

导电材料对多糖和蛋白质厌氧消化的影响

梁慕翔¹, 秦效海¹, 许琪², 常琦¹, 谢晓靓²,

郭刚¹, 咎飞翔^{1,*}, 吴晓晖¹

(1. 长江流域多介质污染协同控制湖北省重点实验室, 华中科技大学环境科学与工程学院, 湖北武汉 430074; 2. 长江勘测规划设计研究有限责任公司, 湖北武汉 430010)

摘要: 厌氧消化是作为污水和有机固废资源化技术, 近年来导电材料强化调控受到广泛关注。研究表明, 导电材料对厌氧消化过程具有促进作用, 但其对不同组分的作用机制尚不明确。以淀粉和大豆分离蛋白为代表性底物, 以生物炭和铁粉为导电材料, 进行生化产甲烷潜力实验, 以探究其对厌氧消化过程的影响。结果表明, 多糖的产甲烷过程具有明显的双平台特征, 而蛋白质的产甲烷过程则较为平缓。在导电材料介导下, 生物炭对产甲烷潜力有一定提升作用, 而铁粉及其与生物炭协同投加则在一定程度上提高了甲烷产率。具体来说, 10 g/L 的生物炭使多糖的产甲烷潜力从 275.8 mL/g 提高至 292.6 mL/g, 而在蛋白质组中, 投加生物炭后产甲烷潜力由 286.7 mL/g 提升至 302.4 mL/g。相比之下, 铁粉的加入使多糖的最大产甲烷潜力略有降低。在多糖的初期降解过程中, 观察到 pH 下降和丁酸积累现象, 而导电材料加速了 pH 的恢复及丁酸的降解。在蛋白质水解过程中, 氨氮的释放稳定了 pH, 并且各组均未出现挥发性有机酸(VFA)的明显积累。微生物群落分析表明, 在蛋白质实验组中, 氢营养型产甲烷菌 *Methanobacterium* 的丰度较高, 表明氢气作为电子供体还原 CO₂ 可能是蛋白质主要的产甲烷途径。无论基质类型如何, 铁粉均促进了 *Methanobacterium* 的富集。在多糖实验组中, 产丁酸菌 *Clostridium sensu stricto* 1 显著富集, 且生物炭的投加进一步提升了其丰度。在蛋白质实验组中, 氢型产甲烷菌 *Methanobacterium* 丰度较高; 但铁粉的投加促进了该菌在多糖降解中的富集。揭示了多糖和蛋白质 2 类典型底物的厌氧转化规律, 探讨了导电材料在其中的影响机制, 为提高厌氧高效转化提供了新的见解。

关键词: 厌氧消化; 导电材料; 蛋白质; 多糖; 动力学模型

中图分类号: X703; X705 文献标识码: A

Effects of Conductive Materials on Anaerobic Digestion of Polysaccharides and Proteins

LIANG Muxiang¹, QIN Xiaohai¹, XU Qi², CHANG Qi¹, XIE Xiaojing²,
GUO Gang¹, ZAN Feixiang^{1,*}, WU Xiaohui¹

(1. Hubei Key Laboratory of Multi-media Pollution Cooperative Control in Yangtze Basin, School of Environmental Science & Engineering, Huazhong University of Science and Technology (HUST), Wuhan 430074, China; 2. Changjiang Institute of Survey, Planning, Design and Research Co., Ltd., Wuhan 430010, China)

Abstract: Anaerobic digestion is a promising technology for the resource recovery from sewage and organic solid waste. Recent studies have shown that conductive materials can enhance the anaerobic digestion process, but their specific effects on different types of substrates remain unclear. In this study,

收稿日期: 2024-12-22 修回日期: 2025-02-18 接受日期: 2025-02-21 DOI: 10.20078/j.eep.20250401

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52370136); 湖北省自然科学基金资助项目(2022CFD71)

第一作者: 梁慕翔(1994—), 男, 湖北武汉人, 博士研究生, 主要研究方向为厌氧消化。E-mail: liangmx@hust.edu.cn

*通讯作者: 咎飞翔(1992—), 男, 湖北襄阳人, 副研究员, 主要研究方向为污水生物处理与有机固废资源化。E-mail: fxzan@hust.edu.cn

starch and soy protein isolate were selected as the representative substrates of polysaccharides and proteins, while biochar and iron powder were used as conductive materials in biochemical methane potential (BMP) tests, either individually or in combination. The results revealed a distinct double-plateau pattern in methane production from polysaccharides, whereas methane production for proteins was relatively smoother. The kinetics were well described ($R^2 > 0.99$) by a combination of two modified Gompertz models, which were then used to analyze methane potential and rate. The findings indicated that under the mediation of conductive materials, biochar significantly increased the methane potential, whereas the addition of iron powder enhanced the methane yield rate. Specifically, the addition of 10 g/L of biochar increased the methane potential of polysaccharides from 275.8 mL/g to 292.6 mL/g, and in the protein group, the methane potential increased from 286.7 mL/g to 302.4 mL/g. The addition of iron powder slightly reduced the maximum methane potential of polysaccharides (260.3 mL/g) but had no significant effect on the methane potential of proteins (284.7 mL/g). During the early stages of polysaccharide degradation, pH decreased and butyrate accumulated, while the conductive materials accelerated pH recovery and butyrate degradation. In the protein hydrolysis process, ammonia nitrogen release maintained a stable pH, while the addition of iron powder slightly raised the pH. No significant accumulation of volatile fatty acids (VFAs) was observed in the protein experiments. Microbial community analysis revealed considerable differences in the inoculated sludge cultured with polysaccharides and proteins. In the protein experimental group, a higher abundance of the hydrogenotrophic methanogen *Methanobacterium* was observed, suggesting that hydrogen, serving as an electron donor for CO₂ reduction, may be the primary pathway for methane production during protein degradation. Iron powder promoted the enrichment of *Methanobacterium* regardless of the substrate. Additionally, in the polysaccharide experimental group, *Clostridium sensu stricto* 1, a butyrate-producing bacterium, showed significant enrichment, and the addition of biochar, either alone or in combination with iron powder, resulted in a notable increase in its abundance. This suggests that biochar facilitated the acidification process during polysaccharide degradation, correlating with the accumulation of VFAs. This study elucidates the anaerobic degradation processes of two representative substrates, polysaccharides and proteins, and explores the influence and mechanisms of conductive materials in these processes. The findings provide new insights into enhancing the efficiency of anaerobic conversion.

Keywords: Anaerobic digestion; Conductive materials; Proteins; Polysaccharides; Kinetic model

0 引 言

厌氧消化(AD)是一种前景广阔的生物资源化技术,通过一系列复杂的反应,各种复杂的有机底物最终被转化为能源物质甲烷,从而实现废物的资源化利用^[1-2]。厌氧消化包括水解、酸化、产氢产乙酸和产甲烷4个过程,有机底物在不同微生物的作用下依次被转化为多糖/蛋白质等小分子底物、挥发性脂肪酸(VFA)、H₂等物质,并最终由产甲烷菌转化为CH₄和CO₂^[3]。生物产甲烷的效率和稳定性高度依赖于多种微生物群体的协同作用,其中间产物(如VFA等)的持续产出和稳定消耗对反应稳定起着至关重要的作用^[4]。因此,提

高生物协同作用,并且强化底物与微生物的传质是强化厌氧消化的基本思路。

近年来,投加导电材料被认为是一种有效的厌氧消化强化策略^[5]。相关报道表明,以碳基和铁基为代表的一类导电材料,可以强化底物氧化菌与产甲烷菌之间的直接物种间电子传递,从而加速甲烷生成过程^[6-7],但这种直接电子传递过程仅在部分体系中被验证^[8]。以生物炭为代表的碳基材料可以提供较高的比表面积,促进细胞附着和细菌定植,进而提高细胞活性^[9];此外,不少导电材料因其化学性质或表面官能团,增强系统的缓冲能力并降低氧还原电位,从而实现了高效的甲烷转化^[5]。然而,多数的相关报道以复杂有机底物为

研究对象,无法直接证明导电材料促进了何种底物的降解以及促进了厌氧消化的哪一过程^[10]。

多糖和蛋白质是有机底物中最基本的组成成分,也是复杂底物在厌氧消化过程中的基本水解单元。同时,2种物质的化学结构也决定了其降解产物的差异^[11]。例如,多糖降解会产生大量的挥发性脂肪酸,造成潜在的酸化风险;而蛋白质降解过程会伴随着氨氮的释放以稳定系统的pH,但过高的氨氮也会使反应被抑制^[12]。此外,在降解过程中,蛋白质和多糖的水解产物单糖和氨基酸的产酸途径各不相同^[13]。研究这2种简单物质的厌氧消化规律以及导电材料的影响,对于不同复杂底物的厌氧消化参数设定和促进策略的制定具有重要意义。

基于此,本研究选取了淀粉和大豆分离蛋白作为底物,并采用生物炭和铁粉作为导电材料进行研究。从多糖和蛋白质的产甲烷动力学,挥发性脂肪酸的降解,再到微生物群落响应,多角度解析2种基础底物的降解规律和导电材料对其影响,为实际复杂底物(例如有机固废)的厌氧消化提供了新的思路和见解。

1 材料与方法

1.1 底物、接种污泥和导电材料

为分别探究多糖和蛋白质的厌氧消化规律,选择淀粉和大豆分离蛋白作为响应底物。接种污泥取自实验室的中温厌氧消化反应器,总固体含量(TS)和挥发性固体含量(VS)分别为42.52 g/L和16.57 g/L。

导电材料选择生物炭(BC)和零价铁(IP),其中BC由玉米棒热解制备,粒径为0.2~1.0 mm,IP的粒径为0.1 mm,购买自阿拉丁生化科技有限公司。

1.2 生化产甲烷潜力实验

为研究导电材料对多糖和蛋白质作为底物的厌氧消化系统的影响,本研究使用150 mL的厌氧瓶作为反应装置。每瓶分别加入50 mL接种污泥,调节初始pH为7.5左右后,用去离子水定容至80 mL。

实验共分9组:CK作为空白对照组,不添加任何底物和导电材料。PS-0至PS-3为多糖实验组,组内每个厌氧瓶中加入0.4 g淀粉(PS),PN-0至PN-3为蛋白质降解实验组,每个厌氧瓶加入0.4 g大豆分离蛋白(PN)。实验设置4种导电介

表1 每组厌氧瓶的投加参数

Table 1 Dosing parameters for each group of anaerobic bottles

组别	BC/(g·L ⁻¹)	IP/(g·L ⁻¹)	PS/g	PN/g	接种污泥/mL
CK	0	0	0	0	
PS-0	0	0			
PS-1	10	0	0.4	0	
PS-2	0	10			
PS-3	5	5			50
PN-0	0	0			
PN-1	10	0			
PN-2	0	10	0	0.4	
PN-3	5	5			

质投加浓度,分别为0 g/L、10 g/L BC,10 g/L IP以及5 g/L BC+5 g/L IP,具体见表1,每组实验设置2个平行组。

每组厌氧瓶中加入设计的底物和导电材料后,用氮气冲洗5 min,随之立即密封,所有生物反应器均在水浴下连续振荡运行(37.0 °C,120 r/min)。定期监测甲烷产量,每日用注射器抽取1 mL混合液进行物化分析。

1.3 动力学拟合模型

为研究导电介质对多糖和蛋白质的产甲烷动力学的影响,本研究中采用了3个动力学模型。目前最常使用的产甲烷潜力计算模型是一阶动力学模型(式(1))和修正的Gompertz模型(式(2))^[14]。

$$M = M_1 \times [1 - \exp(-K_r \times t)] \quad (1)$$

$$M = M_1 \times \exp \left\{ -\exp \left[\frac{u \times e}{M_1} \times (r - t) + 1 \right] \right\} \quad (2)$$

式中: M 为累计产甲烷量(mL/g底物); M_1 为理论产甲烷潜力(mL CH₄/g底物); K_r 为水解常数(1/d); t 为消化时间(d); u 为最大比产甲烷速率(mL CH₄/g底物/d); r 为迟滞时间(d); e 为自然底数,取2.718。

然而,许多情况下,单纯的一阶动力学模型或修正的Gompertz模型难以拟合实际的产甲烷趋势,例如产甲烷过程出现双平台期时。基于以前的研究,本研究采用了第3种拟合模型,即将2个修正的Gompertz模型进行叠加(式(3))^[15]。

$$M = M_1 \times \exp \left\{ -\exp \left[\frac{u_1 \times e}{M_1} \times (r_1 - t) + 1 \right] \right\} + M_2 \times \exp \left\{ -\exp \left[\frac{u_2 \times e}{M_2} \times (r_2 - t) + 1 \right] \right\} \quad (3)$$

式中: M_1 、 M_2 分别为 2 个修正的 Gompertz 模型的理论产甲烷潜力($\text{mL CH}_4/\text{g}$ 底物), M_1+M_2 为整个过程的理论产甲烷潜力; t 为消化时间(d); u_1 、 u_2 分别代表这 2 个过程对应的最大比产甲烷速率($\text{mL CH}_4/\text{gVS/d}$); r_1 、 r_2 为其各自趋势的滞后时间(d)。

1.4 分析方法

利用 pH 测定仪(雷磁 pH 电极)测定 pH; 采用重量法测定总固体含量(TS)和挥发性固体(VS); 挥发性脂肪酸使用气相色谱仪(岛津, GC-2014C)测定; 沼气成分利用气相色谱仪(福立, GC9720)测定。

1.5 微生物群落分析

在实验进行的第 27 天, 即多糖和蛋白质产气均结束后, 取每个反应器中的污泥样品进行微生物分析。将污泥在 -40°C 下送至美吉生物医药科技有限公司进行 16S rRNA 高通量测序。选择 515FmodF(5'-GTGYCAGCMGCCGCGGTAA-3')和 806RmodR(5'-GGACTACNVGGTWTCTAAT-3')作为针对 V4 区的通用扩增引物, 用于细菌和古细菌的测定。扩增和测序在 Illumina MiSeq 平台上进行, 使用 Silva 数据库识别操作分类单元(OTU), 在美吉生物云平台上进行分析。

2 结果与讨论

2.1 产甲烷趋势和动力学拟合

厌氧消化实验持续 27 d, 如图 1 所示(对照组的影响已被消除), 多糖和蛋白质的产甲烷趋势和动力学特征有显著差异, 且导电材料对于体系产甲烷的影响也不同。不管是对于多糖还是蛋白质, 投加导电材料并未改变产甲烷整体趋势。

在多糖的消化过程中, 首先经历了一个短暂的迟滞期, 随后在第 5 天左右出现第 1 个平台期, 随后在第 8 天继续加速产甲烷, 随后在第 10 天左右达到第 2 个平台期, 这种趋势难以用一阶动力学模型或修正的 Gompertz 模型进行准确拟合。许多研究表明, 厌氧消化过程中出现的双平台特征可能是酸化(产酸)和产甲烷(酸消耗)速率不匹配导致的^[16-17]。为此, 基于前期研究结果, 本研究通过叠加 2 个修正的 Gompertz 模型构建了复合动力学模型(式(3))。拟合结果显示, 复合动力学模型各个实验组的 R^2 均大于 0.99, 拟合效果优于一阶动力学模型和修正的 Gompertz 模型。这表明该模型能够准确描述双平台产甲烷过程的动态

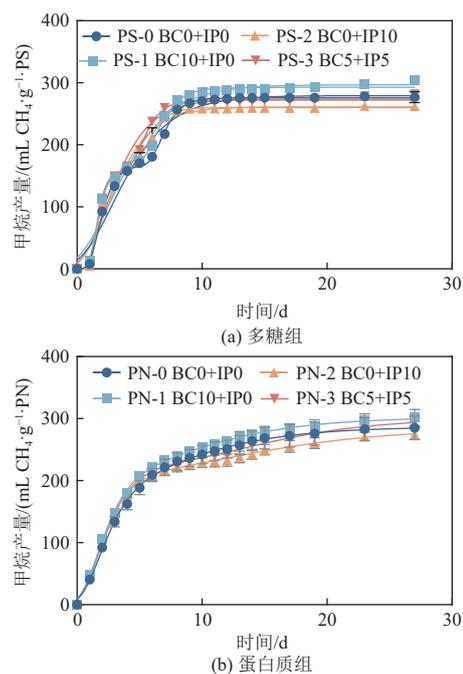


图 1 甲烷产量与动力学拟合

Fig. 1 Methane production and kinetic fitting

变化特征, M_1+M_2 即为总的产甲烷潜力。由表 2 可以看到, 投加生物炭后(PS-1 组), 整体的产甲烷潜力由 275.8 mL/g 略微增加至 292.6 mL/g 。一方面表明生物炭的高比表面积为微生物增殖提供了场所从而促进了产甲烷过程^[18], 另一方面由于底物是易降解的淀粉, 且接种比(即接种污泥与底物的质量比)合适, 其降解过程迅速, 因此提升作用不明显。相反地, 投加铁粉的实验组反而使得产甲烷潜力降低了 5.6%(PS-2)。生物炭铁粉协同投加的实验组的表现则介于 PS-1 和 PS-2 之间。这表明零价铁在一定程度上抑制了多糖的产甲烷潜力, 但加快了产甲烷的速率。此发现与许多研究结果相悖。通常观点认为, 铁粉可以通过直接种间电子传递而促进厌氧产甲烷过程^[19], 也有研究表明, 铁粉在反应过程中释放氢气, 从而促进氢型产甲烷途径^[15]。本研究中铁促使底物产甲烷潜力的降低可能是更多的底物被同化的结果。

蛋白质的产甲烷过程与多糖不同, 没有表现出明显的双平台特征。尽管如此, 双修正 Gompertz 模型叠加拟合精度仍优于其他模型。蛋白质在降解过程中, 厌氧各阶段生化反应中间底物的产生与消耗更加平衡, 这可能是蛋白质水解过程中产生的氨氮对 pH 有稳定作用, 使得产甲烷菌可以在最适合的条件下进行生物代谢作用。与多糖产生的甲烷过程相似, 生物炭对蛋白质的产甲烷过程

表 2 多糖产甲烷的动力学参数拟合结果

Table 2 Results of kinetic parameters fitting for polysaccharide methanogenesis

模型	动力学参数	单位	PS-0 BC0+IP0	PS-1 BC10+IP0	PS-2 BC0+IP10	PS-3 BC5+IP5
双修正Gompertz模型	M_1	mL/g	167.0	161.8	157.7	157.6
	u_1	mL/(g·d ⁻¹)	82.95	109.00	120.70	130.80
	r_1	d	0.95	0.92	1.08	1.07
	M_2	mL/g	108.8	130.8	102.6	114.5
	u_2	mL/(g·d ⁻¹)	43.70	42.09	40.20	45.34
	r_2	d	5.77	5.01	4.54	4.18
	M_1+M_2	mL/g	275.8	292.6	260.3	272.1
	R^2	—	0.999	0.999	0.999	0.999
修正Gompertz模型	M_1	mL/g	279.4	296.8	261.2	273.6
	u_1	mL/(g·d ⁻¹)	40.29	41.82	48.86	52.74
	r_1	d	0.25	0.08	0.39	0.43
	R^2	—	0.975	0.973	0.976	0.978
一阶动力学模型	M_1	mL/g	292.4	309.7	271.0	284.2
	K_r	mL/(g·d ⁻¹)	0.20	0.20	0.25	0.25
	R^2	—	0.967	0.971	0.962	0.963

表 3 蛋白质产甲烷的动力学参数拟合结果

Table 3 Results of kinetic parameters fitting for protein methanogenesis

模型	动力学参数	单位	PN-0 BC0+IP0	PN-1 BC10+IP0	PN-2 BC0+IP10	PN-3 BC5+IP5
双修正Gompertz模型	M_1	mL/g	198.1	209.4	209.6	226.1
	u_1	mL/(g·d ⁻¹)	48.58	55.51	56.00	54.46
	r_1	d	0.27	0.24	0.21	0.22
	M_2	mL/g	88.6	93.0	75.1	74.9
	u_2	mL/(g·d ⁻¹)	6.33	6.23	3.81	4.68
	r_2	d	2.83	2.82	4.93	7.71
	M_1+M_2	mL/g	286.7	302.4	284.7	301.0
	R^2	—	0.999	0.999	0.999	0.999
修正Gompertz模型	M_1	mL/g	268.4	279.2	248.0	266.1
	u_1	mL/(g·d ⁻¹)	37.39	40.72	42.42	35.23
	r_1	d	-0.24	-0.33	-0.23	-0.82
	R^2	—	0.970	0.975	0.965	0.950
一阶动力学模型	M_1	mL/g	280.3	290.1	256.9	274.1
	K_r	mL/(g·d ⁻¹)	0.21	0.23	0.26	0.23
	R^2	—	0.981	0.990	0.980	0.968

也有一定的促进作用,产甲烷潜力由 286.7 mL/g 提升至 302.4 mL/g(表 3)。铁粉的投加对蛋白的产甲烷没有明显影响(PN-2),而协同投加组(PN-

3)的促进效果与单独投加生物炭组(PN-1)相似。这表明生物炭对蛋白和多糖这 2 种厌氧消化过程的基础底物均有促进作用,而铁粉的单独投加反

而可能造成抑制。

2.2 pH 和 COD 变化趋势

如图 2 所示,在多糖组中 pH 在第 2 天迅速降低至 6.5 左右,这是由于淀粉水解成葡萄糖和麦芽糖后,产生了大量的挥发性有机酸(VFA),使得系统发生了轻微的酸化。随后 pH 逐渐恢复,并且投

加导电材料加速了 pH 的恢复。许多研究都表明,生物炭可以提高系统的缓冲能力,从而抵抗酸化带来的抑制,有利于产甲烷过程^[20]。在蛋白质组中,其厌氧消化水解过程可释放出大量的氨氮,可以抵御酸化过程 pH 降低^[21]。因此 pH 保持相对稳定。

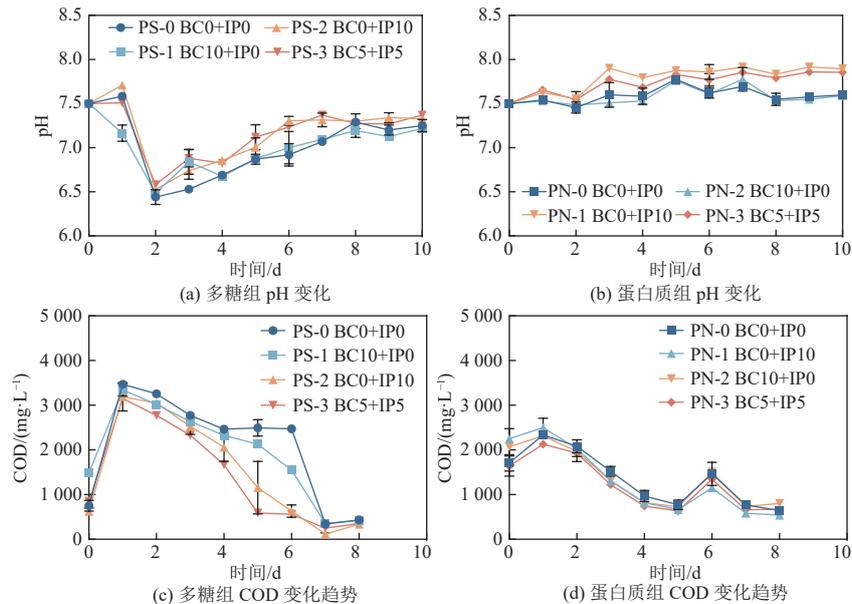


图 2 pH 和 COD 变化趋势

Fig. 2 pH and COD trends

2 种底物降解过程 COD 的变化趋势也有显著差异。COD 在多糖组中出现了更高的积累,且协同投加(PS-3)大幅提高了 COD 的降解速率,其次为铁投加组和生物炭投加组。这与其更低的 pH 相对应。在蛋白质组中,各投加组的 COD 变化趋势相似。

2.3 挥发性有机酸的降解特征

挥发性有机酸(VFA)是一类短链脂肪酸,是厌氧消化过程最常见和最关键的中间产物^[22]。实验测定了多糖和蛋白质厌氧消化过程中的 VFA 产生和变化趋势,进一步分析其降解特性和导电材料的影响,如图 3 所示。

总的来说,多糖在厌氧降解过程中,VFA 的累积量要高于蛋白质。这表明,多糖易被水解酸化菌快速转化为 VFA,且主要以丁酸和乙酸为主。系统中的甲烷菌无法迅速消耗这部分累积的 VFA,当负荷进一步提高时,有发生酸化抑制降解的风险。在实验的第 1 天,VFA 的累积量较为轻微,此时产甲烷速率也较低,这表明在消化第

1 天,产酸菌和产甲烷菌处于适应期。随后 VFA 开始快速积累,并且组分相对稳定。各组 VFA 直到第 9 天才降解完毕,这与多糖产甲烷的第 2 个平台期相吻合。此外,投加导电材料的实验组中,协同投加组(PS-3)的 VFA 累积量和降解速率均为 4 组中最大的,铁粉投加组次之,这表明尽管没有大幅提升总体的甲烷产量,但铁粉和生物炭的投加促进了甲烷菌对 VFA 的利用速率。

相比之下,蛋白质的降解表现出截然不同的 VFA 积累情况。在蛋白质实验组中,各组的最大 VFA 累积量均显著低于多糖实验组,且并未出现乙酸和丁酸的积累。丙酸、异丁酸和异戊酸是降解过程中出现积累的 VFA。这表明在蛋白质水解为氨基酸后,其产酸途径与多糖不同。此外,投加导电材料对 VFA 降解也有一定程度的促进。

进一步分析关键 VFA 的降解情况。其中,乙酸是酸化过程的关键产物,一方面由底物酸化直接产生,另一方面通过丙酸、丁酸等 C₃~C₅ 的 VFA 氧化或裂解产生^[4]。由图 3 中乙酸的变化可

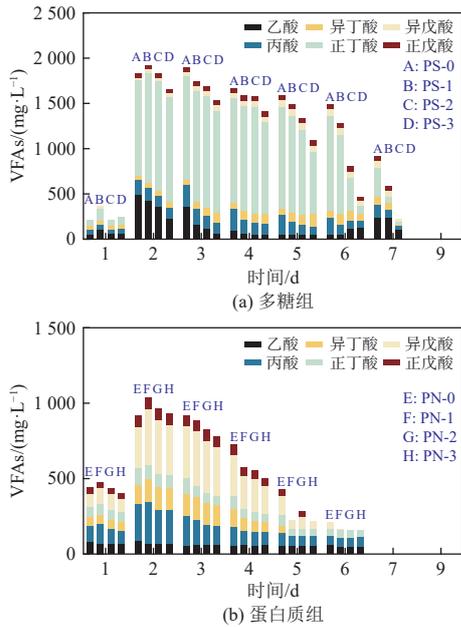


图3 多糖和蛋白质降解过程中各组的VFA整体变化趋势
Fig. 3 Overall VFA trends in each group during polysaccharide and protein degradation

知,蛋白质和多糖的厌氧发酵过程中,乙酸的积累程度有差异。在多糖的厌氧降解过程中,乙酸在第1天时上升,随后在第2天达到峰值,随后开始下降。在第5天至第7天时出现2次上升的趋势,随后快速降解至反应完全。这与多糖产甲烷趋势中的双平台特征相吻合。其甲烷产量在第5天左右到达第1个平台,在第10天左右到达第2个平台。这表明,产甲烷的双平台特征是乙酸的变化决定的。而导电材料的投加降低了乙酸的过度累积,提高了甲烷的初始产速。对于蛋白质,其厌氧消化过程中乙酸的累积量显著低于多糖,这表明在蛋白质的降解过程中,乙酸的利用效率更高,尽管导电材料的投加进一步降低了这一累积量,但这种累积不足以改变产甲烷的趋势。

此外,在多糖的产甲烷过程中,出现了明显的丁酸积累,而蛋白组中并未出现明显VFA的积累,且降解速率更快。如图3所示,在反应的第2~3天,多糖实验组中各组丁酸积累达到顶峰,且积累的浓度相似,为1100 mg/L左右。投加导电材料促进了丁酸的降解,其中生物炭铁粉协同投加组表现出快速的丁酸降解趋势,其次是铁粉投加组和生物炭投加组。这与乙酸的变化趋势一致,表明导电材料可以增强消化过程中的VFA降解速率,并且生物炭和铁粉表现出一定的协同作用。蛋白质实验组中,也发现了类似的趋势,但相

较于多糖组而言,蛋白质组中的丁酸积累现象不显著。

2.4 微生物群落组成

在实验的第27天,分别取空白对照、多糖组和蛋白组的污泥进行了微生物群落分析。结果如图4所示。在门水平上,Chloroflexi、Firmicutes、Euryarchaeota、Bacteroidota、Halobacterota和Proteobacteria是主要的微生物组成,这些门类常见于厌氧消化系统中^[23],各组中其相对丰度之和超过样本的70%。水解酸化细菌Firmicutes在多糖和蛋白质的降解中起到了关键作用^[24],其在空白组中的相对丰度仅为3%,而在多糖组(PS-0~PS-3)中,其相对丰度在10%~21%。协同投加组PS3中的Firmicutes相对丰度最高,而生物炭投加

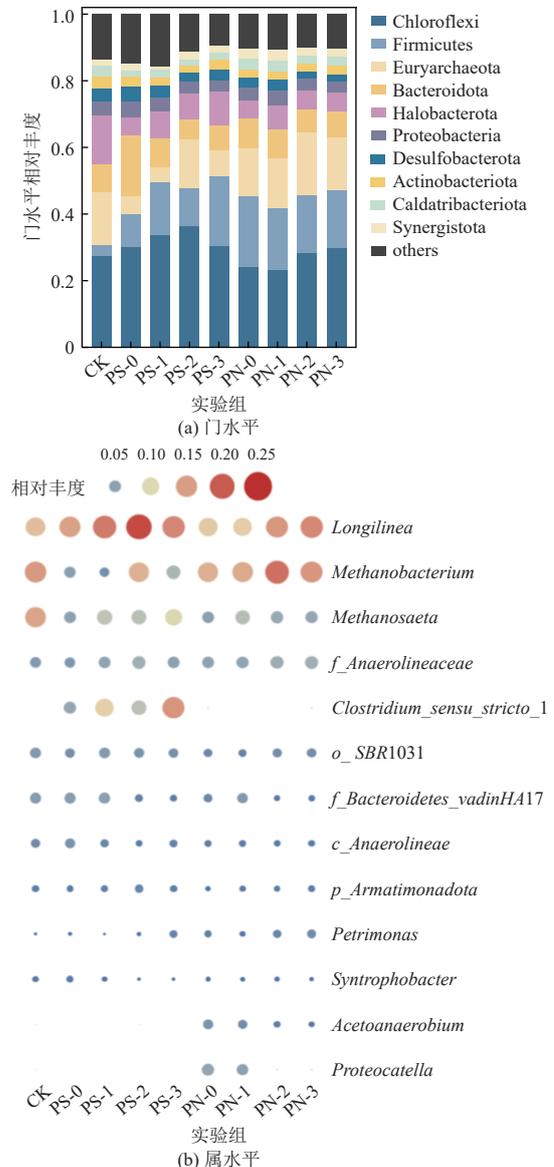


图4 微生物群落组成

Fig. 4 Microbial community composition

组次之。而在蛋白质实验组(PN-0~PN-3)中,其相对丰度在 17.1%~21.2%,整体上高于多糖组中。在多糖实验组中的另一种关键水解酸化菌门类 *Chloroflexi* 的相对丰度为 30.0%~36.3%,整体高于蛋白质组中的 23.3%~29.8%。

对于产甲烷菌 Euryarchaeota 门,空白对照组中相对丰度为 15%,在多糖实验组(PS-0~PS-3)中分别为 5.2%, 4.2%, 14.6% 和 7.5%,而蛋白质实验组(PN-0~PN-3)中的相对丰度变化较小,为 14.1%~18.6%,这表明在多糖降解过程可能不利于 Euryarchaeota 的生长,而铁粉的投加可以维持由于前期酸化带来的产甲烷菌流失。

另一类产甲烷菌 Halobacterota 门在空白对照组中丰度为 14.6%,而在多糖组(PS-0~PS-3)中,相对丰度依次降低至 5.1%, 8.2%, 7.6% 和 10.0%,投加导电材料提高了多糖组中 Halobacterota 的相对丰度。在蛋白质实验组(PN-0~PN-3)中,导电材料的影响较小,其相对丰度依次为 5.1%, 7.4% 和 5.7%, 5.5%。上述结果表明,在多糖组中,投加导电材料整体上促进了产甲烷菌的生长,而在蛋白质组中,导电材料对产甲烷菌的影响有限,这也与观测到的产气速率和 VFA 的降解速率相吻合。

Euryarchaeota 门类下的 *Methanobacterium* 属在蛋白质组中表现出较高的相对丰度(图 4(b)),表明 *Methanobacterium* 是蛋白质的降解过程中其主要作用的产甲烷菌。*Methanobacterium* 属中的大多数菌中都是氢型产甲烷菌,即利用氢气作为电子供体,将二氧化碳还原为甲烷^[25]。在蛋白质经过水解变成各种氨基酸后,氨基酸酸化过程常释放出氨氮、VFA 和氢气^[26],这可能促进了 *Methanobacterium* 的生长,从而使得其在蛋白质的降解中占主导作用。在多糖实验组中,只有铁投加组中的 *Methanobacterium* 属维持较高丰度,这是因为一方面铁粉会与水反应缓慢释放出氢气,从而促进了氢型产甲烷菌 *Methanobacterium* 的生长,另一方面,产甲烷过程中许多关键的酶都需要铁的参与^[27]。

另一种主要的产甲烷菌属 *Methanosaeta*,它是一种典型的乙酸型产甲烷菌,可以直接利用水解酸化过程中产生的乙酸作为底物产生甲烷^[28]。其相对丰度在多糖组中为 5.1%~9.9%,投加导电材料后均表现出一定的促进作用,而在蛋白质组中的相对丰度为 5.1%~7.3%,仅有生物炭有一定的促进作用。这可能是由于生物炭的高比表面积

可以吸附一定的中间产物,为微生物提供代谢和增殖的场所^[29]。

此外,除了 2 个实验组均表现出高丰度的厌氧发酵菌 *Longilinea*^[30],在多糖实验组中还发现了较高丰度的 *Clostridium sensu stricto* 1 菌属,其相对丰度在 PS-0~PS-3 中分别为 5.5%, 11.5%, 7.7% 和 15.7%,而在空白对照和蛋白质组中,该菌属的丰度远低于 1%。这表明该菌属对多糖的酸化过程起到了关键作用。相关文献报道,该菌是一种典型的产丁酸细菌^[31],这与多糖降解过程中出现的大量丁酸积累相一致,且生物炭和协同投加表现出了显著的丰度提升,表明生物炭促进了多糖降解的酸化过程。

3 结 论

本研究考察了多糖和蛋白质这 2 种基础底物在厌氧消化过程中的降解规律,以及导电材料对其降解的影响。

(1)多糖和蛋白质的厌氧消化过程表现出截然不同的产甲烷动力学特性,多糖的降解出现了双平台期的特征,而蛋白质的降解过程相对平滑。导电材料中只有生物炭表现出一定的产甲烷促进作用。

(2)多糖降解过程中伴随着酸的积累和 pH 的降低,而导电材料加速了 pH 的恢复和酸的降解。丁酸是多糖降解过程中主要的 VFA 积累组分。而蛋白质降解酸积累不明显。

(3)产甲烷菌在蛋白质实验组中表现出更高的丰度,且铁粉促进了氢型产甲烷菌的富集。多糖实验组中 *Clostridium sensu stricto* 1 的大量富集与丁酸积累有关。

在实际厌氧消化过程中,底物成分通常比较复杂,其主要成分为多糖和蛋白质,但二者的含量不尽相同,因此在利用导电材料对产沼效率进行优化时,需要充分考虑到 2 种物质本身产甲烷特性以及导电材料带来的不同影响,从而制定最佳的促进方案。

参考文献 (References):

- [1] 温汉泉,俞汉青.有机废弃物厌氧消化生产生物天然气的现状和展望[J].能源环境保护,2023,37(1):1-12.
WEN Hanquan, YU Hanqing. Present situation and prospect of anaerobic digestion to transform organic wastes to bio-natural gas[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(1): 1-12.

- [2] ZAN Feixiang, IQBAL A, LU Xiejuan, et al. "Food waste-wastewater-energy/resource" nexus: Integrating food waste management with wastewater treatment towards urban sustainability[J]. *Water Research*, 2022, 211: 118089.
- [3] LYU Zhe, SHAO Nana, AKINYEMI T, et al. Methanogenesis[J]. *Current Biology*, 2018, 28(13): R727-R732.
- [4] PAN Xiaofang, ZHAO Lixin, LI Chunxing, et al. Deep insights into the network of acetate metabolism in anaerobic digestion: Focusing on syntrophic acetate oxidation and homoacetogenesis[J]. *Water Research*, 2021, 190: 116774.
- [5] WU Yu, WANG Shu, LIANG Danhui, et al. Conductive materials in anaerobic digestion: From mechanism to application[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 298: 122403.
- [6] ZHANG Jingxin, QU Yiyuan, QI Qiuxian, et al. The biochemical cycle of iron and the function induced by ZVI addition in anaerobic digestion: A review[J]. *Water Research*, 2020, 186: 116405.
- [7] 邵钱祺, 罗涛, 张士成, 等. 水热炭与共基质对苯酚厌氧降解的影响 [J]. *能源环境保护*, 2024, 38(1): 119-127. SHAO Qianqi, LUO Tao, ZHANG Shicheng, et al. Effects of hydrochar and co-substrate on phenol anaerobic degradation[J]. *Energy Environmental Protection*, 2024, 38(1): 119-127.
- [8] AKRAM J, SONG Chao, EL MASHAD H M, et al. Advances in microbial community, mechanisms and stimulation effects of direct interspecies electron transfer in anaerobic digestion[J]. *Biotechnology Advances*, 2024, 76: 108398.
- [9] WANG Gaojun, LI Qian, GAO Xin, et al. Synergetic promotion of syntrophic methane production from anaerobic digestion of complex organic wastes by biochar: Performance and associated mechanisms[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 250: 812-820.
- [10] PAN Junting, MA Junyi, ZHAI Limei, et al. Achievements of biochar application for enhanced anaerobic digestion: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 292: 122058.
- [11] 金旂玮, 平倩, 李咏梅. 污泥蛋白质和多糖成分分析与结构解析研究进展 [J]. *中国环境科学*, 2023, 43(4): 1601-1609. JIN Yiwei, PING Qian, LI Yongmei. Research progress of analytical methods for composition and structure of protein and polysaccharide in sludge[J]. *China Environmental Science*, 2023, 43(4): 1601-1609.
- [12] LIANG Muxiang, QIN Xiaohai, CHANG Qi, et al. Achieving efficient methane production from protein-rich organic waste in anaerobic digestion: Using conductive materials or regulating inoculum-to-substrate ratios?[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 385: 129473.
- [13] RHEE C, PARK S G, YU S I, et al. Mapping microbial dynamics in anaerobic digestion system linked with organic composition of substrates: Protein and lipid[J]. *Energy*, 2023, 275: 127411.
- [14] WANG Kaijun, YUN Sining, XING Tian, et al. Binary and ternary trace elements to enhance anaerobic digestion of cattle manure: Focusing on kinetic models for biogas production and digestate utilization[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 323: 124571.
- [15] LIANG Muxiang, CHANG Qi, LIU Xiaoming, et al. Deciphering the role of conductive materials in the interaction between syntrophic bacteria and hydrogenotrophic methanogens: From kinetics to microbial pathways[J]. *ACS ES&T Engineering*, 2023, 3(9): 1318-1329.
- [16] KIM M J, KIM S H. Minimization of diauxic growth lag-phase for high-efficiency biogas production[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 187: 456-463.
- [17] ZHENG Zehui, LIU Jinhuan, YUAN Xufeng, et al. Effect of dairy manure to switchgrass co-digestion ratio on methane production and the bacterial community in batch anaerobic digestion[J]. *Applied Energy*, 2015, 151: 249-257.
- [18] 石笑羽, 王宁, 陈钦冬, 等. 生物炭加速餐厨垃圾厌氧消化的机理 [J]. *环境工程学报*, 2018, 12(11): 3204-3212. SHI Xiaoyu, WANG Ning, CHEN Qindong, et al. Mechanisms for enhancement of biogas generation from food waste anaerobic digestion with biochar supplement[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(11): 3204-3212.
- [19] ZHONG Yijie, HE Junguo, ZHANG Pengfei, et al. Effects of different particle size of zero-valent iron (ZVI) during anaerobic digestion: Performance and mechanism from genetic level[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 134977.
- [20] CHIAPPERO M, NOROUZI O, HU Mingyu, et al. Review of biochar role as additive in anaerobic digestion processes[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 131: 110037.
- [21] 杨思, 范晓志, 罗希, 等. 厨余垃圾与剩余污泥厌氧共消化效能及潜在应用: 以武汉为例 [J]. *中国沼气*, 2023, 41(2): 50-58. YANG Si, FAN Xiaozhi, LUO Xi, et al. Performance and implications of anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge: A case study in Wuhan[J]. *China Biogas*, 2023, 41(2): 50-58.
- [22] ZHANG Yao, LI Chunxing, YUAN Zengwei, et al. Syntrophy mechanism, microbial population, and process optimization for volatile fatty acids metabolism in anaerobic digestion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139137.
- [23] YANG Si, XUE Weiqi, LIU Pingbo, et al. Revealing the methanogenic pathways for anaerobic digestion of key components in food waste: Performance, microbial community, and implications[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 347: 126340.

- [24] MA Guiling, CHEN Yanting, NDEGWA P. Association between methane yield and microbiota abundance in the anaerobic digestion process: A meta-regression[J]. [Renewable and Sustainable Energy Reviews](#), 2021, 135: 110212.
- [25] FU Shanfe, IRINI Angelidaki, ZHANG Yifeng. *In situ* biogas upgrading by CO₂-to-CH₄ bioconversion[J]. *Trends in Biotechnology*, 2021, 39(4): 336-347.
- [26] LIU Hui, CHEN Yinguang, YE Jianfeng, et al. Effects of different amino acids and their configurations on methane yield and biotransformation of intermediate metabolites during anaerobic digestion[J]. [Journal of Environmental Management](#), 2021, 296: 113152.
- [27] WEI Jing, HAO Xiaodi, VAN LOOSDRECHT M C M, et al. Feasibility analysis of anaerobic digestion of excess sludge enhanced by iron: A review[J]. [Renewable and Sustainable Energy Reviews](#), 2018, 89: 16-26.
- [28] SMITH K S, INGRAM-SMITH C. Methanosaeta, the forgotten methanogen?[J]. [Trends in Microbiology](#), 2007, 15(4): 150-155.
- [29] FAN Lyu, LUO Chenghao, SHAO Liming, et al. Biochar alleviates combined stress of ammonium and acids by firstly enriching *Methanosaeta* and then *Methanosarcina*[J]. [Water Research](#), 2016, 90: 34-43.
- [30] YAMADA T, IMACHI H, OHASHI A, et al. *Bellilinea caldifistulae* gen. nov. , sp. nov. and *Longilinea arvoryzae* gen. nov. , sp. nov. , strictly anaerobic, filamentous bacteria of the phylum *Chloroflexi* isolated from methanogenic propionate-degrading consortia[J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2007, 57(10): 2299-2306.
- [31] ZHAO Wenyan, JIANG Heqing, DONG Wenjian, et al. Elevated caproic acid production from one-stage anaerobic fermentation of organic waste and its selective recovery by electro-membrane process[J]. [Bioresource Technology](#), 2024, 399: 130647.