活性污泥与施泥土壤中二噁英污染水平的研究

史烨弘, 陈左生*, 沈杨

(北京大学环境科学与工程学院, 二噁英实验室, 北京 100871)

摘要: 研究了北京市大兴污泥堆肥厂不同处理阶段的活性污泥和周边的施泥农田土壤中 PCDD/Fs 污染水平, 并与周边背景土壤进行比较. 不同处理阶段活性污泥的 PCDD/Fs 浓度水平为3 118.31 ~ 3 617.36 pg/g, 毒性当量(TEQ, 下同)为 26.19 ~ 35.81 pg/g, 在世界范围处于中等偏下水平. 施泥农田土壤和背景土壤中 PCDD/Fs 总浓度水平分别为 55.05 ~ 72.07 pg/g、8.69 ~ 18.06 pg/g, 毒性当量分别为 1.20 ~ 2.64 pg/g、0.28 ~ 0.39 pg/g, 污泥农用导致施泥农田土壤中 PCDD/Fs 及其各异构体的浓度含量均有提高, 浓度总量增高因子在 3.0 ~ 8.3 之间, 施泥农田土壤中 PCDD/Fs 的浓度与施泥比率呈正相关性. 施泥农田土壤与施用的活性污泥中 PCDD/Fs 的 17 种异构体浓度分布模式十分相似, 而与背景土壤中 PCDD/Fs 各异构体浓度分布模式差异较大, 由此说明, 活性污泥是施泥农田土壤中 PCDD/Fs 的主要来源. 本研究探讨了施用活性污泥对农田土壤中 PCDD/Fs 污染水平的影响, 揭示了施泥农田土壤中 PCDD/Fs 的污染来源和污染模式.

关键词: 二噁英类物质; 活性污泥; 施泥土壤; 毒性当量; 高分辨气质联用仪

中图分类号: X131 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2010)05-1287-06

Research of PCDD/Fs Pollution Level in Activated Sludge and Sludge Amended Soils

SHI Ye-hong, CHEN Zuo-shen, SHEN Yang

(Dioxins Laboratory, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The pollution level of PCDD/Fs of activated sludge in the different processing stages on Beijing Daxing Sludge Composting Plant and pollution level in the neighboring sludge amended soils were studied, and the pollution level was compared with the surrounding background soils. The concentration levels of PCDD/Fs of activated sludge samples in the different treatment stages were 3 118.31-3 617.36 pg/g, and the TEQ was 26.19-35.81 pg/g, which ranked in middle and lower level in worldwide studies. The concentration of PCDD/Fs of sludge amended soils and background soil samples were 55.05-72.07 pg/g, 8.69-18.06 pg/g respectively, and the TEQ were 1.20-2.64 pg/g, 0.28-0.39 pg/g. The agriculture application of sewage sludge increased the concentration level of PCDD/Fs and their isomers in sludge amended soils, and the total quantity increase ratio was 3.0-8.3. The concentration of PCDD/Fs in sewage sludge amended soils displayed positive correlation with application rates. The concentration distribution pattern of 17 kinds isomers of PCDD/Fs in sewage sludge amended soil was similar with activated sludge, and was very different from background soils. The activated sludge was the main source of PCDD/Fs in sludge amended soils. This study explored the affection of pollution levels of PCDD/Fs in the farmland soils because of the application of activated sludge, and revealed the sources of pollution and contamination patterns of PCDD/Fs in sewage sludge amended soils.

Key words: PCDD/Fs; activated sludge; sludge amended soil; toxicity equivalency quantity (TEQ); HRGC-HRMS

城市生活污水、工业废水进入城市污水处理系统后, 通过生物化学絮凝沉积成为初始污泥. 而初始污泥通常还要经过堆肥消化、脱水造粒等流程才能制成活性污泥, 用于农田土壤、森林及土地改良等[1~5]. 随着近年我国工业发展和城市化进程的加快, 城镇污水及活性污泥的产量日益增多. 目前中国每年活性污泥的年产量约为 400 万 t, 并以超过 10% 的年增长率递增. 活性污泥作为肥料施于农田土壤已成为各国主要的处置手段, 而由此引发的环境问题也日益受到关注.

由于二噁英类物质(PCDD/Fs)在水中溶解性极底, 有很强的亲脂性, 因此污水中的 PCDD/Fs 最终基本聚集在活性污泥里, 活性污泥日益成为了土壤中 PCDD/Fs 的重要污染源. PCDD/Fs 可通过在污泥农用土壤上种植的农作物经过食物链进入到人体[3, 6], 危害人类健康. 国外学者开展了有关活性污泥中 PCDD/Fs 污染水平[7, 8]、组成模式[9, 10]、变化趋势[11~18]、来源、迁移转化规律、分析测定方法、环境暴露风险[19]、活性污泥的处理处置以及污泥农用的法律法规等多方面的科学研究[18, 20~26], 在我国对这些领域的研究非常缺乏.

收稿日期: 2009-02-16; **修订日期**: 2009-12-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(20177001); 北京自然科学基金项目(8000001)

作者简介: 史烨弘(1972 ~), 男, 博士后, 主要研究方向为环境化学, E-mail: yhsh@pku.edu.cn

* **通讯联系人**, E-mail: zshchen@pku.edu.cn

本研究以北京市活性污泥和污泥农用土壤为对象,探讨了污泥在不同处理阶段 PCDD/Fs 含量的变化趋势以及污泥农用对施泥农田土壤中 PCDD/Fs 污染水平的影响,以期为活性污泥的处置以及污泥农用的管理提供依据.

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

仪器:快速溶剂萃取仪(DIONEX ASE-300,美国戴安公司);高效液相色谱仪(LC-10Atvp,配有馏分收集器 FRC-10A,SHIMADZU,日本);多孔石墨碳柱 PGC(Hypercarb,100 mm × 4.6 mm,Thermo Quest Hyersil);高分辨气质联仪 HRGC-HRMS(JMS 700D,JEOL,日本);DB-5 气相色谱柱(60 m × 0.32 mm × 0.25 μm,J&W Scientific);DB-17 柱(15 m × 0.32 mm × 0.25 μm,J&W Scientific).

试剂:PCDD/Fs 系列标准样品,包括 NK-CVS-B、NK-LCS-A、MDD-1234(Wellington Laboratories,加拿大);甲苯、正己烷、二氯甲烷和丙酮(农残级);癸烷(二噁英级,Wako Pure Chemical Industries,LTD,日本);硅胶(农残级,Merck,德国).

1.2 实验方法

1.2.1 样品采集与处理

采样点的确定:北京高碑店污水处理厂每日生产的污泥均运往大兴污泥堆肥厂进行消化、压滤脱水等处理.消化后的活性污泥被当地农民作为肥料施用于周边的农田土壤.2005 年 11 ~ 12 月采集了大兴污泥堆肥厂中不同处理阶段活性污泥及其周边在不同位置施用不同剂量该活性污泥的农田土壤作为实验样品,同时还采集了周边未施活性污泥的土壤作为背景土壤.

样品包括:污泥消化不同阶段的 3 个样品见表 1;3 个当地未施活性污泥的荒芜背景土壤及 3 个施用活性污泥的农田土壤见表 2.

表 1 采集的活性污泥样品的特征

Table 1 Characterization of sewage sludge samples

样品名称	编号	采样位置	含水率/%	样品特性
新鲜污泥	XF	污泥堆肥厂的置肥处	80	新鲜的初始污泥
消化污泥	YF	污泥堆肥厂的堆肥场	60	消化 3 个月后的污泥
消化造粒污泥	CF	污泥堆肥厂的制肥场	30	消化、粉碎造粒后的污泥

现场采样采用 5 点法,采集土壤表层 0 ~ 15 cm,样品运回实验室后,冷冻干燥 48 h,研磨、过筛(100 ~ 200 目),等量混合后在 4℃避光保存.

称取约 20 g 样品放入 ASE 萃取池中,加入 ^{13}C-PCDD/Fs净化内标,以甲苯溶剂进行 ASE 提取[27].提取液用旋转蒸发仪浓缩至 1 mL,如果提取液颜色深,用约 5 mL 浓硫酸酸洗至无色,浓缩后,依次过复合硅胶柱、酸性氧化铝柱,再旋转浓缩准确定溶至 200 μL,然后通过 HPLC 分离[28],加入 ^{13}C 注射内标,定溶至 20 μL,最后进行 HRGC-HRMS(JMS 700D,JEOL,Japan)测定.

1.2.2 定性与定量

表 2 采集的施泥农田土壤与背景土壤的特征

Table 2 Characterization of agricultural use soils with sewage sludge and background soils

样品名称	编号	采样位置及用途	施用污泥量情况
荒芜背景土壤 1	HWBJ1	地表,荒芜	未施用
荒芜背景土壤 2	HWBJ2	地表,荒芜	未施用
荒芜背景土壤 3	HWBJ3	地表,荒芜	未施用
瓜地土壤	GD	地表,种植西瓜	约 2 t·(hm^2·a)$^{-1}$,已施肥 2a
麦地土壤	MD	地表,种植小麦	约 4 t·(hm^2·a)$^{-1}$,已施肥 2a
花菜地土壤	HCD	地表,种植花菜	约 1 t·(hm^2·a)$^{-1}$,已施肥 2a

色谱条件:参考 JIS K0311 方法,4 ~ 6 个氯取代的 PCDD/Fs 用 DB-5 柱,升温程序:120℃ 停留 1 min,以 30 ℃/min 升至 180℃,再以 3 ℃/min 升至 280℃,保持 10 min;进样口温度 280℃;1 μL 进样量;载气流速 1.5 mL/min;7 ~ 8 个氯取代的 PCDD/Fs,用 DB-17 柱;升温程序:100℃ 保持 1 min,以 20 ℃/min 升至 280℃ 保持 6 min;进样口温度 280℃,1 μL进样量;载气流速 1.5 mL/min.

质谱条件:真空度 $< 1 \times 10^{-3}$ Pa;电离能为 38 eV;离子化电流为 600 μA;离子源温度为 280℃;加速电压为 10 kV;分辨率 > 10 000; PFK 质量定位;选择性离子监测(SIM).

样品中 PCDD/Fs 各异构体毒性当量(TEQ)计算以 1997 年世界卫生组织确定的毒性当量因子(WHO-TEF)为依据.

2　结果

表 1、表 2 中采集的 9 种样品中的 PCDD/Fs 各异构体浓度见表 3. 表 4 是根据表 3 中样品的 PCDD/Fs 各异构体浓度,按 WHO-TEF 计算出样品 PCDDs、PCDFs 和 PCDD/Fs 的毒性当量.

表 3　9 个样品中 17 种 PCDD/Fs 毒性异构体浓度分布/pg · g^{-1}

Table 3　Concentration distribution of 17 toxic isomers of PCDD/Fs in 9 samples/pg · g^{-1}

PCDD/Fs	XF	YF	CF	HWBJ1	HWBJ2	HWBJ3	GD	MD	HCD
2,3,7,8-TeCDD	5.10	3.11	5.11	0.02	0.025	0.04	0.26	0.54	0.093
1,2,3,7,8-PeCDD	4.11	2.82	2.84	ND	ND	0.07	0.19	0.25	0.13
1,2,3,4,7,8-HxCDD	11.2	3.83	2.33	0.03	ND	ND	0.30	0.07	0.13
1,2,3,6,7,8-HxCDD	3.02	2.91	6.75	ND	0.11	ND	0.35	0.52	0.09
1,2,3,7,8,9-HxCDD	8.51	4.60	4.61	0.11	0.11	0.17	0.37	0.21	0.23
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	56.1	25.05	42.05	0.66	1.50	1.10	1.50	4.03	1.61
OCDD	460.20	300.12	300.10	4.51	13.01	5.70	15.27	21.1	11.24
2,3,7,8-TeCDF	13.10	18.05	21.40	0.32	0.26	0.46	0.78	4.70	2.21
1,2,3,7,8-PeCDF	11.23	11.31	17.13	0.22	0.18	0.34	0.79	1.12	0.78
2,3,4,7,8-PeCDF	11.13	11.02	11.22	0.14	0.18	0.21	0.65	1.20	0.79
1,2,3,4,7,8-HxCDF	40.01	33.3	84.02	0.16	0.31	0.29	1.60	2.50	0.81
1,2,3,6,7,8-HxCDF	32.21	18.21	23.54	0.15	0.28	0.18	0.67	1.13	0.56
1,2,3,7,8,9-HxCDF	14.04	5.11	2.71	ND	ND	ND	0.14	0.32	0.07
2,3,4,6,7,8-HxCDF	23.10	8.32	8.11	0.93	0.16	0.21	0.49	0.86	0.45
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	170.13	130.17	180.01	0.71	0.94	0.85	3.90	6.80	3.20
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	54.020	40.33	46.10	0.05	0.09	0.08	1.02	0.51	0.51
OCDF	2 700.15	2 500.05	2 500.2	0.68	0.91	0.93	40.38	26.21	32.15
PCDDs 总量	548.24	342.44	363.79	5.33	14.75	7.08	18.24	26.72	13.523
PCDFs 总量	3 069.12	2 775.87	2 894.44	3.36	3.31	3.55	50.42	45.35	41.53
PCDD/Fs 总量	3 617.36	3 118.31	3 258.23	8.69	18.06	10.63	68.66	72.07	55.05

表 4　9 个样品中 PCDDs、PCDFs 及 PCDD/Fs 的 TEQ 分布/pg · g^{-1}

Table 4　TEQ distribution of PCDDs, PCDFs and PCDD/Fs in 9 samples/pg · g^{-1}

PCDD/Fs	XF	YF	CF	HWBJ1	HWBJ2	HWBJ3	GD	MD	HCD
PCDDs	12.50	7.61	10.04	0.04	0.07	0.14	0.58	0.93	0.29
PCDFs	23.31	18.58	25.20	0.25	0.21	0.25	0.82	1.71	0.91
PCDD/Fs	35.81	26.19	35.24	0.29	0.28	0.39	1.40	2.64	1.20

3　讨论

3.1　活性污泥样品中 PCDD/Fs 的浓度水平和污染状况

由表 3 得出,不同处理阶段活性污泥 PCDD/Fs 含量分别为:新鲜污泥 3 617.36 pg/g、消化污泥 3 118.31 pg/g、消化造粒污泥3 258.23 pg/g,其大小顺序为:新鲜污泥 > 消化污泥 > 消化造粒污泥. TEQ 分别为 35.81 pg/g、26.19 pg/g、35.24 pg/g,均值为 32.41 pg/g. 表 5 列出一些其他国家活性污泥中 PCDD/Fs 的 TEQ 水平,和表中其他国家对比,北京市活性污泥的 TEQ 值在世界范围内处于中等偏下水平. 对于不同处理阶段的活性污泥,本研究表明新鲜污泥、消化污泥、消化造粒污泥中 PCDD/Fs 的浓

表 5　其他国家活性污泥 PCDD/Fs 的毒性当量水平/pg · g^{-1}

Table 5　TEQ levels of sewage sludge PCDD/Fs in other counties/pg · g^{-1}

国家	TEQ 范围	TEQ 均值	文献
美国	2.26 ~ 1 270.0	110	[30]
英国	29 ~ 67	42.5	[29]
瑞典	41 ~ 130	79	[31]
瑞士	6 ~ 4 100	357	[13]
巴西	2.3 ~ 128.5	29.5	[32]
德国	9 ~ 200	70	[33]
西班牙	29 ~ 8 300	620	[34]

度水平和毒性当量均在同一个数量级. 而国外一些学者认为不同处理阶段活性污泥中的 PCDD/Fs 浓度并无显著变化[29],还有些学者则研究得出消化污泥中 $\sum$PCDD/Fs 及 $\sum$TEQ 小于初始污泥的结论[13]. 总之,不同处理阶段的活性污泥 PCDD/Fs 的浓度变化没有确定的模式.

本研究中 3 个处于不同处理阶段的活性污泥样品中,PCDFs 的浓度水平和 TEQ 均高于 PCDDs,它们的 PCDFs 与 PCDDs 浓度比分别为 5.60、8.11、7.96,TEQ 比分别为 1.86、2.44、2.51. 这与目前多数国外研究得出的结果正好相反. 国外学者研究得出的结论是活性污泥中 PCDDs 浓度普遍高于 PCDFs, PCDDs 对 $\sum$TEQ 的贡献也通常高于 PCDFs[16, 35, 36]. 这说明了北京地区活性污泥中 PCDD/Fs 的污染来源与国外部分地区活性污泥存在着显著差异.

3.2 污泥农用对农田土壤中 PCDD/Fs 污染水平的影响

在表 3、表 4 中,3 个活性污泥中 PCDD/Fs 浓度范围和 TEQ 范围分别为3 118.31 ~ 3 617.36 pg/g、26.19 ~ 35.81 pg/g;3 个未施用活性污泥的背景土壤则分别为 8.69 ~ 18.06 pg/g、0.28 ~ 0.39 pg/g;而 3 个施用活性污泥的农田土壤则分别为 55.05 ~ 72.07 pg/g、1.20 ~ 2.64 pg/g. 由此可见,施泥农田土壤中 PCDD/Fs 的浓度和毒性当量均明显高于 3 个荒芜背景土壤,低于施加的活性污泥(消化污泥)样品. 这说明消化污泥在土壤中的施用显著增高了土壤中的 PCDD/Fs 含量. 图 1 是向农田中施加的消化污泥、3 个背景土壤以及施用消化污泥的 3 个农田土壤样品中 PCDD/Fs 的 17 种异构体浓度含量占总含量的百分比分布图. 从中可以看出消化污泥和施加消化污泥的 3 个农田土壤中均是 OCDF 的含量最高,其次是 OCDD,其他异构体浓度含量所占比重很低,这与国外一些研究正相反[35, 36]. 而 3 个背景土壤与之正相反,它们中的 OCDD 含量最高,其次为 OCDF. 由此说明 3 个施用活性污泥的农田土壤与施用的活性污泥中 PCDD/Fs 各异构体含量分布模式非常相似,可以推断施用活性污泥的土壤 PCDD/Fs 主要来源就是活性污泥,而背景土壤的 PCDD/Fs 可能更多来源于大气沉降. 施泥土壤中 PCDD/Fs 浓度相对其附近的背景土壤中浓度的增高因子约在 3.0 ~ 8.3 之间. 图 2 是消化污泥、背景土壤、施泥农田土壤中 PCDD/Fs 各异构体 TEQ 占总 TEQ 的比重. 可以发现消化污泥和 3 个施泥农田土壤中均为异构体 1,2,3,7,8-PeCDF 的 TEQ 所占比重最大,其次是 2,3,7,8-TeCDD、2,3,4,7,8-PeCDF. 而 3 个背景土壤同原肥之间没有这种规律性,在背景土壤之间异构体的 TEQ 也无明显规律. 施泥土壤中 PCDD/Fs 的毒性当量 TEQ 相对其附近的背景土壤样品的增高因子约在 3.1 ~ 9.4 之间.

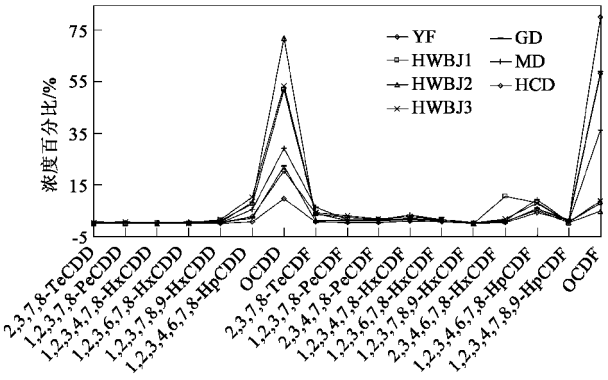

图 1 样品中 PCDD/Fs 各异构体浓度含量百分比

Fig. 1 Concentration percentage distribution of PCDD/Fs ismoers on samples

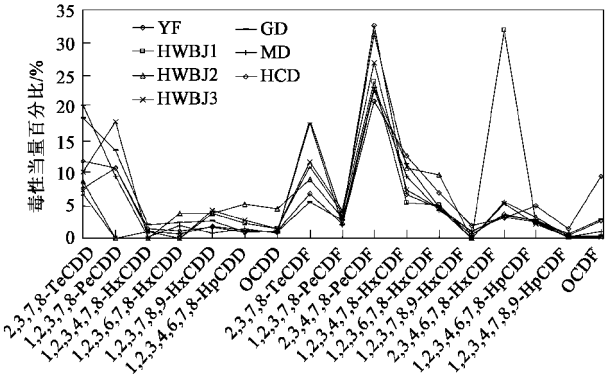

图 2 样品中 PCDD/Fs 各异构体毒性当量百分比

Fig. 2 TEQ percentage distribution of PCDD/Fs toxic isomers on samples

3.3 活性污泥施用量对施泥土壤中 PCDD/Fs 污染水平的影响

施泥土壤中 PCDD/Fs 的浓度与土壤的理化性质以及污泥施用方式等要素有关,本研究中的施泥土壤位置接近,土壤类型及性质相似. 3 个施泥土壤中花菜地(HCD)、瓜地(GD)、麦地(MD)污泥施用率分别约为 1、2、4 $t \cdot (hm^2 \cdot a)^{-1}$,且均已施肥 2 a. 由表 3 和表 4 中这 3 个施泥土壤的 PCDD/Fs 浓度含量以及施肥率,推测二者的线性相关性,见图 3 和图 4. 从中可以看出施肥率与施肥土壤中的 PCDD/Fs 含量成正相关性.

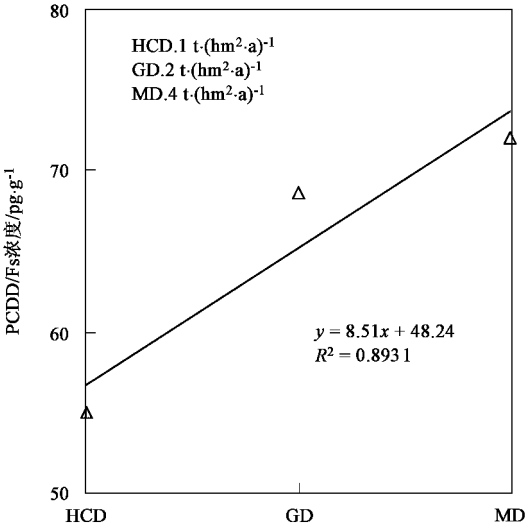

图 3　活性污泥用量与施泥土壤中 PCDD/Fs 浓度的线性相关性

Fig. 3　Linear correlation of sewage sludge dosage and PCDD/Fs concentration of sludge amended soils

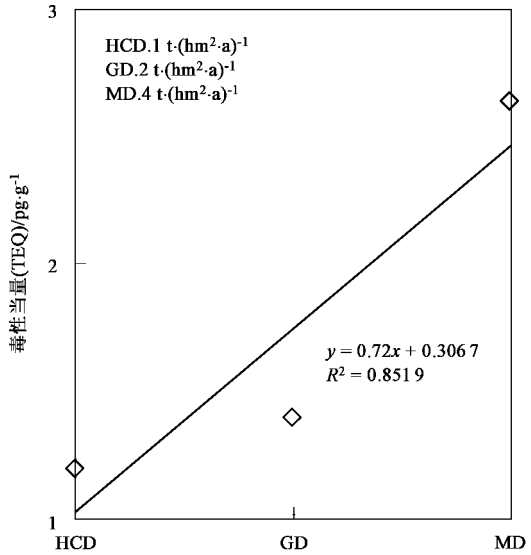

图 4　活性污泥用量与施泥土壤中 PCDD/Fs 的毒性当量线性相关性

Fig. 4　Linear correlation of sewage sludge dosage and PCDD/Fs TEQ of sludge amended soils

4　结论

(1)北京地区施用于农田的活性污泥在初始、消化和脱水三阶段得到的新鲜污泥、消化污泥和消化造粒污泥中 PCDD/Fs 含量在世界范围内处于中等偏下水平. 各阶段得到的污泥样品中 PCDFs 含量均高于 PCDDs,这与国外多数研究结果相反,说明北京地区活性污泥的污染来源与国外有很大不同.

(2)污泥农用对施泥的农田土壤中的 PCDD/Fs 污染水平有很大提高,浓度增量因子在 3.0 ~ 8.3 之间,TEQ 增量因子在 3.1 ~ 9.4 之间,由此说明污泥农用对农田土壤 PCDD/Fs 污染明显. 污泥和施泥土壤中 PCDD/Fs 各异构体在毒性当量贡献上依次为 1,2,3,7,8-PeCDF > 2,3,7,8-TeCDD > 2,3,4,7,8-PeCDF.

(3)活性污泥和施泥土壤中的 PCDD/Fs 各异构体的浓度含量分布非常相似,且 OCDF 浓度含量均为最高,其次是 OCDD,而背景土壤与它们有很大差异,说明施泥土壤 PCDD/Fs 的来源主要是活性污泥,而背景土壤的 PCDD/Fs 来源与之不同.

(4)施泥土壤中的 PCDD/Fs 含量与活性污泥施用率呈正相关性.

参考文献:

[1] Vasseur L, Shipley W, Ansseau C. Effects of repeated sewage sludge application on plant community diversity and structure under agricultural field conditions on Podzolic soils in eastern Quebec[J]. Agr Ecosyst Environ, 2000, **81**: 209-216.

[2] Horn A L, During R A, Gath S. Comparison of decision support systems for an optimised application of compost and sewage sludge on agricultural land based on heavy metal accumulation in soil [J]. Sci Total Environ, 2003, **311**: 35-48.

[3] Stevens J L, Jones K C. Quantification of PCDD/F concentrations in animal manure and comparison of the effects of the application of cattle manure and sewage sludge to agricultural land on human exposure to PCDD/Fs[J]. Chemosphere, 2003, **50**: 1183-1191.

[4] Villar L D, Garcia O. Assessment of anaerobic sewage sludge quality for agricultural application after metal bioleaching[J]. Environ Technol, 2003, **24**: 1553-1559.

[5] Mantovi P, Baldoni G, Toderi G. Reuse of liquid, dewatered, and composted sewage sludge on agricultural land: effects of long-term application on soil and crop[J]. Water Res, 2005, **39**: 289-296.

[6] Richter W, McLachlan M S. Uptake and transfer of PCDD/Fs by cattle fed naturally contaminated feedstuffs and feed contaminated as a result of sewage sludge application. 2. Nonlactating cows [J]. J Agr Food Chem, 2001, **49**: 5857-5865.

[7] Martinez K, Abad E, Palacios O, *et al*. Assessment of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in sludges according to the European environmental policy[J]. Environ Int, 2007, **33**: 1040-1047.

[8] Clarke B, Porter N, Symons R, *et al*. Dioxin-like compounds in Australian sewage sludge - Review and national survey [J]. Chemosphere, 2008, **72**: 1215-1228.

[9] Fuentes M J, Font R, Gomez-Rico M F, *et al*. Multivariant statistical analysis of PCDD/Fs in sewage sludges from different

areas of the Valencian Community (Spain) [J]. Chemosphere, 2007, **67**: 1423-1433.

[10] Dai J Y, Xu M Q, Chen J P, *et al*. PCDD/F, PAH and heavy metals in the sewage sludge from six wastewater treatment plants in Beijing, China[J]. Chemosphere, 2007, **66**: 353-361.

[11] Zhang T T, Yu G, Wang B, *et al*. Bioanalytical characterization of dioxin-like activity in sewage sludge from Beijing, China[J]. Chemosphere, 2009, **75**: 649-653.

[12] Wild S R, Jones K C. The effect of sludge treatment on the organic contaminant content of sewage sludge[J]. Chemosphere, 1989, **19**: 1765-1777.

[13] Broman D, Naf C, Rolff C. Analysis of polychlorinated dibenzo-para-dioxins (PCDD) and polychlorinated dibenzofurans (PCDF) in soil and digested sludge from Stockholm, Sweden [J]. Chemosphere, 1990, **21**: 1213-1220.

[14] Horstmann M, Mclachlan M S, Reissinger M. Further investigations of the sources of PCDD/F in municipal sewage sludge[J]. Organohalogen Compd, 1993, **11**: 293-296.

[15] Alcock R E, Jones K C. Dioxins in the environment: A review of trend data[J]. Environ Sci Technol, 1996, **30**: 3133-3143.

[16] Jones K C, Sewart A P. Dioxins and furans in sewage sludges: A review of their occurrence end sources in sludge and of their environmental fate, behavior, and significance in sludge-amended agricultural systems[J]. Crit Rev Env Sic Tech, 1997, **27**: 1-85.

[17] Stevens J L, Green N J L, Jones K C. Fate of 1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzofuran and pentachlorophenol during laboratory-scale anaerobic mesophilic sewage sludge digestion [J]. Chemosphere, 2003, **50**: 1227-1233.

[18] Oleszek-Kudlak S, Grabda M, Czaplicka M, *et al*. Fate of PCDD/PCDF during mechanical-biological sludge treatment[J]. Chemosphere, 2005, **61**: 389-397.

[19] Ramirez W A, Domene X, Andres P, *et al*. Phytotoxic effects of sewage sludge extracts on the germination of three plant species [J]. Ecotoxicology, 2008, **17**: 834-844.

[20] Lexen K, Wit C, Janson B, *et al*. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran levels and patterns in samples from different Swedish industries analyzed within the Swedish dioxin survey[J]. Chemosphere, 1993, **27**: 163-170.

[21] Nadal M, Schuhmacher M, Domingo J L. Cost-benefit analysis of using sewage sludge as alternative fuel in a cement plant: a case study[J]. Environ Sci Pollut R, 2009, **16**: 322-328.

[22] Horstmann M, McLachlan M S. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in textile and their transfer to human skin, sewage sludge and other matrices [J]. Organohalogen Compd, 1994, **20**: 251-254.

[23] Kloppffer W. Environmental hazard assessment of chemicals and products. 5. Anthropogenic chemicals in sewage sludge [J]. Chemosphere, 1996, **33**: 1067-1081.

[24] Alcock R E, Jones K C. Pentachlorophenol (PCP) and chloranil as PCDD/F sources to sewage sludge and sludge amended soils in the UK[J]. Chemosphere, 1997, **35**: 2317-2330.

[25] Morimoto T K, Tatsumi K. Effect of humic substances on the enzymatic formation of OCDD from PCP [J]. Chemosphere, 1997, **34**: 1277-1283.

[26] Barkovskii A L, Adriaens P. Impact of humic constituents on microbial dechlorination of polychlorinated dioxins[J]. Environ Toxicol Chem, 1998, **17**: 1013-1020.

[27] **李伟,陈左生,李常青,等. 土壤中二噁英/呋喃类物质的** ASE **高效提取法**[J]. **环境科学研究**,2004, **17**(2):61-64.

[28] **李伟,陈左生,李常青,等. 二噁英/呋喃类的** PGC **柱-高效液相色谱精制法**[J]. **环境科学研究**,2004, **17**(2):57-60.

[29] Stevens J, Green N J L, Jones K C. Survey of PCDD/Fs and non-ortho PCBs in UK sewage sludges[J]. Chemosphere, 2001, **44**: 1455-1462.

[30] Telliard W A, McCarty H B, King J R, *et al*. USEPA National Sewage Sludge Survey results for polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and poly-chlorinated dibenzofurans [J]. Organohalogen Compd, 1990, **2**: 307-310.

[31] Naf C, Broman D. PCDDs and PCDFs in water sludge and air samples from various levels in a waste water treatment plant with respect to composition changes and total flux [J]. Chemosphere, 1990, **20**: 1503-1510.

[32] Marcia S P, Kuch B. Heavy metals, PCDD/F and PCB in sewage sludge samples from two wastewater treatment facilities in Rio de Janeiro State, Brazil[J]. Chemosphere, 2005, **60**: 844-853.

[33] Dudzinska M R, Czerwinski J. PCDD/F in sewage sludge from MWTP in south-eastern Poland [J]. Organohalogen Compd, 2002, **57**: 305-308.

[34] Eljarrat E, Caixach J, Rivera J. Decline in PCDD and PCDF levels in sewage sludges from Catalonia(Spain) [J]. Environ Sci Technol, 1999, **33**: 2493-2498.

[35] United States Environment Protection Agency (USEPA). National Sewage Sludge Survey Facility Analytical Results [R]. 1988.

[36] Eljarrat E, Czixach J, Rivera J. Effects of sewage sludges contaminated with polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls on agricultural soils[J]. Environ Sci Technol, 1997, **31**: 2765-2771.