

餐厨垃圾厌氧消化快速启动特性的研究

李朝飞^{1,2}, 孙 辰^{2*}, 曹卫星²

(1. 浙江师范大学 地理与环境科学学院, 浙江 金华 321004; 2. 嘉兴学院 生物与化学工程学院, 浙江 嘉兴 314001)

摘 要: 为明确餐厨垃圾快速启动过程的厌氧消化特性, 通过半连续搅拌反应器系统, 监测了有机负荷 (Organic Loading Rate, OLR) 为 1.5、2.0、2.5 和 3.0 $\text{gVS} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 运行过程中沼气产量和甲烷含量、沼液 pH 值、挥发性脂肪酸 (VFA)、碱度和氨氮等参数的变化情况。研究结果表明: OLR 从 1.5 $\text{gVS} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 提高至 3.0 $\text{gVS} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 时, 容积产气率提高到 $2.12 \pm 0.05 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 比甲烷产量稳定在 $273.2 \pm 7.8 \text{ mLCH}_4 \cdot \text{g}^{-1} \text{VS}$, 系统产气性能良好且稳定; 挥发性脂肪酸浓度维持较低水平 ($650 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右), 主要成分是乙酸。氨氮含量随着 OLR 的提升不断增加, 最高达到 $4171 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 游离氨增加至 $300 \sim 350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 对产气性能产生轻微抑制作用; 微生物群落分析表明厌氧消化过程主要细菌菌群是 *Firmicutes*、*Bacteroidota* 和 *Synergistota*, 优势产甲烷菌群主要以 *Methanosarcina*、*Methanobacterium* 和 *Methanosaeta* 为主。厌氧消化启动阶段在有机负荷达到 3.0 $\text{gVS} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 时可以稳定运行, 反应器成功启动。

关键词: 厌氧消化; 餐厨垃圾; 沼气; 有机负荷; 启动

中图分类号: S216.4; X703; X705 文献标志码: A 文章编号: 1000-1166(2024)03-0036-08

DOI: 10.20022/j.cnki.1000-1166.2024030036

Study on Rapid Start-up Characteristics of Anaerobic Digestion of Kitchen Waste / LI Chaofei^{1,2}, SUN Chen^{2*}, CAO Weixing² / (1. College of Geography and Environmental Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China; 2. College of Biological, Chemical Science and Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China)

Abstract: In order to clarify the anaerobic digestion characteristics of solid phase material in the rapid start-up process of kitchen waste, a Semi-Continuous Stirring Tank Reactor system was used. The changes in biogas production and methane content, pH value of biogas slurry, volatile fatty acids (VFA), alkalinity and ammonia nitrogen during the operation of Organic Loading Rate (OLR) at 1.5, 2.0, 2.5 and 3.0 $\text{gVS} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ were monitored. The results show that, When OLR increased from 1.5 $\text{gVS} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ to 3.0 $\text{gVS} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, the volumetric biogas production rate increased $2.12 \pm 0.05 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, and the specific methane production remained stable at $273.2 \pm 7.8 \text{ mLCH}_4 \cdot \text{g}^{-1} \text{VS}$. The gas production performance of the system is good and stable. The volatile fatty acids concentration remained low (about $650 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), and the main component was acetic acid. With the increase of OLR, the ammonia nitrogen content increased to $4171 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the free ammonia increased to $300 \sim 350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, which slightly inhibited the gas production performance. The microbial community analysis showed that the main bacteria groups were *Firmicutes*, *Bacteroidota* and *Synergistota*. The dominant methanogenic bacteria groups were mainly *Methanosarcina*, *Methanobacterium* and *Methanosaeta*. The start-up phase of anaerobic digestion can run stably when the OLR reaches 3.0 $\text{gVS} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, and the reactor is successfully started.

Key words: anaerobic digestion; food waste; methane; organic loading rate; start-up

伴随经济的快速发展, 城镇化建设加速, 餐厨垃圾同其他城市固废一样, 呈现越来越快速增长的趋势。据 2021 年《中国统计年鉴》统计, 2020 年全国餐厨垃圾产量约 1.41×10^8 吨^[1]。餐厨垃圾具有有机物含量高、含水率高、极易腐烂变质、传播细菌

和病毒等特点^[2], 倘若处理不及时, 极易腐坏变质, 不仅会产生恶臭异味等, 而且会污染土壤、地表水、地下水^[3]。目前, 餐厨垃圾的处理技术主要有填埋、焚烧、堆肥、饲料化和厌氧消化等。厌氧消化作为一种环境友好、经济可行的高效生物处理技术, 为

收稿日期: 2023-09-20 修回日期: 2023-12-21

项目来源: 国家重点研发计划项目(2021YFE0104600)

作者简介: 李朝飞(1998-)男, 山西运城人, 硕士, 主要研究方向为固体废弃物资源化。

通信作者: 孙 辰(1985-)女, 山东济南人, 副教授, 主要从事生物质厌氧消化领域的研究等工作。

实现餐厨垃圾的减量化、资源化和无害化提供了有效的途径^[4]。

餐厨垃圾厌氧消化启动过程极易出现挥发性脂肪酸(VFA)积累、氨氮抑制等问题而造成启动失败,因此掌握餐厨垃圾厌氧消化启动阶段的沼气和沼液特性的变化规律对于实际沼气工程的健康运行十分重要。梅冰^[5]等应用半连续搅拌反应器对餐厨垃圾进行厌氧消化餐厨垃圾的启动过程中发现,辅酶F₄₂₀浓度是反映反应器运行状态的有效指标,启动的OLR为 $2.0 \text{ kgVS} \cdot \text{m}^{-3} \text{ d}^{-1}$,提高至 $3.0 \text{ kgVS} \cdot \text{m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ 时,容积产气率达到 $2.48 \sim 2.53 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ 。汪昱昌^[6]等对餐厨垃圾高温厌氧启动过程的研究中发现,以餐厨垃圾中温发酵液作为唯一接种物直接升温进行高温厌氧消化时,系统的抗冲击能力较差,连续进料初始阶段VFA就出现积累,浓度达到 $7454 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。随着有机负荷的升高,反应器多次出现酸化现象,得出仅以长期运行的餐厨厌氧沼液作为唯一接种物可能导致反应器启动失败。Huang^[7]等选择餐厨垃圾酸水解液进行厌氧消化快速启动实验,在厌氧消化过程中系统产气性能和发酵pH值稳定,沼气和甲烷产量分别达 $0.542 \pm 0.056 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ VS}$ 和 $0.442 \pm 0.053 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ VS}$,pH值稳定在 7.26 ± 0.05 ,没有观察到酸化现象,表明餐厨垃圾酸解液厌氧消化顺利启动。

目前,大部分研究都是以来自餐饮企业的普通餐厨垃圾作为原料^[5,8-9],由于这类餐厨垃圾中具有较高含量的油脂和盐分,会导致厌氧消化过程中

VFA快速累积而影响沼气发酵过程。餐厨垃圾处理企业普遍采用经过分拣、除砂、制浆、蒸煮提油及油、水、固形物三相分离等处理过程,但是由此处理得到的餐厨垃圾厌氧消化的启动特性研究较少,并且主要是关注产气量和pH值等表观指标^[10],对于厌氧消化过程中的VFA组成、有机负荷及微生物群落结构研究不足,这些指标对于厌氧反应器的健康启动和运行至关重要。本研究以经过上述三相分离后的餐厨垃圾固相物料为原料进行餐厨垃圾中温厌氧消化试验,探究不同有机负荷(OLR)对餐厨垃圾厌氧消化过程中沼气和甲烷含量、沼液pH值、VFA浓度及组成、碱度和氨氮等参数的变化规律,以期为该类型的实际餐厨垃圾的厌氧消化启动和稳定运行提供参考。

1 材料与方法

1.1 原料与接种物

实验所使用的餐厨垃圾取自浙江省嘉兴市某餐厨垃圾处理企业,经过分拣、除砂、制浆、蒸煮提油及油、水、固形物三相分离后固相物料作为厌氧消化的原料。取回的餐厨垃圾分装在塑料容器中,在 -18°C 下冷冻保存,并在实验开始前自然解冻备用。

接种物为实验室餐厨垃圾厌氧消化反应器的出料,用20目筛网去除大颗粒物后,在厌氧消化开始前 36.5°C 下驯化培养3天。原料与接种物的主要特性见表1。

表1 原料与接种物的主要特性

实验样品	总固体(TS)/%	挥发性固体(VS,基于TS)/%	pH值	氨氮/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
餐厨垃圾	22.58 ± 0.98	86.31 ± 0.58	4.52 ± 0.01	700.43 ± 4.48
接种物	5.96 ± 0.06	51.08 ± 0.02	7.54 ± 0.01	2142.30 ± 8.81

1.2 实验装置和运行参数

餐厨垃圾的半连续厌氧消化实验装置示意图如图1所示,水浴温度为 $(36.5 \pm 0.5)^\circ\text{C}$,单个反应器体积为1 L,工作体积为0.8 L,搅拌转速50 rpm,反应器示意图如图1所示。

为实现餐厨垃圾厌氧消化快速启动,参考类似原料进行厌氧消化的研究结果^[11],设定初始的OLR为 $1.5 \text{ gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{ d}^{-1}$,起始运行周期为15天,使得接种污泥适应有机负荷的冲击,提高厌氧系统中微生物的活性。后续每个OLR以 $0.5 \text{ gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ 逐渐增加到 $3.0 \text{ gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{ d}^{-1}$,每个OLR运行周期为12

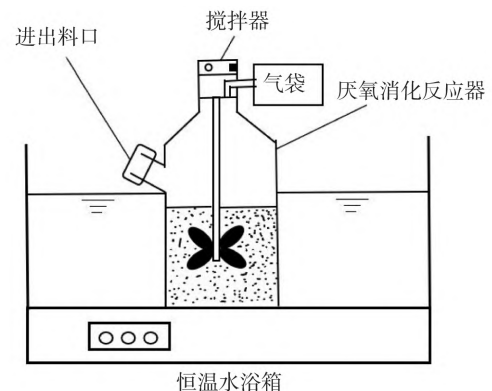


图1 厌氧消化反应器示意图

天,加快启动速度。每天用排水法计量沼气产量,用气相色谱仪测定沼气中甲烷和二氧化碳含量,并矫正到标准状态下的体积,定期分析出料沼液中的 pH 值、碱度、氨氮和 VFA 浓度。

1.3 分析方法

沼用气袋收集并用排水法记录气体体积,记录测试时的压强和温度,用于标准状态下气体体积的矫正;采用安捷伦 7820A 气相色谱仪测定沼气中 CH_4 和 CO_2 含量^[12],色谱柱为 Porapak Q 不锈钢填充柱,载气为高纯氮气,检测器是热导检测器,进样口、柱箱和检测器温度分别为 150 °C、50 °C 和 200 °C。采用 pH 计测定沼液的 pH 值,沼液经过 13000 rpm 离心 15 min 后取上清液用体积分数为 10% 的甲酸酸化,并用孔径 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后用气相色谱仪测定 VFA 含量^[12]。色谱柱为 HP-INNOWAX 毛细管柱(30 m $\times$ 320 μm $\times$ 0.25 μm),检测器为氢火焰离子化检测器,载气为高纯氮气,载气流速为 2 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样口和检测器温度分别设置为 230 °C 和 250 °C,初始柱温为 40 °C,保持 1 min,按 12.5 °C $\cdot \text{min}^{-1}$ 的速率程序升温到 190 °C,保持 1 min 开始测定,根据挥发性脂肪酸的出峰面积用外标法进行定量;碱度采用自动电位滴定仪测定,使用 0.1 M HCl 溶液为滴定液,记录滴定终点分别为 pH 值 5.7、4.3 和 4.0 时消耗的 0.1 M HCl 体积,用于计算部分碱度(PA)、中间碱度(IA)和总碱度(TA)^[13]。氨氮由自动凯氏定氮仪测定^[14],以甲基红-亚甲基蓝为指示剂,并用 0.05 M HCl 滴定至终点测量总氨氮(Total Ammonia, TAN)含量,游离氨氮(Free ammonia, FAN)的计算参考相关文献^[15]得到:

$$FAN = TAN \times \left(1 + \frac{10^{-pH}}{10^{-(0.09018 + \frac{2729.92}{T(K)})}} \right)^{-1}$$

式中: FAN 为游离氨氮含量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; TAN 为总氨氮含量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 为沼液的 pH 值; $T(K)$ 为测定时的温度, K。

对反应器运行第 48 天 OLR 为 3.0 $\text{gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ 时的发酵污泥进行微生物群落分析,分析在上海某医药科技有限公司进行。使用 DNA 抽提试剂盒(Omega Bio-tek, Norcross, GA, U. S.) 进行微生物群落总基因组 DNA 抽提,使用 1% 的琼脂糖凝胶电泳检测抽提的基因组 DNA 的质量,使用 Nano-Drop2000(美国 Thermo Scientific 公司)测定 DNA 浓度和纯度。以上述提取的 DNA 为模板,使用携带

Barcode 序列的细菌和古菌的通用引物 515F(5'-GTGYCAGCMGCCGCGGTAA-3') 和 806R(5'-GGACTACNVGGGTWTCTAAT-3') 对 16S rRNA 基因 V4 区进行 PCR 扩增,扩增程序如下: 95 °C 预变性 3 min 27 个循环(95 °C 变性 30 s 55 °C 退火 30 s, 72 °C 延伸 30 s),然后 72 °C 稳定延伸 10 min,最后在 4 °C 进行保存。每个样品重复 3 次。纯化定量后,采用 Illumina MiSeq 系统进行测序。对相似度 97% 的序列进行操作分类单元 OTU(Operational taxonomic unit)聚类并剔除嵌合体。数据分析在美吉生物云平台上(<https://cloud.majorbio.com>) 进行。

2 结果与讨论

2.1 餐厨垃圾厌氧消化过程中产气特性的变化

图 2 为餐厨垃圾厌氧消化过程中的容积产气率(Volumetric biogas production rate, VBP)、比甲烷产量(Specific methane production, SMP)和沼气中的甲烷含量随 OLR 的变化情况。由图 2 可以看出,在实验运行的初始阶段 OLR = 1.5 时的 15 d 内, VBP 迅速升高。随着 OLR 的增加,容积产气率和比甲烷产率逐渐增加,在厌氧消化实验 OLR 运行至 3.0 $\text{gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ 时,反应器 VBP 达到 $2.12 \pm 0.5 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ 。这是因为初始阶段随着餐厨垃圾的加入,系统中的产酸菌将餐厨垃圾中有机物分解为小分子有机酸,而后被产甲烷菌转化为沼气,沼气产量快速升高^[16-17]。在 OLR 为 1.5 $\text{gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ 时, VBP 出现较大幅度波动后,在后续 3 个 OLR 内, VBP 相对稳定,表明在给定的 OLR 范围内,体系微生物快速适应不同负荷环境, SMP 最终稳定在 $273.2 \pm 7.8 \text{ mLCH}_4 \cdot \text{g}^{-1} \text{VS} \cdot \text{d}^{-1}$ 。OLR 在 1.5 ~ 3.0 $\text{gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ 范围内的平均甲烷含量分别为 47.28%、47.91%、51.22% 和 49.72%,随着 OLR 的增加,甲烷含量先升高,随后在 OLR 为 3.0 $\text{gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ 时降低。本研究的 OLR 的范围内,反应器的 VBP 和 SMP 均相对稳定,表明反应器运行平稳。

与其他文献报道的经工业化处理的餐厨垃圾固相物料厌氧消化反应器的产气性能相比,本研究产气性能相对更好。如王冰洁^[18]等以处理后的餐厨垃圾固相物料为原料进行中温厌氧消化处理中试研究,结果表明随着有机负荷的提升,当 OLR = 4.77 $\text{kgVS} \cdot \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ 时,容积产气率稳定在 1.95 ~ 2.10 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ 。王金辉^[11]进行餐厨垃圾固相物料中温厌氧消化的研究,随着 OLR 的升高,容积产气率

不断增加,当 OLR 为 $3.0 \text{ gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ 时,容积产气率为 $1.70 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$,且增长幅度逐渐减小。

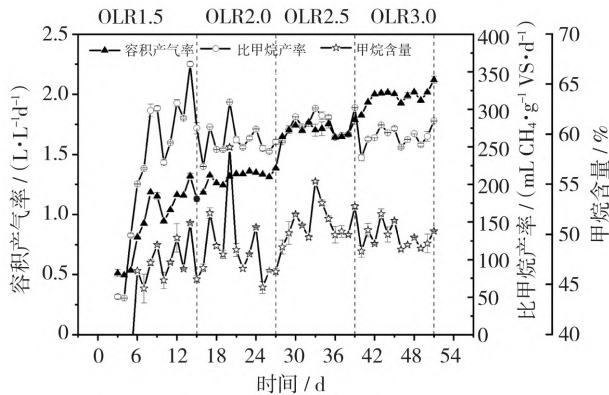


图2 容积产气率、比甲烷产率和甲烷含量随 OLR 的变化情况

2.2 餐厨垃圾厌氧消化 pH 值及 VFA 组分的变化

pH 值是评估厌氧消化系统稳定性的重要指标,适宜产甲烷菌生存最佳 pH 值在 $7.2 \sim 8.0$ ^[19],过高或过低的 pH 值会抑制微生物代谢活性,从而影响产酸及产甲烷过程^[20]。图 3 和图 4 为厌氧消化反应器运行阶段 pH 值与 VFA 各组分浓度的变化情况。在反应器启动前 6 天, pH 值出现小幅度下降, VFA 浓度达到 $2906 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其中主要以乙酸积累为主,乙酸浓度占到总 VFA 浓度 93% 以上,其余丙酸、正丁酸、正戊酸、异丁酸和异戊酸等有机酸浓度均小于 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在运行第 9 天 VFA 总浓度降低至 $372 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这可能是由于餐厨垃圾本身具有较高的酸性(pH 值 < 4.5),运行初期由于底物的加入,导致消化系统底物 VS 浓度增加,产甲烷微生物需要一定的适应期^[21],随着消化的进行,产甲烷菌适应当前的环境,迅速代谢 VFA,转化为甲烷和二氧化碳,从而产气量逐渐上升。

随着 OLR 的提升, pH 值总体呈现升高趋势,到 OLR 为 $3.0 \text{ gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ 时, pH 值达到 7.92。这是因为餐厨垃圾中富含的蛋白质在水解过程中产生氨氮逐渐累积导致消化液 pH 值的上升^[22]。在负荷提升至 $2.0 \sim 2.5 \text{ gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ 期间, VFA 保持相对较低浓度,低于 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据 Liu^[23] 等对餐厨垃圾厌氧消化性能的研究,体系 VFA 浓度超过 $1259 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 会产生抑制,可见在 OLR $2.0 \sim 2.5 \text{ gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ 范围内,消化系统的累积 VFA 水平处于较低的水平。继续升高负荷为 $3.0 \text{ gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ 时, VFA 浓度略微增加,但维持于 $650 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,不会因为酸化而对反应器性能产生不良影响,图 2 的产气的结

果,也证实了这一点。pH 值与 VFA 各组分浓度正常,表明启动阶段反应器运行状况良好。

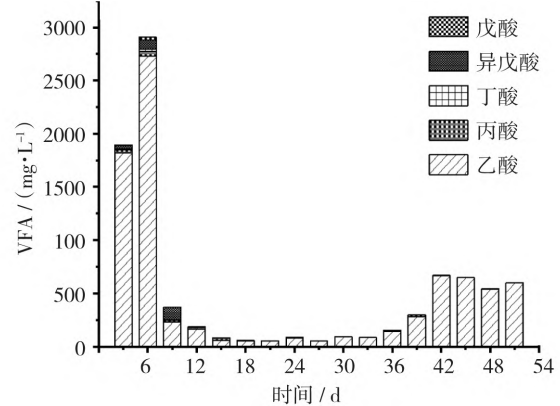


图3 VFA 不同组分浓度的变化情况

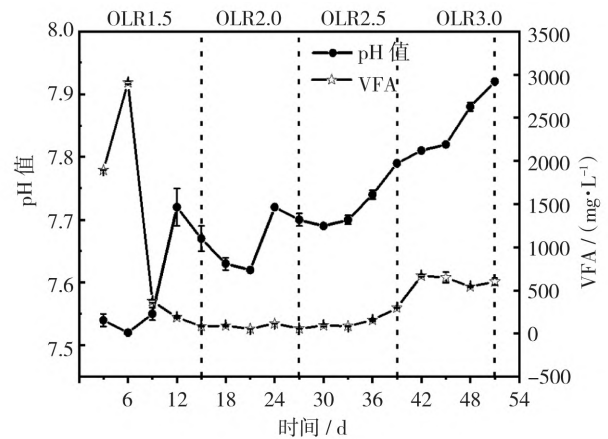


图4 pH 值与 VFA 随 OLR 的变化情况

2.3 餐厨垃圾厌氧消化碱度及系统稳定性的变化

不同有机负荷下餐厨垃圾厌氧消化的 TA、IA、PA 及 IA/PA 变化如图 5 所示。厌氧消化系统内的碱度和 pH 值随系统的单位体积 OLR 变化而变化。IA 表示 VFA 对总碱度(TA)的贡献, PA 表示碳酸氢盐的浓度^[24]。如图 5 所示, TA 和 IA 随着 OLR 的增加而增加,两者呈现相同的变化趋势。水解酸化过程中蛋白质水解成氨基酸,进而生成胺类物质和氨,该产物会增加系统的碱度^[25];同时厌氧消化过程中产生的二氧化碳会部分溶解在发酵液中,形成的碳酸氢盐也会促进对碱度的增加^[26],而 IA 在整个启动阶段保持恒定。研究表明, IA/PA 值小于等于 0.4 表明厌氧消化系统相对稳定^[24]。本研究中 IA/PA 在启动的前 6 天由于有机负荷的变化 IP/PA 一度升高到 0.41, VFA 也出现累积,但是随后降低到 0.19,之后维持在 0.2 ~ 0.3,表明该餐厨垃圾厌氧消化系统在 OLR $2.0 \sim 3.0 \text{ gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ 运行稳定,

顺利启动。

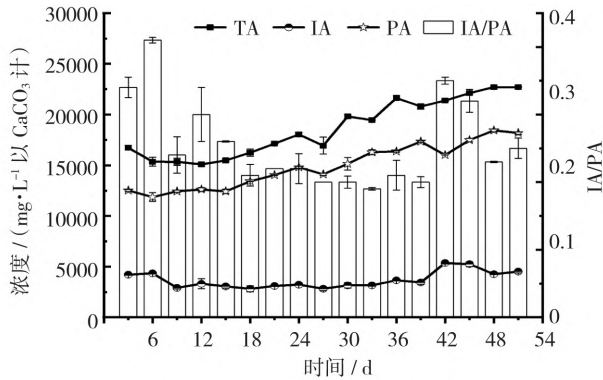


图5 餐厨垃圾厌氧消化过程中总碱度、部分碱度、中间碱度及 IA/PA 随 OLR 的变化

2.4 餐厨垃圾厌氧消化氨氮的变化

在厌氧发酵液中,铵离子(ANC)和游离氨(FAN)处于化学平衡,形成氨氮(TAN)^[27]。TAN对于维持所需的碱度起着重要作用,而游离氨(FAN)容易穿透细胞膜,引起pH值失衡,同时抑制一些酶促反应^[28]。厌氧消化过程中TAN与FAN变化情况如图6所示。运行初始阶段,TAN处于平衡状态,可能是由于发酵液排出的氨氮含量与原料降解产生的氨氮含量基本相同。随后TAN浓度不断升高,OLR为 $2.0 \text{ gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ 时,TAN浓度为 $2401 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;OLR为 $3.0 \text{ gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ 时,总氨氮浓度达到 $4171 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。研究表明,长时间运行的厌氧消化系统,氨氮浓度大于 $6000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时会对产甲烷菌活性产生抑制作用^[29]。在启动阶段,虽然氨氮浓度不断增加,但对系统运行与产甲烷性能影响较小。

反应器运行过程中氨氮的抑制主要由FAN浓度起关键作用的^[30]。有研究表明,FAN的明显抑制浓度范围在 $200 \sim 1100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[31]。由图6所示,FAN浓度与TAN浓度增长趋势相似,OLR升至 $3.0 \text{ gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ 时,FAN浓度为 $300 \sim 350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,未来运行可能因为氨氮累积而产生轻微产甲烷抑制,这与产气情况变化一致。

2.5 微生物群落分析

图7为厌氧消化OLR为 $3.0 \text{ gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ 运行第48天细菌门水平与细菌属水平的相对丰度图。如图7所示,3个平行样品检测到的主要菌门分别为Firmicutes、Bacteroidota、Synergistota、Chloroflexi、Halobacterota和Caldatibacteriota,平均相对丰度分别为32.16%、31.55%、14.47%、10.57%、3.13%和1.95%。表明Firmicutes和Bacteroidota是优势的

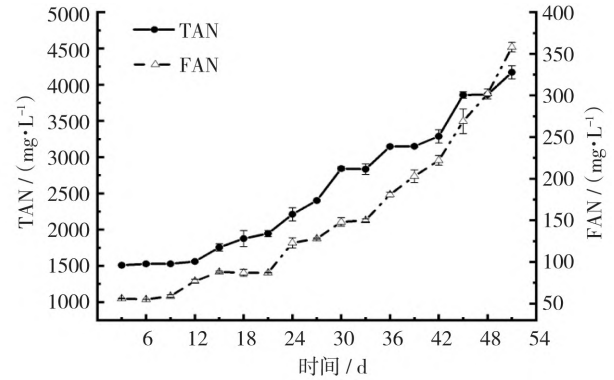


图6 厌氧消化过程中总氨氮和游离氨浓度随 OLR 的变化

细菌群落。Li^[32]等在对中温条件下餐厨垃圾厌氧消化微生物群落结构的研究中也得到与本研究相似的结果,即当OLR为 $3.0 \text{ gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ 时,Firmicutes和Bacteroidota是主要的优势菌群且丰度皆在30%左右,这与本研究的结果相似。Halobacterota属于古菌界;Firmicutes能够降解蛋白质、脂质和高分子碳水化合物以产生VFA^[33];Bacteroidota在水解酸化过程中发挥了重要作用,能够产生如蛋白酶、纤维素酶和糖酵解酶等胞外酶,将蛋白质、纤维素和淀粉等水解为氨基酸和单糖^[34];Synergistota通过降解葡萄糖、有机酸等生成乙酸盐、 H_2 和 CO_2 ,但需要与氢营养型产甲烷菌共存^[35];Chloroflexi是发酵葡萄糖的主要类群,代谢最终产物为VFA和 H_2 ^[36]。

如图8所示,在细菌属水平上,发酵液样本中平均相对丰度大于1%的细菌种群共有19个,所占的相对丰度之和在71.7%~77.6%,其中norank_f__ST-42K33、Thermovirga、norank_f__Anaerolineaceae、DMER64、Syntrophomonas等为发酵系统中相对丰度较高的菌群,平均相对丰度分别为15.18%、9.00%、8.64%、6.37%、4.33%。ST-42K33科是拟杆菌门能检测到的主要细菌科^[37]。目前对于ST-42K33的了解较少,它是在红海北部沙班深海的盐水-海水界面中发现的,被证明在高盐度的极端环境条件下生长繁殖^[23]。Li^[32]等研究有机负荷对餐厨垃圾中温厌氧消化的影响,有机负荷为 $3.0 \text{ gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ 进行微生物多样性分析,发现了ST-42K33的相对丰度为2.49%。Thermovirga能够促进水解酸化过程,将大分子有机物水解,而后被产甲烷菌利用促进甲烷生成^[38]。同时研究表明Thermovirga在厌氧消化过程中表现出较高的水解能力,对高盐废水具有高耐受性^[39]。DMER64是主要的产氢菌,负责种间氢传递。Syntrophomonas是主要的丁酸氧化菌属,可以

利用 β 氧化过程将丁酸转化为乙酸和 H_2 ^[40]。

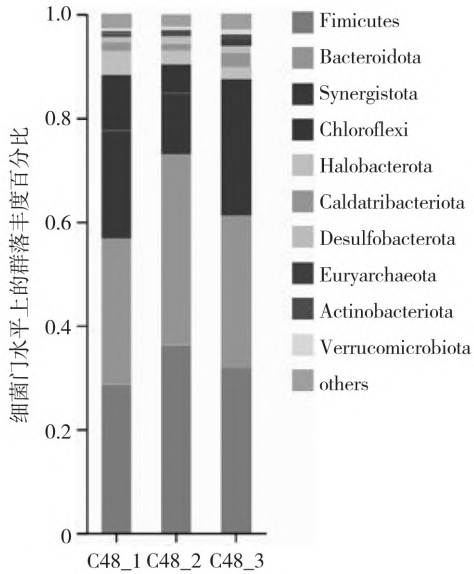


图7 厌氧消化第48天细菌门水平的相对丰度图

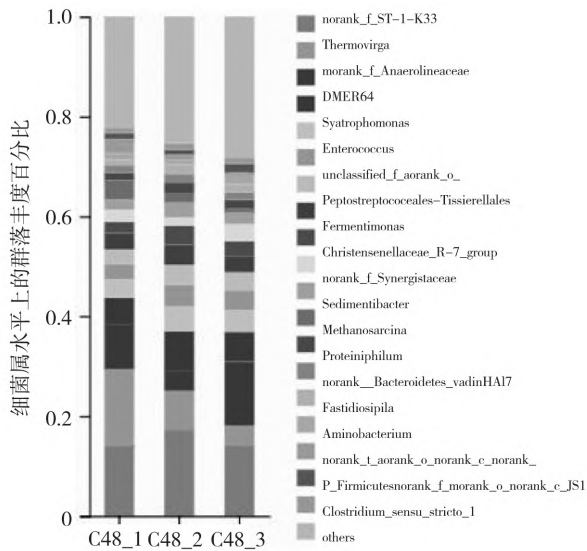


图8 厌氧消化第48天细菌属水平的相对丰度图

图8表明 *Methanosarcina* 是主导的优势菌属,平均相对丰度为 57.64%,其次是 *Methanobacterium* (18.04%)、*Methanosaeta* (17.38%)、*Methanospirillum* (1.90%) 及 *Methanobrevibacter* 等其他产甲烷菌 (5.04%)。在厌氧发酵系统中, *Methanosarcina*、*Methanobacterium* 和 *Methanosaeta* 是3种主要的产甲烷菌,其中 *Methanosarcina* 和 *Methanosaeta* 被认为是目前发现仅有的两类可以利用乙酸产甲烷的微生物, *Methanosarcina* 具有产甲烷古菌的多样性,它们可以通过氢营养或甲基营养途径产甲烷;而 *Methanosaeta* 只能利用乙酸作为底物进行产甲烷作用,是

严格的乙酸型产甲烷菌^[41-42]。经过一段时间的餐厨垃圾厌氧消化后,氨氮浓度不断增加,对氨抑制最为敏感的 *Methanosaeta* 相对丰度较低, *Methanosarcina* 具有更高的氨氮耐受性和更短世代时间使得其相对丰度更高。*Methanobacterium* 属于氢营养性产甲烷菌,可将 CO_2 和 H_2 转化为 CH_4 ^[43], *Methanospirillum* 是氢营养型产甲烷菌的变种,厌氧消化系统中存在多种类型的产甲烷菌和产甲烷途径表明厌氧消化过程稳定。

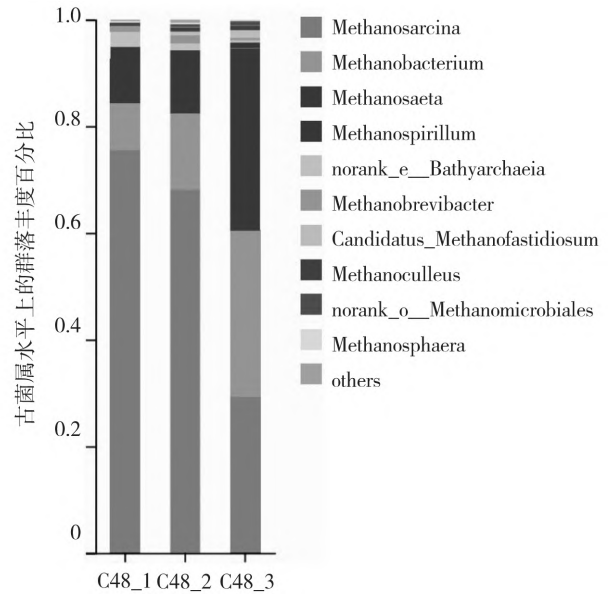


图9 厌氧消化第48天古菌属水平的相对丰度图

3 结论

(1) 经过 51 天的餐厨垃圾厌氧消化启动阶段, OLR 提高至 $3.0 \text{ gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ 时,容积产气率和比甲烷产量达到 $2.12 \pm 0.5 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ 与 $273.2 \pm 7.8 \text{ mLCH}_4 \cdot \text{g}^{-1} \text{VS} \cdot \text{d}^{-1}$,沼气中平均甲烷含量达到 52%;

(2) 反应器运行过程中,随着 OLR 的提高,VFA 浓度保持在 $650 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,无酸化现象,碱度处于平稳状态;

(3) 氨氮浓度的增加,造成 pH 值不断升高, OLR 为 $3.0 \text{ gVS} \cdot \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ 时, FAN 浓度为 $300 \sim 350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,对产气性能产生轻微抑制作用;餐厨垃圾厌氧消化工业化处理过程中应当对氨氮浓度进行重点监控。

(4) 微生物群落优势产甲烷菌主要以 *Methanosarcina* 为主,其次是氢营养型产甲烷菌 *Methanobacterium*。

参考文献:

- [1] 闵海华, 刘凯丽, 吕龙义, 等. 餐厨垃圾厌氧共消化研究进展 [J]. 环境工程学报, 2022, 16(8): 2457 – 2466.
- [2] ZHOU Y, ENGLER N, NELLES M. Symbiotic relationship between hydrothermal carbonization technology and anaerobic digestion for food waste in China [J]. Biore-source Technology, 2018, 260: 404 – 412.
- [3] REN Y, YU M, WU C, et al. A comprehensive review on food waste anaerobic digestion: Research updates and tendencies [J]. Bioresour Technol, 2018, 247: 1069 – 1076.
- [4] 宋丽, 朱保宁, 庞云芝, 等. 厌氧污泥接种量对蔬菜残渣酸化影响试验研究 [J]. 可再生能源, 2011, 29(1): 76 – 80.
- [5] 梅冰, 彭绪亚, 王璐, 等. CSTR 反应器厌氧消化餐厨垃圾启动过程的监控 [J]. 中国给水排水, 2013, 29(11): 18 – 21.
- [6] 汪昱昌, 邹婷, 陆裕峰, 等. 餐厨垃圾高温厌氧消化启动和调试探究 [J]. 环境卫生工程, 2021, 29(4): 46 – 51.
- [7] HUANG C, ZHAO C, GUO H J, et al. Fast Startup of Semi-Pilot-Scale Anaerobic Digestion of Food Waste Acid Hydrolysate for Biogas Production [J]. Journal of Agricultural Food Chemistry, 2017, 65, 51: 11237 – 11242.
- [8] 郑晓伟, 李兵, 郭栋, 等. 餐厨垃圾厌氧发酵启动特性与产甲烷效率 [J]. 环境工程, 2018, 36(9): 128 – 132.
- [9] 孙玉辉, 刘齐, 姜月, 等. 蔬菜与餐厨垃圾厌氧发酵启动阶段微生物分析 [J]. 环境工程学报, 2014, 8(001): 310 – 316.
- [10] 王冰洁, 王金辉, 黄怡然, 等. 餐厨垃圾固相物料与厨余垃圾混合中温厌氧消化工程中试研究 [J]. 中国沼气, 2019, 37(1): 75 – 79.
- [11] 王金辉. 餐厨垃圾固相物料干式厌氧消化处理研究 [D]. 宁波: 宁波大学, 2018.
- [12] SUN C, XIE Y, HOU F, et al. Enhancement on methane production and anaerobic digestion stability via co-digestion of microwave-Ca(OH)₂ pretreated sugarcane rind slurry and kitchen waste [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 264: 121731.
- [13] BANKS C J, ZHANG Y, JIANG Y, et al. Trace element requirements for stable food waste digestion at elevated ammonia concentrations [J]. Biore-source Technology, 2012, 104: 127 – 135.
- [14] 崔少峰, 李坤, 刘荣厚, 等. 沸石对鸡粪沼气发酵特性的影响 [J]. 太阳能学报, 2020, 41(6): 120 – 127.
- [15] SUN C, CAO W, BANKS C J, et al. Biogas production from undiluted chicken manure and maize silage: a study of ammonia inhibition in high solids anaerobic digestion [J]. Bioresource Technology, 2016, 218: 1215 – 1223.
- [16] ZHANG W, WANG X, XING W, et al. Responses of anaerobic digestion of food waste to coupling effects of inoculum origins, organic loads and pH control under high load: Process performance and microbial characteristics [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 279: 111772.
- [17] 赵婉情, 阳红, 刘海鑫, 等. 有机负荷对餐厨垃圾厌氧消化性能影响及动力学分析 [J]. 中国沼气, 2023, 41(4): 26 – 30.
- [18] 王冰洁, 王金辉, 黄怡然, 等. 餐厨垃圾固相物料的中温厌氧消化中试研究 [J]. 中国给水排水, 2018, 34(1): 94 – 98.
- [19] CHUGH S, CHYNOWETH D P, CLARKE W, et al. Degradation of unsorted municipal solid waste by a leached process [J]. Bioresource Technology, 1999, 69(2): 103 – 115.
- [20] CHEW K R, LEONG H Y, KHOO K S, et al. Effects of anaerobic digestion of food waste on biogas production and environmental impacts: a review [J]. Environmental Chemistry Letters, 2021, 19(4): 2921 – 2939.
- [21] ZHANG C, SUN Y, CAO T, et al. Influence of organic load on biogas production and response of microbial community in anaerobic digestion of food waste [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(77): 32849 – 32860.
- [22] SU J, LV W, REN L, et al. Effect of water regime on the dynamics of free ammonia during high solid anaerobic digestion of pig manure [J]. Chemosphere, 2023, 312: 137328.
- [23] LIU C, LI H, ZHANG Y, et al. Evolution of microbial community along with increasing solid concentration during high-solids anaerobic digestion of sewage sludge [J]. Bioresource Technology, 2016, 216: 87 – 94.
- [24] HU C, CAO W, WANG M, et al. Essential regulators of iron chemical speciation distributions in anaerobic digestion of pretreated food waste: Organic volatile fatty acids or inorganic acid radicals? [J]. Bioresource Technology, 2019, 293: 122051.
- [25] WARK A J, HOBBS P J, HOLLIMAN P J, et al. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(17): 7928 – 7940.

- [26] 严寒,段妮娜,李 宁,等. 有机负荷对酒糟厌氧消化降解及甲烷产率的影响[J]. 环境工程学报, 2016, 10(9): 5145–5151.
- [27] ARIUNBAATAR J, ESTER S D P, PANICO A, et al. Effect of ammoniacal nitrogen on one-stage and two-stage anaerobic digestion of food waste [J]. Waste Management, 2015, 38: 388–398.
- [28] WANG M F, Werner. Improving exploitation of chicken manure via two-stage anaerobic digestion with an intermediate membrane contactor to extract ammonia [J]. Bioresource Technology, 2018, 268: 811–814.
- [29] MENG Y, LI S, YUAN H, et al. Evaluating biomethane production from anaerobic mono- and co-digestion of food waste and floatable oil (FO) skimmed from food waste [J]. Bioresource Technology, 2015, 185: 7–13.
- [30] MINAR S, WEIG A R, FREITAG R. Influence of NH_3 and NH_4^+ on anaerobic digestion and microbial population structure at increasing total ammonia nitrogen concentrations [J]. Bioresource Technology, 2022, 361: 127638.
- [31] HANSEN K H, ANGELIDAKI I, AHRING B K. Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia [J]. Water Research, 1998, 32(1): 5–12.
- [32] LI L, HE Q, MA Y, et al. Dynamics of microbial community in a mesophilic anaerobic digester treating food waste: Relationship between community structure and process stability [J]. Bioresource Technology, 2015, 189: 113–120.
- [33] HU Y, LIU S, WANG X, et al. Enhanced anaerobic digestion of kitchen waste at different solids content by alkali pretreatment and bentonite addition: Methane production enhancement and microbial mechanism [J]. Bioresource Technology, 2023, 369: 128369.
- [34] Zhan W, Tian Y, Zhang J, et al. Mechanistic insights into the roles of ferric chloride on methane production in anaerobic digestion of waste activated sludge [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 296: 126527.
- [35] KURADE M B, SAHA S, KIM J R, et al. Microbial community acclimatization for enhancement in the methane productivity of anaerobic co-digestion of fats, oil, and grease [J]. Bioresource Technology, 2020, 296: 122294.
- [36] SI B, LIU Z, ZHANG Y, et al. Towards biohythane production from biomass: Influence of operational stage on anaerobic fermentation and microbial community [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(7): 4429–4438.
- [37] 王逸雪. 氨氮胁迫下餐厨垃圾厌氧消化系统微生物响应研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.
- [38] DU S W, SUN C, DING A Q, et al. Microbial dynamics and performance in a microbial electrolysis cell-anaerobic membrane bioreactor [J]. Journal of Zhejiang University SCIENCE A, 2019, 20(7): 533–545.
- [39] WANG S, HOU X, SU H. Exploration of the relationship between biogas production and microbial community under high salinity conditions [J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 1149.
- [40] MENG X, CAO Q, SUN Y, et al. 16s rRNA Genes- and Metagenome-Based Confirmation of Syntrophic Butyrate-Oxidizing Methanogenesis Enriched in High Butyrate Loading [J]. Bioresource Technology, 2022, 345: 126483.
- [41] 何 琴,李 蕾,赵小飞,等. R-PFR 与 CSTR 厌氧消化餐厨垃圾运行效率及微生物群落结构对比 [J]. 环境科学学报, 2018, 38(2): 587–598.
- [42] AROMOLARAN A, SARTAJ M. Microbial Analysis and Methane Assessment of Tertiary Anaerobic Co-Digestion of Organic Fraction of Municipal Solid Waste [J/OL]. [2023–06–19]. BioEnergy Research, <https://doi.org/10.1007/s12155-023-10623-5>.
- [43] 李 静,张宝刚,刘青松,等. 导电材料强化微生物直接种间电子传递产甲烷的研究进展 [J]. 微生物学报, 2021, 61(6): 1507–1524.