

城市生活垃圾厌氧消化中木聚糖酶活与产气量关系的研究*

李建昌^{1,2}, 袁亚阁¹, 王强¹, 徐锐¹

(1. 云南师范大学 能源与环境科学学院, 云南 昆明 650092;

2. 昆明理工大学 固体废弃物资源化国家工程中心, 云南 昆明 650031)

摘要: 采用批量厌氧消化工艺, 在恒温 35 °C 下, 研究城市生活垃圾厌氧消化中木聚糖酶活与产气量之间的关系. 实验结果表明, 在 35 d 的厌氧消化过程中, 产气量随木聚糖酶活升高而增加, 酶活降低而减少. 当木聚糖酶活水平处于高峰期 8.60 μmol 木糖/mL·min 左右时, 产气量也处于高峰期, 达到 360 mL/d 左右. 表明厌氧消化产气量与木聚糖酶活密切相关.

关键词: 城市有机生活垃圾; 厌氧消化; 纤维素酶; 酶活; 产气量

中图分类号: S216.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9793(2014)03-0020-04

在厌氧消化中, 水解性细菌分泌的水解酶是催化底物水解最为关键的酶, 与底物的降解和沼气的产生存在着诸多联系^[1-3]. 为此, 有学者以水解酶为研究对象, 在厌氧消化过程中加入水解酶^[4-6], 或采用水解酶预处理的方法^[7-10], 均能提高沼气的产气效率. 因此对厌氧消化水解酶的研究, 在促进底物降解和提高沼气产气效率方面具有十分重要的意义.

在城市生活垃圾中, 半纤维素或木聚糖类物质的含量较高, 它们的水解对厌氧消化产气效率有着重要的影响. 能催化这类物质水解的酶主要是木聚糖酶. 朱崇淼等^[11]从牛胃中、刘士清等^[12]在厌氧消化体系中均分离出了具有产木聚糖酶能力的菌株. 研究表明这些细菌所分泌的木聚糖酶在催化半纤维素类物质的水解过程中起着重要作用^[13]. 单纯的半纤维素或木聚糖往往比纤维素更容易降解, 但是在植物组织中, 木聚糖通常存在于纤维素之间, 紧密地与之交织在一起而难于降解^[14-15]. 因此, 它们的水解对城市生活垃圾厌氧消化有着重要的影响. 本文以城市生活垃圾为原料, 采用批量中温厌氧消化工艺, 研究木聚糖酶活变化与产气量之间的关系, 以及木聚糖酶对厌氧

消化的影响.

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 厌氧消化原料

消化原料来源于农贸市场垃圾收集站, 通过手工分选出其中的有机组分, 破碎混匀后, 测定有机垃圾的总固体含量为 31.6%, 挥发性固体含量为 24.39%. 然后再经烘干、粉碎, 测定垃圾中的部分成分, 如表 1 所示. 厌氧消化实验时, 以经过上述物理处理后的城市生活垃圾为原料, 其中总固体(Total Solid)用 TS 表示, 挥发性固体(Volatile Solid)用 VS 表示.

表 1 处理后城市生活垃圾的部分组成成分

Table 1 Partial composition of pretreated OFMSW

成分	TS	VS	矿物质	水溶物	还原糖	木聚糖
%	98.28	75.87	12.80	31.77	3.96	11.39

1.1.2 接种物

接种物取自本实验室厌氧反应器中的厌氧活性污泥, 接种启动时测定污泥的 TS 为 11.71%,

* 收稿日期: 2013-11-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51166014); 云南省自然科学基金资助项目(2009CD044); 昆明理工大学固体废弃物资源化国家工程中心资助项目.

作者简介: 李建昌(1966-), 男, 博士研究生, 副教授, 主要从事生物质能与环境工程方面研究.

通信作者: 李建昌. E-mail: li.jianchang@aliyun.com.

VS为7.95%,pH值为6.8.

1.2 方法

在恒温35℃、VS浓度为6%和VS料种比为2.5:1下,采用批量厌氧消化工艺对物理处理后的城市垃圾进行厌氧消化.

1.2.1 实验设置

发酵瓶为250 mL的血清瓶.在完全相同的条件下同时启动66个发酵瓶,其中的3个用于测量垃圾厌氧消化的产气量和甲烷含量,取其平均值;其余的用于测定垃圾厌氧消化过程中木聚糖酶活的变化.当厌氧消化到达预定的时间时,每次取3个发酵瓶置于低温冰箱中停止消化,然后测定消化液中的木聚糖酶活.在测定时,样品经解冻、过滤和离心分离,离心液转入样品管,保存于低温冰箱中,每次精确汲取1 mL,按木聚糖酶活分析方法测量消化液的木聚糖酶活^[16].

实验设置分布如表2

表2 城市生活垃圾厌氧消化实验设置分布
Table 2 Experimental process of anaerobic digestion of OFMSW

消化进程 /d	1-3	4-6	7-9	10-13	14-17	18-32
取样间隔 /h	8	16	24	48	96	124
取样次数 /次	9	4	3	2	1	3
产气量和 甲烷含量	用另外三个瓶作标准,每天测量					

1.2.2 启动与投料

启动时,原料和接种物的量,由以下公式计算^[16]:

$$C_{VS} = \frac{W_1 \times VS_1 + W_2 \times VS_2}{W_0}$$

式中 C_{VS} ——厌氧消化的VS浓度(%);

W_0 ——厌氧消化的总量(g);

W_1 ——原料的投料量(g);

W_2 ——接种物的投料量(g);

VS_1 ——原料的VS浓度(%);

VS_2 ——接种物的VS浓度(%).

1.3 分析测试方法

1.3.1 原料分析

(1)总固体(TS)和挥发性固体(VS),采用沼气发酵常规分析法^[17];

(2)可溶性物质(Soluable Matter),采用水溶出法;

(3)还原糖含量,采用DNS法;

(4)木聚糖含量,参照张强等木聚糖酶降解玉米秸秆的工艺研究^[18].

1.3.2 酶活分析

酶活定义:在40℃、pH值为4.8的条件下,每分钟从浓度为5 mg/mL的木聚糖溶液中降解释放1 μmol还原糖所需要的酶量为一个酶活力单位,以U/g表示.

测定原理和方法:参照GB/T23874-2009饲料添加剂木聚糖酶活力的测定.

1.3.3 日产气量和甲烷含量

(1)日产气量,采用排水集气法,表示mL/d;

(2)甲烷含量,采用KOH吸收法测定.

2 结果及分析

2.1 厌氧消化产气曲线

厌氧消化产气曲线如图1.

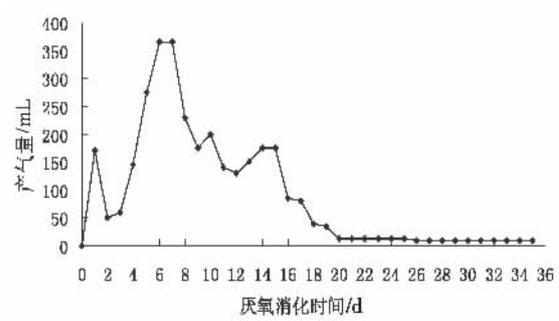


图1 日产气量的变化

Fig. 1 Biogas yield per day

从图1可知,城市垃圾厌氧消化,在投料启动期(0-3 d),产气量比较低,尽管在第1天时,出现一个高峰,但并不是沼气,而是“杂气”.在第3天过后,产气量快速增长,逐渐进入产气高峰期,日产气量从第3天的60 mL/d开始,迅速增加到第6天和第7天的365 mL/d.随后产气量逐渐降低,当降至第12天的145 mL/d后,又有所回升出现次产气高峰期.而后又继续降低,直至第20天时停止产气.产气曲线与文献报道的相符,表明本次实验并未出现异常情况,可以利用产气曲线

与酶活进行比较^[16].

2.2 木聚糖酶活与产气量的关系

根据表 2, 取样分析城市垃圾厌氧消化过程中木聚糖酶活, 并与产气量进行比较, 如图 2.

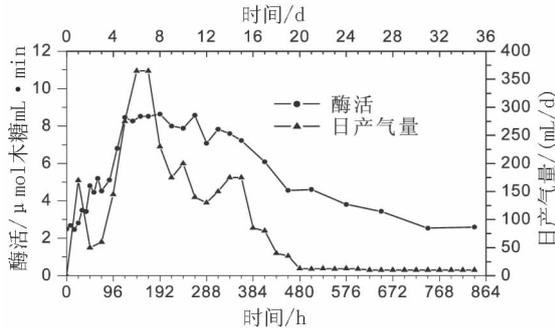


图 2 木聚糖酶活及产气量随消化时间的变化

Fig.2 Enzyme activity of xylanase and biogas rate vs digestive time

从图 2 中木聚糖酶活和产气量的变化趋势可以看出, 消化过程中的木聚糖酶活和产气量具有明显的相关性. 在投料启动期木聚糖酶活和产气量相对较低. 在启动过后的产气高峰期, 由于厌氧消化体系内的水解性微生物迅速生长繁殖并分泌大量的水解酶, 因此随着消化的进行, 木聚糖酶活和产气量快速增加. 在此期间, 特别是第 8 天, 木聚糖酶活最高达 $8.64 \mu\text{mol 木糖}/(\text{mL} \cdot \text{min})$, 相应的日产气量也达到最高为 $365 \text{ mL}/\text{d}$. 产气高峰过后, 木聚糖酶活和产气量均有不同程度的降低, 但酶活仍比较高. 在次产气高峰期, 木聚糖酶略有回升后, 又明显的降低. 其原因可能是厌氧消化体系内容易降解的原料成分被微生物大量利用后, 转而利用较为难降解的半纤维素等物质成分, 因此即便是在次产气高峰期, 也具有较高的木聚糖酶活. 从第 16 天起, 产气量逐渐减小, 直到第 20 天停止产气. 此时原料已基本消耗殆尽, 水解性微生物失去了原料供给, 生长停滞, 相应的酶活也降至启动时的水平.

上述木聚糖酶活与产气量间的变化趋势可能与厌氧消化的三阶段, 即水解、产氢产酸和产甲烷有关^[12,19]. 就成分复杂的城市生活垃圾来说, 底物水解既是厌氧消化的开始, 同时也是厌氧消化的限速步骤, 水解速度对整个厌氧消化起着决定性的作用, 而水解速度的又取决于水解酶^[16], 因此厌氧消化过程中木聚糖酶活水平越高, 半纤维素类物质的水解速度也越快, 相应的产气量也

越高.

3 结 论

以上实验结果表明了城市生活垃圾厌氧消化过程中木聚糖酶活变化与产气量间的关系:

在城市生活垃圾厌氧消化中, 日产气量随木聚糖酶活升高而增加, 酶活降低而减少. 在厌氧消化启动期和衰竭停止产气期, 木聚糖酶活和产气量均较低, 而在产气高峰期, 当木聚糖酶活水平最高达 $8.64 \mu\text{mol 木糖}/(\text{mL} \cdot \text{min})$ 时, 相应的日产气量也最高为 $365 \text{ mL}/\text{d}$.

参 考 文 献:

- [1] 张无敌, 刘志华, 宋洪川. 沼气发酵过程中几种水解酶活性的变化规律研究[J]. 新能源, 1999, 21(2): 21-24.
- [2] KIM H W, NAM J Y, KANG S T, et al. Hydrolytic activities of extracellular enzymes in thermophilic and mesophilic anaerobic sequencing-batch reactors treating organic fractions of municipal solid wastes [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 110: 130-134.
- [3] PARAWIRA W, MURTO M, READ J S, et al. Profile of hydrolases and biogas production during two-stage mesophilic anaerobic digestion of solid potato waste [J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40(9): 2945-2952.
- [4] 张无敌, 宋洪川, 李建昌, 等. 水解酶提高猪粪沼气发酵产气率[J]. 太阳能学报, 2002, 23(5): 674-677.
- [5] ROMANO R T, ZHANG R, TETER S, et al. The effect of enzyme addition on anaerobic digestion of Jose Tall Wheat Grass [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(20): 4564-4571.
- [6] HIGGINS G and SWARTZBAUGH J. Enzyme addition to the anaerobic digestion of municipal wastewater primary sludge [Z]. 1986, USEPA Water Engineering Research Laboratory, Office of Research and Development, EPA/600/2-86/084, Cincinnati, OH.
- [7] 李建昌, 孙可伟. 淀粉酶前处理应用于猪粪沼气发酵的研究 [J]. 环境科学与技术, 2010, 33(4): 117-121.
- [8] 何娟, 孙可伟, 邹成鸿, 等. α -淀粉酶预处理对城市生活垃圾厌氧消化的影响研究 [J]. 安徽农业科学, 2010, 38(27): 15166-15168.
- [9] 何娟, 孙可伟, 李建昌, 等. 城市生活垃圾厌氧发酵

- 中纤维素酶预处理的应用研究[J]. 上海环境科学, 2011 (5):201-205.
- [10] VALLADAO A B G, FREIRE, AND D M G, CAMAROTA M C. Enzymatic pre-hydrolysis applied to the anaerobic treatment of effluents from poultry slaughterhouses[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2007, 60: 219-225.
- [11] 朱崇森, 毛胜勇, 孙云章, 等. 产木聚糖酶厌氧真菌菌株筛选及产酶培养条件研究[J]. 微生物学通报, 2004, 31(3): 11-15.
- [12] 刘士清, 李文鹏, 孙传伯, 等. 产生木聚糖酶的兼性厌氧菌的生物学特性与酶的酶学特征[J]. 现代农业科技, 2007 (24): 188-196.
- [13] 朱静, 严自正. 微生物产生的木聚糖酶的功能和应用[J]. 生物工程学报, 1996, 12(4): 375-378.
- [14] 熊素敏, 左秀凤, 朱永义. 稻壳中纤维素、半纤维素和木质素的测定[J]. 粮食与饲料工业, 2005 (8): 40-41.
- [15] 范鹏程, 田静, 黄静美, 等. 花生壳中纤维素和木质素的测定方法[J]. 重庆科技学院学报: 自然科学版, 2008, 10(5): 64-65.
- [16] 李建昌, 何娟, 袁亚阁, 等. 垃圾厌氧消化中淀粉酶活与产气量关系研究[J]. 环境科学与技术, 2013, 36 (6L): 22-25.
- [17] 刘福源. 沼气消化常规分析[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1984.
- [18] 张强, 马齐, 徐升运, 等. 木聚糖酶降解玉米秸秆的工艺研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36 (34): 14848-14850.
- [19] LAWRENCE AND A W, MCCARTY P L. Kinetics of Methane Fermentation in Anaerobic Treatment [J]. Water Pollution Control Federation, 1967, 41(2): 1-17.

Relationship between Xylanase Activity and Biogas Rate in Anaerobic Digestion of Organic Fraction of Municipal Solid Waste

LI Jian-chang^{1,2}, YUAN Ya-ge¹, WANG Qiang, XU Rui¹

(1. School of Energy and Environmental Science, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China;

2. National Engineering Center of Solid Waste Resources Recovery, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The relationship between xylanase activity and biogas rate was investigated by using organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) as substrate, at the mesophilic temperature of 35°C and batch fermentation. The results showed that in the process of AD, with the increase and drop of enzyme activity, biogas rate increased and dropped. When the level of xylanase activity was about 8.60 $\mu\text{mol xylan/mL}\cdot\text{min}$ at its peak period, biogas production was very fast with a biogas rate of about 360 mL/d. It seemed to indicate that biogas rate was involved in xylanase.

Keywords: Organic fraction of municipal solid waste (OFMSW); Anaerobic digestion; Xylanase; Enzyme activity; Biogas rate