

# 猪粪堆肥过程中 $\text{NH}_3$ 和 $\text{H}_2\text{S}$ 的释放及除臭微生物的筛选研究

简保权<sup>1,2</sup> 朱舒平<sup>3</sup>, 邓昌彦<sup>1\*</sup>, 武亮<sup>1</sup>, 石海峰<sup>1</sup>, 高志刚<sup>1</sup>, 石太莉<sup>1</sup>

(1. 华中农业大学动物科技学院, 武汉 430070; 2. 农业部规划设计研究院, 北京 100026;

3. 华中农业大学工程技术学院, 武汉 430070)

**摘要:**为了治理粪便臭气污染, 测定了猪粪好氧堆肥过程中  $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的释放量以及堆肥温度、pH 值、含水率、水溶性铵态氮等指标。结果表明,  $\text{NH}_3$  在前 20 天释放量占总释放量的 84.6%,  $\text{H}_2\text{S}$  在前 13 天释放量占总释放量的 100%。因此, 在堆肥初期的前 20 天是控制臭气的最佳时期。并从畜禽粪便、垃圾、土壤和堆肥中分离、纯化了一些微生物, 经过初筛得到能利用  $\text{NH}_3$  的微生物 41 株, 经过复筛得到脱除  $\text{H}_2\text{S}$  较好的细菌一株, 与对照相比其去除率达 85.7%, 经鉴定该菌是松鼠葡萄球菌。

**关键词:** 猪粪;  $\text{NH}_3$ ;  $\text{H}_2\text{S}$ ; 除臭; 微生物; 筛选

中图分类号: X701.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2006)Supp-0183-04

## 0 引言

近年来, 随着中国的畜牧生产的快速发展, 畜牧业产生的排泄废物已经成为重要的环境污染源, 由此产生的大量恶臭气体也成为环境公害之一<sup>[1]</sup>。恶臭气体不仅污染空气, 对生态环境造成影响, 而且有毒有害, 会导致人、畜疾病的传播, 影响周围居民的生活和畜禽的健康生长<sup>[2,3]</sup>。因此, 加强恶臭污染的控制, 研究去除恶臭物质的技术, 成为科研工作者的一项紧迫任务。

畜禽粪便产生的恶臭, 臭气成分复杂, 主要是氨、含硫化合物、胺类和一些低级脂肪酸类等化学物质<sup>[4,5]</sup>。 $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2\text{S}$  是臭气中最主要的成分<sup>[6]</sup>。近年来, 国内外对畜禽粪便臭气的处理进行了不少研究, 并形成了一些除臭方法, 主要有: ①物理法(掩蔽和稀释扩散等)②化学法(氧化、吸收和吸附)③生物法(过滤、堆肥和土壤)。同时, 还研制了一些除臭剂如多聚甲醛、沸石、有机酸、酶制剂、脲酶抑制剂、微生物和中草药等<sup>[7]</sup>。其中, 日本琉球大学比嘉照夫教授研制的 EM 菌剂, 对鸡场小环境的净化有明显效果<sup>[8]</sup>。而且微生物除臭剂具有成本低廉、无二次污染的特点, 是物理法和化学法无可比拟的, 适合我国的国情。本研究通过对猪粪堆肥过程中臭气发生特点的研究和除臭微生物的筛选, 试图选出具有高效除臭能力的微生物, 为粪便臭气的处理奠定基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 堆肥装置

堆肥采用强制通风静态堆肥方式, 反应器由废旧油桶加保温材料制成, 底部布满小孔, 下面有鼓风机通风, 堆肥的通风量由温控计算机自动控制, 堆温由温度传感器采集, 如图 1。

#### 1.1.2 样品来源

鲜猪粪、鸡粪、堆肥及畜禽场周围环境土壤取自华中农业大学试验猪场、鸡场, 稻草取自附近农村。

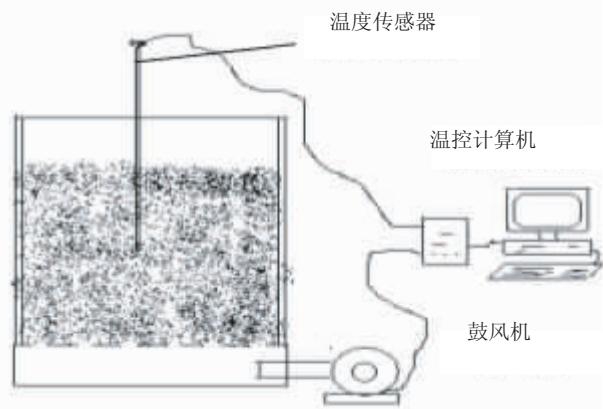


图 1 强制通风静态堆肥装置示意图

Fig. 1 Diagram of aerated static pile for composting

#### 1.1.3 培养基

分离培养基: 牛肉膏蛋白胨培养基(细菌); 马铃薯培养基(真菌); 豆芽汁蔗糖培养基(酵母菌); 改良型高氏一号培养基(放线菌)<sup>[9]</sup>  $\text{NH}_3$  选择性培养基<sup>[10]</sup>。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 堆肥及指标测定

按照猪粪:稻草=19:1 的比例将鲜猪粪与铡成 5cm 的稻草混和均匀, 混和后堆料的 C/N=21.07%, 含水率 67%, 装入堆肥装置发酵, 温度由计算机采集。在第 0、3、6、9、12、15、18、21 d, 在堆肥的上中下部位进行多点采样, 混合后测定含水率、pH 值、水溶性铵态氮。同日, 用 DC-2 型大气采样仪采集气样, 用纳氏试剂比色法测  $\text{NH}_3$  释放量、用亚甲基蓝法测  $\text{H}_2\text{S}$  释放量<sup>[11]</sup>。

#### 1.2.2 除臭微生物筛选实验

用分离培养基从猪粪、鸡粪、堆肥及畜禽场周围环

境土壤中分离微生物。

初筛: 将分离的微生物接入  $\text{NH}_3$  选择性培养基, 摆菌培养, 菌液混浊的能利用  $\text{NH}_3$ , 反之则不能。

复筛: ①将经过初筛得到的菌种, 培养成混浊菌液。②称取风干鸡粪 50.0 g, 装入 1000 mL 的塑料烧杯中, 加入 10 mL 培养好的菌液, 然后补充 40 mL 无菌水, 混合均匀。每个菌种做六个重复, 三个用作氨气的测定, 三个用作硫化氢的测定。同时, 做一组只加无菌水、不加任何微生物的空白对照。③在测氨的大烧杯中, 放入装有 20 mL 硼酸溶液的 50 mL 小烧杯; 在测硫化氢的大烧杯中, 放入装有 20 mL 锌铵络盐溶液的 50 mL 小烧杯。然后用双层薄膜将大烧杯封口。④每隔 5 d 测定一次, 到第 20 d 为止<sup>[12]</sup>。测氨采用中和滴定法, 测硫化氢采用亚甲基蓝分光光度法<sup>[13]</sup>。

菌种鉴定: 委托中国典型培养物保藏中心进行。

## 2 结果与分析

### 2.1 堆肥温度变化

温度是实现堆肥无害化和稳定化的控制指标, 能够很好地反映堆肥过程所处的状态。如图 2 所示, 根据采自堆肥中层的温度, 本次试验成功经历了升温期、高温期和腐熟期三个阶段, 高温期(50~60℃)维持了 25 d 时间, 完全达到无害化要求。

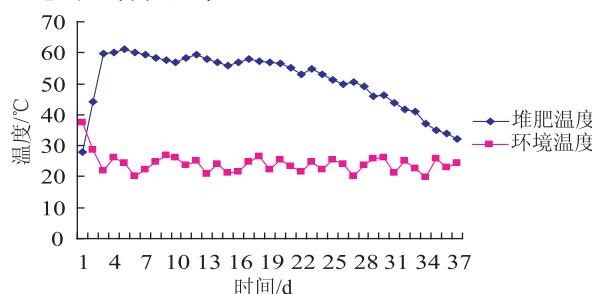


图 2 堆肥温度变化曲线

Fig. 2 Change of temperature of compost

### 2.2 堆肥含水率变化

如图 3 所示, 堆肥初期, 含水率不断下降, 在第 7 d 后略有上升, 在第 13 d 后不断下降。从堆肥前 25 d 来看, 含水率整体呈下降趋势, 这与高温期微生物代谢活动强烈, 温度高, 水分蒸发快有关。

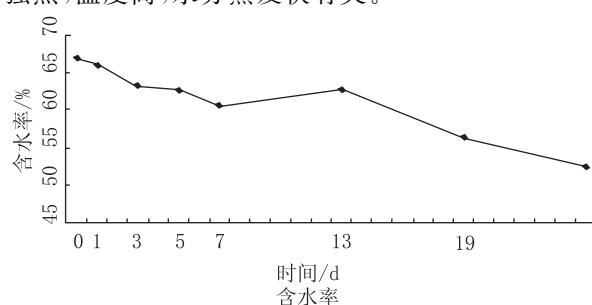


图 3 堆肥含水率变化曲线

Fig. 3 Change of moisture content of compost

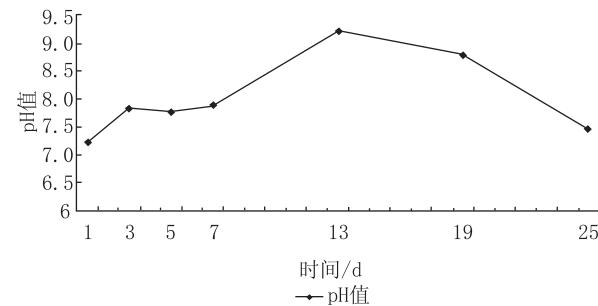


图 4 堆肥的 pH 值变化

Fig. 4 Change of pH value of compost

### 2.3 堆肥 pH 值的变化

如图 4 所示, 堆肥 pH 值从第 1 d 的 7.22 不断上升, 在第 13 d 达到峰值 9.22, 然后缓慢下降, 在第 19 d 下降速度加快, 第 25 d 变为 7.47。初期 pH 值的上升, 是微生物活动加快, 有机氮大量转变为  $\text{NH}_3$  造成的<sup>[14]</sup>。13 d 后 pH 值下降, 是  $\text{NH}_3$  生成减缓而硝态氮增多引起  $\text{H}^+$  的增加, 从而引起 pH 值下降<sup>[15,16]</sup>, 另外微生物活动产生的大量有机酸也会引起堆肥后期 pH 值的降低<sup>[17]</sup>。

### 2.4 堆肥过程中水溶性铵态氮含量的变化

如图 5 所示, 堆肥最初期, 水溶性铵态氮呈迅速上升的变化, 在第 5 d 达到峰值 2.20 g/kg, 然后呈下降趋势, 在第 21 d 变为 0.59 g/kg。据研究, 开始的水溶性铵态氮的上升, 是有机氮大量分解的结果。5 d 后, 水溶性铵态氮的下降, 主要是由于  $\text{NH}_3$  的挥发、微生物大量繁殖同化作用加剧以及部分转化为硝态氮造成<sup>[18]</sup>的。

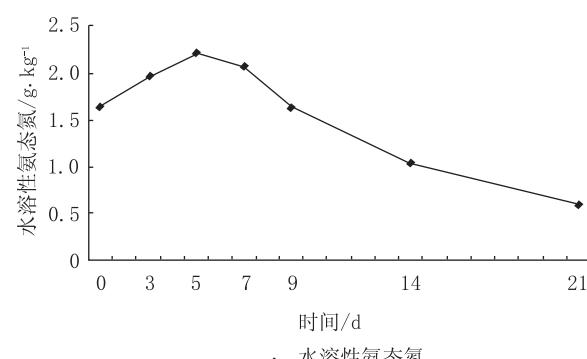


图 5 水溶性铵态氮的变化曲线

Fig. 5 Change of water soluble  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  of compost

### 2.5 $\text{NH}_3$ 的释放特点

如图 6, 堆肥初期 1~4 d, 氨气释放量迅速升高, 在第 4 d 达到最高峰  $63.87 \text{ mg/m}^3$ 。然后又迅速下降, 在第 11 d 降至  $22.51 \text{ mg/m}^3$ , 在 19 d 之后释放量已经在  $10.09 \text{ mg/m}^3$  以下, 前 20 d 氨气释放量占总释放量的 84.6%。据分析, 氨气挥发量的下降主要是因为有机氮的矿化作用减弱, 生成的铵态氮减少, 进而转化为  $\text{NH}_3$  的量减少, 另一方面, 水溶性铵态氮在微生物的硝化作用下, 转化为硝态氮, 进一步地减少了氨气的挥发。氨气的挥发主要集中在升温期和高温期(1~20 d), 因此,

这段时间是氨气调控的重点时期。

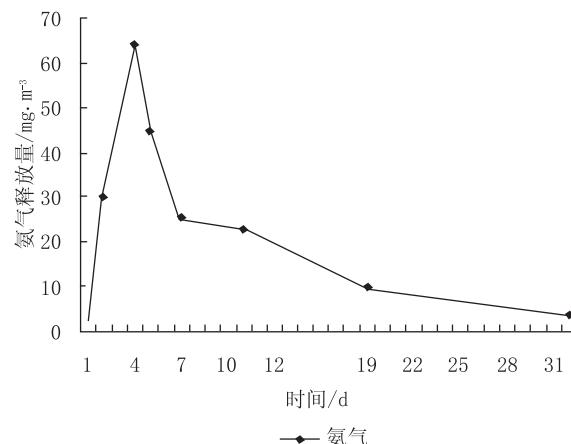


图 6 堆肥中 NH<sub>3</sub> 释放量变化曲线

Fig. 6 Change of NH<sub>3</sub> emission during composting

## 2.6 H<sub>2</sub>S 的释放特点

图 7 所示的堆肥过程中 H<sub>2</sub>S 的释放量变化情况。堆肥初期,第 1 d H<sub>2</sub>S 的释放量为最高 0.058 mg/m<sup>3</sup>,然后逐步减少,在第 13 d 已经检测不到 H<sub>2</sub>S 了。因此,堆肥 H<sub>2</sub>S 的产生主要集中在升温期和高温期之初。形成这种结果的原因是:家畜粪尿堆肥的最初阶段,易分解有机物质的快速分解(一般 3 d 内即可达到分解高峰)会消耗大量的氧,从而造成局部缺氧并产生大量的含硫化合物<sup>[6]</sup>。

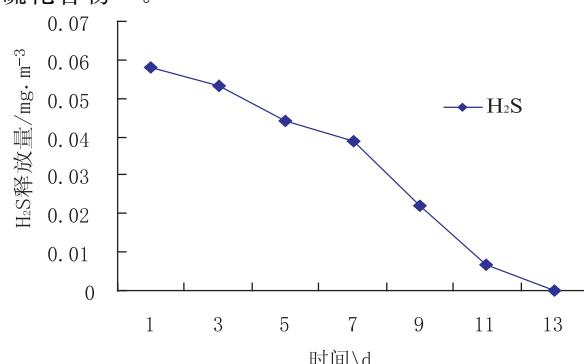


图 7 堆肥 H<sub>2</sub>S 的释放量变化

Fig. 7 Change of H<sub>2</sub>S emission during composting

## 2.7 微生物的分离纯化结果

经过分离纯化,得到微生物 79 株,其中细菌 39 株、真菌 15 株、放线菌 17、酵母 8 株。

## 2.8 能利用 NH<sub>3</sub> 的菌种初筛结果

经过 NH<sub>3</sub> 筛选性培养基 3 d 培养,共有 41 株微生物能在氨水为唯一氮源的培养基中生长,使澄清的培养液变混浊。因此,这 41 株菌是能够直接利用 NH<sub>3</sub> 的菌株,可以进行复筛,进一步研究其除臭能力。这 41 株菌株包括细菌 24 株、真菌 3 株、放线菌 9 株、酵母 5 株。

## 2.9 除臭菌种的复筛结果

通过脱除 NH<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>S 的实验,确定了去除 NH<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>S 效果比较好的菌株。

吸收 H<sub>2</sub>S 能力较强的菌株有 B4 7.13、Y1 9.29、Y2 9.29、B2 8.30、B2 8.23、B3 8.23、B1 8.18、F2 1.4、

B2 12.29、B1 8.30、B2 8.10(B 代表细菌,Z 代表真菌,Y 代表酵母,F 代表放线菌,后面的数字为编号),这些菌种脱除 H<sub>2</sub>S 的能力均在 65% 以上。其中,菌种 B4 7.13 利用 H<sub>2</sub>S 的能力最强,与空白对照相比,能脱除 85.7% 的 H<sub>2</sub>S,对它进行分类鉴定。

脱除 NH<sub>3</sub> 的实验结果表明,鸡粪接菌后,NH<sub>3</sub> 的释放量与没接菌的空白对照相比,有的多,有的少。分析认为,一是鸡粪蛋白质含量较高,因而在菌种的作用下有机氮大量分解,NH<sub>3</sub> 挥发释放,超过了部分菌种利用 NH<sub>3</sub> 的能力;二是风干鸡粪加无菌水后活化的微生物较少,发酵作用不强烈,所以空白对照的 NH<sub>3</sub> 挥发量比较少。尽管如此,仍然能够得到菌种利用 NH<sub>3</sub> 能力的强弱次序。与空白相比,吸收率在 10% 以上的菌种有 B1 10.15—、B6 12.29、B1 8.23、Y4 ×、B1 8.14、B1 8.15、B5 7.15、B1 8.28—、B2 9.11。

## 2.10 菌种鉴定结果

经形态学、生理生化和 16s rDNA 鉴定,菌种 B4 7.13 是松鼠葡萄球菌(Staphylococcus sciuri)。

## 3 结 论

通过对猪粪强制通风静态堆肥过程中臭气及相关因素的研究及对除臭微生物的分离、筛选和鉴定,得到以下结果:

1) 猪粪堆肥初期是臭气发生的主要时期

NH<sub>3</sub> 的释放量在第 4 d 达到最大值 63.87 mg/m<sup>3</sup>,然后逐渐减少,前 20 d 的 NH<sub>3</sub> 累积释放量占 NH<sub>3</sub> 总释放量的 84.6%。H<sub>2</sub>S 开始的释放量较高,第 1 d 为 0.058 mg/m<sup>3</sup>,然后迅速减少,在第 13 d 已经检不出 H<sub>2</sub>S。因此堆肥前 20 d 是控制臭气释放的关键时期。

2) 堆肥臭气的发生与温度、pH 值、水溶性 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>—N 相关

NH<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>S 主要产生在升温期和高温期,高温造成 NH<sub>3</sub> 的大量挥发,升温期产生大量 H<sub>2</sub>S。NH<sub>3</sub> 随着 pH 值的升高而大量挥发,随 pH 值下降而挥发减少。NH<sub>3</sub> 的挥发与水溶性 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>—N 呈正相关。

3) 经过分离和初筛得到能够直接利用 NH<sub>3</sub> 的微生物 41 株,其中细菌 24 株、真菌 3 株、放线菌 9 株、酵母 5 株。

4) 通过测定单一菌种脱除 NH<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>S 的效果,排除了复筛菌种除臭能力的强弱顺序,其中 B4 7.13 脱除 H<sub>2</sub>S 的能力最强,与空白对照相比可脱除 85.7% 的 H<sub>2</sub>S,经鉴定是松鼠葡萄球菌(Staphylococcus sciuri)。

## 参 考 文 献

- [1] 李维炯,倪永珍. 应用有效微生物对畜禽粪便除臭的研究[J]. 中国农业大学学报, 1996, 1(5): 79—83.
- [2] 吴希文,李秀英,黄国强等. 恶臭污染影响评价概论[J]. 环境科学动态, 2002, 2: 21—23.
- [3] Hartung J, Phillips V R. Control of gaseous emissions from livestock buildings and manures stores[J]. J Agric Engng Res, 1994, 57: 173—189.
- [4] 臭气对策研究会,臭气对策年鉴[M]. 东京: 东京出版社,

- 1996.
- [5] 安永义,王新谋.牧场臭气的成分与特点[J].家畜生态,1995,(3):39—44.
- [6] 王 岩,霍晓琼,杨志丹,等.畜禽粪便堆肥化过程中的生物除臭及展望[J].河南农业大学学报,2002(36):374—379.
- [7] 中国农业年鉴委员会,2001年中国农业年鉴[M].北京:中国农业出版社,2002.
- [8] 李维炯,倪永珍.EM(有效微生物)的研究与应用[J].生态学杂志,1995,14(5):58—62.
- [9] 余海晨,张清敏,侯树守,等.高效除臭菌的筛选及其降解特性研究[J].农业环境科学学报,2004,23(2):300—303.
- [10] 赵 斌,何绍江.微生物学实验[M].北京:科学出版社,2002.
- [11] 李如治.家畜环境卫生学[M].北京:中国农业出版社,1990,72—73.
- [12] 陈书安,黄为一.除臭微生物分离及效果测定[J].上海环境科学,2002,21(9):571—573.
- [13] 吴鹏鸣.环境空气质量保证手册[M].北京:中国环境科学出版社,1989,184—211.
- [14] Bishop P L, Codfrey C. Nitrogen transformations during sludge composting[J]. Biocycle, 1983, 24: 34—39.
- [15] Atchley S H, Clark J B. Variability of temperature, pH and moisture in aerobic composting process[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1979, 38: 1040—1044.
- [16] Eklind Y, Kirchmann H. Composting and storage of organic household waste with different litter amendmentsII. Nitrogen turnover and losses [J]. Bioresour Technol, 2000, 74: 125—133.
- [17] Mathur S P. Composting processes[A]. In Martin AM ed. BioConversion of Waste Materials to Industrial Products[M]. New York: Elsevier, 1991, 147—186.
- [18] Fang N, Wong J W C, Ma K K, et al. Co-composting of sewage sludge and coal fly ash: Nutrient transformations[J]. Bioresour Technol, 1999, 67: 19—24.

## Characteristics of ammonia and hydrogen sulfide volatilization during composting of pig manure and screening of deodorizing microorganisms

Jian Baoquan<sup>1,2</sup>, Zhu Shuping<sup>3</sup>, Deng Changyan<sup>1\*</sup>, Wu Liang<sup>1</sup>, Shi Haifeng<sup>1</sup>, Gao Zhigang<sup>1</sup>, Shi Taili<sup>1</sup>

(1. College of Animal Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China ;

2. Chinese Academy of Agricultural Engineering, Beijing 100026, China ;

3. College of Technology Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** In order to alleviate pollution of manure odor, the amount of NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S emission, temperature, pH value, moisture content and water soluble NH<sub>4</sub><sup>+</sup>—N content were determined during aerobic composting of swine manure. The results suggest that the quantity of NH<sub>3</sub> emission in the first 20 days accounts for 84.6% of the total NH<sub>3</sub> emission, and the quantity of H<sub>2</sub>S emission in the first 13 days accounts for 100% of the total H<sub>2</sub>S emission. Consequently, the initial 20 days is an ideal period to control odor gas volatilization. Some microorganisms were isolated and purified from animal manure, garbage, soil and compost. Using selective medium, the authors screened primarily out 41 strains which could directly utilize NH<sub>3</sub>. One bacteria out of 41 strains which had a better capability of absorbing H<sub>2</sub>S was identified as *Staphylococcus sciuri* via second screening, which could reduce 85.7% of H<sub>2</sub>S emission compared with the control.

**Key words:** swine manure; NH<sub>3</sub>; H<sub>2</sub>S; deodorization; microorganism; screening