

李亚苹, 谭鹤群, 黄忠浩. 辅料种类对病死猪辅热好氧发酵过程中恶臭排放的影响[J]. 华中农业大学学报, 2022, 41(4): 115-123.
DOI: 10.13300/j.cnki.hnlkxb.2022.04.015

辅料种类对病死猪辅热好氧发酵过程中 恶臭排放的影响

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 为了筛选出能实现病死猪辅热好氧发酵过程中恶臭减排的最佳辅料, 试验以病死猪为发酵原料, 分别以玉米秸秆(T1)、油菜秸秆(T2)、木屑(T3)、米糠(T4)为辅料, 开展病死猪辅热好氧发酵试验, 并以纯病死猪(CK)发酵作为对照。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, 采集处理槽排放的尾气, 分析尾气中的有机恶臭物质组分并测定其排放浓度, 同时测定其中的氨气和二氧化碳浓度; 并对不同处理的总臭气强度进行多重比较, 以确定辅料种类对病死猪辅热好氧发酵过程中总臭气强度的影响。结果显示: (1) 在5个处理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18种恶臭物质, 包括3种含硫化合物、1种烷烃化合物、12种芳香烃化合物、1种酚类化合物和1种无机气体, 其中3-乙基甲苯、4-乙基甲苯、对甲酚、甲硫醇、二甲基硫醚、二甲基二硫醚和氨气为病死猪辅热好氧发酵过程中恶臭气味的主要来源; (2) 玉米秸秆、油菜秸秆和木屑的添加加快了病死猪辅热好氧发酵的进程, 添加玉米秸秆的处理二氧化碳排放量增加, 添加油菜秸秆和木屑的处理减少了二氧化碳的排放; (3) 不同辅料发酵过程中总臭气强度存在差异, 从小到大依次为T3<T2<T1<T4<CK, 添加辅料均能不同程度地抑制发酵过程中的臭气强度, 其中添加木屑抑制效果最佳, 总臭气强度为4 241.08。以上结果表明, 木屑为病死猪辅热好氧发酵的最佳辅料。

关键词 发酵; 病死猪; 辅热好氧发酵; 辅料; 恶臭物质; 总臭气强度

中图分类号 S851.2⁺3 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2022)04-0115-09

辅热好氧发酵是一种减量化程度高、效率高、环境友好型的病死猪无害化处理工艺, 可以较大程度地缓解我国病死猪处理压力, 但在有机废弃物资源化利用的同时也伴随着恶臭气体的产生^[1]。发酵过程中, 有机质经微生物分解产生大量的挥发性有机物和挥发性无机物。挥发性无机物中的氨气和硫化氢嗅阈值较低, 对臭气强度贡献率较高, 是主要的恶臭污染物^[2], 挥发性有机物中一些含氮和含硫等化合物具有明显的臭味, 主要是有机质分解不彻底产生的^[3], 这些恶臭气体对环境和人体健康的影响不容忽视^[4]。

相关研究表明, 向发酵物料中加入辅料可以减少臭气的排放^[5-7], 同时, 向发酵物料中添加不同的辅料时, 好氧发酵过程中的恶臭物质的排放浓度存在显著差异, 如锯末添加对硫化氢的减排效果最佳^[6],

菌糠对氨气的减排效果最好^[8]。

目前, 添加辅料对发酵过程中恶臭气体影响的研究主要集中于添加辅料对氨气和硫化氢这2种气体排放的影响^[5-7], 且针对的原料主要为厨余垃圾^[5-6]、粪便^[7]等, 辅料主要为玉米秸秆、锯末和菌糠等^[5-6, 8]。而辅料对病死猪辅热好氧发酵过程中恶臭排放的影响未见相关报道。因此, 本研究选用病死猪为发酵原料, 分别以玉米秸秆、油菜秸秆、木屑、米糠为辅料, 以纯病死猪作为对照, 开展病死猪辅热好氧发酵试验。对发酵过程中产生的挥发性有机物(VOCs)进行定性分析, 然后对其中的恶臭物质进行定量分析, 同时对二氧化碳和氨气浓度进行监测, 以确定辅料种类对病死猪辅热好氧发酵过程中主要恶臭物质以及总臭气强度的影响, 为病死猪辅热好氧

收稿日期: 2022-03-21

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(107/11041910103)

李亚苹, E-mail: 2019848587@qq.com

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

发酵技术的改进提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料与设备

1)病死猪。采用购自湖北省天门市某养猪场的死猪胎,在 $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下冷冻备用。

2)玉米秸秆、油菜秸秆、木屑和米糠。均购自东莞市某农庄,分别粉碎后经孔径 4.0 mm 筛筛分,筛下物保留供试验使用。

3)BM动物尸体发酵菌种。购自河南省鹤壁市百惠生物科技有限公司,常温保存。

病死猪尸体与辅料的理化性质如表1所示。

表1 好氧发酵原料和辅料的特性

Table 1 Properties of aerobic fermentation raw materials and additives

材料 Material	含水率/% Moisture content	pH	蛋白质/% Protein	脂肪/% Fat	粗纤维/% Coarse fiber	碳水化合物/% Carbohydrate
病死猪 Dead pig	75.00	6.24	39.34	37.00	—	—
玉米秸秆 Maize stovers	15.34	7.04	6.52	0.80	33.40	42.70
油菜秸秆 Rape stovers	6.60	6.72	3.37	1.00	27.41	38.60
木屑 Sawdust	12.18	7.78	1.60	1.15	54.67	22.10
米糠 Rice bran	8.27	6.84	2.49	14.5	30.12	39.70

注:“—”表示该参数未测。Note:“—” indicates that the parameter is not tested.

4)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 $0\sim 100\text{ m}^3/\text{h}$)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 $0.6\sim 6\text{ m}^3/\text{h}$,精确度 4%)用于对通入的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。

5)气体采样器。FCC-1500D型(江苏盐城天悦仪器仪表有限公司),量程 $0.1\sim 1.5\text{ L}/\text{min}$ 。

6)气体吸附管。C2-CAXX-5314型(英国玛珂思公司),内部填充Tenax TA和Sulficarb。

7)气质联用仪。Agilent8890-7000D型(美国安捷伦公司),用于物质的定性和定量分析,具有气体和液体两种进样方式。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。

8)四合一气体检测仪。AP-S4-D型(深圳市安帕尔科技有限公司),用于发酵尾气中氨气(量程 $0\sim 0.1\text{ mL}/\text{L}$,分辨率 $1\times 10^{-4}\text{ mL}/\text{L}$,精度 $1\%\text{ FS}$)、二氧化碳(量程 $0\sim 5\text{ mL}/\text{L}$,分辨率 $1\times 10^{-3}\text{ mL}/\text{L}$,精度 $1\%\text{ FS}$)、硫化氢(量程 $0\sim 0.1\text{ mL}/\text{L}$,分辨率 $1\times 10^{-4}\text{ mL}/\text{L}$,精度 $1\%\text{ FS}$)、甲醛(量程 $0\sim 0.1\text{ mL}/\text{L}$,分辨率 $1\times 10^{-5}\text{ mL}/\text{L}$,精度 $1\%\text{ FS}$)的浓度测量。

1.2 试验方法

1)试验设计。以死猪胎为发酵原料开展病死猪辅热好氧发酵试验,试验共设计5个处理:CK(纯病

死猪)、T1(辅料为玉米秸秆)、T2(辅料为油菜秸秆)、T3(辅料为木屑)、T4(辅料为米糠)。死猪胎质量控制在 $(1.2\pm 0.2)\text{ kg}$,参考汪豪^[9]的试验条件,设定发酵时的夹层水浴温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,通风量为 $8\text{ L}/(\text{L}\cdot\text{min})$,辅料与病死猪的湿质量比为 $1:5.5$,BM菌种与病死猪的湿质量比为 $1:100$,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。

2)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 $0、3、6、12、18、24、30、36、42、48、54、60、66、72\text{ h}$ 采集气体,同一时间平行采集3个样品,采样流量 $100\text{ mL}/\text{min}$,采样时间 5 min ,采样体积 500 mL 。

3)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、色谱和质谱条件根据谭鹤群等^[10]的研究进行设置。

分析前使用含有16种(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、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、对甲酚、间甲酚、正己烷)VOCs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。

根据美国规定重点控制有毒空气污染物^[11]、日本环保署规定控制的恶臭污染物^[12]、中国环保部规定控制的恶臭污染^[13]等相关文献对GC-MS检测出的物质进行初步筛选,获取具有明显臭味的物质。

1.3 评价指标的选取与计算方法

目前,好氧发酵中常见的分析评价恶臭物质的方法主要有主成分分析法、相关性分析法以及综合指数评价法。但以上3种分析方法均不适用于衡量整个发酵过程中的恶臭气体总强度,因此,本研究定义一种新的评价方法用于表征整个发酵过程中的总臭气强度(total odor intensity, TOI),TOI的计算方法如下所述。

在发酵过程中以3 h和6 h为间隔采集样品14次,本研究主要针对样品中的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), OAV是物质的浓度与其嗅阈值的比值^[14],本文中所涉及物质的嗅阈值均来源于Nagata等^[15]的研究。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(1)所示:

$$COAV_i = \sum_{j=1}^n \frac{C_{i,j}}{OT_{i,j}} \quad (1)$$

式(1)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的恶臭气体浓度实测值,mg/m³;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/m³。

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值构建线性插值函数,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^[16]。*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(2)计算:

$$TOI = \int_0^{72} f(t) dt \quad (2)$$

式(2)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 二氧化碳的排放

不同处理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。图1中各处理尾气中二氧化碳质量浓度均呈现先上升再下降的趋势。CK处理尾气中二氧化碳质量浓度达到峰值的时间为发酵第12 h,明显晚于T1和T3处理,排放阶段也较其余处理长(T4处理除外),这表明,玉米秸秆、油菜秸秆和木屑的添加加快了病死猪辅热好氧发酵的进程。与CK处理相比,木屑与油菜秸秆的添加均不同程度降低了二氧化碳的排放。与其余辅料相比,T4处理二氧化碳释放持续时间较长,在0~54 h发酵阶段内二氧化碳质量浓度始终处于较高水平。

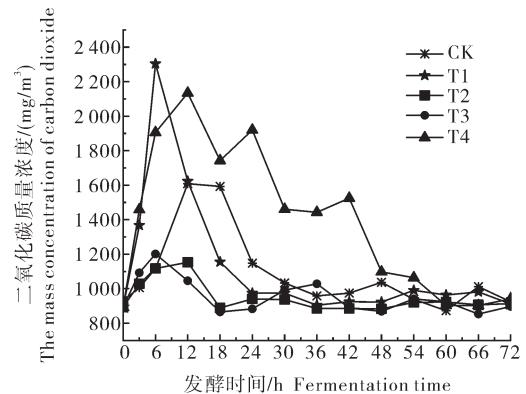


图1 病死猪辅热好氧发酵过程中二氧化碳的释放规律

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

2.2 辅料种类对恶臭物质释放规律的影响

GC-MS分析结果表明,不同处理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、日本和中国恶臭物质排放标准^[11-13]初步筛选出具有明显臭味的物质40种。其中,病死猪辅热好氧发酵尾气中能准确定量与检测的有17种,包括:含硫化合物3种(甲硫醇、二甲基硫醚、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)。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,但氨气浓度较高。因此,本研究主要针对氨气在内的上述18种恶臭物质进行研究。

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。不同辅料添加条件下病死猪辅热好氧发酵尾气中主要恶臭物质及其OAV值如表2所示。

由表2可以看出,在以玉米秸秆、油菜秸秆、木屑、米糠为辅料的病死猪辅热好氧发酵过程中,发酵全程或部分时间点OAV值大于1的物质依次为7、

6、5、6种,CK处理发酵全程或部分时间点OAV值大于1的物质有6种。这些物质可以被认定是病死猪辅热好氧发酵过程中恶臭气味的主要来源,其中对甲酚、甲硫醇、二甲基硫醚、二甲基二硫醚、氨气5种物质在各处理中均出现了OAV值大于1的情况。

表2 不同处理发酵过程中主要恶臭物质及其气味活度值(OAV)

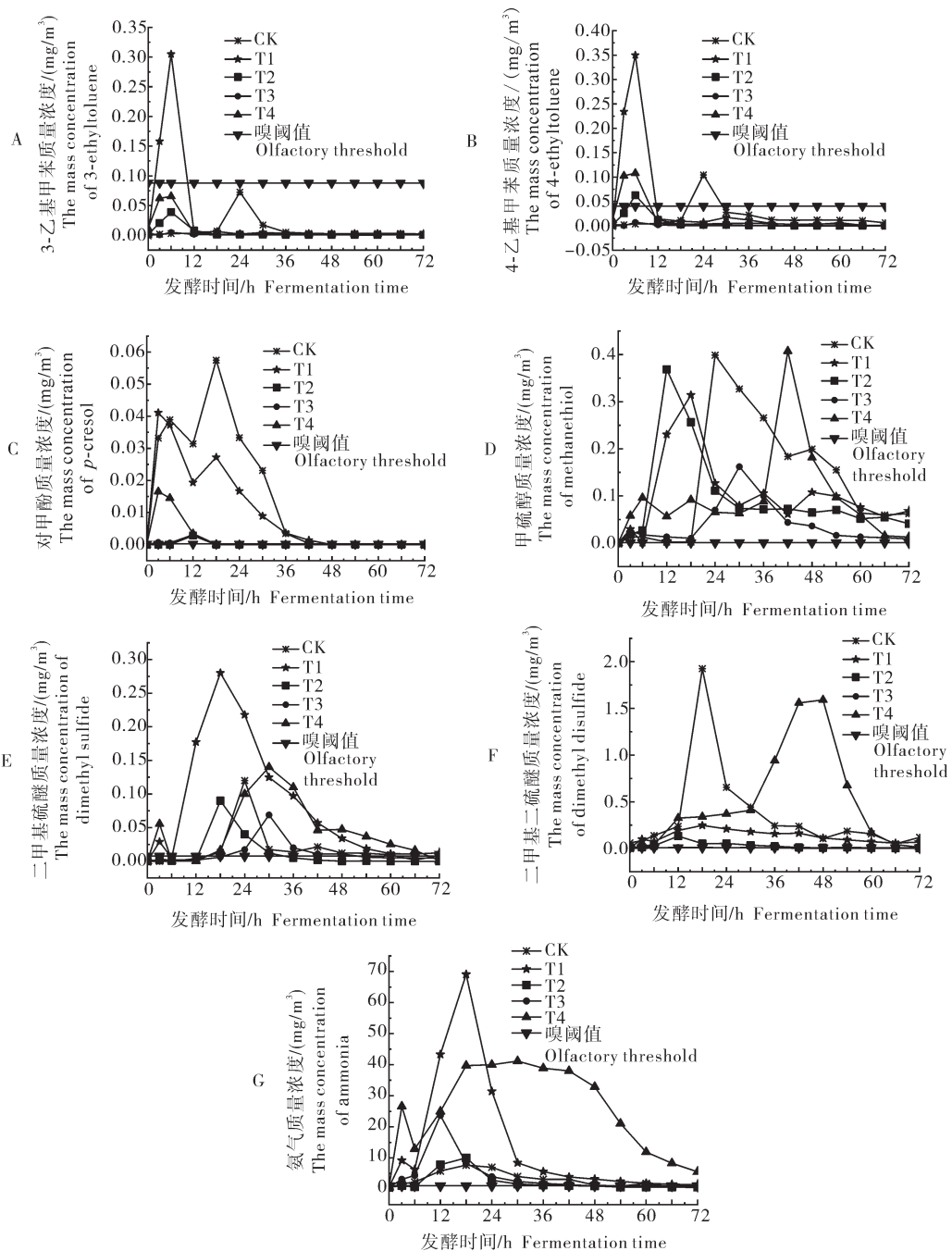
Table 2 Main odor pollutants and odor activity value (OAV) during fermentation of each treatment

处理 Treatment	成分(OAV>1) Component(OAV>1)	气味活度值范围 Range of odor activity value
CK	4-乙基甲苯 4-Ethyltoluene	0.049~2.577
	对甲酚 <i>p</i> -Cresol	0~242.518
	二甲基二硫醚 Dimethyl disulfide	0.713~228.762
	甲硫醇 Methanethiol	0.716~475.835
	二甲基硫醚 Dimethyl sulfide	0~15.848
	氨气 Ammonia	0.333~7.400
T1	3-乙基甲苯 3-Ethyltoluene	0.159~2.746
	4-乙基甲苯 4-Ethyltoluene	0.042~8.635
	对甲酚 <i>p</i> -Cresol	0~173.315
	二甲基二硫醚 Dimethyl disulfide	0.845~29.326
	甲硫醇 Methanethiol	0.75~374.77
	二甲基硫醚 Dimethyl sulfide	0.632~36.982
T2	4-乙基甲苯 4-Ethyltoluene	0.005~1.549
	对甲酚 <i>p</i> -Cresol	0~11.854
	二甲基二硫醚 Dimethyl disulfide	0.377~15.627
	甲硫醇 Methanethiol	0.239~440.102
	二甲基硫醚 Dimethyl sulfide	0~11.886
	氨气 Ammonia	0.533~9.667
T3	对甲酚 <i>p</i> -Cresol	0~12.884
	二甲基二硫醚 Dimethyl disulfide	0.025~1.322
	甲硫醇 Methanethiol	0.477~193.213
	二甲基硫醚 Dimethyl sulfide	0.066~9.084
T4	氨气 Ammonia	0.533~22.867
	4-乙基甲苯 4-Ethyltoluene	0.028~2.665
	对甲酚 <i>p</i> -Cresol	0~69.758
	二甲基二硫醚 Dimethyl disulfide	0.840~188.959
	甲硫醇 Methanethiol	0.358~486.248
	二甲基硫醚 Dimethyl sulfide	0.061~18.489
	氨气 Ammonia	0.467~39.733

针对3-乙基甲苯、4-乙基甲苯、对甲酚、甲硫醇、二甲基硫醚、二甲基二硫醚和氨气等7种主要恶臭物质进行分析,不同处理在相同发酵温度、通风量、辅料配比条件下主要恶臭物质的释放规律如图2所示。

3-乙基甲苯、4-乙基甲苯释放规律如图2A、2B所示, T1、T2、T3、T4处理3-乙基甲苯、4-乙基甲苯的

排放集中于0~12 h发酵阶段,因此,3-乙基甲苯、4-乙基甲苯的减排措施应该重点考虑这一阶段。CK处理3-乙基甲苯、4-乙基甲苯的排放阶段明显晚于其他几个处理,集中于18~30 h发酵阶段,说明添加辅料可以加快发酵的进程。各处理3-乙基甲苯排放量由小到大依次为: T3<T2<T4<CK<T1,仅T1处理的3-乙基甲苯在3、6 h超过嗅阈值。各处理4-乙



A: 3-乙基甲苯 3-Ethyltoluene; B: 4-乙基甲苯 4-Ethyltoluene; C: 对甲酚 *p*-Cresol; D: 甲硫醇 Methanethiol; E: 二甲基硫醚 Dimethyl sulfide; F: 二甲基二硫醚 Dimethyl disulfide; G: 氨气 Ammonia.

图2 不同处理发酵过程中主要恶臭物质的释放规律

Fig.2 Release regularity of main odor pollutants during fermentation of each treatment

基甲苯排放量由小到大依次为：T3<T2<T4<CK<T1,仅T3处理的4-乙基甲苯全程低于嗅阈值。

对甲酚释放规律如图2C所示,与CK相比,添加辅料均不同程度抑制了对甲酚的排放。T2、T3和T4处理对甲酚的排放集中于0~18 h发酵阶段,说明添加油菜秸秆、木屑和米糠可以加快对甲酚的排放进程;T1和CK处理对甲酚的排放集中于0~42 h发

酵阶段,但发酵过程中对甲酚质量浓度出现阶段性下降的现象,T1处理对甲酚质量浓度在发酵3~6 h阶段内小幅度下降0.003 9 mg/m³,在6~12 h阶段内下降0.017 9 mg/m³;CK处理对甲酚质量浓度在3~6 h阶段内上升速率仅为0~3 h的17.4%,在6~12 h阶段内下降0.007 5 mg/m³。各处理对甲酚排放量由小到大依次为:T2<T3<T4<T1<CK。

甲硫醇、二甲基硫醚和二甲基二硫醚释放规律如图2D、2E、2F所示,添加辅料会影响硫化物的排放阶段。与CK相比,添加辅料均不同程度地减少了甲硫醇的排放量,添加木屑和油菜秸秆减少了二甲基硫醚的排放量,添加木屑、油菜秸秆和玉米秸秆减少了二甲基二硫醚的排放量,由此可看出,添加木屑和油菜秸秆对于3种硫化物均有抑制作用,其中添加木屑效果最优。若以木屑作为辅料,发酵过程中硫化物的排放主要集中于18~48 h发酵阶段,应针对这一阶段进行硫化物的减排。

氨气释放规律如图2G所示,各处理在0~6 h发酵阶段内氨气浓度均较低,T1和T4处理在发酵第6小时时氨气质量浓度短暂下降,随后又快速升高。各处理氨气的排放均集中在6~30 h发酵阶段(T4处理除外),因此,氨气减排措施应该重点考虑这一阶段。随着易降解、可降解有机物的消耗,氨气的排放速率逐渐降低,发酵30 h后趋于稳定。T4处理氨气排放阶段持续时间较其余处理长,且释放规律也与其他各处理差异显著。

2.3 辅料种类对总臭气强度的影响

以按式(2)计算的TOI为试验指标评价辅料种类对病死猪辅热好氧发酵效果的影响,方差分析结果表明辅料种类对TOI影响极显著($P < 0.01$);采用最小显著差数法(least significant difference, LSD)的多重比较结果表明,除T4与T1处理TOI无显著性差异($P > 0.05$)外,其余处理之间的TOI均有极显著差异($P < 0.01$)。各处理TOI从小到大依次为:T3 < T2 < T1 < T4 < CK,由此可以看出,添加辅料均能不同程度地抑制发酵过程中的臭气强度,不同处理发酵过程中的TOI如表3所示。

表3 不同处理发酵过程中总臭气强度

Table 3 Total odor intensity during fermentation of each treatment

处理 Treatment	总臭气强度 Total odor intensity
CK	20 589.08±802.60Aa
T1	15 792.93±527.50Bb
T2	9 247.56±383.47Cc
T3	4 241.08±106.60Dd
T4	16 363.12±594.33Bb

注:数据后不同大写字母表示处理间差异极显著(LSD, $\alpha = 0.01$);不同小写字母表示处理间差异显著(LSD, $\alpha = 0.05$)。Note: Different capital letters indicate extremely significant differences (LSD, $\alpha = 0.01$). Different small letters indicate significant differences (LSD, $\alpha = 0.05$).

3 讨论

发酵尾气中二氧化碳浓度的变化可以反映发酵过程中微生物对有机物的降解情况。在好氧发酵前期,微生物主要以易降解的碳水化合物和脂肪为原料完成生命活动,会产生大量二氧化碳^[17],期间只有少量的蛋白质被分解。但随着发酵的进行,易降解有机物含量逐渐降低,部分难降解的蛋白质、纤维等有机物作为主要碳源继续被氧化分解^[18],产生大量氨气,此阶段微生物对有机物的活性逐步降低,会导致尾气中二氧化碳浓度逐渐下降^[19]。本研究中各处理尾气中二氧化碳浓度呈先上升再下降的趋势(图1)以及图2G中氨气的释放规律均与上述文献相吻合。

玉米秸秆、油菜秸秆和木屑的添加加快了病死猪辅热好氧发酵的进程。究其原因,一是添加辅料增加了发酵物料中的碳水化合物等易降解有机物含量,二是辅料的添加可以调节发酵物料的孔隙和含水率,利于氧气供给^[20],上述两方面都有利于快速提高微生物的活性,促进有机质的降解。

本研究中,与CK处理相比,木屑与油菜秸秆的添加均不同程度降低了二氧化碳的排放,且对甲硫醇、二甲基硫醚和二甲基二硫醚均有抑制作用。其原因可能是:油菜秸秆中的养分主要贮藏在由表皮、表层包裹的中心茎髓里^[21],而表皮、表层中纤维素和半纤维素形成了结构复杂的碳水化合物聚合体并被木质素保护起来,三者以多种化学键连接形成复杂而稳定的结构^[22],不利于发酵过程中有机物的分解;木屑中则含有大量木质素^[23],在通气良好的条件下,主要通过真菌、放线菌的作用^[24]缓慢地进行分解,其芳香核可变为醌型化合物,然后醌与蛋白质的水解产物氨基酸或肽缩合而成稳定的腐殖质^[25],因此添加木屑既提高了发酵质量又可以降低恶臭物质的浓度。

与其余辅料相比,米糠中碳水化合物和脂肪总含量较高,但其脂肪含量高,易粘结,导致发酵物料疏松性差,不利于发酵过程中氧气供给,形成局部厌氧,从而影响微生物的活性^[26],导致发酵前期物料降解相对较慢,而后期由于相对较多的可降解有机质持续分解^[27],导致在整个发酵过程中二氧化碳和氨气浓度始终处于较高水平。

综上所述,添加碳水化合物含量高的辅料,可加快病死猪辅热好氧发酵的降解速度,与此同时,还应

该考虑辅料的疏松性,确保发酵过程中的氧气供给。

挥发性硫化物主要来源于发酵物料中含硫有机物的不完全降解。在缺氧条件下,蛋氨酸降解的第一步会发生脱氨基作用形成氨态氮、 α -羟丁酸、 α -酮丁酸和4-甲硫基-2-氧代丁酸等,4-甲硫基-2-氧代丁酸会快速发生脱甲硫基作用转化为甲硫醇。甲硫醇还原生成硫化氢、自发氧化生成二甲基二硫醚、甲基化作用生成二甲基硫醚、甲硫醇加硫化氢自发氧化生成二甲基三硫醚。病死猪辅热好氧发酵与其他原料好氧发酵略有不同,在猪粪^[28]、垃圾^[29]等原料好氧发酵过程检出的恶臭物质中,本研究未检测出硫化氢和二甲基三硫醚。二甲基三硫醚的产生过程需要硫化氢的参与,所以二者在病死猪辅热好氧发酵过程中同时未检出是合理的。但硫化氢未检出的原因尚未可知,后期还需针对这一问题,对发酵过程中硫化氢的产生机理进行研究。

针对图2C中T1和CK处理对甲酚浓度出现阶段性下降、图2G中T1和CK处理氨气浓度在发酵第6小时出现短暂下降和图2D、2E、2F中3种硫化物的变化规律较复杂的现象,本研究并未在文献中找出合理的解释,因此在后续的研究中应针对病死猪辅热好氧发酵过程中恶臭物质的释放规律,进一步对发酵过程中上述恶臭物质的产生机理进行研究。

在餐厨垃圾^[5]、污泥^[30]、畜禽粪便^[14]等有机废物好氧发酵处理中,玉米秸秆是一种使用普遍的辅料。但本研究的结果表明,在病死猪辅热好氧发酵中,采用木屑和油菜秸秆作为辅料,在减少恶臭排放方面的表现优于玉米秸秆,其中木屑的表现最优。以木屑作为辅料时,TOI比玉米秸秆低73.1%。但是,以木屑为辅料的病死猪辅热好氧发酵尾气中氨气、甲硫醇、二甲基硫醚、二甲基二硫醚、对甲酚等恶臭物质的OAV值仍然较高。因此,还需在木屑为辅料的基础上进行辅料配比、温度和通风量等因素的探索,确定病死猪辅热好氧发酵的最优工艺。

参考文献 References

[1] 周海瑛,邱慧珍,杨慧珍,等. C/N比对好氧堆肥中 NH_3 挥发损失和含氮有机物转化的影响[J]. 干旱地区农业研究, 2020, 38(2): 69-77. ZHOU H Y, QIU H Z, YANG H Z, et al. Effects of C/N ratio on NH_3 volatilization loss and nitrogen-containing organic compounds conversion in aerobic composting [J]. Agricultural research in the arid areas, 2020, 38(2): 69-77 (in Chinese

with English abstract).

[2] FANG J J, YANG N, CEN D Y, et al. Odor compounds from different sources of landfill: characterization and source identification [J]. Waste management, 2012, 32(7): 1401-1410.

[3] SÁNCHEZ-MONEDERO M A, SÁNCHEZ-GARCÍA M, ALBURQUERQUE J A, et al. Biochar reduces volatile organic compounds generated during chicken manure composting [J/OL]. Bioresource technology, 2019, 288: 121584 [2022-03-21]. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121584>.

[4] 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, 2008, 80(2): 127-135.

[5] YUAN J, YANG Q Y, ZHANG Z Y, et al. Use of additive and pretreatment to control odors in municipal kitchen waste during aerobic composting [J]. Journal of environmental sciences, 2015, 37(11): 83-90.

[6] 李赞,袁京,李国学,等. 辅料添加对厨余垃圾快速堆肥腐熟度和臭气排放的影响[J]. 中国环境科学, 2017, 37(3): 1031-1039. LI Y, YUAN J, LI G X, et al. Use of additive to control odors and promote maturity of municipal kitchen waste during aerobic composting [J]. China environmental science, 2017, 37(3): 1031-1039 (in Chinese with English abstract).

[7] 张地方,袁京,王国英,等. 木本泥炭添加比例对猪粪堆肥腐熟度和污染及温室气体排放的影响[J]. 农业工程学报, 2016, 32(S2): 233-240. ZHANG D F, YUAN J, WANG G Y, et al. Effects of woody peat addition on maturity and gaseous emissions during pig manure composting [J]. Transactions of the CSAE, 2016, 32(S2): 233-240 (in Chinese with English abstract).

[8] 杨帆. 生活垃圾堆肥过程污染气体减排与管理生命周期评价研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2014. YANG F. Reduction technologies of typical pollutional gaseous emissions during kitchen waste composting and life cycle assessment of management [D]. Beijing: China Agricultural University, 2014 (in Chinese with English abstract).

[9] 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).

[10] 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).

[11] US Environmental Protection Agency. Initial list of hazardous air pollutants with modifications [EB/OL]. [2022-03-21]. <https://www.epa.gov/haps/initial-list-hazardous-air-pollutants-modifications>.

[12] 日本国会. 日本恶臭防治法[Z]. 1995. Diet of Japan. Offensive Odor Control Law [Z]. 1995 (in Chinese).

[13] 国家环境保护局, 国家技术监督局. 恶臭污染物排放标准: GB 14554—1993[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994. State Bureau of

- Environmental Protection of the People's Republic of China, State Bureau of Quality and Technical Supervision of the People's Republic of China. Emission STANDARDS for odor pollutants; GB 14554—1993[S]. Beijing: Standards Press of China, 1994 (in Chinese).
- [14] 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).
- [15] NAGATA Y, TAKEUCHI N. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method [J]. Odor measurement review, 2003, 118: 118-127.
- [16] 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).
- [17] 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, 27(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, 27(5): 986-990 (in Chinese with English abstract).
- [18] 席北斗, 党秋玲, 魏自民, 等. 生活垃圾微生物强化堆肥对放线菌群落的影响[J]. 农业工程学报, 2011, 27(S1): 227-232. XI B D, DANG Q L, WEI Z M, et al. Effects of microbial inoculants on actinomycetes communities diversity during municipal solid waste composting [J]. Transactions of the CSAE, 2011, 27(S1): 227-232 (in Chinese with English abstract).
- [19] ISHII K, FUKUI M, TAKII S. Microbial succession during a composting process as evaluated by denaturing gradient gel electrophoresis analysis [J]. Journal of applied microbiology, 2000, 89(5): 768-777.
- [20] CHANG J I, CHEN Y J. Effects of bulking agents on food waste composting [J]. Bioresource technology, 2010, 101(15): 5917-5924.
- [21] 姜维梅, 张冬青, 徐春霄. 油菜茎的解剖结构和倒伏关系的研究[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2001, 27(4): 439-442. JIANG W M, ZHANG D Q, XU C X. Studies on the stem anatomy of Brassica oil to lodging [J]. Journal of Zhejiang University (agriculture and life sciences), 2001, 27(4): 439-442 (in Chinese with English abstract).
- [22] TIAN J H, POURCHER A M, BIZE A, et al. Impact of wet aerobic pretreatments on cellulose accessibility and bacterial communities in rape straw [J]. Bioresource technology, 2017, 237: 31-38.
- [23] 郭小夏, 刘洪涛, 常志州, 等. 有机废物好氧发酵腐殖质形成机理及农学效应研究进展[J]. 生态与农村环境学报, 2018, 34(6): 489-498. GUO X X, LIU H T, CHANG Z Z, et al. Review of humic substances developed in organic waste aerobic composting and its agronomic effect [J]. Journal of ecology and rural environment, 2018, 34(6): 489-498 (in Chinese with English abstract).
- [24] 黄红丽, 曾光明, 黄国和, 等. 堆肥中木质素降解微生物对腐殖质形成的作用[J]. 中国生物工程杂志, 2004(8): 29-31. HUANG H L, ZENG G M, HUANG G H, et al. Current study on the effect of lignolytic organisms on humus formation in composting [J]. China biotechnology, 2004(8): 29-31 (in Chinese with English abstract).
- [25] 唐璐. 不同堆肥条件对堆肥过程中碳素损失及腐殖质形成的影响研究[D]. 杭州: 杭州师范大学, 2016. TANG L. The effects of composting conditions on carbon losses and humus formation during the composting process [D]. Hangzhou: Hangzhou Normal University, 2016 (in Chinese with English abstract).
- [26] 王利娟, 谢利娟, 杨桂军, 等. 不同填充剂及复合微生物菌剂对蓝藻堆肥效果的影响[J]. 环境工程学报, 2009, 3(12): 2261-2265. WANG L J, XIE L J, YANG G J, et al. Impact of different bulking agents and compound microbial inoculant on blue algae composting [J]. Chinese journal of environmental engineering, 2009, 3(12): 2261-2265 (in Chinese with English abstract).
- [27] 李有建, 廖新佛, 吴银宝. 米糠、锯末与蛋鸡粪堆肥过程中氮素的变化特征[J]. 家畜生态学报, 2013, 34(5): 32-36. LI Y J, LIAO X D, WU Y B. Nitrogen transformations during the layer-hen manure composting with rice bran and sawdust [J]. Acta ecologica animalis domestici, 2013, 34(5): 32-36 (in Chinese with English abstract).
- [28] 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]. Transactions of the CSAE, 2016, 32(4): 205-210 (in Chinese with English abstract).
- [29] 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 H Y, ZOU K H, YANG J B, et al. Analysis of odor pollutants in kitchen waste composting [J]. Environmental science, 2012, 33(8): 2563-2568 (in Chinese with English abstract).
- [30] 袁京, 何胜洲, 李国学, 等. 添加不同辅料对污泥堆肥腐熟度及气体排放的影响[J]. 农业工程学报, 2016, 32(S2): 241-246. YUAN J, HE S Z, LI G X, et al. Effects of different additives on evaluation of maturity and gaseous emissions during sewage sludge composting [J]. Transactions of the CSAE, 2016, 32(S2): 241-246 (in Chinese with English abstract).

Effect on different additives on odor emission during thermophilic aerobic fermentation of dead pigs

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 experiment of thermophilic aerobic fermentation of dead pigs was carried out with dead pigs as fermentation raw materials, maize stovers (T1), rape stovers (T2), sawdust (T3) and rice bran (T4) as additives, and dead pigs was fermented alone (CK) as control to explore the effects of different fermentation additives on the emission of main odor pollutants and the total odor intensity of main odor pollutants. In each experiment, totally 14 times sampling would be performed according to a fixed interval. The intervals were 3 hours and 6 hours from 0 to 6th hour and from 6th hour to 72th hour, respectively. Each sample was analyzed for odor pollutants and their concentrations were determined, along with the concentrations of ammonia and carbon dioxide. And multiple comparisons of total odor intensity of different treatments were conducted to determine the effects of additive types on total odor intensity during the thermophilic aerobic fermentation of dead pigs. Finally, the results showed: (1) A total of 40 odor pollutants were detected in 5 thermophilic aerobic fermentation tests for dead pig, 18 of which could be accurately detected qualitatively and quantitatively, including 3 sulfur compounds, 1 alkane compound, 12 aromatic hydrocarbon compounds, 1 phenolic compound and 1 inorganic compound. Among them, 7 odor pollutants were identified as the main source of odor, including 3-ethyltoluene, 4-ethyltoluene, *p*-cresol, methanethiol, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide and ammonia. (2) Maize stovers, rape stovers and sawdust accelerated the process of thermophilic aerobic fermentation of dead pigs. Maize stovers increased the carbon dioxide emission, while rape stovers and sawdust reduced the carbon dioxide emission. (3) After adding different additives, the detected total odor intensity of emitted gas was different and the order of increase of the total odour intensity was T3, T2, T1, T4 and CK, suggesting that the use of additives could inhibit the odor emission to some extent, while sawdust had the best effect with the total odor intensity of 4 241.08. The above results showed that sawdust was the best additive for thermophilic aerobic fermentation of dead pigs.

Keywords fermentation; dead pig; thermophilic aerobic fermentation; additive; odor pollutants; total odor intensity

(责任编辑:赵琳琳,边书京)