

草本植物强化剩余污泥碱性发酵产酸的研究

赵 硕, 刘 锋, 陈家斌, 殷方亮, 顾建辉, 黄天寅
(苏州科技大学 环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009)

摘 要: 通过添加草本植物(牛尾巴草)强化剩余污泥碱性厌氧发酵生产短链挥发性脂肪酸(SCFA),可克服污泥碳氮比过低而影响蛋白质利用的问题。试验结果表明,当污泥和草本植物总固体(TSS)的质量比为1:2时产酸效果最佳,此时混合系统中挥发性有机物(VSS)最大产酸量为425.6 mgCOD/g,是污泥单独碱性发酵组的1.7倍,是草本植物单独发酵组的2.7倍。草本植物的投加能够强化污泥厌氧反应体系水解,在最佳混合比下,水解速率为污泥单独碱性发酵组的1.93倍。草本植物的投加对甲烷积累影响不大,产酸效果最佳混合组的甲烷累积量仅为污泥单独发酵组的103%。此外,溶解性蛋白质、多糖及酶活性检测结果也验证了添加草本植物的强化产酸作用。

关键词: 剩余污泥; 厌氧发酵; 草本植物; 短链挥发性脂肪酸; 甲烷

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)01-0089-05

Enhancement of Short-chain Fatty Acids Production in Excess Sludge Alkaline Fermentation by Adding Herbaceous Plant

ZHAO Shuo, LIU Feng, CHEN Jia-bin, YIN Fang-liang, GU Jian-hui,
HUANG Tian-yin

(School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology,
Suzhou 215009, China)

Abstract: The experiment extended the study of short-chain fatty acid (SCFA) production in anaerobic fermentation of excess sludge under alkaline condition by adding herbaceous plant—meadow fescue to the fermentation system to substantially promote SCFA production, to solve the problem that the low carbon to nitrogen mass ratio (C/N) in sludge was restricting the utilization of protein. Experimental results showed that the optimal mass ratio of sludge to the total suspended solids (TSS) of herbaceous plant was 1:2. The yield of SCFA from per gram of volatile suspended solids (VSS) in the hybrid system was 425.6 mgCOD (chemical oxygen demand), which was 1.7 times higher than that in the sole sludge alkaline fermentation system, and 2.7 times higher than that in the meadow fescue fermentation. Further study indicated that the addition of herbaceous plant could enhance the hydrolysis process, and the hydrolysis rate at the optimal condition was 1.93 times higher than that in the sole sludge alkaline fermentation system. Moreover, the addition of meadow fescue posed minimal effect on the methane accumulation, which was 103% of that in the sole sludge alkaline fermentation system. In addition, the test results on soluble protein, polysaccharide, and enzyme activity also supported the enhancement of SCFA

yield by adding herbaceous plant—meadow fescue.

Key words: excess sludge; anaerobic fermentation; herbaceous plant; short-chain fatty acid; methane

污水厂运行过程中会产生大量的剩余污泥(WAS),研究表明剩余污泥的处理成本占整个污水厂运行成本的60%^[1],除占用大量的土地资源外,处理不当也会造成二次污染。另外,污泥中含有大量的有机物,如蛋白质和碳水化合物,这些有机物若作为厌氧发酵底物可实现污泥的资源化。通常厌氧发酵的目标产物为甲烷,现有研究表明污泥厌氧生产短链挥发性脂肪酸(SCFA)作为生物脱氮除磷的碳源可提高污水厂脱氮除磷的效率^[2]。

污泥厌氧发酵一般分为水解、酸化和甲烷化3个主要步骤,其中水解反应是限制污泥消化的主要步骤,因为污泥外包裹着胞外聚合物(EPS)和细胞壁限制了胞内物质的释放和再利用。因此很多预处理方法包括超声、微波、调pH值至碱性以及臭氧等以提高污泥EPS的破碎和细胞的溶解为目的^[2]。在上述处理方法中碱性(pH值为10)发酵受到普遍关注,其能够加速污泥中有机物的溶出,抑制产甲烷菌的活性进而使SCFA大量积累。一般污泥中的C/N值在7左右,而适合厌氧发酵微生物的C/N值一般在20~30,因此添加富含碳源的物质以平衡C/N值实现与污泥的共发酵是一种十分有效的方法。在以往的研究中往往将餐厨垃圾和污泥共发酵,但餐厨垃圾的高盐、高油脂特性对共发酵产生了抑制作用,且在实际运行中将污泥和餐厨垃圾混合共发酵存在一定的运输困难。草本植物(牛尾巴草)是一种富含碳的物质,在季节性收割之后也被认为是一种生物固体废物。

因此,笔者将草本植物与污泥混合后发酵来平衡C/N值以回收消化产物,探究草本植物的投加对剩余污泥碱性厌氧发酵系统中溶解性蛋白质和总糖含量变化、产酸、产甲烷及相关产酸关键酶活性的影响,并确定其与污泥的最佳混合比。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验污泥取自苏州第二污水厂二沉池中的剩余污泥,取回后在4℃冰箱中静置24 h,然后去掉上清液备用。沉淀污泥的性质如下:TSS为(13 600 ± 350) mg/L,挥发性悬浮固体(VSS)为(10 250 ±

280) mg/L,蛋白质为(7 450 ± 180) mgCOD/L,多糖为(1 600 ± 120) mgCOD/L,pH值为6.8 ± 0.1,SCFA为(25.6 ± 2.1) mgCOD/L,溶解性COD为(120 ± 10) mg/L。

试验中采用的草本植物是当地农田中常见的牛尾巴草,取回后将其晒干并粉碎至粒径为1 mm的草沫。该草沫的性质如下:TSS为(10 500 ± 160) mg/L,VSS为(8 750 ± 260) mg/L,蛋白质为(1 980 ± 90) mgCOD/L,多糖为(8 410 ± 140) mgCOD/L,溶解性COD为(250 ± 12) mg/L。

1.2 反应条件

试验以有效容积为1.0 L的锥形瓶作为厌氧反应器,按照污泥和草本植物TSS的比值分别为1:1、1:2和1:3的混合物(0.8 L)置于反应器中,并以相同体积的草本植物和污泥作为对照组。接种污泥取自某啤酒厂的厌氧处理池,接种量为0.2 L、TSS为36.5 g/L。使用2 mol/L的NaOH或者HCl调节pH值,每8 h调节一次,将pH值控制在10 ± 0.3。反应过程中搅拌器的转速为150 r/min。待发酵基质投加完毕后,充氮气15 min以排出反应器内的空气,保证严格的厌氧环境。反应温度控制为中温(35℃),发酵15 d。

1.3 分析方法

COD、氨氮、TSS、VSS按照文献[3]测定。蛋白质和多糖分别以牛血清白蛋白和葡萄糖为标准底物进行测定,具体方法详见文献[4]、[5]。甲烷和SCFA的测定采用气相色谱法,气相色谱配有FID和TCD检测器,以氮气作为载气,具体测定方法详见文献[6],有关酶活性的测定详见文献[7]。

2 结果与分析

2.1 草本植物投量对污泥碱性发酵产酸的影响

图1为污泥和草本植物的混合比对SCFA产量的影响。可知,污泥单独发酵时SCFA的产量在0~8 d内随着发酵时间的延长而增加,但8 d之后SCFA的产量维持稳定,SCFA的最大产量为245.8 mgCOD/gVSS,这与之前的报道相似^[8]。草本植物和污泥混合时,SCFA的产量显著增加。当污泥和草本植物按照1:1、1:2和1:3混合后,SCFA的最

大产量分别为 356.6、425.6 和 387.9 mgCOD/gVSS。而草本植物单独发酵的 SCFA 最大产量仅为 158.9 mgCOD/gVSS。所以污泥和草本植物的最佳混合比为 1:2,在此反应条件下 SCFA 的最佳产量是污泥单独碱性发酵的 1.7 倍,是草本植物单独碱性发酵的 2.7 倍。

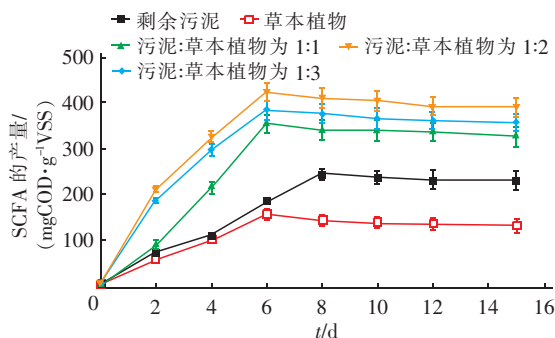


图 1 不同污泥和草本植物的混合比对 SCFA 产量的影响

Fig. 1 Effect of different ratio of WAS to herbaceous plant on SCFA yield

C/N 值对于厌氧发酵是一个很重要的参数,一般认为 C/N 值在 20~30 比较适合厌氧微生物的生长。在本试验中污泥单独发酵 C/N 值为 7,远低于理想值。而增加碳水化合物含量较大的草本植物后,混合发酵体系中 C/N 值显著提高,当污泥和草本植物混合比分别为 1:1、1:2 和 1:3 时,系统中的 C/N 值分别为 12、23 和 29。发酵过程中过低或者过高的 C/N 值均不利于 SCFA 的积累,当 C/N 值过低时,能够造成系统内氨氮的释放,抑制厌氧反应的进行;而当 C/N 值过高时,系统中氮源过少,导致细胞生长受到限制^[7]。因此本试验中污泥和草本植物的混合比为 1:2 时,C/N 值达到最佳,SCFA 的最大产量为 425.6 mgCOD/gVSS。

从图 1 还可以看出,污泥单独发酵达到最大 SCFA 产量时的发酵时间为 8 d,而投加草本植物后,最佳发酵时间缩短至 6 d,这说明草本植物的投加有利于提高混合发酵厌氧产酸的效率。而厌氧产酸效率得到提高将有利于实际工程中反应容器体积的缩小,降低设备成本。

表 1 为不同处理方式对剩余污泥厌氧发酵过程中 SCFA 产量的影响。结果显示,相对于投加脂肽表面活性剂^[9]、游离亚硝酸^[10]、矿化垃圾^[11]及单纯的污泥碱性发酵^[12],本试验中添加草本植物显著提高了混合发酵体系中 SCFA 的产量。

表 1 不同处理方式下 WAS 厌氧发酵的 SCFA 产量

Tab. 1 SCFA production from WAS anaerobic fermentation with different treatments mgCOD·g⁻¹VSS

项 目	SCFA 产量最大值
脂肽表面活性剂	301.3
游离亚硝酸	195.7
矿化垃圾	183.5
污泥碱性发酵 (pH 值 = 10)	256.16
草本植物 (本试验)	425.6

2.2 草本植物对混合发酵 SCFA 组分的影响

总 SCFA 主要由乙酸、丙酸、异丁酸、丁酸、异戊酸、戊酸 6 种短链挥发性脂肪酸组成。作为碳原子数 <6 的短链挥发性脂肪酸,SCFA 是污水厂生物脱氮除磷的优质碳源^[2]。相比其他短链挥发性脂肪酸,乙酸和丙酸更容易被污水厂的生化系统所利用。图 2 为最佳产酸量时污泥与草本植物混合比对 SCFA 组分的影响。

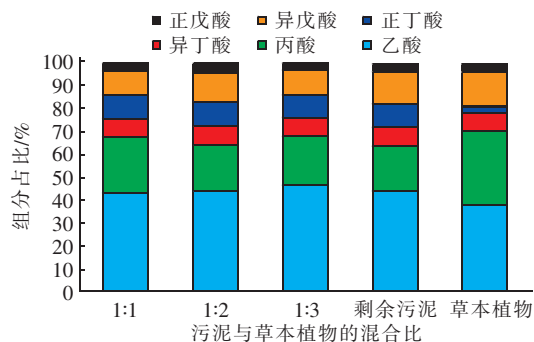


图 2 最佳产酸量时污泥和草本植物混合比对 SCFA 中各组分的影响

Fig. 2 Effect of ratio of WAS to herbaceous plant on composition of SCFA under optimal conditions

从图 2 可以看出,不同污泥与草本植物混合比条件下各组分所占比例相差不大,但各反应器中乙酸和丙酸的含量均能保持较高的产出,占全部产酸量的 60%~70%。这说明草本植物的投加,没有较大程度地改变 SCFA 的组分分布。污泥和草本植物的混合比例为 1:2 时,乙酸和丙酸的总和占总产酸量的 64.28%,达到 273.6 mgCOD/gVSS,且此时两种酸的总量大于其他组的。

2.3 草本植物对溶解性蛋白质和多糖的影响

污泥中蛋白质和多糖一般以颗粒态存在,以上两种物质经过溶解后变为溶解性物质才能被微生物利用。表 2 为污泥与草本植物的混合比对溶解性蛋白质和多糖的影响。

表 2 污泥与草本植物的混合比对溶解性蛋白质和含糖的影响

Tab. 2 Effect of ratio of WAS to herbaceous plant on soluble protein and polysaccharide

mgCOD · L⁻¹

项 目		t/d				
		1	2	3	4	5
WAS	溶解性蛋白质	421 ± 18	652 ± 14	921 ± 16	812 ± 12	803 ± 16
	多糖	116 ± 12	167 ± 14	324 ± 15	241 ± 15	237 ± 14
1 : 1	溶解性蛋白质	685 ± 31	981 ± 36	1 254 ± 28	1 189 ± 24	1 054 ± 26
	多糖	186 ± 14	237 ± 12	348 ± 12	278 ± 12	213 ± 14
1 : 2	溶解性蛋白质	952 ± 29	1 356 ± 26	1 780 ± 27	1 524 ± 34	1 352 ± 29
	多糖	245 ± 10	402 ± 12	502 ± 11	459 ± 10	389 ± 12
1 : 3	溶解性蛋白质	852 ± 28	1 240 ± 32	1 625 ± 29	1 426 ± 29	1 265 ± 29
	多糖	204 ± 14	345 ± 12	485 ± 12	412 ± 11	315 ± 11
草本植物	溶解性蛋白质	201 ± 15	305 ± 19	496 ± 18	321 ± 21	230 ± 23
	多糖	59 ± 5	108 ± 8	132 ± 10	120 ± 10	95 ± 12

由表 2 可知,随着反应时间的增加,各组反应器中溶解性蛋白质和多糖均呈现先上升后下降的趋势,溶解性蛋白质和多糖含量的上升表示污泥和草本植物的蛋白质与多糖逐渐被溶解,而后溶解性蛋白质和多糖含量下降表示二者被利用而生成了 SCFA。可以看出,各组反应器中溶解性蛋白质和多糖的含量均在第 3 天达到最大值。并且随着草本植物的投加,溶解性蛋白质和多糖的含量显著提高,都远远大于单独污泥碱性发酵组与单独草本植物发酵组的相应值。另外,混合比为 1 : 2 与 1 : 3 两组溶解性蛋白质和多糖的最大值,大于污泥单独碱性发酵组和草本植物单独发酵组的加和,这说明草本植物的添加促进了污泥的厌氧水解,强化了混合发酵体系中蛋白质和多糖的溶解。而溶解性蛋白质和多糖的增加会导致后续 SCFA 产量的增加^[13]。

2.4 草本植物对甲烷积累量的影响

碱性条件能够抑制甲烷菌的活性^[12],但部分存活的产甲烷菌会消耗积累的 SCFA。发酵 15 d,污泥单独碱性发酵组甲烷总积累量为 326 mL,草本植物

单独发酵组为 332 mL,混合组甲烷产量分别为 333 (混合比为 1 : 1)、335 (混合比为 1 : 2)、340 mL (混合比为 1 : 3)。可以看出,添加草本植物后,混合发酵产甲烷含量有所上升,但是相对于污泥单独碱性发酵变化不显著,这是因为本试验中严格控制 pH 值为 10,对整个过程甲烷的产生有较好的抑制作用。产酸最佳混合组(混合比为 1 : 2)的甲烷积累量为污泥单独碱性发酵组的 103%。另外,投加草本植物后,SCFA 的总产量显著增加,但各反应器中 SCFA 的消耗相近,甲烷的产量并没有太大差异,进一步证明了草本植物的投加有利于 SCFA 的积累。

2.5 草本植物对 SCFA 生产中有关酶活性的影响

厌氧发酵过程中有许多酶参与,酶的活性能够反映污泥厌氧发酵系统的水解酸化程度。蛋白酶和 α-葡萄糖苷酶是蛋白质和多糖水解的关键酶类,乙酸激酶及磷酸转乙酰酶的活性与乙酸的生成有关^[7],草酰乙酸转羧化酶和琥珀酰辅酶 A 转移酶的活性与丙酸的生成有关。表 3 为各反应器稳定运行时上述 6 种酶的活性。

表 3 不同污泥与草本植物混合比对 SCFA 生产中关键酶活性的影响

Tab. 3 Effect of ratio of WAS to herbaceous plant on activities of key enzymes responsible for SCFA production

U · mg⁻¹ VSS

项 目	污 泥	污泥和草本植物的比例			草本植物
		1 : 1	1 : 2	1 : 3	
蛋白酶	4.12 ± 0.03	4.35 ± 0.04	5.86 ± 0.03	4.23 ± 0.03	3.79 ± 0.03
α-葡萄糖苷酶	0.132 ± 0.002	0.175 ± 0.004	0.224 ± 0.003	0.164 ± 0.004	0.112 ± 0.003
磷酸转乙酰酶	0.115 ± 0.002	0.124 ± 0.004	0.241 ± 0.004	0.196 ± 0.002	0.108 ± 0.002
乙酸激酶	1.21 ± 0.02	1.34 ± 0.04	1.98 ± 0.02	1.52 ± 0.02	1.01 ± 0.02
草酰乙酸转羧化酶	0.211 ± 0.012	0.235 ± 0.009	0.298 ± 0.012	0.241 ± 0.015	0.189 ± 0.012
琥珀酰辅酶 A 转移酶	0.231 ± 0.015	0.256 ± 0.013	0.295 ± 0.021	0.261 ± 0.019	0.223 ± 0.014

从表 3 可以看出,添加草本植物以后,与 SCFA 生产有关的酶活性相对高于污泥单独碱性发酵组与草本植物单独发酵组。在污泥和草本植物的混合比为 1:2 条件下,各种酶的活性最高,说明草本植物能够增强厌氧发酵体系中微生物的活性,促进污泥的水解、酸化过程,这也与图 1 中 SCFA 的产量相吻合。

3 结论

① 草本植物的适量添加能够提高污泥发酵体系的水解速率,强化体系中溶解性蛋白质和多糖的溶出,进而为 SCFA 的生成提供更多的基质。当污泥和草本植物混合比为 1:2 时,体系中溶解性蛋白质和多糖的溶出量最多,大于污泥单独发酵组和草本植物单独发酵组的总和。

② 剩余污泥和草本植物混合后能够显著提高 SCFA 产量。当污泥和草本植物的 TSS 比值为 1:2 时,C/N 值达到最佳,即 23,与 SCFA 生产有关的关键酶活性最高,SCFA 获得最大产量且最大产酸时间较污泥单独发酵组提前 2 d。

③ 草本植物的投加对污泥碱性发酵甲烷积累影响相对较小,产酸最佳混合组的甲烷积累量为污泥单独碱性发酵组的 103%。

参考文献:

- [1] Cho S K, Ju H J, Lee J G, *et al.* Alkaline-mechanical pretreatment process for enhanced anaerobic digestion of thickened waste activated sludge with a novel crushing device: Performance evaluation and economic analysis [J]. *Bioresour Technol*, 2014, 165: 183 – 190.
- [2] Lee W S, Chua A, Yeoh H K, *et al.* A review of the production and applications of waste-derived volatile fatty acids [J]. *Chem Eng J*, 2014, 235(1): 83 – 99.
- [3] 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.
- [4] Herbert D, Philipps P J, Strange R E, *et al.* Carbohydrate analysis [J]. *Methods Enzymol*, 1971, 5: 265 – 277.
- [5] Lowry O H, Rosebrough N J, Farr A L, *et al.* Protein measurement with the Folin phenol reagent [J]. *J Biol Chem*, 1951, 193(1): 265 – 275.
- [6] Eskicioglu C, Terzian N, Kennedy K J, *et al.* Athermal microwave effects for enhancing digestibility of waste activated sludge [J]. *Water Res*, 2007, 41(11): 2457 – 2466.
- [7] Feng L Y, Chen Y G, Zheng X. Enhancement of waste

activated sludge protein conversion and volatile fatty acids accumulation during waste activated sludge anaerobic fermentation by carbohydrate substrate addition; the effect of pH [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(12): 4373 – 4380.

- [8] Yuan H, Chen Y, Zhang H, *et al.* Improved bioproduction of short-chain fatty acids (SCFAs) from excess sludge under alkaline conditions [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(6): 2025 – 2029.
- [9] 王慧琴, 李凤丽. 脂肽强化污泥厌氧发酵生产短链挥发性脂肪酸的研究 [J]. *环境污染与防治*, 2016, 38(4): 51 – 55.
- [10] Li X, Zhao J, Wang D, *et al.* An efficient and green pretreatment to stimulate short-chain fatty acids production from waste activated sludge anaerobic fermentation using free nitrous acid [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 160 – 167.
- [11] 邓永超, 赵建伟, 李小明, 等. 矿化垃圾对剩余污泥厌氧水解、酸化的影响 [J]. *中国环境科学*, 2016, 36(5): 1491 – 1499.
- [12] 苑宏英, 员建, 徐娟, 等. 碱性 pH 条件下增强剩余污泥厌氧产酸的研究 [J]. *中国给水排水*, 2008, 24(9): 26 – 29.
- [13] Zhang J X, Zhang Y B, Quan X, *et al.* Enhancement of anaerobic acidogenesis by integrating an electrochemical system into an acidogenic reactor: Effect of hydraulic retention times (HRT) and role of bacteria and acidophilic methanogenic *Archaea* [J]. *Bioresour Technol*, 2015, 179: 43 – 49.



作者简介: 赵硕(1990 –), 男, 山东菏泽人, 硕士研究生, 主要研究方向为污水处理与回用技术。

E-mail: 261459674@qq.com

收稿日期: 2017-07-12