

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.09.017

# 厌氧发酵中挥发酸含量与碳酸氢盐碱度的滴定法修正\*

刘芳 张万钦 吴树彪 庞昌乐 陈理 董仁杰

(中国农业大学生物质能源工程与低碳技术研究室, 北京 100083)

**摘要:** 为探寻简单可行的厌氧发酵过程中挥发性脂肪酸(VFA)质量浓度与碳酸氢盐(TIC)碱度的测试方法, 选用 Nordmann 滴定法与精密仪器法, 在实验室条件下, 对中温全混式鸡粪发酵液进行比较测定, 并对该滴定法进行一定的修正。实验结果表明, 修正前滴定法与精密仪器法测得的 VFA 质量浓度及 TIC 碱度存在极显著差异, 均值相对误差均在 50% 以上, 修正后差异性不显著, 均值相对误差显著降低, 且在有机负荷高于 4.0 g/(L·d) 时, 均值相对误差低于 10%, 可实现更为简便准确的 VFA 及 TIC 质量浓度测定; 修正后滴定法测得的总 VFA 质量浓度与气相色谱法测得的乙酸质量浓度间存在良好的相关关系, 可实现由滴定法估算实际厌氧发酵中的乙酸质量浓度; 在对厌氧发酵系统的酸化预警作用中, 相比于 pH 值, 采用修正后滴定法测得的 VFA 与 TIC 质量浓度比更为及时有效。

**关键词:** 厌氧发酵 挥发性脂肪酸 碳酸氢盐碱度 滴定法 酸化预警

**中图分类号:** X71; O655 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)09-0091-06

## Titration Method for Total Inorganic Carbon and Volatile Fatty Acids Determination in Anaerobic Digestion

Liu Fang Zhang Wanqin Wu Shubiao Pang Changle Chen Li Dong Renjie

(Bio-Energy Engineering and Low Carbon Technology Laboratory, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

**Abstract:** In order to obtain a simple and reliable method for volatile fatty acid concentration and bicarbonate alkalinity, Nordmann titration method and instrument method were chosen in lab-scale CSTRs for chicken manure. The accuracy was compared and correction of titration method was made. The result showed that the Nordmann titration method and instrument method for VFA and TIC concentration determination were significant difference, and the mean relative error was more than 50%. After correction, the mean relative error was significantly reduced and lower than 10% when the organic load was higher than 4.0 g/(L·d). It means that the modified titration method could achieve more simple and accurate determination of VFA and TIC concentration. Also, as the total VFA concentration measured by the modified titration method had a good correlation with the acetic acid concentration measured by gas chromatography, the modified titration method could estimate the acetic acid concentration. Compared to pH value, VFA/TIC ratio measured by modified titration method could realize early warning of acidification.

**Key words:** Anaerobic digestion Volatile fatty acids Bicarbonate alkalinity Titration method Early-warning of acidification

### 引言

厌氧发酵技术在降解有机废弃物的同时可生成

甲烷等清洁能源, 因此被广泛应用于农林固体废弃物处理<sup>[1]</sup>、工业有机废水处理<sup>[2]</sup>等方面。厌氧发酵过程是由多种微生物参与, 分阶段有序进行的生化

收稿日期: 2013-02-28 修回日期: 2013-03-15

\*“十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAD47B00, 2012BAD14B03)和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2013QJ020)

作者简介: 刘芳, 博士生, 主要从事废弃物处理与生物质利用研究, E-mail: liufangfergie@126.com

通讯作者: 吴树彪, 讲师, 博士, 主要从事废弃物处理与资源化利用研究, E-mail: wushubiao@gmail.com

代谢过程<sup>[3]</sup>,只有维持各阶段间动态平衡,才能保证整个厌氧发酵系统长期稳定运行。当有机负荷(OLR)较高时,有机物在短时间内被水解产酸菌降解,产生的有机酸不能及时被产甲烷菌分解利用,易产生大量有机酸积累,导致有机物水解酸化过程与产甲烷过程失衡,进一步导致酸抑制甚至“酸中毒”现象<sup>[4]</sup>,最终导致厌氧发酵系统失稳。及时有效预测厌氧消化过程中的酸碱动态变化趋势,对维持沼气工程长期稳定运行具有重要意义。目前沼气工程主要采用监测 pH 值、挥发性脂肪酸(VFA)指标、碱度等指标作为工程运行稳定性的指示性参数,并对酸积累状况进行监测。其中,pH 值的测定主要采用 pH 电极,测定操作简便易行,然而由于厌氧发酵系统中碱度等缓冲物质的存在,pH 值对系统酸积累的监测具有一定的滞后性,因此,pH 值不能实现对系统酸化的有效预警,直接而可靠的挥发性脂肪酸 VFA 指标与碱度测定具有重要意义。

在厌氧发酵系统中,VFA 指标的测定方法相对较多,主要有滴定法<sup>[5-11]</sup>、蒸馏法<sup>[12]</sup>、比色法<sup>[13]</sup>和气相色谱法<sup>[14]</sup>等,在多种测试方法中,气相色谱法准确度高,检出限低,但一次性投入大,样品前处理复杂,且需要专业人员操作,在实际工程应用中难以普及使用;而滴定法因其操作简便,所需实验设备简单,对操作人员专业水平要求低,因此相关研究较多。碱度可分为总碱度和碳酸氢盐(TIC)碱度,研究表明<sup>[15]</sup>,在 pH 值为 6.0~8.0 范围内,起缓冲作用的主要为碳酸氢盐碱度,测定方法多为滴定法<sup>[5-6]</sup>,其中,联合滴定法可同时测定厌氧发酵液中的 VFA 与 TIC 碱度,但有关测定方法的准确性报道相对较少。因此,本文选取德国的 Nordmann 联合滴定法<sup>[6]</sup>进行研究,对实验室条件下运行的鸡粪中温全混式厌氧发酵实验进行测定,通过与精密仪器(气相色谱仪和总有机碳分析仪)测定结果进行对比,深入分析该滴定法与仪器测得结果间的差异性情况,并探寻简单可靠的 VFA 与 TIC 碱度的测试方法,以期厌氧发酵系统酸积累测定及酸化预警提供一定的理论依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验材料

厌氧发酵实验所用原料为鸡粪,取自中国农业大学西校区蛋鸡养殖基地。原料取回后分装,置于-20℃冷冻待用。接种污泥取自北京某大型污水处理厂运行稳定的厌氧发酵罐,测得原料总固体(TS)质量分数(31.10±0.32)%,挥发性固体(VS)质量分数为(24.21±0.20)%;接种污泥 TS 质量分数为

(2.23±0.42)%,VS 质量分数为(1.56±0.39)%。

### 1.2 实验设计

实验采用自制有机玻璃全混式厌氧反应器,容积 10 L,有效容积 7.5 L,装置如图 1 所示,采用间歇搅拌,搅拌频率为 1 次/h,每次 5 min,搅拌速率为 40 r/min。反应器置于(37±1)℃恒温发酵室中,实验为每天一次间歇进、出料。

有机负荷(以 VS 计)质量浓度计量单位为 g/(L·d),启动阶段设定为 1.0 g/(L·d),水力停留时间(HRT)设定 25 d,每天出料、进料各 300 mL。稳定 20 d 左右后,进行取样测定,依次增加有机负荷,从 1.0 g/(L·d) 依次增加至 7.0 g/(L·d),增加梯度为 1.0 g/(L·d),各取样测定时间为 20 d。

测定出料样液的 pH 值、VFA 与 TIC 质量浓度,其中 VFA 和 TIC 指标分别采用滴定法、气相色谱法及 TC 总有机碳分析仪进行测定。

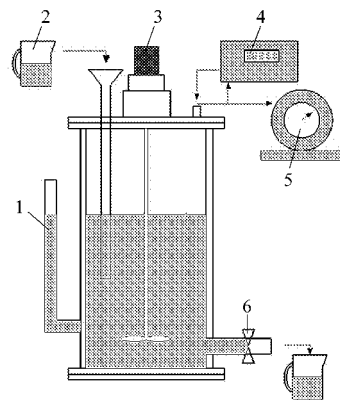


图 1 实验室全混式厌氧反应器

Fig. 1 Experimental CSTR anaerobic digestion reactor

1. 液位计 2. 进料口 3. 搅拌器 4. 气体分析仪 5. 气体流量计 6. 出料口

### 1.3 测定方法

#### 1.3.1 Nordmann 联合滴定法测定 VFA 与 TIC 质量浓度

测定原理基于弱酸碱缓冲体系理论。实验仪器包括 pH 酸度计、酸式滴定管。

测定步骤:首先将样品进行过滤处理,去除大块杂质物。取体积为  $V$  的样品溶液,采用 0.05 mol/L 的稀硫酸滴定溶液至 pH 值为 5.0,记录消耗的稀硫酸体积读数  $V_1$ ,此过程消耗的稀硫酸为将溶液中  $\text{HCO}_3^-$  或  $\text{H}_2\text{CO}_3$  等无机碳完全转化为  $\text{CO}_2$ ,继续滴定溶液至 pH 值为 4.4,记录此时的稀硫酸体积读数  $V_2$ , $V_2 - V_1$  的稀硫酸作用为将溶液中 VFA 由离子态转化为分子态。VFA 与 TIC 质量浓度计算公式为

$$C_{\text{VFA}} = \left[ \frac{33.2}{V} (V_1 - V_2) - 0.15 \right] 500 \quad (1)$$

$$C_{\text{TIC}} = \frac{5\,000V_1}{V} \quad (2)$$

式中  $C_{\text{VFA}}$ ——VFA 质量浓度(以乙酸计),mg/L

$C_{\text{TIC}}$ ——TIC 质量浓度(以碳酸钙计),mg/L

### 1.3.2 精密仪器法测定 VFA 与 TIC 质量浓度

#### (1) 气相色谱法测定 VFA 质量浓度

仪器:日本岛津 GC-2010 型气相色谱仪,RTX-wax 型毛细管柱,氢火焰离子化检测器(FID)、上海湘仪 TGL-16M 型高速冷冻离心机。

色谱条件:进样口和检测器的温度分别为 230℃ 和 250℃;柱温箱温度控制采用程序升温方式,初温为 60℃ 并保持 2 min,以 10℃/min 的升温速度逐渐升温至 140℃,并保持 2 min,以 20℃/min 的升温速度逐渐升温至 230℃,并保持 5 min;高纯  $\text{N}_2$  作载气,载气流速为 30 mL/min,进样方式为分流进样,分流比为 30:1。

样品处理条件:首先将样品以 9 000 r/min 离心 15 min,取上清液滴加浓甲酸,混合均匀,调节 pH 值至 2.0~3.0,采用 0.22  $\mu\text{m}$  水系滤膜进行过滤,微量进样器取滤液 2  $\mu\text{L}$  上机分析,采用外标法计算样品中 VFA 的质量浓度。

#### (2) TC 总有机碳分析仪法测定 TIC 质量浓度

采用 TC 总有机碳分析仪,测定原理:样品被注入低温反应管(150℃)中,经酸化作用使得无机碳酸盐分解为  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  导入非分散红外检测器

(NDIB),根据 Lambert-Beer's 定律, $\text{CO}_2$  吸收红外线的量与其浓度成正比,故测量  $\text{CO}_2$  吸收红外线的量即得到  $\text{CO}_2$  的浓度,从而得出 TIC 质量浓度。

样品处理条件:首先将样品以 9 000 r/min 离心 15 min,取上清液过 0.45  $\mu\text{m}$  水系滤膜,按标准曲线稀释相应倍数上机测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 滴定法修正前、后与精密仪器法测得 VFA 与 TIC 质量浓度对比分析

分别采用 Nordmann 联合滴定法、精密仪器法(气相色谱法与 TOC 总有机碳分析仪)对厌氧发酵出料液的 VFA 与 TIC 质量浓度进行测定,动态变化规律如图 2 所示,随着厌氧发酵有机负荷的增加,滴定法与精密仪器法测得反应器中的 VFA 与 TIC 质量浓度均呈递增趋势,且滴定法测得结果均明显高于精密仪器法。对不同有机负荷条件下 Nordmann 联合滴定法与精密仪器法测得的 VFA 与 TIC 质量浓度的均值相对误差进行分析发现(表 1),Nordmann 联合滴定法测定的 VFA 与 TIC 质量浓度均值相对误差均在 50% 以上,最高可达 508% 和 391%,且随着有机负荷的提高,相对误差率降低。充分说明了现有的 Nordmann 联合滴定法虽然操作简单,但无法准确测定厌氧发酵系统中的 VFA 与 TIC 质量浓度,严重限制了该方法在厌氧发酵系统中的应用。

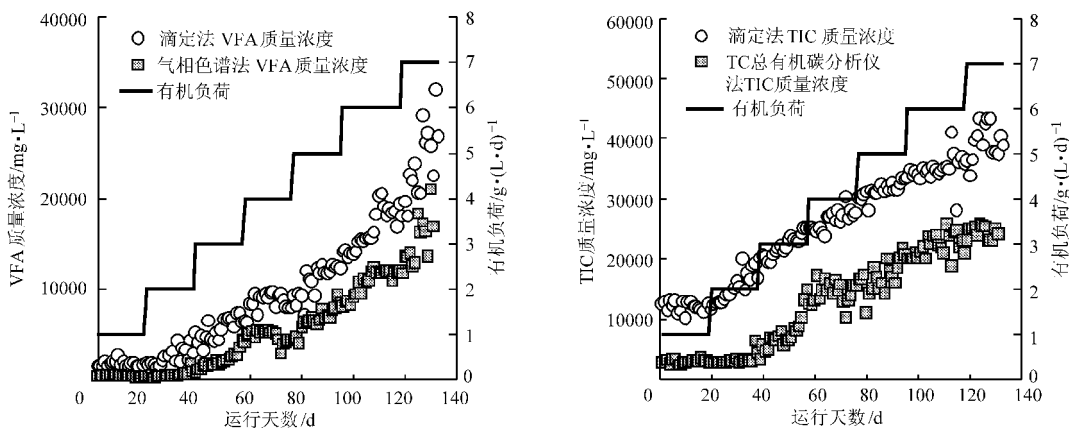


图2 修正前 Nordmann 联合滴定法与精密仪器法测得 VFA 与 TIC 质量浓度变化趋势

Fig.2 Dynamics of VFA and TIC concentration measured by Nordmann titration and instrument before modification

为充分分析 Nordmann 联合滴定法与精密仪器法测定结果之间的关系,对两者测定结果进行了相关性分析(图 3)。虽然两者对 VFA 与 TIC 的测定结果均具有较大的差异性,但是两者测定结果具有明显的线性相关性。如图 3 所示,Nordmann 联合滴定法与精密仪器法测定的 VFA 与 TIC 质量浓度的决定系数  $R^2$  可分别高达 0.981 和 0.925,因此,根据 GB/T 3358—2009 的描述,可根据两者之间的拟合

关系利用回归方程对滴定法测定  $C_{\text{VFA}}$ 、 $C_{\text{TIC}}$  进行修正,得到修正后的  $C'_{\text{VFA}}$ 、 $C'_{\text{TIC}}$  为

$$C'_{\text{VFA}} = \frac{11\,337.80}{V}(V_1 - V_2) - 1\,288.625 \quad (3)$$

$$C'_{\text{TIC}} = \frac{4\,200}{V}V_1 - 8\,912.5 \quad (4)$$

将测定结果代入修正后的滴定法公式,并与精密仪器法测得结果进行 SPSS 统计分析,结果如图 4

表1 Nordmann 联合滴定法修正前、后 VFA 与 TIC 质量浓度均值相对误差

Tab.1 Mean relative error of VFA and TIC concentration measured by Nordmann titration and the revising Nordmann titration before and after modification

有机负荷 /g·(L·d) <sup>-1</sup>	VFA 质量浓度均值相对误差		TIC 质量浓度均值相对误差	
	修正前	修正后	修正前	修正后
1	360.40 ± 50.10	67.66 ± 18.83	303.44 ± 51.25	57.40 ± 20.45
2	508.11 ± 41.20	63.90 ± 20.10	391.00 ± 42.60	26.35 ± 10.33
3	238.73 ± 45.10	49.70 ± 29.50	233.42 ± 59.07	49.70 ± 31.35
4	83.28 ± 30.30	8.42 ± 1.96	76.10 ± 30.30	7.44 ± 1.20
5	80.94 ± 21.21	8.15 ± 1.52	83.61 ± 26.60	7.53 ± 2.10
6	57.76 ± 5.35	3.81 ± 0.20	58.54 ± 8.81	5.05 ± 0.30
7	60.54 ± 4.20	1.10 ± 0.05	62.80 ± 4.30	1.20 ± 0.02

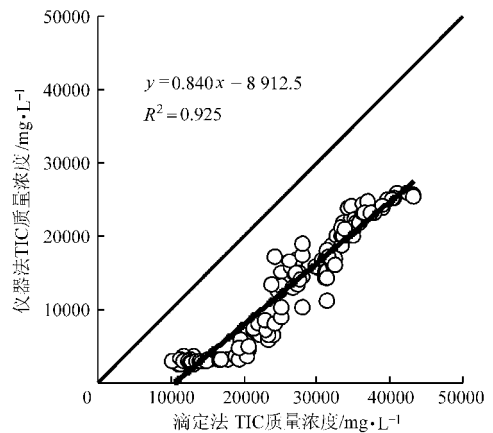
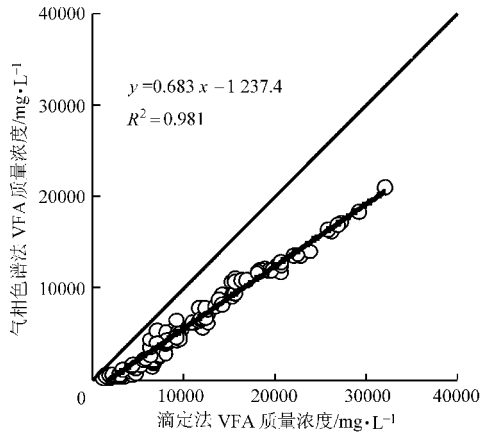


图3 滴定法与精密仪器法测得 VFA 与 TIC 质量浓度拟合结果

Fig.3 Fitting of TIC and VFA concentration measured by titration and instrument

所示,即修正后滴定法测得的 VFA 及 TIC 质量浓度与精密仪器法测得结果间差异性不显著。

对修正后滴定法与精密仪器法测得的 VFA 与 TIC 质量浓度均值相对误差进行分析发现(表1),修正后滴定法测得的 VFA 与 TIC 质量浓度均值相对误差显著低于修正前滴定法测定误差。在有机负荷为 4.0 ~ 7.0 g/(L·d) 时,即 VFA 质量浓度为 3 000 ~ 21 000 mg/L, TIC 质量浓度为 10 000 ~ 30 000 mg/L 时,修正后滴定法测得的 VFA 及 TIC

的准确度较高,均值相对误差均低于 10%,然而对于有机负荷为 1.0 ~ 3.0 g/(L·d) 时,修正后滴定法测得的 VFA 及 TIC 质量浓度相对误差分别为 20.2% ~ 86.50% 和 16.02% ~ 81.05%,说明对于以鸡粪为原料的全混式厌氧发酵系统来讲,在有机负荷低于 3.0 g/(L·d) 时,VFA 和 TIC 质量浓度分别低于 3 000 mg/L 与 10 000 mg/L 时,修正后滴定法与精密仪器测定结果相比仍具有一定的差异性,然而对于有机负荷高于 4.0 g/(L·d) 的厌氧发酵系统来

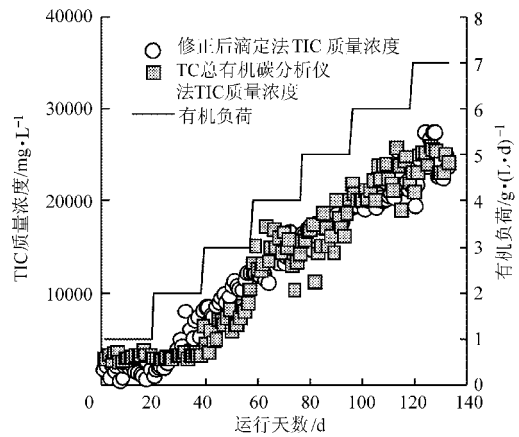
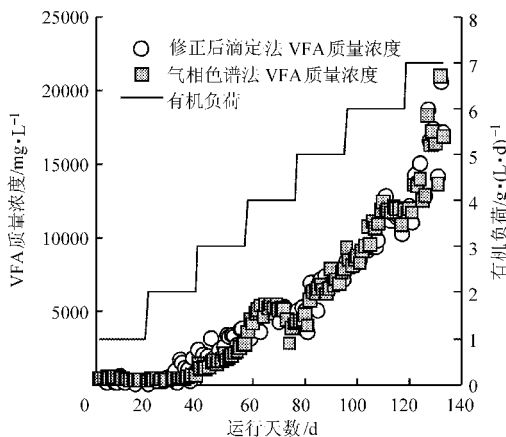


图4 修正后 Nordmann 联合滴定法与精密仪器法测得 VFA 与 TIC 质量浓度变化趋势

Fig.4 Dynamics of VFA and TIC concentration measured by modified Nordmann titration and instrument after modification

讲,修正后滴定法测得的厌氧发酵液 VFA 及 TIC 质量浓度准确度高,可更为简便和准确地估算实际厌氧发酵液中的 VFA 与 TIC 质量浓度。在以鸡粪为原料的沼气工程中,大中型沼气工程如山东民和沼气工程、北京德清源沼气工程等,在实际调研中得到其运行负荷均为  $4.0 \sim 6.0 \text{ g}/(\text{L}\cdot\text{d})$ ,因此,使用该修正滴定法可以更为简单准确地测定 VFA 及 TIC 质量浓度。对于小型沼气工程、户用沼气池等,其运行负荷为  $2.0 \sim 4.0 \text{ g}/(\text{L}\cdot\text{d})$ ,该修正滴定法测得的 VFA 及 TIC 质量浓度仍存在一定差异。目前该修正滴定法测定 VFA 与 TIC 质量浓度主要对于实验规模下的鸡粪中温全混式厌氧发酵系统适用,对其他不同原料、不同温度条件的厌氧发酵系统适用性还需进一步验证。

## 2.2 修正后滴定法 VFA 质量浓度与气相色谱法乙酸质量浓度结果分析

气相色谱法在测定厌氧发酵液中的 VFA 质量浓度时可测得单个挥发性脂肪酸质量浓度,如乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸及其异构体等,其中,乙酸为厌氧发酵过程中的主要中间代谢物<sup>[16-17]</sup>,在厌氧发酵过程中具有重要作用。实验测得不同有机负荷条件下,乙酸含量为总挥发性脂肪酸的  $(83.3 \pm 4.4)\%$ ,而丙酸含量为  $(3.5 \pm 1.7)\%$ ,丁酸及其他挥发性脂肪酸含量更低。因此,以乙酸为例,对修正后滴定法测得的总 VFA 质量浓度与气相色谱法测得的乙酸质量浓度  $C_{\text{eth}}$  进行比较分析。如图 5 所示,滴定法测得的总 VFA 与气相色谱法测得的乙酸具有良好的线性相关关系,决定系数  $R^2 = 0.954$ 。利用回归方程与修正后滴定法测定 VFA 质量浓度  $C'_{\text{VFA}}$  进行拟合得到拟合公式

$$C_{\text{eth}} = \frac{9342.48}{V}(V_1 - V_2) - 979.43 \quad (5)$$

将测定结果代入修正后的式(5),并与气相色谱法测得的乙酸质量浓度进行 SPSS 分析,修正后滴定法测得的乙酸质量浓度与气相色谱法测得结果间差异性不显著。因此,利用式(5)可实现由滴定法估算气相色谱法测得的实际厌氧发酵液中的乙酸质量浓度,然而由于条件限制,该公式是否适用于其他厌氧发酵条件还需进一步进行验证。

## 2.3 pH 值、VFA 与 TIC 质量浓度比对系统稳定性预警分析

在实际厌氧发酵过程中,除挥发性脂肪酸与碳酸氢盐碱度可预警厌氧发酵酸化情况外,VFA 与 TIC 质量浓度的比值也可较好地反映系统的缓冲能力<sup>[18-19]</sup>。研究表明,当 VFA 与 TIC 比小于 0.4 时,表明系统缓冲能力强,能够适应一定程度的 VFA 波

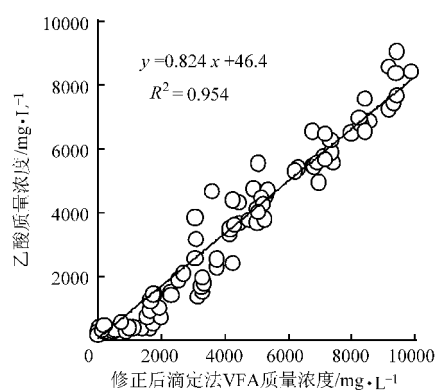


图5 修正后滴定法总 VFA 与气相色谱法乙酸质量浓度关系图

Fig. 5 Fitting of total VFA measured by titration method and acetic acid, propionic acid and butyric acid

动,pH 值变化不大;当 VFA 与 TIC 比在  $0.4 \sim 0.8$  之间时,说明系统在高有机负荷下运行,系统缓冲能力减弱,继续运行存在酸化的风险;当 VFA 与 TIC 比大于 0.8 时,表明系统即将或已经发生酸化现象<sup>[20-21]</sup>。

因此,对修正后滴定法与精密仪器法测得的 VFA 与 TIC 质量浓度比进行比较分析得出,两比值间差异性不显著(见图 6),表明修正后滴定法与精密仪器法测得的 VFA 与 TIC 质量浓度比均可实现较好的酸化预警作用。由图 6 得出,厌氧发酵反应运行至 100 d 时,修正后滴定法与精密仪器法测得 VFA 与 TIC 质量浓度比均达到 0.4,但系统 pH 值并没有表现出明显变化,随着厌氧发酵反应的进行,VFA 与 TIC 质量浓度比逐渐增大,至 120 d 时,pH 值才表现出降低,此时修正后滴定法与精密仪器法测得的 VFA 与 TIC 质量浓度比均已达到 0.5,表明系统已处于超负荷,应立即减少或停止进料。因此,pH 值对厌氧发酵系统酸化预警具有一定的滞后性,

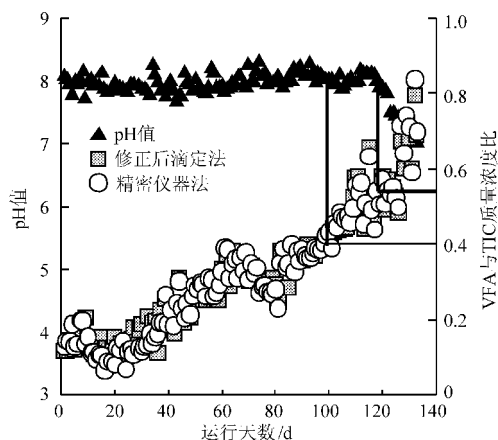


图6 修正后滴定法与精密仪器法 VFA 与 TIC 质量浓度比变化趋势

Fig. 6 Dynamics of VFA and TIC measured by modified titration and instrument

而修正后滴定法与精密仪器法测得的 VFA 与 TIC 质量浓度比均可实现厌氧发酵系统酸化预警。由于精密仪器法存在所需设备相对昂贵,样品测定前处理复杂,测定过程需专业人员操作等问题,而修正后滴定法操作简便易行,测定结果准确,因此,修正后滴定法对厌氧发酵过程中系统酸化预警具有重要意义。

本方法虽然在较低负荷运行条件下的发酵液的 VFA 与 TIC 质量浓度测定误差较大,但 VFA 与 TIC 质量浓度比依然可以有效地预测沼气工程运行过程中酸碱动态变化趋势,也可为调整沼气工程进料负荷提供指导。以猪粪沼气工程为例,部分猪场采用水冲粪清粪工艺,这样造成粪污含水量较大,沼气工程运行负荷较低(1.0~4.0 g/(L·d)),利用该修正后滴定法测得的 VFA 与 TIC 质量浓度比可实现更好的工程酸化预警控制与管理。

### 3 结论

(1) 在鸡粪中温全混式厌氧发酵过程中, Nordmann 联合滴定法与气相色谱法、TC 总有机碳分析仪测得的 VFA 质量浓度、TIC 质量浓度间存在

极显著差异,均值相对误差在 50% 以上,但测定结果间具有一定的线性相关性,因此,可利用精密仪器法对 Nordmann 联合滴定法测定结果进行修正。修正后的滴定法与精密仪器法测得的 VFA、TIC 质量浓度间差异性不显著,均值相对误差显著降低,且在有机负荷高于 4.0 g/(L·d),VFA 和 TIC 质量浓度分别为 3 000~21 000 mg/L 与 10 000~30 000 mg/L 时,均值相对误差低于 10%,从而实现更为简便准确的 VFA 及 TIC 质量浓度的测定。

(2) 修正后滴定法测得 VFA 质量浓度与乙酸质量浓度具有良好的相关关系,根据拟合公式可实现由滴定法估算气相色谱法测得的厌氧发酵液中的乙酸质量浓度,但由于条件限制,仍需对不同原料、不同温度厌氧发酵系统进行验证。

(3) 在厌氧发酵系统酸化预警中,pH 值具有一定的滞后性,而修正后滴定法与精密仪器法测得的 VFA 与 TIC 质量浓度比均可实现厌氧发酵系统酸化预警。且相比于精密仪器法,修正后滴定法所需设备简单,操作简便,测定结果准确,对厌氧发酵过程中 VFA 与 TIC 的测定、系统酸化预警具有更为深远的意义。

### 参 考 文 献

- 1 张爱军,陈洪章,李佐虎. 有机固体废弃物固态厌氧消化处理的研究现状与进展[J]. 环境科学研究, 2002, 15(5): 52~54. Zhang Aijun, Chen Hongzhang, Li Zuohu. The present situation and progress of study of solid-state anaerobic digestion of organic solid wastes [J]. Research of Environmental Sciences, 2002, 15(5): 52~54. (in Chinese)
- 2 Wei C, Wang W, Deng Z, et al. Characteristics of high-sulfate wastewater treatment by two-phase anaerobic digestion process with jet-loop anaerobic fluidized bed [J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(3): 264~270.
- 3 任南琪,王爱杰,马放. 产酸发酵微生物生理生态学[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- 4 Zoutberg G R, Eker Z. Anaerobic treatment of potato processing wastewater [J]. Water Science and Technology, 1999, 40(1): 297~304.
- 5 Ripley L E, Boyle W C, Converse J C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high strength wastes [J]. Journal-Water Pollution Control Federation, 1986, 58: 406~411.
- 6 Rieger C, Weiland P. Prozessstörungen frühzeitig erkennen [J]. Biogas Journal, 2006(4): 18~20.
- 7 DiLallo R, Albertson O E. Volatile acids by direct titration [J]. Journal-Water Pollution Control Federation, 1961, 33: 356~365.
- 8 Seghezze L, Zeeamn B, van Lier J B, et al. A review: the anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors [J]. Bioresource Technology, 1998, 65(3): 175~190.
- 9 Kapp H. Stuttgarter Berichte zur Siedlungs wasser wirtschaft [J]. Munchen: Band 86, Oldenbourg Verlag, 1984: 300~305.
- 10 Moosbrugger R E, Wentzel M C, Ekama G A, et al. Weak acid/bases and pH control in anaerobic systems—a review [J]. Water SA, 1993, 19(6): 1~10.
- 11 Lahavo, Morgan B E, Loewenthal R E. Rapid, simple and accurate method for measurement of VFA and carbonate alkalinity in anaerobic reactors [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(12): 2 736~2 741.
- 12 APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater[M]. 16th ed. Washington, DC: American Public Health Association, USA, 1998.
- 13 沈培明,陈正夫. 恶臭的评价与分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- 14 刘艳玲,任南琪,刘敏,等. 气相色谱法分析厌氧反应器中的挥发性脂肪酸(VFA)[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2000, 33(6): 31~34. Liu Yanling, Ren Nanqi, Liu Min, et al. Analysis of volatile fatty acid (VFA) in anaerobic bio-reactor by gas chromatography [J]. Journal of Harbin University of Civil Engineering and Architecture, 2000, 33(6): 31~34. (in Chinese)
- 15 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.

## 参 考 文 献

- 1 Galbe M, Zacchi G. A review of the production of ethanol from softwood [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2002, 59(6): 618 ~ 628.
- 2 管小冬. 农作物秸秆资源利用浅析 [J]. *农业工程学报*, 2006, 22(1): 104 ~ 106.  
Guan Xiaodong. Analysis of crop stalk utilization [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2006, 22(1): 104 ~ 106. (in Chinese)
- 3 Wyman C E. Biomass ethanol: Technical progress, opportunities, and commercial challenges [J]. *Annu. Rev. Energy Environ*, 1999, 24(1): 189 ~ 226.
- 4 Yang B, Wyman C E. Effect of xylan and lignin removal by batch and flowthrough pretreatment on the enzymatic digestibility of corn stover cellulose [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2004, 86(1): 88 ~ 98.
- 5 Herrera S. Bonkers about biofuels [J]. *Nature Biotechnology*, 2006, 24(7): 755 ~ 760.
- 6 Martin C, Alriksson B, Sjöde A, et al. Dilute sulfuric acid pretreatment of agricultural and agro-industrial residues for ethanol production [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2007, 137: 339 ~ 352.
- 7 Kim T H, Lee Y Y. Pretreatment of corn stover by soaking in aqueous ammonia at moderate temperatures [J]. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2007, 137 ~ 140(1 ~ 12): 81 ~ 92.
- 8 Chen H Z, Liu L Y. Unpolluted fractionation of wheat straw by steam explosion and ethanol extraction [J]. *Bioresour. Technol.*, 2007, 98(3): 666 ~ 676.
- 9 Zhang Y H, Ding S Y, Mielenz J R, et al. Fractionating recalcitrant lignocellulose at modest reaction conditions [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, 97(2): 214 ~ 223.
- 10 田龙, 马晓建. 丙酸预处理小麦秸秆的纤维素水解动力学 [J]. *农业机械学报*, 2012, 43(9): 111 ~ 115.  
Tian Long, Ma Xiaojian. Kinetics hydrolysis of cellulose of wheat straw pretreated with propionic acid [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2012, 43(9): 111 ~ 115. (in Chinese)
- 11 王万玉. 木质纤维素固体基质发酵物中半纤维素、纤维素和木质素的定量分析程序 [J]. *微生物学通报*, 1987, 14(2): 81 ~ 84.  
Wang Wanyu. Quantitative Analysis of hemicellulose, cellulose and lignin in lignocellulose [J]. *Microbiology*, 1987, 14(2): 81 ~ 84. (in Chinese)
- 12 杨淑蕙. 植物纤维化学 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- 13 李稳宏, 吴大雄, 高新, 等. 麦秸秆纤维素酶解法产糖预处理工艺条件研究 [J]. *西北大学学报: 自然科学版*, 1997, 27(3): 227 ~ 230.  
Li Wenhong, Wu Daxiong, Gao Xin, et al. A Study of operating conditions in the pretreatment process to produce glucose from the cellulose of wheat straw [J]. *Journal of Northwest University: Natural Science Edition*, 1997, 27(3): 227 ~ 230. (in Chinese)
- 14 朱裕贞, 顾达. 现代基础化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

~~~~~

(上接第 96 页)

- 16 Michael H, Gerardi. *The microbiology of anaerobic digesters* [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 2003.
- 17 Bryant M P. Microbial methane production—theoretical aspects [J]. *Animal Science*, 1979, 48(1): 193 ~ 201.
- 18 Grady C P, Daigger G T, Lim H C. *Biological wastewater treatment; second edition, revised and expanded* [M]. New York: Marcel Dekker, 1999.
- 19 Sánchez E, Borja R, Travieso L, et al. Effect of organic loading rate on the stability, operational parameters and performance of a secondary upflow anaerobic sludge bed reactor treating piggery waste [J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(3): 335 ~ 344.
- 20 Zhao H W, Viraraghavan T. Analysis of the performance of an anaerobic digestion system at the regina wastewater treatment plant [J]. *Bioresource Technology*, 2004, 95(3): 301 ~ 307.
- 21 Somasiri W, Ruan W Q, Li X F, et al. Decolourization of textile wastewater containing acid dyes in UASB reactor system under mixed anaerobic granular sludge [J]. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 5(1): 1 224 ~ 1 236.