对"地沟油"在生物柴油领域中的应用价值及其存在、处理现状的调查研究

组长: 郝少阳

组员:武博然

周波

刘简

何天昱

1.调研背景	4
1-1."地沟油"制备生物柴油在当今能源危机背景下的重要应用价值	4
1-2.中国人饮食特点与废弃食用油高产量间的必然性	4
1-3.中国食品卫生现状的概述	5
1-4."地沟油"的概念与危害	5
2.实践目标——问题及解决方案	7
2-1.从源头上"堵"住"地沟油"	7
2-2.从本质上"疏"导利用"地沟油"	8
3.实践方法与思路	9
3-1.实践概述	9
<b>3-2.</b> 理论分析1	
3-3.资料查找1	
3-4.采访调查1	
3-5.实地探访调查1	
3-6.总结汇编成果集1	
4.实践内容	
4-1.企业调研1	
4-1-1.参观对象: 上海绿铭科技股份有限公司	
4-1-2."地沟油"存在的原因:	
4-1-3.绿铭公司"地沟油"的处理过程:	1 /
4-1-4.上海市针对国家发布的相关文件从去年开始紧抓"地沟油"	<b>"</b> :
4-1-4.上海市针对国家发布的相关文件从去年开始紧抓"地沟油" 	<b>":</b> 15
4-1-4.上海市针对国家发布的相关文件从去年开始紧抓"地沟油" 	": 15 16
4-1-4.上海市针对国家发布的相关文件从去年开始紧抓"地沟油"	": 15 16 17
4-1-4.上海市针对国家发布的相关文件从去年开始紧抓"地沟油"	": 15 16 17
4-1-4.上海市针对国家发布的相关文件从去年开始紧抓"地沟油"	": 15 16 17 18
4-1-4.上海市针对国家发布的相关文件从去年开始紧抓"地沟油"	": 15 16 17 17
4-1-4.上海市针对国家发布的相关文件从去年开始紧抓"地沟油"	": 15 16 17 18 18
4-1-4.上海市针对国家发布的相关文件从去年开始紧抓"地沟油"         4-1-5.公司亏损原因:       1         4-1-6.应对亏损的方案:       1         4-1-7.与其他国家相比较       1         4-1-8.绿铭公司的实验车       1         4-1-9.全世界大力发展生物柴油的原因       1         4-1-10.依然存在的现实问题       1         4-1-11.公司效益图       Error! Bookmark not defined	": 15 16 17 18 18 18
4-1-4.上海市针对国家发布的相关文件从去年开始紧抓"地沟油" ————————————————————————————————————	": 15 16 17 18 18 18 <b>d.</b>
4-1-4.上海市针对国家发布的相关文件从去年开始紧抓"地沟油" 4-1-5.公司亏损原因:	": 15 16 17 18 18 <b>d.</b> 18
4-1-4.上海市针对国家发布的相关文件从去年开始紧抓"地沟油" 4-1-5.公司亏损原因:	": 15 16 17 18 18 18 19
4-1-4.上海市针对国家发布的相关文件从去年开始紧抓"地沟油" 4-1-5.公司亏损原因: 1 4-1-6.应对亏损的方案: 1 4-1-7.与其他国家相比较 1 4-1-8.绿铭公司的实验车 1 4-1-9.全世界大力发展生物柴油的原因 1 4-1-10.依然存在的现实问题 1 4-1-11.公司效益图 Error! Bookmark not defined 4-2.教授采访 1 4-3.实验记录——"地沟油",老油,生物柴油感官物理性质对比分析1 5."地沟油"在生物柴油领域的应用 2 5-1. 包衣酶催化"地沟油"制备生物柴油 2	": 15 16 17 18 18 18 18 19 21
4-1-4.上海市针对国家发布的相关文件从去年开始紧抓"地沟油" 4-1-5.公司亏损原因: 1 4-1-6.应对亏损的方案: 1 4-1-7.与其他国家相比较 1 4-1-8.绿铭公司的实验车 1 4-1-9.全世界大力发展生物柴油的原因 1 4-1-10.依然存在的现实问题 1 4-1-11.公司效益图 Error! Bookmark not defined 4-2.教授采访 1 4-3.实验记录——"地沟油",老油,生物柴油感官物理性质对比分析 1 5."地沟油"在生物柴油领域的应用 2 5-1. 包衣酶催化"地沟油"制备生物柴油 2 5-1-1.材料和方法 2	": 15 17 18 18 18 19 21 21
4-1-4.上海市针对国家发布的相关文件从去年开始紧抓"地沟油"	": 15 17 18 18 18 19 21 21 21
4-1-4.上海市针对国家发布的相关文件从去年开始紧抓"地沟油"	": 15 16 17 18 18 18 19 21 21 22 23
4-1-4.上海市针对国家发布的相关文件从去年开始紧抓"地沟油" ————————————————————————————————————	": 15 16 17 18 18 18 19 21 21 22 23 23
4-1-4.上海市针对国家发布的相关文件从去年开始紧抓"地沟油"	": 15 16 17 18 18 18 19 21 22 23 23 23

# 绿色种子计划

5-3.磷酸作为催化剂制备生物柴油	26
5-3-1.主要仪器	26
5-3-2.主要试剂	26
5-3-3.生物柴油的制取	26
5-3-4.结果与讨论	28
5-3-5.主要因素对产率的影响	29
5-3-6.结论	31
5-4.超临界酯交换法	31
5-5.各种方法的对比	31
6.时事新闻关注、分析	31
6-1. "地沟油"的检测、鉴别	
6-2. "地沟油"的用途	33
6-3. "地沟油"的监管措施	34
6-4.政府政策法规	34
6-5.国外的经验	
7.生物柴油的发展前景	36
7-1.生物柴油的重要性	36
7-2.生物柴油的主要特性	36
7-3.生物柴油发展前景	37
7-3-1.发展生物柴油的关键是原料资源的供应	37
7-3-2.建立有利于生物柴油产业发展的产业环境	37
7-3-3.解决技术问题	38
7-4.政府对生物柴油的扶持政策	39
8.政府法律法规	39
8-1.《关于进一步加强废弃食用油脂收运处置管理规定》	39
8-2.《上海市人民政府办公厅转发市食品安全委员会办公室关于进	一步
加强本市餐厨废弃油脂从严监管整治工作实施意见的通知》	40
8-3.《上海市餐厨垃圾处理管理办法》	41
9.结论——上海市废弃食用油回收处置流程的整体构想及其效益分析	
10. 参考文献	

# 1.调研背景

## 1-1. "地沟油"制备生物柴油在当今能源危机背景下的重要应用价值

石油、天然气等化石能源是人类现代工业文明的发端与重要基础,现代工业生产无论是 各类化工产品的制造原料,还是生产设备的动力提供都依赖于化石能源的开采与利用,可以 说世界经济的现代化就是建筑在化石能源基础上的一种经济。

柴油作为从石油中提炼得到的一种油品,是大功率内燃机广泛使用的燃料,对于工业生产过程中的运载工具以及某些发电机组的正常运转有着极为重要的意义。然而,随着人们因过分追求经济利益而对化石能源的掠夺性开采已使得石油这一柴油的重要来源在 21 世纪上半叶迅速地接近枯竭。石油储量的综合估算,可支配的化石能源的极限,大约为 1180~1510 亿吨,以 1995 年世界石油的年开采量 33.2 亿吨计算,石油储量大约在 2050 年左右宣告枯竭。化石能源与原料链条的中断,必将导致世界经济危机和冲突的加剧,最终葬送现代市场经济。

面对日益严峻的能源危机以及温室气体大量排放引起的全球气候变暖,人类不得不致力于开发可再生能源和 CO<sub>2</sub> 减排技术。而利用废弃食用油脂作为制备生物柴油的原料,已在技术上有了很大的突破,并已有了利用"地沟油"转化为生物航空煤油的实例,荷兰航空2011 年就已从中国购置"地沟油"制成航空煤油,并在 2011 年实现了首次生物燃油商业化飞行。

综上所述,"地沟油"在生物柴油领域的应用对于节能减排以及在一定程度上解决全球能源危机有着极为重要的战略意义,这项"地沟油处置"的背景现状也成为本小组本次社会实践活动目标问题的产生基础。

### 1-2.中国人饮食特点与废弃食用油高产量间的必然性

在中国的烹调术中,煎炒烹炸无一例外要使用一定量的食用油,海外生活的中国人要租用房屋,房东首先的顾虑就是中国菜烹饪过程大量用油产生的大量油烟对房间整洁性的破坏,显然,食用油的使用即是中餐作为显著的一个特点或者说是标志。

蓝字是新添的高血压、心血管疾病等慢性疾病的发生,而现在这些疾病已有低龄化的趋势(第一食品网)。过多的食用油摄入量不仅于健康不利,同时据最近的全国城市居民膳食

调查显示,我国人均日摄入食用油量 44 克,比起中国营养学会推荐的每人每天油脂摄入 25 克的标准,超标了 76%。许多营养专家指出,这种现象已经成为我国居民健康生活的一大隐患。据专家介绍,油脂摄入量过多,除了会造成肥胖外,还会导致血液中的脂肪酸过多。脂肪酸过剩时,将主要以甘油三酯的形式贮存,从而造成血脂增高,引发糖尿病、高血脂、也为废弃食用油的处置带来巨大压力。显然,控制地沟油当然不能从限制居民用油开始,更重要的是应在引导人们合理用油的基础上强化食用油地处置。但目前的现状不容乐观,就上海来说,全市每天厨余垃圾的产生量约为 1100t,废弃食用油脂约 40t,(上海市餐厨垃圾管理现状及对策研究,上海环境科学,李志(上海市废弃物管理处,上海 200001),2009 年第 28 卷第 1 期)但只有上海绿铭环保科技股份有限公司、上海中器环保科技有限公司,而这两家企业各自的年处理量只有 6000t,也即是说上海每年还会有两千多吨的废弃油脂没有得到合理有效的处理,极有可能流向餐桌。而 上文提到的上海绿铭环保科技股份有限公司年处理能力 3 万吨,可见并不是处理能力不够,而是缺乏行之有效的管理程序对地沟油的高效处理进行合理的管控。

中国是一个拥有 13 亿人口的大国,众多的人口使得中国每年消耗的食用油量难以计数。再加之,中国幅员辽阔,经济发展水平尚属落后,制定统一的餐厨垃圾收集处置标准与技术规范是一项极为庞杂的工作,目前为止,中国也无针对餐厨垃圾的同一且全面的标准,经济发展水平的落后使得居民及餐饮业对于废油的处置更是不屑一顾,这些都使得废弃食用油直接进入下水道成为其主要的排出方式,换句话说即是"地沟油"的大量产生就是食用油消耗量极大且无明确处置方法所导致的必然结果,但反过来,"地沟油"的大量产生也必然催生人们对于解决其消极影响的努力与探索,"地沟油"处置也自然成为中国社会的热点问题。本次实践活动正是瞄准这一热点话题开展起来的。

#### 1-3.中国食品卫生现状的概述

上文已述及,"地沟油"在中国产量极为庞大,缺乏统一、有效、具体、全面的国家层面的法律法规,因此,"地沟油"管理与处置,尚处在卫生,工商,环保等多部门的多监管之下,这种监管难免效率较低,且可能存在重复管理或管理盲点,"地沟油"处置企业也难以规模化,企业生存前景堪忧,再加之中国食品卫生现状普遍较差,民众对于食品卫生状况人心惶惶的大背景下,"地沟油"回流餐桌的杜绝与处置更是成为社会管理过程中难上加难的难点。

## 1-4. "地沟油"的概念与危害

"地沟油"目前尚无准确的定义,下面是从废弃食用油脂的分类入手对什么是"地沟油"

加以认识与探讨。

废弃食用油脂据其来源与组成可分为以下3类:

- 1)餐饮过程中产生的废油,也称餐饮废油。餐饮废油与新鲜食用油脂的脂肪酸组成基本一致,主要都含有油酸(C18:1)及亚油酸(C18:2),但脂肪酸类物质的比例发生了较大变化。 Kock 等认为废弃煎炸油比新鲜食用油脂多了约 30%的极性化合物。游离脂肪酸含量等性质的变化与总的极性化合物含量呈线性关系,这些变化使得皂化值与酸价都变大,碘值变小。
- 2)食品加工过程中产生的含油皂脚(Soapstock),它是精炼各种植物油脂时产生的一种副产品,产生量为油脂生产总量的 2%~3%,其组成和性质由原料中的脂肪酸决定。同餐饮废油相比,皂脚也主要含有油酸和亚油酸,但同时还含有少量的棕榈酸(C16:1)、亚麻酸(C18:3)以及其他脂肪酸。此外,皂脚中还含有大量的碳水化合物,如棉籽油皂脚中脂肪酸以及碳水化合物的含量约占其干重的 60%。
- 3)各种含油废水,如橄榄油污水等,含有糖、氮化合物、有机酸、残留的橄榄油及有毒物质。

废弃食用油脂中,危害最大的是餐饮业废油。餐饮业废油被一些不法商贩收购后经过提炼、脱色、脱臭、脱酸等处理后再次作为食用油脂销售,而一些餐饮单位或小摊贩使用这些油脂,进行低价恶性竞争,以牟取暴利。

食用油脂经高温加热,营养价值会降低,原因是高温加热会使油脂中的维生素 A、胡萝卜素、维生素 E 等营养成分被破坏。经高温加热的油脂,其供热量只有未经高温加热油脂的 1/3 左右,不仅不易被机体吸收,而且还妨碍对同时进食的其他食物的吸收。餐饮业废油的形成和精炼过程经长时间反复多次高温加热,不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸等营养成分被破坏殆尽,但酚类、酮类和短碳链的游离脂肪酸、脂肪酸聚合物、黄曲霉毒素等多种有毒有害成分却大大增加,其中多环芳烃等致癌物质也开始形成。人们食用掺兑餐饮业废油的食用油时,最初会出现头晕、恶心、呕吐、腹泻等中毒症状。如长期食用,轻者会使人体营养缺乏,重者内脏严重受损甚至致癌。瑞士科学家发现,炸土豆条中含有较高的致癌物质———聚丙烯酰胺。动物实验结果表明,废油可缩短果蝇 30%以上的寿命,增加果蝇的不育率。餐饮废油如直接用于养猪业,会导致泔水猪问题,易引起间接人畜感染;如直接将其排入下水道,不仅会造成资源浪费,而且还严重污染环境。(姚志龙 闵恩泽, 2011)

"地沟油"虽无相应明确的监管法规,但存在着以上所述极其严重的社会危害,再加之, 民众对于自身生活品质的关注度越来越高以及媒体舆论曝光在社会中的极强影响力,迫使政府不得不开始关注"地沟油",并想尽一切办法努力完善相关法规与管理办法,使"地沟油" 成为政府严加监管的重要对象。

# 2.实践目标——问题及解决方案

"地沟油"分为三类: 泔水油,也就是酒楼的剩饭、剩菜或是地沟中的油腻漂浮物加工提炼形成的油; 其次是动物脏器等加工提炼出的油; 最后是反复使用的煎炸废油。实验测定显示,长期摄入"地沟油"将会对人体造成伤害。如发育障碍、易患肠炎,并有肝心和肾肿大以及脂肪肝等病变。此外,"地沟油"受污染产生的黄曲霉毒性不仅易使人发生肝癌,也有可能引发其他部位癌变,如胃腺癌、肾癌、直肠癌及乳癌、卵巢、小肠等部位癌变。

然而这种有毒害的"地沟油"却大量在餐桌上流通。在中国,每年要消化掉几百万吨的"地沟油"多家知名餐饮企业都曾被曝光使用地沟油,而大街小巷的无证小摊中,地沟油的使用更是泛滥。"地沟油"如处置不当,不仅严重影响市容环境和市民生活,而且还会造成大面积的水体污染。地沟油若经稍加处理,而流入市场,将给人体健康带来极大的危害。因此,对地沟油的回收和管理显得尤为重要。

要把地沟油从餐桌上消灭,既要"堵"又要"疏"。"堵"就是从源头上严格监管,而"疏",则是要让这些厨房的废料变废为宝,目前最有效的方法便是炼制生物柴油。

## 2-1.从源头上"堵"住"地沟油"

从源头上"堵"住"地沟油",目前的渠道一般有三条:餐饮企业,媒体,政府。

餐饮企业是"地沟油"原料的源头,大部分的废油、老油、泔水都是从餐饮企业流出,再流入"地沟油"的生产线。很大一部分餐饮企业为了节约处理餐饮废油的成本,或是直接把餐饮废油倒入下水道,或是卖给无证小贩,而这些小贩正是在回收制作"地沟油"的原料。同时,一部分餐饮企业是有意识的低价买进地沟油节约成本,一部分企业是无意识的被"地沟油"销售商蒙混了双眼。于是一条"地沟油"的收集-生产-销售的产业链就形成了。

媒体的职责是揭发本质,帮助群众监管。近日,各省市各家媒体都明察暗访了一些大饭 店或小餐馆,曝光了不少地沟油的使用现状,但是媒体的监管毕竟是一时的,只能突击,不 能持续。

政府也对"地沟油"的现状尤为重视。为杜绝"地沟油"回流进餐桌,国务院办公厅日前下发了《关于加强"地沟油"整治和餐厨废弃物管理的意见》(意见),明确提出要严厉打击非法生产销售"地沟油"行为,同时探索适宜的餐厨垃圾资源化利用和无害化处理技术工艺路线及管理模式。但是上有政策,下有对策,由于餐饮企业的数量众多,而无法实时监测,所以"地沟油"也是屡禁不止。

上海规定,2012年12月底前全市所有餐厨废弃油脂生产单位全部要安装废弃油脂分离装置或隔油池等设施,一台带有滤网,看起来好似厨房中普通机器的设备,却能从餐厨泔脚分离出普通餐厨垃圾和油脂,这些油脂重新进行转化和再生产后,将变成全新的生物柴油。一台油脂分离装置体积并不大,当餐厨垃圾倒上去后,这台机器利用物理沉降原理将各种垃圾自动分类,其中的"地沟油"瞬间就经过简单处理进入了储油箱。油箱上有两把锁,一把钥匙供使用餐厅持有,另一把则在回收利用的环保生产企业手中,只有双锁同时开启,油脂才能被取出。根据预计,申城的废弃食用油脂年生产量大约在4万吨,但目前的回收利用状况并不佳,大约只能收到一半。上海的回收利用状况虽然在不断好转,但仍不容乐观,"变废为宝"的生物柴油需要更多的政策支持。

综上所述,"地沟油"流回餐桌、危害环境等问题比较突出,其根源在于我国"地沟油" 的管理体制不健全,主要存在三个方面问题:

第一,"地沟油"正规回收体系尚未建立,大量废油出口难以控制,90%以上的废油去向不明,以致很多正规处理厂没有原料处理处置;

第二,政策和标准不完善,尚无国家层面的餐厨废油管理政策和处理处置标准规范,处理设施设计、运行无依据,资源化利用激励体制不完善;

第三,处理处置设施技术相对落后,存在转化率低、产品附加值低,难以盈亏平衡等问 题。

针对这样严峻的现状,我们小组走访了环保局和一些餐饮企业,采访了相关领域的教授等,希望能够从中更深刻地了解地沟油的现状,同时找到解决方法。

- 通过走访餐饮企业,我们希望能够实地餐饮考察企业,了解地沟油在餐饮企业的流 通现状,同时调查目前油脂分离装置安装和使用情况。
- 通过走访环保局,了解政府政策和执行情况
- 通过采访相关领域教授,了解"地沟油"本质,处理方法,处理瓶颈等
- 通过调查问卷,了解居民对于"地沟油"的看法和认知程度

针对目前"地沟油"面临的压力,要多方面共同努力,从媒体监管,政府打击,餐饮企业自觉杜绝,才会有成效。

## 2-2.从本质上"疏"导利用"地沟油"

生物柴油是一种绿色清洁的可再生能源,它可以以废餐饮油等为原料制成的液体燃料,是优质的传统柴油替代用品,发展生物柴油对解决我国的能源紧缺、环境污染等问题,具有重大的战略意义。

"地沟油"是家庭或饭店、宾馆等洗刷餐具过程中随水流入下水道中的各种油脂、食品 残渣等形成的混合物。"地沟油"中含有大量对人体有害的物质,已不能再食用。对地沟油 进行预处理后用于制备高附加值的生物柴油,为餐饮废油的再利用开辟一条新的途径,有利 于防止"地沟油"对生态环境造成的不利影响,也可降低生物柴油的生产成本。

"地沟油"制生物柴油经济效益显著。我国每年从餐饮业中产生的"地沟油"约有 2000 多万吨,全国每年废弃或闲置的动植物油总计在 1 亿吨左右,以 1 吨动植物油约提炼 800 千克生物柴油计算,可生成 8000 多万吨生物柴油。此外,"地沟油"制生物柴油项目可进入全球碳交易市场,出售碳减排量指标,获取额外经济收益。

节能减排已成为大势所趋,国际油价高位运行,未来生物柴油的市场需求将持续扩张。 2011年6月,国家财政部出台政策正式将包括"地沟油"等废弃动植物油生产纯生物柴油, 纳入免征消费税的适用范围。受益于国家政策的有力扶持,兼具经济效益、环境效益、社会 效益的"地沟油"制生物柴油项目投资潜力巨大。

由于"地沟油"生产生物柴油的前景较好,所以我们小组特地走访了上海的绿铭企业,参观"地沟油"生产生物柴油的生产工艺流程,同时采访了公司相关负责人,了解如今此类企业的生产效益以及未来展望。

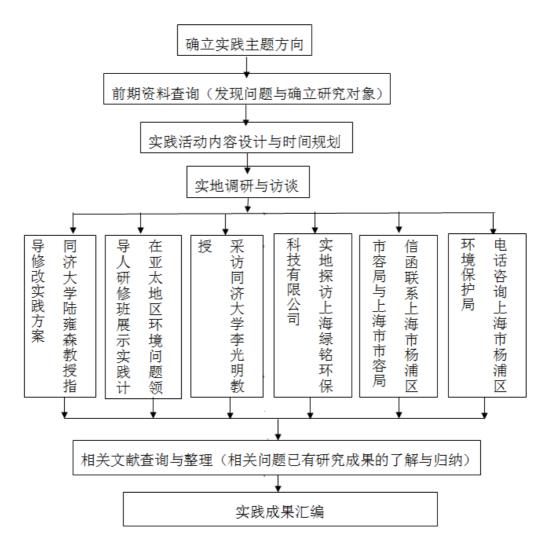
既"堵"又"疏"正是处理"地沟油"最有效的方式。尽管目前处理"地沟油"在中国在刚刚起步,但是我们相信随着时间的推进,处理技术的提高,未来一定能够从源头上扼止"地沟油"。

# 3.实践方法与思路

#### 3-1.实践概述

本次社会实践活动的基本思路是以对"地沟油"在生物柴油领域中的应用价值及其存在、处理现状的调查为研究对象,以在宏观上了解"地沟油"在生物柴油制备领域的巨大应用潜力,在细节上调查"地沟油"存在的现状、处理的情况及相关法律法规的规范整治为实践目标,以前期的文献资料查询与相关新闻资料的检索为发现问题、确定实地调研对象的基本途径,以实地观察与访谈、实验室模拟与演示为实践活动的主要内容,最终以应用专业知识编写调研报告为实践成果,同时也将本次实践成果作为本小组对所发现问题解决途径的一种思考,展现本小组成员作为环境专业大学生对于环境保护研究工作所具备的热情、素养以及坚定执着的理想信念。

本次实践活动具体流程如下图所示



## 3-2. 理论分析

由于中国巨大的食用油消耗量以及并不健全的管理制度,"地沟油"回流餐桌的现象屡禁不止,引发了人们对于食品安全的高度关注。要杜绝"地沟油"回流餐桌就必须从"地沟油"的化学成分与相关性质出发分析其可能的应用价值,进而建立适宜高效的"地沟油"处置方法,这也就是本次实践活动理论分析阶段的必要性与价值。

理论分析以文案工作为主,辅以相关权威人士的访谈,以期在交流学习中获得启发。本小组成员首先以"地沟油"为关键词在中国知网等主流期刊数据库中查找相应文献,在通读相关中文文献后,总结了这些文献的要点内容,也即是总结现有的"地沟油"鉴别、处置与循环利用管理方法,罗列分析比较各种方法的优缺点,从而确立本次实践活动的主攻方向——"地沟油在生物柴油领域的应用",对该主题经成本核算、工艺流程分析以及环境影响分析等理论分析过程所评价得出的最优方案在后续活动中进行了进一步更加具体、细致、深入的探访。

与相关教授的访谈也可作为理论分析的一方面,经老师指点,我们明确了进行本次实践活动所需的知识储备,查阅石油化工的相关书籍对油脂的化学成分与实际应用于机械设备的标准作了一定程度的了解,进一步明确了"地沟油"作为生物柴油原料的技术可行性。

## 3-3.资料查找

如果说理论分析的资料查找是发现问题的过程,第二步的查找则是收集解决问题方法思路形成自身观点的过程。

任何创新都源自有心人的勤奋思考与动手实践,我们选择了"地沟油"作为实践主题,自然时刻留心与之相关联的新闻报道,我们将这些新闻报道整理汇编并标明时间、出处储存在电脑中,新闻报道使我们了解这一领域的最新发展动态,明确下一步的采访或实地探访对象。

法律法规是我们建立自身解决问题观点的纲领,也是本次活动确定要了解的一项内容。 外文文献的阅读使得我们对于工艺流程有了更深层次的了解,为后续生物柴油厂的参观 奠定了基础。

## 3-4. 采访调查

通过采访调查我们可以了解相关企业的经营状况,特别是他们的经营困难有了深入的了解,对于我们自己建立"地沟油"管理方法,建立帮助企业经营的手段有了一定的启发,同时也能在相关专家的帮助下详细了解相关法规情况。

#### 3-5.实地探访调查

走访调查不言而喻是实践活动的主流,"纸上得来终觉浅,绝知此事要躬行",实地的探访很好的弥补了理论与实际的偏差,同时也是作为工科生的我们在实践中发现实际需求,明确自身研究方向与兴趣的重要来源。往往实际应用是理论设计的导向,而本次实践活动的走访调查,则是我们了解"地沟油"问题为何难以杜绝根本原因的一扇窗口,事实也证明我们在绿铭公司的实地探访使我们对政策法规有了更加深刻的理解与认识,对于国家资金直补生物柴油企业政策可行性有了更加明确的认可度。

#### 3-6.总结汇编成果集

上文已经对于总结活动的意义有了一定的概述,而要想他人分享、展示我们的成果则总结类报告的编写是唯一途径,同时这也是完成好实践活动的基本要求,使我们从自身活动中收获提高的宝贵机会。

# 4.实践内容

## 4-1.企业调研

绿铭公司政策研究室王主任和我们进行了亲切的交流,同时带领我们参观了厂房的运营 状况。王主任在绿铭公司主要研究国家关于新能源方面的政策法规。以下内容根据绿铭公司 官网公布信息和王主任的交流谈话作为基础整理而成。

## 4-1-1.参观对象: 上海绿铭科技股份有限公司



绿铭公司政策研究室王主任和我们进行了亲切的交流,同时带领我们参观了厂房的运营 状况。王主任在绿铭公司主要研究国家关于新能源方面的政策法规。

#### 公司简介:

上海绿铭环保科技股份有限公司 是一家专业从事餐厨垃圾、废油脂无 害化、减量化、资源化处理和新能源 开发的民营企业,成立于2003年6月。 公司是全国生物柴油行业协作组副理 事长单位,是上海市环境卫生行业协 会的理事单位,上海市新能源行业协 会的会员单位。

2005年,在政府职能部门监督下, 通过公开竞标,成为上海市仅有的两



家拥有的处置废弃食用油脂资质的企业之一。

公司占地 50 亩,建成 3 万吨/年废弃食用油脂酶法合成生物柴油生产线,产品质量达到国家 GB/T20828-2007《BD100》标准。

公司是我国首家采用生物酶法处理废弃食用油脂工业化生产生物柴油的企业。

公司突破了生物柴油生产的常规工艺技术,在"中石化"组织的成果技术鉴定会上专家



公司产品:燃料油、动力油、汽车用油、化工用油。

一致意见:"总体技术水平达到国际先进水平"。公司一项发明专利已授权,四项发明专利已

申请。公司生产的生物柴油 I 号被认定 为上海市高新技术成果转化项目。作为 替代柴油的车辆动力油,公司完成了与 同济大学合作承担的国家 863 计划项 目,由公司提供生物柴油在柴油出租车 整车 10 万公里行驶试验,结果表明混 合比例为 10%的生物柴油(90%为石化 柴油,10%为生物柴油,简称为 BD10) 可以在柴油出租车上直接使用,对柴油



出租车的可靠性没有影响,与石化柴油比较, BD10的碳氧化合物和颗粒物排放明显降低。

危害百姓健康的"地沟油",经过专业化处理,发展循环经济和资源综合利用,变废为宝,变害为宝。提炼的生物柴油用于燃料油市场,汽车、航空动力油市场和化工原料市场。公司正用领先的生物酶技术,推广到全国各地,建设生物柴油产业群;公司正开展国际合作,提升技术,发展航空生物燃料,建设世界航空生物燃料港。



## 4-1-2. "地沟油"存在的原因:

- 1、地沟油炼制的食用油便宜存在巨大 市场,因此进入药品行业,且数量巨 大,约 130 多吨
- 2、管理难,一般的饭店餐馆都会产生 大量的地沟油。国家规定产生的餐厨 垃圾需要交费,比如一顿就要交几百 块钱。但饭店将餐厨垃圾卖给收购"地

沟油"的黑商不仅不需交费而且还可以赚钱,所以上海市每年产生的地沟油其去向谁都不知道。

#### 4-1-3.绿铭公司"地沟油"的处理过程:

#### (1) 预处理(洗油):

- 1) 物理过程, 搅拌、沉淀、过滤和干燥——目的: 去除其中的渣质和水分;
- 2) 搅拌加盐——过滤除去渣质;
- 3) 进过预处理后上层为清油,下层为渣质和水,水进入酯化车间。

#### (2) 酯化, 酯交换 (核心步骤):

经过预处理后的清油送到酯化车间,发生酯交换反应(化学反应),原料为地沟油和甲醇,甲醇与地沟油进行交换生成脂肪酸甲酯。事实上,生物柴油从化学角度讲为脂肪酸甲酯。

#### 方法:

1) 生物酶法: 生物酶作为催化剂。理论



上零排放,对环境污染小,但是反应条件较难控制,酶易失活。此法即为该公司所采用的方法。

- 2) 化学法: 使用酸碱作为催化剂,效益好,但是对环境的污染较大。
- 3) 超临界法: 萃取,成本太高,投资大。

#### (3) 精馏,精制(蒸馏):

酯化后成为粗甲酯,为黑色,其纯度不高,但是可销售用于化工原料,不可用于汽车燃料。粗甲酯进行蒸馏,蒸馏后的气体冷凝后成为纯度较高的生物柴油。经过蒸馏后所残留的植物沥青也可以销售,但是价格较低。

#### (4) 技术差异:

中国与国际上技术的不同在于催化剂的不同:其他国家:化学法,酸碱作为催化剂; 我国:生物酶法,酶作为催化剂。但是酶易失活,所以回收率并不高。至今,世界上各个国 家大多数使用酸碱催化法,其次为生物酶法。



4-1-4.上海市针对国家发布的相关文件从去年开始紧抓"地沟油":

- 1、从源头抓起,大饭店装有水分离器,政府实行补贴油水分离器的钱,油水分离器只局部有用,只针对泔水,而真正地沟里面产生的油对人体危害更大,无法覆盖大排档
- 2、整顿收地沟油的公司,按照新的规定,重新考核招标,18家有资质合法的收购地沟油的公司,2家处置公司(两家上海市05年通过招标组织建设的生物柴油厂)。公司运营现状:私人投资多、国有厂少、面临收油难的问题、几年来大多倒闭。这2个处理厂由于上海市政

府的辅助,才得以维持。但是由于收不到油,也一直亏损,从去年开始有所好转,去年一年收了 5000 多吨。

#### 4-1-5.公司亏损原因:

- 1、地沟油成为一种商品,谁出的价高就卖给谁,收购成本高甚至 6000 元一吨,正规公司无法承受。
- 2、收运过程则是地沟油的利润主要流向,深加工利润低,因为老油无需处理直接购买,然后转手,收运公司可用自己的劳务换取地沟油,如帮饭店做清理工作来换取地沟油。
- 3、企业无法享受到国家的补贴:
- 1) 资源综合利用、先交后返政治税——条件: 出来的产品要符合国家标准的生物柴油, 技



术达不到,只能达到别人烧的油的标准,成本高,得不到国家补贴。

- 2)减免所得税——没有利益,所以就不存在所得税。
- 3)消费税——条件:卖到石油公司,作 为动力油,作为汽车用油才存在消费税, 而卖到石化不需要消费税,所以享受不 到。

4、国家标准高,导致成产成本高。在生物柴油的国内行业标准未出来之前,都是参考美国和德国的标准。而此标准较高,要达到标准,生产成本高。对于国家在2007年1月5号发布,5月实施的标准,正是参考美国和德国的标准而制定。此标准要求生产生物柴油的单位

须按照国家标准 GD100 执行。 而 2010 年制定, 2 月出台的 B5 标准(石化柴油里掺 5%生 物柴油)是使用生物柴油的单 位所执行的标准。





5、生物柴油的使用尚未被国家纳入体系。一方面,由于中石化和中石油的体制问题,我国的生物柴油尚未进入到燃油加油站系统;另一方面,生物柴油产量太少,每年石油使用1亿多吨,而全国的地沟油200多万吨就算全部做生物柴油也无法解决实际问题。

#### 4-1-6.应对亏损的方案:

- 1、由于上海市政府的重视, 收购成本约 5000 多一吨。
- 2、收运车进行统一规格,实行 GPS 远程控制,防止收回的地沟油流回餐桌,并派人监管公司内部,24 小时监管,摄像头监督。
- 3、收运一体化,减小中间环节,降低成本。

## 4-1-7.与其他国家相比较

我国发展生物柴油的原则是:不与人争粮、不与粮争地,人还不够吃,更不能用耕地种麻疯树、黄玲木、文冠果等炼生物柴油的主要植物。同时,不允许用大豆,菜籽来炼油。而 美国是用大豆炼油,德国是菜籽炼油,同时还鼓励农民大量种菜籽。

现在有关专家正在研究怎样用野生的油料果实炼油,并且在云贵川、两广、海南岛等地 鼓励农民种麻疯树,因为麻疯树制造生物柴油质量最高,但前提条件是只能种在荒山上。

我国首架生物柴油的飞机(从成都开往北京)原料就是麻疯树。虽然我国可以将生物柴油加工成航空煤油,但是由于成本高无法实现(一般是石化航空煤油成本的3倍)。而荷兰

现在就是要用"地沟油"生产航空煤油,并且已开始在我国收购"地沟油",同时可以得到国家补贴来降低成本。

#### 4-1-8.绿铭公司的实验车

石化柴油的碳链为  $C_{15}$ , 而脂肪酸甲酯的碳链与之接近, 所以可以替代, 但是并不等同。 公司特意购买一辆柴油车, 里面装由本公司制造的生物柴油。到目前为止, 该车已行驶半年 达上万公里, 效果与添加普通柴油并无差别。

#### 4-1-9.全世界大力发展生物柴油的原因

2009 年 12 月份召开的哥本哈根世界气候大会,要求各个国家都要减少碳排放。而航空业是二氧化碳排放的一大来源之一。目前,全球航空业的二氧化碳排放占据全球排放量的 2%到 3%,每吨航空煤油的使用会产生 3 吨的二氧化碳 。但使用"地沟油"做成的航空燃油却可以有效减少二氧化碳的排放,而且"对生物多样性和食品供应产生的不良影响最小"。在国外,欧盟甚至要求经过其上空的飞机要缴纳"碳税",但若使用的是生物柴油做成的航空燃油则免税。基于以上种种原因,发展和使用生物燃料,被我国和其他国家逐渐提上日程。

#### 4-1-10.依然存在的现实问题

我国对新能源的相关政策相比于其他国家只是雷声大雨点小,落实不到位,而企业希望 国家能直补(亏多少补多少)。

国家宁愿耗费大量资金去加强城管的建设来"查除""地沟油",也不愿给企业实际的补贴。可借鉴日本的做法,政府实行高价收购地沟油,从而断绝"地沟油"返回餐桌的渠道。

政府虽然补贴让餐馆等安装了油水分离器,但是否奏效很难说,缺乏监督。

## 4-2.教授采访

李光明: 同济大学环境科学系教授,博士生、硕士生导师。主要研究方向:污染预防与控制过程研究。具体研究领域为: 系统尺度的水资源管理研究,废弃物资源化系统管理与污染控制技术,低碳社会的实现途径或低碳过程研究。

#### 以下内容根据录音记录整理而成:

李光明老师从地沟油的概念,地沟油鉴别,食用油卫生标准,生物柴油的概念与技术标准等几个方面为我们做了简要介绍,指明了查阅资料的具体方向,为后续的学习提供了相应的指导。

"地沟油"是餐厨垃圾的组成部分之一,是家庭、饭店或宾馆等洗刷餐具过程中随水流入下水道中的各种油脂、食品残渣以及木筷等组成复杂的混合物。这些物质经过生物发酵, 形成一种褐色、粘稠、具有恶臭的粥状体,不法商贩利用油脂和其他与之混合在一起的液体 的沸点不同,利用蒸馏原理,将废油从餐厨垃圾中分离出来。而当前对于地沟油的概念并无 法律法规的明确界定,只是从其获得方式与过程上加以描述。李光明老师指出,实际上因中 国人的饮食习惯与西方人的差异,中国国内的废弃油脂产生量很大,不仅仅是已经排入下水 道的废油炼制值得人们关注,在烹炸某些事物过程中长时间使用的老油的处置也同样重要, 这些老油在长时间高温条件下会产生焦质,这些焦质被证实属致癌物质,而老油的统一回收 利用是杜绝地沟油回流餐桌的源头性工作,同时老油成分相对于地沟油也更加简单,处置利 用相对来讲也更加可行。

李老师谈话的第二个方面就着重讲了相关法律法规的完善,对于老油高效回收的重要性。他提出中国虽然食用油的消耗量极大,但目前尚无国家层面上的法规对老油的回收过程加以强制性的规范。李老师提示我们与环境保护局或市容局联系,了解上海市地方层面的餐厨垃圾收集管理办法,对此的改进提出属于自己的合理化建议。

至于食用油回流餐桌的问题,李老师认为目前的确有这样的情况出现,但是否能将地沟油合理化处置,使之达到卫生标准而成为安全的回流餐桌的食用油还有待于进一步探讨,首要的问题还是缺乏相应的国家标准对怎样的油能成为二次再生的食用油做出明确的规定,这方面的研究还必须有相关的政策法规作为前提支持。

针对生物柴油李老师指导我们应查阅大量文献,从文献综述入手,首先了解什么是生物柴油,这类烃类物质的混合物有哪些组成上的特点。其次,李老师肯定了我们联系企业参观的做法,他认为我们可以结合参观见闻了解生物柴油的制备过程。最后,文献查询还能帮助我们了解柴油制备领域的新动态,从他人的实验结果中找寻工艺改进的具体途径。

针对生物柴油制备,李老师最后指出其标准依据是国标中对机械设备所使用柴油品质的相关规定,地沟油处置成生物柴油本质就是使目标废油达到柴油的标准规范。具体来讲就是油品含氧量过高,分子的空间异构以及其他元素组成比例会对柴油机的运行造成哪些影响,而这些影响都是通过大量实验数据的积累总结出的,我们在短时期缺少相应内燃机背景知识的情况下难以有一种清晰地把握。

当我们问起地沟油的鉴别,李光明老师提到由于地沟油成分的复杂,目前国内国外尚无有效的方法,同济大学他所领导的团队也只是在进行餐厨垃圾处理的初步研究,他介绍我们联系其指导的博士生,称我们可与其联系,参观实验室,参与一些我们力所能及的实验活动。

## 4-3.实验记录——"地沟油",老油,生物柴油感官物理性质对比分析

本次试验主要对废弃食用油(老油)、生物柴油以及从餐厨垃圾液态混合物中蒸馏出的 "地沟油"感官性状做了对比分析,测定了生物柴油的电导率、密度、浊度、色度等物理性 质。



经实验观察,老油(图1)呈焦黑色, 质清,即内部悬浮物较少,但整体透明度 差,略微有餐厨垃圾的腐败气味。同时, 老油黏度大,向玻璃器皿转移时有较强的 粘附性。

餐厨垃圾中的液态混合中固体悬浮物 较多,由于餐厨垃圾腐败所散发的臭味极 浓。这类物质经过滤后同老油成焦黑色, 透明度低,黏度大,在室温 10 度以下的环

境中甚至有近似于固体的性质,即流动性差,表现出胶状物质的特征。

我们现将餐厨垃圾液态混合物过滤,分理出其中的固体物质,在将剩余液态物质用有机

溶剂萃取,所得萃取液色深,透明度仍然低,如图 2 所示,说明餐厨垃圾废油中含有大量可溶性杂质。在将萃取液蒸馏,得到的馏出液透明度明显提高,更关键的是即便在较高温度下,也不再有酸腐味,这说明通过气味鉴定地沟油的方法实际使用性不高。

生物柴油质清, 浊度低, 无固体杂



图 2

质,透明度高,有酒精气味,挥发性强,略微称浅黄绿色。测定生物柴油电导率等物理性质 与符合国家标准的柴油无异,是良好的化石燃料替代产品。

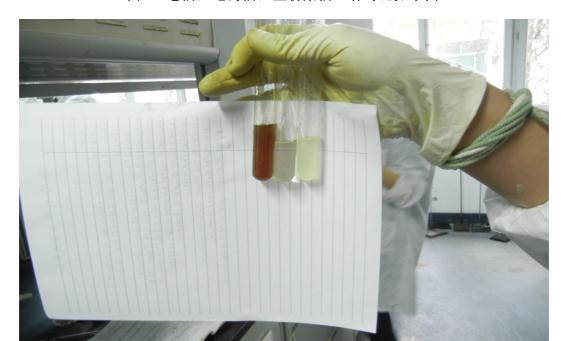


图 3 老油, 地沟油, 生物柴油三者对比如下图

# 5. "地沟油"在生物柴油领域的应用

## 5-1. 包衣酶催化"地沟油"制备生物柴油

第一步加入油和1/3的甲醇,第二步再加入1/3甲醇,第三步加入剩下的1/3甲醇。本研究通过甲醇的三阶段加入和固定化酶的包衣解决酶法制备生物的问题,取得了较好的效果。

## 5-1-1.材料和方法

## 5-1-1-1.材料

"地沟油"(中国计量学院学生食堂),包衣酶(自制)、无水甲醇、正己烷、谷氨酸、月桂醇、葡糖酸内酯,试剂均为分析纯。

### 5-1-1-2.主要仪器和设备

Agilent 6890N型气相色谱仪(FID检测器, HP-INNOWaX毛细管柱); 上海亚荣旋转蒸发器RE52-98; LXJ-II B型离心机; HQLl50B恒温冷冻摇床; FA2004N电子天平; 超声波清洗器等。

#### 5-1-1-3.实验原理

在包衣酶的催化作用下,催化"地沟油"制备生物柴油。

#### 5-1-1-4.固定化酶的包衣

包衣酶的活性很大程度上依赖于包衣剂的类型和结构。研究表明:非离子型表面活性剂最适合做包衣剂,选用谷氨酸二烷基酯核糖醇非离子型表面活性剂作包衣剂。称取谷氨酸二烷基酯核糖醇15mg溶于10mL正己烷中,超声5min,加入含有3mg脂肪酶的载体,继续超声10min,于4℃下静置4h,减压抽滤,即得包衣酶。

#### 5-1-1-5.包衣酶制备生物柴油

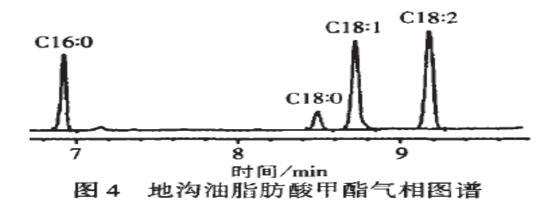
由于甲醇对脂肪酶具有一定毒害作用,因此甲醇采用3次流加的加样方式进行,即先加入总量甲醇的1/3,反应一段时间后再加入同量的甲醇,继续反应相同时间后加入剩余甲醇。磨口锥形瓶中加入地沟油、1/3甲醇、正己烷、水和包衣酶,充分混匀后放入恒温冷冻摇床中以150r/min的速度在不同温度下振荡反应。反应一定时间后,加1/3甲醇,反应相同时间后,加剩余1/3甲醇。反应期间,取样,气相色谱分析。

#### 5-1-1-6.酯化率测定

地沟油生物柴油脂肪酸甲酯含量采用毛细管气相色谱柱法测定。色谱柱安装采用分流进样方式。柱温采用程序升温:初始温度150℃,保持lmin,以升温速率15℃/min到225℃,再以5℃/min到终温280℃,保持时间7min;进样器温度220℃;检测器温度300℃;载气 $N_2$ 。用内标法定量脂肪酸甲酯含量,内标物为十一酸甲酯。

#### 5-1-2.产品成分分析

"地沟油"生物柴油脂肪酸甲酯图谱见图4。由图4可知, "地沟油"生物柴油的主要成分是C16: 0、C18: 0、C18: 1、C18: 2的脂肪酸甲酯。



#### 5-1-3.结论

采用三阶段包衣酶催化地沟油制备生物柴油,解决酶易受甲醇毒害的问题,取得了较好的效果。

1)最优化工艺条件: 反应时间9. 4×3h, 反应温度54℃, 包衣酶用量18. 70%, 醇油摩尔比3. 6: 1, 水分添加量为17. 20%, 酯化率为93. 68%; : 0、C18: 0、C18: 1和C18: 2的脂肪酸甲酯。

2)由"地沟油"制备的生物柴油的主要成分是 C16:0; C18:0、C18:1 和 C18: 2 的脂肪酸甲酯。

## 5-2.碱催化法制备生物柴油

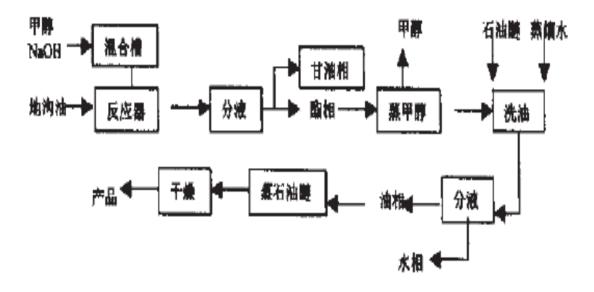
#### 5-2-1.原理

本实验采用碱催化酯交换反应,通过甲醇将"地沟油"甘三酯中的甘油取代下来,使一个甘三酯分子变成三个长链脂肪酸甲酯,从而减小分子量,提高流动性。反应简式如下:

### 5-2-2.实验操作

"地沟油"杂质含量多,酸价高,达16mgKOH/g油,必须经过预处理才适合碱法催化制备生物柴油。预处理工艺如下: 地沟油离心除杂→中温脱胶 →中温碱炼→水洗→干燥→精炼"地沟油"(酸价=0.47mgKOH/g油)。

本实验的生物柴油制备工艺流程如下:



# 图1、碱法催化甲酯化制备生物柴油工艺流程图

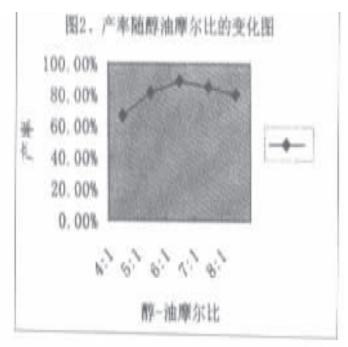
我们首先做了单因素实验,探讨醇一油摩尔比、催化剂(NaOH)浓度、反应时间和反应温度对产率的影响,所用"实验固定化"工艺条件如下: 醇一油摩尔比=6: 1, 催化剂浓度=油重的1%,反应时间=60min,反应温度=65℃; 然后选择最佳条件做了验证实验,并对产品进行了粗略分析。

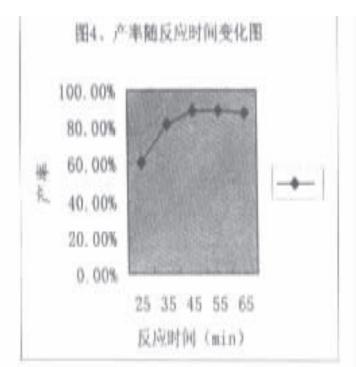
#### 5-2-3.结果和讨论

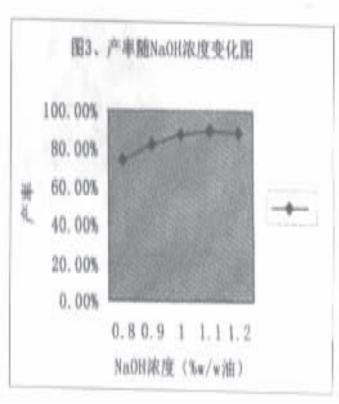
#### 5-2-3-1.单因素实验:

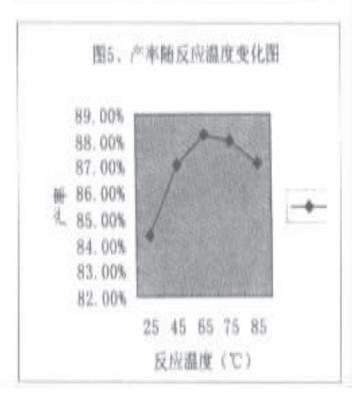
单因素实验研究了上面提及的四个工艺参数对产率的影响,结果分别见图2、图3、图4和图5。

由图2可以看出,甲醇产量100%(即醇=油摩尔比为6: 1)时产率最高,最利于反应平衡向产物方向移动。甲醇过多,则会在反应体系中自身相互缔结,影响有效浓度,表现为产率下降。由图3可知,催化剂浓度为油重1.1%时产率最高,但催化剂浓度过度时会引起副反应(皂化),也表现为产率下降。从图4中可以看出,过量延长反应时间并不能使反应更彻底,因为随着反应时间的加长,逆反应速度开始迅速增加并超过正反应,所以表现为产率略微下降。在图5中我们发现,碱法催化甲酯化制备生物柴油在常温下(25℃)就可以较好地进行。实验过程中当温度超过甲醇沸点时,甲醇容易泄漏,从而使产率下降。









### 5-2-3-2. 产品成分分析:

根据单因素实验结果,我们做了验证实验,条件为:醇油摩尔比=6: 1,NaOH浓度=油重的1%,反应时间=45min,反应温度=65 $^{\circ}$ C,产率是97.2%。产品清澈透亮,微黄色。以脂肪酸甲酯为标准品进行气相色谱分析,色谱条件: DCS柱,柱温190 $^{\circ}$ C,进样器温度220 $^{\circ}$ C,FID检测器温度280 $^{\circ}$ C,载气是N<sub>2</sub>。

## 5-2-3-3.产品性质分析:

我们对产品的几个简单性质进行了测试,并与矿物柴油和美国生物柴油标准进行比较,如表1.

从表中可见,实验产品基本满足美国生物柴油标准和我国轻柴油标准。产品具有良好的 流动性和低腐蚀性,可以满足常用柴油机的要求。

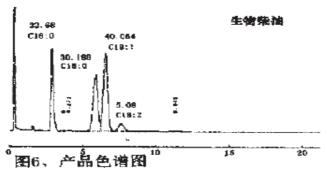


表 1:产品部分性质

性质	实验产品	轻柴油标准	美国生物柴油标准
密度/g.m³	0.881		0, 86-0, 90
粘度/cst40℃	3.6	1,8-7.0 (20%)	1. 9-6. 0
酸值/mgKOH.g i油	0.38	<b>≤</b> 0. 79	< 0.8
闪点/℃	146	≥45	>100

#### 5-2-4.结论

实验表明,预处理后的"地沟油"经碱催化甲酯化可以制得流动性能良好的生物柴油。 较好的工艺条件是: 醇油摩尔比=6: 1, NaOH浓度=油重的1%,反应时间=45min,反应温 度=65℃,实验室所得最高产率为90%,产品主要成分是C16:0; C18:0、C18:1和C18: 2的脂 肪酸甲酯。

## 5-3.磷酸作为催化剂制备生物柴油

#### 5-3-1.主要仪器

J1-1型定时电动搅拌器: 江苏金坛市中仪器厂; SSY 型电热恒温水浴锅: 北京泰克仪有限公司; SHZ-D (111)循环水式多用真空泵: 巩义市英峪华玉仪器厂.

#### 5-3-2.主要试剂

甲醇:分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心; 地沟油(酸值为60 mg/g): 信阳师范学院第九食堂; 磷酸:分析纯,天津市化学试剂三厂.

## 5-3-3.生物柴油的制取

## 5-3-3-1. "地沟油"预处理

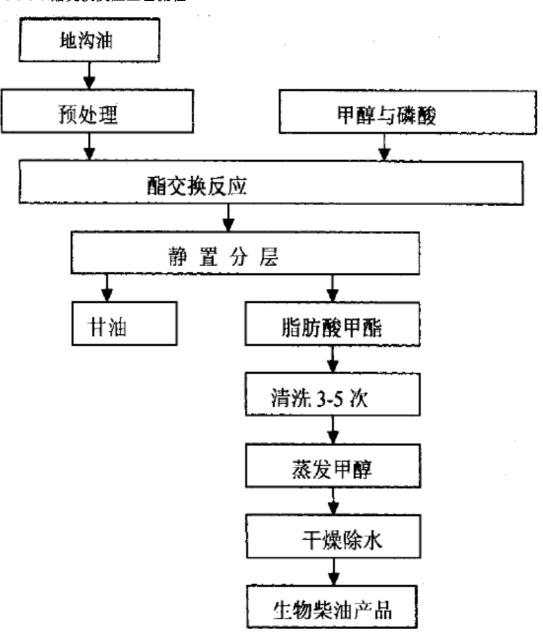
取一定量的"地沟油"放入1 L烧杯中,加热熔解过滤掉其中的固体残渣,向其中加入少量的膨润土吸附剂搅拌后放置20 m in,过滤,再加热水洗涤3次后将滤液蒸馏,蒸出水分即

得酯交换反应所需的原料油。

#### 5-3-3-2.酯交换反应

将预处理过的"地沟油"与甲醇按一定比例加入到500mL的三口烧瓶中,接冷凝管在搅拌的情况下逐滴加入一定量的催化剂磷酸,恒温反应,使甲醇回流经预定的反应时间后,取出烧瓶降温、终止反应,将混合物倒入分液漏斗中,静置1 h后分液上层油层主要是脂肪酸甲酯和少量甲醇,下层水层是过量的甲醇、磷酸及副产物甘油1油层用70℃左右的少量热水洗涤3次后干燥即得到淡黄色的生物柴油把水层蒸馏回收甲醇,同时得到甘油,用高碘酸钾法[测定甘油含量(仲裁法),以甘油的收率计算生物柴油的收率。

## 5-3-3-3.酯交换反应工艺流程



### 实验工艺流程如图所示

### 5-3-4.结果与讨论

## 5-3-4-1.实验水平设计

影响酯交换反应的因素主要有反应温度、反应物的醇油摩尔比(油以其中的甘油三酯计)、催化剂的用量(占原料油的质量分数)和反应时间1采用多因素正交实验法对酯交换反应的条件进行优化各因素水平见下表:

Tab 1 The level table of reaction factors

水平	温度(A)	醇油比(B)	催化剂(C)	反应时间(D)
1	60 °C	20: 1	7%	4 h
2	70 ℃	30: 1	8%	5 h
3	80 ℃	40: 1	9%	6 h

实验结果见下表:

Tab 2 Orthodoxy experiment of H<sub>3</sub> PO<sub>4</sub> catalyze transesterification

长验号	反应温度 /C	醇油比	催化剂 %	反应时间 /h	产率 1%
1	60	20:1	7	4	75 0
2	60	30:1	8	5	78 0
3	60	40.1	9	6	86 5
4	70	201	8	6	80 5
5	70	30:1	9	4	82 5
6	70	40 1	7	5	81.5
7	80	201	9	5	77. 5
8	80	30 1	7	6	81.5
9	80	40 1	8	4	79 0
$K_{1j}$	79 8	77. 7	79 0	78 7	
$K_{2j}$	81 2	80 3	79 2	788	
$K_{3j}$	79 2	82 2	82 0	82 7	
M ax	81 2	82 2	82 0	82 7	
$M_{in}$	79 2	77. 7	79 0	78 7	
$R_{j}$	2 0	4 5	3 0	4 0	

从表2可看出,实验所研究4种因素中,醇油摩尔比对产率影响最大,其次是反应时间、催化剂用量,最后是反应温度的影响。

#### 5-3-5.主要因素对产率的影响

#### 5-3-5-1.醇油摩尔比对生物柴油产率的影响

当催化剂用量为原料油的8%,反应温度为70 °C ,反应时间为5 h的条件下,甲醇与废油酯的摩尔比对生物柴油产率的影响见图2.

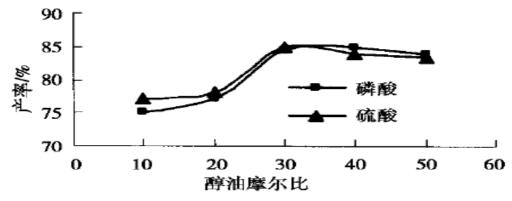
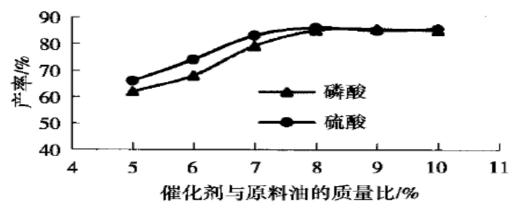


图 2 醇油摩尔比对生物柴油产率的影响

由图2可见:醇油比低于为30:1时,随着醇油比的增大,生物柴油产率逐渐增加 当醇油摩尔比达到30:1时,生物柴油产率增加到最大值85%超过30:1后产率略有降低,根据化学平衡原理,采用过量的甲醇可以推动反应向正向进行从而增大产率,但甲醇量增大会导致成本的增加,而且还会给产物的分离提纯增加难度因此在实际操作中,醇油比为30:1 较为合适,从图2 也可看出:硫酸和磷酸做催化剂的结果基本相同

## 5-3-5-2.催化剂用量对产率的影响

在醇油比30: 1, 反应温度为70℃, 反应时间为5 h 的条件下催化剂用量对生物柴油产率的影响见图3



由图3可见: 随着催化剂用量的增加, 生物柴油产率逐渐增加, 当催化剂用量达到原料油的8%时, 产率达到最大值超过8%后, 产率略有下降因为该反应是在酸催化下进行的SN2

亲核取代反应,适量的酸能加快反应的进行,提高产率但酸量过高会增加环境的极性而不利于反应的进行1因此催化剂H<sub>3</sub> PO<sub>4</sub> 的用量为原料油的8%即可由图3还可以看出:因为硫酸酸性比磷酸强,所以反应开始时硫酸催化的反应产率稍高一些,但最终结果差别不大。

#### 5-3-5-3.反应温度对产率的影响

在醇油比30: 1, 催化剂用量为原料油8%, 反应时间为5 h的条件下, 反应温度对生物柴油产率的影响见图4

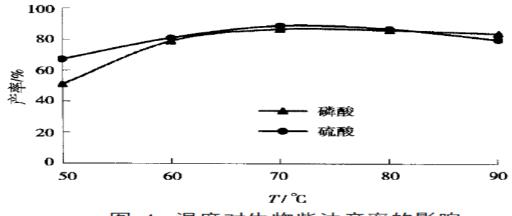


图 4 温度对生物柴油产率的影响

由图4可见: 反应温度为70℃以下时, 生物柴油产率随着温度的升高逐渐增加, 温度在70~80 ℃ 范围内产率基本不变, 温度超过80 ℃ 后产率开始下降1 这是由于酸催化酯交换反应是可逆反应, 温度升高, 一方面能降低相分离度、增大速率常数, 从而使酯交换反应的活性增强、产物收率增加另一方面, 当温度超过了甲醇的沸点(64.7℃)后, 又会使反应系统中的甲醇挥发至气相中, 使液相中甲醇浓度降低, 导致反应产率下降, 但由于该反应体系中醇油比较大(是理论值的10倍), 因此由温度偏高(t反应-t沸点<10 ℃)引起的甲醇挥发对产率的影响不大, 所以选取比沸点稍高的温度70 ℃为最佳反应温度1在醇油比30: 1, 催化剂用量为原料油的8%, 反应温度为70 e ℃的条件下, 反应时间对生物柴油产率的影响见图5

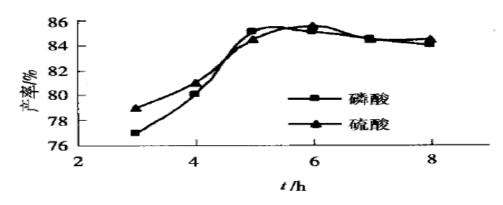


图 5 反应时间对生物柴油产率的影响

由图5可见: 随着反应时间的增加, 产率逐渐增加当反应进行到5 h时, 如继续延长反应时间其反应产率变化不大, 此时反应已达平衡状态因此选取5 h为最佳反应时间。

#### 5-3-6.结论

磷酸作为一种均相酸性催化剂,对地沟油与甲醇为原料的酯交换反应有良好的催化活性其最佳反应条件为:当醇油摩尔比30: 1、反应温度70 ℃、催化剂用量为原料油的8%、反应时间为5 h时,生物柴油的产率达85%以上。

## 5-4.超临界酯交换法

超临界酯交换法合成生物柴油由Saka和Kusdiana提出,反应在间歇反应器中进行,温度为350℃~400℃,压力为45~65MPa,油与甲醇摩尔比约为1:42。研究发现,经超临界处理甲醇在无催化剂存在下能很好与菜籽油发生酯交换反应,其产率高于普通碱催化过程。

#### 5-5.各种方法的对比

前面三种方法是目前国际范围内较为广泛使用的制备生物柴油的方法,而超临界酯交换法的产率虽然远远高于普通的催化法,但是由于技术的限制和较高的成本,还不能广泛地应用在工业生产中。其余的三种方法进行对比我们可以看到,酶催化法的主要优势在于其对环境的影响理论上为零。而酸碱催化的方法,由于酸碱等一些化学试剂要排放,所以必然会对生态环境造成负面的影响。尤其是对于一些排放标准要求高的地区,只能采用酶催化法进行生产。尽管如此,酶催化法还是有其弊端。酶作为一种活性物质,要始终保持活性是比较困难的。一旦温度或者PH值发生变化,超出了酶所能承受的范围,那么酶就会失活不在具有催化的作用。就必须投加新的酶来保证生产,这就将使生产的成本大大增加。

所以说,不管是何种方法都有其优势和弊端。在生产中,我们应该根据当地的政策和条件选择最适合的方式生产。

# 6.时事新闻关注、分析

本社会实践活动的主题之一是"地沟油"存在、处理现状的调查研究,而新闻媒体的报道则是反映"地沟油"问题现状的第一手资料,因此我们将广泛收集到的相关新闻加以概括整理如下,作为与"地沟油"存在、处理现状这一实践主题相对应的实践成果。

## 6-1. "地沟油"的检测、鉴别

(1)"地沟油"的检测、鉴别的媒体报道有实验室检测,"地沟油"检测设备设施,"地沟油"监测管理程序三个方面。

在实验室检测方面有"地沟油"监测指标法:

中国食品监督网 2011 年 09 月 14 日刊文《北京市攻克"地沟油"检测难关》[1]报道北京市食品安全监控中心所确立的"地沟油"检测技术,该部门所采用的分析检测手段有四项指标,一是多环芳烃(PAHs)在"地沟油"中较高的含量;二是胆固醇含量"地沟油"较正常食用油更高;三是"地沟油"较正常食用油所存在的更高电导率;四是鉴定油脂中的动物基因,来判定待检测油中是否含有"地沟油"典型标志的动物源性成分。

#### 国内很多机构在"地沟油"检测设备设施方面的最新研究成果也频繁见诸于报端:

- (1) 2012 年 9 月 26 日北京青年报刊文[2]报道中国农业大学食品科学与营养工程学院 开发的地沟油检测试剂盒可对动物油脂、酸价腐败指标、水等只有"地沟油"可能含有的物质 进行检测,进而鉴别安全食用油与地沟油。
- (2) 苏州日报 2011 年 07 月 18 日[3]报道欧普图斯(苏州)光学纳米科技有限责任公司研制的手提式"地沟油"检测器,该仪器主要运用了激光拉曼光谱原理和纳米技术,当激光照射被检油品时,形成的拉曼光谱能及时传回电脑,由于不同分子结构的拉曼光谱和人的指纹一样具有唯一性,所以电脑经过拉曼光谱比对,可清晰地显现所测油品是否含有"地沟油"。
- (3)上海市食品安全委员会办公室在针对市人大代表、上海生科院细胞所研究员王琛于今年两会提交的"关于'地沟油'管理的建议"的答复中[4]透露,目前上海市科委正组织研究鉴别"地沟油"的TGP技术,旨在区别"新油"和"老油"。
- (4)新民网 2012 年 09 月 07 日报道[5]上海理工大学现代光学系统重点实验室建立了油脂大分子基团振动频率数据库,而"地沟油"由于多次使用,主要由动物脂肪酸、过氧化物等组成,只要把每次检测出的油品的共振吸收峰和数据库对比,就能有效地判断出油脂内含有哪一种成分,从而判断出油的种类。
- (5) 中国食品监督网 2012 年 02 月 29 日的报道[6], 2 月 28 日,上海市食品药品监督管理局举行了餐饮监管现场快检装备发放仪式,此次为各区县配备的有煎炸油质量检测仪、电导率仪、紫外照度仪、荧光增白剂检测仪、余氯测试仪、肉类水分快速测定仪、抗生素快速检测仪、酸度仪等多种设备,还有生熟豆浆、苏丹红、三聚氰胺、孔雀石绿、有毒重金属等 40 多项快速检测试剂盒(卡)。可见"地沟油"检测设备已从实验室研发走向了实际应用阶段。

在"地沟油"监测管理程序方面的举措,主要有安装油水分离器、餐厨废弃油脂监测平台、停售散装食用油三项:

(1) 如东方网 2012 年 07 月 10 日的报道[7]称,上海市安装在饭店的油水分离器带有

自动计量系统和市食安办配备的锁具,废油量与购置的食用油量相对照则确保了全部废弃油脂的安全处置,而运油车上安装的 GPS 系统则明确了运油路线,保证了废油的统一处置。

(2)中国广播网 2012 年 02 日 20 报道[8]上海市已建立了与饭店油水分离器相连接的油脂监测平台,餐厨废气油脂鉴别检测技术及标准的研究也正在推进当中,同时还构建了国内唯一的餐厨废弃油脂样品库,为识别地沟油所特有的组成成分提供了可能。

## (2) "地沟油"的感官判断[9]

- 一看:看透明度,看色泽:颜色发暗,比较混浊,且有沉淀物,低温易凝固的可能是地沟油。检测窍门一是给冰棍上倒上一点油,油很快凝固并附着在冰棍上,则很可能是地沟油做成的;窍门二是玻璃上倒上一点油,如果油流的很慢,则可能有问题。
- 二闻:每种油都有各自独特的气味:可以在手掌上滴一两滴油,双手合拢磨擦,发热时仔细闻其气味。有臭味的,呈淡淡哈喇味的很可能就是地沟油。
- 三尝:用筷子取一滴油,仔细品尝其味道。有异味的油可能是地沟油,含地沟油的油炒菜不香,残油渣呈黑炭状。

四听:取油层底部的油一两滴,涂在易燃的纸片上,点燃并听其响声。燃烧不正常且发出"吱吱"声音的,水分超标,是不合格产品;燃烧时发出"噼叭"爆炸声,表明油的含水量严重超标,而且有可能掺假产品,绝对不能购买。

五问:问商家的进货渠道,必要时索要进货发票或查看当地食品卫生监督部门的抽样检查报告。

#### (3) 地沟油的理化检验

水分含量、比重、折光率、皂化值、酸价、羰基值、过氧化值、碘值、重金属、脂肪酸相对不饱和度、胆固醇、残留检测、氧化产物检测,地沟油的电导率,等等。

#### 6-2. "地沟油"的用途

关于"地沟油"用途方面的报道主要集中在"地沟油"在生物柴油领域的应用方面,其中关注度最高被诸多媒体所转载的是中国食品监督网 2011 年 11 月 26 日的报道——《"地沟油"变废为宝成航空燃料》[10]该报道称,荷兰航空有相关技术可实现经加氢处理废弃的"地沟油"100%替代石化燃料,且相比普通的飞行燃油,这种"地沟油"转化而来的新型燃料的效益还要多出 1%到 2%,也就是说,使用这种燃料的飞机,还可以多飞 1%-2%。

同时,国内也有相关机构开始了这方面的研究,中国食品监督网 2012 年 8 月 22 日的报道《中国研发"地沟油"提炼航油》[11]称中国商飞与波音启动节能技术中心,首个研究项目就是使用废弃食用油,也就是"地沟油"提炼航空生物燃料,而 2011 年国内首次航空生

物燃料试飞就已获得成功。

再如,石化巨头中国石化集团也努力将"地沟油"转变为航空煤油,据中国固废网 2012 年 08 月 06 日的报道[12],欧洲对于航空公司碳排放税的大量征收是促使其投身地沟油研究的主要推手。航空碳税是指航空燃油燃烧排放二氧化碳所征收的税。2008 年 11 月 19 日,欧盟通过法案决定将国际航空领域纳入欧盟碳排放交易体系(ETS)并于 2012 年 1 月 1 日起实施,实施后几乎所有在欧盟境内起降的飞机都需要纳入欧洲碳排放交易体系,也就是缴纳碳税,而欧盟对于使用生物柴油的航空公司却没有征税计划。

## 6-3. "地沟油"的监管措施

"地沟油"的监管措施方面上海市的运行管理走在全国前列,如东方早报 2012 年 9 月 12 日报道[13]上海万帝环境技术有限公司在浦东碧云社区建成万帝的上海第一条餐饮企业"地沟油流向监控系统"示范街,其创新在于实时监测废弃油脂的流向:在餐饮企业安装终端油水分离机,在市政有关部门建立废弃油脂流向监测系统,在机器和储油桶内置 GPRS,万帝综合利用物联网技术、无限短波技术和射频识别技术(RFID),实现了对废弃油脂的实时监测。

再如,上海市绿化市容局门户网站 2012 年 9 月 19 日的通告[14]称根据上海市政府颁布的《关于进一步加强本市餐厨废弃油脂从严监管整治工作的实施意见》,2012 年年底前,上海所有餐厨废弃油脂产生单位须全部安装废弃油脂分离装置或隔油池,这项法规也带动苏浙皖沪三省一市的环保产业协会联手成立了长三角油水分离装置行业联盟,旨在加强交流,互相监督,防止"地沟油"跨省市"流动"。

此外,人民网 2012 年 01 月 06 日的报道称北京市发改委发布的《北京市"十二五"节能减排全民行动计划》[15],也将在全市餐饮服务单位内推广餐厨垃圾油水分离装置,以从源头上杜绝"地沟油"。

#### 6-4.政府政策法规

政府政策法规方面的新闻报道主要集中在政府相关法规政策的转述公告上,如上海市杨浦区绿化和市容管理局 2011 年 07 月 05 日发布[16]的《关于进一步加强废弃食用油脂收运处置管理规定》强调加强收运资质的管理、加强收运过程管理、规范中转储存和初加工管理、严格处置流向、加强日常监管和整治力度,进而严格杜绝地沟油回流餐桌。

再有,上海市人民政府办公厅 2011 年 11 月 07 日发布[17]的《上海市人民政府办公厅 转发市食品安全委员会办公室关于进一步加强本市餐厨废弃油脂从严监管整治工作实施意 见的通知》也强调全面清理规范餐厨废弃油脂专业收运、中转及初加工,强化对食品经营和

餐饮服务单位的监督检查,加强对散装食用油的监管,加强宣传引导,减少餐厨废弃油脂产生,加强信息沟通和社会舆论监督,进而尽快建立"地沟油"管理处置长效机制。

而 2005 年 1 月 13 日上海市人民政府令第 45 号发布[18]的《上海市餐厨垃圾处理管理办法》则是"地沟油"处理方法步骤的导则性文件。

#### 6-5.国外的经验

近年来国内食用油安全问题的严峻形势引发了人们对于地沟油处置的高度关注,而国外 在相类似领域的先进经验则对于我们的管理处置有较强的借鉴意义,相关媒体的报道则是我 们了解外国管理处置办法的一个窗口。

具体的报道有环球网财经网站 2011 年 08 月 23 日[19]的《"地沟油"变废为宝 美英日各有绝招》一文指出,美国联邦《资源保护和回收法》涵盖了对所有非危险性废物的回收处理,但餐厨垃圾处置也无统一标准,与我国不同的是美国各个州制定有相关的监管实施细则,对于餐馆依据卫生状况加以评级,同时美国餐饮业的环保意识普遍比较浓厚,餐馆都自觉参与餐厨垃圾回收,再加之美国政府通过财税政策培育市场,因此美国废弃油脂转化为生物柴油的市场原料供应充足运营状况良好。英国废弃食用油的规范处理主要得益于政府的有效监管和政策支持,同时利用废弃油发电也是英国处置废油的特色技术。日本作为发达国家,在食品卫生管理方面有很多值得我国借鉴的地方,在"地沟油"的处理方面,日本注重变废为宝,并且与低碳社会结合在一起,技术上日本为了防止有机物进入下水道污染环境,导致环境水体富营养化,且堵塞下水道,对厨房设施的设计有一套科学标准,严防食物残渣和油脂漏网,在保护环境的同时保证了食品安全。

其他相关报道还有绿色中国网 2011 年 09 月 14 日[20]登出的《变废为宝,看世界各国如何处理地沟油》一文提到新西兰政府规定,烹调废油不允许倒入水槽或是厕所,无论数量多少,无论是在餐厅还是家里。因为其中的油脂会阻塞管道、污染水源、破坏生态环境。新西兰居民每家的厨房里也装有食物垃圾处理机,安装于厨房水槽下,与排水管相连。每几户人家房子下面有一个简易的油脂过滤装置,分离烹调以后的废油脂。新西兰废油回收公司提供上门服务,他们用移动的专业过滤设备,上门为餐馆或家庭进行食用油过滤并清洗油桶。而意大利则在废油密封保存的基础上注重青少年废油处理意识。

对于国外的废弃油脂处置技术,相关媒体报道有中国建材网[21]2012 年 09 月 25 日刊文 提到英国一项新研究表明一种细菌能以较高效率把废弃食用油变成生物塑料,如果能将之用 于大规模工业化生产,既可降低生物塑料成本,还能帮助解决"地沟油"问题。

再有,新华国际 2012 年 07 月 25 日和网易探索 2012 年 07 月 12 日的报道[22]都说加拿

大和日本都是由政府出面收购废油,可见废油处置这一涉及城市基础设施服务的社会公益性活动政府导向在其中能起到极其重要的促进作用。

## 7.生物柴油的发展前景

生物柴油作为一种新兴能源逐渐走向市场,因为它清洁、可再生性等优点必将占领在以后能源发展领域占有一席之地,但是面临着来源和生产技术问题等问题,所以生物柴油的发展还是一个很漫长的过程。

## 7-1.生物柴油的重要性

柴油作为一种重要的石油炼制产品,在各国燃料结构中占有较高的份额,已成为重要的动力燃料。随着世界范围内车辆柴油化趋势的加快,未来柴油的需求量会愈来愈大,而石油资源的日益枯竭和人们环保意识的提高,大大促进了世界各国加快柴油替代燃料的开发步伐,尤其是进入20世纪90年代,生物柴油以其优越的环保性能受到了各国的重视。

## 7-2.生物柴油的主要特性

炼油企业为了向市场提供清洁油品使燃烧柴油尾气排放达到标准要求,需要采取以下三种措施:一是要有性能优异的深度加氢脱硫催化剂,以脱除难以加氢脱硫的 4,6-二甲基二苯并噻吩等芳香基硫化合物;二是要有抗硫的贵金属芳烃饱和催化剂,能使芳烃加氢饱和在较低压力下进行,以节省投资;三是要有提高十六烷值的工艺。而生物柴油以其优异的环保性能可很容易达到/世界燃油规范 0 的柴油 Ò、Ó 类标准要求。众所周知,柴油分子是由 15 个左右的碳链组成的,研究发现植物油分子则一般由 14~18 个碳链组成,与柴油分子中碳数相近。因此生物柴油就是一种用油菜籽油等可再生植物油加工制取的新型燃料。按化学成分分析,生物柴油燃料是一种高脂酸甲烷,它是通过以不饱和油酸 C18 为主要成分的甘油脂分解而获得的。

与常规柴油相比,生物柴油下述具有无法比拟的性能:

- (1)具有优良的环保特性。主要表现在由于生物柴油中硫含量低,使得二氧化硫和硫化物的排放低,可减少约 30% (有催化剂时为 70%); 生物柴油中不含对环境会造成污染的芳香族烷烃,因而废气对人体损害低于柴油。检测表明,与普通柴油相比,使用生物柴油可降低 90% 的空气毒性,降低 94%的患癌率;由于生物柴油含氧量高,使其燃烧时排烟少,一氧化碳的排放与柴油相比减少约 10%(有催化剂时为 95%); 生物柴油的生物降解性高。
  - (2)具有较好的低温发动机启动性能。无添加剂冷滤点达-20e。
  - (3)具有较好的润滑性能。使喷油泵、发动机缸体和连杆的磨损率低,使用寿命长。

- (4)具有较好的安全性能。由于闪点高,生物柴油不属于危险品。因此,在运输、储存、 使用方面的优点是显而易见的。
- (5)具有良好的燃料性能。十六烷值高,使其燃烧性好于柴油,燃烧残留物呈微酸性使催化剂和发动机机油的使用寿命加长。
- (6)具有可再生性能。作为可再生能源,与石油储量不同其通过农业和生物科学家的努力,可供应量不会枯竭。生物柴油的优良性能使得采用生物柴油的发动机废气排放指标不仅满足目前的欧洲 Ò 号标准,甚至满足随后即将在欧洲颁布实施的更加严格的欧洲 Ó 号排放标准。而且由于生物柴油燃烧时排放的二氧化碳远低于该植物生长过程中所吸收的二氧化碳,从而改善由于二氧化碳的排放而导致的全球变暖这一有害于人类的重大环境问题。因此生物柴油是一种真正的绿色柴油。

#### 7-3.生物柴油发展前景

如今生物柴油的发展面临着几大难题。比如生物柴油的来源问题,生产技术问题还有如何走向市场。所以为了使生物柴油走的更远我们必须解决这几个问题:

#### 7-3-1.发展生物柴油的关键是原料资源的供应

发展生物柴油,油脂原料是关键。世界各国都选择有自身优势的原料来发展生物柴油,例如:美国生产生物柴油的原料主要是转基因大豆油,欧盟和加拿大等国以双低菜籽油为原料,巴西的主要原料是蓖麻油和转基因大豆油,而马来西亚和印度尼西亚则以其盛产的棕榈油来发展生物柴油。近年引起世界各国重视并纷纷抢占的资源有棕榈油、麻疯果油,微藻作为长远战略资源正在大力开发。

#### 7-3-2.建立有利于生物柴油产业发展的产业环境

就生物柴油产业发展而言,中国生物柴油产业发端于民营企业,所使用的原料主要为餐饮废油,目前生产规模较小。由于餐饮废油的供给数量有限,收集成本也较高,使得以此为原料的生物柴油发展受到很大限制。林业生物柴油发展虽然已经起步,但尚缺乏国家政策强有力的支持。

例如,尽管已经出台的《生物能源和生物化工农业原料基地补助资金管理暂行办法》规定对林业原料基地给予3000元/hm2补助,但目前尚未落实到位。另外,政府对如何支持生物柴油发展还缺乏系统明确的政策和管理措施,例如,虽然2007年中国已经制定了B100生物柴油的标准,但对于混合生物柴油(如B20)还没有明确的标准,所以,目前生物柴油也没有像生物燃料乙醇一样进入国家柴油购销体系。因此,中国应当从原料培育、生产加工到销售使用等各个环节对生物柴油产业发展给予规范和政策支持[19]。同时,加强对生物柴油

加工技术、原料生产和收集技术、副产品的综合利用、可能产生的环境、生态及经济影响等方面的研究,为中国未来生物柴油的健康、持续发展做好必要的技术储备。

#### 7-3-3.解决技术问题

- (1)催化剂的研制酯基转移反应所用的催化剂是关键技术。用于酯交换的催化剂有酸、碱及分子筛等,但各种催化剂均有各自的优缺点。为了提高生物柴油的产量和品质,需要进行大量的实验以获得最佳的催化剂。
- (2)酶的选择性、寿命及反应时间在利用酶进行酯交换反应时,不使用有机溶剂就达不 到高的酯交换率。反应系统中甲醇达到一定量时,酶就失活,反应时间较长。可采用固定化 酶连续生产生物柴油的技术初步解决这一问题。
- (3)生物柴油的倾点高,影响低温启动性由于生物柴油的碳数分布集中在14~18,因此低温启动性差。可采取可控分段裂解的方法使生物柴油的碳数分布与石油柴油接近,从而改善生物柴油的低温启动性。
- (4)反应的接触界面问题甲醇和动植物油脂互溶性差,反应体系呈两相,酯基转移反应 只在界面进行,反应速率低。采用超临界流体等技术增加界面面积以及提高催化剂的有效浓 度是一种有效的方法。
- (5)甘油皂对油品质量的影响甘油皂容易堵塞输油管道和喷油嘴。可从反应器底部排出 甘油皂,生物柴油中残留的甘油皂可用孔径为10Lm的过滤器进行过滤除去。
- (6)残留甲醇与甘油的腐蚀性问题生物柴油中所含的微量甲醇与甘油,会使与之接触的 橡胶零件如橡胶膜、密封圈、燃油管等逐渐降解。对这些零件的材料可以用聚四氟乙烯进行 替换。
- (7)生物柴油的品质生物柴油的燃料特性必须符合柴油发动机性能的品质规格。生物柴油(脂肪酸甲酯)作为燃料,首先必须保证制造时的酯交换反应完全,以避免杂质造成发动机工作不正常和废气排放不良。而且必须彻底去除其反应的副产品甘油,有效的精练回收甘油还可降低生物柴油的成本。其次必须注意脂肪酸甲酯的氧化稳定性,因为如果甲酯受到氧化,则会改变其燃料性质,导致燃烧生成的胶质或油渣阻塞过滤器。
- (8)原料来源在我国人多地少的情况下,不宜过多占用耕地种植菜籽等生物柴油的原料,应因地制宜,利用山区种植的油料植物,或者利用废油、动物脂肪等原料,用于生物柴油的生产。支持发展多种原料,如海藻、山区油料植物和回收利用的废油脂等。解决原料问题的一个很好的方案是将废食用油脂回收利用,不仅解决了生物柴油的原料问题,降低了生物成本,还解决了废油脂的回收处理问题,使废物资源化。

#### 7-4.政府对生物柴油的扶持政策

目前许多国家如美国、德国、法国、丹麦、意大利、爱尔兰和西班牙等对生物柴油采取了相应的扶持政策。

为了进一步鼓励使用生物柴油,美国农业部决定今后两年每年拿出 115 亿美元补贴生物柴油等生物燃料的使用,目前美国至少有 5 个州正在考虑制订税收鼓励政策。目前在欧洲生产生物柴油可享受到政府的税收政策优惠,其零售价低于普通柴油(如在德国加油站生物柴油的零售价格目前为约 1145 马克/L,而柴油为 1160 马克/L)。据 Frost & Sullivan 企业咨询公司最新发表的/欧盟生物柴油市场 0 报告,为实现/京都协议 0 规定的目标(在 2008-2012年,欧盟将减少二氧化碳排放量 8%),欧盟即将出台鼓励开发和使用生物柴油的新规定,如对生物柴油免征增值税,规定机动车使用生物动力燃料占动力燃料营业总额的最低份额。新规定的出台不仅有助于欧盟生物柴油市场的稳定,而且生物柴油产量将大幅上升。至2007年,欧盟生物柴油营业额将从 2000年的 51035 亿美元猛增至 24 亿美元,平均年增25%。

所以为了使中国的生物柴油走的更远,国家政府应给生物柴油厂实质性的补贴及优惠政策,而不是雷声大雨点小,不能发一些厂商完全享受不到的优惠政策。只有背后有国家的支持中国的生物柴油市场才能健康的发展。

#### 8.政府法律法规

#### 8-1.《关于进一步加强废弃食用油脂收运处置管理规定》

——上海市杨浦区绿化和市容管理局(2011-07-05)

为认真贯彻落实上海市绿化和市容管理局、上海市城市管理行政执法局《关于进一步加强废弃食用油脂管理的通知》(沪绿容[2011]85号)和上海市食品安全联席会议办公室《关于集中开展打击违法添加非食用物质和滥用食品添加剂及地沟油专项整顿行动的通知》(沪食安联办[2011]58号)文件精神,加强我区废弃食用油脂的收运、处置管理,对区域内废弃食用油脂收运、处置规定如下:

- 一、加强收运资质的管理。
- 二、加强收运过程管理。
- 三、规范中转储存和初加工管理。
- 四、严格处置流向。
- 五、加强日常监管和整治力度。

## 8-2.《上海市人民政府办公厅转发市食品安全委员会办公室关于进一步加强本市餐厨废弃油脂从严监管整治工作实施意见的通知》

——上海市人民政府办公厅(2011-11-07)

关于进一步加强本市餐厨废弃油脂从严监管整治工作的实施意见:

根据国务院食品安全委员会办公室《关于进一步做好餐厨废弃油脂监管整治工作的通知》(食安办发电(2011)5号)和市委、市政府领导的指示精神,在继续贯彻《国务院办公厅关于加强地沟油整治和餐厨废弃物管理的意见》(国办发〔2010〕36号)、《上海市实施(中华人民共和国食品安全法)办法》、《上海市餐厨垃圾处理管理办法》(上海市人民政府令第45号)、《上海市人民政府办公厅印发关于进一步加强本市地沟油整治和餐厨废弃物管理工作意见的通知》(沪府办〔2010〕46号),做好集中专项整治工作的同时,针对当前本市存在的餐厨废弃油脂(包括"煎炸废弃油"、"泔水油"、"地沟油")等突出问题,现就进一步加强本市餐厨废弃油脂从严监管整治工作提出实施意见如下:

- 一、严厉打击违法收集加工餐厨废弃油脂行为
- (一)加强餐厨废弃油脂的源头管理。
- (二)全面清理规范餐厨废弃油脂专业收运、中转及初加工。
- (三)严厉打击餐厨废弃油脂非法收运和处置。
- 二、全面严格核查相关生产加工企业
- (四)加强食用油生产和精炼加工、分装罐装和生物柴油生产企业管理。
- (五)加强食品生产企业食用油使用的监管。
- 三、强化对食品经营和餐饮服务单位的监督检查
- (六)强化食用油流通环节监管。
- (七)加强对散装食用油的监管。
- (八)强化餐饮服务环节食用油监管。
- 四、加大违法犯罪案件的查处力度
- (九)加强案件线索信息通报。
- (十)加强行刑衔接,严打违法犯罪。
- (十一)建立完善投诉举报中心和有奖举报制度,加强社会监督。
- 五、加快建立餐厨废弃油脂管理和综合利用长效机制
- (十二) 优化规划布局,按照法定程序加快相关法规、规章修(制)订。
- (十三)研究出台相关扶持政策,增加科技研发投入,实施科学监管,实现餐厨废弃物资源

化利用和无害化处理。

(十四) 抓紧推进餐厨废弃物利用和无害化处理的试点。

六、加强信息沟通和社会舆论监督

(十五) 完善监管信息的交流和反馈机制。

(十六)加强社会舆论监督。

七、加强宣传引导,减少餐厨废弃油脂产生

(十七) 采取多种形式, 广泛开展宣传引导。

(十八)强化企业诚信和行业自律教育。

八、明确责任,加强督促检查和行政问责

(十九)强化食品生产经营单位的主体责任。

(二十)建立区(县)长负责制。

(二十一) 落实部门监管责任。

(二十二)加强督促检查。

(二十三)加强行政监察。

#### 8-3.《上海市餐厨垃圾处理管理办法》

——2005 年 1 月 13 日上海市人民政府令第 45 号发布

第一条(目的和依据)

为了加强本市餐厨垃圾处理的管理,维护城市市容环境整洁,保障市民身体健康,根据 有关法律、法规和《上海市市容环境卫生管理条例》,制定本办法。

第二条 (有关用语的含义)

本办法所称餐厨垃圾,是指除居民日常生活以外的食品加工、饮食服务、单位供餐等活动中产生的厨余垃圾和废弃食用油脂。

前款所称的厨余垃圾,是指食物残余和食品加工废料;前款所称的废弃食用油脂,是指不可再食用的动植物油脂和各类油水混合物。

第三条(适用范围)

本办法适用于本市行政区域内餐厨垃圾的收集、运输、处置及其相关的管理活动。

第四条(管理部门)

上海市市容环境卫生管理局(以下简称市市容环卫局)负责本市餐厨垃圾处理的管理; 区、县市容环境卫生管理部门(以下简称区、县市容环卫部门)负责本辖区范围内餐厨垃圾 处理的日常管理。 本市环保、工商、公安、农业、经济、食品卫生、质量技监等有关管理部门按照各自职 责,协同实施本办法。

第五条 (减量化和资源化)

本市倡导通过净菜上市、改进加工工艺等方式,减少餐厨垃圾的产生量。

本市鼓励对餐厨垃圾进行资源化利用。

第六条(义务主体)

食品加工单位、饮食经营单位、单位食堂等餐厨垃圾产生单位(含个体工商户,下同), 应当承担餐厨垃圾收集、运输和处置的义务。

第七条(产生申报)

餐厨垃圾产生单位应当每年度向所在地区、县市容环卫部门申报本单位餐厨垃圾的种类和产生量。

第八条(收集要求)

餐厨垃圾产生单位应当按照《上海市城镇环境卫生设施设置规定》,设置符合标准的餐厨垃圾收集容器;产生废弃食用油脂的,还应当按照环境保护管理的有关规定,安装油水分离器或者隔油池等污染防治设施。

餐厨垃圾产生单位应当将餐厨垃圾与非餐厨垃圾分开收集;餐厨垃圾中的厨余垃圾和废弃食用油脂应当分别单独收集。

餐厨垃圾产生单位应当保持餐厨垃圾收集容器的完好和正常使用。

第九条(自行收运和处置)

餐厨垃圾产生单位自行收运餐厨垃圾的,应当符合市市容环卫局规定的条件,并在首次收运前向区、县市容环卫部门备案。

餐厨垃圾产生单位自行利用微生物处理设备处置厨余垃圾的,其微生物处理设备应当按 照《上海市市容环境卫生管理条例》的规定向市市容环卫局或者区、县市容环卫部门办理有 关手续。

除按照本条第一款、第二款规定自行收运、处置的情形外,餐厨垃圾应当由本办法第十 条、第十三条规定的收运、处置单位进行收运、处置。

第十条(收运单位)

经市市容环卫局或者区、县市容环卫部门招标确定的生活垃圾收运单位为同一区域餐厨垃圾的收运单位,负责区域内餐厨垃圾的收运。

第十一条(收运要求)

从事餐厨垃圾收运的单位收运餐厨垃圾时,其收运的餐厨垃圾种类和数量应当由餐厨垃圾产生单位予以确认。

从事餐厨垃圾收运的单位将餐厨垃圾送交处置单位时,应当由处置单位对送交的餐厨垃圾种类和数量予以确认。

餐厨垃圾应当实行密闭化运输,在运输过程中不得滴漏、撒落。

餐厨垃圾运输设备和工具应当保持整洁和完好状态。

第十二条(收运台账)

从事餐厨垃圾收运的单位应当建立收运记录台帐,每季度向区、县市容环卫部门申报上 季度收运的餐厨垃圾来源、种类、数量和处置单位等情况。

第十三条(处置单位)

厨余垃圾处置单位由区、县市容环卫部门通过招标的方式确定;废弃食用油脂处置单位 由市市容环卫局通过招标的方式确定。废弃食用油脂处置单位应当在加工工艺上具备全过程 封闭化处置的条件。

市市容环卫局和区、县市容环卫部门应当向社会公布招标确定的厨余垃圾处置单位和废弃食用油脂处置单位(以下统称餐厨垃圾处置单位)的名称、处置种类、经营场所等事项。

第十四条(处置要求)

从事餐厨垃圾处置的单位应当按照城市生活垃圾处置标准,实施无害化处置,并维护处置场所周围的市容环境卫生。

从事餐厨垃圾处置的单位应当按照国家和本市环境保护的有关规定,在处置过程中采取有效的污染防治措施;使用微生物菌剂处置餐厨垃圾的,应当按照《上海市微生物菌剂使用环境安全管理办法》的规定,使用取得环境安全许可证的微生物菌剂,并采取相应的安全控制措施。

第十五条(处置台帐)

从事餐厨垃圾处置的单位应当建立处置记录台帐,每季度向区、县市容环卫部门申报上 季度处置的餐厨垃圾来源、种类、数量等情况。

第十六条(申报信息汇总)

区、县市容环卫部门应当及时将有关单位申报的餐厨垃圾产生、收运、处置等情况汇总 后,报送市市容环卫局。

第十七条(处理费用)

除自行利用微生物处理设备处置厨余垃圾的情形外,餐厨垃圾产生单位应当按照收运单位收运的餐厨垃圾的种类、数量等,向所在地区、县市容环卫部门指定的机构缴纳餐厨垃圾处理费。具体的缴费标准和办法,由市价格主管部门会同市市容环卫局另行制定。

市市容环卫局或者区、县市容环卫部门应当按照收运种类、数量,向餐厨垃圾收运单位 支付收运费用:按照招标处置的有关协议,向餐厨垃圾处置单位支付处置费用。

第十八条 (禁止行为)

在餐厨垃圾收集、运输、处置过程中,禁止下列行为:

- (一) 将废弃食用油脂加工后作为食用油使用或者销售;
- (二) 擅自从事餐厨垃圾收运、处置:
- (三)将厨余垃圾作为畜禽饲料;
- (四)将餐厨垃圾提供给本办法第十条、第十三条规定以外的单位、个人收运或者处置;
- (五)将餐厨垃圾混入其他生活垃圾收运;
- (六)将餐厨垃圾裸露存放。

第十九条(监督检查)

市市容环卫局和区、县市容环卫部门应当加强对餐厨垃圾收集、运输、处置活动的监督 检查;对违法收运、处置餐厨垃圾等行为,可以会同工商、环保、农业等相关管理部门联合 查处。

被检查的单位或者个人应当如实反映情况,提供与检查内容有关的资料,不得弄虚作假或者隐瞒事实,不得拒绝或者阻挠管理人员的检查。

第二十条(投诉和举报)

市市容环卫局和区、县市容环卫部门应当建立投诉举报制度,接受公众对餐厨垃圾收集、运输、处置活动的投诉和举报。受理投诉或者举报后,市市容环卫局或者区、县市容环卫部门应当及时到现场调查、处理,并在15日内将处理结果告知投诉人或者举报人。

第二十一条(监管档案和奖惩措施)

市市容环卫局和区、县市容环卫部门应当加强对餐厨垃圾产生单位、收运单位和处置单位的监督检查,并建立相应的监管档案。

餐厨垃圾产生量连续3年低于同行业平均产生量的单位,由市市容环卫局公布其名单, 并可以给予一定的奖励。具体的奖励办法,由市市容环卫局另行制定。

本市对违反餐厨垃圾收运、处置规定的行为,除依法给予行政处罚外,实行累计记分制 度。对累计记分达到规定分值的餐厨垃圾收运、处置单位,市市容环卫局或者区、县市容环 卫部门可以解除与其签订的招标收运、处置协议;被解除协议的单位3年内不得参加本市垃圾收运、处置的招标。具体的记分办法,由市市容环卫局另行制定。

#### 第二十二条 (行政处罚)

对经营性活动中违反本办法的行为,除法律、法规另有规定外,由市容环卫部门或者市容环卫监察组织按照下列规定予以处罚:

- (一)违反本办法第七条规定,未办理申报手续的,责令限期改正;逾期不改正的,处以 100 元以上 1000 元以下的罚款。
- (二)违反本办法第八条第一款、第三款规定,未设置餐厨垃圾收集容器或者未保持收集容器完好、正常使用的,责令限期改正;逾期不改正的,处以300元以上2000元以下的罚款。
- (三)违反本办法第十二条、第十五条规定,未建立收运、处置台帐或者未申报收运、 处置情况的,责令限期改正;逾期不改正的,处以 100 元以上 1000 元以下的罚款。
- (四)违反本办法第十七条第一款规定,未缴纳餐厨垃圾处理费的,责令限期补缴;逾期不补缴的,可按每吨(不满1吨的,以1吨计)500元处以罚款,但最高不超过3万元。
- (五)违反本办法第十八条第(一)项规定,将废弃食用油脂加工后作为食用油使用或者销售的,责令限期改正,可处以1万元以上3万元以下的罚款。
- (六)违反本办法第十八条第(二)项、第(三)项、第(四)项规定,擅自从事餐厨垃圾收运、处置,将餐厨垃圾作为畜禽饲料或者提供给本办法第十条、第十三条规定以外的单位、个人收运或者处置的,责令限期改正,可处以3000元以上3万元以下的罚款。

在非经营性活动中有前款所列情形之一的,除法律、法规另有规定外,由市容环卫部门或者市容环卫监察组织责令限期改正;逾期不改正的,处以100元以上1000元以下的罚款。

第二十三条(违反环境保护规定的处理)

餐厨垃圾处置过程中不符合环境保护要求的,由环境保护部门按照国家和本市的有关规定处理。

#### 第二十四条 (复议和诉讼)

当事人对有关管理部门的具体行政行为不服的,可以依照《中华人民共和国行政复议法》或者《中华人民共和国行政诉讼法》的规定,申请行政复议或者提起行政诉讼。

当事人对具体行政行为逾期不申请复议,不提起诉讼,又不履行的,作出具体行政行为的部门可以依法申请法院强制执行。

第二十五条 (施行日期和废止事项)

本办法自 2005 年 4 月 1 日起施行。1999 年 12 月 29 日上海市人民政府令第 80 号发布的《上海市废弃食用油脂污染防治管理办法》同时废止。

# 9.结论——上海市废弃食用油回收处置流程的整体构想及其效益分析

本次社会实践的主题是"地沟油"在生物柴油领域的应用价值及其处理、存在现状调查分析,因此"地沟油"进行合理化处理的效益分析则是我们本次实践活动实际意义的最佳体现,也是本次实践活动的调查结论。

据上海市环卫绿化局统计,不包括机关、企事业单位、学校等内部食堂,上海有着约 6 万家餐馆。上海市绿化和市容管理局废管处特等废弃物管理科的相关人士向早报记者称,上海市每天从地沟油处理来的净油有 60 吨。而上海市废弃油脂油水分离、收运和处置为一体的产业还正在形成当中,2011 年 10 月,上海出台的《关于进一步加强本市餐厨废弃油脂从严监管整治工作的实施意见》明确要求,新开办的餐厨废弃油脂产生单位必须安装油水分离器或隔油池等设施,原有大中型餐厨废弃油脂产生单位要在 2012 年 6 月底前全部安装,2012 年 12 月底前上海市所有餐厨废弃油脂产生单位全部安装。

上海中器环保科技股份有限公司(下称上海中器)和上海绿铭环保科技股份有限公司(下称上海绿铭)是上海仅有的 2 家地沟油末端处理企业。其中本团队到访过绿铭公司,对其技术流程与经营状况有过详细的了解咨询。上海绿铭政策研究室主任向我们介绍,包括财政局、质监局和发改委在内的上海市有关部门正在评估一个项目,从源头的油水分离设备生产到提炼出的生物柴油的应用方向,政策性的鼓励,这个项目涵盖了整个地沟油资源化应用环节。

上海市废弃食用油回收处置流程的整体构想是现在厨房安装油水分离设备。在没有油水分离器时,废油回收量得不到保证,废油很有可能流向非法途径。安装油水分离器后废油的回收量有了清晰地监测,更重要的是收运企业把油收回去后,还要经过简单的处置,而处置场处理后的油纯度顶多能达到80%左右。但每台油水分离设备相当一座小工厂,只需要放在厨房里,通过这种设备出来的油已经达到百分之九十几了,等于把郊外会造成二次污染的收油企业的工厂分解了,既节约土地资源,也保护了环境。综上所述,油水分离器的环境保护效益以及在食品安全领域里的辅助监督效益是显而易见的。

废弃食用油回收处置的第二环节即是废油的综合处理与利用。目前的收油企业大多是私 人承包工程队性质,并无合法正规的注册手续,收油量与流向均无明确的备案,这使得"地 沟油"这类放错了位置的资源几乎没有得到利用,只是成为了非法作坊谋取利益的工具,可 以讲目前绝大多数"地沟油"无有益社会效益。

如果将上文提到的上海市每天产生的 60 多吨"地沟油"净油都分给类似于上海中器和上海绿铭这样技术水平的企业进行生物柴油提炼,则产生的社会综合效益必然是巨大的。仅就经济效益来讲,上海市 2012 年 5 月份的废弃油脂指导价为 4980 元每吨,如此计算,上海每天废弃油脂可产生的经济效益大约为 30 万元。而目前的现状是餐饮企业免费将地沟油提供给收运企业,而收运企业却是卖给末端处置企业的。所以经济上的巨大效益即可作为引导"地沟油"合理回收处置的有力杠杆。

从环境保护的效益分析看来,目前的现状是整顿收地沟油的公司,按照新的规定,重新考核招标,18家有资质合法的收购地沟油的公司,2家处置公司(两家上海市05年通过招标组织建设的生物柴油厂)。公司运营现状:私人投资多、国有厂少、面临收油难的问题、几年来大多倒闭。这2个处理厂由于上海市政府的辅助,才得以维持。但是由于收不到油,也一直亏损,从去年开始有所好转,去年一年收了5000多吨,这与上海市21900吨的年"地沟油"产生量之间还有巨大的差距,这一正规处理与产油量之间的巨大缺口在政府正确导向(生物柴油生产企业经费直补)下必将成为"地沟油"正规处置行业发展的巨大推手。

纵观全中国,据《学习时报》9月初援引调查机构的数据称,每年有450万吨"地沟油",是仅次于美国的第二大"地沟油"储备国,如果全国均能有效上海市废弃食用油回收处置流程的整体构想,那么所形成的综合社会效益更是巨大得难以估量,可以说仅仅是"地沟油"合理处置就能引起环保、经济、食品卫生、可持续发展理念等诸多社会要素的全面提升与技术管理创新实践的发展进步。

### 10. 参考文献

- 1.《地沟油制备生物柴油》 李为民,姚建,杨洪丽江苏工业学院化工系(常州213164)
- 2.《地沟油的利用现状及对策分析》 周扬 郑州大学水利与环境学院
- 3.《地沟油制备生物柴油的研究进展》 岳金方,左春丽,黄琴(扬州工业职业技术学院,江苏扬州225127)
- 4.《地沟油制备生物柴油的研究现状》 李琛(陕西理工学院化学与环境科学学院,陕西汉中723001)
- 5.《利用地沟油制备生物柴油技术的研究》 孔永平1,郑冀鲁2(1.郑州亚星能源科技有限公司,河南郑州450008; 2.郑州大学,河南郑州450052)
- 6.《我国地沟油现状及整治对策分析》 娄丽蓉 上海市浦东新区卫生局卫生监督所,200129

#### 2012(7)

- 7.韩德奇——石油化工技术经济第 18 卷《生物柴油的现状与发展前景》
- 8.闵恩泽——第19卷第7P8期2007年8月《近年生物柴油产业的发展-特色、困境和对策》
- 9.吴伟光——第25卷第3期2009年3月《生物柴油发展现状、影响与展望》
- 10.朱建良——第18卷第1期2004年1月《国内外生物柴油研究生产现状及发展趋势》
- 11.百度百科——能源危机, 2012.9
- 12.姚志龙等.废弃食用油脂的危害与资源化利用.天然气工业,2010,30(5):123-128.

#### 新闻链接:

- [1] http://www.tech-food.com/news/2011-9-14/n0609110.htm
- [2] http://www.carcu.org/html/guonawaixingyedongtai/20120926/9776.html
- [3] http://lhsr.sh.gov.cn/Front/Index4?par1=1531&par2=38
- [4] http://www.cnfdn.com/shipinkeji/1190\_40405.html
- [5] http://shanghai.xinmin.cn/msrx/2012/07/26/15650711.html
- [6] http://www.cnfdn.com/shipinkeji/1190 37096.html
- [7] http://finance.eastday.com/consumption/m5/20120710/u1a6691581.html
- [8] http://lhsr.sh.gov.cn/Front/Index4?par1=1666&par2=38
- [9] http://blog.sina.com.cn/s/blog 700d880b0100nubv.html
- [10] http://www.cnfdn.com/shipinkeji/1190 33630.html
- [11] http://www.cnfdn.com/shipinkeji/1190 44662.html
- [12] http://news.solidwaste.com.cn/view/id 41336
- [13] http://www.dfdaily.com/html/113/2012/9/12/860216.shtml
- [14] http://news.china.com.cn/live/2012-09/19/content 16273755.htm
- [15] http://shipin.people.com.cn/GB/16806310.html
- [16] http://lhsr.shyp.gov.cn/
- [17] http://www.foodmate.net/law/shanghai/174609.html
- [18] http://www.foodmate.net/law/shanghai/168740.html
- [19] http://finance.huanqiu.com/roll/2011-08/1936396.html
- [20] http://www.lvsecn.org/html/EnvironmentProtect/huanjingfangzhi/2011/0914/25170.html
- [21] http://www.carcu.org/html/guonawaixingyedongtai/20120925/9760.html
- [22] http://discovery.163.com/special/usedcookingoil/