

pH 值对易腐有机垃圾厌氧发酵产物分布的影响

吕凡, 何晶晶*, 邵立明, 陈活虎

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 易腐有机垃圾的厌氧发酵(水解和酸化)程度和发酵类型受 pH 值的影响。批式实验结果表明: 发酵液 pH=7 时有利于微生物的生长繁殖, 从而促进碳水化合物的水解和酸化过程, 还能促进可溶性蛋白的酸化过程。在不同 pH 值条件下, 易腐有机垃圾的基本发酵类型为: pH=7 时主要进行丁酸发酵; pH=8 时丁酸发酵类型逐渐占优势; 而 pH=5 时丙酸发酵类型逐渐占优势。乳酸是酸化初期的主要产物, 但在发酵液的 pH=5 和 pH=7 条件下, 乳酸可被微生物进一步代谢, 而 pH=8 时乳酸却未能被代谢。在酸化初期醇的产生量大于挥发性脂肪酸, 酸化后期 pH=5 和 pH=7 时挥发性脂肪酸与醇产生量比值为 1.2~1.5:1, 而 pH=8 时两者比值为 1.6~2.5:1。pH 为 5、7 和 8 三者的水解速率常数 k_h 分别为 0.0008 h^{-1} 、 0.0009 h^{-1} 和 0.0002 h^{-1} 。pH=7 在反应时间 $t > 100\text{ h}$ 以后, 发酵液中可溶态总有机碳全部由酸化产物组成, 酸化完全; 而 pH=5 和 pH=8 达到酸化完全的反应时间分别为 $t > 300\text{ h}$ 和 $t > 600\text{ h}$ 。

关键词: pH 值; 易腐有机垃圾; 厌氧发酵; 水解; 酸化

中图分类号: X382 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)05-0991-07

Effect of pH Value on Fermentation Pathways of Biodegradable Organic Waste

LÜ Fan, HE Pin-jing, SHAO Li-ming, CHEN Huo-hu

(State Key Laboratory of Pollution Control & Reclamation, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Batch reactors were set up to evaluate the effect of pH value on the anaerobic fermentation of biodegradable organic waste. The results show that pH=7 of fermentative media is favorable for the microbial growth and proliferation, thereby promoting hydrolysis and acidogenesis of particulate biodegradable organic waste. The predominant fermentation types are diverse at different pH value, butyric acid fermentation dominates at pH=7, and at the later phase of pH=8, propionic acid fermentation dominates at the later phase of pH=5. Lactic acid is produced at the early phase of fermentation, but gradually degrades at pH=5 and pH=7, while remains constant at pH=8. The predominant metabolic pathway shifts from alcohol-forming pathway to acid-forming pathway except for pH=5, where alcoholic fermentation still dominates at the later phase. The first-order hydrolysis constants k_h for pH 5, 7 and 8 are equal to 0.0008 h^{-1} , 0.0009 h^{-1} and 0.0002 h^{-1} , respectively. The soluble total organic carbon is mainly composed of acidogenic products after 100 h, 300 h and 600 h for pH=7, 5 and 8, respectively.

Key words: pH value; biodegradable organic waste; anaerobic fermentation; hydrolysis; acidogenesis

易腐有机垃圾的厌氧消化是实现其减量化和资源化利用的有效手段, 近年来得到了广泛的研究和应用^[1,2]。厌氧消化一般分成发酵、产乙酸化和甲烷化 3 个阶段。发酵包括水解和酸化^[3], 水解被认为是颗粒态有机物厌氧消化的主要限速步骤^[1,4], 而酸化产物的组成分布则会影响其后续利用(如甲烷化、合成聚乳酸或作为废水深度处理的碳源^[1])的可行性。因此, 发酵程度和发酵类型是影响易腐有机垃圾梯度利用的关键。水解和酸化均由发酵细菌完成, 属于耦合的生化过程, 外界环境因素、水解及酸化产物的组成和浓度均会对两者产生影响^[5]。发酵液的 pH 值是调控发酵过程的主要环境因素, pH 值除影响功能酶的活性外, 还会导致发酵细菌代谢途径的选择, 表现在酸化产物的种类和产生量的变化, 并进一步反馈抑制水解过程, 另外 pH 值会使酸化产物以不同形态(分子态或离子态)存在, 从而形成不同程度

的产物抑制。Horiuchi 等在进行葡萄糖中温厌氧发酵实验时发现: pH=6.0 时主要产物为丁酸, pH=8.0 时主要产物为乙酸和丙酸^[6,7]。而 Zoetmeyer 等的研究结果则相反, 当 pH=5.0~6.0 时, 主要产物是丁酸, 但在 pH=8.0 时产物则是乳酸、乙酸、甲酸和乙醇; 在 pH=6.0~8.0 间, 随着 pH 的增高, 丁酸急剧减少, 甲酸、乙醇和乙酸顺序增加, 而乳酸在 pH=6.0~7.0 时大量增加, 但在 pH=7.0~8.0 时急剧减少^[8,9]。周洪波等发现乳酸和乙酸在 pH=4~10 时均是主要发酵产物, 并认为 pH 值对发酵的影响主要是通过影响厌氧优势菌种和同一种群的代

收稿日期: 2005-05-07; 修订日期: 2005-05-31

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2001AA644010, 2003AA644020); 2004 年中法先进研究计划(PRAE04-03)

作者简介: 吕凡(1979~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为固体废物处理与资源化, E-mail: solidwaste@mail.tongji.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: solidwaste@mail.tongji.edu.cn

谢途径实现^[10]. 上述文献均说明 pH 值能影响发酵产物分布, 但研究手段上主要采用恒化器培养, 且针对的是葡萄糖或有机废水的发酵, 水解不是发酵的限速步骤, 因此难以体现出 pH 值对颗粒态有机物发酵全过程(水解和酸化)和反应时间因素对产物分布的影响. Xu 等^[11]和 Wang 等^[12, 13]发现, 由于发酵产物的累积和 pH 值的下降, 食品垃圾的水解过程受到抑制; 而随着产物累积的消除和 pH 值的提高, 食品垃圾得以进一步水解, 且产生更多的发酵产物作为甲烷产生的前体. 可见对于颗粒态有机物发酵过程的研究, 应结合水解和酸化 2 个阶段, 通过提高水解程度和目标发酵产物的生成量, 实现颗粒态有机物的减量化和资源化.

本研究通过易腐有机垃圾批式厌氧发酵实验, 测定发酵液的有机物组成, 以比较不同 pH 值条件下发酵产物的分布及随反应时间的演变规律, 从而确定发酵液的 pH 值对微生物生长繁殖以及代谢途径的选择和演替的影响, 为通过 pH 值调控易腐有机垃圾发酵生成目标产物的实践提供依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

反应物料为经食品粉碎机粉碎后的蔬菜类有机垃圾(从超市收集), 颗粒尺寸约 2~3 mm. 其物理化学组成见表 1. 由于酸化一般在反应器厌氧封闭 2h 后即可开始进行^[14], 因此本实验未另外添加启动菌种.

表 1 反应物料物化性质

Table 1 Physicochemical characteristics of experimental materials

项目	pH= 5	pH= 7	pH= 8
总固体(TS)/湿样	0.065	0.096	0.117
挥发性固体(VS)/TS	0.971	0.977	0.978
碳水化合物/VS	0.583	0.538	0.532
蛋白质/VS	0.259	0.290	0.295
脂肪/VS	0.068	0.061	0.058
粗纤维/VS	0.090	0.111	0.115

1.2 实验设备和实验设计

如图 1 所示, 实验采用批式反应, 物料置于密闭恒温反应器中(37.0℃±0.5℃, 3L, 有效容积 2.4L)连续搅拌, 通过 pH 控制器(Hotec, pH101 型)和酸碱溶液(6mol/L HCl, 6mol/L NaOH)调节反应器中发酵液的 pH 值, 分别比较 pH= 5、7 和 8 在 3 种条件下在 600h 内的反应进程. 600h 结束反应后对 pH 传感器的校正表明, pH 控制能力在目标 pH 值的 -0.2~+0.3 范围内. 进料后, 先通氮气驱赶残余

的氧, 以实现厌氧环境. 定时采集反应器中混合液体供分析, 并补充等量无机盐营养液(组成参见文献[15]). 产生的气体鼓泡通过饱和氯化钠溶液后以气袋收集.

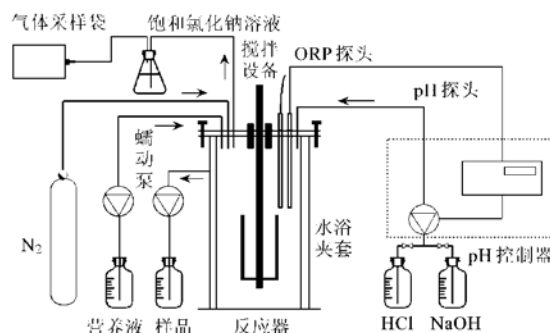


图 1 实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment

1.3 测试方法

测定收集气体的产气量和气体组成(H_2 、 CO_2 、 CH_4). 将液体样品在 12 000 r/min 转速下离心 15min, 上清液经 0.45μm 滤膜过滤后测定总有机碳(TOC)、挥发性脂肪酸(VFAs)、乳酸、低碳醇(Alcohols)、氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮. 产气量采用饱和 NaCl 溶液排水集气法测试; 气体组成(H_2 、 CO_2 、 CH_4)、VFAs(包括乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸和异戊酸)、醇(包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇和丁二醇)均采用气相色谱分析(分析仪器分别为 GC102-TCD、GC122-FID、GC102-FID, 上海精密科学仪器有限公司); 氧化还原电位(ORP)采用 pH/ORP/Temp 测试计(OAKTON)测定; TOC 采用 TNb/TC multi N/C 3000 Analyzer (Analytik Jena AG)测定; 乳酸采用分光光度法^[16]; 氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮分别采用滴定法、N-(1-萘基)-乙二胺光度法和紫外分光光度法测定^[17].

2 结果与讨论

2.1 pH 值对碳转化的影响

2.1.1 液相 TOC 的变化

鉴于不同批次实验进料时含固率 TS 有所差异, 初始的液相 $TOC|_{t=0}$ 浓度也不一致, 因此本文采用比质量浓度, 即液相 $TOC|_t$ 与初始 VS 的比值(mg/g), 表征液相 TOC; 以反应时间 t 时刻 $TOC|_t$ 与初始 $TOC|_{t=0}$ 的差值 ΔTOC 表征各 pH 值条件下液相累积产生的可溶态总有机碳的变化.

如图 2 所示, ΔTOC 均在反应初期略微上升, 然

后随时间缓慢下降; ΔTOC 下降至最低点后又重新上升, 发酵液的 pH 值为 5、7 和 8 时, ΔTOC 起始上升的时间分别为 100h、36h 和 150h; 上升幅度以 pH = 7 最高; pH = 8 组的 ΔTOC 上升缓慢。

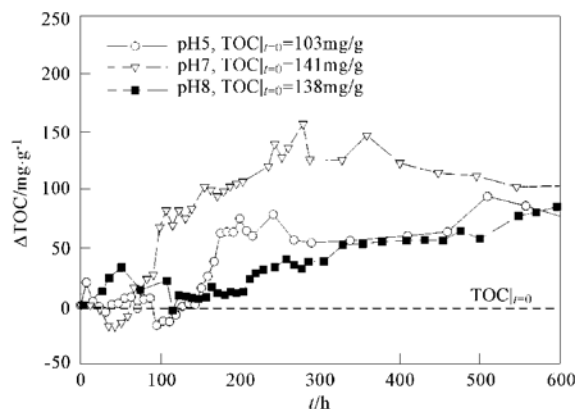


图 2 TOC 增量随时间变化曲线

Fig. 2 Temporal evolution of TOC increment

如图 3 所示, 液相 TOC 的增加只可能来源于反应底物的水解, 而液相 TOC 的减少则可能是液相中的碳转化成 CO_2 和 CH_4 向气相转移, 或为微生物合成利用成自身生物体的碳, 即:

$$\Delta\text{TOC} = \text{TOC}|_t - \text{TOC}|_{t=0} = C_{\text{水解}} - C_{\text{合成}} - C_{\text{产气}}$$

$$\text{或 } \frac{d\text{TOC}}{dt} = \frac{d\Delta\text{TOC}}{dt} = v_{\text{水解}} - v_{\text{合成}} - v_{\text{产气}}$$

由于 3 种 pH 值条件下反应全过程均未检测出 CH_4 , 而通过产气量和气相组成计算的碳 (3 组 600h 内的产气量均小于 3L, CO_2 在气相中的比例小于 50%, 即转移至气相的碳约 4 mg/g), 最多仅占 TOC 减少量的 1/5, 因此, 图 2 中 TOC 的减少主要来源于微生物的自身合成. TOC 的增减反映了反应物水解和微生物合成两者的平衡. 因此, 反应启动时, pH = 7 组的水解速率 $v_{\text{水解}}$ 小于微生物合成速率 $v_{\text{合成}}$, 而 pH = 8 组 $v_{\text{水解}}$ 大于 $v_{\text{合成}}$. 随反应时间的延续, 微生物生长进入静止期, 即新生的细菌数和死亡细菌数大致相当, $v_{\text{合成}}$ 趋近于 0, $v_{\text{水解}} > v_{\text{合成}}$, 即表现为液相 TOC 的持续上升. 因此, pH = 7 和 pH = 5 有利于微生物的合成代谢及促进水解进行。

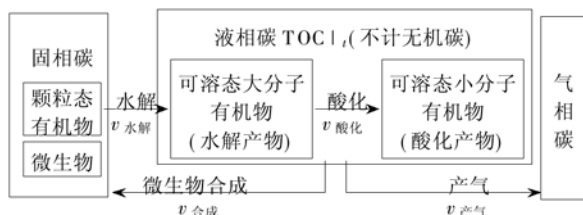


图 3 碳的物料平衡示意图

Fig. 3 Schematic diagram of carbon mass balance

当微生物生长处于静止期时, 水解过程速率可以用一级反应表达, 即 $\frac{dS}{dt} = -\frac{dP}{dt} = -k_h S$, 其中 S 为颗粒态有机物, P 为水解产物即可溶态有机物, k_h 为水解速率常数^[1]. 对于批式反应, 上式的积分式为 $-\ln\left[1 - \frac{P - P_0}{S}\right] = k_h t$. 以 TOC 降至最低时为起始计算点 (对于 pH = 5、7 和 8 分别为: 100h, 36h, 150h), 作图可得 k_h 在 pH = 5、7 和 8 时分别为 0.0008 h^{-1} ($R^2 = 0.8856$)、 0.0009 h^{-1} ($R^2 = 0.8306$) 和 0.0002 h^{-1} ($R^2 = 0.9323$).

2.1.2 液相有机碳的组成

颗粒态有机物被水解成可溶态大分子有机物后, 进一步发生酸化反应, 产生挥发性脂肪酸 (VFAs)、乳酸和低碳醇等酸化产物. 随反应时间的延续和外界环境的变化, 反应器中进行着优势菌群的演替以及代谢途径的选择^[5], 反映为酸和低碳醇等酸化产物的变化. 图 4 显示了发酵液的有机物组成变化. 如图 4(a) 所示, 有机物在 pH = 5 和 $t = 0\text{h}$ 时, 98% 为可溶态大分子有机物 (如还原糖和可溶性蛋白), VFAs 仅占 2% 左右; $t = 100\text{h}$ 时, 酸化产物 (VFAs、乳酸和低碳醇) 占液相总有机碳的 86%, 其中乳酸占 49%, VFAs 占 16%, 低碳醇 21%; $t = 200\text{h}$ 时, 酸化产物所占的比例升至 92%, 其中乳酸占 41%, 乙酸上升至 31%, 而低碳醇保持在 21%; $t > 300\text{h}$ 后, 发酵液几乎全部由酸化产物组成, 即还原糖和可溶性蛋白已被全部酸化; 而且乳酸比例下降至不足 10%, 即发酵液主要由 VFAs 和低碳醇组成, 两者比例约为 1.3:1. 由图 2 可知, $t > 300\text{h}$ 后, 发酵液 TOC 基本维持恒定, 因此乳酸比例的减少是由乳酸浓度逐渐趋于 0 导致的. 对于 pH = 7 组 (图 4b), 在 $t = 0\text{h}$ 时, 初始物料已产生部分酸化 (16%), 至 $t = 100\text{h}$, 液相 TOC 已完全由酸化产物构成, VFAs、乳酸和低碳醇三者的比例约为 1.5:1.5:1; 至 $t = 200\text{h}$, 溶液中已检测不出乳酸, VFAs 和低碳醇比例为 2:1; $t > 300\text{h}$ 以后, 液相 TOC 全部由 VFAs 和低碳醇组成, 两者的比值约为 1.2:1~1.5:1. 对于 pH = 8 (图 4c), 至 $t = 600\text{h}$, 所有 VFAs、低碳醇和乳酸的碳仍不能完全代表发酵液的 TOC, 表明酸化不完全; 乳酸并未出现如 pH = 5 和 pH = 7 时的浓度降低情形, 反而一直是酸化产物的主体; 而 VFAs 所占的比例又逐渐上升, VFAs 与低碳醇比值约 1.6:1~2.5:1.

上述实验现象表明, 酸性 pH = 5 和中性 pH = 7

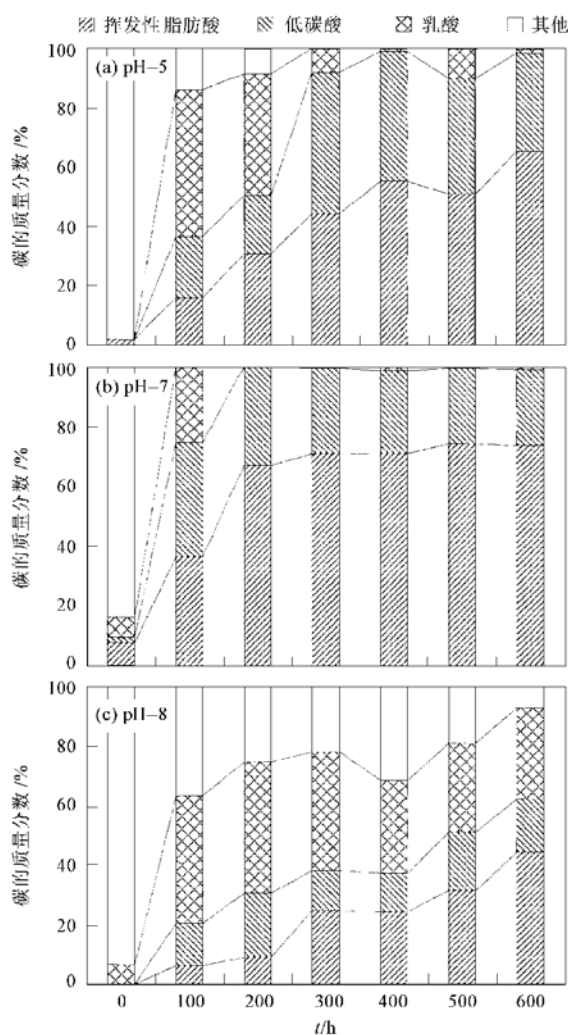


图4 发酵液有机碳的组成分布

Fig. 4 Speciation of carbon in the fermentation media

有利于酸化过程的进行, $v_{\text{酸化}} \geq v_{\text{水解}}$; 而碱性 pH=8 条件下, $v_{\text{酸化}} < v_{\text{水解}}$; 乳酸是酸化初期的主要产物, 但在 pH=5 和 pH=7 条件下, 乳酸会被进一步代谢; VFAs 与低碳醇比值在酸性和中性条件下约为 1.2:1~1.5:1, 而在碱性条件下达 1.6:1~2.5:1, 即在酸性和中性条件下, 代谢途径更易向产醇方向进行。

2.1.3 VFAs 和低碳醇的组成分布

pH 值影响 VFAs 和低碳醇组成分布. 如图 5(a) 所示, pH=5 条件下, 乙酸是发酵初期 VFAs 的主体, 随着反应的进行, 丙酸逐渐生成, 至 $t=500\text{h}$ 占 41% VFAs, 而在 $t=600\text{h}$, 丁酸大量生成, 占 17% VFAs; 反应全过程还检测出异丁酸和异戊酸, 但未检测到戊酸. pH=7 时 (图 5b), VFAs 主要由丁酸和乙酸组成, 两者之比在 1.0:1~2.0:1; 随着反应进行, 丙酸逐渐生成, 丙酸在 VFAs 所占的比例约为

5%~15%; 反应还产生了较多的异戊酸 (约 200 mg/L) 和少量异丁酸 (约 100 mg/L), 但未检测出戊酸. pH=8 时 (图 5c), 至 $t=200\text{h}$, VFAs 全部由乙酸构成, $t>300\text{h}$ 以后丁酸产生量逐渐增加, 至 $t=600\text{h}$, 丁酸和乙酸的碳质量比为 0.6:1; 反应末期检测出异戊酸 (约 300 mg/L), 及生成微量丙酸和异戊酸 (约 50 mg/L), 但未检测出戊酸。

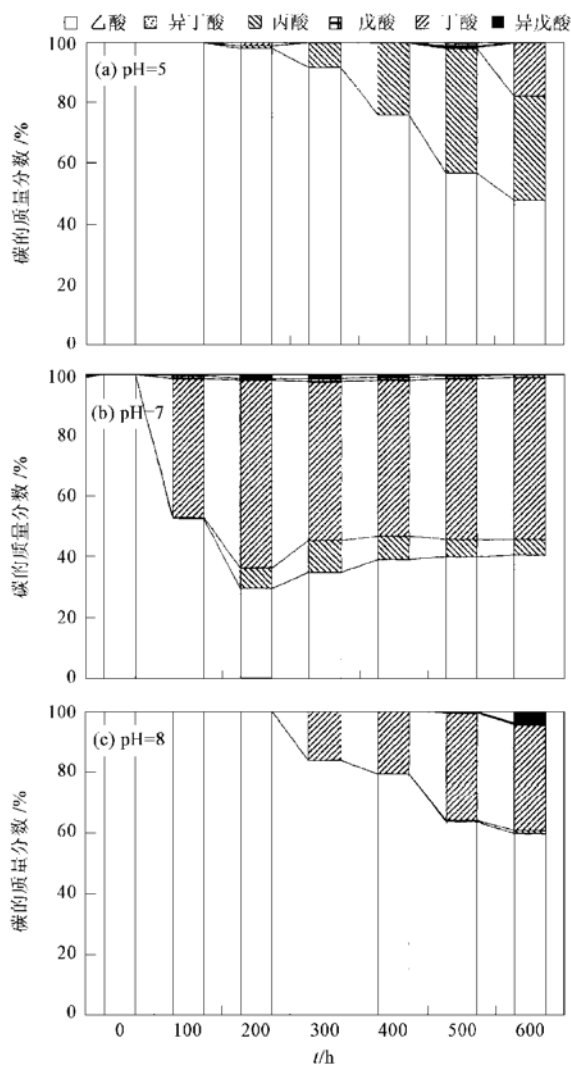


图5 有机碳在 VFAs 中的分配

Fig. 5 Carbon speciation of VFAs in fermentation media

如图 6 所示, 不同发酵液的 pH 值条件下, 甲醇和乙醇均是主要的低碳醇物质, 特别是乙醇. 结合图 2、图 4 和图 6 可知, 甲醇产量相对稳定, 而乙醇产量随着反应进行逐渐上升; pH=7 条件下, 有利于乙醇的生成. pH=7 和 pH=8 均检测到少量丙醇。

2.2 pH 值对有机氮转化的影响

如图 7 所示, 可溶性蛋白的酸化体现于因脱氨

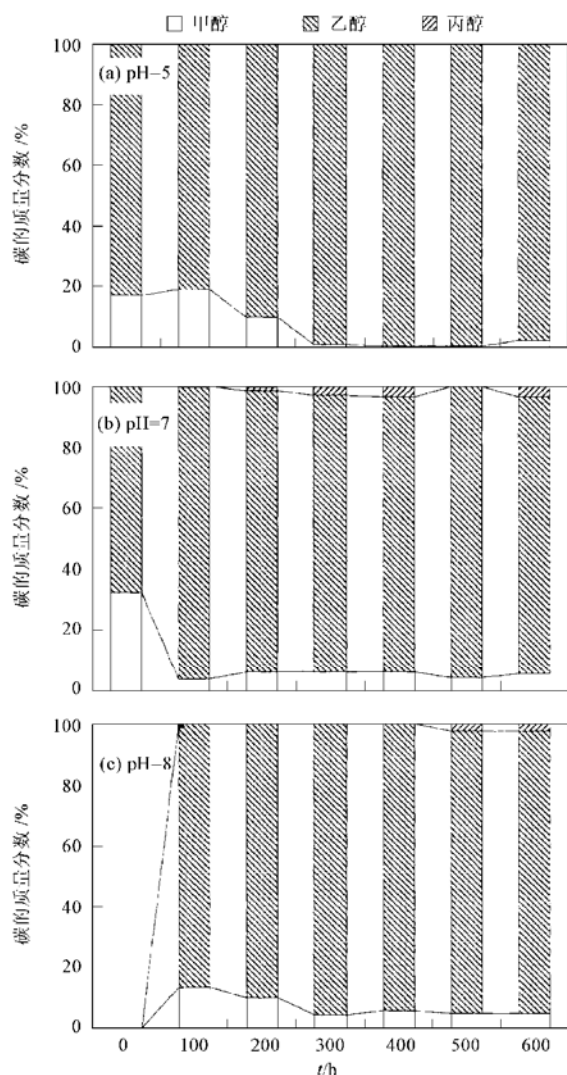


图 6 碳在低碳醇中的分配

Fig. 6 Carbon speciation of alcohols in fermentation media

作用生成的氨氮. pH=7 条件下发酵液中氨氮的浓度最高(以氮和初始 VS 的比值计, 达 15~20 mg/g), 而 pH=5 和 pH=8 的氨氮浓度基本相等(5~10 mg/g), 且 pH=8 略高. 因此, 发酵液处于中性环境会促进可溶性蛋白的酸化, 而酸性或碱性环境对可溶性蛋白的酸化影响程度基本相同.

2.3 pH 值对氧化还原电位(ORP)的影响

ORP 反映氧化还原环境, O_2 或 H_2 的生成或消耗. 如图 8 所示, 反应 100h 后, pH=5、7、8 在 3 种条件下的 ORP 分别稳定在 $-254\text{mV} \pm 58\text{mV}$ 、 $-533\text{mV} \pm 68\text{mV}$ 和 $-374\text{mV} \pm 30\text{mV}$. 尽管发酵体系中存在多种氧化还原电偶对物质^[18], 但 pH 值是本实验讨论的主要影响参数, 因此假设体系的氧化还原电位主要与 $[H+1/2H_2]$ 电偶有关, 按下式计算

37℃, $[H+1/2H_2]$ 电偶的电势:

$$\varphi_{H^+/H_2} = 0.0902 - 0.0615\text{pH} - 0.0308 \lg p(H_2)$$

pH 为 5、7、8 时, 实验测试得氢气分压 $p(H_2)$ 分别为 0.22、0.15 和 0.07, 则 φ_{H^+/H_2} 分别为 -0.197V 、 -0.315V 和 -0.366V . 实测的 ORP 在 pH=5 和 pH=8 接近于计算值, 但 pH=7 时 ORP 在 $t=50\text{h}$ 以后达 -600mV , 说明反应液中产生了更多的还原性物质和存在更多的氧化还原电偶对, 这与图 4~图 7 中代谢产物量在 pH=7 时最高是一致的.

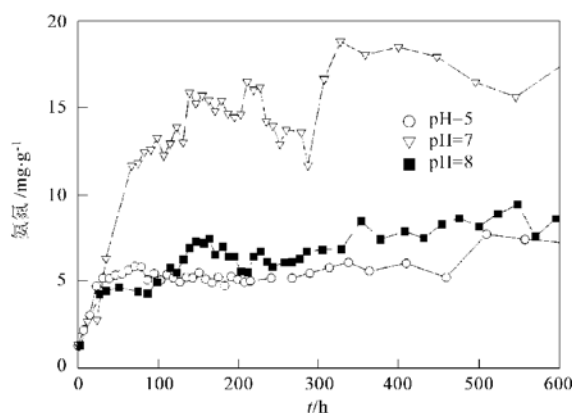


图 7 发酵液中氨氮的时间变化规律

Fig. 7 Temporal evolution of ammonia

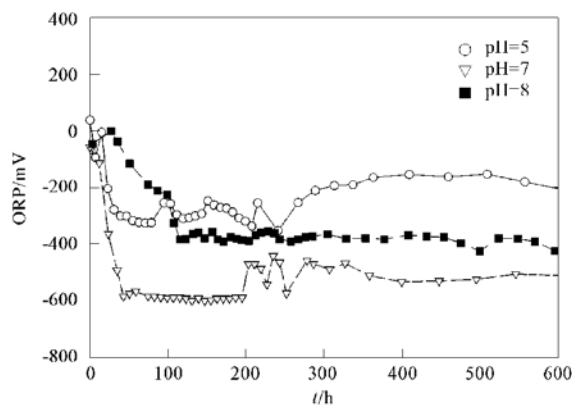


图 8 发酵液 ORP 的时间变化规律

Fig. 8 Temporal evolution of ORP

2.4 讨论

发酵液 pH=7 时有利于微生物合成, $v_{\text{水解}} < v_{\text{合成}}$, 导致发酵初期液相 TOC 迅速下降, 36h 后, 微生物基本进入静止期, $v_{\text{水解}} > v_{\text{合成}}$, 使得液相 TOC 迅速上升; 而 pH=5 和 pH=8 微生物合成较缓慢, 反应初期 $v_{\text{合成}} < v_{\text{水解}}$, 液相 TOC 上升后再缓慢下

降,微生物在 100h 和 150h 后进入静止期, pH= 5 时的液相 TOC 迅速上升,而 pH= 8 的 TOC 则缓慢增长. 水解速率常数计算表明, pH= 5 和 pH= 7 对水解的影响程度类似,而 pH= 8 的水解速率最为缓慢. 微生物活性也反映在代谢产物的生成过程, pH= 7 时发酵液的 TOC 在反应 100h 已全部由酸和醇等代谢产物组成,但 pH= 5 在 300h 时酸化完全,而 pH= 8 在 600h 时,仍有大分子有机物残存,说明 pH= 7 微生物活性最高.

发酵过程的代谢途径类型根据微生物静止期的末端代谢产物可分为丁酸发酵(产物为丁酸和乙酸)、丙酸发酵(产物为丙酸)、乙醇发酵(产物为乙醇)、乳酸发酵(产物为乳酸)和混合酸发酵(产物为乳酸、乙酸和乙醇)等^[19]. 因此,根据发酵液中酸化产物的分布,可知在进行易腐有机垃圾的混合培养发酵时,上述代谢途径均可能存在,并随着微生物的生长和微生物种群的演替,在不同时间段由不同代谢途径起主导作用. pH= 7 时主要丁酸发酵; pH= 8 时丁酸发酵类型逐渐占优势;而 pH= 5 时丙酸发酵逐渐占优势. 在反应初期,低碳醇产生量大于 VFAs,说明微生物生长处于加速期和对数期时,代谢途径更倾向于产醇;对于 pH= 5,在 600h 的反应周期内,低碳醇产生量达 VFAs 的 77%,表明低 pH 有利于产醇代谢, Ren 等以及 Zigová 和 Sturdik 也得出低 pH (pH < 5) 时醇是主要的代谢产物的结论^[20, 21].

乳酸是在反应初期迅速生成的,但不是稳定的代谢产物,在 pH= 5 和 pH= 7 时,产生的乳酸逐渐会被降解. Skiadas 等也认为在酸化阶段,乳酸是中间代谢产物,很容易被降解为丙酸和乙酸^[22].

3 结论

(1) 发酵液的 pH= 7 时,有利于微生物的生长繁殖,从而促进碳水化合物的水解和酸化过程,还能促进可溶性蛋白的酸化过程. pH 为 5、7 和 8 三者的水解速率常数 k_h 分别为 0.0008 h^{-1} 、 0.0009 h^{-1} 和 0.0002 h^{-1} . pH= 7 在反应时间 $t > 100\text{h}$ 以后,发酵液中可溶态总有机碳全部由酸化产物组成,酸化完全,而 pH= 5 和 pH= 8 达酸化完全的时间为 $t > 300\text{h}$ 和 $t > 600\text{h}$.

(2) 发酵液在不同 pH 值条件下,易腐有机垃圾的基本发酵类型为: pH= 7 时主要进行丁酸发酵; pH= 8 时丁酸发酵类型逐渐占优势;而 pH= 5 时丙酸发酵逐渐占优势.

(3) 乳酸是酸化初期的主要产物,但在 pH= 5 和 pH= 7 条件下,乳酸可被微生物进一步代谢,而 pH= 8 时乳酸却未能被代谢. 在酸化初期醇的产生量大于挥发性脂肪酸,酸化后期在 pH= 5 时产醇代谢途径占优势,而在 pH= 7 和 pH= 8 时产酸代谢途径占优势.

参考文献:

- [1] Matr Alvarez J. Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes [M]. London: IWA Publishing, 2003. 1~ 90.
- [2] Edelmann W, Schleiss K, Joss A. Ecological, energetic and economic comparison of anaerobic digestion with different competing technologies to treat biogenic wastes [J]. Water Sci. Technol., 2000, **41**(3): 263~ 273.
- [3] 钱泽渊, 闵航. 沼气发酵微生物学[M]. 杭州: 浙江科学技术出版社, 1985. 1~ 61.
- [4] Matr Alvarez J, Macé S, Llabrés P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives [J]. Bioresource Technol., 2000, **74**(1): 3~ 16.
- [5] Stephanopoulos G N, Aristidou A A, Nielsen J. Metabolic Engineering-Principles and Methodologies [M]. Washington: Academic Press, 1998. 12~ 47.
- [6] Horiuchi J, Kikuchi S, Kobayashi M, *et al.* Modeling of pH response in continuous anaerobic acidogenesis by an artificial neural network [J]. Biochem. Eng. J., 2001, **9**(3): 199~ 204.
- [7] Horiuchi J, Shimizu T, Tada K, *et al.* Selective production of organic acids in anaerobic acid reactor by pH control [J]. Bioresource Technol., 2002, **82**(3): 209~ 213.
- [8] Zoetemeyer R J, Van den Heuvel J C, Cohen A. pH influence on acidogenic dissimilation of glucose in anaerobic digester [J]. Water Res., 1982, **16**(3): 303~ 311.
- [9] Zoetemeyer R J, Matthijsen A J C M, Cohen A, *et al.* Product inhibition in the acid forming stage of the anaerobic digestion process [J]. Water Res., 1982, **16**(5): 633~ 639.
- [10] 周洪波, Ralf C R, 陈坚. 酸度、氧化还原电位和水力停留时间对葡萄糖厌氧混合发酵的影响[J]. 过程工程学报, 2001, **1**(2): 180~ 184.
- [11] Xu H L, Wang J Y, Tay J H. A hybrid anaerobic solid-liquid bioreactor for food waste digestion [J]. Biotechnology Letters, 2002, **24**(10): 757~ 761.
- [12] Wang J Y, Xu H L, Tay J H. A hybrid two-phase system for anaerobic digestion of food waste [J]. Water Sci. Tech., 2002, **45**(2): 159~ 165.
- [13] Wang J Y, Xu H L, Tay J H. Semi-continuous anaerobic digestion of food waste using a hybrid anaerobic solid-liquid bioreactor [J]. Water Sci. Tech., 2003, **48**(4): 169~ 174.
- [14] Ten Brummeler E, Horbach H C J M, Koster I W. Dry anaerobic batch digestion of the organic fraction of municipal solid waste [J]. J. Chem. Tech. Biotechnol., 1991, **50**(2): 191~ 209.

- [15] Rittmann B E, McCarty P L. Environmental biotechnology: principles and applications [M]. USA: McGraw-Hill Companies, Inc. 569~ 636.
- [16] Barker S B, Summerson W H. The colorimetric determination of lactic acid in biological material [J]. J. Biol. Chem., 1941, **138**(2): 535~ 554.
- [17] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 258~ 285.
- [18] 王勇. 微生物最佳产氢发酵类型控制及高效产氢细菌研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2002. 68~ 72.
- [19] 周德庆. 微生物学教程[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993. 125~ 182.
- [20] Ren N, Wan B, JuChang H. Ethanol-type fermentation from carbohydrate in high rate acidogenic reactor [J]. Biotech. Bioeng., 1997, **54**(5): 428~ 433.
- [21] Zígová J, Sturdik E. Advances in biotechnological production of butyric acid [J]. J. Ind. Microbiol. Biotechnol., 2000, **24**(3): 153~ 160.
- [22] Skiadas I V, Gavala H N, Lyberatos G. Modelling of the periodic anaerobic baffled reactor (PABR) based on the retaining factor concept [J]. Wat. Res., 2000, **34**(15): 3725 ~ 3736.

欢迎订阅《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想,理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如美国的《EI》,《BA》,《CA》;日本的《科学技术文献速报》;俄罗斯的《文摘杂志》等;国内的检索系统有《环境科学文摘》,《中国生物学文摘》,《中国地理科学文摘》,《中国地质文摘》,《中国科学引文数据库》和《中国科学论文统计与分析数据库》等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

《环境科学》为 16 开本,208 页,38 元/册,全年 12 期。

国内统一刊号: CN11-1895/X 国际标准刊号: ISSN 0250-3301

国外发行代号: M 0205 国内邮发代号: 2-821

编辑部地址: 北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编: 100085

电话: 010-62941102 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@rcees.ac.cn