

李亚苹, 谭鹤群, 黄忠浩. 基于碳氮损失和恶臭排放的病死猪辅热好氧发酵工艺参数优化[J]. 华中农业大学学报, 2022, 41(4): 105-114.
DOI: 10.13300/j.cnki.hnlkxb.2022.04.014

基于碳氮损失和恶臭排放的病死猪 辅热好氧发酵工艺参数优化

李亚苹¹, 谭鹤群^{1,2}, 黄忠浩¹

1. 华中农业大学工学院/农业农村部长江中下游农业装备重点实验室, 武汉 430070;

2. 生猪健康养殖省部共建协同创新中心, 武汉 430070

摘要 为确定病死猪辅热好氧发酵的最佳工艺参数, 以病死猪为发酵原料, 木屑为辅料, 选取辅料配比、发酵温度和通风速率为试验因素, 以碳氮损失和总臭气强度为试验指标, 开展病死猪辅热好氧发酵正交试验, 分析尾气中的有机恶臭物质组分并测定其排放质量浓度, 同时测定尾气中氨气和二氧化碳质量浓度; 采用极差和贡献率分析方法分析辅料配比、发酵温度和通风速率3因素对碳氮损失和恶臭排放的影响。结果显示: 以木屑为辅料的病死猪辅热好氧发酵尾气中能准确定性和定量检测的共有18种恶臭物质: 芳香烃类12种、硫醇硫醚类3种、烷烃类1种、酚类1种、无机物1种, 其中对甲酚、甲硫醇、二甲基硫醚、二甲基二硫醚和氨气被认定是好氧发酵过程中恶臭气味的主要来源; 影响碳氮损失的因素依次为: 辅料配比>通风速率>温度, 影响总臭气强度的因素依次为: 温度>辅料配比>通风速率。综合考虑碳氮损失和总臭气强度, 病死猪辅热好氧发酵最佳工艺参数为: 辅料配比1:5.5, 发酵温度55℃, 通风速率14 L/(L·min)。

关键词 病死猪; 辅热好氧发酵; 参数优化; 恶臭物质; 碳氮损失; 无害化处理

中图分类号 TQ920.6 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2022)04-0105-10

辅热好氧发酵能快速将病死猪处理成粉状物料^[1], 减量化与无害化效果好, 发酵温度高于50℃能有效杀灭病原菌^[2], 但在病死猪资源化利用的过程中存在养分流失以及环境污染的情况。发酵过程中的养分流失主要指碳元素和氮元素的损失, CO₂-C是碳损失的主要途径^[3], NH₃-N是氮损失的主要途径^[4]。二氧化碳和氨气的过多排放不仅造成发酵产品养分的损失, 降低发酵产品的品质, 还会导致温室效应; 氨气还会污染大气、危害人畜健康、腐蚀设备以及带来酸雨危害和水体富营养化^[5-6], 发酵过程中产生的其他恶臭气体对环境 and 人体健康的影响也不容忽视^[7]。

辅料配比是影响辅热好氧发酵的一个重要因素, 不仅对调节堆体孔隙、含水率有显著的作用^[8-9], 还能调节堆肥C/N至微生物生长活动适宜的范围, 促进有机质降解^[10-11]。张晓旭等^[12]在厨余垃圾堆肥过程中, 发现添加适量的玉米秸秆对氨气和硫化氢

的减排起到明显的促进作用; 杨帆等^[9]在厨余垃圾堆肥过程中, 发现添加适宜比例的菌糠能实现氨气的减排。适宜的温度是好氧发酵的关键, 温度升高可促使挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)的挥发^[13], 温度过高导致微生物失活^[14]。通风状况决定发酵的好氧状态^[15], 堆体局部厌氧会抑制好氧微生物活性, 厌氧菌分解蛋白质进而产生大量含硫化合物^[16], 通风速率过大则会加快恶臭物质的挥发。Müller等^[17]研究表明, 在城市生活垃圾和植物垃圾发酵过程中持续通风效果优于间歇通风。沈玉君等^[18]研究表明, 在猪粪堆肥过程中通风速率为0.1 m³/(min·m³)时可以显著降低恶臭物质排放。

虽然传统堆肥碳氮比已有适宜范围, 但针对不同的发酵原料与辅料, 适宜的碳氮比会存在一定的差异。Ekland等^[19]认为, 通过向含氮量高物料中加入高含碳量的辅料以提高C/N, 并不能显著减少发酵过程中氮的损失, 其原因是微生物不能利用辅料

收稿日期: 2022-03-03

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(107/11041910103)

李亚苹, E-mail: 2019307110046@qq.com

通信作者: 谭鹤群, E-mail: thq@mail.hzau.edu.cn

中的碳,在发酵过程加入高碳物质并不是减少氮损失的有效方法,微生物可利用的碳和氮才是影响氨气释放的关键^[20],因此,通过碳氮比来调节病死猪辅热好氧发酵的辅料配比并不可行。

目前,关于好氧发酵影响因素的研究主要集中于生活垃圾^[9,12,17]和粪便^[18]等物料的无害化处理,而关于病死猪辅热好氧发酵影响因素的研究较少。本研究选用病死猪为原料,木屑为辅料,选取辅料配比、发酵温度和通风速率为试验因素,以碳氮损失和总臭气强度为评价指标,开展3因素3水平的病死猪辅热好氧发酵正交试验,确定病死猪辅热好氧发酵的最佳工艺参数组合,旨在为病死猪辅热好氧发酵技术的推广奠定基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料与设备

1)试验材料。病死猪为购自湖北省天门市某养猪场的死猪胎,在 -4°C 条件下冷冻备用;辅料木屑购自东莞市某农庄,粉碎后经孔径4.0 mm筛筛分,筛下物保留供试验使用;BM动物尸体发酵菌种购自河南省鹤壁市某生物科技有限公司,常温保存。对病死猪和木屑进行成分分析可知,病死猪的平均含水率约为75%,平均pH值约为6.24,在其干物质中,蛋白质平均含量约为39%,脂肪平均含量约为37%;木屑的平均含水率约为12.18%,平均pH值约为7.78,在其干物质中,蛋白质平均含量约为1.60%,脂肪平均含量约为1.15%,粗纤维平均含量约为54.67%,碳水化合物平均含量约为22.1%。

2)试验设备。(1)自制发酵罐:罐体总容积约为10 L,采用夹层水浴加热;配置XGB-550型号鼓风机(浙江今野机电有限公司,风机功率550 W,风量范围0~100 m³/h)用于提供好氧发酵所需的氧气;配置LZB-10型号气体转子流量计(南京顺来达测控设备有限公司,测量范围0.6~6.0 m³/h,精确度4%)用于对通风量进行监测和调节,水浴温度、搅拌轴转速等均通过控制箱设置和调节。(2)气体采样器:FCC-1500D型(江苏盐城天悦仪器仪表有限公司),量程0.1~1.5 L/min。(3)气体吸附管:C2-CAXX-5314型(英国玛珂思公司),内部填充Tenax TA和Sul-ficarb。(4)气质质联用仪:Agilent8890-7000D型(美国安捷伦公司),用于物质的定性和定量分析,具有气体和液体2种进样方式。气体进样配有单管热脱附仪(UNITY-xrTM),液体进样配有液体进样器。

(5)四合一气体检测仪:AP-S4-D型(深圳市安帕尔科技有限公司),用于检测发酵尾气中氨气(量程0~0.1 mL/L,分辨率 1×10^{-4} mL/L,精度1% FS)、二氧化碳(量程0~5 mL/L,分辨率 1×10^{-3} mL/L,精度1% FS)、硫化氢(量程0~0.1 mL/L,分辨率 1×10^{-4} mL/L,精度1% FS)、甲醛(量程0~0.1 mL/L,分辨率 1×10^{-5} mL/L,精度1% FS)。

1.2 试验设计

为探究辅料配比、发酵温度和通风速率对病死猪辅热好氧发酵效果的影响,选取L₉(3⁴)正交表开展正交试验。参考谭鹤群等^[1]的试验条件,试验处理如表1所示,木屑与死猪质量比(湿)设置为1:4、1:5.5和1:7,温度设置为55、60和65 $^{\circ}\text{C}$,通风速率设置为12、14和16 L/(L $\cdot$ min)。死猪胎质量控制在(1.2 $\pm$ 0.2) kg,BM菌种与病死猪的质量比(湿)为1:100,病死猪、辅料和菌种三者混合均匀,放入10 L发酵罐中搅拌、发酵。

表1 正交试验参数设计

Table 1 Orthogonal experimental parameter design

试验处理 Experimental treatment	辅料配比 Additives ratios	温度/ $^{\circ}\text{C}$ Temperature	通风速率/ (L/(L $\cdot$ min)) Ventilation rate
T1	1:4	55	12
T2	1:4	60	14
T3	1:4	65	16
T4	1:5.5	55	14
T5	1:5.5	60	16
T6	1:5.5	65	12
T7	1:7	55	16
T8	1:7	60	12
T9	1:7	65	14

1.3 发酵尾气采样

C2-CAXX-5314吸附管一端插入发酵罐排气口,一端接FCC-1500D型防爆大气采样器,在发酵后0、3、6、12、18、24、30、36、42、48、54、60、66、72 h采集气体,同一时间平行采集3个样品,采样流量100 mL/min,采样时间5 min,采样体积500 mL。

1.4 尾气成分分析

VOCs采用Agilent8890-7000D气质联用仪进行分析,进样方式为热脱附进样,热脱附、色谱和质谱条件^[21]如下:

1)热脱附条件。样品管解析温度300 $^{\circ}\text{C}$,解析时间5 min,冷阱低温 -30°C ,冷阱高温300 $^{\circ}\text{C}$;冷阱解析时间5 min;流路温度(热脱附-气相)120 $^{\circ}\text{C}$;分流比5:1。

2) 色谱条件。色谱柱 DB-sulfur SCD 60 m×0.32 mm×0.42 μm; 载气为高纯氮气(纯度≥99.999%); 流速(恒流模式) 1 mL/min; 升温程序为初始温度 35 °C 保持 3 min, 以 4 °C/min 的速率升到 170 °C, 保持 3 min, 再以 4 °C/min 的速率升到 210 °C, 保持 15 min。MSD 传输线温度: 220 °C。

3) 质谱条件。MSD 传输线温度: 220 °C; 质谱扫描模式为全扫描和选择离子扫描; EI 电离方式; 电子能量 70 eV; 离子源温度 230 °C。

分析前使用含 16 种 VOCs(苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、异丙苯、2-乙基甲苯、3-乙基甲苯、4-乙基甲苯、1,2,4-三甲基苯、1,3,5-三甲基苯、对甲酚、间甲酚、正己烷)的混合标准溶液(深圳市博林达科技有限公司)、硫醚类(二甲基硫醚、二甲基二硫醚)混合标准溶液(深圳市博林达科技有限公司)、甲硫醇(坛墨质检科技股份有限公司)绘制标准曲线。通过 NIST17 谱库检索、保留指数和保留时间筛选进行定性, 使用外标法定量。

氨气和二氧化碳采用手持式四合一检测仪(AP-S4-D)进行测定。

1.5 评价指标的选取与计算方法

辅热好氧发酵在实现有机废弃物资源化利用的同时也存在碳氮损失以及恶臭排放。

1) 碳氮损失。发酵过程中, 在 0~6 h 和 6~72 h 发酵阶段内分别以 3 h 和 6 h 为采样间隔, 根据进气口和出气口氨气和二氧化碳浓度、通风速率和发酵物料的初始质量, 计算单位初始物料的气体瞬时排放速率^[22], 单位质量初始物料氨气和二氧化碳的瞬时排放速率按式(1)计算:

$$ER_{i,j} = \frac{(EC_{i,j} - IC_{i,j}) \times Q_{air}}{m} \quad (1)$$

式(1)中 $ER_{i,j}$ 为第 i 次采样时单位质量初始物料排放第 j 种气体的瞬时排放速率($j=1,2$ 分别表示二氧化碳、氨气), $mg/(kg \cdot h)$; $EC_{i,j}$ 和 $IC_{i,j}$ 分别为第 i 次采样时发酵罐排气口和进气口处第 j 种气体的质量浓度, mg/m^3 ; Q_{air} 为发酵罐的通风速率, m^3/h ; m 为初始发酵物料的质量, kg 。

气体排放速率是一个以时间为变量的函数, 由于试验过程中采集的数据为离散数据, 得出的气体排放速率为各个采样点的瞬时排放速率, 因此, 取相邻 2 个采样点的瞬时排放速率构建线性插值函数, 作为这 2 个采样点对应时间段的气体排放速率, 以各时间段的线性插值函数构成的分段函数 $g_j(t)$ 作为发酵

过程中气体排放速率的近似解^[23], 单位质量初始物料氨气和二氧化碳的全程排放量计算如式(2)所示:

$$LA_j = \int_0^{72} g_j(t) dt \quad (2)$$

式(2)中 LA_j 表示单位质量初始物料第 j 种气体的全程排放量($j=1,2$ 分别表示二氧化碳、氨气), g/kg ; $g_j(t)$ 为第 j 种气体排放速率的函数。

以二氧化碳中的碳总量来衡量发酵过程中的碳损失量, 以氨气中的氮总量来衡量发酵过程中的氮损失量。单位质量初始物料碳氮损失量计算如式(3)和(4)所示:

$$CL = LA_1 \times \frac{A_{rc}}{M_{rcO_2}} \quad (3)$$

式(3)中 CL 为单位质量初始物料的碳损失量, g/kg ; LA_1 为单位质量初始物料二氧化碳的全程排放量, g/kg ; A_{rc} 为碳原子的相对原子质量; M_{rcO_2} 为二氧化碳的相对分子质量。

$$NL = LA_2 \times \frac{A_{rn}}{M_{rnH_3}} \quad (4)$$

式(4)中 NL 为单位质量初始物料的氮损失量, g/kg ; LA_2 为单位质量初始物料氨气的全程排放量, g/kg ; A_{rn} 为氮原子的相对原子质量; M_{rnH_3} 为氨气的相对分子质量。

2) 总臭气强度。在发酵过程中以 3 h 和 6 h 为间隔时间采集样品 14 次, 主要针对样品中的 18 种恶臭气体进行研究, 筛选出每个样品中浓度高于嗅阈值的物质并计算其气味活度值(odor activity value, OAV)^[24]。单个采样时间的累计气味活度值(cumulative odor activity value, COAV)可通过对应时间所有物质中大于 1 的 OAV 累加得出, COAV 如式(5)所示:

$$COAV_i = \sum_1^j \frac{C_{i,j}}{OT_{i,j}} \quad (5)$$

式(5)中 $COAV_i$ 为第 i 个样品中的累计气味活度值; $C_{i,j}$ 为第 i 个样品中第 j 个 OAV 大于 1 的恶臭气体质量浓度实测值, mg/m^3 ; $OT_{i,j}$ 为第 i 个样品中第 j 个 OAV 大于 1 的恶臭气体嗅阈值, mg/m^3 。

显然, COAV 是一个以时间为变量的函数。由于试验过程中采集的数据为离散数据, 因此, 取相邻 2 个采样点的 COAV 构建线性插值函数, 作为这 2 个采样点对应时间段的 COAV 随时间变化的函数, 以各时间段的线性插值函数构成的分段函数 $f(t)$ 作为发酵过程中 COAV 随时间变化的函数的近似解。

$f(t)$ 在0~72 h阶段内的积分可用于表征整个发酵过程中的TOI,TOI可按式(5)~(6)计算:

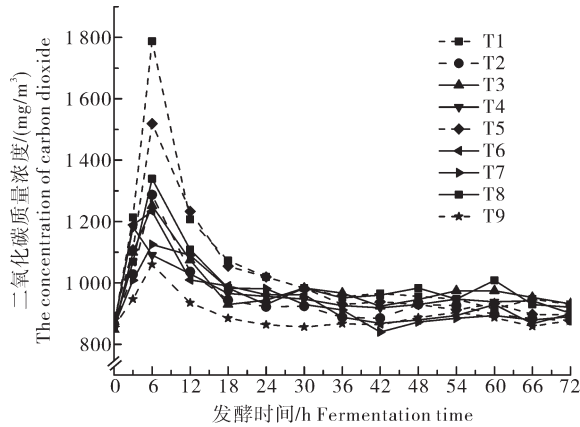
$$TOI=\int_0^{72} f(t)dt \tag{6}$$

式(6)中 TOI 为整个发酵过程中的总臭气强度; $f(t)$ 为COAV随时间变化的函数。

2 结果与分析

2.1 碳氮损失

1)二氧化碳的排放。不同处理下的病死猪辅热好氧发酵过程中二氧化碳释放规律如图1所示。由图1可以看出,在以木屑为辅料的病死猪辅热好氧发酵中二氧化碳的排放主要集中于0~24 h发酵阶段内,T4处理二氧化碳质量浓度在发酵第3小时达到峰值,其余各处理二氧化碳浓度达到峰值的时间均为发酵第6小时。T1处理二氧化碳质量浓度的峰值高于其余各处理,达到1 787.5 mg/m³,T9处理二氧化碳质量浓度的峰值低于其余各处理,达到1 059.99 mg/m³。T6和T7处理的二氧化碳质量浓度在峰值附近维持时间较长,其余各处理的二氧化碳质量浓度均为快速上升到峰值后急速下降的情况。



试验处理 T1~T9 详见表 1。Treatment T1- T9 are detailed in Table 1.

图1 病死猪辅热好氧发酵过程中二氧化碳的释放规律

Fig.1 Release regularity of carbon dioxide during thermophilic aerobic fermentation of dead pigs

2)氨气的排放。不同处理下的病死猪辅热好氧发酵过程中氨气的释放规律如图2所示。由图2可以看出,在以木屑为辅料的病死猪辅热好氧发酵过程中氨气的排放主要集中于6~36 h发酵阶段,在0~6 h以及36~72 h发酵阶段氨气的排放相对较低,因此在6~36 h发酵阶段难降解的蛋白质等有机物作为发酵过程中的优势碳源参与反应。T3处理氨气质量浓度在发酵第12小时达到峰值,T4和T8处理氨气

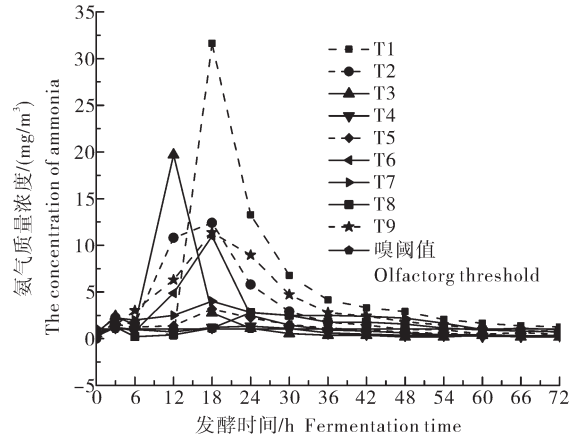


图2 病死猪辅热好氧发酵过程中氨气的释放规律

Fig.2 Release regularity of ammonia during thermophilic aerobic fermentation of dead pigs

质量浓度在发酵第24小时达到峰值,其余各处理氨气质量浓度达到峰值的时间均为发酵第18小时,说明发酵条件会影响有机物参与反应的时间。其中T1处理氨气质量浓度的峰值高于其余各处理,达到31.63 mg/m³,T4处理氨气质量浓度的峰值低于其余各处理,为1.33 mg/m³。

3)碳氮损失。按本文“1.5”中式(2)、(3)、(4)计算二氧化碳、氨气全程排放量及碳氮损失量,结果(表2)显示,各处理碳损失量由小到大依次为:T9<T6<T7<T4<T2<T8<T5<T3<T1,氮损失量从小到大依次为:T4<T5<T8<T6<T7<T3<T2<T9<T1。

从各处理碳氮损失的极差分析结果(表3)可以看出,影响碳氮损失的因素依次为:辅料配比>通风速率>温度,碳损失减排的最佳条件为木屑与死猪质量比(湿)1:7、温度65℃,通风速率14 L/(L·min)。氮损失减排的最佳条件为木屑与死猪质量比(湿)1:5.5、温度60℃、通风速率16 L/(L·min)。

2.2 恶臭物质释放规律

1)恶臭物质成分分析。GC-MS分析结果表明,以木屑为辅料的病死猪辅热好氧发酵过程中产生的挥发性有机物比较复杂,高达上百种。根据美国环境保护署《危险空气污染物初步清单》(<https://www.epa.gov/haps/initial-list-hazardous-air-pollutants-modification>)、《日本恶臭防治法》(<https://www.docin.com/p-123640642.html#:~:text=.>)和GB 14554—1993《恶臭污染物排放标准》,初步筛选出具有明显臭味的物质29种,其中能准确定性定量检测的有18种,包括:含硫化物3种(甲硫醇、二

表 2 不同处理发酵过程中的碳氮损失量

Table 2 The losses of carbon and nitrogen during fermentation of each treatment g/kg

处理 Treatment	二氧化碳全程排放量 Total carbon dioxide emissions	氨气全程排放量 Total ammonia emissions	碳损失 Loss of carbon	氮损失 Loss of nitrogen
T1	26.543±0.286	0.403±0.012	7.239±0.078	0.332±0.010
T2	14.500±0.310	0.229±0.012	3.955±0.084	0.189±0.010
T3	23.477±0.440	0.161±0.006	6.403±0.120	0.133±0.005
T4	13.564±0.298	0.051±0.003	3.699±0.081	0.042±0.003
T5	23.259±0.626	0.088±0.003	6.343±0.171	0.073±0.002
T6	10.363±0.225	0.148±0.008	2.826±0.061	0.122±0.006
T7	12.158±0.362	0.161±0.006	3.316±0.099	0.132±0.005
T8	15.904±0.301	0.100±0.004	4.338±0.082	0.082±0.003
T9	4.697±0.216	0.284±0.010	1.281±0.059	0.233±0.009

甲基硫醚、二甲基二硫醚)、烷烃类化合物 1 种(正己烷)、芳香烃类化合物 12 种(苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、邻二甲苯、2-乙基甲苯、3-乙基甲苯、4-乙基甲苯、1,2,4-三甲基苯、1,3,5-三甲基苯、异丙基苯、苯乙烯)、酚类化合物 1 种(对甲酚)和无机物 1 种。此外, AP-S4-D 四合一气体检测仪对尾气实时监测的结果显示,病死猪辅热好氧发酵尾气中未检出硫化氢和甲醛,但氨气质量浓度较高。因此,本研究采用 OAV 来判断病死猪辅热好氧发酵过程中需要被重点监控的恶臭物质,文中所涉及物质的嗅阈值均来自于 Nagata 等^[25]的研究,不同处理的病死猪辅热好氧发酵尾气中主要恶臭物质及其 OAV 值如表 4 所示。由表 4 可以看出,在 T1~T9 处理的病死猪辅热好氧发酵过程中,除 T3 处理发酵全程或部分时间点 OAV 值大于 1 的物质有 5 种外,其余各处理均有 3 种。

在以木屑为辅料的病死猪辅热好氧发酵过程中氨气、对甲酚、甲硫醇、二甲基硫醚和二甲基二硫醚

等 5 种物质均出现 OAV 值大于 1 的情况,这些物质可以被认定为病死猪辅热好氧发酵过程中恶臭气味的主要来源。对这 5 种恶臭物质进行分析,以确定各恶臭物质的最佳减排时期。本文“2.1 2)”中已对氨气的释放规律进行分析,下面仅对对甲酚、甲硫醇、二甲基硫醚和二甲基二硫醚 4 种恶臭物质的排放规律进行分析。

各处理对甲酚的排放主要集中于 0~18 h 发酵阶段(图 3A),对甲酚的减排措施应重点考虑这一阶段。T1、T2、T5、T7 和 T9 处理对甲酚质量浓度在发酵第 3 小时达到峰值,T3 和 T8 处理对甲酚质量浓度在发酵第 6 小时达到峰值,T4 和 T6 处理对甲酚质量浓度达到峰值的时间为发酵第 12 小时。各处理对甲酚释放量由小到大依次 T1<T7<T4<T5<T6<T3<T9<T8<T2。

甲硫醇、二甲基硫醚和二甲基二硫醚释放规律(图 3B、C、D)显示,各处理含硫化合物的排放阶段和排放量均有较大差异,说明辅料配比、发酵温度和通

表 3 碳氮损失极差分析

Table 3 Range analysis of the losses of carbon dioxide and nitrogen

指标 Index	因素 Factor	各水平均值 Mean level of each factor			极差 Range	优水平 Excellent level
		水平 1 Level 1	水平 2 Level 1	水平 3 Level 1		
碳损失 Loss of carbon dioxide	辅料配比 Additives ratios	5.866	4.290	2.978	2.887	3
	温度 Temperature	4.751	4.879	3.503	1.375	3
	通风速率 Ventilation rate	4.801	2.978	5.354	2.376	2
氮损失 Loss of nitrogen	辅料配比 Additives ratios	0.218	0.079	0.149	0.139	2
	温度 Temperature	0.169	0.115	0.163	0.054	2
	通风速率 Ventilation rate	0.179	0.155	0.113	0.066	3

表 4 不同处理发酵过程中主要恶臭物质及其气味活度值

Table 4 Main odor pollutants and odor activity value (OAV) during fermentation of each treatment

处理 Treatment	成分(OAV>1) Component(OAV>1)	气味活度值范围 The range of odor activity value
T1	氨气 Ammonia	0.267~30.533
	对甲酚 <i>p</i> -Cresol	0.084~9.718
	甲硫醇 Methanethiol	0~41.181
T2	氨气 Ammonia	0.333~11.978
	对甲酚 <i>p</i> -Cresol	0~109.498
	甲硫醇 Methanethiol	0~75.365
T3	氨气 Ammonia	0.178~19.022
	对甲酚 <i>p</i> -Cresol	0.300~44.964
	甲硫醇 Methanethiol	0~164.040
	二甲基硫醚 Dimethyl sulfide	0~1.791
	二甲基二硫醚 Dimethyl disulfide	0.095~6.612
T4	氨气 Ammonia	0.233~1.283
	对甲酚 <i>p</i> -Cresol	0~30.232
	甲硫醇 Methanethiol	0~18.078
T5	氨气 Ammonia	0.267~3.067
	对甲酚 <i>p</i> -Cresol	0~26.377
	甲硫醇 Methanethiol	0~129.463
T6	氨气 Ammonia	0.300~10.600
	对甲酚 <i>p</i> -Cresol	0~26.941
	甲硫醇 Methanethiol	1.431~222.229
T7	氨气 Ammonia	0.667~3.861
	对甲酚 <i>p</i> -Cresol	0~19.235
	甲硫醇 Methanethiol	0~39.149
T8	氨气 Ammonia	0.200~2.700
	对甲酚 <i>p</i> -Cresol	0~83.148
	甲硫醇 Methanethiol	0~17.636
T9	氨气 Ammonia	0.350~10.967
	对甲酚 <i>p</i> -Cresol	0~51.971
	甲硫醇 Methanethiol	0~36.283

风速率工艺参数对发酵过程中含硫化合物的排放影响显著。各处理甲硫醇质量浓度均高于嗅阈值,仅 T3 处理的二甲基硫醚和二甲基二硫醚高于对应嗅阈值。各处理甲硫醇释放量由小到大依次为 T4<T8<T7<T1<T9<T2<T5<T3<T6。

2) 恶臭物质的总臭气强度。以 TOI 为试验指标评价不同处理对病死猪辅热好氧发酵全程恶臭物质总强度的影响。不同处理发酵过程中的 TOI 如表 5 所示,各处理 TOI 由小到大依次为: T4<T7<T8<T1<T9<T2<T5<T3<T6。

对各处理的 TOI 进行极差分析,结果(表 6)显示,影响 TOI 的因素依次为温度>辅料配比>通风速率,TOI 减排的最佳辅料配比为水平 3,即木屑与死猪质量比(湿)为 1:7;最佳发酵温度为水平 1,即 55℃;最佳通风速率为水平 2,即 14 L/(L·min)。

2.3 最优水平组合的确定

由表 3 和表 6 可以看出,辅料配比、发酵温度和通风速率对碳氮损失和 TOI 的影响存在差异,因此,采用贡献率分析法进一步确定不同因素下碳氮损失和 TOI 最佳减排的参数水平。从贡献率分析结果(表 7)可以看出,以木屑为辅料的病死猪辅热好氧发酵过程中辅料配比对碳损失、氮损失以及 TOI 的贡献率分别为 0.42、0.44、0.26,应重点考虑氮的减排,因此,辅料配比应设置为水平 2,即 1:5.5;温度对碳损失、氮损失以及 TOI 的贡献率分别为 0.12、0.08、0.58,应重点考虑 TOI 的减排,因此,温度应设置为水平 1,即 55℃;通风速率对碳损失、氮损失以及 TOI 的贡献率分别为 0.31、0.10、0.09,应重点考虑碳的减排,因此,辅料配比应设置为水平 2,即 14 L/(L·min)。综上,以木屑为辅料的病死猪辅热好氧发酵的最优

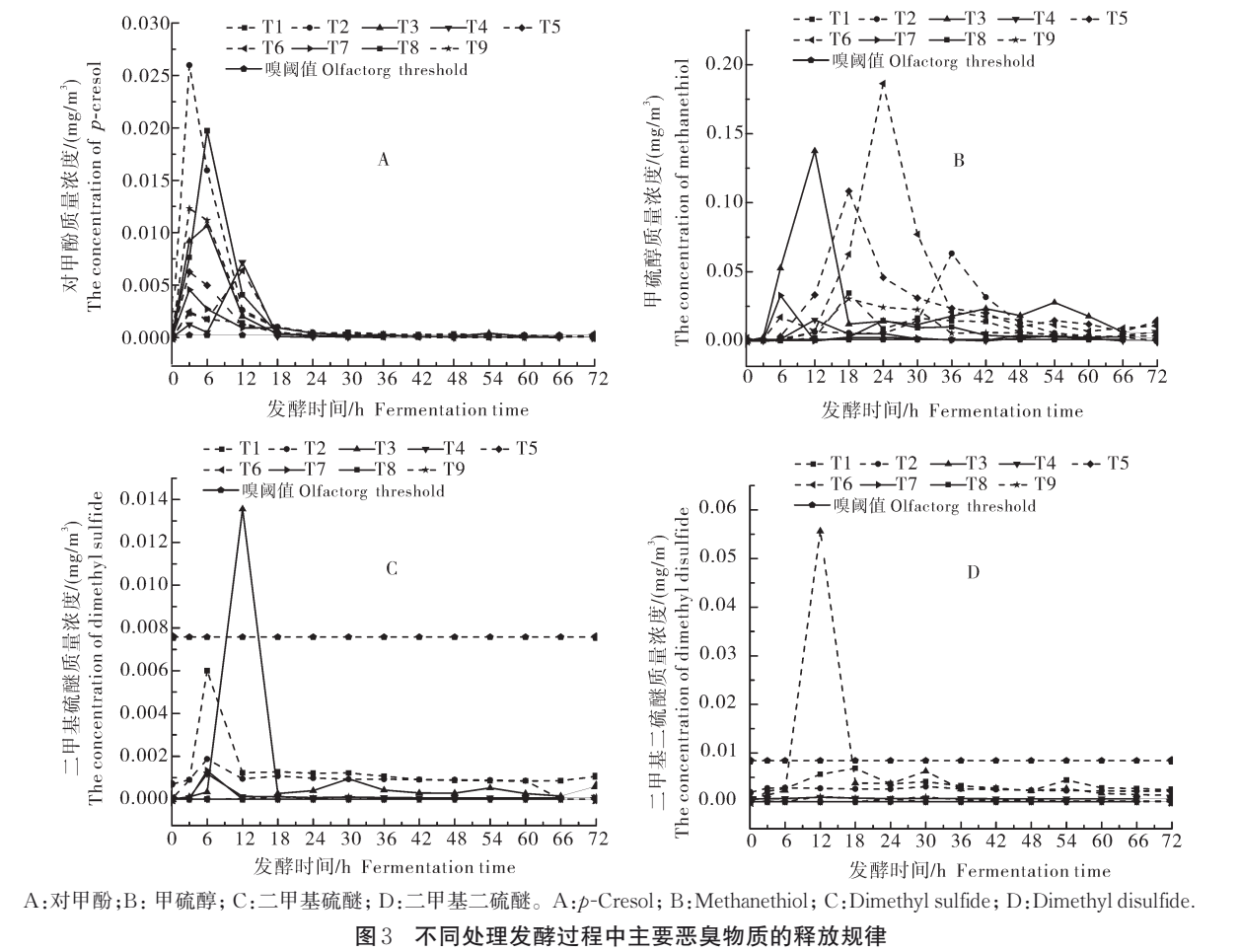


Fig.3 Release regularity of main odor pollutants during fermentation of each treatment

表5 不同处理发酵过程中总臭气强度	
Table 5 The total odor intensity during fermentation of each treatment	
处理 Treatment	总臭气强度 Total odor intensity
T1	1 351.258±15.525
T2	2 005.021±98.236
T3	2 790.392±123.941
T4	477.604±6.269
T5	2 486.183±49.414
T6	3 355.360±73.885
T7	622.362±18.398
T8	1 015.111±61.551
T9	1 536.606±49.549

技术工艺为辅料配比1:5.5,发酵温度55℃,通风速率14 L/(L·min),该条件对应T4处理。T4处理的碳损失为(3.699±0.081) g/kg,高于T6、T7和T9处理;氮损失为(0.042±0.003) g/kg,TOI为477.604±

表 6 总臭气强度极差分析					
Table 6 Range analysis of the total odor intensity					
因素 Factor	各因素水平均值 Mean level of each factor			极差 Range	优水平 Excel- lent level
	水平 1 Level 1	水平 2 Level 2	水平 3 Level 3		
辅料配比 Additives ratios	2 048.890	2 106.383	1 058.026	1 048.356	3
温度 Temperature	817.075	1 835.438	2 560.786	1 743.711	1
通风速率 Ventilation rate	1 907.243	1 339.744	1 966.312	626.569	2

6.269,均低于其余各处理。因此,T4处理为病死猪辅热好氧发酵的最佳处理。

3 讨论

在好氧发酵前期,易降解的碳水化合物、脂肪等有机物作为发酵过程中的主要碳源被微生物快速降解,产生大量二氧化碳^[26-27];随着反应的进行,难降解的蛋白质、纤维等有机物逐步替代易降解的有机

表 7 贡献率分析结果
Table 7 Result of contribution rate analysis

指标 Index	变异来源 Sources of variation	平方和 Sum of squares	贡献率 Contribution rate
碳损失 Loss of carbon dioxide	辅料配比 Additives ratios	37.620	0.42
	温度 Temperature	10.390	0.12
	通风速率 Ventilation rate	27.820	0.31
	误差 Error	14.180	0.16
	总和 Sum	90.010	1.00
氮损失 Loss of nitrogen	辅料配比 Additives ratios	0.087	0.44
	温度 Temperature	0.016	0.08
	通风速率 Ventilation rate	0.020	0.10
	误差 Error	0.073	0.37
	总和 Sum	0.196	1.00
总臭气强度 The total odor intensity	辅料配比 Additives ratios	6 252 504.966	0.26
	温度 Temperature	13 811 167.990	0.58
	通风速率 Ventilation rate	2 154 400.478	0.09
	误差 Error	1 602 464.794	0.07
	总和 Sum	23 820 538.230	1.00

物成为新的碳源参与微生物的生命活动,蛋白质的降解是发酵过程中氨气的主要来源^[28],所以氨气的主要排放阶段晚于二氧化碳。

本研究中病死猪辅热好氧发酵尾气中能确定性和定量检测的共有 18 种恶臭物质,硫醇硫醚类 3 种、烷烃类 1 种、芳香烃类 12 种、酚类 1 种、无机物 1 种。其中对甲酚、甲硫醇、二甲基硫醚、二甲基二硫醚和氨气被认定是好氧发酵过程中恶臭气味的主要来源。含硫化合物具有较低的嗅阈值,即使在发酵过程中其排放质量浓度很低,也会造成严重的环境污染,NH₃嗅阈值相对较高,但是其排放量一般很大,所以,对发酵过程中臭气强度的贡献也不容忽视^[29]。

病死猪辅热好氧发酵过程中影响碳氮损失的因素依次为:辅料配比>通风速率>温度,影响 TOI 的因素依次为:温度>辅料配比>通风速率。综合考虑碳氮损失和 TOI,病死猪辅热好氧发酵最佳技术参数为:辅料配比 1:5.5,发酵温度 55℃,通风速率 14 L/(L·min)。本研究是在小型规模下进行病死猪辅热好氧发酵过程中臭气控制技术研究,对于优选的工艺参数应通过工厂化应用进一步验证和补充工艺方案。

参考文献 References

[1] 谭鹤群,聂杰,万鹏,等.病死猪辅热快速好氧发酵工艺参数优化与装备研制[J].农业工程学报,2019,35(8):262-268.TAN

H Q,NIE J,WAN P,et al.Process parameter optimization and equipment development of thermophilic aerobic fermentation of dead pigs[J].Transactions of the CSAE,2019,35(8):262-268 (in Chinese with English abstract).
[2] 汪豪.病死猪高温好氧发酵工艺研究[D].武汉:华中农业大学,2020.WANG H.Study on thermophilic aerobic fermentation technology of dead pigs[D].Wuhan:Huazhong Agricultural University,2020(in Chinese with English abstract).
[3] 李丹阳,马若男,亓传仁,等.含水率对羊粪堆肥腐熟度及污染气体排放的影响[J].农业工程学报,2020,36(20):254-262.LI D Y,MA R N,QI C R,et al.Effects of moisture content on maturity and pollution gas emissions during sheep manure composting [J].Transactions of the CSAE,2020,36(20):254-262 (in Chinese with English abstract).
[4] YANG Y J,AWASTHIM K,DU W,et al.Compost supplementation with nitrogen loss and greenhouse gas emissions during pig manure composting[J/OL].Bioresource technology,2020,297(C):122435. [2022-03-03].https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122435.
[5] NDEGWA P M,HRISTOV A N,AROGO J,et al.A review of ammonia emission mitigation techniques for concentrated animal feeding operations [J].Biosystems engineering,2008,100(4):453-469.
[6] PEIGNE J,GIRARDIN P.Environmental impacts of farm-scale composting practices[J].Water air & soil pollution,2004,153(1/2/3/4):45-68.
[7] HIGGINS M J,ADAMS G,CHEN Y C,et al.Role of protein, amino acids, and enzyme activity on odor production from anaerobically digested and dewatered biosolids [J].Water environment research:a research publication of the water environment federation,2008,80(2):127-135.
[8] CHANG J I,CHEN Y J.Effects of bulking agents on food waste composting [J].Bioresource technology,2010,101(15):5917-5924.

- [9] 杨帆, 欧阳喜辉, 李国学, 等. 膨松剂对厨余垃圾堆肥 CH_4 、 N_2O 和 NH_3 排放的影响[J]. 农业工程学报, 2013, 29(18): 226-233. YANG F, OUYANG X H, LI G X, et al. Effect of bulking agent on CH_4 , N_2O and NH_3 emissions in kitchen waste composting[J]. Transactions of the CSAE, 2013, 29(18): 226-233 (in Chinese with English abstract).
- [10] HUANG G F, WONG J, WU Q T, et al. Effect of C/N on composting of pig manure with sawdust[J]. Waste management, 2004, 24(8): 805-813.
- [11] 张亚宁. 堆肥腐熟度快速测定指标和方法的建立[D]. 北京: 中国农业大学, 2004. ZHANG Y N. Studies on the foundation of simple indexes and mensuration of compost maturity[D]. Beijing: China Agricultural University, 2004 (in Chinese with English abstract).
- [12] 张晓旭, 张红玉, 李国学. 秸秆添加对厨余垃圾堆肥时 H_2S 和 NH_3 排放的影响[J]. 环境工程, 2015, 33(1): 100-104. ZHANG X X, ZHANG H Y, LI G X. Effect of additive quantity of stalks on H_2S and NH_3 emission during kitchen waste composting[J]. Environmental engineering, 2015, 33(1): 100-104 (in Chinese with English abstract).
- [13] SCAGLIA B, ORZI V, ARTOLA A, et al. Odours and volatile organic compounds emitted from municipal solid waste at different stage of decomposition and relationship with biological stability[J]. Bioresource technology, 2011, 102(7): 4638-4645.
- [14] 蓝俞静. 餐厨垃圾生物降解工艺影响因素与过程分析研究[D]. 北京: 北京工商大学, 2013. LAN Y J. Research on the influences and process of food waste microbial degradation technology[D]. Beijing: Beijing Technology and Business University, 2013 (in Chinese with English abstract).
- [15] 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): 101-103. 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): 101-103 (in Chinese with English abstract).
- [16] 刘璐, 陈同斌, 郑国砥, 等. 污泥堆肥厂臭气的产生和处理技术研究进展[J]. 中国给水排水, 2010, 26(13): 120-124. LIU L, CHEN T B, ZHENG G D, et al. Odor production and treatment technologies in sewage sludge composting plant[J]. China water & wastewater, 2010, 26(13): 120-124 (in Chinese with English abstract).
- [17] MÜLLER T, THISSEN R, BRAUN S, et al. (M) VOC and composting facilities. Part 1: (M) VOC emissions from municipal biowaste and plant refuse[J]. Environmental science and pollution research international, 2004, 11(2): 91-97.
- [18] 沈玉君, 孟海波, 张朋月, 等. 猪粪堆肥挥发性有机物的产生规律与影响因素[J]. 农业工程学报, 2017, 33(5): 211-216. SHEN Y J, MENG H B, ZHANG P Y, et al. Generation law and influencing factors of volatile organic compounds during pig manure composting[J]. Transactions of the CSAE, 2017, 33(5): 211-216 (in Chinese with English abstract).
- [19] EKLIND Y, KIRCHMANN H. Composting and storage of organic household waste with different litter amendments: nitrogen turnover and losses[J]. Bioresource technology, 2000, 74(2): 125-133.
- [20] PAILLAT J M, ROBIN P, HASSOUNA M, et al. Predicting ammonia and carbon dioxide emissions from carbon and nitrogen biodegradability during animal waste composting[J]. Atmospheric environment, 2005, 39(36): 6833-6842.
- [21] 谭鹤群, 黄忠浩, 李亚苹. 病死猪辅热好氧发酵尾气中的恶臭物质分析[J]. 农业工程学报, 2021, 37(24): 208-215. TAN H Q, HUANG Z H, LI Y P. Analysis of odor pollutants in the exhaust gas from thermophilic aerobic fermentation of dead pigs[J]. Transactions of the CSAE, 2021, 37(24): 208-215 (in Chinese with English abstract).
- [22] 周谈龙, 尚斌, 董红敏, 等. 低碳氮比条件下猪粪堆肥氨气和温室气体排放[J]. 中国农业气象, 2017, 38(11): 689-698. ZHOU T L, SHANG B, DONG H M, et al. Emission characteristics of ammonia and greenhouse gas during the low C/N ratio swine manure composting[J]. Chinese journal of agrometeorology, 2017, 38(11): 689-698 (in Chinese with English abstract).
- [23] 李艳春, 黄毅斌, 王成己, 等. 不同 C/N 比对双孢蘑菇培养料发酵过程温室气体排放的影响[J]. 农业工程学报, 2016, 32(S2): 279-284. LI Y C, HUANG Y B, WANG C J, et al. Effects of different C/N ratios on greenhouse gases emissions and carbon and nitrogen conversion during composting of cultural materials of *A. bisporus* [J]. Transactions of the CSAE, 2016, 32(S2): 279-284 (in Chinese with English abstract).
- [24] 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 CSAE, 2017, 33(6): 192-198 (in Chinese with English abstract).
- [25] NAGATA Y, TAKEUCHI N. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method[J]. Odor measurement review, 2003, 118: 118-127.
- [26] 高伟, 郑国砥, 高定, 等. 堆肥处理过程中猪粪有机物的动态变化特征[J]. 环境科学, 2006(5): 986-990. GAO W, ZHENG G D, GAO D, et al. Transformation of organic matter during thermophilic composting of pig manure[J]. Environmental science, 2006(5): 986-990 (in Chinese with English abstract).
- [27] HELLMANN B, ZELLES L, PALOJARVI A, et al. Emission of climate-relevant trace gases and succession of microbial communities during open-windrow composting[J]. Applied and environmental microbiology, 1997, 63(3): 1011-1018.
- [28] 沈玉君. 污泥好氧发酵过程臭气及挥发性有机物的产生与释放[D]. 北京: 中国科学院大学, 2012. SHEN Y J. Study on Production and emission of odor and volatile organic compounds during sewage sludge composting[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2012 (in Chinese with English abstract).
- [29] 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 H Y, LI G X, YANG Q Y. Odor pollutants analyzing during municipal solid waste (MSW) composting[J]. Transactions of the CSAE, 2013, 29(9): 192-199 (in Chinese with English abstract).

Optimizing parameters for thermophilic aerobic fermentation of sick and dead pigs based on loss of carbon and nitrogen and emission of odor

LI Yaping¹, TAN Hequn^{1,2}, HUANG Zhonghao¹

1.College of Engineering, Huazhong Agricultural University/Key Laboratory of Agricultural Equipment in Mid-Lower Yangtze River, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430070, China;

2.The Cooperative Innovation Center for Sustainable Pig Production Co-Sponsored by Province and Ministry, Wuhan 430070, China

Abstract The orthogonal experiment of thermophilic aerobic fermentation of sick and dead pigs was conducted to optimize the parameters for thermophilic aerobic fermentation of sick and dead pigs. The sick and dead pigs was used as materials, sawdust as additives, and the ratios of additives, fermentation temperature and ventilation rate as factors, and the losses of carbon and nitrogen and the total intensity of odor as indexes. The components of organic malodorous substances in exhaust gas were analyzed and their emission concentrations were determined. The concentrations of ammonia and carbon dioxide were detected as well. The effects of the ratios of additives, fermentation temperature and ventilation rate on the loss of carbon and nitrogen and the emission of odor were analyzed with range and contribution rate analysis. The results showed that 18 organic malodorous substances in total including 3 sulfur compounds, 1 alkane compound, 12 aromatic hydrocarbon compounds, 1 phenolic compound and 1 inorganic compound were detected qualitatively and quantitatively after thermophilic aerobic fermentation for sick and dead pig with sawdust as additives. Among them, *p*-cresol, methanethiol, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide and ammonia were identified as the main source of odor. The factors affecting the loss of carbon and nitrogen were in the decreasing order of additives ratios > ventilation rate > temperature. The factors affecting the total odor intensity were in the decreasing order of temperature > additives ratios > ventilation rate. Considering the loss of carbon and nitrogen and the total intensity of odor comprehensively, the optimized parameters for thermophilic aerobic fermentation of sick and dead pigs are as follows: the additives ratios of 1:5.5, the fermentation temperature of 55 °C, and the ventilation rate of 14 L/(L·min).

Keywords sick and dead pig; thermophilic aerobic fermentation; parameter optimization; malodorous substances; the loss of carbon and nitrogen; harmless treatment

(责任编辑:陆文昌,张志钰)