

沼液资源化利用现状与新技术展望

曹汝坤¹, 陈 灏^{1,2}, 赵玉柱²

(1. 中国科学院 生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 中国科学院 生态环境研究中心 鄂尔多斯固体废弃物资源化工程技术研究所, 内蒙古 鄂尔多斯 017000)

摘 要: 沼液资源化利用技术分为农林牧渔领域的低成本利用和高附加值的开发利用。目前, 技术成熟、方法简单的低成本利用是沼液资源化的主要方式。但近年来, 价值成分回收、微生物领域应用、营养物质间接利用和理化性质利用等高附加值的新技术提高了沼液应用的安全性, 拓宽了沼液的利用途径, 因而得到快速发展, 并成为沼液资源化利用发展的新方向。

关键词: 沼液; 资源化; 低成本利用; 高附加值利用

中图分类号: S216.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1166(2015)02-0042-09

Resource Utilization of Biogas Slurry: Current Status and Future Prospects / CAO Ru-kun¹, CHEN Hao^{1,2}, ZHAO Yu-zhu² / (1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Ordos Institute of Solid Waste Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Ordos 017000, China)

Abstract: Resource utilization of biogas slurry is divided into two ways: low-cost utilization and high value-added utilization. At present, low-cost utilization in agriculture, forestry, animal husbandry and fishery, is the primary method to utilize biogas slurry because of its ripened technology and the simple way of use. In recent years, techniques of high value-added utilization, such as collecting valuable components, application in microbiology, making use of nutrients indirectly, and exploiting its physicochemical properties, have developed rapidly and become a new orientation, for it is improved the safety of biogas slurry and broadened the way of resource utilization.

Key words: biogas slurry; resource; low-cost utilization; high value added utilization

以沼气工程为代表的厌氧发酵技术是一种能消纳有机废弃物、缓解能源短缺的环境友好型技术, 得到日益广泛的应用。在国内, 截至 2011 年我国已有大中型沼气工程 73032 处^[1], 农村沼气用户保有量 4169.7 万户, 年产沼气 138.4 亿 m³, 是最大的户用沼气生产国和消费国^[2], 并且根据《可再生能源中长期发展规划》, 在 2020 年我国大型畜禽养殖场和工业废水沼气工程提供的沼气年利用量更将达 440 亿 m³^[3]。国外以欧盟为例, 该地区 2006 年的沼气产量已接近 1070 亿 m³, 其中, 农场、市政固废处理、集中厌氧发酵等沼气工程占 24.0%, 污泥厌氧消化沼气占 17.8%^[4]。伴随沼气等厌氧发酵工程大规模发展的是沼液沼渣等发酵残留物的大幅增多, 如何妥善处置发酵残留物已经成为限制厌氧发酵技术

发展的瓶颈性问题。

沼液的处置方式可分为低成本的自然生态净化、高成本的工厂化处理、低成本的资源化利用和高附加值的开发利用四大类^[5]。其中, 前两者以达标排放为首要目标, 将沼液视为高有机物、高氮磷的污水, 采用生物、化学等方法进行处理, 不利用或少利用其中的营养物质。后两者强调对沼液营养物质的利用, 将沼液作为资源进行开发, 是处置沼液的优选方式。目前, 沼液资源化利用以在农牧渔业等领域的低成本利用为主, 但近年来回收鸟粪石等高附加值的资源化利用技术也得到快速发展。本文通过文献调研, 总结了沼液在农牧渔业等领域的应用现状和沼液高附加值利用技术的研究进展, 并对我国沼液资源化利用体系的建设进行展望, 以期拓宽

收稿日期: 2014-05-11

项目来源: “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAC25B03)

作者简介: 曹汝坤(1988-)男, 新疆哈密人, 在读硕士, 研究方向为沼液处理及资源化利用, E-mail: rkcao_st@rcees.ac.cn

通信作者: 陈 灏, E-mail: chen hao@rcees.ac.cn

沼液利用途径、提高沼液利用安全性提供参考。

1 沼液特性概述

沼液是厌氧发酵的液相残留物,未经固液分离时呈半流体泥浆状,固液分离后上清沼液为深色悬浊液。经水解酸化菌、甲烷菌等微生物作用,沼液 C/N 大幅下降,pH 值呈中性或微碱性。受发酵原料和处理工艺影响,沼液成分特征差异较大^[6-7],但均含有丰富的氮、磷、钾等大量营养元素^[8-9],Ca, Fe, Zn, Cu 等中微量营养元素^[10],丰富的氨基酸^[11]、维生素、活性酶、激素等微生物代谢产物^[12-13],以及大量未消化完全的原料碎屑、微生物菌体等。

2 沼液在农林牧渔业领域的资源化利用

沼液在农林牧渔业中的应用主要有沼液肥用^[14-17]、沼液浸种^[18-20]、沼液生物农药^[21]、沼液添加饲料^[22-25]以及沼液无土栽培营养液^[26-27]等,是直接的、低成本的资源化利用模式。研究与实践表明,沼液能够提高种子发芽率和生长水平,降低病虫害发生率,提高农产品的产量和品质,代替无土栽培的专业营养液,提高畜、禽、鱼和蛋、奶等副产品的产量和品质。

2.1 沼液在农林牧渔业领域的作用原理

沼液能够促进农林牧渔业的生产,主要因为沼液对动植物有营养作用,对植物病害有抑制作用,对动植物的生长环境(如土壤等)有改善作用。

2.1.1 沼液对动植物的营养作用

沼液中的氮、磷、钾等成分是植物生长必需的营养元素,Ca, Fe, Zn, Cu, Mn 等微量元素和氨基酸、生长素、维生素等生物活性物质则可以刺激种子萌发、调节植物生长、增强植物抗性。沼液的营养成分丰富,有研究表明沼液除硝态氮和硫含量偏低外,其他营养元素均高于专用无土栽培营养液^[26]。并且沼液的营养成分多以速效态存在,易被植物吸收,以沼液作叶面肥为例,喷施 24 h 内,叶面可吸收喷施量的 80% 左右^[17]。但沼液用作叶面肥、浸种剂和配制无土栽培营养液时,须进行稀释以调节电导率、改善还原性环境^[26],过高浓度的沼液对植物生长和种子萌发有抑制作用^[19-20, 28-29]。对动物的营养方面,沼液含有动物所需的可溶性氨基酸和 Fe, Zn, Cu 等微量元素,含有能刺激畜禽生长发育、提高免疫力的维生素 B12, 叶酸,核黄素等活性物质,还含有改善

动物肠道环境的有益微生物菌群。

2.1.2 沼液对植物病害的抑制作用

沼液被认为是无污染、无残毒、无抗药性的“生物农药”,其防治病虫害的机理主要有:1) 沼液还原性物质多、氧化还原电位低,与害虫接触发生生理夺氧和运动去脂反应^[30]。2) 沼液中 NH_4^+ , 赤霉素,吡啶乙酸,维生素 B 等对有害微生物有抑制作用。3) 沼液中菌体分泌的特殊物质能够抑制有害病菌生长,驱除害虫^[31-32],部分微生物菌种可通过竞争、拮抗和重寄生等作用抑制其他菌种生长^[33-34]。4) 营养元素和生物活性物质提高作物抗病虫害的能力^[35]。

2.1.3 沼液对动植物生长环境的改善作用

沼液含有的氮、磷、钾等营养元素可提高土壤肥力^[36],含有的腐殖酸等有机质可促进土壤团粒的形成,含有的生物活性物质可增强微生物及酶活性,进而调节土壤理化性质^[37],改善植物生长环境。沼液投入鱼塘,能促进浮游生物繁殖生长,提高水中溶解氧含量,减少泛塘发生,改善鱼类生长环境^[38]。

2.2 沼液在农林牧渔业领域应用的安全风险

受到原料和发酵过程影响,沼液的成分极其复杂。研究发现,沼液含有大量微生物甚至有害微生物^[39-40];部分沼液样品的重金属含量较高^[41],甚至存在超标现象^[42];畜禽排泄物厌氧发酵后四环素类抗生素和喹乙醇激素检出率较高^[43]。还有研究认为沼液可含有在二恶英^[44]、多环芳烃^[45]、氯化石蜡^[46]、酚类化合物^[47]、邻苯二甲酸酯^[48]等持久性有机物。农用过程中,沼液直接作用于土壤、农作物或畜禽等,与食物链接触密切,对食品安全、环境与生态安全具有潜在风险,因此,沼液对食品品质、土壤及地下水环境的影响备受关注,近年来也有学者研究沼液施用对大气环境的影响。

2.2.1 沼液对食品安全的影响

研究普遍认为施用沼液不会造成农作物中硝酸盐、重金属等污染物超标,但 Cu, Zn, As 等重金属含量在一些农作物中有升高趋势^[49, 50],并且在高施灌水平下存在重金属含量接近标准限值的现象^[51]。沼液用作饲料添加剂时,猪肉品质能够达到国家食品卫生标准^[22],重金属含量未见超标^[23]。

2.2.2 沼液对土壤环境的影响

主要关注污染物的积累行为和沼液对土壤生物特性、理化性质的影响。研究认为,施用沼液不会造成土壤重金属超标,但发现有重金属积累现象,尤其

是 Cu 和 Zn 含量在部分研究土壤中增高明显^[49, 52-53], 同时施用沼液的土壤存在抗生素污染的风险^[52]。研究发现, 沼液可显著提高土壤微生物总量和活性, 并能增加土壤中部分酶的活性^[49, 54-56]。研究还发现, 沼液能够影响土壤 pH 值和电导率, 但结论差异较大, 研究普遍认为沼液不会引起甚至可减少土壤盐害现象^[36, 50, 57]。

2.2.3 沼液对地下水环境影响

研究表明^[57-60]施用沼液可提高土壤渗滤液中氮、磷等营养盐的含量, 尤其在植物生长缓慢时节可造成氮、磷盈余^[61-62], 但也有研究表明, 与复合肥相比, 沼液引起的渗出水氮、磷含量较低^[63]。

2.2.4 沼液对大气环境影响

研究认为氨挥发不仅造成沼液的氮素损失, 并对大气环境产生不利影响^[49, 64-65]。同时, 沼液施用会影响土壤硝化-反硝化反应, 进而干扰 NO 和温室气体 N₂O 的排放, 但各研究中的影响效果并不一致^[66-68]。

需要指出, 现有研究的沼液施用对象(如作物种类、土壤类型等)、沼液来源以及污染物性质等各不相同, 因此各研究的结论差异较大, 对沼液在农林牧渔业领域应用安全性的认识存在争议。同时, 沼液长期施用效应的研究严重缺乏, 沼液中抗生素等有机污染物环境行为的研究也待深入, 因此沼液安全性的评价尚不全面、未有定论。

3 沼液的高附加值资源化利用新技术

沼液在农林牧渔业领域的应用风险尚不明确, 对食品安全、环境与生态安全构成潜在威胁。同时, 单一的沼液农用存在供需不平衡的矛盾, 如现有农用空间难以满足日益增多的沼液^[69]、沼液的农用意愿不强^[70]、季节性过剩等。与之相比, 沼液的高附加值利用技术将沼液作为资源进行全面深入的开发生, 有的采用物理化学手段或者中间媒介对沼液中有价值的成分进行收集, 有的对沼液进行处理调配生产高价值的微生物培养基, 还有的对沼液的理化性质、微生物资源进行利用, 拓宽了沼液的利用途径, 减少了沼液与食物链的接触, 提高了沼液资源化利用的多样性和安全性, 是高价值的、间接的沼液资源化利用模式。

3.1 沼液价值成分回收技术

3.1.1 鸟粪石结晶沉淀技术

磷酸铵镁 (MAP) 俗称鸟粪石, 分子式

MgNH₄PO₄·6H₂O, 是一种高品位的磷矿石和高肥效利用率的缓释磷肥, 具有较高经济价值。沼液中含有较高浓度的 NH₄⁺ 和 PO₄³⁻, 通过投加 Mg²⁺, 补充 PO₄³⁻ 可结晶得到难溶复盐 MAP, 实现氮和磷的回收, 减少水体富营养化现象。鸟粪石结晶受 pH 值、组离子浓度、晶种、反应时间、离子强度等因素影响^[71-72]。雷蕾^[73]用鸟粪石结晶反应装置处理高浓度沼液, 在 pH 值为 9.5, Mg:P=1.3:1 条件下, 出水磷和氨氮的去除率达到最佳 29.88% 和 72.07%。Yetilmezsoy^[74]等向 UASB 出水投加 Mg²⁺ 和 PO₄³⁻, 在加入 MgCl₂·6H₂O + KH₂PO₄, pH 值为 9 条件下效果最佳, 氨氮, COD 和色度去除率达 85.4%, 53.5% 和 49.8%, 获得的 MAP 施肥于 3 种作物, 使作物鲜重、干重和株高分别提高 28%~257%, 60%~402% 和 18%~156%。目前, 鸟粪石结晶沉淀技术已有工程应用, 日本 Shinji 污水净水中心处理 1150 m³·d⁻¹ 的 MAP 系统可回收 MAP 500~550 kg·d⁻¹^[75]。该技术的主要问题是运行成本高、回收 MAP 纯度低及对 MAP 农业实用性研究较少等^[76]。

3.1.2 腐殖酸类物质提取技术

腐殖酸类物质结构复杂, 带有多种活性官能团, 能够与多种物质发生作用, 在工农业、生物医药和环保等领域均有应用, 如改良土壤提高肥力^[77]、促进植物生长^[78]、吸附钝化重金属离子^[79]、提高细胞免疫反应^[80]等。沼液中腐殖酸类物质腐殖化程度低, 属活性腐殖酸, 进行分离提取可降低沼液污染负荷, 并回收有价值的物质。岳东北^[81]等使用离子交换树脂和超滤膜提取沼液中的腐殖酸类物质: 首先, 沼液经过离子交换树脂, 腐殖酸类物质被选择性吸附, 出水有机物浓度大幅下降; 再次, 进行树脂解吸, 树脂重复使用, 腐殖酸类物质和解吸药剂的混合出水进入超滤单元; 最后, 经超滤膜分离, 腐殖酸类物质纯度大于 80%, 解吸药剂则返回解吸单元。通过该技术, 沼液中腐殖酸类物质的回收率可达 80% 以上。

3.2 沼液在微生物领域的应用技术

3.2.1 沼液培养微生物技术

沼液含有丰富的营养物质, 经调配可培养微生物并获取高价值产品, 如养殖藻类获取生物质、培养絮凝菌获取生物絮凝剂、培养光合细菌制氢等。

3.2.1.1 沼液养殖藻类获取生物质技术

该技术不仅能净化沼液, 还能获得高密度高质

量藻类,生产生物质能源。李博^[82]等研究表明,藻类能够大幅降低沼液中 COD、氮、磷含量,并显著提高通入反应器的沼气中甲烷含量。基于藻类养殖的沼液资源化利用与高价值生物质生产耦合技术,以沼液作藻类培养基,通入脱硫沼气、燃烧废气等无机碳源,实现了沼液和燃烧废气净化、沼气提纯和生物质能藻类增殖的同时进行^[83]。须要注意的是,沼液部分指标对藻类的生长存在较大影响:浊度太高不利于光的透过,降低光合利用率;浓度太低所含营养物质较少,难以维持藻细胞的高密度培养。王翠等研究发现小球藻在低浓度沼液中生长良好、延滞期较短,且在浓度 50% 时总油脂含量最高^[84];酸性环境有利藻体生长,碱性环境有利油脂积累^[85]。另有研究发现氨氮浓度过高时,沼液会抑制藻类生长^[83]。

3.2.1.2 沼液培养絮凝菌获取生物絮凝剂技术

生物絮凝剂(BF)是利用生物技术,通过细菌、真菌等微生物发酵、抽提、精制而得到的具有絮凝活性的微生物代谢物,具有高效、可生物降解、安全无污染等特点^[86]。采用沼液培养高效絮凝菌可显著减低发酵成本。李静^[87]等用牛粪发酵沼液培养产絮菌 F2,结果表明:稀释 5 倍的沼液与传统产絮培养基以 2:1 配比用作复合产絮培养基,絮凝率可达 96.5%。絮凝菌在最优复合产絮培养基中对底物利用较为充分。菌液 30℃,140 r·min⁻¹ 震荡发酵 48 h,经醇提冻干可获得 2.45 g·L⁻¹ 絮凝剂干粉。

3.2.1.3 沼液培养光合细菌制氢技术

光合细菌产氢具有有机负荷高、出水水质高且稳定、菌体可资源化利用、投资少见效快等优点^[88]。任丽滨^[89]等首次尝试用沼液培养光合细菌产氢,在温度 35℃,光照 1000 lux,pH 值为 9,接种量 50%,反应预处理时间 24 h 条件下,产氢效果最佳,每 200 mL 沼液可产生 500 mL 氢气(200 mL 沼液为实验时的样品体积),目前该技术尚处于实验室阶段。

3.2.2 沼液自身的微生物资源开发

沼液经过厌氧发酵生境特殊,含有丰富的厌氧微生物和具有特殊功能的好氧微生物。一方面,研究和开发参与厌氧发酵过程的菌株,对优化厌氧发酵过程、提高沼气产量具有前瞻性指导意义。何邵江^[90]等从奶牛粪沼气池中分离得到 3 株产甲烷菌。王彦伟、王庆^[91-92]等对沼气池沼液的产甲烷菌群进行分子生物学分析,发现不同时期的产甲烷优势菌种差异较大。另一方面,研究特殊功能菌对开发微

生物农药具有推动作用。陈超^[33]等发现沼液中许多细菌对不同病原真菌具有拮抗作用,是沼液防治植物病虫害的原因之一。李文涛^[34]等研究牛粪发酵沼液对立枯丝核菌的抑制作用时获得 nfd-9,nfd-16 两株菌,它们可通过竞争、拮抗和重寄生等作用抑制立枯丝核菌生长,经分子生物学鉴定,分别为米根霉菌(*Rhizopusoryzae*)和哈茨木霉(*Trichoderma-rianum*)。

3.3 沼液营养的间接利用技术

该类技术将沼液中的营养成分转移至中间介质,再对中间介质进行资源化利用,不仅能净化沼液、富集营养成分,还能避免污染物直接接触生物链,降低沼液直接利用的安全风险。这类技术使用的中间介质除藻类等微生物外,还有植物、蚯蚓等动物、吸附剂和木屑等。

3.3.1 以植物为中间介质

用稀释后的厌氧发酵液种植水葫芦等水生植物,可显著去除凯式氮、氨氮、总磷和溶解性磷等营养盐^[93],而获得的水生植物可用作发酵原料回到沼气发酵罐^[94],或干燥后用作缓释肥料^[95]。

3.3.2 以木屑为中间介质

CARNEY K N^[96]等采用木屑生物过滤器处理猪圈的厌氧发酵液,在不同水力负荷率下均可有效去除氨氮。过程中,污染物被木屑层截留并通过物理、化学和生物反应得到去除^[97],而饱和的木屑层可用作土壤的改良剂。

3.3.3 以沸石等吸附剂为中间介质

刑贇^[98]研究发现,沸石是沼液营养物质的良好吸附剂,且具有较好的再生性;在沸石强化 SBR 系统中,出水的氨氮、COD、总磷等均达标;吸附饱和的沸石可部分代替氮磷肥,改善冬小麦的生物学指标和酸性紫色土的理化性质。

3.3.4 以蚯蚓为中间介质

用厌氧发酵的泥浆饲养蚯蚓,可降解有机物、维持泥浆好氧环境、降低泥浆毒性^[99],并获得含速效态营养多、品质优良的蚯蚓粪产品^[100]。SUTHAR S^[101]用厌氧发酵泥浆与农作物残余物配制不同比例的混合物饲养 *Eiseniafetida* 蚯蚓,15 周后,所有混合物的 pH 值,有机碳含量,C/N 均下降,总氮、速效磷、速效钾含量均上升,最终混合物的 C/N 达到农用要求,并且不同混合饲料饲养的蚯蚓的产量和产卵量均较好。

3.4 沼液及其所含颗粒物的理化性质应用技术

3.4.1 沼液吸收酸性气体技术

沼液呈弱碱性,是一种具有潜力的廉价的酸性气体吸收剂。YAN Shuiping^[102]等对沼液吸收 CO₂ 进行了研究,结果发现,沼液在 45℃ 时 CO₂ 平衡吸收量达最大 0.13 mol · L⁻¹,向沼液中投入添加剂可显著提高平衡吸收量,并认为沼液对 CO₂ 的吸收主要通过 NH₄⁺ 的化学反应,反应机理为 NH₄⁺ → NH₃ → NH₄HCO₃。

3.4.2 沼液泥浆颗粒的吸附剂技术

沼液尤其未进行固液分离的厌氧发酵泥浆含有大量不溶颗粒物,可吸附重金属离子、有机小分子等污染物。NAMASIVAYAM C^[103]等对厌氧发酵泥浆晒干后颗粒物的吸附性质进行了研究,结果表明,颗粒物对 Pb(II) 的吸附量随着溶液中 Pb(II) 初始浓度的增加而提高,吸附行为符合 Langmuir 等温吸附模型,吸附容量为 28 mg · g⁻¹;对 Cr(VI) 的吸附为吸热反应,符合一级反应,并符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型,在 pH 值为 1.51 时吸附量最大^[104];对直接红 12B 染料吸附过程的控制步骤是颗粒内部扩散阶段,符合 Freundlich 等温吸附模型,且在 pH 值为 2.3 时去除率接近 100%^[105]。此外,还有学者研究了厌氧发酵泥浆颗粒物对刚果红^[106]、罗丹明 B^[107]、酸性亮蓝^[108] 等污染物的去除,均表明其具有较高的利用价值。

4 结语

资源化利用实现了沼液由“废”到“宝”的转变,是沼液处置的优先选择。但沼液资源化利用也面临两大挑战:一是沼液安全性的挑战,前已述及,沼液可能含有有毒有害物质,对食品安全和环境质量构成潜在威胁;二是沼液过剩的挑战,目前沼液的高附加值利用技术多不成熟,沼液的资源化利用仍以农用为主,但现有的农用空间难以承受日益增多的沼液产量。综上,沼液资源化利用必须提高安全性,同时避免沼液资源过剩。

提高沼液利用的安全性:1) 做到三个“控制”和一个“优化”。控制污染物进入发酵原料,控制发酵沼液污染物超标,控制最终产品污染物超标,优化厌氧发酵过程。通过对沼液资源化利用全过程的监控,避免污染物随沼液利用过程扩散。2) 借鉴德国^[109-110]、日本^[111] 等国的优秀经验,加快建立针对沼液资源化利用的标准和技术规范,确保沼液利用

有据可循。

避免沼液资源过剩:1) 开发和推广干法厌氧发酵技术^[112],从源头上减少沼液的产生。2) 沼液利用过程注重减量化,通过浓缩等手段实现沼液体积缩小,实现达标排放和物质富集同步进行。3) 大力开发沼液利用新技术,拓宽沼液利用途径,并建立沼液梯度处理及资源化利用体系,使沼液在不同处理级别上得到最佳应用,形成纵向为沼液梯度处理、横向为沼液资源化利用的面状体系。

参考文献:

- [1] 陈玉成,杨志敏,陈庆华,等. 大中型沼气工程厌氧发酵液的后处置技术[J]. 中国沼气,2009,28(1): 14-20.
- [2] 田宜水. 2012 年中国农村能源发展现状与未来趋势[J]. 中国能源,2013,35(3): 11-15.
- [3] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 可再生能源中长期发展规划[R/OL]. [2007-09-04]. http://www.sdpc.gov.cn/zcfb/zcfbtz/2007tongzhi/t20070904_157352.htm.
- [4] European renewable energy centers agency. The renewable energy barometers: biogas Barometer [EB/OL]. [2007-04-17]. http://www.energies-renouvelables.org/observer/stat_baro/observ/baro179_b.pdf.
- [5] 陈超,阮志勇,吴进,等. 规模化沼气工程沼液综合处理与利用的研究进展[J]. 中国沼气,2013,31(1): 25-28,43.
- [6] 靳红梅,常志州,叶小梅,等. 江苏省大型沼气工程沼液理化特征分析[J]. 农业工程学报,2011,27(1): 291-296.
- [7] 李祎雯,曲英华,徐奕琳,等. 不同发酵原料沼液的养分含量及变化[J]. 中国沼气,2012,30(3): 17-20,24.
- [8] 葛昕,李布青,丁叶强,等. 沼液利用现状和潜在风险分析[J]. 安徽农业科学,2012,40(30): 14897-14898,15058.
- [9] 林鸿雁,叶美锋,吴飞龙,等. 沼液的综合利用现状综述[J]. 福建农业科技,2012,1: 75-77.
- [10] 孟庆国,周静茹. 厌氧消化残留液再利用及其中微量元素的测定[J]. 农业环境与保护,1998,17(2): 81-83.
- [11] 孟庆国,赵凤兰,张聿高,等. 气相色谱法测定沼液中的游离蛋白氨基酸[J]. 农业环境保护,2000,19(2): 104-105.
- [12] 刘荣厚,郝元元,叶子良,等. 沼气发酵工艺参数对沼气及沼液成分影响的实验研究[J]. 农业工程学报,

- 2006, 22(s1): 85–88.
- [13] 武丽娟, 刘荣厚, 王远远. 沼气发酵原料及产物特性的分析—以四位一体北方能源生态模式为例[J]. 农机化研究, 2007(7): 183–186.
- [14] 张媛, 洪坚平, 任济星, 等. 沼液对油菜产量及品质的影响[J]. 山西农业科学, 2007, 35(5): 54–57.
- [15] Kotchakorn K, Annop K, Thanuchai K, Using of slurry and sludge from biogas digestion pool as bio-fertilizer [G]//The Joint International Conference on “Sustainable Energy and Environment (SEE)”, Hua Hin, Thailand, 2004: 350–352.
- [16] Gupta R K, Sharma V R, Shrmak N. Increase the yield of paddy and wheat with the application of biogas slurry [J]. *Progressive Farming*, 2002 39: 22–24
- [17] 袁怡. 沼液作为生菜、柑橘叶面肥的实验研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010.
- [18] 范成五, 刘德军, 陈量, 等. 辣椒沼液浸种育苗效果研究[J]. 江西农业学报, 2011, 23(1): 77–78.
- [19] 魏素珍, 达仓, 边巴吉巴. 沼液浸种对油菜种子萌发的影响[J]. 现代农业科技, 2012, 16: 13–14.
- [20] 袁大刚, 刘成, 蒲光兰, 等. 沼液浸种对万寿菊种子发芽及幼苗生长的影响[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(7): 817–822.
- [21] 张无敌, 宋洪川, 丁琪, 等. 沼气发酵残留物防治农作物病虫害的效果分析[J]. 农业现代化研究, 2001, 22(3): 167–170.
- [22] 周孟津. 沼气生产利用技术[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 1999.
- [23] 章红兵, 李君荣, 邵康伟. 饲料添加沼液喂猪的效果观察和安全性研究[J]. 家畜生态学报, 2009, 30(3): 68–72.
- [24] 赵希彦. 沼气发酵残留物在养殖业中的综合利用[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(26): 12592–12594.
- [25] Balasubramanian P R, Kasturi B R. Biogas plant – effluent as an organic fertilizer in monosex, monoculture of fish (*Oreochromismossambicus*) [J]. *Bioresource Technology*, 1996, 55(2): 119–124.
- [26] 周彦峰, 邱凌, 李自林, 等. 沼液用于无土栽培的营养机理与技术优化[J]. 农机化研究, 2013, 5: 224–227.
- [27] 陆家贤, 刘博野, 徐虹. 沼液在番茄无土栽培中的应用[J]. 中国沼气, 2008, 26(6): 42–44.
- [28] 张继红, 靳世峰, 何宝林, 等. 不同浓度沼液浸种对甜瓜种子萌发的影响[J]. 长江蔬菜(学术版), 2012, (20): 31–34.
- [29] Feng H, Qu G F Ning P, et al. The Resource Utilization of Anaerobic Fermentation Residue [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2011(11): 1092–1099.
- [30] 王继军, 黄士忠. 沼液对农药的增效作用[J]. 农业环境保护, 1998, 17(4): 190–191.
- [31] 莫韵矾. 沼气发酵液对植物病菌抑菌作用的研究[J]. 中国沼气, 1998, 6(2): 6–10.
- [32] Kangwa J, Pear-biogas-pig production simulation model [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2003.
- [33] 陈超, 徐凤花, 高立洪, 等. 规模化沼气工程沼液中细菌种群分析与功能初探[J]. 中国沼气, 2012, 30(6): 66–71.
- [34] 李文涛, 范金霞, 李文哲, 等. 牛粪发酵沼液对立枯丝核菌的抑制作用[J]. 农业工程学报, 2013, 29(3): 207–212.
- [35] 姚燕. 利用畜禽粪便为原料生产优质厌氧发酵液工艺条件的研究[D]. 郑州: 河南农业大学机电工程学院, 2003.
- [36] 倪亮, 孙广辉, 罗光恩, 等. 沼液灌溉对土壤质量的影响[J]. 土壤, 2008, 40(4): 608–611.
- [37] Garg R N, Pathak H, Das D K, et al. Use of flash and biogas slurry for improving wheat yield and physical properties of soil [J]. *Environmental Monitoring Assessment*, 2005, 107(1–3): 1–9.
- [38] 张全国. 沼气技术及其应用(第三版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013
- [39] 路振香, 王立克, 王磊, 等. 不同季节的沼液中细菌分离培养与含量分析[J]. 污染防治技术, 2009, 22(4): 19–20.
- [40] 叶小梅, 常志州, 钱玉婷, 等. 江苏省大中型沼气工程调查及沼液生物学特性研究[J]. 农业工程学报, 2012, 28(6): 222–227.
- [41] 张继方, 袁海荣, 邹德勋, 等. 沼液养分和重金属农用安全风险分析[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(19): 10246–10250.
- [42] 钟攀, 李泽碧, 李清荣, 等. 重庆沼气肥养分物质和重金属状况研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(S1): 165–171.
- [43] 陈永山, 章海波, 骆永明, 等. 典型规模化养殖场废水中兽用抗生素污染特征与去除效率研究[J]. 环境科学学报, 2010, 30(11): 2205–2212.
- [44] Olsman H, Bjönfoth H, Van B B, et al. Characterisation of dioxin-like compounds in anaerobically digested organic material by bioassay-directed fractionation [J]. *Organohalogen Compounds* 2002, 58, 345–348.
- [45] Angelidaki L, Mogensen A S, Ahring B K. Degradation of organic contaminants found in organic waste [J]. *Bio-degradation*, 2000, 11, 377–383.
- [46] Nilsson M L, Waldeback M, Liljegren G, et al. Pressur-

- ized-fluid extraction (PFE) of chlorinated paraffins from the biodegradable fraction of source-separated household waste [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 370, 913-918
- [47] Levén L, Nyberg K, Korkea-Aho L, et al. Phenols in anaerobic digestion processes and inhibition of ammonia oxidising bacteria (AOB) in soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 364, 229-238.
- [48] Nilsson M L, Kylin H, Sundin P. Major extractable organic compounds in the biologically degradable fraction of fresh, composted and anaerobically digested household waste [J]. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B - Soil and Plant Science*, 2000, 50(2), 57-65.
- [49] 王月霞. 沼液农田消解利用技术及其土壤环境效应研究[D]. 金华: 浙江师范大学, 2010.
- [50] 陈志贵. 沼肥对蔬菜产量和安全性及土壤安全承载力的影响[D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
- [51] 张馨蔚. 沼液还田对植物及其水土环境的影响研究[D]. 重庆: 西南大学, 2012.
- [52] 段然, 王刚, 杨世琦, 等. 沼肥对农田土壤的潜在污染分析[J]. *吉林农业大学学报*, 2008, 30(3): 310-315.
- [53] 徐庆贤, 官雪芳, 林碧芬, 等. 不同施肥种类对土壤及脐橙中的重金属含量的影响[J]. *浙江农业学报*, 2011, 23(5): 977-982.
- [54] 李丙智, 王桂芳, 秦晓飞, 等. 沼液配施钾肥对果园土壤理化特性和微生物及果实品质影响[J]. *中国农业科学*, 2010, 43(22): 4671-4677.
- [55] 张红, 王桂良. 沼液和氮肥配施对菜田土壤微生物生物量和活性的影响[J]. *安徽农业科学*, 2011, 39(27): 16601-16603, 16723.
- [56] 管涛, 冯伟, 王化琴, 等. 追施沼液对冬小麦根际土壤生物活性的影响[J]. *麦类作物学报*, 2010, 30(4): 721-726.
- [57] 史一鸣. 稻田生态系统消解沼液的潜力及风险评估[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- [58] 李彦超, 廖新梯, 林东教, 等. 不同沼液灌溉强度对土壤和渗滤液的影响[J]. *家畜生态学报*, 2009, 30(4): 52-56.
- [59] Daudén A, Quilez D. Pig slurry versus mineral fertilization on corn yield and nitrate leaching in a Mediterranean irrigated environment [J]. *European Journal of Agronomy*, 2004, 21: 7-19.
- [60] Mantovi P, Fumagalli L, Beretta G P, et al. Nitrate leaching through the unsaturated zone following pig slurry applications [J]. *Journal of Hydrology*, 2006, 3(6): 195-212.
- [61] 康凌云, 赵永志, 曲明山, 等. 施用沼渣沼液对设施果类蔬菜生长及土壤养分配积的影响[J]. *中国蔬菜*, 2011, (21/22): 57-62.
- [62] 王植, 刘世荣, 张昱, 等. 农田施用沼肥对降低辽东水源基地环境污染的作用[J]. *沈阳农业大学学报*, 2008, 39(5): 569-572.
- [63] 王植, 周连第, 刘世荣, 等. 施用沼肥对改善农田径流水质和减轻水源地环境污染的影响[J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(10): 4604-4606, 4618.
- [64] Matsunaka T, Sawamoto T, Ishimura H. Efficient use of digested cattle slurry from biogas plant with respect to nitrogen recycling in grassland [J]. *International Congress Series*, 2006, (293): 242-252.
- [65] 姜丽娜, 王强, 陈丁江, 等. 沼液稻田消解对水稻生产、土壤与环境安全影响研究[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(7): 1328-1336.
- [66] Vallejo A, Skiba U M, Garcia-Torres L, et al. Nitrogen oxides emission from soils bearing a potato crop as influenced by fertilization with treated pig slurries and composts [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2006, 38: 2782-2793.
- [67] Meijde A, Garcla-Torres L, Arce, et al. Nitrogen oxide emissions affected by organic fertilization in a non-irrigated Mediterranean barley field [J]. *Agriculture Ecosystems and Environment*, 2009, 132: 106-115.
- [68] 黄红英, 曹金留, 靳红梅, 等. 猪粪沼液施用对稻麦轮作系统土壤氧化亚氮排放的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(11): 2353-2361.
- [69] 李焕烈. 浅谈养猪与环保的矛盾及解决办法[J]. *猪业科学*, 2009, 26(7): 38-40.
- [70] 张国治, 吴少斌, 王焕玲, 等. 大中型沼气工程沼渣沼液利用意愿现状调研及问题分析[J]. *中国沼气*, 2009, 28(1): 21-24.
- [71] 董滨, 段妮娜, 何群彪, 等. 鸟粪石结晶法处理猪场污水的研究现状及发展趋势[J]. *水处理技术*, 2009, 35(8): 5-8.
- [72] 孔殿超, 崔康平, 杨阳, 等. 鸟粪石沉淀法处理氨氮废水的影响因素及其产物性质研究[J]. *安全与环境工程*, 2010, 5: 12-16.
- [73] 雷蕾, 鸟粪石结晶法去除沼液中氮磷的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2013.
- [74] Yetilmeszooy K, Sapci-Zengin Z. Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure waste water by MAP precipitation as a slow release fertilizer [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(1): 260-269.
- [75] 王广伟, 邱立平, 张守彬, 等. 废水除磷及磷回收研

- 究进展[J]. 水处理技术 2010, 3(36): 17-22.
- [76] 勒德智,程丽华,毕学军,等. 鸟粪石沉淀法回收废水中磷的研究及应用进展[J]. 青岛理工大学学报, 2011, 32(1): 58-62.
- [77] Zhang M K, He Z L. Long-term changes in organic carbon and nutrients of an Ultisol under rice cropping in southeast China[J]. *Geoderma*, 2004, 118(3-4): 167-179.
- [78] Salman S R, Abou-Hussein S D, Abdel-Mawgoud A M R, et al. Fruit yield and quality of watermelon as affected by hybrids and humic acid application[J]. *Journal of Applied Sciences Research*, 2005, 1(1): 51-58.
- [79] Clemente R, Bernal M P. Fractionation of heavy metals and distribution of organic carbon in two contaminated soils amended with humic acids[J]. *Chemosphere*, 2006, 64(8): 1264-1273.
- [80] Vetvicka V, Baigorri R, Zamarreno A M, et al. Glucan and humic acid: Synergistic effects on the immune system[J]. *Journal of Medicinal Food* 2010, 13(4): 863-869.
- [81] 岳东北,聂永丰,程熠晴,等. 一种从沼液中提取腐植酸类物质的方法[P]. 中国, 201010107933. 2013-07-03.
- [82] 李博,颜诚,王东,等. 小球藻(*Chlorella vulgaris*) 净化沼液和提纯沼气[J]. 环境工程学报 2013, 7(6): 2396-2400.
- [83] 赵立欣,宋成军,董保成,等. 基于微藻养殖的沼液资源化利用与高价值生物质生产耦合技术研究[J]. 安全与环境学报, 2012, 12(3): 61-65.
- [84] 王翠,李环,韦萍. 沼液培养小球藻生产油脂的研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(8): 1753-1758.
- [85] 王翠,李环,王钦琪. pH 值对沼液培养的普通小球藻生长及油含量积累的影响[J]. 生物工程学报, 2010, 26(8): 1074-1079.
- [86] 张彤,朱怀兰,林哲. 微生物絮凝剂的研究与应用进展[J]. 应用与环境生物学报, 1996, 1(2): 95-105.
- [87] 李静,马放,赵光,等. 利用沼液制取絮凝剂的产絮及除污效能[G]//中国环境科学学会,中国环境科学学会学术年会论文集(第五卷), 2013: 3495-3499.
- [88] 洪天求,郝小龙,俞汉青. 有机废水厌氧发酵产氢技术的现状与发展[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2003, 26(5): 947-952.
- [89] 任丽滨,杨晓瑞,陈晓晔,等. 光合细菌利用沼液废水制氢的影响因素[J]. 环境工程学报, 2013, 7(3): 869-872.
- [90] 何绍江,冯新梅,龚小平,等. 奶牛粪沼气池中三株产甲烷菌的分离和基本特征[J]. 华中农业大学学报, 1994, 13(1): 59-63.
- [91] 王彦伟,徐凤花,阮志勇,等. 用 DGGE 和 Real-Time PCR 对低温沼气池中产甲烷古菌群落的研究[J]. 中国沼气, 2012, 30(1): 8-12.
- [92] 王庆,阮志勇,高立洪,等. 基于 mcr A 克隆文库和 PCR-DGGE 技术对牛粪为原料的农村户用沼气池产甲烷古菌的多样性研究[J]. 中国沼气, 2012, 30(3): 3-13.
- [93] Sooknah R D, Wilkie A C. Nutrient removal by floating aquatic macrophytes cultured in anaerobically digested flushed dairy manure wastewater[J]. *Ecological Engineering*, 2004, 22: 27-42.
- [94] Yen H W, Brune D E. Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane[J]. *Biore-source Technology*. 2007, 98(1): 130-134.
- [95] Mulbry W, Westhead E K, Pizarro C, et al. Recycling of manure nutrients: use of algal biomass from dairy manure treatment as a slow release fertilizer[J]. *Biore-source Technology*, 2005, 96(4): 451-458.
- [96] Carney K N, Rodgers M, Lawlob P G, et al. Treatment of separated piggery anaerobic digestate liquid using woodchip biofilters[J]. *Environmental Technology*, 2013, 34(5): 663-670.
- [97] Vinten A J A, Donnelly S, Ball C E, et al. A field trial to evaluate the pollution potential to ground and surface waters from woodchip corrals for overwintering livestock outdoors[J]. *Soil Use Manage*, 2006, 22(1): 82-94.
- [98] 刑隰. 沼液营养物的沸石吸附回收与利用[D]. 重庆: 西南大学. 2013.
- [99] Vivas A, Moreno B, Garcia-Rodriguez S, et al. Assessing the impact of composting and vermicomposting on bacterial community size and structure, and microbial functional diversity of an olive-mill waste[J]. *Biore-source Technology*. 2009, 100(3): 1319-1326.
- [100] Suthar S. Potential of *Allolobophora parva* (*Oligochaeta*) in vermicomposting[J]. *Biore-source Technology*, 2009, 100(24): 6422-6427.
- [101] Suthar S. Potential of domestic biogas digester slurry in vermicomposting[J]. *Biore-source Technology*, 2010, 101(14): 5419-5425.
- [102] Yan Shuiping, Zhang Liqiang, Ai Ping, et al. CO₂ absorption by using a low-cost solvent: biogas slurry produced by anaerobic digestion of biomass[J]. *Energy Procedia*, 2013, (37): 2172-2179.
- [103] Namasivayam C, Yamuna R T. Waste biogas residual slurry as an adsorbent for the removal of Pb(II) from aqueous solution and radiator manufacturing industry wastewater[J]. *Biore-source Technology*, 1995, (52): 125-131.

- [103] Namasivayam C , Yamuna R T. Adsorption of chromium (VI) by a low-cost adsorbent: biogas residual slurry [J]. *Chemosphere* , 1995 , 30(3) : 561 – 578.
- [105] Namasivayam C , Yamuna R T. Adsorption of direct red 12B by biogas residual slurry: equilibrium and rate processes [J]. *Environmental Pollution* , 1995 , 89(1) : 1 – 7.
- [106] Namasivayam C , Yamuna R T. Removal of congo red from aqueous solutions by biogas residual slurry [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* , 1992 , 53: 153 – 157.
- [107] Namasivayam C , Yamuna R T. Removal of Rhodamine-B by biogas waste slurry from aqueous solution [J]. *Water , Air and Soil Pollution* , 1992 , 65(1 – 2) : 101 – 109.
- [108] Yamuna R T , Namasivayam C. Colour removal from aqueous solution by biogas residual slurry [J]. *Toxicological and Environmental Chemistry* , 1993 , 38(3 – 4) : 131 – 143.
- [109] 郑时选, 李 健. 德国沼肥利用的安全性与生态卫生 [J]. *中国沼气* , 2009 , 27(2) : 45 – 48.
- [110] Weiland P. Biogas production: current state and perspectives [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology* , 2010 85(4) : 849 – 860.
- [111] Fujino J , Morita A. Matsuoka Y. Vision for utilization of livestock residue as bioenergy resource in Japan [J]. *Biomass and Bioenergy* , 2005 , (29) : 367 – 374.
- [112] 李 强, 曲浩丽, 承 磊, 等. 沼气干发酵技术研究进展 [J]. *中国沼气* , 2010 , 28(5) : 10 – 14.