

不同总固体配比对白菜尾菜与羊粪厌氧发酵的影响

王勇智, 蔡立群, 陈晓龙, 申岳, 周生虎
(甘肃农业大学 资源与环境学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 探究不同总固体(TS)配比对白菜尾菜与羊粪厌氧发酵的影响,为甘肃省尾菜进行资源化利用提供理论基础。通过白菜尾菜与羊粪混合进行高温厌氧发酵,在发酵温度为 $(55 \pm 1)^\circ\text{C}$,原料总TS为3.15%,初始pH值为 7.5 ± 0.1 条件下,运行30 d后,研究5种不同TS比例:2:1(T1)、1:1(T2)、1:1.5(T3)、1:2(T4)、1:2.5(T5)对白菜尾菜与羊粪厌氧发酵的影响。结果表明:T1处理甲烷产量最高,为 $69790.68 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$;各处理系统环境调控能力: $T1 > T2 > T4 > T5 > T3$;其水解能力: $T3 > T5 > T4 > T2 > T1$;其缓冲能力: $T1 > T2 > T4 > T5 > T3$;随着白菜尾菜与羊粪的TS比例上升时,各处理的电导率、碱度浓度也在增加;T3、T5处理在发酵周期内都处于绝对稳定状态,其它处理的厌氧系统大部分时间处在绝对稳定状态,少部分时间处在较为稳定的状态;各处理在运行过程中未出现明显的酸抑制和氨抑制。当白菜尾菜与羊粪的TS比例为1:2时,更有利于白菜尾菜与羊粪厌氧发酵的进行。

关键词: 厌氧发酵; 白菜尾菜; 羊粪; 甲烷累积产量; 发酵液特性

中图分类号: S216.4; X71 文献标志码: A 文章编号: 1000-1166(2023)06-0010-08

DOI: 10.20022/j.cnki.1000-1166.2023060010

Effects of Different Total Solids Ratio on Anaerobic Fermentation of Cabbage Tails and Sheep Dung / WANG Yongzhi, CAI Liqun, CHEN Xiaolong, SHEN Yue, ZHOU Shenghu / (College of Resources and Environment, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: To explore the effect of different total solid(TS) ratio on anaerobic fermentation of cabbage tails and sheep dung, and provided a theoretical basis for resource utilization of tail vegetables in Gansu Province. The high temperature anaerobic fermentation was carried out by mixing cabbage tails and sheep dung. Under the conditions of $(55 \pm 1)^\circ\text{C}$ fermentation temperature, 3.15% total TS of raw materials, and 7.5 ± 0.1 initial pH value, after 30 days of operation, the effects of five different TS ratios: 2:1 (T1), 1:1 (T2), 1:1.5 (T3), 1:2 (T4), 1:2.5 (T5) on the anaerobic fermentation of cabbage tails and sheep dung were studied. RESULTS: T1 has the highest methane yield, $69790.68 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$; Environmental control capacity of each treatment system: $T1 > T2 > T4 > T5 > T3$; Its hydrolysis capacity: $T3 > T5 > T4 > T2 > T1$; Buffer capacity: $T1 > T2 > T4 > T5 > T3$; With the increase of TS ratio between cabbage tails and sheep dung, the conductivity and alkalinity concentration of the treatments were also increased; T3 and T5 treatments were in an absolutely stable state during the fermentation cycle, while the anaerobic system of other treatments were in an absolutely stable state for most of the time, and a small part of time were in a relatively stable state; There was no obvious inhibition of acid or ammonia during operation. When the TS ratio of cabbage tails and sheep dung was 1:2, it was more conducive to the anaerobic fermentation of cabbage tails and sheep dung.

Key words: anaerobic fermentation; cabbage tails; sheep dung; cumulative methane production; characteristics of fermentation broth

尾菜主要在蔬菜的育苗、生长、成熟、采摘、储存、加工、运输、装卸以及出售过程中产生,其产生量占商品蔬菜产量的30%以上^[1]。根据《2021年甘肃省国民经济和社会发展统计公报》显示,甘肃省

蔬菜种植面积43.4万公顷,增加3.2万公顷;全年蔬菜产量1655.3万t,比上年增产12.0%;可以估算出2021年甘肃省尾菜产量至少496.59万t,比上年增长11.96%。这些尾菜主要集中在田间地头、

收稿日期: 2022-12-13 修回日期: 2023-02-10

项目来源: 甘肃省教育厅高校产业支撑项目(2021CYZC-50)

作者简介: 王勇智(1998-)男,汉族,甘肃兰州人,硕士,主要研究方向为尾菜资源化利用, E-mail: 1484276627@qq.com

通信作者: 蔡立群, E-mail: cailq@gsau.edu.cn

农贸市场和冷藏库区,极少部分用于饲喂牲畜,绝大部分任其腐烂,不仅导致大量的资源被白白浪费,而且会造成病虫害和污染环境,阻碍了蔬菜产业的健康发展^[1]。另外,随着畜禽养殖业的快速发展以及规模化程度的不断提升,畜禽粪便的产生量也迅速增加。根据甘肃统计局显示,甘肃省畜禽主要以牛、羊、猪为主,其中羊的养殖量最多,2021年甘肃省羊存栏2439.5万只,比上年增长11.3%;羊粪产量约2315.09万t,比上年增长11.3%。羊粪的不合理利用可能会导致污染大气、水源、土壤,甚至会传播疾病,影响人的健康^[2]。因此,畜禽粪污及蔬菜废弃物等农业废弃物在资源化利用方面还存在较多不足^[3]。

厌氧发酵是实现农业废弃物资源化利用的重要途径之一^[3]。尾菜作为有机废弃物,TS浓度较低,所以不需要进行前期预处理即可用于厌氧发酵^[4],可以成为厌氧发酵很好的原料,这样不仅减少了资源的浪费,而且降低了对环境的污染;畜禽粪便经过厌氧发酵后可有效杀灭粪便中的病原微生物^[3],减少了病害和对环境的污染;两者的发酵产物沼液和沼渣是有机肥的重要生产来源,实现了资源的重复利用,也增加了经济效益。此外,由于尾菜中的纤维素含量较低,总固体含量(TS)较低,而总挥发性含量(VS)较高,尾菜在厌氧发酵过程中可以快速水解、导致酸化^[5]。因此,尾菜作为单一原料进行发酵容易出现酸化,从而抑制甲烷的产生。由于畜禽粪便中的蛋白质含量丰富,N含量也较高,也含有较高的有机物含量,但其碳氮比(C/N)较低^[6-8]。畜禽粪便的高氮含量会抑制发酵过程的进行^[9],因此以羊粪作为单一底物会造成体系中氨浓度明显上升,严重影响发酵进程的进行^[10]。诸多研究发现,混合原料发酵比单一原料发酵更具优势,具有较高的产气效率,与单一原料发酵相比,能更好地避免发酵系统酸化,保持系统稳定^[11-13]。

因此,本实验选用白菜尾菜与羊粪进行混合厌氧发酵,对两者按不同的TS比例混合进行厌氧发酵研究,旨在了解其产气效果和发酵液变化特征,以及厌氧发酵系统的稳定性,为尾菜厌氧发酵方面增加了产气和发酵液特性方面的理论和数据,对后续相关研究具有指导意义。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验所需的白菜尾菜来自学校食堂,然后将其

切成1~2cm左右的块状物,在4℃条件下保存;羊粪来自兰州富强农业科技有限公司,将其进行风干,通过筛子去除里面的石头、塑料等杂质。发酵物料的理化性质如表1所示。

表1 发酵物料的理化性质

原料	白菜尾菜	羊粪
TS/%	4.5 ± 0.61	91.98 ± 0.01
VS/%	89.87 ± 0.29	45.62 ± 2.71
pH值	9.36 ± 0.02	7.69 ± 0.04
TC/%	29.94 ± 0.28	18.49 ± 0.48
TN/%	4.03 ± 0.05	1.30 ± 0.05
C/N	7.43	14.22

注:表中所用数据均为平均值 ± 标准偏差,下同。

1.2 实验装置

实验装置由橡胶塞、发酵瓶、红水温度计、恒温水浴锅、玻璃弯管、橡胶管、夹子和气体采样袋组成。发酵瓶为1L的具橡胶塞玻璃瓶,橡胶塞上打3个孔,分别用于安装红水温度计、发酵液采样和连接气体采样袋的玻璃弯管,气体采样袋为0.5L的铝箔采气袋。装置之间用橡胶管连接。发酵物料装完混匀后,将装置整体移入恒温水浴锅,温度控制在(55 ± 1)℃。实验期间每天至少摇2~3次发酵瓶,防止发酵物结壳、分层。

1.3 实验设计

实验采用高温厌氧发酵,原料的总固体含量为3.15%,调节初始pH值为7.5 ± 0.1,运行周期为30d。实验共设5组处理,根据羊粪:白菜尾菜按TS含量分别设置为2:1、1:1、1:1.5、1:2、1:2.5,分别记作T1、T2、T3、T4、T5,每个处理3次重复。实验采用一次性进料,发酵状态为连续,反应器的有效容积为80%,发酵物料装载并混匀后,将发酵液的pH值调至7.5 ± 0.1,向实验装置中吹惰性(N₂)气体5min,除去装置中的氧气。实验期间取样:气体每天相同时间间隔采3次;液体从第2天开始每4d取1次发酵液的样品(取样前摇匀发酵瓶,然后静置30min后使用100mL注射器抽取上清液30mL进行实验分析)。

1.4 测定方法

甲烷浓度利用Agilent 7890B气相色谱仪测定;总固体含量(TS)采用烘干法;总挥发性固体含量(VS)采用灼烧法。采用pH计测定pH值;采用电导率仪测定发酵液的电导率。总有机碳(TC)和总氮(TN)采用《有机肥料NY/T 525—2021》中方法测

定。可溶性化学需氧量(SCOD) 采用快速密闭催化消解法(光度法)、氨氮(TAN) 采用纳氏试剂光度法。碱度(Alkalinity) 采用溴甲酚绿-甲基红指示剂滴定法, 挥发性脂肪酸(VFA) 采用比色测定法。

1.5 计算方法

CH₄ 排放速率计算公式^[14]:

$$F = \rho \times H \times \frac{dc}{dt} \times \frac{273}{273 + T} \times 60$$

式中: F 为 CH₄ 排放速率 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; ρ 为标准状况下 CH₄ 密度 $0.717 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; H 为反应器内气体高度 m ; $\frac{dc}{dt}$ 为反应器内气体浓度随时间的变化率 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; T 为反应器内气体温度 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.6 数据处理

实验采用 Microsoft Excel 2010 和 IBM SPSS Statistics 22 进行作图和统计分析, 实验数据均为 3 次重复的平均值。

2 结果与分析

2.1 不同总固体比例对厌氧发酵甲烷累积产量的影响

如图 1 所示, 不同总固体比例对厌氧发酵甲烷累积产量的影响。发酵结束(30 d), 甲烷累计产量由高到低依次为: T1 ($69790.68 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$)、T4 ($45026.78 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$)、T5 ($35035.38 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$)、T3 ($26987.71 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$)、T2 ($23183.23 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$)。

发酵 0 ~ 8 d, 各处理均产气较少。T1 处理在第 8 天时产甲烷量呈增加的趋势, 发酵至 12 d 甲烷累积产量较 8 d 显著增加 $24649.71 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$; 发酵 12 ~ 19 d, 无甲烷产生, 甲烷的累积产量保持不变; 发酵 19 ~ 30 d, 甲烷累积产量随发酵时间增加呈上升趋势, 30 d 达到最大, 为 $23183.23 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$, 较 19 d 显著增加 $44654.02 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。T2 处理在第 8 天时甲烷累积产量随发酵时间增加呈上升趋势, 较 8 d 显著增加 $21701.97 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$; 发酵 20 ~ 30 d, 产甲烷量下降, 甲烷累计产量增加缓慢, 30 d 达到最大, 为 $69790.68 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$, 较 20 d 增加 $998.00 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。T3 处理在 8 ~ 24 d 内产甲烷量少, 甲烷累积产量增加较少, 较 8 d 增加 $1548.85 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$; 发酵 24 ~ 30 d, 甲烷累积产量随发酵时间增加呈上升趋势, 30 d 达到最大, 为 $26987.71 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$, 较 24 d 显著增加 $25195.52 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。T4 处理在 8 ~ 21 d 内产甲烷量较少, 甲烷累计产量增加较少, 较第 8 天增加 1541.58

$\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$; 发酵 21 ~ 30 d, 甲烷累计产量随发酵时间增加呈上升趋势, 30 d 达到最大, 为 $45026.78 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$, 较 21 d 显著增加 $43308.55 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。T5 处理在 8 ~ 22 d 内产甲烷量少, 甲烷累计产量增加较少, 较 8 d 增加 $265.18 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$; 发酵 22 ~ 30 d, 甲烷累积产量随发酵时间增加呈上升趋势, 30 d 达到最大, 为 $35035.38 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$, 较 22 d 显著增加 $34484.48 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。各处理发酵 30 d 结束。

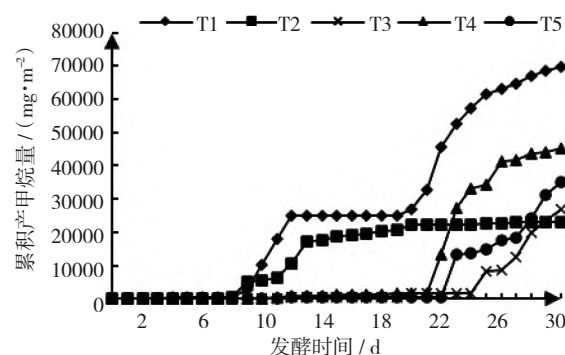


图 1 不同总固体比例对厌氧发酵甲烷累积产量的影响

2.2 不同总固体比例对厌氧发酵发酵液特性的影响

2.2.1 不同总固体比例对发酵过程中 pH 值的影响

由图 2 所示, 不同总固体比例对发酵过程中 pH 值的影响。T1、T2、T3、T4、T5 处理的 pH 值变化范围分别为 6.45 ~ 8.81(初始 pH 值 7.54)、6.40 ~ 8.04(初始 pH 值 7.54)、6.06 ~ 6.89(初始 pH 值 7.54)、5.86 ~ 7.65(初始 pH 值 7.53)、5.91 ~ 6.91(初始 pH 值 7.52), 其变异系数分别为 10.55%、10.75%、7.13%、11.21%、9.09%。

T1 处理在 0 ~ 10 d 内的 pH 值整体呈下降趋势, 较初始 pH 值减少 1.09; 发酵 10 ~ 30 d, pH 值整体呈上升趋势, 较 10 d 增加 2.22。T2 处理在 0 ~ 2 d 内的 pH 值呈下降趋势, 较初始 pH 值减少 1.10; 发酵 2 ~ 30 d, pH 值整体呈上升趋势, 较 2 d 增加 1.49。T3、T4、T5 处理在 0 ~ 6 d 内的 pH 值均呈下降趋势, 较初始 pH 值分别减少 1.48、1.67、1.61; 发酵 6 ~ 26 d, T3、T5 处理的 pH 值整体均呈上升趋势, 较 6 d 分别增加 0.83、1.00, 发酵 6 ~ 30 d, T4 处理的 pH 值整体呈上升趋势, 较 6 d 增加 1.79; 发酵 26 ~ 30 d, T3、T5 处理的 pH 值均呈下降趋势, 较 26 d 分别减少 0.48、0.89。发酵结束(30 d) pH 值由高到低依次为: 8.67(T1)、7.87(T2)、7.65(T4)、6.41(T3)、6.02(T5)。

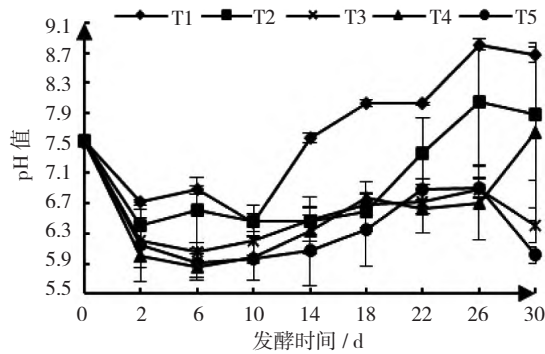


图2 不同总固体比例对发酵过程中 pH 值的影响

2.2.2 不同总固体比例对发酵过程中 SCOD 的影响

如图3所示,不同总固体比例对发酵过程中 SCOD 的影响。T1、T2、T3、T4、T5 处理的 SCOD 浓度范围分别为 2720.21 ~ 6037.55 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、2852.91 ~ 8824.11 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、2288.96 ~ 12075.09 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、4312.53 ~ 10449.60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、4445.23 ~ 12141.44 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其变异系数分别为 32.64%、40.48%、33.13%、24.69%、27.43%。T1、T2、T3、T4、T5 处理的 SCOD 浓度随发酵时间的增加均呈上升趋势,分别在 14 d、18 d、22 d、22 d、30 d 达到峰值,分别为 6037.55 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、8824.11 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、12075.09 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、10449.60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、12141.44 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,分别较初始 SCOD 浓度增加 2753.39 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、5971.20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、9786.13 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、6137.07 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、7696.21 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

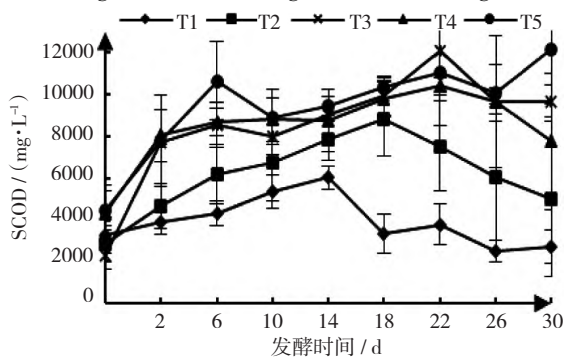


图3 不同总固体比例对发酵过程中 SCOD 的影响

2.2.3 不同总固体比例对发酵过程中电导率的影响

由图4所示,不同总固体比例对发酵过程中电导率的影响。T1、T2、T3、T4、T5 处理的电导率范围分别为 3.15 ~ 5.95 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、3.67 ~ 7.31 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、4.08 ~ 8.21 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、4.15 ~ 8.51 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、4.30 ~ 8.74 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,其变异系数分别为 17.90%、

22.11%、21.89%、21.44%、21.23%。T1、T2、T3、T5 处理时电导率随发酵时间的增加均呈上升趋势,30 d 达峰值,分别较初始电导率增加 2.80 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、2.94 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、4.13 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、4.43 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。T4 处理时电导率随发酵时间的增加呈上升趋势,26 d 达峰值,较初始电导率增加 4.04 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

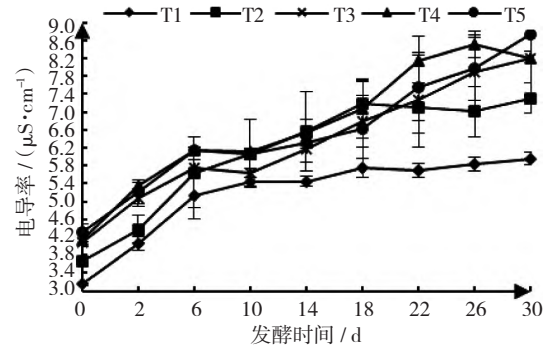


图4 不同总固体比例对发酵过程中电导率的影响

2.2.4 不同总固体比例对发酵过程中挥发性脂肪酸、碱度的影响

2.2.4.1 不同总固体比例对发酵过程中挥发性脂肪酸(VFA)的影响

由图5所示,不同总固体比例对发酵过程中 VFA 的影响。T1、T2、T3、T4、T5 处理的 VFA 浓度范围分别为 0 ~ 7141.43 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、21.70 ~ 8775.13 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、965.70 ~ 6585.47 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、21.47 ~ 6502.57 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、1967.10 ~ 6751.24 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其变异系数分别为 200.0%、98.74%、56.73%、66.29%、45.18%。T1、T2 处理时 VFA 浓度随发酵时间的增加均呈上升趋势,10 d 达峰值,分别为 7141.43 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、8775.13 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,分别较初始增加 7141.43 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、8753.43 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。T4 处理时 VFA 浓度随发酵时间的增加均呈上升趋势,22 d 达峰值,为 6585.47 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,较初始 VFA 浓度增加 5113.4 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。T3、T5 处理时 VFA

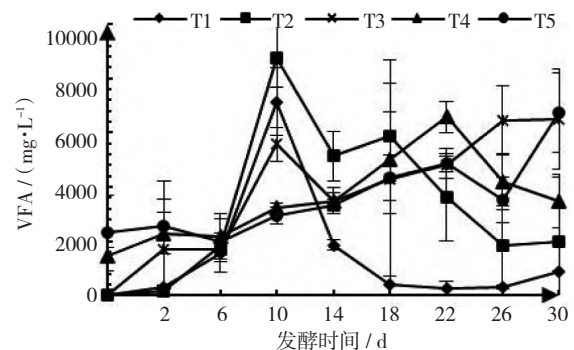


图5 不同总固体比例对发酵过程中 VFA 的影响

浓度随发酵时间的增加均呈上升趋势,30 d 达峰值,分别为 $6502.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $6751.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,分别较初始 VFA 浓度增长 $6481.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $4452.57 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2.4.2 不同总固体比例对发酵过程中碱度(Alkalinity)的影响

由图 6 所示,不同总固体比例对发酵过程中碱度的影响。T1、T2、T3、T4、T5 处理的 Alkalinity 范围分别为 $9380 \sim 20080 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $8840 \sim 22780 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $360 \sim 26440 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $5000 \sim 25980 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $4960 \sim 28770 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$,其变异系数分别为 30.58%、23.79%、33.40%、51.29%、30.24%。T1、T2、T3、T4 处理时 Alkalinity 随发酵时间的增加均呈上升趋势,30 d 达峰值,分别较初始 Alkalinity 增加了 $8020 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $9680 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $11140 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $12980 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ 。T5 处理时 Alkalinity 随发酵时间的增加呈上升趋势,22 d 达峰值,较初始 Alkalinity 增加了 $14290 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ 。

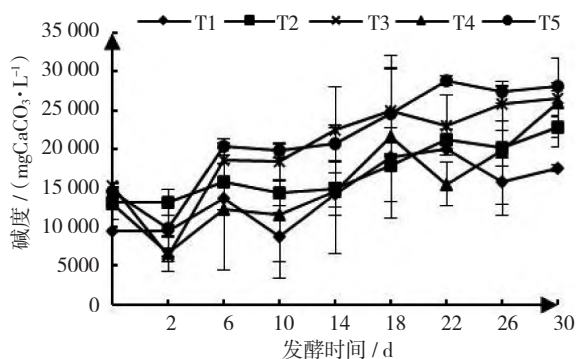


图 6 不同总固体比例对发酵过程中碱度的影响

2.2.4.3 VFA 与 Alkalinity 比值的动态变化趋势

由图 7 所示,不同总固体比例发酵过程中 VFA 与 Alkalinity 比值的变化。T1、T2、T3、T4、T5 处理的 VFA/Alkalinity 范围分别在 $0 \sim 0.78$ 、 $0 \sim 0.61$ 、 $0 \sim 0.30$ 、 $0.11 \sim 0.43$ 、 $0.10 \sim 0.30$,其变异系数分别为 220.19%、107.54%、65.33%、68.49%、48.48%。T1、T2 处理在 10 d 的 VFA/Alkalinity 处于 $0.4 \sim 0.8$,其它时间均小于 0.4; T3、T5 处理在整个发酵周期内 VFA/Alkalinity 小于 0.4; T4 处理在 2 d、22 d 的 VFA/Alkalinity 处于 $0.4 \sim 0.8$,其它时间均小于 0.4。

2.2.5 不同总固体比例对发酵过程中氨氮(TAN)的影响

由图 8 所示,不同总固体比例对发酵过程中 TAN 的影响。T1、T2、T3、T4、T5 处理的 TAN 浓度分别在 $270.73 \sim 686.33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $292.75 \sim 959.17 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、

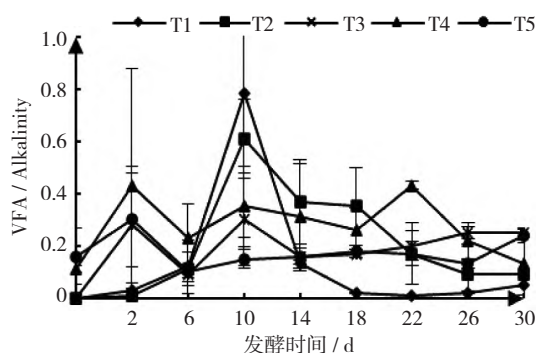


图 7 不同总固体比例发酵过程中 VFA 与 Alkalinity 比值的变化

$308.43 \sim 1003.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $286.48 \sim 1076.77 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $320.98 \sim 1034.43 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 变化,其变异系数分别为 27.20%、38.98%、40.50%、40.94%、40.22%。T1 处理时 TAN 浓度随发酵时间增加呈上升趋势,10 d 达峰值,为 $686.33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,较初始 TAN 浓度增加 $415.53 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; T2、T3、T4、T5 处理时 TAN 浓度随发酵时间增加均呈上升趋势,30 d 达峰值,较初始浓度分别增加 $666.42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $694.64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $790.29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $713.45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

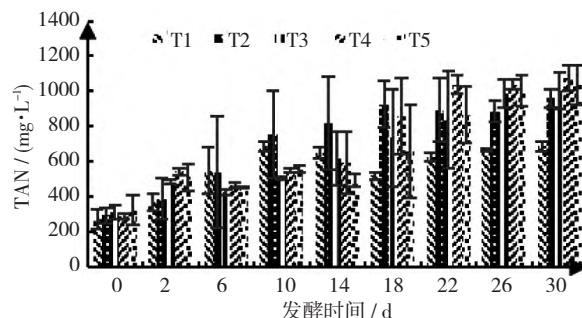


图 8 不同总固体比例对发酵过程中 TAN 的影响

3 讨论

3.1 不同总固体比例对厌氧发酵累积甲烷产量的影响

由实验结果知,甲烷累积产量由高到底依次为: T1($69790.68 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$)、T4($45026.78 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$)、T5($35035.38 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$)、T3($26987.71 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$)、T2($23183.23 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$)。说明每一个处理都能够正常的发酵产气,发酵至 8 d 时,各处理的甲烷产量区别不大,这可能是因为产酸菌群利用物料中的可溶性有机物,产生挥发性脂肪酸累积,造成体系 pH 值下降,导致产甲烷菌活性受到抑制^[15-16],伴随着发酵进程的不断持续,各处理受其水解、酸化能力的影响,在产甲烷高峰时间以及产甲烷峰值上,不同发酵

比例之间存在较大的区别,产甲烷高峰时间和产甲烷高峰值上出现极大的差异^[17],使得各处理的甲烷累计产量表现出不同的增长趋势。另外,利用 SPSS 软件对不同处理的甲烷累积产量进行 ANOVA 分析,并用 Duncan(D)^a 法进行事后多重比较($p < 0.05$)发现:T1 处理的甲烷累计产量与 T2 处理的甲烷累计产量存在显著性差异,T2、T3、T4、T5 处理的甲烷累计产量之间不存在显著性差异。综上所述,当白菜尾菜与羊粪的 TS 比例为 1:2 时,厌氧发酵产甲烷的效果最好。

3.2 不同总固体比例对厌氧发酵液特性的影响

厌氧发酵系统中发酵液 pH 值是维持整个厌氧发酵过程稳定高效进行的重要因素之一,其受到气-液两相间 CO_2 平衡、液相内酸碱平衡、固-液相间溶解平衡等多因素共同调控^[18-19]。经研究发现,厌氧发酵的最适 pH 值在 6.8~7.2 内^[20]。然而,产甲烷和产酸的最适 pH 值是不同的,产甲烷的最适 pH 值在 6.5~8.2 内,而水解和酸化的最适 pH 值在 5.5~6.5 内^[21-22]。实验中 T1、T2、T3、T4、T5 处理的 pH 值除初始 pH 值在 7.5 ± 0.1 外,其 pH 值变化范围分别为 6.45~8.81、6.40~8.04、6.06~6.89、5.86~7.65、5.88~6.91。发酵 30 d,各处理的 pH 值整体上均呈现出先降后升的趋势:先降是因为发酵物料处于水解酸化阶段,物料中的多糖、纤维素、木质素、蛋白质等复杂物质被产酸菌降解为小分子有机酸和 CO_2 ,使发酵液 pH 值不断下降;后升是因为发酵物料处于产甲烷阶段,此阶段产甲烷菌以发酵初期的有机酸为原料,产生甲烷,又使发酵液的 pH 值上升^[23]。另外,利用 SPSS 软件对不同处理的 pH 值进行 ANOVA 分析($p < 0.05$),Duncan(D)^a 法测验结果表明,T1 处理的 pH 值与 T2 处理的 pH 值存在显著性差异,与 T3、T4、T5 处理的 pH 值存在极显著性差异,T2 处理的 pH 值与 T3、T4、T5 处理均存在显著性差异,T3、T4、T5 处理的 pH 值之间无显著性差异。综上所述,各处理系统环境调控能力表现为 $T1 > T2 > T4 > T5 > T3$ 。

可溶性化学需氧量(SCOD)浓度的变化直接反映原料的有机质水解成小分子溶解态的有机物的浓度,浓度越高说明水解性能越好,是考察酸化性能的重要指标^[17]。根据实验结果,在发酵周期内,T1、T2、T3、T4、T5 处理的 SCOD 浓度分别在 2720.21~6037.55 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、2852.91~8824.11 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、2288.96~12075.09 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、4312.53~10449.60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、4445.23~12141.44 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 变化,说明各处理的水

解效率表现为 $T3 > T5 > T4 > T2 > T1$;T1 处理较初始 SCOD 浓度减少了 563.95 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其它处理分别增加了 2156.27 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、7397.65 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、3450.03 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、7696.21 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,说明各处理对水解产物的利用效率表现为 $T1 > T2 > T4 > T3 > T5$;其变异系数分别为 32.64%、40.48%、33.13%、24.69%、27.43%,说明各处理的 SCOD 浓度的变异程度表现为 $T2 > T3 > T1 > T5 > T4$ 。

电导率表示溶液传导电流的能力,纯水的电导率很小。电导率常用于间接推测水中离子成分的总浓度^[24]。在整个发酵周期中,各处理的电导率分别在 3.15~5.95 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、3.67~7.31 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、4.08~8.21 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、4.15~8.51 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、4.30~8.74 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 范围内变化,发酵结束时,各处理的电导率较初始电导率分别增加了 2.80 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、2.94 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、4.13 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、4.04 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、4.43 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,由此可以得出随着白菜尾菜与羊粪的 TS 比例增加,电导率增长幅度越大,发酵液中所含离子的总浓度或含盐量越高。这是因为发酵刚开始,随着各处理白菜尾菜含量的增加,各处理的水解性能增加,使得发酵液中小分子溶解态的有机物浓度越高,导致各处理的电导率增加;再加上各处理反应器中 TAN 的累积,使得发酵液中的电导率进一步增加。

众所周知,VFAs 是厌氧发酵生产甲烷的重要中间体,并经过产乙酸菌的进一步分解成为乙酸、 CO_2 和氢,甲烷菌正是利用这些底物转化合成甲烷^[25]。如果 VFA 含量过高,会导致发酵系统中 pH 值下降,超过一定范围将会影响发酵过程中微生物的生长^[26]。王远远^[1]等认为,VFAs 的浓度超过 2000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 会对厌氧发酵系统产生抑制作用,进而造成酸积累、破坏系统运行。而在本实验中,T1、T2、T3、T4、T5 处理的 VFA 浓度范围分别为 0~7141.43 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、65.10~8775.13 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、21.47~6502.57 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、965.70~6585.47 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、1967.10~6751.27 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,并未出现酸积累、破坏系统运行的现象,可能是温度或原料的不同。另外,宋亚楠^[25]等研究发现白菜废弃物厌氧发酵的限制性步骤为酸化,水解生成的 SCOD 不能有效地转化为 VFA,而本实验大部分发酵时间内各处理的 SCOD 浓度大于 VFA 浓度,从而验证了这一结论,也从侧面反映出羊粪含量的增加有利于酸化的进行。

厌氧反应器中的碱度有 3 个来源,即:原料中的碱性物质,向反应器中投加的碱性物质和厌氧发酵

过程中产生的碱性物质^[17]。碱度主要由碳酸盐、重碳酸盐及部分氢氧化物所组成,可缓冲发酵液中产生的过酸过碱物质,稳定发酵液 pH 值^[27]。本实验中,各处理的 Alkalinity 分别在 9380 ~ 20080 mgCaCO₃·L⁻¹、8840 ~ 22780 mgCaCO₃·L⁻¹、6360 ~ 26440 mgCaCO₃·L⁻¹、5000 ~ 25980 mgCaCO₃·L⁻¹、4960 ~ 28770 mgCaCO₃·L⁻¹ 范围内变化。发酵结束时,各处理的 Alkalinity 较初始 Alkalinity 分别增加了 8020 mgCaCO₃·L⁻¹、9680 mgCaCO₃·L⁻¹、11140 mgCaCO₃·L⁻¹、12980 mgCaCO₃·L⁻¹、13540 mgCaCO₃·L⁻¹。一般认为良好的厌氧环境中碱度在 2000 ~ 4000 mg·L⁻¹^[28],这与前人研究结果不一致,这可能是在进行装罐之后调节 pH 值为 7.5 ± 0.1 所造成的,也有可能是因为高温使厌氧发酵效率提高产生了大量的碱性物质。另外,较高的碱度可使体系有足够的缓冲能力,有效防止 pH 值的降低^[29]。因此,从碱度增长幅度来说,各处理的缓冲能力: T5 > T4 > T3 > T2 > T1,再结合各处理发酵结束达到的 pH 值,由此可以得出,各处理的缓冲能力表现为 T1 > T2 > T4 > T5 > T3。

VFA/Alkalinity 是评估系统稳定性的一个关键指标^[30-31]。该值小于 0.4 表明厌氧发酵体系处于绝对的稳定状态;在 0.4 ~ 0.8 时,就会存在一些不稳定因素,而大于 0.8 表明发酵体系极不稳定,已不再适合厌氧发酵^[32]。本实验中,各处理的 VFA/Alkalinity 分别在 0 ~ 0.78、0 ~ 0.61、0 ~ 0.30、0.11 ~ 0.43、0.10 ~ 0.30 内变化。其中,T3、T5 处理在发酵周期内都处于绝对稳定状态,其它处理的 VFA/Alkalinity 在个别的时间段处于 0.4 ~ 0.8,这种较为稳定的状态也能够进行正常厌氧发酵,但也有可能抑制产甲烷菌的活性,这与前人的结论相一致^[33];其它时间都小于 0.4。另外也有研究表明,在厌氧发酵初期 VFA 与 Alkalinity 的比值比较高^[26],但本实验中的 VFA/Alkalinity 比较低,这可能与原料的处理、发酵条件设置有关。

氨氮是了解机制中不同状态氮素的比例和有机物厌氧分解程度的重要指标^[34]。在沼气发酵过程中,氨氮含量过少反映了系统里氮素营养缺乏;而当氨氮过多,超过了某一幅度时,将出现对发酵的抑制^[34]。据相关资料研究表明,氨氮浓度在 400 ~ 1600 mg·L⁻¹内,厌氧系统基本不受氨氮的干扰^[35]。在本实验中,各处理的氨氮浓度分别在 270.73 ~ 686.33 mg·L⁻¹、292.75 ~ 959.17 mg·L⁻¹、308.43 ~ 1003.07 mg·L⁻¹、286.48 ~ 1076.77 mg·L⁻¹、320.98

~ 1034.43 mg·L⁻¹内变化。由此可以得出 0 ~ 2 d 内的氨氮浓度低于 400 mg·L⁻¹,可能是由于在发酵初期厌氧微生物较少,对原料中的有机物分解程度较低,使得氮素营养缺乏;在此之后,厌氧微生物增加,对有机物的分解加快,使得各系统的氨氮处在 400 ~ 1600 mg·L⁻¹内,说明各处理的厌氧系统没有受到氨氮的抑制作用。另外,何仕均^[36]等研究发现,当氨氮浓度小于 400 mg·L⁻¹时,对体系表现为促进产甲烷作用,当氨氮浓度大于 800 mg·L⁻¹时开始表现为抑制产甲烷作用,但本实验研究结果与之不符,这可能是由于发酵原料种类不同所造成的。

4 结论

在原料总固体含量为 3.15%,发酵温度为 (55 ± 1) °C,初始 pH 值为 7.5 ± 0.1 的条件下,将白菜尾菜与羊粪按不同 TS 比例进行混合厌氧发酵,运行 30 d 后研究发现:各处理均能正常产气,其中 T1 处理甲烷产量最高,为 69790.68 mg·m⁻²;各处理系统环境调控能力: T1 > T2 > T4 > T5 > T3; 其水解能力: T3 > T5 > T4 > T2 > T1; 其缓冲能力: T1 > T2 > T4 > T5 > T3; 随着白菜尾菜与羊粪的 TS 比例上升时,各处理的电导率、碱度浓度也在增加; T3、T5 处理在发酵周期内都处于绝对稳定状态,其它处理的厌氧系统大部分时间处在绝对稳定状态,少部分时间处在较为稳定的状态;各处理在运行过程中未出现明显的酸抑制和氨抑制。综上所述,当白菜尾菜与羊粪的 TS 比例为 1:2 时,更有利于白菜尾菜与羊粪厌氧发酵的进行。

参考文献:

- [1] 王远远. 蔬菜废弃物沼气发酵工艺条件及沼气发酵残余物综合利用技术的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008.
- [2] 尚静. 规模化羊场粪污危害和处理方法[N]. 新疆科技报(汉), 2019-04-26(003).
- [3] 庞震鹏, 李永平, 朱教宁, 等. 牛粪与蔬菜废弃物厌氧发酵产气工艺优化[D]. 山西农业科学, 2018, 46(12): 2062-2065.
- [4] 马泓若. 尾菜和农作物秸秆联合两级厌氧发酵工艺的研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2020.
- [5] 魏程程. 尾菜厌氧发酵接种物的驯化及预处理技术的研究[D]. 大庆: 黑龙江八一农垦大学, 2019.
- [6] CALLAGHAN F, WASE D, THAYANITHY K, et al. Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure [J]. Biomass and

- Bioenergy, 2002, 22: 71–77.
- [7] CUETOS M J, FEMÁNDEZ C, GÓMEZ X, et al. Anaerobic co-digestion of swine manure with energy crop residues [J]. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2011, 16: 1044–1052.
- [8] EDSTRÖM M, NORDBERG Å, Thyselius L. Anaerobic treatment of animal byproducts from slaughterhouses at laboratory and pilot scale [J]. *Applied biochemistry and biotechnology*, 2003, 109: 127–138.
- [9] NIELSEN H B, ANGELIDAKI I. Strategies for optimizing recovery of the biogas process following ammonia inhibition [J]. *Bioresource technology*, 2008, 99: 7995–8001.
- [10] CHEN Y, CHENG J J, CREAMER K S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review [R]. *Bioresource technology*, 2008, 99: 4044–4064.
- [11] YEN H W, BRUNE D E. Anaerobic co-digestion of potato tuber and its industrial by products with pig manure [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2005, 43(2): 175–188.
- [12] NEVES L, OLIVERIRA R, ALVES M M. Anaerobic co-digestion of coffee waste and sewage sludge [J]. *Waste Management*, 2006, 26(2): 176–181.
- [13] 尹燕, 王兴田, 杨道兰, 等. 牛粪与花椰菜废弃物混合比例对厌氧发酵产沼气的影响 [J]. *中国农机化学报*, 2017, 38(1): 116–119, 123.
- [14] 杨岩, 孙钦平, 李妮, 等. 添加过磷酸钙对蔬菜废弃物堆肥中氨气及温室气体排放的影响 [J]. *应用生态学报*, 2015, 26(1): 161–167.
- [15] ZHANG C, SU H, BAEYENS J, et al. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production [J]. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 2014, 38(10): 383–392.
- [16] 冯磊, 寇宏丽, 张旭东, 等. 餐厨垃圾中高温高固体厌氧消化过程中的 pH 和氨氮抑制 [J]. *环境工程学报*, 2016, 10(9): 5100–5106.
- [17] 左壮. 蔬菜废弃物厌氧发酵产酸特性及回流调控研究 [D]. 北京: 中国农业大学, 2014.
- [18] ZHEN G Y, LU X Q, KOBAYASHI T, et al. Mesophilic anaerobic co-digestion of waste activated sludge and ege-ria densa: performance assessment and kinetic analysis [J]. *Applied Energy*, 2015, 148: 78–86.
- [19] 余建峰. 不同接种物对牛粪高温厌氧发酵过程的影响 [D]. 郑州: 郑州大学, 2006.
- [20] WARD A J, HOBBS P J, HOLLIMAN P J, et al. Optimization of the anaerobic digestion of agricultural resources [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(17): 7928–7940.
- [21] KIM J, PARK C, KIM T H, et al. Effects of various pre-treatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2003, 95(3): 271–275.
- [22] LEE D H, BEHERA S K, KIM J W, et al. Methane production potential of leachate generated from Korean food waste recycling facilities: a lab-scale study [J]. *Waste Management*, 2009, 29(2): 876–882.
- [23] 张全国. 沼气技术及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [24] 曾金花, 刘玉环, 李江纳, 等. 粒度对高木质纤维素厌氧发酵产气特性的影响 [J]. *安徽农业科学*, 2013, 41(26): 10781–10784.
- [25] GERARDI M H. The microbiology of anaerobic digesters [M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.
- [26] 张彤. 羊粪厌氧消化影响因素分析及产气特性研究 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2015.
- [27] GALLERT C, HENNING A, WINTER J. Scale-up anaerobic digestion of the bio waste fraction from domestic wastes [J]. *Water Resource*, 2003, 37: 1433–1441.
- [28] GALLERT C, HENNING A, WINETR J. Scale-up anaerobic digestion of the bio waste fraction from domestic wastes [J]. *Water Resource*, 2003, 37: 1433–1441.
- [29] PRASAD K, JUKKA R. Anaerobic co-digestion of potato tuber and its industrial by-products with pig manure [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2005, 43: 175–188.
- [30] DAI X, DUAN N, DONG B, et al. High-solids anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste in comparison with mono digestions: Stability and performance [J]. *Waste Management*, 2013, 33(2): 308–316.
- [31] DUAN N, DONG B, WU B, et al. High-solid anaerobic digestion of sewage sludge under mesophilic conditions: Feasibility study [J]. *Bioresource technology*, 2012, 104: 150–156.
- [32] CALLAGHAN F, WASE D, THAYANITHY K, et al. Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2022, 22: 71–77.
- [33] XIE S, LAWLOR P, FROST J, et al. Effect of pig manure to grass silage ratio on methane production in batch anaerobic co-digestion of concentrated pig manure and grass silage [J]. *Bioresource technology*, 2011, 102: 5728–5733.
- [34] 王晓娇. 混合原料沼气厌氧发酵影响因素分析及工艺优化 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2013.
- [35] 张波, 徐剑波, 蔡伟民. 有机废物厌氧消化过程中氨氮的抑制性影响 [J]. *中国沼气*, 2003, 21(3): 26–28.
- [36] 何仕均, 王建龙, 赵璇. 氨氮对厌氧颗粒污泥产甲烷活性的影响 [J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2005(9): 1294–1296.