

蔬菜废弃物与畜禽粪便联合好氧发酵挥发性有机物排放特征

张 曦^{1,2}, 孟海波^{1,2}, 刘文杰^{1,2,3}, 沈玉君^{1,2*}, 赵立欣¹, 张朋月^{1,2},
王 健^{1,2}, 周海宾^{1,2}, 程红胜^{1,2}, 宋立秋^{1,2}

(1. 农业农村部规划设计研究院, 北京 100125; 2. 农业农村部资源循环利用技术与模式重点实验室, 北京 100125;
3. 黑龙江八一农垦大学, 大庆 163319)

摘 要: 为研究蔬菜废弃物与畜禽粪便联合好氧发酵过程产生的挥发性有机物 (volatile organic compound, VOCs) 及主要致臭物质, 开展了蔬菜废弃物与畜禽粪便联合好氧发酵试验, 采用气相色谱-质谱法和三点比较式臭袋法分析了好氧发酵升温、高温和降温阶段产生的 VOCs 种类和浓度及臭气浓度。结果表明, 蔬菜废弃物与畜禽粪便联合好氧发酵过程共检出 34 种 VOCs, 其中芳香烃类化合物 11 种、烷烃 7 种、含硫化合物 4 种、酮类 4 种、卤烃类化合物 3 种、醇类 2 种、酯类 2 种、醛类 1 种; 发酵升温期臭气浓度最大, 达 72 443, 而在降温期产生的 VOCs 种类最多为 29; 在联合好氧发酵过程中主要致臭物质为甲硫醚、二甲二硫醚、二硫化碳、NH₃ 和 H₂S, 羧基硫、乙醛和苯乙烯仅在高温期产生且浓度较高; 根据嗅阈值比值大小与最大浓度, 需重点监测和控制恶臭物质的顺序是二甲二硫醚>H₂S>NH₃>甲硫醚。该研究结果为蔬菜废弃物与畜禽粪便联合好氧发酵过程中恶臭物质的监测和控制策略研究提供理论依据。

关键词: 废弃物; 粪便; 排放控制; 联合好氧发酵; 挥发性有机物; 致臭物质

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.22.023

中图分类号: X71

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2019)-22-0193-07

张 曦, 孟海波, 刘文杰, 沈玉君, 赵立欣, 张朋月, 王 健, 周海宾, 程红胜, 宋立秋. 蔬菜废弃物与畜禽粪便联合好氧发酵挥发性有机物排放特征 [J]. 农业工程学报, 2019, 35(22): 193—199. doi:

10.11975/j.issn.1002-6819.2019.22.023 <http://www.tcsae.org>

Zhang Xi, Meng Haibo, Liu Wenjie, Shen Yujun, Zhao Lixin, Zhang Pengyue, Wang Jian, Zhou Haibin, Cheng Hongsheng, Song Liqiu. Emission characteristics of volatile organic compounds during vegetable residues and livestock manure combined aerobic fermentation[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 35(22): 193—199. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.22.023 <http://www.tcsae.org>

0 引 言

中国蔬菜种植面积和产量都居于世界前列, 据统计, 2017 年中国蔬菜种植面积超过 199.8 万 hm², 产量超过 6.9 亿 t^[1], 随之产生的蔬菜废弃物的总量高达约 2.69 亿 t^[2], 成为仅次于水稻、玉米和小麦秸秆的第四大农作物废弃物^[3]。蔬菜废弃物含水率一般为 75%~95%, 养分含量也较高, 如氮 (N, 1.3%~5.7%)、磷 (P, 0.3%~3.3%) 和钾 (K, 0.5%~5.4%) (以干物质计), 但其易腐烂、保存周期短、不易运输等^[4-6]。好氧发酵是有机废弃物无害化、资源化利用的有效途径, 已广泛应用于各类蔬菜废弃物的处理研究^[7-8]。但蔬菜废弃物含水率较高, 且 C/N 比较低, 大多在 10 以下^[9], 难以单独进行好氧发酵。在实际生产中, 一般与畜禽粪便、秸秆等有机废弃物联合进行好氧发酵, 以保证水分、C/N 比等参数在适宜范围。

在好氧发酵过程中会产生和排放大量的挥发性有机

物 (volatile organic compounds, VOCs), 排放质量浓度最高可达 14 547 mg/m³^[10], 种类达 100 多种以上^[11], 且不同有机废弃物产生的 VOCs 浓度和种类不尽相同。张红玉等^[12]在厨余垃圾好氧发酵过程中检出二甲二硫、甲硫醇、硫化氢 (H₂S)、1,3-二甲基苯、邻二甲苯和对二甲苯等 43 种 VOCs; Defoer 等^[13]在蔬菜水果和庭院垃圾联合好氧发酵过程中检出 VOCs 共 89 种, 其中总 VOCs 质量浓度为 0.09~23.6 mg/m³; 沈玉君等^[14]在猪粪好氧发酵过程中检出 31 种 VOCs, 甲硫醚、二甲二硫、二甲三硫、乙醛和 H₂S 等为主要致臭物质; 朱彦莉^[15]研究发现城市污泥好氧发酵过程共排放 75 种 VOCs, 主要致臭物质是甲硫醇、二甲基二硫醚、二甲基硫醚、H₂S、NH₃、二硫化碳。此外, 在好氧发酵不同阶段产生和释放的 VOCs 差异也较大, 相关研究发现 VOCs 排放主要集中在好氧发酵前期^[16-18]。Kumar 等^[18]研究表明园林废弃物好氧发酵前期的 VOCs 排放速率 (最大为 12.95 mg/m³) 约为后期的 5 倍; 周谈龙等^[19]以猪粪为原料开展中试规模好氧发酵研究发现 VOCs 的产生和排放主要集中在前 2 周; Turan 等^[10]研究发现鸡粪好氧发酵过程 VOCs 的产生也主要在前期; Shen 等^[20]以城市污泥为好氧发酵原料研究发现 VOCs 排放主要发生在好氧发酵升温期。目前针对好氧发酵过程 VOCs 排放特征与恶臭物质分析的研究

收稿日期: 2019-04-28 修订日期: 2019-09-28

基金项目: 国家重点研发计划: 好氧发酵过程重金属钝化及高效生物除臭关键技术与设备研究 (2016YFD0800603)

作者简介: 张曦, 高级工程师, 主要从事农业废弃物肥料化利用研究工作。

Email: zhangxi@caaepd.org.cn

*通信作者: 沈玉君, 高级工程师, 主要从事农业废弃物资源化利用研究工作。Email: shenyujun@caaepd.org.cn

主要集中在畜禽粪便、城市污泥、生活垃圾、厨余垃圾等单一原料好氧发酵,而针对蔬菜废弃物与畜禽粪便多原料联合好氧发酵过程产生的 VOCs 种类及排放特征研究较少。

本研究以蔬菜废弃物和畜禽粪便为原料开展联合好氧发酵试验,定量分析好氧发酵升温、高温、降温 3 个不同发酵阶段产生的 VOCs 和臭气浓度,明确 VOCs 的排放清单及主要致臭物质,为农业农村有机废弃物好氧发酵过程臭气控制提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验原料主要是蔬菜废弃物和畜禽粪便,辅料为玉米秸秆。蔬菜废弃物为叶菜类蔬菜废弃物,取自周边菜市场,主要为丢弃的生菜、快菜、苦菊、油麦菜等叶菜类蔬菜;畜禽粪便为猪粪,取自北京市顺义区东山村;玉米秸秆采购自山东省,晾干并粉碎至 1 cm 左右。表 1 为供试材料的基本性质。

表 1 试验材料基本性质

Table 1 Properties of aerobic fermentation raw materials

试验材料 Raw material	含碳量 Carbon content/%	含氮量 Nitrogen content/%	含水率 Moisture content/%
叶菜类蔬菜废弃物 Leaf vegetable waste	39.48±1.22	3.5±0.29	86.29±0.48
猪粪 Pig manure	35.01±0.27	2.87±0.06	72.31±1.25
秸秆 Corn stalk	42.5±0.41	0.76±0.06	6.33±0.31

1.2 试验方法

本试验采用强制通风好氧发酵工艺,实验装置为密闭式好氧发酵反应器(如图 1 所示)。为调节发酵物料含水率、C/N 等,采用蔬菜废弃物与猪粪为主要原料联合发酵,并以玉米秸秆作为辅料,根据预试验结果,按照鲜质量比 10:4:3 混合均匀,调节发酵物料 C/N 比约为 25:1,含水率为 65%~70%,装入 60 L 的反应器中进行好氧发酵。发酵过程中采用间歇式强制通风,在升温期(<45℃)每隔 30 min 鼓风曝气 5 min,高温期(>45℃)每隔 20 min 鼓风曝气 5 min,降温期(<45℃)每隔 40 min 鼓风曝气 5 min,通风量为 0.25 m³/(min·m³),此外,为提高好氧发酵效率,促进物料腐熟,分别在第 8 天、第 12 天和第 19 天翻堆。发酵周期为 20 d,在第 1 天(升温期)、第 4 天(高温期)、第 10 天(降温期)采集气体样品。气体采集均在鼓风曝气前,采样方法为采样袋(5 L)外负压法,然后送国家环境保护恶臭污染控制重点实验室测定 VOCs 各组分及臭气浓度。

1.3 分析方法

VOCs 各组分与浓度分析,采用 US EPA-14、15 方法,将 800 mL 采集的样品气体经过 ENTECH 7100 冷阱预浓缩系统浓缩,脱除水蒸气、CO₂、N₂ 和 O₂ 后,进入气相色谱-质谱仪系统(美国 Agilent 7890-5975C)进行分析测定。采用不分流进样,气相色谱条件如下:色谱柱为 DB-5MS 60 m×0.32 mm×1.0 μm,载气氦气>99.999%,载气流速为 1.5 mL/min,采用程序升温,先在

35℃下保持 5 min,然后以 5℃/min 升温至 150℃,再以 15℃/min 升温至 220℃保持 7 min,进样口温度为 100℃;质谱分析条件如下:离子源温度为 230℃,四极杆温度为 150℃,接口温度为 280℃,质量范围为 15~300 amu,扫描速度 0.2 s/scan, EI 源条件为 70 eV,质谱扫描为全扫描和选择离子检测方式。每次样品分析之前,使用含有 102 种 NMOCs(烷烃 28 种,烯烃 10 种,芳香烃 17 种,卤代烷烯烃类 37 种,以及醇、醛、酮、酯、醚类氧烷烃共 10 种)的混合标准气体(美国 Spectra Gases 公司)对标准曲线进行校准。样品定性通过各有机物的保留时间和谱库中标准质谱图检索来进行,定量则使用内标法;所使用标准气体的基底气体为氮气^[21]。



①通风、温度控制系统 ②温度采集器 ③气体采样孔 ④固体采样孔 ⑤气泵
①Ventilation and temperature control system ②Temperature collector ③Gas sampling hole ④Solid sampling hole ⑤Air pump

图 1 密闭式好氧发酵反应器

Fig.1 Closed aerobic fermentation reactor

臭气浓度的测定采用三点比较式臭袋法(GB/T 14675-1993);氨气(NH₃)采用硼酸溶液吸收,盐酸滴定法测定;H₂S 测定采用亚甲基蓝分光光度法。各目标气体每个监测日均采集 3 个平行样品,浓度平均值作为当日气体排放浓度。各种气体采样时间互不干扰,分段进行。

好氧发酵过程中,采用 PT100 探头连续监测记录温度的变化;氧气浓度为复合气体测试仪测定的发酵罐内上端排气口氧气浓度,并在鼓风前期完成测定,以确保排气口浓度与发酵物料内部浓度差异较小。

2 结果与讨论

2.1 温度和氧气变化

图 2 为蔬菜废弃物与畜禽粪便联合好氧发酵过程中温度的变化,呈先上升后下降的趋势,发酵第 3 天温度上升到 55℃,第 6 天温度达到最高 72℃,从第 10 天开始温度降至 50℃以下,整个发酵过程 55℃以上高温期持续 6 d,50℃以上高温期持续 7 d,达到畜禽粪便堆肥技术规范(NY/T 3442—2019)反应器堆肥 55℃以上至少持续 5 d^[22]和畜禽粪便无害化处理技术规范(GB/T 36195—2018)中密闭式堆肥保持 50℃以上至少 7 d^[23]的要求。温度是好氧发酵无害化程度的重要指标,高温(55~65℃)是杀灭病原微生物的必要条件^[24],但也有研究表明,蔬菜类废弃物好氧发酵高温期需达到 70℃以上,才能杀灭病毒性病原菌,但温度过高微生物活性降低,影响有机物质降解^[25]。

氧气浓度的变化与温度变化的过程相反,呈先下降

后上升的趋势，在发酵前期氧气浓度显著降低，随后又缓慢上升，这主要是由于好氧发酵前期微生物活性逐渐增强且大量繁殖，氧气的消耗逐渐增多，氧气浓度快速下降^[26]；此外，在好氧发酵前期，蔬菜废弃物中水分未完全析出，发酵物料的含水率相对较高，不利于氧气的传输；随着发酵进行，蔬菜废弃物水分逐渐析出，发酵物料内部氧气传输畅通，好氧微生物活性逐渐增大，有机物分解速度也增大，并释放出大量的热能，从而使发酵物料温度快速升高；在发酵后期，有机物分解基本趋于稳定，微生物活性逐渐降低，氧气消耗量逐渐减少，发酵物料温度也随之下降^[19,25]。统计分析表明，蔬菜废弃物与畜禽粪便联合好氧发酵过程中温度和氧气浓度变化呈极显著负相关（ $P<0.01$ ）。

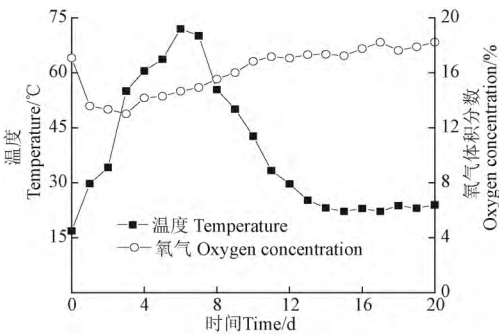


图 2 好氧发酵过程中温度与氧气浓度变化
Fig.2 Profiles of temperature and oxygen concentration in aerobic fermentation

2.2 VOCs 排放分析

在蔬菜废弃物与畜禽粪便联合好氧发酵过程中共检测出 34 种挥发性物质（见表 2），其中含硫化合物 4 种，分别为甲硫醚、二甲二硫醚、羰基硫、二硫化碳；酯类 2 种，分别为乙酸丁酯、乙酸乙酯；醇类 2 种，分别为乙醇、异丙醇；醛类 1 种，为乙醛；酮类 4 种，分别为丙酮、2-丁酮、2-己酮、甲基异丁酮；卤烃类化合物 3 种，分别为二氯甲烷、氯仿（三氯甲烷）、1,2-二氯乙烷；烷烃 7 种，分别为 2-甲基丁烷、戊烷、甲基环戊烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、正己烷、辛烷；芳香烃类化合物 11 种，分别为苯、甲苯、1,2,3-三甲苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、乙苯、2-甲基-1,3-丁二烯、 α -蒎烯、柠檬烯、苯乙烯，另外还有挥发性无机物 NH_3 和 H_2S 。其中包括 187 种美国重点控制有毒空气污染物中的 12 种^[27]，22 种日本环保署规定控制的恶臭污染物中的 5 种^[28]，8 种中国环保部规定控制的恶臭污染物中的 3 种^[29]。

本研究蔬菜废弃物与畜禽粪便联合好氧发酵过程检测到的 VOCs 排放数量比已有研究中以厨余垃圾、畜禽粪便、生活垃圾、食品垃圾及城市污泥为原料的好氧发酵过程 VOCs 的排放种类少^[13,15,20-21,30-31]，这可能由于发酵原料特性差异较大，且原料中含有较为丰富且易降解的蛋白质和脂肪等有机物^[12,14]。在种类上，发酵原料不同，VOCs 排放种类也存在较大差异，沈玉君等^[14]研究表明猪粪好氧发酵过程检测到的 31 种 VOCs 主要包括芳香烃 12 种，醛类 8 种，卤代烃 4 种，硫醇硫醚类 4 种，酮类 2

种，胺类 1 种；张红玉等^[32]研究发现生活垃圾好氧发酵过程排放的 50 种 VOCs 主要包括烃类化合物 25 种、芳香烃类化合物 14 种、含硫恶臭物质 5 种及其他物质 6 种。

表 2 蔬菜废弃物与畜禽粪便联合好氧发酵过程中排放的挥发性物质变化

Table 2 Concentration of volatile compounds emitted during aerobic fermentation of vegetable residues and livestock manure $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$					
化合物种类 Compound types	组分 Component	升温期 Mesophilic phase	高温期 Thermophilic phase	降温期 Cooling phase	嗅阈值 Olfactory threshold value
含硫化合物 Suiphur compounds	羰基硫	5.738	-	-	0.46
	甲硫醚 *	-	0.028	0.115	0.003 0
	二硫化碳 *	0.111	0.052	0.003	0.024 0
	二甲二硫醚 *	4.969	0.188	0.006	0.000 1
酯类化合物 Esters compounds	乙酸丁酯	-	-	0.001	/
	乙酸乙酯	-	-	0.005	0.008 7
醛类化合物 Aldehyde compounds	乙醛 * $\circ$	16.051	-	-	0.018 0
酮类化合物 Ketone compounds	丙酮	6.219	0.096	0.131	20
	2-丁酮	0.031	-	-	2
	2-己酮	0.051	-	-	/
	甲基异丁酮 *	0.155	-	-	/
醇类化合物 Alcohol compounds	乙醇	2.899	-	0.027	/
	异丙醇	3.407	-	0.025	3.9
卤烃类化合物 Halogenated hydrocarbon	氯仿 * $\circ$	0.144	-	0.002	/
	二氯甲烷 * $\circ$	-	-	0.011	/
	1,2-二氯乙烷	0.1	0.007	0.004	6
烷烃类化合物 Alkane compounds	2-甲基丁烷	-	-	0.004	/
	戊烷	-	0.012	-	/
	2-甲基戊烷	-	-	0.001	/
	3-甲基戊烷	-	-	0.002	/
	甲基环戊烷	-	-	0.001	/
	己烷 *	-	0.007	0.147	/
	辛烷	-	-	0.249	/
	α -蒎烯	-	-	0.001	0.001
	柠檬烯	-	0.008	0.002	0.016
	2-甲基-1,3-丁二烯	0.303	0.342	0.014	/
芳香烃类化合物 Aromatic hydrocarbon	甲苯 * $\circ$	0.067	0.011	0.007	0.170 0
	乙苯 *	0.028	0.004	0.004	0.804 5
	间二甲苯 *	0.067	0.01	0.01	0.030
	对二甲苯 *	0.033	0.004	0.004	0.058
	苯乙烯 **	1.756	-	-	0.202
	邻二甲苯 *	-	0.006	0.007	0.700
	1,2,3-三甲苯	-	0.004	0.001	/
	苯 $\circ$	-	0.003	0.002	9.401 8
	NH_3	27.57	85	21.25	0.027 0
	H_2S	0.446	0.053	0.036	0.000 7
臭气浓度 Odor concentration		72 443	4 168	229	

注：“-”表示该物质浓度低于检出限；“/”表示未查询到的嗅阈值。◆ 美国重点控制有毒空气污染物；○日本恶臭控制污染物；* 中国恶臭控制污染物。
Note: “-” indicates that the substance concentration is lower than the detection limit; “/” indicates no query to the olfactory threshold. ◆ indicates hazardous air pollutants in US EPA; ○ indicates odor control pollutants in Japan; * indicates odor control pollutants in China.

图 3 为蔬菜废弃物与畜禽粪便联合好氧发酵过程升温期、高温期和降温期 VOCs 排放 GC-MS 图谱。可以看出, 在升温期检测到 18 种 VOCs, 而高温期检测到的 VOCs 种类最少, 共 16 种, 降温期检测到 VOCs 共 29 种, 且随着好氧发酵时间的增加, 臭气浓度逐渐减小。这可能是由于发酵前期微生物活动较为剧烈, 易降解有机物质快速降解, 氧气大量消耗, 加上蔬菜废弃物水分含量较高, 发酵物料内部氧

气浓度较低, 导致微生物在此环境下分解产生较多 VOCs, 而在降温阶段易降解有机质逐渐减少、温度回落, 发酵物料趋于腐熟, 产生的臭气随之降低, 但相比发酵前期产生了大量烷烃, VOCs 种类有所增加^[14,33]。在联合好氧发酵不同阶段产生的 VOCs 不尽相同, 根据峰值面积及出现次数, 二甲二硫醚和丙酮在各个时期均有出现, 甲硫醚在高温期和降温期出现, 但其峰值面积较大, 也需要重点关注。

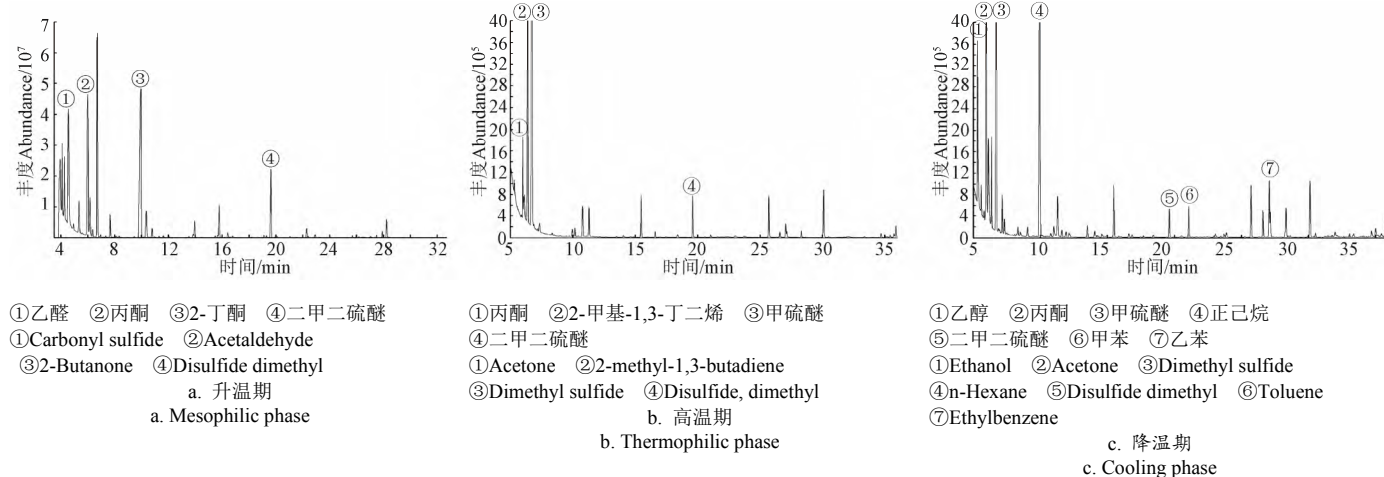


图 3 VOCs 排放 GS-MS 图谱
Fig.3 GS-MS map of VOCs emission

2.3 主要致臭物质分析

臭气浓度是表征恶臭污染对人体嗅觉刺激程度的指标, 也是表征恶臭物质的综合指标。从表 2 中可以看出, 在蔬菜废弃物与畜禽粪便联合好氧发酵升温期臭气浓度最高, 达到 72 443, 之后逐渐降低, 降温期降至 229。在 34 种 VOCs 中, 甲硫醚、二甲二硫醚、二硫化碳、羧基硫、乙醛、甲基异丁酮、苯乙烯, 及挥发性无机物 H_2S 和 NH_3 都超出了各自的嗅阈值, 其他物质均低于各自嗅阈值。因此, 这 9 类物质是蔬菜废弃物与畜禽粪便联合过程恶臭气体的主要组分。

在超出各自嗅阈值的这 9 种挥发性物质中, 羧基硫、乙醛、甲基异丁酮、苯乙烯只出现在升温期, 羧基硫浓度达到其嗅阈值浓度的 12.5 倍, 乙醛浓度达到其嗅阈值浓度的 891.7 倍, 苯乙烯浓度为其嗅阈值浓度的 8.7 倍, 且已被列入中国恶臭污染物排放标准 (GB 14554—2018)^[29], 甲基异丁酮浓度也超出自身嗅阈值但浓度较低。根据臭气浓度与嗅阈值的关系, 在升温阶段产生的恶臭物质危害排序为乙醛>羧基硫>苯乙烯>甲基异丁酮。甲硫醚在高温期和降温期均产生, 且最大浓度达到其嗅阈值浓度的 58 倍, 在好氧发酵过程中含硫化合物一直作为恶臭污染的重点关注对象^[34-35]。此外, 二硫化碳、二甲二硫醚、2-甲基-1,3-丁二烯, 在升温、高温、降温期均有产生, 且二甲二硫醚、二硫化碳浓度与臭气浓度的变化趋势一致, 相比于二硫化碳, 二甲二硫醚浓度较高, 且其最大浓度达到其嗅阈值浓度的 45.2 倍, 2-甲基-1,3-丁二烯的嗅阈值未知。

除 34 种 VOCs 外, 还检出挥发性无机物 NH_3 和 H_2S , 从表 2 可以看出, 发酵过程中 H_2S 从 0.446 mg/m^3 下降至

0.036 mg/m^3 , 呈现逐渐降低的趋势, 而 NH_3 浓度从 27.57 mg/m^3 升高至 85 mg/m^3 , 然后逐渐降低至 21.25 mg/m^3 , 呈现先升高后降低的趋势。好氧发酵升温、高温和降温各个阶段的 NH_3 和 H_2S 排放浓度均高于其嗅阈值, H_2S 最大浓度为其嗅阈值的 372 倍, NH_3 最大浓度为其嗅阈值的 283 倍。

好氧发酵原料不同, 排放的主要致臭物质也存在一定差异。沈玉君等^[14]研究表明猪粪好氧发酵过程的主要致臭物质为甲硫醚、二甲二硫、二甲三硫、乙醛和 H_2S 。周谈龙等^[19]等研究发现猪粪在中试规模好氧发酵过程中释放的主要致臭物质为三甲胺、二甲基硫、二甲基二硫和二甲基三硫。可以看出, 与猪粪好氧发酵相比, 本研究蔬菜废弃物与畜禽粪便联合好氧发酵过程中产生的主要致臭物质也存在较大差异。

2.4 挥发性物质与总臭气浓度的相关性分析

为进一步明确蔬菜废弃物与畜禽粪便联合好氧发酵过程中主要臭气物质对臭气浓度的贡献大小, 对升温、高温和降温不同发酵阶段排放的主要恶臭物质浓度和臭气浓度的进行相关性分析 (表 3)。可以看出, 二甲二硫醚、 H_2S 与臭气浓度呈极显著正相关 ($P<0.01$), 二硫化碳与臭气浓度呈显著性相关 ($P<0.05$), 甲硫醚和 NH_3 与臭气浓度相关性不大, 但甲硫醚和 NH_3 浓度较高, 且有强烈的刺激性气味, 对臭气浓度贡献较大, 应进行重点监测与控制。此外, 二甲二硫醚、 H_2S 、二硫化碳三者之间均显著相关 ($P<0.05$)。二甲二硫醚、 H_2S 、二硫化碳、 NH_3 和甲硫醚应作为蔬菜废弃物联合好氧发酵整个过程中的主要致臭物质, 根据最大浓度与嗅阈值比值大小, 重点监测和控制恶臭物质的顺序是二甲二硫醚> H_2S >

$\text{NH}_3 > \text{甲硫醚}$ ，二甲二硫醚应是整个好氧发酵过程的首要关注对象。

表 3 臭气浓度及各臭气组分的相关性分析

Table 3 Correlation analysis between odor concentration and emission of odor compounds

项目 Item	参数 Parameters	二甲二 硫醚 Disulfide, dimethyl	二硫 化碳 Carbon disulfide	甲硫醚 Dimethyl sulfid	NH_3	臭气浓度 Odor concentration
H_2S	r	1.00**	0.907*	-0.714	-0.387	1.00**
	P	0.003	0.0276	0.493	0.747	0.008
二甲二硫醚 Disulfide, dimethyl	r		0.906*	-0.711	-0.390	1.00**
	P		0.0279	0.496	0.745	0.009
二硫化碳 Carbon disulfide	r			-0.942	0.037	0.912*
	P			0.217	0.977	0.0268
甲硫醚 Dimethyl sulfide	r				-0.369	-0.723
	P				0.759	0.486
NH_3	r					-0.376
	P					0.755

注：**表示 α 在 0.01 水平上显著相关，*表示 α 在 0.05 水平上显著相关。
Note: ** indicate significant at 0.01 level, * indicate significant at 0.05 level.

影响好氧发酵 VOCs 产生和排放浓度的内源因素包括 pH 值、含水率、C/N 比、温度等工艺参数^[36-37]，调控蔬菜废弃物与畜禽粪便联合好氧发酵工艺参数对于恶臭物质的排放与控制具有重要作用。Delgado-Rodriguez 等^[36,38-39]研究了 C/N 比、含水率、通风对固体废弃物好氧发酵过程中 VOCs 产生排放的影响，发现 C/N 比 >50 、含水率为 55%、通风率为 0.05 L/(kg·min)时 VOCs 的产生量较低；沈玉君等^[40]研究了猪粪好氧发酵过程中 C/N 比、通风速和含水率等工艺参数对主要 VOCs 产生和排放的影响，提出含水率 65%、C/N 比 30、通风速率 0.1 m³/(min·m³)能有效控制 VOCs 排放。本研究仅监测了蔬菜废弃物与猪粪、玉米秸秆好氧发酵过程排放的 VOCs，为进一步了解蔬菜废弃物好氧发酵过程的 VOCs 排放，还需对蔬菜废弃物与不同原料混合、不同发酵条件下 VOCs 气体排放进行监测。

3 结 论

1) 蔬菜废弃物与畜禽粪便联合好氧发酵过程中检出 VOCs 共 34 种，其中芳香烃类化合物 11 种、烷烃 7 种、含硫化合物 4 种、酮类 4 种、卤烃类化合物 3 种、酯类 2 种、醇类 2 种和醛类 1 种。好氧发酵升温期臭气浓度最大，达 72 443，而在降温期产生的 VOCs 种类最多为 29。

2) 在蔬菜废弃物与畜禽粪便联合好氧发酵过程中主要致臭物质为二甲二硫醚、甲硫醚、二硫化碳、 NH_3 和 H_2S ，在升温期还应关注羰基硫、乙醛和苯乙烯；根据最大浓度与嗅阈值比值大小，重点监测和控制恶臭物质的顺序是二甲二硫醚 $>\text{H}_2\text{S}>\text{NH}_3>\text{甲硫醚}$ ，二甲二硫醚应是蔬菜废弃物与畜禽粪便联合好氧发酵过程的首要关注对象。

[参 考 文 献]

- [1] 国家统计局农村社会经济调查司. 中国农村统计年鉴 2018[M]. 北京：中国统计出版社，2018.
- [2] 王亚利，杨光，熊才耘，等. 蔬菜废弃物蚯蚓堆肥对鸡毛菜生长的影响[J]. 农业环境科学学报，2017，36(10)：2129—2135.
Wang Yali, Yang Guang, Xiong Caiyun, et al. Effect of vegetable waste vermicompost on the growth of Brassica chinensis[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2017, 36(10): 2129—2135. (in Chinese with English abstract)
- [3] 毕于运，王亚静，高春雨. 中国主要秸秆资源数量及其区域分布[J]. 农机化研究，2010(3)：1—7.
Bi Yuyun, Wang Yajing, Gao Chunyu. Straw resource quantity and its regional distribution in China[J]. Journal of Agricultural Mechanization Research, 2010(3): 1—7. (in Chinese with English abstract)
- [4] 秦渊渊，郭文忠，李静，等. 蔬菜废弃物资源化利用进展[J]. 中国蔬菜，2018，356(10)：23—30.
Qin Yuanyuan, Guo Wenzhong, Li Jing, et al. Research progress in resource utilization of vegetable waste[J]. China Vegetables, 2018, 356(10): 23—30. (in Chinese with English abstract)
- [5] 杨岩，孙钦平，李妮，等. 不同过磷酸钙添加量对蔬菜废弃物堆肥的影响[J]. 农业资源与环境学报，2017，34(1)：66—72.
Yang Yan, Sun Qiping, Li Ni, et al. Effects of Different addition amounts of superphosphate on vegetable waste compost[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2017, 34(1): 66—72. (in Chinese with English abstract)
- [6] Lu Wenjing, Wang Hongtao, Nie Yunyi, et al. Effect of inoculating flower stalks and vegetable waste with lingo-cellulolytic microorganisms on the composting process[J]. Journal of Environmental Science & Health, 2004, 39(5/6): 871—887.
- [7] 常瑞雪，王骞，甘晶晶，等. 易降解有机质含量对黄瓜秧堆肥腐熟和氮损失的影响[J]. 农业工程学报，2017，33(1)：231—237.
Chang Ruixue, Wang Qian, Gan Jingjing, et al. Influence of easily-degraded organic matter content on maturity and nitrogen loss during composting of cucumber vine[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2017, 33(1): 231—237. (in Chinese with English abstract)
- [8] Maniadakis K, Lasaridi K, Manios Y, et al. Integrated waste management through producers and consumers education: Composting of vegetable crop residues for reuse in cultivation[J]. Journal of Environmental Science and Health Part B-pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes, 2004, B39(1): 169—183.
- [9] 吕潇，常瑞雪，毛瑞鑫，等. 添加炭基材料对蔬菜废物好氧堆肥进程和腐熟度的影响[J]. 环境工程学报，2015，9(3)：1422—1426.
Lü Xiao, Chang Ruixue, Mao Ruixin, et al. Effect of adding carbon-based materials on composting process and maturity of vegetable wastes[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(3): 1422—1426. (in Chinese with English abstract)
- [10] Turan Nurdan Gamze, Akdemir Andac, Ergun Osman Nuri. Emission of volatile organic compounds during composting of poultry litter[J]. Water Air and Soil Pollution, 2007, 184(1): 177—182.
- [11] Scaglia Barbara, Orzi Valentina, Artola Adriana, 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.
- [12] 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 Hongyu, Zou Kehua, Yang Jinbing, et al. Analysis of odor pollutants in kitchen waste composting[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(8): 2563–2568. (in Chinese with English abstract)
- [13] Defoer Nele, De Bo Inge, Van Langenhove Herman, et al. Gas chromatography-mass spectrometry as a tool for estimating odour concentrations of biofilter effluents at aerobic composting and rendering plants[J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 970(1): 259–273.
- [14] 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 Yujun, Zhang Pengyue, Zhao Lixin, et al. Component analysis of volatile organic compounds and determination of key odor in pig manure aerobic fermentation process[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2016, 32(4): 205–210. (in Chinese with English abstract)
- [15] 朱彦莉. 污泥好氧发酵过程中臭气释放特征与影响因素[D]. 北京: 中国科学院, 2016.
- [16] 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): 101–108.
Shen Yujun, Gao Ding, Chen Tongbin, et al. Production and emission of volatile organic compounds during composting[J]. *China Water & Wastewater*, 2011, 27(11): 101–108. (in Chinese with English abstract)
- [17] 张朋月, 沈玉君, 刘树庆. 畜禽粪便好氧发酵过程中挥发性气体排放差异研究[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(7): 1378–1383.
Zhang Pengyue, Shen Yujun, Liu Shuqing. Volatile gas emissions from different types of animal manure during aerobic fermentation process[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2015, 34(7): 1378–1383. (in Chinese with English abstract)
- [18] Kumar Anuj, Alaimo Christopher P, Horowitz Robert, et al. Volatile organic compound emissions from green waste composting: Characterization and ozone formation[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(10): 1841–1848.
- [19] 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 Tanlong, Shang Bin, Dong Hongmin, et al. Emission characteristics of volatile organic compounds during pilot swine manure composting[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2017, 33(6): 192–198. (in Chinese with English abstract)
- [20] Shen Yujun, Chen Tongbin, Gao Ding, et al. Online monitoring of volatile organic compound production and emission during sewage sludge composting[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 123(4): 463–470.
- [21] 卢学强, 韩萌, 冉靛, 等. 天津中心城区夏季非甲烷有机化合物组成特征及其臭氧产生潜力分析[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(2): 373–380.
Lu Xueqiang, Han Meng, Ran Liang, et al. Characteristics of nonmethane organic compounds and their ozone formation potentials in down town Tianjin in Summer [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(2): 373–380. (in Chinese with English abstract)
- [22] 畜禽粪便堆肥技术规范: NY/T 3442—2019[S]. 2019.
- [23] 畜禽粪便无害化处理技术规范: GB/T 36195—2018[S]. 2018.
- [24] Pandey Pramod K, Cao Wenlong, Biswas Sagor, et al. A new closed loop heating system for composting of green and food wastes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 133: 1252–1259.
- [25] 常瑞雪. 蔬菜废弃物超高温堆肥工艺构建及其过程中的氮素损失研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2017.
- [26] Pagans Estela, Font Xavier, Sánchez Antoni. Emission of volatile organic compounds from composting of different solid wastes: Abatement by biofiltration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 131(1): 179–186.
- [27] US. Environmental Protection Agency. Initial list of hazardous air pollutants with modifications [EB/OL]. [2019-02-21]. <https://www.epa.gov/haps/initial-list-hazardous-air-pollutants-modifications>
- [28] 日本恶臭防治法[Z]. 1995.
- [29] 恶臭污染物排放标准: GB 14554-2018[S]. 2018.
- [30] 吴婷, 王新明. 食品垃圾好氧降解过程中挥发性有机物(VOCs)排放特征[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(10): 2575–2583.
Wu Ting, Wang Xinming. Release of volatile organic compounds from food wastes during the aerobic decomposition[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(10): 2575–2583. (in Chinese with English abstract)
- [31] 邵珠泽, 郑国砥, 王元刚, 等. 生活垃圾堆肥设施 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析[J]. *环境科学*, 2017, 38(5): 1783–1791.
Shao Zhuze, Zheng Guodi, Wang Yuangang, et al. Emission characteristics and ozone formation potential of VOCs from a municipal solid waste composting plant[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(5): 1783–1791. (in Chinese with English abstract)
- [32] 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 Hongyu, Li Guoxue, Yang Qingyuan. Odor pollutants analyzing during municipal solid waste (MSW) composting[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2013, 29(9): 192–199. (in Chinese with English abstract)
- [33] 沈玉君, 李国学, 任丽梅, 等. 不同通风速率对堆肥腐熟度和含氮气体排放的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(9): 1814–1819.
Shen Yujun, Li Guoxue, Ren Limei, et al. The impact of composting with different aeration rates on maturity variation and emission of gas concluding N[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2010, 29(9): 1814–1819. (in Chinese with English abstract)
- [34] Tsai Chung Jung, Chen Mei Lien, Ye An Di, et al. Fang. The relationship of odor concentration and the critical components emitted from food waste composting plants[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(35): 8246–8251.
- [35] Hort C, Gravy S, Platel V, et al. Evaluation of sewage sludge and yard waste compost as a biofilter media for the removal of ammonia and volatile organic sulfur compounds (VOSCs)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 152(1): 44–53.
- [36] Delgado-Rodríguez M, Ruiz-Montoya M, Girdlez I, et al. Effect of aeration rate and moisture content on the emissions of selected VOCs during municipal solid waste composting[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2012, 14(4): 371–378.
- [37] Sundberg Cecilia, Yu Dan, Franke-whittle Ingrid, et al. Effects of pH and microbial composition on odour in food waste

- composting[J]. Waste Management, 2013, 33(1): 204—211
- [38] Delgado- Rodríguez M, Ruiz-Montoya M, Giraldez I, et al. Effect of control parameters on emitted volatile compounds in municipal solid waste and pine trimmings composting[J]. Journal of Environmental Science and Health Part A, 2010, 45(7): 855—862.
- [39] Delgado-Rodríguez M, Ruiz-Montoya M, Giraldez I, et al. Influence of control parameters in VOCs evolution during MSW trimming residues composting[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(24): 13035—13042.
- [40] 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 Yujun, Meng Haibo, Zhang Pengyue, et al. Generation law and influencing factors of volatile organic compounds during pig manure composting[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2017, 33(5): 211—216. (in Chinese with English abstract)

Emission characteristics of volatile organic compounds during vegetable residues and livestock manure combined aerobic fermentation

Zhang Xi^{1,2}, Meng Haibo^{1,2}, Liu Wenjie^{1,2,3}, Shen Yujun^{1,2*}, Zhao Lixin¹, Zhang Pengyue^{1,2}, Wang Jian^{1,2},
Zhou Haibin^{1,2}, Cheng Hongsheng^{1,2}, Song Liqui^{1,2}

(1. Chinese Academy of Agricultural Engineering Planning & Design, Beijing 100125, China; 2. Key Laboratory of Technology and Model for Cyclic Utilization from Agricultural Resources, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China;
3. Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China)

Abstract: The aerobic fermentation process will emit a trace of volatile organic compounds (VOCs), although the VOCs content is less, the effect on human health cannot be neglected. VOCs are not a single substance, but a class of compounds. However, the emission characteristics of VOCs and key odor substances during vegetable residues and livestock manures combined aerobic fermentation process is relatively limited at present. In order to investigate the characteristics of VOCs and key odor substances, vegetable residues and livestock manures combined aerobic fermentation was carried out, and the experiment lasted for 20 days in November 2018 at the Key Laboratory of Technology and Model for Cyclic Utilization from Agricultural Resources. The water content of leaf vegetable residues-pig manures-straw mixes for aerobic fermentation was 65%, and the ratio of carbon to nitrogen was 25:1. During the aerobic fermentation process, the forced ventilation was used, and the ventilation rate was 0.25 m³/(min·m³). The temperature inside the fermentation pile rose and exceeded 55 °C within 3 days, and kept above 50 °C for 7 days, kept above 55 °C for 6 days, which could secure pathogen inactivation and meet the non-hazardous requirement of national standards. The experiment to monitor volatile gas emission from the aerobic fermentation process, the VOCs concentration at different phases were analyzed and detected by GC-MS, and the odor concentration was determined by three-point comparative odor bag method. The results showed that 34 kinds of VOCs were detected, besides ammonia and hydrogen sulfide. The detected VOCs included carbonyl sulfide, methyl sulfide, carbon disulfide, dimethyl disulfide, butyl acetate, ethyl acetate, ethanol, isopropanol, acetaldehyde, acetone, 2-butanone, 2-hexanone, methyl isobutyl ketone, chloroform, dichloromethane, 1,2-dichloroethane, 2-methylbutane, pentane, 2-methylpentane, 3-methylpentane, methylcyclopentane, N-hexane, octane, α-pinene, limonene, 2-methyl-1,3-butadiene, toluene, ethylbenzene, m-xylene, p-xylene, styrene, o-xylene, 1,2, 3-trimethylbenzene, benzene. There were sulphur compounds, esters compounds, aldehyde compounds, ketone compounds, alcohol compounds, halohydrocarbons, alkane compounds, aromatic compounds were 4, 2, 1, 4, 2, 3, 7 and 11, respectively. The highest odor concentration was 72 443 during the mesophilic phase, however the most variation of VOCs was up to 29 during the cooling phase. The correlation analysis between importance to smelly gases and odor concentration showed that the hydrogen sulfide and dimethyl disulfide were significantly positively correlated with odor concentration ($P<0.01$). Carbon disulfide was significantly positively correlated with odor concentration ($P<0.05$). The relationships between dimethyl sulfide, ammonia with odor gas were not strong, but the concentration of dimethyl sulfide and ammonia were high and had a strong pungent odor. Beyond that, it contributed a lot to the odor concentration, and should be monitored and controlled. Therefore, the smelly and odor-causing matters of vegetable residues and livestock manures combined aerobic fermentation were mainly disulfide dimethyl, hydrogen sulfide, carbon disulfide, dimethyl sulfide and ammonia. In order to monitor the key odor substances and provide reference for making control strategy in the vegetable residues and livestock manure combined aerobic fermentation, we recommended disulfide dimethyl, hydrogen sulfide as a foul odor pollution indicator. Next, we need to study the emission of VOCs from vegetable residues with different feedstocks and different fermentation conditions. The study provides data support for mitigating VOCs gas emissions during the composting of agricultural wastes aerobic fermentation.

Keywords: wastes; manures; emission control; combined aerobic fermentation; volatile organic compounds; key odor substances