

曾心雨,赵 欢,李玉成,等. Fe_2O_3 对猪粪厌氧发酵及沼渣中 Cu、As 的钝化效果[J]. 江苏农业科学,2020,48(6):260-264.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.06.049

Fe_2O_3 对猪粪厌氧发酵及沼渣中 Cu、As 的钝化效果

曾心雨¹, 赵 欢¹, 李玉成¹, 范信生²

(1. 安徽大学资源与环境工程学院,安徽合肥 230601; 2. 安徽国祯环保工程技术研究中心,安徽合肥 230088)

摘要:选用猪粪为原料,通过厌氧发酵辅助添加不同剂量 Fe_2O_3 ,研究 Fe_2O_3 对猪粪厌氧发酵的影响及沼渣中 Cu、As 钝化效果。 Fe_2O_3 初始添加剂量分别为 0%、1%、3%、9% (基于发酵原料总固体质量),采用中温[(35±1)℃]厌氧发酵 30 d。结果表明,相对于 CK 组,3% 添加量组总气量与总产甲烷量分别提高了 24.83% 和 53.27%,9% 添加量组则降低了 5.21% 和 7.08%,出现了中低添加量促进、高添加量抑制的情况。通过沼渣中 Cu、As 形态分析发现,添加 Fe_2O_3 降低了沼渣中 Cu、As 可交换态分配率,残渣态分配率明显升高,有良好的钝化效果。通过 MF 值评估重金属的生物利用度,得出 3% 添加量组中 Cu、As 的生物利用度最低。本研究结果为采用厌氧发酵添加富铁类钝化剂方法来降低沼渣肥中重金属活化形态和提高农业固废的厌氧消化水平提供了一定的理论参考,且具有环境经济效益。

关键词:猪粪;厌氧消化;发酵; Fe_2O_3 ;钝化;生物利用度;重金属

中图分类号: X713 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2020)06-0260-05

在畜禽的饲养过程中,为增强畜禽抗病能力、促进生长,含有大量重金属的添加剂被广泛添加在畜禽饲料中^[1-2]。这些重金属元素在动物体内吸收率低,多数重金属会随畜禽粪便排出体外,而不合理的粪污处理会给生态环境带来严重的风险^[3-4]。

畜禽粪便中含有大量重金属元素,而对畜禽粪便中重金属的去除是一个技术难点,多数学者研究通过促进重金属活化态向残渣态转化来降低其在土壤中的释放风险^[5],常见做法是在粪便堆肥过程中添加钝化剂,如李文姣等在猪粪堆肥中添加凹凸棒土和粉煤灰来钝化重金属 Zn、Cu 和 Mn^[6-7]。这些钝化剂在分子结构上表现出很强的物理吸附作用,也易与重金属离子发生各种化学反应以生成稳定化合物,从而改变重金属形态^[8-9]。

相对于堆肥处理,在厌氧发酵过程中添加富铁钝化剂具有更好的研究前景^[10-11]。一方面,钝化剂中的铁参与细胞的胞外电子转移,可提高微生物代谢效率^[12];另一方面,厌氧发酵可促进纤维类有机

固体废弃物高度分解,大量的纤维结晶中的重金属释放,为添加物与重金属产生离子交换、络合、螯合等作用提供化学通道,使重金属活性形态有较大改变^[13-14]。如 Donner 等开展了在厌氧消化的废液中通过化学添加剂来调节重金属生物利用度的试验^[15];Liang 等研究在厌氧消化环境中添加磁铁矿来钝化猪粪中的 Zn、Cu,钝化效果较明显^[16]。本试验以猪粪为发酵原料,采用厌氧消化辅助添加不同剂量的 Fe_2O_3 来研究猪粪厌氧发酵效果及对重金属 Cu、As 形态的影响,并通过发酵产物中重金属的生物利用度来评估钝化效果,为寻找合适的方法来提高农业固废厌氧产气效率及钝化原料中重金属提供了试验参考,且具有一定的环境意义和经济效益。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验选用安徽省合肥市区某养猪场的新鲜干粪,取回后放入 -4℃ 冰箱保存;接种的污泥取自丰源公司培养出的新鲜厌氧颗粒污泥,取回后浸入实验室秸秆发酵液中 35℃ 厌氧驯化 15 d 后投入试验, Fe_2O_3 为实验室用国药优级纯,发酵原料和污泥的理化性质及 Cu、As 含量如表 1 所示。

1.2 试验装置

试验装置为实验室搭建的反应器,如图 1 所示,玻璃制厌氧消化瓶有效容积 5 L,罐体上端安装电

收稿日期:2019-02-23

基金项目:国家自然科学基金(编号:41172121);“十三五”水体污染控制与治理科技重大专项(编号:2017ZX07603002)。

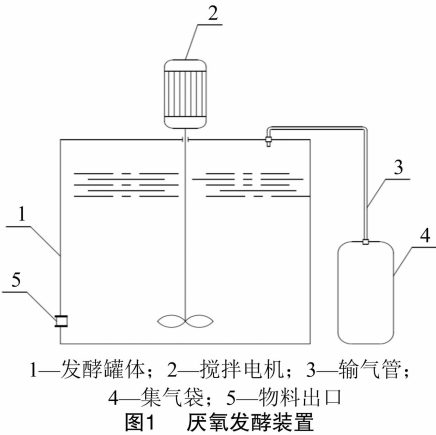
作者简介:曾心雨(1997—),女,安徽宣城人,主要从事固体废物资源化研究。E-mail:1594793354@qq.com。

通信作者:李玉成,博士,教授,博士生导师,主要从事水污染控制及农业面源污染治理研究。E-mail:li-yucheng@163.com。

表 1 原料和接种物理化性质

原料	总固体(TS) 含量 (%)	挥发性固体 (VS)含量 (%)	总有机碳 (TOC)含量 (%)	总氮(TN) 含量 (%)	C/N	pH 值	Cu 含量 (mg/kg)	As 含量 (mg/kg)
干猪粪	81.32	65.21	33.32	1.76	18.93	7.9	389.42 ± 16.28	14.57 ± 0.51
污泥	11.36	9.73	34.71	6.84	5.08	7.1	47.46 ± 3.28	0.44 ± 0.08

机,进行间歇式的机械搅拌以充分混合物料,防止原料出现上浮和结块,产气通过橡胶管道进入气体收集袋子,进行产气测量;将整组发酵装置置于恒温箱中,设定恒温(35 ± 1)℃。



1.3 试验设计

试验选用干猪粪(ZF)为发酵原料,接种物为稻秆沼液中驯化好的新鲜颗粒污泥。采用中温(35 ± 1)℃发酵,发酵周期设为 30 d。试验设高、中、低 3 个试验组和 1 个空白对照组(CK),4 组添加 Fe₂O₃ 的剂量分别为 9%、3%、1%、0% (基于进料 TS 的添加质量分别为 9、3、1、0 g),投加猪粪 123 g。每个发酵罐中加入经过纱网滤水后的颗粒污泥 500 mL,配水 2 L。在添加完物料后,向发酵罐内吹氮气 1 min,吹氮后密封发酵罐,启动恒温箱加热开关,搅拌电机每日定时开机 6 次,每次 10 min;通过集气袋记录日产气量。等发酵完之后取沼渣样,测沼渣中重金属总量和形态含量。

1.4 样品测定方法

发酵原料的总固体(TS)含量测定:恒重法;挥发性固体(VS)含量测定:马弗炉灼烧法;氮元素和总有机碳(TOC)含量:冷冻干燥后,研磨过筛(100 目),使用元素分析仪(vario MACRO cube)和总有机碳分析仪(vario TOC cube)测定;重金属全量与形态含量:样品冷冻干燥后过筛(100 目),重金属全量用湿法消解测定,重金属形态采用 Tessier 等的连续提取法测定^[14],预处理后的样品均用 ICP - MS

(Agilent 7800)检测;气体产量:集气袋收集,排水法测量;pH 值:使用 S - 20 型 pH 值计测定。甲烷(CH₄)组分含量:采用气相色谱法(GC - 2010,上海岛津有限公司)测定,使用 TCD 检测器,色谱柱为不锈钢填充柱,载气为氩气,柱前压为 0.18 MPa,流速 48 mL/min,进样口温度、柱温和检测器温度分别为 120、70、120℃。

1.5 数据处理

数据处理分析采用 Excel 和 SPSS 19.0 软件,数据作图采用 Origin 8.5 软件。原料消化后重金属的生物利用度和在土壤中的迁移释放程度可以用 MF 值^[17]去评估。

$$MF = \frac{C(F1) + C(F2) + C(F3)}{C(F1) + C(F2) + C(F3) + C(F4) + C(F5)} \times 100\%$$

式中:C(F1)、C(F2)、C(F3)、C(F4)、C(F5)分别表示 Tessier^[14]等的方法中的离子可交换态、碳酸盐态、铁锰态、有机态、残渣态 5 种形态的浓度。

2 结果与分析

2.1 Fe₂O₃ 对厌氧消化的影响

2.1.1 日产气量和产气总量 在不同 Fe₂O₃ 添加剂量下,各发酵组日产气量和累计产气量的变化如图 2 所示。厌氧发酵 4 d,CK 组和 1% 发酵组出现第 1 次产气高峰,产气量达到 2.59 L 和 2.90 L;3% 与 9% 发酵组第 1 次产气峰值则出现在发酵 10 d 和 7 d,产气量为 1.89 L 和 1.23 L,相比 CK 组产气高峰延迟了 6 d 和 3 d,添加中高剂量的 Fe₂O₃ 明显推迟了厌氧发酵的第 1 次产气高峰,产气峰值也有降低。各发酵组在第 1 次产气高峰结束后,日产气量呈现波动下降的趋势。时昌波等在研究不同剂量的 FeCl₃ 对玉米秸秆分解效果时,也有类似产气高峰延迟和产气量增加的现象^[18]。

厌氧发酵 30 d 后,各组累计产气总量为 3% > 1% > CK > 9%,对应的产气总量分别为 22.27、18.69、17.84、16.91 L。相比 CK,1%、3% 发酵组的产气总量分别提高了 4.76% 与 24.83%,9% 发酵组则降低了 5.21% (表 2)。结果显示,添加中低剂量

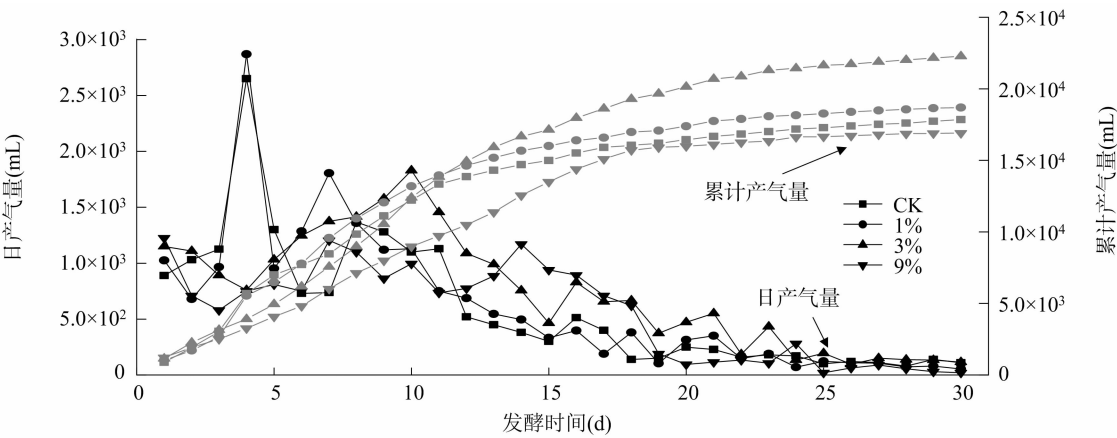


图2 Fe_2O_3 添加量对日产气和累计产气量的影响

的 Fe_2O_3 会刺激猪粪厌氧产气,而高剂量对产气会有一定的抑制。在厌氧发酵过程中,厌氧微生物特别是产甲烷菌对铁的需求量较高,补加适量铁源会促进消化辅酶的工作效率,提高产甲烷菌对 VFA 的分解能力,使产沼气量增加^[19]。这也是 3% 发酵组在 5 ~ 13 d 出现连续高产气量(日产气量 > 1 L)的主要原因。

2.1.2 产气效果评估 对各组产气效果进行评估(表 2),对比各厌氧发酵组产沼气总量、甲烷总量、产气率(基于 TS 和 VS)、 B_{30} 和 B_{\max} ^[20],发现在 1%

和 3% 的添加剂量下,产气效果明显。其中,3% 的添加组产气效果最好,相比 CK,总产气量与产甲烷量提高了 24.83% 和 53.27%,基于 TS 和 VS 的产气率也是最高组。虽然 3% 组日生物最大产气量 B_{\max} 要小于 CK,但是持续较高的日产气值是该组产气效果好于其他的主要原因。综合各产气数据分析可以得出,添加中低剂量(3% 与 1%)的 Fe_2O_3 可以明显提高猪粪厌氧发酵的产气效果,而添加高剂量的 Fe_2O_3 反而会抑制产气。

表 2 消化能力评估

试验编组	产气总量 (L)	甲烷总量 (L)	TS 产气率 (mL/g)	VS 产气率 (mL/g)	B_{30} (mL/g)	B_{\max} (L)
CK	17.84 ± 0.20	7.49 ± 0.27	178.42 ± 11.69	222.42 ± 2.63	535.29 ± 16.33	2.59 ± 0.04
1%	18.69 ± 0.37	10.97 ± 0.59	186.91 ± 18.36	233.02 ± 3.23	560.73 ± 12.62	2.90 ± 0.03
3%	22.27 ± 0.53	11.48 ± 0.33	222.65 ± 7.69	277.65 ± 1.23	667.95 ± 26.71	1.89 ± 0.01
9%	16.91 ± 0.21	6.96 ± 0.19	169.08 ± 20.96	210.83 ± 1.01	507.21 ± 13.98	1.23 ± 0.03

注:“ B_{30} ”表示 30 d 的累积生物产气率;“ B_{\max} ”为日生物最大产气量。

2.2 沼渣中 Cu、As 总量与形态分析

2.2.1 沼渣中 Cu、As 总量变化 在厌氧发酵过程中,外源性铁的添加不仅会影响产气特性,铁元素参与各重金属间物理化学反应也是影响各重金属总量和形态分布的重要因素^[21]。分析不同发酵组沼渣中 Cu 含量(表 3)时发现,CK 组中 Cu 由原猪粪的 389.42 mg/kg 上升到 435.38 mg/kg,1%、3% 和 9% 添加组中,Cu 的含量分别为 459.69、492.17、501.59 mg/kg,各发酵组 Cu 的含量均高于原猪粪,且添加组高于 CK 组。在猪粪发酵过程中,厌氧微生物分解大量的有机物,物料消耗使沼渣中 Cu 含量明显升高^[22],而在沼液中,原料分解释放出的铜与铁元素发生各种物理化学反应生成共沉淀,这是导致各添加组沼渣中 Cu 含量高于 CK 组的主要

原因。

As 在猪粪及不同发酵组沼渣中含量分别为 14.57、12.72、13.92、15.07、16.67 mg/kg,出现 9% 组 > 3% 组 > CK 组 > 1% 组。相比猪粪,厌氧发酵后沼渣中 As 含量降低了 2.30 mg/kg。不同于重金属 Cu,As 更易于分布在沼液中,且相比于 Cu,As 与铁元素发生共沉淀的作用较弱^[23]。

2.2.2 沼渣中 Cu、As 形态分布 在厌氧中性条件下,微生物高效分解纤维类有机物,大量固废中的重金属在液相环境中释放,这为富铁类钝化剂钝化重金属提供了有利的物理化学反应条件。试验采用 Tessier 五步连续提取法对沼渣中重金属进行形态提取,Cu、As 在发酵原料残留物中的形态分布如图 3 所示。

表 3 不同 Fe₂O₃ 添加量下 Cu、As 的形态分布

重金属	处理	形态分布 (mg/kg)					重金属全量 (mg/kg)	MF 值 (%)
		F1	F2	F3	F4	F5		
Cu	ZF	68.73 ± 5.31	39.29 ± 4.33	71.11 ± 5.48	173.43 ± 19.38	49.32 ± 2.91	389.42 ± 18.11	44.57
	CK	36.03 ± 2.11	11.93 ± 1.72	62.28 ± 2.84	249.53 ± 11.64	56.15 ± 4.47	435.38 ± 20.08	26.51
	1%	2.38 ± 0.28	18.76 ± 0.35	57.63 ± 3.27	276.78 ± 9.79	67.87 ± 4.31	459.69 ± 26.74	18.60
	3%	1.91 ± 0.27	7.07 ± 1.06	56.54 ± 2.17	258.21 ± 28.95	120.42 ± 5.87	492.17 ± 19.68	14.75
	9%	1.85 ± 0.16	12.37 ± 2.13	67.85 ± 2.16	289.47 ± 22.07	118.23 ± 4.39	501.59 ± 27.19	16.76
As	ZF	1.61 ± 0.12	1.37 ± 0.03	2.23 ± 0.10	4.25 ± 0.47	3.52 ± 0.10	14.57 ± 0.78	40.14
	CK	2.29 ± 0.26	1.93 ± 0.08	1.19 ± 0.05	4.62 ± 0.41	3.27 ± 0.23	12.27 ± 0.27	40.68
	1%	0.36 ± 0.04	0.90 ± 0.06	2.06 ± 0.27	6.03 ± 0.75	5.89 ± 0.38	13.92 ± 0.91	21.78
	3%	0.30 ± 0.02	0.79 ± 0.03	2.31 ± 0.41	7.51 ± 0.66	5.73 ± 0.14	15.07 ± 0.96	20.43
	9%	0.13 ± 0.02	0.82 ± 0.08	2.43 ± 0.08	6.74 ± 0.39	6.29 ± 0.53	16.67 ± 0.63	20.60

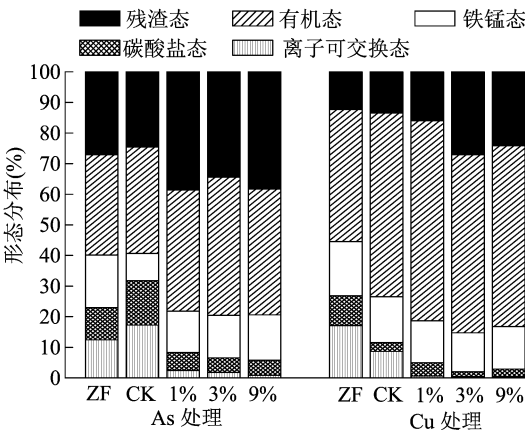


图3 Fe₂O₃ 添加量对沼渣中 Cu、As 形态的影响

猪粪厌氧发酵后,CK 组中 Cu 的离子可交换态、碳酸盐态和铁锰态分配率分别降低了 49.35%、70.66%、15.37%,有机态和残渣态则分别增加了 39.02%和 10.01%,厌氧发酵对原料猪粪中 Cu 有明显的钝化效果;相比 CK,各 Fe₂O₃ 添加组离子可交换态分配率降低,残渣态分配率明显上升,添加 Fe₂O₃ 强化了猪粪中 Cu 的钝化效果,其中 3% 的添加组钝化效果最明显,离子可交换态、铁锰态和铁锰态分配率分别降低了 97.49%、83.72% 和 28.06%,残渣态上升了 120.92%,这与多位学者在厌氧消化体系中加入各种铁氧化物和单质纳米铁的研究结果类似。厌氧沼液环境中,亲铁元素 Cu 易与铁化合物发生各种络合反应生成共沉淀,从而改变其形态^[24]。同时,沼渣中富铁有机质对 Cu 的高亲和力也是促进其稳定态含量增加的重要依据。

在 CK 组中,As 的离子可交换态、碳酸盐态和有机态分别增加了 38.81%、37.48% 和 6.09%,铁锰态和残渣态分别降低了 47.92% 和 9.34%,不同于重金属 Cu,厌氧发酵作用促进了原料中 As 向易于释放的活化态转变。在 Fe₂O₃ 添加组中,随着剂

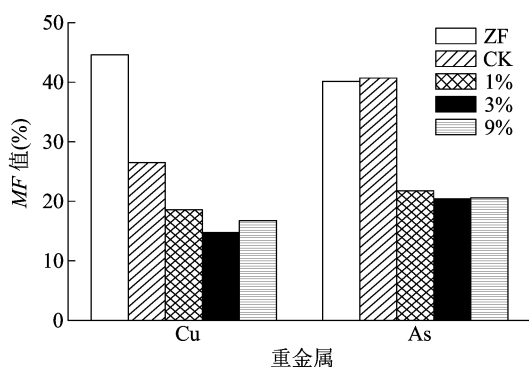
量的增加,离子可交换态、碳酸盐态分配率逐渐降低,有机结合态和残渣态分配率明显升高。相比 CK,1%、3% 和 9% 添加组离子可交换态分配率依次降低了 86.28%、89.54% 和 95.40%,残渣态依次升高了 57.20%、40.07% 和 55.94%,添加 Fe₂O₃ 对原料中 As 有良好的钝化效果。李轶等在研究不同钝化剂对猪粪中 As 的钝化效果时也得出类似结果^[25]。厌氧发酵偏中性的液相环境,为富铁类钝化剂钝化 As 提供了高效便捷的通道,作用效果要好于多数学者在堆肥的固相环境中的使用。

2.3 沼渣中 Cu、As 生物有效性

综合图 3 沼渣中的重金属形态分析结果,采用 MF 值去评估 Cu、As 的形态的钝化效果和生物利用度^[26](图 4),以评估猪粪厌氧发酵后的沼渣作有机肥施用到土壤中的环境风险。厌氧发酵 30 d 后,Cu 的 MF 值由 44.57% 降至 26.51%,而 As 的 MF 值反而上升,厌氧发酵对重金属 Cu 有一定的钝化效果,对 As 的效果不明显。通过添加不同剂量 Fe₂O₃ 后发现,各组 MF 值降低明显,其中 3% 的添加剂量下 Cu、As 的 MF 值最低,钝化效果最佳。厌氧微生物促进了猪粪在沼液中的分解,为不稳定态的 Cu、As 在液相环境中与铁化合物作用生成稳定态沉淀了拓宽了反应通道^[27],也为通过厌氧发酵手段添加富铁钝化剂来降低猪粪中 Cu、As 生物利用度提供了一定的理论依据。

3 结论

试验对不同 Fe₂O₃ 添加量下猪粪厌氧发酵产气效果进行分析发现,中高剂量的 Fe₂O₃ 添加会推迟第 1 次产气高峰,且峰值明显低于 CK 组。30 d 的总产气量和累计产甲烷量出现了中低剂量促进、高剂量抑制现象。其中,3% 的添加组总产气量、累计

图4 Fe₂O₃添加量对 MF 值的影响

产甲烷量和产气效率最高,刺激产气效果最好。

猪粪中金属 Cu、As 在厌氧发酵作用下分布在液相沼液和固相沼渣中,随着 Fe₂O₃ 剂量增加,Cu、As 在沼渣中含量也呈现增加的趋势。对重金属形态分析发现,在厌氧条件下添加 Fe₂O₃ 使 Cu、As 可交换态分配率降低,残渣态分配率明显升高,有明显钝化效果。利用 MF 值对重金属生物利用度进行评估得出 3% 添加量对应重金属 Cu、As 生物利用度降低效果最为明显。

参考文献:

- [1] 陆雪林,成建忠,沈富林,等. 畜禽粪便片区集中处理模式[J]. 上海畜牧兽医通讯,2017(6):35-37.
- [2] 张家才,胡荣桂,雷明刚,等. 畜禽粪便无害化处理技术研究进展[J]. 家畜生态学报,2017,38(1):85-90.
- [3] 何梦媛,董同喜,茹淑华,等. 畜禽粪便有机肥中重金属在土壤剖面中积累迁移特征及生物有效性差异[J]. 环境科学,2017,38(4):1576-1586.
- [4] 俞浩丹,郁何敏,许雯洁,等. 江苏 4 种不同原料商品有机肥中 8 种重金属的含量[J]. 浙江农业科学,2018,59(6):1057-1059.
- [5] 李冉,赵立欣,孟海波,等. 有机废弃物堆肥过程重金属钝化研究进展[J]. 中国农业科技导报,2018,20(1):121-129.
- [6] 李文姣,张丽,刘东方,等. 不同钝化剂对猪粪中重金属 Cu Zn Mn 钝化效果的研究[J]. 农业环境科学学报,2018,37(6):1262-1269.
- [7] 张薇,施加春. 不同钝化剂与蚯蚓联合处理对猪粪堆肥中铜锌的钝化效果[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版),2017,43(6):775-786.
- [8] Marcato C E, Pinelli E, Cecchi M, et al. Bioavailability of Cu and Zn in raw and anaerobically digested pig slurry[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2009, 72(5):1538-1544.
- [9] 张万钦,吴树彪,郎乾乾,等. 微量元素对沼气厌氧发酵的影响[J]. 农业工程学报,2013,29(10):1-11.
- [10] Bird L J, Bonnefoy V, Newman D K. Bioenergetic challenges of microbial iron metabolisms[J]. Trends in Microbiology, 2011, 19(7):330-340.
- [11] Mokomele T, Da Costa Sousa L, Balan V, et al. Incorporating anaerobic co-digestion of steam exploded or ammonia fiber expansion pretreated sugarcane residues with manure into a sugarcane-based bioenergy-livestock nexus[J]. Bioresource Technology, 2019, 272(10):326-336.
- [12] Rotaru A E, Shrestha P M, Liu F A, et al. Direct interspecies electron transfer between geobacter metallireducens and methanosarcina barkeri[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2014, 80(15):4599-4605.
- [13] Marcato C E, Pinelli E, Pouech P, et al. Particle size and metal distributions in anaerobically digested pig slurry[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(7):2340-2348.
- [14] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7):844-851.
- [15] Donner E, Brunetti G, Zarcinas B, et al. Effects of chemical amendments on the lability and speciation of metals in anaerobically digested biosolids[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(19):11157-11165.
- [16] Liang Y G, Li X J, Zhang J, et al. Effect of microscale ZVI/magnetite on methane production and bioavailability of heavy metals during anaerobic digestion of diluted pig manure[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2017, 24(13):12328-12337.
- [17] Siegert I, Banks C. The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors[J]. Process Biochemistry, 2005, 40(11):3412-3418.
- [18] 时昌波,王进,彭书传,等. 三价铁离子促进玉米秸秆厌氧发酵[J]. 农业工程学报,2013,29(13):218-225.
- [19] Kong X, Wei Y, Xu S, et al. Inhibiting excessive acidification using zero-valent iron in anaerobic digestion of food waste at high organic load rates[J]. Bioresource Technology, 2016, 211:65-71.
- [20] 汤少勋,姜海林,周传社,等. 不同牧草品种对体外发酵产气特性的影响[J]. 草业学报,2005,14(3):72-77.
- [21] 马洁琼,朱洪光,范旻. 厌氧发酵沼渣液重金属元素分布规律研究[J]. 安徽农业科学,2014,42(1):193-196.
- [22] Fu F, Dionysiou D D, Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 267(3):194-205.
- [23] 韩雪峰,赵宝福,朱彤. 腐殖酸对污泥中重金属的稳定化研究[J]. 非金属矿,2016,39(4):35-37.
- [24] 荣湘民,宋海星,何增明,等. 几种重金属钝化剂及其不同添加比例对猪粪堆肥重金属(As、Cu、Zn)形态转化的影响[J]. 水土保持学报,2009,23(4):136-140,160.
- [25] 李轶,曲壮壮,刘艳杰,等. 钝化剂对猪粪厌氧发酵沼渣中 As 的钝化效果及工艺优化[J]. 农业工程学报,2018,34(12):245-250.
- [26] Shahid M, Shamshad S, Rafiq M, et al. Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: a review[J]. Chemosphere, 2017, 178(7):513-533.
- [27] 刘莉莉,王敦球,关占良. 3 种添加剂对牛粪厌氧发酵的影响[J]. 江西农业学报,2007,19(5):119-120.