



当代
杰出青年
科学文库

废水厌氧处理 硫酸盐还原菌生态学

Ecology of Sulfate-Reducing
Bacteria in Anaerobic Biotreatment
Processes

任南琪 王爱杰 赵阳国 著

废水厌氧处理硫酸盐还原菌生态学

Ecology of Sulfate-Reducing Bacteria in Anaerobic Biotreatment Processes

任南琪 王爱杰 赵阳国 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

运用微生物生态学原理和方法调控废水生物处理过程是一项国际前沿性研究课题,也是提高废水处理过程可操作性和可控制性的一条有效途径。

本书是国内外首部系统介绍厌氧生物处理工艺系统中硫酸盐还原菌生态学的专著,全书重点介绍高浓度含硫酸盐有机废水厌氧生物处理系统中硫酸盐还原菌的生态学规律,并按生物的组织层次,依次阐述和揭示硫酸盐还原菌的生理代谢特征、功能地位及实现生态位、种群间关系及协同作用方式、限制因子引发的微生物群落生态演替规律、顶极群落的形成及其内平衡与反馈调节机制等内容,旨在为废水处理工艺过程的定向调控提供依据和指导,进一步提高处理能力和处理水平。

本书可作为从事环境微生物学、微生物生态学、环境科学和环境工程等学科和专业的硕士生、博士生以及高校教师的教学用书,也可作为相关学科科研人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

废水厌氧处理硫酸盐还原菌生态学/任南琪,王爱杰,赵阳国著. —北京:科学出版社, 2009

ISBN 978-7-03-025054-4

I. 废… II. ①任… ②王… ③赵… III. 厌氧处理—硫酸盐还原细菌—生态学 IV. X703

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第123346号

责任编辑:朱 丽 王国华/责任校对:李奕莹

责任印制:钱玉芬/封面设计:陈 静

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双 青 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009年8月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2009年8月第一次印刷 印张:25 1/4

印数:1—1 500 字数:493 000

定价:76.00 元

如有印装质量问题,我社负责调换

前 言

近年来,废水厌氧生物处理技术始终是环境工程领域引人注目的研究方向,一些新的工艺思想、技术和方法不断涌现。从生态学角度看,厌氧生物处理工艺是一个人工创建的微生物生态系统,如何解析微生物的生态学规律,遵循并发挥特定微生物的生态功能,建立工艺过程定向调控的生态对策,无疑对于提高厌氧生物处理系统的效能和运行稳定性具有非常重要的作用。因此,微生物生态学及生态调控对策等研究成为当前国际上备受关注的前沿性的研究课题。

本书是国内外首部系统地介绍废水厌氧处理过程中硫酸盐还原菌生态学理论的专著。全书重点介绍高浓度含硫酸盐有机废水厌氧生物处理系统中硫酸盐还原菌的生态学规律,并按生物的组织层次,依次阐述和揭示硫酸盐还原菌的生理代谢特征、功能地位及实现生态位、种群间关系及协同作用方式、限制因子引发的微生物群落生态演替规律、顶极群落的形成及其内平衡与反馈调节机制等内容,旨在为废水处理工艺过程的定向调控提供依据和指导,进一步提高处理能力和处理水平。本书是作者对所主持的三项国家自然科学基金资助项目研究成果的整理和提炼,提出了一些新观点和新理论,力求严谨,既补充传统微生物生态学理论,又为废水厌氧生物处理可操作性与可控制性的提高提供有效的途径。

全书共分9章。第1章和第2章介绍了硫酸盐还原菌的功能与分类以及生理特征;第3章介绍了自然生境中的硫酸盐还原菌生态学,包括硫酸盐还原菌在生物学硫循环中的作用、硫酸盐还原菌与其他微生物的种间关系、生态因子对硫酸盐还原菌的影响、硫酸盐还原菌引起的生物腐蚀及其控制、硫酸盐还原菌在采油和矿山废水治理中的作用等;第4章介绍了厌氧处理工艺中的硫酸盐还原菌生态学,揭示了硫酸盐还原菌与其他厌氧微生物的种间关系、影响硫酸盐还原菌功能的生态因子等;第5章介绍了利用两相厌氧工艺的产酸相反应器(即产酸-硫酸盐还原工艺)处理含硫酸盐有机废水过程中,硫酸盐还原菌的功能与地位,重点阐述其生理特征、在系统中的分布特征、功能特征、与产酸菌之间的协同作用关系等内容;第6章介绍了产酸-硫酸盐还原工艺中硫酸盐还原菌主导的微生物群落生态学,揭示了硫酸盐还原菌作用下新的微生物群体代谢特征、限制因子制约的微生物群落动态及内平衡与反馈调节机制;第7章介绍了产酸-硫酸盐还原过程限制因子的定量化与调控,重点阐释了碳硫比、碳源、硫酸盐负荷率、pH、碱度、氧化还原电位、硫化物、抑制物等因子的制约作用及调控范围;第8章介绍了基于

BP 神经网络的产酸-硫酸盐还原过程预测与调控, 重点强调了利用 BP 神经网络对工艺过程进行数值模拟的技术与方法; 第 9 章介绍了废水碳氮硫同步脱除工艺中功能微生物的生态学特征, 重点阐述了作者开发的一种同时去除废水中硫酸盐、硝酸盐和有机物的工艺系统的运行效能及功能微生物的生态学规律。全书不仅从微生物生态学理论角度阐明硫酸盐还原菌的研究内容和研究方法, 而且分别从种群生态学和群落生态学等层次上揭示出硫酸盐还原菌主导的微生物群体代谢特征, 提出工艺系统定向调控的生态对策。这极大地摆脱了废水处理过程中微生物代谢取向不可预见和不可控制观点的束缚, 为借助微生物生态学理论指导工业化装置运行提供了新的思路。全书内容丰富, 并注重系统性、科学性、前沿性、实践性和指导性。

在本书完成之际, 作者诚挚地感谢刘广民、甄卫东、王旭、杜大仲、赵秋实、程翔、万春黎、刘一威、商淮湘、徐潇文、李峥、刘春爽、陈川、邓旭亮、于振国、阚洪晶、王文静、徐岩、毕建培、刘充、张莉、魏利等, 他们在研究生期间的工作成果为完成本书提供了重要的数据和资料。作者在综述硫酸盐还原菌的分类、生理及生态学特征时, 参阅了 Larry L. Barton 教授编著的 *sulfate-reducing Bacteria*(硫酸盐还原菌)一书, 在此也一并致谢。作者还要诚恳地感谢中国科学院科学出版基金的资助, 使本书能够顺利出版。

由于作者水平有限, 书中难免有疏漏和错误, 诚恳地请有关专家和广大读者不吝指正。

作 者

2009 年 3 月

目 录

前言

1 硫酸盐还原菌的功能与分类	1
1.1 硫酸盐还原菌的功能	1
1.1.1 SRB 在地球化学循环中的作用	1
1.1.2 SRB 参与的生物转化反应	6
1.1.3 SRB 的生长因子	8
1.1.4 SRB 与动植物间的相互作用	9
1.2 硫酸盐还原菌的分类	10
1.2.1 传统分类	12
1.2.2 根据对有机物的氧化能力分类	21
1.3 SRB 系统发育分析	22
1.3.1 嗜温革兰氏阴性 SRB	23
1.3.2 革兰氏阳性 SRB	26
1.3.3 嗜热革兰氏阴性 SRB	27
1.3.4 硫酸盐还原古细菌	27
1.3.5 采用其他遗传标记的 SRB 系统发育分析	29
2 硫酸盐还原菌的生理特征	33
2.1 SRB 的呼吸代谢	33
2.1.1 SRB 的代谢途径	33
2.1.2 SRB 电子传递体	49
2.1.3 电子传递链重建	56
2.2 溶质运输和细胞能量	60
2.2.1 异化型硫酸盐还原的热力学	60
2.2.2 硫酸盐还原的能量学	66
2.2.3 质子动力的产生	68
2.2.4 硫酸盐还原能量学的综合评价	70
2.2.5 其他能量储存方式	71

3 自然生境中的硫酸盐还原菌生态学	75
3.1 SRB 在生物学硫循环中的作用	75
3.1.1 生物学硫循环	76
3.1.2 参与硫循环的微生物	77
3.2 自然生境中 SRB 的生物多样性	78
3.2.1 嗜温革兰氏阴性 SRB	79
3.2.2 革兰氏阳性 SRB	81
3.2.3 嗜热革兰氏阴性 SRB	82
3.2.4 硫酸盐还原古菌	82
3.3 SRB 与其他微生物的种间关系	82
3.3.1 SRB 与光营养微生物的共生关系	83
3.3.2 SRB 与产甲烷菌的关系	83
3.3.3 SRB 与产乙酸菌的生态学关系	86
3.4 生态因子对 SRB 的影响	87
3.4.1 温度对 SRB 的影响	87
3.4.2 氧对 SRB 的影响	87
3.4.3 盐度对 SRB 的影响	88
3.5 SRB 引起的生物腐蚀及其控制	89
3.5.1 SRB 引起腐蚀的机理	89
3.5.2 环境因素与 SRB 的协同效应	91
3.5.3 SRB 腐蚀的微生物防治方法	92
3.6 油藏中的 SRB 及其控制	95
3.6.1 油藏中的微生物类群	95
3.6.2 油藏中 SRB 的检测及控制	99
3.7 SRB 在矿山废水污染治理中的应用	104
3.7.1 酸性矿山废水的形成	104
3.7.2 SRB 对重金属离子的去除	105
3.7.3 利用 SRB 修复重金属污染环境	107
4 厌氧处理工艺中硫酸盐还原菌生态学	108
4.1 厌氧处理工艺中的 SRB	108
4.1.1 含硫有机废水的厌氧处理工艺	108
4.1.2 厌氧处理工艺中 SRB 的多样性及功能	111
4.1.3 SRB 对碳源利用的多样性	112
4.2 厌氧处理工艺中 SRB 与其他微生物的种间关系	113

4.2.1	SRB 与产酸发酵细菌的种间关系	114
4.2.2	SRB 与产甲烷菌的种间关系	128
4.2.3	SRB 与反硝化细菌的种间关系	130
4.3	厌氧处理工艺中影响 SRB 的生态因子	131
4.3.1	碳硫比对 SRB 的影响	131
4.3.2	pH 对 SRB 的影响	132
4.3.3	温度对 SRB 的影响	133
4.3.4	碱度对 SRB 的影响	134
4.3.5	氧化还原电位对 SRB 的影响	137
4.3.6	硫酸盐负荷对 SRB 的影响	138
4.3.7	不同价态铁元素对 SRB 的影响	138
4.3.8	硝酸盐对 SRB 的抑制作用	143
4.3.9	硫化氢对 SRB 的抑制作用	156
5	产酸-硫酸盐还原工艺中 SRB 的功能与地位	158
5.1	产酸-硫酸盐还原反应器中功能微生物类群的生长动力学	159
5.1.1	产酸菌的生长动力学	160
5.1.2	产氢产乙酸菌的生长动力学	160
5.1.3	硫酸盐还原菌的生长动力学	160
5.2	SRB 对电子供体的利用规律	165
5.2.1	SRB 对氢的消耗	165
5.2.2	SRB 对碳源的利用规律	167
5.3	SRB 对电子流分量的影响	171
5.4	SRB 对液相末端产物分布的影响	173
5.5	生物膜反应器中 SRB 的分布特征	176
5.5.1	SRB 的空间分布特征	176
5.5.2	SRB 在不同生物相中的分布特征	177
5.6	SRB 与 AB 的协同作用	180
5.7	完全氧化型 SRB 的定向富集及完全氧化型硫酸盐还原工艺	184
5.7.1	完全氧化型硫酸盐还原工艺	184
5.7.2	完全氧化型 SRB 对碳源的利用能力	187
5.7.3	完全氧化型 SRB 的富集策略	188
5.8	硫酸盐还原功能类群的实现生态位	199
5.8.1	生态位分离	199
5.8.2	SRB 种群的实现生态位	201

6 产酸-硫酸盐还原工艺中微生物群落生态学	202
6.1 活性污泥中微生物群落结构模式及功能菌群间关系	202
6.1.1 不同功能类群微生物分布特征	203
6.1.2 不同功能类群微生物在活性污泥中的空间分布特征	203
6.1.3 不同功能类群微生物之间的生态学关系分析	205
6.2 乙酸型代谢方式的形成及其生态学意义	206
6.2.1 产酸菌的发酵类型	206
6.2.2 微生物群落的乙酸型代谢方式	208
6.2.3 乙酸型代谢方式的成因分析及意义	210
6.2.4 乙酸型顶极群落结构解析	212
6.3 碳硫比制约的微生物群落生态演替	219
6.3.1 碳硫比从 5.0 降低到 3.0 过程中的群落演替	219
6.3.2 碳硫比从 3.0 提高至 4.0 过程中的群落演替	223
6.3.3 碳硫比从 4.0 降低到 2.0 过程中的群落演替	226
6.4 碱度影响下微生物群落动态分析	229
6.4.1 调节碱度对硫酸盐还原过程的影响	229
6.4.2 调节碱度引发的微生物群落动态	231
6.4.3 微生物群落多样性分析	232
6.5 微生物群落的内平衡与反馈调节机制	234
6.5.1 碳硫比引发的群落内平衡与反馈调节	234
6.5.2 顶极群落调节氧化还原电位的内平衡机制	236
7 产酸-硫酸盐还原过程限制因子的定量化与调控	238
7.1 致变因子——碳硫比	238
7.1.1 硫酸盐致变碳硫比对 SRB 的影响	239
7.1.2 COD 致变碳硫比对 SRB 的影响	242
7.2 致变因子——硫酸盐负荷率	245
7.3 致变因子——碳源	248
7.4 因变因子——pH	250
7.5 因变因子——碱度	252
7.5.1 硫酸盐还原过程中碱度平衡分析	254
7.5.2 碱度调节对反应器运行效能的影响	257
7.5.3 碱度调节对微生物功能的影响	262
7.6 因变因子——氧化还原电位	264
7.6.1 硫酸盐还原过程中氧化还原电位分析	264

7.6.2 氧化还原电位的控制	265
7.7 因变因子——硫化物	266
7.7.1 硫化物的极限浓度	266
7.7.2 Fe^{2+} 对硫平衡的影响	268
7.8 钼酸盐和硝酸盐	269
7.8.1 钼酸盐	269
7.8.2 硝酸盐	271
7.9 限制因子的综合作用	274
8 基于 BP 神经网络的产酸-硫酸盐还原过程预测与调控	275
8.1 BP 神经网络	275
8.1.1 人工神经网络建模的优越性	275
8.1.2 BP 神经网络模型	276
8.1.3 BP 神经网络的学习算法与网络训练	277
8.1.4 BP 神经网络的逼近能力与泛化能力	280
8.2 基于 BP 神经网络的生态因子仿真	282
8.2.1 神经元与激活函数的选取	283
8.2.2 网络的拓扑关系	284
8.2.3 学习算法与网络训练	284
8.2.4 人工神经网络软件的开发	288
8.2.5 试验结果与计算机仿真的对比分析	290
8.3 基于 BP 神经网络的产酸-硫酸盐还原过程预测与调控	291
8.3.1 产酸-硫酸盐还原过程的预测与控制理论模型	292
8.3.2 产酸-硫酸盐还原过程建模的实现步骤	294
8.3.3 仿真结果分析	296
8.4 引发微生物群落演替的主导因子分析	298
8.4.1 采用信息流方法定性分析主导因子	298
8.4.2 采用 PCW 方法定量分析主导因子	299
8.4.3 采用 PaD 方法定量分析各因子的影响	300
8.4.4 引发微生物群落演替的主导因子分析结果	303
8.5 产酸-硫酸盐还原系统数值模拟问题与展望	303
9 废水碳氮硫同步脱除工艺中功能微生物的生态学特征	307
9.1 有机废水碳氮硫同步脱除工艺思想的提出	308
9.1.1 利用单质硫的自养反硝化工艺	308
9.1.2 基于混养条件的氮硫同步脱除工艺	309

9.1.3 硫氧化过程的能量计量关系分析	310
9.1.4 有机废水碳氮硫同步脱除工艺思想	311
9.2 自养-异养微生物联合反硝化脱硫工艺及其生态调控	312
9.2.1 厌氧固定床反硝化脱硫工艺的效能及生态调控	314
9.2.2 膨胀颗粒污泥床反硝化脱硫工艺的效能及生态调控	331
9.3 一体式碳氮硫同步脱除工艺可行性及微生物生态学特征	343
9.3.1 厌氧膨胀床一体式碳氮硫同步脱除工艺的可行性	344
9.3.2 膨胀颗粒污泥床一体式碳氮硫同步脱除工艺的可行性	348
9.3.3 一体式同步脱硫脱氮工艺微生物的生态学特征	351
9.4 反硝化脱硫功能微生物及其生物强化提高氮硫脱除效能的可行性	354
9.4.1 反硝化脱硫功能微生物的筛选与鉴定	354
9.4.2 功能微生物的反硝化脱硫能力	356
参考文献	362

1 硫酸盐还原菌的功能与分类

硫酸盐还原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)是一类以有机化合物(化能异养型)或无机化合物(化能自养型)为电子供体,还原硫酸盐产生硫化物的原核微生物类群,它不是一个分类学单位,而是对具有相同功能的微生物类群的总称,在真细菌域(Bacteria)和古细菌域(Archaea)的 5 个门中均有分布。该类微生物在自然界中广泛分布,种类丰富,功能各异,在自然界硫循环和碳循环中发挥着重要作用,而且与其他生物或人类之间存在着较复杂的相互关系。自 20 世纪 60 年代起,SRB 以硫酸盐为底物的代谢方式引起人们的关注,90 年代的很多报道总结了 SRB 参与的各种特殊的生命过程,丰富了异化型硫酸盐还原理论,提高了人们对这类特殊生命的认识。

本章主要论述 SRB 在地球化学循环中的作用、SRB 的分类和系统发育分析等内容。

1.1 硫酸盐还原菌的功能

SRB 主要分布于海洋沉积物中,对氮、碳、硫等元素的地球化学循环具有作用。同时,SRB 的存在还会引起一系列问题,如在废水厌氧处理中,SRB 能够与产甲烷菌竞争电子供体或通过代谢产物抑制其活性,并伴随产生有毒恶臭气体 H_2S ;在原油开采中,SRB 能氧化各种烷烃引起原油酸化(souring)而降低油质(Eckford and Fedorak, 2002);SRB 还能与其他微生物相互作用腐蚀输液管线等。如何利用 SRB 的特殊功能并为人类服务,是长期以来人们关注的课题。

1.1.1 SRB 在地球化学循环中的作用

1.1.1.1 SRB 在碳循环中的地位及对有机物降解的作用

SRB 在碳元素和硫元素的地球化学循环中起着关键作用(Purdy *et al.*, 2002)。某些 SRB 能够将有机物完全氧化为 CO_2 和 H_2O ,如嗜热脱硫菌属(*Thermodesulfatator*)和嗜热脱硫杆菌属(*Thermodesulfobium*),这些 SRB 主要生活在较为极端的条件下,如高温、高压的环境。研究发现海洋沉积物中,一半以上的有机碳的矿化是通过 SRB 来完成的(Jørgensen, 1982),在某些废水处理系统中,

50%的有机物质矿化也是通过硫酸盐还原过程完成的(Kühl and Jørgensen, 1992)。由于在碳元素的地质化学循环中的重要地位, SRB 已经引起了人们的广泛关注。

多年来, 人们一直认为 SRB 的种类较少且只能利用乳酸或丙酮酸生长。事实上, SRB 在利用有机化合物方面有着相当惊人的能力和多样性, 研究发现 SRB 不但可以利用自然界中业已存在的有机物为电子供体, 而且还能够分解人工合成的化学物质, 据统计, SRB 可以利用的有机底物可达 100 种以上(Hansen, 1993)。另外, 在缺少电子受体硫酸盐时, 某些 SRB 菌株可以通过歧化作用, 以糖类(碳水化合物)作电子供体和电子受体, 通过发酵反应获得能量; 脱硫弧菌属(*Desulfovibrio*, Dv.)中的部分菌株能够以胆碱、苹果酸、甘油和二羟基丙酮等作电子供体; 某些菌株能够通过对亚硫酸盐和硫代硫酸盐的歧化反应获得能量, 其机理是无机化合物中的硫氧基团既作电子供体又作电子受体。有些 SRB 能够以葡萄糖(Goorissen *et al.*, 2003)和果糖(Rabus *et al.*, 2000)为碳源进行硫酸盐厌氧呼吸, 还有报道表明闪烁古生球菌(*Archaeoglobus fulgidus*)能以淀粉为基质进行生长(Labes and Schonheit, 2001)。

芳香烃和脂肪烃是石油及石油化工产品的主要成分。已经分离到了可降解这些化合物的 SRB, 或检测到在处理该类废水中 SRB 的群落动态变化, 如已经分离到或检测到能够降解脂肪烃 BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene xylenes)化合物(即苯、甲苯、乙苯、二甲苯)以及多聚芳香烃(萘、蒽、菲、芘等)的 SRB (Dou *et al.*, 2008)。而且还发现, 有些 SRB 能够以原油为唯一碳源生长(Rabus *et al.*, 1996), 这些发现为我们阐明采油过程中硫化物的产生原因提供了依据。

除了糖类外, 其他有机化合物也成为某些 SRB 生长的有机碳源和能源。乙酸能够被 *Desulfocystis glycolicus* 彻底氧化为 CO_2 , 并产生 H_2S (Friedrich and Schink, 1995); 有几株 SRB 能够利用含硫的化合物, 如二甲基亚砷(DSMO)(Jansen and Hansen, 1998)。亚磷酸氧化脱硫树杆菌(*Desulfotignum phosphitoxidans*)甚至能够通过氧化无机亚磷酸盐获得能量, 从而进行化学自养型生长(Schink and Friedrich, 2000)。Dinh 等(2004)描述了 3 株新发现的能够将铁氧化成亚铁(Fe^{2+})的 SRB, 一株为侵蚀脱硫细菌(*Desulfobacterium corrodens*), 另两株为脱硫弧菌。尤为重要的是, 这几株 SRB 对硫酸盐的还原率依赖于对铁的氧化, 表明了还原硫酸盐的电子直接来自对铁的氧化过程。

另外, 通过驯化, SRB 在厌氧条件下可分解难降解化合物, 如某些 SRB 能够降解人工合成的多氯联苯(PCB)、硝基苯、有机农药等有机化合物, 所以在有机污染生态系统的生物整治中可能发挥重要作用。

1.1.1.2 SRB 在硫循环和重金属污染治理中的作用

1) SRB 在硫循环中的地位

硫酸盐是化学惰性分子,是硫元素的最高氧化形式,也是海水中的主要阴离子之一,SRB 在硫酸盐还原过程中具有独特的作用。硫酸盐只有通过生物催化作用才能还原(Postgate, 1984a)。根据硫酸盐的最终去向,微生物的硫酸盐还原有两种类型(Peck, 1961):一种是异化型硫酸盐还原(dissimilatory sulfate reduction);另一种是同化型硫酸盐还原(assimilatory sulfate reduction)。异化型硫酸盐还原是 SRB 特有的获得能量的方式(Widdel, 1988),SRB 氧化电子供体获得电子,通过电子传递体系最终将电子传递给硫酸盐,在电子传递过程中合成 ATP。硫酸盐在该过程中充当了好氧呼吸中 O_2 的作用,所以也称硫酸盐呼吸。而同化型硫酸盐还原,普遍发生在所有的生命体中,将摄入体内的硫酸盐还原后用于生物体有机组分的合成。

SRB 异化型硫酸盐还原过程对废水的厌氧处理具有重要影响。在废水中,由于硫酸盐的存在,易滋生 SRB。SRB 的出现给废水处理造成许多麻烦,除了与产甲烷菌竞争电子供体外,还能产生恶臭气体 H_2S 。硫酸盐本身是惰性的,既没有挥发性,也没有毒性,所以硫酸盐的排放不会直接对环境造成危害。然而,高浓度的硫酸盐排放会造成硫元素的失衡,还会在厌氧条件下被还原为硫化物,影响环境质量,所以国家《地面水环境质量标准》(GB3838—2002)规定 I~V 类水体中 SO_4^{2-} 浓度均不得超过 250mg/L。基于此,富含硫酸盐的废水处理已经得到人们普遍关注。

另外,从工艺运行和硫元素资源化角度,可将硫酸盐废水处理过程中产生的硫化物通过串联工艺,供给硫氧化细菌反应器,在该单元中实现硫化物的氧化去除和单质硫元素的回收。任南琪等(2003)针对制药等富含硫酸盐的有机废水中同时含有硝酸盐或氨氮的特点,提出硫酸盐还原—脱硫反硝化—硝化工艺,通过硫酸盐还原反应器将 SO_4^{2-} 还原为硫化物,并将大部分 COD 转化为 CH_4 ;通过硝化反应器将 NH_4^+ 转化为 NO_3^- ,并将出水回流至同步脱硫反硝化反应器;在脱硫反硝化反应器中,可以利用脱氮硫杆菌(*Thiobacillus denitrificans*)同步脱氮脱硫的功能,将 NO_3^- 转化为氮气、 S^{2-} 转化为单质硫,从而实现废水中碳、氮、硫同步脱除的目的。

2) SRB 在重金属污染治理中的应用

在工矿业生产过程中,产生了大量的重金属和放射性物质,这些有害物质的直接排放将对环境造成严重污染,引起生物的生理病变,因此,控制和治理这类

污染已经刻不容缓。近年来,微生物在转化金属污染中的作用越来越受到重视,研究发现,SRB 除了对自然界硫循环具有重要作用外,在去除环境中有害重金属等方面也有重要贡献。SRB 治理重金属污染的机理及方式主要包括:① 通过 SRB 的代谢作用产生硫化物(S^{2-}),硫化物与重金属发生反应,产生不溶性沉淀,然后通过物理方法将沉淀去除;② 通过 SRB 的作用,将电子直接或间接(通过硫化物)传递给重金属的高价氧化态离子,将毒性较强的重金属离子还原为毒性低/不溶性的低价态离子,最终通过淋滤将重金属离子去除;③ SRB 细胞或形成的生物膜能与金属化合物有效结合,吸附大量金属,帮助金属沉降,进一步降低水体中可溶性金属离子的浓度;④ SRB 可通过转甲基等作用将重金属转化为其他化合物。实验表明,SRB 法对重金属污染的治理要比常规使用的离子交换法和液相膜抽提法等更加经济有效。

SRB 代谢过程中,在厌氧环境中产生大量的硫化物。这些硫化物能与重金属离子结合,形成不溶的沉淀,从而降低水体环境中游离的重金属污染。间歇培养的脱硫弧菌产生的 H_2S 可与重金属阳离子起反应生成硫化铅(方铅矿)、硫化锌(纤维锌矿)、硫化锑(辉锑矿)、硫化铋(辉铋矿)、硫化钴和硫化镍(Miller, 1950)。连续流培养的脱硫脱硫酸菌(*Dv. desulfuricans*)产生的 H_2S 可与相应的重金属产生硫化汞(朱砂)和硫化铜(靛铜矿)(Vosjan and van der Hoek, 1972)。SRB 被认为与黄铁矿的一个前体——水单硫铁矿的形成有关;在特定的情况下还与磁性硫化铁的形成有关。

由于这些金属硫化物的溶解度较低($10^{-5} \sim 10^{-3} g/L$),故从溶液中去除有毒重金属也是一个解毒的过程。在利用湿地系统(沼泽)对含有毒性重金属的水进行生物修复时,SRB 产生 H_2S ,能使溶解性金属阳离子发生沉淀。据报道,人们采用湿地和池塘除去了美国科罗拉多州酸矿废水中的毒性金属,除去了新墨西哥州某铀矿和密苏里州某铅矿排水中的毒性金属(Brierley *et al.*, 1989)。当矿井和冶炼厂的废水在加拿大湖中富集时,在湖底沉积物中可以检测到由 SRB 作用产生的 ZnS 、 CdS 、 CuS 和 FeS (Jackson, 1978)。另外,可以通过 SRB 去除矿厂废水中的镍(Hammack and Edenborn, 1992);在稻田中分离得到的 SRB 可以使溶液中的铜迅速沉淀(Panchanadikar and Kar, 1993)。

有学者已经通过中试反应器对废水中重金属的去除进行了研究(Dvorak *et al.*, 1992)。荷兰的一家炼锌厂内的反应器不但能去除地下水中的重金属(Barnes *et al.*, 1992),还可将工业废水处理过程中产生的重金属硫化物污泥先与飞灰、石膏或沥青混合而将其固定(Wasay and Das, 1993),然后再在金属炼制过程中将金属和硫回收。通过生物途径产生的金属硫化物可获得某些金属,但为了在经济上更可行,必须设计新系统以能够将这些金属硫化物从环境中去除。

有些 SRB 还能通过酶促作用直接将电子转移到金属元素,将其还原到毒性或

溶解度较低状态。三价铬是人体必需的元素,六价铬氧化性很强,毒性高,对生命体有害,有可能致癌,而且六价铬在水中溶解度极高,不易被清除。研究发现,SRB 在六价铬还原过程中具有重要作用。Fude 等 (1994)报道过一种 SRB (III)复合菌株,具有很强的 Cr(VI)还原能力。Francisco 等 (2002)从含 Cr 的活性淤泥中分离得到 48 个抗性菌株,分为 6 大类。54%的细菌属于 *Acinetobacter* 和 *Ochrobactrum*。其余的属于 δ -变形菌纲细菌和高 GC 革兰氏阳性细菌。分析了菌株对 Cr(VI)的抗性和还原能力,除了 2 种菌株以外,其他的都能在 1mmol/L 的 Cr(VI)中生长。在富集期间,所有的菌株都能在 2 mmol/L Cr(VI)中生存,并能够还原所有的 Cr(VI)。作者认为抵抗和还原 Cr(VI)并不是一类菌的唯一特征,可能是这类污染环境选择压力下的基因间水平转移的结果,使许多菌都具有抵抗和还原 Cr(VI)的能力。Michel 等 (2001)测试了脱硫弧菌属和脱硫微菌属 (*Desulfomicrobium*, *Dm.*)的 SRB,比较了酶还原 Cr(VI)的性质。认为在 SRB 中,还原 Cr(VI)的能力是很普遍的。其中,挪威脱硫微菌(*Dm. norvegicum*)有最高的 Cr(VI)还原率。这一菌株能在超过 500mmol/L 的铬酸盐中生长。分析它们的细胞色素 c 后发现,挪威脱硫微菌的 4 个亚铁血红素(heme)的细胞色素 c 的活性是普通脱硫弧菌(*Dv. vulgaris*)菌株 Hildenborough(4 heme c_3)和乙酸氧化脱硫单胞菌 (*Desulfuromonas acetoxidans*) (3 heme c_3)的两倍。通过点突变直接改变细胞色素 c_3 和其他类型的细胞色素,结果表明金属还原酶活性中亚铁血红素(heme)是关键因子。实验表明,利用乳酸盐作为碳源,在硫酸盐存在的情况下,48 小时内 88%的 Cr(VI)已被还原(Smith and Gadd, 2000)。

放射性铀污染对环境的破坏巨大。Chang 等(2001)对美国新墨西哥州地区含铀污染的地下水进行了研究,发现其中分布着丰富的 SRB,表明 SRB 可以通过还原铀产生的能量生存。根据异化型亚硫酸盐还原酶基因的克隆测序分析,在低铀浓度(≤ 302 ppb^①)的水体中,主要存在脱硫肠状菌属(*Desulfotomaculum*, *Dt.*),而在高铀(>1500 ppb)水体,得到一个脱硫肠状菌属序列类似菌体,表明微生物在不同铀污染程度的环境中有不同的作用。

除了通过硫化物与金属离子形成沉淀外,SRB 还能与金属化合物有效结合。Bridge 等(1999)发现,脱硫球菌属(*Desulfococcus*)的一些种类可以高效地结合铜和锌。SRB 在自然环境中常常会形成生物膜,这些生物膜是细菌的聚集体,其表面可以吸附大量金属,帮助金属沉降,进一步降低水体中可溶性金属离子的浓度。Labrenz 等(2000)发现 SRB 的生物膜中带有大量 ZnS 微小颗粒,显示 SRB 在矿物沉积中可能有重要作用。White 和 Gadd (2000)发现在含铜离子的水体中形成的 SRB 生物膜表面聚集了大量硫化铜。

① 1ppb=1 μ g/L,下同

1.1.2 SRB 参与的生物转化反应

硫酸盐还原反应只是 SRB 能量代谢过程中起始的无机反应,SRB 还与环境中的多种化学物质相互转换,图 1-1 列举了 SRB 参与的氧化还原反应(Barton, 1995)。

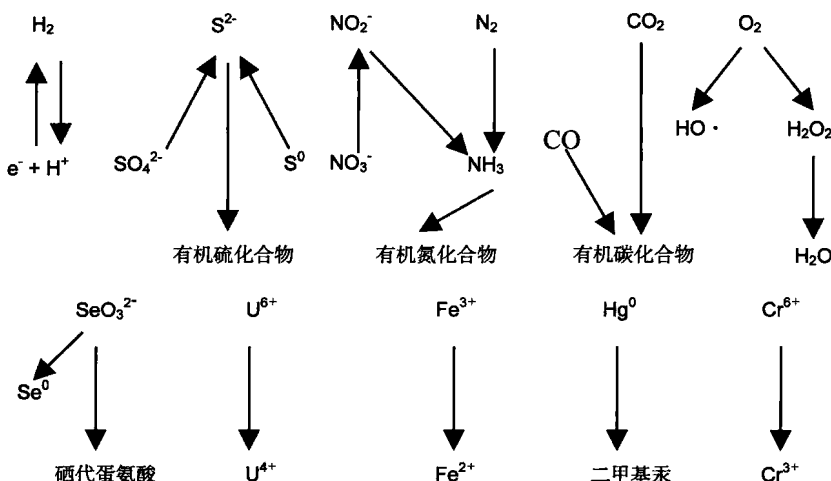


图 1-1 硫酸盐还原菌参与的化学转化过程

1.1.2.1 汞的甲基化作用

汞作为全球性污染物已日益受到人们的重视。环境中汞的主要来源是金属冶炼、氯碱化工以及工业与生活燃煤的排放。不同化学形态的汞毒性差别很大,无机汞毒性最小,甲基汞(MMHg)毒性最大,是无机汞的 50~100 倍,而且亲脂性强。水环境中的甲基汞最有可能对人类健康构成威胁。它一般由无机汞转化而成,通过生物富集作用和食物链传递的生物放大作用,最终在人体内积累。当人体内甲基汞浓度达到一定程度后,会引起中枢神经中毒症,甚至可能导致死亡。水环境中,汞的甲基化主要是在微生物作用下进行的。微生物在水环境汞的循环中扮演着一个关键角色,它促进了不同形态汞化合物之间的相互转化,如 $\text{Hg}^{2+} \longrightarrow \text{MMHg/DMHg}$, $\text{Hg}^{2+} \longrightarrow \text{Hg}^0$ (Robinson and Tuovinen, 1984)。大量的微生物,包括厌氧及好氧微生物,都可在实验室条件下甲基化汞。其中,厌氧的 SRB 被认为是最重要的微生物(Gilmour *et al.*, 1992)。

Berman 等(1990)的研究表明脱硫脱硫弧菌能转化汞为甲基汞,这种甲基化作用是以钴胺素(维生素 B_{12})介导实现的。该菌在发酵生长时,以较高水平的甲基化作用缓解环境中汞压力,但是当细胞依靠硫酸盐呼吸生长时,汞甲基化作用的速率较低。Ekstrom 和 Morel(2008)研究表明完全氧化型 SRB 和非完全氧化型 SRB