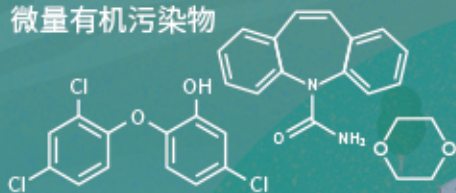


城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路

王文龙, 吴乾元, 杜烨, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪营

微量有机污染物



深度处理

- 污染物非靶向筛查
- 新型处理技术开发
- 处理效率替代性指标
- 工艺运行指南与排放标准

污水处理厂

深度处理

污水再生利用

湖泊湿地等

景观娱乐用水

下游城市河湖

污水达标排放

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年6月

第42卷 第6期
Vol.42 No.6

目次

综述与专论

- 城市环境生物安全研究的进展与挑战 苏建强, 安新丽, 胡安谊, 朱永官 (2565)
城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路 王文龙, 吴乾元, 杜焯, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪莹 (2573)
污泥 EPS 作为阻燃剂的机制归纳与潜力分析 郝晓地, 赵梓丞, 李季, 时琛, 吴远远 (2583)

研究报告

- 北京大气 PM_{2.5} 载带金属浓度、来源及健康风险的城郊差异 周安琪, 刘建伟, 周旭, 毕思琪, 张博哈, 高越, 曹红斌 (2595)
京津冀及周边 MAIAC AOD 和 PM_{2.5} 质量浓度特征及相关性分析 金国因, 杨兴川, 晏星, 赵文吉 (2604)
天津市 PM_{2.5} 中二次硝酸盐形成及防控 肖致美, 武婷, 卫昱婷, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 陈魁, 邓小文 (2616)
南京市大气细颗粒物 (PM_{2.5}) 中硝基多环芳烃污染特征与风险评估 傅银银, 文浩哲, 王向华, 于南洋, 李冰, 韦斯 (2626)
汾渭平原吸收性气溶胶时空演化及潜在源区分析 刘旻霞, 李亮, 于瑞新, 宋佳颖, 张国娟, 穆若兰, 徐璐 (2634)
西南典型区域夏季大气含氧挥发性有机化合物来源解析
... 陈木兰, 王赛男, 陈天舒, 朱波, 彭超, 周佳维, 车汉雄, 黄汝辉, 杨复沐, 刘合凡, 谭钦文, 韩丽, 陈军辉, 陆克定, 陈阳 (2648)
气溶胶中溶解性有机质 (DOM) 液相氧化 陶冶, 陈彦彤, 李楠旺, 张敬宇, 叶招莲, 盖鑫磊 (2659)
基于 MERRA-2 再分析资料的上海市近 40 年大气黑碳浓度变化及潜在来源解析
... 曹闪闪, 段玉森, 高婵婵, 苏玲, 杨怡萱, 张洋, 蔡超琳, 刘敏 (2668)
石家庄市臭氧和二氧化氮的时空演替特征及来源解析 王帅, 聂赛赛, 冯亚平, 崔建升, 陈静, 刘大喜, 石文雅 (2679)
基于光化学指标法的邯郸市臭氧生成敏感性 牛元, 程水源, 欧盛菊, 姚诗音, 沈泽亚, 关攀博 (2691)
基于 Landsat 数据的关中盆地腹地 AOD 时空格局及城市化对其影响 郑玉蓉, 王旭红, 张秀, 胡贵贵, 梁秀娟, 牛林芝, 韩海青 (2699)
基于卫星遥感和地面观测的人为源 VOCs 区域清单多维校验 王玥, 魏巍, 任云婷, 王晓琦, 陈赛赛, 程水源 (2713)
中原城市群国家干线公路 SOA 生成潜势估算 王娜萍, 李海萍, 张帆 (2721)
北京市“大气十条”实施的空气质量改善效益 卢亚灵, 范朝阳, 蒋洪强, 牛传真, 李勃 (2730)
工业大气污染源排放绩效定量评价及应用 李廷昆, 冯银厂, 吴建会, 毕晓辉, 张裕芬 (2740)
基于生态风险的我国水环境高风险抗生素筛选排序 周力, 刘珊, 郭家骅, 李琦 (2748)
基于 RDA-REM 模型的我国再生水开发利用潜力 郑锦涛, 马涛, 刘九夫, 彭安帮, 邓晰元, 郑皓 (2758)
基于模型研究质量评价的 SWAT 模型参数取值特征分析 荣易, 秦成新, 杜鹏飞, 孙博 (2769)
大型浅水湖泊水质模型边界负荷敏感性分析 王亚宁, 李一平, 程月, 唐春燕, 陈刚 (2778)
不同流域水陆过渡带氮磷有效态的特征对比及环境意义 朱海, 袁旭音, 叶宏萌, 成瑾, 毛志强, 韩年, 周慧华 (2787)
基于不同赋权方法的北运河上游潜在非点源污染风险时空变化特征分析
... 李华林, 张建军, 张耀方, 常国梁, 时迪迪, 徐文静, 宋卓远, 于佩丹, 张守红 (2796)
长期施肥和耕作下紫色土坡耕地径流 TN 和 TP 流失特征 吴小雨, 李天阳, 何丙辉 (2810)
渭河和泾河流域浅层地下水水化学特征和控制因素 刘鑫, 向伟, 司炳成 (2817)
太湖流域上游南苕溪水系夏秋季水体溶存二氧化碳和甲烷浓度特征及影响因素
... 梁佳辉, 田琳琳, 周钟昱, 张海阔, 张方方, 何圣嘉, 蔡延江 (2826)
低温期浅水湖泊氮的分布及无机氮扩散通量: 以白洋淀为例 文艳, 单保庆, 张文强 (2839)
覆盖条件下底泥微环境对内源磷释放的影响 陈姝彤, 李大鹏, 徐楚天, 张帅, 丁玉琴, 孙培荣, 黄勇 (2848)
圩区河道底泥腐殖酸对重金属和抗生素的共吸附 薛向东, 杨宸豪, 于荐麟, 庄海峰, 方程冉 (2856)
两种 PPCPs 对雅鲁藏布江沉积物硝化作用的影响 凌欣, 徐慧平, 陆光华 (2868)
铁碳微电解及沸石组合人工湿地的废水处理效果 赵仲婧, 郝庆菊, 张尧钰, 熊维霞, 曾唯, 陈俊江, 江长胜 (2875)
CDs-BOC 复合催化剂可见光下活化过硫酸盐降解典型 PPCPs 雷倩, 许路, 艾伟, 李志敏, 杨磊 (2885)
pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 复合材料的制备及其光催化降解磺胺甲噁唑 杨利伟, 刘丽君, 夏训峰, 朱建超, 高生旺, 王洪良, 王书平 (2896)
海藻酸钠负载硫化零价铁对水体中 Cr(VI) 的还原去除 王旭, 杨欣楠, 黄币娟, 刘壮, 李诗萌, 程敏, 谢燕华 (2908)
超顺磁性纳米 Fe₃O₄@SiO₂ 功能化材料对镉的吸附机制 张立志, 易平, 方丹丹, 王强 (2917)
典型药物在医院废水和城市污水处理厂中的污染特征及去除情况 叶璞, 游文丹, 杨滨, 陈阳, 汪立高, 赵建亮, 应光国 (2928)
印染废水循环利用抗生素抗性基因丰度变化特性 徐瑶瑶, 王锐, 金鑫, 石炬, 王岩, 金鹏康 (2937)
短程硝化反硝化除磷颗粒污泥的同步驯化 王文琪, 李冬, 高鑫, 刘博, 张杰 (2946)
厌氧氨氧化颗粒污泥的长期保藏及快速活性恢复 李冬, 刘名扬, 张杰, 曾辉平 (2957)
市政污泥热解过程中重金属迁移特性及环境效应评估 姜媛媛, 王彦, 段文焱, 左宁, 陈芳媛 (2966)
不同作物农田土壤抗生素抗性基因多样性 黄福义, 周曙仡, 王佳妮, 苏建强, 李虎 (2975)
宁夏养牛场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征 张俊华, 陈睿华, 刘吉利, 尚天浩, 沈聪 (2981)
温度和搅拌对牛粪厌氧消化系统抗生素抗性基因变化和微生物群落的影响
... 许继飞, 张秋萍, 朱天骄, 秦帅, 朱文博, 庞小可, 赵吉 (2992)
小麦秸秆生物质炭施用对不同耕作措施土壤碳含量变化的影响 刘振杰, 李鹏飞, 黄世威, 金相乐, 张阿凤 (3000)
农牧交错带典型区土壤氮磷空间分布特征及其影响因素 张燕江, 王俊鹏, 王瑜, 张兴昌, 甄庆, 李鹏飞 (3010)
汞矿区周边土壤重金属空间分布特征、污染与生态风险评价 王锐, 邓海, 贾中民, 王佳彬, 余飞, 曾琴琴 (3018)
调理剂对磷富集土壤中两种元素交互作用的影响 黄洋, 胡学玉, 曹坤坤, 张敏, 胡晓晓, 王子劲 (3028)
S-烯丙基-L-半胱氨酸缓解水稻种子幼根和幼芽镉胁迫机制 程六龙, 黄永春, 王常荣, 刘仲齐, 黄益宗, 张长波, 王晓丽 (3037)
连续 4 个生长季大气 CO₂ 升高与土壤铅 (Pb) 污染耦合下刺槐幼苗根际土壤微生物特征
... 贾夏, Lkhagvajargal Khadkhurel, 赵永华, 张春燕, 张宁静, 高云峰, 王子威 (3046)
嗜热脂肪地芽孢杆菌对聚苯乙烯的降解性能 邢睿智, 赵子强, 赵文琪, 陈志, 陈金凤, 周顺桂 (3056)
冬青和女贞叶表面颗粒物微形态及叶际细菌群落结构 李慧娟, 徐爱玲, 乔凤禄, 蒋敏, 宋琪 (3063)
罗红霉素对大型溞生殖生长及抗氧化系统的影响 张凌玉, 刘建超, 冷阳, 陆光华 (3074)
中国粮食作物产量和木本植物生物量与地表臭氧污染的响应关系 冯兆忠, 彭金龙 (3084)
《环境科学》征订启事 (2698) 《环境科学》征稿简则 (2712) 信息 (3027, 3055, 3073)

市政污泥热解过程中重金属迁移特性及环境效应评估

姜媛媛, 王彦, 段文焱, 左宁, 陈芳媛*

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650604)

摘要:以昆明某市政污泥为原料, 研究生物炭制备过程中重金属 Fe、Zn、Mn 和 Ni 的迁移特性, 并基于其潜在环境风险确定污泥基生物炭制备的最佳热解温度. 本实验选择总量较高的 4 种重金属 Fe、Zn、Mn 和 Ni, 采用 BCR 提取法测定不同热解温度下 4 种重金属的形态和含量变化, 得到各金属的形态分布变化规律和迁移路径, 利用潜在生态风险指数 (PERI) 和风险评估代码 (RAC) 对污泥基生物炭进行环境风险评估. 结果表明, 4 种金属的易挥发程度排序为 $Zn > Mn > Fe > Ni$, 4 种金属形态分布情况和变化规律各不相同, 但迁移路径具有共通性. 在低温热解阶段, 不稳定形态向稳定形态转化; 随着温度的升高, 可氧化态和残渣态逐步分解破碎, 部分逸散到大气中, 部分形成可还原态. 在环境风险评估方面, 高温条件 ($> 500^{\circ}\text{C}$) 下制备的生物炭环境风险较低, 500°C 制备的生物炭经济性最好.

关键词:污泥基生物炭; 重金属; 环境效应; 潜在风险指数; 风险评估代码 (RAC)

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)06-2966-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202009078

Migration and Environmental Effects of Heavy Metals in the Pyrolysis of Municipal Sludge

JIANG Yuan-yuan, WANG Yan, DUAN Wen-yan, ZUO Ning, CHEN Fang-yuan*

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650604, China)

Abstract: Migration characteristics of the heavy metals Fe, Zn, Mn, and Ni during the preparation of biochar from municipal sludge were studied, and the optimal pyrolysis temperature for the preparation of biochar was determined based on potential environmental risks. Four heavy metals (Fe, Zn, Mn, and Ni) with high total contents in the biochar were selected to determine their species and content changes under different pyrolysis temperatures using the BCR extraction method. An environmental risk assessment for sludge-based biochar was also carried out using the potential ecological risk index (PERI) and risk assessment code (RAC). The results showed that the volatility of the four metals is ranked as follows: $Zn > Mn > Fe > Ni$. The distribution and transformation of the four metal species were different, but their migration paths shared similar characteristics. In the pyrolysis stage at low temperatures ($< 500^{\circ}\text{C}$), unstable fractions gradually changed into more stable species; under high temperatures ($> 500^{\circ}\text{C}$), some of the oxidizable and residual fractions were broken, which transformed into reducible fractions, and other fractions escaped into the atmosphere. In the environmental risk assessment, biochar prepared under high pyrolysis temperatures ($> 500^{\circ}\text{C}$) showed lower environmental risks, with the best outcomes at 500°C .

Key words: sludge-based biochar; heavy metals; environmental effects; potential risk index; risk assessment code (RAC)

近年来,随着我国污水处理厂数量及规模的增加和扩大,剩余污泥排放量不断增加. 2015 年我国市政污泥排放量达 3 500 万 t, 预计到 2020 年其排放量将达到 6 000 ~ 9 000 万 t^[1]. 而城市污水处理厂污泥物质来源广泛, 污泥中可能同时含有大量病原菌、无机或有机的有毒污染物 (如金属微量元素和多环芳烃等), 具有毒性大、潜伏期长和易在食物链中富集等特性^[2]. 因此, 污泥的无害化处理尤为重要. 目前, 国内剩余污泥处置方式主要包括垃圾填埋、堆肥、自然干燥和焚烧处理^[3]. 在这些处理技术中, 垃圾填埋和堆肥可能会严重污染地下水和土壤; 自然干燥不能有效去除污泥中的有害物质^[4]; 焚烧处理易产生大量有害气体污染环境. 热解是一项应用较广的固废处理技术^[5], 通过无氧条件下加热将有机材料分解为液体、固体和挥发性产品^[6], 可有效降解污泥中的有机污染物、灭菌病原体 and 固定重金

属, 并使其体积减量化. 同时, 污泥热解产物如生物炭、热解气和焦油可进行再利用, 资源化程度高^[7].

热解技术可以去除大部分有毒有害物质, 但研究表明热解过程中污泥中的大多数重金属仍残留在生物炭中^[8], 限制了污泥生物炭的进一步应用. Devi 等^[9]的研究发现, 造纸厂污泥生物炭富含重金属, 主要金属种类为 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 等. 而 Kistler 等^[10]通过对热解过程中重金属的迁移行为研究发现, 生物炭的碱性使其内源重金属具有很高的固定性, 从而降低了其施用过程中的环境风险. 在环境效应的评估方面, 总金属含量可以指示污泥中金属的总体水平和迁移率. 但重金属的生物利用

收稿日期: 2020-09-08; 修订日期: 2020-12-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41763016); 昆明理工大学分析测试基金项目 (2019M20182207066)

作者简介: 姜媛媛 (1995 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤污染与固碳, E-mail: 854936289@qq.com

* 通信作者, E-mail: chenfy1220@hotmail.com

度及相关的生态毒性,很大程度上取决于其特定的化学形式或化学结合方式^[11]. 为进行有效的金属形态测定,欧共体标准局(Community Bureau of Reference)提出了三步连续提取法(BCR),该法将提取出的金属形态划分为4类,分别为:①可交换和碳酸盐化合物,称为弱酸提取态;②铁锰氧化物形态,称为可还原态;③有机和硫化物结合物形态,称为可氧化态;④二氧化硅晶格或结晶态,称为残渣态^[12]. 其中,重金属的残渣态为稳定态,环境毒性较小;弱酸提取态和可还原态为不稳定态,环境毒性较大^[13]. 有研究发现,污泥热解过程中重金属形态会发生迁移,促进不稳定形态转化成更稳定的形态^[14]. Jin等^[15]的实验表明热解温度的升高有利于金属稳定,热解过程中弱酸提取态和可还原态百分比显著下降,而可氧化态和残渣态百分比显著增加,并以可氧化态和残渣态存在于生物炭中. Li等^[16]也证实污泥热解过程中,污泥中大量重金属可以从生物可利用组分迁移到相对稳定的组分中.

目前对污泥生物炭金属分配的研究中,大多聚焦在对生物炭中有毒有害金属潜在风险指数的评估,往往忽略了金属的综合环境效应评估. 结合以上情况,本文对污泥中占比较大的金属进行不同热解温度下的总量迁移和形态分配研究,分析金属在热解过程中的迁移路径,评价以土壤改良为应用目的时不同温度下制备的生物炭的生态毒性,确定环境

风险最小的最佳生物炭热解制备温度.

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验所用原始污泥(SZWN)取自昆明市某污水处理厂,经过风干后粉碎筛分过100目,并在105℃烘箱中烘干后保存于干燥器中.

1.2 热解实验设备与过程

本实验采用马弗炉进行热解实验,取500 mL干净坩埚,称取一定量原始污泥于坩埚,称量完毕后置于马弗炉中. 热解前先以200 mL·min⁻¹流速通氮气1 h,以排出马弗炉中的空气,制造无氧惰性热解环境. 1 h后开启马弗炉,设定10℃·min⁻¹的升温速率升温至105℃停留3 h,以充分去除污泥中的水分,再以同升温速率升温至目标温度并保留4 h,关闭马弗炉,待自然冷却后取出坩埚,关闭氮气,生物炭(BC)制备完成. 本实验设定目标温度分别为200、300、400、500、600和700℃,实验前后称量并记录样品的质量,根据质量变化计算生物炭产率;在700℃条件下进行灰分的测定;采用元素分析仪(德国Elementar Vario Micro cube)进行元素分析.

1.3 金属提取方法

1.3.1 原始污泥和生物炭金属形态提取

采用经典BCR法对Fe、Mn、Zn和Ni这4种金属进行形态分析^[17],具体方法见表1.

表1 BCR提取法

Table 1 BCR extraction method

步骤	形态	提取方法
I	弱酸提取态(F1)	取0.50 g样品置于塑料离心瓶中,加入30 mL 0.11 mol·L ⁻¹ 的乙酸溶液,置于摇床中振荡16 h后取出,然后在离心机中以3 000 r·min ⁻¹ 的转速离心,取出上层清液过0.45 μm的滤膜,稀释后进行测定;剩余残渣加入20 mL去离子水振荡20 min后离心去除上清液,以清洗残渣中剩余的乙酸,以备下一步提取
II	可还原态(F2)	I中剩余残渣加入30 mL 0.1 mol·L ⁻¹ 的NH ₂ OH·HCl溶液,剩余操作与I相同
III	可氧化态(F3)	II中的残渣加入6 mL 8.8 mol·L ⁻¹ 的H ₂ O ₂ 溶液,先在室温下静置1 h,随后在(85±2)℃条件下水浴蒸发,待蒸发完全后冷却至室温,加入30 mL 1.0 mol·L ⁻¹ 的NH ₄ Ac(pH=2)溶液,剩余操作与I相同
IV	残渣态(F4)	差减法

1.3.2 重金属含量测定

利用硝酸、双氧水和氢氟酸对样品进行微波消解得到原始污泥和生物炭总金属量,采用原子吸收分光光度计(AAS)进行测定.

1.4 相对富集系数

相对富集系数是体现原始污泥热解过程中金属的富集或损失情况的指标,相对富集系数>1时,说明金属在热解过程中出现富集;相对富集系数<1时,说明金属在热解过程中损失. 计算公式如下^[18]:

相对富集系数 = (生物炭金属含量 × 生物炭产率) / 干燥原始污泥生物炭含量 (1)

1.5 环境评估方法

1.5.1 潜在生态风险指数(PERI)

由Hakanson提出基于重金属的总浓度、数量、毒性和敏感性的潜在生态风险指数(RI)^[19],使用以下公式评估原始污泥及其生物炭中重金属污染的潜在风险程度:

$$C_i = C_m / C_n \tag{2}$$

$$E_i = T_i \times C_i \tag{3}$$

$$RI = \sum E_i \tag{4}$$

式中,C_i表示单个重金属的污染因子;C_m表示重金属的潜在移动分数(F1 + F2 + F3);C_n表示稳定分数(F4);E_i表示重金属的潜在生态风险因子;T_i

表示每种重金属的毒性因子,参考徐争启等^[20]的评估数据,Zn 和 Mn 均为 1,Ni 为 5,暂无金属 Fe 的评估数据;RI 为总污染的潜在生态风险指数。

1.5.2 风险评估代码(RAC)

RAC 通过对可交换馏分和碳酸盐馏分中重金属的质量比来确定重金属的可利用性^[21]。本研究用该方法评估原始污泥和生物炭中金属的有效性,即 F1 的比例。当 $F1 < 1\%$ 时为无风险(NR),F1 在 $1\% \sim 10\%$ 范围内时为低风险(LR),F1 在 $10\% \sim 30\%$ 范围内时为中等风险(MR),F1 在 $30\% \sim 50\%$ 范围内时为高风险(HR), $F1 > 50\%$ 为极高风险(VHR)^[22]。

2 结果与讨论

2.1 原始污泥生物炭产率和元素分析

原始污泥生物炭的元素分析数据见表 2。在热解过程中,随着热解温度的升高,生物质先经历一次分解,形成较稳定的固体焦炭和液体;随后进行二

次分解(裂解和再聚合反应),将不稳定的挥发性化合物转化为气态产物^[23]。因此,随着热解温度的升高,生物炭的产率逐渐降低,由 86.27% 降至 54.37%;灰分含量(质量分数)逐渐升高,由 63.25% 升高至 90.58%;C、H、O 和 N 元素的含量逐渐降低;S 元素含量较低且随温度的变化不大。H/C、(N+O)/C 和 O/C 可以指示生物炭的芳香性、极性和亲水性。随着温度的升高,原始污泥生物炭的芳香化程度升高,稳定性增强;极性缓慢升高,亲水性呈现整体升高的趋势。

2.2 不同热解温度下重金属含量及其相对富集系数

热解过程中重金属总量的变化情况见表 3。从中可以看出,本实验原始污泥所测重金属中 Fe 的含量最高,为 $21\,352\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;Zn 和 Mn 含量次之,分别为 $1\,958\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1\,604\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其后依次为 Ni,含量为 $128\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,As 为 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,Pb 为 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。而其它重金属如 Cu、Hg、Cd 和 Cr 含量低于原子吸收分光光度计的检测限,未能检出。

表 2 原始污泥生物炭元素分析、产率和灰分含量

Table 2 Elemental analysis, yields, and ash contents of municipal sludge biochar

样品 ¹⁾	元素分析						产率/%		灰分含量/%
	N/%	C/%	H/%	S/%	O/%	(N+O)/C			
SZWN	2.19	16.06	3.74	0.33	20.63	0.23	1.28	1.42	63.25
BC200	2.57	16.42	3.00	0.23	18.76	0.18	1.14	1.30	67.42
BC300	2.46	13.64	1.89	0.22	18.98	0.14	1.39	1.57	72.56
BC400	1.58	11.79	1.44	0.22	16.78	0.12	1.42	1.56	78.34
BC500	1.14	10.24	1.00	0.30	14.26	0.10	1.39	1.50	82.02
BC600	0.89	9.24	0.55	0.32	13.51	0.06	1.46	1.56	85.75
BC700	0.52	7.09	0.48	0.32	10.59	0.07	1.49	1.57	90.58

1) SZWN 表示原始污泥; BC200 ~ BC700 分别表示 200 ~ 700℃ 下制备的生物炭,下同

表 3 市政原始污泥热解过程中金属含量的变化/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 3 Variation of the metal contents of municipal sludge during pyrolysis/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

项目 ¹⁾	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Hg	Cd	Cr	Pb	Mn
标准 A 级	—	100	500	1 200	30	3	3	500	300	—
标准 B 级	—	200	1 500	3 000	75	15	15	1 000	1 000	—
SZWN	21 352	128	<0.1	1 958	20	<0.1	<0.1	<0.5	1	1 604
BC200	24 081	108	<0.1	1 776	24	<0.1	<0.1	<0.5	1	1 663
BC300	24 295	129	<0.1	1 942	28	<0.1	<0.1	<0.5	2	1 854
BC400	26 693	123	<0.1	2 172	31	<0.1	<0.1	<0.5	2	2 014
BC500	29 297	149	<0.1	2 219	30	<0.1	<0.1	<0.5	2	2 138
BC600	33 183	168	<0.1	2 301	28	<0.1	<0.1	<0.5	2	2 519
BC700	35 956	183	<0.1	2 467	27	<0.1	<0.1	<0.5	2	2 518

1) A 级污泥对应的农用地类型为耕地、园地和牧草地; B 级污泥对应的农用地类型为园地、牧草地和不种植食用农作物的耕地

采用现行农用污泥污染物控制标准(GB 4284-2018)对原始污泥重金属进行评价,原始污泥重金属含量均满足 B 级标准,可施用于园地、牧草地和不种植食用农作物的耕地。但金属 Ni 和 Zn 含量明显高于 A 级标准,若原始污泥和生物炭直接施用于农业耕地,存在土壤污染风险。通过对原始污泥中金

属含量和农用标准综合分析,选择 Fe、Mn、Zn 和 Ni 这 4 种含量较高,对环境的影响较大的金属进行深入研究。4 种金属中,Fe 元素可以为生物炭提供磁性,增强对阳离子的吸附能力,同时促进有机物的催化和活化,从而提高对污染物的降解能力^[24];Zn 是植物正常生长和繁殖以及动物和人类健康的重要微

量元素^[25],但过量的 Zn 会使土壤失去活性,细菌数目减少,危害土壤环境健康; Mn 的存在会提升生物炭对金属 As 的吸附能力,有利于污染土壤中 As 的去除^[26]. 但作为重金属,Mn 含量过高也会对环境造成污染,危害动植物健康; 金属 Ni 是某些低等生物和植物的必需微量营养元素之一,在自然界中广泛分布,但同时也是一种致癌的毒性元素,可在人体各器官中累计,具有致癌致突变性^[27].

相对富集系数可以指示原始污泥热解过程中金属的富集或损失程度,通过相对富集系数的对比,可以看出重金属在热解过程中的富集情况. Fe、Zn、Mn 和 Ni 的相对富集系数如表 4 所示.

表 4 不同裂解温度下重金属的相对富集系数
Table 4 Accumulation index of heavy metals
at different pyrolysis temperatures

裂解温度/℃	Fe	Zn	Mn	Ni
200	0.89	0.78	0.89	0.73
300	0.84	0.81	0.94	0.82
400	0.90	0.86	0.98	0.75
500	0.83	0.75	0.88	0.77
600	0.83	0.68	0.81	0.76
700	0.83	0.68	0.82	0.78

结合表 3 与表 4 可以看出,随着热解温度升高,金属含量逐步升高,相对富集系数逐渐降低. 其中 Fe、Mn 和 Zn 在 500℃ 时相对富集系数降低量最大,随后 600 ~ 700℃ 趋于稳定,这与蔡攀^[28]得出的重金属总保留率随着热解温度升高先缓慢升高,并在 500℃ 到达最大值,其后快速降低的结论相同. 这可以解释为,在 500℃ 以下,原始污泥的热解以有机质为主,而大部分金属尚未达到挥发点而残留于生物炭中,其在生物炭中的含量因浓缩作用而增加;随着热解温度继续上升,逐步达到特定压力下金属及其化合物饱和温度,金属的挥发率得到不同程度地提高,生物炭中金属含量随之降低^[29].

金属 Fe 在 500℃ 后富集系数就趋于稳定,这是由于在低温条件下,易挥发形态释放到环境中,而较稳定形态就难以被释放出来. 金属 Zn 在 700℃ 时的富集系数最小,最易挥发. 这与李智伟等^[30]的研究结论相同,即 Zn 在 400 ~ 600℃ 发生富集,在 600℃ 后挥发. 王经臣等^[31]的研究也表明,热解生物炭过程中 Zn 的热挥发性大于 Mn,绝大部分 Zn 在热解过程中释放出去,且在 700℃ 以上时以单质 Zn 和 ZnCl₂ 的形式逸出. 此外热解温度的升高也会促进 Mn 和 MnCl₂ 的释放,同时 Mn 也会与其它矿物形成稳定结构^[32]. 金属 Ni 为难挥发金属,其相对富集系数呈现小范围波动的状态,实际变化并不大.

上述结果表明,4 种金属的易挥发程度排序为

Zn > Mn > Fe > Ni. 生物炭在低温热解条件下 (<500℃) 可富集重金属,提高生物炭中重金属含量; 高温热解条件下 (>500℃) 可释放易挥发重金属,有效降低生物炭中重金属含量. 综合考虑热解过程的高效性和经济性,600℃ 是降低原始污泥重金属含量相对效果好、经济性高的温度.

2.3 原始污泥热解过程中重金属的形态分布变化
原始污泥和不同热解温度条件下生物炭中 Fe、Zn、Mn 和 Ni 这 4 种重金属形态分布情况如图 1 所示. 不同热解温度条件下,Fe、Zn、Mn 和 Ni 这 4 种金属的形态分布有较大差异; 随着热解温度的升高,各金属形态百分比变化规律不同,说明热解温度对重金属的形态及迁移均有影响,且对不同种类重金属的影响不同.

Fe 在原始污泥中的形态分布以可还原态和残渣态为主. 原始污泥热解后,200℃ 时 Fe 的可还原态和可氧化态比例显著降低,而残渣态比例显著升高,达到 78.32%. 随着热解温度升高,Fe 的可还原态比例逐步升高,700℃ 时达到最高 60.96%; 残渣态比例逐步降低,700℃ 达到最低 27.33%. 这说明原始污泥热解过程中,随着温度的升高,Fe 的残渣态有向可还原态,即铁锰氧化态,转化的趋势. 这种现象可能是由于 Fe 的残渣态随着热解温度的升高而逐渐逸散导致的.

原始污泥生物炭中 Zn 的残渣态比例随热解温度的升高而逐渐升高,700℃ 时达到最高 70.34%. 200℃ 时 Zn 的可还原态比例相对原始污泥稍有升高,并随着热解温度升高呈现缓慢下降的趋势,700℃ 为最低 7.02%. 可氧化态比例随温度的变化不明显,但 500℃ 时其占比骤降为 8.03%,600℃ 和 700℃ 时其比例又恢复至 22% 左右. 分析原因可能是 500℃ 时部分与有机物结合的 Zn 大量挥发,从而导致其可氧化态占比降低; 而 600℃ 以后由于残渣态分解逸散作用^[30],导致可氧化态比例增加. Zn 的弱酸提取态比例最低,且随温度的升高比例显著降低,从原始污泥中的 16.48% 降到 700℃ 时的 2.02%.

原始污泥中的 Mn 形态比例从大到小依次为弱酸提取态 > 可还原态 > 残渣态 > 可氧化态. 原始污泥热解后,随着热解温度升高至 500℃,弱酸提取态的比例呈现逐步降低的趋势,500℃ 时降为 13.89%; 残渣态比例逐步升高,500℃ 时达到最高 60.30%; 然而 600℃ 后,Mn 的可还原态占比显著升高,弱酸提取态和可氧化态也有部分升高,而残渣态比例显著降低. 这可能是由于在高温热解条件下,残渣态的晶格被破坏,残渣态发生逸散导致的. 700℃ 时,残渣态占比稍有增加,达到 35.14%.

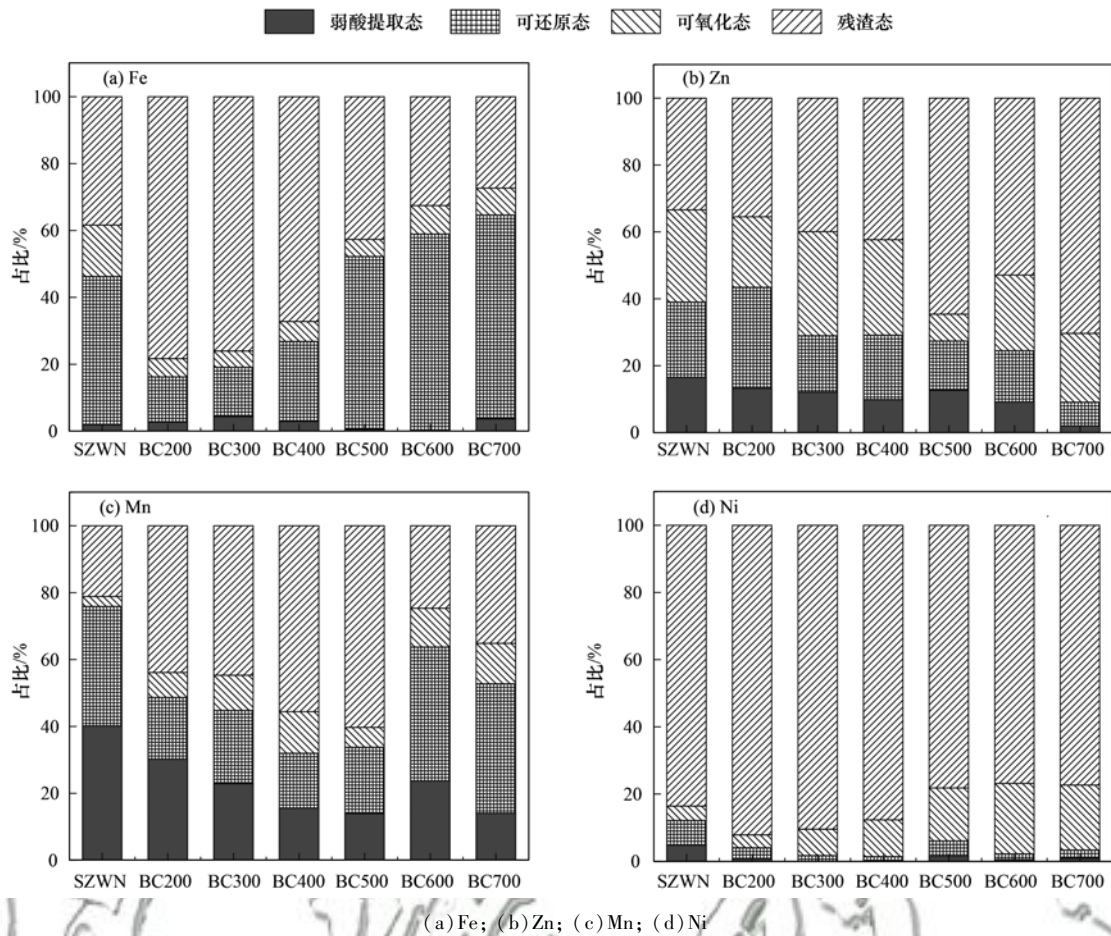


图 1 热解过程中金属形态分布

Fig. 1 Metal species distribution in sludge biochar during pyrolysis

重金属 Ni 的形态分布规律明显,残渣态比例占绝对优势,200℃时最高,达到 92.16%。随着热解温度升高, Ni 的可氧化态形态比例逐渐升高, 500℃时升高明显,为 15.74%。这与郭子逸^[33]在原始污泥微波热解过程中对 Ni 的形态变化研究中结论相似。原因可能是随着温度升高,生物炭表面可与重金属配体结合的官能团增加,使 Ni 以有机物结合态形式固定下来。

通过对图 1 的分析可知,不同热解温度下,各金属形态在生物炭中的比例变化规律大不相同。金属 Fe 的还原态和残渣态比例在生物炭中共同占绝对优势,随着热解温度升高,其还原态比例逐渐升高,残渣态比例有所降低。金属 Zn 的残渣态比例随热解温度升高逐步占优势,但可还原态和可氧化态都占有一定比例。金属 Mn 的形态变化规律以 500℃热解温度为界可分为两个阶段,即 500℃之前,随热解温度升高残渣态比例在生物炭中逐步占优势,但弱酸提取态和可还原态都占了相当的比例; 500℃之后, Mn 的残渣态比例大大减少,可还原态成为相对优势形态。金属 Ni 的形态分布中残渣态比例占绝对优势,达到 80% 以上,占比次高的形态为可氧化态。

通过对生物炭中金属形态比例变化情况分析,可以评价金属的环境风险变化情况,但难以明确其形态比例变化的准确原因。因此,本研究对生物炭中各金属形态的含量变化进行了测定,并结合不同温度下生物炭的产率对其进行了标准化分析,得到原始污泥热解过程中各金属形态的迁移规律,具体分析结果如图 2 所示。

通过分析 4 种重金属总量的变化情况可以看到,原始污泥在热解后,金属形态总含量均有少量的降低,这是因为金属不稳定形态的释放导致的。200℃以后,金属 Fe 和 Ni 形态总含量保持平稳,而金属 Zn 和 Mn 含量总体呈现显著下降趋势。金属 Zn 和 Mn 为易挥发金属,且逸散温度集中于高温阶段(500~700℃),而 Fe 和 Ni 挥发性较弱,在热解过程中难以逸散出来。这与表 3 和表 4 中各金属总含量和形态分布数据分析相吻合。

热解过程中,金属 Fe 的弱酸提取态和可氧化态的含量几乎无变化,因此可认为可还原态和残渣态的含量变化导致 Fe 形态分布和总量的变化和迁移。Fe 的残渣态与可还原态的含量增减呈现相反的趋势,200℃后,残渣态含量随着热解温度的升高先稳

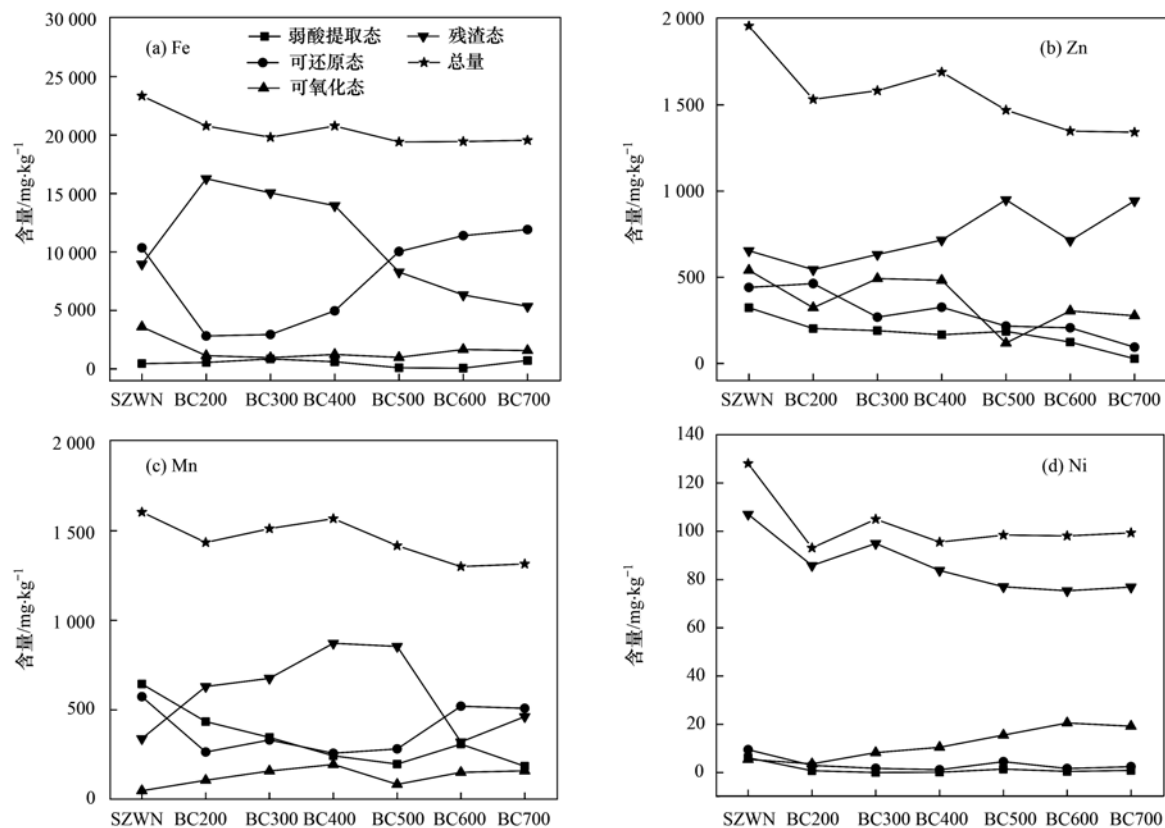


图 2 热解过程中金属形态含量迁移
Fig. 2 Migration of metal species during pyrolysis

定后降低, 400℃时含量最高为12 637.93 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 700℃时最低为5 344.407 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 而可还原态在200℃后随温度升高先稳定后升高, 700℃时最高为11 918.40 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 这主要是400℃后, 自由能逐渐增大, 残渣态晶格被破坏而加快释放^[34], 因此残渣态含量呈现下降的趋势, 同时高温下逸出的有机态和残渣态一部分释放到环境中, 一部分被颗粒物吸附, 剩下的部分发生化学反应生成可还原态^[34], 因此可还原态含量在高温条件下增加. 金属 Zn 残渣态含量总体呈上升趋势, 弱酸提取态、可还原态和可氧化态的含量随温度的升高而降低. 其中, 弱酸提取态的降低是由于高温裂解过程中 Zn 的碳酸盐等发生脱水固结作用, 溶解度降低^[35]; 可氧化态的含量呈现整体降低的趋势, 700℃时为 276.464 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 是由于有机物质发生裂解再缩合并转化为芳构化物质, 导致有机物质结合态重金属降低^[18]. Zn 的残渣态含量总体呈现升高趋势, 700℃时含量为943.47 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 这说明 Zn 的各形态有向残渣态转化的趋势. 金属 Mn 的渣态含量随温度先升高, 500℃为转折点, 此时含量为 854.11 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 弱酸提取态含量和可还原态含量随着温度的升高先降低后升高. 说明在高温条件下, 部分残渣态生成弱酸提取态和可还原态. 可氧化态含量随着温度的升高先升高后趋于稳定, 700℃为 159.12

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 可以看出, 随着热解的进行, Mn 的无机盐大量转化为硫化物或氧化物, 即热稳定性优异的物质^[36], 并以这种形态稳定在生物炭中. 与 Zn 和 Mn 不同的是, Ni 的残渣态含量最高, 并随着温度的上升而缓慢下降, 即从200℃时的 85.83 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降至700℃时的 76.36 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Ni 的残渣态含量下降幅度较小, 与其低热挥发性有关. Ni 的可氧化态含量随着温度的上升而缓慢增加, 从200℃时的 5.46 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 缓慢上升到700℃时的 19.18 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 说明 Ni 残渣态释放的部分产物与生物炭官能团结合形成了稳定结构.

通过对 Fe、Zn、Mn 和 Ni 的总量和形态迁移分析可知, 由于金属种类和性质不同, 生物炭中不同金属的迁移特性有所差异. 但对热解过程各金属形态迁移规律宏观分析, 可以得到其迁移转化的普遍规律, 具体过程如图 3 所示.

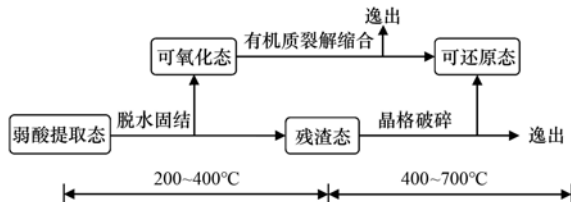


图 3 热解过程中金属迁移路径
Fig. 3 Migration path of metals during pyrolysis

热解初期,金属的弱酸提取态由于脱水固结作用逐渐分解,转化为可氧化态或残渣态;随着温度的升高,可氧化态伴随着有机质的裂解缩合进而分解,部分释放到环境中,部分形成可还原态;高温热解阶段,由于自由能增大,残渣态晶格破碎,释放金属一部分逸出到环境中,一部分形成可还原态.热解过程中,不同金属各形态的转化温度和比例不同,在分析特定金属的迁移转化过程时要结合其热解温度进行探讨.

2.4 不同原始污泥生物炭的潜在风险指数

2.4.1 潜在生态风险指数(PERI)

由于金属 Fe 是植物生长所需的营养元素,环境风险较小,因此没有相关 Fe 的潜在风险指数因子标准.通过对金属 Mn、Zn 和 Ni 的潜在生态风险指数计算,得到表 5,其中 RI 为金属 Mn、Zn 和

Ni 的综合环境风险指数.可以看出,原始污泥中的潜在风险指数最大. Mn 的潜在风险指数最高,达到 3.73. 生物炭中,不同金属的潜在风险指数随热解温度有不同的变化趋势. Mn 的潜在风险指数随着温度的升高呈现先下降后上升的趋势.这是由于 500℃ 后残渣态的分解和可还原态的生成导致的. 500℃ 时 Mn 的潜在风险指数最低,为 0.66. Zn 的潜在风险指数总体呈现随温度逐步降低的趋势,700℃ 时潜在风险指数最低为 0.42. Ni 的潜在风险指数先缓慢上升,500℃ 时达到最高 1.05,然后稳定在 0.90 左右. 200℃ 时 Ni 的潜在风险指数最低为 0.40. 通过 RI 的计算值可以得出,原始污泥状态下 Zn、Mn 和 Ni 这 3 种重金属总污染的综合环境风险指数最高,为 6.70; 500℃ 下的风险指数最低,为 2.25.

表 5 不同温度制备生物炭的潜在风险指数

Table 5 Potential risk index of biochar at different preparation temperatures

项目	SZWN	BC200	BC300	BC400	BC500	BC600	BC700
Zn	1.99	1.81	1.50	1.36	0.54	0.89	0.42
Mn	3.73	1.28	1.24	0.80	0.66	3.05	1.85
Ni	0.98	0.40	0.45	0.56	1.05	0.94	0.89
RI	6.70	3.49	3.19	2.72	2.25	4.88	3.16

参考潜在风险评价结果分级^[37],当 $E_r \leq 40$ 时,单污染环境风险程度为轻微污染;当 $RI \leq 150$ 时,综合环境风险程度为轻微污染.因此原始污泥和生物炭中的 Zn、Mn 和 Ni 的环境风险小,污染程度轻,500℃ 时 Mn 的单污染环境风险与 Zn 和 Mn 的综合环境风险最小,700℃ 时 Zn 的单污染环境风险最小.

2.4.2 风险评估代码(RAC)

对重金属 Fe、Zn、Mn 和 Ni 进行的风险评估代码评估结果见表 6.可以看出,原始污泥和生物炭中金属 Ni 的环境风险最小,除了原始污泥和 BC500 为低风险级别外,其余温度下制备的生物炭中的 Ni

均为无风险级别. Fe 的环境风险也较小,BC600 的 F1 比例为 0.34%,为无风险级别; BC700 的 F1 比例最高,为 3.67%,也仅为低风险级别. Zn 环境风险相对最高,原始污泥和 BC200、BC300、BC400 为中等风险水平,其余温度下生物炭为低风险水平,BC700 的环境风险最低,F1 比例为 2.03%. Mn 的环境风险最高,原始污泥和 BC200 中的 Mn 均为高风险;除 BC200 以外,其余生物炭的 Mn 均为中等风险,BC500 的 F1 最低为 13.89%,风险最低.由此可知,高温生物炭($>500^\circ\text{C}$)的环境风险较低,700℃ 条件制备的生物炭环境风险最低,600℃ 制备生物炭经济性更好.

表 6 不同温度下生物炭的风险评估代码

Table 6 Risk assessment code of biochar at different temperatures

重金属	项目	SZWN	BC200	BC300	BC400	BC500	BC600	BC700
Fe	F1 含量/%	1.90	2.67	4.32	2.91	0.51	0.34	3.67
	RAC	LR	LR	LR	LR	NR	NR	LR
Zn	F1 含量/%	16.48	13.22	12.00	9.83	12.64	9.16	2.03
	RAC	MR	MR	MR	LR	MR	LR	LR
Mn	F1 含量/%	40.15	30.27	22.85	15.54	13.89	23.72	14.07
	RAC	HR	HR	MR	MR	MR	MR	MR
Ni	F1 含量/%	4.78	0.78	0.00	0.15	1.45	0.50	0.89
	RAC	LR	NR	NR	NR	LR	NR	NR

综合两种环境风险评估结果可以看出,高温生物炭环境风险相对比较低,其中 BC500 的潜在生态

风险指数最低,BC700 的风险评估代码最小.因此,高温热解技术可以有效降低原始污泥重金属环境风

险,且 500℃ 时是最经济的生物炭制备条件。

3 结论

(1) 原始市政污泥中 Fe、Zn、Mn 和 Ni 金属的含量相对较高。易挥发程度为 Zn > Mn > Fe > Ni。随着热解过程的进行,金属含量随温度的升高而升高,500℃ 后,易挥发金属含量开始降低,难挥发金属含量保持稳定。

(2) 热解过程中,Fe 的主要形态为残渣态和可还原态,随温度的升高,残渣态逐渐向可还原态转化;Zn 和 Mn 的 4 种金属形态都占有相当比例,且迁移规律相似,随热解温度的上升,残渣态含量和比例显著上升,但 500℃ 后,残渣态含量和比例部分降低,向可还原态转化。金属 Ni 的主要形态为残渣态,随温度的上升,生物炭表面可与重金属配体结合的官能团增加,使转化形成可氧化态。

(3) 金属形态的迁移规律总结为:低温热解条件下,部分弱酸提取态可转化为可氧化态或残渣态;随温度升高,可氧化态逐渐分解,部分释放到环境中,部分形成可还原态;高温热解阶段,残渣态晶格破碎,金属一部分逸出到环境中,一部分形成可还原态。

(4) 污泥生物炭的环境风险总体较低,金属的潜在风险指数随着温度的升高先降低后升高,高温生物炭(>500℃)的环境风险较低,BC500 的潜在生态风险最低,BC700 的风险评估代码最低。综合两种风险评估方法,高温热解技术可有效降低原始污泥重金属环境风险,且 500℃ 条件下经济性最好。

参考文献:

- [1] 曾行艳, 吕利平, 李航. 污泥活性炭的制备及改性污泥活性炭研究进展[J]. 化学工程与装备, 2017, (8): 228-230.
- [2] 毛华臻. 市政污泥水分分布特性和物理化学调理脱水的机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [3] Li X N. Research progress and development trend of disposal technology for municipal sludge in China[J]. Meteorological and Environmental Research, 2018, 9(6): 40-41, 48.
- [4] Chen G Y, Wang X T, Li J, et al. Environmental, energy, and economic analysis of integrated treatment of municipal solid waste and sewage sludge: a case study in China[J]. Science of the Total Environment, 2019, 647: 1433-1443.
- [5] 董智伟, 左宁, 王彦, 等. 热解污泥生物炭化学组成及环境效应研究进展[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(4): 479-484.
Dong Z W, Zuo N, Wang Y, et al. Research progress in chemical properties and environmental effects of pyrolysis sludge biochar[J]. Environmental Pollution and Control, 2019, 41(4): 479-484.
- [6] Kung C C, Mu J H E, et al. Prospect of China's renewable energy development from pyrolysis and biochar applications under climate change[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 114, doi: 10.1016/j.rser.2019.109343.
- [7] Liu X J, Chang F M, Wang C P, et al. Pyrolysis and subsequent direct combustion of pyrolytic gases for sewage sludge treatment in China[J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 128: 464-470.
- [8] Liu T T, Liu Z G, Zheng Q F, et al. Effect of hydrothermal carbonization on migration and environmental risk of heavy metals in sewage sludge during pyrolysis[J]. Bioresource Technology, 2018, 247: 282-290.
- [9] Devi P, Saroha A K. Risk analysis of pyrolyzed biochar made from paper mill effluent treatment plant sludge for bioavailability and eco-toxicity of heavy metals[J]. Bioresource Technology, 2014, 162: 308-315.
- [10] Kistler R C, Widmer F, Brunner P H. Behavior of chromium, nickel, copper, zinc, cadmium, mercury, and lead during the pyrolysis of sewage sludge[J]. Environmental Science & Technology, 1987, 21(7): 704-708.
- [11] Jin C W, Zheng S J, He Y F, et al. Lead contamination in tea garden soils and factors affecting its bioavailability[J]. Chemosphere, 2005, 59(8): 1151-1159.
- [12] 蔡朝卉, 楚沉静, 郑浩, 等. 热解温度和时间对香蒲生物炭性质的影响及生态风险评估[J]. 环境科学, 2020, 41(6): 2963-2971.
Cai Z H, Chu C J, Zheng H, et al. Effect of pyrolytic temperature and time on characteristics of typha angustifolia derived biochar and preliminary assessment of the ecological risk[J]. Environmental Science, 2020, 41(6): 2963-2971.
- [13] Meng A H, Li Q H, Jia J Y, et al. Effect of moisture on partitioning of heavy metals in incineration of municipal solid waste[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2012, 20(5): 1008-1015.
- [14] Wang X D, Li C X, Li Z W, et al. Effect of pyrolysis temperature on characteristics, chemical speciation and risk evaluation of heavy metals in biochar derived from textile dyeing sludge[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 168: 45-52.
- [15] Jin J W, Li Y N, Zhang J Y, et al. Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 320: 417-426.
- [16] Li Z J, Deng H, Yang L, et al. Influence of potassium hydroxide activation on characteristics and environmental risk of heavy metals in chars derived from municipal sewage sludge[J]. Bioresource Technology, 2018, 256: 216-223.
- [17] 李非里, 刘丛强, 宋照亮. 土壤中重金属形态的化学分析综述[J]. 中国环境监测, 2005, 21(4): 21-27.
Li F L, Liu C Q, Song Z L. A review of fractionation of heavy metals in soils[J]. Environmental Monitoring in China, 2005, 21(4): 21-27.
- [18] 马涛, 宋元红, 李贵桐, 等. 市政污泥生物炭重金属含量及其形态特征[J]. 中国农业大学学报, 2013, 18(2): 189-194.
Ma T, Song Y H, Li G T, et al. Characteristics of the form and concentration of heavy metals in the biochar made from municipal sewage sludge[J]. Journal of China Agricultural University, 2013, 18(2): 189-194.
- [19] Zhu H N, Yuan X Z, Zeng G M, et al. Ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Xiawan Port based on modified potential ecological risk index[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(6): 1470-1477.
- [20] 徐争启, 倪师军, 虞先国, 等. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(2): 112-115.

- Xu Z Q, Ni S J, Tuo X G, *et al.* Calculation of heavy metals' toxicity coefficient in the evaluation of potential ecological risk index[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **31**(2): 112-115.
- [21] Singh K P, Mohan D, Singh V K, *et al.* Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments-a tributary of the Ganges, India[J]. *Journal of Hydrology*, 2005, **312**(1-4): 14-27.
- [22] Sundaray S K, Nayak B B, Lin S, *et al.* Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments—A case study: Mahanadi basin, India[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **186**(2-3): 1837-1846.
- [23] Pandey D, Daverey A, Arunachalam K. Biochar: Production, properties and emerging role as a support for enzyme immobilization[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **255**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120267.
- [24] Xiao X, Chen B L, Chen Z M, *et al.* Insight into multiple and multilevel structures of biochars and their potential environmental applications: a critical review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(9): 5027-5047.
- [25] Noulas C, Tziouvalakas M, Karyotis T. Zinc in soils, water and food crops[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2018, **49**: 252-260.
- [26] Zama E F, Reid B J, Arp H P H, *et al.* Advances in research on the use of biochar in soil for remediation: a review[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, **18**(7): 2433-2450.
- [27] 杨明. 大宝山矿区重金属元素(Zn, Ni, Cr)和氟环境地球化学效应研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- [28] 蔡攀, 蒋绍坚, 付国富, 等. 重金属在油菜秆热解过程中的迁移规律[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2018, **49**(7): 1808-1814.
- Cai P, Jiang S J, Fu G F, *et al.* Migration behaviors of heavy metals during pyrolysis of rape stalk[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2018, **49**(7): 1808-1814.
- [29] 陈宗良. 污泥热处理过程中重金属的迁移特性研究[D]. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2011.
- [30] 李智伟, 王兴栋, 林景江, 等. 污泥生物炭制备过程中氮磷钾及重金属的迁移行为[J]. *环境工程学报*, 2016, **10**(3): 1392-1399.
- Li Z W, Wang X D, Lin J J, *et al.* Transformation of nitrogen, phosphorus, potassium and heavy metals during sewage sludge biochar preparation[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, **10**(3): 1392-1399.
- [31] 王经臣, 杨璐宁, Ko J H, 等. 市政污泥热解过程颗粒物中重金属分布[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(10): 3781-3787.
- Wang J C, Yang L N, Ko J H, *et al.* Study on heavy metals in particulate matter of municipal sewage sludge pyrolysis[J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(10): 3781-3787.
- [32] 汪亚军. 低阶煤掺烧对污泥中 Zn、Mn、Cr 迁移转化的影响研究[D]. 济南: 山东大学, 2020.
- [33] 郭子逸, 邵敬爱, 王贤华, 等. 污泥微波热解过程重金属转化特性与风险评估[J]. *环境工程学报*, 2017, **11**(3): 1801-1806.
- Guo Z Y, Shao J A, Wang X H, *et al.* Transformation characteristic of heavy metals during microwave pyrolysis of sewage sludge and risk assessment[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, **11**(3): 1801-1806.
- [34] 翁焕新, 傅凤霞, 刘璦, 等. 污泥干化使重金属形态变向稳定的原因分析[J]. *环境科学学报*, 2010, **30**(7): 1401-1409.
- Weng H X, Fu F X, Liu Z, *et al.* Mechanisms of heavy metal stabilization during sludge drying[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, **30**(7): 1401-1409.
- [35] 张伟, 陈晓平, 杨叙军, 等. 市政污泥中低温气化及重金属迁移转化特性[J]. *化工进展*, 2018, **37**(9): 3657-3665.
- Zhang W, Chen X P, Yang X J, *et al.* Characteristics of medium-low temperature gasification of sewage sludge and migration and transformation of heavy metals[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, **37**(9): 3657-3665.
- [36] Lu T, Yuan H R, Wang Y Z, *et al.* Characteristic of heavy metals in biochar derived from sewage sludge[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2016, **18**(4): 725-733.
- [37] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, **14**(8): 975-1001.

CONTENTS

Advances and Challenges in Biosafety Research for Urban Environments	SU Jian-qiang, AN Xin-li, HU An-yi, <i>et al.</i> (2565)
Key Problems and Novel Strategy of Controlling Emerging Trace Organic Contaminants During Municipal Wastewater Reclamation	WANG Wen-long, WU Qian-yuan, DU Ye, <i>et al.</i> (2573)
Mechanisms Summary and Potential Analysis of EPS as a Flame Retardant	HAO Xiao-di, ZHAO Zi-cheng, LI Ji, <i>et al.</i> (2583)
Concentrations, Sources, and Health Risks of PM _{2.5} Carrier Metals in the Beijing Urban Area and Suburbs	ZHOU An-qi, LIU Jian-wei, ZHOU Xu, <i>et al.</i> (2595)
MAIAC AOD and PM _{2.5} Mass Concentrations Characteristics and Correlation Analysis in Beijing-Tianjin-Hebei and Surrounding Areas	JIN Jian-nan, YANG Xing-chuan, YAN Xing, <i>et al.</i> (2604)
Formation and Prevention of Secondary Nitrate in PM _{2.5} in Tianjin	XIAO Zhi-mei, WU Ting, WEI Yu-ting, <i>et al.</i> (2616)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} of Nanjing, China	FU Yin-yin, WEN Hao-zhe, WANG Xiang-hua, <i>et al.</i> (2626)
Spatio-temporal Patterns and Potential Sources of Absorbing Aerosols in the Fenwei Plain	LIU Min-xia, LI Liang, YU Rui-xin, <i>et al.</i> (2634)
Sources Apportionment of Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs) in a Typical Southwestern Region in China During Summer	CHEN Mu-lan, WANG Sai-nan, CHEN Tian-shu, <i>et al.</i> (2648)
Aqueous-phase Oxidation of Dissolved Organic Matter (DOM) from Extracts of Ambient Aerosols	TAO Ye, CHEN Yan-tong, LI Nan-wang, <i>et al.</i> (2659)
Changes and Potential Sources of Atmospheric Black Carbon Concentration in Shanghai over the Past 40 Years Based on MERRA-2 Reanalysis Data	CAO Shan-shan, DUAN Yu-sen, GAO Chan-chan, <i>et al.</i> (2668)
Spatio-Temporal Evolution Characteristics and Source Apportionment of O ₃ and NO ₂ in Shijiazhuang	WANG Shuai, NIE Sai-sai, FENG Ya-ping, <i>et al.</i> (2679)
Applying Photochemical Indicators to Analyze Ozone Sensitivity in Handan	NIU Yuan, CHENG Shui-yuan, OU Sheng-ju, <i>et al.</i> (2691)
Spatiotemporal Distribution of Aerosol Optical Depth Based on Landsat Data in the Hinterland of the Guanzhong Basin and Its Relationship with Urbanization	ZHENG Yu-rong, WANG Xu-hong, ZHANG Xiu, <i>et al.</i> (2699)
Multidimensional Verification of Anthropogenic VOCs Emissions Inventory Through Satellite Retrievals and Ground Observations	WANG Yue, WEI Wei, REN Yun-ting, <i>et al.</i> (2713)
Estimation of the SOA Formation Potential of the National Trunk Highway in Central Plains Urban Agglomeration	WANG Na-ping, LI Hai-ping, ZHANG Fan (2721)
Economic Benefit of Air Quality Improvement During Implementation of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan in Beijing	LU Ya-ling, FAN Zhao-yang, JIANG Hong-qiang, <i>et al.</i> (2730)
Emission Performance Quantitative Evaluation and Application of Industrial Air Pollution Sources	LI Ting-kun, FENG Yin-chang, WU Jian-hui, <i>et al.</i> (2740)
Screening and Sequencing High-risk Antibiotics in China's Water Environment Based on Ecological Risks	ZHOU Li, LIU Shan, GUO Jia-hua, <i>et al.</i> (2748)
China's Reuse Water Development and Utilization Potential Based on the RDA-REM Model	ZHENG Jin-tao, MA Tao, LIU Jiu-fu, <i>et al.</i> (2758)
Characteristic Analysis of SWAT Model Parameter Values Based on Assessment of Model Research Quality	RONG Yi, QIN Cheng-xin, DU Peng-fei, <i>et al.</i> (2769)
Sensitivity Analysis of Boundary Load Reduction in a Large Shallow Lake Water Quality Model	WANG Ya-ning, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (2778)
Comparison of Available Nitrogen and Phosphorus Characteristics in the Land-Water Transition Zone of Different Watersheds and Their Environmental Significance	ZHU Hai, YUAN Xu-yin, YE Hong-meng, <i>et al.</i> (2787)
Analysis of Spatial-Temporal Variation Characteristics of Potential Non-point Source Pollution Risks in the Upper Beiyun River Basin Using Different Weighting Methods	LI Hua-lin, ZHANG Jian-jun, ZHANG Yao-fang, <i>et al.</i> (2796)
Characteristics of Runoff-related Total Nitrogen and Phosphorus Losses Under Long-term Fertilization and Cultivation on Purple Soil Sloping Croplands	WU Xiao-yu, LI Tian-yang, HE Bing-hui (2810)
Hydrochemistry and Its Controlling Factors and Water Quality Assessment of Shallow Groundwater in the Weihe and Jinghe River Catchments	LIU Xin, XIANG Wei, SI Bing-cheng (2817)
Characteristics and Drivers of Dissolved Carbon Dioxide and Methane Concentrations in the Nantaoxi River System in the Upper Reaches of the Taihu Lake Basin During Summer-Autumn	LIANG Jia-hui, TIAN Lin-lin, ZHOU Zhong-yu, <i>et al.</i> (2826)
Nitrogen Distribution and Inorganic Nitrogen Diffusion Flux in a Shallow Lake During the Low Temperature Period: A Case Study of the Baiyangdian Lake	WEN Yan, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang (2839)
Effects of Sediment Microenvironment on Sedimentary Phosphorus Release Under Capping	CHEN Shu-tong, LI Da-peng, XU Chu-tian, <i>et al.</i> (2848)
Coadsorption of Heavy Metal and Antibiotic onto Humic Acid from Polder River Sediment	XUE Xiang-dong, YANG Chen-hao, YU Jian-lin, <i>et al.</i> (2856)
Effects of Two PPCPs on Nitrification in Sediments in the Yarlung Zangbo River	LING Xin, XU Hui-ping, LU Guang-hua (2868)
Wastewater Treatment Effects of Ferric-carbon Micro-electrolysis and Zeolite in Constructed Wetlands	ZHAO Zhong-jing, HAO Qing-ju, ZHANG Yao-yu, <i>et al.</i> (2875)
CDS-BOC Nanophotocatalyst Activating Persulfate Under Visible Light for the Efficient Degradation of Typical PPCPs	LEI Qian, XU Lu, AI Wei, <i>et al.</i> (2885)
Preparation of pg-C ₃ N ₄ /BiOBr/Ag Composite and Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole	YANG Li-wei, LIU Li-jun, XIA Xun-feng, <i>et al.</i> (2896)
Sodium Alginate Loading of Zero-Valent Iron Sulfide for the Reduction of Cr(VI) in Water	WANG Xu, YANG Xin-nan, HUANG Bi-juan, <i>et al.</i> (2908)
Adsorption Mechanism of Cadmium by Superparamagnetic Nano-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Functionalized Materials	ZHANG Li-zhi, YI Ping, FANG Dan-dan, <i>et al.</i> (2917)
Pollution Characteristics and Removal of Typical Pharmaceuticals in Hospital Wastewater and Municipal Wastewater Treatment Plants	YE Pu, YOU Wen-dan, YANG Bin, <i>et al.</i> (2928)
Abundance Change of Antibiotic Resistance Genes During PDWW Recycling and Correlations with Environmental Factors	XU Yao-yao, WANG Rui, JIN Xin, <i>et al.</i> (2937)
Simultaneous Domestication of Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (2946)
Long-term Storage and Rapid Activity Recovery of ANAMMOX Granular Sludge	LI Dong, LIU Ming-yang, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (2957)
Migration and Environmental Effects of Heavy Metals in the Pyrolysis of Municipal Sludge	JIANG Yuan-yuan, WANG Yan, DUAN Wen-yan, <i>et al.</i> (2966)
Profiling of Antibiotic Resistance Genes in Different Croplands	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (2975)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Manure and Surrounding Soil of Cattle Farms in Ningxia	ZHANG Jun-hua, CHEN Rui-hua, LIU Ji-li, <i>et al.</i> (2981)
Effects of Temperature and Stirring on the Changes of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in Anaerobic Digestion of Dairy Manure	XU Ji-fei, ZHANG Qiu-ping, ZHU Tian-jiao, <i>et al.</i> (2992)
Effects of Wheat Straw-derived Biochar Application on Soil Carbon Content Under Different Tillage Practices	LIU Zhen-jie, LI Peng-fei, HUANG Shi-wei, <i>et al.</i> (3000)
Spatial Patterns of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Their Influencing Factors in a Typical Agro-pastoral Ecotone	ZHANG Yan-jiang, WANG Jun-peng, WANG Yu, <i>et al.</i> (3010)
Spatial Distribution Characteristics, Pollution, and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals Around Mercury Mining Areas	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (3018)
Interaction and Mechanism Between Conditioning Agents and Two Elements in the Soil Enriched with Phosphorus and Cadmium	HUANG Yang, HU Xue-yu, CAO Kun-kun, <i>et al.</i> (3028)
Mechanism of S-allyl-L-cysteine Alleviating Cadmium Stress in Seedling Roots and Buds of Rice Seedlings	CHENG Liu-long, HUANG Yong-chun, WANG Chang-rong, <i>et al.</i> (3037)
Consecutive 4-year Elevated Atmospheric CO ₂ on Shaped Microbial Communities in the Rhizosphere Soil of <i>Robinia pseudoacacia</i> L. Seedlings Grown in Pb-contaminated Soils	JIA Xia, Lkhagvajargal Khadkhurel, ZHAO Yong-hua, <i>et al.</i> (3046)
Biodegradation of Polystyrene by <i>Geobacillus stearothermophilus</i>	XING Rui-zhi, ZHAO Zi-qiang, ZHAO Wen-qi, <i>et al.</i> (3056)
Micro-morphological Characteristics of Particles on Holly and Ligustrum Leaf Surfaces and Seasonal Changes in Bacterial Communities	LI Hui-juan, XU Ai-ling, QIAO Feng-lu, <i>et al.</i> (3063)
Effects of Roxithromycin on Reproduction, Growth, and Anti-oxidation System of <i>Daphnia magna</i>	ZHANG Ling-yu, LIU Jian-chao, LENG Yang, <i>et al.</i> (3074)
Relationship Between Relative Crop Yield/Woody Plant Biomass and Ground-level Ozone Pollution in China	FENG Zhao-zhong, PENG Jin-long (3084)