

城市污泥中有机酸在厌氧消化 过程中的稳定性差异

周友平, 莫测辉, 吴启堂

(华南农业大学理学院, 广东 广州 510642)

摘要:研究了厌氧消化作用对深圳污泥中有机酸的降解作用。消化过程中有机酸的稳定性受分子结构决定:羟基酸<烯酸<正烷酸<芳香酸<甾酸。具有稠环、苯环和共轭双键结构者稳定性较高,而含有羟基和孤立双键者稳定性较低,且羟基基团越多,结构越不稳定。厌氧消化对能选择降解高碳数羟基酸而选择保存低碳数羟基酸。某些情况下,有机酸的稳定性也可能受生物代谢因素的影响。

关键词:城市污泥;有机酸降解;厌氧消化

中图分类号:X 131

文献标识码:A

将城市污泥作为有机肥源农用,既可以解决污泥的环境处置难题,亦可提高地力。但污泥农用可向土壤中引入高含量的有机酸。虽然有机酸本身对生物并无直接毒害作用,但含量不当时会强烈影响土壤养分的可移动性和植物有效性^[1]。例如有机酸可以通过酸解等作用对土壤阴、阳离子形成直接影响^[2,3];或者通过与土壤中无机阳离子竞争在土壤颗粒表面的吸附位点^[4]或者与无机阳离子形成配合物而降低其活性^[5],从而形成植物毒性^[6,7]。因此有必要通过控制土壤酸度来调节土壤养分的生物有效性。

污泥的消化技术已被证明对包括有机酸在内的多种有机物具有不同程度的降解能力^[8,9]。作者对深圳城市污泥中的有机酸污染物进行检测并重点研究了消化过程中有机酸的降解稳定性。

1 材料与实验

实验样品为取自深圳滨河水处理厂的生污泥(S)和经厌氧消化后的消化污泥(Sd)。样品的理化性质及酸性有机组分的分离、提纯、富集与 GC/MS 结构鉴定与定量见另文^[8]。

2 结果与讨论

有机酸(衍生为甲酯)分析结果见 RIC 图 1 和单酸百分丰度表 1。考虑到本研究解决有机酸的降解稳定性,采用相对丰度定量法。

2.1 有机酸分布和来源

从深圳污泥酸性有机组分中共检测出 52 种化

合物,其中已鉴定结构的有 45 种,根据化合物的结构,将有机酸分成 5 类:即羟基酸 20 种;正脂肪酸 9 种;烯酸 5 种;芳香酸 3 种;甾酸 3 种;醇 3 种;烯酮和噻吩各 1 种;未知结构者 7 种。生污泥(S)中以十六烷酸为主,十八烷酸和甾酸次之,占总酸的 22.60%。环境中有机酸有以下几种可能的贡献:1)水体微生物的输入;2)食品加工废水与生活污水中的油脂等的排放;3)工业来源,如肥皂的生产和使用等。前两种究其本质仍然是生物来源。从文中分析的结果来看,生物来源的可能性较大,同时亦不能排除工业污染源。因为生污泥中检测到丰度较高的不饱和脂肪酸,这正是生物来源脂肪酸的特征,因不饱和脂肪酸是动物脂和植物油脂必需的。另外从脂肪酸的合成和分解代谢来看,合成和氧化(β -氧化)都是以 C_2 为基本单元增加或减少的,使得生物来源脂肪酸具有偶数碳优势这一重要特征。而深圳生污泥脂肪酸的偶碳优势并不明显,说明可能有工业污染源的混入(一般石油类污染源中脂肪酸由于演化程度较高而失去了碳数优势),掩盖了其偶碳优势特征。

2.2 有机酸稳定性比较

生污泥中饱和正脂肪酸以 C_{16} 烷酸为主,占总酸量的 9.40%,经过消化以后减低为 6.33%,下降了 3.07%,但仍然是本族中含量最高者。其余碳数饱和脂肪酸则都有不同程度的上升,但较 C_{16} 酸下降幅度低。其中壬烷二酸的含量上升幅度最大(2.27%)。本类脂肪酸经消化后幅度上升 3.83%,反映了本类脂肪酸的稳定性较高。脂肪酸的升幅与碳数并无规律性的关系。本类有机酸上升百分数为 28.10%。

收稿日期:1999-06-09 收稿

作者简介:周友平(1970~),男,讲师,硕士

基金项目:国家自然科学基金资助项目(39870435);广东省自然科学基金资助项目(970011);广东省环保科技开发研究基金(粤环 1997-16);美国 Rockfeller 基金资助

表 1 深圳生污泥(S)和厌氧消化污泥(Sd)中单个可溶酸性有机组分百分丰度

Tab. 1 The percentile abundances of organic acids present in Shenzhen sludge before (S) and after (Sd) anaerobic digestion

化合物	S%	Sd%	(S-Sd)%	峰	化合物	S%	Sd%	(S-Sd)%	峰
苯乙酸	0.11	0.58	-0.47	1	未知	0.30	0.00	0.30	28
2-(1-氧代丙基)苯甲酸	0.13	0.33	-0.20	6	未知	0.70	0.00	0.70	30
对苯二甲酸	0.66	1.00	-0.34	9	未知	1.22	0.44	0.78	33
芳香酸类丰度小计	0.90	1.91	-1.01		未知	1.07	1.63	-0.56	46
3,12-二乙酰氧基-胆烷-24-酸	1.54	2.26	-0.72	48	未知	0.98	0.43	0.55	47
石胆酸	7.63	19.31	-11.68	49	未知	1.17	0.61	0.56	50
脱氧石胆酸	8.53	24.98	-16.43	51	未知	1.40	3.84	-2.44	52
甾酸类丰度小计	17.70	46.55	-28.83		未知类丰度小计	6.84	6.94	-0.10	
1-苯基-1-烯-3-戊酮	0.10	0.19	-0.09	4	3-羟基己烷酸	0.15	0.41	-0.26	2
2-(2,2-二甲基乙烯基)噻吩	0.08	0.59	-0.51	5	3-羟基癸烷酸	0.85	1.41	-0.56	7
5-十四烷醇(?)	3.00	0.44	2.56	38	4-苯基-3-羟基丁酸	0.00	1.08	-1.08	10
Verticilol	0.55	0.39	0.16	43	3-羟基十二烷酸	0.51	0.51	0.00	13
十七烷醇	1.10	1.39	-0.29	45	10-羟基十二烷酸	2.41	2.10	0.31	17
4-苯基-2-丁烯酸	0.00	1.09	-1.09	8	2-羟基十二烷酸	0.73	0.00	-0.73	18
2-十八碳烯酸	4.05	1.41	2.64	31	3-羟基十四烷酸	0.45	0.27	0.18	19
9-十八碳烯酸	6.15	1.23	4.92	32	顺-12-乙酰氧基-9-十八烯酸	0.46	0.54	-0.08	20
十八碳烯酸	2.95	1.88	1.07	34	7-羟基十六碳烯酸	1.30	0.34	0.96	21
9,12-十八碳二烯酸	0.81	0.79	0.02	37	3-羟基十六烷酸(?)	0.67	0.19	0.48	23
烯酸类丰度小计	13.96	6.40	7.56		S-反-12-乙酰氧基-9-十九烯酸	0.29	0.26	0.03	24
辛酸	0.10	0.35	-0.25	3	R-反-12-乙酰氧基-9-十九烯酸	0.50	0.48	0.02	25
十二烷酸	0.61	1.56	-0.95	11	羟基酸(?)	0.40	0.09	0.31	26
壬烷二酸	0.45	2.72	-2.27	12	R-2-羟基十六烷酸	0.72	0.33	0.39	27
十三烷酸	0.24	0.35	-0.11	14	R-3-羟基十六烷酸	1.34	0.75	0.59	29
十四烷酸	0.22	1.98	-1.76	15	S-3-羟基十八烷酸	4.29	3.58	0.71	35
十五烷酸	1.45	2.86	-1.41	16	R-3-羟基十八烷酸	2.37	1.40	0.97	36
十六烷酸	9.40	6.33	3.07	22	9,10,16-三羟基十六烷酸	1.25	0.00	1.25	41
二十二烷酸	0.58	0.72	-0.14	42	3-羟基十八烷酸(?)	0.90	0.46	0.44	39
二十四烷酸	0.58	0.59	-0.01	44	10-羟基十六烷酸	22.66	3.34	19.32	40
饱和正脂肪类丰度小计	13.63	17.46	-3.83		羟基脂肪类丰度小计	42.15	17.72	24.43	

羟基脂肪酸同样以 C₁₆羟基脂肪酸为主,其次是 C₁₈羟基脂肪酸,其中 10-羟基十六烷酸是本类中丰度最高的化合物,占总酸的 22.66%,经消化后降低为 3.34%,降幅 19.32%,是本类及所有脂肪酸降幅最大者。绝大部分羟基脂肪酸经消化后含量都明显降低,只有 3-羟基己烷酸、3-羟基癸烷酸和 4-苯基-3-羟基丁酸等低碳数羟基脂肪酸及顺-12-乙酰氧基-9-十八碳烯酸稍有升高,说明厌氧消化对高碳数羟基酸具有选择性降解、对低碳数羟基酸具有选择保存的特性。其中 4-苯基-3-羟基丁酸显著上升到 1.08%,可能是由于该化合物结构中具有苯环这一稳定性较高

的基团所致。而顺-12-乙酰氧基-9-十八碳烯酸例外,可能与其分解结构中 C₁₂碳位羟基的乙酰化有关。9,10,16-三羟基十六烷酸由于分子结构中含有 3 个羟基而稳定性极低,被完全降解。10-羟基十六烷酸丰度显著下降 19.2% 和正十六烷酸丰度显著下降 3.07% 的事实表明,微生物可能优先利用 C₁₆碳源。而低碳数羟基酸、壬烷二酸及对苯二甲酸等芳香酸、甾酸相对上升正好解释了经消化后 pH 下降的事实^[8],因为这些酸对土壤酸性的贡献明显大于高碳数者。这同时也暗示由于酸度的升高,可能会导致土壤无机养分的可移动性和生物有效性相应下降。

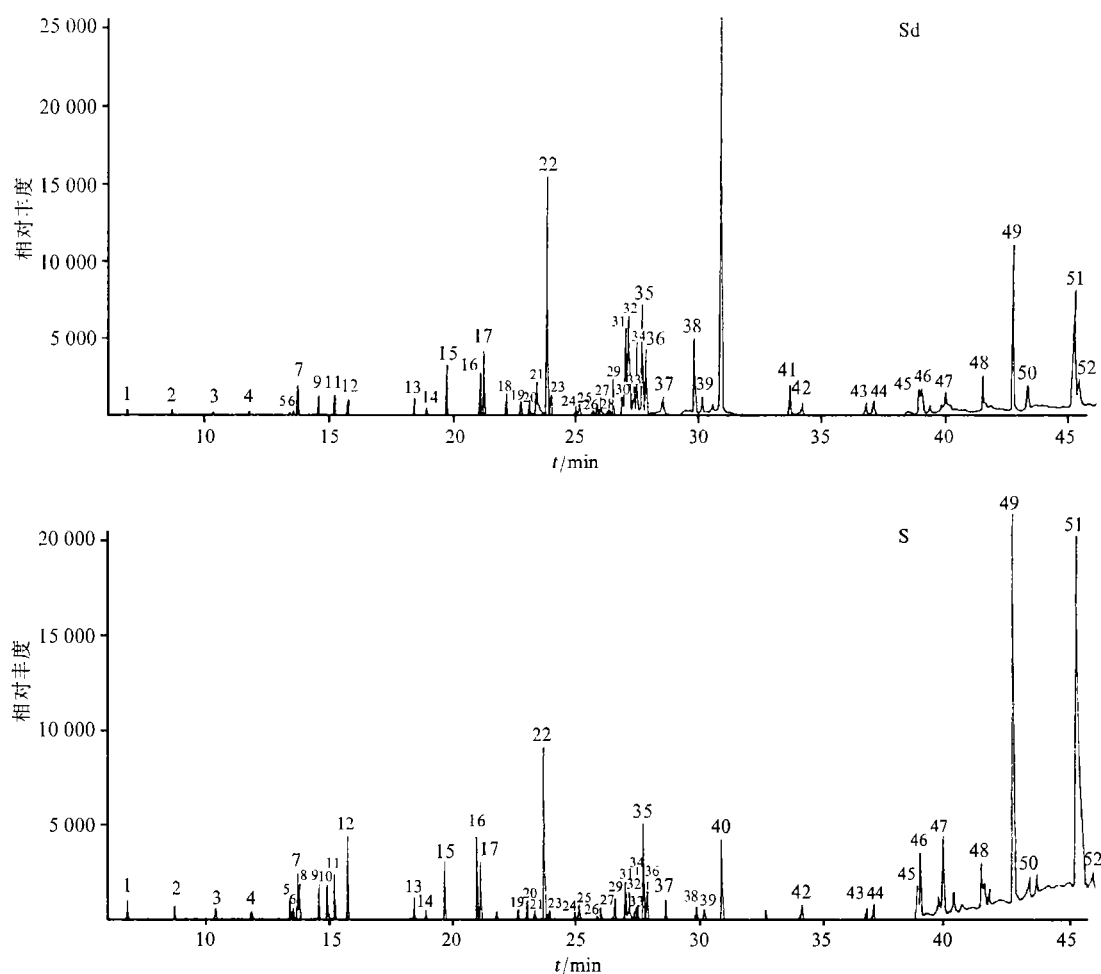


图1 深圳生污泥(S)和厌氧消化污泥(Sd)中可溶性有机组分 RIC 图

Fig. 1 The reconstructed ion current (RIC) chromatogram of organic acids (derivatized as methyl esters) present in Shenzhen sludge before(S) and after (Sd) anaerobic digestion

本类有机酸降解百分数为 57.96%。

不饱和烯酸以 C_{18} 烯酸为主, 含有少量的 4-苯基-2-丁烯酸。消化后烯酸中除了 4-苯基-2-丁烯酸外, 丰度普遍下降, 这可以从烯酸分子结构中 $C=C$ 双键的不稳定性得到解释。事实上不饱和酸的降解是从 $C=C$ 双键的环氧化和断裂开始的。而 4-苯基-2-丁烯酸丰度升高是因为其分子中含有因 $C=C$ 双键和苯环形成的共轭结构, 使其相对稳定。这进一步表明分子结构对物质在厌氧消化过程中的稳定性的控制作用。本类有机酸降解百分数为 54.15%。

芳香酸、甾酸类有机酸在消化后丰度明显升高, 特别是甾酸从 17.70% 上升到 46.55%, 升幅为 28.85%。这表明具有环戊烷多氢化菲结构的甾酸和具有苯环结构的芳香酸具有很高的降解稳定性。而分子结构中含有共轭结构的 2-(2,2-二甲基乙烯基)噻吩和 1-苯基-1-烯-3-酮同样在消化后丰度有所升高, 亦可能是这种共轭带来的稳定性升高所致。芳香酸、甾酸升高百分数分别为 112.22% 和 162.88%。

3 结论

城市污泥厌氧消化过程中有机酸的稳定性顺序为: 羟基酸 < 烯酸 < 正脂肪烷酸 < 芳香酸 < 甾酸; 这种顺序是受分子本身的结构决定。通常分子结构具有稠环、苯环和共轭双键结构者稳定性较高, 而含有羟基和孤立双键者稳定性较低。且羟基基团越多, 结构越不稳定。厌氧消化对高碳数羟基酸具有选择性降解、对低碳数羟基酸具有选择保存的特性。有机酸的稳定性也受其它生物学代谢因素的影响。

参考文献:

- [1] BAZIRAMAKENGA R, IAMRD R R. Low weight aliphatic acid contents of composted manures [J]. J Environ Qual, 1998, 27:557 ~ 561.
- [2] HUE N V, CRADDOCK G R, ADAMS F. Sewage sludge-soil interactions as measured by plant and soil chemical compositions [J]. J Environ Qual, 1988, 17:384 ~ 390.

- [3] DEVERE O, GARBAYE J, BOTTON B. Releasing of complexing organic acids by organic rhizosphere fungi as a factor in Norway spruce yellowing in acidic soils[J]. Mycol Res, 1996, 100:1 367 ~ 1 374.
- [4] EVANS A, ANDERSON J T. Aliphatic acids: Influence on sulphate mobility in a forested Cecil soil[J]. Soil Sci Soc Am J, 1990, 54:1 136 ~ 1 139.
- [5] KRZYSZOWSKA A J, BLAYLOCK M J, VANCE G F, et al. Ion chromatographic analysis of low molecular weight organic acid in spodosol forest floor solution[J]. Soil Sci Soc Am J, 1996, 60:1 565 ~ 1 571.
- [6] 莫测辉,吴启堂,周友平. 城市污泥对作物种子发芽及幼苗生长影响的初步研究[J]. 应用生态学报, 1997, 8 (6):645 ~ 649.
- [7] SCHUMAN G E, MCCALLA. Effect of short-chain fatty acids extracted from beef cattle manure on germination and seedling development[J]. Appl Environ Microb, 1976, 31:655 ~ 660.
- [8] 莫测辉. 城市污泥的农业利用研究[R]. 广州:华南农业大学, 1998.
- [9] 周友平,莫测辉,吴启堂. 堆肥及消化对城市污泥中 LABs降解行为的初步研究[J]. 华南农业大学学报, 1998, 19(1):88 ~ 92.

Organic Acid Sources in Shenzhen Municipal Sludge and Their Stability During Anaerobic Digestion

ZHOU You-ping, MO Ce-hui, WU Qi-tang

(College of Sciences, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: The source and distribution of organic acids in Shenzhen municipal sludge and their relative stabilities during anaerobic digestion were investigated. Organic acids of bioorigin from domestic wastewater discharge and from indigenous microbe is found to be the main source responsible for the abundant organic acids present in the original sludge. The stability order of organic acids with different structure during anaerobic digestion is found to be: hydroxy acid < unsaturated acid < saturated acid < aromatic acid < steroid acid, which is roughly parallel to their chemical stability order, indicating that the anaerobic digestion of organic acids is mainly a structure-controlled degradation. Organic acids having aromatic ring, conjugated C = C bond and fused ring within their structure are normally more stable. Short chain hydroxy acids are selectively preserved against their long chain counterparts during anaerobic digestion. Anaerobic digestion may, under some circumstances be influenced by microbial metabolism, particularly the preference of carbon source.

Key words: municipal sewage sludge; anaerobic digestion; organic acid stability

【责任编辑 张 砾】