

NaCl 对餐厨垃圾厌氧发酵产 VFA 浓度及组分的影响

王 权¹, 宫常修¹, 蒋建国^{1,2,3*}, 张玉静¹ (1.清华大学环境学院, 北京 100084; 2.清华大学固体废弃物处理与环境安全教育部重点实验室, 北京 100084; 3.清华大学区域环境质量联合创新中心)

摘要: 通过间歇实验研究了最适反应条件(pH 值为 6.0、温度为 35℃)下 NaCl 含量对餐厨垃圾厌氧发酵产挥发性脂肪酸(VFA)的影响。考察了 NaCl 含量为 0.0, 3.0, 6.0, 9.0, 12.0 g/L 下的有机酸浓度及组成情况。结果表明, NaCl 对厌氧发酵液中 VFA 浓度影响显著, 随 NaCl 含量提高 VFA 浓度呈下降趋势, 当 NaCl 含量达到 12.0 g/L 时, VFA 浓度在第 114 h 达到最大值 4.14 g/L, 仅为未添加 NaCl 条件下的 10.1%。发酵液中各组分变化经历丁酸积累、乙酸积累与乙酸消耗 3 个阶段, NaCl 对厌氧发酵类型影响不显著, 各批次发酵均为丁酸型发酵, 仅当 NaCl 含量超过 6.0 g/L 时丁酸积累阶段时间延长。

关键词: 餐厨垃圾; 挥发性脂肪酸(VFA); 厌氧发酵; NaCl

中图分类号: X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2014)12-3127-06

Effect of NaCl content on VFA concentration and composition during anaerobic fermentation of kitchen waste.

WANG Quan¹, GONG Chang-xiu¹, JIANG Jian-guo^{1,2,3*}, ZHANG Yu-jing¹ (1.School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2.Key Laboratory for Solid Waste Management and Environment Safety, Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3.Collaborative Innovation Center for Regional Environmental Quality, Tsinghua University, China). *China Environmental Science*, 2014,34(12): 3127~3132

Abstract: Under the optimum reaction conditions (pH 6.0, the temperature of 35℃), sequencing batch experiments were carried out to determine the effect of NaCl content on volatile fatty acid (VFA) concentration and composition during anaerobic acidogenesis kitchen wastes. The NaCl content was controlled at 0.0 g/L, 3.0 g/L, 6.0 g/L, 9.0 g/L, 12.0 g/L. The results showed that, the effect of NaCl on VFA concentration was significant, and VFA concentration decreased with the amount of NaCl increased. When the amount reached 12.0 g/L, VFA maximum concentration reached 4.14 g/L at 114 h, which was only 10.1 percent of that of not adding. We also found the fermentation reactions included three stages: butyric acid accumulation, acetic acid accumulation and acetic acid consumption. The product composition in the acid reactor was less depended on NaCl. Each experiment was butyric-acid-type fermentation. When NaCl exceeded more than 6.0 g/L, butyric acid accumulation stage was prolonged.

Key words: kitchen waste; volatile fatty acid (VFA); anaerobic fermentation; NaCl

餐厨垃圾是城市生活垃圾的重要组成部分, 占城市生活垃圾总量的 30%~50%^[1]。餐厨垃圾以淀粉类、食物纤维类、动物脂肪类等有机物质为主要成分, 具有高水分、高油脂、高盐分以及易腐发臭、易生物降解等特点, 而我国的餐厨垃圾除了用作饲养生猪外, 绝大部分都是以填埋的形式处理, 不仅占用了大量宝贵的土地资源, 而且污染周边环境^[2]。因此, 餐厨垃圾的减量化、无害化、资源化处理已成为国际普遍关注的焦点^[3-5]。

餐厨垃圾厌氧发酵工艺基于污水污泥消化工艺, 它可在实现有机物降解的同时, 达到资源回

收再利用的目的^[6-7]。在厌氧消化水解阶段, 不溶性的大分子有机物首先被转化为能被细菌所利用的小分子有机物, 之后在发酵细菌的作用下, 转化为长链脂肪酸、糖类、氨基酸等物质, 最终形成以短链挥发性有机酸(乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸等)、乙醇为主的末端发酵产物^[8]。研究表明在此阶段, 可以控制发酵条件使 VFA 在发酵

收稿日期: 2014-03-20

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07301-001)

* 责任作者, 教授, jianguo@tsinghua.edu.cn

液中大量积累^[9-10],产生富集 VFA 与乙醇的发酵液用作污水脱氮除磷的外加碳源^[11-12].

由于烹饪过程中食盐的添加,餐厨垃圾中含有大量的 NaCl,大量研究表明 Na⁺对微生物具有毒性,可对厌氧发酵产甲烷造成抑制^[13-14],另有研究表明 25g/L 的 Na⁺浓度在发酵初始阶(3~5d)对产酸有抑制之后可逐渐恢复,但当 Na⁺浓度达到 50g/L 时,微生物则难以从抑制中恢复^[15].但少有将 VFA 作为最终代谢产物,研究在 VFA 快速大量积累的过程中 Na⁺对 VFA 浓度的影响,本实验通过控制餐厨垃圾中 NaCl 含量,在最适反应条件^[16-17](温度为 35℃,pH=6.0,餐厨垃圾:接种污泥=15: 4)下发酵,研究餐厨垃圾中 NaCl 含量对产 VFA 的影响.

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用餐厨垃圾由米饭、面片、白菜、猪肉和豆腐配制而成,上述 5 种成分的质量分数分别为 18%、17%、45%、16%和 4%.将其混合后加入食物搅拌机搅碎后储存于 4℃冰箱中待用,实验时取该餐厨垃圾(基本性质见表 1)测定总固体含量(TS)及挥发性固体含量(VS)后,用自来水分别将上述餐厨垃圾稀释后,再添加接种污泥及相应比例的食盐配成表 2 所示的 5 种餐厨垃圾.

表 1 自配餐厨垃圾的基本性质

Table 1 The basic nature of the food waste

TS(g/L)	VS(g/L)	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)	C/N
179.1	173.8	49.97	6.79	3.72	35.02	13.43

实验中添加的食盐为中盐牌精致碘(NaCl 含量>99.1%,碘含量 20~50mg/kg),接种污泥为取自北京高碑店污水处理厂的厌氧消化污泥,自然存放 3d 后,去除上清液待用.经过测定,该消化污泥 TS 为 4.5%,VS 为 2.2%,C/N 为 8.5,SCOD 为 1775mg/L,pH 值为 6.34.

1.2 实验装置与方法

实验装置由高硼硅玻璃制成,有效容积为

4.5L,高径比为 2.2:1(图 1).实验时,将 3L 稀释并添加食盐的餐厨垃圾与 800mL 消化污泥混合后,倒入反应器中进行序批式发酵.温度可通过传感器控制在(35.0±1.0)℃,搅拌由可编程逻辑控制器(PLC)控制在 200r/min,实时监测反应器内氧化还原电位(ORP)及 pH 值,并通过实时加入 HCl (5mol/L)和 NaOH(5mol/L),将反应器的 pH 值控制在 6.0.在发酵反应开始前物料加入反应器后,需用高纯氮气吹脱 1min 以驱除反应器内的空气.实验过程中,每天使用蠕动泵取样 1~3 次,发酵反应持续 120h.

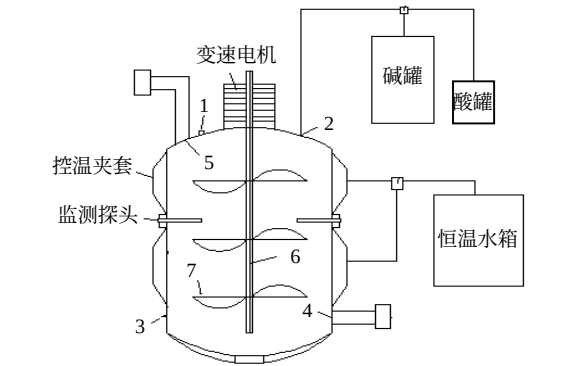


图 1 实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of anaerobic fermentation

1.排气孔 2.酸碱补充口 3.采样口 4.出料口 5.进料口 6.转动主轴 7.桨叶

本实验共包括 5 批发酵反应,每批发酵反应的 TS 及食盐含量见表 2.

表 2 各批次发酵的 NaCl 含量与含固率

Table 2 NaCl content and TS of each batch

实验号	NaCl(g/L)	TS(g/L)
a	0.0	150.0
b	3.0	150.0
c	6.0	150.0
d	9.0	150.0
e	12.0	150.0

1.3 分析方法

TS、VS 采用重量法测定^[18],ORP 采用梅特勒 pt4805-DPAS-Sc-K8S/225 测定,SCOD、氨氮、VFA、乙醇等经过预处理后测定.预处理方

法为将样品以 15000r/min 离心 15min,上清液采用 0.45 μ m 水系滤膜过滤.其中 SCOD 以重铬酸钾法测定^[19],氨氮以纳氏试剂分光光度法测定^[20].VFA(乙酸、丁酸、异丁酸、丁酸、异戊酸、戊酸)和乙醇采用气相色谱法测定.所用仪器为岛津 GC-2010plus,测试条件为进样口温度 220℃,检测器温度 250℃,不分流进样,柱子为毛细管柱 stabliwax-DA,柱温由 60℃以 7℃/min 的速率升到 150℃,保持 5min,之后以 20℃/min 速率升高到 230℃,保持 10min.

2 结果与讨论

2.1 VFA 浓度随 NaCl 含量的变化

由图 2 可看出,随着发酵时间的延长,a、b、c 及 d 批次发酵的 VFA 浓度均为先快速上升后趋于稳定,之后逐渐下降,而 e 批次发酵的 VFA 浓度上升缓慢.从发酵产 VFA 总量来看(表 3),在发酵反应持续的 120h 内,a 批次、b 批次、c 批次发酵均于第 54h 达到最大 VFA 浓度,分别为 41.09,36.80,33.86g/L,d 批次发酵于第 90h 达到最大 VFA 浓度,为 22.83g/L,而 e 批次发酵至 114h 时,VFAs 浓度仅为 4.13g/L.表明餐厨垃圾中存在的 NaCl 会对厌氧发酵产酸造成抑制,且随 NaCl 含量增加,抑制强度逐渐提高.

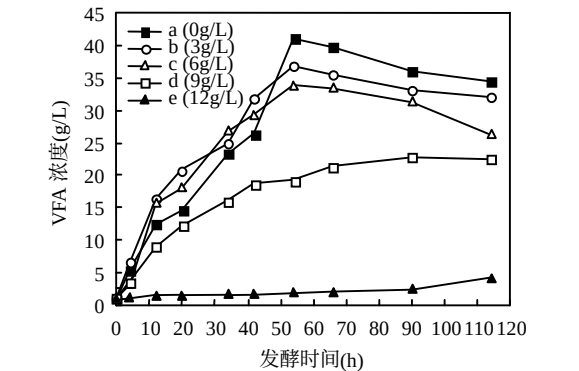


图 2 不同 NaCl 含量下 VFA 浓度随时间的变化
Fig.2 Variation of VFA yield at different NaCl content

此外,当 NaCl 含量低于 6.0g/L 时,对产酸的抑制不显著,即 NaCl 含量从 0.0 升至 3.0g/L 时,最大 VFA 浓度降低了 10.4%,从 3.0 升至 6.0g/L

时,最大 VFA 浓度降低了 7.7%,这是因为微生物对较低浓度的 Na⁺具有一定耐受能力^[21];而当 NaCl 含量超过 6.0g/L 时,对产酸的抑制趋于显著,即 NaCl 含量从 6.0g/L 提高到 9.0g/L 时,最大 VFA 浓度降低了 32.6%,再次提高至 12.0g/L 时,最大 VFA 浓度降低了 81.9%,这是因为当 NaCl 含量超过 6.0g/L 并逐渐提高的过程中,发酵体系中 Na⁺浓度超出了微生物的耐受能力,微生物的产酸代谢速率缓慢甚至停滞^[21].

表 3 不同 NaCl 含量下 VFA 及氨氮浓度变化
Table 3 Variation of VFA and ammonia nitrogen concentration with different NaCl content

实验号	初始 VFA 浓度(g/L)	初始氨氮浓度(mg/L)	最大 VFA 浓度(g/L)	最大氨氮浓度(mg/L)
a	0.80±0.11	421.6	41.09±1.32	1689.7
b	1.45±0.19	501.0	36.80±1.54	1770.1
c	1.32±0.22	456.3	33.86±0.97	1547.6
d	1.88±0.14	471.5	22.83±0.38	1601.9
e	0.84±0.08	367.6	4.14±0.45	1488.1

从工程角度分析,我国一些饮食中添加食用盐较多的省份^[23-24](如江西、吉林及安徽)其饮食中 NaCl 含量往往超过 12.0g/L,故在这些区域建设餐厨垃圾厌氧发酵产酸工程时,必须考虑配套脱盐设备,将餐厨垃圾中 NaCl 含量降至 6.0g/L 以下;而在食用盐较轻的省份(如新疆、天津、山西及甘肃),其饮食中 NaCl 的含量通常低于 6.0g/L,在建设餐厨垃圾厌氧发酵产酸工程时,一般无需配置脱盐设备;其他省份饮食中 NaCl 含量变化幅度较大通常在 7.0~10g/L,在建设餐厨垃圾厌氧发酵产酸工程时,需要先收集该地区餐厨垃圾进行预发酵产酸实验,确定是否需配置脱盐设备.

2.2 VFA 组分随 NaCl 含量的变化

结合图 3 及表 4 可以看出,在各批次实验达到最大 VFA 浓度时,a 批次、b 批次、c 批次及 d 批次实验的乙酸与丁酸含量之和占 VFA 与乙醇总量的比例分别为 71.4%、69.6%、75.6%、77.2%,均属于典型的丁酸型发酵^[25],而 e 批次实验至反应 90h 后才开始缓慢发酵,故在监测的 120h 内无法判断其发酵类型.上述实验现象表明餐厨垃圾

中 NaCl 未对发酵类型造成显著影响,这可能是
因为影响厌氧发酵种类的根本因素为微生物细胞内 NADH 与 NAD⁺的含量^[26],其主要受发酵环
境中 pH 值与温度的影响,而 Na⁺对其无明显影响,
发酵体系在温度为 35℃、pH 值为 6.0 下发酵类
型为丁酸型发酵,这与有关文献报道相符^[27].

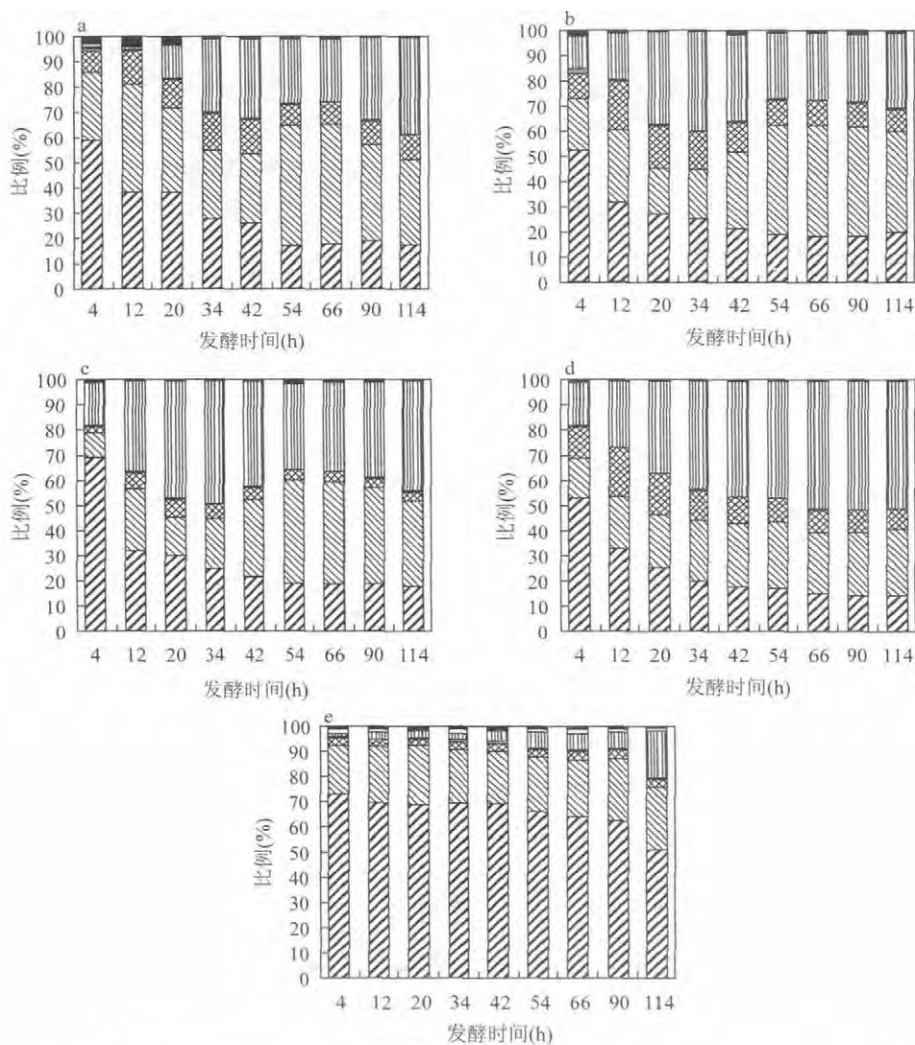


图 3 不同 NaCl 含量下 VFA 组成随时间变化

Fig.3 Variation of VFA composition with different NaCl content

乙醇 乙酸 丙酸 异丁酸 丁酸 异戊酸 戊酸

表 4 不同 NaCl 含量下最大 VFA 浓度时各组分比例
Table 4 VFA composition with different NaCl content

编号	NaCl 含量 (g/L)	乙酸 (%)	丙酸 (%)	丁酸 (%)	乙醇 (%)
a	0.0	46.5±3.3	8.2±1.2	24.9±3.6	20.4±2.1
b	3.0	43.5±2.9	10.0±2.0	26.1±4.1	20.3±1.5
c	6.0	41.4±2.3	4.1±1.5	34.2±3.9	20.1±1.6
d	9.0	25.6±1.8	8.5±1.7	51.6±5.5	14.2±1.2
e	12.0	25.7±2.2	2.7±0.8	19.2±3.2	52.3±2.8

从发酵液各组分比例随发酵时间变化来看
(图 3),该变化趋势可分为 3 个阶段.第 1 阶段为丁
酸积累阶段,此阶段大分子有机物先被降解为小
分子有机物丁酸,发酵体系中 VFA 浓度大幅提高,
发酵液中丁酸所占比例显著提高;第 2 阶段为乙
酸积累阶段,此阶段发酵体系中 VFA 浓度达到最
高值,发酵体系中 VFA 浓度不再提高,前一阶段
积累的丁酸会直接被降解为乙酸,发酵液中丁酸

所占比例下降,乙酸所占比例显著上升;第 3 阶段为乙酸消耗阶段,此阶段发酵液中 VFA 被微生物作为碳源吸收利用,发酵体系中的 VFA 浓度逐渐下降,因乙酸优先被微生物利用,故乙酸所占比例逐步下降。

对于未添加 NaCl 的 a 批次发酵,反应在 0~42h 为第 1 阶段,42~66h 为第 2 阶段,66~120h 为第 3 阶段;添加较少量 NaCl 的 b、c 批次发酵,反应在 0~34h 为第 1 阶段,34~66h 为第 2 阶段,66~120h 为第 3 阶段,可看出其第 1 阶段经历时间较 a 批次略短,这可能是因为 b、c 批次发酵的最大 VFA 浓度较 a 批次低,故可在较短的时间内产酸积累至最大 VFA 浓度;d 批次发酵由于添加较多 NaCl,致使微生物在 Na^+ 抑制作用下代谢缓慢,发酵反应在监测的 120h 内均处入第 1 阶段;而 e 批次发酵添加 NaCl 的量远超出微生物耐受范围,发酵反应的 114h 内未进入第 1 阶段。

从工程角度分析^[28-30],因发酵液被用作污水处理脱氮除磷外加碳源时,微生物对 VFA 各组分的利用顺序为乙酸、丁酸、丙酸^[31],故应当在产酸发酵第 2 阶段末期提取发酵液,此阶段 VFA 浓度达到最大值并且以乙酸为主。通过上述分析可知,在 NaCl 含量低于 6.0g/L 的情况下,发酵液各组分比例随时间变化规律相似,可于发酵后 54~66h 之间提取发酵产物。

3 结论

3.1 NaCl 对厌氧发酵产酸有抑制作用,在 NaCl 含量低于 6.0g/L 时,该抑制作用并不显著,但当 NaCl 含量超过 6.0g/L 后,对产酸的抑制强度迅速增强,至 12.0g/L 时在监测期内几乎未能产酸。

3.2 发酵液中各组分变化先后经历丁酸积累、乙酸积累与乙酸消耗 3 个阶段,NaCl 对厌氧发酵类型影响不显著,各批次发酵均为丁酸型发酵,较高浓度的 NaCl 会延缓丁酸向乙酸的转化。

3.3 餐厨垃圾厌氧产酸工程中应控制原料 NaCl 含量低于 6.0g/L,发酵产物最适宜的提取时间为发酵后的 2~3d,此时 VFA 浓度达到最大值且以乙酸为主。

参考文献:

- [1] 谢炜平,梁彦杰,何德文,等.餐厨垃圾资源化技术现状及研究进展 [J]. 环境卫生工程, 2008,16(2):43-45.
- [2] 王 星,王德汉,李俊飞,等.餐厨垃圾的厌氧消化技术现状分析 [J]. 中国沼气, 2006,24(2):35-39.
- [3] Calderon L A, Iglesias L, Laca A, et al. The utility of Life Cycle Assessment in the ready meal food industry [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2010,54(12):1196-1207.
- [4] Dutta S, Das A K. Analytical perspective on waste management for environmental remediation [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2010,29(7):636-644.
- [5] Frenkel V S, Cummings G, Maillacheruvu K Y, et al. Food-processing wastes [J]. Water Environment Research, 2009,81(10):1593-1605.
- [6] Kim D H, Kim S H, Kim H W, et al. Sewage sludge addition to food waste synergistically enhances hydrogen fermentation performance [J]. Bioresource Technology, 2011,102(18):8501-8506.
- [7] Dai Xiaohu, Duan Nina, Dong Bin, et al. High-solids anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste in comparison with mono digestions: Stability and performance [J]. Waste Management, 2013,33(2):308-316.
- [8] Kim M, Gomec C Y, Ahn Y, et al. Hydrolysis and acidogenesis of particulate organic material in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion [J]. Environmental Technology, 2003,24(9):1183-1190.
- [9] Chen Yi, Wen Yue, Zhou Junwei, et al. Effects of pH on the hydrolysis of lignocellulosic wastes and volatile fatty acids accumulation: The contribution of biotic and abiotic factors [J]. Bioresource Technology, 2012,(110):321-329.
- [10] Komemoto K, Lim Y G, Nagao N, et al. Effect of temperature on VFA's and biogas production in anaerobic solubilization of food waste [J]. Waste Management, 2009,29(12):2950-2955.
- [11] Oguz M T, Robinson K G, Layton A C, et al. Volatile fatty acid impacts on nitrite oxidation and carbon dioxide fixation in activated sludge [J]. Water Research, 2006,40(4):665-674.
- [12] Lim S J, Kim E Y, Ahn Y H, et al. Biological nutrient removal with volatile fatty acids from food wastes in sequencing batch reactor [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2008, 25(1):129-133.
- [13] Kugelman I J, Chin K K. Toxicity, synergism, and antagonism in anaerobic waste treatment processes [J]. Advances in Chemistry Series, 1971,105:55-90.
- [14] Li Y X, Speece R E. Stimulation effect of trace metals on anaerobic digestion of high sodium content substrate [J]. Water Treatment, 1995,22(10):145-154.
- [15] He P J, Lu F, Shao L M, et al. Effect of alkali metal cation on the

- anaerobic hydrolysis and acidogenesis of vegetable waste [J]. Environmental Technology, 2006,27(3):317-327.
- [16] 张玉静,蒋建国,王佳明.pH 值对餐厨垃圾厌氧发酵产挥发性脂肪酸的影响 [J]. 中国环境科学, 2013,33(4):680-684.
- [17] Jiang Jianguo, Zhang Yujing, Li Kaimin, et al. Volatile fatty acids production from food waste: Effects of pH, temperature, and organic loading rate [J]. Bioresource Technology, 2013,(143):525-530.
- [18] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法 [M]. 4 版.北京:中国环境科学出版社, 2002:216-219.
- [19] GB/T 11914-1989 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法 [S].
- [20] GB/T7479-1987 水质 氨的测定 纳氏试剂比色法 [S].
- [21] Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review [J]. Bioresource Technology, 2008, Vol.99(10),pp.4044-4064.
- [22] Hassan A N, Nelson B K. Invited review: Anaerobic fermentation of dairy food wastewater [J]. Journal of Dairy Science, 2012,Vol.95(11),pp.6188-6203.
- [23] 萧春雷. 中国国家地理之我们时代的反盐潮 [EB/OL]. <http://cng.dili360.com/cng/jcjx/2011/04124229.shtml>.
- [24] 联合国粮食及农业组织官方数据库 [EB/OL]. <http://faostat.fao.org/site/610/DesktopDefault.aspx?PageID=610>.
- [25] 任南琪.产酸发酵微生物生理生态学 [M]. 北京:科学出版社, 2005,51-62,83-87.
- [26] 赵丹,任南琪,王爱杰. pH、ORP 制约的产酸相发酵类型及顶级群落 [J]. 重庆环境科学, 2003,25(2):33-38.
- [27] 郑明月,郑明霞,王凯军,等.温度、pH 和负荷对果蔬垃圾厌氧酸化途径的影响 [J]. 可再生能源, 2012,30(4):75-79.
- [28] 王佳明,蒋建国,宫常修,等.超声波预处理对餐厨垃圾产 VFAs 的影响 [J]. 中国环境科学, 2014,34(5):1207-1211.
- [29] 李梦露,蒋建国,张昊巍.餐厨垃圾水解酸化液作碳源的脱氮效果研究 [J]. 中国环境科学, 2014,34(4):917-923.
- [30] 彭绪亚,洪俊华,贾传兴,等.磷酸酯酶活性对餐厨垃圾单相厌氧消化抑制的预警作用 [J]. 中国环境科学, 2012,32(3):541-546.
- [31] Elefsiniotis P, Wareham D G. Utilization patterns of volatile fatty acids in the denitrification reaction [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2007,41(1):92-97.

作者简介:王权(1990-),男,甘肃省庆阳人,清华大学环境学院硕士研究生,主要从事餐厨垃圾处理处置研究.

新气候变迁报告:减排若不控制恐将引发大灾难

联合国气候变迁专家小组于 11 月 2 日推出第五个全球气候变迁评估报告.

据法国国际广播电台报道,联合国气候变迁问题专家组 11 月 2 日在丹麦首都哥本哈根推出对全球气候状况的最新评估报告,报告以超乎寻常的强烈用词警告,人类面对地球生态环境快速恶化的风险,各国政府必须尽快行动,降低温室气体排放,实现在 2100 年前将温室气体排放量减至零,否则恐将引发生态和社会灾难.同时报告也指出,减排可以不损害经济的成长.

报道称,这份 40 页的摘要报告指,人类正在改变地球的气候体系.全球暖化导致目前更加频繁地出现极端高温、暴雨及海洋酸化和海平面的升高.地球暖化造成的二氧化碳、甲烷和氧化亚氮等三种主要的温室气体,目前已达到 80 万年以来的最高浓度.

政府间气候变迁问题专家小组主席帕卓里表示,将地球升温控制在 2℃以下,我们“仍有时间,但时间所剩无几”.他警告如果全球暖化的趋势持续,2100 年地表温度将比工业化前升高 4℃,将导致格陵兰庞大冰原融化、海面上升、沿海地区被淹等难以挽回的后果.

报告提出,为达到维持地表温度升高不超过 2℃的目标,在 2010 至 2050 年间,全球排放量应该减少 40%至 70%,到 2100 年前要下降到“接近零或更低”.

报告同时还指出,在 1880 至 2012 年间,地表的平均温度上升了 0.85℃,而由 1901 至 2010 年间,全球的海平面高度共升高了 19cm.

摘自中国环境网

2014-11-03