

含硫酸盐废水厌氧处理过程中底物的竞争*

胡明成^{1,2}, 龙腾锐¹

(1. 重庆大学 三峡库区生态环境教育重点实验室, 重庆 400045;

2. 桂林电子科技大学 电子工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 在含硫酸盐有机工业废水的厌氧处理过程中, 硫酸盐还原菌和产甲烷菌以及产乙酸菌之间的竞争是不可避免的, 值得注意的是有些硫酸盐还原菌可以和产甲烷菌或产乙酸菌构成一个有效的降解丙酸和丁酸的共生生物群。从增长动力学上看, 硫酸盐还原菌在底物的竞争中占有明显的优势, 但是有些因素诸如: 温度, pH, 以及游离态硫化氢的浓度也影响到它们之间的竞争关系。有几种硫酸盐还原菌还可以像发酵菌和产乙酸菌那样进行代谢活动。

关键词: 硫酸盐还原菌; 产甲烷菌; 底物竞争; 共生生物群; 产乙酸菌

中图分类号: TU 992

文献标识码: A

文章编号: 1673-808X (2006) 05-0390-05

A study of the substrate competition between sulfate reducing and methane producing or acetogenic bacteria

HU Ming-cheng^{1,2}, LONG Teng-rui¹

(1. Three-gorge Drainage Basin Environment Educational Center, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. School of Electronic Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract In the treatment of organic wastewater containing sulfate, dealing with the competition between sulfate reducing and methane producing or acetogenic bacteria is inevitable. The syntrophic sulfate reducing and methanogenic consortia or the syntrophic acetogenic and sulfate reducing bacteria consortia can be an excellent pathway to degrade propionate and butyrate. From the view of kinetic properties, SRB can be in the overwhelming position in the substrate competition, but factors such as pH, temperature and sulfide concentration etc. may affect the competition. Several kinds of sulfate reducing bacteria are capable of metabolizing as fermentive and acetogenic bacteria.

Key words: sulfate reducing bacteria; methane producing bacteria; syntrophic consortia; acetogenic bacteria

由于能源紧张和工业废水排放标准的提高, 自八十年代起年污水的厌氧处理技术得到了广泛的应用。由于有些有机工业废水(诸如糖蜜酒精废液以及玉米淀粉加工所产生的工业废水)含有硫酸盐, 给厌氧反应器中硫酸盐还原菌的活动创造条件, 因此给厌氧处理设施的运行和维护带来了一定的影响^[1,2]。硫酸盐还原菌和产甲烷菌之间对底物竞争使沼气中甲烷含量降低; 硫酸盐还原菌的代谢产物-硫化氢会对厌氧微生物的正常活动产生抑制作用; 硫化氢具有很强的腐蚀性, 它的大量存在将导致反应器以及沼气利用设施严重腐蚀; 沼气中硫化氢的存在给沼气的利用带来了麻烦。

在过去人们关注的主要问题是避免硫酸盐

还原菌与产甲烷菌以及产酸菌之间的竞争, 近年来随着排放标准的提高和技术的进步, 合理整合硫酸盐还原过程和产甲烷过程以及合理利用硫酸盐还原菌的代谢活动解决环境保护领域的一些实际问题成为了一些研究人员努力的目标。例如: 利用硫酸盐还原过程可以实现废水中的硫元素的回收, 既首先利用硫酸盐还原菌的代谢活动将废水中的硫酸盐还原为硫化物(沼气中的硫化氢以及废水中的各种形态的硫化物), 然后利用生物法或者生物法和物理化学法相结合将沼气中的硫化氢以及厌氧反应器出水中的硫化物转化为单质硫然后回收利用。其次还可以利用硫酸盐还原菌代谢活动的产物和某些有毒金属离子形成稳定的硫化物沉淀, 达到无害化的目的。另外最新研

* 收稿日期: 2006-08-12

作者简介: 胡明成(1963-), 男, 山东省阳谷人, 副教授, 博士研究生, 主要从事污水处理与相关资源回收利用方面的教学和研究工作。

究发现,无论废水中是否存在硫酸盐,厌氧反应器中都会有硫酸盐还原菌的活动,它的活动有助于维持厌氧系统的稳定。

1 厌氧降解过程

1.1 产甲烷过程

在产甲烷反应器中有机物通过各种微生物的代谢活动被转化为二氧化碳和甲烷^[3]。在此过程中,复杂的有机物(碳水化合物、蛋白质、脂肪)首先经过水解转化为单体和低聚物,此后通过发酵过程将这些有机物进一步转化为乙酸、甲酸、丙酸、丁酸、长链脂肪酸、醇类物质、乳酸、琥珀酸等。高级脂肪酸在产乙酸菌的作用之下转化为乙酸、二氧化碳、氢和甲酸。乳酸和乙醇也可以被产乙酸菌转化为乙酸,但是乳酸和乙醇也可以通过发酵途径转化为丙酸和丁酸。琥珀酸可以通过脱羧转化为丙酸^[4,5]。最后乙酸、甲酸和氢通过产甲烷菌转化为甲烷。

在厌氧产甲烷过程中,挥发性脂肪酸是很重要中间产物,在厌氧产甲烷处理过程中,通过乙酸产甲烷过程所产生的沼气数量占到整个沼气产量的70%,通过丙酸和丁酸所产甲烷的数量一般占整个沼气产量的20%~43%^[6]。

在标准状态下,利用丙酸、丁酸、乙醇为底物的产乙酸过程是不能自发进行的,只有当产乙酸菌和利用氢的产甲烷菌构成共生生物群的时候,这个过程才能够顺利进行下去^[7,8]。由产乙酸菌和产甲烷菌所构成的共生生物群增殖比较缓慢,而且非常容易受到外界环境条件变化的影响,丙酸和丁酸的积累会使反应器内部的pH降低,从而影响到产甲烷菌的正常活动导致厌氧处理系统崩溃,所以避免丙酸和丁酸的积累对于整个厌氧处理系统而言是十分关键的。

1.2 硫酸盐还原过程

在废水中含有硫酸盐的情况下,硫酸盐还原菌利用废水中有机物或者产酸菌的代谢产物进行硫酸盐还原。与产甲烷菌相比硫酸盐还原菌的代谢途径较多。大部分硫酸盐还原菌可以利用氢和甲酸进行自养和异养代谢。常见的硫酸盐还原菌(*Desulfovibrio* sp.)利用乙酸为碳源;有些硫酸盐还原菌(*Desulfobacterium* sp.)可以利用二氧化碳为碳源^[9,10];很多种类的硫酸盐还原菌还可以利用丙酸和丁酸。此外,硫酸盐还原菌还可以完全降解(转化为二氧化碳)或者部分降解(转化为某些中间产物)某些有机物^[9],这些有机物包括:带有支链的脂肪酸、长链脂肪酸;乙醇以及其它醇类物质;有机酸(乳酸、琥珀酸、苹果酸)

以及带有苯环类的物质(安息香酸、儿茶酚、吡啶、苯胺),尽管某些有机物不带有官能团也可以被硫酸盐还原菌利用^[10]。

有研究表明:少数硫酸盐还原菌能够完成发酵产乙酸的过程。另外硫酸盐还原菌也具有和其它厌氧生物构成共生生物群能力^[9],可以通过硫酸盐还原菌发酵的有机物有丙酮酸、乳酸、乙醇、延胡索酸、苹果酸、果糖等等^[11,12]。有些硫酸盐还原菌还可以像产乙酸菌一样进行代谢活动。在硫酸盐还原菌和产甲烷菌共同培养的情况下,硫酸盐还原菌(*Desulfovibrio* sp.)可以将乙醇和乳酸转化为乙酸^[13],并且是厌氧反应器中降解乳酸和乙醇的主要生物群体。在没有硫酸盐存在的情况下,利用丙酸的硫酸盐还原菌可以利用氢的产甲烷菌构成一个很好的共生生物群来降解丙酸。这种利用丙酸的硫酸盐还原菌比那些专性利用丙酸(利用丙酸产乙酸、产氢)的产乙酸菌具有更大的优势。在有硫酸盐存在的流化床厌氧反应器中,丙酸是通过硫酸盐还原菌(*Desulfobulbus* sp.)和利用氢以及利用乙酸的产甲烷菌的共生生物群来降解的^[14]。而在固定床厌氧反应器中,部分丙酸和丁酸是通过*Desulfobulbus* sp.和一种专性生物(*Syntrophospora* sp.)构成的共生生物群降解的^[14]。

1.3 硫化物的毒性

在厌氧处理过程中随着硫酸盐还原过程的进行,硫化物会在反应器中积累起来。在这些硫化物中游离态的硫化氢毒性最强,因为中性的分子容易穿透细胞膜进入细胞内部^[14]。在温度为18摄氏度的情况下,硫化氢的PKa大约在7左右,所以在pH=7-8之间的小幅度的pH变化都会导致游离态硫化氢浓度的很大变化。另外,反应器中游离态硫化氢的浓度在很大程度上要受到气体产速的影响,气体的产速高会加速硫化氢向气相的转移过程以避免其在反应器中积累。Speece认为处于稳定运行的UASB反应器的游离态硫化氢的浓度不能超过150mg/l而对于硫酸盐还原菌而言当硫化氢的浓度超过16mmol/l时就会出现明显的抑制作用^[15]。Lettinga还建立了数学模型以描述厌氧状态下UASB的工作状态,他认为当COD/SO₄²⁻大于10的情况下,厌氧处理都能够正常运行;而在COD/SO₄²⁻小于10的情况下,必须采取一定的措施降低硫化氢浓度以够保证反应器的稳定运行^[16]。为了降低反应器中的硫化氢的浓度,通常可以采用的措施有以下几种。

(1)对反应器的进水进行稀释,值得注意的是采用这种方法要必须要考虑所用反应器的类型,因为在对反应器进水稀释的过程中COD浓度也会降低,有

些反应器不适合在较低浓度条件下运行。

(2) 在厌氧处理系统中增加专门的脱气单元以降低硫化氢的浓度。

(3) 采用两相厌氧处理工艺。在两相厌氧处理工艺中,产酸和硫酸盐还原过程在产酸反应器中完成,而在产甲烷反应器中完成甲烷过程^[15]。采用两相厌氧处理工艺的优点之一就是能够避免硫化氢对产甲烷过程的影响。

2 硫酸盐还原菌和产甲烷菌以及产乙酸菌之间的底物竞争

硫酸盐还原菌和产甲烷菌都可以利用乙酸和氢为底物;而产乙酸菌所利用的底物也能够被硫酸盐还原菌所利用,所以在厌氧系统中硫酸盐还原菌和产甲烷菌以及硫酸盐还原菌与产乙酸菌之间存在着底物竞争。图1所示为硫酸盐还原菌与产甲烷菌以及产乙酸菌之间的底物竞争所发生的各个阶段。

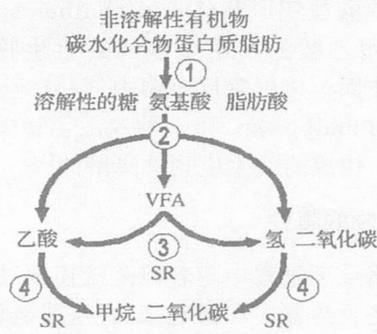


图1 硫酸盐还原菌与产甲烷菌以及硫酸盐还原菌与产乙酸菌之间的底物竞争
(注: 水解阶段; 发酵阶段; 产乙酸阶段; 产甲烷阶段; SR 硫酸盐还原菌活动阶段)

2.1 硫酸盐还原菌和产甲烷菌对于氢的竞争

在硫酸盐还原菌大量存在的情况下,厌氧生物在降解有机物的过程中所产生的氢大部分被硫酸盐还原菌利用^[17,18]。无论从动力学还是热力学参数上看,硫酸盐还原菌都要比利用氢的产甲烷菌具有明显的优势^[15,16]。值得注意的是,在硫酸盐还原菌的优势增殖情况下,仍然会有利用氢的产甲烷菌存在。在固定化增殖的厌氧反应器中,投入硫酸盐几周后,利用氢的产甲烷菌的活动几乎完全停止,但是污泥中利用氢的产甲烷菌依然大量存在^[16]。在这种情况下,完全用动力学参数解释这种现象就不一定十分合适。对于这种现象的一种解释是因为硫酸盐还原菌利用氢的临界分压值比产甲烷菌利用氢的临界分压值低。有研究表明:在清洁水体的沉积物中(存在产甲烷过程),氢的分压为1.1pa,当投入了硫酸盐以后由于硫酸盐

还原菌的代谢活动氢的分压降低到了0.2pa^[16]。另一种解释就是在废水中含有硫酸盐的情况下,乳酸、乙酸、丙酸和丁酸直接被硫酸盐还原菌利用,此时利用氢的产甲烷菌可能是利用了发酵过程所产生的氢而不是产乙酸过程产生的氢维持代谢活动^[16]。

2.2 硫酸盐还原菌和产甲烷菌对乙酸的竞争

研究表明在有大量的硫酸盐存在的情况下,乙酸主要是通过硫酸盐还原菌降解的^[18]。然而有些因素会影响到产甲烷菌和硫酸盐还原菌对于乙酸的竞争。这些因素包括:对于乙酸的亲和力,温度,是否存在其它可利用底物,硫酸盐的浓度,生物量的存在形式,pH等等^[16]。

一般来说,丝状产甲烷菌(*Methanotrix* sp.)在高效厌氧反应器中是十分重要的一种利用乙酸的产甲烷菌^[16,17]。因为丝状产甲烷菌比八叠产甲烷菌(*Methanosarcina* sp.)具有更高对于乙酸的亲和力。在UASB反应器中被分离出来而且存在数量最多的硫酸盐还原菌为*Desulfobacterium*,在厌氧反应器中大多数的乙酸都是通过这种硫酸盐还原菌降解的。值得注意的是,这种硫酸盐还原菌所具有的动力学特征和丝状产甲烷菌的动力学特征相差不大^[16]。

Lettinga对于不同温度条件下产甲烷菌和硫酸盐还原菌的代谢活动进行了研究,他认为硫酸盐还原菌活动的温度范围要比产甲烷菌大很多。另外,硫酸盐还原菌对于温度的变化没有产甲烷菌对温度的变化那么敏感^[21,22]。

丝状产甲烷菌仅仅利用乙酸为底物,八叠产甲烷菌除了利用氢以外还可以利用乙酸、氢、甲醇、乙醇、甲胺等^[23]。硫酸盐还原菌(*Desulfobacter* sp.)可以利用氢、乙醇等。而在厌氧反应器中常见的硫酸盐还原菌*Desulfobacterium* sp.所利用的底物种类较多^[16]。所以,在有其它物质大量存在的情况下,对于乙酸的利用将变得微不足道,只有在其它物质浓度较低的情况下,才会存在丝状产甲烷菌和硫酸盐还原菌(*Desulfobacterium* sp.)之间的竞争^[16]。

利用乙酸的硫酸盐还原菌的代谢活动与乙酸的浓度以及硫酸盐的浓度有关,而利用乙酸的产甲烷菌的活动仅仅与乙酸的浓度有关。在硫酸盐浓度较低的情况下,硫酸盐浓度是利用乙酸的硫酸盐还原菌代谢活动的限速因素,在此情况下利用乙酸的产甲烷菌将成为竞争的优势一方。因此在不同的COD/SO₄²⁻的情况下,硫酸盐还原菌和产甲烷菌对乙酸的竞争会有所变化,在COD/SO₄²⁻较高的情况下,产甲烷菌占有优势,而在COD/SO₄²⁻较低的情况下,利用乙酸的硫酸盐还原菌会显示出更强的对乙酸的竞争优势^[16]。

有关外界环境的pH 对利用乙酸的产甲烷菌和利用乙酸的硫酸盐还原菌在底物竞争中的影响方面的研究报道尚不多见。但是外界环境的pH 对这两类生物的间接影响是肯定的。pH 的变化会影响到硫化物和氨的毒性大小, 进而影响到两类生物的正常代谢活动, 这是由于这两类微生物对于硫化氢的耐受能力是不同的。另外, 产甲烷菌生存的最佳pH 在6.8~7.2 之间, 而硫酸盐还原菌在pH=5.0~6.0 之间仍能够正常生长^[15]。

2.3 硫酸盐还原菌和产乙酸菌之间的底物竞争

在厌氧反应器进水中含有硫酸盐的情况下, 硫酸盐还原菌和产乙酸菌之间存在对丙酸和丁酸竞争。因为利用丙酸的硫酸盐还原菌的极限比增殖速率要比利用丙酸产乙酸菌和利用氢的产甲烷菌所构成的共生生物群的极限比增殖速率大5-8 倍^[23, 24], 所以硫酸盐还原菌在对丙酸竞争中占有明显优势。但是利用丁酸的硫酸盐还原菌的极限比增殖速率和利用丁酸的产乙酸菌与利用氢产甲烷菌所构成共生生物群的极限比增殖速率相差不大, 分别为 $0.17d^{-1}$ 和 $0.23d^{-1}$ 。这说明, 利用丁酸的硫酸盐还原菌在厌氧污泥中的存在不一定丰富^[24]。

在厌氧反应器进水含有硫酸盐的情况下, 丙酸和丁酸的降解途径较多。其中一部分丙酸和丁酸直接被硫酸盐还原菌利用, 而剩余部分通过两种共生生物群降解。其中一个共生生物群是产乙酸菌与产甲烷菌构成的共生生物群, 另一个是产乙酸菌与硫酸盐还原菌所构成的共生生物群。硫酸盐还原菌能够使氢(共生生物群中产乙酸菌的代谢产物)的分压降低幅度更大, 所以产乙酸菌与硫酸盐还原菌构成的共生生物群的降解速率要比产乙酸菌与产甲烷菌构成的共生生物群的降解速率更高^[24, 25]。

在硫酸盐浓度较低的情况下, 丙酸和丁酸的降解主要是通过利用氢的硫酸盐还原过程和产乙酸菌与产甲烷菌构成的共生生物群代谢过程, 而不是直接使用丙酸和丁酸的硫酸盐还原过程。

3 含硫酸盐有机工业废水的厌氧处理工艺

在过去的很多年中人们为了厌氧反应器稳定运行, 试图采用各种方法以避免或者控制硫酸盐还原过程的进行^[26]。近年来人们对大量的排放含硫酸盐废水给环境带来的破坏有了充分的认识。很多发达国家对于含硫酸盐废水的排放都有了严格标准。在此背景下, 充分利用产酸菌、产甲烷菌以及硫酸盐还原菌的特点, 合理整合产酸过程、硫酸盐还原过程以及产甲烷过程, 在废水中有机物污染得到降解的同时硫酸盐

也得到有效的治理, 这已经成为了国内、外很多研究人员的研究目标。

图2 所示为处理含硫酸盐有机工业废水的几种处理工艺^[26], 图中A 所示工艺适合处理COD/SO₄²⁻ 较高并且硫酸盐含量较低的废水。因为有充足的有机物供给硫酸盐还原菌和产甲烷菌的代谢活动。另外, 产甲烷和产酸过程中的气体产物能够起到吹脱的作用使硫化氢不会在反应器中大量的积累。如果进水中硫酸盐浓度较高, 可以考虑出水回流稀释的方法来降低反应器进水的硫酸盐浓度(见图2 工艺B)。

很多含硫酸盐废水的pH 都较低, 如糖蜜酒精废液等, 处理这种废水采用两相厌氧处理工艺比较适合(见图2 工艺C), 因为硫酸盐还原菌和产甲烷菌都可以在低pH 条件下生存, 另外在硫酸盐还原菌的代谢过程中, 消耗一定的酸度。因此废水经过产酸反应器处理后出水pH 会升高, 因此采用这种两相厌氧处理工艺可以无需设置pH 调解单元, 另外还可以避免硫化氢对产甲烷过程的影响。

因为, 很多金属离子可以和硫离子(硫酸盐还原过程的产物)形成稳定的金属硫化物沉淀。所以, 当废水中同时含有某些有害金属离子的情况下, 可以采用产甲烷、硫酸盐还原以及金属硫化物沉淀过程在同一个反应器完成的处理工艺(见图2 工艺D)。

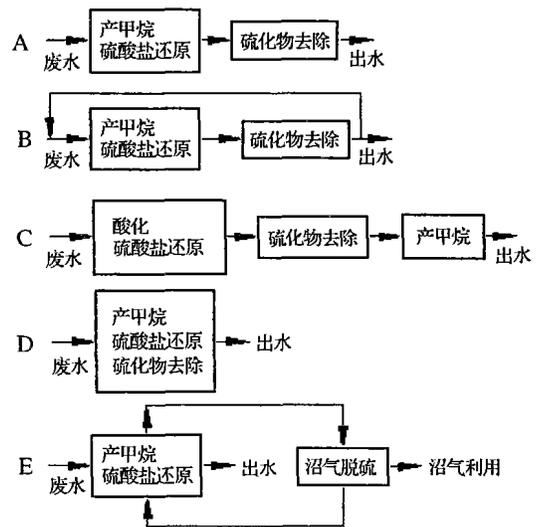


图2 含硫酸盐有机工业废水厌氧处理工艺

在废水中的COD/SO₄²⁻ 较低或者SO₄²⁻ 含量较高的情况下, 可以考虑采用工艺E。它的主要特点就是采用脱硫后沼气吹脱的方式降低反应器中的硫化氢的浓度, 避免对产甲烷过程产生不利的影响。但是这种方法对有关设备要求较高, 同时能耗比较大。

除了采用合理的工艺配置之外, 确定反应器设计

参数也是十分关键的。例如,合适的上升流速能够给反应器提供良好的紊动条件,使得液相中的硫化氢能够快速从混合液中析出,以避免其在反应器中积累。

4 结论

(1) 在厌氧反应器进水硫酸盐浓度较高的情况下,硫酸盐还原菌在与产甲烷菌以及产乙酸菌的竞争中占有明显的优势。而在硫酸盐浓度较低的情况下,硫酸盐的还原过程是错综复杂的。不但硫酸盐还原菌和产甲烷菌之间存在竞争,不同种类的硫酸盐还原菌之间也会存在对底物的竞争。几种硫酸盐还原菌还可以像发酵菌和产乙酸菌那样进行代谢活动。

(2) 一般而言,在产甲烷反应器中不希望硫酸盐还原过程的存在,然而利用硫酸盐还原以及硫化物的氧化的过程可以实现废水中硫元素的回收。另外,适度的硫酸盐还原过程对系统的稳定起到积极的作用。

(3) 通过稀释的方法可以降低某种废水的硫酸盐的浓度,但在稀释的过程中 COD/SO_4^{2-} 的比值是不会发生很大变化的。虽然利用氢的硫酸盐还原菌和利用氢的产甲烷菌的竞争中占有明显的优势,但是利用乙酸的硫酸盐还原菌在和利用乙酸的产甲烷菌之间的底物竞争中很难取得绝对的竞争优势。所以,无论采用什么样的 COD/SO_4^{2-} ,完全抑制硫酸盐还原菌的活动和取得100%的硫酸盐还原都是不可能的。

参考文献:

- [1] R NZEMA A, LETTINGA G. Anaerobic treatment of sulfate containing[J]. wastewater Biotreatment systems, 1988, 3: 65-109.
- [2] YODA M, KITA GAWA M, MIYAJI Y. Long term competition between sulfate reducing and methane producing bacteria for acetate in anaerobic bio-film[J]. Water Research, 1987, 21: 1547- 1556.
- [3] GUJER W, ZEHNDER. Conversion process in anaerobic digestion[J]. Water Sci Technol, 15: 127- 167.
- [4] DENG K, SEHN K B. New motile anaerobic bacteria growing by succinate decarboxylation to propionate[J]. Arch Microbiol, 2000, 154: 550- 555.
- [5] SHN K B, PFENN GN. Propionigenium modestum gen nov. a new strictly anaerobic nonsporing bacterium growing on succinate[J]. Arch Microbiol, 1999, 133: 209- 216.
- [6] MACKIE R L. Metabolic activity of fatty acid-oxidizing bacteria and the contribution of acetate, propionate, butyrate, and CO_2 to methanogenesis in cattle waste at 40 and 60 $^{\circ}C$ [J]. Appl Environ Microbiol, 1991, 41: 1363- 1373.
- [7] DOLFN G J. Acetogenes[M]. New York: John Wiley and Sons, 1998: 417- 468.
- [8] ZEHNDER. Geochemistry and biogeochemistry of anaerobic habitats[M]. New York: John Wiley and Sons, 1988: 1- 40.
- [9] W DDEL F, HANSEN T A. The dissimilatory sulfate- and sulfur-reducing bacteria[M]. New York: Springer-Verlag, 1998: 583- 642.
- [10] ACKERSBERG F. Anaerobic oxidation of saturated hydrocarbons to CO_2 by a new type of sulfate reducing bacterium[J]. Arch Microbiol, 1991, 156: 5- 14.
- [11] DRZYGA O, BLOTVOGEL K. Complete oxidation of benzoate and 4-hydroxy-benzoate by a new sulfate-reducing bacterium resembling Desulfoarculus[J]. Arch Microbiol, 1993, 159: 109- 133.
- [12] MILLER J A, WAKERLEY D S. Malate dismutation by Desulfovibrio[J]. Arch Microbiol, 1980, 71: 214- 219.
- [13] TATTON M J, PARKER M L. Methanogenesis from ethanol by defined mixed continuous culture[J]. Appl Environ Microbiol, 1999, 55: 440- 445.
- [14] 鄢卫东. 关于硫酸还原菌的特性及运用[J/OL]. 水信息网 [2005- 10- 03]. <http://www.hwcc.com.cn/newdisplay/newdisplay.asp?Id=136525>.
- [15] 任南琪, 王爱杰. 厌氧处理构筑物中SRB的生态学[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2001, 35(1): 40- 44.
- [16] STEFANE J H, OUDE EL FER NK. Sulfate reduction in methanogenic bioreactors[J]. Microbiology Reviews, 2004, 15: 119- 136.
- [17] MCCARTNEY D M, OLESZKIEWICZ J A. Sulfate inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate[J]. Water Res, 1991, 25: 203- 209.
- [18] HENZEM, HARREMOES P. Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors[J]. Water Sci Technol, 1993, 15: 1- 101.
- [19] GROTENHUIS J C. Structure and stability of methanogenic granular sludge[D]. Netherland: Wageningen agricultural University, 1993.
- [20] HULSHOFF POL, L W. The phenomenon of granular methanogenic sludge[D]. Netherland: Wageningen agricultural University, 1998.
- [21] RNTALA J, LETTINGA G. Effect of temperature elevation from 37 to 45 $^{\circ}C$ on anaerobic treatment of sulfate rich acidified wastewater[J]. Environ. Technol, 1992, 13: 801- 812.
- [22] SEAN PENDERA, MARGARET TOOMEYA. Long-term effects of operating temperature and sulfate addition on the methanogenic community structure of anaerobic hybrid reactors[J]. Water Research, 2004, 38: 619- 630.
- [23] NANNING H J, GOTTSCHAL J C. Properties of desulfovibrio carbinolicus sp. nov. and other sulfate reducing bacteria isolated from an anaerobic purification plant[J]. Appl Environ Microbiol, 1987, 53: 802- 809.
- [24] STAMSA, HANSEN T. A pathway of propionate formation in Desulfovibrio propionicus Arch Microbiol[J]. 2004, 139: 167- 173.
- [25] BOONED R, BRYANT M P. Propionate degrading bacterium Syntrophobacter Wolinii sp. nov. from a methanogenic ecosystem[J]. Appl Environ Microbiol, 1980, 40: 623- 632.
- [26] LENS P, VALLERO M, ESPOSITO G, ZANDVOORT M. Perspective of Sulfate reducing bioreactor in environmental biotechnology[J]. Environmental science and Biotechnology, 2002 1: 311- 325.

责任编辑 林建玲
英文编辑 陆小明