

乙醇甲烷联产对提高蒸汽爆破预处理能源草生物转化效率的作用

李春美, 杜济良, 陈 乐, 李建安, 左然然, 田 沈

(首都师范大学生命科学院, 北京 100048)

摘 要:为实现木质纤维素原料的全纤维素组分的充分利用建立了乙醇发酵统合厌氧消化产甲烷的生物转化策略。研究选取在中国北方地区广泛种植的3种能源草,通过在2种强度系数(SF)下蒸汽爆破预处理后,进行乙醇-甲烷联产实验。结果表明:在乙醇发酵阶段,强度系数为2.46预处理的杂交狼尾草(*Pennisetum americanum* \times *P. purpureum*)、柳枝稷(*Panicum virgatum*)和芒草(*Miscanthus*)的最大乙醇浓度分别为16.4、11.8和11.5 g/kg,对应的纤维素转化率分别为59.6%、58.9%和55.2%。而当强度系数提高到3.79时,最大乙醇浓度分别达到26.9、25.2和22.1 g/kg,纤维素转化率分别为79.8%、72.4%和67.3%。在后续的甲烷化阶段,强度系数为2.46时预处理的能源草发酵残留物有较好的产甲烷能力,分别获得311.5、345.6和313.8 mL/g VS的甲烷产率,这一结果是强度系数为3.79时的1.11、1.26和1.21倍。质量平衡分析结果显示:1 kg能源草(干重)通过乙醇-甲烷联产最高可生产127.3 g乙醇+124.7 g甲烷,全纤维素转化率达92.8%,证明乙醇-甲烷联产工艺可获取更高的生物转化率,而且对不同预处理条件下的不同能源草都具有通用性和适用性。

关键词:生物燃料;生物质;生物转化;乙醇-甲烷联产工艺;蒸汽爆破预处理

中图分类号: TK6

文献标识码: A

0 引 言

能源草的生物转化被认为是生物质能产业化发展最有效的途径之一^[1]。目前,国内外学者偏重于通过优化蒸汽爆破预处理的主要工艺参数来提高能源草原料的酶解效果^[2]。随着汽爆预处理强度系数的升高,酶解产生的还原糖浓度会增加,但同时半纤维素的损失量也随之加剧;并且,伴随着半纤维素的氧化分解,弱酸、呋喃等毒性化合物也会在预处理产物中累积,这些毒性化合物对后续的乙醇发酵微生物产生代谢抑制,进而影响发酵性能和乙醇产率^[3]。由此可见,能源草汽爆预处理条件的优化存在一个非常难以协调的矛盾,即纤维素的酶解率和半纤维素的损失率。针对以上共性技术问题,笔者设计能源草制取生物质能源的乙醇-甲烷联产工艺,即在乙醇发酵阶段,通过同步糖化发酵,来提高纤维素的转化效率和乙醇浓度;在甲烷消化阶段,则发挥厌氧菌群对大分子化合物的消化降解功

能,将乙醇发酵残留物中的纤维素、半纤维和其降解产物等有机物进行进一步生物转化制取生物燃气^[4,5]。乙醇-甲烷联产工艺的的建立使得能源草的生物转化效率具有持续性和稳定性,无论预处理条件如何设定,纤维素酶解效果如何,半纤维素的降解程度怎样,均可进行全纤维素组分的充分利用,从而保证了在提高木质纤维素原料生物转化率的同时获取更多的生物质能源。

实验选取中国北方地区广泛种植的3种能源草,即杂交狼尾草(*Pennisetum americanum* \times *P. purpureum*)、柳枝稷(*Panicum virgatum*)和芒草(*Miscanthus*)作为研究对象,采用普遍认可的2种汽爆强度系数进行预处理,预处理后的6种物料分别进行同步糖化发酵和发酵全残留物厌氧消化产甲烷。最终的质量平衡分析结果显示,乙醇-甲烷联产工艺对保证不同预处理条件下的不同能源草制取生物质能源的生物转化效率具有较好的通用性和适用性,不仅能够获取更多的生物质能源,还可实

收稿日期: 2016-10-24

基金项目: 国家自然科学基金(31570790)

通信作者: 田 沈(1972—),女,博士、教授、博士生导师,主要从事微生物酶和发酵工程方面的研究。cnu_tianshen@sina.com

现木质纤维素原料的全纤维素组分的充分利用,从而为能源草制取生物质能源的规模化生产提供依据。

1 材料与方法

1.1 蒸汽爆破预处理物料

杂交狼尾草 (*Pennisetum americanum* × *P. purpureum*)、柳枝稷 (*Panicum virgatum*) 和 芒草 (*Miscanthus*) 分别由北京市农林科学院和中国科学院青岛生物能源与过程研究所提供。3 种能源草分别粉碎至大小为 2~3 cm,用水预浸 1 h,并控制其含水为 15%。转入到预热的汽爆反应釜中,每次干物质原料加载量为 60 g/L。实验的汽爆条件分别为 160 ℃,5 min 和 205 ℃,5 min,对应的汽爆强度系数

分别是 2.46 和 3.79^[6]。

1.2 同步糖化发酵

未经水洗脱毒的 3 种预处理能源草在 250 ml 的三角瓶中以质量分数为 15%的底物浓度进行同步糖化发酵。发酵中添加柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液 (pH 5.0),以 20 FPU/g 纤维素的酶当量加入纤维素酶 Cellic CTEC 2(Novozymes 出品),50 ℃,200 r/min,预酶解 12 h。待混合物冷却至 35 ℃后,加入备好的酿酒酵母菌种,接种物浓度为 2.0 g 细胞干重/kg 初始工作质量。同步糖化发酵 72 h,前 12 h 每隔 6 h 取一次样品,12 h 之后每隔 12 h 取一次样品。样品于-4 ℃冻存直至乙醇和糖的分析时使用。

纤维素转化率和乙醇产率的计算公式如下:

$$\text{纤维素转化率(\%)} = \frac{\text{初始加入纤维素(g)} - \text{残留物中剩余纤维素(g)}}{\text{初始加入纤维素(g)}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{乙醇产率(\%)} = \frac{\text{实际的乙醇产量(g)}}{\text{初始加入纤维素(g)} \times 1.11 \times 0.51} \times 100\% \quad (2)$$

1.3 厌氧消化

同步糖化发酵的全残留物作为厌氧消化产甲烷的底物,其总固体(TS),挥发性固体(VS),总挥发性酸(TVFA),纤维素和半纤维素含量等参数都进行了测定^[7],见表 1。厌氧消化实验之前对取自高碑店污水处理厂的厌氧污泥进行驯化,以每天 1.0 gVS/L 负荷的发酵残留物进行持续 30 d 的富集驯化培养。驯化后的污泥在常温下维持一段时间

至无气体产生,测定接种物的实验参数。甲烷潜力测试共 7 个实验组,包括 6 组能源草的发酵全残留物和 1 个对照组。实验在 250 mL 厌氧瓶内进行,有效体积 200 mL,接种物与底物的接种比例为 2:1 (VS/VS),进料后通氮气以驱除厌氧瓶内的空气,封瓶。在 37 ℃培养箱中培养,每天定时用 3 mol/L 的 NaOH 排水测定气体产量,反应至整个厌氧消化实验不产气为止,共进行 45 d。

表 1 发酵全残留物和接种物成分测定

Table 1 Characteristics of whole stillage and inoculum

参数	样品汽爆预处理强度系数(<i>SF</i>)						接种物
	杂交狼尾草		柳枝稷		芒草		
	2.46	3.79	2.46	3.79	2.46	3.79	
纤维素/g·kg ⁻¹	15.84	12.40	16.70	15.87	19.97	17.28	0.00
半纤维素/g·kg ⁻¹	13.42	6.38	10.46	10.21	9.57	8.98	0.00
甲酸/mg·L ⁻¹	1110	2370	1060	2380	1060	1570	0.00
乙酸/mg·L ⁻¹	3600	4960	3090	4640	3140	4320	552
丙酸/mg·L ⁻¹	650	1273	880	980	560	1050	1276
丁酸/mg·L ⁻¹	2.00	50.00	96.00	13.00	6.00	7.00	3.00
TVFA/mg·L ⁻¹	5360	8653	5126	8013	4766	6947	1831
TS/g·kg ⁻¹	189.80	214.61	176.85	172.14	166.57	178.09	47.99
VS/g·kg ⁻¹	158.66	185.10	148.04	142.51	134.29	146.64	14.83
(VS/TS)/%	83.59	86.25	83.71	82.78	80.62	82.34	30.90
pH 值	5.1	5.0	5.1	5.0	5.1	5.0	7.2

1.4 分析方法

糖浓度使用高效液相色谱仪测定(HPLC, mode 1260, Agilent Technologies, Santa Clara, CA), 色谱柱为 Hi-Plex H(300.0 mm×7.7 mm),柱温 60 ℃, 示差检测器(RI)温度 40 ℃,流动相为 5 mmol/L 稀硫酸,流速为 0.6 mL/min,进样量为 5 μL。乙醇浓度测定使用带有顶空进样器(Agilent Technologies, model 7694E)的气相色谱仪(GC, model 7890A, Agilent Technologies),火焰电离检测器,内径为 0.32 mm 的 HJ-PEG 色谱柱,检测器温度 200 ℃,柱温 120 ℃。甲烷气体产量的测定使用 NaOH 排水集气法。木质纤维素原料蒸汽爆破预处理前后的化学成分分析根据标准方法 NREL/TP-510-42618 测定^[8]。单糖及其降解产物的测定方法为 NREL/TP-510-42623^[9]。总酚测定方法使用福林-酚法^[10]。

2 结果与讨论

2.1 蒸汽爆破对能源草化学成份的影响

实验选择种在能源草预处理中普遍采用的强度系数 2.46 和 3.79^[11-13]。表 2 为 3 种能源草在 2 种汽爆条件下的预处理前后成分分析结果。结果表明,未汽爆的 3 种能源草化学组成中,纤维素含量

约占能源草干重的 39%,半纤维素含量在 20%,木质素含量差异较大,其中芒草(*Miscanthus*)的木质素含量高达 31.2%,杂交狼尾草(*Pennisetum americanum* × *P.purpureum*)最低为 25.3%,这主要与原料本身的化学组成有关。

汽爆预处理主要破坏纤维素的大分子结晶结构,溶出半纤维组分。分析 3 种能源草水不溶性物质成分可知,在强度系数为 3.79 时,3 种能源草的纤维素相对含量均高达 50%以上,而半纤维素的相对含量却均降到了 11.3%以下。这说明原料在化学分解和机械分裂的双重作用下,纤维素和半纤维素组分均遭到不同程度的破坏,其中半纤维素的结构在高温高压条件下更易于降解为低聚糖和抑制性产物。分析液体部分的可溶性物质成分可知,液体部分葡萄糖含量由 0.73%降低到 0.11%,这说明纤维原料的降解产物在高温高压和弱酸条件下会继续降解为 5-羟甲基糠醛、糠醛、甲酸和乙酸等发酵抑制剂,这些抑制剂的浓度随着强度系数的增加而增加,其中总酸含量最高达到了 1.05%。木质素在蒸汽爆破条件下也发生复杂的化学变化并产生酚类化合物,结果显示,总酚的含量随强度系数的提高而增加,这些酚类化合物对纤维素酶有吸附作用,进而影响酶解效果^[14,15]。

表 2 不同的汽爆预处理条件对 3 种能源草的影响

Table 2 Effect of different steam explosion pretreatment conditions of the three energy grass

样品	^b SF	固体回收率/%	^a 水不溶性物质成分/g·100 DM ⁻¹			水溶性物质成分/g·100 DM ⁻¹				^c 葡萄糖回收率/%
			纤维素	半纤维素	木质素	葡萄糖	木糖	TVFA	总酚	
杂交狼尾草	—	—	39.21	19.40	25.33	—	—	—	—	—
	2.46	85.00	45.13	13.58	24.32	0.73	0.44	0.47	0.55	99.50
	3.79	70.10	55.09	5.77	28.56	0.11	1.16	0.70	1.05	98.70
柳枝稷	—	—	39.64	20.82	26.72	—	—	—	—	—
	2.46	88.30	41.70	15.91	25.33	0.29	0.47	0.29	0.34	93.50
	3.79	71.30	54.23	7.17	29.34	0.17	0.83	1.05	1.30	97.90
芒草	—	—	39.05	22.46	31.22	—	—	—	—	—
	2.46	89.70	43.08	13.49	32.67	0.41	0.36	0.41	0.70	99.90
	3.79	74.80	51.04	11.31	38.22	0.16	0.51	0.98	1.33	98.10

注:^a干物质;^bSF:强度系数 $\log R_0, \log R_0=\log(t \times e^{\frac{T-T_r}{14.75}})$; (R_0 反应顺序, t 停留时间, T (℃) 汽爆温度, T_r 基准温度(100 ℃), 14.75 常数);^c葡萄糖回收率=纤维素(预处理水不溶性物质)×1.11+葡萄糖(水溶性部分)/纤维素(原料)×1.11。

2.2 同步糖化发酵实验

未经水洗的 3 种汽爆能源草的同步糖化发酵

实验结果如图 1 所示。经过 12 h 预酶解,杂交狼尾草(*Pennisetum americanum* × *P.purpureum*)在强度系数为 2.46 时,其葡萄糖浓度为 32.2 g/kg;而强度系数

提高到 3.79 时,葡萄糖浓度达到了 59.1 g/kg。说明不同的预处理条件对能源草酶解效率有较大的影响,汽爆预处理强度系数越大,纤维素酶解率越高。

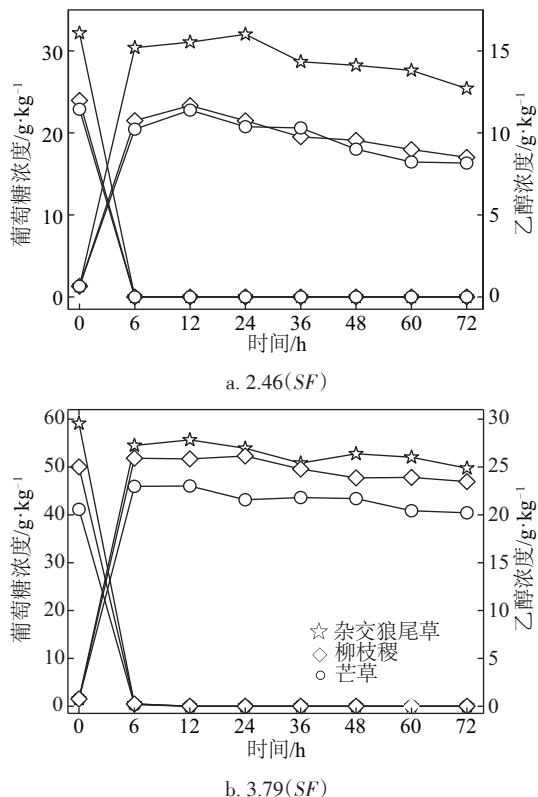


图1 3种预处理能源草同步糖化发酵结果
Fig. 1 Simultaneous saccharification and fermentation performance of pretreated energy grass

图 1a 所示,3 种能源草经同步糖化发酵最大乙醇浓度分别是 16.4、11.8 和 11.4 g/kg,对应的纤维素转化率分别为 59.6%、58.9%和 55.2%。图 1b 中,各能源草的乙醇浓度分别是 26.8、25.1、22.1 g/kg,纤维素转化率分别是 79.8%、72.4%和 67.3%,对应的乙醇产率分别为 79.9%、76.5%和 75.8%。分析实验结果可知,随着汽爆强度系数的提高,酶解产生的还原糖浓度也会增加,进而提高了在纤维素反应系统中的生物转化率。2 种预处理条件下的同种能源草的纤维素转化率相差约 24%。但是,较剧烈的预处理条件也会加剧半纤维组分的降解,从而造成发酵抑制剂累积,并且随着同步糖化发酵体系中底物浓度的提高,最终会导致微生物菌株的发酵性能降低和乙醇产率下降。

2.3 甲烷潜力测试实验(BMP)

3 种汽爆能源草的发酵全残留物厌氧消化产甲

烷的潜力测试结果如图 2 所示。图 2a 是在强度系数为 2.46 预处理的能源草乙醇发酵残留物,3 种能源草的残留物经过 45 d 的厌氧消化,甲烷产率分别为 311.5、345.6 和 313.8 mL/g VS;而图 2b 是强度系数为 3.79 预处理后的乙醇发酵残留物,甲烷产率分别为 280.0、273.6 和 256.9 mL/g VS。厌氧消化结束后,对各实验组样品进行成分分析,结果如表 3 所示。经过厌氧消化反应体系中各实验参数均有不同程度减小,VS 去除率在 55.4%~63.8%之间。分析实验结果可知,汽爆预处理能源草乙醇发酵残留物是适用于厌氧消化的良好底物。当然,这一甲烷产率还应该考虑原料以外的额外添加到反应体系中有有机物的因素,如酵母细胞蛋白、纤维素酶等。另外,通过结果可知,原料预处理强度系数为 2.46 的发酵残留物具有更好的产甲烷能力,这是由于其乙醇发酵残留物中有更多的未被利用的纤维素、半纤维素等。通过乙醇-甲烷联产工艺,不仅可以弥补预处理过程中的原料损失和同步糖化发酵过程中的酶解率等差异,而且更大程度地提高了全纤维素转化率。

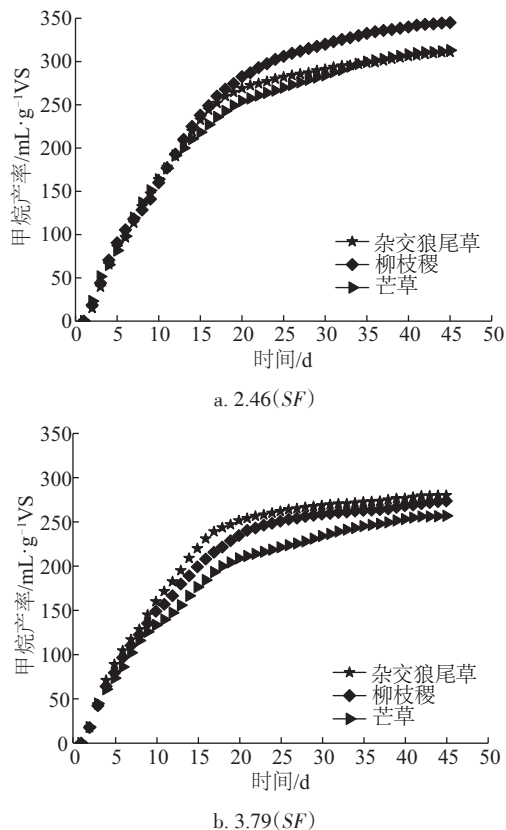


图2 3种能源草乙醇发酵全残留物的甲烷潜力测试结果
Fig. 2 Experimental results of BMP on three kinds of energy grass fermentation stillage

表3 甲烷潜力测试结束后参数测定分析表

Table 3 Parameters analysis after BMP test

参数	样品汽爆预处理强度系数(<i>SF</i>)						对照
	杂交狼尾草		柳枝稷		芒草		
	2.46	3.79	2.46	3.79	2.46	3.79	
纤维素/g·kg ⁻¹	7.84	6.71	9.07	5.36	7.93	6.60	0.00
半纤维素/g·kg ⁻¹	0.42	0.00	0.46	0.00	0.57	0.00	0.00
甲酸/mg·L ⁻¹	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
乙酸/mg·L ⁻¹	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
丙酸/mg·L ⁻¹	927	1036	1202	1168	1339	1436	0.00
丁酸/mg·L ⁻¹	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TVFA/mg·L ⁻¹	927.00	1036.00	1202.00	1168.00	1339.00	1436.00	0.00
TS/g·kg ⁻¹	77.36	83.90	78.08	78.65	73.32	73.52	46.01
VS/g·kg ⁻¹	61.72	67.01	60.10	59.57	59.89	64.23	14.28
(VS/TS)/%	77.77	78.92	75.06	73.83	76.47	78.79	31.03
pH 值	7.6	7.6	7.5	7.7	7.7	7.7	7.2

2.4 质量平衡分析

根据3种能源草同步糖化发酵以及厌氧消化所获得的数据,以1 kg干重原料为基准对整体工艺的质量平衡进行计算分析。如图3所示,1 kg的杂交狼尾草(*Pennisetum americanum* × *P. purpureum*)、柳枝稷(*Panicum virgatum*)和芒草(*Miscanthus*)原料,经2.46的汽爆强度系数预处理后,在同步糖化发酵阶段,分别获得96.5、67.6和68.2 g乙醇,同时其发酵残留物在甲烷化阶段,还分别获得151.3、161.8和156.1 g甲烷;而强度系数提至3.79时,3种

能源草分别获得127.3、121.9和109.0 g乙醇和124.7、121.2和119.5 g甲烷;计算能源草全纤维素转化率可知,2种汽爆条件下的3种能源草的全纤维素转化率达87.6%~92.8%之间。由此可见,乙醇-甲烷联产工艺不仅能使不同预处理条件下的不同能源草的全纤维素转化效率在一定程度上获得提高,同时还解决了乙醇发酵残留物的排放污染环境 and 原料浪费等问题,实现木质纤维素原料全纤维素组分的充分、清洁利用。

3 结 论

针对能源草制取生物质能源过程中存在的共性技术问题,该研究创新性地建立“乙醇发酵统合厌氧消化产甲烷”的生物转化策略。在乙醇发酵阶段,汽爆强度系数为2.46预处理的3种能源草的最大乙醇浓度分别为16.4、11.8和11.5 g/kg,对应的纤维素转化率分别为59.6%、58.9%和55.2%。当强度系数提高到3.79时,最大乙醇浓度分别达到26.9、25.2和22.1 g/kg,纤维素转化率分别为79.8%、72.4%和67.3%。在后续的甲烷化阶段,2种汽爆条件下的3种能源草的全纤维转化率均在一定程度上得以提高,纤维素转化率在87.6%~92.8%之间,且同种能源草在不同预处理条件下的全纤维素转化率差异不足6%。以上结果说明乙醇-甲烷联产工

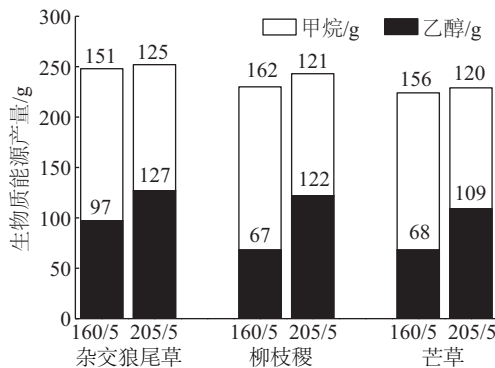


图3 3种汽爆预处理能源草乙醇-甲烷联产的质量平衡分析

Fig. 3 Mass balance diagram of ethanol and methane co-production from three kinds of steam-exploded energy grass

艺可获取更高的生物转化率,而且对于不同预处理条件下的不同能源草都具有通用性和适用性,从而在实现木质纤维素原料的全纤维素组分的充分利用的同时制取更多的生物质清洁能源。

[参考文献]

- [1] Xiu S, Shahbazi A. Development of green biorefinery for biomass utilization: A review[J]. *Economic & Political Weekly*, 2015, 1: 4—15.
- [2] Scholl A L, Menegol D, Pitarello A P, et al. Ethanol production from sugars obtained during enzymatic hydrolysis of elephant grass (*Pennisetum purpureum*, Schum.) pretreated by steam explosion[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 192: 228—237.
- [3] Palmqvist E, Hahn-Hägerdal B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: Inhibitors and mechanisms of inhibition[J]. *Bioresource Technology*, 2000, 74(1): 25—33.
- [4] Capecchi L, Galbe M, Barbanti L, et al. Combined ethanol and methane production using steam pretreated sugarcane bagasse[J]. *Industrial Crops & Products*, 2015, 74: 255—262.
- [5] Dererie D Y, Trobro S, Momeni M H, et al. Improved bio-energy yields via sequential ethanol fermentation and biogas digestion of steam exploded oat straw[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(6): 4449—4455.
- [6] Overend R P, Gascoigne J A. Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London: A Mathematical Physical & Engineering Sciences*, 1987, 321(1561): 523—536.
- [7] Rice E W, Baird R B, Eaton A D, et al. Standard methods for the examination of water and wastewater (22nd Ed.) [M]. Washington DC: American Public Health Association, 1998: 113—142.
- [8] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass (Laboratory Analytical Procedure) [Z]. National Renewable Energy Laboratory, 2008.
- [9] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, et al. Determination of sugar, byproducts, and degradation products in liquid fraction process samples (Laboratory analytical procedure) [Z]. National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2006.
- [10] Škerget M, Kotnik P, Hadolin M, et al. Phenols, proanthocyanidins and their antioxidant activities[J]. *Food Chemistry*, 2005, 89(2): 191—198.
- [11] Agbor V B, Cicek N, Sparling R, et al. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application[J]. *Biotechnology Advances*, 2011, 29(6): 675—685.
- [12] Liu Zhihua, Qin Lei, Pang Feng, et al. Effects of biomass particle size on steam explosion pretreatment performance for improving the enzyme digestibility of corn stover[J]. *Industrial Crops & Products*, 2013, 44(2): 176—184.
- [13] Sui Wenjie, Chen Hongzhang. Study on loading coefficient in steam explosion process of corn stalk[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 179: 534—542.
- [14] Vivekanand V, Olsen E F, Eijsink V G, et al. Effect of different steam explosion conditions on methane potential and enzymatic saccharification of birch[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 127(1): 343—349.
- [15] Ximenes E, Kim Y, Mosier N, et al. Deactivation of cellulases by phenols[J]. *Enzyme & Microbial Technology*, 2011, 48(1): 54—60.

ADVANTAGES OF ETHANOL-METHANE COPRODUCTION ON BIOCONVERSION OF STEAM-EXPLODED ENERGY GRASS

Li Chunmei, Du Jiling, Chen Le, Li Jian'an, Zuo Ranran, Tian Shen

(College of Life Science, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

Abstract: In this paper, three kinds of energy grasses, which are widely planted in northern China, were pretreated by two steam explosion pretreatment conditions respectively, followed by ethanol and methane co-production experiments. The results showed that the maximum ethanol concentration of *Pennisetum americanum* × *P. purpureum*, *Panicum virgatum* and *Miscanthus* were 16.4, 11.8 and 11.5 g/kg, respectively, when the *SF* was 2.46, and the cellulose conversions were 59.6%, 58.9% and 55.2%. And the maximum ethanol concentration reached 26.9, 25.2 and 22.1 g/kg, respectively, and the cellulose conversion rates were 79.8%, 72.4% and 67.3%, when *SF* was 3.79. In the subsequent methanization stage, the results showed that the fermentation stillage of 2.46 have high methane production capacity, which was 311.5, 345.6 and 313.8 mL/g volatile solid (VS), respectively. This results is 1.21, 1.26 and 1.21 times of the former. The results of mass balance showed that 1 kg of dry grass could produce 127.3 g of ethanol and 124.7 g of methane through ethanol-methane co-production, and the total cellulose conversion was 92.8%. It is proved that the ethanol and methane co-production process can obtain higher bioconversion rate, and it has the versatility and applicability to different energy grasses under different pretreatment conditions.

Keywords: biofuels; biomass; bioconversion; ethanol and methane co-production; steam explosion pretreatment