



# 不同质量浓度的纳米零价铁对餐厨垃圾厌氧发酵性能的影响

疏慧<sup>1,2</sup>, 孙辰<sup>2</sup>, 曹卫星<sup>2</sup>

(1. 浙江理工大学化学与化工学院, 杭州 310018; 2. 嘉兴大学生物与化学工程学院, 浙江嘉兴 314001)

**摘要:** 为探究投加纳米零价铁对餐厨垃圾厌氧发酵产甲烷性能的促进作用, 开展中温序批式厌氧发酵测试, 将纳米零价铁的质量浓度分别设置为 0、1、5 g/L 和 10 g/L, 分析不同纳米零价铁投加质量浓度下甲烷产量、发酵液理化性质以及微生物群落结构的动态变化。结果表明: 当投加质量浓度 1 g/L 的纳米零价铁时, 挥发性脂肪酸质量浓度相较于对照组(不加纳米零价铁)降低了 40.3%, 累积产甲烷量(364 mL/g VS)比对照组高 7.5%; 当投加 5 g/L 和 10 g/L 的纳米零价铁时, 挥发性脂肪酸积累加剧, 并对甲烷生成产生抑制作用; 投加纳米零价铁的质量浓度越高, 氢营养型产甲烷菌的丰度占比越高; 当投加质量浓度为 10 g/L 时, 氢营养型产甲烷菌的丰度相较于对照组增幅达 11.9%, 投加 1 g/L 的纳米零价铁能够更有效地提升餐厨垃圾厌氧发酵产甲烷性能。该研究为工业化厌氧发酵体系中纳米零价铁投加策略的优化与实际应用提供了科学依据和技术支撑。

**关键词:** 纳米零价铁; 厌氧发酵; 生物甲烷; 挥发性脂肪酸; 微生物群落

**中图分类号:** X70

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2026)01-0057-09

**引文格式:** 疏慧, 孙辰, 曹卫星. 不同质量浓度的纳米零价铁对餐厨垃圾厌氧发酵性能的影响[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2026, 55(1): 57-65.

**Reference Format:** SHU Hui, SUN Chen, CAO Weixing. Effects of different concentrations of nanoscale zero-valent iron on anaerobic fermentation of food waste[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2026, 55(1): 57-65.

## Effects of different concentrations of nanoscale zero-valent iron on anaerobic fermentation of food waste

SHU Hui<sup>1,2</sup>, SUN Chen<sup>2</sup>, CAO Weixing<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. College of Biological, Chemical Science and Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China)

**Abstract:** To investigate the effects of the addition of nanoscale zero-valent iron (nZVI) on methane production performance of anaerobic fermentation of food waste, a mesophilic batch anaerobic fermentation experiment was carried out. The dosing concentration gradients of nZVI were set at 0 g/L, 1 g/L, 5 g/L and 10 g/L, respectively, and the dynamic changes of methane production, the physical and chemical properties of the fermentation broth, as well as the microbial community structure under different dosing concentrations were analyzed. The results showed that adding 1 g/L nZVI reduced the concentration of volatile fatty acids (VFAs) by 40.3% compared with that of the control group (without nZVI). Meanwhile, the cumulative methane production was increased, reaching up to 364 mL/g VS, which was 7.5% higher than that of the control group. However, both concentrations of 5 g/L and 10 g/L led to the aggravation of the accumulation of VFAs and had an inhibitory effect on methane production.

收稿日期: 2025-03-20 网络出版日期: 2025-06-11

基金项目: 嘉兴市公益研究计划项目(2024AY10057, 2023AY11054)

作者简介: 疏慧(1999—), 女, 安徽安庆人, 硕士研究生, 主要从事餐厨垃圾厌氧发酵方面的研究。

通信作者: 孙辰, E-mail: sunbeammy@163.com

Additionally, nZVI addition increased the relative abundance of hydrogenotrophic methanogen *Methanobacterium*, with a maximum increase of 11.9% with the addition of 10 g/L. Overall, the addition of 1 g/L nZVI can better improve the methane production performance. The findings of this study provide scientific basis and technical support for the optimization and practical application of the dosing strategy of nZVI in industrial anaerobic fermentation systems.

**Key words:** nanoscale zero valent iron; anaerobic fermentation; bio-methane; volatile fatty acids; microbial community

## 0 引言

随着全球城市化进程的不断加速,餐厨垃圾处理已成为城市固体废弃物管理领域亟待解决的关键难题<sup>[1]</sup>。餐厨垃圾呈现高有机质含量、高水分和易腐烂等特性,若处理不当,极易对环境造成污染<sup>[2]</sup>。厌氧发酵制沼气是一种高效、环保的处理技术,能够将餐厨垃圾中的有机物转化为生物沼气,实现废弃物的资源化利用,同时减少无序的温室气体排放,具有显著的环境和经济效益<sup>[3]</sup>。然而,传统的厌氧发酵技术在处理餐厨垃圾时仍面临诸多挑战,具体包括原料水解不充分、系统易酸化、甲烷产量和品质有待提升等问题,这些问题在很大程度上阻碍了其在实际中的推广应用<sup>[4]</sup>。

近年来,纳米材料在环境领域的应用逐渐受到关注,其中纳米零价铁(nanoscale zero valent iron, nZVI)具有强还原性和高比表面积的特性,在厌氧条件下能够发生析氢反应并提供电子,可强化厌氧发酵<sup>[5]</sup>。研究表明,投加纳米零价铁可以降低发酵体系中的氧化还原电位,为产甲烷菌创造更有利的厌氧环境,同时还能促进难降解有机物的水解,提高沼气产量<sup>[6]</sup>。纳米零价铁能够帮助缓解某些厌氧发酵抑制物(如抗生素、重金属等)的抑制作用,减轻其对微生物的毒性<sup>[7]</sup>。此外,纳米零价铁作为电子供体,还能够加速微生物之间直接或间接的电子传递,提高有机物分解效率,从而提升甲烷产量<sup>[8]</sup>。

纳米零价铁对厌氧发酵微生物的作用机制颇为复杂,并非仅表现为促进作用,也存在多方面的负面影响,具体包括:纳米零价铁对微生物细胞壁和细胞膜的破坏,释放胞内有机物,抑制产甲烷菌的活性,以及在高浓度下对微生物产生毒性作用,进而抑制产甲烷过程<sup>[9]</sup>。低浓度纳米零价铁可促进水解和产甲烷,但高浓度纳米零价铁可能因快速产氢导致发酵体系中氢气积累,反而抑制产甲烷<sup>[10]</sup>。因此,明确纳米零价铁对厌氧发酵的影响机制,关键在于系统探究其剂量效应关系,即纳米零价铁的最适质量浓度阈值。

现有研究已对纳米零价铁在厌氧发酵中的应用进行了探索,但针对餐厨垃圾这一复杂底物的研究仍相对有限;餐厨垃圾的高脂肪、高盐分和高酸性等特点可能影响纳米零价铁的作用效果及其与微生物的相互作用机制。因此,本文通过中温序批式发酵实验,探讨不同质量浓度纳米零价铁对餐厨垃圾厌氧发酵产甲烷性能的影响,同时通过分析甲烷产量和发酵液理化指标,探讨微生物群落结构的变化,以期为纳米零价铁在餐厨垃圾厌氧发酵制取生物甲烷技术中的实际应用提供科学依据和技术支撑。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

纳米零价铁(CAS:7439-89-6)购买于上海麦克林生化科技有限公司,粒径 50 nm,实物如图 1(a)所示。发酵实验所用底物为餐厨垃圾(图 1(b)),取自



(a) 纳米零价铁

(b) 餐厨垃圾

(c) 接种物

图 1 实验材料实物图

嘉兴绿能环保科技有限公司,取回后置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱冷冻保存,实验开始前解冻至常温使用。接种物(图 1(c))为造纸污水处理厂厌氧消化池和餐厨垃圾处理厂沼气工程的发酵液,取回实验室后,将 2 种发酵液按照质量比 11:5 混合,用于接种。混合接种物置于常温密封保存,实验前在 $(36\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下活化 1 周,餐厨垃圾与混合接种物的基本特性如表 1 所示。

表 1 餐厨垃圾和混合接种物的基本特性

特性指标	混合接种物	餐厨垃圾
总固体/%(湿基)	$4.66\pm 0.19$	$23.59\pm 0.17$
挥发性固体/%(湿基)	$2.81\pm 0.16$	$19.41\pm 0.12$
pH	$7.88\pm 0.01$	$4.89\pm 0.02$
碱度/( $\text{g CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ )	$9.64\pm 0.22$	$7.23\pm 0.06$
氨氮/( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$1.75\pm 0.02$	$0.71\pm 0.01$
挥发性脂肪酸/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$73.20\pm 0.84$	$5523.16\pm 40.97$

## 1.2 实验装置

实验装置示意图如图 2 所示。装置主要包括: a) 发酵反应瓶,容积为 1 L,采用硅胶密封圈及橡胶塞双重密封结构确保气密性,配备电机搅拌棒以实现发酵液的均匀混合;b) 恒温水浴锅(SPH-110 $\times$ 48,上海世平实验设备有限公司),维持 $(36\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的中温条件;c) 沼气收集系统,由集气袋(3 L,大连海得科技有限公司)经橡胶软管与三通阀连接至橡胶塞构成。发酵反应瓶完全浸没于恒温水浴锅的水浴介质中,以确保反应过程中温度均一。

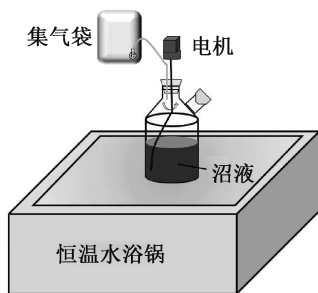


图 2 餐厨垃圾中温批次厌氧发酵实验装置示意图

## 1.3 实验设计

构建了工作体积为 0.8 L 的中温 $(36\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 批次厌氧发酵系统,接种物与餐厨垃圾按 1:2(挥发性固体质量比)进行混合,调节总固体质量百分比至 8.35% 以配制发酵基质。为探究纳米零价铁的浓度效应,设置了 4 组处理,分别为对照组(nZVI-0)及 3 个实验组(nZVI-1, nZVI-5 和 nZVI-10),纳米零价铁投加量分别为质量浓度 0、1、5、10 g/L,每组设置 3 个平行。将接种物、餐厨垃圾和纳米零价铁加入反应器后,持续

通入高纯氮气 30 s 以置换顶空空气,随后密封并置于恒温水浴锅进行厌氧发酵,反应过程中严格维持中温条件;每天测定各组沼气体积及含量,以监测发酵过程中的动态变化;第 0、3、7、11、15、20 天和 25 天测定沼液的 pH 值、碱度、氨氮和 VFAs 并且留样用于微生物测定,每组样品均进行 2 次测定以提高数据的可靠性。

## 1.4 分析方法

总固体和挥发性固体含量按《水质 悬浮物的测定 重量法》(GB 11901—1989)进行测定。沼气体积通过排水法测定,并将测得的结果换算为标准状态体积。气体成分和挥发性脂肪酸质量浓度使用气相色谱仪(7820A,安捷伦科技有限公司)测定。气体成分分析采用 parapak 色谱填充柱、热导池检测器和流量为 40 mL/min 的氩气载气,并设置进样口、色谱柱和检测口温度分别为 150、60  $^{\circ}\text{C}$  和 200  $^{\circ}\text{C}$ ;挥发性脂肪酸分析采用 DB-FFAP(30 m $\times$ 250  $\mu\text{m}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ )色谱毛细管柱、氢火焰离子化检测器(FID)和流量 25 mL/min 的氮气载气,并设置进样口、色谱柱和检测口温度分别为 230、60  $^{\circ}\text{C}$  和 200  $^{\circ}\text{C}$ 。pH 值由 pH 计(PHS-3C,上海仪电科学仪器股份有限公司)直接测定。部分碱度、中间碱度和总碱度及通过自动电位滴定仪(ZDJ-4A,上海仪电科学仪器股份有限公司)分别以终点 pH 5.7、4.3 和 4.0 进行滴定。氨氮含量采用自动凯氏定氮仪(ZDDN-II,浙江托普云农科技股份有限公司)分析。微生物多样性由上海美吉生物医药科技有限公司进行分析测试,微生物多样性基于 16S rRNA 基因对 V4 区扩增,引物为 515FmodF(5'-GTGYCAGCMGCCGCGGTAA-3')和 806RmodR(5'-GGACTACNVGGGTWTCTAAT-3'),并采用 Illumina Miseq 测序,经拼接、质控后以 97% 相似度进行 OTU 聚类。

## 1.5 统计分析

采用 Microsoft Office Excel 2019 完成数据预处理及基础统计;采用 Origin 2021 绘制点线图和柱状图,并进行双因素方差分析;采用 R 语言(version 3.3.1)进行微生物丰度分析及绘图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 投加不同质量浓度纳米零价铁对产沼气性能的影响

#### 2.1.1 产甲烷量变化

图 3(a)为投加不同质量浓度纳米零价铁的厌氧发酵体系的日产甲烷量变化曲线。图 3(a)显示:

第1天各组的产甲烷量达峰值, nZVI-0、nZVI-1、nZVI-5和nZVI-10组分别为60.5、62.4、57.0 mL/g VS和58.6 mL/g VS, 仅nZVI-1组的产甲烷量比对照组nZVI-0组高。实验第3天, 各组的产甲烷量差异最大, nZVI-0、nZVI-1、nZVI-5和nZVI-10组的日产甲烷量分别为56.8、54.2、49.0 mL/g VS和39.0 mL/g VS, 所有实验组的日产甲烷量均低于对照组; 这可能是因为纳米零价铁腐蚀过程中会消耗质子( $H^+$ ), 导致发酵液pH值升高, 而微生物群落需要时间适应pH值的变化, 导致短期内甲烷产量下降<sup>[11]</sup>。第4天及以后, 实验组的日产甲烷量反超对照组, 如第4天, nZVI-1组达37.8 mL/g VS, 高于nZVI-0组的30.2 mL/g VS。发酵进行到第15天以后, 各组的日产甲烷量趋于稳定, 均维持在约3 mL/g VS。

图3(b)为各组累积产甲烷量随时间的变化曲线, 纳米零价铁质量浓度对累积甲烷量有显著影响( $P=5.12 \times 10^{-31}$ )。在第1到10天, 各组的累积产甲烷量快速上升, 表明使用的接种物活性较好<sup>[12]</sup>;

在第11到25天, 增速趋缓, nZVI-1组的累积产甲烷量始终最高, 而nZVI-10组的累积产甲烷量始终最低; 在第25天时, nZVI-1和nZVI-10组的累积产甲烷量分别为364 mL/g VS和299 mL/g VS, 这表明投加1 g/L的纳米零价铁可促进产甲烷, 而10 g/L的纳米零价铁对产甲烷有抑制作用; nZVI-5组在第5至13天的累积产甲烷量高于对照组, 这与纳米零价铁腐蚀速率减缓、氢分压降低有关, 产甲烷菌逐渐适应环境并开始利用氢气和二氧化碳生成甲烷<sup>[13]</sup>; 其他时间段nZVI-5组累积产甲烷量均低于对照组, 这可能是因为纳米零价铁的腐蚀析氢效率先增后减, 刚开始大量氢气积累, 而过高的氢分压会抑制产甲烷菌的活性, 进而导致nZVI-5组的产甲烷量低于对照<sup>[14]</sup>; 在第25天时, nZVI-5组的累积产甲烷量低于nZVI-0组, 分别为317 mL/g VS和339 mL/g VS。Wang等<sup>[10]</sup>的研究结果表明, 1.0 g/L nZVI使累积甲烷产量较对照组提高了22.6%, 证明添加1.0 g/L的nZVI利于甲烷生成。

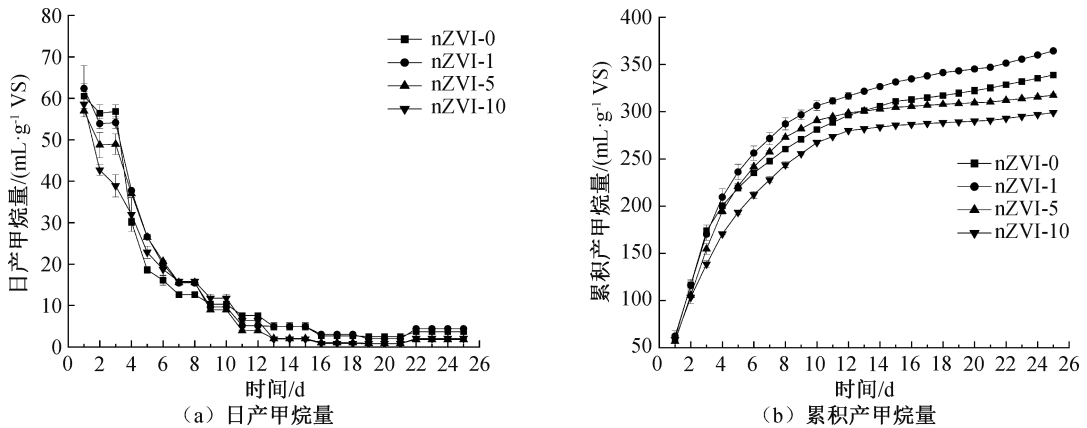


图3 甲烷产量变化图

### 2.1.2 甲烷含量变化

图4为投加不同质量浓度纳米零价铁的甲烷含量变化曲线, 纳米零价铁质量浓度对甲烷含量有显著影响( $P=5.27 \times 10^{-6}$ ), 甲烷含量呈三阶段变化: 前5天各组的甲烷含量快速升高, 从40%上升到65%; 随后维持稳定至第12天(约65%); 第13天后各组中甲烷含量先降后升, 并在下降过程中出现组间差异。其中, nZVI-10组的甲烷含量下降幅度最大, 第18天时降至42%; 而nZVI-0组下降幅度最小, 在第21天时降至48%。投加5 g/L和10 g/L纳米零价铁使甲烷含量显著降低, 且投加质量浓度越高, 对甲烷生成抑制越明显。

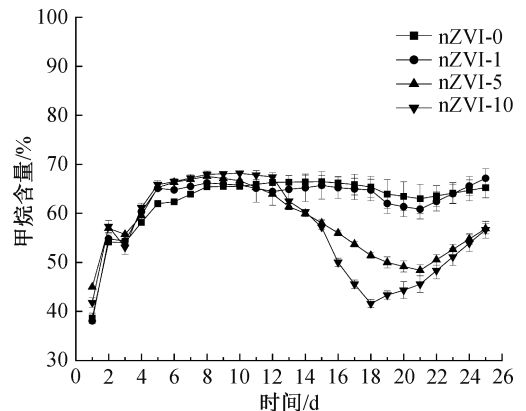


图4 甲烷含量变化图

## 2.2 投加不同质量浓度纳米零价铁对发酵液特性指标的影响

### 2.2.1 pH 值和碱度的变化

图 5(a)为投加不同质量浓度纳米零价铁的 pH 变化。从图 5(a)可以看出:初始发酵液的 pH 值为 7.19,随着发酵进程的推进,各组 pH 值呈逐步上升趋势,第 3 天后趋于稳定,保持在 7.5 到 8.0 之间;在第 11 和 15 天的 pH 值由小到大的次序为 nZVI-0、nZVI-1、nZVI-5 和 nZVI-10,表明纳米零价铁的投加抑制餐厨垃圾厌氧发酵过程中 pH 下降;时间 ( $F = 27.2, P = 4.33 \times 10^{-8}$ ) 和铁质量浓度 ( $F = 3.44, P = 0.0388$ ) 对 pH 值影响显著。左斯琪等<sup>[15]</sup>发现,添加 10 g/L nZVI 导致 pH 值大于 8.5,与本文中添加 10 g/L nZVI 的 pH 最高( $>8.0$ )的规律一致。

图 5(b)为投加不同质量浓度纳米零价铁对总碱度及中间碱度与部分碱度比值(IA/PA)的影响。

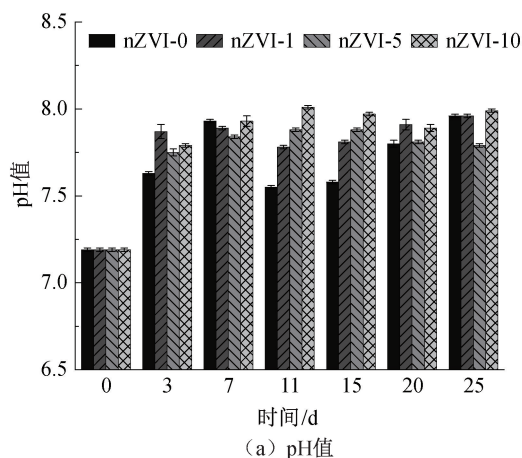


图 5(b)显示:初始发酵液的总碱度为 11.3 g/L(以  $\text{CaCO}_3$  计),发酵开始后,第 3 天总碱度在各组中升高至约 15.5 g/L(以  $\text{CaCO}_3$  计);到第 15 天时, nZVI-0 组的总碱度最高(18.6 g/L,以  $\text{CaCO}_3$  计),而 nZVI-10 组的总碱度最低(16.6 g/L,以  $\text{CaCO}_3$  计),在实验第 15 天后投加纳米零价铁能降低总碱度,且投加量越大,总碱度越低;纳米零价铁质量浓度对总碱度的整体变化无显著影响( $P = 0.0657$ ),但对第 11 至 25 天的总碱度变化具有显著作用( $P = 0.0203$ )。碱度降低归因于纳米零价铁在氧化过程中会生成氢氧化铁等难溶性产物,这些反应导致系统碱度降低,从而不利于产甲烷体系的稳定<sup>[16]</sup>。IA/PA 值越小,代表发酵体系越稳定;各组的 IA/PA 值在 0.60 到 1.13 间变化,且整体上呈现 nZVI-10 组最大, nZVI-1 组最小的趋势。nZVI-1 组的缓冲能力优于对照组,说明投加 1 g/L 的纳米零价铁可以增强发酵体系的稳定性。

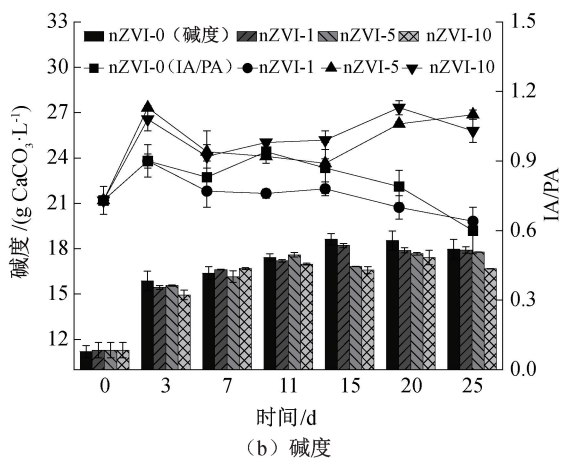


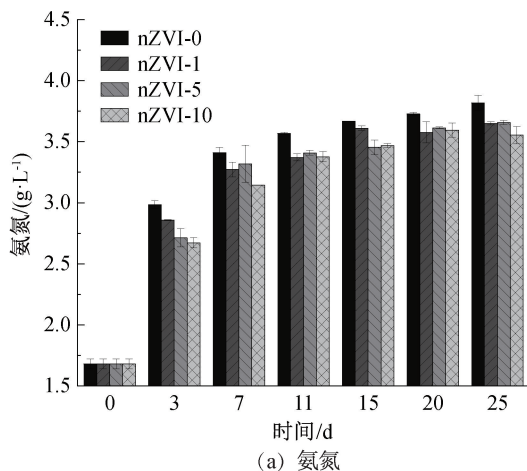
图 5 pH 值和碱度变化图

### 2.2.2 氨氮及自由氨的变化

氨氮主要来源于蛋白质和其他含氮有机物的分解,是厌氧微生物生长的重要氮源,参与细胞合成和酶的产生,过量的氨氮会抑制微生物活性<sup>[17-18]</sup>。图 6(a)为各组氨氮质量浓度随时间的变化。图 6(a)显示:第 3 天时,对照组(nZVI-0 组)的氨氮质量浓度最高(2.99 g/L),而 nZVI-10 组最低(2.67 g/L);第 7 天以后各组的氨氮质量浓度缓慢升高;在实验结束时, nZVI-0、nZVI-1、nZVI-5 和 nZVI-10 组的氨氮质量浓度分别为 3.82、3.65、3.66 g/L 和 3.55 g/L。纳米零价铁能够缓解氨氮的过量积累的可能原因在于,一方面纳米零价铁可以通过吸附从而和氨氮发生作用<sup>[19]</sup>;另一方面纳米零价铁具有很强的还原性,能够通过还原作用促进氨氮的转化<sup>[20]</sup>,从而降低体系中的氨氮质量浓度。

发酵液中的氨氮以铵离子形式和氢氧根离子反应能生成自由氨<sup>[21]</sup>。图 6(b)为各组自由氨质量浓度随时间的变化情况。从图 6(b)可以看出:初始发酵液的自由氨质量浓度为 29 mg/L; nZVI-0 和 nZVI-1 组的自由氨质量浓度在第 7 天分别急剧上升到 297 mg/L 和 262 mg/L,随后下降至 137 mg/L 和 214 mg/L,在第 15 天 nZVI-0 和 nZVI-1 组质量浓度再次回升;而 nZVI-5 和 nZVI-10 组的自由氨质量浓度在第 11 天达到峰值,分别为 267 mg/L 和 348 mg/L;此后自由氨质量浓度缓慢下降,其中 nZVI-10 组的自由氨质量浓度在第 25 天二次升高。pH 值的变化影响氨的形态。在较低的 pH 值下,氨主要以铵离子的形式存在,而在较高的 pH 值下,氨主要以自由氨的形式存在<sup>[22]</sup>。本文中, nZVI-0 和 nZVI-1 组的 pH 值相对较低,而 nZVI-5

和 nZVI-10 组的 pH 值相对较高。因此, nZVI-5 和 nZVI-10 组中更多的铵离子转化为自由氨。当自由氨质量浓度超过 700 mg/L 时, 会破坏甲烷菌的



细胞结构, 导致细胞完整性受损, 进而抑制产甲烷过程<sup>[23]</sup>, 在本文中最高自由氨质量浓度没有达到抑制阈值。

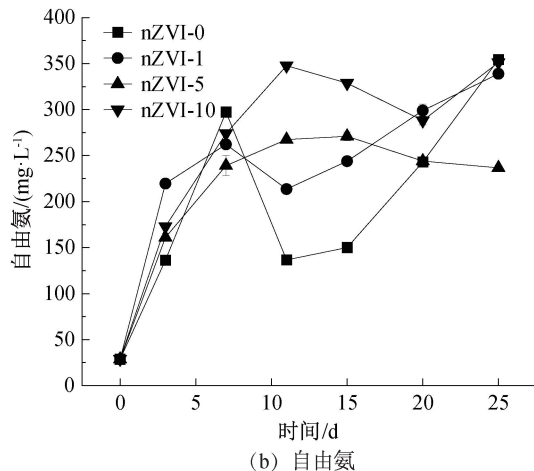
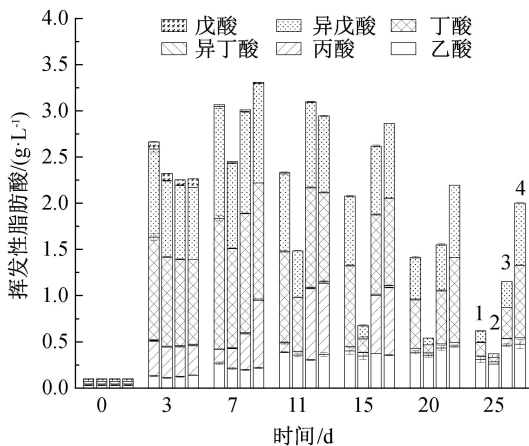


图6 氨氮和自由氨变化图

### 2.2.3 挥发性脂肪酸的变化

挥发性脂肪酸是厌氧发酵过程中重要的中间代谢产物, 主要包括乙酸、丙酸、丁酸等短链脂肪酸。图7为各组中挥发性脂肪酸质量浓度随时间的变化。由图7可以看出: 发酵液的初始挥发性脂肪酸质量浓度为 0.10 g/L; 在第3天时 nZVI-0、nZVI-1、nZVI-5 和 nZVI-10 组的挥发性脂肪酸质量浓度分别升至 2.66、2.33、2.25、2.26 g/L, 餐厨垃圾中含有大量的糖类、淀粉等易降解有机物, 这些物质会迅速被水解和酸化, 导致挥发性脂肪酸在短期内大量生成<sup>[24]</sup>; 在第7天时, 各组挥发性脂肪酸质量浓度达到峰值, 随后逐渐下降, 其中 nZVI-1 组的挥发性脂肪酸质量浓度始终保持最低值(0.37 g/L, 实验终点), nZVI-10 组的挥发性脂肪酸质量浓度最高(2.00 g/L, 实验终点)。nZVI-1 组有效促进了挥发性脂肪酸向甲烷的转化, 而 nZVI-10 组存在较高的挥发性脂肪酸积累, 抑制甲烷产量。Wang 等<sup>[10]</sup> 研究表明 nZVI 可降低挥发性脂肪酸总量, 与本文结果一致; 第3天时各组乙酸质量浓度较低, 约为 0.13 g/L, 随后逐渐增加, 至第25天约达 0.38 g/L。丙酸在第3天为 0.3~0.4 g/L, 但随发酵进程显著降低, 最终仅存 0.02~0.07 g/L, 这种动态变化反映了体系从水解酸化阶段向产甲烷阶段的转化。丙酸作为酸化产物优先积累, 随后被产甲烷菌通过互营氧化途径转化为乙酸、氢气和二氧化碳<sup>[25]</sup>; 而异戊酸的积累可能与底物成分有关, 发酵底物中含有较高质量浓度的亮氨酸或其他支链氨基酸, 导致异戊酸的生成<sup>[26]</sup>; 乙酸是产甲

烷菌的直接底物, 可被转化为甲烷和二氧化碳; 丙酸和丁酸则需转化为乙酸和氢气后才能被利用, 这可能是丙酸、丁酸逐渐减少而乙酸积累逐渐增多的原因<sup>[27]</sup>。



1. nZVI-0 组; 2. nZVI-1 组; 3. nZVI-5 组; 4. nZVI-10 组

图7 挥发性脂肪酸变化图

## 2.3 投加不同质量浓度纳米零价铁对微生物群落结构的影响

### 2.3.1 $\alpha$ 多样性指数

表2为4组的微生物 $\alpha$ 多样性指数, 包括 Shannon 指数、Simpson 指数及 Chao 指数。由表2可以看出: 4个样本的覆盖率(Coverage)都为 0.996, 说明测试结果较可靠<sup>[28]</sup>; Chao 指数常用来表示物种总数, nZVI-1 的 Chao 指数最大, 表明添加 1 g/L 纳米零价铁使物种数量增多; Simpson 指数和 Shannon 用于描述微生物的多样性, Simpson

指数值越大,说明群落多样性越低,而 Shannon 值越大,说明群落多样性越高<sup>[29]</sup>;nZVI-5 的 Shannon 指数最大,nZVI-10 的最小;nZVI-10 的 Simpson 指

数最大,nZVI-5 的最小,2 种指数均表明添加 5 g/L 群落多样性最高,添加 10 g/L 的群落多样性最低。

表 2  $\alpha$  多样性指数

样本	Shannon 指数	Simpson 指数	Chao 指数	Coverage 覆盖率
nZVI-0	4.262	0.043	795.91	0.996
nZVI-1	4.269	0.042	813.40	0.996
nZVI-5	4.304	0.036	809.25	0.996
nZVI-10	3.998	0.054	771.39	0.996

### 2.3.2 细菌门水平群落结构

根据图 3(a)的日产甲烷量变化可以看到,从第 4 天开始,逐渐显示出纳米零价铁的促进作用,因此取实验第 7 天的样品进行微生物分析,并将各组的微生物结果按组别命名。图 8(a)为细菌门水平上的丰度占比,将丰度小于 0.01 以及 unclassified 归为 others。从图 8(a)可以看出:Bacillota(约 40%)和 Bacteroidota(约 30%)为优势菌门,二者能够分解复杂的有机物,如碳水化合物、蛋白质和脂肪<sup>[30]</sup>,它们通过发酵作用将这些有机物转化为更简单的化合物,如短链脂肪酸、醇类、二氧化碳和氢气<sup>[31]</sup>;Bacillota 能够利用氨氮作为氮源进行生长和繁殖,而实验中氨氮质量浓度逐渐增加,为 Bacillota 提供了充足的氮源<sup>[32]</sup>;Cloacimonadota 在 nZVI-10 组中的占比为 10.0%,而在 nZVI-0 组的占比为 17.9%;Cloacimonadota 是厌氧系统中重要的互营细菌,其核心功能包括通过甲基戊二酸途径将丙酸氧化为乙酸和二氧化碳,并释放氢气<sup>[33]</sup>。nZVI-10 组的 Cloacimonadota 减少,使得丙酸无法及时转化,从而导致丙酸积累。

### 2.3.3 古菌属水平群落结构

图 8(b)为发酵第 7 天古菌属水平上的丰度占比,将丰度小于 0.01 以及 unclassified 归为 others。

各组均以 *Methanotherix*(占比 60.6%~65.7%)以及 *Methanobacterium*(占比 30.3%~33.9%)为优势属。这两种古菌都是产甲烷古菌,能够将简单的有机化合物(如乙酸、二氧化碳和氢气等)转化为甲烷<sup>[34]</sup>。具体而言,*Methanotherix* 是专性乙酸营养型产甲烷古菌,可以通过直接种间电子转移产生甲烷;*Methanobacterium* 其代谢途径主要通过氢气和二氧化碳还原产甲烷。在实验组中,nZVI-10 组的 *Methanobacterium* 丰度最高(33.9%),而对照组 nZVI-0 组最低(30.3%),nZVI-1 组则居中(31.5%)。也即,随着纳米零价铁投加质量浓度的增加,*Methanobacterium* 的占比相应提高。Wang 等<sup>[35]</sup>结果也显示出同样的规律,其对照组中 *Methanobacterium* 占比为 73.2%,而添加 5 g/L nZVI 的 *Methanobacterium* 为 81.7%。本文发现,随着纳米零价铁投加质量浓度的增加,*Methanobacterium* 的占比也相应提高。这归因于纳米零价铁可以腐蚀析氢,导致以氢气还原为主要产甲烷途径的 *Methanobacterium* 在高质量浓度纳米零价铁中具有更大优势。nZVI-1 组的 others 占比最小,仅为 0.2%,意味着投加 1 g/L 的纳米零价铁进一步巩固了优势产甲烷古菌群落的主导地位。

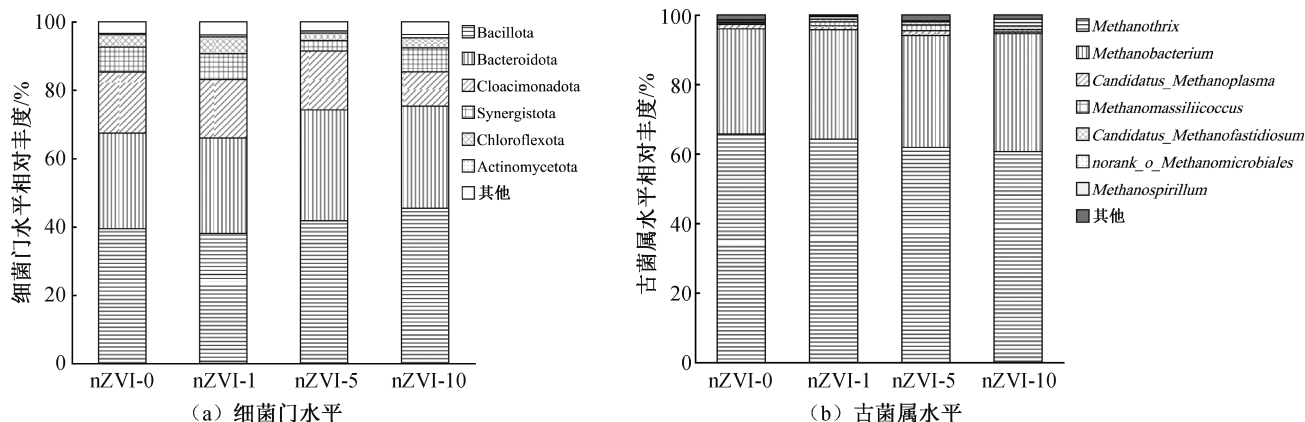


图 8 相对丰度占比图

### 3 结 论

本文设置了4种纳米零价铁质量浓度,通过餐厨垃圾中温批次发酵实验中分析了产甲烷含量和产量、发酵液的化学性质(pH、碱度、IA/PA、氨氮、自由氨、挥发性脂肪酸)以及微生物群落丰度的变化情况,探究不同质量浓度的纳米零价铁对餐厨垃圾厌氧发酵产甲烷的影响作用,得出以下结论:

a) 投加质量浓度 1 g/L 的纳米零价铁可提高餐厨垃圾厌氧发酵产甲烷性能,发酵体系的缓冲能力增强,挥发性脂肪酸积累减少,累积甲烷产量达 364 mL/g VS,较对照组高 7.5%;投加质量浓度  $\geq 5$  g/L 时,挥发性脂肪酸积累加剧并抑制产甲烷,投加质量浓度 5 g/L 和 10 g/L 时累积甲烷产量分别降低 6.3% 和 11.8%。

b) 投加纳米零价铁可缓解氨氮的累积,不添加纳米零价铁的氨氮质量浓度为 3.82 g/L,而添加 10 g/L 纳米零价铁时氨氮质量浓度为 3.55 g/L;且添加 10 g/L 的纳米零价铁的自由氨质量浓度更高,为 348 mg/L。

c) 投加纳米零价铁能够提高氢营养型产甲烷菌 *Methanobacterium* 的占比,最高增幅达 12%。

本文系统探讨了不同质量浓度的纳米零价铁对餐厨垃圾厌氧发酵产甲烷性能的影响,揭示了产甲烷性能和微生物群落结构的变化,为工业化厌氧发酵体系中纳米零价铁投加策略的优化与实际应用提供了科学依据和技术支撑。

### 参考文献:

[1] Zhang C L, Xu T, Feng H L, et al. Greenhouse gas emissions from landfills: A review and bibliometric analysis [J]. Sustainability, 2019, 11(8):2282.

[2] Parthiba Karthikeyan O, Trably E, Mehariya S, et al. Pretreatment of food waste for methane and hydrogen recovery: A review[J]. Bioresource Technology, 2018, 249: 1025-1039.

[3] Zhang C S, Su H J, Baeyens J, et al. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 38: 383-392.

[4] Xu F Q, Li Y Y, Ge X M, et al. Anaerobic digestion of food waste-challenges and opportunities[J]. Bioresource Technology, 2018, 247: 1047-1058.

[5] Jia T T, Wang Z Z, Shan H Q, et al. Effect of nanoscale zero-valent iron on sludge anaerobic digestion [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2017, 127: 190-195.

[6] Wei W, Cai Z Q, Fu J, et al. Zero valent iron enhances methane production from primary sludge in anaerobic digestion [J].

Chemical Engineering Journal, 2018, 351: 1159-1165.

[7] Fu F L, Dionysiou D D, Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 267: 194-205.

[8] Li Y, Chen Y G, Wu J. Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: A review [J]. Applied Energy, 2019, 240: 120-137.

[9] He Z W, Zou Z S, Ren Y X, et al. Roles of zero-valent iron in anaerobic digestion: Mechanisms, advances and perspectives [J]. Science of The Total Environment, 2022, 852: 158420.

[10] Wang R N, Abdullah Al-Dhabi N, Jiang Y, et al. Effect of nano zero-valent iron on the anaerobic digestion of food waste: Performance and mechanism[J]. Fuel, 2024, 366: 131342.

[11] Wang P L, Li X N, Li Y F, et al. Enhanced anaerobic digestion performance of food waste by zero-valent iron and iron oxides nanoparticles: Comparative analyses of microbial community and metabolism [J]. Bioresource Technology, 2023, 371: 128633.

[12] Zhang P S, Zhang J X, Zhang T Y, et al. Zero-valent iron enhanced methane production of anaerobic digestion by reinforcing microbial electron bifurcation coupled with direct inter-species electron transfer[J]. Water Research, 2024, 255: 121428.

[13] Huang Y X, Guo J L, Zhang C Y, et al. Hydrogen production from the dissolution of nano zero valent iron and its effect on anaerobic digestion[J]. Water Research, 2016, 88: 475-480.

[14] Zhou J, You X G, Jia T T, et al. Effect of nanoscale zero-valent iron on the change of sludge anaerobic digestion process [J]. Environmental Technology, 2020, 41(24): 3199-3209.

[15] 左斯琪, 李子富. 黑水无害化及资源化处理技术进展[J]. 环境卫生工程, 2020, 28(4): 37-44.

[16] Jiang B Y, Arrigoni J, Zhang W N, et al. Evaluation of nanoscaled zero valent iron (nZVI) effects on continuous syngas biomethanation under the thermophilic condition[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 470: 144231.

[17] Guo Y, Xiao F, Yan M, et al. Effect of ammonia on anaerobic digestion: Focusing on energy flow and electron transfer[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 471: 144638.

[18] Jiang Y, McAdam E, Zhang Y, et al. Ammonia inhibition and toxicity in anaerobic digestion: A critical review[J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 32: 100899.

[19] 陈文静. 纳米零价铁改性生物炭对水中氨氮的吸附特性及机制[J]. 环境科学, 2023, 44(6):3270-3277.

[20] Liu Y, Wang J L. Reduction of nitrate by zero valent iron (ZVI)-based materials: A review [J]. Science of The Total Environment, 2019, 671: 388-403.

[21] Yenigün O, Demirel B. Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review[J]. Process Biochemistry, 2013, 48(5/6): 901-911.

[22] 龚云辉. pH 对高原山地农村沟渠底泥氮形态及氨氮释放通量影响模拟研究[J]. 生态与农村环境学报, 2021, 37(3):378-386.

- [23] Yang J, Zhang J, Du X, et al. Ammonia inhibition in anaerobic digestion of organic waste: A review [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2025, 22(5): 3927-3942.
- [24] Vidal-Antich C, Peces M, Perez-Esteban N, et al. Impact of food waste composition on acidogenic co-fermentation with waste activated sludge[J]. Science of The Total Environment, 2022, 849: 157920.
- [25] Wang S Q, Li D N, Zhang K Q, et al. Effects of initial volatile fatty acid concentrations on process characteristics, microbial communities, and metabolic pathways on solid-state anaerobic digestion[J]. Bioresource Technology, 2023, 369: 128461.
- [26] 张小芳,王欣,汪惠勤,等. 人体肠道菌群代谢氨基酸产生短链脂肪酸及对细胞通透性的影响[J]. 中国食品学报, 2021, 21(7): 60-67.
- [27] Nwanebu E, Omanovic S, Hrapovic S, et al. Carbon dioxide conversion to acetate and methane in a microbial electrosynthesis cell employing an electrically-conductive polymer cathode modified by nickel-based coatings[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(1): 203-215.
- [28] Taber K S. The use of cronbach's alpha when developing and reporting research instruments in science education [J]. Research in Science Education, 2018, 48(6): 1273-1296.
- [29] Haegeman B, Hamelin J, Moriarty J, et al. Robust estimation of microbial diversity in theory and in practice[J]. The ISME Journal, 2013, 7(6): 1092-1101.
- [30] Yadav M, Joshi C, Paritosh K, et al. Organic waste conversion through anaerobic digestion: A critical insight into the metabolic pathways and microbial interactions [J]. Metabolic Engineering, 2022, 69: 323-337.
- [31] Yin Q, Wu G. A holistic metabolic pathway of anaerobic digestion integrating substrate degradation, electron transfer, energy conservation, and information flow [M] // Wu G. Anaerobic Digestion. Switzerland: Springer Cham, 2024: 17-39.
- [32] Menzel T, Neubauer P, Junne S. Role of microbial hydrolysis in anaerobic digestion[J]. Energies, 2020, 13(21):5555.
- [33] Shakeri Yekta S, Liu T, Axelsson Bjerg M, et al. Sulfide level in municipal sludge digesters affects microbial community response to long-chain fatty acid loads[J]. Biotechnology for Biofuels, 2019, 12: 259.
- [34] Zhou J J, Smith J A, Li M, et al. Methane production by *Methanotrix* thermoacetophila via direct interspecies electron transfer with *Geobacter metallireducens*[J]. mBio, 2023, 14(4): e0036023.
- [35] Wang P, Chen X T, Liang X F, et al. Effects of nanoscale zero-valent iron on the performance and the fate of antibiotic resistance genes during thermophilic and mesophilic anaerobic digestion of food waste[J]. Bioresource Technology, 2019, 293: 122092.

## 团队介绍

嘉兴大学固体废弃物资源化利用学术团队专注于生物质废弃物沼气发酵制取生物天然气技术研究,致力于解决餐厨垃圾和农业废弃物的资源化能源化利用问题。团队经过科技攻关,明确了原料中控制产沼性能指标的关键因素,开发了“秸秆+废液”产沼资源化闭环工艺技术,揭示了畜禽粪便发酵氨氮中毒的多重抑制原因以及微量元素促进氢营养产甲烷菌氨耐受机理,并研发了新型四级两相发酵装置,应用于产氢-产甲烷及沼气原位提纯技术。团队包括副教授 3 名,博士研究生 1 人,硕士研究生 10 余名。孙辰,2016 年 6 月获上海交通大学环境工程博士学位,2012 年 10 月—2013 年 10 月于英国南安普顿大学联合培养,2019 年 9 月—2020 年 9 月任新加坡国立大学化学与分子生物工程系访问学者。团队承担国家自然科学基金 2 项、科技部重点研发计划项目子课题 1 项、浙江省自然科学基金 4 项、企业合作项目 10 余项;发表学术论文 50 余篇,授权专利 10 余件,取得了较为显著的社会、环境和经济效益。

(责任编辑:张会巍)