

添加剂对堆肥过程中挥发性有机物(VOCs)的减排效果

李新荣, 田壮, 杨金凤, 郭旋, 杜连凤, 王悦, 成卫民

引用本文:

李新荣, 田壮, 杨金凤, 郭旋, 杜连凤, 王悦, 成卫民. 添加剂对堆肥过程中挥发性有机物(VOCs)的减排效果[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(5): 1171-1179.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0561>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

工厂化条件下外源添加剂对猪粪堆肥过程中 NH_3 和 H_2S 的减排效果

宋修超, 郭德杰, 成卫民, 罗佳, 徐烨红, 王光飞, 刘新红, 马艳

农业环境科学学报. 2021, 40(9): 2014-2020 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0221>

腐熟堆肥回流对猪粪堆肥含硫臭气排放的影响

杨佳, 李国学, 马若男, 王国英, 袁京

农业环境科学学报. 2021, 40(11): 2456-2464 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0859>

Fe_2O_3 对鸡粪堆肥过程中含硫臭气排放的影响

陈文旭, 李国学, 马若男, 刘燕, 袁京

农业环境科学学报. 2021, 40(11): 2465-2471 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0857>

含硫添加剂对猪粪堆肥过程甲烷与臭气排放的影响

闫召伟, 杨菲宇, 高兴祖, 陈杰, 李施雨, 李国学, 罗文海

农业环境科学学报. 2021, 40(11): 2448-2455 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0980>

双氰胺和氢醌添加对堆肥温室气体排放的影响

杨燕, 尹子铭, 袁京, 罗一鸣, 李国学

农业环境科学学报. 2021, 40(11): 2439-2447 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0955>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李新荣, 田壮, 杨金凤, 等. 添加剂对堆肥过程中挥发性有机物(VOCs)的减排效果[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(5): 1171–1179.

LI X R, TIAN Z, YANG J F, et al. Emission reduction of volatile organic compounds (VOCs) in composting using additives[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2024, 43(5): 1171–1179.



开放科学 OSID

添加剂对堆肥过程中挥发性有机物(VOCs)的减排效果

李新荣¹, 田壮¹, 杨金凤¹, 郭旋¹, 杜连凤¹, 王悦^{2*}, 成卫民³

(1. 北京市农林科学院植物营养与资源环境研究所, 北京 100097; 2. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081; 3. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘要:为明确添加剂对堆肥挥发性有机物(Volatile organic compounds, VOCs)排放的减排效果和影响因素,通过文献筛选出吸附类添加剂(活性炭和沸石)与有机酸类添加剂(柠檬酸和草酸)开展实验研究。在鸡粪-玉米秸秆堆肥实验中,设置5个处理,分别为对照(CK)、添加活性炭、添加沸石、添加柠檬酸和添加草酸处理。研究对象包括115种VOCs、三甲胺和6种含硫有机挥发气体(二甲硫醚、二甲基二硫醚、二甲基三硫醚、甲硫醇、乙硫醇、乙硫醚)。结果表明:在28 d的好氧发酵中,所有处理均达到50℃并维持7 d,满足无害化标准。检出110种VOCs、三甲胺和3种含硫有机挥发气体(二甲硫醚、二甲基二硫醚,二甲基三硫醚)。VOCs的排放集中在前9 d,在第3天时VOCs达到峰值。5个处理在堆肥第3天检测到的VOCs浓度范围为169.22~548.26 mg·m⁻³。4种添加剂对各类VOCs均有减排效果。在第3天,活性炭、沸石、柠檬酸和草酸对烷烃类的减排效率分别为79%、26%、77%和46%,对卤烃类的减排效率分别为96%、38%、93%和97%,对芳香烃类的减排效率分别为28%、11%、24%和53%。从堆肥第6天开始只有沸石对各类VOCs有减排效果,最高减排效率为30%。针对含硫有机挥发气体减排,减排效果依次是草酸>柠檬酸>沸石>活性炭。4种添加剂对含硫有机挥发气体均有减排效果,但是对三甲胺没有减排效果。综合堆肥前9 d VOCs的减排情况,4种添加剂中沸石对各类VOCs减排效果最好。堆肥过程中添加沸石有利于VOCs和其他气体的协同减排,并且对土壤和农作物不存在风险,所以沸石在堆肥工程中有广阔的应用前景。

关键词:堆肥;挥发性有机物(VOCs);含硫有机挥发性气体;添加剂;沸石

中图分类号:S141.4;X701 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2024)05-1171-09 doi:10.11654/jaes.2023-0561

Emission reduction of volatile organic compounds(VOCs) in composting using additives

LI Xinrong¹, TIAN Zhuang¹, YANG Jinfeng¹, GUO Xuan¹, DU Lianfeng¹, WANG Yue^{2*}, CHENG Weimin³

(1. Institute of Plant Nutrition, Resources and Environment, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China; 2. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 3. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

Abstract: In order to clarify the effect and influencing factors of additives on the reduction of volatile organic compounds (VOCs) emission from compost, adsorption additives (activated carbon and zeolite) and organic acid additives (citric acid and oxalic acid) were screened. In the composting experiment, five treatments were set up: control (CK), activated carbon, zeolite, citric acid, and oxalic acid. The research objects included 115 VOCs, trimethylamine, and six sulfur-containing organic volatile gases (dimethyl sulfide, dimethyl disulfide, dimethyl

收稿日期:2023-07-14 录用日期:2023-09-07

作者简介:李新荣(1975—),女,黑龙江哈尔滨人,博士,副研究员,主要从事污染物环境行为研究。E-mail: xr0955@sina.com

*通信作者:王悦 E-mail: yuewang2008@126.com

基金项目:北京市农林科学院资环所农业环境监测与污染防治团队促进项目(ZHS202303, YZS202203);北京市农林科学院创新能力建设专项项目(KJCX20200433);国家重点研发计划课题(2017YFD0800201, 2017YFD0800704);国家留学基金项目(201709110036)

Project supported: The Team Capability Improvement Project of Beijing Academy of the Institute of Plant Nutrition, Resources and Environment, Beijing Agriculture and Forestry Sciences (ZHS202303, YZS202203); Innovation Program of Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, China (KJCX20200433); National Key Research and Development Program of China (2017YFD0800201, 2017YFD0800704); China Scholarship Council (201709110036)

trisulfide, methanethiol, ethyl mercaptan, and ethyl sulfide). The emission reduction characteristics of VOCs and changes in physical and chemical parameters of four additives in the composting process were studied. The results showed that within 28 days of composting, all treatments reached 50 °C, and this temperature was maintained for 7 days, meeting the harmless standard. 110 VOCs, trimethylamine, and 3 sulfur-containing organic volatile gases (dimethyl sulfide, dimethyl disulfide, and dimethyl trisulfide) were detected. The emission of VOCs was concentrated in the first 9 days, with an emission peak on the third day. The concentration of VOCs in the five treatments ranged from 169.22 mg·m⁻³ to 548.26 mg·m⁻³. All four additives had emission reduction effects on various VOCs. On the third day, the emission reduction efficiencies of activated carbon, zeolite, citric acid, and oxalic acid for alkanes were 79%, 26%, 77%, and 46%, respectively; the emission reduction efficiencies for halogenated hydrocarbons were 96%, 38%, 93%, and 97%, respectively; the emission reduction efficiencies for aromatic hydrocarbons were 28%, 11%, 24%, and 53%, respectively. From the 6th day of composting, only zeolite had an emission reduction effect on various VOCs, and the highest emission reduction efficiency was 30%. For the reduction of sulfur-containing organic volatile gases, the order of reduction effect was oxalic acid > citric acid > zeolite > activated carbon. All four additives had an emission reduction effect on sulfur-containing volatile gas but had no effect on trimethylamine. Considering the emission reduction of VOCs in the first 9 days of composting, zeolite had the best emission reduction effect among the four additives. Zeolite in composting is beneficial for the synergistic emission reduction of VOCs and other gases and poses no risk to soil and crops; therefore, zeolite has broad application prospects in composting engineering.

Keywords: composting; volatile organic compounds (VOCs); sulfur-containing organic volatile compounds; additives; zeolite

堆肥是养殖场废弃物管理和资源循环利用的重要方式。堆肥过程常伴随着大量氨气(NH₃)、硫化氢(H₂S)等无机臭气组分以及挥发性有机物(VOCs)的产生^[1-3]。VOCs及含硫有机气体排放会导致环境恶臭^[4]。VOCs是在常温下沸点为50~260 °C的各种有机化合物,组分复杂且治理困难^[3]。目前对好氧发酵气体排放中研究较多的是NH₃和H₂S,而对VOCs和含硫有机气体的研究较少^[5-7]。含硫有机化合物主要来源于含硫氨基酸的厌氧降解,胺类是由氨基酸脱羧而成。VOCs虽然量少,但其是主要的大气污染物之一,在工业气体排放中研究较多,但在堆肥排放中研究并不多见^[8]。此外,前期研究结果显示,堆肥后硫损失19.6%~21.9%,但是含硫无机气体损失较小,仅占3%左右^[9],所以本研究对含硫有机气体组分进行了监测。

1995年,Eitzer^[5]首次提出好氧发酵中有较高浓度的VOCs排放。张朋月等^[10]设计猪粪、牛粪和鸡粪好氧发酵试验,对产生的VOCs进行了研究,结果发现不同畜禽粪便好氧发酵中排放的气体都有二甲基二硫醚、二甲基三硫醚和甲硫醚。堆肥过程中VOCs的释放浓度范围较宽,高可达14 000 mg·m⁻³,低则小于1 mg·m⁻³^[8]。对污泥堆肥产生的VOCs进行研究发现,VOCs组分的反应活性从高到低依次为烯烃类、含氧有机物类、芳香烃类和烷烃类,VOCs产生总量为34 mg·m⁻³^[3]。也有类似研究发现好氧堆肥可产生的VOCs总量为57.40~12 736.72 mg·m⁻³^[11]。

目前减少堆肥中恶臭气体排放的技术措施主要

有3种:一是改变堆肥理化参数,如通风、C/N、温度、含水率、pH值等^[12-13];二是增加添加剂来降低臭气排放^[14-15];三是功能膜覆盖以及专用设备除臭^[16]。3种方法中,增加添加剂具有成本低、易操作、效果明显等优点,但是添加剂对VOCs减排效果的相关研究很少。本研究希望所选择的添加剂在实现VOCs减排的同时,也能够实现氨以及其他恶臭气体的协同减排。通过文献查阅发现堆肥添加剂有鸟粪石结晶、明矾、过磷酸钙、磷石膏、磷酸、硫粉、凹凸棒石、活性炭、沸石、草酸、柠檬酸等。对比每种添加剂,发现吸附类添加剂中的活性炭、沸石具有稳定的NH₃减排作用,也有吸附臭气的效果。同时发现有机酸类添加剂中的草酸、柠檬酸有明显的NH₃减排效果且在堆肥厂家有实际应用。综合考虑文献数据、推广价值、成本、安全性以及气体协同减排,初步筛选出4种添加剂,分别为活性炭、沸石、柠檬酸和草酸^[6-7,17-18]。

本研究选择4种添加剂开展堆肥过程中VOCs减排实验,目的是筛选出1种或几种堆肥添加剂,用于堆肥过程VOCs的减排以及氨等其他恶臭气体的协同减排,同时研究在应用添加剂的前提下,堆肥是否能够达到无害化水平以及堆肥的养分状况,并进一步研究堆肥的理化性质变化对VOCs排放的影响,以及添加剂对VOCs减排的机理及效果。

1 材料与方法

1.1 堆肥实验材料

实验在北京市农林科学院进行。堆肥发酵原料

为鸡粪、玉米秸秆和菌糠。鸡粪为某蛋鸡场新鲜鸡粪;玉米秸秆为收获后20 d的鲜秸秆,预先将秸秆用粉碎机切割为2~3 cm小段;菌糠为未发酵的新鲜香菇菌糠。

4种添加剂为活性炭、沸石、柠檬酸和草酸。活性炭以椰壳为原材料;沸石为普通市售,过200目筛网;柠檬酸和草酸为普通工业级粉状,含量为95%。采用多次添加、均匀搅拌的方式加入。第3、12、22天翻堆,堆肥原料的基本性状见表1。

1.2 堆肥实验系统的构建与气体样品的采集

本实验采用密闭式强制通风好氧发酵工艺,将4种添加剂添加于初始堆体内,研究其对堆肥过程中VOCs排放的影响。设置5个处理:(1)空白对照(CK);(2)添加活性炭;(3)添加沸石;(4)添加柠檬酸;(5)添加草酸。每个处理设置2个重复。实验中用到的堆肥桶直径36 cm、高60 cm,实际容量为60 L,外部有5 cm保温层,底部有通风布气装置以及渗滤液收集口。调节物料C/N约15:1。每个处理鸡粪、玉米秸秆和菌糠的用量分别为10、5、1 kg。根据参考文献确定添加剂添加比例为堆肥原材料鲜质量的5%^[19-22],即0.8 kg。堆肥桶下方的进气口连接气泵和流量计,以控制气体的进入量;堆肥桶的出气口连接气管用于气体样品的采集和检测。实验过程中控制气体流量的一致性,尽可能保证气体检测和采集的准确性以及可对比性。采用气泵通风,用流量计控制通风流量,保证每个堆肥桶的进气流量值为 $3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ^[9],出气口通过特氟龙管路连接到在线式环境检测仪,并用3.2 L苏玛罐(用于采集存储VOCs气体的空气采样罐)收集气体样品。试验时间共计28 d。

用特氟龙管连接堆肥桶的上方采气口和苏玛罐的进气口收集气体。在监测过程中,先用仪器检测空气本底值的浓度,再依次连接试验的9个桶检测每个桶的气体浓度,包括115种VOCs及其他气体[三甲胺、6种含硫有机挥发性气体(二甲硫醚、二甲基二硫醚、二甲基三硫醚、甲硫醇、乙硫醇、乙硫醚)]。分别

在试验开始的第3、6、9、12天采集气体分析VOCs相应组分和浓度,第3、8、11天监测三甲胺和6种含硫有机挥发气体。

1.3 VOCs的测定与分析方法

VOCs组分与浓度分析采用US EPA-14方法,将苏玛罐采集的气体去除 O_2 、 N_2 、 CO_2 并富集后,进入气相色谱质谱联用仪(7890/5975 C)进行分析。色谱柱:美国安捷伦DB-624,60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 1.8 μm 。程序升温:初始温度-10 $^{\circ}\text{C}$,保持10 min,首先以 $3.0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到100 $^{\circ}\text{C}$,再以 $10.0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到220 $^{\circ}\text{C}$ 保持15 min。进样口温度为140 $^{\circ}\text{C}$,载气流速为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。离子源温度为250 $^{\circ}\text{C}$,扫描方式采用选择离子扫描(SIM)。

VOCs成分采用外标法进行定量分析。实验共使用了2种标气,即US EPA PAMS和US EPA TO-14。当气体进样量为400 mL时,方法的检出限为 $0.28\sim 7.50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。平行分析浓度为 $5\text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的混合标样10次。相对偏差小于15%。对加标量分别为2.5、5、20 $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的环境样品重复进行6次加标回收率测定,加标回收率分别为74.5%~104.3%、82.3%~105.7%、84.5%~105.6%。

2 结果与分析

2.1 堆肥过程中物料的理化指标变化

图1为堆肥中堆体和环境温度的变化。环境平均温度在18 $^{\circ}\text{C}$ 左右。CK、活性炭、沸石、柠檬酸、草酸处理组的温度达到50 $^{\circ}\text{C}$ 的时长分别为7、7、7、9、13 d,符合《畜禽粪便无害化处理技术规范》(GB/T 36195—2018)中密闭式堆肥保持发酵温度 $\geq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 不少于7 d的标准^[23]。柠檬酸、草酸处理组酸的添加有利于维持堆肥高温时间。

由图2a可知,5种堆肥桶内物料的pH在堆肥前期均为缓慢上升趋势,这是因为前期有机物的分解矿化产生大量的 NH_3 造成pH升高;草酸组和柠檬酸组初始pH较低,实验开始时pH呈现上升趋势,随着时间的延

表1 堆肥原料参数特性

Table 1 Parameters and characteristics of composting raw materials

原料 Material	全氮 Total nitrogen/%	全磷 Total phosphorus/%	全钾 Total potassium/%	全硫 Total sulfur/%	有机质 Organic matter/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	碳氮比 C/N ratio	含水率 Water content/%	pH
玉米秸秆 Corn stalk	1.02	0.35	1.60	0.48	715	34.53	68.50	5.93
鸡粪 Chicken manure	3.81	1.20	1.85	0.94	826	10.54	59.70	6.30
菌糠 Mushroom chaff	1.82	0.58	1.15	0.59	667	20.07	62.30	6.75

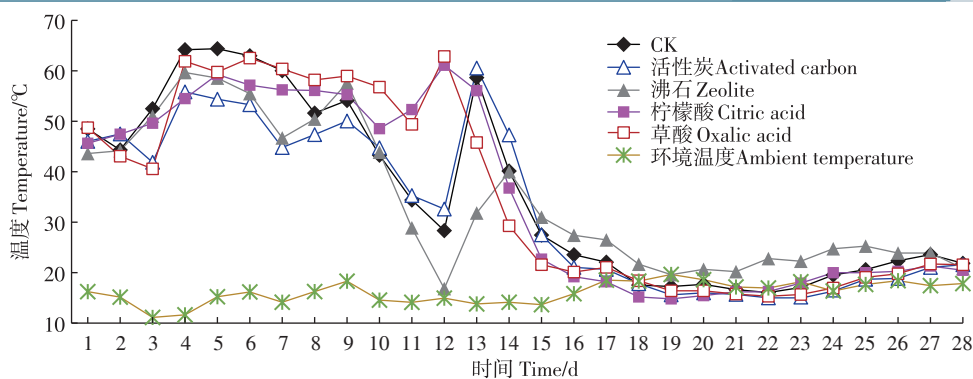


图1 堆肥过程中堆体和环境温度的变化

Figure 1 Temperature change of pile and surrounding air during composting

长pH增加缓慢甚至不再增加。

由图2b可知,5个处理C/N均有不同程度下降,这可能是由于堆肥过程中产生了大量的 CO_2 ,碳的损失超过氮导致C/N降低。图2c显示全氮含量在整个堆肥期间各处理均较稳定。图2d中,初期各处理的全硫含量均有所下降,因为堆肥含硫气体挥发主要集中在前10 d,而后期几乎不再排放,其他组分的消减导致了堆体内含硫物质的浓缩,因而11 d后全硫含量呈现上升趋势。

2.2 堆肥过程中 VOCs 的排放

实验共检测了VOCs 115种,包括42种烷烃类、28种卤烃类、23种芳香烃类、22种醇醛酮酯胺及其他物质(图3和表2),其中共检出VOCs 110种。CK、活性炭、沸石、草酸、柠檬酸5个处理在堆肥第3天检测到的VOCs质量浓度分别为745.82、169.22、402.18、153.18、548.26 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。堆肥前期会产生大量的VOCs,烷烃类、卤烃类和芳烃类的排放均集中在前9 d,后期VOCs排放呈下降趋势且浓度趋近于0。

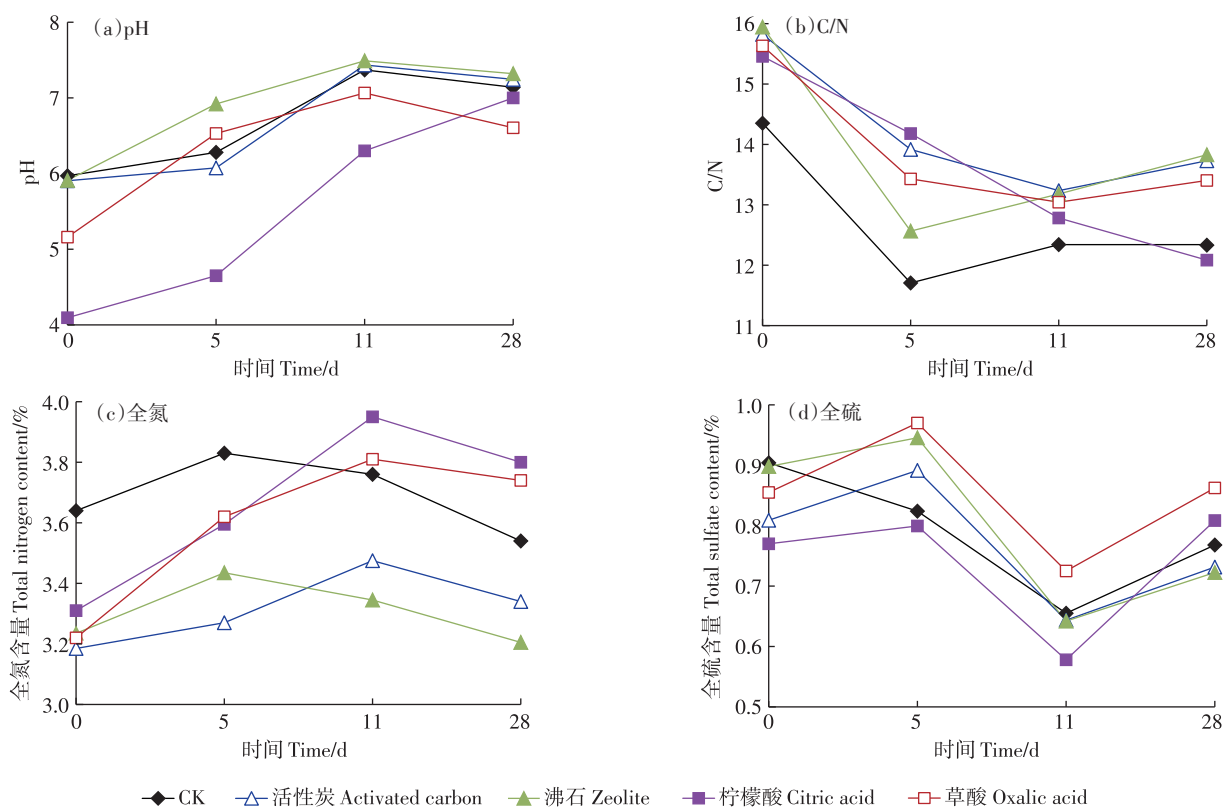


图2 不同处理堆体pH、C/N、全氮含量和全硫含量的变化

Figure 2 Changes of pH, C/N, total nitrogen content, and total sulfate content in different treatments during composting

表2 堆肥过程中检测的 VOCs 和含硫有机气体
Table 2 VOCs and sulfur containing organic gases detected in the composting

项目 Item	烷烃类 Alkanes	卤烃类 Alkyl halides	芳烃类 Aromatics	醇、醛、酮、酯、胺及其他物质 Alcohol, aldehyde, ketone, ester, amine and other substances	含硫有机气体 Sulfur containing organic odor
种类数 Kind	42	28	23	23	6
名称 Name	异丁烷、1-丁烯、1,3-丁二烯、正丁烷、乙烯、反-2-丁烯、乙炔、顺式-2-丁烯、乙烷、异戊烷、1-戊烯、正戊烷、异戊二烯、反式-2-戊烯、2,2-二甲基丁烷、丙烯、环戊烷、丙烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、1-己烯、正己烷、甲基环戊烷、2,4-二甲基戊烷、环己烷、2-甲基己烷、2,3-二甲基戊烷、3-甲基己烷、2,2,4-三甲基戊烷、正庚烷、甲基环己烷、2,3,4-三甲基戊烷、3-甲基庚烷、正辛烷、正壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、顺-2-戊烯、2,3-二甲基丁烷、1,4-二氧六环、2-甲基庚烷、1,1,2,3,4,4-六氯丁二烯*	二氟二氯甲烷、一氯甲烷、四氟二氯乙烷、氯乙烯、氯乙烷、一氟三氯甲烷、1,1-二氯乙烯、二氯甲烷、1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷、反-1,2-二氯乙烯、1,1-二氯乙烷、顺式-1,2-二氯乙烯、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、四氯化碳、1,2-二氯丙烷、一溴二氯甲烷、顺-1,3-二氯-1-丙烯、反-1,3-二氯-1-丙烯、1,1,2-三氯乙烷、二溴一氯甲烷、1,2-二溴乙烷、四氯乙烯、三溴甲烷、四氯乙烷、一溴甲烷*、三氯乙烯*	苯、甲苯、氯苯、乙苯、间对二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、正丙苯、间乙基甲苯、氯代甲苯、对二氯苯、间二氯苯、1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯、邻二氯苯、间二乙基苯、对二乙基苯、间甲基苯甲醛、1,2,4-三氯苯、萘、对乙基甲苯*、1,3,5-三甲苯*	丙烯醛、丙酮、丙醛、异丙醇、二硫化碳、甲基丙烯醛、甲基叔丁基醚、乙酸乙烯酯、丁醛、2-丁酮、乙酸乙酯、四氢呋喃、丁烯醛、四氯化碳、戊醛、甲基丙烯酸甲酯、4-甲基-2-戊酮、2-己酮、乙醛、苯甲醛、间甲基苯甲醛、己醛、三甲胺	二甲基二硫醚、甲硫醚、二甲基三硫醚、甲硫醇*、乙硫醇*、乙硫醚*

注:*为本次实验未检出。
Note: *indicate not detected in this experiment.

从图3可见,与CK对比,在堆肥第3天时,活性炭、沸石、柠檬酸和草酸对烷烃类的减排效率分别为79%、26%、77%、46%,对卤烃类的减排效率分别为96%、38%、93%、97%,对芳香烃类的减排效率分别为28%、11%、24%、53%,说明在堆肥前期4种添加剂均可在一定范围内减少VOCs的排放。从堆肥第5天开始每种添加剂对各类VOCs的减排效果有不同程度的下降。在第6天时,活性炭、沸石、柠檬酸和草酸对烷烃类的减排效率分别为-17%、11%、-2%、-79%;对卤烃类的减排效率分别为82%、30%、79%、-97%;对芳香烃类的减排效率分别为-22%、20%、-61%、-91%。即第6天时只有沸石对VOCs有减排效果,其中对卤烃类的减排效率最高。第9天和第12天时4种添加剂处理几乎均无减排效果。

2.3 堆肥过程中三甲胺和3种含硫有机挥发气体的排放

在堆肥的第3、8、13天检测了三甲胺和含硫有机挥发气体的排放情况(图4),3次检测中甲硫醇、乙硫醇、乙硫醚均未检出。实验中4种气体按排放浓度高低排序为二甲基二硫醚(483.44 mg·m⁻³)>甲硫醚(34.51 mg·m⁻³)>二甲基三硫醚(0.69 mg·m⁻³)>三甲胺(0.34 mg·m⁻³)。以浓度最高的二甲基二硫醚为例(图4c),在5组处理中,二甲基二硫醚峰值分别为CK(483.44 mg·m⁻³)>活性炭处理(291.95 mg·m⁻³)>沸石处理(214.80 mg·m⁻³)>柠檬酸处理(47.71 mg·m⁻³)>草

酸处理(43.99 mg·m⁻³)。

3种含硫有机挥发气体的变化情况如图4所示。甲硫醚、二甲基二硫醚、二甲基三硫醚表现出相似的变化趋势,峰值均出现在堆肥初期。排放主要集中在前10 d,第13天时几乎检测不到这3种气体。除活性炭处理外,其他处理(包括CK)三甲胺排放的峰值出现在第8天左右(图4a)。

与CK相比,活性炭、沸石、柠檬酸、草酸处理对甲硫醚的减排效果为7%、44%、83%、95%(图4b),对二甲基二硫醚的减排效果为40%、56%、90%、91%(图4c)。针对含硫有机气体减排,堆肥添加剂按减排效果排序依次是草酸>柠檬酸>沸石>活性炭。4种添加剂对含硫化合物均有减排效果,但是对三甲胺没有减排效果。

2.4 堆肥结束后物料理化指标的变化

堆肥结束时测定了全氮、全硫等理化指标,并采样进行了卫生学指标检测(表3)。根据固体畜禽粪便堆肥处理卫生学要求(粪大肠菌群数≤10⁵个·kg⁻¹,蛔虫卵死亡率≥95%)^[23],由表3可知各处理粪大肠菌群数、蛔虫卵死亡率均达到无害化要求。

3 讨论

3.1 理化指标变化对VOCs排放的影响

VOCs种类与气体量受处理季节、处理时间、处理

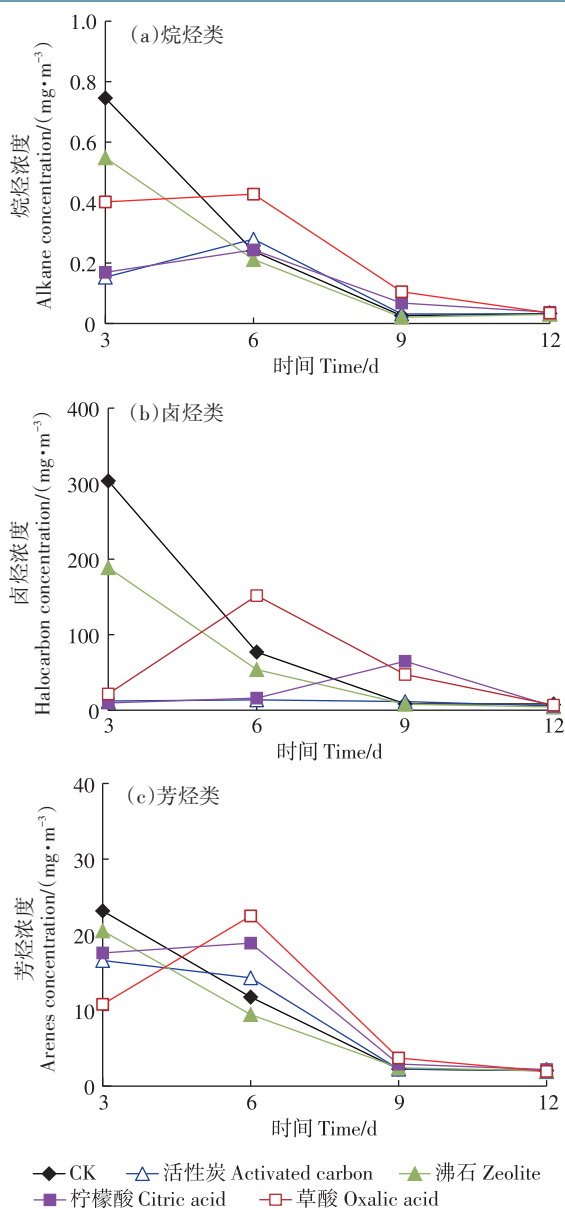


图3 堆肥过程中3类VOCs的排放浓度变化

Figure 3 Changes in emission concentration of three types of VOCs during composting

技术等因素影响较大^[11]。温度、通气是影响堆肥中VOCs释放的重要因素,温度升高可促使VOCs的产生和释放,适当通风可减少VOCs的挥发。本实验不考虑通风对VOCs排放的影响,通风设定为常数3 L·min⁻¹。

堆体温度和环境温度升高都影响堆肥VOCs的排放。有研究显示,VOCs释放量排序为夏季>春季>秋、冬两季^[8]。本实验进行期间,环境温度基本保持在18℃左右,VOCs排放高峰与堆肥升温过程基本保持一致,从堆肥第3天开始,堆体开始逐渐升温到50~60℃,此时VOCs排放量最高,随着堆肥温度的降低,

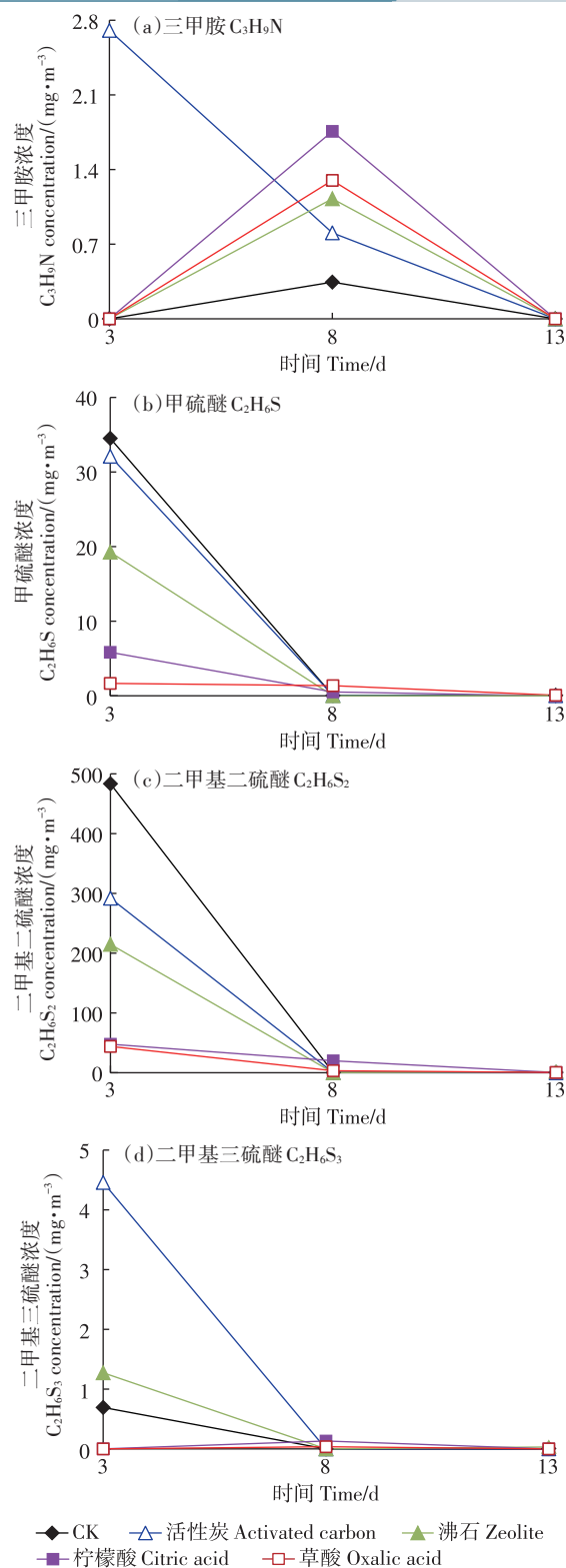


图4 堆肥过程中三甲胺和3种含硫有机挥发气体的排放

Figure 4 Emissions of C₃H₉N and three sulfur-containing organic volatile gases during composting

VOCs释放量明显减少。

在好氧发酵过程中,pH通常表现为先增高再降低

表3 堆肥结束后物料理化指标

Table 3 Basic physical and chemical characters of raw materials after composting

处理 Treatment	全氮 Total nitrogen/ (g·kg ⁻¹)	全硫 Total sulfur/%	有机质 Organic matter/ (g·kg ⁻¹)	碳氮比 C/N ratio	粪大肠菌群数/(个·g ⁻¹) Number of fecal coliforms/ (number·g ⁻¹)	蛔虫卵死亡率 Mortality rate of roundworm eggs/%
CK	35.41	0.77	436.50	12.33	< 3.0	100
活性炭 Activated carbon	33.40	0.73	458.42	13.73	23	100
沸石 Zeolite	32.13	0.72	435.61	13.83	< 3.0	100
柠檬酸 Citric acid	38.03	0.81	458.12	12.08	< 3.0	100
草酸 Oxalic acid	37.42	0.86	501.36	13.40	< 3.0	100

的趋势。本实验5个处理堆肥桶内物料的pH前期均为缓慢上升趋势,在第11天达到峰值7.0左右,然后逐渐降低。VOCs在pH从7.0下降时也基本结束排放。当堆肥物料的pH在6.7~9.0之间时,堆肥过程中产生的微生物具有较高的活性^[24]。赵占楠等^[31]认为pH为5时VOCs的排放能够显著减少,本研究pH基本高于5,不涉及这种情况。堆肥期间C/N下降,氮素基本保持恒定,推测碳损失超过氨挥发带来的氮损失,从而导致C/N降低,碳损失可能包括CO₂的损失以及VOCs的排放。

3.2 添加剂对VOCs减排的机理与效果

在微生物的作用下,堆肥过程中会产生和释放VOCs,并且大部分VOCs都是低水溶性,所以会引起一系列潜在的环境影响^[25]。大部分生物转化过程产生的VOCs来自有机物的不完全降解和厌氧反应。挥发性脂肪酸醇、醛、酮、酯均是由于有机物不完全降解所致,萜类化合物则多来源于废弃物原料^[10]。

本研究检测到VOCs气体110种,与Blazy等^[26]检测到的59种VOCs和沈玉君等^[27-28]研究猪粪堆肥检测到的31种VOCs有所区别。好氧发酵中VOCs的排放主要集中在好氧发酵前期。本研究中VOCs的排放集中在前9 d,在第3天时达到峰值,VOCs的排放规律与文献研究具有相似结论^[29-30]。

本实验检出三甲胺和3种含硫有机挥发气体(甲硫醚、二甲基二硫醚和二甲基三硫醚),与文献结果基本一致^[31]。4种添加剂对各类VOCs均有减排效果,其中沸石对VOCs的减排效果最好。沸石对烷烃类的减排效率为46%,对卤烃类的减排效率高达97%,对芳香烃类的减排效率为53%。堆肥后期只有沸石对各类VOCs有减排效果,且最高为30%。

从两类添加剂的减排机理分析,吸附类添加剂中的活性炭和沸石具有吸附性,即使在堆肥的高温高湿条件下也对VOCs有强大的吸附功能,且沸石吸附功能优于活性炭。将沸石用到堆肥中,对NH₃和VOCs

有协同减排效果^[19]。而且沸石是一种良好的土壤改良剂,堆肥中添加适量的沸石不会对土壤和植物产生不良影响。沸石还具有微量元素丰富、价格低廉等优点,因此在堆肥工程中有广阔的应用前景。

有机酸类添加剂具有较好的氮素损失控制效果,能够提高堆肥结束时全氮含量和氮素有效性。柠檬酸和草酸处理后全氮含量分别为38.03 g·kg⁻¹和37.42 g·kg⁻¹,均高于CK(35.41 g·kg⁻¹)(表3)。有机氮是堆肥原料中氮的主要形式,以蛋白质、氨基酸、氨基糖、多肽、核酸等多种分子形式存在。研究表明有机酸类添加剂能够显著提高堆体中氨基酸态氮和酰胺态氮含量,其在土壤中通过矿化形成的无机态氮易于被作物利用^[7]。柠檬酸、草酸处理较低的pH限制了微生物对有机碳的分解,使堆肥结束后堆体中有机碳含量增加。相对CK,有机酸类添加剂能提高堆体中全硫含量。堆体中碳、氮、硫含量增加间接起到VOCs的减排作用,对于微生物作用机理需要深入研究。

4 结论

各处理堆肥均达到无害化要求。堆肥过程中检测到110种VOCs,以及三甲胺和3种含硫有机挥发气体(二甲基二硫醚、甲硫醚、二甲基三硫醚)。VOCs的排放集中在前9 d,在第3天时VOCs达到峰值。CK、活性炭、沸石、草酸、柠檬酸处理在堆肥第3天检测到的VOCs质量浓度分别为745.82、169.22、402.18、153.18 mg·m⁻³和548.26 mg·m⁻³,所以对畜禽粪便可好氧堆肥的减排控制应重点关注发酵前期。

4种添加剂对各类VOCs均有减排效果。针对含硫有机挥发气体减排,堆肥添加剂按减排效果排序依次是草酸>柠檬酸>沸石>活性炭。4种添加剂对含硫有机挥发气体均有减排效果,但是对三甲胺没有减排效果。综合考虑堆肥过程中NH₃和VOCs的协同减排,4种添加剂中沸石对各类VOCs减排效果最好。

参考文献:

- [1] FUKUMOTO Y, OSADA T, HANAJIMA D, et al. Patterns and quantities of NH_3 , N_2O and CH_4 emissions during swine manure composting without forced aeration: effect of compost pile scale[J]. *Bioresource Technology*, 2003, 89(2): 109–114.
- [2] 王悦, 董红敏, 朱志平. 畜禽废弃物管理过程中碳氮气体排放及控制技术进展[J]. 中国农业科技导报, 2013, 15(5): 143–149. WANG Y, DONG H M, ZHU Z P. Research progress on C, N related gas emissions and mitigation technology in animal waste management [J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2013, 15(5): 143–149.
- [3] 赵占楠, 赵继红, 马闯, 等. 污泥堆肥过程中挥发性有机物(VOCs)的研究进展[J]. 环境工程, 2014, 32(11): 93–97. ZHAO Z N, ZHAO J H, MA C, et al. Research progress of volatile organic compounds (VOCs) generated in sewage sludge composting[J]. *Environmental Engineering*, 2014, 32(11): 93–97.
- [4] 臧冰, 李恕艳, 李国学. 风干预处理对堆肥腐熟度及臭气排放量的影响[J]. 农业工程学报, 2016, 32(增刊2): 247–253. ZANG B, LI S Y, LI G X. Effects of air-dry pretreatment on maturity and odors during composting of pig manure and corn stalks[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(Suppl 2): 247–253.
- [5] EITZER B D. Emissions of volatile organic chemicals from municipal solid waste composting facilities[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(4): 896–902.
- [6] 宋修超, 郭德杰, 成卫民, 等. 工厂化条件下外源添加剂对猪粪堆肥过程中 NH_3 和 H_2S 的减排效果[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(9): 2014–2020. SONG X C, GUO D J, CHENG W M, et al. Pilot-scale study on effects of exogenous additives on reducing NH_3 and H_2S emissions from pig manure compost[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(9): 2014–2020.
- [7] 薛文涛, 孙昊, 孙钦平, 等. 有机酸添加剂对低碳氮比条件堆肥氮素损失控制效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(5): 1086–1096. XUE W T, SUN H, SUN Q P, et al. Effects of organic acid additives on nitrogen loss in low C/N ratio during composting[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(5): 1086–1096.
- [8] 沈玉君, 高定, 陈同斌, 等. 堆肥过程中挥发性有机物的产生与释放[J]. 中国给水排水, 2011, 27(11): 101–108. SHEN Y J, GAO D, CHEN T B, et al. Production and emission of volatile organic compounds during composting[J]. *China Water & Wastewater*, 2011, 27(11): 101–108.
- [9] WANG Y, LIU S J, XUE W T, et al. The characteristics of carbon, nitrogen and sulfur transformation during cattle manure composting-based on different aeration strategies[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16: 3930.
- [10] 张朋月, 沈玉君, 刘树庆. 畜禽粪便好氧发酵过程中挥发性气体排放差异研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(7): 1378–1383. ZHANG P Y, SHEN Y J, LIU S Q. Volatile gas emissions from different types of animal manure during aerobic fermentation process[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(7): 1378–1383.
- [11] 乔子茹, 魏华伟, 马佳莹, 等. 餐厨垃圾生物处理过程中VOCs的产生与控制研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2020, 26(1): 210–216. QIAO Z R, WEI H W, MA J Y, et al. Review of the generation of volatile organic compounds during the bio-treatment process of food waste[J]. *Chinese Journal of Applied & Environmental Biology*, 2020, 26(1): 210–216.
- [12] 黄向东, 韩志英, 石德智, 等. 畜禽粪便堆肥过程中氮素的损失与控制[J]. 应用生态学报, 2010, 21(1): 247–254. HUANG X D, HAN Z Y, SHI D Z, et al. Nitrogen loss and its control during livestock manure composting[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2010, 21(1): 247–254.
- [13] 王友玲, 邱慧珍, PHILIP G, 等. 通风方式对牛粪堆肥氨气排放与氮素转化的影响[J]. 农业机械学报, 2020, 51(11): 313–320. WANG Y L, QIU H Z, PHILIP G, et al. Influence of ventilation modes on ammonia emission and nitrogen conversion in cattle manure composting[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2020, 51(11): 313–320.
- [14] 吴娟, 何胜洲, 李国学, 等. 添加过磷酸钙的猪粪堆肥污染气体减排工艺优化[J]. 农业机械学报, 2017, 48(5): 304–312. WU J, HE S Z, LI G X, et al. Technology mechanism of organic matter degradation mitigation and carbon, nitrogen transformation with superphosphate addition during pig manure composting[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2017, 48(5): 304–312.
- [15] CAO Y, WANG X, BAI Z, et al. Mitigation of ammonia, nitrous oxide and methane emissions during solid waste composting with different additives: a meta-analysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 235: 626–635.
- [16] 马双双, 孙晓曦, 韩鲁佳, 等. 功能膜覆盖好氧堆肥过程氨气减排性能研究[J]. 农业机械学报, 2017, 48(11): 349–354. MA S S, SUN X X, HAN L J, et al. Reduction of ammonia emission during membranecovered aerobic composting[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2017, 48(11): 349–354.
- [17] 李丹阳, 李恕艳, 李国学, 等. 添加剂对猪粪秸秆堆肥的氮素损失控制效果[J]. 农业工程学报, 2016, 32(增刊2): 260–267. LI D Y, LI S Y, LI G X, et al. Effects of additive on nitrogen loss during composting of pig manure and corn straw[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(Suppl 2): 260–267.
- [18] 谢胜禹, 余广伟, 潘兰佳, 等. 添加生物炭对猪粪好氧堆肥的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(6): 1365–1372. XIE S Y, YU G W, PAN L J, et al. Influence of biochar on the aerobic compost of pig manure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(6): 1365–1372.
- [19] 许俊香, 刘本生, 孙钦平, 等. 沸石添加剂对污泥堆肥过程中的氨挥发及相关因素的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2015, 32(1): 81–86. XU J X, LIU B S, SUN Q P, et al. Effects of zeolite addition on ammonia volatilization and influence factors in sludge composting [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2015, 32(1): 81–86.
- [20] 罗一鸣, 李国学, SCHUCHARDT F, 等. 过磷酸钙添加剂对猪粪堆肥温室气体和氨气减排的作用[J]. 农业工程学报, 2012, 28(22): 235–242. LUO Y M, LI G X, SCHUCHARDT F, et al. Effects of additive superphosphate on NH_3 , N_2O and CH_4 emissions during pig ma-

- nure composting[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2012, 28(22):235-242.
- [21] 顾沈怡, 钱锬, 詹永冰, 等. 不同添加剂对鸡粪堆肥中氨气和温室气体排放的影响[J]. *环境生态学*, 2023, 5(2):51-60. GU S Y, QIAN K, ZHAN Y B, et al. Effects of different additives on ammonia and greenhouse gas emissions from composting process of chicken manure[J]. *Environmental Ecology*, 2023, 5(2):51-60.
- [22] AWASTHI M K, DUAN Y, AWASTHI S K, et al. Effect of biochar and bacterial inoculum additions on cow dung composting[J]. *Biore-source Technology*, 2020, 297:122407.
- [23] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准管理委员会. 畜禽粪便无害化处理技术规范: GB/T 36195—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018. State Administration for Market Regulation, China National Standards Administration. Technical specification for sanitation treatment of livestock and poultry manure: GB/T 36195—2018[S]. Beijing: China Standards Publishing House, 2018.
- [24] BERNAL M P, ALBURQUERQUE J A, MORAL R. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review[J]. *Biore-source Technology*, 2009, 100(22):5444-5453.
- [25] SHEN Y, CHEN T B, DING G, et al. Online monitoring of volatile organic compound production and emission during sewage sludge composting[J]. *Biore-source Technology*, 2012, 123(4):463-470.
- [26] BLAZY V, DE GUARDIA A, BENOIST J C, et al. Odorous gaseous emissions as influence by process condition for the forced aeration composting of pig slaughterhouse sludge[J]. *Waste Management*, 2014, 34(7):1125-1138.
- [27] 沈玉君, 张朋月, 赵立欣, 等. 猪粪好氧发酵过程中挥发性有机物组分分析及致臭因子的确定[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(4):205-210. SHEN Y J, ZHANG P Y, ZHAO L X, et al. Component analysis of volatile organic compounds and determination of key odor in pig manure aerobic fermentation process[J]. *Transaction of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(4):205-210.
- [28] 沈玉君, 张朋月, 孟海波, 等. 通风方式对猪粪堆肥主要臭气物质控制的影响研究[J]. *农业工程学报*, 2019, 35(7):203-209. SHEN Y J, ZHANG P Y, MENG H B, et al. Effects of ventilation modes on control of main odor substances in pig manure composting[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2019, 35(7):203-209.
- [29] TURAN N G, AKDEMIR A, ERGUN O N. Emission of volatile organic compounds during composting of poultry litter[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2007, 184(1/2/3/4):177-182.
- [30] 刘文杰, 沈玉君, 孟海波, 等. 牛粪好氧发酵挥发性物质排放特征及恶臭物质分析[J]. *农业工程学报*, 2020, 36(22):222-230. LIU W J, SHEN Y J, MENG H B, et al. Emission characteristics of volatile matter and identification of odor substances during aerobic fermentation of cattle manure[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36(22):222-230.
- [31] 周谈龙, 尚斌, 董红敏, 等. 中试规模猪粪堆肥挥发性有机物排放特征[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(6):192-198. ZHOU T L, SHANG B, DONG H M, et al. Emission characteristics of volatile organic compounds during pilot swine manure composting[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2017, 33(6):192-198.

(责任编辑:李丹)