

夏湘勤,席北斗,黄彩红,等. 畜禽粪便堆肥臭气控制研究进展[J]. 环境工程技术学报,2019,9(6):649-657.

XIA X Q, XI B D, HUANG C H, et al. Review on odor control of livestock and poultry manure composting[J]. Journal of Environmental Engineering Technology,2019,9(6):649-657.

## 畜禽粪便堆肥臭气控制研究进展

夏湘勤<sup>1,2</sup>,席北斗<sup>1,2,3</sup>,黄彩红<sup>1\*</sup>,唐朱睿<sup>1,2</sup>,袁文超<sup>1</sup>

1. 中国环境科学研究院,北京 100012
2. 桂林理工大学环境科学与工程学院,广西 桂林 541006
3. 兰州交通大学环境与市政工程学院,甘肃 兰州 730070

**摘要** 畜禽粪便堆肥过程中,恶臭气体产生量较高且成分复杂,对堆肥过程中臭气产生机理与控制的研究日趋重要。阐述了畜禽粪便堆肥过程中主要恶臭组分的产生及危害,堆肥臭气影响因素及其优化控制条件;探讨了堆肥微环境中关键微生物响应机制,主要产臭与除臭微生物及其对臭气的降解作用;总结了原位与异位生物控制技术的主要技术种类、研究进展、应用情况及效果等,提出功能微生物群落结构及其微环境保障对堆肥臭气控制具有重要的影响。

**关键词** 堆肥;畜禽粪便;臭气控制;生物除臭

中图分类号:X713 文章编号:1674-991X(2019)06-0649-09 doi:10.12153/j.issn.1674-991X.2019.05.142

### Review on odor control of livestock and poultry manure composting

XIA Xiangqin<sup>1,2</sup>, XI Beidou<sup>1,2,3</sup>, HUANG Caihong<sup>1</sup>, TANG Zhurui<sup>1,2</sup>, YUAN Wenchao<sup>1</sup>

1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China
2. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China
3. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China

**Abstract** In the process of livestock and poultry manure composting, the generation of fetor gas is high and the composition is complex. It is increasingly imperative to study the mechanism and control approaches of odor in the composting process. The generation and harm of the main odor components in the process of livestock and poultry manure composting, the influence factors of composting odor and the optimized control conditions were described. The response mechanism of key microorganisms in compost microenvironment, main odoriferous and deodorizing microorganisms and their degradation of odors were discussed. The main types, research progress, application and effects of both in situ and ectopic biological control technologies were summarized. It was suggested that the structure of functional microorganism communities and their microenvironment guarantee should have important influence on composting odor control, which could provide scientific basis and reference for the optimization of biological deodorization technology of compost.

**Key words** composting; livestock and poultry manure; odors control; biological deodorization

堆肥作为一种腐殖化技术,可以将不同来源的有机固体废物转化成为稳定的化合物,是固体废物资源化、减量化及无害化的有效处理技术,广泛应用于畜禽粪便的处理处置过程<sup>[1]</sup>。堆肥产品施入农

田可补充土壤有机质,改善土壤质量,进而恢复土壤肥力。堆肥可以有效提高城市生活垃圾(MSW)中的有机组分含量,目前许多工业化国家开始将城市生活垃圾进行农业堆肥。我国自1992年推行“肥沃

收稿日期:2019-01-27

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(51508540);科研院所基金资助项目(6001009002)

作者简介:夏湘勤(1994—),女,硕士研究生,研究方向为新型污染物生物转化,vanila\_xia@126.com

\* 责任作者:黄彩红(1976—),女,副研究员,博士,主要从事固废资源化与新兴污染物调控研究,huangch@craes.org.cn

土壤工程”以来,已将大量有机肥施用于土地,同期美国也有 900 万  $\text{hm}^2$  的土地施用了有机肥<sup>[2]</sup>。研究表明,畜禽粪便肥料化的堆肥过程中,会产生大量恶臭气体,主要包括含氮化合物(如  $\text{NH}_3$ 、 $\text{NO}_x$ 、甲胺、二甲胺和三甲胺等),含硫化合物(包括  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{SO}_2$  等无机化合物,甲硫醇、乙硫醇、二甲基硫醚和二甲基二硫等有机硫化合物)以及由碳、氢、氧组成的化合物(如芳香烃、脂肪酸、氯化烃、脂肪醛、萜类和酮等)<sup>[3-5]</sup>。堆肥过程产生的气体如  $\text{NH}_3$ 、挥发性含硫化合物(VSCs)和其他挥发性有机污染物(VOCs)不仅会造成恶臭,也会降低使用有机肥农田的环境质量<sup>[6]</sup>。这类恶臭气体给有机肥使用量大的国家带来了许多环境问题,其中对人口密度高的国家影响尤为严重<sup>[7]</sup>。我国人口众多,有机肥的需求量和使用量极大,堆肥带来的恶臭污染问题亟需治理。为有效控制畜禽粪便堆肥过程中恶臭污染问题,科研人员开始关注畜禽粪便堆肥中主要臭气物质的产生情况,深入探讨了堆肥中关键功能菌群的演替规律,发现细菌群落演替会受到堆肥基质的碳氮比(C/N)、pH 和盐度等物理化学参数的影响<sup>[8]</sup>,提出通过调整相关参数优化堆肥基质条件,可实现对堆肥中恶臭气体的高效去除。然而,由于堆肥产生的臭气成分复杂,难以实现同步削减,且畜禽粪便种类不同所产生的臭气成分也会不同。因此,现阶段畜禽粪便堆肥过程中臭气控制任务仍很艰巨。近年来我国畜禽养殖规模不断扩大,但由于管理制度不完善,加上缺少完整的治污系统,造成畜禽养殖污染治理推进缓慢。养殖场粪便露天堆放引发的臭气污染不仅使周边环境恶化,而且严重危害当地居民健康,引发政府及民众的高度关注。笔者介绍了畜禽粪便堆肥产生的臭气种类、臭气产生及调控机制,总结了当前国内外臭气末端控制的主流技术,以期为进一步研发堆肥过程臭气控制技术提供参考。

## 1 臭气的产生与危害

畜禽粪便堆肥产生的恶臭气体是大量土著微生物相互作用的结果,这些土著微生物对畜禽粪便进行分解,包含一系列生化过程,其中蛋白质、氨基酸脱羧和脱氨作用是产生恶臭物质的重要途径,易产生  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等恶臭气体。粪便堆肥生物降解过程中形成中间产物,产生大量  $\text{NH}_3$ 、VSCs、VOCs 等恶臭物质,在一定程度上富集了重金属、多氯联苯、多氯二苯、二噁英等污染物,该类气味物质具有强烈的

刺激性和毒性。而畜禽尿的混入量、水分、温度、通气量、pH 以及堆放时间等差异均会对恶臭物质的成分和数量产生较大影响<sup>[2]</sup>。

### 1.1 主要臭气组分的来源与危害

畜禽粪便中含有大量未被机体消化的蛋白质、氨基酸、微生物氮等营养物,这些物质在产气菌的作用下很快被分解为  $\text{NH}_3$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、二甲胺、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、硫醇、挥发性有机酸以及酚类化合物等<sup>[9]</sup>。这些气体产物中  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  会引起温室效应,而  $\text{NH}_3$ 、VSCs 和 VOCs 等物质散发至空气中则会引起周围强烈的刺激性,损害吸入群体的人身健康,是堆肥中需首要控制的恶臭气体。

堆肥产生的  $\text{NH}_3$  主要来源于尿液、尿酸和含氮化合物如蛋白质和氨基酸的分解。100 只鸡每年的总氮排泄量为 81.3 ~ 128.9 kg,其中超过 10% 的氮直接以  $\text{NH}_3$  的形式排放,15% ~ 25% 的氮在粪肥储存期间通过微生物氧化分解为  $\text{NH}_3$  后排入空气中<sup>[10]</sup>。研究发现,初始堆肥原料中 16% ~ 74% 的氮会在堆肥过程中被分解转化而消失,其中 9.6% ~ 46.0% 以  $\text{NH}_3$  的形式进入空气<sup>[11-12]</sup>。畜禽粪便堆肥过程中产生的  $\text{NH}_3$  进入体内会刺激黏膜和呼吸道,对健康产生不利影响<sup>[13]</sup>。此外,由于  $\text{NH}_3$  高度溶于水,可能会导致附近水体的富营养化,也会影响附近植物的生长<sup>[14]</sup>。

堆肥产生的 VSCs 包括  $\text{H}_2\text{S}$ 、甲硫醇、二甲基硫醚、二甲基二硫醚、二甲基三硫化物和二硫化碳等,其中产量最大的是  $\text{H}_2\text{S}$ ,占释放 VSCs 总量的 39.0% ~ 43.0%<sup>[15-16]</sup>。 $\text{H}_2\text{S}$  具腐烂的鸡蛋气味,具有高臭气指数( $1.7 \times 10^7$ )、低嗅阈值( $0.0007 \text{ mg/m}^3$ )。臭气中  $\text{H}_2\text{S}$  主要来源于蛋白质,首先由蛋白质分解产生各种含硫氨基酸,经腐败微生物分解,胱氨酸直接生成  $\text{H}_2\text{S}$ ,蛋氨酸则先生成了甲硫醇、二甲硫、乙硫醇等含硫化合物,最终完全分解为  $\text{H}_2\text{S}$ 。 $\text{H}_2\text{S}$  为超剧毒物质,对呼吸道和眼睛的刺激较大,浓度达 1 mg/L 或更高时,会对周边生物的健康造成危害。含硫化合物是细菌通过还原硫酸盐和代谢含硫氨基酸 2 个过程产生的,还原过程是硫酸盐在还原菌作用下形成的硫用于细胞生物合成;代谢过程则是利用硫酸盐作为终端电子受体,通过厌氧微生物降解含硫氨基酸产生大量的硫化物<sup>[17-18]</sup>。尽管堆肥产生的 VSCs 浓度低于  $\text{NH}_3$ ,但其对臭味的影响很大,因为其气味阈值非常低(甲硫醇为  $0.00209 \text{ mg/m}^3$ ,二乙基二硫醚为  $0.00219 \text{ mg/m}^3$ )<sup>[19-20]</sup>,在低浓度时就会引起嗅觉系统的不愉快,高浓度时则

会对呼吸系统产生负面影响。因此,VSCs一直作为堆肥中需首要关注和控制的恶臭气体被深入研究。

堆肥产生的 VOCs 主要包括芳香族、脂肪族、氯代烃、脂肪酸、醛、萜烯和酮类等,其中挥发性脂肪酸(VFA)是大部分有机废物被微生物分解后的主要产物,有研究认为 VFA 是衡量粪便臭气程度的有效指标<sup>[14]</sup>。VFA 是指短链的有机脂肪酸,主要包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸及其同分异构体。VFA 的碳数越多其气味检测阈值越低,对人体更具刺激性。猪粪堆肥产生的 VOCs 臭气物质以挥发性低级脂肪酸类为主,牛粪堆肥产生的臭气物质则以低级脂肪酸为主,但牛粪堆肥产生的臭气成分种类少、含量低<sup>[21]</sup>。VFA 作为堆肥气体 VOCs 中较为稳定的臭气成分,具有强挥发性和低气味阈值,容易引起气味滋扰。因此,在畜禽粪便脱臭技术中,关于 VOCs 气体高效去除技术的研究极其重要。

### 1.2 堆肥臭气影响因素及其优化控制

为实现堆肥中臭气物质的过程控制,除了研究堆肥中微生物菌群演替关系外,还需关注堆肥条件中各环境因素对臭气控制的影响。研究表明,在堆肥中掺入高效发酵微生物如有效微生物菌群(EM)或化学调理剂,调节粪便中的 C/N,控制优化堆肥过程中的 pH、温度、氧气和含水率,可有效缩短堆肥时间,控制臭气产生,减少恶臭气体的挥发<sup>[22-23]</sup>。

在堆肥过程中,优化堆肥 pH 可有效减少臭气产生。研究表明,当粪便 pH 升至 8~11 时,气味会有不同程度地降低,pH 升高抑制了畜禽粪便堆肥中产臭细菌的生长,并且高 pH 时,主要形成可沉淀的无机盐,而非具有臭味的 VFA,减少了恶臭的产生。但调节酸碱度的难度在于,处理后的堆肥物料会释放出大量的 NH<sub>3</sub>(碱性条件)或 H<sub>2</sub>S(酸性条件)。故堆肥前,需调节物料的 pH 至最优条件,避免后期大量产生 NH<sub>3</sub> 等臭气物质<sup>[24]</sup>。

堆肥存在不同的温度变化阶段,高温期是物料堆肥腐熟化的关键期,也是恶臭气体 NH<sub>3</sub>、VSCs 和其他 VOCs 的主要产生阶段。堆肥中 NH<sub>3</sub> 的释放主要在升温期和高温期,降温期产生的 NH<sub>3</sub> 较少,这是由于高温条件下氮化物更容易被分解产生 NH<sub>3</sub><sup>[25]</sup>。研究发现,在畜禽粪便堆肥中,沸石粉和珍珠岩膨润土作为调理剂可有效吸附 NH<sub>3</sub>,从而减少氮素的挥发<sup>[26-27]</sup>。

通气量也是影响畜禽粪便堆肥中恶臭气体产生的重要因素。在厌氧或缺氧条件下,生物固体(包括畜禽粪便)被微生物降解产生气味,气味前体物

主要是蛋白质和碳水化合物<sup>[18,28]</sup>。以低孔隙度为特点的废物堆积有利于形成局部厌氧区<sup>[29]</sup>。一般认为,含硫有机物是 VSCs 中最重要致臭因子,其来源于含硫氨基酸的厌氧降解,其中厌氧条件是形成硫化物的主控因素<sup>[30]</sup>。畜禽粪便相较于城市有机固废等堆肥物料,其孔隙度较低,在堆肥中易形成产生恶臭的局部厌氧环境。由于秸秆类物质富含碳,密度和水分含量低,且具有膨胀特性,为堆体中微生物生长提供了含氧充足的环境,适宜用作堆肥添加物料<sup>[31]</sup>,以秸秆为辅助物料与畜禽粪便共同进行堆肥处理,能有效提高堆肥效果,并抑制 VSCs 的产生。

堆肥中 H<sub>2</sub>S 的去除主要包括吸附和微生物降解 2 个方面<sup>[32]</sup>,即一部分 H<sub>2</sub>S 可溶于水或被堆体物料所吸附,另一部分在微生物作用下转化为硫酸盐或其他有机硫化物。一定条件下,堆料对 H<sub>2</sub>S 的吸附容量会随 pH 升高和含水量的增加而增加<sup>[33]</sup>。一般认为,pH 为 7 左右、含水率为 50%~60% 是较优的堆肥试验条件,该条件下堆肥中物料对 H<sub>2</sub>S 的吸附能力没有显著影响<sup>[33-34]</sup>。

虽然关键环境因素的调节对堆肥臭气有一定的控制效果,某一条件的改变对少数臭气组分有较好的控制,但堆肥作为一个复杂且联系紧密的系统,在考虑调节关键影响因素的同时还需考量该技术对臭气的整体控制情况,通过科学调控关键因素,得到控制臭气的最佳堆肥条件。

## 2 产臭与除臭微生物的降解作用

堆肥中,除了环境条件(如温度、pH、通气量等)对臭气的产生及去除率有极大影响外,起关键作用的产臭及除臭微生物的群落结构和丰度变化对畜禽废物堆肥微环境的调控也尤为重要。产臭微生物是指堆肥的生物降解过程中,使大分子化合物降解产生 NH<sub>3</sub>、VSCs 和其他 VOCs 的一类微生物;除臭微生物及一些分泌酶可通过改变代谢降解过程,减少 NH<sub>3</sub>、VSCs 等恶臭气体的产生。近年来,有研究开始关注不同种属细菌对产生臭气物质的作用,确定每个物种产生臭气成分的能力,筛选出对产臭细菌有较强抑菌活性的优势菌株,并通过加大高效复合降解菌剂的研制与应用,实现从源头削减堆肥臭气。

### 2.1 产臭微生物

畜禽粪便的堆肥处理是通过微生物群落高效分解多糖、蛋白质及脂肪类物质,不断腐解有机质来实现的。粪便堆肥中细菌属的鉴定对于揭示微生物菌

群演替关系很重要,表 1 总结了畜禽粪便堆肥中产生的主要臭气物质以及与这些物质相关的微生物菌属,并分析了不同细菌的代谢类型。由表 1 可知,细菌类微生物对臭气物质产生过程起主导作用,不同细菌种属及其群落数量的变化会产生不同类型的臭

气物质。如梭菌是一类降解氨基酸的主要菌属,它通过氧化一种氨基酸和利用其他种类的氨基酸作为电子受体产生能源<sup>[21]</sup>,梭菌在厌氧分解蛋白质的过程中会产生  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、脂肪酸和胺,并由该属的不同物种产生挥发性脂肪酸<sup>[21,35]</sup>。

表 1 堆肥中产生的主要臭气物质及相关微生物菌属<sup>[35-39]</sup>

Table 1 Main odorous compounds and the indigenous bacterial genera in manure and composting

细菌名称	拉丁名	代谢类型	臭气物质
链球菌	<i>Streptococcus</i>	兼性厌氧化能异养型	甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、 $\text{NH}_3$ 和挥发性胺
消化链球菌	<i>Peptostreptococcus</i>	厌氧化能异养型	甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、己酸、异戊酸、氨和挥发性胺,以及异己酸
真细菌	<i>Eubacterium</i>	专性厌氧化能异养型	甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、己酸、异戊酸、异己酸、吡啶和酚类
乳酸菌	<i>Lactobacilli</i>	兼性厌氧化能异养型	甲酸、乙酸、丙酸和丁酸
埃希氏菌	<i>Escherichia</i>	兼性厌氧化能异养型	甲酸、乙酸、丙酸和丁酸
梭菌	<i>Clostridium</i>	厌氧化能自养型	甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、己酸、异戊酸、异己酸、吡啶和酚类
丙酸杆菌	<i>Propionibacterium</i>	兼性厌氧化能异养型	甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、己酸、异戊酸、异己酸、吡啶和酚类
拟杆菌	<i>Bacteroides</i>	专性厌氧化能异养型	甲酸、乙酸、丙酸和丁酸、异丁酸、戊酸、己酸、异戊酸、异己酸、 $\text{NH}_3$ 和挥发性胺
巨型球菌	<i>Megasphaera</i>	厌氧化能异养型	甲酸、乙酸、丙酸和丁酸、异丁酸、戊酸、己酸、异戊酸、异己酸、挥发性含硫化合物

畜禽粪便生物降解过程中,单一菌种并不只对一种臭气组分的产生起作用,堆肥微环境中与产生主要臭气组分相关的菌群种类繁多,因此明确堆肥过程中主要气味化合物及其产臭微生物是堆肥臭气控制的关键,也是当前研究中需要突破的难点。

## 2.2 除臭微生物

畜禽粪便堆肥中添加优势除臭微生物可对产臭细菌进行生物控制,从而实现对臭气的脱除。除臭微生物菌剂对臭气组分的去除过程包含蛋白质、氨基酸降解和能量代谢等一系列分解转化途径。近年来,生物处理系统与高效复合微生物菌种组合使用的生物除臭技术得到了广泛的研究,其中关于优势除臭菌种的筛选及堆肥过程中多类菌属的群落多样性及丰度变化成为研究的主要方向。Asano 等<sup>[40]</sup>研制了一种酸性堆肥体系处理牛粪,可有效控制  $\text{NH}_3$  的排放,即牛粪在 pH 为 5.2 ~ 5.8 的酸性处理过程中, $\text{NH}_3$  排放低于可检测水平 ( $< 5 \times 10^{-6}$ );通过变性梯度凝胶电泳(DGGE)和克隆文库的构建,研究其微生物群落结构,发现芽孢杆菌和乳酸菌是该体系中影响氨化作用的关键菌种。Wang 等<sup>[38]</sup>研究了猪粪中细菌群落在好氧堆肥过程中有机物代谢功能

的演替,发现厚壁菌门(Firmicutes),变形菌门(Proteobacteria)、拟杆菌门(Bacteroidetes)和放线菌门(Actinobacteria)是主要细菌门类;厚壁菌门的丰度在第 10 天达到最高水平(97.18%),在第 30 天跌至 40.39%,在第 60 天跌至 5.33%。厚壁菌门被认为是堆肥高温阶段产生臭气的关键嗜热菌,而放线菌门既是抑制臭气的作用菌群,也是堆肥中产生臭气的主要厌氧菌群。

许多报道发现,蚯蚓粪便具有很强的除臭效果,宋艳晶<sup>[41]</sup>从蚯蚓粪便中筛选出具有拮抗作用的 031 菌株放线菌,该菌株通过产生抗生素来发挥抑菌作用,对产臭气的大肠杆菌、沙门氏菌、变形杆菌及革兰氏阳性菌有非常强的抑菌活性。放线菌是目前研究较多的拮抗菌,常应用于粪便堆肥除臭技术中。Enticknap 等<sup>[42]</sup>从大豆田间分离出与产生土臭素及 2-甲基异茨醇相关的 2 种放线菌,即链霉菌 SOY1 和链霉菌 SOY3,通过添加孢子或水分形成利于链霉菌生长繁殖的环境,能有效抑制甲硫醚等硫化物恶臭气体,改善鸡粪堆肥产生的气味。

在异位生物除臭技术如生物滴滤系统(BTF)中,除了主要微生物菌群的作用外,一些微生物分泌

酶对大分子气体化合物也具有高效的降解作用。已有研究鉴别了 BTF 中对除臭起主导作用的微生物菌群类型,发现丝硫细菌(*Thiothrix*)、脱氮硫杆菌(*Thiobacillus denitrificans*)、假单胞菌(*Pseudomonas*)、硝酸盐还原细菌、硝化细菌、亚硝化细菌等菌群对主要恶臭气体组分去除率达 90% 以上,主要除臭真菌有多毛孢子菌和子囊菌门(*Ascomycota*)等<sup>[43]</sup>;细菌和真菌的共代谢过程有助于微生物刺激底物氧化酶的释放,酶(过氧化物酶)的作用可增强难降解的 VOCs 向单分子降解,从而产生低气味、低毒性物质<sup>[44]</sup>。

### 3 堆肥臭气处理技术

近年来,为了减少或消除由堆肥恶臭气体造成的空气污染,已经开发了多种控制技术并应用于堆肥过程中。常用臭气处理技术可分为物理技术、化学技术和生物技术三大类。物理技术通常包括物理吸附、高温、曝气等;化学技术主要包括添加化学药剂、热氧化、催化氧化和臭氧氧化等;生物技术包括微生物菌剂降解、使用生物反应器等<sup>[45-46]</sup>。物理-化学技术可有效去除 VOCs 和恶臭气体,但具有高成本和二次污染等缺点,某些物理-化学技术(如吸附、冷凝)在废气浓度相对较高时才能表现出较好的经济效益<sup>[47]</sup>;生物技术因具有处理效率高、无二次污染、安全性好、所需的设备简单、便于操作、费用低廉和管理维护方便等优点,已被广泛应用于垃圾填埋场、畜牧业等环境中进行除臭。除臭技术可分为异位控制和原位控制两大类。

#### 3.1 原位控制技术

原位控制,即通过化学药剂、辅助物料、酶、高效复合菌剂等直接降解堆肥中的恶臭物质或抑制堆肥中产臭微生物来去除恶臭<sup>[48-49]</sup>,原位控制技术是目前控制畜禽粪便恶臭的主要技术。

早期有研究表明,硝酸盐离子是硫酸盐还原菌(SRB)代谢活性的有效抑制剂,可用于降低炼油厂和污水处理厂 H<sub>2</sub>S 的排放;Zang 等<sup>[50]</sup>在猪粪堆肥中添加不同比例的氮化物,发现对二甲基硫醚和二甲基二硫等臭气成分的去除率达 80% 以上;Yuan 等<sup>[7]</sup>研究添加膨胀剂和使用 FeCl<sub>3</sub> 预处理对厨房垃圾堆肥过程中 NH<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>S 排放的影响,发现 H<sub>2</sub>S 排放量减少了 61%,但对 NH<sub>3</sub> 排放的影响并不显著,其排放量仅减少了 6.2%;Gutarowska 等<sup>[26]</sup>将前人研究发现的可高效处理恶臭气体的优势细菌菌株和一株酵母菌的混合培养物固定在珍珠岩和膨润土的

矿物载体上,该混合培养方法对畜禽粪便堆肥过程有较好的除臭效果,尤其能提高 NH<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>S 的去除率,去除率分别为 20.8% 和 17.5%,混合培养物通过降低堆肥中蛋白质和氨基酸的浓度实现对臭气的去除;Maurer 等<sup>[51]</sup>研究发现由大豆过氧化物酶(SBP)与过氧化钙(CaO<sub>2</sub>)混合的可再生催化剂可有效减轻猪粪堆肥中的臭气排放,观察到 NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S、丁酸、戊酸、异戊酸、吡啶等关键恶臭气体排放量显著减少,其中 NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S 分别减少了 21.7% 和 79.7%。

#### 3.2 异位控制技术

异位控制,是指通过物理、化学、生物等手段直接对已释放的恶臭物质进行去除。异位控制技术将堆肥产生的臭气收集至生物装置中并去除臭气组分,属于堆肥臭气的末端控制。异位控制技术中的生物除臭法能合理、高效地控制堆肥中具低浓度向高浓度变化趋势的恶臭气体。

生物洗涤器、生物滤池和 BTF 常应用于堆肥臭气的异位控制中,其中 BTF 可有效去除高浓度恶臭气体,是目前生物除臭技术研究的重点。已有研究发现,生物反应器对处理低 VOCs 浓度(通常低于 3 g/m<sup>3</sup>)的废气具有较好的经济效益,对某些污染物可减少 99% 的臭气<sup>[52]</sup>。Cheng 等<sup>[53]</sup>研究发现,采用细菌与真菌联合作用的 BTF 对甲苯的去除率达 90%,而真菌和细菌单独作用的去除率分别为 60% 和 20%。与酶作用类似,难降解的 VOCs 污染物可通过促进微生物的代谢而被降解,例如,在处理苯乙烯、氯苯等芳香化合物时,通常在 BTF 系统之前采用 UV 预处理,BTF 与其他技术相结合的方法将成为恶臭气体二次污染物有效控制方法<sup>[54]</sup>。

Chen 等<sup>[55]</sup>制备了一种固体复合微生物接种剂(SCMI)用于去除二甲基硫化物和丙硫醇,研究表明,与仅接种活性污泥的 BTF 相比,接种了 SCMI 的 BTF 有效缩短其作用周期,且明显提高去除效果。Xue 等<sup>[5]</sup>将针对 VOCs 降解的微生物菌剂接种于 BTF,接种前后总挥发性有机化合物的去除率分别为 26.1% 和 81.5%,而三甲胺降解率达 100%。

BTF 可对污染物进行快速生物降解,但 BTF 运行过程中存在的不足(如生物积累过量、传质速率低等)可能影响污染物去除性能,BTF 的滤池设计、运行条件、传质、滤床填料以及微生物种类等均对 BTF 去除率产生重要影响<sup>[56]</sup>。

BTF 的有效性取决于微生物降解污染物的能力,微生物在分解不同种类污染物时其降解能力显著不同。表 2 总结了目前 BTF 对几种典型 VOCs 和

臭气的去除特性。BTF 中的生物膜通常由大量细菌和少量真菌组成<sup>[57]</sup>,在 BTF 中最常见的是假单胞菌属 (*Pseudomonas*)、芽孢杆菌属 (*Bacillus*)、葡萄球菌属 (*Staphylococcus*) 和红球菌属 (*Rhodococcus*) 等细

菌。用于去除  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  和各种 VOCs 的不同生物反应器中,假单胞菌已被确定为细菌群体的优势种<sup>[58-59]</sup>。红球菌可代谢去除多种污染物,包括甲苯、萘、除草剂和其他化合物<sup>[60]</sup>。

表 2 BTF 中臭气去除率及发挥作用的主要微生物群落<sup>[60-64]</sup>

Table 2 The odor removal rate and main effective microbial communities in BTF system

臭气	最大去除率/%	微生物类型	主要菌群
	99.8	细菌	<i>Thiobacillus thioeparus</i>
$\text{H}_2\text{S}$	100	细菌	<i>Thiothrix</i> spp. , <i>Thiobacillus denitrificans</i>
	95	细菌	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> , <i>Acidiphilum</i> sp.
	100	细菌	<i>Sinorhizobium meliloti</i> , <i>Pseudomonas</i> sp.
$\text{NH}_3$	99	细菌	<i>Nitrospira</i> sp. , <i>Nitrosomonas</i> sp.
	92.3	细菌	<i>Chelatococcus daeguensis</i> TAD1
苯系物	96	真菌	<i>Pseudomonas putida</i> , <i>Rhodococcus erythropolis</i> , <i>Cladosporium sphaerospermum</i> , 等
二甲基二硫醚	100	细菌	<i>Bacillus cereus</i> GIGAN2 , <i>Pseudomonas putida</i> , <i>Pseudomonas acidovorans</i> , 等
	95	细菌	<i>Dokdonella</i> sp. , <i>Thiobacillus denitrificans</i>
甲硫醇	90	细菌	<i>Pseudomonas putida</i> , <i>Pseudomonas</i> sp.
丙酮	75.6	真菌	<i>Sporothrix varicibatus</i> , <i>Sporothrix</i> sp.

VSCs 通常对生物降解具有抗性,因此采用传统生物技术处理此类污染物尤其是混合污染物的臭气时,技术性能会受到限制。而 BTF 作为生物处理技术的典型形式,通过近年来的不断创新突破了传统技术的局限性,能有效处理多种污染物<sup>[65]</sup>。Arellano-García 等<sup>[66]</sup>将  $\text{H}_2\text{S}$  和二甲基二硫醚加入至 pH 为 10 的碱性生物滴滤器 (ABTF) 中,ABTF 的长期驯化产生了大量的细菌,主要有硫碱弧菌属 (*Thioalkalivibrio*);而真菌群落差异较小,且以镰刀菌属 (*Fusarium*) 为主; $\text{H}_2\text{S}$  和二甲基二硫向硫酸盐的转化率均高于 70%。尽管 BTF 中气体污染物的降解通常是细菌起主要作用,但有时真菌可能起到重要作用。研究表明,真菌表现出比细菌更高的 VOCs 去除性能<sup>[67]</sup>,由于真菌具有气生菌丝体和大表面积的结构<sup>[68]</sup>,易从大量气相中吸收较多 VOCs,真菌对低湿度的抗性有利于疏水性 VOCs 从气相到真菌表面的质量传递。与细菌相比,在低湿度、高酸性环境下,真菌有更好的耐受性<sup>[69]</sup>。因此,真菌将成为畜禽粪便生物除臭法中的潜在优势菌种。但由于真菌的代谢速率低于细菌,其发挥作用前有更长的潜伏期,为提高 BTF 的去除性能,使真菌与细菌在 BTF 中协同作用将成为今后研究的热点。

## 4 结论与展望

畜禽粪便堆肥臭气控制中,相关功能微生物种类繁多且作用复杂,如何从微生物学角度控制恶臭气体的研究尚处于起步阶段,而恶臭化合物的来源主要是微生物对粪便中有机物的分解转化。目前,需利用先进的微生物技术,结合现代工艺技术,进行持续、合理的研究,阐明源头减量和过程控制关键微生物及其影响因素,从而实现对臭气的控制。此外,堆肥中大分子氮化物、硫化物经生物降解,产生恶臭气体及其他小分子的物质转化过程涉及繁杂的氮、硫循环,还需深入探究堆肥生物降解过程中物质循环转化及相关作用机理,持续突破堆肥恶臭气体控制这一研究难题。

近年来,各种除臭技术层出不穷,而生物除臭技术因其环境友好的特点,成为畜禽粪便处理的主流技术,适用于控制复杂堆肥体系下产生的恶臭气体。综述国内外堆肥臭气的原位/异位控制技术,发现与高效除臭菌剂相结合的 BTF 是目前常用的生物除臭系统。BTF 中常通过接种高效复合菌剂控制堆肥臭气,其中起主要除臭作用的多为细菌,如放线菌门和厚壁菌门等革兰氏阳性菌,对  $\text{H}_2\text{S}$ 、甲硫醇、 $\text{NH}_3$  等低嗅阈值气体的去除率可达 90% 以上。与真菌

类相结合的 BTF 技术,能有效提高其除臭性能。生物除臭中选择优势微生物群落极其重要,通过微生物产生的分解酶,将难降解污染物转化为简单易溶污染物,可提高 BTF 的去除能力。今后有必要在相关微生物酶制剂研发、生物反应器工艺参数优化、高效复合微生物菌剂制备、滴滤池中生物膜的传质效率提高等方面进一步开展研究。

## 参考文献

- [1] 魏自民,吴俊秋,赵越,等.堆肥过程中氨基酸的产生及其对腐殖酸形成的影响[J].环境工程技术学报,2016,6(4):377-383.  
WEI Z M, WU J Q, ZHAO Y, et al. Production of amino acids and its effect on the formation of humic acids during composting [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2016, 6(4):377-383.
- [2] DOLLIVER H A, GUPTA S C. Antibiotic losses from unprotected manure stockpiles[J]. Journal of Environmental Quality, 2008, 37(3):1238-1244.
- [3] LI H, HUANG S B, WEI Z D, et al. Performance of a new suspended filler biofilter for removal of nitrogen oxides under thermophilic conditions and microbial community analysis[J]. Science of the Total Environment, 2016, 562:533-541.
- [4] SHAMMAY A, SIVRET E C, LE-MINH N, et al. Review of odour abatement in sewer networks [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(4):3866-3881.
- [5] XUE N T, WANG Q H, WANG J, et al. Odorous composting gas abatement and microbial community diversity in a biotrickling filter[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013, 82:73-80.
- [6] CARO J, GALLEGO M. Environmental and biological monitoring of volatile organic compounds in the workplace [J]. Chemosphere, 2009, 77(3):426-433.
- [7] YUAN J, YANG Q Y, ZHANG Z Y, et al. Use of additive and pretreatment to control odors in municipal kitchen waste during aerobic composting [J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 37:83-90.
- [8] LIU L, WANG S Q, GUO X P, et al. Succession and diversity of microorganisms and their association with physicochemical properties during green waste thermophilic composting[J]. Waste Management, 2018, 73:101-112.
- [9] 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.
- [10] PETERSEN S O, SOMMER S G, BÉLINE F, et al. Recycling of livestock manure in a whole-farm perspective [J]. Livestock Science, 2007, 112(3):180-191.
- [11] 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.
- [12] JIANG T, SCHUCHARDT F, LI G X, 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.
- [13] RYLANDER R, CARVALHEIRO M. Airways inflammation among workers in poultry houses [J]. International Archives of Occupational and Environmental Health, 2006, 79(6):487-490.
- [14] RAPPERT S, MULLER R. Microbial degradation of selected odorous substances [J]. Waste Management, 2005, 25(9):940-954.
- [15] ZHANG H, SCHUCHARDT F, LI G, et al. Emission of volatile sulfur compounds during composting of municipal solid waste (MSW) [J]. Waste Management, 2013, 33(4):957-963.
- [16] DRENNAN M F, DISTEFANO T D. Characterization of the curing process from high-solids anaerobic digestion [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(2):537-544.
- [17] KIM K Y, KO H J, KIM H T, et al. Sulfuric odorous compounds emitted from pig-feeding operations [J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(23):4811-4818.
- [18] ALDIN S, TU F, NAKHLA G, et al. Simulating the degradation of odor precursors in primary and waste-activated sludge during anaerobic digestion[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2011, 164(8):1292-1304.
- [19] RAPPERT S, MÜLLER R. Odor compounds in waste gas emissions from agricultural operations and food industries [J]. Waste Management, 2005, 25(9):887-907.
- [20] BUSCA G, PISTARINO C. Technologies for the abatement of sulphide compounds from gaseous streams: a comparative overview [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2003, 16(5):363-371.
- [21] ZHU J. A review of microbiology in swine manure odor control [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2000, 78(2):93-106.
- [22] 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.  
ZHAO J R, GAO D C, WANG J F, et al. The high-rate composting of chicken manure and wheat straw in different C/N [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011, 30(5):1014-1020.
- [23] 李晓刚.巨大芽孢杆菌降低蛋鸡排泄物中氨和硫化氢机理的研究[D].扬州:扬州大学,2012.
- [24] 王亮.牛粪好氧堆肥中微生物多样性及生产应用研究[D].北京:北京林业大学,2012.
- [25] PAGANS E, BARRENA R, FONT X, et al. Ammonia emissions from the composting of different organic wastes: dependency on process temperature[J]. Chemosphere, 2006, 62(9):1534-1542.
- [26] GUTAROWSKA B, MATUSIAK K, BOROWSKI S, et al. Removal of odorous compounds from poultry manure by microorganisms on perlite-bentonite carrier [J]. Journal of Environmental Management, 2014, 141:70-76.
- [27] 齐鲁,张俊亚,郑嘉熹.沸石粉和硝化抑制剂投加对污泥堆肥过程中氮素保存和温室气体排放的影响[J].环境科学学报,

- 2018,38(6):2131-2139.
- QI L, ZHANG J Y, ZHENG J X. Effects of natural zeolite and nitrification inhibitors on the nitrogen loss and green house gas (GHG) emissions during sludge composting[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(6):2131-2139.
- [28] HIGGINS M J, ADAMS G, CHEN Y C, et al. Role of protein, amino acids, and enzyme activity on odor production from anaerobically digested and dewatered biosolids [J]. *Water Environment Research*, 2008, 80(2):127-135.
- [29] 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.
- [30] SCHIAVON M, MARTINI L M, CORRA C, et al. Characterisation of volatile organic compounds (VOCs) released by the composting of different waste matrices [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 231:845-853.
- [31] SCHEUTZ C, PEDICONE A, PEDERSEN G B. Evaluation of respiration in compost landfill biocovers intended for methane oxidation[J]. *Waste Management*, 2011, 31(5):895-902.
- [32] HE R, XIA F F, BAI Y, et al. Mechanism of H<sub>2</sub>S removal during landfill stabilization in waste biocover soil, an alternative landfill cover[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 217/218:67-75.
- [33] HE R, XIA F F, WANG J, et al. Characterization of adsorption removal of hydrogen sulfide by waste biocover soil, an alternative landfill cover[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1):773-778.
- [34] LEE Y Y, JUNG H, RYU H W, et al. Seasonal characteristics of odor and methane mitigation and the bacterial community dynamics in an on-site biocover at a sanitary landfill[J]. *Waste Management*, 2018, 71:277-286.
- [35] ZHOU M, YAN B, WONG J W C, et al. Enhanced volatile fatty acids production from anaerobic fermentation of food waste: a mini-review focusing on acidogenic metabolic pathways [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 248:68-78.
- [36] MAENO S, TANIZAWA Y, KANESAKI Y, et al. Genomic characterization of a fructophilic bee symbiont *Lactobacillus kunkeei* reveals its niche-specific adaptation[J]. *Systematic and Applied Microbiology*, 2016, 39(8):516-526.
- [37] ODEY E A, LI Z, ZHOU X, et al. Optimization of lactic acid fermentation for pathogen inactivation in fecal sludge [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 157:249-254.
- [38] WANG K, MAO H, WANG Z, et al. Succession of organics metabolic function of bacterial community in swine manure composting [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 360:471-480.
- [39] MEHTA C M, PALNI U, FRANKE-WHITTLE I H, et al. Compost: its role, mechanism and impact on reducing soil-borne plant diseases[J]. *Waste Management*, 2014, 34(3):607-622.
- [40] ASANO R, OTAWA K, OZUTSUMI Y, et al. Development and analysis of microbial characteristics of an acidulocomposting system for the treatment of garbage and cattle manure[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2010, 110(4):419-425.
- [41] 宋艳晶. 鸡粪产臭气微生物拮抗菌的分离与鉴[D]. 保定:河北农业大学, 2009.
- [42] ENTICKNAP J J, NONOGAKI H, PLACE A R, et al. Microbial diversity associated with odor modification for production of fertilizers from chicken litter [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2006, 72(6):4105-4114.
- [43] REPECKIENE J, SVEDIENE J, PASKEVICIUS A, et al. Succession of microorganisms in a plate-type air treatment biofilter during filtration of various volatile compounds[J]. *Environmental Technology*, 2015, 36(5/6/7/8):881-889.
- [44] QUAN Y, WU H, YIN Z, et al. Effect of static magnetic field on trichloroethylene removal in a biotrickling filter[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 239:7-16.
- [45] RYU H W, CHO K-S, LEE T-H. Reduction of ammonia and volatile organic compounds from food waste-composting facilities using a novel anti-clogging biofilter system [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(7):4654-4660.
- [46] WANS G, LI G Y, AN T C, et al. Co-treatment of single, binary and ternary mixture gas of ethanethiol, dimethyl disulfide and thioanisole in a biotrickling filter seeded with *Lysinibacillus sphaericus* RG-1 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2):1050-1057.
- [47] KHAN F I, GHOSHAL A K. Removal of volatile organic compounds from polluted air[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2000, 13(6):527-545.
- [48] PANT P, PANT S. A review: advances in microbial remediation of trichloroethylene(TCE) [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(1):116-126.
- [49] BOROWSKI S, MATUSIAK K, POWALOWSKI S, et al. A novel microbial-mineral preparation for the removal of offensive odors from poultry manure [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 119:299-308.
- [50] ZANG B, LI S, MICHEL F C, et al. Control of dimethyl sulfide and dimethyl disulfide odors during pig manure composting using nitrogen amendment [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 224:419-427.
- [51] MAURER D L, KOZIEL J A, BRUNING K, et al. Farm-scale testing of soybean peroxidase and calcium peroxide for surficial swine manure treatment and mitigation of odorous VOCs, ammonia and hydrogen sulfide emissions [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 166:467-478.
- [52] GROENESTIJN J W V, KRAAKMAN N J R. Recent developments in biological waste gas purification in Europe[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 113(2/3):85-91.
- [53] CHENG Z, LU L, KENNES C, et al. Treatment of gaseous toluene in three biofilters inoculated with fungi/bacteria: microbial analysis, performance and starvation response [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 303:83-93.
- [54] RUNYE Z, CHRISTIAN K, ZHUOWEI C, et al. Styrene removal in a biotrickling filter and a combined UV-biotrickling filter: steady-and transient-state performance and microbial analysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 275:168-178.

- [55] CHEN D Z, ZHAO X Y, MIAO X P, et al. A solid composite microbial inoculant for the simultaneous removal of volatile organic sulfide compounds: preparation, characterization, and its bioaugmentation of a biotrickling filter[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342:589-596.
- [56] WU H, YAN H, QUAN Y, et al. Recent progress and perspectives in biotrickling filters for VOCs and odorous gases treatment[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 222:409-419.
- [57] ZHAO L, HUANG S B, WEI Z M. A demonstration of biofiltration for VOC removal in petrochemical industries[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2014, 16(5):1001-1007.
- [58] ZHENG M, LI C, LIU S, et al. Potential application of aerobic denitrifying bacterium *Pseudomonas aeruginosa* PCN-2 in nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ) removal from flue gas[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318:571-578.
- [59] LI Y, ZHANG W, XU J. Siloxanes removal from biogas by a lab-scale biotrickling filter inoculated with *Pseudomonas aeruginosa* S240[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 275:175-184.
- [60] BALTRENAS P, ZAGORSKIS A, MISEVICIUS A. Research into acetone removal from air by biofiltration using a biofilter with straight structure plates[J]. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 2015, 29(2):404-413.
- [61] CHEN Y W, WANG X J, HE S, et al. The performance of a two-layer biotrickling filter filled with new mixed packing materials for the removal of  $\text{H}_2\text{S}$  from air[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 165:11-16.
- [62] LEBRERO R, RODRÍGUEZ E, ESTRADA J M, et al. Odor abatement in biotrickling filters: effect of the EBRT on methyl mercaptan and hydrophobic VOCs removal[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 109:38-45.
- [63] RABONI M, TORRETTA V, VIOTTI P. Treatment of airborne BTEX by a two-stage biotrickling filter and biofilter, exploiting selected bacterial and fungal consortia[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2017, 14(1):19-28.
- [64] ZHOU Q, LIANG H, YANG S, et al. The removal of hydrogen sulfide from biogas in a microaerobic biotrickling filter using polypropylene carrier as packing material[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2015, 175(8):3763-3777.
- [65] BALASUBRAMANIAN P, PHILIP L, MURTY BHALLAMUDI S. Biotrickling filtration of complex pharmaceutical VOC emissions along with chloroform[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114:149-159.
- [66] ARELLANO-GARCÍA L, BORGNE S L, REVAH S. Simultaneous treatment of dimethyl disulfide and hydrogen sulfide in an alkaline biotrickling filter[J]. *Chemosphere*, 2018, 191:809-816.
- [67] GIRI B S, KIM K H, PANDEY R A, et al. Review of biotreatment techniques for volatile sulfur compounds with an emphasis on dimethyl sulfide[J]. *Process Biochemistry*, 2014, 49(9):1543-1554.
- [68] KRAAKMAN N J, ROCHA-RIOS J, van LOOSDRECHT M C. Review of mass transfer aspects for biological gas treatment[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2011, 91(4):873-886.
- [69] PRENAFETA-BOLDÚ F, ILLA J, GROENESTIJN J V, et al. Influence of synthetic packing materials on the gas dispersion and biodegradation kinetics in fungal air biofilters[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2008, 79(2):319-327. ◇