

超声波和碱联合预处理对畜禽粪便乙醇化的比较研究*

李 静^{1,2}, 凌 娟¹, 刘茂昌¹, 傅蕴辉¹, 晏飞来¹, 徐静静¹, 鲁伦惠¹, 颜 冬¹

(1. 西南大学 资源环境学院, 重庆 400716; 2. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716)

摘 要: 以畜禽粪便乙醇化利用为目的, 比较超声波与碱联合以及碱预处理对畜禽粪便纤维素还原糖得率的影响, 以确定碱以及超声波与碱联合预处理的最佳工艺条件。结果表明: 超声波与碱联合预处理畜禽粪便能够强化预处理效果, 还原糖得率明显高于碱单独预处理时的得率, 同时, 超声波与碱联合预处理能够缩短反应时间, 减少碱的用量。最佳工艺条件为 500 W 超声波联合 5% KOH 预处理 30 min, 能使畜禽粪便的还原糖得率达到 21.47%, 比 5% KOH 在温度 100 ℃, 单独预处理 2 h 的得率(17.65%)高 3.82%。

关键词: 碱; 超声波; 畜禽粪便; 乙醇化

中图分类号: X503.221

文献标识码: A

文章编号: 1672-669X(2008)04-0082-04

近年来, 随着集约化畜禽养殖的蓬勃发展, 畜禽养殖带来的环境污染已成为农村和城郊不可忽视的环境问题。王方浩等研究表明, 2003 年我国畜禽养殖业共产生 31.90 亿 t 粪便, 是当年工业固体废物的 3.2 倍^[1]。目前, 80% 的畜禽粪便没有进行资源化利用, 这样庞大的废弃物已成为造成资源浪费和环境污染最主要的原因^[2]。因而, 开发新的畜禽粪便综合利用技术具有重要的现实意义。

畜禽粪便是非常重要的宝贵资源, 畜禽粪便中含有丰富的纤维素, 而人们却忽略把它作为乙醇化的原料。其纤维素的乙醇化研究在国外已有初步报道^[3-4], 而我国在这方面的研究还是一个空白。由于纤维素结构的紧密性, 在微生物酶解乙醇化前, 通常要对纤维素进行预处理, 从而提高酶效率^[5]。不同的预处理方法由于其原理不同, 必然会对畜禽粪便纤维素的降解产生不同的影响。

超声波作为一种方便、高效、清洁的能源, 已广泛地应用于有机合成、化学催化及高分子聚合, 可大幅提高反应速度, 缩短反应时间^[6]。Mahinpour 和 Sarbolouki^[7], Imai 等^[8]已将超声波用于强化酶水解稻草的研究, 杨勇等^[9]进行了超声波强化秸秆乙醇化原料碱预处理效果研究, 但超声波用于畜禽粪便

纤维素预处理的相关研究还未见报道。本试验采用超声波与碱联合预处理和碱预处理的方法, 比较不同预处理对畜禽粪便纤维素还原糖得率的影响, 以确定预处理的最佳条件, 以期为后序的酶解糖化提供依据, 并为解决我国畜禽粪便污染提供新思维。

1 材料与方法

1.1 试验材料

畜禽粪便取自重庆市北碚区某大型养猪场, 去除杂质后, 置于 4 ℃ 的冰箱中保存, 其成分如表 1。

表 1 禽畜粪便的主要成分

组成	纤维素	半纤维素	木质素	灰分
含量/%	32.08	22.88	21.57	16.21

1.2 试验方法

1.2.1 碱预处理 称取一定量的畜禽粪便于 100 mL 三角瓶中, 分别加入不同的碱(NaOH, KOH, 氨水), 每种碱设置 5 种浓度(1%、2%、5%、10%、15%)。摇匀, 在三角瓶上放置一个小漏斗, 置于 100 ℃ 恒温水浴锅中加热处理 2 h, 在加热过程中经常旋转并摇动三角瓶, 以预处理后滤液还原糖得率为指标, 各处理重复 3 次(表 2)。

* 收稿日期 2008-04-14 修回日期 2008-06-05

资助项目: 重庆市科委自然科学基金计划资助项目(No. CSTC2006BB7335); 重庆市北碚区科委科技计划项目(No. 2007-13); 西南大学本科生物科技创新基金项目

作者简介: 李静(1969-) 男, 副教授, 博士, 硕士生导师, 研究方向为环境科学与工程。

表2 碱预处理实验设计

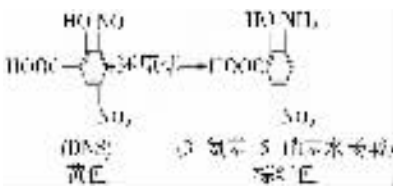
处理方法	碱浓度/%					时间/h	水浴温度/℃
NaOH	1	2	5	10	15	2	100
KOH	1	2	5	10	15	2	100
氨水	1	2	5	10	15	2	100

1.2.2 超声波联合碱预处理 碱(NaOH, KOH, 氨水)的浓度设置同1:2:1, 摇匀, 采用功率500 W的超声波处理30 min, 以预处理后滤液还原糖得率为指标, 各处理重复3次。

1.2.3 超声波联合碱预处理最佳处理时间确定 选取超声波联合碱预处理实验的最佳碱处理种类, 考察不同时间(20、30、40、50 min)下, 超声波联合碱处理对畜禽粪便纤维素降解的影响。

1.3 测定方法

纤维素、半纤维素、木质素、灰分的测定见文献[10], 预处理滤液中还原糖采用3,5-二硝基水杨酸(DNS)比色法测定, 其反应式如下。粪便还原糖得率(%)=[还原糖浓度×0.9/(预处理干物重×畜禽粪便纤维质含量)]×100%^[11](由于多糖水解为单糖时, 每断裂一个糖苷键需加入一水分子, 所以在计算多糖含量时应乘以系数0.9)。



2 结果与讨论

2.1 3种碱预处理对畜禽粪便还原糖得率的影响

畜禽粪便纤维质在3种碱预处理下, 其还原糖得率先随碱浓度的增加而升高(图1), 在碱浓度为5%时出现峰值, 然后随碱浓度的继续增加而出现降低或基本持平(NaOH)的趋势。还原糖得率最高为KOH处理(17.65%), 其次为NaOH处理(11.32%), 而氨水处理的还原糖得率最低(8.21%)。KOH预处理的还原糖得率高于Wen^[12]等用3.0%的硫酸, 110℃下预处理奶牛粪便后的还原糖得率(12.84%)。

2.2 超声波联合碱预处理对畜禽粪便还原糖得率的影响

超声波与碱联合预处理时(图2), 畜禽粪便还原糖得率仍然呈现与碱单独预处理时较为一致的变化趋势, 还原糖得率的大小顺序为, 超声波与KOH预

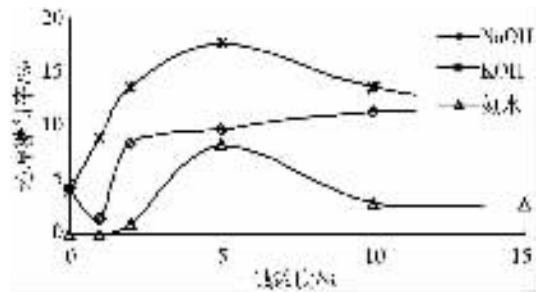


图1 碱预处理下畜禽粪便还原糖得率

处理 > 超声波与 NaOH 预处理 > 超声波与氨水预处理, 但超声波与3种碱联合预处理时, 畜禽粪便纤维质还原糖得率明显高于碱单独预处理时的糖得率, 其平均值分别高4.37%、2.36%和4.87%。究其原因, 可能是KOH的碱性强于另外两种碱, 其对畜禽粪便纤维质的作用也较强。考虑到预处理的经济性, KOH的浓度选为5%, NaOH和氨水都为2%。因而, 还原糖得率分别为21.47%、11.74%和11.94%, 分别比碱单独预处理时高3.82%(17.65%), 0.42%(11.32%)和3.73%(8.21%)。说明超声波与3种碱联合预处理时, 能够强化碱的预处理效果, 同时, 从超声波与NaOH和氨水的联合预处理结果来看, 在超声波强化下, 不仅能够提高还原糖得率, 还能减少碱用量。

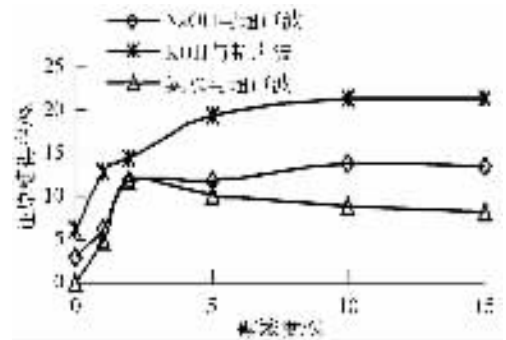


图2 超声波联合碱预处理下畜禽粪便还原糖得率

畜禽粪便预处理的方差分析显示(表3), 各预处理之间存在极显著差异。由进一步的新复极差分析可知(表4), 在5%显著水平上, 超声波与KOH联合预处理时, 与KOH单独预处理的差异不显著, 但与其他预处理的差异达显著水平。所以, KOH为本实验的最佳碱预处理方式, 其工艺条件为KOH浓度5%、温度100℃和处理2h, 超声波与KOH联合预处理在本实验中的处理效果最好, 超声波可以强化KOH的预处理效果, 其工艺条件为KOH浓度5%、超声波功率500 W和处理时间30 min。

2.3 时间对超声波与KOH联合预处理的影响

采用上述实验最佳的工艺条件,即 KOH 浓度为 5% 和超声波功率 500 W 时,考察超声波与 KOH 联合作用下,预处理时间对畜禽粪便纤维质还原糖得率的影响。从图 3 可以看出,超声波与 KOH 联合预处理随时间的延长,其还原糖得率有所增加,当达到 30 min 后,还原糖得率增加并不明显。从经济角度考虑,最佳预处理时间确定为 30 min,与上述实验设计处理结果相一致,相对于 KOH 单独作用时,预处理时间由 2 h 缩短为 30 min。

表 3 畜禽粪便预处理的方差分析

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	$F_{0.05}$	$F_{0.01}$
因子(组间)	647.36	5	129.47	6.21**	2.53	3.70
误差(组内)	625.16	30	20.84			
总变异	1272.52	35				

表 4 新复极差分析

处理	均值	5% 水平	1% 水平
超声波与 KOH 联合预处理	15.97	a	A
KOH 预处理	11.60	ab	AB
超声波与 NaOH 联合预处理	10.04	b	ABC
NaOH 预处理	7.68	bc	BC
超声波与氨水联合预处理	7.34	bc	BC
氨水预处理	2.47	c	C

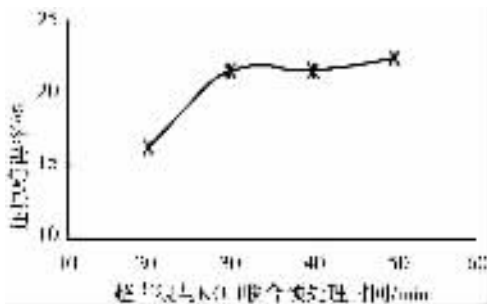


图 3 超声波与 KOH 联合预处理最佳处理时间试验

3 结论

碱预处理条件下,温度 100 ℃,处理时间 2 h,5% KOH 对畜禽粪便的处理效果最好,畜禽粪便还原糖得率达到 17.65%。

超声波与碱联合预处理能够强化处理效果,缩短反应时间,减少碱的用量;超声波与 KOH 联合

预处理为畜禽粪便纤维质的最佳预处理方法,最佳工艺条件为 KOH 浓度 5%、超声波功率 500 W 和处理时间 30 min,能使畜禽粪便的还原糖得率达到 21.47%,比 KOH 单独预处理时高 3.82%。

参考文献:

- [1] 王方浩,马文奇,龚争霞,等. 中国畜禽粪便产生量估算及环境效应[J]. 中国环境科学,2006,26(5):614-617.
- [2] 刘东生,张玉华,万小春. 农业废弃物资源化处理技术[M]. 北京:中国农业科学出版社,2006.
- [3] LIAO W, LIU Y, LIU C, et al. Acid Hydrolysis of Fibers from Dairy Manure[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(14):1687-1695.
- [4] WEN Z Y, LIAO W, CHEN S L. Production of Cellulase/beta-glucosidase by the Mixed Fungi Culture Trichoderma Reesei and Aspergillus Phoenicis on Dairy Manure[J]. Process Biochemistry, 2005, 40(9):3087-3094.
- [5] 张鑫,刘岩. 木质纤维原料预处理技术的研究进展[J]. 纤维素科学与技术, 2005, 13(2):54-58.
- [6] 王娜,李宝庆. 超声催化反应的研究现状和发展趋势[J]. 化学通报,1999(5):26-32.
- [7] MAHINPOUR R, SARBOLOUKI M N. Enhancing Enzymatic Hydrolysis of Cellulose by Ultrasonic Pretreatment[J]. Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering-International English Edition, 1998, 17(1):8-13.
- [8] IMAI M, IKARI K, SUZUKI I. High-performance Hydrolysis of Cellulose Using Mixed Cellulase Species and Ultrasonic Pretreatment[J]. Biochemical Engineering Journal, 2004, 17(2):79-83.
- [9] 杨勇,杨红霞,李静,等. 超声波强化秸秆乙醇化原料碱预处理效果研究[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2007, 29(7):149-152.
- [10] 李雪. 秸秆固态发酵酒精的研究[D]. 中国农业大学, 2002:20-26.
- [11] 张龙翔,张庭芳,李令媛. 生化实验方法和技术[M]. 北京:高等教育出版社,2001.
- [12] WEN Z Y, LIAO W, CHEN S L. Hydrolysis of Animal Manure Lignocellulosics for Reducing Sugar Production[J]. Bioresource Technology, 2004, 91(1):31-39.

Comparative Study of Ethanolization of Animal Manure by Ultrasound-assisted Alkali and Alkali Pretreatment

LI Jing^{1 2} , *LING Juan*¹ , *LIU Mao-chang*¹ , *FU Yun-hui*¹ , *YAN Fei-lai*¹ ,
*XU Jing-jing*¹ , *LU Lun-hui*¹ , *YAN Dong*¹

(1. College of Resources and Environment , Southwest University , Chongqing 400716 ;

2. Chongqing Key Lab of Agricultural Resources and Environment , Chongqing 400716 , China)

Abstract : Along with the fast development of large , concentrated animal operations which located at suburb or impacted areas and the limited amount of land available nearby , animal manure has become the main sources of the countryside non-point source pollution currently and restricted the further development of animal industry. However , animal manure is not only the pollution sources , but also the tremendous resource which can be comprehensive utilized. The comparative study of the pretreatment of animal manure by ultrasound-assisted alkali and alkali is conducted for ethanolization utilization. The results show that the use of ultrasound has enhanced the effect of alkali pretreatment , with higher reducing sugar yield of animal manure than that of pretreatment by alkali alone , in addition , decreased the total time of pretreatment and amount of alkali. Much better pretreatment results are achieved under the 500W ultrasonic irradiation assisted 5% KOH for 30 min to obtain 21.47% of reducing sugar yield , which is 3.82% higher than 5% KOH at 100 °C for 2 h with 17.65% of reducing sugar yield.

Key words : alkali ; ultrasound ; animal manure ; ethanolization

(责任编辑 欧红叶)