

互花米草不同部位厌氧发酵特性*

罗 艳 陈广银 罗兴章** 郑 正 邹星星 王卫平

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京, 210093)

摘 要 在中温条件下 (35 ± 1) $^{\circ}\text{C}$, 对互花米草茎、叶和整株分别进行批式中温厌氧消化实验, 分析发酵过程中日产气量、累积产气量、甲烷含量、pH 值、VFA、TS、VS 及固形物的元素变化。结果表明: 在 TS 负荷为 6% 的条件下, 互花米草茎、叶、整株厌氧发酵均具有很好的产气特性。产气率为: 叶 ($399 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1} \text{ TS}$) > 整株 ($374 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1} \text{ TS}$) > 茎 ($366 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1} \text{ TS}$), 甲烷含量为: 茎 (69.11%) > 整株 (68.87%) > 叶 (66.21%)。pH 值、VFA、TS、VS 及固形物的元素的变化特征差异不大。叶中可能含有更多被微生物利用的物质, 成分的差异是造成这种结果的重要原因。

关键词 互花米草, 厌氧发酵, 茎, 叶, 沼气。

互花米草 (*Spartina alterniflora*) 是分布在沿海潮间带的耐盐耐淹的多年生禾本科植物, 具有很高的生产力, 每年干物质产量高达 $3154.8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} [1]$ 。目前江苏沿海的互花米草盐沼分布面积已达 12500 km^2 , 是中国互花米草分布面积最大的省份^[2]。互花米草的快速扩张, 对其他生态系统的生存构成了威胁。为了有效遏制这种现象的恶化以及达到“化害为利, 变废为宝”的目的, 国内一些学者对互花米草厌氧消化产沼气的可行性进行了初步研究^[3-4], 结果发现互花米草厌氧效果可以顺利进行, 单位干物质产气量达 $0.25 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 以上, 但互花米草较高含量的 Na^+ 对厌氧发酵过程有抑制作用。为提高互花米草厌氧生物转化率, 朱洪光等^[5]研究了发酵液循环对互花米草厌氧转化效率的影响, 李继红等^[6]探索了采用 γ -射线辐照预处理以及与土豆混合发酵提高其厌氧转化效率的方法, 陈广银等^[7]研究了牛粪与互花米草混合发酵对互花米草厌氧生物转化的影响。目前的研究均将互花米草整株切碎后直接发酵, 陈广银等^[8]在水葫芦不同部位的厌氧消化特性中发现整株发酵特性优于各部位, 方雷^[9]等研究发现棉花秸秆 24h 体外发酵累积产气量为叶 > 整株 > 茎, 刘新伟^[10]研究不同部位分解速度, 发现叶 > 茎秆 > 茎鞘, 而互花米草各部位的厌氧消化特性还未见有这方面的报道。

本文从产气特性、物质的转化途径等角度, 对互花米草茎、叶不同部位厌氧发酵过程的特性进行了较系统的研究, 以期能为工厂化互花米草厌氧发酵产沼气提供参考。

1 实验部分

1.1 试验材料

互花米草采自江苏省大丰市川东滩涂, 试样采集后摊放在实验室内自然风干。将风干后的互花米草的茎、叶和整株分别用切纸刀切成 2—3 cm 的小段, 备用。接种物取自本实验室前次厌氧消化试验的消化液。消化液 TS 为 4.62%, VS 为 3.08%, pH 为 7.2。

1.2 试验方法

采用 1000 mL 广口瓶模拟厌氧反应器, 有效容积为 800 mL 将试验原料放入瓶中, 接种, 接种物均加入 300 mL 用蒸馏水调 TS 浓度到 6% 后密封, 向反应器内充入氮气 2 min 以驱赶反应器内的空气, 放入 (35.0 ± 1.0) $^{\circ}\text{C}$ 的培养箱中培养, 每组 2 个平行, 取平均值进行分析。

1.3 分析方法

以排水 (饱和 NaCl 溶液) 集气法收集气体, 每日测定产气量; 采用 GC-2014 气相色谱仪分析气体中

2009 年 9 月 26 日收稿。

* 科技部十一五水专项 (2008ZX07101-004); 江苏省科技项目 (BS2007148); 南京市科技计划项目 (200801072)。

** 通讯联系人, Tel 025-83596537, E-mail xzhd@nju.edu.cn

甲烷含量; 105℃烘 24h差重法测定总固体; 在马弗炉中 550℃灼烧 4h差重法测定挥发性固体; 发酵液在 4℃下以 12000 r min⁻¹离心 20min 取上清液过 0.45μm 滤膜后用于测定乙酸、丙酸和丁酸 (GC-2014 气相色谱仪). 发酵液的 pH 值用精密计测定; 取发酵前后原料于 60℃烘干, 粉碎过 150 目筛用于元素分析-元素分析仪.

2 结果与讨论

2.1 发酵前后固形物的变化

表 1 为互花米草发酵前后基本特性的变化. 根据表 1 的结果, 采用生物体经验分子式建立方法和沼气产量的理论计算方法建立互花米草的经验分子式并推算其产气率^[11-12], 茎、叶和整株的经验分子式分别为 C_{15.04}H_{30.30}O_{16.54}N、C_{18.44}H_{33.81}O_{20.26}N、C_{16.78}H_{32.12}O_{33.81}N, 理论沼气产率分别为: 708.70 m³ g⁻¹ VS、713.10 m³ g⁻¹ VS、711.07 m³ g⁻¹ VS

由表 1 可知, 茎、叶及整株发酵后 C/N 均有所升高, 原因是互花米草在厌氧发酵过程中随着有机物的不断水解溶出, 固形物中的氮素物质和可生物降解的碳素物质被微生物利用进入发酵液中, 不可生物降解的碳素物质, 如木质素仍残留在固形物中, 从而导致 N 素相对减少. 陈广银等^[13]在稻草与猪粪混合厌氧消化实验中发现发酵后稻草和稻草 + 猪粪的处理 NO₃-N 含量较发酵前分别增加了 47.76% 和 102.92%. 厌氧发酵处理后, 茎、叶和整株的 TS 降解率分别是: 65.80%, 65.99%, 65.26%, 三者相差不多.

表 1 互花米草不同部位发酵前后基本特性的变化 (%)

Table 1 The basic properties of *Spartina alterniflora* before and after anaerobic digestion (%)

	C	H	N	C/N	TS	VS
茎发酵前	36.88	6.19	2.86	12.90	42.22	36.52
茎发酵后	45.21	6.11	2.11	21.42	14.44	13.60
叶发酵前	37.30	5.70	2.36	15.84	74.85	64.54
叶发酵后	45.42	5.87	2.08	21.89	25.46	23.23
整株发酵前	37.11	5.92	2.58	14.38	55.54	47.96
整株发酵后	41.50	5.73	2.48	16.77	19.29	17.38

2.2 互花米草不同部位厌氧发酵产气特征

试验共进行了 55d 发酵过程中日产气量变化如图 1 所示. 由图 1 可知, 互花米草不同部位厌氧发酵日产气量变化曲线相似, 均为先增加后降低, 在 20d 左右出现一个产气高峰, 之后迅速下降. 茎、叶和整株出现产气高峰时间的先后顺序为: 叶 (17d)、茎 (23d) 和 整株 (26d). 这与方雷^[9]的研究结果相一致, 预示着茎较难被利用. 到试验结束时, 茎、叶和整株的产气率分别为: 366.50 m³ g⁻¹ TS、399.15 m³ g⁻¹ TS 和 374.58 m³ g⁻¹ TS, 远高于其他学者的研究结果^[6, 7, 14], 这可能与所用原料的生长期不同有关, 本试验所用米草是在 5 月份采集的, 而朱洪光和陈广银等的试验原料采集于 11 月份, 李继红的试验原料采集于 8 月份.

根据日累积产气数据进行百分比计算, 可以得到三组试验日累积产气量占总产气量百分比的时间变化, 结果见图 2. 图 2 表明, 日累积产气量占总产气量百分比达到 50%、60%、70%、80% 和 90% 的时间, 茎分别出现在第 25、28、32、36 和 41 天; 叶出现在第 22、26、29、33 和 38 天; 整株出现在第 26、28、32、37 和 43 天. 叶在发酵过程中产气高峰提前, 产气量均高于茎和整株, 这可能是因为叶中含有更多更易被厌氧微生物降解的物质以及木质素的保护作用. 宁堂原等^[15]在对玉米秸秆粗蛋白和粗纤维的研究中发现, 粗蛋白: 叶 > 茎, 粗纤维: 茎 > 叶, 而粗蛋白比粗纤维更易分解. 于明革^[14]在苹果砧木平邑甜茶的木质素代谢及其调控的研究中发现, 平邑甜茶幼苗的木质素含量高低依次为茎 > 根 > 叶. 而木质素在植物细胞壁中与纤维素和半纤维素等碳水化合物结合在一起形成“木质素-碳水化合物联合体” (Lignin-carbohydrate complexes, 简称 LCC). LCC 能保护植物细胞免受微生物的攻击, 从而对植物的生长起到保护作用, 但这也成了用生物方法降解木质纤维素原料的主要障碍^[17-18].

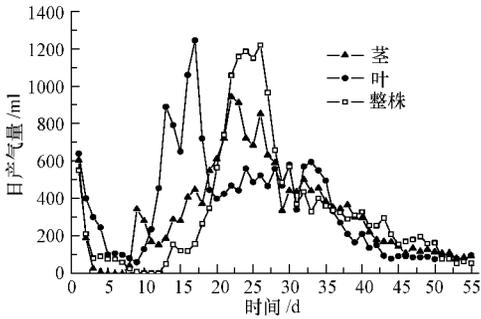


图 1 不同部位互花米草厌氧发酵日产气量

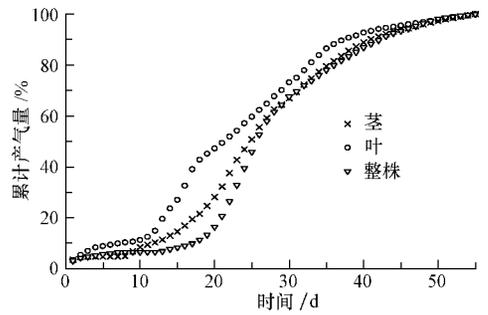
Fig 1 Daily biogas yield of *S. alterniflora* during anaerobic digestion process

图 2 累积产气量占总产气量的百分比随时间的变化

Fig 2 Changes of percentage of cumulative biogas to total biogas during anaerobic digestion

每 10d 内甲烷平均含量变化如图 3 所示. 从图中可以看出, 茎、叶、整株发酵过程中, 甲烷含量均呈升高的趋势. 一般认为, 发酵液的 pH 值降低, 产气中甲烷含量下降, 二氧化碳含量大幅增加, 这和本试验的结果一致. 试验初期, 主要起作用的是产酸菌群, 这一时期主要是生成甲烷菌易于利用的乙酸和二氧化碳等物质, 所以此阶段发酵液中的乙酸浓度很高, 而沼液中甲烷含量很低. 随着甲烷菌数量的稳定和乙酸产出平衡, 气体中甲烷的含量趋于稳定. 实验过程中, 茎、叶和整株的平均甲烷含量分别为: 69.11%, 66.21%, 68.87%, 三组实验相差不大.

2.3 互花米草不同部位厌氧发酵 pH 值及 VFA 的变化

由于互花米草中有机物的水解, 产酸过程得以顺利进行, 消化开始几天发酵液中产甲烷菌利用乙酸的速率较产乙酸的速率慢, 使得消化液中乙酸部分积累, 加之消化过程中产生了二氧化碳, 二氧化碳与水结合生成碳酸或碳酸氢根, 导致消化液的 pH 值降低, 茎、叶均在第 5 天达到最低值 (图 4), 分别为 5.03 和 5.16. 整株在第 10 天达到最低值, 为 4.98. 叶在第 5 天之后, pH 缓慢升高. 茎和整株产气几乎停止. 分别第 6 天、第 11 天用 5% 的 NaOH 调节至 6.0 之后 pH 均缓慢上升, 25d 之后均稳定在 7.2—7.9 之间.

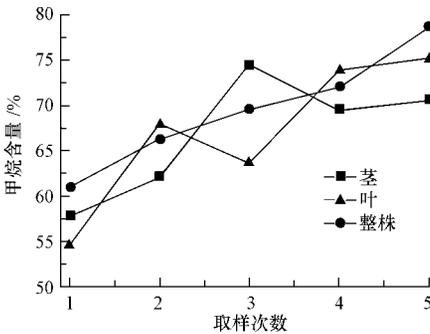


图 3 甲烷含量的变化

Fig 3 Changes of methane percentage in biogas

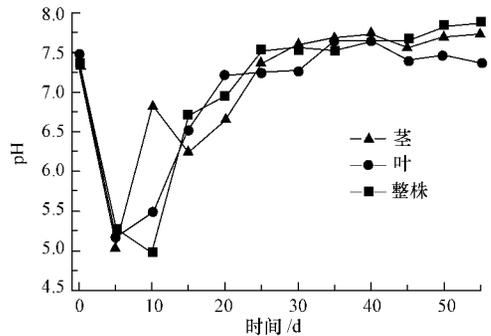


图 4 发酵过程中 pH 值随时间的变化

Fig 4 Changes of pH during anaerobic digestion

挥发性脂肪酸 (VFA) 主要由乙酸、丙酸和丁酸组成, 还可能含有少量的甲酸、戊酸等. 消化过程中茎、叶、整株中乙酸、丙酸和丁酸的变化如图 5(a)、(b)、(c) 所示. 从图 5 中可以看出, 茎、叶和整株在整个发酵过程中, 乙酸所占比重均最大, 丁酸次之, 丙酸最少. 各组分在发酵过程中波动不大. 由茎、叶、整株发酵液的 VFAs 组分的变化曲线可知, 乙酸和丁酸所占比例之和分别为: 87.14%—95.91%、83.82%—94.95%、87.80%—95.66%, 互花米草的茎、叶、整株的厌氧消化均属于丁酸型发酵.

发酵过程中 TVFA 的变化曲线如图 6 所示. 由图 6 可知, 茎、叶和整株在发酵开始阶段, 产酸过程比产甲烷过程具有较大优势, 导致反应器内局部酸的积累. 在第 10 天出现第一峰值, 分别为 3.05、2.87、4.06 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. 造成 VFA 抑制作用之后有一定的下降. 在第 20 天左右 TVFA 出现第 2 次高峰, 最后缓慢下降, 在发酵进行 55d 后, TVFA 分别降到最低 0.74、0.65、0.68 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$.

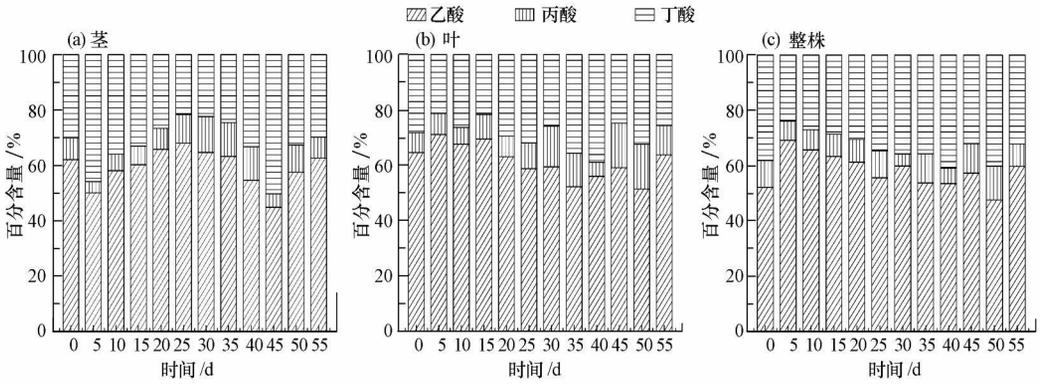


图 5 VFA s含量的变化

Fig 5 Changes of VFAs during anaerobic digestion

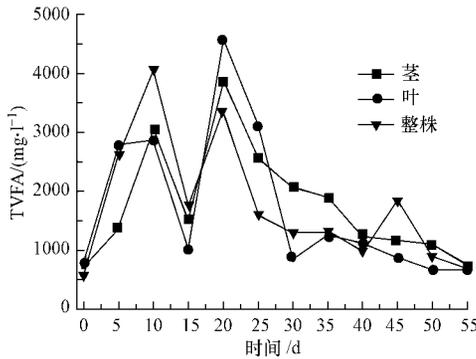


图 6 TVFA的变化曲线

Fig 6 Changes of TVFA

3 结论

(1)在 TS为 6% 的条件下,互花米草茎、叶、整株均具有很好的产气特性.累积产气量的 90% 集中在前 45d 产气率分别为: 366 50m[†]g⁻¹TS, 399 15m[†]g⁻¹TS, 374 58m[†]g⁻¹TS, 叶 > 整株 > 茎; 平均甲烷含量为: 69 11%, 66 21%, 68 87%, 茎 > 整株 > 叶.

(2)发酵过程中,茎、叶及整株发酵后其 C/N 均有所升高,TS降解率分别是: 65.80%, 65.99%, 65.26%, 无明显差异.

(3)茎、叶和整株的厌氧发酵过程均属于丁酸型发酵.发酵过程中,发酵液不同组分变化不大,相对较稳定.

(4)成分的差异可能是造成产其效果异同的重要原因,叶较茎含有更多已被微生物降解的物质.

参 考 文 献

[1] 钦佩, 谢民, 陈素玲, 等. 苏北滨海废黄河口互花米草人工植被贮能动态 [J]. 南京大学学报, 1994 7(3): 488-493
 [2] 李加林. 互花米草海滩生态系统及其综合效益—以江浙沿海为例 [J]. 宁波大学学报 (理工版), 2004 17(1): 38-42
 [3] 陈广银, 郑正, 邹星星, 等. 互花米草厌氧消化产沼气的实验研究 [J]. 中国环境科学, 2009, 29(8): 861-866
 [4] 杨世关, 李继红, 郑正, 等. 互花米草厌氧生物转化可行性分析与试验研究 [J]. 农业工程学报, 2008 24(5): 196-199
 [5] 朱洪光, 陈小华, 王彪. 发酵液循环对互花米草沼气发酵的影响 [J]. 中国沼气, 2007 25(3): 19-22
 [6] 李继红, 杨世关, 郑正, 等. 互花米草厌氧发酵产沼气初步试验研究 [J]. 农业环境科学学报, 2008 27(3): 1254-1258
 [7] 陈广银, 郑正, 邹星星, 等. 牛粪与互花米草混合厌氧消化产沼气的试验 [J]. 农业工程学报, 2009 25(3): 179-183
 [8] 陈广银, 郑正, 邹星星, 等. 水葫芦不同部位的厌氧消化特性 [J]. 环境化学, 2009 28(1): 16-20
 [9] 方雷, 贾强. 棉花秸秆不同部位饲用价值的评定 [J]. 饲料与营养, 2009, (1): 25-27
 [10] 柳新伟. 温度对芦苇不同部位分解动态的影响 [J]. 生态环境学报 2009 18(3): 1042-1044

- [11] Retmann B E, McCarty P L. 著, 文湘华, 王建龙, 等译. 环境生物技术原理与应用 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2004
- [12] Symons G E, Bushwell A M. The methane fermentation of carbohydrate [J]. Journal of the American Chemical Society, 1933, 55: 2028-2039
- [13] 陈广银, 郑正, 邹星星, 等. 稻草与猪粪混合厌氧消化特性研究 [J]. 农业环境科学学报, 2009, 28 (1): 185-188
- [14] 朱洪光, 陈小华, 唐集兴. 以互花米草为原料生产沼气的初步研究 [J]. 农业工程学报, 2007, 23 (5): 201-204
- [15] 宁堂原, 李增嘉, 焦念元, 等. 不同熟期玉米品种春夏套作对全株饲用营养价值的影响 [J]. 作物学报, 2004, 30 (5): 443-448
- [16] 于革明. 苹果砧木平邑甜茶 (*M_hupdhensisRehd*) 的木质素代谢及其调控 [J]. 山东农业大学硕士学位论文, 2002
- [17] Ghosh A, Bhattacharya B C. Biomethanation of white rotted and brown rotted rice straw [J]. Bioprocess Engineering, 1999, 20: 297-302
- [18] Scheffer T C. Natural resistance of wood to microbial deterioration [J]. Annual Review of Phytopathology, 1966, 4: 417-4170

ANAEROBIC DIGESTION CHARACTERISTICS IN DIFFERENT PART OF *SPARTINA ALTERNIFLORA*

LUO Yan CHEN Guangyin LUO Xingzhang ZHENG Zheng ZOU Xingxing WANG Weiping

(State Key Lab of Pollution Control and Resource Reuse, the School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

ABSTRACT

The characteristics of anaerobic digestion of *Spartina alterniflora* (stem, leaf, whole-plant) was studied by batch experiments which were carried out at $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$. The daily biogas production, cumulative biogas production, methane content, pH value, VFA, TS, VS and solid substance were analyzed during anaerobic digestion. The results indicated efficient biogas production when TS loading rate was 6%. The rate of gas production of the *Spartina alterniflora* were $399\text{m}^3\text{g}^{-1}\text{TS}$ (leaf) > $374\text{m}^3\text{g}^{-1}\text{TS}$ (whole plant) > $366\text{m}^3\text{g}^{-1}\text{TS}$ (stem), and the methane content were stem (69.1%) > whole-plant (68.87%) > leaf (66.21%). The difference of pH, VFA and decomposition of C and N in solid substance among different part were not significant. This result may be related to their composition.

Keywords *Spartina alterniflora*, anaerobic digestion, stem, leaf, biogas