

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.01.017

尿液水解预处理后用于蔬菜水培的效果与风险

杨皓元, 杜子文, 张立秋

(北京林业大学 环境科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 近年来,源分离尿液的回收利用已成为国内外研究热点,而以往的研究主要集中于营养物质的回收方面,对直接进行资源化利用的研究相对较少。基于此,针对尿液用于植物水培的前处理和应用效果进行了分析,并对尿液用于水培植物时的药物残留风险进行了讨论。结果表明,外加脲酶在发酵时能够加快尿液的水解,尿液水解后pH上升至9左右,氨氮浓度上升至8 000 mg/L左右。新鲜尿液在50 °C、外加10 mg/L脲酶的条件下水解效果最好,可在2 d内完成水解过程。经过水解的尿液作为液体肥应用于水培空心菜的效果良好,其中当水解尿液稀释比例为1:500时肥效最好,对水环境的影响也较小,同时空心菜对外加药物的吸收量很小,潜在风险极低。

关键词: 尿液; 水解; 水培; 肥效评价; 风险分析

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)01-0110-06

Performance and Risk of Hydrolyzed Urine for Hydroponic Vegetable Cultivation

YANG Hao-yuan, DU Zi-wen, ZHANG Li-qiu

(College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: The recycle and reuse of source-separated urine has drawn great attention around the world recently. However, the previous studies mainly focused on the recovery of nutrients, and there are relatively few studies related to direct utilization of urine. In this study, the effects of urine pretreatment on the growth of hydroponic plants were investigated, and the risk of residual medicine in urine used for hydroponic plant growth was discussed. The addition of urease accelerated the hydrolysis of urine during fermentation. The pH of the hydrolyzed urine rose to approximately 9, and the ammonia nitrogen increased to approximately 8 000 mg/L. The best hydrolysis performance of fresh urine was obtained when the temperature was 50 °C and the dosage of urease was 10 mg/L, and the hydrolysis process was completed within 2 days. The hydrolyzed urine used as liquid fertilizer for hydroponic water spinach growth showed good performances. Among them, the performance of fertilizer was the best when the dilution ratio of hydrolyzed urine was 1:500, and there was little impact on the water environment. In addition, water spinach had little absorptive capacity to the added medicine, thus showing extremely low potential risk.

Key words: urine; hydrolysis; hydroponics; fertilization evaluation; risk analysis

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC3207703)

通信作者: 张立秋 E-mail: zhangliqiu@163.com

我国是农业大国,随着农村地区的发展,人们的生活水平逐渐提高,但同时环境污染问题也日趋严重。在农村生活污水中,虽然尿液所占的体积较小,但是尿液中的氮、磷、钾等营养元素非常丰富,其贡献了生活污水中约80%的氮及50%的磷,适合于资源化利用^[1]。如果能够将尿液中的营养物质分离提纯或者直接农用,将成为一种重要的有机肥,同时可以降低处理氮、磷的压力和农业生产中对于化肥的需求,并可有效减轻水体富营养化,可谓一举多得。

目前,针对源分离尿液的处理方法有磷回收技术、氮回收技术、尿蛋白提取、无害化存储等,如利用磷酸铵镁沉淀法回收尿液中的磷,利用离子交换和吹脱技术回收尿液中的氮。但这些技术大多处于实验室或中试研究阶段,仍需要继续进行实践探索,而将尿液作为液体肥料的研究还较少^[2-5]。直接将新鲜尿液用于植物种植可能存在一定风险^[6],因为未经处理和稀释的尿液中有机物和无机盐含量高,直接施用后可能会引起植物细胞渗透压的变化,从而诱发植物死亡;其次,施用新鲜尿液后,其中的有机物会被环境中的微生物分解并放出热量,同样可能导致植物死亡;再次,植物可以利用的氮主要为无机氮,新鲜尿液中的氮则主要以尿素和尿酸等有机氮的形式存在,与植物所需的营养成分不一致;最后,新鲜尿液中可能存在致病微生物和微量有机物(如药物),具有潜在利用风险。因此,必须对新鲜尿液进行适当预处理后,方可作为肥料使用。将新鲜尿液置于好氧或厌氧环境下,尿液会在产脲酶微生物的作用下发生水解^[7],将有机氮转化为氨氮,同时pH由偏酸性逐渐变为碱性^[8]。

考虑到好氧环境下尿液中尿素水解产生的氨会挥发,因此笔者在厌氧条件下进行尿液水解实验,考察水解温度和脲酶投加量对尿液水解过程的影响,并将水解后的尿液作为液体肥料,分析用于水培空心菜的效果和对水培液理化指标的影响,并通过外加两种常见药物(布洛芬和卡马西平),研究其在植物中的残留情况,探讨利用尿液水培空心菜的风险。

1 材料与方法

1.1 实验材料

尿液来源:在某实验楼男厕内放置水桶,桶上

放置漏斗用于收集尿液,灭菌以后装入蓝盖玻璃瓶,放入冰箱待用。实验用尿液的pH为6.4,电导率为8.03 mS/cm,总氮浓度为9 539 mg/L,氨氮浓度为1 023 mg/L,总磷浓度为477 mg/L,磷酸盐浓度为417 mg/L,COD浓度为8 088 mg/L,硝态氮和亚硝态氮均低于检出限,未检出粪大肠菌群。Na、K、Mg、Ca、As、Zn、Mo、Ba元素含量分别为3 483.77、1 707.57、91.87、93.84、0.022、0.513、0.077、0.012 mg/L,Mn、Al、Fe、Ni、Cu、Cd、Cr、Pb则均低于检出限。在新鲜尿液中,氮、磷、钾元素含量丰富,尤其是氮元素含量接近10 g/L,同时重金属含量很低,具备作为肥料的潜力。

水培植物:首先将空心菜种子放入潮湿的脱脂棉纱布中,再放入培养皿后置于恒温培养箱中,待种子发芽后小心移入浸水的小块海绵中($d=2$ cm),待小苗长出两片真叶后,选取长势相近且生长状况良好的植物移入水培箱中进行实验。

微量元素补充液:因为尿液中所含微量元素较少,所以外加微量元素以助植物正常生长,微量元素补充液中的主要成分包括NaFeEDTA、 H_3BO_3 、 $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ 、 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 、 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$,其浓度分别为30、2.86、2.13、0.22、0.02、0.08 mg/L。

营养液:使用山崎营养液^[9],成分包括 KNO_3 、 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $NH_4H_2PO_4$ 、NaFeEDTA、 H_3BO_3 、 $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ 、 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 、 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$,其浓度分别为404、236、123、57、30、2.86、2.13、0.22、0.08、0.02 mg/L。

1.2 实验方法

尿液水解:首先在40℃条件下改变脲酶的投加量,每天检测尿液pH和氨氮浓度,以分析脲酶投加量对尿液水解过程的影响,并确定合适的脲酶投加量。然后利用恒温培养箱,在最佳脲酶投加量条件下,改变水解温度分别为30、40、50、60℃,每天检测尿液pH和氨氮浓度的变化,最后确定尿液水解预处理条件。

尿液水解肥料在水培空心菜时的利用效果:在25℃、5 000 lx光照度下进行为期21 d的实验。选取长势相近且生长状况良好的植物在水培箱中进行实验,设置水解尿液稀释比例分别为1:10、1:50、1:100、1:500、1:1 000,并设置空白对照组和营养液对照组,每组设12株植物进行平行实验。在实验开

始和结束时测量水箱内溶液的pH、电导率和植物质量,实验过程中检测植物的株高、根长、叶片数、叶片叶绿素相对含量(SPAD)的变化^[10-11]。

尿液水解肥料在水培空心菜时的风险:在水培箱中分别以100、500、1 000 μg /箱的添加量加入卡马西平和布洛芬两种药品,实验结束后将植物收集并烘干,然后把植物放入甲醇和柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液中,使用超声波进行萃取,再将所得溶液在氮气流下吹干,加入超纯水溶解后进行固相萃取,将萃取后的溶液用0.22 μm 滤膜过滤,使用液相色谱仪检测药物浓度。

1.3 检测项目及方法

pH采用pH计测量;电导率采用电导率仪测定;植物质量采用分析天平进行称量;株高及根长采用卷尺测量;叶片叶绿素相对含量(SPAD)采用叶绿素仪进行检测;总氮采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法检测;氨氮采用纳氏试剂分光光度法检测;硝态氮采用紫外分光光度法检测;磷酸盐和总磷采用钼酸铵分光光度法检测;其他元素和重金属采用电感耦合等离子体质谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 尿液水解条件的确定

在水解过程中,最重要的变化是尿素氮转化为氨氮,同时pH由偏酸性逐渐升高至9左右^[8]。在尿素氮全部转化为氨氮以后,氨氮浓度保持相对稳定,即可以认为水解完成。脲酶投加量对尿液水解预处理过程中pH和氨氮浓度的影响如图1所示。可以看出,外加脲酶可以极大地加快尿液水解进程。在40℃、脲酶投加量分别为10和50 mg/L时,7 d内可完成水解过程。从成本方面考虑,确定脲酶最佳投加量为10 mg/L。

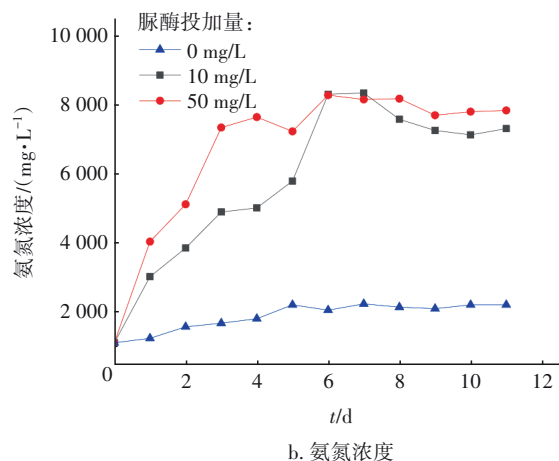
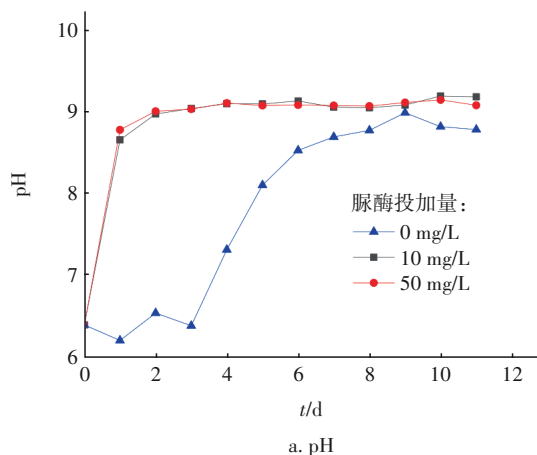


图1 脲酶投加量对尿液水解预处理过程中pH和氨氮浓度的影响

Fig.1 Effect of urease dosage on pH and ammonia nitrogen concentration during hydrolysis pretreatment of urine

在脲酶投加量为10 mg/L条件下,温度对尿液pH和氨氮浓度的影响如图2所示。

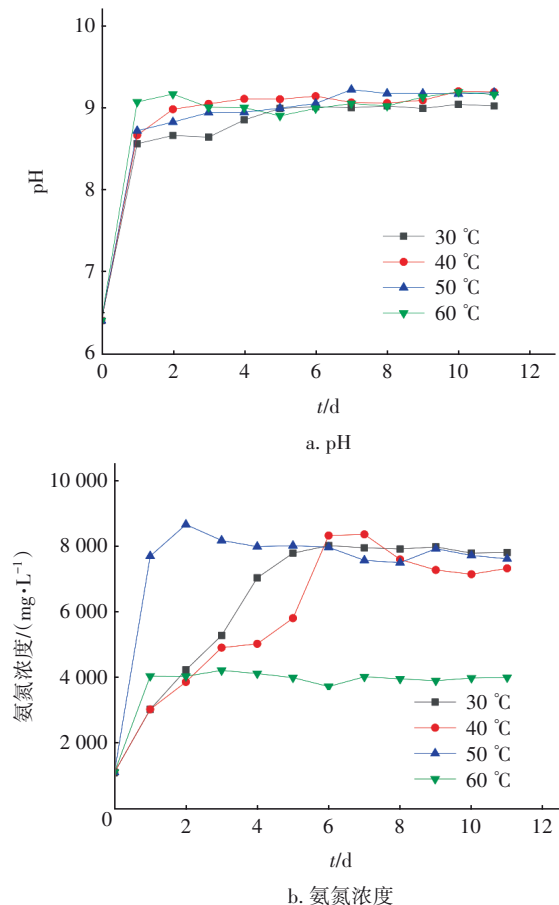


图2 温度对尿液pH和氨氮浓度的影响

Fig.2 Effect of temperature on pH and ammonia nitrogen concentration of urine

由图2可知,50℃时,尿液的水解速度最快,只需2 d即可基本完成。根据以往的研究^[12],脲酶的最适温度在50℃左右,而温度过低或过高时,由于脲酶没有处于最适温度,所以反应速度受到影响。同时脲酶作为一种蛋白质,温度过高(60℃)可能会导致其变性,故当温度为60℃时氨氮浓度没有进一步上升。因此,确定温度为50℃和脲酶投加量为10 mg/L是尿液水解预处理的适宜条件。

2.2 水解尿液对水培空心菜生长的影响

在水解尿液稀释比例为1:10和1:50的两组实验中,植物均出现了萎蔫和死亡现象,故未计入结果。1:100实验组出现轻微萎蔫,第5天后逐渐适应水质特点并继续生长。不同液体肥料对空心菜生理指标的影响如图3所示。从图3(a)可知,实验过程中空白对照组的根长一直保持增长,实验结束时达到30 cm;水解肥料采用1:100稀释比例时,在前6 d植物保持增长,随后基本没有增加,实验结束时根长仅有15 cm;采用1:500和1:1 000稀释比例时,实验结束时根长分别达到31.5和32.8 cm;营养液对照组在实验结束时根长达到26.2 cm。从图3(b)可知,空白对照组空心菜的株高变化较小,实验结束时仅小幅生长到19 cm;当水解肥料采用1:100稀释比例时,株高最终达到28.3 cm;采用1:500和1:1 000稀释比例时,株高一直增长,实验结束时分别达到35和33 cm;营养液对照组也一直保持增长,实验结束时达到34.5 cm。从图3(c)可知,当水解肥料采用1:100、1:500、1:1 000稀释比例时,空心菜叶片数均持续增长,但采用1:100稀释比例时叶片数增长量较小,实验结束时为9片;采用1:500和1:1 000稀释比例时,空心菜叶片数均为11片。

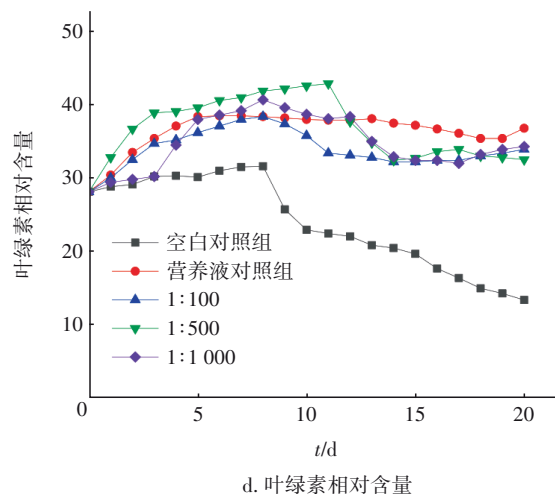
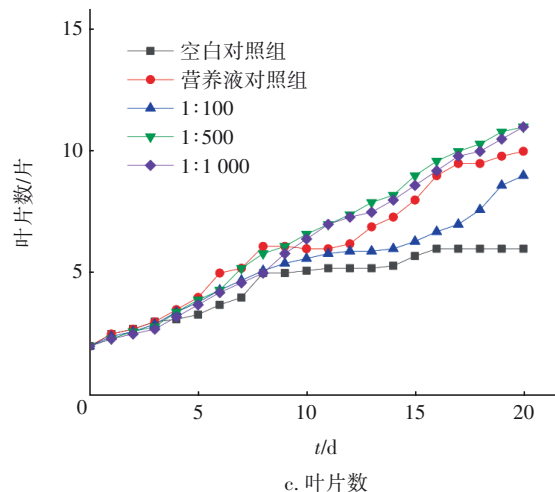
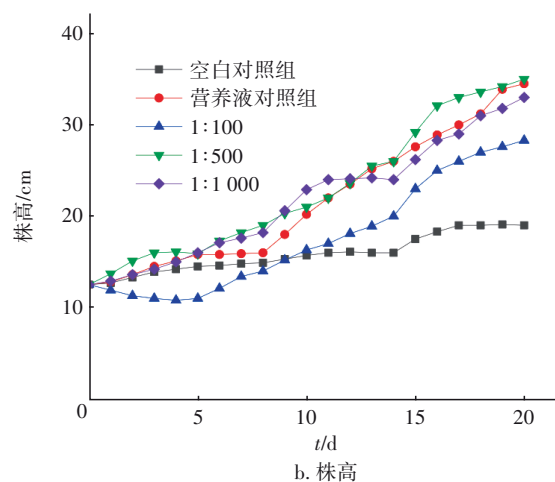
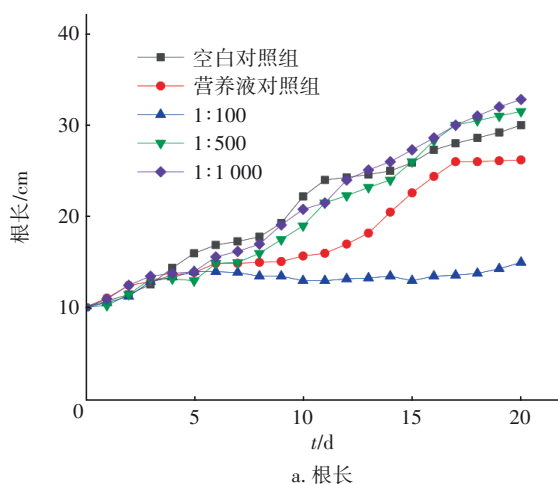


图3 不同液体肥料对空心菜生理指标的影响

Fig.3 Effect of different liquid fertilizers on the growth of water spinach

由图3(d)可知,空白对照组空心菜的SPAD值在实验前8 d稍有增长,但从第9天开始出现下降,实验结束时减少了14.8;以1:100的稀释比例添加尿液水解肥料时,实验结束时空心菜的SPAD值为

34;采用1:500稀释比例时,实验结束时SPAD值为32.6;采用1:1 000稀释比例时,实验结束时SPAD值为34.4;营养液对照组中空心菜SPAD值最后达到36.9。

不同液体肥料对空心菜产量的影响如图4所示。可知,尿液水解稀释比例为1:500组的空心菜产量最高,鲜质量为16.88 g/株;其次是营养液对照组,鲜质量达到16.58 g/株;1:1 000组的为12.23 g/株;1:100组的为8.15 g/株;空白对照组的空心菜在实验结束后质量仅增加了1.12 g/株,达到1.55 g/株。可见,当尿液水解肥料采用1:500的稀释比例时,空心菜产量最高。同时也说明尿液水解肥料在该稀释比例下,营养配比最符合空心菜的需求。

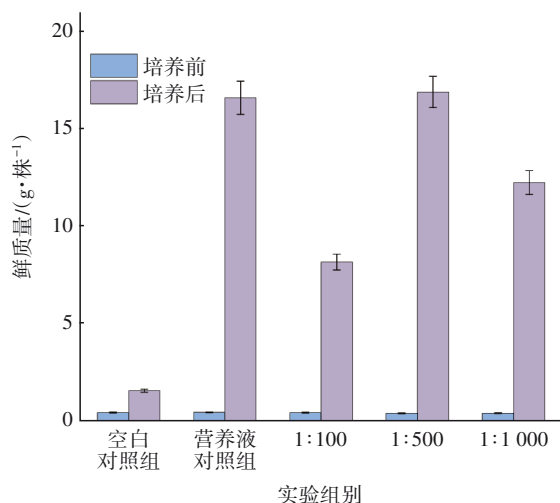


图4 不同液体肥料对空心菜产量的影响

Fig.4 Effect of different liquid fertilizers on the production of water spinach

2.3 水解尿液对水培液理化指标的影响

水培空心菜时水溶液中理化指标的变化如图5所示(以电导率反映可溶性盐含量)。可知,实验过程中空心菜水培液的pH变化很小。实验开始时加入尿液水解肥料后pH稍微增加,但结束时加入尿液水解肥料的各实验组都下降到7左右,这是由于氨氮浓度降低导致的。实验过程中,各实验组的可溶性盐含量也出现了不同程度的下降,其中1:100组电导率下降了394 $\mu\text{S}/\text{cm}$,1:500组下降了265 $\mu\text{S}/\text{cm}$,1:1 000组下降了159 $\mu\text{S}/\text{cm}$,营养液对照组下降了276 $\mu\text{S}/\text{cm}$,空白对照组下降了64 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。实验结束后,各实验组溶解氧浓度均出现了不同程度的下降,其中1:100组下降幅度最大,实验结束时仅

为3.66 mg/L。使用尿液水解肥料后,pH变化较小,可溶性盐含量低于营养液对照组,但在尿液水解肥料稀释倍数低时,水中溶解氧下降较为明显。

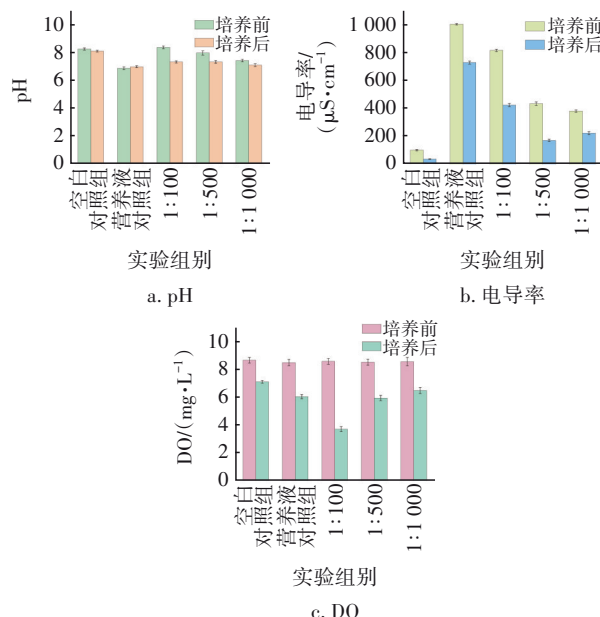


图5 水培空心菜时水溶液中理化指标的变化

Fig.5 Change of physical and chemical indicators during the growth of water spinach

2.4 水培空心菜的药物暴露风险分析

水培空心菜对大量添加的卡马西平和布洛芬均存在吸收和体内积累。当卡马西平添加量为1 000 $\mu\text{g}/\text{箱}$ 时,空心菜中检测到了1.1 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的残留量,吸收量约为0.1%,其余实验组均没有检测到卡马西平。在布洛芬添加量为1 000 $\mu\text{g}/\text{箱}$ 时,空心菜中检测到了4.1 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的残留量,吸收量在0.5%以下,其余实验组均没有检测到布洛芬。据相关文献报道^[13],尿液中卡马西平的含量在200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 左右,布洛芬的含量在3.43 $\mu\text{g}/\text{L}$ 左右。本实验中采用水培空心菜时,使用的尿液水解肥料为20 mL,按照0.5%的累积率计算,蔬菜中可能含有的卡马西平浓度为2 ng/L,布洛芬浓度为0.03 ng/L,药物含量已很低,即潜在风险极低,对人体健康的影响有限。

3 结论

尿液中含有氮、磷、钾、钙、镁等植物生长必需元素,未检测到粪大肠菌群,重金属和药物等风险物含量也极低,因此具有作为液体肥料的潜力。当投加10 mg/L的脲酶时,在50 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,尿液水解的速度最快,只需2 d就可以完成,因此确定温度为50 $^{\circ}\text{C}$ 、脲酶投加量为10 mg/L是水解预处理的适宜

条件。采用尿液水解肥料来水培空心菜时,使用1:500的稀释比例可以获得最好的生长效果,并且对水环境的影响较小,同时空心菜只对高剂量添加的药物有微量吸收,在实际使用中风险极低。

参考文献:

- [1] 郝晓地, 衣兰凯, 仇付国. 源分离技术的国内外研发进展及应用现状[J]. 中国给水排水, 2010, 26(12): 1-7.
HAO Xiaodi, YI Lankai, QIU Fuguo. Global R & D progress and applied situation of source separation techniques [J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(12): 1-7(in Chinese).
- [2] 高振超. 源分离尿液的氮磷资源化与处理技术研究[D]. 北京:北京交通大学, 2018.
GAO Zhenchao. Nitrogen and Phosphorus Resource and Treatment Technology of Source Separation Urine [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2018(in Chinese).
- [3] YANG L Y, GIANNIS A, CHANG V W C, *et al.* Application of hydroponic systems for the treatment of source-separated human urine [J]. Ecological Engineering, 2015, 81:182-191.
- [4] 赵军营. 源分离农村卫生厕所冲水灌溉利用技术研究[D]. 泰安:山东农业大学, 2014.
ZHAO Junying. The Irrigation Technology of Source-separated in Rural's Ecological Toilet [D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2014(in Chinese).
- [5] 郑向勇, 叶海仁, 程天行. 源分离尿液处理技术的研究进展[J]. 水处理技术, 2012, 38(12):16-20.
ZHENG Xiangyong, YE Hairan, CHENG Tianxing. Progress on the treatment of source separated urine[J]. Technology of Water Treatment, 2012, 38(12):16-20 (in Chinese).
- [6] WOHLISAGER S, CLEMENS J, NGUYET P T, *et al.* Urine—a valuable fertilizer with low risk after storage in the tropics[J]. Water Environment Research, 2010, 82(9): 840-847.
- [7] UDERT K M, LARSEN T A, GUJER W. Fate of major compounds in source-separated urine[J]. Water Science & Technology, 2006, 54(11/12): 413-420.
- [8] 曾俊钦, 邱春生, 孙力平, 等. 储存控制条件对尿液氮磷的影响[J]. 环境工程学报, 2016, 10(10): 5605-5610.
ZENG Junqin, QIU Chunsheng, SUN Liping, *et al.* Effects of storage and control conditions for urine on nitrogen and phosphorus content[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(10): 5605-5610 (in Chinese).
- [9] 谢新太. 不同配方营养液对水培空心菜的影响[D]. 贵阳:贵州师范大学, 2014.
XIE Xintai. Effect of Different Formulation of Nutrient Solution on Hydroponic Morning Glory [D]. Guiyang: Guizhou Normal University, 2014(in Chinese).
- [10] HEINONEN-TANSKI H, SJÖBLOM A, FABRITIUS H, *et al.* Pure human urine is a good fertilizer for cucumbers[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(1): 214-217.
- [11] PRADHAN S K, NERG A M, SJÖBLOM A, *et al.* Use of human urine fertilizer in cultivation of cabbage (*Brassica oleracea*): impacts on chemical, microbial, and flavor quality[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(21): 8657-8663.
- [12] 张铁军, 施圆圆, 孔令漪, 等. 黄豆豆渣中脲酶的提取精制及其影响因素研究[J]. 生物技术进展, 2017, 7(3):253-257.
ZHANG Tiejun, SHI Yuanyuan, KONG Lingyi, *et al.* Study on the extraction and factors affecting enzyme activity of urease from soybean dregs [J]. Current Biotechnology, 2017, 7(3):253-257(in Chinese).
- [13] DE BOER M A, HAMMERTON M, SLOOTWEG J C. Uptake of pharmaceuticals by sorbent-amended struvite fertilisers recovered from human urine and their bioaccumulation in tomato fruit [J]. Water Research, 2018, 133:19-26.

作者简介:杨皓元(1996-),男,河北邯郸人,硕士,主要研究方向为污水资源化处理技术。

E-mail:yanghaoyuan321@126.com

收稿日期:2023-11-01

修回日期:2023-11-23

(编辑:任莹莹)