

厌氧发酵调节剂研究进展

徐秋子¹, 张多娇¹, 段娜¹, 林聪¹, 王志强²

(1. 中国农业大学水利与土木工程学院, 北京 100083;
2. 农业部工程建设服务中心, 北京 100081)

摘要: 厌氧发酵是实现废弃物资源化、无害化利用的有效方式。研究介绍了甲烷菌所需的营养物质、水解酶及水解微生物、矿物材料、中间产物和生产废渣 5 类厌氧发酵调节剂的调节效果及作用机理, 并总结分析了国内外的研究现状。结果表明, 厌氧发酵调节剂在一定程度上可以解决厌氧发酵系统存在的水解速率低、启动期长、生物降解能力差、有机质利用率低、产气慢等问题, 具有较好的研发潜力和发展前景。但相关研究仍局限于实验室水平, 未来的研究焦点可集中于工程应用或复合调节剂的协同效果及机理研究。

关键词: 沼气能; 厌氧发酵; 综述; 调节剂; 甲烷

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-2850(2017)12-1287-10

Research advance of anaerobic digestion additive

XU Qiuzi¹, ZHANG Duoqiao¹, DUAN Na¹, LIN Cong¹, WANG Zhiqiang²

(1. *College of Water Resources & Civil Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;*

2. *Engineering Construction Service Center of Ministry of Agriculture, Beijing 100081, China*)

Abstract: Anaerobic digestion is an effective way to realize resource recycling and innocuous treatment of wastes. In this paper, the function and mechanism of five kinds of anaerobic digestion additives, including nutrient, hydrolase and hydrolytic microorganism, mineral material, intermediate and waste residue was stated, and the current research status at home and abroad was analyzed. The results show that the additive can enhance hydrolysis rate and biodegradation rate, shorten start-up period, as well as improve biogas production. It has good application prospects. The existing studies are still on a laboratory scale and the further study may focus on engineering application or compounded regulators.

Key words: biogas energy; anaerobic digestion; review; additive; methane

0 引言

厌氧发酵是废弃物在厌氧条件下通过微生物的代谢活动被稳定化, 同时伴有甲烷和二氧化碳产生的过程。近几年来, 资源紧缺、环境污染等问题愈发严峻, 使厌氧发酵技术备受关注。厌氧发酵法具有碳中性, 以工业、农业废弃物如工业废水、污泥、餐厨垃圾、秸秆、粪便等作为原料, 实现废弃物资源化、无害化处理, 同时产生可再生能源——沼气。就该点而言, 相比于其他生物质能源, 其生产工艺更具环保意义^[1]。但在实际工程中, 厌氧发酵存在物质转化率低、产气速率慢、容易酸化等问题, 因此引发了研究人员对改善厌氧消化系统运行、提高发酵底物生化降解率等新技术的研发热潮。厌氧发酵调节剂是一类能够促进厌氧发酵过程中有机质分解、提高产气量及调节厌氧发酵系统酸碱环境的外源添加物质, 具有省时、经济、有效等特点^[2], 研发应用前景较好。目前, 针对厌氧发酵调节剂的研究主要集中在以下

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金 (20130008120004)

作者简介: 徐秋子 (1993—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向: 农业生物环境与能源工程

通信联系人: 段娜, 副教授, 主要研究方向: 农业生物环境与能源工程. E-mail: duanna@cau.edu.cn

几个方面: 一是添加产甲烷菌所需的营养物质; 二是添加水解酶和水解微生物; 三是添加矿物材料; 四是添加发酵过程中的中间产物; 五是添加工业生产废料。本文将厌氧发酵的外源调节剂进行分类归纳整理, 并综述近年来国内外关于厌氧发酵调节剂的研究进展, 以期对调节剂的选择提供依据和参考。

1 调节剂分类与研究进展

1.1 甲烷菌所需的营养物质

碳和氮是甲烷菌生长所需的最基本元素。通常认为厌氧发酵最适宜的碳氮比(C/N)为(20~30):1。参与发酵的多菌群利用原料中的有机物转化生产沼气, 但一些原料中的营养物质含量不能满足发酵菌种的需求, 故需补充外源营养物质调节C/N, 以提高产气量^[3]。一般来说, 外源营养物质主要分为外源氮源和外源碳源。

在外源氮源中, 最常见的为尿素和畜禽粪便, 除此之外, 还有菌体蛋白、无机氮素等。需进行氮素调节的原料主要是秸秆类物质, 该类物质的C/N均高于30:1, 其纤维素、木质素含量高且不易分解。因此, 单独使用秸秆发酵时存在产气率低、启动慢和发酵周期长等问题^[4]。段娜等^[5]在秸秆厌氧发酵中添加尿素, 分别调整C/N为25:1和30:1, 试验结果表明, 添加尿素有利于微生物繁殖、缓解酸化并提前产气高峰。LIU等^[6]研究发现, 在青贮芦竹发酵中添加2%尿素可使乳酸含量提高4倍, 同时降低纤维素和半纤维素的含量, 促进厌氧发酵转化, 甲烷产量可达173 L/kg挥发性固体(volatile solid, VS)。张鸣等^[7]利用牛粪、有机氮源尿素、无机氮源碳铵和硝铵调节麦秸的C/N至25:1, 试验结果表明, 外加一定量的氮源可增加产气量、加快产气效率、缩短滞留期, 其中添加牛粪处理效果最好, 尿素次之。以上研究均表明, 在秸秆发酵过程中添加适量外源氮素可以提升厌氧发酵效果。除秸秆原料, 其他原料加入尿素也可起到较好的促进作用。田菲等^[8]以牛粪为原料进行厌氧发酵, 向500 g牛粪中添加5 g尿素, 试验结果表明, 在20℃条件下, 添加尿素组比对照组产气量提高33%, 且缩短了产气时间。赵明星等^[9]研究发现, 在餐厨垃圾发酵中添加一定量的蛋白质可以调节底物的营养成分, 提升辅酶F420水平进而增加甲烷含量, 但过多的蛋白质会引起消化系统的酸抑制。

除外加氮源外, 研究人员还采用外加碳源的方式来丰富营养物质, 促进甲烷菌生长。陈广银等^[10]以葡萄糖作为有机碳源添加到麦秸厌氧发酵过程中, 葡萄糖添加量分别为总固体(total solid, TS)的0%、1%、3%、6%和10%, 试验结果表明, 当葡萄糖添加量≤6%时, TS产气量随添加量的增加而增加, 但当葡萄糖添加量为10%时, 促进作用明显削弱。

微量元素在厌氧发酵过程中也起着至关重要的作用。铁、镍、钴、铜、锌等微量元素参与构成发酵过程中所需的辅酶、辅基、辅因子和酶的激活剂, 参与产甲烷菌的代谢和抑制有毒物质的生成, 并影响甲烷的最终合成, 因此, 提高微量元素含量可以有效解决厌氧发酵效率低等问题^[11]。时昌波等^[12]研究了二价铁离子对纤维类废弃物厌氧发酵的影响, 结果表明, 当氯化铁添加量为秸秆VS的3%时, 厌氧发酵效果最好, 可有效地提高纤维素、半纤维素的降解率, 且产气率提高了14%。马素丽等^[13]在蓝藻厌氧发酵过程中添加一定量的二价铁离子, 结果表明, 添加二价铁离子可大幅度提高脱氢酶、BAA-蛋白水解酶、β-葡萄糖苷酶、辅酶F420等几种关键酶的活性, 当添加量达到3 mg/L时, 甲烷含量可提升43倍。王永忠等^[14]在莴苣皮和马铃薯皮中添加镁离子进行厌氧发酵, 当镁离子添加量为0.30 g/L和0.10 g/L时, 产气量提高了近一半, 甲烷含量提高近70%, 促进效果显著。但微量元素并非添加得越多越好, 添加量在一定范围内可起到促进作用, 添加过多, 反而会削弱促进效果, 甚至起到抑制作用。钴在有机垃圾厌氧消化中可增加产气量和甲烷含量, 同时可提高化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)去除率并缓

解有机酸的积累,但过量的钴会削弱促进作用甚至会产生抑制效果^[15]。

微量元素种类繁多,添加要有一定的选择性,否则会产生抑制效果。李轶等^[16]研究发现,添加铜和铬对厌氧发酵系统有一定的抑制作用,随着铜添加量的增多,产气量和甲烷含量均减少;而锌的添加则增加了甲烷含量并提前了产气高峰。王菊思等^[17]在厌氧消化系统中引入三价和六价铬离子,发现两种离子均对厌氧消化系统有着不同程度的抑制作用。另外,对于微量元素的添加,复合微量元素往往能起到良好的协同促进作用。POBEHEIM等^[18]发现,在青贮玉米秸秆半连续厌氧发酵试验中,当镍的添加量达到0.6 mg/kg 鲜物质(fresh mass, FM)、钴添加量达到0.2 mg/kg FM时,乙酸和丙酸的代谢速率加快。黄黎等^[19]在马铃薯皮和红薯皮的发酵过程中添加镁离子和镍离子,当两种离子的添加量均<500 mg/kg时,可在一定程度上抑制硫化氢的生成。樊丽等^[20]研究发现,锰渣中由于含有微量的锌、钙、铁等元素,其产气量比直接添加锰离子高。MOESTEDT等^[21]研究发现,同时添加铁、钴和镍3种元素的发酵效果优于单独添加铁以及其与另两种元素的组合。施云芬等^[22]在进行铁、钴和镍对厌氧发酵影响的研究中发现,在猪场废水中添加3种元素均可提高产气量,其中3种元素混合的促进效果最好,比对照组产气率提高了61.70%,甲烷含量提高了35%。

在厌氧发酵过程中,需根据原料的特性,补充基本营养元素和微量元素进行物质营养调节以满足微生物的生长繁殖需求,但应特别注意添加元素和添加量的选择。

1.2 水解酶与水解微生物

目前被广泛认可的厌氧发酵过程理论是三阶段和四菌群学说,三阶段即水解发酵阶段、产氢产乙酸阶段和产甲烷阶段,参与厌氧发酵的四菌群分别是水解发酵菌、产氢产乙酸菌、同型产乙酸菌和产甲烷菌。厌氧发酵是一个多种群微生物参与进行一系列生化反应的复杂过程,产甲烷菌与非产甲烷菌既相辅相成又相互制约,甲烷菌产甲烷的速度取决于非产甲烷菌对有机物的分解速度^[23],而水解阶段往往是整个发酵过程的限速步骤。因此,在厌氧发酵过程中添加水解微生物或水解酶来改善非产甲烷菌的代谢功能,加快水解速率,是提高有机物分解利用率和甲烷量的一项重要举措^[24]。

张无敌等^[25]进行了水解酶对猪粪厌氧发酵产气率影响的研究,配置糖化酶、中性蛋白酶、脂肪酶、淀粉酶和纤维素酶,设置了3种配方(分别为以糖化酶为主、以糖化酶和淀粉酶为主以及以中性蛋白酶为主),研究结果表明,3种配方均可提高TS和VS利用率,但蛋白酶过高会降低产气率,并且会分解其他酶。MÜLLER等^[26]在水解酶生物降解能力的研究中也发现蛋白酶在半连续试验中未表现出促进效果,在高添加量时产气量反而减少。

在厌氧发酵过程中纤维素酶活性低于脂肪酶、淀粉酶和蛋白酶^[27]。李敏等^[28]在秸秆和鸡粪的中温混合厌氧发酵中添加纤维素酶和尿素,结果表明不同添加量的厌氧消化效果没有显著差异,证明了纤维素酶不适宜在厌氧发酵过程中直接添加,因此,很多研究中将添加纤维素酶作为一种预处理方法。焦静等^[29]将0.1%、0.5%和1.0%的纤维素酶分别添加到3组甘蔗叶和猪粪的混合底物中进行预处理,控制温度、C/N和进料TS分别为50~55℃、25:1和20%,试验结果表明,产气量与纤维素酶的添加量成正比。何娟等^[30]为促进生活垃圾厌氧发酵水解阶段纤维素的降解,解决发酵滞后的问题,在底物VS为10%的水解过程中添加纤维素酶20~160 U/g VS,试验结果表明,最适酶处理条件为添加量120 U/g VS、水解时间24 h、处理温度60℃,可显著提升产气效果。

除直接添加水解酶外,有些研究中还添加了水解微生物作为预处理措施来促进反应进程。柳珊等^[31]选用白腐真菌典型菌种黄孢原毛平革菌预处理青贮和干黄玉米秸秆,利用真菌产生的水解酶代替直接添加水解酶,试验结果表明,该种真菌可以有效降解细胞壁和多聚糖成分从而提升产气潜力。吴晋锴等^[32]

采用黄孢原毛平革菌和木霉典型菌种里氏木霉对氨处理后的秸秆进行再处理, 试验结果表明, 在2种菌添加比为 $(1 \times 10^8) : (1 \times 10^8)$ 和 $\text{pH}=4$ 的条件下, 秸秆的产气量达到最大, 比未处理组提高了35.51%, 缩短了发酵时间且未出现酸化问题。袁旭峰等^[33]研究了复合菌系预处理对玉米秸秆厌氧发酵产甲烷速率的影响, 复合菌系由地衣芽孢杆菌、北城假单胞菌、菊黄单胞菌、嗜半乳糖芽孢杆菌、泛酸支芽孢杆菌、博得特氏菌和假单胞菌7株菌组成, 试验结果表明, 预处理4d后进行厌氧发酵, 可使产气量和甲烷含量分别提高33.0%和58.1%, 并使产气高峰提前。闫志英等^[34]使用北京合百意生态能源科技开发有限公司生产的复合菌系, 堆沤预处理秸秆后进行干式厌氧发酵, 产气量比未处理秸秆提高了29.54%。陈羚等^[35]为提升纤维类原料的厌氧消化性能, 研究了复合菌剂(高温单孢菌、枯草芽孢杆菌、木霉菌)和氢氧化钠预处理方法的效果, 试验结果表明, 6%氢氧化钠和0.3%复合菌剂预处理的效果最好, 可有效降低半纤维素、纤维素和木质素的含量, 并能大幅度提高产气量。

除在厌氧消化系统中添加水解酶、水解微生物加快水解速率外, 还可以添加其他可作用于水解阶段外促进产气效果的微生物来提高产气速率。王建华等^[36]在棉花秸秆厌氧发酵产氢试验中添加驯化的活性污泥, 作为产氢菌的菌源, 当驯化污泥加入量为25g时达到最大产气率。另外, 直接添加产氢菌也可以起到提高沼气产量的作用^[37]。

1.3 矿物材料

近年来, 矿物材料成为研究人员广泛关注的一类厌氧发酵调节剂, 这类调节剂主要包括天然产出的具有一种或几种可以利用的物理化学性能的矿物以及经过一系列物理、化学和生物化学作用或加工而形成的矿物, 如膨润土、硅藻土、沸石等。杨露露等^[38]在针铁矿对垃圾厌氧发酵的影响研究时发现, 在垃圾中添加质量分数为2%的针铁矿可有效降低有机酸浓度, 缓解有机酸对水解酸化菌的抑制; 降低氧化还原电位, 促进厌氧生物的繁殖代谢; 针铁矿中的铁消耗氢离子, 从而抑制氢气的产生, 多种促进作用相互协同, 最终提升了产气量。周跃飞等^[39]研究发现, 菱苦土对养殖粪污厌氧发酵液中的磷具有较强的固定作用, 但针铁矿对磷的固定作用一般, 二者对氮的固定作用均不明显。归显扬等^[40]研究发现, 在猪粪厌氧发酵体系中添加赤铁矿会发生还原反应, 铁离子与发酵料液中的硫离子形成硫化物, 从而减少体系中硫化氢的含量。

膨润土的主要成分为蒙脱石, 其颗粒较细, 具有很好的吸附性, 应用范围较广, 同时也是一种良好的调节剂^[41]。宋珍霞等^[42]在餐厨垃圾厌氧发酵中添加沸石、膨润土、粉煤灰3种矿物材料, 添加量为底物质量的1.25%, 试验结果表明, 3种矿物材料可通过吸附或离子交换降低厌氧消化体系中的钠离子浓度, 同时起到缓解酸化的作用, 反应结束时, 添加3种矿物材料的产气量分别比未加矿物组提高了108.37%、77.45%和39.72%。这与王星等^[43]的研究结果一致。在此基础上, 王星等^[44]又对膨润土的作用进行了深化细致的探究, 发现膨润土主要通过絮凝和吸附作用调节发酵系统的 pH 值, 在餐厨垃圾连续厌氧发酵试验中, 有机负荷 $10.234 \text{ g COD}/(\text{L} \cdot \text{d})$, 膨润土添加剂量为1.25% (质量分数, 以消化底物计) 时, 产气率提升效果最好, 提高了64.42%, 低于或高于该浓度促进作用均被削弱。ANGELIDAKI等^[45]发现在牛粪厌氧发酵试验中添加膨润土, 可起到减缓氨氮抑制和提高甲烷含量的作用。

沸石也是一种常见的矿石, 自然界已发现的沸石有80多种, 常见的有钙沸石、钠沸石、丝光沸石等, 大多以含钙、钠为主。沸石独特的晶体结构, 使其具有吸附性、离子交换等特点, 因而被广泛应用于工农业生产中, 同时也作为一种调节剂被广泛应用。KOTSOPOULOS等^[46]发现沸石添加在厌氧发酵系统中具有以下优点: 通过吸附氨来抑制氨氮毒性、调节 C/N 和控制发酵料液的 pH 值。此外, 沸石的添加还可提高 VS 和生化需氧量(biochemical oxygen demand, BOD)的降解率, 进而显著提高甲烷含量。MONTALVO等^[47]在批式试验中发现添加 1 g/L 的沸石处理粪污效果最佳, 后续连续试验表明, 添加沸

石有助于提高有机物的降解率，使甲烷日产量增加 11.1%~30.8%。

1.4 中间产物

在厌氧发酵中添加代谢过程的中间产物作为调节剂，对促进厌氧菌群的繁殖代谢、加快中间过程反应速率具有一定的作用。王志等^[48]在酿醋废液发酵中添加了三羧酸循环的重要中间物 α -酮戊二酸，研究发现添加 α -酮戊二酸盐对甲烷菌的代谢、TS 降解有促进作用，可提高挥发性脂肪酸的转化率，最终使产气率提高。丙酮酸作为糖酵解的重要中间产物，可提高多种厌氧微生物的活性，故其作为调节剂有缩短启动期、提高产气量和甲烷含量等多方面优点^[49]。肖进彬等^[50]研究了木醋液对玉米秸秆厌氧发酵的影响，木醋液中含有大量的醋酸根，是生成甲烷的重要前驱物质，木醋液预处理可提高甲烷含量的 27%。秦韦子等^[51]在秸秆厌氧发酵体系中添加柠檬酸盐，发现柠檬酸作为三羧酸循环的中间物质可以影响厌氧微生物的代谢繁殖，从而促进有机酸和甲烷的产生，提高 TS 和 VS 的利用率。LI 等^[52]研究发现，添加硫酸盐对系统中丙酸转化为甲烷有促进作用。由于中间产物转化成甲烷的速率不同，其添加量关系到厌氧消化系统的处理能力，若控制不当，产生酸积累反而会阻碍系统的稳定运行。因此，对这类调节剂的研究较少，在我国农村，一些沼气池尝试应用小麦麸皮、醋酸钠、油饼等物质增加沼气产量。

1.5 生产废渣

某些工业生产或生活的废弃物本身并不是很好的发酵原料，但其却是很好的厌氧发酵调节剂，不仅促进厌氧发酵转化，同时实现废物的再利用。例如，氨碱法生产过程中的废渣——碱渣是一种无毒的碱性添加剂，金春姬等^[53]在污泥中添加碱渣进行厌氧发酵，碱渣中的碱性物质不仅可以缓解有机酸抑制，还能加快有机质的溶出速度，但过高的碱量会抑制甲烷菌的活性，碱渣的添加量以 <6.60 g/L 为宜。LI 等^[54]使用甘蔗糖酒精生产中的废液作为紫狼尾草发酵的调节剂，试验结果表明，添加 11% 的废液可以获得最佳的产气效果。王阳等^[55]以玉米秸秆为原料，添加味精生产废料菌体蛋白，调节 C/N 以进行厌氧发酵，结果表明，添加菌体蛋白产气效果优于添加尿素处理组，利用菌体蛋白作为厌氧发酵调节剂不仅可以提升产气效果，还能减少污染、节约资源。刘娟娟等^[56]在猪粪厌氧发酵过程中添加酒糟，由于酒糟富含氨基酸和脂肪酸，添加后丰富了水解阶段的底物，加速了水解速率，较对照组产气量最高可提高 52.6%。

2 结论与展望

2.1 各类厌氧发酵调节剂的比较分析

各类厌氧发酵调节剂的特点对比如表 1 所示。综上所述，厌氧发酵调节剂在一定程度上可以解决发

表 1 各类厌氧发酵调节剂对比

Tab. 1 Comparison of all kinds of anaerobic digestion additives

调节剂类别	常见调节剂	适用原料	主要特点与作用
甲烷菌所需营养物质	氮源（畜禽粪便、无机氮素）、碳源（葡萄糖）及微量元素（铁、镍、钴、铜、锌等）	C/N 较高或较低的原料、营养成分含量较少的原料	提供甲烷菌所需的营养物质，调节 C/N，抑制有毒物质的生成，促进甲烷合成；微量元素的添加可能会对系统产生抑制作用
水解酶及水解微生物	水解酶（糖化酶、脂肪酶、淀粉酶、纤维素酶等）、水解微生物（黄孢原毛平革菌、里氏木霉及复合菌系等）	水解速率低或难以水解的原料	加快水解速率，缩短发酵周期，一般作为预处理步骤，可提高甲烷含量，但应当注意酶种类的选择
矿物材料	针铁矿、菱苦土、膨润土、粉煤灰、沸石等	易产生氨氮抑制、酸抑制的原料，或是硫离子和磷离子较多的原料	通过絮凝、吸附和交换等作用，抑制系统酸化、固定磷、硫等离子，可提高产气量和甲烷含量
中间产物	α -酮戊二酸盐、醋酸根、丙酮酸、柠檬酸盐、硫酸盐等	无特定的原料	促进厌氧菌群的繁殖代谢、加快中间过程反应速率，起到缩短启动期、促进甲烷生成等作用，但添加不当会引起阻碍作用
生产废渣	碱渣、蔗糖酒精生产的废液、菌体蛋白、酒糟等	无特定的原料	实现废弃物利用的同时提升产气效果

酵系统水解速率慢、启动期长、生物降解能力差、有机质利用率低、产气速率低等问题。在调节剂的使用过程中, 各类调节剂的作用机理和作用效果各不相同, 因此, 调节剂的种类和添加量对于厌氧发酵系统显得尤为重要, 尤其是在选择微量元素、水解酶及中间产物作为调节剂时需针对原料的特性适量添加, 这些物质添加不当易造成厌氧发酵系统的抑制。在经济性方面, 添加水解酶、水解微生物、中间产物的成本较高, 在实际工程应用中应考虑其经济性, 生产废渣、矿物材料和畜禽粪便等都是较为经济的调节剂。总的来说, 开发、研制和使用调节剂具有良好的前景, 但仍需开展大量的研究工作。

2.2 展望

近年来, 随着环境污染和能源短缺等问题的日益严重, 规模化沼气工程技术开发备受关注, 而如何最大程度提高沼气及甲烷产量成为厌氧发酵技术的核心问题之一。本研究提到, 调节剂的使用能够促进厌氧发酵过程, 提高沼气产量, 但其研究多集中在实验室水平, 应用于实际工程的研究较少。另外, 不同调节剂的作用原理不同、功能各异, 如何结合两种或多种调节剂的优势特点, 最大程度地实现理论甲烷产气潜力仍然未知。因此, 调节剂对厌氧发酵过程的影响亟需进一步研究。第一, 在单一调节剂现有研究的基础上, 进行不同功能复合调节剂作用效果的研究, 探究其能否达到一加一大于二的效果; 第二, 将最佳单一调节剂或复合调节剂的研究成果应用于实际工程, 进行放大试验, 以期为大中型沼气工程提供指导意义; 第三, 综合原料性质、发酵工艺、技术条件及经济性等因素, 选择最适的调节剂长期用于工程运行, 并评估其适用性和经济性, 使实验室研究实现最终目的——服务实际工程项目, 提高厌氧系统运行效率, 促进沼气产业的发展和推广。

[参考文献] (References)

- [1] 野池达也. 甲烷发酵[M]. 刘兵, 薛咏海, 译. 北京: 化学工业出版社, 2014.
NOKE D. Methane fermentation[M]. Translated by LIU B, XUE Y M. Beijing: Chemical Industry Press, 2014. (in Chinese)
- [2] ROMERO-GÜIZA M S, VILA J, MATA-ALVAREZ J, et al. The role of additives on anaerobic digestion: a review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 58: 1486-1499.
- [3] 高礼安, 邓功成, 赵洪, 等. C/N对沼气产气量的影响[J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(15): 6879-6880, 6908.
GAO L A, DENG G C, ZHAO H, et al. Effect of C/N on gas production of biogas[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2009, 37(15): 6879-6880, 6908. (in Chinese)
- [4] 袁志慧, 尤朝阳, 王磊, 等. 秸秆厌氧发酵产沼气技术现状进展[J]. *环保科技*, 2015, 21(2): 56-61.
YUAN Z H, YOU Z Y, WANG L, et al. Advances of biogas production from anaerobic fermentation of straw[J]. *Environmental Protection and Technology*, 2015, 21(2): 56-61. (in Chinese)
- [5] 段娜, 林聪, 田海林, 等. 添加尿素和无机盐土对秸秆厌氧消化的影响[J]. *农业工程学报*, 2015, 31(增): 254-260.
DUAN N, LIN C, TIAN H L, et al. Effects of urea and inorganic saline soil on anaerobic digestion of straw[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2015, 31(Suppl.): 254-260. (in Chinese)
- [6] LIU S, GE X, LIEW L N, et al. Effect of urea addition on giant reed ensilage and subsequent methane production by anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 192: 682-688.
- [7] 张鸣, 高天鹏, 李康兰, 等. 不同氮源对常中温条件下麦秆厌氧发酵的影响[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(9): 3589-3593.
ZHANG M, GAO T P, LI K L, et al. Effects of different nitrogen sources on anaerobic fermentation of wheat straw at normal and mesophilic temperatures[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(9): 3589-3593. (in Chinese)
- [8] 田菲, 邱凌, 井良霄, 等. 不同外源添加物对牛粪厌氧发酵的影响[J]. *西北农业学报*, 2012, 21(7): 190-194.
TIAN F, QIU L, JING L X, et al. Influences of different extraneous source supplements on cow dung anaerobic fermentation[J]. *Acta Agriculturae Boreali-Occidentalis Sinica*, 2012, 21(7): 190-194. (in Chinese)

- [9] 赵明星, 吴辉, 陶冶平, 等. 餐厨垃圾中蛋白质含量对厌氧发酵影响研究[J]. 安全与环境学报, 2013, 13 (5): 26-30.
ZHAO M X, WU H, TAO Z P, et al. Influence of protein concentration on anaerobic digestion from food wastes[J]. Journal of Safety and Environment, 2013, 13(5): 26-30. (in Chinese)
- [10] 陈广银, 常志州, 杜静, 等. 外源葡萄糖对麦秸厌氧发酵产沼气的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2014, 30 (6): 780-784.
CHEN G Y, CHANG Z Z, DU J, et al. Effect of glucose addition on biogas production of wheat straw[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2014, 30(6): 780-784. (in Chinese)
- [11] 张万钦, 吴树彪, 郎乾乾, 等. 微量元素对沼气厌氧发酵的影响[J]. 农业工程学报, 2013, 29 (10): 1-11.
ZHANG W Q, WU S B, LANG Q Q, et al. Trace elements on influence of anaerobic fermentation in biogas projects[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(10): 1-11. (in Chinese)
- [12] 时昌波, 王进, 彭书传, 等. 三价铁离子促进玉米秸秆厌氧发酵[J]. 农业工程学报, 2013, 29 (13): 218-225.
SHI C B, WANG J, PENG S C, et al. Fe³⁺ enhanced anaerobic digestion process of corn straw[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(13): 218-225. (in Chinese)
- [13] 马素丽, 刘浩, 严群. Fe²⁺对太湖蓝藻厌氧发酵产甲烷过程中关键酶的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2011, 30 (2): 306-310.
MA S L, LIU H, YAN Q. Effect of Fe²⁺ concentration on the enzymes during methane production from Taihu blue algae by anaerobic digestion[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2011, 30(2): 306-310. (in Chinese)
- [14] 王永忠, 彭震, 廖强, 等. 镁离子对沼气反应器中莴笋皮和马铃薯皮发酵产气特性的影响[J]. 农业工程学报, 2012, 28 (6): 217-221.
WANG Y Z, PENG Z, LIAO Q, et al. Effect of magnesium ions on biogas production characteristics of lettuce and potato peelings in anaerobic digester[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2012, 28(6): 217-221. (in Chinese)
- [15] 陈朝猛, 曾光明, 张碧波, 等. 城市有机垃圾厌氧消化痕量激活剂的促进作用及产能研究[J]. 南华大学学报 (自然科学版), 2004 (1): 12-16.
CHEN Z M, ZENG G M, ZHANG B B, et al. Study on improvement of trace activators and energy production in anaerobic digestion of municipal organic refuse[J]. Journal of University of South China (Science and Technology), 2004 (1): 12-16. (in Chinese)
- [16] 李轶, 杨晓桐, 唐佳妮, 等. 外源重金属对猪粪厌氧发酵产气特性的影响[J]. 中国沼气, 2015, 33 (6): 8-13.
LI Y, YANG X T, TANG J N, et al. Effects of exogenous heavy metals on biogas production characteristics of pig manure anaerobic fermentation[J]. China Biogas, 2015, 33(6): 8-13. (in Chinese)
- [17] 王菊思, 赵丽辉, 贾智萍, 等. 铬对厌氧生物处理过程的抑制作用[J]. 环境科学, 1991, 12 (6): 2-7, 85.
WANG J S, ZHAO L H, JIA Z P, et al. Inhibition of chromium to the anaerobic digestion[J]. Chinese Journal of Environment Sciences, 1991, 12(6): 2-7, 85. (in Chinese)
- [18] POBEHEIM H, MUNK B, LINDORFER H, et al. Impact of nickel and cobalt on biogas production and process stability during semi-continuous anaerobic fermentation of a model substrate for maize silage[J]. Water Research, 2011, 45(2): 781-787.
- [19] 黄黎, 陶红歌, 苏耀华, 等. 添加金属离子对沼气发酵及减硫影响的研究[J]. 可再生能源, 2015, 33 (3): 448-451.
HUANG L, TAO H G, SU Y H, et al. The study of the effect of metal ion on biogas anaerobic fermentation and desulfurization[J]. Renewable Energy Resources, 2015, 33(3): 448-451. (in Chinese)
- [20] 樊丽, 徐龙君, 王辉. 微量元素对牛粪低温厌氧发酵的影响[J]. 环境工程学报, 2012, 6 (8): 2809-2812.
FAN L, XU L J, WANG H. Effects of trace elements on anaerobic fermentation of cattle manure at low temperature[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2012, 6(8): 2809-2812. (in Chinese)
- [21] MOESTEDT J, NORDELL E, YEKTA S S, et al. Effects of trace element addition on process stability during anaerobic co-digestion of OFMSW and slaughterhouse waste[J]. Waste Management, 2016, 47(Part A): 11-20.

- [22] 施云芬, 张群, 张世龙, 等. 微量元素对养猪废水厌氧发酵产沼气的影晌[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(12): 3113-3117.
SHI Y F, ZHANG Q, ZHANG S L, et al. Trace elements on the influence of pig wastewater anaerobic fermentation producing biogas[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(12): 3113-3117. (in Chinese)
- [23] 蒙杰, 王敦球. 沼气发酵微生物菌群的研究现状[J]. 广西农学报, 2007, 22(4): 46-49.
MENG J, WANG D Q. The research situation of microbe flora of biogas ferment[J]. Journal of Guangxi Agriculture, 2007, 22(4): 46-49. (in Chinese)
- [24] 叶发斌, 赖世华, 李世源, 等. 产沼气微生物促进剂的研制与应用[J]. 中国沼气, 1999, 17(1): 28-30.
YE F B, LAI S H, LI S Y, et al. The research and application of biogas microorganism promoter[J]. China Biogas, 1999, 17(1): 28-30. (in Chinese)
- [25] 张无敌, 宋洪川, 李建昌, 等. 水解酶提高猪粪沼气发酵产气率[J]. 太阳能学报, 2002, 23(5): 674-677.
ZHANG W D, SONG H C, LI J C, et al. Increasing biogas of yield pig dung with hydrolases[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2002, 23(5): 674-677. (in Chinese)
- [26] MÜLLER L, KRETZSCHMAR J, PRÖTER J, et al. Does the addition of proteases affect the biogas yield from organic material in anaerobic digestion?[J]. Bioresource Technology, 2015, 203: 267-271.
- [27] 张无敌, 刘志华. 沼气发酵过程中几种水解酶活性的变化规律研究[J]. 新能源, 1999(2): 21-24.
ZHANG W D, LIU Z H. In the process of fermenting, several kinds hydrolase activity change law of biogas[J]. New Energy, 1999(2): 21-24. (in Chinese)
- [28] 李敏, 李轶冰, 杨改河, 等. 尿素和纤维素酶对厌氧发酵的影响[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2010(2): 165-170.
LI M, LI Y B, YANG G H, et al. Effect of urea and cellulose on anaerobic fermentation[J]. Journal of Northwest A&F University (Natural Science Edition), 2010(2): 165-170. (in Chinese)
- [29] 焦静, 王金丽, 郑勇, 等. 纤维素酶预处理甘蔗叶产沼气研究[J]. 广东农业科学, 2012, 39(24): 202-204, 238.
JIAO J, WANG J L, ZHENG Y, et al. Research on producing biogas through pretreatment of sugarcane leaves with cellulose[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2012, 39(24): 202-204, 238. (in Chinese)
- [30] 何娟, 孙可伟, 李建昌, 等. 城市生活垃圾厌氧发酵中纤维素酶预处理的应用研究[J]. 上海环境科学, 2011, 30(5): 201-205, 209.
HE J, SUN K W, LI J C, et al. An applied research on cellulase pre-treatment in anaerobic fermentation of municipal solid waste[J]. Shanghai Environment Sciences, 2011, 30(5): 201-205, 209. (in Chinese)
- [31] 柳珊, 吴树彪, 张万钦, 等. 白腐真菌预处理对玉米秸秆厌氧发酵产甲烷影响实验[J]. 农业机械学报, 2013, 44(增2): 124-129, 142.
LIU S, WU S B, ZHANG W Q, et al. Effect of white-rot fungi pretreatment on methane production from anaerobic digestion of corn stover[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(Suppl. 2): 124-129, 142. (in Chinese)
- [32] 吴晋锴, 孙辰, 刘荣厚. 霉处理 pH 值对小麦秸秆沼气发酵产气特性的影响[J]. 太阳能学报, 2013, 34(11): 1964-1968.
WU J K, SUN C, LIU R H. Effects of fungi pretreatment pH on characteristics of anaerobic digestion of wheat straw for biogas production[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2013, 34(11): 1964-1968. (in Chinese)
- [33] 袁旭峰, 高瑞芳, 李培培, 等. 复合菌系 MC1 预处理对玉米秸秆厌氧发酵产甲烷效率的提高[J]. 农业工程学报, 2011, 27(9): 266-270.
YUAN X F, GAO R F, LI P P, et al. Improvement of anaerobic biogasification efficiency by pretreatment of corn straw with composite microbial system of MC1[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2011, 27(9): 266-270. (in Chinese)
- [34] 闫志英, 袁月祥, 刘晓风, 等. 复合菌剂预处理秸秆产沼气[J]. 四川农业大学学报, 2009, 27(2): 176-179.
YAN Z Y, YUAN Y X, LIU X F, et al. A study on biogas fermentation with straws[J]. Journal of Sichuan Agricultural University, 2009, 27(2): 176-179. (in Chinese)

- [35] 陈羚, 罗娟, 董保成, 等. 复合菌剂和 NaOH 预处理提高秸秆厌氧消化性能[J]. 农业工程学报, 2013, 29 (7): 185-190. CHEN L, LUO J, DONG B C, et al. Pretreatment with composite microbe and NaOH to improve anaerobic performance of corn straw[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(7): 185-190. (in Chinese)
- [36] 王建华, 刘洋, 王建军, 等. 活性污泥驯化对棉花秸秆厌氧发酵产氢的影响[J]. 中外能源, 2015, 20 (3): 23-27. WANG J H, LIU Y, WANG J J, et al. The influence of acclimation of activated sludge on hydrogen production by anaerobic fermentation of cotton stalk[J]. Sino-Global Energy, 2015, 20(3): 23-27. (in Chinese)
- [37] 丁福贵, 任春丽, 张炳宏, 等. 投加产氢菌对猪粪厌氧发酵产沼气的的影响[J]. 中国沼气, 2014, 32 (4): 34-36, 42. DING F G, REN C L, ZHANG B H, et al. The effect of dosing hydrogen producing bacteria on biogas fermentation of pig manure[J]. China Biogas, 2014, 32(4): 34-36, 42. (in Chinese)
- [38] 杨露露, 岳正波, 陈天虎, 等. 针铁矿对城市生活垃圾有机组分厌氧发酵的影响[J]. 环境科学, 2014, 35 (5): 1988-1993. YANG L L, YUE Z B, CHEN T H, et al. Influence of goethite on anaerobic fermentation of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW)[J]. Environmental Science, 2014, 35(5): 1988-1993. (in Chinese)
- [39] 周跃飞, 归显扬, 陈天虎, 等. 针铁矿和菱苦土强化养殖粪厌氧发酵液中氮、磷固定的研究[J]. 矿物学报, 2011, 31 (4): 726-731. ZHOU Y F, GUI X Y, CHEN T H, et al. Goethite and magnesite enhanced consolidations of N and P in anaerobic fermentation wastewater of manure[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2011, 31(4): 726-731. (in Chinese)
- [40] 归显扬, 陈天虎, 周跃飞, 等. 赤铁矿和氧化镁对养殖粪厌氧发酵气体中 H₂S 的抑制[J]. 矿物学报, 2011, 31 (4): 732-737. GUI X Y, CHEN T H, ZHOU Y F, et al. Effects of hematite and magnesium oxide on the H₂S produced in manure anaerobic fermentation[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2011, 31(4): 732-737. (in Chinese)
- [41] 马毅杰. 膨润土资源、性质及其利用[J]. 土壤学进展, 1994, 22 (2): 21-28, 47. MA Y J. Bentonite resources, characterization and utilization[J]. Progress in Soil Science, 1994, 22(2): 21-28, 47. (in Chinese)
- [42] 宋珍霞, 唐海, 徐大勇, 等. 矿物材料对餐厨垃圾厌氧消化的影响研究[J]. 安徽工程大学学报, 2014, 29 (3): 9-11, 16. SONG Z X, TANG H, XU D Y, et al. The effect of minerals on biogas yield of anaerobic digestion of food wastes[J]. Journal of Anhui Polytechnic University, 2014, 29(3): 9-11, 16. (in Chinese)
- [43] 王星, 王德汉, 徐菲. 矿物材料对餐厨垃圾厌氧消化的影响研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26 (2): 256-261. WANG X, WANG D H, XU F. Effect of minerals on anaerobic digestion of food waste[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(2): 256-261. (in Chinese)
- [44] 王星, 王德汉, 马磊. 膨润土的添加用量对餐厨垃圾厌氧消化过程的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26 (1): 330-334. WANG X, WANG D H, MA L. Influence of bentonite dosages on anaerobic digestion of food waste[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(1): 330-334. (in Chinese)
- [45] ANGELIDAKI I, AHRING B K. Effect of the clay mineral bentonite on ammonia inhibition of anaerobic thermophilic reactors degrading animal waste[J]. Biodegradation, 1992, 3(4): 409-414.
- [46] KOTSOPOULOS T A, KARAMANLIS X, DOTAS D, et al. The impact of different natural zeolite concentrations on the methane production in thermophilic anaerobic digestion of pig waste[J]. Biosystems Engineering, 2008, 99(1): 105-111.
- [47] MONTALVO S, GUERRERO L, BORJA R, et al. Use of natural zeolite at different doses and dosage procedures in batch and continuous anaerobic digestion of synthetic and swine wastes[J]. Resources, Conservations and Recycling, 2006, 47(1): 26-41.
- [48] 王志, 许樱, 陈雄, 等. α -酮戊二酸盐对酿醋废水厌氧发酵产沼气的的影响[J]. 现代农业科技, 2009 (15): 280-281. WANG Z, XU Y, CHEN X, et al. Effect of α -ketoglutarate on anaerobic batch methane fermentation of vinegar brewing wastewater[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2009(15): 280-281. (in Chinese)
- [49] 胡尚勤, 肖颖瑞, 周开孝. 沼气发酵中添加剂丙酮酸作用的进一步研究[J]. 重庆师范学院学报 (自然科学版), 1989, 6 (1): 41-44.

- HU S Q, XIAO Y C, ZHOU K X. A further study of effect of acetone acid (used as additive) on the biogas fermentation[J]. *Journal of Chongqing Teachers College (Natural Sciences Edition)*, 1989, 6(1): 41-44. (in Chinese)
- [50] 肖进彬, 陈红, 刘红云, 等. 木醋液对玉米秸秆厌氧发酵的促进作用研究[J]. *中国沼气*, 2013, 31 (1): 13-15.
XIAO J B, CHEN H, LIU H Y, et al. Promotion of anaerobic fermentation of cornstalk by pyrolygneous[J]. *China Biogas*, 2013, 31(1): 13-15. (in Chinese)
- [51] 秦韦子, 鲍帅帅, 陈雄, 等. 柠檬酸盐对秸秆厌氧降解体系产沼气的影晌[J]. *中国酿造*, 2013, 32 (1): 97-100.
QIN W Z, BAO S S, CHEN X, et al. Effect of citrate on anaerobic straw degradation system for methane production[J]. *China Brewing*, 2013, 32(1): 97-100. (in Chinese)
- [52] LI Q, LI Y Y, QIAO W, et al. Sulfate addition as an effective method to improve methane fermentation performance and propionate degradation in thermophilic anaerobic co-digestion of coffee grounds, milk and waste activated sludge with AnMBR[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 185: 308-315.
- [53] 金春姬, 赵振焕, 彭刚, 等. 添加碱渣对污泥厌氧消化的影响研究[J]. *中国给水排水*, 2008, 24 (11): 30-33.
JIN C J, ZHAO Z H, PENG G, et al. Effect of soda residue on anaerobic digestion of sludge[J]. *China Water & Wastewater*, 2008, 24(11): 30-33. (in Chinese)
- [54] LI L H, FENG Z, SUN Y M, et al. Low-cost additive improved silage quality and anaerobic digestion performance of napiergrass[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 173: 439-442.
- [55] 王阳, 林聪, 侯锦, 等. 添加菌体蛋白和尿素对玉米秸秆厌氧发酵的影响[J]. *农业工程学报*, 2011, 27 (增): 74-78.
WANG Y, LIN C, HOU J, et al. Effects of bacterial protein and urea addition on straw anaerobic fermentation[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2011, 27(Suppl.): 74-78. (in Chinese)
- [56] 刘娟娟, 季艳敏, 尹冬雪, 等. 添加酒糟、草木灰对猪粪厌氧发酵的影响[J]. *可再生能源*, 2012, 30 (3): 77-82.
LIU J J, JI Y M, YIN D X, et al. The influences of adding lees and plant ash on anaerobic fermentation of pig manure[J]. *Renewable Energy Resources*, 2012, 30(3): 77-82. (in Chinese)