

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

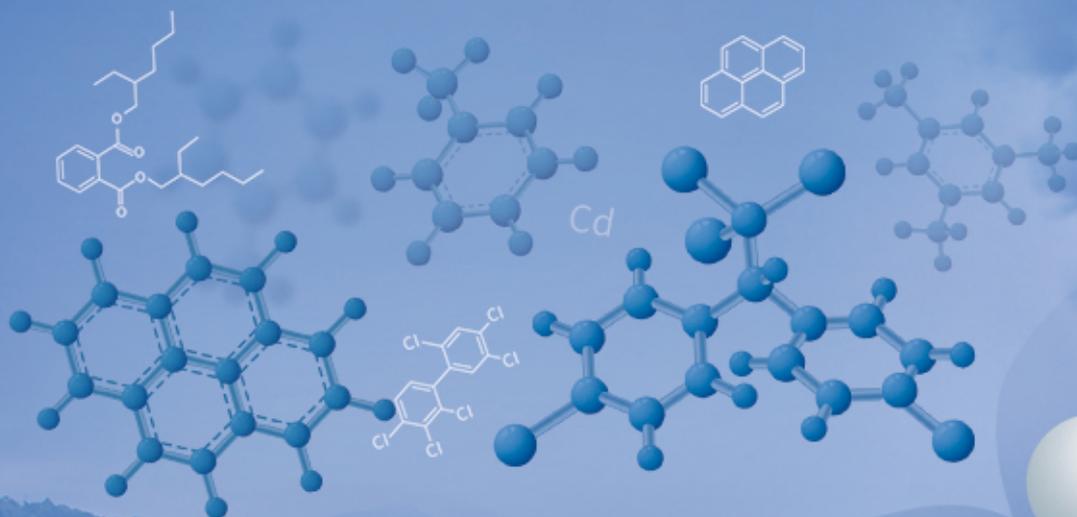
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

升金湖水体优先污染物筛选与风险评价

龚雄虎, 丁琪琪, 金苗, 薛滨, 张路, 姚书春, 王兆德, 卢少勇, 赵中华



PAHs

VOCs

HMs

PCBs

OCPs

PAEs

ANTs

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年10月

第42卷 第10期

Vol.42 No.10

目次

PM_{2.5} 化学组分连续观测在污染事件源解析中的应用 蔡凡涛, 尚玥, 戴维, 谢鸣捷 (4575)

汾渭平原 PM_{2.5} 空间分布的地形效应 黄小刚, 赵景波, 孙从建, 汤慧玲, 梁旭琦 (4582)

华中地区冬季灰霾天气下 PM_{2.5} 中重金属污染特征及健康风险评价: 以湖北黄冈为例
..... 李星谕, 毛瑶, 陈展乐, 刘威杰, 程铖, 石明明, 许安, 苏业旺, 胡天鹏, 祁士华, 邢新丽 (4593)

华北区域大气中羰基化合物体积分数水平及化学反应活性 黄禹, 陈曦, 王迎红, 刘子锐, 唐贵谦, 李杏茹 (4602)

成都市春季 O₃ 污染特征及关键前体物识别 韩丽, 陈军辉, 姜涛, 徐晨曦, 李英杰, 王成辉, 王波, 钱骏, 刘政 (4611)

基于边界观测的长三角某工业区 O₃ 来源特征 黄晴, 黄银芝, 张珊, 金丹, 高松, 修光利 (4621)

廊坊开发区 8~9 月 O₃ 污染过程 VOCs 污染特征及来源分析 张敬巧, 王宏亮, 方小云, 刘锐泽, 丁文文, 凌德印, 王淑兰 (4632)

广东省家具行业基于涂料类型的 VOCs 排放特征及其环境影响
..... 曾春玲, 邵霞, 刘锐源, 姚懿娟, 李银松, 侯墨, 刘洋, 范丽雅, 叶代启 (4641)

厦门湾空气质量对新冠疫情管控的响应 徐超, 吴水平, 刘怡靖, 钟雪芬 (4650)

北京平原和延庆地区山谷风异同及对污染的影响 吴进, 李琛, 马志强, 孙兆彬, 韩婷婷, 邱雨露, 马小会, 李颖芳, 朱晓婉 (4660)

两湖盆地冬季区域大气颗粒物污染特征及独特的风场和下垫面影响
..... 朱燕, 赵天良, 白永清, 徐家平, 孙晓芸, 胡未央, 常嘉成, 杨婕, 朱从祯 (4669)

燃煤电厂颗粒物中硫酸根与硝酸根离子的转化规律 杨柳, 何晴, 盛重义 (4678)

长江流域主要干/支流化学特征及外源酸的影响 王琪, 于爽, 蒋萍萍, 孙平安 (4687)

土地利用对太湖入流河道营养盐的影响 连心桥, 朱广伟, 杨文斌, 康丽娟, 朱梦圆, 许海 (4698)

基于 eDNA 技术的渭河浮游动物多样性及关键种生态位特征
..... 梁东, 夏军, 宋进喜, 常剑波, 吴琼, 程丹东, 张怡暄, 孔飞鹤, 任源鑫 (4708)

三亚市水体中 PPCPs 的污染水平、分布特征及生态风险评价 任丙南, 耿静 (4717)

升金湖水体优先污染物筛选与风险评价 龚雄虎, 丁琪琪, 金苗, 薛滨, 张路, 姚书春, 王兆德, 卢少勇, 赵中华 (4727)

天目湖沙河水库水生态安全状况长期变化及影响因素 杨文斌, 段文秀, 崔扬, 朱广伟, 吴天浩, 许海, 朱梦圆 (4739)

华中地区供水水库抗生素抗性基因的季节变化及影响因素 张凯, 辛蕊, 李观家, 王倩, 王亚南, 许智恒, 崔向超, 魏巍 (4753)

快速城镇化进程中珠江三角洲硝酸型地下水赋存特征及驱动因素 吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 朱亮, 张玉玺 (4761)

盐城地区地表水化学空间特征及控制因素分析 王建, 张华兵, 许君利, 彭俊 (4772)

基于沉积物中总氮和总磷垂向分布与吸附解吸特征的白洋淀清淤深度
..... 周亚婷, 陈兴宏, 李立青, 张伟军, 张美一, 王东升, 王洪杰 (4781)

硼酸和磷酸对 PMS/Co²⁺ 均相催化氧化有机物的影响因素与机制 万琪琪, 陈铸昊, 曹瑞华, 王静怡, 李刚 (4789)

磁性生物炭负载 α-MnO₂ 活化过一硫酸盐降解 2,2',4,4'-四溴联苯醚 李鑫, 尹华, 罗昊昱, 欧阳晓芳, 刘航, 祝铭韩 (4798)

紫外活化过硫酸钠灭活水中噬菌体 MS2 的特性及机制 张崇森, 杨昊明, 王真 (4807)

铈改性水葫芦生物炭对磷酸盐的吸附特性 王光泽, 曾薇, 李帅帅 (4815)

低温地下水净化工艺中氨氮去除性能及机制 李冬, 刘孟浩, 张瑞苗, 曾辉平, 张杰 (4826)

我国城市污泥中重金属的赋存形态与生态风险评价 耿源濛, 张传兵, 张勇, 黄豆豆, 闫姝骁, 孙腾飞, 程柳, 王静, 毛宇翔 (4834)

不同气候类型下污水厂活性污泥中微生物群落比较 杨思航, 秦泽生, 梁漫春 (4844)

部分亚硝化-厌氧氨氧化协同反硝化处理生活污水脱氮除碳 秦彦荣, 袁忠玲, 张明, 张民安, 刘安迪, 付雪, 马娟, 陈永志 (4853)

同步短程硝化-厌氧氨氧化-短程反硝化颗粒污泥培育过程及其性能 周峰, 刘勇弟, 厉巍 (4864)

多种微塑料提取方法在中国典型土壤中的应用 赵小丽, 刘子涵, 从辰宇, 韩剑桥 (4872)

柴达木盆地土壤重金属污染与来源分析 陈亮, 张西营, 唐启亮, 耿盛, 王二龙, 李姜瑶 (4880)

快速城市化区域不同用地类型土壤重金属含量分布特征及生态风险 李梦婷, 沈城, 吴健, 黄沈发, 李大雁, 王敏 (4889)

广西都安县典型水田晒地球化学特征及影响因素 刘飞, 杨柯, 徐仁廷, 唐世琪 (4897)

炭化苹果枝通过减少土壤 DTPA-Cd 降低苹果砷木镉积累和镉伤害 邓波, 荀咪, 张玮玮, 杨洪强 (4908)

海南省集约化种植园中谷物、蔬菜和水果中重金属累积程度及健康风险
..... 杨剑洲, 王振亮, 高健翁, 严慧, 胡树起, 唐世新, 龚晶晶 (4916)

环境中抗生素抗性基因丰度与抗生素和重金属含量的相关性分析: 基于 Web of Science 数据库检索 苗荪, 陈磊, 左剑恶 (4925)

银川市农田土壤中四环素类抗生素的污染特征及生态风险评估 张小红, 陶红, 王亚娟, 马志义, 周泽英 (4933)

施用不同来源粪肥对土壤中抗生素淋溶的影响 李斌绪, 朱昌雄, 宋婷婷, 马金莲, 张治国, 李红娜 (4942)

我国典型森林土壤微生物驱动的氮代谢途径特征解析 吕雪丽, 赵永鹏, 林清火, 彭显龙, 尹云锋, 蒋先军 (4951)

青藏高原高寒湿地春夏两季根际与非根际土壤反硝化速率及 nirS 型反硝化细菌群落特征分析
..... 李玉倩, 马俊伟, 高超, 霍守亮, 夏星辉 (4959)

松嫩平原芦苇湿地退化与修复过程中土壤细菌和甲烷代谢微生物的群落结构
..... 王秋颖, 王娜, 刘颖, 陈功, 何辉, 高婕, 庄绪亮, 庄国强 (4968)

不同轮作休耕下潮土细菌群落结构特征 南镇武, 刘柱, 代红翠, 张磊, 王娜, 徐杰, 刘开昌, 孟维伟, 王旭清 (4977)

稻田土壤光合细菌群落对镉污染的响应 罗路云, 金德才, 王殿东, 陈昂, 张德咏, 曾军, 匡炜, 张卓, 刘勇 (4988)

铁尾矿芦苇根际微生物和根内生菌群落分布及其限制性因子解析 曹曼曼, 王飞, 周北海, 陈辉伦, 袁蓉芳 (4998)

有机无机氮配施对不同程度盐渍土硝化和反硝化作用的影响 周慧, 史海滨, 张文聪, 王维刚, 苏永德, 闫妍 (5010)

水稻产量、稻田 CH₄ 和 N₂O 排放对长期大气 CO₂ 浓度升高的响应 于海洋, 宋开付, 黄琼, 王天宇, 张广斌, 马静, 朱春梧, 徐华 (5021)

原料和热解温度对生物炭中可溶性有机质的影响 闫代红, 马亚培, 宋凯悦, 马红亮, 高人, 尹云锋 (5030)

中国 84 个主要城市大气热岛效应的时空变化特征及影响因子 李宇, 周德成, 闫章美 (5037)

室内建筑装饰装修材料气味物质及其释放研究进展 张万众, 张彭义 (5046)

《环境科学》征订启事 (4814) 《环境科学》征稿简则 (4871) 信息 (4907, 5009, 5029)

我国城市污泥中重金属的赋存形态与生态风险评价

耿源濛¹, 张传兵², 张勇², 黄豆豆², 闫姝晓², 孙腾飞², 程柳³, 王静¹, 毛宇翔^{1*}

(1. 河南理工大学资源环境学院, 焦作 454003; 2. 华夏碧水环保科技有限公司, 郑州 450008; 3. 安阳工学院化学与环境工程学院, 安阳 455000)

摘要: 为全面了解中国城市污水处理厂脱水污泥中重金属(HMs)的形态特征和污染状况, 本研究以我国 40 座城市污水处理厂的剩余污泥为研究对象, 对污泥中重金属 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的总量以及赋存形态进行了测定. 采用毒液浸出法(TCLP)、风险评价编码法(RAC)和潜在生态风险指数法评价了其生态风险. 结果表明, 40 个样品中重金属含量的中位值由大到小依次为: Zn > Cu > Cr > Pb > Ni > As > Cd, 各元素整体达标率 > 90%. As 的各形态分布较为平均; Cd 和 Zn 以可还原态为主; Cr 主要以残渣态的形式存在, 其次为可氧化态和可还原态; Cu 主要以可氧化态的形式存在; Ni 主要以可交换态的形式存在; Pb 主要以可还原态和残渣态的形式存在, 可交换态的含量最低. TCLP 提取态重金属的比例大小顺序为: Ni > As > Zn > Cd > Cu > Cr, 所有样品中 Pb 的 TCLP 提取态含量均低于检出限; RAC 法评价结果显示, 7 种重金属环境风险大小依次为: Ni > As > Zn > Cd > Cu > Cr > Pb, Ni 的生态风险等级为高等, Zn、As 和 Cd 的生态风险等级为中等, Cr 和 Cu 的生态风险等级为低等, Pb 无生态风险; 潜在生态风险评价结果表明, 城市污泥中 Cd 和 Cu 的潜在生态风险最高, 是我国城市污泥中主要的重金属污染物, 但是如果按照国家标准规定的方法进行农用, 造成土壤污染的风险总体处于较低水平.

关键词: 城市污泥; 重金属(HMs); 生态风险评价; 毒液浸出法(TCLP); 风险评价编码法(RAC)

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)10-4834-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202101145

Speciation and Ecological Risk Assessment of Heavy Metal(loid)s in the Municipal Sewage Sludge of China

GENG Yuan-meng¹, ZHANG Chuan-bing², ZHANG Yong², HUANG Dou-dou², YAN Shu-xiao², SUN Teng-fei², CHENG Liu³, WANG Jing¹, MAO Yu-xiang^{1*}

(1. Institute of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 2. Huaxia Besince Environmental Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450008, China; 3. College of Chemistry and Environmental Engineering, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China)

Abstract: To reveal the speciation and pollution status of heavy metal(loid)s (HMs) in the dewatered sewage sludge(SS) of municipal wastewater treatment plants(MWTPs) in China, SS samples were collected from 40 MWTPs located in different regions of China. The total concentrations and geochemical fractions of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in the SS samples were analyzed. The ecological risks induced by HMs in the SS were assessed based on the toxicity characteristic leaching procedure(TCLP), risk assessment code(RAC), and potential ecological risk index(RI). The median values of HMs in SS followed the order Zn > Cu > Cr > Pb > Ni > As > Cd. The general attainment rates of HMs in SS were satisfactory(>90%). As showed a generally even distribution among all the fractions; Cd and Zn mainly existed in the reducible fraction; Cr mainly occurred in the residual fraction, followed by oxidizable and reducible fractions; Cu mainly occurred in the oxidizable fraction; Ni occurred mainly as exchangeable forms; and Pb mainly occurred in the reducible and residual fractions, with its exchangeable form being the lowest fraction. According to the RAC method, the environmental risks induced by HMs in the SS followed the order Ni > As > Zn > Cd > Cu > Cr > Pb. The ecological risk of Ni was high; Zn, As, and Cd had a medium level of risk; Cr and Cu had a low level of risk; and the risk of Pb was negligible. According to the RI method, Cd and Cu showed the highest potential ecological risk, indicating that these are the primary HM pollutants in the SS. However, if the agricultural application of SS is carried out in accordance with the national standards, the overall level of risk from soil HM pollution is considered relatively low.

Key words: sewage sludge; heavy metal(loid)s (HMs); ecological risk assessment; toxicity characteristic leaching procedure(TCLP); risk assessment code(RAC)

中国的城市污水处理能力随着城市化的快速发展而迅速提高. 截至 2019 年, 已建成城市污水处理厂 9 653 座, 污水总处理能力为 $2.72 \times 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ [1]. 在污水处理过程中, 污水中的部分有毒有害物质会随着颗粒物的去除转移到污泥中, 最终以污水处理厂剩余污泥的形式外排. 而污泥作为污水处理厂的副产物, 其中存在着大量污染物[2~4]. 2015 年中国产生的污泥总量(干重)为 $6.03 \times 10^6 \text{ t}$ [5], 因此污泥的处理和处置在我国是一个巨大的挑战.

污泥中含有很高的 N、P、K 及有机质等营养成

分, 农用已成为目前比较有吸引力的污泥处置方法. 但污泥中也含有难降解的有机物、重金属等有害物质, 若处理不当将会带来土壤的二次污染[6,7]. 在环境中, 重金属毒性及危害不仅取决于其含量, 更大程度上受其赋存形态的影响[8], 因此污泥中重金属的形态分析就显得尤为重要. 有研究表明, 城市污

收稿日期: 2021-01-18; 修订日期: 2021-03-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(21605060, 21377035); 河南省高等学校重点科研项目(20A610006)

作者简介: 耿源濛(1991~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制技术, E-mail: 111603010003@home.hpu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: yuxiangmao@hpu.edu.cn

泥中 Zn 主要以不稳定态存在, 占总含量的 70% 以上^[9-13]; Cu 则主要以可氧化态存在, 其次是赋存于矿物晶格中的残渣态^[14-16]. Cr、Pb 和 As 等毒性较强的元素主要以稳定态存在^[12,13]. 这些研究多针对局部区域或部分城市的污泥, 对于全国范围内污泥中重金属赋存形态的整体状况, 尚未见相关报道.

对污泥中重金属污染进行评价, 可以为污泥的污染防控和资源化利用提供依据. 众多学者从不同角度提出了多种重金属污染评价方法, 比如以重金属总量为研究对象的地质累积指数^[17] (index of geo-accumulation, I_{geo})、内梅罗指数 (nemerow pollution index, NPI)、潜在生态风险指数 (potential ecological risk factor, ER)^[18] 和风险指数 (risk Index, RI)^[18] 等方法; 以重金属形态为研究对象的风险评价编码法 (risk assessment code, RAC)^[19] 和毒性淋液浸出法 (toxicity characteristic leaching procedure, TCLP) 等. 其中, 地质累积指数法主要侧重单一元素, 反映人为活动对环境的影响, 但无法体现出重金属的潜在危害性. 潜在生态风险法不仅能反映单一重金属的污染程度, 还能体现多种污染物的综合效应, 但不能有效区分重金属的污染来源是人为活动还是自然变化. 而 RAC 法是以重金属的可交换态为依据的, 能够真实反映出重金属的毒性风险状态. TCLP 法则较为简单和快捷, 主要受重金属的形态和土壤 pH 等理化性质的影响. 由于每一种评价方法的依据不同, 其结果会产生差异, 因此在对重金属进行生态评价时应选取多个方法进行综合评价.

本研究对 40 个污水处理厂脱水污泥样品中 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的含量进行测定. 采用 BCR 逐步提取法分析了污泥中重金属的赋存特征, 在此基础上分别采用基于重金属含量的潜在生态风险法和基于重金属形态的 TCLP 法和 RAC 法, 评估了我国城市污泥中 7 种重金属对生态环境的潜在危害. 本研究结果有助于从整体上掌握我国城市污泥中重金属污染情况和生态风险, 以期为城市污泥中重金属的污染防治和城市污泥的资源化利用提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究脱水污泥样品 (含水率 80%) 采集于全国 40 个城市, 涵盖 30 个省份, 样品采集时间为 2016 年 4~8 月, 具体样品来源城市与文献^[20] 基本一致. 每个污水处理厂不间断连续采样 7 d, 得到 7 份污泥样品. 新鲜污泥经冷冻保存后置于保温箱

内, 冰袋冷冻快递运回实验室 (1~2 d). 污泥经冷冻干燥、研磨, 过筛 (<60 目) 后将同一污水处理厂连续 7 d 的样品混合成一个样品, 室温下置于干燥箱中密封保存, 待测^[21].

1.2 样品分析方法

1.2.1 污泥中重金属总量的测定方法

本研究污泥样品中重金属的测定方法参照城市污水处理厂污泥检验方法 (CJ/T 221-2005), 采集来的样品经预处理后, 在 HCl-HNO₃-HF-H₂O₂ (6、2、2 和 2 mL) 体系下, 经微波消解仪 (Multiwave PRO, 安东帕, 澳大利亚) 消解 (参数见表 1), 然后将消解容器放入赶酸仪在 130℃ 下加热 1~2 h, 蒸发多余的酸^[22,23]. 用 2% 的硝酸将残渣稀释至 50 mL, 之后通过 0.45 μm PTFE 膜针头过滤器过滤. 采用 ICP-MS (820-MS, Varian, 美国) 检测消解液中重金属 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的浓度, 应用方法及参数如表 2 所示.

表 1 微波消解仪的工作参数

步骤	功率/W	时间/min
升温 1	700	10
保持 1	700	5
升温 2	1 400	10
保持 2	1 400	20
冷却	1 400	30

表 2 ICP-MS 的工作参数

项目	参数	元素	同位素
等离子体流量/L·min ⁻¹	18.0	In (内标)	115
辅助流量/L·min ⁻¹	1.80	As	75
雾化器流量/L·min ⁻¹	0.88	Cd	111
RF 功率/kW	1.45	Cr	52
碰撞气体	H ₂	Cu	63
碰撞气体流量/mL·min ⁻¹	50	Ni	60
		Pb	206, 207, 208
		Zn	66

1.2.2 污泥中重金属的赋存形态特征

污泥样品中重金属形态的提取分析采用改良的 BCR 逐步提取法^[24], 将重金属形态分为可交换态/水、酸溶解态 (F1)、可还原态 (F2)、可氧化态 (F3) 和残渣态 (F4). 具体提取步骤与文献^[24] 相同, 4 种不同形态的提取液中重金属浓度均采用 ICP-MS 检测.

1.2.3 污泥农用时所加入土壤中重金属的含量的计算方法

根据农用污泥污染物控制标准 (GB 4284-2018) 中规定, 污泥农用添加到土壤中, 年用量累计不得超过 7.5 t·hm⁻², 连续使用不得超过 5 a. 按照

污泥农用的最大允许施用量和污泥中重金属的含量可以计算出随污泥带入土壤中的重金属的量,具体计算公式如下:

$$T_w = S \cdot h \cdot \rho \cdot Q \quad (1)$$

$$K = \frac{T_w}{T_i} \quad (2)$$

$$C = C_i \cdot K \quad (3)$$

式中, T_w 为每 m^2 土壤中加入污泥的质量; S 为土壤面积, 本文取 $1 m^2$; h 表示土壤耕层深度, 取 $20 cm$; ρ 为土壤密度 $2.65 g \cdot cm^{-3}$; Q 为污泥农用标准量, 本文以最大施用量计算 ($7.5 t \cdot hm^{-2} \times 5 a$); K 为土壤中添加污泥的比例; T_i 为每平方米土壤的质量; C 为污泥农用后土壤中 i 元素的含量, C_i 为元素 i 在污泥中的实测含量。

1.3 质量控制与质量保证

(1) 试剂 本研究所用硝酸、盐酸、氢氟酸和 H_2O_2 均为 MOS 级, 所用水为超纯水。

(2) 空白样品和空白样品分析 每批次测定中均设置 3 个空白, 随样品一起处理和测定, 以确保实验过程中没有污染。

每批次测定均抽取 20% 的样品, 每个样品设置 3 个平行样, 计算其平均值和相对标准偏差。本研究中, 平行样品测定值的相对标准偏差均小于 15%。

(3) 标准参考物质 本研究选择土壤成分分析标准物质 (GBW 07449)、洪泽湖积物成分分析标准物质 (GBW 07423)、水系沉积物成分分析标准物质 (GBW 07307a) 和河口沉积物标准物质 (ERM-CC 580)。每批样品分析各标准参考物质均设置 3 个平行样品, 所测得的回收率为 80% ~ 114%。

1.4 生态风险评价方法

1.4.1 潜在生态风险评价法

潜在生态风险评价法由瑞典学者 Hakanson 提出^[25], 是划分沉积物污染程度及其水域潜在生态风险的一种相对快速、简便和标准的方法, 通过测定沉积物样品中有限数量的污染物含量进行计算, 能够定量划分出潜在生态的危害程度, 反映沉积物中多种重金属对生态环境的综合影响。重金属的污染指数和潜在生态危害系数分级标准见文献^[25]。

其计算公式为:

$$C_f = C_i / B_i \quad (4)$$

$$E_i = T_i \times C_f \quad (5)$$

式中, C_f 为单个重金属的污染指数, C_i 为元素 i 在污泥/土壤中的实测含量, E_i 为单个重金属的潜在生态风险系数; T_i 为单个重金属污染物的毒性响应参数 (As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的毒性影响参数分别为 10、30、2、5、2、5 和 1)^[25]; B_i 为计算所需的参比值 (环境背景值), 本研究采用我国各省会城市土壤重金属背景值^[26] 为参比 (其中非省会城市按照相应省会城市土壤重金属背景值为参比)。

重金属的综合潜在生态风险指数 RI 的计算公式如下:

$$RI = \sum E_i$$

1.4.2 RAC 风险评价编码法

RAC 生态风险评价编码法是基于重金属形态分析的重金属潜在风险评价的方法^[27~29], 于 1985 年由 Perin 等^[30] 提出, 研究土壤中重金属的环境风险, 应采用重金属化学形态中的可交换态含量或可交换态所占总含量的百分比来判定, 并划定了 RAC 评价指标的分级限值, 见表 3。

表 3 RAC 风险评价分级表

Table 3 RAC risk assessment scale

弱酸可提取态分布比例	<1%	1%~10%	10%~30%	30%~50%	>50%
风险等级	无	低	中	高	极高

1.4.3 TCLP 法

TCLP 法是美国环保署开发的毒性表征浸出程序, 实验方法见文献^[31,32], 具体的提取步骤为: 称取 0.5 g 污泥样品, 加入 10 mL 提取剂 (固液比为 1:20), 以 $(30 \pm 2) r \cdot min^{-1}$ 的速度在常温下振荡 (18 ± 2) h, 离心、过滤, 4℃ 条件下保存待测, 提取液中重金属含量均采用 ICP-MS 检测。

2 结果与讨论

2.1 我国城市污泥重金属含量的统计性描述

我国 40 个城市生活污水处理厂污泥中重金属

As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 含量的统计结果见表 4。经 K-S 法检验, As、Cd、Cr、Ni 和 Pb 分布呈偏态分布, Cu 和 Zn 分布呈对数正态分布。污泥中重金属中位值由高到低分别为: Zn > Cu > Cr > Pb > Ni > As > Cd。各元素的变异系数较高, 说明不同地区城市污泥中重金属的含量差异较大。

本研究中 40 个城市污泥样品中 As 和 Pb 含量均未超过城镇污水处理厂污染物排放标准 (GB 18918-2002) 规定限值; Cd 的含量超过了酸性土壤的限值, 但未超过碱性土壤的限值; Cr、Cu、Ni 和

表 4 城市污泥样品中重金属含量的统计(以干重计)/mg·kg⁻¹
Table 4 Statistics of HMs contents in the SS samples(dry weight)/mg·kg⁻¹

项目	重金属							
	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	
平均值	20.8	1.66	1.80 × 10 ²	1.63 × 10 ²	51.1	44.5	6.09 × 10 ²	
标准差	14.4	2.07	5.55 × 10 ²	1.40 × 10 ²	76.9	28.1	3.72 × 10 ²	
最大值	73.1	10.5	3.58 × 10 ³	7.57 × 10 ²	4.76 × 10 ²	1.63 × 10 ²	2.08 × 10 ³	
最小值	7.23	0.27	28.6	35.6	14.9	18.2	2.38 × 10 ²	
中位值	15.9	0.97	72.3	1.29 × 10 ²	31.3	39.0	5.32 × 10 ²	
变异系数/%	69.2	1.25 × 10 ²	3.09 × 10 ²	85.6	1.50 × 10 ²	63.2	61.10	
GB 18918-2002	pH < 6.5	75	5	6.00 × 10 ²	8.0 × 10 ²	1.00 × 10 ²	3.00 × 10 ²	2.00 × 10 ³
	达标率/%	1.00 × 10 ²	95	97.5	1.00 × 10 ²	92.5	1.00 × 10 ²	1.00 × 10 ²
	pH ≥ 6.5	75	20	1.00 × 10 ³	1.50 × 10 ³	2.00 × 10 ²	1.00 × 10 ³	3.00 × 10 ³
	达标率/%	1.00 × 10 ²	1.00 × 10 ²	97.5	1.00 × 10 ²	97.5	1.00 × 10 ²	1.00 × 10 ²

Zn 的含量超过了碱性土壤的限值. 城市污泥中重金属含量的达标率 > 90% (酸性土壤) 或 > 92.5% (碱性土壤).

2.2 我国城市污泥中重金属的赋存形态

本研究对 40 个城市污水处理厂污泥样品采用 BCR 法得到各形态重金属含量. 对不同形态含量之和与城市污泥中相应元素的总含量进行相关性分析, 发现二者相关性 R^2 分别为 0.92 (As)、0.97 (Cd)、0.99 (Cr)、0.93 (Cu)、0.97 (Ni)、0.84 (Pb) 和 0.97 (Zn), 回收率在 85.98% ~ 126.10% 之间, 表明本研究采用的提取剂和提取步骤能够有效地将污泥中不同形态重金属提取出来, 该方法可以应用于污泥中重金属形态提取研究.

40 个城市污水处理厂污泥中不同形态的重金属含量占总量的质量分数如图 1 所示. 污泥中 As 的 F1、F2、F3 和 F4 这 4 种形态占总含量的比例分别为 5.67% ~ 59.30%、0.87% ~ 68.59%、5.78% ~ 54.80% 和 2.44% ~ 87.68%, 各形态所占比例的平均值由大到小的顺序依次为: F4 (29.46%) > F1 (27.30%) > F3 (22.99%) > F2 (20.25%), 4 种形态 As 的占比较为接近, 说明 As 在污泥各相态的分布均匀. 林荣科等^[33]对广西城镇污水厂脱水污泥重金属形态分布特征进行研究, 其结论中 As 的各形态比例与本研究基本一致.

Cd 的 4 种形态占总含量的比例分别为 0.61% ~ 33.37%、45.21% ~ 98.16%、0.27% ~ 31.65% 和 0.13% ~ 25.26%, 平均值由大到小的顺序依次为: F2 (80.49%) > F1 (9.64%) > F3 (5.11%) > F4 (4.76%). 可以看出, 污泥中的 Cd 主要以可还原态形式存在, 具有较强的潜在可迁移性. 有研究表明, 通常可还原态主要反映人类活动对环境污染的情况^[34], 说明城市污泥中 Cd 的来源主要是人为活动.

Cr 的 4 种形态含量占总含量的比例分别为

0.20% ~ 5.13%、1.95% ~ 33.00%、11.15% ~ 39.14% 和 34.61% ~ 80.03%, 平均值由大到小的顺序依次为: F4 (58.65%) > F3 (23.91%) > F2 (16.47%) > F1 (0.98%), 说明污泥中的 Cr 主要以残渣态存在, 在自然条件下难释放, 不易被生物利用, 迁移性小; 其次为可氧化态 (F3) 和可还原态 (F2).

F1、F2、F3 和 F4 这 4 种形态 Cu 含量占 Cu 总含量的比例分别为 0.03% ~ 23.16%、2.16% ~ 34.42%、40.71% ~ 83.09% 和 3.57% ~ 28.12%. 平均值由大到小的顺序依次为: F3 (60.18%) > F2 (21.65%) > F4 (15.82%) > F1 (2.35%), 说明城市污泥中 Cu 主要以氧化态形式存在, 稳定性相对较强. 郑波^[35]对黄石市污水处理厂污泥中重金属的形态分布的研究中发现类似现象, 认为 F3 和 F4 的形态分布比例占 Cu 总量的 68.91%, 其生物可利用性和迁移性较弱.

4 种形态 Ni 含量占 Ni 总含量的比例分别为 24.53% ~ 70.45%、7.36% ~ 39.23%、2.84% ~ 19.95% 和 3.90% ~ 55.30%. 平均值由大到小的顺序依次为: F1 (42.36%) > F4 (27.22%) > F2 (20.84%) > F3 (9.58%), 主要以可交换态的形式存在, 其次是残渣态 (F4) 和可还原态 (F2). 崔莹等^[36]对焦作市城市污泥中重金属的形态分布研究结果也表明, Ni 的可交换态 (F1) 占总量的比例最高, 污泥中 Ni 元素具有较强的迁移性和生物可利用性, 在污泥农用时应引起注意.

4 种形态 Pb 含量占 Pb 总含量的比例分别为 0.01% ~ 3.33%、11.81% ~ 74.26%、4.99% ~ 43.03% 和 13.04% ~ 81.09%. 平均值由大到小的顺序依次为: F2 (49.07%) > F4 (34.82%) > F3 (15.65%) > F1 (0.46%), 主要以可还原态 (F2) 和残渣态 (F4) 的形式存在, 可交换态的含量最低.

污泥中 Zn 的 4 种形态占 Zn 总含量的比例分别

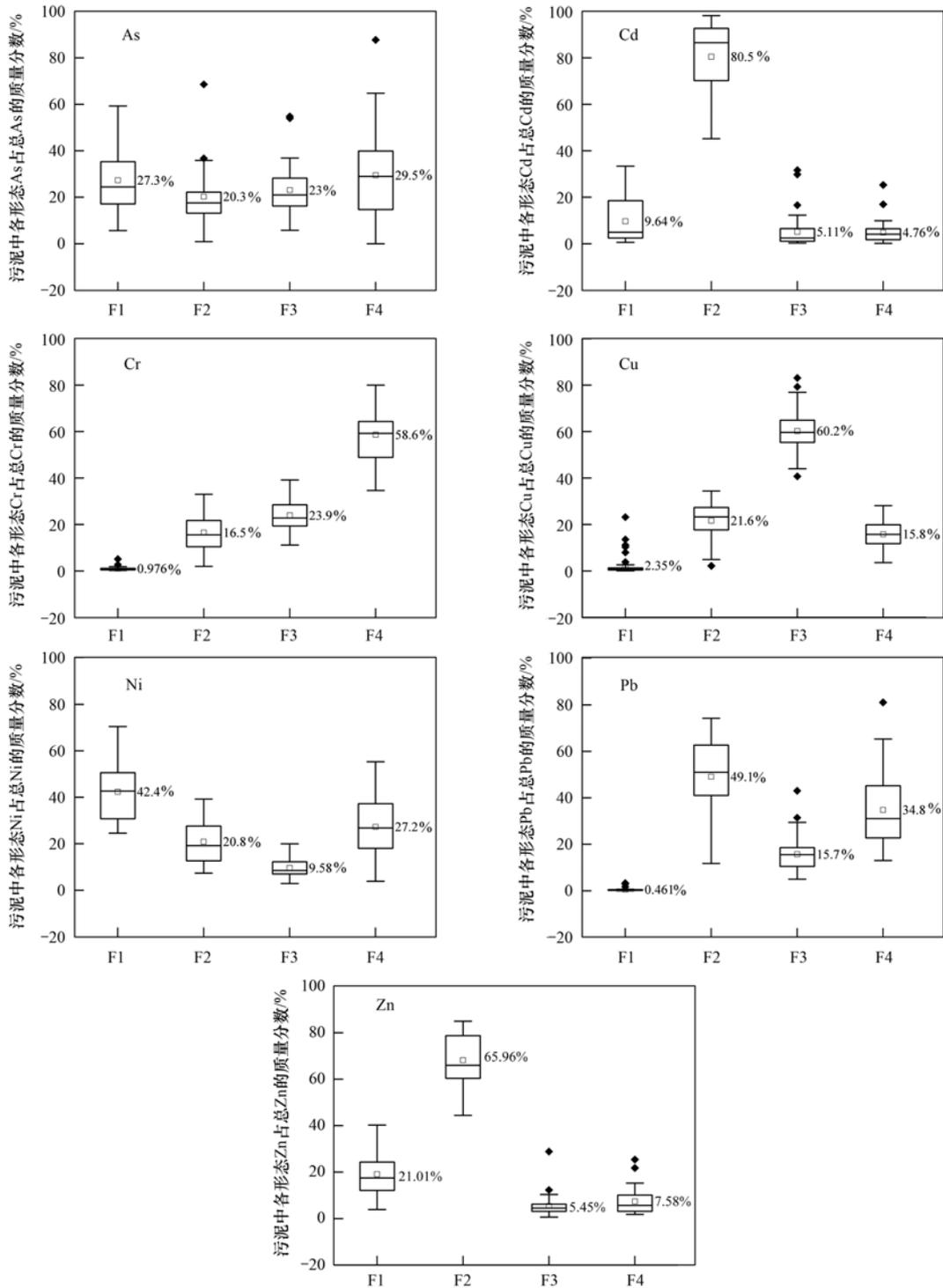


图1 城市污泥中重金属各形态占总量的比例

Fig. 1 Proportions of various species in total content of each HM in SS

为 4.94% ~ 58.33%、23.22% ~ 81.55%、0.63% ~ 12.31% 和 2.58% ~ 25.39%。平均值由大到小的顺序依次为：F2 (65.96%) > F1 (21.01%) > F4 (7.58%) > F3 (5.45%)，Zn 主要分布在可还原态，其次是可交换态。

2.3 城市污泥中重金属的潜在生态风险评价

2.3.1 我国城市污泥中重金属的潜在生态风险

按照上述各城市污泥中重金属总量的测定结

果，以我国各省会城市土壤重金属背景值为参比（非省会城市也以其对应省会城市土壤重金属背景值为参比），采用 Hakanson 潜在生态风险系数法对我国 40 个城市污泥中重金属进行潜在生态风险评价，先计算出每个城市的 E_i 值然后取全国平均值，其结果如图 2 所示。各重金属元素 E_i 平均值的大小顺序为：Cd(317.73) > Cu(23.34) > As(14.10) > Zn(5.75) > Pb(5.56) > Cr(3.38) > Ni(2.50)。Cd

潜在生态风险最高,为高生态危害,其他6种金属均为低生态危害.表明Cd是我国城市污泥中重金属的首要污染物.

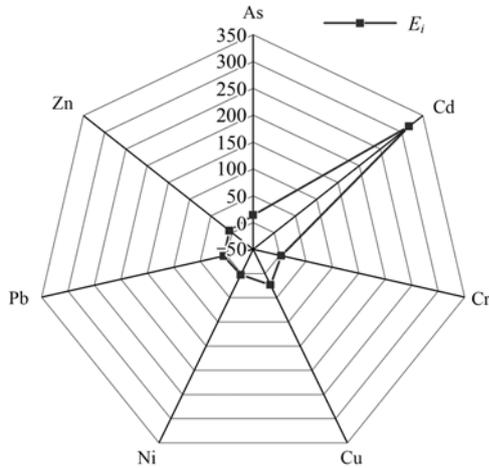


图2 城市污泥中重金属的潜在生态风险指数

Fig. 2 Potential ecological risk indexes of HMs in SS

2.3.2 我国城市污泥中7种重金属元素的综合生态风险

我国城市污泥中重金属As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb和Zn的综合生态风险RI值介于84.69~2351.33,平均值为372.37,属于高潜在生态风险,这主要是由于Cd的RI值较高所导致的.如表5所示,其中长沙、海口、百色、湘潭、大连和新余为“极高风险”,占所有样品比例的15%.东莞、郑州、合肥、西安和银川属于“高风险”,占比12.5%.石河子和珠海等21个城市属于“中等风险”,RI范围为157.87~287.82,占比52.5%.辽阳和西宁等8个城市属于“低风险”,RI范围为84.69~141.25,占比20%.

2.3.3 我国城市污泥农用的综合生态风险

污泥农用时,添加到土壤中的量是有一定的限度,若直接以污泥中重金属的含量为依据,会给潜在生态风险评价带来偏差.本研究根据农用污泥污染

表5 城市污泥中重金属的综合生态风险指数(RI)¹⁾

Table 5 Comprehensive ecological risk indexes (RI) of HMs in SS

城市	RI	城市	RI	城市	RI	城市	RI	城市	RI
百色	728.35	广州	125.96	昆明	168.65	上海	244.28	西安	373.78
北京	230.88	贵阳	255.90	拉萨	189.82	石河子	157.87	厦门	192.37
长春	225.04	海口	701.79	兰州	132.82	石家庄	253.19	湘潭	1030.37
长沙	651.63	杭州	287.82	辽阳	84.69	宿迁	108.77	西宁	137.31
成都	256.49	哈尔滨	273.64	宁波	211.36	苏州	141.25	新余	2351.33
重庆	249.38	合肥	358.21	鄂尔多斯	191.46	太原	131.07	银川	401.49
大连	1968.45	呼和浩特	194.02	青岛	264.50	铜川	104.59	郑州	321.54
东莞	312.00	济南	185.60	泉州	201.20	武汉	212.91	珠海	282.99

1) RI < 150 为“低风险”, 150 ≤ RI < 300 为“中等风险”, 300 ≤ RI < 600 为“高风险”, RI ≥ 600 为“极高风险”

物控制标准(GB 4284-2018)中规定,污泥农用添加到土壤中,年用量累计不得超过 $7.5 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$,连续使用不得超过5 a 为标准,一般耕层厚度最大为20 cm,土壤密度为 $2.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,以此为依据计算出污泥农用后带入土壤的重金属含量.之后以农用土壤中重金属的含量为依据计算出我国城市污泥农用的潜在生态风险.结果发现,40个城市污泥样品农用后造成的土壤重金属 E_i 平均值的大小顺序为: Cd(22.24) > Cu(1.63) > As(0.99) > Zn(0.40) > Pb(0.39) > Cr(0.24) > Ni(0.18),所有重金属的 E_i 的平均值均小于40,生态风险等级均为“低风险”.As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb和Zn的综合生态风险RI值的范围在5.98~164.59之间,平均值为26.07.仅新余市为“中等风险”等级,RI值为164.59,其余所有地区的RI值均小于150,属于“低风险”等级.据此判断,我国城市污泥按照上述国家标准进行农用时,污泥中重金属对土壤造成污染的风险整体上处于较低水平.

2.4 城市污泥中 TCLP 提取态重金属含量

本研究对污泥中6种重金属的TCLP提取态含量测定结果如表6所示.本研究中,40个城市污水处理厂污泥样品中Pb的浸出浓度均低于检测限($0.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$);仅12个城市污泥样品中检测到了TCLP提取态Cd.由表6可知,TCLP法对Ni的提取比例最高,与上文污泥中Ni主要以可交换态形式存在的结论相同.As、Zn和Cd的TCLP提取态含量的比例相对较低,Cr和Cu也有微量浸出.总体来看,我国城市污泥中TCLP法提取的重金属的比例大小顺序为: Ni > As > Zn > Cd > Cu > Cr.

通过与TCLP提取态重金属元素的国际标准值^[37]进行比较,40个城市污水处理厂污泥样品中,TCLP提取态As的含量超出标准值的有12个,超标率为30%;Cu超出标准值的为厦门,东莞达到了临界值,超标率为2.5%;Ni超出标准值的有25个,超标率为62.5%;Zn超出标准值的有35个,超标率为87.5%,而40个污泥中TCLP提取态Cr全部超

表 6 城市污泥中 TCLP 提取态含量及超标率

Table 6 Extractable contents via TCLP and over-limit ratios of HMs in SS

元素	$\omega/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$			TCLP 提取态 比例/%	TCLP 提取态 平均比例/%	国际标准 $/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	超标率 /%
	平均值	最小值	最大值				
As	5.69	0.79	48.06	5.60 ~ 65.76	25.79	5	30
Cd	0.23	0.02	0.87	0.81 ~ 22.73	8.31	0.5	5
Cr	1.10	0.35	12.24	0.29 ~ 2.46	1.02	0.1	100
Cu	3.13	0.04	45.86	0.04 ~ 12.98	1.50	15	2.5
Ni	30.87	13.31	226.91	29.19 ~ 99.50	75.04	20	62.5
Zn	88.57	13.73	406.15	3.90 ~ 37.93	14.39	25	87.5

标;在检测出的12个TCLP提取态Cd中,有2个城市超出标准限值,整体超标率为5%。因此,基于毒性浸出方面的判断,我国城市污水处理厂污泥中Cr、Zn和Ni的污染程度较为严重,As污染程度相对较轻,Cd和Cu的污染程度最低。

2.5 城市污泥重金属的RAC评价

RAC法是常用的沉积物中重金属的风险表征手段,以碳酸盐结合态/离子可交换态的重金属占重金属总量的质量分数来表征^[38]。本研究利用BCR方法的F1形态含量,计算了各重金属的RAC,评价结果如表7所示。

对40个城市污水处理厂污泥样品中As的风险等级进行评定,重庆和西安的污泥样品生态风险等级为“极高风险”,占有样品的5%;杭州、郑州等13个城市污泥样品为“高风险”,占有样品的32.5%;湘潭和新余等21个城市污泥样品为“中等风险”,占有样品的60%;辽阳、贵阳、宁波和珠海为“低风险”,占比10%。

辽阳、东莞和湘潭污泥中的Cd,为“高风险”,占比7.5%;杭州、贵阳等12个城市污泥为“中等风险”,占比30%;武汉、重庆等19个城市污泥为“低风险”,占比47.5%;长沙、海口等6个城市污泥无生态风险,占比15%。

济南和辽阳等17个城市污泥的Cr生态风险等级为“低风险”,占比42.5%;其余23个城市污泥Cr无生态风险。

东莞、厦门、宁波和辽阳的Cu生态风险等级为“中等风险”,占比10%;石家庄和珠海等9个城市污泥Cu为“低风险”,占比22.5%;其余27个城市污泥中的Cu无生态风险,占比67.5%。

对城市污泥中的Ni而言,鄂尔多斯和银川等10个城市污泥的生态风险等级为“极高风险”,占有样品的25%;东莞和郑州等22个城市样品为“高风险”,占有样品的55%;宁波和百色等8个城市样品的生态风险等级为“中等风险”,占有样品的20%。

贵阳、辽阳和大连城市污泥中Pb生态风险等

表 7 RAC 生态风险编码法评价结果¹⁾

Table 7 RAC assessment results of HMs in SS

城市	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
百色	3	4	5	4	3	5	3
北京	3	3	5	5	2	5	3
长春	3	4	4	5	1	5	3
长沙	3	5	5	5	2	5	3
成都	2	5	4	5	1	5	3
重庆	1	4	5	5	3	5	3
大连	3	3	4	4	2	4	2
东莞	3	2	5	3	2	5	3
鄂尔多斯	3	4	4	4	1	5	3
广州	3	3	5	5	2	5	3
贵阳	4	3	5	5	2	4	2
哈尔滨	3	4	4	5	1	5	3
海口	2	5	5	5	2	5	3
杭州	2	3	4	5	2	5	3
合肥	3	4	5	5	2	5	3
呼和浩特	3	3	5	5	3	5	3
济南	2	4	4	5	2	5	4
昆明	3	5	4	4	2	5	3
拉萨	2	4	5	5	2	5	3
兰州	2	4	4	5	1	5	4
辽阳	4	2	4	3	1	4	4
宁波	4	3	4	3	3	5	3
泉州	2	4	5	5	2	5	2
青岛	3	4	5	5	2	5	4
上海	2	4	5	5	2	5	3
石家庄	2	3	5	4	3	5	3
石河子	2	4	5	5	3	5	5
宿迁	3	4	5	4	2	5	3
苏州	3	3	5	5	2	5	1
太原	2	4	4	5	2	5	3
铜川	3	3	4	5	2	5	3
武汉	3	4	5	5	2	5	3
西安	1	5	4	4	1	5	3
西宁	3	4	5	5	3	5	3
厦门	3	3	4	3		5	2
湘潭	3	2	5	4	3	5	1
新余	3	4	5	5	2	5	3
银川	2	5	4	5	1	5	3
郑州	2	3	5	5	2	5	3
珠海	4	4	4	4	1	5	2

1) 1表示极高风险,2表示高风险,3表示中等风险,4表示低风险,5表示无风险

级为“低风险”,占比7.5%,其余37个城市污泥中的Pb无生态风险。

对城市污泥中 Zn 的风险等级进行评定,湘潭的生态风险等级为“极高风险”,占有样品的 2.5%; 厦门和苏州等 6 个城市污泥样品为“高风险”,占有样品的 15%; 武汉和新余等 28 个城市污泥样品为“中等风险”,占有样品的 70%; 辽阳、石河子、兰州、青岛和济南为“低风险”,占比 12.5%。

40 个城市污水处理厂污泥样品中,7 种重金属 RAC 平均值大小依次为: Ni (42.36%) > As (27.30%) > Zn (21.02%) > Cd (10.99%) > Cu (2.35%) > Cr (1.03%) > Pb (0.46%), 该顺序亦在一定程度上代表了 7 种重金属的有效性和环境风险的顺序。整体来看,我国城市污泥中 Ni 的生态风险等级为“高风险”,Zn、As 和 Cd 的生态风险等级为“中等风险”,Cr 和 Cu 的生态风险等级为“低风险”,Pb 为“无风险”。

2.6 评价结果的比较分析

对于全国城市污泥中重金属的风险评价,采用多种方法结合的形式更能确保其结果的科学性和可靠性。本研究分别采用以城市污水处理厂污泥中重金属总量为依据的潜在生态风险评价法和以形态为研究对象的 RAC 法和 TCLP 法,评价了城市污泥重金属的生态风险。潜在生态风险评价法不仅可以描述单元素造成的生态风险,还可以对多种元素造成的生态风险或污染程度进行综合评价,同时以土壤背景值为依据对污泥重金属的污染程度有一个较为全面的划分。而 RAC 法和 TCLP 法则是针对重金属发生迁移的风险以及对环境的直接危害进行评价。由于重金属对环境危害主要与形态有关,和土壤背景值的关系相对较少,从某种程度来说,RAC 法和 TCLP 法比潜在生态风险评价法更适用于污泥重金属的生态风险评估。

从本次研究结果来看,RAC 法和 TCLP 法结果基本相同,除 Ni 的生态风险等级为“高风险”,其它重金属元素的生态风险并不高,且 Pb 为“无风险”。与之相对,潜在生态风险评价法的结果表明我国城市污泥中重金属的生态风险等级较高,这主要是由于土壤背景值中重金属的含量极低所导致的。但正如上文所述,污泥并非直接用于农业种植,而是按照国家标准规定的施用方法和施用量添加到农用土壤中,最终带入土壤的重金属总量是极为有限的,按照污泥施用量的国家标准来计算的重金属生态风险并不高。

3 结论

(1) 40 个城市污泥样品中重金属的含量由大到小依次为: Zn > Cu > Cr > Pb > Ni > As > Cd。各样品

中 As 和 Pb 含量均低于标准限值,其余 5 种重金属的达标率(pH < 6.5)为 92.5%。

(2) 重金属在不同城市污泥中的形态分布因金属元素的不同而存在明显差异,其中 As 的各形态分布较为平均; Cd 和 Zn 主要为可还原态存在; Cr 主要为残渣态,其次为可氧化态和可还原态; Cu 主要为可氧化态; Ni 主要为可交换态; Pb 主要以可还原态和残渣态的形式存在。

(3) 40 个样品中,各重金属元素 E_i 平均值的大小顺序为: Cd (317.73) > Cu (23.34) > As (14.10) > Zn (5.75) > Pb (5.56) > Cr (3.38) > Ni (2.50)。Cd 属于“高风险”,是我国城市污泥中重金属的主要污染物。我国城市污泥用于农用土壤中的潜在生态风险,除新余市为“中等风险”以外,其余城市均为“低风险”。

(4) 我国城市污泥中 TCLP 提取态重金属比例的大小顺序为: Ni > As > Zn > Cd > Cu > Cr。与国际标准相比较,Cr、Zn 和 Ni 的污染较为严重,As 污染程度为中等,Cd 和 Cu 的污染最低。

(5) 40 个城市污泥样品中,7 种重金属 RAC 平均值大小依次为: Ni (42.36%) > As (27.30%) > Zn (21.02%) > Cd (10.99%) > Cu (2.35%) > Cr (1.03%) > Pb (0.46%)。Ni 的生态风险等级为“高风险”,Zn、As 和 Cd 的生态风险等级为“中等风险”,Cr 和 Cu 的生态风险等级为“低风险”,Pb 为“无风险”。

参考文献:

- [1] 刘贺峰,冉丽君,朱秋颖,等. 污水处理厂排污许可管理探析[J]. 环境影响评价, 2020, 42(2): 27-30.
Liu H F, Ran L J, Zhu Q Y, et al. Discussion on pollutant discharge permit management of sewage treatment plant [J]. Environmental Impact Assessment, 2020, 42(2): 27-30.
- [2] Xu C Q, Chen W, Hong J L. Life-cycle environmental and economic assessment of sewage sludge treatment in China [J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 67: 79-87.
- [3] Yang G, Zhang G M, Wang H C. Current state of sludge production, management, treatment and disposal in China [J]. Water Research, 2015, 78: 60-73.
- [4] Chen H, Yan S, Ye Z L, et al. Utilization of urban sewage sludge: Chinese perspectives [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2012, 19(5): 1454-1463.
- [5] 《中国环境年鉴》编辑委员会. 中国环境年鉴-2016 [M]. 北京: 中国环境年鉴社, 2016.
- [6] McBride M B. Toxic metals in sewage sludge-amended soils: has promotion of beneficial use discounted the risks? [J]. Advances in Environmental Research, 2003, 8(1): 5-19.
- [7] Chen M, Li X M, Yang Q, et al. Total concentrations and speciation of heavy metals in municipal sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle-south region of China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 160(2-3): 324-329.
- [8] McBride M B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective? [J]. Journal of

- Environmental Quality, 1995, **24**(1): 5-18.
- [9] 安森, 李永秋. 城市污泥中重金属的形态分布和处理方法的研究[J]. 广州环境科学, 2002, (4): 1-5.
An M, Li Y Q. The research on distribution and disposal process of heavy metal in municipal sludge [J]. Guangzhou Environmental Sciences, 2002, (4): 1-5.
- [10] 胡忻, 陈茂林, 吴云海, 等. 城市污水处理厂污泥化学组分与重金属元素形态分布研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, **24**(2): 387-391.
Hu X, Chen M L, Wu Y H, *et al.* Chemical components and heavy metals in sludge from wastewater treatment plant [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2005, **24**(2): 387-391.
- [11] 孙颖, 陈玲, 赵建夫, 等. 污泥中重金属性质分析及处理方法实验研究[J]. 江苏环境科技, 2003, **16**(4): 4-6.
Sun Y, Chen L, Zhao J F, *et al.* Experimental research on characteristics analysis and treatment of heavy metals in sludge [J]. Jiangsu Environmental Science and Technology, 2003, **16**(4): 4-6.
- [12] 沈晓南, 谢经良, 阚薇莉, 等. 厌氧消化后污泥中的重金属形态分布[J]. 中国给水排水, 2002, **18**(11): 51-52.
Shen X N, Xie J L, Kan W L, *et al.* Distribution of chemical form of heavy metal in anaerobically digested sludge [J]. China Water & Wastewater, 2002, **18**(11): 51-52.
- [13] 陆泗进, 何立环, 孙聪. 2种连续提取法提取3种类型土壤中重金属研究[J]. 北方环境, 2013, **29**(1): 98-102.
Chen S J, He L H, Sun C. Analysis of the form of heavy metal in three types of soil samples by two sequential extraction procedures [J]. Northern Environment, 2013, **29**(1): 98-102.
- [14] Fuentes A, Lloréns M, Sáez J, *et al.* Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges [J]. Chemosphere, 2004, **54**(8): 1039-1047.
- [15] Zufiaurre R, Olivár A, Chamorro P, *et al.* Speciation of metals in sewage sludge for agricultural uses [J]. Analyst, 1998, **123**(2): 255-259.
- [16] Da Silva I S, Abate G, Lichtig J, *et al.* Heavy metal distribution in recent sediments of the Tietê-Pinheiros river system in São Paulo state, Brazil [J]. Applied Geochemistry, 2002, **17**(2): 105-116.
- [17] Zhang J, Tian Y, Zhang J, *et al.* Distribution and risk assessment of heavy metals in sewage sludge after ozonation [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, **24**(6): 5118-5125.
- [18] Wang X D, Li C X, Zhang B, *et al.* Migration and risk assessment of heavy metals in sewage sludge during hydrothermal treatment combined with pyrolysis [J]. Bioresource Technology, 2016, **221**: 560-567.
- [19] Zhai Y B, Chen H M, Xu B B, *et al.* Influence of sewage sludge-based activated carbon and temperature on the liquefaction of sewage sludge: yield and composition of bio-oil, immobilization and risk assessment of heavy metals [J]. Bioresource Technology, 2014, **159**: 72-79.
- [20] 王宁, 刘清伟, 职音, 等. 中国城市污泥中汞含量的时空分布特征[J]. 环境科学, 2018, **39**(5): 2296-2305.
Wang N, Liu Q W, Zhi Y, *et al.* Spatial and temporal variation of mercury in municipal sewage sludge in China [J]. Environmental Science, 2018, **39**(5): 2296-2305.
- [21] 程柳. 市政污泥中汞的地球化学特征与生态风险研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2018.
Cheng L. Study on the geochemical characteristics and ecological risk of mercury in municipal sewage sludge [D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2018.
- [22] 何绪文, 房增强, 王宇翔, 等. 北京某污水处理厂污泥重金属污染特征、潜在生态风险及健康风险评价[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(3): 1092-1098.
He X L, Fang Z Q, Wang Y X, *et al.* Pollution characteristics, potential ecological risk and health risk assessment of heavy metal in a sewage treatment plant in Beijing [J]. Acta Scientiarum Circumstantiae, 2016, **36**(3): 1092-1098.
- [23] 赵清华, 冯素萍. 微波消解/ICP-AES法测定污水处理厂污泥中的重金属[J]. 化学分析计量, 2008, **17**(2): 42-44.
Zhao Q H, Feng S P. Detection of heavy metal elements in sludge from wastewater treatment plant by microwave digestion and ICP-AES [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2008, **17**(2): 42-44.
- [24] Kazi T G, Jamali M K, Kazi G H, *et al.* Evaluating the mobility of toxic metals in untreated industrial wastewater sludge using a BCR sequential extraction procedure and a leaching test [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, **383**(2): 297-304.
- [25] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, **14**(8): 975-1001.
- [26] 成杭新, 李括, 李敏, 等. 中国城市土壤化学元素的背景值与基准值[J]. 地学前缘, 2014, **21**(3): 265-306.
Cheng H X, Li K, Li M, *et al.* Geochemical background and baseline value of chemical elements in urban soil in China [J]. Earth Science Frontiers, 2014, **21**(3): 265-306.
- [27] 王晶. 城市污泥中重金属形态特征及其生态风险评价[J]. 山西科技, 2020, **35**(3): 62-65.
Wang J. Morphological characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in municipal sludge [J]. Shanxi Science and Technology, 2020, **35**(3): 62-65.
- [28] 马涛, 宋江敏, 刘群群, 等. 不同方式处置的疏浚沉积物重金属生态风险评价对比[J]. 环境工程, 2021, **39**(2): 141-146, 152.
Ma T, Song J M, Liu Q Q, *et al.* Comparison of ecological risk assessment of heavy metals in dredged sediment treated by different methods [J]. Environmental Engineering, 2021, **39**(2): 141-146, 152.
- [29] 杨少斌, 孙向阳, 张骏达, 等. 北京市五环内绿地土壤4种重金属的形态特征及其生物有效性[J]. 水土保持通报, 2018, **38**(3): 79-85, 93.
Yang S B, Sun X Y, Zhang J D, *et al.* Speciation and bioavailability of four heavy metals in greenbelt soil within 5th ring road of Beijing city [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2018, **38**(3): 79-85, 93.
- [30] Perin G, Craboledda L, Lucchese M, *et al.* Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic Sea. A new approach for environmental toxicity determination [A]. In: Lakkas T D (Ed.). Heavy Metals in the Environment [M]. Edinburgh: CEP Consultants, 1985: 454-456.
- [31] Chang E E, Chiang P C, Lu P H, *et al.* Comparisons of metal leachability for various wastes by extraction and leaching methods [J]. Chemosphere, 2001, **45**(1): 91-99.
- [32] 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.
- [33] 林荣科, 王东波, 覃理嘉, 等. 广西城镇污水厂脱水污泥重金属形态分布特征[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2016, **41**(3): 896-902.
Lin R K, Wang D B, Qin L J, *et al.* Distribution characteristics of heavy metals in dewatered sludge from sewage treatment plants

- of town in Guangxi[J]. Journal of Guangxi University(Natural Science Edition), 2016, **41**(3): 896-902.
- [34] Wiese S B O, MacLeod C L, Lester J N. A recent history of metal accumulation in the sediments of the Thames Estuary, United Kingdom[J]. Estuaries, 1997, **20**(3), doi: 10.2307/1352608.
- [35] 郑波. 污水处理厂剩余活性污泥中重金属形态分析[J]. 环境与发展, 2017, **29**(4): 157-158.
Zheng B. Morphological analysis of heavy metals in residual activated sludge from sewage treatment plant[J]. Environment and Development, 2017, **29**(4): 157-158.
- [36] 崔莹, 王海邻, 李永, 等. 焦作市城市污泥中重金属的形态分布及生态风险评价[J]. 河南农业科学, 2014, **43**(11): 65-71.
- Cui Y, Wang H L, Li Y, *et al.* Speciation distribution of heavy metals in sewage sludge of Jiaozuo and ecological risk assessment [J]. Journal of Henan Agricultural Sciences, 2014, **43**(11): 65-71.
- [37] 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.
- [38] Liu H L, Li L Q, Yin C Q, *et al.* Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in sediments of Moshui Lake [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, **20**(4): 390-397.

环境科学

CONTENTS

Continuous PM _{2.5} Composition Measurements for Source Apportionment During Air Pollution Events	CAI Fan-tao, SHANG Yue, DAI Wei, <i>et al.</i> (4575)
Orographic Influences on the Spatial Distribution of PM _{2.5} on the Fen-Wei Plain	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, SUN Cong-jian, <i>et al.</i> (4582)
Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} Under Winter Haze Conditions in Central China: A Case Study of Huanggang, Hubei Province	LI Xing-yu, MAO Yao, CHEN Zhan-le, <i>et al.</i> (4593)
Concentration and Reactivity of Carbonyl Compounds in the Atmosphere of North China	HUANG Yu, CHEN Xi, WANG Ying-hong, <i>et al.</i> (4602)
Characteristics of O ₃ Pollution and Key Precursors in Chengdu During Spring	HAN Li, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (4611)
O ₃ Source Characteristics of an Industrial Area in the Yangtze River Delta Based on Boundary Observations	HUANG Qing, HUANG Yin-zhi, ZHANG Shan, <i>et al.</i> (4621)
Characteristics and Source of VOCs During O ₃ Pollution Between August to September, Langfang Development Zones	ZHANG Jing-qiao, WANG Hong-liang, FANG Xiao-yun, <i>et al.</i> (4632)
Coating-derived VOCs Emission Characteristics and Environmental Impacts from the Furniture Industry in Guangdong Province	ZENG Chun-ling, SHAO Xia, LIU Rui-yuan, <i>et al.</i> (4641)
Response of Air Quality to COVID-19 Lockdown in Xiamen Bay	XU Chao, WU Shui-ping, LIU Yi-jing, <i>et al.</i> (4650)
Similarities and Differences of Valley Winds in the Beijing Plain and Yanqing Areas and Its Impact on Pollution	WU Jin, LI Chen, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4660)
Characteristics of Atmospheric Particulate Matter Pollution and the Unique Wind and Underlying Surface Impact in the Twain-Hu Basin in Winter	ZHU Yan, ZHAO Tian-liang, BAI Yong-qing, <i>et al.</i> (4669)
Conversion Characterizations of Sulfate Ion and Nitrate Ion in Particulate Matter from Coal-fired Power Plants	YANG Liu, HE Qing, SHENG Zhong-yi (4678)
Water Chemical Characteristics and Influence of Exogenous Acids in the Yangtze River Basin	WANG Qi, YU Shi, JIANG Ping-ping, <i>et al.</i> (4687)
Effects of Land Use on Nutrient Concentrations in the Inflow River of Lake Taihu, China	LIAN Xin-qiao, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4698)
Diversity of Zooplankton and Niche Characteristics of Keystone Species in the Weihe River Based on eDNA	LIANG Dong, XIA Jun, SONG Jin-xi, <i>et al.</i> (4708)
Occurrence, Distribution, and Ecological Risk Assessment of Pharmaceutical and Personal Care Products in the Aquatic Environment of Sanya City, China	REN Bing-nan, GENG Jing (4717)
Screening of Priority Pollutants and Risk Assessment for Surface Water from Shengjin Lake	GONG Xiong-hu, DING Qi-qi, JIN Miao, <i>et al.</i> (4727)
Long-term Changes and Drivers of Ecological Security in Shahe Reservoir, China	YANG Wen-bin, DUAN Wen-xiu, CUI Yang, <i>et al.</i> (4739)
Seasonal Variation and Influencing Factor Analysis of Antibiotic Resistance Genes in Water Supply Reservoirs of Central China	ZHANG Kai, XIN Rui, LI Kuang-jia, <i>et al.</i> (4753)
Geochemical Characteristics and Driving Factors of NO ₃ -Type Groundwater in the Rapidly Urbanizing Pearl River Delta	LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i> (4761)
Spatial Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Surface Water in the Yancheng Area	WANG Jian, ZHANG Hua-bing, XU Jun-li, <i>et al.</i> (4772)
Identification of Dredging Depths Based on Sediment Vertical Distribution Profiles of Total Nitrogen and Total Phosphorus and Their Adsorption-desorption Equilibria	ZHOU Ya-ting, CHEN Xing-hong, LI Li-qing, <i>et al.</i> (4781)
Role of Borate and Phosphate Buffers in the Degradation of Organic Compounds in a PMS/Co ²⁺ System; Influencing Factors and Mechanisms	WAN Qi-qi, CHEN Zhu-hao, CAO Rui-hua, <i>et al.</i> (4789)
Degradation 2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl Ether by Activated Peroxymonosulfate Using Magnetic Biochar Supported α -MnO ₂	LI Xin, YIN Hua, LUO Hao-yu, <i>et al.</i> (4798)
Characteristics and Mechanisms of Bacteriophage MS2 Inactivation in Water by UV Activated Sodium Persulfate	ZHANG Chong-miao, YANG Hao-ming, WANG Zhen (4807)
Adsorption Characteristics of Phosphate on Cerium Modified Water Hyacinth Biochar	WANG Guang-ze, ZENG Wei, LI Shuai-shuai (4815)
Removal Efficiency and Mechanism of Ammonia Nitrogen in a Low Temperature Groundwater Purification Process	LI Dong, LIU Meng-hao, ZHANG Rui-miao, <i>et al.</i> (4826)
Speciation and Ecological Risk Assessment of Heavy Metal(loid)s in the Municipal Sewage Sludge of China	GENG Yuan-meng, ZHANG Chuan-bing, ZHANG Yong, <i>et al.</i> (4834)
Meta-analysis of Microbial Communities in the Activated Sludge of Wastewater Treatment Plants Under Different Climate Types	YANG Si-hang, QIN Ze-sheng, LIANG Man-chun (4844)
Partial Nitrification and Anaerobic Ammonia Oxidation Synergistic Denitrification to Remove Nitrogen and Carbon from Domestic Sewage	QIN Yan-rong, YUAN Zhong-ling, ZHANG Ming, <i>et al.</i> (4853)
Cultivation and Performance Analysis of Simultaneous Partial Nitrification, ANAMMOX, and Denitrification Granular Sludge	ZHOU Feng, LIU Yong-di, LI Wei (4864)
Application of Various Methods to Extract Microplastic from Typical Soils in China	ZHAO Xiao-li, LIU Zi-han, CONG Chen-yu, <i>et al.</i> (4872)
Evaluation and Sources of Heavy Metal Pollution in the Surface Soil of the Qaidam Basin	CHEN Liang, ZHANG Xi-ying, TANG Qi-liang, <i>et al.</i> (4880)
Content and Ecological Risks of Heavy Metals in Soil with Different Land Uses in a Rapidly Urbanizing Area	LI Meng-ting, SHEN Cheng, WU Jian, <i>et al.</i> (4889)
Selenium Geochemical Characteristics and Influencing Factors of Paddy Fields in Du'an County, Guangxi	LIU Fei, YANG Ke, XU Ren-ting, <i>et al.</i> (4897)
Carbonized Apple Branches Decrease the Accumulation and Damage of Cadmium on Apple Rootstock by Reducing DTPA-Cd in Soil	DENG Bo, XUN Mi, ZHANG Wei-wei, <i>et al.</i> (4908)
Accumulation and Health Risk of Heavy Metals in Cereals, Vegetables, and Fruits of Intensive Plantations in Hainan Province	YANG Jian-zhou, WANG Zhen-liang, GAO Jian-weng, <i>et al.</i> (4916)
Correlation Analysis among Environmental Antibiotic Resistance Genes Abundance, Antibiotics Concentrations, and Heavy Metals Concentrations Based on Web of Science Searches	MIAO Sun, CHEN Lei, ZUO Jian-e (4925)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics in Farmland Soil in Yinchuan	ZHANG Xiao-hong, TAO Hong, WANG Ya-juan, <i>et al.</i> (4933)
Effect of Manure from Different Sources on the Leaching of Antibiotics in Soil	LI Bin-xu, ZHU Chang-xiong, SONG Ting-ting, <i>et al.</i> (4942)
Analysis of the Traits of Nitrogen Metabolism Pathways for Several Forest Soils in Eastern China	LÜ Xue-li, ZHAO Yong-peng, LIN Qing-huo, <i>et al.</i> (4951)
Denitrification Rates and <i>nirS</i> -type Denitrifying Bacteria Community Structure Characteristics of Bulk and Rhizosphere Soil in Spring and Summer in the Alpine Wetlands of the Qinghai-Tibet Plateau	LI Yu-qian, MA Jun-wei, GAO Chao, <i>et al.</i> (4959)
Microbial Community Structure of Soil Methanogens and Methanotrophs During Degradation and Restoration of Reed Wetlands in the Songnen Plain	WANG Qiu-ying, WANG Na, LIU Ying, <i>et al.</i> (4968)
Characteristics of Bacterial Community Structure in Fluvio-aquic Soil Under Different Rotation Fallow	NAN Zhen-wu, LIU Zhu, DAI Hong-cui, <i>et al.</i> (4977)
Response of Photosynthetic Bacterial Community to Cadmium Contamination in Paddy Soil	LUO Lu-yun, JIN De-cai, WANG Dian-dong, <i>et al.</i> (4988)
Community Distribution of the Rhizospheric and Endophytic Bacteria of <i>Phragmites australis</i> and Their Limiting Factors in Iron Tailings	CAO Man-man, WANG Fei, ZHOU Bei-hai, <i>et al.</i> (4998)
Effects of Combination of Organic and Inorganic Nitrogen on Nitrification and Denitrification in Two Salinized Soils	ZHOU Hui, SHI Hai-bin, ZHANG Wen-cong, <i>et al.</i> (5010)
Response of Yield, CH ₄ , and N ₂ O Emissions from Paddy Fields to Long-term Elevated CO ₂ Concentrations	YU Hai-yang, SONG Kai-fu, HUANG Qiong, <i>et al.</i> (5021)
Effects of Feedstock Material and Pyrolysis Temperature on Dissolved Organic Matter in Biochars	YAN Dai-hong, MA Ya-pei, SONG Kai-yue, <i>et al.</i> (5030)
Spatiotemporal Variations in Atmospheric Urban Heat Island Effects and Their Driving Factors in 84 Major Chinese Cities	LI Yu, ZHOU De-cheng, YAN Zhang-mei (5037)
Research Progress in the Odorants and Their Emissions from Indoor Building Decoration Materials	ZHANG Wan-zhong, ZHANG Peng-yi (5046)