添加剂对奶牛粪尿中的氨气排放量影响的研究

作者：Mats Andersson

（修订版）

前言

粪尿中氨的排放对环境污染造成了很大的影响，并导致瑞典某些地区水土酸化。因此，瑞典国家农业委员会制定了一项目标，即在 2000 年之前农业的氨排放总量相比于 1990 年要减少 50%。在瑞典，20%-25%的氨排放来自于牲畜圈舍的粪尿。因此，迫切需要减少牲畜圈舍的氨排放。在过去的几年里，瑞典市场引进了几种粪尿添加剂。然而，这些添加剂的效果还没有确定，而且由于检测方法不同，这些添加剂已经很难比较。

因此，本研究的目的是确定不同粪尿添加剂在减少氨排放方面的功效。在 JBT（农业生物系统和技术部门）研发的氨测量室中对不同添加剂处理的粪尿中的氨排放进行了分析。本研究对七种不同的添加剂进行了评估。这项调查是由建筑、能源和环境技术部门的研究助理 Mr. Mats Andersson 进行的。Andersson 还编辑了数据，并撰写了这份报告。这项调查得到了瑞典国家农业委员会的资助。

1994 年 9 月 瑞典隆德

Gösta Gustafsson
首席研究员
建筑、能源和环境技术部门

目录

	概述	
1	**研究背景与目的**	7
2	**文献综述**	8
2.1	动物圈舍的氨排放	8
2.1.1	氨的简介	8
2.1.2	粪便和尿液中氮对氨的转化	8
2.2	不同类型的粪尿添加剂	10
2.2.1	pH 值调节剂（酸）	10
2.2.2	pH 值调节剂（可溶性钙盐和镁盐）	11
2.2.3	脲酶抑制剂	12
2.2.4	铵态氮吸附剂	13
2.2.5	生物固持作用	14
2.2.6	其他类型的添加剂减少动物粪尿中的氨排放	15
3	**原料与方法**	17
3.1	本研究中使用的添加剂	17
3.1	测量室	18
3.2.1	设计	18
3.2.2	性能特征	19
3.3	测量室中测量过程	20
3.3.1	粪尿样品的处理	20
3.3.2	测量室中氨排放的测定	21
3.3.3	在测量场合间对粪尿的处理	21
4	**结果**	23
4.1	统计分析	23
4.2	第一个测量场合	23
4.3	第二个测量场合	26
4.4	第三个测量场合	29
4.5	粪尿结皮的形成	32
4.6	经济评估	32
5	**探讨**	35
6	**结论**	36
7	**未来的研究与发展**	38
8	**参考文献**	39
9	**附录**	42
9.1	附录 1：第一个测量场合粪尿样品的 Kjeldahl 分析结果	43
9.2	附录 2：第二个测量场合粪尿样品的 Kjeldahl 分析结果	44
9.3	附录 3：第三个测量场合粪尿样品的 Kjeldahl 分析结果	45

概述

氨的排放对环境污染有很大的影响，并造成严重的酸化。在瑞典，20-25%的氨排放来自于动物圈舍的粪尿。虽然可以采取不同的措施来减少来自动物圈舍的排放，但是通常是昂贵的，或者不能为动物提供满意的生活条件。在粪尿中使用减排添加剂，不但操作简单，还不影响动物的生活条件。许多处理粪尿的添加剂在市场上的功效还没有确定，由于检测方法和评估方法不同，已经评估的添加剂很难进行比较。

本研究的目的是研究不同的处理粪尿的添加剂在减少氨排放方面的能力，使用的功效，以及使用的成本。为了能够测定用添加剂处理的粪尿中的氨排放，使用了一个氨测量室。将这个测量室设计成一个用于粪尿的气候室，并利用这种技术在控制条件下进行测量。

本研究对 7 种不同的添加剂（Add A、Penac G、Kemira No. 2、Kemira No. 5、Kemira No. 15、粉煤灰和普境安）进行了评估。并对两种不同浓度的粉煤灰进行评估。研究中每次试验使用 3 个牛粪尿样品，除了 Kemira No. 5。在添加物应用后的一天、一个星期和六个星期后测定粪尿样品中得到的氨排放。每周一次手工搅拌粪尿样品，并观察结皮的形成。

在粪尿样品中加入添加剂后的一天，使用 Kemira No. 2 和普境安处理导致氨的排放量低于对照组（$p < 0.001$）。用这两种添加剂处理的粪尿的排放量分别比未经处理的粪尿的排放量低 40%和 50%。在 $p < 0.01$ 的情况下，Kemira No. 15、粉煤灰（低浓度）、Penac G 和对照组的处理没有显著差异。在这个显著水平上，Add A 和粉煤灰（高浓度）的处理导致的排放量高于对照组。Kemira No. 5 处理没有被复制，因此很难评估。然而，这种单一的处理表明这种添加剂可以减少氨的排放。

在使用添加剂后的一周，Kemira No. 2 处理导致的排放量低于对照组（$p < 0.001$）。普境安处理的效果更好，其排放量明显低于 Kemira No. 2 （$p < 0.001$）的处理。这两种添加剂的处理结果分别比未经处理粪尿的排放量低 40%和 60%。在 $p < 0.05$ 和 $p < 0.01$ 之间，对照组与其他处理之间无显著差异，除粉煤灰（高浓度）外，其排放量高于对照组。Kemira No. 5 处理似乎也有减少排放的效果。

在使用添加剂后六周，与未处理的粪尿相比，普境安仍减少了氨的排放（$p < 0.05$），大约减少了 30%。在这个意义上，这些粪尿中有害气体的排放被普境安处理比未经处理发挥的作用更强。其他用不同添加剂处理的粪尿与对照组有着相同的释放出氨速率。

在所有测量的场合，从所有的粪尿中采取样品用于凯氏测氮法检测。氨气的排放结果与凯氏测氮法分析的结果进行了相关性分析。在排放量与总氮量、铵态氮、铵态氮/总氮量、固体总量和 pH 值之间没有发现良好的相关性，因此不能用凯氏测氮法分析的结果来解释氨排放值。

在试验的六周内，所有的粪尿都形成了结皮。在所有的情况下，全部的粪尿都是一样的，除了 Kemira No. 5 处理的，它的厚度大约是它的两倍。

对这两种性能最好的添加剂进行了粗略的经济评估（Kemira No. 2 和普境安）。如果在使用添加剂 Kemira No. 2 和普境安时，在牲畜圈舍中只期望有一种减排效果，则减少氮气成本分别 780 瑞典克朗/kg 和 260 瑞典克朗/kg。如果粪尿槽（两周）中的减排也可以预期，使用 Kemira No. 2 和普境安分别减少成本 740 瑞典克朗/kg 和 240 瑞典克朗/kg。这种经济评估是近似的，只能作为使用这两种添加剂成本水平的指标。

1. 研究背景与目的

氮是植物吸收最多的常量营养元素。例如，它是植物蛋白质和叶绿素的一部分。充足的氮与其他营养物质的平衡会使植物生长旺盛。氮素供应的微小变化通常对植被有很大的影响。

在过去的半个世纪里，由于大气中的硫酸铵，发现瑞典的氮沉积增加。近年来，这对营养生长有促进作用。适量的易获得的氮通常对植物有积极的影响，对真菌和微生物也有一定的影响。然而，在国家的某些地区，氮的沉积增加了很多，已经出现氮饱和。出现氮饱和的症状是由于来自瑞典南部森林土地的硝酸盐浸出。

根据 Jordbruksverket（1994）的研究，瑞典的平均氮沉降量约为 2.2kg/公顷。然而，当地的沉积数据差异很大，在瑞典西南地区高达 25kg/公顷的极端值（Jordbruksverket，1991）。由于整个国家的湖泊、水道、土壤和植物的临界负荷极限在 5-15kg/公顷之间（Luft-90，1990），必须采取措施防止环境灾难。

瑞典的氮沉积是由氮氧化物（60%）和氨（40%）组成。汽车和能源生产中不同的燃烧过程产生大部分氮氧化物，而动物粪尿是氨的主要来源（80%-90%）。动物粪尿中产生的氨从动物圈舍（20-25%）、粪尿槽（25-30%）和粪尿传输（50%）中分离出来。

可以采取不同的措施来减少动物圈舍中的氨排放，但它们的成本通常是昂贵的，或者不能为动物提供满意的生活条件。为了减少氨的排放，在粪尿中加入添加剂，方法简单，并且不会干扰动物的生活条件。许多粪尿添加剂在市场上的功效还没有确定，因为测试方法和评估方法不同，已经评估的添加剂又很难进行比较。

本研究的目的是研究不同的粪尿添加剂在减少氨排放方面的能力，使用的功效，以及使用的成本。

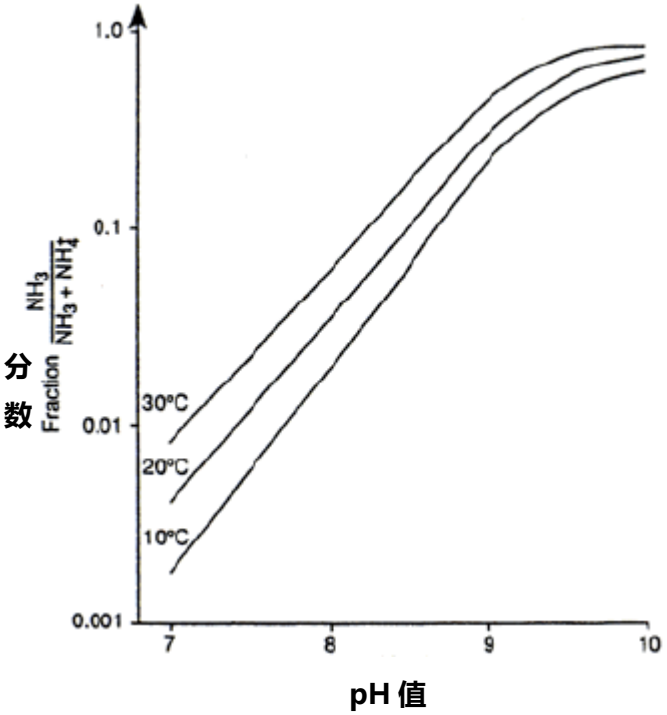
2. 文献综述

在本报告的文献综述中，描述了动物圈舍中氨的排放过程。根据 Witter （1991 a）提出的一些更有前景的粪尿添加剂，重点阐述了它们在减少氨排放方面的作用原理。

2.1. 动物圈舍的氨排放

2.1.1. 氨的简介

在常压和常温下，氨是一种气体，它容易与质子、金属或酸性物质发生反应，形成不同稳定性的离子和复合物（Rank，1988）。它与水有很强的亲和力，在反应中生成了铵离子。根据 Vlek & Craswell（1981）的平衡方程：



（1）

氨的挥发速度取决于氨在大气中的蒸发，溶液中 NH4+或 NH3 浓度的变化或平衡方程的任何其他位移（Rank，1988）。当温度升高和/或 pH 值增加时，平衡方程向右边移动（Jordbruksverket，1991；Rank ，1988）。溶液中氨挥发的驱动力是液相和大气之间氨分压的差异（Denmead 等人，1982；Freney 等人，1981；Svensson，1993）。

2.1.2. 粪便和尿液中氮对氨的转化

氮是由动物以尿液和粪便的形式排泄出来的。粪便中的氮大部分以有机形式存在，而尿液中 65%-90%的氮存在于尿素（Witter，1991 a）。在家禽中，大约 60%-70%的氮以尿酸的形式排出。在粪便中排泄的氮与尿液中排泄的氮的比例不同，但也取决于饲料的蛋白质水平。平均来说，50%-60%的氮是通过猪和牛的尿液排出的。

牲畜圈舍的氨排放来自两个过程形成的氨。在粪便中存在的有机氮形态可以分解和水解尿素，主要发生在尿液中。由于尿素的水解速度比粪便中氮的矿化速度快，因此尿液通常是牲畜圈舍氨排放的主要来源。根据 Hartung（1992）的说法，粪尿槽中总氨排放的不到 1%来自粪便（表 1）。表 1 还显示，如果将水添加到粪便中，可能减少氨释放。然而这需要大量的水。牛粪中粪便和尿液的混合比例为 2:1 （Frank，1993）。

表 1　30℃恒温，有或没有添加水的情况下，从存储的牛粪便和尿液中挥发的氨（Kellems 等人后， 1979）。

粪尿的组成	%		氨排放（μ NH3/小时）
粪便	尿液	水	
100	-	-	3.1
-	100	-	426.0
50	50	-	120.0
75	25	-	16.0
75	-	25	3.4
50	-	50	6.6
25	-	75	9.7
5	-	95	2.2

尿素水解由脲酶催化，产生铵和碳酸，如下所示：

$$CO(NH_2)_2 + 3H_2O \xrightarrow{\text{脲酶}} 2NH_4^+ + HCO_3^- + OH^- \qquad (2)$$

一旦尿液接触到粪便，其中含有脲酶，尿素的转化开始（Elzing 等人，1992）。尿素对氨的转化率依赖于温度，并且在温度低于 5-10°C 时大大减少（Witter，1991 a）。根据系统的 pH 值，可能形成气态的氨和/或二氧化碳。脲酶活性的最佳 pH 值通常在 6.5 到 7.0 之间。尿素水解可以在有氧和厌氧条件下进行。尿酸的水解被认为是通过中间产物尿囊素、尿囊酸和尿素进行的（Witter，1991 a）。根据 Witter （1991 a）和 Demmers 等（1992）的研究，尿酸的水解比尿素水解的速度慢。这就意味着，对于含有尿酸的家禽来说，有足够的时间来干燥粪尿，以防止尿素的形成和氨的形成。

2.2.　不同类型的粪尿添加剂

市场上有大量不同类型的粪尿添加剂。最常见的（和有效的）可分为以下五组：

- pH 值调节剂（酸）
- pH 值调节剂（可溶性钙盐和镁盐）
- 脲酶抑制剂
- 吸附剂
- 生物固定铵

除了上面提到的以外，还有一些其他有趣的添加剂，它们不能被分类。在本报告中，这些添加剂被作为“其他添加剂来减少动物粪尿中的氨排放”。

2.2.1. pH 值调节剂（酸）

由于溶液中铵和氨之间的平衡高度依赖于 pH 值，因此将 pH 值降低到 7 以下是减少氨损失的一种非常有效的方法（Hartung，1992；Witter，1991 a），见图 1。

强酸，如硝酸、硫酸或磷酸，由于其更大的溶解度，比酸性盐，如过磷酸钙或硫酸钙（石膏）更有成本效益（Witter，1991 a）。这些化学物质的数量需要增加，以实现减少氨排放，这取决于溶解性、化学添加剂的反应、粪尿的 pH 值和缓冲能力。由于氨是碱性的，氨挥发导致粪尿的净酸化。在无缓冲系统中，氨挥发是自我约束的。在尿素产生氨排放的系统中，尿素水解形成的碳酸盐为维持氨挥发提供了必要的碱度（Witter，1991 a），因此，必须中和碳酸盐，以防止氨挥发。

在有机氮的分解过程中，氨在氨基酸的脱氨作用下形成。Witter （1991 a）认为，这种氨的形成很可能是新鲜粪尿分解过程中所需碱度的主要来源，从而解释了在分解的初始阶段所观察到的 pH 值的增加。因此，在固体粪尿中所需要的酸度的计算不同于液体粪尿中所要求的酸度。

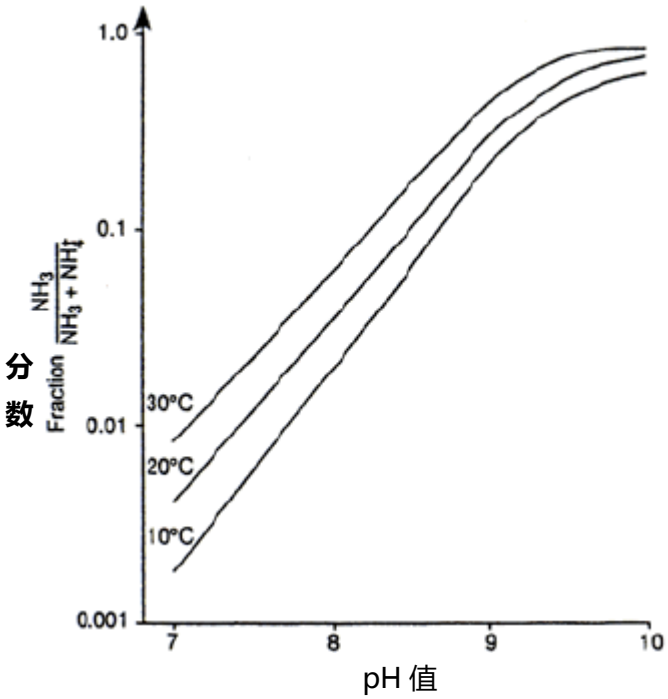


图 1　氨与氨水之间的平衡取决于 pH 值（Miner，1974）

在减少粪尿氨排放中使用酸的优点是可以实现 100%减少排放，当酸以磷酸或硝酸的形式存在时，粪尿的肥料价值就会增加。

使用酸的缺点是它们具有极强的腐蚀性和危害性，除非用水稀释。根据 Witter （1991 a）的说法，高浓度的酸可能与粪尿中的有机物发生剧烈的反应，这可能导致有毒气体的产生。由于这一事实，酸的使用可能仅仅存在于粪尿，而不是在牲畜圈舍的环境中。在土壤中传

播酸化的粪尿会导致土壤酸化，并且曾报道过在使用含有硝酸的粪尿后，作物出现焦灼问题（Witter，1991 a）。

2.2.2. pH 值调节剂（可溶性钙盐和镁盐）

自本世纪初以来，将可溶解的镁盐或钙盐添加到粪尿中的目的是减少气味，在某些情况下，也是为了减少粪尿中的氨排放。最常用的是镁和钙的氯化物和硝酸盐，虽然任何形式的可溶性镁盐或钙盐都是合适的（Witter，1991 a）。镁和钙的硫酸盐没有足够的溶解度，而且效果也不够显著。Fenn 等人（1981）根据 Witter （1991 a）的说法，提出了镁盐和钙盐的反应机理：

$$CO(NH_2)_2 + 3H_2O \xrightarrow{\text{脲酶}} (NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O \qquad (3)$$

$$(NH4)_2CO_3 \cdot H_2O + CaX_2 \longrightarrow CaCO_3 + 2NH_4X + H_2O \qquad (4)$$

这里 X = Cl- 或 NO_3-

$CaCO_3$ 的析出减少了氨挥发，降低了$(NH_4)_2CO_3$ 浓度，容易分解为 NH_3、CO_2 和水（Fenn & Kissel，1973）：

$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \longrightarrow \underset{\downarrow\uparrow}{2NH_3} + 2H_2O + CO_2 \qquad (5)$$

$$2NH_4OH$$

只要碳酸盐是影响氨挥发的重要的碱性来源，那么镁盐和钙盐就是有效减少氨挥发的方法。然而，人们对粪尿不同碱度的来源知之甚少。

Witter & Kirchmann（1989）通过添加 $CaCl_2$ 和 $MgCl_2$，在鸡粪的有氧分解过程中减少了 50%的氨排放。由于 $CaCO_3$ 的增溶作用，随着时间的推移，减少氨排放的效率也降低了。Witter（1991 b）发现，在土壤中添加 $CaCl_2$ 到新鲜鸡粪，3 天内降低了 70%的氨排放，但两周后氨排放的减少量不到 40%。

镁、钙的氯盐和硝酸盐的优点是它们既安全又便宜。硝酸盐具有提高粪尿肥料价值的优点。

氯盐的缺点是增加了有机肥的氯化物含量，因此也导致了粪尿在土壤中传播的氯含量。镁盐和钙盐只在几周内有效地减少氨的排放，因此仅限在动物圈舍中使用。

2.2.3. 脲酶抑制剂

为了减少尿素化肥在土壤中的氨排放，研发了脲酶抑制剂。其中一些脲酶抑制剂也能有效地减少因尿素水解而导致的氨排放，如出现在动物圈舍中。

Witter （1991 a）声称，已知的脲酶抑制剂只有一个组，即磷酰胺，在减少氨排放方面似乎有足够的效果。Beyrouty 等人（1988）在田间试验了一些磷酰胺化合物，发现尿素在

土壤中应用后的 4-10 天内可以将尿素水解减少 70%。这些化合物的有效性不同，在土壤中的受 pH 值的影响也不同。大多数化合物在酸性条件下比碱性条件下更有效。

关于脲酶抑制剂对动物圈舍氨排放影响的研究很少（Witter，1991 a）。根据 Kemme 等人（1993）的说法，关于脲酶抑制剂对猪的影响的研究主要集中于性能方面。

最近引起极大兴趣的添加剂是那些基于丝兰提取物（丝兰皂甙）的添加剂。丝兰属植物几乎完全生长在美国西南部的沙漠地区。它在不利条件下的生长能力是由于植物结合氨的能力（Headon & Walsh，1993）。丝兰萃取物既可以作为饲料添加剂也可以作为粪尿添加剂。作为饲料添加剂，该产品声称能提高猪和家禽饲料利用效率，因为其残余脲酶抑制性能减少粪尿在动物圈舍中的氨排放（Witter，1991 a）。作为粪尿添加剂，关于氨气减排在美国进行了一些调查（Headon & Walsh，1993；Kemme 等人，1993）。然而，Kemme 等人（1993）在其他研究中，在添加了丝兰提取物的推荐剂量时，粪尿中的氨排放并没有减少（Microaid）。在高剂量下，氨的最大减少量为 22%。在这个试验中，人们断言，丝兰添加剂的作用模式依赖于结合或转化氨，而不是抑制脲酶。

使用脲酶抑制剂可能是减少动物圈舍氨排放的有效方法。它们可能对粪尿中的排放产生的影响较小，因为氨是由有机物的氨化作用产生的。如果使用脲酶抑制剂来提高动物饲料的转化效率，就会增加养殖户使用该化合物的动机。

脲酶抑制剂的一个缺点是还原作用的暂时效应，这使得它们只适合于动物圈舍（Witter，1991 a）。此外，我们对这些添加剂在环境中的持久性和可能的副作用知之甚少。

2.2.4. 铵态氮吸附剂

有各种各样的物质可以有效地吸附氨、铵或两者。氨氮的吸附降低了粪尿中铵的含量，从而降低了氨的挥发。在不同的材料中，粘土矿物质和泥炭似乎是最有效的。两层（如高岭石）和多层粘土矿物质（如蒙脱石）都没有显示出对铵离子的结合活性增强（Krieger 等人，1993；Witter，1991 a）。另一方面，在三维构造的天然沸石中，斜晶岩似乎起作用（Krieger 等人，1993）。可作为饲料添加剂或有机肥添加剂。在一些研究中发现斜发沸石能提高饲料利用效率（Airoldi 等人，1993），而在其他研究中发现转换效率没有提高（Witter，1991 a）。Pond & Yen （1980）据 Krieger 等人（1993）报道，这种效果取决于浓度、粒子大小和使用的斜发沸石的地理起源。在 Airoldi 等人（1993）进行的一项试验中，要求定量的沸石含量为 10%，以减少粪尿中的氨排放。Witter & Kirchmann（1989）将斜发沸石作为粪尿的添加剂进行了测试，结果表明该添加剂主要是吸附铵而不是氨。其铵的吸附容量约为 18 mg NH_4+ -N/g。

泥炭（特别是 锈色泥炭藓提炼的泥炭），与斜辉石相比，更有效地吸附氨而不是铵。泥炭的氨吸附能力为 23 mg NH_3 -N/g （Witter，1991 a），并且随着 pH 值的降低而增加（Kapuinen，1992）。而大部分的沸石吸附的铵在一种可交换的形式下进行，并可能因

此可供植物吸收或可能从沸石的离子中转移，不到 40%的氨在一种可交换的形式下由泥炭吸附（Witter & Kirchmann，1989）。

沸石和泥炭的优点在于，它们能有效地减少铵态氮的排放，而且它们是安全、无害、有价值的土壤调节剂。

这些添加剂的缺点在于它们的使用成本很高。泥炭产于瑞典，而沸石则必须进口，在大多数情况下，前者更经济。

2.2.5. 生物固定

粪尿中的微生物活动常常受到缺乏合适的酶作用物的限制。添加这样的酶作用物将导致微生物活性的增加和添加物的分解。通过将富含碳的有机材料添加到粪尿中，可以在添加材料的分解过程中，将氨氮转化为有机氮。微生物所利用的碳（能量）约有一半用于维护需求，而在好氧条件下，所使用的碳被以呼出二氧化碳的形式释放。在添加的有机材料中，其余的碳被用于合成新的微生物细胞，从而增加了微生物的数量（Witter，1991 a）。在合成中不仅使用碳，在其他宏观和微量元素中也会使用氮。如果添加的酶作用物含氮量较低，例如由于碳/氮比高，微生物可以在粪尿中使用无机氮（铵和硝酸盐）。这些无机形式的氮从生物学上被整合到新的微生物组织中。

添加的酶作用物最终会被耗尽，新形成的微生物将会死亡并作为残留微生物的酶作用物。之前固定化的氮将被重新矿化，从而增加了可能导致氨挥发的粪尿的铵含量。为提高氮的微生物固定化和减少氨挥发，添加的酶作用物必须具有以下特征（Witter，1991 a）：

- 碳/氮比高
- 碳必须以一种容易被微生物代谢的形式存在
- 在理想情况下，酶作用物应该能提供快速和缓慢可用形式的碳。如果碳很容易获得，则必须在小剂量下逐渐增加酶作用物

生物固定化氮是一种有效的降低肥料中铵态氮水平的方法，前提是有合适的碳基质。这种方法对环境没有副作用，最初固定化的氮在田间施用的时候会被矿化。

从粪尿中减少氨挥发的方法有一些缺点。根据 Kirchmann & Witter（1989）的研究，在牧草厌氧贮藏过程中不发生固氮。这意味着该方法适用于在好氧、半好氧条件下以及在发酵床中贮存的固体粪尿，但不适于湿软的粪尿。此外，该方法的有效性高度依赖于添加物的特性、施用速率、铵含量和氮素矿化形成粪尿。在这一领域的研究还很少，尚不能就这种方法是否适合减少粪便中氨的排放提出明确的建议。在 JBT，关于不同类型酶作用物的调查正在进行中，这将在 1995 年产生结果。

2.2.6. 其他类型的添加剂减少动物粪尿中的氨排放

市场上还有一些其他的添加剂也可以有效地减少粪尿中的氨挥发，但由于使用它们的成本或与之相关的环境影响，人们对它们的作用就不那么感兴趣了。

甲醛。当甲醛与氨发生反应时，形成一种稳定的有机复合物。此外，甲醛的抗微生物特性可能会抑制脲酶和氨化（Witter，1991 a）。添加剂的使用是有害的，在施肥后可能会产生不好的副作用。

石灰。通过将 pH 值控制在 10 以上，可以减少氨挥发，从而抑制脲酶。在粪尿中保持如此高的 pH 值是困难的，而且 pH 值稍低（8-9）有利于氨挥发的这一事实，为减少氨挥发的方法提供了很少的空间。

MAP 方法。通过添加磷酸和氧化镁的粪尿（泥浆），可以通过铵沉淀 $MgNH_4PO_4 \times 6H_2O$ 来减少粪尿中的铵，这种盐呈碱性，溶解度较低。这个新技术（MAP 方法）是由一家德国公司，Moderne Abwasser-Prozesstechnik GMBH 研发的。沉淀后的盐可以析出，用作 NPMg 粪尿。利用这种技术，可以去除粪尿中高达 95%的铵离子。这种 MAP 方法最初是为废水处理而研发的，要将其与动物的粪尿一起使用，首先必须将其分离成固体和液相。然后将液相中的铵离子去除。尽管 MAP 方法在减少粪尿中的氨挥发方面非常有效，但由于成本高，这种方法很可能不会普及。

3. 原料与方法

3.1. 本研究中使用的添加剂

本研究中评估的添加剂是：

- Add A
- Penac G
- Kemira No. 2
- Kemira No. 5
- Kemira No. 15
- 粉煤灰
- 普境安

Add A 是位于斯德哥尔摩的 Biosolv 公司销售的产品。该添加剂由可选的厌氧菌和许多不同种类的细菌组成，例如一个微生物聚生体（Biosolv，1993）。该产品的价格约为 105 瑞典克朗/升（1992）。

Penac G 是由位于特瑞堡的 Penac 公司销售的。该产品由二氧化硅制成，质地优良（= 0.05 mm），“氧化处理”（Penac，1993）。价格约为 200 瑞典克朗/kg（1993）。

Kemira No. 2 主要由过磷酸钙 $Ca(H_2PO_4)_2$ 和石膏 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 组成。价格约为 2.50 瑞典克朗/kg（1993）。

Kemira No. 5 由氯化钙 $CaCl_2$ 和过磷酸钙 $Ca(H_2PO_4)$浸渍而成。该产品的价格约为 1 瑞典克朗/kg（1993）。

Kemira No. 15 主要由过氧化氢 H_2O_2、氯化钙 $CaCl_2$ 和丙酸 CH_2CH_2COOH 组成。价格约为 3.20 瑞典克朗/kg（1993）。所有的 Kemira 添加剂都由位于赫尔辛堡 Kemira AB 公司销售 （Kemira，1993）。

粉煤灰是燃烧矿物燃料的副产品。粉煤灰主要由三部分组成：二氧化硅 SiO_2，氯化钙 $CaCl_2$ 和氧化铝 Al_2O_3。当从丹麦进口时，价格低于 1 瑞典克朗/kg（1994）。在瑞典，粉煤灰由于含硫量过高已不再在市场上销售。

普境安主要由超磷酸盐 Ca(H2PO4)2 和硫酸铜 CuSO4 组成。普境安是由位于马尔摩的 Hygrisan AB 公司在瑞典销售（Hygrisan，1993）。产品价格约为 5.80 瑞典克朗/kg（1993）。

3.2. 测量室

3.2.1. 设计

根据 Andersson（1994）所述，为了能够测量用添加剂处理的粪尿中的氨排放，设计了氨测量室。

这个测量室被设计成用于粪尿的气候室。测量室由保存粪尿（0.010m^3）的容器（底部面积 0.25m^2）和一个配备了通风系统放置在容器顶部的罩子组成（图 2）。将容器浸在电热恒温水槽（0.045m^3）中控制粪尿的温度。为了保持恒温，水箱是绝缘的，水由水族泵循环。容器上的通风罩的后方配备了进气管道（Ø=0.07m），前方有一个排气口与排气扇，排风扇和空气混合器前方是灰尘过滤器。进气空气要么由热交换器冷却，不经处理，或者要么由加热风扇加热。以下参数可以是无级变化的，也可以保持不变；空气流量、入口空气温度和粪尿温度。

利用 PT 1000 传感器测量了水槽的温度、粪尿、进气和出口空气，并使用电容传感器（Rotronic）测量进气空气中的相对湿度。空气流量是用孔板和压力表测量的。通过除尘过滤器，废气被吸入红外线分析仪 （Miran 203）来测量氨的浓度。上述提到的所有参数都是通过数据记录器不断地记录于个人计算机上。

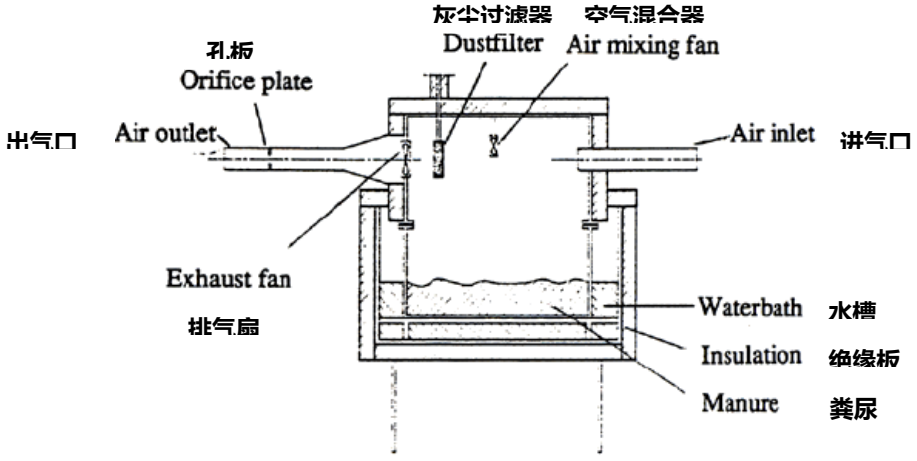


图 2 测量室的一部分

3.2.2. 性能特征

通过测量室的空气流量为每小时 30~200m^3/m^2 的无级变量，在最低和最高水平的空气流量系数分别计算为 4.1%和 1.9%。随着空气流量的变化，氨挥发在大约 20 分钟后达到一个恒定的水平。

在测量室里的搅拌风扇将入口空气通过对角线向后吹。在一个试验中，通过 24 个均匀分布在不同区域内的薄金属管吸收牛粪便表面的空气样本，以测量空气的混合效率。在图 3 中，每一根柱子代表了从测量室侧面的三个点收集的样本的平均值。样本点排列在三个水平，高、中、低。空气流速为每小时 60m^3/m^2 和 140m^3/m^2。在高水平的测量室发现彻底混合（C.V. = 7.1%，每小时 60m3/m^2； C.V. = 6.4%，每小时 140m^3/m^2）。在中等水平和低水平测量室内氨的浓度往往会增加至接近有排气扇的测量室山形墙，这依照 van Beek（1990）在家禽圈舍研究所发现的结果。培养基中氨浓度的 C.V.分别为 16.2%和 10.7%。

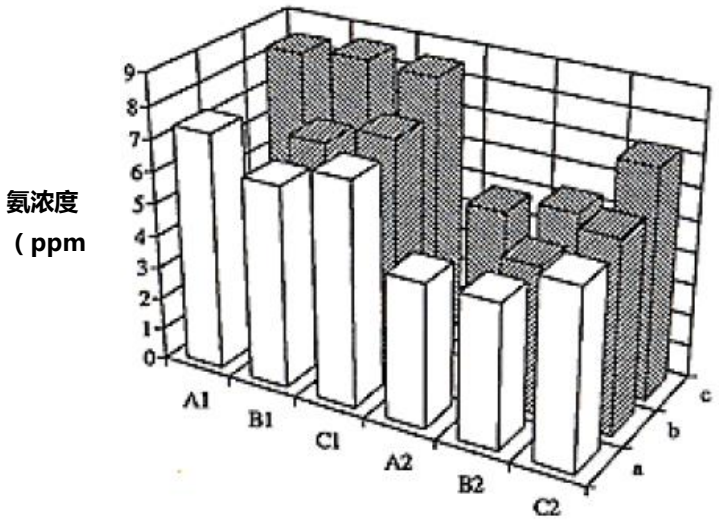


图 3
在牛粪便表面不同位置的氨浓度。A1 = 高水平，每小时 60m^3/m^2；B1 = 中等水平，60 m^3/m^2；C1 = 低水平，60m^3/m^2；A2 = 高水平 140 m^3/m^2；B2 = 中等水平，140 m^3/m^2；C2 = 低水平，140 m^3/m^2；a = 接近空气进气装置；B = 测量室内部；C = 接近排气扇。

在另一个试验中研究了氨排放的下降。使用预热（30°C）和室温（15°C）的牛粪便，空气流量为每小时 140 m^3/m^2。氨浓度和空气流量连续记录。两小时和五小时的操作，分别使预热粪便的氨排放降低 7%和 20%。相应的室温粪便的比例分别为 2%和 7%。这些结果表明了快速进行氨排放试验的重要性，特别是在高温下。

测量室的测量精度被计算为 1.7%，作为氨挥发 C.V.的重复测定。本研究采用了六种完全混合的粪尿样品。

3.3. 测量室中测量过程

该测量室的测量过程由三部分组成：

- 粪尿样品的处理
- 测量室中氨排放的测定
- 在测量场合间对粪尿的处理

3.3.1. 粪尿样品的处理

研究中使用的粪尿是新鲜的（存放一天）均匀的牛粪。在 0.010 m^3 桶中将牛粪分成 0.005 m^3，得到了 3 个粪尿样品。对两剂粉煤灰和一剂其他添加剂进行评估，将其分配于 27 个粪尿样品（包括 3 个未处理的）。然而，添加剂 Kemira No. 5 只够一个粪尿样品，因此使用了 25 个粪尿样品。粪尿样品中添加剂的剂量（0.005 m^3）符合不同公司的建议：

- Add A，50.0 x 10^{-6} m^3
- Penac G， 3.0 x 10^{-6} m^3 水中 4 x 10^{-4} kg
- Kemira No. 2，135.0 x 10^{-3} kg
- Kemira No. 5，68.0 x 10^{-3} kg
- Kemira No. 15，1.0 x 10^{-6} m^3
- 粉煤灰，5.0 x 10^{-3} kg （低浓度）
- 粉煤灰，50.0 x 10^{-3} kg（高浓度）
- 普境安 ，25.0 x 10^{-3} kg
- 对照组，未处理

在计算粪尿样品中加入物质的数量时，假设每公斤粪尿含有 4×10^{-3} kg 氮，其中 2×10^{-3} kg 是铵态氮。再假设所有的铵态氮都转化为氨，因此添加剂的剂量计算为每公斤粪尿 2 × 10^{-3} kg 的氮。将这些添加剂用手在桶里与粪尿完全混合，然后储存在与测量室相同的气候条件下。

3.3.2. 测量室中氨排放的测定

在三个场合对处理后的粪尿样品的氨排放进行了测定；使用添加剂一天后、一个星期后和六个星期后。

在每一个测量场合，将粪尿样品一个一个地倒入测量室的容器中。从粪尿样品中提取了 Kjeldahl 分析的标本（总氮量、铵氮量、固体总量和 pH 值）。罩子上装有通风系统，安装在粪尿容器上，之后开始测量。每一个测量周期持续 20 分钟，这个时间已被发现足以使氨排放达到一个恒定的水平（Andersson，1994）。

在测量周期之间，对粪尿容器进行彻底的清洗和干燥，以防止其他粪尿样品的影响。粪尿样品的测量周期、清洗和更换的总时间为 40 分钟。测量了 25 个粪尿样品的氨排放，每个测量场合需要 2 天的工作时间。为了避免系统误差，如进气温度的日常变化、进气空气中

的相对湿度等，粪尿样品的启动顺序是随机的。每次测量结束后，将粪尿样品倒回桶中，放入储藏室。

采用两分钟的取样间隔时间，分别测量粪尿温度、进气温度和相对湿度。试验以每小时 60 m^3/m^2 的气流速度进行。

3.3.3. 在测量场合间对粪尿的处理

粪尿样品在储存期间每星期用手搅拌一次，以确保氨的均匀排放，否则粪尿的顶部的将优先排放。这三种测量场合都是在混合之后的一天进行的。这种混合导致了粪尿中有氧气供应，在一定程度上导致了有氧条件。粪尿中的脂肪酸会分解，从而导致 pH 值增加氨更易挥发（Jordbruksverket，1991）。

这种排放峰值持续几个小时，之后氨的排放就会稳定下来。在测量场合的前一天将粪尿搅拌均匀，可以降低将粪尿样品注入测量室粪便容器中时对排放峰值的影响。因此，不同粪尿样品的氨排放将更容易确定。

4. 结果

4.1. 统计分析

为了能够评估添加剂在减少粪尿氨排放方面的能力，采用 GLM（一般线性模型）模型数据处理系统对排放值的测量方法进行比较。使用 Tukey 的范围检测，这个检测控制类型 1 的错误率。显著性水平为 $p < 0.05$,，$p < 0.01$，$p < 0.001$。为了试图解释排放结果和 Kjeldahl 分析结果，在显著性水平 $p < 0.05$ 时进行变量之间的相关性分析（Pearson 的相关系数）。

在排放试验过程中记录的所有气候参数均以标准差表示。

4.2. 第一个测量场合

表 2 给出了在第一次测量的两天内气候条件的变化。如表中所示，每天的变化和两天内的变化相对较小。这些变化是如此之小，以至于它们不会影响氨的排放水平。表 3 给出了每次测量的气候条件和氨排放。

表 2 第一次测量的两天内气候条件的变化

	粪尿温度（℃）		进气温度（℃）		进气相对湿度（%）	
天数	x	s	x	s	x	s
1	11.36	0.53	9.51	0.38	59.0	2.0
2	10.82	0.51	8.99	0.31	57.6	1.7
1+2	0.52	11.10	9.26	0.35	58.3	1.9
x = 平均值，s = 标准偏差						

表 3　第一个测量场合，粪尿样品的氨排放和每个测量期间的气候条件

试验编号	添加剂	氨排放 (mg/m^2 h)	粪尿温度（℃）		进气温度（℃）		进气相对湿度（%）	
			x	s	x	s	x	s
1	Add A	354	10.84	0.09	9.52	0.22	60.0	0
1	Add A	354	11.27	0.13	9.84	0.16	54.0	0.8
1	Add A	358	11.32	0.50	9.67	0.13	59.6	0.5
2	Penac G	354	10.60	0.01	9.30	0.35	55.3	0.8
2	Penac G	339	10.27	0.22	8.73	0.09	57.0	0
2	Penac G	324	10.54	0.20	9.51	0.23	58.3	0.5
3	Kemira No. 2	200	10.88	0.04	9.42	0.29	60.5	0.5
3	Kemira No. 2	177	10.94	0.15	9.29	0.22	57.8	0.4
3	Kemira No. 2	193	10.50	0.20	8.97	0.17	58.0	0
4	Kemira No. 5	247	11.04	0.29	9.70	0.07	60.0	0
5	Kemira No. 15	339	11.02	0.22	9.74	0.10	60.0	0
5	Kemira No. 15	339	10.28	0.49	8.63	0.05	56.1	0.3
5	Kemira No. 15	347	10.74	0.18	9.03	0.49	60.1	0.4
6	粉煤灰（低浓度）	327	10.40	0.43	8.93	0.41	57.8	0.4
6	粉煤灰（低浓度）	362	11.03	0.30	9.69	0.17	60.0	0
6	粉煤灰（低浓度）	347	10.32	0.44	8.82	0.04	55.0	0
7	粉煤灰（高浓度）	347	10.52	0.20	8.86	0.23	58.9	0.0
7	粉煤灰（高浓度）	370	10.91	0.33	9.63	0.25	60.0	0
7	粉煤灰（高浓度）	362	10.89	0.26	9.17	0.64	59.0	0.6
8	普境安	146	10.35	0.11	8.77	0.27	55.7	0.5
8	普境安	154	10.60	0.01	8.90	0.01	55.3	0.5
8	普境安	150	10.98	0.35	9.60	0.23	60.0	0
9	对照组	308	10.60	0.16	9.28	0.06	59.4	0.5
9	对照组	308	10.71	0.25	9.20	0.08	60.0	0
9	对照组	327	10.70	0.14	9.29	0.02	60.0	0
x = 平均值，s = 标准偏差								

表 4 为粪尿添加剂统计评估结果。同一组字母各个处理的排放量平均值没有显著差异。使用 Kemira No. 2 和普境安的效果良好，与对照组有显著差异（$p < 0.001$）。用这两个添加剂处理的粪尿的排放量分别比未经处理的粪尿的排放量低约 40%和 50%。在 $p < 0.01$ 的情况下，使用 Kemira No. 15、粉煤灰（低浓度）、Penac G 和对照组没有显著差异。在这个显著水平上，Add A 和粉煤灰（高浓度）的处理导致的排放量高于对照组。

Kemira No. 5 处理没有复制，因此很难评估。然而，这种单一的处理表明这种添加剂可以减少氨的排放。

表 4　在第一个测量场合每种处理的氨排放平均值。相同分组平均值无显著差异（$p < 0.05$，$p < 0.01$，$p < 0.001$）。

处理	氨排放（mg/m² h）		每个显著水平上的分组字母		
	x	s	p < 0.05	p < 0.01	p < 0.001
1. Add A	355	2	A	A	A
2. Penac G	339	15	A,B	A,B	A
3. Kemira No. 2	190	14	C	C	B
4. Kemira No.5*	247	-	-	-	-
5. Kemira No. 15	342	5	A,B	A,B	A
6. 粉煤灰（低浓度）	345	25	A,B	A,B	A
7. 粉煤灰（高浓度）	360	12	A	A	A
8. 普境安	150	4	D	D	B
9. 对照组	314	16	B	B	A
* Kemira No. 5 处理没有被复制 x = 平均值，s = 标准偏差					

在附录 9.1 中给出了 Kjeldahl 分析的结果。在相关分析中，排放量与总氮量、铵态氮、铵态氮/总氮量、固体总量和 pH 值（表 5）之间没有良好的相关性，因此不能用 Kjeldahl 分析的结果来解释氨排放值。

表 5　氨排放量与总氮量、铵态氮、铵态氮/总氮量、固体总量和 pH 值之间的相关系数（r2）

	氨排放量
总氮量	0.14
铵态氮	-0.04
铵态氮/总氮量	-0.15
氨排放	1.00
固体总量	-0.21
pH 值	0.10

4.3. 第二个测量场合

表 6 第二个测量场合两天内的气候变化（使用添加物后一周）。如表中所示，每天的变化和两天内的变化相对较小。这些变化如此之小，以至于它们不会影响氨的排放水平。表 7 给出了每次测量的气候条件和氨排放。

表 6 第二个测量场合两天内的气候变化

	粪尿温度（℃）		进气温度（℃）		进气相对湿度（%）	
天数	x	s	x	s	x	s
1	9.63	0.39	7.69	0.24	61.1	1.0
2	9.10	0.34	7.12	0.30	65.9	1.3
1+2	9.37	0.37	7.41	0.27	63.4	1.2
x = 平均值，s = 标准偏差						

表 7 第二个测量场合粪尿样品的氨排放和每个测量期间的气候条件

试验编号	添加剂	氨排放 (mg/m^2 h)	粪尿温度（℃）		进气温度（℃）		进气相对湿度（%）	
			x	s	x	s	x	s
1	Add A	236	9.27	0.07	7.60	0.10	61.3	0.5
1	Add A	247	9.53	0.22	7.58	0.06	59.3	0.5
1	Add A	239	9.33	0.23	7.75	0.32	62.5	0.5
2	Penac G	254	9.26	0.06	7.75	0.17	59.7	0.5
2	Penac G	227	8.76	0.07	7.07	0.15	65.0	0
2	Penac G	227	8.95	0.03	7.35	0.12	67.5	0.5
3	Kemira No. 2	166	9.16	0.16	7.72	0.19	61.0	0
3	Kemira No. 2	166	9.39	0.17	7.74	0.22	60.0	0
3	Kemira No. 2	154	8.88	0.04	7.20	0.21	66.4	0.5
4	Kemira No. 5	204	9.26	0.05	7.78	0.33	62.0	0
5	Kemira No. 15	243	9.31	0.29	7.72	0.37	62.0	0
5	Kemira No. 15	235	8.68	0.04	7.03	0.23	65.0	0
5	Kemira No. 15	239	9.13	0.10	7.67	0.22	61.0	0
6	粉煤灰（低浓度）	239	8.74	0.14	7.10	0.22	65.3	0.5
6	粉煤灰（低浓度）	243	9.42	0.12	7.76	0.30	62.0	0
6	粉煤灰（低浓度）	231	8.67	0.10	7.00	0.24	64.8	0.4
7	粉煤灰（高浓度）	243	8.90	0.02	7.40	0.21	67.0	0
7	粉煤灰（高浓度）	262	9.28	0.14	7.64	0.08	62.0	0
7	粉煤灰（高浓度）	270	9.26	0.12	7.74	0.29	60.8	0.4
8	普境安	100	8.60	0.02	7.00	0.19	65.0	0
8	普境安	108	8.80	0.01	6.69	0.04	64.0	0
8	普境安	112	9.22	0.04	7.68	0.20	62.0	0
9	对照组	223	8.91	0.02	7.30	0.01	67.5	0.5
9	对照组	227	8.90	0.01	7.27	0.22	67.0	0
9	对照组	227	8.98	0.04	7.38	0.17	67.8	0.4
x = 平均值，s = 标准偏差								

表 8 显示了粪尿添加剂统计评估的结果。同一分组字母的各个处理的排放的平均值没有显著差异。Kemira No. 2 的处理仍有良好的效果，并导致氨排放量明显低于对照组（$p < 0.001$）。普境安处理的效果明显低于 Kemira No. 2 （$p < 0.001$）。这两种添加剂的处理结果分别比未经处理的粪尿低 40%和 60%。在 $p < 0.05$ 和 $p < 0.01$ 之间，除粉煤灰（高浓度）的排放量高于对照组外，其他添加剂处理与对照组之间无显著差异。Kemira No. 5 的处理可能也有效果。

表 8　第二个测量场合每一种处理氨排放的平均值。相同分组字母的平均值没有显著差异（$p < 0.05$，$p < 0.01$，$p < 0.001$）。

处理	氨排放（mg/m² h）		每个显著水平上的分组字母		
	x	s	$p < 0.05$	$p < 0.01$	$p < 0.001$
1. Add A	241	6	A,B	A,B	A
2. Penac G	236	22	A,B	A,B	A
3. Kemira No. 2	162	7	C	C	B
4. Kemira No.5*	204	-	-	-	-
5. Kemira No. 15	239	4	A,B	A,B	A
6. 粉煤灰（低浓度）	238	6	A,B	A,B	A
7. 粉煤灰（高浓度）	258	14	A	A	A
8. 普境安	107	9	D	D	C
9. 对照组	226	2	B	B	A
* Kemira No. 5 处理没有被复制 x = 平均值，s = 标准偏差					

在附录 9.2 中给出了 Kjeldahl 分析的结果。在相关分析中，排放量与总氮量、铵态氮、铵态氮/总氮量、固体总量和 pH 值（表 9）之间没有良好的相关性，因此不能用 Kjeldahl 分析的结果来解释氨排放值。

表 9　氨排放量与总氮量、铵态氮、铵态氮/总氮量、固体总量和 pH 值之间的相关系数（r2）

	氨排放量
总氮量	-0.04
铵态氮	0.02
铵态氮/总氮量	0.05
氨排放	1.00
固体总量	-0.21
pH 值	0.36

4.4. 第三个测量场合

表 10 显示了第三个测量场合两天内（即应用添加物后六周）的气候变化。测量第一天的变化是最高的，但是差异是如此之小以至于不会影响氨的排放水平。表 11 给出了第三个测量场合的氨排放和每个测量值的气候条件。

表 10 第三个测量场合两天内的气候变化

	粪尿温度（℃）		进气温度（℃）		进气相对湿度（%）	
天数	x	s	x	s	x	s
1	9.97	0.72	7.51	1.15	62.3	6.4
2	7.69	0.49	6.02	0.44	58.0	3.1
1+2	8.73	0.61	6.70	0.84	60.0	4.9
x = 平均值，s = 标准偏差						

表 12 显示了粪尿添加剂统计评估的结果。$p < 0.05$ 的情况下，在使用普境安 6 周后仍有效（比对照组低 30%左右）。在这个意义上，Add A 的处理比未经处理的粪尿产生更高的排放。所有其他不同添加剂处理的粪尿都以与对照组相同的速率释放出氨。

表 11 第三个测量场合粪尿样品的氨排放和每个测量期间的气候条件

试验编号	添加剂	氨排放 (mg/m^2 h)	粪尿温度（℃）		进气温度（℃）		进气相对湿度（%）	
			x	s	x	s	x	s
1	Add A	231	9.71	0.37	7.41	0.46	67.8	0.6
1	Add A	247	11.25	0.60	10.22	0.72	45.5	2.3
1	Add A	200	11.62	0.55	7.50	0.65	64.0	0
2	Penac G	200	9.85	0.71	8.31	0.72	53.2	2.1
2	Penac G	181	7.38	0.24	5.96	0.10	55.7	0.5
2	Penac G	189	7.78	0.19	6.65	0.30	60.8	0.4
3	Kemira No. 2	193	9.36	0.37	7.60	0.63	65.2	0.9
3	Kemira No. 2	177	9.68	0.56	7.61	0.35	61.1	2.1
3	Kemira No. 2	158	6.99	0.30	5.73	0.34	57.6	0.5
4	Kemira No. 5	177	9.37	0.48	6.73	0.53	64.9	1.0
5	Kemira No. 15	200	11.67	11.05	6.20	0.52	65.0	0
5	Kemira No. 15	189	7.07	0.23	5.92	0.18	55.0	0
5	Kemira No. 15	223	9.66	0.30	7.82	0.51	65.6	0.8
6	粉煤灰（低浓度）	196	7.12	0.33	6.22	0.33	56.6	0.5
6	粉煤灰（低浓度）	208	9.35	0.35	6.24	0.69	63.4	0.5
6	粉煤灰（低浓度）	177	7.20	0.38	5.75	0.28	54.5	0.5

7	粉煤灰（高浓度）	181	7.03	0.20	5.61	0.38	59.7	1.3
7	粉煤灰（高浓度）	216	11.66	12.30	5.96	0.57	63.0	0
7	粉煤灰（高浓度）	216	9.66	0.40	7.60	0.47	64.0	1.2
8	普境安	119	7.21	0.10	5.84	0.21	55.0	0
8	普境安	123	7.66	0.08	5.70	0.03	54.0	0
8	普境安	131	9.66	0.30	7.14	0.73	68.7	0.6
9	对照组	169	7.55	0.15	6.52	0.32	61.3	0.5
9	对照组	181	7.15	0.14	5.87	0.44	62.4	0.9
9	对照组	185	7.42	0.15	6.24	0.33	62.0	0
x = 平均值，s = 标准偏差								

表 12　第三个测量场合每一种处理氨排放的平均值。相同分组字母的平均值没有显著差异（$p < 0.05$，$p < 0.01$，$p < 0.001$）。

处理	氨排放（mg/m² h）		每个显著水平上的分组字母		
	x	s	$p < 0.05$	$p < 0.01$	$p < 0.001$
1. Add A	226	24	A	A	A
2. Penac G	190	10	A,B	A	A,B
3. Kemira No. 2	176	18	B	A,B	A,B
4. Kemira No.5*	277	-	-	-	-
5. Kemira No. 15	204	17	A,B	A	A
6. 粉煤灰（低浓度）	194	16	A,B	A	A,B
7. 粉煤灰（高浓度）	204	20	A,B	A	A
8. 普境安	124	6	C	B	B
9. 对照组	178	8	B	A,B	A,B
* Kemira No. 5 处理没有被复制 x = 平均值，s = 标准偏差					

在附录 9.3 中给出了 Kjeldahl 分析的结果。在相关分析中，排放量与总氮量、铵态氮、铵态氮/总氮量、固体总量和 pH 值（表 13）之间没有良好的相关性，因此不能用 Kjeldahl 分析的结果来解释氨排放值。

表 13　氨排放量与总氮量、铵态氮、铵态氮/总氮量、固体总量和 pH 值之间的相关系数（r2）

	氨排放量
总氮量	-0.29
铵态氮	0.01
铵态氮/总氮量	0.28

氨排放	1.00
固体总量	-0.20
pH 值	0.10

4.5. 粪尿结皮的形成

在六周的试验中，对桶里的粪尿每周都进行一次彻底的混合。在每次混合的时候，粪尿中结皮的形成都在视觉上进行了检查。在这六周的时间里，所有的粪尿都形成了结皮。在粪尿中结皮的生成速度和厚度大致相同，除了 Kemira No. 5 处理的，它的厚度是原来的两倍。

4.6. 经济评估

对这两种性能最好的添加剂进行了粗略的经济评估（Kemira No. 2 和普境安）。评估条件如下：

- 添加物的剂量是在试验室中的剂量；每 5kg 粪尿使用 135.0×10^{-3}kg Kemira No. 2 和 25.0×10^{-3}kg 普境安
- 牛粪的氮含量为 0.35%
- 在牲畜圈舍内的牛粪中，铵态氮的释放量占总氮量的 6%，而粪槽的释放量则为 8%（Jordbruksverket，1991）
- 所使用的氨排放是试验室测试中第一次和第二次测量记录的平均排放值：Kemira No. 2 为每小时 185mg/m^2 和 162mg/m^2；普境安为每小时 150mg/m^2 107 mg/m^2；对照组为每小时 314 mg/m^2 和 226mg/m^2
- Kemira No. 2 的价格为 2.50 瑞典克朗/kg，普境安的价格为 5.80 瑞典克朗/kg
- 牛粪的贮存时间为 8 个月

在添加剂的经济评估中，采用了以下公式：

$$\mathbf{a = b \cdot c \cdot d} \qquad (6)$$

$$\mathbf{x = \frac{(f-g)}{f} \cdot h \cdot i \cdot b \cdot 100^{-2}} \qquad (7)$$

由公式（6）（7）计算出使用添加剂的成本：

$$\mathbf{j = \frac{a}{e} = \frac{c \cdot d \cdot f \cdot 100^{-2}}{(f-g) \cdot h \cdot i}} \qquad (8)$$

a = 使用添加剂的成本（瑞典克朗/年）

b = 牛粪量（kg/年）

c = 添加剂的剂量（kg 添加剂/kg 粪尿）

d = 添加剂价格（瑞典克朗/kg 添加剂）

e = 保存的氮量（kg 氮/年）

f = 第一个测量场合未处理粪尿的氨排放（每小时 mg/m^2）

g = 第一个测量场合用添加剂处理的粪尿的氨排放（每小时 mg/m^2）

h = 动物圈舍粪尿中铵态氮释放量占总氮量的百分比

i = 粪尿中氮含量（%）

j = 使用添加剂的成本（瑞典克朗/kg 节省氮）

使用 Kemira No. 2 和普境安的氮排放减少的成本分别为 780 瑞典克朗/kg 和 260 瑞典克朗/kg。

计算中包括了粪槽中减少的氨排放量，使用以下公式：

$$\mathbf{k = e + \frac{l}{m} \cdot \frac{(n-o)}{n} \cdot p \cdot i \cdot b \cdot 100^{-2}} \qquad (9)$$

这里 k = 节省的氮量（kg/年）

i = 添加剂减少氨排放的时间周期；2 周

m = 粪尿的贮存期

n = 第二个测量场合未处理粪尿的氨排放（每小时 mg/m^2）

o = 在第二个测量场合用添加剂处理的粪尿的氨排放（每小时 mg/m^2）

p =粪槽中铵态氮释放量占总氮量的百分比（%）

用公式（6）除以公式（9）)计算得到使用添加剂的成本。使用 Kemira No. 2 和普境安的节省氮成本分别降低到 740 瑞典克朗/kg 和 240 瑞典克朗/kg。

这些计算是基于试验室的结果和假设，它们只能作为使用添加剂的成本水平的指标。尽管在计算中没有用到使用添加剂的成本，但很明显，为了减少动物圈舍中氨排放而使用粪尿添加剂是一种相当昂贵的方法。

5. 探讨

为什么添加剂 Kemira No. 2 和普境安可以有效减少奶牛粪便中的氨排放，为什么其他添加剂不能令人满意？其中一种答案可能是这两种添加剂主要成分是过磷酸钙$(H_2PO_4)_2$，根据公式（3）、（4）和（5），由于 $CaCO_3$ 的析出，在尿素水解过程中形成的粪尿中的 $(NH_4)_2CO_3$ 的浓度降低了。pH 值降低，氨排放减少。这可能是导致氨排放减少的原因，即使检测到 pH 值和氨排放之间没有相关性。

更难以解释的是，为什么主要成分是二氧化硅的添加剂 Penac G 和粉煤灰会产生同样的或稍高的排放量，就像那些未经处理的粪尿一样。Witter(（1994）在精细地岩石上取得了相似的结果，他的解释是这些物质的添加会导致 pH 值增加。

Kemira No. 5 的处理没有被复制，因此很难评估。然而，这种处理似乎减少了氨的排放，这可以用氯化钙和过磷酸钙的含量来解释。

使用添加剂 Kemira No. 15 处理并没有导致排放量的减少，由于在配方中盐和酸的含量很难解释。

在第一个和第三个测量场合，Add A 的处理比对照组（$p < 0.01$，$p < 0.05$）排放量高。根据销售 Add A 的公司 Biosolv 的说法，细菌的数量需要一定的生存条件，例如，给牲畜喂养“正确的饲料类型”。Biosolv 公司还声称，该添加剂能够完全降低氨排放的时间需要几个月。对减少氨排放方面缺乏效果是由于饲料不适合、测量周期太短、在试验室条件下无法工作，或者仅仅是无法减少牛粪的氨排放，这很难说。然而，在这个试验中，Add A 的处理导致了第一个和第三个测量场合的氨排放增加。

从凯氏定氮分析中没有发现排放值和排放值之间有很好的相关性。添加剂 Kemira No. 2 和普境安在粪尿中的应用预计会导致 pH 值的降低，但在分析中没有发现。Rank（1988）报告说 pH 值非常小的降低会导致氨排放降低。其中一个原因可能是 pH 值可能在分析前的浆液样品的储存期间(在冰箱中保存 4 周)和融化期间有所增加。另一个原因可能是 pH 测量的精度不够准确，但是当考虑到氨氮的含量应该远远低于检测到的含量时，这个假设就失败了。

6. 结论

在粪尿样品中加入添加剂 Kemira No. 2 和普境安后的一天，导致氨的排放量低于对照组（$p < 0.001$）。用这两种添加剂处理的粪尿排放量分别比未经处理的粪尿排放量分别低 40%和 50%。在 $p < 0.01$ 的情况下，Kemira No. 15、粉煤灰（低浓度）、Penac G 的处理和对照组的没有显著差异。在这个显著水平上，添加剂处理和粉煤灰（高浓度）的处理

导致的排放高于对照组。Kemira No. 5 处理没有被复制，因此很难评估。然而，这种单一的处理表明这种添加剂可以减少氨的排放。

在使用添加剂 Kemira No. 2 的一周后，导致排放低于对照组（$p < 0.001$）。普境安的处理效果更好，其排放量明显低于用 Kemira No. 2 （$p < 0.001$）处理的排放量。这两种添加剂的处理结果分别比未经处理的粪尿排放低 40%和 60%。在 $p < 0.05$ 和 $p < 0.01$ 之间，除粉煤灰（高浓度）排放量高于对照组外，对照组与其他处理之间无显著差异。Kemira No. 5 处理似乎也有减少排放的效果。

在使用添加剂 6 周后，与未处理的粪尿相比，普境安仍减少了氨的排放（$p < 0.05$）。大约减少了 30%。在这个意义上添加剂的处理比未经处理的粪尿产生更高的排放。所有其他用不同添加剂处理的粪尿都以与对照组相同的速率释放出氨。

Kemira No. 2 和普境安两者都是基于过磷酸钙，其减少氨的排放的可能原因是，因为在粪尿中存在的碳酸盐离子沉淀为碳酸钙。pH 值降低，从而导致更低的氨排放。

在对所有三种测量场合结果的相关分析中，排放值与总氮量、铵态氮、铵态氮/总氮量、固体总量和 pH 值之间没有一定的相关性。因此，在这两种情况下，氨的排放值都不能用凯氏定氮分析的结果来解释。

每一天气候的变化，以及在两天的时间里，每一个测量场合都是相对较小的，并且是如此之小，以至于他们不会影响氨的排放水平。

在试验的六周内，所有的粪尿都形成了结皮。在粪尿中，浆状物的生长速度大致相同，在所有的粪尿中都是相同的厚度，除了 Kemira No. 5，它大约两倍厚。

经济评估表明，如果在应用添加剂 Kemira No. 2 和普境安时，在动物圈舍中只预期氨排放的减少，那么节省氮成本分别是 780 瑞典克朗/kg 和 260 瑞典克朗/kg。如果从贮藏期（两周）开始减少排放，也可以预期节省氮成本将减少到 740 瑞典克朗/kg 和 240 瑞典克朗/kg。这种经济评估是近似的，只能作为使用这两种添加剂成本水平的指标。

7. 未来的研究与发展

粪尿添加剂作为一种减少动物圈舍氨排放的方法是非常有趣，由于其简单的应用技术和对动物生活条件的干扰低。在这一领域必须进行更多的研究，以发展这项技术并研究其局限性。研究和发展应以下列方向为目标：

- 市场上大多数被检测的添加剂都采用了不同的检测方法，这使得这些添加剂的效果很难比较。同时，新的添加剂也不断地引入市场。因此必须制定标准化的检测程序。
- 为了能够确定在本研究中被检测添加剂的绝对氨排放减少效果，他们必须在全面实行中进行检测。
- 必须开发出廉价的添加剂。
- 必须开发出长效的添加剂。粪尿添加剂的使用成本昂贵的主要原因是它们有效的时间有限。最大的氨排放发生在粪尿的储存和扩散过程中。
- 必须开发添加剂的应用技术。添加剂在什么时候、在哪里、如何传播？

8. 参考文献

Airoldi, G., Balsari, P. & Chiabrando, R. 1993.
Odor control in swine houses by the use of natural zeolites: First approach to the problem. Livestock Environment IV, Fourth International Symposium - University of Warwick, pp. 701-708. St. Joseph. Michigan.

Andersson, M. 1994.
A climate chamber for measuring ammonia emission. XII World Congress on Agricultural Engineering, Proceedings, Vol.1, pp. 499-506. Milano.

Beyrouty, C. A., Nelson, D. W. & Sommers, L. E. 1988.
Effectiveness of phosphoroamides in retarding hydrolysis of urea surface-applied to soils with various pH and residue cover. Soil Sci., Vol. 145, pp. 345-352.

Biosolv. 1993.
Personal communication. BioSolv, Enskede. Sweden.

Biosolv. 1993.
Personal communication. BioSolv, Enskede. Sweden.

Demmers, T. G. M., Hissink, M. G. & Uenk, G. H. 1992.
Het grogen van pluimveemest in een droogtunnel en het effect hiervan op de ammoniakemissie. IMAG-DLO, Report 92-6, pp. 22. Wageningen

Denmead, O. T., Freney, J. R. & Simpson, J. R. 1982.
Dynamics of ammonia volatilization during furrow irrigation of maize. Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 46, pp. 149-155.

Elzing, A., Kroodsma, W., Scholtens, R. & Uenk, G. H. 1992.

Ammonia emission measurements in a model system of a dairy cattle housing: Theoretical considerations. IMAG-DLO, Report 92-3. Wageningen.

Fenn, L. B. & Kissel, D. E. 1973.
Ammonia volatilization from surface applications of ammonium compounds on calcareous soils: I. General theory. Soil Sci. Soc. Am. Proc., Vol. 37, pp. 855-859.

Fenn, L. B., Matocha, J. E. & Wu, E. 1981.
Ammonia Losses from Surface-Applied Urea and Ammonium Fertilizers as Influenced by Rate of Soluble Calcium. Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 45, pp. 883-886.

Frank, B. 1993.
Personal information. Swedish University of Agricultural Sciences, Department of Agricultural Biosystems and Technologies. Lund.

Freney, J. R., Denmead, O. T., Watanabe, J. & Crasswell, E. T. 1981.
Ammonia and nitrous oxide losses following applications of ammonium sulphate to flooded rice. Aust. J. Agric. Res., Vol. 32, pp. 37-45.

Hartung, J. 1992.
Emmision und Kontrolle von Gasen und Geruchsstoffen aus Ställen und Dunglagern. Zbl. Hyg. 192, pp. 389-418.

Headon, D. R. & Walsh, G. 1993.
Yucca schidigera extracts and ammonia control. Livestock Environment IV, Fourth International Symposium - University of Warwick, pp. 686-693. St. Joseph. Michigan.

Hygrisan. 1993.
Personal communication. Hygrisan AB, Malmö. Sweden.

Jordbruksverket. 1991.
Ammoniakförluster från jordbruket - Förslag till åtgärdsprogram. Jordbruksverket, Rapport 1991:11.

Jordbruksverket. 1994.
Ammoniakförluster från jordbruket - Möjligheter till och konsekvenser av en minskning av ammoniakutsläppen i södra och västra Götaland med 50 % till år 2000. Jordbruksverket, rapport 1994:8.

Kapuinen, P. 1992.
Djupströbäddens egenskaper och funktion i köttdjursstall. NJF-Teknik -92, 212. Espoo.

Kellems, R. O., Miner, J. R. & Church, D. C. 1979.
Effect of ration, waste composition and length of storage on the volatilization of ammonia hydrogen sulfide and odors from cattle waste. J. Anim. Sci., Vol. 48, pp. 436-445.

Kemira. 1993.
Personal information. Kemira Kemi AB, Helsingborg. Sweden.

Kemme, P. A., Jongbloed, A. W ., Dellaert, B. M. & Krol-Kramer, F. 1993.
The use of a Yucca shidigera extract as "urease inhibitor" in pig slurry. Proceedings of the First International Symposium on Nitrogen Flow in Pig Production and Environmental Consequences, EAAP Publication No. 69, pp. 330-335. Wageningen.

Kirchmann, H. & Witter, E. 1989.
volatilization during aerobic and anaerobic manures decomposition. Plant and Soil, Vol. 115, pp. 35-41.

Krieger, R., Hartung, J. & Pfeiffer, A. 1993.
Experiments with a feed additive to reduce ammonia emissions from pig fattening houses - preliminary results. Proceedings of the First International Symposium on Nitrogen Flow in Pig Production and Environmental Consequences, EAAP Publication No. 69, pp. 295-300. Wageningen.

Luft -90. 1990. Luft -90.
Aktionsprogram mot luftföroreningar och försurning. SNV informerar. Statens naturvårdsverk. Solna.

Miner, J. R. 1974.
Odors from confined livestock production. Emvironm. Protection Technol. Ser. EPA-660-2-74-023. U. S. Environmental Protection Agency. Washington DC.

Penac. 1993.
Personal communication. Penac, Trelleborg. Sweden.

Pond, W. G. & Yen, J. T. 1980.
Response of growing pigs to dietary zeolite. Proceedings IVPS Congress, 297. Copenhagen.

Rank, M. 1988.

Untersuchungen zur Ammoniakverflüchtigung nach Gülledüngung. Dissertation. Der Technischen Universität München.

Svensson, L. 1993.
Ammonia volatilization from land-spread livestock manure - Effects of factors relating to meteorology, soil/manure and application technique. Swedish University of Agricultural Sciences, Department of Agricultural Engineering. Dissertation. Uppsala.

van Beek, G. 1990.
Berechnung der Ammoniak-Emission aus Geflügelhaltungen. In: Ammoniak in der Umwelt, Proceedings Symposium, Braunschweig, KTBL, Darmstadt, Beitrag Nr. 39, pp. 10.

Vlek, P. L. G. & Craswell, E. T. 1981.
Ammonia volatilization from flooded soils. Fert. Res., Vol. 2, pp. 227-245.

Witter, E. & Kirchmann, H. 1989.
Effects of addition of calcium and magnesium salts on ammonia volatilization during manure´s decomposition. Plant and Soil, Vol. 115, pp. 53-58.

Witter, E. 1991 a.
Use of additives to reduce ammonia volatilization. Unpublished. Swedish University of Agricultural Sciences, Department of Soil Science. Uppsala.

Witter, E. 1991 b.
Use of CaCl2 to decrease ammonia volatilization after application of fresh and anaerobic chicken slurry to soil. J. Soil Sci., Vol. 42, No. 33, pp. 369-380.

9. 附录

9.1. 附录 1：第一个测量场合粪尿样品的 Kjeldahl 分析结果

试验		总氮量	铵态氮	铵态氮/	固体	

编号	添加剂	（%）	（%）	总氮量（%）	总量（%）	pH
1	Add A	0.31	0.16	51	7.6	8.1
1	Add A	0.31	0.13	43	7.9	8.1
1	Add A	0.35	0.16	47	8.4	8.1
2	Penac G	0.28	0.14	51	8.8	8.0
2	Penac G	0.37	0.17	45	8.4	7.9
2	Penac G	0.32	0.17	54	-	8.1
3	Kemira No. 2	0.34	0.16	46	10.1	8.0
3	Kemira No. 2	0.34	0.16	47	10.8	7.9
3	Kemira No. 2	0.29	0.16	57	10.2	7.9
4	Kemira No. 5	0.35	0.10	30	10.2	7.9
5	Kemira No. 15	0.34	0.17	51	8.6	8.0
5	Kemira No. 15	0.34	0.16	46	9.4	7.9
5	Kemira No. 15	0.37	-	-	9.0	7.7
6	粉煤灰（低浓度）	0.39	0.16	43	10.8	8.1
6	粉煤灰（低浓度）	0.34	0.17	49	8.7	7.9
6	粉煤灰（低浓度）	0.30	0.16	52	8.2	8.1
7	粉煤灰（高浓度）	0.33	0.18	33	8.6	7.9
7	粉煤灰（高浓度）	0.36	0.17	47	9.7	8.1
7	粉煤灰（高浓度）	0.32	0.16	50	9.5	8.0
8	普境安	0.35	0.16	43	9.3	8.0
8	普境安	0.31	0.16	49	7.9	8.2
8	普境安	0.35	0.16	52	8.9	8.1
9	对照组	0.33	0.11	33	8.6	7.9
9	对照组	0.35	0.15	42	8.0	8.0
9	对照组	0.32	0.15	46	8.8	8.1

9.2. 附录 2：第二个测量场合粪尿样品的 Kjeldahl 分析结果

试验编号	添加剂	总氮量（%）	铵态氮（%）	铵态氮/总氮量（%）	固体总量（%）	pH

1	Add A	0.33	0.15	46	9.0	7.9
1	Add A	0.34	0.13	40	8.6	7.9
1	Add A	0.36	0.16	43	10.7	8.0
2	Penac G	0.36	0.21	59	9.8	8.1
2	Penac G	0.39	0.15	39	13.1	8.0
2	Penac G	0.31	0.16	51	8.7	8.0
3	Kemira No. 2	0.33	0.15	45	10.9	7.9
3	Kemira No. 2	0.30	0.14	46	11.6	8.0
3	Kemira No. 2	0.32	0.15	47	10.4	8.1
4	Kemira No. 5	-	-	-	-	-
5	Kemira No. 15	0.33	0.15	45	8.8	8.0
5	Kemira No. 15	0.30	0.15	52	9.1	8.2
5	Kemira No. 15	0.37	0.15	42	9.1	8.1
6	粉煤灰（低浓度）	0.33	0.16	50	8.7	8.0
6	粉煤灰（低浓度）	0.30	0.16	54	9.1	8.0
6	粉煤灰（低浓度）	0.31	0.15	49	9.1	8.2
7	粉煤灰（高浓度）	0.27	0.16	57	9.8	8.2
7	粉煤灰（高浓度）	0.31	0.16	50	10.0	8.0
7	粉煤灰（高浓度）	0.37	0.13	36	13.1	7.8
8	普境安	0.36	47	43	9.6	7.7
8	普境安	0.39	0.15	39	10.6	8.0
8	普境安	0.33	0.16	49	9.3	7.7
9	对照组	0.30	0.16	53	8.4	8.2
9	对照组	0.32	0.15	46	8.3	8.0
9	对照组	0.30	0.16	51	8.5	8.1

氨的排放对环境污染有很大的影响，会造成严重的酸化。在瑞典，20-25%的氨排放来自动物圈舍的粪便。减少动物圈舍中氨排放的一项技术是在粪尿中使用减排添加剂。然而，由于检测和评价方法不同，许多粪尿添加剂在市场上的效率还没有被确定，已经被评估的添加剂又很难进行比较。

本研究的目的是研究不同的粪尿添加剂在减少氨排放方面的能力，研究它们的效率，以及使用这些添加剂的成本。

研究结果表明，较高的氨排放减少量（高达 50%）是可以通过使用一些添加剂获得的，至少在加入添加剂后的第一个星期。随着时间的推移，这种减少量会降低，六周后就很难察觉。这些添加剂的使用成本与他们储存的氮量有关。