

玉米秸秆与废弃白菜的混合青贮品质及产沼气能力分析

任海伟^{1,2,3}, 王 聪³, 窦俊伟³, 李志忠³, 李金平^{1,2*}, 孙永明⁴

(1. 兰州理工大学西部能源与环境研究中心, 兰州 730050; 2. 甘肃省生物能与太阳能互补供能系统重点实验室, 兰州 730050; 3. 兰州理工大学生命科学与工程学院, 兰州 730050; 4. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640)

摘 要:为实现干玉米秸秆(dried maize straw, DMS)的长时间保质贮存,利用青贮原理将 DMS 与废弃白菜(cabbage waste, CW)连续混贮 90 d, 设置 DMS 单贮组和 6 个不同质量比例(DMS: CW=29:19、27:21、25:23、23:25、21:27 和 19:29)混贮组, 间隔 30 d 分析其贮存品质, 筛选适宜贮存条件, 并考察秸秆贮存前后的微观结构变化和产沼气潜力。结果表明, 与单贮组相比, 6 个混贮组的 pH 值均显著下降($P<0.05$), 乳酸含量显著升高($P<0.05$), 混贮品质优于单贮。6 个混贮组贮存 30 d 时的 pH 值均为最低, 乳酸含量最高, 感官评价均为优级, 30 d 后 pH 值有所上升, 乳酸含量急剧下降, 60 d 时的木质素含量显著降低($P<0.05$), 综纤维素含量显著升高($P<0.05$)。随着 CW 比例增加, 混贮组 pH 值逐渐减小, 乳酸含量逐渐增加, ME_v组(DMS: CW=21:27) pH 值最低, 乳酸含量最高, 能使 DMS 连续贮存 60 d 不变质。扫描电镜结果显示, 青贮发酵使干秸秆原先致密复杂的木质纤维结构开始瓦解, 青贮秸秆表面有很多裂缝和孔洞, 与微生物或酶的可接触面积增加。沼气发酵试验表明, ME_v组混贮秸秆的累积产气量略高于未贮存干秸秆, 且累积甲烷产量提高了 61.67%, 是未贮存干秸秆的 1.6 倍。Modified Gompertz 模型显示混贮秸秆的甲烷生成速率增加, 产甲烷能力提高。总之, 当 DMS: CW 质量比为 21:27 (含水率为 73%) 时 DMS 能连续保质贮存 2 月, 且贮存后秸秆的甲烷产量明显提升。

关键词: 秸秆; 发酵; 沼气; 废弃白菜; 混贮品质; Modified Gompertz 模型

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.12.027

中图分类号: S188

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2016)-12-0187-08

任海伟, 王 聪, 窦俊伟, 李志忠, 李金平, 孙永明. 玉米秸秆与废弃白菜的混合青贮品质及产沼气能力分析[J]. 农业工程学报, 2016, 32(12): 187-194. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.12.027 http://www.tcsae.org

Ren Haiwei, Wang Cong, Dou Junwei, Li Zhizhong, Li Jinping, Sun Yongming. Mixed ensiling quality of maize straw with waste cabbage and biogas production potential analysis[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(12): 187-194. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.12.027 http://www.tcsae.org

0 引 言

随着能源消耗和环境污染问题日益突出, 沼气因其既能提供清洁能源又能减少农牧废弃物污染而成为生物能源领域的研究热点。2014 年中国农作物秸秆可收集量约 8.5 亿 t, 其中玉米秸秆资源量最大。与发达国家直接用全株玉米生产沼气不同, 中国玉米种植多为粮食或饲料用途, 待掰除穗棒后玉米秸秆才能被利用。加之农耕条件或习惯等因素, 秸秆通常在萎蔫或干黄后才收获, 导致水分和糖分大量流失, 处于半干燥状态的秸秆已高度纤维化和木质化, 影响生物可降解性。另一方面, 秸秆贮存作业时间的延迟也会引发营养物质损耗, 甚至腐

败变质^[1]。因此, 如何实现秸秆长期保质贮存已成为秸秆沼气工程面临的重要问题。

传统的秸秆贮存方式有青贮、黄贮和微贮等, 其中青贮使用的秸秆必须新鲜, 含水率在 60%~75%, 该方法在实现鲜秸秆长时间保存的同时还能提高沼气发酵产量和品质^[2]。然而, 对风干黄化后的干秸秆而言, 其纤维含量高、可溶性碳水化合物含量低, 组成结构复杂、坚韧, 加之干秸秆茎叶上自然附着的乳酸菌较少, 不适宜直接进行青贮作业。研究表明, 干玉米秸秆与马铃薯渣^[3]、玉米粉浆^[4]等含湿量高的生物质原料进行混贮能够获得良好的贮存效果, 说明混合湿法贮存是实现干秸秆长时间保质贮存的一种有效方式。

近年来, 随着中国蔬菜种植面积的增加, 蔬菜加工和净菜流通的商业化发展, 大量废弃蔬菜(尾菜)直接丢弃或填埋极易引发环境污染^[5]。叶类蔬菜含有大量水分和糖分, 若能利用干秸秆和废弃蔬菜在物理结构、营养成分及水分含量等方面的互补性进行混合贮存, 则不仅能实现干秸秆的长期保存, 还能有效治理蔬菜废弃引发的环境污染, 但国内外关于蔬菜与干秸秆混贮的报道还很少见, 仅有关于花椰菜茎叶与玉米秸秆混贮的报道^[6]。本文选取自然风干的干玉米秸秆(dried maize straw, DMS)为原料, 在未加任何添加剂情况下, 利用“混合

收稿日期: 2015-11-23 修订日期: 2016-03-30

基金项目: 国家自然科学基金(51366009); 国家高技术研究发展计划(863)(2014AA052801); 甘肃省自然科学基金(145RJZA064, 1508RJYA097); 兰州市科技项目(2014-2-20)

作者简介: 任海伟, 男, 山西孝义人, 副教授, 主要从事可再生能源与环境工程方面的研究。兰州 兰州理工大学西部能源与环境研究中心, 730050。Email: rhw52571119@163.com。

*通信作者: 李金平, 男, 宁夏中宁人, 教授, 博士生导师, 主要从事先进可再生能源系统方面的研究。兰州 兰州理工大学西部能源与环境研究中心, 730050。Email: lijinpj77@163.com

中国农业工程学会会员: 任海伟(E041200735S)

青贮”原理将 DMS 和废弃白菜 (cabbage waste, CW) 进行厌氧密闭贮存, 从感官质量、化学组分和发酵品质等角度研究 DMS 和 CW 不同质量比例对其混贮品质变化的动态影响, 筛选适宜的混贮比例和时间, 并比较了秸秆混贮前后的产沼气性能, 为作物秸秆的贮存和沼气化利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

干玉米秸秆 (DMS) 收集自甘肃省定西市陇西县, 全株玉米掰取穗棒后田间留置 1 个月, 收获时间为 2013 年 10 月。废弃白菜 (CW) 收集自兰州市七里河区职工菜市场。试验时间为 2013 年 10 月—2014 年 1 月。

1.2 试验设计

为满足青贮对水分和糖分含量的要求, 根据原料水分和可溶性碳水化合物 (water soluble carbohydrate, WSC) 的含量, 建立下列方程组。

$$M_d \cdot W_d + M_c \cdot W_c = M_{(d+c)} \cdot W_{(d+c)}, \quad (1)$$

$$M_c \cdot X_c + M_d \cdot X_d = M_{(d+c)} \cdot X_{(d+c)}, \quad (2)$$

$$M_d + M_c = M_{(d+c)}, \quad (3)$$

式中 M_d 和 M_c 分别为 DMS 和 CW 的质量; W_d 和 W_c 分别为 DMS 和 CW 的水分含量; $M_{(d+c)}$ 为 DMS 和 CW 混合后总质量; $W_{(d+c)}$ 为 DMS 和 CW 混合后总水分含量; X_d 和 X_c 分别为 DMS 和 CW 的 WSC 含量; $X_{(d+c)}$ 为 DMS 和 CW 混合后总 WSC 含量。

设置混贮体系的水分含量依次为 65%、67%、69%、71%、73% 和 75%, 即 6 个不同混贮组, 根据方程组 (1)、(2) 和 (3) 计算得 DMS 和 CW 的质量比依次为 29:19 (ME_I)、27:21 (ME_{II})、25:23 (ME_{III})、23:25 (ME_{IV})、21:27 (ME_V) 和 19:29 (ME_{VI})。由于 CW 含水率和缓冲能值较高, 不适宜直接青贮^[7], 故只选择 DMS 单独半干青贮作为对照组 (SE)。每个处理组 3 个平行, 共 63 个青贮瓶, 连续贮存 90 d, 分别于 30、60 和 90 d 对感官质量、化学组分、发酵品质和微生物数量进行分析。

1.3 试验方法

1.3.1 青贮的调制

将 DMS 和 CW 分别切成 1~2 cm 和 2 cm×2 cm, 混匀后按照 1.2 设计方案进行密闭贮存, 恒定压力压实、装填、密封, 室温避光贮存于 1.6 L 青贮瓶内。

1.3.2 样品处理

准确称取 2 份有代表性的青贮样品 20 g, 其中 1 份按 1:10 比例加入蒸馏水混合打浆, 依次通过 4 层纱布和定性滤纸过滤, 所得液体为青贮浸提液, -20 °C 冷冻保存待测。浸提液用来测定 pH 值和乳酸 (lactic acid, LA) 等指标。另 1 份青贮样品用于微生物数量分析。剩余青贮样品用于测定干物质 (dry matter, DM)、中性洗涤纤维 (natural detergent fiber, NDF)、酸性洗涤纤维 (acid detergent fiber, ADF)、酸性洗涤木质素 (acid detergent lignin, ADL) 等指标。

1.3.3 厌氧消化产沼气试验

选取最佳混贮品质的玉米秸秆和未贮存干秸秆进行

37 °C 批式厌氧消化试验, 采用 1.5 L 发酵瓶, 有效填料容积 1 L, 中温富集驯化后的沼液接种物 (TS 和 VS 分别为 9.01%、5.60%) 添加量为 200 mL, 牛粪和干秸秆的 TS 混合质量比为 7:3, 对照组只加牛粪和接种物, 进料后添加蒸馏水补至 1 L 体积, 每个试验组 3 个重复。每天摇振发酵瓶 3 次, 消化过程至无气体产出为止。每天测定发酵液产气量, 并计算累计产气量和累积产甲烷量等指标。采用 Gompertz 方程对产气过程进行拟合, 求解发酵系统产沼气 (甲烷) 过程的动力学参数^[8]。

$$y(t) = H_m \cdot \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_m \cdot e}{H_m} (\lambda - t) + 1 \right] \right\},$$

式中 H_m 代表最大累积产沼气 (甲烷) 量拟合值, mL; R_m 代表最大产沼气 (甲烷) 速率, mL/d; λ 代表迟滞时间, d; k 代表反应动力学常数; t 代表厌氧消化时间, d; e 为 2.71828; R^2 代表拟合系数。

1.3.4 分析方法

DM、总固体含量 (TS) 和挥发性固体 (VS) 测定采用烘干法, 其中 DM 和 TS 105 °C 烘烤 24 h, VS 550 °C 灼烧 4 h。WSC 测定采用蒽酮-硫酸比色法。总氮 (total nitrogen, TN) 测定采用凯氏定氮法。NDF、ADF 和 ADL 用 ANKOM 2000i 全自动纤维分析仪测定, 纤维素 (cellulose, CL) 和半纤维素 (hemicellulose, HC) 由公式计算得出, 二者之和为综纤维素 (holocellulose, HoC)^[9]。pH 值用 Sen Tix 41pH 计测定。LA 测定用山东省科学院 SBA-40C 生物传感器。结构分析采用 JSM-6700F 扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 测定。沼气中的 CH₄ 和 CO₂ 等含量用 Biogas Check 分析仪测定。

1.3.5 感官分析

采用德国农业协会青贮感官质量评分标准, 根据色泽、气味和质地 3 项进行评分, 满分为 20 分, 16~20 为优良, 10~15 为尚好, 5~9 为中等, 0~4 为腐败^[10]。

1.3.6 微生物数量分析

无菌环境中将 1.3.2 中取出的 20 g 青贮样品放入 180 mL 无菌生理盐水中, 混匀振荡 1 h, 取上清液做梯度稀释, 进行乳酸菌、酵母菌和霉菌计数^[11-12]。

1.4 数据分析

用 Excel 2007 软件处理基础数据, 用 SPSS 18.0 对试验结果进行数据统计分析, 各处理数据间用 Duncan 法进行多重比较。

2 结果与分析

2.1 贮存前的原料特性

由表 1 可知, DMS 水分含量约 28.47%, WSC 质量分数约 28.04%, CL 和 HC 含量丰富, HoC 质量分数高达 53.76%。CW 水分含量高达 94.42%, WSC 质量分数约 23.74%。2 种原料的水分含量有互补性, 依一定比例混合后能弥补 DMS 的水分不足, 达到成功青贮的基本要求。另一方面, 对初始的混贮体系 (即 DMS 和 CW 物理混合) 而言, 随着 CW 质量比例的增加, 混贮体系的贮存密度 (ensiling density, ED) 逐渐增加, WSC 和 ADL 含量也

呈增加趋势，但 DM、CL、HC、ADF、NDF 和 HoC 逐渐减少。由于 DMS 自身的木质纤维类组分含量较高，而 CW 中很少，因此随着 CW 所占比重的提高，混贮体系的木质纤维类组分必然下降。另外，DMS 与 CW 的组织状态也有互补性，CW 松软柔嫩，DMS 干松质瘪。故与

DMS 单贮相比，DMS 与 CW 混贮可大大提高贮存密度，减少原料之间空隙和贮存容器的氧气量；同时，二者紧密接触还能有效促进干秸秆对白菜中水分的“吸附”以及乳酸菌对 WSC 的代谢利用和乳酸转化，提高混贮的成功几率。

表 1 贮存前的原料特性

Table 1 Characteristics of cabbage waste and dried maize straw before ensiling

指标 Index	白菜 CW	玉米秸秆 DMS	玉米秸秆：白菜 DMS：CW					
			29：19 (ME _I)	27：21 (ME _{II})	25：23 (ME _{III})	23：25 (ME _{IV})	21：27 (ME _V)	19：29 (ME _{VI})
干物质 DM/%	5.58±0.15c	71.53±0.01b	34.68±0.04a	32.68±0.03c	30.67±0.05f	28.66±0.06d	26.65±0.02e	24.57±0.04g
纤维素 CL/%	10.92±0.64b	32.42±0.02a	19.87±0.01c	19.26±0.02b	18.64±0.01d	18.02±0.02f	17.40±0.03e	17.11±0.01g
半纤维素 HC/%	8.11±0.46b	21.34±0.02c	16.23±0.02b	15.67±0.02a	15.11±0.01d	14.54±0.01g	13.98±0.03f	11.91±0.01e
酸性洗涤木质素 ADL/%	0.74±0.45a	1.52±0.03b	1.12±0.02c	1.16±0.01d	1.11±0.02e	1.24±0.03a	1.28±0.03g	1.65±0.04f
中性洗涤纤维 NDF/%	21.29±1.20d	56.02±0.02c	38.15±0.04d	36.98±0.03b	35.82±0.02a	34.66±0.01f	33.50±0.01e	31.29±0.02g
酸性洗涤纤维 ADF/%	13.19±0.97d	34.68±0.01a	21.92±0.01c	21.32±0.01b	20.72±0.02f	20.11±0.00d	19.51±0.02g	15.75±0.01e
综纤维素 HoC/%	19.03±0.43e	53.76±0.02c	36.1±0.01a	34.93±0.01b	33.75±0.04e	32.56±0.02d	31.38±0.03g	29.02±0.01f
可溶性碳水化合物 WSC/%	23.74±0.04f	28.04±0.01c	19.34±0.02a	19.72±0.03b	19.23±0.04e	20.05±0.03g	20.33±0.01f	25.42±0.01d
贮存密度 ED/(g·L ⁻¹)	—	155.81±0.04	248.22±0.06	298.60±0.03	302.75±0.04	326.39±0.07	358.08±0.05	392.31±0.02

注：表中同行不同字母表示差异显著 (P<0.05)。干物质质量分数为鲜质量基础，其余为干物质基础。

Note: Different lower case letters within the same row mean significant difference at 0.05 level. DM was fresh weight basis, and the others were DM basis.

2.2 不同贮存体系的感官质量评价

借鉴青贮饲料感官评分方法，能快速、直观地判断规模化混贮料是否变质，这对秸秆的大规模贮存品质评价非常重要，结果见表 2。

表 2 不同贮存体系的感官质量评分

Table 2 Sensory quality score of different silages

分组 Group	时间 Time/d	色泽 Color	气味 Odor	质地 Texture	得分 Total score	等级 Grade
SE	30	1	14	4	19	1 级优等
	60	2	10	4	16	1 级优等
	90	2	10	2	14	2 级尚好
ME _I	30	2	14	4	20	1 级优等
	60	1	10	4	15	2 级尚好
	90	0	4	2	6	3 级中等
ME _{II}	30	2	10	4	16	1 级优等
	60	1	10	2	13	2 级尚好
	90	0	4	2	6	3 级中等
ME _{III}	30	1	14	2	17	1 级优等
	60	1	10	1	12	2 级尚好
	90	0	4	2	6	3 级中等
ME _{IV}	30	2	14	1	17	1 级优等
	60	2	4	2	8	3 级中等
	90	0	4	2	6	3 级中等
ME _V	30	2	14	4	20	1 级优等
	60	2	10	4	16	1 级优等
	90	0	4	2	6	3 级中等
ME _{VI}	30	2	14	4	20	1 级优等
	60	1	14	4	19	1 级优等
	90	0	4	2	6	3 级中等

贮存 30 d 时，对照组 (SE 组) 的单贮秸秆仍为黄色，组织干瘪。6 个混贮组 (ME_I~ME_{VI}) 均无霉变腐烂现象，

DMS 茎叶结构保持完整，质地湿软柔嫩，色泽呈淡黄色，有酸香味，CW 分解消失，感官质量均达优级。尤其 ME_V 组酸香味较浓，且带有醇香味。60 d 后的单贮秸秆质量仍为优等，ME_I~ME_{IV} 组的感官质量下降，评分为尚好或中等，ME_V 和 ME_{VI} 组质量仍为优等，说明白菜比例增加有利于改善混贮秸秆的感官品质。90 d 后 6 个混贮组的感官均为中等，略带霉味但未见霉斑；SE 组单贮秸秆感官尚好。可见，无论干秸秆单贮或与白菜混贮，时间过长均容易引起感官质量下降。

2.3 不同贮存体系的木质纤维组分分析

DMS 是典型的木质纤维生物物质，蛋白质和脂肪含量较少，CL 和 HC 等结构性碳水化合物是产甲烷过程的主要降解底物，ADL 则是二者降解的屏障组分。贮存 30 d 后，无论单贮或混贮，体系中的 WSC 含量均显著下降 (P<0.05)，被微生物消耗殆尽，含量甚微 (均低于 1%，表中未列)；贮存过程中各试验组的 DM 含量有不同程度下降，这与孙优善等^[13]、原现军等^[14]结果一致，DM 含量下降的原因在于青贮发酵过程中秸秆表面附着的乳酸菌、酵母菌等微生物能把可溶性糖、乳酸及部分半纤维素分解为挥发性脂肪酸、二氧化碳和水，造成一定的干物质损失^[13]。另一方面，贮存料中的木质纤维组分含量也呈现不同的变化规律。其中，SE 组中的 CL 或 HoC 含量随时间延长而呈逐渐增加趋势，但降解屏障组分 ADL 含量亦显著增加，这可能是因为秸秆单独贮存过程中发生木质纤维素化现象，在相关酶的作用下，将秸秆中水溶性糖转化为木质素和纤维素，使秸秆的结构变得更加复杂^[13]，该结果与郭亮等^[15]报道一致。干秸秆与白菜混贮期间 (30~90 d)，混贮料的 ADL 含量呈先下降后升高趋势 (除 ME_{III} 外)，60 d 时 ADL 含量均为最低。

此外,贮存期间各混贮组的 HC 含量随时间延长也呈先降后升态势(除 ME_{VI}组),但 CL 含量的变化趋势有所不同,导致各试验组的 HoC (CL 与 HC 之和)的变化规律亦不尽相同。但总体观察混贮试验组发现,当 CW 比例低于 25:23 (即水分含量<69%)时,CL 和 HoC 含量随时间延长而下降;当水分含量≥69%时,混贮组中 CL

和 HoC 含量呈先降后升趋势,90 d 时 CL 和 HoC 含量又恢复至(甚至高于)30 d 水平,说明适当的 CW 比例有利于原料中能源组分 HoC 的保存。贮存期间 CL 和 HC 含量的阶段性下降可能是因为混贮发酵过程中产纤维素酶的微生物将其部分降解转化为产酸菌的发酵底物所致。

表 3 不同贮存体系中主要化学组分的动态变化
Table 3 Dynamic changes of chemical compositions from different silages

分组 Group	时间 Time/d	干物质 DM/%	酸性洗涤木质素 ADL/%	纤维素 CL/%	半纤维素 HC/%	综纤维素 HoC/%
SE	30	75.37±0.06a	3.02±0.05c	41.56±0.01a	28.22±0.03b	69.78±0.02b
	60	74.64±0.14a	6.65±0.54a	42.17±0.63a	26.91±0.77c	69.08±0.71b
	90	66.48±0.15b	5.04±0.21b	43.73±1.77a	32.03±0.18a	75.76±0.98a
ME _I	30	36.39±0.01a	2.80±0.01b	38.74±0.01a	30.02±0.01b	68.76±0.01a
	60	35.83±0.04a	2.64±0.27b	33.69±0.40b	25.60±0.05c	59.29±0.22b
	90	35.00±0.01a	4.80±0.11a	37.15±1.21a	33.38±0.87a	70.53±1.53a
ME _{II}	30	41.48±0.02a	3.21±0.01b	37.40±0.03a	30.38±0.01a	67.78±0.02a
	60	37.69±0.60b	2.60±0.17c	35.22±0.67a	25.57±0.64b	60.79±0.65b
	90	29.63±0.30c	8.12±0.72a	33.24±0.59b	28.22±0.78a	61.46±0.65b
ME _{III}	30	38.23±0.04a	2.81±0.02b	36.89±0.01a	30.32±0.27a	67.21±0.14a
	60	39.37±0.11a	3.03±0.47b	34.39±0.34b	27.10±0.41b	61.49±0.37b
	90	36.72±0.05b	7.56±0.31a	33.02±0.58b	29.99±0.33a	63.01±0.45b
ME _{IV}	30	43.54±0.02a	2.91±0.02b	35.60±0.02a	27.91±0.02b	63.51±0.02a
	60	40.46±0.01b	2.45±0.30c	31.39±0.28b	25.31±0.49b	56.70±0.16b
	90	37.27±0.87c	3.96±0.25a	35.58±0.13a	30.34±0.27a	65.92±0.08a
ME _V	30	34.52±0.21a	2.87±0.01b	40.05±0.01a	33.14±0.01a	73.19±0.01a
	60	27.64±0.03b	2.62±0.23c	30.61±0.24c	26.07±0.13c	56.68±0.15c
	90	25.63±1.20b	3.94±0.16a	37.94±0.60b	29.25±0.42b	67.19±0.53b
ME _{VI}	30	28.57±0.18a	3.54±0.08b	39.30±0.01b	24.33±0.01b	63.63±0.01b
	60	21.66±0.05b	3.11±0.06c	34.84±0.49c	26.50±0.33a	61.34±0.36b
	90	21.74±0.64b	4.59±0.23a	42.54±0.67a	27.16±0.25a	69.70±0.43a

注:不同小写字母表示同一混合比例不同贮存时间之间差异显著 ($P<0.05$)。

Note: Values with different little letters show significant differences among different time within the same mixed ratio ($P<0.05$).

2.4 不同贮存体系的发酵品质分析

由表 4 可知,每个试验组 pH 值均随贮存时间的延长呈升高态势;且 6 个混贮组 pH 值显著低于单贮组 ($P<0.05$),混贮组 30 d 时的 pH 值均低于 4.5 (青贮发酵失败的标志之一)^[1]。单贮是低水分半干青贮,微生物生命活动接近于生理干燥状态而被抑制^[12]。混贮属常规青贮,主要依赖厌氧环境中乳酸菌的快速繁殖。混贮初始阶段 (0~30 d),原料中少量 WSC 给乳酸菌生长繁殖提供了良好营养源,使其快速繁殖,进入乳酸发酵期产生乳酸,使 pH 值下降至 30 d 的较低值 (3.7~4.2);此后乳酸菌活动逐渐放缓,尤其 pH 值<3.8 时乳酸菌也被抑制,所有生化过程几乎停止。贮存中后期 (30~90 d) 乳酸菌活动停滞,加之酵母菌等真菌能够代谢利用乳酸,导致 60 d 后的乳酸含量几乎为 0, pH 值回升,发酵品质开始下降,这与表 2 感官评分结果一致。

从乳酸角度看, CW 比例增加,即水分含量的提升有利于生成更多乳酸,使 pH 值保持较低值。但 CW 比例过高,水分含量达 75% (ME_{VI}) 时,乳酸含量反而下降, pH 值升高。过高的水分含量容易引起糖分稀释,不利于乳酸发酵,且高水分和低 WSC 容易导致腐败菌生长。总之, ME_V 组的 pH 值始终处于 3.7~3.9 较低值,乳酸含量相对较高,混贮品质良好。

表 4 不同贮存体系的发酵品质
Table 4 Fermented characteristics of different silages

指标 Index	分组 Group	贮存时间 Storage time/d		
		30	60	90
pH 值 pH value	SE	5.32±0.07aB	7.95±0.04aA	7.98±0.03aA
	ME _I	3.85±0.03dC	4.44±0.05dB	7.65±0.01aA
	ME _{II}	4.03±0.15cB	4.62±0.02cA	4.81±0.01cA
	ME _{III}	3.96±0.06cdC	4.87±0.02bB	5.53±0.02bA
	ME _{IV}	3.94±0.08cdC	4.88±0.01bB	5.03±0.01bA
	ME _V	3.72±0.03dB	3.77±0.05eB	3.82±0.02dA
乳酸 Lactic acid/%	ME _{VI}	4.22±0.05bB	4.42±0.02dA	4.52±0.01cA
	SE	3.59±0.00dA	0.08±0.05bB	0.03±0.00dC
	ME _I	14.62±0.00cA	0.07±0.04bB	0.05±0.00bB
	ME _{II}	18.69±0.00bA	0.05±0.00bB	0.05±0.00bB
	ME _{III}	16.37±0.00bA	0.05±0.00bB	0.02±0.00cC
	ME _{IV}	17.81±0.00bA	0.05±0.00bB	0.03±0.00dC
ME _V	20.76±0.00aA	0.06±0.00bB	0.04±0.00cB	
ME _{VI}	15.87±0.00bcA	0.22±0.01aB	0.06±0.00aC	

注:不同大写字母表示同行相同处理不同贮存时间差异显著,不同小写字母表示同列相同时间不同处理组间差异显著 ($P<0.05$)。

Note: Values with different capital letters within the same column show significant differences among different ensiling days with the same mixed ratio. Values with different little letters show significant differences among different mixed ratio with the same ensiling days ($P<0.05$).

2.5 不同贮存体系中主要微生物数量变化

由表 5 可知, 6 个混贮组的乳酸菌数量均显著高于单贮 ($P<0.05$), 因为单贮组中的一部分乳酸菌被生理干燥抑制, 混贮组的厌氧环境有利于乳酸菌的生长繁殖, 且 CW 较高比例时乳酸菌数量较多, 这与表 4 中 pH 值变化一致。另一方面, 各混贮组的乳酸菌数量均随时间延长呈先增后减趋势, 60 d 时的乳酸菌数量最多。这与李红宇等^[16]报道的乳酸菌变化趋势类似, 但本试验中乳酸菌数量高于文献报道, 这可能是因为文献中贮存水分含量控制在 50% 左右, 低水分使乳酸菌生长和繁殖受到限制。酵母菌变化趋势与乳酸菌类似, 二者可能存在一定共生关系^[17], 而且酵母菌耐酸性强, pH 值 3.0 以上均可生长, 仅降低 pH 值难以抑制^[18]。单贮和混贮组中霉菌数量均随贮存时间的延长而增加。正常青贮条件下, 发酵过程中的酸性厌氧环境足以抑制霉菌, 但本研究中霉菌数量始终低水平增长, 因为 30 d 后乳酸含量下降, pH 值升高, 削弱了对霉菌的抑制作用, 这也是贮存后期部分贮存料感官有霉味的重要原因。

表 5 不同贮存体系的微生物数量变化
Table 5 Changes of microbial in different silages

分组 Group	时间 Time/d	Lg(cfu·g ⁻¹)			
		乳酸菌 LAB	酵母菌 Yeast	霉菌 Mold	乳酸菌+酵母菌 LAB+yeast
SE	30	4.35	7.86	6.15	12.21
	60	4.57	9.15	6.19	13.72
	90	4.68	7.64	10.56	12.32
ME _I	30	8.78	6.67	4.40	15.45
	60	10.74	11.05	10.56	21.79
	90	8.77	8.99	10.29	17.76
ME _{II}	30	9.18	6.11	4.09	15.29
	60	10.75	11.38	9.88	22.13
	90	6.68	7.33	10.39	14.01
ME _{III}	30	9.35	6.31	4.08	15.66
	60	10.54	11.41	10.18	21.95
	90	6.60	8.99	15.99	15.59
ME _{IV}	30	9.23	7.91	3.95	17.14
	60	10.19	11.48	4.40	21.67
	90	8.31	8.35	10.6	16.66
ME _V	30	9.85	5.02	3.07	14.87
	60	14.77	8.61	6.37	23.38
	90	6.88	6.40	6.41	13.28
ME _{VI}	30	9.27	8.50	3.12	17.77
	60	11.51	10.75	6.02	22.26
	90	8.99	8.81	10.21	17.80

2.6 秸秆贮存前后的扫描电镜 (SEM) 分析

DMS 和 CW 在质量比例 21:27 条件下贮存品质较好, 连续混贮 60 d 不变质, 此时白菜已完全分解消失, 干秸秆获得有效保存。为考察秸秆贮存前后的结构变化, 比较了 60 d 时不同贮存体系秸秆的微观结构。如图 1 所示, 未贮存的 DMS 原料表面结构紧密规整 (图 1a), 而混贮后的秸秆微观结构均发生不同程度地改变, 存在很多裂缝和孔洞, 有的呈形状各异的膨松状态, 有的分散

为“节状”纤维束结构, 且无规则沟壑明显, 有的纤维碎片化和细小孔洞增多。木质纤维结构的积极变化使其与微生物或酶的接触机率提高, 生物可降解性大大增强。说明长时间的酸性青贮环境使部分木质素软化溶解, 木质素对纤维素和半纤维素的屏障作用受到削弱, 木质纤维镶嵌结构被破坏^[19]。

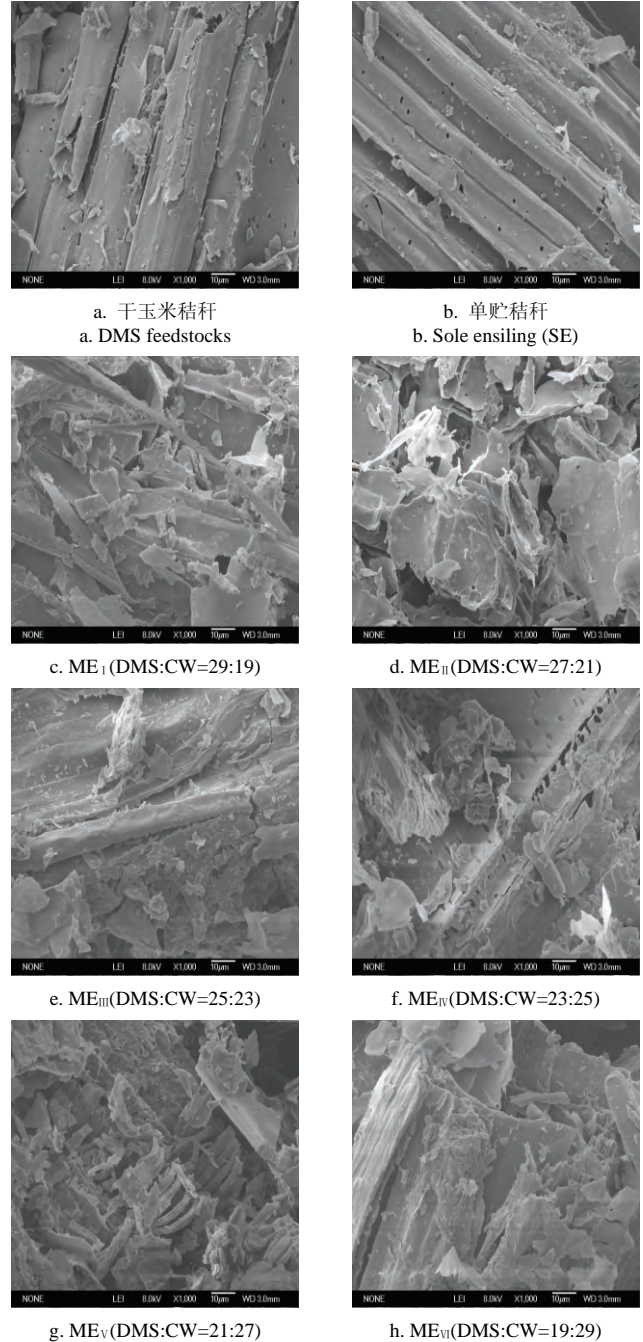


图 1 贮存前后 DMS 的扫描电镜对比 (1000×)
Fig.1 Scanning electron microscope (SEM) comparison of DMS before and after ensiling (1 000×)

2.7 玉米秸秆贮存前后的产沼气能力分析

选取贮存 60 d、良好发酵品质的 ME_V 组混贮秸秆和未贮存干秸秆进行产沼气效果比较。由图 2 可知, 混贮秸秆的累积产气量 (5 745 mL) 略高于风干秸秆 (5 483 mL), 提高幅度为 4.76%, 但累积甲烷产量

(1 680 mL) 却远高于风干秸秆 (1 039 mL), 提高了约 61.67%。采用 Modified Gompertz 模型对累积产气量和累积产甲烷量随时间的变化进行拟合, 获得的模型参数如表 6 所示。试验组的决定系数 R^2 都在 0.97 以上, 说明模型拟合程度较好, 拟合值能很好地说明实际产沼气(甲烷)特征。反应速率常数 k 值越高代表反应速率越快。秸秆贮存后的产沼气的速率有所增加但不明显, 而甲烷生成速率却显著增加, R_m 变化规律也印证了这一点, 且与图 2 试验结果一致。说明秸秆青贮后更有利于促进沼气中甲烷含量的提高和甲烷生成。因为青贮发酵过程的生化反应使秸秆的生物降解性能得到进一步改善, 更容易被甲烷菌降解利用。 λ 值间接反应了产甲烷菌群的增殖状况。由于秸秆贮存后自身 pH 值呈酸性范围 (3.7~3.8), 且理化特性也发生了积极变化, 产酸菌群的酸化反应速率快于产甲烷菌, 导致参与甲烷化过程的产甲烷菌群需要缓慢适应新的微生态环境, 使混贮秸秆的发酵迟滞期有所延长, λ 值增加, 但厌氧微生物菌群能通过消化系统的自身调节作用来进一步改善产气性能。

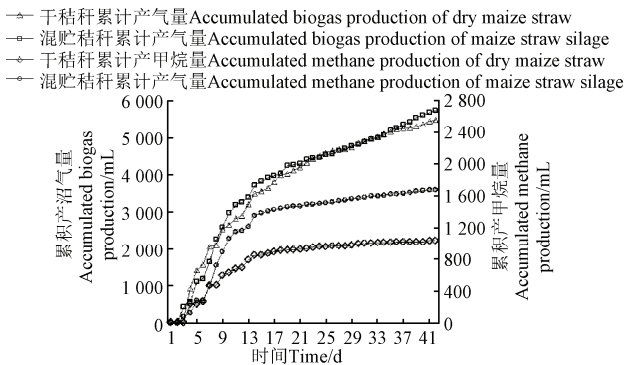


图 2 贮存前后 DMS 的产沼气效果对比

Fig.2 Biogas production comparison of DMS before and after storage

表 6 干玉米秸秆贮存前后的产沼气和甲烷拟合结果

Table 6 Model estimation results of DMS before and after storage by Gompertz models

样品 Samples	气体 Gas	H_m /mL	R_m /(mL·d ⁻¹)	λ /d	R^2	k
干黄秸秆 Dry maize straw	沼气	5 218.46	260.55	1.60	0.983	0.050
	甲烷	1 003.24	81.32	3.10	0.992	0.081
混贮秸秆 Maize straw silage	沼气	5 147.79	299.58	2.39	0.978	0.058
	甲烷	1 588.63	152.10	4.48	0.992	0.095

注: H_m 为最大累积产沼气(甲烷)量拟合值, mL; R_m 为最大产沼气(甲烷)速率, mL·d⁻¹; λ 为迟滞时间, d; k 代表反应动力学常数, R^2 代表拟合系数。Note: H_m , simulation value of biogas or methane production potential; R_m , maximum biogas or methane production rate; λ , lag phase; k , constant of reaction rate; R^2 , coefficient of determination.

3 讨论

3.1 干玉米秸秆与白菜混合贮存的可行性

依据青贮原理, 水分和糖分是青贮发酵过程微生物活动的重要条件。蔬菜与干秸秆混合贮存有助于满足乳酸菌的繁殖需要和创造养分均衡条件, 但二者质量比会直接影响贮存品质和效果。ME_v组的 pH 值在 90 d 贮存期内始终低于 3.8, 且 30 d 时乳酸含量较高, 说明适宜的

混合质量比有助于形成良好贮存环境, 原料附着的乳酸菌能迅速繁殖产生乳酸使 pH 值下降, 抑制腐败菌生长^[20]。但白菜比例过高或贮存时间过长又会导致贮存品质下降。因此, 干玉米秸秆与白菜在适当的混合比例条件下能保质贮存一定时间。

3.2 秸秆贮存对厌氧消化产沼气能力的影响

未贮存的干黄秸秆高度纤维化和木质化, 产沼气能力较差。贮存后的秸秆产气性能有所改善, 尤其产甲烷能力得到显著提升, 这与贮存过程中秸秆的化学组分及微观结构等理化特性变化密切相关。CL 和 HC (二者之和 HoC) 是秸秆厌氧消化的主要组分, 但由于自身复杂坚固的木质纤维结构以及 ADL 抗降解屏障作用, 阻碍了微生物或酶与 HoC 的接触反应, 使秸秆分解难、转化率低, 进而影响发酵效率^[21-23]。有研究报道, 即使 ADL 持续消化 300 d 也仅能获得 2%~17% 的甲烷转化效率^[24]。试验中 60 d 混贮过程使秸秆质地变得松软柔嫩, 致密的木质纤维素结构遭到分解破坏, 木质结构呈疏松多孔状, 更易被厌氧消化微生物利用。而且长时间酸性青贮环境能使 CL 和 HC 发生预降解, ADL 含量显著下降, 有效提高了消化过程中 CL 和 HC 的分解效率以及产甲烷菌群对能源组分的转化利用程度^[25-26]。总之, 贮存过程中秸秆理化特性方面的积极变化使其产沼气能力得到提升, 但青贮和沼气厌氧消化均为复杂的生化反应过程, 贮存品质对产沼气能力的影响机理也有待深入研究。

3.3 基于沼气生产的秸秆贮存品质评价指标

通过青贮发酵能将秸秆进行长期贮存并用作动物饲料或沼气发酵原料, 这 2 种不同用途的贮存品质评价指标有共性也有差异。二者均要求有良好的感官质量、发酵品质和有氧稳定性, 但前者更侧重于原料贮存后的营养物质损失(如蛋白质)、动物消化利用率和适口性等方面, 而沼气发酵原料侧重于能源组分(纤维素和半纤维素)的保存和木质纤维结构的预处理效果以及能源转化效率等。本研究基于沼气生产用途, 从感官、pH 值、乳酸、能源组分、微观结构等理化特性方面对贮存品质进行了评价, 并初步分析了秸秆贮存前后的产沼气能力, 但贮存品质与产沼气效能之间的关联性仍需深入了解。只有了解这种关联性才能为构建适宜沼气原料的贮存品质评价体系奠定基础, 也有助于指导秸秆贮存和沼气化利用实践。

4 结论

1) 利用青贮原理, 将 DMS 和 CW 以 21:27 比例(水分含量为 73%) 混合青贮 60 d 能获得良好贮存品质。混贮过程中, CW 作为水分和糖分的有益补充发挥了重要作用, 使 DMS 中的纤维素和半纤维素等能源组分得到良好贮存。

2) 混贮后的干玉米秸秆组织松软, 原先致密复杂的木质纤维结构遭到破坏, 裂缝和孔隙增加, 有利于提高酶和微生物对秸秆的可及利用度, 这些理化特性的改善对混贮秸秆的消化过程产生了积极影响。

3) 混贮秸秆的累积产气量略高于干黄秸秆, 但累积

甲烷产量却远高于后者, 提高了约 61.67%。

农作物秸秆与废弃蔬菜混贮不仅能实现干秸秆的长时间贮存, 还能贮存蔬菜中的水分, 减少蔬菜废弃带来的环境污染; 更重要的是混贮过程还提高了玉米秸秆的产甲烷能力。若要进一步延长干秸秆贮存时间, 提高贮存品质, 可加入糖类、乳酸菌剂等添加剂, 或与高糖食品加工副产物(如菊芋渣、甘蔗渣等)混贮, 这也是今后研究工作。

[参 考 文 献]

- [1] 贾晶霞, 梁宝忠, 王艳红, 等. 不同汽爆预处理对干玉米秸秆青贮效果的影响[J]. 农业工程学报, 2013, 29(20): 192—198.
Jia Jingxia, Liang Baozhong, Wang Yanhong, et al. Effect of steam explosion pretreatment on ensiling performance of dry corn stover[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(20): 192—198. (in Chinese with English abstract)
- [2] Kalač P. The required characteristics of ensiled crops used as a feedstock for biogas production: A review[J]. Journal of Agrobiolgy, 2012, 28(2): 85—96.
- [3] 王典, 李发弟, 张养东, 等. 马铃薯淀粉渣和玉米秸秆混合青贮料对肉牛瘤胃内环境及血清生化指标的影响[J]. 动物营养学报, 2012, 24(7): 1361—1367.
Wang Dian, Li Fadi, Zhang Yangdong, et al. Mixed silage of potato pulp and corn straw affects rumen environment and serum biochemical parameters of beef cattle[J]. Chinese Journal of Animal Nutrition, 2012, 24(7): 1361—1367. (in Chinese with English abstract)
- [4] 李欣新, 张永根, 张微微, 等. 玉米浆与干稻秸以不同比例混合对黄贮饲料发酵品质和营养成分的影响[J]. 动物营养学报, 2013, 25(11): 2682—2688.
Li Xinxin, Zhang Yonggen, Zhang Weiwei, et al. Effects of mixing corn steep liquor with dry rice straw in different proportions on fermentation quality and nutrient composition of yellow rice straw silage feed[J]. Chinese Journal of Animal Nutrition, 2013, 25(11): 2682—2688. (in Chinese with English abstract)
- [5] 杨富民, 张克平, 杨敏. 3 种尾菜饲料化利用技术研究[J]. 中国生态农业学报, 2014, 22(4): 491—495.
Yang Fuming, Zhang Keping, Yang Min. Study on feed product technology for three different vegetable residues [J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2014, 22(4): 491—495. (in Chinese with English abstract)
- [6] 杨道兰, 汪建旭, 冯炜弘. 花椰菜茎叶与玉米秸秆的混贮品质[J]. 草业科学, 2014, 31(3): 551—557.
Yang Daolan, Wang Jianxu, Feng Weihong. Effects of broccoli stems and leaves and maize straw mix-ensiling on silage quality[J]. Pratacultural Science, 2014, 31(3): 551—557. (in Chinese with English abstract)
- [7] 周苗苗, 崔景香. 蔬菜茎叶混合青贮技术及其应用研究进展[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(26): 9057—9058.
Zhou Miaomiao, Cui Jingxiang. Research progress on technique and application of mixed silage of vegetable stems and leaves[J]. Journal of Anhui Agricultural Science, 2014, 42(26): 9057—9058. (in Chinese with English abstract)
- [8] Orozcoa A M, Nizamib A S, Murphyb J D, et al. Optimizing the thermophilic hydrolysis of grass silage in a two-phase anaerobic digestion system[J]. Bioresource Technology, 2013, 143(9): 117—125.
- [9] Jaurena G, Pichard G. Contribution of storage and structural polysaccharides to the fermentation process and nutritive value of lucerne ensiled alone or mixed with cereal grains[J]. Animal Feed Science and Technology, 2001, 92(3/4): 159—173.
- [10] 徐春城. 现代青贮理论与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [11] 朱玉环, 廉美娜, 郭旭生. 藏嵩草绿汁发酵液提高苜蓿青贮发酵品质[J]. 农业工程学报, 2013, 29(5): 199—206.
Zhu Yuhuan, Lian Meina, Guo Xusheng. Improve fermentation quality of alfalfa silage by addition of fermented juice prepared from *Kobresia littledalei*[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(5): 199—206. (in Chinese with English abstract)
- [12] 蒋慧, 方雷, 周小玲, 等. 添加初花期骆驼刺改善苜蓿青贮品质[J]. 农业工程学报, 2014, 30(17): 328—335.
Jiang Hui, Fang Lei, Zhou Xiaoling, et al. Improve alfalfa silage quality by adding *althagi sparsifolia shap* in initial bloom stage[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2014, 30(17): 328—335. (in Chinese with English abstract)
- [13] 孙优善. 玉米秸秆保质贮存及水热反应处理提高可生化性方法的研究[D]. 天津: 天津大学, 2011.
Sun Youshan. Research on Improving Biodegradability of Corn Stalk by Ensiling and Hydrothermal Pretreatment Method[D]. Tianjin: Tianjin University, 2011. (in Chinese with English abstract)
- [14] 原现军. 西藏地区农作物秸秆与牧草混合青贮研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2012.
Yuan Xianjun. Study on the Mixed Silage of Crops Straw and Grass in Tibet[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2012. (in Chinese with English abstract)
- [15] 郭亮, 丁志刚, 陈介全, 等. 不同秸秆黄贮期间品质变化的规律[J]. 畜牧与兽医, 2011, 43(7): 42—44.
- [16] 李红宇, 许丽, 方美琪, 等. 黄贮玉米秸秆中玉米浆添加水平对其发酵品质主要指标的影响[J]. 东北农业大学学报, 2013, 44(9): 137—143.
Li Hongyu, Xu Li, Fang Meiqi, et al. Effect of addition level for corn steep liquor on main index of fermentation quality in yellow corn stover silage[J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2013, 44(9): 137—143. (in Chinese with English abstract)
- [17] 闫彬, 贺银凤. 乳酸菌与酵母菌共生理综述[J]. 食品科学, 2012, 33(3): 277—281.
Yan Bin, He Yinfeng. A review on symbiotic mechanisms between lactic acid bacteria and yeasts[J]. Food science, 2012, 33(3): 277—281. (in Chinese with English abstract)
- [18] Shao T, Ohba N, Shimojo M, et al. Dynamics of early fermentation of Italian Ryegrass (*Lolium multiflorum Lam.*) silage[J]. Asian-Australasian Journal of Animal Sciences 2002, 15(11): 1606—1610.
- [19] 任海伟, 姚兴泉, 李金平, 等. 玉米秸秆储存方式对其与牛粪混合厌氧消化特性的影响[J]. 农业工程学报, 2014, 30(18): 213—222.
Ren Haiwei, Yao Xingquan, Li Jinping, et al. Effect of maize straw storage practice on biogas production performance during anaerobic co-digestion with cattle manure[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2014, 30(18): 213—222. (in Chinese with English abstract)
- [20] Driehuis F, Oude Elferink S J W H, Van Wikselaar P G. Fermentation characteristics and aerobic stability of grass silage inoculated with *Lactobacillus buchneri*, with or without homofermentative lactic acid bacteria[J]. Grass and Forage Science, 2001, 56(4): 330—343.
- [21] Gunaseelan V N. Regression models of ultimate methane yields of fruits and vegetable solid wastes, sorghum and napiergrass on chemical composition[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(6): 1270—1277.

- [22] Sambusiti C, Ficara E, Malpei F. Effect of sodium hydroxide pretreatment on physical, chemical characteristics and methane production of five varieties of sorghum[J]. *Energy*, 2013, 55(6): 449–456.
- [23] Mahmood A, Honermeier B. Chemical composition and methane yield of sorghum cultivars with contrasting row spacing[J]. *Field Crops Research*, 2012, 128: 27–33.
- [24] Koyamaa M, Yamamotoa S, Ishikawab K, et al. Anaerobic digestion of submerged macrophytes: Chemical composition and anaerobic digestibility[J]. *Ecological Engineering*, 2014, 69(9): 304–309.
- [25] Pakarinen A, Maijala P, Jaakkola S, et al. Evaluation of preservation methods for improving biogas production and enzymatic conversion yields of annual crops[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2011, 4(1): 1–13.
- [26] Herrmann C, Heiermann M, Idler C. Effects of ensiling, silage additives and storage period on methane formation of biogas crops[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(8): 5153–5161.

Mixed ensiling quality of maize straw with waste cabbage and biogas production potential analysis

Ren Haiwei^{1,2,3}, Wang Cong³, Dou Junwei³, Li Zhizhong³, Li Jinping^{1,2*}, Sun Yongming⁴

(1. *Western China Energy & Environment Research Center, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;*

2. *Gansu Key Laboratory of Complementary Energy System of Biomass and Solar Energy, Lanzhou 730050, China;*

3. *School of Life Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;*

4. *Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)*

Abstract: Growing energy consumption and diminishing fossil fuel supplies have encouraged increased research on renewable energy sources and development of new energy production processes. Biogas production from agricultural biomass is of growing importance as it offers considerable environmental benefits and alleviates the environmental pollution. Maize straw (MS), a substantial source of lignocellulosic biomass is the prevailing material producing biogas for large and medium sized biogas plants because of abundant cellulose and hemicellulose. In the majority of cases, the MS collected after grain harvest are available once per year in China, a strongly collection seasonal character entails preservation and storage to be fed for biogas plant continuously. Hence low-loss preservation of MS is essential for economical and sustainable use of biogas crops for anaerobic digestion throughout the year. Generally, the MS were wilted and dried to yellow stalks and collected after corn ears harvested in autumn. As a result, the free sugars are consumed, the water evaporates during wilting and field drying, giving rise to fail to achieve the demand of silage. On the other hand, a large sum of vegetable wastes, which contain a mass of water and sugars, often give rise to environment pollution, such as leaf vegetable. This study put forth assume of trans-seasonal mixed storage of MS and cabbage waste (CW) by silage theory on the basis of strong complementary in terms of physical structure, nutrient content and moisture content. The objective of the current work was to explore its feasibility for mixed silage of dried MS and CW and evaluate the effects of different mixed ratio (29:19, 27:21, 25:23, 23:25, 21:27 and 19:29) of MS and CW on silage quality, including four aspects of sensory quality, chemical composition, fermentation quality and microbial numbers. Moreover, the appropriate storage condition was selected by the dynamic analysis of mixed silage quality. The results indicate that the pH value and the ammonia nitrogen (AN) content of six mixed silages was significantly lower than sole silage of MS ($P < 0.05$). The lactic acid content was significantly higher than sole silage of MS ($P < 0.05$), which indicated the mixed silage quality was better than that of single silage. The pH value and the lactic acid content of six mixed silages reached its minimum level when the storage period was 30 days, which indicated good fermentation quality at the time of 30 d. With the storage period time prolonged, the pH value increased and the lactic acid content decreased, which resulted in lower silage quality. As the proportion of cabbage wastes increased in mixed silage, the moisture content increased gradually, the pH value decreased gradually, the lactic acid content increased gradually. When the mixed mass proportions was 21:27, that is the moisture content of 73%, the dried MS and CW can preserved for 60 d continuously to maintain good silage quality. In other words, the higher proportion of CW was beneficial to preserve the digestible components such as cellulose and hemicelluloses. The results of scanning electron microscope (SEM) indicated that the original dense complex lignocellulose structure was disrupted during ensiling, which lead to a lot of cracks and holes generated on the straw silage surface. These changes of microstructure increased the reaction area of microbes or enzymes. The results of anaerobic digestion showed that the accumulative biogas production of maize straw silages was slightly higher than that of dried maize straw, moreover, the accumulative methane production of maize straw silages was increased 61.67% compared with dried maize straw. Modified Gompertz model could fit well the change of the accumulative biogas or methane production with time, its kinetic parameters such as maximum biogas or methane yield, maximum biogas or methane production rate and constant of reaction rate can be regarded as the important evaluation index for metabolic process of methane production. In conclusion, this research found a suitable method to preserve dried maize straw and reduce pollution of waste vegetable in rural areas. More importantly, the methane production potential after storage was increased, which was important for storage and energy conversion of maize straw in large-scale biogas projects.

Keywords: straw; fermentation; biogas; cabbage waste; mixed-storage quality; Modified Gompertz model