

锌胁迫下的湿地植物厌氧发酵产气过程动力学研究

田永兰*, 陈浩, 韩晓茜, 郑磊, 黄海, 张化永#

华北电力大学工程生态学与非线性科学研究中心, 北京

收稿日期: 2021年11月9日; 录用日期: 2021年12月7日; 发布日期: 2021年12月14日

摘要

湿地植物芦苇生物量大、有机物含量高, 如果缺乏有效处置易造成二次污染和生物质资源的浪费。本文以芦苇秸秆为厌氧发酵原料, 向反应器中分别投加不同浓度的锌(Zn^{2+}), 研究其对产气动态过程的影响, 并通过动力学模型(Gompertz和Logistic模型)研究锌对理论最大产气量、产气速率和滞留时间的影响。结果表明, 当 Zn^{2+} 的浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 产气潜力及速率最大, 滞留时间最短; 当 Zn^{2+} 的浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 产气潜力及速率最小。整个产气过程符合S型增长趋势, Logistic模型和Gompertz模型均能得到较高的拟合系数, 但前者更加真实地反映不同浓度 Zn^{2+} 条件下产气规律。因此, 添加适量 Zn^{2+} 可作为调控芦苇秸秆厌氧发酵产气的工程措施之一。本研究对湿地植物的内源污染控制和生物质资源化具有指导意义。

关键词

厌氧发酵, Zn^{2+} , 产气潜力, Gompertz模型, Logistic模型

Kinetics of Anaerobic Fermentation Process of Wetland Plants under Zinc Stress

Yonglan Tian*, Hao Chen, Xiaoxi Han, Lei Zheng, Hai Huang, Huayong Zhang#

Research Center for Engineering Ecology and Nonlinear Science, North China Electric Power University, Beijing

Received: Nov. 9th, 2021; accepted: Dec. 7th, 2021; published: Dec. 14th, 2021

*第一作者 Email: yonglantian@ncepu.edu.cn

#通讯作者 Email: rceens@ncepu.edu.cn

Abstract

Phragmites australis, one of the dominant plants in wetlands, has large biomass and high organic content. Without reasonable disposal, it will easily cause environmental pollution and waste of biomass resources. In this paper, the *Phragmites* straw was used as the anaerobic fermentation feedstock, and different concentrations of zinc (Zn^{2+}) were added into the anaerobic bioreactor to study its effect on dynamic process of biogas production. Via kinetic models (Gompertz and Logistic), the theoretical biogas production potential, rate of biogas production and lag-phase period were studied. The results showed that when the concentration of Zn^{2+} was 10 mg/L, the biogas production potential and biogas production rate were the largest, and the residence time was the shortest. When the concentration of Zn^{2+} was 50 mg/L, the biogas production potential and biogas production rate were the lowest. The characteristic shape of cumulative gas production curves presented as the S shape curve. Both the Logistic and Gompertz models showed high correlation coefficients when being used for fitting the cumulative biogas yields. However, the Logistic model fitted better and was more suitable for reflecting the biogas production of anaerobic fermentation of *Phragmites* straw under different concentrations of Zn^{2+} . Therefore, the addition of suitable concentrations of Zn^{2+} can be used as one of the engineering measures to regulate the biogas production of *Phragmites australis* anaerobic fermentation. This study provides information for guiding the internal pollution and biomass resource utilization in wetlands.

Keywords

Anaerobic Fermentation, Zn^{2+} , Biogas Production Potential, Gompertz Model, Logistic Model

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

1.1. 研究背景与意义

环境污染是当代人类面对的重要挑战, 城市污水、工业废水和农业污水大量产生, 使得湖泊、水库等水体污染严重[1]。因此, 急需可靠的、低成本的环保技术来解决水污染问题。人工湿地是最为环保、简单、经济和有效的处理废水方式之一[2], 有研究表明, 湿地植物对总氮、总磷的去除率可以达到 80% 以上[3], 可以使 COD 降低 70%~80%, BOD 降低 60%~90% [4]。芦苇是湿地中最常见的草本植物之一, 是大部分湿地植物群落中的建群种, 具有良好的净污水净化能力, 在控制藻类数量、恢复水体自净功能等方面有积极作用。芦苇适应性强, 繁殖速度较快, 在水环境修复过程中迅速生长[5]。然而, 目前很多湿地系统缺乏对水生植物的有效管理, 大量芦苇秸秆死亡沉落水中腐烂、分解, 在生长期吸收的营养盐又释放回水体, 既造成了二次污染和富营养化的风险, 又浪费了生物质资源[6]。厌氧发酵技术是一种解决环境污染和生物质资源化的流行技术[7]。利用沼气厌氧发酵技术处理湿地水生植物体, 并产生清洁能源, 不仅缓解了现阶段的能源危机问题, 同时还能减轻植株腐烂对环境造成的危害, 推进人工湿地技术的应用, 是一种有前途的、经济的处理方法[8]。

1.2. 国内外研究进展

芦苇秸秆的主要成分为纤维素、半纤维素以及木质素，可以生产多种水解产品。其秸秆干物质中的80%为细胞壁，结构坚固，并且包含了化学上非常稳定的多种复杂结合方式，难以降解，直接用于厌氧发酵时，产气效率不足，因此有必要对其进行预处理[8]。柴阳等人采用磷酸对芦苇秸秆进行预处理，其目的是为了溶解半纤维素，同时能够破坏木质素，使得包裹着的纤维素暴露出来，从而促进纤维素与酶的接触，提高降解效率[8]。此外，秸秆类物质厌氧发酵过程中，往往受到水解阶段的限制。 Zn^{2+} 元素作为微生物生长的必需元素之一，对厌氧发酵过程中水解、酸化和产甲烷过程均具有重要影响。适量浓度的Zn可以提高厌氧发酵产气量[9] [10]，也可以提高发酵产氢效率[11]。Zn影响污泥厌氧发酵体系中挥发性脂肪酸的组成[12]，可以提高产甲烷菌对正丁酸和异丁酸的降解活性[13]。另一方面，有研究表明，Zn影响了发酵体系中微生物的活性[14]，抑制了厌氧发酵体系中产甲烷菌的活性[15] [16]。也有研究认为，Zn对乙酸菌的毒性要大于对产甲烷菌的毒性[17]。Yenigün等人[18]研究表明，当 Zn^{2+} 的浓度在5~40 $mg \cdot L^{-1}$ 时，抑制了厌氧发酵产酸菌的活性，尤其是当 Zn^{2+} 的浓度超过20 $mg \cdot L^{-1}$ 时，乙酸量受到的抑制更严重，甚至是停止产生。但上述研究只是对直接实验数据的描述，缺乏对 Zn^{2+} 影响下的厌氧发酵动力学过程的研究。

厌氧发酵过程中累积产气量随时间的变化过程可以用增长曲线描述，通常表现为S型，即在 $t=0$ 时刻之后先经过一个迟滞阶段，之后分别经历指数增长和稳定阶段[19]。这一过程对应了累积产气量中的启动期(产气量低)、高峰期和产气停止期[20]。目前常用的增长曲线模型主要包括Gompertz模型、Logistic模型和Richards模型等[19] [20] [21]，其中Richards模型可以分别简化为Gompertz模型和Logistic模型[20] [21] [22]。因此，Gompertz模型和Logistic模型在模拟累积产气量增长过程方面具有代表性，将这两个模型引入到沼气厌氧发酵过程研究中，将有利于加深对发酵过程的了解和对实验数据的深入分析，并为做出合理的预测判断和评价提供依据。Li和Fang [11]研究了Zn对污泥发酵产氢过程的影响，并采用Gompertz模型拟合了不同Zn浓度条件下的产气过程，结果表明随着Zn浓度的增加，反应迟滞期延长。Altas [21]采用Gompertz模型、Logistic模型和Richards模型拟合不同金属添加条件下的污泥厌氧发酵过程，结果表明Gompertz模型和Richards模型对金属影响下的厌氧发酵过程拟合效果优于Logistic模型拟合效果。然而，上述研究均是针对污泥厌氧发酵过程，对于湿地植物为主要发酵原料的混合发酵过程尚无报道。

基于当前湿地植物处理处置和资源化的迫切需求，以及对 Zn^{2+} 影响下的厌氧发酵过程研究不足的现状，本实验以湿地芦苇秸秆为原料，探究不同浓度的 Zn^{2+} 对厌氧发酵产气动态过程的影响，利用Gompertz模型和Logistic模型拟合沼气发酵累积产气量随时间的变化曲线，获得理论最大累积产气量、最大产气速率和滞留时间3个模型参数，分析 Zn^{2+} 对湿地植物芦苇沼气厌氧发酵的影响机制，为选择适宜的 Zn^{2+} 含量、促进芦苇秸秆降解和提高产气效率提供参考。

2. 材料与方法

2.1. 实验方案与材料

本研究采用芦苇秸秆作为发酵原料，牛粪作为接种物，芦苇秸秆和牛粪的干物质比重为1:1。其中芦苇秸秆取自滕州市七星湖近自然湿地，实验选取芦苇根部以上部分，舍弃穗部分，并切至5~10 cm长，在烘箱内70℃条件下烘干24 h。将烘干的芦苇用粉碎机磨碎，过2 mm标准筛，再将过筛的芦苇秸秆浸泡在体积浓度为6%磷酸溶液中24 h，之后用去离子水冲洗直到9~10次，最后60℃烘干以待用。牛粪取自北京奶牛中心延庆基地，挑选出明显杂质，现取现用。测定原料基本性质如表1所示。

本次实验发酵系统总体积 500 mL，其中有效体积为 300 mL，总固体浓度 8%。实验开始前，添加不同浓度的锌盐(ZnCl_2)到发酵体系中，共设计三个处理浓度，分别为 0、10、50 $\text{mg Zn}\cdot\text{L}^{-1}$ ，对应记为 CK 空白组、U1 组、U2 组。

Table 1. Characteristics of *Phragmites australis* straw and cow dung
表 1. 芦苇秸秆和牛粪的基本性质

基本性质	芦苇秸秆	牛粪
总固体(TS)/%	83.25 ± 2.41	15.77 ± 2.22
挥发性固体(VS)/%TS	77.65 ± 0.03	72.16 ± 0.01
总氮(TN)/%TS	0.41 ± 0.03	2.77 ± 0.01
有机碳(TOC)/%TS	34.29 ± 0.01	32.34 ± 0.01
碳氮比	83.63 ± 1.73	11.68 ± 0.07

2.2. 实验装置

实验装置如图 1 所示，主要包括体积为 500 ± 1 mL 的发酵瓶、 300 ± 1 mL 的集气瓶以及 250 ± 1 mL 的量筒三部分组成，采用排水法收集气体测量产气量于每天上午 9:00 测量当日产气量。发酵瓶置于温度为 $37.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ 的恒温水浴锅(型号：DZKW-4，北京中兴伟业)。

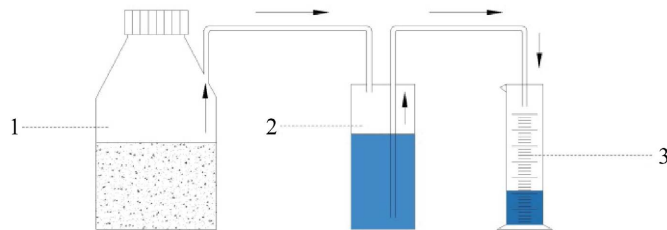


Figure 1. Experimental device diagram (1 Reactor, 2 Gas collection bottle, 3 measuring cylinder)

图 1. 实验装置图(1 发酵罐，2 集气瓶，3 量筒)

3. 动力学模型和统计分析

在厌氧发酵过程中，生物质原料的消化降解过程遵循一级动力学相关原理。Gompertz 方程原本为预测人口增长情况的描述模型，多用于分析具有 S 型走势的数据样本[23]。因此，有学者将此方程加以改进，使其与生物学联系起来，将原始方程的 3 个参数改为与生物学厌氧消化降解相关联的新参数，并用改进后的 Gompertz 方程模型来模拟和预测厌氧消化的产甲烷过程[24]。

Gompertz 如方程(1):

$$y(t) = a \cdot \exp[-\exp(b - ct)] \quad (1)$$

本文采用改进后 Gompertz 方程分析相关动力学参数 H_{max} 、 R_{max} 、 λ 。改进后 Gompertz 方程为:

$$y(t) = H_m \cdot \exp[-\exp(R_m e / H_m (\lambda - t) + 1)] \quad (2)$$

式中 $y(t)$ 表示为时间 t 时的累积产气量； $H_m = a$ 为最大产气量； R_m 为 $=ac/e$ 最大产气速率； $\lambda = (b-1)/c$ 为滞留时间； e 为 $\exp(1) = 2.71828$ 。

Logistic 方程是经典的种群增长模型, 由于该模型能够很好地描述产气过程, 因此在厌氧发酵动力学分析方面被广泛应用。Liotta [25]、Brüllmann [26] 等用 Logistic 方程来模拟厌氧反应过程, 本文采用 Logistic 方程分析相关动力学参数 H_{max} 、 R_{max} 、 λ 。

Logistic 方程为:

$$y(t) = a / [1 + \exp(b - cx)] \quad (3)$$

本文采用改进后 Logistic 方程分析相关动力学参数 H_{max} 、 R_{max} 、 λ 。改进后 Logistic 方程为:

$$y(t) = H_{max} / [1 + \exp(4R_{max} (\lambda - t) / H_{max}) + 2] \quad (4)$$

式中 $y(t)$ 表示为时间 t 时的累积产气量; $H_{max} = a$ 为最大累积产气量; $R_{max} = ac/4$ 为最大产气速率; $\lambda = (b - 2)/c$ 为滞留时间。

利用 CurveExpert 1.3 进行模型拟合; SPSS 17.0 进行统计分析; Origin 8.5.1 对数据作图。

4. 结果与讨论

4.1. 锌对发酵产气动态过程的影响

图 2 为不同浓度 Zn^{2+} 添加条件下厌氧发酵过程中的日产气量结果。除第 1 天发酵热胀冷缩造成一定的初始产气量外, 从整体来看, 各组在为期 26 天的厌氧发酵过程中, 日产气量基本呈现先增加后降低的趋势。在 1~8 天内, 沼气产气量较低, CK、U1、U2 组的平均日产气量分别为 0.24 、 0.35 和 $0.14 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1} \text{ TS}$, 这段时间属于启动阶段, 发酵原料开始水解酸化, 同时微生物刚开始适应环境, 所以产气量较低[27]。在第 11 天, U1 组产气量达到峰值, 为 $1.89 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1} \text{ TS}$, 而空白组 CK 和 U2 组分别在第 13 和 14 天到达产期高峰, 且最大日产气量排列顺序为 U1 ($1.89 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1} \text{ TS}$) > CK ($1.77 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1} \text{ TS}$) > U2 ($1.60 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1} \text{ TS}$), 说明 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} Zn^{2+}$ 的添加提前了产气高峰的到来, 加速了厌氧发酵进程。第 15 到 22 天, 各组相继迎来第二次高峰, 这可能是由于秸秆类原料富含纤维, 难以降解, 分解产气启动速度比牛粪慢, 从而引起第二次产气高峰。由于可降解原料的缺乏, 发酵反应在第 22 天以后, 各组产气量均呈现下降趋势, 直至厌氧发酵结束。

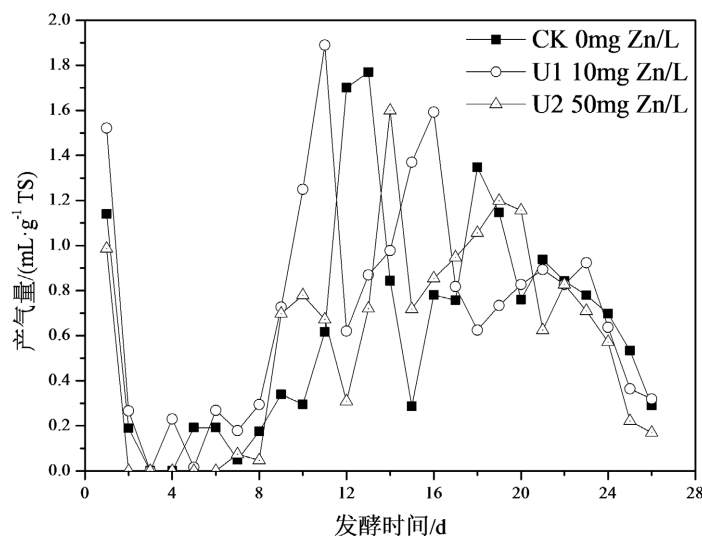


Figure 2. Daily biogas production in fermentation process

图 2. 厌氧发酵日产气量图

不同浓度 Zn^{2+} 对累积产气量的影响如图 3 所示。累积产气量的大小顺序是 U1 ($16.10 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1} \text{ TS}$) > CK ($17.90 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1} \text{ TS}$) > U2 ($16.06 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1} \text{ TS}$)。当 Zn^{2+} 添加浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 累积产气量最高, 比空白组高 14.25%; 当 Zn^{2+} 添加浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 累积产气量比空白组低 10.32%。即适当浓度的 Zn^{2+} 能有效提高厌氧发酵的产气量, 而高浓度 Zn^{2+} 会抑制产气。这可能是由于酸预处理可以破坏木质纤维素的晶体结构, 使得被木质素包围的纤维素暴露出来, 而低浓度的 Zn^{2+} 在厌氧发酵过程中能促进纤维素的分解、乙酸的转化, 从而促进了产气; 当 Zn^{2+} 浓度超过 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 甲烷生成抑制率为 50%, 从而抑制了产气 [28]。研究还表明, Zn^{2+} 对厌氧发酵过程的影响不单是对发酵过程中某一过程产生影响, 而是对厌氧发酵三个主要过程即底物降解、酸化和气体的产生都具有作用 [29]。

一般来说, 秸秆与牛粪混合发酵的累积产气过程表现为两阶段模式 [30], 这是由于发酵底物中的牛粪首先降解产气, 之后随着发酵的进行, 秸秆中的木质纤维素逐渐分解用于产气, 造成了第二次产气增长。之前的研究表明, 酸预处理可以提前产气高峰的到来 [31]。因此, 在本研究中, 两次产气高峰时间接近。尽管总体上发酵产气为两阶段模式, 整体来看, 各组的累积产气量与时间呈 S 型走势, 符合常见的累积产气量拟合曲线趋势。

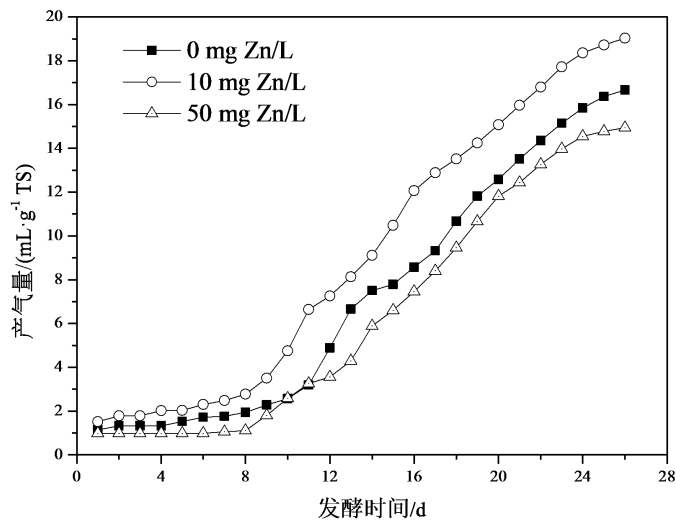


Figure 3. Cumulative biogas yields in fermentation process
图 3. 厌氧发酵累积产气量曲线图

4.2. 产气动力学模型拟合

将 3 组厌氧发酵实验所得的产沼气的有关数据带入修正后的 Gompertz 方程(2), 得到拟合结果。添加 Zn^{2+} 的量为 0、10、50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的厌氧发酵过程与改进后的 Gompertz 方程的相关系数分别为 $r = 0.9893$ 、 $r = 0.9917$ 、 $r = 0.9918$ 。由图 4 可知, 预测模型结果与实验数据基本重合, 说明修正后的 Gompertz 模型能够很好的反映厌氧发酵过程。

将 3 组累积产气量数据带入修正后的 Logistic 方程(4), 得到拟合数据情况。添加 Zn^{2+} 的量为 0、10、50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的厌氧发酵过程与改进后的 Logistic 方程的相关系数分别为 $r = 0.9968$ 、 $r = 0.9978$ 、 $r = 0.9984$, 表明它们之间具有十分高的相关度。从图 5 中可知, Logistic 预测模型与实验数据基本重合, 可以用来拟合厌氧发酵产气的过程。

由 Logistic 模型拟合的各个相关动力学参数指标分析可知, 添加 Zn^{2+} 的量不同, 最大产气量(H_{\max})及

最大产气速率(R_{\max})明显不同。 Zn^{2+} 的添加浓度 0、10 和 50 $mg \cdot L^{-1}$ 时, 最大产气量 H_{\max} 为 18.87、20.61 和 16.68 $mL \cdot g^{-1} TS$, 排列顺序依次为 $U1 > CK > U2$, 说明当 Zn^{2+} 的添加量为 10 $mg \cdot L^{-1}$ 时, 产气量最大, 其次 $U2$, 最后 CK , 这表明适量 Zn^{2+} 的添加提高了最大产气速率。三组的滞留时间范围为 5~8 天, 这主要是因为厌氧发酵初期木质纤维素与纤维素、半纤维素相互交联, 难以被微生物利用, 造成水解缓慢, 发酵效率低[32], 导致产气滞留时间较长, 而相比较其余两组, $U1$ 组的滞留时间最短, 这主要是由于低浓度的 Zn^{2+} 在厌氧发酵过程中能促进纤维素的分解、乙酸的转化, 从而缩短滞留时间[29]。Gompertz 模型拟合结果表明, $U1$ 组的最大产气量和最大产气速率要高于其余两组, 滞留时间处于 4~7 天, $U1$ 组的滞留时间最短, 这与 Logistic 模型趋势相似。综合上述模型的拟合结果, 可以得出当 Zn^{2+} 的添加浓度为 10 $mg \cdot L^{-1}$ 时, 可以获得最大的产气量, 同时产气速率和滞留时间也最佳。

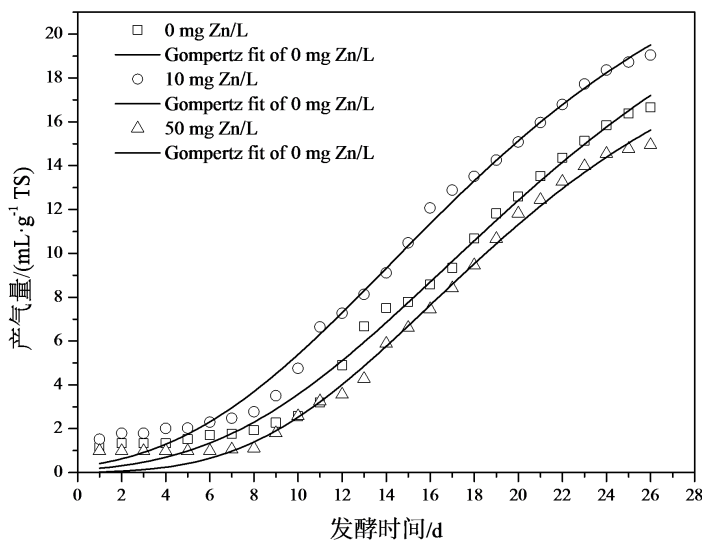


Figure 4. Modified Gompertz equation curves in fermentation process
图 4. 厌氧发酵 Gompertz 方程拟合曲线

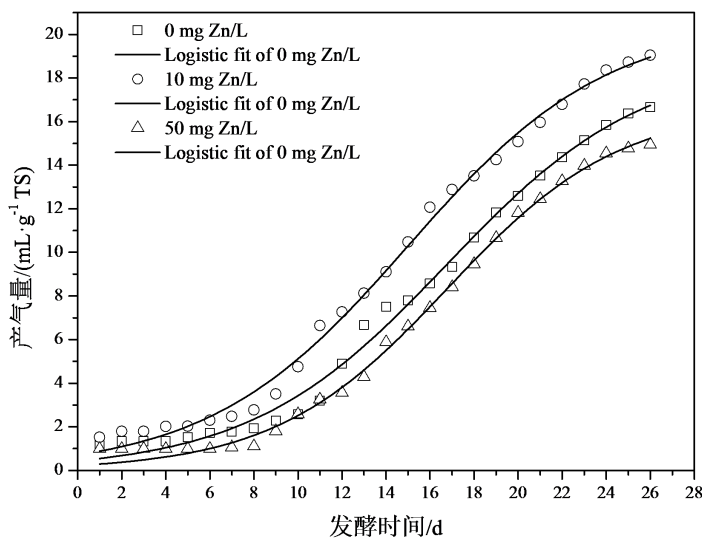


Figure 5. Logistic equation curves in fermentation process
图 5. 厌氧发酵 Logistic 方程拟合曲线

当 Richards 生长方程中的参数 ν 分别等于 0 和 1 时,该模型可以分别简化为 Gompertz 模型和 Logistic 模型[20] [21] [22]。当参数 ν 在变化时, Richards 生长方程的曲线图形也会发生一系列变化:随着参数 ν 增大,拐点位置会逐渐偏向右上方, S 曲线的下半臂拉长,而上半臂缩短,这表明在 ν 较小的时候比较适合描述早期快速生长的曲线;随着 ν 的增加,越来越适合描述早期生长缓慢的生长过程[33]。由图 3 累积产气随时间变化曲线可知,添加锌的厌氧发酵在早期产气快速增长,更加符合 Logistic 模型。从表 2 参数可以看出, Gompertz 和 Logistic 均适用于时间变化对添加 Zn^{2+} 的厌氧发酵产气量影响的拟合。通过对两种模型拟合相关系数 r 值的比较可知,虽然 Gompertz 模型可以表明 Zn^{2+} 的添加对于厌氧发酵累积产气量的变化趋势,但是其相关系数不如 Logistic 模型高;其次,各组的 Gompertz 模型的残差平方和都高于 Logistic,这表明 Gompertz 模型实际值与模型拟合值之间差异性较大。因此, Logistic 模型更适合本试验的研究结果的预测。

Table 2. Parameters of Gompertz and Logistic equations

表 2. Gompertz 模型和 Logistic 模型动力学参数

模型	Zn^{2+} 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	最大产气量 (H_{\max})/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ TS	最大产气速率 (R_{\max})/ $\text{mL}\cdot\text{d}^{-1}$	滞留时间 (λ)/d	残差平方和 SSR	相关系数 r
Gompertz	CK (0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	25.52	0.94	6.78	7.88	0.9893
	U1 (10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	25.78	1.02	4.89	7.74	0.9917
	U2 (50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	20.95	0.95	7.97	5.29	0.9918
Logistic	CK (0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	18.87	1.05	7.78	5.16	0.9968
	U1 (10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	20.61	1.14	5.98	4.52	0.9978
	U2 (50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	16.68	1.06	8.93	2.22	0.9984

5. 结论

作为常见的湿地水生植物之一,芦苇在湿地污染去除和水质净化方面起到重要的作用,其资源化再利用也是亟待解决的问题。本研究以芦苇秸秆为原料进行厌氧发酵产气试验,考察了锌胁迫对发酵效率的影响,并通过动力学模型分析厌氧发酵过程。主要结论如下:

1) Zn^{2+} 浓度对芦苇秸秆厌氧发酵的累积产气量和日产气量影响显著。三组的最大产气量以及最大产气速率排列顺序为 U1 (10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) > CK (0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) > U2 (50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),滞留时间排列顺序为 U1 < CK < U2,即 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Zn^{2+} 可以提高发酵产气量,缩短发酵滞留时间。

2) 根据两个模型对累积产气量的拟合结果, Logistic 模型的残差平方和比 Gompertz 模型要小,且模型拟合的相关系数更高,说明前者可以更加真实地反映不同浓度 Zn^{2+} 条件下芦苇秸秆厌氧发酵的产气规律,为产气潜力估算提供了一种简便方法。

基金项目

国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07101003);中央高校基本科研业务费专项资金(2021MS047)。

参考文献

- [1] Du, L.N., Li, Y., Chen, X.Y., et al. (2011) Effect of Eutrophication on Molluscan Community Composition in the Lake Dianchi (China, Yunnan). *Limnologia—Ecology and Management of Inland Waters*, **41**, 213-219. <https://doi.org/10.1016/j.limno.2010.09.006>

- [2] Rezania, S., Ponraj, M., Talaiekhazani, A., *et al.* (2015) Perspectives of Phytoremediation Using Water Hyacinth for Removal of Heavy Metals, Organic and Inorganic Pollutants in Wastewater. *Journal of Environmental Management*, **163**, 125-133. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.08.018>
- [3] 雷泽湘, 谢贻发, 徐德兰, 等. 大型水生植物对富营养化湖水净化效果的试验研究[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(3): 553-554.
- [4] 吴双跃. 水生植物在污水处理和水质改善中的应用[J]. 现代园艺, 2016(14): 122.
- [5] Salem, Z.B., Laffray, X., Ashoour, A., *et al.* (2014) Metal Accumulation and Distribution in the Organs of Reeds and Cattails in a Constructed Treatment Wetland (Etuefont, France). *Ecological Engineering*, **64**, 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.12.027>
- [6] Kobayashi, T., Wu, Y.P., Lu, Z.J., *et al.* (2014) Characterization of Anaerobic Degradability and Kinetics of Harvested Submerged Aquatic Weeds Used for Nutrient Phytoremediation. *Energies*, **8**, 304-318. <https://doi.org/10.3390/en8010304>
- [7] Yirong, C., Heaven, S. and Banks, C.J. (2015) Effect of a Trace Element Addition Strategy on Volatile Fatty Acid Accumulation in Thermophilic Anaerobic Digestion of Food Waste. *Waste and Biomass Valorization*, **6**, 1-12. <https://doi.org/10.1007/s12649-014-9327-2>
- [8] 柴阳, 田永兰, 郝和, 等. 磷酸预处理对芦苇秸秆与牛粪混合厌氧发酵的影响[J]. 现代化工, 2016(11): 86-89.
- [9] Patel, V.B., Patel, A.R., Patel, M.C., *et al.* (1993) Effect of Metals on Anaerobic Digestion of Water Hyacinth-Cattle Dung. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **43**, 45-50. <https://doi.org/10.1007/BF02916429>
- [10] Kumar, A., Miglani, P., Gupta, R.K., *et al.* (2006) Impact of Ni(II), Zn(II) and Cd(II) on Biogasification of Potato Waste. *Journal of Environmental Biology*, **27**, 61-66.
- [11] Li, C. and Fang, H.H. (2007) Inhibition of Heavy Metals on Fermentative Hydrogen Production by Granular Sludge. *Chemosphere*, **67**, 668-673. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.11.005>
- [12] Lin, C.Y. (1992) Effect of Heavy Metals on Volatile Fatty Acid Degradation in Anaerobic Digestion. *Water Research*, **26**, 177-183. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90217-R](https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90217-R)
- [13] Lin, C.Y., Chou, J. and Lee, Y.S. (1998) Heavy Metal-Affected Degradation of Butyric Acid in Anaerobic Digestion. *Bioresource Technology*, **65**, 159-161. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(98\)00022-4](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00022-4)
- [14] Capone, D.G., Reese, D.D. and Kiene, R.P. (1983) Effects of Metals on Methanogenesis, Sulfate Reduction, Carbon Dioxide Evolution, and Microbial Biomass in Anoxic Salt Marsh Sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, **45**, 1586-1591. <https://doi.org/10.1128/aem.45.5.1586-1591.1983>
- [15] Fang, H.H.P. and Hui, H.H. (1994) Effect of Heavy Metals on the Methanogenic Activity of Starch-Degrading Granules. *Biotechnology Letters*, **16**, 1091-1096. <https://doi.org/10.1007/BF01022409>
- [16] Codina, J.C., Mu, M.A., Cazorla, F.M., *et al.* (1998) The Inhibition of Methanogenic Activity from Anaerobic Domestic Sludges as a Simple Toxicity Bioassay. *Water Research*, **32**, 1338-1342. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00312-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00312-6)
- [17] Lin, C.Y. (1993) Effect of Heavy Metals on Acidogenesis in Anaerobic Digestion. *Water Research*, **27**, 147-152. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(93\)90205-V](https://doi.org/10.1016/0043-1354(93)90205-V)
- [18] Yenig, N.O., Kizilg, N.F. and Yilmazer, G. (2010) Inhibition Effects of Zinc and Copper on Volatile Fatty Acid Production during Anaerobic Digestion. *Environmental Technology*, **17**, 1269-1274. <https://doi.org/10.1080/09593331708616497>
- [19] Zwietering, M.H., Jongenburger, I., Rombouts, F.M., *et al.* (1990) Modeling of the Bacterial Growth Curve. *Applied and Environmental Microbiology*, **56**, 1875-1881. <https://doi.org/10.1128/aem.56.6.1875-1881.1990>
- [20] Ware, A. and Power, N. (2017) Modelling Methane Production Kinetics of Complex Poultry Slaughterhouse Wastes Using Sigmoidal Growth Functions. *Renewable Energy*, **104**, 50-59. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.11.045>
- [21] Altaş, L. (2009) Inhibitory Effect of Heavy Metals on Methane-Producing Anaerobic Granular Sludge. *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 1551-1556. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.048>
- [22] Beuvink, J.M. and Kogut, J. (1993) Modeling Gas Production Kinetics of Grass Silages Incubated with Buffered Ruminant Fluid. *Journal of Animal Science*, **71**, 1041-1046. <https://doi.org/10.2527/1993.7141041x>
- [23] 吉喜燕, 林卫东, 张无敌, 等. 3种原料中温干发酵和动力学研究[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(12): 240-244.
- [24] Lay, J.J. (2000) Modeling and Optimization of Anaerobic Digested Sludge Converting Starch to Hydrogen. *Biotechnology and Bioengineering*, **68**, 269-278. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(20000505\)68:3<269::AID-BIT5>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0290(20000505)68:3<269::AID-BIT5>3.0.CO;2-T)
- [25] Liotta, F., D'antonio, G., Esposito, G., *et al.* (2014) Effect of Moisture on Disintegration Kinetics during Anaerobic Digestion of Complex Organic Substrates. *Waste Management and Research the Journal of the International Solid*

-
- Wastes and Public Cleansing Association ISWA*, **32**, 40-48. <https://doi.org/10.1177/0734242X13513827>
- [26] Brullmann, D.D. and Sachs, A.M. (2013) Advantages of Fitting Contrast Curves Using Logistic Function: A Technical Note. *Oral Surgery Oral Medicine oral Pathology and Oral Radiology*, **115**, 60-63. <https://doi.org/10.1016/j.oooo.2012.09.090>
- [27] 莫忠磊. 秸秆-牛粪作为沼气原料的产气规律研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2014.
- [28] Zayed, G. and Winter, J. (2000) Inhibition of Methane Production from Whey by Heavy Metals-Protective Effect of Sulfide. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **53**, 726-731. <https://doi.org/10.1007/s002530000336>
- [29] 张世炜, 项昌金, 余敦寿, 等. 硫酸锌在沼气发酵中对产气的影响及其作用机制的研究[J]. 中国沼气, 1984(2): 14-19.
- [30] Zhang, H., Tian, Y., Wang, L., *et al.* (2013) Ecophysiological Characteristics and Biogas Production of Cadmium-Contaminated Crops. *Bioresource Technology*, **146**, 628-636. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.148>
- [31] Tian, Y., Zhang, H., Mi, X., *et al.* (2016) Research on Anaerobic Digestion of Corn Stover Enhanced by Dilute Acid Pretreatment: Mechanism Study and Potential Utilization in Practical Application. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, **8**, Article ID: 023103. <https://doi.org/10.1063/1.4945570>
- [32] 李金平, 崔维栋, 黄娟娟, 等. 多元混合物料协同促进厌氧消化产甲烷性能试验研究[J]. 中国环境科学, 2018, 38(3): 1024-1032.
- [33] 邢黎峰, 孙明高. 生物生长的 Richards 模型[J]. 生物数学学报, 1998, 13(3): 348-353.