

申瑞延,姚冬杰,陈望学,等.利用CO₂合成挥发性脂肪酸的同型产乙酸反应的影响因素[J].华中农业大学学报,2025,44(2):293-300.
DOI:10.13300/j.cnki.hnlkxb.2025.02.030

利用CO₂合成挥发性脂肪酸的同型产乙酸反应的影响因素

申瑞延,姚冬杰,陈望学,郑颖,王媛媛

华中农业大学工学院,武汉 430070

摘要 为了能够以低成本的方式实现CO₂的资源化利用,同时获得具有高价值的挥发性脂肪酸(volatile fatty acids, VFAs),利用厌氧污泥进行同型产乙酸菌的富集培养,并分别以葡萄糖、CO₂和H₂为底物,利用同型产乙酸菌的自养特性,探讨将CO₂进行资源转化的能力以及顶空H₂/CO₂比例、碳源种类及pH值对同型产乙酸反应产物合成的影响。结果显示,高pH值有利于同型产乙酸菌利用H₂/CO₂混合气体进行自养反应,当pH=5、V_{H₂}:V_{CO₂}=3:1时的VFAs(包括乙酸、丙酸和丁酸)产量最高,达到3 369.89 mg/L,乙酸占比为76.1%。当以葡萄糖与H₂/CO₂混合气体作为共同碳源时,同型产乙酸菌会优先利用葡萄糖进行异养反应,随后开始利用H₂/CO₂混合气体。相关性分析表明,VFAs含量与pH值之间呈弱正相关,而与H₂/CO₂呈现出负相关趋势,表明CO₂含量对同型产乙酸菌的自养途径影响更大。此外,建立的同型产乙酸反应的BP神经网络预测模型,可以准确预测以H₂/CO₂混合气体为碳源时同型产乙酸菌合成的VFAs产量(R²=0.966)。

关键词 同型产乙酸反应;厌氧发酵;CO₂资源化;pH;碳源

中图分类号 Q939.9;S216.3

文献标识码 A **文章编号** 1000-2421(2025)02-0293-08

将CO₂回收并加以利用,对于改善生态环境具有重大意义。CO₂可以通过捕集、封存、固定、再利用等方法进行处理,如与H₂、CO等一起可以通过化学转化法合成乙酸^[1-2]或乙醇^[3],实现固碳和减排。但相比于化学转化法,微生物转化技术在降低能耗,减少成本方面则更具有吸引力^[3-4]。

同型产乙酸菌是一类能够利用H₂、CO₂进行自养生长且能利用外来有机物异养生长的兼性厌氧微生物^[5-6],其在利用富含CO₂和H₂的生物气、工业合成气(CO/CO₂/H₂)和木质纤维素时表现出极强的发酵潜力^[7-8],是生物法生产乙酸的合适菌种,在不同的代谢条件下,反应还会生成丙酮酸、丁酸和乙醇^[9-10]等基本的化工原料^[11]。利用同型产乙酸菌处理有机废水或废气,能够在农业废弃物减量化的同时实现资源的高值化利用。

根据同型产乙酸菌可利用CO₂和H₂生成乙酸的代谢特性,已有一些学者对其利用合成气以及发酵效率提升等方面进行了研究。Kim等^[12]发现,通过

控制气体压力可以使*Closteidium ljungdahlii*利用混合气体(CO、CO₂、H₂)产生不同的末端代谢产物,并证实投加硅纳米颗粒可以提高气体的溶解度,从而提高产物产量。朱慧等^[13]以*Clostridium* sp.菌株BXX为发酵菌种,利用H₂/CO₂为底物进行发酵,发现生成乙酸的转化率达到104.00%。这表明同型产乙酸菌利用H₂与CO₂混合气体自养合成乙酸的方法是可行的,然而对于纯菌种的培养与分离成本相比于混菌发酵更高。

目前针对利用合成气进行同型产乙酸厌氧发酵的研究大部分使用的是纯菌种^[14-16],但由于纯菌种的培养条件较为严格,大规模工业应用成本较高,因此近年来研究热点已逐步转向使用混菌发酵。Zhang等^[17]利用中空纤维膜反应器进行了合成气(V_{H₂}:V_{CO₂}=3:2)混菌发酵,结果表明,当pH=6.0、膜面积为0.11 m²时,反应器中的氢气可以完全被利用,代谢产物如乙酸、丁酸、己酸和辛酸的最高质量浓度分别达到7.4、1.8、0.98和0.42 g/L;当中空

收稿日期:2024-03-13

基金项目:湖北省自然科学基金项目(2022CFB135)

申瑞延,E-mail:179469041@qq.com

通信作者:王媛媛,E-mail:wangyuanyuan@mail.hzau.edu.cn

纤维膜的膜面积扩大至 0.28 m^2 , pH值控制在4.5~4.8时,乙酸产量最高可达 12.5 g/L ^[18]。随着不同菌种的代谢机制不断被阐明,合成气厌氧发酵产乙酸技术也会向实际应用更进一步。

同型产乙酸菌作为一种自养和异养都存在的微生物,其反应途径存在一定差异,利用外来有机物进行异养生长时会对其自养生长产生一定的影响^[19]。目前针对多种碳源同时存在时对同型产乙酸影响的相关研究较少。BP神经网络是目前应用最广泛的神经网络模型之一,它可以学习和储存大量的输入输出模型之间的映射关系,并且不需要对映射之间的方程关系进行事先输入。尹鹏等^[20]通过BP人工神经网络模型的建立,结合遗传算法对酿酒酵母的培养基进行了优化。马凤英等^[21]针对秸秆发酵制备燃料乙醇的过程中乙醇浓度实时检测困难的问题,建立了一种考虑时滞的神经网络预测模型,可以更精确的对乙醇浓度进行实时软测量。

工业合成气中含有大量的 CO_2 ,实现 CO_2 的资源化利用对目前环境改善具有重大意义。本研究利用厌氧污泥进行同型产乙酸菌的富集培养,随后分别以葡萄糖、 CO_2 和 H_2 为底物,研究碳源种类、 H_2/CO_2 比例对反应产物的影响规律,使用Matlab建立BP神经网络预测模型,预测不同 H_2/CO_2 和pH条件下同型产乙酸反应挥发性脂肪酸(volatile fatty acids, VFAs)产量,为 CO_2 的高效利用提供一种新思路。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

试验厌氧污泥取自污水处理厂,为灭活污泥中的产甲烷菌,防止产生的 H_2 、挥发性脂肪酸(volatile fatty acids, VFAs)被转化为 CH_4 ,需要将污泥放置在高压灭菌锅内 $121\text{ }^\circ\text{C}$ 保温30 min。随后对灭菌后的污泥进行30 d的富集培养驯化,具体步骤为:取400 mL污泥接种于1 000 mL的发酵瓶中,加入500 mL基础培养基进行同型产乙酸菌的富集培养,整个培养周期持续30 d,富集培养温度为 $(36\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ 。为避免产甲烷菌灭活不彻底造成的干扰,在培养初期加入60 mmol/L的2-溴乙基磺酸钠(BES)抑制产甲烷菌的活性。富集分为3个阶段:第一阶段(第1天至第9天),加入4 g/L的葡萄糖作为碳源以此来富集所有菌群;第二阶段(第10天至第15天),加入2.5 g/L的葡萄糖与1.3 g/L甲酸钠,逐步减少葡萄糖的添加量,使培养的微生物逐步适应甲酸钠的碳源环境;第

三阶段(第16天至第30天),加入3.25 g/L甲酸钠以富集同型产乙酸菌^[22]。培养后污泥的TS和VS分别为13.56%和8.95%。同型产乙酸菌培养基的营养元素组成及其添加质量浓度如下: NH_4Cl 0.5 g/L, MgCl_2 0.3 g/L, K_2HPO_4 0.25 g/L, KH_2PO_4 0.25 g/L, FeCl_3 0.025 g/L, NiSO_4 0.016 g/L, CaCl_2 0.025 g/L, ZnCl_2 0.011 5 g/L, CoCl 0.010 5 g/L, CuCl_2 0.005 g/L, MnCl_2 0.015 g/L。培养期结束后,对甲酸钠进行检测,此时甲酸钠的利用率达到 $(97.93\pm 0.37)\%$,代表菌种富集培养完全^[22]。

1.2 试验装置与方案

同型产乙酸反应的试验装置如图1所示。本试验采用半连续式发酵,在标准大气压下考察pH值、 H_2/CO_2 比例和碳源组成对同型产乙酸反应产物浓度的影响。取80 mL富集了同型产乙酸菌的污泥于500 mL发酵瓶中,加入250 mL纯水,连接装有不同比例 H_2 和 CO_2 的气袋(容积为5 L),气体比例通过蠕动泵进行调配,气泵每15 min运行1次,将气袋中的气体泵入发酵瓶,以达到保持发酵瓶顶空气体比例的目的。每24 h更换1次气袋,保持混合气体的比例波动范围在3%内。利用1 mol/L的HCl和NaOH调节发酵液pH值,每24 h进行1次取样,对发酵体系中的pH、VFAs和气体进行测定。

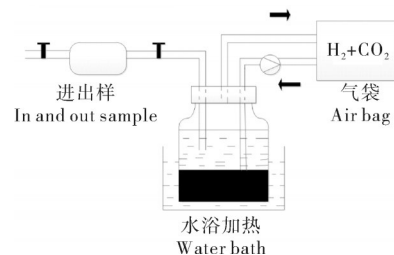
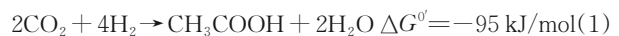


图1 试验装置

Fig.1 Experimental facility

试验采用全因素试验,并进行3组重复试验,每组发酵周期为10 d。同型产乙酸的反应式:



由式(1)可以看出, H_2 与 CO_2 的消耗体积比为2:1,但由于所使用的底物为混合菌种,因此在体系内会存在其他的耗 H_2 反应,导致实际气体消耗比会大于理论气体消耗比。因此为了探究最优的同型产乙酸菌自养合成乙酸时的顶空条件,设置了4种不同的 H_2/CO_2 体积比,分别为5:1、4:1、3:1和2:1,每种体积比均在pH值为5、7和9的条件下进行试验。

1.3 BP神经网络模型的建立与训练

采用Levenberg-Masquardt算法,并使用train-

lm函数,训练步数为1 000,训练目标最小误差为 1.0×10^{-6} 。随后利用xlsread函数读取试验所得数据,训练数据占总样本数据的70%左右。采集到的同型产乙酸反应试验装置的运行数据共60组(反应过程中随时进行取样),随机选取其中的50组作为训练数据,剩余的10组为验证数据。采取mapmin-max函数进行归一化处理,归一化后的数据在(-1, 1)范围内。建立的网络模型输入层节点数为3,输出层节点数为1,隐含层为一层^[23-24],采用试错法确定模型的最佳隐含层节点数为8,误差大小为0.075 665,说明拟合效果较好。使用newff函数建立BP神经网络,本研究的模型训练通过Matlab R2016b运行。

2 结果与分析

2.1 顶空H₂/CO₂体积比与pH对VFAs质量浓度的影响

图2为发酵液中VFAs在不同pH和H₂/CO₂体积比条件下的质量浓度及产物分布,VFAs的整体趋势为先上升后下降。试验中生成的VFAs主要包括乙酸、丙酸和丁酸,除pH值为5、H₂/CO₂体积比为4:1和5:1的2个试验组中乙酸的产量占总酸含量的60%之外,其他试验组中的乙酸占比均超过70%。在pH值分别为5、7和9条件下,VFAs质量浓度最高值分别出现在H₂/CO₂体积比为3:1、4:1和3:1的试验组中,这表明H₂/CO₂体积比在3:1至4:1时是在以气体为碳源进行同型产乙酸反应合成VFAs时的最佳反应条件。在pH值为5、H₂/CO₂体积比为3:1的情况下,VFAs质量浓度最高,达到3 369.89 mg/L。此时,乙酸的含量在VFAs中占比最大,为76.1%。方差分析表明,pH对于同型产乙酸的影响比H₂/CO₂体积比的影响大,但二者均不显著($P > 0.05$)。主要原因在于随着pH值的升高,CO₂的溶解度上升,在溶于水后生成碳酸中和了碱性环境,导致实际H₂/CO₂体积比升高,同型产乙酸菌可利用的CO₂量降低。而且,在同型产乙酸反应中,CO₂的影响要大于H₂的影响,因此,VFAs的产量随着pH的升高只有增加的趋势,pH的影响表现出不显著,但若以pH为5、7进行方差分析,则pH值的影响较为显著($P < 0.05$)。由同型产乙酸反应式可知,乙酸是该反应的唯一产物,但本试验中却同时存在丙酸和丁酸的生成。这是因为在同型产乙酸反应过程中,除乙酸外,乙醛、硝酸盐、亚硝酸盐、质子、丙酮酸等物质

都有可能成为同型产乙酸菌的最终电子受体^[25],并且有研究表明,一些同型产乙酸菌如*E. limosum*、*B. methylotrophicum*和*C. pfennigii*可以利用CO₂转化为丁酸^[26-29]。因此,在本试验中的最终产物中也会含有乙酸外的其他VFAs。

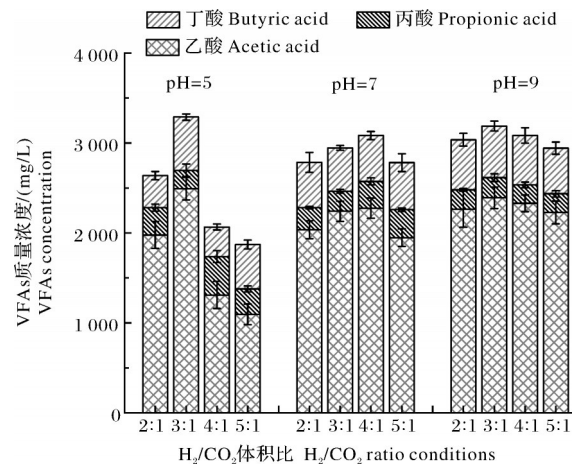


图2 不同pH和H₂/CO₂条件下VFAs质量浓度

Fig.2 Production of VFAs at different pH and H₂/CO₂

在不同条件下,丙酸和丁酸的浓度不同。3个pH水平下, $V_{H_2} : V_{CO_2} = 5:1$ 时的丁酸产量在VFAs总量中的占比相较于其他2组气体比例下都是最高的,分别是26.3%、18.8%和17.2%,此时乙酸含量占比最低,分别为58.5%、70.0%和75.7%。这是因为当H₂与乙酸共存时,易发生逆 β 氧化反应,乙酸发生碳链延长生成丁酸^[30],当氢分压增高时,从热力学角度来看,反应会向耗氢的方向移动,即促进同型产乙酸反应的进行,因此在发酵液中会产生更多的乙酸与顶空H₂进行碳链延长生成丁酸^[31]。同时,由于抑制了产甲烷菌的活性,H₂和乙酸的部分消耗途径受到了抑制,导致产物积累,所以也造成丁酸的增多。虽然H₂分压的升高会促进同型产乙酸反应,但体系内H₂分压过高,也会使发酵初期乙酸积累较快,从而加速发酵液的酸化,导致菌种由于环境中pH值的剧烈变化而活性下降,最终导致发酵过早停止,这也解释了试验中当H₂/CO₂体积比为5:1时,VFAs产量相比于其他顶空环境较低的原因。pH=5时的丁酸占比要高于其他pH值条件下的丁酸占比。这是由于在低pH值条件下,为了保证细胞内的pH值在适宜范围内,使有机体能够进行正常的合成代谢,产酸菌通常会通过反馈抑制,增加丁酸以及中性末端产物的产量^[32]。

2.2 气体消耗量对VFAs产量的影响

图3显示的是不同pH值和H₂/CO₂体积比条件

下同型产乙酸反应的气体消耗量。由图3可以看出,气体消耗情况与VFAs产量变化趋势相符, H_2 消耗量为1.25~1.77 L/d, CO_2 消耗量为0.25~0.43 L/d。整体而言,在 H_2/CO_2 体积比为3:1条件下气体消耗量较高,分别为2.2、1.71和2.03 L/d。在pH=5、 H_2/CO_2 体积比为3:1时, H_2 和 CO_2 的消耗量均达到最大值,分别为1.77和0.43 L/d。pH=9时各组的气体消耗总量要略大于其他2个pH值下的消耗总量。这与前文VFAs的产量趋势相对应。由公式(1)可知,同型产乙酸反应利用 H_2 和 CO_2 生成乙酸的理论消耗比为2:1,但经过本试验研究发现4组不同气体比例的试验中除了 H_2/CO_2 为5:1组外,其他3组消耗的 H_2 和 CO_2 消耗比例都稳定在4:1左右。其中,气体消耗比最小值出现在pH=5、 H_2/CO_2 体积比3:1时,为4.12;最大值出现在pH=7、 $V_{H_2} : V_{CO_2}=5:1$ 时,为5.40,远远高于理论值。原因可能在于混合菌种中存在多种同型产乙酸菌,不同的菌种对于 H_2 与 CO_2 利用的程度不同,其中一些耗氢菌种消耗掉了一部分 H_2 ,使得实际的气体消耗比例大于2:1^[6]。

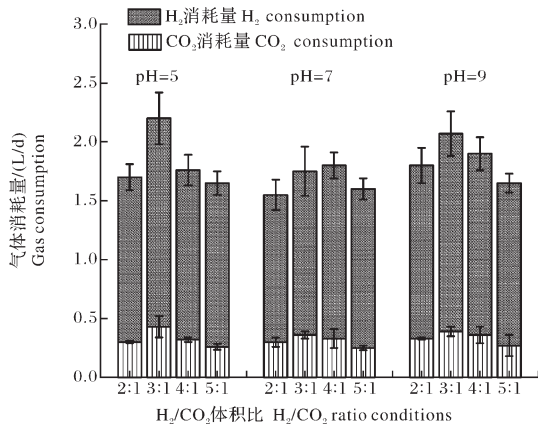


图3 不同pH和 H_2/CO_2 体积比条件下的气体消耗量

Fig.3 Gas consumption at different pH and different H_2/CO_2 values

2.3 碳源种类对同型产乙酸反应的影响

同型产乙酸菌既可以运用其独特的机制利用 H_2 和 CO_2 进行自养生长,同时也可以通过大多数菌种的普遍特性利用有机物进行异养生长,但是2种生长方式所经历的代谢途径存在差异^[6],因此添加外来有机物会影响到同型产乙酸菌利用合成气进行自养生长以及产酸的性能。为了探究不同碳源种类以及混合碳源对于同型产乙酸反应的影响,本试验采用发酵条件较好的顶空 $V_{H_2} : V_{CO_2}=3:1$ 为气相环境同时加入2 g/L的葡萄糖作为外加碳源进行厌氧发酵。

如图4所示,当 H_2 、 CO_2 与葡萄糖共同作为碳源时,发酵液中VFAs组分仍然为乙酸、丙酸和丁酸,与只有 H_2 、 CO_2 作为碳源时相同(图2)。相比于仅有气体作为碳源,VFAs的产量随着pH值的升高而逐渐增加,从2 638.91 mg/L(pH=5)升至3 277.80 mg/L(pH=9),在pH=5时,混合碳源的VFAs产量低于以气体为碳源的产量,降低约19%,但随着pH值的升高,在pH=9时,混合碳源的VFAs产量与以气体为碳源时几乎相同。原因可能在于葡萄糖的水解会使发酵液快速酸化,当pH=5时,体系中pH降低过快,导致含有葡萄糖碳源的反应停止,因此VFAs产量相比于只以 H_2 、 CO_2 为碳源时少^[33]。而在高pH值的环境下,反应初期,葡萄糖水解造成的pH下降得到相应的缓冲,使发酵能够继续进行,同时由于补充了外加碳源,从而导致VFAs产量提升。3个pH水平下乙酸与丙酸的质量浓度差别不大,分别在2 058.92~2 229.80、235.19~247.47 mg/L,但丁酸产量相差较大。当pH值上升到9时,丁酸的产量有明显的升高,达到800.51 mg/L,比pH=5和pH=7时的产量分别提高了126.8%和75.9%。这是因为pH值升高也会使逆 β 反应活跃进行,增强了乙酸的碳链增长反应,从而生成更多的丁酸^[30]。

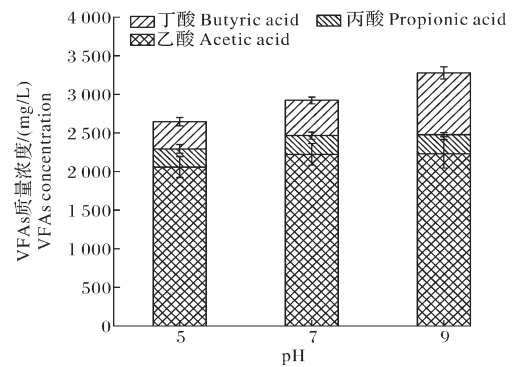


图4 不同pH值下 H_2/CO_2 与葡萄糖共存时的VFAs质量浓度

Fig.4 VFA production in homoacetogenic reaction under coexistence of gas and glucose

图5为2种碳源共存的情况下,葡萄糖与气体在不同pH值下的消耗量与残留量。由图5A中可以看出,在3种pH值水平下,反应结束时葡萄糖基本消耗殆尽,残留量仅有66.57、94.23和153.31 mg/L。结合图3可知,此时的气体消耗量比只以 H_2/CO_2 为底物碳源时的消耗量少,气体消耗量在pH值条件为5、7、9时分别降低43.1%、62.5%和84.2%。说明外加葡萄糖会在一定程度上影响同型产乙酸菌的代谢活动。

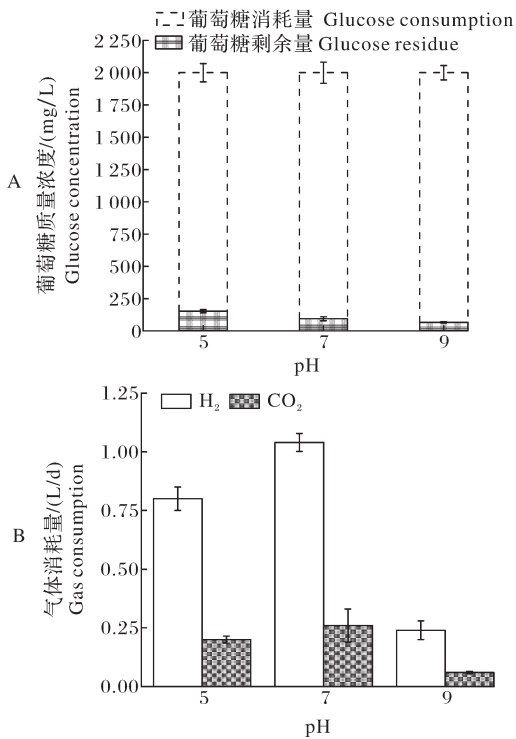


图5 葡萄糖的消耗情况(A)与气体的消耗情况(B)
Fig.5 Glucose consumption(A) and gas consumption (B) in in homoacetogenic reaction

为了深入探究同型产乙酸菌在添加外源有机物时对合成气利用的影响情况,在葡萄糖和H₂/CO₂气体共存时,选择pH=7时的同型产乙酸反应试验进行实时监测,每隔1h取样1次,得到气体消耗和葡萄糖利用情况如图6所示。

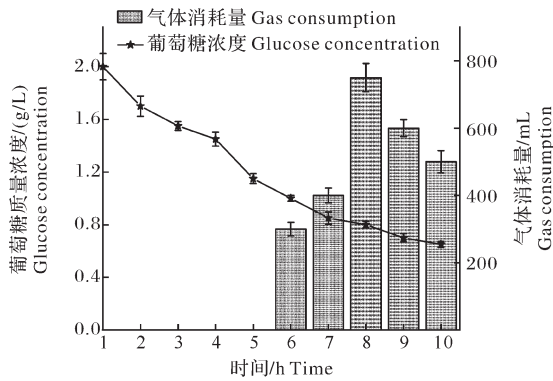


图6 葡萄糖含量和气体消耗量
Fig.6 Glucose concentration and gas consumption

由图6可知,在2种碳源共存的情况下,同型产乙酸反应前期(反应0~5h),葡萄糖的质量浓度随着反应的进行逐渐降低,此时气体的消耗量基本为0。表明在2种碳源共存条件下同型产乙酸菌在发酵前期会以葡萄糖为主要碳源进行异养生长。考虑到葡萄糖的水解反应会产生H₂和CO₂(C₆H₁₂O₆+2H₂O→2CH₃COOH+

2CO₂+4H₂=-206 kJ/mol),可以认为气体的产生与消耗处于平衡状态。当反应进行5~6h后,葡萄糖质量浓度降低1.00~0.85g/L后,同型产乙酸菌开始大量利用气体进行乙酸的合成,此时菌体的自养途径与异养途径同时进行。结合图5可知,在气体与葡萄糖共存时,气体消耗量较少的原因在于顶空中的气体并没有完全参与反应的全过程,并且在葡萄糖被利用的同时会生成VFAs,使发酵液pH值降低,从而导致CO₂溶解度下降,气体利用不完全。

2.4 同型产乙酸反应产酸预测模型的建立

借助人工神经网络模型,使用Matlab建立BP神经网络预测模型,对以H₂/CO₂气体为底物的同型产乙酸反应生成的VFAs产量进行预测。

1)相关性分析。对所测数据进行相关性分析考察变量之间是否具有显著相关性,确保以此数据进行建模的可行性。利用SPSS进行数据相关性分析的结果如表1所示。由表1可知,VFAs质量浓度与pH值之间呈弱正相关性,而与H₂/CO₂呈现出负相关的趋势,这表明同型产乙酸反应自养途径中以H₂与CO₂为碳源时,CO₂的占比更重要。表1表明,所取因素与同型产乙酸反应VFAs产量之间的相关性是真实存在的。

表1 相关性分析表

Table 1 Correlation analysis table		pH	H ₂ /CO ₂	VFAs
pH	Pearson相关性	1	-0.108	0.408**
	Pearson correlation			
	显著性(双尾)	/	0.455	0.003
H ₂ /CO ₂	Pearson相关性	-0.108	1	-0.252
	Pearson correlation			
	显著性(双尾)	0.455	/	0.078
VFAs	Pearson相关性	0.408**	-0.252	1
	Pearson correlation			
	显著性(双尾)	0.003	0.078	/

2)BP神经网络的应用。如图7所示,网络模型训练的均方误差为0.7278,模型的收敛情况较好。从图7B可以看出,模型训练输出值与实际值呈线性相关,相关系数为0.93924,拟合效果较好,得出的相关方程为Y=0.85T+0.015(T与Y分别为归一化后的实际值和预测值),与目标直线Y=T相近,表明该模型在所设定条件下的训练效果较好。

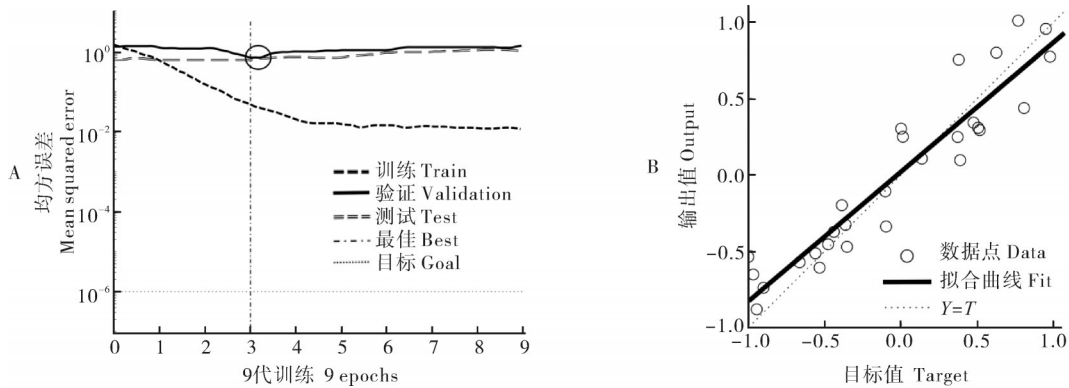


图7 BP神经网络模型训练均方误差图(A)和网络输入和输出的线性回归(B)

Fig.7 Model training mean square errors(A) and linear regression of network input and output(B)

图8显示的是本模型输出的预测值与实际值的偏差情况,图8中指标值为试验中产酸量与模型预测产酸量,期望值为实际试验值,可以看出拟合精度良好, $R^2=0.966$ 。综上所述,本研究所建立的同型产乙酸反应预测VFAs产量的BP神经网络模型预测性能较好,具备一定的可信度,可以在后续试验中用来进行不同 H_2/CO_2 体积比和pH条件下同型产乙酸反应VFAs产量的预测。

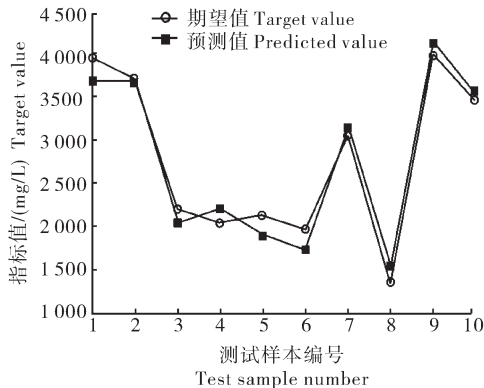


图8 实际输出和预测输出的曲线

Fig.8 Curve of actual output and predicted output

3 讨论

目前,国内外对于同型产乙酸的研究已经具有一定规模,但是鲜见多碳源混菌的同型产乙酸的研究。本研究利用合成气的部分成分作为碳源,对同型产乙酸菌利用其在不同pH条件下发生同型产乙酸反应进行了产物分布分析与调控手段优化,并采用BP神经网络构建同型产乙酸的预测模型,从而对未来工业上采用合成气为碳源进行同型产乙酸反应提供了产量的预测与数据基础。

研究结果表明:反应过程的pH值和碳源中的 H_2/CO_2 比例都会对同型产乙酸反应的VFAs产量产

生影响。当 H_2/CO_2 体积比为3:1或4:1时,同型产乙酸菌的自养反应较为明显, CO_2 利用率、VFAs合成率都较高,VFAs与 CO_2 占比表现出一定的相关性,说明利用同型产乙酸菌进行 CO_2 的固定和高值化利用是可行的。当发酵液中葡萄糖和 H_2/CO_2 混合气体2种碳源共存的情况下,菌种首先会大量利用葡萄糖而后再利用 H_2/CO_2 气体碳源,出现明显的先后顺序,说明葡萄糖的存在会在一定程度上阻碍同型产乙酸菌对 H_2/CO_2 的利用。VFAs产量与pH呈现弱正相关性,而与 H_2/CO_2 比例呈现负相关趋势。利用BP神经网络可以较好地同型产乙酸反应产酸进行预测,拟合性良好,基本可以满足试验的预测要求。

参考文献 References

- [1] KAREKAR S C, SRINIVAS K, AHRING B K. Continuous *in situ* extraction of acetic acid produced by *Acetobacterium woodii* during fermentation of hydrogen and carbon dioxide using Amberlite FPA53 ion exchange resins[J/OL]. Bioresource technology reports, 2020, 12: 100568 [2024-03-13]. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100568>.
- [2] WANG X N, GAO C, LOW J, et al. Efficient photoelectrochemical CO_2 conversion for selective acetic acid production [J]. Science bulletin, 2021, 66(13): 1296-1304.
- [3] RAHMATI F, SABOUHANIAN N, LIPKOWSKI J, et al. Synthesis of 3D porous Cu nanostructures on Ag thin film using dynamic hydrogen bubble template for electrochemical conversion of CO_2 to ethanol[J/OL]. Nanomaterials, 2023, 13(4): 778 [2024-03-13]. <https://doi.org/10.3390/nano13040778>.
- [4] 占奥丽, 黄敏, 尹龙, 等. 土壤碳循环微生物作用研究进展[J]. 华中农业大学学报, 2024, 43(4): 70-81. ZHAN A L, HUANG M, YIN L, et al. Research progress on microbial action in soil carbon cycling [J]. Journal of Huazhong Agricultur-

- al University, 2024, 43 (4): 70-81 (in Chinese with English abstract).
- [5] LAGUILLAUMIE L, PEYRE-LAVIGNE M, GRIMALT-ALEMANY A, et al. Controlling the microbial competition between hydrogenotrophic methanogens and homoacetogens using mass transfer and thermodynamic constraints [J/OL]. *Journal of cleaner production*, 2023, 414: 137549 [2024-03-13]. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137549>.
- [6] 姚叶. 同型产乙酸菌 *Clostridium bovisfaecis* 的营养代谢特性研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2021. YAO Y. Study on nutritional and metabolic characteristics of *Clostridium bovisfaecis*, a homotype acetic acid-producing bacterium [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021 (in Chinese with English abstract).
- [7] KAREKAR S, STEFANINI R, AHRING B. Homo-acetogens: their metabolism and competitive relationship with hydrogenotrophic methanogens [J/OL]. *Microorganisms*, 2022, 10 (2): 397 [2024-03-13]. <https://doi.org/10.3390/microorganisms10020397>.
- [8] MURALI N, SRINIVAS K, AHRING B K. Increasing the production of volatile fatty acids from corn stover using bioaugmentation of a mixed rumen culture with homoacetogenic bacteria [J/OL]. *Microorganisms*, 2021, 9 (2): 337 [2024-03-13]. <https://doi.org/10.3390/microorganisms9020337>.
- [9] LI X L, LIU Y, LI X Y, et al. Phenanthrene regulates metabolic pathways for hydrogen accumulation in sludge alkaline dark fermentation [J/OL]. *Bioresource technology*, 2023, 384: 129311 [2024-03-13]. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129311>.
- [10] RAJAGOPALAN S, DATAR R P, LEWIS R S. Formation of ethanol from carbon monoxide via a new microbial catalyst [J]. *Biomass and bioenergy*, 2002, 23 (6): 487-493.
- [11] DATAR R P, SHENKMAN R M, CATENI B G, et al. Fermentation of biomass-generated producer gas to ethanol [J]. *Biotechnology and bioengineering*, 2004, 86 (5): 587-594.
- [12] KIM Y K, PARK S E, LEE H, et al. Enhancement of bioethanol production in syngas fermentation with *Clostridium ljungdahlii* using nanoparticles [J]. *Bioresource technology*, 2014, 159: 446-450.
- [13] 朱慧, 符波, 鲁帅领, 等. 一株新型同型产乙酸菌 *Clostridium* sp. 的自养和异养生长特性 [J]. *微生物学通报*, 2018, 45 (11): 2320-2330. ZHU H, FU B, LU S L, et al. Autotrophic and heterotrophic characteristics of a novel acetogenic *Clostridium* sp [J]. *Microbiology China*, 2018, 45 (11): 2320-2330 (in Chinese with English abstract).
- [14] DEVARAPALLI M, ATIYEH H K, PHILLIPS J R, et al. Ethanol production during semi-continuous syngas fermentation in a trickle bed reactor using *Clostridium ragsdalei* [J]. *Bioresource technology*, 2016, 209: 56-65.
- [15] LIU K, ATIYEH H K, STEVENSON B S, et al. Continuous syngas fermentation for the production of ethanol, n-propanol and n-butanol [J]. *Bioresource technology*, 2014, 151: 69-77.
- [16] RAMIÓ-PUJOL S, GANIGUÉ R, BAÑERAS L, et al. Incubation at 25 °C prevents acid crash and enhances alcohol production in *Clostridium carboxidivorans* P7 [J]. *Bioresource technology*, 2015, 192: 296-303.
- [17] ZHANG F, DING J, ZHANG Y, et al. Fatty acids production from hydrogen and carbon dioxide by mixed culture in the membrane biofilm reactor [J]. *Water research*, 2013, 47 (16): 6122-6129.
- [18] ZHANG F, DING J, SHEN N, et al. *In situ* hydrogen utilization for high fraction acetate production in mixed culture hollow-fiber membrane biofilm reactor [J]. *Applied microbiology and biotechnology*, 2013, 97 (23): 10233-10240.
- [19] ABUBACKAR H N, VEIGA M C, KENNES C. Biological conversion of carbon monoxide: rich syngas or waste gases to bioethanol [J]. *Biofuels, bioproducts and biorefining*, 2011, 5 (1): 93-114.
- [20] 尹鹏, 杨芸芸, 赵一凡, 等. 基于BP人工神经网络的酿酒酵母发酵培养基优化及其水解物对真菌毒素吸附研究 [J]. *中国粮油学报*, 2023, 38 (8): 206-212. YIN P, YANG Y Y, ZHAO Y F, et al. Optimization of *Saccharomyces cerevisiae* culture medium based on BP artificial neural network and mycotoxin adsorption studies by its hydrolysate [J]. *Journal of the Chinese cereals and oils association*, 2023, 38 (8): 206-212 (in Chinese with English abstract).
- [21] 马凤英, 于文志. 基于BP神经网络的秸秆发酵过程乙醇浓度软测量方法 [J]. *传感器与微系统*, 2021, 40 (7): 148-150. MA F Y, YU W Z. Soft measurement method of ethanol concentration based on BP neural network [J]. *Transducer and microsystem technologies*, 2021, 40 (7): 148-150 (in Chinese with English abstract).
- [22] 马琳. 厌氧消化反应器中同型产乙酸菌产乙酸机制研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2012. MA L. Study on acetic acid production mechanism of homotype acetic acid-producing bacteria in anaerobic digestion reactor [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012 (in Chinese with English abstract).
- [23] KUSI-SARPONG S, BAI C G, SARKIS J, et al. Green supply chain practices evaluation in the mining industry using a joint rough sets and fuzzy TOPSIS methodology [J]. *Resources policy*, 2015, 46: 86-100.
- [24] ROY S S, VISWANATHAM V M, KRISHNA P V. Spam detection using hybrid model of rough set and decorate ensemble [J/OL]. *International journal of computational systems engineering*, 2016, 2 (3): 139 [2024-03-13]. <https://doi.org/10.1504/IJCSYSE.2016.079000>.
- [25] 郭蔚, 刘成, 邹少兰, 等. 同型乙酸菌研究进展及应用前景 [J]. *应用与环境生物学报*, 2006, 12 (6): 874-877. GUO W, LIU C, ZOU S L, et al. Progress in research and application of homoacetogen [J]. *Chinese journal of applied & environmental biology*, 2006, 12 (6): 874-877 (in Chinese with English abstract).

- [26] LYND L H, ZEIKUS J G. Metabolism of H_2 - CO_2 , methanol, and glucose by *Butyribacterium methylotrophicum* [J]. Journal of bacteriology, 1983, 153(3): 1415-1423.
- [27] ZEIKUS J G. Metabolism of one-carbon compounds by chemotrophic anaerobes [J]. Advances in microbial physiology, 1983, 24: 215-299.
- [28] ZEIKUS J G, KERBY R, KRZYCKI J A. Single-carbon chemistry of acetogenic and methanogenic bacteria [J]. Science, 1985, 227(4691): 1167-1173.
- [29] LOUBIERE P, GROS E, PAQUET V, et al. Kinetics and physiological implications of the growth behaviour of *Eubacterium limosum* on glucose/methanol mixtures [J]. Journal of general microbiology, 1992, 138(5): 979-985.
- [30] 王晋, 李习伟, 符波, 等. 富集同型产乙酸菌污泥厌氧产酸[J]. 环境工程学报, 2015, 9(9): 4565-4570. WANG J, LI X W, FU B, et al. Optimizing anaerobic acidogenesis from sludge of enrichment homoacetogens [J]. Chinese journal of environmental engineering, 2015, 9(9): 4565-4570 (in Chinese with English abstract).
- [31] 黄家隆. 餐厨废水厌氧发酵产氢产酸的影响因素及机理研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2021. HUANG J L. Study on influencing factors and mechanism of hydrogen production and acid production by anaerobic fermentation of kitchen wastewater [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2021 (in Chinese with English abstract).
- [32] 聂艳秋. 废水产氢产酸/同型产乙酸耦合系统厌氧发酵产酸工艺及条件优化 [D]. 无锡: 江南大学, 2007. NIE Y Q. Optimization of anaerobic fermentation process and conditions for acid production by hydrogen production from wastewater/homotype acetic acid production coupling system [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2007 (in Chinese with English abstract).
- [33] 林明. 餐厨垃圾主要有机组分对产挥发性脂肪酸的影响研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2023. LIN M. Study on the influence of main organic components of kitchen waste on the production of volatile fatty acids [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023 (in Chinese with English abstract).

Factors affecting homoacetogenesis of volatile fatty acids with CO_2

SHEN Ruiyan, YAO Dongjie, CHEN Wangxue, ZHENG Ying, WANG Yuanyuan

College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

Abstract Industrial syngas contains a large amount of CO_2 , and the utilization of CO_2 resources is of great significance to the current improvement of environment. The homoacetogenesis in the process of anaerobic fermentation has characteristics of autotrophy and heterotrophy. It can use CO_2 and H_2 to produce acetic acid, and degrade glucose to produce volatile fatty acids (VFAs). The autotrophic characteristics of homoacetogenic bacteria were used to study its ability to convert CO_2 into resources and the effects of headspace H_2/CO_2 ratio, the type of carbon sources and pH on the synthesis of homoacetogenic reaction products. The results showed that high pH was beneficial for homoacetogenic bacteria to utilize H_2/CO_2 mixed gas for autotrophic reactions. When $pH=5$ and $H_2/CO_2=3:1$, the yield of VFAs including acetic acid, propionic acid and butyric acid was the highest, reaching 3 369.89 mg/L, and the proportion of acetic acid was 76.1%. When glucose and H_2/CO_2 mixed gas were used as a common carbon source, the homoacetogenic bacteria preferentially used glucose for heterotrophic reaction, and then the H_2/CO_2 mixed gas began to be utilized. The results of correlation analysis showed that there was a weak positive correlation between the content of VFAs and the value of pH, but a negative correlation with H_2/CO_2 , indicating that the content of CO_2 has a greater impact on the autotrophic pathway of homoacetogens. A prediction model with BP neural network for homoacetogenic reaction was established, which accurately predicted the yield of VFAs synthesized by homoacetogenic bacteria with H_2/CO_2 mixed gas as the carbon source ($R^2=0.966$).

Keywords homoacetogenesis; anaerobic fermentation; utilization of CO_2 resource; pH; carbon sources

(责任编辑:陆文昌)