

油脂降解及其对餐厨废水厌氧发酵性能影响

廖家林, 赵明星, 黄振兴, 阮文权*

(江南大学 环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 采用批次试验研究餐厨油脂厌氧发酵性能及其对餐厨废水发酵产气的影响。结果表明:在高温条件下,餐厨油脂的产气过程与 Modified Gompertz 方程拟合较好,其产气潜力在 894 mL/g 左右。油脂降解初期出现产气延滞,且浓度越高延滞期越长。油脂质量浓度为 10.0 g/L 时,油脂降解产气效果最佳。通过单位油脂的产气量确定油脂的半抑制浓度为 11.6 g/L。餐厨油脂与餐厨废水混合发酵时,不仅使产气量增加了 131%,甲烷平均体积分数从 58.93%增加到 64.06%,提高了 8.7%。

关键词: 油脂;餐厨废水;沼气;抑制;厌氧发酵

中图分类号: X 703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673—1689(2013)08—0803—06

Analysis of Grease Degradation and Its Impact on the Anaerobic Digestion of Kitchen Wastewater

LIAO Jia-lin, ZHAO Ming-xing, HUANG Zhen-xing, RUAN Wen-quan*

(School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 21422, China)

Abstract: The fermentation performance of kitchen grease and the influence on the biogas production from kitchen wastewater were studied by batch experiment. The results showed that, the gas production process of kitchen grease can be fitted well with Modified Gompertz equation and the potential production of biogas was about 894 mL/g with temperature of 55 °C. Lag periods were observed at the initial stage of grease degradation, and the lag time of each group was increased with its concentration. The optimum degradation of grease was at the concentration of 10.0 g/L. Hemi-inhibitory concentration of grease was identified as 11.6 g/L. When the grease and kitchen wastewater were mixed, not only the gas production improved by 131%, but also the average methane content increased from 58.93% to 64.06%, 8.7% raised compared to the single kitchen wastewater group.

Keywords: grease, kitchen wastewater, biogas, inhibition, anaerobic fermentation

餐饮业产生的餐厨垃圾中富含各种动植物油脂^[1]。在利益的驱动下,一些不法商贩非法贩卖由废弃餐厨油脂制成的“地沟油”,致其回流餐桌,严重

危害人们身体健康^[2]。因此,安全妥善地解决餐厨垃圾及油脂问题具有重大意义。当前,国内外对餐厨油脂资源化利用的方式主要有两种,一是将其从餐

收稿日期: 2012-11-23

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划项目(2012BAC18B01-2);国家自然科学基金项目(NSFC21276114);江苏省科技支撑计划项目(BE2012615)。

* 通讯作者: 阮文权(1966—),男,上海人,工学博士,教授,博士研究生导师,主要从事环境工程方面的研究。E-mail:wqruan@jiangnan.edu.cn

厨垃圾中分离后提炼成生物柴油,二是直接与餐厨垃圾一起转化成生物气^[3-4]。由于油脂提炼工艺繁琐、流程复杂,目前直接发酵产气因其安全高效、流程简单而受到越来越多的关注。

研究表明,油脂与糖类、蛋白质等相比具有更高的产甲烷潜力,是一种较为理想的发酵底物^[5]。但油脂代谢的中间产物长链脂肪酸(LCFA)常常会在系统内累积,对降解微生物产生抑制效应,甚至会造成系统崩溃^[6]。最新的研究表明,LCFA产生的抑制是可逆的^[8],且抑制作用主要与油脂浓度等有关。Palatsi等^[9]研究发现,LCFA的质量浓度超过1.0 g/L会产生抑制,而Kwaku^[10]等在用JAT菌株对质量浓度高达100 g/L的油脂进行降解试验时发现,7 d的降解率就能达到50%以上。

餐厨油脂成分复杂,且在烹饪过程中还会产生大量醛、酮以及多环芳烃类物质^[11],为了明确其降解过程,作者以实际废弃餐厨油脂为研究对象,探究其厌氧降解特性及发酵产沼气潜力,同时分析其对餐厨废水厌氧发酵的影响,为实际工程化应用提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

餐厨油脂:由苏州某环境公司提供,其性质见表1;餐厨废水:去除餐厨垃圾中固形物和油脂后的废水,由苏州某环境公司提供,其性质见表2;接种污泥:取自江南大学环境与资源研究室处理餐厨废水的反应器。

表1 餐厨油脂性质成分

Table 1 Components and characteristic of kitchen grease

指标		数值
皂化值(g KOH/g)		194.9
碘值(g I ₂ /100 g)		100.9
酸价(mg KOH/g)		6.36
脂肪酸组成/(%)	C _{16:0}	16.27
	C _{16:1}	1.27
	C _{18:0}	6.23
	C _{18:1}	26.39
	C _{18:2}	30.94
	C _{18:3}	1.08
	C _{20:0}	4.23
	其它	13.62

表2 餐厨废水性质

Table 2 Characteristic of kitchen wastewater

指标		数值
CODCr/(g/L)		50±0.2
pH		4
总磷质量浓度/(g/L)		0.177 5
总氮质量浓度/(g/L)		2.245 6
小分子有机物 质量浓度/(g/L)	乙醇	3.954
	乙酸	1.654
	丁酸	0.027 5

1.2 实验方法

试验装置见文献[12]。于500 mL血清瓶中进行,发酵温度(55±1)℃。油脂降解试验中设置油脂质量浓度分别为2.5、5.0、8.0、12.5、20.0 g/L。废水降解试验中,一组加入130 mL去除油脂的餐厨废水,另一组加入含3%油脂的餐厨废水。各组加蒸馏水至400 mL后进行试验,具体设置见表3。采用排水法收集气体,每天产生的气体取样后排空。以接种污泥作空白对照,每组试验做3组平行,取平均值作最终结果。

表3 试验设计方案

Table 3 Design of experiment

批次	油脂降解					废水发酵	
餐厨油脂质量/g	1	2	3.2	6	8	—	4
餐厨废水体积/mL	—	—	—	—	—	130	130
接种污泥质量/g	2	2	2	2	2	4	4

1.3 测定方法

长链脂肪酸组成测定:气相色谱法^[13];皂化值、碘值、酸价均采用国标方法^[14-16];小分子有机物含量:气相色谱法^[17];碱度:酸碱指示剂滴定法^[18];CODCr测定:重铬酸钾氧化法^[18];总磷:过硫酸钾氧化-钼钼抗分光光度法^[18];总氮:过硫酸钾氧化-紫外分光光度法^[18];采用Modified Gompertz方程对累积产气数据进行分析^[19]。方程如下:

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

式中, $M(t)$ 为累积气体产量(mL/g); P 为最大累积产气量(mL/g); R_m 为最大产气速率(mL/(g·d)); λ 为延滞时间(d); $e=2.718\ 281\ 8$ 。

2 结果与分析

2.1 餐厨油脂厌氧降解沼气产量情况

采用批次发酵法对餐厨油脂厌氧消化进行研究。各组的产气时间持续约 30 d。对累积产气数据用 Modified Gompertz 方程进行拟合,相关系数(R^2)都大于 0.986,见表 4。可知模型与试验的相关性比较高,能够很好地反映油脂厌氧发酵沼气产生过程。

表 4 油脂厌氧发酵反应速率常数 (Modified Gompertz 方程)

Table 4 Parameters of anaerobic digestion of grease (Modified Gompertz equation)

质量浓度/(g/L)	P /(mL)	R_m /(mL/d)	λ /(d)	R^2
2.5	897	152	2.5	0.993
5.0	1782	242	3.7	0.996
8.0	2871	297	4.5	0.999
12.5	1820	186	5.3	0.998
20.0	1386	160	6.1	0.986

由表 4 可知,在起始阶段不同起始质量浓度油脂的降解都存在一个延滞期,且浓度越高,延滞期越长(λ)。这是因为较高的油脂浓度会产生较强的抑制,微生物调整适应所需要的时间也越长。

由图 1(a)(b)可以看出,在延滞期后,各组产气速率逐渐升高达到最大值后逐渐变缓直至最终停止。在起始油脂质量浓度分别为 2.5、5.0、8.0 g/L 时,其延滞期结束时的产气速率逐渐提高,分别为 74、118、145 mL/d,同时最大产气速率(R_m)也逐渐升高,经过 12、19、26 d 达到各自最大产气量 897、1 782、2 871 mL。这说明在一定质量浓度范围内,较长时间的延滞期适应过程能使微生物活性恢复更充分,从而表现出更强的底物降解能力。系统中油脂量越多,充分降解需要的时间越长,同时也会产生更多的沼气;但起始油脂质量浓度为 12.5、20.0 g/L 时,延滞期结束时的产气速率为 91、78 mL/d,最大产气速率也出现下降,同时维持产气时间较短,最终累积产气分别只有 1 820、1 386 mL,这说明高质量浓度的油脂对微生物产生了强烈的抑制作用,即使经过延滞期长时间的适应调整,微生物的活性仍不能完全恢复。这一结论与 Broughton 等^[20]在用羊油试验时得到的结果较一致。对油脂降解过程中系统 pH 值变化见图 2。在较高油脂质量浓度下试验后期的系统 pH 仍在较适宜的范围内,未出现系统酸化,这

说明抑制并非由接种负荷过大引起 VFA 积累造成。因此,在起始油脂质量浓度为 12.5 g/L 和 20.0 g/L 时,对系统的抑制可能是由于油脂自身及其代谢过程中的某些中间产物所共同引起的。

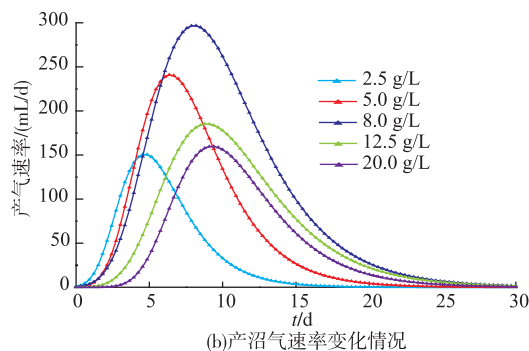
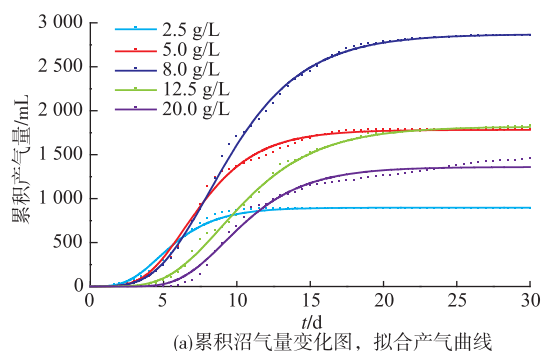


图 1 不同质量浓度油脂发酵产气情况

Fig. 1 Variations of biogas production at different grease concentration

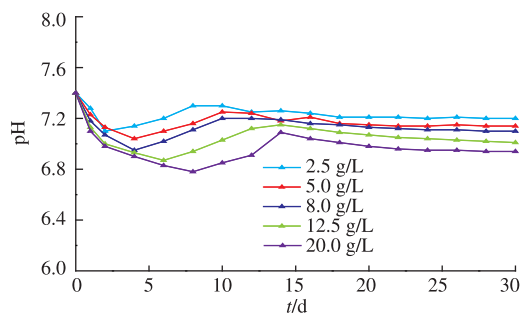


图 2 不同质量浓度油脂发酵 pH 变化

Fig. 2 Variations of pH at different grease concentration

2.2 油脂厌氧消化最佳质量浓度及半抑制质量浓度确定

油脂质量浓度过高会对产沼气产生较强的抑制作用,因此,控制油脂质量浓度在较低水平是一种较为安全的方法。但在实际工程处理中,餐厨垃圾中油脂质量浓度较高,维持较低的质量浓度意味

着需要较大的反应器体积来缓冲稀释,这在成本上考虑是不合理的。因此,确定油脂发酵的最佳质量浓度具有十分重要的现实意义。

图3为不同油脂质量浓度下,单位质量油脂产气量变化图。在质量浓度低于8.0 g/L时,油脂能够较为彻底的发酵,单位油脂产气量达到891~897 mL/g。随着油脂质量浓度逐渐升高,单位产气量迅速降低。当油脂质量浓度为11.6 g/L时,其产气量只有447 mL/g,是完全降解单位产气量的50%左右,可以认为油脂发酵的半抑制质量浓度为11.6 g/L。

图3中单位产气量变化的拐点出现在10 g/L左右,为了得到较为准确的拐点质量浓度,重新设计了一批试验。设置油脂质量浓度分别为9.0、9.5、10.0、10.5、11.0 g/L,其余条件均与第一次试验相同,记录产气。对数据进行处理后,与第一次的部分结果一同列于表5。

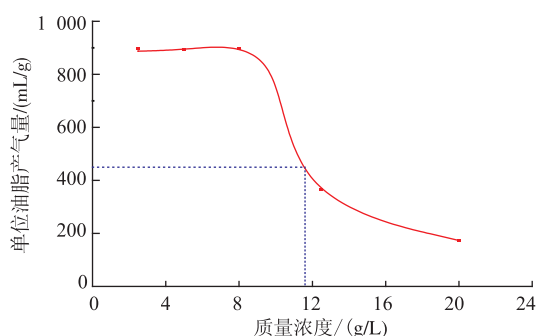


图3 不同质量浓度下单位油脂产气情况

Fig. 3 Ultimate biogas production yields obtained of per unit of grease at different grease concentration

表5 不同质量浓度下油脂的单位产气量

Tab. 5 Ultimate biogas production yields obtained of per unit of grease at different grease concentration

质量浓度/(g/L)	λ	单位油脂产气量/(mL/g)
8.0	4.5	897
9.0	4.7	893
9.5	4.8	889
10.0	4.9	881
10.5	5.0	740
11.0	5.1	518
12.5	5.3	364

由表5可知,在油脂质量浓度为10.0 g/L时,单位产气量还保持在较高水平;但油脂质量浓度为10.5 g/L时,单位产气量出现了明显下降。因此,选择10.0 g/L作为油脂发酵的控制质量浓度较为合适。

2.3 油脂对餐厨废水发酵的影响

在一定质量浓度下,油脂能充分发酵产气,但与其与餐厨废水共发酵时是否会对发酵过程造成不利影响,则需进一步研究。从苏州一家每天处理300 t餐厨垃圾的公司提供的数据分析,一般城市餐厨垃圾中油脂含量在3%左右。试验取用去除油脂的餐厨废水和油脂含量为3%的油脂废水,通过对比研究油脂对废水产沼气能效的影响。

2.3.1 油脂对餐厨废水产沼气的影 图4为餐厨废水和油脂废水的累积产气变化图。可以看出,在反应初期,油脂废水的产气量低于餐厨废水,这说明油脂影响了微生物对废水的降解。经过4~5 d的适应后,油脂废水的产气量快速增加,经过30 d的发酵后,餐厨废水累积产气2 964 mL,而油脂废水达到6 834 mL,比餐厨废水产气提高131%。同时,油脂废水的产气量比等量油脂和餐厨废水分别发酵产气总和6 488 mL多346 mL,提高5.3%。这可能是油脂与餐厨废水混合后,调节了底物中的C/N比,使底物降解更加充分,使更多的营养物质用于产气过程。Neves等^[21]在脂肪与猪粪共发酵试验中也同样发现了产气量的提高。

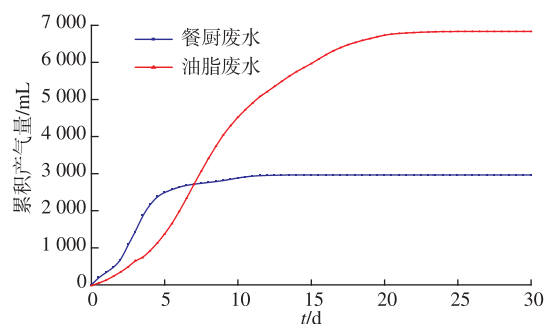
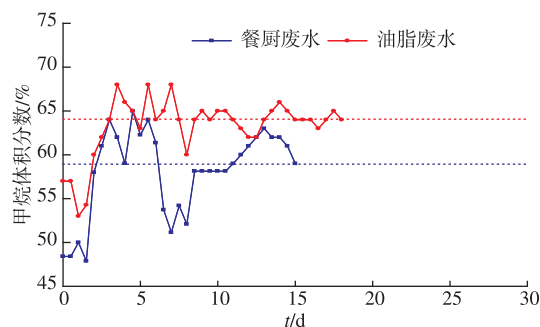


图4 油脂废水与餐厨废水累积产气变化图

Fig. 4 Comparison of grease wastewater and kitchen wastewater on biogas production

2.3.2 油脂对餐厨废水发酵产气中甲烷体积分数影响 油脂的加入不仅能提高总体产气量,对产气中的甲烷体积分数也会造成影响。图5为油脂废水和单独废水发酵产气中甲烷体积分数变化情况。



注:图中虚线为总产气中甲烷平均体积分数

图5 油脂废水与餐厨废水产气甲烷体积分数变化图

Fig. 5 Comparison of grease wastewater and kitchen wastewater on methane content during fermentation

由图5可知,油脂的加入明显提高了沼气中甲烷的体积分数。单独废水发酵中,甲烷平均含量只有58.93%,与油脂混合后,甲烷平均体积分数达到64.06%,提高8.7%。这一方面是由于油脂降解产气中甲烷平均体积分数较高,提升了整体水平,另一方面也是因为油脂的加入使得废水自身的产气中甲烷体积分数有所提高。由图4可看出,单独废水在前2~3 d的产气量就达到了总产气量的50%以

上,而在起始2~3天产气中的平均甲烷体积分数远在平均值以下,这就降低了总体甲烷体积分数水平。而油脂的添加,使得废水在起始阶段的产气速率变缓,产气过程向后推延,而随着微生物对油脂的适应和降解,产甲烷菌的活性逐渐提高^[22],废水产生的二氧化碳大量用以产生甲烷,从而使得整体的甲烷体积分数有所提高。

3 结 语

1) 餐厨油脂产气过程能与 Modified Gompertz 方程拟合较好,单位油脂的产气潜力在894 mL/g左右。油脂质量浓度为10.0 g/L时,油脂降解产气效果最佳。通过单位油脂的产气量确定油脂的半抑制质量浓度为11.6 g/L。

2) 油脂含量3%的油脂废水比餐厨废水的发酵产气量增加131%,且产气中甲烷平均体积分数从58.93%提高到64.06%,提高8.7%。说明将餐厨油脂与餐厨废水混合发酵产沼气是可行的。油脂与餐厨废水混合后,其产气量比等量油脂和餐厨废水分别发酵产气总和提高5.3%。

参考文献:

- [1] 李荣平,葛亚军,王奎升,等. 餐厨垃圾特性及其厌氧消化性能研究[J]. 可再生能源,2010,28(1):76-80.
LI Rong-ping, GE Ya-jun, QANG Kui-sheng, et al. Characteristics and anaerobic digestion performances of kitchen wastes[J]. *Renewable Energy Resources*, 2010, 28(1): 76-80. (in Chinese)
- [2] 张清,沈群. 我国食用植物油中地沟油检测技术[J]. 食品科技,2010,35(10):311-314.
ZHANG Qing, SHEN Qun. A review on Chinese detection technologies of trench oil in edible vegetable oils [J]. *Food Science and Technology*, 2010, 35(10): 311-314. (in Chinese)
- [3] 嵇磊,张利雄,徐南平. 利用高酸值餐饮废油制备生物柴油[J]. 石油化工,2007,36(4):393-396.
JI Lei, ZHANG Li-xiong, XU Nan-ping. Preparation of biodiesel from high acid value waste edible oil [J]. *Petrochemical Technology*, 2007, 36(4): 393-396. (in Chinese)
- [4] Madalena M, Alves, Alcina M, et al. Waste lipids to energy: how to optimize methane production from long-chain fatty acids (LCFA)[J]. *Microbial Biotechnology*, 2009, 2(5): 538-550.
- [5] Hansen, K H, Ahring, et al. Quantification of syntrophic fatty acid-biooxidizing bacteria in a mesophilic biogas reactor by oligonucleotide probe hybridization[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65: 4767-4774.
- [6] Neves L, Oliveira R, Alves M M, et al. Fate of LCFA in the co-digestion of cow manure, food waste and discontinuous addition of oil[J]. *Water Research*, 2009, 43: 5142-5150.
- [7] Rosa D R, Duarte I C, Saavedra N K, et al. Performance and molecular evaluation of an anaerobic system with suspended biomass for treating wastewater with high fat content after enzymatic hydrolysis[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100: 6170-6176.
- [8] Pereira M A, Sousa. Mineralization of LCFA associated with anaerobic sludge: kinetics, enhancement of methanogenic activity and effect of VFA[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2004, 88(4): 502-511.
- [9] Palatsi J, Laurenzi M, Andres M V, et al. Strategies for recovering inhibition caused by long chain fatty acids on anaerobic

- thermophilic biogas reactors[J]. **Bioresource Technology**, 2009, 100(20):4588–4596.
- [10] Kwaku T D, Seijiro F, Naoki O, et al. An inoculum for the aerobic treatment of wastewaters with high concentrations of fats and oils[J]. **Bioresource Technology**, 1999, 69: 133–139.
- [11] 卢志兵, 翁煜彬, 李建军, 等. 关于地沟油极性组分指标的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2012, 3(2): 116–119.
LU Zhi-bing, WENG Yu-bing, LI Jian-jun, et al. Research on indicators of polar compounds of swill-cooked dirty oil[J]. **Journal of Food Safety and Quality**, 2012, 3(2): 116–119. (in Chinese)
- [12] 王寿权, 严群, 阮文权. 蓝藻猪粪共发酵产沼气及动力学研究[J]. 食品与生物技术学报, 2008, 27(5): 108–112.
WANG Shou-quan, YAN Qun, RUAN Wen-quan. Study on the production and dynamics of methane production by co-fermentation of blue-green algae and pig manure [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2008, 27 (5): 108–112. (in Chinese)
- [13] Neves L, Pereira M A, Mota M, et al. Detection and quantification of long chain fatty acids in liquid and solid samples and its relevance to understand anaerobic digestion of lipids[J]. **Bioresource Technology**, 2009, 100: 91–96.
- [14] GB/T 5534–2008. 动植物油脂–皂化值的测定[S]. 2008.
- [15] GB/T 5532–2008. 动植物油脂–碘值的测定[S]. 2008.
- [16] GB/T 5530–2005. 动植物油脂–酸值和酸度测定[S]. 2005.
- [17] 任洪艳, 吕娴, 阮文权. 提高太湖蓝藻厌氧发酵产丁酸的预处理方法[J]. 食品与生物技术学报, 2011, 30(5): 734–739.
REN Hong-yan, LU Xian, RUAN Wen-quan. Pretreatment methods to enhance the butyric acid production by anaerobic fermentation on Taihu Lake blue-green algae [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2011, 30 (5): 734–739. (in Chinese)
- [18] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 105–281.
- [19] Zwietering M H, Jongenburger I, Rombouts F M, et al. Modeling of the bacterial growth curve [J]. **Appl Environ Microbiol**, 1990, 56(6): 1875–1881.
- [20] Broughton M J, Thiele J H. Anaerobic batch digestion of sheep tallow[J]. **Water Research**, 1998, 32(5): 1423–1428.
- [21] Neves L, Oliveira R, Alves M M. Co-digestion of cow manure, food waste and intermittent input of fat [J]. **Bioresource Technology**, 2009, 100(6): 1957–1962.
- [22] Shigematsu T Y, Tang Y, Mizuno, et al. Microbial diversity of mesophilic methanogenic consortium that can degrade long-chain fatty acids in chemostat cultivation[J]. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, 2006, 102(6): 535–544.

科 技 信 息

美国 FDA 将评估树生坚果中的沙门氏菌风险

据美国食品安全新闻网消息, 近日美国食品药品监督管理局(FDA)发布通告称, 将评估核桃、杏仁、腰果等树生坚果中的沙门氏菌风险。

美国 FDA 表示, 以后将开展的风险评估有二个目的, 一是判断人食用树生坚果的健康风险, 二是评估目前正在用的或者以后可能的用于对抗沙门氏菌的方法。

美国食品安全与营养应用中心主任表示, 过去的十年里发生的沙门氏菌疫情, 以及后继的产品召回事件与调查过程中发现的沙门氏菌, 使得开展沙门氏菌风险评估成为必要。风险评估的结果将用于制定公共卫生政策, 指导坚果生产商更好的遵循操作规范。

原文链接:

[信息来源] 食品伙伴网. 美国 FDA 将评估树生坚果中的沙门氏菌风险 [EB/OL]. (2013-7-19). <http://www.foodmate.net/news/yujing/2013/07/238131.html>