

复合微生物吸附除臭剂的制备及其除臭应用

叶芬霞¹, 朱瑞芬¹, 叶央芳²

(1. 宁波工程学院化学工程分院, 宁波 315016; 2. 宁波大学生命科学与生物工程学院, 宁波 315036)

摘要: 为保护畜禽养殖场周围的空气质量, 控制臭气是养殖业必须要解决的基本问题。从养猪场土壤中分离出具有除臭效能的微生物菌株3株: 巨大芽孢杆菌 CCW-Y1 菌株、灰色链霉菌 CCW-Y2 菌株、热带假丝酵母 CCW-Y3 菌株。以米糠和陶瓷粒为吸附剂载体, 与3株微生物菌株的混合培养液混合, 制成复合微生物吸附除臭剂, 载体上的生物量以4.50~6.05 g/kg 为好。复合微生物吸附除臭剂载体上微生物干细胞5.36 g/kg 对猪粪、鸡粪和牛粪中 NH₃、臭气的去除率可达80%以上, H₂S 的去除率达65%以上。将此除臭剂放置在底部透气的扁平铁丝盘中, 悬挂于猪舍和猪粪堆肥场上方进行除臭试验, 结果表明猪舍内 NH₃、H₂S 和恶臭浓度分别降低了78.4%、66.7%和83.3%。猪粪堆肥场内 NH₃、H₂S 和恶臭浓度分别降低了84.4%、62.1%和88.5%。该除臭剂的有效除臭时间比普通吸附除臭剂长, 对生猪的生长没有产生负面影响。

关键词: 恶臭气体; 猪场; 生物除臭; 吸附

中图分类号: X701

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2008)-8-0254-04

叶芬霞, 朱瑞芬, 叶央芳. 复合微生物吸附除臭剂的制备及其除臭应用[J]. 农业工程学报, 2008, 24(8): 254-257.

Ye Fenxia, Zhu Ruifen, Ye Yangfang. Preparation of complex microbial adsorbent of deodorization and its application to deodorization[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(8): 254-257.(in Chinese with English abstract)

0 引言

随着规模化畜禽养殖业的快速发展, 产生大量的畜禽废弃物, 最主要的污染物是粪尿及其所产生的臭气。氨、硫化氢、硫醇和甲硫醇等是养殖场臭气的主要成分^[1-3]。目前, 畜禽养殖场脱除臭气采用的方法有3类: ①掩蔽和稀释扩散等物理法。②安装除臭设备。③除臭剂, 如化学除臭剂、植物除臭剂或微生物除臭剂^[4-14]。第一种虽简单, 但是治标不治本的方法。第二种方法投资巨大, 对于排放浓度较高的点源效果明显, 而对于畜禽养殖场这样的低排放浓度的面源, 不仅经济上无法承受, 而且效果也并不理想。目前采用的除臭剂是直接喷洒于畜禽舍或粪便上, 或添加在饲料或饮水中。饲喂方法简单, 但造成养殖成本增大。喷洒除臭, 喷洒的次数也必须达到一定的频率, 否则上升的臭气又会扩散, 因此必须有专人负责喷洒工作, 或者安装自动喷洒设备。这势必增加运行费用, 而且还将影响到养殖方式以及畜禽舍的养殖环境。这些因素使得目前养殖场的臭气问题无法得到根本性的解决。本研究联合物理除臭和生物除臭技术, 制备一种物理吸附臭气与微生物脱除臭气一体化的生物吸附除臭剂, 以强化除臭效果, 延长载体的使用周期。

1 材料与方法

1.1 试验材料

收稿日期: 2007-06-26 修订日期: 2008-08-14

基金项目: 宁波市科技攻关项目(2006C100051)

作者简介: 叶芬霞(1968—), 女, 浙江省安吉县人, 博士, 教授, 目前主要从事工农业“三废”的生物处理技术研究。宁波 宁波工程学院化学工程分院, 315016。Email: fenxiaye@126.com

试验用的猪粪, 鸡粪, 牛粪分别取自宁波市鄞州区的生猪养殖场、养鸡场和奶牛场。米糠取自农户, 陶瓷为普通家庭装修用的白瓷砖, 粉碎成平均直径1~2 mm。

1.2 培养基

分离细菌采用牛肉膏蛋白胨培养基: 牛肉膏3 g/L, 蛋白胨10 g/L, NaCl 5 g/L, 琼脂20 g/L, pH7.0~7.2。分离放线菌采用20%土壤抽提液加2%琼脂。分离酵母菌采用麦芽汁琼脂培养基: 麦芽汁(5~6°Bé糖度), 加入2%琼脂。分离真菌采用PDA培养基: 马铃薯200 g/L, 葡萄糖20 g/L, 琼脂20 g/L, pH值自然。

所有试剂均为分析纯。

1.3 方法

1.3.1 菌种的分离纯化

将养猪场猪舍旁的表层土壤用无菌水稀释成土壤质量浓度为10⁻²的溶液, 采用平板涂布法将上述溶液分别涂布在不同的固体分离培养基上, 置于30℃恒温培养箱内培养。5 d后, 将分离平板中的菌落采用平板稀释分离法进一步纯化, 将特征不同的菌落分别转移到相应的斜面培养基上培养后, 保存备用。

1.3.2 菌种的筛选

将所有分离得到的菌株, 分别接种到相应的液体培养基中, 置于220 r/min 摇床上30℃恒温培养3~7 d后, 在装有50 g 风干猪粪的1000 mL 搪瓷杯中, 调节猪粪水分为50%左右, 按10% (V/V) 喷洒培养物, 双层塑料膜密封, 30℃恒温培养, 分别在第3、6、9、12、15 d后用感官法初步判定微生物的除臭效果。对有明显除臭能力的微生物, 进一步进行筛选试验。

将50 g 拌有5%米糠的风干猪粪放入1000 mL 搪瓷杯中, 调节含水率到50%左右, 121℃下消毒30 min, 按10% (V/V) 喷洒培养物, 用双层塑料膜密封后, 置于30℃

恒温室中发酵培养。每个菌株设 2 个处理, 处理 1: 在发酵杯内放置一个装有 20 mL 10% 硼酸溶液的 50 mL 小烧杯, 用以吸收氨气; 处理 2: 放置一个装有 20 mL 10% 锌铵络盐溶液的 50 mL 小烧杯, 用以吸收硫化氢, 均以不接种作空白对照。每个处理设 3 个重复, 培养过程中每隔 5 d, 取出小烧杯检测氨气和硫化氢的产生量^[15], 用以比较菌株抑制臭气产生的效果。

1.3.3 除臭试验

1) 实验室除臭试验 将筛选出的具有明显除臭能力的微生物菌种经斜面活化后, 分别接入相应的装有 500 mL 液体培养基的 1000 mL 三角瓶中, 置于 220 r/min 的摇床上, 在 30℃ 恒温条件下培养至对数生长期 (3~7 d)。8000 r/min 下离心 25 min 收获菌体细胞, 并将其全部转移悬浮到 120 mL 基础培养基中, 混合备用。

取陶瓷颗粒, 蒸馏水洗涤数次后于 110℃ 恒温干燥 2 h, 备用。将米糠和陶瓷颗粒按 1:20 混合均匀, 调节含水率至 45%~50%, 121℃ 下消毒 30 min, 冷却后与上述混合菌液充分拌匀, 即得负载微生物菌剂的复合微生物吸附除臭剂。

用细铁丝编做 3 个长×宽×高均为 10 cm×10 cm×1.5 cm 的盘, 底部放一张普通白纸, 将上述微生物吸附除臭剂 (200 g) 平均摊铺在盘中的白纸上。

用有机玻璃制作 6 个长×宽×高均为 20 cm×20 cm×30 cm 的方盒, 内装新鲜畜禽粪 1000 g。方盒顶部有一圆孔, 圆孔用带一小铁钩的橡皮塞塞住, 圆孔周围用蜡密封。其中 3 个作为对照, 只有粪便, 另外 3 个作为处理, 除粪便外, 还将装有复合微生物吸附除臭剂的盘吊在方盒的内部橡皮塞的小铁钩上。随后将 6 个方盒放置在恒温室 (28℃) 内, 5 d 后测定 NH_3 、 H_2S 含量, 并用感官判别恶臭程度, 取平均值。

为考察复合微生物吸附除臭剂与没有负载微生物菌剂的普通吸附除臭剂的长期除臭效果, 采用 9 个有机玻璃方盒, 其中 3 个作为空白对照, 只有猪粪; 3 个作为处理。除猪粪外, 还将装有复合微生物吸附除臭剂的盘吊在方盒内部橡皮塞的小铁钩上; 另 3 个有机玻璃方盒作为吸附对照, 内吊一个装有相同质量吸附剂 (相同颗粒大小的普通陶瓷粒) 的相同大小的盘, 以比较除臭的长效性。随后将 9 个方盒放置在恒温室 (28℃) 内, 第 5 天分别测定方盒内 NH_3 、 H_2S 含量, 并用感官判别恶臭程度, 取平均值。第 15 天每个方盒中更换新的猪粪 (仍为 1000 g)。第 20 天分别测定方盒内 NH_3 、 H_2S 含量, 并用感官判别恶臭程度, 取平均值。第 35 天再次更换每个方盒中的猪粪 (仍为 1000 g), 第 40 天再分别测定方盒内 NH_3 、 H_2S 含量, 并用感官判别恶臭程度, 取平均值。

2) 猪场除臭试验 为考察复合微生物吸附除臭剂在实际养殖场中的脱臭效果, 选择了宁波市鄞州区一家养猪场进行试验研究, 该养猪场是宁波市一家规模较大的集生猪养殖、饲料加工以及生物有机肥加工的企业。

用细铁丝编做长、宽、高均为 45 cm×45 cm×5 cm 的盘 18 个, 底部铺普通白纸, 将复合微生物吸附除臭剂摊铺在盘中的白纸上, 平均每个盘 1 kg 左右。

将上述 6 个安装有复合微生物吸附除臭剂的盘放置在猪舍内, 猪舍内有 6 个猪圈, 猪圈大小为 3.8 m×3.8 m, 内有 3 月龄生猪 6 头。每个猪圈的天花板上各吊放一个, 共安放 6 个。将其余 12 个安装有复合微生物吸附除臭剂的盘均匀放置在猪场堆肥上方, 从堆肥大棚顶部吊下。安装前测定 NH_3 、 H_2S 含量, 并用感官判别恶臭程度, 作为对照。5 d 后再次测定, 考察除臭效果。

1.3.4 测定方法

采用 CD-1 大气采样器, 吸收液 10 mL (0.005 mol/L 硫酸), 流量 1 L/min, 采气 30 min 后立即分析测定。氨气采用次氯酸钠—水杨酸分光光度法测定, 硫化氢采用聚乙二胺磷酸铵—亚甲基蓝比色法测定。臭气浓度指恶臭气体 (异味) 用无臭空气稀释, 稀释到刚好无臭时, 所需的稀释倍数。无臭空气为经过活性炭过滤的空气, 无臭袋为 3 L 聚酯塑料袋, 取样后到实验室内采用注射法稀释臭气, 使用稀释倍数为 3, 10, 30, 100, 1000, 3000, 10000 的气袋^[1]。微生物量 (DCW) 采用烘干称重法测定。

2 结果与分析

2.1 除臭微生物的筛选及其对畜禽粪便的除臭效果

通过大量的分离和筛选, 得到 3 株具有明显除臭能力的菌株, 经鉴定为巨大芽孢杆菌 (*Bacillus megatherium*) CCW-Y1 菌株、灰色链霉菌 (*Streptomyces griseus*) CCW-Y2 菌株和热带假丝酵母 (*Candida tripicalis*) CCW-Y3 菌株。这 3 株微生物对猪粪的除臭效果如图 1 所示。

由图 1 可知, 单个菌种对脱除畜禽粪便的 NH_3 、 H_2S 均有作用, 但效果有一定差异。考虑 NH_3 和 H_2S 的同时去除, 以及酵母菌产生的酒香味可改善猪场大气环境, 故采用 3 种菌株进行复合除臭。

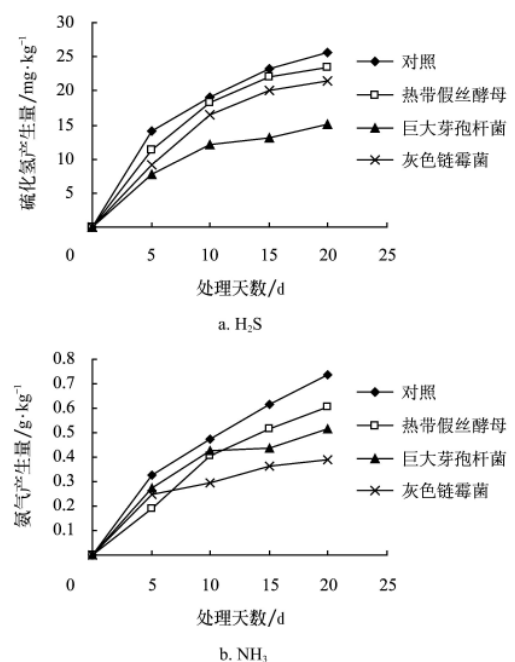


图 1 单一菌株对 H_2S 和 NH_3 产生量的影响
Fig.1 Effects of single microorganism on production of H_2S and NH_3

2.2 复合微生物吸附除臭剂对畜禽粪便的除臭效果

2.2.1 不同配比复合微生物吸附除臭剂的除臭效果比较
取不同质量的陶瓷颗粒，与上述 3 株微生物菌株混合菌液充分拌匀，使载体上负载的微生物量不同，即得不同配比的负载微生物菌液的复合除臭剂。不同配比的复合微生物吸附除臭剂在猪粪上的除臭效果见表 1。

表 1 不同配比复合微生物吸附除臭剂在猪粪上的除臭效果
Table 1 Results of deodorization of the complex microbial adsorbent with different ratio on swine manure

载体上微生物干细胞量 /g · kg ⁻¹	NH ₃ 浓度 /mg · m ⁻³	H ₂ S 浓度 /mg · m ⁻³	臭气 浓度
对照	2.204±0.094	2.305±0.053	290±5
3.63	0.494±0.067	0.457±0.064	60±5
4.50	0.313±0.101	0.342±0.071	50±7
5.54	0.285±0.066	0.299±0.082	50±8
6.05	0.307±0.058	0.312±0.057	70±6
6.93	0.490±0.062	0.446±0.081	90±5
7.87	0.681±0.065	0.587±0.066	100±8

从表 1 可见，当载体上微生物量较少时，随着复合除臭剂中微生物菌液比例增大，NH₃、H₂S 和臭气浓度下降越多，但当载体上微生物量增加到一定量时，除臭的效果反而有所下降，这可能是由于载体上微生物过多，堵塞了吸附剂的孔穴，吸附的臭气物质减少，从而影响了臭气的分解。因此载体上的微生物适宜量为 4.50～6.05 g/kg。

2.2.2 复合微生物吸附除臭剂的除臭效果

负载有微生物菌剂的陶瓷颗粒（载体上微生物干细胞量 5.36 g/kg）在鸡粪、牛粪的除臭效果见表 2。

从表 2 可见，复合微生物吸附除臭剂对各种畜禽粪便的除臭效果相差不多，同时可看出，复合微生物吸附除臭剂对 NH₃ 的除臭效果好于对 H₂S 的除臭效果。这与其他研究者的结果相一致^[2,5,13]。这可能是 3 株微生物可利用 NH₃ 作氮源，而微生物对硫的需求相对要低的缘故。

表 2 复合微生物吸附除臭剂在鸡粪、牛粪上的除臭效果
Table 2 Results of deodorization of the complex microbial adsorbent on chicken and cattle manure

粪便 类型		NH ₃ 浓度 /mg · m ⁻³	H ₂ S 浓度 /mg · m ⁻³	臭气浓度
鸡粪	对照	1.870±0.056	2.253±0.47	300±8
	复合除臭剂	0.322±0.060	0.723±0.37	55±7
	消除率/%	82.78±0.49	67.91±0.51	81.67±0.58
牛粪	对照	1.678±0.024	2.373±0.019	290±8
	复合除臭剂	0.301±0.044	0.710±0.028	50±6
	消除率/%	82.06±0.33	70.08±0.39	82.76±0.36

2.3 复合微生物吸附除臭剂长效除臭效果

从表 3 可见，随着时间的延长，普通吸附除臭剂的脱臭效果下降，而复合微生物吸附除臭剂依旧保持较高的脱臭能力。可见，将微生物与多孔材料联合，制备复合除臭剂，利用多孔材料的吸附性能将臭气吸附到除臭剂的表面，臭气再被表面的微生物吸收，进入微生物体

内，作为微生物的营养物质为微生物所分解、利用，从而使污染物得以去除^[16]。复合微生物吸附除臭剂不仅能同时发挥多孔材料的吸附性能和微生物的作用，而且多孔材料载体上富集的微生物能使多孔材料不断得到再生，从而避免多孔材料的吸附饱和，延长载体的使用周期。

表 3 复合微生物吸附除臭剂与普通吸附剂的除臭效果比较
Table 3 Comparison of deodorization between the complex microbial adsorbent and common adsorbent

时间 /d	类别	NH ₃ 浓度 /mg · m ⁻³	H ₂ S 浓度 /mg · m ⁻³	臭气浓度
5	对照	2.121±0.021	2.854±0.011	300±6
	普通吸附除臭剂	0.317±0.013	0.460±0.016	50±5
	复合微生物吸附除臭剂	0.320±0.020	0.452±0.017	50±7
20	对照	2.668±0.045	3.153±0.050	350±5
	普通吸附除臭剂	0.442±0.035	0.744±0.023	60±6
	复合微生物吸附除臭剂	0.342±0.036	0.416±0.017	50±5
40	对照	2.902±0.011	2.986±0.023	320±5
	普通吸附除臭剂	0.773±0.026	0.859±0.054	80±7
	复合微生物吸附除臭剂	0.357±0.013	0.377±0.028	50±7

2.4 复合微生物吸附除臭剂在养殖场内的除臭效果

复合微生物吸附除臭剂在养猪场的猪舍和堆肥场内的处理效果见表 4。由表 4 可知，复合微生物吸附除臭剂在实际猪场的猪舍和猪粪堆肥场的除臭效果明显，臭气可下降 80% 以上。

表 4 复合微生物吸附除臭剂在猪场的除臭效果
Table 4 Results of deodorization of the complex microbial adsorbent on piggery

场所		NH ₃ 浓度/mg · m ⁻³	H ₂ S 浓度/mg · m ⁻³	臭气浓度
猪舍	处理前	1.786±0.048	2.782±0.062	90±8
	5 d 后	0.386±0.038	0.921±0.055	15±8
	消除率/%	78.39±0.63	66.69±0.72	83.33±9
堆肥场	处理前	2.896±0.032	2.306±0.041	520±8
	5 d 后	0.452±0.029	0.874±0.051	60±9
	消除率/%	84.39±0.58	62.10±0.69	88.46±0.70

同时也考察了除臭对猪群的反应，发现试验期间猪群的采食正常，精神状态良好。猪比以前要“爱干净”，少去有猪粪的地方走、趴、滚等。

3 结 论

1) 从畜禽养殖环境中筛选的除臭微生物菌株巨大芽孢杆菌 (*Bacillus megatherium*) CCW-Y1 菌株、灰色链霉菌 (*Streptomyces griseus*) CCW-Y2 菌株和热带假丝酵母 (*Candida tripicalis*) CCW-Y3 菌株，对猪粪中的 NH₃ 和 H₂S 均有较高的脱臭能力。

2) 采用多孔性材料陶瓷颗粒作为载体，与 3 种微生物混合菌液混合制备复合微生物吸附除臭剂，载体上的微生物适宜量为 4.50～6.05 g/kg。过多微生物反而会堵塞多孔材料孔穴，影响其吸附性能。

3) 复合微生物吸附除臭剂载体上微生物干细胞量 5.36 g/kg 对猪粪、鸡粪和牛粪中 NH₃、臭气的去除率可

达 80% 以上, H_2S 的去除率达 65% 以上。对养猪场猪舍内 NH_3 、 H_2S 和臭气的消除率分别为 78.4%、66.7% 和 83.3%。对养猪场堆肥场内 NH_3 、 H_2S 和臭气的消除率分别为 84.4%、62.1% 和 88.5%。

4) 复合微生物吸附除臭剂比普通吸附除臭剂有效脱臭时间长, 40 d 后仍有较高的脱臭能力, 从而可减少原料用量。

5) 应用时可将复合微生物吸附除臭剂放置在散发臭气的源头(例如粪便、堆肥)上方, 设备简单、原料用量少、无二次污染、投资和运行费用低, 更适合工业化实际运用。

[参 考 文 献]

- [1] 高云超, 邝哲师, 潘木水, 等. 猪场恶臭的生物技术综合处理[J]. 生态科学, 2004, 23(3): 227—230.
- [2] Pan Leilei, Yang S X, Debruyne J. Factor analysis of downwind odours from livestock farms[J]. Biosystems Engineering, 2007, 96(3): 387—397.
- [3] Merrill L, Halverson L J. Seasonal variation in microbial communities and organic malodor indicator compound concentrations in various types of swine storage systems[J]. J Environ Qual, 2002, 31: 2074—2085.
- [4] 李淑芹, 王 帆, 阎 雷, 等. 微生物脱臭的技术研究[J]. 东北农业大学学报, 2003, 34(1): 100—104.
- [5] Schlegelmilch M, Streese J, Stegmann R. Odour management and treatment technologies: an overview[J]. Waste Management, 2005, 25: 928—939.
- [6] Zhang Zhijian, Zhu Jun, Park K J. A bench-scale aeration study using batch reactors on swine manure stabilization to control odour in post treatment storage[J]. Water Res, 2006, 40: 162—174.
- [7] Schlegelmilch M, Streese J, Biedermann W, et al. Odour control at biowaste composting facilities[J]. Waste Management, 2006, 25: 917—927.
- [8] Sheridan B A, Curran T P, Dodd V A. Assessment of the influence of media particle size on the biofiltration of odorous exhaust ventilation air from a piggery facility[J]. Bioresource Technology, 2002, 84: 129—143.
- [9] Govere E M, Tonegawa M, Bruns M A, et al. Deodorization of swine manure using minced horseradish roots and peroxides[J]. J Agric Food Chem, 2005, 53: 4880—4889.
- [10] Burgess J E, Parsons S A, Stuetz R M. Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review[J]. Biotechnology Advances, 2001, 19: 35—63.
- [11] Wu J J, Park S, Hengemuehle S M, et al. The use of ozone to reduce the concentration of malodorous metabolites in swine manure slurry[J]. J Agric Engng Res, 1999, 72: 317—327.
- [12] Zhu Jun, Bundy D S, Li Xiwei, et al. Controlling odor and volatile substances in liquid manure by amendment[J]. J Environ Qual, 1997, 26: 740—743.
- [13] Morimura S, Nagata H, Uemura Y, et al. Development of an effective process for utilization of collagen from livestock and fish waste[J]. Process Biochemistry, 2002, 39: 1403—1412.
- [14] Powers W J, Horn H H V, Wilkie A C, et al. Effects of anaerobic digestion and additives to effluent or cattle feed on odor and odorant concentrations[J]. J Anim Sci, 1999, 77: 1412—1421.
- [15] 赵晨曦, 兰时乐, 禹逸君, 等. 鸡粪除臭微生物菌群的筛选和应用[J]. 湖南农业科学, 2005, (1): 68—70.
- [16] Rappert S, Müller R. Microbial degradation of selected odorous substances[J]. Waste Management, 2005, 25: 940—954.

Preparation of complex microbial adsorbent for deodorization and its application to deodorization

Ye Fenxia¹, Zhu Ruifen¹, Ye Yangfang²

(1. Institute of Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China;

2. Faculty of Life Science and Biotechnology, Ningbo University, Ningbo 315036, China)

Abstract: To protect air quality in the neighboring communities of livestock and poultry farms, odor control must be considered as an essential part of managing livestock facilities. *Bacillus megaterium* CCW-Y1, *Streptomyces griseus* CCW-Y2 and *Candida tropicalis* CCW-Y3 were screened from the soil of a piggery, which were effective for deodorization of odor pollutant in the livestock and poultry farms. The hull of rice and ceramic particle were selected as the carrier. The complex microbial adsorbent was prepared when mixed culture of these three microorganisms was combined with the carrier. The biomass in the carrier was 4.50~6.05 g/kg. The lab test showed that the complex microbial adsorbent could reduce ammonia concentration and odor intensity by more than 80%, reduce hydrogen sulfide concentration by more than 65% in swine, chicken and cattle manure. The complex microbial adsorbent was placed in the flat tray, which was hung in the piggery and compost field for deodorization test. The results showed that the concentrations of ammonia, hydrogen sulfide and odor were reduced by 78.4%, 66.7% and 83.3%, respectively in the piggery; and they were reduced by 84.4%, 62.1% and 88.5%, respectively in the compost field. The effective time of complex microbial adsorbent is longer than that of common adsorbent, and the pigs are all normal during the test.

Key words: odor; piggery; biological deodorization; adsorption