

罗艳, 陈广银, 罗兴章, 等. 2010. NaOH 溶液间歇式处理对互花米草厌氧发酵特性的影响[J]. 环境科学学报, 30(10): 2017-2021

Luo Y, Chen G Y, Luo X Z, et al. 2010. Effect of intermittent treatment with NaOH solution on anaerobic digestion with *Spartina alterniflora* [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 30(10): 2017-2021

NaOH 溶液间歇式处理对互花米草厌氧发酵特性的影响

罗艳¹, 陈广银^{1,2}, 罗兴章^{3,*}, 郑正³

1. 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

2. 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 南京 210014

3. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433

收稿日期: 2010-01-14

修回日期: 2010-04-26

录用日期: 2010-06-01

摘要: 在中温(35 ± 1)℃条件下, 用不同质量分数的 NaOH 溶液处理一次发酵后的互花米草, 并进行批式中温厌氧二次发酵实验. 分析了发酵过程中日产气量、累积产气量、甲烷含量、pH 值、挥发性脂肪酸(VFA)的变化. 结果表明, 在总固体含量(TS)为 6% 的条件下, 一次发酵产气率为 317 mL·g⁻¹(以 TS 计), 甲烷含量为 71%, 发酵过程中出现酸化抑制现象. 发酵后原料用 4%、6%、8% 的 NaOH 溶液处理后, 在 TS 含量为 6% 的条件下进行二次发酵, 仍均具有很好的产气特性, 未出现酸化现象, 产气率分别为 262、276、282 mL·g⁻¹(以 TS 计), 甲烷含量分别为 72%、72%、69%. 在一次发酵的基础上单位质量 TS 产气量分别增加了 83%、87%、89%. 这表明通过 NaOH 溶液的间歇式处理, 能有效地提高互花米草厌氧消化的沼气产率.

关键词: 互花米草; NaOH 间歇式处理; 发酵

文章编号: 0253-2468(2010)10-2017-05

中图分类号: X705

文献标识码: A

Effect of intermittent treatment with NaOH solution on anaerobic digestion with *Spartina alterniflora*

LUO Yan¹, CHEN Guangyin^{1,2}, LUO Xingzhang^{3,*}, ZHENG Zheng³

1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093

2. Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014

3. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433

Received 14 January 2010;

received in revised form 26 April 2010;

accepted 1 June 2010

Abstract: The effect of intermittent NaOH solution treatment on anaerobic digestion with *Spartina alterniflora* was studied by batch experiments at (35 ± 1)℃. The pH, volatile fatty acid (VFA), and biogas yield were analyzed under the anaerobic digestion conditions. Efficient biogas production was observed at a TS loading rate of 6%. The rate of gas production during the first anaerobic digestion process was 317 mL·g⁻¹TS with a methane content of 71%. To improve the gas yield of anaerobic digestion with *S. alterniflora*, NaOH solutions with varied concentrations of 4%, 6% and 8% were applied to the fermented *S. alterniflora*, which was then subjected to secondary anaerobic digestion. The rates of gas production in the second anaerobic digestion were found to be 262, 276 and 282 mL·g⁻¹TS, where the methane contents were 72%, 72% and 69% respectively. In comparison with the first anaerobic digestion process, the gas production further improved by 83%, 87% and 89% upon intermittent NaOH solution treatment. The present study demonstrates that enhanced gas production can be achieved using intermittent NaOH solution treatment.

Keywords: *Spartina alterniflora*; NaOH - posttreatment; anaerobic digestion

1 引言(Introduction)

互花米草(*Spartina alterniflora*)是一种分布在

沿海潮间带的耐盐耐淹多年生 C4 草本植物, 该植物具有很高的生产力, 每年干物质产量高达 3154.8 g·m⁻²(钦佩等, 1994). 互花米草于 1979 年被引入

基金项目: “十一五”国家重大科技水专项(No. 2008ZX07001-004, 2008ZX07001-005)

Supported by the National Key S&T Project for Water Pollution Control of China(No. 2008ZX07001-004, 2008ZX07001-005)

作者简介: 罗艳(1987—), 女, E-mail: lyfeixiang@163.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: xzluo@nju.edu.cn

Biography: LUO Yan(1987—), female, E-mail: lyfeixiang@163.com; * Corresponding author, E-mail: xzluo@nju.edu.cn

我国 (Chung, 2007), 随后, 在江苏、上海、广东、天津、福建、浙江、山东、辽宁等地大面积蔓延并迅速扩张 (李加林, 2005). 据统计, 2004 年互花米草在江苏省的覆盖面积达到 150km^2 (Liu *et al.*, 2007). 由于互花米草具有较强的适应和扩散能力, 能够迅速取代本土植被, 对当地生态系统造成了严重危害, 因此, 互花米草被我国列为外来入侵物种之一 (邓自发, 2006). 针对互花米草的强入侵性及其对生态系统的危害, 应寻找有效的治理和利用途径, 以达到“化害为利”的目的. 研究表明 (钦佩等, 2002; 朱洪光等, 2007; 杨世关等, 2008; 李继红等, 2008), 通过厌氧发酵将互花米草转化为沼气是开发利用这种资源的一种潜在的有效途径, 但目前尚存在转化率较低的问题.

为了提高木质纤维素类原料厌氧产气转化率和利用率, 在进行沼气发酵的过程中普遍采用了预处理的方法 (吴江等, 2006; 陈广银, 2010), 但由于这些方法需要大量的碱液, 会增加后续处理的难度, 难以满足生物质高效清洁转化的要求. 因此, 本文尝试采用间歇式处理的方法, 即用 NaOH 溶液对发酵后的原料浸泡处理进行二次发酵, 由于一次发酵已降解了部分有机物, 从而大大节约了碱的用量. 同时, 从发酵产气特性的角度, 对发酵过程中 pH 值和挥发性脂肪酸 (VFA) 的变化规律等进行系统研究, 考察不同质量分数的 NaOH 溶液处理后互花米草对二次发酵特性的影响, 旨在为互花米草厌氧消化产沼气工程化预处理提供参考.

2 研究方法 (Methodology)

2.1 实验材料和方法

2.1.1 实验材料 互花米草取自江苏盐城滩涂, 切碎后 (长度为 2.0cm 左右) 待用, TS 为 36.69%, 可挥发性固体 (VS) 为 29.80%, 其 C、H、N 含量分别为 37.11%、5.92%、2.58% (以干物质计). 实验用接种物是前次厌氧消化实验的消化液, TS 为 1.55%, VS 为 0.6%, pH 为 7.36.

2.1.2 实验方法 取互花米草 120g (以干物质计), 加入 500mL 发酵液作为接种物, 用自来水调节 TS 到 6%, 在 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温条件下进行完全厌氧混合发酵, 一次发酵总原料为 2000g. 产气停止后, 将发酵后原料在 60°C 烘干, 再取 36g 发酵后原料分别用 4%、6%、8% 的 NaOH 溶液 300mL 浸泡处理 2d, 并水洗除去碱液. 然后加入 300mL 发酵液作为

接种物, 再次用自来水将进料 TS 调节为 6% 进行二次发酵, 二次发酵总原料为 600g.

发酵厌氧消化装置 (图 1) 由两个广口瓶和一个量筒组成, 水浴锅温度稳定在 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$, 液体置换器盛满饱和食盐水.

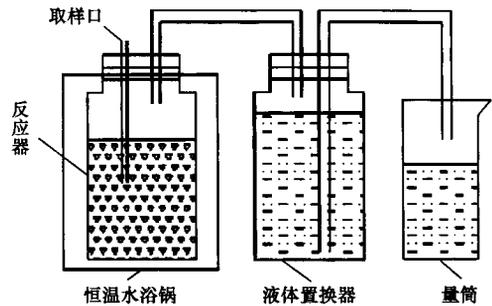


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Experimental device

2.2 分析方法

以排水集气法收集气体, 每日测定产气量. TS 和 VS 采用标准方法测定 (APHA, 1995); 气相色谱仪 (Shimadzu GC-2014) 用于分析产气中的甲烷含量, 色谱柱为 Porapak Q ($80 \sim 100\text{Mesh}$), 使用 TCD 检测器, 氮气作为载气, 载气速率为 $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 消化液 pH 值用精密 pH 计测定 (METER 6219); 消化液在 4°C 下 $12000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 20min 后, 取上清液过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜后测定乙酸、丙酸和丁酸含量 (Shimadzu GC-2014), 色谱工作条件: 载气为 N_2 , 流速 $40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, H_2 流速为 $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 空气流速为 $400\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 气化室温度 200°C , 检测器温度 220°C , 柱温采用程序升温, 55°C 保持 4min, 然后以 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 195°C , 保持 4min, 进样量 $2\mu\text{L}$; C、H、N 含量采用德国 Elementor Vario MICRO 元素分析仪进行测定.

3 实验结果 (Results)

3.1 厌氧发酵产气量变化

图 2 描述了一次发酵和二次发酵产气量的变化. 从图 2a 可以看出, 互花米草在一次发酵开始时日产气量出现下降, 到第 9d 降至最低点. 试验前期, 由于互花米草中有机物的水解溶出, 产甲烷微生物分解利用有机酸的速度远低于有机酸的生成速度, 造成有机酸的短暂积累, 出现酸抑制现象. 当用 NaOH 调节 pH 值到 7.0 时, 产气量开始迅速回升, 进入产气高峰, 并于第 16d 达到最高值 25.3

$\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (以 TS 计). 随着互花米草中微生物易分解利用的有机物不断减少,产气量在此之后缓慢下降. 试验结束时,日产气量仅为 $0.6\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (以 TS 计). 累积产气量在试验过程中不断增加,产气主要集中在前 45d, 试验结束时,累积产气量为 $316\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (以 TS 计). 根据 C、H、N 含量的测定结果,采用生物体经验分子式建立方法和沼气产量理论计算方法建立互花米草的经验分子式并推算其产气量 (Thanakoses, 2003), 其经验分子式为 $\text{C}_{16.78}\text{H}_{32.12}\text{O}_{33.81}\text{N}$, 产气量为 $711\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (以 VS 计), 由此可以推算出互花米草的厌氧生物转化率为 54.7%. 造成理论值 ($711\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$) 与试验值 ($316\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$) 相差较大的主要原因是木质素对原料厌氧生物降解的抑制作用,这是由于木质素的初始降解需要分子氧的存在,所以,从理论上讲,木质素在厌氧条件下不能被生物降解 (Chandler, 1980), 而且在植物细胞结构中木质素又对纤维素和半纤维素存在屏蔽作用 (Ghosh, 1999).

从图 2b 可以看出,对一次发酵后的原料用不同质量分数的 NaOH 浸泡处理进行二次发酵,能够有效地提高产气效果. 这主要是由于 NaOH 中的氢氧根 (OH^-) 破坏了木质素、纤维素和半纤维素之间

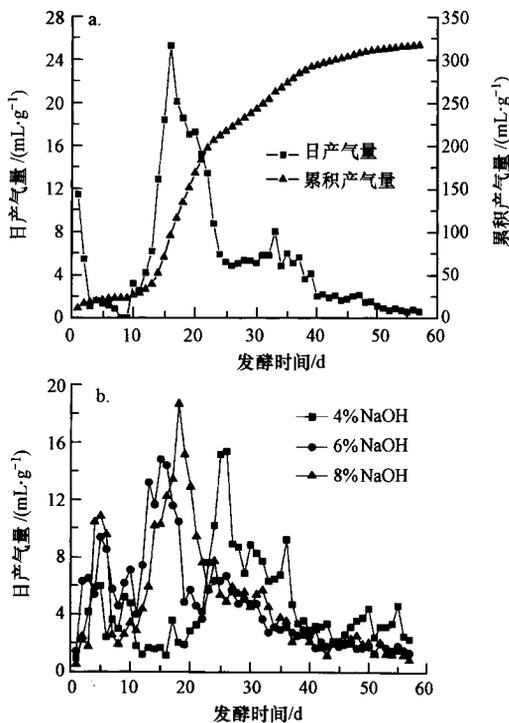


图 2 互花米草一次 (a) 和二次 (b) 厌氧发酵产气量的变化

Fig. 2 Biogas production by *Spartina alterniflora* during the first (a) and second (b) anaerobic fermentation

的联结键,并使部分木质素、纤维素和半纤维素得以分离或分解,而且还使细胞壁膨胀、结构疏松,扩大了纤维素、半纤维素与厌氧微生物的接触面 (Xiao, 2001; Clarkson, 2000). 经过 4%、6%、8% 的 NaOH 处理后,二次发酵均有 2 个产气高峰,第一次均出现在第 5d,第二次产气高峰在 NaOH 质量分数为 6% 时出现在第 15d, NaOH 质量分数为 4% 和 8% 时,二次产气高峰分别在 25d 和 18d. 这可能是由于 NaOH 质量分数过低时不足以破坏木质纤维素结构,而 NaOH 质量分数过高则可能产生一定的 Na^+ 抑制. 经过 4%、6%、8% NaOH 处理后,二次发酵累积产气量分别为 262、276、282 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (以 TS 计),在一次发酵的基础上累积产气量分别提高了 82%、87%、89%. 随着 NaOH 质量分数的增加,产气速率有不同程度的提高. 但用 6% 和 8% NaOH 溶液浸泡后,产气速率差异并不是很大.

3.2 厌氧发酵甲烷含量的变化

一次发酵中甲烷平均含量的变化如图 3 所示. 从图 3 中可以看出,发酵过程中,甲烷含量在发酵前 15d 很低,不足 60%; 发酵后期甲烷含量逐渐升高,在 25~50d 内,基本稳定在 75% 左右. 发酵结束时甲烷含量达到 85% 以上,总的甲烷含量为 71%, 其变化趋势与 Yang 等 (2009) 的研究结果一致. 一般认为 (邹星星等, 2008), 发酵液的 pH 值降低,会使产气中甲烷含量下降,二氧化碳含量大幅增加,这和本试验前期的结果一致. 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,而沼气中甲烷含量很低. 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. 用 4%、6%、8% NaOH 分别处理一次

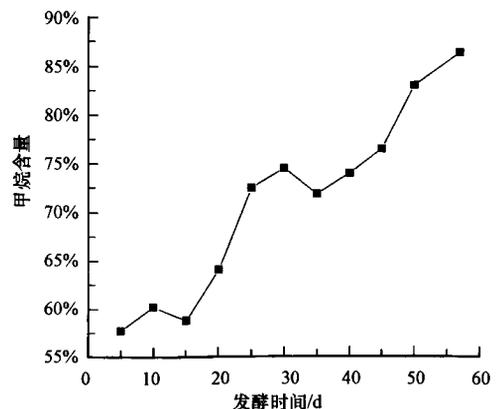


图 3 一次发酵中甲烷含量的变化

Fig. 3 Methane content during the first anaerobic fermentation

发酵后的原料进行二次发酵,其甲烷总含量分别为 72%、72%、69%,三者相差不大.

3.3 发酵过程 pH 值的变化规律

试验过程中发酵料液 pH 值的变化结果见图 4. 由图 4 可知,发酵初期 pH 下降较快. 在一次发酵中 (图 4a), 出现了一定程度的酸积累现象, 但随着发酵的进行, 系统很快进行自我调整. 在 pH 达到最低值(4.89)后用 NaOH 溶液调 pH 至 7.0 后, 发酵料液 pH 开始缓慢回升, 15d 后 pH 值达到正常范围, 接近中性, 之后基本稳定在 7 左右, 发酵结束时发酵料液略呈碱性. 用不同质量分数 NaOH 处理后, 在二次发酵中, pH 在第 5d 达到最低值后开始缓慢上升, 在后期的发酵过程中, pH 值稳定在 7.0~8.5 之间, 未出现酸化现象 (图 4b). 有机物分为易分解有机物 (淀粉、蛋白质等)、可分解有机物 (纤维素、半纤维素等) 和难分解有机物 (木质素、单宁等), 在一次发酵阶段, 厌氧微生物主要分解利用易分解有机物和部分可分解有机物, 这些物质水解酸化速度快, 容易出现酸化; 二次发酵的原料为一次发酵后的固体残余物, 主要组分为可分解有机物及一些难分解有

有机物, 碱处理破坏了互花米草的木质纤维结构, 这些物质水解酸化速度较慢, 发酵过程一般不会出现酸化的现象.

3.4 发酵过程 VFA 的变化

VFA 作为厌氧生物学指标具有极强的代表性, 单位时间单位有机物产生 VFA 的多少, 表示了该有机物厌氧分解能力的强弱. 图 5 描述了各组实验 VFA 的变化. 从图 5 中可以看出, 用 4% 和 6% NaOH 处理的原料, VFA 在第 15d 达到峰值(287、3397mg·L⁻¹) 后开始下降并逐渐趋于稳定. 用 8% NaOH 处理的原料, VFA 达到峰值(4292mg·L⁻¹) 的时间延迟至第 25d, 这可能与 Na⁺ 的抑制有关. 整个试验过程中, 酸的浓度维持在较低水平, 未出现酸的积累.

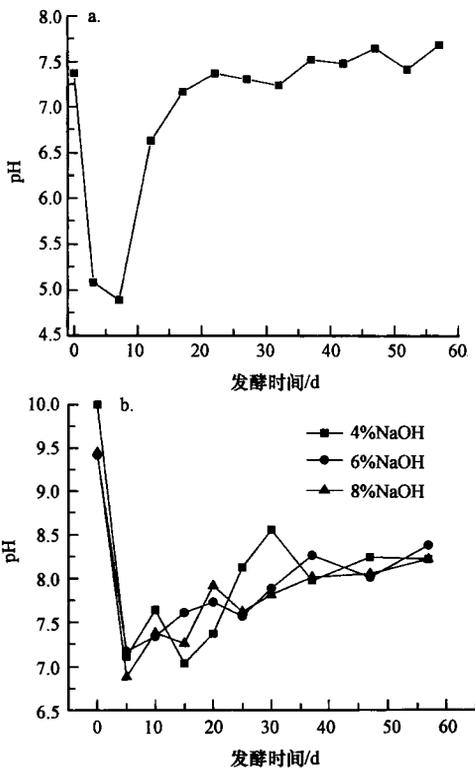


图 4 互花米草一次发酵 (a) 和二次发酵 (b) 过程中 pH 值的变化

Fig. 4 pH profile during the first (a) and second (b) anaerobic digestions

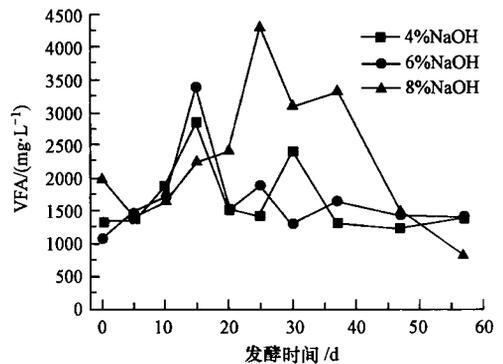


图 5 不同质量分数 NaOH 处理二次发酵 VFA 的变化

Fig. 5 VFA during the second anaerobic fermentation after NaOH posttreatment

4 结论 (Conclusions)

1) 用 4%、6%、8% 的 NaOH 处理一次发酵后的互花米草, 使其进行二次发酵, 结果均具有良好的产气效果. 单位质量 TS 的累积产气量在一次发酵的基础上分别提高了 83%、87%、89%.

2) 一次发酵和二次发酵的互花米草均具有较高的甲烷含量, 一次发酵甲烷含量为 71%, 经过 4%、6%、8% NaOH 处理后的甲烷含量分别为 72%、72%、69%.

3) 在一次发酵中, 出现了一定的酸抑制现象. 二次发酵中, pH 值都在微生物适应生长的范围内波动, VFA 也保持在较低的状态, 未出现酸抑制现象.

责任作者简介: 罗兴章, 男, 副教授, 主要从事农村生活污水处理的研究工作. E-mail: xzluo@nju.edu.cn.

参考文献 (References):

- APHA. 1995. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (19th Edition) [M]. Washington, DC: American Public Health Association
- 陈广银. 2010. NaOH 处理对互花米草厌氧发酵影响机制研究[D]. 南京:南京大学. 35—69
- Chen G Y. Effect of NaOH treatment on anaerobic fermentation of *Spartina alterniflora* and its mechanism [D]. Nanjing: Nanjing University. 35—69 (in Chinese)
- Chung C H. 2007. Forty years of ecological engineering with *Spartina plantations* in China [J]. Ecological Engineering, 27:49—57
- Clarkson W W, Xiao W. 2000. Bench-scale anaerobic bioconversion of newsprint and office paper [J]. Water Science and Technology, 41(3): 93—100
- 邓自发, 安树青, 智颖, 等. 2006. 外来种互花米草入侵模式与爆发机制 [J]. 生态学报, 26(8): 2678—2686
- Deng Z F, An S Q, Zhi Y B, et al. 2006. Preliminary studies on invasive model and outbreak mechanism of exotic species, *Spartina alterniflora* Loisel [J]. Acta Ecologica Sinica, 26(8): 2678—2686
- 李继红, 杨世关, 郑正, 等. 2008. 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, 27(3): 1254—1258
- Li J H, Yang S G, Zheng Z, et al. 2008. Pilot study on anaerobic digestion of *spartina alterniflora* to produce biogas [J]. Journal of Agro-Environment Science, 27(3): 1254—1258 (in Chinese)
- 李加林, 许继琴, 张殿发, 等. 2005. 杭州湾南岸互花米草盐沼生态系统服务价值评估 [J]. 地域研究与开发, 24(5): 58—62
- Li J L, Xu J Q, Zhang D F, et al. 2005. Function of *Spartina alterniflora* salt marsh and its eco-economic value in south coast of Hangzhou Bay [J]. Areal Res Dev, 24(5): 58—62 (in Chinese)
- Ghosh A, Bhattacharyya B C. 1999. Biomethanation of white rotted and brown rotted rice straw [J]. Bioprocess Engineering, 20: 297—302
- Liu J, Zhou H, Qin P, et al. 2007. Effects of *Spartina alterniflora* salt marshes on organic carbon acquisition in intertidal zones of Jiangsu Province, China [J]. Ecological Engineering, 30: 240—249
- 钦佩, 安树青, 颜京松. 2002. 生态工程学 (第 2 版) [M]. 南京: 南京大学出版社. 238—249
- Qin P, An S Q, Yan J S. 2002. Ecological Engineering (2nd Edition) [M]. Nanjing: Nanjing University Press. 238—249 (in Chinese)
- 钦佩, 谢民, 陈素玲, 等. 1994. 黄河口互花米草人工植被贮能动态 [J]. 南京大学学报, 7(3): 488—493
- Qin P, Xie M, Chen S L, et al. 1994. The power-preservation study of *Spartina plantations* at Huanghe River [J]. Journal of Nanjing University, 7(3): 488—493 (in Chinese)
- 吴江, 徐龙君, 谢金连. 2006. 碱浸泡预处理对固体有机物厌氧消化的影响研究 [J]. 环境科学学报, 26(2): 252—255
- Wu J, Xu L J, Xie J L. 2006. The effect of alkali pretreatment on anaerobic digestion of solid organic waste [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 26(2): 252—255 (in Chinese)
- Thanakoses P, Black A S, Holtzapple M T. 2003. Fermentation of corn stover to carboxylic acids [J]. Biotechnol Bioeng, 83: 191—200
- Xiao B, Sun X F, Sun R C. 2001. Chemical, structural and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw [J]. Polymer Degradation and Stability, 74(2): 307—319
- Yang S G, Li G H, Zheng Z, et al. 2009. Characterization of *Spartina alterniflora* as feedstock for anaerobic digestion [J]. Biomass and Bioenergy, 33: 597—602
- 杨世关, 李继红, 郑正, 等. 2008. 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, 24(5): 196—199
- Yang S G, Li J H, Zheng Z, et al. 2008. Feasibility analysis and experiment of anaerobic digestion of *Spartina alterniflora* [J]. Transactions of the CSAE, 24(5): 196—199 (in Chinese)
- 邹星星, 郑正, 陈广银, 等. 2008. 稻草中温厌氧消化产气初步研究 [J]. 江苏农业科学, 5: 275—278
- Zou X X, Zheng Z, Cheng G Y, et al. 2008. Pilot study on straws for anaerobic digestion at moderate temperature [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 5: 275—278 (in Chinese)
- 朱洪光, 陈小华, 唐集兴. 2007. 以互花米草为原料生产沼气的初步研究 [J]. 农业工程学报, 23(5): 201—204
- Zhu H G, Chen X H, Tang J X. 2007. Pilot study on employing *Spartina alternifloras* material for producing biogas by biogasification [J]. Transactions of the CSAE, 23(5): 201—204 (in Chinese)