

光照对互花米草厌氧消化过程的影响*

陈广银 郑正** 邹星星 方彩霞 杨世关

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京, 210093)

摘 要 在中温 (35℃) 条件下, 应用批式单相厌氧消化技术, 考察了光照对互花米草厌氧消化过程的影响。结果表明, 光照对互花米草厌氧发酵有一定的促进作用, 产气量提高了 10.87%。这种促进作用主要发生在发酵前期, 对 pH 值、丙酸的影响不大, 可延长有机酸高峰持续时间, 提高系统中某些喜光微生物的活性, 促进微生物对纤维素结晶区的破坏以及互花米草中木质素碎片的溶出。

关键词 互花米草, 光照, 厌氧发酵。

互花米草 (*Spartina alterniflora*) 是分布在潮间带的耐盐耐淹的多年生草本植物, 在我国东部沿海分布较广, 目前已被我国列为外来入侵物种, 其资源化利用是近年来研究的热点之一^[1-4]。将互花米草厌氧发酵产沼气是资源化利用互花米草的有效途径之一。迄今为止, 国内外学者对厌氧发酵过程的影响因素进行了大量研究, 如温度、pH 值、有机负荷、接种率等, 光照对厌氧发酵过程影响的研究还有报道, 且大多集中在光照对厌氧发酵产氢影响的研究上^[5-8]。

本文从产气特性、物质的转化等角度系统研究了光照对互花米草厌氧消化过程的影响, 以期为规模化木质纤维原料厌氧消化产沼气提供参考。

1 实验部分

1.1 实验方法

互花米草取自江苏省大丰市滩涂, 风干, 切碎至 1—2 cm 待用, 互花米草的总固体 (TS) 为 91.25%, 挥发性固体 (VS) 为 88.99%, C/N 为 21.82。试验用污泥取自南京市某污水处理厂的厌氧消化污泥, 纱布过滤后待用, 污泥的 TS 为 3.53%, VS 为 64.87%, C/N 为 7.83。

将取回的互花米草晾干后切成 1—2 cm 的小段, 装入厌氧发酵瓶内接种发酵, 接种率为 50%, 加入适当的水使系统的 VS 负荷为 4.0%。密封向发酵瓶内充入氮气以驱赶瓶内的少许空气。将两个发酵瓶用锡箔纸包裹遮挡光, 另两个发酵瓶直接用于试验。试验在光照培养箱内进行, 光照强度为 12000 lx, 发酵温度为 35 ± 1℃, 定时搅动, 每个处理两个平行, 试验取两组平行的平均值。分别于试验 0d、2d、7d、13d、19d、26d、33d 和 40d 取样测定。

1.2 分析方法

以排水集气法收集气体, 每日测定产气量。将消化液在 4℃ 下 12000 r·min⁻¹ 离心 20 min, 取上清液过 0.45 μm 滤膜后一部分用于测定乙酸、丙酸和丁酸 (GC-2014 气相色谱仪), 一部分用高纯水调节至 200 mg(C)·l⁻¹, 在紫外可见光谱仪 (Shimadzu UV-2450) 上测定, 扫描波长范围 190—400 nm。消化液的 pH 值用精密 pH 计 (METER 6219) 测定。分别取发酵前后的互花米草冰冻干燥后, 粉碎, 测定红外光谱 (Nexus 870, NICOLET 公司) 和 X 射线衍射谱 (XTRA, ARL 公司)。

2 结果与讨论

2.1 光照对互花米草厌氧发酵产气特性的影响

2008 年 9 月 7 日收稿。

* 江苏省科技项目 (BS2007148)。

** 通讯联系人, E-mail: zhenq@nju.edu.cn Tel: 025-83593109

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

图 1(a) 是各处理消化过程中日产气量和累积产气量的变化曲线。由图 1(a) 可知, 两个处理的日产气量具有相似的变化趋势, 均为先增加后降低, 光照和非光照的处理均在第 2 天和第 6 天出现 2 个产气高峰, 产气量分别为 764 ml 805 ml 和 587 ml 732 ml 之后迅速降低。随着试验的进行, 各处理累积产气量均不断增加, 试验结束时, 光照的处理累积产气量较非光照的处理高 918.5 ml 光照可提高产气 10.87%, 这与刘之慧等^[9]的研究结果一致。可能是光照促进了系统中某些喜光微生物合成氢气, 产生的氢气很快被其它微生物转化为甲烷, 结果表现为总产气量的增加。以上结果表明, 光照可以促进互花米草厌氧产气, 提高产气峰值, 对峰值出现的时间影响不大, 且这种促进作用主要发生在发酵前期, 对发酵后期产气的影响不大, 这与 Basar 等^[10]的研究结果一致。

2.2 发酵过程中发酵液的理化特性

2.2.1 pH 值的变化

图 1(b) 为发酵过程中 pH 值的变化曲线。由图 1(b) 可知, 各处理的 pH 值表现出相似的变化趋势, 均为先降低后增加最后保持相对稳定的趋势。光照和非光照的处理均在第 2 天时 pH 值达最低, 分别为 6.10 和 5.94 之后迅速回升, 7d 后均稳定在 7.00—7.40 之间, 处于厌氧微生物适宜的 pH 值 (6.80—7.50) 范围内。光照对 pH 值无明显影响。

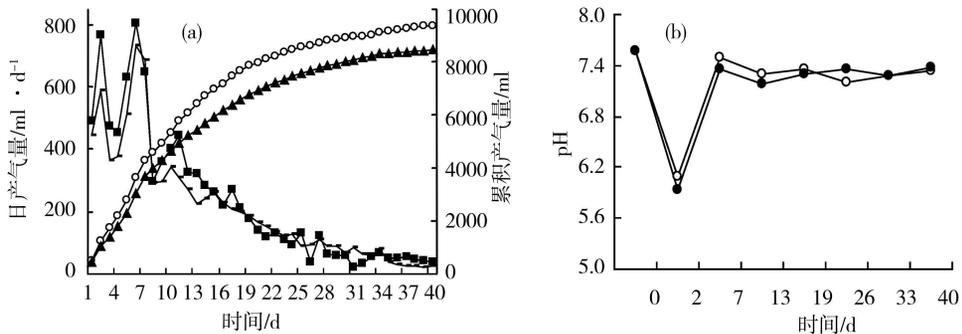


图 1 消化过程中产气量 (a) 和 pH 值 (b) 的变化

(a) 日产气量: ■ 光照 — 非光照; 累积产气量: ○ 光照 ▲ 非光照 (b) ○ 光照 ● 非光照

Fig. 1 Biogas production (a) and pH value (b) during anaerobic digestion

2.2.2 挥发性脂肪酸的变化

消化过程中乙酸、丙酸、丁酸和总有机酸的变化如图 2 所示。

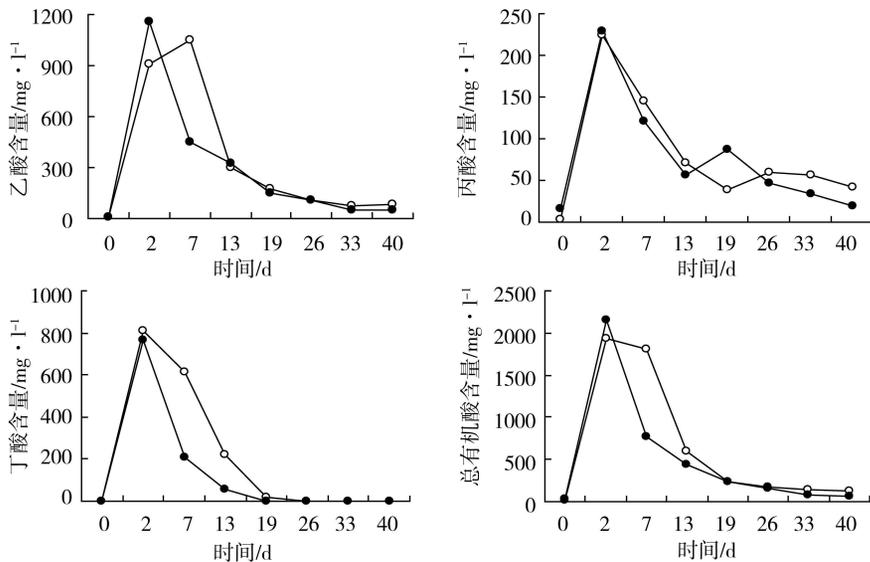


图 2 消化过程中乙酸、丙酸、丁酸和有机酸的变化

○ 光照 ● 非光照

Fig. 2 Changes of acetic acid, propionic acid, butyric acid and VFAs during anaerobic digestion

由图 2 可知, 发酵过程中各处理乙酸、丙酸、丁酸和总有机酸含量均经历了一个先增加后降低的过程, 光照和非光照的处理乙酸含量分别在第 7 天和第 2 天达到最高, 最高值分别为 $1048.40 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $1157.98 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 之后迅速降低; 光照对丙酸的影响不大, 各处理均在第 2 天达到最大值, 分别为 $223.63 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $228.84 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 之后迅速降低; 光照对丁酸的影响比较明显, 2 个处理均在第 2 天达到最大, 分别为 $810.62 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $766.05 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 之后非光照的处理丁酸含量迅速降低, 而同期光照的处理丁酸含量降低比较缓慢, 试验第 7 天时二者差值达最大, 为 $407.46 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 之后这种差距不断缩小, 19d 后 2 个处理丁酸含量均未检出, 表明光照对丁酸产量的影响主要集中在产气高峰的第 2—19 天, 这与产气的结果一致, 光照可能是通过影响微生物产丁酸来影响系统产气的; 总有机酸的变化情况与丁酸相似, 各有机酸的变化情况, 并不能反映出微生物对有机酸利用的先后顺序。

2.2.3 发酵液中水溶性有机物 (DOM) 的紫外光谱特征

图 3 是发酵前后发酵液中 DOM 的紫外光谱图。从图 3 可以看出, 发酵前后两个处理的紫外光谱具有相似的变化趋势, 经 40d 的厌氧发酵处理后, DOM 在小于 200nm 处的吸收峰强度明显增强, 这和孟卓^[3]的研究结果一致, 非光照的增强幅度较光照略高。波长小于 200nm 可能是碳水化合物电子的 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁造成的紫外吸收峰, 表明发酵后发酵液 DOM 中碳水化合物的含量增加, 这是因为发酵前发酵液中 DOM 主要来自接种污泥, 发酵过程中随着互花米草中有机物不断水解溶出, DOM 中碳水化合物大幅增加, 虽然发酵过程中 DOM 中的大部分碳水化合物被厌氧微生物利用产沼气, 但较发酵前的含量仍有所增加, 光照的处理较非光照的低, 表明 DOM 中碳水化合物被微生物利用得更为彻底, 这与产气的结果一致。光照的处理在 250—260 nm 有一微弱的吸收峰, 该处是芳香环的特征峰, 表明发酵后光照的处理 DOM 中木质素含量增加, 光照有利于互花米草中木质素类物质的溶出, 这与红外测试的结果吻合。

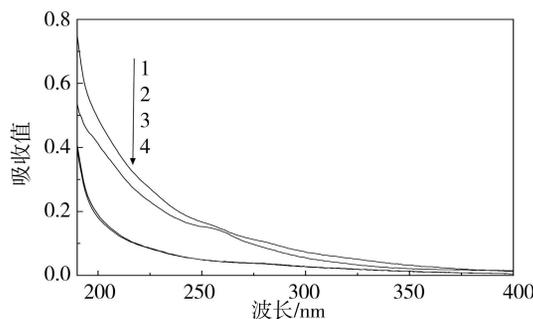


图 3 发酵前后紫外光谱的变化

1. 非光照处理后 2. 光照处理后 3. 光照处理前 4. 非光照处理前

Fig 3 UV-spectra of DOM obtained in the initial and final digestion phase

2.3 发酵前后固形物的物质变化

互花米草发酵前、光照发酵后和非光照发酵后的 XRD 谱图如图 4(a) 所示。从图 4(a) 可以看出, 互花米草发酵前后均在 $2\theta = 22$ 附近有一极大峰值, 这是 002 晶面的衍射峰, 发酵后该处的衍射强度明显增强。各处理的结晶度指数分别为 0.6176、0.5833 和 0.6087, 表明经 40d 的厌氧发酵处理后, 互花米草中的纤维素被微生物部分分解, 纤维素的结晶区也有一定程度的破坏, 光照提高了系统中某些喜光微生物的活性, 促进了微生物对纤维素中结晶区的破坏。

从图 4(a) 还可以看出, 各处理在 $2\theta = 26.60^\circ$ 左右均出现一个较强的峰, 此处是 SiO_2 的衍射强度峰, 发酵后的互花米草峰值较发酵前均有所增加, 光照的处理增加幅度较非光照明显要大, 表明光照促进了互花米草中 SiO_2 含量的增加, 即促进了互花米草中有机物的分解。

互花米草发酵前、光照发酵后和非光照发酵后的红外光谱图如图 4(b) 所示。从图 4(b) 可以看出, 各处理具有相似的光谱特征, 只是在相对吸收强度上有一定差异。经过 40d 的厌氧发酵处理后, 互花米草在 2920 cm^{-1} 和 2851 cm^{-1} 的吸收峰相对强度明显增强, 非光照的处理增加幅度较光照略高, 2920 cm^{-1} 的吸收峰属于 $-\text{CH}_2-$ 官能团的 C—H 伸缩振动, 2851.5 cm^{-1} 的吸收峰与 $-\text{CH}_3$ 的 C—H 相

关^[11], 表明经厌氧发酵处理后互花米草中的木质素含量增加, 这主要是因为木质素的分解需要分子氧^[12], 在厌氧条件下木质素几乎不被微生物分解, 微生物在利用易分解有机物时木质素相对被浓缩, 因此, 发酵后木质素相对含量有所增加, 光照对木质素含量的增加未表现出促进作用. 1653 cm^{-1} 是O—H和共轭C—O振动峰, 1606 cm^{-1} 和 1512 cm^{-1} 是木质素中苯环的骨架伸缩振动峰, 1246 cm^{-1} 是木质素和木聚糖中紫丁香基芳香环和C—O的伸缩振动峰, 895 cm^{-1} 是纤维素的C—H弯曲振动峰^[13], 其变化与 2920 cm^{-1} 和 2851.5 cm^{-1} 的变化相似. 832 cm^{-1} 是 —CO_3^{2-} 的变角振动峰, 该处的吸收峰相对强度增强, 表明随着碳水化合物的分解, 厌氧发酵后生成了一些碳酸盐类物质, 光照对碳酸盐类物质的生成无明显影响. 以上结果表明, 经厌氧发酵处理后, 互花米草中的木质素含量相对增加, 非光照的处理增加幅度较光照要大, 这可能与试验过程中喜光微生物将部分木质素碎片溶出有关.

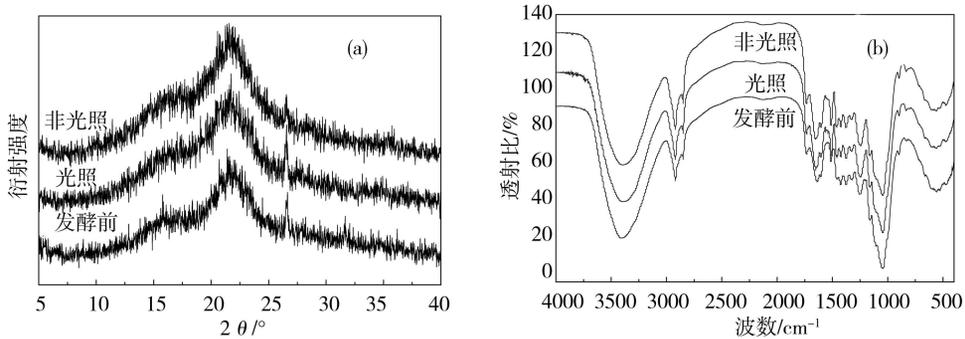


图4 发酵前后互花米草的X射线衍射和红外光谱变化(b)

Fig 4 X-ray diffraction patterns(a) and FT-IR spectra (b) of *S. alterniflora* obtained in the initial and final digestion phase

3 结论

(1) 光照对互花米草厌氧发酵有一定的促进作用, 可以提高产气 10.87%, 且这种促进作用主要发生在发酵前期, 对发酵后期产气的影响不大.

(2) 光照使乙酸含量的峰值延迟, 对丙酸影响不大, 减缓了丁酸的下降速率, 对总有机酸的影响与丁酸相似.

(3) 紫外、XRD和FTIR的结果表明, 光照促进了微生物对纤维素结晶区的破坏以及互花米草中木质素碎片的溶出.

参 考 文 献

- [1] 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. 农业工程学报, 2007, 23 (5): 201—204
- [2] 杨世关, 李继红, 郑正等, 互花米草厌氧生物转化可行性分析与试验研究. 农业工程学报, 2008, 24 (5): 196—199
- [3] 孟卓, 氨液浸泡及真空处理对互花米草厌氧发酵特性影响研究. 南京大学硕士学位论文, 2008
- [4] 李继红, 互花米草与土豆混合厌氧发酵试验研究. 南京大学博士学位论文, 2008
- [5] Liu C F, Yuan X Z, Zeng G M et al, Prediction of Methane Yield at Optimum pH for Anaerobic Digestion of Organic Fraction of Municipal Solid Waste. *Bioresour Technol*, 2008, 99: 882—888
- [6] Chae K J, Jang A, Yin S K et al, The Effects of Digestion Temperature and Temperature Shock on the Biogas Yields from the Mesophilic Anaerobic Digestion of Swine Manure. *Bioresour Technol*, 2008, 99: 1—6
- [7] Sanchez E, Borja R, Travieso L et al, Effect of Organic Loading Rate on the Stability, Operational Parameters and Performance of a Secondary Upflow Anaerobic Sludge Bed Reactor Treating Piggery Waste. *Bioresour Technol*, 2005, 96: 335—344
- [8] 余建峰, 不同接种物对牛粪高温厌氧发酵过程的影响. 郑州大学硕士学位论文, 2006
- [9] 刘之慧, 王西博, 郭学敏等, 光照条件下厌氧膨胀床内光合细菌的观察研究. 太阳能学报, 1994, 15 (2): 137—141
- [10] Basar U, Inci E, Meral Y et al, Effect of Light Intensity Wavelength and Illumination Protocol on Hydrogen Production in Photobioreactors [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32: 4670—4677
- [11] Stark N M, Matuana L M, Characterization of Weathered Wood-Plastic Composite Surfaces Using FTIR Spectroscopy, Contact Angle, and XPS. *Polym Degradation and Stability*, 2007, 92: 1883—1890

- [12] Komilis D P, Han R K, The Effect of Lignin and Sugars to the Anaerobic Decomposition of Solid Waste *Waste Management* 2003 **23** 419-423
- [13] Pandey K K, Pinn A J FTIR Studies of the Changes in Wood Chemistry Following Decay by Brown-Rot and White-Rot Fungi *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2003, **52** 151-160

EFFECT OF LIGHT ON ANAEROBIC DIGESTION PROCESS OF *SPARTINA ALTERNIFLORA*

CHEN Guang-yin ZHENG Zheng ZOU Xing-xing FANG Cai-xu YANG Shi-guan

(State Key Lab of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

ABSTRACT

Effects of light on anaerobic digestion process of *spartina alterniflora* were studied by batch model under the temperature of 35°C. The results indicated that light improved anaerobic digestion. Bio gas production was increased by 10.87% and this promotion occurred in the early stage of digestion. The pH value and propionic acid were not affected significantly, while peak of organic acids lasted for a longer time. In addition, light increased the activities of some light loving microorganisms and promoted the destruction of crystalline of cellulose and dissolution of the lignin debris in *spartina alterniflora*.

Keywords *Spartina alterniflora*, light anaerobic digestion

安捷伦科技推出 针对 OEM 应用且具备实时数据处理能力的高速 PCIe⁵ 数字化仪

安捷伦科技宣布推出新的 PCI Express⁵ (PCIe) 高速数据采集卡并配有 FPGA 用于实时数据处理。这一新平台在继续保持高精度和高性价比的同时为 OEM 厂商和众多测试和测量工程师提供更高的采样率、更大的测量吞吐率和更好的灵活性。

安捷伦 U1084A Acqiris 高速数据转换器 (数字化仪) 应用 Agilent 领先技术和技术诀窍, 能够满足最苛刻的测量要求。该产品受益于 PCIe 外形尺寸和灵活的体系结构, 最适合用于医学影像、科学仪器、无损测试 (NDT), 甚至还可用于验证自动测试设备中的混合信号半导体器件。该数字化仪的优异性能也适用于高能物理、核物理和天体物理的高级研发工作。

U1084A 是双通道、8bit 的 PCIe 数字化仪, 具有高达 $4GS \cdot s^{-1}$ 采样率, 1.5GHz 带宽, 并配备 15ps 触发时间内插值器 (TTI) 专门用于精确定时测量。板上 FPGA 提供的实时信号处理 (能力) 由所选处理固件来定义。

固件选件允许数据转换器板卡执行特定的后处理任务, 并在程序控制下很容易地上载至 FPGA。同时, 固件选件也重新定义了数据采集方法, 使该数据转换平台变得极其灵活并易于重新配置。U1084A 的第一个实用固件是实时信号平均处理, 它可用于减小随机噪声, 改进信噪比, 以及提高分辨率和动态范围。这一平均处理固件还包括可用于降低同步噪声的噪声抑制算法。

板上处理和高速 PCIe 总线的组合将数据和测量吞吐率提升至最大。作为 PCIe x4 板卡, U1084A 数字化仪的数据吞吐率可高达 $650MB \cdot s^{-1}$ 。

利用基于 Windows⁵ 和 Linux 的软件驱动程序可轻松地将 U1084A 高速数据转换集成到现有测量系统中, 并实现与其它 Acqiris 高速数据转换器的互换, 更替或升级。

本刊讯