

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2024.131



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



鸡粪厌氧消化过程中的重金属钝化和氮磷转化机制

韩宇璇¹, 罗小亮¹, 石剑飞², 何方³, 彭明国¹, 张文艺¹

(1. 常州大学环境科学与工程学院, 江苏常州 213164; 2. 江苏中东化肥股份有限公司, 江苏常州 213153; 3. 常州市武农生态能源有限公司, 江苏常州 213165)

摘要:以凹凸棒土(AT)、生物炭(BC)、沸石(ZO)为3种外源多孔钝化剂(EPP),构建鸡粪厌氧消化体系,采用比色法和BCR连续提取法解析消化体系中有有机氮、有机磷和铜(Cu)、锌(Zn)等重金属离子(HMs)的形态转化进程,并通过红外光谱(IR)、X射线衍射(XRD)和三维荧光光谱(EEM)表征,探究3种钝化剂对消化体系中Cu、Zn钝化和氮、磷转化的去除机制。结果表明:添加的EPP均可缓解厌氧消化过程中的酸抑制作用,添加AT、ZO吸附转化总氮(TN)和总氨氮(TAN)效果最佳,较对照组分别提升30.43%、26.30%;添加ZO、AT对总磷(TP)和总磷酸盐(TPS)效果最佳,较对照组提升9.33%、17.74%;3个EPP添加组中可萃取态(WA)和可还原态(RD)铜、锌含量相较对照组均有下降,AT组Cu和Zn的WA、RD浓度比对照组低15.97%、6.18%。

关键词:畜禽粪便;厌氧消化;重金属钝化;氮磷转化;沼肥

中图分类号:X713 文献标志码:A 文章编号:2096-6717(2026)03-0238-12

Mechanisms of heavy metal passivation and nitrogen and phosphorus transformation during anaerobic digestion of chicken manure

HAN Yuxuan¹, LUO Xiaoliang¹, SHI Jianfei², HE Fang³,
PENG Mingguo¹, ZHANG Wenyi¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, P. R. China;

2. Jiangsu Zhongdong Fertilizer Co., Ltd., Changzhou 213153, Jiangsu, P. R. China; 3. Changzhou Wunong Ecological Energy Co., Ltd., Changzhou 213165, Jiangsu, P. R. China)

Abstract: In the present study, attapulgite (AT), biochar (BC) and zeolite (ZO) were utilised as three distinct categories of exogenous porous passivators (EPP) in the construction of the anaerobic digestion system for chicken manure. The present study set out to analyse the morphological changes of organic nitrogen, organic

收稿日期:2024-08-10

基金项目:常州市科技计划(CF20240031);江苏省碳达峰碳中和科技创新专项资金(BE2022426)

作者简介:韩宇璇(2000-),女,主要从事环境微生物研究,E-mail:1224095793@qq.com。

张文艺(通信作者),男,教授,E-mail:zhangwenyi888@sina.com。

Received: 2024-08-10

Foundation items: Science and Technology Development Project of Changzhou City (No. CF20240031); Special Funds for Carbon Peak and Carbon Neutral Science and Technology Innovation of Jiangsu Province (No. BE2022426)

Author brief: HAN Yuxuan (2000-), main research interest: environmental microorganisms, E-mail: 1224095793@qq.com.

ZHANG Wenyi (corresponding author), professor, E-mail: zhangwenyi888@sina.com.

phosphorus and copper (Cu), zinc (Zn) and heavy metal ions (HMs) in the digestion system by means of colourimetry and the BCR continuous extraction method. Furthermore, the passivation mechanism of Cu, Zn and the transformation and removal mechanism of nitrogen and phosphorus in the digestion system were explored by Infrared Spectroscopy (IR), X-ray diffraction (XRD) and three-dimensional fluorescence spectrum (EEM) characterization. The findings demonstrated that the incorporation of EPP could mitigate acid inhibition in the anaerobic digestion process. The addition of AT and ZO exhibited the most significant impact on the adsorption and transformation of total nitrogen (TN) and total ammonia nitrogen (TAN), which increased by 30.43% and 26.30% compared with the control group; The addition of ZO and AT had the most significant impact on total phosphorus (TP) and total phosphate (TPS), which increased by 9.33% and 17.74% compared with the control group; The contents of extractable (WA) and reducible (RD) copper and zinc in the three EPP groups were lower than those in the control group. The concentrations of WA and RD of Cu and Zn in the AT group were found to be 15.97% and 6.18% lower than those in the control group.

Keywords: livestock manure; anaerobic digestion; passivation of heavy metals; transformation of nitrogen and phosphorus; biogas fertilizer

2020年,中国家畜出栏量已超过12亿头,家禽出栏量超过155.7亿只,总产值超4万亿元^[1],禽畜粪便的高效处置利用是农业领域特别关注的环保难题之一。据中国农业农村部公布的数据,中国畜禽粪便已超过26亿t^[2]。规模化畜禽养殖业中,通过在饲料中添加铜(Cu)、锌(Zn)等重金属元素,既能促进肌肉生长,又不残存在畜禽体内,因而被大量使用。但大量活跃态氮(N)、磷(P)和重金属(HMs)以粪便形式排出体外后,会给土壤环境、地表水环境和地下水环境带来污染风险,给生物和人类带来健康风险。厌氧消化堆肥技术在缺氧条件下依靠厌氧微生物代谢粪便中的有机物质,产生甲烷、沼肥等优质资源,以实现畜禽粪便减量化、资源化^[3]。传统堆肥的沼渣、沼液中含有大量活跃态HMs、N与P等物质,同时,畜禽粪便中过量的Cu、Zn和氨氮等元素也由于破坏细胞结构、氨抑制等原因对产甲烷菌等微生物表现出毒性,造成堆肥过程中甲烷产量降低等负面影响,对于有机质含量较高的鸡粪厌氧消化影响更大^[4-6]。HMs通过食物链在人体内累积,可导致内脏损伤,水体中N、P等元素过量堆积会带来水体富营养化等危害^[7]。

凹凸棒土(AT)、生物炭(BC)和沸石(ZO)是常见的具有大比表面积和发达孔隙结构的材料,可有效提高厌氧消化过程中的产甲烷量^[8-10]。由于其比表面积大、孔隙结构发达、表面电荷呈现负电荷等原因,可有效钝化畜禽粪便中的Cu、Zn,并降低沼液中游离的N、P成分,是理想的外源多孔钝化剂(EPP),具有经济、易得和无毒等优点。中国AT、ZO储量丰富,价格极低,秸秆是BC的廉价原料^[11]。Zhang等^[12]发现,BC中存在含氧官能团及 π 键,其在促进Pb(II)和Zn(II)的固定化中发挥了作用。ZO

表面可形成水氧化物包裹层,有助于通过络合和吸附去除Cd^[13]。Liu等^[14]发现,腐殖酸、粉煤灰和BC联合作用,协同缓蚀了猪粪中的Cu和Zn。Zhang等^[15]发现,在污泥中添加BC能降低Cd、Cu、Cr、Zn和Ni的生物有效性。在厌氧消化过程中,通过物理吸附、表面化学沉淀和离子交换等机制,EPP在固定氮和磷的过程中发挥了重要作用^[16-17]。Banik等^[18]利用BC和ZO从猪粪中回收了 PO_4^{3-} 和 NH_4^+ 。此外,Liang等^[19]发现,AT可以降低猪粪中的氨氮含量。Ruiz-Bastidas等^[20]发现,在猪粪废物的厌氧消化过程中,天然厄瓜多尔沸石可以吸收氨氮。Zhang等^[21]发现,在厌氧消化过程中,添加BC后 NH_4^+ -N浓度显著降低。

AT、BC和ZO具有固定HMs、降低氨抑制和促进微生物附着的能力^[22-23]。相比其他肥料,鸡粪含氮更多^[24]。目前,外源添加剂对厌氧消化效果的影响已有较多研究,但关于鸡粪厌氧消化技术中添加剂在钝化重金属(HMs)、吸附固化磷和氮的作用机制方面的研究报道较少。

笔者通过复配AT、BC、ZO三种无机外源多孔钝化剂(EPP),筛选出对鸡粪厌氧消化体系中N、P去除转化和Cu、Zn钝化效果最佳的钝化剂组合,构建以鸡粪、玉米秸秆和钝化剂为原料的新型畜禽粪便厌氧消化系统。采用比色法和BCR连续提取法解析消化体系中的有机氮、有机磷和Cu、Zn重金属离子(HMs)形态转化进程。通过红外光谱(IR)、X射线衍射(XRD)、三维荧光光谱(EEM)分析方法探索厌氧消化过程中的HMs钝化及氮、磷吸附转化机理。探究鸡粪中铜、锌重金属离子成分的形态转化过程和结果以及有机、无机添加剂对有害成分形态转化的影响。推测铜锌矿化钝化、氮磷吸

附结晶矿化机制。

1 试验

1.1 试验材料

选用新鲜鸡粪和玉米秸秆作为原料,二者的物理化学性质如表1所示。选取AT、BC和ZO三种EPP,其比表面积分别为77.230 3、93.237 2、42.330 9 m²/g,其中AT、ZO分别在甘肃省白银和河南省郑州购买。将玉米秸秆干燥后粉碎,直至通过200目筛网,随后置于马弗炉中,以550℃隔绝氧气热解2 h,冷却至室温后取出,得到BC。

表1 原材料性质

Table 1 Properties of raw materials

原材 料	含水 量/%	干物质 量分数/%	挥发性固体 质量分数/%	总有机 碳/%	总氮/ %	碳氮 比
鸡粪	45.17	54.83	13.59	31.29	3.197	9.79
秸秆	9.75	90.25	81.12	48.87	0.582	83.97

1.2 试验方案

采用实验室自制装置对鸡粪进行厌氧消化试验^[25],如图1所示,主要包括消化罐、集气瓶和集水瓶。将粉碎的玉米秸秆与鸡粪混合均匀后装入消化罐中,试验原料总固体量(TS)和C/N分别控制为6%和27,接种液由500 mL去离子水与300 mL沼液混合而成,所有消化测试均在恒温水浴中进行,温度设计为(35±1)℃。设计添加AT、BC和ZO三种EPP,设置未添加EPP的厌氧消化装置为对照组(CK)。EPP添加量控制为TS的3%,消化周期为35 d。每天检测各试验组产气量、pH值,每5 d取一次沼渣和沼液,并进行相关指标检测。每组样品设置3组平行试验。



图1 鸡粪厌氧消化装置

Fig. 1 Anaerobic digestion device for chicken manure

1.3 测定指标与方法

采用比色法测定沼液中挥发性脂肪酸(VFA)、总氨态氮(TAN)、总磷(TP)及TPS(总磷酸盐)含量,所用紫外可见分光光度计型号为UV-1900i(岛津(上海)实验器材有限公司);采用总有机碳分析仪(Multi TOC/TN 2100S,德国耶拿公司)对沼液

中总氮(TN)含量进行测定。

利用BCR连续提取法检测沼渣中活跃态重金属(HMs)的化学形态分布;采用火焰原子吸收光谱法测定沼渣中Cu和Zn各种化学形态的含量,所用仪器为石墨炉原子吸收光谱仪(PinAAcle 900Z,珀金埃尔默股份有限公司)。

使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet IS50, 赛默飞世尔科技公司)对鸡粪沼渣样品进行扫描,分析厌氧消化前后鸡粪功能基团,扫描间隔设置为400~5 000 cm⁻¹。

采用X射线衍射法(XRD, smartlab9, 日本理化学公司)分析消化前后样品的物相组成。

采用三维荧光光谱(EEM, Cary ECLIPSE, 安捷伦科技公司)分析沼液中溶解性有机质(DOM)的变化,荧光区域划分见表2^[26]。

表2 EEM区域划分

Table 2 Regional division of EEM

区域	有机物类型	激发 波长/nm	发射 波长/nm
I	酪氨酸类蛋白质(Tyrosine)	220~250	280~330
II	色氨酸类蛋白质(Tryptophan)	220~250	330~380
III	富里酸(FS)	220~250	380~550
IV	可溶性微生物代谢物(SMP)	250~400	280~380
V	腐殖酸(HS)	250~400	380~550

2 试验结果与讨论

2.1 厌氧消化中pH值和挥发性脂肪酸的变化

图2(a)、(b)分别为厌氧消化过程中pH值和VFA的变化趋势。由图2可以看出,pH值水平和VFA的变化趋势相反。在厌氧消化初期,微生物迅速分解底物中大分子聚合物,产生大量VFA和其他酸性物质,使得厌氧消化装置中pH值迅速下降;随着厌氧消化过程的进行,pH值在第5~15 d达到稳定状态,与VFA产生的高峰期一致,表明厌氧消化装置达到了VFA产生的最佳条件^[27];在甲烷发酵阶段,系统内甲烷菌将VFA分解,产生CO₂和CH₄,导致pH值升高。EPP对微生物的强固化效应会刺激蛋白酶和脱氢酶的活性^[19]。与CK相比,EPP添加组pH值和VFA浓度波动范围更明显,表明EPP的添加使得厌氧消化过程中的酸抑制得到缓解。

2.2 鸡粪厌氧消化沼液中氮元素的转化进程

图3(a)、(b)分别为厌氧消化过程沼液中TN、TAN的变化情况。由图3可以看出,各组TN为先增加后减小、TAN为先减小后增大随后减小。就TN而言,厌氧消化初期大分子含氮有机物(即有机氮)被微生物分解,导致TN含量增加;但随着厌氧

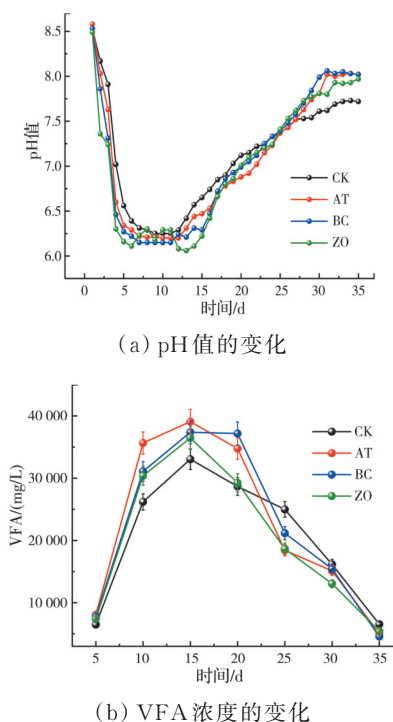


图2 沼液中pH值和VFA浓度的变化
Fig. 2 Change of pH and VFA concentration in biogas slurry

消化的进行,微生物活性下降及钝化剂吸附点位饱和, TN含量下降并趋于平稳。相较BC、ZO和CK, AT中TN一直处于较低浓度,这归因于AT对沼液中硝酸盐、亚硝酸盐具有良好的吸附去除作用^[28]。因此,在厌氧消化过程中AT对TN的吸附转化效果最佳,在消化35 d后,AT中TN含量比CK低30.43%。从图3(b)可以看出,各组TAN初始含量均较高,这是因为试验前置于密封袋内部的鸡粪发生了一定程度的厌氧消化反应,部分有机氮在微生物作用下转化为氨氮。由于密封袋并非完全密封,同时也有氨氮在有氧环境下被氨氧化细菌转化为硝酸盐和亚硝酸盐,由于硫酸盐等电子受体的干扰,厌氧环境下的厌氧氨氧化也会产生硝酸盐^[29]。粪便氮循环系统中存在厌氧氨氧化细菌^[30],由于硫酸盐等电子受体的干扰,厌氧环境下的厌氧氨氧化也会产生硝酸盐。厌氧消化过程初期,已存在的少量氨氮与亚硝酸盐在厌氧氨氧化菌作用下转化为氮气和水^[31],导致TN与TAN下降;随着厌氧消化反应的继续进行,10 d左右,随着厌氧消化的深入进行,TAN呈先升高后减少的趋势。对比不同种类的EPP对TAN的影响可以发现,ZO对TAN的吸附转化效果最佳,TAN含量比CK组低26.30%,这是因为ZO是厌氧氨氧化细菌的有效载体,有助于提高厌氧氨氧化的保留率^[32]。由于AT对硝酸盐和亚硝酸盐具有较好的吸附性,在消化10~15 d左右,

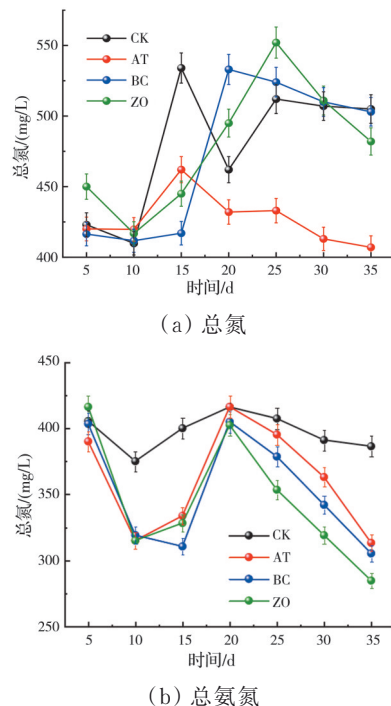
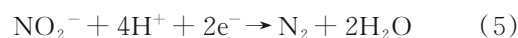
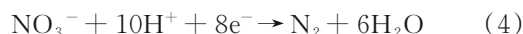
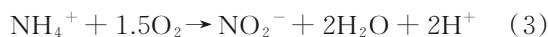
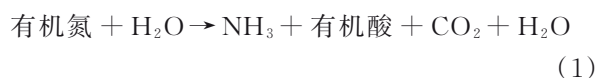


图3 沼液中总氮和总氨氮浓度的变化
Fig. 3 Change of total nitrogen and total ammonia nitrogen concentration in biogas slurry

AT吸附了大量硝酸盐和亚硝酸盐,使得AT组中TAN含量的升高对TN的变化影响较小;其余3组发酵系统对硝酸盐和亚硝酸盐去除效果较差,沼液中TN含量下降速率缓慢。当TAN转化时,亚硝酸盐也在积累,且ZO对亚硝酸盐的吸附能力较弱,因此,ZO对TN的去除不如AT。由于被EPP表面电荷吸引,沼液中TN、TAN吸附于表面及缝隙中,TAN还会被微生物吸收,部分TN由于亚硝酸盐累积仍存在于沼液中。在厌氧消化过程中,微生物通过水解酶将有机氮转化为氨氮和游离氨,氨氮通过厌氧氨氧化反应与硝酸盐反硝化反应进一步转化为氮气,从而降低沼液中氮元素的含量。此外,在特定条件下,亚硝酸盐也可作为电子受体参与还原反应,化学反应方程式见式(1)~式(5)。



2.3 鸡粪厌氧消化沼液中磷元素的转化进程

图4(a)、(b)分别为厌氧消化进程中TP与TPS浓度的变化规律。从图4可以看出,TP和TPS含量均为先升高后降低,最终趋于平稳。AT、BC、ZO的TP含量分别比CK低1.55%、2.33%和9.33%。TPS分别比CK低17.74%、14.52%和16.67%。

在 0~15 d, 发酵罐中 TP 和 TPS 含量迅速上升, 这是由于厌氧消化初期大分子物质分解以及缺氧条件下聚磷菌可溶性单磷酸盐的排出^[33]; 在 15~25 d, 产甲烷菌等微生物活性的上升提升了其对磷的吸收能力, 且随着厌氧消化过程中 pH 值的增大, 更多小分子磷酸盐以游离态 PO_4^{3-} 形态存在, 更容易被 EPP 表面吸附点位捕获, 二者共同导致 TP 和 TPS 浓度降低; 25 d 后, TP 和 TPS 浓度随微生物活性的降低及吸附点位的饱和逐渐趋于平稳。35 d 后, EPP 添加组对 P 的去除明显优于 CK。由于 AT、BC 和 ZO 表面均带负电荷, 对带有负电荷的 PO_4^{3-} 吸附能力有限, 三者之间差异较小; 厌氧消化后期, 发酵罐中 TP 和 TPS 含量急剧下降, 导致 N、P 比例增加以及 TPS 和吸附点位结合的优先级下降。沼液中 TP、TPS 主要被微生物吸收, 少部分被 EPP 表面官能团吸收。

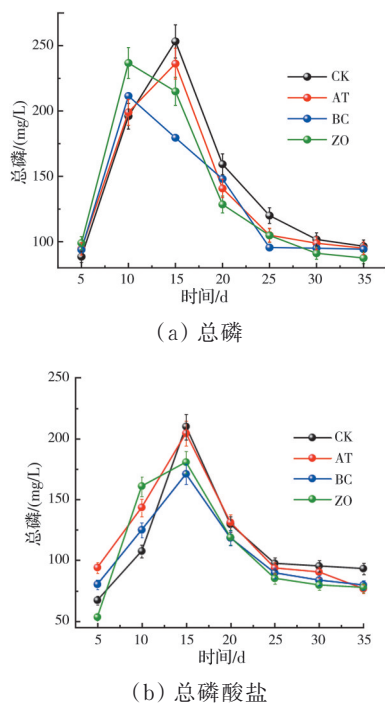


图 4 沼液中总磷和总磷酸盐浓度的变化

Fig. 4 Changes of total phosphorus and total phosphate concentration in biogas slurry

2.4 钝化剂对厌氧消化进程中铜钝化价态的影响机制

图 5 为不同阶段生物沼渣中 Cu、Zn 的化学形态分布, 其中, 化学形态包括残留态 (RE)、弱酸可萃取态 (WA)、可还原态 (RD) 和氧化态 (OD)。由图 5 可以看出, 各组中 Cu 的 WA、RD 随消化进程呈先增加后降低趋势, 这是因为在厌氧消化过程中鸡粪沼渣中 HMs 含量随 pH 值的降低而降低, 然后与其他物质形成复合物, 并随 pH 值的升高而下降^[34-35]。EPP 添加组中 HMs 化学形态变化幅度整体超过 CK, 这

是因为在厌氧消化后期 EPP 添加组 pH 值明显高于 CK 组。在厌氧消化过程中, Cu 的主要钝化途径是从 WA、RD 转变为 OD。对比不同种类 EPP 对 Cu 钝化效果的影响可以看出, 35 d 时, AT 组 Cu、Zn 中 WA、RD 总量比 CK 低 15.97%, 钝化性能最佳。这是因为相较于其他 EPP, AT 表面携带的负电荷较多, 对 HMs 离子具有较强吸附能力, 与 Cu、Zn 离子形成络合物或配位复合物, 从而改变离子的化学形态, 随着厌氧消化体系中 pH 值的上升, HMs 离子转化为更稳定的化合态。

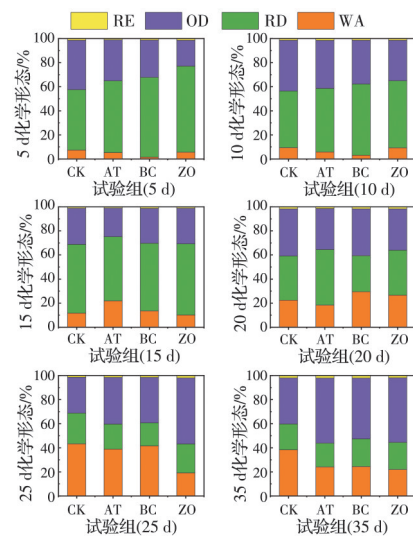


图 5 5、10、15、20、25、35 d 沼渣中 Cu 元素 BCR 形态的浓度

Fig. 5 Concentrations of Cu BCR chemical species in biogas residue at 5, 10, 15, 20, 25, and 35 d

2.5 钝化剂对厌氧消化进程中锌钝化价态的影响机制

图 6 为不同阶段生物沼渣中 Zn 的化学形态分布。可以看出, 各组中 Zn 的 WA、RD 随着消化进程先增加后降低, 对 Zn 的主要钝化途径是由 RD 转变为 OD, 整体变化趋势与 Cu 相似。但由于 Zn 的质量分数和化学反应活性 (两性化合物) 均比 Cu 更高, 不易与其他物质结合形成稳定的复合物或转化为较稳定的形态^[36-37]。因此, 在厌氧消化后 EPP 对 Zn 的钝化效果较差, 35 d 后各组中 Zn 的化学形态中 WA、RD 依然占比较大。对比不同种类 EPP 对 Zn 钝化效果的影响可以看出, 35 d 时, AT 组中 Zn 的 WA、RD 总量比 CK 低 6.18%, 钝化性能最佳。

2.6 钝化剂协同 Cu、Zn、As 等重金属在厌氧消化进程中的矿化 (物相分析)

图 7 为厌氧消化前后样品的 XRD 图谱。与厌氧消化前相比, 厌氧消化后, 在 AT 中发现三水合二甲苯磺酸铜 ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{CuO}_4\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 和乙基苯磺酸锌 ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}_2\text{Zn}$) 等 Cu、Zn 化合物, 在 ZO 中则出现了拉姆斯贝克斯 ((Cu, Zn)₁₅OH₂₂(SO₄)₄H₂O₆) 和二水合

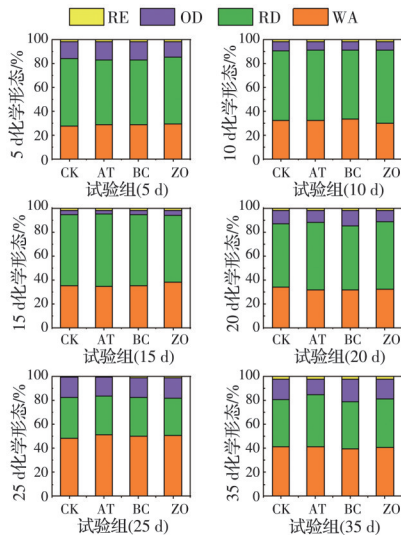


图 6 5、10、15、20、25、35 d 沼渣中 Zn 元素 BCR 形态的浓度

Fig. 6 Concentration of Zn BCR chemical species in biogas residue at 5, 10, 15, 20, 25, and 35 d

乙酸锌($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$)的衍射峰,表明在厌氧消化过程中 Cu 和 Zn 被 AT 和 ZO 有效地吸附、矿化固定。对于 BC 组而言,作为家畜饲料添加剂中的成分,钒(V)元素在厌氧消化过程中被 BC 吸收并以 Cu 为核生成少量 $Cu_3(OH)_2V_2O_7$ ^[38],从而增强了 BC 对 Cu 的钝化效果。除 BC 组外,鸡粪中的 S 元素在厌氧消化的过程中也参与 Cu 和 Zn 的钝化过程并形成新的化合物。

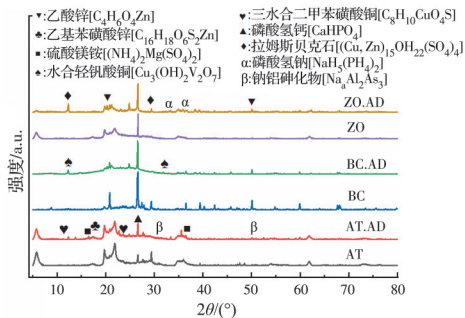


图 7 厌氧消化前后 XRD 结果

Fig. 7 XRD results before and after anaerobic digestion

厌氧消化后 AT 存在 $CaHPO_4$ 与 $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$ 等含氮磷物质,这类物质通常在碱性环境下生成,鸡饲料中含钙(Ca)元素,因此,在厌氧消化后期,当 pH 值升至碱性环境时,N、P 等元素参与结晶矿化。初期的酸性环境导致黏土矿物表面框架中的金属元素进入沼液中,后期 pH 值上升,其逐渐与 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 等离子结合,微量钠铝砷化物也出现在 AT 厌氧消化产物中。厌氧消化后期 pH 值上升,有利于某些金属复合物的形成,因此,阳离子交换过程中进入沼液中的 Na、Al 以及鸡粪中的 As 可能会形成复合物。ZO 中同样出现了 $NaH_5(PO_4)_2$ 等含磷物

质,由于 ZO 的阳离子交换能力较强、AT 结构较为紧密,Na 在 ZO 表面更常见,在后期 pH 值上升阶段,其与 P 元素结合,导致沼液中 TP 与 TPS 含量下降。由于 BC 缺乏能够有效结合 N、P 的条件,仅依赖于表面吸附的方式回收沼液中的氮磷,因此在沼渣中氮磷结晶类物质较少。

2.7 鸡粪厌氧消化沼渣的 IR 分析

图 8 为 AT、BC、ZO、CK 厌氧消化后沼渣的 FTIR 检测结果。可以看出,吸收峰的相对强度出现明显波动,表明 EPP 的添加使厌氧消化过程中鸡粪的有机成分发生了改变。 1080 cm^{-1} 处出现振动吸收峰是因为取代苯(C—H)、醇(C—O)、醚(C—O—C)、酮(C—C)、胺(C—N)、酯(C—O—C)和链状酸酐(C—O)的化合物发生了变化^[39];在厌氧消化过程中,苯二酚和酯类物质经历了腐殖化过程,腐殖酸等 DOM 中羰基团具有氧化还原活性,可以捕获溶液中的 HMs 离子^[40]。在 1405 cm^{-1} 处出现振动吸收峰,表明此处存在烷烃(C—H, 面内)和酰胺(C—N)功能团^[41]。在厌氧消化过程中,微生物利用烷烃作为碳源,产生单细胞蛋白、氨基酸和有机酸,酰胺与 Cu 和 Zn 等金属形成络合物^[42]。但与 CK 组相比,AT、BC、ZO 组在 1405 cm^{-1} 峰强度减小,这是因为微生物的活性增加影响了 EPP 对酰胺化合物的吸附以及 HMs 与酰胺的相互作用^[43-44]。 1650 cm^{-1} 处出现的振动吸收峰与烯烃(C=C)、酮(C=O)、脂肪酸(C=O)和胺 NH 弯曲(面内)功能团有关。生物胺的必要前体物质为酪氨酸、色氨酸,引入 BC 后,其在厌氧消化系统中的浓度显著增加。 3120 、 3443 cm^{-1} 处的振动吸收峰强度降低与羧酸 OH、胺 NH、酰胺 RC、醇 OH 和酚 OH 功能团有关。上述物质中羟基可通过与 HMs 离子的静电吸附形成稳定的表面络合物^[45-46]。吸收峰强度可能会因亲水性增加而降低,变得更宽,EPP 促进了 HMs 与富含羟基物质的结合,增加了亲水性。

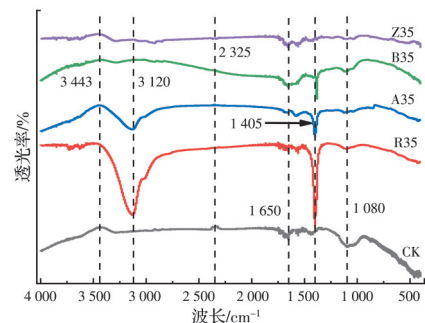


图 8 厌氧消化前后沼渣的 IR 官能团变化

Fig. 8 Changes of IR functional groups of biogas residue before and after anaerobic digestion

2.8 厌氧消化过程中溶解有机物荧光变化特征解析

2.8.1 添加 EPP 后 DOM 对 HMs 的影响

图 9 和表 3 分别为厌氧消化各阶段沼液中 DOM 荧光的积分体积和分布。可以看出,随着厌氧消化进程(0~35 d),各试验组中 5 个区域的 DOM 均发生明显变化, HMs 与 DOM 通过螯合作用形成稳定的复合物^[47]。与 CK 相比,添加 EPP 后微生物代谢增强,且 Cu、Zn 对酪氨酸结合性不强,导致厌氧消化过程中微生物分解蛋白质产生酪氨酸并逐渐累积^[48]。相比酪氨酸,色氨酸更倾向于与 Cu、Zn 离子结合,使得区域 II 荧光体积增加。在厌氧消化初期,4 个试验组的富里酸(FS)含量有微小差异,但随着厌氧消化进程的持续,EPP 添加组的荧光体积低于 CK 组。这是由于 EPP 的添加使得腐殖化程度增加,且 FS 表面存在众多吸附位点,对 Cu、Zn 离子表现出更强的亲和力,但 FS 中存在较多的酮基团,导致金属相互作用的稳定性降低^[49]。Cu 的 d 轨道中电子配置相较于 Zn 空位更多,优先于 Zn 与 DOM 结合,因此,其与 DOM 结合形成的复合物更稳定^[50],

且 Cu 的钝化效果优于 Zn。后期区域 IV 荧光强度明显上升,这是由于 EPP 加入后微生物的活性变强,生成易分解的 SMP,例如 VFA^[51]。但由于产甲烷细菌在 VFA 降解中的关键作用以及 EPP 本身对有机物的吸附作用,使得 EPP 添加组整个区域 IV 荧光体积低于 CK 组,且 SMP 中存在氨基、磷酸基和羧基,对 Cu、Zn 离子具有亲和力,可提高其对 HMs 的钝化性能。腐殖酸(HS)含有更多的脂肪族和多糖官能团,与 Cu 和 Zn 离子相互作用形成的复合物表现出更高的稳定性,能够促进 Cu 氧化物的生成,加强钝化性能,有效抑制腐殖质的形成^[52-53]。在厌氧消化初期,随着厌氧环境稳定性的增强及 HMs 相关潜在环境风险的降低,相比 CK 组,EPP 添加组中 HS 含量增加;但在厌氧消化后期,HMs、HS 和 EPP 之间的协同作用导致沼液中的 HS 含量下降。不过,随着腐殖化的进行,HS 依然逐渐累积,因此,添加 EPP 后区域 V 荧光体积呈现略微上升趋势,但相比 CK 组,仍处于较低水平。

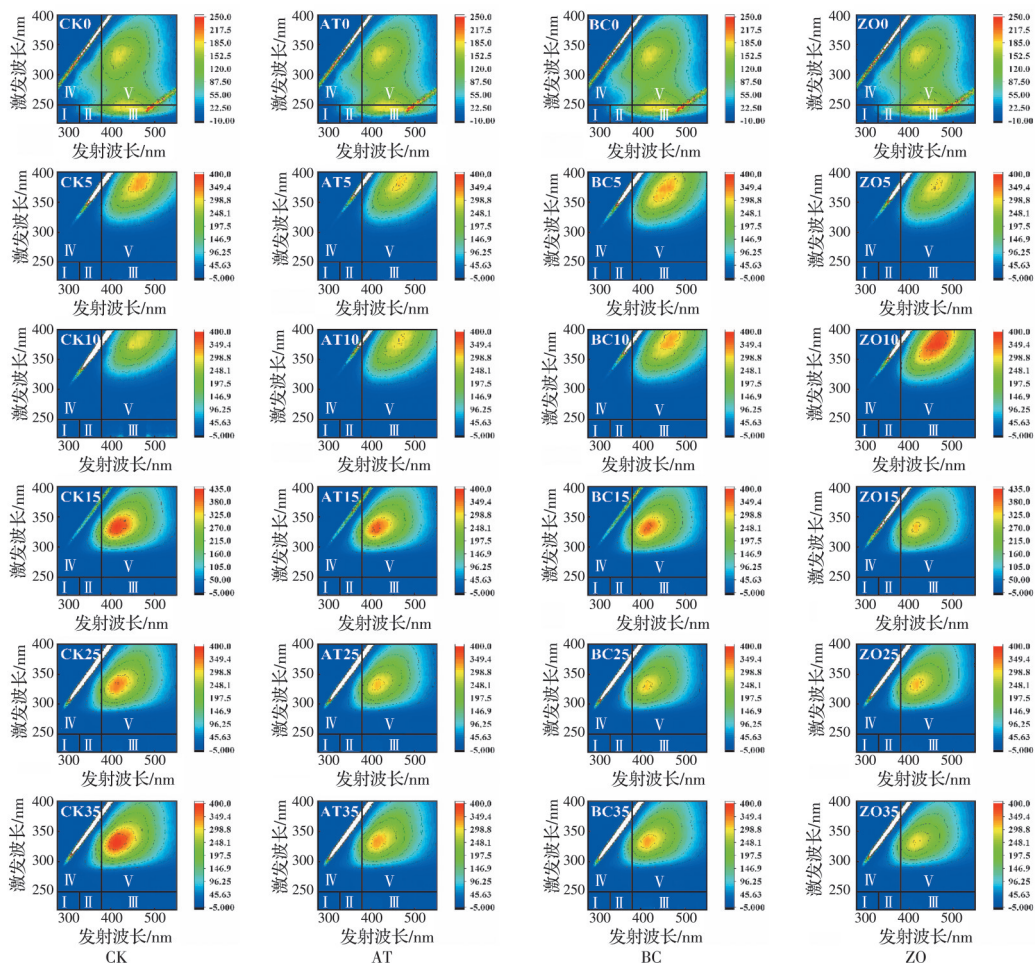


图 9 0、5、10、15、25、35 d 沼液中 DOM 的分布

Fig. 9 Distribution of DOM in biogas slurry at 0, 5, 10, 15, 25, and 35 d

表 3 DOM 区域荧光体积分

Table 3 Fluorescence integral volume of DOM regions

时间/d	组	区域 I /($10^3 \text{ au} \cdot \text{nm}^2$)	区域 II /($10^4 \text{ au} \cdot \text{nm}^2$)	区域 III /($10^5 \text{ au} \cdot \text{nm}^2$)	区域 IV /($10^6 \text{ au} \cdot \text{nm}^2$)	区域 V /($10^7 \text{ au} \cdot \text{nm}^2$)
0	CK	6.06	5.81	3.58	0.28	0.22
	AT	6.06	5.81	3.58	0.28	0.22
	BC	6.06	5.81	3.58	0.28	0.22
	ZO	6.06	5.81	3.58	0.28	0.22
5	CK	2.01	0.98	3.74	2.71	1.34
	AT	8.37	2.12	2.47	2.78	2.4
	BC	7.52	5.51	3.81	2.91	1.97
	ZO	6.79	3.24	3.55	2.88	1.46
10	CK	10.1	47.2	28.87	3.14	19.99
	AT	12.88	10.71	28.74	2.83	4.7
	BC	11.08	2.78	28.8	2.94	25.4
	ZO	15.02	15.52	38.24	2.81	24.31
15	CK	12.5	42.08	23.49	22.33	30.5
	AT	15.69	46.2	23.01	20.88	26.12
	BC	15.58	51.4	25.89	20.52	26.66
	ZO	16.12	55.89	28.98	20.61	21.55
25	CK	61.95	97.72	52.3	25.63	27.63
	AT	72.17	98.75	51.69	22.55	24.28
	BC	72.27	99.7	33.75	20.98	23.06
	ZO	68.1	97.15	42.37	21.03	24.77
35	CK	102.82	92.62	46.63	29	31.28
	AT	116.51	106.59	41.57	24.89	26.25
	BC	136.55	105.5	42.51	24.33	25.69
	ZO	107.21	96.52	42.78	22.02	23.11

2.8.2 添加 EPP 后 DOM 对氮磷的影响

厌氧消化初始阶段沼液中区域 III (FS) 与区域 V (HS) 有明显的峰, 厌氧消化开始后 FS 区域荧光峰快速消失, 5 d 后仅在 HS 区域显示出明显荧光峰且强度明显提高, 说明厌氧消化过程中 FS 向更稳定的 HS 类物质转化。15 d 后区域 III (SMP) 处荧光强度明显提升, 与 VFA 经过 15 d 左右积累达到的峰值相对应。

厌氧消化初期 Cu、Zn 的钝化效应主要是由于 EPP 的存在, 且金属离子在厌氧条件下容易与沼液中的磷酸盐结合形成难溶的沉淀物; HS 能够与这些金属离子形成稳定的络合物^[54], 减少金属离子与磷酸盐的直接结合, 从而减少磷酸盐的沉淀, 提高磷的溶解度和可利用性, 进而导致沼液中 TP、TPS 含量高于添加 EPP 的试验组。CK 组中 HS 含量最高, TPS 含量相应高于其他组。除 HMs 外, HS 与氮磷的相互作用对 DOM 浓度可能有一定影响。HS 含有大量官能团, 能够通过静电吸附和氢键作用与氨氮结合, 形成稳定的腐殖酸-氨氮复合物的羧基和酚羟基等基团^[55], 并且通过其多酚类和醌类结构与氨氮形成络合物, 使氨氮以稳定的形式存在,

减少 TAN 的自由态浓度。

0~15 d 期间, 由于 pH 偏酸性且微生物代谢能力处于旺盛期, 与 HMs 等结合能力较差, 因此, DOM 含量整体呈上升趋势。25~35 d 期间, 由于微生物代谢能力下降以及游离 HMs 离子含量下降, DOM 含量趋于稳定。添加 EPP 后, 厌氧消化环境后期的 pH 值相对 CK 组较高, 在碱性条件下, 腐殖酸中的酸性基团解离度较高, 负电荷增加, 能更有效地与带正电的金属离子形成稳定的络合物^[56]。因此, pH 值相对较低的 CK 组中 HS 更可能通过静电吸附与氨氮结合, 但由于静电吸附较弱, 对沼液中 TN 与 TAN 含量的影响较小。

2.9 铜锌矿化钝化机制、氮磷吸附结晶矿化机制推测

基于厌氧消化试验结果和 XRD、IR、EEMs 等表征分析, 对鸡粪厌氧消化进程中铜锌矿化钝化机制、氮磷吸附结晶矿化机制作出以下推测。

2.9.1 铜锌矿化钝化机制推测

图 10 为 EPP 提升厌氧消化过程中重金属钝化效果机理推测。微生物在 EPP 表面富集, 从而提升了其对大分子物质、DOM 及氮磷的利用效率, 因为 EPP 对 HS、SMP 等物质具有较强的吸附能力, 能够

促进VFA分解,抵消了厌氧消化环境的酸化。推测HMs活性降低及钝化途径:1)通过被EPP表面基团(羟基、羧基为主)吸附,HMs羟基上的氧原子具有较高的电负性,能形成氢键和配位键,这使得它能与HMs发生相互作用,羧基与重金属离子形成螯合物,稳定地吸附重金属,羧基中的羰基和羟基可与重金属形成双齿配位,增加吸附的稳定性;2)HMs与厌氧消化环境中的S、V等物质结合并于EPP表面沉淀,提升钝化;3)EPP表面金属离子与HMs离子发生离子交换,实现沼液中有毒金属元素与EPP表面无害阳离子的相互交换。

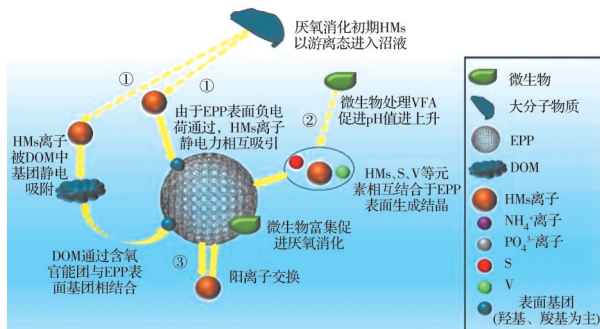


图 10 厌氧消化过程中 EPP-重金属钝化机制推测

Fig. 10 Mechanism speculation of EPP passivating heavy metals during anaerobic digestion

2.9.2 氮、磷吸附结晶矿化机制推测

如图 11 所示,重金属钝化的同时,氮、磷结晶矿化也同步发生,推测可能的途径:1)EPP 表面基团中羟基上的氧原子具有较高的电负性能,通过静电引力吸引带正电的 NH_4^+ ,并与 NH_4^+ 形成氢键,从而稳定地固化沼液中的氮;2)EPP 具有较发达的孔洞,有利于微生物的富集,能够促进微生物对氮、磷元素的代谢,使氮元素转化为 NH_3 等形式,从而降低沼液中 NH_3 含量。但聚磷菌在厌氧环境下对 P 的吸收作用较弱,主要吸收 DOM,因此添加 EPP 对 P 的去除效果一般;3)EPP 表面元素在 pH 值较低时

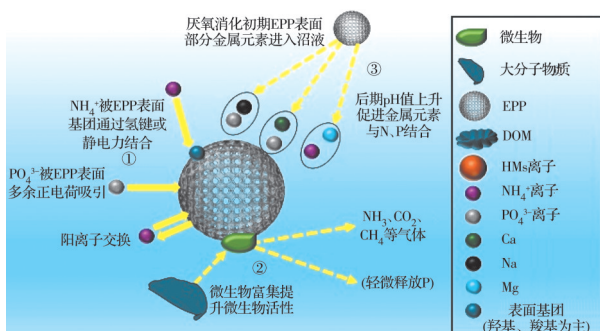


图 11 厌氧消化过程中 EPP-氮、磷结晶矿化机制推测

Fig. 11 Mechanism speculation of EPP-nitrogen and phosphorus crystal mineralization during anaerobic digestion

进入沼液中,后期随着 pH 值的升高逐渐与 N、P 等物质结合。

3 结论

1)添加 EPP 能有效抑制鸡粪在厌氧消化过程中的酸化,提高 Cu、Zn 钝化效果并降低沼液中的 N、P 含量。3 个 EPP 添加组中 WA、RD 含量相对对照组均有所下降,其中添加 AT 对钝化性能的提升最明显,AT 对 Cu 的钝化增加了 15.97%、对 Zn 的钝化增加了 6.18%。添加 EPP 试验组中 N、P 含量均低于对照组;AT 对 TN 的吸附最佳、ZO 对 TAN 的吸附最佳,AT、ZO 使沼液中 TN、TAN 含量相对对照组分别下降 30.43%、26.30%;添加 ZO、AT 分别对 TP、TPS 吸附最佳,TP、TPS 含量较对照组分别下降 9.33%、17.74%。

2)在鸡粪厌氧消化进程中,EPP 与消化液中醇类、酰胺、烷烃、烯烃等有机物的羧基、羰基和羟基等含氧官能团与 HMs 离子的静电吸附,形成稳定的表面络合物,提高了钝化性能;溶解性有机质 DOM (尤其是其中的腐殖酸)中的含氧羧基和羟基官能团与 HMs 络合,形成稳定的复合物,并通过静电吸附和氢键作用与氨氮和磷酸盐结合,进而提升钝化以及对消化液中氮磷的吸附与结晶矿化。

3)游离于厌氧消化系统中的 Cu、Zn、N、P 等在 pH 值上升后可于 EPP 表面或者沼液中自发结合,形成结晶或者络合沉淀。相比 BC,添加 AT、ZO 后厌氧消化系统中含 N、P 结晶物质相对较多。

参考文献

- [1] 安婧,丁子明,高程程,等. 畜禽粪便污染的环境风险与资源化处理技术分析[J]. 环境科学, 2023, 44(8): 4764-4774.
An J, Ding Z M, Gao C C, et al. Analysis of the environmental risk of livestock manure pollution and resource treatment technology[J]. Environmental Science, 2023, 44(8): 4764-4774. (in Chinese)
- [2] 杨婷婷. 改性生物炭对鸡粪好氧堆肥进程和温室气体排放的影响研究[D]. 阿拉尔: 塔里木大学, 2022.
Yang T T. Effect of modified biochar on aerobic composting process and greenhouse gas emission of chicken manure[D]. Alaer: Tarim University, 2022. (in Chinese)
- [3] 柳珊,郭春春,马艳芳,等. 水热预处理对猪粪厌氧消化系统中磺胺嘧啶降解的影响[J]. 农业工程学报, 2023, 39(22): 188-198.
Liu S, Guo C C, Ma Y F, et al. Effects of hydrothermal pretreatment on the sulfadiazine degradation in anaerobic

- digestion system of pig manure[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2023, 39(22): 188-198. (in Chinese)
- [4] Cai Y F, Zheng Z H, Wang X F. Obstacles faced by methanogenic Archaea originating from substrate-driven toxicants in anaerobic digestion[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123938.
- [5] Yang S, Wen Q X, Chen Z Q. Impacts of Cu and Zn on the performance, microbial community dynamics and resistance genes variations during mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of swine manure[J]. Bioresource Technology, 2020, 312: 123554.
- [6] Liu C, Chen Y G, Huang H N, et al. Improved anaerobic digestion under ammonia stress by regulating microbiome and enzyme to enhance VFAs bioconversion: The new role of glutathione[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 134562.
- [7] 张春梅. 马缨丹对锌、铜的生理响应和富集特征研究[D]. 四川雅安: 四川农业大学, 2016.
Zhang C M. Study on physiological response and enrichment characteristics of zinc, copper in *Lantana camara* L. [D]. Yaan, Sichuan: Sichuan Agricultural University, 2016. (in Chinese)
- [8] 沈如梦, 蔡凡凡, 宋超, 等. 生物炭对厌氧消化强化作用的研究进展[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2022, 49(6): 1-13.
Shen R M, Cai F F, Song C, et al. Research progress in biochar-enhanced anaerobic digestion[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2022, 49(6): 1-13. (in Chinese)
- [9] Sakaveli F, Petala M, Tsiridis V, et al. Effect of attapulgite on anaerobic digestion of primary sludge and downstream valorization of produced biosolids[J]. Renewable Energy, 2023, 217: 119211.
- [10] Wang X Q, Dürr V, Guenne A, et al. Generic role of zeolite in enhancing anaerobic digestion and mitigating diverse inhibitions: insights from degradation performance and microbial characteristics[J]. Journal of Environmental Management, 2024, 356: 120676.
- [11] Yin H B, Zhang M, Huo L, et al. Efficient removal of phosphorus from constructed wetlands using solidified lanthanum/aluminum amended attapulgite/biochar composite as a novel phosphorus filter[J]. Science of the Total Environment, 2022, 833: 155233.
- [12] Zhang J, Qian Y F, Wang S S, et al. Effect and mechanism of biochar as a support on immobilization of different heavy metals by iron oxides in a multi-contaminated soil[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(3): 109895.
- [13] Yousif-Abdellah Y A, Shi Z J, Luo Y S, et al. Effects of different additives and aerobic composting factors on heavy metal bioavailability reduction and compost parameters: a meta-analysis[J]. Environmental Pollution, 2022, 307: 119549.
- [14] Liu C L, Zhuang J, Xue J H, et al. Passivation mechanism of Cu and Zn with the introduction of composite passivators during anaerobic digestion of pig manure[J]. Bioresource Technology, 2023, 369: 128360.
- [15] Zhang M, Wang Y C. Effects of Fe-Mn-modified biochar addition on anaerobic digestion of sewage sludge: Biomethane production, heavy metal speciation and performance stability[J]. Bioresource Technology, 2020, 313: 123695.
- [16] Xu C L, Feng Y L, Li H R, et al. Research progress of phosphorus adsorption by attapulgite and its prospect as a filler of constructed wetlands to enhance phosphorus removal from mariculture wastewater[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(6): 108748.
- [17] Wijesinghe D T N, Dassanayake K B, Scales P J, et al. Effect of Australian zeolite on methane production and ammonium removal during anaerobic digestion of swine manure[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(1): 1233-1241.
- [18] Banik C, Bakshi S, Andersen D S, et al. The role of biochar and zeolite in enhancing nitrogen and phosphorus recovery: a sustainable manure management technology [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 456: 141003.
- [19] Liang Y G, Xu L, Bao J, et al. Attapulgite enhances methane production from anaerobic digestion of pig slurry by changing enzyme activities and microbial community[J]. Renewable Energy, 2020, 145: 222-232.
- [20] Ruiz-Bastidas R C, Turnes G, Palacio E, et al. Natural Ecuadorian zeolite: an effective ammonia adsorbent to enhance methane production from swine waste[J]. Chemosphere, 2023, 336: 139098.
- [21] Zhang R, Zhang M, Mou H Q, et al. Comparison of mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge driven by biochar derived from kitchen waste[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 408: 137123.
- [22] Wang W H, Lu T, Liu L H, et al. Combined remediation effects of biochar, zeolite and humus on Cd-contaminated weakly alkaline soils in wheat farmland[J]. Chemosphere, 2022, 302: 134851.
- [23] Zhang M F, Zhu Q L, Yu P, et al. Influence of attapulgite on biogas production and the evolution of dissolved organic matter during anaerobic digestion[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 202: 116979.

- [24] Ngo T, Shahsavari E, Shah K, et al. Improving bioenergy production in anaerobic digestion systems utilising chicken manure via pyrolysed biochar additives: a review [J]. *Fuel*, 2022, 316: 123374.
- [25] 庄捷, 薛锦辉, 赵斌成, 等. 猪粪厌氧消化进程中重金属与腐殖质的有机结合机制[J]. *化工进展*, 2023, 42(6): 3281-3291.
Zhuang J, Xue J H, Zhao B C, et al. Organic binding mechanism of heavy metals and humus during anaerobic digestion of pig manure[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(6): 3281-3291. (in Chinese)
- [26] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [27] Eryildiz B, Ukitawesa L, Taherzadeh M J. Effect of pH, substrate loading, oxygen, and methanogens inhibitors on volatile fatty acid (VFA) production from citrus waste by anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 302: 122800.
- [28] Shi W X, Duan Y S, Yi X S, et al. Biological removal of nitrogen by a membrane bioreactor-attapulgitic clay system in treating polluted water[J]. *Desalination*, 2013, 317: 41-47.
- [29] Chen X M, Chen S Y, Chen X Y, et al. Impact of hydrogen sulfide on anammox and nitrate/nitrite-dependent anaerobic methane oxidation coupled technologies[J]. *Water Research*, 2024, 257: 121739.
- [30] 许修宏, 王婷婷, 孟庆欣, 等. 牛粪堆肥中厌氧氨氧化菌分子生物学检测[J]. *东北农业大学学报*, 2016, 47(3): 52-58.
Xu X H, Wang T T, Meng Q X, et al. Molecular detection of anaerobic ammonium oxidation bacteria in cow manure composting[J]. *Journal of Northeast Agricultural University*, 2016, 47(3): 52-58. (in Chinese)
- [31] 张文艺, 姚立荣, 闫刚, 等. 前置回流式反硝化-硝化组合反应器(UBF-BAF)处理高氨氮制药废水[J]. *环境化学*, 2011, 30(6): 1168-1174.
Zhang W Y, Yao L R, Yan G, et al. Treatment of pharmaceutical wastewater of high $\text{NH}_3\text{-N}$ concentration with pre-backflow type denitrification and nitrification combined reactor(UBF/BAF)[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(6): 1168-1174. (in Chinese)
- [32] Ma M J, Cao Q F, Mabruk A, et al. Promotion of nitrogen removal and microbial enrichment on anammox by exogenous substance addition: a critical review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 49: 103096.
- [33] Li H K, Zhong Y M, Huang H, et al. Simultaneous nitrogen and phosphorus removal by interactions between phosphate accumulating organisms (PAOs) and denitrifying phosphate accumulating organisms (DPAOs) in a sequencing batch reactor[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 744: 140852.
- [34] Zheng X R, Liu Y Q, Huang J M, et al. The influence of variables on the bioavailability of heavy metals during the anaerobic digestion of swine manure[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 195: 110457.
- [35] Zheng X C, Zou D S, Wu Q D, et al. Review on fate and bioavailability of heavy metals during anaerobic digestion and composting of animal manure[J]. *Waste Management*, 2022, 150: 75-89.
- [36] Price G A V, Stauber J L, Jolley D F, et al. Natural organic matter source, concentration, and pH influences the toxicity of zinc to a freshwater microalga[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 318: 120797.
- [37] Zhou L, Xue J, Xu Y, et al. Effect of biochar addition on copper and zinc passivation pathways mediated by humification and microbial community evolution during pig manure composting[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 370: 128575.
- [38] He Y Z, Iftikhar J, Yang L, et al. Simultaneous elimination of vanadium(V) and sulfamethoxazole from livestock wastewater with nitrogen-impregnated biochar [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111105.
- [39] Shcherbina N S, Kalmykov S N, Perminova I V, et al. Reduction of actinides in higher oxidation states by hydroquinone-enriched humic derivatives[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 444: 518-521.
- [40] Long S, Yang J N, Hao Z X, et al. Multiple roles of humic substances in anaerobic digestion systems: a review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 418: 138066.
- [41] Liang R X, Davidova I A, Teske A, et al. Evidence for the anaerobic biodegradation of higher molecular weight hydrocarbons in the Guaymas Basin[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2023, 181: 105621.
- [42] Paul A, Martins L M D R S, Karmakar A, et al. Environmentally benign benzyl alcohol oxidation and C-C coupling catalysed by amide functionalized 3D Co(II) and Zn(II) metal organic frameworks[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 385: 324-337.
- [43] Liu Y H, Liao T T, Lin S Y, et al. Cd(II) and Zn(II) coordination polymers constructed from bis-pyridyl-bis-amide and dicarboxylic or tetracarboxylic acid: synthesis, structures and luminescent properties[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2023, 556: 121641.

- [44] He K, Yin Q D, Liu A K, et al. Enhanced anaerobic degradation of amide pharmaceuticals by dosing ferrous oxide or anthraquinone-2, 6-disulfonate[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2017, 18: 192-197.
- [45] Fang Q L, Zhou X F, Deng W, et al. Hydroxyl-containing organic molecule induced self-assembly of porous graphene monoliths with high structural stability and recycle performance for heavy metal removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 1001-1009.
- [46] Zhang F F, Cui P, Zhu L H, et al. Construction of hydrophilic hydroxyl-rich porous organic polymers for efficient removal of heavy metal ions[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 153: 110821.
- [47] Wu S H, Tursenjan D, Sun Y B. Impact of compost methods on humification and heavy metal passivation during chicken manure composting[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 325: 116573.
- [48] Huang J L, Lin F, Liu C, et al. Oxidation and cross-link of tyrosine-rich proteins are involved in the periostracum formation of the green mussel *Perna viridis* (Linnaeus)[J]. *Journal of Proteomics*, 2024, 296: 105112.
- [49] Xu J S, Zhao B Z, Chu W Y, et al. Chemical nature of humic substances in two typical Chinese soils (upland vs paddy soil): a comparative advanced solid state NMR study[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 576: 444-452.
- [50] Fizer M, Sidey V, Milyovich S, et al. A DFT study of fulvic acid binding with bivalent metals: Cd, Cu, Mg, Ni, Pb, Zn[J]. *Journal of Molecular Graphics and Modeling*, 2021, 102: 107800.
- [51] Rahimieh A, Nosrati M, Zamir S M. Anaerobic digestion of a curious VFA complex feed for biomethane production; A study on ANN modeling optimized with genetic algorithm[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2024, 317: 100257.
- [52] Huang Y, Tian Y Y, Xie L H, et al. The application of two-dimensional correlation spectroscopy for the binding properties of heavy metals onto digestate-derived DOM from anaerobic digestion of chicken manure[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 204: 111129.
- [53] Wang J, Liu Y L, Luo W, et al. Inhibition of humic acid on copper pollution caused by chalcopyrite biooxidation [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 851: 158200.
- [54] Han L W, Zhao Z J, Li J, et al. Application of humic acid and hydroxyapatite in Cd-contaminated alkaline maize cropland: a field trial[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 859: 160315.
- [55] Li C Q, Zhao S L, Huang X L, et al. Development of humic acid based adsorbents for fast and efficient removal of ammonia and organic nitrogen from super magnetic separation treated wastewater[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(2): 107223.
- [56] Fan Q, Jiu Y D, Zou D M, et al. Alkaline humic acid fertilizer alters the distribution, availability, and translocation of cadmium and zinc in the acidic soil-*Sauropus androgynus* system[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2023, 268: 115698.

(编辑 王秀玲)