

# 厌氧消化 1 号模型在光发酵制氢过程的应用与优化

任昌鹏, 姜秋实, 刘鑫, 曹稳, 郭烈锦

(西安交通大学绿色氢能全国重点实验室, 710049, 西安)

**摘要:** 为了系统阐明光发酵制氢过程中各主要代谢路径的动力学特征, 建立并优化了一种基于厌氧消化 1 号模型(ADM1)的光发酵制氢模型, 以葡萄糖为标准底物进行描述与分析。首先, 模型以物质守恒为基础, 将底物按照一定比例分配给细胞生长、产物合成和细胞代谢消耗 3 个途径, 考虑了光发酵制氢过程中发生的 12 个关键代谢反应与生物过程, 保持化学计量比不变, 通过调整反应速率反映不同代谢路径的变化。然后, 优化了模型, 将乳酸和乙醇纳入中间代谢产物中, 引入 pH 与光照强度对底物转化、生物量积累及产氢性能的影响, 并考虑了 pH 对于碳代谢流影响。最后, 基于微生物糖酵解的反应顺序, 采用“两步法”快速确定动力学参数, 并在不同初始浓度葡萄糖的光发酵实验数据进行了参数校准与验证。结果表明: 改进后的光发酵制氢动力学模型成功提高了预测的准确性, 在预测不同浓度葡萄糖运行条件下氢气生产、光合细菌生长、有机酸的生产以及光照强度和 pH 的变化时, 拟合系数均超过 0.96; 利用模型结合曲面响应法, 快速确定了光发酵最佳的初始 pH 为 8, 最佳的光照强度为 5 000 lx。该研究可为制氢反应器开发与制氢过程控制提供理论依据与建模方法支持。

**关键词:** 光发酵; 制氢动力学模型; 有机酸; 厌氧消化 1 号模型; 代谢路径

**中图分类号:** TQ116.2 **文献标志码:** A

**DOI:** 10.7652/xjtuxb202609010 **文章编号:** 0253-987X(2026)09-0097-11

## Application and Optimization of Anaerobic Digestion Model No. 1 for Photo-Fermentative Hydrogen Production

REN Changpeng, JIANG Qiushi, LIU Xin, CAO Wen, GUO Liejin

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** To systematically elucidate the kinetic characteristics of the major metabolic pathways involved in photo-fermentative hydrogen production, a photo-fermentative hydrogen production model based on anaerobic digestion model No. 1 (ADM1) is established and optimized, with glucose used as the standard substrate for description and analysis. First, based on mass conservation, the substrate is allocated proportionally to three pathways: cell growth, product synthesis, and cellular metabolic consumption. Twelve key metabolic reactions and biological processes occurring during photo-fermentative hydrogen production are incorporated into the model. The stoichiometric ratios are kept constant, and changes in different metabolic pathways are reflected by adjusting the reaction rates. The model is then optimized by including lactate and

ethanol as intermediate metabolites. The effects of pH and light intensity on substrate conversion, biomass accumulation, and hydrogen production performance are incorporated, and the influence of pH on carbon metabolic flux is considered. Finally, based on the sequence of microbial glycolysis reactions, kinetic parameters are rapidly determined using a two-step method, and the model is calibrated and validated using experimental data from photo-fermentation experiments with different initial glucose concentrations. The results show that improved prediction accuracy is achieved by the modified kinetic model for photo-fermentative hydrogen production. When hydrogen production, photosynthetic bacterial growth, organic acid production, and changes in light intensity and pH under different glucose concentrations are predicted, fitting coefficients above 0.96 are obtained. By combining the model with response surface methodology, the optimal initial pH and light intensity for photo-fermentation are rapidly determined to be 8 and 5 000 lx, respectively. A theoretical basis and modeling support for the development of hydrogen production reactors and the control of hydrogen production processes are provided by this study.

**Keywords:** photo-fermentation; hydrogen production kinetic model; organic acids; anaerobic digestion model No. 1; metabolic pathway

面对全球能源危机与气候变化的严峻挑战,开发清洁、可再生的替代能源已成为当务之急。氢能,因其能量密度高、燃烧产物清洁无污染、用途广泛等优势,被视为未来能源体系的支柱之一<sup>[1]</sup>。在众多制氢技术路径中,生物制氢因其能够转化生物质或有机废弃物、过程温和、环境友好而展现出巨大潜力<sup>[2]</sup>。

光发酵过程中,光照作为能量的主要来源,其强度、波长和周期直接影响光合细菌的光合产氢效率、细胞生长和固氮酶的活性<sup>[3-4]</sup>。过低的光照强度限制能量供给,而过高的光照强度则可能导致光抑制效应<sup>[5]</sup>。与此同时,pH作为另一个核心环境变量,不仅通过 $H^+$ 浓度直接影响固氮酶的活性与稳定性,更深刻调控着碳代谢流的走向。Hu等<sup>[6]</sup>发现,pH的波动可改变乙酸、丁酸等关键底物的降解优先顺序和最终产物分布,进而决定氢气的最终得率。这种多变量且非线性的特性,使得通过传统的“试错法”实验来优化光发酵过程变得异常困难且效率低下。

尽管多年来已经发表了各种关于发酵制氢模型的研究成果,但对光发酵过程动力学建模的研究相当有限<sup>[7]</sup>。大量研究仍采用修正的 Gompertz、Logistic 等经验或半经验模型描述产氢累积曲线,因其形式简单、参数易得<sup>[8-9]</sup>,通过调整其中3个模型参数即可拟合实验过程中测量的产氢数据<sup>[10]</sup>。Policastro等<sup>[11]</sup>通过一个抑制函数模拟光发酵过程中的光遮蔽和底物抑制等现象,从而动态连接细菌

的不同生长阶段。Sivaram等<sup>[12]</sup>将流量、光照强度和反应器几何等多种参数整合进发酵动力学模型成功预测生物量浓度。

国际水协会开发的厌氧消化1号模型(ADM1)因其对有机物降解代谢路径的详细描述<sup>[13]</sup>,已成为构建发酵产氢模型的经典框架<sup>[14]</sup>。近年来,ADM1模型的内容不断拓展,其应用已从产甲烷<sup>[15-16]</sup>延伸至厌氧环境下氢气生产<sup>[17]</sup>、挥发性脂肪酸生产<sup>[18]</sup>及废弃物处理<sup>[19-20]</sup>等多个方向。Lin等<sup>[21]</sup>开发了暗发酵制氢模型,能够准确描述生物质、丁酸盐、乙酸盐、乙醇和氢气的产生。在针对蔗糖发酵制氢的模拟研究中,Ntaikou等<sup>[22]</sup>在模型中引入了甲酸盐,同时还考虑了底物的抑制效应。通过将异戊酸、异丁酸等代谢产物纳入发酵模型,Bułkowska等<sup>[23]</sup>有效提升了模型对发酵过程的预测精度。Huang等<sup>[24]</sup>在模拟酸性pH下含糖废水的“乙酸型发酵”时,成功采用了pH依赖的化学计量系数,提高了模拟产氢系统的准确性。针对产氢系统中乳酸和乙醇的积累现象,Antonopoulou等<sup>[25]</sup>将这两种关键中间体作为状态变量引入模型,并定义了其生成与消耗动力学,这一改进改善了对发酵产物分布的预测精度,但是该模型忽视了细胞维持自身所消耗的能量。而Luedeking-Piret模型从底物能量分配的角度进行模型构建,不仅考虑了细菌生长与产物生成所需的能量,还将维持细胞温度和基本代谢活动的能量消耗纳入模型<sup>[26]</sup>。在ADM1模型中引入维持系数,可以提高模型预测的精度。

然而,尽管 AMD1 在暗发酵制氢领域取得了长足进步,但将其直接应用于光发酵系统,仍存在巨大的空白和挑战:首先,现有的模型未考虑光照对于光合细菌产氢的影响;其次,现有模型简单地将 pH 作为抑制因子,未考虑 pH 对于碳代谢流的影响<sup>[27]</sup>;同时,现有模型参数多来自于产氢梭菌或混合菌群的数据,缺乏针对光合细菌利用单一底物的动力学参数。针对上述研究现状与挑战,本研究旨在构建一个描述光照与 pH 影响下光合细菌产氢过程的数学模型。以葡萄糖作为模式底物,通过一系列在严格控制光照和 pH 条件下的批次实验,以甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸等为单一底物,测定光合细菌利用不同底物时的最大比产氢速率、半饱和常数、生物量得率等核心动力学参数,为模型提供数据基础。利用拟合获得的参数集,将经批次实验验证的光发酵制氢模型扩展应用于不同浓度葡萄糖光发酵反应器的模拟中,评估模型的鲁棒性和预测能力,为未来反应器设计和放大奠定基础。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验设计

以 10 mL 医用透明注射器为厌氧反应器,有效反应体积为 4 mL。取实验室自主分离的高性能光合产氢细菌 *Rhodobacter sphaeroides* HY01,使用光合细菌改良培养基<sup>[6]</sup>进行实验。第一组实验以甲酸、乙酸、丙酸、丁酸和乳酸为底物,每种酸的初始浓度均为 0.03 mol/L,第二组实验以浓度为 0.04、0.03、0.02、0.01 mol/L 的葡萄糖为底物,两组实验均以质量浓度为 1.12 g/L 的谷氨酸钠为氮源,在 4 000 lx 的恒定光照强度下进行光发酵产氢。光源为 20 W 的卤素灯,每种底物同时进行 4 组实验,3 组作为平行性验证,1 组用于取样,基于不同底物对 HY01 的产氢特性进行分批测试。初始 pH 为 7.0,添加的磷酸盐缓冲液的浓度为 0.02 mol/L,光合细菌 HY01 的接种质量浓度为 1.81 g/L,接种体积比为 1:10,使反应器维持在厌氧环境。定期进行气体体积读取、气体成分确定和发酵液取样,测定光合细菌生物量、液相成分含量和 pH。

### 1.2 模型建立

光厌氧发酵过程,主要包括糖酵解、三羧酸(TCA)循环,光合磷酸化等过程。除了目标产物氢气之外,还会产生甲酸、乙酸、丙酸、丁酸和乳酸等副产物,而这些副产物在一定情况下会继续进入 TCA 循

环被氧化,为产氢过程提供电子,如图 1 所示。对光发酵产氢过程建模时,需要充分考虑产氢的途径。之前的研究多采用 Monod 模型对于细菌生物量进行拟合,未考虑过程产物。本文采用 Luedeking-Piret 模型,从能量和物质分配的角度来对光发酵的过程进行建模。

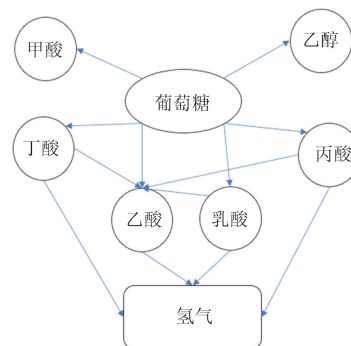


图1 葡萄糖转化为各种最终产物的路径的示意图

Fig.1 Schematic diagram of the metabolic pathways for glucose conversion

#### 1.2.1 基质消耗动力学模型

使用 Luedeking-Piret 模型构建光发酵过程中底物消耗的模型。该模型很好地描述了发酵过程中,一部分底物用于细胞生长,一部分用于产物合成,剩余部分用于维持细胞代谢的消耗的情况。模型表达式为

$$-\frac{dc_s}{dt} = Y_{su} \frac{dc_x}{dt} + Y_i \frac{dc_i}{dt} + m_i c_x \quad (1)$$

式中:  $c_s$  是底物浓度;  $Y_{su}$  是细菌生长部分的分配系数;  $Y_i$  是不同产物的分配系数;  $c_i$  是不同产物的浓度;  $c_x$  是光合细菌生物量的质量浓度;  $m_i$  是细胞代谢的分配系数;  $t$  为时间。

底物的消耗速率  $F_i$  遵循 Monod 动力学规律,表达式为

$$F_i = \frac{dc_s}{dt} = K_m \frac{S_i}{K_s + S_i} X I I_{pH} I_L \quad (2)$$

式中:  $K_m$  是光合细菌 HY01 对于不同底物的最大比消耗速率;  $K_s$  是光合细菌 HY01 对于不同底物的半饱和常数;  $S_i$  是底物质量浓度;  $X$  为光合细菌的生物量浓度;  $I_{pH}$  是初始 pH 对细菌生长的抑制因子;  $I_L$  是光照强度对细菌生长的抑制因子;  $I$  是有机酸对细菌生长的抑制因子。

#### 1.2.2 光合细菌生长动力学

基于 Luedeking-Piret 模型构建光合细菌生物量生长动力学模型,该模型共描述了在光发酵制氢

过程中影响生物量的两个方面,一是光合细菌在多种底物中的生长,二是不同阶段光合细菌的衰亡。模型表达式为

$$\frac{dc_x}{dt} = \sum_{i=1}^n Y_i \frac{dc_i}{dt} - K_{dec} X \quad (3)$$

式中:  $K_{dec}$  是光合细菌的衰亡系数,在本模型中设为与 pH 等环境条件无关的常数。

### 1.2.3 氢气生产动力学

基于能量守恒和物质守恒定律,构建氢气的生产模型,表明氢气通过分解多种有机酸和糖生成。模型表达式为

$$\frac{dc_{H_2}}{dt} = \sum_{i=1}^n (1 - Y_i - m_i) \frac{dc_i}{dt} h \quad (4)$$

式中:  $m_i$  为光合细菌在不同底物上的细胞代谢分配系数;  $h$  为产氢系数。

### 1.2.4 pH 动力学模型

由于初始培养基内存在磷酸盐缓冲液,不仅可以补充磷源,更对 pH 的稳定起到了很大的作用。该模型描述了有机酸生成和磷酸盐的缓冲作用两部分对 pH 的影响。但大量有机酸的生产,会破坏缓冲作用,从而导致 pH 剧烈变化。模型表达式为

$$\begin{aligned} \frac{dc(H^+)}{dt} = & \frac{dc(OH^-)}{dt} + \sum_i \frac{dc_i}{dt} \frac{K_a}{c(H^+) + K_a} + \\ & \frac{dc(H_2PO_4^-)}{dt} + 2 \frac{dc(HPO_4^{2-})}{dt} + 3 \frac{dc(PO_4^{3-})}{dt} \end{aligned} \quad (5)$$

式中:  $c$  为离子浓度;  $K_a$  表示不同有机酸的电离常数。

### 1.2.5 pH 抑制和光强抑制

模型引入  $I_{pH}$  和  $I_L$ , 两者通常用一个对称的高斯函数表示,这一处理基于之前的研究<sup>[28-29]</sup>。pH 抑制和光抑制公式分别为

$$I_{pH} = \exp\left(-10.54 \times \left(\frac{pH-7}{7}\right)^2\right) \quad (6)$$

$$I_L = \exp\left(-3.908 \times \left(\frac{L-5000}{5000}\right)^2\right) \quad (7)$$

式中: pH 为初始的 pH 值;  $L$  为光照强度。

### 1.2.6 发酵动力学模型构建

光合细菌产氢是一个涉及多底物、多产物、且受环境因子严格调控的复杂生物过程。构建一个能够准确预测其动态行为的数学模型,对于深入理解机理、优化操作条件、实现过程放大至关重要。本研究基于 ADM1 模型和 Luedeking-Piret 模型,搭建了一个机理性的动力学模型,该模型耦合了葡萄糖的分解产酸和有机酸发酵产氢两部分,并引入了光照强度和 pH 抑制机制,显著提升了对有机物浓度、氢

气产量的预测精度。在这个框架下,底物消耗所释放的碳和电子,被定向分配至以下几个主要方向:生物量合成、目标产物合成、副产物合成、维持代谢(以热等形式耗散),如图 2 所示。该生化反应过程共包含 12 个反应,包含糖的分解以及有机酸的分解,详细的生物过程、动力学速率方程以及成分的化学计量相互作用均列于表 1 中。表中的  $F_i$  根据式(2)计算。

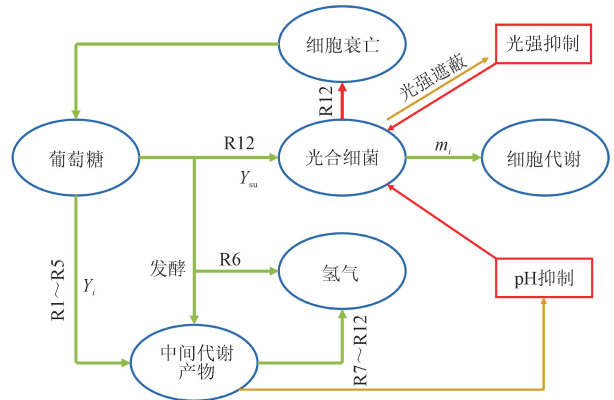


图 2 光发酵底物能量转换模型结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the structure of the energy conversion model for photo-fermentation substrates

表 1 中的速率表达式分别代表了葡萄糖生成各种有机酸和氢气的速率,以及甲酸盐的摄取速率、乙酸盐的摄取率、丙酸盐的摄取率、丁酸盐的摄取率,  $X$  表示产光合细菌 HY01 的生物量的浓度。R1~R6 描述了葡萄糖的摄取速率,该系列生化反应基于葡萄糖的摄取动力学描述,这些动力学经过修改以加入适当的抑制因子。根据 Infantes 等<sup>[30]</sup>的报道,涉及产酸生物质的途径的反应速率遵循 Monod 型动力学描述。本文基于 Nabaterega 的<sup>[31]</sup>研究,更新了葡萄糖糖酵解后的产物分配系数,在低 pH 条件下,微生物为维持体内氧化还原平衡,会显著上调还原性代谢路径(如产丙酸 R3 或产乳酸 R5)的通量,同时下调产氢路径(R2、R4、R6)的通量。该机制是本模型能够精准预测不同 pH 条件下有机酸生成与氢气产量的关键所在,明显提高了对于有机酸浓度和氢气产量预测的准确性。R7~R11 是对 Alexandropoulou 等<sup>[32]</sup>的研究的进一步补充,主要描述了有机酸在光合细菌进一步分解生成氢气的化学反应过程,该过程受到 pH 和光照强度的双重影响。R12 描述了光合细菌在不同底物情况下的生长和衰亡,光合细菌生物质的衰变用一阶动力学来描述,而死生物质则在后续发酵中以不宜底物的形式存在。



表1 模型中葡萄糖光发酵过程中碳源代谢的生物代谢反应及生物过程

Table 1 Metabolic reactions and biological processes of carbon source metabolism during glucose photo-fermentation

| 过程编号 | 生物代谢反应及生物过程                                                              | 反应速率                               |
|------|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| R1   | $C_6H_{12}O_6 + 3H_2O \longrightarrow CH_3COOH + 3HCOOH + H_2 + 2CO_2$   | $F_{su}(1-Y_{su}-m_{su})f_{for}$   |
| R2   | $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \longrightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$          | $F_{su}(1-Y_{su}-m_{su})f_{ac}$    |
| R3   | $1.5C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3CH_2COOH + CH_3COOH + CO_2 + H_2O$ | $F_{su}(1-Y_{su}-m_{su})f_{pro}$   |
| R4   | $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$           | $F_{su}(1-Y_{su}-m_{su})f_{bu}$    |
| R5   | $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3CHOHCOOH$                             | $F_{su}(1-Y_{su}-m_{su})f_{la}$    |
| R6   | $C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \longrightarrow 6CO_2 + 12H_2$                     | $F_{su}(1-Y_{su}-m_{su})f_{H_2}$   |
| R7   | $HCOOH \longrightarrow CO_2 + H_2$                                       | $F_{for}(1-Y_{for}-m_{for})$       |
| R8   | $CH_3COOH + 2H_2O \longrightarrow 2CO_2 + 4H_2$                          | $F_{ac}X(1-Y_{ac}-m_{ac})$         |
| R9   | $CH_3CH_2COOH + 4H_2O \longrightarrow 3CO_2 + 7H_2$                      | $F_{bu}(1-Y_{pro}-m_{pro})$        |
| R10  | $CH_3CH_2CH_2COOH + 2H_2O \longrightarrow 4CO_2 + 10H_2$                 | $F_{bu}(1-Y_{bu}-m_{bu})$          |
| R11  | $CH_3CHOHCOOH + 3H_2O \longrightarrow 3CO_2 + 6H_2$                      | $F_{la}(1-Y_{la}-m_{la})$          |
| R12  | 细菌生长和衰亡                                                                  | $\sum_{i=1}^n F_i Y_i - K_{dec} X$ |

注:  $F$  为不同底物的消耗速率;  $Y$  为不同底物用于光合细菌生长的比例系数;  $m$  为不同底物用于维持代谢的比例系数;  $f$  为葡萄糖不同代谢路径的比例系数; 下标 su、for、ac、pro、bu、la 分别代表葡萄糖、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸。

### 1.3 敏感性分析

为了确定光发酵产氢过程中最敏感的参数,进行参数敏感性分析。分析了最大比底物摄取速率,包括  $K_m$ 、 $K_s$  (半饱和常数)、各种有机酸的分配系数和生物转化系数。以氢气产量作为测量灵敏度的聚焦变量,定义敏感性指数( $S$ )为

$$S = p \frac{\partial y}{\partial p} \quad (8)$$

式中:  $y$  是氢气产量;  $p$  是待分析的参数。当  $S$  为正时,表示参数  $p$  与目标变量  $y$  呈正相关,否则负相关。

### 1.4 动力学模型参数测定

在本模型中,假设每次光发酵过程都具有固定的化学计量系数和生物量产量,这些系数是根据生物能量学和生化反应方程确定的,如 Hassam 等<sup>[33]</sup>所报道的。简而言之,化学计量计算基于各自的半反应,不同的反应具有不同的反应速率以及产物合成、生物量合成和维持细胞代谢的比例系数。

本文以单一的有机酸为底物,光合细菌 HY01 为单一产氢细菌,进行光合产氢,计算不同有机酸下的摄取的动力学参数。根据实验拟合出的有机酸发酵的动力学模型系数,进一步拟合以葡萄糖为底物的光发酵动力学模型系数。

### 1.5 模型评价

拟合系数( $R^2$ )是模型评价的重要指标,用来评价模拟数据与实验数据的拟合程度。计算公式为

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - z_i)^2}{\sum_{i=1}^n y_i^2} \quad (9)$$

式中:  $y_i$  为实验值;  $z_i$  为模拟值;  $R^2$  取值在 0~1。在

本文中,拟合优度用于分析所得到的模型对于实验值的拟合情况,以确定拟合优度较高的模型。

## 2 结果与讨论

### 2.1 动力学参数的测定

该模型考虑了发生的关键代谢反应,包含 12 个生化反应和 38 个参数,直接使用葡萄糖发酵数据进行拟合会有很大的不稳定性。研究使用两步法确定模型参数:先用不同的酸为底物进行发酵,确定有机酸的代谢模型,共估算 25 个参数;再利用糖发酵的实验数据估算剩余的 13 个参数。

#### 2.1.1 有机酸光发酵的动力学参数

利用不同有机酸(甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸)获得实验数据,采用非线性最小二乘法参数,估计模型的主要动力学参数。根据不同有机酸盐的实验数据,估算不同底物下的光发酵动力学常数,具体参数如表 2 所示。

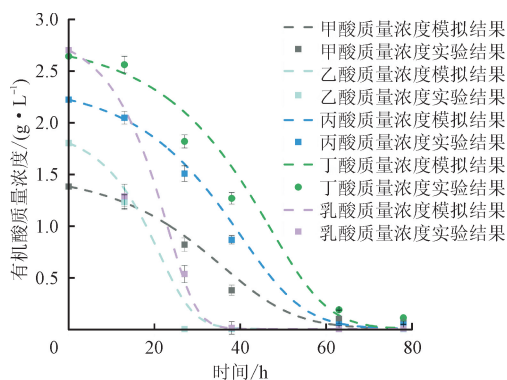
图 3 是以不同有机酸为底物时光发酵过程中的底物质量浓度变化、生物量质量浓度变化以及氢气产量的模拟和实际数据对比。在以甲酸为底物的发酵过程中,并没有产生氢气,甲酸却在缓慢消耗,所以甲酸除了维持光合细菌的基础代谢外,电子都被转移至光合细菌生物量增长的部分。HY01 细菌利用甲酸的最大比摄取率和半饱和常数分别为 0.14、1 g/L,同时以乙酸为单一底物产氢效果较差,有 55% 的底物被用于光合细菌生物量的合成,仅有 40% 的电子被转移至产氢路径。但是,乙酸最大比摄取率较高,达到 0.14 g/h,可以快速提升光合细菌生物量,缩短

光发酵周期。以丙酸、丁酸为底物时,大量电子被转移至产氢途径,氢气产量均高于 3 000 mL/L,但摄取速率较低,光合细菌生长缓慢,60 h 才能结束光发酵。对比模拟结果和实验结果发现,该模型可准确预测甲酸、乙酸、丙酸和乳酸的光发酵产氢过程,其浓度变化趋势、生物量变化趋势和产氢趋势的拟合系数  $R^2$  均大于 0.96。在 Alexandropoulou 等<sup>[34]</sup>提出的改进的制氢模型中,乙酸、丙酸和丁酸的最大比摄取率分别处于 0.22~1.94、0.08~0.70、0.16~0.67 g/h,符合本模型估计的参数。

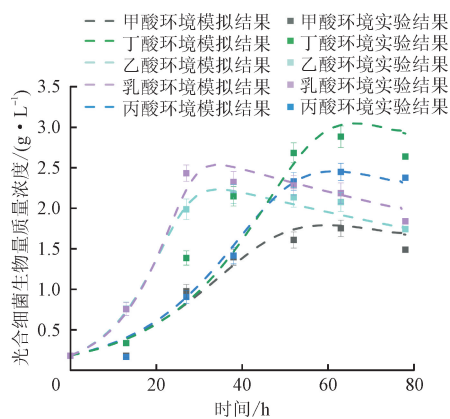
表 2 不同有机酸的发酵动力学模型参数数值以及拟合系数

Table 2 Parameter values and model fitting coefficients derived from the fermentation kinetics models using different organic acids as substrates

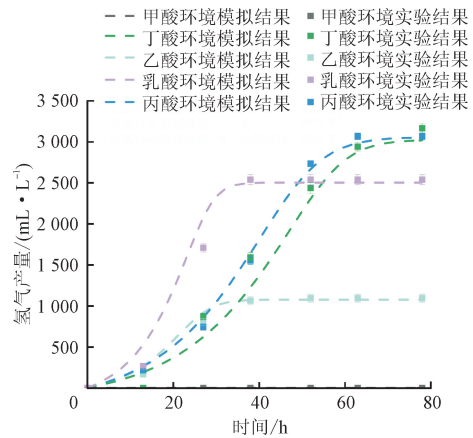
| 参数          | 甲酸   | 乙酸   | 丙酸   | 丁酸   | 乳酸   |
|-------------|------|------|------|------|------|
| $K_s$       | 1.00 | 0.95 | 1.20 | 1.00 | 0.90 |
| $K_m$       | 0.14 | 0.25 | 0.15 | 0.12 | 0.28 |
| $Y$         | 0.68 | 0.55 | 0.25 | 0.35 | 0.30 |
| $m$         | 0.32 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.08 |
| $h$         | 1.20 | 1.30 | 2.80 | 2.10 | 1.80 |
| 浓度的 $R^2$   | 0.98 | 0.99 | 0.97 | 0.97 | 0.95 |
| 生物量的 $R^2$  | 0.96 | 0.97 | 0.97 | 0.94 | 0.98 |
| 氢气产量的 $R^2$ | 1.00 | 0.96 | 0.99 | 0.98 | 0.95 |



(a)底物质量浓度



(b)光合细菌生物量质量浓度



(c)氢气产量

图 3 底物质量浓度、光合细菌生物量质量浓度、氢气产量的实际值与模拟拟合曲线

Fig. 3 Simulated and experimental results for substrate concentration, biomass, and cumulative hydrogen production obtained

乳酸和乙醇是厌氧消化过程中的两种重要中间产物,通常被排除在 ADM1 模型之外。然而,这些代谢物在葡萄糖发酵过程中是重要的副产物,同时乳酸的电离常数相对较低,对 pH 有很强影响,因此最好在 ADM1 模型中同时包含乳酸和乙醇<sup>[25]</sup>。乳酸消耗的动力学参数  $K_m$  和  $K_s$  通过将模型拟合到实验结果来估计,得出  $K_m=0.28$  g/h,  $K_s=0.9$  g/L。在 Antonopoulou 等<sup>[25]</sup>提出的 ADM1 模型中,发现乳酸消耗的  $K_m$  为 0.24 g/h,是本研究的 2.1 倍。原因可能是两个反应系统的运行参数之间的差异,以及两种建模方法之间的差异。在实验条件下,接种物、pH、底物和初始底物浓度不同,会影响代谢产物的平衡以及相关过程的速率。

### 2.1.2 敏感性分析

敏感性分析结果如图 4 所示,参数  $K_{m,su}$  和  $K_{dec}$  表现出较高的  $S$ 。  $K_{m,su}$  和  $K_{s,su}$  是决定产氢速率的主要参数<sup>[14]</sup>。在发酵的前期阶段,  $K_{m,su}$  和  $K_{s,su}$  对氢气产量影响较大,  $Y_{su}$  影响微生物生长,从而间接影响产氢。在发酵中期,产物分配对氢气产量的影响逐渐增加;微生物进入稳定期后,维持系数  $m_{su}$  对产氢几乎没有影响。最大  $S$  出现在反应中后期 (57 h), 随后迅速降低;同时,  $K_{dec}$  的  $S$  是负值,在反应后期达到最小值,为 -4.96,其变化趋势与  $K_{m,su}$  相反。除上述两个明显的灵敏度参数外,与光发酵产氢过程的氢气分配系数,随着反应时间的推移逐渐增大,其中  $f_{su,H_2}$  的敏感性指数最大,在 80 h 时达到了 0.88。

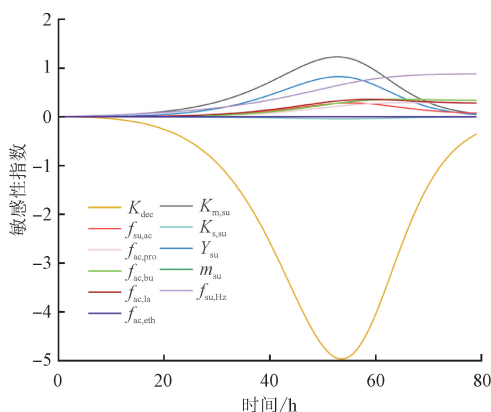


图4 葡萄糖光发酵动力学参数的敏感性指数分析

Fig. 4 Sensitivity coefficient analysis of kinetic parameters in glucose-based photo-fermentation

### 2.1.3 葡萄糖光发酵动力学参数

葡萄糖的光发酵过程非常复杂,包含38个动力学参数。在完成单一有机酸光发酵过程、确定25个参数后,通过对葡萄糖在4 000 lx光照强度下进行光发酵产氢,确定葡萄糖通过不同路径产氢的比例。与其他发酵制氢模型不同,采用相同的单动力学模型描述葡萄糖向乙酸盐、丙酸盐、丁酸盐、乙醇和乳酸盐转化。在本模型中,假设光合细菌对不同代谢产物的消耗是通过不同的途径进行的,具有不同的单动力学速率。表3给出了模型拟合实验数据使用的主要动力学常数。

表3 葡萄糖光发酵发酵制氢动力学模型参数

Table 3 Kinetic model parameters for hydrogen production by glucose photo-fermentation

| 参数                                   | 数值或公式       |
|--------------------------------------|-------------|
| 葡萄糖半饱和常数 $K_{s,su}/(g \cdot L^{-1})$ | 1.8         |
| 葡萄糖最大比消耗速率 $K_{m,su}/h^{-1}$         | 0.23        |
| 生物量得率系数 $Y_{su}$                     | 0.21        |
| 生物维持系数 $m_{su}/h^{-1}$               | 0.128       |
| 生物系数 $h_{su}$                        | 1.8         |
| 生物死亡系数 $K_{dec}/(g \cdot h^{-1})$    | 0.006       |
| 产甲酸比例 $f_{su,for}$                   | 0.1         |
| 产乙酸比例 $f_{su,ac}$                    | 0.01        |
| 产丙酸比例 $f_{su,pro}$                   | $0.07 + j$  |
| 产丁酸比例 $f_{su,bu}$                    | 0.03        |
| 产乳酸比例 $f_{su,la}$                    | $0.1 + j$   |
| 产乙醇比例 $f_{su,eth}$                   | 0.002       |
| 产氢气比例 $f_{su,H_2}$                   | $0.35 - 2j$ |

比例系数的  $j$  由 pH 决定,公式为

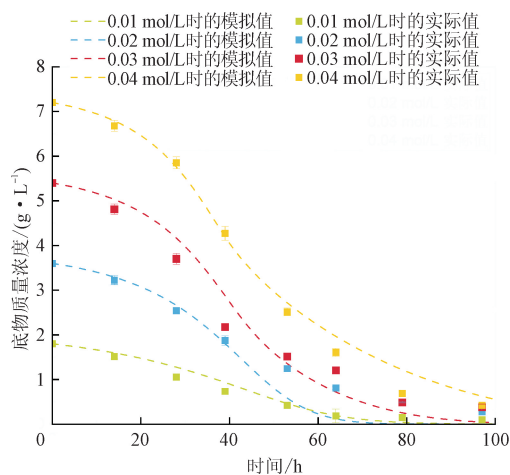
$$j = \frac{7 - pH}{80} \quad (10)$$

## 2.2 模型验证

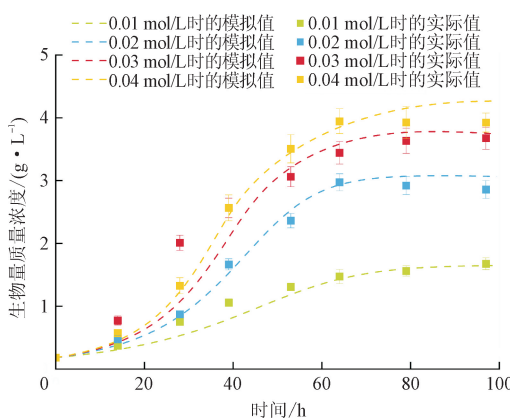
为了验证糖消耗动力学参数的估计值,使用不同浓度(初始浓度为0.04、0.03、0.02、0.01 mol/L)的葡萄糖进行批量实验。

### 2.2.1 生长与产氢模型验证

当不同浓度葡萄糖为底物时,光发酵的产氢特性如图5所示。当葡萄糖浓度较低时,菌体生长迅速,但因营养不足,很快会进入稳定期并随后进入衰亡期,最终生物量较低;同时,产氢启动快,但总产氢量低,因为底物不足限制了菌体的总量和产氢的潜力。随着葡萄糖浓度的升高,发酵结束所残余的葡萄糖浓度逐渐升高,这是由于在光发酵过程中会产生大量有机酸,pH的降低会导致固氮酶活性的降低,从而导致底物利用不完全和大量有机酸的积累。该光发酵厌氧模型对葡萄糖发酵体系的模拟结果见图5,各底物浓度、生物量浓度和氢气产量的预测曲线与实验值对应的  $R^2$  在0.96~0.99,表明该模型对葡萄糖浓度变化、生物量浓度变化和氢气产量变化具有较好的预测能力。



(a) 底物质量浓度



(b) 生物量质量浓度

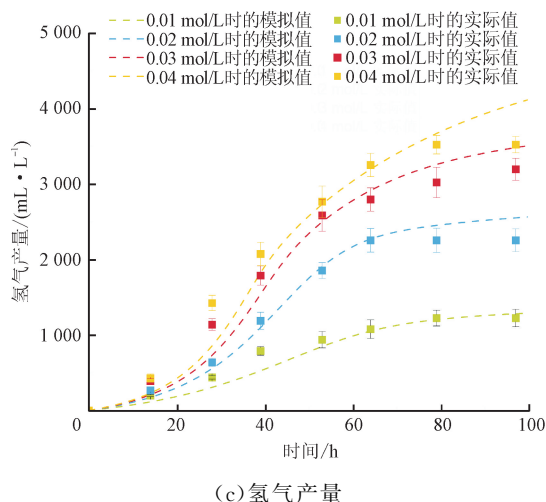


图 5 葡萄糖浓度、光合细菌生物量质量浓度、氢气产量变化的实际值和模拟拟合曲线

Fig. 5 Simulated and experimental results for substrate concentration, biomass concentration, and cumulative hydrogen production obtained

表 4 不同浓度葡萄糖光发酵发酵制氢动力学模型拟合系数

Table 4 Model fitting coefficients for hydrogen production from glucose via photo-fermentation

| 葡萄糖浓度/<br>(mol · L <sup>-1</sup> ) | 拟合系数 |      |      |
|------------------------------------|------|------|------|
|                                    | 底物浓度 | 生物量  | 氢气产量 |
| 0.01                               | 0.98 | 0.97 | 0.96 |
| 0.02                               | 0.98 | 0.96 | 0.98 |
| 0.03                               | 0.98 | 0.98 | 0.98 |
| 0.04                               | 0.98 | 0.99 | 0.99 |

### 2.2.2 有机酸生产模型验证

葡萄糖的发酵产物不仅包括乙酸盐、丙酸盐、丁酸盐,还包括甲酸盐、乳酸盐和乙醇。这些发酵产物作为中间代谢产物,在一定条件下会被继续消耗用于生产氢气。除乙醇外,其余中间产物生成和消耗对于 pH 具有很强的影响。有机酸的积累对于光合细菌的生长和代谢有很强的影响。Huang 等<sup>[24]</sup>通过热力学计算解释了有机酸生产的 pH 依赖性,该模型通过引入动态变化的产酸比例系数,更准确地刻画了发酵过程中各类有机酸的比例变化,所有有机酸的拟合系数均达到 0.88 以上。事实上,由于只考虑了 pH 对于比例系数的影响,在发酵过程中可能出现光照强度和抑制物对于比例系数的影响,这会导致酸浓度预测误差增大。

在高浓度葡萄糖发酵中,由于有机酸快速生产, pH 快速降低形成 pH 抑制现象,进一步导致有机酸

的积累,该模型很好地预测了低 pH 情况下的光发酵产氢。不同浓度葡萄糖为底物时有机酸含量和 pH 的实际值与模拟值如图 6 所示,模型的拟合系数保持在 0.92 以上。

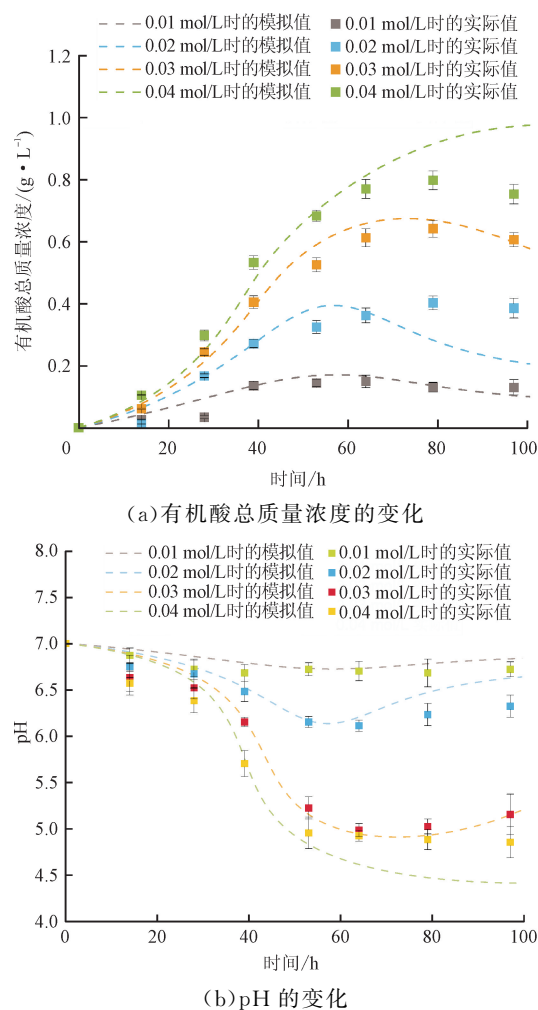


图 6 有机酸总含量和 pH 的实际值模拟曲线

Fig. 6 Simulation and experimental values of total organic acid content and pH

### 2.2.3 模型适用性

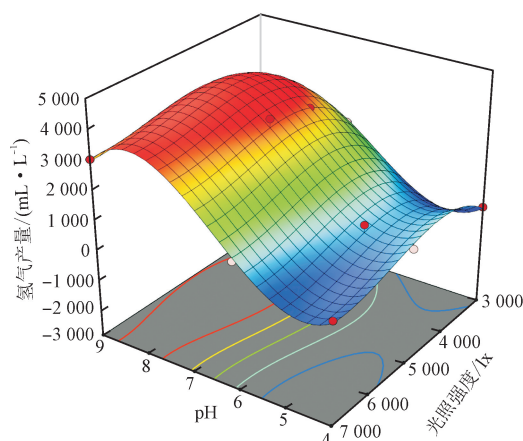
本模型基于葡萄糖代谢路径构建,但其基于 Luedeking-Piret 模型的框架具有一定的通用性。本次模拟的生化模型参数主要来源于 *R. sphaeroides* HY01 的实验数据,不同光合细菌在代谢特性、光适应能力、pH 耐受性等方面可能存在差异,对于不同的光合细菌需要通过参数调整或引入菌种特异性因子才能够提高模型的预测精度。

### 2.2.4 最佳发酵条件

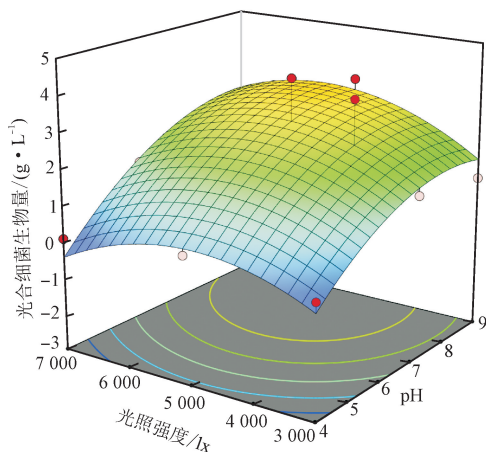
在光发酵制氢中, pH 和光照强度是影响产氢效率的重要因素,因此以浓度为 0.03 mol/L 的葡萄糖作为底物时,对光合细菌 HY01 的在不同的发酵



条件进行了模拟,结果如图7所示。由图可知,pH对于光合细菌的产氢和生长有着十分重要的影响。pH在8左右时,可获得最高的氢气产量,这是由于葡萄糖被代谢成为小分子有机酸后,导致发酵过程中的pH会下降,而较高的pH可以缓解这种现象。但是过高或者过低的初始pH会直接导致光合细菌的死亡,从而无法进行光合制氢。同时,光照强度对于产氢和生长的影响也十分重要,低光照强度下,氢气产量随着光照强度的增加而增加,这是由于固氮酶活性增加,维持其自身生理需要所需的代谢份额减少导致的。随着光照强度的进一步提高,产氢速率明显降低,这是由于过高的光照强度下发生了光饱和和抑制作用,使得固氮酶活性降低<sup>[31]</sup>。通过响应面拟合发酵数据,可获得最佳的pH为8,最佳的光照强度为5 000 lx。



(a) 氢气产量的响应曲面



(b) pH的响应曲面

图7 光发酵模型氢气产氢、pH的响应曲面

Fig. 7 Response surface plots of hydrogen production and pH for the photo-fermentation model

如图8所示,在最佳发酵条件下,即光照强度为5 000 lx、pH为8时,实际氢气产量为3 582.5 mL/L,

较模拟结果低了10.2%,生物量较模拟值低了8.89%,表明该模型对于光合细菌氢气产量和生物量的具有较好的预测效果。

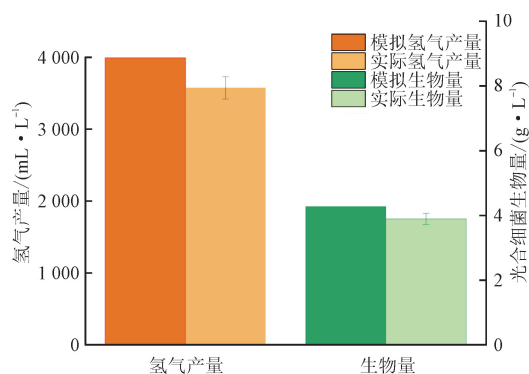


图8 最佳发酵条件下,光发酵氢气产量和生物量的模拟值和实验值

Fig. 8 Comparison of simulated and experimental values for hydrogen production and biomass under optimal fermentation conditions

### 3 结 论

(1)通过两步法可快速构建葡萄糖的光发酵产氢模型,先建立多种单一酸的厌氧消化模型,通过拟合葡萄糖光发酵数据,可快速估算动力学模型的参数。

(2)建立的光发酵产氢模型通过光照强度和pH抑制因子,成功提高了预测的准确性,拟合系数范围为0.96~0.99。修正模型可用于预测不同浓度葡萄糖条件下光发酵的氢气产量和生物量变化。

(3)动力学参数 $K_{m, su}$ 、 $K_{dec}$ 和 $f_{su, H_2}$ 是氢气生产最敏感的参数。

(4)葡萄糖产酸途径会随着pH波动而变化,通过建立可变的葡萄糖产酸比例系数,可以提高对于有机酸浓度的预测精度。

### 参考文献:

- [1] Shahzad S, Alrumayh O, Almutairi A, et al. Green hydrogen: a review of technological innovations, economic viability, and global prospects [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2026, 225: 116162.
- [2] 张明, 史家梁. 光合细菌光合产氢机理研究进展 [J]. 应用与环境生物学报, 1999, 5(增刊1): 25-29.  
Zhang Ming, Shi Jialiang. Mechanism of hydrogen photoproduction by photosynthetic bacteria [J]. Chinese Journal of Applied & Environmental Biology, 1999, 5(S1): 25-29.

- [3] 姜淑敏, 汪吉霞, 王悦佳, 等. 光合细菌产氢研究进展 [J]. 现代农业科技, 2023(19): 136-142.  
Jiang Shumin, Wang Jixia, Wang Yuejia, et al. Research progress on hydrogen production by photosynthetic bacteria [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2023(19): 136-142.
- [4] 张凯, 王毅, 路朝阳, 等. 光照波长对 HAU-M1 光合菌群产氢影响的研究 [J]. 太阳能学报, 2021, 42(4): 10-15.  
Zhang Kai, Wang Yi, Lu Chaoyang, et al. Study on effect of light wavelength on hydrogen production by HAU-M1 photosynthetic bacteria [J]. Acta Energeticae Solaris Sinica, 2021, 42(4): 10-15.
- [5] Tiang M F, Hanipa M A F, Abdul P M, et al. Recent advanced biotechnological strategies to enhance photo-fermentative biohydrogen production by purple non-Sulphur bacteria: an overview [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(24): 13211-13230.
- [6] Hu Jun, Yang Honghui, Wang Xueqing, et al. Strong pH dependence of hydrogen production from glucose by Rhodobacter sphaeroides [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(16): 9451-9458.
- [7] 郝晓地, 金铭, 曹达啟. 厌氧消化数学模拟技术发展历程与应用现状 [J]. 中国给水排水, 2016, 32(10): 1-10.  
Hao Xiaodi, Jin Ming, Cao Daqi. Developing progress and applied situation of modeling techniques for anaerobic digestion [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(10): 1-10.
- [8] 荆艳艳, 李芳, 王毅, 等. 底物浓度对光合产氢过程动力学的影响 [J]. 河南科学, 2020, 38(7): 1052-1056.  
Jing Yanyan, Li Fang, Wang Yi, et al. Effect of substrate concentration on process kinetics of photo-hydrogen production [J]. Henan Science, 2020, 38(7): 1052-1056.
- [9] 王毅, 张川, 荆艳艳, 等. 光合细菌混合菌群 HAU-M1 产氢动力学实验研究 [J]. 太阳能学报, 2016, 37(6): 1547-1553.  
Wang Yi, Zhang Chuan, Jing Yanyan, et al. Experimental study of hydrogen producing kinetics of photosynthetic bacteria mixed culture HAU-M1 [J]. Acta Energeticae Solaris Sinica, 2016, 37(6): 1547-1553.
- [10] Yuan Xianzheng, Shi Xiaoshuang, Zhang Peidong, et al. Anaerobic biohydrogen production from wheat stalk by mixed microflora: kinetic model and particle size influence [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(19): 9007-9012.
- [11] Policastro G, Luongo V, Frunzo L, et al. A mechanistic mathematical model for photo fermentative hydrogen and polyhydroxybutyrate production [J]. Mathematical Biosciences and Engineering, 2023, 20(4): 7407-7428.
- [12] Sivaram A, Mehrdadfar A, Euler C, et al. A dynamical model towards continuous single-cell cultivation using photobioreactors [J]. Chemical Engineering Science, 2025, 306: 121202.
- [13] 左剑恶, 凌雪峰, 顾夏声. 厌氧消化 1 号模型 (ADM1) 简介 [J]. 环境科学研究, 2003, 16(1): 57-61.  
Zuo Jiane, Ling Xuefeng, Gu Xiasheng. Brief introduction to anaerobic digestion model No. 1 (ADM1) [J]. Research of Environmental Sciences, 2003, 16(1): 57-61.
- [14] Batstone D J, Keller J, Angelidaki I, et al. The IWA anaerobic digestion model No 1 (ADM1) [J]. Water Science & Technology, 2002, 45(10): 65-73.
- [15] 刘慧敏, 王进, 张勋, 等. 基于针铁矿强化乙酸产甲烷过程的 ADM1 模型修正与模拟研究 [J]. 环境科学研究, 2020, 33(2): 455-464.  
Liu Huimin, Wang Jin, Zhang Xun, et al. Modification and simulation of ADM1 model based on methanogenesis of acetate enhanced by goethite [J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33(2): 455-464.
- [16] Song Y C, Kim M, Shon H, et al. Modeling methane production in anaerobic forward osmosis bioreactor using a modified anaerobic digestion model No. 1 [J]. Bioresource Technology, 2018, 264: 211-218.
- [17] 曾创斌, 黄福川. 葡萄糖和蔗糖废水厌氧发酵制氢的 ADM1 模拟 [J]. 当代化工, 2025, 54(3): 705-710.  
Zeng Chuangbin, Huang Fuchuan. ADM1 simulation of anaerobic fermentation of glucose and sucrose wastewater for hydrogen production [J]. Contemporary Chemical Industry, 2025, 54(3): 705-710.
- [18] 白杰, 刘和, 殷波, 等. C/N 比调控污泥厌氧发酵产酸的数学模型研究 [J]. 中国环境科学, 2015, 35(11): 3303-3309.  
Bai Jie, Liu He, Yin Bo, et al. Mathematical modeling of the anaerobic fermentation for VFAs production from sludge by C/N ratio regulation [J]. China Environmental Science, 2015, 35(11): 3303-3309.
- [19] 吴云, 张代钧. 厨余垃圾厌氧消化产甲烷速率经验模型的修正研究 [J]. 中国环境科学, 2011, 31(5): 789-794.  
Wu Yun, Zhang Daijun. Revision of methane generation rate empirical model in anaerobic digestion of kitchen wastes [J]. China Environmental Science, 2011, 31(5): 789-794.

- [20] Razaviarani V, Buchanan I D. Calibration of the anaerobic digestion model No. 1 (ADM1) for steady-state anaerobic co-digestion of municipal wastewater sludge with restaurant grease trap waste [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 266: 91-99.
- [21] Lin Peiying, Wang L M, Wu Yiru, et al. Biological hydrogen production of the genus *Clostridium*: metabolic study and mathematical model simulation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32 (12): 172835.
- [22] Ntaikou I, Gavala H N, Lyberatos G. Application of a modified anaerobic digestion model 1 version for fermentative hydrogen production from sweet sorghum extract by *Ruminococcus albus* [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(8): 3423-3432.
- [23] Bulkowska K, BiaŁobrzewski I, Pokój T. Kinetic modeling and optimization of biogas production from maize silage for sustainable energy systems [J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2025, 80: 104395.
- [24] Huang Liang, Pan Xinrong, Wang Yazhou, et al. Modeling of acetate-type fermentation of sugar-containing wastewater under acidic pH conditions [J]. *Biore-source Technology*, 2018, 248(Part A): 148-155.
- [25] Antonopoulou G, Gavala H N, Skiadas I V, et al. Modeling of fermentative hydrogen production from sweet sorghum extract based on modified ADM1 [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(1): 191-208.
- [26] Wang Jianlong, Wan Wei. Kinetic models for fermentative hydrogen production: a review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(8): 3313-3323.
- [27] Park J H, Yoon J J, Kumar G, et al. Effects of acclimation and pH on ammonia inhibition for mesophilic methanogenic microflora [J]. *Waste Management*, 2018, 80: 218-223.
- [28] Gado J E, Knotts M, Shaw A Y, et al. Machine learning prediction of enzyme optimum pH [J]. *Nature Machine Intelligence*, 2025, 7(5): 716-729.
- [29] Policastro G, Luongo V, Frunzo L, et al. A comprehensive review of mathematical models of photo fermentation [J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2021, 41(4): 628-648.
- [30] Infantes D, González Del Campo A, Villaseñor J, et al. Kinetic model and study of the influence of pH, temperature and undissociated acids on acidogenic fermentation [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2012, 66: 66-72.
- [31] Nabaterega R, Nazyab B, Eskicioglu C. Modification and calibration of anaerobic digestion model 1 to simulate volatile fatty acids production during fermentation of municipal sludge [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2023, 194: 108886.
- [32] Alexandropoulou M, Antonopoulou G, Lyberatos G. A novel approach of modeling continuous dark hydrogen fermentation [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 250: 784-792.
- [33] Hassam S, Ficara E, Leva A, et al. A generic and systematic procedure to derive a simplified model from the anaerobic digestion model No. 1 (ADM1) [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2015, 99: 193-203.
- [34] Alexandropoulou M, Antonopoulou G, Lyberatos G. Modeling of continuous dark fermentative hydrogen production in an anaerobic up-flow column bioreactor [J]. *Chemosphere*, 2022, 293: 133527.

(编辑 亢列梅)