

舒美惠, 张世熔, 王贵胤, 等. 低分子有机酸去除猪粪中铜锌的效率研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(11): 2349-2355.

SHU Mei-hui, ZHANG Shi-rong, WANG Gui-yin, et al. Removal of copper and zinc from swine manure using low-molecular-weight organic acids[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(11): 2349-2355.

低分子有机酸去除猪粪中铜锌的效率研究

舒美惠¹, 张世熔^{1*}, 王贵胤¹, 钟钦梅¹, 徐小逊¹, 李婷²

(1.四川农业大学环境学院, 成都 611130; 2.四川农业大学资源学院, 成都 611130)

摘要:为探究低分子有机酸对猪粪中重金属的去除效果,通过振荡浸提法研究了柠檬酸、酒石酸、草酸和苹果酸在不同浓度、时间、pH值和固液比条件下对猪粪中Cu和Zn的去除效果。结果表明,猪粪中Cu、Zn的去除率均随有机酸浓度的增加呈线性上升趋势。当有机酸浓度为 $0.20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,草酸作用下的Cu和Zn去除率分别为42.37%和47.63%,而柠檬酸作用下二者分别为27.19%、77.17%。动力学试验表明,猪粪中Cu、Zn去除率随反应时间的延长呈倒数上升趋势,在240 min时二者均达到较高去除率;Cu、Zn的去除主要在酸性条件下进行,在pH值为2.00时它们的去除率分别高达41.89%和68.14%,而后随pH值增加而迅速降低;固液比为1:10时二者均可达到较高去除率。此外,猪粪经有机酸浸提后呈酸性,且TP和TK含量显著降低,分别为 $8.97\sim 10.87\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $4.97\sim 6.23\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,但其TN含量无显著变化,且有机质含量相对略微增加。由此可知,低分子有机酸是一种能有效修复猪粪Cu、Zn污染的潜力材料。

关键词:低分子有机酸;猪粪;重金属;去除率

中图分类号:X713 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)11-2349-07 doi:10.11654/jaes.2017-0607

Removal of copper and zinc from swine manure using low-molecular-weight organic acids

SHU Mei-hui¹, ZHANG Shi-rong^{1*}, WANG Gui-yin¹, ZHONG Qin-mei¹, XU Xiao-xun¹, LI Ting²

(1.College of Environmental Sciences, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China; 2.College of Resources, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China)

Abstract:It is necessary to remove heavy metals from swine manure before it can be safely used to fertilize farmland. This study was conducted to investigate the effects of concentration, contact time, pH, and the solid-liquid ratio of citric, tartaric, oxalic, and malic acids on the efficiency of the removal of Cu and Zn from swine manure by chemical leaching. The results indicated that the Cu and Zn removal efficiencies increased linearly when the concentration of the organic acids was increased. When the concentration reached $0.20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, oxalic acid was effective at extracting Cu (42.37%) and Zn (47.63%), whereas the efficiency of citric acid was different with regard to Cu (27.19%) and Zn (77.17%). Moreover, the kinetics tests demonstrated that the Cu and Zn removal efficiencies increased reciprocally with prolongation of contact time, and reached a relative balance at a contact time of 240 min. Furthermore, the extraction of heavy metals by organic acids was more effective under acidic conditions and decreased with increasing pH; The removal efficiencies of Cu and Zn were 41.89% and 68.14% at pH 2.00, respectively. The metal removal efficiency at a solid-liquid ratio of 1:10 was relatively high. After extraction with organic acids, the swine manure turned acidic, and its TP and TK content decreased to $8.97\sim 10.87\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $4.97\sim 6.23\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. Nevertheless, there was no remarkable change in TN content, and there was a slight rise in the organic matter content. Therefore, our study suggests that low-molecular-weight organic acids have the potential to remove Cu and Zn from swine manure.

Keywords: low-molecular-weight organic acid; swine manure; heavy metal; removal rate

收稿日期:2017-04-25 录用日期:2017-07-13

作者简介:舒美惠(1992—),女,四川乐山人,从事土壤重金属修复研究。E-mail:sssmei247@163.com

*通信作者:张世熔 E-mail:rsz01@163.com

基金项目:四川省科技支撑计划项目(2014NZ0044)

Project supported: The Science and Technology Support Program of Sichuan Province, China(2014NZ0044)

我国是世界上最大的生猪养殖国,猪粪年排放量达 1.75 亿 $t^{[1]}$,其有效利用途径之一是作为有机肥还田^[2]。然而,由于饲料中普遍添加铜(Cu)、锌(Zn)等微量元素,猪粪中 Cu、Zn 的超标现象日益突出^[3-4],其长期施用导致农田重金属累积,因而猪粪的农用受到制约^[4]。Leclerc 等^[4]指出,由于粪肥的施用,Cu、Zn 等成为全球(特别是东南亚等地区)主要的重金属污染贡献者,威胁着农田生态环境安全。Wu 等^[5]研究则表明,同为饲料添加剂的 Cu、Zn 在我国东部农田中累积,且二者呈显著的相关性。因此,猪粪中过量 Cu 和 Zn 的阻控是其肥料化利用的关键环节。

有学者指出,猪粪中重金属的防控应从畜禽饲料添加剂上进行源头控制^[6],但也有人直接对猪粪中重金属进行钝化或去除处理^[7]。花生壳炭和腐植酸对猪粪堆肥中 Cu、Zn 的钝化效果分别可达 65.79% 和 64.94%^[8]。然而,钝化技术仅改变了重金属的形态,仍存在潜在的生态环境风险^[9]。因此,研究猪粪中铜锌的去除技术具有重要的现实意义。

现有的重金属去除技术多用于污染土壤和污泥的修复,化学浸提法是其中一种快速有效且易于推广的重金属去除技术^[10-11]。该法应用的关键是选取高效且无二次污染的浸提剂^[11]。现阶段的化学浸提剂中,人工螯合剂具有生物毒性且不易降解,因而易产生二次污染^[12];生物表面活性剂活性高、可降解,但尚需扩展来源^[13];盐酸对猪粪中 Cu、Zn 的去除率分别可达 58.71% 和 81.85%^[14],但其强酸性易造成粪样养分淋失及 pH 值降低;易降解且无二次污染的低分子有机酸,是一种极具应用前景的浸提剂^[15],然而鲜见其用于去除猪粪中 Cu 和 Zn 的研究报道。

本研究采用振荡浸提法探讨不同浓度、浸提时间、pH 值、固液比等条件下柠檬酸、酒石酸、草酸和苹果酸这 4 种低分子有机酸对猪粪中 Cu 和 Zn 的去除效果,以期为猪粪中重金属去除工艺提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 猪粪样品

供试猪粪取自四川省成都市某畜禽养殖场,置于阴凉通风处自然风干,磨碎后过 2 mm 孔径尼龙筛,混匀备用并测定其基本化学性质。测得供试猪粪铜和锌的全量分别为 547.53、1 301.86 $mg \cdot kg^{-1}$ 。

1.1.2 浸提剂

(1)不同浓度的有机酸溶液:分别称取不同量的

柠檬酸、苹果酸、草酸和酒石酸于 100 mL 小烧杯中,加入 80 mL 水搅拌溶解,转移定容至 100 mL。

(2)不同 pH 值的有机酸溶液:分别称取一定量的柠檬酸、苹果酸、草酸和酒石酸于 100 mL 小烧杯中,加入 80 mL 水搅拌溶解,用稀释后的 HNO_3 或 NaOH 分别调节 pH 值至 2.00、4.00 和 7.00,并转移定容至 100 mL,得到浓度均为 $0.20 mol \cdot L^{-1}$ 、不同 pH 值的有机酸溶液。

柠檬酸、酒石酸、草酸和苹果酸均为分析纯、产自成都科龙化工试剂厂,研究用水为蒸馏水。

1.2 实验设计

1.2.1 有机酸浓度试验

称取 2.00 g 猪粪样品于 100 mL 塑料瓶中,分别加入 20.00 mL 浓度为 0、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、 $1.00 mol \cdot L^{-1}$ 的柠檬酸、酒石酸、草酸和苹果酸溶液,在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $200 r \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下恒温振荡 60 min,随后取浸提液用 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,用原子吸收火焰分光光度计(AAS, Thermo Solaar M6, Thermo Fisher Scientific Ltd, USA)测定滤液中 Cu、Zn 含量。每个处理重复 3 次。

1.2.2 反应时间试验

称取 2.00 g 猪粪样品于 100 mL 塑料瓶中,分别加入 $0.20 mol \cdot L^{-1}$ 的有机酸溶液 20.00 mL,同时以水溶液作为空白对照,随后在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $200 r \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下分别恒温振荡 10、20、30、60、120、240、360 min。其余步骤同 1.2.1。

1.2.3 有机酸溶液 pH 值试验

称取 2.00 g 猪粪样品于 100 mL 塑料瓶中,分别加入 pH 值分别 2.00、4.00、7.00 的有机酸 20.00 mL,其浓度均为 $0.20 mol \cdot L^{-1}$ 。以水溶液作为对照,其余步骤同 1.2.1。

1.2.4 固液比试验

称取 2.00 g 猪粪样品于 100 mL 塑料瓶中,分别加入 $m(\text{粪}):V(\text{液})$ 设置为 1:5、1:7.5、1:10、1:15、1:20,浓度为 $0.20 mol \cdot L^{-1}$ 的有机酸溶液。以水溶液为空白对照,其余步骤同 1.2.1。

1.2.5 浸提后猪粪的基本化学性质

分别称取 5.00 g 猪粪样品于 100 mL 的塑料瓶中,加入 50 mL 浓度为 $0.20 mol \cdot L^{-1}$ 的柠檬酸、酒石酸、草酸、苹果酸溶液,在室温、 $200 r \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下振荡 240 min,用 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,收集粪渣并自然风干,测定其基本化学性质。每个处理重复 3 次。

1.3 分析方法

1.3.1 样品的分析测定

参照有机肥料标准(NY 525—2012)中的分析方法,猪粪 pH 值用酸度计法测定;有机质含量用重铬酸钾容量法测定;全氮(TN)、全磷(TP)和全钾(TK)含量用 $H_2SO_4-H_2O_2$ 消煮后,分别采用凯氏定氮仪 SKD-100、紫外可见分光光度计 UV-1800 和火焰光度计 FP650 测定^[6]。猪粪中 Cu 和 Zn 的全量经 HNO_3-HClO_4 消煮后用原子吸收火焰分光光度计(AAS, Thermo Solar M6, Thermo Fisher Scientific Ltd, USA)测定^[17]。

1.3.2 分析质量控制

重金属分析过程中,通过设置平行样和加标回收方法进行分析质量控制,所加标准物质为土壤成分分析标准物质(GBW07405)。各元素加标回收率分别为:Cu 95.21%~101.52%,Zn 96.43%~102.68%。

1.3.3 数据分析

(1)浸出液中铜和锌含量的计算公式:

$$M = \frac{C \times V \times D}{m} \quad (1)$$

式中: M 为浸出液中铜和锌含量, $mg \cdot kg^{-1}$,即从猪粪中去除的金属量; C 为原子吸收分光光度计测得的铜和锌含量, $mg \cdot L^{-1}$; V 为浸出液的体积,mL; D 为样品的稀释倍数; m 为浸提猪粪的质量,g。

(2)浸提剂对猪粪铜、锌的去除率计算公式:

$$R = \frac{M}{M_{全}} \times 100\% \quad (2)$$

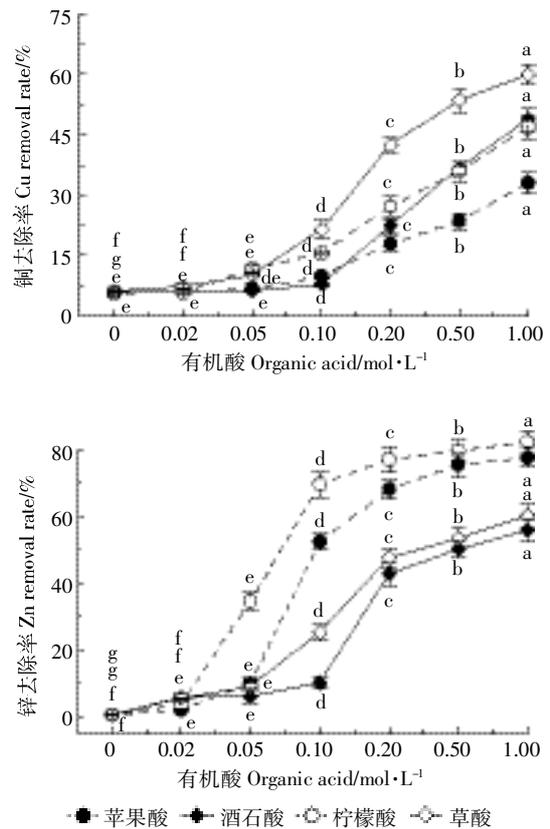
式中: R 为铜和锌的去除率,%; M 为浸出液中铜和锌含量, $mg \cdot kg^{-1}$; $M_{全}$ 为猪粪中铜和锌的全量, $mg \cdot kg^{-1}$ 。

所有数据均采用 SPSS 19.0 统计软件进行分析。用单因素方差法对不同有机酸溶液在不同浓度、时间、pH 值和固液比条件下的铜和锌去除率数据进行最小显著差异法(LSD)检验,其差异显著性水平为 0.05,用不同小写字母表示。在动力学分析中,采用指数函数、对数函数、线性方程和倒数方程等多种简单方程对实验结果进行拟合,通过 R^2 和 P 值来评价拟合度,从而筛选出最优关系模型。用 Origin 9.0 软件进行图形绘制。

2 结果与讨论

2.1 不同有机酸 Cu 和 Zn 的去除率

水溶液对猪粪中 Cu、Zn 的去除率仅为 5.89% 和 0.62%;而在有机酸浸提下,Cu 和 Zn 的去除率则随其浓度的增加呈线性上升趋势(图 1 和表 1)。Cu 的去除率在 0.05~1.00 $mol \cdot L^{-1}$ 保持显著上升($P < 0.05$),去除率



不同小写字母表示处理间差异显著($P < 0.05$)。下同

Different letters indicate significant differences at 0.05 level (LSD test).

The same below

图 1 不同有机酸对猪粪中 Cu 和 Zn 去除的影响

Figure 1 Effect of organic acids on the removal efficiencies of Cu and Zn from the swine manure

最高增加了 49.80%;Zn 的去除率则在 0.02~0.20 $mol \cdot L^{-1}$ 迅速上升,最高可达 77.17%。这是由于有机酸中羧基团释放的 H^+ 与猪粪固相表面重金属离子交换,后者进入溶液形成稳定的水溶性络合物^[18-19]。因此,有机酸浓度增加,猪粪中 Cu、Zn 解吸程度增加,其去除率相应增加。然而,浓度由 0.20 $mol \cdot L^{-1}$ 增至 1.00 $mol \cdot L^{-1}$ 时,Zn 去除率的增长明显减缓,可能是因为此时猪粪中大部分活性较高的 Zn 已去除。

4 种有机酸对猪粪中 Cu 去除率以草酸最高(59.85%),苹果酸最低(仅为 33.05%),柠檬酸和酒石酸的效果介于二者之间;然而,对 Zn 的去除率则是柠檬酸和苹果酸明显高于其余二者。因此,综合考虑两种重金属的去除率,柠檬酸为最佳去除剂。柠檬酸为三元羧酸,其余均为二元羧酸,前者具有更多羧基官能团与重金属离子络合,因而具有更高的 Cu、Zn 提取效率^[18]。此外,本研究结果表明,有机酸对 Zn 去除效果明显优于 Cu。这与 Gheju 等^[20]研究结果类似。

表1 铜和锌去除率(y)与有机酸浓度(c)、浸提时间(t)的最优关系模型

Table 1 Optimal models of relationship between metals removal efficiencies, concentrations, and contact times

浸提剂 Leaching agent	重金属 Heavy metal	模拟模型 Model	R^2	P	模拟模型 Model	R^2	P
苹果酸	Cu	$y=7.22+27.86*c$	0.93	0.000	$y=22.43-130.89/t$	0.96	0.000
	Zn	$y=21.54+72.60*c$	0.56	0.052	$y=72.78-681.34/t$	0.84	0.004
酒石酸	Cu	$y=6.76+46.13*c$	0.93	0.000	$y=25.57-162.83/t$	0.96	0.000
	Zn	$y=9.57+56.17*c$	0.74	0.013	$y=47.49-437.43/t$	0.92	0.001
柠檬酸	Cu	$y=10.37+40.74*c$	0.89	0.002	$y=32.60-195.41/t$	0.97	0.000
	Zn	$y=31.90+66.62*c$	0.45	0.098	$y=79.26-724.59/t$	0.81	0.006
草酸	Cu	$y=13.87+55.19*c$	0.78	0.009	$y=53.02-272.85/t$	0.93	0.001
	Zn	$y=13.63+56.98*c$	0.71	0.018	$y=54.80-570.63/t$	0.90	0.001

2.2 浸提时间对 Cu 和 Zn 去除率的影响

有机酸对猪粪中 Cu、Zn 的去除率均高于对照(图2),且随着浸提时间延长呈倒数上升趋势(表1)。Cu 去除率在 0~20 min 内显著上升($P<0.05$),随后保持缓慢上升;4 种有机酸中,草酸对 Cu 的去除效果最优(去除率最高达 56.70%)。Zn 去除率则在 0~30 min 显著上升($P<0.05$),在 30 min 时达 37.20%~68.89%,随后增幅减缓。两种重金属的去除率随时间的变化虽存在一定差异,但当时间延长至 360 min 时,二者的去除率均达到最高。其中,在 240 min 时,Cu 的去除率较高可达 53.65%;同时,Zn 的去除率无显著变化($P>0.05$)。Cu、Zn 两种重金属的去除率均随时间的变化呈现先快后慢的上升趋势,表明有机酸浸提猪粪中 Cu、Zn 的过程需要一定的反应时间达到平衡。

早期猪粪中活性较高的 Cu、Zn 可通过离子交换以及络合反应等迅速溶解进入溶液^[21],因而二者的去除率快速增加(图2);随后则随反应时间延长,二者的去除率仅缓慢增加。这与生物沥浸去除猪粪中重金

属的研究结果相似,其去除率在反应初期快速上升,在后期则不再随时间延长显著增加,表明高效率的重金属去除并不需要过长的反应时间^[7]。

2.3 pH 值对 Cu 和 Zn 去除率的影响

pH 值是影响重金属去除的重要因素之一^[22]。为探讨有机酸溶液的初始 pH 值对猪粪中重金属去除的影响,本研究设置了 2.00、4.00、7.00 共 3 个 pH 梯度,有机酸浓度均为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,反应时间为 60 min,固液比为 1:10。Cu、Zn 去除率的变化如图 3 所示。随着有机酸溶液 pH 值增加,猪粪中 Cu、Zn 的去除率呈下降趋势。当 pH 值为 2.00 时,有机酸对 Cu、Zn 的去除率最高,分别可达 41.89% 和 68.14%。

在本研究中,酸性条件下 Cu、Zn 的去除率分别为中性条件下的 1.66~2.33 倍和 6.74~26.52 倍(图 3),表明有机酸对猪粪中重金属的去除率明显受 pH 值的影响。这是因为酸性条件下 H^+ 与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 竞争猪粪表面的吸附位点^[23],此时重金属难以被猪粪吸附固定。此外,猪粪表面因质子化作用而带正电荷,其对

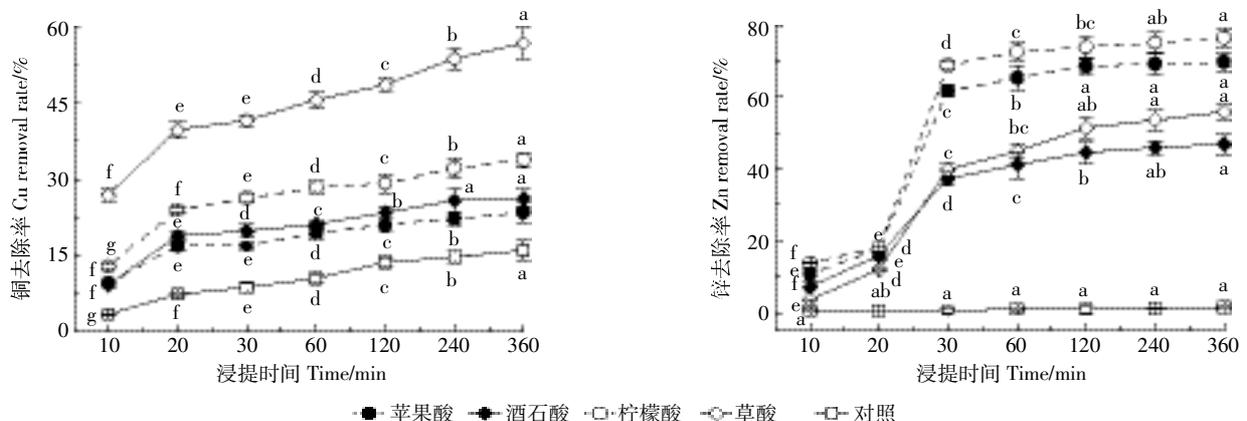


图2 不同浸提时间下有机酸对猪粪中 Cu 和 Zn 去除的影响

Figure 2 Effect of contact times on the removal efficiencies of Cu and Zn from the swine manure

金属离子的吸附作用随之减弱^[23-24]。

2.4 固液比对 Cu 和 Zn 去除率的影响

固液比是低分子有机酸去除猪粪中重金属的重要试验参数之一。本研究结果表明,固液比为 1:5 时,4 种有机酸对 Cu 的去除与对照差异相对较小;柠檬酸、苹果酸与酒石酸对 Zn 的去除率则分别为 49.13%、27.55%和 14.30%(图 4)。随着固液比增加,Cu、Zn 去除率均显著增加($P<0.05$)。其中,Cu 的去除率保持稳定上升,Zn 的去除率却在固液比 1:7.5 后仅缓慢增加。这与杨慧敏等^[7]通过接种硫细菌混合菌液对猪粪重金属进行生物沥浸的研究结果一致。但固液比太大会造成浸出液过多,增加后期废液处理量和处理难度^[25]。因此,综合考虑 Cu、Zn 的去除效率及浸出的废液量,建议在实践中采取的固液比为 1:10。

2.5 浸提前后猪粪基本化学性质的变化

猪粪 pH 值及有机质、TN、TP 和 TK 含量的变化

可以反映有机酸浸提对猪粪化学性质的影响。原始猪粪中有机质含量为 $639.00 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,且 TN、TP 和 TK 含量分别为 11.63 、 $21.53 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $12.93 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,故具有较好的肥效(表 2)。

4 种有机酸浸提均会降低猪粪 pH 值,且猪粪中 TP、TK 含量显著减少($P<0.05$),分别降至 $8.97\sim 10.87 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $4.97\sim 6.23 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表 2)。但是,与硫细菌生物沥浸法去除猪粪重金属相比^[26],有机酸浸提后猪粪的 TN、TP、TK 损失率相对较小。P、K 元素的损失可能是因其转化为水溶态而浸出,水溶液浸提后猪粪 TK 含量损失率达 30.63%。由此可考虑将浸出液进行重金属沉淀或吸附分离后回收并农用。

猪粪经有机酸浸提后损失了较多的 TP、TK,但其 TN 含量无显著变化($P>0.05$),且有机质含量相对原始猪粪略微增加,同时有机酸浸提后猪粪中 Cu、Zn 等主要重金属含量得以降低。因此,有机酸浸提后的

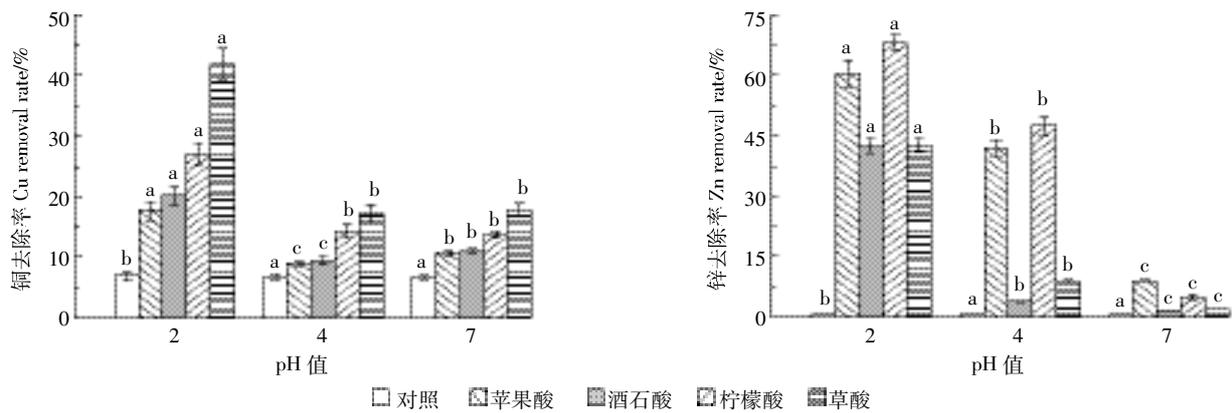


图 3 不同初始 pH 值对猪粪中 Cu 和 Zn 去除的影响

Figure 3 Effect of initial pH on the removal efficiencies of Cu and Zn from the swine manure

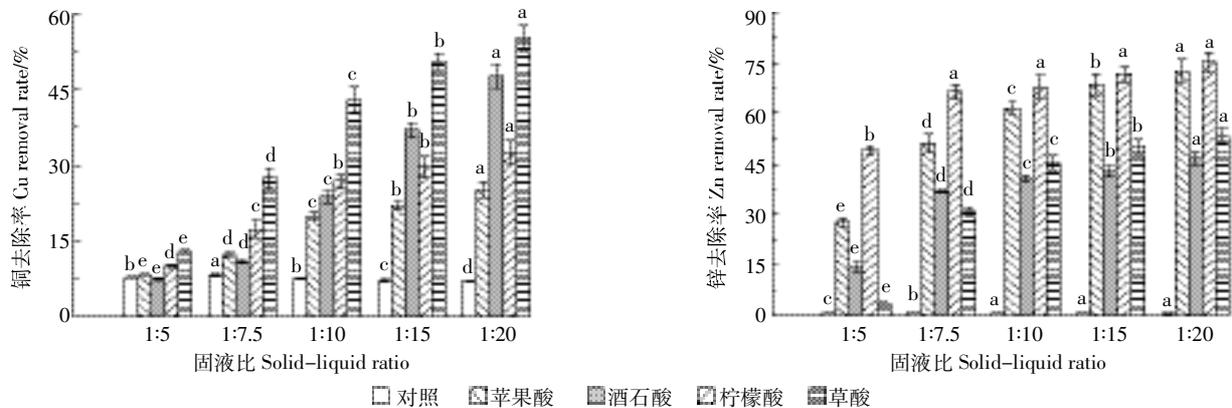


图 4 不同固液比下有机酸对猪粪中 Cu 和 Zn 去除的影响

Figure 4 Effect of solid-liquid ratios on the removal efficiencies of Cu and Zn from the swine manure

表2 浸提前后猪粪基本化学性质变化

Table 2 Chemical characteristics of the tested swine manure before and after leaching

处理 Treatment	pH 值	有机质 Organic matter/g·kg ⁻¹	TN/g·kg ⁻¹	TP/g·kg ⁻¹	TK/g·kg ⁻¹
原始猪粪	8.28	639.00±30.19c	11.63±0.14a	21.53±1.06a	12.93±0.46a
对照	9.67	615.02±32.84c	11.64±0.08a	21.52±1.20a	8.97±0.12b
柠檬酸	3.73	706.58±9.28a	10.08±0.16b	8.97±0.71c	5.43±0.31d
苹果酸	3.94	716.82±18.65a	12.71±0.14a	9.03±0.72c	6.23±0.31c
酒石酸	4.54	692.35±20.77ab	12.27±0.35a	10.87±1.01b	5.50±0.35d
草酸	3.73	659.11±24.75bc	11.40±1.79ab	9.39±0.45bc	4.97±0.12d

猪粪仍可作为有机肥而更加安全地农用。

3 结论

柠檬酸、草酸、酒石酸和苹果酸均能有效去除猪粪中 Cu 和 Zn。其中,草酸对 Cu 去除效果最好,其次为柠檬酸;柠檬酸和酒石酸的 Zn 去除率显著高于其余二者。当采用柠檬酸作为浸提剂时,猪粪中 Cu、Zn 去除率最高分别可达 46.89% 和 82.35%。

低分子有机酸对猪粪中 Cu 和 Zn 的去除率受浓度、时间、pH 值和固液比等因素的影响。在 25 ℃、200 r·min⁻¹ 的恒温振荡条件下,随着有机酸浓度升高,反应时间延长,pH 值和固液比增加,猪粪中 Cu、Zn 的去除率增加,且 Zn 的去除效果优于 Cu。综合考虑 Cu、Zn 去除量和浸提成本等因素,宜采用柠檬酸的浸提条件为浓度 0.20 mol·L⁻¹、反应时间 240 min 和固液比 1:10。

经有机酸浸提去除重金属后,猪粪 pH 值降低且 TP、TK 含量显著减少,但其 TN 含量无显著损失,且有机质含量略微增加,故可安全农用。

参考文献:

- [1] Wang Q, Wang Z, Awasthi M K, et al. Evaluation of medical stone amendment for the reduction of nitrogen loss and bioavailability of heavy metals during pig manure composting[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 220:297-304.
- [2] David C, Jia W, Tong Y, et al. Improving manure nutrient management towards sustainable agricultural intensification in China[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2015, 209:34-46.
- [3] Lu D, Wang L, Yan B, et al. Speciation of Cu and Zn during composting of pig manure amended with rock phosphate[J]. *Waste Management*, 2014, 34(8):1529-1536.
- [4] Leclerc A, Laurent A. Framework for estimating toxic releases from the application of manure on agricultural soil; National release inventories for heavy metals in 2000-2014[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 590-591:452-460.
- [5] Wu L, Pan X, Chen L, et al. Occurrence and distribution of heavy metals and tetracyclines in agricultural soils after typical land use change in east China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(12):8342-8354.
- [6] 王飞, 邱凌, 沈玉君, 等. 华北地区饲料和畜禽粪便中重金属质量分数调查分析[J]. *农业工程学报*, 2015, 31(5):261-267.
WANG Fei, QIU Ling, SHEN Yu-jun, et al. Investigation and analysis of heavy metal contents from livestock feed and manure in North China [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2015, 31(5):261-267.
- [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] 侯月卿, 赵立欣, 孟海波, 等. 生物炭和腐植酸类对猪粪堆肥重金属的钝化效果[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(11):205-215.
HOU Yue-qing, ZHAO Li-xin, MENG Hai-bo, et al. Passivating effect of biochar and humic acid materials on heavy metals during composting of pig manure[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2014, 30(11):205-215.
- [9] Fedje K K, Yillan L, Strömvall A M. Remediation of metal polluted hotspot areas through enhanced soil washing—evaluation of leaching methods[J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 128(20):489-496.
- [10] Wei M, Chen J, Wang X. Removal of arsenic and cadmium with sequential soil washing techniques using Na₂EDTA, oxalic and phosphoric acid: optimization conditions, removal effectiveness and ecological risks[J]. *Chemosphere*, 2016, 156:252-261.
- [11] Suanon F, Sun Q, Dimon B, et al. Heavy metal removal from sludge with organic chelators: Comparative study of N, N-bis(carboxymethyl) glutamic acid and citric acid[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 166:341-347.
- [12] Jez E, Lestan D. EDTA retention and emissions from remediated soil[J]. *Chemosphere*, 2016, 151:202-209.
- [13] 雷国建, 陈志良, 刘千钧, 等. 生物表面活性剂及其在重金属污染土壤淋洗中的应用[J]. *土壤通报*, 2013, 44(6):1508-1511.
LEI Guo-jian, CHEN Zhi-liang, LIU Qian-jun, et al. Biosurfactants and their applications in soil flushing of heavy metal pollution[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2013, 44(6):1508-1511.
- [14] 杨宁, 杨洋, 彭亮, 等. 超声和酸化对猪粪中 Cu、Zn 去除的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(7):1429-1435.
YANG Ning, YANG Yang, PENG Liang, et al. Removal of Cu and Zn

- from pig manure by acids and ultrasound[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(7): 1429-1435.
- [15] Onireti O O, Lin C, Qin J. Combined effects of low-molecular-weight organic acids on mobilization of arsenic and lead from multi-contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2017, 170: 161-168.
- [16] 农业部. NY525—2012 有机肥料[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012. Ministry of Agriculture of PRC. NY525—2012 Organic fertilizer [S]. Beijing: China Standards Press, 2012.
- [17] 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.
- [18] Zaleckas E, Paulauskas V, Sendžikienė E. Fractionation of heavy metals in sewage sludge and their removal using low-molecular-weight organic acids[J]. *Journal of Environmental Engineering & Landscape Management*, 2013, 21(3): 189-198.
- [19] Kim J O, Lee Y W, Chung J. The role of organic acids in the mobilization of heavy metals from soil[J]. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 2013, 17(7): 1596-1602.
- [20] Gheju M, Pode R, Manea F. Comparative heavy metal chemical extraction from anaerobically digested biosolids[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 108(1/2): 115-121.
- [21] 朱光旭, 郭庆军, 杨俊兴, 等. 淋洗剂对多金属污染尾矿土壤的修复效应及技术研究[J]. 环境科学, 2013, 34(9): 3690-3696. ZHU Guang-xu, GUO Qing-jun, YANG Jun-xing, et al. Research on the effect and technique of remediation for multi-metal contaminated tailing soils[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(9): 3690-3696.
- [22] Wang S, Mulligan C N. Effects of three low-molecular-weight organic acids (LMWOAs) and pH on the mobilization of arsenic and heavy metals (Cu, Pb, and Zn) from mine tailings[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2013, 35(1): 111-118.
- [23] Shahriar M, Mohsen J, Abbas A. Heavy metals removal from aqueous solutions by Al₂O₃ nanoparticles modified with natural and chemical modifiers[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2015, 17(1): 85-102.
- [24] Jiang H, Li T, Han X, et al. Effects of pH and low molecular weight organic acids on competitive adsorption and desorption of cadmium and lead in paddy soils[J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2012, 184(10): 6325-6335.
- [25] Andrade M D, Prasher S O, Hendershot W H. Optimizing the molarity of a EDTA washing solution for saturated-soil remediation of trace metal contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147(3): 781-790.
- [26] 杨慧敏. 畜禽粪便中重金属的去除研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2010. YANG Hui-min. Study on removing technology of heavy metals in animal manure[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2010.