



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201911149

中图分类号 X703

文献标识码 A

王红艳, 郁达伟, 孟晓山, 等. 氨氮浓度对马铃薯加工废水厌氧消化的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(10): 2677-2688.

WANG Hongyan, YU Dawei, MENG Xiaoshan, et al. Effects of ammonia nitrogen concentration on anaerobic digestion of potato processing wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(10): 2677-2688.

## 氨氮浓度对马铃薯加工废水厌氧消化的影响

王红艳<sup>1,2,3</sup>, 郁达伟<sup>1,2,3</sup>, 孟晓山<sup>1,2</sup>, 张俊亚<sup>1,2,3</sup>, 魏源送<sup>1,2,3,4,\*</sup>, 钟慧<sup>1,2,3</sup>

1. 中国科学院生态环境研究中心, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100085

2. 中国科学院生态环境研究中心, 水污染控制实验室, 北京 100085

3. 中国科学院大学, 北京 100049

4. 江西省科学院能源研究所, 南昌 330029

第一作者: 王红艳(1988—), 女, 博士研究生。研究方向: 有机废水资源化利用。E-mail: axia\_wong@163.com

\*通信作者: 魏源送(1969—), 男, 博士, 研究员。研究方向: 污水处理与再生利用等。E-mail: yswei@rcees.ac.cn

**摘要** 为考察氨氮浓度对中温厌氧消化处理马铃薯加工废水的影响, 通过批式实验, 探究该类废水厌氧消化处理的氨氮抑制阈值。结果表明: 氨氮浓度为  $3\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\text{TAN}\approx 3\ 659\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 时, 累积产甲烷量降低至  $276.1\ \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$  且出现产甲烷迟滞期; 氨氮浓度为  $4\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\text{TAN}\approx 4\ 468\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 时, 累积产甲烷量仅为对照组的 39.2%, 迟滞期明显延长了 7.2 d; 高浓度氨氮抑制造成了以丙酸为主的 VFAs 积累和有机物(蛋白质等)降解不完全, 这是 COD 去除率下降的主要原因; VFAs 作为氨氮抑制发生时 COD 的主要组分, 其积累可作为马铃薯加工废水厌氧消化过程发生氨氮抑制的指示因子; 马铃薯加工废水中温厌氧消化的氨氮阈值约为  $3\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。该结果可为马铃薯加工废水的高效处理与资源化利用提供参考。

**关键词** 马铃薯加工废水; 厌氧消化; 氨氮抑制; 丙酸

我国马铃薯产量约占全球的 26%<sup>[1]</sup>, 工业化马铃薯加工以生产淀粉为主, 然而却有 12%~20% 的马铃薯以废水形式排出<sup>[2]</sup>。马铃薯加工废水的排放量大, 有机物、悬浮物、有机氮等污染物浓度高<sup>[3]</sup>, 厌氧消化是其常用的生物处理方式。但该处理方式存在 2 个主要问题: 废水的易生物降解性导致厌氧消化过程易遭遇 VFAs 积累而失败<sup>[4]</sup>; 该废水在厌氧消化过程中会产生高浓度氨氮, 而高浓度氨氮也会对厌氧消化过程产生不利影响。目前, 马铃薯加工废水的厌氧生物处理研究多关注运行参数(如 HRT<sup>[5]</sup>、有机负荷<sup>[6]</sup>等)对处理效果的影响, 但处理过程中运行控制优化<sup>[7]</sup>、产气模拟优化<sup>[8]</sup>以及三元 pH 缓冲调控<sup>[9]</sup>等也日益得到重视。厌氧消化系统中总氨氮(total nitrogen ammonia, TAN)由铵离子(ionic ammonia nitrogen, IAN)和游离氨(free ammonia nitrogen, FAN)共同构成, 而 FAN 浓度受 TAN 浓度、pH 和温度的影响较大<sup>[10]</sup>。GALLERT 等<sup>[11]</sup>在研究有机废物中温厌氧消化时发现, 当 FAN 浓度为  $0.22\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 沼气产量减半; LI 等<sup>[12]</sup>的研究则表明, TAN 为  $3.0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时会抑制丙酸降解, 导致甲烷产率从 82.91% 降至 28.09%。

TAN 中的 IAN 可直接抑制产甲烷酶活性, FAN 可被动渗透细胞膜<sup>[13]</sup>, 导致质子失衡或钾缺

收稿日期: 2019-11-25; 录用日期: 2020-03-01

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07106003-002); 国家自然科学基金资助项目(2167070464); 江西省重点研发计划项目(20171ACG70018)

乏, 从而引起氨氮抑制<sup>[14-15]</sup>, 造成 VFAs 积累; 若无充足缓冲能力则 pH 降低<sup>[16]</sup>, 产气下降, 影响系统运行稳定性甚至造成系统崩溃。因此, 氨氮抑制的调控是实现高浓度有机废水厌氧消化处理稳定运行的关键之一。尽管厌氧微生物氨氮抑制以 FAN 或 TAN 为主尚有争议, 但人们普遍认为氨氮对产甲烷古菌的影响大于大多数细菌<sup>[17]</sup>。虽然 TAN 是微生物生长必须的营养物质, 且有利于提高基质缓冲能力, 维持稳定的 pH<sup>[18]</sup>; 但 TAN 超过一定浓度可能会对厌氧消化产生不利影响。中温厌氧消化过程中因底物类型、功能微生物种类、运行条件(如温度、pH 和离子强度等)、微生物驯化和 FAN 计算方法等因素的不同, FAN 和 TAN 的半抑制浓度变化范围较大, 分别为 32~1 450 mg·L<sup>-1</sup> 和 1 130~11 780 mg·L<sup>-1</sup><sup>[19]</sup>。厌氧消化处理马铃薯加工废水存在遭遇氨氮抑制的风险, 但其氨氮抑制阈值尚不清楚, 因此, 明确马铃薯加工废水厌氧消化处理过程的氨氮抑制阈值是针对性地制定氨氮抑制调控措施的前提。

本研究通过批式中温厌氧消化实验, 考察不同氨氮浓度对马铃薯加工废水厌氧消化过程及产甲烷潜力的影响, 研究 VFAs、SCOD、蛋白质和多糖等有机物对氨氮浓度的响应, 明确氨氮抑制阈值, 以期调控马铃薯加工废水厌氧消化处理过程中的氨氮抑制及马铃薯加工废水高效处理与资源化利用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验原料

实验用厌氧消化接种污泥取自广西某制糖厂内循环厌氧反应罐, 取回后, 4 ℃ 下保存。使用前, 分别用 pH=7.17 的磷酸盐缓冲液和自来水各淘洗 2 次, 去除残余基质。实验所用的马铃薯加工废水由去皮马铃薯与自来水按质量比 1:1 榨汁, 取其上清液。实验原料的主要理化指标如表 1 所示。

表 1 厌氧消化实验物料的主要理化指标

Table 1 Physical and chemical characteristics of potato process wastewater and inocula

实验原料	pH	SCOD/(mg·L <sup>-1</sup> )	碱度(以CaCO <sub>3</sub> 计)/(mg·L <sup>-1</sup> )	VSS/(g·L <sup>-1</sup> )	TSS/(g·L <sup>-1</sup> )	TAN/(mg·L <sup>-1</sup> )	TVFAs/(mg·L <sup>-1</sup> )
接种污泥	7.14±0.01	396.67±5.77	707.67±59.53	28.50±3.54	38.00±5.66	176.10±2.14	30.03±8.01
马铃薯加工废水	6.90±0.01	21 180±173.21	1 350±60.83	17.50±0.71	22.00±0.00	194.57±8.83	1 106.76±133.73

### 1.2 实验装置及方法

本实验采用全自动甲烷潜力测试仪 (MultiTalent 203, 碧普华瑞环境技术(北京)有限公司 Nova SKantek) 测定马铃薯加工废水厌氧消化过程中的产甲烷数据, 该系统由厌氧消化单元、CO<sub>2</sub> 吸收单元、气体计量单元 3 个部分构成。厌氧消化单元包括 15 个配备了全自动内置搅拌系统的 650 mL 血清瓶(有效容积 400 mL)和控温水浴槽; CO<sub>2</sub> 吸收单元包括 15 个 100 mL 血清瓶, 装有 80 mL 3 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 溶液, 吸收沼气中的 CO<sub>2</sub>; 气体计量单元配备了全自动微量气体体积计量系统及流量数据即时采集、分析功能。

血清瓶中依次放入 168 mL 种泥、232 mL 马铃薯加工废水, 充分混匀后, 分别加入 0、1.53、3.06、4.59 和 6.11 g 氯化铵(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), TAN 浓度分别为 0、1 000、2 000、3 000 和 4 000 mg·L<sup>-1</sup>, 并依次命名为 A 组(对照组)、B 组(低浓度氨氮投加组)、C 组(中浓度氨氮投加组)、D 组(中高浓度氨氮投加组)和 E 组(高浓度氨氮投加组)。再次搅匀后, 氮气吹脱 5 min, 置换出血清瓶中残余空气, 密封确保严格厌氧环境。反应器搅拌速度设定为 80 r·min<sup>-1</sup>, 水浴槽温度控制在 (37±1) ℃。每组实验均设置 3 个平行, 实验以厌氧消化反应器的日产甲烷量小于 5 mL 为终点。

### 1.3 分析方法

在实验的第 0、1、4、7、17 和 41 天采集样品, 每次用注射器采集 5~7 mL 实时消化液样品, 并在 37 °C 左右采用梅特勒 FE20 型 pH 计测定其 pH; pH 测定后, 取 1 mL 样品用于常规指标测定, 剩余消化液注射回反应器(过程中严格避免空气混入)。留取样品稀释 10 倍, 再经 8 000 r·min<sup>-1</sup> 离心 10 min 后, 取其上清液过 0.45 μm 水系聚醚砜滤膜(天津市津腾实验设备有限公司), 滤液用来测试其他理化指标, 其中溶解性化学需氧量(SCOD)通过试剂盒(2125915, HACH)和 DR2800 分光光度计(HACH, USA)测定; 挥发性脂肪酸(VFAs)浓度使用岛津 GC-2010 气相色谱仪(Shimadzu, Japan)测定, 色谱配备 FID 检测器及 DB-FFAP 毛细管柱(30 m×0.32 mm×1.00 μm), 色谱进样口温度为 220 °C, 检测器温度为 250 °C。TSS、VSS 根据标准分析方法<sup>[20]</sup>测定, TAN 采用纳氏试剂法进行测定, 正磷酸盐采用钼锑抗分光光度法测得, 碱度(ALK)通过试剂盒(TNT870, HACH)测定, 溶解性蛋白质和多糖分别用分光光度法<sup>[21-22]</sup>测定。

FAN 浓度<sup>[23]</sup>按照式(1)进行计算。

$$C_{\text{FAN}} = \frac{C_{\text{TAN}} \times 10^{\text{pH}}}{e^{\frac{6.334}{273+T}} + 10^{\text{pH}}} \quad (1)$$

式中:  $C_{\text{FAN}}$  为 FAN 浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $C_{\text{TAN}}$  为 TAN 浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $T$  为厌氧消化反应温度, °C; pH 为样品刚采集时的实测 pH。

假设厌氧消化过程中有机物降解符合一级反应动力学, 累计产甲烷量计算方法<sup>[24]</sup>见式(2)。

$$M_t = M_0 \cdot (1 - e^{-Kt}) \quad (2)$$

式中:  $M_t$  为批式实验在  $t$  时的累计产甲烷量, mL·g<sup>-1</sup>;  $M_0$  为产甲烷潜势, mL·g<sup>-1</sup>;  $K$  为产甲烷速率常数, d<sup>-1</sup>;  $t$  为时间, d。

Gompertz 修正模型广泛应用于厌氧消化过程的拟合研究, 可用来评价厌氧消化效率和氨氮抑制效果<sup>[25]</sup>, 其中停滞时间  $\lambda$  是重要参数之一。模型方程式<sup>[26]</sup>见式(3)。

$$P_t = P_m \cdot \exp \left\{ -\exp \left[ \frac{R_{\text{max}} \cdot e}{P_m} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (3)$$

式中:  $P_t$  为批式实验在  $t$  时的累积产甲烷量(以 COD 计), mL·g<sup>-1</sup>;  $P_m$  为产甲烷潜势(以 COD 计), mL·g<sup>-1</sup>;  $R_{\text{max}}$  为最大日产甲烷速率(以 COD 计), mL·(g·d)<sup>-1</sup>;  $\lambda$  为产甲烷停滞时间, d;  $t$  为时间, d;  $e = 2.72$ 。

根据 WAN 等<sup>[27]</sup>和 CHEN 等<sup>[28]</sup>的理论数据, 基于如下参数计算 COD 值: 1 g 乙酸约为 1.07 g COD, 1 g 丙酸约为 1.51 g COD, 1 g 丁酸约为 1.81 g COD, 1 g 戊酸约为 2.04 g COD, 1 g 多糖约为 1.06 g COD, 1 g 蛋白质约为 1.50 g COD。

### 1.4 统计分析

对照组和各实验组的 FAN 浓度、TAN 浓度及 pH 用 IBM SPSS Statistics 25 进行双变量 Spearman 相关分析, 并对结果进行双尾  $t$  检验, 置信区间  $\alpha=0.05$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氨氮浓度对产甲烷效果的影响

不同氨氮浓度下累积产甲烷量及日产甲烷量的变化如图 1 所示。由图 1(a)可知, 与对照组(A组)相比, B组累积产甲烷量变化不明显, 表明 1 000 mg·L<sup>-1</sup> 以下的氨氮浓度未对马铃薯加工废水厌氧消化的产气量产生不利影响。C组的累积产甲烷量比 A 组低 9.0%, 表明该氨氮浓度(2 000 mg·L<sup>-1</sup>)对厌氧消化产甲烷产生了轻度抑制作用, 该结果与孟晓山等<sup>[25]</sup>的研究结果相似。3 000 mg·L<sup>-1</sup> 氨氮浓度导致 D 组的累积产甲烷量比对照组低 22.9%, 且其产甲烷相对滞后, 表明氨氮抑制程度进一步

增大。当氨氮浓度达到  $4\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (E组)时,其累积产甲烷量降比对照组低 60.8%,抑制率超过 50%,说明厌氧消化过程发生了明显抑制。结束时,基于初始 COD 值计算的各组甲烷产率分别为  $358.07$ 、 $345.47$ 、 $325.72$ 、 $276.06$  和  $138.41\ \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

图 1(b) 为不同氨氮浓度下日产甲烷量曲线,可在一定程度上体现产甲烷菌的活性。A(对照)、B 2 组的氨氮并未对产甲烷构成抑制,日产甲烷速率在第 2 天分别达到最大值  $108.40\ \text{mL}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$  和  $104.57\ \text{mL}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$ 。但随着底物的不断消耗,日产甲烷量逐渐降低,并于第 11 天左右停止产甲烷。随着氨氮浓度的提高,日产甲烷量降低,其峰值出现时间逐渐滞后,且 C、D 2 组的峰值分别为对照组的 62.5% 和 33.5%,而 E 组的峰值仅为对照组的 27.5%。由图 1(b) 明显可见, E 组出现约 7 d 的产甲烷停滞期,表明氨氮抑制不仅影响产甲烷速率,且延长了产甲烷周期。ZHANG 等<sup>[29]</sup> 的研究表明,不同的产甲烷峰值对应不同底物的降解,通常第 1 个产气高峰对应于溶解性有机质的快速酸化与降解,而第 2 个产甲烷峰值主要对应于粗蛋白、粗脂肪和粗纤维等大分子难溶性有机物的水解、酸化和降解。这是因为反应开始时,马铃薯加工废水中易降解有机物快速分解,氨氮浓度的增加抑制了产甲烷菌活性,降低了产甲烷速率,推迟产甲烷高峰的到来;在不溶性有机物被细菌水解酸化成 VFAs 的同时,产甲烷菌逐渐适应高氨氮浓度,开始缓慢利用 VFAs 产甲烷<sup>[25]</sup>。

由上述结果可知,随着氨氮浓度的增加,产甲烷过程受到了不同程度的抑制。产甲烷模型拟合结果表明, Gompertz 修正模型的模拟结果优于一级动力学模型(表 2)。马铃薯加工废水的产甲烷潜势  $P_m$  随氨氮浓度的升高而逐渐减小,实验组比对照组分别下降 2.20%、8.20%、19.10% 和

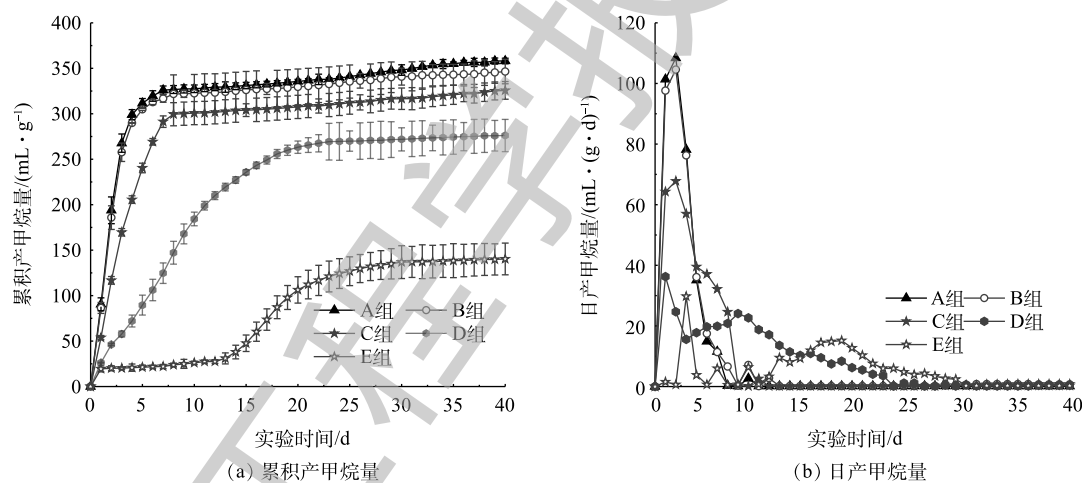


图 1 不同氨氮浓度下马铃薯加工废水厌氧消化累积产甲烷量及日产甲烷量

Fig. 1 Cumulative and daily methane production curves in anaerobic digestion of potato processing wastewater with different ammonia concentrations

表 2 Gompertz 修正模型和一级反应动力学模型的拟合结果

Table 2 Results of kinetic study using modified Gompertz model and the first-order kinetic model

实验组	实际产甲烷量/( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Gompertz修正模型				一级动力学模型		
		$P_m/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$R_{max}/(\text{mL}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1})$	$\lambda/\text{d}$	$R^2$	$M_0/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$K/\text{d}^{-1}$	$R^2$
A	358.07	340.6	102.53	0.14	0.977	125.75	0.38	0.939
B	346.43	333.15	97.86	0.14	0.985	122.96	0.38	0.946
C	325.72	312.78	57.27	0.12	0.991	115.55	0.25	0.95
D	276.06	275.67	20.18	0.52	0.998	101.74	0.1	0.967
E	140.34	148.21	8.1	7.35	0.973	47.46	0.06	0.913



56.50%，同实测结果的下降比例相近；产甲烷速率的变化趋势与产甲烷潜势相似，产甲烷迟滞期随氨氮抑制程度的增加而不断增大，抑制最强的 E 组迟滞期是 D 组的约 14 倍，是对照组的 50 多倍，该模拟结果为量化氨氮浓度对产甲烷过程的抑制程度提供了参考。

## 2.2 氨氮浓度对有机物降解的影响

VFA<sub>s</sub> 在厌氧消化复杂的系列反应中充当承上启下的角色，既是有机物水解酸化的产物，同时也是产甲烷菌所利用的底物。VFAs 浓度可反映水解酸化和产甲烷 2 个过程之间的平衡，是评价厌氧消化过程运行稳定性的重要参数<sup>[30-31]</sup>。由图 2(a) 可见，与 A 组相比，B、C 2 组的 VFAs 无明显变化，且反应开始后，乙酸和丙酸快速降解，构成了产甲烷的第 1 个高峰期，表明氨氮浓度低于 2 000 mg·L<sup>-1</sup> 对厌氧消化过程中 VFAs 降解无不利影响。随着反应的进行，A、B、C 3 组的丙酸逐渐被互营型产乙酸菌分解为氢和乙酸，导致第 7 天乙酸成为总 VFAs 的主要组分，随着这部分酸被产甲烷菌进一步利用，形成了第 2 个产甲烷高峰。由于氨氮浓度升高，产甲烷菌比产酸菌对氨氮抑制更敏感<sup>[32]</sup>，打破了体系内产酸与耗酸之间的平衡，产酸菌不断产酸，而产甲烷菌对酸的消耗速率降低，造成 VFAs 浓度不断提高，D、E 2 组总 VFAs 浓度在第 4 天分别达到 3 129 mg·L<sup>-1</sup> 和 4 209 mg·L<sup>-1</sup>，VFAs 明显积累，这也是公认的除产气速率下降、产气量降低之外氨氮抑制的另一显著特征<sup>[33]</sup>。在实际的厌氧消化工艺运行中，氨氮抑制会导致 VFAs 积累，当 VFAs 值大于 4 000 mg·L<sup>-1</sup> 时，应采取积极措施预防氨氮抑制的发生。乙酸转化速率 (0.06 h<sup>-1</sup>) 高于丙酸 (0.03 h<sup>-1</sup>)<sup>[34]</sup>，氨氮抑制促使丙酸积累量高于乙酸，D、E 2 组趋势相似。E 组的 VFAs 最高积累量达 4 494 mg·L<sup>-1</sup> (约占总 SCOD 的 62.3%)，且积累持续时间较长 (27 d 左右)。实验结束时，高氨氮组仍有约 1 500 mg·L<sup>-1</sup> VFAs (约占残留总 SCOD 的 45.4%) 未被产甲烷菌利用，其中丙酸 (1 392 mg·L<sup>-1</sup>) 占 94.0%，约为 2 265 mg·L<sup>-1</sup> SCOD。

在厌氧消化过程中，丙酸通常被厌氧微生物代谢转化为乙酸和氢气。在 20 世纪 80 年代后期，HILL 等<sup>[35]</sup> 提出，以丙酸与乙酸比值作为厌氧消化系统警戒指示因子，并通过实验证实当该比值大于 1.4 时，厌氧消化系统即将失稳。实验结束时，E 组的丙酸与乙酸比值高达 26.78，也证实了乙酸被降解后，丙酸并未被充分利用而发生积累。不同程度的丙酸积累也出现在猪粪厌氧消化<sup>[25]</sup>、餐厨垃圾厌氧消化<sup>[36]</sup> 等系统。本研究中 E 组氨氮敏感性强的乙酸型产甲烷菌活性受到影响，使乙酸代谢成为限速步骤，之后在第 4~7 天，乙酸积累影响上游脂肪酸的转化，进而诱发丙酸积累，此为系统失稳的主要过程。李蕾<sup>[37]</sup> 在研究餐厨垃圾厌氧消化时也发现了类似情况。

SCOD 降解情况与厌氧消化程度密切相关。由图 2(b) 可知，A、B 2 组的 SCOD 在初始阶段降解迅速，且在第 17 天达到恒定值，这再次证明 1 000 mg·L<sup>-1</sup> 的氨氮浓度对有机物厌氧降解无不利影响。C 组初始阶段 SCOD 降解速率低于 A、B 2 组，相应地，其产气量、产气速率在前 7 d 均低于 A、B 2 组 (图 1)。厌氧消化结束后，E 组的残留 SCOD 浓度 (4 877 mg·L<sup>-1</sup>) 高于 D 组 (2 667 mg·L<sup>-1</sup>)，远高于 A、B、C 组，且 D、E 2 组的 SCOD 去除率分别比对照组低 21.6% 和 47.8%，这也表明其有机物降解不完全，并直接导致产气量降低。E 组 SCOD 浓度在经历初始 24 h 的降解后，呈不断增加的趋势直至第 7 天，这可能是由于 VFAs 的积累和蛋白质浓度 (图 3(a)) 以及微生物菌体死亡溶胞释放的溶解性有机物所造成的；自第 7 天之后，随着产甲烷菌对高氨氮浓度的逐渐适应，其对 VFAs 的不断消耗促成了 E 组 SCOD 浓度的连续下降 (图 2(a))，使得产气量缓慢增加 (图 1(a))。由图 2 可见，实验结束后，D、E 2 组的残留 SCOD 浓度与 VFAs 浓度差值仍远大于 A、B、C 组，表明除了难降解的 COD 外，其中还可能包含与水解酸化相关的胞外酶、蛋白质和多糖等溶解性微生物产物等<sup>[38]</sup>。

图 3 分别为不同氨氮浓度下马铃薯加工废水厌氧消化过程中的蛋白质和多糖浓度变化曲线。蛋白质浓度经历了先快速下降、再上升，最后再缓慢下降的过程 (图 3(a))。反应开始时，溶解性蛋

白质经水解过程形成氨氮和小分子有机物,蛋白质浓度降低;随着水解酸化的进行,颗粒态不溶性大分子蛋白质逐步分解为溶解性蛋白质、氨基酸等而被检出,此外,细菌为水解酸化而向胞外释放的酶蛋白也会使蛋白质浓度升高;新增的溶解性蛋白质逐渐被降解,导致蛋白质浓度再次缓慢降低。反应结束时,E组的残余蛋白质浓度为 $959\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,折合成COD约为 $1439\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,去除率(45.30%)仅为对照组(76.70%)的59.10%。残余蛋白质浓度增高,在一定程度上降低了SCOD的去除率。高浓度氨氮对厌氧消化过程中蛋白质降解的影响,主要通过TAN直接抑制蛋白质降解或抑制蛋白质降解的主要中间产物氨基酸的脱氨作用来实现。詹瑜等<sup>[39]</sup>在污泥高含固厌氧消化过程中蛋白质的转化研究中发现, $1201\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的TAN会抑制厌氧消化过程,尤其是蛋白质降解。PARK等<sup>[40]</sup>通过BMP实验考察了氨氮浓度对氨基酸废水厌氧消化过程的影响,结果表明氨氮会抑制脱氨作用。

由图3(b)可见,B组多糖的变化趋势与A组相似,即初始阶段快速释放,再逐渐被降解。而C、D组多糖的释放和降解无明显变化规律,但随着氨氮浓度的增加,多糖释放峰值的出现时间相对更滞后,且降解更不完全。反应结束后,E组的残余多糖浓度为 $750\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,折合成COD的浓度约为 $795\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。A组多糖去除率为26.90%,而C组和E组的多糖去除率分别为32.80%和

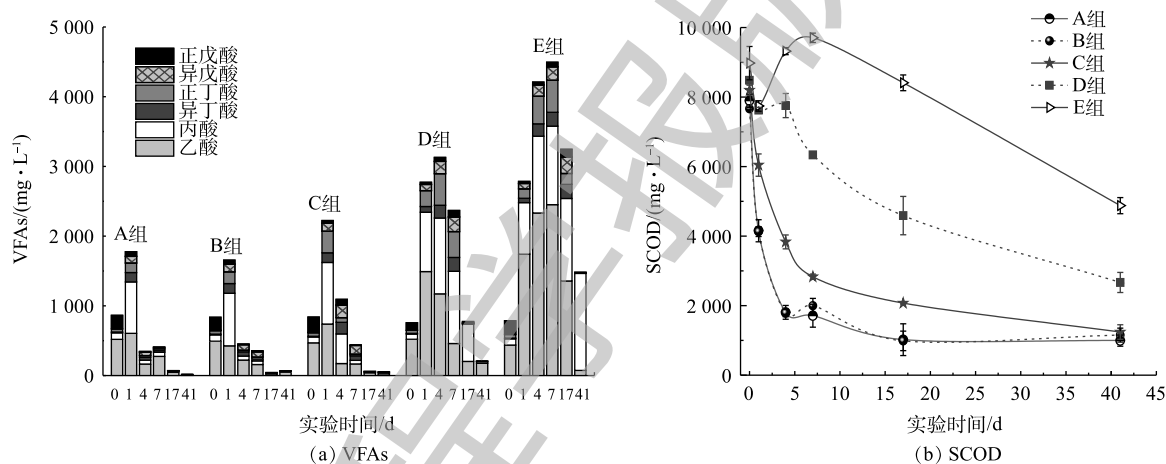


图2 不同氨氮浓度下厌氧消化过程中VFAs和SCOD的变化

Fig. 2 Variations of VFAs and SCOD in anaerobic digestion of potato processing wastewater with different ammonia nitrogen concentrations

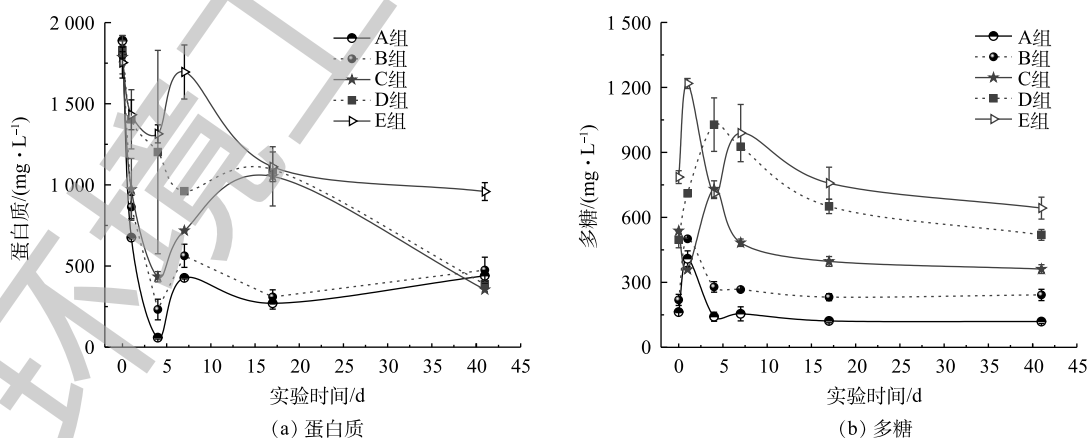


图3 不同氨氮浓度下厌氧消化过程中蛋白质和多糖的浓度变化

Fig. 3 Variations of protein and polysaccharides with digestion time in anaerobic digestion of potato processing wastewater with different ammonia nitrogen concentrations

4.60%，该结果与 WANG 等<sup>[41]</sup> 的剩余污泥厌氧消化研究结果趋势相似。氨氮抑制作用造成微生物死亡，从而引起有机组分浓度增加，这是厌氧消化过程中蛋白质或多糖浓度增加的原因。

由于蛋白质代谢产物多为乙酸、丁酸和戊酸，而多糖发酵的产物以乙酸、丙酸等小分子有机酸及二氧化碳(部分以碳酸根、碳酸氢根的形式存在)<sup>[42]</sup> 为主，抑制蛋白质和多糖的降解使得体系中有有机物不能被充分利用，SCOD 去除率低，如 E 组残余 VFAs、蛋白质和多糖分别占 SCOD 的 46.40%、30.80% 和 17.20%。由于产甲烷菌活性受到抑制，无法充分利用 VFAs 进行产甲烷，最终降低了产气量。厌氧消化结束时，A、B 2 组的残余蛋白质和多糖主要为难降解组分，不易被厌氧微生物利用<sup>[43]</sup>，而 E 组的残余蛋白质和多糖浓度分别比对照组高 780 mg·L<sup>-1</sup> 和 550 mg·L<sup>-1</sup>，该部分则是因氨氮抑制对有机物降解的不利影响产生的。对比蛋白质和多糖在厌氧消化过程中的降解数据，可见蛋白质降解率高于多糖，其先于多糖而被降解，且最终蛋白质去除率高于多糖。

为考察氨氮浓度对马铃薯加工废水厌氧消化过程中不同有机组分的降解情况，本研究对 SCOD 进行了简化的质量平衡解析(图 4)。反应开始时，所有组别中其他组分(未知溶解性化合物)的占比最高，随着反应的不断进行，A、B、C 3 组在反应结束时的蛋白质占 SCOD 比例最高，而 D、E 2 组分别以其他组分和总 VFAs(TVFAs) 占比最高。这表明氨氮抑制造成未知溶解性化合物和 VFAs 积累，使有机物降解不完全。已有研究<sup>[44-46]</sup> 表明，氨氮浓度过高，会直接抑制微生物活性，最终导致厌氧消化的失败，TAN 通过抑制乙酸型产甲烷菌活性，破坏产甲烷途径，导致丙酸等中间产物积累，进而影响总体产气效果。抑制所导致的中间产物 TVFAs 积累亦会导致反应体系酸碱失调，系统因酸化而崩溃。本研究中 E 组丙酸/乙酸之比异常高则证明其厌氧消化已因酸化而崩溃(图 2(a))。

### 2.3 水质参数及氮化合物的变化

pH 和 ALK 是厌氧消化过程的重要理化参

数，可反映厌氧消化运行的稳定性。图 5 分别展示了厌氧消化过程中 TAN、FAN、pH 及 VFAs/ALK 比值变化情况。由图 5(a) 可见，TAN 浓度在 A~D 组中呈现连续上升趋势，而 E 组中仅在第 7~17 天之间上升趋势明显，各组 TAN 浓度的绝对增量分别为 569.90、628.70、707.30、779.30 和 649.30 mg·L<sup>-1</sup>，其增加率分别为 120%、52%、35%、27% 和 17%。A~D 组的 TAN 浓度增加量逐步提高，而 D 和 E 组则呈现相反趋势，究其原因，可能是高浓度氨氮抑制了蛋白质分解，降低了有机物释放的氨氮量。E 组氨氮抑制造成蛋白质降解不完全，去除率仅为 45%(图 3(a))，氨氮释放量降低，导致 E 组的 TAN 浓度增加量低于 D 组(图 5(a))。

由于本研究厌氧消化反应温度稳定控制在 (37±1) °C，由式 (1) 可见，其浓度值受 TAN 浓度变化和 pH 波动的影响。如图 5(b) 所示，所有实验组的初始 FAN 值均高于对照组，随着厌氧消化的进行，A 组和 B 组的 FAN 浓度不断增加，但 C 组和 D 组的 FAN 浓度呈现先降低再升高的趋势，E 组的 FAN 浓度在初期较低，随后不断升高，但其最终浓度仍低于另外 3 个实验组。本研究对实验组和对照组氨氮、pH 进行 Spearman 分析并进行双尾 t 检验，结果见表 3。除式 (1) 外，HANSEN 等<sup>[47]</sup> 在对猪粪厌氧消化的氨氮抑制研究中提出 FAN 浓度计算方法，见式 (4)。

$$C_{\text{FAN}} = C_{\text{TAN}} \left( 1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-(0.09018 + \frac{2.72992}{T})}} \right) \quad (4)$$

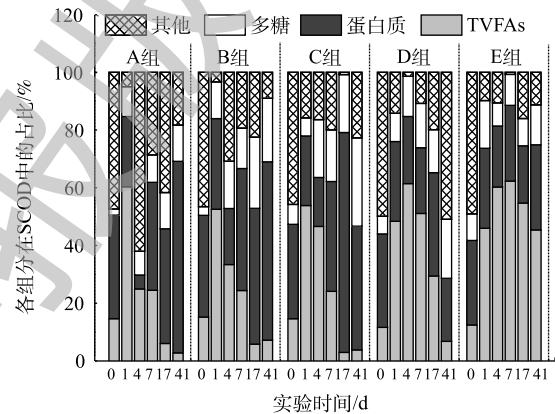


图 4 不同氨氮浓度下各有机组分占 SCOD 的比例图

Fig. 4 Percentage of organic components in SCOD under different ammonia nitrogen concentrations



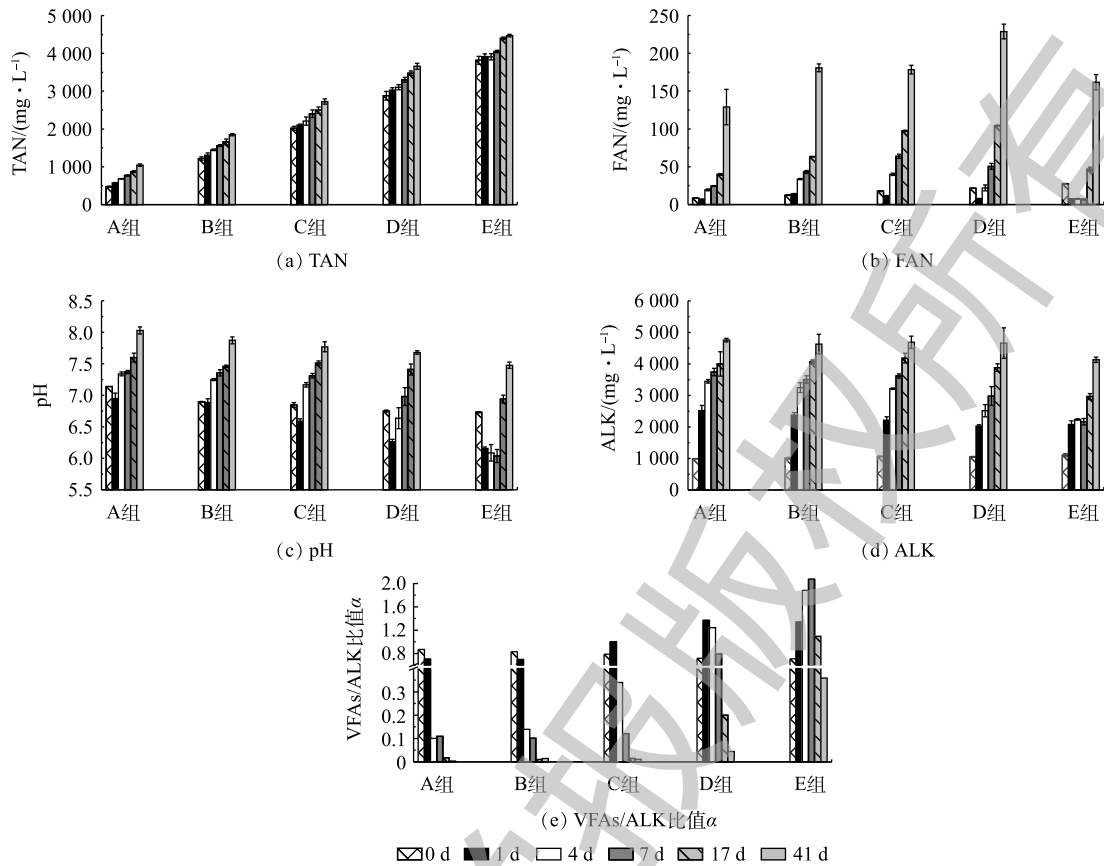


图5 TAN、FAN、pH、ALK和VFAs/ALK比值 $\alpha$ 的变化

Fig. 5 Evolution of total ammonia nitrogen (TAN), free ammonia nitrogen (FAN), pH, ALK and VFAs/ALK ratio

由式(4)可知,在温度 $T$ 一定的条件下,FAN占TAN的比例随pH的升高而增大。因此,在氨氮浓度高的厌氧消化体系中,应重视高pH引起的高FAN抑制。由表3可见,仅高氨氮浓度的E组FAN浓度显著受pH波动影响,而图5(c)中E组在第1~7天的pH均低于6.2;尽管该组的TAN浓度最高,但TAN变化对FAN的影响不显著( $P=0.329$ ),这是导致FAN浓度低的主要原因。表3中A~D组FAN受TAN和pH双重作用的影响,其显著性水平 $P$ 值均 $\leq 0.05$ 。E组,前期受TAN抑制导致产甲烷量较

低,后期随着VFAs的不断消耗,pH升高(图5(c)),使得FAN浓度增加(图5(b)),再次抑制厌氧消化过程,主要表现为丙酸积累(图2(a)),可能的原因为FAN抑制互营丙酸降解菌而中断反应<sup>[25]</sup>。由图5(d)可见,随着TAN增加量的提高,所有组别的ALK均呈现不断增加的趋势,但均低于ALBERTSON等<sup>[48]</sup>报道的ALK抑制阈值 $6\ 500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,且E组由于VFAs积累,其ALK较其他4组略低,推测所有实验组的缓冲能力充足,ALK并非造成厌氧消化抑制的主要原因。VFAs/ALK比值 $\alpha$ 表示基质的缓冲能力,也被视为反应器稳定性因子<sup>[49]</sup>,ZICKFOOSE等<sup>[50]</sup>建议,将 $0.1 < \alpha < 0.35$ 作为厌氧消化系统的稳定范围,而LI等<sup>[51]</sup>则认为 $\alpha < 0.3$ 为稳定系统。如图5(e)所示,当厌氧消化

表3 各实验组及对照组Spearman相关性分析结果

Table 3 Results of Spearman correlation analysis of experimental and control groups

指标	显著性/相关性	FAN				
		A组	B组	C组	D组	E组
TAN	显著性	0.943**	1.000**	0.943**	0.943**	0.429
	相关性	0.005		0.005	0.005	0.397
pH	显著性	1.000**	0.943**	1.000**	0.943**	0.943**
	相关性		0.005		0.005	0.005

注:\*\*表示 $P < 0.05$ ;相关性是指2个变量的关联程度,表中数值为SPSS软件分析的结果。



结束后, 仅 E 组  $\alpha$  值大于 0.3, 表明该组厌氧消化系统发生酸化, 稳定性被破坏。

### 3 结论

1) 氨氮浓度低于  $2\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 其对马铃薯加工废水厌氧消化性能无明显不利影响。当氨氮浓度为  $4\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 产甲烷受到明显抑制, 累积产甲烷量比对照组下降 60.80%, 日产甲烷速率仅为对照组的 27.50%, 产气迟滞期比对照组延长了 7.2 d。这些结果表明, 马铃薯加工废水厌氧消化处理的氨氮抑制阈值约为  $3\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2) 马铃薯加工废水厌氧消化过程中, 氨氮浓度的增加主要导致以丙酸为主的 VFAs 积累、蛋白质降解率降低, 进而造成产气速率降低、产气滞后、总产气量下降。

3) VFAs 浓度可作为马铃薯加工废水厌氧消化系统的稳定性判别因子, 当其值大于  $4\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 则系统稳定性遭到破坏, 须采取措施保证厌氧消化的正常进行。

### 参 考 文 献

- [1] TIAN Y S, MEI X S, LIANG Q, et al. Biological degradation of potato pulp waste and microbial community structure in microbial fuel cells[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(14): 8376-8380.
- [2] FANG C, BOE K, ANGELIDAKI I. Biogas production from potato-juice, a by-product from potato-starch processing, in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) and expanded granular sludge bed (EGSB) reactors[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(10): 5734-5741.
- [3] 张秀明, 韩雪, 陈志强. UASB-A/O工艺处理马铃薯淀粉废水[J]. *中国给水排水*, 2011, 27(14): 78-80.
- [4] SCHALCHLI H, HORMAZABAL E, RUBILAR O, et al. Production of ligninolytic enzymes and some diffusible antifungal compounds by white-rot fungi using potato solid wastes as the sole nutrient source[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2017, 123(4): 886-895.
- [5] KAMYAB B, ZILOUEI H, RAHMANIAN B. Investigation of the effect of hydraulic retention time on anaerobic digestion of potato leachate in two-stage mixed-UASB system[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2019, 130: 105383.
- [6] ANTWI P, LI J Z, OPOKU B P, et al. Functional bacterial and archaeal diversity revealed by 16S rRNA gene pyrosequencing during potato starch processing wastewater treatment in an UASB[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 235: 348-357.
- [7] YU D W, LIU J B, SUI Q W, et al. Biogas-pH automation control strategy for optimizing organic loading rate of anaerobic membrane bioreactor treating high COD wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 203: 62-70.
- [8] ANTWI P, LI J, SHI E, et al. Modelling biogas fermentation from anaerobic digestion: Potato starch processing wastewater treated within an up flow anaerobic sludge blanket[J]. *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, 2017, 8(2): 1-9.
- [9] YU D W, MENG X S, LIU J B, et al. Formation and characteristics of a ternary pH buffer system for in-situ biogas upgrading in two-phase anaerobic membrane bioreactor treating starch wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 269: 57-66.
- [10] ANTHONISEN A C, LOEHR R C, PRAKASAM T B S, et al. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous-acid[J]. *Journal Water Pollution Control Federation*, 1976, 48(5): 835-852.
- [11] GALLERT C, WINTER J. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic wastes: Effect of ammonia on glucose degradation and methane production[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1997, 48(3): 405-410.
- [12] LI Y, ZHANG Y, SUN Y M, et al. The performance efficiency of bioaugmentation to prevent anaerobic digestion failure from

- ammonia and propionate inhibition[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 231: 94-100.
- [13] MULLER T, WALTER B, WIRTZ A, et al. Ammonium toxicity in bacteria[J]. *Current Microbiology*, 2006, 52(5): 400-406.
- [14] 张玉秀, 孟晓山, 王亚伟, 等. 畜禽废弃物厌氧消化过程的氨氮抑制及其应对措施研究进展[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(4): 985-998.
- [15] GALLERT C, BAUER S, WINTER J. Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1998, 50(4): 495-501.
- [16] BANKS C J, CHESHIRE M, HEAVEN S, et al. Anaerobic digestion of source-segregated domestic food waste: Performance assessment by mass and energy balance[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 612-620.
- [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] MAO C, FENG Y, WANG X, et al. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 45: 540-555.
- [19] CAPSON-TOJO G, MOSCOVIZ R, ASTALS S, et al. Unraveling the literature chaos around free ammonia inhibition in anaerobic digestion[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 117: 1-16.
- [20] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [21] FROLUND B, GRIEBE T, NIELSEN P H. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1995, 43(4): 755-761.
- [22] DUBOIS M, GILLES K A, HAMILTON J K, et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances[J]. *Analytical Chemistry*, 1956, 28(3): 350-356.
- [23] FORD D L, CHURCHWELL R L, KACHTICK J W. Comprehensive analysis of nitrification of chemical-processing wastewaters[J]. *Journal Water Pollution Control Federation*, 1980, 52(11): 2726-2746.
- [24] KAFLE G K, KIM S H. Anaerobic treatment of apple waste with swine manure for biogas production: Batch and continuous operation[J]. *Applied Energy*, 2013, 103: 61-72.
- [25] 孟晓山, 张玉秀, 隋倩雯, 等. 氨氮浓度对猪粪厌氧消化及产甲烷菌群结构的影响[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(8): 2346-2356.
- [26] LAY J J, LI Y Y, NOIKE T. The influence of pH and ammonia concentration on the methane production in high-solids digestion processes[J]. *Water Environment Research*, 1998, 70(5): 1075-1082.
- [27] WAN J J, JING Y H, ZHANG S C, et al. Mesophilic and thermophilic alkaline fermentation of waste activated sludge for hydrogen production: Focusing on homoacetogenesis[J]. *Water Research*, 2016, 102: 524-532.
- [28] CHEN Y, JIANG X, XIAO K K, et al. Enhanced volatile fatty acids (VFAs) production in a thermophilic fermenter with stepwise pH increase: Investigation on dissolved organic matter transformation and microbial community shift[J]. *Water Research*, 2017, 112: 261-268.
- [29] ZHANG W Q, LANG Q Q, WU S B, et al. Anaerobic digestion characteristics of pig manures depending on various growth stages and initial substrate concentrations in a scaled pig farm in Southern China[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 156: 63-69.

- [30] LIU Y, NGO H H, GUO W, et al. The roles of free ammonia (FA) in biological wastewater treatment processes: A review[J]. *Environment International*, 2019, 123: 10-19.
- [31] AHRING B K, SANDBERG M, ANGELIDAKI I J A M, et al. Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1995, 43(3): 559-665.
- [32] RAJAGOPAL R, MASSE D I, SINGH G. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 143: 632-641.
- [33] SHI X, LIN J E, ZUO J E, et al. Effects of free ammonia on volatile fatty acid accumulation and process performance in the anaerobic digestion of two typical bio-wastes[J]. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2017, 55: 49-57.
- [34] WANG Q H, 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.
- [35] HILL D T, COBB S A, BOLTE J P. Using volatile fatty-acid relationships to predict anaerobic digester failure[J]. *Transactions of the ASAE*, 1987, 30(2): 496-501.
- [36] 高树梅. 餐厨垃圾厌氧消化过程中氨氮耐受响应机制研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015.
- [37] 李蕾. 餐厨垃圾厌氧消化过程失稳的动力学特征及微生物机理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- [38] LE C, STUCKEY D C. Impact of feed carbohydrates and nitrogen source on the production of soluble microbial products (SMPs) in anaerobic digestion[J]. *Water Research*, 2017, 122: 10-16.
- [39] 詹瑜, 施万胜, 赵明星, 等. 高含固污泥厌氧消化中蛋白质转化规律[J]. *环境科学*, 2018, 39(6): 2778-2785.
- [40] PARK S, KIM M. Effect of ammonia on anaerobic degradation of amino acids[J]. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 2015, 20(1): 129-136.
- [41] WANG Q, KUNINOBU M, KAKIMOTO K, et al. Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by ultrasonic pretreatment[J]. *Bioresource Technology*, 1999, 68(3): 309-313.
- [42] WEIMER P J. End product yields from the extraluminal fermentation of various polysaccharide, protein and nucleic acid components of biofuels feedstocks[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 3254-3259.
- [43] YANG G, ZHANG P Y, ZHANG G M, et al. Degradation properties of protein and carbohydrate during sludge anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 192: 126-130.
- [44] WIEGANT W, ZEEMAN G. The mechanism of ammonia inhibition in the thermophilic digestion of livestock wastes[J]. *Agricultural Wastes*, 1986, 16(4): 243-253.
- [45] HEJFELT A, ANGELIDAKI I. Anaerobic digestion of slaughterhouse by-products[J]. *Biomass and Energy*, 2009, 33(8): 1046-1054.
- [46] SUN S, LIU T. Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion[J]. *Chemosphere*, 2003, 53(1): 43-52.
- [47] HANSEN K H, ANGELIDAKI I, AHRING B K. Anaerobic digestion of swine manure: Inhibition by ammonia[J]. *Water Research*, 1998, 32(1): 1-12.
- [48] ALBERTSON O E. Ammonia nitrogen and the anaerobic environment[J]. *Journal Water Pollution Control Federation*, 1961, 33(9): 978-995.
- [49] BARAMPOUTI E M, MAI S T, VLYSSIDES A G. Dynamic modeling of the ratio volatile fatty acids/bicarbonate alkalinity in

- a UASB reactor for potato processing wastewater treatment[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2005, 110(1/2/3): 121-128.
- [50] ZICKEFOOSE C, HAYES R. *Anaerobic Sludge Digestion: Operations Manual*[M]. Washington DC: Office of Water Program Operations, US Environmental Protection Agency, 1976.
- [51] LI L, PENG X Y, WANG X M, et al. Anaerobic digestion of food waste: A review focusing on process stability[J]. *Bioresour Technol*, 2018, 248: 20-28.

(本文编辑: 郑晓梅)

## Effects of ammonia nitrogen concentration on anaerobic digestion of potato processing wastewater

WANG Hongyan<sup>1,2,3</sup>, YU Dawei<sup>1,2,3</sup>, MENG Xiaoshan<sup>1,2</sup>, ZHANG Junya<sup>1,2,3</sup>, WEI Yuansong<sup>1,2,3,4,\*</sup>, ZHONG Hui<sup>1,2,3</sup>

1. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China
2. Laboratory of Water Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
4. Institute of Energy, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330029, China

\*Corresponding author, E-mail: yswei@rcees.ac.cn

**Abstract** To investigate the effects of ammonia concentration on mesophilic anaerobic digestion of potato processing wastewater, the batch tests of biochemical methane potential (BMP) were applied to quantify its threshold value of the ammonia inhibition. Results showed that the cumulative methane production decreased to  $276.1 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  at  $3\ 000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  of ammonia nitrogen ( $\text{TAN}\approx 3\ 659 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), and the lag period of methane production appeared. At  $4\ 000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\text{TAN}\approx 4\ 468 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) of ammonia nitrogen, the cumulative methane production was only 39.2% of that of the control group, and the lag period was prolonged by 7.2 d. The inhibition of high ammonia nitrogen concentration caused the accumulation of VFAs dominated by propionate and the incomplete degradation of organic matters i.e. protein, which also could be main reasons for the decrease of COD removal efficiency. The accumulation of VFAs could be used as an indicator for ammonia inhibition in the anaerobic digestion of potato processing wastewater because VFAs are the main components of COD when ammonia inhibition occurs. The threshold value of ammonia inhibition during the mesophilic anaerobic digestion of potato processing wastewater was around  $3\ 000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . The study provides a reference for the high efficient treatment and comprehensive utilization of potato processing wastewater.

**Keywords** potato processing wastewater; anaerobic digestion; ammonia inhibition; propionate