



环境工程

Environmental Engineering

ISSN 1000-8942, CN 11-2097/X

《环境工程》网络首发论文

题目: 氧化钙强化消落带植被厌氧消化产甲烷的探究及作用机制
作者: 王园媛, 秦晓杰, 牛来春, 樊佳奇
网络首发日期: 2020-06-09
引用格式: 王园媛, 秦晓杰, 牛来春, 樊佳奇. 氧化钙强化消落带植被厌氧消化产甲烷的探究及作用机制. 环境工程.
kns.cnki.net/kcms/detail/11.2097.X.20200609.0842.004.html



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

氧化钙强化消落带植被厌氧消化产甲烷的探究及作用机制

王园媛 秦晓杰 牛来春 樊佳奇

(云南师范大学 文理学院, 云南 昆明 650222)

摘要：为了探究 CaO 预处理对消落带植被 (VE) 厌氧消化产甲烷的影响，采用 4 种不同质量分数的 CaO 对 VE 进行中温厌氧预处理，并考察了 CaO 预处理后 VE 的厌氧消化性能。实验结果表明 CaO 预处理能提高 VE 中溶解性 COD 的含量，降低纤维素及木质素的含量，为后续消化过程提供物质基础。当 CaO 剂量为 3% 时，甲烷最大积累量为 (229.8 ± 6.3) mL/g，显著高于其他组别。此外，CaO 预处理 VE 组别中甲烷的体积分数随消化时间呈现上升趋势。CaO 能促进挥发性脂肪酸 (VFA) 的积累，当 CaO 剂量为 3% 时，VFA 的最大积累量为 (964 ± 45) mg/L。CaO 预处理加速 VE 中总悬浮固体及挥发性悬浮固体的减量率。

关键词：消落带植被，厌氧消化，甲烷，氧化钙

Study on Anaerobic Digestion of Vegetation in Ebb Zone Enhanced by CaO for Methane Production and Its Mechanism

WANG Yuan-yuan QIN Xiao-jie NIU Lai-chun FAN Jia-qi

(The College Of Arts And Sciences Yunnan Normal University, Kunming City, Yunnan Province, 650222)

Abstract: In order to explore the effect of CaO pretreatment on anaerobic digestion of vegetation in the ebb-flow zone (VE) for methane production, four kinds of CaO with different mass fractions were used to pretreat VE at medium temperature, and the anaerobic digestibility of VE after CaO pretreatment was investigated. The experimental results showed that CaO pretreatment increased the content of soluble COD in VE, reduced the content of cellulose and lignin, and provided material basis for subsequent digestion process. When CaO dosage was 3%, the maximum methane accumulation was (229.8 ± 6.3) mL/g, which was significantly higher than other groups. In addition, the volume fraction of methane in VE group pretreated with CaO increased with digestion time. CaO can promote the accumulation of volatile fatty acids (VFA). When the dosage of CaO was 3%, the maximum accumulation of VFA was (964 ± 45) mg/L. CaO pretreatment accelerated the reduction

基金项目：云南省教育厅科学研究基金项目 (2019J1096)

作者简介：王园媛，女，硕士研究生，讲师，研究方向：植物保护、资源化利用，植物生理生化等方面。wangyuanyuan1213@sina.com

of total suspended solids and volatile suspended solids in VE.

Keywords: Vegetation in ebb zone, Anaerobic digestion, Methane, Calcium oxide

0 引言

我国总库容高达 9323 亿立方米，其发挥着调节河川径流，防洪，灌溉，发电等多种功能^[1]。在水库运行中，由于库区水位季节性涨落而形成水陆交替控制的区域-消落带。消落带植被（VE）生长的好坏直接影响消落带生态功能的发挥，此外，我国 VE 产量巨大，若 VE 处理及处置不当会造成环境的二次污染，甚至威胁到水库的生态安全^[2]。

厌氧消化技术处理 VE 不仅能获取能源物质沼气同时实现 VE 的减量化，因此厌氧消化被认定为是处理 VE 的一种具有前景的技术^[3]。VE 中主要的组分为纤维素，木质素及半纤维素，其总含量约占 80%以上，其中木质素与纤维素，木质素等相互交联，其难被生物降解，从而限制了其资源化再利用^[4]。预处理常被采用以强化 VE 的厌氧消化效率，且常用的预处理策略有生物法，物理法，化学法，其中化学法处理效率高，运行方便而被广泛探究^[5]。CaO 预处理具有成本低廉，安全性高等优点而被应用于强化秸秆厌氧消化。罗娟等^[6]探究了 CaO 预处理提高玉米秸秆消化产沼气，5%的 CaO 预处理 3 d 后积累产气提高约 136.8%。同样 CaO 预处理也被用于强化污泥消化效能^[7]。然而 CaO 预处理对纤维素及木质素含量极高的 VE 消化效率如何至今尚未探究。因此本研究采用 VE 为原材料，选用成本低廉，安全性能高的 CaO 为预处理手段，探究了 CaO 的剂量对 VE 厌氧消化的影响，分析了 CaO 预处理对 VE 消化过程甲烷日产量，甲烷积累量，挥发性脂肪酸（VFA）等物质变化，以期对 VE 厌氧消化沼气技术及相关设备研发提供数据支持及理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本研究所用的 VE 取自某水库消落带植被中的，将 VE 通过机械粉碎机粉碎至 1-2 cm，然后过 100 目筛，然后将 VE 与纯净水按照 2/1 比例混合成浆状。接种活性污泥取自某污水处理厂厌氧消化池，取回后的接种污泥过 200 目筛后备用，VE 和接种污泥的主要特征如表 1 所示。

表 1 VE 及接种污泥的主要特征

Table 1. Main characteristics of VE and inoculated sludge

原料	总固体（TSS）/%	挥发性固体（VSS）/%	半纤维素/%	纤维素/%	木质素/%
VE	89.5±5.3	80.3±4.2	2.1±0.2	26.3±1.3	16.3±1.5
接种污泥	8.5±2.3	4.1±0.9	/	/	/

1.2 实验装置及运行方式

本实验采用的实验装置为批式厌氧发酵反应器（图 1），其有效体积为 5.0 L，反应器内置机械搅拌器，转速控制为 150-180 r/min，此外，反应器上方设有集气装置用于分析生物气的含量。消化温度通过水浴加热装置控制在 $(35\pm1)^{\circ}\text{C}$ ，整个消化实验持续 45 d。

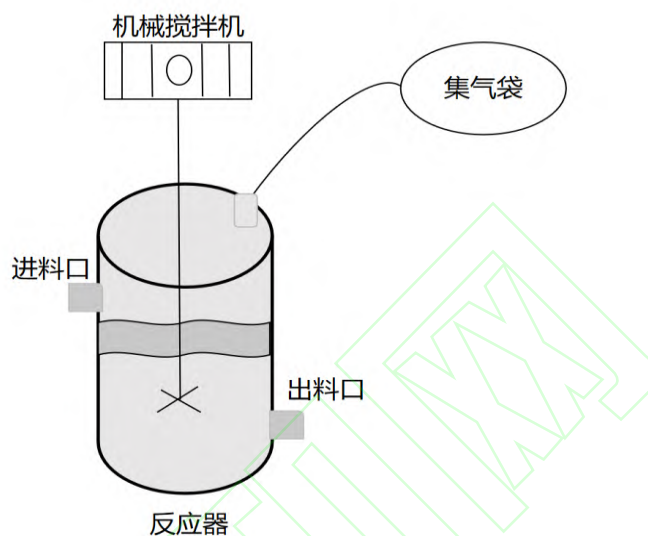


图 1 厌氧消化反应器示意图

Fig. 1 Diagram of anaerobic digestion reactor

1.3 实验设置

1.3.1 预处理实验

本研究选取的预处理为 CaO 预处理，首先将 VE 与质量分数为 0, 1%, 3%和 5%的 CaO 混合，预处理时间控制为 3 d，通过每日测定 VE 体系中溶解性 COD（SCOD），纤维素，木质素，及半纤维素的含量判定 CaO 预处理的剂量与预处理时间。

1.3.2 产气潜力测试

本研究不同剂量 CaO 预处理 3 d 后的 VE 与接种污泥混合消化，VE 与接种污泥的体积比控制为 1:1，消化温度通过水浴加热的方式控制为中温消化 $(35\pm1)^{\circ}\text{C}$ ，消化初始 pH 通过添加 2.0 M NaOH 或 HCl 控制为 7.0 ± 0.2 ，而消化过程不控制 pH。

1.4 分析方法

TSS, VSS 采用重量分析法测定，甲烷采用气相色谱法测定^[8]，气相色谱的型号为 GC2010 plus（岛津），甲烷测定气相色谱条件：色谱柱为 TDX-01 型填充柱，柱温 50°C ；检测器为 TCD 热导检测器，检测器温度 100°C ；载气为氩气；进样量 1 mL，测样时间 5 min。VFA 主要含有乙酸，丙酸，丁酸及戊酸，VFA 的测定采用液相色谱法测定，具体测定如下：液相色谱

谱型号为 DIONEX U-3000, 色谱柱型号为 ZORBAX SB-Aq (柱长 150 mm×4.6 mm, 直径 5 μm); 流动相配制: 1%乙腈、99% 0.02 M NaH₂PO₄、调 pH 至 2.0 (用磷酸调节); 色谱运行条件: 流动相流速为 0.5 mL/min, 进样体积为 10 μL, 柱温为 30 °C, 紫外检测波长为 210 nm^[9]。COD 及 SCOD 采用重铬酸钾法测定, SCOD 的测定需过 0.45 μm 滤膜。

2. 结果与讨论

2.1 CaO 预处理对 VE 溶解过程的影响

VE 中有机物多为层状或颗粒状存在, 有机物的存在方式不利于产甲烷古菌的消耗^[10]。而 CaO 预处理能营造碱性环境加速有机物的溶解过程。如图 2 所示, 各组别中 SCOD 的含量均随时间呈现上升趋势, 当 CaO 投加量为 0 时, SCOD 的含量由初始的(1025±52) mg/L 逐渐升高至(1348±46) mg/L, SCOD 的增加速率约为(5.4±0.6) mg/L h, 而当 CaO 预处理作用后, SCOD 的含量增加十分迅速。当 CaO 的投加量为 1% 时, SCOD 的质量浓度迅速升高至 48 h 的(1985±42) mg/L, 相应的 SCOD 增加速率约为(20.0±0.3) mg/L h, 而当 CaO 的剂量增加至 3% 和 5% 时, SCOD 的最大含量同样升高至(2356±106) mg/L 和(2451±89) mg/L, 相应的 SCOD 增加速率分别为(23.7±0.3) mg/L h 和(26.4±0.8) mg/L h。CaO 的剂量由 3% 增加至 5% 时, SCOD 含量及增加速率提高不显著, 且实际工程中提高 CaO 的投加剂量导致运营成本提高。上述结果表明 CaO 预处理能够显著提高 VE 预处理体系中 SCOD 的含量, 且 CaO 的最佳剂量为 3%。

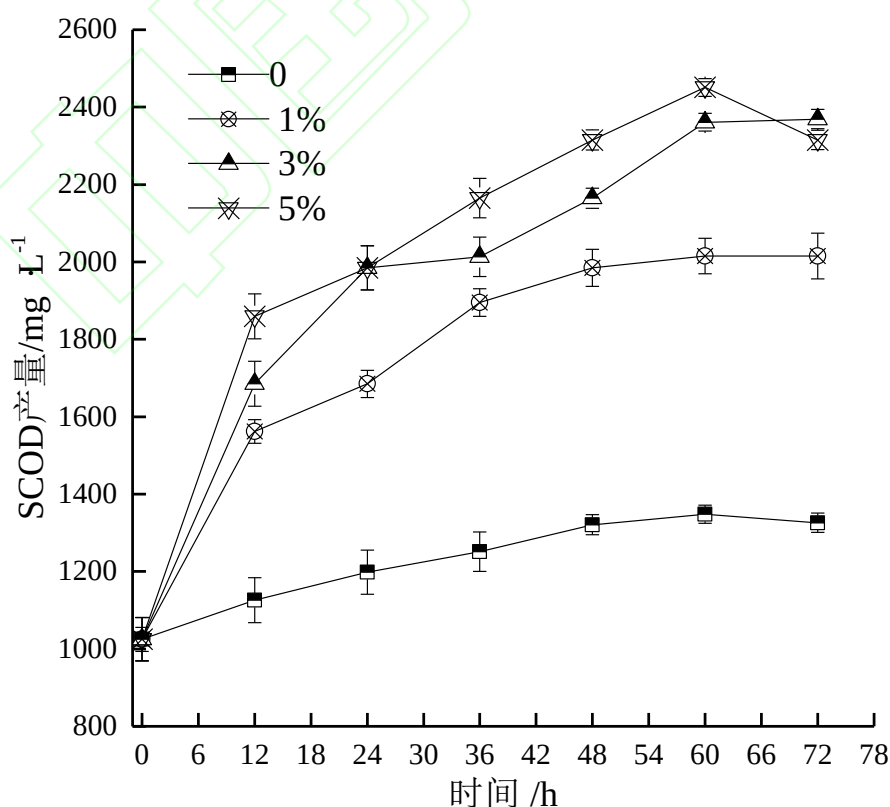


图 2 预处理阶段 SCOD 含量的变化

Fig.2 Changes in SCOD content during pretreatment phase

VE 中主要的成本为纤维素及木质素(表 1)，CaO 预处理对 VE 预处理体系中纤维素及木质素的含量影响如图 3 所示，由图 3 可知，纤维素及木质素含量均随时间呈现下降趋势。当 CaO 剂量为 0 时，预处理末端，纤维素及木质素的含量分别为 $(22.3 \pm 1.2)\%$ 和 $(18.2 \pm 1.3)\%$ ，较初始时刻下降约 $(4.0 \pm 0.5)\%$ 和 $(1.8 \pm 0.3)\%$ 。而当 CaO 作用于 VE 体系后，纤维素及木质素的减量与 CaO 的剂量呈现显著正相关，即 CaO 投加量越大，纤维素及木质素的减量越大。当 CaO 投加量为 3% 时，预处理末端纤维素和木质素含量分别为 $(11.1 \pm 0.3)\%$ 和 $(4.5 \pm 0.2)\%$ ，较 CaO 剂量为 0 组别低。此外，当 CaO 剂量为 5%，纤维素和木质素的减量较 CaO 3% 组别提高不显著，这也证实 CaO 预处理的最佳剂量为 3%。VE 中纤维素与细胞多糖之间紧密的物理化学交联限制了水解过程关键酶（水解酶）与细胞的接触，导致水解速率缓慢^[3]。CaO 预处理能够在 VE 体系内生产 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，营造碱性环境可破坏木质素与纤维素的连接，当 CaO 投加量过大时会致使 pH 升高从而打破纤维素与半纤维之间的氢键，皂化纤维素与木质素之间的酯键，从而利于生物酶与纤维素接触^[11]。

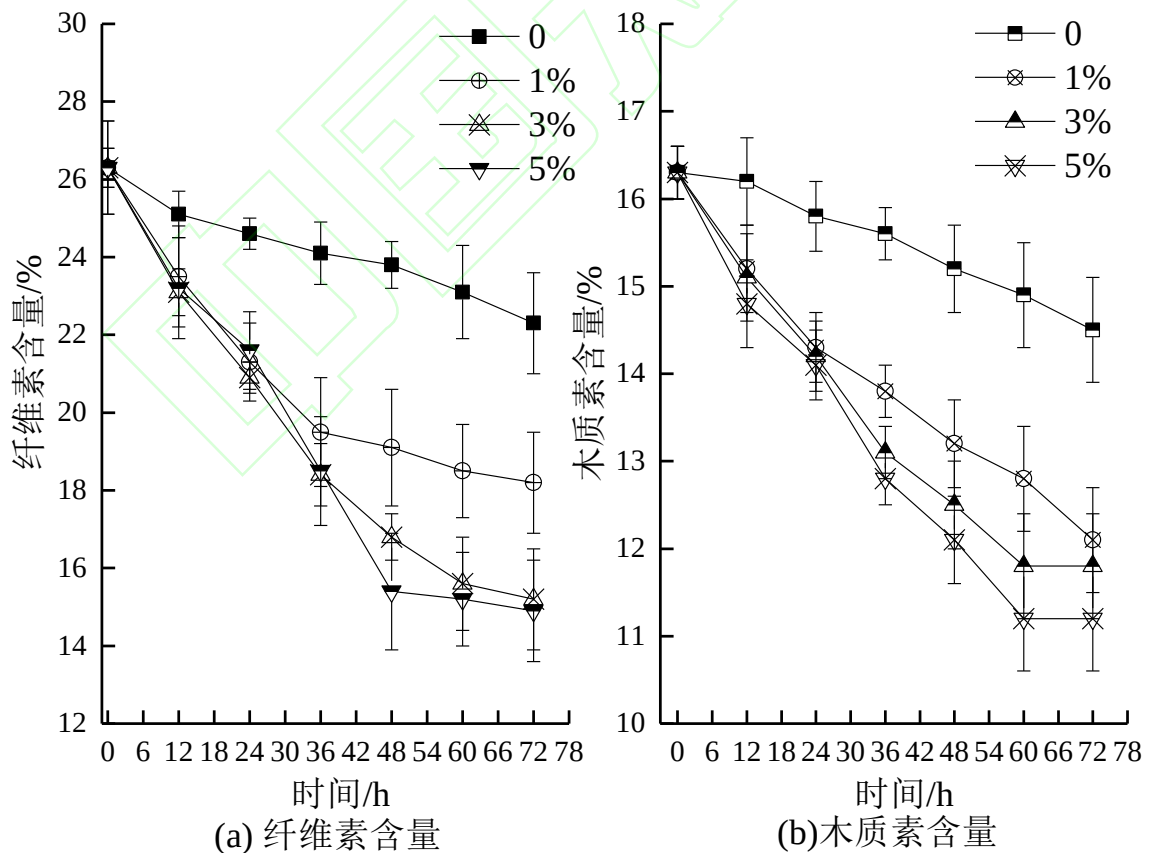


图 3 CaO 预处理对纤维素(a)及木质素(b)含量的影响

Fig. 3 Effect of CaO pretreatment on cellulose(a) and lignin (b) content

2.2 CaO 预处理对 VE 消化体系甲烷产量的影响

图 4 对 CaO 预处理对 VE 消化体系甲烷日产量的影响, 如图 4 所示, 在前 5 d 内, 各反应器中甲烷产量急剧升高, 产生这种现象的原因在于消化前期有机物充足。当 CaO 剂量为 0 时, 甲烷日产量最大值约为 (68 ± 1.3) mL, 在随后的时间内甲烷日产量逐渐降低并维持平稳, 其稳定时期日产量约为 15-24 mL。当 CaO 剂量为 3% 和 5% 时, 甲烷日产量最大值出现在 5 d, 且分别为 (91 ± 4.2) 和 (94 ± 3.6) mL, 显著高于 CaO 剂量为 0 组别, 说明 CaO 预处理提高了 VE 厌氧消化体系甲烷日产量。在随后的消化时间内, 甲烷日产量逐渐降低, 一方面是由于前期 CaO 预处理积累的有机物逐渐被消耗, 另一方面是由于消化过程产生的副产物 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 反馈抑制产甲烷古菌的活性。CaO 预处理组中, 20-45d 内甲烷日产量约为 32-65 mL, 且 CaO 剂量为 3% 时, 甲烷日产量大部分均高于其他组别。CaO 预处理营造的碱性环境较好的实现 VE 中难降解物质木质素的去除, 从而加速消化过程, 强化了甲烷的产生量。周俊虎等^[12]探究碱性预处理对秸秆厌氧产氢的影响, 同样发现碱性预处理强化了秸秆中木质素的去除, 从而提高氢气产量。

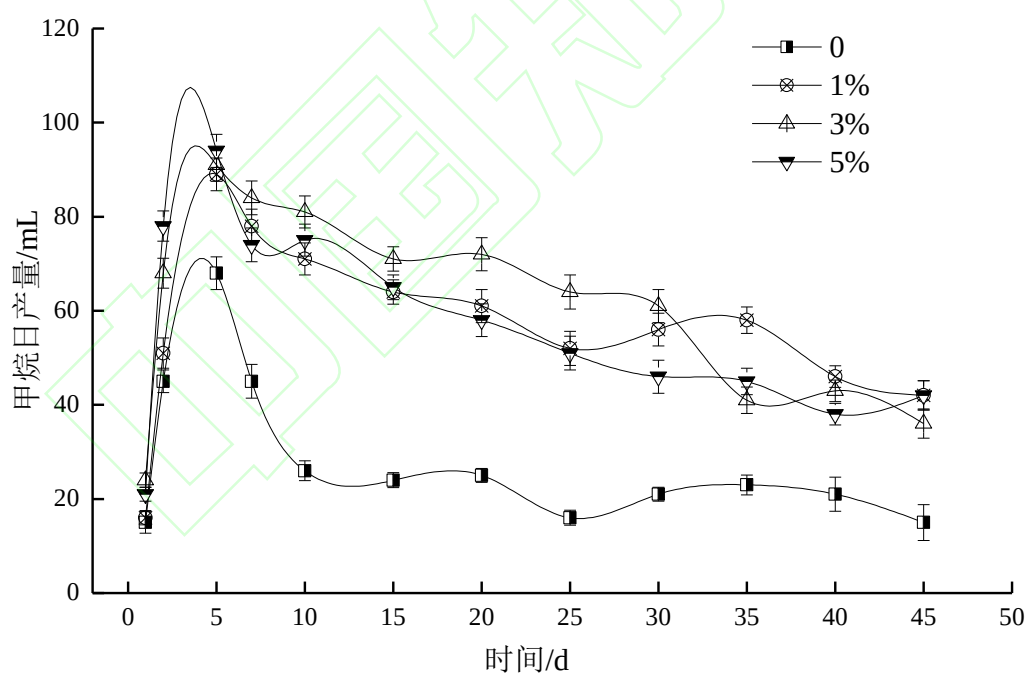


图 4 CaO 预处理对 VE 厌氧消化甲烷日产量的影响

Fig. 4 Effects of CaO pretreatment on daily methane production in VE anaerobic digestion

生物沼气中主要为甲烷和 CO_2 , 两者在混合气体中所占的百分含量能一定程度反映产甲烷古菌的活性。如图 5 所示当 CaO 剂量为 3% 时, 混合气体中各组分所占百分比分析。当消化 10 d 时, 甲烷所占百分比约为 $(65.3 \pm 2.3)\%$, CO_2 所占百分比约为 $(29.6 \pm 1.3)\%$, 当消化时间为

30 d 时, 甲烷所占百分比升高至 $(69.6 \pm 1.6)\%$, CO_2 所占百分比却下降至 $(24.6 \pm 1.8)\%$, 说明随着消化时间延长, 甲烷所占百分比升高, 而 CO_2 百分比下降。产甲烷古菌能将有机物通过代谢转化为甲烷及少量 CO_2 , 而其他异养厌氧菌主要消耗有机物转化为 CO_2 产生能量维持自身代谢而非产生能源物质甲烷。 CaO 预处理组别中甲烷百分含量逐渐升高表明厌氧体系中产甲烷古菌代谢活性加强。

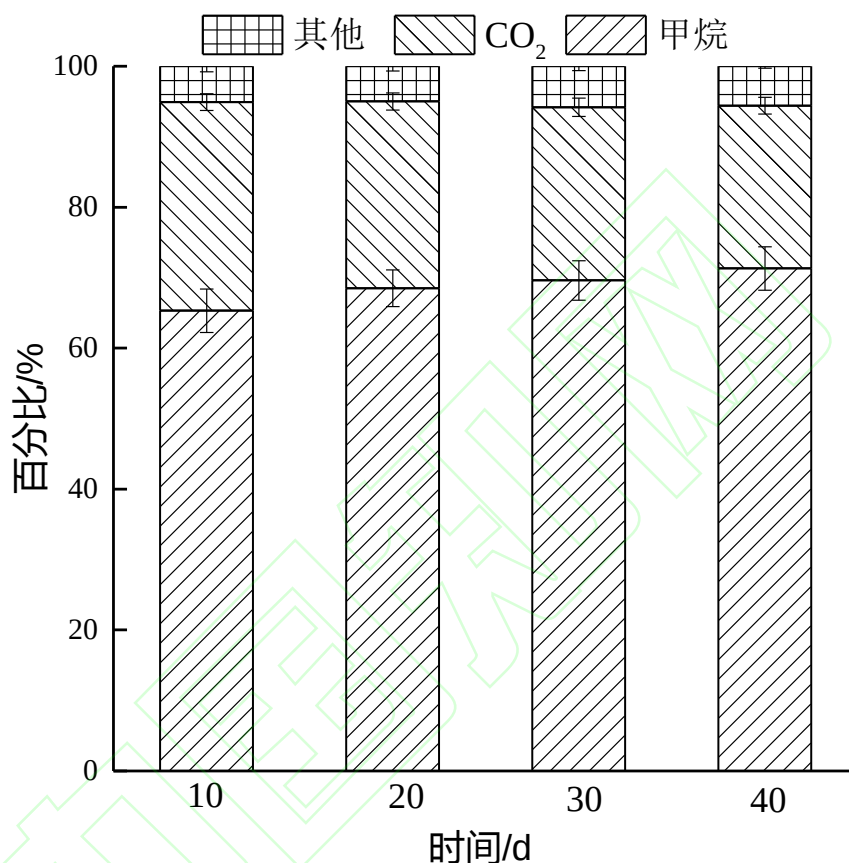


图 5 生物沼气中各组分所占百分比的分析

Fig. 5 Analysis of the percentage of each component in biogas

单位有机物的甲烷产量更能体现有机物的产甲烷性能。图 6 进一步展示了 CaO 预处理对 VE 消化甲烷积累量的影响。甲烷积累量呈现出先急剧升高后平稳的趋势, 甲烷积累量急剧升高与图 4 前期甲烷日产量较高相一致。当 CaO 剂量为 0 时, 甲烷最大积累量为 (142.3 ± 5.3) mL/g。当 CaO 添加至 VE 消化体系, 甲烷积累产量显著提高。当 CaO 剂量由 1% 升高至 3% 时, 甲烷最佳积累量由 (201.9 ± 6.9) mL/g 升高至 (229.8 ± 6.3) mL/g。然而当 CaO 剂量进一步提高至 5% 时, 甲烷最大积累量却下降至 (169.5 ± 5.8) mL/g。 CaO 剂量由 1% 升高 3% 促进 VE 厌氧消化甲烷积累量, 这主要是由于 CaO 预处理提高 VE 消化系统中有机物含量, 并降解了 VE 中纤维素和木质素, 从而加速消化过程。此外, CaO 预处理同时提高了微生物消化过程所需的 Ca^{2+} , 强化

了厌氧微生物的代谢。而 5% CaO 降低消化效能的主要原因在于消化系统中积累高浓度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 从而抑制产甲烷古菌的活性。

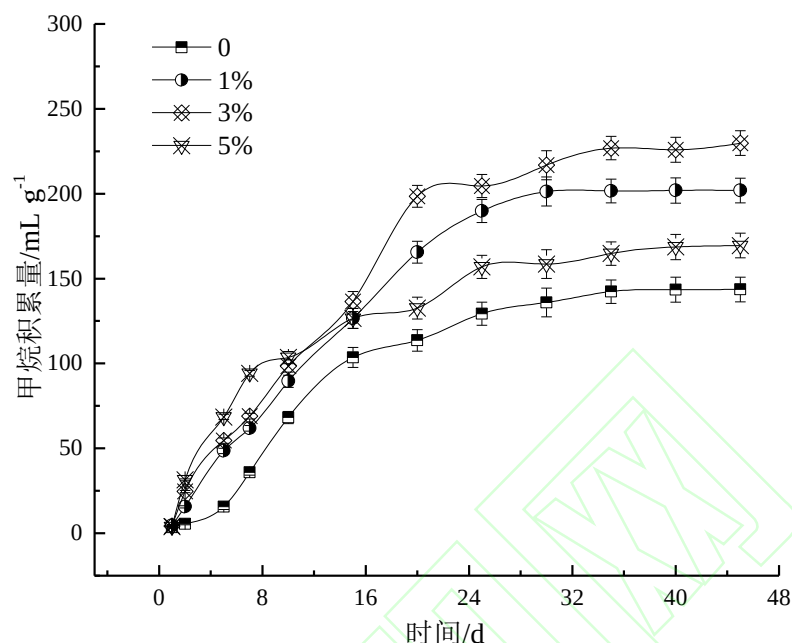


图 6 CaO 预处理对 VE 厌氧消化积累甲烷的影响

Fig.6 Effect of CaO pretreatment on the accumulation of methane in VE anaerobic digestion

VE 厌氧消化过程会积累中间产物 VFA, 因此 CaO 预处理同样会导致 VFA 积累产生差异。如图 7 所示, 各反应器中 VFA 含量随消化时间先急剧升高后逐渐降低。当 CaO 剂量为 0 时, VFA 最大产量为 (615 ± 26) mg/L。而在 CaO 预处理组别中, VFA 的含量显著提高, 且当 CaO 剂量为 3% 和 5% 时, VFA 的最大产量分别为 (964 ± 45) mg/L 和 (912 ± 46) mg/L, 分别是 CaO 剂量为 0 组别的 1.6 和 1.5 倍, 上述结果表明 CaO 预处理能显著提高 VE 消化系统中 VFA 的含量, 且本研究中 VFA 的最大值尚未对产甲烷古菌的活性产生抑制作用, 从而 VFA 含量越高, 产甲烷古菌所能利用的消化底物越多, 提高甲烷产量。在个消化组别后期, VFA 的含量逐渐降低, 这主要是由于产甲烷古菌对 VFA 的消耗大于产酸菌对 VFA 的积累。

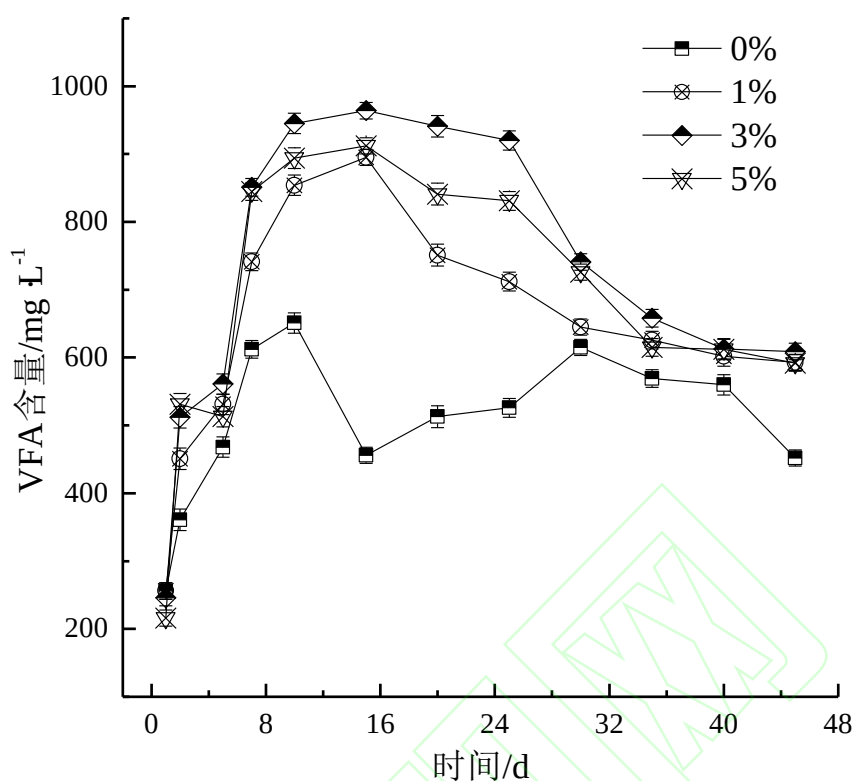


图 7 CaO 预处理对 VE 厌氧消化过程中 VFA 含量的影响

Fig. 7 Effect of CaO pretreatment on VFA content in VE anaerobic digestion process

厌氧消化过程另一主要作用即实现有机物的减量化，如图 8 所示，经 CaO 预处理后，VE 中 TSS 及 VSS 均存在不同程度的减量化。当 CaO 剂量为 0 时，TSS 减量率 32.2%，VSS 减量率为 $25.9\% \pm 1.3\%$ 。而当采用 CaO 预处理后，TSS 及 VSS 减量率分别得到不同程度的提高。例如当 CaO 剂量为 1% 时，TSS 及 VSS 减量率升高至 $36.6\% \pm 2.3\%$ 和 $26.8\% \pm 2.1\%$ ，显著高于 CaO 为 0 的组别。CaO 剂量由 1% 升高至 3% 时，TSS 及 VSS 减量率也相应提高，然而当 CaO 剂量升高至 5% 时，TSS 及 VSS 减量率却低于 CaO 为 3% 组别但仍大于 CaO 为 0 组别。CaO 剂量过高能提高氧化还原电位从而对厌氧微生物具有一定抑制作用。

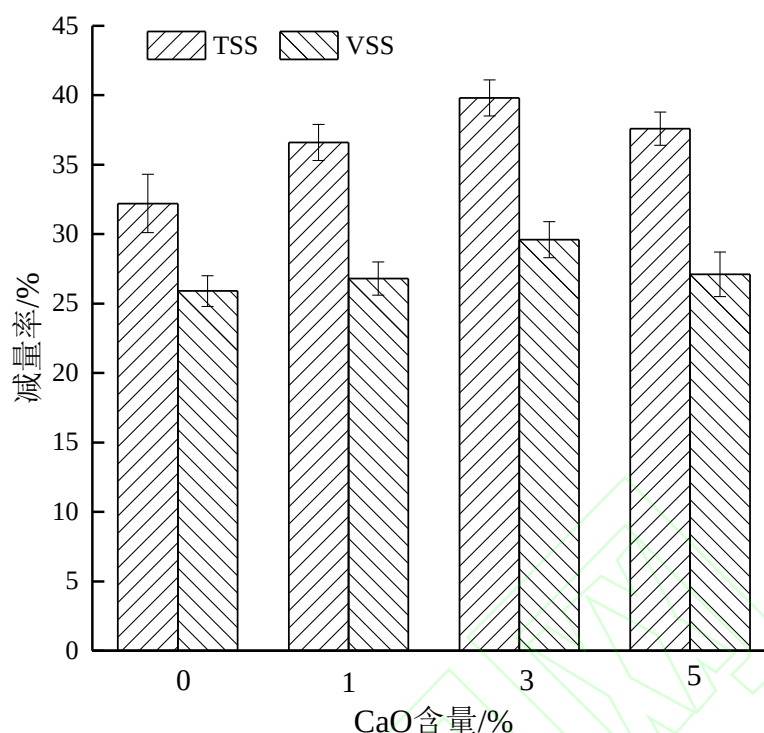


图 8 CaO 预处理对 TSS 及 VSS 减量的影响

Fig.8 Effect of CaO pretreatment on TSS and VSS reduction

3. 结论

(1) 在中温条件下, CaO 预处理能显著提高 VE 系统中溶解性 COD 含量, 且当 CaO 剂量为 3%时, SCOD 的最大含量升高至 $(2\,356 \pm 106)$ mg/L, SCOD 增加速率为 (23.7 ± 0.3) mg/L h, 显著高于 CaO 剂量为 0 组别。

(2) CaO 预处理加速了纤维素和木质素的降解, 当 CaO 投加量为 3%时, 预处理末端纤维素和木质素含量分别为 $(11.1 \pm 0.3)\%$ 和 $(4.5 \pm 0.2)\%$, 较 CaO 剂量为 0 组别低。

(3) VE 厌氧消化产甲烷效率受 CaO 预处理影响, 当 CaO 剂量为 3%, 甲烷最大产率为 (229.8 ± 6.3) mL/g, 显著高于 CaO 为 0 组别, 此外, CaO 预处理提高 VE 消化体系中 VFA 的积累, 为产甲烷古菌提供充足的物质基础。

参考文献

- [1] 卢刚,徐高福,刘乐群,等. 中国水库消落带植被恢复研究进展[J]. 浙江林业科技,2016,36(1):72-80.
- [2] 王强,袁兴中,刘红,等. 三峡水库初期蓄水对消落带植被及物种多样性的影响[J]. 自然资源学报,2011,26(10):1680-1693.
- [3] SoléBundó M, Passos F, Romero-Güiza M S, et al. Co-digestion strategies to enhance microalgae anaerobic digestion: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019,

112: 471-482.

- [4] Sun L, Pope P B, Eijssink V G H, et al. Characterization of microbial community structure during continuous anaerobic digestion of straw and cow manure[J]. *Microbial Biotechnology*, 2015, 8(5): 815-827.
- [5] Mao C, Feng Y, Wang X, et al. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 45: 540-555.
- [6] 罗娟,张玉华,陈羚,等. CaO 预处理提高玉米秸秆厌氧消化产沼气性能[J]. *农业工程学报*,2013,29(15):192-199.
- [7] 宜慧. 城市污水厂污泥碱热预处理特性及厌氧消化工艺研究[D].西安建筑科技大学,2014.
- [8] Yong Z, Dong Y, Zhang X, et al. Anaerobic co-digestion of food waste and straw for biogas production[J]. *Renewable Energy*, 2015, 78: 527-530.
- [9] Bolado-Rodríguez S, Toquero C, Martín-Juárez J, et al. Effect of thermal, acid, alkaline and alkaline-peroxide pretreatments on the biochemical methane potential and kinetics of the anaerobic digestion of wheat straw and sugarcane bagasse[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 201: 182-190.
- [10] Mustafa A M, Poulsen T G, Xia Y, et al. Combinations of fungal and milling pretreatments for enhancing rice straw biogas production during solid-state anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 224: 174-182.
- [11] Gould, J. M. Enhanced polysaccharide recovery from agricultural residues and perennial grasses treated with alkaline hydrogen peroxide. *Biotechnology and Bioengineering*, 1985, 27(6), 893-896.
- [12] 周俊虎,戚峰,程军,等. 秸秆发酵产氢的碱性预处理方法研究[J]. *太阳能学报*,2007(3):329-333.