

添加过磷酸钙的猪粪堆肥污染气体减排工艺优化

吴娟^{1,2} 何胜洲^{1,3} 李国学^{1,3} 李朝晖² 包一凡² 梁英²

(1. 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193; 2. 包头市环境监测站, 包头 014060;
3. 农田环境污染防控与修复北京市重点实验室, 北京 100193)

摘要: 过磷酸钙作为农业生产中常用肥料添加到堆肥中一方面能够显著降低堆肥过程中氨挥发,减少甲烷、氧化亚氮等温室气体的排放,另一方面可以提高磷的生物有效性,对于降低堆肥环境污染风险提高堆肥品质具有重要意义。为研究不同工艺参数对堆肥污染气体排放的影响,研究了添加过磷酸钙条件下不同通风率(0.12、0.24、0.36 L/(kg·min))、含水率(55%、60%、65%)和碳氮比(15、18、21)对堆肥典型污染气体CO₂、CH₄、NH₃和N₂O排放的影响。结果表明:含水率65%和通风率0.36 L/(kg·min)条件下会显著降低过磷酸钙的固氮效果,低通风率更有利于减少NH₃挥发控制氮素损失。过磷酸钙能够有效控制猪粪堆肥N₂O的排放,低通风率有利于堆肥高温期N₂O减排。过磷酸钙对CH₄的减排效果显著,受工艺参数影响较小。不同工艺参数均不会影响添加过磷酸钙堆肥达到稳定和腐熟,从CO₂、CH₄、NH₃和N₂O总温室效应减排效果来看,含水率60%、通风率0.12 L/(kg·min)、碳氮比18是最优堆肥工艺参数方案。

关键词: 过磷酸钙; 堆肥; 工艺参数; 温室气体; 减排

中图分类号: X705; S141.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2017)05-0304-09

Process Optimization of Pollutant Gases Emission Reduction with Superphosphate Addition during Pig Manure Composting

WU Juan^{1,2} HE Shengzhou^{1,3} LI Guoxue^{1,3} LI Zhaohui² BAO Yifan² LIANG Ying²

(1. College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China
2. Environmental Monitoring Station of Baotou, Baotou 014060, China
3. Beijing Key Laboratory of Farmland Soil Pollution Prevention and Remediation, Beijing 100193, China)

Abstract: Superphosphate is used as additive to reduce ammonia (NH₃), methane (CH₄) and nitrous oxide (N₂O) emissions during composting, while the availability of phosphorus can be increased. It is an effective way for environmental risk reduction and compost quality improvement. Based on different process parameters significantly influenced pollutant gases production, effects of different aeration rates (AR: 0.12 L/(kg·min), 0.24 L/(kg·min), 0.36 L/(kg·min)), moisture contents (MC: 55%, 60%, 65%) and C/N ratios (15, 18, 21) on CO₂, CH₄, NH₃ and N₂O emissions during pig manure composting were studied with superphosphate addition (10% dry matter of initial raw material). The results showed that the nitrogen fixation capability of superphosphate was obviously reduced by AR of 0.36 L/(kg·min), and AR of 0.12 L/(kg·min) was the best for NH₃ emission reduction. With superphosphate addition, it showed an effective control on N₂O emission and significant reduction on CH₄ production in all treatments. N₂O production could be further decreased with AR of 0.12 L/(kg·min) during thermophilic phase of pig manure composting. However, CH₄ and N₂O generations could be promoted with MC of 65%. All process parameters showed no negative effect on compost stability and maturity in 35 d composting. During pig manure composting with superphosphate addition, the recommended parameters with the lowest greenhouse effect of CO₂, CH₄, NH₃ and N₂O were MC of 60%, AR of 0.12 L/(kg·min) and C/N ratio of 18.

Key words: superphosphate; compost; process parameters; greenhouse gas; emission reduction

收稿日期: 2017-02-28 修回日期: 2017-03-22

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0800600-01)和农业部绒毛用羊产业体系生产与环境控制研究室粪污处理与利用项目

作者简介: 吴娟(1981—),女,博士生,包头市环境监测站工程师,主要从事固体废弃物资源化利用研究,E-mail: wujuan_1981@126.com

通信作者: 李国学(1963—),男,教授,博士生导师,主要从事固体废弃物资源化利用研究,E-mail: ligx@cau.edu.cn

引言

畜禽养殖产生的废弃物现已成为我国环境污染的重要排放源, 畜禽粪便中化学需氧量、氨氮含量高, 污染潜力巨大^[1]。高温好氧堆肥是畜禽粪便资源化处理的有效手段, 因其技术要求低、资金投入少, 在实际生产中应用广泛。堆肥过程中氨(NH₃)挥发不仅造成严重的空气污染, 还会因氮损失使堆肥品质下降^[2]。另外, 堆肥过程中会产生大量二氧化碳(CO₂)、甲烷(CH₄)以及氧化亚氮(N₂O)等温室气体, 由于CH₄和N₂O的温室效应显著高于CO₂, 近年来在废弃物资源化处理的研究中受到越来越多的关注和重视^[3]。

过磷酸钙肥料具有显著的固氮效果, 对于畜禽粪便堆肥氮素固定率最高可达85%^[4]。另有研究表明过磷酸钙还可以显著降低CH₄^[1]和N₂O的排放^[3]。此外, 堆肥因含有大量有机酸和腐殖酸, 能够显著提高过磷酸钙中磷的生物有效性^[5]并促进磷的活化^[6], 因而将过磷酸钙肥料作为添加剂应用于堆肥中不仅能降低环境污染风险还能显著提高堆肥品质。

堆肥工艺参数对于堆肥进程有着非常重要的影响, 过去在堆肥添加过磷酸钙的研究中, 无论是以猪粪秸秆为原料^[3]还是厨余垃圾^[7]或蔬菜废弃物堆肥^[8], 都没有考虑堆肥工艺参数对污染气体减排的影响, 实际上通风率、含水率和碳氮比对堆肥过程中有机质降解和微生物代谢途径影响显著^[9-10]。同时, 在规模化生产中, 为加快堆肥腐熟并减少或防止渗滤液产生必须充分考虑强制通风、降低物料含水率并调节合适的碳氮比等措施。本文基于罗一鸣等^[3]研究结果, 以物料干质量10%过磷酸钙作为猪粪秸秆堆肥固氮和温室气体减排添加剂, 探讨不同工艺参数对过磷酸钙堆肥固氮和温室气体减排的影响, 得到添加过磷酸钙的猪粪堆肥污染气体减排最优工艺参数。

1 材料与方法

1.1 试验材料与装置

本研究试验地点设在中国农业大学上庄试验站, 于2015年10月11日—11月15日进行35 d堆肥, 堆肥原料为猪粪和玉米秸秆。猪粪取自北京郊区中小型规模养猪场, 玉米秸秆取自上庄试验站附近, 自然风干后粉碎为1~3 cm长的小段使用。堆肥原料中猪粪总碳质量比为(349.8±4.98) g/kg, 总氮质量比为(25.3±0.05) g/kg, 碳氮比为13.8, 含水率(65.1±2.01)%; 秸秆总碳质量比为(427.1±

4.98) g/kg, 总氮质量比为(10.0±0.05) g/kg, 碳氮比为42.7, 含水率(8.9±0.03)%。添加剂为市场购买的普通过磷酸钙肥料, 产地为河北涿鹿, 有效成分以P₂O₅计并大于等于18%(质量分数)。

试验装置60 L圆柱型好氧发酵罐为双层保温密封不锈钢罐体(内径36 cm, 高60 cm), 底部设有强制通风管道接口和渗滤液外排口, 顶部为废气排放和气体样品采集通道。发酵罐通过连接温度反馈自动控制系统获取堆体中心温度。试验装置见图1。

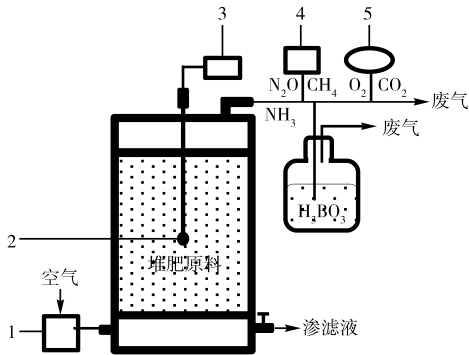


图1 堆肥装置示意图

Fig.1 Setup sketch of composting system

1. 空气泵 2. 温度传感器 3. 温度反馈自动控制系统 4. 气相色谱 5. 沼气分析仪

1.2 试验设计

研究不同含水率、通风率、碳氮比条件下添加过磷酸钙对堆肥过程中CO₂、CH₄、NH₃、N₂O这4种主要污染气体排放的影响。所有处理均添加初始物料干质量10%的过磷酸钙, 在此基础上设计L₉(3⁴)三因素三水平试验, 共9个处理(表1)。畜禽粪便堆肥中最适宜含水率为55%~65%^[11], 因此本研究通过添加水分设置堆体含水率为55%、60%、65%; 由于过磷酸钙添加剂具有CH₄减排的作用, 假设0.24 L/(kg·min)为最优通风率^[10], 故控制通风率为0.12、0.24、0.36 L/(kg·min), 采用连续通风方式; 调节初始物料猪粪和玉米秸秆的鲜质量比例, 控制物料初始碳氮比为15、18、21^[9]。用正交试验极差分析法, 以总温室效应、发芽率指数作为评价指标, 得出添加过磷酸钙堆肥污染气体减排最优工艺控制参数。本研究中总温室效应按CO₂、CH₄、NH₃与N₂O之和计算, 其中CH₄、NH₃与N₂O对温室效应的贡献率依次分别为CO₂的25、3.86和298倍^[3]。

1.3 采样及测定方法

CO₂、CH₄、NH₃和N₂O等气体样品的采集和温度数据的读取都集中在每天09:00—10:00完成。固体样品分别在堆肥试验进行当天以及第7、

表 1 添加过磷酸钙堆肥工艺优化正交试验设计
Tab.1 Orthogonal design of experiment optimization
with superphosphate addition during composting

处理编号	通风率/ ($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	含水率/%	碳氮比
1	0.12	55	15
2	0.12	60	18
3	0.12	65	21
4	0.24	55	18
5	0.24	60	21
6	0.24	65	15
7	0.36	55	21
8	0.36	60	15
9	0.36	65	18

14、21、28 和 35 天,物料经翻堆混合均匀后取得。固体样品分为 2 份,一份 100 g,于采样当天测定含水率,剩余部分保存在冰箱冷藏室(4℃),堆肥结束后统一测定发芽率指数(Germination index,GI);另一份 150 g,于采样当天放置在试验站仓库内空地,自然风干 14 d 以上,堆肥结束后统一粉碎、研磨过 100 目(0.15 mm)筛,测定总碳(Total carbon,TC)和总氮(Total nitrogen,TN)。

堆肥每天的温度由温度传感器连接温度自动记录系统每小时读取并保存。气体样品重复测定 3 次,取平均值。 CO_2 采用便携式沼气测定仪(BIOGAS-5000 型,Geotech)直接测定。 CH_4 和 N_2O 采用带有三通阀门的玻璃注射器采集,由气相色谱仪(SP-3420A 型,北分瑞利)测定^[7]。 NH_3 采用吸收瓶法,用质量分数 2% 的硼酸吸收后采用标定浓度的稀硫酸滴定。

含水率采用干燥法测定;GI 的测定方法为取堆肥水浸提液于垫有滤纸的培养皿中,均匀放置 10 粒小白菜种子,在 20℃ 培养箱中恒温培养 48 h 后通过种子发芽率和种子根长计算 GI(%)^[12]。

TC、TN 的测定方法为将风干样粉碎后置于 60℃ 干燥箱内干燥 4~6 h,再人工研磨或球磨过 100 目筛,称取 100 mg 研磨过筛后的样品经元素分析仪测定(vario MACRO cube 型元素分析仪,德国)。

利用 SPSS 19.0 软件进行单因素方差分析和多重比较检验, $P<0.05$ 为差异显著, $P<0.01$ 为差异极显著。

2 结果与分析

2.1 温度

温度是衡量堆肥进程非常重要的一项指标,堆肥中温度的升高和降低与微生物降解物料有机质有

关^[13]。本研究中所有处理温度 60℃ 以上持续天数均超过 5 d,满足 GB 7959—2012《粪便无害化卫生要求》中对堆温的要求。由于易降解有机质的大量降解所有处理都在堆肥第 1 天迅速进入高温期,因工艺参数受通风率、含水率和碳氮比的影响各处理分别持续 7~14 d 高温后开始降温,随着易降解有机质的消耗殆尽 28 d 后堆体温度降至室温进入腐熟期。从图 2 中可看到,处理 4、7、8 在堆肥第 6 天出现明显的降温,翻堆后堆温又重新升至 60℃ 以上,这和堆体含水率低以及通风率高有关,高通风率情况下会加快堆体水分和热量的散失导致温度下降,微生物受含水率和温度的限制,群落结构发生改变进而减弱对有机质的分解^[9]。相反,低通风率会延长堆肥降解时间,减缓有机质降解速率,处理 1、2、3 的高温持续都相对较长。由极差分析结果可知,通风率对有效积温的影响最大,其次是含水率。经统计分析,不同处理由通风率导致的温度变化影响差异极显著($P=0.009$),含水率和碳氮比的影响差异不显著($P=0.855$, $P=0.974$),该结果与 GUO 等^[9]研究结论一致。研究表明高添加量(物料干质量 10% 以上)过磷酸钙可能会延长堆肥物料降解^[3],但从本研究结果看不同工艺参数对于添加过磷酸钙堆肥的进程存在显著差异,通风率起主要调节作用。

2.2 二氧化碳

好氧堆肥中 CO_2 的产生与微生物呼吸作用密切相关,高温期堆体中大量易降解有机质的分解使得 CO_2 产生量较高,当堆肥趋于稳定和腐熟后, CO_2 排放量逐渐降低^[14]。GUO 等^[9]的研究发现高含水率和低碳氮比会限制有机质的降解进而减少 CO_2 的排放,碳氮比和微生物的生长繁殖关系密切。添加过磷酸钙可能会影响有机质的降解^[15],但从极差分析结果看,本研究中碳氮比 15 时 CO_2 排放量最高,可能因为过磷酸钙对于易降解有机质的分解抑制作用不强,而低碳氮比的物料添加猪粪较多含有更多易降解有机质,因此 CO_2 的累积排放量相对较高。另外,通风率和含水率对于添加过磷酸钙堆肥 CO_2 排放也存在影响,过磷酸钙会增加堆肥中 Ca^{2+} 的含量,在低通风率和高含水率条件下能促进 CO_2 的溶解,形成 HCO_3^- 并向 CaCO_3 转化,进而降低 CO_2 排放量。从统计分析结果看,各处理在不同工艺参数条件下差异均不显著。堆肥研究中 CO_2 排放速率常被作为评价堆肥产品是否达到稳定的指标之一^[14]。所有处理进入第 28 天后呼吸速率都显著降低, CO_2 -C 排放速率均低于 $1\text{ g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$,堆肥达到稳定^[16]。

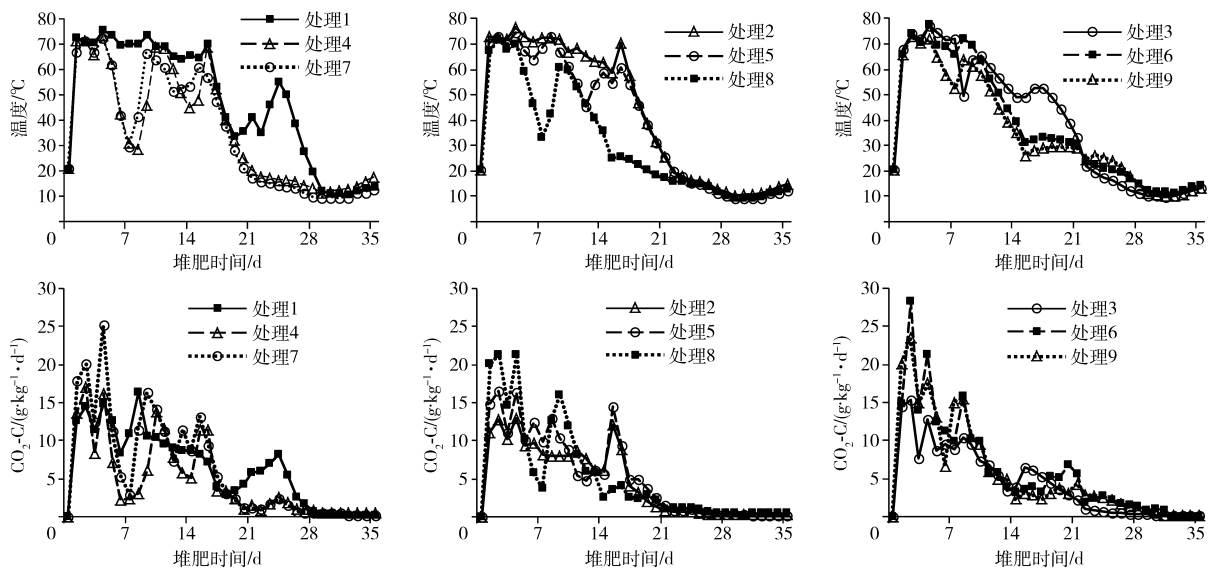


图2 不同工艺条件下添加过磷酸钙堆肥温度和CO₂-C排放速率的变化

Fig. 2 Changes of temperature and CO₂-C emission rate under different process parameters with superphosphate addition during composting

2.3 甲烷

好氧堆肥中产甲烷菌在堆体局部厌氧环境中还原CO₂或碳氢化合物产生CH₄^[17]。如图3所示,所有处理CH₄-C的排放主要集中在堆肥初期和高温期,最高排放速率为0.021 g/(kg·d),显著低于过去以猪粪秸秆为原料的堆肥研究中CH₄-C排放速率(1.3~2.4 g/(kg·d))^[10,17],这是因为初始物料中添加的过磷酸钙具有显著的CH₄减排作用。YANG等^[7]在厨余垃圾堆肥温室气体减排的研究中发现添加物料干质量10%的过磷酸钙能够减少80.5%的CH₄排放。过磷酸钙对堆肥化过程中CH₄的减排机理与其组分中大量CaSO₄密切相关,首先硫酸盐还原菌会与产甲烷菌争夺碳源从而抑制其活性^[18],其次硫酸盐还原菌会提高堆肥氧化还原电位并促进CH₄的氧化^[19];再次,过磷酸钙具有显著的固定NH₄⁺作用,堆肥中高浓度NH₄⁺会抑制产甲烷菌的活性^[20]。不同工艺参数对CH₄的排放规律也存在显著的影响,由正交分析结果可知,含水率对CH₄累积排放量的影响最为显著,含水率越高CH₄排放量越大,这是因为高含水率条件下不利于氧气流通,容易造成堆体中形成更多厌氧区域^[21]。结果显示,含水率对添加过磷酸钙堆肥CH₄排放影响极显著($P=0.001$),碳氮比($P=0.100$)和通风率($P=0.159$)也有影响但不显著。

2.4 氧化亚氮

大量研究指出虽然堆肥高温期硝化细菌的活性严格受限^[22-23],但在堆体表层温度较低并具有充足氧气的区域仍然适合硝化细菌的生长^[7]。此外,堆肥过程中存在其他的氧化菌如甲烷氧化菌,能够将

NH₄⁺氧化为NH₂OH,并进一步氧化为NO₂⁻同时产生N₂O^[24-26]。另外堆肥腐熟期NO₃⁻的不完全反硝化也是N₂O产生的主要途径^[27]。本研究所有处理N₂O的排放主要集中在堆肥高温期前期,处理6和处理9在腐熟期产生大量N₂O(图3),可能是因为这2个处理含水率较高造成堆体形成较多局部厌氧区域,堆肥过程中形成的大量NO₃⁻在厌氧环境中发生不完全反硝化反应导致N₂O的产生。在HAO等^[27]和SZANTO等^[26]的研究中也发现类似现象。

由于N₂O的产生途径和排放规律在堆肥不同阶段存在显著差异,本文对高温期和腐熟期不同工艺参数对堆肥N₂O排放的影响分别进行讨论分析。统计各处理堆肥前7 d N₂O排放速率分析知,通风率对N₂O排放影响显著($P=0.018$),含水率($P=0.582$)和碳氮比($P=0.935$)无显著影响。多重比较检验结果显示,通风率为0.12 L/(kg·min) N₂O排放速率显著低于通风率为0.36 L/(kg·min)处理($P=0.050$),该结果和JIANG等^[10]研究结论一致。以上统计分析结果说明本研究中高温期N₂O是由NH₄⁺的硝化过程产生,可以通过降低通风率控制N₂O的排放。正交分析结果表明,腐熟期含水率对于N₂O排放影响最大。

不同学者关于添加过磷酸钙对堆肥N₂O排放影响的结论并不一致,在YANG等^[7]和LIU等^[28]的研究中添加过磷酸钙促进了N₂O的排放,但在罗一鸣等^[3]的研究中添加不同水平过磷酸钙对于N₂O均起到减排作用。本研究所有处理N₂O的排放峰值在4.0~28.7 mg/(kg·d),低于LUO等^[17]研究中同样以猪粪秸秆为堆肥原料的N₂O排放峰值

90.0 mg/(kg·d),但是比 WANG 等^[29] 研究中 12 mg/(kg·d)的 N₂O 排放速率高。通常认为,过磷酸钙容易降低物料 pH 值,酸性环境会促进 N₂O 排放量增多^[7-27],但猪粪呈碱性且过磷酸钙的添加对其 pH 值变化影响不大^[3],从本研究结果看,添加过磷酸钙并无显著增加堆肥 N₂O 排放量。

添加过磷酸钙能够显著降低猪粪堆肥 CH₄ 的排放,对于 N₂O 的减排效果和影响机理还需进一步深入研究探讨。通过优化工艺可以加强过磷酸钙对于 CH₄ 和 N₂O 的减排作用,降低含水率有利于减少堆体中厌氧区域,减少 CH₄ 和腐熟期 N₂O 的产生。

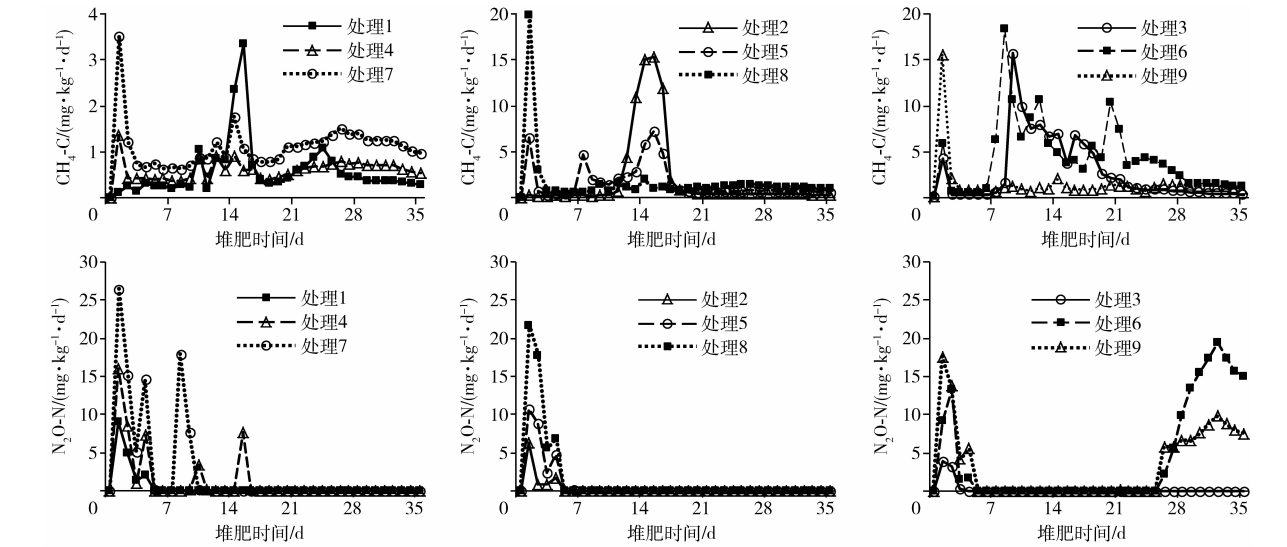


图 3 不同工艺条件对添加过磷酸钙堆肥 CH₄-C 和 N₂O-N 排放速率的影响

Fig. 3 Effects of different process parameters on CH₄-C and N₂O-N emission rates with superphosphate addition during composting

2.5 氨气

各处理 NH₃ 的排放高峰主要集中在堆肥前 21 d,这是因为高温期有机氮的剧烈矿化产生大量 NH₄⁺,受温度的影响 NH₃ 在堆体中溶解度降低进而大量挥发释放。随着温度的下降,易降解有机质的急剧减少,NH₃ 挥发速率显著降低(图 4)。众多研究中指出过磷酸钙添加到堆肥中具有显著固定 NH₄⁺ 的作用,其影响机理在于:①过磷酸钙可通过降低物料 pH 值限制 NH₄⁺→NH₃+H⁺ 的电离^[30]。②过磷酸钙组分中含有大量 Ca²⁺、SO₄²⁻、PO₄³⁻ 等,能够与 NH₄⁺ 形成较为稳定的化合物,减缓向 NH₃ 的转化^[8]。③过磷酸钙颗粒表面可能对 NH₃ 存在物理吸附作用^[31]。不同工艺参数条件下 NH₃ 挥发速率差异较大,各处理排放峰值最低处理 3 为 0.68 g/(kg·d),最高处理 9 为 1.69 g/(kg·d),比过去研究中未添加过磷酸钙的猪粪堆肥 NH₃ 挥发速率高^[10,17]。以上结果说明在优化工艺条件下有助于提高过磷酸钙对 NH₄⁺ 的固定,相反,由于其固氮作用受环境因素影响较大并不太稳定,容易降低过磷酸钙的堆肥固氮效果。

极差分析结果表明,通风率对于 NH₃ 挥发影响最大,其次是碳氮比,这是因为通风率的加大会影响 NH₃(气态)↔NH₃(溶解态)↔NH₄⁺(溶解态)的平

衡导致提高氮损失^[32],而碳氮比对微生物的生长繁殖非常重要,适宜的碳氮比能促进微生物降解蛋白质等含氮有机物进而增加 NH₃ 的产生。从结果看,不同通风率对 NH₃ 挥发存在影响但不显著(P=0.074),而碳氮比(P=0.196)和含水率(P=0.726)影响不大,与 JIANG 等^[10] 结论一致。

2.6 种子发芽率指数

GI 可作为评价堆肥的稳定性和腐熟度的重要指标,当 GI 大于 50% 时可认为堆肥产品对作物生长无毒害作用^[33],GI 大于 80% 则认为堆肥达到腐熟^[34]。从本研究结果看,堆肥 35 d 后,所有处理 GI 在 82.4%~103.8% 之间,说明添加过磷酸钙堆肥在不同工艺条件下都不会对堆肥产品造成不良影响,在罗一鸣等^[3] 和 JIANG 等^[15] 的研究中添加不同量过磷酸钙均不会影响堆肥最终达到腐熟。这是因为过磷酸钙作为无机磷肥含有大量的钙、硫、磷等养分元素能够提高堆肥品质,另外尽管有研究指出高添加量过磷酸钙可能会对有机质降解产生不利影响,但从本研究结果来看添加过磷酸钙不会影响小分子有机酸等对植物生长有害物质的分解,因而不会对堆肥腐熟造成影响。所以,添加过磷酸钙堆肥可以通过调整工艺参数减少污染气体的排放,而不会影响堆肥达到稳定和腐熟。

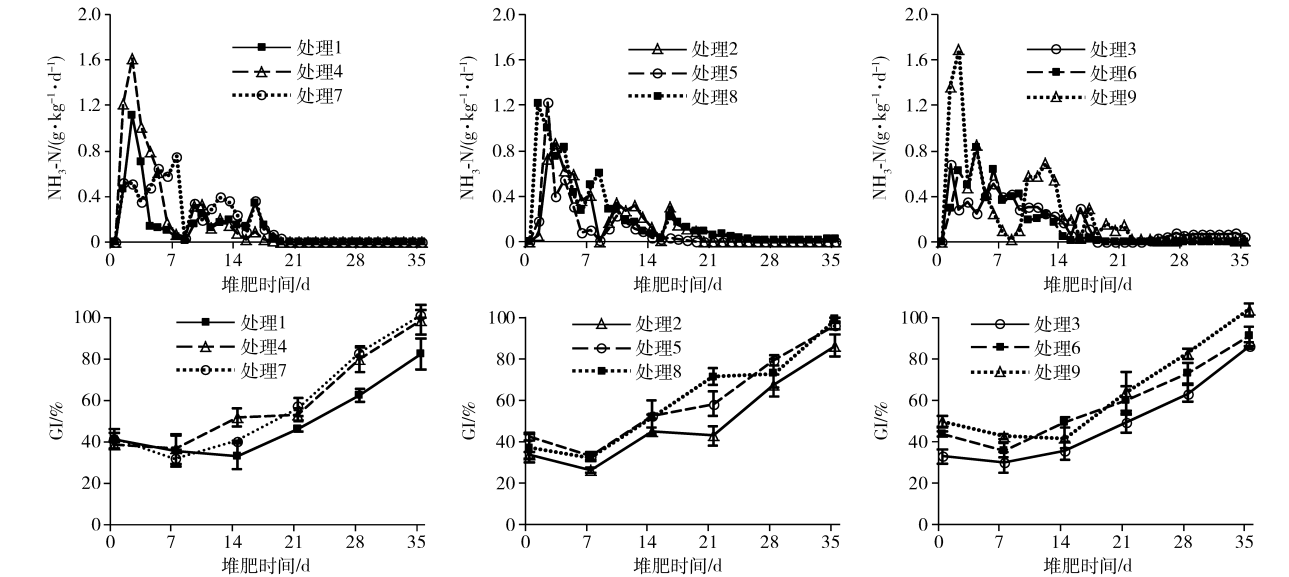


图4 不同工艺条件对添加过磷酸钙堆肥 NH₃-N 排放速率和 GI 的影响

Fig.4 Effects of different process parameters on NH₃-N emission rate and GI with superphosphate addition during composting

2.7 物料平衡和温室效应分析

本研究中总碳损失为 46.2% ~ 65.9% (表 2),以 CO₂-C 损失为主,占到初始总碳的 41.9% ~ 63.7%, CH₄-C 损失所占比例很低,仅为初始总碳的 0.01% ~ 0.04%,该结果和罗一鸣^[35]添加过磷酸钙堆肥的研究结果近似,说明添加物料干质量 10% 的过磷酸钙对于猪粪堆肥有机质降解受不同工艺参数影响较大,对于 CH₄ 具有显著的减排效果^[10,17]。其余 2.2% ~ 12.2% 的总碳损失除受系统误差影响外还可能包含有部分未检测到的挥发性有机化合物^[35]。

从氮素损失结果来看(表 2),不同工艺条件下总氮损失差异较大,在 24.0% ~ 50.8% 之间,其中 NH₃-N 损失占初始总氮的 18.7% ~ 44.3%,占总氮损失的 76.2% ~ 92.5%,是主要的氮损失形式,与前人的研究结论较为一致^[10,17,35]。N₂O-N 损失占初始总氮的 0.04% ~ 0.65%,低于 JIANG 等^[10]的研究结果 1.5% ~ 7.3%,与罗一鸣等^[3]的结果(0.68% ~ 0.79%)较为一致。从结果分析看,过磷酸钙能够减少猪粪堆肥中 N₂O 的排放,并且在优化工艺的情况下还能够进一步促进 N₂O 减排。

表 2 不同工艺参数下添加过磷酸钙堆肥中物料平衡及总温室效应

Tab.2 Mass balance and total GHG effect under different process parameters with superphosphate addition during composting

处理编号	碳素平衡(占初始总碳)/%				氮素平衡(占初始总氮)/%				总温室效应/ (kg·t ⁻¹)
	CO ₂ -C	CH ₄ -C	其他 C	TC	NH ₃ -N	N ₂ O-N	其他 N	TN	
1	63.7	0.01	2.18	65.9	18.7	0.07	5.30	24.0	924.0
2	44.3	0.02	10.50	54.9	27.7	0.05	8.60	36.3	750.9
3	41.9	0.03	4.27	46.2	33.0	0.04	2.62	35.7	764.1
4	45.0	0.01	8.01	53.0	33.3	0.22	5.55	39.1	761.4
5	50.1	0.02	9.80	60.0	20.3	0.15	5.97	26.4	831.7
6	60.7	0.04	5.21	65.9	22.4	0.65	5.61	28.7	1 148.1
7	57.7	0.01	5.57	63.2	34.8	0.48	6.18	41.5	1 008.7
8	52.7	0.02	12.24	65.0	32.3	0.21	9.15	41.7	887.5
9	54.8	0.01	5.95	60.7	44.3	0.56	5.95	50.8	1 017.9

CH₄、N₂O、CO₂ 都会产生温室效应,而 NH₃ 因能在大气中部分转化为 N₂O 也会造成间接温室效应^[3]。从表 2 结果看,包含 4 种污染气体在内的总温室气体排放量(以 CO₂ 当量计)在 751 ~ 1 148 kg/t 之间,不同气体对于温室效应的贡献中 CO₂ 占 69.3 ~ 90.3%,CH₄ 占 2.1% ~ 12.2%,NH₃ 占 5.4% ~

11.0%,N₂O 占 1.0 ~ 12.8%。如仅考虑 CH₄ 和 N₂O 的温室效应贡献,其总排放量在 35.6 ~ 287.0 kg/t 之间,显著低于不添加过磷酸钙的猪粪堆肥的 CH₄ 和 N₂O 总排放量(211 ~ 720 kg/t)^[10]。极差分析结果显示,通风率和含水率对于总温室气体排放影响较大,从前文分析知高通风率会显著增

加 NH_3 挥发和高温期 N_2O 的排放,而含水率过高容易导致堆体内形成更多厌氧区域,进而促进 CH_4 和腐熟期 N_2O 的产生,由此提高总温室气体排放量。本研究从降低堆肥总温室效应角度考虑,添加物料干质量 10% 过磷酸钙在工艺参数为含水率 60%、通风率 $0.12 \text{ L}/(\text{kg}\cdot\text{min})$ 、碳氮比 18 时总温室气体排放量最低。

3 讨论

从本研究结果看,不同工艺对过磷酸钙堆肥污染气体排放和温室气体减排存在显著的影响,表现为对 NH_3 和 CH_4 的进一步减排。在罗一鸣等^[3]研究不同添加比例过磷酸钙对于温室气体减排效果的研究中,以自然通风作为供氧方式且含水率较高(67.6%)造成堆体中存在大量厌氧区域, CH_4 -C 最高排放速率为 $38 \text{ mg}/\text{kg}$,而本研究在强制通风条件下排放速率峰值最低可控制在 $1.4 \sim 3.5 \text{ mg}/\text{kg}$ (含水率 55% 时)。规模化生产中为加快堆肥腐熟并减少或防止渗滤液的产生必须考虑强制通风(强制通风可带走多余的热量和水分),尤其是针对含水率较高的有机物料如厨余垃圾等,但通风量过高即便是在添加过磷酸钙的堆肥中也会导致 NH_3 大量排放^[36]。本研究中通过控制通风率总氮损失可以控制在 24% ~ 36%,高于罗一鸣等^[3]添加 10% 过磷酸钙堆肥中总氮损失 22%,其原因和自然通风供氧方式有关^[37],也可能是因为本研究为小试试验,所采用发酵装置相比中试试验的发酵仓而言密闭性强,堆肥过程中系统误差相对较小,进而在气体检测和排放量计算上更严格于中试或生产性试验。

在过去众多的堆肥研究中 N_2O 的排放规律和累积排放量并不一致。以猪粪秸秆堆肥为例,罗一鸣等^[3]的研究中整个堆肥过程均有 N_2O 排放,这和该研究高含水率以及自然通风物料中存在较多厌氧区域,同时过磷酸钙能够将大量 NH_4^+ 保留在堆体中有关,具有 NH_4^+ 氧化能力的甲烷氧化菌可能在 N_2O 的排放中起主要作用^[7]。江滔等^[38]的研究中 N_2O 的排放集中在堆肥初期和高温期每次翻堆后,这可能和其物料含水率较高为 69% 有关,因为在畜禽粪便堆肥中当含水率高于 60% 就会导致物料中形成更多厌氧区域^[14],硝态氮在厌氧环境中发生不完全反硝化产生 N_2O 。而本研究中 N_2O 的排放规律主要表现为堆肥初期的集中排放,以及高含水率的处理在腐熟阶段开始大量排放。从过去的研究和本研究结果看,不同工艺条件下如通风方式、含水率大于 60% 等会造成过磷酸钙添加到猪粪堆肥中 N_2O 的排放规律不一致,但从累积排放量看均有明显减排

作用,或者说不会表现为促进 N_2O 排放。目前关于过磷酸钙对堆肥 N_2O 减排的影响机制尚不清楚,要进一步揭示该现象的机理,一方面要考虑在过磷酸钙在堆肥不同阶段对 N_2O 产生途径(硝化和反硝化作用)可能存在的影响,另一方面可以从过磷酸钙的主要组分如游离酸、石膏以及磷酸二氢钙等对堆肥过程中硝化、反硝化作用或氮素代谢的影响方面,并从物理、化学和生物学过程予以深入研究和探讨。

堆肥中有机碳损失通常能达到 50% ~ 70%^[2-3,37],其中 86% 都以 CO_2 -C 形式损失^[18],从本研究结果看 CO_2 对堆肥总温室效应的贡献占到 69% 以上,与 JIANG 等^[37]以猪粪秸秆为原料的堆肥研究中结论较为一致(CO_2 对总温室效应贡献率为 68% ~ 79%),ZHONG 等^[39]的研究中 CO_2 贡献率较高,占到 94%。另外,在厨余垃圾堆肥研究中 CO_2 贡献略低,但也占到总贡献率的 60%^[7]。以上结果说明堆肥化中碳素损失较为严重,不仅显著增加温室效应,同时降低堆肥物料的有机能量和生物学活性。添加过磷酸钙可以降低堆肥有机碳损失^[3],通过本研究发现优化工艺参数可以进一步促进堆肥过程中 CO_2 -C 减排,作者认为堆肥作为土壤有机碳的补给源应考虑碳素损失控制,在保证易分解有机质充分降解,堆肥能够达到稳定和无害化,施用后不会给农田生态环境造成不利影响即可。

本研究通过实验室小试试验并结合过去研究结果的理论分析,得到含水率为 60%、通风率为 $0.12 \text{ L}/(\text{kg}\cdot\text{min})$ 、碳氮比 18 的条件下添加过磷酸钙堆肥能够达到稳定和腐熟并且总温室气体排放量最低,在实际生产应用中因物料初始性状和堆体大小的不同可能会存在差别。

4 结论

(1) 不同工艺条件对添加过磷酸钙的堆肥中 NH_3 挥发影响较大,含水率为 65% 和通风率为 $0.36 \text{ L}/(\text{kg}\cdot\text{min})$ 条件下会减弱过磷酸钙对堆肥的固氮作用。在含水率为 55%、通风率为 $0.12 \text{ L}/(\text{kg}\cdot\text{min})$ 、碳氮比 15 条件下过磷酸钙的固氮效果最佳。

(2) N_2O 的产生主要集中在堆肥高温期,受工艺参数影响腐熟期也会有大量 N_2O 的排放。本研究中在不同工艺条件下添加过磷酸钙堆肥均不会显著增加 N_2O 的产生,且高温期通过降低通风率可促进 N_2O 减排。

(3) 添加过磷酸钙能够显著降低 CH_4 的排放且不受堆肥工艺参数的影响,含水率为 55% 有利于 CH_4 进一步减排。

(4) 不同工艺条件均不会对添加过磷酸钙堆肥

达到稳定和腐熟造成不利影响,从 CO₂、CH₄、NH₃ 率 0.12 L/(kg·min)、碳氮比 18 是最优堆肥工艺参
和 N₂O 总温室效应减排效果看,含水率 60%、通风 数方案。

参 考 文 献

1 江滔.堆肥化过程中温室气体产生机理及减排技术研究[D].北京:中国农业大学,2011.
JIANG Tao. The greenhouse gas formation mechanism during composting and mitigation technologies research [D]. Beijing:China Agricultural University,2011. (in Chinese)

2 REN L,SCHUCHARDT F,SHEN Y,et al. Impact of struvite crystallization on nitrogen losses during composting of pig manure and cornstalk [J]. Waste Management,2010,30(5):885-892.

3 罗一鸣,李国学,FRANK Schuchardt,等.过磷酸钙添加剂对猪粪堆肥温室气体和氨气减排的作用[J/OL].农业工程学报,2012,28(22):235-242. http://www.tcsae.org/nygcxb/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20122233&journal_id=nygcxb. DOI: 10.3969/j.issn.1002-6819.2012.22.033.

LUO Yiming,LI Guoxue,FRANK Schuchardt,et al. Effects of additive superphosphate on NH₃, N₂O and CH₄ emissions during pig manure composting [J/OL]. Transactions of the CSAE,2012,28(22):235-242. (in Chinese)

4 林小凤,李国学,任丽梅,等.氯化铁和过磷酸钙控制堆肥氮素损失的效果研究[J].农业环境科学学报,2008,27(4):1662-1666.

LIN Xiaofeng,LI Guoxue,REN Limei,et al. Effect of FeCl₃ and Ca(H₂PO₄)₂ as amendments on reducing nitrogen loss during composting [J]. Journal of Agro-Environment Science,2008,27(4):1662-1666. (in Chinese)

5 CH'NG H Y,AHMED O H,NIK M A M. Improving phosphorus availability in an acid soil using organic amendments produced from agroindustrial wastes [J]. Scientific World Journal,2014,2014:1-6.

6 KHAN K S,JOERGENSEN R G. Compost and phosphorus amendments for stimulating microorganisms and growth of ryegrass in a Ferralsol and a Luvisol [J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science,2012,175(1):108-114.

7 YANG F,LI G,SHI H,et al. Effects of phosphogypsum and superphosphate on compost maturity and gaseous emissions during kitchen waste composting [J]. Waste Management,2015,36:70-76.

8 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)

9 GUO R,LI G,JIANG T,et al. Effect of aeration rate, C/N ratio and moisture content on the stability and maturity of compost [J]. Bioresource Technology,2012,112:171-178.

10 JIANG T,SCHUCHARDT F,LI G,et al. Effect of C/N ratio, aeration rate and moisture content on ammonia and greenhouse gas emission during the composting [J]. Journal of Environmental Sciences,2011,23(10):1754-1760.

11 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.

12 刘宁,周嘉良,马双双,等.生物炭对鸡粪好氧堆肥主要氮素形态含量影响与保氮机制[J/OL].农业机械学报,2016,47(12):233-239. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20161228&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.12.028.

LIU Ning,ZHOU Jialiang,MA Shuangshuang,et al. Impacts of biochar on major forms contents and conservation mechanism of nitrogen during aerobic composting of chicken manure [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2016,47(12):233-239. (in Chinese)

13 黄光群,黄晶,张阳,等.鸡粪沼渣联合好氧堆肥基质降解与气体排放研究[J/OL].农业机械学报,2016,47(9):220-226. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20160931&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.09.031.

HUANG Guangqun,HUANG Jing,ZHANG Yang,et al. Substrate degradation and gases emission during co-composting of chicken manure digestion [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2016,47(9):220-226. (in Chinese)

14 BERNAL M P,ALBURQUERQUE J A,MORAL R. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review [J]. Bioresource Technology,2009,100(22):5444-5453.

15 JIANG J,HUANG Y,LIU X,et al. The effects of apple pomace, bentonite and calcium superphosphate on swine manure aerobic composting [J]. Waste Management,2014,34(9):1595-1602.

16 WANG P,CHANGA C M,WATSON M E,et al. Maturity indices for composted dairy and pig manures [J]. Soil Biology & Biochemistry,2004,36(5):767-776.

17 LUO W H,YUAN J,LUO Y M,et al. Effects of mixing and covering with mature compost on gaseous emissions during composting [J]. Chemosphere,2014,117:14-19.

18 HAO X,LAMEY F J,CHANG C,et al. The effect of phosphogypsum on greenhouse gas emissions during cattle manure composting [J]. Journal of Environment Quality,2005,34(3):774-782.

19 LUO Y,LI G X,LUO W H,et al. Effect of phosphogypsum and dicyandiamide as additives on NH₃, N₂O and CH₄ emissions during composting [J]. Journal of Environmental Sciences,2013,25(7):1338-1345.

- 20 SOSSA K, ALARCON M, ASPE E, et al. Effect of ammonia on the methanogenic activity of methylaminotrophic methane producing Archaea enriched biofilm [J]. *Anaerobe*, 2004, 10(1): 13 – 18.
- 21 TAMURA T, OSADA T. Effect of moisture control in pile-type composting of dairy manure by adding wheat straw on greenhouse gas emission [J]. *International Congress*, 2006, 1293: 311 – 314.
- 22 SUN Z, ZHANG J, ZHONG X, et al. Production of nitrate-rich compost from the solid fraction of dairy manure by a lab-scale composting system [J]. *Waste Management*, 2016, 51(5): 55 – 64.
- 23 ZENG Y, DE GUARDIA A, ZIEBAL C, et al. Nitrification and microbiological evolution during aerobic treatment of municipal solid wastes [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 110(4): 144 – 152.
- 24 MYUNG J, WANG Z, YUAN T, et al. Production of nitrous oxide from nitrite in stable type II methanotrophic enrichments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(18): 10969 – 10975.
- 25 JIANG T, MA X, TANG Q, et al. Combined use of nitrification inhibitor and struvite crystallization to reduce the NH_3 and N_2O emissions during composting [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 217(10): 210 – 218.
- 26 SZANTO G, HAMELERS H, RULKENS W, et al. NH_3 , N_2O and CH_4 emissions during passively aerated composting of straw-rich pig manure [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(14): 2659 – 2670.
- 27 HAO X, CHANG C, LAMEY F J. Carbon, nitrogen balances and greenhouse gas emission during cattle feedlot manure composting [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(1): 37 – 44.
- 28 LIU Jinshan, XIE Zubin, LIU Gang, et al. A holistic evaluation of CO_2 equivalent greenhouse gas emission from compost reactors with aeration and calcium superphosphate addition [J]. *Journal of Resources and Ecology*, 2010, 1(2): 177 – 185.
- 29 WANG Q, WANG Z, AWASTHI M K, et al. Evaluation of medical stone amendment for the reduction of nitrogen loss and bioavailability of heavy metals during pig manure composting [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 220(11): 297 – 304.
- 30 刘志云. 氨氮降解菌的分离鉴定及其抑制鸡粪氨气挥发效果的研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2015.
LIU Zhiyun. Isolation and identification of ammonia nitrogen-degrading microbe and their inhibition effect on ammonia volatilization from chicken manure [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2015. (in Chinese)
- 31 吕丹丹, 种云霄, 吴启堂, 等. 过磷酸钙对氨气的吸附解吸特性研究[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(11): 2506 – 2510.
LÜ Dandan, ZHONG Yunxiao, WU Qitang, et al. Adsorption and desorption of calcium superphosphate to ammonia gas [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(11): 2506 – 2510. (in Chinese)
- 32 MCCRORY D F, HOBBS P J. Additives to reduce ammonia and odor emissions from livestock wastes: a review [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30(2): 345 – 355.
- 33 ZUCCONI F, PERA A, FORTE M, et al. Evaluating toxicity of immature compost [J]. *Biocycle*, 1981, 22(2): 54 – 57.
- 34 SAIDI N, KOUKI S, MHIRI F, et al. Microbiological parameters and maturity degree during composting of *Posidonia oceanica* residues mixed with vegetable wastes in semi-arid pedo-climatic condition [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(10): 1452 – 1458.
- 35 罗一鸣. 基于农场尺度的高温堆肥典型污染气体减排及生命周期评价研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2013.
LUO Yiming. Gaseous emissions reduction during composting and life cycle assessment on a farm-scale basis [D]. Beijing: China Agricultural University, 2013. (in Chinese)
- 36 杨岩, 孙钦平, 李妮, 等. 添加过磷酸钙对蔬菜废弃物堆肥中氨气及温室气体排放的影响[J]. *应用生态学报*, 2015, 26(1): 161 – 167.
YANG Yan, SUN Qiping, LI Ni, et al. Effects of superphosphate addition on NH_3 and greenhouse gas emissions during vegetable waste composting [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2015, 26(1): 161 – 167. (in Chinese)
- 37 JIANG T, LI G, TANG Q, et al. Effects of aeration method and aeration rate on greenhouse gas emissions during composting of pig feces in pilot scale [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 31(5): 124 – 132.
- 38 JIANG T, MA X, YANG J, et al. Effect of different struvite crystallization methods on gaseous emission and the comprehensive comparison during the composting [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 217(10): 219 – 226.
- 39 ZHONG J, WEI Y, WAN H, et al. Greenhouse gas emission from the total process of swine manure composting and land application of compost [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 81(12): 348 – 355.