

网络出版时间:2018-05-25 09:43

DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2018.11.009

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20180525.0939.018.html>

# 鸡粪与果蔬废弃物混合基质的厌氧发酵产氢特性

宋梓梅,裴梦富,宋亚楠,强 虹

(西北农林科技大学 资源环境学院,陕西 杨凌 712100)

**【摘 要】**【目的】探究鸡粪与不同果蔬废弃物混合基质的厌氧发酵产氢特征,为利用混合物料厌氧发酵制氢提供依据。【方法】分别以香蕉皮、白菜废弃物、油麦菜废弃物、笋叶、土豆皮渣与鸡粪的混合物为原料(各 45 mL),在中温( $35\pm 1$ )℃、混合基质初始 COD 质量浓度为 40 g/L 的条件下进行厌氧发酵试验,测定发酵过程中的气体产生量、气体成分和发酵结束后的发酵液液相代谢产物。采用 Modified Gompertz 模型对累积产氢量随时间的变化进行拟合,测定发酵前、后发酵液的挥发性固体、碳水化合物和蛋白质含量,并计算三者的降解率。【结果】不同混合基质的累积产氢量依次为:鸡粪+土豆皮渣(87.5 mL)>鸡粪+香蕉皮(62.5 mL)>鸡粪+白菜废弃物(42.1 mL)>鸡粪+油麦菜废弃物(34.4 mL)>鸡粪+笋叶(34.2 mL)。在混合基质初始 COD 质量浓度相同的条件下,不同混合基质的 COD 产氢率依次为:鸡粪+土豆皮渣(46.04 mL/g)>鸡粪+香蕉皮(34.00 mL/g)>鸡粪+白菜废弃物(22.24 mL/g)>鸡粪+油麦菜废弃物(18.64 mL/g)>鸡粪+笋叶(18.57 mL/g)。采用 Modified Gompertz 模型可以很好地拟合各混合基质累积产氢量随时间变化的过程。以鸡粪+土豆皮渣和鸡粪+香蕉皮为混合底物时,发酵类型为丁酸型发酵;以鸡粪+白菜废弃物、鸡粪+油麦菜废弃物和鸡粪+笋叶为混合底物时,发酵类型为乙酸型发酵。在 5 种混合基质中,鸡粪+土豆皮渣组的挥发性固体、碳水化合物和蛋白质降解率均最大,分别为 51.82%、62.43% 和 28.90%。【结论】基质类型是影响厌氧发酵产氢的重要因素,5 种混合基质均能产氢,但以鸡粪+土豆皮渣混合物料的产氢能力最强。

**【关键词】** 鸡粪;果蔬废弃物混合基质;厌氧发酵;氢气

**【中图分类号】** X705

**【文献标志码】** A

**【文章编号】** 1671-9387(2018)11-0063-07

## Characteristics of hydrogen production from anaerobic co-fermentation of chicken manure with fruit and vegetable wastes

SONG Zimei, PEI Mengfu, SONG Ya'nan, QIANG Hong

(College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

**Abstract:**【Objective】This study investigated the characteristics of anaerobic fermentation for hydrogen production by mixed substrates of chicken manure with different fruit and vegetable wastes.【Method】The batch anaerobic fermentation experiments with the mixtures of banana peels, Chinese cabbage waste, leaf lettuce waste, asparagus leaves, potato pulp and chicken manure were carried out under ( $35\pm 1$ )℃ with initial substrate COD concentration of 40 g/L and the volume respectively were 45 mL. Gas production and composition during anaerobic fermentation were monitored and final metabolic products after anaerobic fermentation were analyzed. The cumulative hydrogen production during the batch experiments was fitted with the Modified Gompertz model. Volatile solid, carbohydrate and protein contents before and after anaerobic fermentation were determined.【Results】The cumulative hydrogen production of different mixed substrates was as follows: chicken manure + potato pulp (87.5 mL) > chicken manure + banana peel (62.5 mL) > chicken manure + Chinese cabbage waste (42.1 mL) > chicken manure + leaf lettuce waste (34.4 mL) > chicken manure + asparagus leaves (34.2 mL). Under the same initial COD concentration of mixed substrate, the COD hydrogen production rate of different mixed substrates was as follows: chicken manure + potato pulp (46.04 mL/g) > chicken manure + banana peel (34.00 mL/g) > chicken manure + Chinese cabbage waste (22.24 mL/g) > chicken manure + leaf lettuce waste (18.64 mL/g) > chicken manure + asparagus leaves (18.57 mL/g). The Modified Gompertz model can fit the process of cumulative hydrogen production of mixed substrate well. When chicken manure + potato pulp and chicken manure + banana peel were mixed substrates, the fermentation type was butyric acid fermentation; when chicken manure + Chinese cabbage waste, chicken manure + leaf lettuce waste and chicken manure + asparagus leaves were mixed substrates, the fermentation type was acetic acid fermentation. In 5 mixed substrates, the degradation rates of volatile solid, carbohydrate and protein of chicken manure + potato pulp group were the highest, which were 51.82%, 62.43% and 28.90% respectively.【Conclusion】Substrate type is an important factor affecting anaerobic fermentation hydrogen production, 5 mixed substrates can produce hydrogen, but chicken manure + potato pulp mixed substrate has the strongest hydrogen production capacity.

**【收稿日期】** 2017-08-27

**【基金项目】** 国家自然科学基金项目“高效微氧生物脱硫耦合产甲烷的纤维状单质硫形成机制”(51308460)

**【作者简介】** 宋梓梅(1992—),女,陕西渭南人,在读硕士,主要从事固体废弃物资源化处理和利用研究。

E-mail: 792824240@qq.com

**【通信作者】** 强 虹(1973—),女,陕西宝鸡人,副教授,博士,硕士生导师,主要从事废弃物以及污水资源化处理和利用研究。

E-mail: 471501690@qq.com

robic fermentation were measured for calculating their degradation rates. 【Result】 The accumulative hydrogen productions of different mixtures were in the order of chicken manure+potato pulp (87.5 mL) > chicken manure+banana peel (62.5 mL) > chicken manure+Chinese cabbage waste (42.1 mL) > chicken manure+leaf lettuce waste (34.4 mL) > chicken manure+asparagus leaves (34.2 mL). The COD hydrogen rates of different mixtures were in the order of chicken manure+potato pulp (46.04 mL/g) > chicken manure+banana peel (34.00 mL/g) > chicken manure+Chinese cabbage waste (22.24 mL/g) > chicken manure+leaf lettuce waste (18.64 mL/g) > chicken manure+asparagus leaves (18.57 mL/g). Modified Gompertz model could well fit the change of accumulative hydrogen production with time. The fermentation of chicken manure+potato pulp and chicken manure+banana peel was butyrate-type, while the fermentation of chicken manure+Chinese cabbage waste, chicken manure+leaf lettuce waste and chicken manure+asparagus leaves was acetate-type. The maximum degradation rates of volatile solid, carbohydrate and protein were 51.82%, 62.43% and 28.90% in the mixture of chicken with potato pulp. 【Conclusion】 Substrate type was the main factor influencing hydrogen production. All mixtures had hydrogen production potentials and the mixture of chicken with potato pulp was the best.

**Key words:** chicken manure; fruit and vegetable wastes; mixed substrates; anaerobic fermentation; hydrogen

氢能具有清洁无污染、热值高、可再生等优点,被人类认为是化石能源的理想替代品,开发利用氢能也是人类能源发展的重要战略之一。相比于传统的制氢方法,生物法制氢能够同时实现资源再利用和环境可持续发展。生物制氢技术包括光发酵和暗发酵 2 种方法,其中后者由于不需要光、反应迅速、运行成本低等特点而具有更好的实用价值<sup>[1]</sup>。

现实中的有机废弃物大多由 2 种或 2 种以上成分组成,其复杂性和多样性为厌氧发酵制氢提供了可行性,也给利用厌氧发酵技术获取氢气带来了更多的挑战。国内外已有一些利用 2 种甚至多种有机废弃物混合厌氧发酵制氢的报道<sup>[2-11]</sup>。刘爽等<sup>[11]</sup>探究了猪粪与马铃薯皮渣混合比例对其厌氧发酵制氢的影响,发现随着猪粪比例的减小产氢量递增;La-teef 等<sup>[5]</sup>研究发现,当牛粪与奶制品加工废弃物质量比为 30:70 时,得到的挥发性固体(VS)产氢率最大,为 38.2 mL/g;Tenca 等<sup>[7]</sup>在研究猪粪与果蔬废弃物混合发酵特性时发现,猪粪起到了增加系统碱度的作用,而果蔬废弃物起到了提高碳氮比(C/N)的作用,两者在适宜的质量比下获得的 VS 最大产氢率高达 126 mL/g。由于鸡摄入的饲料无法被完全消化,其中有 40%~70%的营养物质被排出体外,因此鸡粪在所有畜禽粪便中营养最为丰富。鸡粪中含有大量的粗蛋白,其作为厌氧发酵原料具有两个特点:(1) C/N 较低;(2) pH 值较高。而果蔬废弃物的普遍特点是含水率高,易酸化,固体成分中以糖类、纤维素、半纤维素和木质素等碳水化合物为

主。因此以鸡粪和果蔬废弃物的混合物为底物进行厌氧发酵可以改善发酵系统的营养分布,调节 C/N 值从而获得更有利于产氢细菌生存的环境。

近年来,随着我国养鸡业和果蔬种植业的规模化、集约化发展,产生了大量的鸡粪和果蔬废弃物,每年产生的鸡粪和果蔬废弃物分别高达 87 万 t 和 1.0 亿 t<sup>[12]</sup>。利用厌氧发酵制氢技术可以有效处理鸡粪和果蔬废弃物,达到变废为宝的目的,对推动循环农业发展具有重大意义。本研究以鸡粪与香蕉皮、白菜废弃物、油麦菜废弃物、笋叶、土豆皮渣的混合基质为发酵原料进行厌氧发酵制氢,探究鸡粪与不同果蔬废弃物混合对厌氧发酵产氢特性和发酵路径的影响,以期利用混合物料厌氧发酵制氢提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

鸡粪取自西北农林科技大学实验站养鸡场,取回后手工拣出鸡毛、大块杂物,过孔径为 5 mm(4 目)的不锈钢筛,置于 4℃冰箱中保存待用。香蕉皮、白菜废弃物、油麦菜废弃物、笋叶和土豆皮渣采购于陕西省杨凌示范区农贸市场,切成 1~3 cm 的小块后用家用搅碎机搅拌成浆状,置于 4℃冰箱中保存待用。发酵原料的总化学需氧量(TCOD)、溶解性化学需氧量(SCOD)、总固体(TS)、挥发性固体(VS)、碳水化合物、蛋白质、氨态氮(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)、总氮(TN)含量等理化指标见表 1。

表 1 发酵原料的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of raw materials

| 原材料<br>Raw materials           | TCOD/<br>(g · L <sup>-1</sup> ) | SCOD/<br>(g · L <sup>-1</sup> ) | TS/<br>(g · L <sup>-1</sup> ) | VS/<br>(g · L <sup>-1</sup> ) | 碳水化合物/<br>(g · L <sup>-1</sup> )<br>Carbohydrate | 蛋白质/<br>(g · L <sup>-1</sup> )<br>Protein | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/<br>(mg · L <sup>-1</sup> ) | TN/<br>(mg · L <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| 香蕉皮 Banana peel                | 92.13                           | 23.86                           | 72.30                         | 65.50                         | 53.43                                            | 13.41                                     | —                                                           | 2 447                          |
| 白菜废弃物<br>Chinese cabbage waste | 40.56                           | 16.89                           | 34.00                         | 29.80                         | 27.02                                            | 15.86                                     | 54.63                                                       | 2 256                          |
| 油麦菜废弃物<br>Leaf lettuce waste   | 35.32                           | 16.29                           | 39.80                         | 30.40                         | 18.31                                            | 15.47                                     | 32.29                                                       | 3 962                          |
| 笋叶 Asparagus leaves            | 34.96                           | 10.03                           | 33.80                         | 29.60                         | 11.75                                            | 16.77                                     | —                                                           | 1 773                          |
| 土豆皮渣 Potato pulp               | 88.25                           | 24.18                           | 82.50                         | 78.10                         | 55.71                                            | 10.82                                     | 65.42                                                       | 2 992                          |
| 鸡粪 Chicken manure              | 116.79                          | 20.17                           | 104.90                        | 81.80                         | 28.48                                            | 85.00                                     | 378.12                                                      | 6 702                          |

1.2 接种物的培养

接种物取自实验室长期稳定运行的处理鸡粪的厌氧发酵产甲烷 CSTR 反应器。为了富集产氢菌,接种前向 500 mL 血清瓶中加入 300 mL(20 g/L)葡萄糖培养基<sup>[13]</sup>和 100 mL 接种物,在中温((35±1)℃)恒温水浴振荡槽中培养至显著产氢(判断标准为氢气含量达到 40%(体积分数))。培养结束后静置倒去上清液,收集沉淀作为本试验所用种污泥,其 TS 含量为 30.10 g/L,悬浮挥发性固体(VSS)含量为 19.00 g/L。

1.3 试验设计

将鸡粪分别与香蕉皮、白菜废弃物、油麦菜废弃物、笋叶和土豆皮渣按照 VS 比 1:1 配制成混合基质(分别记为 A~E 组),加水调节其初始化学需氧量(COD)为 40 g/L 备用。以 100 mL 的血清瓶作为反应器(有效容积为 60 mL),为了确保发酵过程中产生氢气而不产生甲烷气体,将经过驯化的污泥作为种污泥,将混合基质与种污泥按照体积比 3:1(45 mL 混合基质,15 mL 种污泥)加入,初始的 S/X[S/X=混合基质体积(mL)×混合基质 COD 质量浓度(g/L)/(种污泥体积(mL)×种污泥 VSS 质量浓度(g/L))]值为每 g VSS 6.3 g COD,用 1 mol/L 的 HCl 调节发酵液 pH 为 5.5,空白对照组只添加 15 mL 种污泥,以扣除试验背景值,每组重复 2 次,在中温((35±1)℃)、振荡频率为 120 r/min 的恒温水浴振荡槽中培养。

1.4 测定指标及方法

发酵前测定发酵液 pH、TS、VS、TCOD、SCOD、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、TN 和碳水化合物、蛋白质含量,发酵过程中测定气体产生量和气体成分,发酵结束后测定发酵液的 pH、VS、TCOD、SCOD、碳水化合物、蛋白质和挥发性有机酸含量。pH 采用 pH 计(PB-10)测定,TS、VS、TCOD、SCOD、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、碳水化合物含量采用 APHA(1995)标准方法测定,蛋白质含量采用 Lowry 法测定,TN 含量采用 GB 11894—89

标准方法测定。每 10 h 用玻璃针筒对气体产生量进行 1 次测定,气体组成和挥发性有机酸含量采用气相色谱仪(GC-2014)进行分析。

1.5 数据处理

试验数据采用 SPSS 19.0 和 Origin 8.0 软件进行处理与分析,每 10 h 产氢量按下式计算:

$$V_{H_2}=V_H \cdot \Delta C_{H_2}+V_S \cdot C_{H_2}。$$
 (1)

式中: $V_{H_2}$  为每 10 h 产氢量(mL), $V_H$  为血清瓶顶空体积(本试验中为 40 mL), $\Delta C_{H_2}$  为相邻两次测定间隔内氢气含量的变化值(%), $V_S$  为每隔 10 h 测定的气体产生量(mL), $C_{H_2}$  为氢气含量(%,体积分数)。

累积产氢量(mL)=处理组累积产氢量(mL)-对照组累积产氢量(mL)。

COD 产氢率按下式计算:

$$\text{COD 产氢率}(\text{mL/g})=$$

$$\frac{\text{累积产氢量}-\text{对照组累积产氢量}}{\text{混合基质体积} \times \text{混合基质 COD 质量浓度}}。$$
 (3)

用 Modified Gompertz 模型对累积产氢量进行动力学分析,其方程形式为:

$$H=H_m \cdot \exp\{-\exp[\frac{R_m \cdot e}{H_m}(\lambda-t)+1]\}。$$
 (4)

式中: $H$  为累积产氢量(mL), $H_m$  为最大产氢潜力(mL), $R_m$  为最大产氢速率(mL/h), $t$  为发酵时间(h), $\lambda$  为停滞时间(h)。

挥发性固体、碳水化合物和蛋白质降解率按下式计算:

$$DR_{VS}=\frac{VS_a \times V-VS_b \times V}{VS_a \times V} \times 100\%;$$
 (5)

$$DR_{Carbs}=\frac{C_a \times V-C_b \times V}{C_a \times V} \times 100\%;$$
 (6)

$$DR_{Pro}=\frac{P_a \times V-P_b \times V}{P_a \times V} \times 100\%。$$
 (7)

式中: $DR_{VS}$ 、 $DR_{Carbs}$ 、 $DR_{Pro}$  分别表示挥发性固体、碳水化合物和蛋白质的降解率(%), $VS_a$  和  $VS_b$  分别表示发酵前、后发酵液中挥发性固体含量(g/L), $C_a$

和  $C_b$  分别表示发酵前、后发酵液中碳水化合物含量(g/L),  $P_a$  和  $P_b$  分别表示发酵前、后发酵液中蛋白质含量(g/L),  $V$  为发酵液体积(L)。

2 结果与分析

2.1 不同混合基质累积产氢量的比较

试验结果表明,不同底物通过厌氧发酵制备的生物气体组成均为  $CO_2$  和  $H_2$ ,整个发酵过程中未检测到甲烷,证明未经预处理的甲烷发酵流出物在经过一定时间的驯化后可以用作氢发酵的接种物<sup>[14]</sup>。鸡粪与不同果蔬废弃物混合基质(45 mL)厌氧发酵累积产氢量的变化见图 1。

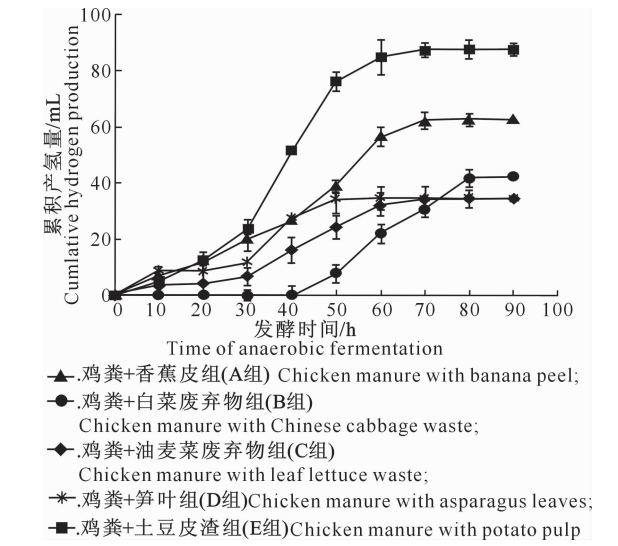


图 1 鸡粪与不同果蔬废弃物混合基质(45 mL)厌氧发酵累积产氢量的变化

Fig. 1 Variation of cumulative hydrogen production of mixed substrates (45 mL) of chicken manure with different fruit and vegetable wastes during anaerobic fermentation

由图 1 可以看出,在发酵初期(0~30 h),除鸡粪+白菜废弃物组(B 组)不产生氢气外,其余 4 组的累积产氢量均缓慢增加;鸡粪+香蕉皮组(A 组)、鸡粪+油麦菜废弃物组(C 组)和鸡粪+土豆皮渣组

(E 组)在 30~60 h 累积产氢量迅速增加;鸡粪+白菜废弃物组(B 组)从发酵 40 h 开始产氢,在 40~80 h 累积产氢量增加较快,80 h 后停止产氢。由图 1 还可看出,在给定菌种来源且其他条件都一致的情况下,不同混合基质的产氢能力差异明显,其中以鸡粪+土豆皮渣组(E 组)的累积产氢量最高(87.5 mL),鸡粪+香蕉皮组(A 组)次之(62.5 mL),再次是鸡粪+白菜废弃物组(B 组)(42.1 mL),鸡粪+油麦菜废弃物组(C 组)与鸡粪+笋叶组(D 组)相当,均在 34 mL 左右。

2.2 不同混合基质 COD 产氢率的比较

Han 等<sup>[15]</sup>认为,COD 浓度是影响生物制氢效果的最重要因素之一。为了比较在相同的 COD 质量浓度下,不同混合基质之间的产氢能力是否存在差异,调节 5 组混合基质的初始 COD 质量浓度均为 40 g/L。结果发现,不同混合基质的 COD 产氢率依次为:鸡粪+土豆皮渣(46.04 mL/g)>鸡粪+香蕉皮(34.00 mL/g)>鸡粪+白菜废弃物(22.24 mL/g)>鸡粪+油麦菜废弃物(18.64 mL/g)>鸡粪+笋叶(18.57 mL/g)。在 SPSS 19.0 中对不同混合基质的 COD 产氢率进行多重比较分析,结果表明,除鸡粪+油麦菜废弃物组(C 组)与鸡粪+笋叶组(D 组)两组之间无显著差异( $P=0.841>0.05$ )外,其余组别两两之间均呈现极显著差异( $P=0.000<0.01$ )。

2.3 不同混合基质的 Modified Gompertz 模型动力学参数

为了更好地比较不同混合基质对厌氧发酵产氢的影响,在 Origin 8.0 中对各组的累积产氢量利用 Modified Gompertz 模型进行拟合,结果表明,5 种混合基质发酵产氢拟合得到的相关系数  $R^2$  都在 0.92 以上,说明 Modified Gompertz 模型能够较好地拟合不同混合基质的厌氧产氢过程,获得的动力学参数如表 2 所示。

表 2 鸡粪与不同果蔬废弃物混合基质的 Modified Gompertz 模型动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of Modified Gompertz models for mixed substrates of chicken manure with different fruit and vegetable wastes

| 组别<br>Group | 动力学参数 Kinetic parameter |                                       |                     | 相关系数( $R^2$ )<br>Correlation coefficient |
|-------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------|------------------------------------------|
|             | 最大产氢潜力/mL<br>$H_m$      | 最大产氢速率/(mL·h <sup>-1</sup> )<br>$R_m$ | 停滞时间/h<br>$\lambda$ |                                          |
| A           | 73.06                   | 1.13                                  | 12.93               | 0.952 4                                  |
| B           | 43.22                   | 1.62                                  | 45.87               | 0.992 0                                  |
| C           | 36.97                   | 0.85                                  | 9.88                | 0.923 0                                  |
| D           | 36.38                   | 0.95                                  | 23.29               | 0.969 5                                  |
| E           | 91.64                   | 2.59                                  | 19.92               | 0.982 4                                  |

结合表 2 和图 1 可知,A~E 组累积产氢量分别是最大产氢潜力  $H_m$  的 85%,97%,95%,92%和

95%。E 组的最大产氢速率最高(2.59 mL/h),然而这个值与文献[5]的结果相比仍然较低,这是由于鸡粪与土豆皮渣混合物中易降解的有机质含量较高,在水解阶段基质中大量的非水溶性蛋白质、糖、脂肪等被水解为溶解性的蛋白质、糖、脂肪等,产酸产氢菌群来不及分解利用不断累积的 SCOD,从而造成营养物质过剩导致产氢速率下降。B 组的停滞时间最长(45.87 h),最大产氢速率相较其他组大,说明发酵初期水解酸化菌群活性较弱,导致发酵滞后,但当微生物发酵环境逐渐变为酸性时,水解酸化菌群活性增强,产氢速率迅速增大。

2.4 不同混合基质的发酵途径

氢发酵过程中会伴随着挥发性有机酸的生成,因此掌握发酵结束时液相代谢产物的组成及各组分浓度被认为是监测产氢过程的有力手段。从图 2 可以看出,不同混合基质发酵结束时液相代谢产物包括乙酸、丙酸、丁酸和戊酸,其中以乙酸和丁酸为主。对于 A 组和 E 组,丁酸是主要的液相代谢产物,所占比分别为 65.1%和 53.6%,说明这 2 组属于丁酸型发酵。对于 B、C 和 D 组,乙酸是主要成分,所占比分别为 62.7%,65.5%和 63.9%,说明这 3 组属于乙酸型发酵。

由图 2 可知,发酵结束时 A~E 组的丁酸质量浓度分别为 2 349.9,776.2,571.9,305.7,4 160.7 mg/L,结合图 1 可知,累积产氢量与发酵结束时的丁酸质量浓度呈正相关,说明丁酸的产生有利于厌

氧发酵产氢,这与 Guo 等<sup>[16]</sup>的研究结果一致。

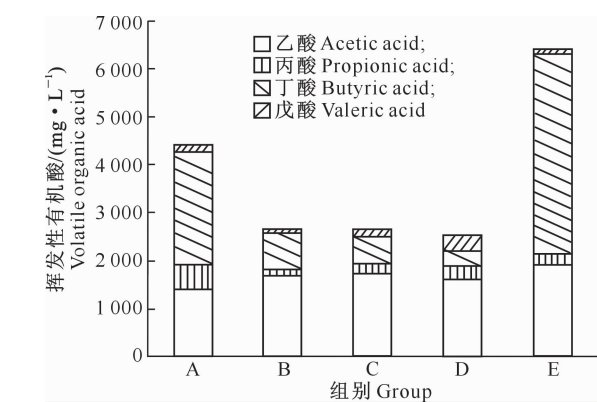


图 2 鸡粪与不同果蔬废弃物混合基质发酵结束时的液相代谢产物组成及质量浓度

Fig. 2 Charateristics of final metabolic content at mixed substrates of chicken manure with different fruit and vegetable wastes during anaerobic fermentation

2.5 不同混合基质降解率的比较

图 3 结果表明,不同混合基质的挥发性固体降解率差异明显,在 16.20%~51.82%,以 E 组的挥发性固体降解率最大(51.82%),这是由于土豆皮渣含有大量淀粉,具有 SCOD 含量高、可生物降解性好的特点,故 E 组挥发性固体降解率最大。由图 3 还可以得出,各混合发酵组均以碳水化合物的降解率最高(36.11%~62.43%),蛋白质降解率较低(12.92%~28.90%),各组的碳水化合物和蛋白质降解率大小规律与最大产氢潜力一致。

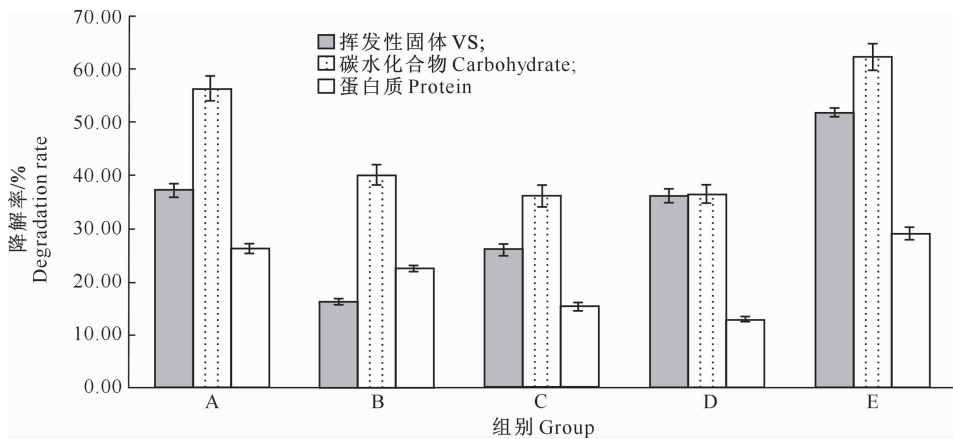


图 3 鸡粪与不同果蔬废弃物混合基质厌氧发酵的挥发性固体、碳水化合物、蛋白质降解率比较

Fig. 3 Degradation rates of volatile solid, carbohydrate and protein of mixed substrates of chicken manure with different fruit and vegetable wastes

3 讨 论

本试验结果表明,在混合基质初始 COD 质量浓度相同的条件下,各组的 COD 产氢率差异明显,以

鸡粪+土豆皮渣混合物料的 COD 产氢率最高,其次是鸡粪+香蕉皮混合物料,再次是鸡粪+白菜废弃物混合物料,之后是鸡粪+油麦菜废弃物混合物料,鸡粪+笋叶混合物料最低。证实对于复杂有机质厌

氧发酵制氢,底物组成是影响产氢效果的重要因素<sup>[17]</sup>。造成这一现象的原因可能有以下 4 点:其一,虽然各组的 COD 质量浓度一样,但是 SCOD 质量浓度不同,其中鸡粪+土豆皮渣混合组 SCOD 最高(21.05 g/L),而鸡粪+笋叶混合组 SCOD 最低(8.95 g/L)。其二,不同混合基质的挥发性固体含量有所不同。其三,不同混合基质的 C/N 值不同。其四,生长因子、辅酶、微量元素等均能影响微生物的生长和代谢,底物组成的差异决定了上述指标水平参差不齐。鸡粪和土豆皮渣混合物料、鸡粪和香蕉皮混合物料均获得了较高的产氢潜力,说明土豆皮渣和香蕉皮中含有大量易被生物降解的碳水化合物,例如淀粉和单糖。Boni 等<sup>[18]</sup>在研究食品废物和屠宰场废物混合发酵时发现,食品废弃物中由于含有大量易水解的碳水化合物因而可提高产氢效率。C/N 值是影响微生物分解利用有机质的重要因素之一,Zhou 等<sup>[19]</sup>认为,当 C/N 值在 26~31 时能够获得较好的产氢效果。本研究中,发酵底物自身理化性质的差异导致各组的 C/N 值相差较大,在以鸡粪+香蕉皮和鸡粪+土豆皮渣的混合物为底物的发酵系统中,碳水化合物含量丰富的香蕉皮和土豆皮渣对提高混合基质的 C/N 值做出了贡献,其 C/N 值分别达到 33.1 和 28.4,因此这 2 组获得了较为理想的氢气产量,而其他 3 组的 C/N 值均小于 20,较低的 C/N 无法满足产氢菌对氮源和碳源的需求,因此不利于产氢。

发酵过程中水解产物发生酸化产生挥发性有机酸的同时产生氢气,在本研究中,乙酸和丁酸为各混合基质发酵结束时产物中主要的挥发性有机酸,2 种酸含量之和占总有机酸的比例为 76%~94%。在以往报道中,有研究者认为,发酵结束时产生的乙酸和丁酸越多越有利于产氢<sup>[20-21]</sup>;也有研究者认为,获得生物氢气最有效的路径包括形成以乙酸型发酵和丁酸型发酵为主的酸性厌氧发酵途径<sup>[22]</sup>。然而,在本研究中,虽然鸡粪+香蕉皮组(A 组)发酵结束时液相中产生的乙酸质量浓度(1 403.7 mg/L),低于鸡粪+白菜废弃物组(B 组)(1 671.9 mg/L),但 A 组的累积产氢量却大于 B 组,可能原因是:(1)乙酸可能与氢气发生反应形成乙醇而造成产氢量下降<sup>[23]</sup>; (2)系统中存在同型产乙酸过程: $2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ <sup>[24]</sup>。由此说明乙酸的产生并非一定有利于产氢,因此 B 组累积产氢量较低。

5 组混合基质中的有机质均主要是碳水化合物

和蛋白质,厌氧发酵过程中颗粒态的有机高分子(碳水化合物和蛋白质)在水解酶作用下被水解为他们各自的单体,水解产物再经产酸产氢细菌利用产生挥发性有机酸和氢气。本研究结果显示,碳水化合物降解率均大于蛋白质降解率,说明混合基质中难以降解的颗粒态蛋白质含量较高,导致蛋白质的降解率整体偏低。

## 4 结 论

1)5 种混合物料均能产氢,不同混合基质的累积产氢量依次为:鸡粪+土豆皮渣(87.5 mL)>鸡粪+香蕉皮(62.5 mL)>鸡粪+白菜废弃物(42.1 mL)>鸡粪+笋叶(34.4 mL)>鸡粪+油麦菜废弃物(34.2 mL)。

2)在混合基质初始 COD 质量浓度相同的条件下,其 COD 产氢率依次为鸡粪+土豆皮渣(46.04 mL/g)>鸡粪+香蕉(34.00 mL/g)>鸡粪+白菜废弃物(22.24 mL/g)>鸡粪+油麦菜废弃物(18.64 mL/g)>鸡粪+笋叶(18.57 mL/g)。Modified Gompertz 模型能够很好地拟合不同混合基质的累积产氢量随时间变化的过程,动力学分析表明,鸡粪+土豆皮渣的最大产氢潜力最大(91.64 mL),最大产氢速率也最大(2.59 mL/h);鸡粪+笋叶的停滞时间最短(9.88 h)。

3)不同混合基质厌氧发酵制氢以乙酸型和丁酸型发酵为主,其中鸡粪+香蕉皮组(A 组)和鸡粪+土豆皮渣组(E 组)属于丁酸型发酵,鸡粪+白菜废弃物组(B 组)、鸡粪+油麦菜废弃物组(C 组)和鸡粪+笋叶组(D 组)3 组属于乙酸型发酵。

4)鸡粪+土豆皮渣组的挥发性固体、碳水化合物和蛋白质降解率在 5 组混合基质中均最大,分别是 51.82%,62.43%和 28.90%。

## [参考文献]

- [1] Levin D B, Pitt L, Love M. Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2004, 29(2): 173-185.
- [2] Elsamadony M, Tawfik A. Dry anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal waste with paperboard mill sludge and gelatin solid waste for enhancement of hydrogen production [J]. Bioresource Technology, 2015, 191: 157-165.
- [3] Giuliano A, Bolzonella D, Pavan P, et al. Co-digestion of livestock effluents, energy crops and agro-waste: feeding and process optimization in mesophilic and thermophilic conditions [J]. Bioresource Technology, 2013, 128: 612-618.
- [4] Hernández M A, Rodríguez S M, Andres Y. Use of coffee mucic-

- lage as a new substrate for hydrogen production in anaerobic co-digestion with swine manure [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 168: 112-118.
- [5] Lateef S A, Beneragama N, Yamashiro T, et al. Batch anaerobic co-digestion of cow manure and waste milk in two-stage process for hydrogen and methane productions [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2014, 37(3): 355-363.
- [6] Marone A, Varrone C, Fiocchetti F, et al. Optimization of substrate composition for biohydrogen production from buffalo slurry co-fermented with cheese whey and crude glycerol, using microbial mixed culture [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(1): 209-218.
- [7] Tenca A, Schievano A, Perazzolo F, et al. Biohydrogen from thermophilic co-fermentation of swine manure with fruit and vegetable waste: maximizing stable production without pH control [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102: 8582-8588.
- [8] Wang W, Xie L, Chen J R, et al. Biohydrogen and methane production by co-digestion of cassava stillage and excess sludge under thermophilic condition [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102: 3833-3839.
- [9] Zhang Z K, Zhang G Y, Li W L, et al. Enhanced biogas production from sorghum stem by co-digestion with cow manure [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(21): 9153-9158.
- [10] 刘 爽, 李文哲. 牛粪与餐厨废弃物混合比例对厌氧发酵产氢的影响 [J]. *农业机械学报*, 2013, 44(3): 114-118.
- Liu S, Li W Z. Effects of mixing ratio on hydrogen production from anaerobic co-fermentation of cattle manure and food waste [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2013, 44(3): 114-118.
- [11] 刘 爽, 李文哲. 猪粪与马铃薯皮渣混合厌氧发酵产氢特性 [J]. *农业工程学报*, 2012(16): 197-202.
- Liu S, Li W Z. Characteristics of hydrogen production from anaerobic co-fermentation of pig manure and potato pulp [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2012(16): 197-202.
- [12] 刘广民, 董永亮, 薛建良, 等. 果蔬废弃物厌氧消化特征及固体减量研究 [J]. *环境科学与技术*, 2009, 32(3): 27-30.
- Liu G M, Dong Y L, Xue J L, et al. Characteristics of anaerobic digestion of fruit and vegetables waste and solid decrement [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 32(3): 27-30.
- [13] Cheng J, Xia A, Song W L, et al. Comparison between hetero-fermentation and autofermentation in hydrogen production from *Arthrospira* (Spirulina) *platensis* wet biomass [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(8): 6536-6544.
- [14] Zhu H G, B  land M. Evaluation of alternative methods of preparing hydrogen producing seeds from digested wastewater sludge [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31(14): 1980-1988.
- [15] Han W, Huang J G, Zhao H T, et al. Continuous biohydrogen production from waste bread by anaerobic sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 212: 1-5.
- [16] Guo X M, Trably E, Latrille E, et al. Predictive and explicative models of fermentative hydrogen production from solid organic waste: role of butyrate and lactate pathways [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(14): 7476-7485.
- [17] Alibardi L, Cossu R. Composition variability of the organic fraction of municipal solid waste and effects on hydrogen and methane production potentials [J]. *Waste Management*, 2015, 36: 147-155.
- [18] Boni M R, Sbaiffoni S, Tuccinardi L. The influence of slaughterhouse waste on fermentative H<sub>2</sub> production from food waste: preliminary results [J]. *Waste Management*, 2013, 33: 1362-1371.
- [19] Zhou P Q, Elbeshbishy E, Nakhla G. Optimization of biological hydrogen production for anaerobic co-digestion of food waste and wastewater biosolids [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 130: 710-718.
- [20] Khanal S K, Li L, Sung S H, et al. Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29(11): 1123-1131.
- [21] Li J Z, Zheng G C, He J G, et al. Hydrogen-producing capability of anaerobic activated sludge in three types of fermentations in a continuous stirred-tank reactor [J]. *Biotechnology Advances*, 2009, 27(5): 573-577.
- [22] Evvyernie D, Morimoto K, Karita S, et al. Conversion of chitinous wastes to hydrogen gas by *Clostridium paraputrificum* M-21 [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2001, 91(4): 339-343.
- [23] Thauer R K, Jungermann K, Decker K. Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria [J]. *Bacteriological Reviews*, 1977, 41(1): 100-180.
- [24] Batstone D J, Keller J, Angelidaki I, et al. The IWA anaerobic digestion model No. 1 (ADM 1) [J]. *Water Science and Technology*, 2002, 45(10): 65-73.