

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2023.03.016

陈广银, 吴佩, 董金竹, 等. 不同初始 pH 对猪粪水酸化贮存过程及氮素损失的影响. 土壤, 2023, 55(3): 587–595.

不同初始 pH 对猪粪水酸化贮存过程及氮素损失的影响^①

陈广银^{1,2}, 吴佩², 董金竹², 王恩慧², 郑嘉伟²

(1 安徽省水土污染治理与修复工程实验室, 安徽芜湖 241002; 2 安徽师范大学生态与环境学院, 安徽芜湖 241002)

摘要: 为减少猪粪水贮存过程中氮素损失, 提高还田安全性, 采用酸化贮存技术, 以磷酸为酸化剂, 比较了不同初始 pH 对猪粪水酸化贮存过程及氮素损失的影响。结果表明: 试验用猪粪水中重金属浓度大小顺序为: Cu>Pb>Zn>Cd>As, 贮存后重金属浓度均降低, 符合 GB/T 40750—2021《农用沼液》标准, 但贮存 180 d 后猪粪水氮素损失率达 68.55%, 贮存后猪粪水中氮素以氨氮为主, 占比达 51.73%; 猪粪水酸化 pH 与酸化剂用量的相关性公式为: $y = -3.3113x + 22.999$, $R^2 = 0.985$; 酸化贮存大幅减少了猪粪水氮素损失, 损失率较对照降低了 5.98 ~ 62.77 个百分点, 且贮存后氨氮在总氮中占比大幅提高 24 个百分点以上, 酸化贮存保氮效果与 pH 负相关; 磷酸酸化提高了猪粪水总磷和水溶性磷浓度, 增加幅度与磷酸用量正相关; 酸化贮存后猪粪水 EC 值、Cd 和 Pb 浓度偏高, 抑制小麦根和茎生长, 其负面效应与贮存 pH 负相关; 酸化贮存降低了猪粪水 Cu 浓度, Cu 浓度与 pH 正相关, 对 As 和 Zn 的作用无明显规律。综上, 建议将猪粪水 pH 调至 6.0 后贮存, 其酸化剂成本为每吨 13.89 元。

关键词: 酸化贮存; 氮素损失; pH; 猪粪水; 氨挥发

中图分类号: X713 文献标志码: A

Effects of Different Initial pH on Pig Slurry Acidification Storage Progress and Nitrogen Loss

CHEN Guangyin^{1,2}, WU Pei², DONG Jinzhu², WANG Enhui², ZHENG Jiawei²

(1 Anhui Engineering Laboratory of Soil and Water Pollution Control and Remediation, Wuhu, Anhui 241002, China; 2 School of Ecology and Environment, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241002, China)

Abstract: In this study, to reduce the nitrogen loss during pig slurry storage and improve the safety of returning pig slurry to the field, acidification storage technology was used and H₃PO₄ was used as acidifier to study the effects of different initial pH on the acidification storage process and nitrogen (N) loss of pig slurry. The results show that the order of contents of heavy metals in pig slurry are Cu > Pb > Zn > Cd > As, and the contents of heavy metals are decreased after 180 days of storage which are below the limited values of GB/T 40750—2021 ‘Agricultural Biogas Liquid’. However, nitrogen in pig slurry is lost after 180 days of storage, and N loss is up to 68.55%. The main nitrogen form in stored pig slurry is ammonia nitrogen (NH₃-N), accounting for 51.73% of total nitrogen. The correlation formula between acidification pH and acidifier dosage is $y = -3.3113x + 22.999$, $R^2 = 0.985$. Compared to CK, N loss of acidified pig slurry is greatly reduced by 5.98–62.77 percentage points, and nitrogen retention effect is inversely proportional to acidification pH. Meanwhile, the proportion of NH₃-N to TN in acidified pig slurry is increased up to 24 percentage points. The concentrations of total phosphorus and soluble phosphorus in pig slurry are increased by acidification storage with H₃PO₄ and the increase is positively correlated to the addition amount of H₃PO₄. After acidification storage, EC, contents of Cd and Pb in pig slurry are high, which inhibit the growth of roots and stems of wheat, and its negative effect is inversely proportional to acidification pH, while Cu content is reduced and is positively correlated to acidification pH. There is no obvious regularity of different acidification pH on As and Zn contents of pig slurry. In conclusion, adjusting pig slurry to pH 6.0 is more appropriate for acidification storage with the acidifier cost of 13.89 yuan per ton.

Key words: Acidification storage; Nitrogen loss; pH value; Pig slurry; Ammonia emissions

①基金项目: 安徽省重点研究和开发计划项目(201904a06020044), 安徽高校协同创新项目(GXXT-2019-010)和国家重点研发计划项目(2017YFD0801403)资助。

作者简介: 陈广银(1981—), 男, 江苏盐城人, 博士, 副研究员, 主要从事生物质能和畜禽粪污治理方面的研究。E-mail: xzcf2004@163.com

2021 年, 全国年产猪肉 5 296 万 t(按每头猪 100 kg, 产肉率 0.7 计, 年出栏生猪 75 657.14 万头), 猪肉产量占当年畜禽肉类总产量的 59.59%^[1]。生猪养殖过程中产生大量养殖粪污, 如果处置不当将成为环境污染的重要来源。据估计, 规模化猪场 1 头猪从断奶仔猪到出栏共产生粪污约 0.70 m³^[2], 则 2021 年我国生猪养殖排放粪污约 5.30 亿 t, 猪场粪污处理压力巨大。

2017 年 12 月 7 日, 全国畜牧总站等单位首次提出将畜禽养殖粪污贮存后直接还田的技术模式^[3], 该模式具有投资省、门槛低、运行管理方便、易复制推广等特点, 受到中小型畜禽养殖业主的欢迎。然而, 猪粪水还田前需经较长时间贮存以达到稳定化和无害化, 欧洲国家大多要求养殖粪污贮存 4~6 个月后方可还田^[4]。研究表明, 畜禽养殖粪水贮存过程中氮素损失严重, 肥料价值下降, 如 Dexter 等^[5]发现, 将粪水贮存 81 d 后氮素损失率达 62%; 丁京涛等^[6]发现, 粪水经自然贮存 6 个月后, 氨氮损失率达 68% 以上; 陈广银等^[7]发现, 将猪粪水直接贮存 180 d, 秋季和冬季猪粪水的氮素损失率分别为 79.44% 和 52.60%; 姜晨润等^[8]发现, 猪粪水贮存 180 d 后, 总氮含量降低了 58.38%。为减少猪粪水贮存过程中的二次污染, 提高贮存后粪水的肥料价值, 欧洲国家早在 21 世纪初就提出采用酸化技术用于养殖粪水贮存, 该技术已在丹麦等国推广应用, 取得了较好的社会效益。粪水酸化打破了粪水中 NH₄⁺和 NH₃ 间的平衡, 有效减少了氨挥发^[9-12]。然而, 酸化 pH 是影响酸化贮存效果的最主要因素^[13-14], 且酸化贮存减少氨挥发的效果与酸化 pH 负相关^[13]。Rodrigues 等^[15]比较了不同酸化 pH 猪粪水贮存 60 d 氮素损失情况, 发现对照、pH 5.14、pH 7.09 和 pH 9.41 条件下的氮素损失率分别为 13.71%、0%、30.47% 和 33.12%; Dai 等^[16]发现, 将猪粪水 pH 调节至 6.0、5.8 和 5.5 后贮存, 平均氨挥发率降低了 50%、62% 和 77%; Park 等^[17]将猪粪水 pH 调至 6.5 和 5.5 后贮存 96 h, 累积氨挥发量较对照分别降低了 49.4% 和 92.3%。可以看出, 降低猪粪水 pH 对减少氨挥发和氮素损失效果明显, 且与酸化 pH 负相关。然而, 酸化需要消耗酸化剂, 且酸化 pH 与酸化剂用量负相关, 即酸化 pH 越低, 酸化剂用量越大, 酸化成本越高。因此, 从酸化成本和环境生态效益等角度综合考虑, 选择最佳的酸化 pH 对降低酸化贮存成本非常必要。欧洲国家一般采取将猪粪水 pH 调至 5.5 后贮存^[18]。考虑到中国生猪品种、饲料组成、管理水平、气候条件等与

欧洲国家有较大差异, 研究中国猪粪水酸化贮存最优 pH 尤为必要。

本研究以猪粪水为原料, 比较了猪粪水不同酸化 pH 下贮存氮素损失情况, 并对贮存过程中猪粪水理化特性、氮素转化、磷素转化、重金属浓度及对种子发芽情况的影响等进行了分析, 以期为猪场粪污资源化利用提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用猪粪水取自安徽省阜南县某养猪场, 为采用干清粪工艺收集的粪污经固液分离后的污水。取回的猪粪水于 4℃ 下保存备用, 使用前过 10 目筛。猪粪水 pH 为 7.02, EC 为 5.28 mS/cm, 硝态氮(NO₃-N) 为 175.59 mg/L, 氨氮(NH₃-N) 为 583.00 mg/L, 总氮(TN) 为 912.92 mg/L, 化学需氧量(COD) 为 6 416 mg/L, 总磷(TP) 为 121 mg/L, 水溶性磷(SP) 为 108 mg/L。供试磷酸为分析纯, 纯度 85%, 密度 1.88 g/cm³, 由国药集团化学试剂有限公司(沪试)提供。

1.2 试验方法

试验在总容积 1 L 的玻璃容器内进行, 加入猪粪水 900 mL, 分别用磷酸将 pH 调至 4.0(pH4.0)、5.0(pH5.0)、6.0(pH6.0)、7.0(pH7.0) 以及不调节(CK), 混匀取样后用纱布覆盖瓶口, 并用橡皮筋固定, 避免杂物掉入, 于室外(避雨但不避光)进行贮存试验。每个处理 3 个平行, 取平均值进行分析。试验于 2021 年 3 月 22 日至 2021 年 9 月 18 日进行, 共 180 d。贮存期间最高水温 27℃, 最低水温 8℃, 平均 18℃。试验过程中, 于 0、2、6、14、25、60、90、120、150 和 180 d 取样测定相关指标, 每次取样量控制在 25 mL 以内, 并记录。除试验 0 d 和 180 d 采取混匀后取样外, 其余时间采样的采样点均位于液面以下液位总高度约 1/3 的上清液。此外, 由于是敞口贮存, 贮存过程中猪粪水因蒸发作用损失较大, 故取等量自来水于相同条件下贮存, 在试验结束时测定剩余的自来水体积, 以计算猪粪水蒸发量。

1.3 测定指标及方法

猪粪水取样后立刻测定 pH 和 EC; TN、NH₃-N、NO₃-N、COD、TP 和 SP 在取样 24 h 内测定; 重金属(Cu、Zn、Pb、As、Cd) 和小麦种子发芽率在取样后 1 个月内测定, 样品于 -18℃ 下保存。

pH 采用上海大普 pHS-3C 型 pH 计测定; EC 采用台湾衡欣 AZ8303 电导率仪测定; TN 采用硫酸-过氧化氢消解凯氏定氮法测定; NH₃-N 采用纳氏试剂

法测定；NO₃-N 采用紫外分光光度法测定；COD 采用重铬酸钾容量法测定；TP 采用过硫酸钾消解-钼锑抗分光光度法测定；水样经 0.45 μm 滤膜过滤后测定 SP，方法同 TP。采用原子荧光光度计测定 As，采用火焰原子吸收法测定 Cu、Zn、Pb、Cd；种子培养：在直径 9 cm 的培养皿中铺入两层滤纸，放入 10 颗小麦种子，每个培养皿中加入 5 mL 猪粪水(贮存 0、90、150 d 的猪粪水)，于人工气候箱(25℃，光照 16 h/黑暗 8 h，光强 5 000 lx，湿度 70%)中培养 4 d，每天补充约 2 mL 猪粪水，记录种子发芽数、根及茎长度。

1.4 数据处理与分析

贮存后猪粪水 COD 去除率的计算公式如下：

$$\delta = \left(1 - \frac{E_{180}}{E_0} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中： δ 为贮存后猪粪水 COD 去除率，%； E_0 为贮存 0 d 猪粪水 COD 浓度，mg/L； E_{180} 为贮存 180 d 猪粪水 COD 浓度，mg/L。

贮存后猪粪水氮素损失率的计算公式如下：

$$\omega = \left(1 - \frac{C_e V_e + \sum_{i=1}^n C_i V_i}{C_0 V_0} \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中： ω 为贮存后猪粪水氮素损失率，%； C_i 为第 i 次取样时猪粪水 TN 浓度，mg/L； V_i 为第 i 次取样的猪粪水体积，L； n 为除首次、末次取样外的取样次数，本试验中 n 为 8； V_e 为最后一次取样后剩余的猪粪水体积，L； C_0 为试验初始猪粪水 TN 浓度，mg/L； V_0 为初始猪粪水总体积，L。

种子发芽率的计算公式如下：

$$R = \frac{A}{B} \times 100\% \quad (3)$$

式中： R 为种子发芽率，%； A 为种子发芽数，个； B 为供试种子数量，个。

试验数据采用 Excel 2016 处理，Origin 2017 绘图，SPSS 24.0 对试验结果进行统计分析，邓肯新复极差法检验差异显著性， $P < 0.05$ 。

2 结果与讨论

2.1 贮存过程中猪粪水理化特性的变化

试验过程中各处理猪粪水理化特性的结果见图 1。由图 1A 可以看出，各处理猪粪水 pH 的变化趋势相似，均为先增加后保持相对稳定。试验前 14 d 是各处理 pH 增加较快的阶段，但初始 pH 越低增幅越小。试验过程中，各处理猪粪水 pH 大小顺序总体为：

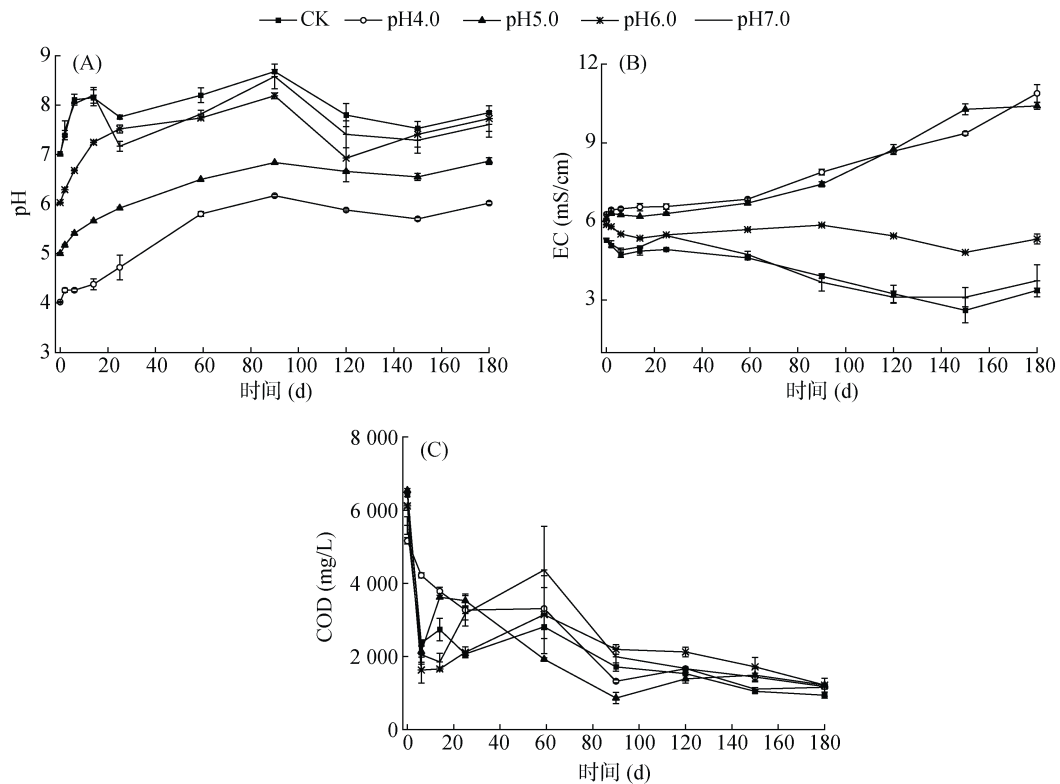


图 1 试验过程中猪粪水理化特性的变化

Fig. 1 Changes of physicochemical properties of pig slurry during experiment

CK>pH7.0>pH6.0>pH5.0>pH4.0, pH 与氨挥发率正相关^[15]。试验结束时, CK、pH4.0、pH5.0、pH6.0 和 pH7.0 处理猪粪水的 pH 分别为 7.85、6.02、6.87、7.53 和 7.61, 较第 0 d 分别增加了 0.83、2.00、1.87、1.50 和 0.62, 表明降低初始 pH 对维持猪粪水贮存过程中低 pH 效果较好, 低 pH 是减少氨挥发的基础。Iria 等^[19]将猪粪水 pH 调至 5.5 后贮存, 在前 15 d 猪粪水 pH 快速增加, 之后逐步稳定在 7.0 ~ 8.0, 远高于本试验, 这可能与猪粪水特性有关。

从图 1B 可以看出, 试验启动后不同处理 EC 值出现两种截然不同的变化趋势, pH4.0 和 pH5.0 处理猪粪水 EC 值始终逐渐增加至试验结束, 且二者间差异不显著($P>0.05$), 这与 Fanguero 等^[20]的结果一致; 试验结束时 pH4.0 和 pH5.0 处理猪粪水 EC 值分别为 10.89 和 10.41 mS/cm, 远大于 GB/T 40750—2021《农用沼液》^[21]标准。CK、pH6.0 和 pH7.0 处理猪粪水在试验启动后 EC 值逐渐下降, 但 pH6.0 处理的下降速度和幅度均低于 pH7.0 和 CK 处理, pH7.0 与 CK 处理间差异不显著($P>0.05$); CK、pH6.0 和 pH7.0 处理分别从试验第 0 d 的 5.28、5.88 和 5.35 mS/cm 下降至第 180 d 的 3.37、5.33 和 3.74 mS/cm, 降幅分别为 1.91、0.55 和 1.61 mS/cm。可以看出, 猪粪水初始 pH 与贮存后 EC 值呈负相关, 即初始 pH 越低, 贮存后猪粪水 EC 值越高。低 pH 导致猪粪水中矿物质溶出, EC 值升高^[20]。GB/T 40750—2021《农用沼液》^[21]规定, 农用沼液的总盐浓度(以 EC 值计)需 ≤ 1.5 mS/cm, 远低于本研究中猪粪水的 EC 值, 因此, 猪粪水还田前需稀释。

从图 1C 可以看出, 试验启动后各处理猪粪水 COD 浓度均逐渐下降, 主要有两方面原因: 一是微生物分解有机物, 二是猪粪水中的悬浮固体上浮或下沉, 而试验取样是液面以下的上清液。在试验前 25 d, 由于各处理 pH 相差较大, 尤其是低 pH 对微生物的抑制作用, pH4.0 和 pH5.0 处理的 COD 浓度下降速度明显低于其他处理, 但随着 pH 逐渐升高, COD 浓度下降速度随之增加。试验结束时, CK、pH4.0、pH5.0、pH6.0、pH7.0 处理猪粪水 COD 去除率分别为 88.73%、85.80%、87.18%、87.43%、88.85%, 各处理间差异不显著($P>0.05$), 表明不同初始 pH 贮存不影响猪粪水 COD 去除。

2.2 贮存过程中猪粪水氮素转化及损失

2.2.1 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度变化

试验过程中猪粪水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度的变化见图 2A。由图 2A 可以看出, 除 pH4.0 和 pH5.0 处理外, 各处理 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度变化趋势

相似, 均为先缓慢下降后快速下降。在前 90 d $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度下降较慢, 之后下降速度较快, 可能是试验前 90 d 猪粪水中含氮有机物分解产生大量 $\text{NH}_3\text{-N}$, 加之该阶段 pH 相对较低, 氨挥发较少, 故 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度降低较慢; 90 d 后, 猪粪水中含氮有机物已被大量分解, 含氮有机物分解补充 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的速率降低, 加之较高的 pH, 氨气大量挥发, $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度下降较快, pH 随之降低(图 1A)。pH4.0 和 pH5.0 处理在试验启动后, 由于强酸对微生物的抑制, 加之少量氨挥发损失, 造成试验前几天 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度小幅降低, 与 Dexter 等^[5]发现现象类似; 随着猪粪水 pH 逐渐回升, 猪粪水中微生物活性增加, 分解含氮有机物产生 $\text{NH}_3\text{-N}$, 当产生 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的速度大于氨挥发时猪粪水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度逐渐增加直至试验结束。180 d 时, CK、pH4.0、pH5.0、pH6.0 和 pH7.0 处理的猪粪水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度分别为 82.08、1 042.71、966.94、392.37 和 72.16 mg/L, 表明酸化贮存对保存猪粪水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 有较好效果, 且保存效果与初始 pH 呈负相关。

对比图 1B 发现, 各处理 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度与 EC 值的变化趋势极其相似。通过相关性分析发现, CK、pH4.0、pH5.0、pH6.0 和 pH7.0 处理的 EC 值与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度的决定系数 R^2 分别为 0.795 9、0.787 5、0.789 7、0.636 7 和 0.804 7, 表明猪粪水 EC 值与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度间存在较好的正相关, 这归因于低 pH 下 $\text{NH}_3\text{-N}$ 大多以 NH_4^+ 形式存在。

2.2.2 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度变化

试验过程中猪粪水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度的变化见图 2B。由图 2B 可以看出, 各处理 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度变化趋势相似, 总体均为逐渐下降(pH4.0 和 pH5.0 处理在 120 d 后 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度增加)。在试验前 25 d 各处理 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度降低较快, 这可能与该阶段猪粪水 COD 浓度较高形成厌氧环境, 利于反硝化作用有关。试验结束时, CK、pH4.0、pH5.0、pH6.0 和 pH7.0 处理的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度分别为 63.02、91.55、134.35、58.18 和 62.77 mg/L, pH4.0、pH5.0 处理显著高于其他处理, pH5.0 处理显著高于 pH4.0 处理, CK、pH6.0 和 pH7.0 处理间差异不显著, 表明与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 相比, 酸化对猪粪水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度的影响相对较小, 且主要影响发生在 150 d 后, 这可能与该阶段 pH4.0 和 pH5.0 处理中仍含有较高浓度的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 有关。

2.2.3 TN 浓度变化及氮素损失

试验过程中各处理猪粪水 TN 浓度的变化见图 2C。由图 2C 可以看出, 不同处理 TN 浓度的变化截然不同, pH4.0 和 pH5.0 处理的 TN 浓度总体上逐渐增加, 且二者间无显著差

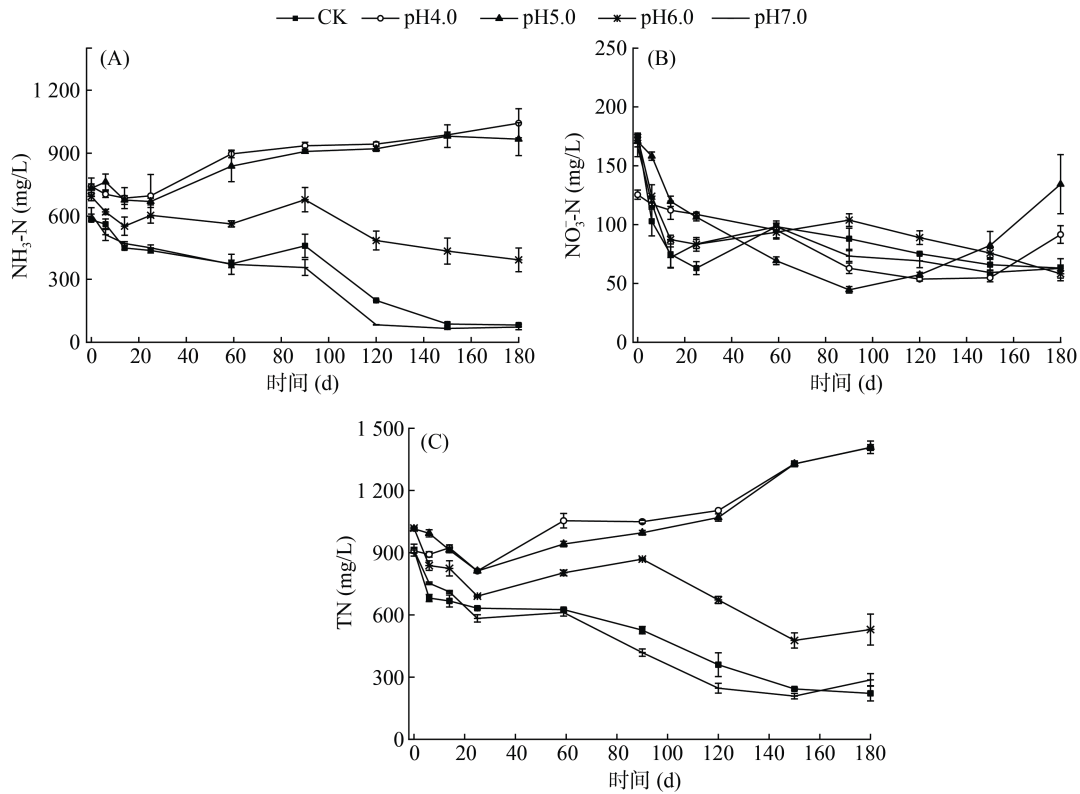


图 2 试验过程中猪粪水 NH₃-N(A)、NO₃-N(B)和 TN(C)浓度的变化
 Fig. 2 Changes of NH₃-N (A), NO₃-N (B) and TN content (C) in pig slurry during experiment

异($P>0.05$), 这可能是因为较低的 pH 减少了氨挥发(图 2A), 加之贮存过程中蒸发作用(试验后期为夏季, 气温高, 蒸发量大)对猪粪水 TN 起到浓缩作用, 且由于粪水蒸发面积不变, 试验后期猪粪水体积越小浓缩效应越大, 故贮存过程中猪粪水 TN 浓度增加; CK、pH6.0 和 pH7.0 处理在试验过程中 TN 浓度始终降低, 尽管存在蒸发浓缩作用, 但由于 pH 较高, 氨挥发等造成的氮素损失大于蒸发浓缩效应, 故仍表现为猪粪水 TN 浓度降低, 且 pH6.0 处理的 TN 浓度始终高于 pH7.0 和 CK 处理, pH7.0 和 CK 处理间无显著差异($P>0.05$)。试验结束时, CK、pH4.0、pH5.0、pH6.0 和 pH7.0 处理的 TN 浓度分别为 221.69、1 407.55、1 388.35、529.51、286.77 mg/L, 表明猪粪水酸化贮

存可明显减少贮存过程中氮素损失, 且保氮效果与初始 pH 呈负相关。将猪粪水 pH 调至 4.0 和 5.0 具有最好的保氮效果, 二者间差异不显著($P>0.05$), 其次是调节 pH 至 6.0 的处理, pH7.0 处理与 CK 处理间差异不显著($P>0.05$)。

经 180 d 贮存后, 各处理猪粪水中氮素形态与氮素损失的结果见表 1。由表 1 可以看出, 除 pH7.0 处理外, 各处理猪粪水中氮均以 NH₃-N 为主, 占比均在 50% 以上(pH7.0 处理为 32.21%), 而 NO₃-N 占比均明显低于 NH₃-N; 贮存后猪粪水中 TN 浓度与初始 pH 呈负相关, CK、pH4.0、pH5.0、pH6.0 和 pH7.0 处理的氮素损失率分别为 68.55%、5.78%、6.42%、38.69% 和 62.57%, 表明猪粪水酸化贮存可大幅减少

表 1 各处理酸化剂成本及贮存后氮素形态与损失
 Table 1 Acidifier cost, nitrogen form, and nitrogen loss of pig slurry after 180 days storage

处理	磷酸用量(kg/m ³)	磷酸成本(元/吨)	NH ₃ -N/TN(%)	NO ₃ -N/TN(%)	TN 浓度(mg/L)	氮素损失率(%)
CK	0 ± 0.00	0.00	51.73	39.72	221.69 ± 36.75 c	68.55 ± 2.66 a
pH4.0	10.27 ± 0.65	56.51	79.23	6.93	1407.55 ± 14.00 a	5.78 ± 0.30 c
pH5.0	5.82 ± 0.06	32.02	75.90	10.55	1388.35 ± 30.24 a	6.42 ± 0.35 c
pH6.0	2.53 ± 0.10	13.89	83.25	12.34	529.51 ± 74.37 b	38.69 ± 1.28 b
pH7.0	0.15 ± 0.01	0.81	32.21	28.02	286.77 ± 30.24 c	62.57 ± 3.80 a

注：磷酸单价按照工业级磷酸 5 500 元/吨计；同列不同小写字母表示不同处理间差异显著($P<0.05$)。

氮素损失,且贮存 pH 与氮素损失率呈正相关,但将 pH 降至 5.0 时,继续降低 pH 对减少氮素损失效果不明显。Molloy 和 Tunney^[11]发现,将猪粪水 pH 调至 5.0 可完全阻断氨挥发,本文的结果与之略有不同(pH5.0 处理氮素损失率为 6.42%),这可能是试验误差所致(如取样、蒸发等,且 pH5.0 与 pH4.0 处理氮素损失率非常接近)。Frost 等^[9]发现,用硫酸将牛粪水 pH 调至 5.5 可减少 85% 的氨挥发;Regueiro 等^[22]发现,用浓硫酸将猪粪水 pH 调至 5.5 可以减少 75% 的氨挥发。丹麦采用浓硫酸将粪水 pH 调至 5.5 后贮存,取得较好的保氮效果^[18]。从本试验猪粪水氮素损失率结果看,将猪粪水 pH 调至 5.0 后贮存具有较好的保氮效果。

本试验以磷酸作为酸化剂,磷酸用量与猪粪水 pH 呈负相关,相关性公式为: $y = -3.3113x + 22.999$, $R^2 = 0.985$,表明较低的猪粪水贮存 pH 需要消耗更多的磷酸。从表 1 中酸化剂成本看,将猪粪水 pH 调至 4.0 经济性较差,酸化剂成本较 pH5.0 处理增加了 24.49 元/吨,但氮素损失率二者间差异不显著,故 pH4.0 处理不适合。尽管 pH5.0 处理具有较好的保氮效果,但酸化剂成本偏高,达 32.02 元/吨。以年出栏 1 000 头生猪的养殖场计,每头猪整个生育期排放粪污 0.7 m³^[2],则猪场年排放粪污 700 t,用磷酸将粪污 pH 调节至 5.0,年磷酸成本约 2.24 万元;如果将 pH 调至 6.0,则年磷酸成本仅为 0.97 万元,每头猪不到 10 元费用,氮素损失率为 38.69%。综合考虑猪粪水氮素损失率及酸化剂成本,建议将猪粪水 pH 调至 6.0。

2.3 贮存过程中猪粪水磷素转化

试验过程中猪粪水 TP 和 SP 浓度的变化见图 3。由图 3 可以看出,各处理 TP 浓度总体均为先降低后逐渐增加,且各处理 TP 浓度大小为: pH4.0 > pH5.0 > pH6.0 > pH7.0 > CK。由于加入磷酸带入了磷,故各处

理 TP 浓度与初始 pH 呈负相关。试验启动后,酸化剂带入的磷酸根与猪粪水中金属离子结合,生成难溶或不溶的盐沉淀,且 TP 浓度下降幅度与猪粪水 pH 呈负相关,加之蒸发造成的“浓缩”作用,TP 浓度逐渐增加,而各处理在 180 d 后 TP 浓度大幅增加还因为混合取样带入大量沉淀所致。有研究认为,贮存过程中理论上不存在磷损失,贮存前后猪粪水中 TP 浓度变化不大,酸化对 TP 浓度没有影响^[23]。然而,由于本试验装置瓶口较大,贮存期较长,造成水分蒸发量较大,故贮存造成猪粪水磷“浓缩”,贮存后各处理 TP 浓度较贮存前均增加,CK、pH4.0、pH5.0、pH6.0 和 pH7.0 处理的 TP 浓度较贮存前分别增加了 119.21%、37.76%、78.63%、35.11% 和 125.20%。

酸化技术通过降低猪粪水 pH 至酸性条件,部分磷酸盐或磷酸氢盐以磷酸根或磷酸氢根的形式存在,且酸性越强以磷酸根存在的磷越多,故酸化贮存可提高猪粪水中 SP 浓度^[24-25]。Regueiro 等^[23]发现,酸化后粪水中 100 μm 以下颗粒中磷的百分占比增加,而大于 1 000 μm 的颗粒占比显著降低,导致酸化后粪水中 SP 浓度增加。从各处理试验过程中 SP 浓度的变化看(图 3B),SP 的变化与 TP 相似,均为先降低后增加。磷酸带入的磷均为水溶性磷,故酸化后猪粪水 SP 浓度与酸化剂用量呈正相关,以磷酸作为酸化剂可有效提高猪粪水 SP 浓度,提高猪粪水肥料价值。经 180 d 贮存后,CK、pH4.0、pH5.0、pH6.0 和 pH7.0 处理猪粪水中 SP 占 TP 的百分比分别从 0 d 的 89.86%、94.30%、98.15%、93.27% 和 93.63% 增加为 180 d 的 96.06%、95.89%、98.40%、98.48% 和 98.52%,这与通常认为贮存后部分 SP 转化为磷酸盐沉淀,造成贮存后磷的有效性下降的结果不一致,这可能与本试验在大口瓶内进行,经 180 d 贮存后粪水蒸发严重,对 SP 的“浓缩”作用造成 SP/TP 比值增

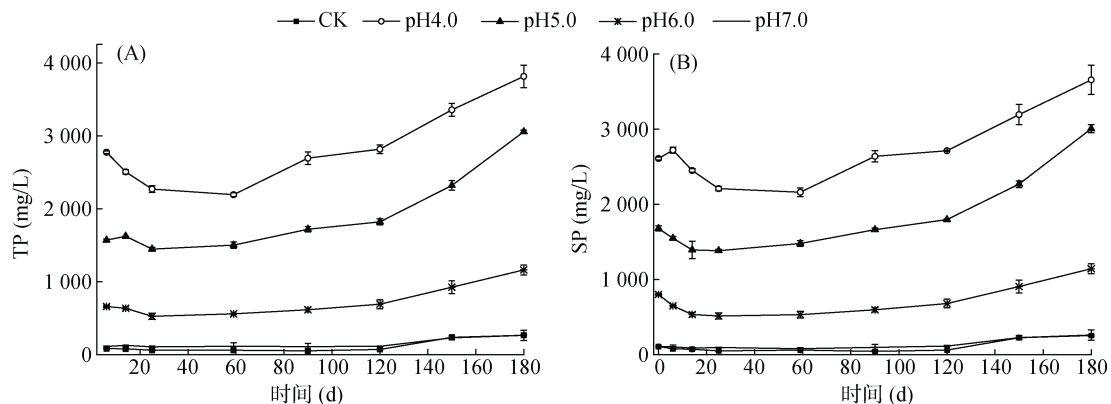


图 3 试验过程中猪粪水 TP(A)和 SP(B)浓度的变化

Fig. 3 Changes of total phosphorus (A) and soluble phosphorus (B) contents of pig slurry during experiment

加。酸化处理提高了贮存后猪粪水中 TP 和 SP 浓度, 对后续农田利用是有利的。

2.4 贮存过程中猪粪水无害化效果

2.4.1 对猪粪水重金属含量的影响

由于第 180 d 的猪粪水采用的是混合取样, 测得的重金属含量偏高, 故采用第 150 d 的取样进行分析。各处理贮存前后猪粪水重金属含量的结果见表 2。从表 2 可以看出, 在测定的 5 种重金属中, 浓度大小顺序为: Cu>Pb>Zn>Cd>As。贮存 150 d 后, 各处理重金属浓度均降低。酸化贮存减缓了猪粪水 Pb 和 Cd 浓度下降速度, 造成贮存后 Pb 和 Cd 浓度偏高, 且 Pb 和 Cd 浓度与 pH 呈负相关, 但降低了 Cu 浓度, pH 越低 Cu 浓度越低, 对 As 和 Zn 的作用无明显规律。

目前, 针对农用畜禽养殖粪水中重金属限量尚无国家标准。表 3 罗列了中国已发布的农用肥水/液态肥标准中重金属的限量, 可以看出, GB 5084—2021《农田灌溉水质标准》^[26]对灌溉水中 As、Zn、Cu、

Pb 和 Cd 浓度均作了限定, 而 GB/T 40750—2021《农用沼液》^[21]与 NY/T 2596—2014《沼肥》^[27]对 Zn 和 Cu 浓度均未作限定, As、Pb 和 Cd 浓度限定大小均为 NY/T 2596—2014 大于 GB/T 40750—2021 大于 GB 5084—2021, 且相差较大, 如 NY/T 2596—2014 中 Pb 的浓度限值是 GB/T 40750—2021 的 250 倍。根据猪粪水高 COD、高氮磷特点, 结合不同标准中对沼肥、农用沼液和农田灌溉水概念的限定, 本研究认为贮存后猪粪水更接近农用沼液的特点, 故本文参考 GB/T 40750—2021《农用沼液》对重金属的限定。根据该标准, 各处理 As 浓度均符合要求, 但 pH4.0 处理的 Pb 超标 85.83%, pH4.0、pH5.0 和 pH6.0 处理的 Cd 分别超标 300%、150% 和 50%, 贮存初始 pH 越低超标越严重, 表明低 pH 导致固体颗粒中部分 Pb 和 Cd 溶解。因此, 酸化贮存时应尽量选择较高的 pH, 但这对减少氨挥发是不利的, 故二者间需寻求平衡。

表 2 贮存前后猪粪水中重金属浓度变化(mg/L)
Table 2 Heavy metal contents of pig slurry before and after storage

处理	As		Zn		Cu		Pb		Cd	
	0 d	150 d	0 d	150 d	0 d	150 d	0 d	150 d	0 d	150 d
CK	0.020 6	0.005 6	4.65	2.95	14.72	1.26	6.26	0.20	0.32	ND
pH4.0	0.021 2	0.006 2	6.60	1.70	19.72	0.55	5.61	2.23	0.48	0.16
pH5.0	0.023 9	0.003 5	4.80	2.25	17.02	0.95	5.29	1.02	0.35	0.10
pH6.0	0.022 9	0.010 6	5.80	0.65	15.08	1.48	4.64	1.02	0.25	0.06
pH7.0	0.021 8	0.007 5	7.20	3.40	17.16	1.31	2.38	ND	0.20	ND

表 3 农用肥水/液态肥中重金属浓度限定
Table 3 Limits of heavy metal contents in rich water / liquid fertilizer for farmland

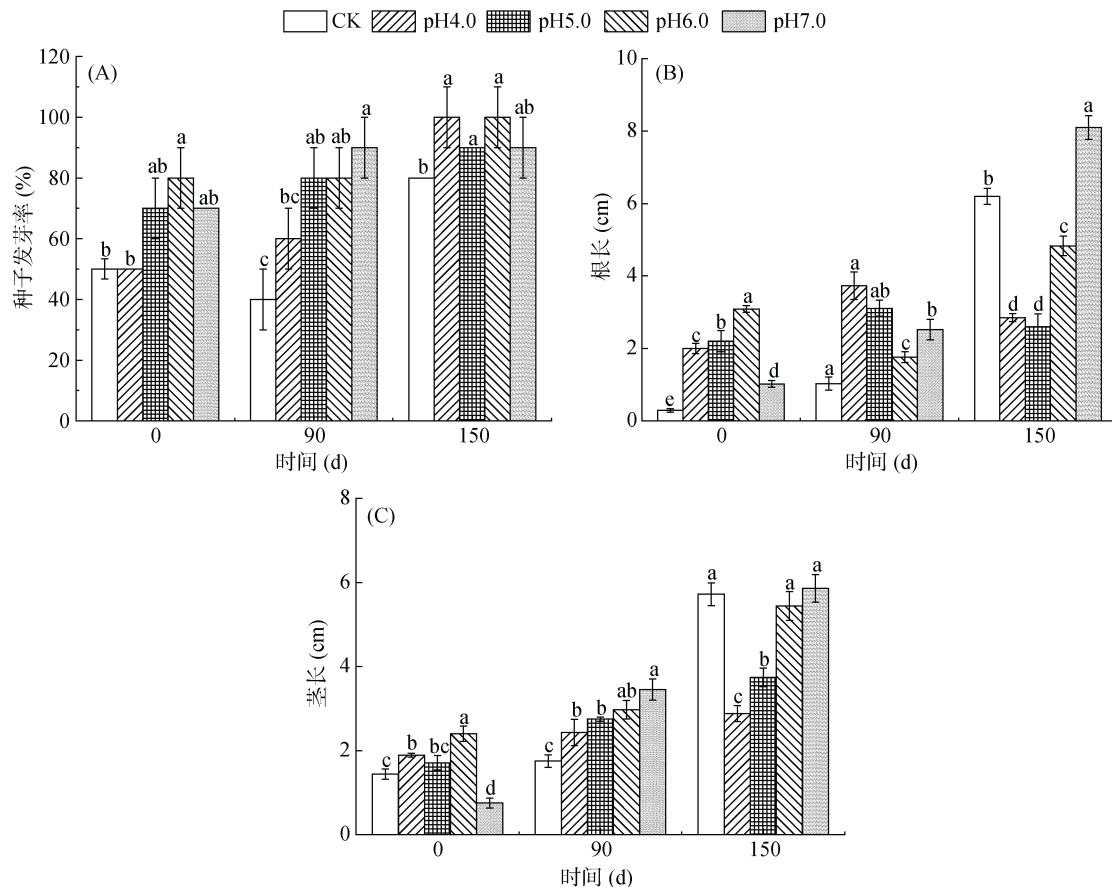
标准	As	Pb	Cd	Zn	Cu
GB 5084—2021 ^[26]	≤0.05 mg/L	≤0.20 mg/L	≤0.01 mg/L	≤2.00 mg/L	≤0.50 mg/L
GB/T 40750—2021 ^[21]	≤0.30 mg/L	≤1.20 mg/L	≤0.04 mg/L	—	—
NY/T 2596—2014 ^[27]	≤10 mg/kg	Pb≤50 mg/kg	≤10 mg/kg	—	—

2.4.2 对种子发芽的影响

各贮存阶段猪粪水处理种子发芽率、根长和茎长的结果见图 4。由图 4 可以看出, 未经贮存的猪粪水各处理种子发芽率、根长和茎长均较低, 对种子发芽及生长均不利。经贮存后, 各处理种子发芽率、根长和茎长均有较大幅度增加, 但不同处理的增加幅度不同。贮存 150 d 后, 所有处理种子发芽率均在 80% 以上, 酸化贮存处理种子发芽率高于 CK 处理; 从根长和茎长看, 酸化贮存(pH4.0、pH5.0 和 pH6.0 处理)后的猪粪水根长和茎长均低于 CK 处理, 均以 pH7.0 处理最好, 过低酸化 pH 贮存后的猪粪水不利于种子根、茎生长, 对根的抑制尤其明

显, pH 越低对根的抑制越明显。丹麦政府规定, 酸化猪粪水还田前须用石灰将粪水 pH 调至中性后方可还田, 避免土壤酸化及对种子生长的影响。因此, 在选择酸化 pH 时需尽可能采用接近中性的 pH。

综上所述, 尽管较低的酸化 pH 可以更好地减少氮损失, 增加贮存后猪粪水中 TN、NH₃-N、TP 和 SP 浓度, 但增加了成本, 且贮存后猪粪水 EC 值、Pb 和 Cd 浓度偏高, 发芽种子的根长和茎长均受到抑制。因此, 建议酸化贮存 pH 选择 6.0 更合适, 并结合表面覆盖和贮存装置结构优化等措施, 提高酸化贮存的环境友好性。



(柱图上方不同的小写字母表示不同处理间差异显著($P < 0.05$))

图 4 各贮存时间猪粪水处理种子发芽的变化

Fig. 4 Changes of seed germination under pig slurry treatments of different storage time

3 结论

1) 试验用猪粪水中重金属浓度为 $Cu > Pb > Zn > Cd > As$, 均符合 GB/T 40750—2021《农用沼液》标准, 将猪粪水直接贮存 180 d 氮素损失率达 68.55%, 贮存后猪粪水中氮素以 NH_3-N 为主, 占比达 51.73%。

2) 酸化减少了猪粪水贮存的氮素损失, 氮素损失率较 CK 降低了 5.98 ~ 62.77 个百分点, 且酸化 pH 与氮素损失率正相关, 猪粪水中 NH_3-N 占比大幅提高了 24 个百分点以上。

3) 猪粪水 pH 与磷酸用量的相关性公式为: $y = -3.3113x + 22.999$, $R^2 = 0.985$ 。较低的酸化 pH 增加了酸化成本, 且贮存后猪粪水 EC 值、Pb 和 Cd 浓度偏高, 发芽种子的根长和茎长均受到抑制, 且负面效应与 pH 负相关, 不利于猪粪水农田利用。

4) 综合保氮效果、酸化剂成本、猪粪水 EC 值、重金属浓度以及种子生长影响等因素, 建议将猪粪水 pH 调至 6.0 后贮存, 提高猪粪水贮存的环境友好性。

参考文献:

- [1] 国家统计局能源统计司. 中国能源统计年鉴-2021[M]. 北京: 中国统计出版社, 2022.
- [2] 徐鹏翔, 沈玉君, 丁京涛, 等. 规模化养猪场粪污全量收集及贮存工艺设计[J]. 农业工程学报, 2020, 36(9): 255-262.
- [3] 全国畜牧总站, 中国饲料工业协会, 国家畜禽养殖废弃物资源化利用科技创新联盟. 畜禽养殖废弃物资源化利用主推技术模式[N]. 农民日报, 2017-12-06(6).
- [4] 孔凡克, 鞠鑫鑫, 杨守军, 等. 种养结合技术在畜禽粪水处理与资源化利用中的应用[J]. 猪业科学, 2017, 34(8): 106-107.
- [5] Dexter M, Luo J F, Houlbrooke D, et al. Effects of acidification on nitrogen transformations in stored dairy effluent[C]//27th Annual FLRC Workshop held at Massey University, February 2014 Nutrient Management for the Farm, Catchment and Community. 2014.
- [6] 丁京涛, 张朋月, 赵立欣, 等. 养殖粪水长期贮存过程理化特性变化规律[J]. 农业工程学报, 2020, 36(14): 220-225.
- [7] 陈广银, 董金竹, 吴佩, 等. 不同贮存方式对猪粪水理化特性的影响[J]. 华南农业大学学报, 2022, 43(4): 38-46.
- [8] 姜晨润, 孙靖博, 李华, 等. 规模化养猪场粪便贮存方

- 式及土壤承载力[J]. 农业工程, 2019, 9(1): 35–37.
- [9] Frost J P, Stevens R J, Laughlin R J. Effect of separation and acidification of cattle slurry on ammonia volatilization and on the efficiency of slurry nitrogen for herbage production[J]. The Journal of Agricultural Science, 1990, 115(1): 49–56.
- [10] Miranda C, Soares A S, Coelho A C, et al. Environmental implications of stored cattle slurry treatment with sulphuric acid and biochar: A life cycle assessment approach[J]. Environmental Research, 2021, 194: 110640.
- [11] Molloy S P, Tunney H. A laboratory study of ammonia volatilization from cattle and pig slurry[J]. Irish Journal of Agricultural Research, 1983, 22(1): 37–45.
- [12] Stevens R J, Laughlin R J, Frost J P. Effect of acidification with sulphuric acid on the volatilization of ammonia from cow and pig slurries[J]. The Journal of Agricultural Science, 1989, 113(3): 389–395.
- [13] Sommer S G, Husted S. The chemical buffer system in raw and digested animal slurry[J]. The Journal of Agricultural Science, 1995, 124(1): 45–53.
- [14] Paul J W, Beauchamp E G. Relationship between volatile fatty acids, total ammonia, and pH in manure slurries[J]. Biological Wastes, 1989, 29(4): 313–318.
- [15] Rodrigues J, Alvarenga P, Silva A C, et al. Animal slurry sanitization through pH adjustment: Process optimization and impact on slurry characteristics[J]. Agronomy, 2021, 11(3): 517.
- [16] Dai X R, Blanes-Vidal V. Emissions of ammonia, carbon dioxide, and hydrogen sulfide from swine wastewater during and after acidification treatment: Effect of pH, mixing and aeration[J]. Journal of Environmental Management, 2013, 115: 147–154.
- [17] Park S H, Lee B R, Kim T H. Effects of cattle manure and swine slurry acidification on ammonia emission as estimated by an acid trap system[J]. Journal of the Korean Society of Grassland and Forage Science, 2015, 35(3): 212–216.
- [18] Joubin M. Animal slurry acidification: Effects of slurry characteristics, use of different acids, slurry pH buffering[R]. Uppsala, Sweden: RISE Rapport, 2018, 15.
- [19] Iria R C, Joao C, David F. Comparison of different approaches for ammonia emissions minimization by acidification of dairy and pig slurries[C]// Ramiran 2013 Recycling of Agricultural and Industrial Residues in Agriculture. 2013.
- [20] Fangueiro D, Hjorth M, Gioelli F. Acidification of animal slurry—A review[J]. Journal of Environmental Management, 2015, 149: 46–56.
- [21] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 农用沼液: GB/T 40750—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [22] Regueiro I, Coutinho J, Fangueiro D. Alternatives to sulfuric acid for slurry acidification: Impact on slurry composition and ammonia emissions during storage[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 131: 296–307.
- [23] Regueiro I, Pociask M, Coutinho J, et al. Animal slurry acidification affects particle size distribution and improves separation efficiency[J]. Journal of Environmental Quality, 2016, 45(3): 1096–1103.
- [24] Fangueiro D, Ribeiro H, Vasconcelos E, et al. Treatment by acidification followed by solid–liquid separation affects slurry and slurry fractions composition and their potential of N mineralization[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(20): 4914–4917.
- [25] Roboredo M, Fangueiro D, Lage S, et al. Phosphorus dynamics in soils amended with acidified pig slurry and derived solid fraction[J]. Geoderma, 2012, 189/190: 328–333.
- [26] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 农田灌溉水质标准: GB 5084—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [27] 中华人民共和国农业部. 沼肥: NY/T 2596—2014[S]. 北京: 中国农业出版社, 2014.