

畜禽粪便好氧发酵过程中挥发性气体排放差异研究

张朋月^{1,2,3}, 沈玉君^{2,3}, 刘树庆^{1*}

(1.河北农业大学资源与环境科学学院, 河北 保定 071000; 2.农业部规划设计研究院农村能源与环保研究所, 北京 100125; 3.农业部废弃物资源化利用重点实验室, 北京 100125)

摘要:为有针对性地控制与治理不同畜禽粪便好氧发酵中产生的挥发性气体,设计了猪粪、牛粪和鸡粪好氧发酵试验,对畜禽粪便好氧发酵中产生的挥发性有机物(VOCs)以及 NH_3 、 H_2S 等挥发性气体进行分析研究。实验结果表明:畜禽粪便好氧发酵中挥发性气体的排放主要集中在好氧发酵前期,不同粪便好氧发酵产生的 VOCs 均有所区别,猪粪产生 9 种 VOCs,牛粪产生 4 种 VOCs,鸡粪产生 8 种 VOCs;不同畜禽粪便好氧发酵中排放的主要 VOCs 均有二甲二硫、二甲三硫和甲硫醚,故在畜禽粪便好氧发酵中应针对这 3 种 VOCs 进行重点监控与治理。畜禽粪便好氧发酵中猪粪排放 H_2S 浓度最高,牛粪最低;鸡粪高浓度($>200 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$)排放 NH_3 持续时间最长,牛粪最短。

关键词: 畜禽粪便;好氧发酵;VOCs; NH_3 ; H_2S

中图分类号:X713 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)07-1378-06 doi:10.11654/jaes.2015.07.021

Volatile Gas Emissions from Different Types of Animal Manure During Aerobic Fermentation Process

ZHANG Peng-yue^{1,2,3}, SHEN Yu-jun^{2,3}, LIU Shu-qing^{1*}

(1. College of Resources and Environment Science, Agricultural University of Hebei, Baoding 071000, China; 2. Institute of Energy and Environmental Protection, Chinese Academy of Agricultural Engineering, Beijing 100125, China, 3. Key Laboratory of Energy Resource Utilization from Agriculture Waste, Ministry of Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Engineering, Beijing 100125, China)

Abstract: Understanding volatile gases emitted from different types of animal manure is critical for effectively controlling them during aerobic fermentation of livestock and poultry manure. An experiment with pig manure, chicken manure and cow dung was conducted to examine volatile organic compounds(VOCs), NH_3 , and H_2S produced during aerobic fermentation. The emissions of volatile gases occurred mainly at the earlier stage of aerobic fermentation. Different livestock and poultry manure produced different VOCs. The pig manure produced 9, the cow dung 4, and the chicken manure 8 kinds of VOCs. However, the major compounds of the VOCs included dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide and dimethyl sulfide, indicating the importance of monitoring and managing these three VOCs. The emissions of H_2S were the highest from the pig manure, but the lowest from the cow dung. The emissions of NH_3 lasted the longest time from the chicken manure, whereas the shortest from the cow dung.

Keywords: livestock and poultry dung; aerobic fermentation; VOCs; NH_3 ; H_2S

畜禽粪便好氧发酵中由于微生物的降解会产生大量的挥发性气体,这些气体一般是发酵过程中恶臭的主要来源,其主要成分为氨和硫化氢,此外还有少量挥发性有机物(VOCs)^[1],VOCs 虽然量少,但其对人体健康的影响却不容忽视。目前对好氧发酵中挥发性

气体研究最多的主要为氨气和硫化氢,对 VOCs 的研究较少。1995 年,Eitzer^[2]首次提出好氧发酵中具有较高浓度的 VOCs 排放,其后 Komilis 等^[3]的研究表明不同有机废弃物好氧发酵过程中产生的 VOCs 均有所不同。目前,对有机废物好氧发酵产生 VOCs 的研究多集中于污泥^[4]、生活垃圾^[5-6]和厨余垃圾^[7],对畜禽粪便等大宗农业废弃物好氧发酵所产生的 VOCs 研究较少,对其产生的 VOCs 组分差异也尚未明确。因此,本文通过对猪粪、牛粪和鸡粪进行好氧发酵试验,明确畜禽粪便好氧发酵中产生 VOCs、 NH_3 和 H_2S 的差异,

收稿日期:2015-02-09

基金项目:国家自然科学基金;青年科学基金项目(41301634)

作者简介:张朋月(1989—),男,硕士研究生,从事畜禽粪便好氧发酵中挥发性气体的研究。E-mail:yue.zp@foxmail.com

* 通信作者:刘树庆 E-mail:liushuqing2002@163.com

为好氧发酵中挥发性气体的监测与有针对性的控制提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验在北京市大兴区青云店镇农业部规划设计研究院试验基地进行。供试猪粪、鸡粪、牛粪分别取自当地某养猪场、养鸡场、养牛场;玉米秸秆取自大兴区孝义营村周围农田,经粉碎机切割为 1 cm 左右的小段。供试材料的基本性状见表 1。

表 1 实验材料基本性状				
Table 1 Basic properties of experimental materials				
材料	C 含量%	N 含量%	C/N	含水率%
秸秆	42.43±0.21	0.79±0.13	53.71	10.37±0.32
猪粪	8.82±0.24	0.57±0.12	15.47	68.80±0.28
牛粪	16.36±0.31	1.63±0.15	10.04	77±0.22
鸡粪	8.41±0.32	0.45±0.11	18.69	80±0.31

1.2 试验方法

本试验采用密闭式强制通风好氧发酵工艺进行研究。试验设置三个处理,分别为:(1)猪粪+秸秆;(2)牛粪+秸秆;(3)鸡粪+秸秆。

调节物料 C/N 为 25:1 左右,含水率为 65%~70%,混合均匀,启动好氧发酵,发酵试验在 55 L 发酵装置中进行(图 1),强制通风,每隔 30 min 进行鼓风曝气 30 min,通风量为 0.2 m³·min⁻¹·m⁻³,发酵周期为 30 d 左右,分别在第 14、21、28 d 翻堆。不同原料好氧发酵过程中,均在高温期(高于 55 ℃)的第 1 d,在装置的出气口采集气体样品,O₂、TVOCs、H₂S 和 NH₃ 于曝气后 20~25 min 内完成数据采集。GC-MS 测定不同原料好氧发酵过程中产生的 VOCs 组分。在好氧发酵第 0、1、4、8、12、19、26、31 d 采集气体样品,分别测定 TVOCs 浓度及 NH₃ 和 H₂S 浓度。

1.3 分析方法

采用 PT100 探头连续监测记录好氧发酵中温度变化;TVOCs、NH₃、H₂S 和 O₂ 浓度利用复合气体测试仪采用泵吸式测量方式每隔 30 s 实时监测,其中 TVOCs 监测量程为 2000 μL·L⁻¹,NH₃ 和 H₂S 监测量程为 200 μL·L⁻¹。

VOCs 委托中日友好环境保护中心通过 GC-MS 进行分析。采用分流方式进样,分流比为 5:1,进样口温度 220 ℃,传输温度 240 ℃,柱前压 138.6 kPa(20.1 psi),柱流量 1.5 mL·min⁻¹,色谱柱 DB-624 60 m×0.32

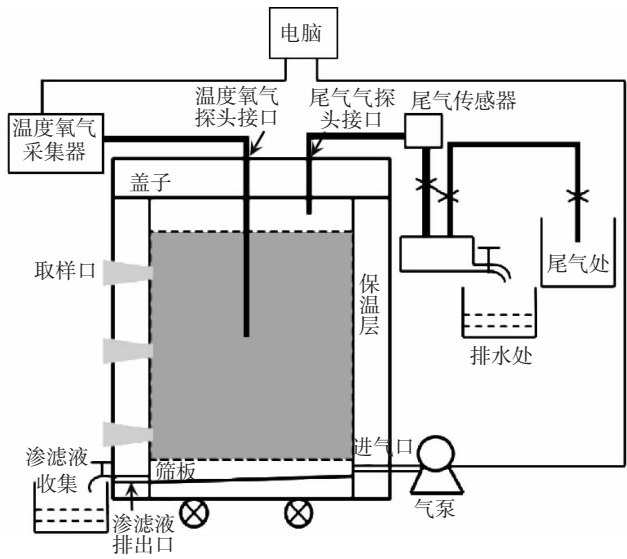


图 1 好氧发酵装置示意图
Figure 1 Schematic diagram of aerobic fermentation device

mm×1.8 μm,进样量 2.0 μL,程序升温 40 ℃保持 10 min-5 ℃·min⁻¹升温至 100 ℃并保持 5 min-10 ℃·min⁻¹升温至 150 ℃并保持 5 min-20 ℃·min⁻¹升温至 240 ℃并保持 5 min,离子源温度 200 ℃,倍增器电压 1358 V,扫描方式 sim。标准样品购于美国 AccuStandard,Inc。采样、富集以及分析样品依据 HJ 584—2010 环境空气苯系物的测定活性炭吸附/二硫化碳解析-气相色谱法和 HJ 645—2013 环境空气挥发性卤代烃的测定活性炭吸附/二硫化碳解析-气相色谱法进行测定,分析仪器型号为 CGMS-QP2010。

2 结果与分析

2.1 温度和氧气浓度变化

氧气浓度是表征好氧发酵中微生物活性的重要参数,温度是表征废弃物无害化的重要参数。研究表明,好氧发酵过程中产生的 VOCs 主要是由局部厌氧造成的有机物不完全降解所致^[4],畜禽粪便好氧发酵过程中氧气浓度的变化与 VOCs 的排放密切相关。图 2 为畜禽粪便好氧发酵中温度和氧气浓度变化。可以看出畜禽粪便好氧发酵中堆体温度呈现先升高再降低的趋势,氧气浓度呈现先下降后上升趋势。这主要是因为好氧发酵前期微生物大量繁殖,产生大量热能,消耗的氧气不断增多,使氧气浓度下降,当堆体中的有机物分解趋于稳定时,微生物活性逐渐下降,放热减少,氧气浓度回升。统计分析表明,猪粪好氧发酵中氧气浓度与温度呈极显著负相关($r=-0.837$, $P=0.010$),牛粪和鸡粪好氧发酵中氧气浓度与温度呈显

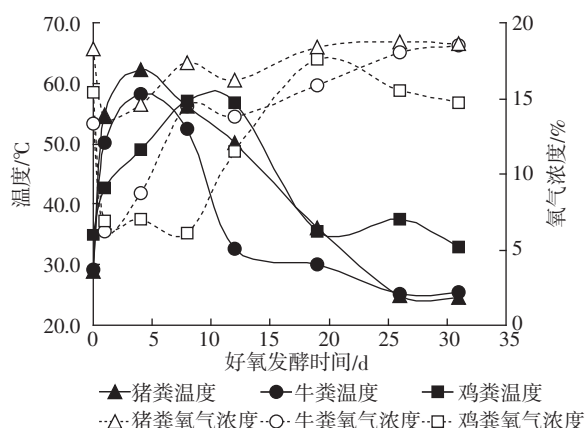


图2 畜禽粪便好氧发酵中温度和氧气浓度变化

Figure 2 Variation of temperature and oxygen concentrations in livestock and poultry manure during aerobic fermentation period

著负相关(牛粪: $r=-0.774$, $P=0.024$; 鸡粪: $r=-0.744$, $P=0.034$)。在猪粪、牛粪和鸡粪好氧发酵过程中,高温期($\geq 55^\circ\text{C}$)均维持在5 d以上,符合生活垃圾堆肥厂运行管理规范(DB 11/T 272—2005)。

2.2 畜禽粪便好氧发酵中 NH_3 和 H_2S 的变化

NH_3 和 H_2S 为好氧发酵中产生的最主要的挥发性气体,图3和图4分别为猪粪、牛粪和鸡粪好氧发酵中 H_2S 和 NH_3 的变化情况。

从图3可以看出,在猪粪和鸡粪好氧发酵过程中 H_2S 的排放主要集中在好氧发酵的前期,以猪粪排放的 H_2S 浓度最高,可达 $152.1 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$,随好氧发酵时间的增加,猪粪和鸡粪所排放的 H_2S 浓度急剧下降至 $10 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,直到好氧发酵结束;在牛粪好氧发酵过程中仅有较低浓度的 H_2S 排放,其最高排放浓度仅为 $1.6 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

从图4可以看出,在猪粪、牛粪和鸡粪好氧发酵

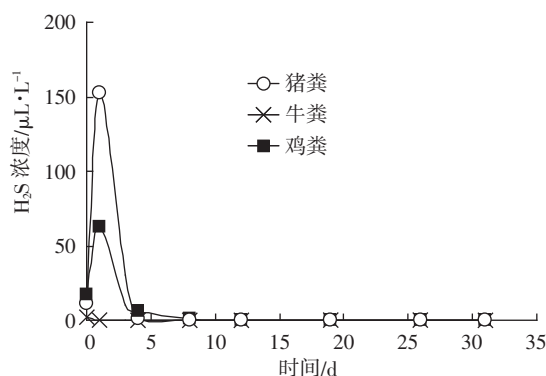


图3 畜禽粪便好氧发酵中 H_2S 的变化

Figure 3 Variation of hydrogen sulfide in livestock and poultry manure during aerobic fermentation period

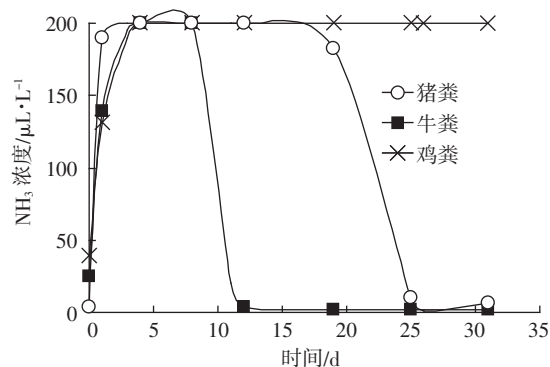


图4 畜禽粪便好氧发酵中 NH_3 的变化

Figure 4 Variation of ammonia in livestock and poultry manure during aerobic fermentation period

中 NH_3 的排放浓度在好氧发酵的开始急剧上升至 $200 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上,随着好氧发酵时间的增加,牛粪和猪粪分别在好氧发酵的中期和后期其 NH_3 的排放浓度逐渐降低至 $10 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,在鸡粪好氧发酵过程中 NH_3 的排放浓度始终维持在 $200 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上。

2.3 畜禽粪便好氧发酵中 TVOCs 的排放

图5为畜禽粪便好氧发酵过程中 TVOCs 排放趋势。可以看出猪粪和牛粪在好氧发酵前期具有较高的 VOCs 排放,且最高浓度超过 $2000 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$,随好氧发酵时间的增加,猪粪与牛粪好氧发酵所产生的 TVOCs 急剧下降,在好氧发酵后期趋于稳定,其排放浓度均不高于 $50 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 。鸡粪在好氧发酵过程中所排放的 TVOCs 最高浓度为 $234.3 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$,远低于猪粪和牛粪中所产生的 TVOCs。

2.4 畜禽粪便好氧发酵高温阶段所排放主要 VOCs 组分的差异

Turan 等^[8]的研究表明鸡粪好氧发酵中温度最高

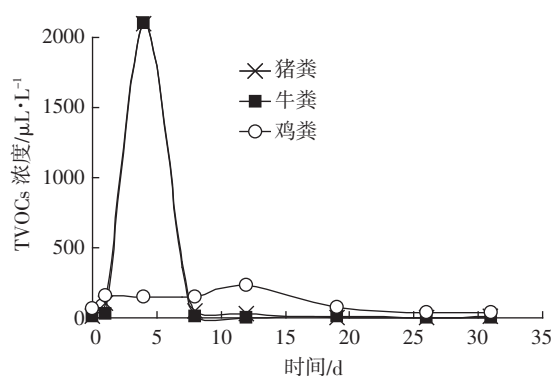


图5 畜禽粪便好氧发酵过程中 TVOCs 的变化

Figure 5 Schematic diagram of TVOCs change trend of livestock and poultry manure during aerobic fermentation process

时 VOCs 的排放量最大,同时沈玉君等^[4]的研究表明不同 VOCs 是由不同有机物厌氧降解产生的。高温期是好氧微生物最活跃的阶段,高温前期相对于高温后期待分解有机物种类更多,因而应针对好氧发酵过程中高温前期监测其排放的 VOCs 种类。图 6、图 7 和图 8 分别为猪粪、牛粪和鸡粪高温阶段所产生的 TVOCs 气相色谱图,可以看出不同畜禽粪便好氧发酵中产生的 VOCs 均有所差异。在本实验条件下,猪粪好氧发

酵中共检测出 9 种 VOCs,分别为乙醇、甲硫醚、丙酮、丙腈、2-丁酮、3-甲基-2-丁酮、2-戊酮、二甲二硫和二甲三硫,其中酮类 4 种,硫醇硫醚类 3 种,醇类 1 种,羧酸衍生物 1 种;牛粪中有 1,3-戊二烯、甲硫醚、二甲二硫和二甲三硫 4 种 VOCs,其中硫醇硫醚类 3 种,烯烃类 1 种;鸡粪中有 2-丁烯、甲硫醇、甲硫醚、2-丁酮、3-甲基-2-丁酮、2-戊酮、二甲二硫、二甲三硫 8 种 VOCs 的排放,其中硫醇硫醚类 4 种,酮类 3

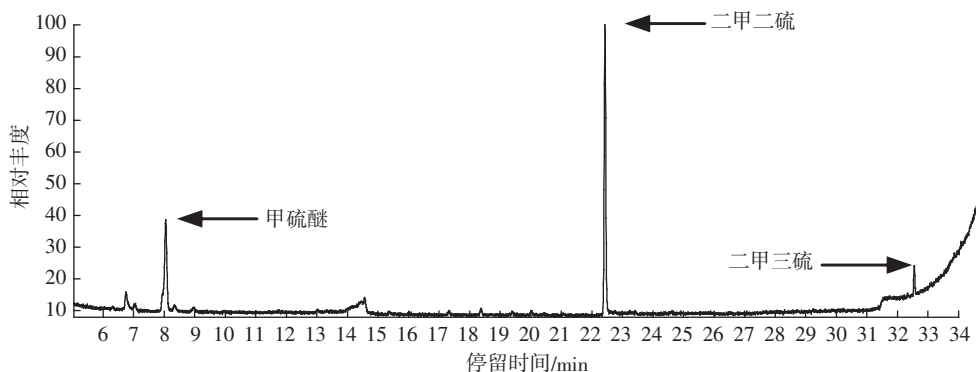


图 6 猪粪好氧发酵高温期 VOCs 排放 GC-MS 图谱

Figure 6 GC-MS spectrum of VOCs emitted from pig manure at high temperature stage of aerobic fermentation process

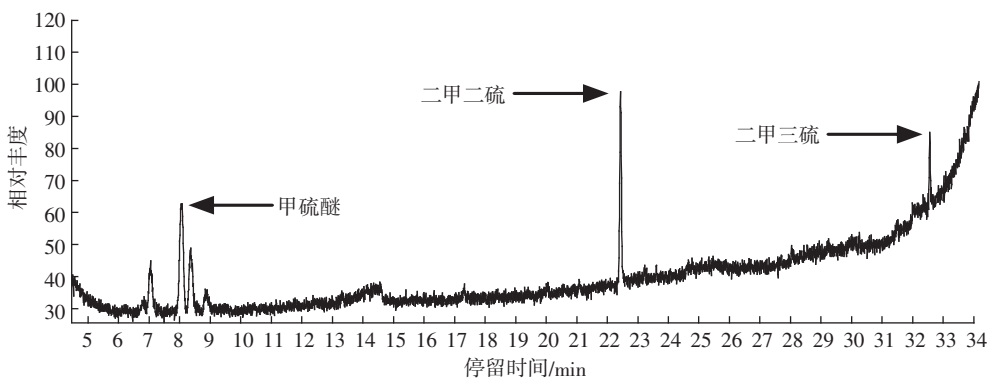


图 7 牛粪好氧发酵高温期 VOCs 排放 GC-MS 图谱

Figure 7 GC-MS spectrum of VOCs emitted from cow manure at high temperature stage of aerobic fermentation process

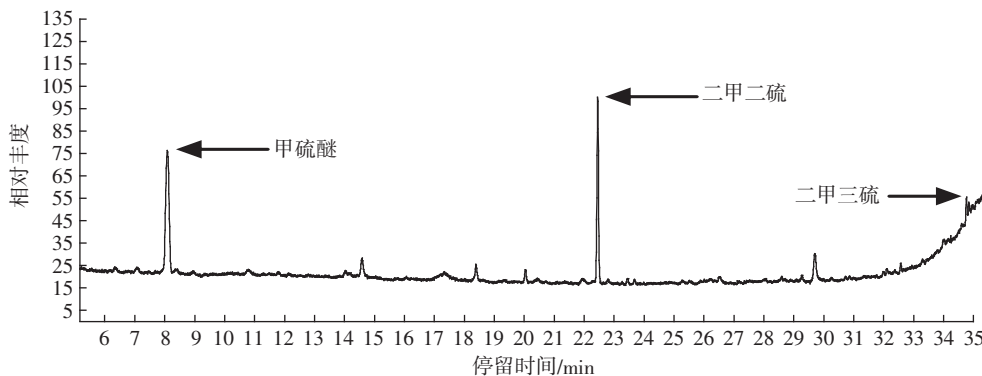


图 8 鸡粪好氧发酵高温期 VOCs 排放 GC-MS 图谱

Figure 8 GC-MS spectrum of VOCs emitted from chicken manure at high temperature stage of aerobic fermentation process

种, 烯烃 1 种。

此外还可以发现, 在猪粪、牛粪和鸡粪好氧发酵高温期均含有甲硫醚、二甲二硫和二甲三硫三种 VOCs, 硫醇硫醚类为畜禽粪便好氧发酵中排放的主要 VOCs 类别, 分别占猪粪、牛粪和鸡粪 VOCs 排放种类的 33%、75% 和 50%, 猪粪好氧发酵中排放的酮类占其所排放 VOCs 种类的 44%。

3 讨论

本实验重点研究了以猪粪、牛粪和鸡粪为代表的畜禽粪便好氧发酵中挥发性气体排放的差异。从好氧发酵阶段来看, 在猪粪、牛粪和鸡粪好氧发酵中 VOCs 的排放主要集中在好氧发酵的前期, 与 Turan 等^[8]研究的鸡粪好氧发酵 VOCs 排放情况基本一致。张红玉等^[6,9]亦证实生活垃圾和厨余垃圾好氧发酵的前期 VOCs 的排放远高于后期。同样污泥好氧发酵中 VOCs 产生和排放主要在其前期阶段^[10], H_2S 的排放也主要集中在好氧发酵的前期, 且以猪粪好氧发酵排放的浓度最高, 牛粪最低, 与仁顺荣等^[11]的研究结果基本一致。 NH_3 在好氧发酵前期排放量最高, 中期牛粪的 NH_3 排放浓度下降至 $10 \mu L \cdot L^{-1}$ 以下, 猪粪的 NH_3 排放浓度也在后期下降至 $10 \mu L \cdot L^{-1}$ 以下, 而鸡粪则持续高浓度排放 NH_3 。这表明, 畜禽粪便好氧发酵中 NH_3 的排放大部分集中在好氧发酵前期。综上, 好氧发酵中挥发性气体排放的高峰期主要在好氧发酵前期, 为控制好氧发酵过程中产生的挥发性气体, 应重点关注好氧发酵的前期阶段。

从不同粪便好氧发酵中排放的 VOCs 来看, 猪粪、牛粪和鸡粪所产生的 VOCs 均有所区别。从种类上看, 猪粪产生 9 种 VOCs, 牛粪产生 4 种, 鸡粪产生 8 种; 从产生的 VOCs 类别上看, 猪粪产生的主要为酮类和硫醇硫醚类, 牛粪为硫醇硫醚类, 鸡粪为硫醇硫醚类和酮类。

畜禽粪便好氧发酵所排放的 VOCs 亦有共性之处, 其排放的 VOCs 均包括甲硫醚、二甲二硫和二甲三硫, 与 Noble^[12]和 Hanajima^[13]等的研究结果一致。据此建议应以甲硫醚、二甲二硫和二甲三硫作为畜禽粪便好氧发酵过程 VOCs 的指示性物质来监测与控制 VOCs 的排放。

好氧发酵中产生的 H_2S 主要来源于蛋白质的分解, 据统计, 干猪粪中的粗蛋白在 11%~31% 之间, 干牛粪在 10%~20% 之间, 干鸡粪在 15%~30% 之间^[14]。总体来看畜禽粪便中粗蛋白的含量排序依次为猪

粪 $\approx$ 鸡粪 $>$ 牛粪。本实验中 H_2S 的排放量为猪粪 $>$ 鸡粪 $>$ 牛粪, 符合物质转化规律。 NH_3 的产生主要是来源于原料中有机质矿化成简单的蛋白质, 并产出 NH_3 , 一般认为, 含氮物质含量高、C/N 低的有机质材料容易被分解^[11]。本研究中牛粪 C/N $<$ 猪粪 C/N $<$ 鸡粪 C/N, 实验中高浓度 NH_3 ($>200 \mu L \cdot L^{-1}$) 排放的持续时间亦满足牛粪 $<$ 猪粪 $<$ 鸡粪的排序。由于实验仪器的限制, 本研究未能测得 NH_3 的最大浓度, 但依据仁顺荣等^[11]和董春欣等^[15]的研究结果可以看出, 畜禽粪便好氧发酵中 NH_3 的排放量依次为牛粪 $<$ 猪粪 $<$ 鸡粪。

4 结论

(1) 猪粪、牛粪和鸡粪好氧发酵中均检测到挥发性气体的排放, 猪粪中检出 11 种, 牛粪中检出 6 种, 鸡粪中检出 10 种。

(2) 猪粪、牛粪和鸡粪好氧发酵中检测出 NH_3 、 H_2S 、甲硫醚、二甲二硫和二甲三硫 5 种共有挥发性气体。

(3) 猪粪、牛粪和鸡粪好氧发酵中挥发性气体的排放主要集中在好氧发酵的前期阶段, 故应重点在畜禽粪便好氧发酵的前期阶段对挥发性气体进行监测与控制。

参考文献:

- [1] Anfruns A, Martin M J, Montes-Morán M A. Removal of odorous VOCs using sludge-based adsorbents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(3): 1022–1031.
- [2] Eitzer B D. Emissions of volatile organic chemicals from municipal solid waste composting facilities[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(4): 896–902.
- [3] Komilis D P, Ham R K, Park J K. Emission of volatile organic compounds during composting of municipal solid wastes[J]. *Water Research*, 2004, 38(7): 1707–1714.
- [4] 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 Yu-jun, GAO Ding, CHEN Tong-bin, et al. Production and emission of volatile organic compounds during composting[J]. *China Water & Wastewater*, 2011, 27(11): 101–108.
- [5] Delgado-Rodríguez M, Ruiz-Montoya M, Giraldez I, et al. Effect of aeration rate and moisture content on the emissions of selected VOCs during municipal solid waste composting[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2012, 14(4): 371–378.
- [6] 张红玉, 李国学, 杨青原. 生活垃圾堆肥过程中恶臭物质分析[J]. 农业工程学报, 2013, 29(9): 192–199.
ZHANG Hong-yu, LI Guo-xue, YANG Qing-yuan. Odor pollutants analyzing during municipal solid waste (MSW) composting[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2013, 29(9): 192–199.

- [7] 张红玉, 路 鹏, 李国学, 等. 秸秆对厨余垃圾堆肥臭气和渗滤液减排的影响[J]. 农业工程学报, 2011, 27(9):248-254.
ZHANG Hong-yu, LU Peng, LI Guo-xue, et al. Effect of corn stalks addition on odors and leachate reduction during kitchen waste composting[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2011, 27(9):248-254.
- [8] 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(1-4):177-182.
- [9] 张红玉, 邹克华, 杨金兵, 等. 厨余垃圾堆肥过程中恶臭物质分析[J]. 环境科学, 2012, 33(8):2563-2568.
ZHANG Hong-yu, ZOU Ke-hua, YANG Jin-bing, et al. Analysis of odor pollutants in kitchen waste composting[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(8):2563-2568.
- [10] Shen Y, Chen T B, Gao D, et al. Online monitoring of volatile organic compound production and emission during sewage sludge composting[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 123:463-470.
- [11] 任顺荣, 院多本华夫, 前川孝昭. 畜禽废弃物高温好氧堆腐过程中气体产生与变化[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(2):355-358.
REN Shun-rong, Intabon K, Maekawa T. The gas generation and transformation in the process of high temperature aerobic composting for animal waste[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(2):355-358.
- [12] Noble R, Hobbs P J, Dobrovin-Pennington A, et al. Olfactory response to mushroom composting emissions as a function of chemical concentration[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30(3):760-767.
- [13] Hanajima D, Kuroda K, Morishita K, et al. Key odor components responsible for the impact on olfactory sense during swine feces composting[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(7):2306-2310.
- [14] 韩素芹. 动物粪便饲料加工技术[J]. 畜牧与兽医, 2005, 37(4):61-62.
HAN Su-qin. Animal waste feed processing technology[J]. *Animal Husbandry & Veterinary Medicine*, 2005, 37(4):61-62.
- [15] 董春欣, 王玉军. 鸡粪堆肥过程中的挥发性气体控制效果分析[J]. 吉林农业大学学报, 2014, 36(6):680-684.
DONG Chun-xin, WANG Yu-jun. Analysis of the control effect of volatile gas during chicken manure composting[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2014, 36(6):680-684.