柏艺博,孙 杏,胡 凯,等.驯化底物对微生物电解池降解丁酸型发酵液的影响 [J]. 中国环境科学, 2026,46(2):749-757.
Bai Y B, Sun X, Hu K, et al. Effect of acclimation substrates on the degradation of butyric acid fermentation broth in microbial electrolysis cells [J]. China Environmental Science, 2026,46(2):749-757.

驯化底物对微生物电解池降解丁酸型发酵液的影响

柏艺博[1,2],孙 杏[3],胡 凯[1,2*],陈 卫[1,2],许 航[1,2] (1.河海大学,浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室,江苏 南京 210098；2.河海大学环境学院,江苏 南京 210098；3.苏州市供排水管理处,江苏 苏州 215000)

摘要：针对微生物电解池(MEC)处理剩余污泥丁酸型发酵液有机质降解率低的问题,探讨了丁酸驯化对丁酸型发酵液降解及微生物群落的影响,分析了电化学特性、产气性能、有机物去除和微生物群落结构响应.结果表明,丁酸钠驯化有效提高了系统的稳定输出电流密度,提升了产气速率.驯化后处理丁酸型发酵液时,该系统表现出更高的电流密度峰值(19A/m^3)、更显著的氧化峰(峰值电流 78.1mA)和更高的有机物降解率(SCOD 去除率 58.67%,VFAs 去除率 41.76%),能量回收率达 118.8%.机制分析表明,丁酸钠驯化有效富集了丁酸氧化菌(*Syntrophomonas*),形成了比乙酸钠驯化系统更高效的代谢路径,从而强化了丁酸型发酵液的降解.

关键词：剩余污泥；丁酸型发酵液；微生物电解池；驯化底物；微生物群落
中图分类号：X703 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)02-0749-09

Effect of acclimation substrates on the degradation of butyric acid fermentation broth in microbial electrolysis cells. BAI Yi-bo[1,2], SUN Xing[3], HU Kai[1,2*], CHEN Wei[1,2], XU Hang[1,2] (1.Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lake of Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China；2.College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China；3.Suzhou Water Supply and Drainage Management Office, Suzhou 215000, China). *China Environmental Science*, 2026,46(2)：749~757

Abstract：In order to improve the degradation efficiency of microbial electrolysis cells (MECs) treating butyric acid fermentation broth from excess sludge, this study investigated the influence of butyrate acclimation on degradation and microbial communities, with a focus on the changes of electrochemical characteristics, gas production, organics removal, and microbial community structure. Results showed that sodium butyrate acclimation enhanced current density and gas production rate during stable operation period. Moreover, when treating butyric acid fermentation broth, the acclimated system achieved higher peak current density (19A/m^3), higher oxidation peak (78.1mA), and higher organics degradation rate (SCOD removal of 58.67%; VFAs removal of 41.76%), with energy recovery attaining 118.8%. Mechanism analysis revealed that sodium butyrate acclimation effectively enriched butyrate-oxidizing bacteria (*Syntrophomonas*), establishing more efficient metabolic pathway in comparison with sodium acetate acclimation, thereby ameliorating the degradation of butyric acid fermentation broth.

Key words: excess sludge; butyric acid fermentation broth; microbial electrolysis cell; acclimation substrates; microbial community

污泥处理处置是水污染治理与水环境保护的重要环节,厌氧消化产甲烷是目前主流的污泥资源化工程技术,但是由热力学限制引起的“发酵障碍”导致消化过程产生的液相末端产物(如挥发性脂肪酸(VFAs)和乙醇)累积而无法被利用.而微生物电解池(MEC)可利用外加电压降解发酵末端产物,克服“发酵障碍”现象,并同步生成氢气(H_2)[1]或甲烷(CH_4)等[2],成为污泥处理处置领域关注热点.目前,MEC 的底物研究广泛,但对于剩余污泥丁酸型发酵液的研究较少.丁酸在MEC中的降解,主要依赖于阳极互营丁酸氧化菌与产电菌之间的协同代谢[3].其中,高效的种间电子传递是促进丁酸降解并突破其热力学障碍的关键[4].强化这一过程不仅可以加速 VFAs 的转化,也有助于促进互营菌群的生长.然而,互营菌群对代谢环境要求苛刻,生长速率低,通常在系统中丰度较低[5].因此,如何富集互营菌群以提升 MEC 性能,成为促进丁酸降解的重要方向.

研究表明,采用特定底物驯化是富集相关功能微生物的一种有效手段[6].许多研究通过添加丁酸盐以驯化互营菌群(如互营丁酸氧化菌 *Syntrophomonas* 和产电菌 *Geobacter*).此时,利用以

收稿日期：2025-07-04
基金项目：国家重点研发计划(2023YFC3208900)
* 责任作者, 副教授, hukaihit@hhu.edu.cn

下机制强化互营关系:(1)非功能微生物菌群因难以适应过高的丁酸负荷而被淘汰;(2)互营菌群间的种间电子传递效率提升.典型互营丁酸氧化菌与产电菌之间主要通过两种方式进行种间电子传递:种间氢传递(IHT)[7]和直接种间电子传递(DIET)[8].Li 等[9]的研究表明,经丁酸盐驯化的 MEC 性能(最大产氢量、电流密度和平均产氢速率)均优于其他驯化方式.然而,该研究侧重于对比不同底物驯化后 MEC 系统降解性能,并未关注互营丁酸氧化菌与产电菌的互营体系如何受到底物影响,尤其缺乏驯化阶段的一个典型周期内 MEC 系统性能指标的变化与响应关系,阻碍了互营体系理化特性解析、三相界面电活性生物膜构建及底物去除途径多样化耦合等方面的认识.尽管丁酸盐驯化被证实可以有效提升 MEC 对丁酸以及总 VFAs 的降解率,但仍面临丁酸降解效率不足以及对丁酸型发酵液降解机制认识匮乏的问题.阻碍了丁酸钠驯化 MEC 对于复杂底物的降解规律及微生物群落结构的动态响应机制的认识,制约了系统代谢效能与电化学性能的提升.

因此,本文聚焦剩余污泥丁酸型发酵液,分别以丁酸钠及乙酸钠作为驯化底物,比较了 MEC 系统在驯化阶段的电化学性能和产气行为的差异,并考察了驯化底物对后续 MEC 降解丁酸型发酵液效能的影响.通过有机物去除、电化学性能、产氢特性以及微生物群落结构分析,阐明了驯化底物驱动下阳极功能菌群构建、体系菌群互营共生关系的响应机理,旨在为强化 MEC 对剩余污泥丁酸型发酵液的降解与产氢提供参考.

1 材料与方法

1.1 试验材料

剩余污泥来自实验室某序批式(SBR)反应器的排泥,该反应器体积 6L,以人工配置的乙酸钠溶液(COD 浓度 1000mg/L)为碳源,接种污泥取自南京市某污水处理厂二沉池回流污泥.

碱预处理可加快剩余污泥絮体破碎、细胞破裂并溶出更多有机质[10],有利于丁酸梭菌等产氢发酵菌的富集,生成更高浓度的丁酸[11].因此,本研究采用碱预处理污泥发酵制备丁酸型发酵液.首先,用 4mol/L 的 NaOH 溶液将剩余污泥 pH 值调至 10.0,并在持续搅拌条件下(140r/min)保持该 pH 值 10min,然后在 4 ℃条件下静置 24h[12].上述污泥即为碱预处理污泥.剩余污泥和碱预处理污泥性质如表 1 所示.

表 1 剩余污泥和碱预处理污泥的性质

Table 1 Characteristics of raw and alkali-pretreated sludge

指标	剩余污泥	碱预处理污泥
SS(g/L)	13.8	8.5
VSS(g/L)	6.45	5.38
TOC(mg/L)	985	2405
TCOD(mg/L)	22000	13200
SCOD(mg/L)	2083	4215
pH 值	6.8	9.8
VFAs(mg/L)	842	1328
蛋白质(mg/L)	875	2130
多糖(mg/L)	250	537

注:SS:悬浮固体;VSS:挥发性悬浮固体;TOC:总有机碳;TCOD:总化学需氧量;SCOD:溶解性化学需氧量.除SS、VSS、TCOD、pH值外,其他指标取污泥离心后的上清液测试;VFAs以COD计.

1.2 发酵试验

在初始驯化阶段,将 150mL 碱预处理污泥与 350mL 培养基(含 10g/L 葡萄糖、1g/L 酵母膏和 5g/L 蛋白胨)混合均匀,加入 HCl 或 NaOH 溶液调节发酵系统 pH 值(5.5 和 9.8),并通过添加葡萄糖调节 C/N 比(13 和 150),然后经 N_2 吹扫后置于(35±1)℃,140r/min 条件下厌氧发酵,以确立污泥发酵适宜的操作条件.在传代培养阶段,选取丁酸占比最高的发酵组(pH 值 5.5,C/N 比 150),取其上清液 50mL 与 150mL 碱预处理污泥及 300mL 上述培养基混合,在相同条件下持续发酵,直至系统 pH 值稳定于 7.0 且 VFAs 中丁酸占比基本稳定且保持较高水平.在最终发酵产酸阶段,向发酵瓶中添加 450mL 碱预处理污泥及 50mL 驯化成熟的种泥,用 HCl 溶液将 pH 值调整为 6.0,并控制 C/N 比为 150. N_2 吹扫密封后于(35±1)℃,140r/min 振荡发酵.期间每 24h 监测 pH 值、气体产量及 VFAs 浓度,当发酵液中 VFAs 浓度出现下降时终止发酵,收集上清液为目标丁酸型发酵液.

1.3 MEC 启动与运行

采用单室型 MEC,结构见图 1.有机玻璃材质,内部尺寸为 80mm×80mm×90mm(容积 567mL).顶部设有取样孔、集气孔及电极插孔(橡胶塞密封).阳极为碳纤维刷,尺寸为 6cm(长)×5cm(直径),表面积约 0.66m^2.阴极为碳布(CeTech,W0S1009),表面涂覆铂催化剂(0.5mg/cm^2).外回路施加 0.7V 直流电压,并串联一个 10Ω电阻.

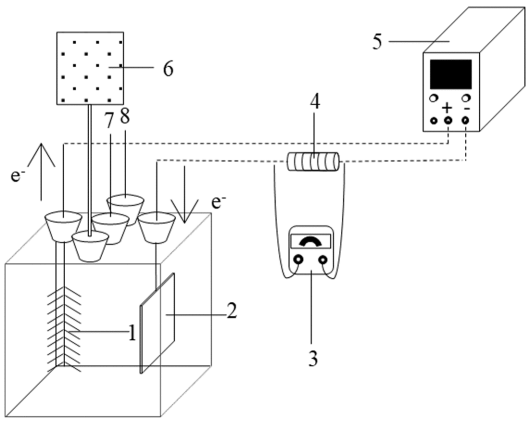


图 1　单室 MEC 装置

Fig.1　Configuration of single-chamber MEC

1.阳极碳纤维刷;2.阴极碳布;3.万用表;4.电阻;5.直流电源;6.集气袋;7.取样孔;8.参比电极插孔

启动阶段,取 180mL 剩余污泥与 360mL 磷酸盐缓冲营养液混合,用 NaOH 溶液调节 pH 值为 7.0.分别采用乙酸钠或丁酸钠作为唯一碳源,缓冲营养液成分为:1.5g/L 乙酸钠或丁酸钠,2.41g/L KH_2PO_4, 7.35g/L $K_2HPO_4{\cdot}3H_2O$,0.31g/L NH_4Cl, 0.13g/L KCl, 12.50mL/L 微量元素溶液及 5mL/L 维生素溶液.其中微量元素溶液和微生物溶液成分参见文献[13-14].MEC 于室温(24±2)℃间歇流运行,每隔 24h 测量外电阻两端电压,当电压达峰值后下降时更换磷酸盐缓冲营养液(静置 2h 后置换 360mL),重复上述步骤至相邻 2 个运行周期的峰值电压接近时,认为 MEC 装置启动成功.

运行阶段,向上述驯化成功后的 MEC 注入 270mL 污泥发酵液与 270mL 无碳源磷酸盐缓冲液,调节 pH 值为 7.0,以此混合液(COD 浓度 3252mg/L,正丁酸 1931mg/L,异丁酸 158mg/L,乙酸 527mg/L,丙酸 263mg/L,正戊酸 257mg/L,异戊酸 116mg/L)作为运行阶段进料.维持 0.7V 电压、间歇流及室温条件,每日调节 pH 值至 7.0 并磁力搅拌.每 10d 为一个运行周期,周期结束时重新饲入新鲜底物.待电流密度表现出周期间高度可重复性(变异系数<5%)后,每日定时取样(3 平行试验,误差棒基于同一时间点采集的 3 个样品的重复试验计算,n=3)分析.

1.4　分析方法

常规水质指标(SS、VSS、SCOD 和 TCOD)等参照国家标准方法[15]测定.MEC 外回路电阻两端电压采用万用表(DT-107,CEM 华盛昌)监测,并通过欧姆定律计算电流.气体含量采用气相色谱法测定(GC-4000A,东西分析).VFAs 浓度采用气相色谱仪(GC-7890A,Agilent)检测.采用电流密度、产气速率、氢气产率、阴极氢气回收率和能量回收率评估 MEC 性能,其中电流密度(A/m^3)为单位反应器容积下的电流密度;产气速率(m^3/(m^3·d))为单位时间内单位反应器容积的产气量;氢气产率(mL/mg)为以底物浓度表示的单位质量 COD 产生的氢气量;阴极氢气回收率(%)为收集的氢气量与根据电流计算出的氢气产量的比值;能量回收率(%)为产生的氢气所含有的能量与外加电源消耗的电能的比值,计算公式如下:

$$\eta_E = \frac{n_{H_2} \cdot \Delta H_{H_2}}{E_{ap}\int_{t=0}^{t} I dt} \quad (1)$$

式中:η_E 为能量回收率,%;n_{H_2} 为产生的氢气的物质的量,mol; ΔH_{H_2} 为氢气燃烧的热值,-285.8kJ/mol; E_{ap} 为外加电压,V;t 为系统运行时间,s;I 为回路电流,A.

阳极生物膜电化学特性采用循环伏安法(CV)测定.CV 测试采用电化学工作站(CHI630B,辰华),选择三电极体系,扫描范围为-1.5~+1.0V,扫描速率为 50mV/s.微生物群落结构分析在 MEC 稳定运行 4 个周期后进行:剪取阳极碳纤维生物膜,去离子水冲洗后-80℃保存,由上海美吉生物有限公司基于 MiSeq 平台完成高通量测序.

2　结果与讨论

2.1　驯化底物对 MEC 启动的影响

由图 2 可知,启动阶段一个反应周期约 13~15d 左右,前 5d 为微生物适应期.与乙酸钠组相比,以丁酸钠为底物时,一个反应周期的所需时间更长(约 14~15d),同时稳定输出的电流密度更大.第一个周期最大稳定电流密度分别为:乙酸钠组为 14.62A/m^3, 丁酸钠组为 24.42A/m^3;第二个周期分别为 16.53, 24.67A/m^3.研究表明,微生物利用丁酸盐的代谢过程较乙酸盐代谢过程缓慢,可能因为丁酸分子量大,相比乙酸更难被产电菌直接利用,导致底物释放电子速率较慢,产电持续时间较长[16].本研究中采用丁酸钠为底物的 MEC 获得了更大的电流密度,可能与其降解途径有关:丁酸首先通过丁酸氧化菌 *Syntrophomonas* 和 *Synergistaceae* 等转化为乙酸,随后乙酸再被产电菌 *Geobacter* 和 *Pseudomonas* 等直

接利用,两个过程均有电子输出[17].

由图 3 可知,乙酸钠组在 0.18V 处呈现出较为明显的氧化峰,峰值电流为 90mA;丁酸钠组在 0.15V 扫描电势下有微弱的氧化峰,峰值电流达 135mA.虽然乙酸钠为底物时氧化还原峰更明显,但丁酸钠条件下峰值电流更高,这是因为产电菌(如 *Geobacter*)的电子传递(EET)依靠外膜细胞色素(如 OmcE、OmcS 和 OmcZ)完成[18],研究发现 OmcZ(范围−0.630~0.270V)和 OmcS(范围−0.570~0.250V)与 *Geobacter* 外膜细胞色素 c(c−Cyt)介导的 EET 相关[19].由此推断,丁酸钠驯化条件下的氧化峰值更高,可能源于产电菌与丁酸氧化菌之间形成的 EET 过程.

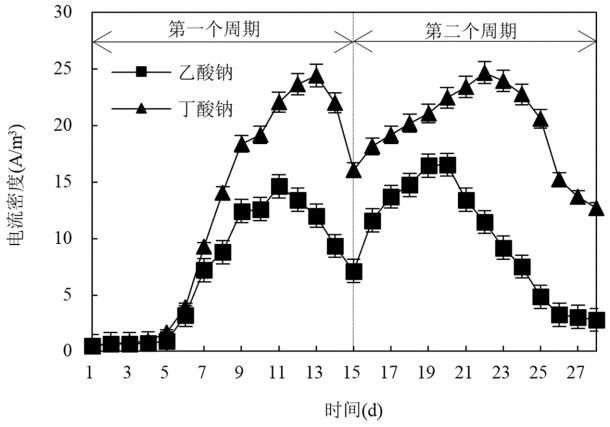


图 2 不同底物驯化启动的 MEC 电流密度

Fig.2 Changes in current density of MECs with different substrates

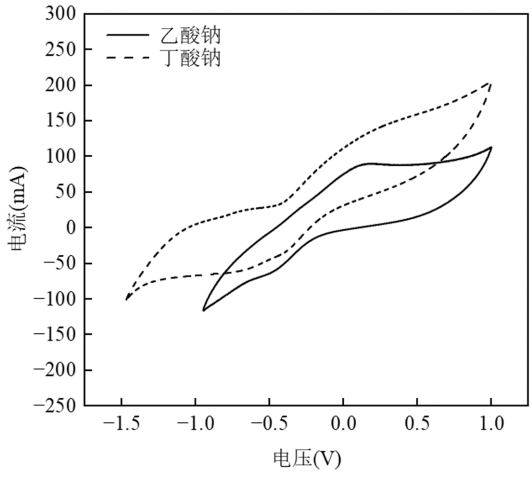


图 3 以不同底物驯化启动 MEC 的 CV 曲线

Fig.3 CV curves of MECs with different substrates

由图 4 可见,产气速率随时间呈先升后降的趋势.第 1 个周期,乙酸钠组最高产气速率出现在第 11d,而丁酸钠组最高产气速率出现在第 12d,乙酸钠组平均产气速率为 0.065m³/(m³·d),而丁酸钠组为 0.114m³/(m³·d).第 2 个周期,乙酸钠组最高产气速率出现在第 6d,平均产气速率为 0.110m³/(m³·d);而丁酸钠组最高产气速率出现在第 8d,平均产气速率为 0.212m³/(m³·d).丁酸钠驯化组的产气速率显著高于乙酸钠驯化组,这与电流密度的变化趋势一致.可能因为在 0.7V 施加电压下,阴极电势不足以驱动氧还原反应(ORR)等竞争性反应,使得传递至阴极的电子主要用于质子还原产氢[20].

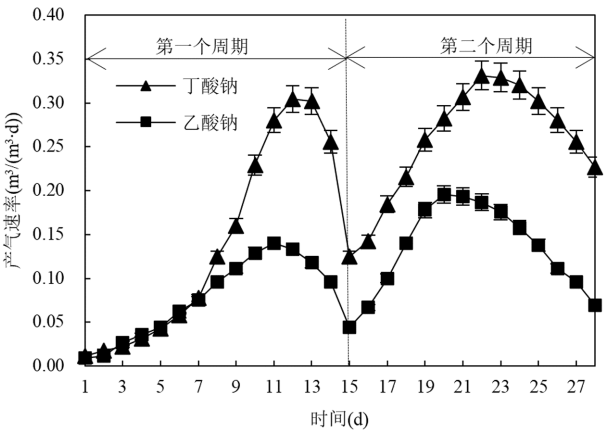


图 4 以不同底物驯化启动的 MEC 产气速率

Fig.4 Changes in gas production rate of MECs with different substrates

2.2 不同启动方式的 MEC 降解污泥丁酸型发酵液的效能

2.2.1 电化学特性 运行阶段系统稳定后,如图 5 所示,加入污泥发酵液后,反应器运行前 3d,电流密度随时间逐渐增大.反应初期,底物浓度较大,阳极微生物活性较高,因此显示较高的电流密度.运行第 3d,丁酸钠驯化组获得较大的电流密度峰值(19.00A/m³),而乙酸钠驯化组为 16.78A/m³,略低于前者.3d 后可利用的乙酸底物消耗殆尽,电流密度呈下降趋势.研究表明,采用不同类型底物驯化会对 MEC 阳极生物膜产电菌群产生影响,采用乙酸盐为单一底物驯化的 MEC 以硫还原地杆菌(*Geobacter sulfurreducens*)为主,仅以阳极作为唯一末端电子受体氧化甲酸、乳酸和乙酸进行产氢,难以利用丙酸或丁酸[21],从而造成电流密度差异.

一个周期(10d)结束后,如图 6 所示,两组均出现了明显的氧化还原峰.乙酸钠驯化组在 0.40V 处有

明显氧化峰,峰值电流为 63.6mA;丁酸钠驯化组在0.45V 处有明显氧化峰,峰值电流为 78.1mA.丁酸钠驯化组处理污泥发酵液时,氧化峰更明显且峰值电流更高,说明该 MEC 系统阳极生物膜电活性更高.

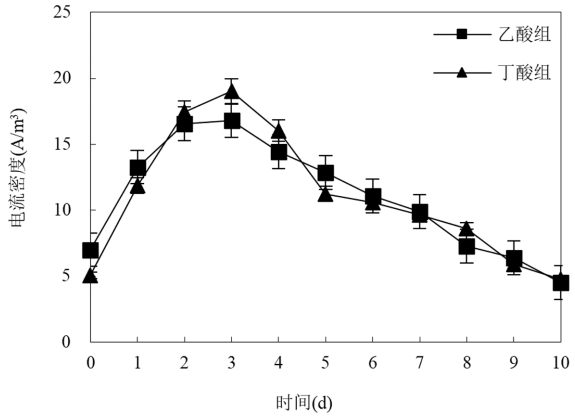


图 5　以污泥发酵液为底物时 MEC 电流密度

Fig.5　Changes in current density of MECs with sludge fermentation broth

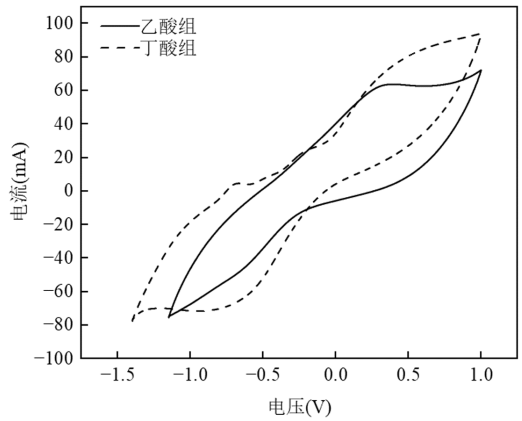


图 6　以发酵液为底物时 MEC 的 CV 曲线

Fig.6　CV curves of MECs with sludge fermentation broth

2.2.2　产氢效能　如图 7 所示,产氢速率随时间呈先升后降的趋势,与电流密度变化一致.最高产氢速率均出现在第 3d,但丁酸钠驯化组平均产氢速率较高(0.068m^3/(m^3·d)),乙酸钠驯化组为 0.032m^3/(m^3·d).可见,改变MEC驯化阶段的底物,可使产氢速率得到大幅提高.原因可能是以丁酸钠为底物驯化时,有利于丁酸氧化菌群的富集,通过不同细菌的互营共生关系,不仅发酵液中的乙酸可被产电菌高效降解,丁酸也可得到有效去除,显著提升了氢气产量.

由表 2 可见,两组反应器的平均产氢速率、氢气产率、阴极氢气回收率和能量回收率差异显著.丁酸钠驯化组显现出较好的能源回收潜力,能量回收率为118.8%,输入的电能更加高效地转化为氢能.研究发现[22],产氢效率主要依赖于 VFAs 去除率,VFAs 去除率越高,体系产氢能力越强,因此推测丁酸钠驯化启动的MEC 系统 VFAs 去除率更高.采用乙酸钠驯化启动的 MEC 系统,在一个运行周期的后期,受营养物质的限制,体系中部分微生物(如嗜氢产甲烷菌)消耗 H_2 以进行代谢活动,导致累积产氢量减少.Liu 等[23]利用超声预处理后的污泥发酵液作为 MEC 底物进行产氢研究,结果表明,稀释后的发酵液氢气产率最高(1.2mL/mg),SCOD 去除率为 60%,能量回收率为155%.本试验氢气产率远低于 Liu 等[23]的研究,可能因为受 VFAs 去除率限制,导致累积产氢量较少.

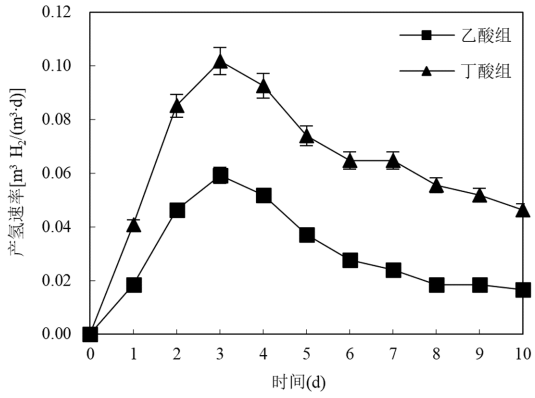


图 7　以污泥发酵液为底物时 MEC 产氢速率

Fig.7　Changes in hydrogen production rate of MECs with sludge fermentation broth

表 2　以污泥发酵液为底物时 MEC 产氢性能

Table 2　Hydrogen production of MECs with sludge fermentation broth

启动阶段底物	平均产氢速率 [m^3/(m^3·d)]	氢气产率 (mL/mg)	阴极氢气回收率(%)	能量回收率 (%)
乙酸钠	0.032	0.171	23.92	58.8
丁酸钠	0.068	0.308	50.88	118.8

2.2.3　有机物去除　如图 8 所示,剩余污泥经碱预处理后,细胞壁破裂释放出大量蛋白质和多糖,进而水解产生大量 VFAs,因此污泥发酵液中 VFAs 含量较高,且 VFAs 组分以丁酸为主,乙酸次之,两者质量浓度之比约为 4:1.

反应初始阶段(0~4d),乙酸消耗速率最大,其他种类 VFAs 浓度波动不大,虽然此时 VFAs 为 MEC 反应器主要碳源,但乙酸容易被直接利用,嗜乙酸产甲烷菌等优先利用乙酸进行生长繁殖及产甲烷过

程[16].此时,VFAs 的变化速率与图 7 中产气速率、图 5 中电流密度的变化速率一致.4d 后,乙酸浓度出现上升趋势,正丁酸和丙酸浓度均有降低,表明阳极微生物利用正丁酸和丙酸的代谢过程伴随着乙酸产生[24].反应第 10d,丁酸钠驯化组各 VFAs 去除率均高于乙酸钠驯化组,按去除率从高到低排序为乙酸>丙酸>正丁酸>正戊酸>异戊酸>异丁酸.由上述结果可见,以丁酸钠为底物驯化启动的 MEC 系统不仅可以提高丁酸降解效果(与乙酸钠驯化启动的 MEC 系统相比,丁酸降解率提高了 11.26%),也可同时提高其他 VFAs 组分的去除率.这与表 2 中丁酸钠驯化组更高的产氢性能与能量回收率结果一致.但丁酸去除率有待进一步提高,与之形成对比的是两组反应器乙酸去除率均达 50%以上,表明在 MEC 产氢过程中,产电菌 优先利用乙酸.乙酸钠驯化系统的总 VFAs 去除率为 32.74%,丁酸钠驯化系统为 41.76%,较低的丁酸去除率是造成总 VFAs 去除率较低的重要因素.

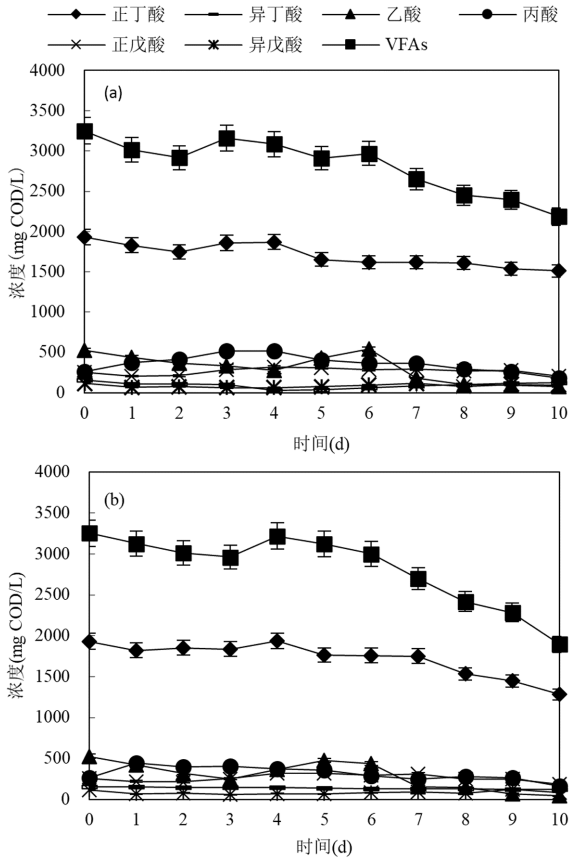


图 8 以污泥发酵液为底物时,乙酸钠驯化组(a)与丁酸钠驯化组(b)MEC 中 VFAs 变化

Fig.8 Changes in VFAs of MECs with sludge fermentation broth (a) Acetate-acclimated (b) Butyrate-acclimated

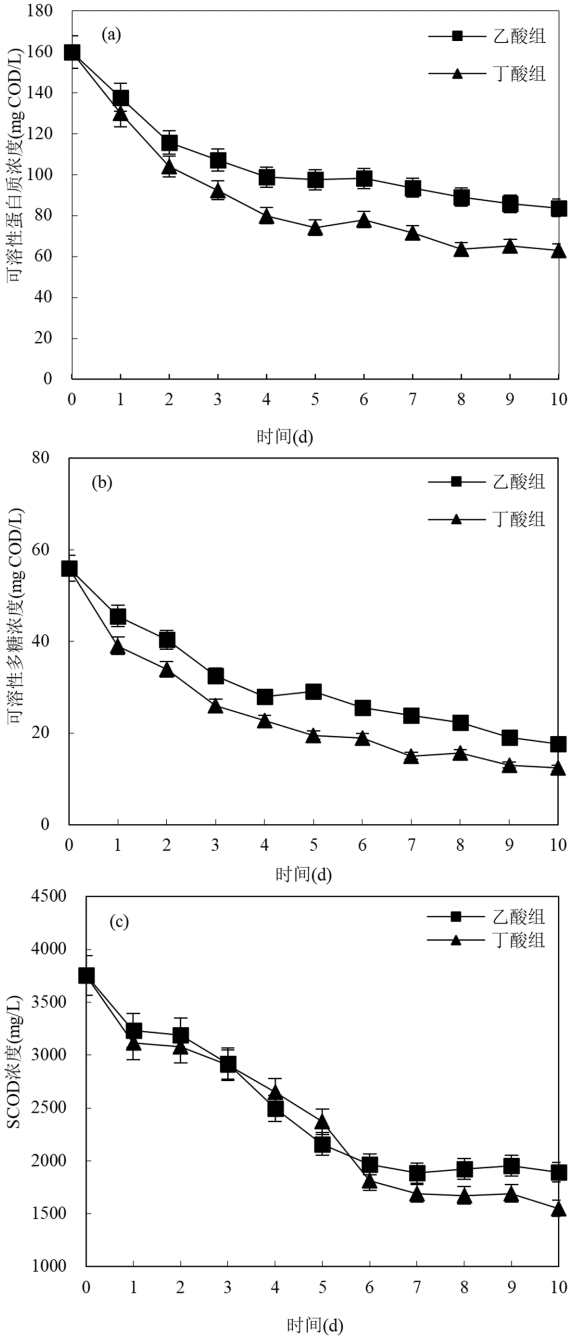


图 9 以污泥发酵液为底物时 MEC 中溶解性蛋白质(a)、溶解性多糖(b)及 SCOD(c)变化

Fig.9 Changes in soluble protein (a), soluble polysaccharides (b), and SCOD (c) of MECs with sludge fermentation broth

如图 9(a)所示,在 MEC 系统中,溶解性蛋白质与 VFAs 浓度变化一致,整体呈下降趋势.反应前 4d,溶解性蛋白质去除速率较快,乙酸钠驯化组的溶解性蛋白质浓度下降 61mg COD/L,丁酸钠驯化组下降 80mg COD/L,去除率分别为 38.13%和 50.00%.反应初期,底物中营养物质充足,微生物新陈代谢活动旺盛,利用大量蛋白质合成自身细胞结构,导致蛋白质

浓度降低[25].反应 4d 后,溶解性蛋白质浓度呈上升趋势,可能因为易被产电菌直接利用的小分子有机物消耗殆尽,微生物对营养物质存在竞争作用,导致部分微生物营养缺乏而死亡,水解菌对死亡微生物进行破壁作用,释放有机质,导致体系中溶解性蛋白质浓度升高[26].反应第 10d,乙酸钠驯化系统的溶解性蛋白质浓度下降 76mg COD/L,丁酸钠驯化系统下降 97mg COD/L,相应去除率分别为 47.50%和 60.63%.

如图 9(b)所示,反应前 4d,乙酸钠驯化组的溶解性多糖浓度下降 28mg COD/L,丁酸钠驯化组下降 33mg COD/L,相应去除率分别为 50.00%和 58.93%,略高于同时期的溶解性蛋白质去除率.之后,溶解性多糖消耗速率明显减缓,原因同上(细胞壁破裂释放出多糖等有机物)[26].9d 后趋于稳定, 此时去除率丁酸钠驯化组为 78.57%(减少 44mg COD/L)显著高于乙酸钠驯化组 67.85%(减少 38mg COD/L).上述试验结果表明,以剩余污泥丁酸型发酵液为底物的 MEC 系统中,溶解性多糖的去除率高于蛋白质,可能因为与蛋白质相比,产酸菌优先利用糖类物质进行发酵产酸[27].

如图 9(c)所示,发酵液中 SCOD 主要包括 VFAs、可溶性蛋白和可溶性多糖[28].反应前 4d, SCOD 浓度显著降低(从 3252mg/L 至 2961mg/L),主要是因为 VFAs 的快速消耗.这表明发酵液初期丰富的 VFAs 使得产电菌处于优势地位,活性较强,易于利用体系中小分子有机物进行产氢活动,导致产氢速率在前 3d 呈上升趋势.反应 4d 后,SCOD 浓度下降趋势明显减缓,可能因为反应体系中发酵产酸菌和产电菌的代谢活性不同,导致溶解性有机物的生成量和消耗量不平衡,使 SCOD 浓度出现波动.周期终点丁酸钠驯化组 SCOD 去除率达 58.67%(减少 2200mg/L),显著高于乙酸钠驯化组 49.59%(减少 1861mgL).

2.3　MEC 阳极生物膜微生物群落结构

为探究驯化底物与污泥发酵液对微生物群落结构的调控机制,对比分析两组体系:BF-MEC(本试验:丁酸钠驯化+丁酸型发酵液)和 AF-MEC(本课题组已发表文献[29]:乙酸钠驯化+乙酸型发酵液)的微生物群落结构差异.

2.3.1　微生物 Alpha 多样性　如表 3 所示,BF-MEC 样品 Coverage 达 0.995,AF-MEC 样本 Coverage 达 0.960,均满足可靠性要求.BF-MEC 系统虽然物种总数(OTUs 和 Chao1)相对较少,但群落内部更趋向均衡分布;AF-MEC 则表现出更加多样的微生物种类,并且由于阳极微生物群落中变形菌门(Proteobacteria)更具优势地位(60.0%),从而导致 Shannon 指数相对下降和 Simpson 指数上升.

表 3　MEC 阳极生物膜细菌群落 Alpha 多样性

Table 3　Alpha diversity of bacterial community of anode biofilm in MECs

样品	OTUs	Chao1	Shannon	Simpson	Coverage
BF-MEC	924	1052	4.92	0.021	0.995
AF-MEC	4744	21870.1	3.822	0.194	0.960

2.3.2　微生物群落结构　如图 10 所示,与 AF-MEC 相比,BF-MEC 中拟杆菌门(Bacteroidetes)和厚壁菌门(Firmicutes)的相对丰度显著提升,分别增加了 21.0%和 15.7%.其中 Firmicutes 以 34.8%成为最优势菌门;而在 AF-MEC 中变形菌门(Proteobacteria)以 60.0%占据绝对优势.Bacteroidetes 为典型的发酵菌门,通过水解蛋白质及多糖生成可溶性有机物(如氨基酸、单糖等),并进一步代谢生成乙酸等 VFAs,这一过程可能导致了水解阶段 SCOD 的短暂积累.上述结果与图 9 (c)中 SCOD 及图 8 (b)中 VFAs 去除率变化一致.Firmicutes 兼具产电与发酵产酸功能,通过电子传递以及直接氧化有机物推动 SCOD 降解.上述两种菌门的丰度增加最终导致 BF-MEC(58.67%)相对 AF-MEC(48.53%)表现出更高的 SCOD 去除效率.这一差异可能归因于微生物的底物代谢特性:Proteobacteria 在厌氧消化过程中可利用丙酸、丁酸和乙酸,而 Firmicutes 主要参与丁酸降解[30].

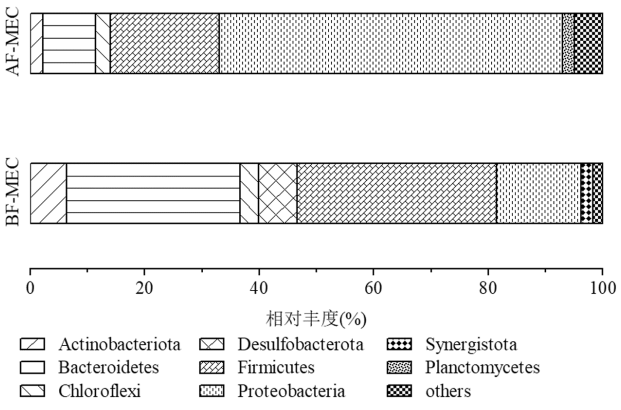


图 10　MEC 阳极生物膜微生物群落组成(门水平)

Fig.10　Bacterial community composition of anode biofilm of MECs at phylum level

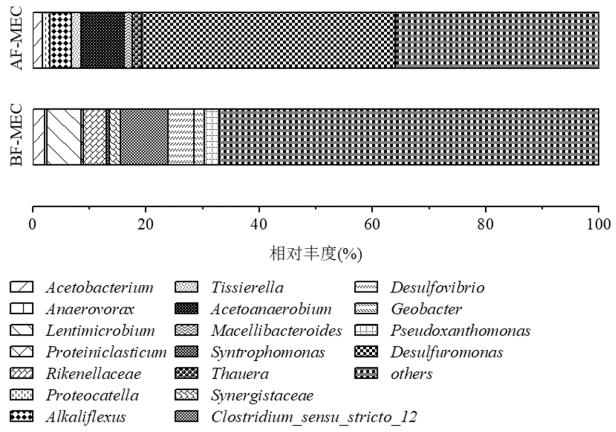


图 11 MEC 阳极生物膜微生物群落组成(属水平)

Fig.11 Bacterial community composition of anode biofilm of MECs at genus level

如图 11 所示,AF-MEC 阳极生物膜优势菌属较为集中,主要包括 *Desulfuromonas*(44.7%)、*Acetoanaerobium*(7.7%)、*Alkaliflexus*(3.8%)、*Acetobacterium*(1.8%)等.该群落依赖产电菌实现有机物氧化,但缺乏针对复杂底物的协同降解能力.BF-MEC 中优势菌属为 *Clostridium sensu stricto12*(8.3%)、*Lactobacillus*(6.0%)、*Desulfovibrio*(4.6%)、*Rikenellaceae*(4.1%).BF-MEC 优势菌属中已知的发酵产酸菌包括:醋酸杆菌属(*Acetobacterium*)、厌氧弧菌属(*Anaerovorax*)、瘤胃解蛋白菌(*Proteiniclasticum*)、*Rikenellaceae* 和 *Lentimicrobium*.由于发酵液中存在溶解性多糖、蛋白质等充足底物,发酵产酸菌群均可得到有效富集.BF-MEC 优势菌属中已知的电活性菌属包括:梭状芽孢杆菌属(*Clostridium sensu stricto12*)、脱硫弧菌属(Desulfovibrio)、地杆菌属(*Geobacter*)和假单胞菌属(*Pseudoxanthomonas*).*Geobacter* 是目前报道的与 EET 过程最直接的功能菌群,也是唯一利用导电菌毛或膜细胞色素将电子从微生物转移至电极的电活性微生物[31].而 *Desulfovibrio* 和 *Pseudoxanthomonas* 则具有辅助其他微生物参与 EET 的作用[32].上述结果支撑了图 3 中 CV 曲线的产生原因.值得注意的是,在 BF-MEC 中存在的互营单胞菌属(*Syntrophomonas*)为典型的丁酸氧化菌,其在厌氧条件下可将丁酸氧化为乙酸和 H_2,并进一步被产电菌作为电子供体利用[33].Zou 等[34]发现 *Synergistaceae* 也能促进 VFAs 向乙酸转化,因此 *Syntrophomonas* 和 *Synergistaceae* 相对丰度的增加能促进体系中乙酸的产生.推断丁酸首先被 *Syntrophomonas* 和 *Synergistacea* 降解成乙酸,乙酸再作为产电菌的电子供体被利用.这解释了图 8(b)中乙酸浓度上升现象.与 AF-MEC 相比,BF-MEC 中产电菌相对丰度较低,可能是因为其丁酸浓度较高,抑制了电活性微生物的富集.

3 结论

3.1 丁酸钠驯化 MEC 启动周期延长(14~15d),但稳定输出的电流密度显著提升(24.42~24.67A/m^3),阳极生物膜产电菌活性更强,产气速率更大(平均产气速率 0.212m^3/(m^3·d)).

3.2 运行阶段处理丁酸型发酵液时,丁酸钠驯化组表现出更大的电流密度峰值(19A/m^3)和更明显的氧化峰(峰值电流 78.1mA);不仅乙酸可被产电菌高效利用,丁酸和丙酸也可得到有效去除,平均产氢速率 0.068m^3/(m^3·d),SCOD 去除率 58.67%,显示出较大的能源回收潜力(能量回收率 118.8%).

3.3 MEC 阳极微生物群落结构分析表明,AF-MEC 与 BF-MEC 的微生物群落结构差异明显.AF-MEC 中优势菌属比较集中,特点是 *Desulfuromonas* 菌属丰度高; BF-MEC 中丁酸氧化菌(*Syntrophomonas*)得以筛选富集,并实现了不同功能菌之间的协同作用.研究表明,丁酸钠驯化的 MEC 有效利用并降解剩余污泥丁酸型发酵液中的丁酸,是获得高电流密度峰值和高能量回收率的原因.

参考文献:

[1] 刘芝宏,魏瑶丽,樊雅欣,等.游离亚硝酸预处理对剩余污泥电解及微生物群落结构的影响 [J]. 中国环境科学, 2019,39(7):2953-2959.
Liu Z H, Wei Y L, Fan Y X, et al. Role of free nitrous acid on waste activated sludge bio-electrolysis and key microflora shift [J]. China Environmental Science, 2019,39(7):2953-2959.

[2] Wang W, Lee D J, Lei Z F. Integrating anaerobic digestion with microbial electrolysis cell for performance enhancement: A review [J]. Bioresource Technology, 2022,344:126321.

[3] Wang T, Kuang B, Ni Z, et al. Stimulating anaerobic degradation of butyrate via *Syntrophomonas wolfei* and *Geobacter sulfurreducens*: characteristics and mechanism [J]. Microbial Ecology, 2023,85(2): 535-543.

[4] Zhao Z Q, Zhang Y B, Yu Q L, et al. Communities stimulated with ethanol to perform direct interspecies electron transfer for syntrophic metabolism of propionate and butyrate [J]. Water Research, 2016, 102:475-484.

[5] Hao L, Michaelsen T Y, Singleton C M, et al. Novel syntrophic bacteria in full-scale anaerobic digesters revealed by genome-centric metatranscriptomics [J]. The ISME Journal, 2020,14(4):906-918.

[6] Zhou X, Chen C, Wang A, et al. Rapid acclimation of methanogenic

granular sludge into denitrifying sulfide removal granules [J]. Bioresource Technology, 2011,102(8):5244−5247.

[7] Shen L, Zhao Q, Wu X, et al. Interspecies electron transfer in syntrophic methanogenic consortia: From cultures to bioreactors [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016,54:1358−1367.

[8] Lu L, Xing D, Ren N, et al. Syntrophic interactions drive the hydrogen production from glucose at low temperature in microbial electrolysis cells [J]. Bioresource Technology, 2012,124:68−76.

[9] Li X, Zhang R, Qian Y, et al. The impact of anode acclimation strategy on microbial electrolysis cell treating hydrogen fermentation effluent [J]. Bioresource Technology, 2017,236:37−43.

[10] 宋青青,任宏宇,孔凡英,等.不同预处理方法促进剩余污泥发酵制氢研究进展 [J]. 中国环境科学, 2021,41(10):4736−4744.
Song Q Q, Ren H Y, Kong F Y, et al. Research progress on enhanced hydrogen production from waste sludge by different pretreatment methods [J]. China Environmental Science, 2021,41(10):4736−4744.

[11] Atasoy M, Cetecioglu Z. Butyric acid dominant volatile fatty acids production: bio−augmentation of mixed culture fermentation by *Clostridium butyricum* [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020,8(6):104496.

[12] 李建政,昌　盛,刘　枫.不同预处理方法对剩余污泥厌氧发酵产氢的影响 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2011,43(6):45−50.
Li J Z, Chang S, Liu F. Effect of different pretreatment methods on fermentative hydrogen production of excess sludge [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2011,43(6):45−50.

[13] Balch W E, Fox G E, Magrum L J, et al. Methanogens: reevaluation of a unique biological group [J]. Microbiological Reviews, 1979,43(2): 260−296.

[14] Lovley D R, Greening R C, Ferry J G. Rapidly growing rumen methanogenic organism that synthesizes coenzyme M and has a high affinity for formate [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1984,48(1):81−87.

[15] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法−第 4 版 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 2002.
China Environmental Protection Agency. Water and wastewater monitoring and analysis method(4th edition) [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.

[16] 张玉鹏,李建政,刘凤琴,等.碳酸氢盐对嗜氢和嗜乙酸产甲烷菌的影响机制 [J]. 中国环境科学, 2017,37(5):1937−1944.
Zhang Y P, Li J Z, Liu F Q, et al. Mechanisms of bicarbonate's effect on hydrogenotrophic and aceticlastic methanogens [J]. China Environmental Science, 2017,37(5):1937−1944.

[17] Nguyen P K T, Das G, Kim J, et al. Hydrogen production from macroalgae by simultaneous dark fermentation and microbial electrolysis cell [J]. Bioresource Technology, 2020,315:123795.

[18] Sui M, Li Y, Jiang Y, et al. Light exposure interferes with electroactive biofilm enrichment and reduces extracellular electron transfer efficiency [J]. Water Research, 2021,188:116512.

[19] Amanze C, Zheng X, Anaman R, et al. Effect of nickel (II) on the performance of anodic electroactive biofilms in bioelectrochemical systems [J]. Water Research, 2022,222:118889.

[20] Lim S S, Fontmorin J−M, Izadi P, et al. Impact of applied cell voltage on the performance of a microbial electrolysis cell fully catalysed by microorganisms [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(4):2557−2568.

[21] Flayac C, Trably E, Bernet N. Microbial anodic consortia fed with fermentable substrates in microbial electrolysis cells: Significance of microbial structures [J]. Bioelectrochemistry, 2018,123:219−226.

[22] Kim G, Cho K−S. Bacterial synergy and relay for thermophilic hydrogen production through dark fermentation using food waste [J]. Bioresource Technology, 2025,416:131748.

[23] Liu W, Huang S, Zhou A, et al. Hydrogen generation in microbial electrolysis cell feeding with fermentation liquid of waste activated sludge [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012,37(18): 13859−13864.

[24] Li M X, Jiang N, Ye M Y, et al. Degradation and methanogenesis performance of propionate and butyrate in an anaerobic digestion and microbial electrolysis cell integrated system [J]. Fuel, 2025,392: 134875.

[25] Yin C, Shen Y, Yuan R, et al. Sludge−based biochar−assisted thermophilic anaerobic digestion of waste−activated sludge in microbial electrolysis cell for methane production [J]. Bioresource Technology, 2019,284:315−324.

[26] Cao X Q, Li S Y, Liu C L. Effect of lysozyme combined with hydrothermal pretreatment on excess sludge and anaerobic digestion [J]. Journal of Environmental Sciences, 2025,147:36−49.

[27] 彭永臻,邢立群,金宝丹,等.强碱预处理和碱性强度对剩余污泥发酵的影响 [J]. 北京工业大学学报, 2016,42(2):277−284.
Peng Y Z, Xing L Q, Jin B D, et al. Effect of super−alkali pretreatment and alkaline intensity on the waste activated sludge fermentation [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2016,42(2):277−284.

[28] Wang X T, Zhao L, Chen C, et al. Microbial electrolysis cells (MEC) accelerated methane production from the enhanced hydrolysis and acidogenesis of raw waste activated sludge [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,413:127472.

[29] 贾硕秋.微生物电解池处理剩余污泥的效能及机理研究 [D]. 南京:河海大学, 2017.
Jia S Q. Performance and mechanism of microbial electrolysis cells treating sewage sludge [D]. Nanjing:Hohai University, 2017.

[30] Xu Y H, Meng X H, Song Y N, et al. Effects of different concentrations of butyrate on microbial community construction and metabolic pathways in anaerobic digestion [J]. Bioresource Technology, 2023,377:128845.

[31] Paitier A, Godain A, Lyon D, et al. Microbial fuel cell anodic microbial population dynamics during MFC start−up [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017,92:357−363.

[32] Pisciotta J M, Zaybak Z, Call D F, et al. Enrichment of microbial electrolysis cell biocathodes from sediment microbial fuel cell bioanodes [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2012,78(15): 5212−5219.

[33] Zheng S, Wang B, Li Y, et al. Electrochemically active iron (III) - reducing bacteria in coastal riverine sediments [J]. Journal of Basic Microbiology, 2017,57(12):1045−1054.

[34] Zou H, Chen Y, Shi J, et al. Mesophilic anaerobic co−digestion of residual sludge with different lignocellulosic wastes in the batch digester [J]. Bioresource Technology, 2018,268:371−381.

作者简介：柏艺博(2000−),男,辽宁鞍山人,河海大学硕士研究生,主要研究方向为污水处理及资源化利用理论与技术.发表论文 1 篇.231305010001@hhu.edu.cn.