

陈帅行,马浩天,于杰,等. 基于 Fenton 氧化法预处理高氨氮废水培养斜生栅藻[J]. 江苏农业科学,2020,48(23):279-285.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.23.055

# 基于 Fenton 氧化法预处理高氨氮废水培养斜生栅藻

陈帅行,马浩天,于杰,徐雯,李润植,崔红利

(山西农业大学分子农业与生物能源研究所,山西太谷 030801)

**摘要:**大规模畜禽养殖废水的处理仍是一个亟待解决的问题。基于微藻培养系统不仅能有效净化畜禽养殖废水,而且可以极大地降低微藻生物质制备成本。但畜禽养殖废水中通常富含大量的氨氮,抑制了大多数微藻的生长,已经成为微藻净化畜禽养殖废水工艺规模化应用的限制因素。本研究旨在利用芬顿(Fenton)法预处理鸡场冲圈废水,降低氨氮含量,促进微藻有效生长。以鸡场冲圈废水为研究对象,测定其本底组成。利用 Fenton 法预处理鸡场冲圈废水降低氨氮浓度,解除高氨氮抑制微藻生长现象,使斜生栅藻可以生长。通过 Fenton 法预处理,可以有效降低氨氮的浓度,施用蒸馏水 1:1 稀释 Fenton 试剂后栅藻可有效生长。斜生栅藻无法在鸡场冲圈废水原液和 Fenton 法预处理后的废水中正常生长,但预处理之后经过与水 1 倍稀释后生长良好。这为后续建立微藻净化畜禽养殖废水联产微藻产品的生产体系奠定了技术基础。

**关键词:**斜生栅藻;鸡场冲圈废水;Fenton 氧化法;高氨氮去除;高氨氮废水

**中图分类号:** X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2020)23-0279-07

随着国家政策的支持,我国的畜禽养殖业得到

了快速发展,大规模的畜禽养殖已经成为我国的主要发展方向。在畜禽养殖日常管理中产生过量的冲圈废水,而这些废水中含有大量的难以降解的有机物,处理不当或直接排放将对生态环境造成严重危害<sup>[1-2]</sup>。

目前我国处理规模化畜禽废水有 3 种主要的基本方法,分别是自然处理模式、好氧处理模式和厌氧处理模式。厌氧发酵可制备沼气,造价低,能耗低,处理过程不需要氧气,可以有效去除有机物,是

收稿日期:2020-03-21

基金项目:国家自然科学基金(编号:31902394);山西省重点研发一般项目(编号:201803D31063);农业部“948”项目(编号:2014-Z39);山西省煤基重大科技专项(编号:FT-2014-01);山西省重点研发重点项目(编号:201603D312005)。

作者简介:陈帅行(1994—),男,河北邯郸人,硕士研究生,研究方向为微藻生物技术。E-mail:chenshuaihang1995@163.com。

通信作者:崔红利,博士,副教授,研究方向为微藻生物技术。E-mail:cuihongli@sxau.edu.cn。

[13] 万晓梅,张川,余定华,等. 碳纳米管固定化酶[J]. 化学进展,2015,27(9):1251-1259.

[14] 刘晓晶,李田,霍增强. 纤维素酶的研究现状及应用[J]. 安徽农业科学,2011,39(4):1920-1924.

[15] Wang L, Wei L, Chen Y, et al. Specific and reversible immobilization of NADH oxidase on functionalized carbon nanotubes[J]. Journal of Biotechnology,2010,150(1):57-63.

[16] Zhou H, Qu Y Y, Kong C L, et al. Catalytic performance and molecular dynamic simulation of immobilized C—C bond hydrolase based on carbon nanotube matrix[J]. Colloids and SurfacesB: Biointerfaces,2014,116:365-371.

[17] 周振. 木聚糖酶强化纤维素酶对植物纤维的水解[D]. 南京:南京林业大学,2018.

[18] 张义芹,王正,唐爱星,等. 功能化碳纳米管固定化脂肪酶的制备及其合成生物柴油研究[J]. 可再生能源,2016,34(9):1411-1416.

[19] Liu X H, Bu C H, Nan Z H, et al. Enzymes immobilized on amine -

terminated ionic liquid - functionalized carbon nanotube for hydrogen peroxide determination[J]. Talanta,2013,105:63-68.

[20] Boncel S, Aurelia Z, Szymańska K, et al. Alkaline lipase from *Pseudomonas fluorescens* non-covalently immobilised on pristine versus oxidised multi-wall carbon nanotubes as efficient and recyclable catalytic systems in the synthesis of solketal esters[J]. Enzyme and Microbial Technology,2013,53(4):263-270.

[21] 程龙. 辣巧过氧化物酶在多壁碳纳米管/堇青石复合载体上的固定化及含油污水处理[D]. 北京:北京化工大学,2015.

[22] Hasegawa F, Inoue H, Yano S, et al. Evaluation of reusable cellulase activity in the residue of enzymatic hydrolysis[C]//ETA - Florence Renewable Energies. Abstracts of the 20th European Conference and Exhibition,2012.

[23] Madan V, Minoo N, Colijn B, et al. Enzyme immobilisation on amion-functionalised multi-walled carbon nanotubes: structural and biocatalytic characterisation[J]. PLoS One,2013,10:1371-1382.

最常见的处理畜禽冲圈废水的工艺<sup>[3-5]</sup>。厌氧发酵处理反应完后会产生沼渣和沼液,但目前缺乏完善的沼液处理系统,而基于微藻培养系统处理畜禽养殖沼液的工艺是新型、环境友好型的工艺,目前已经引起极大的关注<sup>[6-7]</sup>。

由于沼液中的高氨氮含量抑制部分藻种在沼液生长,导致微藻培养系统处理畜禽养殖沼液的工艺无法进行,严重阻碍了该工艺的应用与发展,因此降低氨氮含量是亟待解决的问题<sup>[8]</sup>。当前降低氨氮含量主要的方法是稀释法和混合法,前者须要消耗大量水,后者尽管不须要消耗水,但依旧存在体积大的缺点,因此必须开发新型的降解高氨氮的方法<sup>[9-10]</sup>。

新型的芬顿(Fenton)氧化法是通过硫酸亚铁和过氧化氢反应生成具有高氧化度的羟基,其可以高效地氧化废水中富含的有机物及酚类物质<sup>[11-15]</sup>。通过 Fenton 氧化法降解氨氮的文章还未见报道。本研究使用 Fenton 氧化法预处理鸡场冲圈废水降低氨氮含量,优化斜生栅藻生长条件,从而达到使用鸡场冲圈废水培养栅藻的目的,以期为建立微藻净化畜禽废水联产高价值微藻产品的生产工业体系奠定技术基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 微藻藻种 本试验所用藻种为山西农业大学分子农业与生物能源研究所分离保存的斜生栅藻。

1.1.2 鸡场冲圈废水、纯体系高氨氮废水与 BG11 培养基 试验所用的含高氨氮的废水采自山西省太谷县某养鸡场冲圈废水,经 0.45 μm 滤膜过滤 2 次灭菌备用。使用氯化铵试剂模拟纯体系高氨氮废水。以 BG11 培养基作为对照, pH 值为 7.5, BG11 培养基的成分见表 1。

1.2 试验方法

1.2.1 鸡场冲圈废水污染物组分的检测 鸡场冲圈废水中总氮和总磷含量分别采用过硫酸钾氧化-紫外分光法和钼酸氨分光光度计法测定。化学需氧量和氨氮含量分别采用重铬酸钾法和纳氏试剂分光光度法测定。

1.2.2 斜生栅藻的培养和生物量的测量 将处于对数生长期的斜生栅藻接入到含 50 mL BG11 培养基和灭菌鸡场冲圈废水原液的 150 mL 三角瓶中培

表 1 BG11 培养基的成分

试剂	含量 (mg/L)
NaNO <sub>3</sub>	1 500.00
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O	52.50
MgSO <sub>4</sub>	36.60
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	6.60
FeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> NH <sub>4</sub> OH	6.00
Na <sub>2</sub> EDTA · 2H <sub>2</sub> O	1.10
CaCl <sub>2</sub>	36.00
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20.00
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2.86
MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	1.81
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.22
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0.39
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0.08
CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.05

养,共 2 组,使每个三角瓶中的斜生栅藻细胞浓度为 2.0(*D*<sub>650 nm</sub>)。每组处理重复 3 次,将三角瓶置于温度为 25 ℃,光照度为 4 000 lx,光照—黑暗周期为 16 h—8 h 的光照培养箱中,连续培养 8 d。

1.2.3 纯体系高氨氮废水浓度配比 使用氯化铵试剂,在 150 mL 三角瓶中分别配制 200、400、800、1 200、1 600 mg/L 浓度的氨氮,每个梯度重复 3 次,模拟高氨氮条件下,检测斜生栅藻可以耐受的氨氮浓度。斜生栅藻接种浓度、培养时间和环境同“1.2.2”节。

1.2.4 Fenton 氧化法预处理鸡场冲圈废水 Fenton 试剂配比最佳浓度的筛选:取 1 000 mL 纯体系氨氮废水置于 2 L 烧杯中,研究 FeSO<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的不同浓度以及反应时间,分别筛选出 FeSO<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的最佳条件<sup>[13-15]</sup>,处理纯体系高氨氮废水,反应一段时间后,测量其吸光度,计算出溶液中剩余氨氮的浓度;鸡场冲圈废水经 Fenton 法预处理后,过滤 2 次去除絮凝物,直接作为斜生栅藻培养基。

1.3 数据处理

试验数据重复 3 次,使用 DPS 软件 LSD 法分析试验结果在 0.05 水平上的差异显著性,使用 Origin 8.0 软件绘制统计图。

2 结果与分析

2.1 鸡场冲圈废水中主要污染物及含量

鸡场冲圈废水原液中主要污染物检测结果显

示,pH 值为 7.5 左右,养鸡场废水中的  $\text{NH}_3 - \text{N}$  含量极高(表 2)。

表 2 鸡场冲圈废水中污染物含量

项目	含量 (mg/L)
总氮	2 182 ± 15
总磷	151 ± 9
$\text{NH}_3 - \text{N}$	1 637 ± 36
化学需氧量	5 647 ± 71
Mg	5.50 ± 0.45
Cr	4.37 ± 0.85
K	3.67 ± 1.21
Cu	2.31 ± 0.37
Na	1.89 ± 0.32
Ca	1.55 ± 0.29
Zn	1.02 ± 0.41

## 2.2 斜生栅藻在鸡场冲圈废水中的生长表型

连续 8 d 对斜生栅藻在鸡场冲圈废水原液(CW)和 BG11 培养基中的生长表型进行检测,结果如图 1 所示,培养 3 d 后,栅藻在鸡场冲圈废水中的细胞浓度略低于在 BG11 培养基中的细胞浓度,但均呈上升的趋势,之后,栅藻在 BG11 培养基中生长迅速,而在鸡场冲圈废水原液中无法正常生长,呈现负增长,推测可能是由于鸡场冲圈废水中氨氮浓度过高,且鸡场冲圈废水固体悬浮物密度高,透光率差,光合作用受到影响,从而抑制栅藻的生长。罗龙皂等研究发现,小球藻在含有 250 mg/L 氨氮的废水中生长受到抑制,当氨氮浓度低于 130 mg/L 时才可以存活<sup>[16]</sup>。因此推测鸡场冲圈废水中高氨氮浓度是抑制栅藻生长的根本原因。

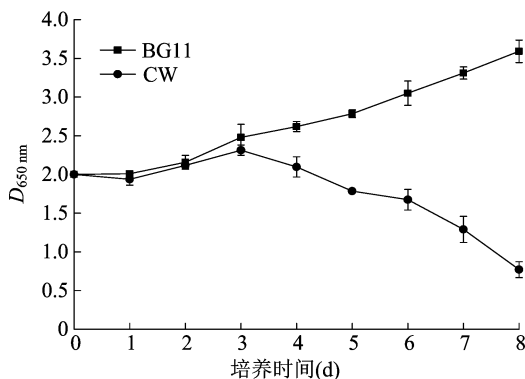


图1 斜生栅藻在鸡场废水中的培养情况

## 2.3 斜生栅藻耐受氨氮的最高浓度

由于栅藻无法在鸡场冲圈废水原液中生长,推

测是氨氮浓度过高抑制藻细胞生长,使用氯化铵试剂模拟配制 5 个不同浓度梯度的氨氮废水,检测栅藻细胞耐受氨氮的最大浓度。由图 2 可知,藻细胞在氨氮含量为 800、1 200、1 600 mg/L 3 组中生物量缓慢下降,可能是氨氮浓度过高引起藻细胞死亡所致。而 400 mg/L 和 200 mg/L 处理组,藻细胞生物量在培养 1 d 后呈现负增长,在培养的后 7 天生物量逐渐提高,与 BG11 处理组相比较,200 mg/L 组的生物量在 8 d 后开始接近 BG11 组,而 400 mg/L 组中的生物量生长缓慢,说明在其培养 1 d 后藻细胞受氨氮浓度的抑制,从第 2 天开始恢复正常生长,结果说明栅藻细胞可以耐受的最大氨氮浓度为 400 mg/L。因此,须通过 Fenton 法降低氨氮含量。

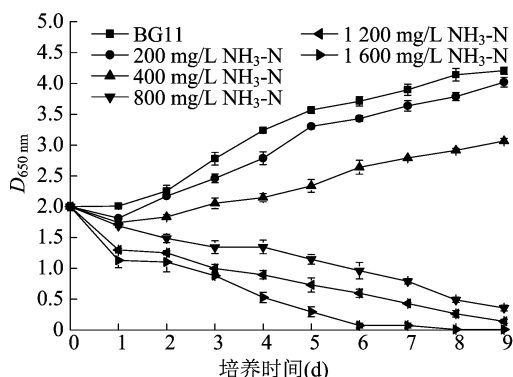
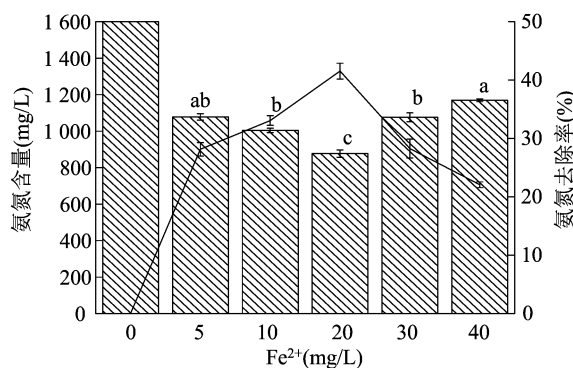


图2 纯体系下斜生栅藻耐受氨氮的浓度

## 2.3 Fenton 试剂的最佳条件

2.3.1  $\text{Fe}^{2+}$  浓度的摸索 室温下,在氨氮浓度为 1 600 mg/L,pH 值为 5.5, $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 30 mg/L,反应时间为 60 min 的条件下,观察 Fenton 试剂对氨氮的处理效果。从图 3 可以看出,当  $\text{Fe}^{2+}$  浓度小于 20 mg/L 时,随着铁离子含量的增加氨氮的去除率越高,原因是  $\text{Fe}^{2+}$  作为催化剂,可以加速反应的进行,催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成  $\text{OH} \cdot$ ,当  $\text{Fe}^{2+}$  浓度大于 20 mg/L 时,它还原  $\text{H}_2\text{O}_2$  的同时,自身氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,不仅消耗  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,而且还抑制  $\text{OH} \cdot$  的产生,增加水色度,因此高浓度的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{OH} \cdot$  的产生并不成正比,氨氮的去除率最高达到 40%,所以最佳的  $\text{Fe}^{2+}$  浓度为 20 mg/L ( $P < 0.05$ )。

2.3.2  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的摸索 室温下,在氨氮的浓度为 1 600 mg/L,pH 值为 5.5, $\text{FeSO}_4$  的浓度为 20 mg/L,反应时间为 60 min 的条件下观察  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度对氨氮去除能力的影响。如图 4 所示,随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的增加,氨氮的去除率也在逐渐增加,这是因为 20 mg/L 的  $\text{Fe}^{2+}$  和低浓度的  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应,一部分  $\text{Fe}^{2+}$  催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生  $\text{OH} \cdot$ ,多余的  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,消耗



柱上不同小写字母表示处理间差异显著( $P < 0.05$ ); 柱形图为氨氮含量; 折线图为氨氮去除率。图 4 至图 8, 图 11、图 13 同

图3  $\text{Fe}^{2+}$ 浓度的摸索

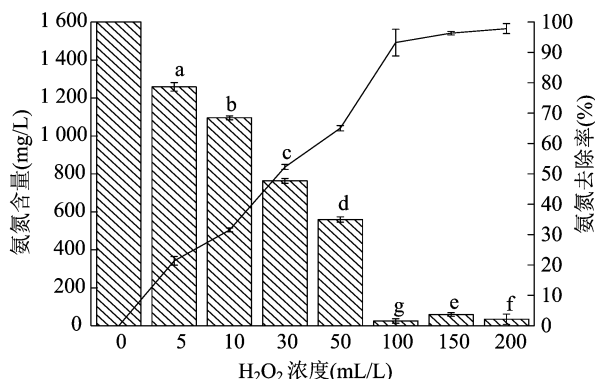


图4  $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度的摸索

$\text{H}_2\text{O}_2$  的同时抑制  $\text{OH} \cdot$  的产生,随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  含量的增加, $\text{Fe}^{2+}$  的利用率提高,催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生更多的  $\text{OH} \cdot$ , 因此氨氮的去除率也随之增加, $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 200 mL/L 时氨氮去除率最高,氨氮的含量接近为 0。所以最佳的  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 200 mL/L ( $P < 0.05$ )。

**2.3.3 反应时间的摸索** 室温下,在氨氮的初始浓度为 1 600 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 50 mL/L, $\text{Fe}^{2+}$  浓度为 20 mg/L,pH 值为 5.5 的条件下,考察不同反应时间对 Fenton 试剂去除氨氮的影响。如图 5 所示, Fenton 试剂反应时间为 30 min 时氨氮去除率可达到 80%,反映 50 min 时氨氮去除率可达到 98%,因此最佳反应时间为 50 min ( $P < 0.05$ )。

**2.3.4 反应 pH 值的摸索** 室温条件下,当氨氮的初始浓度为 1 600 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 50 mL/L, $\text{Fe}^{2+}$  浓度为 20 mg/L,反应时间为 60 min 时检测 pH 值对 Fenton 试剂去除氨氮的影响。如图 6 所示,当 pH 值为 3 时剩余氨氮含量几乎为 0,去除率可达到 95% 以上,随着 pH 值增加不利于  $\text{OH} \cdot$  的产生,氨氮去除率逐渐下降,所以最佳的反应 pH 值为 3 ( $P < 0.05$ )。

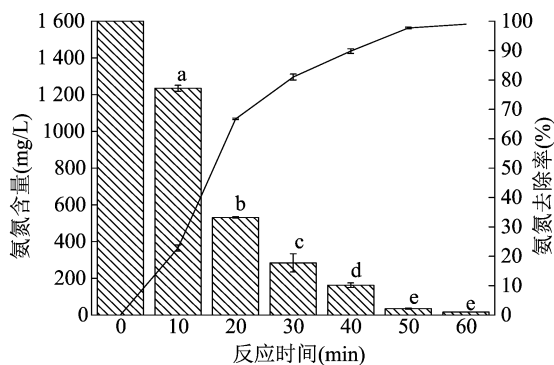


图5 反应时间的摸索

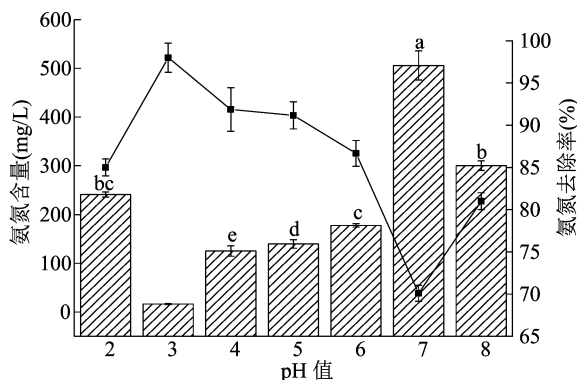


图6 pH 值的摸索

**2.3.5 反应温度的摸索** 室温条件下,当氨氮的浓度为 1 600 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 50 mL/L, $\text{Fe}^{2+}$  浓度为 20 mg/L,反应时间为 60 min,pH 值为 3,考察温度对 Fenton 试剂去除氨氮的影响。如图 7 所示, Fenton 试剂在环境温度为 25 °C 时氨氮去除率即可达到 95%,氨氮残余量为 69 mg/L,25、35、45、55、65、75 °C 区间温度越高,去除氨氮的效果越差,剩余氨氮含量越高。

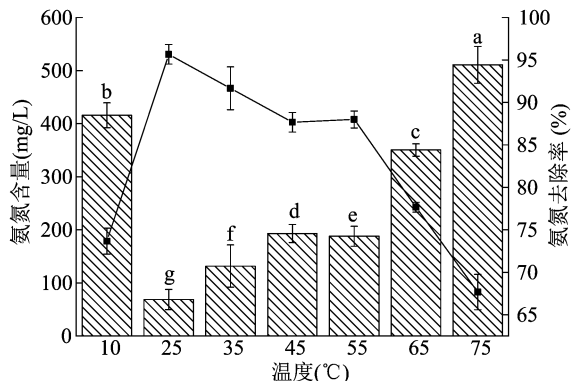


图7 反应温度的摸索

## 2.4 Fenton 试剂对鸡场冲圈废水的处理影响

选择 Fenton 试剂的最佳条件值,检测对不同浓度氨氮的去除效果,分别选择 200、400、800、1 200、

1 600 mg/L 等 5 个梯度的氨氮浓度,由图 8 可以看出 200 mg/L 和 400 mg/L 氨氮组的氨氮含量剩余低于 30 mg/L,800、1 200、1 600 mg/L 3 组的氨氮剩余量低于 40 mg/L ( $P < 0.05$ ),相比最初值,去除率均接近 100%。

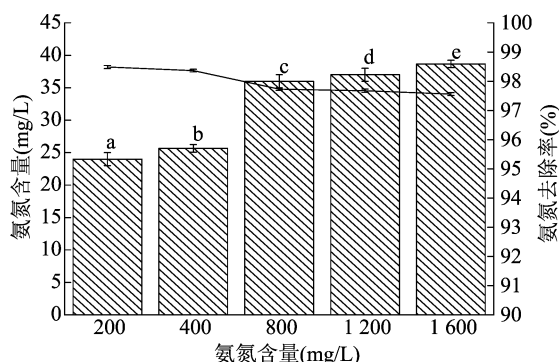


图8 Fenton 法对不同氨氮废水处理效果

## 2.5 使用 Fenton 试剂处理的鸡场冲圈废水培养斜生栅藻

使用 Fenton 试剂的最佳值处理鸡场冲圈废水 (CW) 后,培养栅藻细胞。由图 9 可知,1~3 d 后生物量缓慢上升,从第 4 天开始出现负增长,而 BG11 组的呈快速增长的趋势。推测可能是 Fenton 试剂反应完后剩余的  $H_2O_2$  抑制藻细胞的生长,而  $H_2O_2$  具有高度的氧化性,可以氧化废水中的无机物和有机物,因此,剩余的过氧化氢可以氧化藻细胞。李娟等研究过氧化氢对铜绿微囊藻的生长及损伤效应表明, $H_2O_2$  是一种潜在的除藻剂,会对藻细胞产生不同程度的毒害作用, $H_2O_2$  浓度越大,毒害作用越大, $H_2O_2$  本身分解也只产生水和氧气,对环境无污染,可以用来杀灭水体中的铜绿微囊藻<sup>[17]</sup>。因此在此基础上筛选藻细胞耐受  $H_2O_2$  的最高浓度。

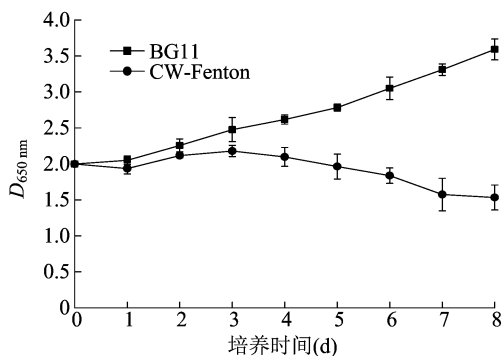


图9 用 Fenton 法处理鸡场冲圈废水后培养斜生栅藻的生长情况

## 2.6 栅藻耐受 $H_2O_2$ 的浓度

推测 Fenton 试剂反应结束后,剩余  $H_2O_2$  的存在会抑制栅藻细胞的生长,因此,设计 5、10、30、50、

100、150 mL/L 等 6 个  $H_2O_2$  梯度浓度,检测栅藻细胞耐受  $H_2O_2$  的最高浓度。从图 10 看出,除 BG11 组外其他组的藻细胞生物量均呈负增长,5、10、30、50 mL/L  $H_2O_2$  组生物量下降缓慢,无上升趋势。其中 100、150 mL/L 组的藻细胞生物量藻前 3 d 迅速下降并接近于 0,说明  $H_2O_2$  的浓度越高,栅藻细胞的凋亡的速度就越快。图 11 显示,随着  $H_2O_2$  含量的增加,去除氨氮的效果也越明显,尽管含有 5、10、30、50 mL/L  $H_2O_2$  的 Fenton 试剂去除氨氮的效率明显,但剩余的氨氮浓度过高,仍然抑制栅藻的生长;100、150 mg/L  $H_2O_2$  组氨氮的去除率分别为 75%、92% ( $P < 0.05$ ),但反应完过后仍残存有  $H_2O_2$ ,藻细胞被剩余的  $H_2O_2$  氧化致死。

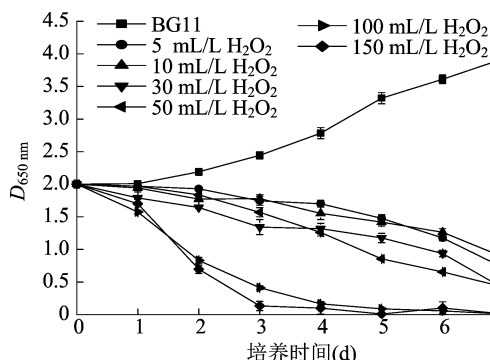


图10 栅藻对不同浓度的  $H_2O_2$  耐受情况

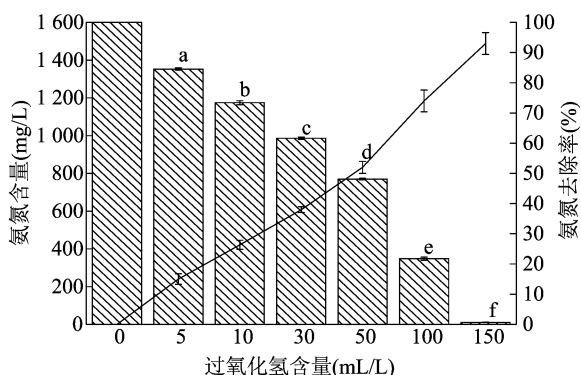


图11 不同浓度的  $H_2O_2$  去除氨氮的效率

## 2.7 栅藻在 1:1 稀释 Fenton 试剂处理鸡场冲圈废水后的生长情况

图 12 为使用蒸馏水对原来的 5 个  $H_2O_2$  梯度做 1:1 稀释,除 BG11 组和 50 mL/L 组正常生长,其余组的生物量均呈下降趋势。由图 13 可知,除 50、100、150 mL/L 等 3 组的氨氮含量低于 400 mg/L 外,其他组氨氮剩余量均在 400 mg/L 以上。且 100 mL/L 组剩余的氨氮含量低于 200 mg/L,150 mL/L 组的氨氮含量接近为 0,2 组在图 12 中却

显示生物量呈下降趋势,推测通过 1:1 稀释后剩余的氨氮含量无法抑制栅藻生长,反应过后剩余的  $\text{H}_2\text{O}_2$  却抑制栅藻细胞生长。而在含 50 mL/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  的 Fenton 条件下,通过 1:1 稀释后栅藻细胞可以正常生长,并吸收利用废水中剩余的无机物及有机物。推测可能是因为 1:1 稀释后氨氮和  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度均下降至藻细胞可以耐受的水平。

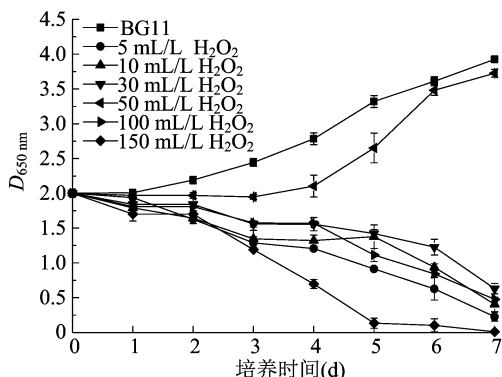


图12 栅藻在 1:1 稀释 Fenton 试剂处理鸡场冲圈废水后的生长情况

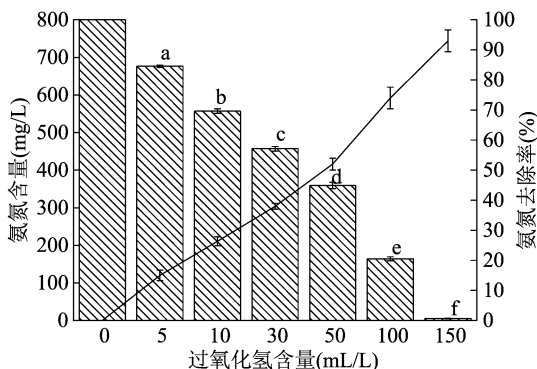


图13 Fenton 试剂经 1:1 稀释后对氨氮的去除率

### 3 讨论与结论

现如今集约式畜禽的大规模养殖发展迅速,日常产生的畜禽冲圈废水体积较大,而废水中含有大量的有机物无法快速降解,废水净化不达标或直接排放,随着时间的积累对生态环境造成严重的污染<sup>[18-23]</sup>。目前处理畜禽冲圈废水多使用化学法和物理法,前者会造成二次污染,后者设备昂贵,运行成本高。生物法是一个低成本的可行方案,基于微藻体系净化鸡场冲圈废水是当今较为受关注的工艺,不仅管理方便、成本低廉,还可以联产生物质,但由于鸡场冲圈废水中氨氮含量过高,固体悬浮物过多影响光照度,因此,微藻无法直接在原液中生存,须要进行预处理才可以生长<sup>[24-26]</sup>。

传统的微藻净化畜禽废水均是通过倍数稀释

后才可以生长,例如 González 等利用藻菌系统净化猪场废水,发现微藻无法在原液中直接生存,也无法在 2 倍稀释废水中生长,推测可能是较高的氨氮浓度抑制了栅藻的生长<sup>[27]</sup>。杨闯等通过沼液培养小球藻 1 周后发现,在 25% 浓度沼液中培养小球藻,其生物量高于在 50%、100% 浓度沼液中培养的生物量<sup>[28]</sup>。马浩天等通过将埃氏小球藻接种于鸡场废水中,无法直接生长,2 倍稀释后仍受到抑制,4 倍稀释后小球藻可以快速生长<sup>[29]</sup>。高倍数稀释废水虽然可以起到培养微藻净化废水的作用,但同时也浪费了有限的水资源,造成处理量大的问题。而本试验中通过 Fenton 法预处理鸡场废水后,1:1 稀释后斜生栅藻就可以生长。

Fenton 法预处理鸡场冲圈废水可以有效处理降低氨氮含量和固体悬浮物,鸡场废水与蒸馏水 1:1 稀释后微藻可以稳定生长,达到获得生物质的目的。Fenton 氧化法的实质是  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\text{Fe}^{2+}$  的催化作用下生成  $\text{OH} \cdot$ ,  $\text{OH} \cdot$  具有较强的氧化能力,因此对传统的难以降解的有机物可以有效地氧化<sup>[30-32]</sup>。Fenton 氧化法在反应过程中  $\text{H}_2\text{O}_2$  含量的高低影响着后期培养微藻的生物量的高低,如图 12 所示,低浓度(5、10、30 mL/L)  $\text{H}_2\text{O}_2$  在 1:1 稀释后栅藻仍无法生长,推测可能是  $\text{H}_2\text{O}_2$  的含量过低,去除氨氮的效率低,氨氮的剩余含量过高,抑制了藻细胞的生长,高浓度(100、150 mL/L)  $\text{H}_2\text{O}_2$  含量在反应完之后,残存着剩余的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,剩余的  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化藻细胞,使栅藻细胞无法生长。只有 50 mL/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  处理组在处理完废水后,可以培养栅藻细胞,推测可能是 1:1 稀释后,50 mL/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应完后完全消解或剩余的浓度不足以抑制藻细胞。

总之,本研究表明,Fenton 法能够有效降低鸡场冲圈废水中氨氮含量,优化栅藻生长环境,1:1 稀释下栅藻可有效生长。这为在实际的生产应用中建立兼顾水资源节约、环保、高效净化畜禽废水工程以及联产生物燃油优化工艺提供了科学参考。

#### 参考文献:

- [1] Qian Y, Song K H, Hu T, et al. Environmental status of livestock and poultry sectors in China under current transformation stage[J]. The Science of the Total Environment, 2018, 622/623: 702 - 709.
- [2] Hu Y A, Cheng H F, Tao S. Environmental and human health challenges of industrial livestock and poultry farming in China and their mitigation [J]. Environment International, 2017, 107 ( 11 ): 111 - 130.

- [3] Lee T H, Jang J K, Kim H W. Optimal temperature and light intensity for improved mixotrophic metabolism of *Chlorella sorokiniana* treating livestock wastewater[J]. Journal of Microbiology and Biotechnology, 2017, 27(11): 2010–2018.
- [4] Estrada – Arriaga E B, García – Sánchez L, Garzón – Zuñiga M A, et al. Utilization of microbial fuel cells for the treatment of wastewater from a pig farm [J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2015, 24(8): 2512–2518.
- [5] Zhang S, Lu P, Chen S, et al. Characteristics of nitrogen and phosphorus content and analysis of its influencing factors in feces and wastewater of livestock farms in Beijing suburb[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2018, 34(8): 244–251.
- [6] 王书亚, 李志, 高仪璠, 等. 藻菌共培养体系优势菌株筛选及沼液处理[J]. 农业资源与环境学报, 2019, 36(1): 121–126.
- [7] Chaiprapat S, Sasibunyarat T, Charnnok B, et al. Intensifying clean energy production through cultivating mixotrophic microalgae from digestates of biogas systems: effects of light intensity, medium dilution, and cultivating time [J]. BioEnergy Research, 2017, 10(1): 103–114.
- [8] Lu Q, Zhou W G, Min M, et al. Mitigating ammonia nitrogen deficiency in dairy wastewaters for algae cultivation[J]. Bioresource Technology, 2016, 201: 33–40.
- [9] Tricolici O, Bumbac C, Patroescu V, et al. Dairy wastewater treatment using an activated sludge – microalgae system at different light intensities[J]. Water Science and Technology, 2014, 69(8): 1598–1605.
- [10] Prajapati S K, Choudhary P, Malik A, et al. Algae mediated treatment and bioenergy generation process for handling liquid and solid waste from dairy cattle farm [J]. Bioresource Technology, 2014, 167: 260–268.
- [11] MaCkula T, Mosný M, Grabic R, et al. Fenton – like reaction: a possible way to efficiently remove illicit drugs and pharmaceuticals from wastewater[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2015, 39(2): 483–488.
- [12] Prandini J M, da Silva M L, Mezzari M P, et al. Enhancement of nutrient removal from swine wastewater digestate coupled to biogas purification by microalgae *Scenedesmus* spp. [J]. Bioresource Technology, 2016, 202: 67–75.
- [13] 胡豫娟, 胡奇, 高大文. Fenton 氧化法深度处理纤维素乙醇废水[J]. 环境工程学报, 2016, 10(10): 5653–5657.
- [14] Lu H F, Chen H F, Kao C L, et al. Computational study of the fenton reaction at different pH ranges [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(35): 22890–22901.
- [15] Rott E, Minke R, Bali U, et al. Removal of phosphonates from industrial wastewater with UV/Fe<sup>II</sup>, Fenton and UV/Fenton treatment[J]. Water Research, 2017, 122: 345–354.
- [16] 罗龙皂, 邵瑜, 田光明. 基于微藻培养的养猪废水氨氮吹脱预处理[J]. 浙江大学学报(工学版), 2017, 51(10): 2055–2060, 2076.
- [17] 李娟, 王应军, 高鹏. 过氧化氢对铜绿微囊藻的损伤效应研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(4): 1183–1189.
- [18] Ruan R S, Jian E G, Wu X D, et al. Treatment of biogas slurry from pig industry by *Chlorella vulgaris* [J]. Modern Chemical Industry, 2013, 33(8): 62–66.
- [19] 陈春云, 庄源益, 方圣琼. 小球藻对养殖废水中 N、P 的去除研究[J]. 海洋环境科学, 2009, 28(1): 9–11.
- [20] 叶庆, 程军, 赖鑫, 等. 小球藻高效净化猪场废水厌氧发酵沼液研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39(6): 1748–1753.
- [21] 韩浩, 杜青平, 刘倩, 等. 蛋白核小球藻对厌氧发酵沼液净化及资源化利用[J]. 环境化学, 2018, 37(10): 2315–2321.
- [22] 王愿珠, 程鹏飞, 刘德富, 等. 生物膜贴壁培养小球藻净化猪粪沼液废水的效果[J]. 环境科学, 2017, 38(8): 3354–3361.
- [23] 吴盼盼. 基于微藻养殖的养猪沼液预处理技术研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2015.
- [24] Gao F, Peng Y Y, Li C, et al. Simultaneous nutrient removal and biomass/lipid production by *Chlorella* sp. in seafood processing wastewater[J]. The Science of the Total Environment, 2018, 640–641(1): 943–953.
- [25] Nasir N M, Yunus F H M, Jusoh H H W, et al. Subtopic: Advances in water and wastewater treatment harvesting of *Chlorella* sp. microalgae using *Aspergillus niger* as bio – flocculant for aquaculture wastewater treatment [J]. Journal of Environmental Management, 2019, 249: 109373.
- [26] López – Serna R, García D, Bolado S, et al. Photobioreactors based on microalgae – bacteria and purple phototrophic bacteria consortia: a promising technology to reduce the load of veterinary drugs from piggery wastewater [J]. The Science of the Total Environment, 2019, 692: 259–266.
- [27] González C, Marciniak J, Villaverde S, et al. Microalgae – based processes for the biodegradation of pretreated piggery wastewaters [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2008, 80(5): 891–898.
- [28] 杨闯, 王文国, 马丹炜, 等. 耐高浓度沼液产油小球藻的分离鉴定与特征分析[J]. 环境科学, 2015, 36(7): 2707–2712.
- [29] 马浩天, 张宏江, 杭伟, 等. 埃氏小球藻去鸡场废水氮磷效果及总脂积累的研究[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2018, 38(10): 43–48.
- [30] 汪迎春, 廖蓉, 王中琪, 等. 酸析 – Fenton 氧化法处理采气废水[J]. 环境工程学报, 2015, 9(6): 2893–2898.
- [31] 邹莎娜. Fenton 氧化法处理 DMF 废水及其技术优化[D]. 上海: 华东理工大学, 2017.
- [32] 张文存, 王丽莉, 姜玥. Fenton 氧化法处理煤化工污水的试验研究[J]. 环境工程, 2015, 33(增刊 1): 49–51.