

固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.201711186 中图分类号 X705 文献标识码 A

高常卉, 黄振兴, 赵明星, 等. 餐厨垃圾厌氧干发酵产氢特性及其调控 [J]. 环境工程学报, 2018, 12(6): 1843-1852.

GAO Changhui, HUANG Zhenxing, ZHAO Mingxing, et al. Hydrogen generation and its adjustment from food wastes by dry fermentation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(6): 1843-1852.

餐厨垃圾厌氧干发酵产氢特性及其调控

高常卉^{1,2}, 黄振兴^{1,2}, 赵明星^{1,2,*}, 席克忠³, 施万胜^{1,2}, 阮文权^{1,2}

1. 江南大学环境与土木工程学院, 无锡 214122
2. 江南大学江苏省厌氧生物技术重点实验室, 无锡 214122
3. 郑州侨联生物能源有限公司, 郑州 450001

第一作者: 高常卉 (1993—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 有机固体废弃物厌氧消化技术. E-mail: gaochanghuijn@163.com

* 通信作者, E-mail: mxzhao@jiangnan.edu.cn

摘要 采用干发酵技术以餐厨垃圾为底物进行产氢实验, 比较不同 TS (20%、22%、24% 和 30%) 条件下的产氢情况, 修正的 Gompertz 模型能够较好地拟合餐厨垃圾干发酵过程中的产氢情况 ($R^2 > 0.97$), 获得最佳的 TS 为 22%。反应 1.5 d 后, 累积产氢量出现下降, 发现反应体系内存在耗氢现象, 微生物群落结构显示 TS 22% 组优势菌属为 *Lactobacillus*。随后, 在 TS 含量为 22% 的条件下, 添加氯仿对耗氢进行抑制。结果表明: 添加 0.05% 的氯仿能够显著提高产氢量, 最大累积产氢量为 $29.66 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ (TS), 是对照组的 1.29 倍; 氯仿添加量为 0.05% 时, 碳水化合物的降解率最高, 达到 43.07%; 氯仿不仅会对耗氢产生抑制, 同时也会抑制产氢, 适宜浓度的氯仿能够提高餐厨垃圾干发酵产氢, 最佳添加量为 0.05%; 餐厨垃圾干发酵产氢过程为丁酸型发酵, 主要的液相末端发酵产物为乙酸和丁酸。

关键词 餐厨垃圾; 干发酵; 氢气; 微生物菌群; 氯仿; 耗氢

餐厨垃圾是一种易于生物降解的有机废弃物, 具有盐分高、油脂高、营养成分丰富等特点, 但如果不及进行处理, 则易腐烂变质, 造成严重的环境污染。近年来, 随着我国城市化进程的不断加快, 餐厨垃圾的产生量也迅速增加。据统计, 我国每年的餐厨垃圾产量约为 9 000 万 t^[1]。针对数量庞大的餐厨垃圾, 对其进行有效的处置越来越受到重视。目前餐厨垃圾的处理方式有好氧堆肥、填埋、焚烧、厌氧发酵和饲料化等, 其中厌氧发酵以其能够实现能源回收而被认为是处理餐厨垃圾的理想方式之一^[2]。

氢气是厌氧发酵过程中的一种产物, 作为一种新型能源, 氢气有着燃烧热值高、无污染的特点。其燃烧的热值能够达到 $142.35 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[3], 在化石、化工和生物燃料中最高, 且氢气燃烧后的产物是水, 能够实现真正的零排放, 不会产生对环境有害的污染物质, 因此, 利用餐厨垃圾厌氧发酵制取氢气不仅实现了污染物的处理, 同时还实现了氢源的回收^[4-5]。

在餐厨垃圾厌氧发酵产氢过程中, 按反应体系 TS 含量的不同可分为湿式 (TS ≤ 10%)、半干式 (10% < TS < 20%) 和干式 (TS ≥ 20%) 3 种^[6-7], 干式发酵相比于其他 2 种方式具有能耗低、废液产生量少、废渣含水率低和运行成本小等优点^[8]; 但同时也存在一些不足, 由于发酵在干式状态下进行, 体系内的水分较少, 流动性较差, 较难混合均匀, 这使得物质间的迁移和扩散会受到一定的限制。同时, 在厌氧发酵产氢体系中, 除了产氢菌之外还存在着如嗜氢型产甲烷菌、同型产乙酸菌、硫酸盐

收稿日期: 2017-11-26; 录用日期: 2018-03-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51508230, 21506076); 国家科技支撑计划项目 (2013BAB11B02); 河南省科技开发合作项目 (172106000030)

还原菌和硝酸盐还原菌等耗氢菌群^[9], 这些耗氢菌的存在会降低系统的产氢效率。因此, 有学者针对如何抑制耗氢菌活性, 提高反应体系产氢性能展开了研究, 但目前研究多集中于湿式发酵过程, 有关干式发酵过程中的耗氢现象研究并不多见。有研究表明, 对接种污泥进行热处理^[10-11]或向反应体系内部投加 2-溴乙烷磺酸钠 (BES) 能够有效抑制产甲烷菌的活性^[12-13], 而对于其他耗氢菌的有效抑制方式尚不明确。李建政等^[14-15]发现, 氯仿 (CHCl₃) 能够对同型产乙酸菌产生一定的抑制作用, 且最佳投加量为 0.1% (体积分数)。然而, HU 等^[16]发现氯仿不仅会对同型产乙酸菌产生抑制, 而且还会对体系内的其他微生物活性产生影响。然而, 上述研究结论均是在湿式发酵的条件下获得的, 干式发酵下的耗氢菌抑制情况尚未明确。

本研究在干式发酵的条件下, 分析不同含固率对餐厨垃圾干发酵体系产氢性能的影响, 并研究氯仿添加对餐厨垃圾厌氧干发酵产氢体系的调控效果, 以期获得最佳的氯仿添加浓度, 为餐厨垃圾干式发酵提高产氢率提供理论依据, 同时分析了反应过程中的底物降解与液相末端发酵产物浓度等变化情况。

1 材料与方法

1.1 接种物与底物

实验所用的餐厨垃圾取自江南大学第二食堂, 收集的餐厨垃圾经人工分拣去除其中的骨头、纸、玻璃等后, 进行破碎混匀, 干化处理后备用。接种污泥取自无锡市甜丰食品加工厂的厌氧发酵罐, 为厌氧颗粒污泥, 实验前经热处理 (120 °C, 10 min) 以抑制产甲烷菌的活性, 热处理后在 (37 ± 1) °C 下活化 1 周, 作为产氢的接种污泥。餐厨垃圾与接种污泥的基本性质见表 1。

表 1 餐厨垃圾和接种污泥的参数
Table 1 Parameters of food wastes and inoculum

样品	TS (湿重) / %	VS (湿重) / %	(VS/TS) / %	C/N	碳水化合物 (干重) /%	蛋白质 (干重) /%	COD (干重) / (g·g ⁻¹)	pH
餐厨垃圾	22.73	20.89	91.9	14.72	42.13	22.16	1.21	6.63
接种污泥	12.2	9.5	77.87	9.14	—	—	—	7.25

1.2 实验装置

实验装置由反应瓶、气体收集装置和搅拌装置 3 部分组成。反应瓶体积为 1 L, 置于 (37 ± 1) °C 的恒温水浴锅中, 气体收集采用集气袋, 搅拌装置采用 GZ-120 型悬臂式电动搅拌机。

1.3 实验方法

1.3.1 不同 TS 条件下餐厨垃圾干发酵产氢性能研究

实验设置 4 个不同的含固率组, TS 分别为 20%、22%、24% 和 30%, 向反应瓶中加入 TS 比为 3:1 的餐厨垃圾和接种污泥, 保持各组反应体系内总固体质量一致, 充分混匀后进行厌氧发酵产氢实验, 反应过程中采用间歇式搅拌, 搅拌速率为 60 r·min⁻¹, 发酵反应时间为 6 d, 每日取样进行相关指标分析。

1.3.2 氯仿对餐厨垃圾干发酵的调控研究

在 1.3.1 实验过程中发现 TS 22% 组产氢性能最好, 但反应过程中发现耗氢现象, 故采用 TS 22% 组进行氯仿对干发酵产氢的调控研究。实验设置 4 个氯仿添加量, 分别为 0%、0.05%、0.10% 和 0.15% (质量分数), 实验反应条件同 1.3.1, 反应时间为 5 d, 每日取样进行相关指标分析。

1.4 测试指标及方法

样品进行前处理, 将样品与去离子水按 1:10 的比例混合, 振荡, 离心后取上清液进行指标测定, 参照《城市污水厂污泥检测方法》(CJT 221-2005) 中的方法^[17]; 碳水化合物和蛋白质分别采用苯酚-硫酸法和 Folin-酚法^[18] 进行测定; COD 采用重铬酸钾法^[19] 测定, 产气量采用排水法测定; TS、VS 采用重量法^[19] 测定; pH 采用 pH 计测定; C、N 采用元素分析仪 (德国 elementar vario micro cube) 进行测定。氢气含量采用日本岛津 GC-2014 气相色谱测定, 采用热导检测器 (TCD) 及 TDX-1 色谱柱, 柱温, 进样口温度和检测器温度分别为 100、180 和 180 °C, 载气为氮气。液相末端发酵产物采用日本岛津 GC-2010PLUS 气相色谱仪测定, 采用氢火焰离子化检测器 (FID) 及 peg-20m 色谱柱, 柱温, 进样口温度和检测器温度分别为 70、250 和 250 °C, 载气为氮气。

对 1.3.1 实验组反应后的样品进行 DNA 提取, 按照 MOBIO 强力土壤 DNA 提取试剂盒 (PowerSoil[®] DNA Isolation kit) 的方法进行 DNA 提取, 提取后的 DNA 进行测序, 采用引物 319F (ACTCCTAC GGGAGGCAGCAG) 和 806R (GGACTACHVGGGTWTCTAAT) 进行 PCR 扩增, 扩增完成的 PCR 产物纯化后使用 Illumina 测序仪进行测序。

2 结果与分析

2.1 不同 TS 条件下餐厨垃圾干发酵产氢性能研究

2.1.1 不同 TS 条件下餐厨垃圾干发酵产氢情况

反应体系的 TS 含量是影响厌氧发酵产氢的一个重要因素, 刘晓风等^[20] 在不同的 TS 条件下进行城市有机垃圾的厌氧干发酵处理时发现, TS 含量对反应体系的产气量、底物降解量均有较大的影响。

由图 1 可知, 各组的累积产氢量在反应的前 1.5 d 迅速提高, 但随后出现一定的下降。不同 TS 条件下, 餐厨垃圾干发酵产氢性能有较大的差别, 其中 TS 22% 组累积产氢量最高, 在反应进行到 1.5 d 时达到最大值 21.92 mL·g⁻¹ (TS), 其次依次是 20%、24% 和 30% 组, 最大累积产氢量分别为 17.63、10.39 和 7.68 mL·g⁻¹ (TS)。当体系 TS 含量从 20% 提高到 22% 时, 最大累积产氢量也随之上升, 而当 TS 含量进一步提高后累积产氢量却开始下降, 表明在一定范围内提高含固率有利于干发酵体系产氢, 这是由于较高的含固率为反应提供了更多的有机质, 而当含固率超过一定范围后, 将会严重影响到反应体系的传质与传热, 导致反应进行缓慢。因此本实验的最佳 TS 含量为 22%。TYAGI 等^[21] 实验获得的最佳 TS 含量为 20%, 与本研究结果略有不同, 这可能是由实验的反应条件、接种物来源不同而造成的。反应各组的峰值均在反应进行的 1.5 d 后出现, 在达到峰值后, 各组的累积产氢量均出现了一定的下降, 这表明在达到峰值后反应体系的产氢能力逐渐减弱, 耗氢速率开始超过产氢速率, 表现出耗氢现象, 而在反应进行 3 d 后累积产氢量逐渐趋于平稳, 表明此时反应体系内产氢和耗氢均减弱, 反应逐渐停止。

修正的 Gompertz 方程^[22-23] 可以用来描述厌氧发酵过程中的产氢情况^[3], 经过方程拟合能够明确

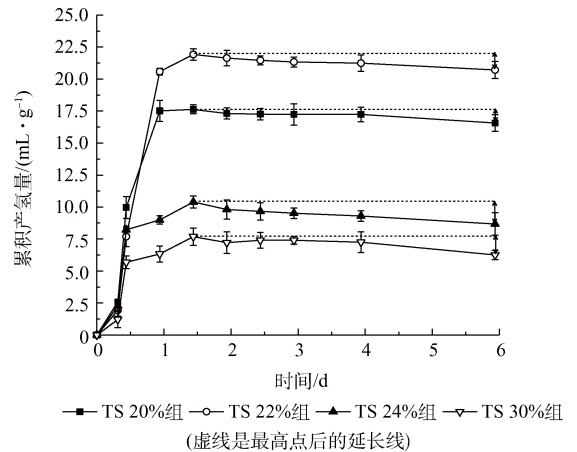


图 1 TS 对累积产氢量的影响
Fig. 1 Influence of TS on cumulative hydrogen yield

产氢的反应延迟时间、最大产氢量和最大产氢速率等。

$$H = P \cdot \exp\left\{-\exp\left[\frac{R_m e}{P}(\lambda - t) + 1\right]\right\} \quad (1)$$

式中： H 为累积产氢量， $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (TS)； λ 为产氢延迟时间，d； t 为反应进行时间，d； P 为最大累积产氢量， $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (TS)； R_m 为最大产氢速率， $\text{mL}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$ ； $e=2.718\ 28$ 。

由表2可知，各组经修正的 Gompertz 方程拟合后的 R^2 值均大于 0.97，说明经修正的 Gompertz 方程能够较好地拟合餐厨垃圾干发酵产氢情况，反映其产氢特性。各组最大产氢量 P 值分别为 17.26、21.38、9.48 和 7.08 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (TS)，均与实际值较为接近，TS 22% 组 P 值最高，分别是 TS 20% 组、TS 24% 组和 TS 30% 组的 1.24、2.26 和 3.02 倍，说明当反应体系 TS 含量超过 22% 后，随着 TS 含量的上升，反应体系产氢能力逐渐下降。各组延迟期 λ 相差不大，均在 0.27~0.29 d 之间。从最大产氢速率 R_m 的拟合值可知，TS 22% 组虽然最大产氢量 (21.38 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (TS)) 和拟合度 (0.999) 最高，但其最大产氢速率却不是最大，其值低于 TS 20% 和 TS 24% 组，这可能是由于在 TS 为 22% 条件下反应体系可以维持较长时间的产氢，产氢的波动相对较小。TS 30% 组不论是累积产氢量还是最大产氢速率均是各组中最低的，说明在此条件下，反应体系的产氢性能较差。这可能有 2 个方面的原因：一是由于体系内水分含量较低导致微生物代谢活性减弱；二是体系含固率过高会导致严重的酸化现象，进而对反应体系产生抑制作用^[24]。

表2 餐厨垃圾厌氧干发酵过程中的动力学参数
Table 2 Kinetic parameters in anaerobic dry fermentation from food wastes

实验组别	$P/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$R_m/(\text{mL}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1})$	λ/d	R^2
TS 20% 组	17.26	63.36	0.277	0.998
TS 22% 组	21.38	53.28	0.294	0.999
TS 24% 组	9.48	64.32	0.278	0.983
TS 30% 组	7.08	43.44	0.287	0.973

2.1.2 不同 TS 条件下餐厨垃圾干发酵产氢体系的微生物群落结构

图2为经过6d反应后不同TS条件下餐厨垃圾干发酵产氢体系的微生物群落结构的组成情况。各组中均有超过70%的微生物属于 *Bacilli* (芽孢杆菌) 和 *Clostridia* (梭状芽孢杆菌)，能够产生芽孢，因此，污泥经过热处理后，能够产生芽孢的微生物可以生存下来，最终成为反应体系内的优势微生物。由图2可知，4组共有的优势微生物有 *Clostridium sensu stricto*、*Clostridiaceae* unclassified、*Clostridium* XIVa 和 *Clostridium* XI，均属于 *Clostridia* (梭状芽孢杆菌)。除此以外，TS 20% 组中 *Bifidobacterium* 相对丰度达到 16.1%，其余3组均未超过 3%，且随着反应体系 TS 的升高，*Bifidobacterium* 相对丰度不断降低，TS 30% 组中 *Bifidobacterium* 相对丰度降至 0%，说明 *Bifidobacterium* 不能在较高 TS 条件下生存。*Lactobacillus* 在 TS 20% 组中相对丰度仅为 0.4%，而在其余3组中相对丰度均超过 13%，尤其在 TS 22% 组中其相对丰度高达 74.4%，*Lactobacillus* 随着反应体系 TS 的升高，呈现先增加后降低的趋势，说明最适宜其生长的 TS 为 22%。

Lactobacillus (乳杆菌)，属于 *Bacilli* (芽孢杆菌)，常存在于发酵的蔬菜、果汁中^[25]，能够利用葡萄糖、麦芽糖、果糖等作为碳源物质^[26]。据报道，*Enterobacter*、*Bacillus* 和 *Clostridium* 的微生物可以产氢，赵丹^[27]在餐厨垃圾制氢体系中分离出的产氢菌均属于乳酸杆菌属，说明在餐厨垃圾发酵产氢体系中，*Lactobacillus* 的微生物能够产氢，TS 22% 组中 *Lactobacillus* 相对丰度达到 74.40%，远高于其余3组，与其产氢量最高的现象一致，说明 *Lactobacillus* 是该组的主要产氢菌。同时发现，TS 20% 组中 *Lactobacillus* 相对丰度仅为 0.4%，说明其不是 TS 20% 组的主要产氢菌，主要产氢菌可能是

Clostridium 的微生物。各组中的 *Clostridium* 微生物相对丰度分别为 52.00%、16.90%、66.60% 和 79.30%，TS 22% 组中由于 *Lactobacillus* 占据绝对优势地位，导致其他微生物相对丰度较低，在其余 3 组中，*Clostridium* 微生物相对丰度呈现随 TS 提高而增加的趋势，说明 *Clostridium* 微生物能够较好地适应 TS 较高的情况。

然而，据报道，*Clostridium* 也被认为是氧化氢气的同型产乙酸菌的代表种属^[28]，因此，反应体系内可能会存在同型产乙酸菌这一耗氢菌。在餐厨垃圾厌氧发酵体系中，由于经过热处理，可排除产甲烷菌的影响，但其他耗氢菌可能主要有同型产乙酸菌、硫酸盐还原菌和硝酸盐还原菌等。而从微生物群落组成结构中没有发现硫酸盐还原菌及硝酸盐还原菌，因此可以认为同型产乙酸菌是本研究反应体系内的主要耗氢微生物。

2.2 氯仿对餐厨垃圾干发酵的调控研究

2.2.1 添加氯仿后的产氢情况

从图 3 可以看出，对照组和 0.05% 氯仿组的累积产氢量明显高于其他 2 组，其中 0.05% 氯仿组的最大累积产氢量达到 29.66 mL·g⁻¹ (TS)，其次依次是对照组、0.10% 氯仿组和 0.15% 氯仿组，各组峰值分别为 22.95、6.00 和 5.70 mL·g⁻¹ (TS)。同时，相对于 0.05% 氯仿组，其余各组最大累积产氢量不仅较低而且出现的时间均滞后。这表明向餐厨垃圾厌氧干发酵体系内添加氯仿能够对耗氢现象起到一定的抑制作用，最佳的氯仿添加量为 0.05%，这与金大为等^[29]的研究结果较一致。实验同时发现，0.05% 氯仿组的累积产氢量在达到峰值后开始出现明显的下降趋势，到反应结束时，累积产氢量降到 21.57 mL·g⁻¹ (TS)，下降了 27.28%，而不添加氯仿的对照组仅下降了 18.21%，当氯仿添加量超过 0.05% 后，体系的最大累积产氢量均未达到对照组的 30%，可见较高的氯仿添加量对整个反应体系产生了抑制。这是由于氯仿是一种广谱型抑制剂，添加后，在反应体系内的耗氢菌受到抑制的同时，也会对产氢微生物造成一定的抑制作用^[13]。

2.2.2 反应过程中碳水化合物浓度变化情况

餐厨垃圾中的有机质主要包括碳水化合物、蛋白质和脂肪等。碳水化合物相对于蛋白质和脂肪更容易被微生物利用，因此在整个反应过程中碳水化合物会优先被利用^[30-31]。

图 4 为餐厨垃圾厌氧干发酵产氢体系在添加氯仿后的碳水化合物浓度变化情况，各组在反应开始后体系内的碳水化合物浓度迅速下降，这是由于反应过程中碳水化合物会在微生物胞外酶的作用下分解为小分子有机物，再进一步转化为以挥发性脂肪酸为主的液相末端发酵产物^[32]。反应进行到

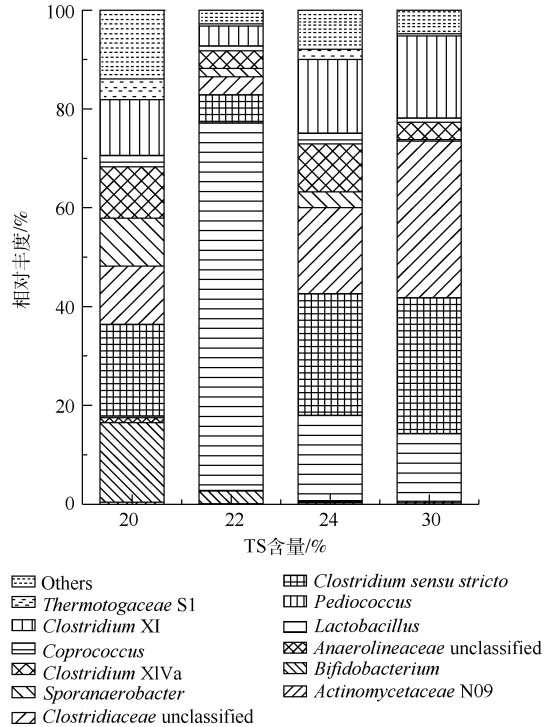


图 2 微生物群落结构
Fig. 2 Microbial community structure

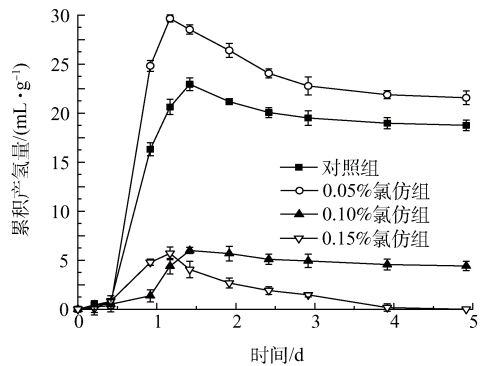


图 3 氯仿添加对产氢量的影响
Fig. 3 Influence of chloroform addition on hydrogen yield

3 d 后碳水化合物浓度变化逐渐趋于平缓, 到反应结束时, 添加 0.05% 氯仿组下降最为明显。各组的最终碳水化合物降解率分别为 39.33%、43.07%、39.87% 和 30.06%。由此可知, 累积产氢量最大的 0.05% 氯仿组, 碳水化合物的降解率也最高, 且当氯仿添加量超过 0.05% 后, 体系的碳水化合物降解率随着氯仿添加量的增加而降低, 这说明高浓度的氯仿对反应体系内的底物降解微生物产生了抑制作用, 从而导致其产氢情况不佳。金大为等^[29] 在以葡萄糖为底物进行不同浓度氯仿对污泥产氢影响的研究中发现, 氯仿浓度为 0.05% 时, 获得最大的总糖降解率, 与本研究的结果相似。

2.2.3 反应过程中蛋白质浓度变化情况

餐厨垃圾厌氧干发酵产氢体系的蛋白质浓度在反应过程中呈不断上升的趋势 (图 5)。由于碳水化合物是微生物优先利用的底物, 使得蛋白质及其他有机物降解缓慢, 当大分子不溶性物质被水解为小分子物质的速率大于其降解速率时, 就会表现出体系内蛋白质浓度增加的趋势。最终各组蛋白质浓度分别为 11.05、15.77、7.58 和 7.71 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。其中 0.05% 氯仿组的浓度最大, 是对照组的 1.43 倍, 其余 2 组均低于对照组, 由此可见, 添加 0.05% 的氯仿能够促进反应体系中的大分子不溶性物质水解为可溶性的蛋白质, 而当氯仿添加量超过 0.05% 后, 由于微生物活性普遍受到抑制, 导致反应体系内的水解效率降低, 溶解性蛋白质浓度增加缓慢。

2.2.4 反应过程中 SCOD 浓度变化情况

图 6 为反应体系的 SCOD 浓度变化情况。可知, 在反应的第 1 天, SCOD 浓度迅速提高, 但缓慢波动后趋于平衡。这是由于在反应开始阶段, 餐厨垃圾中的有机质被降解为小分子有机物, 导致 SCOD 浓度在短时间内迅速增加。刘盛萍等^[33] 研究农贸市场废弃物干式厌氧消化时发现, 在反应开始的前 8 d, COD 浓度会呈上升趋势, 这与本研究变化趋势一致。反应结束后, 各组 SCOD 浓度分别为 64.33、93.14、58.82 和 71.47 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 相比反应前分别提高了 44.94%、109.84%、32.53% 和 61.02%。添加 0.05% 氯仿组 SCOD 浓度提高量最大, 是对照组的 1.45 倍, 与溶解性蛋白质浓度变化趋势一致, 这说明添加 0.05% 氯仿可加速有机物的水解, 对产氢具有促进作用。而添加 0.15% 氯仿组 SCOD 浓度增加率高于对照组, 这可能是由于高浓度氯仿的添加对反应体系产生了整体抑制作用, 导致大分子有机物被水解为可溶性有机物后不能被

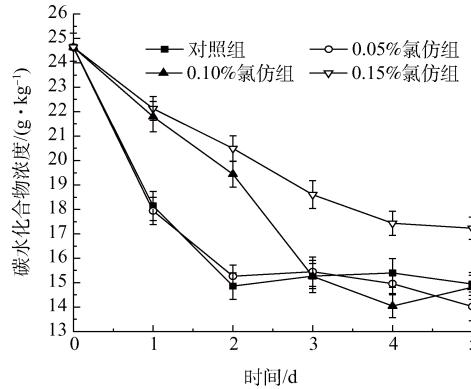


图 4 反应体系碳水化合物浓度的变化
Fig. 4 Change of carbohydrate concentration in reaction system

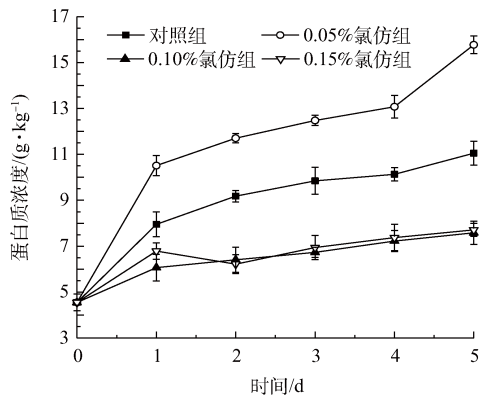


图 5 反应体系蛋白质浓度的变化
Fig. 5 Change of protein concentration in the reaction system

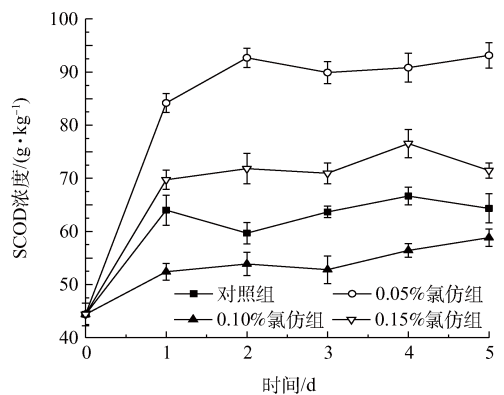


图 6 反应体系 SCOD 浓度的变化
Fig. 6 Change of SCOD concentration in reaction system

及时降解, 从而使得 SCOD 产生累积。

2.2.5 反应体系内液相末端发酵产物变化情况

液相末端发酵产物在厌氧发酵产氢过程中能够反映系统内的代谢特征和微生物群落结构变化, 不同的液相末端发酵产物组成也代表着系统内不同的发酵类型^[34]。图 7 为反应体系内的乙酸、丙酸和丁酸及总液相末端发酵产物浓度的变化情况。由图 7 可知, 各组的液相末端发酵产物主要是乙酸和丁酸, 且各组乙酸和丁酸浓度之和均占总液相末端发酵产物的 70% 以上, 符合丁酸型发酵的特征^[35], 宋佳秀等^[36]认为丁酸型发酵是产氢最有效的发酵类型之一。研究表明添加氯仿并没有改变反应体系的发酵类型。除了乙酸和丁酸外, 反应过程中同时还有少量的乙醇、丙酸和戊酸产生。氢气产生的过程中总是伴随着有机酸的生成, 图 7 表明对照组和 0.05% 氯仿组的乙酸和丁酸产生量及液相末端发酵产物总产量, 都高于其他 2 组, 这与反应过程中产气情况一致, 即产氢性能最佳的 0.05% 氯仿组液相末端发酵产物的各组分产量及总产量也均为最大, 其乙酸、丁酸及总液相末端发酵产物最终浓度分别达到 5.75、6.87 和 17.90 g·kg⁻¹, 分别是对照组的 1.14、1.11 和 1.14 倍。因此, 添加 0.05% 的氯仿对液相末端发酵产物的产生有促进作用。

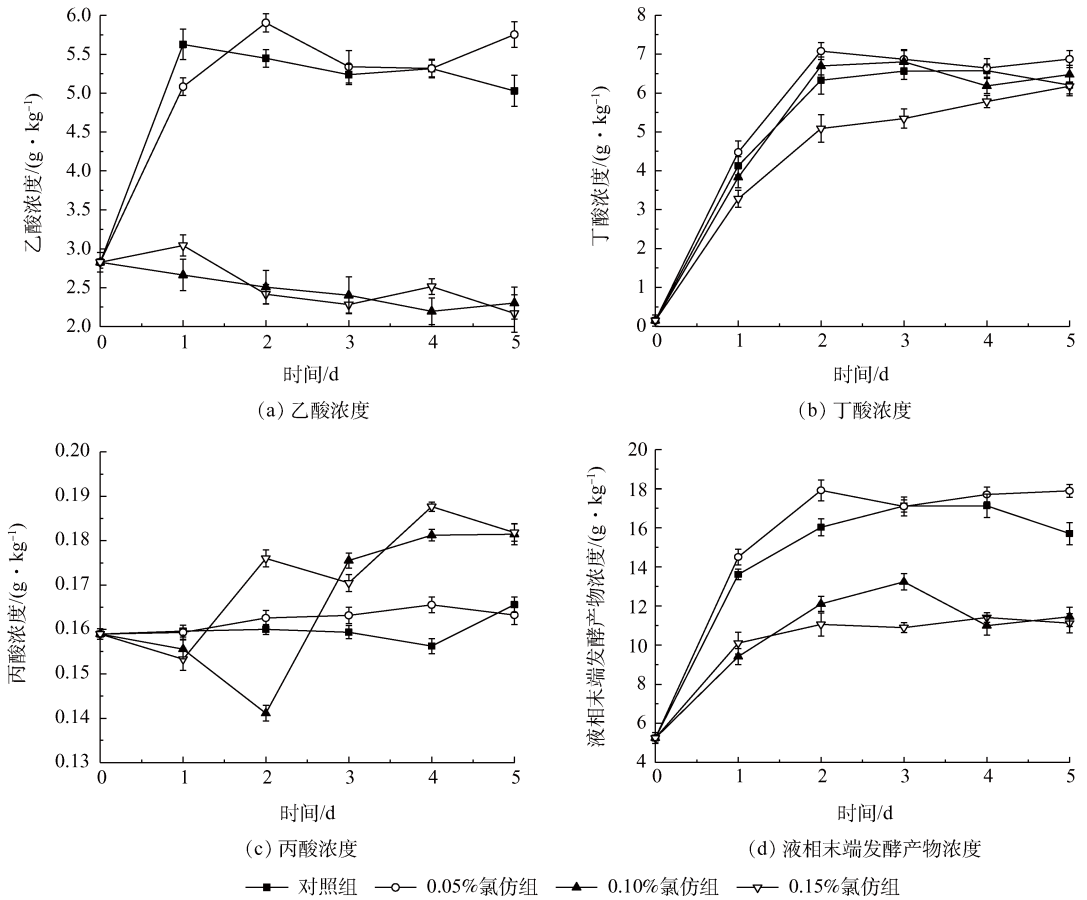


图 7 反应体系液相末端发酵产物浓度的变化
Fig. 7 Change of liquid fermentation products in reaction system

研究同时发现, 氯仿添加量为 0.10% 和 0.15% 时, 乙酸浓度在反应进行 1 d 后开始出现明显的下降趋势, 这种趋势说明反应体系内的底物降解受到了抑制^[37], 这与其碳水化合物降解率低和出现 SCOD 累积现象一致。然而, 各组体系内最终的丁酸浓度均在 6.2~6.9 g·kg⁻¹ 之间, 表明丁酸的产生并未因氯仿的添加而产生明显的差异性, 由此推断向餐厨垃圾干发酵产氢体系添加氯仿主要可能是对产乙酸的微生物产生了抑制作用。

3 结论

1) 反应体系含固率对餐厨垃圾干发酵产氢具有显著的影响。TS 22% 组在反应进行 1.5 d 获得最大累积产氢量 $21.92 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (TS)。本实验的餐厨垃圾干发酵产氢体系, 最适宜的含固率为 22%。TS 22% 组中 *Lactobacillus* 相对丰度达到 74.4%, 远高于其余 3 组, 与其产氢量最高的现象一致, 说明 *Lactobacillus* 是该组的主要产氢菌属。

2) 添加氯仿对餐厨垃圾干发酵产氢具有影响, 其中添加 0.05% 的氯仿能够提高反应体系的累积产氢量, 最大累积产氢量达到 $29.66 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (TS), 是对照组的 1.29 倍。当氯仿添加量超过 0.05% 后, 会对产氢产生抑制作用, 累积产氢量下降。因此, 最佳的氯仿添加量为 0.05%。

3) 在餐厨垃圾干发酵产氢体系中优先被利用的底物是碳水化合物, 氯仿添加量为 0.05% 时, 碳水化合物的降解率最高, 达到 43.07%。蛋白质及 SCOD 浓度表现出增加的趋势。餐厨垃圾干发酵产氢过程属于丁酸型发酵, 主要的液相末端发酵产物为乙酸和丁酸, 氯仿添加量为 0.05% 时, 乙酸、丁酸和总液相末端发酵产物浓度均最高。

参考文献

- [1] 郝晓地, 周鹏, 曹达启. 餐厨垃圾处置方式及其碳排放分析 [J]. 环境工程学报, 2017, 11(2): 673-682. DOI:10.12030/j.cjee.201508159.
- [2] HAN W, YE M, ZHU A J, et al. A combined bioprocess based on solid-state fermentation for dark fermentative hydrogen production from food waste [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 112: 3744-3749. DOI:10.1016/j.jclepro.2015.08.072.
- [3] 林艺芸. 预处理污泥与餐厨垃圾联合产氢试验研究 [D]. 福州: 福建师范大学, 2008.
- [4] ANGERIZCAMPOY R, ALVAREZGALLEGO C J, ROMEROGARCIA L I. Thermophilic anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) with food waste (FW): Enhancement of bio-hydrogen production [J]. Bioresource Technology, 2015, 194(1): 291-296. DOI:10.1016/j.biortech.2015.07.011.
- [5] 李燕红, 林钰, 杏艳, 等. 农作物秸秆废弃物厌氧发酵生物制氢的研究 [J]. 环境科学与技术, 2006, 29(11): 8-9.
- [6] 马磊, 王德汉, 曾彩明. 餐厨垃圾的干式厌氧消化处理技术初探 [J]. 中国沼气, 2007, 25(1): 27-30.
- [7] ESAMADONY M, TAWFIK A. Dry anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal waste with paperboard mill sludge and gelatin solid waste for enhancement of hydrogen production [J]. Bioresource Technology, 2015, 191: 157-165. DOI:10.1016/j.biortech.2015.05.017.
- [8] ESAMADONY M, TAWFIK A. Potential of biohydrogen production from organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) using pilot-scale dry anaerobic reactor [J]. Bioresource Technology, 2015, 196: 9-16. DOI:10.1016/j.biortech.2015.07.048.
- [9] XIAO B, LIU J. Biological hydrogen production from sterilized sewage sludge by anaerobic self-fermentation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(1): 163-167. DOI:10.1016/j.jhazmat.2009.02.008.
- [10] ESAMADONY M, TAWFIK A, SUZUKI M. Surfactant-enhanced biohydrogen production from organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) via dry anaerobic digestion [J]. Applied Energy, 2015, 149: 272-282. DOI:10.1016/j.apenergy.2015.03.127.
- [11] 陆源, 谢育红, 郑育毅, 等. 不同热处理温度对污泥厌氧发酵产氢的影响 [J]. 环境工程学报, 2013, 7(12): 4995-5000.
- [12] 赵明星, 严群, 阮文权, 等. 丁酸胁迫对产氢污泥以厨余为底物的产氢影响 [J]. 环境工程学报, 2010, 4(11): 2603-2607.
- [13] 魏自民, 夏天明, 李鸣晓, 等. 不同湿热预处理条件对餐厨垃圾厌氧发酵产氢的影响 [J]. 环境科学研究, 2013, 26(11): 1239-1245.
- [14] 昌盛, 李建政, 李伟光, 等. 厌氧活性污泥发酵制氢系统中的同型产乙酸作用及其控制 [J]. 太阳能学报, 2011, 32(4): 439-445.

- [15] 李建政,许一平,张立国,等. 厌氧活性污泥发酵制氢系统中的同型产乙酸菌及耗氢作用[J]. 科技导报, 2011,29(24):29-32.
- [16] HU B, CHEN S. Pretreatment of methanogenic granules for immobilized hydrogen fermentation[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2007,32(15):3266-3273. DOI:10.1016/j.ijhydene.2007.03.005.
- [17] 中华人民共和国建设部. 城市污水处理厂污泥检验方法[M].3版. 北京: 中国标准出版社,2006.
- [18] 王福荣. 生物工程分析与检验[M]. 北京: 中国轻工业出版社,2006.
- [19] 国家环境保护总局. 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.
- [20] 刘晓风,廖银章,刘克鑫. 城市有机垃圾厌氧干发酵研究[J]. 太阳能学报,1995,16(2):170-173.
- [21] TYAGI V K, ANGERIZ C R, ALVAREZGALLEGO C J, et al. Enhancement in hydrogen production by thermophilic anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal solid waste and sewage sludge-optimization of treatment conditions[J]. Bioresource Technology,2014,164(7):408-415. DOI:10.1016/j.biortech.2014.05.013.
- [22] LAY J J. A mathematical model for methane production from a landfill bioreactor treating the organic fraction of municipal solid wastes[J].1997,32:123-138.
- [23] LAY J J. Biohydrogen generation by mesophilic anaerobic fermentation of microcrystalline cellulose[J]. Biotechnology & Bioengineering,2001,74(4):280-287.
- [24] 张笑,蔡玮玮,王利红,等. 固含率对酒糟与餐厨垃圾混合厌氧发酵产沼气的的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013,32(5):1078-1084.
- [25] 陈倩倩,刘芸,刘波,等. 植物乳杆菌 *Lactobacillus plantarum*(FJAT-7926) 生物学特性研究[J]. 福建农业学报, 2014,27(7):678-681.
- [26] 祁昕. 乳杆菌发酵工业废料海藻残渣产有机酸的研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学,2015.
- [27] 赵丹. 餐厨垃圾制氢体系产氢菌分离及微生物群落结构研究[D]. 上海: 华东师范大学,2009.
- [28] 苏晓煜. 产氢系统中的产氢产乙酸菌群强化及同型产乙酸菌群抑制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学,2011.
- [29] 金大为,孙庆业,石先阳. 氯仿处理厌氧污泥发酵制氢中微生物多样性的解析[J]. 微生物学通报, 2010,37(6):811-816.
- [30] TAWFIK A, ELQELISH M, SALEM A. Efficient anaerobic co-digestion of municipal food waste and kitchen wastewater for bio-hydrogen production[J]. International Journal of Green Energy,2014,12(12):1301-1308. DOI:10.1080/15435075.2014.909357.
- [31] 李明,牛冬杰,赵由才,等. 固体废物厌氧暗发酵生物产氢技术进展[J]. 环境科学与技术,2009,32(3):62-66.
- [32] 刘广民,董永亮,薛建良,等. 果蔬废弃厌氧消化特征及固体减量研究[J]. 环境科学与技术,2009,32(3):27-30.
- [33] 刘盛萍,金杰,吴克,等. 固含量对生物废物干式厌氧消化的影响[J]. 环境卫生工程,2008,16(5):59-62.
- [34] 王勇,任南琪,孙寓姣,等. 乙醇型发酵与丁酸型发酵产氢机理及能力分析[J]. 太阳能学报,2002,23(3):366-373.
- [35] 左宜,左剑恶,张薇. 利用有机物厌氧发酵生物制氢的研究进展[J]. 环境科学与技术,2004,27(1):97-99.
- [36] 宋佳秀,任南琪,安东,等. 产酸相发酵类型的制氢转化规律及比较[J]. 净水技术,2006,25(6):55-59.
- [37] ESAMADONY M, TAWFIK A, DANIAL A, et al. Optimization of hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) dry anaerobic digestion with analysis of microbial community[J]. International Journal of Energy Research, 2015,39(7):929-940. DOI:10.1002/er.3297.

Hydrogen generation and its adjustment from food wastes by dry fermentation

GAO Changhui^{1,2}, HUANG Zhenxing^{1,2}, ZHAO Mingxing^{1,2,*}, XI Kezhong³, SHI Wansheng^{1,2}, RUAN Wenquan^{1,2}

1. School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

2. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

3. Zhengzhou Qiaolian Biological Energy Co. Ltd., Zhengzhou 450001, China

Abstract Hydrogen generation from food wastes by dry fermentation was indicated, the different TS contents (20%, 22%, 24% and 30%) of the reaction system were compared, the modified Gompertz model could be fitted for the hydrogen generation from food wastes by the dry fermentation ($R^2 > 0.97$), the optimal TS content of the reaction system was found to be 22%. The cumulative hydrogen yield decreased after 1.5 days, and the hydrogen consumption phenomenon was existed, microbial community structure data showed that dominant microorganism was *Lactobacillus* in the group of TS 22%. Subsequently, the chloroform was added to inhibit the hydrogen consumption under the TS of 22%. The results showed that it could significantly increase the cumulative hydrogen yield by adding chloroform of 0.05%, and the maximum cumulative hydrogen yield reached $29.66 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ (TS), which was 1.29 times of the control group. The degradation rate of carbohydrate reached the highest value of 43.07% when the addition chloroform was 0.05%. It was found that chloroform could not only inhibit the hydrogen consumption but also the hydrogen generation process, the appropriate addition concentration of chloroform could improve hydrogen generation yield from food wastes by dry fermentation, the optimal addition concentration was 0.05% in this study. The fermentation type of this dry fermentation from food wastes was the butyrate fermentation type, and the mainly liquid fermentation products were acetic acid and butyric acid.

Key words food wastes; dry fermentation; hydrogen; microbial community; chloroform; hydrogen consumption