



段娜, 刘倩如, 郑鑫, 薛文涛, 刘宏斌, 娄雨, 林聪. 沼液酸化贮存技术研究进展[J]. 中国农业大学学报, 2023, 28(11): 208-218.

DUAN Na, LIU Qianru, ZHENG Xin, XUE Wentao, LIU Hongbin, LOU Yu, LIN Cong. Advances on digestate acidizing storage technology[J]. *Journal of China Agricultural University*, 2023, 28(11): 208-218.

DOI: 10.11841/j.issn.1007-4333.2023.11.18

沼液酸化贮存技术研究进展

段娜^{1,2} 刘倩如^{1,2} 郑鑫^{1,2} 薛文涛³ 刘宏斌⁴ 娄雨^{1,2} 林聪^{1,2}

(1. 中国农业大学 水利与土木工程学院, 北京 100083;

2. 农业农村部设施农业工程重点实验室, 北京 100083;

3. 北京市农林科学院 植物营养与资源环境研究所, 北京 100097;

4. 中国农业科学院 农业资源与农业区划研究所, 北京 100081)

摘要 酸化贮存技术在降低沼液养分损失与气体减排方面具有优势, 系统梳理沼液酸化贮存技术研究进展可为规范沼液贮存方式, 协同降低养分损失与气体排放技术实施提供数据支撑。采用文献数据整理的方式, 对酸化技术影响因素, 酸化对沼液特性的影响效果与作用机理, 酸化对多种气体减排效果的影响进行总结和分析。结果表明: 1) 酸化剂、酸化目标 pH、贮存时间、方式、温度均会影响酸化贮存作用效果; 2) 酸化会通过降低沼液 pH, 改变缓冲物质之间的平衡, 促进无机矿物质的溶解与有机物的降解, 降低微生物活性与氨气(NH₃)排放量等方式影响沼液性质和降低养分损失; 3) 沼液酸化剂的科学选择、酸化技术参数的规范设定、酸化贮存过程的元素各化学形态转化机理以及酸化沼液产品的还田效果等有待深入研究。

关键词 粪污沼液; 酸化贮存; 气体减排; 养分固持

中图分类号 S216.4; X713

文章编号 1007-4333(2023)11-0208-11

文献标志码 A

Advances on digestate acidizing storage technology

DUAN Na^{1,2}, LIU Qianru^{1,2}, ZHENG Xin^{1,2}, XUE Wentao³, LIU Hongbin⁴, LOU Yu^{1,2}, LIN Cong^{1,2}

(1. College of Water Resources and Civil Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2. Key Laboratory of Agricultural Engineering in Structure and Environment of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100083, China;

3. Institute of Plant Nutrition, Resources and Environment, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China;

4. Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract Acidizing storage has advantages in reducing nutrient loss and gas emissions. Systematic review on the acidizing storage of digestate can provide data support for standardizing storage methods of digestate and cooperating with the implementation of reducing nutrient loss and gas emission technology. Through literature data organization, the influencing factors of acidification, the effect and mechanism of acidification on the characteristics of digestate, and the emission reduction effects of acidification on various gases were summarized and analyzed in this study. The results showed that: 1) Acidifier type, acidizing target pH, storage time, acidizing method, and temperature may all affect the effect of acidizing storage. 2) Acidification affects digestate properties and reduce nutrient loss by reducing pH, changing the balance among buffer substances, promoting the dissolution of inorganic minerals and degradation of organic matter, reducing microbial activity and ammonia (NH₃) emissions, etc. 3) The scientific selection of acidifier, the specification setting of acidizing technical parameters, the mechanism of transformation of chemical forms of elements in acidizing storage process and the returning to field effect of acidized digestate products need further study.

Keywords digestate; acidizing storage; gas emission reduction; nutrient retention

随着养殖业集约化发展,畜禽粪污产生量日益增大。2017 年畜禽养殖业产生的水污染物中,化学需氧量 1 000.53 万 t,氨氮 11.09 万 t,总氮 59.63 万 t,总磷 11.97 万 t^[1]。2019 年全国畜禽粪污产生量为 30.5 亿 t,全国畜禽粪污综合利用率为 76%^[2]。因此,推进畜禽粪污资源化利用已成为协同推进农业农村高质量发展和生态环境高水平保护的重要途径。

目前,厌氧发酵生产沼气以其兼顾粪污处理与清洁能源生产的优势得到广泛应用。截至 2017 年底,全国沼气工程近 11 万处,年产气量 2.37 亿 m³^[3]。沼液是沼气工程厌氧发酵的液体副产物,具有产量大、营养物质丰富等优点,兼具极高的经济与环境价值。然而,沼液产生的连续性与农田消纳的时空性存在供需不均衡问题,需要对沼液进行贮存。沼液贮存期间会排放氨气(NH₃)、甲烷(CH₄)等气体,造成以氮素为主的养分损失,增加了沼液矿物肥当量的可变性与不确定性^[4-5]。NH₃ 挥发还会导致自然环境富营养化、人畜呼吸道疾病增加等问题。沼液贮存与后端处理不仅是沼气工程可持续发展的关键环节,而且关系到环境保护与肥料资源利用^[6-7]。

目前国内外沼液贮存过程中气体减排方法主要有化学沉淀回收^[8]、膜分离^[9]、覆盖减排^[10]、酸化、材料吸附^[11]等。酸化通过调节沼液 pH,影响某些营养物质的溶解度^[12]、碳氮元素矿化相关的化学反

应和微生物活性^[13-14],最终影响沼液特性与气体排放。相比于其他沼液贮存气体减排方法,酸化具有操作简便、对降低养分损失及气体减排作用效果明显、杀菌等优点。丹麦在畜禽养殖过程中推行以酸化原理为依据的 NH₃ 源头减排技术,Kai 等^[5]验证了此方法对粪污贮存阶段也具有显著的 NH₃ 减排效果。酸化方法在丹麦被评为最佳实用技术,并在北欧国家的一些农场中实现了大规模应用。

本研究拟从酸化技术影响因素,对沼液特性的作用效果与机制,对气体排放的影响 3 个方面进行概述,分析沼液酸化贮存技术的优点与局限性,以期为促进沼液规范化贮存和高效资源化利用提供参考。

1 酸化技术影响因素

1.1 酸化剂

酸化剂对沼液的作用效果主要取决于其对沼液碱性的中和能力,即对缓冲物质动态平衡的影响。降低沼液 pH 可以改变沼液中缓冲物质(表 1)之间的平衡,促进无机矿物质的溶解和有机物的降解。因此,酸化剂添加量取决于沼液中缓冲物质的种类及相对含量^[15],沼液缓冲能力越强,所需酸化剂用量越多。另外,酸化剂添加量还与沼液来源、稀释程度、水力停留期、贮存温度等有关。沼液种类或来源不同,适宜的酸化剂也不同。目前研究中常见酸化剂包括酸、碱基沉淀盐、活性炭源 3 种。

表 1 沼液缓冲物质平衡关系式

Table 1 Balance equation among buffer substance in digestate

缓冲物质对 Buffering agent	平衡关系式 Chemical equilibrium	缓冲物质对 Buffering agent	平衡关系式 Chemical equilibrium
NH ₄ ⁺ /NH ₃	NH ₃ + H ⁺ ⇌ NH ₄ ⁺	RCOOH/RCOO ⁻	RCOOH ⇌ H ⁺ + RCOO ⁻
H ₂ CO ₃ /HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	H ₂ CO ₃ ⇌ H ⁺ + HCO ₃ ⁻ HCO ₃ ⁻ ⇌ H ⁺ + CO ₃ ²⁻	H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻ / HPO ₄ ²⁻ /PO ₄ ³⁻	H ₃ PO ₄ ⇌ H ⁺ + H ₂ PO ₄ ⁻ H ₂ PO ₄ ⁻ ⇌ H ⁺ + HPO ₄ ²⁻ HPO ₄ ²⁻ ⇌ H ⁺ + PO ₄ ³⁻
H ₂ SO ₄ /HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻	H ₂ SO ₄ ⇌ H ⁺ + HSO ₄ ⁻ HSO ₄ ⁻ ⇌ H ⁺ + SO ₄ ²⁻	H ₂ S/HS ⁻ /S ²⁻	H ₂ S ⇌ H ⁺ + HS ⁻ HS ⁻ ⇌ H ⁺ + S ²⁻

酸是最常用的沼液酸化剂。目前研究已证明了加酸对粪水还田前处理的作用效果,其中无机酸有硫酸^[15-17](H₂SO₄)、磷酸^[18](H₃PO₄)、盐酸(HCl)、硝酸(HNO₃)等,有机酸有柠檬酸、乙酸、丙酸^[19-20]、乳酸^[21]、延胡索酸^[15]等。浓硫酸因其经济性好,已

在丹麦实现了商业化应用^[13]。但用其进行直接处理时,会迅速升温,释放大量二氧化碳(CO₂),形成泡沫,增加处理风险,对贮罐体积及应用系统要求较高。酸化过程中还会产生有害气体硫化氢(H₂S),而含有大量硫酸根离子(SO₄²⁻)的粪污沼液还田后

会增加土壤盐碱化风险^[18]。有机酸也可调节 pH 改变沼液理化性质,实现养分固持与气体减排,但在同等条件下,用量大于无机酸,且作用效果不如无机酸^[15,22],因此应用相对较少。

常用的碱基沉淀盐有钙、镁的氯化盐和硝酸盐以及以明矾为主的铝盐等。已有研究表明碱基沉淀盐在粪水处理方面可起到与酸类似的效果^[23]。但碱基沉淀盐不直接参与缓冲物质之间的可逆反应,故无法维持稳定的低 pH 条件。以明矾(KAl(SO₄)₂·12H₂O)为例,其在水中电离出铝离子(Al³⁺),Al³⁺水解产生氢离子(H⁺)(式(1)和(2)),pH 只能降低到 Al³⁺溶解与氢氧化铝(Al(OH)₃)沉淀平衡的程度。因此,为维持弱酸性状态,贮存期间需多次添加酸化剂。与酸相比,碱基沉淀盐成本低且无害,具有一定的发展前景。明矾电离及水解反应方程式为:



活性碳源是添加蔗糖、淀粉、葡萄糖等易水解碳源,刺激粪污沼液内的厌氧微生物产生有机酸^[21],从而间接降低 pH。Prado 等^[24]在牛粪中添加糖、乳清和米糠,分别降低了 45%、68% 和 25% 的 NH₃ 排放量。但添加活性碳源的方法受粪污沼液自身性质影响较大,且用量较大,经济性较差。

1.2 酸化目标 pH

酸化目标 pH,即酸化贮存的初始 pH,会影响储存过程中的沼液的理化性质及气体排放量。基于现有文献资料,本研究以最常见的牛粪和猪粪为对象,整理得到了粪污沼液酸化的目标 pH(图 1)。牛粪的酸化目标 pH 为 3.5~6.0^[15,22-23,25-28],猪粪酸化目标 pH 为 3.5~7.0^[5,13-16,20,23,29-33]。丹麦商业化工程的酸化调控目标 pH 为 5.5^[34],并在立法中禁止在草地土壤表面施用 pH>6.4 的液肥,目的是减少农田施用有机肥期间和施用后的氨氮损失。pH 为 7~10 时,NH₃ 排放量较大,铵态氮损失较多;而 pH 调节为 4.5 左右可实现接近 100% 的 NH₃ 减排^[35]。具体酸化目标 pH 需要综合后续利用、沼液特性、酸化剂种类等确定。

1.3 贮存时间

贮存时间直接关系到实际工程中酸化贮存设施的容积,现有酸化贮存研究中,贮存时间设定较为宽

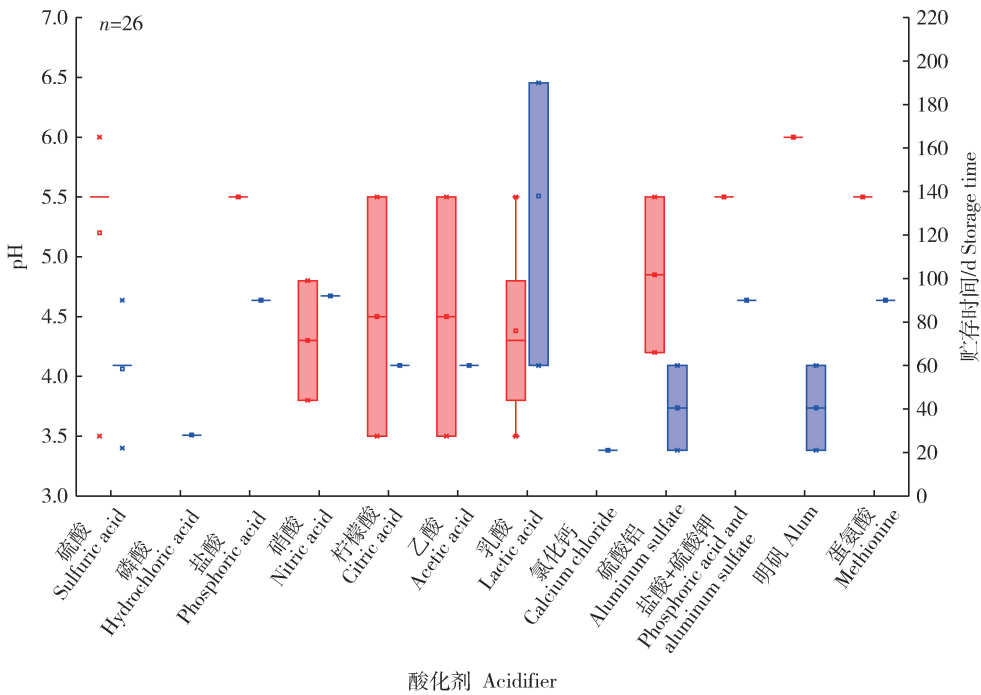
泛(21~330 d),主要为 60~90 d(图 1)。不同粪污沼液所需的酸化贮存时间不同,但贮存时间过短会导致缓冲物质间未达到动态平衡,无法完全实现气体减排和养分固存。Regueiro 等^[15]研究表明,在猪粪与牛粪酸化至 pH 为 5.5 的贮存前期,pH 上升较快,在 2~3 周后会降低并发生新的酸化。Eriksen 等^[13]发现猪粪酸化后的 pH 在较长的贮存期内会逐步上升。因此,应适当延长酸化贮存时间,一般来说要选择储存 3 个月以上的沼液进行应用;德国规定沼液必须经过 6 个月的储存且在秋季之前才能用于农田。

1.4 贮存方式

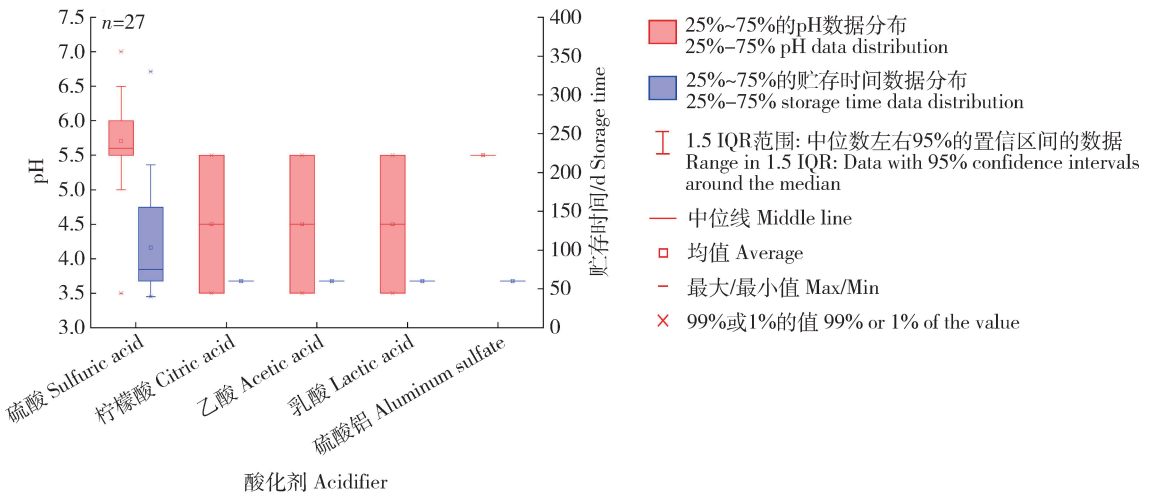
贮存方式包括好氧和厌氧贮存。其中,好氧贮存包括自然开放式(即敞口贮存)与人工曝气式。酸化贮存期间曝气可提供好氧环境,分解引起恶臭的挥发性脂肪酸(VFA)来改善沼液气味。沼液中 VFA 降低会导致 pH 升高,改变缓冲物质间的平衡,理论上会使 NH₃ 等气体排放增加,然而实际试验无法证明 VFA 会影响气体排放量。另外,酸化过程都包含外界搅动。添加酸化剂时,搅动可使沼液中物质与酸化剂充分接触,反应完全,pH 均衡且稳定;但搅动会增加酸化时混合气体的排放量。Dai 等^[30]研究表明粪水曝气 30 min 对处理后静置贮存期间 NH₃、CO₂ 和 H₂S 平均排放量无影响;但酸化期间扰动时,NH₃ 排放量会立即下降、随后上升,CO₂ 排放量急剧增加。此现象与各种气体的挥发性及其气泡形成、释放的动力学有关^[36-37]。但在加酸、搅动、曝气的过程中,无论是提供氧气还是氮气,都会增加气体的排放量,由此推测气体排放增加是由于曝气时气泡形成与释放引起的液体湍流的物理过程,而非生物氧化过程。Sørensen 等^[14]研究也表明曝气对酸化粪水总氮、铵态氮和总硫等组分及氮循环的影响不大。厌氧贮存即密闭贮存,是目前研究和实际应用中常用的酸化贮存方法,后续讨论以厌氧酸化贮存为主,厌氧贮存过程中进行酸化处理可更大程度地减少气体排放。

1.5 贮存温度

贮存温度会影响沼液理化性质及气体排放量。现有研究通常模拟自然温度设定为恒温 10~25 °C,非恒温环境下的试验通常与室外环境温度变化一致。Eriksen 等^[13]研究发现,贮存期间温度越高,贮存结束后的干物质含量越少;低温会减缓沼液内部反应,延长反应时间。同时,贮存温度会影响沼液贮



(a) 牛粪^[15, 22-23, 25-26] Cattle slurry^[15, 22-23, 25-26]



(b) 猪粪^[5,13-16,20,23,29-33] Pig slurry^[5,13-16,20,23,29-33]

n 为样本数。 n is the number of samples.

图 1 牛粪和猪粪酸化贮存使用的酸化剂及目标 pH 和贮存时间

Fig. 1 Acidifier, target pH value and storage time for cattle slurry and pig slurry

存过程中 CH_4 、 NH_3 等气体排放量,其中 CH_4 排放量与温度呈一般的正相关, NH_3 排放量与温度呈较强的正相关^[32]。

2 酸化作用效果与机制

2.1 对 pH 的影响

酸化贮存期间 pH 的变化会影响主要的有机及无机反应。酸化贮存目标 pH、贮存时间、贮存方式

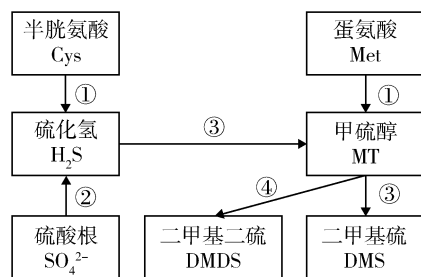
等都会影响贮存期间粪污沼液的 pH 变化。目前研究一致表明,沼液贮存期间,pH 呈渐进式升高趋势,且酸化后的沼液 pH 会显著低于未酸化粪污^[23],酸化贮存结束后呈中性或弱碱性。pH 随贮存时间升高的原因包括微生物活性升高、有机氮矿化及铵态氮生成、碳酸盐溶解产生 CO_2 等^[38]。酸化沼液贮存后 pH 可达到 GB 5084—2021《农田灌溉水质标准》^[39] 以及对液体肥 pH 的要求。

2.2 对有机成分的影响

目前,大多数研究通过检测干物质(DM)、化学需氧量(COD)或挥发性有机物(VS)含量的变化分析酸化贮存对有机物的总体影响。酸化会显著增加贮存初期DM含量、降低贮存结束后的DM含量,但不是所有酸化处理都会使贮存期间DM降低^[40]。酸化初期DM升高是因为H⁺的加入促进了固体溶解。此外,若使用的是有机酸,其本身就是有机物。DM降低是由于气体挥发导致的营养元素流失及微生物对有机质的降解^[41]。Regueiro等^[15]研究发现用硫酸或明矾将猪粪pH降低至5.5和3.5后,贮存期间DM没有显著变化,与其他处理组DM显著降低不同,原因可能是使用硫酸或明矾时,上述两过程发生程度均较低^[40]。酸化沼液初始COD浓度高于未酸化粪污^[16,18],且使用有机酸会显著升高初始COD浓度^[42]。贮存结束后COD浓度均有所下降,其中未酸化粪污的降幅显著大于酸化组^[16]。此外,随着初始pH的降低,沼液COD降幅减小^[18]。少数研究分析了沼液有机物中溶解性有机碳(DOC)和有机氮(ON)的含量变化。李路路等^[16]研究表明随着贮存期间pH升高,酸化对微生物活性的抑制作用逐渐减弱,DOC下降。张朋月等^[23]研究表明贮存期间ON含量逐渐降低,添加酸化剂会抑制ON的降解,降低氮素损失。

在厌氧酸化贮存中,微生物通过水解、产酸、产氢产酸、产甲烷和硫酸盐还原过程对粪污沼液中的有机成分进行降解^[43]。酸化对有机成分的影响包括3个方面:1)酸化会影响有机成分降解方式。低pH环境会加速碳水化合物从纤维素、半纤维素水解为葡萄糖,并由酶催化转为化学催化,促进有机质降解^[43]。Hjorth等^[43]研究发现酸化粪水中游离碳水化合物、蛋白质和氨基酸含量较高,验证了此过程。2)加酸会抑制产酸、产氢产酸和产甲烷过程^[37,43],并会抑制有机硫化物降解中的产甲烷菌活性。Ottosen等^[31]认为,游离的未解离短链脂肪酸可能在短期(<24 h)内抑制了酸化液中的产甲烷菌活性。Eriksen等^[44]提出了硫循环过程,并研究指出盐酸酸化并添加蛋氨酸的牛粪中甲硫醇(MT)积累较多、二甲基硫(DMS)积累较少、H₂S不变,而未处理组的MT与DMS在贮存结束后均被产甲烷菌转化为H₂S,由此表明酸化几乎完全抑制了在有机硫化物降解中作用的产甲烷菌^[34]。本研究依据此梳理了硫循环模型(图2)。在硫循环过程中,硫酸

盐还原菌(SRB)也会通过竞争共同底物与自身毒性来抑制产甲烷菌,SRB在厌氧、低分子量化合物作有机电子供体时,将硫酸盐还原为硫化物,但其不能降解聚合物和复杂有机物;因此,含有木质素、纤维素较多的粪污沼液不是SRB适宜的基质;但大多数SRB会在pH<6或>9时被抑制^[31]。3)酸化对不同性质粪污沼液的有机物影响不同。Sørensen等^[14]同时研究了酸化贮存对猪粪、牛粪有机物的影响,发现猪粪中VS的含量增加,但牛粪中的不变。



①半胱氨酸(Cys)生物降解为硫化氢(H₂S),蛋氨酸(Met)生物降解为甲硫醇(MT);②游离硫酸盐(SO₄²⁻)还原为硫化氢(H₂S);③硫化氢(H₂S)甲基化为甲硫醇(MT);甲硫醇(MT)甲基化为二甲基硫(DMS);④甲硫醇(MT)氧化成二甲基二硫。

①Biodegradation of amino acids cysteine to H₂S and methionine to MT; ②Sulfate reduction to H₂S from free sulfate; ③Methylation of H₂S to MT and MT to DMS; ④Oxidation of MT to DMDS.

图2 硫循环模型^[44]

Fig. 2 Sulfur cycle model^[44]

2.3 对无机成分的影响

酸化通过影响缓冲物质来影响以C、N、S、P为主的无机非金属成分。粪污沼液中的缓冲物质主要有以下共轭酸碱对: NH₄⁺/NH₃, H₂CO₃/HCO₃⁻, HCO₃⁻/CO₃²⁻, RCOOH/RCOO⁻, H₃PO₄/H₂PO₄⁻, H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻, HPO₄²⁻/PO₄³⁻, H₂SO₄/HSO₄⁻, HSO₄⁻/SO₄²⁻, H₂S/HS⁻, HS⁻/S²⁻^[45]。未经酸化的厌氧发酵沼液pH为5.5~8.5,集中于7.5~8.5,此范围内的优势离子为NH₄⁺、HCO₃⁻、RCOO⁻、RCOO⁻、SO₄²⁻、HS⁻。当pH降低至酸性时,各优势缓冲物质变为NH₃、H₂CO₃、RCOOH、H₂PO₄⁻、H₂SO₄、H₂S。沼液中缓冲物质影响其缓冲容量,进而影响酸化至目标pH所需加酸量。当使用的酸化剂是H₂SO₄、H₃PO₄、乙酸(CH₃COOH)等自身可产生缓冲成分的酸时,还会影响沼液中缓冲物质的含量。

对于沼液中的无机碳,酸化会将缓冲物质对HCO₃⁻/CO₃²⁻转化为H₂CO₃和CO₂;pH降至5~6

时,将有 72% ~ 96% 的 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 转化为 CO_2 [46]。在不使用有机酸的前提下,无法生成新的无机可溶性碳,因此,酸化沼液的无机碳浓度一般显著低于未酸化组 [12]。但一些有机酸酸化处理会使贮存结束时的无机酸浓度接近、甚至高于未酸化粪污 [15];贮存期间游离碳水化合物降解,有机酸分解致使无机可溶性碳浓度增加 [15]。

沼液中氮素以有机氮和铵态氮为主,二者占总氮质量分数的 97% 以上,此外还有少量硝态氮与亚硝态氮 [23]。酸化对初始总氮含量无显著影响 [15,23],酸化与未酸化粪污贮存期间总氮浓度均有所下降,但酸化粪污的总氮损失率比未酸化组低 6% ~ 11% [18]。酸化会使铵态氮含量先升后降,而未酸化贮存粪污铵态氮浓度不断降低 [47],酸化贮存后铵态氮浓度高于未酸化粪污 [12]。目前针对铵态氮浓度上升期的研究结果不同,薛文涛等 [18] 发现上升阶段在试验初期,Regueiro 等 [15] 发现上升阶段在 20 ~ 30 d 及 40 ~ 60 d。升高是由于 pH 迅速降低使氨挥发通量维持较低水平,并促进有机氮溶解。另外,明矾处理的粪污沼液中,铵态氮损失高于其它酸处理组,原因可能是明矾抑制微生物把有机氮转化为无机氮且其自身吸附铵态氮。酸化促使硝态氮含量先升高后降低,升高是由于酸化降低矿化微生物活性,使粪水中溶解氧过剩,硝化菌活性提高;而后由于矿化微生物和硝化菌消耗了大量溶解氧,硝化菌活性降低,以及反硝化作用加强,造成硝态氮含量降低。亚硝态氮虽然在粪污沼液中含量极少,但危害严重。贮存过程中亚硝态氮含量逐渐降低,添加硫酸对粪水中亚硝态氮无显著影响,添加明矾会使粪水中亚硝态氮含量降低约 50% [23]。酸化作用会通过影响微生物反应改变碳氮比,进而间接影响氮矿化作用,因此,可通过对无机氮含量的分析得到其对氮矿化潜力的作用,但目前研究未能得到不同碳氮比对无机氮含量的统计学影响 [12]。

对于无机硫,目前此方面的研究主要集中于硫酸酸化对硫含量的影响。硫酸酸化会显著增加粪污沼液中硫酸盐含量 [13,34]。贮存期间,无论酸化或未酸化粪污,总硫及溶解性硫化物都会持续积累。但与未酸化粪污相比,酸化处理并不会另外增加二者含量 [13]。总硫与溶解性硫化物之差为沉淀硫含量,随处理或贮存时间变化不大 [13]。此外,温度会显著影响硫化物的产生,在 20 °C 时迅速开始产生硫化物,但在 10 °C 时至少需要 92 d,在 2 °C 时至少需要

225 d [13]。

磷元素主要以水溶性磷、固体矿物鸟粪石 ($\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和磷酸氢钙 ($\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$) 等形式存在于粪污沼液中 [48],其对肥料化应用尤为重要。沼液普遍溶解性磷含量偏低,氮磷比例失调,难以满足作物需求 [49],采用 H_3PO_4 作酸化剂可直接提高沼液中磷含量。这种方法能在氮素固持的基础上使氮磷质量比符合作物需肥规律,提高沼液农田施用效应,但 H_3PO_4 成本过高,不适合大规模施用。当使用 H_3PO_4 以外的酸 (如 H_2SO_4 等) 作酸化剂时,磷酸盐矿物质沉淀迅速溶解,沼液初始的可溶性磷浓度增加。Regueiro 等 [15] 研究表明,贮存期间微生物不消耗磷,TP 浓度基本不变,而酸化处理后的可溶性磷浓度在贮存期间有不同程度的降低。使用明矾做酸化剂时,低浓度明矾还原可溶性磷,会降低可溶性磷浓度;明矾浓度大于 2.5% 时,才能显著增加可溶性磷浓度 [15]。因此,用适量的明矾酸化可避免粪污沼液施用土地时的磷径流,但要关注对土壤中溶解铝含量的影响。用氧化镁或熟石灰碱化可以促进磷形成结晶沉淀,从而提取含磷的固体肥料 [42]。

粪污沼液中无机金属元素主要有铁、铝、锌、铜、镁、钙等。酸化可促进无机矿物溶解,从而增加金属离子含量 [50]。目前研究多集中于沼液酸化对镁、钙溶解量的影响。酸化可增加镁、钙溶解量 [10],且镁与钙离子都能与溶解的有机物形成复合物,因此钙、镁离子的溶解量占有金属离子总浓度的 10% ~ 20%。铁、铝、锌、铜等金属离子在沼液中含量较少,酸化同样会增加其溶解量 [40]。明矾做酸化剂对可溶性铝影响最大,因此要适当施用。

2.4 对沼液中微生物群落及致病微生物的影响

酸化会影响微生物群落结构与活性,进而影响其对有机成分的降解效果。目前酸化对微生物作用方面的研究较少。Ottosen 等 [31] 研究表明酸化会大幅降低微生物活性,其中厌氧反应的生物活性降低了 98% 以上。同时,Shin 等 [29] 也从微生物群落方面分析了酸化的影响,发现甲烷八叠球菌属 (*Methanosarcina*) 是粪污贮存中的优势菌群,降低 pH 至 6.0 和 5.0 时,其相对丰度从 67.0% 分别降至 45.7% 和 34.4%。

目前关于酸化对病原体微生物的研究结果不一致,Zhang 等 [51] 研究表明酸化对病原菌种类的影响较弱;Line 等 [52] 研究表明酸化对弯曲杆菌和沙门氏

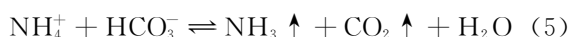
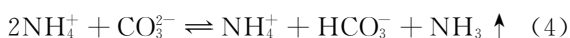
菌的种群没有显著影响。张朋月等^[23]研究分析了酸化对粪大肠菌群活性的抑制作用:一方面添加酸化剂可增加溶解氧,而粪大肠菌群以厌氧菌为主,另一方面粪大肠菌群的最适 pH 与动物肠道弱碱性 pH 相近,酸性条件不利于其生长。微生物不仅影响生物化学反应,还影响粪污沼液卫生指标与安全施用,因此未来需要增加酸化对微生物、致病菌作用方面的研究,以便更好地调控酸化贮存过程。

3 对气体排放的影响

粪污沼液贮存期间会产生 NH_3 、 N_2O 、 CH_4 、 CO_2 、 H_2S 等温室气体及有害气体,造成养分流失及环境污染。酸化可以减少 NH_3 ^[35]、 N_2O ^[16] 与 CH_4 ^[20,32] 的排放量,增加 CO_2 ^[26] 排放量,但对 H_2S ^[30,32] 作用效果不统一。

3.1 对 NH_3 排放的影响

粪污沼液酸化处理最主要的目的是减排 NH_3 , 以降低贮存期间氮素损失^[13]。粪污沼液中 NH_3 挥发过程是蛋白质氮水解生成氨基酸,再通过氨化作用产生 NH_3 ^[53], 尿素 ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) 等非蛋白氮在矿化作用下分解为碳酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) (式(3)), 接着分解为 NH_3 与 CO_2 (式(4)和(5)) 逸散到大气中。 NH_3 挥发能力主要取决于系统的缓冲能力。沼液中碱度主要来源是 HCO_3^- , 当碱度完全消耗时, NH_3 挥发也停止。酸化可显著降低沼液中 NH_3 排放量, 用酸作为酸化剂时, 抑制了尿素中的有机氮矿化为铵态氮; 酸化剂与 NH_4^+ 结合生成相对稳定的铵盐, 减少 NH_4^+ 向 NH_3 、 NO_3^- 、 NO_2^- 转化^[23]; 加入 H^+ 后将 HCO_3^- 转化为 H_2CO_3 、 CO_2 消耗碱度 (式(6))。用碱基沉淀盐 (如 CaCl_2) 作为酸化剂时, 发生阳离子交换, 产生碳酸钙 (CaCO_3) 沉淀, 去除 HCO_3^- , 消耗碱度, 并产生 H^+ , 降低 pH, 减少 NH_3 排放 (式(7))。尿素矿化分解反应、碳酸铵分解反应及 H^+ 与 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 与 HCO_3^- 等反应方程式如下:



pH、酸化剂和贮存时间等均会影响粪污沼液中 NH_3 挥发。pH < 7 时 NH_3 挥发量降低, pH 为 4.5

时几乎检测不到 NH_3 排放^[35]。现有研究已证明了工业中最常使用的 H_2SO_4 对沼液贮存期间的 NH_3 减排效果, 可减少贮存期间猪粪 75% 以上^[5,32]、牛粪约 85% 的 NH_3 损失^[54]。其次最常使用的是 HCl , 可减少牛粪 90% 以上 NH_3 损失^[25]。明矾可降低 80% 以上的 NH_3 损失^[15]。除上述 2 种常用酸化剂外, H_3PO_4 对 NH_3 的减排量可达 36% ~ 94%^[18]; 丙酸、乳酸等有机酸对 NH_3 的减排量可高达 90%, 但使用量要远高于强酸^[55]; 钙和镁盐对沼液贮存期间的 NH_3 减排效果不太理想, 仅有 15% 的 NH_3 减排量^[56-58]。 NH_3 挥发通量与沼液 pH 呈现显著正相关性^[22], 但已有研究得到的贮存过程中 NH_3 排放量随时间变化趋势不同。Dai 等^[30] 与 Wang 等^[32] 发现酸化后的粪污中, NH_3 排放量在一段时间内保持不变且较低, 后续急剧增加, 且酸化 pH 较低可使初始 NH_3 排放量低而稳定。Wang 等^[32] 与薛文涛等^[18] 发现沼液酸化贮存期间 NH_3 挥发通量呈现先升后降的变化趋势, 初始上升的主要原因是微生物分解有机物, 提高铵态氮含量, 加之随着 pH 的上升, H^+ 对 NH_3 挥发的抑制作用逐渐减弱; 后期下降的主要原因是氨挥发引起的铵态氮损失, 使 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 整体减少, 因而 NH_3 挥发通量下降。

3.2 对 N_2O 排放的影响

N_2O 由沼液中硝化、反硝化过程生成, 目前关于沼液酸化对 N_2O 排放作用的研究较少。在沼液酸化贮存过程中, 硝酸酸化会导致较高的 N_2O 排放量, 原因来自于硝酸中的 NO_3^- ^[59]。乳酸酸化可减少大部分 N_2O 排放^[60]。硫酸酸化猪场粪水时, pH 与 N_2O 排放量呈现极显著正相关性, 酸化至 pH 为 5~6 可实现 90% 以上的 N_2O 减排, 且酸化至 5.1 与 5.7 的处理组间差距不大; 酸化至 pH 为 6.5 时的 N_2O 累计排放量显著高于 pH 为 5.7, 高于未酸化粪污^[16]。李路路等^[16] 通过分析 N_2O 和 NH_3 排放量在同一处理下的关系, 得出二者呈极显著负相关的结论。在酸化贮存期间 N_2O 排放速率方面, 酸化与未酸化粪污的贮存前期 N_2O 排放速率均较低, 随着时间增加, 排放速率明显上升, 达到峰值后会出现小幅的下降^[26]。

3.3 对 CH_4 排放的影响

沼液贮存期间会产生一定量的 CH_4 。 CH_4 生成的适宜 pH 约为 6.5~8.5, 因此 pH < 6.0 或

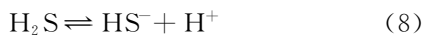
pH > 8.5 都会影响产甲烷菌活性^[20,61], 抑制 CH₄ 排放。已有研究证明酸化至 pH < 4.5 或 pH < 5.0 时可显著降低 CH₄ 排放量^[20,32]。其中, 在相近酸化目标 pH 下, 乳酸效果最好, 可降低 90% 以上 CH₄ 排放量^[18]; H₂SO₄、HCl、HNO₃ 分别可降低 61% ~ 87%、40% ~ 65% 和 17% ~ 75%^[25,62] 的 CH₄ 排放量。贮存期间 CH₄ 排放主要发生在前 20 天, 且酸化对 CH₄ 排放影响效果峰值出现在第 11 天左右^[32]。沼液贮存期间 CH₄ 排放量还与沼液发酵程度、贮存温度、硫酸盐抑制甲烷菌情况等因素有关^[29,32]。Shin 等^[29] 报道用硫酸酸化时, 通过还原形式的硫干扰各种辅酶硫化物连接和细胞质内硫的同化代谢、SRB 与产甲烷菌间的电子吸收竞争, 可抑制 CH₄ 生成。

3.4 对 CO₂ 排放的影响

不同于 NH₃ 等气体, CO₂ 排放主要发生在酸化处理过程中, 而贮存期间的排放相对稳定^[30]。Fangueiro 等^[26] 报道, 酸化组前期 CO₂ 排放量是未酸化粪污的 3~20 倍, 酸化组整个贮存期间的 CO₂ 排放量都高于未酸化组, 粪水中干物质含量对处理和贮存过程中以 CO₂ 形式损失的碳的数量和来源有显著影响。李路路等^[16] 研究表明酸化处理的猪粪原水 CO₂ 累积排放量显著低于未酸化粪污, 猪粪沼液 CO₂ 累积排放量与未酸化粪污无显著差异, CO₂ 排放量和 COD、CH₄ 呈现极显著相关性。

3.5 对 H₂S 排放的影响

目前研究中关于酸化对沼液贮存期间 H₂S 排放作用的结论并不统一。有研究表明酸化不影响或抑制 H₂S 的排放: 一方面由于 H₂S 自身的低含量与低挥发性^[30,34], 另一方面由于低 pH 与硫化物积累限制 SRB 活性^[13,31]、在初期加酸时发生的扰动会排放大部分 H₂S^[30]。也有一些研究表明, 酸化可促进 H₂S 的排放, 利用 H₂SO₄ 酸化处理, 相比于 pH < 6.5 及未酸化处理组, pH < 5.5 的酸化粪污具有更高的 H₂S 排放量^[32], 原因可能是反应平衡向 H₂S 排放方向转变(式(8)), 以及添加无机硫对 SRB 活性的刺激^[30]。贮存期间 pH 升高会抑制 H₂S 排放^[63]。但整体来说, 沼液贮存期间, 相对于其他气体, H₂S 排放量较低, 因此在评价沼液酸化贮存环境效益时, 可忽略 H₂S 排放及负面影响^[32,34]。H₂S 分解反应为:



4 结论与展望

酸化贮存可有效实现气体减排, 尤其是 NH₃, 并可提升肥料价值, 实现粪污沼液的资源化利用。目前实验室研究已经证明酸化技术的可行性, 然而在实际过程中, 酸化剂、酸化目标 pH、贮存时间、方式、温度等因素均会影响酸化处理的作用效果、经济技术可行性、环保影响, 而这些评价也是工程考量的重要因素。因此, 需要对粪污沼液酸化贮存原理与技术有更全面透彻的了解才能实现。

综合整条粪污沼液处理加工产业链, 未来酸化技术的应用可以针对不同阶段提升的需求, 重点考虑如下 4 个发展方向: 1) 最常使用的浓硫酸属于易制毒化学品, 较难获得, 需要购买许可证并向公安机关备案, 且硫酸具有危险性, 必须由专业工人处理。而其余处理效率较高的酸化剂, 如磷酸、明矾等, 都具有自身的局限性, 因而如何从弱酸、碱基沉淀盐中遴选出适宜的硫酸替代品并控制成本, 需要进一步研究。2) 粪污沼液酸化贮存期间元素各化学形态之间的转化机理仍不明晰, 需进一步探明物料特性和酸化效果之间的响应关系。3) 粪污沼液酸化处理涉及多个参数, 不同调控参数会导致不同的酸化处理效果, 需要制定相应的技术规范标准指导技术实施。4) 使酸化贮存后的粪污沼液满足土地及作物肥效需求, 减少土壤次生盐渍化风险等是粪污沼液消纳链上最后一环, 需要深入研究。

参考文献 References

- [1] 中华人民共和国生态环境部, 国家统计局, 中华人民共和国农业农村部. 第二次全国污染源普查公报[EB/OL]. [2023-02-20]. <https://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk01/202006/W020200610353985963290.pdf>
Ministry of Ecology and Environment, National Bureau of Statistics, Ministry of Agriculture and Rural Affairs. Bulletin of the second national survey of pollution sources[EB/OL]. [2023-02-20]. <https://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk01/202006/W020200610353985963290.pdf> (in Chinese)
- [2] 中华人民共和国农业农村部, 科技教育司. 农业农村部关于贯彻实施《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》的意见[EB/OL]. [2023-02-20]. http://www.moa.gov.cn/govpublic/KJJYS/202108/t20210830_6375173.htm
Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Department of Science, Technology and Education. Opinions of the Ministry of Agriculture and Rural Affairs on Implementing the Law of the People's Republic of China on the Prevention and Control of Environmental Pollution by Solid Waste

- [EB/OL]. [2023-02-20]. http://www.moa.gov.cn/govpublic/KJYYS/202108/t20210830_6375173.htm (in Chinese)
- [3] 中华人民共和国农业部. 中国农业统计资料: 2017[M]. 北京: 农业出版社, 2017: 162
Ministry of Agriculture of the PRC. *China Agriculture Statistical Report: 2017*[M]. Beijing: Agricultural Press of China, 2017: 162 (in Chinese)
- [4] 梁英, 刘森泓, 沈玉君, 丁京涛, 孟海波, 张朋月. 不同酸化剂对畜禽养殖粪水无机氮形态转化的影响[J]. 中国农业科技导报, 2021, 23(8): 142-153
Liang Y, Liu S H, Shen Y J, Ding J T, Meng H B, Zhang P Y. Effects of various acidifiers on inorganic nitrogen forms transformation in animal slurry[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2021, 23(8): 142-153 (in Chinese)
- [5] Kai P, Pedersen P, Jensen J E, Hansen M N, Sommer S G. A whole-farm assessment of the efficacy of slurry acidification in reducing ammonia emissions[J]. *European Journal of Agronomy*, 2008, 28(2): 148-154
- [6] 李季, 王同心, 姚卫磊, 胡麟, 高云, 黄飞若. 畜禽舍氨气排放规律及对畜禽健康的危害[J]. 动物营养学报, 2017, 29(10): 3472-3481
Li J, Wang T X, Yao W L, Hu L, Gao Y, Huang F R. Ammonia emission characteristic from livestock and poultry house and its harm to livestock and poultry health[J]. *Chinese Journal of Animal Nutrition*, 2017, 29(10): 3472-3481 (in Chinese)
- [7] 邹梦圆, 董红敏, 朱志平, 占源航, 张羽, 岳彩德. 畜禽场沼液处理及资源化利用的研究进展与展望[J]. 中国家禽, 2020, 42(9): 103-109
Zou M Y, Dong H M, Zhu Z P, Zhan Y H, Zhang Y, Yue C D. Progress and prospect of treatments and resource utilization of biogas slurry on livestock and poultry farms[J]. *China Poultry*, 2020, 42(9): 103-109 (in Chinese)
- [8] 李爱秀, 翟中藏, 丁飞飞, 杜连柱, 张克强. 鸟粪石沉淀法回收猪场沼液磷氮工艺参数优化模拟研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(6): 1270-1276
Li A X, Zhai Z W, Ding F F, Du L Z, Zhang K Q. Simulation of optimization of process parameters of nitrogen and phosphorus recovery in biogas slurry derived from swine manure by struvite precipitation method[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(6): 1270-1276 (in Chinese)
- [9] 尹福斌, 詹源航, 岳彩德, 胡旭朝, 朱志平, 董红敏. 膜分离技术在大型养殖场沼液处理中的应用与展望[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(11): 2335-2341
Yin F B, Zhan Y H, Yue C D, Hu X Z, Zhu Z P, Dong H M. Research progress on membrane technology for treatment of husbandry biogas slurry and wastewater[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(11): 2335-2341 (in Chinese)
- [10] 王悦, 刘婧怡, 张佳男, 郭赫, 朱志平, 李新荣, 邹国元. 改性膨胀蛭石覆盖对沼液贮存氨气和温室气体排放影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(4): 902-912
Wang Y, Liu J Y, Zhang J N, Guo H, Zhu Z P, Li X R, Zou G Y. Ammonia and greenhouse gas mitigation from biogas slurry storage using a modified expanded vermiculite cover[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(4): 902-912 (in Chinese)
- [11] 李鹏, 王鹏超, 马东, 张成军, 郭旋, 赵同科, 王萱. 氨氮弱吸附滤料筛选与基于氮素资源化的沼液悬浮物过滤预处理研究[J]. 生态与农村环境学报, 2020, 36(9): 1192-1199
Li P, Wang P C, Ma D, Zhang C J, Guo X, Zhao T K, Wang X. Screening of filter material with weak ammonia nitrogen adsorption capacity, and filtration pretreatment of suspended solids in biogas slurry for nitrogen reuse[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2020, 36(9): 1192-1199 (in Chinese)
- [12] Fanguero D, Ribeiro H, Vasconcelos E, Coutinho J, Cabral F. Treatment by acidification followed by solid-liquid separation affects slurry and slurry fractions composition and their potential of N mineralization[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(20): 4914-4917
- [13] Eriksen J, Sørensen P, Elsgaard L. The fate of sulfate in acidified pig slurry during storage and following application to cropped soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2008, 37(1): 280-286
- [14] Sørensen P, Eriksen J. Effects of slurry acidification with sulphuric acid combined with aeration on the turnover and plant availability of nitrogen[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2009, 131(3/4): 240-246
- [15] Regueiro I, Coutinho J, Fanguero D. Alternatives to sulfuric acid for slurry acidification: Impact on slurry composition and ammonia emissions during storage[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 131: 296-307
- [16] 李路路, 董红敏, 朱志平, 王悦. 酸化处理对猪场原水和沼液存储过程中气体排放的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(4): 774-784
Li L L, Dong H M, Zhu Z P, Wang Y. Effects of acidification on gas emissions from raw pig slurry and biogas liquid during storage[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(4): 774-784 (in Chinese)
- [17] Pain B F, Thompson R B, Rees Y J, Skinner J H. Reducing gaseous losses of nitrogen from cattle slurry applied to grassland by the use of additives[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1990, 50(2): 141-153
- [18] 薛文涛, 郭赫, 林聪, 王悦, 刘本生, 邹国元, 李吉进, 孙钦平. 酸化处理对鸡粪沼液储存中氨排放的影响[J]. 中国沼气, 2019, 37(5): 40-45
Xue W T, Guo H, Lin C, Wang Y, Liu B S, Zou G Y, Li J J, Sun Q P. Effects of acidification on ammonia emissions from chicken manure biogas slurry during storage[J]. *China Biogas*, 2019, 37(5): 40-45 (in Chinese)
- [19] Im S, Mostafa A, Kim D H. Use of citric acid for reducing CH₄ and H₂S emissions during storage of pig slurry and increasing biogas production: Lab- and pilot-scale test, and assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 753(7): 142080
- [20] Berg W, Pазiczki I. Mitigation of methane emissions during manure storage[J]. *International Congress Series*, 2006, 1293: 213-216
- [21] Overmeyer V, Kube A, Clemens J, Büscher W, Trimborn M. One-time acidification of slurry: What is the most effective acid and treatment strategy[J]. *Agronomy*, 2021, 11(7): 1319
- [22] Berg W, Türk M, Hellebrand H J. Effects of acidifying liquid cattle manure with nitric or lactic acid on gaseous emissions[J]. *Workshop on Agricultural Air Quality*, 2006, p: 492-8
- [23] 张朋月, 丁京涛, 孟海波, 赵立欣, 沈玉君, 刘森泓. 牛粪水酸化贮存过程中氮形态转化的特性研究[J]. 农业工程学报, 2020, 36(8): 212-218
Zhang P Y, Ding J T, Meng H B, Zhao L X, Shen Y J, Liu S H.

- Characteristics of nitrogen transformation in the process of acidification and storage of cow slurry[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36(8): 212-218 (in Chinese)
- [24] Prado J, Chieppe J, Raymundo A, Fanguero D. Bio-acidification and enhanced crusting as an alternative to sulphuric acid addition to slurry to mitigate ammonia and greenhouse gases emissions during short term storage[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 263: 121443
- [25] Petersen S O, Andersen A J, Eriksen J. Effects of cattle slurry acidification on ammonia and methane evolution during storage[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(1): 88-94
- [26] Fanguero D, Surgy S, Coutinho J, Vasconcelos E. Impact of cattle slurry acidification on carbon and nitrogen dynamics during storage and after soil incorporation[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2013, 176(4): 540-550
- [27] Safley L M, Nelson D W, Westerman P W. Conserving manurial nitrogen[J]. *Transactions of the ASAE*, 1983, 26(4): 1166-1170
- [28] Shi Y, Parker D B, Cole N A, Auvermann B W, Mehlhorn J E. Surface amendments to minimize ammonia emissions from beef cattle feedlots[J]. *Transactions of the ASAE*, 2001, 44(3): 677-682.
- [29] Shin S R, Im S, Mostafa A, Lee M K, Yun Y M, Oh S E, Kim D H. Effects of pig slurry acidification on methane emissions during storage and subsequent biogas production [J]. *Water Research*, 2019, 152: 234-240
- [30] Dai X R, Blanes-vidal V. Emissions of ammonia, carbon dioxide, and hydrogen sulfide from swine wastewater during and after acidification treatment: Effect of pH, mixing and aeration [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 115: 147-154
- [31] Ottosen L D M, Poulsen H V, Nielsen D A, Finster K, Nielsen L P, Revsbech N P. Observations on microbial activity in acidified pig slurry [J]. *Biosystems Engineering*, 2009, 102(3): 291-297
- [32] Wang K Y, Huang D D, Ying H C, Luo H J. Effects of acidification during storage on emissions of methane, ammonia, and hydrogen sulfide from digested pig slurry[J]. *Biosystems Engineering*, 2014, 122: 23-30
- [33] 马艳茹, 孟海波, 沈玉君, 丁京涛, 张朋月, 刘森泓. 粪水酸化储存还田应用效果[J]. *农业工程学报*, 2020, 36(15): 245-251
Ma Y R, Meng H B, Shen Y J, Ding J T, Zhang P Y, Liu S H. Application effect of the acidification storage of animal slurry returning to field [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36(15): 245-251 (in Chinese)
- [34] Eriksen J, Andersen A J, Poulsen H V, Adamsen A P S, Petersen S O. Sulfur turnover and emissions during storage of cattle slurry: Effects of acidification and sulfur addition[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(5): 1633-1641
- [35] Ndegwa P M, Hristov A N, Arogo J, Sheffield R E. A review of ammonia emission mitigation techniques for concentrated animal feeding operations[J]. *Biosystems Engineering*, 2008, 100(4): 453-469
- [36] Blanes-vidal V, Sommer S G, Nadimi E S. Modelling surface pH and emissions of hydrogen sulphide, ammonia, acetic acid and carbon dioxide from a pig waste lagoon[J]. *Biosystems Engineering*, 2009, 104(4): 510-521
- [37] Blanes-vidal V, Nadimi E S. The dynamics of ammonia release from animal wastewater as influenced by the release of dissolved carbon dioxide and gas bubbles[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(29): 5110-5118
- [38] Lei X H, Sugiura N, Feng C, Maekawa T. Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 145(3): 391-397
- [39] GB 5084—2021 农田灌溉水质标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021
GB 5084—2021 Standard for irrigation water quality[S]. Beijing, China Standard Press, 2021 (in Chinese)
- [40] Fanguero D, Hjorth M, Gioelli F. Acidification of animal slurry: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 149: 46-56
- [41] Cooper P, Cornforth I S. Volatile fatty acids in stored animal slurry[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1978, 29(1): 19-27
- [42] Daumer M L, Picard S, Saint-cast P, Dabert P. Technical and economical assessment of formic acid to recycle phosphorus from pig slurry by a combined acidification-precipitation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180(1/3): 361-365
- [43] Hjorth M, Cocolo G, Jonassen K, Abildgaard L, Sommer S G. Continuous in-house acidification affecting animal slurry composition[J]. *Biosystems Engineering*, 2015, 132: 56-60
- [44] Eriksen J, Adamsen A P S, Nørgaard J V, Poulsen H D, Jensen B B, Petersen S O. Emissions of sulfur-containing odorants, ammonia, and methane from pig slurry, Effects of dietary methionine and benzoic acid [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2010, 39(3): 1097-1107
- [45] Christensen M L, Sommer S G. Manure characterisation and inorganic chemistry[M]. In: *Animal Manure Recycling*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2013: 41-65
- [46] Stevens R J, Laughlin R J, Frost J P. Effect of acidification with sulphuric acid on the volatilization of ammonia from cow and pig slurries [J]. *The Journal of Agricultural Science*, 1989, 113(3): 389-395
- [47] 张丽萍, 刘红江, 盛婧, 陈留根, 郑建初. 发酵周期、贮存时间和过滤对沼液养分和理化性状变化的影响[J]. *农业资源与环境学报*, 2018, 35(1): 32-39
Zhang L P, Liu H J, Sheng J, Chen L G, Zheng J C. Influence of anaerobic fermentation periods, storage time and filtration on the changes of nutrients and physical and chemical properties of biogas slurry[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2018, 35(1): 32-39 (in Chinese)
- [48] Daumer M L, Béline F, Guiziou F, Sperandio M. Influence of pH and biological metabolism on dissolved phosphorus during biological treatment of piggery wastewater[J]. *Biosystems Engineering*, 2007, 96(3): 379-386
- [49] 靳红梅, 常志州, 叶小梅, 马艳, 朱瑾. 江苏省大型沼气工程沼液理化特性分析[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(1): 291-296
Jin H M, Chang Z Z, Ye X M, Ma Y, Zhu J. Physical and chemical characteristics of anaerobically digested slurry from large-scale biogas project in Jiangsu Province[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2011, 27(1): 291-296 (in Chinese)
- [50] Roboredo M, Fanguero D, Lage S, Coutinho J. Phosphorus dynamics in soils amended with acidified pig slurry and derived solid fraction[J]. *Geoderma*, 2012, 189-190(6): 328-333
- [51] Zhang D D, Yuan X F, Peng G, Suo Y L, Wang X F, Wang W D, Cui Z J. Microbial population dynamics and changes in main nutrients during the acidification process of pig manures[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(3): 497-505

- [52] Line J E, Bailey J S. Effect of on-farm litter acidification treatments on *Campylobacter* and *Salmonella* populations in commercial broiler houses in northeast Georgia[J]. *Poultry Science*, 2006, 85(9): 1529-1534
- [53] 鲍艳宇, 周启星, 颜丽, 关连珠. 不同畜禽粪便堆肥过程中有机氮形态的动态变化[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(5): 930-936
Bao Y Y, Zhou Q X, Yan L, Guan L Z. Dynamic changes of organic nitrogen forms during the composting of different manures [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(5): 930-936 (in Chinese)
- [54] Frost J P, Stevens R J, Laughlin R J. Effect of separation and acidification on ammonia volatilization and on the efficiency of slurry nitrogen for herbage production[J]. *Journal of Agricultural Science*, 1990, 115: 49-56
- [55] Parkhurst C R, Hamilton P B, Baughman G R. The use of volatile fatty acids for the control of micro-organisms in pine sawdust litter [J]. *Poultry Science*, 1974, 53: 801
- [56] Witter E, Kirchmann H. Effects of addition of calcium and magnesium salts on ammonia volatilization during manure decomposition[J]. *Plant and Soil*, 1989, 115(1): 53-58
- [57] Kithome M, Paul J W, Bomke A A. Reducing nitrogen losses during simulated composting of poultry manure using adsorbents or chemical amendments[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1999, 28(1): 194-201
- [58] Witter E. Use of CaCl_2 to decrease ammonia volatilization after application of fresh and anaerobic chicken slurry to soil[J]. *Journal of Soil Science*, 1991, 42(3): 369-380
- [59] Dogan T, Ince O, Oz N A, Ince B K. Inhibition of volatile fatty acid production in granular sludge from a UASB reactor [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2005, 40(3): 633-644
- [60] Berg W, Brunsch R, Pazsiczki I. Greenhouse gas emissions from covered slurry compared with uncovered during storage[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2006, 112(2/3): 129-134
- [61] Weiland P. Biogas production: Current state and perspectives [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2010, 85(4): 849-860
- [62] Misselbrook T, Hunt J, Perazzolo F, Provolo G. Greenhouse gas and ammonia emissions from slurry storage: Impacts of temperature and potential mitigation through covering (pig slurry) or acidification (cattle slurry) [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2016, 45(5): 1520-1530
- [63] Blunden J, Aneja V P. Characterizing ammonia and hydrogen sulfide emissions from a swine waste treatment lagoon in North Carolina[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(14): 3277-3290

责任编辑: 刘迎春



第一作者简介: 段娜, 中国农业大学水利与土木工程学院教授级高级工程师、博士生导师。兼任农业农村部沼气产品及设备质量监督检验测试中心华北工作站副站长、中国农业大学(三河)教授工作站站长、亚行农业绿色产业和废污管理项目可再生能源专家、《中国沼气》和 *Agriculture* 编委。主要从事生物质厌氧/好氧生物转化技术与强化策略、奶牛卧床垫料技术与装备、沼渣沼液安全高值化利用技术与产品等研究。主持“十三五”、“十四五”国家重点研发计划课题、国家自然科学基金等多项国家级、省部级课题, 授权专利 13 项, 转化专利 2 项; 主持行业标准 1 项, 发布行业标准 7 项; 发表论文 70 余篇, ESI 高被引论文 1 篇; 获得省部级奖励 1 项, 社会力量一等奖 2 项, 校教学成果一等奖 3 项。