

生物活性剂淋洗对河道底泥重金属毒性和生态风险影响评价

徐辉, 陈维芳, 张思嘉, 陆伟鹏

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要:以河道底泥为研究对象,采用 Tessier 五步连续提取法比较了淋洗前后底泥中重金属的形态分布变化,并采用生物活性评价法,浸出毒性法,地累积指数法和潜在生态风险指数法比较及评价了生物活性剂槐糖脂淋洗前后底泥重金属的生物活性、浸出毒性和生态风险系数的变化。研究同时还采用三维荧光对底泥中溶解性有机质进行了分析。结果表明:淋洗后底泥重金属形态分布发生变化,重金属的迁移能力降低,生物活性和危害性降低,浸出毒性减小,单一和综合潜在生态风险降低,说明淋洗是一种有效的降低底泥重金属环境危害的方法。经淋洗后的底泥中重金属稳定性提高,对生态风险小,可以进一步进行资源化利用。

关键词:生物活性剂;重金属;生物活性评价;浸出毒性;生态风险评价;河道底泥

中图分类号:X522

文献标识码:A

文章编号:1672-643X(2018)05-0074-07

Influence evaluation on toxicity and ecological risks of heavy metals in river sediment washed by bioactive agents

XU Hui, CHEN Weifang, ZHANG Sijia, LU Weipeng

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Tessier sequential extraction procedure was employed to analyze the heavy metal speciation of river sediment. Comparisons were made of the biological availability method, leaching characteristics method, geo-accumulation index method, and potential ecological risk method of heavy metals before and after washing by bio-surfactant sophorolipid. Dissolved organic matter in sediment was also evaluated by a three dimensional fluorescence analysis. Results showed that washing by bio-surfactant greatly changed the speciation of heavy metals in the sediment. Heavy metals became less migratory thus resulting in decreased bioavailability and decreased hazard. Washing also led to less leaching and lower potential individual or comprehensive risk to eco-environment. Our results revealed that washing by sophorolipid was effective in reducing the hazardous effect of heavy metal to environment. After washing, heavy metals were more stable and presented lower risk thus washed sediment could be considered for reuse.

Key words: bioactive agent; heavy metal; biological activity evaluation; leaching toxicity; ecological risk assessment; river sediment

1 研究背景

河道底泥是河流水环境的重要组成部分,也是重金属污染物的主要蓄积库^[1]。重金属污染物通过各种途径进入河流后,大部分最终会蓄积到底泥中,而当水体环境发生变化时,底泥重金属还会通过

一系列方式(如扩散、解吸等)释放出来,从而对上覆水体造成二次污染^[2]。

生物表面活性剂能通过淋洗去除重金属。Mulligan等^[3]比较了不同生物表面活性剂对底泥重金属的淋洗效果。鼠李糖脂对Cu的去除效果达到65%。而槐糖脂对Zn的去除效果较好,也在60%

收稿日期:2017-12-27; 修回日期:2018-01-30

基金项目:上海市自然科学基金项目(14ZR1428900);上海市科委能力建设项目(13230502300)

作者简介:徐辉(1991-),男,河南南阳人,硕士研究生,研究方向为黑臭水体修复。

通讯作者:陈维芳(1972-),女,浙江诸暨人,博士,副教授,硕士生导师,主要从事水污染控制方面研究。

以上。Song 等^[4]则研究了皂角苷对重金属 Cd 的淋洗效果,去除率达到了 87.7%,经淋洗后的底泥重金属和有机物均显著降低。

淋洗后的底泥可进行资源化利用。目前资源化利用途径主要有土地利用^[5]、建筑材料^[6]和污水处理材料^[7]等。但是,资源化利用过程中,底泥中的残余重金属在迁移、淋滤等作用下释放还会引起土壤、地表水及地下水污染等问题,影响人体和生态健康^[8]。因此,研究淋洗后底泥中重金属的生物活性、浸出毒性和生态风险等对底泥资源化利用至关重要。

重金属的生物活性评价主要针对离子交换态和碳酸盐结合态的重金属,通过重金属的生物可利用性和迁移能力来反映重金属对生态系统和人体健康的潜在危害^[9]。重金属的浸出毒性则是评估不同的处

理环境以及处置方式下的重金属污染,来保证其对人类健康、地表水以及地下水无害^[10]。另外,国内外目前应用最广泛的生态风险评价方法有地累积指数法^[11]和潜在生态风险指数法^[12]。因此,本研究将运用多种方法来评价生物活性剂淋洗后底泥中重金属的活性,以全面了解底泥重金属的环境风险。

2 材料与方法

2.1 试验材料

河道底泥样品采自上海黄浦江复兴岛支流,去除树枝、塑料、石头等杂物后自然风干,磨碎,过 100 目筛后,储存于塑料容器置于 4℃ 冰箱中保存。表 1 为原底泥的理化性质和重金属含量。底泥 pH、电导率、重金属总量和有机质含量分别采用水浸法^[13]、电导法^[13]、消解法^[14]和烧失量法^[14]测定。

表 1 原底泥样品的理化性质和重金属含量

pH	电导率/ ($\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$)	有机质含量/ %	Cr/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Cu/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Cd/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Pb/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
6.65	447	4.5	288.6	309.4	331.5	513.4

生物表面活性剂茶皂素、皂角苷、槐糖脂则分别购自西安小草科技有限公司、湖北兴银河化工有限公司以及西安康诺化工有限公司,其他化学试剂如硝酸、醋酸铵、六水氯化镁、盐酸羟胺、醋酸和醋酸钠等均为分析纯,来自国药集团化学试剂有限公司。

2.2 试验方法

2.2.1 底泥淋洗试验 分别称取 5 g 风干底泥样品于 3 个 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 浓度为 8.0% 的茶皂素和皂角苷或槐糖脂溶液。混合液在回转式摇床连续振荡 24 h (25℃, 150 rpm) 后,离心分离。上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后,用等离子体发射光谱仪 (ICP - OES, optima8000PE, 美国 PerkinElmer 公司) 测定滤液中重金属 Cu、Cd、Cr、Pb 浓度。淋洗后底泥于 60℃ 烘箱中烘干,过 100 目筛,在 4℃ 冰箱中保存待用。

2.2.2 重金属形态分布分析 底泥中重金属形态分布采用 Tessier^[15] 五步连续提取法测定。Tessier 提取法根据每一步提取剂的不同,将提取的重金属分为 5 种形态:离子交换态 (F1),碳酸盐结合态 (F2),铁锰氧化物结合态 (F3),有机结合态 (F4),残渣态 (F5)。

重金属形态分布百分比计算公式如下:

$$F = \frac{C \cdot V}{m \cdot C_{\text{总}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C 为提取液中重金属浓度, mg/L ; V 为提取液经定容的体积, mL ; m 为底泥样品的质量, g ; $C_{\text{总}}$ 为底泥中重金属总量, mg/kg 。

2.2.3 底泥重金属的浸出毒性 淋洗前后底泥重金属的浸出毒性分别采用毒性特征浸出方法 (Toxicity characteristic leaching procedure, TCLP)^[16] 和合成沉淀浸出方法 (Synthetic precipitation leaching procedure, SPLP)^[17] 进行分析。

TCLP 以醋酸缓冲液为浸提剂, SPLP 以硝酸和硫酸混合液为浸提剂。具体步骤如下:称取 1 g 干底泥于 50 mL 的离心管中,加入 20 mL 浸提剂,混合液在回转式摇床连续振荡 18 h (25℃, 150 rpm) 后,离心分离。上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后,测定滤液中重金属 Cu、Cd、Cr、Pb 浓度。

2.2.4 底泥溶解性有机质分析 底泥溶解性有机质采用提取法^[18],用荧光光谱分析仪 (Hitachi F - 7000, 日立高新技术公司) 分析。激发波长 (E_x) 范围为 220 ~ 450 nm,发射波长 (E_m) 范围为 250 ~ 500 nm, E_x 和 E_m 的增量均为 10 nm, E_x 和 E_m 的狭缝宽度均为 5 nm,扫描速度为 12 000 nm/min。

3 结果与讨论

3.1 底泥重金属淋洗效果

图1为相同浓度(8%)下,3种生物表面活性剂对底泥重金属的淋洗效果。槐糖脂对重金属Cu、Cd、Cr、Pb的淋洗效果最好,分别达到了37.24%、50.69%、19.69%、20.09%,这可能与生物表面活性剂的临界胶束浓度有关。生物表面活性剂通过与底泥中的重金属形成络合物,降低固/液界面的表面张力使重金属从固相转移到液相。活性剂胶束的形成,会减少络合态的重金属解吸回到底泥,有助于重金属的去除^[19]。茶皂素、皂角苷、槐糖脂的临界胶束浓度分别为0.53、0.50和0.047~0.070 g/L^[20]。临界胶束浓度越低,越有利于形成胶束。根据临界胶束浓度,槐糖脂最容易形成胶束,因此淋

洗效果也最好。

因此,本研究对淋洗后底泥中重金属的生态毒性研究将针对槐糖脂淋洗后底泥。

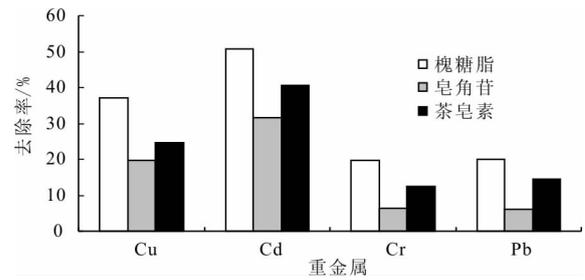


图1 生物表面活性剂对底泥重金属的淋洗效果

3.2 生物活性评价

重金属的生物活性由底泥中重金属的分布形态确定。图2为槐糖脂淋洗前、后底泥中重金属的形态分布。

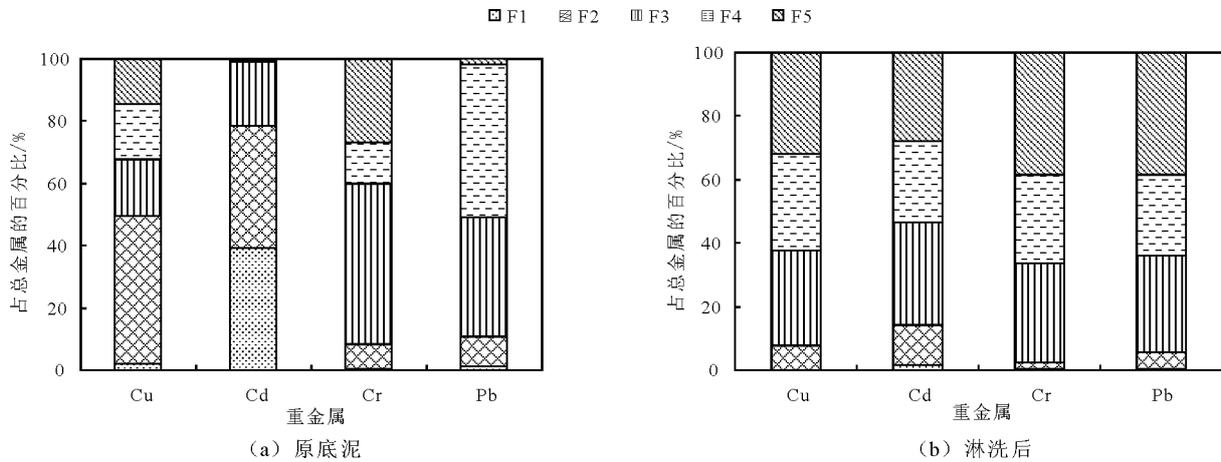


图2 槐糖脂淋洗前、后底泥中重金属的形态分布

重金属的生物活性包括迁移能力和生物可利用性。迁移能力通过迁移系数(M)来评价,即底泥重金属的离子交换态(F1)所占百分比^[20]。 M 越大,重金属的迁移能力越大,对环境造成的危害也越大。生物可利用性则用活性系数(K)来描述,即离子交换态(F1)与碳酸盐结合态(F2)所占百分比总和^[21]。反映重金属被生物所利用,进而对生态环境构成潜在危害的大小。 K 值小,则重金属在底泥中的稳定性好,不易被利用,危害小,而 K 值越大,则危害性与不稳定性越高。

表2为淋洗前、后底泥重金属的生物活性评价。原底泥中Cu、Cd、Cr和Pb的迁移系数分别为2.17%、39.15%、0.25%和1.11%。淋洗后底泥重金属迁移系数有所降低,特别是Cd的迁移系数从39.15%降至1.52%,变化最为明显。

原底泥中Cu和Cd的生物可利用性系数(K)

最高,分别达到49.57%和78.41%。淋洗后,Cu和Cd的生物可利用性系数分别降至7.64%和14.04%。总体而言,槐糖脂淋洗能有效降低重金属的生物活性。但金属不同,生物活性降低程度不同。Cu、Cd、Cr和Pb的生物活性分别降低了84.59%、82.09%、68.11%、46.41%。这可能与底泥中重金属的形态分布有关,原底泥中Cu和Cd离子交换态和碳酸盐结合态的含量最高,而槐糖脂对这两者形态的重金属去除效果最好^[22]。

表2 淋洗前、后底泥重金属的生物活性评价 %

评价系数	底泥	Cu	Cd	Cr	Pb
迁移系数(M)	原底泥	2.17	39.15	0.25	1.11
	淋洗后	0.12	1.52	0.33	0.52
活性系数(K)	原底泥	49.57	78.41	8.06	10.73
	淋洗后	7.64	14.04	2.57	5.75

3.3 浸出毒性

由于底泥重金属能够通过渗滤、吸附等作用对地表水、地下水及周边土壤造成二次污染。因此,底泥的浸出毒性要根据处置环境及用途来进行评估。其中 TCLP 以醋酸缓冲液为浸提剂,模拟底泥在进入卫生填埋场后,重金属在填埋场渗滤液的影响下,从底泥中浸出的过程^[16]。SPLP 则以硝酸和硫酸混合液为浸提剂,模拟底泥在不规范填埋处置、堆放、或经无害化处理后底泥的土地利用时,重金属在酸性降水的影响下,从底泥中浸出而进入环境的过程^[17]。

表 3 为淋洗前后底泥重金属的浸出毒性。原底泥中 Cu、Cd、Cr 和 Pb 的 TCLP 浸出率分别为 20.2%、73.8%、14.3% 和 10.4%。淋洗后,4 种重金属的浸出率均有明显降低。这与淋洗后重金属的形态分布有关,淋洗后 4 种金属的弱结合态(离子态和碳酸盐结合态)金属所占比例明显减少。而强结合态(铁锰结合态、有机结合态和残渣态)的比例增加,所以,淋洗后底泥中重金属与底泥颗粒结合更加牢固,不易浸出。

表 3 淋洗前、后底泥重金属的浸出毒性 %

浸出方法	底泥	Cu	Cd	Cr	Pb
TCLP	原底泥	20.2	53.8	44.3	10.4
	淋洗后	6.0	14.9	2.7	6.1
SPLP	原底泥	1.2	0.8	0.3	0.03
	淋洗后	0.8	0.5	0.2	0

底泥的 SPLP 浸出率远小于 TCLP 浸出率。这可能与浸提剂的性质有关。SPLP 的浸提剂是硝酸和硫酸混合液(pH = 3.2),而 TCLP 的浸提剂是醋酸缓冲液(pH = 2.8)。TCLP 浸提剂的 pH 稍低。Lin 等^[23]研究发现,重金属的浸出率随着浸提剂 pH 的减小而增大。同时,由于醋酸缓冲液具有 pH 缓冲作用,浸出能力更强^[24],而且醋酸根离子能与重金属离子形成络合物,有利于重金属的浸出。槐糖脂淋洗后,SPLP 的浸出率也是均有降低。

3.4 生态风险评价

对底泥中的重金属进行生态风险评价是另外一种评价重金属污染程度及对人体和生态毒性的方法。重金属的生态风险评价方法有:地累积指数法、污染负荷指数法、潜在生态风险指数法、富集因子法等^[25],其中地累积指数法和潜在生态风险指数法应用最为广泛。

3.4.1 地累积指数法 地累积指数(I_{geo})是 Benson 等^[11]为研究重金属含量与对应环境地球化学背景值的关系而提出的一种定量底泥重金属污染的指标,其计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2(C_i/1.5C_0) \quad (2)$$

式中: C_i 为底泥中重金属*i*的含量,mg/kg; C_0 为底泥中重金属*i*的背景值,mg/kg; C_0 选取 2009 年黄浦江沉积物中重金属的含量作为背景值,其中 Cu、Cd、Cr、Pb 分别为 42、0.254、42、40.7^[26]。

表 4 为地累积指数(I_{geo})与底泥中重金属污染程度划分标准^[12]。 I_{geo} 分为 7 个级别,0 ~ 6 级对应的污染程度从无到极强。表 5 为淋洗前后底泥重金属的地累积指数(I_{geo})。原底泥中 Cu、Cd、Cr、Pb 的 I_{geo} 分别为 2.3、9.8、2.2、3.1,对应的污染级别分别为 3、6、3、4。淋洗后,底泥重金属的 I_{geo} 均有不同程度的降低,其中 Cu、Cr 和 Pb 由中-强污染程度降为无-中污染程度,而 Cd 则由极强污染程度降至中污染程度。

表 4 地累积指数(I_{geo})与底泥中重金属污染程度划分标准

I_{geo}	级别	污染程度
<0	0	无
0 ~ 1	1	无-中
1 ~ 2	2	中
2 ~ 3	3	中-强
3 ~ 4	4	强
4 ~ 5	5	强-极强
>5	6	极强

表 5 淋洗前、后底泥重金属的地累积指数(I_{geo})

底泥	Cu	Cd	Cr	Pb
原底泥	2.3	9.8	2.2	3.1
淋洗后	0.8	2.3	0.6	0.3

3.4.2 潜在生态风险指数法 潜在生态风险指数法是一种评价底泥污染程度及其水域潜在生态风险相对快速、简便和标准的方法。该方法通过单一重金属潜在生态风险指数(E_r^i)与多种金属的综合潜在生态风险指数(RI)来反映重金属对生态环境的影响^[12],其计算公式如下:

$$E_r^i = T_r^i \cdot C_i/C_0 \quad (3)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i \quad (4)$$

式中: E_r^i 为单个重金属*i*的潜在生态风险指数; RI

为某一采样点沉积物中多种重金属的综合潜在生态风险指数; T_i^r 为沉积物中重金属的毒性响应系数, Cu、Cd、Cr、Pb 的毒性响应系数分别为 5、30、2、5。

表 6 为潜在生态风险评价指标与分级关系, 根据此标准可对底泥中重金属的潜在风险进行评价。

表 6 潜在生态风险评价指标与分级关系

风险指数	低	中	较高	高	极高
E_i^r	<40	40 ~ 80	80 ~ 160	160 ~ 320	>320
RI	<150	150 ~ 300	300 ~ 600	>600	

表 7 为淋洗前后底泥重金属的潜在生态风险指数。从单一重金属潜在生态风险指数 (E_i^r) 来看, 原底泥中 Cu、Cd、Cr、Pb 的 E_i^r 分别为 36.8、39153.5、13.7、63.1。对应的风险程度分别为中、极高、高、中。淋洗后, 底泥重金属的 E_i^r 均有不同程度的降低。Cd 的 E_i^r 降低最为明显, 从极高风险降至中等风险。淋洗后 Cu、Cr 和 Pb 的生态风险指数均小于 40, 属于低风险。从多种重金属的综合潜在生态风险指数 (RI) 来看, 原底泥重金属的 RI 为 39267.2, 为高风险。淋洗后, RI 降至 90.6, 为低风险。因此淋洗对降低单个和综合重金属的生态风险均有明显的效果。

表 7 淋洗前、后底泥重金属的综合潜在生态风险指数 RI

底泥	Cu	Cd	Cr	Pb	RI
原底泥	36.8	39153.5	13.7	63.1	39267.2
淋洗后	6.0	68.9	5.3	10.4	90.6

3.5 底泥中溶解性有机质分析

研究中还对淋洗前、后底泥中溶解性有机质进行了分析, 以探讨生物活性剂淋洗对底泥有机质的影响。溶解性有机质是指能通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜的一类有机物, 包括有机酸、糖类以及氨基酸等。它可以通过吸附、离子交换和络合等作用增加重金属的溶解性, 提高重金属的迁移能力, 从而增大底泥重金属的生态风险^[27]。图 3 为原底泥 (淋洗前) 和淋洗后底泥中溶解性有机质的三维荧光光谱特性。荧光光谱中的荧光物质分为 5 种类型^[28]。其中, I 和 II 均为芳香族蛋白类物质, 分别处于 $(E_m, E_x) = (280 \sim 330, 200 \sim 250)$ 、 $(E_m, E_x) = (330 \sim 380, 200 \sim 250)$ 。III 为富里酸类物质, 处于 $(E_m, E_x) = (380 \sim 550, 200 \sim 250)$ 。IV 为溶解性微生物代谢产物处于 $(E_m, E_x) = (280 \sim 380, 250 \sim 340)$ 。V 为腐殖酸类物质, 处于 $(E_m, E_x) = (380 \sim 550, 250 \sim 400)$ 。原底泥中的荧光物质为溶解性微生物代谢产物和芳香族蛋白类物质, 峰强分别为 1500、2000。淋洗后, 底泥中溶解性微生物代谢产物变化不明显。芳香族蛋白类物质则明显减少, 峰强降至 1000。这可能与槐糖脂的增溶作用有关。Song 等^[4]研究表明槐糖脂能同时去除土壤中 Cd 和有机物菲, 去除率分别为 87.7% 和 76.2%。对有机质的分析可知, 淋洗在去除底泥重金属的同时, 还能去除一部分有机物, 这有利于降低重金属的迁移能力, 进而降低底泥对环境的风险。

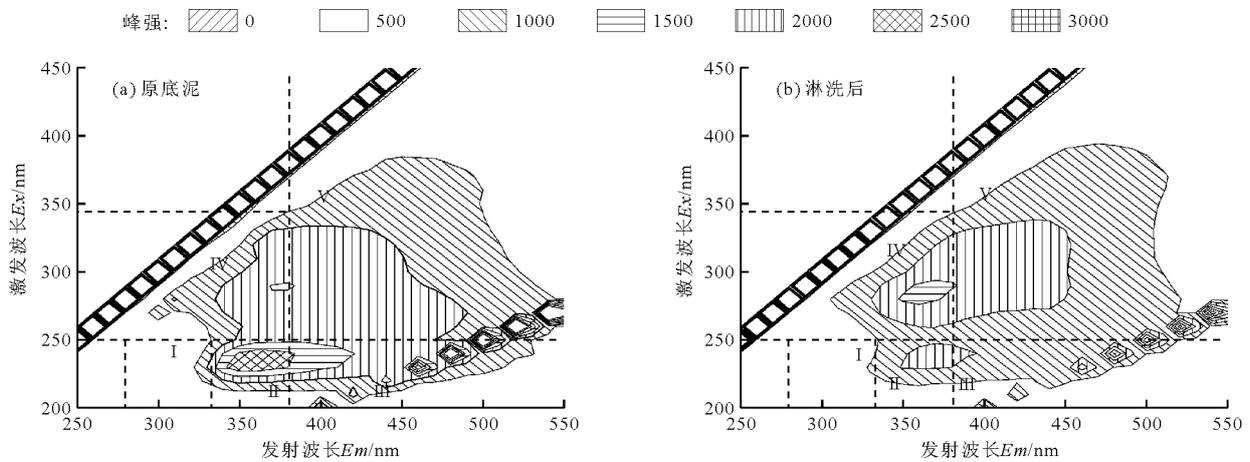


图 3 淋洗前、后底泥中腐殖质的三维荧光光谱特性 (峰强分布) 图

4 结论

本研究探讨了 3 种生物活性剂对底泥的淋洗效果, 并对槐糖脂淋洗后底泥中重金属毒性进行了详

细探讨, 所得结论如下:

(1) 在相同浓度下, 3 种生物活性剂槐糖脂、皂角苷和茶皂素中, 槐糖脂对重金属 Cu、Cd、Cr、Pb 的淋洗效果均最好, 去除率分别达到 37.24%、

50.69%、19.69%、20.09%。

(2)研究主要探讨了槐糖脂淋洗后底泥中重金属的生物活性、浸出毒性和潜在生态风险,比较淋洗前后底泥中重金属的形态分析可知,经淋洗后,底泥重金属的形态发生较大改变,弱结合态重金属减少,而强结合态的重金属比例增加,使得重金属的稳定性提高,生物活性明显降低,危害性降低。

(3)淋洗对降低底泥中重金属的浸出毒性和潜在生态风险效果明显。淋洗后,Cu、Cr和Pb的 TCLP 的浸出毒性均小于8%,Cd的浸出毒性则小于15%,满足垃圾填满场覆土要求。对单一重金属和重金属综合的潜在生态风险评价则进一步表明,淋洗后重金属生态风险分别从极高或高降至中或者低等风险。

(4)此外,淋洗能使底泥溶解性有机质含量降低,也对降低重金属的毒性有利。

总之,对淋洗后底泥重金属的毒性和风险评价均显示,淋洗能降低重金属对人体或环境的影响,是一种有效的降低底泥重金属污染、保证底泥生态安全和资源化利用的途径。

参考文献:

- [1] ZHU Yuanjie, LU Xinwei, YANG Linna, et al. Accumulation and source of heavy metals in sediment of a reservoir near an industrial park of northwest China [J]. *Frontiers of Earth Science*, 2016, 10(4):707-716.
- [2] GIRI S, SINGH A K. Risk assessment, statistical source identification and seasonal fluctuation of dissolved metals in the Subarnarekha River, India [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 265(2):305-314.
- [3] MULLIGAN C N, YONG R N, GIBBS B F. Heavy metal removal from sediments by biosurfactants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 85(1-2):111-125.
- [4] SONG Saisai, ZHU Lizhong, ZHOU wenjun. Simultaneous removal of phenanthrene and cadmium from contaminated soils by saponin, a plant-derived biosurfactant [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(3):1368-1370.
- [5] SINGH RP, AGRAWAL M. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge [J]. *Waste Management*, 2008, 28(2):347-358.
- [6] FGAIER FE, LAFHAJ Z, CHAPISEAU C. Use of clay bricks incorporating treated river sediments in a demonstrative building: Case study [J]. *Construction & Building Materials*, 2013, 48(11):160-165.
- [7] FAN Xiaodan, ZHANG Xiangkai. Adsorption properties of activated carbon from sewage sludge to alkaline-black [J]. *Materials Letters*, 2008, 62(10-11):1704-1706.
- [8] TÜRKDOĞAN MK, KILICEL F, KARA K, et al. Heavy metals in soil, vegetables and fruits in the endemic upper gastrointestinal cancer region of Turkey [J]. *Environmental Toxicology & Pharmacology*, 2003, 13(3):175-179.
- [9] OKORO K H, IGE J O, IYIOLA O A, et al. Fractionation Profile, Mobility patterns and correlations of heavy metals in estuary sediments from Olonkoro River, in Tede catchment of western region, Nigeria [J]. *Environmental Nanotechnology Monitoring & Management*, 2017, 8(11):53-62.
- [10] PINTO P X, AL-ABED S R. Assessing metal mobilization from industrially lead-contaminated soils located at an urban site [J]. *Applied Geochemistry*, 2017, 83(8):31-40.
- [11] BENSON N U, UDOSEN E D, ESSIEN J P, et al. Geochemical fractionation and ecological risks assessment of benthic sediment-bound heavy metals from coastal ecosystems off the Equatorial Atlantic Ocean [J]. *International Journal of Sediment Research*, 2017, 32(3):410-420.
- [12] YANG Yan, JIN Qiang, FANG Jimin, et al. Spatial distribution, ecological risk assessment, and potential sources of heavy metal(loid)s in surface sediments from the Huai River within the Bengbu section, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(12):11360-11370.
- [13] KHAN F, KHAN M J, SAMAD A, et al. In-situ stabilization of heavy metals in agriculture soils irrigated with untreated wastewater [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 159(11):1-7.
- [14] CHEN Weifang, ZHANG Jinghui, ZHANG Xiaomao, et al. Investigation of heavy metal (Cu, Pb, Cd, and Cr) stabilization in river sediment by nano-zero-valent iron/activated carbon composite [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(2):1460-1470.
- [15] 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.
- [16] ZHOU Xiaoyu, GUO Jie, LIN Kuangfei, et al. Leaching characteristics of heavy metals and brominated flame retardants from waste printed circuit boards [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 246-247(4):96-102.
- [17] TOWNSEND T, DUBEY B, TOLAYMAT T. Interpretation of synthetic precipitation leaching procedure (SPLP) results for assessing Risk to groundwater from land-applied granular waste [J]. *Environmental Engineering Science*, 2006, 23(1):239-251.
- [18] 高跃, 韩晓凯, 李艳辉, 等. 腐殖酸对土壤铅赋存形态的影响 [J]. *生态环境学报*, 2008, 17(3):1053-1057.

- [19] CHEN Wenjang, HSIAO L C, CHEN K Y. Metal desorption from copper(II)/nickel(II) - spiked kaolin as a soil component using plant - derived saponin biosurfactant [J]. *Process Biochemistry*, 2008, 43(5):488 - 498.
- [20] 侯千, 马建华, 王晓云, 等. 开封市幼儿园土壤重金属生物活性及潜在生态风险[J]. *环境科学*, 2011, 32(6):1764 - 1771.
- [21] 胡绵好, 袁菊红, 黄和平. 南昌市城市污泥重金属形态分布及其生物活性研究[J]. *水土保持通报*, 2010, 30(5):63 - 67.
- [22] 王伟亚, 陈维芳, 张敬会, 等. 河道底泥中重金属的 EDTA 淋洗研究[J]. *水资源与水工程学报*, 2016, 27(1): 123 - 127.
- [23] LIN Hai, LI Ganyu, DONG Yingbo, et al. Effect of pH on the release of heavy metals from stone coal waste rocks [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, 165(8):1 - 7.
- [24] SUPRAPTI NH, BAMBANG AN, SWASTAWATI F, et al. Removal of heavy metals from a contaminated green mussel [*Perna Viridis*, (Linneaus, 1758)] using acetic acid as chelating agents [J]. *Aquatic Procedia*, 2016, 7(8):154 - 159.
- [23] HU Yuanan, LIU Xueping, BAI Jinmei, et al. Assessing heavy metal pollution in the surface soils of a region that had undergone three decades of intense industrialization and urbanization [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(9):6150 - 6159.
- [24] 项凌云, 陈长春, 刘材材, 等. 上海黄浦江沉积物中的重金属污染趋势[J]. *海洋环境科学*, 2011, 30(1):64 - 67.
- [25] 夏伟霞, 谭长银, 王大娟, 等. 土壤溶解性有机质对重金属环境行为影响的研究进展[J]. *中国资源综合利用*, 2014, 32(1):50 - 54.
- [26] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation - emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5701 - 5710.

(上接第 73 页)

- [10] 周振民, 刘朔. 基于模糊综合评判的鹤壁市水资源承载力评价[J]. *中国农村水利水电*, 2017(8):70 - 73 + 79.
- [11] 王金凤, 代稳, 王立威. 基于投影寻踪法的六盘水市水资源安全评价[J]. *节水灌溉*, 2016(6):64 - 68.
- [12] 杨明杰, 杨广, 何新, 等. 基于系统动力学的玛纳斯河灌区水资源供需平衡分析[J]. *干旱区资源与环境*, 2018, 32(1):174 - 180.
- [13] 龚巧灵, 官冬杰. 基于 BP 神经网络的三峡库区重庆段水资源安全评价[J]. *水土保持研究*, 2017, 24(6):292 - 299.
- [14] 刘倩倩, 陈岩. 基于粗糙集和 BP 神经网络的流域水资源脆弱性预测研究——以淮河流域为例[J]. *长江流域资源与环境*, 2016, 25(9):1317 - 1327.
- [15] USDA Soil Survey Staff. *Soil survey manual* [R]. USDA Handbook NO. 18. Washington D. C.: United States Government Printing Office, 1951.
- [16] 张健, 濮励杰, 陈逸, 等. 区域经济可持续发展趋势及空间分布特征[J]. *地理学报*, 2007, 62(10):1041 - 1050.
- [17] 漆艳茹. 确定指标权重的方法及应用研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2010.
- [18] HUANG T Z, ZHENG W, BAO Z S. Analysis on the types of water resource security regions based on the entropy weight method[J]. *CECA*, 2017, 42(7):3080 - 3085.