



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20220135

污泥厌氧发酵产酸的研究进展及应用

马晓军, 江天宇, 李冬娜, 李 洁, 于丽丽
(天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457)

摘 要: 随着人们用水量的增加, 污泥量也急剧上升, 为了实现污泥的减量化, 厌氧发酵技术成为了目前广泛使用的方法. 作为厌氧消化的中间产物, 挥发性脂肪酸(VFAs) 可以作为碳源用于污水脱氮除磷、合成生物塑料以及生产生物能源, 也可以作为电子受体用于合成中链脂肪酸. 本文介绍了污泥厌氧发酵产酸的机理, 重点梳理了厌氧发酵产酸的影响因素(pH、温度、碳氮比)、污泥预处理技术(物理法、化学法、生物法)以及 VFAs 的应用前景, 并对污泥厌氧发酵产酸未来的研究方向进行探讨.

关键词: 挥发性脂肪酸; 污泥; 厌氧发酵; 影响因素

中图分类号: TQ35; X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2022)05-0071-10

Research Progress of Acid Production from Anaerobic Fermentation of Sludge and Its Application

MA Xiaojun, JIANG Tianyu, LI Dongna, LI Jie, YU Lili

(College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The sludge production rises sharply with the increase of water consumption. In order to achieve the reduction of sludge, anaerobic fermentation technology has been widely used. As intermediate products of anaerobic digestion, volatile fatty acids (VFAs) can be used not only as a carbon source for nitrogen and phosphorus removal from sewage, synthesis of bioplastic and bioenergy production, but also as an electron acceptor for the synthesis of medium-chain fatty acids. In this article we first briefly introduce the mechanism of acid production from anaerobic fermentation of sludge, then mainly review the influencing factors of acid production from anaerobic fermentation (pH value, temperature, C/N ratio, pretreatment technology) and the application prospects of VFAs, and finally discuss future directions in the study of acid production from anaerobic fermentation.

Key words: volatile fatty acids; sludge; anaerobic fermentation; influencing factors

随着居民生活水平的提高, 城市居民用水量不断增加, 污水量也相应增加. 在污水处理行业得到迅速发展的同时, 污水处理厂的剩余污泥也在不断增加. 剩余污泥的主要成分是蛋白质、碳水化合物、脂肪等有机物, 同时还含有大量的病原微生物、病虫卵、重金属元素等^[1]. 为了防止出现因处理不当而导致的资源浪费以及环境二次污染问题, 需要寻找一种合理的处理方式. 同时, 污泥中富含的 N、P、K 等元

素, 可以作为一种资源加以利用^[2]. 厌氧发酵技术具有成本低且无害的特点, 该技术一直被广泛应用于污泥的处理. 挥发性脂肪酸(VFAs) 是污泥厌氧发酵过程中的一种中间产物. VFAs 是指具有挥发性的低级脂肪酸, VFAs 包括乙酸、丙酸、丁酸、正戊酸和异戊酸等^[3-4]. 大量研究证实, VFAs 不仅在生产聚羟基脂肪酸酯(PHAs) 和生产生物能源方面具有重要潜力, 而且可以作为污水中生物营养物去除时的碳源^[5-6].

收稿日期: 2022-05-29; 修回日期: 2022-08-06

基金项目: 天津市自然科学基金项目(18JCYBJC90100)

作者简介: 马晓军(1975—), 男, 陕西周至人, 教授, mxj75@tust.edu.cn

因此,通过厌氧消化实现污泥的资源化利用具有十分广阔的发展前景。

1 污泥厌氧发酵产酸的机理

污泥厌氧发酵主要是指在无氧条件下对污泥中的有机物进行生物转化,从而使污泥减量的过程,该过程是微生物共同参与的代谢过程。污泥厌氧发酵的机理如图 1 所示,污泥厌氧发酵过程主要分为有机物水解阶段、产酸阶段、产氢产乙酸阶段和产甲烷阶段^[7]。在有机物水解阶段,污泥中的复杂有机物(蛋白质、脂肪、碳水化合物等)被分解为氨基酸、长链脂肪酸、双糖、单糖等,该阶段耗时较长,是厌氧发酵过程的限速阶段^[8]。在产酸阶段,污泥中的微生物利用上一阶段的水解产物进行生长繁殖并生产乙酸、丙酸、丁酸等产物。在产氢产乙酸阶段:产氢产乙酸细菌将丙酸、丁酸等 VFAs 与醇类转化为氢气、二氧化碳和乙酸等;同型产乙酸菌则通过乙酰辅酶 A 途径将氢气、二氧化碳转化为乙酸;互营乙酸氧化菌又可将存在的乙酸转化为氢气和二氧化碳。在产甲烷阶段,产甲烷菌将产氢产乙酸阶段的产物转化为甲烷,该阶段一般伴随着 VFAs 的消耗,因此通常会通过一定的技术手段(预处理或优化发酵条件)来限制这一阶段的进行,使 VFAs 成为主要产物。

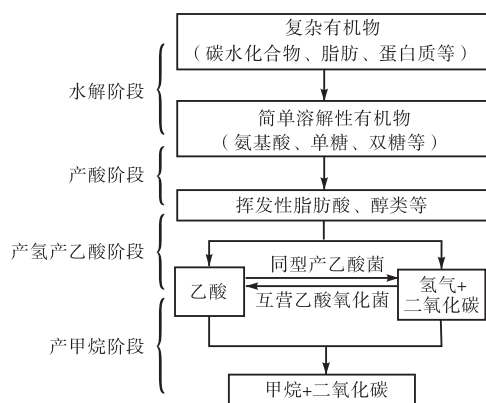


图 1 污泥厌氧发酵的机理

Fig. 1 Anaerobic fermentation mechanism of sludge

2 污泥厌氧发酵产酸的影响因素

污泥厌氧发酵是许多微生物共同参与的过程,而酸化过程通常伴随着产酸菌与产甲烷菌的竞争。为了限制产甲烷菌的生长繁殖,可以优化发酵条件,不

同的发酵条件会对微生物的代谢、酶的活性、污泥的水解速率造成影响。可以对优化厌氧发酵过程中的影响因素进行优化,进而提高 VFAs 的产量。对厌氧发酵产生影响的因素主要包括 pH、温度、碳氮比等。

2.1 pH

pH 是影响污泥厌氧发酵过程的重要因素之一, pH 通过影响微生物胞内酶的活性、稳定性以及改变细胞膜的选择渗透性和环境中基质的毒性影响微生物细胞的代谢途径^[9]。一般产甲烷菌的活性在 pH 高于 8 或低于 6 时会受到抑制,从而减少甲烷的形成。而产酸菌对 pH 的适应范围较广,在 pH 为 3~11 时均可进行发酵;然而, pH 的差异可能会对同一种类产酸菌的产酸效果造成影响,影响酸化产物的种类和含量。大量研究表明,在碱性环境下进行的污泥厌氧发酵产酸的过程中, VFAs 的产量可以得到提高^[10-12],这主要是因为碱性环境可以使污泥溶出更多的胞外聚合物,同时抑制产甲烷菌的活性。Jie 等^[13]通过调节 pH 研究生产 VFAs 的最佳条件后得出: VFAs 的浓度随着发酵时间的增加而增加;在第 10 天时,相较于其他 pH, VFAs 的产量在 pH 为 9、10、11 时迅速增加,在 pH 为 10 时达到最高值,此时 VFAs 导致的化学需氧量(COD)为 3 163.71 mg/L,而其他 pH 下 VFAs 的增加并不显著。Li 等^[14]在研究中发现:在碱性条件下使用高铁酸钾可以促进细胞壁被破坏,同时富集的细菌可以产酸或者分泌水解酶,使与水解酸化相关的酶的活性提高,从而有利于在水解和酸化过程中产生更多的 VFAs,且所用时间较短。张娟^[15]研究初始 pH 对皂苷强化污泥生产 VFAs 的影响,当 pH 为 11 时可以加速污泥的水解,并对甲烷的生成产生抑制效果,使 VFAs 的产量达到最大值。吕景花等^[16]探究不同 pH 对污泥中溶出物的释放效果,结果表明:碱性条件下磷元素的释放量大于中性条件下和酸性条件下的,在 pH = 11 时发酵液中磷含量最高;污泥发酵类型为丁酸型发酵,发酵产物以异丁酸为主;而在 pH = 10 时,发酵液中的蛋白质与多糖的总量、VFAs 浓度最高,这主要是因为类蛋白和类腐殖酸的降解有利于 VFAs 的积累。从以上研究可以看出, pH 对 VFAs 的产量有很大影响。在相同的 pH 环境下,若处理条件不同,依然会产生不同的结果。因此,针对不同的情况,要选择最佳的 pH。

2.2 温度

温度影响微生物的生长、酶的活性和水解的速

率,是影响 VFAs 产量的一个重要因素^[17]. 已有的研究表明厌氧发酵的微生物可以在低温、中温或者高温下生存^[2,18];与产甲烷菌相比,产酸菌对温度的适应能力更好^[9]. 一般来说,在一定范围内,温度的升高对促进有机物的溶出以及提高 VFAs 产量起到正向作用. Huang 等^[19]对比不同温度(25、35、45、55 °C)对污泥厌氧发酵结果的影响,结果表明:温度的升高在很大程度上促进了污泥的水解,45 °C时获得的发酵液中溶解性化学需氧量(SCOD)是 25 °C时的 2 倍;随着温度的升高,乙酸与异戊酸的比例增加,但 VFAs 总量在 35 °C后变化不明显. Chen 等^[20]研究 35 ~ 55 °C 条件下的生物水解性能后发现:随着温度的升高,挥发性悬浮物(VSS)减少, VFAs 与沼气(主要成分为甲烷和二氧化碳)的含量增加;在 VFAs 中,乙酸、异丁酸与异戊酸的比例随着温度的升高而升高. Xiong 等^[21]通过分析 40 ~ 60 °C 范围内温度对厌氧发酵的影响后发现:随着温度的升高, VFAs 产量增加,在 50 °C 反应 48 h 后 VFAs 的产量最高, VFAs 导致的 COD 为 5 699.43 mg/L,是 40 °C 时的 1.6 倍,且略高于 60 °C 时的. 虽然温度升高会增加 VFAs 的产量,但过高的温度可能会影响加热设备的运行成本,因此一般不采用高温进行发酵^[2].

2.3 碳氮比

碳与氮是微生物生长所需的重要元素,因此基质中碳的总含量和氮的总含量的相对比值对厌氧发酵产酸有深远的影响^[22],碳氮比不仅影响微生物自身的合成代谢过程,而且影响不同产酸功能菌群的分布^[23-24]. Rughoonundun 等^[25]将甘蔗渣与污泥共发酵,通过改变甘蔗渣投放的比例,使碳氮比发生变化,最后发现:当碳氮比为 30 时, VFAs 的转化率最高;当碳氮比为 13 ~ 25 时,酸的产率最高;在所有的混合物中,乙酸的含量最高,其次是丁酸. Liu 等^[26]研究初始碳氮比对生成 VFAs 的影响,发现随着初始碳氮比的增加, VFAs 的总量也增加,且随着初始碳氮比的增加,乙酸含量逐渐降低,丁酸含量逐渐升高. 因此,提高碳氮比不仅有利于提高 VFAs 的产量,也有利于改变 VFAs 中各种酸的比例.

3 预处理技术强化污泥厌氧发酵产酸

在污泥厌氧发酵过程中,水解效率低或者产甲烷菌快速消耗 VFAs 都会降低 VFAs 的产量,因此可以

通过一定的预处理技术促进水解阶段有机物的溶出,或者抑制产甲烷菌的活性,从而提高 VFAs 的产量. 目前常用的方法有物理法、化学法、生物法等.

3.1 物理法

物理法主要通过热处理、机械处理等物理手段使污泥絮体解体,从而使溶解性有机物含量增加,强化水解过程,缩短发酵时间,提高酸产量^[27].

3.1.1 热处理

热处理是污泥预处理的一种重要手段. 在环境中存在极端条件的情况下,某些微生物会形成孢子来维持其生存^[28-29],这些孢子处于长期休眠状态,并且可以忍受高温、强酸强碱、辐射等恶劣条件^[29-30]. 多数产酸菌都具有这一能力,因此,许多研究人员会对接种污泥进行 100 °C 的短时热处理,消灭产甲烷菌这一类不产孢子的微生物. 热处理的优点在于提高污泥的可降解性,减少污泥的体积,消灭病原体并防止其再生;缺点在于污泥中的氨抑制作用会增强(即当氨氮积累到一定浓度时,会对微生物产生毒害作用抑制消化过程),固化性能差等^[31]. 于潘芬^[32]通过对不同浓度的污泥进行热处理与热碱处理后发现:热处理和热碱处理技术均可使污泥液相内溶解性蛋白质、溶解性多糖和 VFAs 含量增加,碱的存在进一步提高了溶解性有机物含量,且经过两种预处理后的低浓度污泥(总固体含量为 4%),与原始污泥相比 VFAs 产量分别提高了 7.40 倍与 12.35 倍,但高浓度污泥(总固体含量为 10%)的 VFAs 提高量略低于低浓度污泥.

3.1.2 机械处理

机械处理主要是通过机械的碾压、冲击力等破坏污泥菌体细胞的细胞壁(膜),促进胞内物质的释放,达到促进污泥水解的效果. 常用的机械处理方法包括球磨法、机械喷射粉碎技术等. 朱赵冉等^[33]通过球磨法对污泥进行预处理,在采用 4 种不同粒径玻璃球对污泥进行球磨破解后,分析污泥上清液中的蛋白质与核酸的质量浓度. 结果发现:不论使用多大粒径的玻璃球,污泥絮体与细胞都遭到破坏;而使用粒径为 1 ~ 1.5 mm 的玻璃球时的破解效果最好,有机物溶出量最高. 李洁^[34]通过球磨法对污泥进行预处理,在研究污泥相关参数变化之后,发现污泥中 SCOD、核酸、总氮、总磷浓度均有显著提高,且污泥粒径逐渐变小,这表明球磨法对污泥有较好的处理效果. 白冰^[35]采用高压喷射撞击流法破解污泥,研究喷射撞击的时间、距离、压力等对污泥破解的影响. 结果表

明: 撞击距离的增加可以在一定程度上提高破解效果, 但超过临界值则会使破解效果下降; 喷射流对撞的破解效果要优于喷射流与壁面撞击的破解效果; 同时, 撞击压力的增加会提高破解效果。

3.2 化学法

化学法是使用化学物质对污泥进行处理, 从而改变污泥的性质, 或者对污泥中的微生物造成影响, 使其变性、分解、释放胞内物质。常用的化学法有碱处理、臭氧处理等。

3.2.1 碱处理

碱性条件可以促进胞外聚合物的溶解, 释放更多的有机物。碱处理具有操作简便、成本低廉等特点。由于碱预处理后的污泥依然会对后续产气有抑制作用, 因此常被用来促进产酸效率, 强化污水处理效果。刘常青等^[36]使用 NaOH 对污泥进行预处理, 发现污泥经过碱预处理后, 总糖和蛋白质均有很好的溶解

效果, 且当 $\text{pH} = 12$ 时, 对产甲烷菌的抑制率大于 97%, 在整个厌氧发酵过程中, VFAs 与氨氮的浓度也在不断增加, VFAs 中乙酸的占比最高。李震等^[37]也通过碱处理发现在 pH 为 12 时, VFAs、蛋白质、多糖浓度分别是对照组的 1.85 倍、58 倍、55.7 倍, 在 VFAs 中乙酸占比高达 76.1%。

3.2.2 臭氧处理

臭氧处理主要是利用臭氧的氧化性, 氧化降解污泥中的有机物, 将大分子有机物转化为小分子有机物, 从而促进有机物的释放。王太恒等^[38]研究臭氧对污泥厌氧发酵的影响, 发现随着发酵实验的进行, 蛋白质等大分子有机物被分解为小分子并溶于液相中, 随着臭氧浓度的增加, 有机物的利用率也在提高。

3.2.3 其他化学方法

除了以上两种化学法外, 还有许多其他方法被大量研究, 如添加表面活性剂、金属离子等, 详见表 1。

表 1 污泥预处理的其他化学方法

Tab. 1 Other chemical methods of sludge pretreatment

添加物质	预处理条件	预处理结果	来源
十二烷基苯磺酸钠	70 °C 处理 1 h	VFAs 产量提高了 4 倍	文献[39]
铁/过硫酸钾	35 °C, $n(\text{铁}) : n(\text{过硫酸钾}) = 1 : 1.25$	VFAs 导致的 COD 为 2 255 mg/L	文献[40]
鼠李糖脂	35 °C 预处理 8 d	VFAs 产量是对照组的 4.24 倍	文献[41]
氯化钠	氯化钠 0.5 mol/L, 25 °C, 32 d	VFAs 导致的 COD 为 3 361 mg/L	文献[42]

3.3 生物法

生物法包括生物酶法与生物强化技术两种, 生物法主要利用微生物处理污泥, 在污泥中投加酶或者微生物, 使有机物可以被催化降解, 是一种环境友好的处理方法。

3.3.1 生物酶法

生物酶法主要是通过外加酶提高污泥水解速率。生物酶通过破坏污泥中的胞外聚合物、裂解细胞壁从而促进有机物的溶出, 提高污泥中有机物的利用率^[43]。生物酶法对污泥的作用不仅受到 pH 、温度、酶浓度的影响, 还与污泥的种类、有效接触面积、酶的活性等有关。Bahreini 等^[44]在研究纤维素酶对污泥发酵的增强效果后发现, 在合适的条件下, 污泥中 VFAs 的产量随着酶添加量的增大而提高, 且在分析了酸的组成后发现乙酸与丁酸的含量随着酶添加量的增加而增加。祖叶品^[45]通过添加蛋白酶、纤维素酶、碱性蛋白酶对污泥进行预处理后发现, 蛋白酶与纤维素酶的预处理效果较好, 在温度为 50 °C 时, 通过投加 0.2 g/g EDTA-2Na 和 25 mg/g 蛋白酶(均为相

对于总固体质量)可以使污泥达到最佳预处理效果。

3.3.2 生物强化技术

生物强化技术是通过向厌氧发酵系统中投加一定量的微生物来增强降解能力, 提高降解效率, 最终达到降解污泥中难降解有机物的处理技术。该技术产生于 20 世纪 70 年代, 具有污染小、效率高等特点, 在 20 世纪 80 年代被大力推广。宋艳美^[46]研究过硫酸盐还原菌(SRB)对污泥发酵产酸效果的影响, 结果表明: SRB 的生物强化对污泥发酵液厌氧产酸具有促进作用, 未加入 SRB 进行生物强化的污泥发酵液中蛋白质和总糖的利用率很低, VFAs 的积累效果不佳; 加入的 SRB 与原液中的水解酸化菌等菌群协同促进产酸。

不同的预处理方法都有各自的优缺点(见表 2), 可以根据实际条件选择不同的预处理方法, 或将几种方法进行组合, 进而提高厌氧发酵的效率以及经济效益。联合预处理方法包括表面活性剂联合热预处理^[49-50], 热、碱联合预处理^[51], 碱、臭氧联合预处理^[52]等。

表 2 不同预处理方法的优缺点

Tab. 2 Advantages and disadvantages of different pretreatment methods

预处理方法	优点	缺点	来源
热处理	提高污泥可降解性,减少污泥体积,消灭病原体并防止其再生	在实际应用中较难操作,温度过高时容易溶出有毒物质	文献[31]
机械处理	能有效破解细胞,促进厌氧消化,无副产物形成	机械损耗大,能量利用率低,难以投入实践	文献[27]
碱处理	效率高、操作容易,能有效提高污泥脱水性能与产酸率	碱性药剂可能腐蚀设备,增加后续处理难度	文献[46]
臭氧处理	可以显著改善污泥的沉降性能、消除污泥中的化学残留物,无二次污染	成本较高	文献[43,47]
生物酶法	绿色环保、无污染、反应条件温和	酶难以回收,成本高,实际应用困难	文献[4,43]
生物强化技术	安全,无二次污染,成本低	参数控制难度大	文献[48]

4 VFAs 的应用

4.1 合成聚羟基脂肪酸酯 (PHAs)

PHAs 是一种生物可降解塑料,被认为是石油衍生塑料的替代品之一^[53-55]。合成 PHAs 的碳源有很多,如葡萄糖、VFAs 等。VFAs 合成 PHAs 的过程主要分为 3 个阶段:(1)污泥厌氧发酵产酸;(2)通过盛宴-饥荒周期对污泥驯化,使具有合成 PHAs 能力的微生物富集;(3)合成 PHAs。贾倩倩^[56]以 VFAs 为基质,在高碳不限氮的情况下,采用盛宴-饥荒周期进行处理,PHAs 的最大合成率为 62.43%;又以乙酸、丙酸、丁酸、戊酸为单独碳源进行合成,发现 PHAs 合成率排序为乙酸>丁酸>丙酸>戊酸,说明菌群优先利用短链和偶数碳进行 PHAs 的合成。目前为了满足生产 PHAs 的过程中出现的调控 PHAs 中羟基丁酸(HB)与羟基戊酸(HV)的比例等优化需求,许多研究者通过 VFAs 进行相关研究。Chang 等^[57]发现 PHAs 生产的碳源选择在很大程度上取决于 PHAs 累积污泥的培养基质,物质的量比为 1:1 的乙酸和戊酸的混合物比 3:1 的混合物获得了更高的聚(3-羟基丁酸酯/3-羟基戊酸酯) [P(HB/HV)] 含量,PHAs 中 HV 的含量高达 45%。Huang 等^[58]以 pH、环糊精添加量以及甘油添加量 3 个因子作为调节因子,通过响应面实验,在提高 VFAs 产量的同时调节 VFAs 中奇数碳与偶数碳 VFAs 的比例,从而达到对 VFAs 中各种酸组成进行定向调控的目的。

4.2 制备微生物燃料电池

微生物燃料电池(MFC)是一种利用细菌作为催化剂氧化有机物并产生电流的新型装置^[59-60]。在 MFC 中,微生物在厌氧条件下氧化有机物产生电子和质子,电子通过外电路转移到正极,与质子和电子受体结合生成水^[61]。出于经济性方面的考虑,在众多

可应用于 MFC 直接发电的有机物中,VFAs 通常会出现在考虑范围内,而富含 VFAs 的发酵污泥通常被作为首选^[62-63]。Nosek 等^[64]研究污泥厌氧发酵产生的 VFAs 对 MFC 发电情况的影响,发现较高的有机负荷率(OLR)下的发电量相较于低 OLR 而言更加稳定。而低 OLR 更有利于复杂有机物的分解以及 COD 去除率的提高。李丹等^[65]通过污泥厌氧发酵上清液为正极底物的 MFC,考察产电性能、污染物去除效率等。结果表明,在预处理条件下,MFC 稳定运行期间最高输出电压为 0.65 V,库仑效率为(5.12 ± 0.5)%,同时 COD 去除率为(50.6 ± 3.5)%。污泥在厌氧发酵阶段产生大量的 VFAs,它们能够促进污泥中有机质的去除,进而提高污泥 MFC 的产电效果。

4.3 去除污水中的生物营养物

污水的 COD 较低,使污水处理时的反硝化过程受到影响,可以通过向污水中添加碳源(甲醇、乙酸盐等)的方法解决此问题;然而,传统碳源成本高,而 VFAs 可以作为碳源直接加入污水中,这不仅可以降低成本,也可以降低污泥的排放量^[66],该方法被认为是一种替代传统碳源的可行方法。Sun 等^[67]通过使用 CaO₂ 与低温相结合的方式对污泥进行预处理,并将生产的 VFAs 用于污水的脱磷除氮,在 70 °C 投加 0.2 g/g 的 CaO₂ 预处理后的厌氧污泥酸液作为外部反硝化碳源时,污水的总氮去除率提高了 57.3%。Liu 等^[68]建立了污水污泥厌氧碱发酵生产 VFAs 的全规模工艺并在应用中发现,添加 VFAs 的发酵液在脱磷除氮方面表现出与乙酸相似的效果,氮和磷的去除率分别达到 72.39% 和 89.65%。

4.4 微生物链延长技术合成中链脂肪酸

中链脂肪酸(MCFA)是指具有 6~12 个碳原子的羧酸,与完全溶于水、难以分离和提纯的 VFAs 相比^[68],MCFA 具有较好的疏水性^[69]。MCFA 可以用于食品、医疗、化工等行业,也可以转化为中链烷烃用

作汽油和航空燃料^[70-71],具有较高的应用价值. 利用微生物链延长技术将 VFAs 合成为 MCFA, 也逐渐获得研究人员的关注. 链延长过程涉及电子供体的氧化与反向 β 氧化(RBO)过程^[72], RBO 过程是由乙醇、乳酸等电子供体与短链脂肪酸等电子受体链延长生成 MCFA 的核心过程, 该过程由电子供体提供碳源、能量和还原剂^[69,73]. 以乙醇和乳酸作为电子供体的碳链延长过程如图 2^[74]所示, 电子供体在乙醇脱氢酶、

乙醛脱氢酶、乳酸脱氢酶和丙酮酸脱氢酶的催化作用下, 氧化生成乙酰辅酶 A, 其中, 大约 1/6 的乙酰辅酶 A 通过底物水平磷酸化转化为乙酸以获取能量, 其余 5/6 用于 MCFA 合成^[75]. 在每个循环中, 乙酰辅酶 A 首先与另一个辅酶 A 衍生物偶联, 从而形成链中增加 2 个碳原子的羧酸. 在乙醇或乳酸为电子供体的链延长反应中, 乙酸可以转化为丁酸, 丁酸会转化为己酸和辛酸, 同理丙酸转化为戊酸、庚酸^[76].

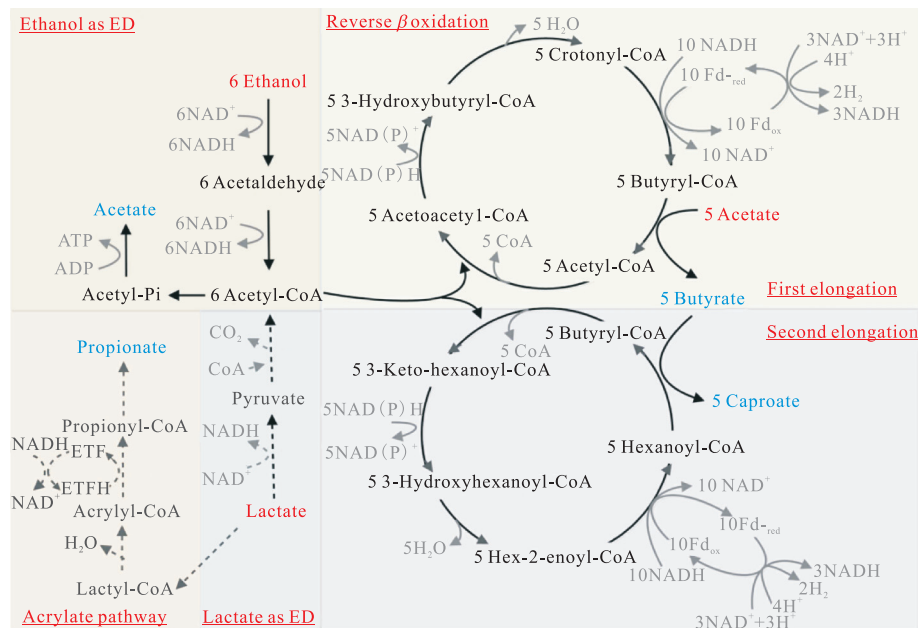


图 2 以乙醇和乳酸作为电子供体的碳链延长过程

Fig. 2 Chain elongation process with ethanol and lactate as electron donor

苑荣雪等^[77]以科氏梭菌为实验菌种,以富含短链脂肪酸的厌氧发酵液(其中乙酸:丙酸:丁酸:戊酸=27:5:4:3)作为底物生产中链脂肪酸,在醇酸比为2:1的条件下,MCFA的产量达到6.2 g/L.陈哲柯^[78]以不同浓度的剩余污泥为原料,经产酸发酵后取上清液进行碳链延长反应.每300 mL低浓度剩余污泥加200 mL上清液,在温度为30℃、pH为5和10的条件下进行为期7 d的厌氧发酵,pH=10的培养基瓶中得到了较高质量浓度的乙酸(3.54 g/L)和丁酸(0.56 g/L).随后将高浓度剩余污泥(未稀释的剩余污泥)置于相同条件下(温度为30℃、pH=10)厌氧发酵7 d,得到了最高质量浓度的乙酸(6.72 g/L)和最高质量浓度的丁酸(0.60 g/L).将高浓度剩余污泥厌氧发酵7 d后的上清液与厌氧混合菌混合后加入乳酸进行厌氧发酵,最终得到2.01 g/L的正己酸,这表明利用剩余污泥进行厌氧发酵产中链脂肪酸具有一定的可行性.

5 总结与展望

本文主要从污泥厌氧发酵产酸的机理、影响因素、预处理技术以及 VFAs 的应用等方面对污泥厌氧发酵产酸技术进行阐述,污泥发酵影响因素有 pH、温度、碳氮比等,产酸强化技术包括物理法、化学法、生物法等,VFAs 的应用包括了 PHAs 的生产、污水的脱磷除氮、微生物燃料电池的制备、中链脂肪酸的合成等.

目前,除了预处理技术外,还有许多厌氧发酵强化技术被用来提高 VFAs 的产量,如两相厌氧消化技术^[79]、膜技术^[9]等,虽然当前 VFAs 的强化生产与 VFAs 的应用均被证实具有可行性,但是大部分却还停留在实验阶段,因此,仍需要进行大量的研究,从技术和经济角度评估提高 VFAs 生产和充分应用 VFAs 的潜力,从而制定最佳运营策略.

不同的酸在应用时具有不同的效果,如在合成 PHAs 方面,不同奇数碳 VFAs 与偶数碳 VFAs 的比例决定了合成的 PHAs 中聚羟基丁酸酯与聚羟基戊酸酯的比例,这会影响到 PHAs 的特性^[1];在微生物发电方面,乙酸则更容易被微生物利用^[62,80];而在污水中营养物的去除方面,丙酸通常作为首选碳源^[81]。随着技术的改进, VFAs 将会成为重要的生物资源。因此,如何实现污泥厌氧发酵定向产酸还需要更进一步的研究。

参考文献:

- [1] 熊丹丹. 废弃碳源定向产酸过程调控与合成 PHA 的应用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [2] 李冬娜, 马晓军. 污泥厌氧发酵产酸机理及应用研究进展[J]. 生物质化学工程, 2020, 54(2): 51-60.
- [3] SINGHANIA R R, PATEL A K, CHRISTOPHE G, et al. Biological upgrading of volatile fatty acids, key intermediates for the valorization of biowaste through dark anaerobic fermentation[J]. *Bioresource technology*, 2013, 145: 166-174.
- [4] 何焯, 庞丽娜, 杨平. 污泥发酵产酸强化技术研究及应用进展[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(4): 56-63.
- [5] 高鹏, 张栋, 贾舒婷, 等. 污水处理厂污泥厌氧消化产短链脂肪酸研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(9): 2227-2232.
- [6] 赵维妍, 骆康, 王天阳, 等. 污水生物脱氮除磷改良技术[J]. 科技创新与应用, 2018(25): 168-169.
- [7] 姚创, 刘晖, 罗晓栋, 等. 华南地区低有机质污泥碱性厌氧产酸(VFAs)性能机理与菌群分析[J]. 化工学报, 2016, 67(4): 1565-1571.
- [8] LEE W S, CHUA A S M, YEOH H K, et al. A review of the production and applications of waste-derived volatile fatty acids[J]. *Chemical engineering journal*, 2014, 235: 83-99.
- [9] YUAN Y Y, HU X Y, CHEN H B, et al. Advances in enhanced volatile fatty acid production from anaerobic fermentation of waste activated sludge[J]. *Science of the total environment*, 2019, 694: 133741.
- [10] LIU H, HAN P, LIU H B, et al. Full-scale production of VFAs from sewage sludge by anaerobic alkaline fermentation to improve biological nutrients removal in domestic wastewater[J]. *Bioresource technology*, 2018, 260: 105-114.
- [11] KURAHASHI K, KIMURA C, FUJIMOTO Y, et al. Value-adding conversion and volume reduction of sewage sludge by anaerobic co-digestion with crude glycerol[J]. *Bioresource technology*, 2017, 232: 119-125.
- [12] LI X L, PENG Y Z, REN N Q, et al. Effect of temperature on short chain fatty acids(SCFAs) accumulation and microbiological transformation in sludge alkaline fermentation with Ca(OH)₂ adjustment[J]. *Water research*, 2014, 61: 34-45.
- [13] JIE W G, PENG Y Z, REN N Q, et al. Volatile fatty acids(VFAs) accumulation and microbial community structure of excess sludge(ES) at different pHs[J]. *Bioresource technology*, 2014, 152: 124-129.
- [14] LI L, HE J G, WANG M F, et al. Efficient volatile fatty acids production from waste activated sludge after ferrate pretreatment with alkaline environment and the responding microbial community shift[J]. *ACS Sustainable chemistry & engineering*, 2018, 6(12): 16819-16827.
- [15] 张娟. 初始 pH 值对皂苷强化污泥生产短链挥发性脂肪酸的影响[J]. 环境工程学报, 2017, 11(1): 336-340.
- [16] 吕景花, 李婉婷, 万芸菲, 等. 不同 pH 条件下剩余污泥厌氧发酵过程中溶出物的释放[J]. 环境工程学报, 2019, 13(6): 1400-1409.
- [17] 王思琦. 超声-碱预处理促进草坪草酶解产糖及发酵产酸研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2020.
- [18] 万继军. 基于热预处理的污泥厌氧发酵产酸及藻酸盐提取研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2020.
- [19] HUANG X, DUAN C S, YU J H, et al. Response of VFAs and microbial interspecific interaction to primary sludge fermentation temperature[J]. *Journal of cleaner production*, 2021, 322: 129081.
- [20] CHEN H B, CHANG S. Impact of temperatures on microbial community structures of sewage sludge biological hydrolysis[J]. *Bioresource technology*, 2017, 245: 502-510.
- [21] XIONG H L, CHEN J L, WANG H, et al. Influences of volatile solid concentration, temperature and solid retention time for the hydrolysis of waste activated sludge to recover volatile fatty acids[J]. *Bioresource technology*, 2012, 119: 285-292.
- [22] 刘和, 刘晓玲, 邱坚, 等. C/N 对污泥厌氧发酵产酸类型及代谢途径的影响[J]. 环境科学学报, 2010, 30(2): 340-346.
- [23] 王勇, 孙寓姣, 任南琪, 等. C/N 对细菌产氢发酵类型及产氢能力的影响[J]. 太阳能学报, 2004, 25(3): 375-378.
- [24] 白杰, 刘和, 殷波, 等. C/N 比调控污泥厌氧发酵产酸的

- 数学模型研究[J]. 中国环境科学, 2015, 35(11): 3303-3309.
- [25] RUGHOONUNDUN H, MOHEE R, HOLTZAPPLE M T. Influence of carbon-to-nitrogen ratio on the mixed-acid fermentation of wastewater sludge and pretreated bagasse[J]. *Bioresource technology*, 2012, 112: 91-97.
- [26] LIU X L, LIU H, CHEN Y Y, et al. Effects of organic matter and initial carbon-nitrogen ratio on the bioconversion of volatile fatty acids from sewage sludge[J]. *Journal of chemical technology & biotechnology*, 2008, 83(7): 1049-1055.
- [27] 江磊. 预处理技术强化剩余污泥厌氧发酵产挥发酸及释磷影响研究[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2015.
- [28] FOSTER S J, JOHNSTONE K. Pulling the trigger: the mechanism of bacterial spore germination[J]. *Molecular microbiology*, 1990, 4(1): 137-141.
- [29] 许科伟. 污泥厌氧消化过程中乙酸累积的微生物机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2010.
- [30] SETLOW P. Spore germination[J]. *Current opinion in microbiology*, 2003, 6(6): 550-556.
- [31] 贺张伟. 剩余污泥厌氧发酵产酸与磷释放的影响因素及机制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [32] 于潘芬. 不同预处理对污泥厌氧消化性能的影响研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2019.
- [33] 朱赵冉, 张滔, 张浩, 等. 球磨法预处理剩余污泥对细胞破解效果的研究[J]. *节能*, 2021, 40(2): 48-50.
- [34] 李洁. 球磨法破解剩余污泥的实验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2012.
- [35] 白冰. 高压喷射撞击流破解剩余污泥的机制与能效特性研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.
- [36] 刘常青, 陈细妹, 林志龙, 等. 碱预处理污泥厌氧发酵产氢研究[J]. *中国给水排水*, 2017, 33(23): 94-97.
- [37] 李震, 阮大年. 碱预处理工艺强化脱水污泥厌氧消化[J]. *净水技术*, 2020, 39(7): 145-150.
- [38] 王太恒, 陈彩霞, 王旭东, 等. 不同剂量臭氧预处理污泥厌氧发酵产甲烷效果评价[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2021, 51(11): 59-65.
- [39] WAN J J, FANG W, ZHANG T, et al. Enhancement of fermentative volatile fatty acids production from waste activated sludge by combining sodium dodecylbenzene sulfonate and low-thermal pretreatment[J]. *Bioresource technology*, 2020, 308: 123291.
- [40] LUO J Y, WU L J, FENG Q, et al. Synergistic effects of iron and persulfate on the efficient production of volatile fatty acids from waste activated sludge: understanding the roles of bioavailable substrates, microbial community & activities, and environmental factors[J]. *Biochemical engineering journal*, 2019, 141: 71-79.
- [41] ZHOU A J, YANG C X, GUO Z C, et al. Volatile fatty acids accumulation and rhamnolipid generation in situ from waste activated sludge fermentation stimulated by external rhamnolipid addition[J]. *Biochemical engineering journal*, 2013, 77: 240-245.
- [42] SU G Q, WANG S Y, YUAN Z G, et al. Enhanced volatile fatty acids production of waste activated sludge under salinity conditions: performance and mechanisms[J]. *Journal of bioscience and bioengineering*, 2016, 121(3): 293-298.
- [43] 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.
- [44] BAHREINI G, NAZARI L, HO D, et al. Enzymatic pretreatment for enhancement of primary sludge fermentation[J]. *Bioresource technology*, 2020, 305: 123071.
- [45] 祖叶品. 酶法预处理促进城市污泥厌氧发酵产酸的研究与应用[D]. 无锡: 江南大学, 2013.
- [46] 宋艳美. 生物强化剩余污泥发酵液厌氧产酸特性的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [47] CHACANA J, ALIZADEH S, LABELLE M A, et al. Effect of ozonation on anaerobic digestion sludge activity and viability[J]. *Chemosphere*, 2017, 176: 405-411.
- [48] KOTAY S M, DAS D. Novel dark fermentation involving bioaugmentation with constructed bacterial consortium for enhanced biohydrogen production from pretreated sewage sludge[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2009, 34(17): 7489-7496.
- [49] SHI X C, ZHU L, LI B, et al. Surfactant-assisted thermal hydrolysis of waste activated sludge for improved dewaterability, organic release, and volatile fatty acid production[J]. *Waste management*, 2021, 124: 339-347.
- [50] 窦川川. 鼠李糖脂联合低温热水解强化剩余污泥厌氧发酵产酸研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2021.
- [51] PARK S K, JANG H M, HA J H, et al. Sequential sludge digestion after diverse pre-treatment conditions: sludge removal, methane production and microbial community changes[J]. *Bioresource technology*, 2014, 162: 331-340.
- [52] 焦明龙. 碱与臭氧预处理剩余污泥厌氧产气的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [53] ALMEIDA J R, SERRANO E, FERNANDEZ M, et al.

- Polyhydroxyalkanoates production from fermented domestic wastewater using phototrophic mixed cultures[J]. *Water research*, 2021, 197: 117101.
- [54] YIN F, LI D N, MA X J, et al. Pretreatment of lignocellulosic feedstock to produce fermentable sugars for poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) production using activated sludge[J]. *Bioresource technology*, 2019, 290: 121773.
- [55] YAN X, LI D N, MA X J, et al. Bioconversion of renewable lignocellulosic biomass into multicomponent substrate via pressurized hot water pretreatment for bioplastic polyhydroxyalkanoate accumulation[J]. *Bioresource technology*, 2021, 339: 125667.
- [56] 贾倩倩. 复合菌群利用模拟污泥水解液合成聚羟基脂肪酸酯的研究[D]. 北京:清华大学, 2013.
- [57] CHANG H F, CHANG W C, TSAI C Y. Synthesis of poly(3-hydroxybutyrate/3-hydroxyvalerate) from propionate-fed activated sludge under various carbon sources[J]. *Bioresource technology*, 2011, 113: 51–57.
- [58] HUANG L, CHEN Z Q, XIONG D D, et al. Oriented acidification of wasted activated sludge(WAS) focused on odd-carbon volatile fatty acid(VFA): regulation strategy and microbial community dynamics[J]. *Water research*, 2018, 142: 256–266.
- [59] LOGAN B E, HAMELERS B, ROZENDAL R, et al. Microbial fuel cells: methodology and technology[J]. *Environmental science & technology*, 2006, 40(17): 5181–5192.
- [60] ZHANG H M, DA Z Y, FENG Y J, et al. Enhancing the electricity generation and sludge reduction of sludge microbial fuel cell with graphene oxide and reduced graphene oxide[J]. *Journal of cleaner production*, 2018, 186: 104–112.
- [61] LI Z J, ZHANG X W, ZENG Y X, et al. Electricity production by an overflow-type wetted-wall microbial fuel cell[J]. *Bioresource technology*, 2008, 100(9): 2551–2555.
- [62] LUO K, PANG Y, YANG Q, et al. A critical review of volatile fatty acids produced from waste activated sludge: enhanced strategies and its applications[J]. *Environmental science and pollution research international*, 2019, 26(14): 13984–13998.
- [63] CAI L, ZHANG H M, FENG Y J, et al. Sludge decrement and electricity generation of sludge microbial fuel cell enhanced by zero valent iron[J]. *Journal of cleaner production*, 2018, 174: 35–41.
- [64] NOSEK D, CYDZIK-KWIATKOWSKA A. Microbial structure and energy generation in microbial fuel cells powered with waste anaerobic digestate[J]. *Energies*, 2020, 13(18): 4712.
- [65] 李丹, 梁菲, 付融冰. 剩余污泥微生物燃料电池的产电性能及有机物降解与阳极生物分析[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(2): 1262–1268.
- [66] 朱进. 污泥发酵产酸技术研究及应用进展[J]. *山西化工*, 2019, 39(5): 136–137.
- [67] SUN J J, SONG J X, FANG W, et al. Enhanced nitrogen removal upon the addition of volatile fatty acids from activated sludge by combining calcium peroxide and low-thermal pretreatments[J]. *Journal of environmental sciences*, 2021, 108: 145–151.
- [68] 方卉, 赵剑斐, 彭道平, 等. 秸秆混合厌氧发酵研究进展[J]. *四川环境*, 2019, 38(3): 187–192.
- [69] 张盼月, 王清彦, 梁劲松, 等. 有机废物厌氧发酵液链延长合成中链脂肪酸研究进展[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(2): 363–374.
- [70] 房立霞, 冯雪茹, 刘夺, 等. 大肠杆菌合成中链脂肪酸研究进展[J/OL]. *科学通报*: 1–10[2022-07-23]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1784.N.20220711.1511.008.html>.
- [71] 朱志伟, 谭亚娣, 张乔馨, 等. 中链化学品微生物制造[J]. *微生物学杂志*, 2021, 41(5): 1–13.
- [72] WU Q L, JIANG Y, CHEN Y, et al. Opportunities and challenges in microbial medium chain fatty acids production from waste biomass[J]. *Bioresource technology*, 2021, 340: 125633.
- [73] CAVALCANTE W D A, LEITÃO R C, GEHRING T A, et al. Anaerobic fermentation for *n*-caproic acid production; a review[J]. *Process biochemistry*, 2017, 54: 106–119.
- [74] WU Q L, BAO X, GUO W Q, et al. Medium chain carboxylic acids production from waste biomass: current advances and perspectives[J]. *Biotechnology advances*, 2019, 37(5): 599–615.
- [75] SPIRITO C M, RICHTER H, RABAEY K, et al. Chain elongation in anaerobic reactor microbiomes to recover resources from waste[J]. *Current opinion in biotechnology*, 2014, 27: 115–122.
- [76] 吴若兰. 剩余污泥厌氧发酵产中链脂肪酸的研究进展[J]. *广东化工*, 2022, 49(9): 109–112.
- [77] 苑荣雪, 沈雁文, 朱南文. 以污泥发酵液为底物产中链

- 脂肪酸可行性研究[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(11): 141-146.
- [78] 陈哲柯. 基于厌氧发酵的剩余污泥产中链脂肪酸研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [79] LU X F, WANG H D, MA F, et al. Improved process performance of the acidification phase in a two-stage anaerobic digestion of complex organic waste: effects of an iron oxide-zeolite additive[J]. Bioresource technology, 2018, 262: 169-176.
- [80] BOND D R, HOLMES D E, TENDER L M, et al. Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments[J]. Science, 2002, 295(5554): 483-485.
- [81] LI Y M, WANG J, ZHANG A, et al. Enhancing the quantity and quality of short-chain fatty acids production from waste activated sludge using CaO₂ as an additive[J]. Water research, 2015, 83: 84-93.
- 责任编辑: 周建军
-
- (上接第 29 页)
- terials, 2009, 165(1/2/3): 156-161.
- [13] HUANG C P, WANG Y J, CHEN C Y. Toxicity and quantitative structure-activity relationships of nitriles based on *Pseudokirchneriella subcapitata*[J]. Ecotoxicology and environmental safety, 2007, 67(3): 439-446.
- [14] KHAN K, ROY K. Ecotoxicological QSAR modelling of organic chemicals against *Pseudokirchneriella subcapitata* using consensus predictions approach[J]. SAR and QSAR in environmental research, 2019, 30(9): 665-681.
- [15] YU X L. Quantitative structure-toxicity relationships of organic chemicals against *Pseudokirchneriella subcapitata*[J]. Aquatic toxicology, 2020, 224: 105496.
- [16] VERHAAR H J M, VAN LEEUWEN C J, HERMENS J L M. Classifying environmental pollutants[J]. Chemosphere, 1992, 25(4): 471-491.
- [17] YAN F Y, LAN T, YAN X, et al. Norm index-based QSTR model to predict the eco-toxicity of ionic liquids towards leukemia rat cell line[J]. Chemosphere, 2019, 234: 116-122.
- [18] YAN F Y, HE W S, JIA Q Z, et al. QSAR models for describing the toxicological effects of ILs against *Candida albicans* based on norm indexes[J]. Chemosphere, 2018, 201: 417-424.
- [19] JIA Q Z, LIU T, YAN F Y, et al. Norm index-based QSAR model for acute toxicity of pesticides toward rainbow Trout[J]. Environmental toxicology and chemistry, 2020, 39(2): 352-358.
- [20] LIU T, YAN F Y, JIA Q Z, et al. Norm index-based QSAR models for acute toxicity of organic compounds toward zebrafish embryo[J]. Ecotoxicology and environmental safety, 2020, 203: 110946.
- [21] JIA Q Z, WANG J L, YAN F Y, et al. A QSTR model for toxicity prediction of pesticides towards *Daphnia magna*[J]. Chemosphere, 2022, 291: 132980.
- [22] KUSK K O, CHRISTENSEN A M, NYHOLM N. Algal growth inhibition test results of 425 organic chemical substances[J]. Chemosphere, 2018, 204: 405-412.
- [23] TROPSHA A, GRAMATICA P, GOMBAR V K. The importance of being earnest: validation is the absolute essential for successful application and interpretation of QSPR models[J]. QSAR & combinatorial science, 2003, 22(1): 69-77.
- [24] HAMADACHE M, BENKORTBI O, HANINI S, et al. QSAR modeling in ecotoxicological risk assessment: application to the prediction of acute contact toxicity of pesticides on bees (*Apis mellifera* L.) [J]. Environmental science and pollution research, 2018, 25(1): 896-907.
- [25] GRAMATICA P. Principles of QSAR models validation: internal and external[J]. QSAR & combinatorial science, 2007, 26(5): 694-701.
- 责任编辑: 周建军