

# 大型海藻厌氧发酵特性研究

张毅<sup>1,2</sup>, 孔晓英<sup>1</sup>, 孙永明<sup>1</sup>, 王忠铭<sup>1</sup>, 李连华<sup>1</sup>, 杨立贵<sup>1,2</sup>, 任守军<sup>3</sup>, 袁振宏<sup>1</sup>

(1. 中国科学院广州能源研究所 中国科学院可再生能源重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 兰州理工大学 西部能源与环境研究中心, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 文章采用中温批式厌氧发酵工艺, 研究清洗及未清洗海带在不同接种率下, 盐度对厌氧发酵特性的影响。研究表明: 相同底物浓度发酵时, 未清洗海带的产气性能要优于清洗海带, 无机盐对产气率提高约 13% ~ 25%。未清洗海带组在盐度为 12.96 g · L<sup>-1</sup> 时的产气性能最佳, 产气率和产甲烷率分别为 464.4 ± 0.39 和 288.28 ± 0.24 mL CH<sub>4</sub> · g<sup>-1</sup> VS<sub>added</sub>, 比相同条件下清洗海带的产甲烷率提高 29.56%, 此时发酵液中主要金属离子浓度 K<sup>+</sup> 4780 mg · L<sup>-1</sup>, Mg<sup>2+</sup> 250 mg · L<sup>-1</sup>, Ca<sup>2+</sup> 130 mg · L<sup>-1</sup> 和 Na<sup>+</sup> 1600 mg · L<sup>-1</sup>, 表明适宜浓度的无机盐有利于厌氧发酵的产气性能。

**关键词:** 海带; 接种率; 盐度; 厌氧发酵; 甲烷

**中图分类号:** S216.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1166(2016)03-0003-06

Characteristics of Anaerobic Digestion of Marine Macro-algae / ZHANG Yi<sup>1,2</sup>, KONG Xiao-ying<sup>1,2</sup>, SUN Yong-ming<sup>1</sup>, WANG Zhong-ming<sup>1</sup>, LI Lian-hua<sup>1</sup>, YANG Li-gui<sup>1,2</sup>, REN Shou-jun<sup>3</sup>, YUAN Zhen-hong<sup>1</sup> / (1. Guangzhou Institute of Energy Conversion Chinese Academy of Sciences, CAS, Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. China Western Energy and Environment Research Center, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** The effects of salinity on anaerobic digestion performance of *Laminaria Japonica* were investigated under the different inoculation rate adopting batch mesophilic experiments. The results indicated that the biogas production performance of the non-washed *Laminaria Japonica* were better than that of the washed groups, which the biogas yield was increased by 13% ~ 25%. And the best biogas production of 464.4 ± 0.39 mL · g<sup>-1</sup> VS<sub>added</sub> and best methane production of 288.28 ± 0.24 mL CH<sub>4</sub> · g<sup>-1</sup> VS<sub>added</sub> were obtained for the non-washed *Laminaria Japonica* under condition of salinity concentration of 12.96 g · L<sup>-1</sup>, and K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> concentration of 4780 mg · L<sup>-1</sup>, 250 mg · L<sup>-1</sup>, 130 mg · L<sup>-1</sup> and 1600 mg · L<sup>-1</sup> respectively. It showed that the suitable concentration of inorganic salt was beneficial to the gas production performance.

**Key words:** *Laminaria Japonica*; inoculation rate; salinity; anaerobic digestion; methane

生物质能因清洁低碳、可再生和原料丰富等特点受到越来越多国家的关注, 但以高粱玉米等粮食作物为代表的第一代能源作物和以纤维素类为原料的第二代能源作物因其占用大量耕地肥料等限制了其发展前景, 而藻类作为第三代的生物质能, 具有不与“粮”争地、生长迅速、单位面积产量高和资源量丰富等优点<sup>[1]</sup>, 正成为未来生物能源的研究焦点。

大型海藻生物量大、碳水化合物含量高和木质素含量较低<sup>[2]</sup>, 适合作为厌氧发酵制备生物燃气的原料。美国较早开展了海藻产甲烷的研究, 并在 70

年代建立了海藻制备甲烷的技术工艺<sup>[3]</sup>。此外, 德国、荷兰和日本<sup>[4]</sup>等发达国家也对浒菜 (*Enteromorpha prolifera*), 江蓠 (*Gracilaria* spp.)、掌状红皮藻 (*Palmariapalmata*) 和海带 (*Laminaria japonica*) 等大型海藻发酵产甲烷进行了研究。目前, 对大型海藻厌氧发酵预处理的研究比较热门, 如 Oliveira<sup>[5]</sup> 等对江蓠 (*Gracilaria lemaneiformis*) 采用清洗、浸泡和热碱处理等预处理结合的方法, 发现采用清水洗净和浸泡的预处理方式能显著提高产甲烷率, 达到 481 mL · g<sup>-1</sup> VS, 热碱处理虽能增加海藻的溶解, 但对产

收稿日期: 2016-01-27

项目来源: 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2012AA101802); 中国科学院重点部署项目资助(KGZD-EW-304-1); 广东省科技计划项目(2015B020215011); 广州市科技计划项目(201508020098)

作者简介: 张毅(1990-), 男, 博士生, 主要从事生物质能源生化转化研究工作, E-mail: zhangyi@ms.giec.ac.cn

通信作者: 孔晓英, E-mail: kongxy@ms.giec.ac.cn

甲烷率并无影响; Tedesco<sup>[6]</sup> 等对昆布进行机械破碎成浆与污泥进行共发酵, 发现预处理后的样品的产甲烷率提高了 20%。另外在干燥<sup>[7]</sup>、超声<sup>[8]</sup>、紫外<sup>[9]</sup>和酸处理<sup>[10]</sup>方面也有涉及, 这些预处理前的共同点是先将海藻清洗干净, 并未考虑无机盐对发酵微生物的影响。未清洗的海藻表面会夹带大量的无机盐, 其中钠钾等轻金属离子对发酵过程有一定的影响作用, 适量的无机盐能刺激微生物的生长, 而过量盐分对微生物的生长有毒害作用, 抑制发酵产气<sup>[11]</sup>。

因此, 为了定量研究盐度对厌氧发酵制备生物燃气过程中影响, 笔者将利用清洗与未清洗的海带为原料, 在不同 VS 接种率下进行厌氧发酵, 分析不同发酵条件下发酵过程中盐度, pH 值等参数的变化, 研究不同无机盐度下海带的厌氧发酵特性, 从而为适宜条件下大型海藻制备生物能源提供理论依据。

## 1 实验

### 1.1 原料特性

试验原料为海带, 购自广州市天河区长湴菜市场。海带的总固体含量 (TS)、挥发性固体含量 (VS) 和灰分含量分别为 61.24%, 51.44% 和 38.15%, C, H, N 和 S 元素质量分数分别为 37.36%, 5.67%, 2.51% 和 1.20%, 热值为 14.56 kJ·g<sup>-1</sup>。漂洗工艺为用自来水漂洗 3 次, 浸泡 24 h, 自然烘干后切割成 2 cm 左右, 然后在粉碎机中粉碎成粉末状, 装包置于 -20℃ 冰箱中保存。清洗后海带的总固体含量 (TS)、挥发性固体含量 (VS) 和灰分含量分别为 85.68%, 71.53% 和 16.51%。

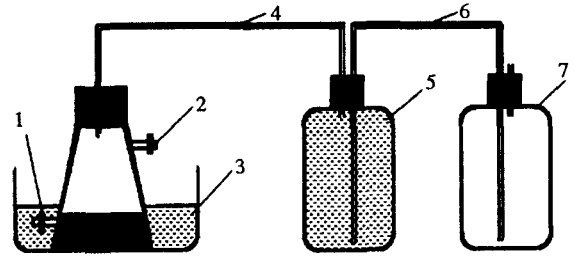
### 1.2 接种污泥来源和特性

厌氧消化污泥来源于博罗一座养猪场沼气池。接种前采用 1 mm 筛网过滤除去接种物中大颗粒杂质。接种污泥的 pH 值为 7.72, 盐度为 4.42 g·L<sup>-1</sup>, TS 含量为 1.15%, VS/TS 为 54.39%。

### 1.3 实验装置及操作

装置为 2500 mL 玻璃反应器, 有效容积为 2000 mL, 反应装置如图 1 所示。反应器置于 35℃ ± 1℃ 的恒温水浴锅中。清洗组和未清洗组中的菌种与海带的 VS 比分别为 2:1, 1:1 和 1:2, 其发酵液的总挥发性固体浓度为 1.73%, 2.30% 和 3.45%, 实验组按初始发酵液盐度编号, 清洗组为 4.65, 4.72 和 5.11 g·L<sup>-1</sup>, 未清洗组分别为 6.46, 7.99 和 12.96 g·L<sup>-1</sup>。每组实验设置 2 个平行, 空白对照组仅加入菌种。加料后反应器顶部充入高纯 N<sub>2</sub> 以排除空

气。试验期间每天早晚各手动震荡 1 次, 整个厌氧消化过程直至无气体产出为止, 共运行 40 d。



1. 液样口; 2. 气样口; 3. 水浴锅; 4. 通气管; 5. 集气瓶; 6. 排液管; 7. 集液瓶

图 1 发酵装置示意图

### 1.4 测试及分析方法

TS 和 VS 分别采用 105℃ 干燥法和 550℃ 干法灰化法<sup>[12]</sup>测定; C, H, N 和 S 元素含量采用 Vario EL cube 元素分析仪 (德国 Elementar 公司) 测定; 金属元素 Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 和 K<sup>+</sup> 采用 Thermo Jarrell Ash 公司的 IRIS 1000 ER/S 全谱直读型等离子体耦合光谱发射仪分析。热值 (calorific value, CV) 由量热仪 C2000 (德国 IKA@ 公司) 测定; 日产气量采用排饱和食盐水法计量, 并将产气量换算成标准状态; pH 值测定采用雷磁 PHS-3C 型 pH 计 (上海精科科学仪器有限公司雷磁仪器厂); 盐度采用便携式盐度测试仪 (CLEAN CON200G1 型) 测定; 挥发性脂肪酸 (VFAs) 的测定采用高效液相色谱仪 waters e2695 (美国 waters 公司), 柱子为 Shodex KC-811, 柱温为 50℃; 流动相为 0.1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 流速为 0.7 mL·min<sup>-1</sup>。分析前液体样品首先在 0℃ ~ 4℃, 12000 r·min<sup>-1</sup> 离心 15 min, 离心后的样品再通过 0.2 μm 纤维素乙酸酯膜分离。生物燃气中 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 等气体含量采用岛津 GC2014 型高效气相色谱测定, TCD 检测器, Porapak Q 色谱柱, 载气为 Ar, 柱箱和检测器温度分别为 50℃ 和 120℃, 测样时间 5 min。

## 2 结果与分析

### 2.1 厌氧发酵过程中的盐度变化

厌氧发酵过程中盐度的变化如图 2, 在开始发酵时, 未清洗组的初始盐度为 6.46 ~ 12.96 g·L<sup>-1</sup>, 显著高于清洗组的初始盐度 4.65 ~ 5.11 g·L<sup>-1</sup>, 并且清洗组的初始盐度差异较小, 而未清洗组的初始盐度差异较大, 主要原因是清洗组的原料经漂洗浸泡后, 海带表面的无机盐基本被去除干净, 而未清洗组的原料表面会附着大量的无机盐, 发酵原料浓度

越高,夹带的无机盐会越多,盐度差异也就越大。在发酵过程中,各实验组中盐度的变化趋势基本一样,主要分为3个阶段:第1阶段在发酵开始时,盐度会小幅降低约为  $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,这主要是因为发酵液中的  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{K}^+$  等一些离子,是微生物生长繁殖所必需的营养源,如  $\text{Na}^+$  对维持微生物细胞内的渗透压有着非常重要的作用,  $\text{Ca}$  和  $\text{Mg}$  是合成生物大分子重要组成部分及  $\text{Mg}^{2+}$  作为生物酶的激活剂<sup>[13]</sup>。第2阶段在发酵第3~8 d,盐度增加较快,清洗组盐度增加  $0.29 \sim 1.45 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,未清洗组盐度增加  $1.29 \sim 2.16 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,主要是海带细胞被发酵型细菌分解的水解酶所破坏,使得海带细胞液中的无机盐大量释放,导致发酵液盐度增长较快。此外,清洗组盐度相比未清洗组增加较小,清洗组原料经浸泡24 h后,海藻细胞中部分离子渗透到水中,从而使得细胞液中的离子浓度较低。第3阶段盐度增加较小,约为  $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,主要原因是发酵液中的有机物逐渐被降解并释放出少量的无机盐离子。

通过盐度为  $5.1$  和  $12.96 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  两组发酵前后

表1 盐度为  $5.1$  和  $12.96 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的主要离子浓度变化

盐度 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	发酵前浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$				发酵后浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$			
	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$
5.11	172	50	240	3263	168	39	434	3513
12.96	250	130	1600	4780	145	60	2009	5400

### 2.2 厌氧发酵过程中的 pH 值变化

清洗和未清洗海带厌氧发酵过程中 pH 值随时间的变化如图3和图4。发酵开始前,清洗组的 pH 值差异较小,约为  $7.85$ ,而未清洗组中随着海带盐度浓度越高, pH 值越低,约为  $7.64 \sim 7.98$ ,主要原因是海藻夹带的无机盐中含有的  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  等弱酸性金属离子能产生  $\text{H}^+$ ,从而使得发酵液的 pH 值降低。发酵开始后,所有实验组的 pH 值变化趋势基本一致,主要呈现“下降—上升—稳定”的趋势,并且未清洗组的 pH 值波动要大于清洗组。首先发酵初期在发酵性细菌和产酸菌的联合作用,海藻中容易降解的成分快速水解并产生大量的挥发性脂肪酸(VFAs),VFAs 大量生成使得发酵液 pH 值快速降低,在第5 d 时均降至最低,清洗组 pH 值处于  $6.75 \sim 7.35$  之间,而未清洗组 pH 值处于  $6.3 \sim 7.15$  之间。同 VS 浓度的未清洗组均比清洗组的 pH 值

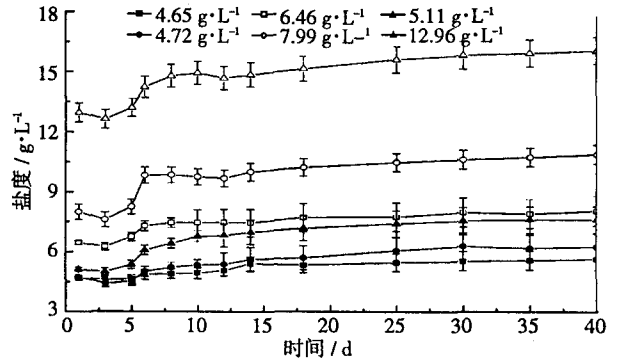


图2 发酵液中的盐度变化

主要离子浓度变化测定见表1,  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  浓度均降低,其中较为明显的是 UW3 中  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  浓度降幅达到50%左右,这可能与发酵液中较多的微生物数量会需要大量的  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  有关<sup>[13]</sup>。海带中金属离子含量较多的是  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$ ,其含量分别可达到  $28 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $61 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[14]</sup>,反应过程中原料中  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  被释放,因而发酵液中  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  浓度会有较大范围的增加; $\text{Na}^+$  为  $190 \sim 410 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{K}^+$  为  $250 \sim 700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

低  $0.4$ ,如清洗海带盐度  $5.11 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  中发酵液 pH 值为  $6.75$ ,未清洗盐度  $12.96 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  中发酵液 pH 值为  $6.35$ 。当发酵进行到  $6 \sim 14 \text{ d}$ ,发酵液中的 pH 值整体呈上升趋势,此时产甲烷菌大量繁殖和活性

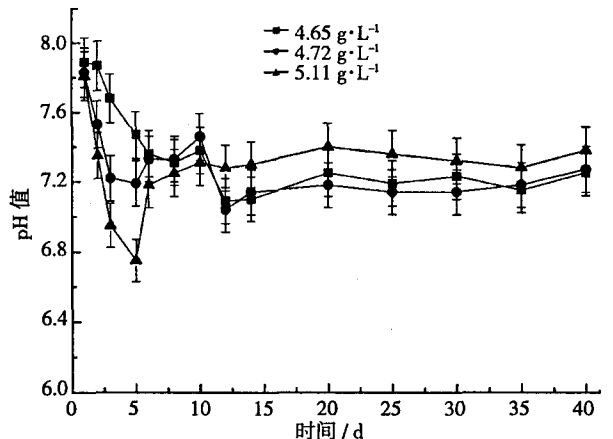


图3 清洗组 pH 值随时间的变化

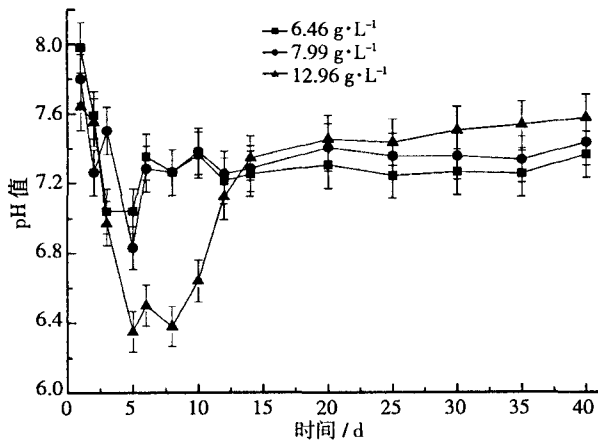


图4 未清洗组 pH 值随时间的变化

不断增强, VFAs 不断被降解, 同时系统产生了大量的氨氮<sup>[15]</sup>, 使得发酵液 pH 值不断升高, 并在 20 d 达到稳定并维持在 7.18 ~ 7.57。

2.3 厌氧发酵过程中的挥发性脂肪酸(VFAs)变化  
发酵液中第 6 d 和第 11 d 的挥发性脂肪酸成分见表 2。发酵初期, 原料迅速降解并产生大量挥发

表 2 发酵过程中第 6 天和第 11 天的挥发性脂肪酸产量

盐度 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	乙酸浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		丙酸浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		丁酸浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		戊酸浓度 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	
	6 d	11 d	6 d	11 d	6 d	11 d	6 d	11 d
4.65	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4.72	95.0	ND	164.59	ND	ND	ND	ND	ND
5.11	1072.0	ND	752.4	719.9	ND	ND	ND	ND
6.46	269.2	ND	228.1	ND	ND	ND	ND	ND
7.99	1519.0	ND	337.3	467.9	155.1	ND	ND	ND
12.96	3871.5	1290.9	307.5	640.2	862.9	1294.8	ND	156.6

注: ND 为未测出。

2.4 厌氧发酵过程中的日产气量变化

清洗和未清洗海带厌氧发酵日产气量随反应时间变化如图 5 和图 6, 可见不同浓度海带发酵产气的总体趋势大致分为 3 个阶段。发酵初期为水解阶段, 发酵型细菌将原料中易被利用的有机物分解为小分子物质, 各组日产气量约为 800 mL, 根据气相色谱测定气体中成分主要为  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  含量低于 10%。发酵到第 3 天时基本进入产酸阶段, 清洗海带组的产酸阶段持续 2 天, 日产气量为 550 ~ 1200 mL, 未清洗海带的产酸时间随盐度的增加而延长, 这与挥发性酸的变化规律也一致, 盐度为 12.96  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的产酸时间较长为 4 天, 日产气量约为 600 mL。随后发酵系统集中产甲烷, 根据气相色谱测定

性脂肪酸, 如乙酸、丙酸和丁酸等, 此外还有少量的甲酸和异丁酸等, 此时有机酸的产生速率远大于分解速率, 导致有机酸的大量积累。发酵在第 4 ~ 6 d 时, 发酵液中 pH 值最低, 对应的挥发性脂肪酸含量达到最高, 海带 VS 浓度越高, 其发酵液中有有机酸的含量越多, 而同 VS 浓度的海带, 未清洗比清洗海带产生挥发性脂肪酸的种类和含量均要多。在盐度为 5.11  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  和 12.96  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 清洗和未清洗海带在第 6 d 的挥发性脂肪酸含量分别为 1824.4  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和 5042  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 并且未清洗海带发酵液中检测到了乙酸、丙酸和戊酸, 而清洗海带发酵液中主要为乙酸和丙酸, 未清洗海带中无机盐有效促进了挥发性脂肪酸的产生。随后发酵过程中, 有机酸逐渐被消耗, 乙酸优先被产甲烷菌利用, 当乙酸消耗到一定程度时, 才开始利用其它代谢底物, 而丙酸和丁酸必须转化成乙酸才能微生物利用, 从表 2 可知, 乙酸、丙酸、丁酸和戊酸是厌氧发酵制备生物燃气过程的重要中间代谢产物, 并且挥发酸转化为乙酸优先顺序为: 丁酸 > 戊酸 > 丙酸。

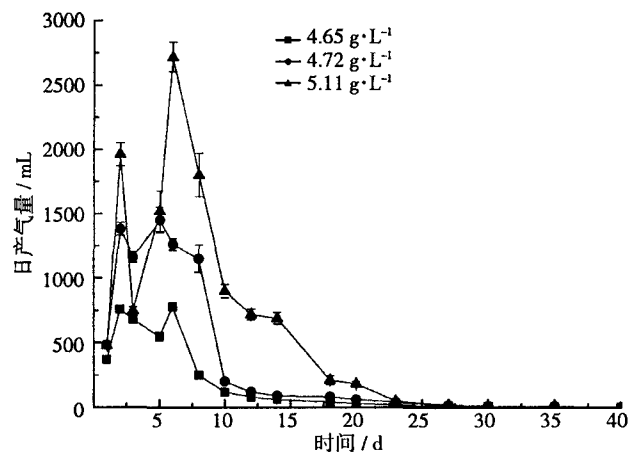


图 5 清洗组的发酵日产气量

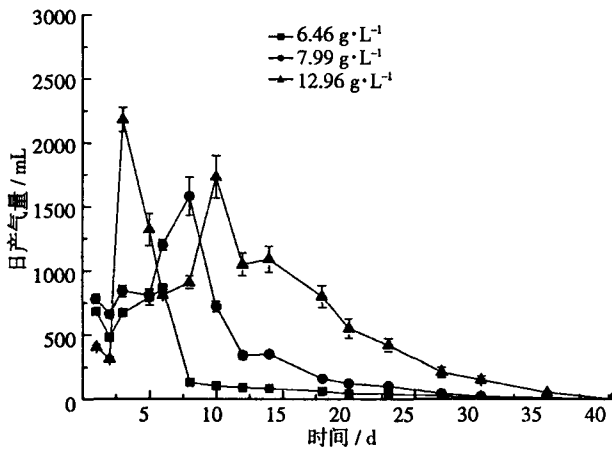


图6 未清洗组的发酵日产气量

沼气中  $\text{CH}_4$  体积分数均大于 50%，表明发酵系统已进入稳定的产甲烷阶段。实验组在发酵第 5~8 d 达到产气高峰，清洗组的最大日产气量分别为 780 mL, 1450 mL 和 2720 mL，未清洗组的最大日产气量分别为 860 mL, 1580 mL 和 2180 mL。在经过产气高峰后，随着挥发性有机酸不断被消耗，发酵液中可利用的有机物越来越少，各反应器产气量也逐渐减少直至停止。

2.5 厌氧发酵过程中的累积产气率变化

清洗和未清洗海带累积产气率随发酵时间的变化如图 7 和图 8。清洗组的产气速率较快，发酵进行到第 13d 时，系统产气量占到总产气量的 90% 以上；未清洗组的产气速率随着发酵液中盐度的增加而变慢，发酵系统产气量占到总产气量 90% 所需的时间分别为 5, 12 和 22 d。从表 3 可知，清洗海带在盐度  $4.72 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  产气性能最佳，产气率、产甲烷率和甲烷含量分别为  $423.05 \pm 32.88 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$ ,  $267.46 \pm 20.8 \text{ mL CH}_4 \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$  和 63.25%；未清洗海带在盐度  $7.99 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的产气率最高，达到  $527.57 \pm 2.18 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$ ，而产甲烷率和甲烷含量则随着盐度的升高逐渐增加，在盐度为  $12.96 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的产甲烷率和甲烷含量最高，为  $288.28 \pm 0.24 \text{ mL CH}_4 \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$  和 62.09%，比同 VS 浓度清洗海带的产甲烷率提高 29.56%。发酵液中无机盐尤其是金属离子，在一定的浓度范围内对发酵系统起着不同作用，如  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的质量浓度在  $100 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $75 \sim 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $100 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  能刺激发酵过程；当浓度增加到  $\text{Na}^+$  为  $3500 \sim 5500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  为  $1000 \sim 1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

$\text{Ca}^{2+}$  为  $2500 \sim 4500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时，对发酵过程产生中等强度的抑制；当浓度更大时， $\text{Na}^+$  为  $8000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  为  $3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  为  $8000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时，对发酵过程产生重度抑制作用<sup>[16]</sup>。W3 和 UW3 发酵液中  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Na}^+$  浓度均未达到抑制浓度，但 UW3 在  $\text{Mg}^{2+} 250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Ca}^{2+} 130 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $\text{Na}^+ 1600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  产甲烷率更高，表明发酵液中适量无机盐有利于海带厌氧发酵的产气性能。

表3 厌氧发酵的产气率、产甲烷率和甲烷含量

盐度 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	产气率 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$	产甲烷率 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$	甲烷含量 %
4.65	$379.13 \pm 33.30$	$197.11 \pm 17.31$	51.99
4.72	$423.05 \pm 32.88$	$267.46 \pm 20.8$	63.25
5.11	$408.79 \pm 14.84$	$222.5 \pm 8.08$	54.43
6.46	$438.68 \pm 14.86$	$184.86 \pm 6.26$	42.14
7.99	$527.57 \pm 2.18$	$246.06 \pm 1.02$	46.64
12.96	$464.4 \pm 0.39$	$288.28 \pm 0.24$	62.09

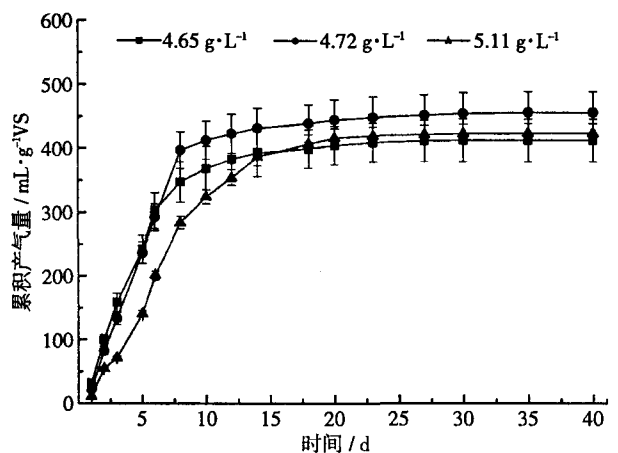


图7 清洗组累积产气量随发酵时间的变化

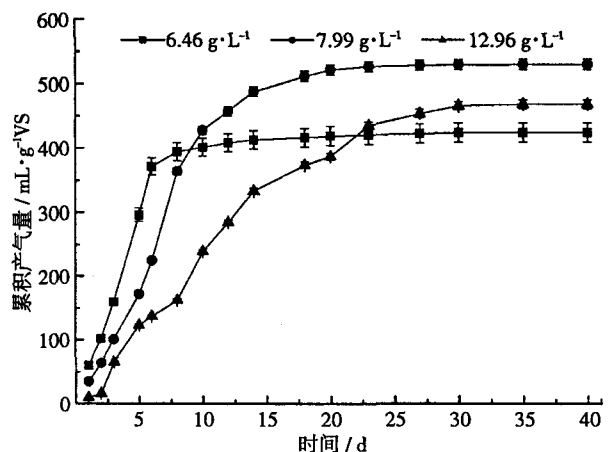


图8 未清洗组累积产气量随发酵时间的变化

### 3 结论

清洗海带组中盐度为  $4.72 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的产气性能最佳, 累积产气率、产甲烷率和甲烷含量为  $423.05 \pm 32.88 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$ ,  $267.46 \pm 20.8 \text{ mL CH}_4 \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$  和  $63.25\%$ 。在盐度为  $12.96 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 主要离子浓度  $\text{Mg}^{2+} 250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Ca}^{2+} 130 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $\text{Na}^+ 1600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 海带厌氧发酵的产气性能最佳, 累积产气率、产甲烷率和  $\text{CH}_4$  含量分别为  $464.4 \pm 0.39 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$ ,  $288.28 \pm 0.24 \text{ mL CH}_4 \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$  和  $62.09\%$ , 比同 VS 浓度清洗海带的产甲烷率提高  $29.56\%$ , 适量无机盐能促进发酵系统挥发性有机酸的生成, 有利于海带厌氧发酵的产气性能。

### 参考文献:

- [1] P S Nigam, A Singh. Production of liquid biofuels from renewable resources[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2011, 37(1): 52–68.
- [2] P Morand, M Merceron. Macroalgae population and sustainability[J]. *Coast Res*, 2005, 21: 1009–1020.
- [3] I Paya, B Santelices. Macroalgae Survive Digestion by Fishes[J]. *Journal of Phycology*, 1989, 25(1): 186–188.
- [4] R Rajkumar, Z Yaakob, M S Takriff. Potential of the Micro and Macro Algae for Biofuel Production: A Brief Review[J]. *Bioresources*, 2014, 9(1): 1606–1633.
- [5] J V Oliveira, M M Alves, J C Costa. Design of experiments to assess pre-treatment and co-digestion strategies that optimize biogas production from macroalgae *Gracilaria vermiculophylla* [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 162: 323–330.
- [6] S Tedesco, K Y Benyounis, A C Olabi. Mechanical pre-treatment effects on macroalgae-derived biogas production in co-digestion with sludge in Ireland [J]. *Energy*, 2013, 61: 27–33.
- [7] J H Mussgnug, V Klassen, A Schluter, et al. Microalgae as substrates for fermentative biogas production in a combined biorefinery concept[J]. *J Biotechnol*, 2010, 150(1): 51–56.
- [8] M Daroch, S Geng, G Y Wang. Recent advances in liquid biofuel production from algal feedstocks[J]. *Applied Energy*, 2013, 102: 1371–1381.
- [9] F Passos, M Hernandez-Marine, J Garcia, et al. Long-term anaerobic digestion of microalgae grown in HRAP for wastewater treatment. Effect of microwave pretreatment [J]. *Water Research*, 2014, 49: 351–359.
- [10] R Harun, W S Y Jason, T Cherrington, et al. Exploring alkaline pre-treatment of microalgal biomass for bioethanol production [J]. *Applied Energy*, 2011, 88(10): 3464–3467.
- [11] Y Chen, J J Cheng, K S Creamer. Inhibition of anaerobic digestion process: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10): 4044–4064.
- [12] K H Wong, P C K Cheung. Nutritional evaluation of some subtropical red and green seaweeds-Part I-proximate composition, amino acid profiles and some physico-chemical properties[J]. *Food Chemistry*, 2000, 71(4): 475–482.
- [13] U Deppenmeier, T Lienard, G Gottschalk. Novel reactions involved in energy conservation by methanogenic archaea [J]. *Febs Letters*, 1999, 457(3): 291–297.
- [14] 谢宗墉. 海洋水产品营养与保健[M]. 青岛: 青岛海洋大学出版社, 1991.
- [15] 李连华, 孙永明, 孔晓英, 等. 刈割时间对杂交狼尾草成分及厌氧发酵性能影响试验[J]. *农业机械学报*, 2014(01): 155–161.
- [16] 袁振宏, 吴创之, 马隆龙. 生物质能利用原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 79.