不同 C/N 比对堆肥腐熟度和含氮气体排放变化的影响

秦 莉1,沈玉君2,李国学2,郭 瑞2

(1.农业部环境保护科研监测所,天津 300191;2.中国农业大学资源与环境学院,北京 100193)

摘 要 $:NH_3$ 和 N_2O 等含氮气体的排放不仅对堆肥腐熟度和堆肥产品的品质产生影响,同时也与环境污染有直接关系。本研究以猪粪和玉米秸秆为堆肥原料,采用好氧堆肥的方法,探讨了不同 C/N 比对堆肥腐熟度及 NH_3 和 N_2O 等含氮气体排放变化的影响。结果表明,C/N 比为 15、20、25 和 30 处理的高温期持续时间分别为 2、5、13 和 12 d C/N 比为 25 处理的堆肥积温最高,达 21 331 C0 h 校 C/N 比为 15 20 和 30 处理的堆肥积温分别提高了 89.3%、21.9% 和 7.14%。 堆肥结束时,各处理的全碳降解率以 C/N 比为 25 的最大,达 24.55% 全氮含量除 C/N 比 15 下降了 9%之外,其他堆肥处理均较堆制前有明显提高,除 C/N 比为 15 堆肥的种子发芽率未达到腐熟外,其他 3 个处理腐熟度指标均达到要求。 氨气累积释放量随 C/N 比的升高依次降低,各处理 N_2O 的排放量差异不大,堆肥高温期 N_2O 排放通量最大,随着堆肥的进行,排放量逐渐减少。

关键词:好氧堆肥:C/N 比:腐熟度:含氮气体

中图分类号 S141.4 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2009)12-2668-06

The Impact of Composting with Different C/N on Maturity Variation and Emission of Gas Concluding N

QIN Li¹, SHEN Yu–jun², LI Guo–xue², GUO Rui²

(1.Agro- Environmental Protection Institute, the Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China ; 2.College of Resources and Environment Science China Agriculture University Beijing 100193, China)

Abstract: NH_3 and N_2O influence not only on the maturity and quality of composting products, but also on the surrounding environment during composting. Based on aerobic composting, the impact of composting with different C/N on maturity variation and emission of gas concluding N was studied in pig manure and composting. Results indicated that the duration time of C/N ratio which was 15, 20, 25 and 30 respectively were 2, 5, 13 and 12 days during the high composting temperature, the accumulated temperature of the C/N ratio 25 reached to 21 331°C·h which was the highest. By the end of composting, the total carbon of the disposals with C/N ratio 25 reached to 24.55% which was the biggest. The total nitrogen with C/N ratio 15 was decreased 9%, the others were obviously improved. The cumulative volatilization of NH_3 decreased due to the accretion of the C/N ratio. The flux of N_2O were the biggest during the high composting temperature. The flux of N_2O gradually diminished with the composting process.

Keywords: aerobic composting C/N ratio maturity mission of gas concluding N

堆肥过程中释放的气体包括 NH_3 、硫化物、胺类等臭气以及 N_2O 等温室气体 这些含氮气体的大量产生不仅带来了环境污染而且导致堆肥产品品质下降。研究表明,堆肥过程中氮素的损失主要是通过 NH_3 的挥发 NH_3 挥发损失的氮占总氮量的 $19\%\sim42\%^{\Box}$ 。

收稿日期 2009-09-01

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(农业部环境保护科研监测所资助 編号 2008-aepi-01) 教育部博士点基金(20050019037);国家科技支撑项目(2006BAD10 B05) 国家科技支撑项目(2007BAD89BP7)

作者简介 秦 莉(1973—) 女 副研究员 博士 主要从事废弃物处理 与资源化及农产品质量控制研究。E-mail 'ql-tj@163.com 通讯作者 李国学 E-mail 'ligx@cau.edu.cn 而 Barrington 等发现 N_2 和 NO_X 也是 N 损失的途径之一 $^{[2]}$ 。若以农业废弃物的 50%进行堆肥化处理估计,平均氮含量以 0.15%计算 则每年由堆肥化造成的氮损失为 75 万 t ,损失的氮相当于 163 万 t 尿素 ,造成巨大的资源浪费 同时带来严重的环境污染问题。C/N 比是指堆肥原料与填充料混合物的 C/N 比 ,初始 C/N 比在 20~40 范围内可成功地进行好氧堆肥。也有研究证明 C/N 比值为 28 的处理其表征堆肥腐熟的各项指标均好于 C/N 比值为 18~35 和 40 的处理 $^{[3]}$ 。低 C/N 比 ,特别是当 pH 值和温度高时,使废弃物中的氮以 NH_3 的形成挥发损失,散发出臭味。 但是,当 C/N 比高于 35 时,微生物必须经过多次生命循环、氧化掉过量

的碳,直到达到一个合适的 C/N 比供其进行新陈代谢, 因而 C/N 比高会降低降解速度。本文在此研究基础 上,设置 C/N 比为 15、20、25、30 四个处理,研究不同 C/N 比对堆肥腐熟度和含氮气体排放的影响。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试猪粪取自北京市海淀区苏家坨养猪场,玉米秸秆取自河北省衡水地区,经过粉碎机切割为5cm左右的小段秸秆,其基本性状见表1。

表 1 不同 C/N 比静态堆肥物料的基本性状

Table 1 Initial conditions of the material composting of different C/N

原料类型	含碳量/%	含氮量/%	C/N	含水率/%
猪粪	33.43	1.00	33.43	79.57
玉米秸秆	44.57	0.63	71.00	16.7

1.2 试验方法

以猪粪作为堆肥化氮源,以粉碎 $5~\mathrm{cm}$ 长的玉米秸秆为碳源,设置 $4~\mathrm{cm}$ 月,用尿素调节 C/N 比分别为 $15~\mathrm{co}$ $25~\mathrm{co}$,按含水率 60%进行配比,均匀混合,添加到密闭堆肥化装置中进行高温好氧堆肥化,采用机械强制通风,通风速率控制在 $0.08~\mathrm{m}^3~\mathrm{min}^{-1}~\mathrm{m}^{-3}$,通风 $30~\mathrm{min}$,停止 $30~\mathrm{min}$ 。

密闭堆肥化装置是由不锈钢制成的双层圆桶状结构 顶部密封 高度为 $70~\mathrm{cm}$ 外直径为 $46~\mathrm{cm}$ 罐壁厚 $5~\mathrm{cm}$ 。

堆制期间 利用温度反馈自动控制系统每半小时自动记录堆体温度 ,并于 0.3.8.11.14.17.21.26.29 d 取固体样 100~300 g ,样品分成 2 份 ,一份为鲜样储存 4 % 水箱中待用 ,另一份在 105 % 下烘干测定水分 粉碎留做干样待用。

每天释放的氨气用装有 2%硼酸的吸收瓶吸收;温室气体每天取样,取样时间为上午 10:00—10:30,取样时将医用注射器从堆肥罐顶部活塞处深入堆体上部空间迅速采样,采完后立即使用锡箔纸密封,用GC-9900气相色谱仪测定其含量。

由于气体浓度对时间的关系符合二次多项式的 方程($C=a+bx+cx^2$ \mathcal{L} :气体浓度 \mathcal{L} 时间)。通过累计每天的释放量可以计算出在整个堆肥期间的释放量。气体释放量可以用单位面积(kg $C \cdot m^{-2}$ 或 kg $N \cdot m^{-2}$)或单位干重(kg $C \cdot mg^{-2}$ 或 kg $N \cdot mg^{-2}$)表示。

温室气体的通量表示单位时间单位面积气体质量的变化。本密闭式堆肥发酵系统结构类似动态箱,

故可用动态箱法来计算通量。根据气体不可压缩原理 和物质守恒定律 在此系统中 *F* 值可由下式确定:

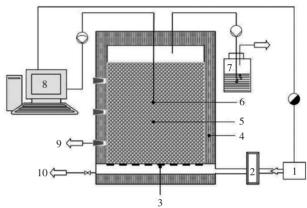
$$C_2Q_{\wedge}\rho + FA = C_1Q_{\boxplus}\rho \tag{1}$$

$$F=(C_1-C_2)Q\rho/A \tag{2}$$

式中 $Q=Q_{\Delta}=Q_{\Xi}$ 为流经箱体的气体流量 $m^3 \cdot d^{-1}$ A 为箱的底面积 m^2 \mathcal{L}_1 , C_2 分别是入口和出口处所流出的混合比气体浓度 p 为空气密度 $g \cdot m^{-3}$ F 为待测的气体排放通量 $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$.

1.3 试验装置

试验装置见图 1。



(1)空气泵 (2)气体流量计 (3)筛板 (4)绝热层 (5)堆肥原料; (6)温度传感器 (7)洗气瓶 (8)自动化控制系统 (9)采样口; (10)渗滤液收集口

图 1 强制通风静态垛堆肥反应器示意图

Figure 1 Sketch map of static pile composting reactor with mandatory ventilation

1.4 测定指标及方法

- (1)堆肥温度 温度自动监测系统。
- (2) 堆肥积温计算方法 $T=\Sigma(T_i-T_0)\times\Delta t$.

其中 T_i 为 i 时刻的堆温 T_0 为堆肥中微生物大量繁殖时的起始温度(生物学零度); Δt 为持续的时间。以 15 °C作为堆肥反应的生物学零度,以此种条件下堆肥的积温来衡量堆肥稳定化过程的温热条件。

(3)含水率 烘干法。

(4)pH值、EC、GI:用水浸提鲜样,固液比为 1: 10 过滤后滤液保存于 4 ℃冰箱中待测。pH值用 S-3C型 pH 计 EC 用 DDS-11A 型电导率仪。GI的测定是取上述浸提液 8 mL 于垫有滤纸的培养皿中,取 10 粒水萝卜种子,然后放置在(20 ± 1)℃的培养箱中培养,分别在 24 和 96 h测定发芽率。发芽率指数 GI的计算方法用发芽率指数 GI(Germination Index)来评价堆肥的毒性。GI由下式确定: $GI(\%)=(浸提液种子发 芽率×根长)\times100/(对照种子发芽率×根长)。$

- (5)NH[‡]-N、NO₃-N:用 1 mol·L¹ 的 KCl 溶液浸提 固液比为 1:20 滤液上流动分析仪测定。
- (6)TOC :采用重铬酸钾容量法-磷酸浴外加热法测定。
- (7)TN:采用硫酸-高氯酸联合红外消煮后通过 凯氏定氮法测定。
- (8)NH₃ 用 2%硼酸吸收,饱和后用 $1/2H_2SO_4$ 滴定; N_2O 采用装有热导检测器(thermal conductivity detector, TCD)的 GC-9000 型气相色谱仪测定。其中 N_2O 用 1.8×3 mm Q 80/100 型柱 ,载气为 He 气 ,进气口、检测器、柱温分别为 100 ℃、150 ℃、78 ℃。

2 结果与分析

2.1 腐熟度指标的变化

2.1.1 温度的变化

在好氧堆肥过程中 温度是影响微生物活动和堆肥工艺过程的关键因素。高温可杀死病原菌 在适当的温度范围内有机质降解最快 同时需要在适当的情况下进行水分的去除和堆温的下降结束堆腐⁽⁴⁾ 因此 , 堆体温度的高低决定堆肥速度的快慢。

不同 C/N 比堆肥过程中的温度变化趋势如图 2 所示 ,大致分为 3 个阶段即升温阶段、高温阶段、降温阶段。4 个不同处理的温度变化趋势基本相同 ,在堆肥进行到第 7 d 和 19 d 时出现温度下降的情况 ,通过翻堆处理 ,补充水分和氧气 ,随后微生物活性增强 ,温度回升。

C/N 比为 15、20、25 和 30 的处理高温持续时间分别是 2、5、13 和 12 d。研究表明^[7] 堆肥积温可以作为高温好氧堆肥过程中兼顾温度强度和保持时间的重要参数 ,与堆肥化进程及堆肥的腐熟度有关^[4]。C/N

比 25 的堆肥积温是 21 331 $^{\circ}$ C·h(表 2) ,分别较 C/N 比 15、20 和 30 提高了 89.32%、21.96%和 7.14% ,说 明 4 个处理中 C/N 为 25 较有利于微生物的生长和繁殖 ,其他处理温度较低或高温保持时间短 ,这与低 C/N 条件下有效碳源不足和高 C/N 条件下有效氮源不足抑制微生物的生长和活性有关 $^{\circ}$ 3。

表 2 不同 C/N 比静态堆肥积温

Table 2 Changes of cumulative temperature during the composting of different C/N

C/N 比	C/N 比 15		25	30	
积温/℃·h	11 267	17 489	21 331	19 910	

2.1.2 营养元素的变化

在整个堆肥过程中,有机物在微生物作用下不断地进行分解并以 CO_2 、 H_2O 、 NH_3 等形式挥发掉,全 C和全 N 的绝对量及总干物重随着堆肥进程逐渐减少,总干物重及全碳的减少量随 C/N 比的增加而增大,全氮绝对量的减少以 C/N 比 25 的处理最小(表 3)。

由于各处理有机物分解速率不同 样品中各营养元素的相对含量变化有明显的区别。全碳相对含量随着堆肥进程逐渐下降(图 3(a)), 到堆肥结束时, 各处理全碳的降解率分别为 16.13%、19.90%、24.55%、23.49%,以 C/N 比 25 的处理降解程度最大。全氮相对含量的变化规律与全碳有很大不同(图 3(b)), 堆肥结束时,除 C/N 比 15 的处理下降了 9%之外,其他3 个处理较堆制前有明显提高,主要是因为堆肥过程中,总干物质重的下降幅度明显大于全氮下降幅度,最终导致全氮相对含量的增加,其增加量分别达到初始量的 23.20%、73.51%、112.07%。从营养元素的变化来看, C/N 比对堆肥的降解及最终稳定有一定的影

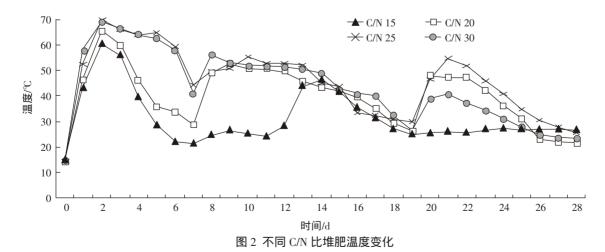


Figure 2 Changes of temperature during the composting of different C/N

表 3 主要营养元素绝对量的变化

Table 3	Changes of	nutritions	element	during	the comi	osting

		总干物质重/kg			全 N/g			全 C/kg		
	堆制前	堆制后	减少/%	堆制前	堆制后	减少/%	堆制前	堆制后	减少/%	
C/N=15	6.52	4.52	30.67	171.98	99.16	42.34	2.58	1.37	46.90	
C/N=20	6.05	3.86	36.20	120.56	85.55	29.04	2.41	1.11	53.94	
C/N=25	6.20	3.12	49.68	99.21	73.95	25.46	2.48	0.80	67.74	
C/N=30	6.16	2.67	56.66	82.41	61.19	25.75	2.47	0.66	73.28	

响,C/N 比 25 更有利于有机质的降解,而 C/N 比 30 较利于总氮相对含量的提高,原因可能在于合适的 C/N 比能够为微生物的活动提供充足的碳源和氮源。 C/N 比过低,碳源成了微生物生长的限制因素,有机物的分解速度慢,大量富裕的氮素在堆肥初期随着温度、pH 值的升高而出现损失。

2.1.3 腐熟度指标的变化

(1)种子发芽率的变化。用生物学方法测定堆肥的毒性,是检验有机质腐熟度的一种直接的和有效的方法^[5]。种子发芽率不但能检测堆肥样品的毒性,而且能预测堆肥毒性的发展^[6]。如果 GI >50%,则可认为基本无毒性,当 GI 达到 80%~85%时,这种堆肥就可以认为是对植物没有毒性。随着堆肥的进行,各处理种子发芽系数逐渐上升(图 4),至堆肥结束时,分别

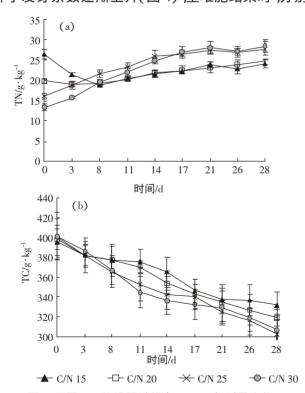


图 3 不同 C/N 比堆肥过程中 TC、TN 相对量变化 Figure 3 Changes of TC and TN during the composting of different C/N

达到 75%、88.5%、116.05%和 146.91%。从图中还可以看出 ,低 C/N 比的堆肥对植物的毒害作用较强 ,可见选择合适的 C/N 比是堆肥质量的重要保证。

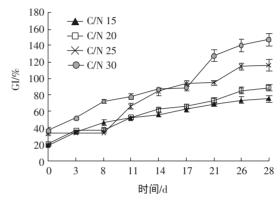


图 4 不同 C/N 比堆肥过程中种子发芽率的变化

Figure 4 Changes of GI during the composting of different C/N

(2)堆肥产品腐熟度。堆肥发酵完成后产物腐熟度的测试结果见表 4。结果表明 除 C/N 比 15 的处理种子发芽率未达到腐熟要求外 其他 3 个处理的产物腐熟度指标均达到要求 并随 C/N 比的升高腐熟效果逐渐加强。

2.2 氨气的排放规律

堆肥过程中的蛋白质、氨基酸进行脱羧作用和脱氨作用后产生臭味。堆肥过程的升温期及高温期 "pH值较高,以脱氨作用为主,且由于高 pH值会抑制脱羧作用,并使脱羧作用所产生的硫化氢溶解。因此,堆肥过程中臭气的主要形式是氨气⁸⁸。

从图 5 可以看出,各处理的氨气释放速率变化趋势基本相同,经历了升温期较低、高温期急剧增加、降温期下降并趋于平缓的过程。在堆肥开始的 1~2 d内,pH 值较低不会造成 NH3 的大量挥发,散发出的臭气以含硫化合物和低级脂肪酸为主。但堆肥进行到3~4 d后,随着堆肥内部温度的升高和一些有机酸等物质逐渐分解,导致 pH 上升,因而产生大量氨气,此时其他臭气成分含量逐渐减少。降温期由于易降解有机质逐渐减少、温度回落,堆肥趋于腐熟,氨气的释放

表 4 不同 C/N 比堆肥产品腐熟度测试结果

Table 4 Result of products' maturity of different C/N

处理 —	EC/mS·cm ⁻¹		GI/%		E_4/E_6		C/N	
	测试值	要求	测试值	要求	测试值	要求	测试值	要求
C/N=15	2.23	≤4.3	75.00	>80	2.21	尽量低	14.07	<20
C/N=20	1.80	≤4.3	88.50	>80	2.11		13.3	<20
C/N=25	1.13	≤4.3	116.05	>80	1.45		10.87	<20
C/N=30	0.98	≤4.3	146.91	>80	1.83		10.82	<20

速率随之降低。其中 C/N 比为 15 和 20 的两个处理,在堆肥进行到第 3 d 时,最高氨气释放速率分别达到了 $251.63 \times 242.99 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$,高于另外两个处理的最大氨气释放速率。

比较整个堆肥过程中各处理氨气累积释放量可以发现(图 6) ,氨气挥发量随 C/N 比升高依次降低 ,至堆肥结束时随 C/N 比升高各处理的氨气累积挥发量依次为 38.34、30.34、30.18 和 25.97 g。 这表明 C/N 比对堆肥过程中氨气挥发产生了重要的影响 ,C/N 比值高 ,产生的氨气很大一部分被微生物所固定^[9]。

2.3 N₂O 排放

堆肥过程中,在硝化细菌的作用下, NH_4^*-N 会转变为 NO_5^*-N ,在通风不畅条件下,反硝化细菌的作用下, NO_5^*-N 进一步转化为 N_2O 或者 N_2 。如图 7 所示, N_2O 的释放高峰主要发生在堆肥高温前期,各处理在第 2 d 达到了最大排放率,分别为 9.8、13.6、7.6、7.4 mg·kg⁻¹·d⁻¹,可以看出,处理中温度越高,其排放率也越高,而 C/N 比 20 在第 8 d 和第 18 d 有一个较大的排放率,可能与翻堆后温度的突然上升以及 NO_5^*-N 离子的累积有关。各处理在整个堆肥过程中的 N_2O 平

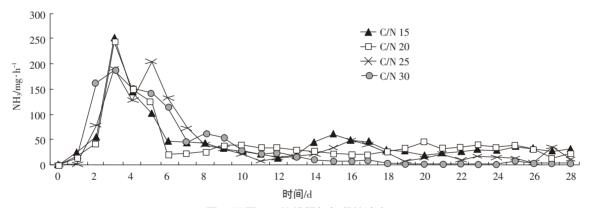


图 5 不同 C/N 比堆肥氨气释放速率

Figure 5 The ammonia volatilization rate of different C/N

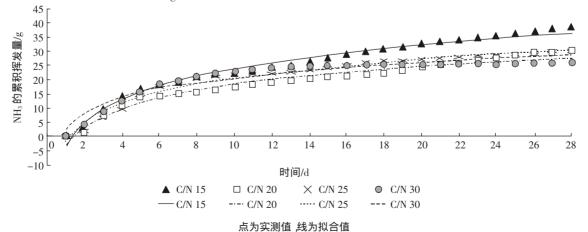


图 6 不同 C/N 比堆肥氨气累积释放量

Figure 6 The cumulative volatilization of ammonia of different $\mbox{C/N}$

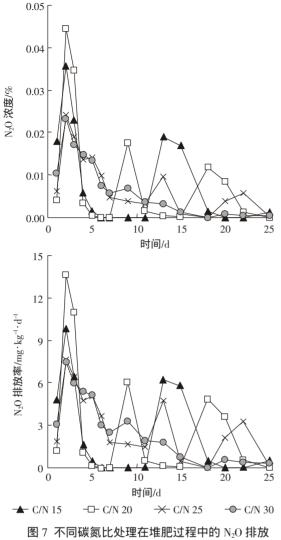


图 7 不同碳氮比处理在堆肥过程中的 N₂O 排放 浓度及排放率变化

Figure 7 Changes of N₂O emission rate during composting

均排放率分别为 $2.26 \times 2.68 \times 2.81$ 和 $2.65 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$,可以看出 ,高温期越长 $N_2\text{O}$ 排放量越大。 Huang 等[10]的研究表明 $N_2\text{O}$ 累积排放量和 C/N 呈显著负相关关系 (R=0.986)。 He 等[11]、Fukumoto 等[12]的研究都表明 NO_2 与 $N_2\text{O}$ 排放有显著的相关性。

3 结论

- (1)C/N 比 25 的堆肥积温是 21 331 ℃·h,分别较 C/N 比 15、20 和 30 处理的堆肥提高了 89.32%、21.96%和 7.14%;堆肥结束时,全碳降解率以 C/N 比 25 的处理最大;C/N 比 15 的堆肥处理未达到腐熟度要求。
- (2)氨气释放主要在堆肥的高温期进行,并且氨气累积释放量随 C/N 比的升高依次降低。
 - (3)N₂O 的释放高峰主要发生在堆肥高温前期,

并且高温期越长 N₂O 排放量越大 , 不同 C/N 比堆肥 N₂O 的排放量差异不显著。

参考文献:

- [1] 李国学, 张福锁. 固体废物堆肥化与有机复混肥生产[M]. 北京 :化学工业出版社 2000.
 - LI Guo-xue ,ZHANG Fu-suo. Solid wastes composting and organic fertilizer production[M]. Beijing Chemical Engineering Press 2000.
- [2] Barrington S, Choinière D, Trigui M, et al. Effect of carbon source on compost nitrogen and carbon losses [J]. Bioresource Technology, 2002.
- [3] 罗泉达. C/N 比值对猪粪堆肥腐熟的影响 [J]. 闽西职业技术学院学报,2008,10(1):113-115.
 - LUO Quan-da. Effect of initial C/N ratios on pig manure compost maturity [J]. *Journal of Minxi Vocational and Technival College*, 2008,10(1): 113–115.
- [4] 陈同斌, 黄启飞, 高 定, 等. 城市污泥好氧堆肥过程中积温规律的探讨[J]. 生态学报 2002, 22(6): 911–915.
 - CHEN Tong-bin "HUANG Qi-fei "GAO Ding , et al. Accumulated temperature as an indicator to predict the stabilizing process in sewage sludge composting[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2002, 22(6): 911–915.
- [5] Zucconi F, Forte M, Monac A, et al. Biological evaluation of compost maturity[J]. Biocycle, 1981, 22: 27–39.
- [6] Mathur S P .Bioconversion of waste materials to industrial products[M] . New York: Composting Processes, 1991:147–186.
- [7] 吴银宝, 汪植三, 廖新俤, 等. 猪粪堆肥腐熟指标的研究 [J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(2):189-193.
 - WU Yin-bao ,WANG Zhi-san ,LIAO Xin-di ,et al. Study on mature index of composting swine manure[J]. *Journal of A gro-Environment Science* , 2003, 22(2):189–193.
- [8] 吴银宝, 汪植三, 廖新俤, 等. 猪粪堆肥臭气产生与调控的研究[J].农业工程学报, 2001,17(5):82-87.
 - WU Yin-bao ,WANG Zhi-san ,LIAO Xin-di ,et al. Study on the odor production and control of swine manure composting[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2001,17(5):82–87.
- [9] 王 岩, 王文亮, 霍晓婷. 家畜粪尿的堆肥化处理技术研究 . 堆肥材料的发酵特性和氨气挥发[J]. 河南农业大学学报 ,2002,36(3): 284-287.
 - WANG Yan ,WANG Wen-liang ,HUO Xiao-ting. Study on composting treatment of livestock wastes . Decomposition of composting materials and emission of ammonium[J]. *Journal of Henan Agricultural University*, 2002,36(3):284~287.
- [10] Huang G F, Wong J W C, 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] He Y W, Inamori Y, Mizuochi M, et al. Nitrous oxide emissions from aerated composting of organic waste[J]. Environ Sci Technol, 2001, 35: 2347–2351.
- [12] Fukumoto Y, Osada T, Hanajima D, et al. Patterns and quantities of NH₃, N₂O and CH₄ emissions during swine manure composting without forced aeration-effect of compost pile scale[J]. *Bioresource Technology*, 2003, 89:109-114.