

畜禽粪便成分快速测定方法的比较研究

韩鲁佳 胡峥峥 阎巧娟 刘 依

(中国农业大学农业工程研究院)

刘颖芳

(中国农业大学图书馆)

摘 要 介绍了粪污计、电导仪、氨电极、粪污氮含量计量仪、反射计、快速在线畜禽粪便肥料成分检测系统等 6 种畜禽粪便肥料成分快速测定装置的工作原理和使用方法, 阐述了上述各种快速测定装置的精度及适用范围, 就各种方法的优劣进行了分析比较。与传统实验室法相比, 6 种快速测定方法简便、快速, 具有一定的实用和推广价值, 其中粪污计和电导笔成本较低, 可完成氮、磷、钾和铵态氮含量的测定; 快速在线畜禽粪便肥料成分检测系统能够较准确地测定粪便中铵态氮和磷的含量, 但检测钾的准确度不高, 且仪器设备昂贵, 对运行环境要求高, 稳定性差, 对于固体粪便的检测能力较差。

关键词 畜禽粪便; 肥料成分; 含量; 快速测定装置

中图分类号 X 713

Rapid Testing Methods for Estimating the Nutrient Value in Animal Slurry

Han Lujia¹, Hu Zhengzheng¹, Yan Qiaojuan¹, Liu Yi¹, Liu Yingfang²

(1. Agricultural Engineering Institute, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2. China Agricultural University Library, Beijing 100083, China)

Abstract 6 different equipment and their working principle for rapid testing the nutrient value in animal slurry (Slurry Meter, Conductivity Meter, Ammonia Electrode, Slurry Nitrogen Meter, Reflectometer and In-situ Nutrient Sensor System) were introduced. Their testing precision and suitability were described. A comparison of above different equipment was made. Comparing with the traditional test method, the advantages of the fast testing method are the simplicity of testing, fast speed for measurement and valuable to extend. The slurry meter and conductivity meter can be used to measure the content of N, P, K and so forth. The measurement accuracy, however, of potassium is something low. Rapid testing method set strict demands for the operation environment. The cost of test equipment is high. The stability of the test result is not good and the testing accuracy for solid slurry is unsatisfactory.

Key words animal slurry; nutrient value; content; rapid testing equipment

收稿日期: 2002-01-28

教育部博士点基金项目、教育部优秀青年教师资助计划项目

韩鲁佳, 北京清华东路 17 号 中国农业大学(东校区) 173 信箱, 100083

1 各种快速测定装置及其工作原理

1.1 粪污计(Slurry Meter)

1979年,爱尔兰学者 Tunney 首先建立了猪粪中氮含量与干物质含量之间的相关关系,发现二者显著相关^[1]:

$$w(N) = 8.53 + 6.30w(DM) - 0.17w(DM)^2 \quad R^2 = 0.85 \quad (1)$$

其中 $w(N)$ 和 $w(DM)$ 分别为猪粪中氮和干物质的质量分数, %。

进一步研究发现,粪便中干物质含量与粪便密度之间相关关系显著:

$$\rho_{SG} = 1.005 + 0.00385w(DM) \quad R^2 = 0.96 \quad (2)$$

其中 ρ_{SG} 为粪便密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

法国、奥地利等国对此也进行了相应的研究,建立了粪便中干物质含量与粪便密度之间的回归方程,相关系数均在 0.72~0.99 之间。由此可见,通过测定粪便密度,可推算出粪便中干物质含量,而根据干物质含量与粪便中氮含量的相关关系,进而可测定粪便中的氮含量。

粪污计就是基于这一工作原理由爱尔兰约翰斯敦研究中心(Johnstown Castle Research Centre)开发成功的用于快速检测畜禽粪便肥料成分的仪表^[1]。粪污计以干物质含量($w(DM)$)为刻度,即,虽然实际上测量的是粪便密度,但可直接读取被测粪样中的干物质含量,然后再依据干物质含量与其中氮、磷、钾含量之间的线性关系推算出氮、磷、钾的含量。粪污计有时也称作密度计(Hydrometer)。

具体使用方法是:将粪样稀释并搅拌均匀,注入量筒内,充分搅拌后迅速将粪污计插入粪样中,在 15 s 内读出干物质含量;查表得出对应的氮、磷、钾含量。

1.2 电导仪(Conductivity Meter)

电导法测定的原理是,电解质溶液的电导率与电解质浓度有关,铵离子和钾离子的浓度在畜禽粪便总离子浓度中占有相当比例,且均和电导率显著相关,它们的变化会引起整个电解质溶液离子浓度的变化,直至溶液电导率的变化^[2]。稀释的猪粪中铵离子和钾离子的浓度与溶液电导率有如下相关关系^[3]:

$$c(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = -61.5 + 99.6K_{\text{稀释}} \quad R^2 = 0.98 \quad (3)$$

$$c(\text{K}) = 12.9 + 15.5K_{\text{稀释}} \quad R^2 = 0.82 \quad (4)$$

其中: $c(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 和 $c(\text{K})$ 分别为铵态氮和钾的浓度, $K_{\text{稀释}}$ 为溶液电导率。

电导仪是试验室常用的测定溶液电导率的仪器,在化学分析领域应用较广。手握式电导仪也称为电导笔。使用时,先将粪样稀释并混合均匀,再将由铂电极和一个电热调节器组成的探针置于粪样中,轻轻搅拌约 30 s,待读数稳定后测得电导率,然后通过校正曲线即可直接读取相应的铵态氮和钾的含量^[2]。

1.3 氨电极(Ammonia Electrode)

在酸性条件下,粪液中的氨主要以铵离子(NH_4^+)形式存在,而在碱性条件下,转变为氨气(NH_3)^[4]。溶液中存在如下电离平衡:



产生的氨气的压力与被测粪液中铵态氮的含量成正比,通过检测氨气的产生量即可测出粪样中铵态氮的含量。依据这一原理,瑞典 Orion 研究组织于 1979 年研究成功用于直接检测

粪便中铵态氮含量的氨电极^[1]。氨电极是一种气敏电极,属于离子选择性电极,其电极的电位对溶液中的氨气有选择性响应,因而可用来测定氨气的分压。

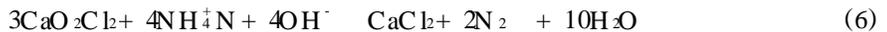
测量时,先将粪样稀释,然后加入浓度为 $10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液(离子强度调节剂),NaOH 溶液与粪样体积比 1 : 100,使粪样溶液 pH 值增大至约 11,此时铵离子完全转化为适于测定的氨气,氨气通过疏水性高分子透气薄膜扩散进入透气膜与离子选择电极的敏感膜间的极薄液层内,直到试液和此极薄液层内氨气的分压相等。氨气的压力可通过测量溶液电位得到^[2],由此再通过校正曲线直接读取被测粪样中铵态氮的含量。

1.4 粪污氮含量计量仪(Slurry Nitrogen Meter)

1929年,丹麦学者 Tovborg Jensen 发现,在密闭容器中,将次氯酸钠与粪便混合,铵态氮被氧化释放出氮气,气体的压力与粪便中铵态氮的含量成正比,通过测量气体的压力即可知道铵态氮的含量。粪污氮含量计量仪就是基于这一工作原理开发成功的,可直接测定粪便中铵态氮^[1]的含量。由于使用的试剂是次氯酸钠或次氯酸钙,故也称作次氯反应仪(Hypochlorite Reaction Meter)^[2]。目前常用的有以下 2 种类型。

1) 安格鲁斯氮含量计量仪(A gross Nitrogen Meter)。

由瑞典安格鲁斯公司于 1983 年研制成功^[5],其主要部件是一个带有密封盖的不锈钢容器。粪样放入密闭容器中,由其内部搅拌装置搅拌约 1 min 后,加入次氯酸钙试剂,发生反应



氮气的产生量可由下式计算

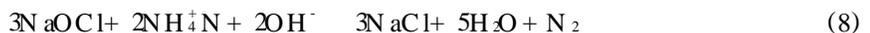
$$PV = NRT \quad (7)$$

其中: P 为气体压力, $\text{kN}\cdot\text{m}^{-3}$; V 为氮气的体积, m^3 ; N 为氮原子数; R 为气体常数; T 为绝对温度, K 。

式(7)中 V , R 和 T 均为常数,因此 P 与 N 成正比。用压力表测量得到 P 后,由式(7)计算出产生的氮气体积,再代入式(6)即可推导出粪便中铵态氮的含量。

2) 定量氮体积仪(Quantofix Nitrovolume)

由德国 Rinu Lufungstechnik 公司于 1987 年研制成功^[5]。其基本原理与安格鲁斯氮含量计量仪相同,但容器的材料是塑料,所用溶剂为次氯酸钠(活性 $\text{Cl} 160\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)与体积分数为 30% 的氢氧化钠的混合液,次氯酸钠和氢氧化钠溶液的体积比为 5 : 1。在密闭容器中,发生如下化学反应



化学反应放出的氮气进入与反应室相连的量筒中,排出相同体积的水,量筒的刻度为铵态氮的体积质量, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$,由此可直接读取被测粪样中铵态氮的含量^[2]。

1.5 反射计(Reflectometer)

反射计应用的是纳氏比色原理,即使铵离子与纳氏试剂发生反应生成黄色或红褐色碘化汞铵化合物,化合物的量与铵离子的量成正比,因此,可以根据反应后粪样溶液颜色的变化来测定铵离子含量。使用反射计一般需对粪样进行大量稀释,因此反射计有时也称水分分析仪(water test kits)^[4]。

反射计内部装有校正曲线,使用时只要将试纸插入待测粪样与纳氏试剂的混合溶液中,就可以从仪器上直接读取铵态氮的含量。

1.6 快速在线畜禽粪便肥料成分检测系统(In-situ Nutrient Sensor System)

20 世纪 90 年代中期, 英国西尔索研究院(Silsoe Research Institute)基于计算机技术、物理及电化学传感技术, 成功开发了大型在线畜禽粪便肥料成分检测系统^[6,7]。该系统可以检测粪样密度和电导率, 管路进出口压力差, 及粪样中的氨、铵盐含量等参数, 根据所建立的这些参数与粪便中 N, P, K 含量的一元或二元线性回归方程, 测定出粪便中 N, P, K 的实际含量^[6,7]。

研究发现, 铵态氮和钾的含量与电导率显著相关, 在该系统中二者利用电导率来检测。干物质含量与磷之间的相关性最为显著; 粪便的流变学特性与干物质含量相关性较好, 所以, 该系统引入 $\ln k$ 这一参数代替干物质含量来测定磷的含量。大多数畜禽粪便的流变学特性可用式(9)表达^[8,9]:

$$\tau = k \gamma^n \quad (9)$$

其中: τ 为粪样的剪切应力; γ 为剪切速率; k 为系数; n 为指数。因此

$$\ln \tau = \ln k + n \ln \gamma \quad (10)$$

剪切应力和剪切速率满足公式

$$\tau = D \Delta P / 4L = \text{常数} \times \Delta P$$

和

$$\gamma = 8v/D = \text{常数} \times Q$$

其中: D —— 循环管管径, m;

L —— 对应的管长, m;

ΔP —— 管路进出口压力差, Pa;

v —— 粪样流速, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$;

Q —— 流量, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

测定 $\ln k$ 方法简单、费用低^[6], 只要关闭循环管上的流量控制阀, 使被测粪样的流速以 $0.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度梯度下降, 通过测定几组流量下对应的压力差即可得到 $\ln k$ 值。

检测过程为: 浸在粪液中的均质泵将粪液充分混合后, 喂入装有密度仪、超声干物质仪、流量计和压力差传感器的循环管内, 由 8 通道多路转接器将测得的粪样密度、干物质含量、粪液流量和进出口压力差传送到数据记录仪; 浸在粪液中的探测器上装有 6 个传感器, 分别检测粪样的氧化还原能力、pH 值、温度、电导率, 粪样中铵离子和氨含量及传感器浸入深度, 所得数据直接传送到数据记录仪; 计算机对来自数据记录仪的所有数据进行采集、记录和存储。

2 各种快速测定装置的精度及适用范围

2.1 粪污计

粪污计法是几种快速测定方法中最为便携而又实用的方法, 它最突出的优点是: 仪器费用低、结构简单、操作方便, 无需专门操作人员, 所以非常适合我国国情。此法实际测量的是粪样密度, 通过干物质含量间接测定其粪便中各成分的含量。由于回归结果之间的累积误差, 测定结果存在一定误差, 通常不超过 25%。如样品量大, 又不要求结果十分精确时, 可用此法。表 1 示出粪污计测定氮、磷及干物质含量的回归方程。

表1 粪污计测定氮、磷及干物质含量的回归方程^[2]

粪便种类	成分	回归方程	R^2
猪粪	干物质	$w(\text{DM}) = 0.749 + 0.991w(\text{DM})$	0.86
	氮	$w(\text{N}) = 1.095 + 0.060w(\text{DM})$	0.90
	磷	$w(\text{P}) = 0.032 + 0.0312w(\text{DM})$	0.88
奶牛粪	干物质	$w(\text{DM}) = -0.306 + 1.107w(\text{DM})$	0.86
	氮	$w(\text{N}) = 1.554 + 0.0216w(\text{DM})$	0.66
	磷	$w(\text{P}) = 0.370 + 0.007w(\text{DM})$	0.82

注: $w(\text{DM})$ 和 $w(\text{DM})$ 分别为用粪污计和实验室分析方法得到的粪便干物质质量分数, %; $w(\text{DM})$ 为粪污计测得的粪便干物质质量分数, $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; $w(\text{N})$, $w(\text{P})$ 分别为测定的氮和磷的质量分数, $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

由于粪便中铵态氮和钾的含量与干物质含量之间的相关性差^[4], 所以粪污计通常只用来测定氮和磷的含量。当猪粪中干物质质量分数超过 6%, 牛粪中超过 4% 时, 要求对粪样进行稀释, 从而会影响检测的准确性。温度对粪便密度影响较大, 所以要随时进行温度测定^[4]。

2.2 电导仪

电导法测定粪便中铵态氮和钾的精确度较高(表 2), 且简单、快速、容易操作。电导笔体积小, 使用灵活方便。导电电极还可以安装在罐车上使用, 从而避免了采样误差, 使得检测结果更准确^[4]。电导法是应用较普遍的测定粪便铵态氮和钾含量的重要方法。

值得注意的是, 当溶液被稀释时, 单位体积溶液中存在的传导电流的离子数减少了, 所以导致溶液电导率下降。因此, 在使用电导仪测定时, 要特别注意稀释对溶液电导率的影响。

表2 电导仪或电导笔测定铵态氮和钾含量的回归方程^[2]

粪便种类	肥料成分	回归方程	R^2	仪器
牛粪	铵态氮	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = -249 + 0.094\kappa$	0.96	电导笔
	钾	$c(\text{K}) = -7.8 + 35.3\kappa$	0.86	电导仪
猪粪	铵态氮	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = -0.86 + 0.15\kappa$	0.90	电导仪
	钾	$c(\text{K}) = 12.9 + 15.5\kappa$	0.82	电导仪
禽粪	铵态氮	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = -3360 + 0.304\kappa$	0.78	电导笔

注: $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 为粪样溶液中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的质量浓度, 单位分别为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $c(\text{K})$ 为粪样溶液中钾的浓度, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; κ , κ , κ 均为粪样溶液电导率, 单位分别为 $\text{mmhos} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\mu\text{mhos} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.3 氨电极

Sommer 等(1992年)比较了几种检测铵态氮的方法, 发现通过调整粪样溶液 pH 值, 氨电极法测得的结果和标准实验室法结果几乎相同^[2], 但氨电极法也有明显的缺点, 如仪器娇贵, 电极的膜极易老化, 大约每测 20 个样品后, 就要更换 1 次, 因此, 测量成本高。此外, 氨电极法的操作在几种方法中最困难, 使用前需对电极和膜进行组装, 过程复杂, 对操作人员的技术要求高, 较适用于研究工作。另外, 粪样溶液的温度、搅拌速度以及电极浸入溶液的深度等, 都影响测定结果。因此, 在测定过程中要保持测定条件的一致性, 搅拌溶液的速度应恒定。由于氨

电极法测定的是水溶液中溶解的铵态氮, 所以用于测定粪水中铵态氮含量时准确度好, 对于固体粪便准确度稍差^[2](表 3)。

表 3 氨电极测定铵态氮含量的回归方程^[2]

粪便种类	样品形状	回归方程	R^2
奶牛粪	粪水	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 0.01\text{exp}0.041$	0.81
	固体	$w(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 0.81 + 1.48$	0.76
肉牛粪	粪水	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 0.002\text{exp}0.061$	0.86
	固体	$w(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = -2.49 + 5.01$	0.60
猪粪	粪水	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 0.01\text{exp}0.041$	0.95
	固体	$w(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 0.33 + 1.39$	0.66

注: $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 为粪水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的质量浓度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $w(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 为固体粪便中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的质量分数, $\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$ 。

2.4 粪污氮含量计量仪

与氨电极法一样, 此方法检测粪水中铵态氮含量的精确度明显高于其他仪器分析方法。Williams 等(1996 年)将安格鲁斯氮含量计量仪和定量氮体积仪测量的结果与实验室分析值进行了比较, 相关系数均在 0.87 以上, 而且, 用安格鲁斯氮含量计量仪的回归方程的斜率均为 1.00, 定量氮体积仪的斜率也非常接近于 1.00^[2](表 4)。

表 4 粪污氮含量计量仪测定结果与实验室分析结果的回归方程

粪便种类	回归方程	R^2	仪器
奶牛粪	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 1.00\rho_{\text{AM}}(\text{NH}_4^+ - \text{N}) - 0.18$	0.89	AM
	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 1.01\rho_{\text{QM}}(\text{NH}_4^+ - \text{N}) - 0.19$	0.87	QM
肉牛粪	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 1.00\rho_{\text{AM}}(\text{NH}_4^+ - \text{N}) - 0.21$	0.96	AM
	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 1.19\rho_{\text{QM}}(\text{NH}_4^+ - \text{N}) - 0.01$	0.95	QM
猪粪	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 1.00\rho_{\text{AM}}(\text{NH}_4^+ - \text{N}) - 0.18$	0.96	AM
	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 1.01\rho_{\text{QM}}(\text{NH}_4^+ - \text{N}) - 0.12$	0.97	QM

注: 1)AM 为安格鲁斯氮含量计量仪, QM 为定量氮体积仪。2) $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 为用标准实验室法得到的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的质量浓度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $\rho_{\text{AM}}(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 和 $\rho_{\text{QM}}(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 分别为用安格鲁斯氮含量计量仪和定量氮体积仪测定的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的质量浓度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

尽管如此, 定量氮体积仪存在约 5% 的系统误差, 所以没有安格鲁斯氮含量计量仪准确, 但精确度差别不大, 误差一般在 11%~12% 之间。两种仪器的试剂除和铵态氮发生反应外, 还和某些易氧化的有机氮, 如尿素、氨基酸、蛋白质反应, 因此检测结果略有偏高, 但可以达到与标准试验室法同样的准确度。

由于具有简单、耐用、可靠性高的特点, 目前, 安格鲁斯氮含量计量仪已经在美国和欧洲得到广泛的应用, 定量氮体积仪在欧洲应用较多^[10]。2 种方法的缺点是试剂有腐蚀性, 影响仪器寿命, 测量需在通风良好的地方进行, 每次测量后要用大量清水彻底冲洗仪器; 低温操作时, 要用温水加快反应速度; 安格鲁斯氮含量计量仪使用的试剂为粉状, 因此不能检测固体粪便中铵

态氮含量。

2.5 反射计(Reflectometer)

比色法是实验室测定粪样溶液中铵态氮含量的常规方法。其优点是:简单、灵敏度高、选择性好,不受其他离子的影响。

用反射计测得的奶牛、肉牛和猪的粪水中铵态氮含量的结果与实验室方法测得的结果显著相关,且相关系数均大于0.80^[2](表5);对于肉牛和猪的固体粪便,2种方法测得结果的相关系数仅为0.68和0.69;对于奶牛、肉鸡和蛋鸡的固体粪便的测定结果,未发现与实验室结果有相关关系^[2]。由于通常溶解的有机物颜色较暗,故常很难判断粪样溶液的颜色变化,因此,对操作人员的熟练程度要求较高^[4]。

表5 反射计测定的铵态氮含量与实验室分析结果的回归方程

粪便种类	样品形状	回归方程	R^2
奶牛粪	粪水	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = -0.14 + 0.48\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$	0.81
	固体	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = -0.08 + 0.50\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$	0.81
肉牛粪	粪水	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = -0.46 + 3.28\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$	0.68
	固体	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = -0.64 + 1.18\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$	0.84
猪粪	粪水	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = -0.51 + 1.21\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$	0.69
	固体	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = -0.51 + 1.21\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$	0.69

注: $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 分别为用实验室法和反射计测得的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的质量浓度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

2.6 快速在线畜禽粪便肥料成分检测系统

快速在线畜禽粪便肥料成分检测系统分别在英国、爱尔兰、德国和意大利进行了测试,并使用不同的影响因子建立了大量一元、二元回归方程。表6为各国挑选出的对每种肥料成分检测精度最高的方程^[11]。结果表明,快速在线检测系统能够较准确地测定各种畜禽粪便中铵态氮和磷的含量,但检测钾的准确度不高。

表6 快速在线检测系统测定猪粪中各种成分的最佳回归方程

国家	被测成分	相关指标	回归方程 κ	R^2
英国	铵态氮	电导率 κ 和 $\ln k$	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 0.154\kappa - 38.7 \ln k - 98$	0.85
	磷	密度 ρ_{SG} 和 pH	$\rho(\text{P}) = 26.09\rho_{\text{SG}} - 619\text{pH} - 21734$	0.67
	钾	铵离子质量浓度 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$	$\rho(\text{K}) = 0.18\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) + 603$	0.50
爱尔兰	铵态氮	电导率 κ 和密度 ρ_{SG}	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 0.129\kappa - 33.1\rho_{\text{SG}} - 33866$	0.83
	磷	密度 ρ_{SG} 和 $\ln k$	$\rho(\text{P}) = 74.25\rho_{\text{SG}} - 57.0 \ln k - 75554$	0.70
	钾	电导率 κ 和密度 ρ_{SG}	$\rho(\text{K}) = 0.0754\kappa - 4.61\rho_{\text{SG}} + 5272$	0.28
德国	铵态氮	电导率 κ 和密度 ρ_{SG}	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 0.136\kappa - 0.60\rho_{\text{SG}} + 947$	0.92
	磷	密度 ρ_{SG} 和 $\ln k$	$\rho(\text{P}) = 29.22\rho_{\text{SG}} - 46.2 \ln k - 29097$	0.90
	钾	电导率 κ 和密度 ρ_{SG}	$\rho(\text{K}) = 0.094\kappa + 9.25\rho_{\text{SG}} - 8795$	0.85
意大利	铵态氮	电导率 κ 和 $\ln k$	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) = 0.043\kappa + 143.6 \ln k + 1539$	0.50
	磷	密度 ρ_{SG} 和 pH	$\rho(\text{P}) = 21.06\rho_{\text{SG}} - 242.8\text{pH} - 19.386$	0.82
	钾	电导率 κ 和密度 ρ_{SG}	$\rho(\text{K}) = 0.066\kappa + 34.93\rho_{\text{SG}} - 35683$	0.56

注: $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$, $\rho(\text{P})$, $\rho(\text{K})$ 分别为猪粪中铵态氮、磷、钾的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3 各种快速测定方法的比较

表 7 示出各种测定方法的综合比较, 可见, 各种快速测定装置的价格从 40 到 2 000 美元不等, 其中粪污计最低, 40 美元就可以买到, 不需要任何检测费用, 可以测定氮和磷的含量; 其次是电导笔, 价格为 50~ 150 美元, 检测费用较低, 仅为 0.25 美元/样本, 可以测定铵态氮和钾的含量。其他装置价格均在 300 美元以上, 最贵的氨电极, 需要 800~ 2 000 美元。检测费用相对较高, 从氨电极的 0.6 美元/样本到反射计的 1.12 美元/样本。电导仪可测定铵态氮和钾, 氨电极、粪氮仪和反射计只能测定铵态氮 1 种成分。快速在线畜禽粪便肥料成分检测系统还未商品化。从操作难易程度上来看, 电导仪和电导笔最容易操作, 粪污计次之, 氨电极最难。

表 7 各种快速测定方法的比较^[2]

方法种类	测定成分	方法	仪器费/美元	检测费/(美元·样本 ⁻¹)	操作难易程度
粪污计	氮、磷	间接	40~ 60	0	比较容易
电导仪	铵态氮、钾	间接	450~ 1 000	< 0.25	非常容易
电导笔	铵态氮、钾	间接	50~ 150	< 0.25	非常容易
氨电极	铵态氮	直接	800~ 2 000	< 0.60	非常困难
安格鲁斯氮含量计量仪	铵态氮	直接	330	1.00	一般
定量氮体积仪	铵态氮	直接	330	0.74	一般
反射计	铵态氮	间接	420	1.12	比较困难
快速在线畜禽粪便肥料成分检测系统	铵态氮、磷	间接	(尚未商品化)		

4 结束语

1) 介绍的 6 种快速测定方法均是通过建立畜禽粪便理化指标与其 N, P, K 含量相关关系, 借助于畜禽粪便理化指标的检测来快速测定其中氮、磷、钾含量的。与传统实验室方法相比, 简便、快速, 具有一定的实用和推广价值。

2) 畜禽粪便理化指标与其成分含量之间存在相关关系: 粪便密度与氮和磷含量相关关系显著, 粪便电导率与钾和铵态氮含量相关关系显著。

3) 在 6 种快速测定方法中, 粪污计和电导笔成本较低, 可完成 4 种成分——氮、磷、钾和铵态氮的测定, 且操作容易, 实用性强。

4) 快速在线畜禽粪便肥料成分检测系统能够快速、在线、较准确的检测畜禽粪便中的铵态氮和磷含量, 但检测钾的准确度不高, 且仪器设备昂贵, 对运行环境要求高, 稳定性差, 对于固体粪便的检测能力较差。

参 考 文 献

- 1 Tunney H, Bertrand M. Rapid field tests for estimating dry matter and fertilizer value of animal slurries, In: V A Dodd, P M Grace, eds Proc 11th Int Cong on Agricultural Engineering Dublin: A A Balkema, Rotterdam, 1989. 363~ 370

- 2 Van Kessel J S, Thompson R B, Reeves J B III. Rapid on-farm analysis of manure nutrients using quick tests. *J Prod Agric*, 1999, 12(2): 215~ 224
- 3 Stevens R J, O'Brien C J, Carton O T. Estimating nutrient content of animal slurries using electrical conductivity. *J Agric Sci*, 1995, 125: 233~ 238
- 4 Smith K A, Nicholson R J, Williams J R. A review of rapid methods for assessing the nutrient content of organic manures. ADAS Report to MAFF Environmental Protection Division, Project Number WA 0605, 1993
- 5 Piccinin S, Borton G. The fertilizer value of agricultural manure: Simple rapid methods of assessment. *J Agric Engin Res*, 1991, 49: 197~ 208
- 6 Scotford IM, Cumby T R, Han Lujia, et al. Development of a prototype nutrient sensing system for livestock slurries. *J Agric Engin Res*, 1998(69): 217~ 228
- 7 Scotford IM, Cumby T R, Richard P A, et al. Development of an in-line nutrient sensing system for livestock slurries. *J Agric Engin Res*, 1999(74): 303~ 316
- 8 Han Lujia, Cumby T R, Scotford IM. In-situ measurement techniques for determining the nutrient value of slurry. In: *Advances in Agricultural and Biological Environment Engineering. Proceedings of ICABE*. Beijing: China Agricultural University Press, 1996. 16~ 20
- 9 Han Lujia. Estimating nutrient content of animal slurries. *Transactions of the CSAE*, 1996, 12(3): 139~ 143
- 10 Van Kessel J S, Reeves J B III. On-farm quick tests for estimation nitrogen in dairy manure. *J Dairy Sci*, 2000, 83: 1837~ 1844
- 11 Scotford IM, Cumby T R, White R P, et al. Estimation of the nutrient value of agricultural slurries by measurement of physical and chemical properties. *J Agric Engin Res*, 1998(71): 291~ 305