

厌氧发酵方式对乳渣废水产酸性能的影响

钮劲涛^{1,*}, 金宝丹², 牛庆中¹

1. 北京建研环保设备有限公司, 北京 100029
2. 北京工业大学, 北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100124

摘 要 为了研究厌氧发酵方式对乳渣废水发酵产酸效果的影响, 分别对乳渣废水采用自然型发酵、填料型发酵及中性型发酵 ($\text{pH} = 7.0 \pm 0.2$), 并进行连续 2 个周期的厌氧反应。分析乳渣废水中可溶性化学需氧量 (SCOD)、蛋白质、多糖、挥发性短链脂肪酸 (SCFAs)、水解酶 (蛋白酶、 α -葡萄糖苷酶) 和辅酶 420、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 及 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 指标的变化。研究发现, 中性产酸系统中水解酶活性较高, 蛋白质和多糖等物质水解性能较好, 使乳渣废水产酸性能最佳, 最大 SCFAs 积累量为 $12\,328.37\text{ mg} \cdot \text{COD} \cdot \text{L}^{-1}$ 。自然发酵产酸系统中水解酶活性最低, 系统中残留大量的蛋白质和多糖等物质, 最低 SCFAs 积累量为 $4\,322.61\text{ mg} \cdot \text{COD} \cdot \text{L}^{-1}$ 。同时发现, 3 个发酵系统中挥发性短链脂肪酸酸成分具有显著差别, 其中自然型发酵系统乙酸积累率最大, 可达 69.70%, 中性发酵系统丙酸积累率最大可达 49.27%, 填料型发酵系统正丁酸积累率最大可达 38.85%。

关键词 乳渣废水; 厌氧发酵; 水解酸化; 运行方式; 可挥发性脂肪酸; 水解酶

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2017)07-4010-07 DOI:10.12030/j.cjee.201605083

Effect of milk residue wastewater anaerobic fermentation method on acidogenicity performance

NIU Jintao^{1,*}, JIN Baodan², NIU Qingzhong¹

1. Beijing jianyan Environmental Protection Equipments Co. Ltd., Beijing 100029, China
2. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

Abstract To investigate the effects of an anaerobic fermentation method on milk-residue wastewater acidogenicity, natural, beaumontage, and mediosilicic fermentation ($\text{pH} = 7.0 \pm 0.2$) were used with two operation cycles continuously. Different chemical and biological indicators, such as soluble chemical oxygen demand, protein, polysaccharides, short-chain fatty acids (SCFAs), hydrolase (protease, α -glycosides enzyme), coenzyme F420, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, and $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$, were analyzed in the anaerobic fermentation process. The mediosilicic fermentation system had high hydrolase activity, which led to higher hydrolysis rates of protein and polysaccharides. This caused higher acidogenicity performance, and the maximum SCFA accumulation was $12\,328.37\text{ mg} \cdot \text{COD} \cdot \text{L}^{-1}$. However, the natural fermentation system had lower hydrolase activity, and large amounts of protein and polysaccharides were left, which led to lower SCFA production; the minimum value was $4\,322.61\text{ mg} \cdot \text{COD} \cdot \text{L}^{-1}$. Individual SCFAs showed significant differences between the three fermentation systems, where the maximum accumulation rate of acetic acid was 69.70% in the natural fermentation system, that of propionic acid was 49.27% in the mediosilicic fermentation system, and that of butyric acid was 38.85% in the beaumontage fermentation system.

Key words milk residue wastewater; anaerobic fermentation; hydrolytic acidification; operation method; short chain fatty acids (SCFAs); hydrolase

随着生活水平的提高, 乳制品的生产量逐年增大, 导致乳业废水的排放量也逐年增加。乳业废水主要来源于牛乳输送、加工过程中排放的洗涤水以及加工设备的冲刷水。废水的主要成分是蛋白质、乳糖、乳脂等^[1]。目前, 乳业废水常用处理方法是气浮 + 厌氧 + 好氧工艺, 气浮阶段产生大量的乳渣。据统计, 乳

基金项目: 第十三届研究生科技基金资助项目 (ykj-2014-10608)

收稿日期: 2016-05-09; 录用日期: 2016-06-17

第一作者: 钮劲涛 (1982—), 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 水污染控制理论与技术。E-mail: niujt07@sina.cn

* 通信作者

渣中含有大量的蛋白质、糖类和脂肪等^[2]。因此,乳渣可作为原料生产精饲料,也可发酵生产氨基酸^[1,3]。乳渣废水厌氧发酵过程与污泥厌氧发酵相似,大体可分为 3 个阶段,即水解、酸化和产甲烷^[4],其中水解阶段为大颗粒有机物在水解酶的作用下分解成可溶性小分子物质;酸化阶段为产酸菌利用水解产物生成可挥发性脂肪酸(SCFAs);产甲烷阶段则是产甲烷菌利用 SCFAs 生成 CH₄。因此,乳渣废水厌氧发酵过程中微生物可将乳渣中的蛋白质和多糖转化为 SCFAs。研究表明,利用 SCFAs 合成聚羟基脂肪酸(PHA)成本可降低 50%^[5],而且 PHA 品质大幅度提升^[6]。SCFAs 也可作为碳源用于生物脱氮除磷,进而节约污水处理厂运行成本。发酵副产物 NH₄⁺-N 和 PO₄³⁻-P 可通过鸟粪石沉淀回收用于农业生产。因此,乳渣废水厌氧发酵产酸不仅能够有效回收乳渣废水中的资源和能源^[7-8],还能使浮渣废水得到有效的处理。目前乳渣废水处理主要是自然型厌氧发酵产甲烷为主,厌氧发酵产酸研究甚少。发酵系统中投加填料,一方面增加废水与微生物的反应时间,同时填料表面能够富集功能菌团,提高系统内物种丰度。pH 不仅影响系统内微生物活性,而且影响其运行成本。因此,本文以乳渣废水为研究对象,以提取 SCFAs 为目的,采用自然型发酵、填料型发酵以及中性型发酵,探讨不同厌氧发酵方式对乳渣废水水解酸化性能及产酸性的影响。

1 实验部分

1.1 污水来源及实验装置

本实验中浮渣废水采用不同配方的冰激凌制品进行人工配水,主要水质指标如表 1 所示。

实验反应器材料为有机玻璃,总体积为 3.5 L,有效容积为 3.0 L,内设置转子及 pH 探头,采用磁力搅拌器进行匀速搅拌,转速为 750 r·min⁻¹,反应温度为室温。控制 3[#]反应器 pH 为(7±0.2),每日根据测定的 pH,采用 1 mol·L⁻¹ NaOH 或者 1% HCl 调节 pH 一次。2[#]反应器中投加填料,1[#]~2[#]反应器 pH 不控制,具体运行方式如表 2 所示。

1.2 污泥来源及运行方法

实验用活性污泥为 SBR 工艺全程脱氮除磷污泥,发酵前采用自来水清洗 3 次,浓缩污泥并控制其浓度为(12 000±350)mg·L⁻¹,分别向 1[#]~3[#]投加 1.5 L 浓缩污泥和 1.5 L 配置的乳渣废水。

该实验共运行 2 个周期,系统启动后当 SCFAs 产量稳定后并有下降现象时视为第一个反应周期结束。此时 3 个酸化系统停止搅拌,静止沉淀,移出 1.5 L 上清液,并重新投入等量的乳渣废水,开始运行第 2 个反应周期,运行方式与第 1 个反应周期相同。

1.3 分析方法

化学需氧量(COD)、悬浮污泥浓度(MLSS)及可挥发性污泥浓度(MLVSS)、NH₄⁺-N、PO₄³⁻-P 等根据标准方法测定^[9]。可挥发性脂肪酸(SCFAs)采用 Agilent 6890 气相色谱仪测定^[10],色谱柱为 DB-MAXETR(30 m×530 μm×1 μm),氮气做载气(N₂),流速为 25 mL·min⁻¹;检测器为氢火焰离子检测器(FID);进样口温度为 220 ℃;检测器温度控制在 250 ℃。采用程序升温,起始炉温 80 ℃运行 1 min,然后以 20 ℃·min⁻¹的速度升温到 160 ℃,运行 1 min,最后以 5 ℃·min⁻¹的速度升温到 180 ℃,运行 2 min,一个样品的整个运行时间为 20 min。进样量为 2.0 μL,每个样品测定 3 次,取平均值进行分析。分析各种酸成分并换算成 COD,乙酸(*1.07)、丙酸(*1.51)、异丁酸(*1.82)、正丁酸(*1.82)、异戊酸(*2.04)及正戊

表 1 配置浮渣废水水质

Table 1 Properties of milk residue wastewater		
指标	单位	数值
COD	mg·L ⁻¹	12 285±500
SCFAs	mg COD·L ⁻¹	10±0.5
蛋白质	mg COD·L ⁻¹	215±14
多糖	mg COD·L ⁻¹	6 105±150
NH ₄ ⁺ -N	mg·L ⁻¹	11.5±2.5
PO ₄ ³⁻ -P	mg·L ⁻¹	62.3±4.6
悬浮性污泥浓度(MLSS)	mg·L ⁻¹	5 800±245

表 2 系统运行方式

Table 2 Operation method of fermentation system			
	1 [#] (自然型发酵)	2 [#] (填料型发酵)	3 [#] (中性型发酵)
pH	不控制	不控制	7±0.2
搅拌速度 (r·min ⁻¹)	750	750	750
温度	室温	室温	室温
填料	无	聚乙烯环 (体积比 1:2)	无

酸(* 2.04)。多糖采用硫酸-蒽酮分光光度法测定^[11],蛋白质采用 Lowry-folin 试剂分光光度法测定^[12]。蛋白酶采用偶氮酪蛋白分光光度计方法测定。 α -葡萄糖苷酶采用对硝基-a-d-吡喃葡萄糖苷分光光度计法测定^[13-14]。辅酶 420 采用异丙醇提取法测定^[15]。pH 采用 oxi/340i WTW 测定。

2 结果与讨论

2.1 不同厌氧发酵方式对乳渣废水水解性的影响

乳渣废水富含蛋白质、糖类和脂类等物质。水解酶将蛋白质及多糖分解成氨基酸和单糖等小分子物质,酸化菌则利用水解产物生成 SCFAs^[16-17],因此,蛋白质、多糖的水解是乳渣废水厌氧发酵产酸的关键步骤。同时温度和 pH 是影响微生物生长、有机物降解的重要影响因素^[18]。图 1 表示厌氧发酵方式对乳渣废水水解酸化过程 SCOD(a)、蛋白质(b)和多糖(c)的影响。图 2 表示酸化系统 2 个反应周期内温度和 pH 的变化。

由图 1(a)可知,3 个酸化系统 SCOD 随着发酵时间的延长而降低,而且 2 个运行周期内 SCOD 变化趋势相同。其中,第 1 个周期系统的初始 SCOD 为 11 285.11 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,发酵至第 27 天时 SCOD 分别降低 57.72%、49.52% 及 26.89%。由于第 1 个周期结束时系统含有大量的 SCOD,加入等量的乳渣废水导致第 2 个反应周期初始 SCOD 较高,分别为 14 891.08、15 871.25 及 16 541.76 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,发酵至 25 d 时 SCOD 分别降低 22.73%、17.87% 及 11.25%。可见,3 个系统处理效果为 1[#] > 2[#] > 3[#]。同时发现,发酵系统第 2 个反应周期内 SCOD 去除率显著低于第 1 个周期,这可能与第 2 反应周期时系统温度和处理废水性质有关。COKGOR 等^[19]发现温度对产酸菌具有显著的影响,25 $^{\circ}\text{C}$ 时 VFA 产量远大于 16~8 $^{\circ}\text{C}$ 时 VFA 产量。由图 2(b)可知,第 2 个反应周期时系统温度较第 1 个反应周期系统温度低约 10 $^{\circ}\text{C}$,导致微生物生长速率和有机质利用率降低,因此,发酵系统第 2 个反应周期有机物去除率较低。同时 SCFAs 积累可能在数值上影响 SCOD 的变化(图 3)。

分析图 1(b)可知,发酵系统中蛋白质含量反应初期均出现先升高后稳定状态。这是因为厌氧环境下部分微生物死亡并分解释放蛋白质,导致系统反应初期出现蛋白质增大的现象,后期由于蛋白质的水解及利用使蛋白质达到稳定状态,蛋白质含量分别为 456.58、500.15 及 381.69 $\text{mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ (第 1 个周期),450.11、520.03 及 430.05 $\text{mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ (第 2 个周期)。由图 1(c)可知,发酵系统中多糖在反应初期均快速下降,第 1 个发酵周期反应至第 10 天多糖含量由 5 889.07 $\text{mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ 分别降至 174.17、155.12 及 95.25 $\text{mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$,第 2 个发酵周期内反应至第 17 天时糖类由 6 119.04、6 393.35 及 6 110.32 $\text{mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ 分别降至 176.88、289.81、155.12 mg

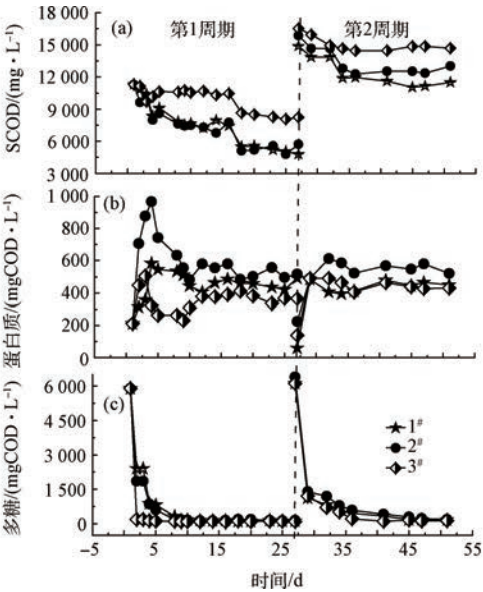


图 1 厌氧发酵方式对 SCOD(a)、蛋白质(b)和多糖(c)的影响

Fig.1 Effect of anaerobic fermentation method on SCOD(a), protein (b) and polysaccharide(c)

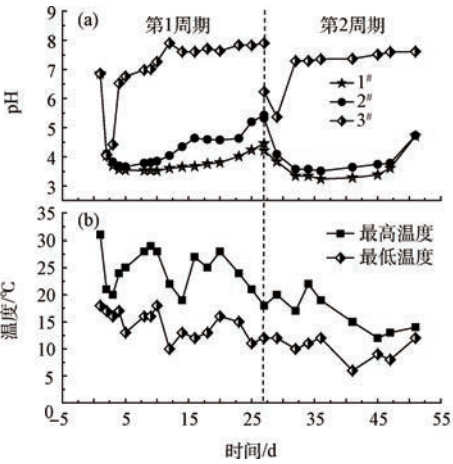


图 2 厌氧发酵方式对 pH(a)、温度(b)的影响

Fig.2 Effect of anaerobic fermentation method on pH (a) and temperature (b)

$\text{COD} \cdot \text{L}^{-1}$ 。可见微生物对蛋白质和多糖的利用具有显著差别,也与发酵系统中产酸菌对基质的利用有关。研究发现^[20],相对于蛋白质,产酸菌更加倾向于利用糖类物质进行产酸活动。因此,发酵系统中多糖出现大幅度降低而蛋白质增加的现象。

总结发现,3[#]发酵系统中蛋白质和多糖含量最低,这与酸化系统内的 pH 有关。由图 2(b)可知,3 个酸化系统内 pH 为 3[#] > 2[#] > 1[#],且均先降低后升高。其中,1[#]和 2[#]酸化系统内 pH 在反应至第 9 天时降至最低,分别为 3.526、3.801(第 1 个周期),3.234、3.515(第 2 个周期),然后 pH 缓慢增大。3[#]系统 pH 控制在 (7.0 ± 0.2) ,尽管反应初期出现降低现象(4.409、5.367),但是反应第 9 天至反应末期系统内 pH 稳定维持在 7.0 左右,无需人工调节。这可能是因为发酵系统中厌氧微生物将蛋白质和多糖转化成大量的可挥发性短链脂肪酸(SCFAs),导致 1[#]和 2[#]发酵系统中 pH 下降。当发酵系统中 SCFAs 产量稳定后 pH 处于稳定状态,发酵后期 pH 略有升高,3[#]系统 pH 自动维持中性。YU 等^[18]研究发现明胶废水降解速率随着 pH 增加而增大,而且 BREURE 等^[21]研究发现明胶废水酸化过程中蛋白质降解速率随着 pH 增加而增加,最佳 pH 为 7.0。富含碳水化合物废水水解过程中,葡萄糖^[22]、乳糖^[23]和蔗糖^[24]的水解速率随着 pH 增大而增加,最佳水解 pH 为 5.0~5.5。由此发现,乳渣废水与明胶废水和碳水化合物废水相似,有机物水解对于低 pH 更加敏感,这可能与水解酶活性有关。

2.2 不同厌氧发酵方式对乳渣废水产酸性的影响

2.2.1 SCFAs 产量

SCFAs 是乳渣废水厌氧发酵过程中酸化阶段产物,同时 SCFAs 作为生物处理工艺中的优质碳源受到广泛关注。水解酶(蛋白酶和 α -葡萄糖苷酶)将蛋白质、多糖等有机物质转化为小分子物质,进而被酸化菌利用生成 SCFAs。辅酶 420 是衡量产甲烷菌活性的标准之一,辅酶 420 越大,说明产甲烷菌活性越强,SCFAs 消耗量越大。图 3 表示不同厌氧发酵方式对乳渣废水厌氧发酵系统中 SCFAs 及关键酶活性的影响。由图 3 可知,厌氧发酵方式对乳渣废水产酸具有显著的影响。分析图 3(a),3[#]发酵系统在发酵初期 SCFAs 产量迅速增大,而 1[#]和 2[#]发酵系统 SCFAs 产量显著低于 3[#]酸化系统。3 个发酵系统反应末期 SCFAs 产量分别为 3 695.37、4 564.47 和 7 437.15 $\text{mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ (第 1 个反应周期),4 322.61、8 258.58 和 12 328.37 $\text{mg COD} \cdot \text{L}^{-1}$ (第 2 个反应周期)。因此,酸化系统 SCFAs 产量分别为 3[#] > 2[#] > 1[#]。这与发酵系统中蛋白质、多糖、水解酶及辅酶 420 有关,乳渣废水主要成分为蛋白质、多糖等物质, α -葡萄糖苷酶破坏麦芽糖内的 α -1,4 糖苷键并释放单糖,蛋白酶则可通过破坏蛋白质的肽链生成氨基酸等小分子物质^[13]。酸化菌利用氨基酸和单糖等小分子物质生成 SCFAs 物质,产甲烷菌利用 SCFAs 生成 CH_4 。由图 3(c)可知,3 个酸化系统内水解酶活性具有显著的差别,其中蛋白酶和 α -葡萄糖苷酶活性为 3[#] > 2[#] > 1[#],所以 3[#]酸化系统 SCFAs 积累量最大,1[#]酸化系统 SCFAs 积累量最小。同时由图 3 可知,3 个系统中辅酶 420 活性基本相同且均较低,这说明 3 个酸化系统内 SCFAs 消耗量较少。pH 也是影响酸化系统产酸的重要因素,分析发现,蛋白质和多糖等有机物水解速率随着 pH 的增大而增加。由图 1 可知,3[#]酸化系统对蛋白质和多糖的水解速率最大,因此,3[#]系统含有丰富的酸化基质。1[#]酸化系统蛋白质和多糖的水解速率较低,导致 SCFAs 产量较低。而中性反应环境对于酸化系统具有缓冲作用,减少偏酸环境对水解酸化菌活性的影响。明胶废水和饮料废水产酸发酵

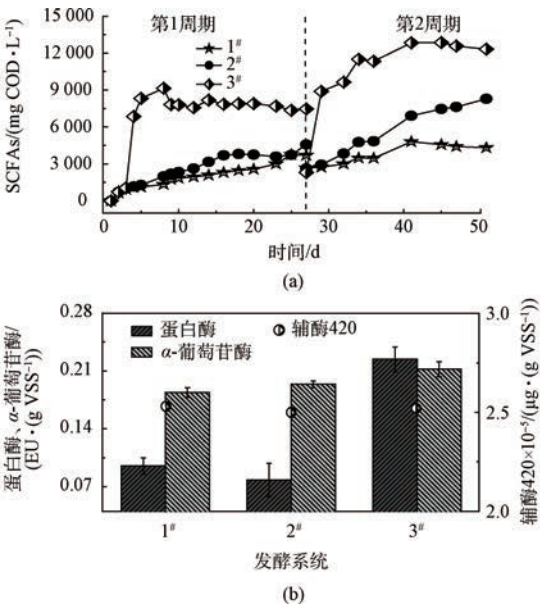


图 3 厌氧发酵方式对 SCFAs(a)、关键酶(b)的影响

Fig. 3 Effect of anaerobic fermentation method on SCFAs (a), key enzyme(b)

研究发现,VFA 产量随着 pH 的增加而增大,最佳 pH 为 6.5 ~ 7.0^[18,25]。

2.2.2 对酸成分的影响

乳渣废水厌氧发酵酸化产物 SCFAs 包括乙酸、丙酸、异丁酸、正丁酸、异戊酸及正戊酸 6 种短链脂肪酸。研究发现,当 SCFAs 作为碳源时微生物优先利用乙酸和丙酸,而且 SCFAs 也是重要的工业原料,如生物产氢、聚羟基脂肪酸合成、生物产甲醇、反硝化脱氮和强化除磷等^[25]。图 4 表示厌氧发酵方式对乳渣废水产酸过程中酸成分的影响。

研究发现,微生物是影响 SCFAs 成分的主要因素^[26]。由图 4 可知,3 个发酵系统中乙酸均为主要成分,与其他学者研究相似^[4,27]。1[#]酸化系统中乙酸比例最大分别为 69.55% 和 69.70% (第 1、2 个反应周期),3[#]发酵系统中乙酸比例最小分别为 38.41% 和 46.35% (第 1、2 个反应周期),说明乳渣废水发酵中偏酸条件有利于乙酸积累。同时发现,第 2 个反应周期中乙酸积累率大于第 1 个反应周期,这是因为同型产乙酸菌是一种嗜低温微生物^[28],而且醋酸菌对于高温较敏感,而由图 2(b)可知,第 2 个反应周期内温度明显低于第 1 个反应周期,所以该反应周期内乙酸积累较高。研究发现,在 15 ~ 55 ℃ 的污泥碱性发酵过程中乙酸的积累率为 40.7% ~ 36.6%^[29-31],而本研究发现,乳渣废水乙酸积累率可达到 70%。因此,乳渣废水在中性或者酸性条件下厌氧发酵能够有效的提取乙酸。分析数据可知,与乙酸比例相反,2 个反应周期内 3[#]发酵系统丙酸积累比例最大分别为 49.27% 和 29.43%,1[#]发酵系统中丙酸比例最小分别为 4.19% 和 5.89%。结果表明,3[#]酸化系统中丙酸转化率较低,导致该系统中乙酸含量最低。研究发现,污泥碱性发酵过程丙酸积累率仅为 22.9% ~ 14.9%^[29],而本研究中发现,丙酸积累率可达 50%,说明中性条件下乳渣废水能够提取大量的丙酸。2[#]发酵系统中正丁酸比例最高为 38.85%,3[#]系统最低约为 3.36%。3 个发酵系统中异丁酸、异戊酸和正戊酸含量较低几乎为零。说明乳渣废水通过水解酸化反应能够有效促进长链酸向短链酸转化。

2.3 不同厌氧发酵系统中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 及 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的释放

发酵过程中乳渣废水含有的有机氮和有机磷主要以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的形式释放,所以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 能够在一定程度上表征乳渣废水厌氧发酵的效果。图 5 表示,厌氧发酵方式对乳渣废水水解酸化过程中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的影响。

由图 5 可知,3[#]发酵系统中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量最高,分别为 210.22 和 174.10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (第 1 周期),207.98 和 188.95 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (第 2 周期),1[#]和 2[#]发酵系统中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 相对较低,这与系统内乳渣废水的酸化效果有关。研究发现 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 是由蛋白质和尿素等有机氮物质分解生成, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 是由磷脂双分子层和多磷酸颗粒分解而成^[32],因此,有机物质水解酸化效果直接影响其副产物 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的生成。由图 3(a)可知,3[#]酸化系统中 SCFAs 积累量最大,说明 3[#]系统中大量有机物转化为 SCFAs,同时副产物 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放的到

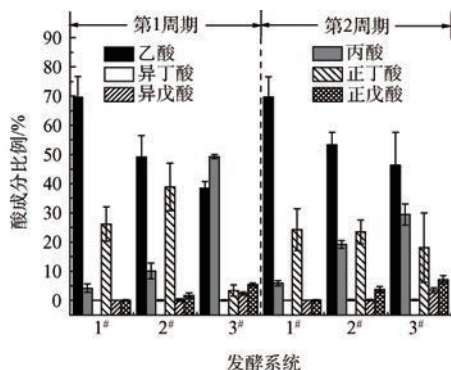


图 4 厌氧发酵方式对酸成分比例的影响

Fig. 4 Effect of anaerobic fermentation method on acid content

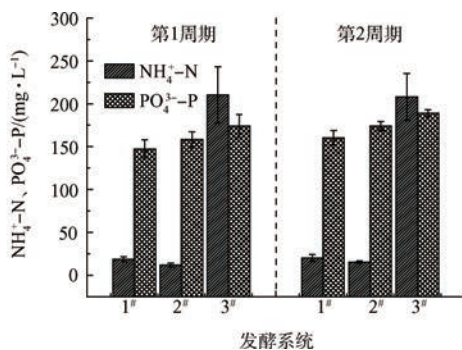


图 5 不同厌氧发酵方式对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的影响

Fig. 5 Effect of anaerobic fermentation method on $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$

溶液中。 $1^{\#}$ 和 $2^{\#}$ 发酵系统,SCFAs 产量较小,导致副产物 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 含量较低。同时发现, $3^{\#}$ 系统中 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 含量最大,其次是 $1^{\#}$ 和 $2^{\#}$,这是因为 $3^{\#}$ 系统中蛋白酶活性较大,导致该系统内蛋白质物质有效的利用,使系统内蛋白质含量较低(图 1(b)),进而生成大量的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 。3 个发酵系统中, $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 含量分别为 $3^{\#} > 2^{\#} > 1^{\#}$,这可能与酸化系统对磷脂等物质的酶活性有关。乳渣废水中含有大量的磷脂、单硬脂酸甘油酯等,所以乳渣废水厌氧发酵过程中 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 浓度较高。

3 结论

考察自然型发酵、填料型发酵及中性型发酵等 3 种乳渣废水发酵系统的产酸性能。结果表明,中性发酵系统($3^{\#}$)中乳渣废水产酸性能最佳,该系统水解酶活性较高,具有丰富的 SCFAs 含量,但是 $1^{\#}$ 和 $2^{\#}$ 发酵系统中水解酶活性较低,导致 SCFAs 产量较少。同时发现,乳渣废水发酵系统具有显著的乙酸、丙酸和正丁酸积累性能,其中 $1^{\#}$ 系统具有较高的乙酸比率,最大可达 69.70%, $3^{\#}$ 系统中丙酸比率最大可达到 50%, $2^{\#}$ 发酵系统正丁酸比率最大可达 38.85%。发酵系统副产物 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 含量低于 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 含量。

参考文献

- [1] 马放, 阎灵均, 魏利, 等. 乳品废水处理中水解酸化池浮渣资源化[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2008, 24(3): 472-475
- [2] 马效民. 乳品工业废水处理[J]. 林业科技情报, 2002, 34(3): 53-54
- [3] 董爱军, 马放, 徐善文. 有机废水资源化研究进展[J]. 中国甜菜糖业, 2006(1): 24-28
- [4] CHEN Y, JIANG S, YUAN H, et al. Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs[J]. Water Research, 2007, 41(3): 683-689
- [5] GURIEFF N, LANT P. Comparative life cycle assessment and financial analysis of mixed culture polyhydroxyalkanoate production[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(17): 3393-3403
- [6] ALBUQUERQUE M G, MARTINO V, POLLET E, et al. Mixed culture polyhydroxyalkanoate (PHA) production from volatile fatty acid (VFA)-rich streams: effect of substrate composition and feeding regime on PHA productivity, composition and properties[J]. Journal of Biotechnology, 2011, 151(1): 66-76
- [7] NTAIKOU I, VALENCIA PERONI C, KOURMENTZA C, et al. Microbial bio-based plastics from olive-mill wastewater: Generation and properties of polyhydroxyalkanoates from mixed cultures in a two-stage pilot scale system[J]. Journal of Biotechnology, 2014, 188: 138-147
- [8] BENGTSSON S, WERKER A, CHRISTENSSON M, et al. Production of polyhydroxyalkanoates by activated sludge treating a paper mill wastewater[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(3): 509-516
- [9] SIMMONS G M, GREENBERG A E, CLESCERI L S, et al. Standard methods for the examination of water and waste water [J]. Journal of the North American Benthological Society, 1993(3): 308. DOI:10.2307/1467470
- [10] YUAN H, CHEN Y, ZHANG H, 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. DOI:10.1021/es052252b
- [11] HERBERT D, PHILIPPS P, STRANGE R. Carbohydrate analysis[J]. Methods Enzymol. B, 1971, 5265-277
- [12] LOWRY O H, ROSEBROUGH N J, FARR A L, et al. Protein measurement with the Folin phenol reagent[J]. Journal of Biological Chemistry, 1951, 193(1): 265-275
- [13] GOEL R, MINO T, SATOH H, et al. Enzyme activities under anaerobic and aerobic conditions in activated sludge sequencing batch reactor[J]. Water Research, 1998, 32(7): 2081-2088
- [14] MU H, CHEN Y. Long-term effect of ZnO nanoparticles on waste activated sludge anaerobic digestion[J]. Water Research, 2011, 45(17): 5612-5620
- [15] 俞毓馨, 吴国庆, 孟宪庭, 杨惠芳 主审. 环境工程微生物检验手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 1-443
- [16] SUTHERLAND I. Biofilm exopolysaccharides: A strong and sticky framework[J]. Microbiology (Reading, Engl), 2001, 147(Pt 1): 3-9
- [17] FENG L, CHEN Y, 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-

- mental Science & Technology, 2009, 43(12): 4373-4380
- [18] YU H Q, FANG H H. Acidogenesis of gelatin-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor; Influence of pH and temperature[J]. Water Research, 2003, 37(1): 55-66
- [19] COKGOR E U, OKTAY S, TAS D O, et al. Influence of pH and temperature on soluble substrate generation with primary sludge fermentation[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(1): 380-386
- [20] FENG L, YAN Y, CHEN Y. Kinetic analysis of waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids production at pH 10[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(5): 589-594
- [21] BREURE A M, VAN ANDEL J G. Hydrolysis and acidogenic fermentation of a protein, gelatin, in an anaerobic continuous culture[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1984, 20(1): 40-45
- [22] ZOETEMEYER R J, ARNOLDY P, COHEN A, et al. Influence of temperature on the anaerobic acidification of glucose in a mixed culture forming part of a two-stage digestion process[J]. Water Research, 1982, 16(3): 313-321
- [23] KISAALITA W S, PINDER K L, LO K V. Acidogenic fermentation of lactose[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1987, 30(1): 88-95
- [24] ZOETEMEYER R J, BORGERDING P H, VAN DEN HEUVEL J C, et al. Pilot scale anaerobic acidification of waste water containing sucrose and lactate[J]. Biomass, 1982, 2(3): 201-211
- [25] VERGINE P, SOUSA F, LOPES M, et al. Synthetic soft drink wastewater suitability for the production of volatile fatty acids [J]. Process Biochemistry, 2015, 50(8): 1308-1312
- [26] UNKNOWN. Biology of anaerobic microorganisms[J]. Research in Microbiology, 1989(4): 342. DOI:10.1016/0923-2508(89)90030-2
- [27] JIN B, WANG S, XING L, et al. Long term effect of alkali types on waste activated sludge hydrolytic acidification and microbial community at low temperature[J]. Bioresource Technology, 2016, 200: 587-597
- [28] HAO J, WANG H. Volatile fatty acids productions by mesophilic and thermophilic sludge fermentation; Biological responses to fermentation temperature[J]. Bioresource Technology, 2015, 175: 367-373
- [29] LI X, PENG Y, REN N, et al. Effect of temperature on short chain fatty acids (SCFAs) accumulation and microbiological transformation in sludge alkaline fermentation with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adjustment[J]. Water Research, 2014, 61: 34-45
- [30] 袁悦, 彭永臻, 金宝丹, 等. 氢氧化镁对剩余污泥碱性发酵及脱水性能的影响[J]. 中国环境科学, 2014, 34(7): 1790-1796
- [31] 苏高强, 彭永臻, 汪传新, 等. 污泥类型对污泥碱性发酵的影响[J]. 化工学报, 2011, 62(12): 3492-3497
- [32] BANISTER S S, PITMAN A R, PRETORIUS W A. The solubilisation of N and P during primary sludge acid fermentation and precipitation of the resultant P[J]. Water SA, 1998(4): 337-342