

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.17.017

# 添加蛋白质类餐厨垃圾促进污泥厌氧发酵产酸

苑宏英<sup>1,2</sup>, 李琦<sup>1,2</sup>, 张嘉艺<sup>1,2</sup>, 杨玉萍<sup>1,2</sup>, 王雪<sup>1,2</sup>, 张小亚<sup>1,2</sup>

(1. 天津城建大学 环境与市政工程学院, 天津 300384; 2. 天津市水质科学与技术重点实验室, 天津 300384)

**摘要:** 为了提高发酵系统中短链脂肪酸(SCFAs)的产量,将蛋白质类餐厨垃圾按总固体(TS)质量比为1:1添加到剩余污泥中,进行为期8 d的间歇式发酵,研究不同pH对SCFAs产量的影响。结果表明,向污泥中添加蛋白质类餐厨垃圾能够明显提高SCFAs产量,混合底物中最大SCFAs产量为215.9 mgCOD/gTS,是单独污泥的6.1倍。蛋白质类餐厨垃圾的添加,不仅提高了混合底物中蛋白质含量,而且促进了蛋白质的利用,从而导致SCFAs产量增加。强碱性条件有利于蛋白质含量丰富的混合底物产生SCFAs,这归因于溶解性COD(SCOD)的大量增加。pH为10的反应组SCOD浓度远高于其他反应组,为后续反应提供了基质。对混合底物在pH为10时SCFAs的组成进行分析发现,最主要的成分是乙酸,其次是丙酸。

**关键词:** 短链脂肪酸; 蛋白质类餐厨垃圾; 污泥; 厌氧发酵

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)17-0100-04

## Anaerobic Fermentation of Sludge to Produce Acid Promoted by Addition of Protein Food Waste

YUAN Hong-ying<sup>1,2</sup>, LI Qi<sup>1,2</sup>, ZHANG Jia-yi<sup>1,2</sup>, YANG Yu-ping<sup>1,2</sup>, WANG Xue<sup>1,2</sup>,  
ZHANG Xiao-ya<sup>1,2</sup>

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology, Tianjin 300384, China)

**Abstract:** To improve the yield of short-chain fatty acids (SCFAs) in fermentation systems, protein food waste was added to the excess sludge at a total solid (TS) mass ratio of 1:1, and batch experiment with fermentation cycle of 8 days was carried out to investigate the effect of different pH on the yield of SCFAs. The addition of protein food waste to excess sludge could significantly increase the SCFAs yield. The maximum SCFAs yield in the mixed substrate was 215.9 mgCOD/gTS, which was 6.1 times that of the single sludge. The addition of protein food waste not only increased the protein content in the mixed substrate, but also provided easily biodegradable proteins for the microorganisms, which led to the increase of SCFAs yield. Strongly alkaline condition was beneficial for protein-rich mixed substrate to produce SCFAs, which was attributed to the significant increase in soluble COD (SCOD). The SCOD of the experimental group with pH of 10 was much higher than that of the other control groups, which provided a

基金项目: 政府间国际科技创新合作项目(2019YFE0122400); 天津市水质科学与技术重点实验室项目(KJZH-Z-CA-1754)

通信作者: 苑宏英 E-mail: yuanhy\_00@163.com

substrate for the subsequent reactions. Analysis of the composition of SCFAs in mixed substrate at pH of 10 showed that acetic acid was the main component, followed by propionic acid.

**Key words:** short-chain fatty acids; protein food waste; sludge; anaerobic fermentation

短链脂肪酸(SCFAs)应用广泛,可作为强化生物脱氮除磷过程中的碳源,生产可生物降解塑料,同时可进一步分解为沼气、氢气等能源,并用于发电等。目前,人们主要通过化学合成法制取SCFAs,由于化石原料的短缺,生物发酵法引起了研究人员的关注。污水处理厂中,活性污泥法的普遍使用导致了大量剩余污泥的产生,如果处理不当会造成二次污染,已成为城市化进程中的负担。通过调研发现,可以将污泥进行发酵来制取SCFAs<sup>[1]</sup>。

为了研究蛋白质和碳水化合物在厌氧发酵过程中对产生SCFAs的影响,前期利用牛血清白蛋白和葡萄糖作为代表性底物,结果表明,在pH为10和5两种条件下,利用蛋白质产生的SCFAs量要明显高于利用碳水化合物产生的<sup>[2]</sup>。张振宇<sup>[3]</sup>研究了污泥联合不同基质的厌氧发酵产酸效果,结果发现蛋白质组的产酸效果最佳。可见,蛋白质有很好的产生SCFAs效果,提高底物中蛋白质含量是否能提高产物中SCFAs产量,还有待验证。秦玉格<sup>[4]</sup>的研究表明,游离氨(FA)预处理能够破坏污泥絮体的胞外聚合物和包裹在其中的微生物细胞(膜)壁,促进SCOD的溶出。借助FA的作用,可以节省碱性药剂投加量。通过模拟不同FA预处理浓度下厌氧发酵各阶段,发现FA对产乙酸阶段无明显影响,对水解酸化和同型产乙酸阶段只有轻微的抑制作用,对产甲烷阶段抑制较严重。提高底物中蛋白质含量后,生成的氨氮量也会随之增加,而由氨氮形成FA的量与系统中pH相关。

餐厨垃圾成分复杂、性质多变,由于每个地区饮食结构不同,导致餐厨垃圾的性质发生变化。直接用于厌氧发酵,即使是相似的研究,得出的结果也往往不尽相同。因此,有必要对餐厨垃圾主要代表性组分的发酵性能进行研究。餐厨垃圾有机物中主要有三种成分:蛋白质、碳水化合物和脂质,笔者关注的是蛋白质类餐厨垃圾,即经过测定后,若蛋白质含量最高,就属于这一类垃圾。将蛋白质类餐厨垃圾添加到污泥中,可以在性质上形成互补,实现两种废弃物的集中处理,发挥规模效应。笔者

通过提高底物中蛋白质含量来产生更多的SCFAs,并筛选出强化SCFAs产生的最佳pH条件,旨在为环境中有机固废的资源化利用提供思路。

## 1 材料与方法

### 1.1 混合底物和剩余污泥的初始特性

蛋白质类餐厨垃圾不仅蛋白质含量丰富,而且含油量和含盐量较高。为了减少干扰,采用豆腐进行实验,豆腐中富含植物蛋白,符合实验要求。剩余污泥取自天津市某污水处理厂二沉池。反应瓶中的总固体(TS)质量为10 g。在混合底物中,因为蛋白质类餐厨垃圾和污泥有机物中都含有比较丰富的蛋白质,所以将两者按TS质量比为1:1进行混合,混合底物和剩余污泥的pH分别为 $5.9 \pm 0.08$ 、 $6.0 \pm 0.12$ ,含水率分别为 $(96.60 \pm 0.35)\%$ 、 $(97.98 \pm 0.25)\%$ ,TS含量分别为 $(3.45 \pm 0.18)\%$ 、 $(1.79 \pm 0.42)\%$ ,挥发性总固体(VS)含量分别为 $(2.54 \pm 0.15)\%$ 、 $(0.89 \pm 0.17)\%$ ,总化学需氧量(TCOD)分别为 $(1172.32 \pm 54.44)$ 、 $(780.77 \pm 155.89)$  mg/gTS,溶解性化学需氧量(SCOD)分别为 $(69.56 \pm 8.29)$ 、 $(4.50 \pm 0.87)$  mg/gTS,总蛋白质(TPN)分别为 $(642.09 \pm 50.14)$ 、 $(389.13 \pm 79.82)$  mg/gTS,溶解性蛋白质(SPN)分别为 $(7.87 \pm 0.53)$ 、 $(3.00 \pm 0.58)$  mg/gTS,总碳水化合物(TPS)分别为 $(146.66 \pm 5.73)$ 、 $(101.15 \pm 9.57)$  mg/gTS,溶解性碳水化合物(PS)分别为 $(2.85 \pm 0.17)$ 、 $(0.50 \pm 0.08)$  mg/gTS。

### 1.2 间歇式发酵实验

将混合物和污泥分别放入500 mL锥形瓶中,瓶口用纱布包裹。使用2 mol/L的NaOH和HCl溶液将底物pH分别调节为4、6、7、8、10,不调节pH组作为空白对照。将反应瓶放入恒温振荡器中,在150 r/min、35℃条件下反应8 d。每隔24 h调节1次pH,并于1、3、5、7、8 d分别取10 mL发酵液,在11 000 r/min下进行离心,采用0.45 μm滤膜抽滤后,立即测定过滤液的SCFAs、SCOD、SPN、SPS。

### 1.3 分析项目及检测方法

TS和VS采用重量法测定,TPN采用凯氏定氮法测定,SPN采用Folin-酚法测定,TPS和SPS采用

蒽酮法测定,TCOD和SCOD采用重铬酸钾法测定。SCFAs采用气相色谱仪测定,载气为氮气,使用氢火焰离子化检测器(FID),进样口和检测器温度分别为200和220℃,柱温采用程序升温,在45℃下运行1 min,然后按照10℃/min的速率升温到160℃,保持此温度运行3 min,再以30℃/min的速率升到230℃,保持运行5 min,色谱柱采用毛细管色谱柱(60 m×0.25 mm×1.4 μm),液体进样量为1 μL,采用外标法进行定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SCFAs产量分析

pH和发酵时间对SCFAs产量的影响如图1所示。可知,对于这两种不同的底物,碱性条件下的SCFAs产量要明显高于酸性条件下的,混合底物和单独污泥都在pH为10时达到最大值,分别为215.9和35.5 mgCOD/gTS。混合底物的最大SCFAs产量是单独污泥的6.1倍,表明了向污泥中添加蛋白质类餐厨垃圾能够明显提高SCFAs产量。

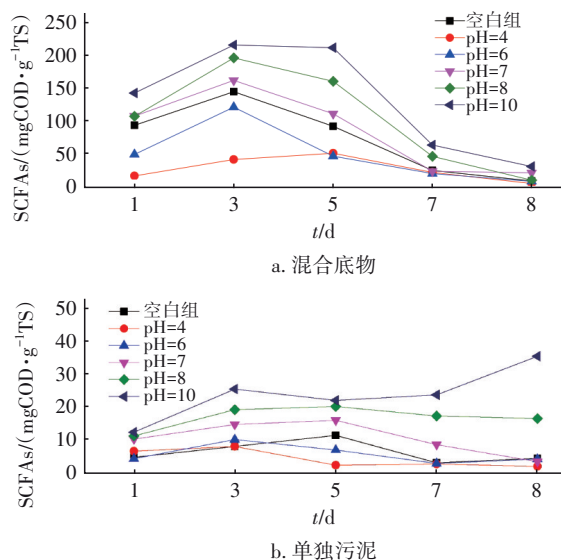


图1 pH和发酵时间对SCFAs产量的影响

Fig.1 Effects of pH and fermentation time on SCFAs yield

混合底物的SCFAs产量在第5天之后快速下降,可能存在产甲烷菌的消耗。实验过程中每天只调节1次pH,即使在pH为10的反应组,pH也可能下降到适宜产甲烷菌生存的环境。苑宏英<sup>[5]</sup>采用剩余污泥作为发酵底物,最大挥发性脂肪酸(VFAs)产量达到2 770.4 mgCOD/L(200.6 mgCOD/gTSS),而本实验中,混合底物最大SCFAs产量只有215.9 mgCOD/gTS,可能是被产甲烷菌代谢掉了。

### 2.2 强碱性条件下SCFAs的产生机理

底物的溶出效果可以通过SCOD的变化来反映,混合底物和单独污泥的溶出情况如图2所示。两者都在pH为10时达到最大SCOD/TCOD值,从单独污泥的13.87%上升到混合底物的29.38%,表明混合底物中有机物更容易被释放出来,即添加的蛋白质类餐厨垃圾更容易被溶出。

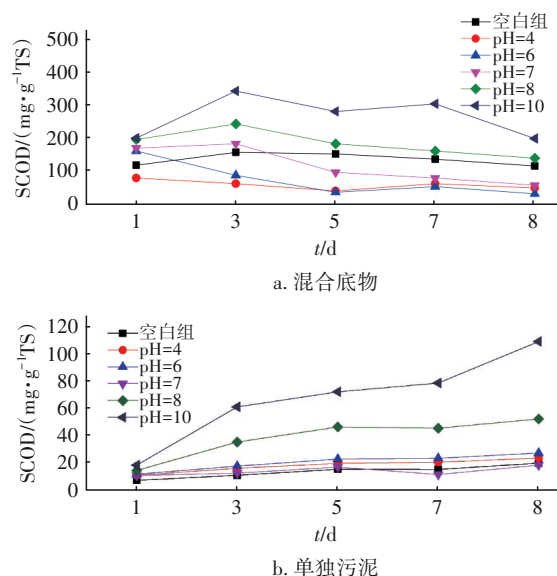


图2 pH和发酵时间对SCOD含量的影响

Fig.2 Effects of pH and fermentation time on the SCOD content

TCOD主要是由TPN和TPS组成,对于混合底物和单独污泥,TPN含量都要远高于TPS,TPN/TPS值从单独污泥的3.85上升到混合底物的4.38。可见,两种底物的有机物中都以TPN为主,向单独污泥中添加蛋白质类餐厨垃圾后,混合底物中蛋白质含量会进一步增加。然而,TPN/TPS值仅仅提高了0.53,对蛋白质含量的提高有限。不过以TPN为主的蛋白质类餐厨垃圾有很好的溶出效果,添加后增加了底物中易于被利用的蛋白质含量。前期研究表明,蛋白质比碳水化合物有更好的产酸效果<sup>[2]</sup>,从而极大地提高了SCFAs产量。

与水解发酵相关的微生物对pH适应性很强,可以在pH为3~10范围内顺利进行反应,当pH调为10时,微生物活性并不是最高,不是SCFAs产量大量增加的主要因素。因此,pH为10反应组SCFAs产量大量增加,可能并不是由微生物的高活性导致的。对于这两种底物,pH为10反应组SCOD含量均高于其他反应组,与图1中SCFAs产量保持一致。

这表明,强碱性条件有利于有机质从固相转移到液相,可为后续发酵产酸细菌提供底物,从而产生大量SCFAs。

### 2.3 pH为10时混合底物中SCFAs的组成

对于混合底物,pH为10反应组的SCFAs产量明显高于其他反应组,其中,SCFAs组分含量和所占比例随时间的变化如图3所示。乙酸是SCFAs最主要的成分,在总SCFAs中所占比例始终保持在50%左右。乙酸可以通过乙酰辅酶A转化生成,也可以由其他SCFAs通过产氢产乙酸菌的作用生成。发酵前5d,丙酸含量仅低于乙酸,且第3天达到最大值,后期不断降低,没有积累。这可能与实验采用纱布包口的锥形瓶作为反应器有关,产生的 $H_2$ 可以逸出来,不会提高系统的 $H_2$ 分压,这样也就不会对丙酸代谢产生抑制。对于异丁酸、正丁酸、异戊酸、正戊酸这4种脂肪酸而言,无论在含量还是所占比例方面,都较低。这可能是由于系统中产氢产乙酸菌活性较高,将其代谢掉了。SCFAs的种类和含量对其后续利用至关重要,例如:将SCFAs用于补充反硝化脱氮过程中所需的碳源。由于利用SCFAs的优先顺序为:乙酸>丁酸>丙酸,因此,实验所得发酵液有利于后续应用。

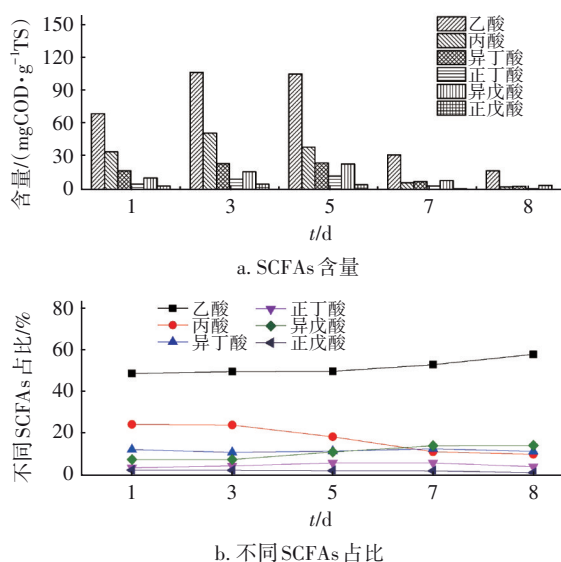


图3 当pH为10时SCFAs的组成

Fig.3 Composition of SCFAs at pH of 10

### 3 结论

蛋白质类餐厨垃圾中含有丰富的、易于被利用的蛋白质,添加到污泥中以后可以明显提高混合底

物的SCFAs产量。强碱性条件能够保证最佳的产酸效果,pH为10反应组在第3天达到最大SCFAs产量,为215.9 mgCOD/gTS。其中,乙酸占总SCFAs的比例为49.7%,丙酸占24.1%。

### 参考文献:

- [1] 章涛,黄天寅,刘锋,等. SRT对剩余污泥厌氧发酵产酸的影响研究[J]. 中国给水排水, 2017, 33(5): 116-119.  
ZHANG Tao, HUANG Tianyin, LIU Feng, *et al.* Effects of SRT on acid production during anaerobic digestion of sewage sludge [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(5): 116-119 (in Chinese).
- [2] YUAN H Y, CHEN Y G, ZHANG H X, *et al.* Improved bioproduction of short-chain fatty acids (SCFAs) from excess sludge under alkaline conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(6): 2025-2029.
- [3] 张振宇. 市政污泥联合不同有机质厌氧发酵产酸的试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.  
ZHANG Zhenyu. Enhancing Volatile Fatty Acid by Anaerobic Digestion Using Municipal Sludge Combined with Multiple Organics [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016 (in Chinese).
- [4] 秦玉格. 游离氨预处理提高污泥厌氧发酵产酸量 [D]. 长沙: 湖南大学, 2018.  
QIN Yuge. Free Ammonia-based Pretreatment Promotes Short-chain Fatty Acid Production from Waste Activated Sludge [D]. Changsha: Hunan University, 2018 (in Chinese).
- [5] 苑宏英. 基于酸碱调节的剩余污泥水解酸化及其机理研究[D]. 上海: 同济大学, 2006.  
YUAN Hongying. Hydrolysis and Acidification of Excess Activated Sludge by Acidity and Alkaline Controlling Strategy and the Mechanism [D]. Shanghai: Tongji University, 2006 (in Chinese).

作者简介: 苑宏英(1974—), 女, 山西大同人, 博士, 教授, 主要研究方向为污水污泥处理处置理论与资源化利用。

E-mail: yuanhy\_00@163.com

收稿日期: 2020-02-22

修回日期: 2020-03-24

(编辑: 任莹莹)