

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.11.003

不同来源剩余污泥有机质赋存特征及厌氧消化潜能

孙洋洋, 张雨辰, 徐苏云

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 采用改进的化学分级提取方案结合三维荧光光谱法,研究了 4 个污水处理厂污泥样品的生物可及性与生物可降解性,并通过生化产甲烷潜力(BMP)测试进行验证。结果表明,污泥经过 41 d 的厌氧消化,挥发性固体(VS)去除率依次为曲阳(B,59.1%)>石洞口(D,51.1%)>松申(C,45.8%)>东区(A,30.0%),累积甲烷产量为 B(272.4 mL/gVS)>C(234.4 mL/gVS)>D(170.3 mL/gVS)>A(111.9 mL/gVS),因此 VS 去除率并不能直接反映甲烷产量高低,其中腐殖质类物质的溶出对甲烷产量的贡献可能为负。分级提取将污泥中的有机质分为 5 个组分:溶解性有机物(DOM)、可溶颗粒有机物(SPOM)、易提取有机物(REOM)、缓慢提取有机物(SEOM)和难提取有机物(PEOM),生物可及性依次降低。将污泥厌氧降解性相关测试参数(BMP、VS 去除率)与各组分荧光指数进行二元 Pearson 相关性分析,结果表明,污泥的 F_{REOM} (REOM 层可降解荧光指数)和 F_{SEOM} (SEOM 层可降解荧光指数)与 BMP 之间的相关性较强。因此,基于分级提取获得的荧光指数有望用于复杂有机物的生物降解性能评价、预测污水处理厂污泥的厌氧消化潜力。

关键词: 剩余污泥; 厌氧消化潜能; 生物可降解性; 生物可及性; 三维荧光光谱

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)11-0017-07

Characteristics of Organic Matters in Excess Sewage Sludge from Different Sources and Their Anaerobic Digestion Potential

SUN Yang-yang, ZHANG Yu-chen, XU Su-yun

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Bioaccessibility and biodegradability of sludge samples from four wastewater treatment plants were explored by using the modified sequential chemical extraction scheme combined with three-dimensional fluorescence spectrometry, and the results were verified by biomethane production potential (BMP) tests. After 41 d anaerobic digestion, the removal rates of volatile solids (VS) in descending order were Quyang (B, 59.1%), Shidongkou (D, 51.1%), Songshen (C, 45.8%) and Dongqu (A, 30.0%), and the cumulative methane production rates in descending order were B (272.4 mL/gVS), C (234.4 mL/gVS), D (170.3 mL/gVS) and A (111.9 mL/gVS). Therefore, the removal rate of VS could not directly reflect the methane production potential, and the contribution of humus dissolution to methane production may be negative. The organic matters in sludge samples were sequentially divided into five components: dissolved organic matter (DOM), soluble particulate organic matter (SPOM),

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(51978595)

通信作者: 徐苏云 E-mail: xusy@usst.edu.cn

readily extractible organic matter (REOM), slowly extractible organic matter (SEOM) and poorly extractible organic matter (PEOM), and the bioaccessibility was decreased one by one. The test parameters (BMP and VS removal rate) and the fluorescence index of each component were analyzed by binary Pearson correlation. Results showed that F_{REOM} (REOM fraction biodegradable index) and F_{SEOM} (SEOM fraction biodegradable index) of sludge had stronger correlations with BMP. Therefore, the fluorescence index based on fractional extraction is expected to be applied to evaluate the biodegradation performance of complex organic compounds and predict the anaerobic digestion potential of excess sewage sludge.

Key words: excess sewage sludge; anaerobic digestion potential; biodegradability; bioaccessibility; three-dimensional fluorescence spectroscopy

污泥厌氧消化技术作为一种资源化处理方案,在国内外得到了广泛应用^[1],然而实际工程中各污水处理厂消化池的产甲烷效果差异显著^[2],了解污泥成分特征与污泥厌氧消化效能的关系,有助于指导污泥处理工艺的策略优化和提效。

以往通常采用污泥有机质含量对污泥产甲烷潜力进行预测,如挥发性固体(VS)、化学需氧量(COD)或总有机碳等。然而污泥基质复杂,并非所含有有机质都能被微生物利用和转化,因此引入“生物可降解性”“生物可及性”来研究污泥复杂有机质的微生物利用过程。“生物可降解性”指可被微生物消耗降解的有机物;“生物可及性”则用于表征存在于污泥中的有机质可被微生物利用的难易程度,通常污泥絮体结构复杂,大量可生物降解物质被包裹在絮体中不易被微生物利用,生物可及性差,从而造成较低的甲烷产率^[3]。因此,热水解、碱热水解等预处理方法被用于破解污泥絮体,提高有机质的生物可降解性和生物可及性^[4-5]。

生化产甲烷潜力(BMP)测试更能从整体上反映污泥有机质的生物可降解性和产甲烷潜力^[6],但BMP测试操作耗时长(30~40 d)且繁琐^[7]。研究人员希望利用元素分析^[8]、有机质组成分析^[9]、生物化学分馏^[10]、有氧测试^[11]或近红外光谱^[12]等信息来简化污泥产甲烷潜力值的预测,但是这些技术均没有覆盖生物可及性的因素,适用范围受到限制。近年来,一种基于化学分级提取的预测方法被提出,用不同强度的化学提取剂区分各提取组分的化学可及性,以有机质的化学可及性来模拟其生物可及性^[10-13];将各分级提取组分以三维荧光光谱(EEM)进行表征,可获得蛋白质、黄腐酸、腐殖质和类黑精等特征峰强度^[14-15],从而反映其生物可降解

性^[16-17]。该方法已在污泥、堆肥等有机质成分表征中得以应用^[13],韩磊等^[7]用化学分级提取的方法分离出污泥消化前后生物可及性不同的四个组分,并比较了其荧光光谱的差异,然而由于该研究仅仅比较了单个污泥样本,未能建立提取组分特性与厌氧消化潜能之间的相关性。

为了进一步验证化学分级提取方法对污泥厌氧消化潜能预测的可行性,笔者选取了不同污水来源和处理工艺的污水厂剩余污泥进行BMP厌氧消化实验,获得实际甲烷产率;同步使用化学分级提取方法研究污泥中各组分有机质的生物可及性,收集溶解性化学需氧量(SCOD)、VS去除率等多维参数,并结合三维荧光光谱法分析各提取组分的有机物组分和可降解情况,用以评估污泥产甲烷效能与污泥有机质组成之间的相关性,以期为产甲烷潜力评估模型提供理论基础。

1 材料和方法

1.1 污泥样品采集与厌氧消化

供试污泥分别取自上海4个污水处理厂,各污水处理厂与剩余污泥的基本概况如表1所示。污泥采样位置为二沉池或浓缩池污泥,上述剩余污泥通过塑料桶运到实验室,静置倒去上清液后,保存在4℃冰箱待用。

污泥厌氧消化实验在全自动甲烷潜力测试系统(AMPTS-Ⅱ)中进行,以实验室长期运行的厌氧反应器污泥作为接种污泥,接种污泥与污泥样品按体积比1:3混合,A~D各组接种比(ISR, VS/VS)分别为0.39、0.52、0.32、0.56,符合污泥消化适宜的接种比范围^[18-19]。发酵瓶中消化液总体积为400 mL,各实验组设置3个平行,待产气完全停止后结束实验,总消化时间为41 d。所产沼气由集气袋收

集,气体成分采用气相色谱仪(GC9800-TCD,上海 精科)检测。

表 1 接种污泥与各污水厂污泥的基本性质

Tab. 1 Basic properties of inoculated sludge and sludge from different WWTPs

项 目	污水来源	处理工艺	TS/%	VS/%	VS : TS/%
A(东区)	生活污水为主	SBR	5.83 ± 0.03	2.68 ± 0.02	46.0
B(曲阳)	生活污水为主	A ² /O	2.78 ± 0.00	1.97 ± 0.01	70.9
C(松申)	生活污水为主	倒置 A ² /O	4.89 ± 0.04	3.26 ± 0.03	66.7
D(石洞口)	生活污水 + 工业废水	改良 A/O	2.94 ± 0.02	1.84 ± 0.02	62.5
接种污泥	实验室反应器	UASB	7.25 ± 0.01	3.10 ± 0.06	42.7

甲烷产量数据采用修正 Gompertz 模型进行拟合,具体如下:

$$M_{(t)} = M_{\max} \times \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_{\max} \times e}{M_{\max}} \times (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (1)$$

式中: $M_{(t)}$ 为 t 时的甲烷累积产量, mL/gVS; M_{\max} 表示最大甲烷产量, mL/gVS; R_{\max} 表示最大产甲烷速率, mL/(gVS · d); λ 表示滞后期, d; e 的取值为 2.718 28。

1.2 污泥分级提取与三维荧光分析

按照图 1(a) 所示方法对污泥样品进行化学分级提取,每个部分重复 4 次,将污泥中的有机质分为 5 个组分:溶解性有机物(DOM)、可溶性有机物(SPOM)、易提取有机物(REOM)、缓慢提取有机物(SEOM)、难提取有机物(PEOM),它们的生物可及性依次降低。

采用三维荧光光谱仪(3D-EEM, HITACHI F7000)对各分离有机组分的荧光特性进行表征,将得到的荧光光谱分解到 7 个区域,如图 1(b) 所示: I 区为类蛋白质(酪氨酸 Tyr), II 区为类蛋白质(色氨酸 Trp), III 区为类蛋白质(Tyr 和 Trp,微生物代谢产物),IV 区为富里酸类物质, V 区为内滤区, VI 区为糖化蛋白质, VII 区为腐殖质类和脂褐素类物质。

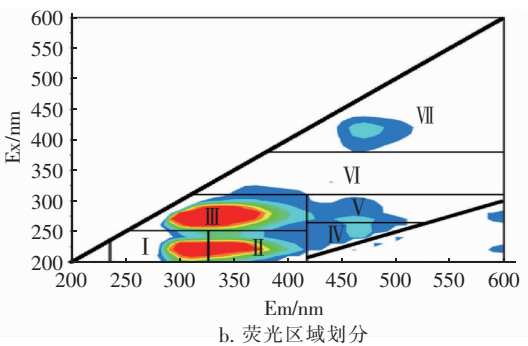
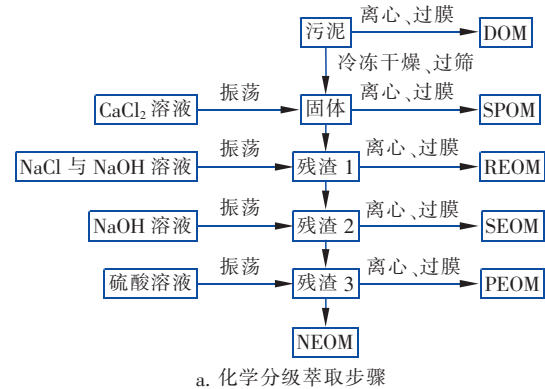


图 1 污泥化学分级萃取步骤和荧光区域划分

Fig. 1 Sequential chemical extraction steps of sludge and fluorescence region division

I ~ III 区主要为小分子类蛋白质物质,可认为是易降解有机质(RB); IV ~ VII 区可认为是较难降解有机质(PB),主要包括木质纤维素、腐殖酸、富里酸、乙醇化蛋白等^[20]。基于三维荧光分区的体积积分,生物可降解荧光指数(F)定义为标准化荧光值 I_{RB} 和 I_{PB} 的比值^[4]。利用 IBM SPSS Statistics 26 软件,采用双变量相关分析法对产甲烷潜力各项参数(M_{\max} 、 R_{\max})和荧光指数等相关参数进行分析。

1.3 指标分析方法

TS 和 VS 采用重量法测定;pH 值采用 pH 计(Multi 3430, WTW, 德国)测定;SCOD 浓度采用哈希快速消解法(DRB200 消解仪, HACH, 美国)测定;多糖浓度采用苯酚硫酸分光光度法测定;蛋白质浓度采用考马斯亮蓝 G-250 分光光度法测定; $NH_4^+ - N$ 浓度采用纳氏试剂分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 污泥厌氧消化实验结果

图 2 给出了不同来源污泥的累积甲烷产量。经过 26 d 的厌氧消化,各组产气量增长趋缓,至第 41 天基本结束。由于各组污泥的初始含固率略有差异,基于污泥初始有机质含量计算得到的累积甲烷产量分别为: B (272.4 mL/gVS) > C (234.4 mL/

gVS) > D (170.3 mL/gVS) > A (111.9 mL/gVS)。表 2 给出了污泥各指标在消化前后的变化情况。VS 去除率从大到小依次为 B (59.1%)、D (51.1%)、C (45.8%)、A (30.0%)，可见 VS 削减幅度与累积甲烷产量并不完全一致。研究还发现，消化后上清液的 SCOD 浓度在 A、C、D 样品组都有不同程度的上升，而易生物降解的多糖、蛋白质浓度仍维持在较低水平，说明 SCOD 中大部分有机物为不易生物降解物质，这可能是由于在厌氧消化过程中，污泥絮体中所含的较难生物降解有机物伴随污泥絮体的破解而释放出来所致^[20]。

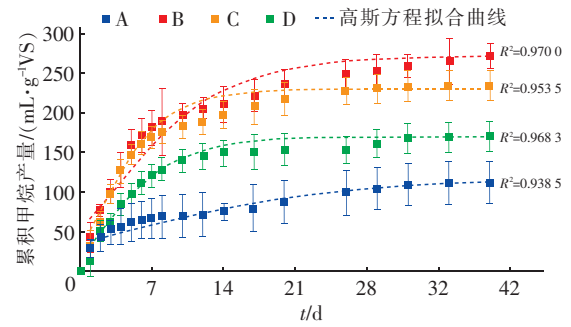


图 2 不同来源污泥的累积甲烷产量

Fig. 2 Cumulative methane production from different sludge

表 2 消化前后污泥的性质变化

Tab. 2 Change of sludge properties before and after anaerobic digestion

项 目		A		B		C		D	
		消化前	消化后	消化前	消化后	消化前	消化后	消化前	消化后
TS/%		6.16 ± 0.00	5.52 ± 0.07	3.74 ± 0.01	2.92 ± 0.01	5.33 ± 0.26	4.50 ± 0.07	3.81 ± 0.06	3.27 ± 0.00
VS/%		2.79 ± 0.02	2.18 ± 0.06	2.17 ± 0.01	1.38 ± 0.03	3.12 ± 0.01	2.15 ± 0.05	1.96 ± 0.09	1.45 ± 0.02
VS 去除率/%		—	30.0 ± 2.1	—	59.1 ± 0.8	—	45.8 ± 3.4	—	51.1 ± 1.9
$M_{\max}/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}\text{VS})$		—	111.9	—	272.4	—	234.4	—	170.3
$R_{\max}/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}\text{VS} \cdot \text{d}^{-1})$		—	4.3	—	22.1	—	18.3	—	17.0
上清液/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氨氮	200.5 ± 11.47	550.0 ± 16.0	227.8 ± 12.6	1 132.83 ± 14.6	227.8 ± 17.8	1 674.24 ± 16.0	154.0 ± 30	871.21 ± 19.9
	蛋白质	150.5 ± 11.9	47.8 ± 2.7	154.2 ± 1.7	47.7 ± 10.3	169.1 ± 25.1	61.4 ± 2.9	163.1 ± 7.4	43.4 ± 1.9
	多糖	4.2 ± 2.4	38.7 ± 16.4	76.2 ± 4.8	77.4 ± 10.2	57.6 ± 10.0	181.9 ± 9.2	10.2 ± 2.6	47.1 ± 1.7
	SCOD	318 ± 53	564 ± 112	981 ± 54	888 ± 138	864 ± 74	1 264 ± 52	406 ± 28	751 ± 18

A 污水厂污泥的有机质含量较低 (VS/TS = 46.0%)，可能会影响甲烷产量，导致较低的甲烷产率。而 B、C 污水厂污泥的有机质含量较为接近，分别为 70.9% 和 66.7%，但 B 污水厂的剩余污泥可生化性更好、单位质量生物质的甲烷产率更高。这可能是由于 B 污水厂采用 A²/O 短泥龄、好氧/沉淀相结合的活性污泥法，对比 C 污水厂采用的倒置 A²/O 工艺，B 污水厂的污泥龄较短，相关研究表明污泥胞外有机物含量随污泥龄的增加而增加，其空间稳定结构使可生物降解性恶化，因此较短的污泥龄可能所含有有机质的腐殖化程度较弱、可生化性更佳^[21]。而 D 污水厂进水是生活污水 + 工业废水，有机质含量 (62.5%) 虽然只比 B、C 污水厂略低，但甲烷产量

下降了 33% 左右，可见通过污泥 VS 含量的测定并不能准确判断其产甲烷潜力。

2.2 污泥分级提取与荧光分析

2.2.1 污泥分级提取各组分的 COD 分布

通过化学分级提取将污泥中的有机质分为生物可及性不同的 5 个组分，一般认为 DOM、SPOM、REOM 三个组分的生物可及性较好，更容易被微生物接触到并利用，而 SEOM 和 PEOM 的生物可及性较差。图 3 给出了消化前后不同污泥样本各层的 COD 分布。消化前，DOM + SPOM + REOM 三组分的含量和 COD 占比分别为：C 污泥 (323 mg/gTS, 34.6%) > B 污泥 (310 mg/gTS, 33.9%) > D 污泥 (277 mg/gTS, 31.9%) > A 污泥 (152 mg/gTS,

29.6%)。消化后,DOM + SPOM + REOM 三组分总量都明显降低,去除率分别为 56.8%、47.2%、38.9%、41.5%;SEOM 含量也分别减少了 30.3%、48.3%、51.7% 和 50.6%;而 PEOM 含量在消化后基本不变,该组分所占比例较消化前有大幅度增加。结果说明,化学分级与生物可及性趋势基本一致;SEOM 的分级与生物可降解性略有出入,该层级的提取方法有待进一步改进。

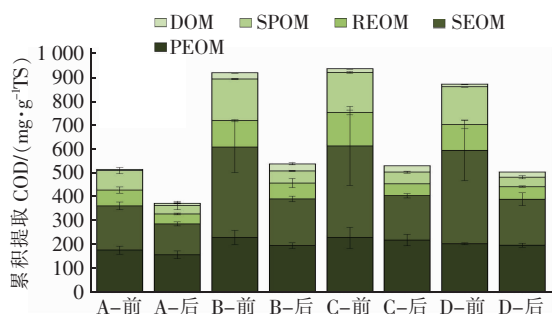


图3 消化前后污泥分级提取各层 COD 分布变化

Fig.3 Change of COD fractions in different sludge samples before and after digestion

2.2.2 污泥分级提取组分的荧光指数

图4为污泥各分级提取层的荧光图谱。B、C污泥DOM层在区域Ⅱ、Ⅲ有较高的荧光响应,可能主要是小分子类蛋白物质的荧光峰,说明DOM富含RB有机质;4个污泥样品SPOM层均在区域Ⅳ、Ⅴ有较高的荧光响应,判断该层有机质的腐殖酸、富里酸含量较高。将各层级分布在区域Ⅰ~Ⅲ的荧光强度汇总,视为RB可生物降解部分的标准化荧光值(I_{RB}),该值从大到小依次为:C污泥、B污泥、D污泥、A污泥。将 I_{RB} 和 I_{PB} 之比定义为生物可降解荧光指数 F ,则B污泥(3.29) > C污泥(3.08) > D污泥(3.04) > A污泥(2.31)。

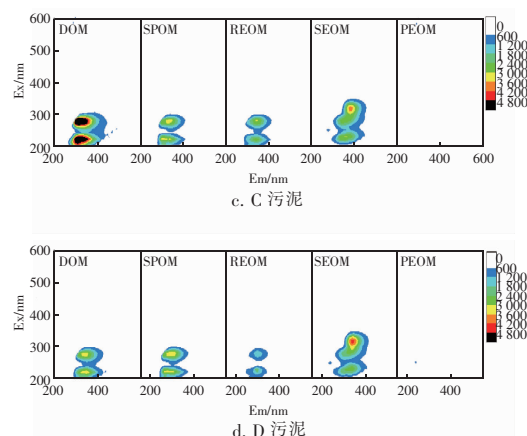
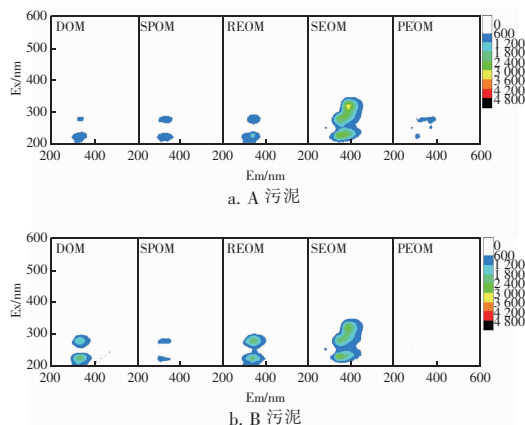


图4 原污泥各分级提取层的荧光图谱

Fig.4 Fluorescence spectrum of each extracted fraction

图5为消化前后污泥各分级提取层中RB和PB物质的变化(以荧光强度进行量化比较)。从图5可见,虽然C污泥中易生物降解组分RB的总量高于B污泥,但是其整体生物可降解性指数略低于B污泥。与此前相呼应,B污泥的泥龄较短,所含有机质的腐殖化程度较弱、PB含量更低,因此最终的可生化性更佳;而C污泥中含有的难降解有机物如腐殖质可能干扰产甲烷过程。

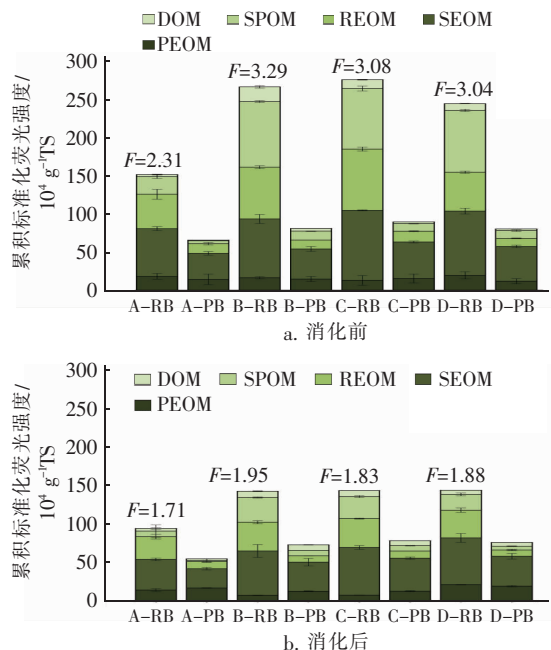


图5 消化前后污泥各分级提取层中RB和PB物质的变化

Fig.5 Change of RB and PB substances in each sequential extracted fraction before and after digestion

此外,由图5还可判断,厌氧消化后各污泥的 F 指数均降至2以下(1.71~1.95)。《城镇污水处理

- hydrolysis treatment temperature on transformation and composition of organic matter in high solid content sludge [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(10): 2823 – 2830 (in Chinese).
- [6] LIN J G, MA Y S, CHAO A C, *et al.* BMP test on chemically pretreated sludge [J]. Bioresource Technology, 1999, 68(2): 187 – 192.
- [7] 韩磊, 李卓, 吴志根. 一种高效测试污泥可生物降解性的实验方法研究[J]. 环境工程, 2016, 34(5): 137 – 142.
- HAN Lei, LI Zhuo, WU Zhigen. Study on an efficient approach to test the biodegradability of sludge [J]. Environmental Engineering, 2016, 34(5): 137 – 142 (in Chinese).
- [8] DAVIDSSON A, GRUVBERGER C, CHRISTENSEN T H, *et al.* Methane yield in source-fraction of municipal solid waste [J]. Waste Management, 2007, 27(3): 406 – 414.
- [9] GUNASEELAN V N. Predicting ultimate methane yields of *Jatropha curcus* and *Morus indica* from their chemical composition [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(13): 3426 – 3429.
- [10] MOTTET A, RAMIREZ I, CARRERE H, *et al.* New fractionation for a better bioaccessibility description of particulate organic matter in a modified ADM1 model [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228: 871 – 881.
- [11] SCAGLIA B, CONFALONIERI R, D'IMPORZANO G, *et al.* Estimating biogas production of biologically treated municipal solid waste [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(3): 945 – 952.
- [12] LESTEUR M, LATRILLE E, MAUREL V B, *et al.* First step towards a fast analytical method for the determination of biochemical methane potential of solid wastes by near infrared spectroscopy [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(3): 2280 – 2288.
- [13] BALA SUBRAMANIAN S, YAN S, TYAGI R D, *et al.* Extracellular polymeric substances (EPS) producing bacterial strains of municipal wastewater sludge: isolation, molecular identification, EPS characterization and performance for sludge settling and dewatering [J]. Water Research, 2010, 44(7): 2253 – 2266.
- [14] SIERRA M M D, GIOVANELA M, PARLANTI E, *et al.* Fluorescence fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/emission matrix techniques [J]. Chemosphere, 2005, 58(6): 715 – 733.
- [15] GAO J, ZHAO X, CHEN S, *et al.* New insights into the evaluation of anaerobic properties of sludge: biodegradability and stabilization [J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, 100: 158 – 166.
- [16] MULLER M, JIMENEZ J, ANTONINI M, *et al.* Combining chemical sequential extractions with 3D fluorescence spectroscopy to characterize sludge organic matter [J]. Waste Management, 2014, 34(12): 2572 – 2580.
- [17] JIMENEZ J, AEMING Q, DOUSSIET N, *et al.* A new organic matter fractionation methodology for organic wastes: bioaccessibility and complexity characterization for treatment optimization [J]. Bioresource Technology, 2015, 194: 344 – 353.
- [18] HOLLIGER C, ALVES M, ANDRADE D, *et al.* Towards a standardization of biomethane potential tests [J]. Water Science and Technology, 2016, 74(11): 2515 – 2522.
- [19] TULUN E, BILGIN M. Enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge by chemical pretreatment [J]. Fuel, 2019, 254: 115671.
- [20] 赵水钎, 戴晓虎, 董滨, 等. 泥龄影响活性污泥性质及厌氧消化性能的研究进展 [J]. 净水技术, 2019, 38(1): 38 – 44, 51.
- ZHAO Shuiqian, DAI Xiaohu, DONG Bin, *et al.* Research progress of effect of sludge age on activated sludge properties and anaerobic digestion performance [J]. Water Purification Technology, 2019, 38(1): 38 – 44, 51 (in Chinese).
- [21] MEI X, TANG J, ZHANG Y. Sludge stabilization: characteristics of the end-products and an alternative evaluative methodology [J]. Waste Management, 2020, 105: 355 – 363.
- [22] RAPOSO F, BORJA R, IBELLI-BIANCO C. Predictive regression models for biochemical methane potential tests of biomass samples: pitfalls and challenges of laboratory measurements [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 127: 109890.

作者简介: 孙洋洋 (1994 –), 男, 河南焦作人, 硕士研究生, 研究方向为有机固废资源化利用。

E-mail: 182681807@st.usst.edu.cn

收稿日期: 2020 – 11 – 13

修回日期: 2020 – 12 – 23

(编辑: 刘贵春)