

菌群预处理对高粱秸秆乙醇-甲烷联合转化效率的影响

曹燕篆, 苏婉, 樊文华, 卜玉山, 刘奋武, 聂督, 李佳佳, 崔宗均

引用本文:

曹燕篆, 苏婉, 樊文华, 卜玉山, 刘奋武, 聂督, 李佳佳, 崔宗均. 菌群预处理对高粱秸秆乙醇-甲烷联合转化效率的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(3): 631-638.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1073>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

UPLC-MS/MS直接进样快速测定水体中41种初级芳香胺

王璐, 贺泽英, 孙小杰, 史小萌, 何沛桥, 王策, 刘潇威

农业环境科学学报. 2020, 39(9): 2098-2104 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0082>

蒸汽爆破/氧化钙联合预处理对水稻秸秆厌氧干发酵影响研究

王星, 李强, 周正, 贺静, 邓雅月, 张敏, 尹小波

农业环境科学学报. 2017, 36(2): 394-400 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1387>

不同黄贮预处理对水稻秸秆干法厌氧发酵特性的影响

王振旗, 张敏, 沈根祥, 王晨, 钱晓雍, 倪远之, 张心良

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 894-901 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1100>

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>

汽爆预处理对废弃烤后烟叶产甲烷潜力的影响

黄弘毅, 薛寒光, 李超, 黎娟, 王冠华, 邵思

农业环境科学学报. 2020, 39(8): 1854-1861 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0310>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

曹燕篆, 苏婉, 樊文华, 等. 菌群预处理对高粱秸秆乙醇-甲烷联合转化效率的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(3): 631–638.

CAO Y Z, SU W, FAN W H, et al. Effects of microbial pretreatment on ethanol-methane co-conversion efficiency of sorghum straw[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(3): 631–638.



开放科学 OSID

菌群预处理对高粱秸秆乙醇-甲烷联合转化效率的影响

曹燕篆¹, 苏婉¹, 樊文华¹, 卜玉山¹, 刘奋武¹, 聂督¹, 李佳佳^{2*}, 崔宗均³

(1. 山西农业大学资源与环境学院, 山西 太谷 030801; 2. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 3. 中国农业大学农学院, 北京 100193)

摘要:生物燃料的生产和利用可减少人类对化石能源的依赖。秸秆富含木质纤维素,是生产生物燃料的重要原料之一,但其结构致密、复杂,生物降解难度大,需要预处理以提高能源转化效率。本研究利用复合菌系 MC1 预处理高粱秸秆,分析了不同处理时间秸秆的降解特性,比较了秸秆单产甲烷发酵与乙醇-甲烷联产发酵的生物转化效率。结果表明:复合菌系 MC1 能有效降解高粱秸秆,预处理 5 d 秸秆的质量损失率达到 39.64%,其水解液中可溶性化学需氧量(sCOD)及挥发性有机酸(VFAs)浓度达到最高,分别为 $8.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.92 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。预处理后秸秆单产甲烷发酵时,5 d-预处理体系的甲烷产量(以挥发性固体计)最大,达到 $180.68 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,比未处理秸秆提高了 60.56%。预处理后秸秆乙醇-甲烷联产发酵时,5 d-预处理体系乙醇(以挥发性固体计)和甲烷产量最高,分别为 $79.18 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $239.50 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,比未处理秸秆分别提高了 173.78% 和 138.74%,且总产能达到 $11\,947.04 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,是未处理秸秆总产能的 2.45 倍。高粱秸秆预处理后进行乙醇-甲烷联产比其单产甲烷总产能高出 8.21%~65.06%,表明微生物菌群 MC1 预处理与乙醇-甲烷联合转化是提高高粱秸秆能源转化效率的有效手段。

关键词:复合菌系 MC1;高粱秸秆;乙醇;甲烷;产能

中图分类号:TQ920.1;TK6 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)03-0631-08 doi:10.11654/jaes.2021-1073

Effects of microbial pretreatment on ethanol-methane co-conversion efficiency of sorghum straw

CAO Yanzhuan¹, SU Wan¹, FAN Wenhua¹, BU Yushan¹, LIU Fenwu¹, NIE Du¹, LI Jiajia^{2*}, CUI Zongjun³

(1. College of Resources and Environment, Shanxi Agricultural University, Taigu 030801, China; 2. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 3. College of Agronomy, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: The production and utilization of biofuels can reduce human dependence on fossil energy. Straw is rich in lignocellulose and is an important raw material for biofuel production. However, its structure is compact and complex, and thus it is difficult to biodegrade. Therefore, pretreatment is needed to improve the energy conversion efficiency. In this study, the degradation characteristics of sorghum straw under different treatment times were analyzed by pretreating sorghum straw with MC1, and the bioenergy conversion efficiency was compared between methane fermentation only and combined fermentation of ethanol and methane. The results showed that MC1 could effectively degrade sorghum straw, and the weight loss rate of straw pretreated for 5 d reached 39.64%. The concentrations of soluble chemical oxygen demand and volatile fatty acids in the hydrolysate reached maximum levels of $8.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ and $2.92 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. When the pretreated straw produced methane only, the methane yield of the 5 d pretreatment system was the highest, reaching $180.68 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ VS, which was 60.56% higher than that of untreated straw. When ethanol-methane co-production and fermentation of pretreated straw

收稿日期:2021-09-15 录用日期:2021-12-21

作者简介:曹燕篆(1984—),女,山西太原人,博士,讲师,从事农业废弃物资源化利用研究。E-mail:caoyanzhuan@126.com

*通信作者:李佳佳 E-mail:aepi_ljj@126.com

基金项目:山西省自然科学基金项目(201901D111218);山西省重点研发计划项目(201903D211013,201903D211012)

Project supported: Natural Science Foundation of Shanxi Province (201901D111218); Key Research and Development Projects of Shanxi Province (201903D211013,201903D211012)

was conducted, the ethanol and methane yields of the 5 d straw pretreatment system were the highest at $79.18 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ VS}$ and $239.50 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$, respectively, which were 173.78% and 138.74% higher than those of untreated straw, respectively. The total energy yield was $11\,947.04 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ VS}$, which was 2.45 times higher than that of untreated straw. The total energy yield of ethanol-methane co-fermentation of sorghum straw was approximately 8.21%~65.06% higher than that of methane fermentation only, which further indicates that MC1 pretreatment and ethanol-methane co-fermentation are effective means to improve the energy conversion efficiency of sorghum straw.

Keywords: composite microbial system MC1; sorghum straw; ethanol; methane; energy yield

由于人类能源消耗的日益增加和化石燃料的不可再生性,能源短缺及燃烧过程中造成的环境污染等问题,迫使人们必须开发新能源^[1]。生物燃料具有生产原料资源丰富、可再生及环境友好等特点,近年来受到广泛关注,如生物乙醇和生物甲烷已在世界各地实现商业化生产及应用^[2-3]。

生物质能是植物通过光合作用贮存在有机体中的能源,据评估,其总量约可满足全球25%的能源需求^[4]。木质纤维素是自然界中最丰富的生物质资源^[5],广泛存在于高粱、玉米等农作物秸秆,可作为生产乙醇和甲烷的重要原料,其中高粱作为世界上主要的粮食作物和能源作物,因生育周期短、环境适应性强、不与主粮争地及生物产量高等特点,被认为是生产生物燃料的潜力原料。目前,以高粱秸秆为原料生产生物燃料已有一定的探索^[6-7]。刘国华等^[8]以秸秆为原料发酵产乙醇,发现高粱秸秆的乙醇转化率显著低于水稻秸秆和小麦秸秆,归因于其木质纤维素结构更加致密、抗酶解能力强、水解效率低。ISLAM等^[6]以高粱秸秆为原料进行两步发酵产氢,将第一步发酵后的残渣用1.5%(m/V)的稀硫酸120℃预处理1 h后再次发酵, H_2 总产量比未处理秸秆提高了76%。可见,预处理可有效提高高粱秸秆生物燃料转化效率。目前高粱秸秆预处理主要以物理、化学方法为主,该类方法存在能耗高、产生抑制因子及二次污染等诸多问题,严重限制秸秆的生物燃料转化^[9]。与物理、化学方法相比,生物预处理具有温和、环境友好、对发酵无抑制等优点,得到了科研人员的广泛认可。前期研究表明构建的复合菌系MC1^[10]主要包括*Clostridium straminisolvens* CSK1 (45%~50%), *Clostridium* sp. FG4 (20%~30%), *Pseudoxanthomonas* sp. M1-3 (5%~15%), *Brevibacillus* sp. M1-5 (1%~5%)及*Bordetella* sp. M1-6 (10%~20%)等菌种,对水稻、玉米和大豆等农作物秸秆具有较好的降解性能^[11-13]。

秸秆能源转化过程中,预处理虽可有效提高秸秆降解效率,但仍存在秸秆利用效率较低的难题。研究表明,秸秆乙醇发酵其总固体利用率仅为30%左右,

如玉米秸秆经厌氧消化20 d后,其残渣中纤维素、半纤维及木质素仍占总质量的25.1%、1.1%和21.7%^[14-15]。为此,有研究者提出乙醇发酵或厌氧消化后的残渣可进一步用于生产其他生物燃料。王殿龙等^[16]利用水稻秸秆厌氧消化纤维制取乙醇,获得 $87 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [以总固体(TS)计,下同]的最大乙醇产量。MOTTLE等^[17]发现小麦秸秆经厌氧发酵后既可产挥发性有机酸又能产氢,还可改善小麦秸秆的易磨性,比未经处理的小麦秸秆总物质转化率增加131%。艾平等^[18]将纤维乙醇生产的糟液与稻秆、猪粪混合厌氧发酵,甲烷含量提高了10%。DERERIE等^[19]研究发现燕麦秸秆乙醇和甲烷联合转化比其直接进行厌氧消化产能提高34%。NOZARI等^[20]利用乙醇-异丙醇预处理高粱秸秆30 h,预处理后的液体用于厌氧消化生产甲烷,固体残渣同步糖化发酵生产乙醇,其甲烷和乙醇的最大产量分别达到 $271.2 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ [以挥发性固体(VS)计,下同]及 $11.9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。可见,乙醇-甲烷联合转化是提高生物质原料转化效率及产能效率的有效途径。

本研究以提高高粱秸秆生物降解及能量转化效率为目的,利用木质纤维素分解菌群MC1预处理高粱秸秆,分析了不同预处理时间对秸秆降解效率的影响,比较了秸秆单产甲烷发酵和乙醇-甲烷联产发酵的产能差异,为高粱秸秆高效转化提供理论依据及技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

木质纤维素分解复合菌系MC1由中国农业大学农学院废弃物资源利用研究室提供。高粱秸秆取自山西农业大学实验站,新鲜的秸秆自然风干后粉碎至5 mm备用,厌氧发酵接种物取自山西省晋中市太谷区长期运行的户用沼气池,秸秆及接种物性质见表1。

复合菌系培养使用PCS培养基,配制方法为:1 L去离子水中加入蛋白胨5 g,酵母粉1 g,NaCl 5 g, CaCO_3 2 g,自然pH。MC1活化方法:200 mL培养基内添加

表1 高粱秸秆及接种物性质

Table 1 Characteristics of the sorghum straw and inoculum

参数 Parameter	高粱秸秆 Sorghum straw	接种物 Inoculum
总固体 TS/%	93.65±0.2	11.36±0.11
挥发性固体 VS/%	91.14±1.9	62.79±0.03
总碳 TC/%,以 TS 计	55.87±2.5	26.54±0.05
总氮 TN/%,以 TS 计	0.85±0.2	1.79±0.01
碳/氮 C/N	65.42±6.1	14.83±0.02
纤维素 Cellulose/%,以 TS 计	47.82±2.1	—
半纤维素 Hemicellulose/%,以 TS 计	20.71±1.7	—
木质素 Lignin/%,以 TS 计	11.66±1.4	—

0.5% (m/V) 的碱处理水稻秸秆作为碳源, 121 °C 灭菌 30 min 冷却至室温备用。将 -30 °C 冷冻保存的菌种解冻后接种到培养液中, 置于 50 °C 恒温培养箱中静置培养, 秸秆明显分解后则活化成功。

1.2 试验设计

高粱秸秆预处理试验: 向 500 mL 三角瓶中加入 300 mL PCS 培养液, 添加 0.5 g 滤纸条作为底物, 121 °C 灭菌 30 min 后冷却到室温。每个三角瓶中接种 10 mL 活化好的 MC1 菌液, 置于 50 °C 静置培养 3 d, 滤纸条被明显分解后向三角瓶中添加 9 g 高粱秸秆 (置于孔径小于 1 mm 的过滤袋中) 继续培养, 分别在 1、3、5、7 d 对 MC1 预处理体系取样, 命名为 MT-1d、MT-3d、MT-5d 及 MT-7d, 设置加入灭菌菌液的处理为对照 (MT-CK)。每个处理重复 9 次, 其中 3 次重复用于性质测定, 剩余的用于燃料转化。预处理后的秸秆残渣经水洗烘干至恒质量, 进行减量和木质纤维素成分分析, 预处理液进行 VFAs、sCOD 等指标测定。

高粱秸秆单产甲烷发酵试验: 将 MC1 预处理体系和 MT-CK 分别转移至 1 L 蓝盖瓶中, 加入 100 mL 接种污泥, 用去离子水补至发酵体积 400 mL, 充分混合后向瓶中充氮气约 3 min 使发酵体系为厌氧条件, 并立刻用胶塞封口。将发酵瓶置于 (37±1) °C 的恒温培养箱中持续发酵 26 d, 同时设置只添加接种污泥的处理为产甲烷空白对照。发酵过程中每日测定总产气量及甲烷含量。

高粱秸秆乙醇-甲烷联产发酵试验: 将经 MC1 预处理后的高粱秸秆固体残渣先进行同步糖化发酵产乙醇, 随后将糖化发酵的剩余残渣与 MC1 预处理体系的液体部分混合, 进行厌氧发酵产甲烷。其中, 糖化发酵培养基使用 pH 4.8 柠檬酸钠缓冲液配制, 1 L 培养基中含有蛋白胨 5 g, NH₄Cl 2 g, KH₂PO₄ 1 g, MgSO₄·7H₂O 1 g, 121 °C 灭菌 30 min。

将 MC1 预处理体系、MC1 灭菌对照体系的秸秆残渣加入至装有 200 mL 糖化发酵培养基的三角瓶中, 同时加入 0.1 g·g⁻¹ 底物的酿酒酵母和 35 FPU·g⁻¹ 底物纤维素酶 (Celluclast 1.5 L, 诺维信), 塑料膜封口, 混合均匀后置于 37 °C、150 r·min⁻¹ 的恒温摇床中糖化发酵 48 h。发酵结束后, 测定发酵液中乙醇含量, 将剩余秸秆残渣挤干液体后与 MC1 预处理液混合进行厌氧发酵产甲烷 (试验操作同高粱秸秆单产甲烷发酵试验), 厌氧发酵过程中每日测定总产气量及甲烷含量。未经 MC1 预处理秸秆同步操作, 作为试验对照。

1.3 相关指标的测定

预处理秸秆残渣经 105 °C 烘干后称质量, 采用失重法计算秸秆质量减少量。将烘干后的固体残渣粉碎过 80 目筛, 准确称取 0.5 g 置于 F57 专用袋中, 用 ANKOM 220 型纤维分析仪测定纤维素、半纤维素及木质素含量^[13]。预处理液 8 000 r·min⁻¹ 离心 10 min 后, 分析其上清液化学性质。酸碱度采用 pH 计 (日本 Horiba B-212) 测定。VFAs 浓度利用高效液相色谱仪 (LC-20A, 岛津) 测定, 测定条件为伯乐 Aminex HPX-87H 液相色谱柱, SPD-S20A 检测器, 柱温 40 °C, 流动相为 5 mmol·L⁻¹ H₂SO₄, 流速为 0.6 mL·min⁻¹, 测定时间 40 min^[21]。sCOD 使用 COD 快速检测仪 (Lovibond E799718, 德国) 测定^[22]。乙醇含量采用美国 Agilent 1260 型高效液相色谱仪测定, 测定条件为 Bio-Rad HPX-87H 柱, 柱温 60 °C, 流动相 5 mmol·L⁻¹ 硫酸, 流速 0.6 mL·min⁻¹^[20]。厌氧发酵产气总量使用 BMP-Test 系统 (WAL-BMP-Testsystem 3150, WAL, 德国) 测定, 通过发酵瓶内与大气压的绝对压力差值计算日产沼气量^[13]。甲烷含量使用 Biogas 5000 气体分析仪 (Geotech, 英国) 测定。

1.4 产甲烷动力学分析

试验采用改进的动力学模型 Modified Gompertz 方程对厌氧发酵参数进行拟合, 模型参数推导过程详见文献[23-24], 公式为:

$$M = P \cdot \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_m \cdot e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (1)$$

式中: M 为 t 时刻的累积产甲烷量, mL·g⁻¹ VS; P 为最大产甲烷潜能, mL·g⁻¹ VS; R_m 为最大产甲烷速率, mL·g⁻¹·d⁻¹; λ 为延滞期, d; t 为发酵时间, d; e 为常数 2.718。 P , R_m 和 λ 为批次厌氧发酵试验数据拟合获得。

1.5 产能分析

对高粱秸秆生物质能转化进行能量输出分析, 计

算公式如下:

$$\text{产能}(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ VS}) = H_{\text{甲烷}} \times V_{\text{生产}} \times \rho_{\text{甲烷}} + H_{\text{乙醇}} \times Y_{\text{乙醇}} \quad (2)$$

式中: $H_{\text{甲烷}}$ 为标准状态下甲烷的热值, $55.64 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$; $H_{\text{乙醇}}$ 为标准状态下乙醇的热值, $29.71 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$; $V_{\text{生产}}$ 为厌氧发酵产生的甲烷体积, $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$; $\rho_{\text{甲烷}}$ 为甲烷的密度, $0.72 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $Y_{\text{乙醇}}$ 为秸秆残渣生产的乙醇总量, $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ VS}$ 。

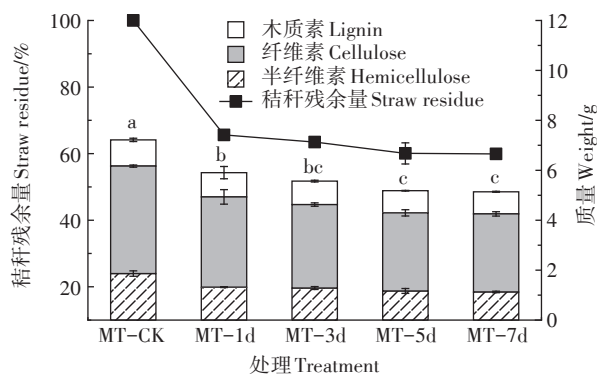
1.6 数据处理

试验数据处理及分析使用软件 Excel 2010, SPSS 20 及 Origin 9.1。方差分析使用 Duncan 多范围检验, $P < 0.05$ 时为差异显著。

2 结果与讨论

2.1 预处理过程中秸秆质量损失

由图 1 可知, 高粱秸秆预处理 7 d 后质量损失率达到 40.08%, 其中纤维素、半纤维素及木质素的质量损失率分别为 27.39%、39.48% 及 15.55%。复合菌系 MC1 对秸秆的降解主要发生在预处理初期, 3 d 时总质量损失达到 36.52%, 纤维素、半纤维素及木质素 3 d 的质量损失量分别占其总质量损失的 81.49%、78.85% 及 67.85%。该结果与已有报道相近, 潘云霞等^[25]利用复合菌系预处理稻秆, 3 d 时降解率达到 64.05%, 降解作用同样发生在预处理初期。预处理过程中菌群对半纤维素的降解能力优于木质素和纤维素, 这与半纤维素主要由木聚糖、阿拉伯木聚糖等易降解的糖类组成有关^[26]。微生物菌群 MC1 对高粱秸秆木质纤维素致密结构的有效破坏, 是提高秸秆水解效率及生物燃料转化率的有效保障。



不同小写字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$)。下同
Different lowercase letters indicate significant differences among treatments ($P < 0.05$). The same below

图 1 高粱秸秆预处理过程中的质量损失

Figure 1 Weight loss of sorghum straw during pretreatment

2.2 预处理液的性质

在整个预处理过程中, 预处理液 pH 呈先下降后上升的趋势。从图 2A 中可以看出, 预处理 1 d, pH 由初始的 7.79 迅速下降至 5.13, sCOD 浓度从 $4.02 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高到 $7.83 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 随后 pH 稳定在 6.60 左右。sCOD 浓度在第 5 d 达到最高 ($8.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 随后呈现下降趋势。

预处理水解液中 VFAs 浓度的快速积累是增加木质纤维素原料甲烷产量的重要因素, VFAs 总量在预处理第 5 d 达到最高, 为 $2.92 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 2B)。整个预处理过程中, VFAs 以乙酸和丁酸为主, 占总 VFAs 的 92.05%~95.04%, 且均在第 5 d 浓度达到最高, 分别为 $1.54 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 $1.17 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。产甲烷过程中, 乙酸可以直接被乙酸营养型甲烷菌代谢转化为甲烷, 丁酸可被产氢产乙酸菌利用转化为乙酸, 进而在甲烷菌的作用下转化为甲烷。预处理液中乙酸和丁酸的大量产生, 为促进高粱秸秆甲烷转化提供可能。此外, 高浓度丙酸对产甲烷过程有明显的抑制作用^[27], MC1 预处理过程中丙酸始终维持在较低水平, 有利于维持厌氧发酵体系的稳定性。

2.3 预处理对高粱秸秆产乙醇的影响

高粱秸秆同步糖化发酵产乙醇结果如图 3 所示。

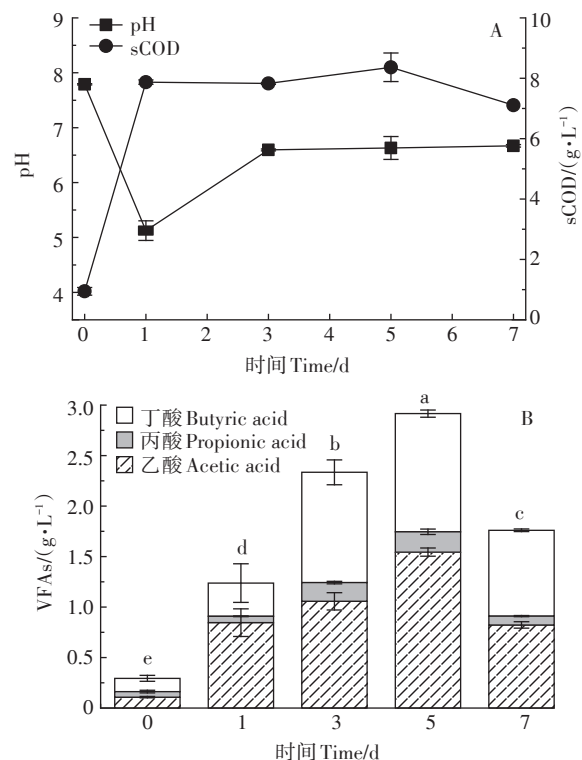


图 2 高粱秸秆预处理过程中水解液 pH、sCOD 及 VFAs 的变化

Figure 2 Changes of pH, sCOD and VFAs in hydrolysate during sorghum straw pretreatment

经48 h发酵,未处理秸秆MT-CK产乙醇量为 $28.92 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ VS}$,显著低于处理组($P < 0.05$)。秸秆经MC1预处理后,乙醇产量提高85.21%~173.78%,其中MT-5d产乙醇量最高,为 $79.18 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ VS}$;MT-1d、MT-5d和MT-7d同步糖化发酵乙醇产量无显著差异。乙醇发酵过程中,纤维素在纤维素酶的作用下转化为单糖,随后酵母菌通过糖酵解过程将葡萄糖转化为丙酮酸。可见,纤维素酶解效率是决定乙醇产量的关键因素。MC1预处理能有效降解秸秆木质纤维素各组分(图1),通过破坏木质纤维素结构以增加纤维素酶与纤维素的接触,进而提高纤维素酶解效率及乙醇产量。

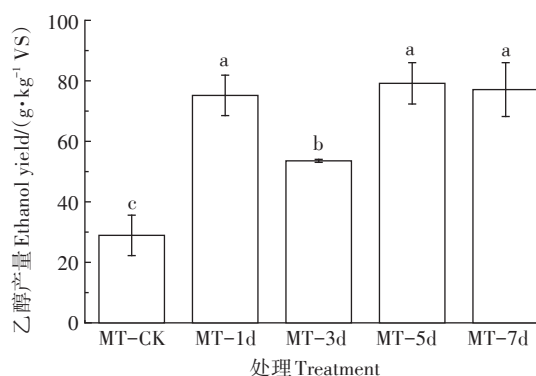


图3 高粱秸秆预处理残渣乙醇产量

Figure 3 Ethanol yield of sorghum straw residues pretreated by MC1

2.4 预处理及联合发酵对高粱秸秆产甲烷的影响

图4 A~图C为高粱秸秆厌氧发酵产气特征,发酵原料为秸秆预处理液与乙醇发酵剩余固体残渣的混合物。预处理液中含有高浓度的VFAs,能够快速启动厌氧发酵。日产沼气量在发酵最初几天迅速增加,达到峰值后开始下降,其中MT-5d在厌氧发酵第3 d达到产气高峰 $48.39 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$ (图4A)。MT-5d的累积产沼气量最高,比MT-CK提高了52.08%(图4B)。在整个厌氧发酵过程中,日产甲烷量有两个高峰阶段,第一个高峰出现在发酵第5 d左右,第二个高峰出现在15 d左右(图4C)。秸秆经预处理后甲烷累积产量均比MT-CK高,产量由高至低顺序为MT-5d>MT-7d>MT-1d>MT-3d,比MT-CK提高了94.31%~138.73%。

高粱秸秆单产甲烷发酵与乙醇-甲烷联产发酵下累积产甲烷量如图4D所示。结果表明,预处理能显著提高高粱秸秆甲烷产量,且乙醇-甲烷联产发酵的甲烷产量比单产甲烷发酵提高了8.95%~32.55%;其中MT-5d累积甲烷产量为 $239.50 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$,显著

高于其他处理($P < 0.05$)。但MT-CK结果相反,因乙醇发酵过程中纤维素等物质的消耗导致厌氧发酵可用底物的减少,秸秆乙醇-甲烷联合发酵产甲烷量显著低于单发酵甲烷产量($P < 0.05$)。

利用木质纤维素分解菌预处理秸秆以提高甲烷产量,已被很多研究报道。THEURETZBACHER等^[28]用*S. stipitis* CBS 5774预处理小麦秸秆42 d后,甲烷产量显著提高了15%。ZHAO等^[29]以玉米秸秆为原料经复合菌系预处理后,甲烷产量提高了62.85%。菌群预处理之所以能提高甲烷产量,一是预处理破坏了木质纤维素结构,增加了酶对纤维素的降解能力;二是菌群提高了水解液中VFAs浓度,增强了厌氧发酵体系菌群捕获乙酸和还原二氧化碳产甲烷的能力^[29]。此外,乙醇已被证实能够提高厌氧发酵过程中微生物种间直接电子传递(DIET)。据报道,厌氧消化体系中加入含有10%~20%乙醇的有机物料,能够提高体系对高有机负荷的耐受,减少丁酸、丙酸等有机酸的积累,甲烷转化率可提高至85%以上^[30]。因此,高粱秸秆乙醇-甲烷联产发酵甲烷产量的提高可能与以下几个因素有关,一是预处理水解液有机酸浓度的提高,二是乙醇发酵过程进一步破坏了秸秆残渣木质纤维素结构,增加了水解酶对残渣纤维素等大分子的可及性^[14],三是秸秆残渣中残留的少量乙醇进入厌氧发酵体系,提高了厌氧发酵体系DIET,进而提高产甲烷效率。

2.5 产甲烷动力学分析

高粱秸秆乙醇-甲烷联产发酵产甲烷过程动力学特性如表2所示。Modified Gompertz模型能较好地反映不同时间预处理组产甲烷过程(R^2 为0.996~0.998),其中 P 、 R_m 和 λ 与试验值基本吻合。秸秆预处理时间为5 d时 R_m 值最高,最大产甲烷速率可达 $13.96 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} \text{ VS}$,与MT-CK相比提高了144.06%,且所有预处理均提高了甲烷产量。 λ 值随着预处理时间的增加呈现先增加后降低的变化趋势。

2.6 预处理和联合发酵对高粱秸秆生物转化产能的影响

高粱秸秆经MC1预处理后进行生物转化的产能分析如图5所示。未处理秸秆乙醇-甲烷联产总产能为 $4\,878.15 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ VS}$,比单产甲烷产能提高了8.21%。复合菌系预处理有效提高了秸秆乙醇及甲烷产量,秸秆经MC1预处理后单产甲烷产能比MT-CK提高了44.42%~73.11%,乙醇-甲烷联产总产能比单产甲烷产能提高了38.31%~65.06%,其中MT-5d联合发酵总产能最高,为 $11\,947.04 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ VS}$,比未处

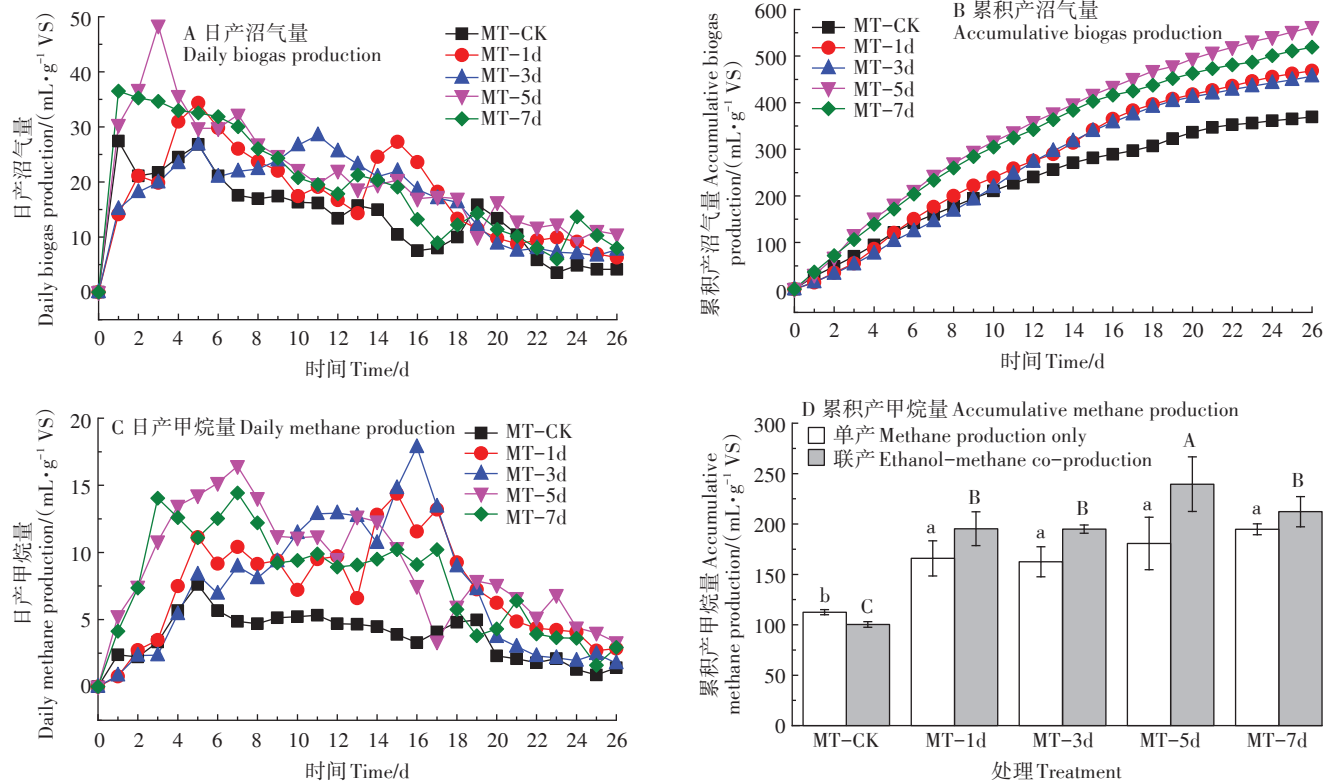


图4 高粱秸秆厌氧发酵产气结果

Figure 4 Biogas production during anaerobic fermentation of sorghum straw

表2 不同预处理时间高粱秸秆产甲烷动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of methane production from sorghum straw at different pretreated times

处理 Treatment	$P/$ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{VS}$)	$Rm/$ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}, \text{VS}$)	λ/d	R^2
MT-CK	109.22	5.72	3.60	0.998
MT-1d	226.11	11.30	5.60	0.997
MT-3d	216.57	13.46	6.79	0.996
MT-5d	249.58	13.96	3.42	0.997
MT-7d	224.90	12.44	3.18	0.998

注: P 为最大甲烷产量, Rm 为最大产甲烷速率, λ 为延滞期。Note: P means the maximum methane production, Rm represents the maximum methane production rate, λ is the lag phase.

理秸秆单产甲烷产能提高了165.02%。

在燃料生产中,乙醇-甲烷联产被认为是很有前景的一种生物质能源转化措施。THEURETZBACHER等^[28]研究发现生物及高温蒸汽预处理后小麦秸秆乙醇-甲烷联产产能达 $10.86 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1} \text{VS}$, 比未处理秸秆单产甲烷产能提高了44%; DERERIE等^[19]的研究结果也证实了燕麦秸秆乙醇-甲烷联产比单产

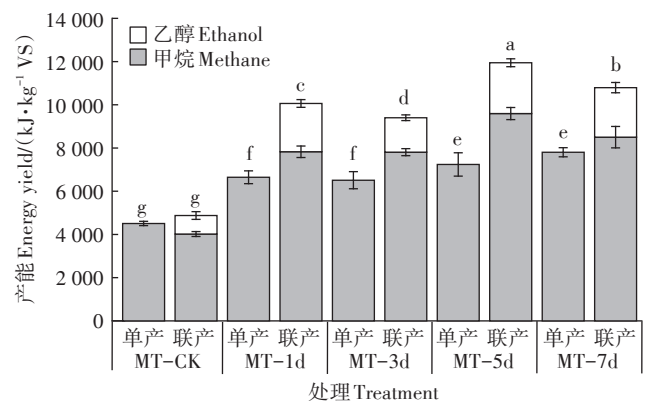


图5 高粱秸秆单产甲烷及乙醇-甲烷联产产能分析

Figure 5 The energy output from methane fermentation (only) as well as from a combined ethanol and methane fermentation of sorghum straw

甲烷产能提高28%~34%。WU等^[31]以狼尾草为原料证实了乙醇、甲烷联产能够有效提高物料转化效率和能量产出。虽然秸秆乙醇-甲烷联产能有效提高产能,但在实际应用中需进一步考虑生产乙醇的经济投入。

3 结论

(1) 菌群 MC1 能有效降解秸秆并破坏木质纤维素结构, 预处理 7 d 秸秆质量损失率达 40.08%; 且预处理 5 d 秸秆水解效果最好, 其水解液可溶性化学需氧量和挥发性有机酸含量达到最高。

(2) MC1 预处理及乙醇-甲烷联合转化可有效提高高粱秸秆生物转化效率, 预处理 5 d 获得了乙醇和甲烷最高产量, 分别为 $79.18 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ VS 和 $239.50 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ VS, 总产能达到最高, 为 $11\,947.04 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ VS, 比未处理秸秆单产甲烷产能提高了 165.02%。可见, MC1 预处理高粱秸秆后进行乙醇-甲烷联产能显著增加秸秆乙醇、甲烷累积产量, 提高木质纤维素利用率和能量回收率, 实现高粱秸秆生物质能的高效转化。

参考文献:

- [1] DEUBLEIN D, STEINHAUSER A. Biogas from waste and renewable resources (an introduction) || guidelines and regulations[R]. 2010: 185-215.
- [2] BAHMANI M A, SHAFIEI M, KARIMI K. Anaerobic digestion as a pretreatment to enhance ethanol yield from lignocelluloses[J]. *Process Biochemistry*, 2016, 51(9): 1256-1263.
- [3] SAFARI A, KARIMI K, SHAFIEI M. Dilute alkali pretreatment of softwood pine: A biorefinery approach[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 234: 67-76.
- [4] BERRUTI P F. Biomass valorization for fuel and chemicals production—A review[J]. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2008, 6(1): 1-49.
- [5] ZHAO X, CHENG K, LIU D. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2009, 82(5): 815-827.
- [6] ISLAM M S, GUO C, LIU C Z. Enhanced hydrogen and volatile fatty acid production from sweet sorghum stalks by two-steps dark fermentation with dilute acid treatment in between[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(2): 659-666.
- [7] ANTONOPOULOU G, GAVALA H N, SKIADAS I V, et al. Biofuels generation from sweet sorghum: Fermentative hydrogen production and anaerobic digestion of the remaining biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(1): 110-119.
- [8] 刘国华, 卓雨欣, 张涛, 等. 基于酸催化的生物质制乙醇工艺条件优化[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(6): 1658-1667. LIU G H, ZHUO Y X, ZHANG T, et al. Optimizing process conditions for ethanol preparation from biomass based on acid catalysis[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, 14(6): 1658-1667.
- [9] 杨莉, 谭丽萍, 刘同军. 木质纤维素预处理抑制物产生及脱除方法的研究进展[J]. *生物工程学报*, 2021, 37(1): 15. YANG L, TAN L P, LIU T J. Progress in detoxification of inhibitors generated during lignocellulose pretreatment[J]. *Chinese Journal of Biotechnology*, 2021, 37(1): 15.
- [10] 崔宗均, 李美丹, 蔡妙英. 有机物快速腐熟菌剂: CN1335288A[P]. 2002-02-13. CUI Z J, LI M D, CAI M Y. Composting microbial inoculant t: CN1335288A[P]. 2002-02-13.
- [11] 崔宗均, 李美丹, 朴哲, 等. 一组高效稳定纤维素分解菌复合系 MC1 的筛选及功能[J]. *环境科学*, 2002, 23(3): 36-39. CUI Z J, LI M D, PIAO Z, et al. Selection of a composite microbial system MC1 with efficient and stability cellulose degradation bacteria and its function[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2002, 23(3): 36-39.
- [12] HUA B B, DAI J L, LIU B, et al. Pretreatment of non-sterile, rotted silage maize straw by the microbial community MC1 increases biogas production[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 216: 699-705.
- [13] 曹燕豪, 张海波, 苏婉, 等. MC1 预处理对豆秸水解特性及产甲烷效率的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(9): 2074-2080. CAO Y Z, ZHANG H B, SU W, et al. Effects of MC1 pretreatment on hydrolysis characteristics and methane production efficiency of soybean straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(9): 2074-2080.
- [14] 冯磊, 王宁, 寇巍, 等. 底物浓度对玉米秸秆乙醇发酵及残渣甲烷发酵的影响[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(1): 186-194. FENG L, WANG N, KOU W, et al. Effect of substrate concentration on the ethanol fermentation of corn straw and the methane fermentation of its residue[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(1): 186-194.
- [15] WANG J, PENG S C, WAN Z Q, et al. Feasibility of anaerobic digested corn stover as biosorbent for heavy metal[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 132: 453-456.
- [16] 王殿龙, 艾平, 鄢烈亮, 等. 稻秸厌氧消化纤维制取乙醇实验研究[J]. *农业机械学报*, 2015, 46(5): 156-163. WANG D L, AI P, YAN L L, et al. Research on ethanol production of anaerobic digestion fiber from rice straw[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2015, 46(5): 156-163.
- [17] MOTTE J C, SAMBUSITI C, DUMAS C, et al. Combination of dry dark fermentation and mechanical pretreatment for lignocellulosic deconstruction: An innovative strategy for biofuels and volatile fatty acids recovery[J]. *Applied Energy*, 2015, 147: 67-73.
- [18] 艾平, 张济韬, 席江, 等. 纤维素乙醇糟液对稻秸猪粪厌氧发酵的促进机制[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(12): 6404-6414. AI P, ZHANG J T, XI J, et al. Promotion mechanism of lignocellulose ethanol vinasse addition on mixed an aerobic fermentation of rice straw and swine manure[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(12): 6404-6414.
- [19] DERERIE D Y, TROBRO S, MOMENI M H, et al. Improved bio-energy yields via sequential ethanol fermentation and biogas digestion of steam exploded oat straw[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(6): 4449-4455.
- [20] NOZARI B, MIRMOHAMADSADEGHI S, KARIMI K. Bioenergy production from sweet sorghum stalks via a biorefinery perspective[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2018, 102(7): 3425-3438.

- [21] 曹燕篆, 张建伟, 闫双堆. MC1对碱处理及未处理谷子秸秆的分解特性比较[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2018, 38(9):66-70. CAO Y Z, ZHANG J W, YAN S D. The difference of degradation rate between alkali treated and untreated millet straw by the composite microbial system of MC1[J]. *Journal of Shanxi University (Natural Science Edition)*, 2018, 38(9):66-70.
- [22] CHANDRA R, TAKEUCHI H, HASEGAWA T, et al. Improving biodegradability and biogas production of wheat straw substrates using sodium hydroxide and hydrothermal pretreatments[J]. *Energy*, 2012, 43(1):273-282.
- [23] NOPHARATANA A, PULLAMMANAPPALLIL P C, CLARKE W P. Kinetics and dynamic modelling of batch anaerobic digestion of municipal solid waste in a stirred reactor[J]. *Waste Management*, 2007, 27(5):595-603.
- [24] 李建昌, 孙可伟, 何娟, 等. 应用 Modified Gompertz 对城市生活垃圾沼气发酵的拟合研究[J]. 环境科学, 2011, 32(6):1843-1850. LI J C, SUN K W, HE J, et al. Application of Modified Gompertz model to study on anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(6):1843-1850.
- [25] 潘云霞, 刘思琪, 贺亚清, 等. 复合菌系预处理稻秆半连续厌氧发酵产甲烷性能[J]. 农业工程学报, 2020, 36(11):261-266. PAN Y X, LIU S Q, HE Y Q, et al. Methane production performance of semi-continuous anaerobic fermentation with rice straw pretreated by microbial community[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36(11):261-266.
- [26] 祝其丽, 王彦伟, 谭芙蓉, 等. 复合菌系预处理和强化对玉米秸秆沼气发酵效率的影响[J]. 中国沼气, 2019, 37(4):11-17. ZHU Q L, WANG Y W, TAN F R, et al. Effect of microbial consortium pretreatment and bioaugmentation on biogasification efficiency of corn straw[J]. *China Biogas*, 2019, 37(4):11-17.
- [27] LI J Z, BAN Q, ZHANG L, et al. Syntrophic propionate degradation in anaerobic digestion: A review[J]. *International Journal of Agriculture & Biology*, 2012, 14(5):843-850.
- [28] THEURETZBACHER F, BLOMQUIST J, LIZASOAIN J, et al. The effect of a combined biological and thermo-mechanical pretreatment of wheat straw on energy yields in coupled ethanol and methane generation[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 194:7-13.
- [29] ZHAO Y Q, XU C F, AI S Q, et al. Biological pretreatment enhances the activity of functional microorganisms and the ability of methanogenesis during anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 290:121660.
- [30] ZHAO Z Q, LI Y, ZHANG Y B. Engineering enhanced anaerobic digestion: Benefits of ethanol fermentation pretreatment for boosting direct interspecies electron transfer[J]. *Energy*, 2021, 228:120643.
- [31] WU P W, KANG X H, WANG W, et al. Assessment of coproduction of ethanol and methane from *Pennisetum purpureum*: Effects of pretreatment, process performance, and mass balance[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(32):10771-10784.