

谭慧杰,于德林,李沈卓,等.预处理协同合成气强化剩余污泥发酵产酸效能及机理[J].中国环境科学,2025,45(5):2577-2586.

Tan H J, Yu D L, Li S Z, et al. Performance and mechanisms of short-chain fatty acids production from waste activated sludge fermentation enhanced by pretreatment synergistic syngas[J]. China Environmental Science, 2025,45(5):2577-2586.

预处理协同合成气强化剩余污泥发酵产酸效能及机理

谭慧杰^{1,2},于德林¹,李沈卓¹,段燕青³,魏瑶丽¹,周爱娟^{1*},岳秀萍¹(1.太原理工大学土木工程学院,山西太原030024; 2.山西山安立德环保科技有限公司,山西太原030032; 3.太原工业学院环境与安全工程系,山西太原030008)

摘要:为提升污泥厌氧发酵产酸效能,在已证实合成气的参与能提升污泥发酵效能基础上,考察了不同化学预处理联合合成气介导污泥发酵体系的影响。结果表明,游离亚硝酸盐联合过氧乙酸(FNA/PAA)实验组的短链脂肪酸(SCFAs)产量最高((5520.20±204.99)mg COD/L);然而,FNA/PAA组仅50.4%和35.8%的H₂和CO利用率,热碱预处理(TAP)实验组能有效利用合成气(H₂利用率99.8%;CO利用率95.8%),且SCFAs产量达到(4663.67±163.86)mg COD/L。三维荧光光谱结果表明:TAP组具备更优的剥离胞外聚合物及剩余污泥溶胞效能,同时该实验组实现了厌氧发酵进程中产酸功能菌群的高度富集,Firmicutes占比高达59.0%。此外,能够代谢合成乙酸、乙醇和H₂的*Romboutsia*菌属在碱预处理(AP)和TAP组中占比最高,分别为19.2%和21.3%。

关键词: 剩余污泥; 预处理; 合成气; 厌氧发酵; 短链脂肪酸

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)05-2577-10

Performance and mechanisms of short-chain fatty acids production from waste activated sludge fermentation enhanced by pretreatment synergistic syngas. TAN Hui-jie^{1,2}, YU De-lin¹, LI Shen-zhuo¹, DUAN Yan-qing³, WEI Yao-li¹, ZHOU Ai-juan^{1*}, YUE Xiu-ping¹ (1.College of Civil Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2.Shanxi Shan'an Lide Environmental Science & Technology Co., LTD, Taiyuan 030032, China; 3.Department of Environmental and Safety Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China). *China Environmental Science*, 2025,45(5): 2577~2586

Abstract: To enhance the acid production efficiency of sludge anaerobic fermentation, based on the established evidence that the inclusion of syngas improved waste activated sludge (WAS) fermentation performance, this study investigated the effects of different chemical pretreatments combined with a syngas-mediated WAS fermentation system. The results showed that the free nitrous acid combined with peracetic acid (FNA/PAA) experimental group had the highest production of short-chain fatty acids (SCFAs) ((5520.20 ± 204.99) mg COD/L). However, the FNA/PAA group exhibited only 50.4% and 35.8% utilization rates for H₂ and CO, respectively. In contrast, the TAP group demonstrated efficient utilization of syngas, with H₂ and CO utilization rates reaching 99.8% and 95.8%, respectively. Moreover, the production of SCFAs in the TAP group achieved a significant level of (4663.67 ± 163.86) mg COD/L. At the same time, the three-dimensional fluorescence spectrum showed that TAP group had better extracellular polymer stripping and WAS lysis efficiency. TAP group also enhanced the enrichment of acid-producing functional bacteria in the anaerobic fermentation process, and significantly increased the abundance of Firmicutes to 59.0%. In addition, *Romboutsia*, which can metabolize acetic acid, ethanol and H₂, accounted for the highest proportion in alkali pretreatment (AP) and TAP groups (19.2% and 21.3%).

Key words: waste activated sludge (WAS); pretreatment; syngas; anaerobic fermentation; short-chain fatty acids (SCFAs)

近年来,剩余污泥(WAS)产量随我国污水处理能力的提高而逐年增长^[1]。厌氧发酵作为剩余污泥资源化处理的主要途径之一^[2],包含水解、酸化、产氢产乙酸和产甲烷4个阶段^[3]。短链挥发性脂肪酸(SCFAs)作为商业化学品、高附加值化合物的前体^[4]及脱氮除磷的优质碳源^[5],可以参与高附加值产品(如生物聚合物、生物柴油)的合成^[6];就污水处理厂运营而言,SCFAs可以进一步厌氧生物转化生成甲烷,也可以积累,参与反硝化和厌氧聚磷过程。然而污

泥厌氧发酵产酸效率低仍然是现阶段我们需要解决的问题。目前,研究发现影响厌氧发酵产酸效率的因素主要包括底物、pH值、温度、HRT等^[7],研究者提高SCFAs产量主要通过:提高水解速率^[8]、促进产酸过程^[9]、去除抑制因素^[10]等。

剩余污泥细胞具有半刚性细胞壁结构且被胞

收稿日期: 2024-09-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52470156,52070139)

* 责任作者, 教授, zhouaijuan@tyut.edu.cn

外聚合物(EPS)紧密包裹,这使得非溶解性的高分子有机物难以被微生物直接利用,成为限制剩余污泥高效产酸的主要因素.预处理可以有效破坏污泥絮体的胞体结构、降解 EPS、使有机物溶出,并将难降解有机材料转化为可生物降解物质改善水解限速,为酸化阶段进一步合成 SCFAs 提供有利条件^[11-12].目前已有大量研究证实超声^[13]、热^[14]、电解^[15]和高级氧化等预处理技术均可实现 SCFAs 产量的提升,而且不同预处理技术的应用也会对剩余污泥破壁及溶胞产生不同的效果.此外,剩余污泥低 C/N 的组成特性也导致有机底物的生物可给性和转化效能不理想,这也是限制 SCFAs 产量提高的另一重要因素.合成气(H₂、CO 和 CO₂)作为一种难降解固体废弃物的气化产物,可以作为外加碳源拉动污泥底质的代谢利用,从而进一步提高 SCFAs 产量,解决碳源来源问题同时也有助于实现碳平衡^[16].合成气主要通过乙酰辅酶 A 途径参与厌氧发酵产羧酸过程,相比传统化学合成更具有优势^[17].但是,预处理技术与合成气促进产 SCFAs 的耦合效能尚未有研究报道,同时,协同作用机理也需要进一步分析.

因此,本文采用碱处理(AP)、热碱处理(TAP)、高铁酸活化亚硫酸氧化(PF/SF)、游离亚硝酸盐协同过氧乙酸(FNA/PAA) 4 种技术预处理剩余污泥,探究不同预处理技术协同合成气对污泥厌氧发酵产酸效能的影响,并优化其匹配模式.通过对 SCFAs 产量与组分、有机底物和酶活性变化、微生物群落结构差异分析,阐释了预处理协同合成气强化剩余污泥厌氧发酵的作用机制,为剩余污泥资源化处理及利用提供了理论基础.

1 材料与amp;方法

1.1 实验材料

本实验剩余污泥取自山西省晋中市正阳污水净化厂的二沉池,过 40 目筛子滤除大粒径杂质,于 4℃ 静置 24h,去除上清液,放入 4℃ 冰箱保存备用.剩余污泥经 10000r/min 离心 10min,上清液经 0.45μm 滤膜过滤,分析测定相关指标.剩余污泥基本指标特性如表 1 所示.

1.2 实验设计

本研究涉及的厌氧发酵实验均在发酵瓶内进行,反应器总容积 500mL,实际有效容积 400mL,设置

5 个实验组:未预处理空白对照组、碱处理(AP)实验组、热碱处理(TAP)实验组、高铁酸活化亚硫酸氧化处理(PF/SF)实验组、游离亚硝酸盐协同过氧乙酸处理(FNA/PAA)实验组,每组设置 3 个平行.首先用高浓度 NaOH 母液(0.09g NaOH/g TS)进行 AP 处理;后放置于 85℃ 水浴锅中加热 60min 进行 TAP 处理;基于硫酸盐自由基氧化的 PF/Na₂SO₃ 法预处理污泥(物质的量比 2:3,2h)后完成 PF/SF 处理;将游离亚硝酸(FNA:2.13mg/L)加入污泥预处理 24h,后再加入过氧乙酸(PAA:100mg/g VSS)完成 FNA/PAA 处理^[18].

表 1 剩余污泥特性

Table 1 Characteristics of raw waste activated sludge

污泥指标	实际数值
总悬浮固体(TSS, g/L)	27.74 ± 0.2
挥发性悬浮固体(VSS, g/L)	12.93 ± 0.3
pH 值	7.35 ± 0.1
总化学需氧量(TCOD, g/L)	25.6 ± 0.2
可溶性化学需氧量(SCOD, g/L)	0.45 ± 0.07
溶解性碳水化合物(mg COD/L)	14.15 ± 1.2
溶解性蛋白质(mg COD/L)	320.46 ± 24.7
短链脂肪酸(SCFAs, mg COD/L)	90.55 ± 16.4

将预处理后污泥与原污泥以 9:1(体积比)混合,调节初始 pH 值至 10.0 ± 0.1,将 400mL 混合污泥分别加入五组反应器,通氮气净化 10~15min 以保证严格厌氧环境,之后于取样口向反应器内通入 1L 合成气,合成气的主要成分是 H₂、CO 和 CO₂,原始比例为 4:4:2^[19],并接入 1L 气袋.发酵瓶放置于恒温振荡箱中((35±1)℃,120r/min),厌氧发酵 10d,取样周期 1d.混合泥样经 10000r/min 离心 10min,后用 0.45μm 滤膜过滤上清液,测定指标包含溶解性蛋白质、溶解性碳水化合物、SCFAs、气体、pH 值变化、发酵第 2d 水解酶(α-葡糖苷酶和蛋白酶)活性及菌群结构差异.

1.3 分析方法

TSS、VSS、COD 测定采用国标法^[20];溶解性蛋白质浓度测定采用改良型 BCA 法;溶解性碳水化合物浓度测定采用苯酚-硫酸法^[21];溶解性蛋白质和碳水化合物 COD 转换系数分别为 1.50,1.06g COD/g^[22]; SCFAs 采用安捷伦 6890 气相色谱仪测定(配备氢火焰检测器 FID),包括乙酸(HAc)、丙酸(HPr)、异丁酸(iso-HBu)、正丁酸(n-HBu)、异戊酸(iso-HVa)、正戊酸(n-HVa),同样将其转化为 COD 计

算,换算因子分别为 1.07,1.51,1.82,2.04g COD/g^[21]. 厌氧发酵过程主要监测了 H₂、CO、CO₂ 和 CH₄ 4 种气体,由配备热导检测器(TCD)的气相色谱仪(安捷伦 7890B)测定;pH 值测定采用 HANNA 精密 pH 计; α -葡萄糖苷酶^[23]和蛋白酶^[24]的计算如式(1)和式(2),其中 S₀表示空白样品吸光度,S₁和 S₂分别表示两个平行样品的吸光度;原污泥及不同发酵体系的微生物群落采用 Illumina MiSeq 高通量测序平台分析其多样性.

$$[(S_1 - S_0) + (S_2 - S_0)] / 2 \times 0.299 \quad (1)$$

$$[(S_1 - S_0) + (S_2 - S_0)] / 2 \times 2.22 \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 SCFAs 产量及气体组分分析

不同预处理条件下合成气污泥厌氧发酵体系中的 SCFAs 产量及组分如图 1 所示.在为期 10d 的发酵过程中,FNA/PAA 组 SCFAs 产量最高达 (5520.20±204.99) mg COD/L;其次分别为:(4663.67±

163.86) mg COD/L(TAP)>(3895.76±389.25) mg COD/L(AP)>(3311.74±19.34) mg COD/L(PF/SF)>(1959.84±248.20) mg COD/L(Control).FNA/PAA 组 SCFAs 大量产生导致其 pH 值处于较低水平(图 1(c))^[25].SCFAs 组分分析(图 1(d))结果表明乙酸占比最高,其中 FNA/PAA 组乙酸浓度高达(3661.48±63.30) mg COD/L(图 1(b)),分别为 Control、AP、TAP、PF/SF 组的 3.00,1.79,1.45 和 2.04 倍.FNA/PAA 组乙酸占比 73.94%,较其他实验组分别提高了 8.11%(Control)、22.38%(AP)、20.64%(TAP)和 6.82%(PF/SF).以上结果表明,针对污泥难水解的壁垒,FNA/PAA 预处理有较为显著的产酸效能和乙酸得率,该联合预处理方式能够有效强化水解,为产酸微生物提供更丰富的代谢基质,协同合成气强化污泥厌氧发酵体系产 SCFAs,尤其是乙酸;TAP 协同合成气在污泥短程发酵中也表现优异.同样,预处理一定程度上能改变 SCFAs 组成^[26],小分子羧酸成为污泥厌氧发酵的主要产物^[27].

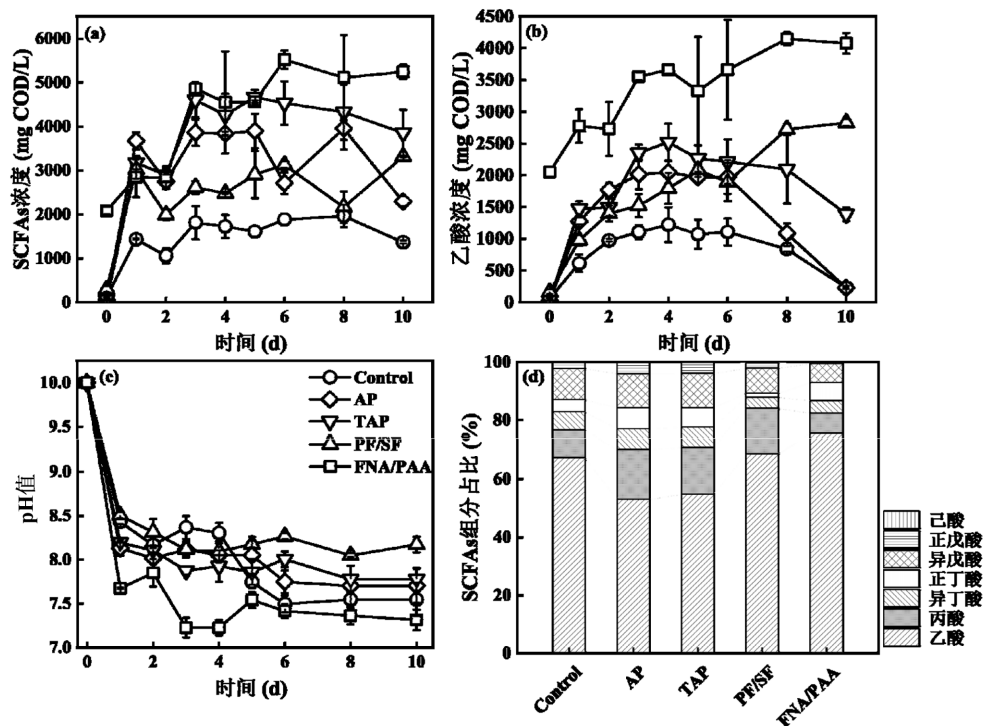


图 1 不同发酵体系内 SCFAs 产量(a)、乙酸产量(b)、pH 值(c)和 SCFAs 组分(d)变化

Fig.1 Variation of SCFAs production (a), acetic acid production (b), pH value (c) and SCFAs component (d) during different fermentation systems

不同发酵体系内气体组分变化如图 2.H₂ 作为一个重要的还原力参与到厌氧发酵产酸过程^[28],

不同实验组氢气分压均呈降低趋势,尤其是 AP 组,氢气消耗速率最快.发酵 10d,氢气基本被完全消耗.

然而对于 FNA/PAA 组,最终氢气分压保留在(0.20±0.02)bar,可能由于发酵过程产生部分氢气导致出现上升再下降的趋势.CO 和 CO₂ 作为碳源受氢气还原力的影响,参与乙酰辅酶 A 的合成^[13].CO 消耗速率与氢气变化一致,其中 TAP 组 CO 消耗最彻底,而 FNA/PAA 组 CO 分压最终维持在 0.26bar,这可能由于发酵中后段产乙酸菌活性变低,而产甲烷菌则因 pH 值降低处于较适宜的条件使得甲烷产量增加.CO₂ 分压在发酵初期快速降低, FNA/PAA 组 CO₂ 消耗速率最快,其次是 PF/SF、AP、TAP、

Control.此时发酵体系具备充足的还原力及活跃的产乙酸菌群,同时预处理又为厌氧微生物提供足够的底物用于自身代谢转化^[29].最终 CO₂ 分压趋于平稳.以上结果表明 FNA/PAA 预处理虽有助于发酵产生大量 SCFAs,但其利用气体能力不足,部分反应气体会余留体系内;而 TAP 组则能有效利用合成气,且在短程发酵中具有相对可观的 SCFAs 产量.此外,甲烷化过程会消耗乙酸等酸类物质,通常需利用初始阶段较高的 pH 值来抑制产甲烷菌的活性.

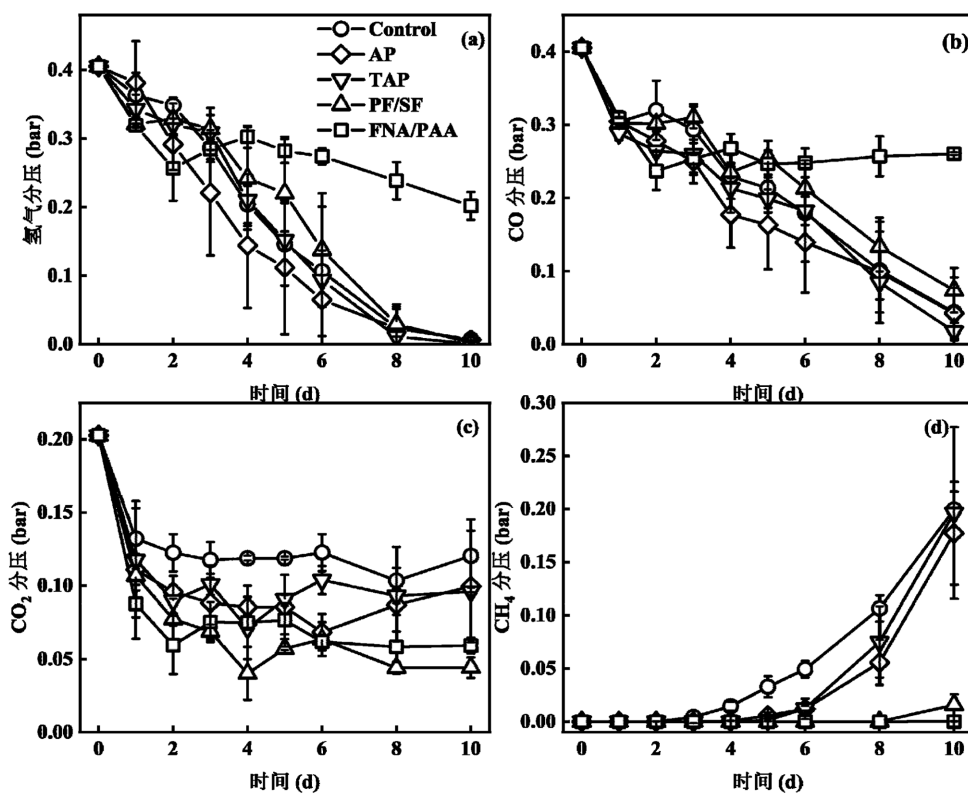


图2 不同发酵体系内气体的变化

Fig.2 Gas changes in different fermentation systems

2.2 预处理效果及溶解性有机底物变化分析

不同预处理对污泥破壁及溶胞的影响可通过胞外聚合物的变化而体现.如图 3 所示,预处理能够有效破坏污泥胞壁,增加 DOM 层的有机物,其中 TAP 组荧光强度最高,表明热碱预处理溶胞效果较好,能为体系进行厌氧发酵提供充足底物.PF/SF 组 DOM 层荧光较弱,这一定程度上抑制了其前期产酸能力,不利于合成气高效转化.FNA/PAA 组荧光同样较弱,可能是预处理过程中已有大量溶解性有机物转化为酸类物质,从而导致三维荧光光谱呈现

较弱的荧光强度.从 LB-EPS 三维荧光结果来看, TAP 和 AP 组荧光强度高于其他组,主要是由于碱的强化学作用破坏了污泥结构,导致内容物持续溶出,部分有机物尚且存留在 LB 层或正向 DOM 层传递^[30].TB-EPS 层则显示了后续污泥厌氧发酵受限程度^[31],对照组(Control)荧光强度最高,匹配该组 SCFAs 产量最低,AP 和 TAP 组 TB 层荧光强度很弱,尤其是热碱预处理,表明大部分有机物已溶出供厌氧菌代谢,PF/SF 有部分未溶出有机物,结合 LB-EPS 层荧光结果能表明其预处理效果不如热碱预

处理.

污泥经过预处理后,水解速率大大提高,其中挥发性固体悬浮物(VSS)能够很好的描述污泥中的有机物浓度.预处理之后 VSS 均降低,其中 FNA/PAA

组 VSS 浓度最低,相较对照组(原污泥)减少了 36.27%,其他预处理组对比原污泥分别减少了 8.43%(AP)、22.03%(TAP)、28.98%(PF/SF).由此可见 FNA/PAA 联合预处理对剩余污泥溶胞效果更强.

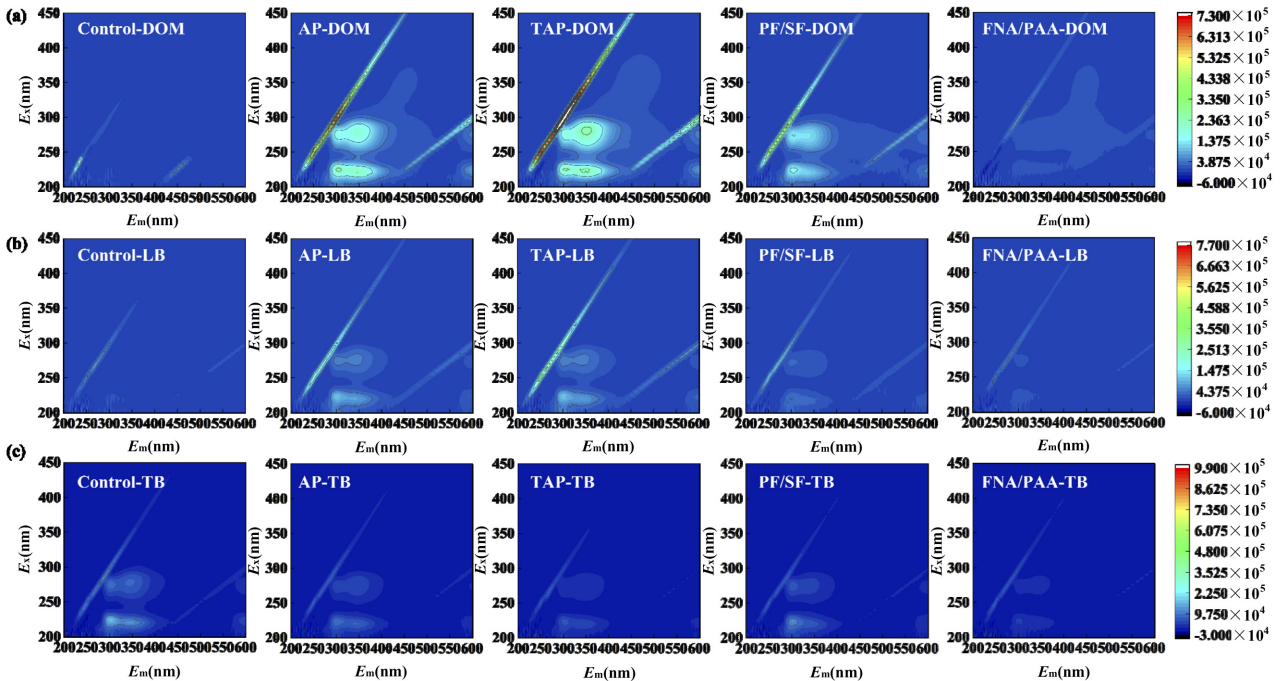


图3 不同预处理下溶解性有机底物(DOM)、松散附着型胞外聚合物(LB-EPS)和紧密附着型胞外聚合物(TB-EPS)的三维荧光光谱

Fig.3 Three-dimensional fluorescence spectra of dissolved organic substrates (DOM), loosely attached extracellular polymers (LB-EPS) and tightly attached extracellular polymers (TB-EPS) under different pretreatments

图4呈现了不同发酵体系内溶解性蛋白质和碳水化合物浓度变化情况.其中 FNA/PAA 组溶解性蛋白质浓度((3572.94±114.55) mg COD/L)最高(图4(a)),分别是其余实验组的 7.43(Control)、2.31(AP)、1.67(TAP)、2.64(PF/SF)倍.FNA/PAA 组第 1d 蛋白质浓度急速下降,表明该阶段蛋白质消耗速率远高于溶出速率,水解酶将其水解为小分子物质(氨基酸),被厌氧发酵微生物代谢利用.另外,TAP 组蛋白质浓度也处于较高水平,在发酵初期该组蛋白质被大量消耗,同样的现象也发生在 AP 组.图4(b)呈现了发酵过程中溶解性碳水化合物的浓度变化,FNA/PAA 组碳水化合物浓度高达(242.80±46.80) mg COD/L,也反映了该预处理方式对污泥较强的破壁能力,其余实验组分别为 (175.33±70.90)(PF/SF)、(132.64±4.86)(TAP)、(93.97±12.96)(AP)、(11.32±2.23)(Control)mg COD/L.碳水化合物浓度在发酵前 5d 骤

降,主要被水解为小分子(葡萄糖)参与反应.其转化率从高到低依次为 FNA/PAA>PF/SF>TAP>AP>Control.综上所述,FNA/PAA 联合预处理,能够一定程度上缓解污泥水解受限,从而有效促进溶解性有机物释放.

厌氧发酵过程中溶解性有机物随着水解酶活性的改变而变化,蛋白酶能够催化多肽或蛋白质水解成小分子氨基酸, α -葡萄糖苷酶可以水解葡萄糖苷键释放出葡萄糖作为产物.如图 5(a),厌氧发酵第 2d,TAP 组蛋白酶活性较高,比其他实验组高出 11.21%(Control)、2.92%(AP)、2.77%(PF/SF)、1.56%(FNA/PAA).该结果也与溶解性蛋白质的浓度变化一致,第 2d TAP 组蛋白质消耗量(82.00mg COD/L)高于其他实验组.FNA/PAA 组蛋白酶活性虽略低于 TAP 组,但仍高于其他预处理实验组.如图 5B, α -葡萄糖苷酶活性从高到低为:FNA/PAA>PF/SF>

TAP>AP>Control,厌氧发酵第 2d FNA/PAA 组溶解性碳水化合物消耗量为 76.35mg COD/L,表明此时大量碳水化合物在 α -葡萄糖苷酶的作用下被水解为小分子物质(葡萄糖)进入厌氧微生物代谢路径,作为能源物质支持酸化过程^[32],也导致该组产生大量

SCFAs.水解酶活性分析结果表明 FNA/PAA 和 TAP 组具有较好的水解优势,大分子物质在高水解酶活性条件下被快速水解消耗,有助于合成气生物合成过程^[33],综合来看,这两组同样也表现出较好的 SCFAs 生产效率.

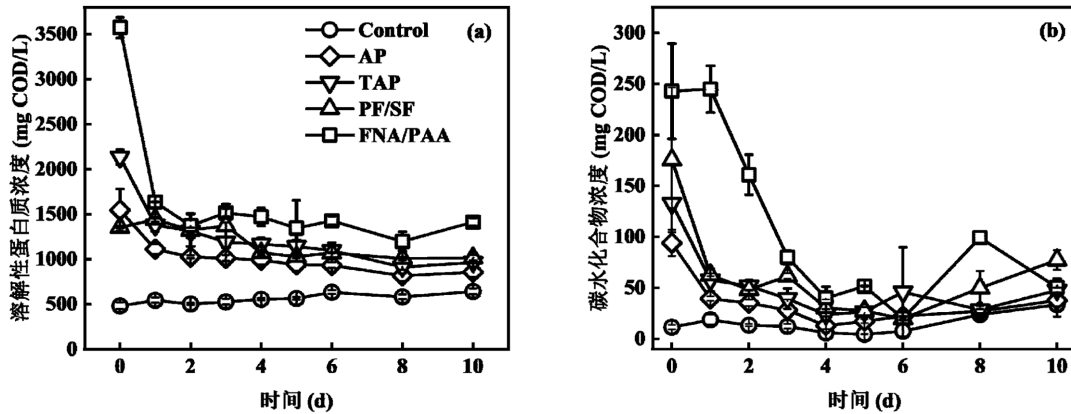


图 4 厌氧发酵过程中溶解性蛋白质(a)和碳水化合物(b)浓度变化

Fig.4 Changes in soluble protein (a) and carbohydrate (b) concentrations during anaerobic fermentation process

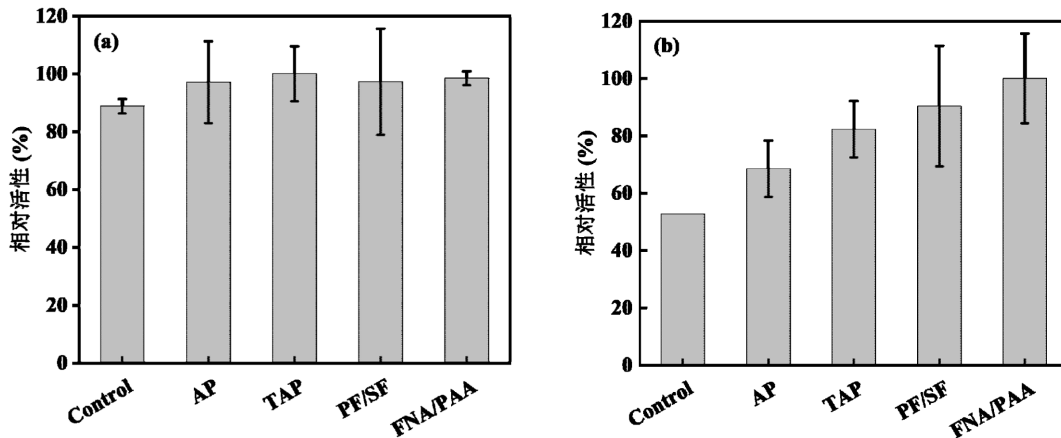


图 5 蛋白质水解酶(a)和 α -葡萄糖苷酶(b)活性

Fig.5 Proteolytic enzyme (a) and α -glucosaccharide (b) activities

2.3 微生物菌群结构及环境因子相关性分析

微生物多样性测序结果表明原污泥菌群主要分布在 Actinobacteriota(29.1%) 和 Proteobacteria (25.6%)两菌门.经合成气厌氧发酵后 Firmicutes 丰度增加 13.5%,而 AP、TAP 和 FNA/PAA 预处理污泥协同合成气发酵后 Firmicutes 丰度大幅提高,其中 TAP 组占比高达 59.0%,表明热碱预处理强化了该菌门内功能菌属的富集. Firmicutes 是厌氧发酵体系内常见菌门,同型产乙酸菌和乙酰共氧化细菌都属于该菌门^[34].属于 Clostridia、Bacteroidia、

Gammaproteobacter 3 种菌纲的微生物在厌氧发酵中能利用溶解性有机物合成 SCFAs^[35].AP、TAP 和 FNA/PAA 3 个实验组 Clostridia 丰度相较 Control 组显著提高 18.7%~30.4%,TAP 组丰度高达 52.8%. Clostridia 主要通过降解碳水化合物生成产物乙酸、丁酸等^[36].

属水平上的菌群分布如图 6(a) 所示. *Candidatus_Microthrix* 在原污泥和未预处理污泥合成气发酵中丰度较高,达到 17.7%和 16.7%,其具有使用一氧化碳作为能源的潜力^[37]; *Romboutsia* 是一种

嗜热厌氧菌,能利用纤维素代谢合成乙酸、乙醇和 H₂^[38],在 AP(19.2%)和 TAP(21.3%)组占比最高;*Proteinclasticum*(Clostridia 纲)在合成气发酵中广泛存在,相比 Control 组(6.2%),其他实验组丰度提高 5.2%(AP)、3.4%(TAP)、2.3%(PF/SF)、6.7%(FNA/PAA).*Proteinclasticum* 也是一种溶解性蛋白质水解菌,表明 FNA/PAA 组倾向于富集该菌属,也有利于溶解性蛋白质的高效利用并促进 SCFAs 的生成.*Acetobacterium* 作为典型的同型产乙酸菌,在 AP 和 TAP 合成气厌氧发酵中主要将 CO₂ 和 H₂ 合成为乙酸^[39].

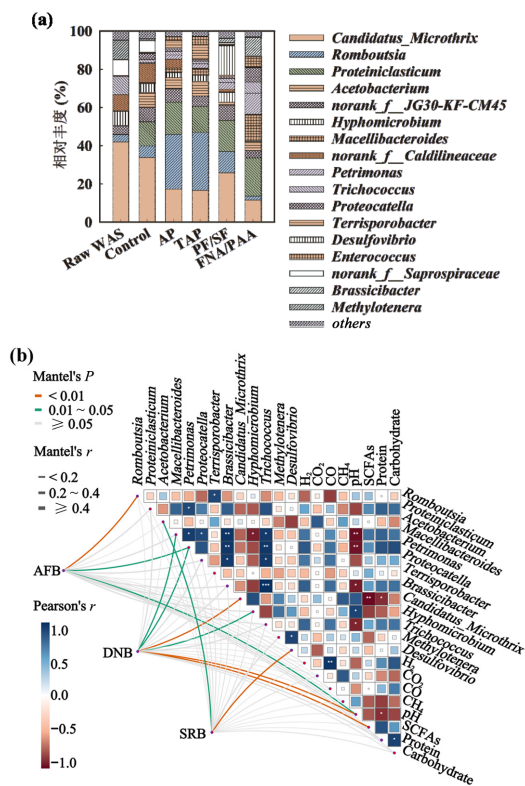


图 6 微生物群落菌属水平上的分布(a),功能菌群和环境因子相关性分析(b)

Fig.6 Distribution of microbial communities at genus level (a), correlation analysis of functional flora and environmental factors(b)

功能菌群与环境因子相关性分析如图 6(b),厌氧发酵菌(AFB)与体系 pH 值呈显著相关性($P < 0.05$),表明 SCFAs 积累使得体系 pH 值处于较低水平,这可能限制了 SCFAs 的合成效率.其中,同属于 AFB 的 *Terrisporobacter* 和 *Brassicibacter* 呈显著正相关($P < 0.05$),表面它们在发酵产酸过程中互相利用,而反硝化菌(DNB)与 SCFAs、pH 值相关性较高

($P < 0.01$),其中 *Candidatus_Microthrix* 与 SCFAs 呈现显著负相关,可能由于反硝化菌利用乙酸等小分子羧酸作为碳源,进行反硝化脱氮,这在一定程度上会消耗乙酸.此外,合成气的主要组分 H₂、CO、CO₂ 与 AFB、DNB、硫酸盐还原菌(SRB)相关性较弱($P \geq 0.05$),特别是 *Desulfovibrio* 与其他环境因子呈现不显著的相关性,这可能是由于合成气作为补充碳源辅助了污泥厌氧发酵过程,预处理后污泥含有大量有机底物,AFB 在代谢底物合成 SCFAs 过程中发挥了主要作用.

2.4 预处理协同合成气污泥厌氧发酵效能及机理分析

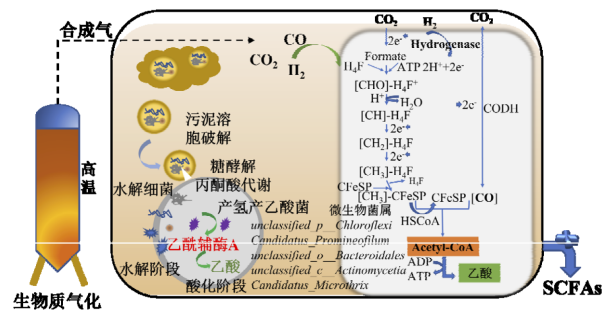


图 7 合成气促进污泥厌氧发酵产 SCFAs 机理
Fig.7 Mechanism of synthetic gas promoting sludge anaerobic fermentation to produce SCFAs

污泥厌氧发酵的核心代谢路径为丙酮酸代谢,图 7 展示了合成气促进污泥厌氧发酵产 SCFAs 机理.污泥胞壁被破除后大分子有机物(蛋白质、碳水化合物)溶出,水解微生物将其代谢为氨基酸和葡萄糖并转运到厌氧微生物细胞内,通过丙酮酸代谢转化为乙酰辅酶 A(acetyl-CoA),进而合成 SCFAs.合成气参与厌氧发酵过程则主要通过乙酰辅酶 A 途径,厌氧微生物在几种重要酶的作用下利用 H₂、CO 和 CO₂ 合成乙酰辅酶 A,参与脂肪酸合成.首先,CO、CO₂ 通过乙酰辅酶 A 途径的甲基支路和羧基支路,在还原力 H₂ 作用下消耗 ATP,经一系列反应被还原成甲基和羧基基团;之后 CoA、甲基、羧基基团后在乙酰辅酶 A 合成酶及 CODH(一氧化碳脱氢酶)作用下合成乙酰辅酶 A;紧接着乙酰辅酶 A 被逐步还原为乙醇和乙酸,或转化为细胞物质^[40].H₂ 在整个代谢过程中扮演重要角色,包括 CO 在内的碳源利用 H₂ 在氢化酶作用下产生的还原力转化,此时碳转化率相对较高;氢化酶被抑制或缺乏 H₂ 时,CO 不仅作为碳源,还

要在 CODH 作用下被氧化为 CO_2 提供还原力,对比前者碳转化率有所降低.氢化酶、一氧化碳脱氢酶和乙酰辅酶 A 合成酶是参与代谢途径的关键酶.氢化酶氧化 H_2 产生还原力,影响到后续代谢及碳转化率;一氧化碳脱氢酶一方面将 CO 氧化成 CO_2 ,另一方面协同乙酰辅酶 A 合成酶催化 CoA、甲基和羧基基团合成乙酰辅酶 A,最终在厌氧微生物作用下转化为乙酸.

合成气的加入使得污泥厌氧发酵体系内 H_2 、 CO_2 、CO 被大量消耗, H_2 被完全消耗时 CO 同时作为还原力参与乙酰辅酶 A 的合成过程;合成气的加入改善了厌氧发酵体系的还原力缺失问题,促进合成气及代谢产生 CO_2 的进一步生物转化,强化了污泥厌氧发酵产 SCFAs;合成气加入一定程度上改变了发酵过程中 α -葡萄糖苷酶的活性,加快了微生物代谢利用与碳水化合物水解,促进 SCFAs 合成.

为了优化预处理协同合成气强化污泥厌氧发酵过程的匹配模式,表 2 主要从气体(H_2 、CO、 CO_2)分压变化、VSS、有机物变化量等指标对比了几种不同预处理技术.结果表明,各预处理技术均能

有效破坏污泥絮体,充分释放有机物.气体分压结果表明 TAP 组转化了更多的 H_2 、CO、 CO_2 生产乙酸,气体分压最低,在发酵末期分别为 0.001, 0.017, 0.096 bar,表明 TAP 协同合成气能高效转化气体和有机底物,提高 SCFAs 产量.此外,FNA/PAA 组 VSS 低于其他预处理组,能为厌氧微生物提供充足的底物.从有机物变化量看,FNA/PAA 组消耗 192.38, 2160.8 mg COD/L 的碳水化合物和蛋白质,TAP 组同样转化较多蛋白质.从 SCFAs 合成效率看,FNA/PAA 组 SCFAs 产量最高,TAP 组 SCFAs 产量同样较高.综上所述,FNA/PAA 和 TAP 有较强利用污泥细胞溶出有机物质转化为目标产物的能力.

另外,从微生物群落的变化比较预处理对污泥菌群结构的影响,表明 TAP 组有效实现了厌氧发酵功能菌群的富集;AP、TAP 和 FNA/PAA 组污泥厌氧发酵后 Firmicutes 丰度大幅提高且 TAP 组最为显著,表明热碱预处理有助于 Firmicutes 富集;*Romboutsia* 在 AP 和 TAP 组中占比最高,表明 TAP 改变了污泥群落结构,进而通过优势厌氧发酵细菌利用合成气和有机物高效合成 SCFAs.

表 2 不同预处理协同合成气污泥厌氧发酵效能对比

Table 2 Comparison of anaerobic fermentation efficiency of syngas sludge with different pretreatments

组别	气体分压变化(始/末)(bar)			VSS(g/L)	有机物变化量(+增-减)(mg COD/L)		
	H_2	CO	CO_2		碳水化合物	蛋白质	SCFAs 产量
Control	0.405/0.007	0.405/0.044	0.203/0.120	11.80	+22.06	+159.75	1959.84 ± 248.20
AP	0.405/0.006	0.405/0.042	0.203/0.099	10.81	-56.30	-687.75	3895.76 ± 389.25
TAP	0.405/0.001	0.405/0.017	0.203/0.096	9.20	-85.09	-1172.3	4663.67 ± 163.86
PF/SF	0.405/0.002	0.405/0.074	0.203/0.044	8.38	-97.98	-336.75	3311.74 ± 19.34
FNA/PAA	0.405/0.201	0.405/0.260	0.203/0.059	7.52	-192.38	-2160.8	5520.20 ± 204.99

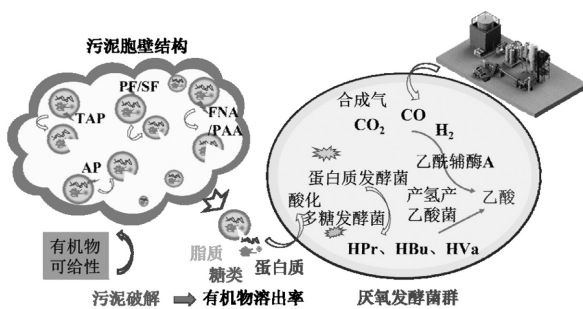


图 8 不同预处理协同合成气污泥厌氧发酵机理

Fig.8 Mechanism of anaerobic fermentation of syngas sludge with different pretreatments

图 8 展示了不同预处理协同合成气强化污泥厌

氧发酵机理,主要包括污泥破壁、胞内有机物溶出、厌氧发酵菌群利用有机底物/合成气合成 SCFAs. FNA/PAA 组碳水化合物/蛋白质溶出率和转化效率最高,表明 FNA/PAA 预处理能较大程度破坏污泥结构,促使有机物大量释放,为厌氧微生物代谢转化提供充足底物.酸化阶段厌氧发酵菌将小分子有机物(氨基酸、葡萄糖等)转化为 SCFAs,也体现了有机物溶出率对发酵产酸的影响^[41].TAP 组有机物溶出率仅次于 FNA/PAA 组,结合合成气的利用来看,TAP 组能更加高效利用 H_2 、 CO_2 、CO,通过乙酰辅酶 A 合成乙酸,TAP 协同合成气能有效促进污泥厌氧发酵

产 SCFAs.

3 结论

3.1 FNA/PAA 预处理协同合成气污泥厌氧发酵 SCFAs 产量最高,达到 (5520.20 ± 204.99) mg COD/L, 乙酸浓度达到 Control、AP、TAP、PF/SF 组的 3.00、1.79、1.45、2.04 倍;TAP 预处理则在短程发酵中表现优异,SCFAs 产量达到 (4663.67 ± 163.86) mg COD/L.

3.2 FNA/PAA 组利用气体能力不足,最终 H_2 分压为 (0.20 ± 0.02) bar,CO 分压为 0.26bar;TAP 组 H_2 利用率为 99.8%,CO 利用率为 95.8%,能有效利用合成气.

3.3 热碱预处理改变了合成气厌氧发酵体系菌群分布,强化了厌氧发酵产酸功能菌群富集.AP、TAP、FNA/PAA 组微生物群落中 Firmicutes 丰度大幅提升且 TAP 组高达 59.0%,表明热碱预处理有助于富集 Firmicutes; 能代谢合成乙酸、乙醇和 H_2 的 *Romboutsia* 菌属在 AP 和 TAP 组中占比高达 19.2% 和 21.3%.

参考文献:

- [1] 夏 杨,刘晓静,张云富,等.剩余污泥处置技术现状与展望 [J]. 中国资源综合利用, 2023,41(3):92-97.
Xia Y, Liu X J, Zhang Y F, et al. Status and prospect of surplus sludge disposal technology [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2023,41(3):92-97.
- [2] Appels L, Baeyens J, Degr VE J, et al. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge [J]. Progress in Energy&Combustion Science, 2008,34(6):755-781.
- [3] Kothari R, Pandey A K, Kumar S, et al. Different aspects of dry anaerobic digestion for bioenergy: An overview [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014,39:174-195.
- [4] Jiang X, Qin Z, Feng L, et al. Volatile fatty acids production from waste activated sludge during anaerobic fermentation: The effect of superfine sand [J]. Bioresource Technology, 2021,319:124249.
- [5] 王 娜.复合菌群利用 FNA 预处理协同 APG 处理剩余污泥发酵液合成 PHA [D]. 太原:太原理工大学, 2021.
Wang N. Synthesis of PHA by mixed microorganisms using fermentation liquid from the excess sludge by APG combined with FNA pretreatment [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2021.
- [6] Pang H, Jiang X, Li D, et al. Cation-exchange resin regeneration waste liquid as alternative NaCl source for enhancing anaerobic fermentation of waste activated sludge: Compositions of dissolved organic matters and chemical conditioning performance [J]. Bioresource Technology, 2020,313:123659.
- [7] Liu C, Li H, Zhang Y, et al. Evolution of microbial community along with increasing solid concentration during high-solids anaerobic

- digestion of sewage sludge [J]. Bioresource Technology, 2016,216:87-94.
- [8] 杨 雪.强化污泥厌氧发酵产酸的效能及发酵液碳源的利用研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2012.
Yang X. Enhancements of fermentated volatile fatty acids producing by wasted activated sludge and recovery of fermentation liquid [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [9] 李 娜.强化剩余污泥厌氧发酵产酸研究 [D]. 南京:南京理工大学, 2015.
Li N. The study waste of enhancing actived sludge SCFAs production anaerobic in digestion [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015.
- [10] 蓝雷传.剩余污泥厌氧发酵产酸过程强化研究 [D]. 湘潭:湘潭大学, 2017.
Lan L C. Study on the intensification of acid production by anaerobic fermentation of residual sludge [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2012.
- [11] Eskicioglu C, Kennedy K J, Droste R L. Characterization of soluble organic matter of waste activated sludge before and after thermal pretreatment [J]. Water Research, 2006,40(20):3725-3736.
- [12] 侯玲玲.热碱预处理对剩余污泥的溶胞率及发酵产酸的影响研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2011.
Hou L L, Study on the ratio of cell lysis of disposed sewage sludge under alkaline thermal condition and short-chain fatty acids accumulation in the mesothermal anaerobic digestion [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.
- [13] Li X, Guo S, Peng Y, et al. Anaerobic digestion using ultrasound as pretreatment approach: Changes in waste activated sludge, anaerobic digestion performances and digestive microbial populations [J]. Biochemical Engineering Journal, 2018,139:139-145.
- [14] Bougrier C, Delgen S J P, Carr R E H. Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion [J]. Chemical Engineering Journal 2008,139(2):236-244.
- [15] Yuan H P, Yan X F, Yang C F, et al. Enhancement of waste activated sludge dewaterability by electro-chemical pretreatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011,187(1-3):82-88.
- [16] 徐惠娟,许敬亮,郭 颖,等.合成气厌氧发酵生产有机酸和醇的研究进展 [J]. 中国生物工程杂志, 2010,30(3):112-118.
Xu H J, Xu J L, Guo Y, et al. Anaerobic fermentation of synthesis gas for organic acids and alcohols production [J]. China Biotechnology, 2010,30(3):112-118.
- [17] 宋安东,冯新军,谢 慧,等.合成气制取乙醇 2 种技术比较分析 [J]. 生物加工过程, 2012,10(5):72-78.
Song D A, Feng X J, Xie H, et al. Comparative analysis on two technologies of ethanol production from syngas [J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2012,10(5):72-78.
- [18] 刘芝宏.游离亚硝酸强化剩余污泥电发酵产氢同步磷释放及机制研究 [D]. 太原:太原理工大学, 2020.
Liu Z H. Study on hydrogen recovery and phosphorus release mechanism in electro-fermentation system enhanced by free nitrous acid [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2020.
- [19] Rao Y, Wan J, Liu Y, et al. A novel process for volatile fatty acids

- production from syngas by integrating with mesophilic alkaline fermentation of waste activated sludge. *Water research*. 2018,139: 372-380.
- [20] Walter W G. Standard methods for the examination of water and wastewater (11th ed.) [J]. *American Journal of Public Health & the Nation's Health*, 1961,56(3):387-388.
- [21] 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.
- [22] Zhou A, Zhang J, Wen K, et al. What could the entire cornstover contribute to the enhancement of waste activated sludge acidification? Performance assessment and microbial community analysis [J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2016,9(1):241.
- [23] Mu H, Chen Y. Long-term effect of ZnO nanoparticles on waste activated sludge anaerobic digestion [J]. *Water Research*, 2011,45(17): 5612-5620.
- [24] Goel R, Mino, Satoh H, et al. Enzyme activities under anaerobic and aerobic conditions in activated sludge sequencing batch reactor [J]. *Water Research*, 1998,32(7):2081-2088.
- [25] Li L, He J, Xin X, et al. Enhanced bioproduction of short-chain fatty acids from waste activated sludge by potassium ferrate pretreatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018,332:456-463.
- [26] Shanableh A, Jones S. Production and transformation of volatile fatty acids from sludge subjected to hydrothermal treatment [J]. *Water Science and Technology*, 2001,44(10):129-135.
- [27] Yang C, Liu W, He Z, et al. Freezing/thawing pretreatment coupled with biological process of thermophilic *Geobacillus sp. G1*: Acceleration on waste activated sludge hydrolysis and acidification [J]. *Bioresource Technology*, 2015,175:509-516.
- [28] 尤立剑.同型产乙酸菌的分离纯化及生理生态研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2013.
- You L J. Isolation of homoacetogenic bacteria and research on their ecophysiology [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [29] Ariunbaatar J, Panico A, Esposito G, et al. Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste [J]. *Applied Energy*, 2014,123:143-156.
- [30] Sheng G P, Yu H Q, Li X Y. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review [J]. *Biotechnology Advances*, 2010,28(6):882-894.
- [31] 关伟,肖莆,周晓铁,等.污泥中胞外聚合物(EPS)的研究进展 [J]. *化学工程师*, 2009,23(6):39-43.
- Guan W, Xiao F, Zhou X T, et al. Research advances on sludge extracellular polymer substances (EPS) [J]. *Chemical engineer*, 2009,23(6):39-43.
- [32] Liang J, Zhang H, Zhang P, et al. Effect of substrate load on anaerobic fermentation of rice straw with rumen liquid as inoculum: Hydrolysis and acidogenesis efficiency, enzymatic activities and rumen bacterial community structure [J]. *Waste Management*, 2021,124:235-243.
- [33] E.R Viéitez, S Ghosh. Biogasification of solid wastes by two-phase anaerobic fermentation [J]. *Biomass and Bioenergy*, 1999,16:299-309.
- [34] Treu L, Campanaro S, Kougias P G, et al. Untangling the effect of fatty acid addition at species level revealed different transcriptional responses of the biogas microbial community members [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50(11):6079-6090.
- [35] Souichiro K, Shin H, Jun C Z, et al. *Clostridium straminisolvens sp. nov.*, a moderately thermophilic, aerotolerant and cellulolytic bacterium isolated from a cellulose-degrading bacterial community [J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*. 2004,54(Pt 6):2043-2047.
- [36] Lee S Y, Park J H, Jang S H, et al. Fermentative butanol production by clostridia [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2008,101(2):209-228.
- [37] Nierychlo M, Singleton C M, Petriglieri F, et al. Low global diversity of *candidatus* microthrix, a troublesome filamentous organism in full-scale WWTPs [J]. *Front Microbiol*, 2021,12:690251.
- [38] Zhangwei H, Zhengshuo Z, Qian S, et al. Freezing-low temperature treatment facilitates short-chain fatty acids production from waste activated sludge with short-term fermentation [J]. *Bioresource Technology*, 2021,347.
- [39] Qiang H, Liu Z, Yin X, et al. Efficient phosphate and hydrogen recovery from sludge fermentation liquid by sacrificial iron anode in electro-fermentation system [J]. *Journal of Environmental Management*. 2024,360:121110.
- [40] Zhao J, Ma H, Gao M, et al. Advancements in medium-chain fatty acids production through chain elongation: Key mechanisms and innovative solutions for overcoming rate-limiting steps [J]. *Bioresource Technology*. 2024,408:131133.
- [41] Li D, Cheng S, Varrone C, et al. Sustainable biosynthesis of caproate from waste activated sludge via electro-fermentation: Perspectives of product spectrum, economic and environmental impacts [J]. *Chemical Engineering Journal*. 2024,501:157768.

作者简介: 谭慧杰(1976-),男,山西晋城人,太原理工大学博士研究生,主要从事废弃生物质资源化利用研究.发表论文 5 篇.tanhuijie0033@link.tyut.edu.cn.