



移动扫码阅读

王蜜儿,钟林芮,范长征,等. 电刺激对厨余垃圾厌氧发酵产脂肪酸的影响[J]. 能源环境保护, 2022, 36(4):32-37.

WANG Mier, ZHONG Linrui, FAN Changzheng, et al. The influence of electrical stimulation on fatty acids production by anaerobic fermentation of food waste[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(4):32-37.

电刺激对厨余垃圾厌氧发酵产脂肪酸的影响

王蜜儿,钟林芮,范长征*,汤琳*

(湖南大学环境科学与工程学院,湖南长沙410082)

摘要:电发酵是在厌氧发酵的基础上向反应体系增加微电压(一般 $<1.0\text{ V}$)以提供电刺激,从而优化传厌氧发酵的方法。每年大量产生的厨余垃圾是有机固体废弃物减量化的瓶颈,更是实现“无废城市”和“碳达峰、碳中和”目标的梗阻。通过对比传统厌氧发酵和电发酵处理厨余垃圾产脂肪酸的能力,探究电刺激对此过程的促进作用。结果表明:增加电刺激后, $\text{C}_2\text{—C}_6$ 多种脂肪酸产量均有不同程度提升,正丁酸甚至由 0.38 g/L 提升至 7.69 g/L ,为传统厌氧发酵的20倍;作为最短的中链脂肪酸,正己酸仅在增加电刺激后生成;脂肪酸组分结构有所优化, C_4 超越 C_2 成为主要产物, C_4 和 C_6 在电发酵中的最大占比分别为73%和5%。反应进程大幅加快,脂肪酸提前9 d达到总浓度峰值;电发酵体系的pH下降速度快于传统厌氧发酵,顶空气体中二氧化碳和甲烷等副产物气体的含量也有所下降,其碳回收率远高于传统厌氧发酵。

关键词:厨余垃圾;厌氧发酵;电发酵;电刺激;脂肪酸

中图分类号:X799.3

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2022)06-0032-06

The influence of electrical stimulation on fatty acids production by anaerobic fermentation of food waste

WANG Mier, ZHONG Linrui, FAN Changzheng*, TANG Lin*

(College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Electric fermentation is a method of optimizing anaerobic fermentation by adding micro voltage (generally $<1.0\text{ V}$) to the reaction system on the basis of anaerobic fermentation to provide electrical stimulation. A large amount of food waste generated every year is not only the bottleneck of the reduction of organic solid waste, but also an obstacle to build a "waste free city" and achieve "carbon peak and carbon neutralization". The promoting effect of electric stimulation on fatty acids production was studied by comparing the fatty acids production abilities of traditional anaerobic fermentation and electric fermentation of food waste. The results showed that after exerting electrical stimulation, the production of fatty acids including $\text{C}_2\text{—C}_6$ increased with varying degrees, and n-butyric acid increased from 0.38 g/L to 7.69 g/L , which was 20 times as much as that of traditional anaerobic fermentation. As the shortest medium chain fatty acid, n-hexanoic acid was generated only after exerting electrical stimulation. The composition of fatty acids was optimized. C_4 had surpassed C_2 and became the main product. The maximum proportion of C_4 and C_6 in electric fermentation reached 73% and 5%, respec-

收稿日期:2022-09-21;责任编辑:金丽丽

基金项目:国家自然科学基金(52070075);湖南省自然科学基金(2020JJ4187);国家重点研发计划固废资源化重点专项项目(2021YFC1910400)

第一作者简介:王蜜儿(1999—),女,北京人,硕士研究生,主要研究方向为有机固体废物资源化。E-mail:wmehnu@163.com

通讯作者简介:范长征(1979—),女,湖南常德人,副教授,主要研究方向为固体废物处理与资源化、重金属/持久性有机物污染环境修复机理、功能基因的传递机制及高效修复策略等。E-mail:fancz@hnu.edu.cn

汤琳(1979—),女,湖南长沙人,教授,主要研究方向为固体废物资源化、环境污染物动态传感监测、河流湖泊污染湿地修复等。E-mail:tanglin@hnu.edu.cn

tively. The reaction process was significantly accelerated, and the concentration of total fatty acids reached the peak value 9 days in advance. The pH of the electric fermentation decreased faster than that of the traditional anaerobic fermentation. The content of carbon dioxide, methane and other by-products in the headspace gas also decreased. The carbon recovery rate of the electric fermentation was much higher than that of the traditional anaerobic fermentation.

Key Words: Food waste; Anaerobic fermentation; Electric fermentation; Electrical stimulation; Fatty acids

0 引言

在食品生产、加工、分配、消费和处置的过程中,全球约有 30% 的食物被浪费为厨余垃圾(FW)^[1]。中国随着城市化发展,厨余垃圾总量的增速已超过 10%^[1],成为了相关处理行业的重大挑战,因此探索厨余垃圾的低碳处理方式刻不容缓。厨余垃圾由于其有机物浓度高、含水量高、生物降解性好的特性,是优良的厌氧发酵基质^[2-3],因此常被用于厌氧发酵产乙酸。这种方法碳排放量低、成本低、无二次污染,但由于乙酸难提取、能量低,因此其生产、使用受到限制。为了获得更高的能量和应用潜力,研究者们将目光转移至其余碳链更长的脂肪酸,如丁酸、己酸^[4-6]。

碳原子数大于 2 的脂肪酸可由乙酸经碳链延长过程生产^[7],而碳链延长法由于电子供体不足、整体反应缓慢、基质转化率低等原因增加了生产难度。碳链延长需要以乙醇或乳酸等物质为电子供体、待延长脂肪酸为电子受体进行迭代循环,且随着碳链的增长和产量的增加,对外源电子供体的需求逐步提高^[8]。其次,反应过程的影响因素多样,很难通过控制条件来保证反应速度,应使用一种更简单可行的方法加速碳链延长进程^[9]。乙酸本身也是优质碳源,容易被微生物代谢利用使

得基质转化率降低^[10]。因此,需要寻找一种新的方案为体系提供电子,并加速碳链延长过程,达到提高脂肪酸产率的效果。

电发酵(Electro-Fermentation, EF)是在厌氧消化的基础上增加电刺激,对发酵体系施加微电压(<1.0 V)并输入外源电子,从而代替乙醇等电子供体。另外,电刺激可定向调节系统中浮游微生物群落生态和功能,对群落组成、结构、功能产生显著影响,并促进相关酶的活性以加速反应进行^[11]。同时,反应速率加快后,用于微生物自身代谢的中间产物总量得到消减。因此,电发酵是解决传统厌氧发酵脂肪酸产量低和基质转化率低等问题的可能方案。本研究通过向反应体系施加小于 1 V 的外源电压,并以原始厌氧发酵为对照,探究了电刺激对厨余垃圾厌氧发酵产脂肪酸的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验使用的厨余垃圾基质来源于湖南大学第二学生食堂,在手动捡除骨头、纸巾、玉米芯等硬质物质后,用破壁机打碎,于-20 ℃冷冻待用。活性污泥取自实验室厌氧消化反应器。厨余垃圾及接种污泥的特性见表 1。

表 1 原料性质

Table 1 Parameters of materials

参数	厨余垃圾	接种污泥
总固体含量 TS/(g · L ⁻¹)	247.8±3.7	34.6±1.6
挥发性固体含量 VS/(g · L ⁻¹)	203.4±3.7	18.7±0.8
总悬浮物 TSS/(mg · L ⁻¹)	406.1±1.4	31.2±0.2
挥发性悬浮物 VSS/(mg · L ⁻¹)	328.1±2.2	15.4±0.2

1.2 实验方法

采用批次实验探究电刺激对厨余垃圾厌氧发酵产中链脂肪酸的影响。传统厌氧发酵和电发酵实验均在厌氧反应器中进行,电发酵的阴阳电极均为石墨棒。装置的工作体积均为 250 mL,2 种反应器

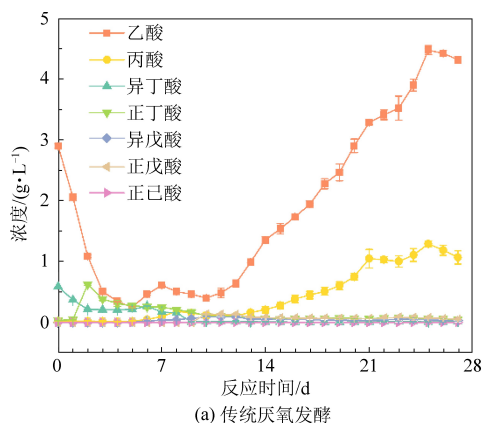
均同时运行 3 组平行实验,共运行 6 个反应器。

反应启动时,向反应器中加入已处理好的厨余垃圾、接种污泥和磷酸盐缓冲液,将所有反应器的 pH 调至 6.7,并充氮气以保证厌氧环境。2 种反应器中的厨余基质和活性污泥均未进行抑制产

甲烷的相关预处理。电发酵装置需要额外增加电路连接,并向反应体系施加微电压。反应器放置于 35 ℃ 恒温培养箱中,反应启动完成。反应过程中未进行任何 pH 调节操作。

1.3 指标检测

总固体含量(TS)、挥发性固体含量(VS)、总悬浮物(TSS)、挥发性悬浮物(VSS)采用标准方法^[12-13]测定。脂肪酸浓度采用配有 FID 检测器



的安捷伦 6890 N GC 气相色谱仪测定,顶空气体采用配有热导检测器(TCD)的气相色谱仪测定。

2 结果与分析

2.1 电刺激对厨余垃圾厌氧发酵脂肪酸产量的影响

在 27 d 反应周期内,传统厌氧发酵和电发酵装置中 7 种脂肪酸浓度变化如图 1 所示。

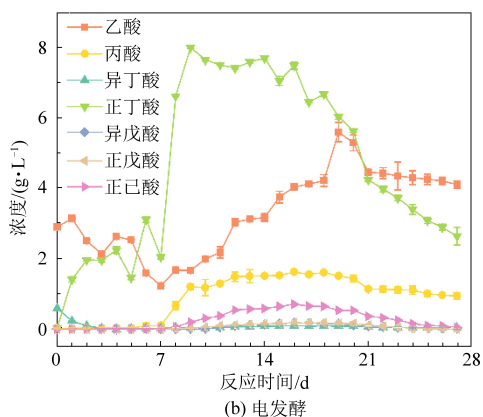


图1 传统厌氧发酵和电发酵中不同脂肪酸浓度的变化

Fig.1 Changes of different fatty acid concentrations in traditional anaerobic fermentation and electro fermentation

相比于传统厌氧发酵(图 1(a)),电发酵装置(图 1(b))的反应进程明显加快,产酸高峰期从第 12~25 天提前至第 7~20 天,7 种脂肪酸的产量也有不同程度的提高。

乙酸在所有反应器中均经历了先下降后上升的变化,前期浓度的下降为微生物代谢及生长繁殖消耗所致,该变化趋势与相关文献记载相一致^[14]。在电发酵中,乙酸前期下降至最低浓度 1.23 g/L,明显高于传统厌氧发酵的最低乙酸浓度 0.25 g/L,可能是由于生产甲烷等副产物所消耗底物的减少,以及微生物活性增强导致脂肪酸生成量增加,抵消掉了部分底物的消耗。之后乙酸浓度回升,升高至第 19 天达到峰值 5.59 g/L,高于传统厌氧发酵的最高浓度 4.47 g/L,反应时间也缩短了 6 天。

正丁酸产量也在增加电刺激后有明显提升。不同于传统厌氧发酵中经历短暂的上升之后持续下降,电发酵装置中正丁酸浓度持续上升,在第 6 天超过乙酸浓度,并从第 7 天开始迅速积累。第 8~20 d 处于高浓度状态,其中峰值处于第 9 天,为 7.99 g/L。第 18 天起持续下降,第 21 天起浓度低于乙酸。电发酵中正丁酸的最高浓度达到了 7.69 g/L,是传统厌氧发酵 0.38 g/L 的 20 倍。

正己酸的出现也别具意义。作为最短的中链

脂肪酸,正己酸拥有比短链脂肪酸更高的能量、更低的溶解度、更广泛的应用及经济价值。传统厌氧发酵中没有检测到任何中链脂肪酸的生成;而电发酵装置中第 3 天起出现正己酸,于第 16 天达到最大值,为 0.71 g/L。

除此之外,电发酵装置中的丙酸浓度从第 7 天开始大幅增加,比厌氧发酵提前 7 天,并在 9~20 d 浓度维持在 1.5 g/L 左右,高于传统厌氧发酵的 1.29 g/L。异丁酸的浓度变化趋势与传统厌氧发酵中一致,但下降速度增快,于前 3 天消耗了 83.68%。戊酸浓度全程较低,但也高于传统厌氧发酵中的浓度。

受乙酸、正丁酸 2 种高浓度脂肪酸的影响,脂肪酸总浓度呈现与 2 种装置中最大浓度的脂肪酸相同的变化趋势如图 2 所示。电发酵装置总脂肪酸浓度从第 8 天开始明显升高,并于第 16 天达到峰值 14.31 g/L。厌氧发酵则在第 25 天才达到最大浓度 5.95 g/L,反应周期比电发酵延长 9 天,且浓度仅为电发酵的 41.57%。

2.2 传统厌氧发酵和电发酵中脂肪酸组分结构

2 种发酵方式所生产的脂肪酸组分结构也是评价发酵效果的主要指标之一,传统厌氧发酵和电发酵所生成的不同脂肪酸浓度所占全部脂肪酸总浓度的比例如图 3 所示。相比于传统厌氧发酵

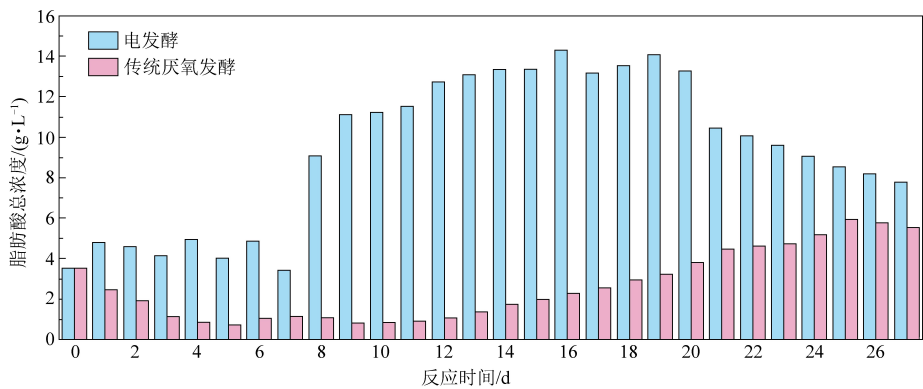


图 2 反应过程中传统厌氧发酵和电发酵反应器中不同脂肪酸总浓度

Fig.2 The total concentration of different fatty acids in traditional anaerobic fermentation and electric fermentation reactors during the reaction process

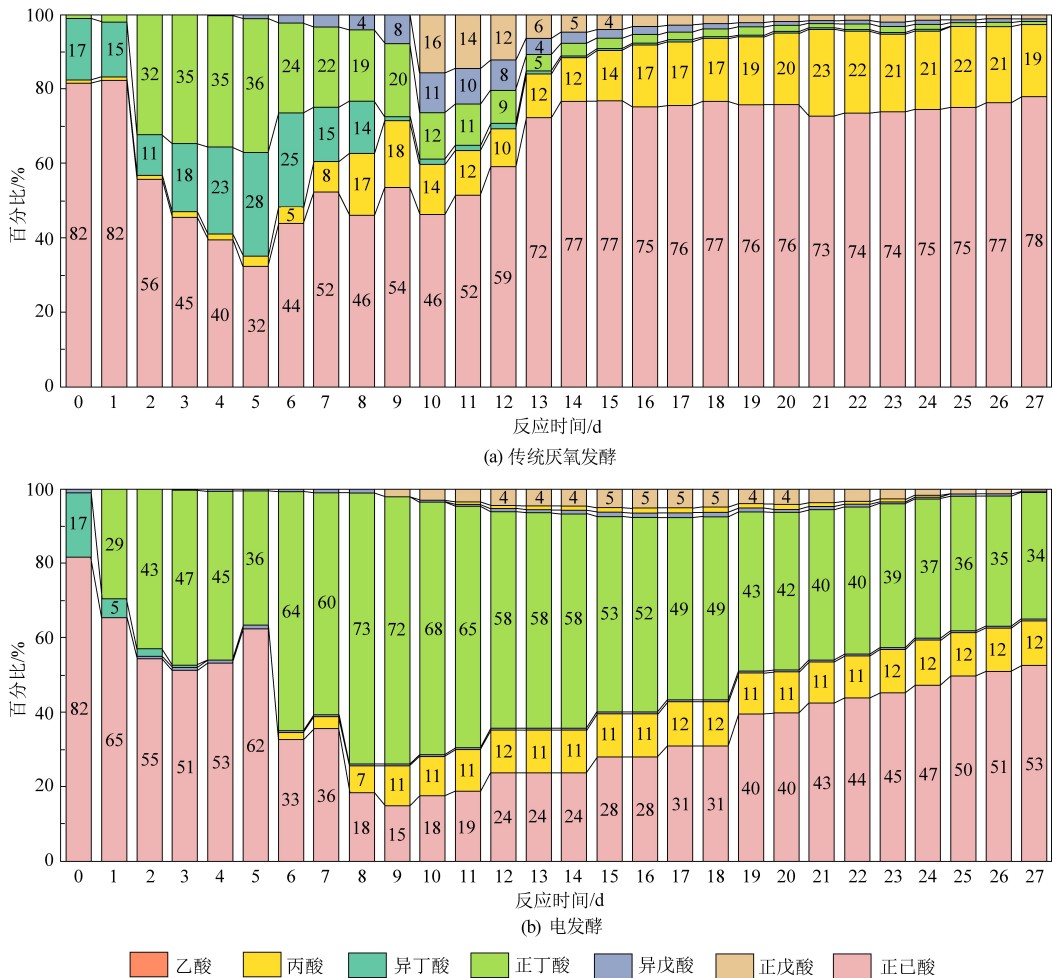


图 3 反应周期内厌氧发酵和电发酵反应器中不同脂肪酸浓度所占脂肪酸总浓度的比例

Fig.3 Proportion of different fatty acid concentration in total fatty acid concentration in traditional anaerobic fermentation and electric fermentation reactors during the reaction process

(图 3(a)),电发酵(图 3(b))中的主要脂肪酸产物由乙酸变为正丁酸,正丁酸最高占比从电刺激前的 36%提升至 73%,在脂肪酸积累期(8~16 d)也全部超过 50%,其中浓度最大时(第 9 天),占比高达 72%。达到浓度峰值后,正丁酸占比开始下降,一方面归因其浓度的降低,另一方面归因于乙酸等

其他脂肪酸浓度的上升。
乙酸也是占比变化最明显的脂肪酸之一。增加电刺激后,乙酸不仅占比有所下降,变化趋势也与传统厌氧发酵有所区别。其中传统厌氧发酵在经历了前期的微生物消耗后生成大量乙酸,从反应初始的 82%下降至第 5 天的 32%,与乙酸浓度的变

化相一致。电发酵则持续下降至第3天的51%后短暂回升,在达到61%(第5天)后再次开始回落,直至15%(第9天)。前期乙酸占比的下降与微生物对其消耗有关,但第二次下降应归因于正丁酸等其他酸浓度的剧烈上升。传统厌氧发酵法开始大量产酸后(第14天起),乙酸浓度占比稳定在75%左右;而电发酵产酸积累高峰期(8~16 d)乙酸占比均低于30%。

正己酸作为最短的中链脂肪酸,是增加电刺激后出现的组分,在浓度较高的第15~18天占比均为5%左右。丙酸在2种反应器中的占比变化趋势相同,但由传统厌氧发酵中20%左右的占比降至电发酵中的11%~12%,主要是由于其他脂肪酸浓度的大幅度增长。增加电刺激后,异丁酸占比的下降有所提前,从第2天开始已降至5%以下; C_5 占比则更小。

2.3 反应器 pH 变化

反应器中 pH 调整至 6.7 并启动反应后, pH 随水解和酸化自行降低(图 4)。传统厌氧发酵和电发酵的 pH 均在前期迅速下降,降至 5.6 左右后稳定。不同的是,传统厌氧发酵的 pH 下降阶段持续了 3 d,电发酵仅需要 1.5 d,结果与电发酵反应进程快、脂肪酸生成量大于传统厌氧发酵相一致(图 2)。

2.4 顶空气体成分

经检测,传统厌氧发酵中几乎没有检测到甲烷和氢气的生成(甲烷占 0.003 3%,氢气占 0.004 2%),二氧化碳则被大量检出,占顶空气体的 17.94%,其余部分(82.06%)均为氮气。电发酵装置中全程未检测到甲烷、二氧化碳、氢气的生成,可能是由于电发酵反应器顶空气中 3 种气体的含量均低于仪器检测限,也可能是由于反应过程中未生成 3 种气体。由顶空气中二氧化碳的差别可知,传统厌氧发酵脂肪酸生成率低于电发酵,是由于部分碳转化为二氧化碳而造成了碳损失。

2.5 碳平衡分析

从图 6 中可以看出,两种反应器中的碳平衡均低于 100%,这可能是由于反应器中生成了 CO_2 、 HCO_3^- 等碳基物质或微生物生长繁殖过程消耗导致。传统厌氧发酵中脂肪酸积累量达到峰值时(第 25 天),碳损失率高达 73%;而电发酵中脂肪酸积累量达到峰值时(第 16 天),碳损失率仅为 14%。传统厌氧发酵的碳损失率高于电发酵,与传统厌氧发酵生成了大量 CO_2 有关(图 5)。当反应进行至第 27 天时,2 种发酵装置中的碳损失均有一定程度增多。然而传统厌氧发酵中气体组分没有明显变

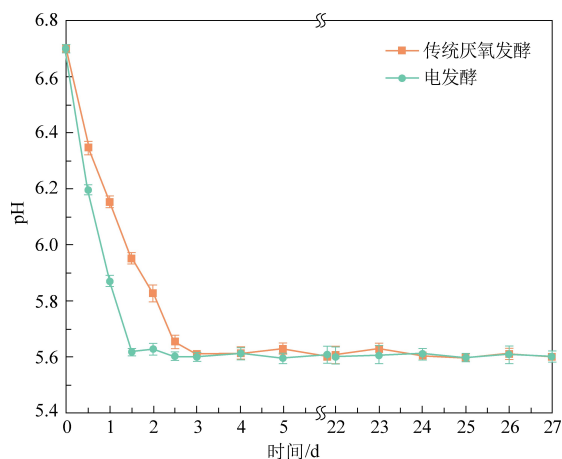


图 4 传统厌氧发酵和电发酵装置中 pH 变化
Fig.4 pH value in traditional anaerobic fermentation and electric fermentation reactors

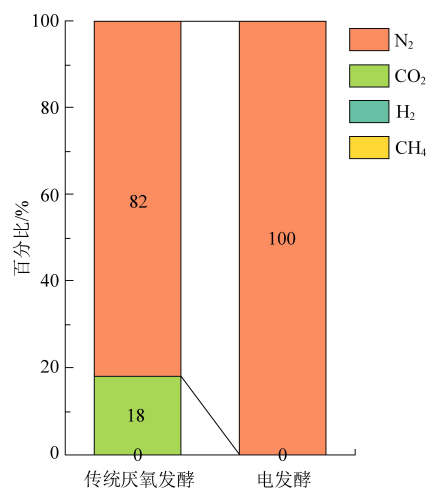


图 5 传统厌氧发酵和电发酵反应器的顶空气体组分
Fig.5 Components of headspace gas in anaerobic fermentation and electric fermentation reactors

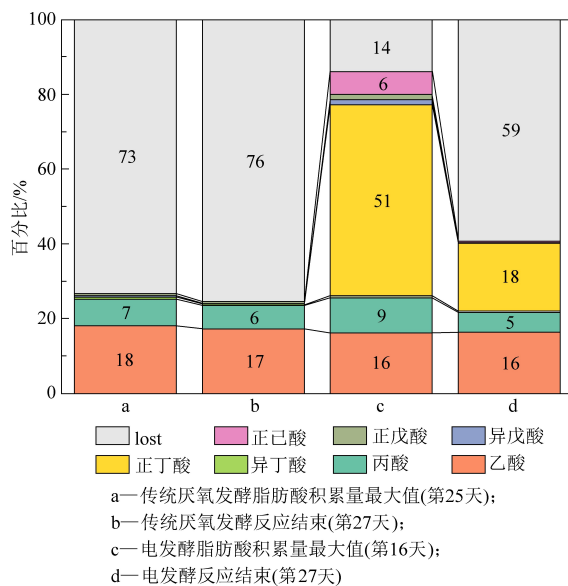


图 6 碳平衡结果

Fig.6 The carbon balance results

化,电发酵装置中也全程未检测到 CH_4 和 CO_2 , 说明碳生成了溶于电解液的产物或作为优质碳源供给微生物生长繁殖所用。

3 讨 论

为了增加丁酸、己酸等更长链脂肪酸的生成量,需要提高电子供体的量。通过对体系施加微电压,阴极电极可作为永不枯竭的电子供体,免去添加乙醇、乳酸等电子供体的需求,简单、高效地实现碳链延长反应。电子受体浓度的提升则需要改进厌氧消化反应的进行。厌氧发酵过程主要分为水解、产酸、产甲烷 3 个阶段。为了增加乙酸的生成,需要加快水解和产酸环节。在增加电刺激后,发酵反应进程明显增快,产酸效率也大幅提升(图 1、2),随着脂肪酸的生成积累,pH 迅速下降,降低有机物质产生二氧化碳、甲烷等副产物,进一步增大产酸量,从而提升基质转化率。

除此之外,电发酵体系中偶数碳脂肪酸的占比普遍高于基数碳。这与脂肪酸碳链延长的 2 个途径,即脂肪酸生物合成(Fatty acid biosynthesis, FAB)和反向 β 氧化(Reverse β -oxidation, RBO),均为循环过程且每轮循环增加 2 个碳的规律相一致^[10]。

4 结 论

(1)电刺激可提升厨余垃圾厌氧发酵产酸量。施加微电流后, C_2 — C_6 脂肪酸产量都有一定的提升。其中正丁酸由 0.38 g/L 提升至 7.69 g/L,扩大了近 20 倍;乙酸则由 4.47 g/L 提升至 5.59 g/L;其余脂肪酸也有不同程度的浓度提升。总产酸量峰值提升为 14.31 g/L,传统厌氧发酵的脂肪酸产量(5.95 g/L)仅为电发酵的 41.57%。

(2)电刺激可促进厨余垃圾厌氧发酵产酸结构优化。脂肪酸浓度达到峰值时,电发酵装置中正丁酸占据 52%,而传统厌氧发酵中乙酸占超过 75%;中链脂肪酸也仅在电发酵环境中生成。相比于 C_2 、 C_3 等碳链最短的脂肪酸, C_4 以上的短链脂肪酸甚至中链脂肪酸更具环境和经济价值。

(3)电刺激可加快厨余垃圾厌氧发酵反应进程。产酸高峰期提前了 5 d,总脂肪酸浓度峰值也由第 25 天提前至第 16 天。缩短反应时间是降低经济成本的有效途径,微电流的施加可作为低能量输入,撬动反应以提高经济收益的可行之路。

参考文献

[1] Junya Zhang, Chen Lv, Juan Tong, et al. Optimization and mi-

- crobial community analysis of anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge based on microwave pretreatment [J]. *Biore-source Technology*, 2016, 200: 253-261.
- [2] Yumiko Ohkouchi, Yuzo Inoue. Impact of chemical components of organic wastes on l (+) - lactic acid production [J]. *Biore-source Technology*, 2007, 98: 546-553.
- [3] Lei Zhang, Yong-Woo Lee, Deokjin Jahng. Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: Focusing on the role of trace elements [J]. *Biore-source Technology*, 2011, 102: 5048-5059.
- [4] Benjamin G Harvey, Heather A Meylemans, 1-Hexene: A renewable C_6 platform for full-performance jet and diesel fuels [J]. *Green Chemistry*, 2014, 16: 770-776.
- [5] Kirsten J J Steinbusch, Hubertus V M Hamelers, Caroline M Plugge, et al. Biological formation of caproate and caprylate from acetate: Fuel and chemical production from low grade biomass [J]. *Energy & Environment Science*, 2011, 4: 216-224.
- [6] Qinglian Wu, Xian Bao, Wanqian Guo, et al. Medium chain carboxylic acids production from waste biomass: Current advances and perspectives [J]. *Biotechnology Advances*, 2019, 37 (5): 599-615.
- [7] Yi-di Chen, Zhongkai Yang, Nan-qi Ren, et al. Optimizing the production of short and medium chain fatty acids (SCFAs and MCFAs) from waste activated sludge using different alkyl polyglucose surfactants, through bacterial metabolic analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384 (15): 121384.
- [8] Stephen J Andersen, Vicky De Groof, Way Cern Khor, et al. A clostridium group IV species dominates and suppresses a mixed culture fermentation by tolerance to medium chain fatty acids products [J]. *Frontiers Bioengineering and Biotechnology*, 2017, 5: 8.
- [9] C Fernando-Foncillas, C Varrone. Effect of reactor operating conditions on carboxylate production and chain elongation from co-fermented sludge and food waste [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 292: 126009.
- [10] Qinglian Wu, Yong Jiang, Ying Chen, et al. Opportunities and challenges in microbial medium chain fatty acids production from waste biomass [J]. *Biore-source Technology*, 2021, 340: 125633.
- [11] Aijie Wang, Ke Shi, Daliang Ning, et al. Electrical selection for planktonic sludge microbial community function and assembly [J]. *Water Research*, 2021, 206: 117744.
- [12] Xuran Liu, Mingting Du, Jingnan Yang, et al. Sulfite serving as a pretreatment method for alkaline fermentation to enhance short-chain fatty acid production from waste activated sludge [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123991.
- [13] Xuran Liu, Qiuxiang Xu, Dongbo Wang, et al. Revealing the underlying mechanisms of how initial pH affects waste activated sludge solubilization and dewaterability in freezing and thawing process [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6: 15822-15831.
- [14] Pak Chuen Chan, Renata Alves de Toledo, Hojae Shim. Anaerobic co-digestion of food waste and domestic wastewater e Effect of intermittent feeding on short and long chain fatty acids accumulation [J]. *Renewable Energy*, 2018, 124: 129-135.