

生物过滤法净化畜禽养殖废气过程中 N₂O 排放的探讨

孔宪旺¹ 刘德嘉¹ 蔡振¹ KENNES Christian² 朱松明¹ 董红敏³ 刘德钊^{1*}

(1. 浙江大学 生物系统工程与食品科学学院/农业农村部设施农业装备与信息化重点实验室,杭州 310058;

2. 拉科鲁尼亚大学 化学工程学院,西班牙 拉科鲁尼亚 E-15008;

3. 中国农业科学院 农业环境与可持续发展研究所,北京 100081)

摘要 为了解生物滤池/滴滤池在净化含 NH₃ 废气过程中 N₂O 排放情况并分析其影响因素。本研究依据 Web of Science 数据库检索发表于 2006—2020 年的国内外相关文献报道,并进行归纳总结和数据分析。结果表明:在生物滤池中,填料湿度、填料 pH、NH₃ 进气载荷等对 N₂O 排放有着重要影响;在滴滤池中,进气气体组分、NH₃ 进气载荷和滴滤池构造等影响 N₂O 排放。总体而言,生物滤池/滴滤池相关的 N₂O 排放机理尚不清晰,仍需进一步研究。最后,结合生物滤池/滴滤池运行管理的研究成果,本研究就 N₂O 减排提出建议。

关键词 废气生物净化; 温室气体; 同位素; 生物滤池; 生物滴滤池

中图分类号 X512

文章编号 1007-4333(2022)01-0171-12

文献标志码 A

Nitrous oxide production during biofiltration of wasted gas from livestock farm: A review

KONG Xianwang¹, LIU Dejia¹, CAI Zhen¹, KENNES Christian², ZHU Songming¹,
DONG Hongmin³, LIU Dezhao^{1*}

(1. College of Biosystems Engineering and Food Science/Key Laboratory of Equipment and Informatization in Environment Controlled Agriculture of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;

2. Department of Chemical Engineering, University of La Coruna, La Coruna E-15008, Spain;

3. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract In order to understand the N₂O production from NH₃-loaded biofilter/biotrickling filter and reveal the underlying influencing factors, this study summarized and analyzed the results from relevant literatures published between 2006 and 2020 according to the data base of Web of Science. The results showed that: Moisture, the pH of packing media, and the ammonia inlet loadings were key factors controlling the N₂O formation from biofilters, while in biotrickling filters composition of inlet gas, ammonia loading, and design of biotrickling filter were considered important. In conclusion, it remains unclear about the mechanisms behind N₂O production and its microbial pathways from biofilter/biotrickling filter. Further research are necessary to explore the relationship between gas removal and N₂O production. In the end, several suggestions are proposed to reduce the N₂O production through optimized biofilter/biotrickling operations and use of mitigation methods.

Keywords bio-remediation of wasted gas; greenhouse gas; isotopes; biofilter; biotrickling filter

随着生活水平的提高,我国居民对肉蛋奶的需求量不断增大,目前,国内畜禽养殖业发展迅速,规模化养殖比例逐年递增。然而,规模化养殖导致畜

禽养殖业的空气污染问题愈加突出,近年来,针对养殖场恶臭的投诉事件不断增加^[1]。动物粪便和养殖废弃物会产生大量挥发性有机物(VOCs),比如酚

收稿日期: 2021-05-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(31672468);国家重点研发计划项目(2017YFD0701700)

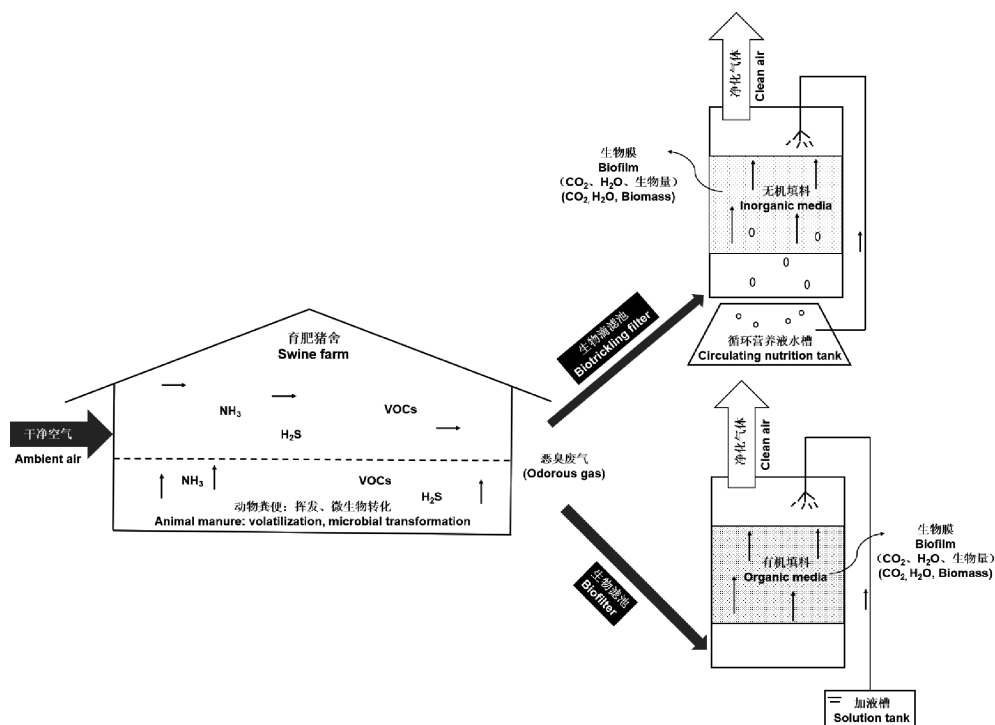
第一作者: 孔宪旺,助理研究员,博士,主要从事废气生物净化与转化、温室气体排放与减排研究,E-mail:xwkong5300@163.com

通讯作者: 刘德钊,研究员,主要从事畜禽及水产养殖污染防控和废弃物资源化利用方面研究,E-mail:dezhaol@163.com

类(对甲酚等)、有机硫化物(甲硫醇、甲硫醚等)、酮类(丙酮等)、吡啶类(3-甲基吡啶等)和胺类(三甲胺)等^[2-4],这些化学物质大多具有强烈的挥发性和较低的恶臭嗅阈值^[5],不仅刺激人的嗅觉,而且可能危害身体健康。研究表明,长期生活在畜禽养殖场附近的居民,更易产生抑郁、愤怒和紧张等不良情绪^[6],同时也更易受到头疼、咳嗽、眼疾等疾病的侵扰^[7]。此外,畜禽养殖也是粉尘以及硫化氢(H_2S)和氨气(NH_3)的重要排放源^[8-9]。其中, NH_3 、 H_2S 、三甲胺、甲硫醇和甲硫醚是GB 14554—93《恶臭污染物排放标准》所明文规定的限排恶臭物质。据模型(GEOS—Chem)估算,2005—2008年我国畜禽养殖业 NH_3 年平均排放量约4.8 Tg,占全国总排放量57%^[10]。由 NH_3 形成的 NH_4^+ 离子则是大气中PM 2.5的前体物和主要阳离子来源^[11];此外, NH_3 以 NH_4^+ 形式沉降到土壤或水体后,也会引起土壤酸化或水体富营养化等环境问题^[12]。

针对畜禽养殖各环节产生的VOCs、 H_2S 、 NH_3 和恶臭等空气污染问题,国内外减排措施的研究主要围绕源头削减、过程控制和末端处理这三方面开

展。已经发表的文章详尽阐述和比较了各项减排措施的优劣以及实际应用时的选择依据^[2,4,13-14]。比如,优化动物饲料成分、酸化粪尿液和使用粪便添加剂等可有效抑制粪尿液中 H_2S 或 NH_3 的挥发^[9];经过臭氧化处理的粪尿液,其产生的VOCs浓度和臭气浓度都有所降低^[15]。基于生物膜法的生物滤池/滴滤池技术可以同时削减畜禽舍外排废气中的VOCs、 H_2S 、 NH_3 和臭气浓度,相较于物理或化学吸收等末端治理法,该技术无二次污染,且成本较低^[2,14]。生物滤池/滴滤池技术主要应用于机械通风的规模化畜禽养殖舍(如育肥猪舍)(图1),可有效降低舍内外排废气对周围居民的臭气干扰。生物滤池/滴滤池对废气的生物净化机制为:填料表面附着各类自养或异养微生物将VOCs、 H_2S 或 NH_3 作为生长底物,并进一步将其转化为 CO_2 、 H_2O 、中间产物和生物量^[2]。畜禽养殖废气成分复杂,且受动物行为和季节因素等影响, NH_3 浓度一般高于其他气体,为 $2\sim 98\times 10^{-6}$,VOCs及 H_2S 通常在 $0\sim 500\times 10^{-9}$ 范围^[16]。生物滤池/滴滤池对畜禽养殖废气的去除受运行工况和环境因素影响, NH_3 去除率



生物滴滤池中营养液一般采用连续喷淋方式;而生物滤池中加液系统视情况采用间歇喷淋方式,以达到维持填料含水率或调节pH等目的。

The nutrition solution was circulated in biotrickling filter; while in biofilter water solution was periodically sprayed onto packing media to maintain water content and pH.

图1 生物滤池/滴滤池系统应用于机械通风畜禽舍废气生物净化

Fig. 1 Application of biofilter/biotrickling filter for treatment of wasted gas from mechanically ventilated livestock farms

通常 >60% (滴滤池略高, 一般 >80%), 部分 VOCs (酚类、羧酸类水溶性化合物) 去除率 >90%, 而 H₂S 和有机硫化物去除率为 60% 左右或更低^[17]。

虽然生物滤池/滴滤池能有效净化畜禽养殖废气, 但相关文献报道表明该技术可能会产生温室气体氧化亚氮(N₂O)^[2-3, 18], 从而增加整个系统温室效应。其类似污水脱氮过程 N₂O 排放, 即: 在去除一种污染物的同时, 又产生了其他环境不友好的副产物。与污水生物处理领域的 N₂O 排放相比, 生物滤池/滴滤池相关的 N₂O 排放受到的关注不够广泛, 总体研究还十分缺乏。为了解生物滤池/滴滤池在净化含 NH₃ 废气过程中 N₂O 排放情况并分析其排放途径和影响因素, 本研究依据 Web of Science 数据库检索发表于 2006—2020 年的国内外相关文献报道, 并进行归纳总结和数据分析, 并从反应器运行管理和外部减排措施方面提出建议。

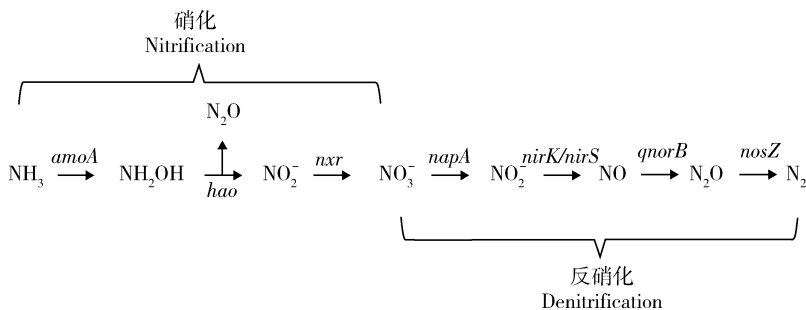
1 N₂O 排放情况

表 1 汇总了发表于 2006—2020 年的有关生物滤池/滴滤池净化畜禽养殖(或模拟)含 NH₃ 废气过程中 N₂O 产生情况的文献报道^[3, 18-37]。Nicolai 等^[18]在使用以庭院垃圾堆肥和木片为填料的生物滤池处理 NH₃ 废气的试验中发现: 1 160 h 的运行期间填料中累积的氮(N)素只占去除掉的 NH₃ 中 N 素的 29%, 产生的一氧化氮(NO)气体中 N 素所占比例也不足 2%, 因此推测, 剩余约 70% 的 N 素可能由于生物滤池中反硝化过程以 N₂ 或氧化亚氮(N₂O)(图 2)的形式释放到了环境中^[38]。Yasuda 等^[19]通过 PCR-DGGE 和对特定反硝化基因序列的测定, 发现处理猪粪/牛粪堆肥车间废气的生物滤池中岩棉混合物的填料中存在反硝化基因, 且与其他

环境, 如土壤、蚯蚓肠道和活性污泥, 高度相似。Ho 等^[20]在处理三甲胺和 NH₃ 的生物滤池中检测到了 *Paracoccus denitrificans*, 该菌属于一种能够还原亚硝酸(NO₂⁻)至 N₂O 或 N₂ 的反硝化菌群。表 1 结果显示生物滤池中去除掉的 NH₃-N 转化为 N₂O-N 比例高达 40%^[22], 而在生物滴滤池中可达到 66%^[32]。N₂O 在大气中能稳定存在 120 年, 单位质量 N₂O 造成的潜在温室效应是 CO₂ 的 298 倍^[39]。此外, 据模型估算, N₂O 将会是 21 世纪期间对平流层臭氧破坏最强烈的基质^[40]。因此, 同 CO₂ 和 CH₄ 一样, N₂O 是一种对全球气温、气候和大气环境有着重要影响的温室气体^[39]。2016 年由各盟约国签订的巴黎协定对 N₂O 减排也提出了明确要求。虽然, 未经处理的 NH₃ 沉降到土壤中也间接引起 N₂O 排放, 但其排放系数大约在 1%^[41-42], 小于表 1 中统计的大部分数值。

2 N₂O 微生物排放途径

微生物的硝化和反硝化过程均能产生 N₂O^[43-44], 而 NH₃ 在生物滤池/滴滤池中的去除机理也都会涉及这 2 个微生物过程(图 2)^[48]。在硝化过程中, 羟胺的不完全氧化会释放副产物 N₂O, 而在反硝化过程中, N₂O 则是必不可少的中间产物。此外, 反硝化细菌只有在 O₂ 胁迫条件下才会利用硝酸盐(NO₃⁻)进行兼性厌氧呼吸, 同时需要有机碳作为生长碳源。参与生物滤池/滴滤池中 NH₃ 转化途径的微生物种群或可类比土壤/污水处理环境^[29, 37]。van der Heyden 等^[37]发现在处理畜禽养殖废气的滴滤池中, 未进行接种的填料生物膜以及循环营养液中的微生物群落结构在 277 d 后与前期接种活性污泥的滴滤池相仿, 并有大量反硝化细菌



斜体部分为各转化过程的功能基因

Words of italic are functional genes in different transformation processes

图 2 常见的氧化亚氮(N₂O)微生物排放途径^[38]

Fig. 2 Common microbial pathways of N₂O^[38]

存在。在处理动物粪便堆肥车间废气的生物滤池中, Yasuda 等^[29]发现填料中特定反硝化功能基因的序列与其他环境如土壤、蚯蚓肠道和活性污泥中的高度相似。硝化细菌在硝化过程产生的 N_2O 量一般随环境中 O_2 浓度(分压)降低而升高^[45]; 反硝化过程只在低 O_2 环境下进行^[46]。因此, N_2O 的产生与低 O_2 环境密切关联。生物滤池/滴滤池处理的畜禽养殖废气中, O_2 浓度一般比较高, 因而理论上生物滤池/滴滤池内部是好氧环境。Juhler 等^[47]

利用微型传感器测定了猪场生物滴滤池运行 3 和 15 周后填料生物膜内 O_2 浓度的分布(0~900 μm), 结果表明: O_2 浓度随着生物膜厚度的增加急剧降低, 并且这一现象在 15 周后的生物膜上体现的更加明显; 在超过 250 μm 厚度的生物膜内, O_2 浓度趋近于零。因此, 尽管流经生物滤池/滴滤池填料表面的空气中 O_2 浓度比较高, 但受限於传质以及生物膜微环境内微生物对 O_2 的消耗, 填料生物膜内依旧会存在局部低 O_2 环境(图 3)^[48]。当 NH_3 被吸收转

表 1 生物滤池/滴滤池处理 NH_3 废气过程中 N_2O 产生情况

Table 1 Literature synthesis regarding N_2O production from NH_3 -loaded biofilters/biotrickling filters

方法 Method	参考文献 Reference	填料 Media	填料湿度/ % Water content	NH_3 进气 浓度/ 10^{-6} Inlet NH_3	NH_3 去除率/% Removal rate	出气 N_2O 增加/% Outlet increase	N_2O 排放 系数/% ^b Emission factor
	[21]		—	3.8	61.0	15.3	—
	[21]	碎木片 Wood chips	—	14.3	86.0	29.2	—
	[21]		—	15.3	64.0	13.0	—
	[21]		—	9.2	61.0	12.0	—
	[22]		—	10.5~15.8	80.0	—	10.0~40.0
	[23]	泥炭土+木片	45.0	18.0~35.0	62.9	—	6.9
	[23]	Peat soil+ wood chips	55.0	18.0~5.0	63.1	—	12.8
	[24]	堆肥+木片 Compost+ wood chips	45.0	7.8	60.7	12.7-18.8	—
	[24]		55.0	7.8	72.8~77.7	18.9-24.5	—
	[24]		67.0	7.8	77.4~78.7	25.5-60.1	—
生物滤池 Biofilter	[20]	颗粒活性炭 Activated carbon	41.7	0.5~7.2	97.2	—	—
	[25]	堆肥 Compost	52.0~65.0	25.0	—	—	—
	[26]		61.0	16.0	100.0	—	14.0~19.0
	[3]	木片 Wood chips	NS	66.0	74.0	—	2.0
	[3]		NS	10.0	42.0	—	21.0
	[3]		NS	15.0	38.0	—	1.3
	[18]	堆肥+木片 Compost+ wood chips	40.0~60.0	15.0	80.4	—	—
	[27]		63.0	40.0	80.0	—	1.9~2.3
	[28]		50.4	35.0	85.0~95.0	—	4.0
	[29]	岩棉	47.2	0~150.0	—	—	—
	[19]	Rockwool	47.2	0~150.0	—	—	—

表 1(续)

方法 Method	参考文献 Reference	填料 Media	填料湿度/ % Water content	NH ₃ 进气 浓度/10 ⁻⁶ Inlet NH ₃	NH ₃ 去除率/% Removal rate	出气 N ₂ O 增加/% Outlet increase	N ₂ O 排放 系数/% ^b Emission factor
	[30]	聚氨酯海绵 Polyurethane foam		100.0~ 1 400.0	95.0	—	—
	[31]	聚乙烯网管 Plastic net tubes		14.0	82.0	—	5.0
	[32]			11.3	85.0	—	17.0
	[32]	结构型塑料 Plastic packing		6.8	71.0	—	66.0
	[32]			20.5	86.0	—	24.0
生物滴滤池 Biotrickling filter	[33]			17.1	86.0	66.0	—
	[33]	塑料方板 Plastic squareplate	—	11.9	80.0	57.0	—
	[33]			15.8	77.0	48.0	—
	[34]			—	35.0~100.0	9.0~578.0	—
	[35]	拉西环+陶粒 Raschig ring+ceramsite		21.0~32.5	90.0	—	<2.0
	[36]			9.3	85.0	121.0	—
	[36]	惰性塑料 Inert plastic		19.1	62.0	203.0	—
	[37]			—	50.5	39.1	5.3
	[37]			—	70.2	31.0	4.7

注：文献[18]、[23]、[25]、[26]、[27]、[28]和[30]为实验室室内研究，非室外现场试验；文献[20]、[25]、[19]、[29]和[30]中未直接检测 N₂O 排放，但提供了生物滤池/滴滤池可能排放 N₂O 的试验证据。^a 文献中 NH₃ 质量浓度统一按 22.4 L/mol 气体摩尔体积换算成体积浓度(标况)；^b 去除掉的 NH₃ 转化为 N₂O 的比例(以氮计)。

Note: Literatures [18], [23], [25], [26], [27], [28] and [30] are lab-scale experiments. Although no direct measurements of N₂O are obtained in references [20], [25], [19], [29] and [30], the evidences of biofilter/biotrickling filter as potential sources of N₂O are experimentally proved. ^a, the mass concentration of NH₃ is transformed to volumetric concentration using molar volume of gas of 22.4 L/mol; ^b, the percentage of removed NH₃-N converted into N₂O-N (on basis of N content).

化为 NH₄⁺、NH₂OH、NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 后^[48]，生物膜内微生物则可能产生大量 N₂O(图 2)。此外，生物滤池在运行较长时间后，由于填料挤压作用以及水分不均匀分布等因素，在其填料内部往往极易形成局部缺氧或厌氧环境。总体而言，生物滤池/滴滤池中 N₂O 的产生可能主要来自于生物膜内部分“微生物热区”(相对尺度小，但微生物活性异常高的区域^[49])，可类比土壤中由于新鲜植物残体降解所导致的 N₂O 排放“微生物热区”^[49]。

反硝化被认为是生物滤池/滴滤池净化 NH₃ 废气过程中 N₂O 产生的主要微生物途径，而硝化过

程的主要作用是向反硝化提供前端底物硝酸盐^[21,25-28,32]。然而，Kong 等^[23]通过测定生物滤池 N₂O 的同位素位嗜值(site preference)对硝化和反硝化过程 N₂O 排放贡献度进行了估算。结果表明，细菌硝化或真菌反硝化过程是 N₂O 排放的主要微生物途径。此外，部分氨氧化细菌也能直接利用 NO₂⁻，在低氧浓度下进行反硝化，即氨氧化细菌的反硝化过程(nitrifier denitrification)^[50]。NO₂⁻ 会在生物滤池/滴滤池的填料生物膜内(或循环营养液)累积，因此氨氧化细菌的反硝化过程对 N₂O 排放的贡献也值得探讨。关于 N₂O 微生物排放途径

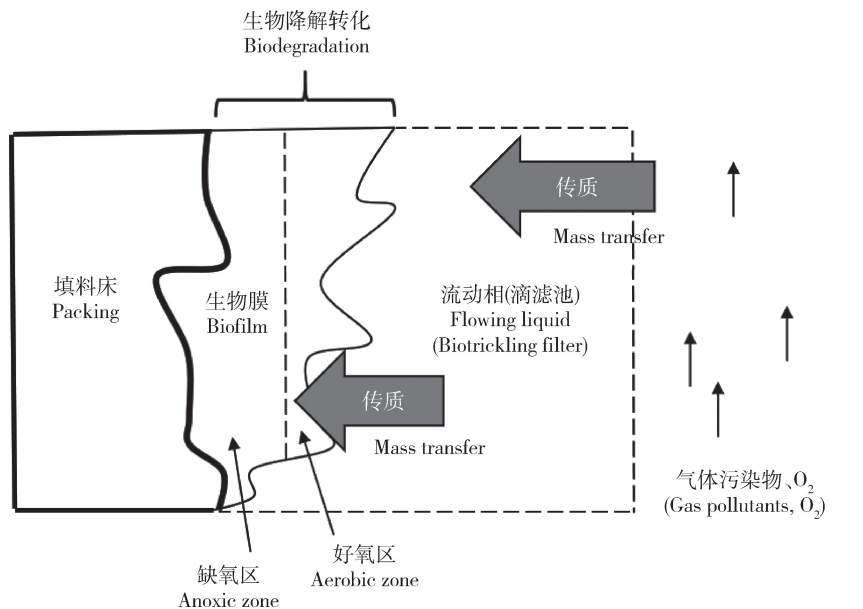


图3 生物滤池和滴滤池内污染物的传质和降解^[48]

Fig. 3 Mass transfer and biodegradation of pollutants in biofilters and biotrickling filters^[48]

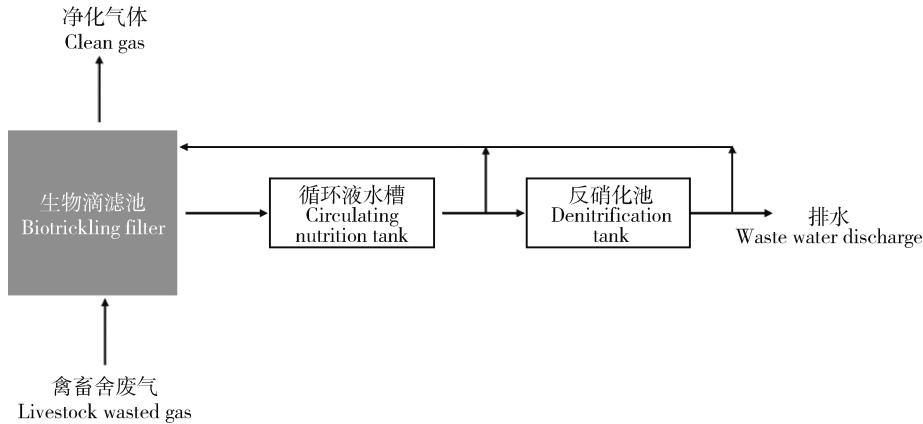
研究方法有基于稳定性¹⁵N 同位素标记、^{N₂O} 同位素位嗜值、底物或过程抑制(O₂、硝化抑制剂)等^[51]。微生物排放途径的研究对制定合理的减排措施或滤池/滴滤池运行管理措施十分重要。

3 N₂O 排放影响因素

总体而言,生物滤池 N₂O 排放强度要高于生物滴滤池系统(表 1)。影响 N₂O 排放的主要因素有: 1)生物滤池中有有机填料抗压性不如滴滤池中的无机填料,导致在长期运行后,填料内部由于挤压作用更易形成局部厌氧环境;2)滴滤池中循环喷淋液能保持填料内部水分相对均匀,而生物滤池中的水分分布存在很大异质性,会存在相对干燥以及“过分湿润”的低氧区域;3)生物滤池中有有机填料可以为反硝化提供充足碳源,而滴滤池中微生物碳源则主要来自于废气中的 VOCs,其浓度较低。Dumont^[42]通过分析比较生物滤池和滴滤池中 N₂O 的产生情况,指出生物滤池不适用于对 NH₃ 的单一去除。Melse 等^[32]的研究中 3 个滴滤池的 N₂O 排放系数都远高于其他已有报道(表 1),这是因为该研究中滴滤池末端添加了厌氧反硝化池,用来去除循环液中累积的 NO₂⁻/NO₃⁻(图 4)。Melse 等^[32]认为该滴滤池系统中 N₂O 主要来自尾部的厌氧反硝化池。生物滴滤池和厌氧反硝化池联合使用,可以实现对 NH₃ 废

气总氮的去除,减少后续对循环废水的脱氮处理,然而,过高的 N₂O 排放足迹可能会限制此类滴滤池的应用。

影响土壤/污水处理过程 N₂O 排放的环境因子也可能在调控生物滤池/滴滤池 N₂O 排放方面起着重要作用^[29,32]。与滴滤池相比,生物滤池系统没有营养液的连续喷淋,且受填料材质(易挤压)、填料异质性影响,生物滤池填料内部环境的均一性难以维持。生物滤池 N₂O 排放主要受填料湿度、填料 pH 和环境温度等环境因子的影响。填料湿度的增加会限制 O₂ 向生物膜的传输。尽管填料类型、运行参数不尽相同,Maia 等^[26]、Yang 等^[27]、Liu 等^[24]和 Kong 等^[23]研究结果均表明生物滤池中 N₂O 排放随填料湿度增加而升高。在 100 d 试验周期内,Maia 等^[25]通过模型测算并结合实测结果将生物滤池填料湿度从 65% 逐步降低到 13%,在此过程中, N₂O 的产生随填料湿度降低而大幅下降;当填料湿度小于 40% 时, N₂O 产生随即停止。由于生物滤池中填料湿度对 NH₃ 废气的去除也十分关键,因此, N₂O 产生与气体去除率之间或存在相关性。此外,尽管 N₂O 排放有随着填料湿度增加而升高的趋势,但不同研究中填料湿度对 N₂O 排放的促进作用也不尽相同^[23]。生物滤池填料 pH 在净化 NH₃ 废气过程中会发生改变,从而影响微生物代谢和酶活性。



箭头方向表示气体和水流方向。

Arrows indicate the flow of gas and circulating nutrition.

图 4 添加反硝化生物反应器的生物滴滤池系统^[32]

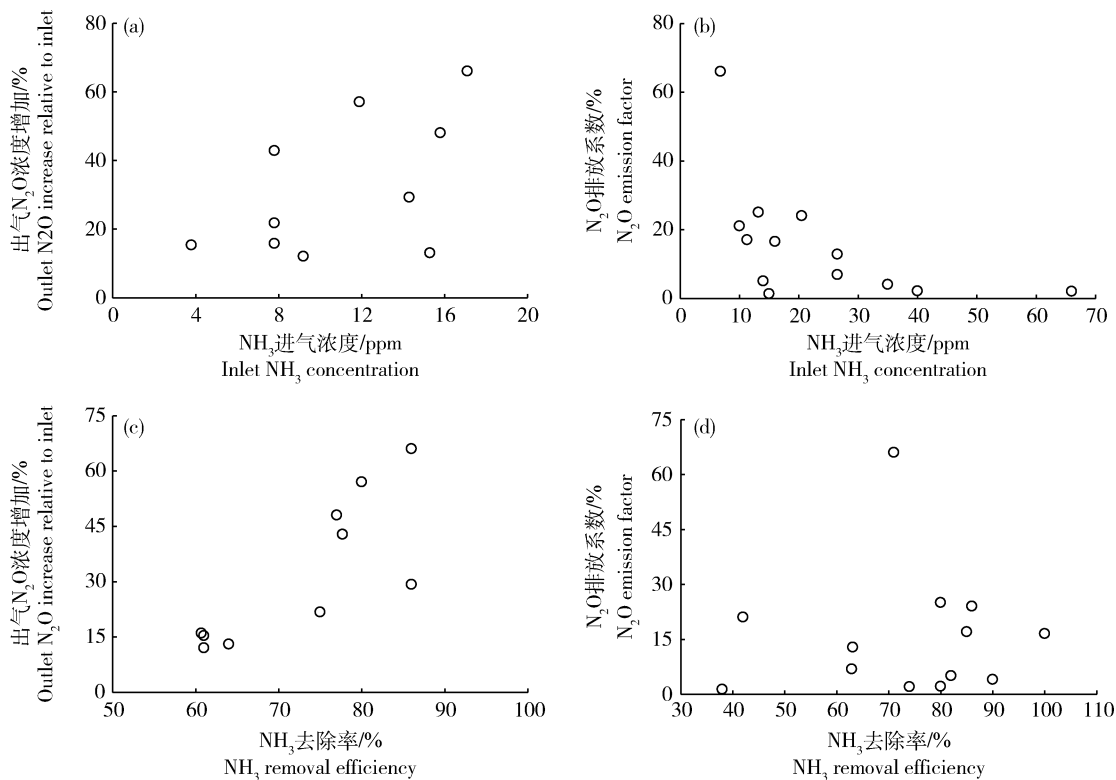
Fig. 4 Biotrickling filter with added denitrification setup for total NH_3 -N removal^[32]

Yang 等^[28]研究发现,当生物滤池填料 pH 从 8.0 降到 4.5 或 6.0 时, N_2O 排放显著增加,其机理可能是 N_2O 还原酶活性在低 pH 环境下受到抑制,减少了 N_2O 还原为 N_2 的比例(图 2),即:增加 N_2O 向环境的释放。环境温度对微生物活性具有重要影响,Kong 等^[23]的研究结果表明,尽管生物滤池填料湿度有所差异,其 N_2O 生成量均与环境温度的变化显著相关,并且较高的环境温度会引发更多的 N_2O 排放。

此外,生物滤池/滴滤池运行工况也会间接改变微生物的生存和生长环境,从而影响 N_2O 的产生和释放。Akdeniz 等^[21]发现填装 3 年期填料的生物滤池相比 2 年期会产生更多的 N_2O 排放。可能是由于挤压作用导致 3 年期填料总孔隙率较小,从而在填料床内部更易形成局部缺氧环境所导致的。不论 N_2O 的微生物排放途径是硝化还是反硝化过程, NH_3 都是其产生的原始底物(图 2)。因此,理论上生物滤池/滴滤池中 NH_3 输入量的多少会在较大程度上影响 N_2O 的最终排放。通过对表 1 文献结果进行汇总,图 5 以 NH_3 进气浓度和 NH_3 去除率来表征 NH_3 输入量的多少,以出气 N_2O 浓度增加和其排放系数来表征 N_2O 排放强度。结果显示,出气 N_2O 浓度增加的比例有随着 NH_3 进气浓度(图 5(a))和 NH_3 去除率(图 5(c))增加而增加的趋势。其中, NH_3 去除率和出气 N_2O 增加之间呈显著正相关关系($P < 0.05$)。 NH_3 输入量的多少除了直接影响硝化和反硝化过程的底物浓度外,也会影

响系统中的 C/N (质量比),而较低的 C/N 可能会提高反硝化过程中 N_2O/N_2 的比例^[52](图 2),即:增加 N_2O 排放。在 Kong 等^[23]研究中,生物滤池持续处理 NH_3 进气浓度为 35×10^{-6} 的废气 140 天后, NH_3 进气浓度降低为 18×10^{-6} ;在此后的试验期间, NH_3 的总体去除率未发生显著变化,但出气 N_2O 浓度却有比较明显的降低。Ying 等^[35]在处理 NH_3 和 H_2S 混合气的滴滤池中发现, N_2O 排放并未受 NH_3 进气载荷的影响,且总体排放均较低。该文作者推测,在实际处理畜禽 NH_3 废气过程中,滴滤池进气 VOCs 会影响生物膜内碳氮比(C/N)以及反硝化细菌有效碳源,因此,滴滤池进气 VOCs 浓度以及 VOCs 种类可能都会影响 N_2O 排放强度。Melse 等^[32]通过分析试验数据,也推测 NH_3 进气载荷以及进气 VOCs 浓度水平可能同时影响生物滴滤池中 N_2O 排放。但上述作者均未就此给出进一步的试验性论证。 N_2O 排放系数与 NH_3 进气浓度和 NH_3 去除率之间,没有显著的相关关系(图 5(b)和(d)),表明 N_2O 排放系数可能受其他因素影响,比如滤池运行过程中的环境温度等。限于文献样本较少,且不同文献中生物滤池/滴滤池的运行工况参数有所差异,该部分结论还需要更多试验进行论证。

总体而言,影响土壤/污水处理领域 N_2O 排放的环境因子对生物滤池/滴滤池中 N_2O 排放都存在一定影响。但生物滤池/滴滤池系统又有其特殊性和复杂性。首先,不同于土壤环境,生物滤池/滴滤



区间类数值计算平均值后代入;由于文献[34]和[36]中出气 N_2O 产生(%)数值过大,未将其列入图中。

Data in Table 1 are synthesized and average values are used where appropriate. Data from references [34] and [36] are not used due to the large variations in reported values regarding outlet N_2O increase (%).

图5 生物滤池/滴滤池 NH_3 进气浓度与出气 N_2O 增加(a)和 N_2O 排放系数(b)的关系及 NH_3 去除率与出气 N_2O 增加(c)和 N_2O 排放系数(d)的关系

Fig. 5 NH_3 inlet concentrations of biofilter/biotrickling filters plotted against outlet N_2O increase (a) and N_2O emission factor (b); NH_3 removal efficiency of biofilter/biotrickling filters plotted against outlet N_2O increase (c) and N_2O emission factor (d)

池中气体组分、水相(喷淋液;滴滤池)一直处于流动状态;而不同于污水处理,影响填料生物膜内微生物活性的底物 NH_3 需要透过填料表面水膜和生物膜完成两相间传质^[12]。其次,随着生物滴滤池运行,循环营养成分或滤池填料理化性质也无时无刻不发生着变化;而畜禽养殖废气的成分也不是固定不变的^[12]。另外,处理畜禽养殖废气的生物滴滤池进气中 O_2 浓度都比较高,因此生物膜内微环境以及了解 N_2O 微生物排放途径显得尤为重要。本文作者认为填料类型、填料颗粒粒径分布和气体停留时间等因素也会影响生物滤池/滴滤池中 N_2O 排放,目前,还缺乏这方面的研究。例如,当以木片和堆肥作为生物滤池填料时,其二者的比例会影响到滤池内部的孔隙率、碳源的生物有效性、C/N 和水分分布等^[2]。这些因素都会直接或间接影响微生物的硝化和反硝化过程(图2)^[42]。

4 生物滤池/滴滤池运行与减排措施

生物滤池/滴滤池的主要功能是削减畜禽养殖废气中的 NH_3 、 H_2S 、VOCs 和臭气浓度,因此, N_2O 减排措施需在满足废气净化的基础上进行。对生物滤池而言,填料湿度对废气的去除效果和 N_2O 产生都有影响。Yang 等^[27]发现当填料湿度从 35%增加到 55%时, NH_3 去除率从 40%提高到了 70%,在此期间 N_2O 的生成一直保持在很低的水平;而当填料湿度从 55%进一步增加到 63%时, NH_3 的去除率变化不大,但是 N_2O 的生成增加了 7.2~8.8 倍。Kong 等^[23]研究发现在 45%和 55%的填料湿度下, NH_3 去除率都高于 55%,但两者差别不显著($P > 0.05$);但 55%湿度下, N_2O 的生成要显著高于($P < 0.05$)45%湿度。因此,对于特定的生物滤池

选择最优的填料湿度,既能保证 NH_3 有效去除,也能很好地抑制 N_2O 生成。实际操作中,不同类型填料的最优填料湿度需要反复试验确定,同时做到对填料湿度、 NH_3 去除率和 N_2O 产生的同步监测。此外,在生物滤池运行期间,应当避免由于暴雨等因素导致填料湿度过高,而引起 N_2O 的大量排放。

由于硝化过程的酸化作用,生物滤池中填料在运行较长时间后,可能出现 pH 下降的情况。Yang 等^[28]研究发现较低的 pH 可能会增加 N_2O 排放。因此,定期向生物滤池中添加碱液(如 $Ca(OH)_2$ 等)以维持中性 pH,也是较为可行的 N_2O 减排措施。在生物滴滤池中,循环营养液的 pH 易于调节和保持,一般不会出现 pH 长期处于较低水平的情况。

Melse 等^[32]在常规生物滴滤池后添加厌氧反硝化池导致 N_2O 大量产生(表 1),并推测 N_2O 的高排放可能与系统中的 C/N 太低有关(畜禽养殖废气中 NH_3 浓度高于 VOCs 浓度)。因为过低的 C/N 不利于完全反硝化过程,即无法满足 N_2O 到 N_2 转化所需要的碳源^[52](图 2)。因而,参考污水处理反硝化反应池,额外投加外部碳源(如甲醇等)或可降低 N_2O 排放^[53]。

N_2O 是一种微溶于水的惰性气体,物理/化学方法,比如高温热分解、选择性催化还原可以将其转化为 N_2 ,但技术和设备成本过高,明显不适用于畜禽养殖业。目前已知的 N_2O 转化的生物机理,只有微生物的反硝化过程(图 2)^[42],因此,理论上可以在高排放的生物滤池/滴滤池末端添加反硝化反应器,利用 N_2O 还原菌去除 N_2O 。Frutos 等^[54]以生活污水为碳源,设计了一套针对 N_2O 去除的生物反应器,其去除率可达 36%。虽然该试验中 N_2O 初始浓度(100×10^{-6} 和气体停留时间(3 min)与畜禽养殖废气和生物滤池/滴滤池有所差异,但思路或可借鉴。

5 结 论

生物滤池/滴滤池净化畜禽养殖含 NH_3 废气的过程会释放温室气体 N_2O 。参与其产生的微生物及产生途径可参照施肥土壤和脱氮污水等环境,但由于生物滤池/滴滤池系统的特殊性, N_2O 排放的微生物机理尚不明确。总体而言, NH_3 进气负荷、 NH_3 去除率、环境温度、填料性质、填料床环境

(pH、湿度等)以及气体停留时间等因素均可能对生物滤池/滴滤池中 N_2O 排放强度产生影响。生物滴滤池加装反硝化反应池可实现 NH_3 总氮去除,但该系统会显著增加 N_2O 排放,而额外添加有机碳源或可降低其排放。在不影响 NH_3 、 H_2S 、VOCs 和臭气去除率前提下,针对不同运行参数,本研究建议对生物滤池/滴滤池的 N_2O 生成情况也应当进行全面考察。

参考文献 References

- [1] 王亘,孟洁,商细彬,杨伟华,翟友存. 国外恶臭污染管理办法对我国管理体系构建的启示[J]. 环境科学研究, 2018, 31(8): 1337-1345
Wang G, Meng J, Shang X B, Yang W H, Zhai Y C. The enlightenment of foreign odor management approaches for its establishment in China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(8): 1337-1345 (in Chinese)
- [2] Wang Y C, Han M F, Jia T P, Hu X R, Zhu H Q, Tong Z, Lin Y T, Wang C, Liu D Z, Peng Y Z, Wang G, Meng J, Zhai Z X, Zhang Y, Deng J G, Hsi H C. Emissions, measurement, and control of odor in livestock farms: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 776: 145735
- [3] Melse R W, Hol J M G. Biofiltration of exhaust air from animal houses: Evaluation of removal efficiencies and practical experiences with biobeds at three field sites [J]. *Biosystems Engineering*, 2017, 159: 59-69
- [4] 杨丽萍,王磊. 畜牧场恶臭的产生与防治对策[J]. 畜牧兽医杂志, 2016, 35(6): 101-103
Yang L P, Wang L. The countermeasures of livestock farm stench sources and control [J]. *Journal of Animal Science and Veterinary Medicine*, 2016, 35(6): 101-103. (in Chinese)
- [5] 王亘,翟增秀,耿静,韩萌,鲁富蕾. 40 种典型恶臭物质嗅闻值测定[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(6): 348-351
Wang G, Zhai Z X, Geng J, Han M, Lu F L. Testing and determination of the olfactory thresholds of the 40 kinds of typical malodorous substances [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2015, 15(6): 348-351 (in Chinese)
- [6] Conti C, Guarino M, Bacenetti J. Measurements techniques and models to assess odor annoyance: A review [J]. *Environment International*, 2020, 134: 105261
- [7] Wing S, Wolf S. Intensive livestock operations, health, and quality of life among eastern North Carolina residents [J].

- Environmental Health Perspectives*, 2000, 108(3): 233-238
- [8] Feilberg A, Hansen M J, Liu D Z, Nyord T. Contribution of livestock H₂S to total sulfur emissions in a region with intensive animal production [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 1069
- [9] 王悦, 赵同科, 邹国元, 杨金凤, 田壮, 李新荣. 畜禽养殖舍氨气排放特性及减排技术研究进展[J]. 动物营养学报, 2017, 29(12): 4249-4259
- Wang Y, Zhao T K, Zou G Y, Yang J F, Tian Z, Li X R. Research statues of ammonia emission characteristics and mitigation technologies from livestock houses [J]. *Chinese Journal of Animal Nutrition*, 2017, 29(12): 4249-4259 (in Chinese)
- [10] Paulot F, Jacob D J, Pinder R W, Bash J O, Travis K, Henze D K. Ammonia emissions in the United States, European Union, and China derived by high-resolution inversion of ammonium wet deposition data: Interpretation with a new agricultural emissions inventory (MASAGE _ NH₃) [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2014, 119(7): 4343-4364
- [11] Kim E, Kim B U, Kim H C, Kim S. Sensitivity of fine particulate matter concentrations in South Korea to regional ammonia emissions in Northeast Asia [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 273: 116428
- [12] Huang X, Song Y, Li M M, Li J F, Huo Q, Cai X H, Zhu T, Hu M, Zhang H S. A high-resolution ammonia emission inventory in China [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2012, 26(1): GB1030
- [13] Wysocka I, Gębicki J, Namieśnik J. Technologies for deodorization of malodorous gases [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(10): 9409-9434
- [14] Barbusinski K, Kalembe K, Kasperczyk D, Urbaniec K, Kozik V. Biological methods for odor treatment: A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 152: 223-241
- [15] Liu D Z, Feilberg A, Adamsen A P S, Jonassen K E N. The effect of slurry treatment including ozonation on odorant reduction measured by *in situ* PTR-MS [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(23): 3786-3793
- [16] van der Heyden C, Demeyer P, Volecke E I P. Mitigating emissions from pig and poultry housing facilities through air scrubbers and biofilters: State-of-the-art and perspectives [J]. *Biosystems Engineering*, 2015, 134: 74-93
- [17] Liu D Z, Løkke M M, Leegaard Riis A, Mortensen K, Feilberg A. Evaluation of clay aggregate biotrickling filters for treatment of gaseous emissions from intensive pig production [J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 136: 1-8
- [18] Nicolai R E, Clanton C J, Janni K A, Malzer G L. Ammonia removal during biofiltration as affected by inlet air temperature and media moisture content [J]. *Transactions of the ASABE*, 2006, 49(4): 1125-1138
- [19] Yasuda T, Waki M, Fukumoto Y, Hanajima D, Kuroda K, Suzuki K. Characterization of the denitrifying bacterial community in a full-scale rockwool biofilter for compost waste-gas treatment [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2017, 101(17): 6779-6792
- [20] Ho K L, Chung Y C, Tseng C P. Continuous deodorization and bacterial community analysis of a biofilter treating nitrogen-containing gases from swine waste storage pits [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(8): 2757-2765
- [21] Akdeniz N, Janni K A. Full-scale biofilter reduction efficiencies assessed using portable 24-hour sampling units [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2012, 62(2): 170-182
- [22] Dumont É, Lagadec S, Landrain P, Landrain B, Andrès Y. N₂O generation resulting from piggery air biofiltration [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 248: 337-341
- [23] Kong X W, Ying S H, Yang L C, Cai Z, Zhu S M, Liu D Z. Microbial and isotopomer analysis of N₂O generation pathways in ammonia removal biofilters [J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 126357
- [24] Liu T S, Dong H M, Zhu Z P, Shang B, Yin F B, Zhang W Q, Zhou T L. Effects of biofilter media depth and moisture content on removal of gases from a swine barn [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2017, 67(12): 1288-1297
- [25] Maia G D N, Day V G B, Gates R S, Taraba J L, Coyne M S. Moisture effects on greenhouse gases generation in nitrifying gas-phase compost biofilters [J]. *Water Research*, 2012, 46(9): 3023-3031
- [26] Maia G D N, Day V G B, Gates R S, Taraba J L. Ammonia biofiltration and nitrous oxide generation during the start-up of gas-phase compost biofilters [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 46: 659-664
- [27] Yang L C, Kent A D, Wang X L, Funk T L, Gates R S, Zhang Y H. Moisture effects on gas-phase biofilter ammonia removal efficiency, nitrous oxide generation, and microbial

- communities[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 271: 292-301
- [28] Yang L C, Wang X L, Funk T L. Strong influence of medium pH condition on gas-phase biofilter ammonia removal, nitrous oxide generation and microbial communities[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 152: 74-79
- [29] Yasuda T, Kuroda K, Fukumoto Y, Hanajima D, Suzuki K. Evaluation of full-scale biofilter with rockwool mixture treating ammonia gas from livestock manure composting [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(4): 1568-1572
- [30] Blázquez E, Bezerra T, Lafuente J, Gabriel D. Performance, limitations and microbial diversity of a biotrickling filter for the treatment of high loads of ammonia[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 311: 91-99
- [31] Melse R W, Ploegaert J P M, Ogink N W M. Biotrickling filter for the treatment of exhaust air from a pig rearing building; Ammonia removal performance and its fluctuations [J]. *Biosystems Engineering*, 2012, 113(3): 242-252
- [32] Melse R W, Mosquera J. Nitrous oxide (N₂O) emissions from biotrickling filters used for ammonia removal at livestock facilities[J]. *Water Science and Technology: a Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2014, 69(5): 994-1003
- [33] Liu F, Fiencke C, Guo J B, Rieth R, Dong R J, Pfeiffer E M. Performance evaluation and optimization of field-scale bioscrubbers for intensive pig house exhaust air treatment in Northern Germany [J]. *Science of the Total Environment*, 2017a, 579: 694-701
- [34] Liu F, Fiencke C, Guo J B, Rieth R, Cuhls C, Dong R J, Pfeiffer E M. Bioscrubber treatment of exhaust air from intensive pig production; Case study in Northern Germany at mild climate condition [J]. *Engineering in Life Sciences*, 2017b, 17(4): 458-466
- [35] Ying S H, Kong X W, Cai Z, Man Z, Xin Y C, Liu D Z. Interactions and microbial variations in a biotrickling filter treating low concentrations of hydrogen sulfide and ammonia [J]. *Chemosphere*, 2020, 255: 126931
- [36] van der Heyden C, Brusselman E, Volcke E I P, Demeyer P. Continuous measurements of ammonia, nitrous oxide and methane from air scrubbers at pig housing facilities [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 181: 163-171
- [37] van der Heyden C, de Mulder T, Volcke E I P, Demeyer P, Heyndrickx M, Rasschaert G. Long-term microbial community dynamics at two full-scale biotrickling filters treating pig house exhaust air[J]. *Microbial Biotechnology*, 2019, 12(4): 775-786
- [38] Braker G, Conrad R. Diversity, structure, and size of N₂O-producing microbial communities in soils: What matters for their functioning? [J]. *Advances in Applied Microbiology*, 2011, 75: 33-70
- [39] IPCC. Climate change 2014: synthesis report [EB/OL]. (2021.5.10). <https://archive.ipcc.ch/report/ar5/syr/>
- [40] Ravishankara A R, Daniel J S, Portmann R W. Nitrous oxide (N₂O): The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century[J]. *Science*, 2009, 326(5949): 123-125
- [41] IPCC. 2006 IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories[EB/OL]. (2021.5.10). http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006_gl/vol1.html
- [42] Dumont é. Impact of the treatment of NH₃ emissions from pig farms on greenhouse gas emissions. Quantitative assessment from the literature data[J]. *New Biotechnology*, 2018, 46: 31-37
- [43] Wunderlin P, Lehmann M F, Siegrist H, Tuzson B, Joss A, Emmenegger L, Mohn J. Isotope signatures of N₂O in a mixed microbial population system: Constraints on N₂O producing pathways in wastewater treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(3): 1339-1348
- [44] Kong X W, Duan Y F, Schramm A, Eriksen J, Holmstrup M, Larsen T, Bol R, Petersen S O. Mitigating N₂O emissions from clover residues by 3, 4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP) without adverse effects on the earthworm *Lumbricus terrestris*[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2017, 104: 95-107
- [45] Nguyen Q V, Wu D, Kong X W, Bol R, Petersen S O, Jensen L S, Liu S R, Brüggemann N, Glud R N, Larsen M, Bruun S. Effects of cattle slurry and nitrification inhibitor application on spatial soil O₂ dynamics and N₂O production pathways[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2017, 114: 200-209
- [46] Butterbach-Bahl K, Baggs E M, Dannenmann M, Kiese R, Zechmeister-Boltenstern S. Nitrous oxide emissions from soils: How well do we understand the processes and their controls? [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London series B, Biological Sciences*, 2013, 368(1621): 20130122
- [47] Juhler S, Revsbech N P, Schramm A, Herrmann M, Ottosen L D M, Nielsen L P. Distribution and rate of microbial

- processes in an ammonia-loaded air filter biofilm[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2009, 75(11): 3705-3713
- [48] Ferdowski M, Avalos Ramirez A, Jones J P, Heitz M. Elimination of mass transfer and kinetic limited organic pollutants in biofilters: A review [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 119: 336-348
- [49] Duan Y F, Kong X W, Schramm A, Labouriau R, Eriksen J, Petersen S O. Microbial N transformations and N₂O emission after simulated grassland cultivation: Effects of the nitrification inhibitor 3, 4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP) [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2017, 83(1): e02019-e02016
- [50] Wrage-Mönnig N, Horn M A, Well R, Müller C, Velthof G, Oenema O. The role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide revisited[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2018, 123: A3-A16
- [51] Yu L F, Harris E, Lewicka-Szczebak D, Barthel M, Blomberg M R A, Harris S J, Johnson M S, Lehmann M F, Liisberg J, Müller C, Ostrom N E, Six J, Toyoda S, Yoshida N, Mohn J. What can we learn from N₂O isotope data? - Analytics, processes and modelling[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2020, 34(20): e8858
- [52] Kampschreur M J, Temmink H, Kleerebezem R, Jetten M S M, van Loosdrecht M C M. Nitrous oxide emission during wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2009, 43: 4093-4103
- [53] Raboni M, Torretta V. A modified biotrickling filter for nitrification-denitrification in the treatment of an ammonia-contaminated air stream [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(23): 24256-24264
- [54] Frutos O D, Quijano G, Pérez R, Muñoz R. Simultaneous biological nitrous oxide abatement and wastewater treatment in a denitrifying off-gas bioscrubber[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 288: 28-37

责任编辑: 杨爱东