

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第9期

Vol.39 No.9

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长三角区域非道路移动机械排放清单及预测	黄成, 安静宇, 鲁君 (3965)
基于 COPERT 模型的江苏省机动车时空排放特征与分担率	李荔, 张洁, 赵秋月, 李慧鹏, 韩军赞 (3976)
上海典型燃烧源铅和汞大气排放趋势分析	杨静, 陈龙, 刘敏, 孟祥周, 张希 (3987)
广东省秸秆燃烧大气污染物及 VOCs 物种排放清单	孙西勃, 廖程浩, 曾武涛, 张永波, 梁小明, 叶代启 (3995)
重庆市北碚城区气溶胶中水溶性无机离子的质量浓度及其粒径分布	李彦沛, 郝庆菊, 温天雪, 吉东生, 刘子锐, 王跃思, 江长胜 (4002)
济南市夏、冬季 PM _{2.5} 中化学组分的季节变化特征及来源解析	刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 李静, 邢继钊, 魏本杰, 张二勋, 刘加珍, 董杰 (4014)
聊城冬季一重污染过程 PM _{2.5} 污染特征及成因分析	张敬巧, 吴亚君, 张萌, 王涵, 陈振兴, 胡君, 李慧, 范晓龙, 柴发合, 王淑兰 (4026)
夏季青岛大气气溶胶中不同形态磷的浓度、来源及沉降通量	王楠, 马森, 石金辉, 高会旺, 姚小红 (4034)
晋城市冬季环境空气中挥发性有机物的污染特征及来源解析	杨帆, 闫雨龙, 戈云飞, 李如梅, 李颖慧, 余化龙, 彭林 (4042)
北京冬季降尘重金属富集程度及综合污染评价	熊秋林, 赵文吉, 李大军, 周涛 (4051)
合肥市典型交通干道大气苯系物的特征分析	孟凡昊, 秦敏, 梁帅西, 谢品华, 夏晖晖, 段俊, 方武, 唐科, 李昂, 魏桢, 王凤 (4060)
填埋场作业面 NMOCs 臭氧生成潜势及高贡献物质	李昊, 刘彦君, 陈坦, 闫秋鹤, 代辉祥, 王洪涛, 陆文静 (4070)
北京市混凝土搅拌站风蚀扬尘排放特征	李贝贝, 韩凯丽, 秦建平, 王鑫, 宋博, 黄玉虎, 张春来 (4078)
基于源解析的傍河水源地污染风险季节性变化特征分析	高翔, 左锐, 郭学茹, 孟利, 刘鑫, 王膜, 滕彦国, 王金生 (4086)
透水路面-生物滞留池组合道路的城市面源污染控制效果评估	官曼莉, 左俊杰, 任心欣, 赵洪涛, 罗茜, 廖云杰, 李叙勇 (4096)
黄河兰州段水体中有色溶解性有机质组成、空间分布特征及来源分析	赵夏婷, 李珊, 王兆炜, 谢晓芸 (4105)
黄河干流宁蒙段溶解性有机物组分特征及其与金属离子的相关性	席玥, 王婷, 倪晋仁, 韩鹏, 仪马兰, 郑彤, 蒋咏, 马若绮, 崔锋 (4114)
伊洛河和浑太河春季水体光学吸收特征的对比	李柳阳, 邵田田, 张鑫, 宋炎炎, 苏东辉, 王涛 (4122)
马莲河流域化学风化的季节变化和影响因素	王雨山, 韩双宝, 邓启军, 祁晓凡 (4132)
柳江盆地浅层地下水硝化型水特征和成因分析	徐进, 何江涛, 彭毅, 曾颖 (4142)
地下水氮污染原位修复缓释碳源材料的研发与物化-生境协同特性	张雯, 尹琳, 周念清 (4150)
三峡水库干流沉积物及消落带土壤磷形态及其分布特征	张志永, 万成炎, 胡红青, 彭建华, 侯娟, 丁庆秋, 袁玉洁 (4161)
蓄水前后三峡库区香溪河沉积物磷形态分布特征及释放通量估算	刘心愿, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 李欣, 黄佳维, 赵冲, 唐咏春, 平明明 (4169)
锆改性沸石添加对重污染河道底泥磷释放和钝化的影响	何思琪, 张薇, 林建伟, 詹艳慧, 李娟英, 邢云青, 高春梅, 黄宏, 梁舒静 (4179)
洱海流域乡镇尺度上人类活动对净氮输入量的影响	李影, 刘宏斌, 雷秋良, 胡万里, 王洪媛, 翟丽梅, 任天志, 连慧妹 (4189)
我国典型潮间带沉积物-水界面无机氮源汇效应	聂家琴, 王东启, 陈杰, 李杨杰, 陈姝, 陈振楼 (4199)
东太湖水产养殖对沉积物中氨氧化原核生物的影响	储瑜, 何肖微, 曾巾, 赵大勇, 孙强, 曹萍, 吴庆龙 (4206)
处理采矿废水湿地沉积物中厌氧氨氧化过程	汪海波, 马丁, 岳正波, 陶巍, 陈天虎, 王进 (4215)
华东地区某饮用水源地中磺胺类抗性基因的分布特征	胡亚茹, 姜蕾, 张天阳, 雷丹丹, 姜巍巍, 张东, 林匡飞, 崔长征 (4222)
制革废水处理过程中磺胺类抗生素和抗性细菌的分布特征	花莉, 李璐, 杨春燕 (4229)
人工湿地不同基质和粒径对污水净化效果的比较	赵林丽, 邵学新, 吴明, 姜小三, 陆琳莹 (4236)
城市污水管网中不同生化作用的基质流向	姚翔译, 石烜, 桑浪涛, 金鹏康, 王晓昌 (4242)
微絮凝对腐殖酸超滤过程膜污染减缓特性	王旭东, 石彩霞, 廖正伟, 贺毓淑, 王磊 (4249)
UV 强化草酸络合 Fe ³⁺ 活化过硫酸盐氧化降解苯胺	韩东晖, 李瑛, 李开明, 应光国 (4257)
焦化废水 A/O ² 和 A/O/H/O 处理工艺中多环芳烃的削减行为分析	吴海珍, 孙胜利, 刘国新, 韦景悦, 吴超飞, 韦朝海, 钟练文, 彭亚环 (4265)
长期侧流提取对 EBPR 系统除磷及其磷回收性能的影响	俞小军, 李杰, 周猛, 宋璐, 李维维, 王亚娥, 马娟, 吕慧 (4274)
NaCl 盐度对 A ² /O 工艺缺氧区胞外聚合物及生物絮凝性的影响	张兰河, 田蕊, 郭静波, 贾艳萍, 张海丰, 李正, 陈子成 (4281)
温度和 pH 值对铁盐型氨氧化过程氮素转化的影响	陈方敏, 金润, 袁琨, 李祥, 黄勇, 顾澄伟 (4289)
游离氨 (FA) 对氨氧化菌 (AOB) 活性抑制动力学试验	孙洪伟, 于雪, 高宇学, 李维维, 祁国平, 许涓 (4294)
HRT 对厌氧氨氧化协同异养反硝化脱氮的影响	安芳娇, 赵智超, 黄利, 黄剑明, 邵兆伟, 陈永志 (4302)
长期储存亚硝化絮状污泥活性的恢复	李田, 魏凡凯, 汪裕昌, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (4310)
广西西江流域农田土壤重金属含量特征及来源解析	宋波, 张云霞, 庞瑞, 杨子杰, 宾娟, 周子阳, 陈同斌 (4317)
紫色土壤有机碳活性组分对生物炭施用量的响应	罗梅, 田冬, 高明, 黄容 (4327)
秸秆及生物炭还田对油菜/玉米轮作系统碳平衡和生态效益的影响	李娇, 田冬, 黄容, 徐国鑫, 黎嘉成, 高明, 王子芳 (4338)
低积累水稻品种联合腐殖酸、海泡石保障重镉污染稻田安全生产的潜力	谢晓梅, 方至萍, 廖敏, 黄宇, 黄小辉 (4348)
臭氧和干旱交互作用对杨树叶片抗氧化酶活性的影响	周慧敏, 李品, 高峰, 冯兆忠, 张殷波 (4359)
再生水不同灌水水平对土壤酶活性及耐热大肠菌群分布的影响	韩洋, 李平, 齐学斌, 崔丙健, 常迪, 马欢欢 (4366)
黄淮海地区鸡粪有机肥重金属含量特征及环境风险	李发, 徐应明, 王林, 梁学峰, 孙约兵, 纪艺凝, 栾润宇 (4375)
村镇生活垃圾重金属含量及其来源分析	靳琪, 高红, 岳波, 黄启飞, 王瑜堂, 吴小丹, 於俊颖, 杨惠媛 (4385)
《环境科学》征订启事 (3986)	《环境科学》征稿简则 (4050)
信息 (4085, 4104, 4337)	

黄淮海地区鸡粪有机肥重金属含量特征及环境风险

李发^{1,2}, 徐应明², 王林², 梁学峰², 孙约兵^{2*}, 纪艺凝^{1,2}, 栾润宇^{1,2}

(1. 东北农业大学资源与环境学院, 哈尔滨 150030; 2. 农业部环境保护科研监测所, 农业部产地环境污染防治重点实验室/天津市农业环境与农产品安全重点实验室, 天津 300191)

摘要: 本文调查黄淮海地区 5 省 2 市 120 种商品鸡粪有机肥样品, 分析测定有机肥中 Cu、Cd、Pb、Zn 和 As 含量、形态分布以及浸提毒性。结果表明, 有机肥中重金属含量差异较大, 表现为 Zn > Cu > Pb > As > Cd, 与有机肥行业标准相比, Cd、As、Pb 存在超标现象, 分别为 6.7%、47.05% 和 14.28%, 不同省市间重金属含量差异明显。有机肥中 Cd、Zn 主要以铁锰结合态存在, 分别占 37.3% 和 43.79% (质量分数), 而残渣态 Pb、有机结合态 Cu、交换态 As 比例较高。有机肥中 TCLP-Zn、-Cu、-Cd、-Pb 和 -As 含量分别为 41.11、3.33、0.07、1.25 和 0.21 mg·kg⁻¹, 有机肥中 Zn 和 Pb 含量超标数为 6 和 5 个, 分布在河北省和江苏省。有机肥中 Zn、Cu、Cd 和 As 总量与 TCLP 提取态含量存在显著相关性 ($P < 0.05$)。按鸡粪有机肥年施肥量 15 t·hm⁻² 推算鸡粪有机肥安全使用年限: 河南 > 天津 > 安徽 = 山东 = 江苏 > 河北 > 北京。

关键词: 重金属; 鸡粪有机肥; 形态; 毒性浸提 (TCLP); 环境风险

中图分类号: X71 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)09-4375-10 DOI: 10.13227/j.hjks.201711152

Characteristics of Heavy Metals in Chicken Manure Organic Fertilizers in the Huang-Huai-Hai Region and related Environmental Risk Assessment

LI Fa^{1,2}, XU Ying-ming², WANG Lin², LIANG Xue-feng², SUN Yue-bing^{2*}, JI Yi-ning^{1,2}, LUAN Run-yu^{1,2}

(1. College of Resources and Environment, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China; 2. Key Laboratory of Original Environmental Pollution Prevention and Control, Ministry of Agriculture/Tianjin Key Laboratory of Agro-Environment and Agro-Product, Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China)

Abstract: One hundred and twenty types of chicken manure organic fertilizer samples were collected from five provinces and two cities in the Huang-Huai-Hai region, to investigate heavy metal content, fractionation, and environmental risk through toxicity characteristic leaching procedures. Results showed that content of heavy metals in chicken manure organic fertilizer varied greatly, in the order of Zn > Cu > Pb > As > Cd. When compared with the standard for organic manure, ratios of Cd, As, and Pb exceeded the standard by 6.7%, 47.05%, and 14.28%, respectively. Moreover, the content of heavy metals varied significantly in different provinces. Cd and Zn in organic manure fertilizers were mainly Fe and Mn oxide-bound fractions, accounting for 37.3% and 43.79%, respectively. However, the proportion of residual fractions of Pb, organically-bound fractions of Cu, and exchangeable forms of As were higher. Contents of TCLP-Zn, -Cu, -Cd, -Pb and -As in organic manure were 41.11, 3.33, 0.07, 1.25, and 0.21 mg·kg⁻¹, respectively. The number of samples in which Zn and Pb in organic manure exceeded the standard was 6 and 5, respectively, with these mainly obtained from Hebei and Jiangsu provinces. There was a significant correlation between total content of Zn, Cu, Cd, and As in organic manure and content of TCLP ($P < 0.05$). Based on an annual manure application rate of chicken manure of 15 t·hm⁻², safe application of chicken manure is in the order of Henan > Tianjin > Anhui = Shandong = Jiangsu > Hebei > Beijing.

Key words: heavy metals; chicken organic manure; fraction; toxicity characteristic leaching procedure (TCLP); environmental risk assessment

由于化肥的过度使用导致了严重的环境问题, 包括土壤物理结构恶化, 土壤营养不均衡和水体富营养化等生态环境问题^[1]。因此, 农业部制定了《到 2020 年化肥使用量零增长行动方案》, 提出了畜禽粪污资源化利用要以农用有机肥和农村能源为主要利用方向。国务院办公厅印发的《关于加快推进畜禽养殖废弃物资源化利用的意见》, 要求到 2020 年全国畜禽粪污综合利用率达到 75% 以上。畜禽粪便具有丰富的 N、P 和有机物等营养物质, 对农作物生长产生了积极作用, 同时还有助于改善

土壤物理性状^[2-4]。

然而, 研究发现农田土壤中部分重金属含量偏高, 其中施用畜禽粪便对土壤中重金属累积量产生直接影响, 对农田土壤 Cu、Zn 的累积贡献率分别高达 69% 和 51%^[5]。饲料中 Cu、Zn 等添加剂是畜

收稿日期: 2017-11-16; 修订日期: 2018-03-09

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0801402); 天津市自然科学基金重点项目(17JCZDJC34200); 天津市科技支撑项目(14ZCZDSF0004)

作者简介: 李发(1992~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为重金属污染修复, E-mail: 1304130984@qq.com

* 通信作者, E-mail: sunyuebing@aepi.org.cn

禽粪便重金属的主要来源,但畜禽粪便重金属含量却要高于饲料^[6~10]。胡海平等^[11]对东北三省畜禽粪便研究发现,畜禽粪便中 Zn 的含量为 15.37 ~ 1 622.81 mg·kg⁻¹,猪粪、鸡粪中 Zn 超标率为 82.86%、8.57%。Zhang 等^[12]随机抽样调查东北三省鸡粪得出 Cu、Zn、As、Pb、Cd 含量范围在 1.53 ~ 487.43、15.37 ~ 1 063.32、0.55 ~ 10.42、22.10 和 37.99 mg·kg⁻¹,且认为鸡粪中 Cd 含量普遍偏高。Nicholson 等^[13]对英格兰和威尔士的畜禽粪便随机抽样发现家禽粪便和猪粪中的 Zn 和 Cu 比牛粪高,且认为鸡粪重金属含量与饲料重金属含量呈显著正相关($P < 0.05$)。随着畜禽粪便作为有机肥应用在农业中,使农业产品中重金属累积含量偏高,同时重金属在土壤中难降解,且食用这些农产品会对人类身体健康带来危害^[14~17]。随鸡粪施用量增加,土壤 Cu、Zn 含量显著增加,茄子茎和果实重金属含量也随之增加^[18]。菜心 As、Pb、Cr、Cu 和 Zn 含量随施用次数增加而提高^[19]。

我国是集约化家禽养殖大国,1978 ~ 2010 年期间每年均以 5.4% 的速度增长,预计到 2020 年家禽数量增加到 16.4 亿只^[20]。黄淮海地区蛋鸡数量占全国 50% 以上。鸡粪是优质有机肥原料,其氮、磷、钾含量约为 1.63%、1.54% 和 0.85%^[21]。目前,主要开展区域畜禽养殖承载力和重金属含量研究^[22~24],而对黄淮海区域鸡粪有机肥重金属含量特征的研究较少。因此,本文主要研究黄淮海地区(北京、天津、河南、河北、山东、安徽和江苏)5 省 2 市的鸡粪有机肥中重金属含量特征和形态分布规律,通过 TCLP 法评价有机肥中重金属环境风险,并按基本施肥量推算出有机肥安全使用年限,旨在为推动农业部整县推进畜禽粪污资源化利用和“一控两减三基本”行动方案顺利实施,提升土壤肥力与维护生态环境安全提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

鸡粪有机肥样品收集的时间为 2017 年 4 ~ 6 月,共收集样品 120 个,其中北京 7 个、天津 4 个、河北 26 个、山东 26 个、河南 15 个、安徽 16 个、江苏 26 个。样品均为市场销售的商品有机肥,样品主要原料为发酵后的鸡粪。

1.2 样品的处理及测定

将有机肥样品放入 70℃ 恒温烘箱持续烘干 48 h 至恒重,磨碎过 100 目筛备用。有机肥中重金属

全量采用 HNO₃-HClO₄ (4:1, 体积比) 消解,具体操作步骤为:取 0.2 g 有机肥样品放于消煮管中,加入 10 mL 的混合溶液静置过夜,次日用控温消煮炉进行加热消解^[25, 26]。有机肥中重金属形态的测定采用 Tessier 连续浸提法^[27]。有机肥有效态测定采用 TCLP 法, TCLP 缓冲液与土样的比为 20:1,在常温振荡 18 h、过滤^[28]。消解液和浸提液中的重金属含量采用电感耦合等离子体质谱仪测定 (Ultimate 3000-iCAP QC)。采用标准样品 (GSS-1 和 GBW-08501) 和空白样品进行全程质量控制,元素回收率均在 95% ~ 105% 范围内。

1.3 数据处理

本实验数据采用 Excel 2016 及 SPSS 19.0 进行统计分析,绘图使用 Excel 2016 和 Origin 8.0 软件。

2 结果与讨论

2.1 鸡粪有机肥中重金属含量特征分析

在黄淮海地区鸡粪有机肥中重金属含量的频数分布情况中,鸡粪有机肥中 Zn 含量的分布状况是:0 ~ 250、250 ~ 500、500 ~ 750、750 ~ 1 000、1 000 ~ 2 000 和 > 2 000 mg·kg⁻¹ 的样品数分别为 37、60、13、1、6 和 1 个。Zn 含量范围在 88.50 ~ 2 034.25 mg·kg⁻¹,均值为 406.59 mg·kg⁻¹,变异系数 77.34%,其中含量范围在 250 ~ 500 mg·kg⁻¹ 的样本数最多,占总数的 51.26%。鸡粪有机肥中 Cu 含量的分布状况是:0 ~ 50、50 ~ 100、100 ~ 150、150 ~ 250、250 ~ 350 和 > 350 mg·kg⁻¹ 的样品数分别为 61、51、4、1、1 和 1 个。Cu 含量范围在 25.73 ~ 353.25 mg·kg⁻¹,均值为 58.00 mg·kg⁻¹,变异系数 65.98%,Cu 含量范围在 0 ~ 100 mg·kg⁻¹ 的样本数占 94.1%。鸡粪有机肥中 Cd 含量的分布状况是:0 ~ 0.5、0.5 ~ 1、1 ~ 1.5、1.5 ~ 2、2 ~ 3 和 > 3 mg·kg⁻¹ 的样品数分别为 52、30、8、16、5 和 8 个。有机肥中 Cd 含量范围在 0.22 ~ 13.88 mg·kg⁻¹,均值为 1.14 mg·kg⁻¹,变异系数 153.88%,含量范围在 0 ~ 1 mg·kg⁻¹ 的样本数占 68.9%。鸡粪有机肥中 Pb 含量的分布状况为 0 ~ 20、20 ~ 30、30 ~ 40、40 ~ 60、60 ~ 80 和 > 80 mg·kg⁻¹ 的样品数分别为 56、23、18、8、11 和 3 个。有机肥中 Pb 含量范围在 0.34 ~ 93.35 mg·kg⁻¹,均值为 27.1 mg·kg⁻¹,变异系数 76.35%。鸡粪有机肥中 As 含量的分布状况是:0 ~ 5、5 ~ 10、10 ~ 15、15 ~ 20、20 ~ 30 和 > 30 mg·kg⁻¹ 的样品数分别为 3、4、56、47、8 和 1 个。有机肥中 As 含量范围在 0.826 ~ 30.4 mg·kg⁻¹,均

值为 $14.88 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，变异系数 28.66% ，含量范围在 $0 \sim 20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的样本数占 92.4% 。Cu、Zn、Pb、Cd、As 这 5 种元素在鸡粪有机肥中含量差异较大，表现为 $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Cd}$ ，这与国内外畜禽粪便研究结果相似^[6, 22, 23, 29, 30]。在本研究中重金属含量差异较大，主要是由于不同元素对家禽作用不同，因此添加剂量不同。且饲料中元素含量较高，导致大量重金属元素不能被家禽吸收排出体外^[6, 31, 32]。

不同省市鸡粪有机肥重金属含量存在一定的差异(图 1)。河北省有机肥中 Zn 含量最高($754.81 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)，其次为河南省($455.72 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)，安徽省最低，仅为 $319.21 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在不同省市中有机肥 Cu 的含量差异较小，江苏省 Cu 含量最大($304.56 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。北京市 Cd 含量最高为 3.14

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，天津市和江苏省含量较低分别为 $0.46 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。北京和河北 Pb 含量较高分别为 $40.09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $43.79 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，天津 Pb 含量最低为 $3.03 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。各地区有机肥中 As 含量差异较小。方差分析表明，河北省有机肥 Zn 的浓度与山东、安徽、江苏差异性显著($P < 0.05$)，而除河北省外其他地区 Zn 浓度差异不明显；各地区有机肥中 Cu、As 浓度差异较小；北京市有机肥 Cd 含量与江苏省差异性显著，除北京和江苏省外其他地区差异性不显著；天津市有机肥 Pb 含量与北京、河北、山东和安徽差异性显著，河北还与河南、山东、安徽和江苏差异性显著，而江苏与北京、河南和河北差异显著。可能与各省份之间鸡饲料添加剂的成分、含量和鸡粪的处理工艺有关^[11, 33]。Wang 等^[7]认为饲料重金属含量与粪便中重金属含量直接相关($P < 0.05$)。

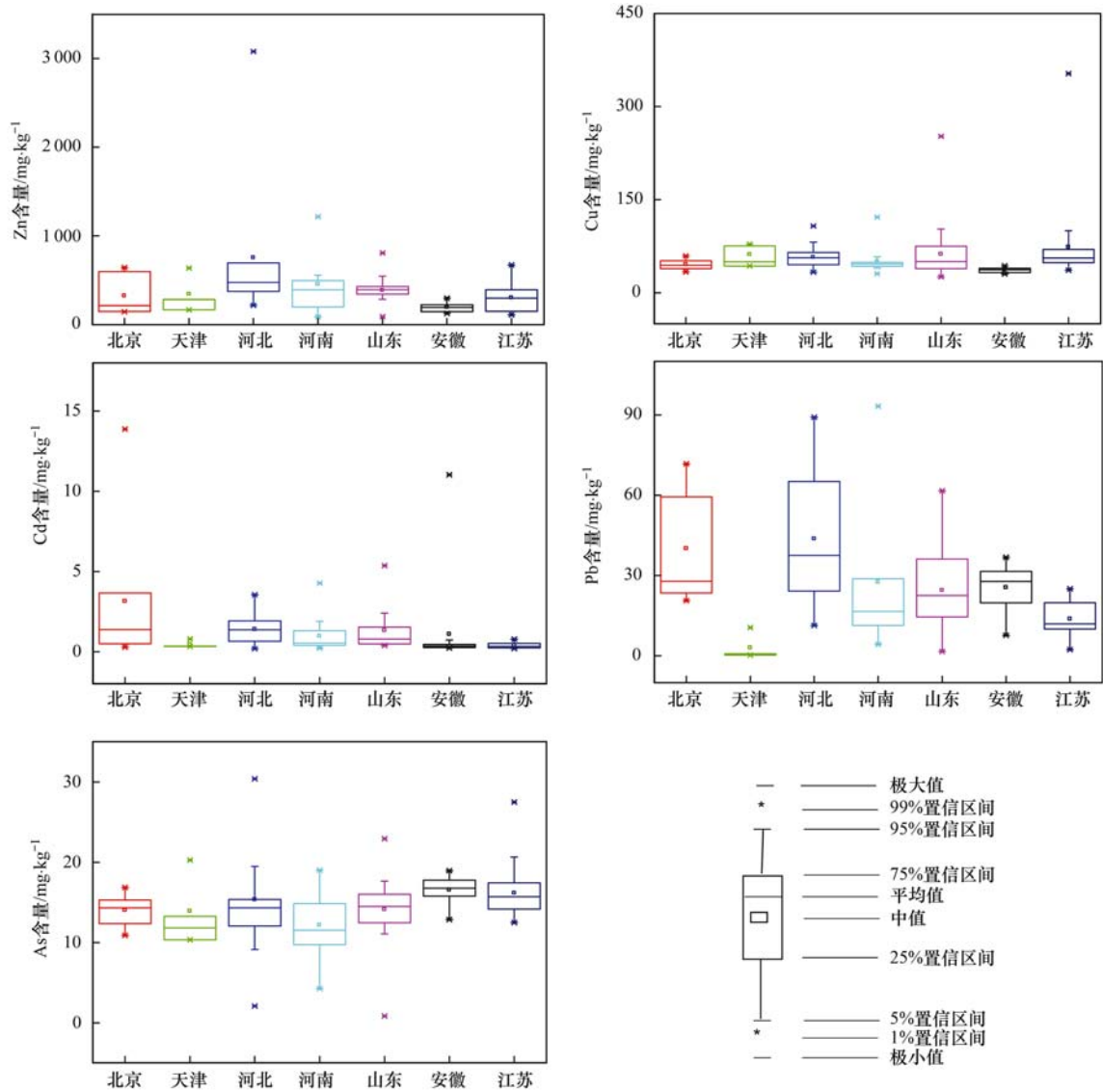


图 1 不同省市有机肥重金属含量

Fig. 1 Heavy metal content in organic chicken manure fertilizer in different provinces

胡海平等^[11]在对比东北三省不同养殖规模的养鸡场中发现,饲料中重金属含量差异较大,认为主要与饲料中添加剂含量有关.王飞等^[22]的研究发现,华北地区畜禽粪便中重金属 Zn、Cu 和 Cd 含量与饲料中重金属含量呈极显著相关关系($P < 0.01$),而 Pb、As 呈现显著相关关系($P < 0.05$),且添加剂主要重金属元素为 Zn、Cu.

与有机肥行业标准(NY525-2011)相比,黄淮海地区鸡粪有机肥中 Cd、Pb、As 超标率分别为 6.7%、14.28% 和 47.05% (表 1).各地区中: Cd 超标率为北京(28.6%) 山东(11.5%) > 河南(6.7%) > 安徽(6.6%) > 河北(3.8%). Pb 超标为北京(42.86%) > 河北(38.5%) > 河南(20%) > 山东(0.38%). As 超标为安徽(86%) > 江苏(61.5%) > 山东(42.3%) > 河北(38.5%) > 北京(28.6%) > 天津(25%) > 河南(20%). 与《农用污泥中污染

物控制标准》相比,黄淮海地区有机肥中 Zn、Cu、Cd 的超标率也分别达到 17.8%、1.7% 和 2.5%. 其中,河北、河南、北京、天津和山东 Zn 超标率分别达到 42.3%、20%、28.5%、25% 和 15.4%; Cu 的超标率江苏最高,为 3.8%,其他省市则较低; Cd 超标率的省市有北京(28.5%)、山东(11.5%)、河南(6.67%)、河北(3.8%) 和安徽(3.8%). 与德国腐熟堆肥中部分重金属限量标准相比,该地区鸡粪有机肥中 Zn、Cu 和 Cd 含量超标,超标率分别为 36%、5.9% 和 24.36%. 有机肥中 Zn 超标率情况为河北(69.2%) > 河南(46.7%) > 山东(38.5%) > 北京(28.5%) > 天津(25%) > 江苏(19.2%); Cu 的超标仅有江苏(11.5%)、河北(3.8%) 和(山东 3.8%); Cd 超标率最高为河北(50%),其次为北京(42.8%)、山东(34.6%) 和河南(20%),安徽最低,仅为 0.67%.

表 1 不同地区鸡粪有机肥重金属超标情况

Table 1 Percentage of organic chicken manure fertilizer samples exceeding heavy metal limits in different sites						
标准	地点	重金属超标率/%				
		Zn	Cu	Cd	Pb	As
有机肥行业标准(NY525-2011)	北京	—	—	28.6	42.86	28.6
	天津	—	—	0	0	25
	河北	—	—	3.8	38.5	38.5
	河南	—	—	6.7	20	20
	山东	—	—	11.5	0.38	42.3
	安徽	—	—	6.6	0	86
	江苏	—	—	0	0	61.5
	黄淮海	—	—	6.7	14.28	47.05
标准值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		—	—	3	50	15
农用污泥中污染物控制标准	北京	28.5	0	28.5	0	0
	天津	25	0	0	0	0
	河北	42.3	0	3.8	0	0
	河南	20	0	6.67	0	0
	山东	15.4	0	11.5	0	0
	安徽	0	0	3.8	0	0
	江苏	0	3.8	0	0	0
	黄淮海	17.8	1.7	2.5	0	0
标准值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		500	250	5	300	75
德国腐熟堆肥中部分重金属限量标准	北京	28.5	0	42.8	0	—
	天津	25	0	0	0	—
	河北	69.2	3.8	50	0	—
	河南	46.7	0	20	0	—
	山东	38.5	3.8	34.6	0	—
	安徽	0	0	0.67	0	—
	江苏	19.2	11.5	0	0	—
	黄淮海	36	5.9	24.36	0	—
标准值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		400	100	1.5	150	—

2.2 有机肥中重金属形态特征

重金属的迁移性、淋溶性很难用总量表达出来,重金属不同形态能为这些指标提供可靠信息,

在很大程度上决定了重金属元素的化学行为^[34~36]. 图 2 所示黄淮海地区以及不同省市鸡粪有机肥中重金属不同形态分布情况. 其中黄淮海 Zn 各个形态

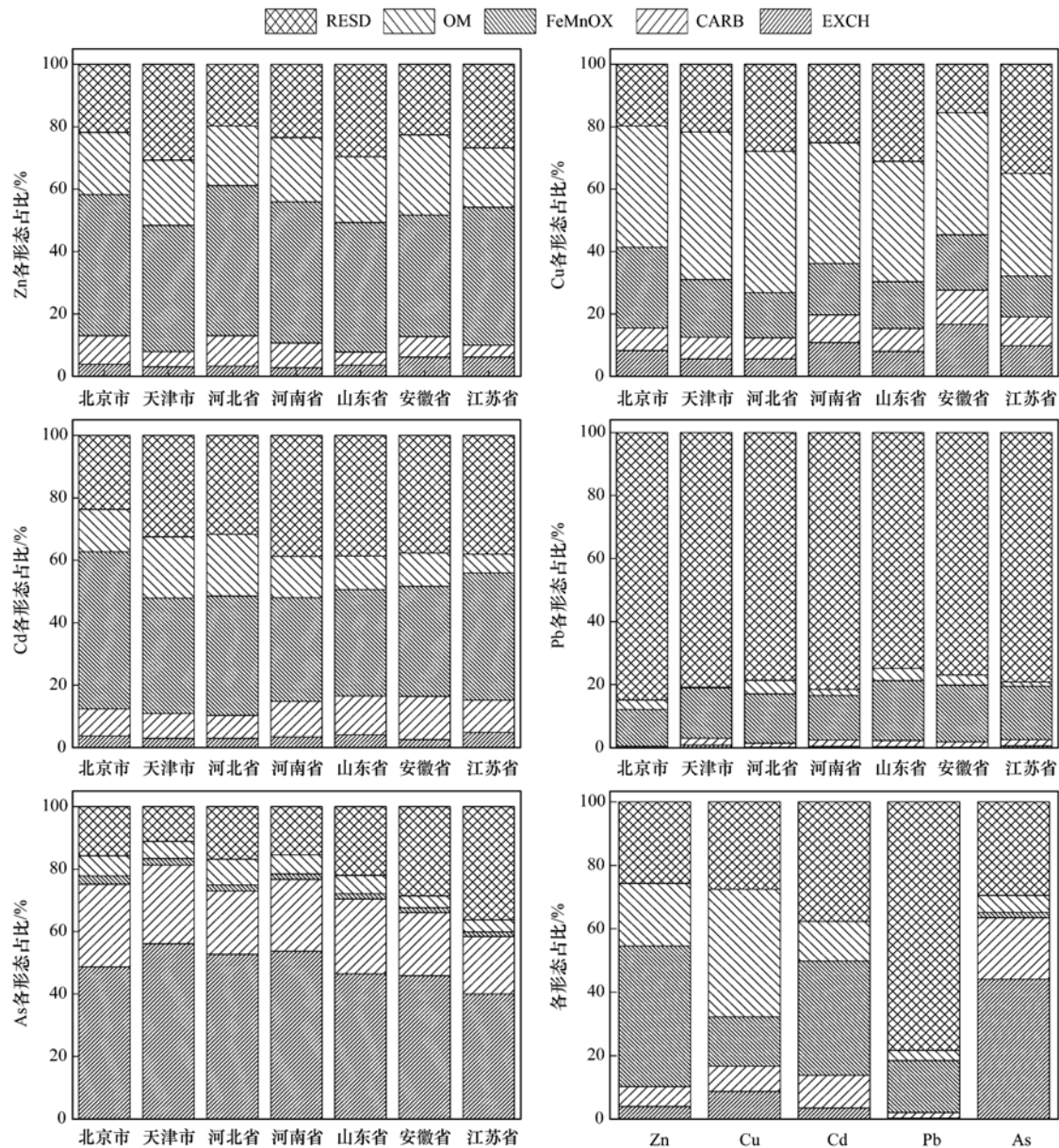


图 2 鸡粪有机肥中重金属形态分布

Fig. 2 Distribution of heavy metals in organic chicken manure fertilizer

占总量的质量分数为：铁锰氧化物结合态 (FeMnOX) 43.79% (范围 8% ~ 80.14%) > 残渣态 (RES) 25.05% (范围 0.61% ~ 61.21%) > 有机结合态 (OM) 20.81% (范围 5.06% ~ 60.01%) > 碳酸盐结合态 (CARB) 6.39% (范围 0.91% ~ 32.74%) > 交换态 (EXCH) 4.35% (范围 0.17% ~ 24.87%)。可见鸡粪有机肥中锌的含量主要形态是铁锰氧化物结合态，交换态和碳酸盐结合态所占比重量较小。在有机肥样品中 Cu 各个形态占总量的质量分数为：OM 39.22% (范围 7.92% ~ 71.85%) > RES 27.4% (范围 0.15% ~ 88.54%) > FeMnOX 15.74% (范围 1.56% ~ 32.61%) > EXCH 9.32% (范围 0.99% ~ 21.81%) > CARB 8.3% (范围

0.98% ~ 16.2%)。有机结合态为有机肥中 Cu 的主要存在形式其化学性质相对比铁锰氧化态稳定，其次为残渣态和铁锰氧化物结合态。有机肥样品 Cd 形态占总量的质量分数为：FeMnOX 37.3% (范围 8.35% ~ 78.63%) > RES 35.38% (范围 1.68% ~ 64.44%) > OM 13.31% (范围 13.66% ~ 55.82%) > CARB 10.38% (范围 0.44% ~ 31.5%) > EXCH 3.41% (范围 0.04% ~ 18.38%)。Cd 形态主要以铁锰氧化结合态为主，其次为残渣态，交换态比例最小。有机肥样品 Pb 主要的形态为残渣态，所占质量分数为：78.35% (范围 0.28% ~ 97.55%)，其次为铁锰氧化结合态 16.61% (范围 0.83% ~ 91.32%)。EXCH、CARB、OM 所占比很

小分别为: 0.35% (范围 0.01% ~ 3.46%)、1.73% (范围 0.06% ~ 14.29%)、2.94% (范围 0.01% ~ 17.87%)。Pb 的主要形态残渣态化学性质稳定, 但 Pb 具有非常高的毒性, Pb 含量高依然会对环境造成严重的危害。黄淮海地区鸡粪有机肥中 As 的形态主要以交换态为主, 为 47.74% (范围 25.08% ~ 66.1%), CARB 为 21.56% (范围 10.3% ~ 41.83%), FeMnOX 为 1.77% (范围 0.82% ~ 3.55%), OM 为 5.77% (范围 0.1% ~ 17.23%), RESD 为 23.12% (范围 0.54% ~ 52.97%)。前两种形态 EXCH 与 CARB 占总量的 69.3%, 具有较大的淋溶和迁移风险。

可溶态和碳酸盐结合态又称为弱酸溶解态易被植物吸收利用, 在此形态 As 元素含量最高。铁锰氧化物结合态也称可还原态, 可以间接被生物利用具有较强的可迁移性, 而 Cd、Zn 重金属元素在此形态所占比例较高, 说明鸡粪有机肥中 As、Cd、Zn 元素的活性较强。若大量施用有机肥该几种重金属元素会对环境造成污染。鸡粪有机肥中 Cu 主要以有机结合态为主, 相对前 3 种形态化学性质稳定。但在土壤中由于不同形态之间存在动态平衡, 当重金属有效态被植物吸收时其他形态会转化为有效态, 若大量施用有机肥可能会使该元素对环境造成污染^[23]。残渣态为最稳定的重金属形态, 在一段时间内不会发生形态改变。有机肥中的 Pb 元素主要形态为残渣态, 此形态化学性质稳定, Pb 在鸡粪有机肥中活性较低。除 Pb 外其它 4 种元素的前 4 种化学形态都相对较高, 直接在农田施用有机肥易造成环境危害。

2.3 有机肥中重金属有效性及风险分析

Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) 是美国环保部法定重金属污染评价方法, 常用作固废中重金属污染生态风险评价方法^[37~40]。TCLP 提取重金属元素效率越高, 表明该元素在环境中的可移动性越强, 对周围环境 (尤其是地下水环境) 的生态风险就越大^[41~42]。本文通过 TCLP 法来分析有机肥中重金属毒性, 对其环境风险进行评价。本研究发现, 有机肥中 TCLP-Zn、-Cu、-Cd、-Pb 和 -As 含量分别为 41.11、3.33、0.07、1.25 和 0.21 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。有效态与重金属含量的比值称为活化率, 其分别达到 10.85%、6.08%、7.52%、8.12% 和 8.1%。鉴于目前尚未建立有机肥毒性浸提标准, 仅有污泥毒性浸提标准 (GB 5086.2-1997) 和危险废物浸出毒性鉴别国家标准 (GB 5085.3-

2007), 因而, 本研究参照此标准对有机肥重金属生态毒性进行评估^[43, 44], 结果发现, 有机肥中 Zn

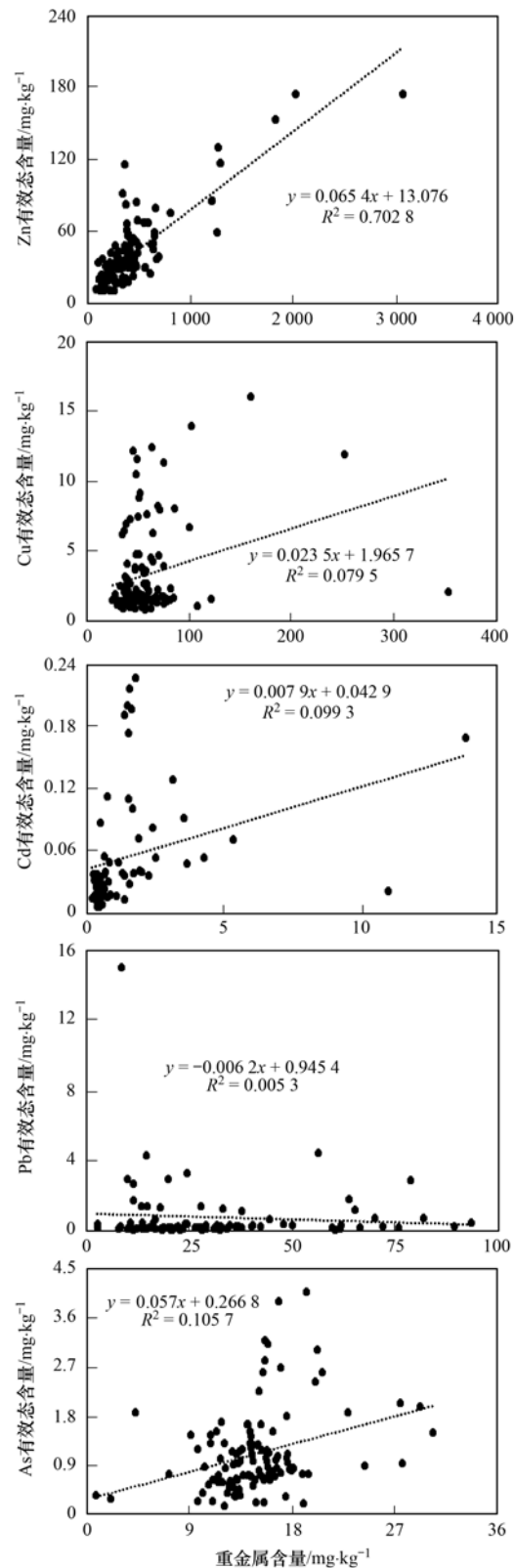


图3 鸡粪有机肥中重金属与有效态之间的关系

Fig. 3 Relationship between heavy metals and available states in organic chicken manure fertilizer

和 Pb 浸出毒性较高, 超标数分别为 6 和 5 个(表 2), 其中 Zn 浸出毒性超标的有机肥产地为河北省, Pb 浸出毒性超标的有机肥江苏省占 4 个, 河北省 1 个. 河北省有机肥中存在 Zn、Pb 含量超标率较高, 分别为 23% 和 3.8%. 江苏省存在 Pb 含量超标, 超标率为 15.4%, 其他省市有机肥生态环境风险较低. 然而, 鸡粪有机肥与污泥的成分不同, 重金属元素的形态也有一定的差别, 江苏省鸡粪 Pb 浸提含量较高可能与鸡粪黏粒多少有关^[45]. 因此, 农用污泥中污染物控制标准是否适合有机肥农用的环境风险性评价尚需要进一步研究.

表 2 有机肥中重金属浸出浓度超标数
Table 2 Excessive quantities of leaching concentrations of heavy metals in organic chicken manure fertilizer

项目	Zn	Cu	Cd	Pb	As
超标数/个	6	0	0	5	0
国际标准值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	100	100	1	5	5

TCLP 提取态重金属含量与 Tessier 法提取重金属的交换态和碳酸盐结合态含量存在显著相关性 ($P<0.05$), Zn、Cu、Cd 和 As 的相关性系数分别为 0.415、0.569、0.503、0.57. 可交换态具有非常强的可迁移性, 对环境危害较大. 碳酸盐结合态, 在 pH 较低的情况下易溶解. TCLP 提取的重金属含量是模拟无衬层填埋场在降水时废物中重金属的浸出. TCLP 与 Tessier 法提取得重金属前两种形态成正相关, 说明 TCLP 能反映出有机肥中部分重金属

有效性和迁移能力, 与相关污泥实验结果相符^[38, 41].

TCLP 与总量之间的关系见图 3, 可以发现 Zn、Cu、Cd 和 As 随重金属总量的增加 TCLP 的数值也在增大, 而 Pb 相对处于稳定且有降低的趋势. 通过相关性分析也发现 Zn、Cu、Cd 和 As 总量与 TCLP 提取态存在显著相关性 ($P<0.05$), 说明在施用有机肥时, 可通过适当减少施量来减少重金属污染^[46]. 而 Pb 主要形态为残渣态, 因此 Pb 的有效态含量低, 且没有随用量的增加表现出明显的增加趋势.

2.4 施用鸡粪有机肥对土壤中重金属累积量估算
鸡粪有机肥重金属浓度较高, 如果长期大量使用鸡粪有机肥势必会给农田带来重金属污染. 参照黄淮海各个省市各重金属均值, 按基础施肥量 $15\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 计算每年农田重金属的施入量以及按土壤质量计算农田重金属每年增加含量(表 3). 以 GB 15618-1995《土壤环境质量标准》中一级自然背景值作为当前土壤的重金属含量. 按照 GB 15618-2008《土壤环境质量标准》中 $\text{pH}>7.5$ 的菜地标准作为重金属超标值, 综合各省市鸡粪有机肥中 5 种重金属含量, 按照施肥量 $15\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 推算出黄淮海各省市有机肥安全使用年限, 分别为北京市 20 a、天津市 55 a、河北省 41 a、河南省 63 a、山东省 50 a、安徽省 50 a 和江苏 50 a. 因此, 应该控制鸡粪有机肥的施用量, 以及鸡粪有机肥对环境带来的风险应更加重视.

表 3 鸡粪有机肥对土壤重金属年输入量
Table 3 Annual amounts of heavy metal input to soil-applied chicken manure

项目	地区	Zn	Cu	Cd	Pb	As
年施入量/ $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$	北京	4 894.5	684	41.7	601.35	210.3
	天津	5 149.35	926.25	6.9	45.45	208.8
	河北	11 322.15	861.75	21	656.85	230.25
	河南	6 835.8	755.1	14.7	414.105	182.7
	山东	5 819.25	934.65	19.8	360.75	211.43
	安徽	4 788.15	797.4	18.6	373.65	224.55
	江苏	4 568.4	1 105.95	6	206.55	242.25
	北京	2.13	0.3	0.02	0.26	0.09
年增加量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	天津	2.24	0.4	0.003	0.02	0.09
	河北	4.92	0.38	0.009	0.29	0.1
	河南	2.97	0.33	0.006	0.18	0.08
	山东	2.53	0.41	0.008	0.16	0.09
	安徽	2.08	0.35	0.008	0.16	0.1
	江苏	1.99	0.48	0.002	0.09	0.1

3 结论

(1)黄淮海地区鸡粪有机肥中 Zn、Cu、Pb、As

和 Cd 含量差异较大, 不同省市有机肥重金属含量也存在一定的差别. 与相关标准相比, 有机肥中 Cd、Pb 和 As 都存在较高的超标率.

(2)鸡粪有机肥中 As 主要以交换态和碳酸盐结合态为主, Zn、Cd 主要以铁锰氧化物结合态为主; Cu 交换态和碳酸盐结合态较低, 主要以有机结合态为主; Pb 主要以残渣态存在, 占比为 78.35%。

(3) TCLP 提取重金属含量与交换态和碳酸盐结合态存在显著相关性 ($P < 0.05$), 与有机肥中重金属总量也存在显著相关关系 ($P < 0.05$), 施用鸡粪有机肥会对环境带来的风险, 其中北京鸡粪有机肥安全使用年限最短, 河南最长。

参考文献:

- [1] Zhou D M, Hao X Z, Wang Y J, *et al.* Copper and Zn uptake by radish and pakchoi as affected by application of livestock and poultry manures[J]. *Chemosphere*, 2005, **59**(2): 167-175.
- [2] Chen L, Dick W A, Streeter J G, *et al.* Ryegrass utilization of nutrients released from composted biosolids and cow manure[J]. *Compost Science & Utilization*, 1996, **4**(1): 73-83.
- [3] 何梦媛, 董同喜, 茹淑华, 等. 畜禽粪便有机肥中重金属在土壤剖面中积累迁移特征及生物有效性差异[J]. *环境科学*, 2017, **38**(4): 1576-1586.
He M Y, Dong T X, Ru S H, *et al.* Accumulation and migration characteristics in soil profiles and bioavailability of heavy metals from livestock manure[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(4): 1576-1586.
- [4] 商和平, 李洋, 张涛, 等. 畜禽粪便有机肥中 Cu、Zn 在不同农田土壤中的形态归趋和有效性动态变化[J]. *环境科学*, 2015, **36**(1): 314-324.
Shang H P, Li Y, Zhang T, *et al.* Form tendency and bioavailability dynamics of Cu and Zn in different farm soils after application of organic fertilizer of livestock and poultry manures[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(1): 314-324.
- [5] Luo L, Ma Y B, Zhang S Z, *et al.* An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, **90**(8): 2524-2530.
- [6] 刘荣乐, 李书田, 王秀斌, 等. 我国商品有机肥料和有机废弃物中重金属的含量状况与分析[J]. *农业环境科学学报*, 2005, **24**(2): 392-397.
Liu R L, Li S T, Wang X B, *et al.* Contents of heavy metal in commercial organic fertilizers and organic wastes[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, **24**(2): 392-397.
- [7] Wang H, Dong Y H, Yang Y Y, *et al.* Changes in heavy metal contents in animal feeds and manures in an intensive animal production region of China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, **25**(12): 2435-2442.
- [8] 彭丽, 孙勃岩, 王权, 等. 陕西杨凌规模化养殖场饲料及粪便中养分和重金属含量分析[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2017, **45**(5): 123-129, 138.
Peng L, Sun B Y, Wang Q, *et al.* Contents of nutrients and heavy metals in feeds and manure at intensive livestock farms in Yangling, Shaanxi[J]. *Journal of Northwest Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition)*, 2017, **45**(5): 123-129, 138.
- [9] 朱建春, 李荣华, 张增强, 等. 陕西规模化猪场猪粪与饲料重金属含量研究[J]. *农业机械学报*, 2013, **44**(11): 98-104.
- [10] Zhu J C, Li R H, Zhang Z Q, *et al.* Heavy metal contents in pig manure and feeds under intensive farming and potential hazard on farmlands in Shaanxi Province, China[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2013, **44**(11): 98-104.
- [11] 黄玉溢, 陈桂芬, 刘斌, 等. 广西集约化养殖猪饲料 Cu 和 Zn 含量及粪便 Cu 和 Zn 残留特性研究[J]. *安徽农业科学*, 2012, **40**(17): 9280-9281, 9284.
Huang Y Y, Chen G F, Liu B, *et al.* Content of Cu and Zn in pig feeds and their residual character in pig manures from intensive piggery in Guangxi[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2012, **40**(17): 9280-9281, 9284.
- [12] 胡海平, 王代懿, 张丰松, 等. 东北三省不同规模养殖场畜禽饲料和粪便中锌含量特征[J]. *环境科学研究*, 2013, **26**(6): 689-694.
Hu H P, Wang D Y, Zhang F S, *et al.* Contents of zinc in animal feeds and manures from farms of different scales in the northeast of China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, **26**(6): 689-694.
- [13] Zhang F S, Li Y X, Yang M, *et al.* Content of heavy metals in animal feeds and manures from farms of different scales in northeast China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2012, **9**(8): 2658-2668.
- [14] Nicholson F A, Chambers B J, Williams J R, *et al.* Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales[J]. *Bioresource Technology*, 1999, **70**(1): 23-31.
- [15] 张树清, 张夫道, 刘秀梅, 等. 规模化养殖畜禽粪主要有害成分测定分析研究[J]. *植物营养与肥料学报*, 2005, **11**(6): 822-829.
Zhang S Q, Zhang F D, Liu X M, *et al.* Determination and analysis on main harmful composition in excrement of scale livestock and poultry feedlots[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2005, **11**(6): 822-829.
- [16] Ji X L, Shen Q H, Liu F, *et al.* Antibiotic resistance gene abundances associated with antibiotics and heavy metals in animal manures and agricultural soils adjacent to feedlots in Shanghai; China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **235**: 178-185.
- [17] 王美, 李书田. 肥料重金属含量状况及施肥对土壤和作物重金属富集的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2014, **20**(2): 466-480.
Wang M, Li S T. Heavy metals in fertilizers and effect of the fertilization on heavy metal accumulation in soils and crops[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2014, **20**(2): 466-480.
- [18] 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**: 452-460.
- [19] 王福山. 畜禽粪肥重金属残留对农产品和土壤环境的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
Wang F S. Effects of heavy metal residue in manure on agricultural products and soil environment[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [20] 姚丽贤, 李国良, 何兆桓, 等. 连续施用鸡粪对菜心产量和重金属含量的影响[J]. *环境科学*, 2007, **28**(5): 1113-

1120.
Yao L X, Li G L, He Z H, *et al.* Yield and heavy metal content of *Brassica parachinensis* influenced by successive application of chicken manure [J]. *Environmental Science*, 2007, **28**(5): 1113-1120.
- [20] Liu S M, Cai Y B, Zhu H Y, *et al.* Potential and constraints in the development of animal industries in China [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2012, **92**(5): 1025-1030.
- [21] Ravindran B, Mkeni P N S. Bio-optimization of the carbon-to-nitrogen ratio for efficient vermicomposting of chicken manure and waste paper using *Eisenia fetida* [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(17): 16965-16976.
- [22] 王飞, 赵立欣, 沈玉君, 等. 华北地区畜禽粪便有机肥中重金属含量及溯源分析 [J]. *农业工程学报*, 2013, **29**(19): 202-208.
Wang F, Zhao L X, Shen Y J, *et al.* Analysis of heavy metal contents and source tracing in organic fertilizer from livestock manure in North China [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2013, **29**(19): 202-208.
- [23] 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 X, Han Z, Ben W W. 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.
- [24] 茹淑华, 苏德纯, 张永志, 等. 河北省集约化养殖场畜禽粪便中重金属含量及变化特征 [J]. *农业资源与环境学报*, 2016, **33**(6): 533-539.
Ru S H, Su D C, Zhang Y Z, *et al.* Contents and characteristics of heavy metals in the livestock and poultry manure from the large-scale Farms in Hebei Province, China [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2016, **33**(6): 533-539.
- [25] 杨柳, 雍毅, 叶宏, 等. 四川典型养殖区猪粪和饲料中重金属分布特征 [J]. *环境科学与技术*, 2014, **37**(9): 99-103, 115.
Yang L, Yong Y, Ye H, *et al.* Characteristics of heavy metals in swine excrement and feeds from typical livestock farms of Sichuan [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **37**(9): 99-103, 115.
- [26] 董占荣, 陈一定, 林咸永, 等. 杭州市郊规模化养殖场猪粪的重金属含量及其形态 [J]. *浙江农业学报*, 2008, **20**(1): 35-39.
Dong Z R, Chen Y D, Lin X Y, *et al.* Investigation on the contents and fractionation of heavy metals in swine manures from intensive livestock farms in the suburb of Hangzhou [J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2008, **20**(1): 35-39.
- [27] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7): 844-851.
- [28] 王静, 王斌, 孙韧. TCLP 法对天津市农田重金属生态风险评价 [J]. *中国环境监测*, 2015, **31**(5): 93-97.
Wang J, Wang B, Sun R. Ecological risk assessment of heavy metals in farmland with toxicity characteristic leaching procedure [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2015, **31**(5): 93-97.
- [29] 彭丽. 杨陵区规模化养殖场畜禽饲料及粪便中养分与重金属含量分析及其环境管理启示 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2016.
Peng L. Study on the nutrient and heavy metals content in feeds and manure at intensive livestock farms in Yangling, Shaanxi and the related environmental management implication [D]. Yangling: Northwest Agriculture and Forestry University, 2016.
- [30] 卜贵军, 于静, 邸慧慧, 等. 鸡粪堆肥有机物演化对重金属生物有效性影响研究 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(11): 4352-4358.
Bu G J, Yu J, Di H H, *et al.* Influence of organic matter evolution during composting on the bioavailability of heavy metals [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(11): 4352-4358.
- [31] 毕春娟, 陈振楼, 许世远, 等. 长江口滩涂大型底栖动物对重金属的累积特征 [J]. *应用生态学报*, 2006, **17**(2): 309-314.
Bi C J, Chen Z L, Xu S Y, *et al.* Heavy metals accumulation in macrobenthos in intertidal flat of Yangtze Estuary [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2006, **17**(2): 309-314.
- [32] Bolan N, Adriano D, Mahimairaja S. Distribution and bioavailability of trace elements in livestock and poultry manure by-products [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2004, **34**(3): 291-338.
- [33] 张纪利, 苟剑渝, 王全, 等. 有机肥发酵过程中微生物和有害生物的变化研究 [J]. *中国农学通报*, 2015, **31**(21): 184-187.
Zhang J L, Gou J Y, Wang Q, *et al.* Study on changes of microorganism and harmful biology in the process of organic fertilizer fermentation [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2015, **31**(21): 184-187.
- [34] 关天霞, 何红波, 张旭东, 等. 土壤中重金属元素形态分析方法及形态分布的影响因素 [J]. *土壤通报*, 2011, **42**(2): 503-512.
Guan T X, He H B, Zhang X D, *et al.* The methodology of fractionation analysis and the factors affecting the species of heavy metals in soil [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2011, **42**(2): 503-512.
- [35] 章骅, 何品晶, 吕凡, 等. 重金属在环境中的化学形态分析研究进展 [J]. *环境化学*, 2011, **30**(1): 130-137.
Zhang H, He P J, Lv F, *et al.* A review on the methods for investigating heavy metal speciation in environmental chemistry [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, **30**(1): 130-137.
- [36] Kuziemska B, Jaremko D, Wieremiej W. Content of magnesium and heavy metals fractions in selected natural Fertilisers [J]. *Journal of Elementology*, 2016, **21**(1): 89-97.
- [37] 王林, 徐应明, 梁学峰, 等. 生物炭和鸡粪对镉低积累油菜吸收镉的影响 [J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(11): 2851-2858.
Wang L, Xu Y M, Liang X F, *et al.* Effects of biochar and chicken manure on cadmium uptake in pakchoi cultivars with low cadmium accumulation [J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(11): 2851-2858.
- [38] 岳聪, 汪群慧, 袁丽, 等. TCLP 法评价铅锌尾矿库土壤重金属污染: 浸提剂的选择及其与重金属形态的关系 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2015, **51**(1): 109-115.
Yue C, Wang Q H, Yuan L, *et al.* Assessment of heavy metal contaminated soils from the lead-Zinc mine by toxicity characteristic leaching procedure [J]. *Acta Scientiarum*

- Naturalium Universitatis Pekinensis, 2015, **51**(1): 109-115.
- [39] 李华, 司马菁珂, 罗启仕, 等. 危险废物焚烧飞灰中重金属的稳定化处理[J]. 环境工程学报, 2012, **6**(10): 3740-3746.
- Li H, Sima J K, Luo Q S, *et al.* Stabilization of heavy metals in hazardous waste incineration fly ash[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, **6**(10): 3740-3746.
- [40] Yukselen M A, Alpaslan B. Leaching of metals from soil contaminated by mining activities[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, **87**(1-3): 289-300.
- [41] 廖天鹏, 祝星, 祁先进, 等. 铜污泥中重金属形态分布及浸出毒性分析[J]. 化工进展, 2014, **33**(3): 762-768.
- Liao T P, Zhu X, Qi X J, *et al.* Chemical speciation of heavy metals and leaching toxicity analysis of sludge in copper metallurgy plant[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, **33**(3): 762-768.
- [42] 孙叶芳, 谢正苗, 徐建明, 等. TCLP 法评价矿区土壤重金属的生态环境风险[J]. 环境科学, 2005, **26**(3): 152-156.
- Sun Y F, Xie Z M, Xu J M, *et al.* Assessment of toxicity of heavy metal contaminated soils by toxicity characteristic leaching procedure[J]. Environmental Science, 2005, **26**(3): 152-156.
- [43] 郭鹏然, 雷永乾, 蔡大川, 等. 广州城市污泥中重金属形态特征及其生态风险评价[J]. 环境科学, 2014, **35**(2): 684-691.
- Guo P R, Lei Y Q, Cai D C, *et al.* Characteristics of speciation and evaluation of ecological risk of heavy metals in sewage sludge of Guangzhou[J]. Environmental Science, 2014, **35**(2): 684-691.
- [44] 刘思辰, 江长胜, 李庆玲, 等. 重庆市垃圾焚烧飞灰中重金属含量及浸出毒性分析[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2013, **38**(1): 101-107.
- Liu S C, Jiang C S, Li Q L, *et al.* On particle size distribution, gross contents of heavy metals and its leaching behavior of fly ash from municipal solid wastes incineration of Chongqing[J]. Journal of Southwest China Normal University (Natural Science Edition), 2013, **38**(1): 101-107.
- [45] 柴世伟, 温琰茂, 张云霓, 等. 广州郊区农业土壤重金属含量与土壤性质的关系[J]. 农村生态环境, 2004, **20**(2): 55-58.
- Chai S W, Wen Y M, Zhang Y N, *et al.* Relationship between heavy metals and property of agricultural soil in Guangzhou suburb[J]. Rural Eco-Environment, 2004, **20**(2): 55-58.
- [46] 姜萍, 金盛杨, 郝秀珍, 等. 重金属在猪饲料-粪便-土壤-蔬菜中的分布特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, **29**(5): 942-947.
- Jiang P, Jin S Y, Hao X Z, *et al.* Distribution characteristics of heavy metals in feeds, pig manures, soils and vegetables[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, **29**(5): 942-947.



CONTENTS

Emission Inventory and Prediction of Non-road Machineries in the Yangtze River Delta Region, China	HUANG Cheng, AN Jing-yu, LU Jun (3965)
Vehicle Exhaust Emission Characteristics and Their Contributions in Jiangsu Province	LI Li, ZHANG Jie, ZHAO Qiu-yue, <i>et al.</i> (3976)
Historical Trends of Atmospheric Pb and Hg Emissions from Fossil Fuel Combustion in Shanghai	YANG Jing, CHEN Long, LIU Min, <i>et al.</i> (3987)
Emission Inventory of Atmospheric Pollutants and VOC Species from Crop Residue Burning in Guangdong Province	SUN Xi-bo, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (3995)
Mass Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Beibei District, Chongqing	LI Yan-pei, HAO Qing-ju, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (4002)
Analysis of Seasonal Variations in Chemical Characteristics and Sources of PM _{2.5} During Summer and Winter in Ji'nan City	LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (4014)
PM _{2.5} Pollution Characterization and Cause Analysis of a Winter Heavy Pollution Event, Liaocheng City	ZHANG Jing-qiao, WU Ya-jun, ZHANG Meng, <i>et al.</i> (4026)
Concentrations, Sources, and Dry Deposition Fluxes of Different Forms of Phosphorus in Qingdao Aerosols in Summer	WANG Nan, MA Miao, SHI Jin-hui, <i>et al.</i> (4034)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Winter in Jincheng	YANG Fan, YAN Yu-long, GE Yun-fei, <i>et al.</i> (4042)
Enrichment Levels and Comprehensive Pollution Assessment of Dust Heavy Metals in Winter in Beijing	XIONG Qiu-lin, ZHAO Wen-ji, LI Da-jun, <i>et al.</i> (4051)
Characteristics of Atmospheric BTX near a Main Road in Hefei City	MENG Fan-hao, QIN Min, LIANG Shuai-xi, <i>et al.</i> (4060)
Ozone Generation Potential and Highly Contributing Substances of NMOCs from Landfill Working Face	LI Hao, LIU Yan-jun, CHEN Tan, <i>et al.</i> (4070)
Emission Characteristics of Wind-Eroded Dust from Concrete Batching Plants in Beijing	LI Bei-bei, HAN Kai-li, QIN Jian-ping, <i>et al.</i> (4078)
Seasonal Variation Characteristics of Pollution Risk in a Riverside Source Area Based on Source Apportionment	GAO Xiang, ZUO Rui, GUO Xue-ru, <i>et al.</i> (4086)
Evaluation of Effect of Urban Non-point Source Pollution Control on Porous Asphalt-Bio-retention Combined Roads	GONG Man-li, ZUO Jun-jie, REN Xin-xin, <i>et al.</i> (4096)
Composition, Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in the Lanzhou Reach of the Yellow River	 ZHAO Xia-ting, LI Shan, WANG Zhao-wei, <i>et al.</i> (4105)
Characterization of Dissolved Organic Matter Fractions in the Ning-Meng Section of the Yellow River and Relationship with Metal Ions	 XI Yue, WANG Ting, NI Jin-ren, <i>et al.</i> (4114)
Comparative Characteristics of Optical Absorption in Waters from Yiluo River and Huntai River in Spring	 LI Liu-yang, SHAO Tian-tian, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4122)
Seasonal Variations in River Water Chemical Weathering and Its Influence Factors in the Malian River Basin	 WANG Yu-shan, HAN Shuang-bao, DENG Qi-jun, <i>et al.</i> (4132)
Characteristics and Genesis of NO ₃ Type Water in Shallow Groundwater in Lujiang Basin	 XU Jin, HE Jiang-tao, PENG Cong, <i>et al.</i> (4142)
Development and Evaluation of a Sustainable Long-release Carbon Material Applied for In-Situ Remediation of Groundwater Nitrogen Pollution	 ZHANG Wen, YIN Lin, ZHOU Nian-qing (4150)
Phosphorus Forms and Distribution Characteristics in the Sediment and Soil of the Water-Level-fluctuating Zone in the Main Stream of the Three Gorges Reservoir	 ZHANG Zhi-yong, WAN Cheng-yan, HU Hong-qing, <i>et al.</i> (4161)
Distribution Characteristics and Release Fluxes of Phosphorus Forms in Xiangxi Bay Sediments in the Three Gorges Reservoir Before and After Impoundment	 LIU Xin-yuan, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Zirconium-modified Zeolite Addition on Phosphorus Release and Immobilization in Heavily Polluted River Sediment	 HE Si-qi, ZHANG Wei, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (4179)
Impact of Human Activities on Net Anthropogenic Nitrogen Inputs (NANI) at Township Scale in Erhai Lake Basin	 LI Ying, LIU Hong-bin, LEI Qiu-liang, <i>et al.</i> (4189)
Simulation of Inorganic Nitrogen Fluxes at the Sediment-water Interface in a Typical Intertidal Zone, Eastern China	 NIE Jia-qin, WANG Dong-qi, CHEN Jie, <i>et al.</i> (4199)
Effects of Aquaculture on Ammonia-oxidizing Prokaryotes in Sediments of Eastern Lake Taihu	 CHU Yu, HE Xiao-wei, ZENG Jin, <i>et al.</i> (4206)
Transformation of Ammonia in Wetland Sediments for Treatment of Mining Wastewater	 WANG Hai-bo, MA Ding, YUE Zheng-bo, <i>et al.</i> (4215)
Distribution Characteristics of Sulfonamide Antibiotic Resistance Genes in a Drinking Water Source in East China	 HU Ya-ru, JIANG Lei, ZHANG Tian-yang, <i>et al.</i> (4222)
Distribution Characteristics of Sulfonamides and Sulfamethoxazole-Resistant Bacteria in Tannery Wastewater Treatment Processes	 HUA Li, LI Lu, YANG Chun-yan (4229)
Effects of Different Substrates and Particle Sizes on Wastewater Purification	 ZHAO Lin-li, SHAO Xue-xin, WU Ming, <i>et al.</i> (4236)
Substrate Flow by Different Biochemical Activities in the Urban Sewage Network	 YAO Xiang-yi, SHI Xuan, SANG Lang-tao, <i>et al.</i> (4242)
Reducing Membrane Fouling from Micro-Flocculation in a Humic Acid Ultrafiltration Process	 WANG Xu-dong, SHI Cai-xia, LIAO Zheng-wei, <i>et al.</i> (4249)
Enhanced Degradation of Aniline by PS Oxidation in the Presence of UV and Ferric Oxalate	 HAN Dong-hui, LI Ying, LI Kai-ming, <i>et al.</i> (4257)
Behavior and Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coking Wastewater of A/O ² and A/O/H/O Processes	 WU Hai-zhen, SUN Sheng-li, LIU Guo-xin, <i>et al.</i> (4265)
Effects of Long-term Side Stream Extracton on Phosphorus Removal and Recovery Performance of EBPR System	 YU Xiao-jun, LI Jie, ZHOU Meng, <i>et al.</i> (4274)
Effect of NaCl Salinity on Extracellular Polymeric Substances and Bioflocculation of Anoxic Sludge in A ² /O Process	 ZHANG Lan-he, TIAN Rui, GUO Jing-bo, <i>et al.</i> (4281)
Effect of Temperature and pH on Nitrogen Conversion in Feammox Process	 CHEN Fang-min, JIN Run, YUAN Yan, <i>et al.</i> (4289)
Inhibitory Kinetics of Free Ammonia (FA) on Ammonia-oxidizing Bacteria (AOB)	 SUN Hong-wei, YU Xue, GAO Yu-xue, <i>et al.</i> (4294)
Effect of HRT on Nitrogen Removal Using ANAMMOX and Heterotrophic Denitrification	 AN Fang-jiao, ZHAO Zhi-chao, HUANG Li, <i>et al.</i> (4302)
Reactivation Performance of Nitrosation Flocculent Sludge After Long-term Storage	 LI Tian, WEI Fan-kai, WANG Yu-chang, <i>et al.</i> (4310)
Analysis of Characteristics and Sources of Heavy Metals in Farmland Soils in the Xijiang River Draining of Guangxi	 SONG Bo, ZHANG Yun-xia, PANG Rui, <i>et al.</i> (4317)
Soil Organic Carbon of Purple Soil as Affected by Different Application of Biochar	 LUO Mei, TIAN Dong, GAO Ming, <i>et al.</i> (4327)
Effects of Straw and Biochar Addition on Soil Carbon Balance and Ecological Benefits in a Rape-maize Rotation Planting System	 LI Jiao, TIAN Dong, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4338)
Potential to Ensure Safe Production from Rice Fields Polluted with Heavy Cadmium by Combining a Rice Variety with Low Cadmium Accumulation, Humic Acid, and Sepiolite	 XIE Xiao-mei, FANG Zhi-ping, LIAO Min, <i>et al.</i> (4348)
Interactive Effects of Ozone and Drought on Antioxidant Enzyme Activities of Poplar Leaves	 ZHOU Hui-min, LI Pin, GAO Feng, <i>et al.</i> (4359)
Effects of Different Levels of Irrigation with Reclaimed Water on Soil Enzyme Activity and Distribution of Thermotolerant Coliforms	 HAN Yang, LI Ping, QI Xue-bin, <i>et al.</i> (4366)
Characteristics of Heavy Metals in Chicken Manure Organic Fertilizers in the Huang-Huai-Hai Region and related Environmental Risk Assessment	 LI Fa, XU Ying-ming, WANG Lin, <i>et al.</i> (4375)
Heavy Metal Content of Rural Living Solid Waste and Related Source and Distribution Analysis	 JIN Qi, GAO Hong, YUE Bo, <i>et al.</i> (4385)