



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.201907172

中图分类号 X705

文献标识码 A

陆小游, 刘宏波, 黄芳, 等. 厌氧发酵产挥发性脂肪酸实现太湖蓝藻泥的减量与资源化[J]. 环境工程学报, 2020, 14(5): 1376-1384.

LU Xiaoyou, LIU Hongbo, HUANG Fang, et al. Reduction and resource utilization of cyanobacteria from Taihu Lake via anaerobic fermentation for volatile fatty acids production[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(5): 1376-1384.

厌氧发酵产挥发性脂肪酸实现太湖蓝藻泥的减量与资源化

陆小游, 刘宏波, 黄芳, 董璐, 温佳欣, 张慧旻, 刘和*

江南大学环境与土木工程学院, 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 无锡 214122

第一作者: 陆小游(1994—), 男, 硕士研究生。研究方向: 废物资源化工程。E-mail: luxiaoyoujn@126.com

*通信作者: 刘和(1974—), 男, 博士, 教授。研究方向: 固废污染控制与资源化。E-mail: liuhe@jiangnan.edu.cn

摘要 采用热碱预处理及厌氧发酵技术实现了太湖蓝藻生产挥发性脂肪酸(VFAs)。结果表明, 热碱预处理($T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=12$)可以促进蓝藻中的固相有机质溶于液相中, 溶解性的化学需氧量(SCOD)、碳水化合物和蛋白质相比未预处理分别提高了 10.3、12.3 和 4.8 倍。三维荧光光谱(3D-EEM)分析表明, 热碱预处理能提高蓝藻可生物利用性, 同时降低腐殖酸的含量, 有利于后续生物转化。在序批式厌氧发酵产酸运行模式下, 平均总挥发性脂肪酸(TVFAs)浓度达到 $18.64\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 产酸效率(1 g VSS 中 VFAs 的占比)为 46%。半连续运行模式下, 平均 TVFAs 可以达到 $15.56\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 产酸效率为 26%。蓝藻中溶解性碳水化合物和蛋白质降解率分别为 50.43% 和 47.04%。同时, 蓝藻中总悬浮固体(TSS)和挥发性悬浮固体(VSS)的降解率分别为 24.5% 和 43.4%, 达到了很好的减量化效果, 但残留物中还存在大量有机物未生物转化。

关键词 太湖蓝藻; 热碱预处理; 厌氧发酵产酸; 有机物释放; 挥发性脂肪酸(VFAs)

近年来, 随着太湖水体富营养化的加剧, 太湖蓝藻暴发呈逐年上升趋势。蓝藻不仅会造成水质恶化, 破坏水体生态系统, 而且多数蓝藻还会释放藻毒素, 藻细胞死亡裂解后释放至水体中, 威胁城市日常饮用水安全和公众健康^[1]。目前, 应急打捞是我国减除蓝藻水污染生态灾害和降低再次暴发强度的最直接的有效措施^[2]。但打捞的大量蓝藻如不进行及时处理, 则会在陆地上发生二次污染。因此, 如何实现蓝藻泥的高效处理处置已成为目前亟待解决的环境问题。

蓝藻中富含蛋白质、碳水化合物以及少量的脂质^[3], 是理想的厌氧发酵的底物。通过将厌氧消化控制在产酸阶段, 可以得到附加值较高的 VFAs; 并且还能使蓝藻减量, 实现蓝藻资源化、减量化的目的。KIM 等^[4]以提取了脂质的微藻作为底物进行厌氧发酵产酸, 产酸效率(1 g VS 中 VFAs 的占比)为 36%。SEO 等^[5]采用提取了脂质的微藻残留物作为底物进行发酵产酸, 产酸量达到 $8.17\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 产酸效率(1 g COD 中 VFAs 的占比)为 40%。然而, 目前利用蓝藻发酵生产 VFAs 的报道不多。

收稿日期: 2019-07-28; 录用日期: 2019-11-13

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07203-001)

本研究考察了太湖蓝藻泥厌氧发酵产 VFAs 的效果, 并采用热碱预处理对蓝藻进行破壁处理, 研究了蓝藻水解及产酸效果, 考察了发酵前后底物的降解情况, 剖析了预处理前后及发酵后溶解性有机物 (DOM) 的成分变化, 分析预测了工业规模下的蓝藻发酵产酸的经济可行性, 为蓝藻厌氧发酵产酸的工业化推广提供了可靠的理论和数据支持。

1 材料与方法

1.1 蓝藻与产酸种泥来源

蓝藻浆来自江苏省无锡市太湖藻水分离站, 将蓝藻浆放置于 4 °C 冰箱中储存备用。序批式运行期间, TSS 调至 72 g·L⁻¹, VSS/TSS 为 55%; 半连续运行期间, TSS 调至 80 g·L⁻¹, VSS/TSS 为 80%。

种泥来自宜兴某企业处理柠檬酸废水工艺的 UASB 产甲烷颗粒污泥, 且使用前进行了驯化: 将产气颗粒污泥在 105 °C 加热 2 h, 以杀死产甲烷菌, 将经过热处理的颗粒污泥添加到实验室 UASB 反应器中, 以重新驯化激活; 将活化营养液连续泵入 UASB 以富集产酸细菌, 并将温度保持在 (37±2) °C。当电解质 pH 降至 4.0 以下时, 认为产酸种泥驯化完成^[6]。驯化周期超过 21 d。产酸种泥及各阶段进料底物的基本理化性质如表 1 所示。

表 1 种泥、底物的基本理化性质

Table 1 Characteristics of cyanobacteria and seed sludge

供试材料	TSS/ (g·L ⁻¹)	(VSS/ TSS)/%	TCOD/ (mg·L ⁻¹)	SCOD/ (mg·L ⁻¹)	pH	溶解性碳水 化合物/(mg·L ⁻¹)	溶解性蛋白质/ (mg·L ⁻¹)	溶解性氨氮/ (mg·L ⁻¹)	溶解性总氮/ (mg·L ⁻¹)
产酸种泥	102	70.5	—	6 842.2	4.67	30	756.4	358.5	997.8
序批式进料蓝藻	72	55	45 614.4	1 228.1	5.8	284.7	826.1	40.8	241.3
半连续进料蓝藻	80	80	79 704	4 250.4	6.1	644	2 333.6	46.7	564.2

1.2 实验装置

实验装置为自动机械搅拌不锈钢发酵罐 (GUJS-30C 型, 镇江东方生物工程设备技术有限责任公司), 有效容积为 21 L。工艺流程如图 1 所示。热碱预处理后的蓝藻泥经螺杆泵进入发酵罐中, 发酵罐配有 PLC 自控系统, 可实时监控调节发酵罐内温度、pH 和搅拌转速。反应器外导气口通过硅胶管联通湿式气体流量计, 发酵后的发酵液经过泥水分离, 进行 VFAs 的回收。

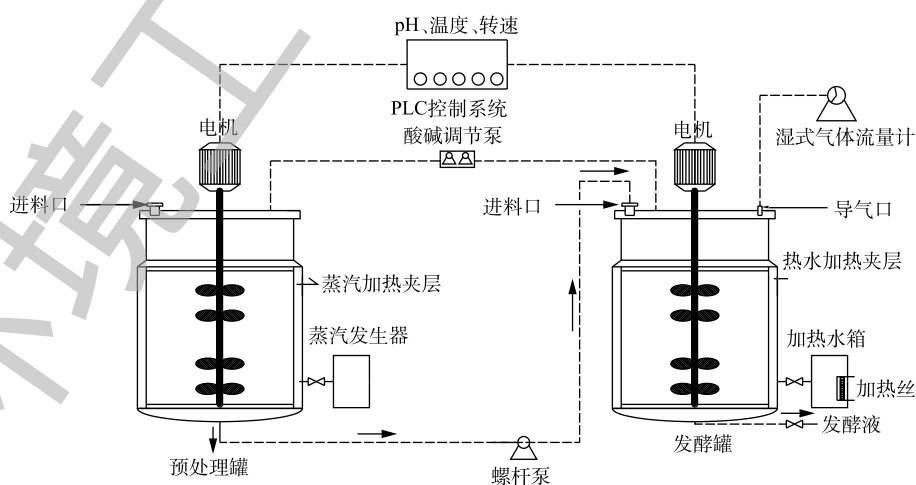


图 1 厌氧产酸发酵罐模式和流程图

Fig. 1 Anaerobic fermentation tank model and process flow diagram

1.3 实验方法

在进行蓝藻热碱预处理实验时,将在藻水分离站中取回来的藻浆用自来水调 TSS 为 $72 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (序批式) 或 $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (半连续运行), 然后储存在 $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱里冷冻保存。每 2 d 取 4.2 L 新鲜藻浆放置在预处理罐中, 用酸碱调节泵泵入 $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠 (NaOH), 调节 pH 至 12 ± 0.02 , 蒸汽发生器产生的蒸汽至蒸汽加热夹层, 使预处理罐维持温度在 $(90\pm 2) \text{ }^{\circ}\text{C}$, 电机搅拌转速为 $(80\pm 10) \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 在预处理罐中反应 2 h, 冷却至室温后, 泵入发酵罐中进行产酸反应。

在进行蓝藻厌氧发酵产酸实验时, 将实验分为序批式启动阶段和半连续运行阶段。序批式启动阶段: 产酸种泥的接种量为 30%, 即将 $\text{TSS}=72 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{VSS}/\text{TSS}=55\%$ (序批式) 的新鲜藻浆 14.7 L 经过热碱预处理后泵入发酵罐中, 再加入 6.3 L 驯化好的产酸种泥; 在整个发酵运行过程中, 采用酸碱调节泵泵入 $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液或 $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸 (HCl) 溶液, 调节反应器内 pH, 维持发酵罐 $\text{pH}=10\pm 0.02$ [7], 电机转速设定为 $(80\pm 10) \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度维持在 $(37\pm 2) \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。半连续运行阶段: 待产酸稳定后, 开始更换蓝藻底物进行半连续厌氧发酵产酸; 污泥停留时间 (SRT) 为 10 d, 即每 2 d 排出 4.2 L 发酵后藻浆, 同时将 4.2 L $\text{TSS}=80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{VSS}/\text{TSS}=80\%$ (半连续) 的新鲜藻浆经过热碱预处理后泵入发酵罐中; 整个发酵过程运行的参数条件与序批式阶段相同。

1.4 分析方法

将采集好的水样经过 $10\ 000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min 后, 取上清液通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 用于测定 SCOD、溶解性蛋白质、溶解性碳水化合物、氨氮 ($\text{NH}_4\text{-N}$)、总氮 (TN) 和 VFAs 类型及浓度。溶解性蛋白质采用 BCA 试剂盒法 [8]。

蓝藻 TSS、VSS、TCOD、SCOD、溶解性碳水化合物、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、TN 均采用国家标准方法 [9] 测定; VFAs 采用气相色谱法测定, 测量仪器为高效气相色谱仪 (2010 型, 岛津公司), 主要配置: AOC-20i 自动进样器、FID 检测器、PEG-20M 色谱柱 ($30 \text{ m}\times 0.32 \text{ mm}\times 0.5 \mu\text{m}$, 大连中北分析仪器); 采用一阶程序升温, 初温 $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min, 然后以 $15 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min。载气为氮气, 吹尾流量 $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。进样室 (SPL) 和检测器 (FID) 的温度均设为 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

蓝藻溶出率 [10] 按式 (1) 进行计算。

$$R = \frac{C_{\text{SCODa}} - C_{\text{SCODb}}}{C_{\text{TCOD}} - C_{\text{SCODb}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: R 为溶出率; C_{SCODa} 表示蓝藻预处理后的 SCOD, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_{SCODb} 为预处理前蓝藻的 SCOD, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_{TCOD} 为蓝藻总 COD, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 热碱水解对蓝藻泥的预处理效果

热碱预处理可以极大促进蓝藻有机质释放到液相。由于蓝藻细胞壁的高抗性, 蓝藻生物物质比污水污泥更难降解 [11], 破壁成为了厌氧发酵过程中的主要瓶颈。因此, 需要预处理来加速其水解 [12]。图 2 反映了蓝藻热碱预处理后 SCOD 及溶出率的变化 (提供给半连续运行反应器)。调浆后的蓝藻初始 SCOD 为 $4\ 250.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, SCOD 在热碱预处理后增大到 $48\ 081.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 最高达到 $50\ 323.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 预处理后的平均浓度是初始浓度的 11.31 倍, 平均溶出率为 58.1%。由 SCOD 增长变化可以看出, 热碱预处理能有

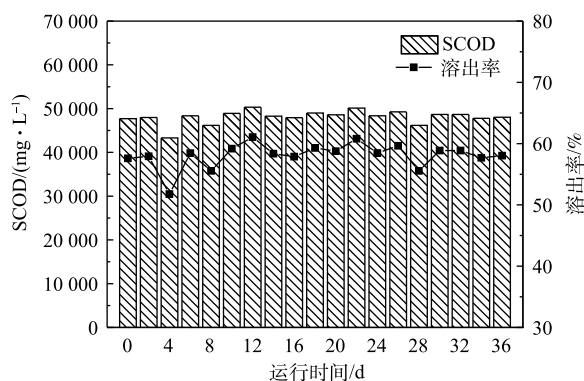


图 2 蓝藻热碱预处理后 SCOD 浓度、溶出率变化 (提供给半连续运行反应器)

Fig. 2 Variations of SCOD and solution rate after thermal-alkaline pretreatment (provided for semi-continuous operation)

效地将蓝藻有机质从固相转移到液相。

2.2 蓝藻厌氧发酵产酸

蓝藻产酸效果如图3所示。蓝藻厌氧发酵过程分为序批式启动阶段和半连续运行阶段。在序批式启动阶段,底物采用 $TSS=72\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $VSS/TSS=55\%$ 热碱预处理后的蓝藻浆,TVFAs最高可达 $18.64\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,产酸效率(1 g VSS中VFAs的占比)最高为46%;在半连续运行阶段,由于更换进料底物,采用 $TSS=80\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $VSS/TSS=80\%$ 热碱预处理后的蓝藻浆,TVFAs平均浓度为 $15.56\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,产酸效率稳定在26%。而EHIMEN等^[13]对未预处理的小球藻进行发酵产酸,产酸效率(1 g VS中VFAs的占比)为13%,本研究序批式启动阶段中的产酸效率为其3.54倍,半连续运行阶段的产酸效率为其2倍,这说明预处理能有效提高后续发酵产酸效率。SURESH等^[14]以碱-超声预处理蓝藻,以序批式运行得到的产酸效率(1 g VS中VFAs的占比)为27%,本研究序批式启动阶段的产酸效率为其1.7倍。在以蓝藻为底物进行厌氧发酵过程中,所产酸中以乙酸为主,丙酸、丁酸为次,这主要与在碱性条件下,发酵底物中富含碳水化合物、蛋白质有关^[15]。

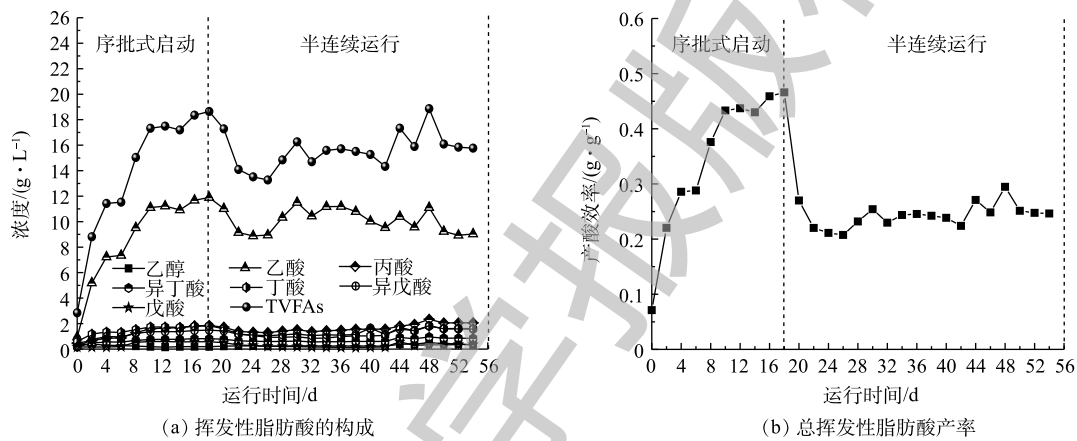
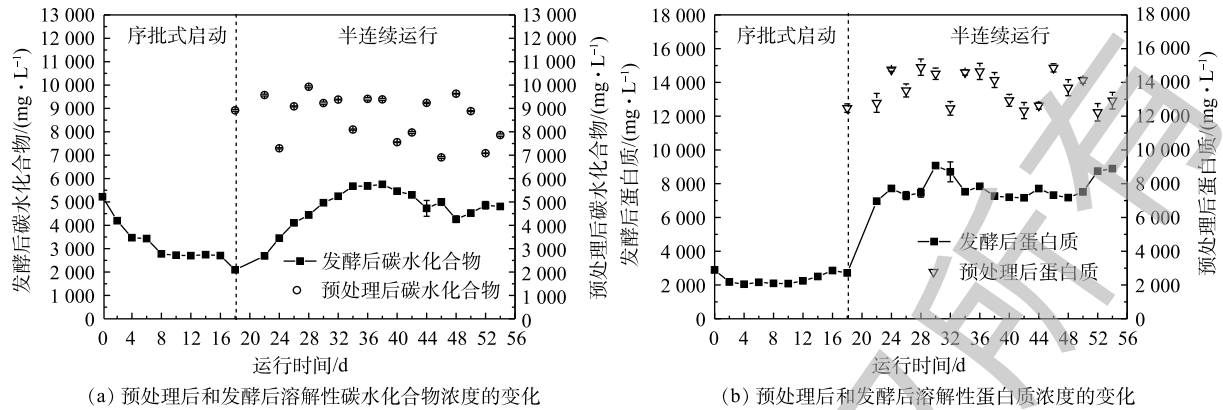


图3 发酵过程中有机酸构成和总挥发性脂肪酸产率的变化

Fig. 3 Variations of VFAs composition and yield during fermentation

在发酵过程中溶解性碳水化合物及蛋白质浓度变化如图4所示。在序批式阶段,溶解性碳水化合物浓度由 $5\ 219.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $2\ 096.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而溶解性蛋白质浓度由 $2\ 888.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 $2\ 713.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。检测到的溶解性碳水化合物和蛋白质浓度是释放速率和降解之间净平衡的结果^[16];由于发酵罐中的产酸微生物对溶解性蛋白质的降解超过了蓝藻生物质的水解,初期呈现下降趋势,此后蛋白质的降解和释放保持平衡。然而,检测到的溶解性碳水化合物浓度却呈现出下降的趋势;这可能是由于在厌氧发酵过程中,产酸微生物更倾向于利用碳水化合物生成VFAs。在半连续运行阶段,溶解性碳水化合物和蛋白质浓度分别稳定在 $4\ 259.09\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $7\ 172.79\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,碳水化合物降解率为50.43%,蛋白质降解率为47.04%。溶解性蛋白质和碳水化合物浓度都是先升高再趋于稳定,这是因为在半连续运行阶段进料底物中溶解性有机质的增加,导致发酵罐内溶解性蛋白质和碳水化合物浓度的增加。

氨氮是影响后续发酵产酸的重要指标^[17]。氨氮浓度过高时,会抑制后续的厌氧发酵产酸过程。蓝藻预处理后和发酵后 TN 、 NH_4^+-N 变化如图5所示。蓝藻浆经过预处理后,初始和预处理后 NH_4^+-N 平均浓度分别为 $46.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1\ 020.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,预处理后的平均浓度是初始浓度的21.9倍。预处理后 TN 平均浓度达到 $3\ 068.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,比预处理前升高了5.44倍,这是因为在热碱预处理过程中,随着蓝藻细胞的破裂,一方面,含氮化合物从固相转移到液相,使得溶解性总氮含量不断增加;另一方面,溶解性蛋白质也在不断水解,生成多肽、二肽、氨基酸,甚至进一步水解成小分

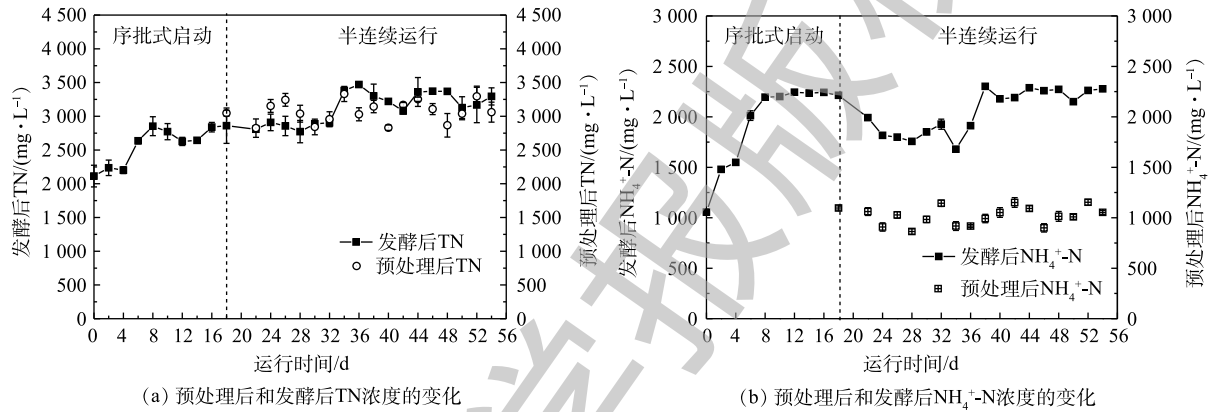


(a) 预处理后和发酵后溶解性碳水化合物浓度的变化

(b) 预处理后和发酵后溶解性蛋白质浓度的变化

图4 预处理后和发酵后溶解性碳水化合物和蛋白质浓度的变化

Fig. 4 Variations of polysaccharide concentration and protein concentration after pretreatment and fermentation



(a) 预处理后和发酵后TN浓度的变化

(b) 预处理后和发酵后NH₄⁺-N浓度的变化

图5 预处理后和发酵后TN和NH₄⁺-N浓度的变化

Fig. 5 Variations of TN and NH₄⁺-N concentration after pretreatment and fermentation

子有机酸、氨氮及二氧化碳^[18]。

在序批式厌氧发酵阶段, TN 浓度由 $2114.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升到 $2860.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度从 $1055.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升到 $2213.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 直至保持稳定, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TN 的变化趋势一致。有研究^[19-20]发现, 当氨氮浓度高于 $4920 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 会出现厌氧消化受到抑制的现象; 当氨氮浓度高于 $8000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 厌氧消化被 100% 抑制。本研究中各阶段的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度均低于 $4920 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 故未出现抑制现象。在半连续运行阶段, 发酵前后的 TN 浓度基本不发生变化, 平均浓度分别为 $3068.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3118.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这是因为蛋白质的发酵过程可分为溶解主导阶段和转化主导阶段^[16]。在第 18 天进行半连续发酵时, 产酸过程已经维持稳定, 蛋白质的发酵过程主要以转化为主, 即含氮化合物转化为氨氮, 导致出水氨氮升高。而溶解性总氮包括溶解性蛋白质、水解产物(多肽、二肽、氨基酸等)、氨氮等, 总氮浓度基本不会发生变化。热碱预处理和发酵后氨氮平均浓度分别为 $1020.83 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2062.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 氨氮浓度增加了 50.5%。

2.3 蓝藻的减量效果

在半连续运行阶段, 将新鲜蓝藻经过热碱预处理后泵入发酵罐中进行后续的发酸产酸。蓝藻的减量效果如图 6 所示。对于未预处理的蓝藻, 初始 $\text{TSS}=80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{VSS}=64 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在半连续运行稳定阶段, TSS 下降到最低, 为 $60.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, VSS 下降到 $36.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, TSS 和 VSS 的降解率分别为 24.5% 和 43.4%, VSS 的降解率远高于传统厌氧污泥消化的 VSS 降解率^[18]。在半连续运行初期, VSS 浓度逐渐上升, 这是因为在半连续运行阶段, 进料蓝藻替换成了 VSS 浓度更高的蓝藻, 系统

尚未稳定; 随着半连续的运行, 发酵罐内低 VSS 蓝藻逐渐被替换成高 VSS 蓝藻, 并趋于稳定。水解和酸化过程都有助于底物的减量, 包括固体溶解、有机物的分解和生物降解转化为 VFAs^[21]。通过热碱预处理和发酵产酸可以促进难降解有机质的水解和生物转化。

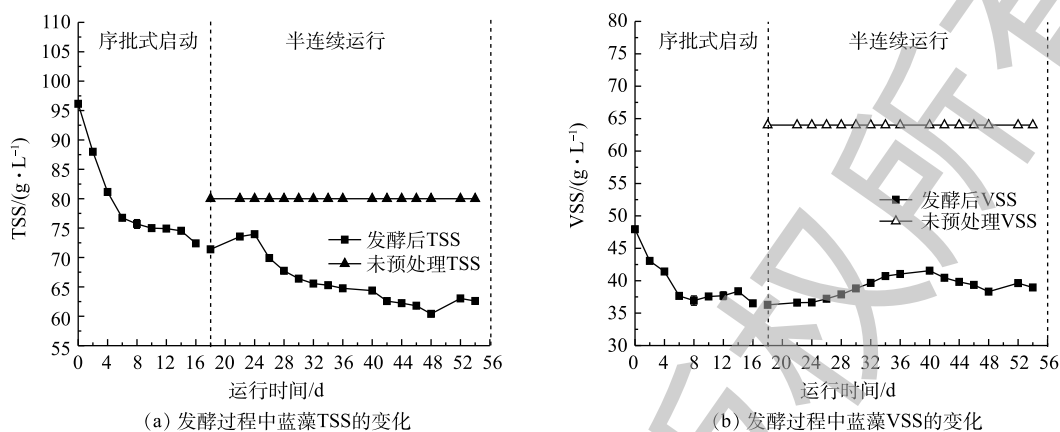


图 6 发酵过程中蓝藻 TSS、VSS 的变化

Fig. 6 Variations of TSS and VSS concentration during fermentation

2.4 各阶段蓝藻 DOM 组成分析

为更深入了解预处理前后及发酵后 DOM 的成分变化, 对蓝藻溶解性有机物进行 3D-EEM 分析, 结果如图 7 所示。对于三维荧光光谱图, 通过激发波长 (Ex) 及发射波长 (Em) 范围可以将蓝藻中 DOM 分为 5 个区域^[22]。其中区域 A(Ex: 250~400 nm; Em: 380~500 nm) 对应腐殖酸类有机物; 区域 B(Ex: 250~400 nm; Em: 280~380 nm) 对应可溶性微生物副产物; 区域 C(Ex: 220~250 nm; Em: 380~450 nm) 对应富里酸类有机物; 区域 D(Ex: 220~250 nm; Em: 330~380 nm) 对应色氨酸类蛋白质; 区域 E(Ex: 220~250 nm; Em: 280~330 nm) 对应酪氨酸类蛋白质。由图 7(a) 可以看出, 原蓝藻的 DOM 主要是由少部分酪氨酸类蛋白质、少部分可溶性微生物副产物及部分腐殖酸类有机物组成。在经过热碱预处理后, 可溶性微生物副产物增加, 同时酪氨酸类蛋白质及腐殖酸类物质大量减少 (图 7(b))。然而一般认为, 可溶性微生物副产物是可生物降解的^[23], 腐殖酸类物质会抑制厌氧消化过程^[24]。对蓝藻进行热碱预处理无疑有利于提高其生化性, 减少腐殖酸类物质对厌氧消化的抑制效果, 促进后续厌氧发酵产酸的进行。产酸发酵后的 DOM 中可溶性微生物副产物大大减少 (图 7(c)), 与此相对应, 腐殖酸类有机物及富里酸类有机物大量富集。这与 WANG 等^[22]的研究结果大致相同, DOM 中可溶性微生物副产物逐渐减少, 而腐殖酸类物质逐渐增加。随着厌氧消化时间的延长, 有机质会逐渐趋于稳定化, 而高腐殖质化的有机质相较于低腐殖质化有机质更稳定^[25]。

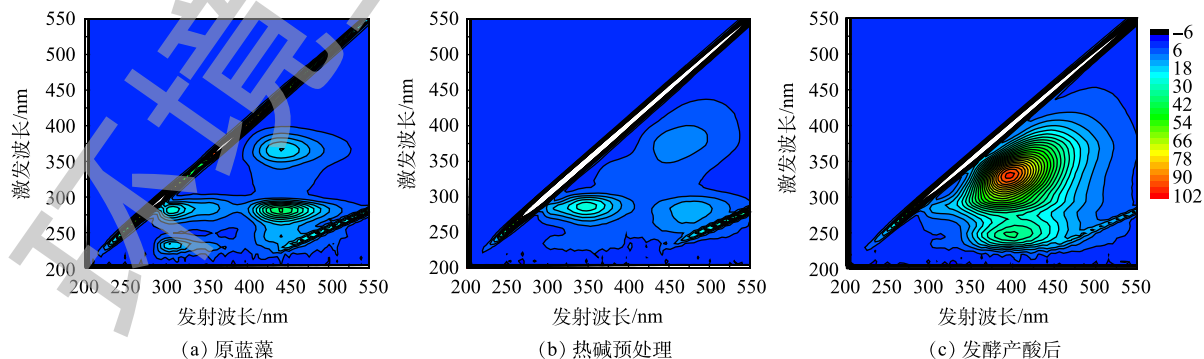


图 7 在各阶段中蓝藻溶解性有机物的三维荧光光谱

Fig. 7 Excitation-emission matrix (EEM) fluorescence spectra of DOM extracted from cyanobacteria in different phases

2.5 经济可行性分析

为了核算太湖蓝藻产挥发性脂肪酸的经济效益,基于本次研究得到的数据(如有机酸转化率、水耗、电耗以及药品消耗等)进行了经济可行性分析。假定日处理蓝藻 100 m^3 (含水率为85%),那么蓝藻干物质的质量为 $15\ 000\text{ kg}$,按照 $\text{VSS/TSS}=80\%$ 计,所含VSS量为 $12\ 000\text{ kg}$ 。根据本研究结果,蓝藻发酵产挥发性脂肪酸有机质的降解率为43.4%,产酸效率(1 g VSS中VFAs的占比)按26%计,则 100 m^3 蓝藻可以产生 $1\ 354.1\text{ kg}$ VFAs。由于发酵液中有有机酸浓度高,不需要提取,且发酵后的残留物中,未生物转化的有机物主要以蛋白质和碳水化合物形式存在,可直接回流至污水处理池中作为补充碳源强化脱氮除磷,因此,不需要考虑提取成本。按照VFAs的市场价为 $6\ 520\text{ 元}\cdot\text{m}^{-3}$ 计算, 1 m^3 蓝藻产挥发性脂肪酸收益则为88.3元。工业烧碱的实际消耗量为 $5\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 蓝藻,工业烧碱市场价为 $2\ 000\text{ 元}\cdot\text{m}^{-3}$, 1 m^3 蓝藻所耗药剂费为10元。配备2名工作人员,月薪 $4\ 500\text{ 元}\cdot\text{人}^{-1}$ 。设备总投资(包括基建、维修等)共计2 929万元,折旧期为10 a,预计净残值率为3%,则设备折旧费为 $77.8\text{ 元}\cdot\text{m}^{-3}$ 蓝藻。综上所述,蓝藻通过发酵产酸净收益为 $117.6\text{ 元}\cdot\text{m}^{-3}$,每年净收益为429.4万元。

3 结论

1) 经过热碱预处理后,蓝藻中大部分有机质可从固相转移到液相中,平均水解率为58.1%;SCOD、溶解性蛋白质、溶解性碳水化合物浓度相比于未经过预处理的情况下均有大幅度的提高,分别提高了10.3、4.8和12.3倍,从而促进了后续厌氧发酵产酸。

2) 厌氧发酵产酸实现了蓝藻的资源化和减量化。以 $\text{TSS}=72\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{VSS/TSS}=55\%$ 的蓝藻为底物,在碱性条件下进行序批式发酵,VFAs最高浓度为 $18.64\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,产酸效率(1 g VSS中VFAs的占比)为46%。半连续稳定阶段,蓝藻 $\text{TSS}=80\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{VSS/TSS}=80\%$,平均VFAs浓度为 $15.56\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,产酸效率(1 g VSS中VFAs的占比)为26%。且TSS和VSS的降解率分别为24.5%和43.4%。

3) 经过热碱预处理后,蓝藻可生物利用组分显著增加,同时腐殖酸类物质大量减少,提高了蓝藻的生化性,降低了腐殖质类物质对后续厌氧消化过程的抑制效果;发酵后DOM逐渐趋于稳定,腐殖化程度显著提高。

4) 当蓝藻发酵产挥发性脂肪酸放大至处理量为 $100\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ 时,净收益为 $117.6\text{ 元}\cdot\text{m}^{-3}$,每年净收益为429.4万元。

参考文献

- [1] 刘刚,屠春宝,毕相东,等. 碱法热处理对蓝藻厌氧发酵生物转化及微囊藻毒素降解效果的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2016, 33(6): 547-553.
- [2] 韩士群,严少华,王震宇,等. 太湖蓝藻无害化处理资源化利用[J]. 自然资源学报, 2009, 24(3): 431-438.
- [3] NAGARAJAN D, LEE D J, KONDO A, et al. Recent insights into biohydrogen production by microalgae from biophotolysis to dark fermentation[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 227: 373-387.
- [4] KIM D, KIM S, HAN J I, et al. Carbon balance of major volatile fatty acids (VFAs) in recycling algal residue via a VFA-platform for reproduction of algal biomass[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 237: 228-234.
- [5] SEO C, KIM W, CHANG H N, et al. Comprehensive study on volatile fatty acid production from *Ettlia* sp. residue with molecular analysis of the microbial community[J]. *Algal Research*, 2016, 17: 161-167.

- [6] WANG J, LIU H, FU B, et al. Trophic link between syntrophic acetogens and homoacetogens during the anaerobic acidogenic fermentation of sewage sludge[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2013, 70: 1-8.
- [7] 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.
- [8] RAS M, GIRBAL-NEUHAUSER E, PAUL E, et al. Protein extraction from activated sludge: An analytical approach[J]. *Water Research*, 2008, 42(8/9): 1867-1878.
- [9] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [10] CHO H U, KIM H G, KIM Y M, et al. Volatile fatty acid recovery by anaerobic fermentation from blue-green algae: Effect of pretreatment[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 244(2): 1433-1438.
- [11] PARK K Y, KWEON J, CHANTRASAKDAKUL P, et al. Anaerobic digestion of microalgal biomass with ultrasonic disintegration[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2013, 85: 598-602.
- [12] PASSOS F, FERRER I. Influence of hydrothermal pretreatment on microalgal biomass anaerobic digestion and bioenergy production[J]. *Water Research*, 2015, 68: 364-373.
- [13] EHIMEN E A, SUN Z F, CARRINGTON C G, et al. Anaerobic digestion of microalgae residues resulting from the biodiesel production process[J]. *Applied Energy*, 2011, 88(10): 3454-3463.
- [14] SURESH A, SEO C, CHANG H N, et al. Improved volatile fatty acid and biomethane production from lipid removed microalgal residue(LRmuAR) through pretreatment[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 149: 590-594.
- [15] MA H J, LIU H, ZHANG L H, et al. Novel insight into the relationship between organic substrate composition and volatile fatty acids distribution in acidogenic co-fermentation[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2017, 10: 137.
- [16] WANG K, YIN J, SHEN D S, et al. Anaerobic digestion of food waste for volatile fatty acids (VFAs) production with different types of inoculum: Effect of pH[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 161: 395-401.
- [17] SHI X C, LIN J, ZUO J N, et al. Effects of free ammonia on volatile fatty acid accumulation and process performance in the anaerobic digestion of two typical bio-wastes[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 55: 49-57.
- [18] MASPOLIM Y, ZHOU Y, GUO C, et al. Comparison of single-stage and two-phase anaerobic sludge digestion systems performance and microbial community dynamics[J]. *Chemosphere*, 2015, 140: 54-62.
- [19] SUNG S, LIU T. Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion[J]. *Chemosphere*, 2003, 53(1): 43-52.
- [20] STERLING M C, LACEY R E, ENGLER C R, et al. Effects of ammonia nitrogen on H₂ and CH₄ production during anaerobic digestion of dairy cattle manure[J]. *Bioresource Technology*, 2001, 77(1): 9-18.
- [21] 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.
- [22] WANG K, LI W G, GONG X J, et al. Spectral study of dissolved organic matter in biosolid during the composting process

- using inorganic bulking agent: UV-vis, GPC, FTIR and EEM[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2013, 85: 617-623.
- [23] JIA X, ZHU C W, LI M X, et al. A comparison of treatment techniques to enhance fermentative hydrogen production from piggery anaerobic digested residues[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(21): 8691-8698.
- [24] JIMENEZ J, GONIDEC E, RIVERO J A C, et al. Prediction of anaerobic biodegradability and bioaccessibility of municipal sludge by coupling sequential extractions with fluorescence spectroscopy: Towards ADM1 variables characterization[J]. *Water Research*, 2014, 50: 359-372.
- [25] MA Y Q, GU J, LIU Y. Evaluation of anaerobic digestion of food waste and waste activated sludge: Soluble COD versus its chemical composition[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 643: 21-27.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Reduction and resource utilization of cyanobacteria from Taihu Lake via anaerobic fermentation for volatile fatty acids production

LU Xiaoyou, LIU Hongbo, HUANG Fang, DONG Lu, WEN Jiaxin, ZHANG Huimin, LIU He*

Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

*Corresponding author, E-mail: liuhe@jiangnan.edu.cn

Abstract A study of thermal-alkaline pretreatment and alkaline fermentation of cyanobacteria collected from Taihu Lake was conducted to produce the volatile fatty acids (VFAs). The results showed that thermal-alkaline pretreatment ($T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=12$) promoted the release of cyanobacteria organics into the liquid and provided enough bioavailable substrates for the subsequent acidogenic fermentation. In comparison with the control, the concentrations of soluble chemical oxygen demand (SCOD), soluble polysaccharides and proteins increased by 10.3, 12.3 and 4.8 times, respectively. 3D excitation-emission matrix (3D-EEM) analysis demonstrated that thermal-alkaline pretreatment could improve the bioavailability of cyanobacteria and reduce the content of humic acid-like organics, which is beneficial to the subsequent acidogenic fermentation. In the sequencing batch tests of acidogenic fermentation, the average total volatile fatty acid (TVFAs) concentration reached $18.64\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, and the VFAs yield was 46%. In the semi-continuous tests, the average TVFAs reached $15.56\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and VFAs yield was 26%, the degradation rates of soluble polysaccharides and proteins in cyanobacteria were 50.43% and 47.04%, respectively, and the reduction rates of total suspended solids (TSS) and volatile suspended solids (VSS) reached 24.5% and 43.4%, respectively, which achieved good volume reduction results. However, a large amount of refractory organic materials was still not biodegraded or biotransformed.

Keywords cyanobacteria; thermal-alkali pretreatment; anaerobic fermentation; organic release; volatile fatty acids (VFAs)