

陈泉嘉, 邹广彬, 王昭君, 等. 沼气发酵等对长江下游典型规模化畜牧养殖业污染排放特征的影响[J]. 江苏农业学报, 2019, 35(2): 329-339.

doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2019.02.013

沼气发酵等对长江下游典型规模化畜牧养殖业污染排放特征的影响

陈泉嘉^{1,2,3}, 邹广彬⁴, 王昭君², 刘 莉², 赵志军², 史吉平^{1,2}

(1. 上海科技大学, 上海 201210; 2. 中国科学院上海高等研究院绿色化学工程研究中心, 上海 201210; 3. 中国科学院大学, 北京 00049; 4. 光明生猪有限公司, 江苏 盐城 224151)

摘要: 为了探究沼气发酵、氧化塘曝气和堆肥发酵对长江下游典型规模化畜牧养殖业污染排放特征的影响, 本研究选取长江下游规模化生猪养殖场和奶牛养殖场, 采集新鲜畜类(猪/牛)粪便和尿废液以及粪污后续处理的样品, 并进行相应的理化指标检测与分析。结果表明, 畜类养殖场中的尿废液在经过沼气发酵和氧化塘处理后, 化学需氧量(*COD*)可降低 85% 以上; 而全氮和全磷含量在经过同样处理后, 数值大幅下降, 其中全氮含量逐渐与氨态氮含量接近; 在夏季采集样品时, 多西环素和金霉素等抗生素在同样处理条件下可完全降解, 但在冬季气温降低时, 沼气发酵和氧化塘曝气处理的效果下降, 样品中最终仍会有少量抗生素残留; 此外, Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、As 和 Hg 等 7 种金属含量检测结果表明, 在氧化塘液体样品中, 江苏生猪养殖场夏季样品中 Pb、Cd、Cr、As 和 Hg, 冬季样品中 Cr, 安徽奶牛养殖场样品中 As, 上海奶牛养殖场样品中 As 和 Cr 的含量超过了农田灌溉水标准。表明, 沼气发酵和氧化塘曝气处理能有效降低长江下游粪污中 *COD*、全氮、全磷、抗生素和部分重金属, 但是, 金霉素和多西环素在冬天处理后仍有残留, 部分液体样品处理后个别重金属仍然超标。

关键词: 长江下游; 规模化畜牧养殖; 污染排放特征; 沼气发酵; 氧化塘; 堆肥发酵

中图分类号: X713 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2019)02-0329-11

Effects of biogas fermentation on the pollutant emission characteristics of large-scale livestock breeding in the lower reaches of Yangtze River

CHEN Xiao-jia^{1,2,3}, ZOU Guang-bin⁴, WANG Zhao-jun², LIU Li², ZHAO Zhi-jun², SHI Ji-ping^{1,2}

(1. Shanghai Tech University, Shanghai 201210, China; 2. Lab of Biorefinery, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Bright Swine Co., Ltd., Yancheng 224151, China)

Abstract: In order to explore the effects of biogas fermentation, oxidation pond treatment and composting fermentation on the pollutant emission characteristics of large-scale livestock breeding in the lower reaches of Yangtze River, the physical and chemical properties of pigs and cows manure samples collected from large-scale farms in the lower reaches of the Yangtze River were analyzed. The results showed that the chemical oxygen demand(*COD*) of pigs and cows urine could be reduced by more than 85% through biogas fermentation and oxidation pond treatment, but the contents of total nitrogen and total phosphorus in liquid samples reduced greatly. In addition, the content of total nitrogen gradually approached that of ammonia nitrogen.

When the samples were collected in summer, the antibiotics such as doxycycline and chlortetracycline could be completely degraded under the above treatment conditions. However, in winter, antibiotic degradation was hampered, and the fermented samples still had a small amount of antibiotic residue. The

收稿日期: 2018-07-15

基金项目: 上海市科委项目(16dz1207100); 上海长三角科技合作项目(16295810300)

作者简介: 陈泉嘉(1993-), 男, 汉族, 广东普宁人, 硕士研究生, 研究方向为环境微生物。(Tel) 13122300586; (E-mail) chenxj@shanghaitech.edu.cn

通讯作者: 史吉平, (E-mail) shijp@sari.ac.cn

detection results of the contents of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, As and Hg in the liquid samples from oxidation pond indicated that the contents of Pb, Cd, Cr, As and Hg in summer and the content of Cr in winter in the samples of Jiangsu pig farm, the content of As in the samples of Anhui dairy farm and the contents of As and Cr in the samples of Shanghai dairy farm exceeded the standard of farmland irrigation water. The treatment of biogas fermentation and oxidation pond could reduce the COD, total nitrogen, total phosphorus, antibiotics and some heavy metals of the pigs and cows feces in the lower reaches of Yangtze River. The antibiotics such as doxycycline and chlortetracycline could not totally be degraded in winter. The contents of several heavy metals in some liquid samples from oxidation pond still exceeded standard of farmland irrigation water.

Key words: lower reaches of Yangtze River; large-scale livestock breeding; pollutant emission characteristics; biogas fermentation; oxidation pond; composting fermentation

近年来,随着经济社会水平的不断提高,人们对畜牧产品的需求成倍递增,进而推动了畜牧养殖业的规模化和集约化发展。然而,畜牧业的快速发展必然伴随着大量养殖粪污的产生与排放,相应的环境污染问题也日益凸显。例如,2015 年全国畜禽粪污的年产生量约为 3.8×10^9 t,排放的化学需氧量(COD)达到 1.27×10^7 t,排放的全氮和全磷量分别达到 1.02×10^6 t 和 1.60×10^5 t,已成为农业面源污染的主要来源^[1]。此外,由于能够促进动物生长以及预防和治疗疾病,铜、锌、砷等重金属元素和金霉素等抗生素在集约化畜禽养殖业中得到广泛应用^[2-3]。但值得注意的是,畜禽对这些添加剂的吸收利用率很低,进而导致进入环境的粪污中含有大量重金属和抗生素,极易造成环境污染^[4-5]。因此,化学需氧量、全氮、氨态氮、全磷仍是衡量水体污染程度的重要指标,而随着畜牧业的集约化发展,重金属和抗生素同样成为畜牧养殖业的特征污染指标。

针对规模化畜牧养殖产生大量粪污,进而可能引发环境威胁的问题,本研究分别在长江下游的安徽、江苏和上海三省市选择了具有一定粪污处理能力的规模化畜牧养殖场进行样品采集。考察了猪粪尿液、牛粪尿液在沼气发酵、氧化塘曝气过程中的 COD、全氮、氨态氮和全磷等理化指标的变化规律,以及上述液态样品和新鲜猪粪、牛粪、有机堆肥等固态样品中的微量重金属和抗生素激素的钝化与降解特点,进而综合评价分析沼气发酵、氧化塘曝气和堆肥发酵对长江下游典型规模化畜牧养殖业污染排放特征的影响,为今后规模化养殖业粪污的无害化以及资源化提供实践基础和理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

在江苏盐城选择 1 家年出栏量达到 2.0×10^5 头

以上的规模化生猪养殖场(文中简称为江苏生猪养殖场)进行样品采集。分别于夏季(8 月份)和冬季(2 月份)采集固体和液体 2 种样品,其中固体样品有粪尿固液分离后的新鲜猪粪、新鲜猪粪混配牛粪和秸秆,进行堆肥发酵后的有机肥样品(简称固体有机肥),施用液体和固体有机肥的土壤样品(简称施有机肥土壤)和未施用液态和固态有机肥的土壤样品(简称未施有机肥土壤);液体样品主要有粪尿固液分离后的液体样品(简称猪粪尿液)、经过沼气发酵处理后的液体样品(简称沼液)、经过氧化塘曝气处理后的液体样品(简称氧化塘液)。

在安徽选择了 1 家年存栏 3 000 头以上的奶牛养殖场(文中简称安徽奶牛养殖场)进行样品采集。采集时间是冬季(11 月份),采集的固体样品有牛粪、氧化塘液体灌溉的土壤(简称灌溉有机肥土壤),未施用氧化塘液体灌溉的土壤(简称未灌溉有机肥土壤);液体样品包括牛粪和牛尿混合后的牛粪尿液以及氧化塘液体。

在上海选择了 1 家年存栏 800 头以上的奶牛养殖场(文中简称上海奶牛养殖场)进行样品采集。采集时间为春季(4 月份)。采集的固体样品有新鲜牛粪和牛粪发酵有机肥,液体样品有固液分离后的牛粪尿液,经过沼气发酵处理后的液体样品(简称沼液),经过氧化塘曝气处理后的液体样品(简称氧化塘液)。

以上固体样品每种类型采集 500 g 样品,液体样品采集 1 L,均放入冰箱冷藏,并及时进行各项指标检测。

1.2 测定方法

液体样品的 COD、全氮、氨态氮、全磷的测定均采用国家标准方法^[6-9]。pH 值使用 Sartorius pH 计(PB-10)测定。

液体和固体样品中的 Cu^[10]、Zn^[10]、Pb^[11]、Cd^[12]、Cr^[10]、As^[13] 和 Hg^[14] 等 7 种重金属含量,委

托上海市农业科学院生态环境保护研究所测试分析。

采集样本的抗生素检测种类根据畜牧场具体使

用情况而定,如表1所示。抗生素、磺胺类药物和激素委托上海德诺产品检测有限公司进行测试分析,主要采用液质联用仪和高效液相色谱仪进行测定。

表1 抗生素或激素检测种类及其检测方法

Table 1 The types and detection methods of antibiotics or hormone

养殖场名称	抗生素或激素检测种类	检测方法参考文献
江苏生猪养殖场	阿莫西林、氟苯尼考、多西环素、金霉素、泰乐菌素 5 种常见饲料用抗生素以及抗菌消炎磺胺类药物	[15]~[20]
安徽奶牛养殖场	青霉素、四环素、氯霉素和氟喹诺酮 4 种常见饲料用抗生素以及抗菌消炎磺胺类药物	[15]~[17]、[20]、[21]
上海奶牛养殖场	唑乙醇、雌酮、睾酮和甲睾酮	[22]、[23]

磺胺类药物的测定种类具体有:磺胺脒、甲氧苄啶、磺胺索嘧啶、磺胺醋酐、磺胺嘧啶、磺胺吡啶、磺胺噻唑、磺胺甲噁啶、磺胺卞啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲氧嘧啶、磺胺甲二唑、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺氯达嗪、磺胺多辛、磺胺甲𫊉唑、磺胺异𫊉唑、磺胺苯酰、磺胺地素锌、磺胺喹沙啉、磺胺苯吡唑和磺胺硝苯。

文章中的检测值均为 3 次平行样品测定值的平均值。

2 结果与分析

2.1 江苏生猪养殖场夏季面源污染特征

畜禽废弃物发酵产沼气作为一种重要的生物能源获得了广泛的发展,同时这也是畜禽废弃物资源化利用的主要途径。然而,中国近 80% 的养殖场集中分布在大中城市周围,且随着近年来畜牧业的规模化发展,每年养殖场实际排放的污水已经超过 2.00×10^{10} t,相当于全国工业和城镇生活污水排放总量的一半,大量养殖废弃物的产生与扩散,已经使得其污染由点源污染向面源污染特征所转变,给城市周边环境造成了巨大的压力^[24]。

2.1.1 江苏生猪养殖场夏季样品的常规指标 如图1所示,新鲜猪粪尿经过固液分离后,液体中的 COD 高达 22 500 mg/L,经过沼气发酵后下降至 11 500 mg/L,下降了 49%;通过氧化塘曝气处理后, COD 进一步降低至 2 400 mg/L,总计下降了 89%。以上结果表明,猪粪尿液通过传统的厌氧沼气发酵和好氧曝气处理后,可有效降低液体中的 COD。此外,经过上述处理工序后,全氮由 3 060 mg/L 下降至 1 500 mg/L,与氨态氮含量(1 450 mg/L)相近,表明氧化塘曝气处理后液体中氮元素主要以氨态氮形式存在;而全磷含量由 358 mg/L 下降至 50 mg/L,下降了 86%;厌氧和耗氧处理中 pH 值保持在 7.2~7.8。综上所述,沼气发酵和氧化塘曝气处理方法仍是消减畜牧养殖业粪污中的 COD 和氮磷的有效方法,这在其他文献也有类似报道,例如:卞有生等^[25]对养殖废水采用高效厌氧方法处理时, COD 去除率可达 80%~90%,采用好氧方法处理时, COD 去除率

可达 50%~60%。

2.1.2 江苏生猪养殖场夏季样品的抗生素与激素指标 在现代畜牧业中,饲用抗生素的使用可以显著降低动物发病率与死亡率,然而大量抗生素由于未能被畜类动物降解而残留在粪便和尿液中,易造成环境污染^[26]。本研究中的江苏生猪养殖场在生猪饲养过程中使用的抗生素有阿莫西林、氟苯尼考、多西环素、金霉素、泰乐菌素等 5 种饲用抗生素以及抗菌消炎磺胺类药物(包含 23 种具体成分)。如表 2 所示,在新鲜猪粪中多西环素质量浓度为 4 600 $\mu\text{g}/\text{kg}$,金霉素质量浓度为 4 554 $\mu\text{g}/\text{kg}$;而在固液分离后的猪粪尿液中多西环素和金霉素 2 种抗生素的质量浓度分别为 1 320 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 1 330 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。考虑到阿莫西林、氟苯尼考和泰乐菌素 3 种抗生素以及 23 种磺胺类药物成分均未在新鲜猪粪及猪粪尿液中检出,因此本研究对于在新鲜猪粪以及猪粪尿液的后续处理工序中采集的样品仅检测多西环素和金霉素 2 种抗生素。

新鲜猪粪经过与牛粪以及秸秆搭配后堆肥发酵制得有机肥。如表 3 所示,在有机肥中未检测出多西环素和金霉素,可见 2 种抗生素已被完全降解^[27];而猪粪尿液经过沼气发酵处理后,多西环素含量降至检测限以下,金霉素含量则下降到 126 $\mu\text{g}/\text{kg}$,为沼气发酵前的 9.5%,且在经过氧化塘曝气处理后,金霉素含量降至检测限以下。可见夏季猪粪及猪粪尿液中残留的抗生素通过堆肥发酵或者沼气发酵及曝气耗氧处理均可被完全降解。

除测定抗生素含量外,本研究还测定了新鲜猪粪及猪粪尿液 2 种样品中的雌激素唑乙醇和雌酮以及雄激素睾酮和甲睾酮 4 种激素的含量,测定结果表明 2 种样品中均不含有上述 4 种激素。

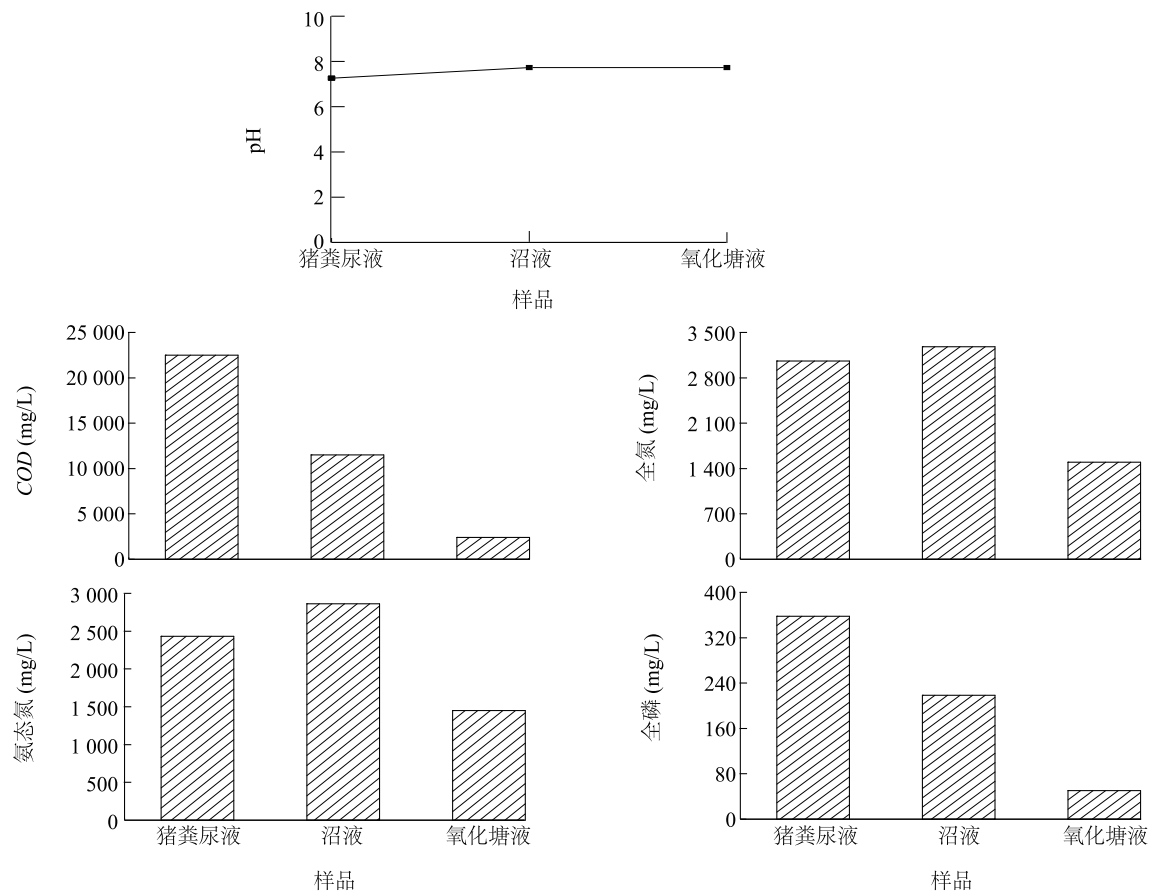


图 1 江苏生猪养殖场夏季样品的常规指标分析
Fig.1 The physical and chemical indicators of summer samples from Jiangsu pig farm

表 2 江苏生猪养殖场夏季样品中抗生素及磺胺类药物含量

Table 2 The antibiotics and sulfonamides content of summer samples from Jiangsu pig farm

样品	阿莫西林 ($\mu\text{g/kg}$)	氟苯尼考 ($\mu\text{g/kg}$)	多西环素 ($\mu\text{g/kg}$)	泰乐菌素 ($\mu\text{g/kg}$)	金霉素 ($\mu\text{g/kg}$)	磺胺类 ($\mu\text{g/kg}$)
新鲜猪粪	未检出	未检出	4 600	未检出	4 554	未检出
猪粪尿液	未检出	未检出	1 320	未检出	1 330	未检出

检出限:阿莫西林 2 $\mu\text{g/kg}$ 、氟苯尼考 1 $\mu\text{g/kg}$ 、多西环素 50 $\mu\text{g/kg}$ 、泰乐菌素 1 $\mu\text{g/kg}$ 、金霉素 50 $\mu\text{g/kg}$ 、磺胺类 50 $\mu\text{g/kg}$ 。

表 3 江苏生猪养殖场夏季粪污处理后样品中多西环素和金霉素含量
Table 3 The doxycycline and aureomycin content of summer samples from Jiangsu pig farm

样品	检验项目	检验结果 ($\mu\text{g/kg}$)
沼液	多西环素	未检出
	金霉素	126
氧化塘液	多西环素	未检出
	金霉素	未检出
固体有机肥	多西环素	未检出
	金霉素	未检出

检出限:多西环素 50 $\mu\text{g/kg}$ 、金霉素 50 $\mu\text{g/kg}$ 。

2.1.3 江苏生猪养殖场夏季样品的重金属指标 重金属元素 Cu、Zn 和 As 等既可以提高饲料利用率、促

进动物生长和繁殖,本身也是动物必需的养分,被普遍添加至饲料中。但值得注意的是,这些添加的重金属元素在动物体内并不能被完全吸收利用,大部分随动物粪尿排泄出来。图 2 显示,江苏生猪养殖场的所有样品中 Cu 和 Zn 的含量是 7 种重金属中含量最高的;液态样品中,猪粪尿液中的 Cu 和 Zn 的含量分别达到 9.31 mg/L 和 40.21 mg/L,但经过沼液发酵和氧化塘处理后,其含量大幅降低至 1.04 mg/L 和 4.92 mg/L,这可能是因为游离的 Cu 和 Zn 在沼气池和氧化塘中发生了絮凝作用,从而沉降于水池底物污泥中。固态样品中新鲜猪粪的 Cu 和 Zn 的含量分别为 91.50 mg/L 和 323.38 mg/L,经过堆肥发酵后增加至

206.10 mg/L和102.20 mg/L,这主要是由于堆肥物料中的水分含量在发酵过程中由60%~70%降至30%~40%,Cu和Zn相对含量升高。

在液态样品中,猪粪尿液中的Pb在检测限以下,其他4种重金属Cd、Cr、As和Hg经过沼气发酵后含量大幅下降,但经过氧化塘处理后Pb、Cd和Cr 3种重金属又得到了累积,质量浓度分别达到0.37 mg/L、0.03 mg/L、1.04 mg/L。综上所述,在沼气池和氧化塘中的厌氧或好氧过程中游离的重金属发生了复杂的物理化学和微生物絮凝等作用,导致游离重金属的含量波动较大。但值得注意的是,氧化塘中的Pb、Cd、Cr、As和Hg 5种重金属含量均超过了

农田灌溉水质标准(GB5084-2005)。在固态有机肥样品中,堆肥发酵制得的有机肥中Pb、Cd、Cr和Hg 4种重金属的含量分别为:12.26 mg/kg、0.63 mg/kg、17.37 mg/kg和0.33 mg/kg,均符合生物有机肥标准(NY884-2012)。

在土壤样品中,使用有机肥的土壤中Cu、Zn、Pb和Cr的含量分别为5.32 mg/kg、75.69 mg/kg、8.22 mg/kg和23.56 mg/kg,与未施有机肥土壤相比,分别下降了77%、30%、61%和39%;而Cd、As和Hg 3种重金属则在2种土壤中的含量相近。值得注意的是2种土壤中的7种重金属含量均符合土壤环境质量标准(GB15618-1995)中水田的二级标准。

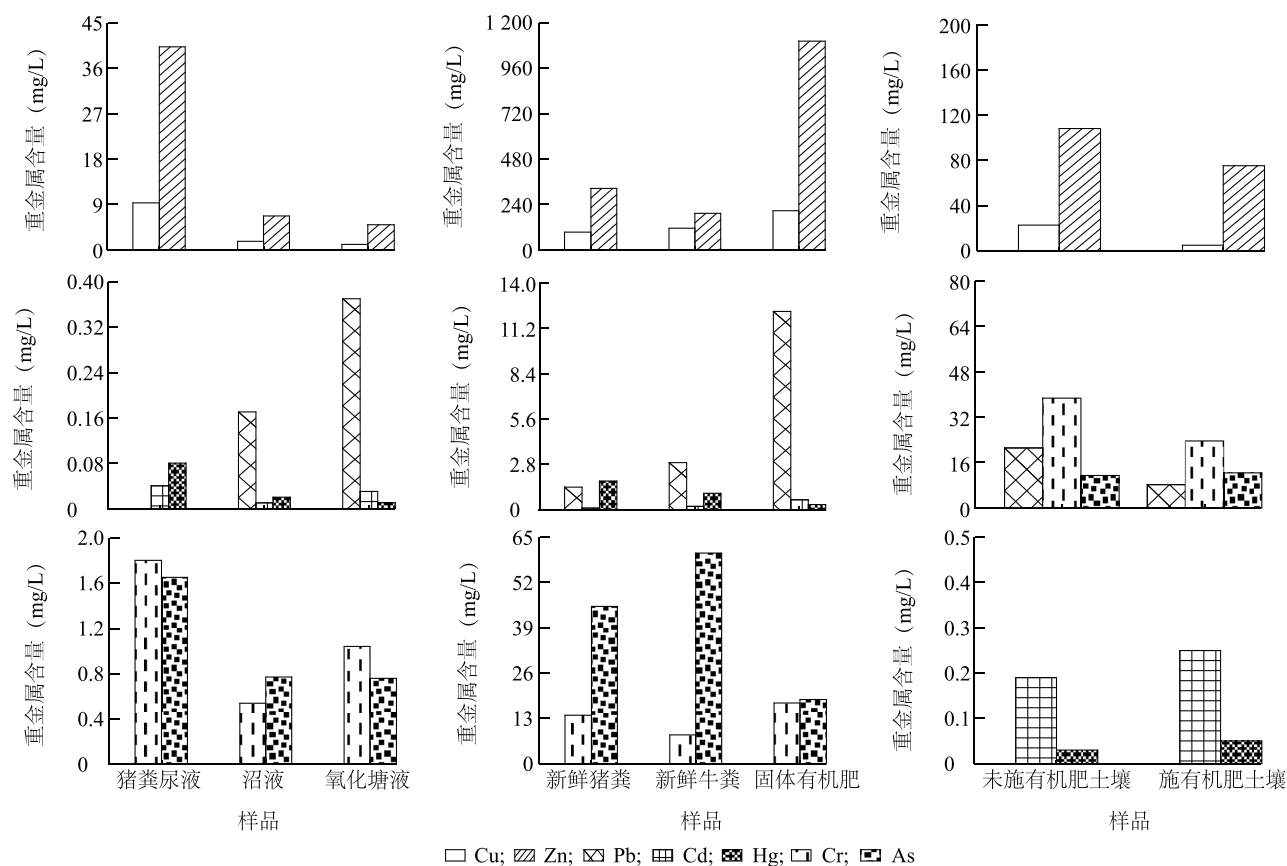


图2 江苏生猪养殖场夏季样品中的7种重金属含量

Fig.2 Contents of heavy metals in the summer samples from Jiangsu pig farm

2.2 江苏生猪养殖场冬季面源污染特征

为了考察冬季气温下降对生猪粪污处理工艺的影响,在2月份再次采集了江苏生猪养殖场的粪污样品,其中固态样品有新鲜猪粪、堆肥发酵后的固体有机肥;液态样品有猪粪尿液、沼液、氧化塘液体。

2.2.1 江苏生猪养殖场冬季样品的常规指标 如图3所示,猪粪尿液的COD为14 600.0 mg/L,与夏季采

集样品相比,降低了33.1%;此外,猪粪尿液中的氨态氮、全氮、全磷和pH值分别为:1 790.0 mg/L、1 747.9 mg/L、39.5 mg/L和6.74,同样低于夏季的样品值。值得注意的是,经沼气发酵后,沼液中的COD值反而增加至21 050.0 mg/L,这种异常现象同样出现在氨态氮、全氮和全磷指标检测值中,这可能与冬天气温大幅下降后,粪污在沼液池中出现累积有关。

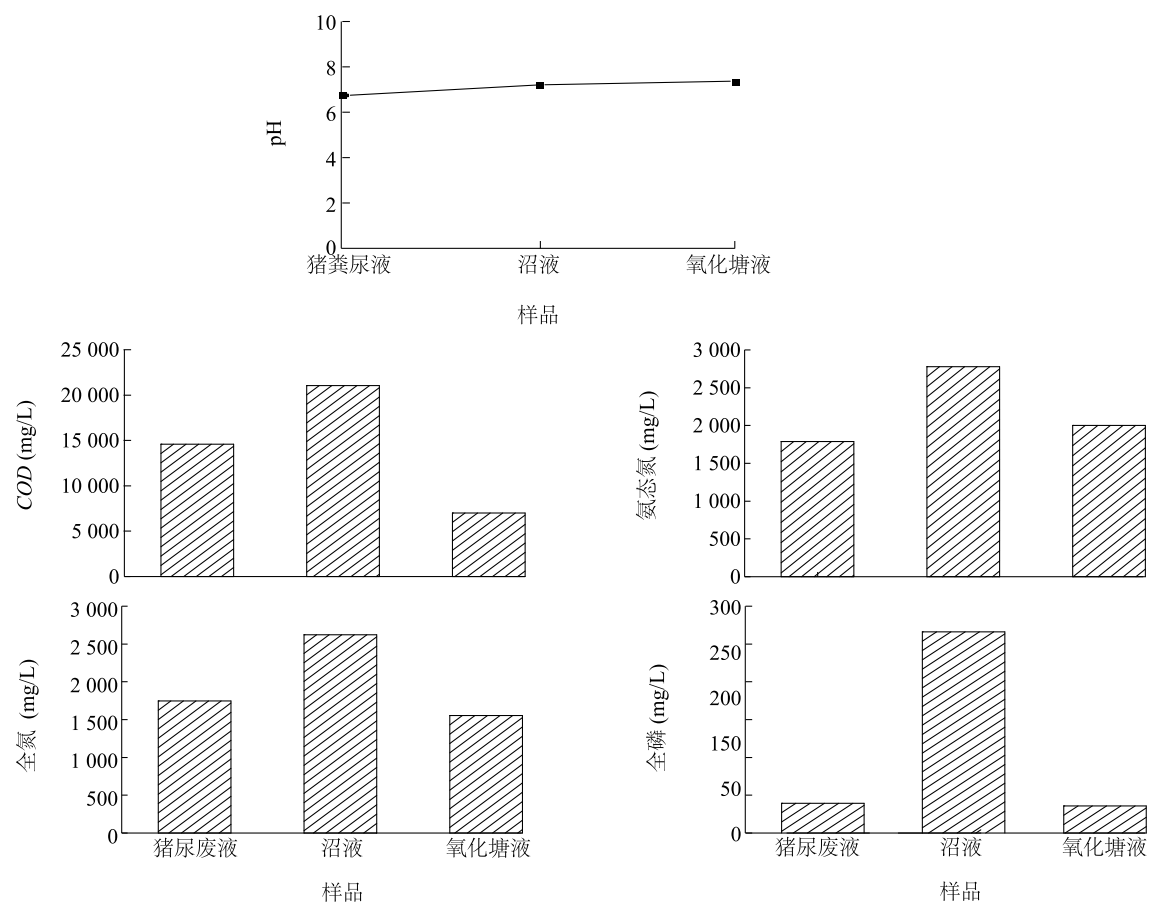


图 3 江苏生猪养殖场冬季样品的常规指标分析
Fig.3 The physical and chemical indicators of winter samples from Jiangsu pig farm

2.2.2 江苏生猪养殖场冬季样品的抗生素与激素指标 由于夏季采集样品中仅检测出了多西环素和金霉素 2 种抗生素,因此冬季采集的样品中主要以这 2 种抗生素为检测指标。如表 4 所示,猪粪尿液中的多西环素和金霉素 2 种抗生素质量浓度分别为 501 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和1 617 $\mu\text{g}/\text{kg}$,经过沼气发酵及氧化塘曝气处理后仍残留 368 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 776 $\mu\text{g}/\text{kg}$;固体样品中新鲜猪粪中的多西环素和金霉素含量分别为 897 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和15 124 $\mu\text{g}/\text{kg}$,经过堆肥发酵后的有机肥中仍分别残留 311 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 1 054 $\mu\text{g}/\text{kg}$;而在夏季氧化塘液体样品和固态有机肥样品中,多西环素和金霉素均已低于检测限。以上结果表明,当夏季气温较高时,抗生素的降解比较彻底,但冬季气温下降时,抗生素降解受阻,液体和固态有机肥中抗生素残留比较严重,可见温度是影响抗生素降解的重要因素。据文献报道, Kim 等^[28]在研究猪粪堆肥发酵时发现,当堆肥温度在 30 $^{\circ}\text{C}$ 左右时,初始质量浓度为 20 mg/kg 的磺胺甲噁唑基本不降解,当堆温升高到

55 $^{\circ}\text{C}$,20 d 后磺胺甲噁唑降到 0.2 mg/kg 以下,同样说明了温度对于降解残留抗生素的重要性^[29]。此外,在冬季的采集样品中仍没有检测出喹乙醇、雌酮、睾酮和甲睾酮 4 种激素。

表 4 江苏生猪养殖场冬季粪污处理后样品中多西环素和金霉素的含量

Table 4 The doxycycline and aureomycin content of winter samples from Jiangsu pig farm

样品	检验项目	检验结果($\mu\text{g}/\text{kg}$)
猪粪尿液	多西环素	501
	金霉素	1 617
氧化塘液	多西环素	368
	金霉素	776
新鲜猪粪	多西环素	897
	金霉素	15 124
固体有机肥	多西环素	311
	金霉素	1 054

检出限:多西环素 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、金霉素 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.2.3 江苏生猪养殖场冬季样品的重金属指标

如图4所示,冬季采集的样品中 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、As 和 Hg 7 种金属的含量均低于夏季采集的样品。在 7 种金属中,Cu 和 Zn 的含量仍然是最高的,在猪

粪尿液中含量分别为 6.47 mg/L 和 25.06 mg/L,是夏季样品的 69% 和 62%;在新鲜猪粪中含量分别为 84.60 mg/kg 和 320.70 mg/kg,与夏季样品相近。

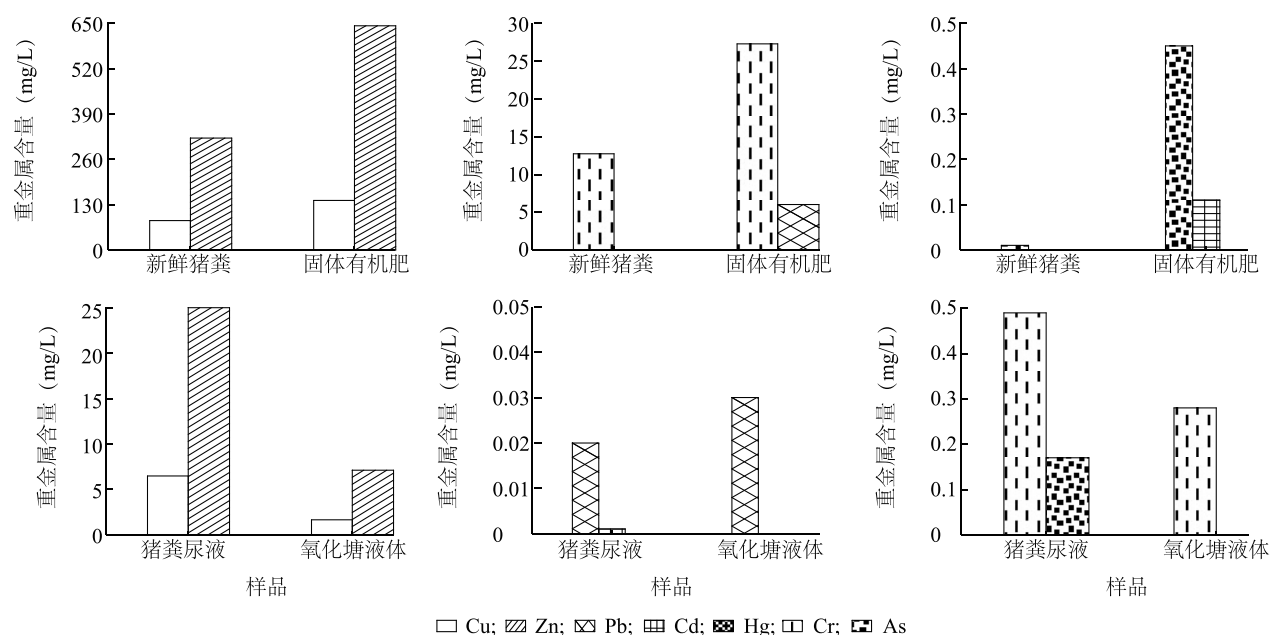


图4 江苏生猪养殖场冬季样品中7种重金属含量

Fig.4 Contents of heavy metals in the winter samples from Jiangsu pig farm

值得注意的是,夏季采集的样品中,氧化塘液体中的 Pb、Cd、Cr、As 和 Hg 5 种重金属含量均超过了农田灌溉水质标准,但在冬季相应样品中仅 Cr 的含量超过农田灌溉水质标准(GB5084-2005)。冬季有机肥中的 Pb、Cd、Cr、As 和 Hg 5 种重金属含量与夏季样品一致,均低于生物有机肥标准(NY884-2012)。

2.3 安徽奶牛养殖场冬季面源污染特征

安徽奶牛养殖场的牛粪及牛尿液采用刮板和水冲刷的方式直接进入大型氧化塘进行发酵,产生的液体有机肥灌溉至附近的农田。此次冬季采集的固体样品有新鲜牛粪、灌溉液体有机肥的土壤样品和未灌溉液体有机肥的土壤样品;液体样品包括牛粪和牛尿混合的牛粪尿液和氧化塘液体 2 种样品。

2.3.1 安徽奶牛养殖场冬季样品的常规指标 由于安徽奶牛养殖场中冲洗挤奶场地的大量自来水与牛粪尿采用同一排污管道,因此奶牛养殖场中的粪尿被稀释了数倍,导致采集样品中的各项理化指标值偏低。如图5所示,牛粪尿液中 COD 仅为 2460.00 mg/L,经过氧化塘发酵后降至 819.00 mg/L;牛粪尿液中氨态氮和全氮含量接近,分别为 535.20 mg/L 和 559.10 mg/L,但经过氧化塘发酵后,分别降低至 25.75 mg/L 和 113.60

mg/L,两者含量差异增大;牛粪尿液的全磷在检测限下,但在氧化塘中全磷积累到 46.40 mg/L。此外,牛粪尿液和氧化塘液体的 pH 均处于弱碱性。

2.3.2 安徽奶牛养殖场冬季样品的抗生素与激素指标 安徽奶牛养殖场使用的抗生素有青霉素、四环素、氯霉素和氟喹诺酮 4 种饲用抗生素以及抗菌消炎磺胺类药物。在新鲜牛粪和牛粪尿液样品中均未检测出 4 种抗生素和磺胺类药物中的任何一种。此外,2 种样品中也没有检测出喹乙醇、雌酮、睾酮和甲睾酮 4 种激素中的任何一种。

2.3.3 安徽奶牛养殖场冬季样品的重金属指标 如图6所示,液态样品中 As 的含量均高于农田灌溉水质标准(GB5084-2005),其他重金属 Pb、Cd、Cr 和 Hg 含量均低于农田灌溉水质标准(GB5084-2005);对于固态样品,牛粪中 Pb、Cd、Cr、As 和 Hg 5 种重金属的含量均低于生物有机肥标准(NY884-2012);灌溉有机肥土壤中除 Pb 和 Cd 2 种重金属的含量低于未灌溉有机肥土壤,其他 5 种金属 Cu、Zn、Cr、As 和 Hg 的含量则高于未灌溉有机肥土壤,但 2 种土壤中的 7 种金属含量均远低于土壤环境质量标准(GB15618-1995)中水田的二级标准。

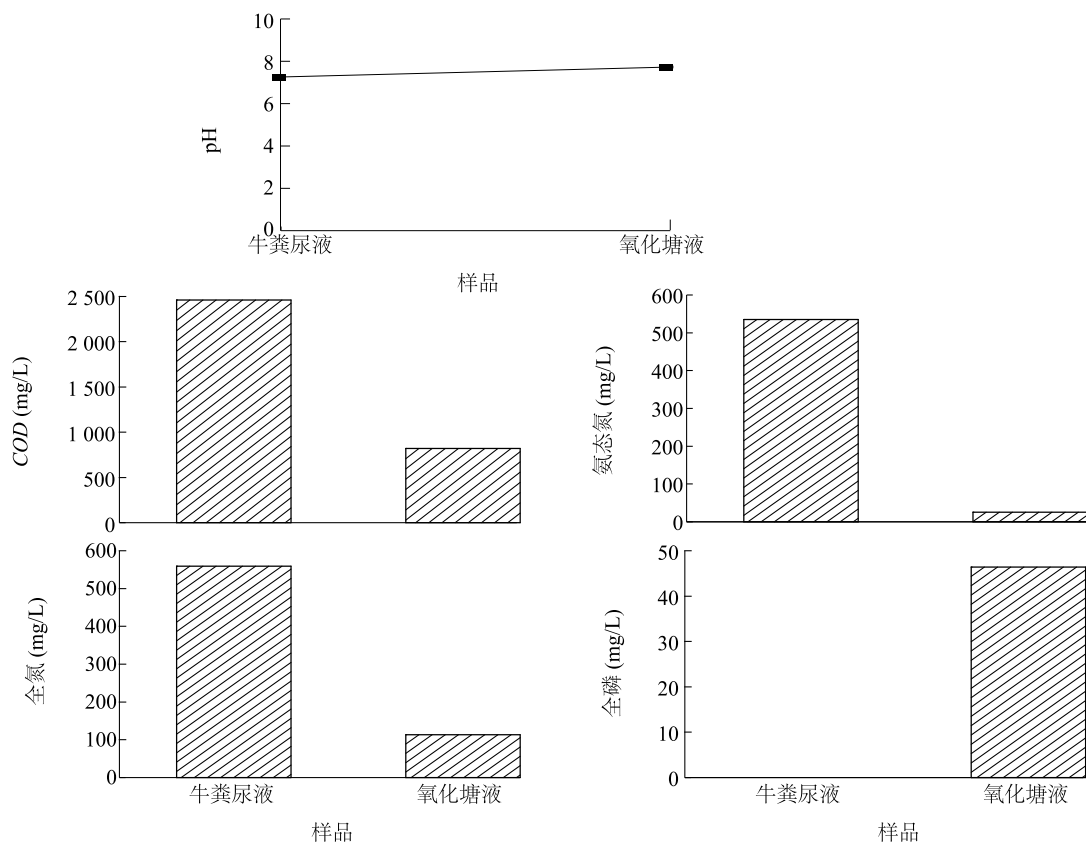
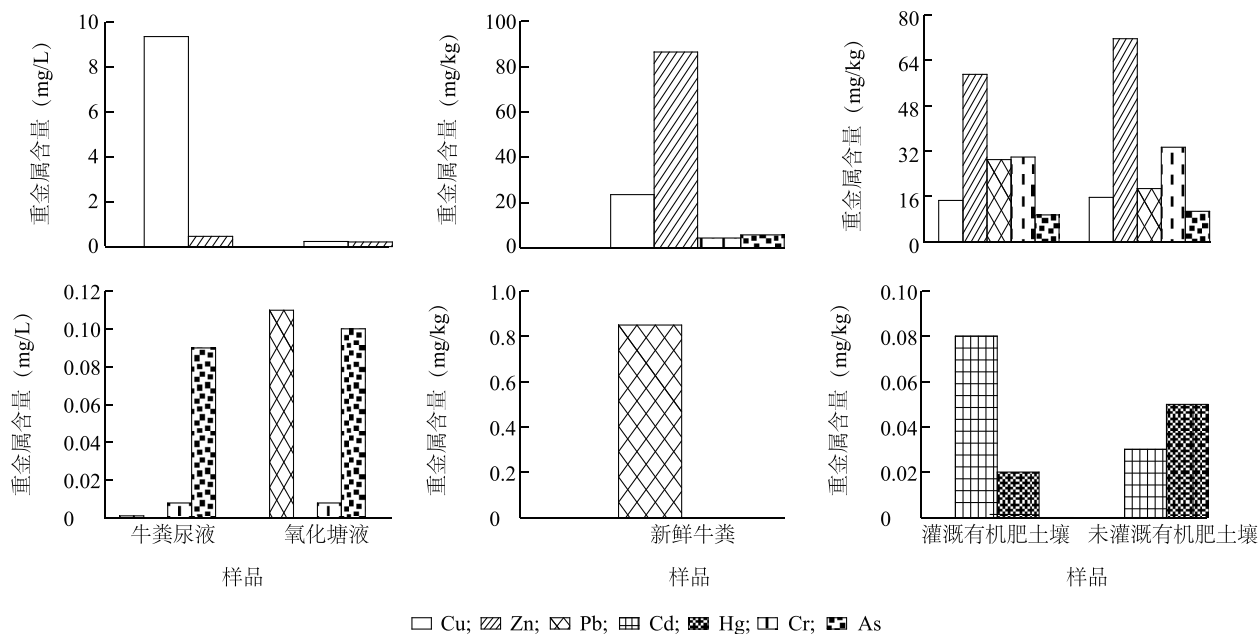


图 5 安徽奶牛养殖场冬季样品的常规指标分析

Fig.5 The physical and chemical indicators of winter samples from Anhui cow farm



农田灌溉水质标准 (GB5084-2005) 为 $Pb \leq 0.200 \text{ mg/L}$, $Cd \leq 0.010 \text{ mg/L}$, $Cr \leq 0.100 \text{ mg/L}$, $As \leq 0.050 \text{ mg/L}$, $Hg \leq 0.001 \text{ mg/L}$ 。生物有机肥标准 (NY884-2012) 为 $Pb \leq 50 \text{ mg/kg}$, $Cd \leq 3 \text{ mg/kg}$, $Cr \leq 150 \text{ mg/kg}$, $As \leq 15 \text{ mg/kg}$, $Hg \leq 2 \text{ mg/kg}$ 。土壤环境质量标准 (GB15618-1995) 中水田的二级标准为 $Cu \leq 100.0 \text{ mg/kg}$, $Zn \leq 250.0 \text{ mg/kg}$, $Pb \leq 80.0 \text{ mg/kg}$, $Cd \leq 0.5 \text{ mg/kg}$, $Cr \leq 300.0 \text{ mg/kg}$, $As \leq 25.0 \text{ mg/kg}$, $Hg \leq 0.5 \text{ mg/kg}$ 。

图 6 安徽奶牛养殖场冬季样品中 7 种重金属含量

Fig.6 Contents of heavy metals in the winter samples from Anhui cow farm

2.4 上海奶牛养殖场春季面源污染特征

上海奶牛养殖场的牛粪及固液分离后,牛粪进行堆肥发酵后制得固体有机肥,牛尿液先后进行沼气发酵和氧化塘曝气处理后制得液体有机肥。

2.4.1 上海奶牛养殖场春季样品的常规指标 如图7所示,上海奶牛养殖场牛尿液中的COD为16 937 mg/L,远高于安徽奶牛养殖场牛尿液中的COD(2 460 mg/L),这主要是因为上海奶牛养殖场

挤奶场地清洗用水和牛尿液分开处理,牛尿液没有被稀释。牛尿液经过沼气发酵后降为3 324 mg/L,经过氧化塘曝气处理后进一步降低至1 626 mg/L。牛尿液全氮含量经过沼气发酵和氧化塘曝气处理后与氨态氮含量接近(410~412 mg/L),表明氧化塘中氮元素仍主要以氨态氮的形式存在;牛尿液中的全磷经过沼气厌氧发酵和氧化塘好氧发酵后,含量从219 mg/L降至13 mg/L。

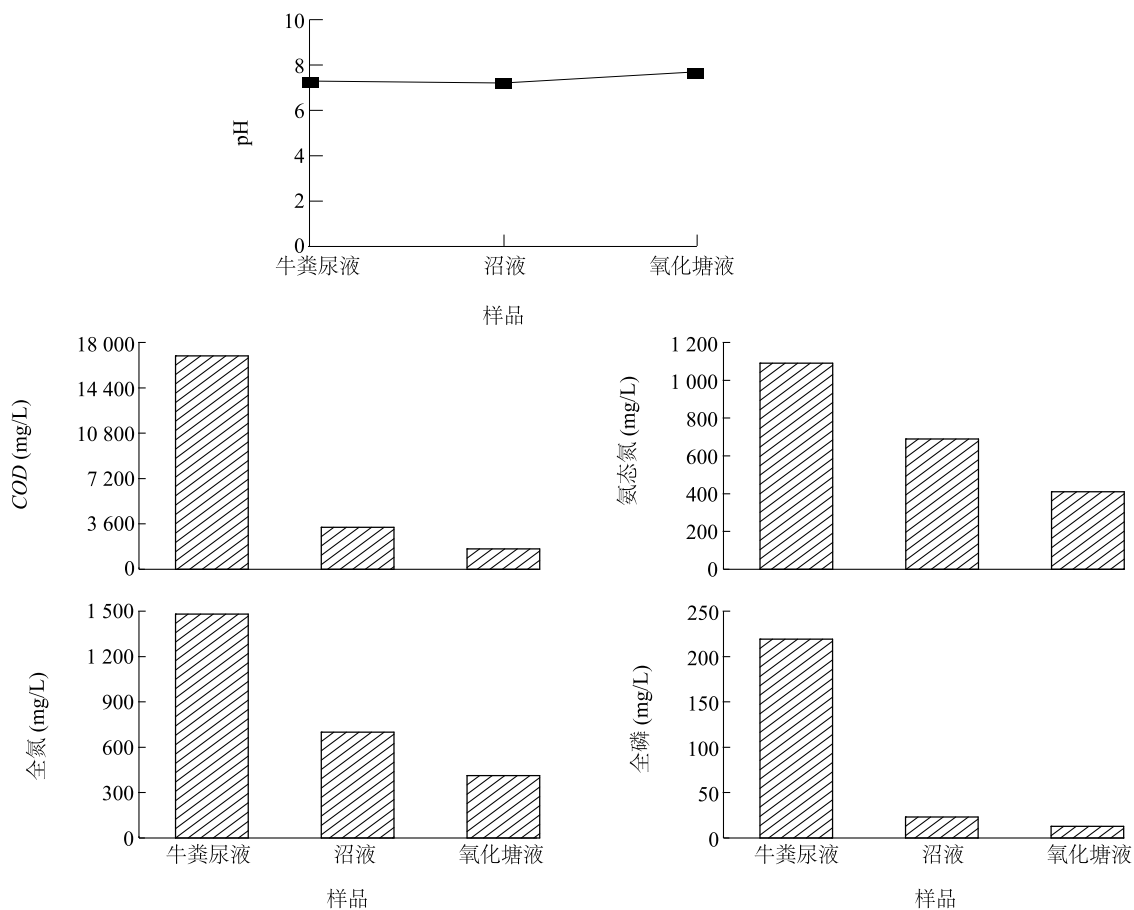


图7 上海奶牛养殖场春季样品的常规指标分析

Fig.7 The physical and chemical indicators of spring samples from Shanghai cow farm

2.4.2 上海奶牛养殖场春季样品的激素指标 由于上海奶牛养殖场抗生素使用量很少,因此仅测定了其新鲜牛粪、牛粪有机肥、牛尿液中的喹乙醇、雌酮、睾酮和甲睾酮4种激素的含量,测定结果表明,4种激素的含量均在检测限以下。

2.4.3 上海奶牛养殖场春季样品的重金属指标 如图8所示,新鲜牛粪和牛粪有机肥中Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、As和Hg 7种重金属含量均低于生物有机肥标准(NY884-2012);液态样品中,牛尿液中的Cu、

Zn、Pb、Cd、Cr、As和Hg 7种重金属经过沼气池和氧化塘处理后,最后分别降至1.260 mg/kg、1.430 mg/kg、0.030 mg/kg、0.001 mg/kg、0.190 mg/kg、0.190 mg/kg,而Hg则未检出。其中Cr和As含量超过了农田灌溉水质标准(GB5084-2005)。

3 结论

本研究选择的3个中大型养殖场中,对于猪/牛尿液,经过沼气厌氧发酵和氧化塘曝气处理后,

COD、全氮和全磷消减幅度可达50%~90%。沼气发酵和氧化塘曝气处理方法仍是消减畜牧养殖业粪污中高 COD 值和液体粪污中减氮和降磷的有效方法。

温度是养殖粪污处理工艺过程中抗生素降解的关键影响因素,在冬季气温较低时,粪污中的多西环素和金霉素降解不完全,仍有残留。

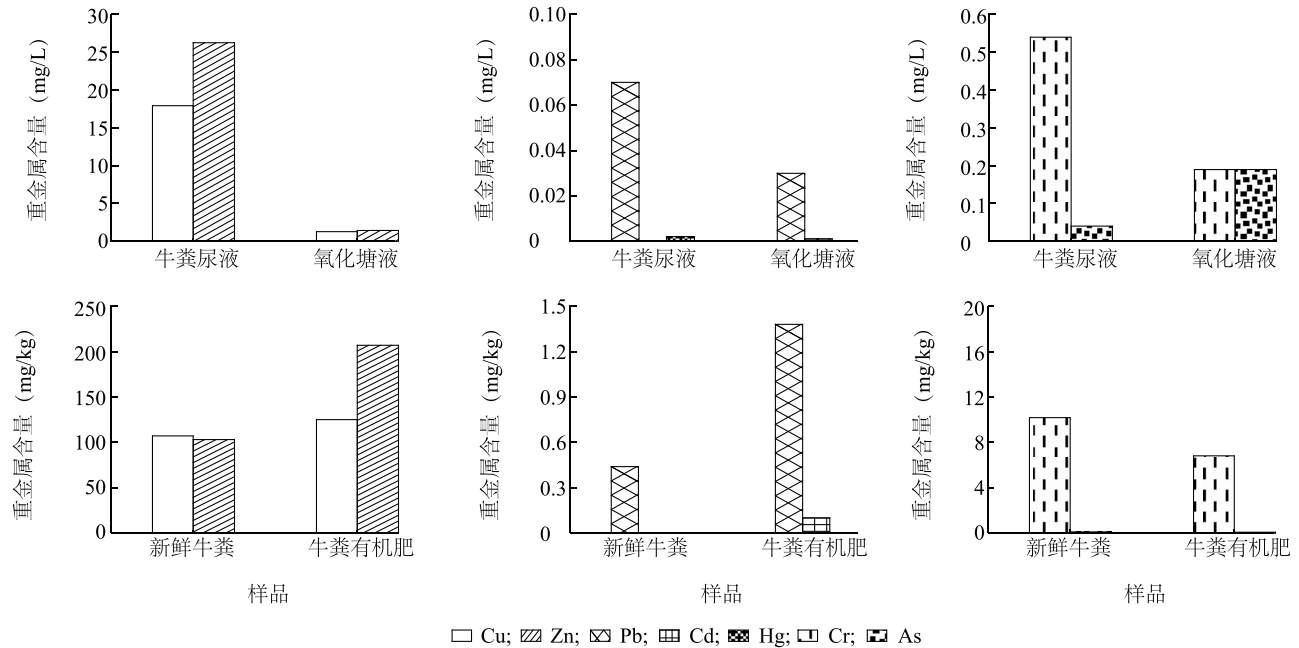


图8 上海奶牛养殖场春季样品中7种重金属含量

Fig.8 Contents of heavy metals in the spring samples from Shanghai cow farm

在不同养殖场,氧化塘处理后的液体有机肥中,5种重金属 Pb、Cd、Cr、As 和 Hg 存在不同程度超标现象,需要通过兑水稀释处理后才可作为液体有机肥;而在猪/牛堆肥发酵后的固体有机肥中,重金属含量均符合固体有机肥标准。

参考文献:

- [1] 王秋侠.我国畜禽养殖污染现状及治理建议[J].青海环境,2015,25(4):172-175.
- [2] 刘向伟,刘祥银,李 华,等.饲料中微量元素添加剂的发展历程及应用研究现状[J].饲料工业,2013,34(19):28-31.
- [3] 杨云裳,薛飞群.抗生素饲料添加剂研究概况[J].中兽医医药杂志,2000(5):38-41.
- [4] 王建才,朱荣生,王怀中,等.畜禽粪便重金属污染现状及生物钝化研究进展[J].山东农业科学,2018,50(10):156-161.
- [5] 严莲英,刘桂华,秦 松,等.畜禽粪便堆肥中抗生素和重金属残留及控制研究进展[J].江西农业学报,2016,28(9):90-94.
- [6] 水质化学需氧量的测定——快速消解分光光度法:HJ/T 399-2007[S].北京:国家环境保护总局,2007.
- [7] 水质总氮的测定——碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法:HJ 636-2012[S].北京:环境保护部,2012.
- [8] 水质氨氮的测定——纳氏试剂分光光度法:HJ 535-2009[S].北京:环境保护部,2009.
- [9] 水质总磷的测定——钼酸铵分光光度法:GB/T 11893-1989[S].北京:国家环境保护总局,1989.
- [10] 景丽洁,马 甲.火焰原子吸收分光光度法测定污染土壤中5种重金属[J].中国土壤与肥料,2009(1):74-77.
- [11] 张 宇,念娟妮,王舒婷,等.KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法测定土壤中的镉[J].广州化工,2014,42(3):95-97.
- [12] 念娟妮,张 宇,张 沛,等.KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法测定土壤中铅[J].安徽农学通报,2014,20(1/2):12,30.
- [13] 张慧璐.二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定砷的改进[J].环境与开发,1994(2):281-282.
- [14] 折书群.水中汞的冷原子吸收分光光度法测定[J].环境科学与技术,1998(4):35-36.
- [15] 牛奶和奶粉中阿莫西林、氨苄西林、哌拉西林、青霉素 G、青霉素 V、苯唑西林、氯唑西林、萘夫西林和双氯西林残留量的测定——液相色谱-串联质谱法:GB/T 22975-2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [16] 可食动物肌肉、肝脏和水产品中氯霉素、甲砒霉素和氟苯尼考残留量的测定——液相色谱-串联质谱法:GB/T 20756-2006[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [17] 动物源性食品中四环素类兽药残留量检测方法——液相色谱-质谱/质谱法与高效液相色谱法:GB/T 21317-2007[S].北京:中国标准出版社,2007.
- [18] 饲料中金霉素的测定——高效液相色谱法:GB/T 19684-2005

- [S]. 北京:中国标准出版社,2005.
- [19] 动物性食品中泰乐菌素残留检测——高效液相色谱法;农业部 1163 号公告-6-2009 [S]. 北京:中华人民共和国农业部,2009.
- [20] 动物源性食品中磺胺类药物残留量的测定——液相色谱-质谱/质谱法;GB/T 21316-2007 [S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [21] 动物性食品中氟喹诺酮类药物残留检测高效液相色谱法;农业部 1025 号公告-14-2008 [S]. 北京:中华人民共和国农业部,2008.
- [22] 肉与肉制品中喹乙醇残留量的测定;GB/T 20797-2006 [S] 北京:中国标准出版社,2006.
- [23] 动物源食品中激素多残留检测方法——液相色谱-质谱/质谱法;GB/T 21981-2008 [S]. 北京:中国标准出版社,2008
- [24] 李 莉,刘鸿雁.沼气干发酵技术在畜禽粪便处理中的应用研究进展[J].贵州化工,2009,34(1):13-16.
- [25] 卞有生,金冬霞.规模化畜禽养殖场污染防治技术研究[J].中国工程科学,2004(3):53-57,90.
- [26] 楚维斌,史彬林,红 雷,等.抗生素在畜禽生产中的应用·危害及科学使用[J].安徽农业科学,2015,43(19):128-130.
- [27] 张树清,张夫道,刘秀梅,等.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,2006,39(2):337-343.
- [28] KIM K R, OWENS G, OK Y S, et al. Decline in extractable antibiotics in manure-based composts during composting. [J]. Waste Management, 2012, 32(1):110.
- [29] 陈广银,马慧娟,常志州,等.堆肥预处理温度控制促进麦秸厌氧发酵产沼气[J].农业工程学报,2013,29(23):179-185.

(责任编辑:陈海霞)