基质链”与“生物链”的动态平衡,并以种群动态为表征.SRB 种群的功能决定了它在产酸脱硫系统中的实现生态位,并给出了由 pH 值、氧化还原电位(ORP)和碱度(ALK)制约的 SRB 种群的三维实现生态位图。

关键词: 产酸脱硫反应器; 硫酸盐还原菌(SRB)种群; 功能; 氢的消费者; 改造者; 实现生态位

中图分类号: S153

文献标识码: A

文章编号: 1000-6923(2001)02-0119-05

The role of sulfate reducing bacteria population in acidogenic-desulfate bioreactor. WANG Ai-jie¹, REN Nan-qi¹, LIU Wei², HUANG Zhi³, ZHEN Wei-dong¹ (1. Research Center of Environmental Biotechnology, Harbin University of Technology, Harbin 150090, China; 2. Heilongjiang Research Academy of Architectural Design, Harbin 150008, China; 3. Heilongjiang Research Institute of Programme, Harbin 150002, China). *China Environmental Science*. 2001,21(2):119~123

Abstract: Continuous flow experiment was carried out using acidogenic-desulfate bioreactor and it is suggested that on quality, SRB (sulfate reducing bacteria) is the hydrogen consumer and the remaker of the end products of AB(acidogenic bacteria); and maintains the typical characteristic of “acetate-type” metabolism of its population. On quantity, SRB maintains dynamic balance between “substrate chain” and “bio-chain”, describing the dynamic of its population. The realized niche of SRB in the acidogenic-desulfate system is determined by its function; and the figure of three-dimension realized niche of its population is also presented, which is restricted by pH, ORP and ALK.

Key words: acidogenic-desulfate bioreactor; SRB population; role; hydrogen consumer; remaker; realized niche

“硫酸盐还原-硫化物生物氧化-有机物矿化”是处理高浓度硫酸盐有机废水(制糖、制酒、制药、味精、造纸等废水)的有效途径。其中,硫酸盐还原单元是整个工艺的首要环节。产酸脱硫反应器^[1]在功能上等同于硫酸盐还原单元,是利用两相厌氧工艺的产酸相的特殊形式和强化功能实现对硫酸盐的高效去除,本质上它又是一个人工创建的微生物生态系统,对其生态学规律和硫酸盐还原菌(SRB)作用机理的认识程度是决定运行稳定、高效的前提。因此,近年来,SRB 生态学的研究成为国内外关注的热点。本研究立足于产酸脱硫反应器中 SRB 种群的电子流分量、代谢方式、种群动态、SRB 种群的实现生态位等内容,这在国内外还鲜有报道。

1 材料与方法

1.1 试验装置

产酸脱硫反应器为 CSTR 型一体化装置(ZL:98240801.3),温度控制在 $34\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。通过连续流试验考察不同 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比、硫酸盐负荷率梯度条件下,硫酸盐的去除率和产气量稳定期,产酸脱硫反应器中微生物群落的生态特征与顶极群落的组成,SRB 与 AB(产酸菌)和 HPA(产氢产乙酸菌)的种群间关系,SRB 的电子流分量,SRB 对酸性末端产物中挥发性脂肪酸(VFA)分布的影响,SRB 的代谢产物 H_2S 的反馈抑制与调节,

收稿日期: 2000-08-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59978012)

氢分压的平衡调节等.

1.2 试验条件

阶段 1,反应器的快速启动和 SRB 的选择性富集,以废糖蜜作有机碳源,硫酸钠作硫酸盐, $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}=3.0$;阶段 2, $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}=3.0$, $\text{COD}=3000\text{mg/L}$, $\text{SO}_4^{2-}=1000\text{mg/L}$,先投加 300mg/L 的人工碱使 pH 值提高至 $6.0\sim 6.2$,再设定 3 个硫酸盐负荷率梯度 $3.5, 4.0, 4.5\text{kg SO}_4^{2-}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$;阶段 3,固定 SO_4^{2-} 浓度为 1000mg/L ,硫酸盐负荷率为 $4.5\text{kg SO}_4^{2-}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,通过提高 COD 浓度使 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比提高到 4.2;阶段 4,固定 COD 浓度为 4000mg/L ,通过提高 SO_4^{2-} 浓度使 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比减小到 2.0,再设定 6 个硫酸盐负荷率梯度 $4.5, 5.5, 6.5, 7.5, 8.5, 9.5\text{kg SO}_4^{2-}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$.

1.3 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”[2].

SRB 分离与纯化的培养基采用 Postgate 培养基的改进配制方法[3],细菌计数、分离纯化、鉴定的操作均采用改进的 Hungate 技术[1].

2 结果与讨论

2.1 SRB 的电子流分量

电子流的概念最早是由 Zaid Isa 等[4]在分析含硫酸盐废水的厌氧处理中硫酸盐带来的影响时提出的,以此作为 SRB 与 MPB(产甲烷菌)基质竞争关系的一个参数.对于产酸脱硫反应器而言,不存在单相厌氧反应器中 SRB 与 MPB 争夺乙酸和 H_2 过程中对可利用电子的分流问题.本文根据 Isa 等提出的电子流概念来分析 SRB 种群还原硫酸盐消耗的 COD 占总 COD 去除量的比例.即:

$$\text{SRB 的电子流分量} = \frac{\Delta\text{SO}_4^{2-} \times 0.67}{\Delta\text{COD}} \times 100\%$$

式中:0.67 为 SRB 还原 1g SO_4^{2-} 消耗 0.67g COD 的理论值[5], ΔSO_4^{2-} 、 ΔCOD 分别为硫酸盐和 COD 的去除量.

图 1 是试验阶段 2~阶段 4 调节 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比对 SRB 种群的电子流分配的影响.从图 1 可见, $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比从 3.0 提高至 4.0(提高 COD 浓度)的过程,可利用底物不是限制因子,为 AB 种群的迅速繁殖提供条件,AB 消耗的 COD 总量增加,但种群密度制约因素决定 SRB 的电子流分量是一定的.因此,尽管此条件下 COD 和 SO_4^{2-} 去除率均提高,但 SRB 的电子流分量却相对减少. $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比从 4.0 降低至 2.0(提高硫酸盐浓度)的过程,刺激了 SRB 种群的代谢能力提高,用于 SO_4^{2-} 还原的电子流比例增加,硫酸盐去除的绝对量提高,但硫化物的反馈抑制使硫酸盐去除率的整体水平下降, COD 去除率下降.因此 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比从低到高的直观表现是 SRB 种群的电子流分量降低,这也从电子传递水平上反映出影响群落结构和种群组成的关键生态因子是 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比值而不是 SO_4^{2-} 浓度.

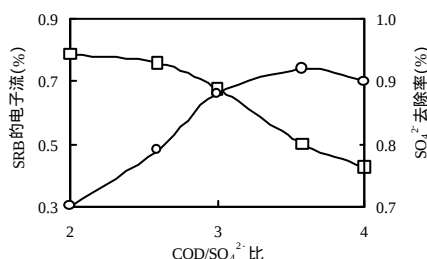


图 1 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比对 SRB 电子流的影响

Fig. 1 The effect of $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ ratio on SRB electron flow

—□— SRB 的电子流 —○— SO_4^{2-} 去除率

2.2 SRB 种群对液相末端产物的影响

表 1 为相同的运行条件($\text{pH}=6.0\sim 6.2$, $\text{COD}=3000\sim 4200\text{mg/L}$, $\text{HRT}=4\sim 10\text{h}$)下,产酸脱硫反应器试验阶段 2~阶段 4 和不投加硫酸盐的比较.由于 SRB 的存在,使产酸脱硫反应器的酸化率提高了 $20\%\sim 30\%$,液相末端产物中乙酸的分布比例高达 $45\%\sim 82\%$,丙酸、丁酸等的比例相对很小,这种以乙酸占据绝对比例的代谢方式本文称之为“乙酸型代谢”,动态试验各阶段运行稳定的指示性优势种群通过乙酸型代谢形成的

典型群落称为“乙酸型顶极群落”。

表 1 SRB 对液相末端产物的影响
Table 1 The effect of SRB on the liquid products

指 标	SO ₄ ²⁻ 浓度(mg/L)	
	0	1000~2000
ORP(mV)	-270~-200	-400~-300
ALK(mg/L)	500~800	1500~2000
COD 去除率(%)	15~20	20~40
SO ₄ ²⁻ 去除率(%)	—	85~90
VFA 组 乙酸	18~25	45~82
成(%) 丙酸	7~10	2~4
丁酸	45~65	8~12
戊酸	6~8	1~5
酸化率(%)	20~40	40~70
优势种群	梭状芽孢杆 菌属, 丁酸 梭菌属, 丁 酸弧菌属	拟杆菌属, 节杆菌属, 梭杆菌属, 气单胞菌属, 脱硫弧菌属, 脱硫 杆菌属, 脱硫肠状菌属, 脱硫球 菌属, 脱硫丝菌属

“乙酸型代谢”方式的形成是产酸脱硫微生物生态系统中“生物链”式协同代谢关系(图 2)的必然结果。

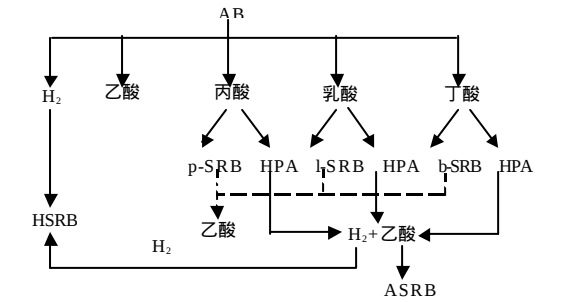


图 2 “生物链”式协同代谢关系

Fig.2 The cooperate mechanism of “bio-chain”

AB 代谢产生乙酸、H₂ 和 C₃ 以上的 VFA。H₂ 可被 HSRB 作底物; C₃ 以上的 VFA 可被 FSRB (包括利用丙酸的 p-SRB、利用乳酸的 l-SRB 和利用丁酸的 b-SRB) 做底物产生大量乙酸, 亦可被 HPA 利用产生乙酸和 H₂; 乙酸被 ASRB 做底物; H₂ 又可被 HSRB 利用。因此 AB、SRB 和 HPA 之间通过这种底物供给式关系构建起一条三级“生物链”, AB 是“生物链”的第一级, FSRB 与 HPA 为第二级, HSRB 和 ASRB 为第三级。

产酸脱硫反应器是特殊功能的产酸相反应器, 富集的大量 SRB 显著地改变了液相末端产物的特征和比例, 使酸性末端产物中乙酸的分布比例高达 45%~82%。乙酸是后续处理单元产甲烷菌的适宜底物, 可保证处理系统的稳定性和高效性。

2.3 SRB 是氢的“消费者”

由图 3 可见, HRT 为 2~10h 的条件下, SRB 还原硫酸盐(硫化物的 COD 转化率)与氢的 COD 转化率密切相关。随着硫酸盐浓度的提高, 硫化物的产量呈增加趋势, 对应的氢的 COD 转化率水平却下降。硫酸盐浓度高达 2000mg/L 时, 测得体系的氢分压相当低。这也是产酸脱硫反应器与一般的产酸相反应器的显著区别之一。主要由于 HSRB 是种间 H₂ 的“消费者”, 作为“生物链”的第三级, 它通过协同代谢的方式及时消耗掉种间 H₂, 从而促使 AB 和 HPA 的生化反应正向进行。本研究分离到的 HSRB 有脱硫弧菌属、脱硫单胞菌属、脱硫丝菌属、脱硫球菌属, HSRB 与 HPA 通过偏利共生关系巧妙地维持着系统的氢平衡, 使氢分压处于较低的水平。较低的氢分压也是后续产甲烷反应器稳定运行的前提^[6]。

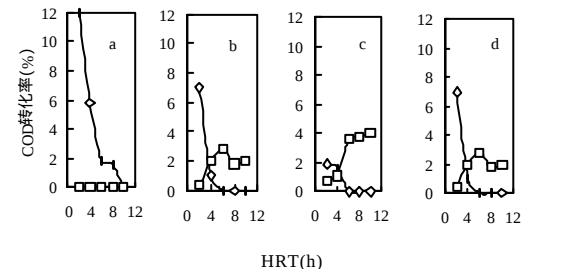


图 3 HRT 与 H₂ 和硫化物的 COD 转化率关系
Fig.3 The relationship between HRT, H₂ and sulfide transform

a. SO₄²⁻ 浓度为 0mg/L b. SO₄²⁻ 浓度为 1000mg/L c. SO₄²⁻ 浓度为 1500mg/L d. SO₄²⁻ 浓度为 2000mg/L
—◇— H₂ 的 COD 转化率 —□— 硫化物的 COD 转化率

2.4 SRB 的种群动态——数量分布

产酸脱硫反应器中, SRB 的种群动态主要体现在不同的试验阶段, 随着生态条件 and 环境容纳量的改变, SRB 种群的数量波动。图 4 是试验阶段

2~阶段 4 中不同 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比条件下 AB、SRB、HPA 种群的数量分布。 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}=3.0$ 时的生态条件为 $\text{pH}=6.1$, $\text{ORP}=-380\text{mV}$, $\text{ALK}=1500\text{mg/L}$ 。合成代谢控制 AB、SRB 和 HPA 的代谢途径,3 种群表现为数量增长趋势,SRB 的数量达 7.5×10^{15} 个/mL,AB 比 SRB 高一个数量级,HPA 比 SRB 低 3 个数量级。

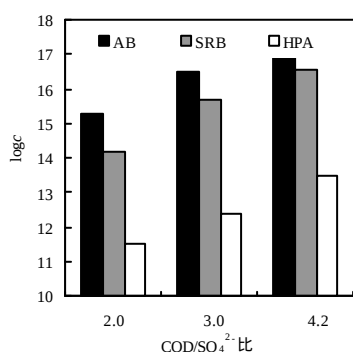


图 4 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比对 SRB 种群数量分布的影响

Fig.4 The effect of $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ ratio on the distribution of SRB

c 为细菌数量(个/mL)

$\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比提高至 4.2 时,可利用碳源数目的增加,除满足 SRB 还原硫酸盐所需的 COD 外,过剩的 COD 必然促使 AB 迅速增殖。AB 为 SRB 和 HPA 提供更多的 VFA 做底物,促使 SRB 和 HPA 的种群数量增多。因此 AB 的数量为 2.1×10^{17} 个/mL,SRB 的数量为 5.4×10^{16} 个/mL。 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比由 4.2 降低至 2.0 的过程中,硫酸盐浓度的提高使 SRB 的生长受到单向刺激而代谢活性提高,但代谢产物 H_2S 量的增加很快成为种群数量增长的限制因子。 H_2S 又反馈抑制 SRB 种群的代谢水平。同时,生态因子的组合偏离了 3 种群合成代谢的最佳条件,因此其数量呈下降趋势,AB 数量降至 3.2×10^{15} 个/mL,SRB 数量降至 2.0×10^{14} 个/mL,HPA 降至 4.5×10^{11} 个/mL。

产酸脱硫反应器中,AB、HPA 和 SRB 组成的“生物链”的各级之间通过底物供给关系又形成了一条“基质链”。SRB 种群是“生物链”与“基质链”之间复杂关系的焦点,SRB 正是通

过数量波动维持着双链间的动态平衡。

2.5 SRB 种群的实现生态位

图 5 是试验阶段 2~阶段 4 的生态演替过程中以生态因子 ORP、pH 值和 ALK 为表征的“乙酸型顶极群落”中优势种群的三维实现生态位图的简化模式。从图 5 可见,具有重迭生态位的种群为梭杆菌属、气单胞菌属、拟杆菌属和脱硫杆菌属。SRB 种群实现生态位取决于分离生态位和重迭生态位的制约和调节。FSRB 与 HPA 的“分摊竞争”形成种间营养生态位分离,SRB 种群内也存在营养生态位“特化”。在生态演替过程中,为形成稳定的顶极群落,FSRB(p-SRB、b-SRB、l-SRB 等)、HSRB 和 ASRB 都趋向于底物可给性最强的空间生态位,使生态位宽度增加。但生态位分离与生态位重迭的组合使 SRB 种群实现生态位发生“浓缩”。另外,尽管资源过剩时,生态位相似的种群可共存,但生态因子的改变导致种群代谢速率的不同,即在不同的群落演替阶段,每个种群的代谢活性有一定差别,表现为 COD 去除率、 SO_4^{2-} 去除率、 H_2S 浓度的差异。

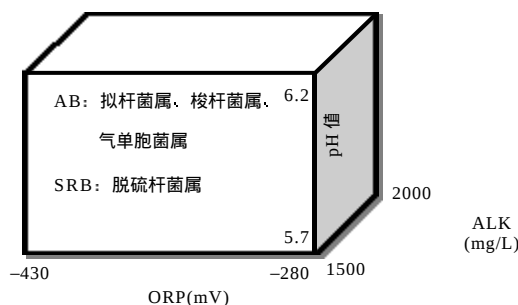


图 5 生态演替过程中生态位重迭的种群

Fig.5 The population which have overlap eco-niches

3 结论

3.1 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比是产酸脱硫反应器中影响群落结构和种群组成的关键生态因子, $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比提高则 SRB 种群的电子流分量降低,硫酸盐的去除率提高。SRB 活性较高时,硫酸盐去除率大于 80%,此时须保证 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比大于 2.0,硫酸盐负荷率低于 $7.5\text{kg SO}_4^{2-}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

3.2 SRB 种群是 AB 酸性末端产物的“改造者”，通过“生物链”式的协同代谢关系建立起“乙酸型代谢”途径，从而使酸性末端产物中乙酸的比例高达 45%~82%。大量的乙酸为后续产甲烷提供适宜的底物，从而提高系统的处理效率和能力。

3.3 SRB 种群是产酸脱硫反应器中氢的“消费者”，它通过种间氢转移的方式维持着系统较低的氢分压，这是系统稳定运行的前提。

3.4 SRB 种群是“生物链”与“基质链”之间复杂关系的焦点，生态条件的改变影响种群动态与数量分布，SRB 通过数量波动维持着双链间的动态平衡。

3.5 可以用 ORP、pH 值和 ALK 3 个重要的生态因子的组合描述 SRB 种群的三维实现生态位图的简化模式，在不同生态条件下，即使不同种群具有相似的生态位，但其代谢速率和活性仍有一定差异。

参考文献：

- [1] 任南琪. 一体化有机废水处理产酸脱硫设备 [P]. 中国专利: 98240801.3, 1998-09-21.
- [2] SY-T0532-93, 油田注入水细菌分析方法—绝迹稀释法 [S].
- [3] Postgate J R. The sulfate reducing Bacteria [M]. UK: Cambridge University Press, 1984.
- [4] Zaid Isa, Stephane Grusenmeyer, Willy Verstraete. Sulfate reduction relative to methane production in high rate anaerobic Di-hesion: microbiological aspects [J]. Appl. Environ. Microbiol., 1986, 51(3): 580-587.
- [5] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [6] 任南琪, 王宝贞. 有机废水发酵法生物制氢技术—原理与方法 [M]. 哈尔滨: 黑龙江省科学技术出版社, 1994.

作者简介：王爱杰(1972-), 女, 黑龙江哈尔滨人, 哈尔滨工业大学环境生物技术研究室讲师, 博士, 主要从事环境生物技术与生物工程方面的研究工作。参加了“水解-酸化-交叉流化工艺处理染料废水中试研究”(获黑龙江省科委科技进步二等奖), “组合式厌氧-好氧工艺处理有机废水技术与设备研究”(获黑龙江省科委科技进步三等奖), “中药废水高效生物处理技术研究”(获黑龙江省科委科技进步三等奖)等项目的研究工作。发表论文 8 篇。

火星土壤中为何没有有机物质

在 20 世纪 70 年代, 海盗着陆器从火星上取回土壤样品, 发现其中不含有机物质。为何火星土壤反应性能如此强, 对此一直没有一个完整的解释。现在科学家认为已找到了可以解释这一现象的理由。他们认为在火星表面环境中存在反应性非常强的超氧化物(Superoxide)离子(O_2^-), 它可以轻易地破坏有机化合物。设在加利福尼亚州帕萨迪纳的喷气推进实验室的一名行星科学家 Albert S. Yen 和他的同事以及加州理工学院和设在麻萨诸塞州 Newton 的 Chemiotics 咨询公司发现了实验室证据, 表明超氧化物确实是火星土壤缺乏有机物质的主要因素 [Science, 289, 1909(2000)]。研究小组将典型的火星土壤矿物粒子暴露于火星大气条件和温度下。他们还用和射向火星表面相同的紫外线轰击这些样品, 在此条件下轻易就生成了超氧化物离子。论文作者写道: “这些证据表明它是对火星土壤异常反应性的最直截了当的解释, 可以说明为何火星土壤中明显缺乏有机分子。”

江 年 摘自《Chemical & Engineering News》, September 18, 47(2000)