

白酒糟高温好氧堆肥过程中氮素转化规律及堆肥周期探究

郭夏丽, 王兴胜, 朱正威, 王 岩

(郑州大学 化工与能源学院,河南 郑州 450001)

摘 要:以白酒糟为材料,在敞开式自然通风条件下进行高温好氧堆肥实验,来研究白酒糟堆肥过程中氮素转化的规律以及堆体腐熟时间,以期为白酒糟的资源化利用提供科学依据和技术指导.结果表明:在 28 d 的堆肥过程中堆体温度在第 7 d 达到 50 ℃,50 ℃ 以上维持了 10 d;在堆肥过程中,堆体中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量呈先升后降的趋势, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量变化趋势与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 相反,堆肥结束, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量分别较初始值升高 82.0% 和降低 44.5%.有机氮和总氮含量均呈先降后升的趋势,至堆肥结束,有机氮和总氮含量分别升高了 17.1% 和 1.9%.在第 28 d,堆体的种子发芽指数达到 90.4%,堆体完全达到了腐熟条件.结合堆肥过程中温度和 pH 的变化,可以断定在敞开式自然通风、每 3 d 翻一次堆的条件下,堆体经过 22 d 已经基本腐熟.

关键词:白酒糟;堆肥;氮素转化;腐熟

中图分类号:TQ440.9;X705 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2014.05.027

0 引言

白酒糟是以高粱、小麦、玉米、谷物等为原料经过发酵、蒸馏提取酒精后的残留物,作为生产白酒时产生的副产物,富含粗蛋白、酸性洗涤纤维、粗淀粉和无氮浸出物等营养成分^[1-2].据统计,2009 年我国白酒糟产量就高达 2 121 万 t^[3].鲜白酒糟水分含量达 60%,pH 为 3.4~4.0,易腐败变质,不利于贮存、运输,必须及时处理,否则会严重污染环境^[4-5].近年来,我国针对白酒糟进行的应用研究颇多,主要用于生产饲料、提取甘油、制作生物质燃料棒、生产食用菌等^[6],但以上方法对白酒糟的利用率低,附加成本高,并不适合白酒糟的大规模资源化利用.利用丰富的白酒糟原料制作有机肥料,既能解决环保问题,又可为绿色食品的生产提供有机环境,实现资源再利用,具有较高的环保效益、经济效益和社会效益.高温堆肥被认为是一种固体废物资源化、无害化、减量化的有效手段,可促使有机废物稳定,并在高温发酵时杀死病原菌,最终产物能作为有机肥料或土壤调节剂^[7].本研究以酱香型的白酒糟为原料,在人工翻堆、敞开环境自然通风情况下,研究白酒糟高温好氧堆肥过程中碳氮转化情况并对腐熟周期进行探讨,以期为实现白酒糟的资源化和堆肥化处理

提供依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

白酒糟:取自某白酒厂;堆肥材料酒糟的基本理化性质如表 1 所示.

表 1 堆肥原料的主要理化指标
Tab.1 Physical and chemical properties of the compost materials

堆置原料	有机碳 TOC /(g·kg ⁻¹)	全氮 TN /(g·kg ⁻¹)	含水率 ω/%	C /N
鲜酒糟	508.6±2.1	39.6±0.7	56	12.8

1.2 实验堆置方案与采样方法

本实验采用人工堆积自然通风的方法,让物料充分混合均匀后堆置成锥形堆,总重量为 150 kg.堆置期间每天下午 3 点测定堆体 4 个腰部温度.每 3 d 人工翻堆一次,翻拌均匀后采样,样品总量控制在 500 g 左右,其中鲜样 300 g 用塑料封口袋 4 ℃ 保存,用于氮素、pH 的测定及水浸提液的提取,测定前取出恢复至室温.其余 200 g 风干、粉碎后过 1 mm 筛贮存备用.

1.3 测定指标与方法

温度采用温度计测定;pH 值测定:取混合后

收稿日期:2014-05-10;修订日期:2014-07-29

作者简介:郭夏丽(1966-),女,河南新乡人,郑州大学副教授,博士,主要从事环境微生物研究,E-mail:guoxl@zzu.edu.cn.

的样品,用去离子水,按样品和水 1:10(w/v) 浸提 30 min 用 pH 计测定浸提液的 pH 值;凯氏氮用凯氏定氮法测定;水溶性氨态氮:样品经 2 mol/L KCl 溶液浸提之后用纳氏试剂比色法测定(GB7479—87《水质铵的测定—纳氏试剂比色法》);硝态氮用紫外分光光度法测定(NY/T 1116—2006);种子发芽指数(GI)用 28 ℃ 培养法测定.总氮等于凯氏氮加硝态氮,有机氮等于凯氏氮减去氨态氮.

2 结果与讨论

2.1 堆体温度和 pH 的变化

堆肥过程中温度的变化反映了堆体内微生物活性的变化,是使堆肥达到无害化和稳定化的重要条件^[8],由图 1 可知在整个堆肥周期中环境温度变化范围为 28 ~ 35.5 ℃,堆体的温度在前两天有所降低,是由于酒糟在储存时温度较高,在堆肥前期微生物活动弱,产生的热量没有往外界传递的热量多的缘故,但随着微生物的大量繁殖,其温度从第 4、5 d 开始迅速升高.堆体温度在第 7 d 温度已经达到 50 ℃,在第 13 d 达到最高值,为 60.5 ℃,50 ℃ 和 55 ℃ 以上分别持续 10 d 和 7 d,达到了堆肥无害化处理的卫生指标.15 d 以后堆体开始降温,进入后腐熟期.

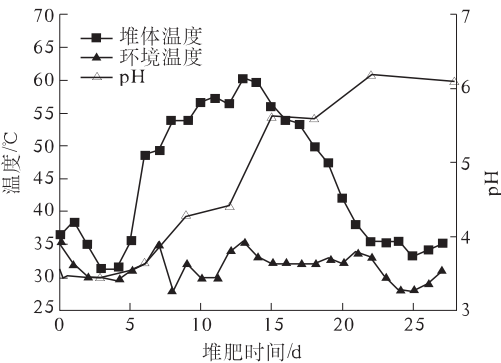


图 1 堆肥周期中温度和 pH 的变化

Fig.1 Variation of temperature and pH during composting

鲜酒糟的酸性较大,在堆肥初始阶段 pH 为 3.5,随着堆肥的进行,堆体 pH 随着温度的升高而逐渐增大,这是因为白酒糟中氮含量较高,其氮元素大部分以蛋白质等有机氮形态存在,在微生物作用下有机氮转化为氨态氮,氨态氮溶于水呈碱性,使 pH 逐渐升高.在第 22 d 堆体 pH 升到 6.2,在堆肥后期,pH 维持在 6.1 ~ 6.2 之间.也达到了有机肥腐熟时 pH 的指标(5.5 ~ 8.0).

2.2 堆肥周期中氮素转化

堆肥化过程中的氮素转化作用主要包括氧化作用、硝化作用、反硝化作用以及固氮作用.堆肥原材料中的含氮有机物首先在氨化微生物的作用下产生氨态氮.产生的氨态氮一部分供微生物自身生长利用,一部分在硝化微生物的作用下被转化为硝酸盐,另一部分氨态氮在高温的堆肥环境下会以 NH₃ 的形式挥发掉.硝化作用产生的硝酸盐在堆肥缺氧的条件下,又会在反硝化微生物的作用下还原为分子态氮或一氧化氮.在堆肥压过程中还伴随着生物固氮作用,其是指空气中的分子态氮在固氮微生物的作用下还原成氨和其他含氮化合物的过程.

2.2.1 堆肥周期中 NH₄⁺—N 含量和 NO₃⁻—N 含量的变化

堆肥周期中氨态氮含量如图 2 所示,在整个堆肥周期中,堆体初始 NH₄⁺—N 含量为 0.75 g/kg,堆体中的峰值出现在第 18 d,其峰值为 2.5 g/kg.至堆肥结束,堆体中 NH₄⁺—N 含量为 1.4 g/kg,比初始含量升高了 82.0%.堆体中 NH₄⁺—N 含量呈现先升后降的趋势,这是由于堆肥初期微生物活动促使有机氮分解产生了 NH₄⁺—N,而高温期过后,堆体中 NH₄⁺—N 含量因为微生物的氧化作用、氨挥发以及硝化作用而逐渐减低,标志着堆肥的逐渐腐熟,这与赵建荣等^[9]研究结果类似.

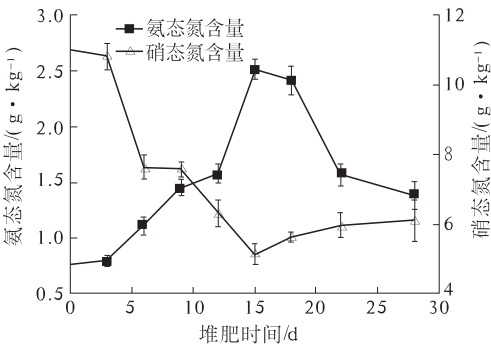


图 2 堆肥周期中 NH₄⁺—N 含量和 NO₃⁻—N 的变化

Fig.2 Ammonia-N content and Nitrate-N content variation during composting

堆肥周期中硝态氮含量的变化也如图 2 所示,堆体中硝态氮含量变化趋势与氨态氮呈负相关,呈先降后升的趋势.堆体中硝态氮初始含量为 11.0 g/kg,比氨态氮初始含量高. Díaz^[10] 等认为,初期阶段酒糟的硝态氮含量较高主要是由于底物酒糟原料的特殊性,在存储时氮素矿化作用所致.各堆体在 2 ~ 15 d 为中高温期,此阶段硝态氮有

所降低,一方面是因为微生物的大量繁殖,利用硝态氮合成自身所需物质,另一方面是因为高温抑制了硝化作用^[11].到堆肥后期,堆体温度降低,通透性变好,硝化微生物大量生长,硝化作用强烈,堆体中前中期产生的大量氨态氮在硝化微生物作用下,经氧化转化为硝态氮,硝态氮含量逐渐升高,也标志着堆肥的逐渐腐熟.至堆肥结束,堆体中硝态氮含量为 6.1 g/kg.其含量比堆肥初始含量低 44.5%.

2.2.2 堆肥周期有机氮含量的变化

堆肥周期中有机氮的变化如图 3 所示.其初始含量为 29.4 g/kg,在第 6 d 时降至 25.8 g/kg.随后有机氮含量随着堆肥的进行而逐渐升高,至堆肥结束,有机氮含量为 34.5 g/kg,比初始含量高 17.3%.堆体中有机氮呈先下降后上升的趋势,可能是由于堆肥的初始阶段,有机氮在微生物作用下分解为无机氮源^[12],导致有机氮含量下降,而堆肥后期,由于微生物的大量繁殖,部分无机氮又转化为其自身所需物质而致使有机氮含量上升.

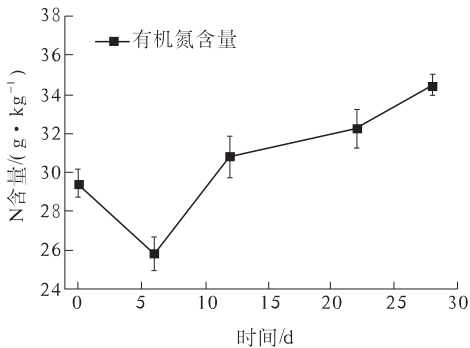


图 3 堆肥周期中有机氮含量的变化

Fig.3 Org-N content variation during composting

2.2.3 堆肥周期总氮含量的变化及氮素损失

堆肥周期中总氮含量的变化如图 4 所示,堆肥过程中总氮含量变化也呈先升后降的趋势,这与有机氮含量变化相关.堆肥初始总氮含量为 41.2 g/kg,第 6 d 时降至 34.6 g/kg,随后逐渐上升,至堆肥结束,总氮含量为 42.0 g/kg,比初期含量高 0.8 g/kg,提升幅度为 1.9%.在堆肥后期有机氮和总氮含量均逐渐升高,一方面可能是由于无机氮被转化为有机氮,被同化固定下来的缘故,而有机氮又是总氮的主要组成部分,另一方面可能是由于堆肥后期有机氮、总氮随着堆体质量和体积的变化其含量被浓缩,表现为有机氮和总氮浓度提高,这与贾程^[13]的研究结果一致.

由图 4 可以看出,随着堆肥的进行,氮素损失

率在不断增加,说明整个堆肥阶段均存在氮素损失,但各个阶段损失量有所不同.整个堆肥周期中氮素损失率为 23.7%,在第 12 d 氮素损失率已经达到了 20.3%,为总损失率的 85.7%.氮损失主要是集中在前中期,这是由于堆肥的前中期堆体已经处于高温期,微生物大量繁殖,而此时堆体含水率高,容重大,堆体的溶氧低,局部处于厌氧状态,致使氮素部分以 NH₃ 形式挥发掉.笔者研究中氮素损失率相对较低仅为 23.7%,而杨延梅^[14]等用厨余垃圾堆肥总氮损失率为 50.0%,姜继韶^[15]等用猪粪秸秆堆肥过程中总氮损失率为 40.2%,这可能是由于酒糟的酸性特点,在前中期抑制了 NH₃ 的挥发,减少了氮损失的缘故,这说明利用白酒糟为材料进行堆肥化处理具有优越性.

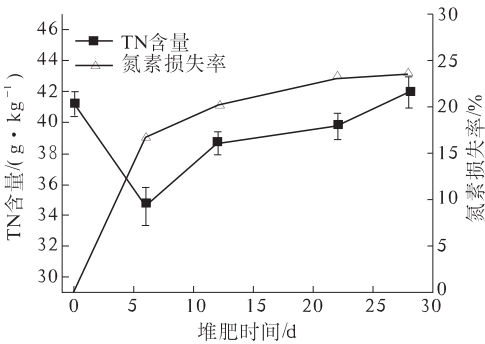


图 4 堆肥周期中总氮含量和损失率的变化

Fig.4 TN content and nitrogen loss rate variation during composting

2.3 堆肥过程中发芽指数 GI 的变化

种子发芽指数是判断有机肥腐熟重要参数之一,未腐熟的堆肥对植物的健康生长产生抑制作用,国内外许多学者认为种子发芽指数的变化体现了堆肥腐熟程度的变化.Zucconi 等^[16]最初认为,当 GI > 50% 时,说明堆肥已腐熟并达到了可接受的程度,即基本没有毒性.但随着堆肥毒性相关研究的开展,包括 Zucconi 在内的众多学者普遍认为,当 GI 达到 80% ~ 85% 时,可以认为堆肥没有植物毒性或堆肥已腐熟.本研究中种子的发芽指数情况如图 5 所示.

由图可知,随着堆肥的进行,堆体的种子发芽指数逐步上升.到堆肥中期,发芽指数有所降低,可能是由于中期大量产生的 NH₃ 和小分子有机酸抑制了种子发芽^[17]的缘故.在堆肥第 22 d,堆体的 GI 值已经达到了 85.3%,堆体已经基本腐熟.至堆肥结束,堆体的种子发芽指数达到了 90.4%,堆体已完全达到了腐熟的条件.结合堆肥过

程中温度和 pH 的变化,可以断定在敞开式自然通风、每 3 d 翻一次堆的条件下,堆体经过 22 d 已经基本腐熟.

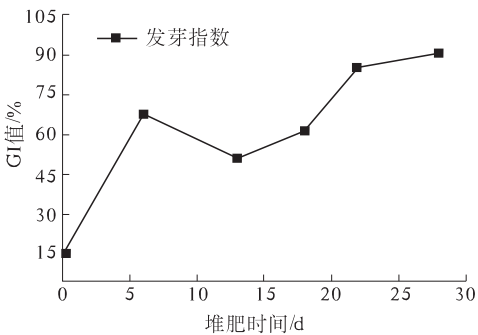


图 5 堆肥周期中 GI 的变化

Fig.5 Change of GI during composting

3 结论

(1)堆体温度在第 7 d 达到 50 ℃,50 ℃ 以上持续 10 d,55 ℃ 以上持续 7 d,达到了高温堆肥无害化处理的卫生指标.至堆肥结束,堆体 pH 达到了 6.2,符合有机肥国标(5.5~8.0).

(2)在堆肥过程中,堆体中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量呈先上升后下降的趋势,至堆肥结束,含量较初始升高了 82.0%. $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量变化趋势与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 相反,至堆肥结束,含量较初期降低了 44.5%. 有机氮和总氮含量变化趋势一致,均呈先降低后升高的趋势,至堆肥结束,有机氮和总氮含量分别升高了 17.1% 和 1.9%. 整个堆肥周期中氮素损失率为 23.7%,在 0~12 d 中高温期间氮素损失率达到 20.3%,为总损失率的 85.7%.

(3)在堆肥第 22 d,堆体的 GI 值已经达到了 85.3%,堆体已经基本腐熟.至堆肥结束,堆体的种子发芽指数达到了 90.4%,堆体已经完全达到了腐熟的条件.结合堆肥过程中温度和 pH 的变化,可以断定在敞开式自然通风、每 3 天翻一次堆的条件下,堆体经过 22 d 已基本腐熟.

参考文献:

[1] 黄亚东,邵虎. 酒糟-麦秆型生物有机肥的堆制及其应用研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(36): 17923-17925.

[2] WANG Ze, REN Peng, LIN Wei-gang, et al. Composition of the liquid product by pyrolysis of dried distiller's grains with solubles[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012,98:242-246.

[3] 汪善锋,陈安国. 白酒糟资源的开发利用途径[J]. 饲料工业, 2003, 24(5):43-46.

[4] 施安辉. 国内白酒工业固体酒糟环保生态化利用的现状 & 前景[J]. 中国酿造, 2006(3):4-7.

[5] OCTAVIO C, CIRILO N H, DULCE M, et al. Treatment of vinasse from tequila production using polyglutamic acid[J]. Journal of Environmental Management, 2012,95:66-70.

[6] 袁颀,邱树毅,彭正东,等. 固态白酒生产酒糟的资源化利用研究进展[J]. 酿酒科技, 2012, 215(5):88-91.

[7] 杨锦凤. 有机固体废物堆肥化及有机肥的特点[J]. 环境科学导刊, 2010, 29(2):56-59.

[8] 柴晓利,张华,赵由才. 固体废物堆肥原理与技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005:83-84.

[9] 赵建荣,高德才,汪建飞,等. 不同 C/N 下鸡粪麦秸高温堆肥腐熟过程研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(5):1014-1020.

[10] DiAZ M J, MADEJ6N E, L6PEZ F, et al. Composting of vinasse and cotton gin waste by using two different systems[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2002, 34(4):235-248.

[11] 刘学玲. 猪粪高温堆肥中氮转化复合微生物菌剂及其保氮机理研究[D]. 西安:西北农林科技大学资源环境学院, 2012.

[12] ILLMER P, SCHINNER F. Compost turning-a central factor for a rapid and high-quality degradation in household composting[J]. Bioresource Technology, 1997, 59(11):157-162.

[13] 贾程,张增强,张永涛. 污泥堆肥过程中氮素形态的变化[J]. 环境科学学报, 2008, 28(11):2269-2276.

[14] 杨延梅,张相锋,杨志峰,等. 厨余好氧堆肥中的氮素转化与氮素损失研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(12):54-56.

[15] 姜继韶,黄懿梅,黄华,等. 猪粪秸秆高温堆肥过程中碳氮转化特征与堆肥周期探讨[J]. 环境科学学报, 2011, 31(11):2511-2517.

[16] ZUCCONI F, FOREM M A. Biological evaluation of compost maturity[J]. Biocycle, 1981,22:27-29.

[17] 席晓黎. 污泥基炭的重金属吸附性能及其对污泥堆肥的影响[D]. 郑州:郑州大学化工与能源学院, 2013.

(下转第 123 页)