

木薯加工废弃物堆肥化中氰化物的降解及腐熟度的研究

吕育财¹, 王小芬¹, 朱万斌², 程序^{1,2}, 崔宗均^{1,2*}

(1. 中国农业大学农学与生物技术学院, 农业部作物栽培与耕作学重点开放实验室, 北京 100193; 2. 中国农业大学生物质工程中心, 北京 100193)

摘要: 为了探讨木薯加工废弃物堆肥化中氰化物的降解速度和快速处理效果, 将木薯皮、木薯渣与猪粪混合制作堆肥, 通过发酵过程中温度、pH、氰化物、纤维素、半纤维素、木质素及碳氮比等的测定, 评价了堆肥化过程对氰化物无害化处理的效果及堆肥的腐熟进程。结果表明, 氰化物含量迅速降低, 30 d 后达到 2.08 mg/kg, 分解率达到 94.16%, 符合食品安全标准。堆制材料中淀粉、纤维素、半纤维素等主要含碳成分及氰化物在 15 d 内分解, 分解率达 80% 以上, 基本趋于稳定。经过 30 d 的堆肥化过程, 堆体温度也回落至常温, 趋于稳定, pH 一直稳定在 7.2。堆体中碳氮比(C/N)、硝态氮(NO_3^- -N)、铵态氮(NH_4^+ -N)等腐熟度判定指标数据也表明, 木薯加工废弃物经过 15 d 的堆肥化过程, 堆体内各种理化性质稳定, 在发酵结束时, C/N 为 17.55, 硝态氮和铵态氮的含量分别达到了 2.5 g/kg 和 10 mg/kg, NO_3^- -N/ NH_4^+ -N 的比值为 250, 全部达到腐熟标准。证明木薯加工废弃物经 30d 堆肥化处理可达到稳定安全状态。

关键词: 木薯; 加工废弃物; 堆肥化; 氰化物; 腐熟度

中图分类号: X712 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)05-1556-05

Degradation of Cyanide and Maturity in Cassava Processing Wastes Composting

LÜ Yu-cai¹, WANG Xiao-fen¹, ZHU Wan-bin², CHENG Xu^{1,2}, CUI Zong-jun^{1,2}

(1. Key Laboratory of Crop Cultivation and Farming System, Ministry of Agriculture, College of Agronomy and Biotechnology, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 2. Center of Biomass Engineering, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: An investigation was carried out to approach the degradation of cyanide and maturity during the cassava processing wastes composting process. Mixtures of cassava hull, cassava residues and pig manure were used in the experiment. Parameters like temperature, pH, cyanide, cellulose, hemicellulose, lignin and C/N ratio were assessed during the composting process, the effect of composting process on the degradation of cyanide and maturity were evaluated. The results reveal that the content of cyanide decreases sharply and declines to 2.08 mg/kg (30 days of composting), the degradation rate of cyanide is 94.16% and is in accord with food safety standard. After 15 days of the composting process, degradation of composting materials containing carbon (starch, cellulose, hemicellulose) and cyanide are quick and the degradation rates of them are more than 80%, properties tend towards stability basically. During 30 days of the composting process, the composting temperature drops to normal temperature and tends to stability, pH remains stable at 7.2. Parameters like C/N ratio, nitrate-nitrogen (NO_3^- -N) and ammonia nitrogen (NH_4^+ -N) as maturity evaluation index were measured, and the results indicate that physical and chemical properties keep stability after 15 days of cassava processing wastes composting process. At the end of fermentation, C/N ratio is 17.55, the content of nitrate-nitrogen and ammonia nitrogen reach 2.5g/kg and 10 mg/kg respectively, NO_3^- -N/ NH_4^+ -N ratio is 250. The changes of these above mentioned parameters meet with maturity evaluation standard. Proving that cassava processing wastes during 30 days of composting treatment can achieve stability and security state.

Key words: cassava; processing wastes; composting; cyanide; maturity

木薯是世界上三大薯类之一、全球年产量在 1.3 亿 t 以上。我国 2006 年的木薯产量达到 730 万 t^[1], 并且种植面积仍在增加。木薯经过工业加工后, 产生大量的木薯皮、木薯淀粉渣、木薯酒糟等加工废弃物, 滞留于环境中, 污染水源, 给人们的生活带来不便。

木薯块根中含有亚麻苦苷(Linamarin)及百脉根苷(Lotaustraline) 2 种氰苷有毒物质, 其中亚麻苦苷占总量的 90% ~ 95%, 主要集中在块根的皮层。

亚麻苦苷在与其共存的亚麻苦苷酶作用下水解, 会释放出氢氰酸(HCN)。氢氰酸可与动物组织细胞含铁呼吸酶结合, 阻止呼吸酶递送氧, 从而使组织细胞窒息, 严重的会抑制延髓中枢, 导致呼吸麻痹, 甚至

收稿日期: 2008-12-06; 修订日期: 2009-02-13

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAD10 B05-02); 国家公益性行业科研专项(200803033-B0202)

作者简介: 吕育财(1977~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为生物质资源利用和微生物生态学, E-mail: lv_yucaicai@hotmail.com

* 通讯联系人, E-mail: acuijzj@cau.edu.cn

死亡^[2,3]。据李永报道氢氰酸对人的致死量是 60 mg, 当空气中的氢氰酸含量达到 0.3 mg/L 时可立即引起死亡^[4]。可见, 木薯加工废弃物严重威胁环境的安全。对这些废弃物的有效处理是保证环境安全, 促进木薯产业进一步发展所亟待解决的重要问题。

目前, 对于木薯皮、木薯淀粉渣、木薯酒糟等废弃物资源的处理和利用主要包括以下 3 个途径, 一是将其作为培养基质, 培育蘑菇等食用菌; 二是转化为饲料, 进入生物循环; 三是进行堆肥化处理, 归还土壤^[5]。虽然木薯废弃物的处理途径较多, 但实际上, 木薯加工废弃物并没有得到有效处理, 大量囤积, 也少见以堆肥方式进行木薯废弃物无害化快速处理的报道。

本研究, 将木薯皮、木薯酒糟等进行堆肥处理, 通过考察堆肥中的各种成分在堆肥发酵不同阶段(前期、中期、后期 3 个阶段)的含量变化, 探讨木薯废弃物中氰化物类剧毒物的去除效果和堆肥化过程对木薯加工废弃物的快速处理效果。

1 材料与方法

1.1 堆制材料及堆制方法

将木薯皮、木薯酒糟、猪粪按 4.5: 4.5: 1(体积)的比例混拌, 调节水分含量为 60% 左右, 碳氮比(C/N)为 34.5。实验地点为广西南宁明阳淀粉厂院内。堆体长 5 m, 宽 2 m, 高 0.8 m。堆肥化时间共 30 d。前 17 d, 每天人工翻拌 1 次, 以后每 5 d 翻拌 1 次。于发酵的开始(0 d)、发酵的中期(15 d)、发酵的后期(30 d)在堆体的上、中、下层取样, 均匀混合后, 测定水分、pH、CN⁻ 含量, 其余样品风干磨碎, 过 1 mm 筛, 作为待测样品, 测定淀粉, 水溶性糖, 半纤维素, 纤维素, 木质素, 总有机碳, 总氮, 硝态氮, 铵态氮等项目。

1.2 发酵参数的测定

(1) 温度 从堆肥发酵开始后, 每天 09:00 测定堆肥堆体内部的温度。将温度探头深入到堆体的中下部, 读取温度值。

(2) 氰化物(CN⁻) 含量的测定 采用吡啶-巴比妥酸法测定木薯废弃物堆肥中的 CN⁻ 含量, 本研究以 CN⁻ 含量来表示木薯中氰化物的含量^[6,7]。

(3) pH 及水分含量的测定 取新鲜样品 5 g, 加入 45 mL 去离子水, 摇床 300 r/min, 20 min。静止沉淀, 取上清液用 HORIBA B-212 型 pH 计测定 pH。水分: 取新鲜样品 5.0 g 左右, 在 105℃ 烘干 8 h, 称重。

(4) 水溶性糖及总有机碳(TOC) 含量的测定 水溶性糖采用蒽酮比色法进行测定。总有机碳采用

重铬酸钾氧化法进行测定^[8]。

(5) 淀粉的测定 称取 5.0 g 风干样品, 放入 250 mL 三角瓶中, 加 0.5 mol/L H₂SO₄ 100 mL, 在高压锅中(1 kg/cm²) 水解 15 min, 降压后取出冷却。用碱液中和, 滴加 20% 醋酸铅 20 mL 使蛋白质沉淀, 再加 10% Na₂SO₄ 沉淀多余的铅。定容至 250 mL, 过滤。吸取此滤液用蒽酮法测定其水溶性糖含量。另取一份风干样品, 测定其中的水溶性糖含量, 两者的差值为淀粉水解后产生的水溶性糖的量, 最终得到淀粉含量。

(6) 铵态氮(NH₄⁺-N)、硝态氮(NO₃⁻-N) 及总氮含量的测定 参见文献[8]。

(7) 半纤维素、纤维素、木质素成分测定 将风干样品过 1 mm 筛, 利用 ANKOM220 型纤维素分析仪进行中性洗涤, 酸性洗涤, 测定样品中半纤维素含量, 然后用 72% 的硫酸洗涤, 马弗炉灰化。测定样品中的纤维素、木质素含量。

2 结果与分析

2.1 堆体内部温度变化

图 1 为堆肥化期间, 堆体内部温度变化。堆制开始后, 温度迅速上升, 第 3 d 即超过 50℃, 第 7 d 达到最高值 68℃, 然后开始下降。但堆体内 50℃ 以上的高温时间持续到堆肥的第 14 d。此后, 温度继续下降, 在发酵结束时, 温度为 34℃。堆体内温度趋于稳定, 表明此时堆体内的理化性质稳定, 可以初步判定堆肥已经腐熟。

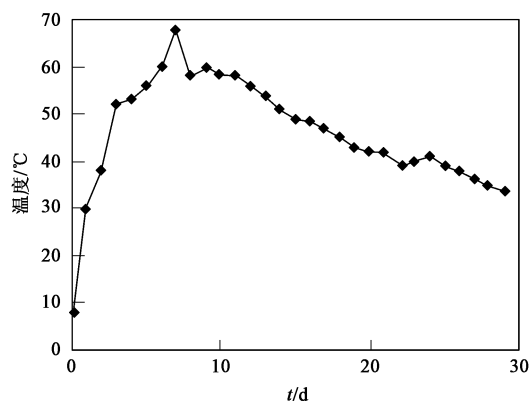


图 1 木薯加工废弃物堆肥化中温度的变化

Fig. 1 Change of temperature in cassava processing wastes composting

2.2 不同发酵阶段水分及 pH 含量变化

表 1 是不同发酵阶段堆体内含水量和 pH 的变化。发酵开始时, 堆体中的水分含量为 64.30%, 发酵中期堆体中的含水量为 53.09%, 水分含量下降

了 11.21%。发酵结束时堆体中的含水量下降到 48.78%，相对于中期的含水量下降了 4.31%。试验中，堆肥化过程结束时堆体内的含水量稍稍偏高（48.78%），其原因应该是堆肥开始时的水分比例调节偏高（64.30%）所致。

发酵开始时堆体 pH 为 7.6，中期和结束时均为 7.2（表 1）。表明发酵中期以后，堆体内各种有机矿化活动趋缓，堆体内部逐渐稳定。因堆体材料的 C/N 较高，导致堆制过程中 pH 较低，最终稳定在 7.2 左右。

表 1 不同堆肥发酵阶段堆体内含水量和 pH 变化
Table 1 Change of water content and pH at different compost fermentation phase

项目	t/d		
	0	15	30
含水量/%	64.30	53.09	48.78
pH	7.6	7.2	7.2

2.3 木薯加工废弃物堆肥化中 CN⁻ 含量的变化

木薯加工废弃物中的 CN⁻ 含量随着堆肥化过程的进行迅速地下降（图 2）。堆肥开始时，堆体中 CN⁻ 的含量为 35.6 mg/kg，经过高温发酵后，CN⁻ 的含量分别在发酵的中期和后期下降到 2.72 mg/kg 和 2.08 mg/kg。堆肥化过程中有 94.16% CN⁻ 被降解。并且在堆肥发酵前 15 d 中 CN⁻ 降解最为强烈，CN⁻ 有 92.36% 被分解；而在发酵的后 15 d 中 CN⁻ 只有 1.8% 被分解。

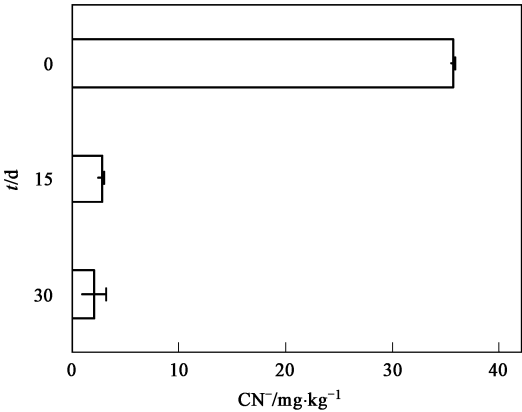


图 2 木薯加工废弃物堆肥化的不同阶段中 CN⁻ 含量的变化
Fig. 2 Change of CN⁻ in different cassava processing wastes composting phase

试验中木薯加工废弃物经过堆肥化处理后，堆肥中的 CN⁻ 的含量非常低，仅为 2.08 mg/kg。目前国家还没有具体的木薯堆肥中 CN⁻ 含量的国家标准，涉及到木薯氰化物含量的国家标准中，《蒸馏酒及配

制酒的卫生标准》（GB 2757-81）规定以木薯为原料制酒，氰化物含量 ≤5 mg/L^[9]；中华人民共和国农业行业标准《食用木薯淀粉》中规定氢氰酸含量 ≤10 mg/kg^[10]。根据同类木薯产品的安全标准判断，腐熟木薯废弃物堆肥中氰化物含量是安全的。堆肥化处理有效地降低了木薯废弃物中的 CN⁻ 危害性。可见，堆肥化处理是木薯废弃物无害化的一个安全、有效的途径。

自然界的氰化物主要是通过微生物或植物净化，氰化物在微生物的作用下可被转化为碳酸盐、氨和甲酸盐。在堆肥化过程中，堆体中富含各种微生物，且活动旺盛，使氰化物无害化处理的效果显著。但木薯加工废弃物堆肥化过程中，氰化物是通过何种微生物降解、怎样降解、氰化物降解产生的氮对堆肥中氮素水平有何影响等一些题目目前还未见报道，有待于进一步的研究。

2.4 木薯加工废弃物堆肥化中淀粉和水溶性糖的变化

堆体中水溶性糖的含量在发酵初始时为 0.49%，中期为 0.34%，结束时降到 0.29%（图 3）。在发酵的不同阶段，水溶性糖都处于相当低的水平。

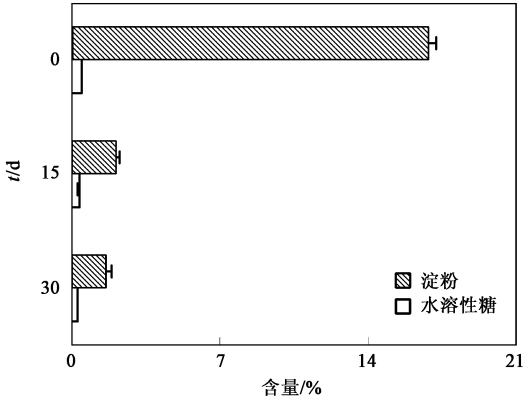


图 3 木薯加工废弃物堆肥化的不同阶段中淀粉、水溶性糖含量的变化
Fig. 3 Change of starch and soluble sugar content in different cassava processing wastes composting phase

发酵初始时，堆体中淀粉的含量很高，为 16.84%。发酵 15 d 仅为 2.06%。即在发酵的前期淀粉分解了总量的 87.77%。发酵结束时堆体中的淀粉含量为 1.65%，即在发酵后期淀粉仅分解了 2.7%。以上数据表明，木薯废弃物堆肥化过程中，淀粉的分解集中于堆肥高温期。这对于淀粉的可分解性和不稳定性而言，在堆肥化的前 15 d 已基本消失。

2.5 木薯加工废弃物堆肥化中木质纤维素成分的变化

木质纤维素是一般堆肥物料中的主要成分. 文献[11]认为堆肥物料快速分解, 达到腐熟的一个关键就是纤维素类难分解物质的分解. 纤维素的分解状况在一定程度上左右着整个有机废弃物的堆肥化进程. 本实验中, 纤维素成分在堆肥发酵开始时的含量为 12.14%, 中期为 6.45%, 结束时为 5.25% (图 4). 在堆肥化过程中, 堆体中纤维素成分分解了 56.75%. 纤维素的分解主要集中于堆肥化的前 15 d, 纤维素的分解量占全部纤维素分解总量的 82.58%. 而在堆肥化的后 15 d, 纤维素的分解缓慢, 分解量仅为分解总量的 17.42%. 纤维素成分在堆肥化后期的稳定表明堆肥性质趋于稳定^[5].

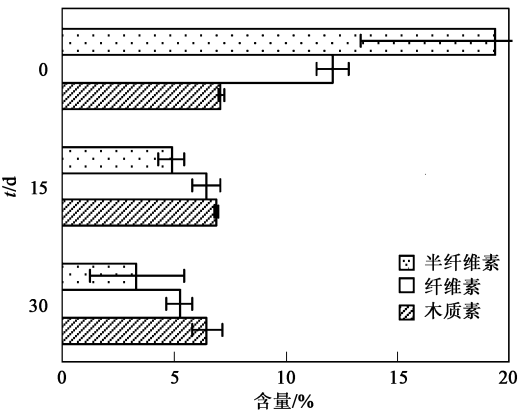


图 4 木薯加工废弃物堆肥化中纤维素、半纤维素、木质素含量变化

Fig. 4 Change of cellulose, hemicellulose and lignin content in cassava processing wastes composting

半纤维素在堆体中的含量较高, 发酵开始时堆体中的含量为 19.35%, 发酵中期为 4.91%, 发酵结束时为 3.33%. 半纤维素相对于纤维素容易降解, 其分解也集中于发酵的前 15 d, 在堆肥的后期, 半纤维素成分在堆体中的含量比较稳定.

木质素一直是自然界中极难分解的物质之一. 堆肥开始时, 堆体中木质素的含量为 7.12%, 中期为 6.9%, 结束为 6.5%. 木质素在堆肥化过程中的分解率非常低, 仅有 0.6% 被分解.

2.6 木薯加工废弃物堆肥化中腐熟度指标的变化

表 2 是试验中评价堆肥腐熟度的相关指标. 在堆肥化过程中, 总有机碳含量从发酵开始到结束共减少了 4.07%. 总氮含量在发酵开始时仅为 0.57%, 发酵结束时为 0.89%. 总氮在堆肥化过程中的变化是评价堆肥腐熟度的指标之一, Senesi 等^[12]

认为, 当污泥堆肥中的总氮含量超过干重的 0.6% 时, 堆肥达到腐熟. 本试验中, 木薯堆肥在进行到第 15 d 时, 总氮的含量已经超过了 0.6%, 达到 0.88%. 可见, 经过 15 d 以上的堆肥化过程, 堆体进入了稳定时期.

硝态氮和铵态氮是评价堆肥腐熟度的常用指标. Zucconi 等^[13]认为, 当污泥堆肥中水溶性 NH_4^+-N 的含量 $< 0.04\%$ (400 mg/kg) 时, 表示堆肥达到腐熟. Tiquia 等^[14]则认为, 当猪粪堆肥中 NH_4^+-N 的含量 $< 0.05\%$ (500 mg/kg) 时, 表示堆肥达到腐熟. Bernal 等^[15]提出以 $\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{NO}_3^--\text{N}$ 的比值作为堆肥腐熟度的评价指标, 当堆肥中 $\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{NO}_3^--\text{N}$ 的比值 < 0.16 时, 表明堆肥达到腐熟. 加拿大政府有关堆肥标准规定, 当 $\text{NO}_3^--\text{N}/\text{NH}_4^+-\text{N}$ 的比值 > 2 或 $\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{NO}_3^--\text{N}$ 的比值 < 0.5 时, 可认为堆肥已达腐熟^[16]. 在本实验中, 堆肥结束时硝态氮和铵态氮的含量分别达到了 2.5 g/kg 和 10 mg/kg, $\text{NO}_3^--\text{N}/\text{NH}_4^+-\text{N}$ 的比值为 250, 与上述评价指标相比较, 可以判断堆肥达到腐熟.

判断堆肥腐熟的另一个重要的指标是碳氮比 (C/N)^[5]. 一般认为, 稳定或已经腐熟的堆肥中 C/N 应该 ≤ 20 ^[17], 本实验中, 堆肥初始的 C/N 为 34.54, 发酵结束时为 17.55. Morel 等^[18]认为当堆肥 T 值 (终点 C/N 与起始 C/N 之比) < 0.60 时即达腐熟, 并且不同堆肥原始物料对 T 值影响不大. 本实验中, 堆肥发酵 30 d 后的 T 值为 0.508 (< 0.60). 可以判断堆肥腐熟.

所以, 在本实验中通过对总氮, 硝态氮, 铵态氮, 碳氮比、 T 值等多方面的综合考察评价后判断, 木薯渣类堆肥经过 30 d 的发酵后, 状态已经稳定, 达到了腐熟的要求.

表 2 腐熟度指标
Table 2 Maturity index

项目	t/d		
	0	15	30
TOC/%	19.69(0.60) ¹⁾	17.11(0.80)	15.62(0.80)
TN/%	0.57(0.01)	0.88(0.02)	0.89(0.02)
C/N	34.54(0.01)	19.44(0.02)	17.55(0.02)
$\text{NO}_3^--\text{N}/\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.45	2.45	2.5
$\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	45	30	10

1) 括号内数据为标准偏差

3 结论

(1) 利用堆肥化技术处理木薯皮、木薯酒糟等木薯加工废弃物, 能够有效降低氰化物含量. 堆肥化 30 d 后堆体中氰化物含量仅为 2.08 mg/kg, 分解率

达到 94.16% ,符合安全标准.

(2) 以本研究的技术,堆肥化过程在 15 d 后即可进入腐熟期,30 d 完成堆肥化过程.木薯加工废弃物的堆肥化处理是木薯资源再利用的有效途径,可达到加快木薯废弃物的资源转化效率,减轻环境压力的目的.

参考文献:

[1] 宁启文. 木薯产业将成为中国最大的生物能源农业[J]. 世界热带农业信息, 2006, 9: 10-11.

[2] 朱海兰, 史清华, 唐德瑞. 苦杏仁脱皮去毒方法的研究[J]. 陕西林业科技, 2002, 4: 4-6.

[3] 叶双峰, 宋曰钦. 不同处理枇杷仁的脱毒效果比较研究[J]. 食品科技, 2006, 5: 31-33.

[4] 李永, 侯学敏. 氯化物的中毒机理检测及预防[J]. 山东食品科技, 2002, 12: 26, 29.

[5] 王伟东, 王小芬, 刘建斌, 等. 供氧方式及供氧量对堆肥发酵进程的影响[J]. 环境科学, 2006, 27(3): 594-598.

[6] 蒋治国, 何飞燕, 李兴芳. 饲料中氢氰酸含量测定方法的研究[J]. 饲料工业, 2005, 26(22): 41-42.

[7] 张百芹. 吡啶联苯胺法与吡啶巴比妥酸法测定微量氰化物方法对比[J]. 卫生研究, 1982, 3: 23-26.

[8] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社.

[9] GB 2757-81, 蒸馏酒及配制酒的卫生标准[S].

[10] NY/T 875-2004, 食用木薯淀粉[S].

[11] 王伟东, 刘建斌, 牛俊玲, 等. 堆肥化过程中微生物群落的动态及接菌剂的应用效果[J]. 农业工程学报, 2006, 4(22): 148-152.

[12] Senesi N, Sposito G, Holtzclaw K M, *et al.* Chemical properties of metal-humic acid fraction of a sewage sludge-amended aridesol[J]. J Envi ron Qual, 1989, 18: 186-194.

[13] Zucconi F, de Bertoldi M. Compost specifications for the production and characterization of compost from municipal solidwastef[A]. In: de Bertoldi M, Ferranti M P, Hemite P L, *et al.* Compost: Production, Quality and Use[C]. Essex: Elsevier Applied Science, 1987. 30-50.

[14] Tiquia S M, Tam N F Y, Hodgkiss I J. Effects of turning frequency on composting of spent pig-manure sawdust litter [J]. Biores Technol, 1997, 55: 201-206.

[15] Bernal M P, Paredes C, Sanchez M M A, *et al.* Maturity and stability parameters of composts prepared with wide range of organic wastes [J]. Biores Technol, 1998, 63: 91-99.

[16] 黄国锋, 钟流举, 张振钿, 等. 有机固体废弃物堆肥的物质变化及腐熟度评价[J]. 应用生态学报, 2003, 14(5): 813-818.

[17] Golueke C G. Biological reclamation of solid wastes [M]. Emmaus, Pennsylvania: Rodale Press, 1977.

[18] Morel T L, Colin F, Gemon J C, *et al.* Methods for the evaluation of the maturity of municipal refuse compost[A]. In: Gasser J K R. composting of agricultural and other wastes [C]. London and New York: Elsevier Applied Science publishers, 1985. 56-72.