

互花米草厌氧发酵产沼气初步试验研究

李继红¹, 杨世关^{1,2}, 郑 正¹, 宋华民², 孟 卓¹, 邹星星¹

(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, 江苏 南京 210093; 2. 农业部农村可再生能源重点开放实验室, 河南农业大学, 河南 郑州 450002)

摘 要:互花米草是一种分布在潮间带的耐盐耐淹的优势高等植物, 具有很高的生产力, 每年高达 3 154.8 g·dw·m⁻² 以上, 作为外来物种其生态入侵问题受到了广泛关注。为了对其进行资源化利用, 采用 35 ℃ 批量发酵的方式, 研究了 6%、10% 和 15% 3 个总固体 (TS) 浓度条件下其厌氧发酵产气特性, 并且在 TS 浓度均设定为 6% 条件下, 开展了辐照剂量为 5 kGy 时 γ -射线辐照预处理对其厌氧发酵产气效果的影响试验, 以及互花米草与土豆按 4:1 和 6:1 (以 TS 计) 配比时混合厌氧发酵试验。结果表明, 3 个 TS 浓度水平下互花米草都可以顺利进行厌氧发酵, γ -射线辐照处理使互花米草厌氧发酵累积产气量提高了 9.1%, 4:1 和 6:1 的混合原料以及互花米草的产气率分别为 293.4、263.4、228.9 mL·g⁻¹ TS。

关键词:互花米草; 厌氧发酵; γ -射线辐照预处理; 混合发酵

中图分类号:S216.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)03-1254-05

Pilot Study on Anaerobic Digestion of *Spartina alterniflora* to Produce Biogas

LI Ji-hong¹, YANG Shi-guan^{1,2}, ZHENG Zheng¹, SONG Hua-min², MENG Zhuo¹, ZOU Xing-xing¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control & Resources Reuse, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Key Laboratory of Renewable Energy, Ministry of Agriculture, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Smooth cordgrass (*Spartina alterniflora*), a salt-marsh plant distributing in intertidal flats with annual production as high as 3 154.8 g·dw·m⁻², has received great attention due to its ecological invasion. The purposes of this study were to evaluate anaerobic digestibility and biogas yields of *S. alterniflora* using batch anaerobic digestion experiments performed at 35 ℃ at total solids (TS) of 6%, 10% and 15%, respectively, and to evaluate the effects of γ -ray irradiation pretreatment at dose of 5 kGy and co-digestion with *S. alterniflora* and potato on promoting anaerobic digestion efficiency of *S. alterniflora* by batch anaerobic digestion experiments performed at 35 ℃ at the constant TS of 6%. The cumulative biogas yields of 228.9, 177.4 and 155.3 mL·g⁻¹ TS were achieved after 33 days of digestion at 6%, 10% and 15% of TS, respectively. The cumulative biogas yield of *S. alterniflora* pretreated by γ -ray irradiation reached 249.9 mL·g⁻¹ TS, which increased by 9.1% than that of the control with 228.9 mL·g⁻¹ TS. Furthermore, the cumulative biogas yields of co-digestion at *S. alterniflora* to potato ratios of 4:1 and 6:1 (on TS basis) reached 293.4 and 263.4 mL·g⁻¹ TS, respectively, which increased by 28.2% and 15.1% than that of the control. The results indicate that *S. alterniflora* can be transformed into clean energy by anaerobic digestion and both γ -ray irradiation pretreatment and co-digestion with potato can promote the anaerobic digestibility of *S. alterniflora*.

Keywords: *Spartina alterniflora*; anaerobic digestion; γ -ray irradiation pretreatment; co-digestion

互花米草 (*Spartina alterniflora*) 是分布在沿海潮间带的耐盐耐淹的多年生 C₄ 草本植物, 具有很高的生产力, 植株高 1~3 m, 地上植株密度为 200~600 株·

m⁻², 每年干物质产率高达 3 154.8 g·m⁻²[1-2]。互花米草原产于美洲大西洋沿岸, 1979 年由美国引入我国, 1982 年开始在江苏省的一些县引种, 之后迅速扩张到浙江、福建、山东和上海等省市。目前江苏是我国互花米草分布面积最大的省份, 其沿海滩涂的互花米草盐沼分布面积已达 12 500 hm²[3]。

互花米草在保护我国海岸带生态环境中发挥了积极的作用, 在侵蚀型海岸起到消浪护岸作用, 在淤

收稿日期: 2007-08-14
基金项目: 中国博士后科学基金 (20060400277); 江苏省博士后科研资助计划 (0602016B)
作者简介: 李继红 (1972—), 女, 河南禹州人, 博士生, 从事生物质厌氧生物转化技术研究。E-mail: yzlijihong@163.com
通讯作者: 郑 正 E-mail: zzheng@nju.edu.cn

长型海岸起到保滩促淤作用,体现出了良好的工程效益。但是,近几年互花米草在一些地区出现了快速扩张的现象,对其他生态系统的生存构成了威胁。因此,互花米草已被我国列入外来入侵生物名单。针对当前对互花米草的讨伐,唐廷贵研究指出,互花米草原产地北美大西洋海岸与我国海岸带东部纬度带相同,其水、热条件基本一致,因而引种后在人工的驯化、管理下已成为我国的归化种。出现目前繁殖过快的现象是水体富营养化污染的结果,而不是生态入侵^[4]。

无论孰是孰非,摆在我们面前的一个不争事实是:互花米草已经成为我国沿海滩涂地区一个主要的生物物种,虽然近几年带来了一系列的问题,但它在保护海岸、促淤造滩等方面也发挥了不可替代的作用。因此,如何合理地开发利用它才是当务之急。基于这一考虑,本文开展了通过厌氧发酵的方式将其转化为清洁能源加以利用的研究,并探索了采用 γ -射线辐照预处理,以及与土豆进行混合发酵提高其厌氧转化效率的方法,以期为合理开发利用这一丰富的生物质资源寻找一条可行的技术途径。

1 材料和方法

1.1 试验材料

试验所用原料主要为互花米草和土豆,其中互花米草于 2006 年 8 月取自江苏省盐城市大丰县川东闸海滩,两种原料的成分组成见表 1。

1.2 试验设计

试验采用批量发酵方式进行,采用 150 mL 锥形瓶作为厌氧反应器,并将其放入摇床内,设定摇床温度为 35 ℃,采用排水法收集沼气,试验装置见图 1。

表 1 互花米草和土豆特性 (均值±偏差)
Table 1 Characteristics of *S. alterniflora* and potato (mean±deviation)

成分	互花米草	土豆
C/%	37.41±0.09	36.29±0.03
H/%	5.53±0.07	6.04±0.02
N/%	0.64±0.02	1.00±0.05
S/%	0.23±0.01	0.09±0.00
O/%	56.20±0.14	56.60±0.16
TS/%	84.01±0.11	20.06±0.06
VS/%	73.30±0.07	19.31±0.05
Ash/%	10.71±0.04	0.75±0.05
K/mg·kg ⁻¹	8 063±12	—
Na/mg·kg ⁻¹	22 683±25	—
Ca/mg·kg ⁻¹	2 939±7	—
Mg/mg·kg ⁻¹	3 239±13	—



图 1 试验装置示意图
Figure 1 Sketch map of the tester

试验前首先将米草进行揉切处理,将土豆粉碎成浆。试验共分 3 组,第一组是互花米草单一原料发酵,包括 3 个总固体 (TS) 浓度水平,分别是 6%、10%和 15%;第二组采用的发酵原料为经过 γ -射线辐照预处理的互花米草,料液 TS 浓度为 6%。第三组是互花米草与土豆混合发酵,设 2 个配比,互花米草和土豆的配比 (以 TS 计) 分别是 4:1 和 6:1,料液 TS 浓度为 6%。上述每个试验均设 3 个平行。按上述配置装填原料后,加 60 g 厌氧发酵液作为接种物,发酵液取自本实验室处理玉米秆的厌氧反应器,最后向每个反应瓶内加水使料液总量达到 120 g。

1.3 测试方法

TS、挥发性固体 (VS) 和灰分 (Ash) 采用标准方法测定^[9]。

C、H、N、S 采用德国 Elementor Vario MICRO 元素分析仪进行测定。

K、Na、Ca、Mg 等元素采用美国 Jarrell-Ash company 生产的 J-A1100 型电感耦合等离子体直读光谱仪 (ICP-AES) 进行测定。

2 结果与分析

2.1 料液浓度对互花米草产气效果的影响

试验总共进行了 33 d,在这期间 3 个 TS 浓度水平下互花米草厌氧发酵日产气量的变化情况见图 2。

由图 2 可以看出,3 个 TS 浓度水下,互花米草厌氧发酵产气量呈现出相似的变化规律,在第 10 d 左右出现一个产气高峰,然后快速下降,在第 15 d 左右产气率降至谷底,接下来在出现一个小幅回升后开始下降。TS 浓度在 6%、10%和 15%条件下产气高峰出现的时间依次为第 8 d、第 10 d 和第 11 d,说明随着

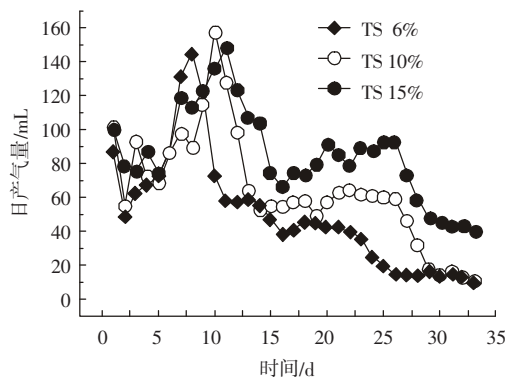


图2 不同TS浓度下互花米草厌氧发酵日产气量(均值)

Figure 2 Daily biogas yield of *S. alterniflora* at different TS ($n=3$)

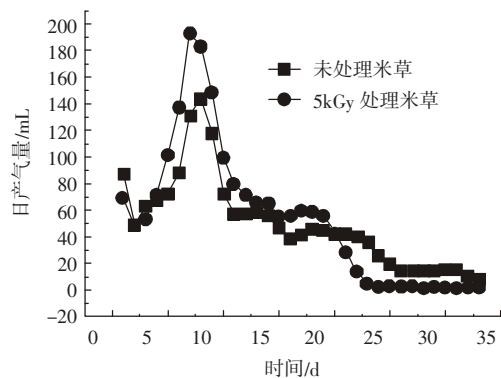
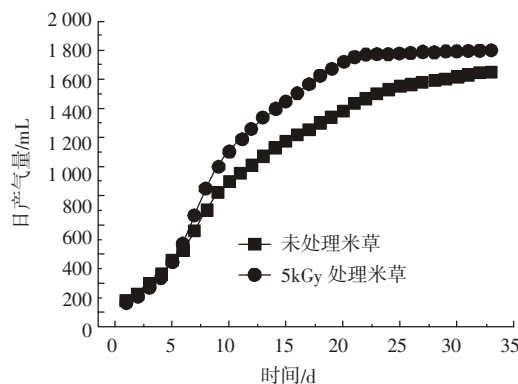
发酵料液浓度的增加,产气高峰出现的时间向后推迟。这应该与挥发性脂肪酸(VFA)造成的抑制作用有关。此外,在33 d的发酵时间内,6%、10%和15% 3个TS浓度下的原料产气率分别为228.9、177.4、155.3 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ TS,即随着原料浓度的增加,原料的产气率呈下降趋势,这一方面与VFA的抑制作用有关,另一方面也与高浓度原料产气周期长有关。朱洪光等在中温和TS为5%的条件下降解互花米草得到的产气率为200 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ TS^[6],比本试验结果略低,造成这种差别的主要原因可能与所使用原料的生长期不同有关,本试验所用米草是在8月份采集的,而他们的试验原料采集时间为11月份。试验过程中还发现,配置超过15%的TS浓度已很困难。因此,互花米草单独发酵情况下,前期不采取堆沤等预处理措施的话,很难再提高发酵料液的配比浓度。

2.2 γ -射线辐照预处理对互花米草产气效果的影响

为了提高互花米草的厌氧生物降解性能,试验过程中采用辐照剂量为5kGy的 ^{60}Co -射线对互花米草进行了辐照预处理。处理后的原料日产气量和累积产气量与未处理原料相比都产生了明显的变化,见图3和图4。

由图3和图4可以看出,采用 γ -射线辐照预处理原料的产气效果明显好于对照。处理原料及对照的最高日产气量分别为184和145 mL,根据添加的TS量为7.2 g可求得单位原料的最高日产气量分别为25.6 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ TS和20.2 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ TS,前者比后者提高了26.8%;处理原料的累积产气量为249.9 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ TS,对照为228.9 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ TS,前者比后者提高了9.1%。

由图4还可看出,原料经 γ -射线辐照预处理后其降解速率提高,发酵进行到第20 d,处理原料的累积产气量已占到33 d发酵周期累积产气量的

图3 γ -射线辐照预处理互花米草与对照日产气量比较(均值)Figure 3 Comparison of daily biogas yield of *S. alterniflora* by γ -ray irradiation pretreatment with the control ($n=3$)图4 γ -射线辐照预处理互花米草与对照累积产气量比较(均值)Figure 4 Comparison of cumulative biogas yield of *S. alterniflora* by γ -ray irradiation pretreatment with the control ($n=3$)

95.9%,而对照组则为84.2%。 γ -射线辐照预处理之所以能够提高木质纤维原料的产气效果,是因为 γ -射线辐射使纤维素发生了解聚,同时使纤维素的结构变得疏松,活性增进,可及性提高^[7]。

2.3 混合发酵对互花米草产气效果的影响

互花米草和土豆按4:1和6:1配比进行混合发酵的产气情况见图5和图6。

图5所示试验结果表明,在发酵启动初期,混合发酵日产气量比互花米草日产气量高出2.5倍左右,但是其下降速度也非常快,在第3 d就降至了和互花米草相当的水平。这主要跟添加土豆后使发酵料液中易生物降解成分大幅度提高有关,其快速下降则主要跟VFA的积累和水溶性有机物的快速消耗有关。第3 d以后,无论是混合发酵还是互花米草单独发酵的日产气量都呈增加趋势,而且之后日产气量表现出相似的变化规律。在第8 d左右达到产气高峰,到第13 d左右产气高峰结束,之后产气进入相对稳定的阶段。在产气高峰期,混合发酵的产气效果明显好于互

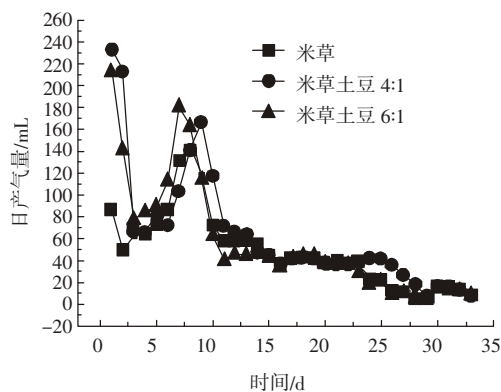


图5 互花米草和土豆混合发酵与对照日产气量比较 (均值)

Figure 5 Comparison of daily biogas yield of co-digestion of *S. alterniflora* and potato with digestion of the control ($n=3$)

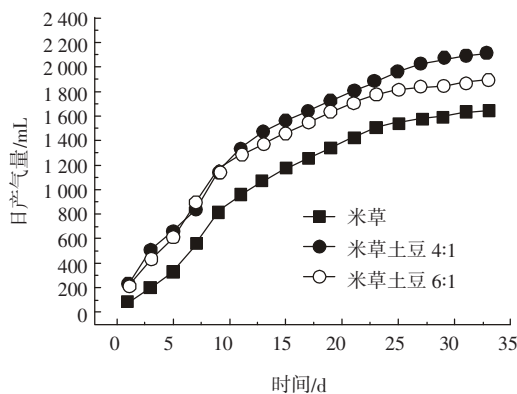


图6 互花米草和土豆混合发酵与对照累积产气量比较 (均值)

Figure 6 Comparison of cumulative biogas yield of co-digestion of *S. alterniflora* and potato with digestion of the control ($n=3$)

花米草。混合比为 4:1 和 6:1 的混合原料以及互花米草单一原料在产气高峰期的最高日产气量分别为 23.2、25.0、20.1 mL·g⁻¹ TS。

从图 6 可以看出,两个混合发酵的累积产气量都高于互花米草,混合比为 4:1 和 6:1 的混合原料发酵以及互花米草单独发酵的单位原料产气量分别为 293.4、263.4、228.9 mL·g⁻¹ TS,说明混合发酵的产气效果优于单一原料发酵。Kaparaju 等在研究土豆渣和猪粪混合发酵的过程中也得出了相似的结论:在有机负荷均为 2 kgVS·m⁻³·d⁻¹,土豆添加比例为 10%~20% 的情况下,土豆与猪粪混合发酵的甲烷产率为 0.3~0.33 m³·kg⁻¹ VS,而猪粪单独发酵的甲烷产率仅为 0.13~0.15 m³·kg⁻¹ VS^[8]。Parawira 等研究发现,土豆与甜菜混合厌氧发酵的累积甲烷产量较土豆和甜菜单独发酵分别提高了 31%~62% 和 6%~31%^[9]。致使混合发酵产气率提高的原因可能有二,一是土豆的生物降解率

高于互花米草,二是互花米草和土豆之间产生了协同效应,主要体现为混合发酵平衡了原料的营养物质,由表 1 可以看出互花米草的 C/N 高于土豆,而且土豆快速产酸发酵产生的 VFA 可以破坏互花米草的木质纤维结构,提高其纤维素的生物降解率^[10]。

虽然互花米草的 Na、K、Ca 和 Mg 等碱金属和碱土金属的含量较高,但是试验过程中并没有发现这些金属离子对发酵产生抑制现象。根据 Speece 提出的这些阳离子对厌氧发酵的抑制标准,当发酵液所含 Na⁺、K⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺浓度分别处于 3 500~5 500、2 500~4 500、2 500~4 500、1 000~1 500 mg·L⁻¹ 范围内时,对厌氧发酵构成中等抑制^[11],而根据表 1 所示这些金属元素的含量进行推算,即使这些金属全部进入液体的话,也远达不到上述抑制范围。但在连续发酵条件下会不会产生这些金属离子的累积现象还需进一步研究。

3 结论

(1) 在 TS 浓度为 6%~15% 的范围内,互花米草都能顺利进行厌氧发酵。

(2) 互花米草的化学结构是限制其厌氧发酵转化效率的主要因素,通过 γ -射线辐照预处理可以破坏这种结构,从而提高其厌氧转化效率和转化速度。

(3) 互花米草与土豆等易生物降解原料进行混合发酵可以显著提高其产气效率。因此,混合发酵可以作为提高其厌氧转化效率的一个有效措施。

参考文献:

- [1] 钦佩,谢民,陈素玲,等. 苏北滨海废黄河口互花米草人工植被贮能动态[J]. 南京大学学报, 1994, 7(3): 488-493.
QIN P, XIE M, CHEN S L, et al. The dynamics of energy content in artificial vegetation of *Spartina alterniflora* in Binhai county, Jiangsu province [J]. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 1994, 7 (3): 488-493.
- [2] 钦佩,安树青,颜京松. 生态工程学[M]. (第二版), 南京: 南京大学出版社, 2002.
QIN P, AN S Q, YAN J S. Science of ecological engineering[M]. (Edition 2), Nanjing: Nanjing University Press, 2002.
- [3] 李加林. 互花米草海滩生态系统及其综合效益——以江浙沿海为例[J]. 宁波大学学报(理工版), 2004, 17(1): 38-42.
LI J L. *Spartina alterniflora* tidal land ecosystem and its integrative benefits—a case study of Jiangsu and Zhejiang coast[J]. *Journal of Ningbo University (Natural Science & Engineering Edition)*, 2004, 17(1): 38-42.
- [4] 唐廷贵, 张万钧. 论中国海岸带大米草生态工程效益与生态入

1258	李继红等:互花米草厌氧发酵产沼气初步试验研究	2008年 5月
侵”[J]. 中国工程科学, 2003,5(3): 15-20.	Press, 2005.	
TANG T G, ZHANG W J. A discussion of ecological engineering bene- fits of <i>Spartina</i> spp and its ecological invasion[J]. <i>Engineering Science</i> , 2003,5(3): 15-20 .	[8] Kaparaju P, Rintala J. Anaerobic co-digestion of potato tuber and its in- dustrial by-products with pig manure [J]. <i>Resources Conservation and Recycling</i> , 2005, 3: 175-188.	
[5] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.	[9] Parawira W, Murto M, Zvauya R, et al. Anaerobic batch digestion of sol- id potato waste alone and in combination with sugar beet leaves [J]. <i>Re- newable Energy</i> , 2004, 29: 1811-1823.	
HE Y L. Anaerobic bio-treatment of wastewater [M]. Beijing: Chinese Light Industry Press, 1999.	[10] YuY, Park B S, Hwang S. Co-digestion of lignocellulosics with glucose using thermophilic acidogens [J]. <i>Biochemical Engineering Journal</i> , 2004, 18: 225-229.	
[6] 朱洪光, 陈小华, 唐集兴. 以互花米草为原料生产沼气的初步研 究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(5): 201-204.	[11] Rettmann 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.	
ZHU H G, CHEN X H, TANG J X. Pilot study on employing <i>Spartina al- terniflora</i> as material for producing biogas by biogasification[J]. <i>Trans- actions of the Chinese Society of Agricultural Engineering</i> , 2007, 23(5): 201-204.	Rettmann B E, McCarty P L. Environmental biotechnology: principles and applications [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2004.	
[7] 陈洪章. 纤维素生物技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.		