

# 超声和酸化对猪粪中 Cu、Zn 去除的影响

杨宁<sup>1</sup>, 杨洋<sup>2</sup>, 彭亮<sup>1</sup>, 曾清如<sup>1\*</sup>

(1.湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128; 2.湖南农业大学生物科学与技术学院, 长沙 410128)

**摘要:**为了探讨利用超声和酸化来去除猪粪中的重金属, 本文采用含固率为 3% 的猪粪溶液研究了超声和酸对其中 Cu、Zn 的去除以及影响因素。结果表明: 酸可以去除猪粪中的 Cu、Zn, 且随着酸溶液加入量和加入无机酸后反应时间的增加, 猪粪中 Cu、Zn 的去除率提升, 在猪粪溶液中加入酸调 pH 达到 0.70, 反应 3 h 后猪粪中 Cu、Zn 的去除率可以达到 58.70%、81.85%; 超声也可以去除猪粪中的 Cu、Zn, 随着超声频率和超声时间的增加, 猪粪中 Cu、Zn 的去除率提升, 在 40 kHz 超声 90 min, 猪粪中 Cu、Zn 的去除率可分别达到 87.43%、76.48%。超声与酸结合作用时, 猪粪中 Cu、Zn 的去除率大于单独用酸或超声时的去除率。

**关键词:**猪粪; Cu; Zn; 去除率; 酸; 超声

中图分类号: X705 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2014)07-1429-07 doi:10.11654/jaes.2014.07.025

## Removal of Cu and Zn from Pig Manure by Acids and Ultrasound

YANG Ning<sup>1</sup>, YANG Yang<sup>2</sup>, PENG Liang<sup>1</sup>, ZENG Qing-ru<sup>1\*</sup>

(1.College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2.College of Bioscience and Biotechnology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

**Abstract:** Use of heavy metals-containing additives in animal feed has caused heavy metal contamination in pig manure. This study was to assess the effects of acids and ultrasound on Cu and Zn in the pig manure from aspects of removal rates and influence factors. Both acids and ultrasound could remove Cu and Zn from the pig manure. The removal of Cu and Zn by acids increased with increasing amount of acid and reaction time. The removal rate was 58.70% for Cu and 81.85% for Zn after 3 h reaction at pH 0.70. At 40 kHz of ultrasonic frequency and 90 min of ultrasonic time, ultrasound removed Cu by 87.43% and Zn by 76.48%. Combination of ultrasound and acid resulted in higher removal rates of Cu and Zn from the pig manure.

**Keywords:** pig manure; Cu; Zn; removal; acids; ultrasound

近年来, 中国农村养殖业发展迅速, 但是也存在很多问题, 饲料生产厂家抓住广大养殖户想缩短饲养周期, 使猪多长肉、早出栏, 从而提高经济效益的需求, 向饲料中过量添加各种添加剂, 但同时也带入了大量的 Cu、Fe 和 Zn 等重金属, 导致现在的饲料中存在重金属超标的现象<sup>[1]</sup>。饲料中重金属超标可导致一系列相当严重的后果: 一方面, 损害动物本身正常的生理机能; 另一方面, 不能为动物利用的重金属, 一部

分会蓄积在动物体内污染肉制品, 另一部分随粪便和尿液排出体外, 污染土壤和水体<sup>[2]</sup>。研究表明, 动物仅能有效利用饲料中重金属的 10% 左右, 其他几乎都随粪便排出体外<sup>[3]</sup>。

畜禽粪便是一种来源广、潜力巨大的可再生生物资源, 因其含有丰富的有机质和氮、磷、钾等养分, 被广泛用作肥料还田<sup>[4]</sup>和有机肥的生产<sup>[4]</sup>。但是如果长期大量施用含有较高浓度重金属的畜禽粪便, 会导致土壤及植物中重金属含量增加<sup>[5]</sup>。王开峰等<sup>[6]</sup>研究发现, 长期施用中、高量猪粪肥会明显提高稻田土壤中 Zn、Cu 和 Cd 的生物有效性, 其有效态含量分别比对照组增加 87.3%、65.8% 和 41.4%; As 的总量提高明显, 而有效态含量增加不明显, 可能原因是虽然饲料中 As 含量高但水稻土属还原性土壤, 氧化还原电位较低。

收稿日期: 2014-03-14

基金项目: 环境保护部公益性行业科研专项“重金属污染耕地农业利用风险控制技术研究”(201009047)

作者简介: 杨宁(1987—), 男, 山东兖州人, 硕士研究生, 从事环境污染治理与修复研究。E-mail: yangninglove1987@163.com

\* 通信作者: 曾清如 E-mail: qzeng@163.com

目前的研究都是围绕如何从源头上控制猪粪中的重金属,但这是有很大难度的,首先,人们不愿意放弃眼前的利益;其次,要找到饲料中微量元素添加剂替代品需要一个过程,并且要停止施用猪粪是不现实的。

对畜禽粪便中重金属处理的其他措施研究目前已有一些报道。杨慧敏等<sup>[7]</sup>研究了粪液固体浓度和硫细菌菌液混合接种量对猪粪中重金属生物沥浸的影响,发现生物沥浸法可去除固体成分中90%以上的Cu、Zn和Cr,问题是设备成本和技术水平要求较高,不符合农村散户养殖的实际情况,而且分离后的液体中富含重金属,外排或渗滤后会污染水环境<sup>[8]</sup>;吴国英等<sup>[9]</sup>研究发现可以利用蚯蚓萃取猪粪重金属。

酸处理猪粪中的重金属是用硫酸、盐酸或硝酸等将猪粪的pH值降低,通过溶解作用,使难溶态的金属化合物形成可溶解的金属离子,达到减少重金属总量的目的<sup>[10-11]</sup>。超声波处理通常是利用声空化作用使猪粪颗粒粉碎、细胞壁破解、有机物大量溶出,达到破解猪粪颗粒的目的<sup>[12]</sup>。这种破解作用会使吸附和包裹在污泥内的重金属释放出来,从而去除重金属并提高重金属的浸出率<sup>[13]</sup>。超声波由于其反应条件温和、无污染、效果明显等优势,作为一个研究热点日益受到人们关注<sup>[14-15]</sup>。目前猪粪中重金属的处理主要是用化学淋滤、生物沥浸法和生物方法,将超声波技术以及超声与酸相结合技术应用于提取猪粪中重金属的研究还未见报道。为了能够给超声处理和酸处理在以后的实际应用推广中提供理论依据,本文探讨了无机酸和超声对猪粪中Cu、Zn的去除及其影响因素,同时研究了超声和酸结合对猪粪中Cu、Zn的去除。

## 1 材料与方法

### 1.1 猪粪样品

原猪粪取自湖南省长沙市长沙县某养猪场的干出粪。取回的猪粪放在阴凉处保存。猪粪中的含固率为 $300.1\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (指原猪粪中干物质的含量),pH值为8.3。将猪粪原样进行烘干,并将烘干的猪粪在研钵中磨碎取适量进行消解,测得猪粪中重金属的总量为:Cu  $300.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Zn  $1\ 000.4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。目前,我国肥料标准未对Cu、Zn进行限量,按德国腐熟堆肥中部分重金属限量标准<sup>[16]</sup>:Cu和Zn的限量分别为 $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $400\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,可判定出所取猪粪粪样中Cu和Zn的含量均超标。

根据前期预实验的探索研究以及结合以后实际

推广的需求,将猪粪原样和水按1:10(猪粪干重/超纯水)的比例来配制实验用猪粪溶液。

### 1.2 无机酸对猪粪溶液中Cu、Zn的去除

#### 1.2.1 酸的选择

配制猪粪溶液,混匀,静置30 min(溶液的pH稳定时间为30 min)测定其pH值。将配制好的猪粪溶液分别取400 mL加到三组1000 mL锥形瓶中,移入摇床, $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡。选用盐酸、硝酸和乙酸配制10%( $V_{\text{酸}}/V_{\text{水}}$ )的酸溶液。分别向三组猪粪溶液中加入三种已配制好的10%酸溶液,每隔20 min加一次,每一次加的量按猪粪溶液体积的1%递增。每次加酸30 min后进行取样,样品离心( $4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ )20 min,取上清液,用人工合成滤膜过滤,测定pH值。

#### 1.2.2 酸去除猪粪中Cu、Zn的影响因素

将配制好的猪粪溶液用酸溶液调节其pH为1.61和5.06。分别取400 mL加入大号锥形瓶中,移入摇床, $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡。每隔1 h取样一次,每次取10 mL, $4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心20 min后用人工合成滤膜过滤,过滤后取上清液进行各项指标的测定。

将配制好的猪粪溶液加入到塑料瓶中,将样品分为不同的组,向各组样品中加入不同梯度的10%酸溶液,30 min后测量pH值。将样品移入摇床, $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡。 $4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心20 min,使用人工合成滤膜过滤,取上清液进行各项指标的测定。

### 1.3 超声对猪粪溶液中Cu、Zn的去除

#### 1.3.1 超声频率对猪粪溶液中Cu、Zn去除的影响

将配制好的猪粪溶液分别加入到塑料瓶中。每三个塑料瓶为一组,不同组的样品依次在超声箱(可调频率超声仪,SD-5200D,宁波新芝生物科技股份有限公司)中以5、10、20、30、40 kHz的频率超声。将超声处理完的样品以 $4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心20 min,使用人工合成滤膜过滤,取上清液进行各项指标的测定。

#### 1.3.2 超声时间对猪粪溶液中Cu、Zn去除的影响

将配制好的猪粪溶液分别加入到不同的塑料瓶中。每三个塑料瓶为一组,将样品移入超声箱(可调频率超声仪,SD-5200D,宁波新芝生物科技股份有限公司),固定频率为40 kHz,设定超声作用时间分别为10、20、30、40、50、60、70、80、90 min。超声结束后, $4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心20 min,使用人工合成滤膜过滤,取上清液进行各项指标的测定。

#### 1.4 超声与酸相结合对猪粪溶液中Cu、Zn的去除

将配制好的猪粪溶液分为三组,第一组中加入 $6.5\%(V_{\text{酸溶液}}/V_{\text{样品}})$ 的10%酸溶液,第二组放在超声箱

中,固定频率为40 kHz,超声90 min,第三组先加入6.5%的10%酸溶液,移入超声箱中,频率为40 kHz,超声90 min。最后将三组样品移入摇床,150 r·min<sup>-1</sup>振荡3 h,振荡结束后,4000 r·min<sup>-1</sup>离心20 min,使用人工合成滤膜过滤,取上清液进行各项指标的测定。

### 1.5 样品分析

试验中采用雷磁 PHS-3C 型 pH 酸度计测样品 pH 值;用 TAS-990 Super F(火焰型)原子吸收分光光度计测定 Cu、Zn 含量;参照 TESSIER 的五步连续提取法<sup>[17-18]</sup>并将其适当修改后进行重金属各形态分布的测定。

根据去除重金属前后猪粪中重金属含量所折算的干物质中含量差值,计算猪粪中重金属的去除率。

## 2 结果与分析

### 2.1 酸的选择

由图1可以看出,在加入酸溶液后,猪粪溶液的pH明显减小,两种无机酸之间的效果差别较小,10%硝酸降低pH的效果稍强于10%盐酸,两种无机酸3.0%的投加量是pH变化的一个转折点,变化速率由快变慢,10%盐酸和10%硝酸投加量达到6%时pH值最小可以达到0.84和0.45。10%乙酸降低pH的效果明显弱于两种无机酸,这是由于在相同浓度的溶液中,无机酸比有机酸更容易分离出氢离子,从而使溶液达到更低的pH值。猪粪溶液自身存在着一定的缓冲能力,从而导致猪粪溶液的实际pH值小于酸溶液投加量的理论值。

经过分析认为,无机酸改变猪粪溶液pH的能力强于有机酸,所以我们在改变猪粪溶液的pH时选择无机酸,由于猪粪自身就具有一定的缓冲性,要使猪粪溶液达到预期的pH值需要加入的酸量要比理论

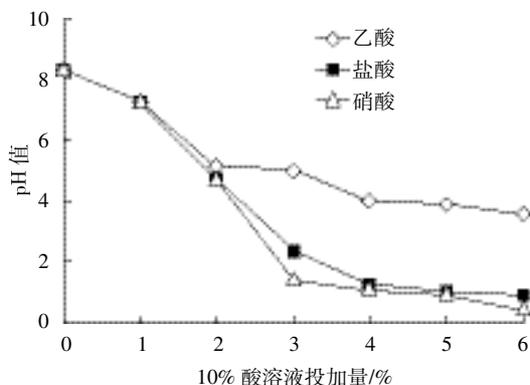


图1 酸的种类对猪粪pH值的影响

Figure 1 Influence of acid types on pH values in pig manure

计算所得量多一些。

### 2.2 无机酸对猪粪中Cu、Zn的去除

如图2所示,随着10%盐酸溶液投加量的增加,猪粪中Cu、Zn的去除率呈上升趋势。3.0%的10%盐酸溶液投加量,是Cu去除率变化的一个转折点,投加量在3.0%以内时,去除率略有提高,投加量达到3.0%以上时,去除率大幅提高,在10%盐酸溶液投加量达到6.5%、pH值达到0.70的情况下,Cu的去除率最大可以达到58.71%。猪粪中Zn去除率的变化相对比较平稳,随着10%盐酸溶液投加量的增加pH降低,猪粪中Zn去除率在持续增加,从最开始的11.00%增加到81.85%。这主要是因为重金属的溶解受pH支配,当pH下降到一定值时,重金属方能溶解<sup>[19]</sup>,随着酸加入量的增加pH降低,Cu、Zn的去除率升高。这是因为低pH值时,去除效果主要取决于质子运动,随着pH的升高质子减少,此时去除效果取决于酸根对重金属的络合能力<sup>[20]</sup>。加入的酸越多pH值越低,重金属能更好地溶解,质子运动也越强烈,在这种情况下重金属的去除率就越高。

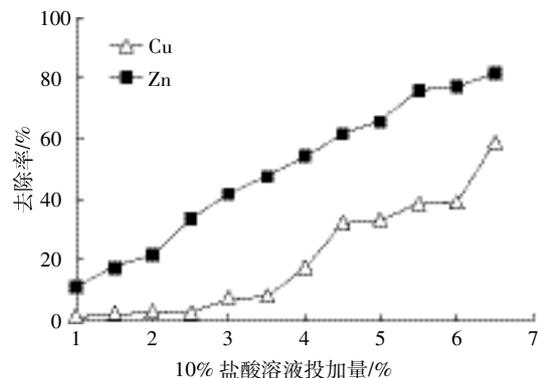


图2 酸投加量对猪粪中Cu、Zn去除的影响

Figure 2 Influence of acid amount on removal of Cu and Zn from pig manure

从图3、图4可以看出,在pH固定的情况下,振荡时间长更有利于猪粪中Cu、Zn的去除。在pH值为5.06的条件下,猪粪中Cu、Zn的去除率由1h的0.43%、11.88%,持续增加到4h的3.89%、17.36%;在pH值为1.61的条件下,猪粪中Cu、Zn的去除率由1h的7.41%、72.18%,持续增加到4h的38.66%、78.42%。这是因为酸根离子无法进入到猪粪基团中,金属要通过扩散进入到溶液中,而增加反应时间可以增加金属扩散到溶液中的量,在同一pH值条件下,随着反应时间的增加,去除率提高。

通过分析认为,酸可以去除猪粪中的重金属Cu、

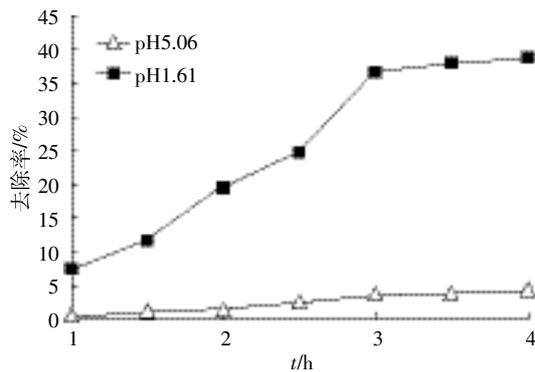


图3 振荡时间对猪粪中 Cu 去除的影响

Figure 3 Influence of reaction time on removal rates of Cu from pig manure

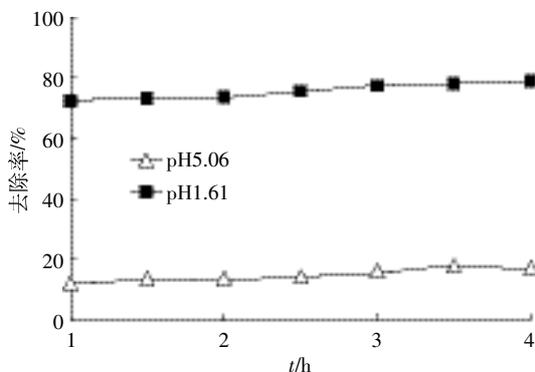


图4 振荡时间对猪粪中 Zn 去除的影响

Figure 4 Influence of reaction time on removal rates of Zn from pig manure

Zn, 利用生物沥浸的方法可以使猪粪中的 Cu、Zn 去除率达到 90% 以上<sup>[7]</sup>, 但是这种方法耗时且对外界的条件要求苛刻, 相比之下无机酸去除猪粪中的重金属具有见效快、对外界条件要求低、处理效率也比较高等优点; 酸的加入量和反应时间是影响去除率的两个重要因素。虽然随着酸加入量的增加 Cu、Zn 去除率呈上升趋势, 但不是酸的量越多越好, 酸过多会增加废水后续处理的难度, 实际应用中加入酸的量要综合考虑诸多方面的因素。从实验结果可以看出 3 h 后, Cu、Zn 的去除率增加幅度很小, 再增加也只是细微的变化, 因此我们选择反应时间为 3 h。

### 2.3 超声对猪粪中 Cu、Zn 的去除

从图 5 可以看出, 在超声时间固定 (30 min) 时, 超声频率越高猪粪中的 Cu、Zn 的去除率越高, 超声频率在 30 kHz 以内时, 去除率略有上升, 超声频率在 30 kHz 以上时, 去除率大幅上升, 在 5 kHz 超声频率作用下猪粪中 Cu、Zn 去除率只有 10.28%、9.38%, 当

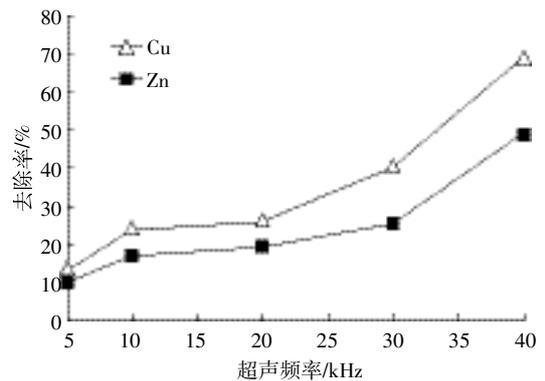


图5 不同超声频率对猪粪中 Cu、Zn 去除的影响

Figure 5 Influence of ultrasonic frequency on removal rates of Cu and Zn from pig manure

超声频率达到 40 kHz 时, 猪粪中 Cu、Zn 的去除率可以达到 69.01%、48.58%。这是由于超声利用其声空化作用形成极端的力学和物理条件, 局部的高温高压产生强力的喷射, 形成巨大的水力剪切力, 使猪粪颗粒粉碎破解, 细胞壁破解、有机物大量溶出, 这种破解作用会使吸附和包裹在污泥内的重金属被释放出来, 从而去除重金属, 所以超声频率越高, 声空化作用越强, 猪粪中的 Cu、Zn 越多地被去除。

如图 6 所示, 在超声频率固定 (40 kHz) 时, 超声时间长能更好地去除猪粪中的 Cu、Zn, 猪粪中 Cu、Zn 的去除率可以由 10 min 时的 45.12%、28.66% 上升到 90 min 时的 87.43%、76.48%。时间成为影响猪粪中 Cu、Zn 去除率的因素, 是因为在相同超声频率下, 时间越长超声对猪粪溶液释放的能量越多, 这些能量为猪粪颗粒的破解所使用, 根据能量守恒定律, 能量越多猪粪颗粒的破解越完全, 溶解出来的金属离子也就越多, 而且在达到一定的超声频率后, 声波中的空化

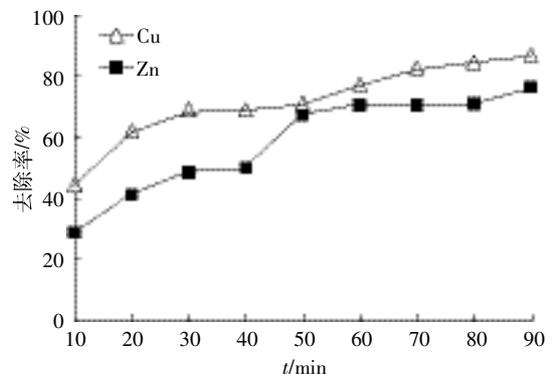


图6 超声时间对猪粪中 Cu、Zn 去除的影响

Figure 6 Influence of ultrasonic time on removal rates of Cu and Zn from pig manure

泡就会增长过大,从而导致在短时间内声波压缩相中的气泡来不及破裂,延长超声时间可以避免这种情况的出现。

经过分析认为,超声可以去除猪粪中的重金属Cu、Zn,利用超声去除农用污泥中重金属,超声时间为30 min时Cu、Zn的去除率可以达到42.1%、37.5%<sup>[21]</sup>,相比之下超声对猪粪中的重金属的去除效果更好;超声时间和超声频率是影响其去除率的两个重要因素。超声频率越高超声时间越长,猪粪中Cu、Zn的去除率越高,在以后的实际应用中应当在条件允许的情况下尽可能提高超声频率和时间。

#### 2.4 超声与无机酸结合对猪粪中Cu、Zn的去除

从图7可以看出,超声和酸结合比超声或酸单独作用时猪粪中Cu、Zn的去除率更高。猪粪中Cu、Zn的去除率,酸单独处理时为58.71%、81.83%,超声单独处理时为87.41%、76.51%,超声和酸结合作用时可上升为94.51%、92.31%。这是利用了超声的声空化作用破坏污泥颗粒结构,并破坏猪粪颗粒中重金属离子与有机物的结合,使重金属离子更多地在无机酸溶液中溶解。在结合作用的过程中,超声是一种辅助,起到最主要作用的是酸对金属离子的溶解作用。

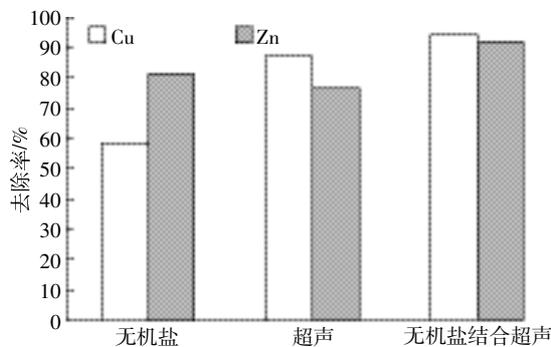


图7 超声与无机酸结合对猪粪中Cu、Zn的去除

Figure 7 Removal rates of Cu and Zn from pig manure by combined ultrasound and inorganic acid

酸与超声相结合对猪粪中Cu、Zn的去除效果比单一的方法都有提高,在利用超声协同草酸去除污泥中重金属时,已经证明了超声可以对草酸去除污泥中重金属起到促进作用<sup>[22]</sup>,本实验的结果也证明了超声可以促进无机酸对猪粪中Cu、Zn的去除;Cu的去除是相对于只加酸时的效果有了较大提高,Zn的去除是相对于只超声时有了较大提高,出现这种情况与Cu、Zn在猪粪中存在的化学形态有关,猪粪中Cu的可溶性状态占比较高,超声辐射几乎没有增加猪粪中

重金属析出,而猪粪中的Zn所含的不可溶态较高。

#### 2.5 猪粪中Cu、Zn处理前后形态的变化

不同状态的重金属具有不同的水溶稳定性,根据欧共体标准,猪粪重金属化学形态分为可交换态、碳酸盐态、铁锰态、有机结合态及残余态4种<sup>[4]</sup>,其中前三种形态稳定性差,容易释放到液相中污染环境,而后一种形态稳定性强,不易释放到环境中<sup>[13]</sup>,为了说明猪粪中的Cu、Zn被去除的原理,我们对猪粪在处理前后所含的Cu、Zn的化学形态进行了分析。

如图8所示,原猪粪中不可溶态的Cu、Zn占总量的72.6%和83.5%,剩余的为可溶态。在加入6%的

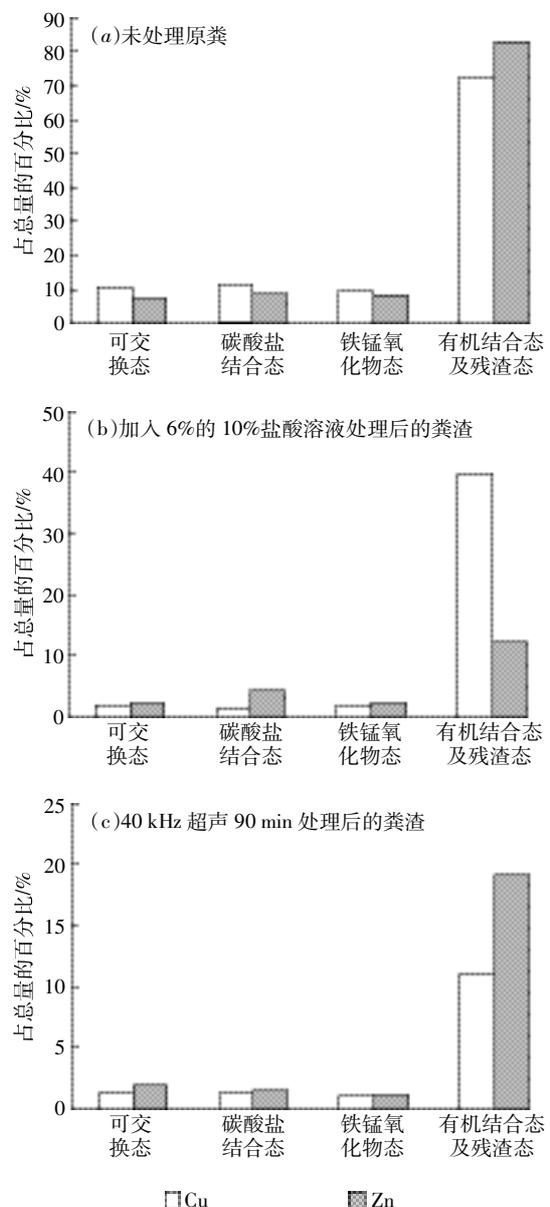


图8 猪粪经过不同的处理前后Cu、Zn形态分布

Figure 8 Distribution of Cu and Zn forms in pig manure after different treatments

10%盐酸溶液反应后 Cu、Zn 不可溶态分别降低到 40.2%、12.4%，而可溶态也只剩下 4.2%、8.2%，减少的百分比正是这个条件下猪粪中 Cu、Zn 的去除率，可见经过酸处理后进入到溶液中的是可溶性的形态，猪粪中残留的都是一些不可溶性的形态；在超声频率为 40 kHz，超声作用时间为 90 min 时 Cu、Zn 不可溶态剩下了 11.3%、19.2%，可溶态只剩下 4.0%、5.0%，减少的百分比正是这个条件下猪粪中 Cu、Zn 的去除率，可见经过超声处理后进入到溶液中的也都是可溶性的形态，猪粪中残留的也是一些不可溶性的形态。

经过分析认为，无论是经酸处理还是超声处理后，猪粪中残留的重金属都是稳定性很强的化合物，这就说明处理完的猪粪毒性大幅降低。处理完剩余的猪粪废水中的重金属可以通过沉淀、电离等方法进行回收。

### 3 结论

(1) 猪粪自身具有一定的缓冲能力，无机酸改变猪粪溶液 pH 的能力强于有机酸，因而可选择向猪粪溶液中加入无机酸来改变 pH 值。

(2) 酸可以去除猪粪中 Cu、Zn，且随着无机酸加入量的增加，猪粪中 Cu、Zn 的去除率上升。在单独利用无机酸去除猪粪中的 Cu、Zn 时，要在条件允许下尽可能地降低溶液的 pH 值。反应时间越长猪粪中 Cu、Zn 的去除率越高，但是在反应 3 h 以后去除率趋于平稳，故反应时间选择 3 h。

(3) 超声可以去除猪粪中的 Cu、Zn，超声频率越高，超声作用时间越长，猪粪中的 Cu、Zn 去除率就越高，在使用超声去除猪粪中的 Cu、Zn 时应选择高频超声，并且延长超声时间。

(4) 超声和酸结合使用比超声或酸单独使用时提高了猪粪中 Cu、Zn 的去除率，在以后研究猪粪中 Cu、Zn 的去除时可把酸与超声结合作为一种全新的方法。

#### 参考文献:

[1] 潘 寻, 韩 哲, 贲伟伟. 山东省规模化猪场猪粪及配合饲料中重金属含量研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(1): 160-165.  
PAN Xun, HAN Zhe, BEN Wei-wei. Heavy metal contents in pig manure and pig feeds from intensive pig farms in Shandong Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(1): 160-165.

[2] 吴新民, 潘根兴, 姜海洋, 等. 南京城市土壤的特性与重金属污染的研究[J]. 生态环境, 2003, 12(1): 19-23.  
WU Xin-ming, PAN Gen-xing, JIANG Hai-yang, et al. The basic prop-

erties and heavy metal pollution of urban soils in Nanjing[J]. *Ecology and Environment*, 2003, 12(1): 19-23.

[3] 于炎湖. 饲料安全性问题: (3) 畜禽日粮中添加高铜、高锌导致的问题及其解决办法[J]. 养殖与饲料, 2003(1): 5-6.  
YU Yan-hu. The problem (3) and solution of high Cu, Zn in animal diets added lead[J]. *Mariculture and Feed*, 2003(1): 5-6.

[4] Bolan N S, Adriano D C. Effect of organic amendments on the reduction and phytoavailability of chromate in mineral soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(1): 120-128.

[5] Mulchi C L, Adamu C A, Bell P F, et al. Residual heavy metal concentrations in sludge amended coastal plain soils I. Comparison of extractants[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1991, 22(9/10): 919-941.

[6] 王开峰, 彭 娜, 王凯荣, 等. 长期施用有机肥对稻田土壤重金属含量及其有效性的影响[J]. 水土保持学报, 2008, 22(1): 105-108.  
WANG Kai-feng, PENG Na, WANG Kai-rong, et al. Effects of long-term manure fertilization on heavy metal content and its availability in paddy soils[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2008, 22(1): 105-108.

[7] 杨慧敏, 李明华, 王凯军, 等. 生物沥浸法去除畜禽粪便中重金属的影响因素研究[J]. 生态与农村环境学报, 2010, 26(1): 73-77.  
YANG Hui-min, LI Ming-hua, WANG Kai-jun, et al. Factors affecting bioleaching of heavy metals from animal excrement[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2010, 26(1): 73-77.

[8] 周 俊, 王电站, 刘奋武, 等. 生物沥浸法去除猪粪中重金属和提高其脱水性能研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(2): 388-394.  
ZHOU Jun, WANG Dian-zhan, LIU Fen-wu, et al. Removal of heavy metals and dewaterability of pig slurry facilitated by bioleaching[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(2): 388-394.

[9] 吴国英, 贾秀英, 郭 丹, 等. 蚯蚓对猪粪重金属 Cu、Zn 的吸收及影响因素研究[J]. 生态与农村环境学报, 2009, 28(6): 1293-1297.  
WU Guo-ying, JIA Xiu-ying, GUO Dan, et al. Study on Cu and Zn uptake in pig manure by earthworm and its influencing factors[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2009, 28(6): 1293-1297.

[10] Tyagi R D, Couillard D, Tran F T. Heavy metals removal from anaerobically digested sludge by chemical and microbiological methods[J]. *Environmental Pollution*, 1998(50): 295-316.

[11] Jenkins R L, Scheybeler B J, Smith M L. Metals removal and recovery from municipal sludge[J]. *Journal Water Pollution Control Federation*, 1981, 53(1): 25-32.

[12] 韩育宏, 季 民, 李 庆, 等. 超声破解促进污泥高温厌氧消化研究[J]. 中国给水排水, 2010, 26(3): 30-33.  
HAN Yu-hong, JI Min, LI Qing, et al. Acceleration of sludge thermophilic anaerobic digestion by ultrasonic disintegration[J]. *China Water & Wastewater*, 2010, 26(3): 30-33.

[13] 李 欢, 金宜英, 张光明, 等. 污泥超声预处理的影响因素分析[J]. 中国给水排水, 2006, 22(3): 96-100.  
LI Huan, JIN Yi-ying, ZHANG Guang-ming, et al. Impact factors of ultrasonic pretreatment of sewage sludge[J]. *China Water & Wastewater*, 2006, 22(3): 96-100.

[14] 周 焱, 陆若辉, 董越勇, 等. 浙江省复混肥料、有机-无机复混肥

- 料和有机肥料品质的研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2007, 13(1): 148-154.
- ZHOU Yan, LU Ruo-hui, DONG Yue-yong, et al. Quality investigation of organic fertilizers, inorganic-organic compound fertilizers and compound fertilizers in Zhejiang Province[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2007, 13(1): 148-154.
- [15] Zhang G M, He J G, Zhang P Y, et al. Ultrasonic reduction of excess sludge from activated sludge system II: Urban sewage treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2-3): 1105-1109.
- [16] Na S, Kim Y U, Khim J. Physiochemical properties of digested sewage sludge with ultrasonic treatment[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, 14(3): 281-285.
- [17] 胡蓓蓓, 王祖伟, 王东启, 等. 城市污泥中铜锌的化学形态及其去除[J]. 城市环境与城市生态, 2007, 20(3): 15-17.
- HU Bei-bei, WANG Zu-wei, WANG Dong-qi, et al. Chemical forms and removal of copper and zinc in municipal sludge[J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 2007, 20(3): 15-17.
- [18] Tessier A, Campbell P G C, Bison M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [19] 莫测辉, 蔡全英, 吴启堂, 等. 微生物方法减低城市污泥的重金属含量研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2001, 27(5): 511-515.
- MO Ce-hui, CAI Quan-ying, WU Qi-tang, et al. Research advances of microbiological for heavy metal removal from municipal sludge[J]. *Chinese Journal of Applied Environment Biology*, 2001, 27(5): 511-515.
- [20] 黄翠红, 孙道华, 李清, 等. 利用柠檬酸去除污泥中镉、铅的研究[J]. 环境污染与治理, 2005, 27(1): 73-75.
- HUANG Cui-hong, SUN Dao-hua, LI Qing, et al. Removal of heavy metal Cd, Pb from sludge by extraction with citric acid[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2005, 27(1): 73-75.
- [21] 陈汉龙, 严媛媛. 超声波去除农用污泥中重金属的试验研究[J]. 四川环境, 2010, 31(3): 1-4.
- CHEN Han-long, YAN Yuan-yuan. Study on removing heavy metals in farming sludge using ultrasonic[J]. *Sichuan Environment*, 2010, 31(3): 1-4.
- [22] 涂剑成, 赵庆良, 杨倩倩. 超声辐射协同草酸-HEDTA 浸提污泥中重金属[J]. 中国环境科学, 2011, 31(8): 1280-1284.
- TU Jian-cheng, ZHAO Qing-liang, YANG Qian-qian. Ultrasonic-assisted extraction of Cu, Zn, Ni and Cr in municipal sludge with oxalic and HEDTA[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(8): 1280-1284.