

微生物电解池快速降解丙酸盐 制备高浓度甲烷气的机制探究

莫斌麟^{1,2,3}, 雷家炽^{1,2,3}, 郭颖^{1,2,3}, 王智^{1,2,3}, 孔晓英^{1,2,3*}

(1. 中国科学技术大学能源科学与技术学院, 安徽 合肥 230026;

2. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640;

3. 广东省退役新能源器件高质循环利用重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 丙酸降解是厌氧发酵制备生物燃气的主要瓶颈。以驯化污泥为接种物, 构建双室微生物电解池 (MEC), 在 0.65~1.15 V 电压下研究丙酸降解特性。结果表明, 各电压下丙酸降解率均超 87%, 在 5 d 内快速降解。随着电压升高, 化学耗氧量 (COD) 降解速率先升后降; 0.95 V 时最佳, 4 d 内丙酸从 1 500 mg/L 降至 113.72 mg/L, 最高甲烷产量 117.24 mL/g COD, 甲烷浓度达 92.95%。优势菌属为 *Methanothrix* 和 *Methanobacterium* (总丰度 46.69%)。推测降解途径有间接种间电子转移 (IHFT) 和直接种间电子转移 (DIET), 以 DIET 为主。

关键词: 双室微生物电解池; 丙酸; 高浓度甲烷气体; 单因素实验; 快速降解

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)10-0164-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.10.028

Investigation on the mechanism of rapid degradation of propionate to produce high-concentration methane gas in microbial electrolytic cells

MO Bin-lin^{1,2,3}, LEI Jia-chi^{1,2,3}, GUO Ying^{1,2,3}, WANG Zhi^{1,2,3}, KONG Xiao-ying^{1,2,3*}

(1. College of Energy Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of High-Quality Recycling of End-of-Life New Energy Devices,
Guangzhou 510640, China)

Abstract: The recalcitrance of propionate degradation constitutes a major bottleneck in anaerobic digestion for biogas production. To address this, a two-chamber microbial electrolysis cell (MEC) inoculated with acclimated sludge was employed to evaluate propionate decomposition across an applied voltage range of 0.65–1.15 V. Propionate removal efficiencies exceeded 87% under all tested voltages, with the majority of degradation occurring within the first 5 days. Chemical oxygen demand (COD) degradation exhibited a distinct volcano-shaped response to increasing voltage, achieving optimal performance at 0.95 V. Under this condition, propionate concentration plummeted from 1500 mg/L to 113.72 mg/L within 4 days, yielding a peak methane production of 117.24 mL/g COD at a methane concentration of 92.95%. Microbial community analysis revealed *Methanothrix* and *Methanobacterium* as the dominant genera, collectively accounting for 46.69% of the relative abundance. Mechanistically, these findings suggest the concurrent involvement of interspecies hydrogen/formate transfer (IHFT) and direct interspecies electron transfer (DIET), with DIET emerging as the predominant syntrophic pathway for enhanced methanogenesis.

Key words: two-chamber microbial electrolysis cell; propionic acid; high-concentration methane gas; single-factor experiment; rapid degradation

将有机废弃物如餐厨垃圾、农业废弃物、污泥等转化为富含甲烷生物燃气, 同时实现废物资源化、能源回收与环境治理三赢的厌氧发酵 (AD) 技术^[1]受到各国的广泛关注。然而, 在实际工程应用中, 厌氧系统极易因负荷冲击、环境条件波动、挥发性脂肪酸的积累^[1-2]等原因而失衡, 甚至导致整个厌氧系统的崩溃^[3]。一旦系统中因环境导致耗氢产甲烷菌

活性降低, 丙酸盐的氧化过程受到抑制, 造成丙酸盐迅速积累, 低浓度 (如 10 mmol/L) 的丙酸盐会对甲烷菌产生抑制; 高浓度的丙酸盐会进一步抑制甚至毒害产甲烷古菌, 最终导致整个厌氧系统的崩溃^[4]。尽管研究者们进行了大量研究, 如优化 C/N 比^[5]、设计构建多级厌氧反应器、添加还原剂来控制氧化还原电位^[6]、添加高效降解菌群、加入导电

收稿日期: 2025-12-15; 修回日期: 2026-07-31

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52476230)

作者简介: 莫斌麟 (2000-), 男, 硕士生, 研究方向为新能源与可再生能源化学转化, 2336447050@qq.com; 孔晓英 (1973-), 女, 博士, 研究员, 研究方向为有机废弃物资源化、高值化的基础应用研究, 通讯联系人, kongxy@ms.giec.ac.cn。

材料^[1,3,7]等策略取得了一定效果,但工程上仍存在丙酸盐积累导致系统崩溃的问题。

电化学技术因其可通过外加电场调控微生物代谢、促进电子传递、改变反应路径等优势,在增强厌氧发酵性能方面展现出巨大潜力^[8]。微生物电解池(MEC)是耦合厌氧发酵的电化学系统,为难降解物质提供了新的研究思路。郜璐^[9]利用 MEC 来加速乙酸钠的降解,实现了 3 d 内完成 2 g/L 乙酸钠的降解。Hari 等^[10]研究乙酸盐和丙酸盐浓度对微生物电解槽中微生物群落的时间动态影响,发现 MEC 可在低/高浓度乙酸或丙酸废水中稳定运行,虽然丙酸盐需多步发酵加电氧化,效率(84%±13%)低于乙酸(98.8%±1.2%),但系统与相关菌群仍具功能稳定性。Guo 等^[11]研究了丙酸盐浓度对微生物电解池降解的影响,发现丙酸浓度为 1 000 mg/L 和 4 000 mg/L 时,AD-MEC 污泥的甲烷产量比 AD 污泥分别提高了 34.29% 和 9.70%。Feng 等^[12-13]研究了应用外部电压和液压保留时间对连续丙酸盐消化的综合影响的潜在机制。在连续流厌氧反应器中研究了外加电压(0.7 V 和 1.0 V)及水力停留时间对丙酸废水处理的影响。实验发现,施加 1.0 V 电压能显著提升甲烷产率(最高增加 98.6%)和甲烷含量,并促进形成约 10 μm 厚、具有高电化学活性的电活性生物膜。认为外加电压通过富集电活性微生物和强化胞外电子传递。还进行了外加电压对电发酵系统中高浓度(5~20 g/L)丙酸盐降解的实验,发现在外加电压为 1.2 V 时,丙酸盐具有最高的降解速率。

基于此,本研究搭建双室微生物电解池,以驯化后的市政污水处理厂二沉池污泥的混合菌群作为接种物,考察微生物电解池 MEC 在不同电压下丙酸盐的降解及甲烷产量与含量变化,研究 MEC 中丙酸盐的降解特性及产甲烷特性,通过微生物群落及电化学特性解析电化学条件下丙酸盐的降解机制,期望获得实现丙酸盐的快速降解同时生产高浓度甲烷的新技术。

1 材料与方法

1.1 实验装置

图 1 所示为本研究使用的 H 型双室微生物电解池(MEC),单室的有效容积为 250 mL,2 个室由质子交换膜(7.065 cm²,杜邦,N117)隔开,将气体收集管分别连接到阳极室和阴极室的顶部。气囊连接到气体收集管的顶部,以收集阴阳极室产生的气

体;阴阳极室的顶部各有一个单独的入口和出口用于取样和进出料操作。

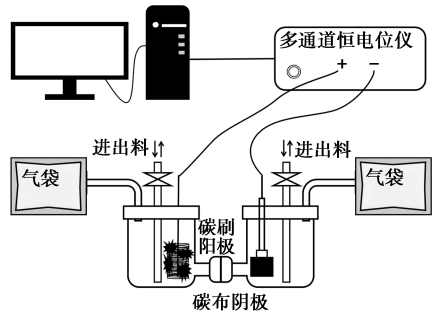


图 1 实验装置示意图

阳极侧的电极为碳刷电极(长 150 mm,直径 50 mm),使用前将碳刷用无水乙醇浸泡 8 h 后使用纯水超声清洗 10 min,干燥备用。阴极侧的电极为碳布(30 mm×30 mm),使用前无水乙醇浸泡 8 h 后使用纯水超声清洗 10 min,干燥后,涂布上铂碳(苏州晟尔诺科技有限公司,2 mg/cm²),阴干备用。

1.2 实验设计

接种源:取自实验室中通过双室微生物电解池(MEC)对市政污水处理厂二沉池污泥进行驯化所得的混合菌群。

反应器:实验共设置 3 组反应器,阴极室中加入磷酸盐缓冲溶液(PBS,成分见表 1),阳极室中则接入接种源与营养液。营养液组成包括:PBS 溶液(50 mL/L)、丙酸钠(1.5 g/L)以及微量元素溶液(12.5 mL/L,具体成分见表 2)。实验使用药剂为 NH₄Cl、KCl、Na₂HPO₄·12H₂O、NaH₂PO₄·2H₂O、N(CH₂COOH)₃、NaMoO₄、CoCl₂·6H₂O、NiCl₂·6H₂O、ZnCl₂(麦克林,山东科源生化有限公司);KAl(SO₄)₂·12H₂O、MnSO₄·H₂O、CuSO₄·5H₂O、MgSO₄(天津市大茂化学试剂厂);FeSO₄·7H₂O、H₃BO₃(广州化学试

表 1 磷酸缓冲溶液成分表^[14]

成分	浓度/(g·L ⁻¹)	成分	浓度/(g·L ⁻¹)
NH ₄ Cl	0.31	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	10.32
KCl	0.13	NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	3.32

表 2 微量元素溶液成分表

成分	浓度/(g·L ⁻¹)	成分	浓度/(g·L ⁻¹)
N(CH ₂ COOH) ₃	1.5	MgSO ₄	3
KCl	0.1	MnSO ₄ ·H ₂ O	0.5
H ₃ BO ₃	0.01	Na ₂ WO ₄	0.025
NaMoO ₄	0.025	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.024
KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	0.01	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.01
ZnCl ₂	0.13	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.1
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.1		

剂厂); Na_2WO_4 (上海化学试剂公司)。

反应器在 30℃ 条件下以间歇式连续模式运行,换料周期设定为 4 d。当所有反应器连续 3 个周期内的总产气量变化趋于稳定后,视为启动完成,可用于后续实验。

参数设定:利用多通道恒电位仪(上海辰华,CHI1000C)为反应器施加稳定电压,设置电压梯度为 0.65、0.75、0.85、0.95、1.05 V 和 1.15 V,具体实验条件见表 3。根据《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918—2002),一级 B 标准,在实验中选择 COD 降至 60 mg/L 左右为进行换料操作的标准。每个电压水平下进行 2 个换料周期的丙酸钠降解实验,每 24 h 进行取样检测,每次取样及换料后,用高纯氮气(99.999 9%)吹扫 5 min 以创造厌氧环境。在切换电压前,各反应器均经过一个换料周期以实现系统恢复。

表 3 MEC 实验条件表

反应 电压/V	丙酸钠浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	阳极液 初始 pH	温度/ ℃	阴极液 初始 pH
0.65	1500	8.5	30	7
0.75	1500	8.5	30	7
0.85	1500	8.5	30	7
0.95	1500	8.5	30	7
1.05	1500	8.5	30	7
1.15	1500	8.5	30	7

1.3 分析方法

1.3.1 COD 降解检测

取样后,在离心机(5 000 转,10 min)离心后取上层清液,过孔径为 0.45 μm 的水系滤膜后,取过滤稀释后样品加入 COD 试剂(HACH, 20~1 500 mg/L)中,预热哈希消解器(DRB200)至 150℃,将样品放入消解器中消解 2 h。等待温度降至 120℃ 以下,取出试剂管,冷却至室温后放入可见分光光度计(DR3900)进行比色测定。COD 去除率计算公式如式(1)所示。

$$\text{COD 去除率}(\%) =$$

$$[(\text{进水 COD} - \text{出水 COD}) / \text{进水 COD}] \times 100\% \quad (1)$$

1.3.2 气体收集与成分分析

各个反应器产生的气体通过气囊收集,使用精确刻度的注射器从气囊中抽出所有气体来测量气体体积。收集的气体使用气相色谱仪(Agilent 7890A)分析其气体成分和含量,气体组分采用配备热导检测器(Thermal Conductivity Detector, TCD)进行分析。气相色谱仪采用手动进样方式,以氩气作为载气,

进样体积为 20 mL。产甲烷量的计算公式如式(2)所示。

$$V_{\text{CH}_4} = V \cdot \eta_{\text{CH}_4} \quad (2)$$

式中, V_{CH_4} 为产甲烷量, mL; V 为收集到的气体总量, mL; η_{CH_4} 为气相色谱检测到的甲烷百分比, %。

1.3.3 可挥发性脂肪酸含量测定

取各电压下换料周期最后一天的液体样进行丙酸含量检测。通过高效液相色谱法(Agilent)检测,温度为 30℃,流速为 5 mL/min,流动相为 0.1% 硫酸,梯度洗脱,每个样运行 30 min。进样前取上清液过滤膜待测。

1.3.4 微生物宏基因组检测

使用 FastDNA™ Spin Kit for Soil DNA 提取试剂盒,从样品中提取 DNA。使用 NanoDrop2000 检测 DNA 纯度,使用 TBS-380 检测 DNA 浓度;DNA 完整性检测方法:1% 琼脂糖凝胶电泳,电压 5 V/cm,时间为 20 min。使用超声波破碎仪 Covaris M220 将 DNA 打断为约 350 bp 的片段。使用 NEXTFLEX® Rapid DNA-Seq Kit 进行文库构建。再进行桥式 PCR 和测序,使用 Illumina NovaSeq X plus 测序平台进行宏基因组测序。

使用 Diamond 将非冗余基因集的氨基酸序列与 NR 数据库进行比对,并通过 NR 库对应的分类学信息数据库获得物种注释,然后使用物种对应的基因丰度总和计算该物种的丰度。

1.3.5 数据分析

使用 Excel 软件进行数据汇总与整理;用 Origin 软件绘制图;利用美吉生物分析平台进行菌群落的分析。

2 结果与讨论

2.1 结果

2.1.1 微生物电解池丙酸根降解结果

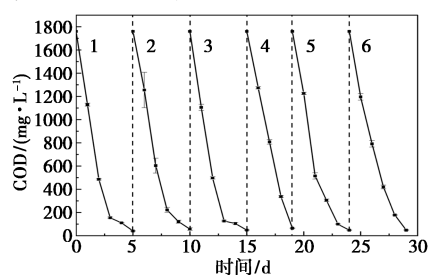
微生物电解池降解丙酸盐,每个电压下连续稳定运行 2 个周期,检测结果如图 2 所示。

COD 降解:微生物电解池中 COD 含量随着时间增长的变化,可以看到实验中所有组的 COD 去除率都达到了 96% 以上。从其变化趋势来看,在外加电压为 0.65、0.75、0.85、1.05 V 和 1.15 V 时,前 3 日内 COD 降解速率较高,而在第 4 至 5 日期间降解速率降低,逐渐趋于平稳至 COD 含量降至 60 mg/L 左右,其中在 0.95 V 电压条件下,COD 在 4 d 内达到废水排放一级标准。运行 2 个周期的实验结果表明,COD 降解速率均随外加电压的升高呈现先上升

后降低的趋势。在较低电压区间——0.65、0.75 V 和 0.85 V, COD 降解速率随电压升高显著提升, 在 0.95 V 时达到最高; 当电压继续升高至 0.95 V 以上时, COD 降解速率反而有降低的趋势。

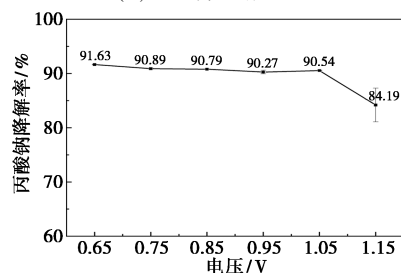
丙酸盐降解: 丙酸钠的降解率与 COD 降解一样表现出一定的电压依赖性。在 0.65~1.05 V 范围内, 丙酸钠降解率随电压升高基本不变, 维持在 90% 左右, 与厌氧发酵维持在最适条件下的丙酸降解率相当, 但传统的厌氧发酵技术相比所需时间大幅减少^[15]。而电压超过 1.05 V 时, 丙酸钠的降解率降低, 在 84% 左右。

气体产量及甲烷含量: 在微生物降解丙酸的过程中, 阴极侧未收集到气体, 而阳极侧收集到的气体主要是甲烷与二氧化碳, 并且其中无氢气的成分。其中甲烷含量如图 2 所示, 两个周期中产气量与甲烷含量稳定, 随着电压从 0.65 V 上升到 1.05 V, 甲烷含量也随之上升。在外加电压为 1.05 V 时, 产气量达到最大为 117.24 mL/g COD, 甲烷含量达 92.95%; 对比 0.95 V, 2 个周期的产气量和甲烷含

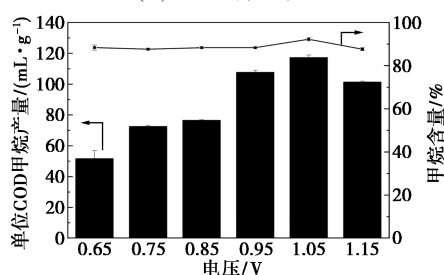


1—0.65 V; 2—0.75 V; 3—0.85 V; 4—0.95 V;
5—1.05 V; 6—1.15 V

(a) COD 降解情况图



(b) 丙酸钠降解率图



(c) 产气情况图

图 2 微生物电解池不同电压下的运行情况

量相近, 产气量只高出 11.8%, 甲烷含量高出 4.7%; 当电压超过 1.05 V 后, 甲烷含量开始下降。同时, 在所有电压下, 阳极收集的气体中, 几乎检测不出氢气的存在。在较低电压下, 甲烷生成速率较慢, 产气量较低; 随着电压升高, 阳极产甲烷菌的活性可能随电压增强, 使得甲烷含量上升。

2.1.2 微生物群落分析

如图 3 所示, 是对 0.85、0.95 V 和 1.05 V 电压下降解丙酸钠后的菌样进行宏基因组检测后得到的属水平上微生物的相对丰度。在 3 个电压下, 主要菌属为 *Methanothrix*、*Mycobacterium*、*Methanobacterium*、*Ignavibacterium* 与 *Syntrophobacter*, 且主要菌属的相对丰度随外加电压 0.85 V 升到 0.95 V 而上升, 从 47.48% 上升到 61.61%, 而当外加电压 0.95 V 到 1.05 V, 相对丰度总和是降低的, 从 61.61% 下降到 54.27%。

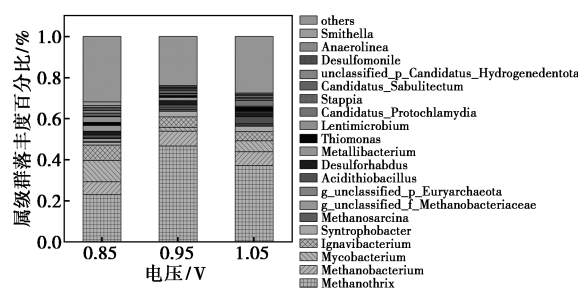
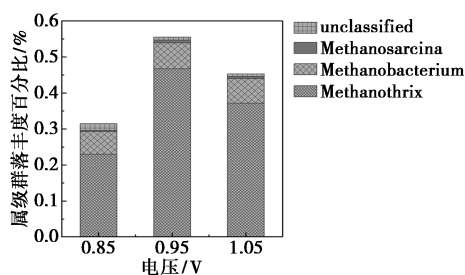


图 3 总微生物相对丰度图

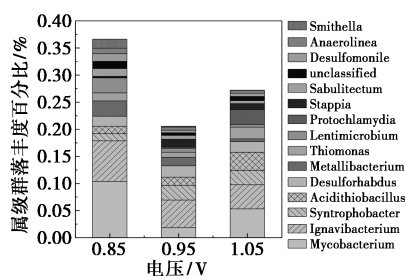
图 4(a) 显示的是古菌的相对丰度, 可以看到, 对于 3 个电压下, *Methanothrix* 与 *Methanobacterium* 是相对丰度最丰富的两个菌属。*Methanothrix* 为甲烷丝菌属, 其在 3 个电压下的相对丰度最高, 分别占了 23.02%、46.69% 和 37.12%。*Methanobacterium* 为甲烷杆菌属, 3 个电压下的相对丰度为 6.26%、7.2% 和 6.81%; 这两个属都为产甲烷菌, 是双室微生物电解池中产甲烷的主要菌属。相对丰度都是随外加电压 0.85 V 升到 0.95 V 而上升, 随外加电压 0.95 V 到 1.05 V 降低。

而图 4(b) 显示的是细菌的相对丰度, 主要菌属有 3 个。相对丰度最高的是 *Mycobacterium*, 为分枝杆菌属, 3 个电压下的相对丰度为 10.36%、1.85% 和 5.3%; 其次是 *Ignavibacterium*, 3 个电压下的相对丰度为 7.51%、5.09% 和 4.46%; 然后是 *Syntrophobacter*, 3 个电压下的相对丰度为 1.31%、2.71% 和 2.62%。*Mycobacterium* 菌属与 *Syntrophobacter* 菌属相对丰度却呈现与古菌相反的趋势, 随外加电压 0.85 V 升到 0.95 V 而下降, 随外加电压 0.95 V 到

1.05 V 上升; *Syntrophobacter* 菌属的相对丰度的趋势与古菌一样。



(a) 古菌微生物



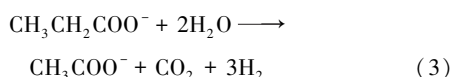
(b) 细菌微生物

图4 相对丰度图

2.2 讨论

丙酸在厌氧发酵过程中的降解受到其氧化反应较高吉布斯自由能 ($\Delta G = +76.1 \text{ kJ/mol}$) 的限制, 导致该反应无法自发进行, 必须依赖与耗氢产甲烷过程形成的互营代谢关系^[16-18]。Yamada 等^[19]观察到, 在常规厌氧反应器中通过厌氧发酵完全降解 25 mmol/L 丙酸盐需要超过 150 d。Shi 等^[20]也发现, 在实验室里降解 30 mmol/L 丙酸盐需要超过 25 d。而本实验通过施加外电压, 使得丙酸盐的降解时间大大降低, 各个电压都可以在 5 d 内完成丙酸盐的降解。这是电化学和微生物共同作用的结果。

实验检测到的微生物群落分布中, 主要有两种产甲烷菌, *Methanobacterium* 与 *Methanotherix*, 其中 *Methanotherix* 是乙酸营养型产甲烷菌, 通过分解乙酸来生成甲烷。 *Methanobacterium* 古菌是典型的氢营养型产甲烷菌^[21], 可以利用氢气与乙酸生产甲烷。 *Syntrophobacter* 是降解丙酸盐的核心菌属之一, 能够将丙酸盐氧化为乙酸和氢气^[22]。如图 5 所示, *Syntrophobacter* 这可以为 *Methanobacterium* 的生产活动提供原料。该过程与微生物降解丙酸盐的 IHFT 途径吻合。在 IHFT 途径中, 底物丙酸钠氧化为乙酸, 再产生甲烷, 其理论上的反应式如式(3)所示。



对于上面反应, 其无法自发发生, 并且会伴随氢气生成。若反应过程中产生的氢气未能及时排除还会使氢分压增高, 阻碍反应的正向进行, 使得丙酸钠降解进一步受到抑制^[23], 这也是约束传统厌氧发酵过程中丙酸降解的原因之一^[24]。而外加电压则能够帮助丙酸钠的降解克服吉布斯自由能的能量壁垒, 同时刺激 *Methanobacterium*, 加速氢气的消耗, 使其反应顺利进行, 从而加速了丙酸盐的降解, 实验结果显示, 阳极侧收集气体中未检测到氢气, 进一步支持上述机制。

Methanotherix 是乙酸营养型产甲烷菌, 通过分解乙酸来生成甲烷; 但有研究表明其也可以通过直接电子转移途径生成甲烷, 其过程不涉及氢气的产生的与消耗, 可以利用直接传递的电子和二氧化碳生成甲烷^[25-26]。如图 5 所示, 电解池中的产酸菌 *Ignavibacterium*, 能够氧化丙酸钠, 为系统提供电子和质子^[27], 同时 *Mycobacterium* 与 *Ignavibacterium* 能够与微生物电解池中的甲烷古菌发挥协同作用, 这种协同作用发生在富含蛋白质和血红素的阴极生物膜中, 增强了系统的氧化还原能力和种间电子传递^[28]。能够通过菌丝等通道实现电子在细胞间的直接传递。这个过程正是有电化学加入后, 丙酸盐氧化的另一途径——DIET 途径。DIET 途径避免了在传统的厌氧发酵中, 产氢产乙酸菌将丙酸这样的有机物分解产生氢气和甲酸等“中间载体”, 维持极低氢分压带来的麻烦^[29]。它允许产电微生物直接将电子传递给产甲烷古菌, 而不需要氢气或甲酸作为中间载体, 这种“直连”的电子交换方式效率更高。其理论上方程式如式(4)所示。

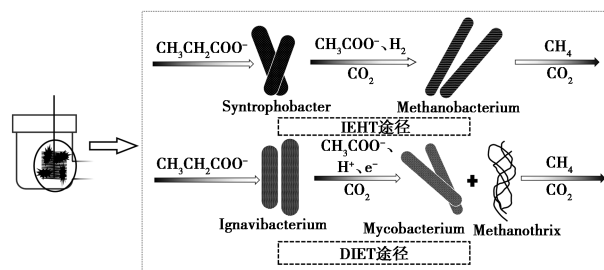
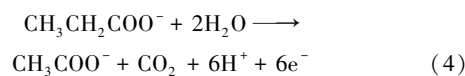


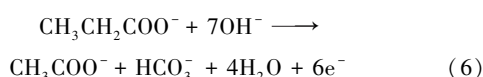
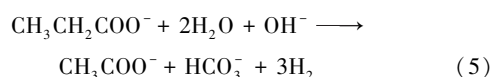
图5 丙酸根离子氧化机制图

DIET 途径下, 丙酸钠的氧化的吉布斯自由能小于 0, 能够自发进行, 并且由于能够进行直接电子传递, 所以有效的促进丙酸钠降解的速率^[30]。外加电压的存在, 使得电子的传递速率加快, 促进电子的传递效率, 促进丙酸钠的 DIET 降解途径。但是过

高的电压却可能刺激析氢反应和抑制 DIET 途径的进行。实验中 *Ignavibacterium* 的相对丰度比 *Syntrophobacter* 的相对丰度高也说明丙酸盐的降解可能更偏向于 DIET 途径,电子可以在菌间直接转移,能够更快进行反应,所以丙酸盐的降解能够加快。

在电化学条件下,微生物电解池施加外电压实际是电子的流动过程。当电压在一定范围内增大时,可以促进电子的传递,有利于阳极侧反应的进行,同时电压升高,阳极侧的产气量上升,则溶液中的 HCO_3^- 消耗增加,则阳极侧的实际电位下降,使得阳极侧反应更容易发生。当电压过大时,阳极侧反应同时会受到抑制,DIET 途径也可能受到抑制,反而降低丙酸钠的降解效率。

从而推测,在实验中,丙酸根降解反应如式(5)、(6)所示。



随着外电压从 0.85 V 升高至 1.05 V, *Methanotrix*、*Mycobacterium*、*Methanobacterium*、*Ignavibacterium* 与 *Syntrophobacter*, 这 5 种菌对比其他菌有更高的相对丰度,说明其为优势菌群,并且高的相对丰度也说明其在一定程度上有富集。产甲烷菌群的富集加速丙酸根的降解在丙酸钠的降解过程中,古菌与细菌合作完成了丙酸钠的氧化和甲烷的生产, *Ignavibacterium* 与 *Mycobacterium* 为 *Methanotrix* 提供乙酸与电子,通过 DIET 途径完成丙酸钠的降解和甲烷的生产; *Syntrophobacter* 则一起为 *Methanobacterium* 的生产活动提供氢气,通过 IHFT 途径完成丙酸钠降解。

菌群的高度富集以及两条降解途径的并存,是丙酸盐得以快速降解的关键因素。降解丙酸的细菌与产甲烷古菌在种类和数量上均较为丰富,促使丙酸盐迅速转化为乙酸,并进一步生成甲烷。此外,在外加电压的刺激下,微生物的代谢活性可能进一步增强,这也成为加速丙酸盐降解的一个重要原因。在 0.95 V 电压条件下,古菌与细菌中主要功能菌属的相对丰度之和达到最高,表明在此电压条件下,参与丙酸钠降解及甲烷生成过程的微生物群落最为活跃,从而显著缩短了丙酸盐的降解时间。

3 结论

通过含丙酸根离子废水在微生物电解池中降解

实验可得结果如下。

随着电压从 0.65 V 上升到 1.15 V, COD 去除率、丙酸根、产气量及甲烷含量均呈现先上升后下降的趋势。其中在 0.95 V 和 1.05 V 有些微差别,在 0.95 V 时, COD 在 4 d 内从 1760 mg/L 降到 60 mg/L, 达到国家一级排放标准, 产气量为 46.79 mL, 甲烷含量为 90.5%, 而其他电压下, 需要 5 d 才可以将 COD 降解到达到排放标准。

在微生物电解池降解过程中, 均富集有利于丙酸降解的微生物, 而电压为 0.95 V 时, 参与丙酸钠降解的主要微生物相对丰度最高, 其优势菌群为 *Methanotrix*、*Methanobacterium* 和 *Ignavibacterium*, 相对丰度分别为 46.7%、7.2% 和 5.09%。

结合气体产物及检测到的优势菌群, 推测可在电化学条件下丙酸的降解途径主要是 DIET 路径。进一步解析电压对微生物群落结构及胞外电子传递行为的影响, 在工业层面上实现快速降解与产物回收, 将是推动该技术迈向实际应用的关键方向。

参考文献

- [1] Mu L, Wang Y, Xu F, et al. Emerging strategies for enhancing propionate conversion in anaerobic digestion: A review [J]. *Molecules*, 2023, 28(9): 3883.
- [2] Pan X F, Zhao L, Li C X, 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.
- [3] Barua S, Dhar B R. Advances towards understanding and engineering direct interspecies electron transfer in anaerobic digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 244: 698–707.
- [4] Wang Y Y, Zhang Y L, Wang J B, et al. Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2009, 33(5): 848–853.
- [5] Rocamora I, Wagland S T, Hassard F, et al. Inhibitory mechanisms on dry anaerobic digestion: Ammonia, hydrogen and propionic acid relationship [J]. *Waste Management*, 2023, 161: 29–42.
- [6] Zhang W L, Xing W L, Li R D. Real-time recovery strategies for volatile fatty acid-inhibited anaerobic digestion of food waste for methane production [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 265: 82–92.
- [7] Rahimieh A, Nosrati M. A review on biochemistry, microbiology and thermodynamic aspects of propionate: The key intermediate in the anaerobic digestion and wastewater treatment [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2024, 317: 100191.
- [8] Ao T J, Zhao X Q, Mehmood M A, et al. A double-chamber microbial electrolysis cell improved the anaerobic digestion efficiency and elucidated the underlying bio-electrochemical mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471: 144228.
- [9] 邵璐. 微生物电化学系统高效产氢产甲烷特性研究 [D]. 沈阳化工大学, 2025.
- [10] Hari A R, Venkidusamy K, Katuri K P, et al. Temporal microbial

- community dynamics in microbial electrolysis cells-influence of acetate and propionate concentration [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2017, 8:1371.
- [11] Guo M X, Guo M, Wang Y, *et al.* The influencing mechanism of AD-MEC domesticated sludge to alleviates propionate accumulation and enhances methanogenesis [J]. *Bioresource Technology*, 2024, 393: 129996.
- [12] Feng D, Xia A, Wang C, *et al.* External voltage promoting electro-fermentation of propionate wastewater in high concentration [J]. *Energy*, 2024, 313: 134048.
- [13] Feng D, Xia A, Huang Y, *et al.* Continuous electromethanogenesis of propionate wastewater: Effect of external voltage and hydraulic retention time [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140267.
- [14] Xu X J, Wang W Q, Chen C, *et al.* The effect of PBS on methane production in combined MEC-AD system fed with alkaline pretreated sewage sludge [J]. *Renewable Energy*, 2020, 152: 229–236.
- [15] Zhang L, Ban Q, Li J, *et al.* Response of syntrophic propionate degradation to pH decrease and microbial community shifts in an UASB reactor [J]. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2016, 26(8): 1409–1419.
- [16] Han Y, Green H, Tao W D. Reversibility of propionic acid inhibition to anaerobic digestion: Inhibition kinetics and microbial mechanism [J]. *Chemosphere*, 2020, 255: 126840.
- [17] Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10): 4044–4064.
- [18] Wu D, Li L, Peng Y, *et al.* State indicators of anaerobic digestion: A critical review on process monitoring and diagnosis [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2021, 148: 111260.
- [19] Yamada C, Kato S, Ueno Y, *et al.* Conductive iron oxides accelerate thermophilic methanogenesis from acetate and propionate [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2014, 119(6): 678–682.
- [20] Shi Z J, Zhang C, Sun M C, *et al.* Syntrophic propionate degradation in anaerobic digestion facilitated by hydrochar: Microbial insights as revealed by genome-centric metatranscriptomics [J]. *Environmental Research*, 2024, 261: 119717.
- [21] Siegert M, Yates M D, Spormann A M, *et al.* Methanobacterium dominates biocathodic archaeal communities in methanogenic microbial electrolysis cells [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(7): 1668–1676.
- [22] Chen S Y, Liu X L, Dong X Z. *Syntrophobacter sulfatireducens* sp. nov., a novel syntrophic, propionate-oxidizing bacterium isolated from UASB reactors [J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2005, 55: 1319–1324.
- [23] Li Q, Liu Y, Yang X, *et al.* Kinetic and thermodynamic effects of temperature on methanogenic degradation of acetate, propionate, butyrate and valerate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125366.
- [24] Wang Q, Kuninobu M, Ogawa H I, *et al.* Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion [J]. *Biomass & Bioenergy*, 1999, 16(6): 407–416.
- [25] Demirel B, Scherer P. The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: A review [J]. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2008, 7: 173–190.
- [26] Rotaru A E, Shrestha P M, Liu F, *et al.* Direct interspecies electron transfer between *Geobacter metallireducens* and *Methanosarcina barkeri* [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2014, 80(15): 4599–4605.
- [27] Guo M, Wei S J, Guo M X, *et al.* Potential mechanisms of propionate degradation and methanogenesis in anaerobic digestion coupled with microbial electrolysis cell system: Importance of biocathode [J]. *Bioresource Technology*, 2024, 400: 130695.
- [28] Jin X, Guo F, Liu Z, *et al.* Enhancing the electricity generation and nitrate removal of microbial fuel cells with a novel denitrifying exoelectrogenic strain EB-1 [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2018, 9: 2633.
- [29] Wu B, Lin R, Kang X, *et al.* Graphene addition to digestion of thin stillage can alleviate acidic shock and improve biomethane production [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(35): 13248–13260.
- [30] Im S, Yun Y M, Song Y C, *et al.* Enhanced anaerobic digestion of glycerol by promoting DIET reaction [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2019, 142: 18–26. ■
-
- (上接第163页)
- [11] Qing S, Hou X, Li L, *et al.* Deactivation feature of Cu/SiO₂ catalyst in methanol decomposition [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(31): 16667–16674.
- [12] Ye R, Zhang C, Zhang P, *et al.* Facile preparation of efficient Cu-SiO₂ catalysts using a polyhydroxy molecular template to regulate surface copper species for dimethyl oxalate hydrogenation [J]. *Catalysis Communications*, 2023, 174: 106586.
- [13] 石乾龙, 杨孝智, 贺婷婷, 等. 煤制乙二醇加氢催化剂的影响因素 [J]. *内蒙古科技与经济*, 2023, (20): 126–129.
- [14] 周琳, 叶斌, 孙心怡, 等. 介孔碳负载 Ni 催化剂催化顺酐加氢反应研究 [J]. *化工学报*, 2024, 75(11): 4264–4273.
- [15] 何刚. 铜系甲醇催化剂失活前后杂质组成和晶粒结构变化 [J]. *材料工程*, 2010, (1): 69–73.
- [16] Zhao Y, Zhang H, Xu Y, *et al.* Interface tuning of Cu⁺/Cu⁰ by zirconia for dimethyl oxalate hydrogenation to ethylene glycol over Cu/SiO₂ catalyst [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 49: 248–256.
- [17] Li T, Lin L, Chen C, *et al.* Insights into a new formation mechanism of robust Cu/SiO₂ catalysts for low-temperature dimethyl oxalate hydrogenation induced by a chelating ligand of EDTA [J]. *Catalysts*, 2022, 12(3): 320.
- [18] 赵丽娜, 张慧丹, 赵金仙, 等. Zr 助剂含量对 Cu/SiO₂ 纳米管催化草酸二甲酯加氢制乙二醇反应性能的影响 [J]. *低碳化学与化工*, 2025, 50(2): 61–68.
- [19] 王英斌, 王康军, 刘蛭蛭, 等. 不同方法制备的 Cu/SiO₂ 催化剂对己二酸二甲酯加氢制 1,6-己二醇的影响 [J]. *沈阳化工大学学报*, 2023, 37(3): 208–217.
- [20] 张传明, 李伟杰, 康金灿, 等. 铜改性 Cu/SiO₂ 催化剂的乙酸甲酯高效加氢催化性能研究 [J]. *燃料化学学报 (中英文)*, 2024, 52(2): 131–139.
- [21] 王征, 武朦朦, 宋有为, 等. 层状 Cu/SiO₂ 催化剂的制备及其草酸二甲酯加氢性能研究 [J]. *现代化工*, 2023, 43(3): 157–162, 170.
- [22] Li S, Wang Y, Zhang J, *et al.* Kinetics study of hydrogenation of dimethyl oxalate over Cu/SiO₂ catalyst [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(4): 1243–1250.
- [23] Zhao Y, Li S, Wang Y, *et al.* Efficient tuning of surface copper species of Cu/SiO₂ catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 759–768. ■