

蓝藻厌氧发酵过程中若干指标的变化

王震宇^{1,2}, 韩士群¹, 严少华¹, 王荣富², 宋伟¹, 刘海琴¹

(1. 江苏省农业科学院资源与环境研究所, 江苏 南京 210014; 2. 安徽农业大学生命科学学院, 安徽 合肥 230036)

摘要: 采用批量发酵工艺进行厌氧发酵, 在 35 ℃ 条件下比较蓝藻单独发酵, 蓝藻与秸秆混合发酵 2 个处理的若干参数差异性及相关性。结果表明, 2 个处理的产气量与 pH 值之间有显著差异, 在发酵一段时间内, 产气量与化学需氧量 (COD) 有显著差异, 且产气量与挥发性脂肪酸 (VFA) 含量呈显著正相关。从产气量、pH 值、VFA 含量、碱度、COD 消减率等指标的变化来看, 以蓝藻与水稻秸秆混合作为原料进行厌氧发酵, 效果明显优于单独使用蓝藻进行厌氧发酵。

关键词: 蓝藻; 厌氧发酵; 指标

中图分类号: X524 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2008)05-0701-05

Variation of Several Indexes in Fermentation Process of Blue Algae

WANG Zhen-yu^{1,2}, HAN Shi-qun¹, YAN Shao-hua¹, WANG Rong-fu², SONG Wei¹, LIU Hai-qin¹

(1. Institute of Agricultural Resource and Environmental Sciences, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China; 2. School of Life Sciences, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: Several indexes in the fermentation process of blue algae fermented in two ways (separate fermentation, blue algae with rice straw mixed fermentation) at 35 ℃ were compared for their differences and correlations. There was significant difference between treatments in gas production and pH values. In a certain period of fermentation, the COD was significantly different from gas production, and gas production showed a positive relation with VFA. From the variations of biogas volume, pH, VFA, alkalinity and COD, the effect of blue-algae and rice straw as raw material in fermentation was better than that of blue-algae as raw material alone.

Key words: blue algae; anaerobic fermentation; fermentation index

近 10 多年来, 随着工农业的迅速发展, 人口剧增, 城市化加重, 环境受到严重污染, 许多水体的富营养化程度不断加剧, 引起蓝藻, 特别是微囊藻 (*Microcystis*) 的大量繁殖。2007 年太湖水体严重富营养化, 蓝藻形成的水华大量堆积在湖面, 导致无锡城市供水危机并严重破坏水体生态^[1]。为了应急, 当地采用人工和机械方法对蓝藻水华进行清除。这种方法能大量去除湖泊蓝藻水华, 而且能降低水体营养

水平, 可在水华蓝藻大量堆积的区域快速达到改善水环境的目的^[2]。但是打捞出来的蓝藻, 由于其量大且含水量高, 给后期处置带来了极大困难。

目前, 有人想利用蓝藻提取藻蓝蛋白^[3]、藻多糖^[4]及 γ -亚油酸^[5], 但其研究尚未进行产业化利用。为了解决巨量处置难题, 本研究拟探索水华蓝藻资源化利用的途径, 并试图探明蓝藻厌氧发酵过程中几种参数变化的规律, 从而为工程化运用厌氧发酵处理蓝藻提供参考依据。

1 材料与方 法

1.1 材 料

发酵用蓝藻取自太湖, 经测定总固体 (TS) 含量为 7.30%; 水稻秸秆取自江苏省农业科学院粮食作

收稿日期: 2008-08-18

基金项目: 江苏省社会发展项目太湖专项 (BS2007116); 江苏省农业科技自主创新资金项目 [CX(07)602]

作者简介: 王震宇 (1981-), 男, 安徽庐江人, 硕士研究生, 研究方向为环境生物物理学。

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

物研究所,粉碎后测定 TS 为 91.18%。发酵菌种,前期蓝藻厌氧发酵沼液为接种物,TS 为 2.07%,pH 为 7.16。

1.2 方法

厌氧消化罐采用 2.5 L 玻璃瓶,采用排水法收集气体,用量筒直接读数,每天定时记录产气量。在培养箱中控温(35 ℃)发酵,试验时间 32 d。试验设 2 个处理,3 个平行,处理 1:鲜藻 0.25 kg、沼液 1.0 L、水 0.5 L;处理 2:鲜藻 0.25 kg、沼液 1.0 L、水稻秸秆 0.02 kg。用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调节 pH 值至 7.5 左右,每罐加入 ZnSO_4 1.5 g^[6]。

测试项目及方法,总固体(TS)含量采用常规分析法,测定发酵前原料的 TS。pH 采用 pHS-25 型 pH 计定期测定料液的 pH 值。碱度采用溴甲酚绿-甲基红指示剂滴定法分析,定期测定料液碱度。挥发性脂肪酸(VFA)总量采用比色测定法,定期测定料液中挥发性脂肪酸含量。化学需氧量(COD)采用重铬酸盐法,定期监测料液中 COD 的消减情况。

2 结果

2.1 不同处理产气量的变化

图 1 显示,两个处理分别在发酵后 3 d 和发酵后 4 d 到达第一个产气高峰,发酵后 10 d 左右到达第二个产气高峰,从发酵 15 d 起经历一个相对较长的平稳期后,产气量在最后 5 d 逐步下降。32 d 发酵期内处理 1、处理 2 的产气量分别为 9.62 L、18.30 L,平均日产气量分别为 0.30 L/d、0.57 L/d,说明处理 2 无论是产气量还是产气速率均高于处理 1。由于试验采用的是蓝藻发酵沼液作为接种物,在发酵 1 d 时,产气量分别为 0.33 L 和 0.48 L,都接近平均日产气量,说明 2 个处理的厌氧发酵启动比较快。忽略水稻秸秆和接种沼液的产气贡献,处理 1 和处理 2 中干藻产气潜力为 0.53 L/g 和 1.03 L/g,远高于单独水稻秸秆的厌氧发酵产气水平(0.14 ~ 0.16 L/g)^[7],说明蓝藻在厌氧消化不同处理中产气量都比较好,可见蓝藻是理想的发酵原料。

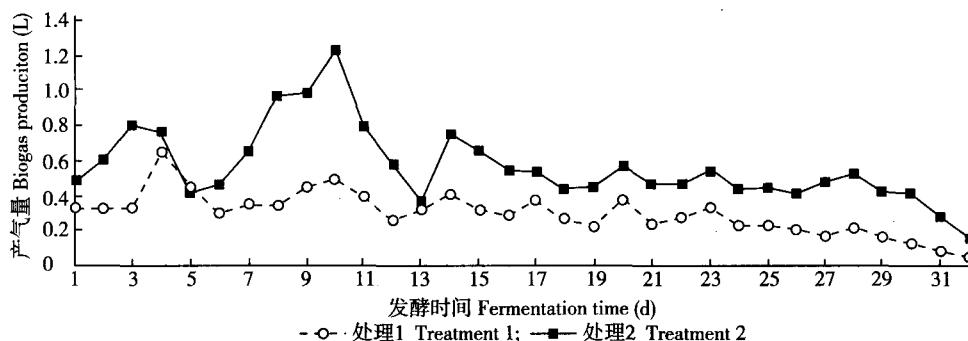


图 1 蓝藻不同发酵时间及不同处理产气量的变化

Fig. 1 Biogas production of differently treated blue algae

2.2 发酵液 pH 值及碱度的变化

2.2.1 pH 值 表 1 显示:发酵启动时,处理 1 和处理 2 的 pH 值不断下降,分别从发酵后 1 d 的 8.19 和 7.70 降到 7.34 和 7.17,说明材料在发酵后 4 d 内不断酸化,产酸菌大量繁殖,但 pH 值始终没有超出 5.50 这一水解酸化的允许范围^[8],说明前期装罐调节 pH 值是必须的。从发酵后 5 d 开始直到发酵试验结束,两个处理的 pH 值都比较稳定,处理 1 的 pH 值分布在 7.45 到 8.01 区间,处理 2 的 pH 值分布在 7.28 到 7.72 区间,大多数集中在 7.50 左右,

没有大的波动,表明产甲烷反应的正常进行避免了氢和酸的积累,使 pH 值稳定在适宜的范围内。2 个处理相比,在发酵全过程中,处理 1 的 pH 值变化范围在 8.19 至 7.34 之间,处理 2 的 pH 值变化范围在 7.72 至 7.28 之间,明显小于处理 1 的变化幅度,说明处理 2 的发酵过程运行更平稳。从蓝藻发酵过程 pH 值的整体变化情况看,处理 1 和处理 2 的 pH 值均集中在 8.20 至 7.20 之间,始终处于厌氧发酵 pH 值的正常变化内,表明两个处理的发酵系统都是稳定可靠的。

表1 蓝藻不同发酵时间及不同处理 pH 值的变化

Table 1 The changes of pH value of differently treated blue algae with fermentation time

处理 Treatment	发酵时间 Fermentation time (d)															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	13	16	19	22	27	32
	pH															
1	8.19	7.51	7.44	7.34	7.74	8.01	7.91	7.79	7.76	7.65	7.59	7.45	7.61	7.63	7.68	7.75
2	7.70	7.37	7.24	7.17	7.47	7.72	7.64	7.67	7.56	7.51	7.45	7.28	7.42	7.53	7.42	7.41

2.2.2 碱度 表2显示:蓝藻发酵不同处理的碱度都在发酵后7 d和10 d出现高峰,分别为710 mmol/L和770 mmol/L,这是由于在反应发酵过程中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 大量存在的缘故,后来有挥发性脂肪酸的不断产生与消耗,使缓冲体系的碱度不断

下降,最后达到稳定和平衡。在整个发酵过程中,2个处理的碱度变化范围都在210 mmol/L至770 mmol/L之间,2个处理碱度变化在总体上是一致的,即先平稳后升高,有一个小的回落后再升高,最后降低至逐渐平稳。

表2 蓝藻不同发酵时间及不同处理碱度的变化

Table 2 The changes of alkalinities of differently fermented blue algae with fermentation time

处理 Treatment	发酵时间 Fermentation time (d)															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	13	16	19	22	27	32
	碱度 Alkalinity (mol/L)															
1	290	290	310	260	320	370	610	710	550	790	410	420	420	350	340	280
2	230	210	230	230	280	290	570	590	500	630	370	370	410	340	330	270

2.3 发酵液挥发性脂肪酸总量的变化

试验中发现,在整个发酵过程中,挥发性脂肪酸总量变化趋势是先升高后下降,达到最低值后再升高,最后缓慢下降,出现了很明显的两个波峰且两个处理趋势一致。表3显示,在发酵开始后4 d内,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,对厌氧缓冲系统产生很大的影响,表2中碱度的变化可以印证这一点。但是随着反应的进行,从发酵后6 d开始,挥发性脂肪酸被产甲烷菌大量利用,最后在两种反应间达成平衡。随

着有机物的不断被分解利用,从发酵后9 d开始挥发性脂肪酸不断增加,至发酵后16 d时挥发性脂肪酸开始逐渐平稳下降。处理1的挥发性脂肪酸变化范围为235~4353 mg/L;处理2的变化范围为235~4582 mg/L;在发酵过程中,处理2的挥发性脂肪酸始终大于处理1,这是由于加入到处理2的水稻秸秆参加了发酵过程,说明加入的水稻秸秆在分解过程中为体系增加了挥发性脂肪酸,对蓝藻厌氧发酵的进行是有贡献的。

表3 蓝藻不同发酵时间及不同处理挥发性脂肪酸(VFA)的变化

Table 3 The changes of VFAs of differently treated blue algae with fermentation time

处理 Treatment	发酵时间 Fermentation time (d)															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	13	16	19	22	27	32
	VFA (mg/L)															
1	1286	1614	1943	2053	1542	235	235	840	593	3350	3378	4353	3715	3276	2275	1764
2	1505	1834	2162	2272	1951	963	235	1580	1086	3118	4049	4582	4249	4013	3117	2132

2.4 发酵料液中化学需氧量的变化

蓝藻厌氧发酵过程中,2 个处理化学需氧量的变化趋势均为先降低再回升,最后逐渐下降。表 4 显示,处理 1 化学需氧量分别在发酵后 3 d 和 6 d 出现短暂的升高,随后则逐渐降低,可能是有机物被大量分解,带来发酵罐化学需氧量的升高。在整个发酵过程中化学需氧量最大值为 24 899 mg/L,试验结束时化学需氧量为 5 816 mg/L,其平均削减率达到 1.098 g/(L·d);处理 2 化学需氧量在发酵后 7

d 开始大幅度升高,到发酵后 9 d 开始回落,在整个发酵过程中化学需氧量最大值为 22 982 mg/L,试验结束时化学需氧量为 4 920 mg/L,其平均削减率达到 1.505 g/(L·d)。2 个处理相比较,处理 1 的削减率达到 69.34%,处理 2 的削减率达到 78.62%,在同样的时间下处理 2 消化效果明显好于处理 1,表明水稻秸秆的加入,对于提高蓝藻厌氧发酵程度是有利的。

表 4 蓝藻不同发酵时间及不同处理化学需氧量(COD)的变化

Table 4 The changes of COD of differently treated blue algae with fermentation time

处理 Treatment	发酵时间 Fermentation time (d)															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	13	16	19	22	27	32
	COD (10 ⁴ mg/L)															
1	1.90	1.75	2.49	2.09	0.62	1.35	1.19	1.44	1.33	1.40	1.13	1.14	1.19	1.02	0.87	0.58
2	2.30	2.04	1.53	1.45	0.88	0.40	1.31	1.32	1.77	1.43	1.34	0.95	0.89	0.81	0.70	0.49

3 讨论

3.1 产气量、pH 值和碱度的差异性及相关性

厌氧反应器中的混合液含有多种成分,特别是一些弱酸弱碱盐类物质,如消化液中的 CO₂ 及 NH₃, NH₄⁺ 一般是以 NH₄HCO₃ 存在,所以碳酸氢盐与碳酸(H₂CO₃)组成缓冲溶液,这就使反应器成为一个酸碱缓冲器,碱度是发酵液缓冲系统的表现,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^[8,9]。碱度可以预示发酵体系的稳定性和揭示厌氧发酵潜在失败的可能性,它和有机酸共同控制着环境 pH 值的变化,所以在厌氧发酵过程中,我们也监控了不同处理碱度的变化。通过对数据的统计分析:处理 2(蓝藻+秸秆)的产气量和 pH 值与处理 1(蓝藻单独发酵)相比差异显著($P < 0.01$),但是无法看出产气量与 pH 值、碱度的相关性。

3.2 挥发性脂肪酸的差异性分析及其与产气量变化的相关性

在微生物厌氧发酵过程中,挥发性脂肪酸不仅是一种不可缺少的营养成分,而且在于这些有机酸是厌氧发酵研究中有有机物降解工艺条件优劣的重要

参数。通过对数据的统计分析,处理 2 的产气量和挥发性脂肪酸与处理 1 相比差异无统计学意义($P > 0.05$),但是处理 2 的产气量与挥发性脂肪酸表现出极显著的正相关($r = 0.897^{**}$),产气量的变化完全可以用来表征挥发性脂肪酸的变化。并且在发酵过程中,挥发性脂肪酸的积累在一定范围内没有导致发酵过程受阻^[10]。

3.3 化学需氧量的差异性比较及其与产气量变化的相关性

在化学需氧量、处理程度和产气量三者之间存在着平衡关系。研究表明,较高的有机负荷可获得较大的产气量,但是处理程度会降低^[8]。统计分析结果表明,处理 2 的化学需氧量与处理 1 相比差异有统计学意义,但是无法看出产气量与发酵液化学需氧量的相关性($r = 0.321$),可能产气量与发酵液的化学需氧量变化量有关。试验过程中,在没有降低化学需氧量削减率且满足一定处理程度的同时,没有导致挥发酸的积累,挥发酸的生成及消耗不致失调,其中处理 2 的有机负荷是合适的,保持了蓝藻厌氧发酵过程中系统的平衡。

从产气量、pH 值、挥发性脂肪酸、碱度、化学需氧量削减率来看,蓝藻与水稻秸秆混合发酵的指标变化优于单独蓝藻发酵。其中处理 1 和处理 2 的产气量与 pH 值之间均有显著差异,在发酵一段时间

内,产气量与化学需氧量之间有极显著相关性($r = 0.897$)。因此,以蓝藻和水稻秸秆混合作为原料,进行厌氧发酵,效果明显好于单独使用蓝藻进行厌氧发酵。

参考文献:

- [1] 朱 喜. 太湖蓝藻大爆发的警示和启发[J]. 上海企业,2007,7(2):7-13.
- [2] SHEN Y W, LIU Y D, WU G Q, et al. Mechanical removal of heavy cyanobacterial bloom in the Hyper-eutrophic lake dianchi [J]. Acta Hydrobiology Sinica,2004,28(2):131-136.
- [3] 张成武,殷志敏. 藻胆蛋白的开发与利用[J]. 中国海洋药物,1995,55(3):52-53.
- [4] 汪之和,施文正. 蓝藻的综合开发利用[J]. 渔业现代化,2003,2(1):32-33.
- [5] HAN Q G, SHEN Y W, HU Z L, et al. Studies on linolenic acid content analysis and separation methods from blue-green algae in dianchi lake[J]. Biotechnology,2004,14(5):50-52.
- [6] 张 涵,李文哲. 微量金属元素添加频率对牛粪厌氧发酵细菌种类的影响[J]. 农机化研究,2006,6(2):173-175.
- [7] 徐曾符. 沼气工艺学[M]. 北京:农业出版社,1981:76-99.
- [8] 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,2004:56-102.
- [9] 马溪平. 厌氧微生物学与污水处理[M]. 北京:化学工业出版社,2005:33-38.
- [10] 边炳鑫,赵由才. 农业固体废物的处理与综合利用[M]. 北京:化学工业出版社,2005:57-98.