

王禹霄飞,孙云博,曲 威. 温和湿热条件下碱预处理对玉米秸秆厌氧发酵的影响[J]. 江苏农业科学,2020,48(5):236-243.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.05.047

# 温和湿热条件下碱预处理对玉米秸秆厌氧发酵的影响

王禹霄飞,孙云博,曲 威

(中国农业大学烟台研究院,山东烟台 264670)

**摘要:**为了考察温和湿热条件下碱预处理对玉米秸秆的理化特性和厌氧发酵产甲烷的影响,以干黄玉米秸秆为原料,利用不同碱预处理剂,80 ℃条件下处理 24 h,通过分析玉米秸秆处理前后理化特性以及厌氧发酵产气特性和发酵出料理化性质,比较 4 种碱预处理剂的处理效果。结果表明,温和湿热条件下用碱预处理的玉米秸秆的木质素、纤维素和半纤维素含量均显著降低,浸提液 pH 值略有下降,而化学需氧量(COD)和总脂肪酸(TVFA)含量明显提高,单位总固体(TS)产气量和甲烷含量有所提高,且出料中有机物和固体物含量明显下降。温和湿热条件下,6% KOH 溶液对木质纤维素的溶解效果最好,木质素含量下降 67.04%,半纤维素含量下降 76.86%;4% 氨水溶液发酵产气效果最好,单位 TS 产气量可达到 125.25 mL/g。

**关键词:**温和湿热;碱;秸秆;厌氧发酵;预处理

**中图分类号:**S188<sup>+</sup>.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2020)05-0236-07

我国是人口大国,对能源的需求量十分巨大,随着化石能源的日益枯竭,研究人员正积极探索新的能源来补充传统能源。沼气是有机物经厌氧微生物作用产生的可燃性气体,沼气的抗爆性能好,燃烧热值较高,因此可以作为动力燃料使用<sup>[1]</sup>。同时我国也是农业大国,因此充足的秸秆资源为厌氧发酵产沼气提供了充足的原料。2000—2009 年,我国农村用户沼气池从 848 万户发展到 3 507 万户,年均增长率高达 17.1%,沼气占农村生活能源的比例由 2000 年的 0.4% 上升到 2009 年的 1.9%<sup>[2]</sup>,可见我国的沼气发展潜力巨大,前景广阔。

农作物秸秆的主要成分是纤维素、半纤维素和木质素,这 3 种成分均可作为工业聚合物的新型原料,取代石化资源,制造绿色产品<sup>[3]</sup>。直接将秸秆用于沼气发酵存在处理程度低、发酵速度慢等弊端。Mata-Alvarez 等研究发现,秸秆厌氧发酵中的限速步骤是其水解过程,只有提高水解速度才能提高沼气厌氧发酵的效率<sup>[4]</sup>。木质素是限制秸秆水解速率的最主要因素,去除木质素成分可显著促进

生物质转化为燃料或高附加值化学品<sup>[5]</sup>。现在常用的处理方法有化学处理法、物理处理法和生物处理法<sup>[6]</sup>。黎雪等采用有机溶剂预处理麦秆时发现,5% 丙酮处理秸秆后产气量增加了 81%,5% 甲醇处理后甲烷含量达到 68%<sup>[7]</sup>;闰志英等采用复合菌剂预处理秸秆时,发现秸秆中的总有机碳(TOC)降解率和纤维素降解率分别提高了 136.32%、47.68%,产气量提高了 29.54%<sup>[8]</sup>;裴培等在中温条件下经物理预处理后发现香蕉秸秆的日产气量和产气总量均有提高<sup>[9]</sup>;Pellera 等采用不同的化学物质处理秸秆,发现柠檬酸(H<sub>3</sub>Cit)、过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)和乙醇(EtOH)对木质纤维素等物质的处理效果较好,且化学预处理效果更好<sup>[10]</sup>;Sewsynker-Sukai 等使用碱和金属盐对玉米穗轴进行预处理,发现 14.02% Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O、3.65% ZnCl<sub>2</sub> 和 5% 固液比处理可以去除 63.61% 的木质素<sup>[11]</sup>。此外,覃锦程等在使用离子液体预处理水稻秸秆时结合瞬间弹射蒸汽爆破(ICSE),发现 ICSE 的使用提升了离子液体的预处理效果,酶解糖收率比单纯使用离子液体升高了 14.83%([Emim]Ac)、13.14%([Emim]Cl)<sup>[12]</sup>;王洋等采用超声波辅助温和碱/氧化法对小麦秸秆进行预处理,发现在 NaOH 浓度 54%、超声功率 1 160 W、超声时间 50 min、初始水浴温度 78.94 ℃条件下,秸秆中木质素相对含量下降了 54.16%<sup>[13]</sup>。但是上述方法普遍存在成本高、去除慢、设备要求高等诸多问题。可见,找到一种便捷高效的秸秆预

收稿日期:2019-05-26

基金项目:山东省烟台市科技发展计划(编号:2017ZH097);中国农业大学烟台研究院校内科研基金(编号:YT201702)。

作者简介:王禹霄飞(1998—),男,山东济宁人,主要从事农业废弃物资源化利用研究。E-mail:15963750127@163.com。

通信作者:曲 威,博士,助理研究员,主要从事生物质能源研究。E-mail:quwei0506@163.com。

处理方法用于厌氧发酵,将大大提高秸秆等农业废弃物的处理和利用效率。

碱处理是一种成熟且便捷的处理方法,但是与其他溶剂类的处理相似,碱处理同样存在物料颗粒的阻碍问题。大粒径的物料内部拥有较大的空间位阻,阻碍液体与物料的有效接触<sup>[12]</sup>。单纯使用碱溶液处理大粒度的物料,组分分离的效果并不好。一般而言,处理环境越严苛,去除木质纤维素等大粒径物质的效果越好、速度越快,对有效发酵物料的空间位阻更小,相应消耗的能源更多,设备和技术的要求也更高。此外,热处理和水泡处理也是一种简单实用的处理方法。杜静等研究发现,温和湿热环境可以显著提高去除木质素的程度,同时消耗的能源较少,要求的技术条件也相对简单<sup>[13]</sup>。所谓温和湿热预处理,是与常规湿热预处理条件相对应

的,即预处理温度低于常规湿热处理,一般温度小于 150 ℃,并且在常压条件下进行。本研究拟采用温和湿热条件配合碱性处理剂对秸秆进行预处理,提高秸秆厌氧发酵产甲烷效率。

1 材料与方法

1.1 试验材料

玉米秸秆取自中国农业大学烟台研究院试验基地(121.5°E、37.4°N),秸秆在地里自然风干,整体呈暗黄色。用剪刀将玉米秸秆连同叶子剪成小段并放入粉碎机中,将玉米秸秆打碎成 3~5 mm 的颗粒,装于透明密封袋中保存待用。厌氧发酵接种物为笔者所在实验室正常运转的沼气发酵罐新鲜出料。试验材料理化性质见表 1。

表 1 试验材料理化性质

原料	总固体含量(TS) (%)	C 含量 (%)	N 含量 (%)	纤维素含量 (%)	半纤维素含量 (%)	木质素含量 (%)	木质纤维质总量 (%)	pH 值
接种物	6.6	1.75	0.43					8.12
玉米秸秆	93.2	36.90	0.30	42.68	13.46	25.17	81.31	

1.2 温和湿热碱预处理

试验采用 4 种碱,分别为 NaOH、KOH、Ca(OH)<sub>2</sub> 和氨水,每种碱均采用 2%、4%、6% 3 个浓度梯度。将干黄玉米秸秆粉末与碱性物质相混合装于三角瓶中,加入蒸馏水并搅拌均匀,使整体的含水量维持在 90%。所有处理均设 3 个重复,将所有处理组置于 80 ℃ 水浴锅内 24 h,随后测定其木质素、纤维素、半纤维素含量。再取少量糊状浸泡液用蒸馏水稀释至 10 倍,200 r/min 振荡 30 min,定性滤纸过滤,测定化学需氧量(COD)和总脂肪酸(TVFA)含量。

1.3 厌氧发酵试验

采用预处理后的玉米秸秆为发酵底物,用稀盐酸将发酵底物的 pH 值调节至 7,取干物质质量为 16 g 玉米秸秆放于 500 mL 发酵瓶中,加入 200 mL 新鲜沼液,最后加入蒸馏水使整个发酵体积达到 400 mL(TS=4%)。产气储存于集气袋中,每天用刻度注射器计量其产气总量,每间隔一定时间测定其甲烷含量。整个发酵时间持续 14 d,最后比较每个发酵瓶中秸秆的 TS 产气总量、产气速率和产甲烷浓度,厌氧发酵结束后测定出料中 COD 值、TVFA 含量及 TS 值。

1.4 测试指标

TS 值是在 110 ℃ 条件下烘至恒质量,采用差重法测定;pH 值采用酸度计测定;纤维素和木质素含量采用 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 氧化法测定,半纤维素含量采用铜碘法测定;总 C 含量采用 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 氧化法测定;总 N 含量采用凯氏定氮法测定;甲烷产生量用集气袋收集,并用刻度注射器测量,之后再储存于集气袋内;甲烷浓度采用气体成分分析仪进行测定;COD 值参照 GB 11914—1989《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》进行测定<sup>[14]</sup>;TVFA 含量参照 Q/YZJ10-03-02—2000《挥发酸 VFA 测定》进行测定。

2 结果与分析

2.1 温和湿热条件下碱性物质处理对玉米秸秆理化特性的影响

2.1.1 湿和热碱处理后秸秆理化成分分析 如表 2 所示,各处理组的木质素含量、半纤维素含量、纤维素含量和木质纤维质总量均有不同程度下降,且均与对照组差异极显著(P<0.01)。其中 2% NaOH、6% KOH、6% Ca(OH)<sub>2</sub> 以及 6% 氨水溶液在各处理组中对木质纤维质的溶解效果较好,2%

KOH、较低浓度的氨水和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液以及高浓度的 NaOH 溶液对木质纤维质的溶解效果稍差,表明温和湿热条件下碱溶液浓度对溶解木质纤维质的影响很大,且浓度与碱种类之间存在某种相互作用关系。

温和湿热条件下,各种碱溶液在不同浓度下对木质素的去除均存在极显著差异( $P < 0.01$ ),表明木质素的去除受浓度因素影响较大。2% 与 6% NaOH 溶液、2% 与 4% KOH 溶液、4% 与 6% 氨水以及各浓度组的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液之间对半纤维素的去除没有显著差异,说明碱溶液的浓度因素对半纤维素去除作用的影响不如木质素明显,且与碱种类有较大关系。其中,NaOH 溶液的浓度因素与半纤维素去除作用没有明显相关性,低浓度水平下的 KOH 溶液、高浓度水平下的氨水和 2% ~6% 浓度水平下的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液的浓度因素对半纤维素的去除没有明显影响。此外,4% 与 6% NaOH 溶液之间、4% 与 6% KOH 溶液之间以及 4% 与 6% 氨水之间对于纤维素的去除均没有显著差异,而各浓度组的

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液对于纤维素的去除存在极显著差异( $P < 0.01$ )。说明温和湿热条件下,高浓度水平下 NaOH 溶液、KOH 溶液和氨水浓度因素对纤维素的去除没有显著影响,而在 2% ~6% 浓度水平下的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液浓度因素对半纤维素的去除有极大影响。

所有处理组中,6% KOH 溶液去木质素效果最好,木质素含量下降 67.04%,而且该处理组的半纤维素含量下降 76.86%,在各处理组中也最高。2% NaOH 溶液去纤维素作用最显著,纤维素含量下降 52.05%。此外,2% ~6% 氨水对木质素的去除作用也比较明显,但对半纤维素的溶解效果一般。

以上研究结果表明,温和湿热条件下用碱性物质处理玉米秸秆,对其木质纤维素结构有破坏作用,对木质素和半纤维素的溶出作用十分显著,有利于微生物对生物质的进一步水解和发酵。并且浓度对于温和湿热条件下碱溶液对木质纤维质的溶出作用有一定影响,且其影响根据碱溶液和木质纤维质种类差异而略有不同。

表 2 温和湿热碱处理后的秸秆中木质纤维素含量

碱的名称	浓度 (%)	木质素含量 (%)	半纤维素含量 (%)	纤维素含量 (%)	木质纤维质总量 (%)
NaOH	2	11.48 ± 0.94FGg	4.34 ± 1.00Dd	20.45 ± 0.77Gh	36.27 ± 2.50Gh
	4	20.74 ± 0.60CDc	6.86 ± 0.18BCc	25.84 ± 0.47Ef	53.45 ± 0.63Dde
	6	27.85 ± 0.68Aa	4.36 ± 0.06Dd	25.94 ± 0.13Ef	58.15 ± 0.71Cc
KOH	2	21.21 ± 1.05Cc	6.38 ± 0.54Cc	34.64 ± 0.58Bb	62.18 ± 0.98Bb
	4	19.11 ± 0.30Dd	4.11 ± 0.29DEc	25.72 ± 1.22Ef	48.94 ± 1.71Ef
	6	8.31 ± 0.54Gh	3.11 ± 0.07Ed	24.81 ± 0.26EFF	36.23 ± 0.85Gh
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	2	20.07 ± 0.69CDed	6.60 ± 0.09BCc	28.06 ± 1.13De	54.74 ± 1.80Dd
	4	15.73 ± 0.50Ee	6.20 ± 0.33Cc	30.26 ± 0.28Cd	52.19 ± 0.71DEe
	6	12.93 ± 1.03Ffg	6.32 ± 0.14Cc	22.99 ± 0.39Fg	42.24 ± 0.79Fg
氨水	2	17.90 ± 1.61Dd	7.78 ± 1.18Bb	33.13 ± 1.60BCc	58.81 ± 2.59BCc
	4	14.01 ± 1.60EFF	6.46 ± 0.68Cc	31.20 ± 0.98Cd	51.68 ± 1.81DEe
	6	10.00 ± 0.49Gg	7.06 ± 0.14BCbc	31.57 ± 1.15Cd	48.64 ± 1.42Ef
对照组		25.21 ± 0.05Bb	13.44 ± 0.14Aa	42.65 ± 0.05Aa	81.30 ± 0.05Aa

注:同列数据后标有不同小写字母、大写字母分别表示处理间差异显著( $P < 0.05$ )、极显著( $P < 0.01$ )。表 3 同。

2.1.2 湿和热碱处理后浸提液成分分析 如表 3 所示,经过湿和热碱处理后,所有玉米秸秆浸提液的 COD 值和 TVFA 含量与对照组均有极显著差异( $P < 0.01$ ),说明各种有机物在经过预处理后大量溶出,增加了发酵沼液中可溶性有机物料含量,进而提高发酵速度和物料转化效率。

所有处理组中,6% KOH 溶液和 6% 氨水处理的秸秆浸提液有较大的 COD 值和 TVFA 含量,COD 值分别提高 199.65%、97.02%,TVFA 含量分别提

高 268.98%、235.19%,说明高浓度的碱溶液对秸秆中难溶性物料有更好的破坏和溶解作用。此外,2% NaOH 溶液对有机物料的溶解作用也较好,COD 值和 TVFA 含量分别提高 177.03%、209.93%。值得注意的是,高浓度的 NaOH 溶液反而表现出较差的溶解作用,说明高浓度的  $\text{Na}^+$  抑制了木质纤维质等物质的溶解。

2.2 湿热碱预处理对玉米秸秆厌氧的影响  
2.2.1 湿热碱预处理对玉米秸秆厌氧发酵产沼气

表 3 温和湿热碱处理后秸秆浸提液化学特性

碱的名称	浓度 (%)	COD (mg/L)	TVFA 含量 (mg/L)
NaOH	2	27 154 ± 899Ab	905.47 ± 3.91Bb
	4	17 790 ± 1 760Cd	774.96 ± 32.32Ccd
	6	12 654 ± 771Df	578.40 ± 29.37De
KOH	2	13 279 ± 409Df	686.39 ± 19.17CDd
	4	19 390 ± 1 164BCcd	774.68 ± 26.72Ccd
	6	29 372 ± 712Aa	1 077.98 ± 173.86Aa
Ca(OH) <sub>2</sub>	2	14 618 ± 1 817Def	681.53 ± 29.12CDd
	4	15 450 ± 1 193CDe	712.75 ± 9.64Ccd
	6	20 316 ± 662Bc	988.40 ± 32.17ABb
氨水	2	15 516 ± 720CDe	672.02 ± 7.67CDd
	4	17 144 ± 489Cde	785.86 ± 25.52BCc
	6	19 312 ± 1 293BCcd	979.25 ± 26.27ABb
对照组		9 802 ± 23Eg	292.15 ± 11.69Ef

速率的影响 从图 1 可以看出,所有试验组产气曲线均符合产气过程中的“三段”产气模式,先出现一个较大的产气峰值,这是由于产酸阶段好养细菌分解有机酸产生 H<sub>2</sub> 和大量 CO<sub>2</sub>;随后产气量回落,这可能是由于有机酸被逐渐分解,产气逐渐下降;之后,产气量又逐渐上升,这符合厌氧细菌繁殖规律,厌氧细菌分解秸秆中的有机物产生沼气;最后随着菌群繁殖过多,发酵料液中有机质减少,菌群产气出现抑制,产气量逐渐减少。

使用 NaOH 预处理时,2%与 6% NaOH 预处理组产气启动快、峰值大,产气的时间也较短,而 4% NaOH 预处理的产气速率与对照组差异不大。使用 KOH 预处理时,各浓度组产气速率均高于对照组,其产气峰值和产气速率均在 2%~6% 范围内随浓度的增加而升高,而其产气峰值的出现时间则随着浓度升高而提前,这可能与木质素和半纤维素随浓度的提升而被溶液溶解有关。使用 Ca(OH)<sub>2</sub> 预处理时,各浓度处理的产气峰值和产气速率均高于对照组,且随浓度升高而升高,这一趋势与木质素和半纤维素的减少相吻合,说明木质素与半纤维素含量与厌氧发酵的产气量可能有较大的相关性。使用氨水预处理时,各浓度的产气峰值和产气速率均高于对照组,除了氨水对木质素和半纤维素的溶解作用,还与其溶液中 C/N 比降低有关。C/N 比太高发酵初期会出现酸化现象,以 C/N 比 25:1 的产气效果最好<sup>[14]</sup>。但各浓度之间的产气峰值和产气速率并没有很大差异,这可能与氨水的弱碱性有关,到达一定浓度后氨水碱性不再增加,对有机物料的溶出效率降低,且 C/N 比降低到一定程度后还可能会增加 C 元素的消耗,减少产气量。

2.2.2 湿热碱预处理对玉米秸秆厌氧发酵单位 TS 产量的影响 经过温和湿热碱处理的秸秆在厌氧

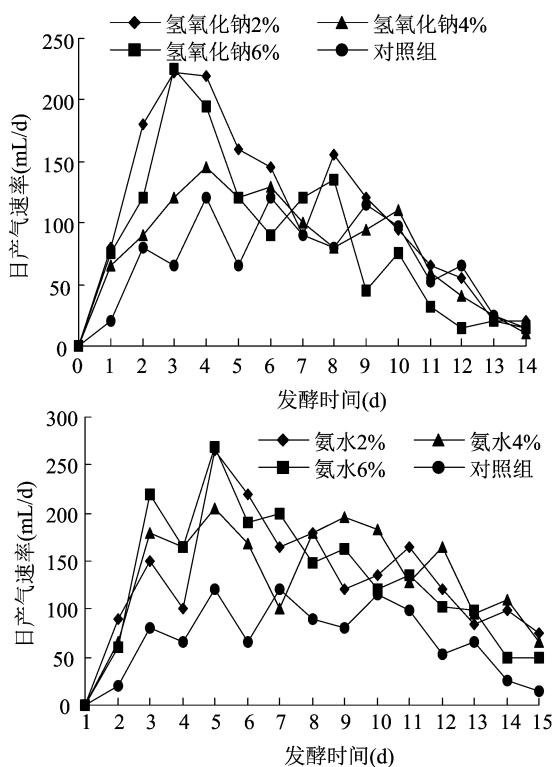
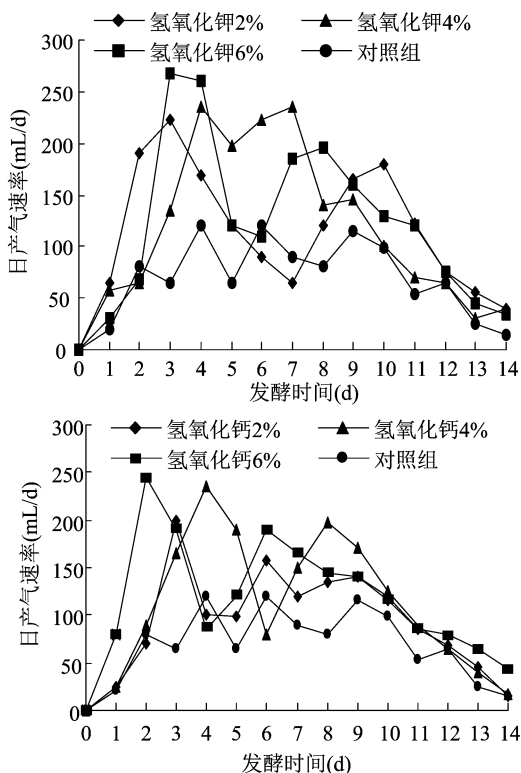


图1 温和和热碱预处理对厌氧发酵产沼气速率的影响

发酵中均得到了更大的 TS 产气率(图 2),说明温和湿热碱处理对秸秆与发酵物料中有效物质的接触有促进作用。

2%~6% 氨水预处理的玉米秸秆均表现出较好的单位 TS 产气率,4% 浓度氨水处理后的玉米秸秆单位 TS 产气率最大,达到 125.25 mL/g,这是由于氨水对木质素和半纤维素的溶出作用较好,木质素与半纤维素被转化为底物,增加了发酵接触面积和可发酵物的总量。此外,氨水能够降低物料的 C/N 比,进而促进微生物生长,提高有机物料的利用率。

高浓度(4% 和 6%)的 NaOH 溶液对秸秆的 TS 产气率增进作用较小,这可能是因为  $\text{Na}^+$  对微生物

生长存在抑制作用,导致厌氧发酵效果下降。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  在各浓度组的处理增产作用都相对较小,这可能与  $\text{Ca}^{2+}$  对微生物生长的抑制作用有关。华玉涛等通过研究  $\text{Ca}^{2+}$  对热带假丝酵母 CT1-12 细胞生长的影响发现, $\text{Ca}^{2+}$  浓度过高(高于 0.1 mol/L)会对微生物细胞生长起抑制作用<sup>[15]</sup>。

KOH 处理组的 TS 产气率较高,且随着浓度增大而增大,在 6% 浓度时可达 112.56 mL/g 的产气量。一方面是因为 KOH 对木质纤维素等物质的溶解性较好,可溶物料占比增大;另一方面可能与  $\text{K}^+$  对微生物细胞活性的促进作用有关。

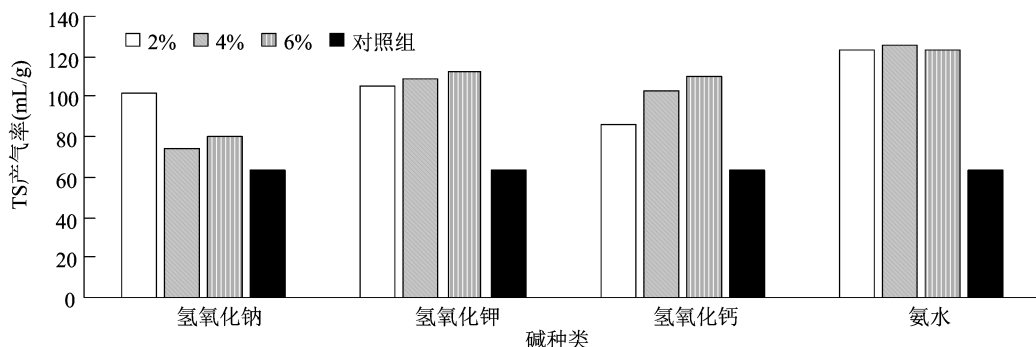


图2 湿和热碱预处理对玉米厌氧发酵单位 TS 产量的影响

2.2.3 湿和热碱预处理对玉米秸秆厌氧发酵产沼气中甲烷含量的影响 由图 3 可知,各组的甲烷含量变化趋势相同,发酵开始时甲烷浓度较高,随后立即下降到最低值,此时时间点基本与第 1 个产气高峰相吻合,这是由于有氧发酵产生的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  较多,同时好氧菌群与产甲烷的厌氧菌群争夺发酵底物和发酵空间,使得  $\text{CH}_4$  浓度被动下降。随着发酵时间的推移,沼气中甲烷浓度又逐渐升高,并达到最大值,此时时间点与第 2 个产气高峰的时间点基本吻合,此时厌氧发酵的产甲烷速率达到整个发酵过程的最大值,产气高峰过后浓度又稍有下降,这是因为发酵底物减少,厌氧菌群的生长消耗了大量的有机物,厌氧发酵产甲烷反应受到抑制。

经温和湿热碱处理,所有处理组的甲烷平均含量均有较大提高,甲烷含量的峰值均达到 50% 以上,而对照组的甲烷含量峰值只有 46.6%。氨水处理组的产甲烷浓度峰值最高,均达到 60% 以上,2% 和 4% 氨水预处理秸秆产气峰值达到 64% 左右,与氨水降低 C/N 比有关。此外 KOH 处理组的甲烷浓度也相对较高,峰值浓度也在 60% 以上。发酵 4 d 前后的产气浓度下降较大,部分处理组甚至低于对

照组,这与好氧菌产生大量的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  有关。

2.2.4 湿和热碱预处理对玉米厌氧发酵后沼渣沼液理化性质的影响 经过温和湿热碱处理后,沼渣干基失质量率提高明显,结果见图 4。氨水处理后沼渣的干基失质量率在各浓度均最大,4% 氨水处理组发酵沼液的干基失质量率由 8.63% 提高至 17.29%,提升率达到 100% 以上。在该条件处理下,沼液中的固体含量最少,厌氧发酵对物质利用最充分。NaOH 各处理组的干基失质量率随浓度升高而降低,这与单位 TS 产气量的变化相一致。

玉米秸秆发酵后沼液的 pH 值均呈碱性,且温和湿热碱处理后发酵沼液的 pH 值明显提高,对照组 pH 值最低,为 7.94;6%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液处理后发酵最终的沼液 pH 值达到 8.71,这与厌氧发酵结束后沼液中剩余的挥发性脂肪酸以及其他酸性物质较少有关。

COD 值和 TVFA 含量变化基本保持一致,经过预处理后的发酵沼液中 COD 值和 TVFA 含量均分别明显低于对照组的 7 985、158.45 mg/L。氨水处理的效果较好,在 4% 氨水处理后,其最终的沼液 COD 值达到各组最低,为 3 320 mg/L; 6% 氨水处理后,其最终

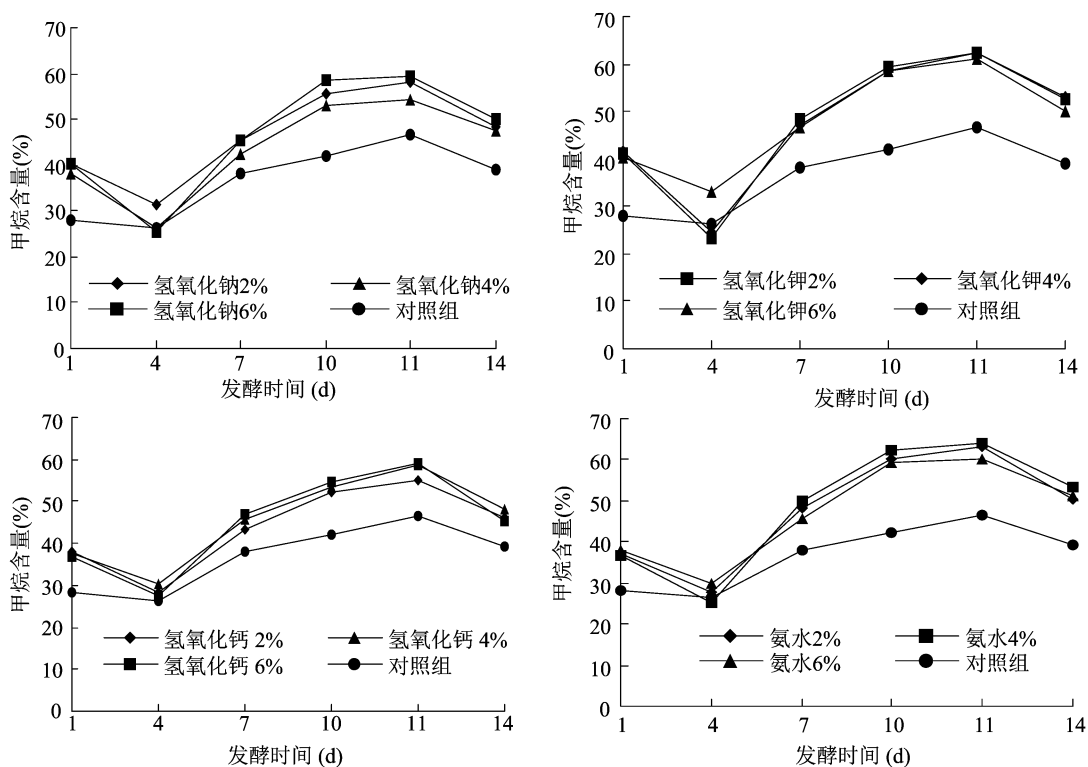


图3 湿和热碱预处理对玉米厌氧发酵产甲烷的影响

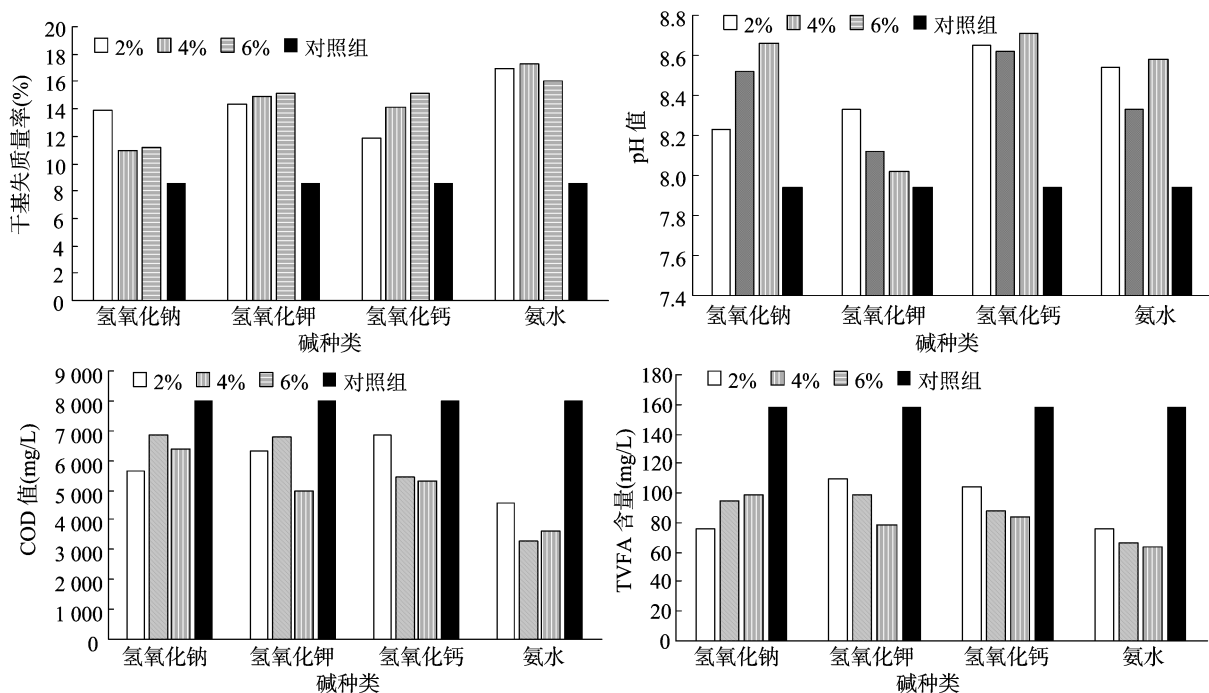


图4 湿和热碱预处理对玉米厌氧发酵后沼渣沼液理化性质的影响

沼液 TVFA 含量达到各组最低,为 63.25 mg/L。

### 3 讨论与结论

木质纤维素中的纤维素结晶度、可达表面积、纤维素聚合度、木质素和半纤维素的存在以及半纤

维素乙酰化程度是对生物降解能力有影响的几个指标<sup>[16]</sup>。单一的预处理方法不能达到有效的预处理效果。所以在本研究中采用 2 种方法相结合,碱溶液对于增加表面积、木质素的溶解和改变木质素的结构有比较显著的作用。而湿热条件除了对增

加表面积有显著作用外,还能够显著增加半纤维素的溶解<sup>[17]</sup>。研究结果表明,温和湿热条件配合碱溶液进行预处理对木质素和半纤维素的降解均起到了很好的促进作用,而且大大加快了厌氧发酵速度和发酵效率。

从秸秆浸提液中 COD 值、TVFA 含量和 pH 值的变化可以看出,木质纤维素降解效果明显的处理组其浸提液 COD 值与 TVFA 含量较高,说明经过温和湿热碱处理后,木质纤维素转化为可溶性的有机物,这一规律符合复杂有机物首先被降解为溶解态有机物,进一步降解为 TVFA<sup>[18]</sup>。此外,COD 值和 TVFA 含量较高的处理组,pH 值较低,说明在木质纤维质溶解过程中,大量的酸性物质溶出。

结合发酵指标,木质纤维质溶解较好的处理组,单位 TS 产气较高,产气启动速度较快,这是由于可溶性有机物的溶解增加了易发酵物质的总量且增加了发酵菌与可发酵物质的接触面积,从而增大了产气速率。不同预处理组的产气峰值并没有太大差异,是受其发酵体积和可发酵物质溶解度的影响,限制了整个发酵的最大产气速率,而对照组因为溶出的物质较少且菌群生长较慢而未达到饱和点,故而产气峰值速率较小。经过温和湿热碱溶液联合预处理的秸秆产甲烷浓度较高,是因为其中的有机酸含量多,产甲烷菌群占优势从而有利于甲烷含量的增加。

比较沼液中 COD 值和 TVFA 含量可以看出,发酵较充分的处理组发酵出料中的 COD 值和 TVFA 含量较低,干基失质量率较高。夏禹周等用秸秆失质量率来比较复合菌剂的降解能力,这也符合菌类降解的规律<sup>[19]</sup>。所以,在温和湿热条件下碱性溶液对木质纤维质的溶解是否彻底将直接影响后续发酵的指标和最终沼液中有机物的浓度,选择一个合适的预处理方法不仅能够加快发酵速率和秸秆中有机物的利用效率,也对发酵沼液的后续处理有较大的影响。总体来讲,在碱处理的基础上增加温和湿热的环境条件将有效提高处理效率和降低处理时间,大大增加处理后秸秆的利用效率,降低后续处理成本。本研究主要结论如下:(1)温和湿热条件下使用碱溶液显著提高了玉米秸秆中木质纤维质的溶解,增加了浸提液中 COD 值和 TVFA 的含量,为微生物的厌氧发酵减少了阻碍并提供了充足的底物。(2)在 2%~6% 的浓度范围内,所有 4 种碱溶液的浓度因素对木质素的溶解作用影响都很

大,而对纤维素和半纤维素的影响则因碱的种类和浓度范围而有所区别。(3)木质纤维质溶解较好的处理组,发酵产气总量较高,启动速度较快,发酵后的沼液中有机质和固体含量也较少,但各处理组之间产气峰值和甲烷浓度没有较大差异。(4)温和湿热条件下,6% KOH 溶液对木质纤维质的溶解效果最好,木质素含量下降 67.04%,半纤维素含量下降 76.86%。(5)温和湿热碱处理后,4% 的氨水溶液发酵效果都较好,单位 TS 产气量最高,达到 125.25 mL/g,且该处理组发酵后剩余沼液中的有机物含量也较少。

#### 参考文献:

- [1]文 凯. 不同类型原料发酵产气规律及影响因素研究[D]. 重庆:重庆大学,2016.
- [2]农业部科技教育司,农业部能源技术环保开发中心. 2009 年度全国可再生能源统计汇总表[Z]. 北京:农业部科技教育司,2010.
- [3]Suramaythangkoor T, Gheewala S H. Potential alternatives of heat and power technology application using rice straw in Thailand[J]. Applied Energy, 2010, 87(1): 128–133.
- [4]Mata – Alvarez J, Macé S, Llabrés P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives [J]. Bioresource Technology, 2000, 74(1): 3–16.
- [5]da Costa – Lopes A M, João K G, Rubik D F, et al. Pre – treatment of lignocellulosic biomass using ionic liquids; wheat straw fractionation [J]. Bioresource Technology, 2013, 142: 198–208.
- [6]Monlau F, Barakat A, Trably E, et al. Lignocellulosic materials into biohydrogen and biomethane: impact of structural features and pretreatment [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2013, 43(3): 260–322.
- [7]黎 雪,周 莎,王晓娇,等. 有机溶剂预处理对麦秆厌氧发酵产气的影响[J]. 农机化研究, 2016(2): 228–234.
- [8]闫志英,袁月祥,刘晓风,等. 复合菌剂预处理秸秆产沼气[J]. 四川农业大学学报, 2009, 27(2): 176–179.
- [9]裴 培,张成明,李纪红,等. 物理法处理对香蕉秸秆沼气发酵能力影响分析[J]. 食品与发酵工业, 2014, 40(1): 8–13.
- [10]Pellera F M, Gidarakas E. Chemical pretreatment of lignocellulosic agroindustrial waste for methane production [J]. Waste Management, 2017, 71: 689–703.
- [11]Sewsynker – Sukai Y, Gueguim Kana E B. Optimization of a novel sequential alkalic and metal salt pretreatment for enhanced delignification and enzymatic saccharification of corn cobs [J]. Bioresource Technology, 2017, 243: 785–792.
- [12]覃锦程,郝学密,刘黎阳,等. 瞬间弹射蒸汽爆破增强离子液体对水稻秸秆的预处理效果[J]. 化工学报, 2015, 66(增刊 1): 302–307.
- [13]杜 静,陈广银,黄红英,等. 温和湿热预处理稻秆理化特性及生物产沼气的影响[J]. 中国环境科学, 2016, 36(2): 485–491.

张成芳,李德生,魏佳宇,等. 3 种城郊防护林土壤呼吸与温湿度的关系[J]. 江苏农业科学,2020,48(5):243-249.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.05.048

### 3 种城郊防护林土壤呼吸与温湿度的关系

张成芳,李德生,魏佳宇,赵亮玉

(天津理工大学环境科学与安全工程学院,天津 300384)

**摘要:**以天津市 3 种代表性的城郊防护林(杨树、火炬树、刺槐)为研究对象,利用便携式土壤碳通量全自动分析仪 ACE 进行定期观测,研究结果表明:(1)在 2018 年 4—10 月生长季 3 种城郊防护林土壤呼吸速率的日变化表现为单峰曲线,最大值出现在 10:00—15:00,最小值出现在 20:00—5:00。(2)土壤呼吸速率的季节变化为明显的单峰曲线,杨树土壤呼吸速率在 7 月达到峰值,为  $3.80 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ;而火炬树和刺槐土壤呼吸速率在 8 月达到峰值,分别为  $3.84$ 、 $4.75 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ;杨树、火炬树和刺槐的土壤呼吸速率平均值分别为  $2.01$ 、 $2.25$ 、 $2.62 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ,差异达显著水平( $P < 0.05$ )。(3)土壤呼吸速率与土壤温度之间具有显著的二次函数关系( $P < 0.05$ ),拟合度为  $78.8\% \sim 84.7\%$ ;与土壤湿度之间呈显著或极显著线性正相关,拟合度为  $66.8\% \sim 90.2\%$ 。(4)对土壤呼吸速率和  $10 \text{ cm}$  深度的土壤温度( $T_{10}$ )及  $5 \text{ cm}$  深度的土壤湿度( $M_5$ )之间进行多元线性拟合,相关系数为  $0.826 \sim 0.950$ ,说明多元线性模型能够很好地解释土壤温度和湿度对土壤呼吸的协同作用,表明土壤温度和湿度是 3 种城郊防护林土壤呼吸速率的主要影响因子。

**关键词:**城郊防护林;土壤呼吸速率;土壤温度;土壤湿度;相关性

**中图分类号:** S181 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2020)05-0243-07

在全碳循环中,土壤呼吸是碳从生态系统向大气层移动的主要途径<sup>[1]</sup>,大约是人类化石燃料燃烧的 10 倍以上<sup>[2]</sup>。由于生物量碳库更容易受到自然因素和人为因素的干扰<sup>[3]</sup>,所以土壤中的固碳可能比现存生物量中的固碳更具稳定性和持久性<sup>[4]</sup>。土壤中含有大部分的陆地碳,并在陆地碳循环中起着重要作用<sup>[5]</sup>。因此,研究土壤呼吸及其影响因子

对全球气候变化的响应是碳循环研究的一个重要内容。

当今,众多土壤呼吸作用的相关研究在国内外已广泛展开。国外对陆地生态系统土壤呼吸重视较早,大规模的研究始于 20 世纪 70 年代,但主要针对耕作土壤即农田生态系统<sup>[6]</sup>。而我国于 20 世纪 90 年代开始土壤呼吸方面的研究,研究对象多集中在我国亚热带、温带的森林、草原等生态系统以及不同土地利用方式等,但涉及城市森林土壤呼吸方面的研究相对较少<sup>[7]</sup>。城市森林作为吸收  $\text{CO}_2$ 、释放  $\text{O}_2$  的一个巨大碳汇,是生物群中对地球初级生产的最大贡献者,在全球碳循环、减缓温室效应中起着非常重要的作用<sup>[8]</sup>。土壤呼吸是陆地生态系统中仅次于光合作用的第二大碳循环途径<sup>[9]</sup>,森林

收稿日期:2019-02-22

基金项目:国家自然科学基金(编号:41303057);天津市应用基础与前沿技术研究计划项目(编号:14JCYBJC2300);天津市大学生创新创业训练计划项目(编号:201710060049)。

作者简介:张成芳(1995—),女,山东青岛人,硕士研究生,主要从事环境与城市生态研究。E-mail:15222713218@163.com。

通信作者:李德生,博士,教授,主要从事城市环境与城市生态教学及科研工作。E-mail:deshli@tjut.edu.cn。

[14]王 洋,王振斌,王世清,等. 超声波辅助温和碱/氧化法进行小麦秸秆预处理的方法[J]. 江苏农业学报,2010,26(2):308-314.

[15]华玉涛,焦 鹏,曹竹安. 钙离子对热带假丝酵母 CT1-12 细胞生长影响的初步研究[J]. 工业微生物,2001,31(4):37-39.

[16]Kim S, Holtzaple M T. Effect of structural features on enzyme digestibility of corn stover[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(4):583-591.

[17]Zheng Y, Zhao J, Xu F Q, et al. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2014, 42:35-53.

[18]Pavlostathis S G, Miller T L, Wolin M J. Fermentation of insoluble cellulose by continuous cultures of ruminococcus albus[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1988, 54(11):2655-2659.

[19]夏禹周,李海红,李红艳,等. 复合菌剂预处理玉米秸秆及厌氧发酵产沼气[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(4):114-119.