

南昌市城市污泥重金属形态分布及其生物活性研究

胡绵好¹, 袁菊红², 黄和平¹

(1. 江西财经大学 旅游与城市管理学院, 江西 南昌 330032; 2. 江西财经大学 艺术学院, 江西 南昌 330032)

摘要: 对南昌市青山污泥和纸厂污泥 Hg, Ni, Cd, Cr, Zn, As, Cu, Pb 的形态分布及其生物活性和迁移性进行了调查研究。结果表明, 运用 Tessier 连续提取法, 污泥中 Hg, Ni, Cd, Cr, Zn, As, Cu, Pb 的各形态含量之和与其总量非常接近, 对 Pb 提取率为 92.5%~94.6%, 对 Cr 为 90.1%~90.3%, 表明该形态分析方法的结果是合理的。2 种城市污泥中 Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Cr, Hg 的形态分布有很大的差别, 且这些重金属的不同形态也存在较大的差异。青山污泥重金属生物活性系数的大小顺序是: Hg> Ni> As> Cd> Cu> Cr> Zn> Pb; 迁移能力的顺序为: Hg> Ni> Cd> Cr> Zn> As> Cu> Pb。纸厂污泥重金属生物活性系数的大小顺序是: Cr> Hg> Cu> Cd> Ni> Zn> As> Pb, 迁移能力的顺序是: Cr> Hg> Cd> Ni> Zn> Cu> As≈Pb。研究结果将在污泥的农业利用中为污泥中重金属危害的评估提供科学依据。

关键词: 污泥; 重金属; Tessier 连续提取法

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2010)05-0063-05

中图分类号: X703

Fraction Distributions and Availabilities of Heavy Metals in Municipal Sludge of Nanchang City

HU Mian-hao¹, YUAN Ju-hong², HUANG He-ping¹

(1. School of Tourism and Urban Management, Nanchang, Jiangxi 330032, China;

2. College of Art, Jiangxi University of Finance and Economics, Nanchang, Jiangxi 330032, China)

Abstract: The fraction distributions, availabilities, and mobility of Hg, Ni, Cd, Cr, Zn, As, Cu, and Pb in municipal sludge of Nanchang City were investigated. Results showed that the extraction percentages of Pb and Cr by Tessier's sequential extraction procedures were 96.5%~94.6% and 90.1%~90.3%, respectively. The sums of each fraction of heavy metals were in agreement with the total contents of heavy metals, which means that the fraction distributions of heavy metals in the municipal sludge given by Tessier's method were reasonable. There were significant differences in fraction distributions of heavy metals in the two kinds of municipal sludge (QCSS and ZCSS) and among the different fractions of the heavy metals. By the availabilities of heavy metals, the heavy metals in QCSS were in the order of Hg> Ni> As> Cd> Cu> Cr> Zn> Pb and by the mobility of heavy metals, Hg> Ni> Cd> Cr> Zn> As> Cu> Pb, respectively. In ZCSS, the corresponding orders were Cr> Hg> Cu> Cd> Ni> Zn> As> Pb and Cr> Hg> Cd> Ni> Zn> Cu> As≈Pb, respectively. The result may provide a scientific basis for the harmful assessment of heavy metals in the agricultural utilization of sewage sludge.

Keywords: sewage sludge; heavy metal; Tessier's sequential extraction procedure

随着城市人口的增长, 市政设施服务的逐步完善以及污水处理技术的不断提高, 欧、美等发达国家污泥产量每年约以 5%~10% 的速度增长。2005 年美国产生污泥达 7.60×10^6 t, 预计 2010 年将增至 8.20×10^6 t^[1], 2003 年日本污泥产生量为 4.28×10^8 m³^[2]。目前我国污水处理量和处理效率仅为 4.5%,

但城市污水处理厂年排放干污泥约 3.0×10^5 t, 且以年约 10% 的速度增长^[3]。污泥的处置方式主要有填埋、焚烧、倒海和农业利用等。其中, 污泥农用被认为是一种积极有效的、适合国情的污泥处置方式, 该方式不但可以有效利用污泥中有用的营养物质, 使其重新参与生态系统的物质循环, 而且费用低廉, 消纳量

收稿日期: 2010-02-05

修回日期: 2010-04-14

资助项目: 国家自然科学基金“基于 LUCC 的区域城市群物质代谢时空动态变化研究: 以环鄱阳湖城市群为例”(40961041); 江西财经大学青年校级课题“南昌市城市污泥重金属污染分析评价及植物修复研究”(2008 年度)

作者简介: 胡绵好(1976—), 男(汉族), 湖南省怀化市人, 博士, 讲师, 主要从事环境植物修复及固体废弃物资源化利用等方面的研究。

E-mail: yankeu@gmail.com.

也很大。研究表明,与化肥对照,城市污泥堆肥制备的复混肥农用,可使小麦产量增产 11%~17%^[4],生菜、菜花和莴笋增产 19.8%~30.6%^[5]。在基质中添加 1/2~2/3 的城市污泥堆肥,可使国槐和刺槐的株高及地径增加 34.1%~51.3% 和 8.3%~20.8%,叶片的叶绿素含量提高 9.9%~26.7%,绿色期延长^[6]。但是, Poletschny 对德国的 6 800 多种污泥样品进行研究发现,同普通的污泥土壤对比,无限将污泥应用于土壤可能会导致重金属在土壤中的积累,即使经过堆肥化处理也不能实质性地解决重金属积累问题^[3]。因此,城市污泥的重金属问题已成为限制其大规模农业利用的主要障碍因素。

重金属在环境中存在的形态能够有效地评价其化学行为^[7],但重金属在环境中的存在形态比较复杂,许多学者对土壤和沉积物重金属形态的提取和分离进行了研究,并提出了各种各样的提取方法^[8-10]。然而,运用 Tessier 连续提取法研究土壤重金属存在的形态,不仅可以了解土壤中重金属的转化和迁移,还可以预测其生物可利用性,间接地评价重金属的环境效应。该方法已在土壤与河流、湖泊、港湾底泥沉积物重金属的研究中被广泛运用。江西省南昌市污水处理厂原来每天产生的 400 t 污泥都是填埋到垃圾处理场,如果要将这些土地利用,该污泥中重金属的化学组成及其形态、迁移状况、生物可利用性及对环境的影响评价等情况还鲜见报道。因此,本研究采用 Tessier 连续提取法分析污泥中重金属的形态分布,探讨重金属在污泥中的生物活性特征,为污泥资源化利用中重金属对土壤污染危害的影响评价提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 供试污泥的采集及其处理

本试验所用的试验材料取自南昌市最大的污水处理厂——青山湖污水处理厂的污泥(简称青山污泥,用 QCSS 表示)和江西省晨鸣纸业有限责任公司污水处理后的污泥(简称纸厂污泥,用 ZCSS 表示)。采集后的污泥样品经自然风干、挑出杂物后磨碎,

过 100 目尼龙筛后,装入玻璃瓶置于阴凉干燥处待测。其理化性质见表 1。

表 1 供试污泥的理化性质

测定项目	供试污泥	
	QCSS	ZCSS
吸湿水/%	6.63	3.18
有机质/(g·kg ⁻¹)	390.63	306.38
全氮/(g·kg ⁻¹)	16.60	2.28
全磷/(g·kg ⁻¹)	17.57	0.83
全钾/(g·kg ⁻¹)	5.29	1.46
速效氮/(g·kg ⁻¹)	1.11	0.19
速效磷/(g·kg ⁻¹)	0.27	0.04
速效钾/(g·kg ⁻¹)	1.62	0.28
CEC/(mol·kg ⁻¹)	0.29	0.46
EC ₂₅ /(ds·m ⁻¹)	0.27	0.21
pH 值	6.03	7.25

1.2 仪器及试剂

电感耦合等离子体—质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP—MS, 澳大利亚 OptiMass 9500 型),原子吸收分光光度计(惠普上海分析仪器厂 3510 型),电动定时振荡器(常州仪器厂 DS—K1),恒温水浴振荡器(常州国华电器有限公司 THZ282 型)等。

MgCl₂·H₂O, CH₃COONa, NH₂OH·HCl, CH₃COONH₄ 和 H₂O₂ 均为 AR 级, CH₃COOH, HClO₄, HNO₃ 和 HF 均为 GR 级。ICP—MS 和原子吸收测定的标准溶液采用国家标准物质研究中心提供的单元素标准溶液,实验用水均采用 3 次去离子水。

1.3 Tessier 形态分类提取法

分别准确称取供试污泥(1.000 g),按照 Tessier 连续提取法的程序(表 2)进行提取。每一种形态的提取液均以 4 000 r/min 离心 15 min,过 0.45 μm 滤膜,加 1 滴浓 HNO₃,在 4℃ 下保存待测。每一步提取过程完成后,用 10 ml 去离子水洗涤残余物,离心,弃去上清液,连续洗涤 2 次,然后将经洗涤后的残余物用于下一步的形态分析。同时设一组平行。

表 2 Tessier 连续提取法

步骤	重金属形态	提取试剂	反应条件
iv	金属可交换态	15 ml, 1 mol/L MgCl ₂ , pH 7.0	(25±1)℃ 下恒温连续震荡 1 h
⑦	碳酸盐结合态	15 ml, 1 mol/L NaAc, pH 5.0 (H ₂ OAc 调节)	(25±1)℃ 下恒温连续震荡 5 h
④	铁(锰)氧化物结合态	30 ml, 0.04 mol/L NH ₂ OH·HCl (25% H ₂ OAc)	(96±3)℃ 下恒温连续震荡 6 h
⑤	有机结合态及	0.02 mol/L HNO ₃ ; 3 ml, 5 ml 30% H ₂ O ₂	(85±2)℃ 下恒温连续震荡 2 h
	硫化物结合态	3 ml, 30% H ₂ O ₂	(85±2)℃ 下恒温连续震荡 3 h
(九)	残余晶格结合态	5 ml, 3.2 mol/L NH ₄ Ac〔φ (HNO ₃)=20%〕	(25±1)℃ 下恒温连续震荡 30 min
		HF+ HClO ₄ + HCl	

1.4 元素的测定

污泥中重金属全量采用王水—高氯酸消煮, 然后过滤, 滤液用于分析。污泥及其提取液中的 Pb, Cd, Cr, Ni, Cu 和 Zn 重金属均采用 ICP—MS 测定, Hg 用冷原子吸收光谱法测定, As 用荧光发射光谱法测定, 为消除基体干扰, 标准系列介质均对应于各提取剂浓度。

1.5 生物活性评价

污泥中重金属的生物活性包括生物可利用性和迁移能力, 其中, 生物可利用性可用系数 K 来描述^[11]:

$$K = \frac{\text{金属可交换态含量} + \text{碳酸盐结合态含量}}{\text{重金属各形态含量之和}}$$

$$= \frac{F_{iv} + F_{\oplus}}{F_{iv} + F_{\oplus} + F_{\ominus} + F_{\omin�} + F_{(0)}}$$

污泥中重金属的迁移能力大小, 可通过迁移系数 M 来描述^[12-13]:

$$M = \frac{\text{金属可交换态含量}}{\text{重金属各形态含量之和}}$$

$$= \frac{F_{iv}}{F_{iv} + F_{\oplus} + F_{\ominus} + F_{\omin�} + F_{(0)}}$$

式中: F_{iv} , F_{\oplus} , F_{\ominus} , $F_{\omin�}$ 和 $F_{(0)}$ ——土壤(或污泥)重金属 5 种形态含量。

2 结果与讨论

2.1 污泥中重金属的总量

一般来说, 在没有其它限制因素时, 养分浓度越高, 农业利用价值越大。城市污泥是一种富含有机质、高氮、高磷而低钾的有机肥, pH 为中性或偏酸性(表 1), 其养分含量高于一般禽畜粪便, 矿化速度也比农家肥迅速^[14]。因此, 污泥土地利用被称为最有发展潜力的一种处置方式。通过这种途径既有效地解决城市污泥的出路, 也为环境带来了很好的生态效益。但同时也应该关注污泥土地利用带来的环境问题。本试验结果表明, 青山污泥中重金属 Cd, Cu 和 Zn 的总量分别是国家农用污泥中污染物控制标准值(GB4284 84)的 1.3, 1.9 和 1.2 倍。纸厂污泥 Ni, Zn, Cu, As, Cd, Pb, Cr, Hg 重金属的总量虽然较高, 但均低于国家农用污泥中污染物控制标准值(GB4284 84)。由此可见, 2 种污泥均受到重金属的污染, 且青山污泥受到污染的程度较深。

2.2 Tessier 方法的提取效率

运用 Tessier 连续提取法分析 2 种污泥重金属 Ni, Zn, Cu, As, Cd, Pb, Cr, Hg 的不同形态分布, 并计算重金属各形态含量的平均值, 利用百分比计算公式 $(F_x/T) \times 100$ (其中 F_x 为重金属某一形态的含量, T

为该重金属各形态含量之和) 求得各形态所占的百分比, 其结果见表 3。由表 3 可以看出, Tessier 方法能够有效地提取 2 种污泥重金属 Ni, Zn, Cu, As, Cd, Pb, Cr, Hg 的不同形态, 重金属的各形态含量之和与其总量非常地接近, 其中对 Pb 的提取效果为最好, 提取率为 92.5%~94.6%, 对 Cr 的提取效率较低, 为 90.1%~90.3%。由此表明测试结果可靠, 测定相对偏差均在 ±15% 以内, 测定相对偏差较大是由于多级提取累积误差所致, 该结果与 Lopez—Sanchez 等^[15] 人的研究结果一致。比较 2 种污泥重金属的提取效果, Tessier 方法对青山污泥中 Ni, As, Cd, Pb, Cr 重金属的提取效率比纸厂污泥的高, 但对 Zn, Cu, Hg 重金属的提取效率比纸厂污泥的低。这可能是由于污泥的来源、性质及其重金属污染程度所造成的差异。2 种污泥虽然采自同一座城市, 但污染源不同, 一个是城市污水处理后的污泥, 另外一个为纸厂废水处理后的污泥。

表 3 Tessier 方法对污泥重金属的提取效率

重金属	ZCSS		QCSS	
	加合值/ (mg·kg ⁻¹)	提取率/ %	加合值/ (mg·kg ⁻¹)	提取率/ %
Ni	8.048 23	91.8	27.092 5	93.7
Cu	68.815 35	92.2	526.475 0	91.8
Zn	99.639 00	92.4	565.425 0	91.3
As	5.222 30	91.8	34.173 5	92.2
Cd	0.990 80	90.2	7.301 4	91.4
Pb	33.987 20	92.5	29.802 6	94.6
Cr	18.873 45	90.1	52.308 0	90.3
Hg	0.441 15	91.7	2.624 6	90.5

2.3 污泥中重金属的形态分布

从图 1 可看出, 2 种污泥中 Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Cr, Hg 的形态分布有很大的差别, 且这些重金属的不同形态也存在较大的差异。这主要由于这些重金属的离子形态与污泥中各组分的亲和势不同所致。可交换态的重金属元素主要是通过扩散作用和外层络合作用非专性地吸附在污泥的表面上, 通过离子交换即可将它们从样品上迅速萃取出来, 污泥中该形态重金属含量较低, 但容易被生物吸收和利用。青山污泥 Hg 的 F_{iv} 含量最高, 其次是 Ni, Cd, Pb 的 F_{iv} 含量最低。但是, 在纸厂污泥中 Cr 的 F_{iv} 含量最高, 其次是 Hg, Cd, As 的 F_{iv} 含量最低。这可能是由于 2 种污泥的理化性质不同所致。

碳酸盐结合态重金属是沉淀或共沉淀的金属, 通过较为温和的酸即可将它们释放。纸厂污泥中重金属 F_{\oplus} 的分布: Cu> Hg> Zn> Cd> Ni> As> Pb> Cr, 而在

青山污泥中重金属 F_{C} 的分布是: $\text{As} > \text{Hg} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Cr}$ 。对于非石灰性土壤/污泥 ($\text{pH} < 7$) 进行碳酸盐结合态提取分析时,能提取出相当数量的重金属的原因,可能是可交换态提取不完全的缘故。

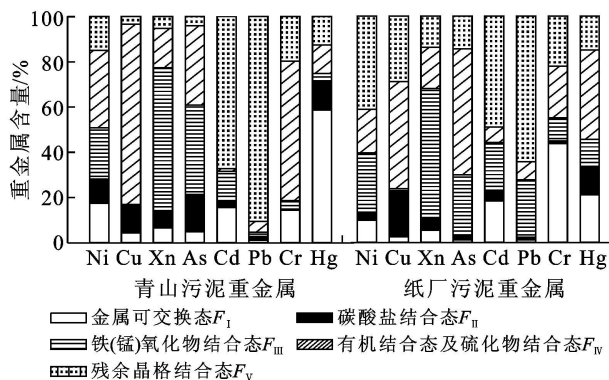


图 1 污泥中重金属的形态分布

铁(锰)氧化结合态重金属被专性吸附或共沉淀在污泥(或土壤)氧化物中,该形态重金属被束缚的较紧,只有当污泥(或土壤)的氧化还原电位降低时,重金属才有可能释放,因而对植物有潜在的危害。城市 2 种污泥中 Zn, As 的 F_{C} 所占百分比为最高,分别为 57.5%~63.5% 和 26.6%~39.5%。研究表明,土壤中 Zn 与铁(锰)氧化物具有很强的结合力^[16-17]。在纸厂污泥中 Ni, Pb 的 F_{C} 含量也较高,分别占 26.3%, 25.3%, 这可能是由于污泥中 Fe 和 Mn 的氢氧化物特别是 Mn 的氢氧化物对 Ni^{2+} , Pb^{2+} 有很强的专性吸附能力。

有机物结合态/硫化物结合态重金属是指被污泥(或土壤)中有机质络合或整合的那部分金属。酸性介质中的 H_2O_2 通常用来氧化污泥(或土壤)有机质,然而 H_2O_2 对有些类型有机质氧化并不很完全,后来人们在 H_2O_2 溶液中加入 HNO_3 , HCl 来克服此弊端,但加酸后会破坏部分污泥(或土壤)硅酸盐晶格。污泥中 Cu, Cr, As, Hg 的 F_{C} 所占的百分比分别为 47.3%~79.7%, 22.8%~61.6%, 35.0%~55.7%, 12.9%~39.5%, 明显高于其它 4 种元素,这与其它报道一致^[18]。其中有机态 Cu 在污泥(或土壤)中具有重要的意义,植物缺 Cu 现象和土壤表层 Cu 的富集等都与有机态或硫化物结合态 Cu 的形成有关。

残渣态重金属是土壤中重金属的主要组成部分,一般存在于样品的原生、次生硅酸盐和其它一些稳定矿物中,其中包括少量难分解的有机物及不易氧化的硫化物等。一般情况下,残渣态重金属元素稳定,对土壤中重金属的迁移和生物可利用性贡献不大,对环境比较安全。但是当它遇到强酸、强碱或螯合剂时,这

些金属还是会部分地进入到环境中来,对生态系统构成威胁。2 种污泥 Cd, Pb 重金属形态以残渣态的形式存在,其中 Pb 的百分比最高,为 64.2%~90.5%。

总之,污泥中重金属多数属于过渡元素,具有多价态、活性强的特点,受污泥组成成分、水分、pH 值等条件的影响,在污泥中以多种形态存在。其中水溶态的重金属在污泥中含量较低,易被植物吸收,对生态系统研究和农业生产具有重要的指导意义;残渣态的重金属迁移转化能力及活性和毒性较小;其它形态的重金属介于两者之间。不同形态的重金属在外界条件改变时可以相互转化,对污泥重金属形态分析的研究可以更直观地了解污泥重金属的污染状况。

2.4 重金属的生物活性和迁移性

由图 2a 可知,青山污泥中 Ni, Zn, As, Pb, Hg 的生物活性系数比纸厂污泥大,但 Cu, Cd, Cr 的生物活性系数比纸厂污泥小。这可能是由于污泥的理化性质对重金属在污泥中的生物有效性产生影响所致。青山污泥中 Ni, Hg 的生物活性为最高,活性系数达到 0.28 以上,最低的为 Pb, 活性系数仅为 0.03, 活性系数的大小顺序是: $\text{Hg} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Pb}$ 。纸厂污泥中 Cr 的生物活性系数最高,达到 0.45, 最低的为 Pb, 系数为 0.02, 活性大小的顺序是: $\text{Cr} > \text{Hg} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{As} > \text{Pb}$ 。

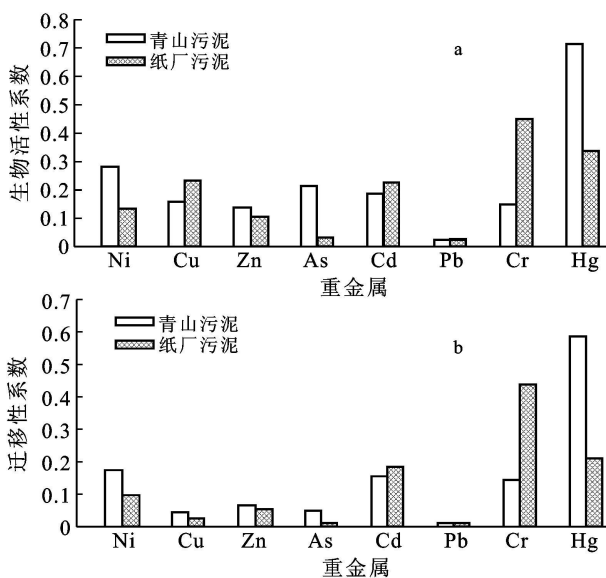


图 2 污泥中重金属的生物活性及其迁移性

污泥中重金属的迁移系数,反映出污泥在农业利用中在污泥(或土壤)中的迁移能力。从图 2b 可以看出,青山污泥中 Hg, Ni, Cd, Cr 等重金属的迁移能力较强,尤其是 Hg 的迁移系数为 0.59, Pb 最弱,其迁移能力的顺序为: $\text{Hg} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{As} > \text{Cu} > \text{Pb}$ 。纸厂污泥中重金属的迁移能力顺序为: Cr

> Hg> Cd> Ni> Zn> Cu> As ≈ Pb。青山污泥中 Hg, Ni, Cu, Zn, As 的迁移性大于纸厂污泥中的 Hg, Ni, Cu, Zn, As 的迁移性, 而 Cr, Cd 的迁移性小于纸厂污泥中的 Cr, Cd 的迁移性, 这表明重金属的迁移能力大小与污泥的污染程度相关。

3 结论

(1) 南昌市城市污泥均受到重金属 Hg, Ni, Cd, Cr, Zn, As, Cu, Pb 不同程度的污染。

(2) 南昌市 2 种污泥中 Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Cr, Hg 的形态分布有很大的差别, 且这些重金属的不同形态也存在较大的差异。

(3) 以生物有效性和迁移性来综合评价重金属的生物活性, 在青山污泥中, Ni, Hg 的生物活性和迁移性最大, 其次是 Cd, Pb 最小; 而在纸厂污泥中, Cr 的生物活性和迁移性最大, 其次是 Hg, Pb 最小。青山污泥中 Hg, Ni, Cu, Zn, As 的迁移性大于纸厂污泥中 Hg, Ni, Cu, Zn, As 的迁移性, 而 Cr, Cd 的迁移性小于纸厂污泥中 Cr, Cd 的迁移性。

总之, 重金属是限制污泥大规模土地利用的最重要因素。由于我国城市污水中工业废水比重较大, 所以污水中的重金属含量较高, 经二级处理后, 相当一部分重金属转移到污泥中去, 影响污泥的利用。因此, 建议对城市污泥进行集约化处理, 形成规模效应, 并制定严格的污泥农用控制标准。同时, 还要进一步深入研究重金属的活动性及其移动性的规律, 降低污泥中含量超标重金属, 使之能较安全地用于农业生产。

[参 考 文 献]

- [1] 赵庆祥. 污泥资源化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 17.
- [2] 刘则华, 刘锡建, 陈思浩, 等. 日本的污泥处理现状及对策 [J]. 上海工程技术大学学报, 2006, 20(4): 291-294.
- [3] 唐小辉, 赵力. 污泥处置国内外进展 [J]. 环境科学与管理, 2005, 30(3): 68-70, 90.
- [4] 陈同斌, 李艳霞, 金燕, 等. 城市污泥复合肥的肥效及其对小麦重金属吸收的影响 [J]. 生态学报, 2002, 22(5): 643-648.
- [5] 金燕, 李艳霞, 陈同斌, 等. 污泥及其复合肥对蔬菜产量及重金属积累的影响 [J]. 植物营养与肥料学报, 2002, 8(3): 288-291.
- [6] 李艳霞, 薛澄泽, 陈同斌. 污泥和垃圾堆肥用作林木育苗的研究 [J]. 农村生态环境, 2000, 16(1): 60-63.
- [7] Rauret G. Extraction procedure for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment [J]. Talanta, 1998, 46(3): 449-455.
- [8] 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.
- [9] Leleyter L, Probst J L. A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments [J]. International Journal Environmental Analytical Chemistry, 1999, 73(2): 109-128.
- [10] Fernandez Albor s A, Perez Cid B, Fernandez Gomez E. Comparison between sequential extraction procedures and single extractions for metal partitioning in sewage sludge samples [J]. Analyst, 2000, 125: 1353-1357.
- [11] Adriano D C. Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals [M]. 2nd edn. Springer, New York, 2001.
- [12] Maiz I, Arambarri I, Garcia R. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis [J]. Environmental Pollution, 2000, 110(1): 3-9.
- [13] Pueyo M, Lopez-Sanchez J F, Rauret G. Assessment of CaCl₂, NaNO₃ and NH₄NO₃ extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 504(2): 217-226.
- [14] Sdyman H G, De Jong J M, Aveling T A S. Stabilization of sewage sludge applied to agricultural land and the effects on maize seeding [J]. Water Science and Technology, 1998, 38(2): 87-95.
- [15] Lopez-Sanchez J F, Rubio R, Rauret G. Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments [J]. International Journal Environmental Analytical Chemistry, 1993, 51(1/4): 113-121.
- [16] Fernandes H M. Heavy metal distribution in sediments and ecological risk assessment: the role of diagenetic processes in deducing metal toxicity in bottom sediments [J]. Environmental Pollution, 1997, 97(3): 317-325.
- [17] Ramos L, Gonzalez M J, Hernandez L M. Sequential extraction of copper, lead, cadmium, and zinc in sediments from Ebro River (Spain): relationship with levels detected in earthworm [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1999, 62(3): 304-308.
- [18] 袁可能. 植物营养元素的土壤化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1983: 20-24.