

脱氮硫杆菌的脱硫特性及其处理恶臭物质硫化氢的应用

席婧茹¹ 刘俊新¹ 徐爽² 李琳^{1*}

(1. 中国科学院生态环境研究中心 北京 100085)

(2. 首都经济贸易大学 北京 100070)

摘要: 污水和污泥的处理过程中会产生大量的恶臭气体硫化氢(H_2S)。脱氮硫杆菌是氧化 H_2S 和其他硫化物的重要的脱硫工程菌。本文阐述了脱氮硫杆菌的生物学特性和氧化 H_2S 的两种途径。分析了反应体系中的硫化物负荷、硝酸盐和亚硝酸盐的浓度、氧含量以及 pH 值等因素对氧化效果、反应速率、氧化途径及产物形式的影响。介绍了脱氮硫杆菌在恶臭污染治理中的应用及其在同步处理含氮含硫恶臭物质方面的发展趋势。

关键词: 脱氮硫杆菌, 硫化氢, 硝酸盐, 好氧氧化, 厌氧氧化

Characteristics of *Thiobacillus denitrificans* in desulfuration and its application in hydrogen sulfide removal

XI Jing-Ru¹ LIU Jun-Xin¹ XU Shuang² LI Lin^{1*}

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

(2. Capital University of Economics and Business, Beijing 100070, China)

Abstract: High concentrations of hydrogen sulfide are generated during wastewater and sludge treatment processes. *Thiobacillus denitrificans* is an important desulfuration engineering bacterium capable of oxidizing hydrogen sulfide and other sulfides. The current article reviews the biological characteristics of *Thiobacillus denitrificans* and two pathways of hydrogen sulfide oxidation. Factors, e.g. sulfide load, nitrate or nitrite concentration, oxygen content and pH value, influencing oxidation efficiency, reaction velocity, pathway and form of products are summarized. The application of *Thiobacillus denitrificans* in odor removal is introduced and its potential use in simultaneous control of nitrogen- and sulfur-containing odor-causing substances is also discussed.

Keywords: *Thiobacillus denitrificans*, Hydrogen sulfide, Nitrate, Aerobic oxidation, Anaerobic oxidation

基金项目: 水体污染控制与治理科技重大专项项目(No. 2010ZX07319-001); 国家自然科学基金项目(No. 51178451)

*通讯作者: Tel: 86-10-62923543; 信箱: leel@rcees.ac.cn

收稿日期: 2013-09-10; 接受日期: 2013-09-22; 优先数字出版日期(www.cnki.net): 2013-10-29

在污水和污泥的处理过程中会产生大量的恶臭气体，其中硫化氢(H₂S)是主要的恶臭污染物质之一^[1]。污水处理过程中产生的 H₂S 主要来源于进水中硫酸盐(SO₄²⁻)的转化和含硫有机物的脱硫两个方面^[2-3]。在厌氧或缺氧的条件下，硫酸盐还原菌(SRB)利用污水中的 SO₄²⁻作为电子受体氧化水中的有机物，同时 SO₄²⁻被还原为 S²⁻；S²⁻与 H⁺结合形成 H₂S，从水中逸散到空气中，形成恶臭污染^[4]。与传统的物化处理方法相比，生物法去除 H₂S 具有去除效率高，工艺设备简单，管理维护方便，运行费用低，二次污染小，可生成单质硫(S⁰)回收矿质资源等优点，因而得到广泛的应用。

硫细菌是参与生物氧化H₂S的主要微生物。根据获取能量的方式，硫细菌分为无色硫细菌和有色硫细菌两大类^[5]，不同类型的代表菌属列于表1。无色硫细菌包括化能自养菌和化能异养菌，它们能以氧气(O₂)或硝酸盐(NO₃⁻)为电子受体氧化硫化物，获取能量或在细胞内聚集S⁰，因此，无色硫细菌在生物处理含硫废水中具有较高的研究和应用价值^[6]。脱

氮硫杆菌是硫杆菌中较为特殊的一种，因具有菌种来源广泛、生态幅宽、胞外聚集S⁰等适合于工程应用的特点，成为氧化H₂S和其他硫化物的重要的脱硫工程菌^[7]。本文阐述了脱氮硫杆菌氧化H₂S的好氧氧化和厌氧氧化两种途径以及关键的影响因素，介绍了脱氮硫杆菌在恶臭污染治理中的应用及其在同步处理含氮含硫恶臭物质方面的发展趋势。

1 脱氮硫杆菌的生物学特性

脱氮硫杆菌(*Thiobacillus denitrificans*)通常以单个、成对或短链状分布排列。在显微镜下观察，单个细菌细胞形态为短杆状，菌体大小为 (0.3–0.5) μm×(1.0–3.0) μm，具有内褶结构，端生鞭毛，运动性强^[8,10]。

该种菌广泛分布于土壤、淡水、海水、矿山水、阴沟污水和含硫温泉等地^[11]。可在 10–37 °C，pH 为 4.0–9.5 的条件下生长，最适生长温度为 28–30 °C，最适 pH 为 6.5–7.0^[12]。

脱氮硫杆菌是专性无机化能自养型细菌，兼性

表 1 硫细菌的种类与特性 ^[5,8-9]				
Table 1 Types and characteristics of sulfur bacteria ^[5,8-9]				
微生物 Microorganism	营养类型 Types	生理生化特征 Physiological and biochemical characteristics	种属 Species	代表菌 Examples
无色硫细菌 Colorless sulfur bacteria	化能自养型	能将硫化物氧化成 S ⁰ 或 SO ₄ ²⁻ ，或将硫代硫酸盐(S ₂ O ₃ ²⁻)氧化为 SO ₄ ²⁻ ，从氧化过程中获取能量	硫杆菌属 <i>Thiobacillus</i>	脱氮硫杆菌 <i>Thiobacillus denitrificans</i> 氧化硫硫杆菌 <i>Thiobacillus thiooxidans</i>
	化能异养型	生存于含硫的水中，能将 H ₂ S 氧化为 S ⁰	亮发菌属 <i>Leucothrix</i>	贝氏硫细菌 <i>Beggiatoa</i> 毛霉亮发菌 <i>Leucothrix mucor</i>
有色硫细菌 Colored sulfur bacteria	光能自养型	能以 S ⁰ 和硫化物作为同化 CO ₂ 的电子供体	着色菌属 <i>Chromatium</i> 绿菌属 <i>Chlorobium</i>	紫着色菌 <i>Chromatium violascens</i> 泥生绿菌 <i>Chlorobium limicola</i>
	光能异养型	主要以简单的脂肪酸、醇等作为碳源或电子供体，也可以硫化物或 S ₂ O ₃ ²⁻ (但不能以 S ⁰)作为电子供体，能进行光照厌氧或黑暗微好氧呼吸	红螺菌属 <i>Rhodospirillum</i>	深红红螺菌 <i>Rhodospirillum rubrum</i> 黄褐红螺菌 <i>Rhodospirillum fulvum</i>

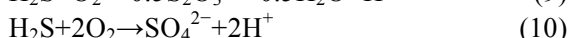
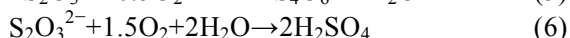
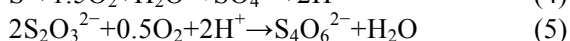
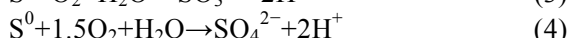
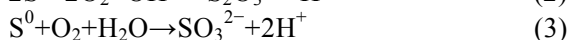
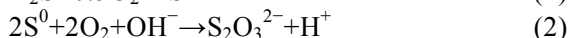
厌氧, 属革兰氏阴性菌, 只能利用无机碳源(如 CO_3^{2-} 、 HCO_3^-)进行生长代谢, 可利用氨盐、硝酸盐、亚硝酸盐以及氨基酸等氮源, 能在胞外聚集 $\text{S}^{0[8,10-12]}$ 。在好氧条件下, 脱氮硫杆菌以 O_2 为电子受体氧化还原硫化物而获得能量; 在厌氧条件下, 以 NO_3^- 作为电子受体进行生长^[12]。

2 脱氮硫杆菌氧化硫化氢的途径

脱氮硫杆菌是兼性厌氧菌, 在有氧和无氧条件下均可生长。根据氧化过程电子受体的不同, 脱氮硫杆菌氧化 H_2S 的途径分为两种: 以氧(O_2)作为电子受体的好氧氧化和以硝酸盐(NO_3^-)作为电子受体的厌氧氧化。

2.1 以氧(O_2)作为电子受体的好氧氧化途径

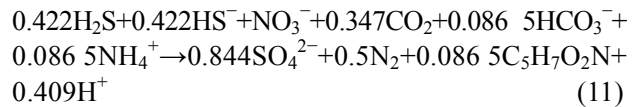
硫杆菌对硫化物有高度的亲和性, 其对硫化物的生物氧化超过硫化物的化学氧化^[13]。有氧条件下, 脱氮硫杆菌能够以空气中的 O_2 为电子受体将 H_2S 氧化为 SO_4^{2-} , 氧化过程经由多个步骤完成[反应式(1)–(7)]^[11]。根据反应体系中 O_2 的量, 氧化产物为 S^0 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 或 SO_4^{2-} ^[11,14]。当 O_2 不足时, H_2S 的氧化途径如反应式(8)所示, 氧化产物是硫单质; O_2 量充足时, S^0 逐渐被氧化为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [反应式(9)]; 当 O_2 过量时, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 作为中间产物被过量的 O_2 氧化, 产物的形式为 SO_4^{2-} [反应式(10)]^[15]。



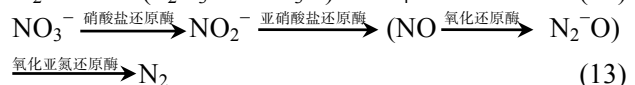
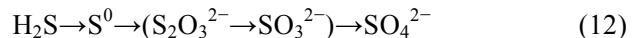
2.2 以硝酸盐(NO_3^-)作为电子受体的厌氧氧化途径

在缺氧或厌氧条件下, 脱氮硫杆菌能够利用 NO_3^- 氧化硫化物从中获取能量。早在 1978 年, Driscoll C. T. 等研究者通过试验证实了以硫化物为

电子供体的生物反硝化作用的存在^[16], 相关反应式表示为:



在这个反应过程中, H_2S 失电子被氧化为 SO_4^{2-} , NO_3^- 得电子被还原为氮气(N_2)。 H_2S 的氧化和 NO_3^- 的还原过程分别经过式(12)和式(13)步骤^[12,17]:



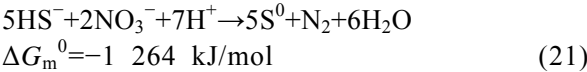
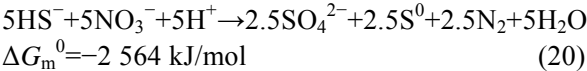
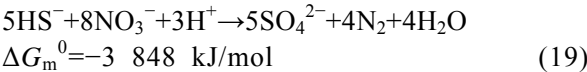
其中, 硫的转化过程为: H_2S 首先被氧化为 S^0 , S^0 经 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 后, 最终被氧化为 SO_4^{2-} ; 氮的转化过程为: 首先, NO_3^- 被还原为亚硝酸盐(NO_2^-), NO_2^- 进一步被还原为一氧化氮(NO)、氧化亚氮(N_2O), 最后转化为 N_2 。由于电子受体是 NO_3^- , H_2S 的厌氧氧化过程能够同步去除硫化物和 NO_3^- 。尤为重要的是, 在同步脱硫脱氮的同时, 还能够有效回收 S^0 , 实现资源再利用。

通过质量和电荷平衡, 可以计算出脱氮硫杆菌厌氧氧化 H_2S 反应的理论方程式(表 2)。Soreanu 的研究组利用 NO_3^- 废水去除含 H_2S 废气时发现, 当 H_2S 和 NO_3^- 反应比例不同时, H_2S 氧化程度和 NO_3^- 的反硝化程度不同, 反应经过的途径有显著差异, 相应的产物形式也不相同。在 H_2S 负荷为 1.5 g $\text{H}_2\text{S}/\text{d}$, NO_3^- 初始浓度为 0.6 g N- NO_3^-/L 的条件下, 反应体系达到稳定状态时, S^0 和 SO_4^{2-} 是 H_2S 的氧化产物, 其百分含量分别为 84.75% 和 15.25%; NO_3^- 的还原产物为 68.78% N_2 和 31.22% NO_2^- ^[18]。

理论上, 经过的反应途径不同, 所需的标准吉布斯自由能也不相同。蔡靖等给出了 3 个硫化物厌氧氧化过程的理论化学反应方程式[反应式(19)–(21)]和标准吉布斯自由能^[19]。按照热力学第二定律, 反应途径(19)的标准吉布斯自由能变最小, 理论上该反应最容易发生, 反应产物主要为

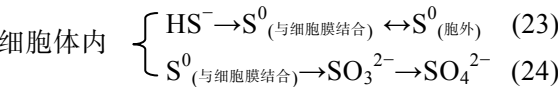
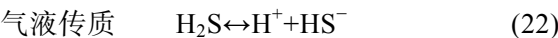
表 2 不同条件下 H ₂ S 和 NO ₃ ⁻ 反应形式			
Table 2 Types of H ₂ S-NO ₃ ⁻ reactions under different conditions			
反应式 ^[18] Reaction equation ^[18]	反应程度 Extent of reaction		产物形式 Form of products
	H ₂ S	NO ₃ ⁻	
H ₂ S+NO ₃ ⁻ →S ⁰ +NO ₂ ⁻ +H ₂ O (14)	部分氧化	部分反硝化	S ⁰ NO ₂ ⁻
5H ₂ S+2NO ₃ ⁻ →5S ⁰ +N ₂ +4H ₂ O+2OH ⁻ (15)	部分氧化	完全反硝化	S ⁰ N ₂
H ₂ S+4NO ₃ ⁻ →SO ₄ ²⁻ +4NO ₂ ⁻ +2H ⁺ (16)	完全氧化	部分反硝化	SO ₄ ²⁻ NO ₂ ⁻
5H ₂ S+8NO ₃ ⁻ →5SO ₄ ²⁻ +4N ₂ +4H ₂ O+2H ⁺ (17)	完全氧化	完全反硝化	SO ₄ ²⁻ N ₂
12H ₂ S+15NO ₃ ⁻ →6S ⁰ +6SO ₄ ²⁻ +5N ₂ +5NO ₂ ⁻ +9H ₂ O+2OH ⁻ +4H ⁺ (18)			S ⁰ SO ₄ ²⁻ N ₂ NO ₂ ⁻

SO₄²⁻。但是，依据途径(21)进行的反应更符合回收资源和无二次污染处理的要求,因为该过程不仅将 NO₃⁻ 转化为低害的 N₂，同时 H₂S 氧化为硫，可以回收硫磺颗粒。因此，通过控制反应条件，可以使反应按照实际需要的途径进行,达到治理污染和回收资源的目的。



2.3 脱氮硫杆菌细胞内的转化途径

无论好氧过程还是厌氧过程，H₂S 的氧化都需经过气液两相传质和在脱氮硫杆菌细胞内转化两个过程。H₂S 从气相转移到液相[反应式(22)]，与液相中的脱氮硫杆菌接触，被脱氮硫杆菌降解。脱氮硫杆菌在其细胞内转化硫化物包括 2 个阶段[式(23)–(24)]，第一阶段硫化物释放出 2 个电子与生物膜结合为聚合硫化物，该阶段反应速率较快；第二阶段，聚合硫化物先被氧化为 SO₃²⁻，进而转化为 SO₄²⁻[20]，该阶段反应速率较慢是限速步骤。



Reyes Avila J. S.等研究者^[21]通过静态试验也证实在细胞内的转化是经过了 2 个步骤。他们在研究自养条件下以硫化物为电子供体的反硝化脱硫

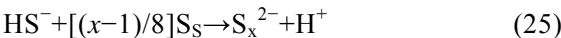
机制时发现，硫化物首先被氧化为 S₂O₃²⁻或 S⁰ 等中间产物，然后这些中间产物进一步转化为 SO₄²⁻，并且前一步骤的反应速率大于后一步骤。

3 氧化过程的影响因素

3.1 硫化物的负荷

硫化物作为氧化反应的唯一电子供体,其在反应体系中的浓度不仅影响 H₂S 的去除率和氧化速率，也影响产物的形式。

张承中等研究了 H₂S 浓度对脱氮硫杆菌氧化 H₂S 效果的影响。结果显示，H₂S 的去除率随进气中的 H₂S 浓度的增大而逐渐减小^[22]。当进气量为 2 L/min，停留时间为 39 s，H₂S 浓度为 478 mg/m³ 时，去除率可以达到 85.8%；相同条件下，H₂S 浓度增大到 1 403 mg/m³ 时，去除率仅为 59%。李琳等在处理生活垃圾填埋场以及垃圾渗滤液储池的恶臭气体中的硫化氢时，也得到类似的研究结果^[23–24]。而 Cardoso 等在研究化能自养反硝化条件下的硫化物氧化时得到的研究结果则不同。保持 NO₃⁻ 浓度(8.0 mmol/L)不变，改变硫化物的浓度(2.5–10.0 mmol/L)时，他们发现硫化物的初始浓度对硫化物的去除率没有明显影响^[25]，其原因是反应中生成的 S⁰ 会与溶解的 H₂S 结合形成多硫化物，减少了体系中硫化物的量，反应途径如反应式(25)所示。以往的研究也有类似的结果[反应式(26)]^[26]。



厌氧条件下进行脱氮硫杆菌生物脱硫的研究显示,硫化物浓度在 25–400 mg/L 范围内,硫化物的氧化速率无明显差别;但是,当硫化物浓度高于 800 mg/L 时,氧化速率明显下降。低负荷条件下, H_2S 的转化率高^[27]。

在 H_2S 氧化菌的生长动力学研究中发现, S^0 是 H_2S 氧化的直接产物。当 H_2S 氧化菌达到指数式增长时,如果停止加入 H_2S ,产物 S^0 开始发生氧化反应,最终的氧化产物将是 SO_4^{2-} ^[15]。

此外,含硫产物的积累也会影响反应效果。Kleerebezem R.等^[28]在用脱氮硫杆菌研究以硫化物作电子供体的反硝化试验时发现,通过增加进水的硫浓度可以提高产物中 SO_4^{2-} 的生成率。当硫浓度从 60 增至 500 mg S/L,即,硫化物负荷从 0.3 增至 3 g S/(L·d)时,有 80%硫化物可以转化为 SO_4^{2-} ;继续增加硫化物负荷至 4 g S/(L·d)时,出水 SO_4^{2-} 浓度没有增加,但是有 S^0 检出,并且反应器中出现 S^0 积累;将硫化物负荷再次降低至 0.5 g S/(L·d)时,积累的 S^0 被逐渐氧化为 SO_4^{2-} 。高负荷硫化物易导致反应器中 S^0 的积累,影响反应器的正常运行。及时将 S^0 从反应器中分离出来,不仅能使反应继续正常进行,保持硫化物的氧化率,还可以回收硫资源。其他的研究结果显示,产物 SO_4^{2-} 小于 2 500 mg/L 时,不会显著影响 H_2S 的转化率^[18,27,29]。

3.2 硝酸盐的量和亚硝酸盐的积累

在厌氧条件下, NO_3^- 和 NO_2^- 作为反应体系中的电子受体,其浓度不仅影响去除率和氧化速率,也影响产物的形式。

将含有 H_2S 的气体通入处理 NO_3^- 废水的生物滴滤池,利用 NO_3^- 去除 H_2S 的研究显示,当 H_2S 负荷保持 1.5 g $\text{H}_2\text{S}/\text{d}$, NO_3^- 浓度大于 20 mg N- NO_3^-/L 时, H_2S 的去除率最大(>99%);当 NO_3^- 浓度降低时, H_2S 的去除率随即降低至 45%,在此反应体系中, H_2S 的转化程度依赖于体系中 NO_3^- 的量^[18]。

在 H_2S 的厌氧氧化过程中, NO_3^- 首先被还原为 NO_2^- , NO_2^- 再经过 NO 、 N_2O 等中间产物,最

后转化为 N_2 。以往的研究显示, NO_2^- 的积累对 H_2S 的厌氧氧化反应有影响。Soreanu 等研究发现, NO_3^- 转化为 NO_2^- 速度比 NO_2^- 转化为 N_2 的速度快,反应体系中出现 NO_2^- 积累的现象^[18]。并且,当 NO_2^- 积累到一定程度时, H_2S 的去除效果明显降低。不同的反应体系对 NO_2^- 的耐受程度有差异。在 Soreanu G. 等的研究中, NO_2^- 浓度低于 0.3 g N- NO_2^-/L 时,硫化物的氧化并不受影响^[18]。在 Krishnakumar B.和 Manilal V.^[27]的研究中, NO_2^- 浓度为 100 mg/L 时,硫化物氧化能力约为 0.8 g/(L·h); NO_2^- 浓度高于 100 mg/L 时,氧化速率明显下降;当 NO_2^- 浓度大于 500 mg/L 时,硫化物的氧化被抑制。

此外,体系中 NO_3^- 和 NO_2^- 的量会影响硫化物的氧化产物形式。 NO_3^- 浓度较低时,如 25–50 mg NO_3^-/L , H_2S 只能被氧化为 S^0 ,不能被进一步氧化为 SO_4^{2-} ^[27]。Prescott L. M.等认为反应体系只有 NO_3^- 存在时, H_2S 更倾向于被氧化为 SO_4^{2-} 。而反应体系只有 NO_2^- 时, H_2S 只能被氧化为 S^0 ^[17]。

3.3 氮硫比

在脱氮硫杆菌利用 NO_3^- 厌氧氧化 H_2S 的反应过程中, H_2S 失电子作为电子供体, NO_3^- 接受电子作为电子受体。电子受体和电子供体的比例(即氮硫比,以 N/S 表示),会影响反应途径和产物形式。

王爱杰等利用自行筛选得到的一株脱氮硫杆菌(*T. denitrificans*)进行同步脱硫反硝化工艺的研究,以期从硫化物得到硫单质。通过连续流和批量试验确定了进水中硫化物浓度和氮硫比($\text{NO}_3^-/\text{S}^{2-}$)为该工艺的两个关键影响因素。硫化物浓度控制在 300 mg/L 以下, $\text{NO}_3^-/\text{S}^{2-}$ 在 0.4–0.6 之间,可提高硫单质转化程度^[30]。将氮硫比控制在较高的水平,可以提高厌氧生物同步脱氮除硫反应对产物形式的选择性^[19]。当氮硫比为 0.4 时,硫化物转化为 S^0 和 NO_3^- 转化为 N_2 的速率明显高于氮硫比为 1 和 1.6 时的反应速率。

NO_3^- 与 H_2S 的反应比例显示, N/S 不同时反应途径不相同,生成的产物也有差异(表 2)。硫单质

是 H_2S 氧化的直接产物，电子受体充足时， H_2S 最终氧化产物是 SO_4^{2-} 。通过选择适当的 $\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{S}$ 比例，可以得到需要的产物。

3.4 氧(O_2)

氧化体系中的 O_2 量对硫化物的氧化效果、反应途径和氧化产物形式有显著影响。

反硝化脱氮除硫菌是一种缺氧微生物，1.5%–2.0%的 O_2 浓度将影响反硝化脱氮除硫菌对 NO_3^- 的利用效果，使硫化物的氧化效果降低；高于 40%的 O_2 浓度会完全抑制该菌种的活性，阻碍氧化反应的进行^[31]。

反应体系中 O_2 的量还会影响反应途径，而产物形式又会因为反应途径的改变而呈现差异。Buisman C. J.等^[20]在优化生物除硫化物的技术条件时发现，当 O_2 浓度增加到 1 mg/L 时， S^0 的产量增加 7 倍， SO_4^{2-} 的产量增加 0.5 倍； O_2 浓度升高至 5 mg/L 时， S^0 产量降低 0.3 倍， SO_4^{2-} 产量增加 2.3 倍； O_2 浓度大于 5 mg/L 时， S^0 和 SO_4^{2-} 浓度保持不变。类似的研究结果也显示，在有氧条件下，脱氮硫杆菌根据不同供氧量会生成不同的产物^[11]。在有氧条件下，利用脱氮硫杆菌氧化硫化物生成 S^0 ，控制较低的 O_2 量是关键因素，提高 O_2 量会生成氧化态硫化合物。低浓度 O_2 有利于 S^0 的生成，高浓度 O_2 条件下使 SO_4^{2-} 的产量增加。Buisman 等给出了不同硫化物负荷下得到最大 S^0 产量的需氧量(表 3)。因此，在实际应用中，根据生产要求的不同，通过控制 O_2 浓度可得到所需的产物形式。

表 3 获得 S^0 最大产量的需氧量 ^[20]		
Table 3 Oxygen demand for maximum sulphur production ^[20]		
C_s (mg/L)	C_o (mg/L)	R (%)
46	0.5	76
90	1.1	52
120	2.6	17

注： C_s ： S^{2-} 浓度； C_o ： S^0 最大产量时的需 O_2 量； R ：硫酸盐的转化比率。
Note: C_s : Concentration of S^{2-} ; C_o : Oxygen demand for maximum S^0 production; R : Conversion ratio of sulfate.

3.5 pH

微生物的生长和代谢与 pH 密切相关^[32]。每种微生物的生长所需要的环境都有一个适宜的 pH 范围。pH 过于剧烈变化对微生物的生长非常不利，随之引起多种效应包括：改变营养物质的供给状态，影响基质的有效性和毒性；影响微生物体内的酶活性，从而影响微生物细胞内的生物化学反应；改变菌体细胞膜的带电荷性质和稳定性，影响微生物对营养物的吸收；使菌体表面蛋白变性，导致生物体死亡。

脱氮硫杆菌的最佳生长条件为 pH 6.0–7.0，温度 29.5–30.0 $^{\circ}\text{C}$ ；厌氧氧化硫化物时，其最适 pH 为 6.85–8.00，最适温度为 30.0–32.8 $^{\circ}\text{C}$ ^[27,33–35]。以往的研究着重于反应体系 pH 对硫化物氧化的影响。由反应式(11)和(18)可知，生物利用 NO_3^- 氧化硫化物的反应过程中产生 H^+ 。随着反应的进行，体系中 H^+ 的积累会导致 pH 值逐渐下降。因此，提高反应体系的 pH 值，中和产生的 H^+ ，有利于反应的继续进行。逆流化床循环反应器处理含硫化物废水以回收 S^0 的研究证实，当反应体系的 pH 值控制在 8.0 时，硫化物负荷和 S^0 产量达到最大值^[36]。采用 UASB 反应器研究 pH 值和碱度对同步厌氧生物脱氮除硫工艺性能的影响时发现，反应体系 pH 值较高时，出水 SO_4^{2-} 浓度较低，高 pH 值可抑制硫化物向 SO_4^{2-} 的完全转化^[37]。

4 脱氮硫杆菌在恶臭污染治理中的应用

利用脱氮硫杆菌在厌氧条件下去除 H_2S 具备如下优点：(1) 无需对反应器进行曝气，可降低运行成本，条件温和，能耗低；(2) 无需外加有机物作为电子受体，既降低成本又避免了增大反应器的负荷，无二次污染；(3) 生成的 S^0 可作为资源回收再利用，具有良好的经济效益；(4) 以 NO_3^- 作为氧化剂可使除硫脱氮同步进行。并且，在高盐高氮的废水厌氧生化处理过程中具有削减 SO_4^{2-} 生成量的作用^[11]。

在研究用化学和生物技术控制污水管道系统或废水塘中产生的 H_2S 时发现，利用 NO_3^- 可控制硫

化物排放,原因是反硝化-硫氧化菌能氧化硫酸盐还原菌产生的 H_2S ,其中就包括脱氮硫杆菌^[38-39]。该种菌能以废水中的 NO_3^- 为电子受体将硫化物氧化为单质硫,在去除恶臭的同时将 NO_3^- 转化为 N_2 ,反应器的负荷对废水中硫化物、乙酸和 NO_3^- 的去除效果都较好,氧化生成的 S^0 被进一步氧化为 SO_4^{2-} 的情况很少发生,有利于 S^0 的回收^[40]。厌氧条件下,利用脱氮硫杆菌去除污水系统中产生的 H_2S ,当污水流量为 $500\text{ m}^3/\text{h}$,停留时间2 h,硫化物浓度为 $3\text{--}27\text{ mg S}^{2-}/\text{L}$, NH_4NO_3 连续4–8 h添加量为 27.7 kg/h 时,硫化物的去除率可达99%^[41]。接种有脱氮硫杆菌的CSTR反应器对 H_2S 具有很高的去除率,并且能够缩短反应器的适应期^[42]。

从含硫化物和亚硝酸盐的废水中分离出的苍白杆菌可以利用亚硝酸盐将硫化物转化为 S^0 或 SO_4^{2-} ,是脱氮硫杆菌的一种^[43]。该种菌还可以用于净化含 H_2S 等恶臭污染物的废气。处理污水厂污泥沉淀池逸散的含 $14.86\text{ mg/m}^3\text{ H}_2\text{S}$ 的恶臭气体,去除率为93%,出气达到国家制定的恶臭污染物排放标准^[44]。在降解垃圾渗滤液储池高浓度硫化氢的混合菌群中,有大量的苍白杆菌存在。去除率和菌的数量随季节发生变化,夏季高于冬季^[24]。处理生活垃圾填埋场含硫化氢的恶臭气体时,硫化氢进气浓度 $6.70\text{--}38.30\text{ mg/m}^3$,平均去除率>90%,反应器可以长期稳定运行,硫化氢的主要降解产物为 SO_4^{2-} 。苍白杆菌在反应器内的分布受底物浓度的影响^[23]。用海藻酸钠-PVA将苍白杆菌包埋固定后,可以稳定降解浓度范围在 $100\text{--}600\text{ }\mu\text{L/L}$ 之间的 H_2S 气体^[45]。

当前,脱氮硫杆菌的应用主要集中在污水的脱氮脱硫方面,在恶臭污染治理中应用较少。今后的发展方向应该是利用脱氮硫杆菌具有脱硫以及脱氮的特殊性质,进行恶臭气体中氨和 H_2S 同步去除的研究。

参 考 文 献

- [1] 陆光华,李建军,孙国萍.城市污水处理厂恶臭污染源调查与研究[J].环境工程学报,2008,2(3):399-402.
- [2] Gostelow P, Parsons S, Stuetz R. Odour measurements for sewage treatment works[J]. Water Research, 2001, 35(3): 579-597.
- [3] 于方田,宁靓,张东生.城市污水处理厂含硫恶臭气体的产生与治理[J].中国给水排水,2012,28(8):87-90.
- [4] 邓良伟,唐一,吴彦.生物脱硫机理及其研究进展[J].上海环境科学,1998,17(5):35-39.
- [5] 曹冬梅,杨顺生,杨飞黄,等.沼气中硫化氢气体的生物处理法[J].可再生能源,2006(3):63-65.
- [6] Kuenen J, Robertson L. The use of natural bacterial populations for the treatment of sulphur-containing wastewater[J]. Biodegradation, 1992, 3: 239-254.
- [7] Sublette KL, Sylvester ND. Oxidation of hydrogen sulfide by mixed cultures of *Thiobacillus denitrificans* and heterotrophs[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1987, 29(6): 759-761.
- [8] Buchanan RE, Gibbons NE. 伯杰细菌鉴定手册[M].第8版.中科院微生物研究所《伯杰细菌鉴定手册》翻译组,译.北京:科学出版社,1984:16-58.
- [9] 郭昌梓,薛少青,高军锋.无色硫细菌的培养及其生长环境条件研究[J].陕西科技大学学报,2008,26(1):66-70.
- [10] 刘宏芳,汪梅芳,许立铭.脱氮硫杆菌生长特性及其对SRB生长的影响[J].微生物学通报,2003,30(3):46-49.
- [11] 王爱杰,杜大仲,任南琪,等.脱氮硫杆菌在废水脱硫、脱氮处理工艺中的应用[J].哈尔滨工业大学学报,2004,36(4):423-425,429.
- [12] 张忠智,鲁莽,魏小芳,等.脱氮硫杆菌的生态特性及其应用[J].化学与生物工程,2005(2):52-54.
- [13] Janssen AJH, Lettinga G, de Keizer A. Removal of hydrogen sulphide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulphur-Colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulphur particles[J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 151(1/2): 389-397.
- [14] Henshaw PF, Bewtra JK, Biswas N. Hydrogen sulphide conversion to elemental sulphur in a suspended-growth continuous stirred tank reactor using *Chlorobium limicola*[J]. Water Research, 1998, 32(6): 1769-1778.
- [15] Jensen HS, Lens PN, Nielsen JL, et al. Growth kinetics of hydrogen sulfide oxidizing bacteria in corroded concrete from sewers[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 189(3): 685-691.
- [16] Driscoll CT, Bisogni JJ. The use of sulfur and sulfide in packed bed reactors for autotrophic denitrification[J]. Water Pollution Control Federation, 1978, 50(3): 569-577.
- [17] Prescott LM, Harley JP, Klein DA. Microbiology[M]. 8th edition. Columbus: McGraw-Hill Higher Education, 2002.
- [18] Soreanu G, Béland M, Falletta P, et al. Investigation on the use of nitrified wastewater for the steady-state operation of a biotrickling filter for the removal of hydrogen sulphide in biogas[J]. Journal of Environmental Engineering and Science, 2008, 7(5): 543-552.

- [19] Cai J, Zheng P, Mahmood Q. Effect of sulfide to nitrate ratios on the simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(13): 5520-5527.
- [20] Buisman CJ, Geraats BG, Ijspeert P, et al. Optimization of sulphur production in a biotechnological sulphide-removing reactor[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1990, 35(1): 50-56.
- [21] Reyes-Avila JS, Razo-Flores E, Gomez J. Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification[J]. *Water Research*, 2004, 38(14/15): 3313-3321.
- [22] 张承中, 邢怡, 郭明菲, 等. 脱氮硫杆菌接种生物滴滤塔净化 H_2S 气体研究[J]. *环境工程*, 2008, 26(2): 33-35.
- [23] Li L, Han Y, Yan X, et al. H_2S removal and bacterial structure along a full-scale biofilter bed packed with polyurethane foam in a landfill site[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 147: 52-58.
- [24] Li L, Han Y, Liu J. Performance and bacterial community diversity of a full-scale biofilter treating leachate odor in a sanitary landfill site[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2012, 223(9): 5599-5611.
- [25] Cardoso RB, Sierra-Alvarez R, Rowlette P, et al. Sulfide oxidation under chemolithoautotrophic denitrifying conditions[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2006, 95(6): 1148-1157.
- [26] Chen KY, Gupta SK. Formation of polysulfides in aqueous solution[J]. *Environmental Letters*, 1973, 4(3): 187-200.
- [27] Krishnakumar B, Manilal V. Bacterial oxidation of sulphide under denitrifying conditions[J]. *Biotechnology Letters*, 1999, 21(5): 437-440.
- [28] Kleerebezem R, Mendez R. Autotrophic denitrification for combined hydrogen sulfide removal from biogas and post-denitrification[J]. *Water Science and Technology*, 2002, 45(10): 349-356.
- [29] Soreanu G, Béland M, Falletta P, et al. Laboratory pilot scale study for H_2S removal from biogas in an anoxic biotrickling filter[J]. *Water Science Technology*, 2008, 57(2): 201-208.
- [30] Wang AJ, Du DZ, Ren NQ, et al. An innovative process of simultaneous desulfurization and denitrification by *Thiobacillus denitrificans*[J]. *Journal of Environment Science and Health, Part A Environmental Science*, 2005, 40(10): 1939-1949.
- [31] Gu J, Qiu W, Koenig A, et al. Removal of high NO_3^- concentrations in saline water through autotrophic denitrification by the bacterium *Thiobacillus denitrificans* strain MP[J]. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2004, 49(5/6): 105.
- [32] Soetaert K, Hofmann AF, Middelburg JJ, et al. The effect of biogeochemical processes on pH[J]. *Marine Chemistry*, 2007, 105(1): 30-51.
- [33] Claus G, Kutzner HJ. Autotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans* in a packed bed reactor[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1985, 22(4): 289-296.
- [34] 车轩, 罗国芝, 谭洪新, 等. 脱氮硫杆菌的分离鉴定和反硝化特性研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(10): 2931-2937.
- [35] 马艳玲, 赵景联, 杨伯伦, 等. 脱硫细菌的筛选及其对硫化氢降解性能研究[J]. *化工环保*, 2004, 24(1): 8-10.
- [36] Krishnakumar B, Majumdar S, Manilal V, et al. Treatment of sulphide containing wastewater with sulphur recovery in a novel reverse fluidized loop reactor (RFLR)[J]. *Water Research*, 2005, 39(4): 639-647.
- [37] 蔡靖, 郑平, 胡宝兰, 等. pH 和碱度对同步厌氧生物脱氮除硫工艺性能的影响[J]. *化工学报*, 2008, 59(5): 1264-1270.
- [38] Poduska RA, Anderson B. Successful storage lagoon odor control[J]. *Water Pollution Control Federation*, 1981, 53(3): 299-310.
- [39] Zhang L, De Schryver P, De Gussem B, et al. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: a review[J]. *Water Research*, 2008, 42(1): 1-12.
- [40] Gommers PJF, Bijleveld W, Kuenen JG. Simultaneous sulfide and acetate oxidation in a denitrifying fluidized-bed reactor: 1. start-up and reactor performance[J]. *Water Research*, 1988, 22(9): 1075-1083.
- [41] Mathioudakis V, Vaiopoulou E, Aivasidis A. Addition of nitrate for odor control in sewer networks: laboratory and field experiments[J]. *Global Nest Journal*, 2006, 8(1): 37-42.
- [42] Sublette KL, Sylvester ND. Oxidation of hydrogen-sulfide by continuous cultures of *Thiobacillus denitrificans*[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1987, 29(6): 753-758.
- [43] Mahmood Q, Hu B, Cai J, et al. Isolation of *Ochrobactrum* sp. QZ2 from sulfide and nitrite treatment system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1/3): 558-565.
- [44] 李琳, 韩云平, 刘俊新. 产苍白杆菌及其在脱除含硫恶臭物质中的应用: 中国, 201310206408.X[P]. 2013-5-29.
- [45] 姜理英, 陈建孟, 王惠祥, 等. 一种复合微生物菌剂及其固定化方法与应用: 中国, 201110218629.X[P]. 2011-08-01.