

产酸脱硫反应器中碳硫比对群落生态特征的影响

任南琪, 王爱杰 (哈尔滨工业大学环境生物技术研究中心, 哈尔滨 150090, E-mail: jidx3@public.hr.hl.cn)

摘要:通过产酸脱硫反应器处理高浓度含硫酸盐废水的连续流试验,从群落动态的角度研究碳硫比(COD/SO₄²⁻)从 4.2 降低到 2.0 的过程中,pH 值、氧化还原电位(ORP)、碱度(ALK)和末端产物(VFAs)组成、优势种群分布等群落生态特征的变化规律。试验证明,在此过程中 ORP 和 ALK 提高,而 pH 值和 VFAs 中乙酸的比例降低,群落类型由高碳硫比稳定型转化为低碳硫比亚稳定型,但仍未改变乙酸型顶极群落的典型特征。

关键词:产酸脱硫反应器;碳硫比;群落生态特征;乙酸型顶极群落;硫酸盐废水处理

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2002)04-05-0052

Effect of COD/SO₄²⁻ Ratio on the Ecological Characteristic in Acidogenic Sulfate reducing Reactor

Ren Nanqi, Wang Aijie (Research Center of Environmental Biotechnology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China E-mail: jidx3@public.hr.hl.cn)

Abstract:Continuous-flow experiment was conducted in acidogenic sulfate-reducing reactor, which was fed with high strength sulfate wastewater, to study the change law of pH value, ORP (oxidation reduction potential), VFAs (volatile fat acids), ALK (alkalinity) and the distribution of preponderant populations subjected by decreasing COD/SO₄²⁻ ratio from 4.2 to 2.0. It was demonstrated that during this course of change, ORP and ALK increased, while pH value and the proportion of acetic acid accounting for VFAs decreased significantly, and the type of climax community was changed from stable-type with high COD/SO₄²⁻ ratio to sub-stable-type with low COD/SO₄²⁻ ratio, but it was still belonged to typical acetic acid type climax community.

Key words:sulfate-reducing reactor; COD/SO₄²⁻ ratio; ecological characteristic; acetic acid type climax community; sulfate wastewater treatment

目前,在利用产酸脱硫反应器处理高浓度硫酸盐废水过程中,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:①在生物膜反应器中利用分子生物学手段(基因探针、原位杂交)探测不同生物膜厚度微生物的生态分布^[1];②生态因子(如 pH 值、COD/SO₄²⁻等)对 SRB 的影响^[2,3];③ SRB 种群的功能与地位^[4];④ SRB 的营养多样性水平及利用 SRB 降解“三致”卤代物^[5];⑤ SRB、产酸菌(AB)和产氢产乙酸菌(HPA)等种群间关系与影响因素^[6,7]。但从群落生态学角度考察活性污泥中生态条件的改变对群落结构和特征的影响的研究还相当有限^[3],且多偏重于静态描述。

本研究利用产酸脱硫反应器处理高浓度含硫酸盐废水的连续流试验,考察悬浮态生长的

活性污泥中限制性生态因子 COD/SO₄²⁻ (简记为 C/S)比从 4.2 降低到 2.0 的过程中,pH 值、氧化还原电位(ORP)、碱度(ALK)和挥发性脂肪酸(VFAs)组成、优势种群分布等生态环境和群落生态特征的变化。

1 试验材料与方法

1.1 运行操作与试验条件

本研究采用的产酸脱硫反应器^[8]为带有三相分离器的连续流搅拌槽式反应器(CSTR),见图 1。有效容积为 9.3 L,反应器外缠绕加热丝保持内部 30℃厌氧条件。污泥呈絮状悬浮态,很多报道已证明絮状污泥中 SRB 的选择性富集能力远远超过颗粒污泥和生物膜^[9]。反应器的

基金项目:国家自然科学基金资助项目(59978012)
作者简介:任南琪(1959~),男,教授,博士生导师。
收稿日期:2001-09-28;修订日期:2001-12-28

初始状态为 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} = 4.2$, 采用人工配水,

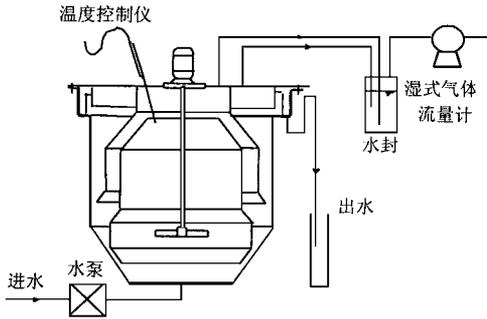


图 1 产酸脱硫反应器及工艺路线

Fig. 1 Apparatus and process of acidogenic sulfate-reducing reactor

以糖蜜废水作为有机碳源(COD), 硫酸钠做电子受体(SO_4^{2-}).按表 1 提高 SO_4^{2-} 浓度以降低 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$.在 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 达到 2.0 后,再设定 6 个硫酸盐负荷率(N_S)梯度: $4.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、 $5.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、 $6.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、 $7.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、 $8.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、 $9.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 探讨硫酸盐负荷率(N_S)的提高(SO_4^{2-} 浓度不变, 改变 HRT)对群落的影响.其它生态因子如 pH、ORP、ALK 等均不加控制自然形成.每个硫酸盐负荷率阶段以硫酸盐去除率(R_S)稳定为界定,直到整个过程结束时测定生态条件、末端产物 VFAs 组成和优势种群分布的变化.

表 1 降低碳硫比的试验过程

Table 1 The experimental course of decreasing $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ ratio

$\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$	4.2	3.0	2.5	2.0
SO_4^{2-} 浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1000	1333	1600	2000
COD 浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	4200	4000	4000	4000
$N_S/ \text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$	4.5 (HRT = 5.3h)	4.5 (HRT = 7h)	4.5 (HRT = 8.5h)	4.5 (HRT = 10h)

1.2 SRB 的计数、分离与鉴定

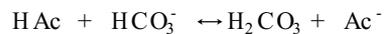
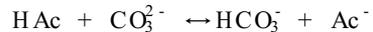
SRB 计数采用“中国石油天然气行业标准”^[10].SRB 分离与纯化的培养基采用 Postgate 培养基的改进配制方法^[11],细菌计数、分离纯化、鉴定的操作均采用改进的 Hungate 技术.

2 结果与讨论

2.1 碳硫比降低对 pH 值和碱度的影响

碳硫比是产酸脱硫微生物生态系统最重要的限制性生态因子之一,可称之为致变因子*,而 pH 值和碱度是产酸脱硫生态系统中最重要的 2 个因变因子,在其它因子相对稳定的前提下,它们主要取决于 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 和 N_S .图 2 为降低 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 过程中 pH 值与碱度的变化, pH 值从 6.2 降低至 5.9,而碱度却从 $1600 \text{ mg}/\text{L}$ 提高至 $2000 \text{ mg}/\text{L}$.这是因为在一定范围内, $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 的降低作为 SRB 种群的刺激信号(很多资料均表明低 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 使 SRB 种群在竞争中占据优势^[6,7]),使硫酸盐还原的绝对数量增加,而还原 1 mol SO_4^{2-} 引起的碱度净增量为 2 mol^* ,因此生境的碱度随 SRB 代谢活性的

增强而呈增加趋势.同时,碱度的组成又与反应体系的 pH 值直接相关.整个试验过程中,产酸脱硫系统的 VFAs 含量较高, VFAs(以乙酸为代表)将与液相中的 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等发生如下反应:



即消耗掉 CO_3^{2-} 碱度和 HCO_3^- 碱度而转化为等量的 Ac^- 碱度.因此,尽管总碱度水平提高,但大部分以 Ac^- 碱度形式存在,反应体系对酸的缓冲能力相对减弱, pH 值自然会有所降低.

2.2 低碳硫比条件下提高 N_S 的影响

碳硫比从 4.2 降低到 2.0 的过程中, N_S 始终保持在 $\text{SO}_4^{2-} 4.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的水平.试验结果表明,尽管 SO_4^{2-} 浓度增加了 $1000 \text{ mg}/\text{L}$,但硫

* 王爱杰.产酸脱硫反应器中 SRB 的生态学研究——顶级群落形成与生态因子调控.哈尔滨工业大学博士学位论文,2000.

酸盐去除率(η_B)仅从 90% 降低到 85% 左右. 图 3 为 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} = 2.0$ 时提高 N_S 对 η_B 的影响. 可见, N_S 在 $4.5 \sim 7.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, η_B 仍大于 80%, N_S 继续提高至 $9.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, η_B 已下降至 71% 左右. 这是因为 N_S 与底物的降解速率和 H_2S 抑制三者间存在选择平衡关系, 即硫酸盐还原量的增加伴随着反应体系中的硫化物(H_2S)浓度的提高, 它又会反馈抑制 SRB 还原硫酸盐的速率. 因此, N_S 小于 $7.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 是三者选择平衡的适宜点, 超过此范围则大量 SO_4^{2-} 来不及被 SRB 还原便随出水排出, N_S 越高, 此趋势越明显. 细菌计数结果表明, 碳硫比从 4.2 降低到 2.0, SRB 种群的数量由 $4.5 \times 10^{16} \text{ 个} \cdot \text{mL}^{-1}$ 减少到 $3.4 \times 10^{14} \text{ 个} \cdot \text{mL}^{-1}$, 出水中携带大量游离的 SRB, 污泥絮体结构变松散, 沉降性变差 (SV 由 32% 升高到 55%).

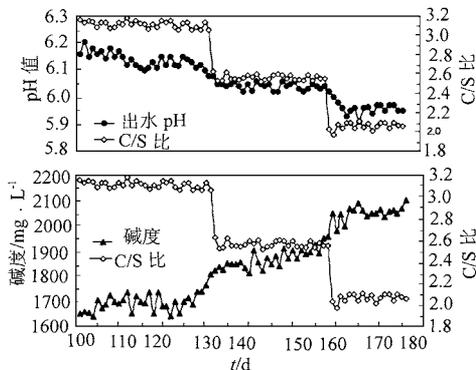


图 2 碳硫比降低过程中 pH 值与碱度的变化
Fig. 2 The change of pH value and ALK in the course of decreasing $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ ratio

2.3 氧化还原电位(ORP)的变化

图 4 是 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} = 2.0$ 时提高 N_S 对 ORP 的影响. 可见, N_S 从 4.5 kg 提高到 9.5 kg 的过程中, ORP 呈现升高的趋势, 当 $N_S = 9.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, ORP 已经升高到 -320 mV . 但作为厌氧反应体系, 此时的 ORP 水平仍然较低. 分析原因认为, ORP 受系统中 pH 值的间接影响, N_S 提高, 导致 pH 值下降, 而 ORP 与 pH 值呈负相关性, 故 ORP 呈升高的趋势. 图 3 中 pH 值的变化规律也体现出这一点.

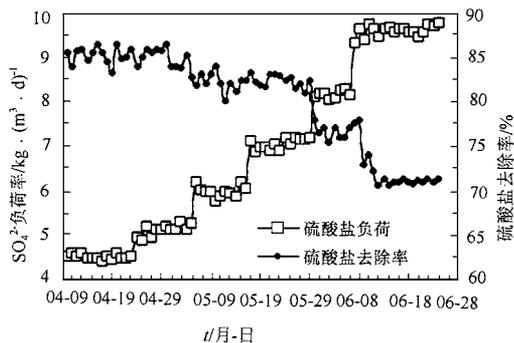


图 3 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} = 2.0$ 时 N_S 与 η_B 的关系

Fig. 3 The effect of N_S on η_B when $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} = 2.0$

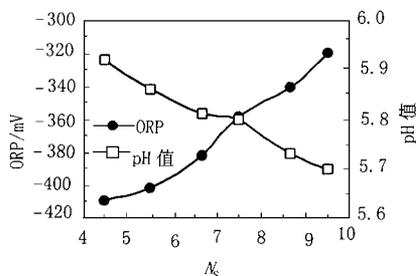


图 4 碳硫比为 2.0 时 N_S 与 ORP 的关系

Fig. 4 The effect of N_S on ORP when $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} = 2.0$

2.4 末端代谢产物(VFAs)组成的变化

试验表明, 碳硫比从 4.2 降低到 2.0 的过程中, 末端代谢产物(VFAs)的变化不明显, 而 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} = 2.0$ 时, 提高 N_S 却引起 VFAs 的较大变化. 由图 5 可见, N_S 为 $4.5 \sim 7.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, 乙酸呈现出增加的趋势, 并在 $N_S = 7.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时达到峰值 (24 mol/L), 而丙酸、丁酸和乙醇的含量均略有降低. N_S 为 $7.5 \sim 9.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, 情况刚好相反. 即乙酸含量大幅度降低, 而丁酸、丙酸含量则显著增加.

这可以解释为 N_S 的提高使产酸脱硫系统的 pH 值降低 (至 5.7 左右), 一部分 $\text{NADH} + \text{H}^+$ 难以通过微生物的合成代谢过程被利用, 为弥补“还原力”的不足, 产酸菌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、丁酸的比例增加幅度较大. 表 2 的优势种群的鉴定结果也可以验证上述分析. 另外, 伴随着优

势种群中利用丙酸和丁酸的脱硫弧菌属 (*Desulfovibrio*) 的优势地位已被利用乙酸的脱硫丝菌属 (*Desulfonema*) 代替,一方面形成丙酸与丁酸的积累,从而反馈抑制产酸菌的活性;另一方面,脱硫丝菌属 (*Desulfonema*) 通过完全氧化的方式利用乙酸,产生的 H_2S 又对群落形成次级抑制,降低群落整体的代谢活性。

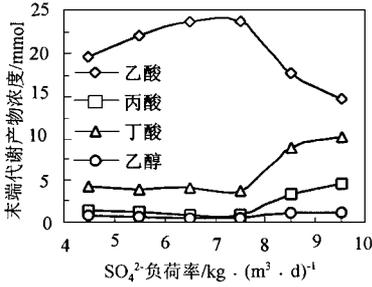


图 5 $COD/SO_4^{2-} = 2.0$ 时 N_S 提高对 VFAs 的影响

Fig. 5 The effect of N_S on VFAs when $COD/SO_4^{2-} = 2.0$

另外,在整个试验阶段,末端产物 VFAs 中乙酸的平均分布比例始终处于 50% ~ 82% 的水平,因此,笔者定义这种乙酸占 VFAs 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,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”。

2.5 碳硫比降低过程中优势种群分布的变化

表 2 总结了 $COD/SO_4^{2-} = 4.2$ 和 $COD/SO_4^{2-} = 2.0$ 两个试验阶段稳态运行时絮状污泥群落的优势种群分析和生态特征的对比。笔者

定义 $COD/SO_4^{2-} = 4.2$ 时的群落类型为高碳硫比稳定型群落,此时,生境中可利用的碳源数目多,产酸菌种群数量和代谢能力得以加强,而产酸菌种群与利用 C_3 以上挥发酸的 SRB(FSRB) 种群的偏利共生关系又促使 FSRB 获得更多的电子供体而代谢活性提高,因而群落的合成代谢占据主导地位,“生物链”式协同代谢更有序,底物降解更完全。而碳硫比从 4.2 降低到 2.0 的过程中,硫酸盐浓度从 1000 mg/L 大幅度提高到 2000 mg/L。当产酸脱硫反应器其它生态条件相对稳定时, SO_4^{2-} 浓度影响着 SRB 种群的代谢活性和中间产物 H_2S 的“抑制阈”。碳硫比减小虽然有利于 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 SO_4^{2-} 去除率从 90% 下降到 71%。这一点从酸性末端组成中丙酸、丁酸提高可得到佐证。因此,群落的整体代谢水平下降,总细菌数降低了 2 个数量级,即从 3.1×10^{17} 个·mL⁻¹ 降低到 2.1×10^{15} 个·mL⁻¹。

试验中还发现,末端产物中丙酸比例的提高(见 2.4 的分析),将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

表 2 COD/SO_4^{2-} 改变引起的群落生态特征的变化

Table 2 The change of the ecological characteristic caused by decreasing COD/SO_4^{2-} ratio

群落类型	优势种群(属)	群落的生态特征					SO_4^{2-} 去除率/ %
		总菌数 / 个·mL ⁻¹	pH 值	ORP / mV	ALK / mg·L ⁻¹	乙酸的平均比例/ %	
高碳硫比稳定型群落 ($COD/SO_4^{2-} = 4.2$)	<i>Aeromonas</i> , <i>Leptotrichia</i> , <i>Aeromonas</i> , <i>Fusobacterium</i> , <i>Bacteroides</i> , <i>Clostridium</i> , <i>Desulfotomaculum</i> , <i>Desulfovibrio</i> , <i>Desulfobacter</i> , <i>Desulfococcus</i> , <i>Desulfomonas</i>	3.1×10^{17}	6.2	- 430	1700	76	90
低碳硫比亚稳定型群落 ($COD/SO_4^{2-} = 2.0$)	<i>Aeromonas</i> , <i>Zymomonas</i> , <i>Dialister</i> , <i>Bacteroides</i> , <i>Fusobacterium</i> , <i>Desulfonema</i> , <i>Desulfobacter</i> , <i>Desulfococcus</i>	2.1×10^{15}	5.7	- 320	2000	51	71

时,尽管群落的乙酸型代谢地位未动摇(乙酸的平均分布比例为 51%),但生态因子的组合偏离了 AB、SRB 等种群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.笔者称之为低碳硫比亚稳定型群落.

3 结论

就本研究的产酸脱硫微生物生态系统而言,碳硫比是最重要的致变因子,它决定群落代谢末端产物的组成与比例、优势种群组成及其代谢类型等.碳硫比从 4.2 降低到 2.0,引起了因变因子(pH 值、氧化还原电位、碱度、末端产物等)的变动,继而由因变因子的叠加效应引发优势种群的种类与数量的变迁,形成定向性的群落生态演替.尽管整个过程未动摇乙酸型顶级群落的特征,但群落在与生境“协同进化”过程中形成了新的“质”特性.优势种群从纤毛杆菌属(*Leptotrichia*)、梭状芽孢杆菌属(*Clostridium*)、气单胞菌属(*Aeromonas*)、脱硫肠状菌属(*Desulfotomaculum*)和脱硫弧菌属(*Desulfovibrio*)等演变为微杆菌属(*Dialister*)、梭杆菌属(*Fusobacterium*)、发酵单胞菌属(*Zymomonas*)、脱硫丝菌属(*Desulfonema*)、脱硫杆菌属(*Desulfobacter*)和脱硫杆菌属(*Desulfococcus*)等.此时,生态因子的组合偏离了 AB、SRB 等种群合成代谢的最佳条件,群落的调节能力

下降,容易因生态因子的改变而破坏其内平衡.若进一步降低碳硫比,群落的特征很可能发生质变.

参考文献:

- 1 Satoshi Okabe et al. Microbial ecology of Sulfate-Reducing Bacteria in wastewater biofilms analyzed by microelectrodes and FISH (fluorescent in situ hybridization) technique. 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.中国沼气,1999,17(3): 3 ~ 7.
- 3 王爱杰等.产酸脱硫反应器中 COD/SO₄²⁻ 比制约的群落生态演替规律.环境科学,2002,23(2): 34 ~ 38.
- 4 Seger O M et al. The behavior of sulfate-reducing bacteria in acidogenic phase of anaerobic digestion. Water Res., 1998, 32(5): 1626 ~ 1634.
- 5 Larry L Barton. Sulfate-Reducing Bacteria. New York and London: Plenum Press, 1995. 236 ~ 258.
- 6 丁琼等. COD/SO₄²⁻ 比对硫酸盐废水厌氧消化的影响.环境科学,1993,14(1): 78 ~ 92.
- 7 McCartney D M et al. Competition between methanogens and sulfate reducers: effect of COD/SO₄²⁻ ratio and acclimation. Water Environ. Res., 1993, 65.
- 8 任南琪.一体化有机废水处理产酸发酵设备.中国专利: 98240801.3.1998-09-21.
- 9 Maree J P, Strydom W F. Biological Sulfate Removal in an Up-flow Packed Bed Reactor. Water Res., 1985, 19(9): 1101 ~ 1106.
- 10 中国石油天然气总公司行业标准.油田注入水细菌分析方法——绝迹稀释法(部颁标准).SY-T0532-93.
- 11 左剑恶,胡纪萃.含硫酸盐有机废水的厌氧生物处理.环境科学,1996,12(3): 69.