

养猪废水恶臭挥发性物质释放特征及其组分源解析

代小蓉, 王雷平, 满尊, 王鹏涵, 何宇轩, 肖航

引用本文:

代小蓉, 王雷平, 满尊, 王鹏涵, 何宇轩, 肖航. 养猪废水恶臭挥发性物质释放特征及其组分源解析[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(5): 1067-1019-1.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1136>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

某规模化猪场废水中抗生素污染特征及生态风险评估

李盟军, 申健, 姚建武, 宁建凤, 王荣辉, 周凯军, 艾绍英

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 884-893 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1166>

天津市家庭养殖环境中抗生素污染特征与风险评估

阮蓉, 张克强, 杜连柱, 丁工尧, 王素英, 支苏丽

农业环境科学学报. 2021, 40(1): 202-210 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0694>

三类抗生素在两种典型猪场废水处理工艺中的去除效果

周婧, 支苏丽, 宫祥静, 杨凤霞, 谷艳茹, 丁飞飞, 张克强

农业环境科学学报. 2019, 38(2): 430-438 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1092>

利用藻菌共生体系强化养猪废水厌氧消化液培养微藻

钱锐, 刘辉, 徐慧婷, 马长文, 陈浩, 梁珺宇, 叶建锋

农业环境科学学报. 2021, 40(7): 1557-1564 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1095>

La和Fe改性木芙蓉和龙牙花树枝粉对畜禽废水中磷的吸附

曾溱瑶, 张世熔, 王新月, 冯灿, 王亚婷

农业环境科学学报. 2020, 39(8): 1828-1836 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0167>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

代小蓉, 王雷平, 满尊, 等. 养猪废水恶臭挥发性物质释放特征及其组分源解析[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(5): 1067–1076.
DAI X R, WANG L P, MAN Z, et al. Malodorous volatile compounds released from pig wastewater and their component source apportionment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(5): 1067–1076.



开放科学 OSID

养猪废水恶臭挥发性物质释放特征及其组分源解析

代小蓉^{1,2}, 王雷平^{1,2}, 满尊^{1,2,3}, 王鹏涵^{1,2}, 何宇轩^{1,2}, 肖航^{1,2}

(1. 中国科学院城市环境研究所区域大气环境研究中心, 城市环境与健康重点实验室, 福建 厦门 361021; 2. 浙江省城市环境过程与污染控制重点实验室, 宁波(北仑)中科海西产业技术创新中心, 浙江 宁波 315800; 3. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 杭州 310058)

摘要:为探究猪场曝气池和出水口废水水样的恶臭挥发性物质(Malodorous Volatile Compounds, MVCs)组成和释放特征,本文采用质子转移反应质谱(PTR-MS)检测了养猪废水在实验室模拟存储过程中顶空MVCs组成,检出了含苯芳香烃、胺类、硫化物、酮类、酚类、羧酸和吲哚7类共22种MVCs。两种废水中MVCs浓度较高是氨、硫化氢、丙酮、二甲胺、甲基乙基酮、甲硫醇和丙酸等。通过臭味活度值(OAV_i)分析了两种废水的臭气组分相对贡献率,曝气池废水释放的MVCs臭味贡献度较高的是甲硫醇(28.77%)、3-甲基吲哚(19.05%)、对甲苯酚(18.45%)、硫化氢(15.05%)和二甲胺(7.15%);而出水口液样释放的MVCs臭味贡献度较高的是对甲苯酚(47.17%)、甲硫醇(38.26%)和3-甲基吲哚(14.57%)。胺类和羧酸类物质在整个储存过程中的浓度变化较小,硫化物在所有挥发性有机物中所占的比例较低,在存放过程中浓度变化差异较小。曝气池废水中释放速率最高的MVCs是氨、丙酮和二甲胺,分别为 $47\ 928.27\ \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $15\ \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 。主成分分析结果显示MVCs组分来源为4类,分别为含碳有机物的厌氧消化、蛋白质分解、粪浆及冲刷水中的颗粒物和动物排泄。

关键词:恶臭挥发性物质;恶臭污染;猪场废水;质子转移反应质谱;主成分分析

中图分类号:X713 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)05-1067-10 doi:10.11654/jaes.2021-1136

Malodorous volatile compounds released from pig wastewater and their component source apportionment

DAI Xiaorong^{1,2}, WANG Leiping^{1,2}, MAN Zun^{1,2,3}, WANG Penghan^{1,2}, HE Yuxuan^{1,2}, XIAO Hang^{1,2}

(1. Center for Excellence in Regional Atmospheric Environment & Key Laboratory of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 2. Zhejiang Key Laboratory of Urban Environmental Processes and Pollution Control, CAS Haixi Industrial Technology Innovation Center in Beilun, Ningbo 315830, China; 3. College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS) was used to detect the composition and release characteristics of malodorous volatile compounds (MVCs) from pig farm wastewater stored at constant temperature. Samples were collected in an aeration tank and outlet. The results showed that seven species with a total of 22 MVCs including benzene aromatic hydrocarbon, amine, sulfide, ketone, phenolic, carboxylic acid, and indoles were detected. The highest concentrations of MVCs included ammonia, hydrogen sulfide, acetone, dimethylamine, methyl-ethyl ketone, methanethiol, and propionic acid, et al. Odor activity values (OAV_i) were used to analyze the relative contribution of odor components released from the two wastewaters. Methyl mercaptan (28.77%), 3-methylindole (19.05%), p-cresol (18.45%), hydrogen sulfide (15.05%) and dimethylamine (7.15%) released from aeration tank samples were the principal contributors of the odor, while cresol (47.17%), methyl mercaptan (38.26%), and 3-methylindole (14.57%) primarily created odor in the

收稿日期:2021-09-29 录用日期:2021-12-23

作者简介:代小蓉(1985—),女,四川德阳人,博士,助理研究员,主要从事农业源大气污染防控研究。E-mail: xrdai@iue.ac.cn

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金(41605094)

Project supported: The Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China(41605094)

effluent. The concentration of amines and carboxylic acids changed slightly during the storage process, the proportion of sulfide compounds was low, and the concentration change was insignificant during the storage process. The highest release rates of MVCs in the aeration tank wastewater were ammonia, acetone and dimethylamine, with the release rates of 47 928, 27 and 15 $\mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, respectively. According to the principal component analysis, the sources of MVCs could be divided into four categories, including the anaerobic digestion of carbon organic matter, protein decomposition, particulate matter in wastewater, and animal excretion.

Keywords: malodorous volatile compounds; odor pollution; pig farm wastewater; proton transfer reaction mass spectrometry; principal component analysis

随着我国养殖业迅速发展,立体式工厂化的高度集约型养殖模式出现,导致了大量养殖粪污产生^[1-2],当其暴露和排放到环境中,不仅会对周边水体造成污染,而且是重要的恶臭释放源^[3-5]。有研究表明,生猪养殖废水是一种高浓度有机废水,是养殖场恶臭挥发性物质(Malodorous Volatile Compounds, MVCs)最主要的来源之一,其中所产生的酸类、醇类、酯类和有机硫类等MVCs不仅会引起感官不适,还会对人畜健康和生态环境造成严重危害^[3,6]。我国规模猪场粪污处理以生产有机肥和沼气以及沼液还田等资源化利用为主,然而,80%的规模猪场因缺乏足够的配套消纳农田,为满足粪污、沼液达标排放或纳管要求,规模猪场采取了人工湿地、生化处理池等污水处理方式^[7],其中生化处理工艺主要包括厌氧、兼氧和好氧技术^[8],而好氧处理释放大量的挥发性有机物(VOCs),其种类可达100种以上,而粪污存储总挥发性有机物(TVOCs)可达28 911 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[9]。有报道指出我国粪尿污水处理、存储和漫流引起的恶臭释放约占规模养殖场恶臭总释放量的50%^[10],而这一论断尚缺乏检测数据的支撑。因此,为了实现清洁生产,确保畜禽养殖业绿色健康可持续发展,亟需对养殖废水中MVCs种类和浓度进行精确评估,为开发有效的减排措施提供参考。

恶臭检测技术主要包括恶臭强度感官嗅辨判定技术和恶臭组分分析技术。恶臭感官判断俗称嗅辨法,是一种基于评估人员对异味物质的主观感受以评估目标气体异味强度、浓度的感官技术^[11],在国内采用三点比较式臭袋法(GB/T 14675—1993)进行异味检测。嗅辨法是对整体恶臭强度和浓度的评估,无法对目标气体组分准确定性和定量^[12]。恶臭组分分析技术主要是热脱附-气相色谱质谱联用技术(TD-GC/MS),该技术优势是可以根据标准样品准确定性和定量目标MVCs,缺点是无法识别新的化合物^[13]。近年来,质子转移反应质谱(PTR-MS)因其可识别和精准定量MVCs成为恶臭组分鉴定和定量的重要手段。

PTR-MS是基于质子化水的化学电离,与TD-GC/MS相比,其灵敏度高、响应速度快,选择性高,无需样品预处理,避免了样品准备过程中强活性MVCs氧化等问题^[14],因此在大气VOCs研究等许多领域得到了广泛的应用^[15],其中包括养殖场异味MVCs的检测,例如:FEILBERG等^[16]建立了PTR-MS在线检测集约化养猪场MVCs浓度的方法;PTR-MS技术也应用于养殖场废水臭氧曝气处理、生物过滤器去除恶臭效果评估^[17-18];此外,SAHA等^[19]采用PTR-MS检测和评估了实验模型猪舍地板下粪坑中MVCs排放规律,其结果显示环境参数(如气流速率和温度)对于恶臭物质释放的影响难以确定。在实际生产环境下,对比不同养殖废水的恶臭释放特征更加困难。因此,有必要开展在实验室模拟条件下,基于高分辨质谱PTR-MS检测养殖废水在存储过程中的MVCs种类、浓度、释放特征,并通过臭味活度值(OAV)计算两种废水释放的臭气组分相对贡献率和主成分分析法确定恶臭污染物组分的来源。该研究将为养殖场污染物处理和恶臭污染控制提供数据和理论支撑。

1 材料与amp;方法

1.1 实验装置与检测

本研究于2019年秋采集浙江省宁波市某养猪场曝气池和出水口废水样品各30 L。该养猪场常年存栏约4 000头育肥猪,猪舍采用人工干清粪模式,残余粪渣、尿液和冲洗水混合废水依次通过格栅、厌氧池、好氧(曝气)池和沉淀池处理,最终外排用于周边农田灌溉。废水到达实验室后立即取两种样品各1 L置于-20 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻柜保存用于水质参数分析,其余样品置于2 $^{\circ}\text{C}$ 阴凉柜内,并在24 h内开始MVCs释放特征实验。实验装置如图1所示,反应器有效体积为5 L,流通速率由转子流量计控制在220 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (模拟自然存储时表面风速0.864 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$)^[20],流量计使用前由皂膜流量校正系统(Gilibrator-2,美国)校准。实验开始前将反应器通气30 min,使其充满清洁空气。从

2 ℃冰箱中取两种废水样品各 1 500 mL 在实验室条件下放置约 6 h 回温,然后均等分配到 3 个反应器中,每个反应器 500 mL 液样,同时置于恒温水浴锅中恒温至 25 ℃。两组废水样品共计 6 个反应器。反应器中持续通入清洁空气,与废水释放 VOCs 混合后随气流上升随后排出反应器。PTR-MS 接末端出气口,以 50 mL·min⁻¹ 的进气流速检测 MVCs 浓度,多余废气经处理后排出室外。实验检测周期为 34 d,数据分别用于分析短期和长期储存过程 MVCs 的释放特征。废水采集当日使用 pH 计(Mettler FE28, 瑞士)检测其 pH 值;化学需氧量(COD)采用快速测定法,所用试剂为哈希 COD 试剂盒(2125915-CN, 美国),分析设备为紫外可见分光光度计(DR6000, 美国)。反应前后分别取 10 mL 水样稀释 20 倍,使用 0.22 μm 针头过滤器过滤并取 10 mL 稀释液,采用连续流动注射分析仪(Seal AA3, 德国)通过水杨酸钠法进行氨氮分析;采用总有机碳分析仪(vario TOC select, 德国)分析总碳(TC)和总无机碳(TIC),并通过 TC 和 TIC 的差值法计算出总有机碳(TOC);所有废水样品分析均重复 3 次,两种废水的理化指标见表 1。

1.2 质子转移反应质谱

质子转移反应质谱(HS PTR-QMS 500, INNI-CON, 奥地利)是基于质子转移反应的化学电离源质谱,由电离源(产生水合氢离子, H₃O⁺)、漂移管(生成 MVCH⁺)和离子检测系统(SEM)三部分组成。检测时,反应器顶空的气体通过直径为 5 mm 的特氟龙管进入

装置,质子亲和力高于水(165.2 kJ·mol⁻¹)的化合物与空心阴极离子源产生的 H₃O⁺在漂移管内发生质子迁移反应生成离子化的挥发性有机物,反应过程为:



产生的各种离子由于在漂移管内迁移率的不同而实现样品的分离,通过四极杆质量分析器作用,逐渐提高环电极的射频电压,离子按质量从小到大的顺序依次被释放出离子阱,最终被检测器收集检测。离子漂移管电压设置为 600 V,压力为 230 Pa,运行温度 80 ℃。PTR-MS 的进口流量为 50 mL·min⁻¹。测量采用选定的离子监测(SIM)模式,进样口温度为 80 ℃,除质荷比(*m/z*)为 18、21 和 37 的信号停留时间分别为 500 μs、100 ms 和 100 ms 外,其余分子质量停留时间设置为 500 ms, PTR-MS 检测周期为 49.8 s。

1.3 数据分析

将 PTR-MS 测得 MVC 浓度取平均值作为该化合物的体积浓度。质量浓度、释放速率和释放速率变化百分比(φ)的计算方法如下:

$$C_{MVC} = \frac{C_0 \times M_{MVC}}{n} \quad (2)$$

$$J = \frac{Q \times C_{MVC}}{A_f} \quad (3)$$

$$\varphi = \frac{J_s - J_0}{J_0} \quad (4)$$

式中: C_{MVC} 为 MVC 的质量浓度, μg·m⁻³; C_0 为 MVC 的体积浓度, μg·L⁻¹; M_{MVC} 为摩尔质量, g·mol⁻¹; n 为气体的摩尔体积, 24.45 L·mol⁻¹; Q 为通入反应器的流量, L·min⁻¹; A_f 为反应器横截面积, 即废水液表面积, m²; J 为 VOCs 的释放速率, μg·h⁻¹·m⁻²; J_s 为反应结束后该物质的释放速率, μg·h⁻¹·m⁻²; J_0 为反应开始时该物质的释放速率, μg·h⁻¹·m⁻²。

为了评估和量化每种 MVC 的恶臭贡献度,计算了每种化合物的臭味活度值(OAV_i),即化合物在空气中的浓度与其臭味阈值的比值。计算方法如下:

$$OAV_i = \frac{C_i}{OTV_i} \quad (5)$$

$$C_V = \sum_{i=1}^n OAV_i \quad (6)$$

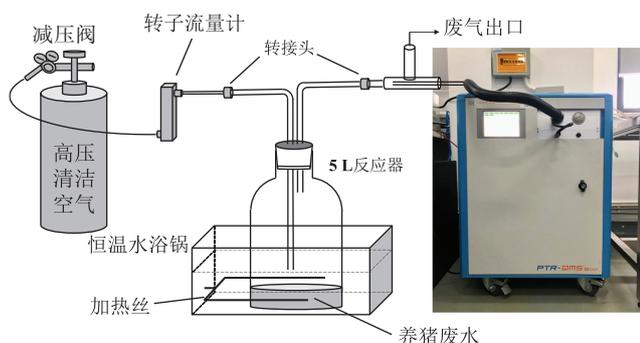


图 1 实验装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of the experimental device

表 1 养猪废水的理化性质

Table 1 Characteristics of pig wastewater

水样 Water sample	pH	化学需氧量 COD/(mg·m ⁻³)	氨氮 Ammonia nitrogen/(mg·m ⁻³)	总碳 TC/(mg·m ⁻³)	总有机碳 TOC/(mg·m ⁻³)	总无机碳 TIC/(mg·m ⁻³)
曝气池废水	7.94	9.49×10 ⁵	1.43×10 ⁶	1.60×10 ⁶	2.19×10 ⁵	1.38×10 ⁶
出水口废水	8.48	3.30×10 ⁴	6.08×10 ⁵	5.40×10 ⁵	1.14×10 ⁵	4.27×10 ⁵

$$P_i = \frac{OAV_i}{C_V} \quad (7)$$

式中： C_i 为MVC的质量浓度， $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ； OAV_i 为该化合物对应的恶臭阈值，是可引起嗅觉感知的最低浓度， $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ； C_V 是总臭味活度值； P_i 是臭味活度值百分比。

2 结果与讨论

2.1 猪场废水 MVCs 的组成特征

图2展示了PTR-MS检测曝气池和出水口废水释放的气体中质荷比在18~132之间(138个质谱峰)的物质浓度,其中浓度小于 $0.1\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的未显示于图中。曝气池废水的质谱峰值明显高于出水口废水的质谱峰值。表2列出了恒温(25℃)条件下连续监测的废水顶空气中22种MVCs组分对应的质荷比、背景值、平均浓度以及嗅觉阈值,其中含苯芳香烃MVCs 4种、含氮MVCs 3种、含硫MVCs 3种、酮类MVCs 2种、酚类MVCs 3种、羧酸MVCs 5种、吡啶类MVCs 2种。养殖业及其排放的污染物所释放的MVCs通常非常复杂,在扫描的质谱图中也观察到了除了表2所示的主要MVCs以外的其他物质,但其浓度过低,因此未纳入本研究的最终鉴定结果。曝气池废水顶空气体中含有大量的挥发性氮化物,主要物质

为氨、二甲胺和三甲胺,其中,质子转移反应质谱(PTR-MS)测得浓度最高的氮化物为氨($3.74\times 10^5\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),高于其他物质浓度4~5个数量级。顶空气体中的其他典型成分是挥发性脂肪酸、乙酸、丙酸、丁酸和戊酸,其浓度和约为 $93.60\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其中浓度最高的是丙酸($40.64\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。此外还有较高浓度的丙酮($226.20\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)和甲基乙基酮($48.08\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)被检出。对比曝气池和出水口废水顶空气中MVCs浓度发现,经过曝气沉淀处理的出水口废水中含有的MVCs浓度均低于曝气池废水的MVCs浓度,如曝气池较出水口废水释放的硫化氢、二甲胺、丙酮和乙酸浓度分别高出约8、7、6倍和2倍。

目前,关于猪场废水释放的MVCs研究较少,表3对比了本研究中曝气池和出水口废水顶空气中测得的MVCs浓度与其他文献中城市污水处理厂VOCs排放浓度。如表3所示,本研究曝气池废水顶空气体含有的甲基乙基酮和二甲苯与唐小东等^[21]研究的曝气池样品中测得浓度在同一水平,出水口的顶空气体中含有的苯、甲苯以及二甲苯的浓度与黄岑彦等^[22]研究的出水口上方浓度相似度较高。ZARRA等^[23]的研究中羧酸类VOCs的浓度远高于本研究,其中,浓度差异最大的是丁酸,差异达到了4个数量级,这可能

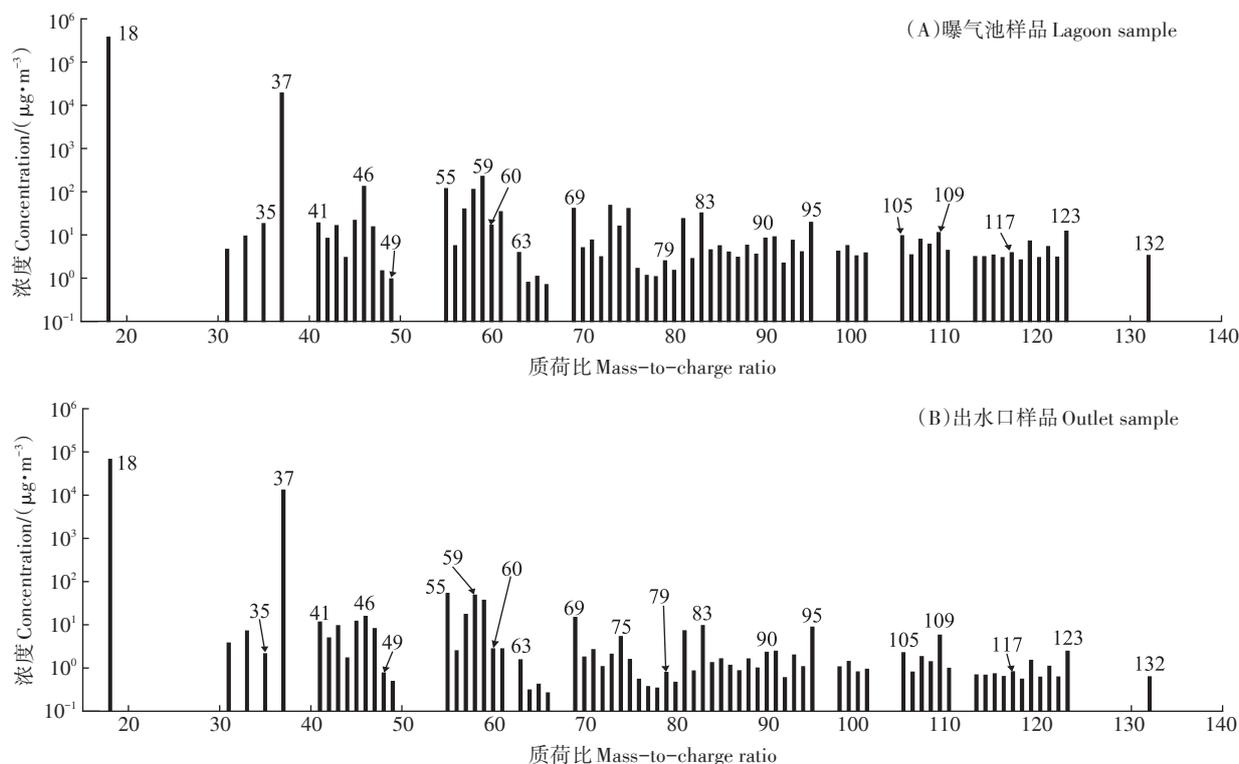


图2 PTR-MS检测VOCs浓度质谱图

Figure 2 VOCs mass spectrum measured by PTR-MS

是由于通风速率不同(本实验通风速率为 $220 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,文献为 $1.39 \times 10^6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$),较高的通风速率加快了羧酸类物质的挥发。

化学浓度是用于评估养猪场臭味最早且最简单的指标,但该方法无法准确反映不同臭味物质的感官刺激程度。为评估每种化合物在顶空气体组分能够产生的臭味大小,通过公式(5)计算了顶空气中各异味物质的臭味活性值(OAV),结果如表2所示。曝气池废水顶空气中甲硫醇、对甲苯酚、3-甲基吡啶、硫化氢、戊酸、丁酸、二甲胺、三甲胺和吡啶浓度均超过了嗅觉阈值。OAV不仅包含了养猪废水顶空气中各组分的化学浓度贡献,还考虑了气味阈值不同造成的组分臭味贡献的差异。硫化氢、甲硫醇和甲硫醚等硫化物以及吡啶和3-甲基吡啶测得的浓度虽然较低,但对应的嗅觉阈值低、黏附性强且臭味持久,是猪场的典型臭味气体。曝气池废水顶空气中3-甲基吡啶的浓度为 $4.20 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,其OAV(8.75)远大于浓

度为 $34.32 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 的丁酸的OAV(0.06)。此外,通过公式(6)、(7)计算了顶空气中各异味物质(OAV >1)占总臭味活性值的百分比(P_i)。 P_i 值可用于评估每种化合物对顶空气中臭味的相对贡献度,值越大,该化合物对整体恶臭强度贡献也就越大。结果如图3所示,曝气池废水中顶空气中主要的异味物质为甲硫醇、对甲苯酚、3-甲基吡啶、硫化氢和二甲胺, P_i 分别为28.77%、18.45%、19.05%、15.05%和7.15%。出水口废水顶空气体仅观察到甲硫醇、对甲苯酚和3-甲基吡啶的臭味活性值大于1,其中臭味贡献最大的组分是对甲苯酚($P_i=47.17\%$),其次是甲硫醇($P_i=38.26\%$)和3-甲基吡啶($P_i=14.57\%$)。挥发性脂肪酸(VFA)、吡啶和一些酚类化合物的OAV均小于1,表明经过曝气沉淀处理的出水口废水中这些物质的来源物(蛋白质、支链/直链脂肪酸和酚类化合物底物等)含量均有降低,进而顶空气中含有的臭味物质浓度低于嗅觉阈值^[24]。

表2 养猪废水释放的MVCs组分与质量浓度

Table 2 The released MVCs components and mass concentration from the pig wastewater

化合物 Compound	质荷比 Mass-to-charge ratio	背景值** Background value/ $(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	曝气池液样 Lagoon sample		出水口液样 Outlet sample		嗅觉阈值 ^[17] Odor threshold/ $(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$			
			浓度 $(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	OAV	浓度 $(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	OAV				
氨	18	424.00	374	394.51	—	67	077.34	—		
硫化氢	35	0.41	18.25	± 13.54	6.91	2.13	± 1.08	0.81	2.64	
二甲胺	46	6.51	131.68	± 88.08	1.52	15.59	± 6.57	0.18	86.50	
甲硫醇	49	0.24	1.85	± 1.24	13.21	0.49	± 0.18	3.50	0.14	
丙酮	59	11.96	226.2	± 111.08	—	36.67	± 35.44	—	30	838.00
三甲胺	60	1.90	16.66	± 8.55	3.29	2.75	± 1.30	0.54	5.07	
乙酸	61+43 *	14.04	34.32	± 15.33	0.06	16.34	± 9.87	0.03	574.23	
甲硫醚	63	0.51	3.91	± 1.64	0.38	1.55	± 0.23	0.15	10.40	
甲基乙基酮	73	1.76	48.08	± 29.84	—	2.06	± 0.53	—	13	252.00
丙酸	75+57 *	9.72	40.64	± 18.12	0.54	24.39	± 22.37	0.32	75.66	
苯	79	0.56	2.28	± 1.11	—	0.80	± 0.26	—	—	
戊酸	103+85 *	0.57	7.39	± 3.65	1.27	1.96	± 1.29	0.34	5.84	
丁酸	89+71 *	0.71	8.42	± 3.95	1.30	4.32	± 3.28	0.67	6.48	
甲苯	93	1.70	4.31	± 1.69	—	1.99	± 1.02	—	—	
苯酚	95	0.72	19.4	± 14.07	0.09	8.77	± 12.19	0.04	207.61	
苯乙烯	105	0.38	4.75	± 3.40	—	2.25	± 2.04	—	—	
二甲苯	107	0.91	6.17	± 2.86	—	1.82	± 0.69	—	—	
对甲苯酚	109	1.27	11.27	± 8.33	8.47	5.74	± 6.58	4.32	1.33	
己酸	117	0.37	2.83	± 1.55	0.99	0.81	± 0.33	0.28	2.85	
吡啶	118	0.26	2.31	± 1.28	1.21	0.53	± 0.19	0.28	1.91	
对乙基苯酚	123	0.38	5.79	± 4.69	0.89	2.44	± 2.94	0.38	6.49	
3-甲基吡啶	132	0.24	4.20	± 3.28	8.75	0.64	± 0.21	1.33	0.48	

注:* 该物质检测过程中存在碎片,“+”后的质荷比值表示碎片,两个质荷比的浓度和为该物质实际浓度。**背景值:检测三次大气背景样品的平均值。

Note:* There are mass fragments in this substance. The mass-to-charge ratio value after "+" indicates the mass fragments. The sum of the two mass-to-charge ratios is the actual concentration of the substance. ** Background value: The average concentration of three atmospheric air samples.

表3 不同研究的VOCs释放特征

Table 3 The VOCs release characteristics of different studies

参考文献 Reference	文献[21]	文献[22]	文献[23]	本研究	
研究对象 Research object	曝气池	出水口	曝气池	曝气池	出水口
检测仪器 Instrumentation	GC-MSD	GC-MS	GC-MS-FID	PTR-MS	PTR-MS
VOCs总数 VOCs amount	40	27	37	20	20
主要特征 VOCs	丙酮	—	—	226	37
main feature VOCs/ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	甲基乙基酮	20.23	—	48.08	2.06
	苯	35.17	935	935	2.28
	甲苯	45.07	1 104	1 104	4.31
	对二甲苯	20.26	—	—	6.17
	邻二甲苯	9.30	—	—	6.17
	乙酸	—	56 890	56 890	34.32
	丁酸	—	22 760	22 760	8.42
	丙酸	—	—	—	40.64
	苯乙烯	2.38	—	—	4.75
	甲硫醚	15.40	—	—	3.91

2.2 猪场废水顶空气中MVCs的时间变化

为探究养猪废水储存过程中MVCs的浓度变化,用动态反应器模拟自然存储曝气池和出水口废水,流速设置为 $220\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。如图4所示,分别展示了两种废水在72 h内的短时间释放特征(图4A和图4B)以及34 d长时间存储的释放特征(图4C和图4D)。猪场废水中硫化物的释放率通常很低,反应开始时,曝气池废水和出水口废水中主要硫化物所占的质量分数分别为(曝气池废水/出水口废水):硫化氢(1.85%/2.07%)、甲硫醇(0.12%/0.32%)和二甲硫(0.42%/1.27%),而在反应后这些硫化物所占的质量分数为硫化氢(8.32%/6.66%)、甲硫醇(0.97%/0.86%)

和二甲硫(0.93%/1.78%)。结合表2可见硫化物在所有MVCs中所占的比例较低,对于丙酮、乙酸和三甲胺,在PTR-MS检测至21 h左右达到了浓度峰值,而其他除硫化氢外的MVCs在反应开始浓度立刻达到了峰值,这可能归因于丙酮等物质具有较低的空气-水分配系数($K_{aw}=C_{air}/C_{water}$)。羧酸类挥发性有机物(丙酸、丁酸和戊酸)在整个反应过程中浓度呈下降趋势,但在反应至15 h左右均出现峰值,这可能是在储存过程中废水中的蛋白质在微生物的作用下被降解,生成了羧酸类物质而造成羧酸类挥发性有机物浓度的升高。在对曝气池废水(图4A)和出水口废水(图4B)72 h的储存时间内,三甲胺、乙酸、二甲胺、戊酸、丁酸和甲基乙基酮等物质的浓度均在对应物质初始浓度的 $\pm 60\%$ 范围。在自然储存下,由于废水中有机物不断降解,两种废水顶空气中MVCs浓度逐渐上升。出水口废水(图4D)顶空MVCs中乙酸、硫化氢和二甲胺在储存至16 d左右浓度接近峰值,浓度分别为 107.1 、 $3.1\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $110.9\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,相应的OAV分别为0.19、1.18和1.28,硫化氢和二甲胺对出水口废水顶空气体产生了恶臭影响。曝气池废水(图4C)和出水口废水(图4D)在储存21 d后,MVCs总浓度分别降为 $109.7\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $49.4\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,与储存最开始的浓度相比分别降低了81.3%和43.3%。反应至第34天,两种废水释放的MVCs总浓度分别为 $62.9\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $37.3\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,浓度下降百分比分别为89.3%和55.7%。表明自然储存的养猪废水,在存放的21 d内可能会造成恶臭污染,之后由于MVCs浓度下降,废水对环境造

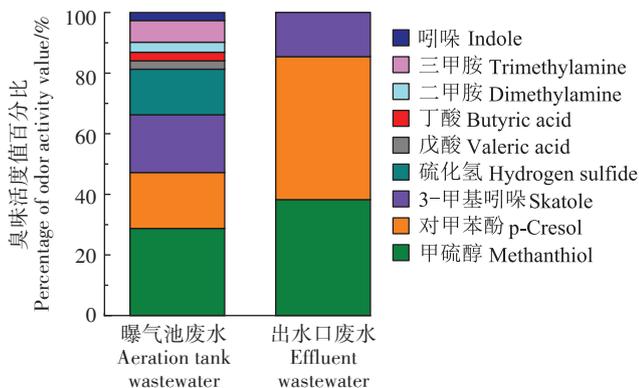


图3 曝气池和出水口废水顶空气中的气体中臭味物质的臭味活性值(OAV)相对百分比

Figure 3 The relative percentages of odor activity value(OAV) of odorous substances from aeration tank wastewater and effluent wastewater headspace

成的恶臭影响也逐渐降低,这为后续猪场MVCs处理技术和工艺研究提供了科学依据。

2.3 猪场废水MVCs的释放速率

表4为动态反应器储存猪场曝气池和出水口废水顶空MVCs释放速率以及反应前后排放率变化百分比。平均释放速率最高的MVCs是曝气池废水中的氨、丙酮和二甲胺,释放速率分别为 $47\ 928$ 、 $27.27\ \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $14.96\ \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 。甲基乙基酮和丙酸的排放率也很高,其次是硫化氢、三甲胺、乙酸和对甲苯酚。猪场废水中主要的MVCs是氮化物,根据表4中含氮化合物的平均释放速率,得出曝气池废水和出水口样品储存过程前后的总氮(氨、二甲胺和三甲胺)释放量分别为 $4.94\times 10^5\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $9.48\times 10^4\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$,占

了表5废水中测得总氮降解量($6.49\times 10^5\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1.85\times 10^5\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)的75.96%和51.13%。反应一段时间后,除了氨、硫化氢、甲硫醇和丙酮,废水中其他MVCs释放速率均有下降。其中曝气池废水的二甲胺的单位时间排放率降低最大,为83.40%。

2.4 猪场废水顶空气中MVCs的主成分分析

为研究猪场废水挥发的MVCs化学组分、浓度与来源的相互关系,首先对PTR-MS测得的22种臭味物质浓度进行皮尔逊相关分析。结果表明,22种臭味物质均与其他至少一种化合物高度相关($R^2 > 0.6$),测得的KMO值大于0.7,可以进行因子分析。其次,对MVCs组分数据集进行了主成分分析。如表6所示,PC1~PC4占数据总方差的92.6%。羧酸类、含苯

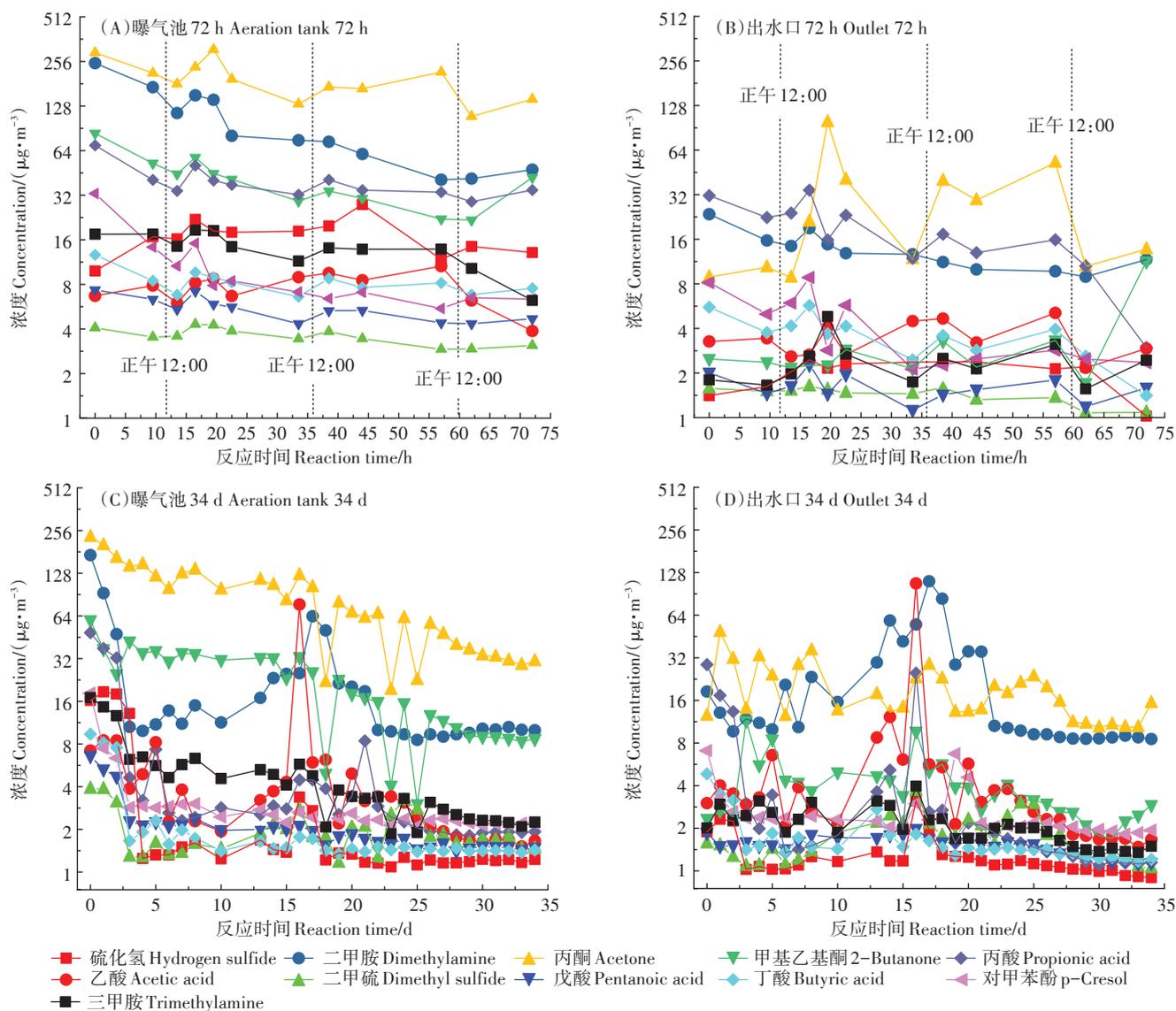


图4 猪场曝气池和出水口废水顶空气中MVCs浓度变化

Figure 4 Changes in the concentration of MVCs in the wastewater headspace of exposed air pool wastewater and effluent wastewater

表4 养猪废水存储中MVCs的平均释放速率
Table 4 The VOCs emission rate in pig wastewater

序号 Serial number	化合物 Compound	曝气池废水 Lagoon sample		出水口废水 Outlet sample	
		释放速率 Release rate/($\mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)	释放率变化/% Release rate variation	释放速率 Release rate/($\mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)	释放率变化/% Release rate variation
1	氨	47 928	24.92	9 212	55.47
2	硫化氢	2.31	46.35	0.29	56.74
3	二甲胺	14.96	-83.40	1.94	-62.44
4	甲硫醇	0.24	157.61	0.06	29.03
5	丙酮	27.72	-62.92	4.23	18.11
6	三甲胺	2.05	-41.29	0.33	-12.78
7	乙酸	4.94	-54.00	2.14	-55.66
8	二甲硫	0.50	-28.01	0.20	-31.65
9	甲基乙基酮	5.76	-74.06	0.30	-22.28
10	丙酸	5.52	-58.31	2.79	-66.81
11	苯	0.31	-32.44	0.12	-4.94
12	丁酸	0.93	-40.97	0.24	-51.61
13	甲苯	1.16	-46.12	0.53	-53.48
14	苯酚	0.64	-19.44	0.28	-48.07
15	戊酸	2.28	-76.47	0.89	-78.28
16	苯乙烯	0.66	-52.89	0.26	-50.71
17	二甲苯	0.85	-27.39	0.29	-16.86
18	对甲苯酚	1.52	-80.19	0.61	-69.70
19	己酸	0.38	-35.46	0.11	-5.56
20	吡啶	0.30	-23.40	0.07	-8.70
21	对乙基苯酚	0.78	-80.10	0.26	-71.84
22	甲基吡啶	0.51	-77.72	0.08	15.38

表5 反应前后废水氨氮、TC、TIC和TOC的质量浓度($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
Table 5 Mass concentrations of ammonia nitrogen, TC, TIC and TOC in wastewater($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)

水样 Water sample		氨氮 Ammonia nitrogen	总碳 TC	总有机碳 TOC	总无机碳 TIC
曝气池 Lagoon sample	反应前	1.43×10^6	1.60×10^6	2.19×10^5	1.38×10^6
	反应后	7.79×10^5	9.98×10^5	1.72×10^5	8.26×10^5
出水口 Outlet sample	反应前	6.08×10^5	5.40×10^5	1.14×10^5	4.27×10^5
	反应后	4.22×10^5	4.04×10^5	5.56×10^4	3.49×10^5

芳香烃和苯类化合物在成分PC1上有较高载荷,其中,丙酸、戊酸、对甲苯酚和对乙基苯酚等载荷较高。羧酸和酚类有机物的产生是由于在猪粪浆厌氧消化过程中,会消耗大量的含碳有机质(消化后粪便中总有机碳的含量从82.5%降至40%)并产生羧酸等^[25],而木质素降解会产生酚类化合物^[26-27],因此PC1可认为是废水中含碳有机物的厌氧消化源,方差贡献率最大,为65.3%。主成分PC2中,氨、硫化氢、甲硫醇、二甲硫、吡啶和3-甲基吡啶等物质载荷较高。由于猪场废水中含有的蛋白质经过厌氧分解会产生各类氨

基酸单体,含硫氨基酸在中间体酶降解下会产生H₂S和甲硫醇等硫化物^[28],而微生物对L-色氨酸降解会产生吡啶和3-甲基吡啶^[29],可将PC2归为蛋白质分解源,方差贡献率为15.0%。主成分PC3的方差贡献率为7.3%,主要由丙酮和甲基乙基酮等酮类物质组成。猪场废水组分复杂,粪浆以及冲刷水中含有的土壤颗粒均是酮类物质的重要来源^[30-33]。主成分PC4中,三甲胺载荷最高,一般来讲,动物代谢会产生胺类物质并随尿液排出,故将PC4归为动物排泄源^[34],方差贡献率为5.0%。研究结果显示,猪场废水中可挥发的

表6 猪场废水挥发的MVCs化学浓度的主成分分析(PCA)结果

Table 6 Principal component analysis(PCA) results of MVCs concentrations volatilized from pig farm wastewater

主成分 Principal component	变量累积贡献率 Variable cumulative contribution rate/%	主要臭味物质 Major odorous substance	得分系数 Score coefficient	成分类型 Component type	
PC1	65.3	乙酸	0.113	羧酸	
		丙酸	0.142		
		丁酸	0.120		
		戊酸	0.152		
		己酸	0.010		
		苯	-0.033	含苯芳香烃	
		甲苯	0.132		
		苯乙烯	0.133		
		二甲苯	-0.072	苯酚	
		苯酚	0.054		
		对甲苯酚	0.152		
PC2	80.3	对乙基苯酚	0.146	氨	
		氨	0.244		
		硫化氢	0.228		含硫化物
		甲硫醇	0.198		
		二甲硫	0.120		吡啶
吡啶	0.269				
PC3	87.6	3-甲基吡啶	0.292	酮类	
		丙酮	-0.075		
PC4	92.6	甲基乙基酮	0.367	含氮有机物	
		二甲胺	0.072		
		三甲胺	0.513		

MVCs的主要来源是含碳有机物的厌氧消化、蛋白质分解、粪浆及冲刷水中的颗粒物释放和动物排泄。

3 结论

(1)本研究采用PTR-MS技术在25℃恒温条件下检测出宁波市某养猪场曝气池废水和出水口废水的顶空气中22种恶臭挥发性物质(MVCs),其中含苯芳香烃MVCs 4种、含氮MVCs 3种、含硫MVCs 3种、酮类MVCs 2种、酚类MVCs 3种、羧酸MVCs 5种、吡啶类MVCs 2种。

(2)曝气池废水顶空气中浓度较高的MVCs是氨、丙酮、二甲胺、甲基乙基酮和丙酸。曝气池废水臭味贡献度较高的是甲硫醇、对甲苯酚、3-甲基吡啶、硫化氢和二甲胺;出水口液样顶空组分浓度较高的是氨、丙酮、丙酸、二甲胺等;臭味贡献度较高的是对甲苯酚、甲硫醇和3-甲基吡啶。胺类和羧酸类物质在整个储存过程中的浓度变化较小,硫化物在所有MVCs中所占的比例较低。猪场废水在存放21 d内

会对环境造成较高的恶臭污染。

(3)MVCs平均释放速率最高的是曝气池废水中的氨、丙酮和二甲胺。曝气池废水和出水口废水储存过程中含氮MVCs(氨、二甲胺和三甲胺)单位体积废水释放量分别为 $4.94 \times 10^5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $9.48 \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,分别占了废水中总氨氮降解量的75.96%和51.13%。

(4)主成分分析将样品复杂的MVCs组分分为4类来源,其中主成分1(羧酸、含苯芳香烃和苯酚类)方差贡献率最大,为65.3%。猪场废水中可挥发的MVCs的主要来源是含碳有机物的厌氧消化、蛋白质分解、粪浆及冲刷水中的颗粒物释放和动物排泄。该结果表明,针对恶臭组分的不同来源,可以开发相应的减排和控制措施。

参考文献:

- [1] CENTNER T J, PATEL P G. Reporting air emissions from animal production activities in the United States[J]. *Environment International*, 2010, 36(3):237-242.
- [2] GREGER M, KONESWARAN G. The public health impacts of concentrated animal feeding operations on local communities[J]. *Family & Community Health*, 2010, 33(1):11-20.
- [3] 缪畅, 贺美, 肖围. 畜禽养殖场废水处理研究现状[J]. *应用化工*, 2020, 49(6):1481-1484. MIAO C, HE M, XIAO W. Research status of wastewater treatment from livestock and poultry farms[J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(6):1481-1484.
- [4] 袁玉玲, 王立刚, 李虎, 等. 猪粪固体自然堆放方式下含氮气体排放规律及其影响因素研究[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(7):1422-1428. YUAN Y L, WANG L G, LI H, et al. Nitrogenous gas emissions from solid swine manure under natural composting conditions[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(7):1422-1428.
- [5] 朱志平, 董红敏, 魏莎, 等. 中国畜禽粪便管理变化对温室气体排放的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(4):743-748. ZHU Z P, DONG H M, WEI S, et al. Impact of changes in livestock manure management on greenhouse gas emissions in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(4):743-748.
- [6] 蒲施桦, 李厅厅, 王浩, 等. 畜禽养殖污染气体监测技术综述[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(11):2439-2448. PU S H, LI T T, WANG H, et al. Monitoring technology of air pollution generated by animal feeding operations: A review[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(11):2439-2448.
- [7] 张媛媛, 司倩倩, 王述柏. 我国规模化养殖场污水处理现状[J]. *山东畜牧兽医*, 2015, 36(1):61-65. ZHANG Y Y, SI Q Q, WANG S B. Current situation of sewage treatment of large-scale breeding farms in China[J]. *Shandong Journal of Animal Science and Veterinary Medicine*, 2015, 36(1):61-65.
- [8] 洪和琪. 浅析畜禽养殖废水处理技术研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2015, 43(32):109-110, 217. HONG H Q. Advances on the research of poultry and livestock breeding wastewater treatment[J]. *Anhui Agricultural Sciences*, 2015, 43(32):109-110, 217.
- [9] NI J Q, ROBARGE W P, XIAO C, et al. Volatile organic compounds at

- swine facilities: A critical review[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(7): 769–788.
- [10] 李莉, 熊键, 熊征, 等. 养殖场恶臭带来的危害及其应对策略[J]. 当代畜牧, 2014, 27: 49–51. LI L, XIONG J, XIONG Z, et al. The harm of odor in breeding farm and its countermeasures[J]. *Contemporary Animal Husbandry*, 2014, 27: 49–51.
- [11] 陈贝, 刘劲松, 叶伟红, 等. 气相色谱-质谱/嗅辨法同步分析地表水中特征异味物质初探[J]. 环境化学, 2016, 35(9): 1928–1934. CHEN B, LIU J S, YE W H, et al. Simultaneous identification of key odorous compounds in surface water by gas chromatography–mass spectrometry and olfactometry[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(9): 1928–1934.
- [12] WANG X, GUO M, SONG H, et al. Characterization of key odor-active compounds in commercial high-salt liquid-state soy sauce by switchable GC/GC × GC-olfactometry-MS and sensory evaluation[J]. *Food Chemistry*, 2021, 342.
- [13] 张志众, 李云凯, 李兵. 热脱附-GC/MS法测定垃圾填埋场周围空气中氯代烃[J]. 环境监测管理与技术, 2019, 31(6): 46–48, 59. ZHANG Z Z, LI Y K, LI B. Determination of chlorohydrocarbon in air around landfill by thermal desorption-GC/MS[J]. *Environmental Monitoring Management and Technology*, 2019, 31(6): 46–48, 59.
- [14] MAJCHRZAK T, WOJNOWSKI W, LUBINSKA S M, et al. PTR-MS and GC-MS as complementary techniques for analysis of volatiles: A tutorial review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1035: 1–13.
- [15] DE GOUW J, WARNEKE C. Measurements of volatile organic compounds in the earths atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2007, 26(2): 223–257.
- [16] FEILBERG A, LIU D, ADAMSEN A P S, et al. Odorant emissions from intensive pig production measured by online proton-transfer-reaction mass spectrometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(15): 5894–5900.
- [17] HANSEN M J, LIU D, GULDBERG L B, et al. Application of proton-transfer-reaction mass spectrometry to the assessment of odorant removal in a biological air cleaner for pig production[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(10): 2599–2606.
- [18] LIU D, FEILBERG A, ADAMSEN A P S, et al. The effect of slurry treatment including ozonation on odorant reduction measured by in-situ PTR-MS[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(23): 3786–3793.
- [19] SAHA C K, FEILBERG A, ZHANG G, et al. Effects of airflow on odorants' emissions in a model pig house: A laboratory study using proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS)[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 410: 161–171.
- [20] DAI X R, BLANES V V. Emissions of ammonia, carbon dioxide, and hydrogen sulfide from swine wastewater during and after acidification treatment: Effect of pH, mixing and aeration[J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 115: 147–154.
- [21] 唐小东, 王伯光, 赵德骏, 等. 城市污水处理厂的挥发性恶臭有机物组成及来源[J]. 中国环境科学, 2011, 31(4): 576–583. TANG X D, WANG B G, ZHAO D J, et al. Sources and components of VOCs from a municipal sewage treatment plant in Guangzhou[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(4): 576–583.
- [22] 黄岑彦, 林佳梅, 佟磊, 等. 污水处理厂的挥发性有机物排放特征及健康风险评估[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(6): 704–709. HUANG C Y, LIN J M, TONG L, et al. Emission characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds from a sewage treatment plant[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2018, 40(6): 704–709.
- [23] ZARRA T, REISER M, NADDEO V, et al. Odour emissions characterization from wastewater treatment plants by different measurement methods[C]//DELROSSO R. Nose2014: 4th International Conference on Environmental Odour Monitoring and Control, Venice: Delrosso, 2014, 40: 37–42.
- [24] OTTO E R, YOKOYAMA M, HENGEMUEHLE S, et al. Ammonia, volatile fatty acids, phenolics, and odor offensiveness in manure from growing pigs fed diets reduced in protein concentration[J]. *Journal of Animal Science*, 2003, 81(7): 1754–1763.
- [25] ABUBAKER J, RISBERG K, PELL M. Biogas residues as fertilisers: Effects on wheat growth and soil microbial activities[J]. *Applied Energy*, 2012, 99: 126–134.
- [26] BUGG T D H, AHMAD M, HARDIMAN E M, et al. Pathways for degradation of lignin in bacteria and fungi[J]. *Natural Product Reports*, 2011, 28(12): 1883–1896.
- [27] ELDER D J E, KELLY D J. The bacterial-degradation of benzoic-acid and benzenoid compounds under anaerobic conditions—unifying trends and new perspectives[J]. *Fems Microbiology Reviews*, 1994, 13(4): 441–468.
- [28] LIN H, WILLIAMS N, KING A, et al. Electrochemical sulfide removal by low-cost electrode materials in anaerobic digestion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 297: 180–192.
- [29] JENSEN M T, COX R P, JENSEN B B. 3-Methylindole (skatole) and indole introduction by mixed populations of pig fecal bacteria[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1995, 61(8): 3180–3184.
- [30] ABIS L, LOUBET B, CIURARU R, et al. Profiles of volatile organic compound emissions from soils amended with organic waste products [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 636: 1333–1343.
- [31] FEILBERG A, BILDSOE P, NYORD T. Application of PTR-MS for measuring odorant emissions from soil application of manure slurry[J]. *Sensors*, 2015, 15(1): 1148–1167.
- [32] TRABUE S, SCOGGIN K, LI H, et al. Speciation of volatile organic compounds from poultry production[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(29): 3538–3546.
- [33] WOODBURY B L, MILLER D N, EIGENBERG R A, et al. An inexpensive laboratory and field chamber for manure volatile gas flux analysis[J]. *Transactions of the ASABE*, 2006, 49(3): 767–772.
- [34] 陈锦文, 崔燕芒, 赵燕. 三甲胺、二甲胺及氧化三甲胺含量测定方法的研究进展[J]. 西北药学杂志, 2015, 30(2): 216–219. CHEN J W, CUI Y M, ZHAO Y. Research progress of content determination methods of trimethylamine, dimethylamine and trimethylamine-N-oxide[J]. *Northwest Pharmaceutical Journal*, 2015, 30(2): 216–219.

(责任编辑:叶飞)