

中文核公期刊/CSCD

请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

添加硒、钨元素对猪粪厌氧发酵的促进机制

陈彪, 郭绍英, 陈芳, 黄婧, 肖艳春

引用本文:

陈彪,郭绍英,陈芳,等.添加硒、钨元素对猪粪厌氧发酵的促进机制[J].农业环境科学学报,2020,39(6):1380-1388.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1189

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

碱预处理稻秆与猪粪混合厌氧发酵特性研究

付嘉琦,夏嵩,陈小平,付尹宣,晏恒,吴九九 农业环境科学学报.2018,37(6):1255-1261 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1498

三种添加剂对猪粪厌氧干发酵的影响

李丹妮,张克强,梁军锋,高文萱,孔德望,杜连柱 农业环境科学学报.2019,38(8):1777-1785 https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0587

麦秸生物炭添加对猪粪中温厌氧发酵产气特性的影响

许彩云, 靳红梅, 常志州, 杜静, 黄红英, 艾玉春, 周立祥 农业环境科学学报. 2016, 35(6): 1167-1172 https://doi.org/10.11654/jaes.2016.06.020

醋糟与猪粪、鸡粪不同配比的 厌氧共消化产气潜力研究

周冠男, 陈琳, 郑涛, 周政忠, 袁浩然 农业环境科学学报. 2019, 38(6): 1357-1364 https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1329

猪粪厌氧发酵消化液回流体系微生物群落结构特征与产气关系研究

孔德望,张克强,房芳,高文萱,梁军锋,梁雨,杜连柱 农业环境科学学报.2018,37(3):559-566 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1241



关注微信公众号,获得更多资讯信息

陈 彪, 郭绍英, 陈 芳, 等. 添加硒、钨元素对猪粪厌氧发酵的促进机制[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(6): 1380-1388. CHEN Biao, GUO Shao-ying, CHEN Fang, et al. Stimulation mechanisms of trace elements selenium and tungsten on anaerobic fermentation of swine manure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(6): 1380-1388.



添加硒、钨元素对猪粪厌氧发酵的促进机制

陈彪¹,郭绍英²,陈 芳³,黄 靖¹,肖艳春^{1,3*}

(1. 福建省农业科学院农业工程技术研究所, 福州 350003; 2. 武夷学院福建省生态产业绿色技术重点实验室, 福建 武夷山 354300; 3. 福建技术师范学院近海流域环境测控治理福建省高校重点实验室, 福建 福清 350300)

摘 要:为更精确地了解微量元素硒(Se)、钨(W)在厌氧发酵系统中的影响效应,提高发酵底物的生物产甲烷效率(BDA),以猪粪为发酵底物,添加微量元素Se、W,应用一级动力学模型和Gompertz模型拟合厌氧发酵过程。研究显示:适量添加微量元素Se、W对厌氧发酵产甲烷过程具有积极的促进作用,其中,M组(Se 0.8 mg·L⁻¹、W 1.8 mg·L⁻¹)促进作用最为显著,累积产气量、平均甲烷体积分数和甲烷产率(以挥发性固体计)分别为177 001 mL、68.3%和398.3 mL·g⁻¹,比CK组分别提高了10.2%、6.1%和21.4%。相关性分析表明:添加微量元素Se、W能够加快产甲烷菌对总挥发性脂肪酸(TVFAs)的利用率(对丙酸降解作用最为显著),促进产甲烷进程,TVFAs浓度与甲烷产率呈负相关,M组具有最低TVFAs累积量(809 mg·L⁻¹)、最大产甲烷速率(31.0 mL·g⁻¹·d⁻¹),相比CK组水力停留时间(HRT)缩短了4d、BDA提高了21.4%,厌氧发酵过程符合Gompertz模型(*R*²=0.999 2)。 关键词:猪粪;微量元素;厌氧发酵;影响效应;产甲烷潜力;动力学分析

中图分类号:S141 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)06-1380-09 doi:10.11654/jaes.2019-1189

Stimulation mechanisms of trace elements selenium and tungsten on anaerobic fermentation of swine manure CHEN Biao¹, GUO Shao-ying², CHEN Fang³, HUANG Jing¹, XIAO Yan-chun^{1,3*}

(1.Institute of Agricultural Engineering Technology, Fujian Academy of Agricultural Science, Fuzhou 350003, China; 2.Fujian Provincial Key Laboratory of Eco-Industrial Green Technology, Wuyi University, Wuyishan 354300, China; 3.Fujian Provincial Key Lab of Coastal Basin Environment, Fujian Polytechnic Normal University, Fuqing 350300, China)

Abstract: To understand the effects of trace elements on the anaerobic fermentation system and improve the biomethanation efficiency, this study added trace elements Se and W to a pig manure fermentation substrate. The first-order kinetic model and the Gompertz model were used to simulate the anaerobic fermentation process. Results showed that moderate additions of the trace elements Se and W positively affected methanogenesis. The most significant stimulating effect was found in the M group (after adding 0.8 mg·L⁻¹ Se and 1.8 mg·L⁻¹ W). The cumulative biogas production, methane volume fraction, and methane yield(in terms of VS) were 177 001 mL, 68.3% and 398.3 mL·g⁻¹, which were 10.2%, 6.1% and 21.4% higher than those of the CK group, respectively. Further correlation analysis revealed that the addition of trace elements could effectively improve the conversion rate of total volatile fatty acids (TVFAs), particularly for propionic acid. Further, the concentration of TVFAs was negatively correlated with the methane yield. The M group showed the lowest TVFA accumulation (809 mg·L⁻¹) and the highest methane production rate (31.0 mL·g⁻¹·d⁻¹). Moreover, the hydraulic retention time(HRT) was 4 d shorter and the BDA increased by 21.4% compared to the CK group. The anaerobic fermentation process was best fitted by the Gompertz model(R^2 =0.999 2). **Keywords**; swine manure; trace elements; anaerobic fermentation; effect; methane production potential; kinetic analysis

Project supported: The Special Scientific Research Fund of the Public Welfare Profession of Fujian Province (2014R1015-13, 2018R1014-2); The Open Fund of Fujian Provincial Key Lab of Coastal Basin Environment in Fujian Polytechnic Normal University (S1-KF1903)

收稿日期:2019-10-29 录用日期:2020-04-16

作者简介:陈 彪(1965—),男,福建平潭人,硕士,副研究员,从事农业废弃物资源化利用方面的研究。E-mail:ny_chenbiao@sohu.com *通信作者:肖艳春 E-mail:523913032@qq.com

基金项目:福建省省属公益类科研专项(2014R1015-13,2018R1014-2);近海流域环境测控治理福建省高校重点实验室开放基金(S1-KF1903)

随着我国养殖业集约化、规模化的快速发展,畜 禽粪便产量逐年增加,已成为主要的农业污染源之 一,直接影响农业生态环境和农业生产安全,正确处 理和利用养殖废弃物已成为养殖业健康良性发展的 关键因素^[1]。作为农业废弃物资源化和能源化利用 处理主要手段之一的厌氧发酵技术,具有处理废物和 回收清洁沼气能源的双重特点^[2-4]。但是厌氧发酵效 率及运行稳定性受到多个因素的影响,其中微量元素 的缺乏能够导致产甲烷菌生物活力下降,有机物降解 不完全,进而影响整个厌氧反应器的运行效果和稳定 性等^[5-6]。

目前,已有大量文献报道了微量元素对厌氧发酵 的积极作用。Zandvoort等^[7]指出,微量元素不仅参与 合成厌氧微生物,而且还参与合成和激活厌氧发酵产 甲烷过程中的多种酶系统,对厌氧发酵的产甲烷阶段 起着重要调控作用。张万钦等8归纳了微量元素在 以"乙酸、H-及 CO-和甲基化合物"为原料的3种甲烷 生物合成途径中的作用,综述了Fe、Co、Ni等单一微 量元素及多元素组合对厌氧发酵产甲烷过程中的积 极影响。Zhang等¹⁹研究了Zn对猪粪厌氧发酵过程中 沼气产量的影响,添加125 mg·L⁻¹(低浓度)和1250 mg·L⁻¹(高浓度)Zn的猪粪沼气产量分别比不添加Zn 的对照组增加51.2%和56.0%。丁福贵等^[10]研究了微 量元素(Fe、Co、Ni、Mo、Zn、Mn、W)及生长因子对寒区 猪粪沼气发酵的影响,筛洗了以Fe、Co、Ni和酵母粉 为化学促进剂的最佳优化组合。陈琳等凹研究了猪 粪中Cu含量对厌氧发酵过程中水解酶活性及产气进 程的影响,结果表明,中、高浓度的重金属Cu对水解 酶活性有显著的抑制效应。由此可见,不同学者围绕 Fe、Co、Ni等关键微量元素在以乙酸为原料的甲烷生 物合成主要途径中的作用机制进行了较为深入的研 究,但是在构成整个厌氧发酵系统不可或缺的以H2 及 CO_2 为底物的甲烷生物合成路径中,微量元素Se、 W对猪粪厌氧发酵过程中有机酸的互营氧化效应以 及产甲烷作用机制的影响尚未引起普遍关注,国内外 文献也鲜有报道。

本试验在前期研究¹¹²⁻¹⁴的基础上,采用批式厌氧 发酵方式,以猪粪为发酵底物,在温度、pH等因素和 运行正常的条件下,开展微量元素Se、W对厌氧发酵 的影响研究,尤其从厌氧产酸阶段的总挥发性脂肪酸 (TVFAs)和产甲烷阶段的甲烷产率变化视角,应用一 级动力学和Gompertz模型拟合探析Se、W对厌氧发 酵过程甲烷产率的影响效应,以提高畜禽粪污等有机 废弃物厌氧发酵的生物产甲烷效率(BDA),有效提升 厌氧发酵技术应用水平,为厌氧发酵过程中微量元素 Se、W的功能效应提供基础的技术支持和科学的参考 依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

新鲜猪粪和接种污泥分别取自福建莆田、南平、 平潭、漳州等养殖区养猪场。鲜猪粪取回后置于4℃ 冰箱中保存。接种污泥取回后置于(35±1)℃恒温箱 中保存。鲜猪粪和接种污泥的特性分析在样品取回 3 d之内完成,检测的基本理化性质见表1,微量元素 及需求量见表2。

1.2 试验装置

采用升流式厌氧污泥床(UASB)发酵装置进行批 式试验。该装置材质为有机玻璃,有效容积5L,内置 水浴加热、温度和压力传感器,具有数据监测自动校 正功能,示意图见图1。料液由进料口加进后密封, 通 N₂ 10 min保持厌氧发酵环境,生物气从顶部的出 气孔导出记录体积、收集并监测气体成分。

1.3 试验设计

由表2可知,与需求量相比,试验猪粪和接种污 泥中含有较高本底值的关键微量元素Fe、Co、Ni、Mo、 Cu、Zn,满足厌氧发酵需求^[15-17],而影响产甲烷途径关 键酶生物活性的微量元素Se、W缺乏。本试验在综 合前人^[8,15-18]试验研究的基础上,借鉴Feng等^[18]通过 添加微量元素Se、W对食品工业废弃物厌氧发酵影 响的研究结果,探析微量元素Se、W在该浓度范围内 对猪粪厌氧发酵的影响,试验设计见表3。以鲜猪粪

Table 1 Basic properties of the pig manure and the inoculated sludge										
	TS/%	VS/%	(VS/TS)/%	C/%	H/%	0/%	N/%	C/N	S/%	рН
猪粪 Pig manure	27.5	21.6	78.5	28.3	2.5	20.8	2.7	10.5	0.7	7.2
接种物 Inoculated sludge	7.3	4.1	56.2	2.9	0.5	2.1	0.5	5.8	0.2	7.8

表1 猪粪及接种物的基本理化性质

注:TS为总固体;VS为挥发性固体。

Note: TS indicates total solid; VS indicates volatile solid.

表2 猪粪及接种物中主要微量元素含量及相应的厌氧发酵需求量(mg·L⁻¹)

Table 2	Contents of	main	trace	elements	in	pig	manure	and	inoculated	sludge	and	thei
			1.0					1	T -1)			

. . . /

demand for anaerobic fermentation (mg·L)										
项目 Item	Fe	Cu	Zn	Ni	Mo	Se	W	Со		
猪粪 Pig manure	605.4	55.8	238.2	1.7	0.7	—	_	1.8		
接种污泥 Inoculated sludge	5.6	0.8	3.2	1.1	0.3	—	—	0.3		
需求量 ^[8,15-16] Quantity demanded	≥5.0	≥0.1	≥0.2	0.1~1.0	≥0.2	≥0.2	≥0.2	0.1~1.0		

注:元素测定基于干质量;微量元素含量是指原料中的含量(下同);一代表未检出。

Note: Elemental analysis based on dry weight; the content of trace elements refers to the content of raw materials; - indicates below the detection limit.

为原料,每组总进料量5kg,其中猪粪1225g,接种物 1000g(接种量20%),加去离子水调节TS约8%,将 物料混匀后备用。将不同浓度梯度的 Se、W 组合与 备用料液搅拌均匀通过蠕动泵导入UASB发酵装置。 空白组为只添加接种物和去离子水:CK组为对照组, 不添加微量元素 Se、W:L组为添加低浓度 Se、W(0.4 mg·L⁻¹和0.9 mg·L⁻¹);M组为添加中浓度Se、W(0.8 mg·L⁻¹和1.8 mg·L⁻¹);H组为添加高浓度Se、W(1.2 mg·L⁻¹和2.7 mg·L⁻¹)。进料结束后向厌氧装置中通 入N₂,调节温度(35±1)℃,每个处理组重复3次,每日 定时测定产气量、气体成分和发酵液中的VFA浓度。 1.4 试验方法

TS、VS分别采用烘干法和灼烧减重法测定¹⁹.测 定温度分别为105 ℃和600 ℃;C、H、O、N、S元素的质 量分数采用元素分析仪测定^[20];样品经HNO3-HClO4 消煮后,采用等离子体发射光谱仪(ICP-AES)分析测 定Fe、Cu、Zn、Ni、Mo、Se、W、Co微量元素[21]含量;采用 气相色谱仪检测 VFA 质量浓度,用5%的硫酸溶液调 节 pH 值 <3.0, 10 000 r · min⁻¹ 离心 10 min, 上清液经 0.45 μm 硝酸纤维素膜过滤后用丙酮稀释5倍,进样 口、检测器温度均为200℃,载气流量8.00 mL·min⁻¹, M12毛细管柱(30 m×0.53 mm×1 µm, Thermo)^[22]; 沼气 日产气量使用湿式流量计测定;沼气中甲烷含量采用 气相色谱仪测定,色谱柱为 Φ 10 m×2 mm 不锈钢色谱 柱,甲烷检测条件:氢气分压为0.6 MPa,流速为20



1. 三相分离器; 2. 水封瓶; 3. 气体流量计; 4. 出水口; 5. 取样口; 6.水泵; 7.蠕动泵; 8.恒温水浴箱; 9.废水进水池 1. Threephase separator; 2. Watersealed bottle; 3. Gas flowmeter; 4.Outlet; 5.Sampling port; 6.Water pump; 7.Peristaltic pump; 8. Thermostatic water bath: 9. Wastewater tank

图1 UASB发酵装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of the UASB fermentation reactor

mL·min⁻¹,进样口温度、柱温及检测器(TCD)温度分 别为120、50℃和120℃,进样为0.5 mL^[19]。

1.5 数据分析

1.5.1 发酵原料理论产甲烷潜力值

发酵原料的理论产甲烷潜力值是指在适宜的厌 氧发酵条件下,单位质量的某原料在一个发酵周期内 所能产生的甲烷总量,可作为发酵工艺设计评估的重 要科学依据^[23]。目前,比较有效的发酵原料理论产甲 烷潜力值的计算方法是在元素分析的基础上,用Buswell方程^[24]计算理论气体组成:

	Table 3 Experimental design									
代码Code	处理Treatments	猪粪 Pig manure/g	接种物 Inoculum/g	$Se/mg \cdot L^{-1}$	$W/mg \cdot L^{-1}$					
空白	不添加 Se、W	0	1 000	0	0					
СК	不添加 Se、W	1 225	1 000	0	0					
L	添加低浓度 Se、W	1 225	1 000	0.4	0.9					
М	添加中浓度Se、W	1 225	1 000	0.8	1.8					
Н	添加高浓度Se、W	1 225	1 000	1.2	2.7					

表3 试验设计

 $C_{c}H_{h}O_{o}N_{n}S_{s}+1/4(4c-h-2o+3n+2s)H_{2}O=1/8(4c-h+2o+3n+2s)CO_{2}+1/8(4c+h-2o-3n-2s)CH_{4}+nNH_{3}+sH_{2}S$ (1)

进而通过方程式(2)便可估算出发酵原料的理论 产甲烷潜力值 $X_{\epsilon}(mL \cdot g^{-1}TS)$:

$$X_{e} = \frac{1/8 \left(4c + h - 2o - 3n - 2s\right) \times 22.4 \times 1000}{12c + h + 16o + 14n + 32s}$$
(2)

1.5.2 发酵底物产甲烷动力学

应用一级动力学模型(公式3)和 Gompertz 模型 (公式4) 拟合厌氧发酵过程并计算动力学反应常 数^[25],根据决定系数 *R*²对模型的拟合度进行比较,文 中涉及的甲烷产率均是相对于猪粪中 VS含量。

一级动力学方程如下:

$$X_t = X_{\infty} \left[1 - \exp(-kt) \right] \tag{3}$$

式中: X_* 为整个发酵周期内猪粪甲烷产率,mL·g⁻¹; X_t 为t时刻猪粪甲烷产率,mL·g⁻¹;k为反应速率常数, d⁻¹;t为发酵时间,d。

Gompertz model 方程^[26]如下:

$$X_{t} = X_{\infty} \exp\{-\exp\{-\exp[\frac{R_{m}e}{X_{\infty}}(\lambda - t) + 1]\}$$
(4)

式中:*R*_m为产甲烷速率,mL·g⁻¹·d⁻¹;e为常数,2.718 282; λ为迟滞时间,d。

1.5.3 发酵底物生物转化产甲烷效率

以不同时间段甲烷累积产量与整个发酵周期甲 烷总产量的比值表示发酵过程甲烷产率比(Methane production ratio, MPR)^[27]。

底物厌氧发酵的生物转化产甲烷效率^[28](Biodegradability, BDA)通过下式计算:

$$BDA = \frac{X_i}{X_e} \times 100\%$$
 (5)

式中: X_t 为t时刻VS的甲烷产率,mL·g⁻¹; X_e 为VS的理 论甲烷产率,mL·g⁻¹。

1.5.4 数据处理

采用 SPSS 25.0 进行数据处理及方差分析(显著 性水平设置为0.05),采用 Origin 8.0 软件进行绘图及 方程拟合。对照组和试验组的沼气产气量、甲烷体积 分数及 VFA 的试验数据均扣除了空白组的影响且为 3次重复的平均值。

2 结果与讨论

2.1 添加微量元素 Se、W 对沼气产气量的影响

图 2 为厌氧发酵过程中沼气日产气量曲线图。 各组的产气启动期均较短,没有明显的迟滞期,这是 由于试验接种污泥取自运行良好的沼气工程厌氧发 酵反应器,且经过进一步驯化并富含生物活性显著的 功能微生物。在厌氧发酵进程中,沼气日产气量总体 呈现先上升后下降的趋势,各组均出现3个产气高 峰,与已有研究报道保持一致^[29]。其中,CK组的产气 高峰分别出现在第4、10 d和21 d,添加微量元素Se、 W的3个处理组(L、M和H)的产气高峰均分别出现 在第3、7d和12~15d,与CK组相比,对应的产气高峰 均提前:产气速率在厌氧发酵前期迅速增大,表4显 示各组间最高日产气量差异显著(P<0.05),最佳M组 在第7d产生的最高日产气量(12712mL)比CK组在 第10 d产生的最高日产气量(11 253 mL)增加13.0%。 图3反映了累积沼气产气量变化规律,各组间差异显 著(P<0.05)。M组的累积沼气产气量最大(177 001 mL), 与最小的CK组(160 595 mL)相比提高了 10.2%;L、H组的累积沼气产气量分别比CK组提高了 4.9%和8.8%。试验结果表明:添加Se、W微量元素对 厌氧发酵产沼过程均有不同程度的积极作用,表现为 产气速率加快、产气量提高和产气峰值提前。已有研 究^[8,18]报道显示Se、W是构成甲基呋喃脱氢酶和甲酸



图 2 加 了 日) 了 里 随 及 時 时 时 支 化 西 线





Figure 3 Cumulative gas production

	Table 4	Significant	analysis	of differences of daily	and cum	ulative bio	bgas production		
		日产气	累积产气量(35 d)						
处理组 Treatments	7 d			10	d		Cumulative gas production		
Treatments	数值 Value/mL·d ⁻¹	F	Р	数值 Value/mL·d ⁻¹	F	Р	数值Value/mL	F	Р
СК	8 100±248.9b	315.28	< 0.05	11 253±136.1a	28.72	< 0.05	160 595±2 575.5c	48.08	< 0.05
L	12 654±142.7a			9 881±249.9b			$168\ 468{\pm}1\ 015.4{\rm b}$		
М	12 712±177.7a			10 920±357.0a			177 001±1 904.6a		
Н	12 512±285.2a			9 820±110.9b			174 789±1 493.9a		

表4 沼气产气量差异显著性分析

1...

注:不同小写字母代表处理组间差异显著,下同。

Note: Different lowercase letters indicate significant differences among treatments. The same below.

盐脱氢酶活性中心的关键元素,其生物有效性与脱氢 酶的活性、产沼效应呈正相关。本试验进一步验证了 适量Se、W的加入能够促进厌氧发酵产沼进程,提高 沼气产气量。

2.2 产甲烷动力学分析

2.2.1 添加微量元素 Se、W对 VFA 的影响

挥发性脂肪酸(VFA)是衡量厌氧发酵过程微生 物代谢状态的一个重要指标^[22]。从图4a、图4b可以 看出,乙酸占TVFAs的60% 左右,各组变化规律基本 一致,均是先上升后下降,最后趋于平稳。在发酵初 始阶段水解速率大于产甲烷速率,TVFAs浓度迅速升 高,CK组在第3d达到产酸高峰,L、M和H组比CK组 提前1d达到产酸高峰,这可能是因为微量元素Se、W 在水解酸化阶段生成的金属螯合物提高了产酸菌的 活性,缩短了产酸相的反应时间,导致产酸峰值提前; 随后,TVFAs和乙酸浓度迅速下降,至发酵结束,L、M 和H组的TVFAs和乙酸累积量明显低于CK组,表5 显示各组间的TVFAs和乙酸累积量均差异显著(P< 0.05),其中,M组积累最少,比CK组分别降低57.6% 和41.4%。这表明适量添加微量元素Se、W可能改变 了发酵产酸菌的群落结构^[30],直接影响发酵系统中 VFA的浓度;产酸菌与产甲烷菌的互营共生关系,间 接影响产甲烷菌菌群的多样性及菌群丰度[31],促进产 甲烷活动的发生。因此,添加适量Se、W能起到缓解 TVFAs积累的作用,促进产甲烷进程。

丙酸是最易积累且最难被降解的一种脂肪酸[22]。 由图4c可知,CK组的丙酸浓度并未随TVFAs浓度的 降低而降低,而是在高浓度2356~2484 mg·L⁻¹区间 内维持14d(第3~16d)后逐渐下降,L、M和H组在第 2d到达峰值后迅速下降,发酵结束时丙酸累积量明 显低于CK组,表5显示各组间丙酸差异显著(P<



acid and propionic acid

0.05),其中,M组积累最少,比CK组降低91.9%。Se、 W是合成甲酸盐脱氢酶(Se参与)、甲基呋喃脱氢酶 (W参与)和氢化酶(Se参与)必需的辅因子,催化丙 酸转化生成CO₂的系列化学反应,进而促进以CO₂和 H₂为底物合成甲烷的产甲烷菌活性,促进程度为M> H>L>CK。其他相关学者的研究^[14,32-33]也证实了Se、 W能够通过调节电子转移,促进丙酸降解,缓解丙酸 积累。本试验也得到类似结果。

2.2.2 添加微量元素 Se、W 对甲烷产率的影响

甲烷产率是单位质量的有机物经厌氧发酵产生 甲烷的体积,主要用于表征有机物转化产甲烷的能力^[34],反映厌氧发酵过程TVFAs转化为甲烷的效率。 由图5可知,甲烷体积分数均呈现先快速增长后趋于 稳定的变化趋势。CK组的稳定期为14 d(第6~19



图 5 沼气中甲烷体积分数变化曲线

Figure 5 Variation curve of methane volume fraction in biogas

d),从第20d开始呈波动式下降;L组的稳定期为26 d(第4~29 d),从第30 d开始呈震荡式下降:M组和H 组的稳定期为32d(第4~35d)。L、M组和H组稳定 期明显优于CK组。由表6可知,各组间平均甲烷体 积分数及甲烷产率均差异显著(P<0.05),L(66.2%)、 M(68.3%)和H(67.2%)组的平均甲烷体积分数分别 比CK组(62.2%)提高6.4%、9.8%和8%:M组的累积 甲烷产率最高(398.3 mL·g⁻¹),与CK组(328.1 mL· g⁻¹)比提高 21.4%。Gerhard 等^[35]向培养基中加入能刺 激产甲烷菌生长的微量元素 Se、W,CO2转化为甲烷 和生物量的效率提高了25%。研究结果表明,适量添 加Se、W能够促进产甲烷菌的生长和激活酶的活 性,丰富产甲烷菌的多样性,提高合成甲烷的前体物 质(包括乙酸及CO2、H2等)的利用率,对提高甲烷产 率和保障厌氧发酵系统运行稳定性均有显著的促进 作用。

2.2.3 甲烷产率动力学模型

试验采用一级动力学模型和Gompertz模型拟 合各组厌氧发酵产甲烷过程,表7列出了2种模型 的拟合参数。

从拟合结果可以看出,Gompertz模型的决定系数 R²均大于0.998,拟合精确度高,而且甲烷产率的拟合 值与实测值接近,最大差值仅为1.0%,说明该模型可 以较为准确地反映各组产甲烷过程。一级动力学模 型的决定系数 R²均小于0.978,且拟合值与实测值偏 差较大,说明不适合用此模型拟合厌氧发酵过程。

Table 5 Significant analysis of differences of TVFAs, acetic acids and propionic acids during fermentation

处理组	总挥发性脂肪酸Total volatile fatty acid			乙酸Ac	cetic acid		丙酸Propionic acid			
Treatments	数值 Value/mg•L ⁻¹	F	Р	数值 Value/mg·L ⁻¹	F	Р	数值 Value/mg·L ⁻¹	F	Р	
СК	1 906±62.6a	300.07	< 0.05	1 143±12.3a	229.97	< 0.05	715±9.5a	9 192.17	< 0.05	
L	$1\ 256{\pm}74.7{\rm b}$			878±14.2b			252±3.6b			
М	809±9.9d			670±20.8d			58±2d			
Н	932±7.2c			750±30.5c			89±3.5c			

表6 平均甲烷体积分数与甲烷产率差异显著性分析

Table 6 Significant analysis of differences of average percentage and yield of CH4

处理组	平均甲烷体积	分数 Average percen	tage of CH ₄	甲烷产率Specific methane yield				
Treatments	数值 Value/%	F	Р	数值 Value/mL·g ⁻¹ ·d ⁻¹	F	Р		
СК	$62.2 \pm 0.06 \mathrm{d}$	4 663.0	< 0.05	328.1±5.61d	171.5	< 0.05		
L	66.2±0.03c			367.7±2.28c				
М	68.3±0.11a			398.3±3.99a				
Н	$67.2 \pm 0.04 \mathrm{b}$			386.5±3.63b				

Gompertz模型中,CK组的产甲烷速率最小(19.1 mL·g⁻¹·d⁻¹),M组的产甲烷速率最大(31.0 mL·g⁻¹·d⁻¹),与CK组比提高62.3%,H、L组次之(28.6、24.5 mL·g⁻¹·d⁻¹),与CK组比分别提高49.7%和28.3%。另外,M组的迟滞期最短(1.13 d),与CK组(1.93 d)比缩短41.5%。由此可见,向缺乏某一种或几种微量元素厌氧发酵系统中补充相应的微量元素利于产甲烷菌的生长繁殖,产酸阶段产生的乙酸、丙酸等挥发性脂肪酸作为营养物质和能源及时地被产甲烷菌代谢生成甲烷,同时也促进了水解反应的正向进行。因此,添加适量的微量元素Se、W能够促进产酸菌和产甲烷菌快速建立平衡状态,提高挥发性脂肪酸互营氧化效率,促进产甲烷进程,表现为产甲烷速率提高和迟滞期缩短。

2.3 微量元素 Se、W 对厌氧发酵生物产甲烷效率的影响

根据发酵原料(表1)元素分析结果可知猪粪的 化学组成为C₁₀₅H₁₁₀O₅₈N₈S₁,通过方程(2)和VS/TS计 算猪粪的理论产甲烷潜力为566.7 mL·g⁻¹,高于 Møller等^[36]通过猪粪中碳水化合物、蛋白质和脂肪等 通用分子式计算获得的理论产甲烷潜力516 mL·g⁻¹。 表8为各组在不同发酵时间的BDA和MPR值。BDA 为衡量原料甲烷转化是否彻底的重要参数。由表可 知,发酵进行到第17 d时,L、M组和H组的BDA比CK 分别提高16.7%、37.6%和31.1%,其中M组在第13 d 的BDA值(56.6%)与CK组第26 d的BDA(56.5%)接 近;发酵结束时L、M组和H组的BDA分别达到 64.9%、70.3%和68.2%,明显高于CK组的BDA (57.9%)。MPR可作为确定水力停留时间(HRT)的 重要依据,本研究中以MPR等于90%表示厌氧发酵 反应过程结束^[37]。各试验组的厌氧发酵结束时间分 别为18.92、16.23 d和17.01 d,其中M处理的HRT最 短,比CK组(20.23 d)缩短了4 d。试验结果表明,添 加微量元素Se、W可提升发酵底物的转化效率并大 大缩短发酵水力停留时间,在实际应用中,BDA的提 高和HRT的缩短意味着更高的发酵反应器有效容积 利用率,利于成本降低。

农业环境科学学报 第39卷第6期

3 结论

(1)添加外源微量元素Se、W在调控挥发性脂肪酸积累和提高产气量、甲烷体积分数、产甲烷速率及甲烷产率等方面均有不同程度的积极作用,其中中浓度M组(Se 0.8 mg·L⁻¹、W 1.8 mg·L⁻¹)对厌氧发酵效率的促进效应最为显著,累积产气量(177 001 mL)、平均甲烷体积分数(68.3%)和BDA(70.3%)比CK组分

模型Model	参数Parameters	СК	L	М	Н
Gompertz模型	R^2	0.998 6	0.999 0	0.999 2	0.999 4
Gompertz	实测值 Measured value/mL·g ⁻¹	328.1	367.7	398.3	386.5
model 拟合值 Fitted value/m 误差 e/% R_m/mL·g ⁻¹ ·d ⁻¹	拟合值 Fitted value/mL·g ⁻¹	331.5	369.9	401.3	389.6
	误差 e/%	1.0	0.6	0.8	0.8
	$R_{ m m}/{ m mL}\cdot{ m g}^{-1}\cdot{ m d}^{-1}$	19.1	24.5	31.0	28.6
	$\lambda/{ m d}$	1.93	1.26	1.13	1.17
一级动力学	R^2	0.970 1	0.977 5	0.971 7	0.973 6
模型 Final and an	拟合值 Fitted value/mL·g ⁻¹	408.0	424.8	438.2	430.7
model	误差 e/%	24.3	15.5	10.0	11.5
	k/d^{-1}	0.056 2	0.070 3	0.090 1	0.083 7

表 7 拟合方程对各处理组甲烷产率曲线的拟合结果 Table 7 Model-fitting for methane production curves

表8 厌氧发酵过程部分时间点的 MPR 和 BDA

Table 8 Methane production ratio and biodegradability at some points of the anaerobic fermentation process

处理组 甲烷产率		13 d		17 d		26 d		35 d	
Treatments	Methane yield/mL \cdot g ⁻¹	MPR/%	BDA/%	MPR/%	BDA/%	MPR/%	BDA/%	MPR/%	BDA/%
СК	328.1	69.2	40.1	81.7	47.3	97.5	56.5	100.00	57.9
L	367.7	72.4	47.0	85.1	55.2	97.9	63.5	100.00	64.9
М	398.3	80.5	56.6	92.6	65.1	99.3	69.8	100.00	70.3
Н	386.5	78.0	53.2	90.9	62.0	99.0	67.3	100.00	68.2

别提高了10.2%、6.1%和21.4%, 厌氧发酵过程的促进效应及其变化规律符合 Gompertz 模型。

(2)甲烷产率与TVFAs质量浓度呈负相关,随微量元素添加量的增加先增加后降低。微量元素Se、W 能够促进产甲烷菌和酶的活性,加快挥发性脂肪酸转 化为甲烷的反应速率,促进产甲烷进程,其中对丙酸 降解效应尤为显著。M组效果最佳,呈现出最低TVFAs 累积量(809 mg·L⁻¹)、最大产甲烷速率(31.0 mL·g⁻¹· d⁻¹)和最短水力停留时间(16.23 d)和迟滞期(1.13 d),表明添加微量元素Se、W可提高猪粪厌氧发酵效 率(T₉₀)、缩短厌氧发酵迟滞期。对于易发生酸败现 象的厌氧发酵系统,建议添加适量微量元素Se、W,通 过调节系统内产酸菌和产甲烷菌互营氧化效率恢复 运行。研究结果可为厌氧发酵技术实践应用提供技 术参考和借鉴。

参考文献:

[1] 孔德望,张克强,房 芳,等.猪粪厌氧发酵消化液回流体系微生物
 群落结构特征与产气关系研究[J].农业环境科学学报,2018,37
 (3):559-566.

KONG De-wang, ZHANG Ke-qiang, FANG Fang, et al. Study of microbial community and biogas production in anaerobic digestion of pig manure with digested slurry recirculation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(3):559–566.

- [2] Hagos K, Zong J P, Li D X, et al. Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives[J]. *Renewable* and Sustainable Energy Reviews, 2017, 76: 1485–1496.
- [3]陈 彪,陈 敏,钱午巧,等.规模化养猪场粪污处理工程设计[J].农业工程学报,2005,21(2):126-130.
 CHEN Biao, CHEN Min, QIAN Wu-qiao, et al. Design of sewage treatment engineering on large -scale swine farm[J]. *Transactions of the CSAE*, 2005, 21(2):126-130.
- [4] 张 彬, 蒋 滔, 高立洪, 等. 猪粪与玉米秸秆混合中温发酵产气效
 果[J]. 环境工程学报, 2014, 8(11):4991-4997.
 ZHANG Bin, JIANG Tao, GAO Li-hong, et al. Aerogenesis characteris-

tics of swine feces mixed with corn straw under mesophilic fermentation [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(11):4991–4997.

- [5] Takashima M, Speece R E, Parkin G F. Mineral requirements for methane fermentation[J]. *Critical Reviews in Environmental Control*, 1990, 19(5):465-479.
- [6] 斯皮思, 李亚新. 工业废水的厌氧生物技术[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 2001:228-256.
- [7] Zandvoort M H, Hullebusch E D, Fermoso F G, et al. Trace metals in anaerobic granular sludge reactors: Bioavailability and dosing strategies
 [J]. Engineering in Life Sciences, 2006, 6(3):293-301.
- [8] 张万钦, 吴树彪, 郎乾乾, 等. 微量元素对沼气厌氧发酵的影响[J]. 农业工程学报, 2013, 29(10):1-11.

ZHANG Wan-qin, WU Shu-biao, LANG Qian-qian, et al. Trace elements on influence of anaerobic fermentation in biogas projects[J]. *Transactions of the CSAE*, 2013, 29(10):1-11.

- [9] Zhang R R, Wang X J, Gu J, et al. Influence of zinc on biogas production and antibiotic resistance gene profiles during anaerobic digestion of swine manure[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 244(part 1):63–70.
- [10] 丁福贵,王 平,张炳宏. 化学促进剂对寒区猪粪沼气发酵的影响 及其工程示范[J]. 中国沼气, 2015, 33(2):74-77. DING Fu-gui, WANG Ping, ZHANG Bing-hong. The effect of Chinese enhancer on biogas fermentation of pig manure in cold regions and its application in a demonstration project[J]. *China Biogas*, 2015, 33(2):74-77.
- [11] 陈 琳,谷 洁,高 华,等. Cu对厌氧发酵中水解酶活性及沼气产量的影响[J]. 农业工程学报, 2012, 28(9);202-207.
 CHEN Lin, GU Jie, GAO Hua, et al. Effects of Cu on hydrolytic enzyme activities and biogas production during anaerobic fermentation [J]. *Transactions of the CSAE*, 2012, 28(9):202-207.
- [12] 陈 彪, 黄 婧, 林敬培, 等. 双水压式玻璃纤维增强塑料沼气池 工程技术与应用效益[J]. 福建农业学报, 2013, 28(1):85-90. CHEN Biao, HUANG Jing, LIN Jing-pei, et al. Techniques of double water pressure biogas digesters made of glass fiber reinforced plastic and its application benefit[J]. Fujian Journal of Agricultural Sciences, 2013, 28(1):85-90.
- [13] 黄 婧,肖艳春,魏云华,等. 畜禽养殖污染物厌氧发酵影响因素 分析[J]. 农业工程, 2016, 6(4):38-40.
 HUANG Jing, XIAO Yan-chun, WEI Yun-hua, et al. Influences factors of anaerobic digestion of livestock and poultry breeding contaminants[J]. Agricultural Engineering, 2016, 6(4):38-40.
- [14] 肖艳春,黄 婧,陈 彪. 铅离子印迹膜滤除沼液中Pb(Ⅱ)的工 艺优化研究[J]. 农业现代化研究, 2017, 38(5):914-920. XIAO Yan-chun, HUANG Jing, CHEN Biao. The process of filtering technique removal Pb(Ⅱ) from biogas slurry with lead ion imprinted membrane[J]. *Research of Agricultural Modernization*, 2017, 38(5): 914-920.
- [15] Banks C J, Zhang Y, Jiang Y, et al. Trace element requirements for stable food waste digestion at elevated ammonia concentrations[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 104:127–135.
- [16] Erik N, Britt N, Sören N P, et al. Co-digestion of manure and industrial waste: The effects of trace element addition[J]. Waste Management, 2016, 47(part A):21-27.
- [17] Zhang L, Lee Y W, Deokjin J. Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: Focusing on the role of trace elements[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(8):5048–5059.
- [18] Feng X M, Karlsson A, Svensson B H, et al. Impact of trace element addition on biogas production from food industrial waste-linking process to microbial communities[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2010, 74(1):226-240.
- [19]常华,李海红,闫志英.总固体浓度对猪粪中温连续厌氧发酵的 影响[J].陕西科技大学学报,2017,35(4):27-31.

CHANG Hua, LI Hai-hong, YAN Zhi-ying. The effect of total solid concentration on swine manure continuous anaerobic fermentation un-

der medium temperature[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2017, 35(4):27-31.

- [20] 徐文倩, 董红敏, 陈永杏, 等. 含固率和接种比对猪粪中温厌氧发 酵特性的影响[J]. 中国农业气象, 2017, 38(5):292-300.
 XU Wen-qian, DONG Hong-min, CHEN Yong-xing, et al. Effect of total solids content and inoculation ratio on anaerobic digestion of swine manure[J]. *Chinese Journal of Agrometeorology*, 2017, 38(5): 292-300.
- [21] 张树清, 张夫道, 刘秀梅, 等. 规模化养殖畜禽粪主要有害成分测定分析研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2005, 11(6):822-829.
 ZHANG Shu-qing, ZHANG Fu-dao, LIU Xiu-mei, et al. Determination and analysis on main harmful composition in excrement of scale livestock and poultry feedlots[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2005, 11(6):822-829.
- [22] 宋香育,张克强,房 芳,等.工艺措施对猪类秸秆混合厌氧干发 酵产气性能的影响[J].农业工程学报,2017,33(11):233-239.
 SONG Xiang-yu, ZHANG Ke-qiang, FANG Fang, et al. Influences of different technological strategies on performance of anaerobic co-digestion of pig manure with straw in solid-state[J]. *Transactions of the CSAE*, 2017, 33(11):233-239.
- [23] 蒋 彬, 吕锡武, 朱建国, 等. 餐厨垃圾生化产甲烷潜力的数学模拟[J]. 环境工程学报, 2017, 11(3):1871-1877.
 JIANG Bin, LÜ Xi-wu, ZHU Jian-guo, et al. Mathematical simulations biochemical methane potential of food waste[J]. Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(3):1871-1877.
- [24] Symons G E, Buswell A M. The methane fermentation of carbohydrates[J]. Journal of the American Chemical Society, 1933, 55(5): 2028–2036.
- [25] Zhang W Q, Lang Q Q, Wu S B, et al. Anaerobic digestion characteristics of pig manures depending on various growth stages and initial substrate concentrations in a scaled pig farm in Southern China[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 156:63–69.
- [26] 许彩云, 靳红梅, 常志州, 等. 麦秸生物炭添加对猪粪中温厌氧发酵产气特性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(6):1167-1172.

XU Cai-yun, JIN Hong-mei, CHANG Zhi-zhou, et al. Effect of biochar pyrolyzed from wheat straws at different tempentures on biogas production characteristics of pig manure during mesophilic digestion [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(6):1167-1172.

[27] 张云飞, 曲浩丽, 李强, 等. 沼气发酵过程中产甲烷菌快速计数 方法的研究[J]. 中国沼气, 2011, 29(2):24-25, 40.

ZHANG Yun-fei, QU Hao-li, LI Qiang, et al. A research on quick counting method for methanogen[J]. *China Biogas*, 2011, 29(2):24–25, 40.

- [28] 白润英,陈 湛,张伟军,等.复合酶处理对活性污泥溶解的动力 学机制研究[J].环境工程学报,2016,10(10):5840-5846.
 BAI Run-ying, CHEN Zhan, ZHANG Wei-jun, et al. Kinetic mechanisms study of activated sludge solubilization under composite enzymes treatment[J]. Journal of Environmental Engineering, 2016, 10 (10):5840-5846.
- [29] Ye J Q, Li D, Sun Y M, et al. Improved biogas production from rice straw by co-digestion with kitchen waste and pig manure[J]. Waste Management, 2013, 33(12):2653-2658.
- [30] 林 琳.pH 调控强化猪粪厌氧发酵产酸效能及从发酵液同步回收氮磷的研究[D].上海:复旦大学,2014:38-48.
 LIN Lin. Study on the effect of pH regulation on acid production on anaerobic fermentation of pig manure and the synchronous recovery of nitrogen and phosphorus from fermentation liquid[D]. Shanghai: Fudan University, 2014:38-48.
- [31] Wang X M, Li Z F, Zhou X Q, et al. Study on the bio-methane yield and microbial community structure in enzyme enhanced anaerobic codigestion of cow manure and corn straw[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 219:150-157.
- [32] Worm P, Fermoso F G, Lens P N L, et al. Decreased activity of a propionate degrading community in a UASB reactor fed with synthetic medium without molybdenum, tungsten and selenium[J]. *Enzyme Mi*crobial Technology, 2009, 45(2):139-145.
- [33] Jiang Y, Heaven S, Banks C J. Strategies for stable anaerobic digestion of vegetable waste[J]. *Renewable Energy*, 2012, 44:206–214.
- [34] 周冠男,陈 琳,郑 涛,等. 醋糟与猪粪、鸡粪不同配比的厌氧共 消化产气潜力研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(6):1357-1364.

ZHOU Guan-nan, CHEN Lin, ZHENG Tao, et al. Potential of anaerobic co-digestion of vinegar residue with different ratios of pig and chicken manure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38 (6):1357-1364.

- [35] Gerhard E, Butseh B M, Marison I W, et al. Improved growth and methane production conditions for methanobacterium thermoautotrophicum[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1993, 40(2/3): 432-437.
- [36] Møller H B, Sommer S G, Ahring B K. Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2004, 26(5):485-495.
- [37] 杜连柱,梁军锋,杨 鹏,等.猪粪固体含量对厌氧发酵产气性能 影响及动力学分析[J].农业工程学报,2014,30(24):246-251. DU Lian-zhu, LIANG Jun-feng, YANG Peng, et al. Influence of total solid content on anaerobic digestion of swine manure and kinetic analysis[J]. *Transactions of the CSAE*, 2014, 30(24):246-251.