

纳米膜覆盖对畜禽粪便好氧堆肥进程及恶臭气体排放的影响

李永双¹, 孙波^{2,3}, 陈菊红^{4,5}, 彭霞薇^{1*}, 白志辉^{2,3*}, 庄绪亮^{2,3}

(1. 北京林业大学生物科学与技术学院, 北京 100083; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 3. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049; 4. 吉林农业大学植物保护学院, 长春 130118; 5. 北京华晨吉光科技有限公司, 北京 101407)

摘要: 好氧堆肥是处理畜禽粪便的重要途径, 但传统堆肥存在效率低和恶臭气体污染严重等问题. 为了加快畜禽粪便堆肥进程, 减少恶臭气体排放, 探究了覆盖纳米膜对提升畜禽粪便堆肥效率的作用机制. 设置槽式好氧堆肥发酵实验, 通过堆肥过程中堆体物料的理化性质、酶活性和排放的恶臭气体来评估纳米膜对畜禽粪便堆肥效果的影响. 结果表明, 覆盖纳米膜能够加快升温, 降低堆体物料的 pH、有机质(OM)和氨氮(NH₄⁺-N), 提高电导率(EC), 增强脲酶、蛋白酶、纤维素酶、木聚糖酶和过氧化物酶的活性, 并且 NH₃、H₂S 和 TVOC 的总累积排放量分别减少了 58%、100% 和 61%. 相关性分析显示, 大多数酶活性易受温度(T)、EC、OM 和 C/N 的影响. 在一定范围内, NH₃ 的排放速率与 T 呈显著正相关, 与 pH 呈显著负相关, TVOC 的排放速率与多种理化性质显著相关. 覆盖纳米膜能够加快堆体腐熟, 减少恶臭气体的排放, 是一种无害化、低排放的技术手段, 能够有效解决畜禽粪便堆肥发酵带来的污染物排放难题, 促进养殖业的绿色可持续发展, 为推动生物质废弃物的资源化利用提供技术支撑.

关键词: 纳米膜; 好氧堆肥; 畜禽粪便; 理化性质; 酶活性; 恶臭气体

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)11-5554-09 DOI: 10.13227/j.hjks.202103109

Effects of Nano-membrane on Aerobic Composting Process and Odor Emission of Livestock Manure

LI Yong-shuang¹, SUN Bo^{2,3}, CHEN Ju-hong^{4,5}, PENG Xia-wei^{1*}, BAI Zhi-hui^{2,3*}, ZHUANG Xu-liang^{2,3}

(1. College of Biological Sciences and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. College of Plant Protection, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China; 5. Beijing Huachen Jiguang Technology Co., Ltd., Beijing 101407, China)

Abstract: Aerobic composting is an important approach to treat livestock manure; however, traditional composting has some problems, such as low efficiency, or odorous pollution. In order to speed up the composting process and reduce malodorous gas emissions, this study explored the mechanism of nano-membrane for improving the efficiency of livestock manure composting. A trough aerobic composting experiment was set up to evaluate the physicochemical properties, enzyme activities, and emission of odorous gases. The results showed that covering with nano-membrane could accelerate the temperature rise; reduce the pH, organic matter(OM), and ammonia nitrogen(NH₄⁺-N); increase electrical conductivity(EC); enhance the activities of urease, protease, cellulase, xylanase, and peroxidase; while the total cumulative emissions of NH₃, H₂S, and TVOC were reduced by 58%, 100%, and 61%, respectively. The correlation analysis showed that most enzyme activities were easily affected by temperature(T), EC, OM, and C/N. The emission rate of NH₃ was positively correlated with T and negatively correlated with pH, and TVOC was significantly correlated with various physicochemical properties. This experiment showed that covering nano-membrane could accelerate the compost maturity and reduce the emission of odorous gases. This approach has no health risks and produces low malodorous gas, which may effectively solve the problem of pollutant emission caused by livestock manure compost fermentation, promoting the green and sustainable development of the breeding industry. In addition, it facilitates livestock manure fertilizer application, and provides technical support for the development of resource utilization of biomass waste.

Key words: nano-membrane; aerobic composting; livestock manure; physicochemical property; enzyme activities; odorous gas

随着社会的发展和经济水平的不断提高,人们对蛋制品和肉制品的需求日益增加. 养殖业也从前的小规模和大群体为主的模式,逐步向规模化和现代化的养殖模式转变^[1]. 同时畜禽养殖业的迅速发展也导致畜禽粪便量急剧增加,仅我国 1 a 的畜禽粪便的产生量就达到 38 亿 t 左右^[2],如果这些畜禽粪便得不到妥善的处理,必将会对环境造成严重的污染以及资源的浪费. 据估算我国每年仅鸡、牛、羊和猪这 4 种畜禽粪便就可以提供(氮、磷和钾) 3 304 万 t 左右的养分和 5 361 万 t 左右的有机质^[3].

畜禽粪便的合理处置不仅可以降低环境污染,而且还能够变废为宝,实现资源的有效利用.

好氧堆肥被认为是处理畜禽粪便最有效方法之一^[4],不仅可以减轻畜禽粪便造成的环境污染,而

收稿日期: 2021-03-12; 修订日期: 2021-05-07

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0501404); 中国科学院战略性先导科技专项(XDA23010400); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07110-002); 怀柔区科技计划项目(CXF2K 2020-4)

作者简介: 李永双(1993~),男,硕士研究生,主要研究方向为废弃物的资源化利用. E-mail: 15754366120@163.com

* 通信作者 E-mail: pengxw@bjfu.edu.cn; zhbai@cees.ac.cn

且生产的有机肥可以应用于农业生产,实现资源化利用。然而传统的堆肥方式存在发酵时间长、效率低、发酵不充分、发酵产物质量差和恶臭气体污染严重等问题。因此如何缩短发酵周期、提高堆肥品质和减少环境污染成为了当今堆肥研究的热点。已有研究表明,覆盖纳米膜是提高堆肥效率、减少环境污染的有效途径^[5]。如图1所示,纳米膜为GORE®膜,以特制的e-PTFE(expanded poly tetra fluoro ethylene 膨胀聚四氟乙烯)膜为核心,夹持在两层牢固的聚酯膜中间,其中聚酯膜具有防紫外线和耐腐蚀的特点,e-PTEF膜经过热膨胀压拉伸后会形成150~350 nm孔径的微孔,其特点是能够使堆体内部的空气和水蒸气通过,同时能隔绝雨水、风等外界环境对堆体内部环境造成干扰。纳米膜覆盖的好氧堆肥体系自身会形成一个微高压内腔,可加速畜禽粪便等有机废弃物的发酵腐熟,并最终转化成高质量的堆肥产品。

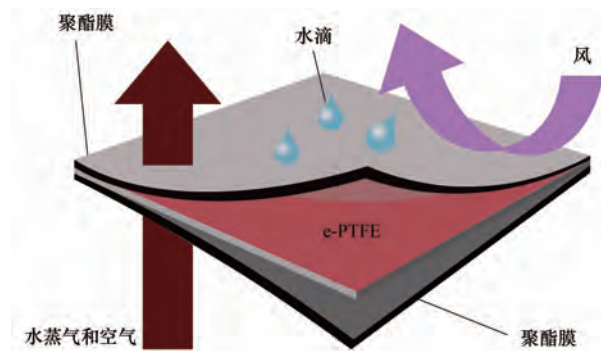


图1 纳米膜结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of molecular membrane structure

Sun等^[5]的研究报道了覆盖纳米膜能降低牛粪堆肥过程中温室气体的排放,快速升温,加速堆肥腐熟。马双双等^[6]的研究发现覆盖纳米膜能够延长堆体的高温时间,有利于消灭畜禽粪便中的病原菌。李海漪等^[7]的研究发现覆盖纳米膜能够加快污泥腐熟,即使在北方冬季也能正常发酵。有研究表明在一定程度上,酶活性能够反映堆肥过程中微生物的变化,同时与堆肥过程中的有机组分的降解密切相关^[8]。如过氧化物酶作为氧化电子受体参与木质素的降解^[9]。脲酶等水解酶参与堆肥有机物的矿化过程^[8]。另一方面,畜禽粪便在堆肥过程中会产生大量的气体,造成养分流失。其中以氨气(NH_3)排放的形式造成的损失占氮素损失总量的14%~53%^[10],以二氧化碳(CO_2)排放的形式造成的损失占碳素损失总量的60%~70%^[11],以甲烷排放的形式造成的损失占碳素损失总量的0.2%~3.2%^[12]。

好氧堆肥经常会伴随着恶臭气体的产生,不仅会产生较差的感官影响,同时还会对周围的居民造

成潜在的健康风险^[13],其中 NH_3 、硫化氢(H_2S)和总挥发性有机物(total volatile organic compounds, TVOC)是好氧堆肥过程中恶臭气味的主要贡献单元。先前的研究已经尝试通过控制堆肥过程中的各种参数以限制恶臭气体的产生和排放,例如添加膨松剂,调节含水量和通气量等^[14,15],但关于纳米膜覆盖对堆肥过程中恶臭气体排放的影响的研究鲜见报道。因此,本实验在静态好氧槽式堆肥工艺条件下覆盖纳米膜,通过对畜禽粪便堆肥过程中不同发酵阶段理化性质、酶活性和恶臭气体的分析,进而全面了解纳米膜对畜禽粪便静态好氧槽式堆肥进程的影响,评价纳米膜的有效性,以为优化畜禽粪便堆肥提供理论数据。

1 材料与方法

1.1 实验设计

本实验于河北省邢台市某堆肥厂进行。实验原料包括鸡粪和3种辅料(菇渣、稻壳和玉米芯),鸡粪由周围的养鸡场提供,菇渣、稻壳和玉米芯购买于本地。将主料鸡粪和3种辅料按照鲜重比为2:1的配比进行混匀,其中菇渣、玉米芯和稻壳的鲜重比为2:3:3。设置未覆盖纳米膜的处理组为空白对照组(CK),覆盖纳米膜的处理组为实验组(CM)。发酵槽长为38 m,宽为6 m,墙高为1.5 m,墙体宽度为25 cm。发酵槽内部地面铺设3条曝气管道,曝气量为 $30 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 。本实验历时24 d。堆肥原料的理化性质如表1所示。

在堆肥第1、3、6、9、12、16、20和24 d时进行采样,发酵料的采样方式为多点混合法,即在堆体的上层、中层和下层3处分别取等量发酵样品,混合均匀,每份样品1 kg左右,装入自封袋中用于之后的实验分析。 NH_3 采用动态箱法收集^[16], H_2S 和TVOC采用静态箱法(长×宽×高=30 cm×20 cm×20 cm)收集。

表1 堆肥原料理化性质

原料	全氮 / $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	有机质 / $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	碳氮比	含水率 /%
鸡粪	17	517	17.7	80
稻壳	8	583	42.8	8
玉米芯	16	738	26.6	9
菇渣	8	401	29.9	21
初始混合物料	7.24	289	23.3	56

1.2 实验方法

1.2.1 堆体理化指标的测定

分别于每天的08:00、14:00和20:00用温度计现场监测各处理的温度和外界环境的温度。测定

堆体内部温度时,用 1.2 m 长的定制温度计监测堆体上、中、下温度,统计时取 3 点平均数.测定外界环境温度时,将 3 条悬空放置的温度计的平均值作为外界环境温度.新鲜的堆肥样品和去离子水以 1:10 ($m:V$) 的比例混合,在 25℃,150 $r\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下振荡 2 h,取振荡液在 4 000 $r\cdot\text{min}^{-1}$ 离心机中离心 15 min,得到上清液,用 pH 计 (PHS-25) 测定 pH,用电导率仪 (RMD-ISEC2) 测定电导率 (electric conductivity, EC). 有机质 (organic matter, OM) 的测定采用灼烧减量法^[17],将准确称量好的风干堆肥样品置于恒重的坩埚中,放入马弗炉中 550℃ 下灼烧 8 h 直至恒重,冷却后称量并计算有机质的含量.堆肥样品中的氨氮 (NH_4^+-N) 采用连续流动分析仪 (AA3, 德国 SEAL 公司) 测定^[18]. 用元素分析仪 (vario EL III) 测定全碳 (TC) 和全氮 (TN) 的含量,利用全碳和全氮的数值计算得出堆肥样品的碳氮比 (C/N). 有效磷的测定参考 LY/T 1232-2015. 将新鲜堆肥样品与超纯水按 1:10 ($m:V$) 比例混合,室温下 150 $r\cdot\text{min}^{-1}$ 水平振荡 1 h,过滤. 分别以滤液为实验组和超纯水为空白对照进行种子发芽实验,准确吸取 5 mL 提取液于装有 20 粒萝卜种子的培养皿中,在 25℃、黑暗条件下培养 48 h,测定种子的发芽率和根长,计算种子发芽指数 (germination index, GI)^[19]:

$$GI = \frac{\text{堆肥水提取液种子发芽率} \times \text{种子根长}}{\text{超纯水的种子发芽率} \times \text{种子根长}} \times 100\%$$

1.2.2 酶活性的测定

纤维素酶活性 (Cel) 和脲酶活性 (Ure) 的测定分别采用硝基水杨酸比色法和靛酚蓝比色法^[20]; 漆酶活性 (Lac) 的测定采用田林双改良的比色法^[21]; 蛋白酶活性 (Pro) 测定方法采用改良茚三酮比色法^[22]; 过氧化物酶活性 (Per) 采用邻-苯三酚比色法测定^[23]; 木聚糖酶活性 (Xyl) 测定参考武玉波等^[24]的研究方法 (1U 表示 1 个酶活力单位).

1.2.3 恶臭气体的测定

NH_3 的测定采用稀硫酸滴定法,即在真空泵的作用下使 NH_3 溶于 50 mL 含有甲基红-亚甲基蓝混合指示剂的 2% 硼酸溶液中,之后用标准 0.005 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀硫酸滴定^[16]; H_2S 和 TVOC 用便携式气体分析仪 (Biogas, 英国 Geotech) 检测. 其中 TVOC 的排放速率用 30 min 内静态箱收集到的气体体积分数 (%) 表示.

1.3 数据分析

本实验所有数据均由 Microsoft Excel 2016 进行数据统计分析,由 Origin 2018 (Origin Lab, USA) 绘图. 用 SPSS 软件 (Statistical Product and Service

Solutions 24.0 Windows, SPSS Inc, Chicago, USA) 进行处理组间显著性差异分析和不同指标之间的皮尔逊相关性分析.

2 结果与讨论

2.1 不同堆肥过程中温度的动态变化

堆体的温度 (T) 可以反映堆肥的进程与发酵料的腐熟程度,影响堆肥过程中微生物群落的结构和组成,是堆肥过程的一个重要指标^[25]. 如图 2 所示,两个不同处理之间温度的变化趋势基本一致,都是在第 2 d 温度超过 50℃. 相比于 CK, CM 升温更快,且高温阶段最高温度达到了 78℃,比 CK 的最高温度高 10℃. 另外,CM 在 70℃ 以上的天数达 12 d,而 CK 最高温未达到 70℃. 因此,与 CK 相比,更高温度的 CM 能够更有效杀灭发酵料中所含病原菌,满足粪便好氧堆肥发酵的卫生要求. 堆肥初期温度迅速上升,因为前期堆体中底物丰富,为微生物提供了充足的营养物质,提高了微生物活性,使得有机物的分解代谢增强,因此温度升高^[26]. 而 CM 升温更快,温度更高,说明覆盖纳米膜具有良好的保温效果,能够减少热量的散失;此外,膜内能够形成一个微高压内腔,促使堆体供氧均匀且充分,为微生物繁殖提供良好的生长环境,因此微生物活性更高,有机质降解更剧烈,从而产生大量的热量导致高温的形成. 到堆肥后期,有机质被大量分解利用,微生物活性降低^[27],并且曝气也加快了堆体热量的散失,以致温度呈现出下降的趋势.

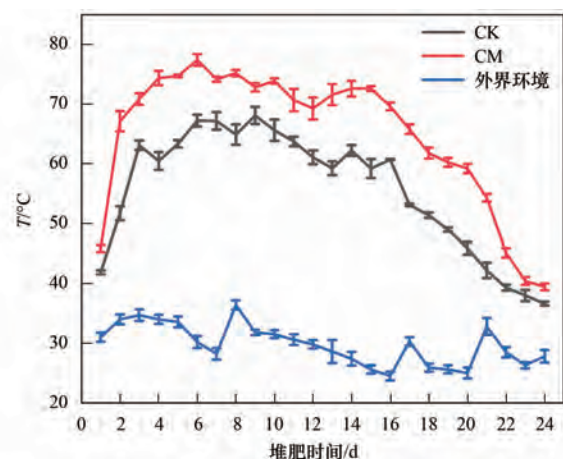


图 2 堆肥过程中温度的变化

Fig. 2 Changes of temperature during composting

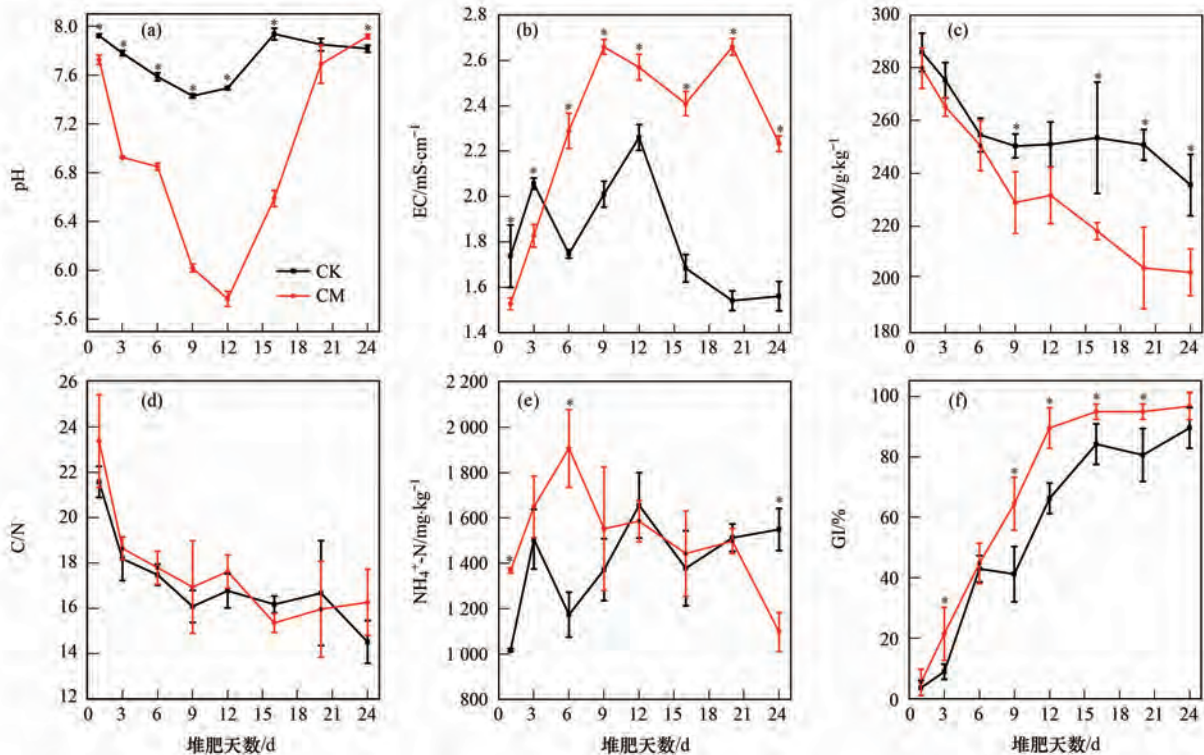
2.2 不同堆肥过程中堆体理化性质的动态变化

堆肥过程中物料的理化性质如图 3 所示,CK 和 CM 的初始 pH 值为 7.92 和 7.73. 随着堆肥发酵的进行, pH 在 CK 和 CM 中均整体呈现出先降低后升高的趋势 [图 3 (a)]. 前期 pH 降低可能是因为微生物分解有机物产生了大量的有机酸^[28],而高温期

过后 pH 上升可能是因为氮矿化的作用产生了大量的铵离子,缓解了有机酸和无机酸的酸性^[29]。另外,相比于 CK,CM 的 pH 在堆肥前期下降幅度更大,这可能是因为纳米膜的覆盖促使 CM 的温度更高,有机质的分解更快,由此产生了更多的小分子有机酸,因此 CM 的 pH 在堆肥前期降幅比 CK 更大。EC 作为衡量堆肥产品质量的一项重要指标,由图 3(b)可以看出 CK 和 CM 中 EC 均呈现出“M”型的趋势。可能是堆肥初期微生物活性较强,有机物被微生物降解释放出大量可溶性盐,使得堆体 EC 值升高;而后期随着堆肥进行,小分子物质和各种离子在微生物的作用下逐渐形成稳定的腐殖质,使得堆体 EC 值降低。并且 CM 在高温期后 EC 值要显著高于 CK,这可能是由于覆盖纳米膜能够提高微生物将有机物分解成小分子和阴阳离子的能力。两个处理的 EC 值都未超过 $4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,证明两个堆肥产品不会对植物造成危害^[30]。

OM 是微生物重要的营养物质,在堆肥的初期,两个处理组均呈现快速降低的趋势,可能是堆肥前期可溶性有机物含量丰富,微生物活性较高,导致大

量有机物被分解,这与卜贵军等^[31]研究鸡粪堆肥的结果类似。同时由于覆盖纳米膜提高了微生物活性,促进了 OM 的降解致使 CM 中 OM 的含量更低。碳氮比(C/N)是评价发酵料腐熟程度的重要标志。CK 和 CM 处理组中的 C/N 在前期呈现出快速下降的趋势,这是由于碳分解速率大于氮损失速率,因此 C/N 降低^[32];后期下降缓慢,可能是微生物活性降低导致的。CK 中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量波动较大,大致呈现出“M”型走势,在 CM 中呈现先上升后下降的趋势。初期微生物通过氨化作用分解有机氮产生了大量的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ^[33],后期一部分 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 被微生物利用,一部分转变成了 NH_3 ^[33],所以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 降低。而最终 CM 中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 显著低于 CK,可能是覆盖纳米膜加强了 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的转化。之前研究表明堆肥物料中的 $\text{GI} > 80\%$,证明物料已经达到腐熟和无害化^[34]。如图 3(f)所示,CM 和 CK 的 GI 均呈现上升的趋势,且 CM 的 GI 上升更快,在第 12 d 就超过 80%,说明覆盖纳米膜能够加快堆体腐熟。总体来说,覆盖纳米膜降低了发酵料中 pH、OM 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,提高了 EC,加速了堆体内部的物质转化和发酵料的腐熟。



* 表示 $P < 0.05$

图3 堆肥过程中理化性质的变化

Fig. 3 Changes of physical and chemical properties during composting

2.3 不同堆肥过程中酶活性的动态变化

在堆肥发酵的过程中,微生物分泌的酶起着至关重要的作用。根据堆体温度的变化,将第 1、6、16 和 24 d 的样品(分别代表升温期、高温期、降温期

和腐熟期)进行了酶活性的测定。脲酶活性(Ure)与氮循环密切相关,是评价堆肥腐熟度的指标之一^[20]。从图 4(a)中可以看出,CK 中 Ure 持续下降,而在 CM 中 Ure 先升高至高温期后降低,并且在高

温期和降温期 CM 中 Ure 要显著高于 CK ($P < 0.05$). 与 Ure 的趋势类似, 在升温期后, CM 的蛋白酶活性 (Pro) 高于 CK, 说明覆盖纳米膜能够增强 Ure 和 Pro 加速堆体内有机氮化合物的降解. 纤维素酶能够促进纤维素的分解, 分解产物(葡萄糖等)又能为微生物提供营养物质和能量, 从而加快堆体腐熟. 从图 4(c) 中可以看出 CK 中纤维素酶活性 (Cel) 整体呈缓慢上升趋势, 降温期后略有下降, 但整体变化不显著. 而 CM 中 Cel 持续升高, 并且始终高于 CK, 可能是因为纳米膜能够加速微生物分泌纤维素酶以提高对纤维素的分解利用. 木聚糖酶和过氧化物酶对半纤维素和木质素有催化氧化作用^[25, 35]. 升温期后 CM 中木聚糖酶活性 (Xyl) 要高

于 CK; 另外, CM 的过氧化物酶活性 (Per) 在腐熟期活性最高达到 $31.317 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$, 是 CK 的 2.61 倍, 说明覆盖纳米膜能够提高 Xyl 和 Per, 促进半纤维素和木质素的氧化, 加快堆体的腐熟进程. 漆酶是一种能够催化酚类物质氧化还原的含铜多酚氧化物, 并且能够降解木质素^[35]. CK 中漆酶活性 (Lac) 在高温期达到最大值 $19.91 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$, 之后呈下降趋势, 这与史龙翔等^[25]的研究结果一致. CM 中 Lac 均小于 CK, 说明漆酶易受温度的影响. 总体来说, 覆盖纳米膜能够提高 Ure、Pro、Cel、Xyl 和 Per, 说明覆盖纳米膜有利于堆体内含氮化合物和纤维素、木质素等大分子物质的分解, 能够提高微生物对发酵料的分解利用, 加快堆体腐熟.

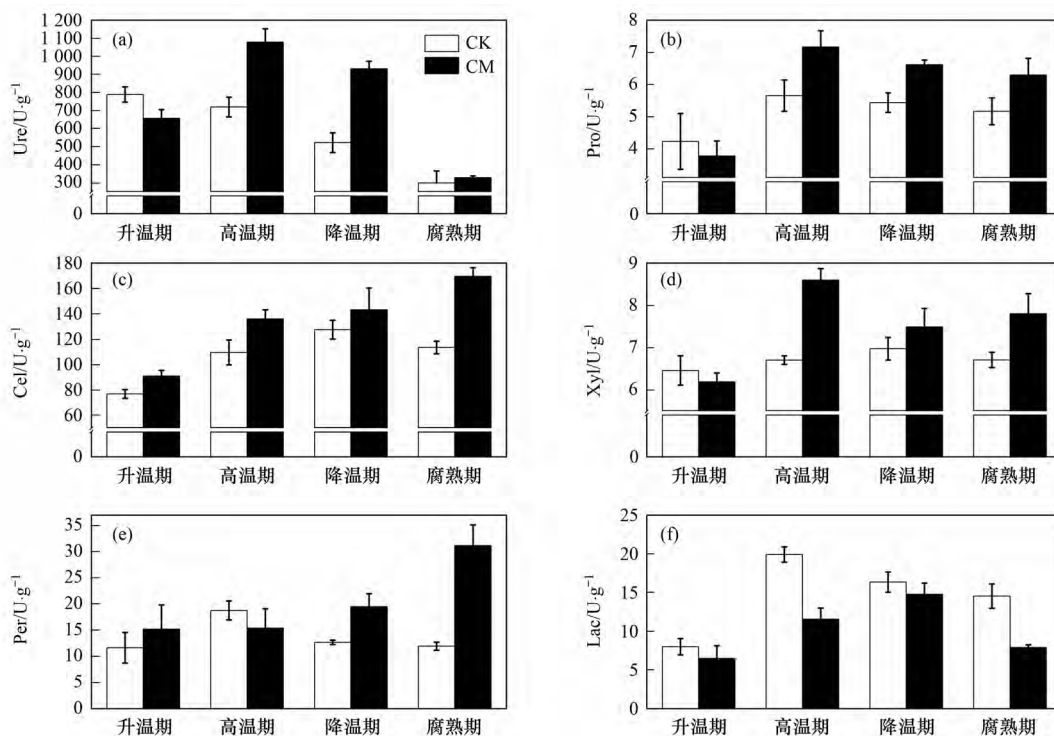


图 4 堆肥过程中酶活性的变化

Fig. 4 Changes of enzyme activities during composting

2.4 酶活性和堆体理化性质的相关性

有研究表明堆体理化性质的变化会驱动微生物的群落结构的转变进而影响酶代谢水平^[36]. 为了探究堆肥过程中酶活性与堆体理化性质之间的关系, 将堆体物料的理化指标和酶活性进行 Pearson 相关性分析(表 2). 结果显示 Ure 与 T 和 EC 呈显著或极显著正相关, 与 pH 呈极显著负相关, 可能是因为一定范围提高 T 和 EC 能够增强微生物代谢, 提高 Ure, 而提高 pH 会抑制 Ure. Pro 与 T 和 EC 呈极显著正相关, 与 pH、OM 和 C/N 呈极显著负相关, 说明 Pro 易受外界环境的影响. Cel 和 Xyl 与 EC 呈显著正相关, 与 OM 和 C/N 呈极显著负相关, 说明高浓度的 EC 值可以促进 Cel 和 Xyl, 而 Cel 和 Xyl 越高

有机物就会被大量分解利用, 部分会以气体的形式散失, 从而导致 OM 和 C/N 降低. 同理 Per 和 Lac 分别与 OM 和 C/N 呈极显著负相关. Lac 与 T 呈显著正相关, 说明在一定的温度范围内, 提高温度能够增强 Lac. 总体来说, 大多数功能酶的活性易受 T 、EC、OM 和 C/N 的影响.

2.5 不同堆肥过程中恶臭气体的排放

在整个堆肥发酵的过程中恶臭气体的排放速率和累积排放量如图 5 所示, 可以看出 CM 显著降低了 NH_3 的排放速率, 且总累积排放量比 CK 降低了 58%, 说明纳米膜覆盖能够有效地减少堆肥过程中 NH_3 的排放. 至于 NH_3 减少的原因可能存在两个方面: 一是纳米膜覆盖的堆肥系统温度较高, 能够促进

表 2 酶活性和理化性质之间的皮尔逊相关性分析¹⁾

Table 2 Pearson's correlation analysis between the enzyme activities and physicochemical properties

指标	Ure	Pro	Cel	Xyl	Per	Lac
<i>T</i>	0.755 **	0.578 **	0.236	0.491 *	-0.11	0.499 *
pH	-0.748 **	-0.594 **	-0.315	-0.540 **	-0.036	-0.191
EC	0.463 *	0.775 **	0.711 **	0.744 **	0.481 *	-0.03
OM	0.305	-0.581 **	-0.768 **	-0.508 *	-0.636 **	-0.138
C/N	0.239	-0.606 **	-0.622 **	-0.422 *	-0.204	-0.557 **
NH ₄ ⁺ -N	0.347	0.381	0.164	0.516 **	-0.249	0.114

1) * 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$

堆体内氮的转化,更多的NH₄⁺-N进入硝化过程,以硝酸盐的形式存在,而不是以NH₃的形式流失^[37].这与之前曹玉博等^[12]的研究结果一致,后期由于硝化作用和同化作用使得NH₄⁺-N含量降低,NH₃挥发也显著降低^[38].另外一方面,纳米膜内壁会由于内外温差和堆体产生的水蒸气的原因形成水膜,而NH₃又极易溶于水,因此堆体产生的NH₃在到达纳米膜时会溶于水膜中,随后又回流于堆体,进而被微生物利用或转化.对于H₂S,CK的排放也主要集中在升温期和高温期,在第6d时H₂S的排放量最大,为61.94 mg·(m³·d)⁻¹,在第12d后H₂S的排放量低于检测限,可能是因为前期堆体内含水率高,氧气分布不均匀,局部区域存在缺氧状态,所以产生了大量的H₂S^[39],后期随着堆体含水量的降低,堆体内氧气充足且分布均匀,故H₂S的排放量减少,甚至消失.在覆膜的CM中没有检测到H₂S的排放,可能是由于覆膜能够促进堆体内氧气的均匀分布,减少

局部缺氧的情况,从而有效地减少H₂S的产生,并提高了微生物对硫化物的氧化;另一方面部分H₂S会溶于膜内壁的水膜中,随水滴回流到物料中.TVOC不仅能够引起全球气候变暖,还会威胁人类的健康^[40].如图5(c)所示,TVOC在升温期和高温期排放量最大,占总排放量的67%~80%.这是因为堆肥前期有机物丰富,微生物活性高,有机质的降解剧烈,因此产生了大量的TVOC^[41].到堆肥后期,随着有机物底物逐渐消耗,微生物活性也逐渐降低,致使TVOC排放降低.此外,覆膜能够使堆体内部形成微高压腔,加速氧气的内循环,这与之前的研究结果类似,即好氧条件能够降低微生物对TVOC的产生量^[14],因此,CM中TVOC的总累积排放量比CK降低了61%.总体来说,恶臭气体的排放主要集中在升温期和高温期,并且覆盖纳米膜能够有效减少恶臭气体的排放,降低对环境的污染,是一种控制畜禽粪便堆肥过程中恶臭气

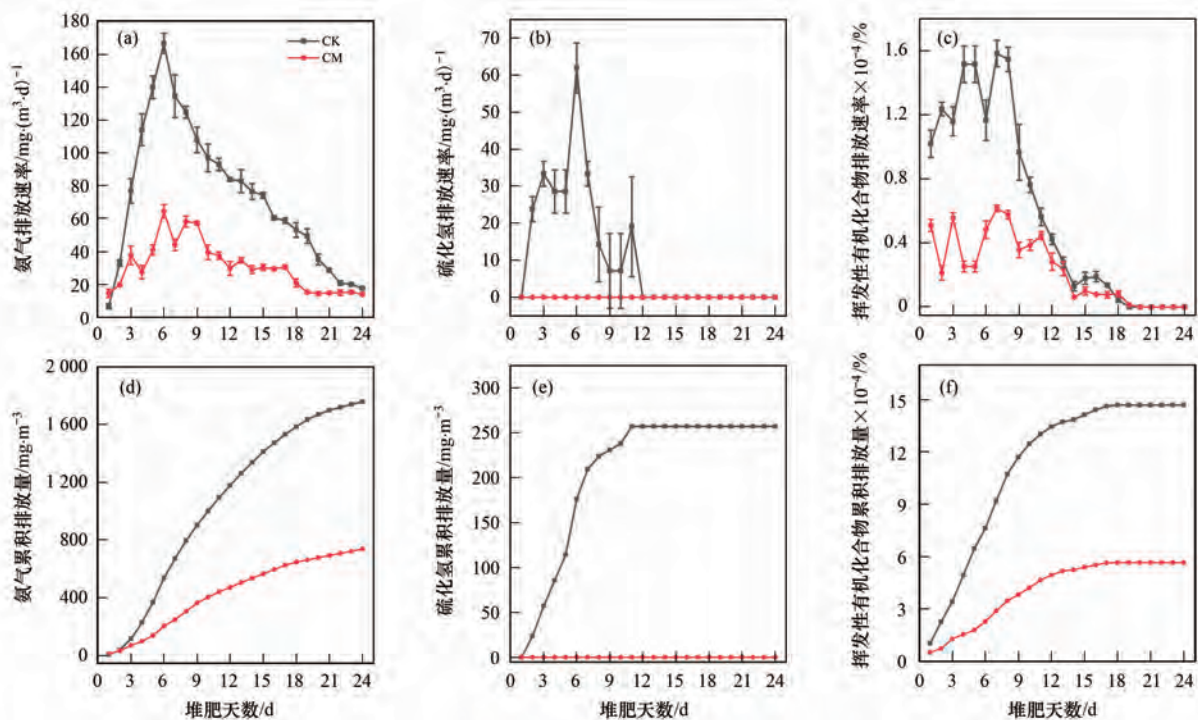


图 5 堆肥过程中恶臭气体的排放速率和累积排放量变化

Fig. 5 Changes of odorous gas emission rate and cumulative emission during composting

体排放的有效方法。

2.6 恶臭气体排放速率与堆体理化性质的相关性

为了调查恶臭气体 NH_3 、 H_2S 和 TVOC 与堆体理化性质的潜在关系,将恶臭气体排放速率和堆体理化性质之间进行 Pearson 相关性分析,如表 3 所示。本研究发现在 CK 中,恶臭气体的排放速率与 T 呈显著或极显著正相关,说明一定范围内升温可能会促进恶臭气体的排放,这与之前的研究结果一致^[42];在 CM 中,只有 NH_3 排放速率与 T 呈极显著正相关,但 CM 中 NH_3 的排放速率显著小于 CK,是因为在堆肥过程中覆膜的处理组由于堆体蒸发的水蒸气以及膜内外的温差使得纳米膜内壁形成一层冷

凝水膜, NH_3 溶于水膜中,会在重力的作用下随水滴回落到物料,所以 CM 中 NH_3 的排放速率更低。 NH_3 的排放速率与 pH 呈极显著负相关,可能是因为 pH 降低能够提高堆体中氨化细菌的活性,从而加快 NH_3 的排放。TVOC 与多种理化性质有显著的相关性,这可能与 TVOC 复杂的组成有关^[43]。此外,在 CK 中 H_2S 显示与温度 T 具有显著正相关关系,这可能是因为 CK 中随着温度的升高,堆体内氧气快速消耗,出现较多的厌氧区域,也就产生较多的 H_2S 。然而在 CM 中,未观察到温度 T 与 H_2S 的显著相关关系,这是因为 CM 虽然温度更高,但堆体内氧气分布更均匀,因此产生的 H_2S 更少。

表 3 恶臭气体和理化性质之间的皮尔逊相关性分析¹⁾

Table 3 Pearson's correlation analysis between odorous gas and the physicochemical properties

指标		T	pH	EC	OM	C/N	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$
CK	NH_3	0.832**	-0.695**	0.384	-0.121	-0.134	-0.104
	H_2S	0.514*	-0.288	0.082	0.105	0.115	-0.213
	TVOC	0.614**	-0.32	0.418*	0.521**	0.529**	-0.500*
CM	NH_3	0.805**	-0.604**	0.235	0.224	-0.093	0.657**
	H_2S	NC	NC	NC	NC	NC	NC
	TVOC	0.391	-0.264	-0.582**	0.876**	0.593**	0.566**

1) * 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$, NC 表示没有相关性

3 结论

(1) 在物理想化性质方面:覆盖纳米膜能够使堆体升温更快,提前进入高温期,延长高温时间,并且显著降低发酵料的 pH、OM 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$,增加 EC,加快发酵料腐熟。

(2) 在酶活性方面:覆盖纳米膜能够提高脲酶、蛋白酶、纤维素酶、木聚糖酶和过氧化物酶的活性,表明覆盖纳米膜能够促进堆体内生物质的分解代谢,有效提升发酵料的腐熟进程。

(3) 在污染防控方面:覆盖纳米膜能够显著降低恶臭气体的排放量,表明纳米膜对堆肥过程中恶臭气体的排放具有良好的控制效果。

参考文献:

- [1] 蔡涵冰,冯雯雯,董永华,等. 畜禽粪便和桃树枝工业化堆肥过程中微生物群演替及其与环境因子的关系[J]. 环境科学, 2020, 41(2): 997-1004.
- Cai H B, Feng W W, Dong Y H, et al. Microbial community succession in industrial composting with livestock manure and peach branches and relations with environmental factors [J]. Environmental Science, 2020, 41(2): 997-1004.
- [2] 朱为静,朱凤香,王卫平,等. 4 种粪便堆肥过程中抗生素的降解特性[J]. 环境科学, 2020, 41(2): 1005-1012.
- Zhu W J, Zhu F X, Wang W P, et al. Degradation characteristics of antibiotics during composting of four types of feces [J]. Environmental Science, 2020, 41(2): 1005-1012.
- [3] 聂文军,嘎毕拉,金忠民,等. 对比研究槽式堆肥处理不同畜禽粪便对植物毒性的影响[J]. 环境科学学报, 2020, 40

(7): 2557-2570.

Nie W J, Ga B L, Jin Z M, et al. Comparison of changes of different animal-manures composted by trough composting process and their effects on phytotoxicities [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(7): 2557-2570.

- [4] Qiu Z P, Li M X, Song L Y, et al. Study on nitrogen-retaining microbial agent to reduce nitrogen loss during chicken manure composting and nitrogen transformation mechanism [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 285, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124813.
- [5] Sun X X, Ma S S, Han L J, et al. The effect of a semi-permeable membrane-covered composting system on greenhouse gas and ammonia emissions in the Tibetan Plateau [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 204: 778-787.
- [6] 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): 344-349.
- Ma S S, Sun X X, Han L J, et al. Reduction of ammonia emission during membrane-covered aerobic composting [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(11): 344-349.
- [7] 李海漪,李成杰,王涛,等. 膜覆盖污泥堆肥技术在我国北方冬季的实验研究[J]. 中国环保产业, 2019, (8): 46-49.
- Li H Y, Li C J, Wang T, et al. Experimental study on membrane covering sludge composting technology in winter of northern China [J]. China Environmental Protection Industry, 2019, (8): 46-49.
- [8] 杨立敏. 污泥堆肥过程温度与酶活性动态变化规律研究[J]. 广东化工, 2020, 47(16): 134-136.
- Yang L M. Temperature and enzyme activity dynamic changes during sewage sludge composting [J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(16): 134-136.
- [9] Sinsabaugh R L. Phenol oxidase, peroxidase and organic matter

- dynamics of soil [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2010, **42** (3): 391-404.
- [10] Lim S S, Park H J, Hao X Y, *et al.* Nitrogen, carbon, and dry matter losses during composting of livestock manure with two bulking agents as affected by co-amendments of phosphogypsum and zeolite [J]. *Ecological Engineering*, 2017, **102**, 280-290.
- [11] 张浩然, 魏晶晶, 王慧春. 生物质炭在畜禽粪便好氧堆肥中的应用研究进展 [J]. *中国家禽*, 2020, **42**(8): 83-87.
Zhang H R, Wei J J, Wang H C. Advances on the application of biomass charcoal in aerobic composting of livestock and poultry manure [J]. *China Poultry*, 2020, **42**(8): 83-87.
- [12] 曹玉博, 张陆, 王选, 等. 畜禽废弃物堆肥氨气与温室气体协同减排研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2020, **39**(4): 923-932.
Cao Y B, Zhang L, Wang X, *et al.* Synergistic mitigation of ammonia and greenhouse gas emissions during livestock waste composting [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, **39**(4): 923-932.
- [13] Fraser B S, Lau A K. The effects of process control strategies on composting rate and odor emission [J]. *Compost Science & Utilization*, 2000, **8**(4): 274-292.
- [14] 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.
- [15] Zang B, Li S Y, Michel Jr F, *et al.* Effects of mix ratio, moisture content and aeration rate on sulfur odor emissions during pig manure composting [J]. *Waste Management*, 2016, **56**: 498-505.
- [16] Sun B, Bai Z H, Bao L J, *et al.* *Bacillus subtilis* biofertilizer mitigating agricultural ammonia emission and shifting soil nitrogen cycling microbiomes [J]. *Environment International*, 2020, **144**, doi: 10.1016/j.envint.2020.105989.
- [17] Zeng G M, Yu M, Chen Y N, *et al.* Effects of inoculation with *Phanerochaete chrysosporium* at various time points on enzyme activities during agricultural waste composting [J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(1): 222-227.
- [18] Zhao J C, Sun X N, Awasthi M K, *et al.* Performance evaluation of gaseous emissions and Zn speciation during Zn-rich antibiotic manufacturing wastes and pig manure composting [J]. *Bioresource Technology*, 2018, **267**: 688-695.
- [19] 莫云, 尹红梅, 杜东霞, 等. 添加菌剂 YX-3 对猪粪堆肥氮素转化的影响 [J]. *湖南农业科学*, 2020 (3): 57-60.
Mo Y, Yin H M, Du D X, *et al.* Effect of microbial inoculum YX-3 on nitrogen transformation of pig manure composting [J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2020 (3): 57-60.
- [20] 敖静, 李杨, 刘晓辉, 等. 鸡粪堆肥发酵过程微生物数量与温度及酶变化的相关性研究 [J]. *微生物学杂志*, 2020, **40** (5): 67-72.
Ao J, Li Y, Liu X H, *et al.* Reciprocity of microbial quantity, temperature and enzyme changes in fermentation process of chicken manure compost [J]. *Journal of Microbiology*, 2020, **40** (5): 67-72.
- [21] 田林双. 木质素降解相关酶类测定标准方法研究 [J]. *畜牧与饲料科学*, 2009, **30**(10): 13-15.
Tian L S. Research on standard method for determining ligninolytic enzyme activity [J]. *Animal Husbandry and Feed Science*, 2009, **30**(10): 13-15.
- [22] 蔡红, 沈仁芳. 改良茚三酮比色法测定土壤蛋白酶活性的研究 [J]. *土壤学报*, 2005, **42**(2): 306-313.
Cai H, Shen R F. Determination of soil protease activity with modified ninhydrin colorimetry [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2005, **42**(2): 306-313.
- [23] 孙利宁, 谷洁, 高华, 等. 氧化还原类酶活性在小麦秸秆静态高温堆肥过程中的变化 [J]. *农业环境科学学报*, 2009, **28**(5): 1042-1047.
Sun L N, Gu J, Gao H, *et al.* Changes of the activity of oxidization-reduction wheat straw during composting at high temperature and static state [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, **28**(5): 1042-1047.
- [24] 武玉波, 冯秀燕. 木聚糖酶酶活测定方法的研究 [J]. *中国饲料*, 2008 (4): 34-36.
Wu Y B, Feng X Y. Determination of xylanase activity [J]. *China Feed*, 2008 (4): 34-36.
- [25] 史龙翔, 谷洁, 潘洪加, 等. 复合菌剂提高果树枝条堆肥过程中酶活性 [J]. *农业工程学报*, 2015, **31**(5): 244-251.
Shi L X, Gu J, Pan H J, *et al.* Improving enzyme activity by compound microbial agents in compost with mixed fruit tree branches and pig manure during composting [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2015, **31**(5): 244-251.
- [26] 于子旋, 杨静静, 王语嫣, 等. 畜禽粪便堆肥的理化腐熟指标及其红外光谱 [J]. *应用生态学报*, 2016, **27**(6): 2015-2023.
Yu Z X, Yang J J, Wang Y Y, *et al.* Physical and chemical maturity indexes and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of animal manures during composting [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2016, **27**(6): 2015-2023.
- [27] 顾文杰, 张发宝, 徐培智, 等. 接种菌剂对堆肥微生物数量和酶活性的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2009, **28**(8): 1718-1722.
Gu W J, Zhang F B, Xu P Z, *et al.* Inoculum additions during composting: impacts on microbial populations and enzyme activity [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, **28**(8): 1718-1722.
- [28] 何宙阳, 徐谓, 刘超, 等. 木质纤维降解复合菌剂促进堆肥腐熟研究 [J]. *土壤*, 2020, **52**(4): 728-735.
He Z Y, Xu X, Liu C, *et al.* Using wood fiber degrading compound microbial agents to promote maturity of composting [J]. *Soils*, 2020, **52**(4): 728-735.
- [29] 刘艳婷, 郑莉, 宁寻安, 等. 微生物菌剂对畜禽粪便好氧堆肥过程中重金属钝化与氮转化的影响 [J]. *环境科学学报*, 2020, **40**(6): 2157-2167.
Liu Y T, Zheng L, Ning X A, *et al.* Effects of microbial agents on heavy metal passivation and nitrogen transformation in aerobic composting of livestock manure [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(6): 2157-2167.
- [30] Lin C. A negative-pressure aeration system for composting food wastes [J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(16): 7651-7656.
- [31] 卜贵军, 于静, 邱慧慧, 等. 鸡粪堆肥有机物演化对重金属生物有效性影响研究 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(11): 4352-4358.
Bu G J, Yu J, Di H H, *et al.* Influence of organic matter evolution during composting on the bioavailability of heavy metals [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(11): 4352-4358.
- [32] Chen H Y, Awasthi S K, Liu T, *et al.* Effects of microbial culture and chicken manure biochar on compost maturity and greenhouse gas emissions during chicken manure composting [J].

- Journal of Hazardous Materials , 2020 , **389** , doi: 10. 1016/j. jhazmat. 2019. 121908.
- [33] Pan J T , Cai H Z , Zhang Z Q , *et al.* Comparative evaluation of the use of acidic additives on sewage sludge composting quality improvement , nitrogen conservation , and greenhouse gas reduction [J]. *Bioresource Technology* , 2018 , **270**: 467-475.
- [34] Yu Z , Zeng G M , Chen Y N , *et al.* Effects of inoculation with *Phanerochaete chrysosporium* on remediation of pentachlorophenol-contaminated soil waste by composting [J]. *Process Biochemistry* , 2011 , **46**(6) : 1285-1291.
- [35] 刘月 , 许修宏 , 徐杰 , 等. 功能菌剂对堆肥中木质纤维素降解的影响 [J]. *中国土壤与肥料* , 2014 (4) : 81-86.
Liu Y , Xu X H , Xu J , *et al.* Effects of adding functional inoculum on lignocellulose degradation in composting [J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China* , 2014 (4) : 81-86.
- [36] 张勇 , 陈宇鹏 , 权秋梅 , 等. 畜禽粪添加对菌糠堆肥过程中酶活性的影响 [J]. *地球环境学报* , 2019 , **10** (4) : 406-418.
Zhang Y , Chen Y P , Quan Q M , *et al.* Effects of manure addition on enzyme activities during spent mushroom substrate composting [J]. *Journal of Earth Environment* , 2019 , **10** (4) : 406-418.
- [37] Zhang Y , Zhao Y , Chen Y N , *et al.* A regulating method for reducing nitrogen loss based on enriched ammonia-oxidizing bacteria during composting [J]. *Bioresource Technology* , 2016 , **221**: 276-283.
- [38] Tong B X , Wang X , Wang S Q , *et al.* Transformation of nitrogen and carbon during composting of manure litter with different methods [J]. *Bioresource Technology* , 2019 , **293** , doi: 10. 1016/j. biortech. 2019. 122046.
- [39] Zhang H Y , Schuchardt F , Li G X , *et al.* Emission of volatile sulfur compounds during composting of municipal solid waste (MSW) [J]. *Waste Management* , 2013 , **33**(4) : 957-963.
- [40] 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.
- [41] Mayrhofer S , Mikoviny T , Waldhuber S , *et al.* Microbial community related to volatile organic compound (VOC) emission in household biowaste [J]. *Environmental Microbiology* , 2006 , **8** (11) : 1960-1974.
- [42] Le P D , Aarnink A J A , Ogink N W M , *et al.* Effects of environmental factors on odor emission from pig manure [J]. *Transactions of the ASAE* , 2005 , **48**(2) : 757-765.
- [43] 李长英 , 陈明功 , 盛楠 , 等. 挥发性有机物处理技术的特点与发展 [J]. *化工进展* , 2016 , **35**(3) : 917-925.
Li C Y , Chen M G , Sheng N , *et al.* The characteristics and development of volatile organic compounds treatment technology [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* , 2016 , **35** (3) : 917-925.