

甲醇化工厂周边土壤重金属形态与浸出特征研究

龚叶莎, 李杨, 杜辉辉*

(湖南农业大学 资源环境学院, 湖南 长沙 410128)

摘要:【目的】以湖南省益阳市桃江县某甲醇化工厂周边不同类型土壤为研究对象,分析重金属形态分布及浸出特征,以为该类化工厂周边土壤的风险管控提供理论依据。【方法】采用改进BCR法、TCLP法分别研究土壤重金属形态分布和毒性浸出特征,并对重金属形态与浸出含量进行相关分析。【结果】土壤中主要重金属污染物为铅(Pb)、镉(Cd)和铬(Cr),其中水田Cd含量为农用地土壤污染风险管制值的43倍。BCR提取结果显示:残渣态是土壤重金属最主要形态,占总量的33%~43%,可氧化态含量最低,仅占总量的10%~13%;林地弱酸提取态比例系数低于水田。TCLP浸提结果显示,Cr、Pb、Cd的浸出率分别为9.09%~11.36%、7.68%~12.10%和14.68%~22.64%,浸出含量均为水田>林地,且均超标。弱酸可提取态与TCLP浸出含量呈极显著正相关($r=0.999$, $P<0.01$)。【结论】该化工厂周边土壤Cr、Pb和Cd均超标,存在严重的环境风险,且水田的环境风险较林地更大,需要严格管控。此外,可以根据弱酸可提取态含量评价该化工厂周边土壤重金属的生物有效性和潜在风险。

关键词: 土壤; 重金属; 形态分布; 毒性浸出; 风险评估

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 2095-7300(2023)01-0001-07

Speciation and Leaching Characteristics of Heavy Metals in Soil Around a Methanol Chemical Factory

GONG Yesha, LI Yang, DU Huihui*

(College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract:【Objective】The speciation distribution and leaching characteristics of heavy metals in soils around a methanol chemical factory in Taojiang County, Yiyang City, Hunan Province were studied, in order to provide a theoretical basis for risk management.【Method】Modified BCR and TCLP method were used to determine the speciation distribution characteristics and toxic leaching characteristics of heavy metals. The correlation between the speciation and toxic leaching content of heavy metals was analyzed.【Result】It showed that the major heavy metal pollutions were Pb, Cd and Cr. In particular, Cd

收稿日期: 2022-06-09

基金项目: 国家自然科学基金(41907015)。

作者简介: *为通信作者, 杜辉辉, 博士, 副教授, 研究方向: 土壤污染界面过程与调控, E-mail: duhuihui@hunau.edu.cn; 龚叶莎, 研究方向: 土壤污染修复, E-mail: 1936695535@qq.com。

引文格式: 龚叶莎, 李杨, 杜辉辉. 甲醇化工厂周边土壤重金属形态与浸出特征研究[J]. 湖南生态科学学报, 2023, 10(1): 1-7. GONG Y S, LI Y, DU H H. Speciation and leaching characteristics of heavy metals in soil around a methanol chemical factory[J]. Journal of Hunan Ecological Science, 2023, 10(1): 1-7.

was 13 ~ 43 times of the risk control value. BCR sequential extraction showed that the residual fraction was the highest, accounting for 33% ~ 43% of the total metal content, and the oxidizable fraction was the lowest, accounting for only 10% ~ 13% of the total. The weak acid extractable fraction was lower for the forest soil than for the farmland soil. The TCLP leaching rates of Cr, Pb and Cd were 9.09% ~ 11.36%, 7.68% ~ 12.10% and 14.68% ~ 22.64%, respectively. The leaching content of Cr, Pb and Cd in the farmland was higher than that in the forest, and they all exceeded the standard. The weak acid extractable fraction and the TCLP leaching content were significantly positive correlated ($r=0.999$, $P<0.01$). 【Conclusion】The soil around the chemical plant has serious environmental risk, and the farmland soil is much worse than the forest soil, therefore needs strict control. Moreover, the weak acid extractable fraction can be used to evaluate the bioavailability and environmental risks.

Keywords: soil; heavy metals; speciation distribution; toxic leaching; risk assessment

我国土壤重金属污染状况严重,且呈现出由北向南逐渐加重趋势^[1]。湖南省地处我国中南部,矿藏资源丰富,长期不合理采冶活动造成土壤重金属污染问题尤为突出。据调查显示,湖南省被重金属污染土壤面积达全省总面积的13%^[2],其中被污染耕地面积占全省总耕地面积的24%^[3]。张建辉等^[4]研究发现,湖南省某三个粮食产区土壤镉(Cd)超标率达90.7%,稻米Cd合格率仅为47%。除采矿和冶炼外,化工行业也是土壤重金属污染的重要来源之一。湘潭市某化工厂周边土壤砷(As)超标率为29%,最高浓度达30 200 mg/kg,最大超标倍数为1 510倍^[5];株株潭某工业区土壤Cd、As、锌(Zn)、汞(Hg)、铅(Pb)等均超标,其中Cd、As的超标比例高达94.4%和51.4%^[6];株洲清水塘和衡阳水口山等多个地区的稻米均被As、Cd和Pb污染^[7]。近年来,由于产业升级和环境整治,重污染化工企业多处于关闭或停运状态。然而,由于历史遗留,化工厂周边土壤仍含有较高浓度的重金属,影响区域农业发展和食品安全。因此,评估废弃化工厂周边土壤重金属的迁移、毒性和风险有着十分重要的意义。

然而仅以土壤重金属总量评估其生态风险并不十分合理,重金属形态分布特征更能客观地反映重金属的迁移性及毒性^[8-11]。目前对土壤和沉积物重金属形态的分类和分析方法有很多^[12-17],较为常用的有Tessier法^[18]和改进BCR法^[19-20]。在改进BCR法与Tessier法的对比研究中,邓晓霞等^[21]、张永利等^[22]研究发现,改进BCR法的精密度和回收率更高,Tessier法的有效态含量相对偏高。重金属会在一定溶液条件下释放即浸出毒性。浸出毒性大小是该重金属环境风险评价的关键指标。目前

大部分浸出研究对象是垃圾焚烧飞灰及污泥^[23-28]。较常用的研究方法为TCLP(Toxicity characteristic leaching procedure)法、醋酸缓冲溶液法、硫酸硝酸法等。这几种方法在振荡时间、浸提液、固体粒度、振荡方式等条件方面要求以及适用范围都有差别^[29-30]。TCLP法采用pH不同的CH₃COOH溶液做提取液^[31],硫酸硝酸法模拟在酸沉降影响下固体废物有害成分的浸出,醋酸缓冲溶液法则是模拟在渗滤液影响下的浸出过程^[29]。罗泽娇等^[32]以铅污染土壤样品作为研究材料对比了几种标准浸提方法,发现TCLP法和醋酸缓冲溶液法浸提效果最好,而且TCLP法的操作更简单。

湖南省益阳市某甲醇化工厂区域由于长期不合理生产,造成周边土壤重金属污染严重,已被划为土壤污染风险管控区。因此,本研究以该化工厂周边土壤作为研究对象,探索土壤重金属形态分布及浸出特征,为评价废弃化工厂周边重金属的环境风险提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 样品采集与预处理

土壤样品采自湖南省益阳市某甲醇化工厂(28°30'49"N,111°47'42"E)周边0.5 km内林地和水田。该区域土壤长期受到化工厂废气和废水排放影响,造成严重的重金属污染问题。在水田和林地利用梅花5点取样法采集0~20 cm的表层土壤并混匀,带回实验室后,进一步去除石砾、枯枝落叶等,经风干、研磨、过筛(100目)处理后的土壤样品在干燥阴凉的条件下保存。参考《土壤农化分析(第三版)》(作者:鲍士旦),设置三个平行,测定土

壤质地、有机质含量和 pH。

1.2 重金属含量测定 (HCl-HNO₃-HClO₄ 湿法消解)

取 0.500 g 土壤样品于消解管中,加入 5 mL 王水(HCl:HNO₃,3:1)后盖上弯颈漏斗,静置一夜。次日,将消解管放入消解仪(ED36,Labetech,US)中在 90 °C 下消解 1 h,随后升至 150 °C 再保持 1 h。取出消解管冷却,再加入 5 mL 高氯酸,在 190 °C 下消解 2 h,最后升温至 220 °C 消解 3 h^[2]。消解完毕后取出消解管,冷却至室温,用蒸馏水定容到 25 mL,取一部分上清液进行测定。

1.3 重金属形态测定

采用改进 BCR 法^[19]进行形态提取测定,形态提取过程如下:

(1)弱酸可提取态 S1:在离心管中加入 1.000 g 土壤样品,并移取 40 mL 醋酸溶液(0.11 mol/L),在室温下振荡 16 h,离心 20 min(3 500 r/min)分离上清液和固体残渣,将上清液过滤后保存于 4 °C 冰箱中待测,残渣用超纯水清洗。

(2)可还原态 S2:向第一步保留的残渣中加入 40 mL 盐酸羟胺提取液(0.5 mol/L),摇匀后振荡 16 h 并离心分离,其余操作同第一步。

(3)可氧化态 S3:将 10 mL H₂O₂ 加入第二步后的离心管中,在 24 °C 下放置 1 h,然后转移至水浴锅中升温至 85 °C 保持 1 h,视情况重复上述氧化过程。最后用余热蒸干,冷却后加入 50 mL 乙酸铵提取液(1 mol/L),其余操作同第一步。

(4)残渣态 S4:将第三步保留的残渣转移到高温消解管中,加入 5 mL 王水静置过夜。次日,90 °C

下消解 1 h,随后升温至 150 °C 保持 1 h,再加入 5 mL HClO₄,在 190 °C 下消解 2 h,最后使温度升高至 220 °C,待样品消解成白色糊状,消解结束。

1.4 重金属毒性浸出测定

采用 Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) 法^[30]进行土壤重金属毒性浸出实验。TCLP 法根据土壤样品的 pH 选择浸提液,本研究选择的浸提液为 pH 约为 2.28 的冰乙酸(0.3 mol/L)。

称取土壤样品 1.000 g,加入 20 mL 浸提液,在常温下振荡 18 h(30±2 r/min),用 0.45 μm 的滤膜过滤,利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES, Optima 8300)分析溶液中重金属浓度,该方法检出限为 10 μg/L。以中国地质科学院地球物理与地球化学勘查研究所生产的 GBW07405 为标准物质。

2 结果与分析

2.1 土壤基本理化性质

土壤基本理化性质见表 1。其中 T1 土壤来源于林地,为中壤,pH 为 7.60,有机质为 16.46 g/kg;T2 土壤来源于水田,为黏土,pH 为 5.77,有机质为 10.43 g/kg。所研究土壤中污染最严重的重金属主要为 Cd、Cr 和 Pb。对林地土壤,重金属含量高低顺序为:Pb(108.14 mg/kg)>Cr(92.05 mg/kg)>Cd(72.46 mg/kg);对水田土壤,重金属含量高低顺序为:Pb(114.38 mg/kg)>Cr(101.07 mg/kg)>Cd(85.78 mg/kg)。总体来看,水田土壤 pH 和有机质含量低于林地土壤,Pb、Cr 和 Cd 含量均高于林地土壤。

表 1 土壤基本理化性质

Table 1 Physiochemical properties of soils

土壤	土壤类型	质地	pH	有机质/(g/kg)	Cd/(mg/kg)	Cr/(mg/kg)	Pb/(mg/kg)
T1	林地	中壤	7.60±0.01a	16.46±0.48a	72.46±0.64a	92.05±0.99a	108.14±1.07a
T2	水田	黏土	5.77±0.05b	10.43±1.27b	85.78±0.71b	101.07±0.76b	114.38±0.65b

注:不同字母表示相互间有显著差异。

2.2 土壤重金属形态分布

重金属形态比例系数^[33]可以直观地反映出各重金属形态分布情况。对林地土壤,不同 Cd 形态比例系数分别为:弱酸可提取态 S1(25.11%)、可还

原态 S2(26.47%)、可氧化态 S3(13.93%)、残渣态 S4(34.49%),即 S4>S2>S1>S3(图 1);对水田土壤,不同 Cd 形态比例系数分别为:S1(28.33%)、S2(24.44%)、S3(12.92%)、S4(34.31%),即 S4>S1>S2>S3(图 2)。总体来看,土壤 Cd 主要以残渣

态为主,可氧化态含量最少;林地弱酸可提取态比例系数低于水田。

对林地土壤,不同 Pb 形态比例系数依次为:残渣态 S4(35.97%)、可还原态 S2(28.42%)、弱酸可提取态 S1(23.32%)、可氧化态 S3(12.29%);对水田土壤,不同 Pb 形态比例系数依次为:残渣态 S4(33.78%)、可还原态 S2(28.36%)、弱酸可提取态 S1(26.50%)、可氧化态 S3(11.36%)。对比可知,土壤 Pb 形态分布 Cd 形态分布相似,以残渣态为主,且林地弱酸可提取态比例系数低于水田。

土壤中 Cr 的形态分布与 Cd 相似,各形态比例系数大小均为:林地(S4>S2>S1>S3)、水田(S4>S1>S2>S3),均以残渣态为主。但土壤 Cr 残渣态比例系数较土壤 Cd 和 Pb 更高,为总量的 42% 左右,弱酸可提取态则相对更低,为总量的 20%~24%。林地弱酸可提取态和可氧化态比例系数均低于水田。

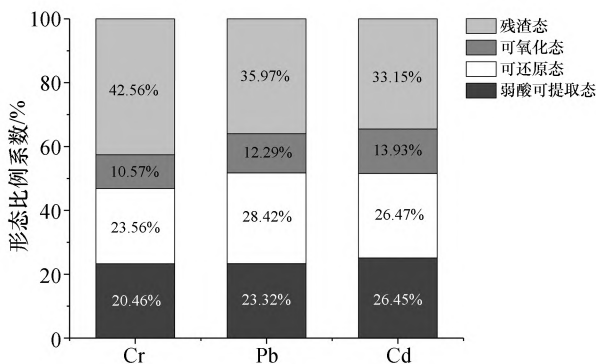


图1 林地土壤中重金属形态分布百分比

Figure 1 Speciation distributions of heavy metals in forest soil

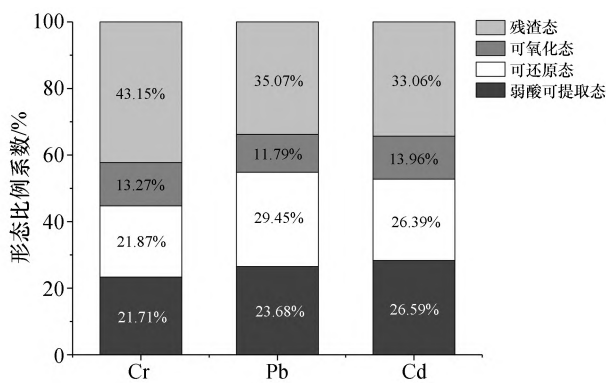


图2 水田土壤中重金属形态分布百分比

Figure 2 Speciation distributions of heavy metals in paddy soil

2.3 土壤重金属毒性浸出特征

土壤重金属浸出含量见图3。林地土壤重金属浸出含量大小依次为 Cd(10.96 mg/L)、Cr(7.99 mg/L)、Pb(7.69 mg/L);水田土壤重金属浸出含量大小依次为 Cd(18.34 mg/L)、Pb(13.11 mg/L)、Cr(11.01 mg/L)。由上可知,土壤中 Cd 浸出含量最高,且三种重金属的浸出含量均为:水田>林地。

重金属的浸出特征一般用浸出率表示(浸出率=重金属浸出含量/该重金属总量^[34]),结果见图4。林地土壤中 Cr、Pb、Cd 浸出率依次为 Pb(7.68%)<Cr(9.09%)<Cd(14.68%);水田土壤中浸出率依次为 Cr(11.41%)<Pb(12.10%)<Cd(22.64%)。水田中各重金属浸出率均高于林地土壤,且 Cd 的浸出率均高于其他两种金属。

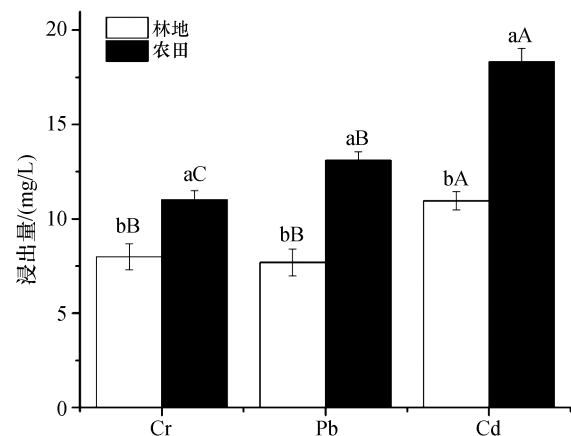


图3 土壤各重金属浸出含量

Figure 3 Leaching contents of heavy metals in soils

注:不同字母表示相互间有显著差异($P < 0.05$),下同。

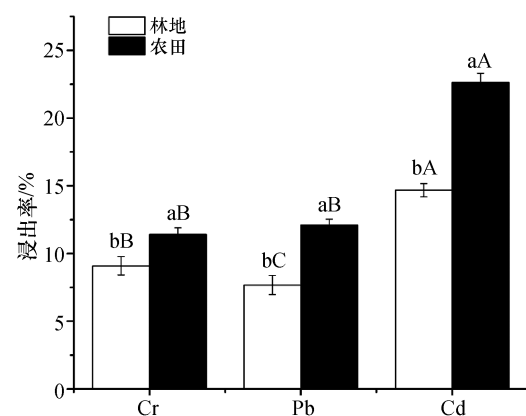


图4 土壤中各重金属浸出率

Figure 4 Leaching rates of heavy metals in soils

2.4 重金属形态与毒性浸出相关分析

残渣态重金属迁移能力较弱,为不可提取态,因此只用土壤重金属的其他三种形态含量分别与其浸出含量进行相关分析,结果见表 2。弱酸可提取态含量与浸出含量极显著正相关($r = 0.999$, $P < 0.01$),其余两种形态含量与浸出量相关性不显著。

表 2 土壤重金属形态与毒性浸出相关分析结果

Table 2 Correlation analysis between metal speciation and toxicity leaching

		弱酸可提取态	可还原态	可氧化态
浸出含量	Pearson 相关	0.999**	0.293	0.243
	显著性(双尾)	0	0.411	0.498
	N	10	10	10

注:**相关性在 0.01 水平上显著(双尾)

3 讨论

根据农用地土壤污染风险管控标准(GB15618—2018):当 $5.5 < \text{pH} \leq 6.5$ 时,水田 Cr、Pb、Cd 的风险筛选值分别为 250、100、0.4 mg/kg,水田土壤中仅 Cr 的实测含量低于该值,Pb 含量(114.38 mg/kg)高于该值但低于风险管控值(500 mg/kg),而 Cd 含量(85.78 mg/kg)远高于风险管制值(2.0 mg/kg)。林地土壤 Cd、Pb、Cr 的含量高于水田,也不符合食用林产品产地环境通用要求(LY-T 1678—2014)。以上结果表明,该甲醇化工厂周边土壤 Cd 污染风险非常高,应当严格管控,而 Cr 的风险相对较低。

不同类型土壤 Cd、Pb、Cr 均以残渣态为主,且林地土壤中三种重金属的残渣态比例高于水田,表明林地土壤重金属更稳定。水田土壤 pH 低于林地,活性更高的离子态重金属含量更高;林地 pH 中性偏碱性,离子交换态和水溶态重金属含量相对少;同时林地土壤的有机质含量高于水田,对重金属的固定能力更强,因此水田土壤的重金属溶解度相较于林地更高。杨秋菊等^[12]、代杰瑞等^[33]和崔元俊等^[35]的研究表明,活性态 Cd 与 Cd 总量呈正相

关,与有机质含量呈负相关,这与本实验结果基本一致。研究发现重金属的四种形态中残渣态非常稳定,可氧化态相对稳定,其余 2 种形态相对不稳定^[36-37]。根据相对不稳定形态(弱酸可提取态以及可还原态)含量所占比,林地土壤为:Cr(46.86%)、Pb(51.74%)、Cd(51.58%);水田土壤为:Cr(44.74%)、Pb(54.86%)、Cd(52.76%)。林地和水田中各重金属迁移能力由大到小均为 $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cr}$,说明土壤 Cr 的迁移能力最弱,而 Pb、Cd 的迁移性强。这与土壤 Cr 残渣态比例系数较 Cd 和 Pb 更高相符。

本研究中,三种重金属的活性态为弱酸提取态,值越大表明越容易被生物吸收同化^[38]。林地重金属活性表现为 $\text{Cd}(25.11\%) > \text{Pb}(23.328\%) > \text{Cr}(23.28\%)$,水田中重金属活性表现为 $\text{Cd}(28.33\%) > \text{Pb}(26.50\%) > \text{Cr}(23.33\%)$ 。这表明水田土壤 Cr、Pb、Cd 的活性均高于林地,且 Cd 是三种重金属中最易被生物吸收同化。根据 TCLP 法土壤标准,Cr、Pb、Cd 的浸出标准分别为 0.50、5.00、5.00 mg/kg,可得:林地土壤 Cr、Pb、Cd 分别超标 2.99、2.69、10.46 mg/kg,水田土壤中 Cr、Pb、Cd 分别超标 6.01、8.11、17.84 mg/kg,表明土壤 Cd 风险最大,Cr 风险相对较小。弱酸提取态和 TCLP 结果一致,即水田土壤中 Pb、Cr、Cd 的生物有效性高于林地,环境风险更大。因此,利用改进 BCR 法获得的弱酸提取态含量来客观评价该化工厂周边土壤重金属的生物有效性和环境风险可行。

根据上述讨论,该化工厂周边土壤存在严重的重金属污染而且生态风险较高,已经无法满足农业种植和食用林产品要求。因此应该退出生产种植并展开修复工作,建议种植苗木或其他观赏性植物。研究发现易扦插、生长能力强的白花泡桐适合在我国南方种植用来修复被重金属污染的土壤,例如广东韶关某冶炼厂附近的白花泡桐成功修复了 200 hm² 重金属污染土壤^[39];长香谷种植 3 年可使土壤 Cd 含量大幅度下降,可直接种植在水田中,收获后进行干燥焚烧处置^[40]。同时也应该对当地河流和地下水进行监管,保障居民生命健康。

4 结论

本研究的废弃甲醇化工厂周边土壤主要重金

属污染物为 Cr、Pb 和 Cd;土壤重金属主要以残渣态为主,可氧化态含量最低;Cr、Pb 和 Cd 浸出含量均超标,其中 Cd 最易浸出;林地土壤中的 Cr、Pb 和 Cd 活性和浸出率均低于水田,表明水田重金属风险高于林地,应进行严格管控;弱酸可提取态可以用来评价甲醇化工厂周边土壤重金属的生物有效性和潜在风险。

参考文献:

- [1] WU Y, LI X, YU L, et al. Review of soil heavy metal pollution in China: Spatial distribution, primary sources, and remediation alternatives [J]. *Resources, Conservation & Recycling*, 2022, 181, 106261.
- [2] 郭朝晖,朱永官.典型矿冶周边地区土壤重金属污染及有效性含量[J]. *生态环境*, 2004, 13(4):553-555.
- [3] 罗琼,王昆,许靖波,等.我国稻田镉污染现状·危害·来源及其生产措施[J]. *安徽农业科学*, 2014, 42(30):10540-10542.
- [4] 张建辉,王芳斌,汪霞丽,等.湖南稻米镉和土壤镉锌的关系分析[J]. *食品科学*, 2015, 36(22):156-160.
- [5] 孙春美.湖南某化工厂遗址重金属污染特征与电动修复实验研究[D].北京:北京化工大学,2017.
- [6] 张晓文.湖南某工业区土壤及水稻重金属污染源解析[D].北京:中国农业科学院,2019.
- [7] 雷鸣,曾敏,王利红,等.湖南市场和污染区稻米中 As、Pb、Cd 污染及其健康风险评估[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(11):2314-2320.
- [8] 肖涵,韩志伟,熊佳,等.贵州晴隆锑矿尾砂中锑和砷的生物有效性及生态风险评估[J]. *环境工程*, 2021, 40(5):123-132.
- [9] 韦继康,余晓霞,王保欣,等.浙江东部沿海典型地区土壤重金属赋存形态、生物有效性及其影响因素研究[J]. *环境污染与防治*, 2021, 43(10):1231-1237.
- [10] 李志博,骆永明,宋静,等.土壤环境质量指导值与标准研究 II·污染土壤的健康风险评估[J]. *土壤学报*, 2006, 43(1):142-151.
- [11] DAVIDSON C, THOMAS R, MCVEY S, et al. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1994, 291(3):277-286.
- [12] 杨秋菊,李云松,叶少媚,等.土壤重金属形态分析研究进展[J]. *云南化工*, 2016, 43(4):43-49.
- [13] URE A, QUEVAUVILLER P, MUNTAU H, et al. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the european communities [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, 51(1-4):135-151.
- [14] 刘冠男,陈明,李悟庆,等.土壤中砷的形态及其连续提取方法研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(12):2629-2638.
- [15] ZHONGPING Y, JIAZHOU C, XUYONG L, et al. The effects of the long-term freeze-thaw cycles on the forms of heavy metals in solidified/stabilized lead-zinc-cadmium composite heavy metals contaminated soil [J]. *Applied Sciences*, 2022, 12(6):2934-2934.
- [16] H W, FENGFENG S, HUATAI D, et al. Comparison of heavy metal speciation, transfer and their key influential factors in vegetable soils contaminated from industrial operation and organic fertilization [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2022, 22(6):1735-1745.
- [17] 李宝,张智慧,王志奇,等.山东南四湖底泥典型重金属的形态分布、稳定度与风险评估[J]. *环境化学*, 2022, 41(3):940-948.
- [18] TESSIER A, CAMPBELL P, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51:844-851.
- [19] RAURET G, LÓPEZ-SÁNCHEZ J, SAHUQUILLO A, et al. Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1:57-61.
- [20] NEMATI K, BAKAR N, ABAS M, et al. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(1):402-410.
- [21] 邓晓霞,米艳华,黎其万,等.利用改进的 BCR 法和 Tessier 法提取稻田土壤中 Pb、Cd 的对比研究[J]. *江西农业学报*, 2016, 28(9):64-68.
- [22] 张永利,刘晓文,陈启敏,等. Tessier 法和改进 BCR 法提取施加熟污泥后黄土中 Cd 的对比研究[J]. *环境工程*, 2019, 37(5):34-38+81.
- [23] 王丰,李润东,李彦龙,等.污泥飞灰中重金属不同浸出方法比较及综合毒性评价[J]. *环境科学*, 2018, 39(1):292-299.
- [24] 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.
- [25] 石瑶,王鑫,陈静,等.硫酸厂污泥中砷的赋存形态、浸出特征及机制分析[J]. *环境科学学报*, 2022, 42(3):

- 237-245.
- [26] 王春峰,陈冠飞,朱艳臣,等.不同粒径垃圾焚烧飞灰重金属毒性浸出及生物可给性[J].环境科学,2016,37(12):4891-4898.
- [27] 何绪文,石靖靖,李静,等.镍渣的重金属浸出特性[J].环境工程学报,2014,8(8):3385-3389.
- [28] MOLAEY R, YESIL H, CALLI B, et al. Enhanced heavy metal leaching from sewage sludge through anaerobic fermentation and air-assisted ultrasonication [J]. Chemosphere, 2021, 279:130548-130548.
- [29] 侯浩波,刘柳,周旻,等.河道底泥重金属浸出毒性分析及其固化/稳定化效果[J].环境工程学报,2015,9(7):3339-3344.
- [30] 王丰,李润东,李彦龙,等.污泥飞灰中重金属不同浸出方法比较及综合毒性评价[J].环境科学,2018,39(1):292-299.
- [31] 耿源濛,张传兵,张勇,等.我国城市污泥中重金属的赋存形态与生态风险评价[J].环境科学,2021,42(10):4834-4843.
- [32] 罗泽娇,刘沛,贾娜.土壤中重金属铅浸出毒性的方法研究[J].环境科学与技术,2014,37(11):86-89.
- [33] 代杰瑞,郝兴中,庞绪贵,等.典型土壤环境中重金属元素的形态分布和转化——以山东烟台为例[J].矿物岩石地球化学通报,2013,32(6):713-719+728.
- [34] ZHISHENG J, TAOZE L, YUANEN Y, et al. Leaching of cadmium, chromium, copper, lead, and zinc from two slag dumps with different environmental exposure periods under dynamic acidic condition [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, 104:43-50.
- [35] 崔元俊,李肖鹏,董建,等.山东烟台金矿区及城镇周边土壤重金属化学形态分布及转化[J].物探与化探,2013,37(6):1100-1106.
- [36] 高彦鑫,冯金国,唐磊,等.密云水库上游金属矿区土壤中重金属形态分布及风险评价[J].环境科学,2012,33(5):1707-1717.
- [37] 李宇庆,陈玲,仇雁翎,等.上海化学工业区土壤重金属元素形态分析[J].生态环境,2004,13(2):154-155.
- [38] 陈璐,文方,程艳,等.铅锌尾矿中重金属形态分布与毒性浸出特征研究[J].干旱区资源与环境,2017,31(3):89-94.
- [39] 杨滨娟,黄国勤.植物种植修复土壤重金属污染的模式、技术与效果综述[J].生态科学,2022,41(4):251-256.
- [40] 高尚赞,陶美娟,汤海波.典型农田土壤重金属污染修复技术及其应用分析[J].科技创新与应用,2022,12(8):176-178.

责任编辑:罗小宁
英文校对:王芬