

猕猴桃皮中温发酵产沼气潜力的实验研究

曾 锦, 徐 锐, 张无敌, 王艳飞, 梁高飞, 欣 娜, 衡圆圆, 贺 俊

(云南师范大学 能源与环境科学学院, 云南 昆明 650500)

摘 要: 文章以猕猴桃皮为原料, 在恒温 30℃ 的条件下进行批量式沼气发酵试验, 实验设计对照组 (120 mL 接种物) 和实验组 (120 mL 接种物 + 25.42 g 猕猴桃皮)。实验结果表明: 实验组沼气发酵时间为 27 d, 净产气量为 2290 mL, 计算得出猕猴桃皮的产气潜力分别为 512 mL·g⁻¹TS, 522 mL·g⁻¹VS, 是一种较好的沼气发酵原料, 为废弃猕猴桃皮的资源化利用提供了新的途径。

关键词: 猕猴桃皮; 厌氧消化; 产沼气潜力

中图分类号: S216.4; X71 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1166(2019)02-0029-05

Biogas Production Potential of Kiwifruit Peel under Moderate Temperature / ZENG Jin, XU Rui, ZHANG Wu-di, WANG Yan-fei, LIANG Gao-fei, XIN Na, HENG Yuan-yuan, HE Jun / (School of Energy and Environmental Science, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: Biogas fermentation with peel of kiwifruit was studied at 30 °C adopting batch fermentation. Control group (120 mL inoculums) and the experiment group (120 mL inoculum and 25.4 g peel of kiwifruit) were designed. The results showed that the fermentation time of experiment group was 27 days with net biogas production of 2290 mL, and gas production potential was calculated to be 512 mL·g⁻¹TS, or 522 mL·g⁻¹VS. In a word, it was a feasible raw material for biogas fermentation.

Key words: kiwifruit peel; anaerobic digestion; biogas production potential

猕猴桃, 又名奇异果、藤梨、狐狸桃等, 是山茶目、猕猴桃科植物猕猴桃树的成熟果实。猕猴桃拥有多样性的营养成分, 营养价值高, 其富含大量人体必须的维生素 C、矿物质及纤维等^[1-2], 在中国素有“果中之王”的美称, 备受现代人的青睐。

进入 21 世纪以来, 中国猕猴桃展业发展迅速, 陕西、四川、浙江等省份的猕猴桃栽培面积和总产量均有明显提高。据不完全统计, 全国猕猴桃栽培面积约为 6 万 hm², 年产量 45 万 t 左右^[3]。猕猴桃皮是在其果实加工成果汁饮料和果片后剩下的副产品, 其质量约占全果总质量的 10% ~ 16%, 经过测定猕猴桃皮中含有粗蛋白 6.4%、粗脂肪 1.4% 及粗纤维 16.2%^[4], 富含较高有机质, 已具备发酵的基础条件。Hang Y D^[4] 等利用猕猴桃皮作原料通过固态发酵法产生柠檬酸, 吴惠芳^[5] 等从猕猴桃皮渣中提取果胶, 刘娟^[6] 以猕猴桃皮渣为原料, 以传统发酵理论为基础, 对猕猴桃皮渣白兰地酿造工艺进

行了研究。然而目前尚未见有以废弃猕猴桃皮作为原料进行厌氧发酵的研究报道。因此, 文章以猕猴桃皮作为沼气发酵的原料进行批量式发酵来研究其产沼气潜力具有一定的探索和创新意义, 目的在于为猕猴桃皮的资源化利用提供新的理论依据, 解决其果皮处理措施在经济和环境等方面产生的诸多问题。同时, 也可在一定程度上填补了猕猴桃皮厌氧发酵实验研究方面的空白。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 发酵原料

发酵原料采用云南省昆明市呈贡区云南师范大学某水果店废弃的猕猴桃皮, 经测定猕猴桃皮的 TS (总固体含量) 为 17.61%, VS (挥发性固体含量) 为 98.06%。

1.1.2 接种物

收稿日期: 2018-01-17

项目来源: 国家自然科学基金项目(41561108)

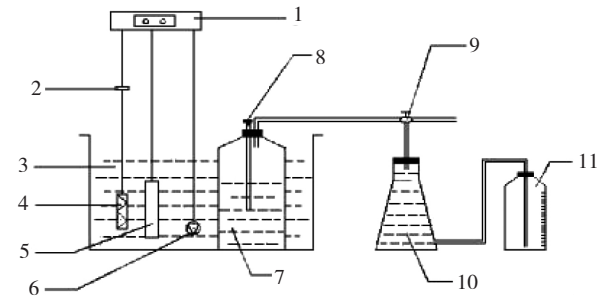
作者简介: 曾 锦 (1993 -), 男, 汉族, 江苏南京人, 硕士, 主要从事生物质能研究等工作, E-mail: 1045469086@qq.com

通信作者: 徐 锐, E-mail: 44835722@qq.com

接种物为实验室长期驯化的猪粪厌氧发酵活化污泥,经测定,其 TS 为 16.27%,VS 为 70.03%,pH 值为 7.0。

1.1.3 实验装置

采用实验室自制的容积为 500 mL 的批量式发酵装置,该实验装置由 500 mL 的发酵瓶,1000 mL 的集气瓶,1000 mL 的计量瓶以及温控系统组成。猕猴桃皮发酵的实验装置如图 1 所示。



1. 温控仪; 2. 交流接触器; 3. 水槽; 4. 电热管; 5. 热电偶; 6. 循环水泵; 7. 发酵瓶; 8. 取样口; 9. 玻璃三通; 10. 集气瓶; 11. 计量瓶

图 1 实验装置

1.2 实验方法

1.2.1 原料预处理

利用粉碎机(CS-700) 将猕猴桃皮粉碎成泥状,使其能够与接种物充分混合均匀。

1.2.2 实验设计

(1) 发酵系统料液的配比。本实验由 1 个实验组和 1 个对照组构成,两组均重复设置 3 个平行实验,配法料如下:

实验组:接种率为 30% 的接种物 120 g,猕猴桃皮 25.42 g,加水至 400 mL,总的发酵浓度控制在 6%。

对照组:接种率为 30% 的接种物 120 g,加水至 400 mL。

(2) 实验过程中,通过运用智能数显温控仪(C3W-221) 确保中温厌氧发酵环境的正常运行,使发酵温度维持在 $30^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 实验启动后,每日定点记录各套装置的产气量,每隔 2~4 d 利用气相色谱仪(GC9790II) 测一次甲烷的含量。

1.2.3 测试项目及方法

(1) pH 值测定:采用 5.7~8.5 精密 pH 试纸测定。

(2) TS(总固体含量) 测定:将样品放置在

$105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下的烘箱内烘干至恒重,利用电子天平称量。计算样品去除水分后剩余干物质的质量分数^[7]。

$$TS(\%) = \frac{W_1}{W_0} \times 100$$

式中: W_0 取为样品重量, g; W_1 为样品烘干至恒重后的重量, g。

(3) VS(挥发性固体含量) 测定:将 TS 测定后恒重的总固体在 $550^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ 下烧至恒重后,利用电子天平称量。计算挥发性物质的质量分数^[7]。

$$VS(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_0} \times 100$$

式中: W_2 为灰分重量, g。

(4) 产气量测定:采用排水集气法收集气体并测定产气量,实验启动以后,每天同一时间(20:00) 记录各组的产气量,通过计算各组平行实验的平均产气量来最终确定发酵过程中每天的产气量。

(5) 甲烷含量测定:采用实验室 GC9790II 气象色谱仪测定其甲烷、氢气、二氧化碳的含量。

2 实验结果与分析

2.1 发酵前后发酵液的 TS,VS 及 pH 值变化

实验前后发酵料液的 TS,VS 及 pH 值等结果变化详见表 1。

表 1 发酵前后料液的 TS,VS 和 pH 值

组 别	实验组		对照组	
	发酵前	发酵后	发酵前	发酵后
TS/%	3.93	3.15	4.47	4.44
VS/%	78.70	62.59	62.56	61.68
pH 值	7.0	7.5	7.0	7.2
TS 降解率/%	19.85		0.67	
VS 降解率/%	21.63		1.41	

由表 1 可知:实验组和对照组的 TS 和 VS 在发酵之后均有不同程度的降低,说明在厌氧发酵过程中,原料被不同程度的分解利用。通过计算可知,实验组的 TS 和 VS 降解率分别为 19.85%, 21.63%,对照组的 TS 和 VS 降解率分别为 0.67%, 1.41%。其中,原料的 TS,VS 降解率明显高于接种物的 TS 和 VS 降解率,对照组的 TS 和 VS 降解率都很低,可见对照组几乎不产气,这些均符合发酵过程中产气的规律。因此实验组的产气量受接种物的影响是极小的,同时说明实验组的微生物活性良好、发

酵完全。发酵料液前后的 pH 值有所变化,但依然维持在沼气发酵较佳的 pH 值范围内。

2.2 产气情况分析

2.2.1 日产气量

试验启动后,每天定时记录产气情况,通过计算分析得到猕猴桃皮厌氧发酵时间和产气量的规律。实验组的日产气量变化曲线如图 2 所示。

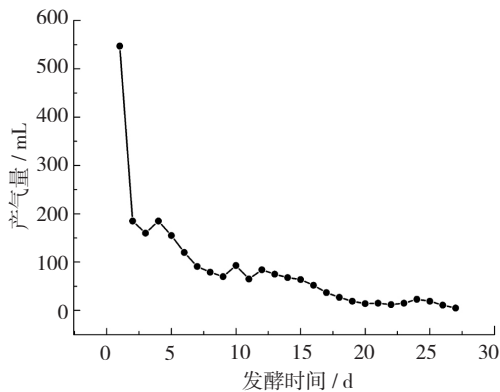


图2 实验组日产气量曲线图

由图 2 可知,猕猴桃皮发酵实验启动较快,第 1~5 天产气较多,第 1 天就达到了日产气的高峰,产气量达 547 mL,对气体成分进行测定,结果显示甲烷含量为 13.56%,点燃气体的,完全没有火焰,这可能是因为猕猴桃皮自身含有大量的水解蛋白酶,刚开始猕猴桃皮被水解产生大量的 CO_2 ; 第 2 天产气量有所下降,第 4 天达到日产气量另一高峰,从第 6 天开始,沼气产量总体呈下降趋势,中间略有波动,但起伏不大; 16 d 之后日产气量低于 50 mL; 在第 27 天,发酵体系停止产气,产气量小于 5 mL,所以实验组的发酵周期为 27 d。

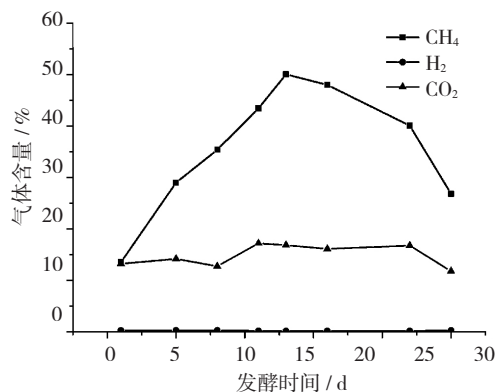


图3 日产气体含量曲线图

由图 3 可知,发酵初期甲烷的含量较低,但随着发酵时间的增长,在产甲烷菌的作用下,甲烷的含量

逐渐增加; 在第 13 天,甲烷含量几乎达到整个发酵过程中的峰值,为 50.05%; 在发酵过程中,氢气、二氧化碳的含量几乎保持稳定,中间略有波动,但总体起伏不大; 在发酵末期,由于发酵底物即将消耗殆尽,甲烷的含量逐渐降低直至反应终止。

2.2.2 累积产气量和产气速率

统计本次实验组累计产气量,详见表 2。

表2 猕猴桃皮累计产气量

发酵时间/d	5	10	15	20	25	27
累积产气量/mL	1232	1685	2041	2190	2274	2290

由表 2 可知,在整个猕猴桃皮发酵过程中,累计产气量达 2290 mL; 第 1~5 天产气量增速较快,达 1232 mL; 第 5~10 天和 10~15 天产气量的增加幅度相差不大,而第 15d~20 天、第 20~27 天产气量增加的幅度不明显,这主要是因为到了发酵的后期,可被降解的有机质含量逐渐减少,无法提供甲烷菌生长繁殖所需的营养,因此菌种的活性有所降低,进而导致其发酵后期的产气量比前期少^[8,10]。由上述规律可知,猕猴桃皮发酵产沼气主要集中在前 15 d,产气较快阶段主要集中在第 1~5 天。

关于累计产气量的变化规律,依据发酵时间和累计产气量,通过使用计算机软件 Origin 拟合出了猕猴桃皮整个发酵阶段的方程,详见图 4。

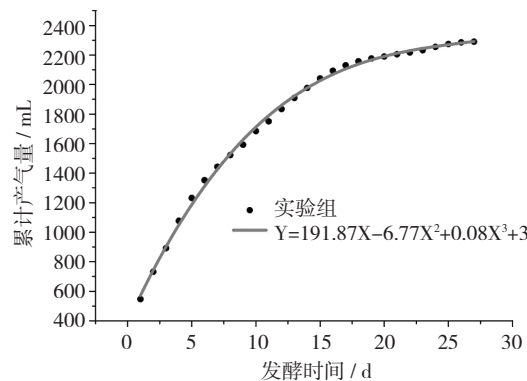


图4 累计产气量拟合曲线方程

由图 4 可知: 猕猴桃皮在厌氧发酵过程中,累计产气量随时间变化的曲线基本符合一元三次方程: $Y = 191.87X - 6.77X^2 + 0.08X^3 + 385.72$,其相关系数为 0.9980,该拟合方程与实验所得数据具有较好的相关性,可信度相对较高。

由累计产气量占总产气量的比例,得到猕猴桃皮厌氧发酵的累计产气速率,详见图 5。

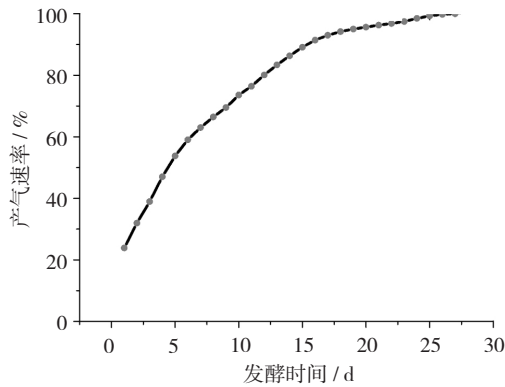


图5 产气速率变化曲线

由图5分析可知:在猕猴桃皮整个发酵过程中,产气速率是先增加后趋于平缓的。在第1~15天累计产气速率总体呈上升趋势,特别是第1~5天曲线最为陡峭。在猕猴桃皮发酵的第16天时超过总产气量的90%,可以得出猕猴桃皮在厌氧发酵产沼气的过程中主要集中在前16 d产气。因此,在以猕猴桃皮为发酵原料的实际工艺中,可以将沼气工程的水力滞留时间(HRT)设计为16 d,这在一定程度上可以减少资金投入,缩短投资回收期。

2.3 产气潜力分析

结合猕猴桃皮的TS和VS等值对其厌氧发酵产沼气潜力进行计算,结果见表3。

表3 猕猴桃皮厌氧发酵的产气潜力

总产气量	TS产气率	VS产气率	新鲜原料产气率
mL	(mL·g ⁻¹ TS)	(mL·g ⁻¹ VS)	(mL·g ⁻¹)
2290	512	522	90

为更加客观地评价猕猴桃皮的产气潜力,与其他水果皮为发酵原料的产气潜力进行对比,结果如表4所示。

表4 不同水果皮的产气潜力

发酵原料	发酵时间 d	TS产气潜力 (mL·g ⁻¹ TS)
猕猴桃皮	27	512
菠萝皮 ^[11]	23	568
葡萄皮渣 ^[12]	35	1510
香蕉皮 ^[13]	31	752
香瓜皮 ^[14]	48	726
西瓜皮 ^[15]	92	669
西番莲果皮 ^[16]	28	867
柚子皮 ^[17]	38	647
哈密瓜皮 ^[18]	50	782

由表4可知,猕猴桃皮的发酵周期相比于其他果皮原料相对较短,仅次于菠萝皮的发酵周期,与西番莲果皮发酵时间相接近,说明其产气速率较快。各种水果皮含有丰富的糖和淀粉物质,所以其TS的产气率普遍较高。通过精密pH试纸的测量,猕猴桃皮的发酵体系pH值始终维持在沼气发酵微生物最适宜的pH值范围内,在整个发酵过程中未出现酸化现象,无需其他物质来调节,可见其有很强的自我调节能力。因此利用猕猴桃皮进行厌氧发酵产沼气是一种可行的方式,利用率较高。

3 结论

(1) 以猕猴桃皮为发酵原料,在中温(30℃±0.2℃)进行批量式的厌氧发酵试验,发酵周期为27 d,实验启动较快。

(2) 猕猴桃皮发酵产沼气主要集中在前16 d,到16 d时累计的产气量已总产气量的90%以上,因此可初步设计实际沼气工程的水力滞留时间(HRT)为16 d。

(3) 猕猴桃皮是一种可行的发酵原料,其产气潜力为512 mL·g⁻¹TS,522 mL·g⁻¹VS。

本实验为猕猴桃的后续利用提供了一定的理论依据,并为废弃猕猴桃皮的资源化利用提供了新的途径。

(4) 利用计算机软件ORIGIN拟合出累积产气量随发酵时间的变化趋势曲线所遵循的方程: $Y = 191.87X - 6.77X^2 + 0.08X^3 + 385.72$,其相关系数为0.9980,该方程为猕猴桃皮厌氧发酵的最佳利用提供了一定的理论研究基础。

参考文献:

- [1] 刘世珍. 中华猕猴桃的营养价值[J]. 中国食物与营养, 2003, (05): 48-49.
- [2] 黄宏文, 龚俊杰, 王圣梅, 等. 猕猴桃属(Actinidia)植物的遗传多样性[J]. 生物多样性, 2000, 8(1): 1-12.
- [3] 张计育, 莫正海, 黄胜男, 等. 21世纪以来世界猕猴桃产业发展以及中国猕猴桃贸易与国际竞争力分析[J]. 中国农学通报, 2014, 30(23): 48-55.
- [4] Hang Y D, 焦必林. 用猕猴桃皮作原料固态发酵法生产柠檬酸[J]. 国外农学: 果树, 1989, (2): 39-40.
- [5] 吴惠芳, 王满力, 李建玲, 等. 从猕猴桃皮渣中提取果胶试验[J]. 贵州工学院学报, 1989, (04): 98-102.
- [6] 刘娟. 猕猴桃皮渣白兰地酿造工艺的研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2014.

- [7] 张无敌,宋洪川,尹芳,等. 沼气发酵与综合利用 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 2004.
- [8] 吉喜燕,林卫东,张无敌,等. 勿忘我花杆发酵产沼气潜力的实验研究 [J]. 新能源进展, 2014, 2(05): 358 – 363.
- [9] 刘丽春,李秋敏,郭德芳,等. 熊猫粪和竹子叶厌氧发酵产沼气效果比较 [J]. 安徽农业科学, 2013, 41(11): 4994 – 4996.
- [10] 李映娟,柳静,杨红,等. 红毛丹果皮沼气发酵试验研究及果皮回收利用分析 [J]. 安徽农业科学, 2013, 41(33): 12984 – 12986, 13041.
- [11] 查国君,张无敌,尹芳,等. 菠萝皮发酵产沼气的研究 [J]. 新能源及工艺, 2007, (1): 41 – 43.
- [12] 柳静,张无敌,尹芳,等. 葡萄皮渣的沼气发酵潜力研究 [J]. 安徽农业科学, 2010, 38(22): 11939 – 11940, 11963.
- [13] 朱海春,刘士清,尹芳,等. 香蕉皮沼气发酵的实验研究 [J]. 农业与技术, 2007, 27(8): 74 – 79.
- [14] 郝亚杰,陈玉保,肖庆超,等. 香瓜皮发酵产沼气潜力研究 [J]. 湖北农业科学, 2016, 55(17): 4484 – 4486.
- [15] 陈丽琼,尹芳,官会林,等. 西瓜皮发酵产沼气潜力的研究 [J]. 农业与技术, 2005, 25(4): 75 – 78.
- [16] 李永波,郭德芳,张建鸿,等. 西番莲果皮发酵产沼气潜力的实验研究 [J]. 云南师范大学学报, 2013, 33(3): 12 – 16.
- [17] 张少朋,陈玉保,肖庆超,等. 柚子皮发酵产沼气潜力的试验研究 [J]. 中国沼气, 2016, 34(5): 47 – 49.
- [18] 高燕妮,陈玉保,张无敌,等. 哈密瓜皮发酵产沼气潜力研究 [J]. 安徽农业科学, 2014, 42(27): 9499 – 9500, 9505.