



# 纳米 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及接种比对餐厨垃圾厌氧消化性能与微生物群落结构的影响机制

吴彤彤<sup>1</sup>, 孙辰<sup>2</sup>, 曹卫星<sup>2</sup>

(1. 浙江理工大学生命科学与医药学院, 杭州 310018; 2. 嘉兴大学生物与化学工程学院, 浙江嘉兴 314001)

**摘要:** 为探索纳米三氧化二铁 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs) 和接种比 (Inoculum to substrate ratio, ISR) 对餐厨垃圾厌氧消化性能和微生物群落结构特性的影响机制, 在 ISR 为 1:2、1:1 和 2:1 条件下, 分别添加质量浓度 1.0 g/L  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs, 开展中温批次厌氧消化产沼气实验。结果表明: 不同 ISR 条件下  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 对餐厨垃圾产气性能的影响差异显著, 且不同程度地缓解了挥发性脂肪酸和氨氮的累积问题, 当 ISR 为 1:2 时, 添加  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 显著提升了累积比甲烷产量, 较对照组提高了 8.5%; ISR 为 1:1 时, 添加  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 对产气性能无显著影响; ISR 为 2:1 时, 添加  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 抑制产气。微生物群落结构中, Firmicutes、Bacteroidota 和 Synergistota 是优势细菌门, *Methanosaeta*、*Methanosarcina* 和 *Methanobacterium* 是优势产甲烷古菌属, 当 ISR 为 1:2 时,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 显著提高了 *Bacteroidota* 和 *Methanosarcina* 的相对丰度; ISR 为 1:1 时,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 仅显著提高了 *Methanosarcina* 的相对丰度; ISR 为 2:1 时,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 则显著降低了 *Methanosaeta* 和 *Methanobacterium* 的相对丰度。该文为了解  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 及接种比对餐厨垃圾厌氧消化特性的影响提供试验支撑, 进而为沼气的规模化应用和稳定运行提供理论参考。

**关键词:** 餐厨垃圾; 纳米三氧化二铁; 厌氧消化; 接种比; 微生物群落结构

**中图分类号:** X799.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2026) 01-0066-09

**引文格式:** 吴彤彤, 孙辰, 曹卫星. 纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及接种比对餐厨垃圾厌氧消化性能与微生物群落结构的影响机制[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2026, 55(1): 66-74.

**Reference Format:** WU Tongtong, SUN Chen, CAO Weixing. The influence mechanism of nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and inoculum to substrate ratios on the anaerobic digestion performance and microbial community structure of food waste[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2026, 55(1): 66-74.

## The influence mechanism of nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ and inoculum to substrate ratios on the anaerobic digestion performance and microbial community structure of food waste

WU Tongtong<sup>1</sup>, SUN Chen<sup>2</sup>, CAO Weixing<sup>2</sup>

(1. College of Life Science and Medicine, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. College of Biological and Chemical Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China)

**Abstract:** To explore the influence mechanism of nano-ferric oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs) and inoculum to substrate ratio (ISR) on the anaerobic digestion performance and microbial community structure of food waste, batched mesophilic anaerobic digestion experiments for biogas production were conducted with the addition of 1.0 g/L  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs at ISRs of 1:2, 1:1, and 2:1. The results demonstrated that the effects of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs on biogas production from food waste varied significantly under different ISR conditions, with varying degrees of mitigation observed in the accumulation of volatile fatty acids and ammonia nitrogen. At an ISR of 1:2,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs significantly increased the cumulative specific methane yield by 8.5%.

收稿日期: 2025-06-09 网络出版日期: 2025-07-21

基金项目: 嘉兴市科技局项目(2023AY11054, 2024AY10057)

作者简介: 吴彤彤(1999—), 女, 浙江温州人, 硕士研究生, 主要从事固体废弃物处理与处置的研究。

通信作者: 曹卫星, E-mail: wxcao@163.com

However, at an ISR of 1:1, no significant impact on methane production was observed, while at an ISR of 2:1, methane production was inhibited. Microbial community analysis revealed that Firmicutes, Bacteroidota, and Synergistota were the dominant bacterial phyla, whereas *Methanosaeta*, *Methanosarcina*, and *Methanobacterium* were the predominant methanogenic archaea.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs significantly enhanced the relative abundance of *Bacteroidota* and *Methanosarcina* at an ISR of 1:2. At an ISR of 1:1,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs only significantly increased the relative abundance of *Methanosarcina*. Conversely, at an ISR of 2:1,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs notably reduced the relative abundances of *Methanosaeta* and *Methanobacterium*. This paper will provide experimental support for understanding the effects of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs and ISR on the anaerobic digestion performance of food waste, and further offer theoretical reference for the large-scale application and stable operation of biogas plants.

**Key words:** food waste; ferric oxide nanoparticle; anaerobic digestion; inoculum to substrate ratios; microbial community structure

## 0 引言

餐厨垃圾是一种有机固体废弃物,其产生量逐年递增。由于餐厨垃圾具有高含水率、高有机质含量以及易生物降解的特性,在储存和运输过程中极易腐败,并滋生病原微生物和霉菌毒素等有害物质,对生态环境和人类健康构成潜在威胁。目前餐厨垃圾的处理方法主要有焚烧、卫生填埋、好氧堆肥和厌氧消化等,其中厌氧消化技术因能高效降解有机物制取生物甲烷,同时产生的沼液和沼渣亦可作为农作物的有机肥,被视为餐厨垃圾资源化处置的有效方法<sup>[1]</sup>。在餐厨垃圾的厌氧消化过程中,挥发性脂肪酸(Volatile fatty acids, VFA)和氨氮的积累往往导致沼液的 pH 值下降到 7 以下,抑制产甲烷菌活性,进而引发系统失稳,降低沼气产率。

磁性氧化铁,尤其是纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs),能够显著增强产甲烷体系中微生物之间的电子传递能力,促进产甲烷菌的生长,从而增加甲烷产量<sup>[2]</sup>。通过添加外源  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 提升厌氧消化产气性能是当前研究热点<sup>[3-4]</sup>。Lu 等<sup>[5]</sup>在猪粪厌氧消化过程中添加 5~350 mmol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,结果发现 75 mmol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的实验组累积甲烷产量最大,相较于对照组提高了 11.1%,这归因于种间直接电子转移能力的提升以及 FeS 沉淀的生成。不同接种比(Inoculum to substrate ratio, ISR)条件下,餐厨垃圾厌氧消化的产甲烷效果不同<sup>[6]</sup>,这是因为 ISR 过低会延长微生物群落构建时间,诱发系统酸化,而 ISR 过高会因发酵工作体积增加导致池容产气率降低<sup>[7]</sup>。周丽丽等<sup>[8]</sup>在 ISR 分别为 1:1、1:3 和 1:5 条件下进行餐厨垃圾中温厌氧消化实验,结果表明在 ISR 为 1:3 和 1:5 时,添加 2.1%~2.7% 的自制氧化铁恢复了体系产甲烷能力,提高了总产气量。吴明等<sup>[9]</sup>研究发

现,相比较对照组,添加 1.0 g/L  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 可使废水的甲烷产量提高 15.8%。曾心雨等<sup>[10]</sup>添加了 0.4~3.4 g/L 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  进行猪粪厌氧发酵产沼气,发现添加 1.1 g/L  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  时猪粪的沼气产量最高,相比较对照提高了 24.8%,添加 3.4 g/L 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对猪粪沼气产量影响则为负效应。上述研究已揭示不同  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  添加量在不同 ISR 条件下对餐厨垃圾厌氧消化产气性能有不同影响,但其通过  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 作用于微生物群落结构特征等微观指标进而影响产气性能的微生物机制仍需深入研究。

为了进一步探究  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 在不同 ISR 条件下对餐厨垃圾厌氧消化产气特性以及对微生物群落结构的影响机制,本文在 ISR 为 1:2、1:1 和 2:1 的条件下,添加 1.0 g/L  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs,开展餐厨垃圾中温批次厌氧消化实验;通过监测沼气产量和甲烷含量,以及沼液的 pH 值、氨氮、VFA 等指标,结合微生物群落结构特征,系统阐明  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 在不同 ISR 条件下对餐厨垃圾厌氧消化特性的影响机理,为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 在餐厨垃圾沼气工程中的应用提供理论依据和技术支撑。

## 1 实验部分

### 1.1 试验材料

餐厨垃圾取自于嘉兴某环保科技有限公司,置于  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  冰箱冷冻保存备用。餐厨垃圾的总固体(Total solid, TS)质量分数为  $(23.86 \pm 0.08)\%$ ,挥发性固体(Volatile solid, VS)质量分数为  $(19.58 \pm 0.02)\%$ ,pH 值为  $5.14 \pm 0.01$ 。接种物取自实验室厌氧消化反应器排出的消化沼液,TS 质量分数为  $(4.58 \pm 0.01)\%$ ,VS 质量分数为  $(2.67 \pm 0.01)\%$ ,pH 值为  $7.58 \pm 0.01$ 。磁性  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 颗粒购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,颗粒粒径 10 nm。

## 1.2 试验装置及实验设计

本文所用的厌氧消化反应器为 1.0 L 玻璃瓶,工作体积为 0.8 L,侧边开口采集沼液样品,实验装置示意图如图 1 所示。各发酵瓶置于  $(36.5 \pm 0.5)^\circ\text{C}$  恒温水浴锅中,反应器顶端连接电动搅拌装置,搅拌转速设置为 50 r/min,实验前用高纯氮气吹扫 5 min 维持瓶内厌氧环境。采用特氟龙集气袋收集沼气并测试沼气产量和沼气中  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  体积分数。

根据前人的研究结果<sup>[11]</sup>,设置 ISR 为 1:2、1:1 和 2:1,对应的 TS 质量分数分别为 8.8%、7.0% 和 5.8%,并参考吴明等<sup>[9]</sup>的研究结果,设置  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 添加量为 1.0 g/L,因此实验组分别记为  $\text{NPs}_{0.5}$ 、 $\text{NPs}_{1.0}$  和  $\text{NPs}_{2.0}$ ;同时设置不添加  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 的对照组,分别记为  $\text{CK}_{0.5}$ 、 $\text{CK}_{1.0}$  和  $\text{CK}_{2.0}$ 。每组设置 4 个平行组,其中 2 个平行组用于测定沼气产量和甲烷含量,另外 2 个平行组定期取出沼液并测定其 pH 值、碱度、氨氮、VFA 和微生物多样性等。所有测试结果取平均值。

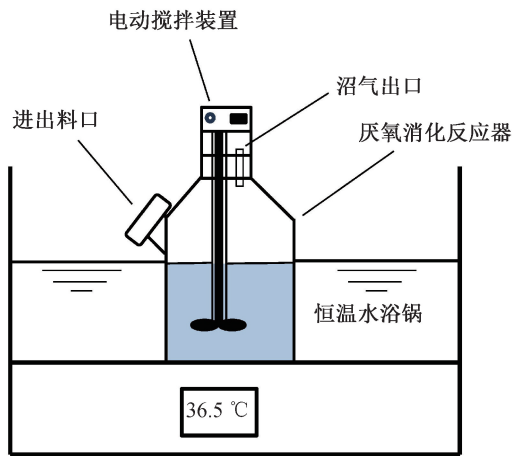


图 1 餐厨垃圾厌氧消化装置示意图

## 1.3 分析方法

TS 和 VS 的测定采用灼烧减量法,分别使用烘箱( $105^\circ\text{C}$ )和马弗炉( $550^\circ\text{C}$ ),具体方法参考文献<sup>[12]</sup>。pH 值采用雷磁 pH-3c 型 pH 计进行测定。沼气中  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  体积分数以及沼液 VFA 质量浓度均使用气相色谱分析仪(Agilent 7820A,美国安捷伦科技公司)测定,其中分析沼气成分的载气为高纯度氮气,进样口、填充柱箱温度和热导检测器温度分别为  $150^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$  和  $200^\circ\text{C}$ ;分析 VFA 所用载气为高纯氮气,进样口、DB-FFAP 毛细管柱和氢火焰离子化检测器温度分别为  $220^\circ\text{C}$ 、 $190^\circ\text{C}$  和  $250^\circ\text{C}$ ,具体方法参考文献<sup>[13]</sup>。碱度测定采用自动电位滴定法,具体方法参考文献<sup>[14]</sup>。氨氮的测定采用蒸馏

中和滴定法,具体方法参考文献<sup>[15]</sup>。

## 1.4 高通量测序分析方法

采用高通量测序技术分析样品中微生物群落的多样性组成,选取产气高峰时期的混合沼液冻存于  $-80^\circ\text{C}$  冰箱,送往上海美吉生物医药科技有限公司,采用 Illumina Nextseq 2000 高通量基因测序仪(因美纳(中国)科学器材有限公司)进行测定,提取混合沼液中总 DNA 后,用引物 515FmodF 和 806RmodR 在 Illumina MiSeq 系统中进行 16S rRNA 扩增子测序分析,利用 UPARSE 7.1 将优化序列相似度超过 97% 的序列聚类为一个操作分类单元(Operational taxonomic units, OTU)。每个 OTU 代表性序列的分类用 RDP Classifier version 2.2 对 16S rRNA 基因数据库采用 0.7 的置信阈值,计算不同物种分类水平下每个样本的群落组成,得到微生物多样性报告。

## 1.5 统计分析

采用 Origin 2020 进行统计分析和作图,采用单因素方差分析比较不同 ISR 条件下相关指标的差异,所有统计检验中  $P \leq 0.05$  被认为差异显著。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同接种比条件下餐厨垃圾批次厌氧消化产气特性

餐厨垃圾厌氧消化过程中累积比甲烷产量的变化情况如图 2 所示。由图 2 可知:对照组随着 ISR 由 1:2 增至 2:1,累积比甲烷产量均呈现逐渐上升的趋势,由  $441.2 \text{ mL/gVS}$  增加到  $506.8 \text{ mL/gVS}$ ,提升了 14.9%。这一现象与发酵液 TS 质量分数密切相关,ISR 越高,TS 质量分数越低,产气量越大<sup>[16]</sup>。ISR 为 1:2 时,较高的 TS 质量分数可能导致传质受限和 VFA 积累,抑制产甲烷菌活性,从而导致产气量减少。添加  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 后,累积比甲烷产量随 ISR 呈现为先增加后降低的趋势。其中,  $\text{NPs}_{0.5}$  的累积比甲烷产量相比较  $\text{CK}_{0.5}$  提高了 8.5% ( $P < 0.05$ );而  $\text{NPs}_{1.0}$  和  $\text{NPs}_{2.0}$  的累积比甲烷产量则比相应的对照组分别降低了 1.2% ( $P > 0.05$ ) 和 7.6% ( $P < 0.05$ )。

Zhang 等<sup>[17]</sup>发现在 ISR 为 1:1 的餐厨垃圾批次厌氧消化系统中添加  $5.0 \text{ g/L}$  粒径为 50 nm 的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,累积甲烷产量为  $215 \text{ mL/gVS}$ ,相比较对照提高了 68.0%。本文中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 的添加量仅为上述研究的 1/5,在 3 种 ISR 条件下累积甲烷产量均超过上述研究的 2.2 倍,表现出较高的产甲烷潜力促进效果。曾心雨等<sup>[10]</sup>在 ISR 为 1:1.6 时添加

0.4~3.4 g/L 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  进行猪粪厌氧发酵制取沼气的研究, 发现添加 1.1 g/L 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  得到的甲烷产量最高 (143.1 mL/gVS), 相比较对照提高了 53.3%, 而添加 3.4 g/L 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对甲烷产量的影响则为负效应。本文在 ISR 为 1:2 条件下, 添加 1.0 g/L 10 nm 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 餐厨垃圾的累积甲烷产量可达 478.5 mL/gVS, 远高于曾心雨等<sup>[10]</sup> 的结果。除了归因于猪粪和餐厨垃圾原料的差异, 还归因于纳米级  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  较大的比表面积, 能作为半导体桥梁, 促进互营菌 (如 *Syntrophobacter*) 与产甲烷菌 (如 *Methanosaeta*) 的电子传递活性, 加速水解过程和产甲烷速率<sup>[18]</sup>。本文中, ISR 为 1:2 时  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 对甲烷产量的影响与 Wang 等<sup>[19]</sup> 的研究结论一致; 而 ISR 为 2:1 和 ISR 为 1:1 组中, 添加  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 对甲烷产量没有发挥积极影响, 这可能是因为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 能够渗透微生物细胞, 产生活性氧, 从而抑制微生物代谢<sup>[20]</sup>。此外, 在沼气工程中, 池容甲烷产率是衡量厌氧消化反应器效率的核心指标。本文中  $\text{CK}_{2.0}$  组的累积比甲烷产量最高, 但是  $\text{NP}_{0.5}$  的平均池容甲烷产率达到  $0.565 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , 是  $\text{CK}_{2.0}$  组的 3.2 倍, 更高的池容甲烷产量表明低 ISR 条件下, 添加  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 有效提升了反应器的处理负荷。

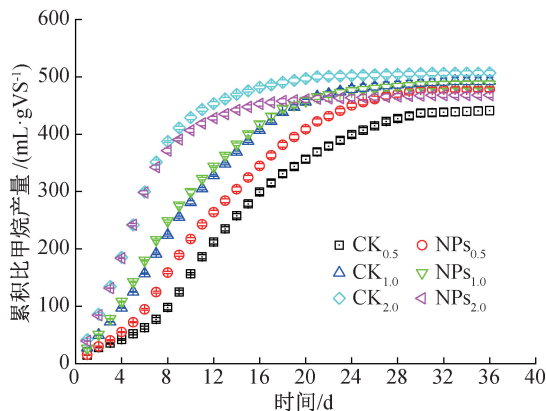


图 2 累积比甲烷产量随时间的变化散点图

## 2.2 不同接种比条件下餐厨垃圾厌氧消化过程中 pH 值及 VFA 的变化

餐厨垃圾厌氧消化过程中的 pH 值随时间的变化如图 3 所示。图 3 显示: 各组的 pH 值均呈现先急剧降低后增加的趋势, 并且加入  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 的 pH 值均高于对应的对照组, 其主要原因是厌氧消化初期产酸菌相对于产甲烷菌活性较强, 产酸菌将有机物快速转化为 VFA, 从而降低了反应体系 pH 值; 在随后的产甲烷阶段, VFA 被产甲烷菌逐渐转化为  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$ , 同时形成碳酸盐等碱性物质, 使 pH 值逐渐上升<sup>[21]</sup>; 低 ISR 条件下,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 的加

入有效防止了  $\text{CK}_{0.5}$  组中 pH 值降幅过大的问题, 这可能是因为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 在一定程度上改变了微生物群落结构与功能, 有利于降解和中和发酵系统中过多的 VFA, 这不但为后续产甲烷过程提供合适的 pH 值环境<sup>[22-23]</sup>, 还能有效提升甲烷产量 (见图 2)。

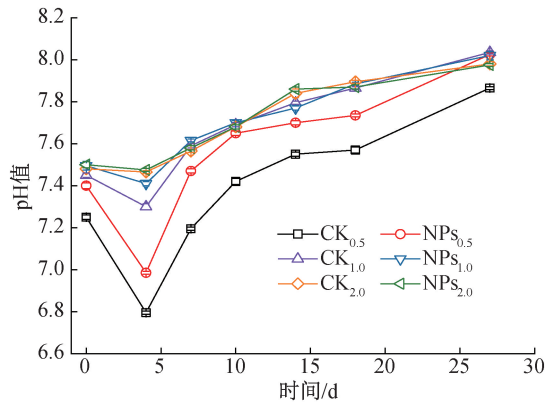


图 3 沼液 pH 值随时间的变化折线图

餐厨垃圾厌氧消化过程中 VFA 质量浓度随时间的变化如图 4 所示。图 4 表明: 在整个消化过程中, VFA 质量浓度随着时间延长而逐渐降低, 也随着 ISR 的增加而逐渐降低。前 10 天, 相较于 ISR 为 1:1 和 2:1, ISR 为 1:2 实验组的 VFA 质量浓度更高; 从 VFA 组分来看, VFA 的主要成分是乙酸、丙酸和异戊酸; 加入  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 后, 各采样点上 VFA 质量浓度均低于相应的对照组, 说明  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 提升了 VFA 的降解速率, 促进其向沼气的转化, 其中,  $\text{NP}_{0.5}$  的 VFA 质量浓度由第 4 天的 13609 mg/L 降低到第 10 天的 6143 mg/L, 降低了 54.9%; 相同时间段其对照组则由 14291 mg/L 降低到 13088 mg/L, 仅降低了 8.4%, 这对应于  $\text{CK}_{0.5}$  组在前期产甲烷效率较低及 pH 值回升缓慢的现象。VFA 的快速积累一旦造成 pH 值下降到 7 以下, 将抑制产甲烷菌活性, 从而造成甲烷产量降低<sup>[24]</sup>。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 能够缓解低 ISR 条件下 VFA 积累和 pH 值骤降问题, 主要原因可能在于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 向厌氧体系内缓释铁离子, 通过异化铁还原作用促进 VFA 的降解, 进而促进甲烷产量的提升<sup>[25]</sup>。

## 2.3 不同接种比条件下沼液氨氮质量浓度及系统稳定性的变化

氨氮是厌氧发酵过程中含氮有机物降解后的主要产物, 当沼液中氨氮的质量浓度达到 1500~3000 mg/L, 产甲烷菌开始受抑制; 当氨氮质量浓度大于 3000 mg/L 时甲烷产量明显降低<sup>[26]</sup>。图 5 表示餐厨垃圾厌氧消化过程中氨氮质量浓度和 IA/PA 的

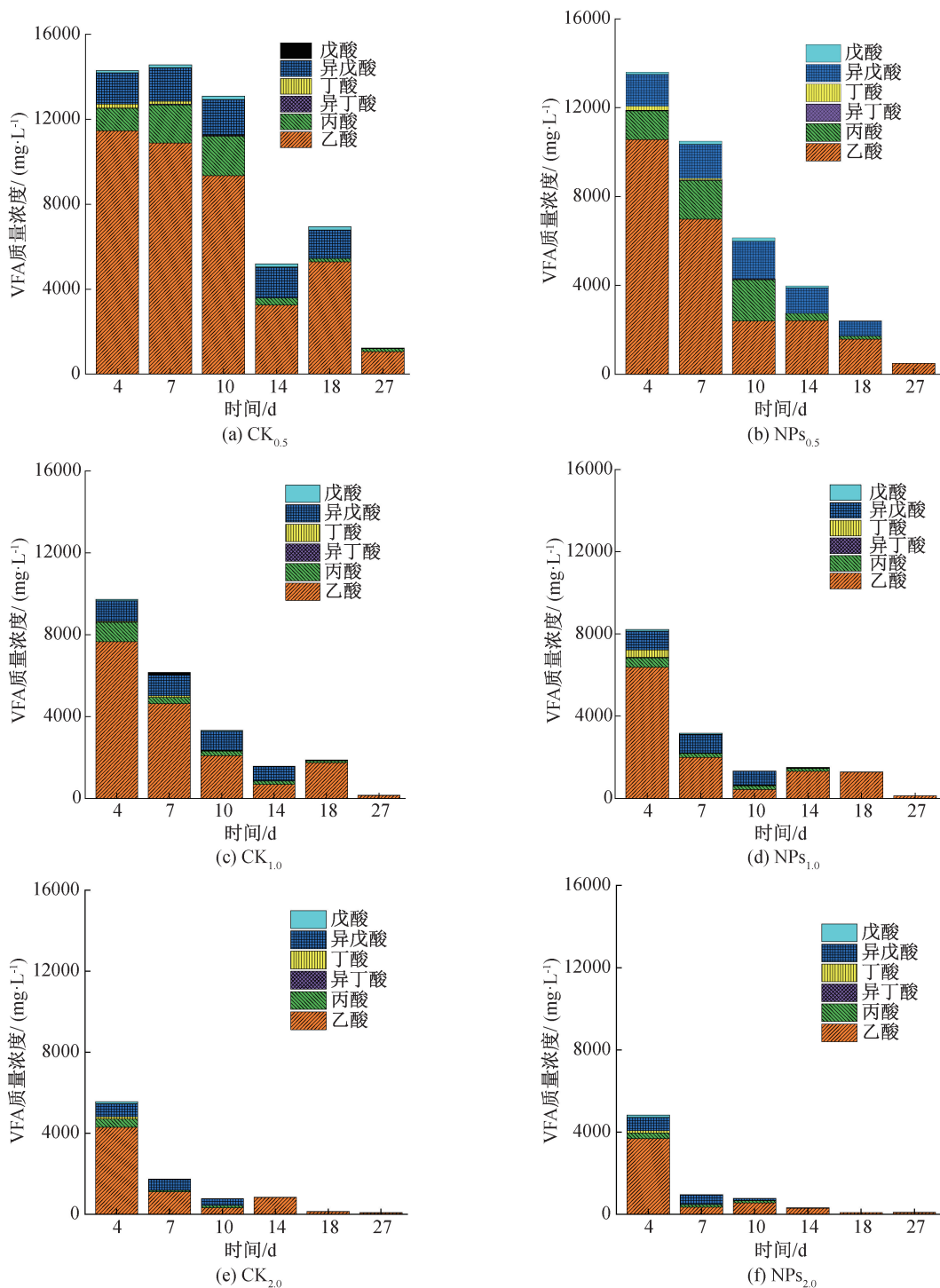
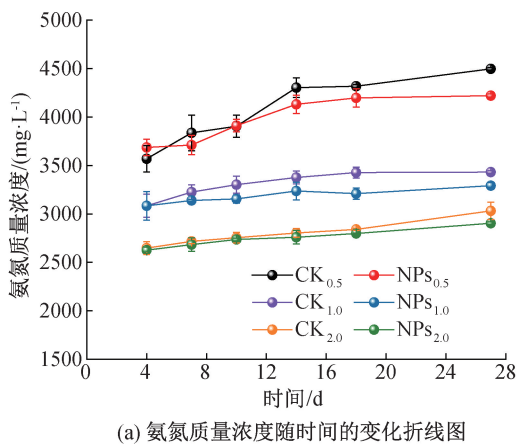


图4 沼液 VFA 质量浓度随时间的变化柱状图

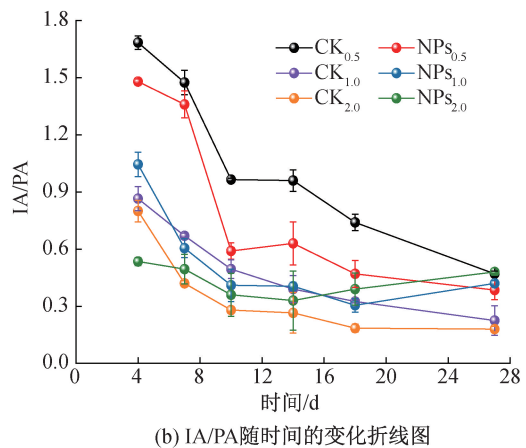
变化。从图 5(a)可知:不同 ISR 条件下的氨氮质量浓度均随时间呈递增趋势,这是因为随着水解的进行,餐厨垃圾中蛋白质等物质水解产生氨氮逐渐累积;随着 ISR 的升高,氨氮含量依次降低,这是因为相较于接种物,餐厨垃圾中氮元素含量更高;在较低的 ISR 条件下,接种物中微生物数量相对较少,降解产生的氨氮对产甲烷菌产生相对较大的毒害效应;较高的 ISR 条件下,微生物种群数量增加导致

对氮元素的需求升高,因此氨氮累积及毒害作用相对不明显<sup>[16]</sup>;发酵结束时,加入 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 的组别中氨氮质量浓度均低于相应对照组,说明 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 可能促进了微生物对氮元素的利用,或者抑制了含氮有机物的降解,其中,CK<sub>2.0</sub> 和 NPs<sub>2.0</sub> 的氨氮质量浓度差异较小,氨氮质量浓度由 3031 mg/L 降低到 2904 mg/L ( $P > 0.05$ );中、低 ISR 的实验组中,氨氮质量浓度分别由 CK<sub>1.0</sub> 的 3431 mg/L 和

CK<sub>0.5</sub> 的 4497 mg/L 分别降低到 3292 mg/L ( $P < 0.05$ ) 和 4220 mg/L ( $P < 0.05$ ), 且均大于 3000 mg/L, 表明两体系可能存在明显的氨抑制; 低 ISR 下更高氨氮质量浓度印证了 CK<sub>0.5</sub> 累积比甲烷产量较 CK<sub>2.0</sub> 降幅更大的现象, NP<sub>S<sub>0.5</sub></sub> 表现出对氨氮累积的缓解作用, 这是投加  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 能提升低 ISR 组中甲烷产量的另一个原因。厌氧消化过程中氨氮和 VFA 协同抑制时, 纳米氧化铁可通过电子分岔机制强化种间电子传递, 加强细菌与产甲烷菌之间的互养关联, 促进产甲烷菌在抑制条件下生长<sup>[27]</sup>, 添加  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 等纳米材料是一种低能耗提升产甲烷效率的有效方法。碱度常用于指示沼液缓冲能力, 其中间碱度 (Intermediate alkalinity, IA) 与部分碱度 (Partial alkalinity, PA) 的比值是评估厌氧消化系统稳定性的重要指标。当 IA/PA  $\leq 0.4$  时, 系统处于相对稳定状态<sup>[15]</sup>, 反之, 系统则处于失稳状态。



(a) 氨氮质量浓度随时间的变化折线图



(b) IA/PA 随时间的变化折线图

图 5 沼液氨氮质量浓度和 IA/PA 随时间的变化折线图

## 2.4 不同接种比条件下厌氧消化微生物群落结构分析

图 6 为第 7 天细菌门水平上相对丰度的变化。从图 6 可以看出: Firmicutes (28.7% ~ 39.2%)、Bacteroidota (23.2% ~ 41.1%) 和 Synergistota (12.4% ~ 38.3%) 是厌氧消化过程中的优势菌门, 总相对丰度达到 78.1% ~ 92.0%。其中 Firmicutes 和 Bacteroidota 作为关键的水解细菌, 主要将餐厨垃圾中纤维素、蛋白质、淀粉等大分子有机物降解为乙酸、丙酸、丁酸和戊酸等 VFA, 为产甲烷过程提供底物; Firmicutes 与 Bacteroidota 协同调节 VFA 质量浓度, 维持 pH 平衡, 形成内生孢子抵抗酸化、氨抑制等环境胁迫<sup>[30-31]</sup>。

Firmicutes 在 CK<sub>0.5</sub>、CK<sub>1.0</sub> 和 CK<sub>2.0</sub> 中的相对丰度分别为 39.2%、33.7% 和 30.5%, 表明随着

由图 5(b) 可知: 消化过程中所有组的 IA/PA 随时间增加而逐渐降低。发酵初始 0~7 d, 产甲烷菌需逐渐适应 pH 值扰动, 加之底物的分解与产甲烷速率不平衡, 从而造成 VFA 积累, 故 IA/PA 升高, 系统稳定性下降; 10~18 d 期间, 除 CK<sub>0.5</sub> 外, 随着产甲烷菌对 VFA 消耗速率提升, IA/PA 值逐渐降至 0.4 及以下, 表明消化系统趋于稳定; 与各自的对照组相比, 添加  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 的组别 IA/PA 更低, 在中、低 ISR 条件下, 投加  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 可增强系统缓冲与稳定能力, 促进后续产甲烷过程。在 ISR 为 2:1 时, NP<sub>S<sub>2.0</sub></sub> 的 IA/PA 高于 CK<sub>2.0</sub>, 可能是由于该 ISR 条件避免了 VFA 积累和氨氮抑制, 使 CK<sub>2.0</sub> 组实现高效稳定的发酵进程。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 的加入可能产生了一定的发酵抑制作用, 主要体现为对细菌的抗菌作用以及通过改变微生物代谢产物影响其代谢活动<sup>[28]</sup>, 在此条件下系统电子传递能力的增强不足以抵消该毒性作用<sup>[29]</sup>。

ISR 上升, Firmicutes 的相对丰度逐渐降低; 添加 NPs 后, 在 NP<sub>S<sub>0.5</sub></sub>、NP<sub>S<sub>1.0</sub></sub> 和 NP<sub>S<sub>2.0</sub></sub> 中的相对丰度分别为 37.6%、28.7% 和 30.1%, 较各对照组分别下降了 4.1%、14.7% 和 1.4%, 这表明 NPs 的加入不同程度降低了 Firmicutes 的相对丰度; 添加  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 后也导致 Bacteroidota 的相对丰度发生变化, 这表明在不同 ISR 下  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 可以显著调控 Bacteroidota 的相对丰度, 微生物种群规模越小, 底物质量分数越高,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 越能促进 Bacteroidota 的相对丰度升高, 有利于缓解 VFA 累积和氨氮抑制, 维持厌氧消化系统的稳定性。在第 7 天产气高峰期, 在 ISR 为 1:2 时, 添加 NPs 后 Firmicutes 与 Bacteroidota 的相对丰度总和比对照组提升了 6.4%, ISR 为 1:1 和 2:1 时, 其相对丰度总和则分别下降了 20.9% 和 10.2%。

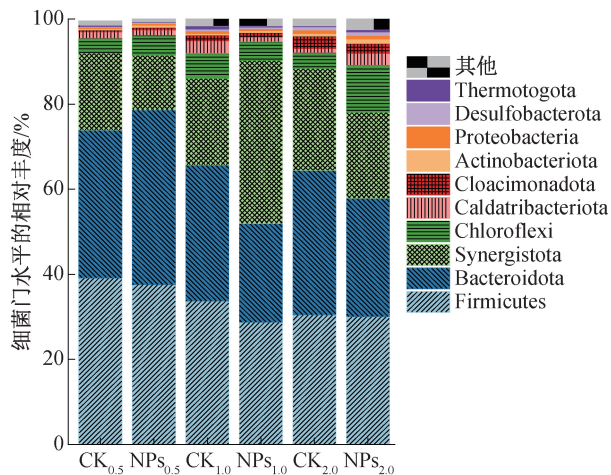


图6 细菌门水平相对丰度分布图

图7为第7天古菌属水平的相对丰度的变化。

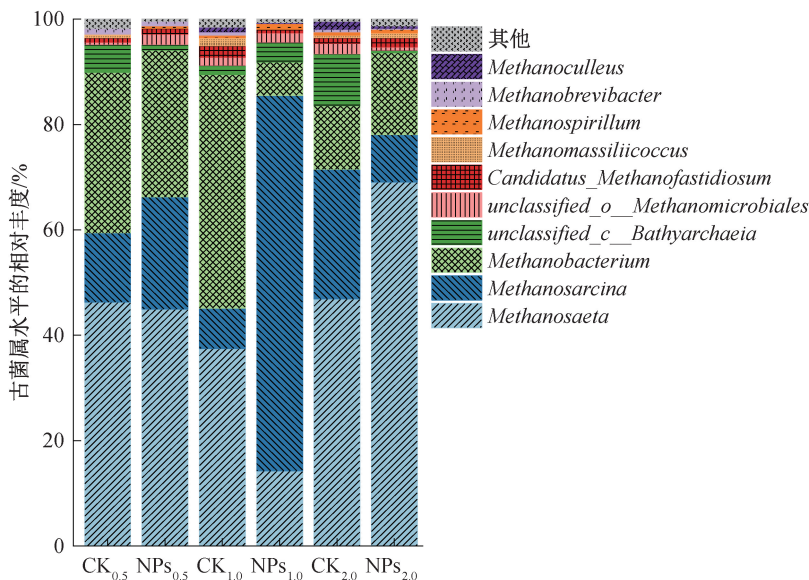


图7 古菌属水平相对丰度分布图

*Methanosaeta* 在 ISR 为 1:2 提高到 1:1 和 2:1 时,相对丰度分别为 46.3%、37.5% 和 46.9%,加入 NPs 后,在 ISR 为 1:2 和 2:1 时其相对丰度分别提高了 2.5% 和 47.2%,而在 ISR 为 1:1 时其相对丰度则降低了 62.0%,这是由于 ISR 为 1:2 时,VFA 质量浓度持续高于 10500 mg/L(见图 4),主要组分为乙酸,叠加氨氮质量浓度超过 3500 mg/L,形成双重抑制影响产甲烷过程<sup>[26]</sup>,*Methanosaeta* 和 *Methanosarcina* 相对丰度逐渐下降,氢营养型产甲烷菌 *Methanobacterium* 逐渐占据主导,因此在 ISR 为 1:2 和 1:1 时,VFA 和氨氮构成双重抑制,促使 *Methanosaeta* 相对丰度优势向 *Methanosarcina* 转化,且添加 NPs 后,*Methanosarcina* 的相对丰度分别为对照组的 1.6 倍和 9.3 倍,ISR 为 2:1 时乙酸营养型的 *Methanosaeta* 仍占优势,加入 NPs 后

由图 7 可知;*Methanosaeta*、*Methanobacterium* 和 *Methanosarcina* 是产甲烷的优势菌属,其相对丰度之和占比高达 83.6%~94.1%。*Methanosaeta* 是乙酸营养型产甲烷古菌,能够将乙酸转化为甲烷<sup>[32]</sup>,*Methanobacterium* 是氢营养型产甲烷古菌,二者对氨氮非常敏感,当氨氮质量浓度超过 2000 mg/L 时,相对丰度显著下降,产甲烷活性受到明显抑制,*Methanosarcina* 是一种混合营养型产甲烷古菌,可利用乙酸盐、 $H_2/CO_2$  和甲醇等底物产甲烷<sup>[33]</sup>,具有较高的氨氮耐受性(阈值高达 7000 mg/L)。在不同 ISR 条件下,*Methanosaeta* 在对照组中相对丰度占比相近(37.5%~46.9%),表明餐厨垃圾厌氧消化以乙酸营养型产甲烷途径为主导,这与张虹等<sup>[34]</sup>的研究结果一致。

*Methanosarcina* 的相对丰度仅是对照组的 36.6%。

本文中,当 ISR 为 1:1 时, $Fe_2O_3$  NPs 的添加提高了互养细菌 Synergistota 与产甲烷菌 *Methanosarcina* 的相对丰度,这证明在该 ISR 条件下, $Fe_2O_3$  NPs 能通过增强直接电子传递能力,保证体系的产甲烷性能。*Methanobacterium* 是典型的氢营养型产甲烷菌,在 ISR 为 1:2 和 1:1 时,对照组中的 *Methanobacterium* 相对丰度较高(27.9% 和 44.3%),这可能与 *Methanosaeta* 对高质量浓度的乙酸和氨氮的耐受性较弱有关。投加  $Fe_2O_3$  NPs 后,NPs<sub>2.0</sub> 中 *Methanobacterium* 的相对丰度较 CK<sub>2.0</sub> 中上升 29.1%,而 NPs<sub>0.5</sub> 中和 NPs<sub>1.0</sub> 中 *Methanobacterium* 的相对丰度分别降低了 8.6% 和 85.6%,表明 ISR 为 2:1 时  $Fe_2O_3$  NPs 可促进 *Methanobacterium* 生长<sup>[35]</sup>,提高微生物的多样性,

该菌对铁及铁氧化物有选择优势<sup>[36]</sup>, 这进一步解释了  $\text{NP}_{\text{S}_{2.0}}$  中虽然累积比产甲烷量下降但该菌群相对丰度上升的现象。

综上所述, 在不同 ISR 下  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 降低了 Firmicutes 的相对丰度, 提高 Bacteroidota 的相对丰度; 在 ISR 为 1:1 和 1:2 条件下,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 显著增加了 *Methanosarcina* 的相对丰度, 同时减少了 *Methanosaeta* 和 *Methanobacterium* 的相对丰度; 在 ISR 为 2:1 时,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 增加了 *Methanosaeta* 和 *Methanobacterium* 相对丰度, 因此  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 通过调控产甲烷古菌群落的组成, 优化厌氧消化系统的性能, 促进餐厨垃圾厌氧消化的累积比甲烷产量(图 2)。

### 3 结 论

本文采用中温批次厌氧消化试验比较了 3 种不同 ISR 条件下添加  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 对餐厨垃圾累积比甲烷产量、沼液的 pH 值、VFA、氨氮、IA/PA 和微生物群落相对丰度的变化, 解析了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 及接种比对餐厨垃圾厌氧消化性能与微生物群落结构的影响机制, 得出的主要结论如下:

a) 不同 ISR 条件下  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 对餐厨垃圾厌氧消化产甲烷有不同程度影响。  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 提高了餐厨垃圾厌氧消化过程的缓冲性能, 缓解 VFA 和氨氮的累积。

b) 当 ISR 为 1:2 时, 微生物在种群数量不足导致抗 VFA 和氨氮抑制能力、系统稳定性和产甲烷量下降;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 通过提升 Bacteroidota 和 *Methanosarcina* 的相对丰度促进产甲烷过程, 使累积比甲烷产量显著提升了 8.5%。

c) 当 ISR 为 1:1 时,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 显著增加了细菌 Synergistota 和产甲烷古菌 *Methanosarcina* 的相对丰度, 并通过强化直接电子传递作用克服  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 潜在的毒性影响, 对累积甲烷产量的提升效果不显著。

d) 当 ISR 为 2:1 时,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 降低了关键产甲烷古菌 *Methanosarcina* 和 *Methanobacterium* 的相对丰度, 对餐厨垃圾厌氧消化的累积甲烷产量产生了抑制作用。

本文通过系统探究  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs 在不同 ISR 条件下对餐厨垃圾厌氧消化的影响机制, 完善了纳米材料强化厌氧消化的理论体系, 为餐厨垃圾资源化处理提供了经济高效的优化方案, 对厌氧消化工艺的精准调控具有直接指导意义。

### 参考文献:

- [1] 唐周利, 李蕾, 叶文杰, 等. 温度对厨余垃圾厌氧消化系统启动及性能的影响[J]. 环境科学学报, 2024, 44(7): 281-292.
- [2] Yin Q D, He K, Echigo S, et al. Ferroferric oxide significantly affected production of soluble microbial products and extracellular polymeric substances in anaerobic methanogenesis reactors[J]. Frontiers in Microbiology, 2018, 9: 2376.
- [3] Singh D, Malik K, Sindhu M, et al. Biostimulation of anaerobic digestion using iron oxide nanoparticles (IONPs) for increasing biogas production from cattle manure[J]. Nanomaterials, 2022, 12(3): 497.
- [4] Wu J K, Zhu G C, Yu R. Fates and impacts of nanomaterial contaminants in biological wastewater treatment system: A review[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2017, 229(1): 9.
- [5] Lu T D, Zhang J Y, Wei Y S, et al. Effects of ferric oxide on the microbial community and functioning during anaerobic digestion of swine manure[J]. Bioresource Technology, 2019, 287: 121393.
- [6] Al-Iraqi A R, Gandhi B P, Folkard A M, et al. Influence of inoculum to substrate ratio and substrates mixing ratio on biogas production from the anaerobic co-digestion of phragmites australis and food waste[J]. BioEnergy Research, 2024, 17(2): 1277-1287.
- [7] Li Y Y, Wang Y Q, Yu Z H, et al. Effect of inoculum and substrate/inoculum ratio on the performance and methanogenic archaeal community structure in solid state anaerobic co-digestion of tomato residues with dairy manure and corn stover [J]. Waste Management, 2018, 81: 117-127.
- [8] 周丽丽, 杨帆, 罗瑞芬, 等. 氧化铁对不同有机负荷下餐厨垃圾厌氧消化产气的影响[J]. 环境工程学报, 2017, 11(7): 4258-4264.
- [9] 吴明, 杨振虎, 吴开丽, 等.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  提高高浓造纸污水厌氧颗粒污泥产甲烷性能的机理研究[J]. 天津造纸, 2021, 43(3): 21-28.
- [10] 曾心雨, 赵欢, 李玉成, 等.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对猪粪厌氧发酵及沼渣中 Cu、As 的钝化效果[J]. 江苏农业科学, 2020, 48(6): 260-264.
- [11] Xiao Y H, Zan F X, Zhang W L, et al. Alleviating nutrient imbalance of low carbon-to-nitrogen ratio food waste in anaerobic digestion by controlling the inoculum-to-substrate ratio[J]. Bioresource Technology, 2022, 346: 126342.
- [12] Orhorhoro E K. Experimental determination of effect of total solid (TS) and volatile solid (VS) on biogas yield [J]. American Journal of Modern Energy, 2017, 3(6): 131-135.
- [13] Sun C, Xie Y, Hou F, et al. Enhancement on methane production and anaerobic digestion stability via co-digestion of microwave-Ca(OH)<sub>2</sub> pretreated sugarcane rind slurry and kitchen waste[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 264: 121731.
- [14] Banks C J, Zhang Y, Jiang Y, et al. Trace element requirements for stable food waste digestion at elevated ammonia concentrations[J]. Bioresource Technology, 2012, 104: 127-135.
- [15] Sun C, Cao W X, 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] 熊荣波, 柳丽, 孟艳, 等. 含固率和接种比对菜籽饼中温厌氧消化特性的影响[J]. *环境科学研究*, 2022, 35(1): 230-237.
- [17] Zhang F X, Qin Y, Zhao C X, et al. Soft magnetic ferrite for enhanced anaerobic digestion of food waste; Effects on methane production and magnetic recovery[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 387: 129601.
- [18] Baek G, Kim J, Lee C. A review of the effects of iron compounds on methanogenesis in anaerobic environments[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 113: 109282.
- [19] Wang P L, Li X N, Li Y, 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.
- [20] Lu T D, Su T M, Liang X L, et al. Dual character of methane production improvement and antibiotic resistance genes reduction by nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition during anaerobic digestion of swine manure[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 376: 134240.
- [21] Zhang R, Zhang M, Mou H Q, et al. Comparison of mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge driven by biochar derived from kitchen waste[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 408: 137123.
- [22] Abdelsalam E, Samer M, Attia Y A, et al. Influence of zero valent iron nanoparticles and magnetic iron oxide nanoparticles on biogas and methane production from anaerobic digestion of manure[J]. *Energy*, 2017, 120: 842-853.
- [23] 王媛媛, 郑世超, 黄文力, 等. 零价铁与磁铁矿促进半干式猪粪厌氧产甲烷的效能与机理研究[J]. *环境科学学报*, 2022, 42(12): 215-223.
- [24] 王辉辉, 王雪梅, 李子富, 等. 高固体条件下黑水添加对厨余垃圾厌氧发酵的影响[J]. *环境工程学报*, 2024, 18(1): 237-244.
- [25] 祝佳欣, 朱雯喆, 徐俊, 等. 基于导电材料强化抗生素胁迫厌氧消化的研究进展[J]. *化工进展*, 2023, 42(2): 1008-1019.
- [26] Tian H L, Fotidis I A, Mancini E, et al. Acclimation to extremely high ammonia levels in continuous biomethanation process and the associated microbial community dynamics[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 616-623.
- [27] James A, Li M, Mazarji M, et al. Coupling electron bifurcation and interspecies electron transfer to mitigate ammonia and acids inhibition[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2025, 210: 115166.
- [28] Vihodceva S, Šutka A, Sihtmäe M, et al. Antibacterial activity of positively and negatively charged hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles to escherichia coli, staphylococcus aureus and vibrio fischeri[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(3): 652.
- [29] Hassanpourmoghdam L, Aminzadeh Goharri B, Torabian A, et al. Effect of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on anaerobic digestion of municipal wastewater sludge[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2023, 169: 106692.
- [30] Zhang Z H, Gao P, Cheng J Q, et al. Enhancing anaerobic digestion and methane production of tetracycline wastewater in EGSB reactor with GAC/NZVI mediator[J]. *Water Research*, 2018, 136: 54-63.
- [31] 潘婧冉, 高苏, 赵国柱, 等. 餐厨垃圾厌氧消化处理主要过程的微生物群落结构分析[J]. *微生物学通报*, 2019, 46(11): 2886-2899.
- [32] Ao T J, Xie Z J, Zhou P, et al. Comparison of microbial community structures between mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of vegetable waste [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2021, 44(6): 1201-1214.
- [33] Zhang H, Yuan W D, Dong Q, et al. Integrated multi-omics analyses reveal the key microbial phylotypes affecting anaerobic digestion performance under ammonia stress [J]. *Water Research*, 2022, 213: 118152.
- [34] 张虹, 李蕾, 彭韵, 等. 氨氮对餐厨垃圾厌氧消化性能及微生物群落的影响[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(8): 3465-3474.
- [35] Mu H, Zhao C H, Zhao Y X, et al. Enhanced methane production by semi-continuous mesophilic co-digestion of potato waste and cabbage waste; Performance and microbial characteristics analysis [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 236: 68-76.
- [36] Ma K L, Wang W, Liu Y Q, et al. Insight into the performance and microbial community profiles of magnetite-amended anaerobic digestion; Varying promotion effects at increased loads [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 329: 124928.

## 团队介绍

有机固废资源化学术团队专注于有机固体废弃物污染控制,致力于解决餐厨垃圾厌氧消化过程中系统稳定性差、能源转化效率低、资源化利用程度不足等难题。团队包括副教授2名,硕士研究生6名。曹卫星,副教授,是中国沼气学会会员、中国可再生能源学会会员。2012年6月获上海交通大学环境工程博士学位,2011年9月—2012年3月任英国南安普顿大学访问学者,2014年10月—2017年2月期间完成上海交通大学生态学博士后研究。团队承担国家自然科学基金1项、浙江省自然科学基金3项、嘉兴市科技局项目4项;发表SCI论文50余篇,获授权发明专利5项。团队长期开展生物质预处理及其厌氧消化的研究,开发了新型纳米材料,并应用于餐厨垃圾高浓度厌氧消化,大幅提高了沼气产率和消化过程的稳定性,为有机固废的高效能资源化利用提供了理论依据和技术支撑。

(责任编辑:张会巍)