

硫酸盐还原菌生态特性、生物矿化机制及储碳潜力展望

鲁璠¹ 王誉泽^{1,2*} 张传伦^{1,2}

¹ 南方科技大学海洋科学与工程系 深圳 518055; ² 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州) 深圳 518055

摘要: 本文介绍了硫酸盐还原菌(SRB)的生态特性和生物矿化研究进展,对生物矿化作用的影响因素和副产物硫化氢的去除方法进行了详细讨论,并分析了通过SRB矿化进行储碳的可行性及研究挑战。本文可指导SRB矿化作用及基于SRB矿化作用的生态工程储碳方法的深入研究。

关键词: 硫酸盐还原菌(SRB), 生态特性, 矿化, 储碳

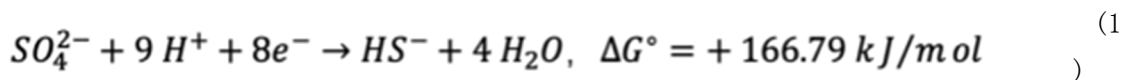
1. 引言

硫酸盐还原菌(Sulfate-Reducing Bacteria, SRB)是一类可以氧化氢气或者有机化合物获得能量,同时还原硫酸盐至硫化物的微生物,该活动中还会产生CO₂、H₂O等产物。目前,对SRB矿化作用的研究主要集中在油田工程及海洋工程中碳钢材料的腐蚀、污水重金属离子或硫酸根的去,以及白云岩成因等方面。SRB矿化作用的副产物需采用适当手段有效去除,否则会对周围环境产生不利影响。对此,本文主要概述了SRB的生态特性,SRB矿化作用研究进展,以及SRB矿化作用用于海洋储碳的展望。

2. 硫酸盐还原菌的生态特性及对海洋碳循环的贡献

SRB是一类可耐受低氧的厌氧单细胞原核生物,尺寸为3~10 μm。SRB广泛存在于海洋、土壤、工业废水、石油沉积物及其他富含有机质的厌氧环境中。SRB对环境温度和pH具有极高的适应性,适宜生长在5~50℃温度和5~10 pH的环境中[1]。目前已分离得到的SRB共13个属,6个类群,40余种。最常见的两个属为不产生芽孢的脱硫弧菌(*Desulfovibrio*)和产生芽孢的脱硫肠菌(*Desulfotomaculum*)。脱硫肠菌能形成耐热孢子,如*Desulfotomaculum nigrificans*可在超过80℃的高温条件下存活。

SRB在自然界的硫循环中发挥着重要的作用。在此体系中,H₂S从非生物源和生物源进入循环,被各种硫氧化微生物氧化成硫;同时,硫也从无机来源进入循环,硫被微生物氧化成H₂SO₄,H₂SO₄可能进入植物和动物的有机结构,或被SRB还原成硫化物^[1]。SRB参与硫元素的生物化学循环过程中,通过代谢活动协助发酵型微生物降解有机碳,将有机碳矿化为无机碳酸盐,这个过程称为SRB的生物矿化。具体过程为发酵型微生物将大分子有机物降解成有机酸和醇等有机小分子物质,这些小分子物质被SRB转化生成碳酸根离子,与钙或镁等金属离子结合形成碳酸盐矿物(式(1)),M²⁺代表金属离子);另外硫酸根产生的硫化物(如HS⁻或S²⁻)可还原或结合金属离子(如Fe²⁺或Fe³⁺)形成硫化物沉淀(式(2))。据统计,海洋沉积物中约有50%碳酸盐再矿化过程是SRB贡献的。目前学者们针对SRB在自然环境中中和实验室条件下的生物矿化作用已展开了多方面的研究。



3. 硫酸盐还原菌诱导生物矿化原理及影响因素

SRB还原硫酸盐诱导生物矿化的本质是在细胞内物质的作用下,电子发生相互传递的过程。硫酸根扩散至细菌细胞内,在各种酶的驱动下,通过一系列反应被还原成硫化物。在该过程中,硫酸盐首先被活化为磷酸腺苷硫酸盐(APS),然后被还原为亚硫酸盐,进一步再还原为硫化物作为最终产物。硫酸盐在细菌中的迁移被认为是由质子复合体驱动的,它遵循迁移的化学渗透原理。另外,硫化物是

通过扩散过程在细胞膜上移动。此过程中硫酸盐还原所需的电子由碳源（如乳酸、乙酸和丙酸等）的氧化产生，能量三磷酸腺苷（ATP）由有机碳氧化释放提供。该反应的原理如图 1 所示^[2]。其总反应方程式为：

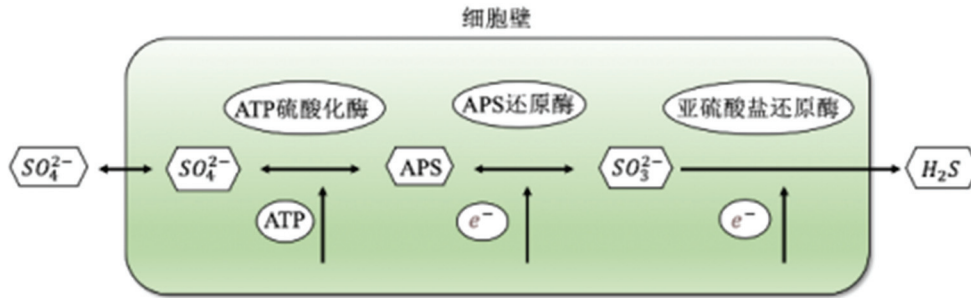
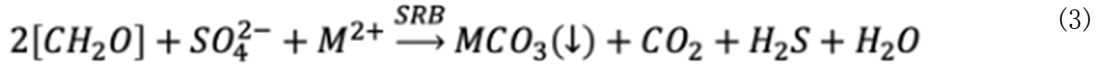


图 1 异化硫酸盐还原途径

硫酸盐还原的矿化作用影响因素主要与影响 SRB 生长及矿化过程的因素有关，如碳源、温度、pH、盐度和溶解氧等。

碳源 SRB 可利用的碳源范围较广。碳源既可以是有机低分子化合物如醇类（如甲醇、乙醇）、脂肪酸（如乳酸和乳酸盐、乙酸、丙酸、丁酸、丙酮酸、苹果酸）以及芳香族化合物（例如苯甲酸盐、苯酚）等，也可以是有机高分子化合物，如藻类植物、污水污泥、树叶覆盖物、糖蜜、动物粪便等。不同碳源的化学转化率不同，如甲醇可被完全氧化为碳酸根，而乳酸和乙醇只能被部分氧化为碳酸根，另一部分会被不完全氧化为醋酸盐。按化学计量，将 1 g 硫酸盐还原为硫化物需要 0.67 g 化学需氧量（COD）。表 1 提供了三种不同碳源氧化反应方程式和吉布斯自由能。相比乳酸来说，甲醇参与反应提供的吉布斯自由能大约是乳酸的 1/5。

反应方程式	$\Delta G^\circ, \text{KJ/mol}$
$CH_3COO^- + SO_4^{2-} \rightarrow 2 HCO_3^- + HS^-$	-47.6
$CH_3CHOHCOO^- + 0.5 SO_4^{2-} \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + 0.5 HS^- + 0.5 H^+$	-37.7
$CH_3CH_2COO^- + 0.75 SO_4^{2-} \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + 0.75 HS^- + 0.25 H^+$	-80

表 1 不同碳源反应方程式及反应的吉布斯自由能

温度 SRB 可在相对广的温度范围内（-5~95℃）生长。海洋 SRB 在环境中分布最广，其大多数属于低温菌。但大多数陆生 SRB 是中温菌，其适温范围为 30~40℃。先前研究表明，在中温范围内，SRB 的生长速率和还原速率都随着温度的升高而升高。

pH SRB 能在 5~10 的 pH 范围内生长。大多数 SRB 为中性粒细胞，适宜的 pH 值为 7.5~8。据报道，SRB 能耐受的最高 pH 为 10，最低 pH 为 3.8。pH 低于 5 时，SRB 的活性显著降低，而在中性 pH 时，SRB 的活性较强。低 pH 下 SRB 的低活性主要归因于细胞质的酸化，因为这抑制了质子动力势的形成。

溶解氧浓度 多数 SRB 严格厌氧。但最近有研究表明少量溶解氧环境（约 4.5 mg/L）下某些 SRB 菌属生长虽被抑制但也能存活。SRB 的耐氧特性依赖于细胞内部的氧化还原酶。这主要是因为 SRB 异化还原硫酸盐需在较低的还原电位下进行。氧浓度较高时，还原电位较高，SRB 生长和矿化作用受到抑制。因此以往在油田工程中采用短时暴氧的方法抑制 SRB 矿化引起腐蚀作用，但是该方法并不能彻底消灭 SRB。

盐度 SRB 的生长及矿化需特定的盐度。盐度对 SRB 生长及矿化作用的影响主要体现在盐度可以改变细胞内外渗透压,影响物质运输过程。盐度和硫酸盐浓度之间存在正相关关系,高盐环境中 SRB 大量存在,矿化作用强烈。

4. SRB 还原速率 (SRR) 及转化率

SRB 的还原速率及转化率被广泛研究。Visscher 等通过比较岩相薄片观察到的二维显微结构研究了硫酸盐还原活性及转化率,结果表明在碳酸钙沉淀区硫酸盐还原活性很高,硫酸盐矿化过程中的有机碳转化率可达 49~63%,此外研究还表明硫酸盐还原活动可能是叠层石中碳酸盐沉淀的重要机制。Sorokin 等研究表明蒙古东北部草原碱性盐湖沉积物中的 SRR 最高可达 0.75 mM / (kg · day)。Thomsen 等研究表明密歇根湖 100 m 深处的沉积物中由于 SO_4^{2-} 浓度较低, SRR 通常小于 0.5 Mm / day,而海水中硫酸根浓度相对较高, SRR 可达 28 mM/day。Venceslau 等通过室内培养 *Desulfovibrio vulgaris*, 以 30 mM 的乳酸作为还原剂, 40 mM 硫酸盐作为氧化剂, 细菌浓度 (OD_{600}) 控制在 0~1, 获得 SRR 最大值为 18 mM / day。Martins 等在培养不同脱硫弧菌, 以 40 mM 的乳酸钠为还原剂, 2~4 mM 硫酸盐为氧化剂, 细菌浓度 OD_{600} 为 0.2, 得到的 SRR 为 2~3.5 Mm / day。综合来看 SRB 的还原速率在 0~30 Mm / day 且与硫酸盐浓度、细菌浓度、SRB 浓度、pH 值及盐度等因素有关。

5. SRB 矿化副产物 (硫化物) 去除原理及方法

目前研究认为硫化物对环境毒害作用最大, 去除方法主要有: 微曝气法、物理化学吸附法和化学氧化法等。

微曝气法, 即向厌氧消化器中加入少量空气, 硫化物在硫化物氧化细菌的作用下被氧化成元素硫, 从而被去除。这是一种高效、简单且经济的技术, 可用于从沼气中去除硫化氢。

物理化学吸附法, 即使用活性炭等吸附剂实现对水中硫化物吸附去除。在吸附剂中添加可以与硫化物反应的金属氧化物 (如含 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的氧化物) 或可以提高环境 pH 值的化学试剂 (如熟石灰) 等化学物质, 可以增加硫化物吸附效率和能力。具有良好再生能力和稳定结构的吸附剂在去除硫化物方面是有效的。

化学氧化法, 即使用化学氧化剂, 如铁系脱硫剂、高锰酸钾、过氧化氢等, 与水中的硫化物发生反应并结合形成盐类沉淀, 从而实现硫化物的去除。最常见的铁系脱硫剂有铁矿石、赤泥等, 已被广泛用于控制污水管网中的硫化物积聚。

在工程中需要根据工程情况选择合适的方法进行硫化物的去除。

6. 硫酸盐还原菌矿化作用储碳潜力展望

王誉泽等^[3] 提出基于 SRB 矿化作用的生态工程储碳的方法。该方法指出, 微藻可通过光合作用将大气 CO_2 转化为有机碳, 包括碳水化合物、氨基酸、脂类等, 这可作为 SRB 无氧呼吸的有机碳源, 并经过反应将 CO_2 最终转化为碳酸盐岩沉淀 (图 2)。自然环境下 SRB 诱导碳酸盐沉淀的矿化作用是一个缓慢的过程, 而利用生态工程快速富集光合藻类生长, 吸收空气中大量 CO_2 并产生大量有机质, 然后通过生态工程使微藻快速聚集后快速沉积至海底, 并通过生态工程在海底营造厌氧条件, 原位刺激 SRB 的生长, 利用 SRB 诱导的碳酸盐沉淀过程, 将大气 CO_2 最终转化为无机碳酸盐, 长期甚至永久地封存在海底沉积物中。此生态工程储碳方法的研究涉及室内实验、现场实验及数值模拟等方面, 多尺度地研究矿化过程和机理、矿化产物性能、SRB 与矿物质之间的相互影响机制, 以及提高 SRB 矿化及副产物去除的速率及效率的方法。

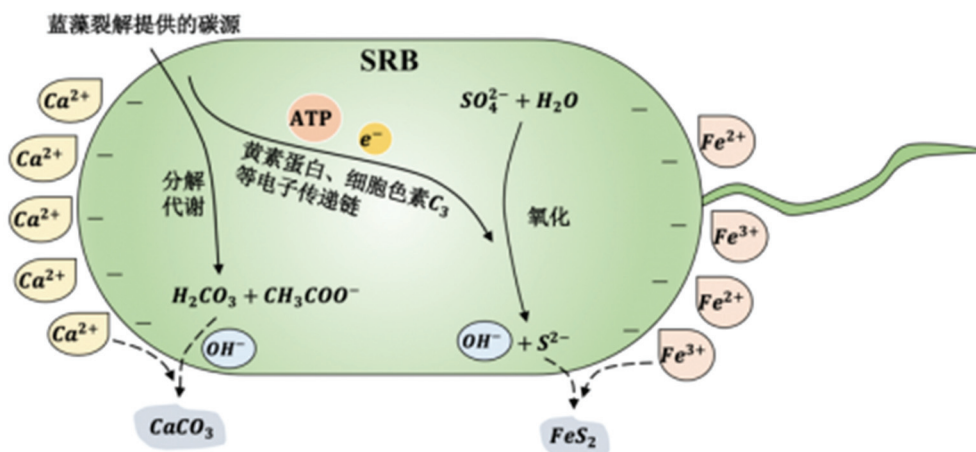


图 2 SRB 矿化储碳微观反应原理示意图

7. 结论

SRB 具有较强的环境适应能力，其生物矿化作用的副产物硫化物具有毒害作用，可使用铁系氧化物去除。通过调控厌氧反应的操作条件，并结合其他控制方法是调控 SRB 矿化作用的有效方法。随着 SRB 矿化作用研究的不断深入，在充分利用中国近海生态资源前提下，采用 SRB 矿化储碳的生态工程有望为国家每年贡献大批量 CO_2 的永久封存。深入研究 SRB 矿化过程和机理、矿化产物性能、SRB 与矿物质之间的相互影响机制及提高 SRB 矿化及副产物去除速率及效率的方法，可为促进 SRB 矿化服务碳中和起到一定的指导作用。

参考文献

- [1] Loto C A. Microbiological corrosion: mechanism, control and impact—a review[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2017, 92(9): 4241-4252.
- [2] Brahmacharimayum B, Mohanty M P, Ghosh P K. Theoretical and practical aspects of biological sulfate reduction: a review[J]. Global NEST Journal, 2019, 21(2): 222-244.
- [3] 王誉泽等. “三泵集成” 打造海洋 CO_2 负排放生态工程[J]. 中国科学院院刊, 2021 (3): 279-287.