

氨氮质量浓度对餐厨垃圾厌氧消化产沼气的影 响

许之扬, 赵明星, 缪恒峰, 任红艳, 黄振兴, 王 涛, 高树梅, 阮文权*

(江南大学 环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 实验研究不同氨氮质量浓度对餐厨垃圾厌氧消化过程的影响。实验结果表明:氨氮质量浓度对餐厨垃圾消化过程中出现的两个产气高峰均有显著影响,最高氨氮质量浓度组最大产气速率分别是对照组的 44.8%和 45%,产气高峰出现时间比对照组分别延迟 6 h 和 42 h。氨氮质量浓度上升导致反应体系中总有机碳去除率降低,由此计算出氨氮抑制餐厨垃圾厌氧消化过程的半抑制浓度为 7 860 mg/L。氨氮质量浓度的升高导致挥发性脂肪酸过量积累,其利用速率也相应减缓。

关键词: 餐厨垃圾;厌氧消化;氨氮;有机碳

中图分类号:X 799.3 文献标志码:A 文章编号:1673—1689(2014)03—0282—06

Analysis of Ammonia Inhibition on Anaerobic Digestion Via Food Wastes

XU Zhiyang, ZHAO Mingxing, MIAO Hengfeng, REN Hongyan,
HUANG Zhenxing, WANG Tao, GAO Shumei, RUAN Wenquan*

(School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 21422, China)

Abstract: The effect of ammonia concentration on anaerobic digestion via food wastes was indicated in this study. The results suggested that the ammonia inhibition was affected on the two biogas production peaks during the food waste digestion process. The two maximum biogas production rates under maximum ammonia concentration were 44.8% and 45% of the control and the timepoints of which, compared with the control, were delayed 6 hours and 42 hours, respectively. The IC₅₀ ammonia inhibition of food waste digestion was 7 860 mg/L, which was speculated from the fact that the increase of ammonia concentration in the reaction system led to the lowering of total organic carbon removal. The increase of ammonia concentration lead to the excessive accumulation of volatile fatty acids, and the utilization rates of VFAs were also appropriate slow down.

Keywords: kitchen wastes, anaerobic digestion, ammonia, organic carbon

近年来,餐厨垃圾的厌氧消化处理受到广泛关注,其在废弃物减量化、生物安全和可再生洁净能源获得等方面具有优势^[1-3]。影响厌氧消化过程的因

素很多^[4],而由于餐厨垃圾富含易降解有机氮^[5],厌氧消化过程中容易产生大量的氨氮;且厌氧消化体系缺乏自养型无机氮代谢微生物,使反应体系氨氮

收稿日期:2013-11-15

基金项目:国家“十二五”科技支撑计划项目(2012BAC18B01-2);江苏省自然科学基金项目(BK20130126);江苏省科技支撑项目(BE2012615)。

* 通信作者:阮文权(1966—),男,上海人,工学博士,教授,主要从事环境工程研究。E-mail:wqruan@jiangnan.edu.cn

的积累加剧^[6-8],导致氨氮成为影响该反应过程的重要因素之一。过量的氨氮积累会影响反应过程顺利进行,严重时则会使整个反应停止。一般认为,氨氮质量浓度达到 1 500~3 000 mg/L 时,厌氧消化体系开始受到抑制^[9-10],当氨氮质量浓度高达 11 800 mg/L 时,厌氧消化体系 90%的产甲烷活性被抑制^[11]。

有研究表明,厌氧消化体系氨氮质量浓度的升高不仅对产甲烷菌具有抑制,而且会导致体系中挥发性脂肪酸的积累^[12]。而作为沼气的重要组成元素,碳元素的转化和利用效率在一定程度上可反映氨氮对厌氧消化过程的抑制程度。反应体系中有有机碳浓度的变化能指示厌氧消化过程不同阶段的运行效率以及各阶段间的协作效果^[13]。但是分析不同氨氮质量浓度对餐厨垃圾厌氧消化体系中有有机酸和有机碳影响的研究较少。

本研究希望通过对不同氨氮质量浓度下反应体系产气、有机碳去除,以及挥发性脂肪酸的累积情况变化,分析氨氮对餐厨垃圾厌氧消化过程的抑制影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

餐厨垃圾取自江南大学二食堂,其主要成分参见表 1;产甲烷菌种取自江苏洁净环境科技有限公司长期处理餐厨垃圾的厌氧消化罐,反应罐处理温度(θ)为 55 °C,水力停留时间(HRT)为 30 d,污泥总固体质量分数(TS)为 3.31%。

表 1 餐厨垃圾成分

Table 1 Characterization of food wastes

指标	单位	值
总固体质量分数(TS)	% 湿质量	20.00±0.50
挥发性固体质量分数(VS)	% 湿质量	19.50±0.50
总碳水化合物质量分数	% 干质量	42.57±1.02
粗蛋白质质量分数	% 干质量	22.09±1.01
脂肪质量分数	% 干质量	17.14±0.46
总碳质量分数	% 干质量	49.84±2.12
总氮质量分数	% 干质量	3.58±0.14

1.2 实验装置

本实验中使用瑞典碧普公司生产的甲烷自动潜力测试系统(automatic methane potential test system)作为餐厨垃圾厌氧消化反应装置(图 1)。每一个反应单元由一个 500 mL 的玻璃瓶、密封装置、

搅拌装置和气体收集管组成。反应产生的沼气可通过该系统实现在线监测。反应温度为 55 °C。



图 1 产甲烷潜力测试仪

Fig. 1 Automatic methane potential test system

1.3 实验方法

在前期研究的基础上,设定反应体系的物料质量比为 m (餐厨垃圾): m (污泥)=1:4,以 NH_4Cl 为外源性无机氮源,设置反应体系的初始氨氮质量浓度为 0、1 500、3 000、4 500、6 000 mg/L,以下分别用 C、N1、N2、N3 和 N4 表示这 5 种初始氨氮质量浓度的反应体系。反应过程中不调节 pH 值。根据产甲烷潜力测试系统实时记录产气数据。

1.4 测定方法

TS 和 VS 的测定采用质量法^[14],氨氮的测定采用水杨酸法^[15],总氮和粗蛋白质质量分数测定采用凯氏氮法^[16],碳水化合物测定采用苯酚硫酸法^[17],脂肪含量测定采用索氏萃取法^[18]。

有机酸的测定:有机酸测定采用液相色谱法,柱子为 ZORBAX SB-Aq 柱,柱尺寸 150 mm×4.6 mm, 5 μm ;流动相:体积分数 1%乙腈、体积分数 99% 0.02 mol/L NaH_2PO_4 ,调 pH 至 2.0(用磷酸调节);流动相体积流量 0.5 mL/min;进样量 10 μL ;柱温 30 °C;紫外检测波长 210 nm。

TOC 的测定:采用日本岛津公司 TOC-Vcsh 测定仪。

取样品 2 g 放入坩埚中,放置于 105 °C 烘箱中 2 h。取出冷却后分别装入 2 个样品皿中,控制在 0.1 g 左右,分别放入 TOC 测定仪中测定 TC(总碳质量浓度)和 IC(无机碳质量浓度),最后得出结果。

产气速率拟合采用 Gauss 方程:

$$y=y_0+\frac{A}{t_w\sqrt{\lambda/2}}e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}}$$

式中: y 为实时产气速率, y_0 为产气速率本底值, t_w 为反应持续时间, A 为反应时间内产气量, x_c 为产气速率峰值时刻。

2 结果与分析

2.1 不同氨氮质量浓度条件下沼气累积情况分析

不同氨氮质量浓度下,餐厨垃圾厌氧消化体系的产气情况如图 2 所示。整个反应过程呈现出两个产气高峰阶段,分别在反应的 0~18 h 和 72~180 h。在第一个产气高峰,各组分产气情况变化不大,并未随氨氮质量浓度的不同而发生明显改变,当反应进行到第 18 小时,各组分(干质量)累积产沼气量分别达到 117.2、108.8、102.9、100.7、96.7 mL/g;而在第二个产气高峰时,各组分随着氨氮质量浓度的升高,累积产气量呈现下降趋势,当反应停止时,各组分(干质量)的累积产气量分别为 547.6、508.2、480.6、480.6、466.6 mL/g。

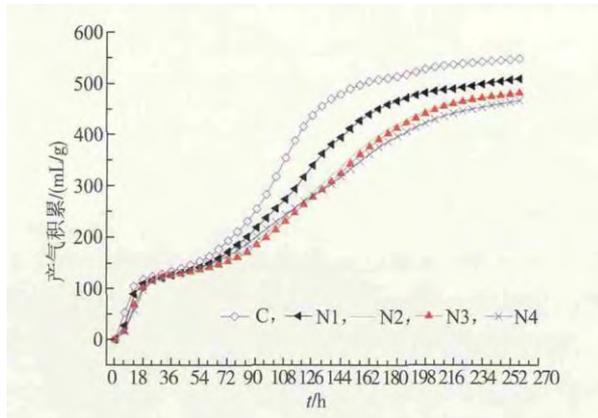


图 2 不同氨氮质量浓度下累积产气量情况(干质量条件下)
Fig. 2 Biogas production under different concentration of ammonia

氨氮质量浓度的变化对餐厨垃圾厌氧消化产甲烷过程的产气速率影响较明显,如图 3 所示,在整个反应过程中也出现了两个产甲烷速率高峰。利用 Gauss 方程拟合两个阶段,第一个产气高峰时,反应体系产气速率激增,但是持续时间较短。随着反应体系氨氮质量浓度的不断提高,最大产气速率 y 值呈下降趋势,各组(干质量条件下)分别为 26.3、19.4、15.1、13.4 mL/(h·g)和 11.8 mL/(h·g),且达到最大产气速率的时刻 x_c 不断延迟,从组分 C 的第 6 小时延迟至组分 N4 的第 12 小时。

相对于第一个产气高峰,第二个产气高峰时反应体系产气速率变化较为缓慢,但整个产气过程延续时间较长。与第一个产气高峰相同,随着氨氮质量浓度的升高,最大产气速率 y 值不断降低,从组分 C 的 6.0 mL/(h·g)降低到组分 N4 的 2.7 mL/(h·

g),且达到最大产气速率的时刻 x_c 不断延迟,从组分 C 的第 108 小时延迟至组分 N4 的第 150 小时。

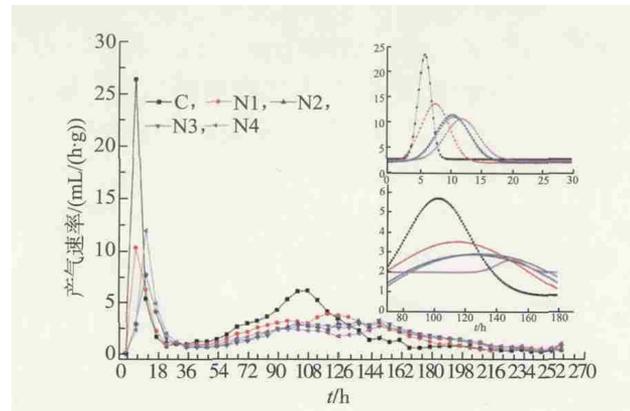


图 3 不同氨氮质量浓度下产气速率变化情况(干质量条件下)
Fig. 3 Changes of biogas production rate under different concentrations of ammonia

上述结果表明,氨氮质量浓度对餐厨垃圾厌氧消化产甲烷体系存在显著抑制,随着质量浓度的不断提高,反应体系受抑制程度不断增强。

2.2 不同氨氮质量浓度条件下有机碳去除情况

对于固体有机废弃物,反应体系首先需要将其水解成可溶性小分子才能进一步消化利用^[13]。因此,溶解性有机碳的变化趋势能反映厌氧消化过程中对底物的利用情况。由图 4 可知,反应初始阶段,各组分溶解性有机碳质量浓度均迅速上升,随着反应体系氨氮质量浓度的提高,其最高质量浓度的出现时间从 C 组的第 5 小时推迟到 N4 组的第 50 小时,相应质量浓度分别为 4 900 mg/L 和 5 188 mg/L。这表明:餐厨垃圾厌氧消化水解阶段随着氨氮质量浓度升高而逐渐受到抑制,导致固相中有机物的水解速率逐渐降低。而随着厌氧消化反应的进行,溶解性有机碳质量浓度不断下降,这表明体系中产甲烷菌利用底物产甲烷的速率大于固体有机物水解的速率。同时,随着体系氨氮质量浓度的升高,产甲烷菌活性受抑制程度提高,溶解性有机碳消耗速率逐渐降低,当反应终止时,溶解性有机碳质量浓度从 C 组的 1 962.4 mg/L 上升到 N4 组的 2 490.0 mg/L。实验结果显示,随着氨氮质量浓度的升高,反应体系产甲烷活性受抑制程度不断提高。

由图 5 可知,随着反应体系氨氮质量浓度的提高,总有机碳(TOC)的去除率呈逐渐降低的趋势,当氨氮质量浓度小于 3 000 mg/L 时,有机碳去除率虽有所降低,但并不明显,从 C 组的 57.4%降低到 N2

组的 53.8%, 总有机碳利用率只降低 6.3%。当反应体系氨氮质量浓度大于 3 000 mg/L 时, 总有机碳利用率显著下降, 相对于 C 组, N3 和 N4 组总有机碳利用率分别下降了 15.2% 和 29.3%。由总有机碳随氨氮质量浓度升高利用情况的变化趋势获得相应拟合曲线为: $y = -0.495x^2 + 0.291x + 56.97$, $R^2 = 0.991$ 。由此计算出氨氮抑制餐厨垃圾厌氧消化过程的半抑制浓度为 7 860 mg/L。

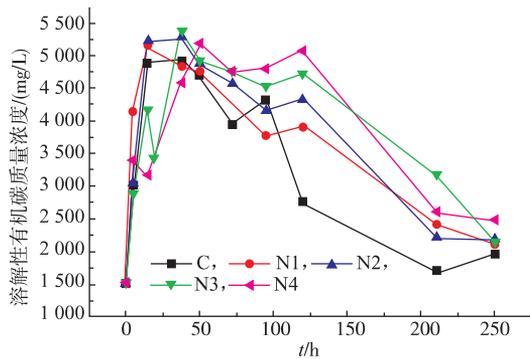


图 4 不同氨氮质量浓度下各组分溶解性有机碳变化情况
Fig. 4 Trends of dissolved TOC under different concentrations of ammonia

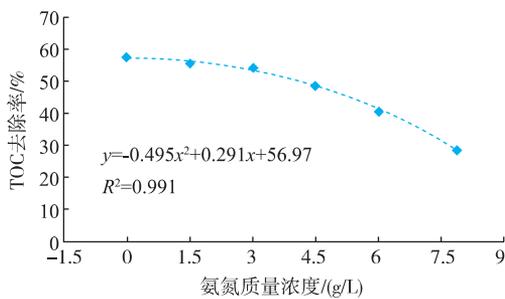


图 5 不同氨氮质量浓度下总有机碳去除率
Fig. 5 Removal of TOC under different concentrations of ammonia

2.3 氨氮质量浓度变化对反应体系挥发性脂肪酸积累的影响

挥发性有机酸的累积会造成反应体系酸碱度变化, 进而影响产甲烷活性^[19]。从图 6 可知, 反应体系中挥发性脂肪酸(VFA)质量浓度呈现先上升后下降的趋势。

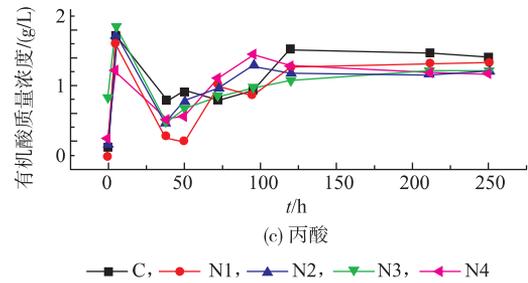
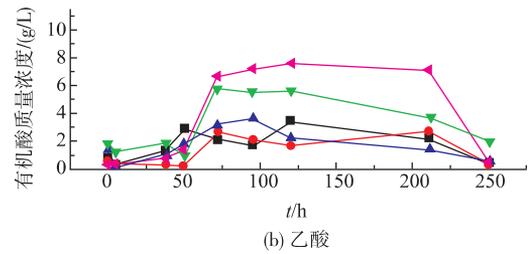
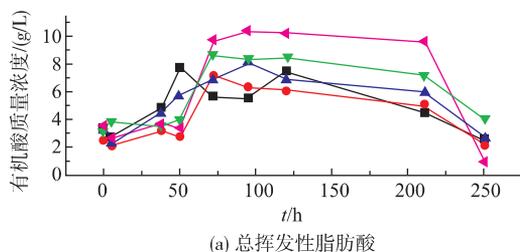


图 6 不同氨氮质量浓度下挥发性脂肪酸变化情况
Fig. 6 Trends of VFAs under different concentrations of ammonia

其中乙酸作为最主要成分, 在累积量达到最高时, 占挥发性脂肪酸总量的 72.4%, 此时挥发性脂肪酸总质量浓度和乙酸质量浓度分别为 10.5 g/L 和 7.6 g/L。由此看出: 反应体系中乙酸型产甲烷微生物的活性随氨氮质量浓度提高受抑制程度明显。反应的初始阶段, 由于外源性氨氮尚未进入微生物细胞, 氨氮对产甲烷菌的活性抑制不明显, 以乙酸为主的挥发性有机酸被及时利用, 未出现大量累积, 质量浓度维持在较低水平, 反应第 38 小时前各组乙酸质量浓度均小于 2 g/L, 分别为 1.2、0.3、1.0、1.7 g/L 和 0.7 g/L。

随着反应的进行, 氨氮抑制效应逐渐显现, 挥发性脂肪酸迅速积累。随着氨氮质量浓度的上升, 挥发性脂肪酸累积速率逐渐提高, 除对照组外, 质量浓度分别从第 38 小时的 4.9、3.2、4.5、3.6、3.7 g/L 升高到 7.8、7.2、8.2、8.5、10.5 g/L, 相应乙酸质量浓度则从 1.2、0.3、1.0、1.7、0.7 g/L 升高到 3.0、2.8、3.7、5.6、7.6 g/L。这表明: 氨氮质量浓度越高, 产甲烷活性受抑制程度越严重。在反应末期, 厌氧消化系统有机酸最终被利用, 则表明: 一方面, 虽然氨氮对产甲烷活性有明显抑制效应, 但是在实验设定的氨氮质量浓度梯度范围内未完全抑制; 另一方面, 反应体系剩余有机碳主要体现在未被水解的餐厨垃圾里, 氨氮对水解阶段抑制较为缓慢, 反应进行相当长时间后水解阶段才被完全抑制。

研究表明:在反应体系中,丙酸出现了明显的积累,反应初始阶段,丙酸迅速积累至峰值,质量浓度达到 1.9 g/L;随着反应的进行,丙酸质量浓度虽有下降,但迅速上升到较高水平,并保持在 1 g/L 以上。Hanaki^[20]认为,抑制甲烷活性的丙酸质量浓度是 1 g/L。而本实验中的丙酸质量浓度均高于 1 g/L。结合溶解性有机碳积累情况分析,由于反应初始阶段产甲烷活性未受到外源性氨氮抑制,因此丙酸质量浓度的迅速升高主要是由于反应体系水解速率过快,产甲烷活性不能及时利用水解产物所致;但随着产甲烷活性的逐渐提高,起初积累的丙酸逐渐被转化利用,而之后丙酸的积累主要是由于氨氮抑制所引起的。外源性氨氮的加入对丙酸的积累有一定的作用,相应地消除了部分丙酸对产甲烷活性的抑制效应。

反应体系中丁酸随反应过程的进行其质量浓度始终保持较低且无明显变化。

参考文献:

- [1] Shi Y,Zhao X T,Cao P, et al. Hydrogen bio-Production through anaerobic microorganism fermentation using kitchen wastes as substrate[J]. **Biotechnol Lett**, 2009, 31(9): 1327-1333.
- [2] Cao X Y,Zhao Y C. The influence of sodium on biohydrogen production from food waste by anaerobic fermentation [J]. **J Mater Cycles Waste Manag**, 2009(11):244-250.
- [3] Shin H S,Youn J H, Kim S H. Hydrogen production from food waste in anaerobic mesophilic and thermophilic acidogenesis[J]. **Int J Hydrogen Energy**, 2004, 29: 1355-1363.
- [4] 王寿权,严群,阮文权. 蓝藻猪粪共发酵产沼气初步研究[J]. 食品与生物技术学报 2008,27(5):108-112.
WANG Shouquan, YAN Qun, RUAN Wenquan. Research of anaerobic digestion of blue-green algae and pig manure[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2008, 27(5): 108-102. (in Chinese)
- [5] Hansen K,Ahring H. Quantification of syntrophic fatty acid - β -oxidizing bacteria in a mesophilic biogas reactor by oligonucleotide probe hybridization[J]. **Applied and Environmental Microbiology**, 1999, 65(11):4767-4774.
- [6] Cheng J,Liu B. Swine wastewater treatment in anaerobic digesters with floating medium [J]. **Transactions of the American Society of Agriculture and Biological Engineers**, 2002, 45(3): 799-805.
- [7] Noike T,Goo I S, Matsumoto H, et al. Development of a new type of anaerobic digestion equipped with the function of nitrogen removal[J]. **Water Science and Technology**, 2004, 49(5-6): 173-179.
- [8] Ulundag-Demirer S, Demirer G N, Frear C, et al. Anaerobic digestion of dairy manure with enhanced ammonia removal[J]. **Journal of Environment Management**, 2008, 86(1): 193-200.
- [9] Koster I W, Lettinga G. The influence of ammonium-nitrogen on the specific activity of palletized methanogenic sludge [J]. **Agric Wastes**, 1984, 9(3): 205-216.
- [10] Van Velsen A F M. Adaptation of methanogenic sludge to high ammonia-nitrogen concentrations [J]. **Water Res**, 1979, 13(10): 995-999.
- [11] Koster I W. Characteristics of the pH-influenced adaptation on methanogenic sludge to ammonia toxicity [J]. **J Chem Tech Biotechnol**, 1986, 36: 445-455.
- [12] Dpbt B, Strik A M, Domnanovich P Holubar. A pH-based control of ammonia in biogas during anaerobic digestion of artificial pig manure and maize silage[J]. **Process Biochemistry**, 2006, 41: 1235-1238.

3 结 语

1) 整个反应过程呈现出两个产气高峰阶段,外源氨氮对厌氧消化体系的抑制主要体现在产气速率峰值的降低以及使产气过程延迟。两个产气高峰,氨氮质量浓度达到 6 000 mg/L 时的最大产气速率均最低,分别为对照组的 44.8%和 45%,相应产气高峰时间比对照延迟 6 h 和 42 h; 累积产气量随氨氮质量浓度升高明显降低,氨氮质量浓度达到 6 000 mg/L 时累积产气量比对照组减少 14.8%。

2) 氨氮质量浓度的升高,溶解性有机碳初始积累速率降低,甲烷菌对其利用能力也逐渐降低。氨氮抑制餐厨垃圾厌氧消化过程的半抑制浓度为 7 860 mg/L。

3) 反应体系有机碳的积累主要是由于餐厨垃圾未被水解,氨氮对水解阶段抑制较为缓慢,氨氮质量浓度的升高造成丙酸积累逐渐下降,一定程度上缓解丙酸抑制产甲烷活性。

- [13] Lee Y L, Miyahara T, Noike T. Effect of pH on microbial hydrogen fermentation[J]. **J Chem Technol Biotechnol**, 2002, 77: 694-698.
- [14] Hector M, Poggi-Varaldo Jan, Oleszkiewicz A. Anaerobic co-composting of municipal solid waste and waste sludge at high total solid levels[J]. **Environ Technol**, 1992, 13: 409-421.
- [15] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 第4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [16] Hall N G, Schonfeldt H C. Total nitrogen vs. amino-acid profile as indicator of protein content of beef [J]. **Food Chemistry**, 2013, 140(3): 608-612.
- [17] Dubois M, Gilles K A, Hamilton J K, et al. Colrimetric method for determination of sugars and related substances[J]. **Anal Chem**, 1956, 28(3): 350-356.
- [18] Liu X L, Liu H, Chen J H, et al. Enhancement of solubilization and acidification of waste activated sludge by pretreatment[J]. **Waste Management**, 2008, 28(12): 2614-2622.
- [19] Killilea J E, Collieran E, Scahill C. Establishing procedures for design, operation and maintenance of sewage sludge anaerobic treatment plants[J]. **Water Sci Technol**, 2000, 41(3): 305-312.
- [20] Hanaki K, Hirunmasuwan S, Matsuo T. Protection of methanogenic bacteria from low pH and toxic materials by immobilization using polyvinyl alcohol[J]. **Water Res**, 1994, 28(4): 877-885.

会 议 信 息

会议名称(中文): 第7届蛋白质和抗体大会

会议名称(英文): 7th Annual Proteins & Antibodies Congress

所属学科: 生物物理学、生物化学及分子生物学、细胞生物学、生物医学工程学

开始日期: 2014-04-03

结束日期: 2014-04-04

所在国家: 英国

具体地点: Novotel London West, UK

主办单位: Oxford Global Conferences

联系人: Oxford Global Conferences

联系电话: +44 (0)1865 248455

传真: +44 (0)1865 250985

E-MAIL: info@oxfordglobal.co.uk

会议网站: <http://www.proteins-congress.com/>

会议名称(中文): 2014年第七届中国模式真菌研讨会

所属学科: 遗传与发育生物学、病毒与免疫学

开始日期: 2014-05-30

结束日期: 2014-06-01

所在城市: 江苏省 南京市

具体地点: 南京师范大学仙林宾馆

主办单位: 中国遗传学会微生物遗传学专业委员会

承办单位: 南京师范大学

全文截稿日期: 2014-05-10

联系人: 韩玉波

联系电话: 010-64806528

E-MAIL: yubohan@genetics.ac.cn

会议注册费: 参会代表 900 元, 中国遗传学会会员代表 800 元, 学生参会代表 400 元

会议网站: <http://www.gsc.ac.cn/tzgg/201401/U020140123396446214952.pdf>

会议名称(中文): 2014年食品、营养和农业基因组学会议

会议名称(英文): Food, Nutrition and Agriculture Genomics Congress 2014

所属学科: 生物物理学、生物化学及分子生物学、农林基础、作物学及林木育种、生物学、植物营养学

开始日期: 2014-04-07

结束日期: 2014-04-08

所在城市: 英国

具体地点: London, UK

主办单位: Oxford Global Conferences

[会务组联系方式] 联系人: Oxford Global Conferences

联系电话: +44 (0)1865 248455

传真: +44 (0)1865 250985

E-MAIL: info@oxfordglobal.co.uk

会议网站: <http://www.ngs-genomics-congress.com/>