

龙眼壳发酵产沼气潜力的试验研究

郑展耀, 尹芳*, 张无敌*, 赵兴玲, 刘士清, 吴凯, 王昌梅, 柳静, 杨红

(云南师范大学能源与环境科学学院, 云南昆明 650500)

摘要 [目的]探究以龙眼壳为原料进行厌氧发酵的产沼气潜力。[方法]以龙眼壳为原料,在(30±1)℃的中温条件下进行批量式沼气发酵试验,发酵料液的总固体含量(TS)浓度设为6%。[结果]试验表明,沼气发酵试验的运行时间为31 d,产气潜力为265 mL/g·TS、287 mL/g·VS,初步设计实际沼气工程的水力滞留时间(HRT)为15 d,而且通过与其他原料相比,龙眼壳是作为沼气发酵的较理想原料。[结论]该研究可为解决龙眼壳在资源和环境上的问题提供参考,也为龙眼壳在厌氧发酵试验研究方面提供理论依据。

关键词 龙眼壳;沼气潜力;产气特性;水力滞留时间

中图分类号 S216.4 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2018)33-0161-04

Experimental Study on Biogas Production Potential of Longan Shell Fermentation

ZHENG Zhan-yao, YIN Fang, ZHANG Wu-di et al (School of Energy and Environmental Sciences, Yunnan Normal University, Kunming, Yunnan 650500)

Abstract [Objective]To explore the biogas potential of anaerobic digestion of longan shell. [Method]Using the longan shell as raw material, a batch biogas fermentation experiment was carried out at middle temperature (30±1) °C. The total solid content (TS) concentration of fermentation broth was set to 6%. [Result]The results showed that the running time of biogas fermentation test was 31 days, the gas production potential was 265 mL/g(TS) and 287 mL/g(VS), and the hydraulic retention time (HRT) of the actual biogas project was 15 days. Compared with other raw materials, longan shell was the ideal raw material for biogas fermentation. [Conclusion]This study can provide reference for solving the resource and environment problems of longan shell, and also provide theoretical basis for the research of longan shell in anaerobic fermentation.

Key words Longan shell; Biogas production potential; Biogas characteristic; Hydraulic retention time

龙眼俗名桂圆,是无患子科龙眼属植物。它是典型亚热带果树,成熟的龙眼肉营养丰富,除了总糖含量高,富含粗蛋白、维生素类以及无机盐类等人们所必需的营养物质。从药用角度出发,龙眼具有“久服强魄聪明,轻身不老,通神明,开胃健脾,补虚长智”之效^[1-2],素有“南国之参”的美称,在国际市场上也享有较高的声誉。

中国为世界龙眼生产大国,主产于广东、广西、福建、四川等地。中国龙眼年产量120万t以上,由于缺乏有效的技术手段,占龙眼果实鲜质量20%以上的皮、核等被当做废物丢弃^[3],因此在中国每年龙眼加工废弃物约为24万t以上,这样既造成了环境的污染又造成了资源的浪费。其中邱松山等^[4]对龙眼加工废弃物的综合利用进行了探讨,指出龙眼加工废料可以通过微生物发酵处理加工成动物饲料,具有巨大的应用价值。熊俐等^[5]通过绿色木霉液体发酵龙眼壳来制取高水溶性的膳食纤维,对前发酵和后发酵阶段的工艺条件分别展开了研究。王瑛^[6]在龙眼壳纤维制成可降解环保材料的研究中指出,龙眼壳中的有机酸、多糖、蛋白质等化学成分均能通过微生物进行降解。而目前对以废弃物龙眼壳作为原料进行厌氧发酵的研究鲜见报道。经测定,龙眼壳中的多糖含量为51.84%^[7],纤维素的含量仅占11%^[8],这样可为微生物发酵提供较高的营养物质,同时微生物较容易将其降解。因此笔者以批量式的试验方法,研究以龙眼壳为发酵

原料,进行厌氧发酵,探究其产沼气潜力,解决龙眼壳在资源和环境上的问题,也为龙眼壳在厌氧发酵试验研究方面提供理论依据。

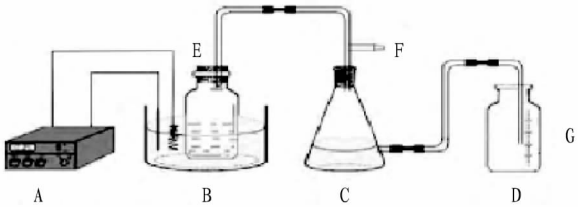
1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 发酵原料。发酵原料采用云南省昆明市呈贡区云南师范大学某水果店废弃的龙眼壳,经测定龙眼壳的总固体含量(TS)为89.71%,挥发性固体含量(VS)为92.17%。

1.1.2 接种物。接种物为实验室长期驯化的猪粪厌氧发酵活化污泥,经测定,其TS为10.66%、VS为63.49%,pH为7.0。

1.1.3 试验装置。使用实验室自制的常规批量式沼气发酵装置,该试验装置由500 mL的发酵瓶、500 mL的集气瓶、500 mL的计量瓶以及温控系统组成。龙眼壳发酵的试验装置如图1所示^[9]。



注:A.温控仪;B.水槽;C.集气瓶;D.计量瓶;E.发酵瓶;F.三通(点火口);G.标线

Note: A. Temperature controller; B. Flume; C. Gas collector; D. Metering bottle; E. Fermentation bottle; F. Tee (ignition port); G. Marking

图1 试验装置

Fig.1 Experimental equipment

基金项目 国家自然科学基金项目(51366015);云南省新能源重大专项项目(2015ZB001,2015ZB005);云南省农村能源工程重点实验室基金项目。

作者简介 郑展耀(1993—),男,山东德州人,硕士研究生,研究方向:生物质能。*通讯作者:尹芳,副教授,博士,从事生物质能与环境工程教学与科研;张无敌,研究员,从事生物质能与环境工程教学与科研。

收稿日期 2018-07-03

1.2 方法

1.2.1 原料预处理。将龙眼壳粉碎成 2 cm 的小段,使其能够与接种物充分混合均匀。

1.2.2 试验设计。该试验采用批量式发酵工艺,设置 1 个试验组和 1 个对照组,2 组均重复设置 3 个平行试验,TS 发酵浓度控制在 6%,运用智能数显温控仪(ZX-WK3)使发酵温度维持在(30±1)℃。试验组:接种物 120.00 mL,龙眼壳 12.49 g,加水至 400 mL。对照组:接种物 120.00 mL,加水至 400 mL。每日定点记录各套装置的产气量和气体燃烧时的火焰颜色,每隔 3 d 测一次甲烷的含量。

1.2.3 测试项目及方法。pH 的测定:采用 pH 6.4~8.0 的精密 pH 试纸测定发酵前后混合料液的 pH。

TS 和 VS 采用常规分析^[9]进行测定。TS 测定:将样品放置在(105±2)℃下的烘箱内烘干至恒重,利用电子天平称量。计算样品去除水分后剩余干物质的质量分数。

$$TS(\%) = \frac{W_1}{W_0} \times 100$$

式中,W₀ 取为样品重量(g);W₁ 为样品烘干至恒重后的重量(g)。

VS 测定:将 TS 测定后恒重的总固体在(550±20)℃下烧至恒重后,利用电子天平称量。计算挥发性物质的质量分数。

$$VS(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_0} \times 100$$

表 1 发酵前后料液的 TS、VS 和 pH

Table 1 The TS,VS and pH of fermentation liquid before and after the fermentation

组别 Group	发酵前后 Before and after the fermentation	TS %	VS %	pH	TS 降解率 Degradation rate of TS//%	VS 降解率 Degradation rate of VS//%
试验组 Experimental group	发酵前	4.36	74.32	7.0	24.08	16.35
	发酵后	3.31	62.17	7.2		
对照组 Control group	发酵前	2.77	64.25	7.0	3.90	5.15
	发酵后	2.66	60.94	7.2		

2.2 产气情况分析

2.2.1 日产气量。试验启动后,每天定时记录产气情况,通过计算分析得到龙眼壳厌氧发酵时间和产气量的规律。试验组的日产气量变化曲线如图 2 所示。

由图 2 可知,龙眼壳产气曲线符合沼气发酵产气的一般规律:试验刚开始产气较少,随着发酵时间延长产气量逐渐增加,达到峰值后,产气量又逐渐下降。沼气发酵时间为 31 d,在发酵的第 1 天就开始产气,产气量为 150 mL。产出的气体不能点燃,说明甲烷含量很低。这是因为刚开始龙眼壳被水解产生大量的 CO₂。第 1~6 天每天的产气量呈上升趋势,中间略有波动,并在第 6 天 达到了日产气的高峰,产气量达 358 mL。在发酵的第 7 天,产气量迅速下降,这与体系内的酸积累有关。在发酵的第 7~9 天,产气量呈上升趋势,并在第 9 天达到第 2 个产气高峰,产气量为 248 mL。在 10~31 d 产气量逐渐下降,在 32 d 以后发酵体系停止产气,表明龙眼

式中,W₂ 为灰分重量(g)。

产气量测定:采用排水集气法收集气体并测定产气量,试验启动以后,每天定时记录各组的产气量,取试验组和对照组 3 个平行排水量的平均值来最终确定发酵过程中每天的产气量。

甲烷含量测定:使用气相色谱仪(GC-6890A)精确测定气体中甲烷的含量。

2 结果与分析

2.1 发酵前后发酵液的 TS、VS 及 pH 变化 试验前后发酵料液的 TS、VS 及 pH 等结果变化详见表 1。由表 1 可以看出,发酵前后,试验组和对照组的 TS 和 VS 在发酵之后均有不同程度地降低,说明在厌氧发酵过程中,原料被不同程度地分解利用。经计算可知,试验组 TS、VS 降解率分别为 24.08%、16.35%,对照组的 TS、VS 降解率分别为 3.90%、5.15%。其中对照组的 TS 和 VS 降解率都很低,可见对照组几乎不产气,因此接种物对试验组产气量的影响是极小的,这些均符合发酵过程中的产气规律。原料的 TS、VS 降解率明显高于接种物的 TS、VS 降解率,说明试验组的微生物活性良好、发酵完全。从发酵过程中 pH 变化来看,试验组和对照组的 pH 均没有明显变化,并处于正常范围(pH 6.5~7.5)^[10]。发酵前料液的 pH 满足甲烷菌的正常生长条件,发酵后料液的 pH 略有上升,可能是氨化作用产生的氨溶于水,中和了有机酸使 pH 回升^[11]。综合而言,龙眼壳可以作为厌氧发酵的原料。

壳沼气发酵基本结束。

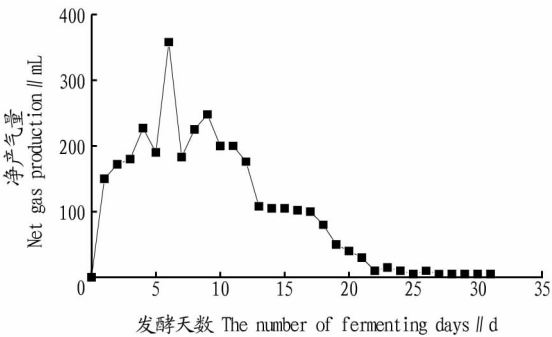


图 2 净产气量曲线

Fig 2 Net gas production curve

2.2.2 甲烷含量。由图 3 可以看出,发酵过程中沼气的甲烷含量从发酵开始逐渐上升,在第 9 天甲烷含量达到整个发酵过程中的峰值,为 54.74%。这主要是因为有机质水解过

程中产生的乙酸、氢气和二氧化碳等成分,不断地被甲烷菌消耗,最终达到一个峰值,其中产出的气体能稳定燃烧,呈现出蓝色火焰。发酵第 9 天至发酵结束,沼气中的甲烷含量逐渐下降,第 21 天降至 40% 以下,产出的气体难以被点燃。在发酵末期,甲烷的含量逐渐降低直至反应终止。

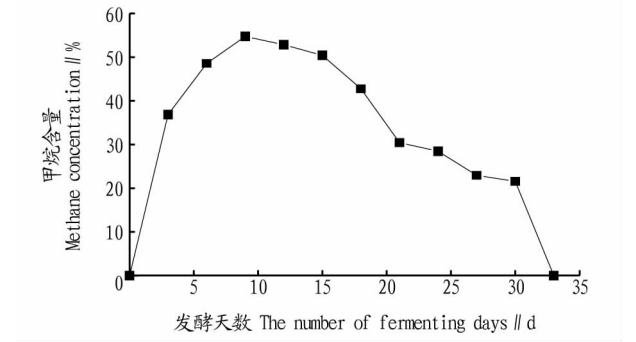


图 3 沼气中甲烷含量变化曲线

Fig. 3 Variation curve of methane content in biogas

2.2.3 累积产气量。统计试验组每 3 d 的净产气量,详见表 2。由表 2 可以看出,在整个发酵试验的过程中,在发酵前 3 d 产气量较多,产气量为 502 mL。在第 1~12 天产气量增加较快,累计产气量达到 2 509 mL,占总产气量的 75.94%。第 13~20 天产气速率开始减慢,累计产气量占总产气量的 24.06%。在第 21~31 天产气量较少,仅占总产气量的 2.27%。这主要是因为到了发酵的后期,可被降解的有机质含量逐渐减少,无法提供甲烷菌生长繁殖所需的营养,因此菌种的活性有所降低,进而导致其发酵后期的产气量比前期少^[12]。

表 2 累积产气量统计		
Table 2 Cumulative gas production statistics		
发酵时间 Fermentation time//d	累计产气量 Cumulative gas production//mL	占总产气量 Percentage of total gas production//%
3	502	15.19
6	1 277	38.65
9	1 933	58.50
12	2 509	75.94
15	2 827	85.56
18	3 109	94.10
21	3 229	97.73
24	3 264	98.79
27	3 284	99.39
30	3 299	99.85
31	3 304	100

关于累计产气量的变化规律,依据发酵时间和累计产气量,通过使用计算机软件 Origin 拟合出了龙眼壳整个发酵阶段的方程,详见图 4。

由图 4 可知,龙眼壳在厌氧发酵过程中,累计产气量随时间变化的曲线基本符合一元三次方程: $Y = -206.71 + 292.88X - 6.52X^2 + 0.02X^3$,其相关系数为 0.994 2,该拟合方程与试验所得数据具有较好的相关性,可信度相对较高。

在工程设计中,考虑到处理效率和利益优化原则,根据

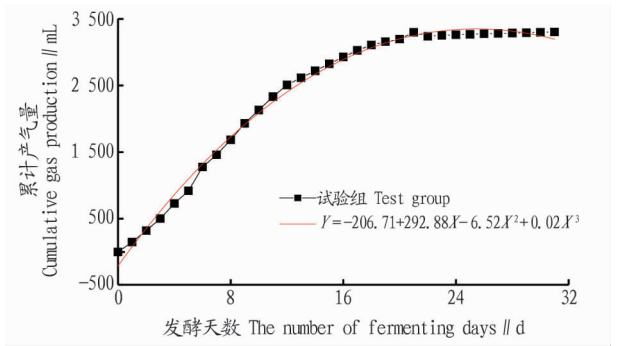


图 4 累计产气量拟合曲线方程

Fig. 4 The fitting equation of accumulative gas yield curves

工程设定参数的规律,水力滞留时间应该设置到 15 d。由表 2 和图 3、4 可知,试验组发酵 15 d 的产气量占到总产气量的 80% 以上,产气速率较快,且 15 d 以后的甲烷含量未超过 50%,因此将水力滞留时间设置为 15 d。

2.3 产气潜力分析 结合龙眼壳的 TS、VS 等值对其厌氧发酵产沼气潜力进行计算,结果得出总产气量 3 304 mL,TS 产气率 265 mL/g,VS 产气率 287 mL/g,池容产气率 0.2 mL/g。

为更加客观地评价龙眼壳的产气潜力,与其他不同种类发酵原料的产气潜力进行对比,结果如表 3 所示。

表 3 不同原料的产沼气潜力

Table 3 Biogas potential of different raw materials

编号 No.	发酵原料 Fermented raw material	发酵时间 Fermen- tation time//d	TS 产气潜力 TS potential for biogas production mL/g	倍数 Multiple	参考 文献 Reference
1	龙眼壳	31	264	该研究	该研究
2	康乃馨秸秆	32	266	0.99	[13]
3	勿忘我花秆	36	359	0.74	[14]
4	玫瑰秸秆	44	305	0.87	[15]
5	小麦颖壳	30	115	2.30	[16]
6	花生壳	23	175	1.51	[17]
7	豌豆壳	29	208	1.27	[18]
8	蚕豆壳	36	161	1.64	[19]
9	稻壳	40	276	0.96	[20]

从表 3 可以看出,由于各种植物性原料富含糖和淀粉物质的 TS 产气率比较高,富含纤维素和半纤维素物质的原料 TS 产气率较低。龙眼壳的发酵时间比花卉秸秆类短,但 TS 产气率低于花卉秸秆类(康乃馨秸秆 266 mL/g,勿忘我花秆 359 mL/g,玫瑰秸秆 305 mL/g),要高于部分壳类(小麦颖壳 115 mL/g,花生壳 175 mL/g,豌豆壳 208 mL/g,蚕豆壳 161 mL/g),与稻壳(276 mL/g)和康乃馨秸秆(266 mL/g)的 TS 产气率接近。

由表 4 可以看出,龙眼壳的产气高峰比花生壳、稻壳、小麦颖壳较早,这主要是因为龙眼壳含水率较高,原料腐烂较快,虽然康乃馨秸秆、勿忘我花秆要比龙眼壳的含水率高,但纤维素含量较高,微生物难将其降解,因此产气高峰期出现的时间要比龙眼壳较晚一些。

龙眼壳产气高峰期出现的时间要比豌豆壳、蚕豆壳较晚一些,与康乃馨秸秆相同。综合而言,以龙眼壳为原料的发酵试验启动较快,产气的周期短,其 TS 产气率相对较高,在实际的沼气工程中,龙眼壳的综合效率较高,成本较低。

表 4 不同原料的产气高峰期出现的时间和原料中粗纤维素含量、含水率的关系

Table 4 The relationship between the peak time of gas production and crude cellulose content and moisture content in raw materials

编号 No.	发酵原料 Fermented raw material	粗纤维 素含量 Crude cellulose content/%	含水率 Moisture content %	产气高峰期 出现的时间 Peak time of gas prod- uction//d	参考文献 Reference
1	龙眼壳	11.0	10.29	6,9	[8]
2	豌豆壳	28.0	85.12	3	[21]
3	蚕豆壳	24.8	85.98	3	[22]
4	康乃馨秸秆	30.6	80.74	6	[12]
5	勿忘我花杆	38.7	83.58	7	[13]
6	玫瑰秸秆	31.7	63.13	9,12	[23]
7	花生壳	65.7	8.06	11,17	[24]
8	稻壳	34.0	8.26	15	[25]
9	小麦颖壳	65.0	7.50	21	[15]

3 结论

(1)以龙眼壳为发酵原料,在中温(30±1)℃进行批量式的厌氧发酵试验,第 31 天之后产气量为零,故发酵周期为 31 d,试验在第 1 天就开始产气,并在第 6 天达到峰值,故试验启动较较快。

(2)龙眼壳的产气潜力为 265 mL/g(TS)、287 mL/g(VS)。通过表 3 可以看出,虽然龙眼壳的 TS 产气率要低于花卉秸秆类,但发酵周期要比其短一些,而且龙眼壳的 TS 产气率要高于部分壳类。由此看来,龙眼壳是作为沼气发酵的较理想原料。

(3)龙眼壳发酵产沼气主要集中在前 15 d,到 15 d 时累计的产气量已达总产气量的 80%以上,产气速率较快,甲烷品质较高。因此可初步设计实际沼气工程的水力滞留时间为 15 d。

(4)利用计算机软件 Origin 拟合出累积产气量随发酵时间的变化趋势曲线所遵循的方程, $Y = -206.71 + 292.88X - 6.52X^2 + 0.02X^3$,其相关系数为 0.994 2,证明了试验数据可

信度相对较高。

参考文献

[1] 吴妮妮,李雪华.龙眼化学成分及活性研究进展[J].海峡药学,2006,18(4):17-20.

[2] 廖娜.龙眼壳化学成分的研究[D].桂林:广西师范大学,2006.

[3] 肖更生,黄儒强,曾庆孝,等.龙眼核的营养成分[J].食品科技,2004,32(1):93-94.

[4] 邱松山,李颖,姜翠琴,等.龙眼加工废弃物的综合利用探讨[J].甘肃农业科技,2016(5):59-64.

[5] 熊俐,杨跃寰,曹新志,等.微生物发酵柱圆壳制取高水溶性膳食纤维的研究[J].中国酿造,2011,30(10):61-63.

[6] 王瑛.龙眼壳纤维制成可降解环保材料的研究[J].科技创新与应用,2017(34):171-172.

[7] 秦洁华,李雪华,肖庆,等.龙眼壳多糖含量的测定及其免疫活性研究[J].西北药学杂志,2010,25(2):110-112.

[8] 王志远.龙眼壳与龙眼核多酚的分离纯化、结构鉴定及抗氧化活性[D].厦门:厦门大学,2008.

[9] 许国芹,尹芳,张无敌,等.城市垃圾渗滤液厌氧消化试验研究[J].中国沼气,2017,35(5):20-24.

[10] 张无敌,宋洪川,尹芳,等.沼气发酵与综合利用[M].昆明:云南科技出版社,2003.

[11] 白娜,符征鸽,梅自力,等.茶渣沼气发酵潜力研究[J].中国沼气,2011,29(3):20-23.

[12] 李映娟,柳静,杨红,等.红毛丹果皮沼气发酵试验研究及果皮回收利用分析[J].安徽农业科学,2013,41(33):12984-12986,13041.

[13] 杨红,马煜,张无敌,等.康乃馨秸秆发酵产沼气潜力的试验研究[C]//2011 年中国沼气学会学术年会暨第八届理事会第二次会议论文集.昆明:《云南师范大学学报》编辑部,2011:82-84.

[14] 吉喜燕,林卫东,张无敌,等.勿忘我花杆发酵产沼气潜力的实验研究[J].新能源进展,2014,2(5):358-363.

[15] 李梦洁.玫瑰秸秆厌氧发酵产沼气特性试验研究[D].上海:东华大学,2017.

[16] 田菲.小麦颖壳厌氧发酵特性与产气潜力研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2012.

[17] 邵艳秋.花生壳和猪粪混合厌氧发酵特性研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2011.

[18] 刘伟伟,尹芳,张无敌.豌豆壳沼气发酵潜力的研究[J].云南师范大学学报,2005,25(6):28-30.

[19] 尹雯,茹菁宇,刘士清,等.蚕豆壳发酵产沼气潜力的研究[J].中国建设动态·阳光能源,2006(2):57-58.

[20] 施晨璐,李连华,孙永明.稻壳与玉米秆高温厌氧发酵制备生物燃气潜力研究[J].新能源进展,2014,2(4):264-269.

[21] 黄光红.豌豆荚壳饲喂泌乳奶牛的试验[J].上海畜牧兽医通讯,2013(3):20-21.

[22] 邹金飞.蚕豆壳窄行式栽培平菇技术[J].食用菌,2005(5):53.

[23] 李梦洁,顾平道,邵一心,等.沼液预处理对玫瑰秸秆厌氧发酵产气特性的影响[J].建筑热能通风空调,2017,36(9):37-41.

[24] 杨国峰,周建新,汪海峰,等.花生壳提取物的制备及其抗氧化与抗菌活性的研究进展[J].食品与发酵工业,2007,33(2):97-101.

[25] 何文修,张智亮,计建炳.稻壳生物质资源利用技术研究进展[J].化工进展,2016,35(5):1366-1376.

(上接第 152 页)

[17] 陈绍华.超声波法提取小口大枣枣皮红色素及其稳定性研究[J].食品科技,2011,36(10):203-207.

[18] WANG D Y,ZHAO Y,JIAO Y D,et al. Antioxidative and hepatoprotective effects of the polysaccharides from *Zizyphus jujube* cv. Shaanbeitanzao [J]. Carbohydrate polymers,2012,88(4):1453-1459.

[19] 游凤.红枣果皮功能成分提取、分离与纯化工艺的研究[D].北京:中国林业科学研究院,2014.

[20] 樊君,吕磊,尚红伟.大枣的研究与开发进展[J].食品科学,2003,24(4):161-163.

[21] 戴富才,赵娣,孙傲.大孔树脂对枣皮红色素的分离纯化[J].安徽农

业科学,2012,40(35):17298-17300.

[22] 李勇.大枣枣皮红色素的分离、生物活性及稳定性的研究[D].郑州:郑州大学,2013.

[23] 薛自萍,曹建康,姜微波.枣果皮中酚类物质提取工艺优化及抗氧化活性分析[J].农业工程学报,2009,25(S1):153-158.

[24] 王桐,石丽花,陈惠.枣皮中食用色素的提取工艺及其稳定性研究[J].中国食品添加剂,2006(5):72-76.

[25] 邹玉红,郭琳,寇小燕.枣皮红色素提取工艺的优化及稳定性研究[J].安徽农业科学,2012,40(25):12659-12661,12675.

[26] GUO C J,YANG J J,WEI J Y,et al. Antioxidant activities of peel,pulp and seed fractions of common fruits as determined by FRAP assay[J]. Nutrition research,2003,23(12):1719-1726.