

孙加祥,吴华山,朱伟,等. 沼液臭氧灭菌效果及对养分的影响[J]. 江苏农业科学,2014,42(1):304-306.

沼液臭氧灭菌效果及对养分的影响

孙加祥, 吴华山, 朱伟, 李保全, 邵春荣

(江苏省明天农牧科技有限公司, 江苏南京 210014)

摘要:利用臭氧对 5 个不同沼液处理[T1(原始新鲜沼液,从厌氧发酵罐直接排出,没有经过存放),T2(沼液经过厌氧发酵罐排出后,存放 1 个月),T3(150 目过滤贮存沼液,即将 T2 沼液经过 150 目过滤),T4(50% T3 沼液 + 50% 水),T5(25% T3 沼液 + 75% 水)]进行粪大肠杆菌灭活检测。结果表明:T1 ~ T5 完全灭菌所需的时间分别为 13、9、8、7、6 min;沼液经臭氧灭菌后,全氮、全磷、全钾和可溶性有机碳含量变化均不显著,但其铵态氮含量和化学需氧量显著减少。

关键词:臭氧;灭菌;沼液

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)01-0304-03

根据全国畜禽养殖量^[1]和王方浩等关于中国畜禽粪便产生量估算方法^[2]可知,2011 年全国畜禽粪便年产生量已经达到 36 亿 t 左右,约为当年固体废弃物的 2.6 倍^[3]。畜禽养殖业已经成为农村生态环境的主要污染源和污染防治的重点之一^[4]。沼气工程技术在处理有机废弃物与得到可再生能源的同时,还能回收部分养分和碳物质,并且有杀灭病原体的功能^[5]。因此,它既是一项提供清洁能源、潜力巨大的生物质能源工程^[6],也是改善农村生态环境、发展循环农业的重要纽带^[7]。沼液中含有氮磷钾等营养元素、有机质及多种微量元素、氨基酸、激素、维生素等物质^[8-9],在贮存中极易孳生有害病菌。目前,关于沼液中病原菌的研究还很少。Salmin-

en 等综述了厌氧发酵工艺对有害生物的影响,认为厌氧消化能够杀灭病菌,高温厌氧消化比中温更有效,高温型的厌氧消化能使粪大肠菌与沙门氏菌 100% 杀灭,而中温型的消化池仅能使部分粪大肠菌与沙门氏菌杀灭^[10]。根据叶小梅等调查结果可知,在常温条件下,厌氧发酵仅能杀灭猪粪中 93% 的大肠杆菌,90% 以上排放沼液中大肠杆菌数量超过国家标准^[11]。2011 年,欧洲出血性大肠杆菌疫情震惊了世界,疫情不仅造成 4 000 多例感染,而且给欧洲农业带来了巨大损失,疫情的致病菌株是一种罕见的大肠杆菌,至今疫情的源头仍未查明^[12-13]。因此,畜禽粪便与沼液农田施用的安全性已引起了社会的广泛关注。

直接关于沼液灭菌的研究鲜有报道,但关于污水灭菌的报道较多。由于沼液是污水发酵后的产物,因此也可以参照污水除菌方法。目前,几种主流的污水灭菌方法为液氯灭菌^[14]、二氧化氯灭菌^[15]、紫外灭菌^[16]和臭氧灭菌^[17]。由于沼液灭菌后的用途主要是用于农业灌溉或施肥,过量的氯会

收稿日期:2013-05-27

基金项目:江苏省南京市科技计划(编号:201201023)。

作者简介:孙加祥(1972—),男,江苏大丰人,硕士,副研究员,研究方向为农学与农业科技管理。E-mail:ofa@jaas.ac.cn。

水的初级处理方式。在我国农村,由于畜禽养殖的污染物对于农业生产有很高的再利用价值,因此,极少数企业用化粪池的方式处理畜禽养殖污染物。本次调查中,仅有黑龙江省五常市的茂昌隆育肥牛基地和江苏省盐城市的吴巍巍养禽场 2 家企业的污水经化粪池处理。沉淀处理:沉淀处理主要是对畜禽养殖排出的污染物进行固液分离。沉淀处理后还需要进行相应的深化处理。

3 结论

3.1 各个调查区畜禽养殖污染物的处理利用率及利用方式不尽相同

总体上各个调查区畜禽养殖污水的处理利用率较低;畜禽粪便的无害化处理利用方面,各个调查区也呈现出了自己的特点,处理利用方式中粪便直接销售是最普遍使用的处理手段,而沼气设施则呈现较为明显的地域性,东海区、西南地区等南方地区自建沼气设施对畜禽污染物进行处理利用的企业占该地区企业总数的比例较大。

3.2 畜禽养殖污染物数量巨大,处理设施缺乏

由于基础设施和管制的缺乏,部分畜禽养殖污染物直接排入周边环境中,造成严重的“脏、乱、差”现象,使农村聚居点周围的环境质量恶化。

3.3 畜禽养殖规模不断提高,畜禽污染物问题日益严峻

随着畜禽生产规模的不断扩大,排泄物的不断增加,给农民的生活环境带来了越来越大的污染,许多畜牧业发展集中、规模较大的养殖场,人畜混居,粪便满地。

参考文献:

- [1] Dasgupta T S, Wang H, Wheeler D. Surviving success: policy reform and the future of industrial pollution in China [R]. Washington: the World Bank, 1997.
- [2] Wang H, Wheeler D. Pricing industrial pollution in China [R]. Washington: the World Bank, 1996.
- [3] 曹东, 於方, 高树婷, 等. 经济与环境: 中国 2020 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2005: 20-24.
- [4] 蒋洪强, 曹东, 王金南, 等. 环保投资对国民经济的作用机理与贡献度模型研究 [J]. 环境科学研究, 2005, 18(1): 71-74.

危害作物和土壤,显然不能使用液氯和二氧化氯。紫外灭菌受水质影响较大^[18],沼液有较高的浊度和色度,不适合紫外线灭菌。因此,只有臭氧灭菌相对适合。本研究以江苏省农业科学院六合基地的沼液为研究对象,利用臭氧灭菌,研究臭氧对沼液的灭菌效果,为沼液的安全利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究对象

沼液采自江苏省农业科学院六合动物科学基地规模化猪场的沼气工程,该猪场采用“干清粪,水冲洗”的方法处理排泄物,清理出的粪便进入肥料厂堆肥加工,粪尿及猪场冲圈水进入沼气工程厌氧发酵。沼气工程反应器为 500 m³ 的 UASB 和 CSTR 厌氧发酵罐,水力停留期(HRT)为 10 d。本研究所用的沼液是从 UASB 厌氧发酵罐排出的沼液。

1.2 试验设计

设 5 个处理:T1,原始新鲜沼液,从厌氧发酵罐直接排出,存放不超过 12 h;T2,沼液经过厌氧发酵罐排出后,存放 1 个月;T3,150 目过滤贮存沼液,即将 T2 沼液经过 150 目过滤;T4,50% T3 沼液 + 50% 水;T5,25% T3 沼液 + 75% 水。

不同处理沼液的 pH 值为 7.2 ~ 7.8,为减少 pH 值对臭氧杀菌效果产生的影响,所有处理的 pH 值均用稀硫酸调至 7.2。

表 1 不同处理的理化性状

处理	粪大肠杆菌群落数 (万/L)	悬浮物含量 (mg/L)	全氮含量 (mg/L)	全磷含量 (mg/L)	全钾含量 (mg/L)	COD (mg/L)	DOC (mg/L)
T1	10b	241.1a	469.1a	383.3a	521.1a	1 367.0a	398.5a
T2	20a	131.8b	337.7b	222.3b	318.5b	927.0b	260.4b
T3	20a	0c	321.9b	212.7b	310.6b	684.5c	185.8c
T4	10b	0c	161.0c	106.4c	155.3c	342.2d	92.9d
T5	5c	0c	80.5d	53.2d	77.7d	171.1e	46.4e

注:同列数据后标有不同小写字母者表示差异显著($P < 0.05$);相同字母者表示差异不显著。下同。

2.2 不同处理沼液中粪大肠杆菌杀灭效果

将臭氧发生器的管道通入沼液桶内最底部,桶上部用保鲜膜封好,确保臭氧与沼液接触时间最长。每通气 1 min,立即取少量沼液对其粪大肠杆菌群数进行分析,得到该时段臭氧对粪大肠杆菌的灭菌率,结果见图 1。环境温度、水体的 pH 值、有机物含量、浊度、无机离子含量等均对臭氧灭菌有一定的影响,臭氧可以降低水体中的 COD 和还原性^[19-23]。由图 1 可知,各处理臭氧灭菌时间越长,灭菌率越高。不同处理臭氧完全灭菌所用的时间差距较大,T1 ~ T5 完全灭菌所需的时间分别为 13、9、8、7、6 min。虽然 T1 的大肠杆菌数不是最多,但完全灭菌所需的时间最长,这是因为新鲜沼液刚经过厌氧发酵,含有大量的还原性物质,且 COD 较高,因此降低了臭氧的灭菌效果。从图 1 还可以看出,在前 2 min 内,T1 沼液中的粪大肠杆菌含量几乎没有下降,可能是因为臭氧优先与沼液中的还原性物质发生反应,待还原性物质逐步被氧化后,臭氧才对粪大肠杆菌具有杀灭作用。沼液经过 1 个月的贮存后,其还原性大幅度降低,悬浮物含量和 COD 也减少,因此臭氧灭菌效率开始提高,从图 1 可以看出,除 T1 外,其余处理在通臭氧开始,粪大肠杆菌就开始死亡。沼液经过滤并稀释后,进一步降低了沼液中的有机物质浓度,因此灭菌效果也相应提高。虽然将过滤后的沼液稀释了 1、3 倍,但臭氧灭菌时间

1.3 灭菌方式

利用臭氧发生器产生臭氧灭菌,环境温度为 17 ℃,臭氧发生器的臭氧产生量为 20 g/h;利用 50 L 的塑料桶装满沼液,桶内液面高度 50 cm;则通入桶中的流量为 6.67 mg/(L · min)。

1.4 分析方法

分析样品中的 pH 值、粪大肠杆菌群落数、悬浮物含量、全氮含量、铵态氮含量、全磷含量、全钾含量、化学需氧量(COD)和可溶性有机碳(DOC)含量均按《水和废水监测分析方法》进行分析。

1.5 数据处理

数据处理采用 SAS 和 Excel 统计分析软件。

2 结果与分析

2.1 不同处理的理化性状

将不同处理进行理化分析,只分析 T1、T2、T3 等 3 个处理,其余 2 个处理均根据 T3 按比例折算,结果见表 1。由表 1 可知,初始沼液(T1)的粪大肠杆菌群落数少于 T2、T3,但 T1 的其余指标均最高。沼液经过滤后,悬浮物几乎全部去除,但全氮、全磷、全钾含量变化不显著,表明养分几乎都在沼液之中;COD 和 DOC 含量显著减少,主要是因为悬浮物以有机成分为主。

并没有按比例缩短,例如 T4 虽然是将 T3 稀释 1 倍,但灭菌时间仅比 T3 缩短了 1 min。因此,提高臭氧对沼液的灭菌效率并不是稀释倍数越高越好,在本试验中对沼液不稀释或仅稀释 1 倍是比较合理的选择。

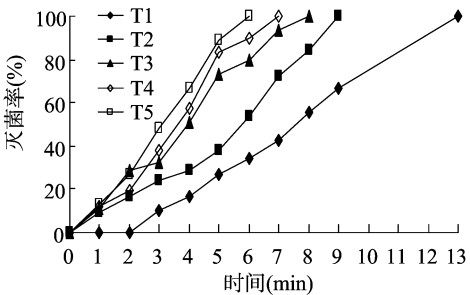


图1 臭氧对不同处理中粪大肠杆菌的杀灭效果

2.3 通入臭氧后的养分变化

对 T3 处理灭菌前后的理化指标进行分析,结果见表 2。表 2 显示,经过灭菌后,沼液全氮、全磷、全钾和 DOC 的含量并没有显著变化。虽然根据已有的研究^[19-23]可知臭氧会氧化水体中的有机物质,但在本试验中 DOC 含量没有显著降低,这与朱世云等的研究结果^[24]一致,说明在本试验条件下,

表 2 T3 沼液处理灭菌前后的理化指标对比结果

处理	全氮含量 (mg/L)	铵态氮含量 (mg/L)	全磷含量 (mg/L)	全钾含量 (mg/L)	COD (mg/L)	DOC 含量 (mg/L)
T3 灭菌前	321.9a	220.4a	212.7a	310.6a	684.5a	213.7a
T3 灭菌后	320.8a	208.8b	211.5a	310.4a	648.3b	211.6a
比灭菌前减(%)	0.34	5.24	0.57	0.08	5.29	0.98

由于臭氧发生量较小,与水体接触时间较短,因而不能氧化沼液中的可溶性有机碳。

沼液中的铵态氮含量和 COD 显著降低,铵态氮属于还原性无机物质,在臭氧的作用下易被氧化;COD 是指在一定严格的条件下水中还原性物质在外加强氧化剂的作用下被氧化分解时所消耗的氧化剂数量,它反映了水中受还原性物质污染的程度,这些物质包括有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等。但本试验沼液中的可溶性有机碳并没有显著变化,说明主要是沼液中的还原性无机盐被氧化,从而降低了 COD。

3 结论

刚从厌氧发酵罐排出的新鲜沼液含有大量的还原性物质,臭氧对其灭菌效果差,在通臭氧的前 2 min 内几乎没有灭菌效果。沼液贮存 1 个月,还原性物质大量减少,灭菌时间显著缩短;沼液经过过滤和稀释后,灭菌效果更好,但灭菌时间的缩短并不与沼液稀释的倍数成正比例,建议选择合适的稀释倍数,避免浪费。沼液经臭氧灭菌后,其全氮、全磷和全钾含量没有显著变化;铵态氮含量和 COD 显著降低,但影响 COD 的主要指标 DOC 含量却没有显著变化,说明臭氧主要与沼液中的还原性无机盐发生反应。

参考文献:

[1] 中国农业年鉴编辑委员会. 中国农业年鉴[M]. 北京:中国农业出版社,2011.

[2] 王方浩,马文奇,窦争霞,等. 中国畜禽粪便产生量估算及环境效应[J]. 中国环境科学,2006,26(5):614-617.

[3] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社,2011.

[4] 吴荷群,樊洪涛,陈文武. 规模化畜禽养殖场废弃物污染现状及防治对策[J]. 现代农业科技,2011(6):282-282,286.

[5] Paavola T, Rintala J. Effects of storage on characteristics and hygienic quality of digestates from four co-digestion concepts of manure and biowaste[J]. Bioresource Technology,2008,99(15):7041-7050.

[6] 李文哲,张波. 生物质能源现状与发展[J]. 现代化农业,2006(11):1-5.

[7] 汤云川,张卫峰,张福锁,等. 户用沼气工程发展对农田养分流动的影响[J]. 农业工程学报,2009,25(8):192-199.

[8] 张全国,杨群发,李随亮,等. 猪粪沼液中铵态氮含量的影响因素试验研究[J]. 农业工程学报,2005,21(6):114-117.

[9] 李正华. 厌氧发酵液的抗病防虫机理及其应用技术研究[D]. 郑州:河南农业大学,2002:1-71.

[10] Saiminen E, Rintala J. Anaerobic digestion of organic solid poultry slaughterhouse waste;a review[J]. Bioresource Technology,2002,83(1):13-26.

[11] 叶小梅,常志州,钱玉婷,等. 江苏省大中型沼气工程调查及沼液生物学特性研究[J]. 农业工程学报,2012,28(6):222-227.

[12] Kupferschmidt K. Scientists rush to study genome of lethal *E. coli* [J]. Science,2011,332(6035):1249-1250.

[13] Bielaszewska M, Mellmann A, Zhang W, et al. Characterization of the *Escherichia coli* strain associated with an outbreak of hemolytic uraemic syndrome in Germany;a microbiological study[J]. The Lancet Infections Diseases,2011,11(9):671-676.

[14] Macauley J J, Qiang Z, Adams C D, et al. Disinfection of swine wastewater using chlorine, ultraviolet light and ozone[J]. Water Research,2006,40(10):2017-2026.

[15] Narkis N, Armon R, Offer R, et al. Effect of suspended solids on wastewater disinfection efficiency by chlorine dioxide[J]. Water Research,1995,29(1):227-236.

[16] Rajala - Mustionen R L, Toivola P S, Heinonen - Tanski H. Effects of peracetic acid and UV irradiation on the inactivation of coliphages in wastewater[J]. Water Science & Technology,1997,35(11/12):237-241.

[17] Hunt N K, Mariñas B J. Kinetics of *Escherichia coli* inactivation with ozone[J]. Water Research,1997,31(6):1355-1362.

[18] Wihte S C, Jemigan E B, Venosa A D. A study of operational ultraviolet disinfection equipment at secondary treatment plants[J]. Water Pollut Control Fed,1986,58(3):181-192.

[19] Driedger A M, Rennecker J L, Marinas B J. Inactivation of cryptosporidium parvum oocysts with ozone and monochloramine at low temperature[J]. Water Research,2001,35(1):41-48.

[20] Roy D, Wong P K, Engelbrecht R S, et al. Mechanism of enteroviral inactivation by ozone[J]. Water Research,1981,41(3):718-723.

[21] Rennecker J L, Marinas B J, Owens J H, et al. Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocyst with ozone[J]. Water Research,1999,33(11):2481-2488.

[22] Ran Z, Li S, Huang J, et al. Inactivation of cryptosporidium by ozone and cell ultrastructures[J]. Journal of Environmental Sciences,2010,22(12):1954-1959.

[23] 符晓梅,王晓红,汪小丰,等. 臭氧对水中细菌杀灭效果及其影响因素的研究[J]. 中国消毒学杂志,2001,18(3):159-162.

[24] 朱世云,张全兴,王连生,等. 羧系化合物臭氧化对其 COD、DOC 及可生化性影响研究[J]. 环境科学进展,1999,7(4):48-53.