

SPORL 法预处理对鸡粪有机质含量影响及最优条件筛选*

姚颜莹 吴景贵[†] 李建明 范 围 何瑞成 王笃超 王彩云 孙玲

(吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

摘 要 由于鸡粪的特殊形态, 新鲜鸡粪经固液分离后, 可以去除鸡粪中的砂粒等无机物, 其固体部分富含木质纤维素, 将其自然风干后, 利用 SPORL (Sulfite pretreatment to overcome recalcitrance of lignocelluloses, 亚硫酸盐法) 法对鸡粪固体部分进行处理, 探寻其产物肥料化利用的可行性。催化剂选用亚硫酸铵, 以亚硫酸铵用量 (相对于原料干重, w/w)、反应温度、最高温度保温时间、液料比 (v/w) 作为主要影响因素, 分别进行单因素试验。结果表明: 亚硫酸铵用量在 10%~20%、反应温度在 120℃~140℃、最高温度保温时间在 30~60 min 以及液料比在 5:1~15:1 范围内, 其产物有机质含量较高。基于单因素试验结果, 运用响应面法, 以鸡粪固体产物有机质含量为响应指标, 对试验进行设计并优化反应条件。结果表明各因素对响应值影响显著, 且回归模型达到显著水平, 回归方程可较好地拟合反应曲面; 并准确有效地预测鸡粪固体产物有机质含量, 在各因素范围内找到最优条件。最后, 确定最优处理条件为: 亚硫酸铵用量为 13.4%、反应温度为 127℃、最高温度保温时间为 30 min、液料比为 5:1, 鸡粪固体产物有机质含量预测值为 359.1 g kg⁻¹, 验证试验结果为 365.8 g kg⁻¹, 验证试验结果与预测值的偏差为 6.7 g kg⁻¹, 说明该回归方程对鸡粪固体产物有机质含量的分析预测可靠准确。因此, SPORL 法对鸡粪进行处理后可得到有机质含量较高的固体产物, 该结果可在鸡粪肥料化生产应用中提供相关的理论指导和数据支持。

关键词 SPORL 法; 鸡粪; 有机质含量; 响应面法; 肥料化

中图分类号 X713 **文献标识码** A

随着我国现代农业生产集约化以及规模化发展, 畜禽养殖业水平不断提高, 但是, 伴随着经济收入增长带来的是畜禽粪便对环境的污染, 更是我国农业可持续发展所面临的巨大挑战, 因此, 畜禽粪便无害化和资源化利用成为亟待解决的问题^[1-2]。我国畜禽粪便主要的利用方式是肥料化利用, 畜禽粪便主要由碳、氢、氧、氮、磷等元素构成, 其化学组成主要是纤维素、半纤维素和木质素等, 具有极大的增值利用空间。其中, 鸡粪在所有畜禽粪便中养分含量较高^[3-4]。由于鸡特殊的消化系统, 鸡摄入的饲料未经完全吸收便将约 40%~70% 的营养物质排出体外, 新鲜鸡粪通过固液分离技术使鸡粪中的无机物去除, 而固体部分富含大量的纤维素、半纤维素、木质素等, 有研究表明鸡粪中的木质素含量与秸秆中的木质素含量

* 国家重点研发计划项目 (2017YFD0201801) 和吉林省科技厅重大科技招标专项 (20150203004NY) 共同资助 Supported by the National Key Technology R&D Program of China (No. 2017YFD0201801) and the Research Foundation of the Science & Technology Agency of Jilin Province, China (No. 20150203004NY)

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: wujingguok@163.com

作者简介: 姚颜莹 (1992—), 女, 内蒙古呼伦贝尔人, 硕士研究生, 研究方向为农业废弃物资源化利用。E-mail: yaoyanying@foxmail.com

收稿日期: 2017-09-25; 收到修改稿日期: 2017-11-16; 优先数字出版日期 (www.cnki.net):

接近^[5-7]。鸡粪作为肥料施用土壤后,由于木质纤维素之间顽固的化学键,存在鸡粪腐解速率慢、腐解不彻底等问题,这就需要寻求一种使鸡粪快速腐解的方法。

近年来,亚硫酸盐法(Sulfite pretreatment to overcome recalcitrance of lignocelluloses, SPORL 法)对木质纤维素类农业废弃物进行预处理的研究较多^[8-13],但多集中于农业废弃物的酶解产糖以及造纸行业^[14-18],而亚硫酸盐对鸡粪进行处理并对有机质含量影响的研究尚未见报道。亚硫酸盐在中性条件下,可以脱去原料中木质素的 α -碳原子取代基,形成正碳离子,且能与反应物中的亲核试剂反应,在 α -碳原子的正电中心位置通过酸催化亲核加成而形成 α -磺酸,从而使 α -碳原子被磺化,生成木质素磺酸盐;木质素磺酸盐在高温高压的条件下被腐殖化形成木质素腐殖酸盐,木质素腐殖酸盐中含有木质素腐殖酸、富里酸和少量低分子量有机组分;与天然腐殖质相比,两者虽有不同,但结构和组成较为相近,所以可将木质素腐殖酸认为是天然腐殖质的类似物^[19-20]。

响应面法(Response surface methodology, RSM)是利用合理的试验设计方法,根据多元回归分析方法,拟合因素与响应值之间的函数关系,通过对回归方程及响应面的分析来寻求最优的工艺参数^[21]。前期研究结果表明,鸡粪加入中性亚硫酸铵可明显提高其固体产物的有机质含量;本研究中,催化剂选用亚硫酸铵,以鸡粪固体产物的有机质含量作为评价指标,重点对亚硫酸铵用量、反应温度、最高温度保温时间、液料比四个单因素条件进行试验,确定各单因素的条件范围,在此基础上利用响应面法优化反应条件。本研究旨在通过 SPORL 法对鸡粪进行预处理并提高其产物有机质含量,探寻其在土壤培肥方面的可利用性,为 SPORL 法预处理在畜禽粪便以及农业废弃物肥料化生产利用中提供理论依据和数据支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

新鲜鸡粪取自吉林省辽源市辽河源镇养鸡场,将新鲜鸡粪与水按照料水比为 1:2 混合后使用螺旋积压脱水机进行脱水分离。分离后鸡粪的固体部分经自然风干后用于 SPORL 法处理。分离后鸡粪固体部分有机质含量为 280.9 g kg^{-1} 、纤维素含量 80.30 g kg^{-1} 、半纤维素 257.1 g kg^{-1} 、木质素 137.7 g kg^{-1} 。

1.2 单因素试验

1.2.1 亚硫酸铵用量的筛选 根据 SPORL 法的经典工艺流程^[8]以及预实验结果,以亚硫酸铵作为催化剂,亚硫酸铵用量分别为 0%、2%、5%、10%、15%、20%、25% (相对于原料干重, w/w, 下同),液料比 10:1 (v/w, 下同),反应温度 120°C ,达到设定温度后保温 60 min;将鸡粪置于高温高压反应釜内,加入催化剂,密闭反应釜,并开始加热;反应结束后,待反应釜降至常温,取出釜内原料,用 200 目尼龙网袋进行过滤分离,并洗至中性,液体产物收集后置于 4°C 冰箱中,用于后续分析,固体产物烘干后对其有机质含量进行测定分析,每个处理 3 次重复。

1.2.2 反应温度的筛选 反应最高温度分别为 120°C 、 130°C 、 140°C 、 150°C 、 160°C 、 170°C 和 180°C ,亚硫酸铵用量为 15%,液料比 10:1,达到设定温度后保温 60 min,其他条件及试验步骤同 1.2.1。

1.2.3 最高温度保温时间的筛选 达到设定温度后保温时间分别为 15 min、30 min、45 min、60 min、90 min 和 120 min,亚硫酸铵用量为 15%,液料比 10:1,反应温度 120°C ,其他条

件及试验步骤同 1.2.1。

1.2.4 液料比的筛选 液料比分别为 2:1、3:1、5:1、10:1、15:1，亚硫酸铵用量为 15%，反应温度 120℃，达到设定温度后保温时间为 60 min，其他条件及试验步骤同 1.2.1。

1.3 响应面试验设计

根据单因素试验结果，借助 Design-Expert 软件对响应面试验进行设计分析及条件优化，以亚硫酸铵用量、反应温度、最高温度保温时间、液料比作为 4 个自变量，分别记为 A、B、C、D，每个因素取 3 个水平，设计共 29 个试验点的响应面分析试验，以鸡粪固体产物有机质含量 (Y) 作为响应值，建立回归方程；并与响应面模型进行拟合，按照模型预测得到的参数进行鸡粪 SPORL 法预处理的验证试验，比较鸡粪固体产物有机质含量的预测值与实测值，验证模型的可靠性，以确定最后的优化结果。

1.4 分析方法与数据处理

产物的分析采用农业行业标准 NY525-2012^[22]中的测定方法；有机质含量的测定采用重铬酸钾容量法^[22]；纤维素、半纤维素、木质素含量的测定采用 NREL (National renewable energy laboratory, 美国国家可再生能源实验室) 法^[23]。实验数据利用 Design expert 8.05b 分析软件建立多元二次回归模型方程。

2 结果

2.1 各因素对鸡粪固体产物有机质含量的影响

亚硫酸铵用量对鸡粪固体产物有机质含量影响见图 1。从图中可以发现，亚硫酸铵用量在 0%~15%之间时，有机质的含量随着亚硫酸铵用量的升高而升高，亚硫酸铵用量达到 15%时，有机质含量达到 278.7 g kg⁻¹；而当亚硫酸铵用量大于 15%时，有机质含量呈下降趋势且趋势明显；亚硫酸铵用量对鸡粪有机质含量的影响较为显著，亚硫酸铵为反应体系提供大量的 SO₃²⁻和 HSO₃⁻，促进木质素的磺化和溶出，但过量的亚硫酸铵使木质素磺酸盐的溶出率增加，所以，过高的亚硫酸铵用量不益于提高鸡粪固体产物有机质含量。因此，由图 1 可以确定亚硫酸铵用量最优范围是 10%~20%。

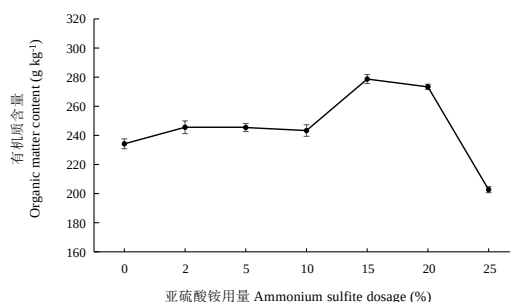


图 1 亚硫酸铵用量对鸡粪有机质含量的影响

Fig. 1 Effect of ammonium sulfite on organic matter content in chicken manure relative to dosage

反应温度对鸡粪有机质含量的影响见图 2。反应温度的变化使鸡粪中木质素的磺化和溶出呈现明显的阶段性，并且，适宜的温度可促进磺化后的木质素磺酸盐的腐殖化进程。由图 2 可知，温度升高至 130℃时，鸡粪有机质含量达到最高值 319.4 g kg⁻¹，这可能是由于温度低于 130℃时，木质素的磺化速率高于溶出速率；当温度高于 130℃时有机质含量降低的幅度也随之增加，当温度高于 150℃时，鸡粪有机质含量变化趋于稳定且含量较低，表明温度

过高加快了反应进程, 溶出速率加快, 最终使得有机质含量降低。由此, 在图 2 中可以确定反应温度的范围是 120℃~140℃。

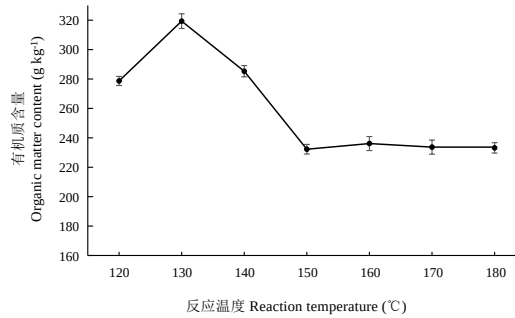


图 2 反应温度对鸡粪有机质含量的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on organic matter content in chicken manure

最高温度保温时间对鸡粪有机质含量的影响见图 3。最高温度的保温时间可以影响木质素磺酸盐的腐殖化进程和木质素磺酸盐的溶出程度, 由图 3 可知, 当最高温度保温时间在 15~45 min 时, 鸡粪有机质含量呈上升趋势, 在保温 45 min 时有机质含量达到最高值 302.6 g kg⁻¹; 当保温时间持续至 60 min 后鸡粪有机质含量呈下降趋势, 90 min 后有机质含量趋于平稳。图 3 中鸡粪固体产物有机质含量在较高范围的保温时间为 30~60 min。

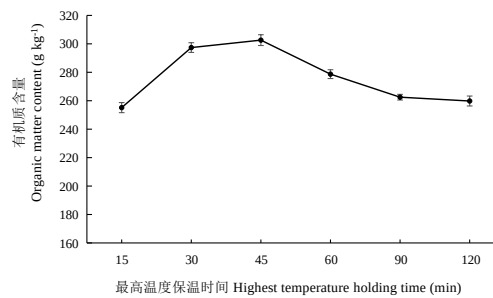


图 3 最高温度保温时间对鸡粪有机质含量的影响

Fig. 3 Effect of highest temperature holding time on organic matter content in chicken manure

液料比对鸡粪有机质含量的影响见图 4。由图可知, 当液料比在 3:1~10:1 之间时, 鸡粪固体产物有机质含量呈上升趋势, 在液料比为 10:1 时有机质含量达到最高值 278.7 g kg⁻¹; 当液料比升高至 15:1 后鸡粪有机质含量降低趋势明显。液料比过高不利于鸡粪固体产物有机质含量的增加。由图 4 可以确定液料比最适范围是 5:1~10:1。

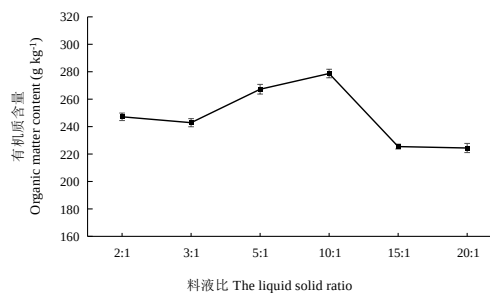


图 4 液料比对鸡粪有机质含量的影响

Fig. 4 Effects of liquid solid ratio on organic matter content in chicken manure

综上, 经过对单因素试验结果的分析, 可以确定亚硫酸铵含量在 10%~20%之间、反应温度在 120℃~140℃之间、保温时间在 30 min~60 min 之间、液料比在 5:1~10:1 时, 鸡粪固体产物有机质含量达到最高范围。

2.2 SPORL 法预处理工艺的优化

为进一步优化鸡粪 SPORL 法预处理提高固体产物有机质含量的处理工艺, 按照最佳单因素处理条件, 采用响应面分析法中的 Box-Behnken 试验设计原理进行响应面分析试验, 具体试验设计和结果见表 1。

通过对试验数据的多元二次回归拟合, 可以得到亚硫酸铵用量 (A , %)、反应温度 (B , °C)、最高温度保温时间 (C , min)、液料比 (D) 与鸡粪固体产物有机质含量 (Y) 的二次回归方程, 如下:

$$Y = 321.2 - 19.63 \times A + 4.43 \times B - 13.83 \times C - 6.67 \times D + 2.87 \times A \times B + 10.25 \times A \times C - 1.27 \times A \times D - 5.67 \times B \times C + 23.90 \times B \times D + 21.37 \times C \times D - 45.73 \times A^2 - 23.40 \times B^2 + 1.00 \times C^2 - 11.83 \times D^2$$

表 1 响应面试验设计和结果

Table 1 Results of response surface experiments

序号 Number	因素 Factors				Y 有机质含量 Organic matter content (g kg ⁻¹)
	A 亚硫酸铵用量 Ammonium sulfite dosage (%)	B 反应温度 Reaction temperature (°C)	C 最高温度保温时间 Highest temperature holding time (min)	D 液料比 Liquid solid ratio	
1	10	120	45	10:1	274.9
2	20	120	45	10:1	227.5
3	10	140	45	10:1	270.5
4	20	140	45	10:1	234.6
5	15	130	30	5:1	347.7
6	15	130	60	5:1	279.5
7	15	130	30	15:1	298.1
8	15	130	60	15:1	315.4
9	10	130	45	5:1	289.1
10	20	130	45	5:1	253.1
11	10	130	45	15:1	274.6
12	20	130	45	15:1	233.5
13	15	120	30	10:1	298.8
14	15	140	30	10:1	328.1
15	15	120	60	10:1	278.7
16	15	140	60	10:1	285.3
17	10	130	30	10:1	319.9
18	20	130	30	10:1	261.8
19	10	130	60	10:1	273.3
20	20	130	60	10:1	256.2
21	15	120	45	5:1	315.6
22	15	140	45	5:1	275.1

23	15	120	45	15:1	251.7
24	15	140	45	15:1	306.8
25	15	130	45	10:1	322.6
26	15	130	45	10:1	323.2
27	15	130	45	10:1	314.6
28	15	130	45	10:1	327.2
29	15	130	45	10:1	318.5

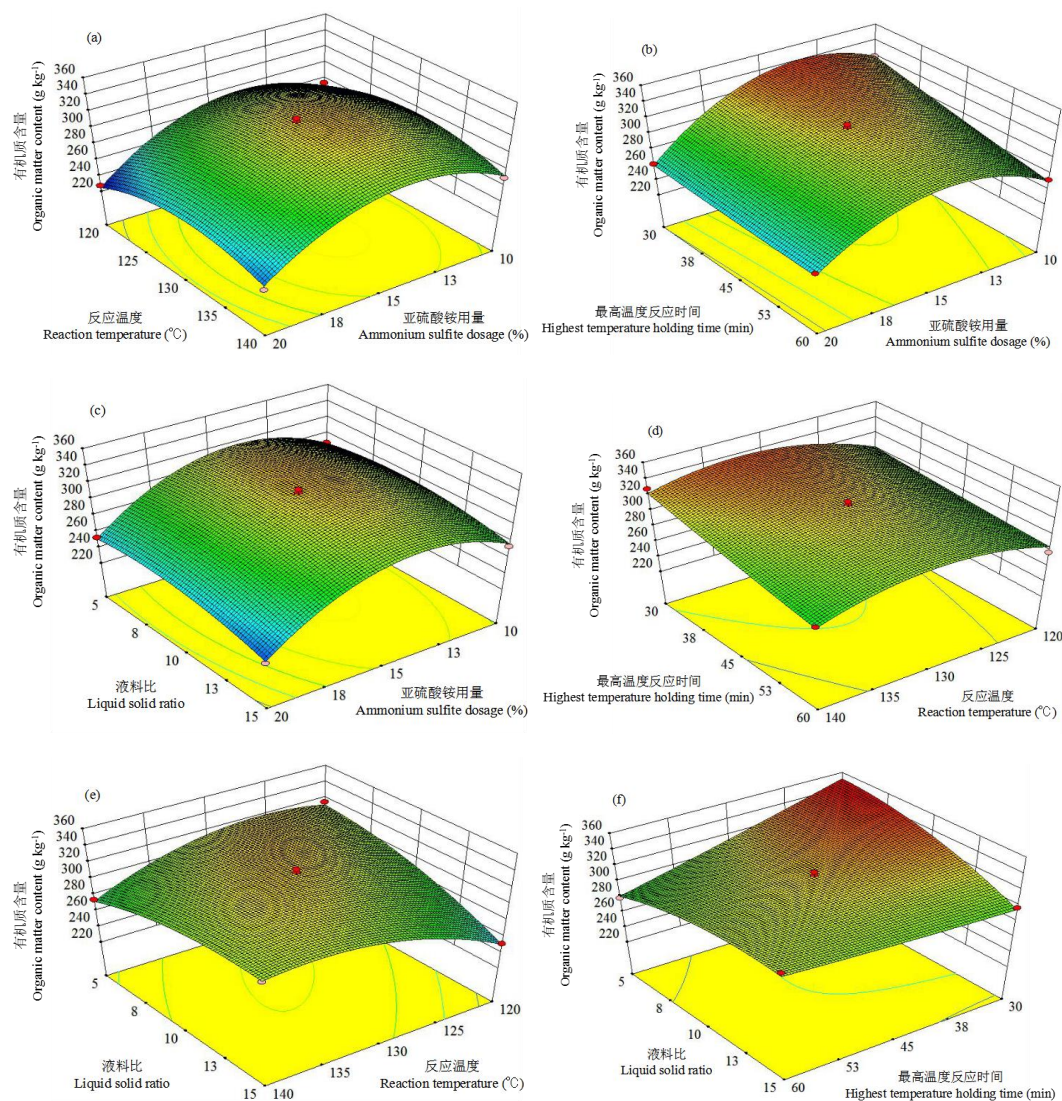
方差分析可以得到, 该模型的 p 值小于 0.000 1, 说明该模型和实际数值的拟合度高, 模型极其显著; 失拟项 ($p=0.498$ 1) 不显著, 说明该回归方程中各因素与响应值之间拟合效果较好。根据该回归方程系数显著性分析得到亚硫酸铵用量、反应温度、保温时间、液料比的 p 值均小于 0.05, 说明四个因素对鸡粪有机质含量的线性效应达到显著水平; 亚硫酸铵用量、反应温度及液料比的 p 值小于 0.000 1, 说明这三个因素二次项效应的影响达到极显著水平; 保温时间 ($p=0.62$) 二次项效应不显著, 而反应温度分别与保温时间和液料比的交互作用、亚硫酸铵用量与保温时间的交互作用、保温时间与液料比的交互作用影响显著。由相应的方差分析可知, 模型的决定系数 R^2 为 0.987 8, 调整决定系数 R^2_{adj} 为 0.975 6, $R^2 - R^2_{\text{adj}} < 0.2$, 说明试验误差较小, 预测值与实测值的可信度较高, 该模型可以用于对鸡粪固体产物有机质含量进行分析和预测。

2.3 各因素交互作用对鸡粪有机质含量的影响

响应面法的图形是对应的因素 A 、 B 、 C 、 D 与特定的响应值 Y 之间构成的三维空间图, 能够直观地反映各因素以及各因素之间的交互效应对响应值的影响。通过对数据的拟合分析可以得到亚硫酸铵用量、反应温度、最高温度保温时间、液料比对有机质含量的三维空间曲面图, 见图 5。

由图 5 (a)可知, 亚硫酸铵与反应温度的响应面较为平缓且等高线呈圆形, 这说明亚硫酸铵与反应温度的交互作用不显著。由图 5 (b)可知, 当反应温度为 130℃、液料比为 10:1、亚硫酸铵用量为 15%、保温时间为 45 min 时, 鸡粪固体产物的有机质含量达到最大值 322.6 g kg⁻¹, 且亚硫酸铵用量与时间的交互作用影响显著。由图 5 (c)可知, 当反应温度为 130℃、保温时间为 45 min 时, 相对于液料比的响应曲面, 亚硫酸铵用量的响应曲面较陡, 等高线变化幅度较大, 说明此时亚硫酸铵用量对有机质含量的影响较液料比更为显著, 且两者的交互作用影响不显著。图 5 (d)中, 当亚硫酸铵用量为 15%、液料比为 10:1 时, 随着保温时间的增加, 鸡粪固体产物有机质含量呈下降趋势, 而反应温度在 120℃~130℃区间内, 有机质含量呈上升趋势, 当反应温度高于 130℃后, 有机质呈下降趋势, 且反应温度与保温时间的交互作用影响较为显著。在图 5 (e)和图 5 (f)中, 反应温度与液料比、保温时间与液料比的交互作用影响极显著。图 5 (e)中当亚硫酸铵用量为 15%、保温时间为 45 min、反应温度为 130℃、液料比为 10:1 时, 有机质含量达到最大值为 322.6 g kg⁻¹, 保温时间变化方向的等高线密度大于反应温度的变化方向, 说明保温时间较温度对有机质含量的影响更为显著, 这与方差分析的结果一致。图 5 (f)中, 保温时间与液料比变化方向的三维曲面变化幅度均较大, 这说明保温时间与液料比对鸡粪固体产物有机质含量影响显著, 当亚硫酸铵用量为 15%、反应温度为 130℃、保温时间为 30 min、液料比为 5:1 时, 有机质含量为 347.7 g kg⁻¹, 达到最高值。图 5 中各三维曲线图均有一个顶点, 即为有机质含量的最大值, 由此可以在本次试

验设计的响应曲面中找到最优条件。



注: (a) 亚硫酸铵用量和反应温度的交互作用; (b) 亚硫酸铵和最高温度保温时间的交互作用; (c) 亚硫酸铵和液料比的交互作用; (d) 反应温度和最高温度保温时间的交互作用; (e) 反应温度和液料比的交互作用; (f) 最高温度保温时间和液料比的交互作用 Note: (a) Interaction of ammonium sulfite dosage and reaction temperature; (b) Interaction of ammonium sulfite dosage and highest temperature holding time; (c) Interaction of ammonium sulfite dosage and liquid solid ratio; (d) Interaction of reaction temperature and holding time; (e) Interaction of reaction temperature and liquid solid ratio; (f) Interaction liquid solid ratio and highest temperature holding time

图 5 各因素交互作用对鸡粪有机质含量影响的三维曲面图

Fig. 5 A 3-D surface diagram of effects of interactions between various factors on organic matter content in chicken manure

3 讨论

3.1 最优条件的预测及模型验证

通过响应面及回归模型的分析结果,在试验因素的水平范围之内,可以确定最优试验条件:亚硫酸铵用量 13.38%、反应温度 126.8℃、保温时间 30 min、液料比为 5:1,在此条件下鸡粪固体产物有机质含量的预测值达到 359.1 g kg⁻¹。考虑试验的实际条件以及操作的可行性,将优化条件进行改进,结果如下:亚硫酸铵用量取 13.4%、反应温度为 127℃、保温时间为 30 min、液料比为 5:1,并进行 3 组平行验证试验,验证试验结果为鸡粪固体产物有机质含量 365.8 g kg⁻¹,与预测值的偏差为 6.7 g kg⁻¹,实测值与预测值接近,说明该回归方程对鸡粪固体产物有机质含量的分析预测可靠准确。此外,预处理后鸡粪固体产物中纤维素、半纤维素和木质素的含量分别为 66.03 g kg⁻¹、107.2 g kg⁻¹、27.30 g kg⁻¹,与未经过预处理的鸡粪相比,纤维素、半纤维素与木质素含量均降低,说明在 SPORL 法预处理过程中,半纤维素水解溶出,导致半纤维素含量降低;木质素含量的降低是由于鸡粪固体产物中的木质素与亚硫酸铵发生磺化反应,生成木质素磺酸盐,木质素磺酸盐在高温高压环境中并于达到最高温度时持续一定的时间,逐渐被腐殖化形成天然腐殖质的类似物,而未被腐殖化的木质素磺酸盐有一定的亲水性,从而导致木质素含量变化。

3.2 SPORL 法各因素影响鸡粪有机质含量的机理

由于鸡粪的特殊形态,新鲜鸡粪经固液分离后,可以去除鸡粪中的砂粒等无机物;由于其固体部分富含木质纤维素等^[23],将其自然风干后,以亚硫酸铵为催化剂在高温高压反应釜内对鸡粪进行处理,生成木质素腐殖酸盐,可以提高鸡粪固体产物有机质含量,从而提高鸡粪增值化利用价值。在 SPORL 法预处理中起主导作用的活性基团是亲核性 SO₃²⁻和 HSO₃⁻,他们可使原料中木质素的 α-醚键断裂,在断裂过程中产生的亲电碳正离子成为亲核基团攻击的对象,随后形成木质素磺酸盐;同时,在高温高压条件下,能够进行木质素磺酸盐向腐殖质转化的过程,转化的结果即为木质素腐殖酸盐,相关研究表明,随着木质素腐殖酸盐熟化程度的提高,其越有可能成为土壤腐殖酸^[24-27]。

多数学者认为,SPORL 法预处理过程中木质素的磺化和溶出具有阶段性,预处理温度的变化使其阶段性表现明显,主要分为以下两个阶段:(1)当温度逐渐上升至 130℃时,鸡粪固体产物的有机质含量呈上升趋势,这可能是由于木质素的磺化反应迅速进行,此时的磺化速率高于溶出速率;另一方面可能是由于反应体系中有关离子(磺化剂和盐基)的大量浸透,逐步形成固态木质素磺酸盐,使有机质含量升高。(2)温度继续升高至 150℃时,有机质含量降低,当高于 150℃时,鸡粪有机质含量变化趋于稳定且含量较低,这可能是由于磺化反应继续进行,木质素磺酸盐的亲水性增强,加快木质素的溶出速率并高于磺化速率,验证试验中木质素含量的降低也间接说明了此观点。此外,过高的预处理温度可能会伴随着衍生物的生成,而在达到适宜温度并持续一定时间的同时,可以促进木质素磺酸盐的腐殖化进程,所以,适当的反应温度有助于提高鸡粪固体产物有机质含量。亚硫酸铵用量的增加使反应体系中亲核试剂 SO₃²⁻和 HSO₃⁻浓度增大,促进木质素磺化反应的进行,从而增加固体产物中有机质含量;过高的亚硫酸铵用量可以增大木质素磺酸盐的溶出效率,使固体产物有机质含量降低。而最高温度保温时间过长、过低的液料比使木质素磺酸盐的溶出程度增大,影响木质素磺酸盐的腐殖化程度,同时也会使能耗增多、增加成本,造成资源浪费。值得注意的是,在发生磺化反应的同时也会发生缩合反应,磺化和缩合反应均发生在同一结构单元的 α-碳原子上,因此,产生缩合反应的同时不能继续发生磺化反应,所以在预处理过程中严格控制反应条件,有利于磺化反应的进行,并减少缩合反应的发生^[27-29],反应条件的筛选与优化对于整个预处理过程以及提高产物的有机质含量有着至关重要的作用。本研究下一步

应对 SPORL 法预处理后鸡粪固体产物的组成和结构做深入分析, 进而明确阐述 SPORL 法对鸡粪预处理的机理, 并将鸡粪固体产物施用于土壤, 探寻其对土壤肥力的影响。

4 结 论

亚硫酸铵处理鸡粪后的固体产物有机质含量较高。基于单因素试验结果, 通过响应面法对试验进行设计, 利用 Design-Expert 软件对多元回归方程进行拟合方差分析, 结果表明回归模型显著, 拟合效果较好, 回归方程可以准确有效地预测 SPORL 法预处理鸡粪固体产物有机质含量, 并在各因素范围内找到最优条件。其最佳条件为亚硫酸铵用量取 13.4%、反应温度为 127℃、最高温度保温时间为 30 min、液料比为 5:1, 其有机质含量的预测值是 359.1 g kg⁻¹; 验证试验结果为 365.8 g kg⁻¹, 实测值与预测值接近。SPORL 法对鸡粪预处理的机理需进一步验证。

参 考 文 献

- [1] 彭靖. 对我国农业废弃物资源化利用的思考. 生态环境学报, 2009, 18(2): 794-798
Peng J. Review and discussion on utilization of agricultural waste resources in China (In Chinese). Ecology & Environmental Sciences, 2009, 18(2): 794-798
- [2] Meng N, Leung D Y C, Leung M K H, et al. An overview of hydrogen production from biomass. Fuel Processing Technology, 2006, 87(5): 461-472
- [3] Thygesen O, Johnsen T. Manure-based energy generation and fertiliser production: Determination of calorific value and ash characteristics. Biosystems Engineering, 2012, 113(2): 166-172
- [4] Lynch D, Henihan A M, Kwapinski W, et al. Ash agglomeration and deposition during combustion of poultry litter in a bubbling fluidized-bed combustor. Energy & Fuels, 2013, 27(8): 4684-4694
- [5] 尚斌. 畜禽粪便热解特性试验研究. 北京: 中国农业科学院, 2007
Shang B. Study on pyrolysis characteristics of animal manure (In Chinese). Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2007
- [6] 尚斌, 董红敏, 朱志平, 等. 畜禽粪便热解气体的红外光谱分析. 农业工程学报, 2010, 26(4): 259-263
Shang B, Dong H M, Zhu Z P, et al. Fourier transform infrared spectrum analysis of gas product from animal manure pyrolysis (In Chinese). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2010, 26(4): 259-263
- [7] 涂德浴, 董红敏, 丁为民, 等. 畜禽粪便热化学转换特性和可行性分析研究. 中国农业科技导报, 2007, 9(1): 59-63
Tu D Y, Dong H M, Ding W M, et al. The characteristic and feasible analysis of animal manure utilization by thermo-chemical conversion technology (In Chinese). Review of China Agricultural Science & Technology, 2007, 9(1): 59-63
- [8] Wang G S, Pan X J, Zhu J Y, et al. Sulfite pretreatment to overcome recalcitrance of lignocellulose (SPORL) for robust enzymatic saccharification of hardwoods. Biotechnology Progress, 2009, 25(4): 1086-1093
- [9] Zhu J Y, Pan X J, Wang G S, et al. Sulfite pretreatment (SPORL) for robust enzymatic saccharification of spruce and red pine. Bioresource Technology, 2009, 100(8): 2411-2418
- [10] Tian S, Zhu W, Gleisner R, et al. Comparisons of SPORL and dilute acid pretreatments for sugar and ethanol productions from aspen. Biotechnology Progress, 2011, 27(2): 419-427
- [11] 刘云云, 王高升, 普春刚, 等. 亚硫酸氢盐预处理对玉米秸秆酶水解的影响. 林产化学与工业, 2010,

- 30(4): 73-77
- Liu Y Y, Wang G S, Pu C G, et al. Effect of bisulfite pretreatment on enzymatic hydrolysis of corn stalk (In Chinese). *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2010, 30(4): 73-77
- [12] 齐临冬, 王高升, 于孟辉, 等. 亚硫酸盐预处理对棉秆酶水解的影响. *农业工程学报*, 2011, 27(9): 276-281
- Qi L D, Wang G S, Yu M H, et al. Effect of sulfite pretreatment on enzymatic hydrolysis of cotton stalk (In Chinese). *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2011, 27(9): 276-281
- [13] 刘志佳, 董益帆, 兰天晴. 亚硫酸盐预处理对蔗渣酶解效率的影响. *林产化学与工业*, 2016, 36(5): 89-94
- Liu Z J, Dong Y F, Lan T Q. Effect of sulfite pretreatment on hydrolysis efficiency of sugarcane bagasse (In Chinese). *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2016, 36(5): 89-94
- [14] 王琰, 朱杨苏, 勇强, 等. 酶水解 pH 值对酸性亚硫酸氨盐预处理杨木糖化效率的影响. *纤维素科学与技术*, 2015, 23(3): 15-21
- Wang Y, Zhu Y S, Yong Q, et al. Effects of pH on the enzymatic saccharification of acid sodium bisulfite pretreated poplar (In Chinese). *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2015, 23(3): 15-21
- [15] Lan T Q, Lou H, Zhu J Y. Enzymatic saccharification of lignocelluloses should be conducted at elevated pH 5.2-6.2. *BioEnergy Research*, 2013, 6(2): 476-485
- [16] Shuai L, Yang Q, Zhu J Y, et al. Comparative study of SPORL and dilute-acid pretreatments of spruce for cellulosic ethanol production. *Bioresource Technology*, 2010, 101(9): 3106-3114
- [17] Zhou H F, Zhu J Y, Gleisner R, et al. Pilot-scale demonstration of SPORL for bioconversion of lodgepole pine to bioethanol and liginosulfonate. *Holzforchung*, 2016, 70(1): 21-30
- [18] 杨甲一, 王高升, 许杰. 亚硫酸盐预处理对麦草组分分离和糖化的影响. *中华纸业*, 2010, 31(14): 15-20
- Yang J Y, Wang G S, Xu J. Effects of sulfite pretreatment on the components separation and saccharification of wheat straw (In Chinese). *China Pulp & Paper Industry*, 2010, 31(14): 15-20
- [19] Novák F, Šestáberov M, Hrabal R. Structural features of lignohumic acids. *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1093: 179-185
- [20] 王德汉, 彭俊杰, 林辉东, 等. 木质素磺酸盐对尿素氮转化与蔬菜硝酸盐积累的影响. *环境科学*, 2003, 24(5): 141-145
- Wang D H, Peng J J, Lin H D, et al. Effect of liginosulfonates on controlling of urea nitrogen transformation and nitrate accumulation in vegetable (In Chinese). *Environmental Science*, 2003, 24(5): 141-145
- [21] 任天宝, 马孝琴, 徐桂转, 等. 响应面法优化玉米秸秆蒸汽爆破预处理条件. *农业工程学报*, 2011, 27(9): 282-286
- Ren T B, Ma X Q, Xu G Z, et al. Optimizing steam explosion pretreatment conditions of corn stalk by response surface methodology (In Chinese). *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2011, 27(9): 282-286
- [22] 中华人民共和国农业部. NY525-2012 中华人民共和国农业行业标准: 有机肥料. 北京: 中国农业出版社, 2012: 1-9
- The Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. NY525-2012 People's Republic of China agricultural industry standard: Organic fertilizer (In Chinese). Beijing: China Agriculture Press, 2012: 1-9
- [23] 张红漫, 郑荣平, 陈敬文, 等. NREL 法测定木质纤维素原料组分的含量. *分析试验室*, 2010, 29(11): 15-18
- Zhang H M, Zheng R P, Chen J W, et al. Investigation on the determination of liginocellulosics components by NREL method (In Chinese). *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2010, 29(11): 15-18
- [24] 詹怀宇. 制浆原理与工程. 北京: 中国轻工业出版社, 2009: 54-59

- Zhan H Y. Pulping principle and engineering (In Chinese). Beijing: China Light Industry Press, 2009: 54-59
- [25] Gladkov O A, Poloskin R B, Polyakov Y J, et al. Method for producing humic acid salts. US: US7198805, 2007
- [26] Covalada S, Gallardo J F, Garcia-Oliva F, et al. From molecular understanding to innovative applications of humic substances. International Meeting of the International Humic Substances Society: Sep 14, 2008, Moscow, Russia, 2008
- [27] 李计彪, 武书彬, 徐绍华. 木质素磺酸盐的化学结构与热解特性. 林产化学与工业, 2014, 34(2): 23-28
- Li J B, Wu S B, Xu S H. Chemical structure and thermochemical property of lignin sulfonate (In Chinese). Chemistry and Industry of Forest Products, 2014, 34(2): 23-28
- [28] 邱卫华, 陈洪章. 木质素的结构、功能及高值化利用. 纤维素科学与技术, 2006, 14(1): 52-59
- Qiu W H, Chen H Z. Structure, function and higher value application of lignin (In Chinese). Journal of Cellulose Science & Technology, 2006, 14(1): 52-59
- [29] 余家鸾. 化学浆几种蒸煮方法的特点及机理. 造纸科学与技术, 1999(5): 24-29
- Yu J L. Characteristics and mechanisms of several pulping processes of chemical pulp (In Chinese). Paper Science & Technology, 1999(5): 24-29

Effect of Pretreatment of Chicken Manure with SPORL Method on Organic Matter Content Therein and Screening of Optimal Conditions

YAO Yanying WU Jinggui[†] LI Jianming FAN Wei HE Ruicheng WANG Duchao
WANG Caiyun SUN Ling

(College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract 【Objective】Thanks to its peculiar shape, fresh chicken droppings or manure, after solid-liquid separation, can be processed easily to remove sands and other inorganic substances therein. The solid part of the manure contains a large volume of lignocellulose. After being air-dried naturally, the solid part was treated with the SPORL (Sulfite pretreatment to overcome recalcitrance of lignocelluloses) method to explore feasibility of recycling the part as fertilizer. 【Method】Ammonium sulfite was used as catalyst, of which single factor tests were carried out to assess effects of four main influencing factors, namely, dosage of ammonium sulfite, temperature, temperature holding time and liquid/solid ratio. The tests show that the solid part, 5:1~15:1 in solid/liquid ratio, pretreated with 10%~20% of ammonium sulfite (relative to dry weight of the solid, w/w) at 120~140°C for 30~60 min was high in organic matter content. Based on results of the single factor tests, conditions for the pretreatment were redesigned and optimized with the response surface methodology and content of organic matter in the solid as response indicators. The Design-Expert software was used to analyze variance of the multiple regression equation. 【Result】The following findings were obtained. 1) When the ammonium sulfite dosage varied between 0% and 15%, the content of organic matter increased with rising ammonium sulfite dosage, but when it above 15%, the content decreased significantly. 2) When pretreated at 130°C, the solid part was the highest in organic matter content, reaching up to 319.4 g kg⁻¹, but the content turned downward gradually when the temperature continued to rise. 3) With the temperature holding time and the liquid-solid ratio increasing, the content of organic matter in the solid

part decreased gradually. To sum up the content of organic matter was high in the solid part, 5:1~15:1 in solid/liquid ratio, pretreated with ammonium sulfite 10%~20% in dosage at 130~150°C for 30~60 min. And it is predicted that the content may reach as high as 359.1 g kg⁻¹ in the solid part of chicken manure, 5:1 in solid/liquid ratio, pretreated with ammonium sulfite 13.4% in dosage at 127°C, for 30 min. In validation tests the content was 365.8 g kg⁻¹ on average, 6.7 g kg⁻¹ less than the predicted, which indicates that the regression equation is reliable and accurate for use to analyze and predict organic matter contents in the solid part of chicken manure.【Conclusion】In a word, in chicken manure treated with ammonium sulfite as catalyst in a reactor under high temperature and high pressure, lignosulfonates is formed and then turned into humic acid which contains mixture of lignohumic acids, fulvic acids, and a smaller proportion of low-molecular organic compounds. This method can be used to improve chicken droppings into organic manure with high organic matter content, and increase the value of value-added utilization of waste. So this method may have a good prospect of application to the industry of turning chicken droppings into organic manure.

Key words SPORL method; Chicken manure; Content of organic matter; Response surface methodology; Fertilizer

(责任编辑: 陈荣府)