

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第7期

Vol.38 No.7

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于船载走航气溶胶质谱技术的海洋气溶胶研究	颜金培, 陈立奇, 林奇, 赵淑惠, 李磊, 朱大勇 (2629)
利用 MODIS C6 数据分析中国西北地区气溶胶光学厚度时空变化特征	赵仕伟, 高晓清 (2637)
秋冬季节华北背景地区 PM ₁ 污染特征及来源	张周祥, 张养梅, 张小曳, 王亚强, 沈小静, 孙俊英, 周怀刚 (2647)
杭州市 PM _{2.5} 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献	吴丹, 蔺少龙, 杨焕强, 杜荣光, 夏俊荣, 齐冰, 刘刚, 李凤英, 杨孟, 盖鑫磊 (2656)
青岛不同强度霾天气溶胶中二次无机离子的生成及粒径分布	谢丹丹, 祁建华, 张瑞峰 (2667)
西安市重污染与清洁天 PM _{2.5} 组分及其活性氧物质对比	王堃, 韩永明, 何世恒, 张婷, 刘随心, 曹军骥 (2679)
黄山 PM ₁₀ 中二元羧酸类化合物的季节变化特征及其来源	孟静静, 侯战方, 张二勋, 董杰, 刘晓迪, 邢继钊, 刘加珍 (2688)
泉州市大气 PM _{2.5} 铜系元素组成特征及来源解析	张云峰, 于瑞莲, 胡恭任, 孙境蔚, 许文质, 张棕巍 (2698)
西北石化区周围毒害类空气污染物污染特征及健康风险评价	许亚宣, 李小敏, 于华通, 董林艳, 赵玉婷, 姚懿函, 邹广迅, 张新民 (2707)
G20 峰会期间宜兴市大气 VOCs 特征及来源分析	张璘, 张祥志, 秦玮, 茅晶晶, 秦艳红, 谢卫平, 史文科, 陈文泰 (2718)
四川省 2005 ~ 2014 年农业源氨排放清单及分布特征	冯小琼, 陈军辉, 姜涛, 钱骏, 叶宏 (2728)
长三角地区典型城市非道路移动机械大气污染物排放清单	鲁君, 黄成, 胡馨遥, 杨强, 井宝莉, 夏阳, 卢滨, 唐伟, 楼晨荣, 陶士康, 李莉 (2738)
我国城市饮用水中 N-亚硝基二甲胺的健康风险评估及水质标准制定	张秋秋, 潘申龄, 张昱, 杨敏, 安伟 (2747)
地下水污染风险评价中污染源荷载量化方法的对比分析	赵鹏, 何江涛, 王曼丽, 崔亚丰 (2754)
胶州湾表层海水中的正构烷烃及其来源解析	张倩, 宋金明, 彭全材, 李学刚, 袁华茂, 李宁, 段雨琴, 曲宝晓, 王启栋 (2763)
桂江流域夏季水-气界面 CO ₂ 脱气的空间变化及其影响因素	张陶, 李建鸿, 蒲俊兵, 吴飞红, 李丽, 袁道先 (2773)
都柳江水系沉积物锑等重金属空间分布特征及生态风险	宁增平, 肖青相, 蓝小龙, 刘意章, 肖唐付, 赵彦龙, 吴世良 (2784)
太湖表层水体及沉积物中双酚 A 类似物的分布特征及潜在风险	陈政宏, 郭敏, 徐怀洲, 刘丹, 程杰, 李江, 张圣虎, 石利利 (2793)
洱海沉积物水提取态有机氮特征及与其他来源溶解性有机氮的差异	李文章, 张莉, 王圣瑞, 肖尚斌, 钱伟斌, 席银, 许可宸, 史玲珑 (2801)
阿哈水库沉积物-水界面磷、铁、硫高分辨率空间分布特征	孙清清, 陈敬安, 王敬富, 杨海全, 计永雪, 兰晨, 王箫 (2810)
北京市水环境中精神活性物质污染特征	张艳, 张婷婷, 陈卫平, 郭昌胜, 花镇东, 张远, 徐建 (2819)
降雨特征及污染物赋存类型对路面径流污染排放的影响	陈莹, 王昭, 吴亚刚, 赵剑强, 杨文娟 (2828)
CaO ₂ 不同投加方式对黑臭河道底泥内源磷释放抑制作用	徐焱, 李大鹏, 韩菲尔, 宋小君, 李鑫, 周婧, 黄勇 (2836)
坡耕地薄层紫色土-岩石系统中氮磷的迁移特征	鲜青松, 唐翔宇, 朱波 (2843)
微生物强化组合浮床净化微盐碱水体的效果	陈友媛, 吴亚东, 孙萍, 吴丹 (2850)
氧化镁基生物炭高效去除水体中磷的特性	王彬斌, 林景东, 万顺利, 何锋 (2859)
Pd/Fe ⁰ 双金属复合催化纤维降解水中痕量亚硝基二甲胺	张环, 傅敏, 魏俊富, 王一冰, 安慧颖, 沈书怡 (2868)
针铁矿、磁铁矿和石膏对 2,4-二氯苯酚厌氧降解的影响	孔殿超, 周跃飞, 陈天虎, 王进, 李碧 (2875)
污水再生过程中消毒副产物前体物转化规律	韩慧慧, 缪恒峰, 张雅晶, 陆敏峰, 黄振兴, 阮文权 (2883)
微生物燃料电池改性阳极处理 PTA 废水	孙靖云, 范梦婕, 陈英文, 祝社民, 沈树宝 (2893)
水稻秸秆浸泡液对蓝藻和绿藻生长选择性抑制作用	苏文, 陈洁, 张胜鹏, 孔繁翔 (2901)
沼液 SBR 处理出水养殖螺旋藻	蔡小波, 郁强强, 刘锐, 赵远, 陈吕军 (2910)
K ⁺ 强化高盐环境下厌氧氨氧化脱氮效能	吴国栋, 于德爽, 李津, 周同, 王晓静 (2917)
包埋氨氧化细菌短程硝化的高效稳定运行	于濛雨, 刘毅, 田玉斌, 石欢, 徐富, 杨宏 (2925)
ANAMMOX 的快速启动及 EPS 在 ANAMMOX 颗粒污泥中的空间分布	李惠娟, 彭聪聪, 陈国燕, 姚倩, 卓杨, 王彬斌 (2931)
厌氧氨氧化污泥中氨氧化的潜在电子受体	李祥, 林兴, 王凡, 袁砚, 黄勇, 袁怡, 毕贞, 刘忻, 杨朋兵 (2941)
基于厌氧氨氧化的含氮废气原位处理	林兴, 王凡, 袁砚, 李祥, 黄勇, 袁澄伟 (2947)
基于污泥资源化利用的粗放型绿色屋顶生长基质的组成	沈庆然, 李田, 曹熠, 潘奥 (2953)
罗红霉素短期冲击对活性污泥中氨氧化微生物丰度和多样性的影响	高景峰, 孙丽欣, 樊晓燕, 潘凯玲, 李定昌 (2961)
不同盐度下活性污泥中微生物群落变化规律及其处理模拟染料废水	周贵忠, 许硕, 姚倩, 银钗 (2972)
CO ₂ -咸水-砂岩相互作用过程中微生物群落结构动态变化特征	王博强, 李晨阳, 卢伟, 樊昊, 张冬至, 汪治, 吕聪, 沈福东 (2978)
油菜/玉米轮作农田土壤呼吸和异养呼吸对秸秆与生物炭还田的响应	田冬, 高明, 黄容, 吕盛, 徐畅 (2988)
模拟气候升温对湿地土壤微生物群落及磷素形态的影响	腾昌运, 沈建国, 王忠, 王行, 李鸿毅, 张志剑 (3000)
秦岭红桦林土壤细菌群落剖面分布特征及其影响因素	杜璨, 许晨阳, 王强, 张帆, 马武功, 和文祥, 侯琳, 耿增超 (3010)
微生物对汞矿区农田土壤汞甲基化的影响	贾钦, 朱雪梅, 王琪, 傅海辉, 郝亚琼, 何洁, 杨子良 (3020)
施用海泡石对铅、镉在土壤-水稻系统中迁移与再分配的影响	方至萍, 廖敏, 张楠, 吕婷, 黄小斌 (3028)
BS + CTMAB 复配修饰在黄棕壤吸附苯酚上的应用	刘伟, 孟昭福, 任爽, 李文斌 (3036)
1999 年与 2014 年贡嘎山峨眉冷杉枝和叶中常见重金属的生物富集特征对比	李芬, 王训, 罗辑, 袁巍, 喻子恒, 商立海 (3045)
铅锌尾矿污染区 3 种菊科植物体内重金属的亚细胞分布和化学形态特征	朱光旭, 肖化云, 郭庆军, 张忠义, 杨曦, 孔静 (3054)
膨润土调质对污泥堆肥的脱毒及重金属钝化和雌酮消除作用	周莉娜, 蔡函臻, 李荣华, 王美净, 赵军超, 王权, 张增强 (3061)
餐厨垃圾与秸秆混合中温和高温厌氧消化对比	郭香麟, 左剑恶, 史绪川, 王凯军, 李静 (3070)
我国村镇生活垃圾可燃组分基本特征及其时空差异	晏卓逸, 岳波, 高红, 李志龙, 黄启飞, 聂小琴, 汪群慧 (3078)
甲烷催化还原 NO _x 中 Co 基/分子筛催化剂的助剂和载体优化	潘华, 建艳飞, 陈宁娜, 刘红霞, 何焱, 贺亚飞 (3085)
《环境科学》征稿简则 (2737) 《环境科学》征订启事 (2809) 信息 (2867, 2971, 3027)	

膨润土调质对污泥堆肥的脱毒及重金属钝化和雌酮消除作用

周莉娜¹, 蔡函臻¹, 李荣华^{1,2}, 王美净¹, 赵军超¹, 王权¹, 张增强^{1,2*}

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100; 2. 农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 杨凌 712100)

摘要: 利用干基添加比例为0~10% 钙基膨润土对污泥进行了调质, 通过52 d的好氧堆肥研究了调质对堆体温度、pH、水溶性盐分(EC)、有机碳、总氮、铵态氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)、硝态氮($\text{NO}_3^-\text{-N}$)的影响, 并进一步分析了其对污泥脱毒(种子萌发)和重金属(Zn、Cu、Pb、Cd)钝化及雌酮(E1)消除的影响。结果表明, 污泥经外加膨润土调质后, 可以促进堆肥物料的热灭活无害化, 能使有机碳矿化率达到15.27%~19.71%; 堆肥过程中各处理堆肥pH先降低后升高, 最终稳定在6.76~7.05之间, 但膨润土调质堆肥pH的波动变缓; 添加膨润土的堆肥EC显著低于对照处理($1\,132\,\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 整个堆肥过程EC值随着膨润土添加比例的增加而稍有降低。堆肥过程中的总氮含量逐渐增加, 但对照处理在堆肥初期存在一定的氮素损失, 而污泥经过调质可减少堆肥初期氮素损失; 整个堆肥中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量先增加后降低, 各处理 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 均呈现出逐渐增加的趋势, 表明污泥调质促进 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的转化。虽然调质对种子发芽产生一定的抑制作用, 但均不影响堆肥的腐熟, 且能显著促进重金属的钝化, 同时添加膨润土处理显著降低堆料E1含量, 添加比例5%处理使E1含量由 $90.48\,\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降低至 $28.27\,\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。研究表明, 膨润土不高于5%的添加比例是适合的污泥调质措施, 在污泥堆肥物料的安全化、脱毒及重金属钝化和雌酮消除方面具有较好的应用潜力。

关键词: 污泥堆肥; 膨润土; 调质; 重金属钝化; 雌酮

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)07-3061-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201701022

Effects of Bentonite Amendment on Detoxification, Heavy Metal Passivation and Estrone Elimination of Sewage Sludge Compost

ZHOU Li-na¹, CAI Han-zhen¹, LI Rong-hua^{1,2}, WANG Mei-jing¹, ZHAO Jun-chao¹, WANG Quan¹, ZHANG Zeng-qiang^{1,2*}

(1. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. Key Laboratory of Plant Nutrition and the Agri-environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling 712100, China)

Abstract: Sewage sludge was amended with calcium-based bentonite with addition of no more than 10% in dry weight during the 52-day aerobic composting process, the variations of temperature, pH, organic carbon, EC, total nitrogen, nitrate ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) and ammonium ($\text{NO}_3^-\text{-N}$) were investigated, as well as the compost detoxification (germination test), heavy metals (Zn, Cu, Pb, Cd) passivation and estrone (E1) elimination. The results showed that the amendment facilitated the thermophilic phase, promoted the compost heat inactivation and brought the organic carbon mineral up to more than 15.27% - 19.71%. During the composting, the compost pH increased at the beginning and then gradually decreased before reaching values of 6.76-7.05, while the amendments alleviated the dramatic pH value fluctuation. The bentonite amendment reduced the salinity of the compost with final product EC remarkably lower than $1\,132\,\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ of the control treatment, and the effect was enhanced with the increase of addition amount. The total nitrogen content increased with time, and there was a remarkable ammonia loss in the beginning stage for the control treatment, while the bentonite addition could facilitate the total nitrogen content increase by reducing the ammonia loss. With the composting variation, the contents of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ increased and then decreased while the $\text{NO}_3^-\text{-N}$ content increased gradually. The bentonite addition had a slight inhibitory effect on the plant germination but did not influence the compost maturity and detoxification; meanwhile, the amendment improved the heavy metal passivation and reduced the E1 content, especially from 90.48 to $28.27\,\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ with 5% treatment during the composting. The study indicated that bentonite addition of lower than 5% was acceptable for the sludge compost amendment, which had great potential in sludge hygienization, detoxification, heavy metal passivation and E1 elimination.

Key words: sewage sludge compost; bentonite; amendment; heavy metal passivation; estrone

收稿日期: 2017-01-04; 修订日期: 2017-02-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(41201280, 41571282); 陕西省自然科学基金项目(2015JM4134); 中央高校基本科研业务费专项(2014YB064)

作者简介: 周莉娜(1977~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为环境有机污染物处理, E-mail: zhoulina@nwsuaf.edu.cn

* 通信作者, E-mail: zhangzq58@126.com

污泥是污水处理过程中成分复杂的伴生产物,仅 2013 年中国的干污泥产生量就高达 6.26×10^6 t,污泥的安全高效处理已经成为当前我国面临的主要环境问题之一^[1]。相比于污泥填埋和焚烧处理技术,堆肥化处理因具有能迅速消纳污泥、能耗低、操作简单和促进污泥肥料化利用的特点,而被认为是最具潜力的污泥处理技术^[2~4]。为克服传统堆肥技术的堆制周期长、产品品质不稳定的缺点^[5],现代堆肥技术一方面注重从工艺参数方面进行调节^[6~12],另一方面通过引入外源添加剂对堆肥微环境进行调控。目前已有大量研究表明,添加沸石^[5,11~14]、白蚁丘^[15]、鸟粪石^[16]、石灰^[17,18]、生物炭^[19]、麦饭石^[20]等固体物质,在促进堆肥物料转化和降低重金属的生物有效性等方面各具优势。

虽然矿物材料在促进有机固体废物的资源化、安全化和减量化等方面的作用已被诸多研究所证实,但目前已有研究关于矿物材料添加量的报道仍存在较大差异。例如,有学者指出堆肥过程中重金属 Zn、Cu、Cd、Pb 和 Cr 的钝化剂粉煤灰、钙镁磷肥、沸石和海泡石等添加比例应介于 2.5%~7.5% 之间^[21~24],有学者^[25]则发现不超过 25% 的粉煤灰添加量更有利于污泥堆肥重金属钝化和养分储存,然而也有人^[17,26]指出,碱性较强的物质(石灰、粉煤灰等)在堆肥中添加量不应超过 1%;同样,Villaseñor 等^[14]认为 10%~40% 的沸石不但可以促进 Cr、Ni、Pb、Cu、Zn 和 Hg 的钝化,还能使有机物料的矿化率提高 58% 左右;但 Awasthi 等^[5]则发现污泥堆肥沸石添加量高于 10% 则会导致较高的氮素损失,且在堆肥过程中 EC 持续升高,存在土壤盐渍化的风险。膨润土是以蒙脱石为主要矿物成分的非金属矿物,蒙脱石晶胞形成的层状结构存在某些交换性阳离子(如 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 等)而具有较好的离子交换性,被广泛应用于工农业生产领域。杨坤等^[27]报道了相比其他钝化剂,膨润土对猪粪堆肥中交换态铅和交换态砷有较好的钝化效果,李荣华等^[28]也报道了添加 2.5%~10% 的钠基膨润土能够促进猪粪堆肥有机质降解,并在研究中指出钠基膨润土具有较高的盐基饱和度,因此需要严格控制其在堆肥中的添加量以减少有机肥的盐渍化风险。Wang 等^[29]在 40 d 的猪粪好氧堆肥研究中以不同比例钙基膨润土作为添加剂,结果表明,添加 10% 的钙基膨润土能够促进猪粪堆肥有机质和可溶性碳的降解;这些研究也充分的证明了,从堆肥的养分转化和产品的环境安全角度出发,运用不同矿物对堆

肥物料进行调质时,应进一步研究矿物材料的添加量^[29~31]。已有研究表明,不同的矿物材料具有不同的理化性质,在堆肥过程中作用机制也不同,具有的环境风险也不同^[30]。因此,后续研究在关注堆肥过程中矿物材料对重金属有效性影响的同时,还应综合考虑其在有机质矿化和氮素转化方面的作用,并加强矿物添加剂应用比例的优化^[29~31]。另外,不容忽视的事实是,污泥中除了含有大量的重金属、病原菌外,还含有广泛分布的药物残留。近年来,已有研究指出,污水处理厂排出的污泥和畜禽养殖场的粪便是雌激素和抗生素的两大主要污染源^[32]。雌激素具有极强的内分泌干扰性,会对生物有机体维护其正常生命活动、繁衍后代等行为产生严重的影响,环境中雌激素和抗生素污染已被认为是影响严重的环境问题之一^[33]。已有学者开始对环境中雌激素和抗生素循环过程展开了一些卓有成效的研究^[34~36]。但有关堆肥过程对雌激素降解的影响研究较少,矿物材料添加剂在污泥堆肥过程中对雌激素降解的影响研究也较为缺乏。

为此,本文在前期研究的基础上,选择钙基膨润土为矿物添加剂,通过好氧堆肥方式系统地研究了钙基膨润土调质比例对污泥堆肥中养分转化和毒性变化的影响,并在此基础上,进一步分析其对重金属的钝化及雌酮消除的潜力,旨在评价矿物材料添加剂对堆肥过程的影响和相关产品的环境风险,促进污泥的无害化和资源化利用。

1 材料与方法

1.1 主要仪器

日立 Z-3000 型原子吸收分光光度计,FD-1-50 真空冷冻干燥机,RJ-TDL-40C 型台式低速大容量离心机,CM-28 无油真空泵,CM-12 水浴氮吹仪,LMQC 型立式灭菌器,SHB-III 循环水式多用真空泵,R213 型旋转蒸发器,W2-100SP 恒温浴锅,液相质谱联用仪(HPLC-MS)包含日本岛津公司的 LC-20AD 型液相色谱仪和美国 AB SCIEX 公司的 API4000Q-TRAP 型质谱仪。

1.2 主要试剂

雌酮 E1 (98%) 购自阿拉丁 (Aladdin) 试剂公司;正己烷、乙腈、二氯甲烷和甲醇,均为 HPLC 级纯试剂,购自北京成萌科技公司;乳酸和乙醇,均为优级纯试剂,购自广东金华大试剂公司。

1.3 试验材料

正相 Silica 固相萃取柱购自北京成萌科技公司,

试验污泥采自杨凌污水处理厂污泥脱水车间,锯末采自杨凌半个城村某鼓乐厂,钙基膨润土(主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 和 MnO ,达到90%左右)购自市场. 试验材料的理化性质如表1所示.

表1 堆肥材料基本性质¹⁾

Table 1 Basic properties of compostable materials			
项目	膨润土	锯末	污泥
Zn/mg·kg ⁻¹	72.41 ± 1.22	42.75 ± 0.24	756.01 ± 8.34
Cu/mg·kg ⁻¹	29.82 ± 0.31	7.59 ± 0.32	266.10 ± 13.02
Pb/mg·kg ⁻¹	3.66 ± 0.12	0.17 ± 0.04	27.12 ± 1.15
Cd/mg·kg ⁻¹	—	—	0.37 ± 0.04
E1/μg·kg ⁻¹	—	—	90.48 ± 11.07
C/g·kg ⁻¹	ND	546.27 ± 1.46	439.21 ± 3.30
N/g·kg ⁻¹	ND	1.72 ± 0.07	20.39 ± 0.60
pH	8.36 ± 0.03	6.75 ± 0.01	7.08 ± 0.03
EC/mS·cm ⁻¹	0.09 ± 0.001	0.13 ± 0.01	0.20 ± 0.04

1) “—”表示未检出,ND表示未检测

1.4 堆肥制作

堆肥装置为自制长方形1 cm厚PVC材质好氧堆肥反应器(尺寸为0.4 m×0.4 m×0.7 m),自带转轴自动搅拌物料,反应器外用4 cm的泡沫塑料板保温层包裹^[20]. 试验中,先将污泥和锯末以干质量比10:1的比例进行混合,然后向污泥和锯末混合物中添加质量分数分别为2.5%、5%和10%的钙基膨润土(2.5% CB,5% CB和10% CB),以不添加膨润土为对照. 将物料用手充分混匀,装入好氧堆肥反应器堆制52 d. 在堆肥初期,通风量为0.05 m³·(m³·min)⁻¹,当堆温升至50℃时通风量改为0.14 m³·(m³·min)⁻¹,当堆温开始下降时通风量为0.05 m³·(m³·min)⁻¹. 每天08:00、14:00、20:00左右启动自动混合装置,整个堆肥过程始终调节含水率约65%左右,每一处理重复2次.

1.5 测定方法

于每天09:00、15:00和21:00左右启动搅拌机进行物料翻堆,并测量记录当时的堆体温度及气温,取平均值. 于第1、7、13、19、25、31、37、45和52 d分别采集样品2份,一份鲜样1 kg用于pH值、电导率EC、种子萌发指数GI、铵态氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)和硝态氮($\text{NO}_3^-\text{-N}$)的测定,另一份鲜样0.5 kg在40℃低温干燥后,于陶瓷研钵中研磨并过0.15 mm孔径尼龙筛,用于测定总氮、有机碳和重金属. 其中,种子萌发指数GI测定用雪里蕻种子萌发法^[19],pH值和电导率EC测定采用电极法(水土质量比5:1)^[20],有机碳测定采用重铬酸钾氧化硫酸亚铁滴定法, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的测定分别采用靛

酚蓝比色法和酚二磺酸比色法^[20],总氮测定采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 消解半微量凯氏定氮法^[19]. 干样经 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消解后用原子吸收分光光度计测定重金属Cu、Zn、Pb和Cd的含量,样品经DTPA提取后测定重金属有效量(DTPA提取量),试验中用标准物质GBW08502进行质量控制. 所有指标的测定均为3次.

雌激素测定按照文献[36]的方法进行,先平行采集4份50 g堆肥鲜样品加入50 mL的0.6%乳酸-乙醇溶液保存,带回实验室,将样品迅速置入真空冻干机干燥. 然后,于玻璃离心管中将堆肥样品用浸提液(HPLC级二氯甲烷和甲醇2:1的混合液)分两次浸提(提取液第一次为15 mL,第二次为10 mL),经超声振荡30 min和1 500 r·min⁻¹离心15 min后,将上清液于40℃水浴旋蒸仪中浓缩至0.5 mL,再加入HPLC级正己烷并定容至1 mL,然后通过正相Silica固相萃取柱提取其中的雌激素. 提取过程,先用5 mL正己烷活化柱子,然后加1 mL的样品,并用20 mL的正己烷进行柱冲洗,用真空泵抽干柱内的液相(抽气5 min),加入5 mL的HPLC级乙腈将雌激素洗脱至玻璃试管中,再水浴加热同时氮气吹干至0.5 mL,用乙腈定容至1 mL并转移至1.8 mL的样品瓶中,HPLC-MS测定雌激素. HPLC色谱条件为:色谱柱:Shim-pack XR-ODS 75 mm×3.0 mm,2.2 μm;柱温:30℃;流动相:A相为2.5 mmol·L⁻¹乙酸铵,B相为乙腈;梯度洗脱程序0~6 min,B相从30%升至90%,保持4 min,10~10.5 min回至初始比例保持5 min,流速0.3 mL·min⁻¹;进样量10 μL. MS条件为离子源:电喷雾离子源(ESI);扫描方式:负离子扫描;电喷雾电压(IS):-4 500 V;气帘气(CUR):20Psi;雾化气(GSI):50Psi;辅助气(GS2):50Psi;离子源温度(TEM):500℃;检测方式:多反应监测(MRM);碰撞室入口电压(EP):-10 V;碰撞室出口电压(CXP):-15 V. 质谱测定中其他参数见表2. 对照和样品进行相同的处理. 雌酮标准溶液配制时,称取0.025 0 g的E1溶解于25 mL甲醇中,然后吸取1 mL并用甲醇定容至25 mL,使E1浓度为40 mg·L⁻¹,然后再逐级稀释为25 mL浓度分别为0、5、1、0.5、0.1 mg·L⁻¹的系列标准溶液. E1的峰面积和浓度标准曲线为 $y = 3\,000\,000x + 329\,229.21$, $R^2 = 0.998\,6$. 采用标准加入法(回收率72.8%~88.1%)进行质量控制,试验数据以SPSS 18.0软件在置信度 $P < 0.05$ 下以单边ANOVA法进行数据显著性检验.

表 2 雌激素样品测定的其他参数
Table 2 Other detecting parameters of E1

目标化合物	母离子(<i>m/z</i>)	碎片离子(<i>m/z</i>)	DP/V	CE/eV
E1	269.1	145/182.9	-120	-53

2 结果与讨论

2.1 膨润土调质对堆肥温度、pH、EC 和有机碳的影响

由图 1(a)可知,随着堆肥时间的延长,各处理堆体均能快速升温,并维持 50℃ 超过 1 周,达到了无害化要求. 与对照处理相比,添加膨润土各处理温度变化在堆肥初期均快速升温至 50℃ 以上;在堆肥过程中,对照、2.5%、5% 和 10% 膨润土处理的最高温度分别为 56.2℃ (第 11 d)、61.0℃ (第 9 d)、61.6℃ (第 9 d) 和 59.7℃ (第 6 d). 由此可见,用膨润土调质污泥可以迅速提升温度并缩短达到高温的时间,这一研究结果与前人用沸石调质污泥^[5,14] 和进行麦饭石和生物炭调质猪粪堆肥^[19,20] 的研究结果类似,说明在堆肥物料中添加外源多孔固体可以促进堆肥物料的迅速升温 and 物料的热灭活及无害化进程.

堆肥过程本身为有机物的矿化过程,由图 1(b) 中有机碳的变化可知,各处理的有机碳逐渐降低并趋于稳定,这与堆肥过程中有机物的好氧生物矿化和稳定化过程特点相印证. 各处理最初的有机碳含量随着膨润土添加比例的增加而降低,这一方面与膨润土本身所含有机质极少,另一方面也与添加膨润土导致的稀释效应有关. 至堆肥结束时,对照、2.5%、5% 和 10% 膨润土处理中的有机碳分别减少了 14.42%、19.71%、17.92% 和 15.27%. 李荣华等^[37] 报道了猪粪堆肥中添加不同比例生物炭,至堆肥结束,有机碳降低量为 13.77% ~ 15.85%,且随添加比例增加而增加. 由此可见,堆肥物料中添加剂用量会影响堆肥过程有机质降解效果. 本试验中发现,膨润土能促进堆肥有机物料的降解矿化,而添加量对堆肥有机质的矿化也有一定影响. 添加多孔固体物质能促进堆肥有机物降解,可能是由于外源固体物质的引入增加了堆肥物料的孔隙和氧气供给,加速了有机质的好氧分解^[12,14]. 本研究中碱性固体调质后的污泥堆肥有机碳减少量在 15.27% ~ 19.71% 之间,低于 Chan 等^[13] 报道的 10% 沸石调质厨余堆肥有机碳减少量 (29.4% ~ 35.3%),但高于 Wang 等^[29] 报道的不同比例膨润土调质猪粪堆肥的

有机碳减少量 (5.96% ~ 11.52%),这可能与堆肥原料的理化组成相关.

图 1(c)为堆肥过程中 pH 的变化趋势. 整个堆肥过程中,所有处理的 pH 均基本呈现先升高后降低再逐渐上升的趋势,但对照处理的 pH 变化相比于其他处理更为剧烈. 例如,对照处理 pH 先迅速从 6.85 升高到 9.01 然后逐渐降低至 6.09,此后又逐渐升高至最终的 6.76. 堆肥初期 pH 值的升高的原因与堆肥初期氨气的挥发有关^[17,19,25];此后,随着堆肥时间的延长,氨化作用逐渐减弱、物料分解产生有机酸和 CO₂ 的增加导致体系 pH 值逐渐降低^[26,30,31];随着堆肥的持续进行和有机物不断分解,形成的碳酸氢盐缓冲体系使得堆肥后期 pH 值逐渐升高^[17,22,30]. 虽然本研究中添加的膨润土具有较强的碱性,从理论上讲添加膨润土的处理 pH 值在堆肥初期应显著高于对照处理,且各处理的 pH 和膨润土添加量有一定关系,但本研究中添加膨润土处理的 pH 在堆肥初期均低于对照处理,且添加膨润土各处理中,整个堆肥过程中 pH 的波动范围较小. 导致这一现象的原因可能与添加膨润土后增强了堆肥体系的缓冲性能有关^[19]. 一方面,添加膨润土有利于有机物物料的降解,产生小分子有机酸;另一方面,添加膨润土也能促使堆肥初期 NH₃ 的吸收,促使 NH₃ 向 NH₄⁺ 的转换,从而有利于降低体系 pH. 这一结果和之前的研究报道类似,如向猪粪中加入膨润土^[20]、在污泥堆肥中添加沸石^[5] 发现对照处理的堆肥 pH 变化较为剧烈,而添加多孔矿物处理的堆肥 pH 变化相对较为平稳.

堆肥过程 EC 结果[图 1(d)]发现,除对照处理的 EC 在整个堆肥过程持续升高以外,其余各处理 EC 均呈现出先逐渐增加后稍有降低的趋势,整个堆肥过程中添加膨润土处理的 EC 均低于对照且 EC 值随着膨润土添加比例的增加而稍有降低. 对照处理的 EC 升高是由于有机物料降解产生的水溶性盐分所导致,而添加膨润土处理的 EC 相对较低可能是由于有机物料降解产生的水溶性盐分被膨润土吸附或者共沉淀所致^[19,20]. 这和 Li 等^[31] 在猪粪堆肥中加入膨润土的结果存在差异,究其原因可能是因

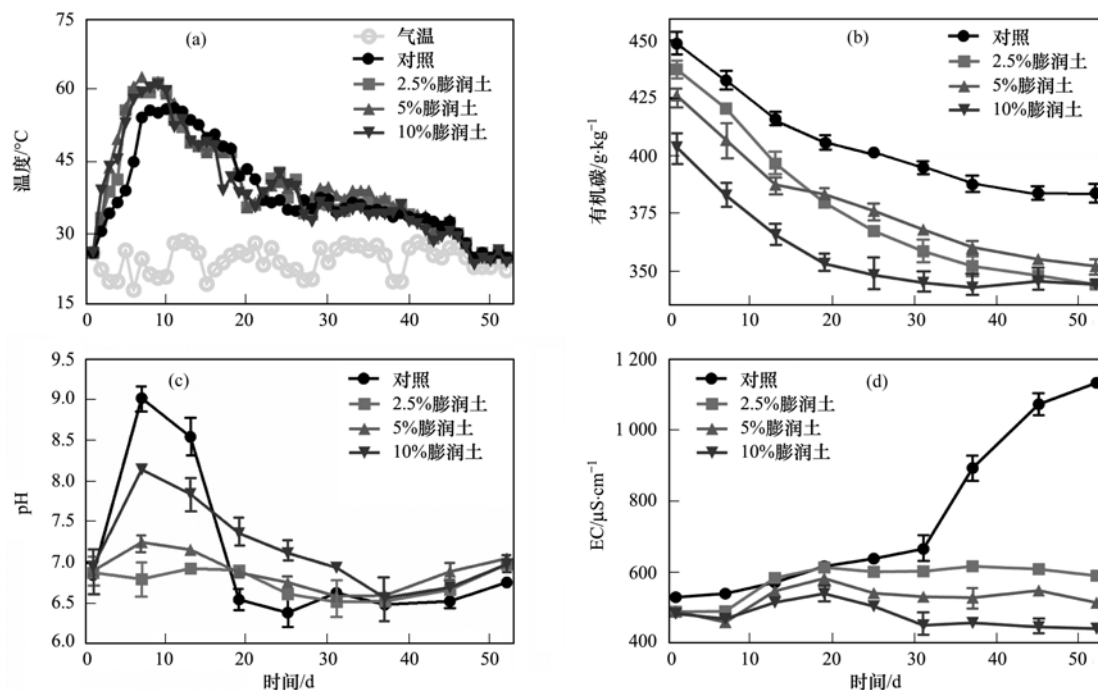


图1 堆肥过程温度、有机碳、pH和EC的变化

Fig. 1 Changes in temperature, organic carbon, pH and EC during co-composting process

为本研究所用膨润土为钙基膨润土(水溶性盐分含量和EC较低),而Li等^[31]所用的为钠基膨润土(水溶性盐分含量及EC较高)。这一结果与其他学者在污泥堆肥中添加沸石^[14]、在猪粪堆肥中加入生物炭^[19]和麦饭石^[20]的研究结果相类似。本研究各处理堆肥EC均低于3 000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,说明堆肥物料中添加盐分含量较低的固体物质(如钙基膨润土)有利于降低堆肥产品的水溶性盐分含量,从而避免有机肥的土壤盐渍化风险^[30,31]。

2.2 膨润土调质对堆肥总氮、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的影响

堆肥过程中总氮、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的变化如图2所示。由图2(a)可见,各处理在堆肥初期总氮含量随着膨润土添加比例的增加而降低,分析原因为膨润土本身含氮较少带来的稀释效应所致。堆肥开始后,对照处理在堆肥初期总氮增加相对较慢,其余各处理的总氮均能迅速升高,且所有处理的总氮变化趋势基本一致,即随着堆肥过程的进行,总氮逐渐增加并保持相对稳定。至堆肥结束时,对照、2.5%、5%和10%膨润土处理的总氮分别为20.74、22.76、21.25和20.18 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在整个堆肥过程中2.5%膨润土处理中总氮含量相比其他处理较高。刘微等^[38]报道了生物质炭在鸡粪堆肥中提高总氮含量的原因为促进有机物降解而降低物质总量,徐路魏等^[39]报道了生物质炭在蔬菜废弃物堆肥

中的保氮作用源于添加剂的吸附作用和生物固定, Wong等^[17]以粉煤灰和石灰作为添加剂进行食品垃圾堆肥时认为总氮升高的原因是有机物降解和微生物固定的共同作用。结合本研究分析,总氮的变化可能是有机质降解、氨气吸附和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 生物固定的综合结果。相比于添加膨润土处理,对照处理在堆肥初期总氮增加相对较慢,说明对照处理在堆肥初期可能存在较多的氮素损失,此后随着堆肥的持续进行和有机物的逐渐降解,堆肥养分的“浓缩效应”使总氮含量逐渐增加。Li等^[19]在猪粪堆肥中添加生物炭的影响研究中也报道了类似的结果。在堆肥初期,对照处理中氮素的损失可能与其本身在堆肥初期的pH较高有关^[20],而污泥堆肥经过调质后的处理没有明显的氮素损失,可能是由于富含孔隙结构的膨润土对氨气具有较强的吸附能力所致^[32]。

在堆肥过程中各处理 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的变化表现出先增加后降低的变化规律[图2(b)]。堆肥初期 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量的增加与 NH_3 挥发有关,随着堆肥的持续进行, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 逐渐转变为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$,因而堆肥后期 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量降低。但各处理的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量峰值出现的时间存在差异,对照、2.5%、5%和10%膨润土分别为第13、19、31和31 d,这和之前的研究结果^[11,19,20,29]相类似。随着膨润土添加比例的增加,各处理 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量峰值出现时间有一定延长,原因可能与膨润土对 NH_3 的吸附有关,也可能与堆肥过

程中微生物对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的固定有关^[19]. 罗一鸣等^[40]发现鸡粪堆肥中以沸石作为添加剂, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在堆肥 14 d 内平均低于对照 21.1%,而在后期高于对照. 这与本研究类似,表明沸石添加剂和膨润土在堆肥中有相似的调质作用. 由于本研究中的堆肥过程为好氧过程,因此存在物料中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的转化. 由图 2 (c)可见,各处理的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 均呈现出增加的趋势. 堆肥结束时,各处理 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 分别达到 120.2、303.5、258.3 和 173.7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 这说明,相比于对照处理,用膨润土调质可以促进污泥有机物料的好氧矿化和氧气传输及 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的演化. 这一研究结果和 Li 等^[19]向猪粪堆肥中添加生物炭、Awasthi 等^[11]向污泥堆肥中加入沸石和 Wang 等^[20]向猪粪堆肥中引入麦饭石的研究结果一致.

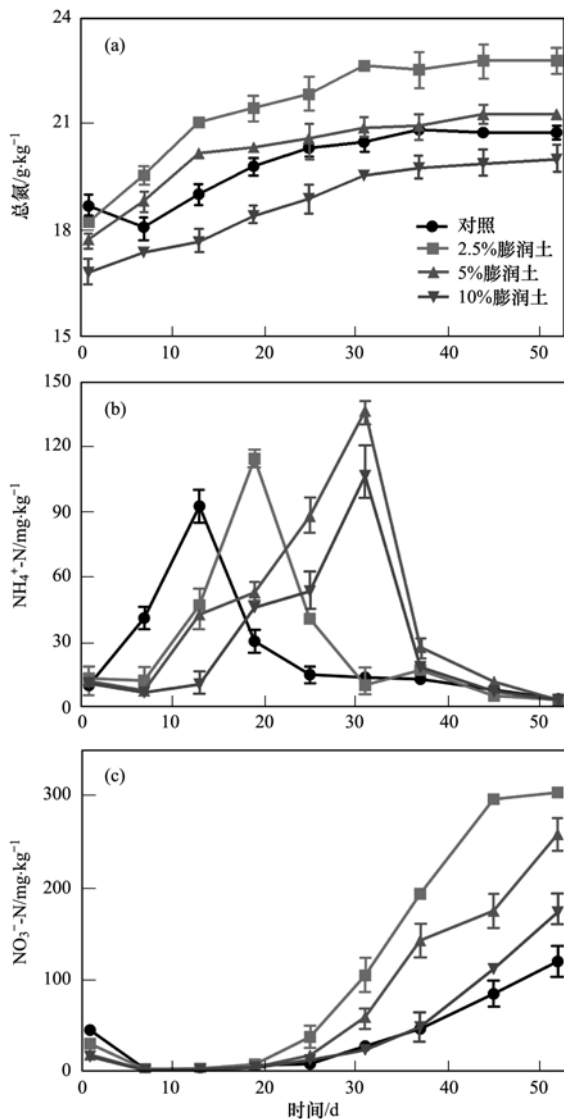


图 2 堆肥过程总氮、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的变化

Fig. 2 Changes in total nitrogen, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ during co-composting process

2.3 膨润土调质对污泥堆肥脱毒的影响

堆肥技术作为有机固体废物处理的一种方式,其最终目的是实现有机废物的安全化和资源化. 因此,堆肥产品的脱毒情况关系到堆肥技术的实际工程应用. 种子发芽指数 GI 是常用的衡量堆肥脱毒状况的指标,它不但可以检测堆肥样品中的残留植物毒性,而且也能预测堆肥的腐熟程度. 一般认为,当 GI 大于 0.5 时便表明堆肥毒性较低,物料已经达到腐熟,堆肥产品达到了可接受的程度^[29]. 本试验中 GI 的变化如图 3 所示. 从中可知,各处理在堆肥初期雪里蕻种子的 GI 均有一定的减小,此后随着堆肥时间的延长,所有处理的 GI 逐渐增加. 堆肥初期 GI 的减小可能是由于对照处理在堆肥初期物料所含的挥发性脂肪酸及水溶性小分子有机酸等对种子发芽产生了抑制作用,而引入多孔矿物调质后能促进物料挥发性脂肪酸及水溶性小分子有机酸的矿化所致^[14,30]. 堆肥结束后,所有处理的 GI 均高于对照处理,并超过 0.8,这说明了本研究中的所有处理在堆肥结束时均已达到腐熟堆肥的标准. 说明了添加膨润土对污泥进行调质能促进堆肥产品的后腐熟和脱毒.

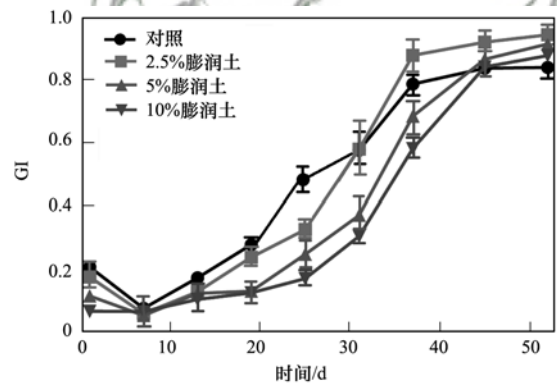


图 3 堆肥过程 GI 的变化

Fig. 3 Variation of GI during co-composting process

2.4 膨润土调质对污泥堆肥重金属的钝化及雌酮的去除

污泥调质堆肥前后重金属的含量和 DTPA 提取量在含量中所占的质量分数变化见图 4(a)和 4(b)所示. 堆肥后,各处理中重金属 Zn、Cu、Pb 和 Cd 的含量均显著增加,这是由于堆肥过程中有机物料降解矿化导致的浓缩效应所致. 虽然堆肥后重金属的含量存在增加趋势,但是各种重金属的 DTPA 提取量在含量中所占的质量分数均显著降低,尤其以添加膨润土的处理更为明显. 例如,对照处理中,重金属 Zn、Cu、Pb 和 Cd 的 DTPA 提取量所占质量分

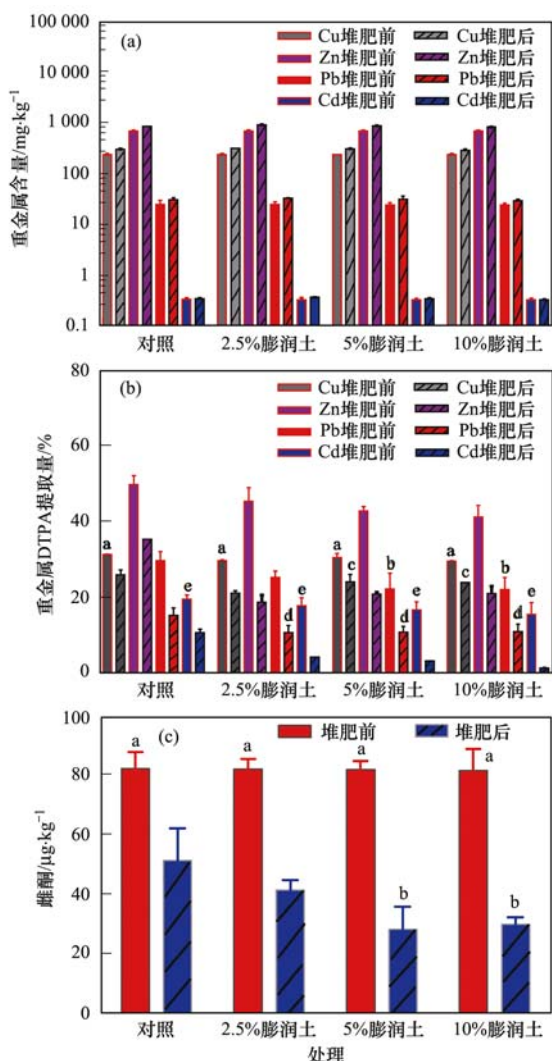


图4 堆肥前后重金属总量、DTPA 提取重金属比例和雌酮的变化

Fig. 4 Changes in total heavy metal contents, DTPA percentages of heavy metal and E1 content before and after co-composting process

数分别从 31.31%、49.67%、29.67% 和 19.64% 降低到 26.05%、35.32%、15.32% 和 10.79%，堆肥后各重金属 DTPA 提取质量分数分别下降了 5.26%、14.35%、14.05% 和 8.85%；而添加膨润土的处理中，重金属 Zn、Cu、Pb 和 Cd 的 DTPA 提取质量分数则分别下降了 6.48% ~ 8.62%、21.12% ~ 26.42%、11.12% ~ 14.42% 和 13.40% ~ 14.12%。这一研究结果和前人^[14,19,20,29]的研究结果相印证，即堆肥过程有利于重金属的钝化，添加矿物材料能促进这一过程的进行。例如，Wang 等^[20]在猪粪堆肥中添加麦饭石后经过 60 d 堆肥，重金属 Zn 和 Cu 的 DTPA 提取量降低了 7.72% ~ 12.89% 和 29.50% ~ 32.60%；Wang 等^[29]也发现，在猪粪堆肥中引入膨润土，经过 60 d 的堆肥后发现，重金属 Zn 和 Cu 的 DTPA 提取量降低了 4.67%

~6.47% 和 12.55% ~ 16.89%；但比较本研究结果和前人获得的不同矿物材料调质堆肥研究结果可知，不同钝化剂对重金属的钝化效率不同。例如，本研究中，相比而言 2.5% CB 处理中 Zn、Cu 和 Pb 的钝化较为显著，而对 Cd 的钝化则以 10% CB 处理较为显著；Wang 等在猪粪堆肥中则发现，2.5% 麦饭石处理则对 Zn 和 Cu 均具有较高的钝化效率^[20]，而 5% 膨润土处理对 Zn 钝化较为有效，10% 处理膨润土对 Cu 的钝化较为有效^[29]。这些研究结果均说明了，重金属的钝化过程不仅与堆肥工艺有关，还与堆肥物料、钝化剂及重金属元素的物理化学性质密切相关^[11,19,20,29,30]。

污水处理厂排出的污泥和动物粪便是雌激素的富集介质，本研究中（表 1）所用的原始污泥中 E1 的含量较高（约 $90.48 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ），这与前人^[33,34]的调查结果基本一致。例如，有学者的调查显示污泥中 E1 较为普遍，其含量介于 $20 \sim 670 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间^[34]。但经过 52 d 堆肥处理后，污泥中所含的 E1 含量明显减少[图 4(c)]。堆肥前，对照、2.5%、5% 和 10% CB 处理的 E1 含量之间没有显著差异（ $81.55 \sim 82.24 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间），至堆肥结束时各处理的 E1 含量分别减少至 51.34、41.50、28.27 和 $30.08 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右。虽然堆肥结束时 5% 和 10% CB 处理的 E1 含量之间不存在显著差异，但这一研究结果仍表明了添加膨润土能显著促进污泥物料中 E1 的减少。堆肥过程中 E1 的含量降低，可能与 E1 的生物降解有关，也可能与堆肥介质中 E1 的化学形态转化有关^[36]，有关其内在机制仍有待进一步研究。

3 结论

(1) 污泥经过膨润土调质后，可促进堆肥物料的热灭活无害化，促进有机质的矿化；整个堆肥过程中，各处理堆肥 pH 在 6.85 ~ 8.35 的范围内呈现出先降低后升高并逐渐趋于稳定的趋势；污泥调质处理堆肥 EC 均显著低于对照，达到有机肥安全施用要求。

(2) 对照处理在堆肥初期存在一定的氮素损失，而污泥经过 2.5% ~ 10% 的膨润土调质后在整个堆肥过程中总氮含量持续逐渐增加，各调质处理中 NH_4^+-N 含量先增加后降低， NO_3^--N 均呈现出逐渐增加的趋势，膨润土调质会对种子发芽产生一定的抑制，但不会影响堆肥的腐熟。

(3) 堆肥后，各处理中重金属 Zn、Cu、Pb 和 Cd

的含量均显著增加,但膨润土调质能显著促进重金属的钝化,同时促进雌酮的含量降低。各指标综合判断,膨润土添加量不高于5%进行污泥堆肥调质是经济可行的,在促进养分储存、污泥脱毒和污染物钝化等方面具有较好的应用潜力。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Fang W, Delapp R C, Kosson D S, *et al.* Release of heavy metals during long-term land application of sewage sludge compost: percolation leaching tests with repeated additions of compost[J]. Chemosphere, 2017, **169**: 271-280.
- [3] Ahmad T, Ahmad K, Alam M. Sustainable management of water treatment sludge through 3 'R' concept [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, **124**: 1-13.
- [4] 马学文, 翁焕新, 章金骏. 中国城市污泥重金属和养分的区域特性及变化[J]. 中国环境科学, 2011, **31**(8): 1306-1313.
- Ma X W, Weng H X, Zhang J J. Regional characteristics and trend of heavy metals and nutrients of sewage sludge in China [J]. China Environmental Science, 2011, **31**(8): 1306-1313.
- [5] Awasthi M K, Pandey A K, Bundela P S, *et al.* Co-composting of gelatin industry sludge combined with organic fraction of municipal solid waste and poultry waste employing zeolite mixed with enriched nitrifying bacterial consortium [J]. Bioresource Technology, 2016, **213**: 181-189.
- [6] Awasthi M K, Wang Q, Huang H, *et al.* Effect of biochar amendment on greenhouse gas emission and bio-availability of heavy metals during sewage sludge co-composting[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, **135**: 829-835.
- [7] Yuan J, Chadwick D, Zhang D F, *et al.* Effects of aeration rate on maturity and gaseous emissions during sewage sludge composting[J]. Waste Management, 2016, **56**: 403-410.
- [8] Meng L Q, Li W G, Zhang S M, *et al.* Effect of different extra carbon sources on nitrogen loss control and the change of bacterial populations in sewage sludge composting [J]. Ecological Engineering, 2016, **94**: 238-2437.
- [9] Kulikowska D. Kinetics of organic matter removal and humification progress during sewage sludge composting [J]. Waste Management, 2016, **49**: 196-203.
- [10] Yu H, Jiang J Q, Zhao Q L, *et al.* Bioelectrochemically-assisted anaerobic composting process enhancing compost maturity of dewatered sludge with synchronous electricity generation [J]. Bioresource Technology, 2015, **193**: 1-7.
- [11] Awasthi M K, Wang Q, Huang H, *et al.* Influence of zeolite and lime as additives on greenhouse gas emissions and maturity evolution during sewage sludge composting [J]. Bioresource Technology, 2016, **216**: 172-181.
- [12] Zhang J Y, Chen M X, Sui Q W, *et al.* Impacts of addition of natural zeolite or a nitrification inhibitor on antibiotic resistance genes during sludge composting[J]. Water Research, 2016, **91**: 339-349.
- [13] Chan M T, Selvam A, Wong J W C. Reducing nitrogen loss and salinity during 'struvite' food waste composting by zeolite amendment[J]. Bioresource Technology, 2016, **200**: 838-844.
- [14] Villaseñor J, Rodríguez L, Fernández F J. Composting domestic sewage sludge with natural zeolites in a rotary drum reactor[J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(2): 1447-1454.
- [15] Karak T, Sonar I, Paul R K, *et al.* Composting of cow dung and crop residues using termite mounds as bulking agent [J]. Bioresource Technology, 2014, **169**: 731-741.
- [16] Ren L M, Schuchardt F, Shen Y J, *et al.* Impact of struvite crystallization on nitrogen losses during composting of pig manure and cornstalk[J]. Waste Management, 2010, **30**(5): 885-892.
- [17] Wong J W C, Fung S O, Selvam A. Coal fly ash and lime addition enhances the rate and efficiency of decomposition of food waste during composting [J]. Bioresource Technology, 2009, **100**(13): 3324-3331.
- [18] 冯瑞, 银奕, 李子富, 等. 添加低比例石灰调质的脱水污泥堆肥试验研究 [J]. 中国环境科学, 2015, **35**(5): 1442-1448.
- Feng R, Yin Y, Li Z F, *et al.* Experimental study on composting of dewatered sewage sludge by addition of low ratio lime mixture [J]. China Environmental Science, 2015, **35**(5): 1442-1448.
- [19] Li R H, Wang Q, Zhang Z Q, *et al.* Nutrient transformation during aerobic composting of pig manure with biochar prepared at different temperatures [J]. Environmental Technology, 2015, **36**(7): 815-826.
- [20] Wang Q, Wang Z, Awasthi M K, *et al.* Evaluation of medical stone amendment for the reduction of nitrogen loss and bioavailability of heavy metals during pig manure composting[J]. Bioresource Technology, 2016, **220**: 297-304.
- [21] 刘浩荣, 宋海星, 荣湘民, 等. 好氧高温猪粪堆肥重金属 (Cr、Cd、Pb) 钝化剂及其添加比例研究 [J]. 江西农业大学学报, 2008, **30**(6): 967-972.
- Liu H R, Song H X, Rong X M, *et al.* A study on the heavy mental passivation in aerobic high temperature composting of pig manure and its proportion [J]. Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis, 2008, **30**(6): 967-972.
- [22] Zeng Z Z, Wang X L, Pan Y, *et al.* Effects on speciation of Ni & Cd in sewage sludge during composting only and co-composting with fly ash added [J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, **209-211**: 1245-1252.
- [23] 荣湘民, 宋海星, 何增明, 等. 几种重金属钝化剂及其不同添加比例对猪粪堆肥重金属 (As, Cu, Zn) 形态转化的影响 [J]. 水土保持学报, 2009, **23**(4): 136-140, 160.
- Rong X M, Song H X, He Z M, *et al.* Effect of some heavy mental passivation and its appending proportion on form transformation of heavy mental (As, Cu and Zn) in pig manure composting [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2009, **23**(4): 136-140, 160.
- [24] 何增明, 刘强, 谢桂先, 等. 好氧高温猪粪堆肥中重金属砷、铜、锌的形态变化及钝化剂的影响 [J]. 应用生态学报, 2010, **21**(10): 2659-2665.
- He Z M, Liu Q, Xie G X, *et al.* Changes of heavy metals form during aerobic high temperature composting of pig manure and the effects of passivators [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2010, **21**(10): 2659-2665.
- [25] Fang M, Wong J W C, Ma K K, *et al.* Co-composting of sewage sludge and coal fly ash: nutrient transformations [J]. Bioresource Technology, 1999, **67**(1): 19-24.

- [26] 李荣华, 张广杰, 秦睿, 等. 粉煤灰和猪粪好氧混合堆肥过程中养分转化研究[J]. 农业机械学报, 2012, **43**(4): 100-105, 142.
- Li R H, Zhang G J, Qin R, *et al.* Nutrient transformation during swine manure co-composting with flyash under aerobic conditions [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2012, **43**(4): 100-105, 142.
- [27] 杨坤, 李军营, 杨宇虹, 等. 不同钝化剂对猪粪堆肥中重金属形态转化的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2011, (6): 43-48.
- Yang K, Li J Y, Yang Y H, *et al.* Effect of passivator on form transformation of heavy metal in composting of pig manure [J]. China Soil and Fertilizer, 2011, (6): 43-48.
- [28] 李荣华, 张广杰, 秦睿, 等. 添加钝化剂对猪粪好氧堆肥过程中理化特性的影响[J]. 环境科学学报, 2012, **32**(10): 2591-2599.
- Li R H, Zhang G J, Qin R, *et al.* Influence of heavy metal passive agents on the compost physicochemical properties during the swine manure composting [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, **32**(10): 2591-2599.
- [29] Wang Q, Li R H, Cai H Z, *et al.* Improving pig manure composting efficiency employing Ca-bentonite [J]. Ecological Engineering, 2016, **87**: 157-161.
- [30] 蔡函臻, 宁西翠, 王权, 等. 碱性固体对污泥的调质堆肥影响及产品对土壤的改良潜力[J]. 环境科学, 2016, **37**(12): 4848-4856.
- Cai H Z, Ning X C, Wang Q, *et al.* Effect of alkali solids amendment on sewage sludge aerobic composting and the potential of related products on infertile soil amelioration [J]. Environmental Science, 2016, **37**(12): 4848-4856.
- [31] Li R H, Wang J J, Zhang Z Q, *et al.* Nutrient transformations during composting of pig manure with bentonite [J]. Bioresource Technology, 2012, **121**: 362-368.
- [32] Mailler R, Gasperi J, Patureau D, *et al.* Fate of emerging and priority micropollutants during the sewage sludge treatment: case study of Paris conurbation. Part 1: contamination of the different types of sewage sludge [J]. Waste Management, 2017, **59**: 379-393.
- [33] Hamid H, Eskicioglu C. Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: a review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix [J]. Water Research, 2012, **46**(18): 5813-5833.
- [34] Zhang X L, Li Y X, Liu B, *et al.* The effects of estrone and 17 β -estradiol on microbial activity and bacterial diversity in an agricultural soil: Sulfamethoxazole as a co-pollutant [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, **107**: 313-320.
- [35] Xie W Y, Yang X P, Li Q, *et al.* Changes in antibiotic concentrations and antibiotic resistome during commercial composting of animal manures [J]. Environmental Pollution, 2016, **219**: 182-190.
- [36] Zhou L N, Luo Q, Lu J H, *et al.* Transformation of 17 β -estradiol by *Phanerochaete chrysosporium* in different culture media [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2015, **95**(2): 265-271.
- [37] 李荣华, 张广杰, 张增强, 等. 添加木炭改善猪粪稻壳好氧堆肥工艺及质量[J]. 农业工程学报, 2014, **30**(16): 230-238.
- Li R H, Zhang G J, Zhang Z Q, *et al.* Improving pig manure and rice husk compost technology and quality by wood charcoal addition [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, **30**(16): 230-238.
- [38] 刘微, 霍荣, 张津, 等. 生物炭对番茄秸秆和鸡粪好氧堆肥氮磷钾元素变化的影响及其机理[J]. 水土保持学报, 2015, **29**(3): 289-294.
- Liu W, Huo R, Zhang J, *et al.* Effects of biochar on N, P and K transformation of tomato straw and chicken manure composting and mechanisms [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2015, **29**(3): 289-294.
- [39] 徐路魏, 王旭东. 生物炭对蔬菜废弃物堆肥化过程氮素转化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, **35**(6): 1160-1166.
- Xu L W, Wang X D. Effect of biochar on nitrogen transformation in vegetable wastes during composting [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, **35**(6): 1160-1166.
- [40] 罗一鸣, 魏宗强, 孙钦平, 等. 沸石作为添加剂对鸡粪高温堆肥氨挥发的影响[J]. 农业工程学报, 2011, **27**(2): 243-247.
- Luo Y M, Wei Z Q, Sun Q P, *et al.* Effects of zeolite addition on ammonia volatilization in chicken manure composting [J]. Transactions of the CSAE, 2011, **27**(2): 243-247.

CONTENTS

Marine Aerosol Using On-board Aerosol Mass Spectrometry	YAN Jin-pei, CHEN Li-qi, LIN Qi, <i>et al.</i> (2629)
Analysis of Spatio-temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Depth over the Northwest of China by MODIS C6 Product	ZHAO Shi-wei, GAO Xiao-qing (2637)
Sources and Characteristics of Regional Background PM ₁ in North China During the Autumn and Winter Polluted Period ...	ZHANG Zhou-xiang, ZHANG Yang-mei, ZHANG Xiao-ye, <i>et al.</i> (2647)
Pollution Characteristics and Light Extinction Contribution of Water-soluble Ions of PM _{2.5} in Hangzhou	WU Dan, LIN Shao-long, YANG Huan-qiang, <i>et al.</i> (2656)
Formation and Size Distribution of the Secondary Aerosol Inorganic Ions in Different Intensity of Haze in Qingdao, China	XIE Dan-dan, QI Jian-hua, ZHANG Rui-feng (2667)
Comparison of Characteristics and Reactive Oxidative Species of PM _{2.5} in Xi'an, China During Haze and Clean Days	WANG Kun, HAN Yong-ming, Ho Steven Sai Hang, <i>et al.</i> (2679)
Seasonal Variation and Sources of Dicarboxylic Acids and Related Compounds in PM ₁₀ from Mt. Huangshan	MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, ZHANG Er-xun, <i>et al.</i> (2688)
Composition Characteristics and Sources Apportionment of Lanthanoid in PM _{2.5} of Quanzhou	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (2698)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Hazardous Air Pollutants in the Surroundings of Three Petrochemical Industries in Northwest China	XU Ya-xuan, LI Xiao-min, YU Hua-tong, <i>et al.</i> (2707)
VOCs Characteristics and Sources Apportionment in Yixing City During the G20 Summit	ZHANG Lin, ZHANG Xiang-zhi, QIN Wei, <i>et al.</i> (2718)
Agricultural Ammonia Emission Inventory and Its Spatial Distribution in Sichuan Province from 2005 to 2014	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (2728)
Air Pollutant Emission Inventory of Non-road Machineries in Typical Cities in Eastern China	LU Jun, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2738)
Estimation of Health Risk and Enaction of Safety Standards of <i>N</i> -nitrosodimethylamine (NDMA) in Drinking Waters in China	ZHANG Qiu-qiu, PAN Shen-ling, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2747)
Comparison and Analysis of the Quantitative Methods for Pollutant Sources Load in Groundwater Contamination Risk Assessment	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (2754)
Distribution and Sources of <i>n</i> -alkanes in Surface Seawater of Jiaozhou Bay	ZHANG Qian, SONG Jin-ming, PENG Quan-cai, <i>et al.</i> (2763)
Spatial Variations of CO ₂ Degassing Across Water-air Interface and Its Impact Factors in Summer in Guijiang River, China	ZHANG Tao, LI Jian-hong, PU Jun-bing, <i>et al.</i> (2773)
Spatial Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Antimony and Selected Heavy Metals in Sediments of Duliujiang River	NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, LAN Xiao-long, <i>et al.</i> (2784)
Distribution Characteristics and Potential Risk of Bisphenol Analogues in Surface Water and Sediments of Lake Taihu	CHEN Mei-hong, GUO Min, XU Huai-zhou, <i>et al.</i> (2793)
Characteristics of Water Extractable Organic Nitrogen from Erhai Lake Sediment and Its Differences with Other Sources	LI Wen-zhang, ZHANG Li, WANG Sheng-rui, <i>et al.</i> (2801)
High-resolution Distribution Characteristics of Phosphorous, Iron and Sulfur Across the Sediment-Water Interface of Aha Reservoir ...	SUN Qing-qing, CHEN Jing-an, WANG Jing-fu, <i>et al.</i> (2810)
Distribution Characteristics of Drugs of Abuse and Their Metabolites in Aqueous Environment of Beijing, China	ZHANG Yan, ZHANG Ting-ting, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2819)
Impacts of Rainfall Characteristics and Occurrence of Pollutant on Effluent Characteristics of Road Runoff Pollution	CHEN Ying, WANG Zhao, WU Ya-gang, <i>et al.</i> (2828)
Inhibition of Internal Phosphorus Release in the Black-Odor Channel Under Different Adding Methods of CaO ₂	XU Yao, LI Da-peng, HAN Fei-er, <i>et al.</i> (2836)
Transport of Nitrogen and Phosphorus from Sloping Farmland with Thin Purple Soil Overlying Rocks	XIAN Qing-song, TANG Xiang-yu, ZHU Bo (2843)
Purification of Slightly Salt-alkaline Water Bodies by Microorganism Enhanced Combined Floating Bed	CHEN You-yuan, WU Ya-dong, SUN Ping, <i>et al.</i> (2850)
MgO-Biochar for the Adsorption of Phosphate in Water	WANG Bin-bin, LIN Jing-dong, WAN Shun-li, <i>et al.</i> (2859)
Degradation of <i>N</i> -nitrosodimethylamine by Palladium/ Iron Bimetallic Composite Catalytic Fiber	ZHANG Huan, FU Min, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (2868)
Effects of Goethite, Magnetite and Gypsum on the Anaerobic Degradation of 2,4-Dichlorophenol	KONG Dian-chao, ZHOU Yue-fei, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (2875)
Transformation of Disinfection Byproduct Precursors During the Wastewater Regeneration Processes	HAN Hui-hui, MIAO Heng-feng, ZHANG Ya-jing, <i>et al.</i> (2883)
Treatment of PTA Wastewater by Modified Anode Microbial Fuel Cell	SUN Jing-yun, FAN Meng-jie, CHEN Ying-wen, <i>et al.</i> (2893)
Selective Inhibition of Rice Straw Extract on Growth of Cyanobacteria and Chlorophyta	SU Wen, CHEN Jie, ZHANG Sheng-peng, <i>et al.</i> (2901)
Cultivation of <i>Spirulina platensis</i> in Digested Piggery Wastewater Pretreated by SBR with Operating Conditions Optimization	CAI Xiao-bo, YU Qiang-qiang, LIU Rui, <i>et al.</i> (2910)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX Process with K ⁺ Addition in Saline Surroundings	WU Guo-dong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2917)
Efficient and Stable Operation of Shortcut Nitrification by Entrapping Ammonia Oxidizing Bacteria	YU Meng-yu, LIU Yi, TIAN Yu-bin, <i>et al.</i> (2925)
Fast Start-up of ANAMMOX and the Spatial Distribution of EPS in ANAMMOX Granules	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (2931)
Ammonia Oxidation with Potential Electron Acceptor in ANAMMOX Sludge	LI Xiang, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i> (2941)
Ammoniac Waste Gas in-situ Treatment Based on ANAMMOX Process	LIN Xing, WANG Fan, YUAN Yan, <i>et al.</i> (2947)
Extensive Green Roof Substrate Composition Based on Sludge Recycling	SHEN Qing-ran, LI Tian, CAO Yi, <i>et al.</i> (2953)
Short-term Effect of Roxithromycin on Abundance and Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Activated Sludge	GAO Jing-feng, SUN Li-xin, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (2961)
Influence of Salinity on Microbial Community in Activated Sludge and Its Application in Simulated Dye Wastewater Treatment	ZHOU Gui-zhong, XU Shuo, YAO Qian, <i>et al.</i> (2972)
Shift of Microbial Communities During the CO ₂ -Brine-Sandstone Interaction Process	WANG Bo-qiang, LI Chen-yang, LU Wei, <i>et al.</i> (2978)
Response of Soil Respiration and Heterotrophic Respiration to Returning of Straw and Biochar in Rape-Maize Rotation Systems	TIAN Dong, GAO Ming, HUANG Rong, <i>et al.</i> (2988)
Effect of Simulated Climate Warming on Microbial Community and Phosphorus Forms in Wetland Soils	TENG Chang-yun, SHEN Jian-guo, WANG Zhong, <i>et al.</i> (3000)
Patterns of Bacterial Community Through Soil Depth Profiles and Its Influencing Factors Under <i>Betula albosinensis</i> Burkill in the Xinjiashan Forest Region of Qinling Mountains	DU Can, XU Chen-yang, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3010)
Effects of Microbial Activities on Mercury Methylation in Farmland near Mercury Mining Area	JIA Qin, ZHU Xue-mei, WANG Qi, <i>et al.</i> (3020)
Effect of Sepiolite Application on the Migration and Redistribution of Pb and Cd in Soil Rice System in Soil with Pb and Cd Combined Contamination	FANG Zhi-ping, LIAO Min, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (3028)
Application of Amphoteric-Cationic Combined Modification on Phenol Adsorption of Yellow Brown Soil	LIU Wei, MENG Zhao-fu, REN Shuang, <i>et al.</i> (3036)
Bioaccumulation of Heavy Metals in Twigs and Leaves of <i>Abies fabri</i> at Mount Gongga in China; A Comparison Study Between 1999 and 2014	LI Fen, WANG Xun, LUO Ji, <i>et al.</i> (3045)
Subcellular Distribution and Chemical Forms of Heavy Metals in Three Types of Compositae Plants from Lead-Zinc Tailings Area	ZHU Guang-xu, XIAO Hua-yun, GUO Qing-jun, <i>et al.</i> (3054)
Effects of Bentonite Amendment on Detoxification, Heavy Metal Passivation and Estrone Elimination of Sewage Sludge Compost	ZHOU Li-na, CAI Han-zhen, LI Rong-hua, <i>et al.</i> (3061)
Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Co-Digestion of Food Waste and Straw	GUO Xiang-lin, ZUO Jian-e, SHI Xu-chuan, <i>et al.</i> (3070)
Basic Features of Combustible Rural Garbage Component and Its Spatial-temporal Difference in China	YAN Zhuo-yi, YUE Bo, GAO Hong, <i>et al.</i> (3078)
Optimization of Promoter and Support for Co-based/zeolites Catalysts in Catalytic Reduction of NO _x by CH ₄	PAN Hua, JIAN Yan-fei, CHEN Ning-na, <i>et al.</i> (3085)