

光合细菌生物制氢

杨素萍^{1,2} 曲音波¹

(1. 山东大学微生物技术国家重点实验室, 山东 济南 250100;

2. 山西大学生命科学与技术学院, 山西 太原 030006)

摘要:阐述了固氮酶催化的光合放氢和氢酶催化的黑暗厌氧产氢机制,描述了光合细菌原初反应的微观反应动力学以及电子定向转移和质子转位耦联驱动的二磷酸腺苷合成机制与固氮产氢过程。讨论了影响光合放氢的主要因素,如光、氧₂、菌株特性、氢供体和氮源等。介绍了固定化、混合培养和重复分批培养等实用化技术和遗传工程技术在光合细菌产氢研究中的应用现状,并就存在的问题进行了讨论。最后对光合制氢技术的发展趋势和应用前景进行了评述。

关键词:光合细菌;产氢机制;影响因素;遗传工程;光生物反应器

中图分类号:Q81

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)09-0017-06

Biological hydrogen production by photosynthetic bacteria

YANG Su-ping^{1,2}, QU Yin-bo¹

(1. State Key Laboratory of Microbial Technology, Shandong University, Jinan 250100, China;

2. School of Life Science and Technology, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: The mechanisms of nitrogenase-mediated and hydrogenase-dependent hydrogen production are reviewed. Recent advance in the photoinduced cyclic electron-transfer is described. The principles of ATP synthesis driven by the protons-motive force and hydrogen production catalyzed by nitrogenase are also described. The effects of several major limiting factors, including light sources, light intensity, light/dark cycle, O₂, NH₄⁺, N₂, hydrogen donors concentration, pH, medium composition of the preculture, preculture time and inoculation volume, on the hydrogen production are discussed. From the practical point of view, the immobilized cell technology have been examined to promote hydrogen yields and stability of the hydrogen-producing system, the methods for fed-batch culture and mixed culture are currently being investigated to enhance the hydrogen-producing capabilities and feasibility of the photoproduction process from organic wastewater, the advanced technology of genetic manipulation is now under examination to improve the efficiency of light energy to hydrogen conversion. The comments on the presently existing problems of the different hydrogen production approaches are also discussed. The future prospects of the photoproduction hydrogen biotechnology by photosynthetic bacteria are estimated.

Key words: photosynthetic bacteria; hydrogen production mechanism; affecting factor; genetic engineering; photobioreactor

保护环境和可持续发展概念现正成为能源技术发展的指导思想^[1]。具有清洁无污染、能量密度高(是同质量汽油的3倍)的氢能,被认为是未来经济发展的理想绿色能源之一。20世纪90年代以来,温室效应和环境污染问题日益加剧,使氢能研究上升到前所未有的高度。但发展氢能,首先要解决氢源问题。在现有制氢技术中,化石燃料和电解水制

氢技术的工艺基本成熟,但无法摆脱对面临枯竭的矿产资源的依赖或生产成本较高,且生产过程中带来的环境污染也是亟待解决的难题。众多有识之士认识到:21世纪能源从化石型逐步转化为生物质型已成为不可逆转的发展趋势,因此,具有低能耗、低成本、无污染和可再生性等突出优势的生物制氢研究的热潮在国际上再度迅猛发展,其相关理论和技

收稿日期:2003-07-03;修回日期:2003-07-20

作者简介:杨素萍(1966-),女,博士,副教授;曲音波(1953-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为资源与环境微生物,通讯联系人,0531-8365234,quyinbo@sdu.edu.cn。

术研究取得了长足进展^[2-4]。

太阳能制氢是一条理想制氢途径。太阳每年辐射的能量可达 5.7×10^{24} J, 相当于人类每年消耗总能量的 1 万多倍, 是一种丰富的可再生能源, 但太阳能到达地表的能量密度低, 仅有 1 kW/m^2 , 且存在间歇性, 因而低密度太阳能的收集便成为限制太阳能利用的第一瓶颈。而光合生物却能克服这一障碍, 因为它们对光能的累积是伴随其生长而自发进行。与光伏电池等太阳能收集器相比, 设备简单, 成本低, 技术简单易行。绿藻和蓝细菌可光裂解水产氢, 但光产氢过程伴随有 O_2 的释放, 所以工艺中必须解决产物 H_2 和 O_2 的分离以及氢酶对 O_2 的敏感性问题。光合细菌只含有光合色素系统 I, 电子供体或氢供体是有机物或还原态硫化物, 因此光合作用不产生 O_2 , 故工艺简单。最引人注目之处是它可利用太阳能, 降解转化有机物或有机污染物生产氢能, 且副产物可进一步开发为诸如生物可降解塑料等高值化产品^[5], 不会造成二次污染, 被认为是 21 世纪最具潜在竞争力的氢能生产技术之一。

1 光合放氢和黑暗产氢机制

1949 年 Gest 在“Science”上首次报道光合细菌在光照厌氧条件下可产生分子氢^[6]之后, 大量的生理生化研究揭示出: 分子氢是光裂解有机酸所致, 是与光合磷酸化偶联的固氮酶的放氢作用。固氮放氢必须提供三磷酸腺苷(ATP)和细胞还原力(cell reducing equivalents)。因 ATP 来自光合磷酸化, 故固氮放氢所需要的能量来源不受限制, 这也是光合细

菌比厌氧细菌产氢效率高的主要原因。产氢所需要的还原力来自有机物的氧化代谢, 最终由细胞内还原性铁氧还蛋白(reduced ferredoxin, Fdred)水平所决定, 所以光合放氢活性的高低与 Fdred 水平有直接关系^[7-9]。产氢过程看似简单, 但它涉及光合、固氮和有机物碳代谢等过程。目前我们只知道其功能上的大体衔接, 而对其每一反应步骤和结构与功能的关系还知之甚少。

1988 年, 德国 J. Deisenhofer、H. Michel 和 R. Huber 用 X 射线晶体衍射法测定了光合细菌 *Rhodospseudomonas viridis* 光反应中心组成。近年来超快速时间分辨光谱技术的渗入, 使光合细菌原初反应的微观动力学研究取得了很大进展^[10]。这里以球形红杆菌(*Rhodobacter sphaeroides*)为模型, 着重介绍近年来光合细菌原初反应新研究成果以及与之有关的光合固氮产氢过程。

光合细菌光合机构的核心是色素蛋白复合体, 它包括捕光色素蛋白复合体(LH I 和 LH II)以及反应中心蛋白复合体(RC)。LH I 和 LH II 主要进行光能的吸收和传递, 而 RC 是光能转化的最重要反应场所, 它包括直接参与电荷分离和电子传递的组分, 均位于光合内膜上, 是由固定在 RC 多肽上的 2 个细菌叶绿素 a 双分子(P_{870} , 原初电子供体)、2 个辅助细菌叶绿素 a 分子(ABchl)、2 个细菌脱镁叶绿素 a 分子(Bphe, 原初电子受体)、初级醌电子受体 Q_A 、次级醌电子受体 Q_B 和 1 个非血红素铁分子组成, 这些组分左右对称排列成 2 条电子传递链, 具有准 C_2 对称性结构, 但只有一支具有光化学活性。

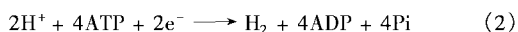
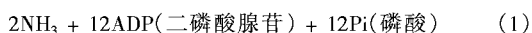
(上接第 16 页)

- [21] Meier D, Faix O. [J]. *Bioresource Technology*, 1999, 68: 71 - 77.
- [22] Graham R G, Freel B A. Rapid thermal processing (RTP): Biomass fast pyrolysis overview [A]. In: Hogan E, Robert J, Grassi G, et al. *Biomass processing* [M]. Newbury, UK: CPI Press, 1992. 52 - 63.
- [23] 戴先文, 吴创之, 周肇秋, 等. [J]. *太阳能学报*, 2001, 22(2): 124 - 130.
- [24] Diebold J P, Scahill J W. Improvements in the vortex reactor design [A]. In: Bridgwater A V, Boocock D G B. *Developments in thermochemical biomass conversion* [M]. Glasgow: Blackie Academic and Professional (vol. 1/2), 1997. 242 - 252.
- [25] Roy C, Lemieux R, de Caumia B, et al. Processing of wood chips in a semi-continuous multiple hearth vacuum pyrolysis reactor [A]. In: Soltes E J, Milne T A. *ACS symposium series 376 (Pyrolysis oils from biomass: producing, analyzing and upgrading)* [C]. Washington D C: American Chemical Society, 1988. 16 - 30.
- [26] 易维明, 柏雪源, 何方, 等. [J]. *山东工程学院学报*, 2000, 14(1): 9 - 12.
- [27] Demirbas A. [J]. *Energy Conversion & Management*, 2000, 41(6): 633 - 646.
- [28] Orfão J J M, Antunes F J A, Figueiredo J L, et al. [J]. *Fuel*, 1999, 78(3): 349 - 358.
- [29] 刘乃安, 范维澄, 林其钊, 等. [J]. *科学通报*, 2001, 46(10): 876 - 880.
- [30] 孔晓英, 武书彬, 唐爱民, 等. [J]. *造纸科学与技术*, 2001, 20(5): 22 - 26.
- [31] 颜涌捷, 任铮伟, 白鲁刚, 等. [J]. *华北电力大学学报*, 2000, 27(增刊): 51 - 55.
- [32] 颜涌捷, 任铮伟. [J]. *太阳能学报*, 1999, 18(特刊): 177.
- [33] Demirbas A. [J]. *Energy Conversion & Management*, 1998, 39(7): 685 - 690.
- [34] Raveendran K, Ganesh A, Khilar K C. [J]. *Fuel*, 1996, 75(8): 987 - 998.
- [35] Diebold J P. A review of the toxicity of biomass pyrolysis liquids formed at low temperature [A]. In: Bridgwater A V, Czernik S, Diebold J P, et al. *Fast pyrolysis of biomass: a handbook* [M]. Newbury, UK: CPI Press, 1999. 135 - 144. ■

LH II (B800-850) 吸收光子后通过 LH I (B875) 传递给 RC, RC 中的 P₈₇₀ 吸收光能后被激发为 P*, 大约在 3 ps 内产生电荷分离, 其中一个 e 从 P₈₇₀ 沿具有光化学活性电子传递链支路转移到 Bphe, 之后再经约 200 ps 传递到原初过程的最终电子受体 Q_A, 之后又经 10~100 μs 到达 Q_B。这种电子的快速转移有助于分离电荷的稳定, 以使量子产额接近 1。

但现有研究结果未能确定 ABchl 在电子转移过程中的作用, 即是说, 原初电子是从 P*—Bphe 的一步电子转移还是 P*—ABchl—Bphe 的两步电子转移反应。另外, 原初电子为什么只沿具有光化学活性电子传递链单方向转移, 其机理正在进一步研究之中。由于光合细菌只含有光合系统 I, 而不含光合系统 II, 所以产生的高能电子中的一部分经 Q_B—Cytb/C₁—CytC₂ 又循环回到反应中心, 使光氧化的原初电子供体被还原以保证光合电子的再循环, 而另一部分高能电子离开电子传递链转移到 Fd, 使 Fd 被还原。与此同时, Q_B 从细胞质中吸收 2H⁺ 成为 QH₂, QH₂ 通过 Cytb_L—Cytb_H—Q 循环将 2H⁺ 从细胞质转位到光合膜的周质空间 (periplasmic space)。这种电子传递与质子转位耦联建立起跨膜的质子梯度或质子驱动力, 从而驱动了 ATP 的合成, 使光能转变成化学能。

固氮酶在 ATP 提供能量条件下, 接受 Fd 传递的电子, 将 H⁺ 还原为 H₂, 完成固氮放氢功能。现在看来, 放氢是固氮生物固有的一种特性, 固氮酶每还原 1 分子 N₂ 必释放 1 分子 H₂。即是说, 通过固氮酶的电子流 (能量) 有 25% 用于 H⁺ 的还原, 见反应式 (1) 和 (2)。Hillmer 等认为, 这是细胞用来调节细胞体内闲置能量和还原力的一种机制^[11]。当环境中没有任何固氮酶底物时, 则通过固氮酶的全部电子都用于 H⁺ 的还原。Gest 正是在以谷氨酸为氮源条件下才观察到光放氢现象的^[6]。



光合细菌不仅具有光放氢能力, 而且在黑暗厌氧条件下, 也能以葡萄糖、有机酸、醇类物质产生 H₂, 但这种黑暗条件下的产氢是由氢酶催化而不是由固氮酶催化, 因为固氮酶抑制剂 NH₄⁺ 和固氮酶底物 N₂ 并不抑制放氢活性, 而 CO (氢酶抑制剂) 则抑制放氢过程。现研究证实, 黑暗条件下的产氢机制与严格厌氧细菌很相似^[4,12]。与固氮放氢相比, 氢

酶催化的产氢不需要能量, 所以黑暗产氢技术在工艺上比光合产氢更为简单。但由于黑暗条件下有机物分解不彻底和分解速率缓慢, 故产氢效率较低。光合产氢能将太阳能利用、氢气产生、有机物去除有机结合, 显示出光合细菌制氢技术的巨大应用潜力。

2 光合放氢主要影响因素

2.1 光在光合放氢中的重要作用

光是光合放氢的必备条件, 当光产氢细胞从光下转移到黑暗处, 产氢会很快停止或仅有较低的产氢速率。光源、光照强度和光照时间均影响光放氢活性^[13-18]。在此要引入一个概念“光能转化效率”, 它指光合细菌生成氢的燃烧热与光合细菌吸收的光能量之比, 该值的大小可以反映出太阳能利用程度的高低。Miyake 等比较了不同光照强度的氙灯和太阳能模拟器对 *Rb. sphaeroides* 8703 菌株光能转化效率的影响^[13]。结果表明, 光照强度对光能转化效率有重要影响, 而光源种类对光能转化效率影响程度相对较小 (表 1)。在低光照强度下 (50 和 75 W/m²), *Rb. sphaeroides* 8703 菌株有高的太阳能转化效率, 而在高光照强度下 (1 000 W/m²), 光能转化效率显著降低。其原因可能是高的光照强度提高了固氮酶活性和 ATP 能量水平, 但当光强超过极限值时, 光合器官吸收了超过光合作用所需要的能量可能会引起光合系统 I 的过量激发, 光合效率下降, 产氢受到抑制。

表 1 光源种类和光照强度对光能转化效率的影响^[13]

| 菌株 | 氢供体 | 光源 | 光照强度/ W·m ⁻² | 光能转化 效率/% |
|-------------------------|-----|--------|----------------------------|--------------|
| <i>Rhodobacter</i> | | 乳酸 | 50 | 7.9 |
| | | | 1000 | 2.1 |
| <i>sphaeroides</i> 8703 | 氙灯 | 太阳能模拟器 | 75 | 6.2 |
| | | | 1000 | 1.9 |

Wakayama 等发现, 光照黑暗交替方法有助于提高强光下的光能转化效率。利用卤灯光照黑暗交替照射 *Rb. sphaeroides* RV 菌株, 当光暗交替时间为 30 min 时, 获得了 22 L/(m²·d) 的高产氢效率^[14]。

调控环境因子提高光能转化效率固然重要, 但从产氢机制分析, 改造光合机构才是解决这一问题的根本途径。迄今为止, 还未有采用遗传工程手段改造光合机构的产氢研究报道, 只有 Vasilyeva 等用分子生物学方法证实了 *Rb. sphaeroides* P3 变异株产氢速率提高的原因是由于 *puf* BA 基因 (编码 LH I

的 α 和 β 多肽链)发生了突变。这种突变导致了 LH I 和 LH II 含量的改变,在 800 nm 和 850 nm 单色光下,其产氢速率分别是亲株的 1.4 和 1.5 倍,光能转化效率由原来的 5.5% 和 3.4% 分别提高到 6.3% 和 4%^[19]。

光合反应器的研制开发也是提高光能转化效率的重要研究内容。迄今为止,双相、柱式、螺旋管状、平板式、填充多孔玻璃的光反应器相继应用于光合放氢研究,并取得了一定成效^[17,20-23],但还未见适于规模化产氢生物反应器的研究报道。

2.2 固氮酶调控因素对产氢的影响

固氮酶催化光合放氢,固氮酶活性的高低及其调控情况直接影响光合放氢活性,诸如 O_2 、 NH_4^+ 和 N_2 等。厌氧环境有利于光合放氢,而好氧条件则抑制光合放氢。Ooshima 等研究表明,好氧条件下的氢产量只有厌氧条件氢产量的 40%^[18]。最近, Matsunaga 等研究表明^[20],做好氧条件可显著提高光放氢活性,反应体系中含有 12 μmol 的氧时,其产氢速率是厌氧条件下产氢速率的 4 倍。 N_2 是固氮酶底物,它的存在将使通过固氮酶的电子用于氮气还原而抑制催化质子的还原^[12,18],这种影响在实际生产中可以排除。 NH_4^+ 是固氮酶反馈抑制剂,对固氮酶有瞬间关闭效应,但铵盐价廉易得。为此,应积极寻找价廉易得的铵盐替代物或探索合理有效利用铵盐产氢的新途径^[24-25]。

2.3 氢供体和菌株特性在光合产氢中的作用

氢供体的种类对光放氢活性有显著影响^[11,16,26]。例如, Hillmer 等研究发现, *Rhodospseudomonas capsulata* Z-1 菌株在 DL-苹果酸、琥珀酸、DL-乳酸、丙酮酸体系中产氢速率可达 130 $\mu\text{L}/(\text{h}\cdot\text{mg})$ (细胞干重),而丙酸和丁酸的产氢速率只有 40 和 20 $\mu\text{L}/(\text{h}\cdot\text{mg})$ (细胞干重)^[11]。造成这种差异的原因可能与氢供体结构有关,但更可能与菌株在自身进化过程中酶系发育有关。Barbosa 等的研究更好地说明了这一点^[26]。他们筛选获得的 *Rhodospseudomonas* sp. 菌株在苹果酸和乳酸体系中的产氢速率为 1.1 和 10.7 $\text{mL}/(\text{h}\cdot\text{L})$,而在乙酸体系中的产氢效率高达 25.2 $\text{mL}/(\text{h}\cdot\text{L})$ 。但 *Rhodospseudomonas palustris* 菌株在乙酸中的产氢速率仅有 2.2 $\text{mL}/(\text{h}\cdot\text{L})$,而在苹果酸和乳酸中的产氢速率分别达到 9.1 和 5.8 $\text{mL}/(\text{h}\cdot\text{L})$ 。乙酸是有机废水厌氧降解主要成分之一,为使筛选的产氢菌株实用性更强。山东大学选用乙酸为惟一氢供体,分别从不同水域环境取样进行了产氢光合细菌的筛选,选育的

Rhodospseudomonas palustris Z 菌株能利用乙酸快速生长,产氢得率为 308.9 mL/g (乙酸);在添加铁和镍后,产氢得率分别提高到 360.6 和 429.7 mL/g ^[27-28]。

氢供体浓度也是光合放氢的限制性影响因素^[16,26,29]。Barbosa 等发现,当乙酸浓度从 22 mmol/L 降到 11 mmol/L 时, H_2 产量从 1.427 mL/L 降到 0.18 mL/L (培养液)。

Eroglu 等研究表明,苹果酸消耗遵循一级反应动力学,底物消耗速率与产氢速率密切相关^[29]。为此,控制底物浓度以持续产氢非常重要。氢能实用化应选择廉价而合适的电子供体。

有机废水含有大量的可被光合细菌利用的有机物成分,以有机废水制氢,可大大降低氢能生产成本。迄今为止,已有牛粪废水、精制糖废水、豆制品废水、乳制品废水、淀粉废水、酿酒废水等用于产氢研究^[30],但研究规模还处于实验室水平。

2.4 其他影响产氢因素

接种物来源、菌龄、接种量和环境 pH 值对光合放氢也有显著影响。因为细菌所处的营养状态与体内代谢酶的组成和活性密切相关,从而影响到光合放氢活性的高低。一般来讲,生物量越高,产氢量也越高,过高的生物量对产氢有负效应^[15]。山东大学研究表明,当种子来源于硫酸铵高菌龄预培养物或谷氨酸钠对数期预培养物时,该菌株产氢活性显著增加,产氢延滞期明显缩短^[15]。环境 pH 值显著影响细胞产氢能力,研究报道产氢的适宜 pH 值为 7.0~7.5。

3 光合产氢实用技术

持续而稳定的高效率产氢是制氢技术实用化的关键。一般报道均认为固定化技术能提高产氢能力和提高系统的稳定性,并延长产氢时间。例如, Sasikala 等^[31]固定化 *Rb. sphaeroides* O.U.001 菌株后,在体积分数 10% 的酿酒废水中,产氢速率由原来的 0.7 $\text{mL}/(\text{h}\cdot\text{L})$ 上升到 6.0 $\text{mL}/(\text{h}\cdot\text{L})$ 。徐向阳等^[32]认为,琼脂固定化细胞的产氢能力高于海藻酸钙固定化细胞。刘双江等^[33]用海藻酸钠固定 *Rhodospseudomonas* sp.H 菌株进行了豆制品废水产氢研究,结果表明,高浓度有机废水的平均产氢速率和化学需氧量(COD)去除率均高于低浓度有机废水,但 H_2 含量较低。与海藻酸盐、聚丙烯酰胺相比,琼脂无毒、成本低、化学性质稳定、固定化过程简单,但物理强度差,易破裂,基质和光通透性较差。这也可

能是固定化技术并不能有效延长产氢时间的主要原因之一。多孔玻璃透光性好、机械强度高,但吸附细菌能力较差,必须对其改性才能更好地应用于实际生产。另外,如何消除固定化颗粒与基质接触的障碍以及基质浓度的不均一性也是利用该固定化材料光合放氢需解决的问题。

近年来,人为的、自觉的微生物混合培养或混合发酵已越来越受到人们的重视。因为在自然界,很多生物过程不是由单一菌株所完成,必须依靠2种或多种微生物共同完成。光合细菌可与多种生物组建形成良好微生态产氢体系,使其在转化可再生生物质资源(纤维素和有机废水)生产氢能方面具有显著优势。

Odom等^[34]利用 *Rb. capsulata* 野生型和吸氢酶缺陷(Hup^-)变异株分别和纤维素降解菌(*Cellulomonas* sp.) ATCC21399 共培养进行了纤维素产氢研究,野生型产氢量只有1.2~4.3 mol/mol(葡萄糖),而变异株产氢量达4.6~6.2 mol/mol(葡萄糖)。Weetall等^[35]利用琼脂固定化深红螺菌(*Rhodospirillum rubrum*)和肺炎克雷伯氏菌(*Klebscilla pneumoniae*)混合培养物进行的纤维素产氢研究表明,产氢量可达6 mol/mol(葡萄糖)。Yokio等^[36]利用 *Clostridium butyricum* 和 *Rhodobacter* sp. M-19 混合培养使淀粉产氢效率比单一菌株高出2~3个数量级。Ike等^[37]将微藻消化后再用于光合细菌产氢以期减少温室效应。

上述研究表明,混合培养产氢技术不仅可显著提高产氢量,而且可彻底降解大分子有机物为 CO_2 和 H_2O 。但现有混合培养产氢研究常采用两步转化法,即将大分子有机物的厌氧降解和小分子有机物的光合放氢过程分两步完成,工艺较复杂。如采用一步转化法可简化工艺,降低成本,但缺乏控制发酵参数的有效手段。

山东大学建立了光合细菌ERIC-PCR新方法(待发表)。该方法是用肠杆菌基因间的重复保守序列(enterobacterial repetitive intergeneric consensus, ERIC)引物对基因组DNA进行PCR扩增。研究表明,不同种属光合细菌的ERIC-PCR DNA指纹图谱具有特征性,可在分子水平上进行光合细菌的快速归类和鉴别,有望应用于混合培养产氢研究。

重复分批培养方法常用于光合产氢研究,这也许是去除氢供体浓度和环境pH值对产氢抑制作用的有效策略。Yokoi等^[38-39]利用混合培养物(*C. butyricum* + *Enterobacter aerogenes* HO-39 +

Rhodobacter sp. M-19),采用重复分批培养方法进行为期25天的淀粉废水产氢试验,但目前还处于实验室水平。Zurrer等^[40]比较了 *R. rubrum* 菌株在纯底物乳酸、乳酸发酵废水、乳清废水和酸乳酪废物中的定期补料产氢和连续产氢。研究表明,纯底物产氢速率高,但产氢时间短,有机废水产氢效率低,但产氢时间长。其原因还有待进一步分析,推测可能与有机废水成分有关。

4 发展趋势和存在问题

光合细菌是地球进化史上最古老的细菌类群之一,可进行地球上2种最重要的化学反应——光合作作用和固氮作用,为此,深入研究由光合作用和固氮作用共同作用完成的光合放氢作用,无疑将为生命起源研究和光合放氢机理阐明增添新内容。另一方面,光合细菌在厌氧、微好氧和好氧条件下利用 CO_2 、 H_2 、还原态硫化物、硝酸盐或有机物进行光自养、光异养、化能自养或异养生长的特性,使其在30多种有机废水净化处理中显示出强有力势头。目前,利用光合细菌处理有机废水已有许多报道和运行实例,为有机废水光合制氢技术的开发奠定了良好基础。但有机废水光合制氢与净化处理的原理有所不同,例如对氧和 NH_4^+ 的需求,所以,应研究探索有机废水光合制氢技术中特有的工艺技术参数和研制适于光合放氢的生物反应器。

成本低和环境友好是氢能生产新技术的主要目标。有机废水制氢的成本低,能耗低,既回收能量又净化废水,副产物可综合利用,可谓一举多得,方案更为合理和经济,前景十分诱人。但目前有机废水产氢研究大多仍添加乳酸或苹果酸,产氢速率较低,产氢时间也短,仍处于实验室水平。其原因主要是有机废水的成分复杂,单一菌株很难完成有机物的彻底降解和有效去除某些产氢抑制因素。混合培养虽可解决这一问题,但目前使用的混合菌株基本限于2种微生物,远远少于有机废水自然进化所需要的生物类群。所以,挖掘开发能利用不同氢供体产氢的高效产氢菌株以及依据有效理论指导组建合理有效的微生态产氢系统至关重要。但目前还缺乏对特种微生物种群数量和活性进行监测和判别的有力工具,这增加了环境因子调节的盲目性。为此,应积极开发建立分子水平上的微生物快速检测技术,以使反应器内微生物的生命活动按照人类设计的方式工作。除此之外,规模化产氢反应器的研制也势在必行。

参考文献

- [1] 吴承康,徐建中,金红光.[J].世界科技研究与发展,2000,22(4):1-6.
- [2] Adams M W, Stiefel E I.[J]. Science, 1998, 282: 1842-1843.
- [3] Anon.[J]. Nat Biotechnol, 1996, 14(7): 799.
- [4] 杨素萍,赵春贵,曲音波,等.[J].中国生物工程杂志,2002,22(4):44-48.
- [5] Yigit D O, Gunduz U, Turker I, et al.[J]. J Biotechnol, 1999, 70: 125-131.
- [6] Gest H, Kamen M D.[J]. Science, 1949, 109: 558-559.
- [7] Klemme J H.[J]. Z Naturforsch, 1993, 48: 482-487.
- [8] Jackson J B. Proton translocating transhydrogenase and NADH dehydrogenase in anoxygenic photosynthetic bacteria[A]. In: Blankenship R F, Madigan M T, Bauer C E(ed). Anoxygenic photosynthetic bacteria[M]. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1995. 831-841.
- [9] Vermeglio A, Joliot P, Joliot A. Organization of electron transfer components and supercomplexes[A]. In: Blankenship R F, Madigan M T, Bauer C E(ed). Anoxygenic photosynthetic bacteria[M]. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1995. 279-292.
- [10] Stonell M, Mephillips T M, Rees D C, et al.[J]. Science, 1997, 276: 812-816.
- [11] Hillmer P, Gest H.[J]. J Bacteriol, 1977, 129(2): 724-731.
- [12] 吴永强,陈秉俭,仇哲.[J].微生物学通报,1991,18(2):71-74.
- [13] Miyake J, Kawamura S.[J]. Int J Hydrogen Energy, 1987, 12: 147-149.
- [14] Wakayama T, Nakada E, Asada Y, et al.[J]. Appl Biochem Biotechnol, 2000, 84-86: 431-440.
- [15] 杨素萍,刘瑞田,曲音波,等.[J].生物工程学报,2002,18(4):486-491.
- [16] YANG Su Ping, WANG Zheng Wu, QU Yin Bo, et al.[J]. Chinese Chemical Letter, 2002, 13(11): 1111-1114.
- [17] Nakada E, Asada Y, Arai T, et al.[J]. J Ferment Bioeng, 1995, 80(1): 53-57.
- [18] Ooshima H, Takakuwa S, Katsuda T, et al.[J]. J Ferment Bioeng, 1998, 85(5): 470-475.
- [19] Vasilyeva L, Miyake M, Hara M, et al. Characterization of a novel light-harvesting mutant of Rhodospirillum rubrum with relation to photohydrogen [A]. In: Zaborsky O R. Biohydrogen [M]. London: Plenum Press, 1998, 123-131.
- [20] Matsunaga T, Hatano T, Yamada A, et al.[J]. Biotechnol Bioeng, 2000, 68(6): 647-651.
- [21] Tsgankov A A, Hirata Y, Miyake M, et al.[J]. J Ferment Bioeng, 1994, 77(5): 575-578.
- [22] Katsuda T, Arimoto T, Igarashi K, et al.[J]. Biochem Eng J, 2000, 5(2): 157-164.
- [23] Kitamura Y, El-Shishtawy R M A, Ueno Y, et al. Analysis of compensation point of light using plane-type photosynthetic bioreactor[A]. In: Zaborsky O R. Biohydrogen[M]. London: Plenum Press, 1998. 123-131.
- [24] Miyake J, Tomizuka N, Kamibayashi A.[J]. J Ferment Technol, 1982, 60: 199-203.
- [25] Zhu H G, Wakayama T, Suzuki T, et al.[J]. J Biosci Bioeng, 1999, 88(5): 507-512.
- [26] Barbosa M J, Rocha J M, Tramper J, et al.[J]. J Biotechnol, 2001, 85(1): 25-33.
- [27] 杨素萍,李建波,曲音波,等.[J].山东大学学报,2002,37(4):353-358.
- [28] 杨素萍,赵春贵,曲音波,等.[J].微生物学报,2003,43(2):257-263.
- [29] Eroglu I, Aslan K, Gunduz U, et al.[J]. J Biotechnol, 1999, 70: 103-113.
- [30] Yetis M, Gunduz U, Eroglu I, et al.[J]. Int J Hydrogen Energy, 2000, 25: 1035-1041.
- [31] Sasikala K, Ramana C H, Rao P R, et al.[J]. Int J Hydrogen Energy, 1990, 15: 795-799.
- [32] 徐向阳,余秀娥,郑平,等.[J].生物工程学报,1995,11(1):51-57.
- [33] 刘双江,杨惠芳,周培璋.[J].环境科学,1994,16(1):42-44.
- [34] Odom J M, Wall J D.[J]. Appl Environ Microbiol, 1983, 45: 1300-1305.
- [35] Weetall H H, Sharma B P, Detar C C.[J]. Biotechnol Bioeng, 1981, 23: 605-614.
- [36] Yokoi H, Mori S, Hirose J, et al.[J]. Biotechnol Lett, 1998, 20(9): 895-899.
- [37] Ike A, Toda N, Tsuji N, et al.[J]. J Ferment Bioeng, 1997, 84: 606-609.
- [38] Yokoi H, Saitsu A, Uchida H, et al.[J]. J Biosci Bioeng, 2001, 91(1): 58-63.
- [39] Yokoi H, Maki R, Hirose J, et al.[J]. Biomass and Bioenergy, 2002, 22(5): 389-395.
- [40] Zurrer H, Bachofen R.[J]. Appl Environ Microbiol, 1979, 37: 789-793. ■

《中国化工产品目录》

(2003年第11版)

新版《目录》在原有的 15000 家企业、22000 种产品信息的基础上又进行了全面更新,并新增产品上万条,代表当今新技术、新科技成果的化工产品都收录在内,使《目录》的信息量增多、内容更丰富、准确,可满足化工相关企业、贸易、政府、科研院所及外资机构等不同读者的需要。

《中国化工产品目录》上、下册(350元/套)

——《医药分册》(190元/本)

——《涂料分册》(200元/本)

凡购买以上书籍者,只需另加邮寄费 10 元,即可获赠新版

《化工黄页》。

北京中化信深达信息技术有限责任公司

北京安外小关街 53 号(100029)

联系人:马立红

电话:010-64444193

传真:010-64437137

网上书店:www.cheminfo.gov.cn

开户行:北京农行亚运村支行

帐号:230101040008276