

有机废弃物厌氧发酵系统失稳预警研究进展

祝其丽^{1,2#}, 李加群^{3#}, 李江^{1,2}, 刘伟⁴, 刘林培^{1,2}, 何明雄^{1,2*}

(1. 农业农村部成都沼气科学研究所, 四川 成都 610041; 2. 农业农村部农村可再生能源开发与利用重点实验室, 四川 成都 610041; 3. 云南省勐海县农业技术推广中心, 云南 西双版纳 666200; 4. 黑龙江省能源环境研究院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 厌氧发酵技术是实现有机废弃物资源化利用的重要手段之一, 而系统失稳是阻碍发酵工艺正常稳定运行, 甚至导致发酵失败的主要原因。预警指标监测可以实现对系统失稳的早期诊断和预判, 便于及时进行调整, 避免发酵失败。在归纳总结国内外相关研究的基础上, 将现有的预警指标分为单一指标和复合指标, 分别进行了综述, 总结了这些指标的预警效果及存在的问题, 并对今后该领域的研究方向进行了展望, 以期有机废弃物厌氧发酵系统的高效稳定运行提供参考。

关键词: 有机废弃物; 厌氧发酵; 系统失稳; 预警指标; 监测方法

中图分类号: S216.4; X705 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1166(2023)05-0003-07

DOI: 10.20022/j.cnki.1000-1166.2023050003

Research Progress on Early Warning for Instability of Anaerobic Digestion System of Organic Wastes / ZHU Qi-li^{1,2}, LI Jiaqun³, LI Jiang^{1,2}, LIU Wei⁴, LIU Linpei^{1,2}, HE Mingxiong^{1,2*} / (1. Biogas Institute of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Chengdu 610041, China; 2. Key Laboratory of Development and Application of Rural Renewable Energy, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Chengdu 610041, China; 3. Agricultural Technology Promotion Center of Menghai County, Xishuangbanna 666200, China; 4. Heilongjiang Institute of Energy and Environment, Harbin 150090, China)

Abstract: Anaerobic digestion (AD) technology is one of the important methods to realize the resource utilization of organic wastes, and system instability is the main reason that hinders the normal and stable operation of AD process and even leads to the failure of AD. The monitoring of early warning indicators can realize early diagnosis and prediction of system instability, facilitate timely regulation and avoid fermentation failure. Based on summarizing the relevant research both at home and abroad, this paper divides the existing early warning indicators into single indicators and composite indicators, which are then reviewed respectively. The early warning effects and existing problems of these indicators were summarized, and the future research direction in this field was also prospected, aiming to provide some reference for the efficient and stable operation of AD system.

Key words: organic wastes; anaerobic digestion; system instability; early warning indicators; monitoring methods

厌氧发酵技术作为有机废弃物资源化利用的一种有效手段,既可以减少环境污染,又能回收清洁能源,缓解当前的能源危机,是实现双碳目标的重要途径之一^[1]。厌氧消化是在微生物协同作用下将复杂的有机物降解并转化为甲烷的过程,主要包含了水解、酸化、乙酸化和甲烷化四个阶段。各阶段所涉及的微生物之间相互依存,共同维持着消化过程的

平衡和稳定,但这些微生物在营养需求、生长速度及对环境的敏感度方面均存在差异性,使得这种平衡极易被打破^[2]。当这种平衡一旦被打破,发酵过程就会受到抑制,甚至失败。特别是对于规模化沼气工程而言,系统失稳会对工程运行效率产生显著的负面影响,进而导致不同程度的经济损失^[2]。自2010年以来,国内外新建沼气工程的数量大致都

收稿日期: 2023-09-11

项目来源: 黑龙江省“揭榜挂帅”科技攻关项目(2022ZXJ05C01); 四川省科技计划项目(2022YFS0460)。

作者简介: 祝其丽(1981-),女,副研究员,主要从事农业废弃物资源化利用等研究工作, E-mail: zhuqili@caas.cn;

李加群(1992-),男,农艺师,主要从事秸秆综合利用等方面的工作, E-mail: 1462337754@qq.com。(#作者对论文有相同的贡献)

通信作者: 何明雄, E-mail: hemingxiong@caas.cn

呈现逐年减少的趋势,一个重要的原因就是系统失稳时有发生。过程监控被广泛认为是实现稳定厌氧发酵的有效途径^[3],尤其是对预警指标的监控。近年来,有关厌氧消化失稳预警指标的研究受到越来越多的关注。本文在归纳总结国内外相关研究的基

础上,将有机废弃物厌氧发酵系统失稳预警指标主要分为了两类,即单一预警指标和复合预警指标,分别对其进行了综述,并列举了几种典型的失稳预警指标(见表1),同时对该领域未来的研究方向提出了展望,以期为我国沼气工程的高效稳定运行提供参考。

表1 几种典型的有机废弃物厌氧发酵系统失稳预警指标

原 料	温度 / °C	有机负荷	预警指标	参考文献
蔬菜废弃物	35 ± 2	1.5 gVS·L ⁻¹ ·d ⁻¹	CH ₄ /CO ₂ 、VFA/BA、丙酸、正丁酸、异戊酸	[4]
蔬菜废弃物	55 ± 2	1.5 gVS·L ⁻¹ ·d ⁻¹	CH ₄ /CO ₂ 、BA/TA	[5]
蔬菜废弃物	35	1.5 gVS·L ⁻¹ ·d ⁻¹	CH ₄ /CO ₂ 、VFAs、碱度、OPR	[6]
餐厨垃圾	37	—	苯乙酸	[7]
餐厨垃圾	35 ~ 38	8.5 kgVS·m ⁻³ ·d ⁻¹	磷酸酯酶活性	[8]
餐厨垃圾	36 ± 1	6 ~ 8.5 gVS·L ⁻¹ ·d ⁻¹	VFAs + VFA/TA + BA/TA	[9]
餐厨垃圾	35	—	EPS	[10]
鸡粪	35 ± 2	6 ~ 7 gVS·L ⁻¹ ·d ⁻¹	CH ₄ /CO ₂ 、VFA/BA、VFAs	[11]
鸡粪	55	6 gVS·L ⁻¹ ·d ⁻¹	正丁酸/异丁酸	[12]
猪粪	37 ± 1	9 gVS·L ⁻¹ ·d ⁻¹	IA/BA、丙酸/乙酸	[13]
畜禽粪便	37	—	PO ₄ /Ca	[14]
玉米秸秆	35 ± 1	1.50 ~ 3.37 gVS·L ⁻¹ ·d ⁻¹	IA/BA、VFAs	[15]
玉米秸秆	38	—	TA、BA、VFAs	[16]
废水污泥	34 ± 1	2.5 g COD · L ⁻¹ ·d ⁻¹	δ ¹³ CH ₄ 、δ ¹³ CO ₂	[17]
菜籽油和废水污泥	50	9 kgVS·m ⁻³ ·d ⁻¹	VFA/Ca、PO ₄ /Ca	[18]
菜籽油和废水污泥	50	9.5 kgVS·m ⁻³ ·d ⁻¹	VFA/Ca	[19]
酱香酒糟	35 ± 2	5 ~ 6 gVS·L ⁻¹ ·d ⁻¹	粘度	[20]
狼尾草	37 ± 1	4.0 gVS·L ⁻¹ ·d ⁻¹	吉布斯自由能	[21]

注:CH₄, 甲烷;CO₂, 二氧化碳;δ¹³CH₄ 甲烷同位素,δ¹³CO₂ 二氧化碳同位素,VFAs, 挥发性脂肪酸;TA, 总碱度;BA, 碳酸氢盐碱度;IA, 羧酸盐碱度;OPR, 氧化还原电位;EPS, 胞外聚合物

1 单一预警指标

在有机废弃物厌氧发酵过程中,沼气产量及成分、pH 值、挥发性脂肪酸(VFAs)浓度、碱度等通常被作为指示性参数,以评价工艺的运行效果。其中,沼气产量及成分、pH 值因具有滞后性、预警性不足的特点而常被用作常规监测指标,而 VFAs、碱度及其复合指标则被证明具有有效的失稳预警作用。除此以外,其他一些参数如磷酸酯酶活性、氧化还原电位、沼气稳定同位素成分等也被相关研究证明可有效指示厌氧发酵系统的稳定性。

1.1 挥发性脂肪酸

挥发性脂肪酸(VFAs)是厌氧发酵过程中重要的中间代谢产物,也是厌氧发酵系统的常规监测指标之一,主要包括乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸等,一般以乙酸和丙酸为主,它们的和称为总挥

发性脂肪酸(TVFAs)。VFAs 浓度反映了微生物降解有机物产酸和微生物消耗 VFAs 产甲烷之间的偶联关系^[22]。当出现酸积累时,说明产酸菌群和产甲烷菌群之间出现了解偶联作用^[23]。虽然乙酸和丙酸对于有机物负荷过载引发的系统失稳都具有较强的敏感性,但由于乙酸代谢速度较快,可以在短时间内使系统恢复正常。因此,适度的乙酸累积一般不会对厌氧发酵系统产生抑制作用^[2]。丙酸通常情况下被认为是厌氧发酵产甲烷过程中的抑制因子,其代谢在热力学上被认为是所有 VFAs 中最不利的,需要较高的吉布斯自由能,且丙酸降解菌的生长速度慢,相比乙酸降解菌低了 5 倍^[24-25],导致丙酸易于累积,成为厌氧发酵系统酸化的主要原因^[26-27]。此外,丁酸的累积也被认为是导致系统酸化失稳的主要诱因之一^[25]。

一直以来,VFAs 既作为常规监测指标又作为厌

氧发酵系统失稳预警指标被广泛应用于诸多研究中。陈琳^[6]等通过研究发现,在蔬菜废弃物厌氧发酵过程中,丙酸、丁酸和戊酸作为单一指标分别可以提前 17、15 和 15 天对系统酸化失稳做出预警。TVFAs、乙酸和丙酸在玉米秸秆厌氧发酵系统中能提前 5~8 天对系统失稳做出预警^[15],在餐厨垃圾厌氧发酵系统中可提前 2~12 天做出指示^[9],均展现了较好的预警作用。TVFAs 的监测相比乙酸、丙酸更便捷,尤其是在工程上,可以实现对 TVFAs 的在线监测^[15],而乙酸、丙酸等单一 VFAs 的监测则需依赖于气相色谱仪。相似地,Shen^[16]等也认为乙酸、丙酸和正丁酸的总和相对于单一的 VFAs 更适合作为预警指标。然而,Bruni 等对此却持不同的观点,认为虽然 TVFAs 的监测更便捷,但单一的 VFAs 可以更好地反映厌氧发酵系统内部环境的代谢状态,为过程监控提供更好的指示^[28]。笔者认为,应根据具体情况来确定预警指标,比如对于实验室开展的基础研究可选择单一的 VFAs 作为指示因子,而在实际工程应用中则推荐选择 TVFAs 作为预警指标。特别地,当系统只存在氨抑制时,VFAs 则不适合作为预警指标,因为此时 VFAs 基本上保持在一个正常值范围^[16]。

尽管 VFAs 作为厌氧发酵系统失稳预警指标已被学术界广泛接受,但目前对 VFAs 的监测大多都需借助于气相色谱仪或者高效液相色谱仪来完成,在线监测由于成本较高还难以实现,尤其是对于规模化的沼气工程,在监测过程中所涉及的样品运输、检测、分析等费用无疑会增加整个工程的运行成本^[2]。因此,如何实现 VFAs 的在线准确监测,降低监测成本将是未来该领域需要研究的一个重要方向。

1.2 碱度

碱度是厌氧发酵工艺监控的另一重要指标,主要包括总碱度(total alkalinity, TA)、碳酸氢盐碱度(bicarbonate alkalinity, BA)、羧酸盐碱度(intermediate alkalinity, IA)。其中,BA 和 IA 是 TA 的主要组成部分,BA 因其具有有效中和 VFAs 的能力而被广泛用于表征厌氧反应器的缓冲能力,而 IA 是 VFAs 的非质子化形式,一般用于发酵系统中总 VFAs 的间接评估^[2]。碱度能先于 pH 值的变化对 VFAs 的累积做出反映,而且可以表征发酵物在不降低 pH 值的情况下承受酸化的能力^[29],因此相比 pH 值更适合作为 VFAs 累积的指示因子。碱度的完全消耗将

直接导致 pH 值急剧下降,从而降低产甲烷菌的活性,影响系统的运行效率^[30]。研究表明,碱度对于厌氧发酵系统的稳定性具有有效的指示作用。例如,在蔬菜废弃物中温厌氧发酵过程中,当 $BA < 1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,系统可以提前 13 天做出酸化预警指示,表现出了显著的预警作用^[6]。Shen^[16]等则认为 TA 和 BA 在玉米秸秆厌氧发酵系统中对于 VFAs 和氨氮累积引发的系统失稳具有较好的预警作用。

与 VFAs 不同,碱度的常规监测主要采用滴定法,该方法因其操作简单、设备基础、专业要求低而得以广泛应用于很多规模化沼气工程。然而,现有的大部分发酵原料如餐厨垃圾、畜禽粪便、木质纤维素物质等,都具有较高的固体含量,需要进行固液分离预处理。因此,提高测量精度和简化样品制备过程应该是今后实现滴定法监测碱度重点需要解决的问题^[2]。

1.3 磷酸酯酶

磷酸酯酶是水解基质上磷酸基团的酶,其活性与磷酸酶产生菌和产酸菌的数量有直接的关联性^[23]。早在 20 世纪 80 年代初,Ashler^[31]等就首次将磷酸酯酶活性作为污泥厌氧消化系统失稳的一项预警指标,因其活性发生变化的时间明显先于系统出现酸化的时间。王正兰^[32]等也通过研究证明在高负荷条件下,磷酸酯酶活性先于其他指标如 pH 值、VFAs 等发生变化,可提前 10 天左右对系统失稳做出预警。之后,彭绪亚^[8]等又考察了磷酸酯酶活性对餐厨垃圾单相厌氧发酵抑制的预警作用,结果仍然显示磷酸酯酶活性相比 VFAs、容积产气率等指标可提前 2 天做出预警,较 pH 值可提前 1 天,具有较好的预警作用,但磷酸酯酶对底物的变化比较敏感,其适用性受到一定限制。

1.4 氧化还原电位(ORP)

氧化还原电位(ORP)反映了微生物细胞内部 NADH/NAD⁺ 的氧化还原耦联状态。当系统在高有机负荷条件下运行时,NADH 产量会随着产乙酸量的增加而增加,多余的 NADH 如若不能及时被细胞合成利用,则需要通过产丙酸途径的自我调节机制以缓解 NADH 的积累^[23]。鉴于 ORP 的变化与丙酸的浓度存在一定的相关性,且 ORP 的监测方法相比 VFAs 更简单、易操作,因此 ORP 先后被用于蔬菜废弃物^[6]、鸡粪^[12]和牛粪^[33]的厌氧发酵过程监控,均展现了较好的预警效果。结果显示,无论是鸡粪还是牛粪为原料的厌氧发酵,也不管有机负荷是 5.0g

VS · L⁻¹ · d⁻¹ 还是 6.0 g VS · L⁻¹ · d⁻¹, 当 OPR 值高于 -540mV 时, 系统均会出现不同程度的失稳, 这也为我们后续相关实验的设计和顺利开展提供了参考。

1.5 沼气稳定同位素成分

沼气的稳定同位素组成成分主要用 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 表示, 通过对 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 的监测可以大致识别发酵系统主要的产甲烷途径, 而且对沼气稳定同位素的分析还有利于深入了解系统的运行机制, 从而实现对系统失稳的准确预警^[17, 34]。已有研究表明, $\delta^{13}\text{CH}_4$ 和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 可以在系统出现氨抑制、脉冲高负荷和盐胁迫情况下提前对系统失稳做出预警。Lv^[35] 等使用沼气的稳定同位素指纹图谱对鸡粪和玉米青贮的混合发酵系统进行过程监测, 发现 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 相比其他标准参数能更早地预测系统氨抑制导致的失稳。Polag^[34] 等发现在系统超负荷运行条件下, $\delta^{13}\text{CH}_4$ 和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 相比 VFAs 和 VFA/TA 可以提前 5 ~ 10 天对系统的稳定性进行预测, 预警效果显著。De Vrieze 等^[17] 通过研究表明, $\delta^{13}\text{CH}_4$ 和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 在盐浓度胁迫的情况下, 先于甲烷产量减少而发生变化, 同时还能反映总微生物群落和活性微生物群落的变化, 证明了 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 可以用于预测厌氧消化过程的稳定性。

值得注意的是, 针对不同的发酵系统, $\delta^{13}\text{CH}_4$ 和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 的预警表征结果是不同的。例如, 在 Lv 等^[35] 的研究中, 当系统出现酸抑制时, $\delta^{13}\text{CH}_4$ 和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 的值均表现为降低; Polag 等^[34] 的研究结果显示当系统出现失稳时, $\delta^{13}\text{CH}_4$ 的值反而持续升高; 在盐胁迫情况下, $\delta^{13}\text{CH}_4$ 随着盐浓度的增加逐渐升高, 而 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 则表现为逐渐降低。Wu 等^[2] 认为这主要是缘于 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 的变化可以间接反映系统主要产甲烷途径的变化, 而不同的原料和工艺条件下系统的产甲烷途径是不同的。同时, 他们还指出未来有必要开展系列研究探讨沼气稳定同位素成分与系统失稳之间的响应机制以及如何将 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 的预警值稳定在一个相对恒定的范围, 这一观点也为今后该领域的研究方向提供了新的思路。

1.6 其他指标

除上述指标外, 一些非常规参数如粘度、 PO_4/Ca 、苯乙酸、胞外聚合物 (EPS)、吉布斯自由能等也被相关研究证明可以作为系统失稳的单一预警指

标。Ao 等^[36] 在研究粘度对酱香酒糟中温厌氧发酵的影响时, 发现高粘度会导致明显的发泡现象并堵住沼气出口管道, 建议将粘度值 782 mPa 作为系统失稳的预警指标。相似地, 在畜禽粪便规模化沼气发酵过程中, 当系统出现发泡现象前 1 ~ 2 天, PO_4/Ca 表现为 2 倍的增加, 发挥了一定的预警作用^[14]。Kleyböcker 等^[18] 也发现 PO_4/Ca 在废水污泥和菜籽油共发酵系统失稳前出现了 2 ~ 3 倍的增加, 具有与 VFA/Ca 相似的早期预警功能。芳香酸, 尤其是苯乙酸被证明可以有效对餐厨垃圾厌氧发酵系统失稳做出预警, 其预警时间甚至先于 VFAs^[7]。冯江华等^[10] 以胞外聚合物 (EPS) 为预警指标, 能更敏感地对系统变化做出反应, 而且以 EPS 中的蛋白质与多糖质量浓度比作为酸化预警指标相比传统指标可以提前 5 h 预警。此外, 一种全新的热力学指标—吉布斯自由能被用作狼尾草厌氧发酵系统的监测指标, 可以实现提前 21 天预警, 预警时间相比其他指标提前了 1 ~ 8 天, 而且当系统达到稳定运行的最大 OLR 时, 自由能出现了明显的变化趋势^[21]。

整体上, 这些指标虽然对不同原料和构成的系统失稳均具有一定的预警作用, 但相比 VFAs、碱度等常用指标, 其预警能力通常更弱。同时, 目前针对这些非常规指标的相关报道还有限, 其预警作用尚缺乏大量数据进一步验证, 但现有的研究结果也为后续深入的研究提供了新的思路, 有助于多角度解决系统失稳的问题。

2 复合预警指标

厌氧发酵是一个复杂的生物转化过程, 各工艺参数之间存在定量关系和相互作用。因此, 相比单一指标, 复合预警指标具有更高的灵敏度, 也更稳定^[2]。而且, 从统计学角度来讲, 复合指标的相对标准差更小, 对过程失稳的指示作用具有更强的一致性, 误判也更少^[9, 15]。

2.1 甲烷/二氧化碳比值 (CH_4/CO_2)

作为沼气的主要成分, CH_4 和 CO_2 是厌氧发酵过程中的常规监测指标。对于运行良好的厌氧发酵系统, 其 CH_4 含量一般可以维持在 50 ~ 70%, 剩余部分则主要为 CO_2 。通常情况下, 当 CH_4 含量低于 50% 时, 系统将趋于失稳, 但从预警开始到发酵失败的间隔时间较短 (一般小于 1 ~ 2 天), 以至于没有充足的时间对其进行调控^[2]。因此, 单一的 CH_4 或 CO_2 含量变化并不适宜作为失稳预警指标。中科院

成都生物所李东课题组通过比较研究发现, CH_4 和 CO_2 的比值(CH_4/CO_2)具有双重效应且易于监测, 可作为预警指标并分别应用于蔬菜废弃物和鸡粪的厌氧发酵系统中^[4-6, 11]。在预警时间方面, CH_4/CO_2 对于蔬菜废弃物中温厌氧发酵系统的酸化可提前 18 天做出预警指示^[6], 而在厨余垃圾干发酵系统中的预警时间为 6 天^[37], 这可能是由于底物与发酵条件不同, 导致 CH_4/CO_2 对于系统的敏感性出现了差异。然而, CH_4/CO_2 的准确性并没有得到广泛认可而得到更多的应用, 有学者认为 CH_4/CO_2 的指示信号过于敏感, 系统的状态可能会被误判^[33], 更多研究则是将其作为常规监测指标用于对发酵系统进行整体评价^[2]。

2.2 VFAs 复合系

除作为单一预警指标外, VFAs 还以多种复合形式(如丙酸/乙酸、 VFA/TA 、 VFA/BA 、正丁酸/异丁酸)应用到相关研究中。丙酸和丁酸的代谢依赖于较高的吉布斯自由能^[25], 难以自主完成, 对系统环境的变化也更为敏感。因此, 与丙酸、丁酸相关的参数往往被确定为系统失稳的预警指标。如在猪粪中温厌氧发酵系统中, 丙酸/乙酸对于系统因负荷过载或低温导致的失稳均显现出了有效的预警作用^[13]。正丁酸/异丁酸在鸡粪高温厌氧发酵系统失稳中发挥了重要的预警作用^[12]。

VFAs 与碱度的比值(VFA/TA 、 VFA/BA)也常被用做失稳预警指标。如在餐厨垃圾的中温厌氧发酵过程中, VFA/TA 被列为预警指标, 且进一步的对比研究表明 TVFAs 、 VFA/TA 和 BA/TA 的组合指标相比单一指标能更有效地反映系统的代谢情况, 从而更快速地对系统失稳做出预警^[9]。 VFA/BA 也分别在蔬菜废弃物^[4]和鸡粪^[11]的中温厌氧发酵系统中被视为失稳预警指标。其中, 高氨氮情况下, 氨相比 BA 能更快地与累积的 VFAs 反应, 导致 TA 含量降低, 因此 VFA/TA 会先于 VFA/BA 和 BA/TA 做出预警^[9]。相反, 在氨氮浓度较低的情况下, BA 则会直接被累积的 VFAs 所中和, 此时 VFA/BA 会先于 VFA/TA 和 BA/TA 发生变化, 对系统失稳起到预警的作用^[38]。此外, VFAs 与其他参数的比值(如 VFA/Ca)作为一种非常规监测指标也对系统的稳定运行具有指示作用。研究表明, 在菜籽油和废水污泥的高温共发酵系统中, VFA/Ca 在系统失稳前 3 ~ 7 天出现了 2 ~ 3 倍的增幅, 可以作为有效的预警指标^[18]。在后续研究中, 当 VFA/Ca 对系统失稳做出

预警时, 通过添加一定量的 CaO 成功阻止了系统的失衡, 进一步证明了 VFA/Ca 作为预警指标的有效性^[19]。

2.3 碱度比

大量研究表明, 碱度比对厌氧发酵系统的失稳具有较好的预警作用。在蔬菜废弃物中温厌氧发酵过程中, 当 $\text{BA}/\text{TA} < 0.8$ 或 $\text{IA}/\text{BA} > 0.4$ 时, 系统均可以提前 12 天做出酸化预警指示, 表现出了良好的预警作用^[6]。该课题组后续又针对蔬菜废弃物高温厌氧发酵体系进行了研究, 证明了 BA/TA 不仅可以在中温条件下发挥预警作用, 在高温条件下同样可以对系统失稳进行有效的预警^[5]。 IA/BA 作为酸碱平衡的指示因子, 同时也是较为常见的系统失稳预警指标, 相对于其他碱度指标对环境的扰动响应更快、更灵敏^[13]。Martín González 等^[38]认为 IA/BA 替代 VFAs 用于评价规模化沼气工程的稳定性具有更为简单经济的特点。据报道, IA/BA 在玉米秸秆中温厌氧发酵体系中可以提前 7 天对系统失稳做出预警^[15]。有研究表明, BA/TA 相比 IA/BA 对发酵系统的失稳预警时间提前了 12 天, 具有更好的预警效果^[5]。Li^[39]等也通过研究证明了 BA/TA 作为预警指标比 CH_4/CO_2 和 VFAs 效果更好。

碱度比作为预警指标得以广泛应用不仅因为它能表征厌氧发酵系统的特征, 还能弱化监测单一的碱度指标所使用的方法(滴定法)产生的误差影响^[5], 这一特点也决定其在未来有机废弃物厌氧发酵系统失稳预警相关研究中将继续发挥重要的指示作用。

3 结论与展望

有机废弃物厌氧发酵系统失稳的诊断和预警是确保沼气工程正常运行的有效手段之一, 而准确识别相关的失稳预警指标是实现这一目标的关键所在。现有报道的指标对于系统稳定性的指示作用已得到相关研究的证实, 但仍不同程度地存在一些问题, 尤其是很多指标的监测方法高度依赖实验室检测和分析, 缺乏经济有效的在线监测方法, 需开展进一步的研究加以优化和完善。未来, 在优化和完善现有指标的基础上应着力于挖掘新的预警指标, 尤其是结合现代分子生物学技术, 筛选能表征厌氧发酵过程中微生物代谢特征的关键指标, 同时开发新的监测方法, 实现对厌氧发酵系统失稳低成本、简单便捷而又准确的预警, 为我国的沼气发酵工程高效

而稳定地运行提供有力的技术支撑。

参考文献:

- [1] LI Q, LI H, WANG G, WANG X. Effects of loading rate and temperature on anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge in a high frequency feeding system, looking in particular at stability and efficiency [J]. *Bioresour Technol*, 2017, 237:231–239.
- [2] WU D, LI L, PENG Y, et al. State indicators of anaerobic digestion: A critical review on process monitoring and diagnosis[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2021;148.
- [3] WU D, LI L, ZHAO X, et al. Anaerobic digestion: A review on process monitoring[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2019,103:1–12.
- [4] LI D, CHEN L, LIU X, et al. Instability mechanisms and early warning indicators for mesophilic anaerobic digestion of vegetable waste[J]. *Bioresour Technol*, 2017, 245:90–97.
- [5] LI D, RAN Y, CHEN L, et al. Instability diagnosis and syntrophic acetate oxidation during thermophilic digestion of vegetable waste[J]. *Water Res*, 2018, 139:263–271.
- [6] 陈琳, 李东, 文昊深, 等. 蔬菜废弃物中温厌氧发酵酸化失稳预警指标筛选[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(1):225–230.
- [7] HECHT C, GRIEHL C. Investigation of the accumulation of aromatic compounds during biogas production from kitchen waste[J]. *Bioresour Technol*, 2009, 100(2):654–658.
- [8] 彭绪亚, 洪俊华, 贾传兴, 等. 磷酸酯酶活性对餐厨垃圾单相厌氧消化抑制的预警作用[J]. *中国环境科学*, 2012, 3(23):541–546.
- [9] LI L, HE Q, WEI Y, et al. Early warning indicators for monitoring the process failure of anaerobic digestion system of food waste[J]. *Bioresour Technol*, 2014, 171:491–494.
- [10] 冯江华, 韩国然, 朱凯, 等. 胞外聚合物对厌氧消化酸化预警作用的研究[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2020, 47(2):1–7.
- [11] CHEN L, ZHENG T, CAO Q, et al. Early Warning of Instability during Mesophilic Anaerobic Digestion of Chicken Manure[J]. *Applied Ecology and Environmental Research*, 2020; 18(1):331–343.
- [12] AO T, CHEN L, CHEN Y, et al. The screening of early warning indicators and microbial community of chicken manure thermophilic digestion at high organic loading rate [J]. *Energy*, 2021, 224:120201.
- [13] SUN H, NI P, ANGELIDAKI I, et al. Exploring stability indicators for efficient monitoring of anaerobic digestion of pig manure under perturbations[J]. *Waste Manag*, 2019, 91:139–146.
- [14] LIENEN T, KLEYBÖCKER A, BREHMER M, et al. Floating layer formation, foaming, and microbial community structure change in full-scale biogas plant due to disruption of mixing and substrate overloading[J]. *Energy, Sustainability, and Society*, 2013, 3:20.
- [15] WU Y, KOVALOVSKI A, PAN J, et al. Early warning indicators for mesophilic anaerobic digestion of corn stalk: a combined experimental and simulation approach [J]. *Biotechnol Biofuels*, 2019, 12:106.
- [16] SHEN R, GENG T, YAO Z, et al. Characteristics of instability and suitable early-warning indicators for corn-stalk-fed anaerobic digestion subjected to various sudden changes[J]. *Energy*, 2023, 278:127735.
- [17] DE VRIEZE J, DE WAELE M, BOECKX P, et al. Isotope Fractionation in Biogas Allows Direct Microbial Community Stability Monitoring in Anaerobic Digestion[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(11):6704–6713.
- [18] KLEYBÖCKER A, LIEBRICH M, VERSTRAETE W, et al. Early warning indicators for process failure due to organic overloading by rapeseed oil in one-stage continuously stirred tank reactor, sewage sludge and waste digesters [J]. *Bioresour Technol*, 2012, 123:534–541.
- [19] KLEYBÖCKER A, LIENEN T, LIEBRICH M, et al. Application of an early warning indicator and CaO to maximize the time-space-yield of an completely mixed waste digester using rape seed oil as co-substrate [J]. *Waste Manag*, 2014, 34(3):661–668.
- [20] AO T, RAN Y, CHEN Y, et al. Effect of viscosity on process stability and microbial community composition during anaerobic mesophilic digestion of Maotai-flavored distiller's grains [J]. *Bioresour Technol*, 2020, 297:122460.
- [21] XIAO F, LI Y, SUN Y. Novel thermodynamic early warning method for anaerobic digestion failure of energy crops[J]. *Bioresour Technol*, 2020, 310:123440.
- [22] KETHEESAN B, STUCKEY DC. Effects of Hydraulic/Organic Shock/Transient Loads in Anaerobic Wastewater Treatment: A Review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, 45(24):2693–2727.
- [23] 贾传兴, 彭绪亚, 黄媛媛. 有机垃圾厌氧消化系统失稳预警指标的研究进展[J]. *中国给水排水*, 2011, 27

- (24):30–35.
- [24] 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.
- [25] ZHAO J, WESTERHOLM M, QIAO W, et al. Impact of temperature and substrate concentration on degradation rates of acetate, propionate and hydrogen and their links to microbial community structure[J]. *Bioresour Technol*, 2018, 256:44–52.
- [26] ZHANG W, ZHANG F, LI Y X, et al. Inhibitory effects of free propionic and butyric acids on the activities of hydrogenotrophic methanogens in mesophilic mixed culture fermentation[J]. *Bioresour Technol*,2019, 272:458–464.
- [27] LENG L, YANG P, SINGH S, et al. A review on the bioenergetics of anaerobic microbial metabolism close to the thermodynamic limits and its implications for digestion applications[J]. *Bioresour Technol*, 2018, 247: 1095–1106.
- [28] BRUNI E, WARD AJ, KÖCKS M, et al. Comprehensive monitoring of a biogas process during pulse loads with ammonia[J]. *Biomass and Bioenergy*,2013, 56:211–220.
- [29] SUN H, WU S, DONG R. Monitoring Volatile Fatty Acids and Carbonate Alkalinity in Anaerobic Digestion: Titration Methodologies[J]. *Chemical Engineering Technology*,2016, 39(7):599–610.
- [30] XU Y, LU Y, ZHENG L, et al. Perspective on enhancing the anaerobic digestion of waste activated sludge [J]. *Journal of Hazardous Materials*,2020, 389:121847.
- [31] ASHLEY NV, HURST TJ. Acid and alkaline phosphatase activity in anaerobic digested sludge: A biochemical predictor of digester failure [J]. *Water Research*,1981,15(5):633–638.
- [32] 王正兰, 玥 郭, 李兰英. 厌氧发酵污泥中磷酸(酯)酶活性[J]. *太阳能学报*,1989,10(2):190–196.
- [33] AO T, CHEN L, ZHOU P, et al. The role of oxidation-reduction potential as an early warning indicator, and a microbial instability mechanism in a pilot-scale anaerobic mesophilic digestion of chicken manure [J]. *Renewable Energy*,2021,179:223–232.
- [34] POLAG D, MAY T, MÜLLER L, et al. Online monitoring of stable carbon isotopes of methane in anaerobic digestion as a new tool for early warning of process instability[J]. *Bioresour Technol*,2015, 197:161–170.
- [35] LV Z, HU M, HARMS H, et al. Stable isotope composition of biogas allows early warning of complete process failure as a result of ammonia inhibition in anaerobic digesters[J]. *Bioresour Technol*,2014, 167:251–259.
- [36] AO T, RAN Y, CHEN Y, et al. Effect of viscosity on process stability and microbial community composition during anaerobic mesophilic digestion of Maotai-flavored distiller's grains [J]. *Bioresour Technol*, 2020, 297: 122460.
- [37] ZOU J, NIE E, Lü F, et al. Screening of early warning indicators for full-scale dry anaerobic digestion of household kitchen waste [J]. *Environmental Research*, 2022, 214:114136.
- [38] MARTÍN GONZÁLEZ L, FONT X, VICENT T. Alkalinity ratios to identify process imbalances in anaerobic digesters treating source-sorted organic fraction of municipal wastes[J]. *Biochemical Engineering Journal*,2013,76:1–5.
- [39] LI D, SUN J, CAO Q, et al. Recovery of unstable digestion of vegetable waste by adding trace elements using the bicarbonate alkalinity to total alkalinity ratio as an early warning indicator[J]. *Biodegradation*,2019,30(1):87–100.