

悬浮载体对蓝藻厌氧发酵产沼气过程的影响

周庆, 严少华, 宋伟, 刘海琴, 黄建萍, 韩士群
(江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 江苏 南京 210014)

摘要: 针对蓝藻厌氧发酵过程中极易上浮分层影响产沼气效率的问题, 采用批量发酵工艺, 研究悬浮载体对蓝藻厌氧发酵产沼气过程的影响。结果表明, 添加聚乙烯(PE)载体, 使累积产气量提高 13.7% ($P < 0.01$), 蛋白酶活性分别提高 8.6% ($P < 0.05$), 叶绿素 a 消减率从 21.4% 提高到 29.8% ($P < 0.05$), COD 消减率从 41.2% 提高到 46.2%, 挥发性脂肪酸含量也有明显提升。说明使用悬浮载体可显著提高蓝藻的厌氧发酵效率。

关键词: 蓝藻; 厌氧发酵; 悬浮载体

中图分类号: TQ920.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2009)06-1305-04

Influences of Suspended Carrier on Anaerobic Digestion Process of Blue Algae

ZHOU Qing, YAN Shao-hua, SONG Wei, LIU Hai-qin, HUANG Jian-ping, HAN Shi-qun
(*Institute of Agricultural Resource and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China*)

Abstract: According to the fact that blue algae are easily up-floating and stratified during anaerobic fermentation, thereby decreasing biogas-producing efficiency, suspended carrier was applied and its influence on anaerobic digestion process of blue algae was studied using the batch fermentation technology. After addition of suspended PE carriers, cumulative biogas production was increased by 13.7%, proteinase activity was increased by 8.6%, eliminating rate of chlorophyll-a rose from 21.4% to 29.8%, eliminating rate of COD was enhanced from 41.2% to 46.2%, and total volatile fatty acids was also increased obviously. The results indicated the addition of suspended carrier promoted the anaerobic digestion of blue algae.

Key words: blue algae; anaerobic digestion; suspended carrier

近年来,太湖水体因污染加重导致富营养化程度不断加剧,藻类数量比 10 年前增加 5 倍^[1]。特别是 2007 年,太湖无锡水厂因蓝藻爆发导致的停产事

件更造成了重大影响^[2-4]。当地政府启动应急预案打捞蓝藻,然而大量打捞到岸后集中堆放的蓝藻,因无法快速、有效地处理,出现腐烂发臭,对周边环境又造成了二次污染。如何有效地处理打捞上岸的蓝藻已成为当前蓝藻治理中一个急需解决的问题。

目前国内外对蓝藻资源化利用主要有制备饲料用氨基酸添加剂^[5],提取藻蓝蛋白^[6],提取胞外多糖^[7],厌氧发酵生产沼气^[8-9]等,其中,蓝藻厌氧发酵生产沼气有利于实现打捞蓝藻的无害化^[10]、规模化处理,具有产业化利用的潜力。由于蓝藻的干物质含量比较低,目前蓝藻发酵都是采用湿发酵方式,

收稿日期:2009-07-12

基金项目:国家自然科学基金项目(30870452);国家支撑计划项目(2009BAC52B04)

作者简介:周庆(1980-),女,江苏南京人,博士,助理研究员,主要从事环境微生物研究。(Tel)025-84390241;(E-mail)qqzhouqing@sina.com

通讯作者:韩士群,(Tel)025-84390241;(E-mail)shqunh@yahoo.com.cn

发酵启动快,但蓝藻的利用率较低。为提高蓝藻的利用率,目前的研究主要集中在协同发酵材料(污泥、秸秆、猪粪、水葫芦)和蓝藻的产气潜力及产气过程中一些理化指标的变化^[9-12],而对影响蓝藻发酵效率的因素缺乏深入研究。悬浮载体在污水处理工艺中有着广泛的应用,但在蓝藻厌氧发酵中未见有应用的报道。我们针对蓝藻发酵过程中藻细胞极易出现上浮分层现象^[13],根据蓝藻生物学特性,通过加入聚乙烯(PE)载体为微生物提供广阔的驻留空间,促进发酵底物与微生物的充分接触,进行悬浮载体对蓝藻发酵效率影响的研究,以期工程化运用悬浮载体技术提高蓝藻厌氧发酵效率提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

发酵用蓝藻取自太湖梅梁湾的表层水华蓝藻, (105±5)℃ 烘干^[14] 测定总固体(TS)含量为 4.34%,采用分光光度法^[15] 测定叶绿素 a 含量为 64.49 mg/L。接种物,取自江苏省农业科学院厌氧发酵中试工程的发酵沼液,TS 为 4.79%,pH 为 7.16。试验用悬浮载体为聚乙烯(PE)载体,PE 载体购自宜兴市裕隆环保有限公司,规格 25 mm × 9 mm,圆柱型。

1.2 试验装置和方法

厌氧发酵反应器采用 2.5 L 玻璃瓶,采用排水法收集气体,在恒温培养箱中控温发酵。

试验共设 2 个处理,每个处理 3 个平行。处理 1:蓝藻 1.0 L + 沼液接种物 1.0 L;处理 2:蓝藻 1.0 L + 沼液接种物 1.0 L + PE 载体 56.0 g (20% 体积投配率)。发酵装置于恒温培养箱中 35 ℃ 培养 45 d,发酵期间每隔 7 d 取样测定 pH、化学需氧量(COD)、蛋白酶活性、纤维酶活性、挥发性脂肪酸(VFA)总量、叶绿素 a 含量,以了解物料性状的变化。每天定时测定产气量,以了解产气进程。

1.3 分析项目及测定方法

pH 值采用 pH S-25 型酸度计测定;COD 采用重铬酸钾标准法测定^[16];产气量采用排水法测定;总有机碳(TOC)采用丘林法测定^[17];纤维素采用硝酸-乙醇法测定^[18];蛋白酶活性采用福林法测定(SB/T 10317-1999)^[19],测定时 pH 为 7.2,温度为 40 ℃,反应时间为 10 min;纤维素酶活性采用 DNS

法测定^[20],测定时 pH 为 7.2,温度为 40 ℃,反应时间为 10 min;叶绿素 a 含量采用分光光度法测定(SL 88-1994)^[15];VFA 总量采用酸性乙二醇比色法测定^[21]。

2 结果

2.1 添加悬浮载体对蓝藻厌氧发酵产沼气量的影响

35 ℃ 恒温条件下,历时 45 d 的蓝藻发酵累积产气量变化如图 1。统计分析表明,处理 1 与处理 2 的累计产气量差异极显著($P < 0.01$),处理 2 的总产气量比处理 1 提高了 13.7%。表明添加悬浮载体有助于产气量的提高。从每天产气量来看,处理 1 的产气量在第 18 d 达到最高,而处理 2 在第 16 d 就达到最高。

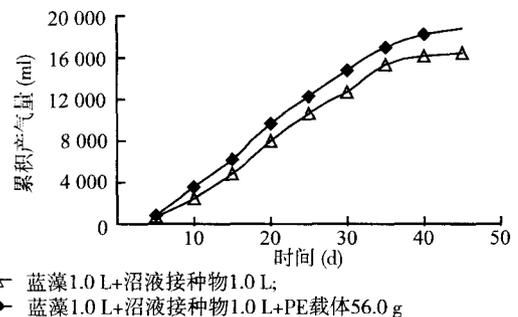


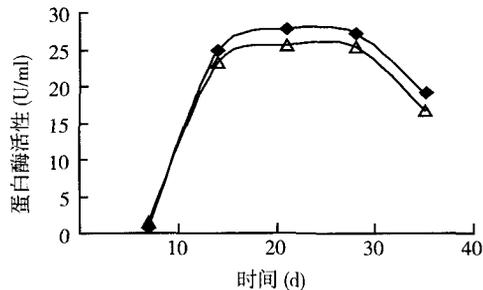
图 1 蓝藻厌氧发酵累积产气量的变化

Fig. 1 Cumulative gas production of blue algae during anaerobic fermentation

2.2 添加悬浮载体对发酵液中蛋白酶活性和纤维素酶活性的影响

分解性酶类的活性水平反映了分解性微生物的降解能力,在一定程度上也反映了蓝藻的分解效率。而对于富含蛋白质的蓝藻,蛋白酶的活性水平成为反映蓝藻分解效率的一个重要指标。在蓝藻的整个厌氧发酵过程中,发酵液中蛋白酶活性的变化为先升高后下降,14~28 d 时酶活性处于平稳阶段,第 21 d 时酶活性最高(图 2),这主要是由于分泌蛋白酶的微生物经历生长滞后期、对数生长期、生长平稳期和衰亡期所致。第 21 d 时,处理 2 的蛋白酶活性比处理 1 的蛋白酶活性(25.68 U/ml),提高了 8.6%,达显著水平($P < 0.05$)。可见,添加悬浮载体有利于分解性微生物与蓝藻物料的接触,增加了胞外蛋白酶的分泌,促进了蓝藻的分解。

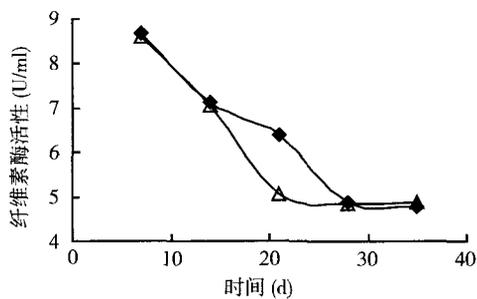
整个发酵过程中,纤维素酶活性呈下降趋势(图3),经统计分析,处理1与处理2之间纤维素酶活性差异不显著。



图注见图1注。

图2 蓝藻厌氧发酵液中蛋白酶活性的变化

Fig.2 Changes of proteinase activities in the anaerobic fermentation broth of blue algae



图注见图1注。

图3 蓝藻厌氧发酵液中纤维素酶活性的变化

Fig.3 Changes of cellulase activities in the anaerobic fermentation broth of blue

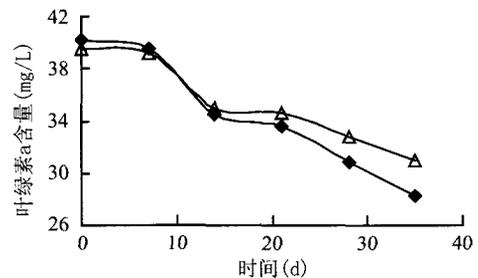
2.3 添加悬浮载体对发酵液中叶绿素 a 含量的影响

叶绿素 a 是藻类生物量的一个重要指标,其分解的效率在一定程度上也反映了藻类的分解效率。发酵液中叶绿素 a 含量的监测结果(图4)表明,经过 35 d 发酵,处理 1 中叶绿素 a 的消减率为 21.4%,而处理 2 为 29.8%。统计分析结果表明,发酵 14 d 后,处理 1 与处理 2 的叶绿素 a 含量存在显著差异 ($P < 0.05$)。可见,添加悬浮载体促进了蓝藻的分解,从而促进了叶绿素 a 的分解。

2.4 添加悬浮载体对发酵液中 VFA 含量的影响

VFA 是沼气发酵液化产酸阶段的主要产物,为形成甲烷提供了重要的前体物。VFA 的总体水平直接反映了有机物的降解程度。在蓝藻的整个厌氧

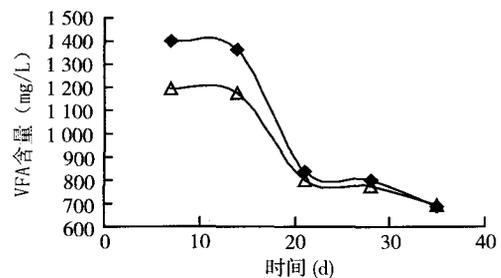
发酵过程中,发酵液中 VFA 总量基本呈下降趋势(图5),表明 VFA 被产甲烷菌大量利用。发酵前期,处理 2 的 VFA 总量显著高于处理 1 ($P < 0.05$),但发酵 21 d 后处理 2 的 VFA 总量与处理 1 趋于一致。可见,添加悬浮载体有利于促进发酵前期有机物的降解,提高产沼气速率。



图注见图1注。

图4 蓝藻厌氧发酵液中叶绿素 a 含量的变化

Fig.4 Changes of chlorophyll-a contents in the anaerobic fermentation broth of blue



图注见图1注。

图5 蓝藻厌氧发酵液中 VFA 的变化

Fig.5 Changes of volatile fatty acids in the anaerobic fermentation broth of blue algae

2.5 添加悬浮载体对 COD 消减的影响

COD 是衡量发酵液中可被氧化的有机物数量的一个重要参数,发酵前后 COD 的消减率反映了有机物的去除率。经过 45 d 的厌氧发酵,处理 1 的 COD 由初始的 47 884.8 mg/L 下降到 28 170.6 mg/L,消减率为 41.2%;处理 2 的 COD 由初始的 47 712.0 mg/L 下降到 25 654.7 mg/L,消减率为 46.2%。可见,添加悬浮载体对于提高蓝藻厌氧发酵程度是有利的,能促进发酵液 COD 的消减。

3 讨论

蓝藻厌氧发酵的第一阶段是由水解性细菌将复

杂的大分子有机物分解成小分子,再进而转化成挥发性脂肪酸。蓝藻富含蛋白质,含量高达38%~47%^[5],因此发酵液中蛋白酶活性的提高有利于蓝藻水解效率的提高,而添加悬浮载体能有效地提高发酵液中的蛋白酶活性。不加载体和加PE载体的发酵液蛋白酶活性均与其产气量呈显著的正相关 $[r_{处理1} = 0.8610 (P < 0.05); r_{处理2} = 0.8853 (P < 0.05)]$,这说明悬浮载体对发酵物的水解有很大的促进作用。

VFA是厌氧发酵研究中有机物降解工艺条件优劣的重要参数。添加悬浮载体有利于在蓝藻物料层富集微生物,促进蓝藻的分解,增加了VFA的产生,从而提高产气量和产气速率。相关性分析表明,不加载体、加PE载体的蓝藻厌氧发酵产气量均与发酵液中VFA的消减呈显著的正相关 $[r_{处理1} = 0.9030 (P < 0.05); r_{处理2} = 0.9436 (P < 0.05)]$ 。

PE载体具有比表面积大、耐生物降解、再利用性好、可控性强及成本低廉等优势,其具有的中空、多网格的圆柱体几何构型,克服了微生物只能在传统载体外部生长这一缺陷。通过反应器的气体式搅拌或液体式搅拌装置,促进载体的蠕动和碰撞,容易脱去老膜促进新膜的生长,载体不易堵塞,同时其材质稳定,可确保近10年不需更换,适合用于规模化的连续发酵工艺。总之,PE载体在促进蓝藻分解、提高蓝藻厌氧发酵效率方面有显著效果,而且具有可循环及规模化应用的优势,可应用于蓝藻无害化、工业化处理。

参考文献:

- [1] 张光生,王明星,叶亚新,等.太湖富营养化现状及其生态防治对策[J].中国农学通报,2004,20(3):235-237.
- [2] GUO L. Ecology: Doing battle with the green monster of Taihu Lake [J]. Science, 2007,317(5842): 1166.
- [3] YANG M, YU J, LI Z, et al. Taihu Lake not to blame for Wuxi's woes [J]. Science, 2008, 319(5860):158.
- [4] 李秉柏,施德堂,王志明.太湖蓝藻暴发的原因及对策建议[J].江苏农业科学,2007(6):336-339.
- [5] 钱玉婷,常志州,王世梅,等.水华蓝藻酸解制备复合氨基酸液的研究[J].江苏农业学报,2008,24(5):706-710.
- [6] 杨 苏,陈朝银,赵声兰,等.滇池蓝藻资源综合利用的研究进展[J].云南化工,2006,33(3):49-53.
- [7] 汪之和,施文正.蓝藻的综合开发利用[J].渔业现代化,2003(2):32-33.
- [8] 徐 锐,高天荣,EVEN P,等.蓝藻沼气发酵产甲烷潜力测定[J].云南师范大学学报,2007,27(5):35-38.
- [9] 胡 萍,严 群,宋任涛,等.蓝藻与污泥混合厌氧发酵产沼气的初步研究[J].环境工程学报,2009,3(3):559-563.
- [10] 韩士群,严少华,王震宇,等.太湖蓝藻无害化处理资源化利用[J].自然资源学报,2008,23(6):942-949.
- [11] 王寿权,严 群,阮文权.蓝藻猪粪共发酵产沼气及动力学研究[J].食品与生物技术学报,2008,27(5):108-113.
- [12] 刘海琴,宋 伟,高运强,等.水葫芦与蓝藻厌氧发酵产沼气研究[J].江苏农业科学,2008(3):254-257.
- [13] 杜 静,严少华,常志州,等.太湖蓝藻产沼气潜力及复合折流板反应器(ABR)工艺中试[J].江苏农业学报,2008,24(6):948-953.
- [14] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,1989:102-107.
- [15] SL78-94-1994 水质分析方法[S].
- [16] 中国科学院成都生物研究所《沼气发酵常规分析》编写组.沼气发酵常规分析[M].北京:北京科学技术出版社,1984:93-98.
- [17] 柳红东,张风华,李玉义,等.新疆玛纳斯河流域棉田土壤有机碳含量时空分异规律[J].干旱区资源与环境,2007,21(10):156-160.
- [18] 梁静谊,安鑫南,蒋建新,等.皂荚化学组成的研究[J].中国野生植物资源,2003,22(3):44-46.
- [19] SB/T 10317-1999 蛋白酶活力测定法[S].
- [20] NY/T 912-2004 饲料添加剂纤维素酶活力的测定分光光度法[S].
- [21] 任南琪,王爱杰.厌氧生物技术原理与应用[M].北京:化学工业出版社,2004:315.