

水葫芦厌氧发酵特性研究

叶小梅^{1,2}, 周立祥¹, 严少华², 常志州², 高白茹^{1,2}

(1. 南京农业大学资源与环境科学学院, 江苏 南京 210095; 2. 江苏省农业科学院, 江苏省农业废弃物资源化工程技术研究中心, 江苏 南京 210014)

摘要: 采用批次发酵方法, 研究了不同生长状态水葫芦产气潜力、酸化特征。结果表明: 处于不同生长状态的水葫芦产气潜力相差较大, 正值分蘖期的水葫芦产气潜力达到 336 ml/g (总固体, TS) 和 517 ml/g (挥发性固体, VS), 而处于越冬缓慢生长期的水葫芦产气潜力仅为 231 ml/g (TS) 和 266 ml/g (VS), 前者的 VS 降解率是后者的 1.48 倍; 水葫芦厌氧发酵过程中, 甲烷最高含量可达 75%; 水葫芦酸化过程较快, pH 经短暂下降后, 迅速恢复到 7.0 左右, 产生的有机酸主要是乙酸和丙酸, 在有机酸含量最高时分别占总有机酸的 46.70%、46.45%。

关键词: 水葫芦; 厌氧发酵; 有机酸

中图分类号: X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2009)04-0787-04

Studies on the Anaerobic Digestion of Water Hyacinth

YE Xiao-mei^{1,2}, ZHOU Li-xiang¹, YAN Shao-hua², CHANG Zhi-zhou², GAO Bai-ru^{1,2}

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. Jiangsu Agricultural Waste Treatment and Recycle Engineering Research Center, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: Potential productivity of water hyacinth from different growth stages and the anaerobic digestion process were investigated. The results indicated that water hyacinth in tillering stage produced significantly more biogas than that in winter senescence. Water hyacinth in tillering stage produced biogas at 336 ml/g (total solids, TS) and 517 ml/g (volatile solids, VS) at 35 °C, however, water hyacinth in winter senescence produced biogas at 231 ml/g (TS) and 266 ml/g (VS); the VS degradation of water hyacinth in tillering stage was 1.48 fold as great as that in senescence. In anaerobic digestion process of water hyacinth in tillering stage, methane content of 75% was achieved, acetate and propionate were the main volatile fatty acid (VFA), which occupied 46.70% and 46.45% of total VFA when its value reached max, respectively.

Key words: water hyacinth; anaerobic digestion; volatile organic acid

水葫芦在水体静止与水温、营养、光照条件适宜条件下, 生长繁殖极快, 1 hm² 水面每年产量(干重)可达 139.5 t^[1], 如果水葫芦不能被及时打捞处置, 极易造成生态灾害。由于水葫芦含水量高达 93% ~

96%, 难以直接高温堆肥处理, 因此, 通过厌氧发酵技术将水葫芦残体资源化利用已成为水葫芦资源化的一个重要途径。

Hanisak 等^[2]较早报道了水葫芦厌氧发酵试验结果。此后, 国内外开展了大量有关水葫芦厌氧发酵技术, 特别是产气潜力的试验研究。Moorhead 等^[3]以水葫芦为唯一底物, 获得的产气潜力为 400 ml/g (挥发性固体, VS)。Chanakya 等^[4]分别用鲜样与风干样水葫芦为底物, 采用批次方法, 常温下发酵 300 d, 所获得的鲜样、风干样产气潜力分别为 291

收稿日期: 2009-02-09

基金项目: 江苏省农业自主创新项目(CX1077602); 国家支撑计划项目(2007BAD87B07); 江苏省科技项目(BS2007117)

作者简介: 叶小梅(1976-), 女, 福建长汀人, 副研究员, 博士研究生, 主要从事有机废弃物资源化利用研究。

通讯作者: 常志州, (E-mail) chang02@jaas.ac.cn

ml/g(总固体, TS)、245 ml/g(总固体, TS)和 348(挥发性固体, VS)、292 ml/g(挥发性固体, VS)。中国四川成都食品公司水葫芦科研组^[5], 于 1979~1980 年进行了水葫芦与秸秆产气潜力对比研究, 认为水葫芦产气潜力高于秸秆, 可达 400 ml/g(TS)。上述报道因试验条件不同, 其水葫芦产气潜力相差较大, 而对不同水域、不同生长季节水葫芦产气潜力深入研究, 可为发挥水葫芦利用的最大潜力, 获取生物能提供科学依据。

Chanakya 等^[6]采用两相法研究了水葫芦发酵过程中的产酸特征, 在 80 d 连续添加发酵期间, 总有机酸平均产生量约为 0.031 g/d, 其中以乙酸为主, 丙酸、丁酸含量较低。兰吉武等^[7]研究了水葫芦产气规律, 发现在接种量适宜条件下, 发酵液中 pH 经短暂下降后, 会恢复到 7.0 左右。何加骏等^[8]综述了近年来水葫芦厌氧发酵技术研究进展。由于缺少对水葫芦发酵特征等基础性研究, 使得水葫芦厌氧发酵技术发展进程缓慢, 难以达到工程化应用水平。本试验以生长于不同季节的水葫芦作底物, 研究其产气潜力、厌氧发酵特性, 以期水葫芦的能源化利用提供基础数据。

1 材料与方 法

1.1 不同生长状态水葫芦产气潜力比较试验

1.1.1 发酵原料与接种物 水葫芦取自 2 个不同季节, 底物 1 取自于江苏省农业科学院温室, 处于越冬保种缓慢生长期, 底物 2 取自于江苏省农业科学院 2 号塘, 水葫芦处于分蘖期, 底物 1 与 2 基本理化性质见表 1。接种物取自南京市江心洲污水处理厂剩余污泥, 测得其 TS 含量为 4.39%, VS 含量为 2.43%。

表 1 底物水葫芦的基本理化性质

Table 1 Physicochemical properties of the substrate of water hyacinth

水葫芦	总固体 (TS) 含量 (%)	挥发性固体 (VS) 含量 (%)	总有机碳 含量 (%)	总氮含量 (%)	总磷含量 (%)
底物 1	4.19	3.64	45.75	1.25	0.61
底物 2	4.78	3.84	42.29	3.22	0.48

1.1.2 试验装置与处理 反应器为 5 L 的广口玻璃瓶。在反应器底部设有发酵液取样口, 用于取样分析有机酸; 在顶部设有气体取样口, 用于取样分析

气体成分。以自制的气体计量仪记录气体产量。在反应器中加入绞碎的新鲜水葫芦 1.8 kg、接种物 1.8 L, 通入 N₂ 5 min, 密封, 盘管水浴加温, 水浴温度为 35 ℃。3 次重复, 发酵周期为 25 d。

1.2 水葫芦酸化过程产酸特征试验

发酵材料为底物 2, 隔天采样分析气体成分以及发酵液中有有机酸成分, 其它材料与方法同 1.1。

1.3 分析项目及方法

1.3.1 总固体 (TS) 浓度和挥发性固体 (VS) 浓度测定 采用常规分析方法, 即 (105 ± 5) ℃ 恒温箱中烘至恒重, 测定 TS 浓度; (550 ± 20) ℃ 马弗炉中灼烧至恒重, 测定 VS 浓度; 采用雷磁 PHS-2F pH 计测定 pH 值。

1.3.2 气体组分检测 用带有开关阀的气密性注射器取 1 ml 气体, GC9890A/T 气相色谱仪 (TCD 检测器, Porapak NΦ4 × 2 m 不锈钢柱) 检测, 柱箱温度 100 ℃, 检测器温度 120 ℃, 载气为 H₂。

1.3.3 挥发性有机酸 (VFA) 测定 用无菌注射器取 1.5 ml 样品, 加入 34% 磷酸酸化, 12 000 r/min 离心 10 min, 取 1.0 ml 上清液加入气相色谱样品小瓶, 同时加入 0.1 ml 内标物 4-甲基戊酸, GC9890A 气相色谱仪检测, FID 检测器, 毛细管柱 (FFAP, 30 m × 0.53 mm × 1 μm), 载气为 N₂, 程序升温。

2 结 果

2.1 不同生长状态水葫芦的产气潜力

由图 1 可见, 在 35 ℃ 温度下, 水葫芦发酵启动较快, 第 2 d 便进入了产气高峰, 第 9 d 产气量达到最高值, 此后, 便逐渐下降, 18 d 后几乎不再产气。比较不同生长季节水葫芦累积产气量 (图 2) 可见, 处于分蘖期的水葫芦产气量远高于处于越冬缓慢生长期水葫芦, 前者 TS、VS 产气量分别达到 336 ml/g、517 ml/g, 是后者的 1.45 倍、1.94 倍。分析不同底物中 TS、VS 降解率 (表 2) 可知, 处于分蘖期的水葫芦具有更高的 TS、VS 降解率, 其原因可能是处于缓慢生长期的水葫芦具有更高纤维素和木质素含量以及较低的氮化合物含量 (表 1)。

由表 2 还可见, 处于分蘖期的水葫芦, 20 d 的发酵周期, 水葫芦原料产气量已接近于 Yukihiro^[9]推算的水葫芦理论产气潜力 413.4 ml/g (TS), 且 VS 的降解率已接近 50%, 说明进一步提高水葫芦产气潜力技术难度较大。

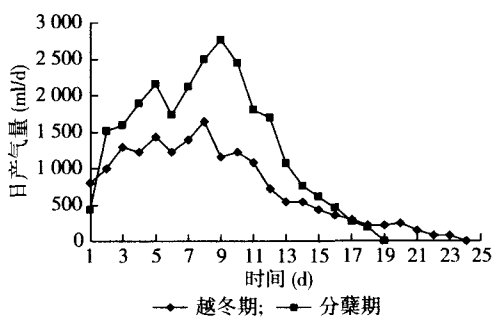


图1 不同生长季节水葫芦的日产气量
Fig. 1 Biogas daily yield of water hyacinth grown in different season

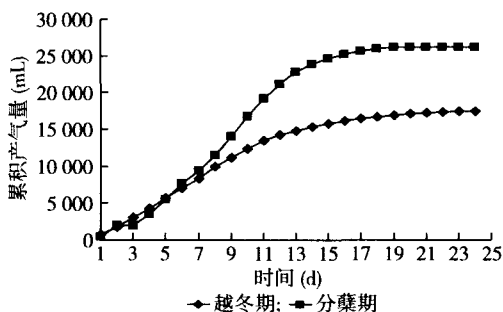


图2 不同生长季节水葫芦的累积产气量
Fig. 2 Accumulation biogas yield of water hyacinth grown in different season

表2 不同底物产气率及降解率

Table 2 Biogas production and degradation rate of the two substrates

水葫芦	累积产气量 (ml)	TS 产气率 (ml/g)	VS 产气率 (ml/g)	TS 降解率 (%)	VS 降解率 (%)
底物 1	17 382	231	266	29.0	31.4
底物 2	26 130	336	517	32.9	46.6

2.2 水葫芦厌氧发酵过程中产甲烷、产酸特征

分析水葫芦厌氧发酵日产气量与甲烷含量变化(图3)发现,虽然水葫芦产气很快,启动后第2 d 日产气量就达 1 500 ml/d,但甲烷含量较低,只有 20%左右,达不到利用燃烧要求,4 d 后,沼气中甲烷含量才达 40%以上,此后逐步升高,到发酵的第 10 d,沼气中甲烷含量达到最大值 75%,此后一直维持在 40%以上。厌氧发酵前期沼气中甲烷含量低的原因可能是:①系统中存在着微量的氧,部分有机物被微生物直接降解为二氧化碳与水;②水葫芦迅

速酸化,降低了发酵液中 pH 值,使得溶液中缓冲体系中 HCO_3^- 趋于向 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 转移,增加了 CO_2 释放;③产甲烷菌生长速率低于水解酸化菌^[10]。

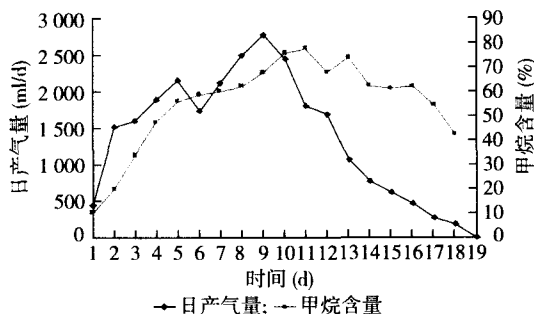


图3 水葫芦的日产气量与甲烷含量
Fig. 3 Biogas daily yield and methane content from water hyacinth

由图 4 可见,水葫芦酸化速度快,第 3 d 有机酸含量便达到了最高值,前 7 d 为有机酸含量高峰期,说明此时期以酸化反应为主。pH 值受到有机酸含量的影响^[11],在前 7 d 的酸化反应阶段,pH 小于 7,7 d 后,随着有机酸被产甲烷菌大量利用,pH 值上升至 7.0。在水葫芦酸化产生的总有机酸中,以乙酸含量最高,占总有机酸的 47%~72%,但同时也检测到了含量较高的丙酸。这与 Chanakya 等人^[6]的试验结果不一致,且本试验中总有机酸含量也远低于 Chanakya 等的结果,其原因可能是所采用的有机负荷不同所致。虽然系统中同时存在着含量较高的乙酸与丙酸,但丙酸与乙酸含量比值未高于 1.4,表明该系统仍处于平衡状态^[12]。随着厌氧发酵时间延长,到培养的第 17 d,乙酸和丙酸已检测不出,这表明产甲烷菌以乙酸、丙酸作为基质进行了有效

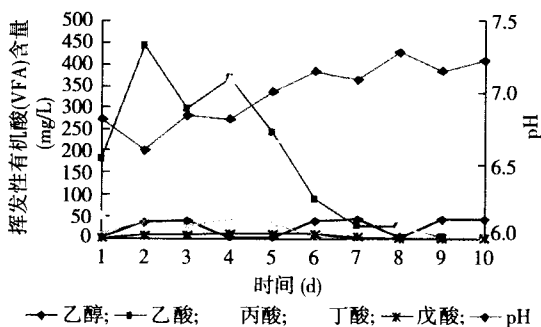


图4 水葫芦厌氧发酵过程挥发性有机酸含量及 pH 值的变化
Fig. 4 Changes of pH and volatile fatty acid content during anaerobic digestion of water hyacinth

的甲烷发酵产气过程。从图中也可看出,丙酸的降解要滞后于乙酸,这是因为与丁酸、乙酸等其它中间产物相比,丙酸转化需要在较低氢分压下进行,而当反应器中氢分压升高时,往往在其它有机酸水解前,丙酸的水解已停止,因此,丙酸向甲烷的转化速率是最慢的^[13]。

3 结论

3.1 不同生长状态的水葫芦,由于其生长条件不同,其产沼气潜力相差较大,处于分蘖期的水葫芦产气潜力可达 336 ml/g(TS),远高于处于越冬缓慢生长长期的水葫芦植株。

3.2 水葫芦厌氧发酵过程中,产酸速度较快,在产生的有机酸中以乙酸与丙酸为主,最高时,分别占总有机酸的 46.70% 和 46.45%,但丙酸与乙酸比值少于 1.4,表明水葫芦厌氧发酵系统较为平衡稳定。

参考文献:

- [1] CARINA C G, CECILIA M P. Water hyacinths as a resource in agriculture and energy production: A literature review [J]. *Waste Management*, 2007, 27(1): 117-129.
- [2] HANISAK M D, WILLIAM L D, RYTHER J H. Recycling the nutrients in residues from methane digesters of aquatic macrophytes for new biomass production [J]. *Resource Recovery and Conservation*, 1980, 4(4): 313-323.
- [3] MOORHEAD K K, NORDSTEDT R A. Batch anaerobic digestion of water hyacinth: effects of particle size, plant nitrogen content and inoculum volume [J]. *Bioresource Technology*, 1993, 44(1): 71-76.
- [4] CHANAKYA H N, BORGAONKAR S, MEENA G, et al. Solid-phase biogas production with garbage or water hyacinth [J]. *Bioresource Technology*, 1993, 46(3): 227-231.
- [5] 焦彬. 中国绿肥 [M]. 北京: 农业出版社, 1986: 599.
- [6] CHANAKYA H N, SUSHAMA B, RAJAN M G C, et al. Two-phase anaerobic digestion of water hyacinth or urban garbage [J]. *Bioresource Technology*, 1992, 42(2): 123-131.
- [7] 兰吉武, 陈彬, 曹伟华, 等. 水葫芦厌氧发酵产气规律 [J]. *黑龙江科技学院学报*, 2004, 14(1): 18-21.
- [8] 何加骏, 严少华, 叶小梅, 等. 水葫芦厌氧发酵产沼气技术研究进展 [J]. *江苏农业学报*, 2008, 24(3): 359-362.
- [9] YUKIHIKO M. Evaluation of supercritical water gasification and biomethanation for wet biomass utilization in Japan [J]. *Energy Conversion and Management*, 2002, 43(9-12): 1301-1310.
- [10] MOSEY F E, FERNANDES X A. Patterns of hydrogen in biogas from the anaerobic-digestion of milk-sugars [J]. *Water Science and Technology*, 1989, 21(4-5): 187-196.
- [11] SIEGERT I, BANKS C. The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors [J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40(11): 3412-3418.
- [12] DIMITAR K, DAMIEN J, BATSTONE E T, et al. Acetate oxidation is the dominant methanogenic pathway from acetate in the absence of methanosetaeaceae [J]. *Applied and Environmental microbiology*, 2006, 72(7): 5138-5141.
- [13] 赵杰红, 张波, 蔡伟民. 厌氧消化系统中丙酸积累及控制研究进展 [J]. *中国给水排水*, 2005, 21(3): 25-27.