

皇竹草厌氧发酵产沼气特性

罗 艳 郑 正* 杨世关 陈广银 邹星星

(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 (35℃) 条件下, 采用批量厌氧发酵对生长期为 35 d 和 68 d 的皇竹草的发酵特性进行研究. 实验结果表明, 两组不同生产期的皇竹草 C/N 均较低, 分别为 14.75 和 17.52. 经过 45 d 的厌氧发酵处理, 生长期为 35 d 的皇竹草产气率为 $243.77 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$, 在第 1 天和第 15 天出现两个产气高峰, 第 45 天的产气结束; 生长期为 68 d 的皇竹草产气率为 $247.06 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$, 出现 4 次产气高峰, 第 45 天日产气量为 512 mL . 生长期为 35 d 和 68 d 的皇竹草发酵液中乙酸、丙酸、丁酸含量分别为 48.48%—72.71%、5.64%—22.99%、6.84%—26.71% 和 42.51%—64.17%、5.83%—34.20%、10.98%—34.41%, 丙酸型发酵和丁酸型发酵交替进行. 发酵液的 pH 值均先降低后升高最后保持相对稳定. 皇竹草适合作为沼气发酵的原料加以利用.

关键词 皇竹草, 厌氧发酵, 挥发性脂肪酸, 沼气.

皇竹草 (*Herba Andrographitis*), 原产于哥伦比亚, 由象草和美洲狼尾草杂交选育而成, 属于四碳植物, 有较强的光合作用能力^[1]. 皇竹草适种于各种类型的土壤, 酸性粗砂质红壤土和轻度盐碱地均能生长, 其耐酸性可达 pH 值 4.5. 目前皇竹草主要被用在牲畜饲料、绿化荒滩、保持水土、防风固沙、改善土壤等方面^[2-3].

本文从皇竹草的化学组成、水解产酸特性, 以及产甲烷特性等角度对皇竹草的厌氧发酵特性进行了较为全面的研究、分析和评价, 以期为其厌氧生物转化利用提供参考依据.

1 实验方法

原料皇竹草取自安徽省六安市. 为了考察不同生长期皇竹草厌氧发酵的特性, 分别取生长期为 35 d 和 68 d 的两组皇竹草地上部分作为研究对象. 取回的皇竹草切碎至 2—4 cm 后待用. 试验用接种物为本实验室厌氧发酵处理互花米草后的厌氧发酵液, TS 为 4.65%, VS 为 3.12%, pH 为 7.36.

发酵试验: 实验分为两组, 一组采用生长期为 35 d 的皇竹草 (以下简称皇 1), 另一组采用生长期为 68 d 的皇竹草 (以下简称皇 2), 每组实验设两个平行, 均在 VS 为 6.0% 的条件下厌氧发酵. 将切碎后的皇竹草装入 2.5 L 的厌氧反应器内, 接种, 接种物的加入量均为 400 mL 的厌氧消化污泥, 用蒸馏水将各反应器内 VS 负荷调节至 6.0%, 搅拌均匀, 向反应器内通入氮气 3 min 以驱赶反应器内的空气, 密封后进行厌氧发酵, 反应温度为 $35 \pm 1^\circ\text{C}$, 每天定时搅拌. 实验过程中定时取样分析有关指标.

分析测试: 用排水集气法 (饱和食盐水) 收集气体, 每日用量筒测量水的体积以确定产气量. 将发酵液在 4°C 下 $12000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 20 min, 取上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜后用于测定乙酸、丙酸和丁酸 (GC-2014 气相色谱仪); 消化液的 pH 值用精密 pH 计测定 (METER 6219). 105°C 烘 24 h, 差重法测定 TS. 在马弗炉中 550°C 灼烧 4 h, 差重法测定 VS. 发酵前将预处理的皇竹草烘干, 粉碎过 100 目筛后用于元素分析 (CHN-O-Rapid 元素分析仪).

2 结果与讨论

2.1 化学成分组成

2009 年 3 月 31 收稿.

* 通讯作者, 电话: 025-83596537, E-mail: zzheng@nju.edu.cn

由表 1 可以看出，皇 1、皇 2 的 C/N 分别为 14.75 和 17.52，低于厌氧发酵的最优范围 20—30。C/N 太低，表明反应体系含氮量相对过高，可能会导致 pH 值的上升以及过多的氨氮积累，抑制厌氧微生物的活性。因此较低的 C/N 比是皇竹草厌氧生物转化面临的一个不利因素。根据表 1 测定结果，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皇竹草的经验分子式并推算其产气率^[4-5]，皇 1、皇 2 的经验分子式分别为 $C_{17.21}H_{30.81}O_{17.43}N$ 和 $C_{20.45}H_{35.21}O_{20.48}N$ ，其理论沼气产率分别为 $746.80\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}$ 和 $753.06\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}$ 。

表 1 厌氧发酵原料的基本性质

Table 1 The basic properties of anaerobic digestion raw materials

物料	C/%	H/%	N/%	C/N	TS/%	VS/%
皇 1	38.95	5.81	2.64	14.75	16.01	13.40
皇 2	39.44	5.66	2.25	17.52	15.96	13.77

2.2 水解产酸特性

皇 1、皇 2 厌氧发酵中总挥发性脂肪酸 (TVFA) 变化如图 1 所示。TVFA 是有机质经过水解和酸化形成的主要产物，这些酸化产物在产甲烷阶段作为甲烷菌的底物，最终转化为 CH_4 和 CO_2 ，是影响厌氧消化的主要因素之一^[6]。TVFA 的积累会导致 pH 值的下降，抑制产甲烷菌活性，严重的甚至使甲烷菌死亡，导致产气停止。

从图 1 可以看出，皇 1、皇 2 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大量积累。在第 7 天达到最大值，分别为 $19.92\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $21.31\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，之后有一定的下降，在第 15 天左右 TVFA 出现第 2 次高峰，最后缓慢下降，在发酵进行 45 天后，TVFA 分别降到最低 $3.51\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.75\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。TVFA 的减少说明了产甲烷过程比产酸过程要快，表明木质纤维素水解是皇竹草厌氧发酵的限速步骤。这是由于木质素在纤维素纤维丝中的存在，降低了原料可利用表面，从而阻碍了微生物和酶顺利接近易生物降解的纤维素^[7-8]。

皇 1、皇 2 发酵液有机酸的组成分布如图 2 所示。从图 2 可以看出，随着发酵的进行，发酵液中乙酸、丙酸、丁酸含量不断的变化。皇 1、皇 2 发酵液均以乙酸为主，丙酸和丁酸也占一定的比重，且含量相当。皇 1 中，乙酸占 48.48%—72.71%，丙酸占 5.64%—22.99%，丁酸占 6.84%—26.71%；皇 2 中，乙酸占 42.51%—64.17%，丙酸占 5.83%—34.20%，丁酸占 10.98%—34.41%。乙酸、丁酸转化为甲烷的速率相对较快，然而丙酸对产甲烷过程则有更强的抑制作用^[9]。Pind 等^[10]研究发现在所有的 VFA 降解中，丙酸降解是最慢最敏感的过程。因此，丙酸的积累更可能对缓冲系统造成破坏。

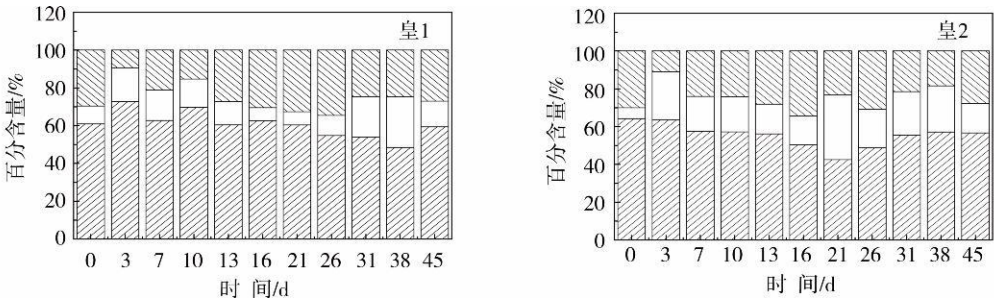


图 2 皇 1、皇 2 厌氧发酵中 VFA 随时间的变化

丁酸 丙酸 乙酸

Fig 2 Change of VFA s during anaerobic digestion process of Hybrid Giant Napier 1 and 2

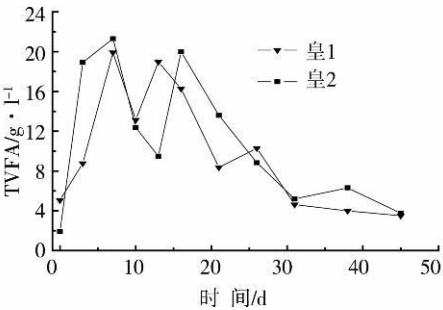


图 1 皇 1、皇 2 厌氧发酵过程 TVFA 的变化

Fig 1 Change of TVFA s concentration during anaerobic digestion of hybrid giant napier 1 and 2

发酵过程中，pH 值的变化曲线如图 3 所示。由图 3 可以看出，皇 1、皇 2 在发酵前 7 d pH 都迅速下降，均在第 7 天降至最低值，分别为 5.96 和 5.48。一般认为产甲烷菌适宜的 pH 值为 6.6—7.2，低于 6.5 或高于 8.0 都会对其产生明显的抑制。显然底物为皇 1、皇 2 的处理，已不适宜产甲烷菌生长繁殖。说明材料在发酵后 7 d 内不断酸化，发酵菌不断繁殖，生成了有机酸等酸性物质(图 1)，产酸速率大于产甲烷速率，出现一定的酸抑制现象。反应过程中生成的 CO₂ 部分溶于发酵液中也使 pH 值下降。在第 7 天时用 10% 的 NaOH 调节 pH 值到 6.5。在后期的发酵过程中，两者的 pH 值均逐渐升高，最后稳定在 7.5 左右，表明产酸和产甲烷达到动态平衡。皇 1、皇 2 的 TVFA 出现第 2 次高峰时，pH 值并未下降，其原因可能是发酵液中存在弱酸弱碱盐类物质如 NH₄HCO₃，与 H₂CO₃ 组成缓冲溶液，使反应器成为一个酸碱缓冲器，可以及时缓冲反应产生的挥发性脂肪酸，并抵抗由于 CO₂ 的产生和溶解使料液 pH 值急剧变化的影响，减少了因 pH 值变化而产生的风险，维持反应体系所需 pH 值。

2.3 产甲烷特性

图 4 为皇 1、2 日产气量和累积产气量的变化曲线。从图 4 可以看出，在 45 d 的发酵中，皇 1 在第 1 天和第 15 天分别产生 2 个产气高峰。到试验结束时，日产气量仅为 91.5 ml，累积产气量为 21939.5 ml，产气率为 243.77 ml·g⁻¹ VS。皇 2 的日产气量在第 1 天出现产气高峰后不断下降，第 7 天停止产气，之后波动较大，出现 3 次产气高峰。到试验第 45 天日产气量为 512 ml，累积产气量为 22235.5 ml，产气率为 247.06 ml·g⁻¹ VS。在发酵初期，皇竹草中的纤维素还没有被降解利用^[11]，因此发酵料液的日产气量逐渐回落。与上面计算的理论产气量相比，可以计算出皇竹草厌氧生物转化率分别为 32.64% 和 32.81%。造成理论值与试验值相差较大的主要原因可能是有机酸的积累抑制了产甲烷菌的活性以及木质素对原料厌氧生物降解的抑制作用。

由图 4 可知，皇 1 厌氧发酵周期较短，日产气量相对稳定；皇 2 厌氧发酵周期相对延长，且日产气量波动较大，但单位干物质产气量较皇 1 稍高。原因可能是生长期为 35 d 的皇竹草中所含粗蛋白类物质较高，生长期为 68 d 的皇竹草中粗蛋白含量降低，粗纤维含量明显增加，而粗蛋白厌氧发酵转化为沼气的转化率较低，粗纤维厌氧产沼的转化率较高。因此，对于生长周期较长的皇竹草，更适合进行厌氧发酵产沼气。

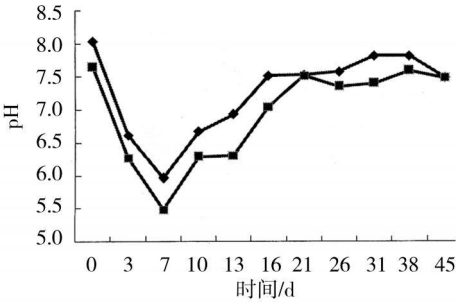


图 3 皇 1、皇 2 厌氧发酵过程 pH 值的变化
●—皇竹草1 ■—皇竹草2

Fig 3 Change of pH value during anaerobic digestion of hybrid giant napier 1 and 2

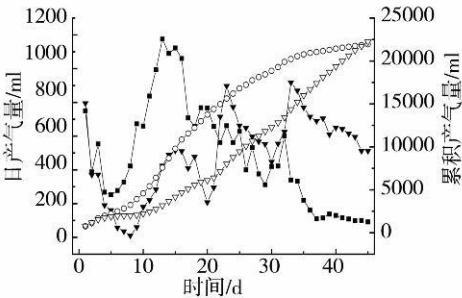


图 4 皇竹草 1、2 厌氧发酵产气特征

—●—皇1日产气量 —■—皇2日产气量 -○-皇1累积产气量 -□-皇2累积产气量

Fig 4 Gas production during anaerobic digestion of hybrid giant napier 1 and 2

3 结论

(1) 不同生长周期的皇竹草均能厌氧发酵产沼气，生产周期为 35 d 的原料发酵周期较短，产气较稳定，单位 VS 产气量为 243.77 ml·g⁻¹ VS。生产周期为 68 d 的皇竹草发酵周期较长，产气波动较大，单位 VS 产气量为 247.06 ml·g⁻¹ VS，更适合厌氧发酵产沼气。

(2) 在反应前期，pH 值下降较快，TVFA 的含量也较高，出现了一定的酸抑制现象，生长期 68 d 的皇竹草在第 7 天产气停止，因此可在装罐时预先调节 pH 值在适宜范围内或添加缓冲溶液。

参 考 文 献

[1] 王英杰, 柴春燕, 牧草之王—皇竹草 [J] . 农家参谋, 2004 5 6

[2] 陈凡, “牧草之王”——新型皇竹草的开发利用 [J] . 农村新技术, 2006 2: 59

[3] 唐式校, 陆玉春, 王音雷等, “牧草之王”皇竹草的饲用特点 [J] . 畜牧兽医简报, 2006, 10 61

[4] 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

[5] Ymons G E, Bushwell A M, The Methane Fermentation of Carbohydrate [J] . *Journal of the American Chemical Society*, 1933, 55: 2028—2039

[6] Adrie Veecken, Sergey Kalyuzhnyi, Heijl Scharff et al., Effect of pH and VFA on Hydrolysis of Organic Solid Waste [J] . *Journal of Environmental Engineering*, 2000, 12 (6) : 1076—1081

[7] Claassen P A M, Van Lier J B, Lopez Contreras A M et al., Utilization of Biomass for the Supply of Energy Carriers [J] . *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1999 52: 741—755

[8] 雷中方, 陆雍森, 木质素在厌氧生物处理过程中的转化 [J] . 同济大学学报, 1995 23 (4) : 421—426

[9] Siegert J, Banks C, The Effect of Volatile Fatty Acid Additions on the Anaerobic Digestion of Cellulose and Glucose in Batch Reactors [J] . *Process Biochem.*, 2005 40 3412—3418

[10] Pind P F, Angelidaki I, Ahring B K, Dynamics of the Anaerobic Process: Effects of Volatile Fatty Acids [J] . *Biotechnol Bioeng.*, 2003, 82 791—801

[11] Samayajidi, Khanna S, Biomethanation of Rice and Wheat Straw [J] . *World J. Microbiol. Biotechnology*, 1994, 10 (5) : 521—523

STUDY ON THE FERMENTATION CHARACTERISTICS
OF *HERBA ANDROGRAPHITIS*

LUO Yan ZHENG Zheng YANG Shi-guan CHEN Guang-yin ZOU Xing-xing

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

ABSTRACT

The fermentation characteristics of 35 day and 68 day *Herba Andrographitis* were studied by batch anaerobic digestion at moderate temperature (35℃). The results show that the C/N of the two different types of *Herba Andrographitis* are very low, 14.75 and 17.52 respectively. After 45 day treatment of anaerobic fermentation, the rate of gas production of the 35 day *Herba Andrographitis* is 243.77 ml·g⁻¹VS. Two gas peaks appeared on the 1st and 15th day, and on the 45th day, gas production stopped. The rate of 68 day *Herba Andrographitis* is 247.06 ml·g⁻¹VS. Four gas production peaks appeared. Gas production on the 45th day is 512 ml. The *Herba Andrographitis* contained acetic acid, propionic acid and butyric acid, accounting for 48.48%—72.71%, 5.64%—22.99%, 6.84%—26.71% and 42.51%—64.17%, 5.83%—34.20%, 10.98%—34.41% respectively. Acetic and butyric type fermentation took place alternately. The pH of the fermentation broth first dropped then increased finally maintained a relatively stable level. *Herba Andrographitis* can be used as a suitable raw material for methane fermentation.

Keywords *Herba Andrographitis*, anaerobic fermentation, VFA, biogas.