

*Микробиологические  
методы  
очистки воды  
Лекция 10*

# *Сера как основной элемент питания микроорганизмов*

*Сера, как и рассмотренные выше азот и фосфор, является одним из основных элементов питания микроорганизмов. В клетках сера встречается, в основном, в восстановленной форме и входит в состав аминокислот (цистеина, летионина, цистина), белков, трипептида глутатиона, коэнзима А, витаминов (тиамина, В<sub>7</sub>, биотина) и содержащих эти витамины соединений (кокарбоксилазы, липотиаминпирофосфата и пр.). При этом наиболее важным композитом, содержащим серу, является цистеин, поскольку атомы серы большинства других соединений происходят из SH-групп цистеина. В клетках растений и животных сера, кроме того, входит в состав промежуточных метаболитов, таких как сульфолипиды, производные сульфаминовой кислоты, таурин и другие продукты катаболизма цистеина. Конечными продуктами обмена человека, выводимыми с мочой, являются сульфаты и небольшое количество сульфозэфиров углеводов и фенолов. Источником серы для питания большинства микроорганизмов-деструкторов (гетеротрофов) служат сульфаты, которые в клетке восстанавливаются, и сера включается в состав сульфгидрильных (SH-) групп.*


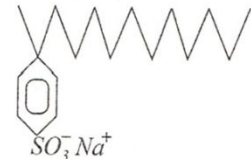


*Некоторые бактерии нуждаются в соединениях, содержащих серу в восстановленной форме, таких как H<sub>2</sub>S, тиосульфат, цистеин, метионин и др. Энергетический обмен этих групп бактерий основан на окислении соединений серы.*

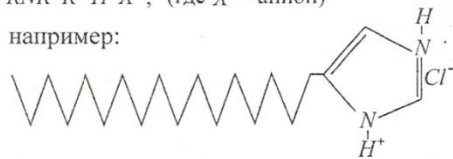
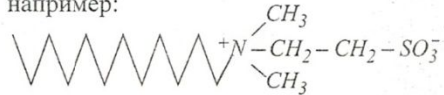

# *Формы присутствия серы в городских сточных водах*

*Таким образом, не существует какой-либо одной группы микроорганизмов, способных к изъятию всех соединений серы из сточных вод, поскольку сера является биогенным элементом с активным окислительно-восстановительным циклом и представлена разными по химической природе соединениями с валентностью серы в них (-2), (0), (+4), (+6).*

*В городских сточных водах, поступающих на биологическую очистку, сера содержится, в основном, в неорганических соединениях (в составе сульфатов), а также в органических соединениях биологического и небиологического происхождения. Основными серосодержащими органическими соединениями, попадающими в сточные воды, являются соответствующие аминокислоты, белки, тиомочевина, сульфозфиры углеводов и фенолов. Из синтетических органических соединений, содержащих серу, в сточных водах могут присутствовать компоненты СПАВ, в том числе алкилсульфонаты.*

# Поступление серы на очистные сооружения в составе СПАВ

№ п/п	Наименование класса, группы	Общая формула и схема строения типичных представителей
1.	<b>Анионные ПАВ, (АПАВ).</b>	<p>Из АПАВ широко применяют алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкилбензолсульфонаты, алкилсульфоэтоксилаты:</p> <p>а) <b>алкилсульфаты</b> **                      общая формула: <math>R - CH_2 - OSO_3^- Me^+</math>                      например:                        Додecilсульфат натрия</p> <p>б) <b>алкилбензолсульфонаты</b>                      общая формула: <math>R - CH_2 - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - SO_3^- Me^+</math>                      например:                        Додecilбензилсульфонат натрия</p> <p>в) <b>алкилсульфонаты</b>                      общая формула: <math>R - CH_2 SO_3^- Me^+</math>                      например:                        Додекансульфонат натрия</p> <p>г) <b>алкилсульфоэтоксилаты</b>                      общая формула: <math>RO_3 OSO_3 Me^+</math>                      например:                        Додecilтриэтоксисульфат натрия</p>

Сатионные ПАВ, (КПАВ)	Сатионные ПАВ, (КПАВ)
<p>Диссоциируют в растворах с образованием положительно заряженного органического макроиона.</p> <p>Известны 7 групп КПАВ.</p>	<p>Среди КПАВ наиболее известны две группы:                      а) <b>группа четвертичных аммониевых оснований и их солей</b>                      Общая формула:  <math>[R(R' R'' R''')]^+ X^-</math>, (где <math>X^-</math> – анион)</p> <p>б) <b>группа солей аминов (первичных, вторичных, третичных), алкилгидразинов, гидразонов, гуанидинов</b>                      Общая формула:  <math>RNR' R'' H^+ X^-</math>, (где <math>X^-</math> – анион)</p> <p>например:                        Октадecilимидазолиний хлорид (<math>X=Cl</math>)</p>
<p><b>Амфолитные ПАВ, (АмПАВ)</b></p> <p>Образуют в растворе в зависимости от условий (<i>pH</i>, растворитель и т.д.) или анионоактивные, или катионоактивные вещества.</p> <p>Известны 4 группы АмПАВ.</p>	<p>Наиболее известна <b>группа сульфобеттаинов</b>                      Общая формула:  <math>(R' R'' R''') N^+ RSO_3^-</math> (триалкиламмонийалкансульфонаты)</p> <p>например:                        Додecilсульфобеттаин</p>
<p><b>Неноногенные ПАВ, (НПАВ)</b></p> <p>Практически не образуют в водном растворе ионов. Растворимость в воде обусловлена не диссоциацией, а образованием водородных связей между молекулами воды и кислородом НПАВ.</p> <p>Известны 13 групп НПАВ.</p>	<p>Наиболее известна <b>группа оксиэтильных производных</b> веществ, имеющих активный атом водорода (спиртов, кислот, аминов, амидов, фенолов, глюкозидов, сульфатов, фосфатов и т.д.)                      Общая формула:  <math>[Rm]Y[(C_2H_4O)nH]k</math>,                      где:  <math>Y</math> - полярная группа перечисленных классов веществ, а индексы <math>m</math> и <math>k</math> в большинстве случаев равны 1.</p> <p>Например:                        Додecilэтоксилат</p>

**Микроорганизмы, участвующие в превращениях соединений серы в сооружениях биологической очистки**

*В сточные воды попадают как окисленные ( $SO_4^{2-}$ ), так и восстановленные ( $R-SH$ ) соединения серы. В аэробных зонах очистных сооружений некоторая часть сульфатов поглощается микроорганизмами в процессе питания и используется ими в конструктивном обмене для синтеза нужных клетке биологически активных серосодержащих соединений и синтезе биомассы (стадии "а" и "е" — ассимиляция в аэробных и анаэробных условиях, соответственно).*

*Серя органических серосодержащих соединений биологического происхождения, легко подвергающихся аммонификации в аэробных зонах неспецифическими бактериями-аммонификаторами, через ряд промежуточных соединений переходит в ион  $SO_4^{2-}$  (стадия "б").*

Микробиологические методы очистки в

Зоны различного кислородного режима	Превращения соединений серы		Физиологические группы микроорганизмов-деструкторов соединений серы
	неорганических	органических	
Поступление на очистку	$SO_4^{2-}$	$R-SH$	
Аэробные зоны			Аэробы (ассимиляция); аммонификаторы; сероокисляющие: фотобактерии, серобактерии; тионовые бактерии; гетеротрофы
Аноксидные зоны			серобактерии; тионовые бактерии (нитрификаторы)
Анаэробные зоны; осадки			Анаэробы (ассимиляция); аммонификаторы; сульфатвосстанавливающие; сероредукторы; фотобактерии

## *Возможные пути превращения соединений серы в сооружениях биологической очистки*

*Минерализацию органических соединений, содержащих серу, в основном белков, осуществляют неспециализированные группы микроорганизмов-аммонификаторов, обладающих протеолической активностью. Наиболее активны бактерии родов *Proteus*, *Bacillus*, *Arthrobacter*.*

*Процесс аммонификации белков в аэробных условиях сопровождается не только выделением, но и образованием небольшого количества  $H_2S$  ( $S^{2-}$ ) и далее окисленных соединений серы, вплоть до молекулярной серы и сульфатов. Выделяемый в небольших количествах  $H_2S$  улетучивается.*

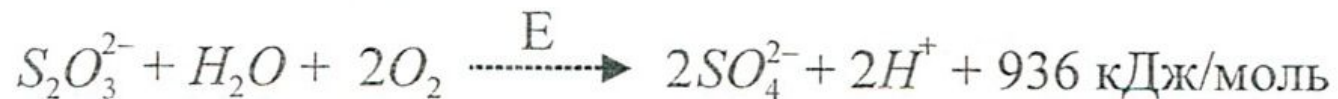
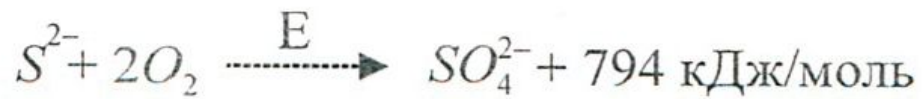
*Превращения сульфатов в системе биологической очистки сточных вод не ограничиваются их ассимиляцией. Часть сульфатов может сорбироваться хлопьями активного ила, часть не изымается при биологической очистке и переходит в водоем-приемник (путь "л"), а часть, попадающая в анаэробные зоны (путь "в"), подвергается восстановлению до  $H_2S$  (стадия "д") и дальнейшим превращениям.*

*В аэробных зонах, помимо процессов аммонификации и ассимиляции, происходят и процессы окисления восстановленных соединений серы (стадия "к"), осуществляемые тионовыми бактериями, фототрофными и бесцветными серобактериями и некоторыми гетеротрофными микроорганизмами.*

# Превращения соединений серы в аэробных условиях и тионовые бактерии

Из тионовых бактерий, развивающихся при умеренной температуре, наиболее распространены представители родов *Thiobacillus* (*Th. thioparus*, *Th. denitrificans*), *Thiomicrospira* и, по-видимому, *Thiosphaera*.

Тионовые бактерии являются хемолитотрофами, использующими энергию окисления сульфидов, молекулярной серы, тиосульфатов, сульфитов и других соединений серы. Типичными являются следующие реакции (ферментативные, E — фермент):



В результате реакций происходит сильное подкисление среды, но это не влияет на бактериаль-возбудителей, являющихся ацидофилами. Отдельные виды тионовых бактерий различаются по физиологическим свойствам в зависимости от отношения к источнику углерода ( $CO_2$  или органические вещества), диапазонам температуры и pH, донору электронов ( $S^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_4^{2-}$ ,  $S_3O_6^{2-}$ ,  $S_4O_8^{6-}$ , реже  $Fe^{2+}$ ,  $H_2$ ), акцептору электронов ( $O_2$ , реже  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $S^0$ , фумарат)

## Микроорганизмы, окисляющие формы серы низших степеней окисления

Некоторые виды тионовых бактерий способны окислять также диметилсульфид ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ), диметилдисульфид ( $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ), роданиды, сульфиды тяжелых металлов. Например, детоксикация цианид-ионов осуществляется по схеме:



Реакцию, катализирует фермент роданаза, переводящая токсичные для клетки цианид-ионы в роданид-ионы.

Однако известно, что тиобактерии-автотрофы преобладают лишь в специфических местообитаниях с повышенным содержанием сульфидов, например, в сточных водах производств, связанных с добычей сульфидных руд. Поэтому главную роль в окислении восстановленных соединений серы в местообитаниях с низким содержанием этих соединений играют более приспособленные к нестабильным условиям факультативные литотрофы и гетеротрофы.

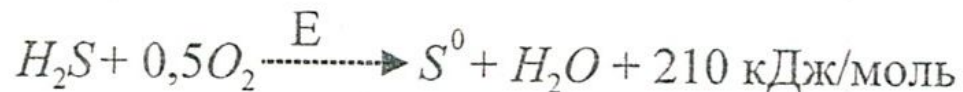
Окисление соединений серы в разных вариантах по цепочке от  $\text{S}^0$  до  $\text{SO}_4^{2-}$  осуществляют бактерии родов *Micrococcus*, *Arthrobacter* (*A. aurescens*, *A. simplex*), *Bacillus* (*B. licheniformis*, *B. brevis*, *B. coagulans*), *Flavobacterium*, *Alcaligenes*, *Mycobacterium*, *Achromobacter*. Окислять тиосульфат способны и некоторые водородные бактерии.

Микробиологические методы очистки воды



## *Микроорганизмы, окисляющие формы серы низших степеней окисления*

*Известно, что все серобактерии окисляют  $H_2S$  по реакции:*



*При этом многие виды серобактерий, окисляя  $H_2S$  или — реже — тиосульфат до элементной серы, откладывают ее внутри клеток. Гранулы элементной серы, как показали цитохимические исследования клеток отдельных видов родов *Macromonas* и *Beggiatoa*, располагаются в инвагинациях (впячиваниях) цитоплазматической мембраны.*

*При недостатке в среде  $H_2S$  серобактерии начинают окислять внутриклеточную серу по реакции :*



*Для процесса очистки сточных вод бесцветные серобактерии ценны тем, что они, в отличие от тионовых бактерий, окисляют преимущественно  $H_2S$  (в стадии "к"). Таким образом, развитие бесцветных серобактерий способствует удалению из среды сероводорода — токсичного и дурнопахнущего вещества.*

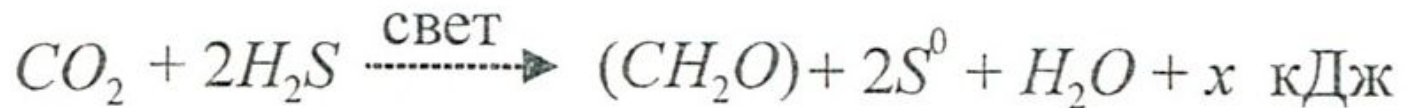
*Бесцветные серобактерии распространены в тех зонах водоемов, где достаточно и сероводорода, и кислорода. В аэротенках очистных сооружений в состав биоценоза микроорганизмов-сероокислителей входят различные виды из родов *Macromonas*, *Beggiatoa* и *Thiospira*. В аэротенках они находят благоприятные условия благодаря наличию  $H_2S$ , кислорода и поступлению легкодоступных органических веществ со сточной жидкостью. Бесцветные серобактерии присутствуют также в илах промышленных очистных сооружений тех производств, где перерабатывается сырье с большим содержанием белков или других соединений,*

*Микробиологические методы очистки воды* *в составе которых есть сера.*

# *Механизмы окисления соединений серы низших степеней окисления*

*Для большинства видов фототрофных серобактерий, согласно их систематическому положению, наиболее типичным местом обитания являются анаэробные зоны с присутствием  $H_2S$  и достаточной освещенностью. При этом энергию и восстановительные эквиваленты ( $H^+$ ,  $e^-$ ) для биосинтеза клеточного вещества ( $CH_2O$ ) они получают в процессе фотосинтеза, проводя фотолиз  $H_2S$  (реже используя  $S^0$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ).*

*Суммарную реакцию изображают следующим образом*



*Данная реакция может осуществляться отдельными видами фототрофных бактерий также в аноксидных зонах в присутствии света.*

*Однако отдельные виды или штаммы фотобактерий способны окислять восстановленные соединения серы, используя другой биохимический механизм, основой которого является не анаэробный фотосинтез, а аэробное дыхание. Так, в аэробных зонах, в условиях плохой освещенности и в присутствии кислорода, наряду с бесцветными серобактериями и тионовыми бактериями, окисление сульфидов и тиосульфата осуществляют пурпурные серные бактерии (сем. *Chromatiaceae*) и пурпурные несерные бактерии (сем. *Rhodospirillaceae*).*

## Пурпурные бактерии

*Растут в темноте на органических средах в аэробных или микроаэрофильных условиях, т. е. в условиях, существующих и в очистных сооружениях, могут следующие виды пурпурных бактерий:*

Пурпурные серные бактерии (сем. *Chromatiaceae*):

- *Amoebobacter roseus*, *A. pediformis*;
- *Chromatium gracile*, *Chr. vinosum*, *Chr. violacens*;
- *Lamprobacter modestohalophilus*;
- *Thiocapsa roseopersicina*;
- *Thiocystis violaceae*.

Пурпурные несерные бактерии (сем. *Rhodospirillaceae*):

- *Rhodobacter capsulatus*;
- *Rhodocyclus gelatinosus*;
- *Rhodopseudomonas acidophila*;
- *Rhodospirillum rubrum*.

(4.8)

## *Деструкция соединений серы микроорганизмами в анаэробных зонах очистных сооружений*

*В аэробных зонах очистных сооружений происходят процессы усвоения, аммонификации и окисления восстановленных соединений серы, в том числе  $H_2S$ . В этих процессах принимают участие многие аэробные микроорганизмы, главным образом бактерии. При этом специфические процессы окисления восстановленных соединений серы осуществляют бесцветные серобактерии, тионовые бактерии, некоторые сероокисляющие бактерии-гетеротрофы, а также некоторые фототрофные бактерии, переходящие на хемотрофный метаболизм. Биохимические основы процессов окисления восстановленных соединений серы в клетках этих бактерий различны. Это, главным образом, реакции использования химической энергии окисления соединений серы в собственном энергетическом обмене, либо реакции детоксикации  $H_2O_2$  или цианид-ионов.*

# *Деструкция соединений серы микроорганизмами в аноксидных зонах очистных сооружений*

*Аноксидные зоны, характеризующиеся пониженным содержанием кислорода, представляют собой переходные зоны, в которых могут обитать отдельные виды микроорганизмов других зон, а именно склонные к микроаэрофилии аэробы и факультативные или аэротолерантные анаэробы.*

*Из тионовых бактерий в аноксидных зонах может обитать вид *Thiomicrospira denitrificans*, представители которого являются микроаэрофилами. Известно, что в аэробных условиях этот вид может расти только при низких концентрациях кислорода, когда концентрация  $O_2$  не превышает 2% .*

*Из бесцветных серобактерий в аноксидных зонах могут обитать некоторые нитчатые серобактерии, в частности, рода *Beggiatoa*, обладающие высокой биологической приспособленностью к условиям среды и способные изменять характер метаболизма в зависимости от окислительно-восстановительных условий среды обитания. Поэтому они могут существовать в неравновесных условиях среды, например, при колебаниях парциального давления кислорода до низких величин.*

*Микроаэрофилами из бесцветных серобактерий являются также многие виды рода *Thiospira*. Они хорошо растут при пониженном парциальном давлении кислорода (не более 2-5%  $O_2$  в газовой фазе) с одновременным присутствием в среде в качестве восстановителей сульфидов (например,  $H_2S$ ,  $CaS$ ,  $FeS$ ) или тиосульфатов. Микроаэрофилы имеются и среди представителей рода *Thiovulum*.*

*В аноксидных зонах осуществлять метаболизм соединений серы способны также некоторые пурпурные серные и пурпурные несерные бактерии, переключаясь в отсутствие света с типичного для них анаэробного фотосинтеза на кислородный хемотрофный обмен. При этом парциальное давление кислорода около 5% является для большинства из них оптимальным.*

**Микробиологические методы очистки воды**

## *Деструкция соединений серы микроорганизмами в аноксидных зонах очистных сооружений*

*Толерантность к кислороду и лабильность литотрофного метаболизма определяет широкое распространение бактерий сем. Chromatiaceae в различных, в том числе и в нестабильных, экосистемах. Некоторые пурпурные бактерии (сем. Rhodospirillaceae) также склонны к аэрофилии и также могут развиваться в нестабильных экосистемах и имеют ряд физиологических и морфологических приспособлений к смене обстановки.*

*Факультативно-анаэробные несерные пурпурные бактерии рода Rhodopseudomonas, особенно Rh. sulfidophila, Rh. palustris и Rh. capsulata, могут окислять  $H_2S$  или тиосульфат не только на свету, но и в темноте при доступе кислорода и при обязательном наличии органических соединений .*

*Наиболее перспективными из них являются бактерии вида Rhodopseudomonas sulfidophila — фотоорганогетеротрофы и микроаэрофилы, которые и на свету, и в темноте, наряду с восстановленными соединениями серы, используют органические вещества. Известно, что для роста этого вида оптимальной является концентрация сульфида 0,3-1,0мМ, а органические вещества используются на свету в качестве доноров водорода для фиксации  $CO_2$ .*

*Окисление сульфидов и тиосульфата клетки Rhodopseudomonas sulfidophila, Rh. sulfidoviridis и Rh. palustris осуществляют до сульфатов, а клетки Rh. capsulata, Rh. sphaeroides, Rhodomicrobium vannielii и Rhodospirillum rubrum — только до элементной серы .*

## *Деструкция соединений серы микроорганизмами в аноксидных зонах очистных сооружений*

*В аноксидных зонах могут обитать и сульфатредуцирующие бактерии, осуществляющие здесь процессы, противоположные описанным выше, и способные не окислять, а образовывать  $H_2S$  (стадии "д-з»). Хотя сульфатредуцирующие бактерии являются строгими анаэробами, некоторые из них проявляют устойчивость к наличию кислорода в среде. Например, экспериментально показано, что один из штаммов рода *Desulfotomaculum* способен к образованию  $H_2S$  при росте в условиях потока при содержании кислорода  $mg/dm^3$ . При этом способность к восстановлению окисленных соединений серы служит лишь для поддержания жизнедеятельности этих бактерий, но не обеспечивает их размножения, то есть роста культуры.*

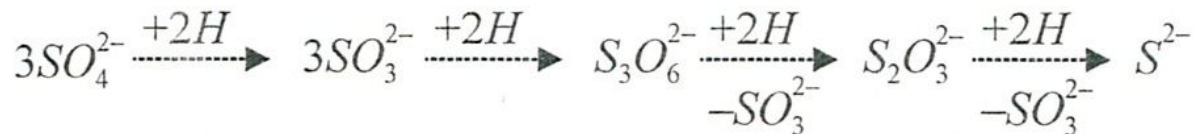
*Таким образом, в аноксидных зонах процессы превращения соединений серы совершают разнообразные группы хемотрофных и фототрофных бактерий, имеющих лабильные ферментные системы и являющихся микроаэрофилами или факультативными анаэробами. Они представлены отдельными видами или штаммами многих родов бактерий, способных метаболизировать соединения серы: тионовых, бесцветных серобактерий, пурпурных и зеленых, а также сульфатвосстанавливающих бактерий.*

# Превращения соединений серы в анаэробных условиях и сульфитредуцирующие бактерии

Процессы восстановительных превращений окисленных соединений серы являются преобладающими в анаэробной зоне, а также в осадках. Конечными продуктами этих превращений являются  $H_2S$  и сульфиды. Известно более 6 микробиологических процессов, при которых в анаэробных условиях образуется  $H_2S$ . Из них наиболее значимыми являются два:

- выделение  $H_2S$  при восстановлении сульфатов сульфатредуцирующими (синонимы: сульфатвосстанавливающими, десульфатирующими) бактериями;
  - выделение  $H_2S$  при анаэробном разложении белков и других азот- и серосодержащих органических веществ при анаэробной аммонификации или гниении.
- Основным процессом, в результате которого в анаэробных условиях образуется  $H_2S$ , является анаэробное сульфатное дыхание сульфатвосстанавливающих бактерий.

Сульфатное дыхание является уникальным биохимическим процессом окисления (дегидрирования) органических питательных веществ, при котором в качестве конечного акцептора водорода от окисляемого вещества используются сульфаты, которые восстанавливаются клетками до  $H_2S$ . Восстановление сульфатов и сульфитов в процессе сульфатного дыхания происходит ступенчато по следующей схеме



Начальные реакции в этой серии катализируют ферменты сульфат- и сульфитредуктазы. К настоящему времени обнаружены четыре типа сульфит редуктаз.

Микробиологические методы очистки воды



# Группы сульфатвосстанавливающих бактерий

На основании физиологических особенностей сульфатвосстанавливающие бактерии разделяют на две группы — А и Б.

Группа А включает сульфатвосстанавливающие бактерии, которые в присутствии сульфатов окисляют органические субстраты с образованием ацетата и  $CO_2$ , то есть, не полностью.

Группа Б объединяет виды, окисляющие ряд органических субстратов при наличии сульфатов полностью, до  $CO_2$ . Основные роды, входящие в эти группы, представлены в перечне :

## Группа А (окисление до ацетата и $CO_2$ )

*p. Desulfovibrio; p. Thermosulfobacterium;*

*p. Desulfomicrobium; p. Desulfomonas;*

*p. Desulfobulbus; p. Desulfotomaculum.*

## Группа Б (полное окисление до $CO_2$ )

*p. Desulfovibrio; p. Desulfobacter;*

*p. Desulfobacterium; p. Desulfococcus;*

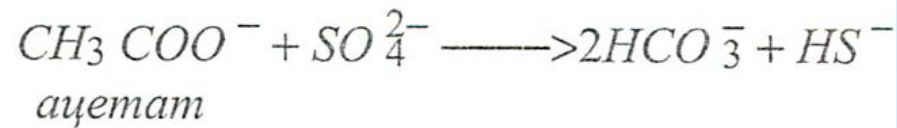
*p. Desulfonema; p. Desulfosarcina; p. Desulfotomaculum.*

Бактерии двух основных родов сульфатвосстанавливающих бактерий — *Desulfovibrio* и *Desulfotomaculum* — представлены как в группе А, так и в группе Б. Однако они представлены разными видами этих родов, и большая часть видов относится к группе А.



# Окисление легких органических веществ сульфатовосстанавливающими бактериями

На ацетате, часто присутствующем в анаэробных зонах как конечный продукт многих брожений, хорошо растут лишь некоторые сульфатовосстанавливающие бактерии группы Б. Известно, что лишь *Desulfobacter postgatei*, отдельные штаммы *Desulfotomaculum acetooxidans*, *Desulfococcus multivorans* и *Desulfonema limicola* хорошо растут на ацетате, а остальные организмы группы Б проявляют слабый рост. Выход энергии в реакции окисления ацетата за счет редукции сульфатов невысок:



$$\Delta G_0' = -17 \text{ ккал/моль.}$$

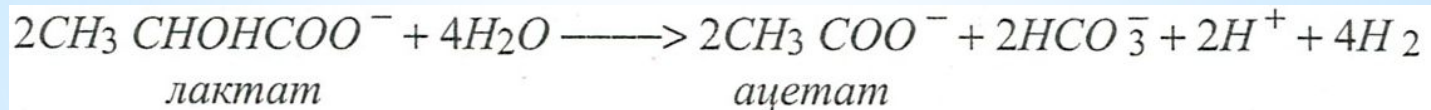
Способность представителей группы Б окислять жирные кислоты полностью, то есть до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , и пути окисления твердо не установлены. Относительно использования углеводов известно, что чистые культуры сульфатовосстанавливающих бактерий их не окисляют, как считалось ранее. Метанол может использоваться бактериями *Desulfotomaculum orientis* в процессе сульфатредукции в качестве единственного источника углерода и энергии.

Сульфатовосстанавливающие бактерии способны использовать более редкие и токсичные для других существ соединения, такие как малеинат, оксалат, оксамат, пимелат, бензоат, фенилацетат, фенол, и-крезол, индол, циклогексанкарбоксилат, гиппурат. Многие из этих соединений используют виды рода *Desulfobacterium* (*Dbm. indolicum*, *Dbm. phenolicum*), а также *Desulfosarcina variabilis*, *Desulfonema magnum* и другие.

Микробиологические методы очистки воды

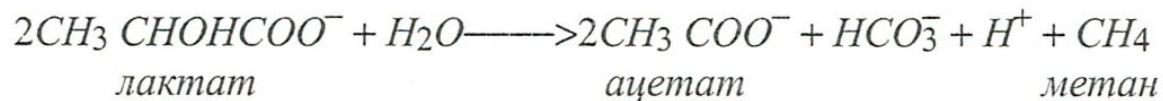
# Особенности анаэробного дыхания сульфатовосстанавливающих бактерий

Сульфатовосстанавливающие бактерии обладают высоким катаболическим потенциалом. В присутствии сульфатов они осуществляют анаэробное дыхание; в отсутствие сульфатов они могут использовать другие соединения серы, осуществлять нитратредукцию, ацетогенные реакции, брожение. При брожении в отсутствие сульфатов они осуществляют акцептирование и передачу водорода другим микроорганизмам, образуя основную культуру в синтрофной ассоциации. Акцепторами водорода в таких ассоциациях часто являются бактерии-метаногены. Без метаногенов, в чистой культуре, реакции сбразживания различных соединений являются низкоэнергетическими, как это видно на примере со сбразживанием лактата представителями рода *Desulfovibrio*:



$$\Delta G_0' = -1,9 \text{ ккал/моль.}$$

В присутствии метанобразующей бактерии, например, *Methanobacterium* МОН (*M. bryantii*) рост *Desulfovibrio* становится возможным на среде с лактатом в отсутствие сульфатов, что недоступно каждому организму в отдельности; при этом лактат окисляется сульфатовосстанавливающими бактериями, а метаногены потребляют образующийся водород. Суммарно:



$$\Delta G_0' = -34 \text{ ккал/моль.}$$

## Особенности анаэробного дыхания сульфатовосстанавливающих бактерий

*Представляет интерес расщепление целлюлозы в бессульфатной среде тройной синтрофной ассоциацией (*Desulfovibrio* sp. + *Acetivibrio cellulolyticus* + *Methanosarcina barkeri*) с образованием метана и  $CO_2$ . Расщепление органических веществ в анаэробных условиях, например метанола или ацетата синтрофной бинарной ассоциацией сульфатредуктор + метаноген (*Desulfovibrio vulgaris* + *Methanosarcina barkeri*) в присутствии небольших количеств сульфата приводит к образованию метана и  $H_2S$ : Сульфатовосстанавливающие бактерии в анаэробных зонах и осадках могут образовывать синтрофные ассоциации и с другими анаэробами, что также интенсифицирует распад органических веществ как в присутствии сульфатов, так и в их отсутствии. Конечными продуктами при этом являются ацетат или пропионат,  $CO_2$ , а также  $H_2S$  в случае присутствия сульфатов.*

Таким образом, в анаэробных зонах и осадках большую роль в распаде органических веществ и в метаболизме сульфатов с образованием ацетата (реже пропионата) или  $CO_2$  и  $H_2S$  играют сульфатовосстанавливающие бактерии, способные к образованию разнообразных синтрофных ассоциаций с другими анаэробными бактериями на основе передачи водорода как механизма для сброса электронов, накапливающихся при окислении органического субстрата.

## **«Эксклюзивные» случаи восстановления органических веществ и минеральных соединений серы сульфатвосстанавливающими бактериями**

*Один из видов сульфатвосстанавливающих бактерий, а именно *Desulfovibrio desulfuricans*, как считают некоторые исследователи, способен использовать в анаэробных условиях углеводороды нефти. Сульфаты, содержащиеся в нефти, восстанавливаются при этом до  $H_2S$ , а углеводороды расщепляются. Если в нефтяной промышленности этот организм является причиной серьезных потерь нефтепродуктов, то для промышленной очистки сточных вод он представляет определенный интерес как потенциальный кандидат для биоценоза очистки плохо аэрируемых сточных вод или осадков от углеводородов.*

*При отсутствии доступных акцепторов электронов, в том числе и сульфат-ионов, возможно сбраживание некоторых органических веществ сульфатвосстанавливающими бактериями с образованием  $H_2$ . К сбраживаемым субстратам относятся органические кислоты (пируват, малат, фумарат), спирты (этанол, глицерин, холин), аминокислоты (серин). Выделены сахаролитические сульфатвосстанавливающие бактерии, способные в отсутствие сульфатов сбраживать многие сахара.*

*Возможным, но пока малоисследованным процессом образования  $H_2S$  в анаэробных зонах является процесс анаэробного диспропорционирования неорганических соединений серы — тиосульфата, сульфита, дитионита. Это принципиально новый тип энергетического метаболизма, по существу представляющий собой анаэробное брожение неорганических веществ — хемолитотрофное брожение. Этот процесс обнаружен у некоторых известных и новых видов сульфатвосстанавливающих бактерий, например, у *Desulfovibrio sulfidodismutans*, *Desulfobacter curvatus*.*

# Восстановительные микробиологические процессы с участием элементарной серы

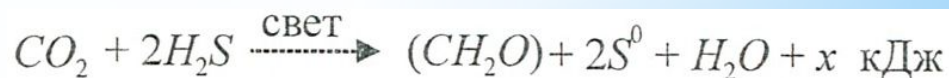
При наличии в сточных водах и осадках соединений элементарной серы в анаэробных зонах формируются экосистемы с доминированием групп бактерий, осуществляющих восстановление серы до  $H_2S$  в процессе "серного" дыхания. Эти микроорганизмы подразделяют на две большие группы. К первой группе относят в основном мезофильные зубактерии, а ко второй — термофильные и экстремально термофильные архебактерии. Донорами электронов для бактерий обеих групп могут быть различные органические вещества (спирты, низкомолекулярные жирные кислоты, аминокислоты), а также  $H_2$

Пока не изучены биохимия и энзимология процесса восстановления молекулярной серы бактериями и практически отсутствует количественная оценка их деятельности в различных биогеоценозах.

Широкий спектр субстратов, окисляемых сероредуцирующими бактериями, разнообразие их физиологии обуславливают их существенный вклад в процессы анаэробной деструкции и формирования среды в сточных водах, содержащих серу.

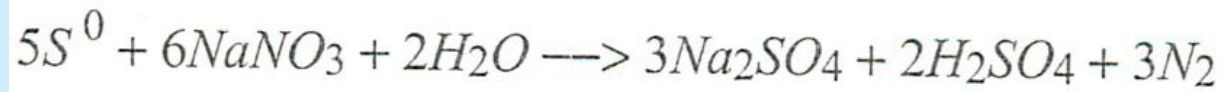
В большинстве видов сточных вод элементарная сера является промежуточным продуктом превращения соединений серы, главным образом окисления  $H_2S$  (пути "к" и "и»). При этом наиболее типичным местом, где возможно образование серы, является граница аэробной и анаэробной зон.

Окисление  $H_2S$  может происходить химическим или, что наиболее вероятно, биологическим путем. Этот процесс при наличии кислорода осуществляют бесцветные серобактерии, а при наличии света окисление  $H_2S$  до  $S^0$  осуществляют фотосинтезирующие бактерии. Эти же бактерии окисляют серу далее с образованием сульфатов:



# Восстановительные микробиологические процессы с участием элементарной серы

В анаэробных условиях серу могут образовывать и окислять далее тионовые бактерии *Thiobacillus denitrificans* в результате окисления  $H_2S$  в присутствии нитратов. Окисляя соединения серы в присутствии нитратов, бактерии вида *Th. denitrificans*, как факультативные анаэробы, способны в анаэробных условиях осуществлять процесс денитрификации, протекающий сопряжено с окислением серы и ее соединений, например:



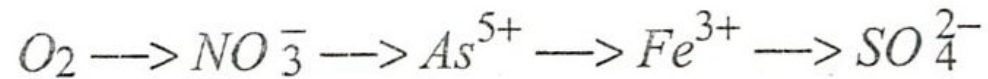
Помимо *Thiobacillus denitrificans* и *Thiomicrospira denitrificans*, использовать соединения серы в присутствии нитратов в анаэробных условиях могут и другие тионовые бактерии, например *Thiobacillus thioararus* и представители рода *Thiosphaera*.

Следует отметить, что процессы бактериального окисления  $H_2S$  до  $S^0$  и ее производных при постоянной регенерации  $H_2S$  могут служить эффективным путем удаления ядовитого иона  $S^{2-}$ , наряду с его осаждением в виде  $FeS$  (путь м). Кроме того, эти процессы являются одновременно процессами удаления (минерализации) органических загрязнений.



# Микроорганизмы - полиредуктанты

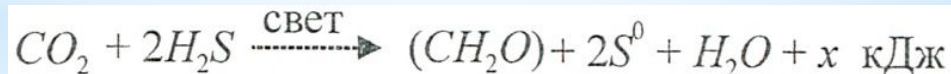
Илялетдинов А.Н. с сотр. из шахтных вод выделили и охарактеризовали культуры микроорганизмов, названных ими полиредуктантами. Культуры *Pseudomonas stutzeri* 18 и *Ps. mendocina* 28, к названиям которых за способность редуцировать сульфат они добавили "var. *desulfuricans*", обладают чрезвычайно лабильным ферментным аппаратом. Эти культуры, в зависимости от уровня окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) среды, могут использовать в качестве акцепторов электронов ряд неорганических элементов, находящихся в среде в состоянии высшей валентности, в следующей последовательности:



Эти микроорганизмы, способные развиваться гетеротрофно в аэробных условиях, в аноксидных зонах восстанавливают нитраты, в анаэробных условиях редуцируют пентавалентный арсенат в трехвалентный,  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  в  $S^{2-}$ .

Последовательность процессов коррелирует с уровнем ОВП воды. Так, в результате нитратредукции уровень ОВП снижается с +250 до 40 мВ, что создает благоприятные условия для начала процесса сульфатредукции, для которого значение -90 мВ является оптимальным.

В освещенных участках анаэробных зон метаболизировать соединения серы по реакции



способны фотосинтезирующие бактерии, большинство которых являются строгими фототрофами и анаэробами. Окисляя сероводород, фототрофные бактерии в анаэробных зонах проводят детоксикацию S, превращая  $S^{2-}$  в  $S^0$ .

## *Удаление соединений серы при биологической очистке сточных вод*

*Известно, что производственные сточные воды всех 13 основных отраслей промышленности, перечисленных в "Правилах приема производственных сточных вод в системы канализации населенных пунктов", содержат сульфаты. Сульфаты содержатся и в бытовых сточных водах (40-60 мг/л). Сточные воды некоторых производств высоко минерализованы. Высокое содержание сульфатов в промышленных сточных водах способно привести к засолению водоема-приемника и к угнетению водно-солевого обмена и метаболизма у гидробионтов. Во избежание засоления водоемов-приемников содержание растворенных минеральных веществ и отдельно сульфатов и хлоридов нормируется.*

*ПДК для сульфатов имеют довольно высокие значения, а именно 500 мг/дм<sup>3</sup> для водоемов хозяйственно-питьевого пользования и 100 мг/дм<sup>3</sup> для водоемов рыбохозяйственного значения. Максимально допустимая концентрация сульфатов при сбросе стоков на биологическую очистку равна 500 мг/дм<sup>3</sup>. Исходя из этих значений, рассчитывают максимальную концентрацию сульфатов, которая может быть допущена в сточных водах или тот уровень очистки сточных вод, при котором после их смешения с водой водоема степень его загрязнения не превзойдет установленного норматива ПДК.*

## Содержание серосодержащих веществ в сточных водах некоторых производств

Наименование отрасли промышленности (производства)	содержание вещества в сточных водах, мг/дм <sup>3</sup>		
	сульфаты	СПАВ*	прочие
Нефтеперерабатывающая промышленность (после пруда-отстойника)	611-1100	4-7	сульфиды 0-14
Нефтеперерабатывающая промышленность: нефтеперерабатывающий завод,			
в том числе:			
сульфидсодержащие воды	0-500	4-40	сульфиды 100-50000 тиосульфаты 10-2000
общий сток	0-500	19,6	сульфиды 25-70
Нефтехимия:			
производство катализатора крекинга нефти (разные стадии)	5250-9500	2-7	-
производство дифенилоксида	120-3840	-	сульфиды 120-300
производство нафтаминовых кислот	до 70 000	-	-
Химическая промышленность:			
химкомбинат Волжский	81-140	0,02-1,3	-
химкомбинат г. Березники (серосодержащие воды)	-	-	сульфиды 269; общая сера 31300; тиосульфаты 63500
Химзавод синтетических жирных кислот, г. Волгодонск, в т.ч.:			
- промстоки	410-470	1,2-1,8	-
- они же, после биологической очистки	264-282	0,1-0,5	-

## *Содержание серосодержащих веществ в сточных водах некоторых производств*

Наименование отрасли промышленности (производства)	содержание вещества в сточных водах, мг/дм <sup>3</sup>		
	сульфаты	СПАВ*	прочие
Производство основной химии	470-72000	-	общая сера 3600-20600 сульфиты 0-2200 тиосульфаты 40-3600
Производство синтетических волокон (вискоза), в том числе:	до 6230	-	-
- они же, после биологической очистки	750-850	-	-
Бытовая химия, в том числе:			
- производство шампуней	-	0-11,7	-
- производство пасты "Скайдра"	-	12,6-1940	-
Химико-фармацевтическая промышленность (производство цефалоспоринов)	1190	-	-
Легкая промышленность, в том числе:			
- кожевенное производство	-	3-200	-
- ткацкое производство	-	20-250	-
- первичная обработка шерсти	-	300-21000	-
Бытовые сточные воды	80-100	5-8	-
Городские сточные воды С-Петербурга	20-212	0,5-2,9	-

## *Допустимые концентрации серосодержащих соединений в сточных водах*

*Статистический анализ результатов работы городских очистных сооружений Санкт-Петербурга в 90-х годах и произведенные расчеты показали, что допустимая к сбросу в водоем (Финский залив) расчетная концентрация сульфатов не должна превышать 50 мг/дм<sup>3</sup>. Реально она составила 32—43 мг/дм<sup>3</sup>.*

*Следует отметить, что сульфаты, как анионы, поступают в сточные воды в виде солей в сочетании с различными катионами, чаще всего с  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , а также с катионами тяжелых металлов.*

*Существенными загрязнителями сточных вод являются серосодержащие синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ).*

*ПДК для анионных СПАВ составляет 0,5 мг/дм<sup>3</sup> для водоема-приемника хозяйственно-питьевого и культурно-бытового пользования, а для водоема рыбохозяйственного значения — 0,1 мг/дм<sup>3</sup>.*

# *Допустимые концентрации серосодержащих соединений в сточных водах*

*Концентрация СПАВ в городских сточных водах, поступающих на биологическую очистку, не должна превышать 20 мг/дм<sup>3</sup>.*

*Концентрация СПАВ в очищенных сточных водах, как показали расчеты для одной из крупных станций аэрации, сбрасывающей воды в Финский залив, составляла не более 0,0357 мг/дм<sup>3</sup>.*

*По химической природе СПАВ являются амфифильными соединениями, содержащими одновременно гидрофильную и гидрофобную группы, что придает им способность существенно снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Они используются как чистящие, моющие и эмульгирующие агенты.*

*Высокий эффект, полученный при их использовании в различных технологиях, в сочетании с их ничтожным расходом делают их весьма привлекательными.*

*Производство СПАВ интенсивно развивается, и его мировой объем исчисляется в миллионах тонн ежегодно (США, Япония, Европа).*

*Несмотря на большой ассортимент СПАВ, насчитывающий около тысячи наименований, основной объем производства занимают анионные серосодержащие СПАВ, в частности алкилсульфонаты. Их основная область применения в составе синтетических моющих средств и большой объем производства делают эти соединения первостепенными загрязнителями сточных вод.*