

秸秆作为硫酸盐还原体系替代 C 源的可行性及其影响因子

吴开轩^{1,2}, 吴昭君^{1,2}, 孙庆业^{1,2*}

(1. 安徽大学资源与环境工程学院, 合肥 230601; 2. 安徽省矿山生态修复工程实验室, 合肥 230601)

摘要: 为降低硫酸盐还原菌 (SRB) 处理酸性废水的经济成本, 以乳酸钠作对照, 分析了 3 种秸秆浸提液替代乳酸钠作为 C 源的可行性, 同时探究了不同 C 源、C 源定期投加、 $\rho(\text{COD})/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 、初始 pH 和重金属浓度对硫酸盐还原体系的影响。结果表明: 3 种秸秆浸提液均可作为替代 C 源, 其中大豆秸秆浸提液作 C 源对硫酸盐还原的效果最好; 定期投加 C 源、提高 $\rho(\text{COD})/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 对各 C 源体系硫酸盐还原有促进作用; 降低初始 pH、提高重金属浓度对硫酸盐还原有抑制作用; Mn(II) 浓度升高对各 C 源体系 SO_4^{2-} 去除效果影响不大, 在低浓度 Cu(II)、Fe(III) 条件下, 乳酸钠体系 SO_4^{2-} 去除率高于 3 种秸秆体系, 而在较高浓度 Cu(II)、Fe(III) 条件下, 3 种秸秆体系 SO_4^{2-} 去除率高于乳酸钠体系。可利用秸秆浸提液作为低成本 C 源, 为处理较高浓度重金属酸性废水提供经济可行的理论参考。

关键词: 碳源; 影响因子; 硫酸盐还原; 重金属; 废水治理

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X(2021)05-0814-08

Feasibility of straw as a substitute carbon source for sulfate reduction system and its influencing factors

WU Kaixuan^{1,2}, WU Zhaojun^{1,2}, SUN Qingye^{1,2}

(1. School of Resource and Environmental Engineering, Anhui University, Hefei 230601;

2. Anhui Province Mine Ecological Restoration Engineering Laboratory, Hefei 230601)

Abstract: In order to reduce the economic cost of the acidic wastewater treatment by sulfate-reducing bacteria (SRB), sodium lactate was used as the control carbon source, the feasibility of three straw extracts replacing sodium lactate as carbon source was analyzed, and the effects of different carbon sources, regular addition of carbon source, $\rho(\text{COD})/\rho(\text{SO}_4^{2-})$, initial pH, and heavy metal concentration on sulfate reduction system were investigated. The results showed that all the three straw extracts could be used as alternative carbon sources to remove SO_4^{2-} , among which soybean straw extracts had the best removal effect; adding carbon sources regularly and increasing $\rho(\text{COD})/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ had the original promoting effect on sulfate of each carbon source system; reducing the initial pH and increasing the concentration of heavy metals can inhibit the effect of sulfate reduction; The increase of Mn(II) content has little effect on sulfate removal, at low concentration of Cu(II), Fe(III) conditions, The SO_4^{2-} removal rate of sodium lactate system was higher than that of the three straw systems, and in the relatively high concentration of Cu(II), Fe(III) conditions, the SO_4^{2-} removal rate of the three straw systems was higher than that of the sodium lactate system. Straw extract can be used as a low-cost carbon source to provide an economic and feasible theoretical reference for the treatment of acidic wastewater with high concentration of heavy metals.

Key words: carbon source; impact factor; wastewater treatment; heavy metal; sulfate reduction

酸性矿山废水 (acid mine drainage, 简称 AMD) 是含硫化物矿石或矿渣受到生物化学反应形成的, 通常具有高浓度硫酸盐及低 pH, 并且排放出的铜、

铁、锰、镉、镍等重金属含量普遍较高, 直接排放会增加河流和地下水中金属和硫酸盐污染物, 对人类健康和环境都构成严重威胁, 因此在排放前对其

收稿日期: 2020-11-11

基金项目: 安徽省农业生态环保与质量安全产业技术体系专项 (AHCYJSTX-15) 资助。

作者简介: 吴开轩, 硕士研究生。E-mail: 704657108@qq.com

* 通信作者: 孙庆业, 博士, 教授。E-mail: sunqingye@ahu.edu.cn

进行治理十分必要^[1-2]。硫酸盐还原菌 (sulfate-reducing bacteria, 简称 SRB) 是一类厌氧原核生物, 广泛存在于湖泊、沼泽、稻田、石油沉积物、地下管线和部分工业废水等多种缺氧环境中^[3-4]。目前, 以硫酸盐还原菌为代表的生物处理法与传统的化学法相比, 具有成本低、效果好、工艺稳定、适用性强及可回收利用等优点, 已在全球许多含硫酸盐废水处理系统中得到应用, 特别是用于酸性矿井排水、地下水、污水和工业废水的治理^[5-6]。SRB 处理酸性废水的作用机理为: SRB 利用有机底物 (如乳酸盐) 作为 C 源和电子供体, 来异化硫酸盐还原为硫化氢 (H₂S) 沉淀废水中的溶解金属, 同时在硫酸盐降解过程中产生碱度, 使酸性废水的 pH 上升^[7-8]。

硫酸盐还原过程需要营养物质、缓冲能力和电子供体的长期供应来维持 SRB 活性^[9]。在 Postgate C 培养基中, SRB 可利用乳酸钠作 C 源将硫酸盐转化为硫化物, 该过程相对稳定且硫酸盐去除率较高, 但也存在系统运行成本过高的问题^[10]。Qazi 等已经证实, SRB 可以利用各种各样的化学物质作为电子受体和营养物质^[11]。Dev 等提出 SRB 的活性取决于营养物质的有效性, 特别是碳和氮的来源^[12]。Lu 等对农业废弃物 (如废渣和秸秆) 等廉价耐用的有机 C 源进行了评估, 并证实了随着纤维素、半纤维素和木质素的降解, 硫酸盐还原效率可能会提高^[13]。在我国各农作物秸秆均是廉价而丰富的农业废弃物, 目前对秸秆的处理主要有家庭和电厂燃烧、秸秆还田、制作生物质肥料等方式, 但存在着处理成本较高的问题^[14-15]。由于秸秆富含丰富的有机质、氮、磷、钾、钙和镁等, 因而可考虑用秸秆替代乳酸钠作为缓释 C 源, 达到以废治废的目的, 避免资源浪费, 同时降低硫酸盐还原体系运行成本^[16]。

本研究主要以玉米秸秆、大豆秸秆、水稻秸秆和乳酸钠 (对照组) 为有机底物, 探究了不同碳源、C 源定期投加、 $\rho(\text{COD})/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 、初始 pH 及重金属浓度对硫酸盐还原体系的影响, 评价秸秆作为硫酸盐还原体系替代 C 源的可行性。

1 材料与方 法

1.1 菌群筛选与分析

从铜陵市钟鸣镇受酸性废水污染的农田土壤中分离培养得到混合菌, 采用高通量测序技术对混合菌群测序。

1.2 富集培养

1.2.1 秸秆浸提液制备 玉米秸秆、大豆秸秆和水稻秸秆取自安徽颍上迪沟生态公园附近的农田, 在

50 °C 下烘干, 用粉碎机粉碎, 加蒸馏水 (蒸馏水与秸秆的质量比为 15 : 1) 煮沸摇匀, 121 °C 灭菌 20 min 后备用。

1.2.2 Postgate C 培养基制备 KH_2PO_4 0.5 g·L⁻¹, NH_4Cl 1.0 g·L⁻¹, $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g·L⁻¹, $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2.0 g·L⁻¹, Na_2SO_4 1.0 g·L⁻¹, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g·L⁻¹, 乳酸钠 3 ml·L⁻¹, 酵母膏 1.0 g·L⁻¹, 抗坏血酸 0.1 g·L⁻¹, 并用 1 mol·L⁻¹ 的 HCl 及 NaOH 调至 pH=7.0。

1.2.3 培养方法 以乳酸钠为 C 源, 将配好的培养基灭菌后转入 250 mL 的厌氧瓶中, 按 5 % 的接种量接种所筛选的硫酸盐还原菌群 (以下简称 SRBs), 盖上橡胶塞, 用封口膜封口摇匀, 置于 35 °C 的恒温培养箱中黑暗培养, 直至培养基变黑且发出臭鸡蛋味, 说明此时已获得富集菌液。

1.3 试验设计

1.3.1 不同 C 源对硫酸盐还原体系的影响 在初始 pH=7, $\rho(\text{COD})/\rho(\text{SO}_4^{2-})=3$, 乳酸钠为 C 源, 不添加重金属条件下配置培养基, 将培养基灭菌后转入 250 mL 的厌氧瓶中, 按 5 % 的接种量接种 SRBs, 盖上橡胶塞, 用封口膜封口摇匀, 置于 35 °C 的恒温培养箱中黑暗培养, 连续 8 d 用注射器从厌氧瓶中取出菌液测定 pH 及 SO_4^{2-} 浓度。相同条件下设置 3 个平行, pH 及 SO_4^{2-} 浓度取平均值 (以下试验均设 3 个平行且取平均值)。再分别以玉米秸秆浸提液、大豆秸秆浸提液、水稻秸秆浸提液和甲酸替代乳酸钠为 C 源配制培养基, C 源的投加量按化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 一致的原则对乳酸钠进行换算, 其他操作方法相同。

1.3.2 定期投加农作物秸秆浸提液对硫酸盐还原体系的影响 在初始 pH=7, $\rho(\text{COD})/\rho(\text{SO}_4^{2-})=3$, 玉米秸秆浸提液为 C 源, 不添加重金属条件下配制 5 批培养基, 按 5 % 的接种量接种 SRBs, 盖上橡胶塞, 用封口膜封口摇匀, 置于 35 °C 的恒温培养箱中黑暗培养。以 pH 及 SO_4^{2-} 为指标, 第 1 批在第 7 天测定; 第 2 批在第 7 天取出 5 mL 菌液再加入 5 mL 秸秆浸提液, 在第 14 天测定; 第 3 批分别在第 7 天和第 14 天取出 5 mL 菌液再加入 5 mL 秸秆浸提液, 在第 21 天测定; 第 4 批分别在第 7 天、第 14 天和第 21 天取出 5 mL 菌液再加入 5 mL 秸秆浸提液, 在第 28 天测定; 第 5 批分别在第 7 天、第 14 天、第 21 天和第 28 天取出 5 mL 菌液再加入 5 mL 秸秆浸提液, 在第 35 天测定。再分别以大豆秸秆浸提液和水稻秸秆浸提液为 C 源配制培养基, 其他操作方法相同。

1.3.3 $\rho(\text{COD})/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 对硫酸盐还原体系的影响 在初始 pH=7, 乳酸钠为 C 源, 不添加重金属条件

下配置6份培养基,将培养基中的 SO_4^{2-} 固定为 $1\ 500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,调节培养基中的C源含量,使各C源体系中 $\rho(\text{COD})/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 分别为0.5、1、1.5、2、2.5和3。将配好的培养基灭菌后转入250 mL的厌氧瓶中,按5%的接种量接种SRBs,盖上橡胶塞,用封口膜封口摇匀,置于 $35\ ^\circ\text{C}$ 的恒温培养箱中黑暗培养,连续8 d用注射器从厌氧瓶中取出菌液测定pH及 SO_4^{2-} 浓度。再分别以3种秸秆浸提液为C源,其他操作方法相同。

1.3.4 初始pH对硫酸盐还原体系的影响 在 $\rho(\text{COD})/\rho(\text{SO}_4^{2-})=3$,乳酸钠为C源,不添加重金属条件下配置6份培养基,调节培养基的pH分别为7、6.5、6、5.5、5和4.5。将不同pH的培养基灭菌后依次转入250 mL的厌氧瓶中,按5%的接种量接种SRBs,盖上橡胶塞,用封口膜封口摇匀,置于 $35\ ^\circ\text{C}$ 的恒温培养箱中黑暗培养,连续8 d用注射器从厌

氧瓶中取出菌液测定pH及 SO_4^{2-} 浓度。再分别以3种秸秆浸提液为C源,其他操作方法相同。

1.3.5 重金属浓度对硫酸盐还原体系的影响 首先驯化SRBs,用浓 H_2SO_4 降低培养基的pH转入厌氧瓶中,按5%的接种量接种SRBs,并置于 $35\ ^\circ\text{C}$ 的恒温箱中黑暗培养。等厌氧瓶中的培养基颜色变黑后,转入pH更低的培养基中。按这种方法依次将SRBs接种于pH=6.5、6.0、5.5、5.0和4.5的培养基中,建立其耐酸性。然后配制pH=4.5的人工合成酸性废水(表1)。

最后向不同浓度3种废水中加入乳酸钠,按5%的接种量接种SRBs,并置于 $35\ ^\circ\text{C}$ 的恒温箱中黑暗培养,8 d后用注射器从厌氧瓶中取出废水测定 SO_4^{2-} 及重金属浓度。再分别以3种农作物秸秆浸提液为C源,其他操作方法相同。

表1 人工合成酸性废水制备
Table 1 Preparation of synthetic acid wastewater

废水种类	制备方法
含Cu(II)废水	以 Na_2SO_4 和 CuSO_4 为硫酸盐源,加自来水配置成 SO_4^{2-} 含量约为 $1\ 500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟废水。调节 CuSO_4 添加量,使Cu(II)浓度分别为0、20、40、60和 $80\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
含Fe(III)废水	以 Na_2SO_4 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为硫酸盐源,加自来水配置成 SO_4^{2-} 含量约为 $1\ 500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟废水。调节 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 添加量,使Fe(III)浓度分别为0、20、40、60和 $80\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
含Mn(II)废水	以 Na_2SO_4 和 $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为硫酸盐源,加自来水配置成 SO_4^{2-} 含量约为 $1\ 500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟废水。调节 $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 添加量,使Mn(II)的浓度分别为0、20、40、60和 $80\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.4 分析方法

SO_4^{2-} 浓度采用铬酸钡分光光度法测定,pH采用PHS-3C pH计测定,重金属采用ICP-MS测定。

2 结果与分析

2.1 硫酸盐还原菌群结构

高通量测序结果表明,混合菌中主要优势菌属有*Cellulomonas*(平均37.80%)、*Lachnoclostridium*(平均24.99%)、*Desulfovibrio*(平均8.59%)、*Sphingomonas*(平均8.03%)和

Clostridium(平均7.79%)。

2.2 不同C源对硫酸盐还原体系的影响

5种C源体系 SO_4^{2-} 去除率及pH变化(图1)。从图1中可以看出,随着反应时间增加,各体系硫酸盐去除率都呈上升趋势。其中,甲酸和乳酸钠体系 SO_4^{2-} 去除率迅速升高,最后分别稳定在80%和75%左右;玉米秸秆、大豆秸秆和水稻秸秆体系 SO_4^{2-} 去除率缓慢升高,最后分别稳定在61%、62%和57%左右。甲酸体系pH逐渐升高,其他几种C源体系pH先有所降低后逐渐升高至稳定值。

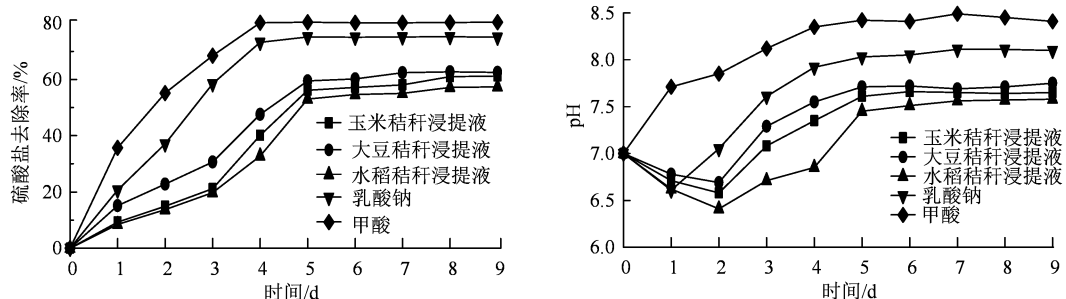


图1 不同C源对硫酸盐还原体系的影响

Figure 1 Effects of different carbon sources on sulfate reduction system

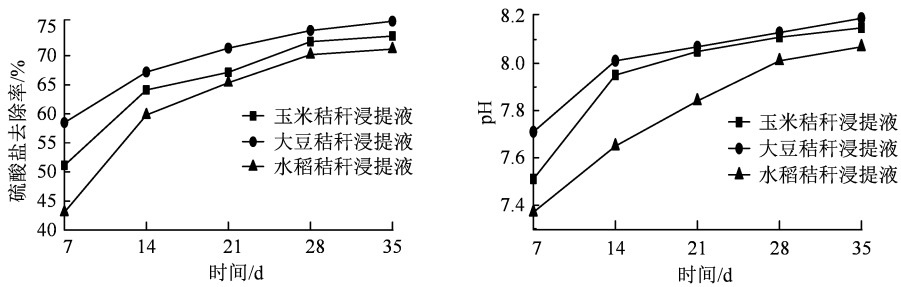


图 2 多次投加 C 源对硫酸盐还原体系的影响

Figure 2 Effects of multiple carbon sources on sulfate reduction system

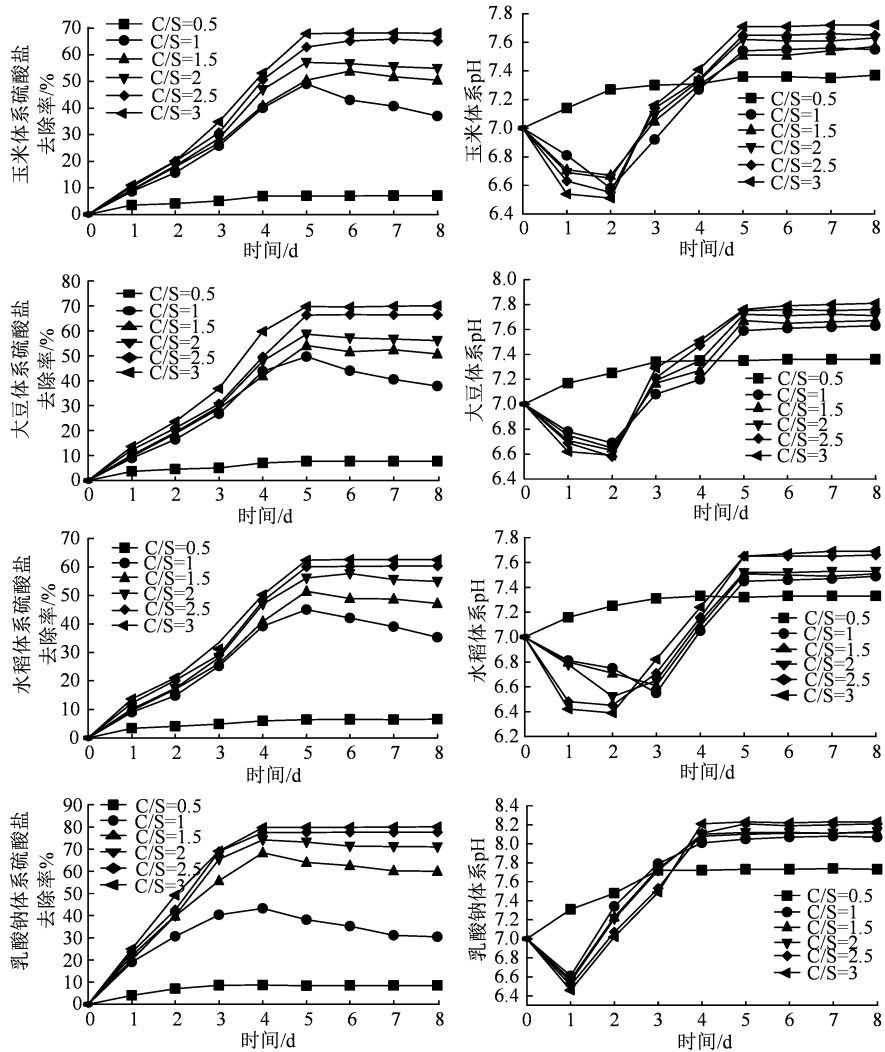


图 3 不同 C/S 对硫酸盐还原体系的影响

Figure 3 Effects of different C/S on sulfate reduction system

2.3 定期投加 C 源对硫酸盐还原体系的影响

每隔 7 d 往各农作物秸秆浸提液体系中投加 C 源, 分别在第 7 天、第 14 天、第 21 天、第 28 天和第 35 天测定体系中 pH 和 SO_4^{2-} 含量, 得出 SO_4^{2-} 去除率及 pH 变化 (图 2)。从图中可以看出, 各 C 源体系 SO_4^{2-} 去除率及 pH 随着投加次数的增加呈上升趋势。在多次投加玉米秸秆浸提液、大豆秸秆浸提液和水稻秸秆浸提液后去除率可分别达到 73.38 %、

75.91 % 和 71.15 %, 且多次投加 C 源后水质均呈中性, pH 可分别达到 8.15、8.19 和 8.07。说明可通过多次投加秸秆浸提液提升体系 SO_4^{2-} 去除率, 3 种秸秆浸提液均可作为 C 源供 SRBs 利用, 其中大豆秸秆浸提液对硫酸盐去除效果最好。

2.4 $\rho(\text{COD})/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 对硫酸盐还原体系的影响

不同 $\rho(\text{COD})/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ (以下简称 C/S) 条件下, 3 种秸秆浸提液及乳酸钠体系 SO_4^{2-} 去除率及 pH 变

化(图3)。由图可以看出,在C/S为1、1.5、2、2.5和3条件下,各体系pH先有所下降后大幅上升,而在C/S=0.5条件下pH未下降呈缓慢上升的趋势。各体系 SO_4^{2-} 去除率在C/S=0.5时均不到10%,在C/S=1时均先上升后大幅下降,在C/S=1.5和2时均先上升后略微下降,在C/S=2.5和3时稳步上升至稳定值。在C/S=2.5和3条件下,玉米秸秆体系 SO_4^{2-} 去除率分别为65.18%和68.16%,大豆秸秆体系

SO_4^{2-} 去除率分别66.44%和70.09%,水稻秸秆体系 SO_4^{2-} 去除率分别为60.35%和62.55%,乳酸钠体系 SO_4^{2-} 去除率分别为77.66%和80.05%。说明C/S=2.5和3对各体系 SO_4^{2-} 去除率影响不大。整体来看, SO_4^{2-} 去除率随着C/S增大而增大,说明C/S是硫酸盐还原重要的控制因素,充足的COD(有机底物)对体系 SO_4^{2-} 去除率有促进作用。

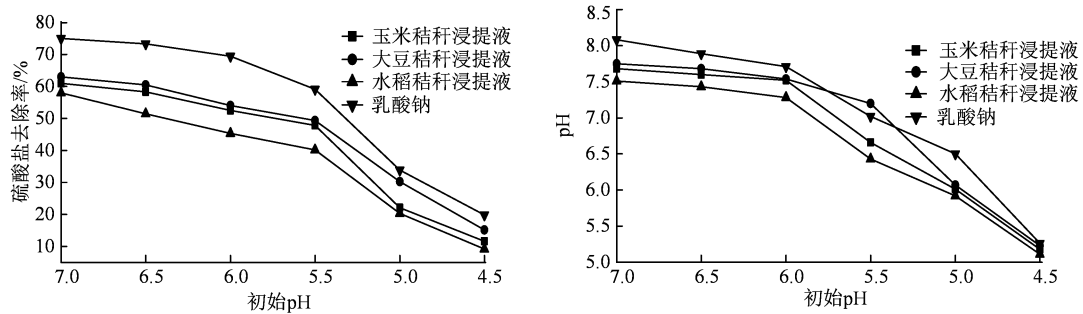


图4 不同初始pH对硫酸盐还原体系的影响

Figure 4 Effects of different initial pH on sulfate reduction system

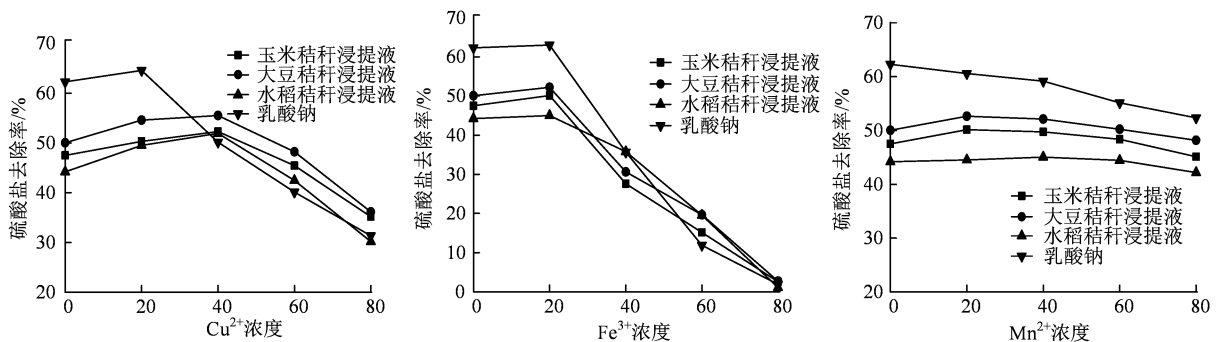


图5 不同浓度重金属对硫酸盐还原体系的影响

Figure 5 Effects of different concentrations of heavy metals on sulfate reduction system

2.5 初始pH对硫酸盐还原体系的影响

不同初始pH条件下,各体系 SO_4^{2-} 去除率及pH变化(图4)。整体来看,初始pH从7降至4.5,玉米秸秆浸提液体系、大豆秸秆浸提液体系、水稻秸秆浸提液体系和乳酸钠体系的 SO_4^{2-} 去除率分别从61%降至11.65%、63%降至15.13%、58%降至9.16%、75.01%降至19.85%,pH分别从7.68降至5.18、7.75降至5.23、7.51降至5.11、8.08降至5.26。说明pH越低越不利于SRBs还原硫酸盐。分段来看,在初始pH=7至5.5, SO_4^{2-} 去除率及pH缓慢降低,在pH=5.5至4.5, SO_4^{2-} 去除率及pH迅速降低。

2.6 重金属浓度对硫酸盐还原体系的影响

分别以3种秸秆浸提液及乳酸钠为C源,得到各体系 SO_4^{2-} 去除率随重金属浓度变化(图5)。由图可知,随着Cu(II)浓度升高各体系 SO_4^{2-} 去除率缓慢下降;随着Fe(III)浓度增加各体系 SO_4^{2-} 去除率迅

速下降,且在 $80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 SO_4^{2-} 去除率接近0;随着Mn(II)浓度增加各体系 SO_4^{2-} 去除率基本保持稳定,说明在较高浓度重金属条件下,各离子对硫酸盐还原的抑制作用为 $\text{Fe(III)}>\text{Cu(II)}>\text{Mn(II)}$ 。

在Cu(II)、Fe(III)浓度 $<40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下,乳酸钠体系 SO_4^{2-} 去除率高于各秸秆体系,在Cu(II)、Fe(III)浓度 $>40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后,乳酸钠体系 SO_4^{2-} 去除率逐渐低于各秸秆体系。说明在处理较高浓度重金属废水时,农作物秸秆作C源对硫酸盐去除效果优于乳酸钠。

分别以乳酸钠、大豆、玉米和水稻为C源,含铜废水中 Cu^{2+} 去除率随初始 Cu^{2+} 浓度变化见表2,含铁废水中 Fe^{3+} 去除率随初始 Fe^{3+} 浓度变化见表3,含锰废水中 Mn^{2+} 去除率随初始 Mn^{2+} 浓度变化见表4。由表可知,4种C源条件下,含铜废水中 Cu^{2+} 去除率、含铁废水中 Fe^{3+} 去除率、含锰废水中 Mn^{2+}

去除率均随初始重金属浓度升高而降低。结合图 5, 说明初始重金属浓度升高, 对体系 SO_4^{2-} 及重金属去除均有抑制作用。

表 2 含铜废水中 Cu^{2+} 去除率

Table 2 Removal rate of Cu^{2+} from copper-containing wastewater

初始浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率 /%			
	乳酸钠	大豆	玉米	水稻
0	0.00	0.00	0.00	0.00
20	99.30	99.15	99.05	98.90
40	53.38	63.13	58.35	57.40
60	37.78	42.42	39.72	39.13
80	16.69	21.69	20.35	19.05

表 3 含铁废水中 Fe^{3+} 去除率

Table 3 Removal rate of Fe^{3+} from iron-containing wastewater

初始浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率 /%			
	乳酸钠	大豆	玉米	水稻
0	0.00	0.00	0.00	0.00
20	88.9	86.85	85.15	84.95
40	55.68	55.13	55.2	55.23
60	21.42	26.45	24.68	24.94
80	0	0.1	0.11	0.06

表 4 含锰废水中 Mn^{2+} 去除率

Table 4 Removal rate of Mn^{2+} from manganese-containing wastewater

初始浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率 /%			
	乳酸钠	大豆	玉米	水稻
0	0.00	0.00	0.00	0.00
20	86.75	80.15	84.75	82.75
40	43.33	43.05	44.35	43.63
60	36.40	39.87	39.08	39.47
80	18.21	22.56	21.49	20.80

3 讨论与结论

本研究表明 SRBs 对甲酸和乳酸钠的利用比各农作物秸秆更快且利用率更高, 不同农作物秸秆对 SO_4^{2-} 去除率影响不大。这是因为 SRBs 可优先利用甲酸和乳酸钠中小分子进行代谢增值, 而各农作物秸秆中的营养成分主要是纤维素、半纤维素及木质素等^[17], 需先被为水解成小分子物质再被利用。本试验表明乳酸钠及 3 种秸秆浸提液体系 pH 先下降后缓慢上升, 与王婷等^[18]和王进等^[19]的研究结果一致。这是由于反应初期, SRBs 及产甲烷菌代谢产生小分子有机酸及 H_2S 使水体 pH 降低, 并且纤维素和半纤维素在厌氧条件下水解也会产生酸^[20], 随着反应的进行, SRBs 在异化硫酸盐的过程中不断产生硫化物, 通过形成金属硫化物沉淀增加碱度使 pH 上升^[21-22]。有研究表明, 培养较长时间后体系可供 SRBs 利用的有机质源或硫酸盐源会逐渐耗

竭^[23], 此时加入秸秆可提供 SRBs 所需营养物质继续还原硫酸盐。综合考察硫酸盐去除效果和经济成本, 可通过不断投加农作物秸秆浸提液作为廉价 C 源高效还原硫酸盐。这与 Roman 等^[24]和 Pareek 等^[25]报道了纤维素可作为经济有效的缓释 C 源的观点一致。

本研究表明 C/S=0.5 时, 各体系硫酸盐去除率均不到 10%, pH 未有下降。与已有研究表明 SO_4^{2-} 被完全还原所需的 C/S 最低为 0.67 相一致^[26]。这是由于 C 源不足 (C/S<0.67) 时, SRBs 需同其他厌氧微生物共同竞争营养源, 此时体系没有足够的 COD (有机底物) 提供 SRBs 生长所必要的营养及电子供体来生长代谢并还原硫酸盐, 产甲烷菌也缺少有机底物来代谢无法产生 H_2S 降低体系 pH。随着 C/S 升高, 硫酸盐去除率也升高, 该结果与陈涛的结论一致^[27]。本试验 C/S 分别为 2.5 和 3 时, 体系硫酸盐去除率及 pH 相差不大且较稳定, 因此实际利用 SRBs 去除硫酸盐应控制体系 C/S 在 2.5 至 3。

Papirio 等人探究了环境条件 (如 pH、有机基质、温度) 对硫酸盐还原菌的影响并进行了详细的综述, 表明不同的硫酸盐还原菌生长最佳 pH 值在 5.5 到 9 之间^[28], 与本研究结果相似。因为 pH 值对微生物活动的影响主要是氢离子与细胞膜中的酶相互作用, 过酸的条件会破坏细菌结构, 抑制细菌活性, 导致细菌代谢能力下降, 且大部分微生物达到了耐受的极限, 不能够经受高浓度 H^+ 冲击的硫酸盐还原菌大量死亡, 只有小部分微生物通过调节自身机制适应酸性环境存活下来^[29]。各体系 pH 最终值随着 SO_4^{2-} 去除率的降低一同降低, 这是由于硫酸盐还原量降低使得溶液中可与金属结合生成金属硫化物的 S^{2-} 减少, 溶液的 pH 也随之降低。

废水中重金属去除主要依靠 SRBs 的异化作用以及 SRBs 表面胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS) 产生的吸附作用。异化作用是 SRBs 将 SO_4^{2-} 还原为 S^{2-} , S^{2-} 与重金属形成硫化物; EPS 对重金属的吸附机理较复杂, 通常是几种机制共同作用。EPS 表面的阴离子能吸附重金属, 然而随着重金属浓度升高, EPS 对重金属的吸附达到阈值, 对 SRBs 产生毒害作用, 使 SRBs 含量降低进一步影响异化作用, 体系无法将 SO_4^{2-} 还原为 S^{2-} , 导致 SO_4^{2-} 及重金属去除率降低^[30]。一般情况下, 浓度较高时 Cu(II) 毒性 > Fe(III) , 与本试验研究结果相反。可能是 SRBs 对 Fe(III) 生物利用度更高, EPS 对 Fe(III) 的吸附作用更强, 从而 EPS 表面的 Fe(III) 含量高于 Cu(II) , 导致毒性 $\text{Fe(III)} > \text{Cu(II)}$, 该结果

与 Gopi 等研究结果相似^[31]。

Hu 等研究发现 Cu(II)浓度大于 20 mg·L⁻¹ 对 SRBs 有抑制作用^[32], 与本研究发现当 Cu(II)>20 mg·L⁻¹ 后去除率逐渐降低的结果一致。这是由于浓度较低时 Cu(II)与 S²⁻结合生成沉淀降低了金属离子对 SRBs 的毒性, 随着 SRBs 吸附 Cu(II)饱和后, 对 Cu(II)的去除能力开始减弱, 此时较高浓度的 Cu(II)对 SRBs 的毒性过高, 抑制了硫酸盐还原^[33]。本研究表明在低浓度 Cu(II) (<20 mg·L⁻¹) 条件下, 各秸秆体系 SO₄²⁻去除率均在 50%左右, 与张雅琳等利用甘蔗渣发酵液为 C 源对 SO₄²⁻去除率可达 92 %相差很大。这种差异可能是因初始 pH 不同导致, 也可能是由于张雅琳以甘蔗渣为 C 源, 本试验是以秸秆为碳源, SRBs 对不同有机底物的利用率不同^[34]。本研究中当 Fe(III)浓度为 80 mg·L⁻¹时, 各体系 SO₄²⁻及重金属去除率基本为 0, 此时培养基颜色始终不变黑, 验证了高浓度 Fe(III)毒性过高导致 SRBs 死亡, 进而影响异化作用导致去除率降低。Mn(II)浓度增加对 SO₄²⁻去除率影响不大, 可能是由于 Mn(II)是 SRBs 生长所需的微量元素, 少量的 Mn(II)可被 SRBs 吸收利用^[35]。整体来看, 较高浓度重金属条件下, 各秸秆体系硫酸盐去除效果好于乳酸钠体系。这是由于农业废弃物主要由纤维素、半纤维素和木质素组成, 其中巯基、胺、酰胺和羟基等各种官能团对重金属离子有很强的亲和力^[36], 对高浓度重金属有一定的缓冲作用, 通过形成硫化物沉淀降低金属的毒性, 同时促进硫酸盐还原。另一方面乳酸钠是悬浮生长体系的 C 源, 而农作物秸秆为附着生长体系的 C 源, SRBs 可附着在秸秆颗粒上生长, 形成复杂的层结构, 从而减弱金属离子的毒性^[37]。

通过对 5 种 C 源体系 SO₄²⁻去除率比较可知, SRBs 对小分子 C 源的利用效果更好, 且 3 种秸秆浸提液作 C 源 SO₄²⁻去除率均在 55 %以上, 说明可利用秸秆浸提液作为乳酸钠的替代 C 源。

大豆秸秆浸提液作 C 源对 SO₄²⁻去除效果最好, 且定期投加 C 源后 3 种秸秆浸提液体系硫酸盐去除率均在 70 %以上, 其中在 C/S=2.5 和 3 条件下 SO₄²⁻去除率相差不大, 因而在处理酸性废水时可利用大豆秸秆浸提液为 C 源, 先用物理化学方法适当提高废水的 pH, 其次将 C/S 控制在 2.5 至 3, 最后定期投加 C 源来逐步提高体系硫酸盐去除率。

试验可知, 处理较高浓度含 Cu(II)废水、含 Fe(III)废水时, 3 种秸秆浸提液体系 SO₄²⁻去除率均高于乳酸钠体系, 因而在实际处理此类废水时可用秸秆浸提液作 C 源。

参考文献:

- [1] PINTO P X, AL-ABED S R, MCKERNAN J. Comparison of the efficiency of chitinous and ligneous substrates in metal and sulfate removal from mining-influenced water[J]. *J Environ Manage*, 2018, 227: 321-328.
- [2] 任军俊, 肖利萍. 硫酸盐还原菌处理废水的研究进展与展望[J]. *水资源与水工程学报*, 2009, 20(2): 52-56.
- [3] LI X, DAI L, ZHANG C, et al. Enhanced biological stabilization of heavy metals in sediment using immobilized sulfate reducing bacteria beads with inner cohesive nutrient[J]. *J Hazard Mater*, 2017, 324(pt b): 340-347.
- [4] LI X, WU Y E, ZHANG C, et al. Immobilizing of heavy metals in sediments contaminated by nonferrous metals smelting plant sewage with sulfate reducing bacteria and micro zero valent iron[J]. *Chem Eng J*, 2016, 306: 393-400.
- [5] LI X, LAN S M, ZHU Z P, et al. The bioenergetics mechanisms and applications of sulfate-reducing bacteria in remediation of pollutants in drainage: a review[J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2018, 158: 162-170.
- [6] CAO J Y, LI Y Y, ZHANG G J, et al. Effect of Fe(III) on the biotreatment of bioleaching solutions using sulfate-reducing bacteria[J]. *Int J Miner Process*, 2013, 125: 27-33.
- [7] CABRERA G, PÉREZ R, GÓMEZ J M, et al. Toxic effects of dissolved heavy metals on *Desulfovibrio vulgaris* and *Desulfovibrio* sp. strains[J]. *J Hazard Mater*, 2006, 135(1/2/3): 40-46.
- [8] HEIDELBERG J F, SESHADRI R, HAVEMAN S A, et al. The genome sequence of the anaerobic, sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio vulgaris* Hildenborough[J]. *Nat Biotechnol*, 2004, 22(5): 554-559.
- [9] ROBINSON-LORA M A, BRENNAN R A. Efficient metal removal and neutralization of acid mine drainage by crab-shell chitin under batch and continuous-flow conditions[J]. *Bioresour Technol*, 2009, 100(21): 5063-5071.
- [10] 苏宇, 王进, 彭书传, 等. 以稻草和污泥为碳源硫酸盐还原菌处理酸性矿山排水[J]. *环境科学*, 2010, 31(8): 1858-1863.
- [11] QAZI J I, HUSSAIN A, SHAKIR H A. Anaerobic biodegradation of sulphate employing animal manure as a cost effective growth substrate[J]. *J Anim Plant Sci-Pak*, 2014, 24(3):913-918.
- [12] DEV S, ROY S, DAS D, et al. Improvement of biological sulfate reduction by supplementation of nitrogen rich extract prepared from organic marine wastes[J]. *Int Biodeterior Biodegrad*, 2015, 104: 264-273.
- [13] LU J, WU J, CHEN T H, et al. Valuable metal recovery during the bioremediation of acidic mine drainage using sulfate reducing straw bioremediation system[J]. *Water Air Soil Pollut*, 2012, 223(6): 3049-3055.
- [14] 吴广. 农作物秸秆处理方法研究[J]. *南方农机*, 2020, 51(5): 90.

- [15] 吴显斌, 崔志富. 浅谈黑龙江省水田秸秆还田中存在的问题及对策[J]. 现代化农业, 2020(9): 52-53.
- [16] 马芮. 秸秆焚烧危害及禁烧措施探究[J]. 农村实用技术, 2020(5): 143.
- [17] 郭涛, 黄右琴, 兰贵生, 等. 利用近红外光谱技术分析玉米秸秆和小麦秸秆的营养成分[J]. 草业科学, 2020, 37(6): 1204-1213.
- [18] 王婷, 周俊, 徐为中, 等. 生长因子对 SRB 处理硫酸盐废水的影响研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(6): 38-42.
- [19] 王进, 侯成虎, 陈静, 等. SRB 以油菜秸秆为基质处理酸性矿山排水[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2012, 35(12): 1676-1680.
- [20] 苏宇, 王进, 彭书传, 等. 以稻草和污泥为碳源硫酸盐还原菌处理酸性矿山排水[J]. 环境科学, 2010, 31(8): 1858-1863.
- [21] LU J, CHEN T H, WU J, et al. Acid tolerance of an acid mine drainage bioremediation system based on biological sulfate reduction[J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102(22): 10401-10406.
- [22] VITOR G, PALMA T C, VIEIRA B, et al. Start-up, adjustment and long-term performance of a two-stage bioremediation process, treating real acid mine drainage, coupled with biosynthesis of ZnS nanoparticles and ZnS/TiO₂ nanocomposites[J]. *Miner Eng*, 2015, 75: 85-93.
- [23] HUSSAIN A, IQBAL M A, JAVID A, et al. Application of fruit wastes as cost-effective carbon sources for biological sulphate reduction[J]. *Iran J Sci Technol Trans A: Sci*, 2019, 43(1): 33-41.
- [24] ROMAN H, MADIKANE M, PLETSCHE B I, et al. The degradation of lignocellulose in a chemically and biologically generated sulphidic environment[J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99(7): 2333-2339.
- [25] PAREEK S, AZUMA J I, MATSUI S, et al. Degradation of lignin and lignin model compound under sulfate reducing condition[J]. *Water Sci Technol*, 2001, 44(2/3): 351-358.
- [26] 王旭东, 刘红露, 王磊, 等. 水中典型蛋白污染物对超滤膜分离过程的影响[J]. 水处理技术, 2014, 40(4): 19-22.
- [27] 陈涛, 陈薇薇, 孙成勋, 等. 硫酸盐还原菌厌氧生物法处理脱硫废水研究[J]. 中国农村水利水电, 2014(6): 66-69.
- [28] PAPIRIO S, VILLA-GOMEZ D K, ESPOSITO G, et al. Acid mine drainage treatment in fluidized-bed bioreactors by sulfate-reducing bacteria: a critical review[J]. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2013, 43(23): 2545-2580.
- [29] 李俊叶, 黄伟波, 王筱兰, 等. 硫酸盐还原菌的筛选及生理特性研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(29): 16092-16093, 16123.
- [30] 王颖南, 邓奇根, 王浩, 等. 硫酸盐还原菌胞外聚合物处理酸性矿山废水的研究进展[J]. 水处理技术, 2020, 46(12): 7-11.
- [31] GOPI KIRAN M, PAKSHIRAJAN K, DAS G. A new application of anaerobic rotating biological contactor reactor for heavy metal removal under sulfate reducing condition[J]. *Chem Eng J*, 2017, 321: 67-75.
- [32] HU X W, HU Y W, CHEN K, et al. Treatment of simulation of copper-containing pit wastewater with sulfate-reducing bacteria (SRB) in biofilm reactors[J]. *Environ Earth Sci*, 2016, 75(19): 1-10.
- [33] LI Y C, YANG X Y, GENG B, et al. Effective bioremediation of Cu(II) contaminated waters with immobilized sulfate-reducing bacteria-microalgae beads in a continuous treatment system and mechanism analysis[J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2018, 93(5): 1453-1461.
- [34] 张雅琳, 胡学伟, 夏丽娟, 等. 甘蔗渣为缓释碳源负载 SRB 处理模拟矿山淋滤水[J]. 环境工程学报, 2016, 10(5): 2355-2360.
- [35] 郭颖超. 大豆为碳源厌氧法处理酸性硫酸盐废水的研究[J]. 新疆有色金属, 2019, 42(2): 60-62, 65.
- [36] WU Y, ZHANG S Z, GUO X Y, et al. Adsorption of chromium(III) on lignin[J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99(16): 7709-7715.
- [37] 狄军贞, 孙娟, 郭俊杰, 等. 基于不同碳源的硫酸盐还原菌处理硫酸盐酸性废水试验[J]. 水资源与水工程学报, 2019, 30(4): 1-5.