

## 利用小桐子油厌氧发酵产沼气试验研究

苏有勇, 张陈, 李珍, CAMARA ZOUMANA, 魏志豪 (昆明理工大学农业与食品学院, 云南昆明 650500)

**摘要** 以小桐子油为原料, 在 $(40\pm 1)^\circ\text{C}$ 下进行厌氧发酵试验, 测定其产沼气性能。结果表明, 小桐子油厌氧发酵平均产气周期为 33 d, 两个阶段的小桐子油平均原料产气率为 286.62 mL/g, 平均池容产气率为  $0.73\text{ m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 。通过对发酵前后泥油热解特性分析, 验证了小桐子油中长链脂肪酸被分解为小分子脂肪酸。这说明以油脂为唯一碳源仍然可以进行沼气发酵, 为小桐子油的资源化利用开辟了一个有效途径。

**关键词** 小桐子油; 厌氧发酵; 沼气; 池容产气率

中图分类号 S216.4 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2021)16-0196-04

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2021.16.053



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

### Experimental Study on the Biogas Production by Anaerobic Fermentation of *Jatropha curcas* L. Oil

SU You-yong, ZHANG Chen, LI Zhen et al (Faculty of Agriculture and Food, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650500)

**Abstract** *Jatropha curcas* L. oil was taken as raw material to make the anaerobic fermentation at  $(40\pm 1)^\circ\text{C}$ , and the biogas production performance was studied. The results showed that the average biogas production cycle of *J. curcas* L. oil anaerobic fermentation was 33 days. The average biogas yield of *J. curcas* L. oil in two stages was 286.62 mL/g and the average volumetric biogas production rate was  $0.73\text{ m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ . By analyzing the pyrolysis characteristics of mud oil before and after fermentation, it was verified that the long-chain fatty acids in *J. curcas* L. oil were decomposed into small molecular fatty acids. This indicated that the biogas fermentation could still be carried out with oil as the sole carbon source, which opened up an effective way for the utilization of *J. curcas* L. oil as a resource.

**Key words** *Jatropha curcas* L. oil; Anaerobic fermentation; Biogas; Volumetric biogas production rate

小桐子(*Jatropha curcas* L.)为大戟科植物,常绿或落叶小乔木或灌木,又名麻疯树<sup>[1]</sup>,小桐子种仁含油率为 50%~80%<sup>[2]</sup>。利用小桐子油制备生物柴油技术已成为国内外的一个研究热点<sup>[3]</sup>,也是目前利用小桐子资源化处理的主要研究方向。小桐子油制备生物柴油过程中往往需要消耗大量能量,同时产生碱性废水,对反应设备具有较强腐蚀性。微生物利用油脂作为碳源和能源,在脂肪酶和其他多种酶的共同作用下将油水解成甘油和脂肪酸,最后分解为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4$ ,具有安全无毒、效率高、成本低、不产生二次污染且易繁衍驯化等优点<sup>[4]</sup>。以小桐子油为发酵原料进行厌氧发酵产生沼气。厌氧发酵产沼气是在厌氧条件下利用厌氧微生物分解有机物产生甲烷和二氧化碳的过程<sup>[5]</sup>。

目前以油脂类单独作为厌氧发酵产沼气原料的文献较少。施翔星等<sup>[6]</sup>在 $(23\pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下,采取批量发酵工艺研究了小桐子油枯发酵产沼气的潜力。吴桢芬等<sup>[7]</sup>以小桐子油饼为发酵原料,在常温下采用批量发酵工艺进行产沼气试验。Nallathambi<sup>[8]</sup>利用小桐子油分别制备生物柴油和产甲烷发现同等质量的小桐子油制备的生物柴油热量为  $90\text{ GJ}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$ ,而产生的甲烷热量可达  $97\text{ GJ}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$ 。这些文献都证实了小桐子油具有产沼气潜力,同时含油废水厌氧生物处理<sup>[9-10]</sup>过程为微生物代谢小桐子油提供了代谢机理和微生物种类。笔者以小桐子油作为产甲烷菌唯一碳源和能源,在厌氧条件下开展产沼气试验。笔者通过热重分析验证了小桐子油厌氧发酵产物种类,旨在为食用油加工过程中下脚料、餐饮废油以及非食用油厌氧发酵处理研究提供参

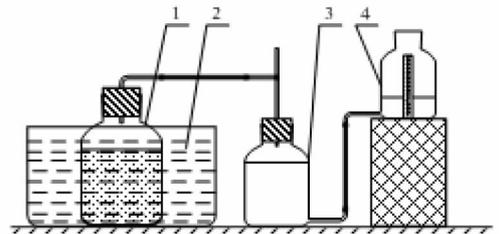
考依据。

#### 1 材料与方法

**1.1 试验材料** 以云南小桐子为原料,压榨提取小桐子油,其基本理化性质<sup>[11]</sup>如下:平均相对分子质量为 850~900,密度为  $0.912\text{ g}/\text{cm}^3$ ,酸值  $18.90\text{ mg}/\text{g}$ 。

接种物:取自正常沼气发酵池活性污泥,总固体(TS)含量为 13.59%,挥发性固体(VS)含量为 56.94%,pH 为 8.2。

**1.2 试验装置** 试验装置采用自制水压式发酵装置如图 1 所示,采用排水法测定沼气体积,以 500 mL 广口瓶为发酵瓶,集气瓶和集水瓶分别为 500 mL 的广口瓶和下口瓶。发酵瓶置于恒温水浴槽中,温度设定为 $(40\pm 1)^\circ\text{C}$ 。



注:1. 发酵瓶;2. 恒温水浴槽;3. 集气瓶;4. 计量瓶

Note: 1. Fermentation bottle; 2. Constant temperature water tank; 3. Gas cylinder; 4. Measuring bottle

图 1 沼气发酵装置示意

Fig.1 The biogas fermentation device

**1.3 试验方案** 试验发酵总体积 200 mL,接种物添加量为总发酵体积的 70%,原料 TS 添加量为总发酵体积的 12%,在 $(40\pm 1)^\circ\text{C}$ 下恒温批量发酵,具体配料表见表 1。试验设置 3 组平行,对照组添加相同体积的接种物,补加沼液至 200 mL。在第一周期产气停止后,在试验组添加 10 mL 小桐子油继续

基金项目 国家自然科学基金项目(51466004)。

作者简介 苏有勇(1969—),男,白族,云南昆明人,教授,博士,从事生物质能研究。

收稿日期 2020-12-06

厌氧发酵产沼气作为第二周期,以此验证仅以小桐子油作为碳源对沼气发酵的影响。

表 1 发酵料液的配制

Table 1 The preparation of fermentation liquid

组别 Group	接种物添加量 Inoculum addition//mL	原料 TS 添加量 Addition of raw material TS//%	原料添加量 Addition of raw material//mL	发酵体积 Fermentation volume//mL
试验组 Experimental group	140	12	60	200
对照组 Control group	140	0	0	200

## 1.4 测定指标与方法

**1.4.1 总固体(TS)含量和挥发性固体(VS)含量。**105℃烘干后测定总固体(TS)含量,550℃灼烧后测定挥发性固体(VS)含量。

**1.4.2 pH。**使用 pHS-3C 酸度计测定 pH。

**1.4.3 产气量。**利用排水集气法收集沼气,根据水的体积测量出沼气的产量。

**1.4.4 池容产气率。**根据沼气总产量、发酵总体积和发酵周期按照以下公式计算池容产气率 $[m^3/(m^3 \cdot d)]$ :

$$\text{池容产气率} = \frac{V_1}{V_2 \times t} \quad (1)$$

式中, $V_1$ 为沼气总产量,单位 $m^3$ ; $V_2$ 为发酵总体积,单位为 $m^3$ ; $t$ 为发酵周期,单位为d。

**1.4.5 甲烷含量。**第一周期利用沼气燃烧火焰光谱确定甲烷含量,第二周期采用 1904 型奥式气体分析仪测定甲烷和氢气含量,具体方法参考文献[12]。

**1.4.6 热重分析。**使用 DZ 3339 热重分析仪进行热重分析。以 15 mL/min 的氮气为保护气,设置升温速率为 20℃/min,将物料从室温上升到 550℃进行热重分析。使用 Origin 9 Pro 软件进行绘图。

## 2 结果与分析

**2.1 产气性能分析** 由图 2 可知,自厌氧发酵开始后产气量迅速增加,在第 3 天产气量达到峰值,产气量为 550 mL,此后产气量下降至 410 mL,此后第 6 天达到第 2 个峰值,产气量为 490 mL;从第 7 天开始,产气量稳步下降,直至不产气为止,累计产气量为 6 565 mL,原料产气率为 273.54 mL/g。第

二周期为 32 d,加入 10 mL 小桐子油后第 2 天产气量迅速增加,第 4 天达到产气峰值,峰值产气量为 120 mL。达到峰值后产气量逐渐下降,累计产气量为 1 460 mL,原料产气率为 365.08 mL。2 个厌氧发酵周期时间基本相同,且产气趋势趋于一致。这表明小桐子油进行厌氧发酵产沼气时,小桐子油的代谢过程一致,与原料特性相关。

第一周期厌氧发酵过程通过沼气燃烧火焰光谱估计沼气中的甲烷含量。产气第 3 天开始气体能点燃火焰呈淡蓝色,表明开始有少量甲烷产生;第 7 天开始火焰颜色加深呈明亮的蓝色,表明沼气中甲烷含量进一步增加。第二周期采用奥式气体分析仪对沼气成分进行分析,每 7 d 分析一次沼气成分,甲烷含量的变化趋势如图 2B 所示。由图 2B 可知,沼气中甲烷含量逐步增加,在第 21 天甲烷含量达到最大值(65.61%),随后甲烷含量略有下降。该试验利用小桐子油作为试验原料产沼气,沼气中甲烷的含量最高(65.61%),平均甲烷含量为 58.3%,略高于纤维素类原料发酵所产的甲烷含量<sup>[13]</sup>,能满足日常燃烧需求。

池容产气率是评估沼气工程发酵性能好坏的重要指标。根据试验数据,计算出第一周期池容产气率为 $0.99 m^3/(m^3 \cdot d)$ ,第二周期池容产气率为 $0.23 m^3/(m^3 \cdot d)$ 。2 个周期的平均池容产气率为 $0.73 m^3/(m^3 \cdot d)$ ,高于一般原料厌氧发酵的池容产气率<sup>[14-15]</sup>。第一周期的池容产气率接近沼气工程规模分类中的特大型或大型沼气工程所设的池容产气率的下限 $[1.0 m^3/(m^3 \cdot d)]$ <sup>[16]</sup>,说明利用小桐子油用做沼气发酵原料具有广阔的应用前景。

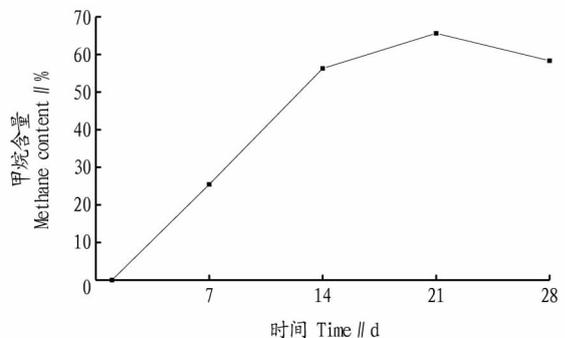
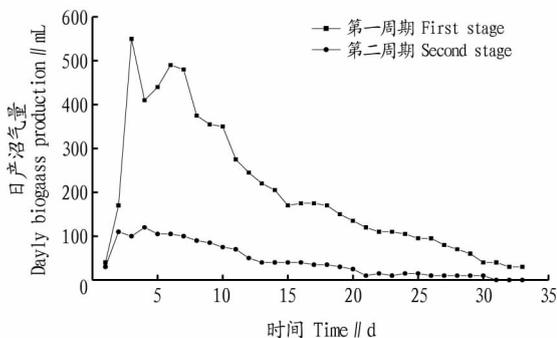


图 2 日产沼气和甲烷含量

Fig.2 Daily biogas production and methane content

**2.2 原料理论产气潜力分析** 小桐子油原料理论产气潜力用巴斯维尔(Buwell)公式<sup>[17]</sup>计算:

$$C_n H_a O_b + \left(n \frac{a}{4} - \frac{b}{2}\right) H_2 O = \left(\frac{n}{2} - \frac{a}{8} + \frac{b}{4}\right) CO_2 + \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4}\right) H_2$$

$$\frac{b}{4})\text{CH}_4 \quad (2)$$

依据有机物组成产量,直接计算出原料理论产气潜力。该试验以小桐子油为原料中温厌氧发酵产沼气,小桐子油脂脂肪酸组成及其相对含量<sup>[3]</sup>如表2所示。根据巴斯维尔公式可直接计算出小桐子油理论产气潜力为436~462 mL/g。该试验2个阶段的平均原料产气率为286.62 mL/g。依据茹征微等<sup>[18]</sup>和邵希豪等<sup>[19]</sup>的方法,实际原料产气率会偏低。一部分原料用于菌体自身生产所需,一部分会因为实际测定条件和标准状态下有区别导致偏差。该试验的产气量和理论产气量有较大差距,排除不可控因素,还有一定增长空间,最佳产气工艺条件还需进一步试验探究。驯化能高效分解脂肪酸厌氧发酵产生沼气的菌种亟待解决,同时探索长链脂肪酸在厌氧条件下分解代谢途径有助于提高实际产气潜力。

表2 小桐子油脂脂肪酸的组成及相对含量

Table 2 Fatty acid composition and relative content of *J. curcas* L. oil

脂肪酸 Fatty acid	化学式 Chemical formula	相对含量 Relative content/%
亚油酸 Linoleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	36.5
油酸 Oleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	46.6
棕榈酸 Palmitic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	9.8
硬脂酸 Stearic acid	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	5.6

**2.3 发酵前后物料热解特性分析** 小桐子油及发酵前后油泥在20 °C/min升温速率下的热重(TG)曲线和微商热重(DTG)曲线见图3。小桐子油发酵前后油泥热解曲线特征参数见表3。从图3可以看出,小桐子油的热解在一个失重峰,而发酵前后油泥的热解均存在2个失重峰。

小桐子油含水率低沸点杂质含量均极低,当温度低于320 °C时,没有明显的失重。320.0~489.9 °C存在一个剧烈的失重阶段,该温度区间主要由于油酸、棕榈酸、亚油酸相继挥

发形成一个明显的失重阶段。随着温度升高至550 °C,该温度区间小桐子油失重率很小,主要成分已经挥发,最后剩下不挥发固体物质。

发酵前泥油中接种物中存在水分等小分子化合物,因此在第一个失重峰出现在96.8~159.6 °C,峰值温度为125.7 °C,该温度区间内主要由于水分及无机物的挥发形成的失重峰。温度从159.6 °C上升至280.5 °C的过程中时,由于小分子化合物挥发成分完全挥发,而此时温度还没有达到小桐子油的挥发温度,因此该温度区间失重率极小。随着温度的逐步升高小桐子油开始挥发,并形成了第2个明显的失重峰,此时温度区间为280.5~489.6 °C。接种物中可能存在少量高沸点物质,导致混合后泥油的第二个失重峰起始温度低于小桐子油失重起始温度。混合后小桐子油失重峰值温度也偏低,但相差不大,表明第二失重峰的出现主要是小桐子油挥发造成。同时,第二个失重峰的失重率是第一个失重峰的3倍,说明混合后的泥油小桐子油质量占主要成分,也有可能是混合不均匀,取样部分小桐子油含量高于接种物固体含量。

发酵后泥油成分复杂,热解过程中先后出现一个大的失重峰和一个小的失重峰。第一个剧烈失重峰出现在60.5~221.7 °C,该温度区间峰值温度在113.4 °C,表明此温度区间挥发的物质以甲酸、乙酸及水分为主,还有少量丙酸、丁酸等脂肪酸在120~220 °C内挥发。随着温度的继续增加,在221.7~494.7 °C温度区间内出现了第二个失重峰。温度达到221.7 °C后,失重速率明显放缓,最大失重速率仅为2.036 7%/min,该温度区间内温度跨度长,平均失重速率小,说明在第二失重区间内存在物质种类多含量少。发酵过程中小桐子油被分解成多种脂肪酸,且以小分子脂肪酸为主。对比厌氧发酵前后泥油失重峰出现温度范围及失重率的大小,可推断出在厌氧条件下微生物将小桐子油中高分子长链脂肪酸在分解成小分子低沸点的脂肪酸。

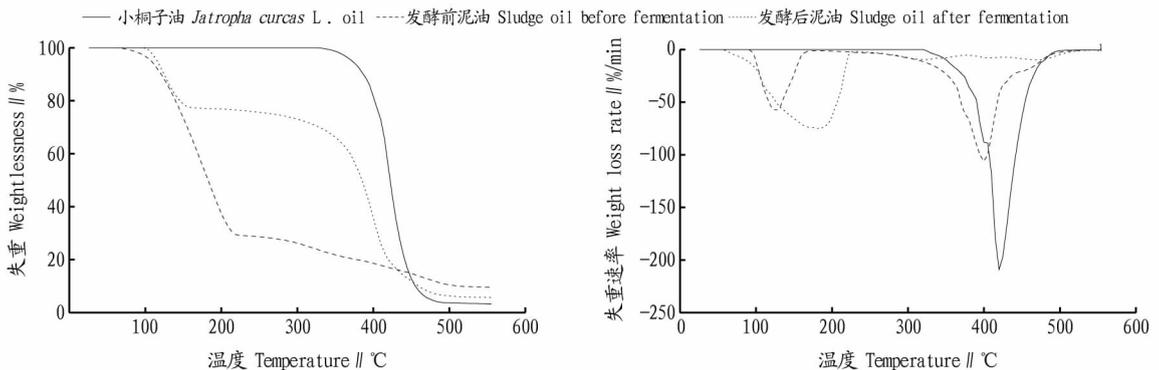


图3 小桐子油及发酵前后油泥的TG与DTG曲线

Fig.3 TG and DTG curves of *J. curcas* L. oil and sludge before and after fermentation

### 3 结论

该试验通过对小桐子油中温条件下厌氧发酵产沼气,得到以下结论:

(1) 日产沼气量基本符合一般原料的产气规律,平均产气周期为33 d;池容产气率为0.99 m<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>·d),接近大型沼

气工程的池容产气率,而原料产气潜力略低于理论值,在发酵条件优化上还需要进一步摸索。

(2) 日产甲烷含量前期呈现逐渐递增趋势,后期略有下降,平均甲烷含量58.3%,最高甲烷含量达到65.6%,达到正常燃烧标准。

表 3 热解曲线的特征参数

Table 3 Characteristic parameters of thermal decomposition curve

样品 Sample	热解阶段 Thermal decomposition stages	温度区间 Temperature range// $^{\circ}\text{C}$	峰值温度 Peak temperature// $^{\circ}\text{C}$	最大失重速率 Maximum weight loss rate//%/min	失重 Weightlessness//%
小桐子油 <i>J.curcas</i> L. oil	第一阶段	325.4~489.9	415.1	51.876 0	96.15
发酵前泥油 Sludge oil before fermentation	第一阶段	96.8~159.6	125.7	14.592 5	22.10
	第二阶段	280.5~489.6	404.8	21.564 5	67.44
发酵后泥油 Sludge oil after fermentation	第一阶段	60.5~221.7	113.4	26.139 6	68.76
	第二阶段	221.7~494.7	459.8	2.036 7	16.96

(3) 小桐子油发酵前后泥油热解特性分析表明,在厌氧条件下小桐子油中高分子脂肪酸被分解成以甲酸和乙酸为主的小分子脂肪酸。

### 参考文献

[1] 李一哲,李法社,包桂蓉,等.小桐子及其油脂的理化特性分析[J].中国油脂,2013,38(3):87-89.

[2] 张琳叶,李志业,魏光涛,等.高酸值麻疯树籽油制备生物柴油的杂多酸催化预酯化研究[J].中国油脂,2014,39(2):63-66.

[3] 崔锡红,张尚勇,赵光辉,等.小桐子油理化性质及脂肪酸组成分析[J].石油化工,2012,41(S1):885-887.

[4] 徐婷婷.油脂降解菌的筛选及降解条件的研究[D].西安:陕西科技大学,2011.

[5] 石利军,黄淼,刘慧芬,等.干物质浓度对牛粪秸秆厌氧发酵产沼气的的影响[J].农机化研究,2013,35(8):208-211.

[6] 施翔星,谢建,黄遵锡,等.小桐子油厌氧消化产气潜力研究[J].可再生能源,2009,27(3):81-83,97.

[7] 吴桢芬,苏有勇,孔琳.小桐子油饼发酵产沼气潜力的试验研究[J].云南师范大学学报,2011,31(增刊):107-109.

[8] NALLATHAMBI GUNASEELAN V. Biomass estimates, characteristics, biochemical methane potential, kinetics and energy flow from *Jatropha cur-*

*cus* on dry lands[J].Biomass and bioenergy,2009,33(4):589-596.

[9] 刘精今,陈竹新.植物油脂废水预处理技术[J].中国油脂,2001,26(3):9-10.

[10] 闫亚娟,秦广雍,李宗义,等.油脂废水的生物处理研究进展[J].环境科学与技术,2007,30(10):86-89.

[11] 罗福强,王子玉,梁昱,等.作为燃油的小桐子油的物化性质及黏温特性[J].农业工程学报,2010,26(5):227-231.

[12] 苏有勇.沼气发酵检测技术[M].北京:冶金工业出版社,2011.

[13] 李军,杨洪旭,刘强.稻秆组合预处理沼气干发酵试验[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2013,29(2):344-348.

[14] 任海伟,王宇杰,李金平,等.温度对蔬菜垃圾与猪粪混合消化产沼气特性的影响[J].太阳能学报,2018,39(8):2088-2095.

[15] 魏本平,陈闯,卢秀红,等.醋糟干发酵产沼气潜力研究[J].中国沼气,2012,30(3):30-33.

[16] 中华人民共和国农业部.沼气工程规模分类:NY/T 667—2011[S].北京:中国农业出版社,2011.

[17] 杜静,严少华,常志州,等.太湖蓝藻产沼气潜力及复合折流板反应器(ABR)工艺中试[J].江苏农业学报,2008,24(6):948-953.

[18] 茹征微,彭武厚.有机物产甲烷量的计算和测定[J].太阳能学报,1983,4(4):363-368.

[19] 邵希豪,徐建华.沼气发酵工艺中的几个计算问题[J].江西省科学院院刊,1983,1(1):54-61.

(上接第 195 页)

RSD 为 4.1%~7.6%。

**2.5 样品分析** 按该试验方法对唐山地区超市、农贸市场采集到的 30 批虾样品进行筛查检测分析,结果发现均未检出该研究的 38 种农药。

### 3 小结

该研究建立了超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF)测定虾肉样品中 38 种农药残留的快速筛查方法,其前处理过程简单、快速、通量大、准确性高。UPLC-Q-TOF法在虾肉样品中农药残留快速筛查检测方面有明显优势,可一次分析出数百种不同目标化合物,在农药残留筛查领域值得深入研究。

### 参考文献

[1] 李建科.食品毒理学[M].北京:中国计量出版社,2007:277-283.

[2] RAGNARSDOTTIR K V.Environmental fate and toxicology of organophosphate pesticides[J].J Geol Soc,2000,157(4):859-876.

[3] 徐佳艳,彭自然,和庆,等.长三角地区池塘养殖水产品体内农药类污染

与食用风险评价[J].生态毒理学报,2017,12(3):485-495.

[4] 高平,黄国方,谢晓琳,等.水产品中有机磷农药残留分析方法研究进展[J].广东农业科学,2014,41(15):83-88.

[5] 王耀,刘少彬,谢翠美,等.加速溶剂萃取凝胶渗透色谱/固相萃取净化气相色谱质谱法测定咸鱼中有机磷农药残留[J].分析化学,2011,39(1):67-71.

[6] 赵李娜.珠三角河网水环境中 7 种拟除虫菊酯类农药残留及风险评价研究[D].上海:上海海洋大学,2014.

[7] 余霞奎,王晓娟,王贤波,等.气相色谱法测定水产品中 10 种有机磷农药残留研究[J].安徽农业科学,2014,42(24):8165-8166.

[8] 孙晓杰,郭萌萌,孙伟红,等.QuEChERS 在线凝胶色谱-气相色谱/质谱快速检测水产品中农药多残留[J].分析科学学报,2014,30(6):868-872.

[9] 孟祥龙,夏梦,张青,等.气相色谱串联质谱法检测水产品中有机氯和菊酯农药残留[J].食品研究与开发,2019,40(16):153-158.

[10] 陈湘艺,李小玲,黄华伟,等.气相色谱法测定养殖水体及水产品组织中的拟除虫菊酯[J].安徽农业科学,2015,43(14):96-98,114.

[11] 田良良,史永富,王媛,等.气相色谱法测定虾中有机氯农药和多氯联苯残留量[J].分析试验室,2014,33(9):1043-1046.

[12] 宋鑫,杭宇宇,王芹,等.全自动 GPC-SPE 联合净化气相色谱-质谱检测小龙虾中有机氯类农药残留[J].分析测试学报,2016,35(5):539-544.