

甲烷化出水循环量对固体废物厌氧水解的影响

郝丽萍, 吕凡, 何品晶*, 邵立明

(同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要 在蔬菜花卉类废物的两相厌氧消化过程中, 利用甲烷化出水循环至水解反应器调控厌氧水解过程, 以加速固相有机物的水解. 比较甲烷化出水循环量分别为 0.1、0.5、1.0、2.0 m³/(m³·d) 时, 水解环境 (pH、碱度、ORP、氨氮浓度、还原糖浓度)、水解微生物量和水解效率 (SCOD 和还原糖的累计溶出量、水解速率常数) 的变化, 探讨了循环量对水解过程的影响. 结果表明, 甲烷化出水循环增强了水解环境的缓冲能力和稳定性, 高循环量有利于微生物的合成代谢和生物量的增加, 水解效率随循环量的增加而升高. 该工艺运行 9 d 后, 循环量为 0.1、0.5、1.0、2.0 m³/(m³·d) 时, 水解液的 SCOD (以 VS 计) 累计溶出量分别达到 334、407、413、581 mg/g, 相应的一级动力学水解速率常数分别为 0.065、0.083、0.089、0.105 d⁻¹.

关键词 蔬菜花卉类废物; 两相厌氧消化; 水解; 甲烷化; 循环量; 微生物量

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)09-2637-06

Impact of Liquid Volume of Recycled Methanogenic Effluent on Anaerobic Hydrolysis

HAO Li-ping, LÜ Fan, HE Pin-jing, SHAO Li-ming

(Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract Methanogenic effluent was recycled to regulate hydrolysis during two-phase anaerobic digestion of organic solid wastes. In order to study the impact of recycled effluent's volume on hydrolysis, four hydrolysis reactors filled with vegetable and flower wastes were constructed, with different liquid volumes of recycled methanogenic effluent, i.e., 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 m³/(m³·d), respectively. The parameters related to hydrolytic environment (pH, alkalinity, ORP, concentrations of ammonia and reducing sugar), microbial biomass and hydrolysis efficiency (accumulated SCOD, accumulated reducing sugar, and hydrolysis rate constants) were monitored. This research shows that recycling methanogenic effluent into the hydrolysis reactor can enhance its buffer capability and operation stability; higher recycled volume is favorable for microbial anabolism and further promotes hydrolysis. After 9 days of reaction, the accumulated SCOD in the hydrolytic effluent reach 334, 407, 413, 581 mg/g at recycled volumes of 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 m³/(m³·d) and their first-order hydrolysis rate kinetic constants are 0.065, 0.083, 0.089, 0.105 d⁻¹, respectively.

Key words vegetable and flower wastes; two-phase anaerobic digestion; hydrolysis; methanogenesis; volume of recycled effluent; microbial biomass

厌氧消化是重要的生物质能应用技术之一, 能够实现生物质废物的减量化、资源化和能源化利用, 具有可持续发展意义^[1]. 近年来, 颗粒态生物质废物如厨余^[2]、果皮^[3]、蔬菜花卉类废物^[4]、禽畜粪便^[1]、污泥^[5]等的厌氧消化处理得到广泛的研究和应用. 固体废物的厌氧消化可分为 4 个阶段: 水解、酸化、产乙酸化和产甲烷化, 其中水解是颗粒态生物质废物进行厌氧降解的限速步骤^[1, 4, 6, 7].

两相厌氧消化技术将水解-酸化和产乙酸化-甲烷化阶段分置于 2 个反应器中进行^[4], 为水解酸化微生物和甲烷化微生物分别提供了适宜的生存环境, 降低了挥发性有机酸积累对于甲烷化过程的抑制, 提高了甲烷化反应器的有机负荷和产气效率^[4, 6], 因而日益得到重视. 但相分离导致了水解酸化反应器内甲烷化代谢途径的缺失, 由此引发的

酸化产物积累和氢分压升高会抑制水解的进行^[8, 9]. 水解过程的稳定高效运行是提高系统厌氧降解效率和甲烷气体产量的关键. 厌氧消化液循环能够加速有机物的水解酸化^[10~14]. Chen 等^[10]的研究证明, 甲烷化出水循环至水解反应器不仅提高了水解效率, 而且对发酵产物的组成分布也产生了影响. Zhang 等^[4]发现, 甲烷化出水循环能够影响胞外水解酶的合成和空间分布, 从而改善水解效率. 对厌氧生物填埋反应器的模拟实验研究发现, 厌氧消化液 (即渗滤液) 循环频率与循环量对废物的降解速率

收稿日期: 2007-09-09; 修订日期: 2007-11-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50708069); 教育部科学技术研究重点项目 (107122); 高等学校博士学科点专项科研基金项目 (20070247009); 上海-法国罗纳阿尔卑斯大区科研合作基金项目 (06SR07105)

作者简介: 郝丽萍 (1984~), 女, 硕士研究生, 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

和甲烷气产量有显著影响^[11~14]. 但目前有关两相厌氧消化过程中, 甲烷化出水循环量对水解相微生物和水解效率的影响尚鲜见报道.

本试验研究了蔬菜花卉类废物的两相厌氧消化过程中, 甲烷化出水循环量对水解过程的影响, 通过监测水解过程中固液相指标的变化, 探讨循环量对水解相微生态环境、水解微生物量和水解效率的影响, 以为有机废物两相厌氧消化工艺调控条件的选择和优化提供依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

蔬菜废物与花卉废物分别采自上海市某副食品市场和花卉市场, 样品经机械破碎至粒径 2~3 cm. 破碎后的蔬菜废物和花卉废物按照湿基质量比 4:1 (干基质量比为 7:5) 混合均匀, 每组水解反应器中各填充 500 g 的湿混合物料. 实验材料的物理化学性质见表 1. 本实验过程中未另加启动菌种.

表 1 实验材料的理化性质

Table 1 Physicochemical characteristics of materials

指标 ¹⁾	花卉废物	蔬菜废物	混合废物
TS/%	12.94	4.55	6.23
VS/%	89.49	81.94	85.08
N/%	2.80	4.54	3.81
C/%	42.92	38.25	40.19
S/%	0.33	0.61	0.49
H/%	6.16	5.68	5.88
C/N	15.35	8.43	10.54

1) VS 含量以占 TS 的质量分数表示, N、C、S、H 的含量以各元素占 VS 的质量分数表示

1.2 实验方法

实验装置如图 1 所示. 水解反应器由有机玻璃制成, 容积为 1.4 L. 水解反应器出水泵入甲烷化反应器, 而甲烷化反应器出水则储存在储藏罐中, 再循环至水解反应器. 共设置了 4 个水解反应器, 甲烷化出水循环量 Q_r (甲烷化出水循环流量与水解反应器容积之比) 分别为 0.1、0.5、1.0、2.0 $\text{m}^3 / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$. 循环采用半间歇式操作, 即甲烷化出水每天定时泵入水解反应器顶部. 4 个水解反应器采用相同的甲烷化出水进行循环. 受甲烷化柱运行稳定性的影响, 甲烷化出水水质在不同时间有所变化. 循环甲烷化出水水质和各水解反应器循环控制条件分别见表 2 和表 3.

1.3 分析测试方法

水解液每天定时采样 1 次. 水样经 0.45 μm 滤

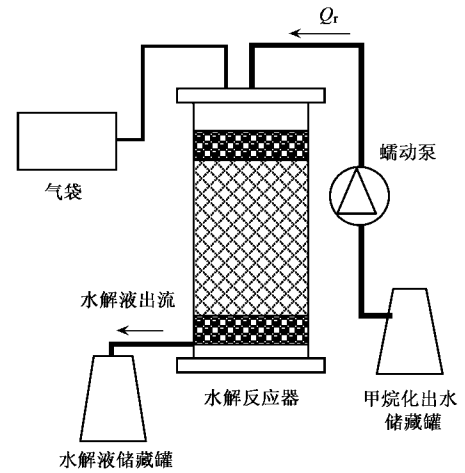


图 1 实验装置示意

Fig. 1 Flow scheme of experimental equipment

表 2 循环甲烷化出水水质/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 2 Quality of recycled methanogenic effluent/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

参数	数值
pH	7.58 ± 0.30
$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	130.0 ± 10.0
碱度 (以 CaCO_3 计)	3 251 ± 100
还原糖	26.9 ± 2.0
SCOD	580 ~ 800
TOC	150.49 ~ 250.82
TN	230.20 ± 20.00

表 3 反应器操作控制条件

Table 3 Operational regime employed for liquid recycling

Q_r $/\text{m}^3 \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$	循环频率 $/\text{次} \cdot \text{d}^{-1}$	循环速率 $/\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	循环时间 $/\text{min}$
0.1	2	4.33	15
0.5	8	5.41	15
1.0	8	10.42	15
2.0	8	10.42	30

膜过滤后, 测量溶解性化学需氧量 (SCOD)、氨氮 ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)、总有机碳 (TOC) 和总氮 (TN). 反应器运行 9 d 后, 从水解反应器中取出固体残余物, 测定固相指标和水解底物中的细菌浓度.

pH 采用数字 pH 计 (雷磁, pH S-2F, 上海精密科学仪器有限公司) 测定; 氧化还原电位 (ORP) 采用 pH/ORP/Temp 测试仪 (OAKTON, USA) 测定; 碱度采用电位滴定法^[15]; 溶解性化学需氧量 (SCOD) 采用 COD 测试仪 (45600-DR/890, Hach Company, USA) 分析; 还原糖的测定采用直接滴定法^[16]; 氨氮 ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$) 采用滴定法^[15]测试; TOC 和 TN 采用 TN_N/TC multi N/C 3 000 Analyzer (Analytik Jena AG,

Germany) 测定; TS 和 VS 采用减重法; C、H、S、N 元素采用 CHNS Determinator(varioEL, Germany) 仪器法分析; 固相细菌浓度的测定采用稀释平板计数法, 具体方法参考文献 [17~19]。

2 结果与分析

2.1 Q_r 对水解液相环境的影响

2.1.1 水解液 pH、碱度和 ORP 的变化

图 2(a) 显示, $Q_r = 0.1 \text{ m}^3(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, 水解液的 pH 变化幅度最大, 水解进行到第 3 d, pH 由初始的 7.66 迅速降低到 6.47, 之后再缓慢升高; Q_r 为 0.5 和 $1.0 \text{ m}^3(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, pH 分别于第 2、3 d 降至最低 (6.46, 7.04); Q_r 为 $2.0 \text{ m}^3(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, pH 变化最为平缓 (7.25~7.95), 水解初期并未出现 pH 降低现象。图 2(b) 显示了 Q_r 对水解环境碱度的影响。

与 pH 的变化趋势相似, $Q_r = 0.1 \text{ m}^3(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时的液相碱度于水解反应的 1~3 d 迅速降低 (2 054~3 465 mg/L), 之后再较快升高, 第 7 d 回升到 3 116 mg/L; Q_r 为 0.5、1.0、 $2.0 \text{ m}^3(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时的液相碱度值相近, 且随时间无明显变化, 均稳定在 $(3 200 \pm 50) \text{ mg/L}$ 。由此可见, 甲烷化出水循环为水解环境带来了较高的碱度, 有效地缓冲了水解初期 pH 的剧烈变化, 提高了水解环境的 pH。 Q_r 越大, 缓冲作用越强, 水解液的 pH 越高。

图 2(c) 表明, $Q_r = 0.1 \text{ m}^3(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时的液相 ORP 波动较大, 从全过程来看高于其它反应器; Q_r 为 0.5、1.0、 $2.0 \text{ m}^3(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, ORP 随 Q_r 增大而降低, 且随时间呈现相似的变化趋势, 即水解进行到第 7 d 时降至最低, 然后再有所升高。

2.1.2 水解液氨氮和还原糖浓度的变化

水解环境中氨氮与还原糖分别为蛋白质和碳水化合物化合物的发酵产物。图 3 显示了水解液中氨氮和还原糖的浓度变化。由图 3(a) 可见, 水解反应的第 3~9 d, 水解液氨氮浓度由高到低依次为: $Q_r 0.1 > Q_r 0.5 > Q_r 1.0 > Q_r 2.0 \text{ m}^3(\text{m}^3 \cdot \text{d})$; 由图 3(b) 则可以看出, 水解过程中的第 2~7 d, $Q_r = 0.1 \text{ m}^3(\text{m}^3 \cdot \text{d})$

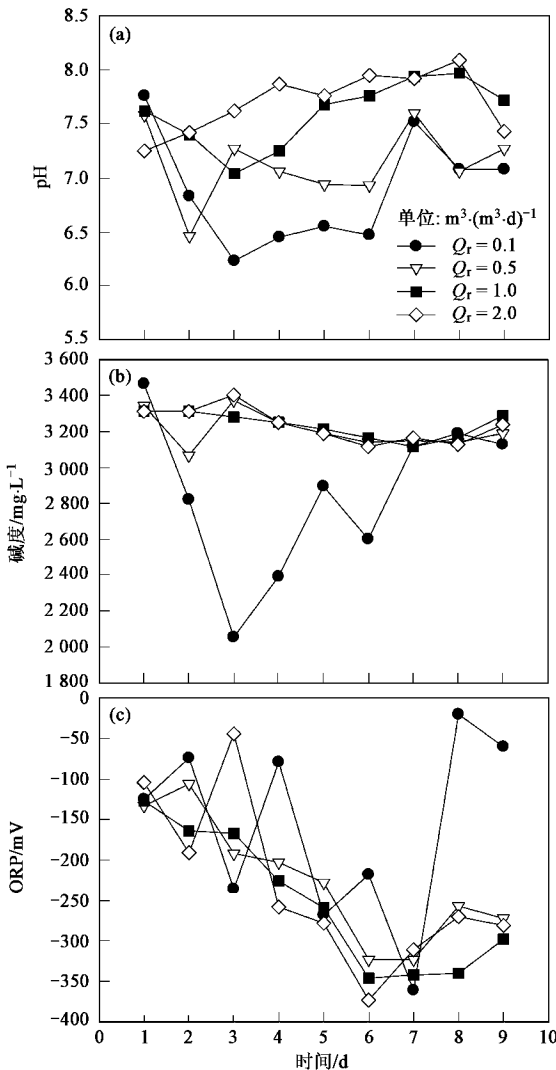


图 2 pH、碱度和 ORP 随时间变化曲线

Fig.2 Temporal evolution of pH alkalinity and ORP

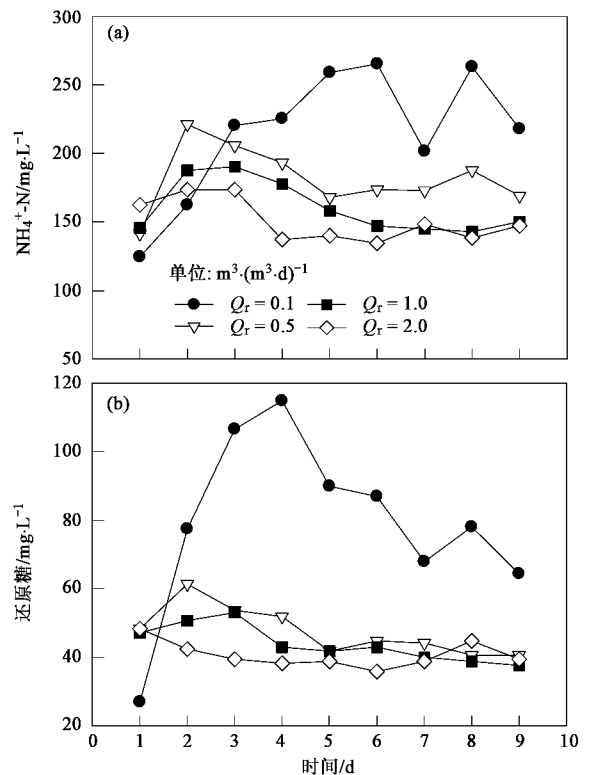


图 3 氨氮和还原糖浓度随时间变化曲线

Fig.3 Temporal evolutions of ammonia and reducing sugar

时的液相还原糖浓度最高, 以下依次为: Q_r $0.5 > Q_r$ $1.0 > Q_r$ $2.0 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。以上分析说明, 甲烷化出水循环有效地降低了水解环境中发酵产物的积累, 循环流量越大, 水解液中发酵产物浓度越低。

2.2 Q_r 对水解效率的影响

2.2.1 水解液中累计 SCOD 和还原糖的变化

图 4 (a) 显示了水解过程中液相 SCOD 的累计溶出量, $Q_r = 0.1 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时最低, 仅为 334 mg/g (以 VS 计); $Q_r = 0.5 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时为 407 mg/g , 略低于 $Q_r = 1.0 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时的 413 mg/g ; $Q_r = 2.0 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, 在水解反应前期 (第 1~6 d) 与 Q_r 为 1.0 、 $0.5 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时相似, 水解进行到第 7 d, 其液相 SCOD 的溶出速率和累计溶出量则显著增加, 开始超越后两者 (累计溶出 SCOD 为 581 mg/g)。

图 4 (b) 表明, 液相还原糖的累计溶出量随 Q_r 的减少呈现由高到低的排列, 即: Q_r $2.0 > Q_r$ $1.0 > Q_r$ $0.5 > Q_r$ $0.1 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

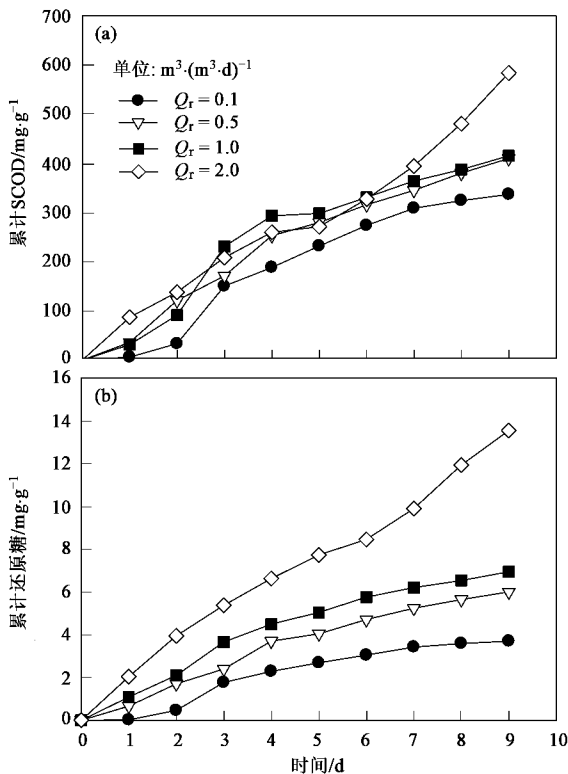


图 4 水解液累计 SCOD 和累计还原糖随时间变化曲线

Fig. 4 Temporal evolution of accumulated SCOD and accumulated reducing sugar

2.2.2 一级动力学水解速率常数

以随时间变化的累计溶出 SCOD 数值进行一级动力学模拟 (推导过程见文献 [20]). 因各反应器的

进料相同, 故可认为初始可生物降解的颗粒浓度相同. 表 4 为不同 Q_r 条件下的一级动力学水解速率常数 (k_H), 可见水解速率常数亦同 Q_r 呈正相关. 通过以上分析可知, Q_r 的增加加速了微生物对含碳类有机物的水解, 导致了液相代谢产物 (SCOD, 还原糖) 溶出速率和溶出量的增加, Q_r 越大, 水解效率越高.

表 4 不同 Q_r 下的一级动力学水解速率常数与拟合度 R^2

$Q_r/(\text{m}^3 \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1})$	$k_H/(\text{d}^{-1})$	R^2
0.1	0.065	0.955 4
0.5	0.083	0.990 1
1.0	0.089	0.957 0
2.0	0.105	0.945 2

2.3 Q_r 对水解环境微生物量的影响

从图 5 中可以看到, 水解底物中附着微生物的量在 $Q_r = 2.0 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时最高, $Q_r = 0.5 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时最低, 即随着的 Q_r 增加呈现先降低后升高的趋势.

水解环境中微生物量的变化反映了微生物合成代谢和水解液出流冲刷作用两者间的平衡. Q_r 较小时, 因水解液出流而带出的微生物量较小, 微生物在反应器内的停留时间长, 故维持了较高的微生物量; 随着 Q_r 的增大, 虽然微生物的冲刷带出量增加, 停留时间变短, 但 Q_r 增大引起的水解环境生态因子 (如 pH、碱度、ORP、代谢产物浓度) 的改变更有利于微生物的合成代谢, 从而导致了微生物量的增加. 由此可见, Q_r 的增加对微生物生长繁殖的促进作用是较为显著的.

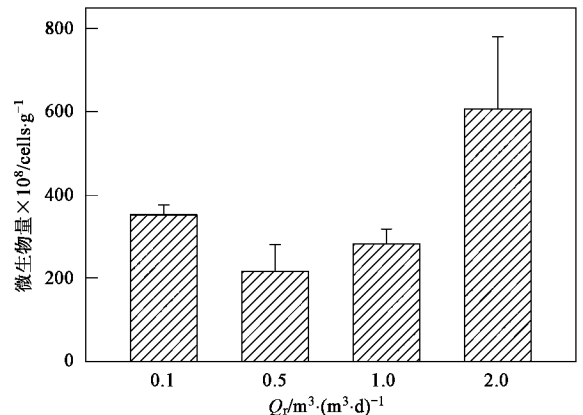


图 5 Q_r 对微生物量的影响

Fig. 5 Effect of Q_r on the quantity of hydrolytic biomass

3 讨论

甲烷化出水循环量 Q_r 的变化影响了 pH、碱度、ORP、发酵产物浓度等重要的生态因子,改变了水解环境,进而影响了微生物的代谢速率和数量,导致了水解效率的变化。

pH 对产酸发酵细菌的代谢、生长速率,以及发酵类型和酶的活性有着重要影响,中性而稳定的环境有利于微生物的合成代谢和水解的快速进行^[21, 22],而甲烷化出水循环带来的大量碱度则缓冲了水解初期 pH 的剧烈变化。挥发性脂肪酸(VFAs)和乳酸等发酵产物对微生物有毒害作用^[23~25],高浓度还原糖及 VFAs 和乳酸等发酵产物的积累不仅极大地抑制了多糖类物质的水解^[26~28],而且会对微生物产生毒害,阻碍其生长和繁殖^[28, 29]。甲烷化出水循环可不断将水解环境中的产物稀释,减轻了产物抑制及其对微生物的毒害作用,且循环量越大,缓冲和稀释作用越明显。甲烷化出水中丰富的磷、氮、微量元素等营养物质也有利于微生物的生长繁殖^[12]。因此,高甲烷化出水循环量有利于微生物的代谢生长。

水解反应是一个表面传质过程^[7],底物与微生物释放的酶结合为聚合物后,通过复杂的生物化学反应得以水解^[27],微生物又利用水解产物的酸化得到自身所需的能量和营养^[21]。底物的表面积和液体的流动性对水解速率产生重要影响。甲烷化出水循环量的增加促进了液体的流动,加速了物质的扩散传递,消除了底物表面的产物累积效应^[7]。增大甲烷化出水的循环量,还增加了酶在液体中的分散度及其与底物表面的接触几率,促进了反应器内小生境的快速更新,改变了水解酶的空间分布和活性^[4, 27]。因而,甲烷化出水循环量的增加有利于水解反应的加快和酶活性的提高。

液体的不断流动更新不仅能削弱产物抑制作用,还可进一步疏松固相底物中难降解组分(如木质纤维素)的物质结构,提高其生物降解性^[6],导致了水解反应后期 $Q_r = 2.0 \text{ m}^3 (\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时水解速率的增加。

4 结论

(1) 在 0.1、0.5、1.0、2.0 $\text{m}^3 (\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 4 个甲烷化出水循环流量中, $Q_r = 2.0 \text{ m}^3 (\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时的水解效率最高,水解效率与 Q_r 呈正相关。

(2) 甲烷化出水循环至水解反应器增加了水解

液的碱度,缓冲了 pH 和发酵产物浓度的迅速变化,有利于水解的稳定运行。

(3) 甲烷化出水循环量的增加有利于提高水解环境中的微生物量。

参考文献:

- [1] Myinta M, Nirmalakhandanb N, Speece R E. Anaerobic fermentation of cattle manure: Modeling of hydrolysis and acidogenesis[J]. *Water Research*, 2007, **41**(2): 323-332.
- [2] Xu H L, Wang J Y, Tay J H. A hybrid anaerobic solid-liquid bioreactor for waste digestion[J]. *Biotechnology Letters*, 2002, **24**(10): 757-761.
- [3] Bouallagui H. Two-phases anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: bioreactor performance [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2004, **21**(2): 193-197.
- [4] Zhang B, He P J, Li F, et al. Extracellular enzyme activities during regulated hydrolysis of high-solid organic waste[J]. *Water Research*, 2007, **41**(19): 4468-4478.
- [5] Elefsiniotis P T, Oldham W K. Anaerobic acidogenesis of primary sludge: the role of solids retention time [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1994, **44**(1): 7-13.
- [6] Jiang W Z, Kitamura Y, Li B M. Improving acidogenic performance in anaerobic degradation of solid organic waste using a rotational drum fermentation system[J]. *Bioresource Technology*, 2005, **96**(14): 1537-1543.
- [7] Vavilin V A, Fernandez B, Palatsi J, et al. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview [J]. *Waste Management*, 2008, **28**(6): 939-951.
- [8] Fox P, Pohland F G. Anaerobic treatment applications and fundamentals: substrate specificity during phase separation [J]. *Water Environment Research*, 1994, **66**(5): 716-724.
- [9] Boon F. Influence of pH, high volatile fatty acid concentrations and partial hydrogen pressure on the hydrolysis[D]. The Netherlands: Wageningen University, 1994.
- [10] Chen L, Jiang W Z, Kitamura Y, et al. Enhancement of hydrolysis and acidification of solid organic waste by a rotational drum fermentation system with methanogenic leachate recirculation[J]. *Bioresource Technology*, 2007, **98**(11): 2194-2200.
- [11] Francois V, Feuillade G, Matejka G, et al. Leachate recirculation effects on waste degradation: study on columns [J]. *Waste Management*, 2007, **27**(9): 1259-1272.
- [12] Vavilin V A, Rytov S V, Lokshina L Y, et al. Distributed model of solid waste anaerobic digestion: effects of leachate recirculation and pH adjustment[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2003, **81**(1): 66-73.
- [13] Sponza D T, Nuria O. Impact of leachate recirculation and recirculation volume on stabilization of municipal solid wastes in simulated anaerobic bioreactor[J]. *Process Biochemistry*, 2004, **39**(12): 2157-2165.
- [14] Šan I, Onayb T. Impact of various leachate recirculation regimes on municipal solid waste degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, **87**(1-3): 259-271.

- [15] 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 .
- [16] GB/T 5009.7-2003 , 食品中还原糖的测定方法 [S] .
- [17] 任南琪 . 产酸发酵细菌演替规律研究 [J] . 哈尔滨建筑大学学报 , 1999 , 32 (2) : 29-34 .
- [18] 刘艳玲 . 两相厌氧系统底物转化规律与群落演替的研究 [D] . 哈尔滨 : 哈尔滨工业大学 , 2001 .
- [19] 周群英 , 高廷耀 . 环境工程微生物学 [M] . (第二版). 北京 : 高等教育出版社 , 2000 .
- [20] Veeken A , Kalyuzhnyi S , Scharff H , *et al.* . Effect of pH and VFA on hydrolysis of organic solid waste [J] . Journal of Environmental Engineering-ASCE , 2000 , 126 (12) : 1076-1081 .
- [21] 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 .
- [22] 何品晶 , 潘修疆 , 吕凡 , 等 . pH 值对有机垃圾厌氧水解和酸化速率的影响 [J] . 中国环境科学 , 2006 , 26 (1) : 57-61 .
- [23] Warnecke T , Gill R T . Organic acid toxicity , tolerance , and production in *Escherichia coli* biorefining applications [J] . Microbial Cell Factories , 2005 , 4 (1) : 25-32 .
- [24] Narendranath N V , Thomas K C , Ingledew W M . Acetic acid and lactic acid inhibition of growth of *Saccharomyces cerevisiae* by different mechanisms [J] . Journal of the American Society of Brewing Chemists , 2001 , 59 (4) : 187-194 .
- [25] Lü F , He P J , Shao L M , *et al.* . Lactate inhibits hydrolysis of polysaccharide-rich particulate organic waste [J] . Bioresource Technology , 2008 , 99 (7) : 2476-2482 .
- [26] He P J , Lü F , Shao L M , *et al.* . Enzymatic hydrolysis of polysaccharide-rich particulate organic waste [J] . Biotechnology and Bioengineering , 2006 , 93 (6) : 1145-1151 .
- [27] Dwyer J P O , Zhu L , Granda C B , *et al.* . Enzymatic hydrolysis of lime-pretreated corn stover and investigation of the HCH-1 Model : Inhibition pattern , degree of inhibition , validity of simplified HCH-1 Model [J] . Bioresource Technology , 2007 , 98 (16) : 2969-2977 .
- [28] Siegert I , Banks C . The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors [J] . Process Biochemistry , 2005 , 40 (11) : 3412-3418 .
- [29] Van den Heuvel J C , Verschuren P G , Beftink H H , *et al.* . Determination of the critical concentration of inhibitory products in a repeated fed-batch culture [J] . Biotechnol Tech , 1992 , 6 (1) : 33-38 .