

牛粪生物质资源综合利用研究进展*

游洋¹ 吴波¹ 胡国全¹ 何明雄^{1,2**}

¹农业部沼气科学研究所, 生物质能技术研究中心 成都 610041

²农业部农村可再生能源开发与利用重点实验室 成都 610041

摘要 畜禽粪便是一种重要的廉价生物质资源, 含有丰富的木质纤维素和矿质营养, 但随意堆弃必然会对环境形成污染, 同时造成资源浪费。为促进实现畜禽粪便的循环再生利用, 从牛粪肥料化利用、能源化利用和化学品生产原料3个方面综述牛粪生物质资源的研究进展, 分析不同处理方式对牛粪利用效率的影响。肥料化利用在一定程度上能消解环境中的牛粪, 但因生产成本低、资源利用率低等问题限制了其大规模推广。而牛粪厌氧发酵能产生清洁能源沼气, 结合厌氧共发酵方式可以提高甲烷产率, 并且发酵后的沼液可用于浸种和生物农药利用; 同时牛粪可以作为制取乙醇的新型原料, 通过分子生物学手段构建重组运动发酵单胞菌, 扩大菌株的底物利用范围。此外, 牛粪作为乳酸、富马酸、纤维素等生物基产品的生产原料, 丰富了牛粪利用方式。最后提出在牛粪利用过程中加强对重金属和抗生素的脱除, 着力研究沼气工程建设技术, 稳定发酵温度, 提高产率, 同时构建糖利用范围广、乙醇得率高的菌株, 发展多重牛粪利用方式, 以实现牛粪生物质资源的高值高效利用。(图1 表1 参74)

关键词 牛粪; 沼液; 木质纤维素; 生物基产品; 综合利用

CLC X713

Research progress of the comprehensive utilization of cow dung biomass resources*

YOU Yang¹, WU Bo¹, HU Guoquan¹ & HE Mingxiong^{1,2**}

¹Biomass Energy Technology Research Centre, Biogas Institute of Ministry of Agriculture, Chengdu 610041, China

²Key Laboratory of Development and Application of Rural Renewable Energy, Ministry of Agriculture, Chengdu 610041, China

Abstract Cow dung is a relatively cheap biomass resource that includes lignocellulose and mineral nutrients. However, random stack damages the environment, and wastes natural resources. To effectively utilize and recycle livestock manure, we reviewed the latest research of the comprehensive utilization of cow dung biomass resources regarding fertilizer utilization, energy utilization, and chemical production. Traditional fertilizer utilization could reduce environmental pollution in a certain extent, but high production cost and low resource utilization rates limited its large-scale promotion. However, biogas could be produced from cow dung through anaerobic fermentation; its slurry could also be used for seed soaking and biological pesticides after anaerobic fermentation. Meanwhile, cow dung could be used as a potential raw material for bio-ethanol production using *Zymomonas mobilis* to enhance the substrate utilization using a molecular biology method. In addition, cow dung could be used as a raw material for lactic acid, fumaric acid, and cellulose bio-based chemical production, which could enhance its utilization. Finally, we proposed that the removal of heavy metals and antibiotics should be enhanced and focus placed on biogas development technology to stabilize the fermentation temperature and improve the production rate. Simultaneously, this study suggested developing extensive sugar utilization and high ethanol yield to realize the high value and efficient utilization of cow dung biomass resources.

Keywords cow dung; biogas slurry; lignocellulose; bio-based product; comprehensive utilization

随着近年来能源危机的爆发以及环境污染问题的加剧, 人们开始关注清洁可再生的替代能源, 以缓解能源危机^[1]。现有统计资料表明, 我国每年畜禽养殖业产生粪污量约为38

亿t^[2], 大型养殖场畜禽粪污缺乏有效处理工艺, 在未经处理的情况下随意排放在环境中, 造成土壤、水源、大气污染日渐严重^[3]。牛作为反刍动物, 饲料经过牛胃消化后牛粪含水量高, 碳(C)氮(N)比范围比较宽, 随意乱堆乱放于环境中在雨水冲刷下汇入河流造成水源污染, 病原菌滋生^[4]。

牛粪生物质资源处理目的是将其无害化、减量化与资源化, 最大限度地满足环境的可接受性及经济上的可行性。随着经济的发展和环保要求的提高, 目前, 国内外处理畜禽粪便的方法很多, 在生产中受到普遍欢迎的是那些投资少、运行成本低并能生产出高附加值产品的工艺(图1)。牛粪中

收稿日期 Received: 2017-05-08 接受日期 Accepted: 2017-06-02

*四川省青年科学基金项目(2015JQ0047)、四川省科技支撑计划项目(2014NZ0045)、国家科技支撑计划(2014BAD02B06-03)和国家自然科学基金项目(31570055)资助 Supported by the Youth Science and Technology Foundation of Sichuan, China (2015JQ0047), the Sichuan Key Technology R&D Program (2014NZ0045), the National Key Technology R&D Program of China (2014BAD02B06-03) and the National Natural Science Foundation of China (31570055)

**通讯作者 Corresponding author (E-mail: hemingxiong@caas.cn)

主要成分是木质纤维素，这部分木质纤维素还是未开发的资源，将牛粪转换为更具有价值的产品是一种具有应用潜力的选择。当前对牛粪的利用方式主要包括沼气和肥料化利用。这些利用方式比较成熟，可在一定程度上消化随意堆放在环境中的牛粪。其他新型的利用方式也在逐渐受到人们的关注，牛粪可以用于乳酸、富马酸、纤维素酶的生产，牛粪厌氧消化后的沼液用于培养微藻和浮萍，既可用于生物柴油的生产，还可净化水质，同时牛粪也可用于燃料乙醇的生产，在一定程度上化解化石能源危机。

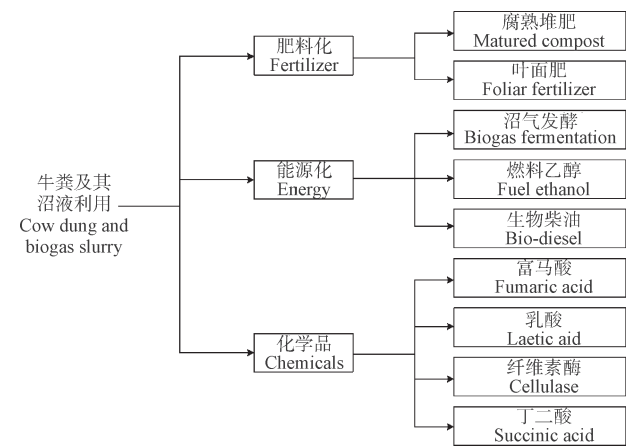


图1 牛粪及其沼液的应用。
Fig. 1 Application of cow dung and biogas slurry.

1 牛粪养分情况

牛粪含有大量的木质纤维素和丰富的矿质营养元素。牛粪含水率约为72%，从养分含量来看，牛粪中的矿物质元素主要包括2.63% N、0.48%磷(P)、2.86%钾(K)、2.22%钙(Ca)和0.456%镁(Mg)，营养物质包括45.49%有机质、16.44%粗蛋白、1.4%粗脂肪以及21.89%纤维素和12.47%半纤

维素^[5]。牛粪是一种廉价的生物质资源，通过不同的处理技术和工艺，利用其中丰富的养分物质可生产出多种高值高效产品，在防治环境污染的同时也能获得良好的经济效益和社会效益，提高牛粪的资源利用效率(表1)。

2 牛粪及沼液肥料化利用

2.1 牛粪肥料化利用

牛粪中有机质丰富，含有较高的N、P、K及微量元素，是很好的有机肥原料。牛粪堆肥处理时分解较慢，发热量低，属于迟效性肥料，作为肥料施用于农田，有利于提高土壤的有机质含量和肥力，改善土壤结构及微生物环境，肥效作用明显^[6]。研究显示研究施用牛粪改善了滩涂土壤的初始肥力特性，促进了绿肥植物黑麦草地上部及根系的生长，提高黑麦草幼苗的生物量^[7]。牛粪堆肥化过程中添加微生物腐熟剂有利于提高有机物料中的全N、全P含量，全N含量最大可为2.8%，全P为0.4%，升高接种外源微生物能提高牛粪堆肥产品质量^[8]，对堆体快速升温及延长高温期有显著作用^[9]。规模化养殖畜禽粪便中含有多种残留抗生素和重金属元素，其对畜禽粪便在农业中利用的影响已引起广泛关注。牛粪中的重金属主要包括汞(Hg)、砷(As)、镉(Cd)、铅(Pb)、铬(Cr)等几类，堆肥处理过程中添加如棉杆木醋液等重金属钝化剂，可以有效降低重金属的生物有效性，木醋液添加比例为0.65%时，铜(Cu)和锌(Zn)的钝化效果均达到最大，分别为21.72%和33.11%^[10-11]，使处理后的牛粪中重金属含量符合有机肥标准^[12]，从而降低牛粪作为肥料施用于土地后重金属污染的风险。同时在畜禽粪便施用前对其进行堆肥处理，能有效降低四环素、土霉素和金霉素等四环素类抗生素残留带来的环境风险，BM(一种芽孢杆菌生物复合制剂)菌剂可以促进四环素类抗生素的降解^[13]。牛粪堆肥化处理不仅能够实现粪便的资源化利用，同时有利于降低堆肥产品中重金属和抗生素的危害。

表1 牛粪及其沼液综合利用途径
Table 1 Comprehensive utilization ways of cow dung and biogas slurry

原料 Material	途径 Approach	处理方法 Method	产品 Product	主要作用 Function	参考文献 Reference
牛粪及沼液 Cow dung and biogas slurry	肥料化 Fertilizer	堆肥腐熟 Matured compost	固态颗粒肥 Solid granular fertilizer	提高土壤肥力 Improving soil fertility	[6]
		沼液直接喷施 Direct spraying	植物叶面肥 Plant foliar fertilizer	增加作物产量 Increasing crop yields	[14-15]
		沼液直接喷施 Direct spraying	生物农药 Biopesticide	防治病虫害 Insect disease prevention	[16]
	能源化 Energy	微藻培养 Microalgae culture	生物柴油 Biodiesel	汽车燃料 Automotive fuel	[17]
		浮萍培养 Duck weed culture	乙醇、丁二酸 Ethanol, succinic acid	燃料、化工原料 Fuel, chemical materials	[18-19]
		产甲烷菌厌氧发酵 Methanogens anaerobic fermentation	沼气 Biogas	能源 Energy	[20-21]
		运动发酵单胞菌发酵 Zymomonas mobilis fermentation	燃料乙醇 Bioethanol	能源利用 Energy utilization	[22]
	化学品 Chemicals	里氏木霉发酵 Trichoderma reesei fermentation	纤维素酶 Cellulase	降解木质纤维素 Lignocellulose degradation	[23]
		米根霉发酵 Rhizopus oryzae fermentation	富马酸 Fumaric acid	食品添加剂 Food additive	[24]
		米根霉发酵 Rhizopus oryzae fermentation	乳酸 Lactic acid	食品、医药、化妆品 Food, medicine, cosmetics	[25-26]

2.2 沼液肥料化利用

牛粪沼气发酵后的沼液也可以用作肥料加以利用^[27]。沼液是沼气厌氧发酵后的产物,其速效营养能力强,养分可利用率高,能迅速被作物吸收利用,提高作物的产量和品质。经过80 d的种植,稀释30倍的沼液水培的芹菜不仅生物增长量最大,同时对总磷(TP)和总氮(TN)也有一定的去除效果,在一定程度上达到沼液净化目的^[28]。沼液不仅含有丰富的可溶性无机盐类,如铵盐、钾盐、磷酸盐等,还含有厌氧发酵的生化产物,具有营养、抑菌、刺激、抗逆等作用。沼液中的高含量氮素不仅可以促进作物的生长,而且不会影响土壤中微生物C、N量^[29]。沼液富含多种作物所需的水溶性营养成分,是一种速效水肥,因而适宜作根外施肥,喷施效果明显。使用沼液作为叶面肥加以喷施,可以提高叶面的叶绿素含量,增加叶片厚度,增强光合作用,提高产量^[14-15]。同时施用沼液可调节作物生长代谢,补充营养,促进生长平衡,尤其是施用于果树,有利于花芽分化、保花保果,提高其商品果率^[30]。

沼液中丰富的N、P、K等矿质元素能促进植物根系发育,提高种子的发芽率,对作物的生长发育具有重要的调控作用。适宜浓度的沼液浸种对柴胡种子萌发具有明显的促进作用,其中以60%沼液浸种24 h的浸种效果最好,发芽率增高幅度可达29.93%^[31]。利用不同沼液浓度对万寿菊种子进行浸种处理可提高种子发芽率,促进万寿菊幼苗生长。其中,50%沼液浸种5 h对万寿菊种子发芽及幼苗生长的综合效果最佳^[32]。

3 牛粪及沼液资源化利用

3.1 牛粪沼气化利用

沼气化利用能有效消解环境中大量堆积的粪便,其处理工艺成熟,成为目前最具发展前景的牛粪利用方式之一^[6]。厌氧消化牛粪及其沼液有助于提高肥力,减少臭味和病原菌,并可产生一种可再生能源——沼气^[33]。沼气是有机质厌氧发酵后的产物,主要成分包括甲烷(CH₄)和二氧化碳(CO₂),是一种清洁无污染的燃料^[34]。当前沼气研究并不局限于只用牛粪作为单一底物进行厌氧消化,而是与其他生物质废料一起共厌氧发酵,在一定程度上可以增加牛粪的消化效率和沼气产气率。

Kavacik利用奶酪乳清和牛粪共消化发酵发现最佳水力滞留时间为5 d,每天产气为1.51 m³,其中CH₄含量为60%^[20]。Carlini也对奶酪乳清和牛粪共消化发酵进行了对比研究,可以有效消除奶制品场排放的污水和牛粪堆积带来的环境污染^[35]。每kg可挥发性牛粪和乳清干酪固体厌氧共消化可产生621 L的沼气,CH₄含量达到55%,最大化学需氧量(COD)和5日生化需氧量(BOD₅)去除率为82%和90%^[36]。El-Mashad等研究了中温条件下牛粪与餐厨垃圾共消化产沼气的方法,比较两者共同发酵与其中单一物质发酵时的区别,最佳水力滞留时间为20 d,40%的牛粪和60%的餐厨垃圾共发酵沼气产率为95%,达到311 L/kg VS^[21]。关正军等利用螺旋压榨固液分离机对稀释牛粪进行固液分离,分离后固形物热值达到16 847 kJ/kg,在中温条件下分离液CH₄发酵产气率比原牛粪提

高32.68%,同时缩短发酵水力停留时间,研究结果对高寒地区牛粪资源化利用具有参考价值^[37]。

厌氧消化制取沼气是用过厌氧微生物的同化作用,将畜禽粪便中的有机质进行分解代谢,最终转化产生CH₄,CH₄可作为新能源加以利用。沼气制取后的沼渣可作为饲料或土壤肥料加以利用,沼液还可以作为营养液,为动植物生长提供丰富的养分。因此,牛粪沼气化利用是一种具有经济效益高的生物质资源循环化利用技术。

3.2 牛粪燃料乙醇化利用

随着化石能源的不断消耗以及化石能源燃烧造成的环境污染问题的加剧,人们越来越多地开始关注清洁的、可再生的、环境友好型的能源。生物柴油和燃料乙醇是近年来人们研究最多的两种^[38]。乙醇汽油是用普通汽油与燃料乙醇按一定比例调和而成,可以有效改善油品的性能和质量,降低一氧化碳(CO)、碳氢化合物等主要污染物排放,它不影响汽车的行驶性能,还能减少有害气体的排放量。当前,我国燃料乙醇的生产大多以粮食为原料,如玉米、红薯等^[39-41]。这些粮食用于乙醇的生产虽效率较高,但是乙醇产量受到粮食资源的限制容易引发粮食安全问题,难以长期满足能源需求。因而需要寻找更加廉价的生物质废弃物进行燃料乙醇的生产,牛粪生物质资源以其量大易得逐渐引起研究者的关注。

新鲜牛粪中含有21.89%的纤维素和12.47%的半纤维素^[5],通过不同的物理、化学方法预处理牛粪后^[42-43],纤维素和半纤维素的比例得到增加,并且其N源含量丰富。纤维素和半纤维素在经过物理化学方法预处理、纤维素酶酶解和微生物的发酵作用后,纤维素和半纤维素降解产生的糖可转化为乙醇,从而实现牛粪生物质资源的再利用,不仅减少牛粪随意丢弃造成的环境污染问题,同时也得到了清洁可再生的能源,用于替代一部分化石能源的使用。

迄今为止,运动发酵单胞菌*Zymomonas mobilis*是唯一一种在厌氧条件下通过Entner-Doudoroff (ED)途径代谢葡萄糖的微生物,同酿酒酵母相比,具有较高的糖吸收率、较高的乙醇产率和乙醇耐受力等^[44]。独特的代谢途径使其成为乙醇生产工程菌株构建的优选宿主之一^[45-47],它能利用六碳糖发酵生产乙醇,但不能利用五碳糖^[48]。为了拓展该菌的底物利用范围,代谢水解液中五碳糖进行乙醇发酵,目前已将某些代谢相关基因重组到运动发酵单胞菌中,获得多株具有五碳糖利用能力的重组菌株,例如*Z. mobilis* CP4 (pZB206)^[49]、*Z. mobilis* HYMS^[50]、*Z. mobilis* ZM4 (pZB5)^[51]、*Z. mobilis* CP4 (pZB5)^[52]。运动细胞单胞菌是一种耐酸微生物,在pH值3.5-7.5都能正常生长,pH值5-7条件下产乙醇能力最强。

Wen等利用畜禽粪便进行水解产生可发酵的糖,研究表明,新鲜畜禽粪便在110℃,3%的硫酸处理1 h后,半纤维素被完全降解为阿拉伯糖、半乳糖和木糖。预处理后的粪便使用纤维素酶进行酶解,酶解最适条件为46℃和pH为4.8,100 g的畜禽粪便可以产生大约11.32 g葡萄糖,相当于约有40%的纤维素被水解^[53]。通过碱预处理、酶水解和运动发酵单胞菌发酵作用后,1 t牛粪可生产36.9 kg乙醇^[22]。Timothy A. Kremer等^[58]研究表明,运动发酵单胞菌能够利用N₂来替代传统N源,通过固N作用运动单胞菌的乙醇产量可以达到理论最大值的97%,可节约纤维素乙醇生产设备费用每年超过100

万美元^[54]。可以看出,运动发酵单胞菌凭借其独特的代谢途径,利用纤维素原料发酵时乙醇产率高,在禽畜粪便燃料乙醇化的生产中具有良好的应用前景。

3.3 沼液生物柴油化利用

微藻被认为是一种极具潜力的生物柴油生产原料^[55],微藻的培养需要大量的化学肥料,而牛粪厌氧消化产生的沼液可以作为一种替代原料用于微藻的培养^[56]。沼液中含有丰富的N、P、K、Mg、有机物等营养物质^[57],将沼液用于微藻的培养,不仅可通过微藻对N、P等元素的吸收而净化沼液,还能节约微藻培养费用,降低微藻生物柴油的生产成本^[58]。Raja等评估了利用牛粪中的N、P培养藻类生产生物能源的潜能,生物能源产量达到每年5.6亿GJ,能够满足美国2%的能源需求^[59]。

韩振莲等对沼液培养的小球藻进行生长与生化分析,研究显示不同浓度的牛粪沼液在一定程度上影响微藻的生长,是一种回收牛粪沼液中N、P且净化环境的有效方法,而且还能生产蛋白质和油脂^[17]。利用奶牛场污水培养微藻发现,污水氨氮去除率达到98%以上,微藻干物质产量为每年每公顷153.54 t,可产生 2.9×10^4 L油脂,其中72.7%的油脂可转化为生物柴油^[60]。沼液培养的微藻不仅可以作为生物柴油生产的原料,同时经过厌氧消化作用,微藻生物质也可以产生沼气^[61]。Chowdhury等研究了以牛粪作为N和P原料培养微藻并将其转化为生物能源的潜力^[59]。藻类还具有净化水质的作用,吸收废水中的N、P物质,降低废水COD。小球藻对淀粉消化水解废水的污染物去除率达到79%,吸收TN 73.19%^[62]。Ji等报道的绿藻*Scenedesmus obliquus*对猪舍污水具有去除N、P的能力,同时其绿藻生物质也是生物燃料的生产原料^[63]。

3.4 沼液燃料乙醇化利用

浮萍是常见的漂浮植物,生产周期短、生产总量高,浮萍放养体系对养殖污水的净化效果显著,因其广泛的适应性和较好的污水净化能力受到广泛关注。薛慧玲等筛选出3株高淀粉品种:少根紫萍S3、S1和多根紫萍V7。将浮萍全植物水解后,提取糖液进行燃料乙醇发酵,发酵效率最高达91.83%,既净化水质,又为能源生产提供原料,实现能源生产和环境治理相耦合的技术发展^[18]。此外,由于浮萍富含淀粉以及较低木质素含量,浮萍可作为丁二酸生产的理想材料,浮萍水解液通过*Actinobacillus succinogenes*的发酵作用,丁二酸浓度可以达到57.85 g/L^[19]。利用浮萍可有效吸收净化沼液中污染物,李妍等研究了浮萍对沼液中N、P、COD的净化去除能力和沼液对其生长的影响^[64]。紫背浮萍在稀释10倍的沼液中、青萍在稀释15倍的沼液中生长及对N、P的净化效果最好。紫背浮萍在稀释20倍的沼液中、青萍在稀释15倍的沼液中对COD的净化效果最好。黄辉利用浮萍混养体系对养猪场废水厌氧消化液的处理效果进行了研究,使废水COD、 NH_4^+ -N和TP去除率分别为75.7%、47.6%和83.0%,处理系统运行良好^[65]。

4 牛粪及沼液化学品生产利用

4.1 乳酸生产

畜禽粪便经厌氧发酵后,除了C元素大量转化为 CH_4 和

CO_2 气体排放外,N、P等元素更多地保留在沼液和沼渣中^[66]。牛粪中含大量的N源物质,可以作为生物产品的重要原料。通常,牛粪作为生物质原料多用于厌氧消化产沼气。现有研究将牛粪作为N源物质,并在额外C源添加的情况下生产乳酸。Yao等在以葡萄糖为C源的情况下添加未处理的牛粪作为N源,通过*Rhizopus oryzae*的发酵作用可产生29.1%的乳酸^[67]。Sun等利用1.61%的稀硫酸在120 ℃条件下得到预处理牛粪,在未添加额外的N源和C源情况下,经*Rhizopus oryzae*发酵可得到1 210.02 mg/L的乳酸^[25]。牛粪中的粗蛋白提取出来同样可作为N源物质供*Rhizopus oryzae*生长代谢产生乳酸,研究显示将0.42 g/L的蛋白水解液作为N源时,1 g葡萄糖可产生乳酸0.53-0.56 g,乳酸产率相比真菌生物质要高13%-14%^[26]。

4.2 富马酸生产

富马酸(Fumaric acid),又名延胡索酸,即反丁烯二酸,被广泛应用于食品添加剂^[68]。Liao等采取三步发酵法利用牛粪生物质中的碳水化合物和N源物质共发酵生产富马酸和几丁质,结果表明,富马酸产率达到31%,几丁质产量达到0.21 g/米根霉(*Rhizopus oryzae*)生物量^[24]。通常工业生产是在中性pH条件下进行的,但由于富马酸的解离常数 $\text{pK}_{\text{a}1}=3.02$ 和 $\text{pK}_{\text{a}2}=4.38$ ^[69],得到的是延胡索酸盐,为了更高效地生产出富马酸并减少控制pH时额外碱的投入,需建立低pH发酵生产富马酸的方法。Roa Engel通过控制pH、体积和振荡频率的方法筛选出耐酸*Rhizopus oryzae*菌株,在pH为3.6的条件下发酵得到20 g/L的富马酸^[70]。Xu等利用玉米秸秆两步法水解产生的木糖和葡萄糖在*Rhizopus oryzae*菌株作用下可得到27.79 g/L的富马酸^[71]。

4.3 纤维素酶生产

木质纤维素材料水解产生的可发酵的糖可转化为附加值产品或生物能源,高效的转化木质纤维素为还原糖需要纤维素酶的水解作用,而用商品化纤维素酶水解木质纤维素的成本较高,这就需要开发新的纤维素酶以降低生产成本。Wen等利用*Trichoderma reesei*菌株以牛粪原料,在10 g/L牛粪中添加2 g/L KH_2PO_4 、2 mg/L CoCl_2 、2 g/L Tween-80,纤维素酶酶活达到1.72 IU/mL,葡萄糖苷酶酶活为0.0978 IU/mL,并且获得的纤维素酶活性远高于从其他木质纤维素材料中获得的^[23]。若将*Trichoderma reesei*和*Aspergillus phoenicis*共培养的话,可以提高牛粪中葡萄糖苷酶量,其滤纸酶活达到1.54 FPU/mL^[72]。Zhang等比较了酸和碱处理厌氧消化粪便纤维对纤维素酶产率的影响,发现碱预处理的粪便纤维其纤维素酶和木聚糖酶的产率更高^[73]。

4.4 沼液生物农药利用

沼液中含有某些特殊的生物抑制因子,例如吡啶乙酸、赤霉素和较高容量的氨和铵盐等,可以杀死或抑制种子表面的病菌和虫卵,达到防病灭虫的效果。其原理在于厌氧发酵液中 NH_4^+ 、乙酸、丁酸、丙酸、赤霉素、吡啶乙酸等具有抑制作用,是抗病防虫的主要因子。施用沼液后,在作物周围产生 CH_4 、乙烯等挥发性气体,形成厌氧微点保护圈,对病菌和害虫进行生理窒息,从而达到抗病防虫目的。因此,沼液又可作为生物农药杀灭病虫害^[74]。沼液澄清过滤后,直接喷施,可防治柑桔黄、红蜘蛛。一般情况下,红、黄蜘蛛3-4 h失活,5-6 h死亡,死亡率达98.5%^[16]。

5 展望

牛粪生物质资源的综合利用主要包括肥料化、能源化和生物基产品生产三大方面,开发多种工艺技术,可扩展牛粪生物质资源利用途径,实现牛粪资源再生利用。

牛粪肥料化利用不仅可以充分利用牛粪中富含的N、P、K等有机质,为动植物生长提供丰富的营养物质,促进畜牧业和种植业的发展,同时牛粪肥料化利用处理工艺简单、技术成熟、成本较低、一次性处理量大,可以大规模推广使用。然而在畜禽养殖过程中使用的添加剂大部分残留在粪便中,如重金属、病原菌及各种激素、抗生素等,在今后对牛粪肥料化处理的研究应集中在高效性和无害化方面,从而使牛粪资源得到综合有效的利用。

牛粪能源化利用主要是利用牛粪发酵生产沼气和燃料乙醇。沼气和燃料乙醇作为清洁可再生能源,能在一定程度上补充到能源结构中,作为一种替代能源使用,缓解日益严重的能源危机,同时在环境保护方面具有重要意义。沼液和沼渣可进一步用于微藻和浮萍的培养,在净化水质的同时其生物质可用于生物柴油生产,具有广泛的应用前景。北方寒冷地区的沼气产气率较低,影响了牛粪沼气化利用的推广,应加强对沼气工程建设的技术研究,稳定沼气发酵温度,提高产率。牛粪用于燃料乙醇的生产需要优化预处理和酶水解条件,提高木质纤维素屏障的破除作用,释放出更多的可发酵性糖类物质。筛选和分离产纤维素酶菌株,降低纤维素酶投入量,同时利用基因工程技术,构建糖利用范围广、乙醇得率高的菌株,提高糖利用率,使廉价的牛粪生物质资源在燃料乙醇生产中得以充分利用。

牛粪生物质资源的高效、高值利用将越来越受到人们的关注,发展综合循环利用模式,扩展牛粪利用途径,充分利用牛粪中的营养物质生产生物基产品,在保护环境的同时也能取得良好的经济效益。

参考文献 [References]

- Zheng YH, Li ZF, Feng SF, Lucas M, Wu GL, Li Y. Biomass energy utilization in rural areas may contribute to alleviating energy crisis and global warming: a case study in a typical agro-village of Shandong, China [J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2010, **14** (9): 3132-3139
- 胡璐, 董峻. 畜禽粪污资源化利用亟待综合施策[N]. 经济参考报, 2017-02-06 (7) [Hu L, Dong J. The resource utilization of livestock and poultry manure needs to be integrated urgently [N]. Economic Reference, 2017-02-06 (7)]
- 刘春龙, 袁立, 李忠秋. 我国牛粪生物质资源利用现状及发展趋势[C]//中国畜牧业协会牛业分会. 第六届中国牛业发展大会论文集, 重庆, 2011 [Liu CL, Yuan L, Li ZQ. The utilization status and development trend of cow manure biomass resources in China [C]. China Animal Agriculture Association. Proceedings of the 6th China Cattle Development Conference, Chongqing, 2014]
- 国辉, 袁红莉, 耿兵, 刘雪, 赵永坤, 朱昌雄. 牛粪便资源化利用的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2013, **36** (5): 68-75 [Guo H, Yuan HL, Geng B, Liu X, Zhao YK, Zhu CX. Research progress in resource utilization of cattle manure [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, **36** (5): 68-75]
- Liao W, Liu Y, Liu C, Wen Z, Chen S. Acid hydrolysis of fibers from dairy manure [J]. *Biores Technol*, 2006, **97** (14): 1687-1695
- 袁立, 王占哲, 刘春龙. 国内外牛粪生物质资源利用的现状与趋势[J]. 中国奶牛, 2011 (5): 3-9 [Yuan L, Wang ZZ, Liu CL. Current situation and trend of cow dung biomass resources at home and abroad [J]. *China Dairy Cattle*, 2011 (5): 3-9]
- 孟安华. 牛粪有机肥培肥土壤的机理及不同作物的激发效应[D]. 长春: 吉林农业大学, 2015 [Meng AH. Mechanism of cattle manures improving soil fertility stimulatory effects of different crops [D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2015]
- 施宠, 张小娥, 沙依甫加玛丽, 金俊香, 黄常福, 贾宏涛. 牛粪堆肥不同处理全N、P、K及有机质含量的动态变化[J]. 中国牛业科学, 2010 (4): 26-29 [Shi C, Zhang XE, Jiamali S, Lin JX, Huang CF, Jia HT. Dynamic changes of total N, P, K and organic matter in different treatments on cattle manure composting [J]. *China Cattle Sci*, 2010 (4): 26-29]
- 任静, 王丽君, 胡琳莉, 周德霞, 郁继华, 张国斌. 3种外源菌剂对牛粪堆肥中微生物群落的影响[J]. 甘肃农业大学学报, 2013, **48** (6): 59-63 [Ren J, Wang LJ, Hu LL, Zhou DX, Yu JH, Zhang GB. Effects of three exogenous microbial agents on microbial community in cow manure composting [J]. *J Gansu Agric Univ*, 2013, **48** (6): 59-63]
- 李治宇. 棉秆木醋液对牛粪堆肥过程重金属(Cu、Zn)钝化作用的调控研究[D]. 阿拉尔: 塔里木大学, 2015 [Li ZY. Research the passivation of cotton stalk wood vinegar on heavy metals (Cu, Zn) during cow dung composting process [D]. Alard: Tarim University, 2015]
- 周岭, 李治宇, 石长青, 刘飞, 孙金龙, 秦翠兰, 王磊元. 基于灰色系统理论的木醋液对牛粪堆制中重金属(Cu、Zn)钝化作用预测模型[J]. 生态科学, 2016, **35** (1): 147-153 [Zhou L, Li ZY, Shi CQ, Liu F, Sun JL, Qin CL, Wang LY. The passivation effect prediction model of wood vinegar on heavy metals (Cu, Zn) during cow dung compost process based on gray system theory [J]. *Ecol Sci*, 2016, **35** (1): 147-153]
- 张云峰, 刘福元, 王学进, 曲永清. 规模化奶牛场粪便好氧堆肥发酵研究[J]. 家畜生态学报, 2015 (2): 75-79 [Zhang YF, Liu FY, Wang XJ, Qu YQ. Study on aerobic fermentation of dairy manure composting in large-scale farms [J]. *Acra Ecol Anim Domast*, 2015 (2): 75-79]
- 张树清, 张夫道, 刘秀梅, 王玉军, 张建峰. 高温堆肥对畜禽粪中抗生素降解和重金属钝化的作用[J]. 中国农业科学, 2006, **65** (2): 337-343 [Zhang SQ, Zhang FD, Liu XM, Wang YJ, Zhang JF. Degradation of antibiotics and pPassivation of heavy metals during thermophilic composting process [J]. *Sci Agric Sin*, 2006, **65** (2): 337-343]
- 刘程, 杨丹. 浓缩沼液对结球生菜产量及抗软腐病的影响[J]. 园艺与种苗, 2016 (1): 30-42 [Liu C, Yang D. Effect of concentrated biogas slurry on yield and soft rot resistance of head lettuce [J]. *Horticult Seed*, 2016 (1): 30-42]
- 李伟群. 不同浓度沼液叶面肥对黄瓜品质及产量的影响[J]. 北方园艺, 2009 (12): 65-66 [Li WQ. Effect of different concentration of biogas slurry and foliar fertilizer on quality and yield of cucumber [J]. *N Horticult*, 2009 (12): 65-66]
- 林积秀. 沼液在防治柑桔红蜘蛛上的应用[J]. 中国沼气, 2005 (3): 45-47
- 韩振莲, 曾淑娟, 师晓爽, 蔡超, 王乙潜, 袁宪正, 郭荣波. 沼液培养对小球藻的生长与生化组分的影响[J]. 山东化工, 2016 (5): 18-21 [Han ZL, Zeng SJ, Shi XS, Cai C, Wang YQ, Yuan XZ, Guo RB. Growth model and biochemical compositions of *Chlorella vulgaris* in anaerobically digested dairy slurry cultivation medium [J]. *Shandong Chem Ind*, 2016 (5): 18-21]

- 18 薛慧玲, 董志红, 方杨, 靳艳玲, 赵海. 水生能源植物浮萍生产燃料乙醇[J]. 可再生能源, 2013 (7): 55-59 [Xue HL, Dong ZH, Fang Y, Ji YL, Zhao H. Producing fuel ethanol from energy hygrophyte duckweed [J]. *Ren Energy Res*, 2013 (7): 55-59]
- 19 Shen N, Wang Q, Zhu J, Qin Y, Liao S, Li Y, et al. Succinic acid production from duckweed (*Landoltia punctata*) hydrolysate by batch fermentation of *Actinobacillus succinogenes* GXAS137 [J]. *Bioresour Technol*, 2016 (211): 307-312
- 20 Kavacik B, Topaloglu B. Biogas production from co-digestion of a mixture of cheese whey and dairy manure [J]. *Biomass Bioenergy*, 2010, **34** (9): 1321-1329
- 21 El-Mashad HM, Zhang R. Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste [J]. *Bioresour Technol*, 2010, **101** (11): 4021-4028
- 22 You Y, Liu S, Wu B, Wang YW, Zhu QL, Qin H, Tan FR, Ruan ZY, Ma KD, Dai LC, Zhang M, Hu GQ, He MX. Bio-ethanol production by *Zymomonas mobilis* using pretreated dairy manure as a carbon and nitrogen source [J]. *RSC Adv*, 2017, **7** (7): 3768-3779
- 23 Wen Z, Liao W, Chen S. Production of cellulase by *Trichoderma reesei* from dairy manure [J]. *Bioresour Technol*, 2005, **96** (4): 491-499
- 24 Liao W, Liu Y, Frear C, Chen S. Co-production of fumaric acid and chitin from a nitrogen-rich lignocellulosic material - dairy manure - using a pelletized filamentous fungus *Rhizopus oryzae* ATCC 20344 [J]. *Bioresour Technol*, 2008, **99** (13): 5859-5866
- 25 Sun J, Zhu J, Li W. l-(+)-lactic acid production by *Rhizopus oryzae* using pretreated dairy manure as carbon and nitrogen source [J]. *Biomass Bioenergy*, 2012 (47): 442-50
- 26 Yao W, Wu X, Zhu J, Sun B, Miller C. Utilization of protein extract from dairy manure as a nitrogen source by *Rhizopus oryzae* NRRL-395 for l-lactic acid production [J]. *Bioresour Technol*, 2010, **101** (11): 4132-4138
- 27 Liu XR, Jiang WJ, Yu HJ, Ning XJ. Effects of diluted biogas slurry as fertilizer on growth and yield of tomato in greenhouse [J]. *Acta Horticult*, 2012 (927): 295-300
- 28 张玲玲, 李兆华, 刘化吉, 刘淑娣, 王娅丽, 何友才, 张华祥. 水培芹菜净化不同浓度沼液的试验研究[J]. 长江流域资源与环境, 2011 (S1): 154-158 [Zhang LL, Li ZH, Liu HJ, Liu SD, Wang YL, He YC, Zhang HX. Waterpurification of aquatic cultivated celery in the diluted slurry with different concentrations [J]. *Res Environ Yangtze Basin*, 2011 (S1): 154-158]
- 29 Wentzel S, Joergensen RG. Effects of biogas and raw slurries on grass growth and soil microbial indices [J]. *J Plant Nutr Soil Sci*, 2016, **179** (2): 215-22
- 30 牛歆雨, 刘林, 张良英. 不同叶面肥对‘嘎啦’苹果枝条生长和果实品质的影响[J]. 中国园艺文摘, 2016 (1): 30-31, 110 [Niu XY, Liu L, Zhang LY. Effects of different foliar fertilizer on the growth and fruit quality of the apple [J]. *Chin Horticult Abstr*, 2016 (1): 30-31, 110]
- 31 雍山玉, 桑得福. 不同浓度沼液浸种对柴胡种子发芽率的影响[J]. 中国沼气, 2013 (6): 57-58 [Yong SY, Sang DF. Effect of seed soaking with different concentration of biogas slurry on germination of radix buplenri [J]. *China Biogas*, 2013 (6): 57-58]
- 32 袁大刚, 刘成, 蒲光兰, 吴德勇. 沼液浸种对万寿菊种子发芽及幼苗生长的影响[J]. 中国中药杂志, 2011, **36** (7): 817-22 [Yuan DG, Liu C, Pu GL, Wu DY. Effects of seed soaking with biogas slurry on seed germination and seedling growth of *Tagetes erecta* [J]. *China J Chin Mat Med*, 2011, **36** (7): 817]
- 33 Holm-Nielsen JB, Al Seadi T, Oleskowicz-Popiel P. The future of anaerobic digestion and biogas utilization [J]. *Bioresour Technol*, 2009, **100** (22): 5478-5484
- 34 Beneragama N, Lateef SA, Iwasaki M, Yamashiro T, Umetsu K. The combined effect of cefazolin and oxytetracycline on biogas production from thermophilic anaerobic digestion of dairy manure [J]. *Bioresour Technol*, 2013 (133): 23-30
- 35 Carlini M, Castellucci S, Moneti M. Biogas production from poultry manure and cheese whey wastewater under mesophilic conditions in batch reactor [J]. *Energy Proc*, 2015 (82): 811-818
- 36 Comino E, Riggio VA, Rosso M. Biogas production by anaerobic co-digestion of cattle slurry and cheese whey [J]. *Bioresour Technol*, 2012 (114): 46-53
- 37 关正军, 李文哲, 郑国香, 毕兰平. 固液分离对牛粪利用效果的影响[J]. 农业工程学报, 2011, **27** (4): 259-263 [Guan ZJ, Li WZ, Zheng GX, Bi LP. Effect of solid-liquid separation on utilization of cow dung [J]. *Trans Chin Soc Agric Eng*, 2011, **27** (4): 259-263]
- 38 Li Q, Zheng L, Qiu N, Cai H, Tomberlin JK, Yu Z. Bioconversion of dairy manure by black soldier fly (Diptera: Stratiomyidae) for biodiesel and sugar production [J]. *Waste Manage*, 2011, **31** (6): 1316-1320
- 39 Cai D, Dong Z, Wang Y, Chen C, Li P, Qin P. Biorefinery of corn cob for microbial lipid and bio-ethanol production: an environmental friendly process [J]. *Bioresour Technol*, 2016 (211): 677-684
- 40 Widodo Y, Wahyuningsih S, Ueda A. Sweet potato production for bio-ethanol and food related industry in Indonesia: challenges for sustainability [J]. *Proc Chem*, 2015 (14): 493-500
- 41 申乃坤, 赵海, 甘明哲, 靳艳玲, 周玲玲, 戚天胜. 鲜甘薯原料的运动发酵单胞菌快速乙醇发酵条件[J]. 应用与环境生物学报, 2009, **15** (3): 405-409 [Shen NK, Zhao H, Gan MZ, Ji YL, Zhou LL, Qi TS. Rapid ethanol production from fresh sweet potato [J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2009, **15** (3): 405-409]
- 42 Yawson SK, Liao PH, Lo KV. Two-Stage dilute acid hydrolysis of dairy manure for nutrient release, solids reduction and reducing sugar production [J]. *Nat Res*, 2011, **2** (4): 224-233
- 43 李静, 凌娟, 刘茂昌, 傅蕴辉, 晏飞来, 徐静静, 鲁伦惠, 颜冬. 超声波和碱联合预处理对畜禽粪便乙醇化的比较研究[J]. 重庆师范大学学报(自然科学版), 2008 (4): 82-85 [Li J, Ling J, Liu MC, Fu YH, Yan FL, Xu JJ, Lu LH, Yan D. Comparative study of ethanolization of animal manure by ultrasound-assisted alkali and alkali pretreatment [J]. *J Chongqing Norm Univ (Nat Sci Ed)*, 2008 (4): 82-85]
- 44 何明雄, 祝其丽, 潘科, 胡启春. 利用木质纤维素类生物质发酵生产乙醇重组菌株研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2009, **15** (4): 579-584 [He MX, Zhu QL, Pan K, Hu QC. Progress in ethanol production with lignocellulosic biomass by different recombinant strains [J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2009, **15** (4): 579-584]
- 45 Panesar PS, Marwaha SS, Kennedy JF. *Zymomonas mobilis*: an alternative ethanol producer [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2006, **81** (4): 623-635
- 46 Seo JS, Chong HY, Park HS, Yoon KO, Jung C, Kim JJ, Hong JH, Kim H, Kim JH, Lee KJ, Kang HS. The genome sequence of the ethanologenic bacterium *Zymomonas mobilis* ZM4 [J]. *Nat Biotechnol*, 2005, **23**(1): 63-68
- 47 Yang SH, Pappas KM, Hauser LJ, Land ML, Chen GL, Hurst GB, Pan C, Kouvelis VN, Typas MA, Pelletier DA, Klingeman DM, Chang YJ,

- Samatova NF, Brown SD. Improved genome annotation for *Zymomonas mobilis* [J]. *Nat Biotechnol*, 2009, **27** (10): 893-894
- 48 Tan FR, Dai LC, Wu B, Qin H, Shui ZX, Wang JL, Zhu QL, Hu QC, Ruan ZY, He MX. Improving furfural tolerance of *Zymomonas mobilis* by rewiring a sigma factor RpoD protein [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2015, **99** (12): 5363-5371
- 49 Deanda K, Zhang M, Eddy C, Picataggio S. Development of an arabinose-fermenting *Zymomonas mobilis* strain by metabolic pathway engineering [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1996, **62** (12): 4465-4470
- 50 Zhang X, Wang T, Zhou W, Jia X, Wang H. Use of a Tn5-based transposon system to create a cost-effective *Zymomonas mobilis* for ethanol production from lignocelluloses [J]. *Microb Cell Factories*, 2013, **12** (1): 1-12
- 51 Kim IS, Barrow KD, Rogers PL. Kinetic and nuclear magnetic resonance studies of xylose metabolism by recombinant *Zymomonas mobilis* ZM4(pZB5) [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2000, **66** (1): 186-193
- 52 Krishnan MS, Blanco M, Shattuck CK, Nghiem NP, Davison BH. Ethanol production from glucose and xylose by immobilized *Zymomonas mobilis* CP4(pZB5) [J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 2000, **84** (86): 525-541
- 53 Wen Z. Hydrolysis of animal manure lignocelluloses for reducing sugar production [J]. *Bioresour Technol*, 2004, **91** (1): 31-39
- 54 Kremer TA, LaSarre B, Posto AL, McKinlay JB. N₂ gas is an effective fertilizer for bioethanol production by *Zymomonas mobilis* [J]. *PNAS*, 2015, **112** (7): 2222-2226
- 55 Wang C. Study on microbial oil production with *Chlorella* cultured in biogas slurry [J]. *Chin J Environ Eng*, 2010, **4** (8): 1753-1758
- 56 Zhu L, Yan C, Li Z. Microalgal cultivation with biogas slurry for biofuel production [J]. *Bioresour Technol*, 2016 (220): 629-636
- 57 Möller K, Stinner W, Deuker A, Leithold G. Effects of different manuring systems with and without biogas digestion on nitrogen cycle and crop yield in mixed organic dairy farming systems [J]. *Nutr Cycl Agroecosyst*, 2008, **82** (3): 209-232
- 58 迟磊, 姚长洪, 王茜, 薛松. 利用沼液培养海洋微藻湛江等鞭金藻[J]. 生物加工过程, 2016 (1): 49-53, 64 [Chi L, Yao CH, Wang Q, Xu S. Using biogas slurry for cultivation of marine microalga *isochrysis zhangjiangensis* [J]. *Chin J Bioprocess Eng*, 2016 (1): 49-53, 64]
- 59 Chowdhury R, Freire F. Bioenergy production from algae using dairy manure as a nutrient source: life cycle energy and greenhouse gas emission analysis [J]. *Appl Energy*, 2015 (154): 1112-1121
- 60 Hena S, Fatimah S, Tabassum S. Cultivation of algae consortium in a dairy farm wastewater for biodiesel production [J]. *Water Res Ind*, 2015 (10): 1-14
- 61 Uggetti E, Passos F, Solé M, García J, Ferrer I. Biogas from algae via anaerobic digestion [M]//Bux F, Chisti Y. *Algae Biotechnology: Products and Processes*. Berlin: Springer International Publishing, 2016: 195-216
- 62 Cheng B, Ge Z, Zhang H, Zhao Y, Sun S, Hu C. Nutrient removal and biogas upgrading by microalgal strains cultured in anaerobic digested starch wastewater [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2016, **91** (12): 3028-3034
- 63 Ji M-K, Abou-Shanab RAI, Hwang J-H, Timmes TC, Kim H-C, Oh Y-K, Jeon B-H. Removal of nitrogen and phosphorus from piggery wastewater effluent using the green microalga *Scenedesmus obliquus* [J]. *J Environ Eng*, 2013, **139** (9): 1198-1205
- 64 李妍, 席运官, 徐欣. 浮萍净化与资源化利用沼液初步研究[J]. 安徽农业科学, 2012 (34): 16739-16740, 16774 [Li Y, Xi YG, Xu X. Initial study on purification and resource utilization of the biogas slurry by duckweed [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2012 (34): 16739-16740, 16774]
- 65 黄辉. 浮萍混养体系对养猪场废水厌氧消化液的处理效果[J]. 安徽农业科学, 2008 (31): 13831-13832 [Huang H. Treatment effects of anaerobic digestive juice of swine wastewater by duckweed-polycultured system [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2008 (31): 13831-13832]
- 66 Marcato CE, Pinelli E, Cecchi M, Winterton P, Guisresse M. Bioavailability of Cu and Zn in raw and anaerobically digested pig slurry [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2009, **72** (5): 1538-1544
- 67 Yao W, Wu X, Zhu J, Sun B, Miller C. L-Lactic acid fermentation by *Rhizopus oryzae* using dairy manure as a nitrogen source [J]. *Trans Asabe*, 2009 (52): 2047-2054
- 68 Yang ST, Zhang K, Zhang B, Huang H. Fumaric acid [M]//Murray M-Y. *Comprehensive Biotechnology*. 2nd ed. Netherlands: Elsevier, 2011, **66** (1): 163-177
- 69 Lohbeck K, Haferkorn H, Fuhrmann W, Fedtke N. Maleic and fumaric acids [J]. *Anal Chem*, 1954 (9): 1454-1459
- 70 Roa Engel CA, van Gulik WM, Marang L, van der Wielen LA, Straathof AJ. Development of a low pH fermentation strategy for fumaric acid production by *Rhizopus oryzae* [J]. *Enzyme Microb Technol*, 2011, **48** (1): 39-47
- 71 Xu Q, Li S, Fu Y, Tai C, Huang H. Two-stage utilization of corn straw by *Rhizopus oryzae* for fumaric acid production [J]. *Bioresour Technol*, 2010, **101** (15): 6262-6264
- 72 Wen Z, Liao W, Chen S. Production of cellulase/ β -glucosidase by the mixed fungi culture *Trichoderma reesei* and *Aspergillus phoenicis* on dairy manure [J]. *Process Biochem*, 2005, **40** (9): 3087-3094
- 73 Zhang L, Liu Y, Niu X, Liu Y, Liao W. Effects of acid and alkali treated lignocellulosic materials on cellulase/xylanase production by *Trichoderma reesei* Rut C-30 and corresponding enzymatic hydrolysis [J]. *Biomass Bioenergy*, 2012 (37): 16-24
- 74 Zhang Q, Shen S, Yang S, Yang Q, Li G. Energy balance model and method of the ecotypic orchard with biogas digester as a link in mid region of China [J]. *Acta Energ Solar Sin*, 2003, **24** (6): 765-770