



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201910081

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

赵聪芳, 陈坤, 李希, 等. 利用秸秆材料处理养殖废水过程中氮的转化与氨排放特征[J]. 环境工程学报, 2020, 14(4): 993-1002.

ZHAO Congfang, CHEN Kun, LI Xi, et al. Characteristics of nitrogen transformation and ammonia emission in swine wastewater treatment with straw materials[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(4): 993-1002.

利用秸秆材料处理养殖废水过程中氮的转化与氨排放特征

赵聪芳^{1,2}, 陈坤^{1,2}, 李希^{2,*}, 夏梦华², 刘铭羽², 蒋磊², 张满意², 李裕元²,
吕殿青^{1,3}, 吴金水²

1. 湖南师范大学资源与环境科学学院, 长沙 410006

2. 中国科学院亚热带农业生态研究所, 亚热带农业生态过程重点实验室, 长沙 410125

3. 江苏理工学院化学与环境工程学院, 常州 213001

第一作者: 赵聪芳(1994—), 女, 硕士研究生。研究方向: 农业面源污染。E-mail: 2662005725@qq.com

*通信作者: 李希(1983—), 男, 博士, 副研究员。研究方向: 农业面源污染。E-mail: lixi@isa.ac.cn

摘要 养殖废水浓度过高, 直接排入生态湿地容易造成植物死亡。因此, 在养殖废水进入生态湿地之前, 须进行前处理, 降低其养分浓度, 以确保生态湿地对养殖废水的处理效果。通过野外控制实验, 研究了添加不同作物秸秆对养殖废水的处理效果, 并考察了作物秸秆材料对氮的转化特征。结果表明: 通过设置麦秸、玉米秆、稻草和对照 4 个实验组, 在经过 6 个月的连续处理后, 总氮出水浓度为 359.8~614.0 mg·L⁻¹, 去除率为 30%~40%, 氨氮出水浓度降至 210.6~449.1 mg·L⁻¹, 作物秸秆对高负荷养殖废水中氮的脱除效果显著; 出水氨氮浓度在绿狐尾藻 (*Myriophyllum elatinoides*) 人工湿地要求的植物耐受限度内; 不同形态氮浓度在基质系统处理前后的占比变化不大, 主要以氨氮为主 (平均为 68.3%), 其次为颗粒态氮 (平均为 22.0%), 硝态氮占比极低 (<1%); 添加作物秸秆可降低养殖废水的氨挥发, 生物基质消纳系统中以氨挥发形式损失的氮约占 TN 去除量的 10%, 明显低于自然条件下的损失率 (60%)。以上研究结果对优化生态湿地处理高负荷畜禽养殖废水工艺具有参考价值 and 指导意义。

关键词 作物秸秆; 养殖废水; 氮转化; 氨排放; 生态处理

国内外对养殖废水治理方式不尽相同, 采用工程处理, 成本相对较高, 且容易造成氮磷资源浪费, 因此, 当前生态化治理与资源化利用已成为畜禽养殖废水治理的主要发展方向^[1]。近年来, 有研究^[2]发现, 绿狐尾藻 (*Myriophyllum elatinoides*) 对氮素具有较高的耐受性, 但同时也发现其耐受范围有限, 氨氮浓度一般不超过 450 mg·L⁻¹^[3]。养殖废水或沼液氨氮的浓度均高达 800~1 000 mg·L⁻¹以上^[4], 因此, 采取适当措施降低养殖废水浓度, 使其可以被湿地植物有效利用, 对养殖废水资源化利用具有重要意义。

低 C/N 养殖废水在生态处理阶段多考虑以添加性能良好的碳源为主。有研究^[5-6]表明, 液态碳

收稿日期: 2019-10-16; 录用日期: 2020-02-08

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFD0800100); 河南省重大科技专项 (161100310600); 中国科学院亚热带农业生态过程重点实验室开放基金资助项目 (ISA2018201)

源(如甲醇、葡萄糖、乙醇、乙酸等添加碳源)均对硝态氮的去除具有良好效果,但成本较高^[7],且投加过量或不足均会影响出水水质^[8]。养殖废水中微生物通过硝化作用可将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$,反硝化菌则利用有机物将硝态氮转化为 N_2O 和 N_2 ,因此,碳源的添加可以有效促进反硝化作用的脱氮过程^[9]。而农业废弃物作物秸秆作为一种富含纤维素、半纤维素和木质素的材料,经微生物转化后,可以缓慢释放出单糖^[10],因此,将其作为一种生物基质材料处理养殖废水,不仅解决了养殖废水反硝化脱氮过程中碳源不足的问题,也在一定程度上解决了秸秆资源的浪费问题^[11],同时秸秆粗糙的表面结构也有利于微生物的附着^[12]。李裕元等^[13]研究发现,以稻草为基质材料处理养殖废水时,对氮、磷、COD均具有较好的去除效果,但不同类型基质材料的表面性状有很大差异,对硝氮去除的效果也有一定的差异^[12]。刘铭羽等^[14]的研究发现,麦秸、玉米秆、稻草3种秸秆材料能有效降低养殖废水中的氮,但对养殖废水中不同形态氮素的变化,尤其是以氨气形式挥发损失的氮量未予关注。事实上,畜禽养殖与养殖粪污水处理过程中均存在不同程度的氨排放,这不仅对动植物及人体^[15-17]造成一定的危害,也对工程技术措施的实际应用构成一定限制。此外,养殖废水中的氮素以 NH_3 形式挥发,也是对氮素资源的浪费。有研究^[18]表明,秸秆材料可以作为一种吸附剂对 NH_3 有一定的物理吸附作用,但基质与水体氨离子的交换存在一种可逆的平衡关系。因此,秸秆材料的添加可在一定程度上缓解氨挥发,但不能有效地避免挥发^[19]。因此,为了深入探究生物基质材料处理养殖废水过程中氮形态的变化特征及去除规律,分别选取南北方地区常见的作物秸秆麦秸、玉米秆、稻草为实验材料,研究了其在处理养殖废水过程中对氮转化及氨挥发的影响特征,为养殖废水的高效生态处理及养分资源化利用效率的提升提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验区概况与实验设计

野外控制实验布设于湖南省长沙县金井镇脱甲村(112°56′~113°30′ E、27°55′~28°40′ N),区内属于典型的亚热带湿润季风气候,冬季湿冷,夏季湿热,降水主要集中在4—10月,年平均降水量为1 200~1 500 mm,年均气温17.2℃^[20]。

实验设置4个处理,即在基质池中分别添加麦秸、玉米秆、稻草3种生物基质材料,并设置1个对照(不加任何作物秸秆),每个处理的基质池均分为3级,养殖废水经蠕动泵从储水池泵入第1级基质池,再由水力推动流向第2、3级。

3级基质池设计为同样规格(长×宽×深=100 cm×50 cm×70 cm),总的水力停留时间设置为7 d(图1)。每个处理设置3次重复。每级基质池中秸秆投放比例为 $36 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$,秸秆在放入基质池前先风干,然后截成长度约5~10 cm的小段。实验观测日期为2018年10月到2019年3月,共持续6个月。

实验所用沼液均来源于开慧镇锡福村养猪场。实验期间进水浓度具有一定波动性,TN浓度为 $581.37\sim 877.65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 $334.5\sim 683.89 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.2 样品采集与测定方法

水样采集频率为 $10 \text{ d}\cdot\text{次}^{-1}$,在储水池和每一级出水口处各采集100 mL水样。有50 mL未经过滤的原液经稀释后直接用于测定TN浓度,另外的50 mL水样经离心后,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜,过滤后的水样用于测定总溶解态氮(TDN)、氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)和硝氮($\text{NO}_3^-\text{-N}$)浓度。TN浓度采用碱性过硫酸钾

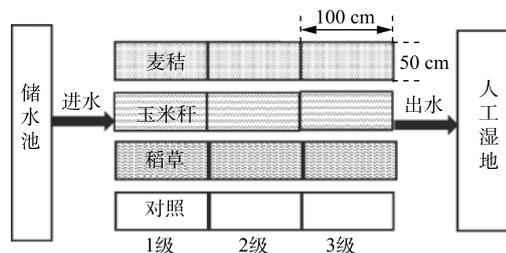


图1 实验小区示意图

Fig. 1 Schematic diagram of test area

消解-流动注射仪(AA3, 德国 SEAL 公司)测定, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 与 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度直接用流动注射仪测定。在测定的过滤后的水样中, 将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 总和近似看做溶解态无机态氮(DIN), 颗粒态氮(PN)和可溶有机态氮(DON)用差减法计算得出, 即 PN 浓度为 TN 与 TDN 之差; DON 浓度为 TDN 与 DIN 之差。此外, 物理指标(pH、氧化还原电位 Eh、溶解氧 DO、水体温度 T)均采用便携式水质检测仪(型号为 Hq40D)测定。

氨气采集频率为 $10 \text{ d}\cdot\text{次}^{-1}$, 采用通气式氨气捕获法^[21]收集, 所用装置如图 2 所示。整套装置由以下几部分组成: 圆柱形气室, 高 20 cm、内径 15 cm; 圆片状海绵, 直径 16 cm、厚 5 cm, 且上下 2 层海绵在放入气室前均浸以磷酸甘油溶液(50 mL 磷酸和 40 mL 甘油溶于水中定容至 1 L); 漂浮板为内径 15 cm 的环状塑料泡沫, 附在圆柱形气室下半部, 保证装置可以稳定漂浮在水面上, 并将气室高度控制为 5 cm。参考已有研究^[22-25], 设置本研究采样时刻为上午 07:00—09:00。收集 50 mL 样品于当天测定, 不能当天测定的则放入 $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱保存, 7 d 测定完毕。

1.3 计算方法

水中污染物的去除率根据式(1)进行计算, 氨挥发通量^[21]根据式(2)进行计算。式(2)中溶液总体积 V 计算方法见式(3)。

$$R = \frac{(c_0 - c_1)}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: R 为去除率; c_0 为进水浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; c_1 为出水浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

$$F = \frac{0.1cV}{\frac{1}{12}\pi r^2} \quad (2)$$

式中: F 为氨挥发通量, $\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$; c 为溶液中的氨态氮的浓度, $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$; V 为溶液总体积, mL; r 为气室的半径, 取值为 0.15 m; 1/12 为装置吸收氨气的时间, d。

$$V = \frac{2(m_2 - m_1)}{m_3} \quad (3)$$

式中: m_1 为海绵干质量, g; m_2 为海绵浸润 20 mL 磷酸甘油溶液吸收氨气后再添加 500 mL $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液时的质量, g; m_3 为 2 mL 吸收氨气的磷酸甘油溶液与 KCl 溶液混合液的质量, g。

1.4 数据统计与处理

采用 Excel 处理数据, 使用 origin 软件作图, 用 SPSS 软件对数据进一步分析, 利用单因素方差分析不同处理间的差异性水平, 作 Pearson 相关性分析, 在 0.05 的显著性水平下探查各因素间的差异是否显著。将 3 个重复的平均值和标准差作为水样浓度及氨排放通量的最终结果。

2 结果与讨论

2.1 氮去除效果分析

从化学形态来看, 养殖废水中的氮主要包括有机氮和无机氮 2 大类, 其中无机氮主要以氨氮形式存在(本研究平均占比为 68.7%)。废水中氮的去除途径主要包括有机氮矿化为无机氮, 再经过硝化和反硝化转化为 N_2 和 N_2O , 从而进入大气中^[26]; 部分氨氮经过厌氧氨氧化转化为 N_2 进入大气中^[27]; 部分氨氮可从水体中直接挥发而被去除。经 3 种秸秆材料处理后的 TN 进出水浓度和去除率

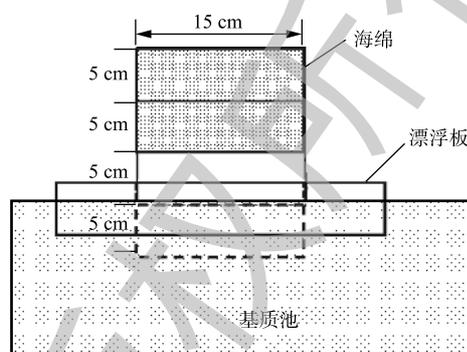
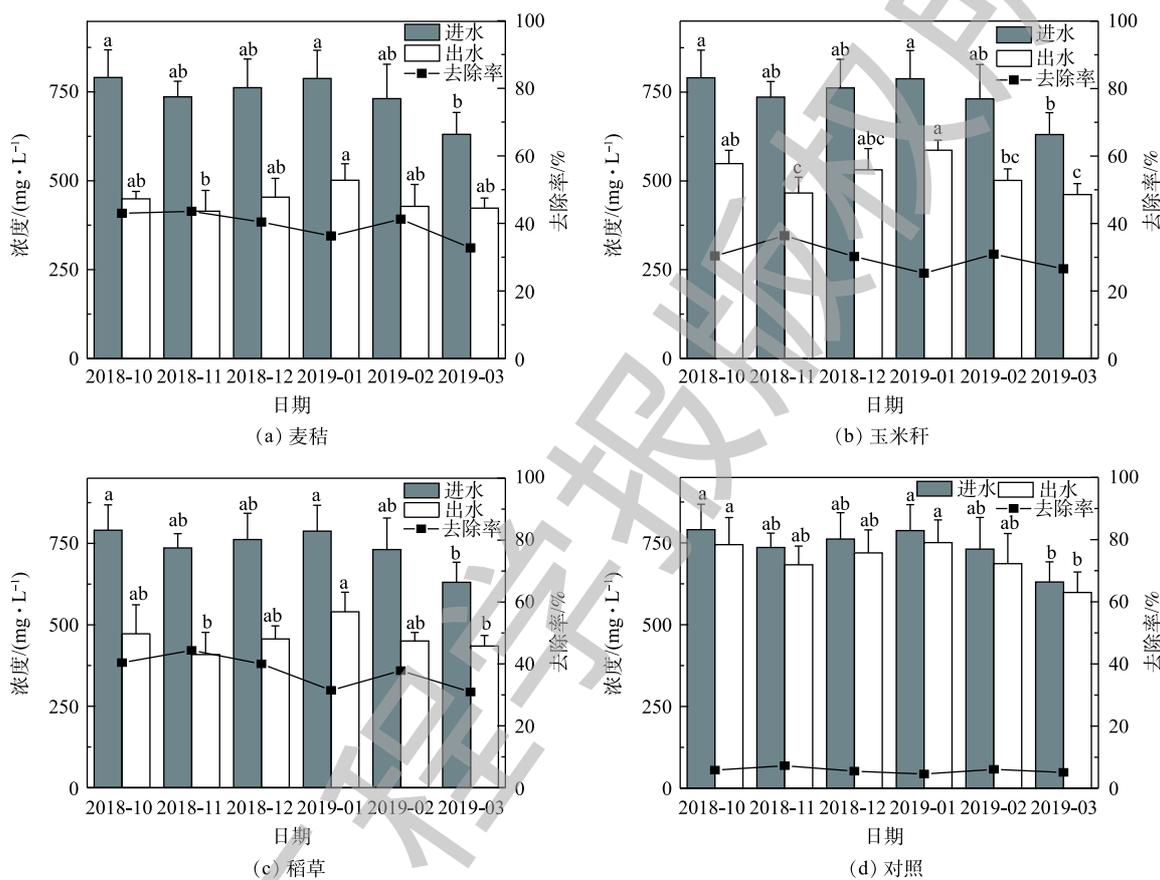


图 2 氨排放通量采集装置

Fig. 2 Collection device of ammonia emission flux

如图3所示。由图3可知,添加秸秆材料的基质池TN出水浓度由 $581.37\sim 877.65\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降到 $359.8\sim 613.99\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出水平均浓度为 $473.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均去除率为 35.67% 。麦秸、玉米秆、稻草处理后的TN出水浓度分别为 $359.8\sim 549.81$ 、 $417.06\sim 613.99$ 和 $351.2\sim 601.07\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均出水浓度分别为 444.98 、 515.92 和 $460.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,对TN的去除率分别为 39.55% 、 29.97% 和 37.5% ,而对照组中TN出水浓度为 $553.91\sim 833.57\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均出水浓度为 $697.29\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均去除率仅为 5.73% 。随着时间的延长,TN去除率整体呈下降趋势。整体而言,生物基质池对TN的去除率是对照组的6倍,去除效果为麦秸>稻草>玉米秆。

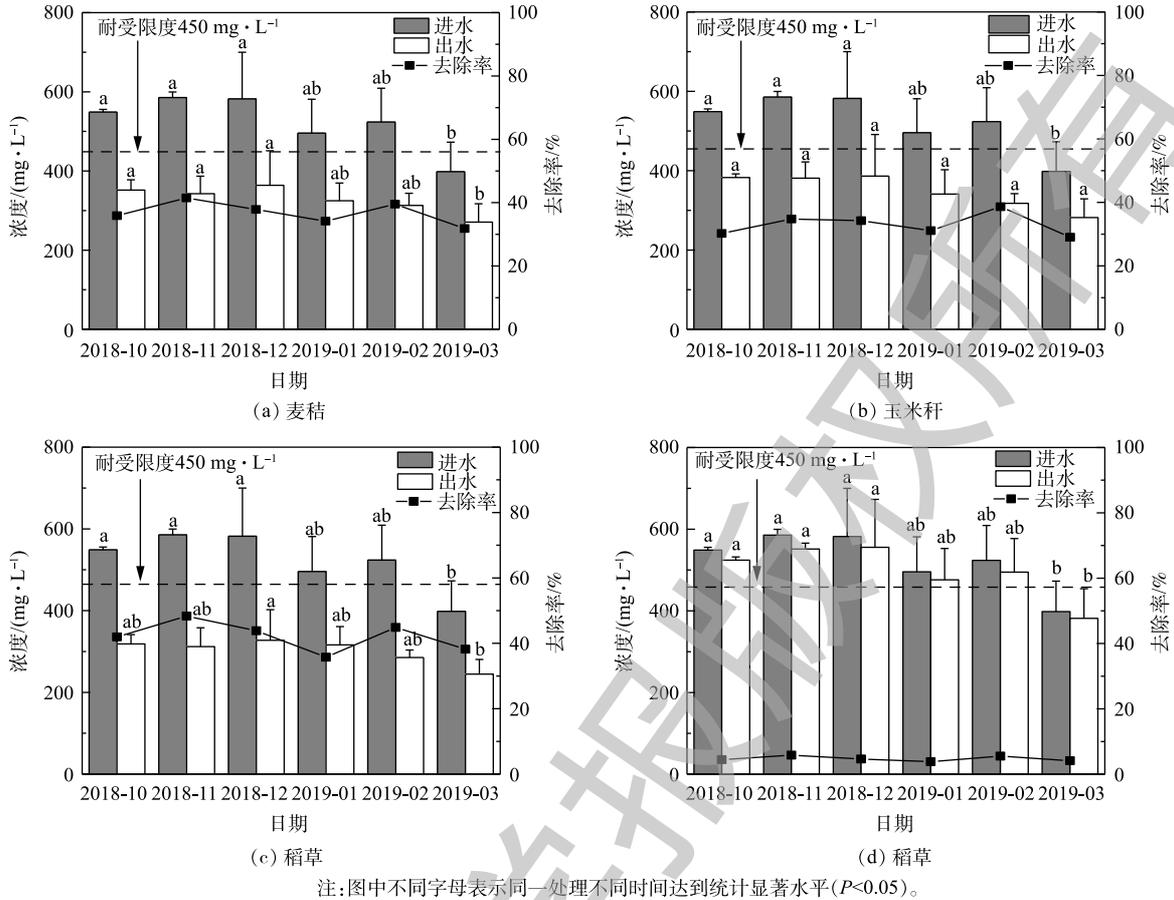


注:图中不同字母表示同一处理不同时间达到统计显著水平($P < 0.05$)。

图3 TN 进出水浓度及去除率

Fig. 3 Inlet and outlet TN concentration and its removal rate

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 进出水浓度和去除率如图4所示。由图4可知,添加秸秆材料的基质池 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 出水浓度由 $334.5\sim 683.39\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降到 $210.61\sim 449.14\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均出水浓度为 $325.65\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均去除率为 37.32% 。在整个实验期间内, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 出水浓度绝大多数在 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下。麦秸、玉米秆、稻草处理后的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 出水浓度分别为 $227.85\sim 431.38$ 、 $234.81\sim 449.14$ 和 $211.04\sim 378.37\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。麦秸、玉米秆、稻草平均出水浓度分别为 327.8 、 348.49 和 $300.66\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均去除率分别为 36.79% 、 33% 和 42.16% ,均低于绿狐尾藻人工湿地植物对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 耐受限度($450\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),达到前期预处理的效果。但3种材料去除效果差异并不明显,这表明在我国南北方不同区域的养殖废水生态治理工程中,可以就地取材,利用当地的作物秸秆材料对养殖废水中的氮磷进行前处理。对照组 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 出水浓度在 $315.83\sim 662.68\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均出水浓度为 $497.27\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均去除率为 4.73% 。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 与TN的去除率变化趋势大致相同,随着时间的延长,整体呈下降趋势。整体而言,生物基质池对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的



注：图中不同字母表示同一处理不同时间达到统计显著水平 ($P < 0.05$)。

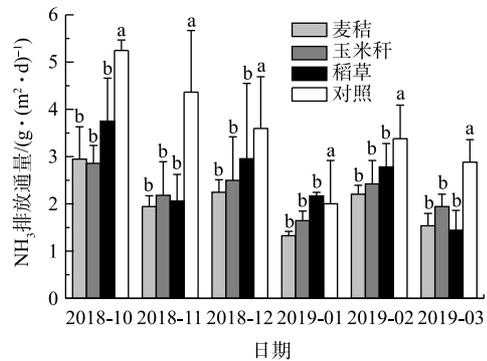
图 4 NH_4^+-N 进出水浓度及去除率

Fig. 4 Inlet and outlet NH_4^+-N concentration and its removal rate

去除率是对照组的 8 倍，对 NH_4^+-N 的去除效果为稻草 > 麦秸 > 玉米秆。

氨排放量的测定结果如图 5 所示。由图 5 可知，添加秸秆材料的基质池氨排放通量显著低于对照组 ($P < 0.05$)，但不同处理的基质池氨排放通量差异并不显著 ($P > 0.05$)。添加秸秆材料的生物基质池平均氨排放通量为 $2.27 \text{ g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ ，显著低于对照处理的 $3.58 \text{ g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ ($P < 0.05$)。麦秸、玉米秆、稻草平均氨排放通量分别为 2.038 、 2.268 和 $2.538 \text{ g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 。添加秸秆材料的基质池氨排放量比对照组平均减少了 37%。

每一级氨排放量在生物基质消纳系统氮去除量中占比如表 1 所示。3 种秸秆材料处理的生物基质池氨排放量在系统氮去除量中的占比无显著差异 ($P > 0.05$)，且该比例随水流方向逐渐减小。麦秸、玉米秆、稻草氨排放通量在 TN 去除量中占比分别为 6.91%、10.5%、9.03%，在添加秸秆材料的基质池中，玉米秆基质池以氨挥发形式的脱氮量占比最大，稻草次之，麦秸以氨挥发形式脱氮量占比最小。对照组以氨挥发形式脱氮量占比在整个实验期内均大于添加秸秆的基质池，在系统氮去除量中平均占比约为 60%。刘波等^[28]通过对沼气工程不同节点



注：图中不同字母表示同一时间不同处理之间达到统计显著水平 ($P < 0.05$)。

图 5 生物基质材料池氨排放通量

Fig. 5 Ammonia discharge flux of biological matrix material tank

表1 氨排放量在生物基质材料池氮去除量占比的动态特征
Table 1 Dynamic characteristics of ammonia emissions proportion in TN removal from biological matrix material tank

日期与平均值	基质类别	1级	2级	3级	合计
2018-10	麦秸	3.72±2.38b	3.00±1.62a	2.52±1.24a	9.24±5.22b
	玉米秆	4.87±1.11b	4.17±1.09a	3.09±0.56a	12.13±2.75b
	稻草	4.87±1.99b	4.15±1.82a	3.13±0.92a	12.15±4.42b
	对照	32.21±6.84a	24.03±7.24a	20.81±6.25a	77.05±20.08a
2018-11	麦秸	2.48±0.56a	2.17±0.7a	1.64±1.13a	6.29±2.18b
	玉米秆	3.67±1.27a	3.04±1.18a	2.5±0.73a	9.21±3.09b
	稻草	2.94±1.49a	2.52±1.2a	1.48±0.63a	6.95±3.3b
	对照	24.01±9.64a	19.30±8.86a	17.±7.35a	60.32±25.85a
2018-12	麦秸	3.56±0.64b	2.24±0.24a	1.54±0.09b	7.34±0.87ab
	玉米秆	4.17±1.02b	3.56±1.17a	3.05±1.09b	10.78±3.23ab
	稻草	3.75±1.48b	3.12±1.44a	2.54±1.09b	9.41±3.93b
	对照	23.47±3.95a	20.59±4.29a	16.19±2.83a	60.25±10.57a
2019-01	麦秸	1.95±1.28b	1.33±0.59c	1.15±0.52c	4.43±2.4b
	玉米秆	3.40±1.49b	2.53±1.02bc	2.45±1.09b	8.38±3.52b
	稻草	3.59±0.8b	2.67±0.49b	2.6±0.15b	8.86±1.32b
	对照	16.64±2.75a	11.73±0.37a	10.23±0.17a	38.6±3.23a
2019-02	麦秸	2.67±0.24a	2.65±1.25a	1.82±0.31a	7.13±1.47b
	玉米秆	4.41±0.98a	3.32±0.67a	2.81±0.53a	10.54±1.3b
	稻草	4.09±1.25a	3.19±2a	2.31±1.35ab	9.54±4.59b
	对照	21.29±10.2a	18.30±10.72a	13.45±5.13a	53.04±25.43a
2019-03	麦秸	2.89±0.76b	2.32±0.94a	1.83±0.74a	7.04±2.25b
	玉米秆	5.01±2.45b	4.09±1.82a	2.84±1.03a	11.93±5.26b
	稻草	3.08±1.09b	2.48±1.38a	1.73±0.55a	7.29±2.9b
	对照	25.60±3.45a	21.37±5.24a	17.01±4.15a	63.98±13.15a
平均值	麦秸	2.88±1.19c	2.29±0.99c	1.75±0.79c	6.91±2.74c
	玉米秆	4.25±1.38b	3.45±1.17b	2.79±0.77b	10.50±3.18b
	稻草	3.72±1.35bc	3.02±1.37bc	2.3±0.93bc	9.03±3.49bc
	对照	23.87±7.54a	19.22±7.04a	15.78±5.33a	58.87±19.47a

注：数据为平均值±标准差；同一列同一时间标有不同字母的表示处理间差异达到统计显著水平 ($P<0.05$)；同级处理不同时间的统计差异均达不到统计显著水平 ($P>0.05$)，表内未标识。

的氨排放通量的研究表明，沼液池的平均排放通量为 $2.11 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 。JAMES 等^[29]测得厌氧废水池的氨排放量随季节变化差异较大，年平均氨排放通量为 $2.86 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 。可见，未经处理的沼液脱氮的主要方式是氨挥发^[30]，这也是猪场产生恶臭的重要原因之一^[31]。因此，养殖场排出的沼液可以通过添加少量秸秆材料抑制氨排放。

2.2 生物基质池对不同形态氮素构成特征的影响

对基质池进出水不同形态氮素构成比例的分析结果如图6所示。由图6可知，总体而言，进出水均以氨氮占比为主，占比为 64.75%~73.14%；有机氮在进出水中的占比变化不大，均为 9% 左

右；硝态氮占比很低，总体<1%。从不同处理的比较来看，出水中玉米秆和稻草处理的氨氮占比显著低于麦秸处理 ($P<0.05$)，而颗粒态氮占比则相反，这与盛婧等^[32]的研究结果基本一致，但 TN 去除率与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、DON 和 PN 去除率均呈显著正相关 ($P<0.05$)，说明各形态氮素在基质池中均有去除效果。生物基质池中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的脱除方式主要有氨挥发、微生物硝化反硝化作用、秸秆吸附，也有研究表明，厌氧氨氧化也是 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 脱除的重要方式之一^[27]。但秸秆材料处理的养殖废水中氮主要以哪种方式去除，本研究并未多加探究，需要进一步研究。但有研究^[33]表明，在污水地下渗率系统中不同氨氮、有机氮水力负荷下，以氨挥发形式损失的氮素在 5% 左右，以硝化反硝化作用去除的氮为 50%~70%，以吸附作用去除的氮素为 10%~30%。谢龙等^[34]的研究也表明，人工湿地中 TN 的去除主要为硝化反硝化作用，约占总氮去除量的 80%。这说明，微生物的硝化反硝化作用是氨氮去除的重要途径，秸秆添加对于强化微生物活动具有促进作用。本研究也发现，基质池中硝氮浓度在进出水中占比普遍很低 (<1%)，结果见图 6。这可能有 2 个方面的原因：1) 厌氧条件下微生物硝化作用相对较弱，生成的硝态氮较少；2) 当溶解氧含量较低时，反硝化作用强烈，硝化反应生成的硝态氮直接被基质池中反硝化细菌以 N_2 形式脱除，很难在水体中形成累积。

2.3 脱氮效果与环境因素的关系

数理统计分析结果如表 2 所示。不同形态的氮素去除率和 NH_3 排放量与环境因子均表现出不同程度的相关性，TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、DON 以及 PN 去除率均与 pH 呈显著负相关 ($P<0.05$)；TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 DON 去除率与 Eh 呈显著正相关 ($P<0.05$)；TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、DON 以及 PN 去除率与 DO 呈显著正相关 ($P<0.05$)； NH_3 排放量与 pH、 T 呈显著正相关 ($P<0.05$)，与 Eh、DO 则呈显著负相关 ($P<0.05$)。 NH_3 排放通量与 TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率呈显著负相关 ($P<0.05$)，这与薛文涛等^[35]的研究结果较为一致。有研究^[36]表明，水体中氨氮与 NH_3 存在相互转化关系，碱性条件下，反应向着促进氨挥发的

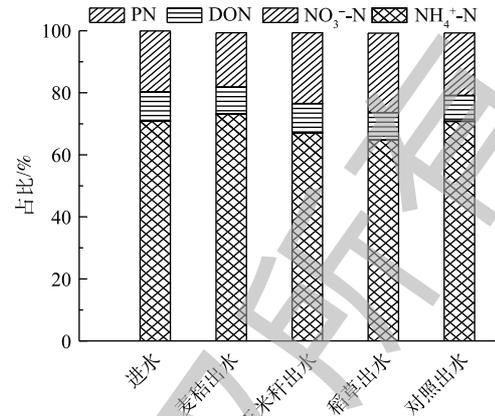


图 6 生物基质材料池进出水不同形态氮素构成的特征
Fig. 6 Characteristics of nitrogen composition in the inlet and outlet of biological matrix materials tank

表 2 去除效果与环境因子相关性分析

Table 2 Correlation analysis between the removal efficiency and environmental factors

项目	TN	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	$\text{NO}_3^-\text{-N}$	DON	PN	NH_3	pH	Eh	DO
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	0.969**	1							
$\text{NO}_3^-\text{-N}$	0.759**	0.754**	1						
DON	0.796**	0.701**	0.685**	1					
PN	0.755**	0.588**	0.524**	0.673**	1				
NH_3	-0.487*	-0.516**	-0.246	-0.314	-0.354	1			
pH	-0.636**	-0.625**	-0.397	-0.621**	-0.465*	0.475*	1		
Eh	0.631**	0.670**	0.433*	0.521**	0.34	-0.496*	-0.845**	1	
DO	0.821**	0.875**	0.665**	0.504*	0.482*	-0.594**	-0.581**	0.703**	1
T	0.105	0.001	0.092	0.216	0.226	0.564**	-0.094	-0.006	-0.226

注：**表示在0.01水平下的显著水平；*表示在0.05水平下的显著水平。

方向进行,因而在一定变化范围内,pH与NH₃排放通量呈显著正相关($P<0.05$)。本研究的结果表明,添加秸秆材料的基质池pH低于不添加秸秆材料的pH,这是生物基质池氨挥发量低的原因之一。此外,pH可以通过影响硝化细菌的活动,进而影响硝化作用。当pH降低时,硝化细菌被活化,硝化作用增强,基质池中NH₄⁺-N浓度下降,氨的挥发速率也随之下降^[37]。LIU等^[38]的研究表明,当DO浓度增加时,好氧硝化细菌的硝化速率增强,NH₄⁺-N浓度降低,进而导致氨的挥发速率下降。Eh升高,表明生物基质池氧化性增强,还原性降低,微生物硝化作用增强也就相应降低了NH₄⁺-N的浓度^[39]。

3 结论

1) 添加作物秸秆对高负荷养殖废水氮的脱除效果显著,TN和NH₄⁺平均去除率分别为35.67%和37.32%,TN和NH₄⁺出水平均浓度分别为473.8 mg·L⁻¹和325.65 mg·L⁻¹,均低于绿狐尾藻人工湿地植物忍受浓度(NH₄⁺≤450 mg·L⁻¹)。同时,氨挥发结果显示,生物基质材料系统平均氨排放通量为2.27 g·(m²·d)⁻¹,对照处理中氨的平均排放通量为3.58 g·(m²·d)⁻¹,添加秸秆材料的生物基质池氨排放量比对照组平均减少了37%,仅占TN去除量的10%。

2) 不同形态氮浓度在秸秆材料基质系统处理前后占比变化不大,均以氨氮为主,其次为颗粒态氮,硝态氮占比极低,各形态氮素在基质池中均有去除效果。

3) 秸秆材料的添加不仅对降低养殖废水浓度、提高绿狐尾藻人工湿地氮磷资源化利用率具有重要作用,而且也为秸秆材料推广应用于养殖废水前端处理提供了理论依据和数据支撑。

参考文献

- [1] 陈希,周脚根,李希,等.洞庭湖生态经济区养猪业污染物排放时空格局分析[J].农业现代化研究,2017,38(2):291-297.
- [2] 李裕元,李希,吴金水,等.绿狐尾藻区域适应性与生态竞争力研究[J].农业环境科学学报,2018,37(10):2252-2261.
- [3] 李远航,刘洋,刘铭羽,等.稻草-绿狐尾藻复合人工湿地技术处理养猪废水综合效益分析[J].农业现代化研究,2018,39(2):325-334.
- [4] 岳彩德,董红敏,张万钦,等.陶瓷膜净化猪场沼液的效果试验[J].农业工程学报,2018,34(5):212-218.
- [5] 郑晓英,乔露露,王慰,等.碳源对反硝化生物滤池运行及微生物种群的影响[J].环境工程学报,2018,12(5):1434-1442.
- [6] SHEN Q, ZHOU Y X, WANG J L. Comparison of denitrification performance and microbial diversity using starch/polylactic acid blends and ethanol as electron donor for nitrate removal[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 131: 33-39.
- [7] 唐婧,刘昱迪,孙凤海,等.以玉米芯为外加碳源的SBBR脱氮特性[J].环境工程学报,2016,10(6):2775-2780.
- [8] 宋爱红,沈志强,周岳溪,等.以稻秆为固体碳源处理分散养猪冲洗水的试验研究[J].中国环境科学,2015,35(7):2052-2058.
- [9] 马斌,许鑫鑫,高茂鸿,等.基于短程反硝化厌氧氨氧化的低碳源城市污水深度脱氮特性[J/OL]. [2019-11-13]. <https://doi.org/10.13227/j.hjcx.201907135>.
- [10] 周卿伟,祝惠,阎百兴,等.添加填料的人工湿地反硝化过程研究[J].湿地科学,2017,15(4):588-594.
- [11] 张伟明,陈温福,孟军,等.东北地区秸秆生物炭利用潜力、产业模式及发展战略研究[J].中国农业科学,2019,52(14):2406-2424.
- [12] 李斌,郝瑞霞.固体纤维素类废物作为反硝化碳源滤料的比选[J].环境科学,2013,34(4):1428-1434.

- [13] 李裕元, 刘锋, 吴金水, 等. 一种利用稻草处理养猪场废水的方法: ZL201310314561.4[P]. 2015-03-04.
- [14] 刘铭羽, 夏梦华, 李远航, 等. 3种基质材料对高浓度养殖废水处理效果及降解过程[J]. 环境科学, 2019, 40(8): 3650-3659.
- [15] 美英, 魏坤昊, 崔钠淇, 等. 集约化奶牛养殖场不同粪尿处理阶段氮素分布及氨排放特征[J]. 农业工程学报, 2018, 34(18): 261-267.
- [16] KOERKAMP P W G G, BLEILEIJENBERG R. Effect of type of aviary, manure and litter handling on the emission kinetics of ammonia from layer houses[J]. *British Poultry Science*, 1998, 39(3): 379-392.
- [17] 申南竹. 氨气增强了二氧化硫对林木的伤害[J]. 环境科学, 1991, 12(5): 95.
- [18] 王岩, 娄新乾, 王文亮, 等. 水分调节材料对牛粪堆肥氨气挥发的影响[J]. 农村生态环境, 2003, 19(4): 56-58.
- [19] 谢海林. 垂直潜流人工湿地脱氮机理及效果改善研究[D]. 上海: 同济大学, 2007.
- [20] 韩增, 王美慧, 周脚根, 等. 亚热带丘陵小流域氮平衡及调控对策[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(4): 743-752.
- [21] 王朝辉, 刘学军, 巨晓棠, 等. 北方冬小麦/夏玉米轮作体系土壤氨挥发的原位测定[J]. 生态学报, 2002, 22(3): 359-365.
- [22] 邹刚, 袁嫚嫚, 曹哲伟, 等. 不同水氮管理条件下稻田氨挥发损失特征[J]. 生态与农村环境学报, 2019, 35(5): 651-658.
- [23] 山楠, 毕晓庆, 杜连凤, 等. 基施氮肥对麦田冬前氨挥发损失的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2013(6): 51-55.
- [24] 邓欧平, 姜丽娜, 陈丁江, 等. 大量沼液施灌稻田的氨挥发特征[J]. 水土保持学报, 2011, 25(6): 233-236.
- [25] 徐珊珊, 侯朋福, 范立慧, 等. 生活污水灌溉对麦秸还田稻田氨挥发排放的影响[J]. 环境科学, 2016, 37(10): 3963-3970.
- [26] LI X, ZHANG M M, LIU F, et al. Seasonality distribution of the abundance and activity of nitrification and denitrification microorganisms in sediments of surface flow constructed wetlands planted with *Myriophyllum elatinooides* during swine wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 248: 89-97.
- [27] LI X, LI Y Y, LI Y, et al. Diversity and distribution of bacteria in a multistage surface flow constructed wetland to treat swine wastewater in sediments[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2018, 102(24): 10755-10765.
- [28] 刘波, 刘筱, 韩宇捷, 等. 规模化养猪场典型沼气工程各排放节点氨排放特征研究[J]. 农业工程学报, 2018, 34(23): 179-185.
- [29] JAMES K M, BLUNDEN J, RUMSEY I C, et al. Characterizing ammonia emissions from a commercial mechanically ventilated swine finishing facility and an anaerobic waste lagoon in North Carolina[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2012, 3(3): 279-288.
- [30] 黄丹丹, 罗皓杰, 应洪仓, 等. 沼液贮存中甲烷和氨气排放规律实验[J]. 农业机械学报, 2012, 43(S1): 190-193.
- [31] 陈敏, 杨有泉, 邓素芳, 等. 土壤生物过滤去除畜禽养殖臭气[J]. 环境工程学报, 2013, 7(3): 1053-1058.
- [32] 盛婧, 徐乔, 朱普平, 等. 基于分级过滤的喷灌用沼液颗粒物组成分析[J]. 农业工程学报, 2016, 32(8): 212-216.
- [33] 宋思雨. 污水地下渗滤系统氨氮、有机氮的去除机理及影响因素研究[D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2017.
- [34] 谢龙, 汪德耀, 戴昱. 水平潜流人工湿地氮转化模型研究[J]. 水力发电学报, 2009, 28(6): 151-156.
- [35] 薛文涛, 林聪, 孙钦平, 等. 不同发酵原料沼液的氨挥发特性研究[J]. 可再生能源, 2016, 34(5): 780-785.

- [36] DUAN Z H, XIAO H L. Effects of soil properties on ammonia volatilization[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2000, 46(4): 845-852.
- [37] VILLAVERDE S, GARCIA-ENCINA P A, FDZ-POLANCO F. Influence of pH over nitrifying biofilm activity in submerged biofilters[J]. *Water Research*, 1997, 31(5): 1180-1186.
- [38] LIU F, ZHANG S, WANG Y, et al. Nitrogen removal and mass balance in newly-formed *Myriophyllum aquaticum*, mesocosm during a single 28-day incubation with swine wastewater treatment[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 166: 596-604.
- [39] 王晓玲, 宋铁红, 殷宝勇, 等. 利用主要缺氧段ORP作为连续流单污泥污水脱氮除磷系统调控参数[J]. *环境科学*, 2015, 36(7): 2617-2625.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Characteristics of nitrogen transformation and ammonia emission in swine wastewater treatment with straw materials

ZHAO Congfang^{1,2}, CHEN Kun^{1,2}, LI Xi^{2*}, XIA Menghua², LIU Mingyu², JIANG Lei², ZHANG Manyi², LI Yuyuan², LYU Dianqing^{1,3}, WU Jinshui²

1. School of Resources and Environmental Science, Hunan Normal University, Changsha 410006, China

2. Key Laboratory for Agro-Ecological Processes in Subtropical Region, Institute of Subtropical Agriculture, Chinese Academy of Sciences, Changsha 410125, China

3. School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China

*Corresponding author, E-mail: lixi@isa.ac.cn

Abstract Swine wastewater has pollutants with too high concentrations, its directly discharging into constructed wetlands (CWs) can cause plant death. Therefore, the concentration of nitrogen (N) and phosphorus (P) in swine wastewater should be reduced before it was discharged into CWs, which could ensure the N and P treatment effects in swine wastewater by CWs. Through field experiments, the treatment effects of swine wastewater by addition of different crop straws were studied, as well as the N transformation characteristics by crop straws. The results showed that four experimental groups with wheat straw, corn straw, straw and control were conducted for 6-month continuous treatment, total nitrogen (TN) concentration in effluent ranged from 359.8 to 613.99 mg·L⁻¹, and the corresponding removal rates were 30% to 40%. Ammonia nitrogen (NH₄⁺-N) concentration in effluent decreased 210.61~449.14 mg·L⁻¹. Crop straw showed significant nitrogen removal effect from high-load breeding wastewater. The NH₄⁺-N concentrations in effluent were lower than limits of tolerance of *Myriophyllum elatinoides* in CWs. Slight changes occurred in the proportion of different N forms before and after treatment by biological matrix systems. The main form was NH₄⁺ with average the proportion of 68.3%, which was followed by particulate nitrogen (PN) with average the proportion of 22.0%, and nitrate nitrogen (NO₃⁻) presented very low proportion <1%. Adding crop straws into swine wastewater could reduce the ammonia volatilization. Ammonia volatilization in the biological matrix pool accounted for 10% TN removal, which was significantly lower than the loss (60%) in natural conditions of the control group. This provides important theoretical value and guiding significance for optimizing constructed wetland treating high load swine wastewater.

Keywords crop straw; swine wastewater; nitrogen transformation; ammonia emission; ecological treatment