

不同 C/N 比堆肥碳素物质变化规律研究

秦 莉¹, 沈玉君², 李国学², 胡 菊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:针对堆肥化过程中常伴有少量 CH₄ 等温室气体排放造成环境污染等问题,采用密闭堆肥化装置,进行了不同碳氮比和通气条件下,堆肥过程中的气体释放规律、影响因子及其对堆肥理化性质的影响研究。结果表明,C/N=25、30 堆肥处理的有机物降解率高于低碳氮比处理;全氮含量随着有机物的降解而浓缩,随着堆肥的进行而不断提高,到堆肥结束时,C/N=15、20、25 和 30 处理的全氮含量分别为 23.5、24、27.8 g·kg⁻¹ 和 28.4 g·kg⁻¹;堆肥过程中,C/N=15、20、25 和 30 的堆肥处理 CH₄ 累积排放为 0.67、0.95、2.25 g·kg⁻¹ 和 1.80 g·kg⁻¹,损失比例占初始碳物质的 0.39%、0.5%、1.24% 和 0.92%,并且 CH₄ 气体的排放主要集中在高温前期,高温期越长,排放的温室气体越多。高温期适当增大通气量,对于控制堆肥温度和减少温室气体生成有双重作用。

关键词:好氧堆肥;C/N 比;碳素物质;甲烷

中图分类号:S141.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)07-1388-06

C Matter Change of Composting with Different C/N

QIN Li¹, SHEN Yu-jun², LI Guo-xue², HU Ju²

(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: Aiming at the problem that a small amount of CH₄ and other greenhouse gas emission in the composting process caused environmental pollution and other issues, the laws of the gas release, the impact factor and its effect on physical and chemical properties of compost in the composting process with different carbon and nitrogen ratio and ventilation conditions were studied. The results showed that: organic matter degradation rate of the disposals with C/N ratio of 25 and 30 was higher than that with low-carbon and nitrogen; the total nitrogen content concentrated with organic matter degradation, and continuously improved with the composting process, by the end of composting, the total nitrogen of the disposals with C/N ratio of 15, 20, 25 and 30 respectively were 23.5, 24, 27.8 g·kg⁻¹ and 28.4 g·kg⁻¹; in the composting process, cumulative CH₄ emissions of the disposals with C/N ratio of 15, 20, 25 and 30 respectively were 0.67, 0.95, 2.25 g·kg⁻¹ and 1.80 g·kg⁻¹, the loss proportion of the initial carbon material were 0.39%, 0.5%, 1.24% and 0.92%. CH₄ gas emission mainly occurred in pre-heat high-temperature period and the longer the period was, the more greenhouse gas emissions. Ventilation amount should be increased properly in high-temperature period, which plays a part both in temperature control and in greenhouse gas reduce.

Keywords: aerobic composting; C/N ratio; C matter; methane

随着有机废弃物产量的增多,其处理过程中的臭气及其温室气体的排放量也大大增加,由此导致的二次污染和全球气候变化问题非常严峻,其中农业源温

室气体排放是引起全球变暖的一个非常重要的组成部分。近年来,堆肥过程中的温室气体排放问题引起了越来越高的关注。国外关于此类研究报道日渐增多,国内关于堆肥温室气体研究的报道还很少^[1-2]。谢军飞和李玉娥研究了猪粪堆肥的温室气体排放。他们认为,在相同条件下,二氧化碳的排放与猪粪内部的氧气状况密切相关,通风良好则排放量就大,而甲烷恰相反。甲烷的排放通量数值较少,这与猪粪内部的氧气含量有很大关系^[1]。影响堆肥温室气体排放的因素很多,其中,堆肥物料种类及其属性对于温室气体的产生有很

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);国家自然科学基金(40971177);重大水专项“畜禽养殖业废弃资源化处理技术与示范”(2008ZX807209-03-3);国家科技支撑项目(2006BAD10B05, 2007BAD89BP7, 2008BAD96B03)

作者简介:秦 莉(1973—),女,博士,副研究员,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

大的影响,物料中可溶性有机碳含量越高,温室气体排放量越大^[3]。任顺荣等的研究认为,CO₂、NH₃的产生量与堆腐材料的 C/N 有关,C/N 低的猪、鸡排泄物在堆腐过程中有 CH₄ 产生^[2]。为了进一步探讨碳氮比对温室气体排放的影响,本文拟通过猪粪和秸秆堆肥试验来获取堆肥温室气体排放数据,分析气体排放的规律,为猪粪温室气体排放控制提供理论依据和参考。

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,秸秆取自河北省衡水地区,经过粉碎机切割为 5 cm 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

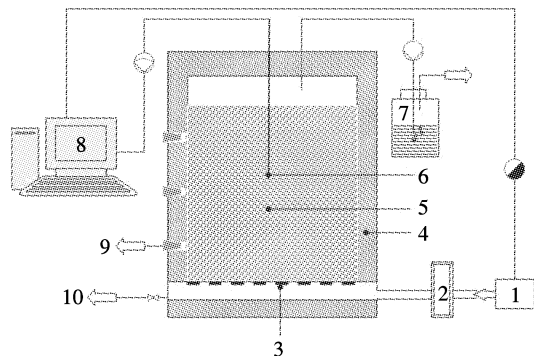
Table 1 Initial conditions of the material composting of different C/N

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
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 cm 长的秸秆为碳源,设置 4 个处理,用尿素调节 C/N 比分别为 15、20、25、30,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,采用机械强制通风,通风速率控制在 0.08 m³·min⁻¹·m⁻³,通风 30 min,停止 30 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 cm,外直径为 46 cm,罐壁厚 5 cm,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 强制通风静态堆肥反应器示意图

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

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。样品分成两份,一份为鲜样储存 4 ℃ 冰箱中待用,另一份在 105 ℃ 下烘干测定水分,粉碎留做干样待用。

每日释放的氨气用装有 2% 硼酸的吸收瓶吸收;温室气体每日取样,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。

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,待测气体排放通量可由下式确定^[4]:

$$C_2 Q_{\text{入}} \rho + F A = C_1 Q_{\text{出}} \rho \quad (1)$$

$$F = (C_1 - C_2) Q \rho / A \quad (2)$$

式中: $Q = Q_{\text{入}} = Q_{\text{出}}$ 为流经箱体气体流量, m³·d⁻¹; A 为箱的底面积, m²; C_1, C_2 分别是出口和入口处所流出的气体浓度, g·m⁻³; ρ 为空气密度, g·m⁻³; F 为待测的气体排放通量, g·m⁻²·d⁻¹。

1.3 测定指标及方法

(1)堆肥温度:温度自动监测系统。

(2)含水率:烘干法。

(3)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。取上述浸提液 8 mL 于垫有滤纸的培养皿中,然后取 10 粒水萝卜种子,放置在 (20±1) ℃ 的培养箱中培养,分别在 24 h 和 96 h 测定发芽率,用发芽率指数 GI (Germination Index) 来评价堆肥的毒性。GI 由下式确定:

$GI(\%) = (\text{浸提液种子发芽率} \times \text{根长}) \times 100 / (\text{对照种子发芽率} \times \text{根长})$

(4)NH₄⁺-N、NO₃⁻-N: 用 1 mol·L⁻¹ 的 KCl 溶液浸提,固液比为 1:20,滤液上流动分析仪测定。

(5)TOC:采用重铬酸钾容量法-磷酸浴外加热法测定。

(6)TN: 采用硫酸-高氯酸联合红外消煮后通过凯氏定氮法测定。

(7)NH₃ 用 2% 硼酸吸收,饱和后用 1/2 H₂SO₄ 滴定; N₂O 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 N₂O 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 堆肥过程中总量指标变化

2.1.1 总有机碳含量变化

由图 2 可见,随着堆肥的进行,碳水化合物降解为二氧化碳和水挥发,有机碳含量逐渐下降。堆肥结束时,各处理的有机碳含量从初始的 395.7、398.6、400.3 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 401.5 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 分别下降到 332.4、319.3、302.1 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 307.2 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

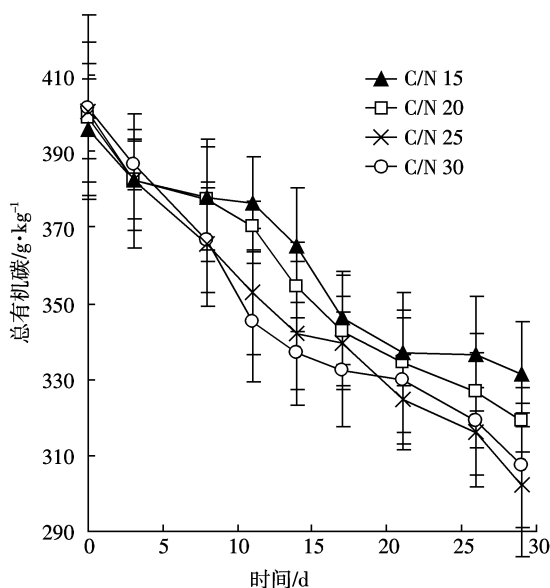


图 2 不同碳氮比处理在堆肥过程中的有机碳含量变化
Figure 2 Changes of total organic carbon of different C/N treatments during composting

2.1.2 总氮含量变化

由图 3 所示,C/N=15 的处理,在初始 8 d 内呈现较大幅度的下降,随后随着碳物质的损失,氮被浓缩,总氮含量逐渐上升。C/N=20 的处理在第 3 d 先小幅下降,随着堆肥的进行又逐渐上升。C/N=25 和 30 的处理则从堆肥开始到结束都呈现上升趋势。到堆肥结束时,C/N=15 的处理由初始的 26.38 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 下降到 23.55 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,C/N=20、25 和 30 的处理分别由初始的 19.93、16.01、13.38 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 上升到 24.00、27.78 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 28.38 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2.1.3 C/N 比变化

由图 4 可见,随着堆肥的进行,C/N 呈下降趋势。经过 28 d 的堆肥后,4 个处理的 C/N 比从初始的 15、20、25 和 30 分别下降到 14.1、13.3、10.9 和 10.8。

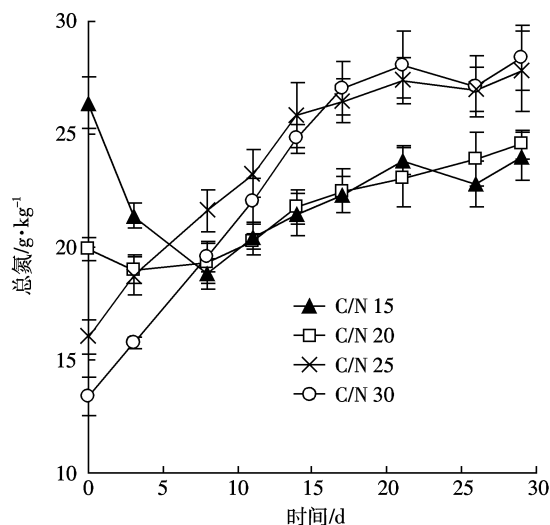


图 3 不同碳氮比处理在堆肥过程中的全氮含量变化
Figure 3 Changes of total nitrogen concentration during composting

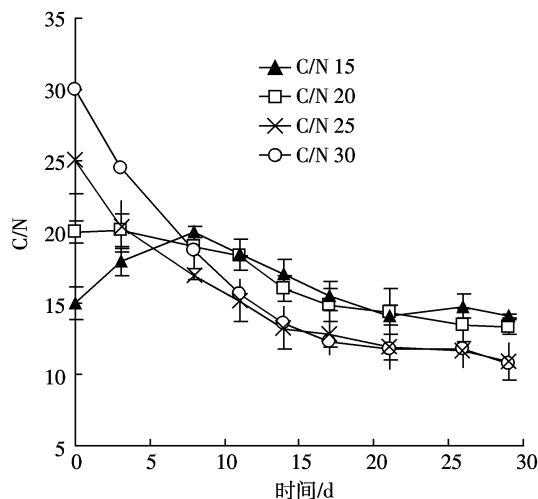
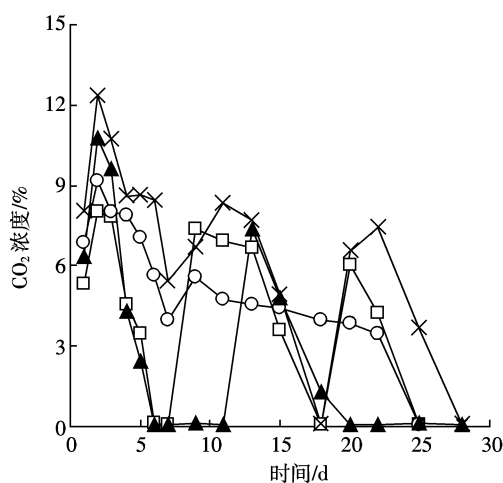


图 4 堆肥过程中的 C/N 变化
Figure 4 Changes of C/N ratio during composting

2.2 堆肥过程碳素气体指标变化

2.2.1 CO_2 和 CH_4 排放

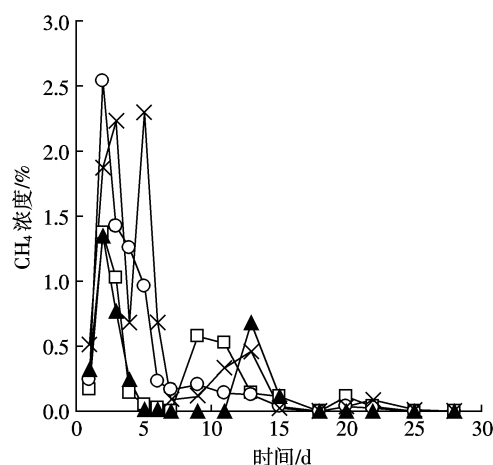
由图 5 可见,C/N=15、20、25、30 CO_2 浓度在堆肥第 2 d 达到最大值,分别为 10.75%、7.98%、12.34% 和 9.18%。在第 6、7 d 受降温和翻堆的影响,各处理的 CO_2 都不同程度地下降,处理 C/N15 和 C/N20 甚至下降至 0。C/N 为 25 的处理在整个堆肥期间的 CO_2 浓度都高于其他处理,说明有机物的降解强度大。从 CO_2 的排放率来看,也以 C/N 为 25 的处理最高,且后期排放率高于前期,这主要是相对于后期越来越少的干物质质量,而 CO_2 浓度较高有关。各处理因温度变化不同,C/N=15、20、25、30 分别在 2、20、22 d 和 2 d 达到最大排放率,最高 CO_2 排放率分别为 3.33、2.79、5.17 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。



▲ C/N 15 □ C/N 20 × C/N 25 ○ C/N 30

图5 不同碳氮比处理在堆肥过程中的CO₂浓度及排放率变化

Figure 5 Changes of CO₂ concentration and emission rate during composting



▲ C/N 15 □ C/N 20 × C/N 25 ○ C/N 30

图6 不同碳氮比处理在堆肥过程中的CH₄浓度及排放率变化

Figure 6 Changes of CH₄ concentration and emission rate during composting

kg⁻¹·d⁻¹和3.10 g·kg⁻¹·d⁻¹。

由图6可见,甲烷排放主要集中在堆肥高温前期,在第6、7d受降温和翻堆的影响,各处理的CH₄排放量降低,之后有小幅上升,随着温度的下降,甲烷排放量也下降,堆肥结束时,排放量降到最低。总体上,处理中温度越高的,甲烷产生量也越多。这是由于高温时,微生物活性强,氧气消耗量大,导致局部厌氧。

甲烷排放率与甲烷浓度变化趋势一致,4个处理中以C/N=25的处理排放率最高,其次为C/N=30的处理,C/N=15和20的处理排放率较低。表2为各处理的平均和累积排放情况,4个处理的CH₄累积排放率分别为0.67、0.95、2.25 g·kg⁻¹和1.8 g·kg⁻¹,这与各处理的高温期持续长度一致,即高温期越长,产生的甲烷量越多。

表2 堆肥结束时各处理累积的CO₂和CH₄排放量

Table 2 Cumulative CO₂ and CH₄ emission of different C/N treatments after 28 days composting

处理号	CO ₂ /g·kg ⁻¹ ·d ⁻¹ , DM	CO ₂ /g·kg ⁻¹ , DM	CH ₄ /g·kg ⁻¹ ·d ⁻¹ , DM	CH ₄ /g·kg ⁻¹ , DM	合计 CO ₂ 当量/g·kg ⁻¹ , DM*
CN15	0.98	27.35	0.02	0.67	41.5
CN20	1.59	44.50	0.03	0.95	64.5
CN25	3.10	86.84	0.08	2.25	134.1
CN30	2.51	70.18	0.06	1.80	108.0

注: *CH₄的温室效应按CO₂的21倍计算。

2.2.2 碳素物质损失

根据 Hellmann 等的研究^[5],在有机物降解过程中,有 60%~70%的碳水化合物被微生物以 CO_2 的形式分解掉,其余 30%~40%作为细菌体的细胞成分。表 3 和表 4 为经过 28 d 堆肥后,各处理的碳物质损失情况,碳物质损失范围为 42%~67%。可以看出,高碳氮比处理的碳物质损失量要比低碳氮比处理多,这主要是强烈的有机物降解导致,碳物质的主要损失形式是 $\text{CO}_2\text{-C}$, $\text{CH}_4\text{-C}$ 损失仅占初始碳的 0.39%~1.24%。

表 3 各处理碳物质损失情况

Table 3 Carbon mass loss after 28 days composting

处理号	初始/kg	结束/kg	损失量/kg	损失率/%,初始碳
CN15	2.58	1.50	-1.08	41.78
CN20	2.41	1.23	-1.18	48.91
CN25	2.48	0.94	-1.54	61.95
CN30	2.47	0.82	-1.65	66.81

表 4 各处理不同形式的碳物质损失情况(%)

Table 4 Different carbon mass loss after 28 days composting(%)

处理号	碳物质损失/ 初始碳	$\text{CO}_2\text{-C}$		$\text{CH}_4\text{-C}$	
		初始碳	碳损失	初始碳	碳损失
CN15	41.8	1.9	16.5	0.39	0.36
CN20	48.9	3.0	22.8	0.50	0.44
CN25	61.9	5.9	35.0	1.24	0.83
CN30	66.8	4.8	26.2	0.9	0.6

3 讨论

由图 2 可见,在初始 3 d 内有机物的降解较剧烈,有机碳含量较大幅度地下降,3 d 之后高碳氮比处理由于高温持续时间长,有机碳降解率较高,有机碳浓度低于低碳氮比处理。

由图 3 可见,初始碳氮比不同,全氮含量变化趋势不同。高碳氮比处理由于碳物质损失多,对氮的浓缩作用较强,因此堆肥结束,产品有较高的全氮含量。

此前的研究显示,C/N 低于 20 认为堆肥腐熟^[6]。由于生产中所采用堆肥原料的 C/N 差异很大,实际上它并不能反映堆肥物料降解的彻底与否^[7-8],故很多研究者认为 C/N 不是一个好的腐熟指标。由图 4 可见,经过 28 d 的堆肥后,C/N 比变化并没有出现从活跃期到稳定期这样一个明显的转变和过渡标志。

图 5 所示废气中 CO_2 浓度变化表明, CO_2 的排放与温度变化趋势一致,温度越高,释放的 CO_2 量越大, CO_2 浓度也越高;高 CO_2 浓度主要出现在堆肥前期和

高温期,这主要与有机物的降解强度大有关。

在好氧堆肥过程中,由于氧气不足或者局部厌氧条件会导致少量甲烷的产生。甲烷是一种温室效应较强的气体,其热效应是 CO_2 的 20 余倍^[9]。因此,减少甲烷的排放对于减轻全球气候变化非常重要。由图 6 可见,各处理中温度越高的甲烷产生量也越多,这是由于高温时,微生物活性强,氧气消耗量大,导致局部厌氧。根据 Osada 等的研究^[10],超过 90%的甲烷排放发生在堆肥早期,存在轻度厌氧的情况($\text{O}_2 < 5\%$),因此可以通过增加通气来控制甲烷的生成,当通气率小于 $19.2 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,会有非常高的甲烷排放率,当通气率超过 $40 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$,甲烷排放率低于 $30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。Hao 等的研究结果与此相近,在条垛式堆肥系统中,在翻堆 12 h 后,堆肥系统的氧气含量就下降到 3%,从而导致大量的碳以甲烷的形式排放^[11]。本试验结果与此相符,各处理的排出气体氧气浓度在堆肥第 2 d 和第 3 d 小于 5%,甲烷浓度都在堆肥第 2 d 达到最高值,碳氮比为 15 和 20 的处理分别在 13 d 和 9 d 又上升到第二个高值,这与它们的温度升高和氧气浓度下降有关。

4 结论

(1) C/N=25、30 的处理更适宜微生物活性,有机物降解率高于低碳氮比处理,到堆肥结束时,C/N=15、20、25 和 30 处理的碳物质损失分别为 41.8%、48.9%、61.9%和 66.7%。

(2) 全氮含量随着有机物的降解而浓缩,随着堆肥的进行而不断提高,到堆肥结束时,C/N=15、20、25 和 30 处理的全氮含量分别为 23.5 、 24 、 $27.8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $28.4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

(3) 堆肥过程中温室气体的排放主要集中在高温前期,并且高温期越长,排放的温室气体越多。C/N=15、20、25 和 30 的堆肥处理 28 d 的 CH_4 累积排放分别为 0.67 、 0.95 、 $2.25 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1.80 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,损失比例占初始碳物质的 0.39%、0.5%、1.24%和 0.92%。

(4) 鉴于高温期耗氧强度大,有利于 CH_4 气体的生成,高温期应适当增大通气量,这对于控制堆肥温度和减少温室气体生成有双重作用。

参考文献:

- [1] 谢军飞,李玉娥.不同堆肥处理猪粪温室气体排放与影响因子初步研究[J].农业环境科学学报,2003,22(1):56-59.
XIE Jun-fei, LI Yu-e. Release of greenhouse gases from composting

- treatments on piggery excreta[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(1):56-59.
- [2] 任顺荣, 阮多本, 华夫, 前川孝昭. 畜禽废弃物高温好氧堆腐过程中气体产生与变化[J]. *农业环境科学学报*, 2004, 23(2):355-358.
- REN Shun-rong, K Intabon, T Maekawa. The gas generation and transformation in the process of high temperature aerobic composting for animal wastes[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(2):355-358.
- [3] Lou X F, Nair J. The impact of landfilling and composting on greenhouse gas emissions—A review[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(16):3792-3798.
- [4] 王庚辰. 陆地生态系统温室气体排放(吸收)测量方法简评[J]. *气候与环境研究*, 1997, 2(3):251-263.
- WANG Geng-chen. A view on measurement methods for greenhouse gases emission from terrestrial ecosystem[J]. *Climatic and Environmental Research*, 1997, 2(3):251-263.
- [5] Hellmann B, Zelles L, Palojarvi A, et al. Emission of climate-relevant trace gases and succession of microbial communities during open-window composting[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1997, 63(3):1011-1018.
- [6] 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 Industrial Press, 2000.
- [7] Sweeten J M. Composting manure and sludge. In proceedings of the national poultry waste management symposium[M]. Ohio State: University Columbus, 1998.
- [8] Chen Y, Inbar Y. Chemical and spectroscopical analyses of organic matter transformation during composting in relation to compost maturity[M]// Hoitink H A J, Keener H M(Eds.), *Science and engineering of composting: Design, environmental, microbiological and utilization aspects*. Renaissance Publications, Ohio, 1993:551-600.
- [9] Sommer S G, Møller H B. Emission of greenhouse gases during composting of deep litter from pig production—effect of straw content[J]. *Journal of Agricultural Science, Cambridge*, 2000, 134:327-335.
- [10] Osada T, Kuroda K, Yonaga M. N_2O , CH_4 and NH_3 Emissions from composting of swine waste. Anon. ammonia and odour control from animal[J]. *Production Facilities*, 1997, 2:373-380.
- [11] Hao X Y, Chang C, Larney F J, et al. Greenhouse gas emissions during cattle feedlot manure composting[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30(2):376-386.