

混合物料厌氧发酵对沼渣、沼液中重金属 Cu、Zn 的钝化作用*

童 巧 赵晓海 刘丙祥 王 宁 张学胜 林 飞 李玉成[#]

(安徽大学资源与环境工程学院,安徽 合肥 230601)

摘要 为提高猪粪厌氧发酵过程中重金属钝化效率,选择猪粪、小麦秸秆、蓝藻为原料,组成猪粪+小麦秸秆(ZJ)、猪粪+蓝藻(ZL)的厌氧发酵物料组合,以猪粪单一发酵(CK)为对照,筛选钝化效果最优的物料组合。结果表明:和猪粪原料相比,厌氧发酵后 CK、ZJ 沼渣中重金属残渣态增加,ZJ 增加最多,Cu、Zn 残渣态分别增加 8.17 百分点和 4.06 百分点;CK、ZJ 重金属生物有效性下降,ZJ 下降最多,Cu、Zn 分别下降 44.46% 和 43.43%;沼液中 Cu、Zn 含量明显升高;厌氧发酵后特征荧光峰总强度和类蛋白物质特征荧光峰强度降低,且厌氧发酵前后特征荧光峰总强度差值、类蛋白物质特征荧光峰强度差值与沼液 Cu 质量浓度增加率,沼渣 Cu、Zn 生物有效性下降率皆存在显著相关关系($p<0.05$)。3 组试验中 ZJ 对 Cu、Zn 钝化效果最优,可有效降低猪粪中重金属生物有效性。

关键词 混合厌氧发酵 重金属 生物有效性

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2020.11.003

Passivation of heavy metals Cu and Zn in biogas residue and biogas slurry by anaerobic fermentation of mixed materials TONG Qiao, ZHAO Xiaohai, LIU Bingxiang, WANG Ning, ZHANG Xuesheng, LIN Fei, LI Yucheng. (School of Resources and Environmental Engineering, Anhui University, Hefei Anhui 230601)

Abstract: To solve the problem of low passivation efficiency of heavy metals in the anaerobic fermentation of single pig manure, pig manure, wheat straw and cyanobacterial were used as raw materials to form an anaerobic fermentation material combination of pig manure+wheat straw (ZJ), pig manure+cyanobacteria (ZL), and single pig manure fermentation (CK) was set as a control to screen the material combination with the best passivation effect. The results showed that compared with pig manure raw materials, the residual state proportion of anaerobic fermentation of CK and ZJ increased after anaerobic fermentation, and ZJ increased the most. The residual state proportion of Cu and Zn increased by 8.17, 4.06 percentage points, respectively. The bioavailability of heavy metals in CK and ZJ decreased, and the decrease rate of ZJ was the highest. Cu and Zn decreased by 44.46% and 43.43%, respectively. In addition, the content of Cu and Zn in biogas slurry increased significantly. The total intensity of the characteristic fluorescence peak and the characteristic fluorescence peak intensity of the protein-like substance decreased. There was a significant correlation between the total difference of characteristic fluorescence peak intensity before and after anaerobic fermentation and the increased proportion of Cu concentration of biogas slurry, the decreased proportion of heavy metals Cu and Zn in biogas residues ($p<0.05$). And the difference of characteristic fluorescence peak intensity of protein-like substances had the same rule. ZJ had the best passivation effect on Cu and Zn in the three groups of experiments, and could reduce the bioavailability of heavy metals in pig manure effectively.

Keywords: mixed anaerobic fermentation; heavy metals; bioavailability

随着我国集约化、规模化畜禽养殖业的快速发展,畜禽粪便排放量快速增长。为促进畜禽生长和防治疾病,重金属元素被添加进饲料中,且超过《饲料卫生标准》(GB 13078—2017)。然而畜禽通常对重金属微量元素的吸收利用率较低,饲料中重金属大多随着畜禽粪便排出。应用于农田是畜禽粪便经济高效的资源化处理途径,然而畜禽粪便有机肥的连续大量施用,会将大量外部重金属元素带入土壤,

造成重金属积累,进而影响农产品安全^[1-3]。为降低猪粪农用风险,厌氧发酵被广泛应用于规模化养猪场粪便污染治理,该技术不仅可以提供清洁的生物质能源,还可以降低猪粪中重金属的生物有效性^[4-7]。

然而,单一猪粪厌氧发酵的重金属钝化效率仍然较低。在畜禽粪便厌氧发酵过程中添加其他物料进行混合厌氧发酵可调节底物的C/N,促进发酵效

第一作者:童 巧,女,1994 年生,硕士研究生,主要从事固体废物资源化研究。[#]通讯作者。

* 国家科技重大专项(No.2017ZX07603002)。

率,还能通过改变厌氧发酵系统中溶解性有机质(DOM),进而影响畜禽粪便中重金属生物有效性。据资料显示,我国主要作物秸秆产量每年约8亿t^[8]。秸秆含有大量的纤维素、半纤维素以及部分木质素等,这些化合物含有大量的活性羟基,可为重金属离子提供天然的结合点^[9]。VAFAKHAH等^[10]研究了玉米芯和玉米秸秆的多孔和管状结构及其对溶液中金属离子的吸附能力;DANG等^[11]的研究结果表明,小麦秸秆对Cd²⁺和Cu²⁺具有吸附作用且吸附机理为化学吸附;董婧等^[12]的研究结果显示,农林废弃物直接或经改性后可作为重金属吸附剂,对Pb²⁺的吸附容量有显著提高。蓝藻含丰富的有机质,是一种生物质资源,厌氧发酵可以使秸秆和蓝藻转化为清洁能源^[13]。江江等^[14]研究发现,蓝藻腐殖化对重金属的吸附/释放产生影响,蓝藻死亡机体提供大量DOM,增加环境中有机质含量,改变体系的微生物结构等,对重金属的释放作用产生复杂的耦合效应。

目前对猪粪和其他物料混合厌氧发酵的研究主要集中在产气特性、比例控制等方面^[15-17],然而针对混合物料厌氧发酵对猪粪重金属影响的研究鲜有报道。本研究以小麦秸秆、蓝藻为调理剂与猪粪进行混合厌氧发酵,并结合三维荧光光谱法,探讨了混合物料厌氧发酵对沼渣、沼液中Cu、Zn的影响,从而筛选出钝化效果最优的物料组合。

1 材料与方法

1.1 供试材料

底物:蓝藻,取自合肥巢湖,剔除杂物置于-20℃的冰箱保存;猪粪,取自合肥肥东某养猪场,取新鲜猪粪尿混合物,剔除杂物置于-20℃冰箱保存;小麦秸秆,取自合肥肥西某农场,晒干后剪至1~2cm待用。接种物:厌氧颗粒污泥(加快发酵启动速度和提高厌氧发酵速率),购自宿州某食品公司,取回后浸入实验室配制好的葡萄糖溶液中,35℃厌氧

驯化15d后投入试验。底物与接种物的基本理化性质如表1所示。

1.2 试验设计

根据以往研究,采用中温((35±1)℃)发酵,且接种物量为30%(体积分数,基于发酵体积),pH为6.5~7.8时厌氧发酵效果最好^[18]。试验共设1个空白对照组(猪粪单一发酵(CK))和2个试验组(猪粪+小麦秸秆(ZJ)、猪粪+蓝藻(ZL)),不同发酵底物的最佳物料比不同,因此3组试验条件都按照最佳发酵条件设置,CK中TS=8.00%^[19];ZJ中TS=8.00%,按照C/N=21.00调节猪粪秸秆物料比^[20];ZL中TS=2.90%,蓝藻:猪粪(质量比)=2:1^[21]。每种处理设置两组平行,发酵持续时间为35d。以下讨论都基于各试验组在最佳发酵条件下进行。

1.3 分析方法

1.3.1 常规指标测定

采用烘干法(105℃)测定TS;灼烧法(600℃)测定VS;TOC和TN使用元素分析仪(Vario MACRO cube)测定;pH用pH计(Starter 3C)测定;有机质用重铬酸钾容量法/外加热法测定。

1.3.2 重金属测定

沼液重金属总量采用微波消解法进行预处理(取25mL混合均匀的沼液于微波消解罐中,加入1.0mL30%(质量分数)过氧化氢溶液和5.0mL浓硝酸后放入微波消解仪(ETHOS UP)中进行消解。待消解完毕将罐内消解液移至50mL烧杯中,用电热板在亚沸状态下加热浓缩);沼渣重金属形态用Tessier法提取;沼渣重金属生物有效性测定采用醋酸铵提取法提取(取1g样品加入10mL配置好的1mol/L醋酸铵溶液,在25℃下以200r/min的速度放在摇床上振荡2h)^[22];消解液及各提取液中各形态的Cu、Zn含量均用金属元素分析仪(AA700)测定。

1.3.3 DOM测定

沼液以6000r/min速度离心20min后过0.45μm滤膜,再将稀释50倍后样品放入四面石英比色

表1 供试材料的基本理化性质¹⁾
Table 1 Basic physical and chemical properties of test materials

供试材料	总固体 (TS) 质量分数/%	挥发性固体 (VS) 质量分数/%	总有机碳 (TOC) 质量分数/%	TN 质量分数 /%	C/N (质量比)	pH	Cu /(mg·kg ⁻¹)	Zn /(mg·kg ⁻¹)
猪粪	34.44±0.33	91.93±1.23	33.54±0.34	3.32±0.24	10.11±0.12	7.43±0.15	451.00±2.12	707.83±4.99
蓝藻	6.53±0.12	91.40±0.65	42.81±1.12	7.21±0.43	5.94±0.55	6.35±0.48	—	17.61±0.89
小麦秸秆	90.77±1.79	94.96±1.89	45.79±1.87	0.46±0.04	99.48±2.80	7.02±0.76	—	—
接种物	4.09±0.02	92.16±2.05	32.93±0.86	5.20±0.25	6.33±0.43	6.92±0.34	104.79±2.65	683.45±0.88

注:“—”表示未检出,表4同。

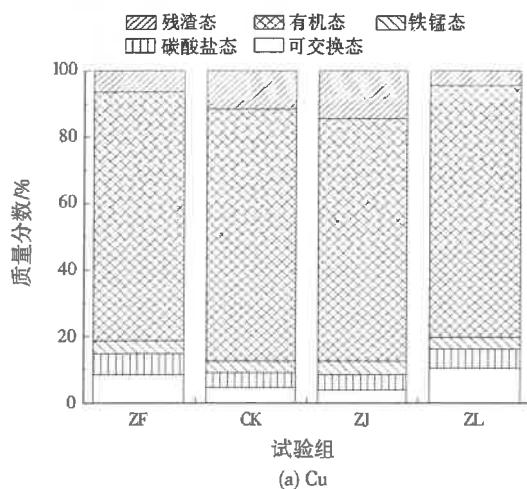
皿中采用F-4600型荧光分光光度计进行三维荧光光谱扫描,设置激发光及发射光的带通均为5 nm,扫描速度为1 200 nm/min,扫描范围为激发波长200~500 nm、发射波长250~600 nm。

荧光峰相应位置(由激发波长和发射波长确定)反映DOM的组分,其中不同特征荧光峰的强弱反映该物质的相对含量,在各组分荧光峰相应位置内的最大荧光强度,代表该物质的相对浓度水平。

2 结果与分析

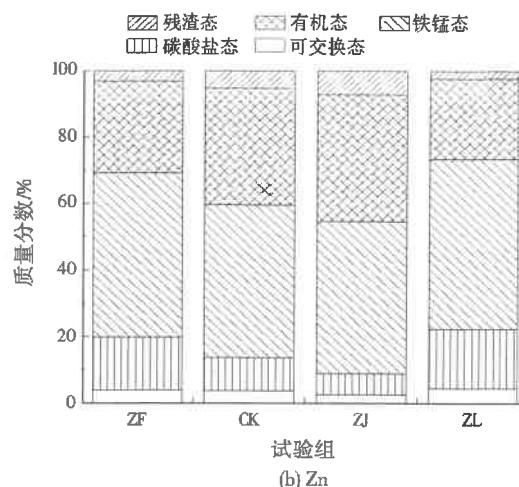
2.1 沼渣Cu、Zn变化

由图1可以看出,厌氧发酵后Cu、Zn的形态分布变化明显,与ZF相比,ZL的残渣态Cu和Zn分别减少了1.90百分点、0.76百分点;可交换态Cu和Zn分别增加了1.89百分点、0.53百分点。由表2可以看出,厌氧发酵后,Cu、Zn生物有效性发生变化,ZL生物有效性升高,两种方法研究结果表现出相似规律。说明猪粪、蓝藻混合厌氧发酵导致Cu、Zn的活性增加,厌氧状态下死亡的蓝藻使得重金属的毒害作用增加^[23]。厌氧发酵后,系统中pH降低,H⁺等阳离子阻碍带正电荷的重金属离子与有机物的吸附络合,并直接影响重金属的溶解与沉淀平衡,造成厌氧发酵后重金属可交换态含量增加,残渣态含量降低,重金属毒性增大。



(a) Cu

由图1可知,与ZF相比,CK的残渣态Cu和Zn分别增加了5.26百分点和2.03百分点,可交换态Cu和Zn分别减少了3.76百分点和0.26百分点;ZJ的残渣态Cu和Zn分别增加了8.17百分点和4.06百分点,可交换态Cu和Zn分别减少了4.50百分点和1.44百分点,说明CK和ZJ对重金属钝化具有促进作用。由表2可以看出,CK、ZJ沼渣中Cu、Zn生物有效性均降低,其中ZJ的Cu、Zn生物有效性下降率最高。各试验组生物有效性研究结果与形态变化结果表现出相似规律,进一步验证了猪粪、小麦秸秆混合厌氧发酵最有利于Cu、Zn向稳定态的方向转化。厌氧发酵时,厌氧环境中各种微生物作为生物钝化剂,微生物通过吸附、吸收利用或通过代谢产物与重金属发生络合反应,从而使重金属钝化,活性降低^[24]。重金属的毒性效应及迁移能力与环境中有机质有关,厌氧发酵中底物降解产生大量有机质,其通过吸附络合等作用固定重金属,并使重金属稳定储存于沼渣中。其中ZJ钝化效果最好,这主要是因为厌氧发酵过程中,小麦秸秆表面致密的角质蜡状膜、木质素、纤维素、半纤维素等结构被破坏,更多的活性官能团裸露,这些官能团可与重金属离子发生反应使其转化为更难迁移转化的形态,提高其钝化率。



注:ZF代表猪粪原料。

图1 厌氧发酵后沼渣中Cu、Zn形态
Fig.1 Cu and Zn forms in biogas residue after anaerobic fermentation

表2 沼渣中Cu、Zn生物有效性变化
Table 2 Bioavailability variation of Cu and Zn in biogas residue

重金属	厌氧发酵前生物有效性/(mg·kg ⁻¹)			厌氧发酵后生物有效性/(mg·kg ⁻¹)			生物有效性下降率/%		
	CK	ZJ	ZL	CK	ZJ	ZL	CK	ZJ	ZL
Cu	18.44±0.70	18.69±1.02	7.24±0.19	11.08±1.17	10.38±2.88	9.27±0.08	39.91	44.46	-28.04
Zn	44.74±0.08	44.46±2.63	17.45±0.05	27.01±2.46	25.15±2.75	21.06±0.34	39.63	43.43	-20.69

2.2 沼液重金属含量变化

液体中重金属的去除相较于固体更易实现,故测定沼液重金属总量的变化对后期有机肥中重金属去除的研究具有一定意义。由表 3 得到,厌氧发酵后各试验组沼液中 Cu、Zn 含量明显升高,说明厌氧发酵处理对重金属转移到沼液中具有促进作用。厌氧发酵过程中底物降解产生大量有机质,其对重金属有一定溶出释放作用,降解率越高则底物中重金属溶出释放率越高。厌氧状态时,底物中高价铁、锰的还原反应促进与之结合的重金属释放到环境中^[25]。其中,ZL 沼液中重金属浓度增加率最高,蓝藻腐殖化过程中藻细胞结构变化提供大量 DOM,对重金属的释放具有促进作用。ZL 厌氧发酵后系统中 pH 下降,影响重金属的溶解与沉淀平衡,游离态重金属离子浓度升高。ZJ 沼液中 Cu、Zn 质量浓度增加率皆高于 CK、ZJ 降解率高于 CK,沼渣中重金属溶出释放率更高,且小麦秸秆在厌氧发酵过程中部分降解成细小的絮状物漂浮于液体中,部分重金属通过吸附被带入液体中。

根据《农田灌溉水质标准》(GB 5084—2005),Cu、Zn 的限量值分别为 1、2 mg/L,厌氧发酵后 CK、ZJ 试验组沼液中 Cu、Zn 含量均超标,因此,CK、ZJ 厌氧发酵后沼液必须经过处理才能施用于农田。

2.3 沼液 DOM 荧光光谱

表 3 沼液中 Cu、Zn 质量浓度变化

Table 3 Concentration variation of Cu and Zn in biogas slurry

重金属	厌氧发酵前质量浓度/(mg·L ⁻¹)			厌氧发酵后质量浓度/(mg·L ⁻¹)			质量浓度增加率/%		
	CK	ZJ	ZL	CK	ZJ	ZL	CK	ZJ	ZL
Cu	0.43±0.06	0.42±0.02	0.07±0.01	1.39±0.09	1.39±0.04	0.34±0	223.26	230.95	385.71
Zn	1.08±0.17	0.88±0.01	0.16±0.02	2.77±0.03	2.51±0.06	0.55±0.03	156.48	185.23	243.75

表 4 沼液 DOM 特征荧光峰强度
Table 4 DOM characteristic fluorescence peak intensity of biogas slurry

项目	CK		ZJ		ZL	
	厌氧发酵前	厌氧发酵后	厌氧发酵前	厌氧发酵后	厌氧发酵前	厌氧发酵后
峰 A 强度	326.1	160.4	290.4	145.8	—	—
峰 B 强度	256.9	—	239.0	—	—	—
峰 C 强度	350.2	290.6	368.7	290.4	—	—
峰 D ₁ 强度	283.0	260.1	275.1	277.5	—	—
峰 D ₂ 强度	283.1	327.8	279.6	339.3	—	—
峰 E 强度	—	—	—	—	3 590.0	2 202.0
峰 F 强度	—	—	—	—	3 522.0	2 313.0
特征荧光峰总强度	1 499.3	1 038.9	1 452.8	1 053.0	7 112.0	4 515.0
厌氧发酵前后特征荧光峰总强度差值	—460.4	—	—399.8	—	—2 597.0	—
厌氧发酵前后类蛋白物质特征荧光峰强度差值	—422.6	—	—383.6	—	—2 597.0	—
厌氧发酵前后腐殖类物质特征荧光峰强度差值	—37.8	—	—16.2	—	—	—

DOM 主要由腐殖质类物质(富里酸等)及类蛋白类物质(色氨酸、酪氨酸等)等组成。研究表明,DOM 与重金属离子之间易发生络合作用,因此可作为重金属的迁移载体,进而影响重金属离子的迁移转化和生物有效性。

结合前人研究成果^[26-27],从图 2 可以看出,主要有 6 种不同类型的荧光峰,峰 A 代表紫外区类色氨酸物质,峰 B 代表可见光区类色氨酸物质,峰 C 代表紫外区类富里酸物质,峰 D₁、D₂ 代表可见光区类富里酸物质,峰 E 代表紫外区类酪氨酸物质,峰 F 代表可见光区类酪氨酸物质。厌氧发酵前 CK、ZJ 都含类富里酸物质特征荧光峰 C、D₁、D₂ 和类色氨酸物质特征荧光峰 A、B;厌氧发酵后 CK、ZJ 可见光区类色氨酸物质特征荧光峰 B 消失。ZL 厌氧发酵前后都含有类酪氨酸物质特征荧光峰 E、F。

DOM 中特征荧光峰强度反映该物质的相对含量,由表 4 可以看出,CK、ZJ、ZL 3 组试验厌氧发酵后沼液中 DOM 特征荧光峰总强度都低于厌氧发酵前,说明厌氧发酵过程存在 DOM 的降解与转化作用。腐殖类物质难降解,而类蛋白物质是易降解物质。厌氧发酵后类蛋白物质特征荧光峰 B 消失,且类蛋白物质特征荧光峰强度显著降低,腐殖类物质特征荧光峰强度小幅下降,说明在厌氧发酵过程中类蛋白物质被大量降解,腐殖类物质利用率较低。

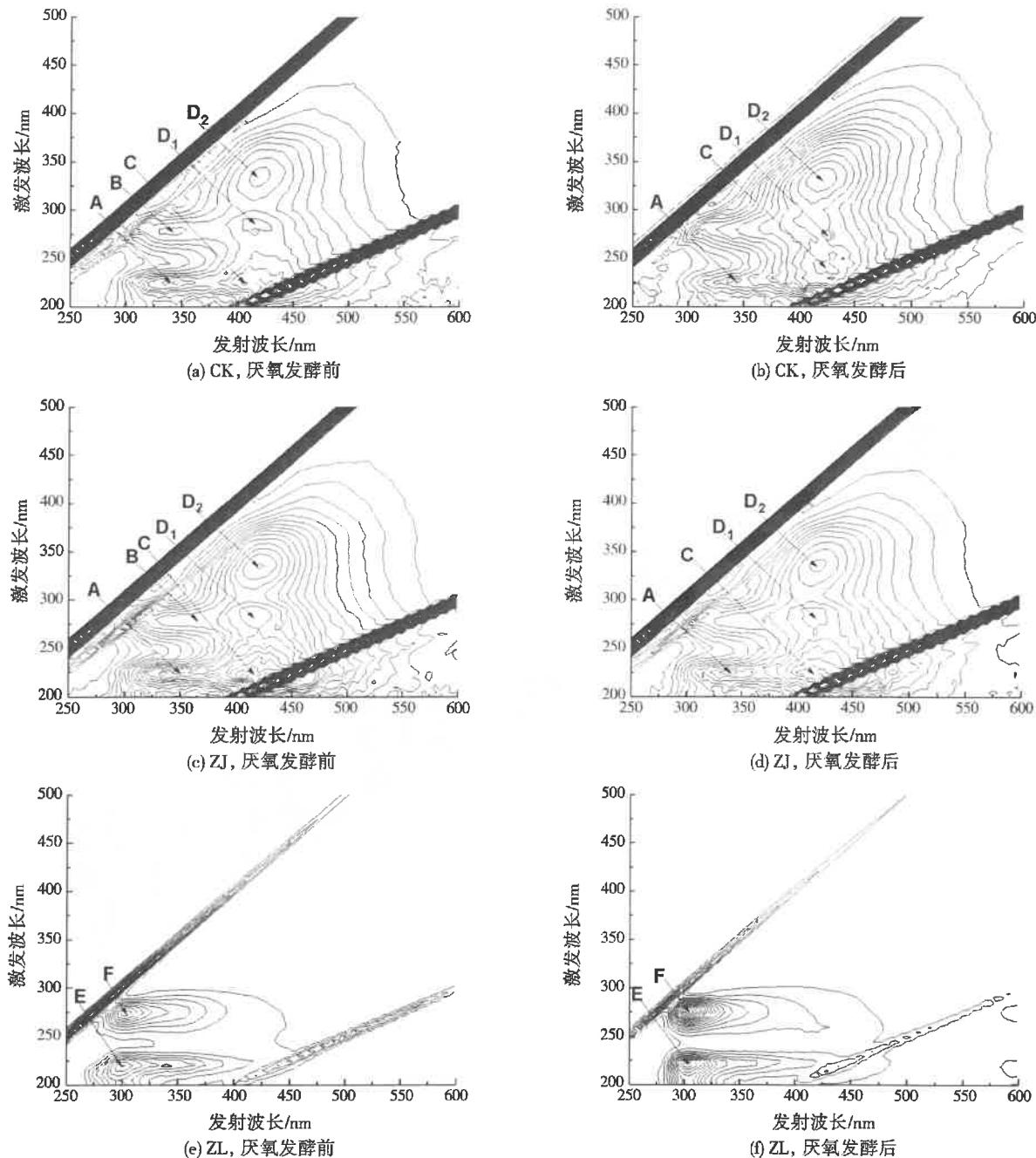


图2 DOM 荧光光谱
Fig.2 Fluorescence spectra of DOM

2.4 相关分析

DOM 与重金属的溶解度和迁移性相关, DOM 可作为水环境与其他介质中重金属迁移的载体^[28]。张彦^[29]研究发现, DOM 对 Cu 在水相和沉积物中的分配有影响, 有利于重金属在固液两相中迁移。DOM 含有一-COOH、-OH、-C=O 等官能团, 通过络合、离子交换、吸附、螯合等作用影响重金属离子的生物有效性^[30]。

由表 5 分析得出, 厌氧发酵前后特征荧光峰总强度差值、类蛋白物质特征荧光峰强度差值和沼液

Cu 质量浓度增加率的皮尔逊相关系数均为 -0.998, 皆存在显著负相关关系。厌氧发酵前后特征荧光峰总强度差值、类蛋白物质特征荧光峰强度差值和沼渣 Cu、Zn 生物有效性下降率均呈显著负相关关系。沼渣 Cu 和 Zn 生物有效性下降率之间存在极显著正相关关系。

3 结语

(1) 厌氧发酵后, CK、ZJ 沼渣 Cu、Zn 残渣态增加, 生物有效性均明显降低, 而 ZL 残渣态减少, 生

表 5 皮尔逊相关性分析¹⁾
Table 5 Pearson correlation analysis

指标	厌氧发酵前后特征 荧光峰总强度差值	厌氧发酵前后类蛋白物 质特征荧光峰强度差值	沼渣 Cu 生物 有效性下降率	沼渣 Zn 生物 有效性下降率	沼液 Cu 质量 浓度增加率
厌氧发酵前后类蛋白物质特 征荧光峰强度差值	1.000 * *				
沼渣 Cu 生物有效性下降率	-0.998 *	-0.998 *			
沼渣 Zn 生物有效性下降率	-0.938 *	-0.941 *	1.000 * *		
沼液 Cu 质量浓度增加率	-0.998 *	-0.998 *	-0.995	-0.996	
沼液 Zn 质量浓度增加率	-0.938	-0.941	-0.927	-0.928	0.959

注:¹⁾* 表示显著相关($p < 0.05$), ** 表示极显著相关($p < 0.01$)。

物有效性升高。其中, ZJ 沼渣生物有效性下降率最高。ZJ 对 Cu、Zn 钝化效果最优, 可有效降低猪粪中重金属生物有效性。

(2) 厌氧发酵后, 各试验组沼液中 Cu、Zn 含量显著升高。

(3) 各试验组厌氧发酵后特征荧光峰总强度降低, 类蛋白物质特征荧光峰强度明显降低。DOM 含量、组分结构的变化影响重金属在沼渣和沼液中的分配及生物有效性。

参考文献:

- [1] 穆虹宇, 庄重, 李彦明, 等. 我国畜禽粪便重金属含量特征及土壤累积风险分析[J]. 环境科学, 2020, 41(2): 986-996.
- [2] 王飞, 邱凌, 沈玉君, 等. 华北地区饲料和畜禽粪便中重金属质量分数调查分析[J]. 农业工程学报, 2015, 31(5): 261-267.
- [3] BOLAN N S, DOMY C A, SANTIAGO M. Distribution and bioavailability of trace elements in livestock and poultry manure by-products[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2004, 34: 291-338.
- [4] CU T T T, PHAM H C, LE T H, et al. Manure management practices on biogas and non-biogas pig farms in developing countries - using livestock farms in Vietnam as an example[J]. Journal of Cleaner Production, 2012, 27: 64-71.
- [5] JIANG X Y, SVEN G S, KNUD V C. A review of the biogas industry in China[J]. Energy Policy, 2011, 39(10): 6073-6081.
- [6] 斯红梅, 付广青, 常志州, 等. 猪、奶牛粪厌氧发酵中 Pb 的形态转化及其分布特征[J]. 农业工程学报, 2013, 29(22): 218-225.
- [7] 刘春软. 厌氧发酵条件下不同添加剂对猪粪产气特性以及重金属钝化效果研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2019.
- [8] 李幸芳. 稻秆厌氧发酵产沼气及其结壳特性研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2013.
- [9] 梁昊, 罗朝晖, 赵海燕, 等. 7 种改性水稻稻秆对溶液中 Cd²⁺ 的吸附[J]. 中国环境科学, 2018, 38(2): 596-607.
- [10] VAFAKHAI S, BAHROLOOLOOM M E, BAZARGANLARI R, et al. Removal of copper ions from electroplating effluent solutions with native corn cob and corn stalk and chemically modified corn stalk[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, 2(1): 356-361.
- [11] DANG V B H, DOAN H D, DANG V T, et al. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(Ⅱ) and copper(Ⅱ) ions by wheat straw[J]. Bioresource Technology, 2008, 100(1): 211-219.
- [12] 董婧, 孙长虹, 王永刚, 等. 发酵稻秆吸附水中重金属离子性能研究[J]. 科技导报, 2017, 35(18): 80-85.
- [13] 李媛, 张家卫, 魏杰, 等. 我国蓝藻水华的发生机理、危害及防控利用研究进展[J]. 微生物学杂志, 2015, 35(4): 93-97.
- [14] 江江, 李成玉, 王宁, 等. 长江蓝藻聚集对重金属迁移释放的影响[J]. 湖泊科学, 2017, 29(3): 558-566.
- [15] 庞震鹏, 李永平, 朱教宁, 等. 猪粪玉米秸秆不同干物质比厌氧发酵产气及稳定性研究[J]. 安全与环境学报, 2019, 19(5): 1767-1775.
- [16] 付嘉琦, 夏嵩, 陈小平, 等. 碱预处理稻秆与猪粪混合厌氧发酵特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(6): 1255-1261.
- [17] 楚莉莉, 冯永忠, 李铁冰, 等. 不同配比猪粪、小麦秸秆混合厌氧发酵产气特性研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2011, 39(2): 185-190.
- [18] 白洁瑞, 李铁冰, 郭欣燕, 等. 不同温度条件粪秆结构配比及尿素、纤维素酶对沼气产量的影响[J]. 农业工程学报, 2009, 25(2): 188-193.
- [19] 刘春软, 童巧, 汪晶晶, 等. 不同添加剂对猪粪厌氧发酵的影响[J]. 中国沼气, 2018, 36(5): 30-35.
- [20] 张鸣, 高天鹅, 常国华, 等. 猪粪和羊粪与麦秆不同配比中温厌氧发酵研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(9): 2131-2134.
- [21] 王寿权. 蓝藻与猪粪混合厌氧发酵产沼气研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009.
- [22] MENG J, LIANG S J, TAO M M, et al. Chemical speciation and risk assessment of Cu and Zn in biochars derived from co-pyrolysis of pig manure with rice straw[J]. Chemosphere, 2018, 200: 344-350.
- [23] 陈镜伊, 唐婉莹, 尹洪斌, 等. 蓝藻的消解过程对镉污染沉积物的生物有效性[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(20): 320-324.
- [24] 王建才, 朱荣生, 王怀中, 等. 畜禽粪便重金属污染现状及生物钝化研究进展[J]. 山东农业科学, 2018, 50(10): 156-161.
- [25] 王海, 王春霞, 王子健. 太湖表层沉积物中重金属的形态分析[J]. 环境化学, 2002, 21(5): 430-435.
- [26] 冯伟莹, 朱元荣, 吴丰昌, 等. 太湖水体溶解性有机质荧光特征及其来源解析[J]. 环境科学学报, 2016, 36(2): 475-482.
- [27] 李昆, 李海燕. 城市雨污水管网沉积物不同分子量溶解性有机质空间分布及光谱特征[J]. 中国环境监测, 2016, 32(2): 109-115.
- [28] LI Z L, ZHOU L X. Cadmium transport mediated by soil colloid and dissolved organic matter: a field study[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(1): 106-115.
- [29] 张彦. 太湖溶解性有机质对 Cu 的形态及生物有效性的影响[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2013.
- [30] 胡释尹, 李非里, 方小满. 溶解性有机质对自然水体中重金属生物有效性评价的影响[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(1): 27-31, 120.

编辑:胡翠娟 (收稿日期:2020-03-24)