

张 斌, 黄 丽, 张克强, 等. 皂角苷对几种生活污水中 Cu 和 Zn 的去除[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(6): 1180–1187.

ZHANG Bin, HUANG Li, ZHANG Ke-qiang, et al. Removal of Cu and Zn from sewage sludge by saponin[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(6): 1180–1187.

## 皂角苷对几种生活污水中 Cu 和 Zn 的去除

张 斌<sup>1,2</sup>, 黄 丽<sup>2\*</sup>, 张克强<sup>1</sup>, 叶 涛<sup>2</sup>, 杜连柱<sup>1</sup>, 秦璠琦<sup>2</sup>

(1. 农业部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2. 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

**摘 要:**为探讨皂角苷对污泥中 Cu 和 Zn 去除的机制, 采用化学淋洗的方法研究皂角苷浓度(0~7%)、pH(2~6)、振荡时间(0~48 h)、温度(10、25、40 ℃)和提取次数(1~4 次)对四种生活污水中 Cu 和 Zn 去除率的影响, 分析去除前后重金属的形态, 并监测去除过程中浸出液 pH 的变化。结果表明, 单次淋洗条件下, 皂角苷对 Cu 的去除率大于 Zn; 皂角苷溶液的 pH 对 Cu 的去除没有显著影响, 而 Zn 的去除率在 pH 下降到 2 时明显增加; Cu 经过 6~12 h 的振荡就能达到最大去除, Zn 则需要经过较长时间的振荡(48 h)才能达到较好去除; 提高振荡温度, Cu 的去除率降低而 Zn 的增加; 随着提取次数的增加, Cu 和 Zn 的去除率均增加, Cu 的去除以第 1 次提取为主, Zn 的 4 次提取均有较好效果, 用 3% 的皂角苷溶液连续 4 次提取后, Cu 和 Zn 的累积去除率最大分别达到 32.61% 和 39.32%; 增加振荡时间、提高振荡温度、增加提取次数以及降低皂角苷溶液 pH 均能降低浸出液的 pH。经过 3% 的皂角苷溶液的提取, 污泥中各形态 Cu 的含量均减少, 其中 66% 以上的酸溶态被去除; 而 Zn 的酸溶态含量减少不明显, 可还原态、可氧化态和残渣态均有所降低, 但以残渣态的减少为主。

**关键词:**皂角苷; 重金属; 生活污水; 淋洗

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2016)06-1180-08 doi:10.11654/jaes.2016.06.022

### Removal of Cu and Zn from sewage sludge by saponin

ZHANG Bin<sup>1,2</sup>, HUANG Li<sup>2\*</sup>, ZHANG Ke-qiang<sup>1</sup>, YE Tao<sup>2</sup>, DU Lian-zhu<sup>1</sup>, QIN Fan-qi<sup>2</sup>

(1. Agro-environment Protection Institute Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China; 2. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** A chemical washing experiment was conducted to investigate the performance and mechanism of Cu and Zn removal from four types of sewage sludge by saponin. The effects of various factors such as saponin concentration(0~7%), pH(2~6), contact time(0~48 h), temperature(10, 25, 40 ℃), and washing number(1~4) on Cu and Zn removal and the changes of heavy metal distribution before and after washing were examined. The pH changes of effluent during the removal of Cu and Zn from sewage sludge was also monitored. In single washing, the removal efficiency of Cu was better than that of Zn. The pH of saponin solution had no significant effect on the removal of Cu, whereas higher removal efficiency of Zn was obtained when pH was decreased to 2. The maximum Cu removal was achieved when the reaction time was 6~12 h. However, a better removal of Zn needed a longer reaction time(48 h). With increasing temperature, the removal efficiency of Cu was decreased but that of Zn was increased. The cumulative efficiencies of Cu and Zn removal were increased with increasing number of washing. The removal of Cu mainly happened at the first washing, while the Zn removal remained good during all 4 washing. Four washing with 3% saponin at natural pH removed Cu and Zn by 32.61% and 39.32%, respectively. The effluent pH decreased with increases in contact time, temperature, and number of washing but with decreases in pH values of saponin solution. After washing with 3% saponin, all

收稿日期: 2015-12-11

基金项目: 公益性行业专项(201303101); 农业部环境保护科研监测所省部级重点实验室开放基金

作者简介: 张 斌(1992—), 男, 湖北宜昌人, 硕士研究生, 主要从事土壤环境化学研究。E-mail: zhangbingyhead@163.com

\* 通信作者: 黄丽 E-mail: daisyh@mail.hzau.edu.cn

fractions of Cu were reduced, with acid soluble fraction being removed more than 66%, while Zn fractions (reducible, oxidizable, and residual) except acid soluble fraction showed decreases, with the most reduction found in residual fraction.

**Keywords:** saponin; heavy metal; sewage sludge; washing

生活污水是城市污水处理过程中的伴生产物,由于其浓缩了污水中大量的重金属,成为污泥处置以及资源化利用的最大障碍<sup>[1]</sup>。化学淋洗是一种操作简单、快速有效的方法,现阶段国内外常用的淋洗剂主要有无机盐、螯合剂和表面活性剂,其中生物表面活性剂以其可生物降解、无毒或低毒、价格低廉、能在极限条件下起作用等优点正日益受到研究者的关注<sup>[2-3]</sup>。在众多生物表面活性剂中,皂角苷是天然糖苷类物质,因其具有良好的表面活性,目前已广泛应用于重金属污染修复等领域<sup>[4]</sup>。皂角苷可以通过降低表面张力来改变界面的性质,减弱金属离子与固相之间的粘附性,促进金属离子与固相的分离,并利用重金属与其羧酸酯、羟基、羧基等官能团的络合作用达到去除重金属的目的<sup>[5-6]</sup>。皂角苷在环境中能够快速降解,利用皂角苷去除重金属后的污泥可以进行农林等资源化利用<sup>[7]</sup>。

皂角苷去除重金属的过程受环境条件的影响较大。皂角苷对矿渣以及矿区周边重金属污染土壤的解吸受皂角苷浓度、体系的 pH 等条件的影响<sup>[8-9]</sup>。不同浓度的皂角苷溶液对 Pb、Cu 及多氯联苯混合污染土壤去除结果表明,皂角苷对 Cu 的去除较明显,而对 Pb 的去除量较少<sup>[7]</sup>。皂角苷溶液的 pH 从 4 增加到 10,污染砂质粘土中 Cu 的去除率从 25% 增加到 30%, Pb 的去除率从 17% 增加到 36%,而 Zn 的去除率随着 pH 增加(从 5 到 10)而降低<sup>[10]</sup>。随着溶液 pH 的增高,皂角苷对剩余污泥中 Cu、Zn 和 Ni 的去除率均下降<sup>[11]</sup>。pH 的降低会增加皂角苷与固相的静电作用而增加对其的吸附,故 pH 的变化对重金属的去除率有较大影响<sup>[9-11]</sup>。皂角苷对重金属的去除与重金属的存在形态也有较大关系,皂角苷对离子交换态和碳酸盐结合态重金属的去除效果较为明显,对强有机结

合态和残渣态也表现出一定的解吸作用。在皂角苷的淋洗下,重金属不同形态间更容易发生转化,从与土壤结合相对紧密的形态转化为较松散的状态,表现为稳定性中等的弱有机结合态和铁锰氧化态有所增加<sup>[5]</sup>。

目前将皂角苷应用于重金属污染修复的研究较多,但环境条件对重金属去除的影响不一致,在污泥的重金属污染修复中,皂角苷与重金属的作用机理尚不清楚,还需深入研究。因而本文在探讨皂角苷的浓度、pH 值、振荡时间、振荡温度、提取次数对重金属去除率的影响以及去除前后重金属形态变化的基础上,通过监测去除过程中浸出液 pH 的变化,对皂角苷去除污泥中 Cu 和 Zn 的特性进行探究,为皂角苷修复重金属污染的研究提供理论参考,为污泥的处置和资源化利用提供技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

供试样品为武汉市两家污水处理厂脱水后的污泥,共有 4 个样品(S1、S2、S3、S4),样品在通风处自然风干,研磨后过 20 目和 100 目筛保存备用。pH 值采用 2.5:1 水土比,pH 计(Five easy, FE20)测定;污泥含水量为烘箱(WGL-125B)中 105 °C 条件下烘干测定;烧失量为马弗炉(SX2-12-10A)600 °C 条件下灼烧后测定;挥发性固体(VS)的含量根据含水量和烧失量计算得到;有机质采用重铬酸钾容量法-外加热法测定;重金属元素全量分析采用 HF-HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>-HCl 四酸消化,电感耦合等离子光谱发生仪(ICP-OES, Varian Vista-MPX, Cu、Zn 的检出限均为 0.002 mg·L<sup>-1</sup>)测定<sup>[1,12-13]</sup>。各项测定均设置 3 个重复。

供试污泥的基本理化性质见表 1。本试验所用污

表 1 供试污泥的理化性质  
Table 1 Physico-chemical properties of tested sewage sludge

| 样品 | pH 值      | 含水量/%      | 烧失量/%      | 挥发性固体含量/%  | 有机质/g·kg <sup>-1</sup> | Cu/mg·kg <sup>-1</sup> | Zn/mg·kg <sup>-1</sup> |
|----|-----------|------------|------------|------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| S1 | 7.53±0.03 | 82.39±0.48 | 57.02±0.64 | 25.37±0.64 | 430.40±3.31            | 145.38±1.75            | 644.13±9.81            |
| S2 | 6.25±0.02 | 78.40±1.27 | 53.52±0.26 | 24.88±1.01 | 403.98±2.89            | 171.77±5.52            | 741.33±15.09           |
| S3 | 6.38±0.00 | 77.99±0.80 | 40.25±0.45 | 37.74±1.10 | 255.16±2.56            | 199.16±4.81            | 640.88±9.42            |
| S4 | 7.73±0.04 | 80.30±0.32 | 41.04±0.30 | 39.26±0.50 | 297.15±0.52            | 234.18±6.07            | 1 114.72±27.97         |

泥样品的有机质含量较高,国标(GB 4284—1984)对 Cu 和 Zn 在酸性土壤中农用的限制值分别为  $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 所以本试验所取 4 个样品中 Zn 的含量均超过了农用标准。试验所用皂角苷购于国药集团化学试剂有限公司,为淡黄色固体粉末,纯度为 98%。

## 1.2 振荡淋洗试验

称取过 100 目筛污泥样品  $0.5000 \text{ g}$  于一系列  $50 \text{ mL}$  离心管中,加入皂角苷溶液  $20 \text{ mL}$ ,于全温振荡培养箱(HZL-F160)中振荡  $24 \text{ h}$  ( $25^\circ\text{C}$ ,  $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ )。

皂角苷溶液为皂角苷固体溶于去离子水后定容所得,设计皂角苷的不同浓度、pH 值、振荡时间、温度、提取次数的试验。浓度梯度为 0、0.5%、1%、2%、3%、5%、7%。当提取液 pH 大于 7 时,体系中的金属离子可能会水解生成氢氧化物沉淀不利于重金属的去除,而 pH 过低,皂角苷的溶解度很低,故本文在研究 pH 的影响时选择了 pH 为 2~6 的酸性条件<sup>[3]</sup>。根据试验结果,选取 3% 的皂角苷溶液,利用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 和 NaOH 调节溶液 pH 分别为 2、3、4、5、6,设定振荡时间分别为 0、0.5、1、2、3、6、12、24、48 h,温度分别为 10、25、40  $^\circ\text{C}$ ,振荡 24 h 后离心除去上清液,再加入皂角苷溶液继续振荡 24 h,连续提取 4 次。各处理均重复 3 次,振荡后在  $3900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  下离心 7 min (TDZ5),然后过滤,采用原子吸收分光光度计(Varian AA240FS 型,Cu、Zn 的检出限分别为  $0.05$ 、 $0.005 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )测定上清液中重金属 Cu、Zn 的浓度,去除率为去除量与重金属总量的比值,同时测定原始皂角苷溶液和振荡后上清液的 pH 值。选取 3% 皂角苷溶液(自然 pH)去除污泥重金属前后的样品,利用改进 BCR 分级方法进行重金属形态分析<sup>[6,14-15]</sup>。

试验数据用 Microsoft Excel 和 Origin 8 进行处理和分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浓度的影响

使用不同浓度的皂角苷溶液对污泥中的 Cu、Zn 进行去除,从图 1 可以看出,污泥中 Cu 和 Zn 的去除率随着皂角苷浓度的增加而逐渐上升,4 个样品中,对于 Cu 的去除率最高能达到 29.29%,而 Zn 的最高去除率仅为 12.88%。皂角苷浓度越高,污泥中重金属和皂角苷的络合机会越大、络合率就越高,对重金属的去除效果也就越好<sup>[4]</sup>。

皂角苷对 Cu 的去除率整体上高于 Zn,4 个样品

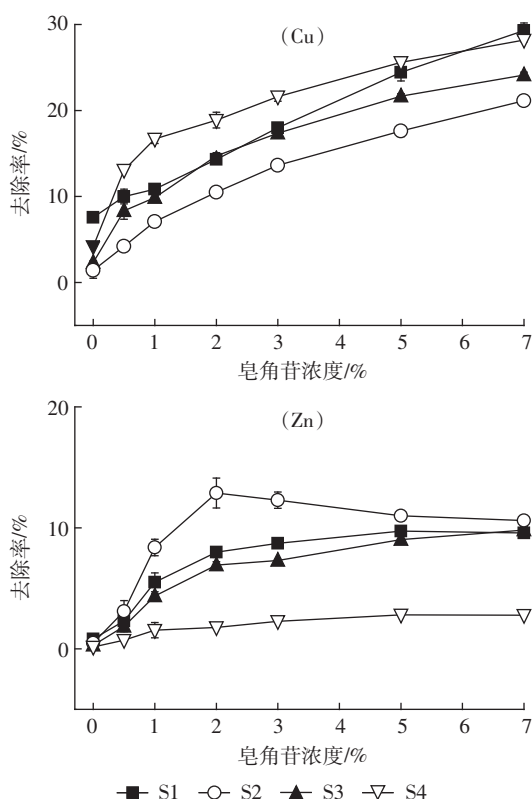


图1 皂角苷浓度对污泥中 Cu 和 Zn 去除率的影响

Figure 1 Effect of saponin concentration on Cu and Zn removal from sewage sludge

中 Cu 的最大去除率均能达到 20%~30%,对 Zn 而言除了 S2 样品的去除率能达到 10%外,其他 3 个样品均低于 10%。两种重金属去除率的差异可能与生物表面活性剂的选择性、重金属的离子半径大小以及其在污泥中的存在形态有关<sup>[8]</sup>。有研究发现,皂角苷能与金属离子反应形成配位化合物,皂角苷-金属离子配位稳定常数  $K$  的大小顺序依次为  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ <sup>[5]</sup>,即皂角苷更易与  $\text{Cu}^{2+}$  络合形成配合物,以致皂角苷对污泥中 Cu 的去除率整体上高于 Zn。也有研究表明,Zn 在酸性条件下去除率较高<sup>[11,15]</sup>。本试验皂角苷溶液的 pH 值在 5.19~5.45 之间,且经过 24 h 振荡后,4 个样品在不同浓度下浸出液的 pH 在 4.5 以上(图 2),因此体系 pH 较高也可能是 Zn 去除率较低的原因。S2 的 pH 为 6.25,在 4 个样品中最小,其浸出液的 pH 也是 4 个样品中最低的,表现为在不同浓度条件下其对重金属去除率均高于其他样品,其中浸出液 pH 在皂角苷浓度为 2% 时最低,对应 S2 样品 Zn 的去除率也是在皂角苷浓度为 2% 时达到最大。不同浓度皂角苷条件下,可能由于污泥中其他可溶物质(有机络合剂、无机盐、可与重金属发生共沉淀的阴离子、有机微粒

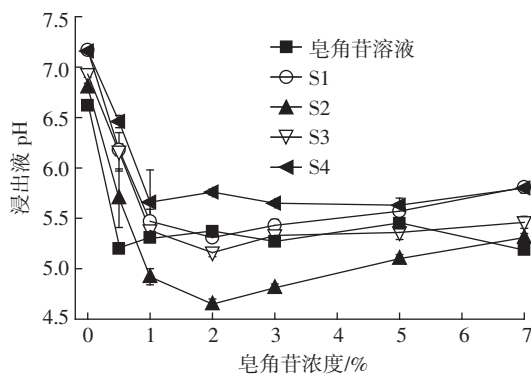


图2 不同浓度皂角苷溶液去除污泥中 Cu 和 Zn 时浸出液 pH 的变化

Figure 2 Changes of effluent pH during removal of Cu and Zn from sewage sludge by saponin at different concentrations

等)的溶解程度不同,使得浸出液的 pH 有波动变化<sup>[16-17]</sup>。

## 2.2 pH 值的影响

3%的皂角苷溶液 pH 值从 6 下降到 2 的过程中,污泥中 Cu 的去除率(图 3)没有显著变化。Zn 的去除率在 pH 值由 6 下降到 4 时变化也不大,但在 pH 值为 2 时,4 个样品的去除率均有较大幅度的增加,去除率为自然 pH 条件下(2.28%~12.29%)的 2~3 倍,最高达到了 33.5%。pH 对重金属去除效果的影响主要基于改变重金属的形态以及皂角苷本身的性质<sup>[3]</sup>,但重金属元素主要与有机质形成配合物,本文 4 个污泥样品的有机质含量在 255.16~430.40 g·kg<sup>-1</sup> 之间,高含量有机质以及污泥本身的组成对外加的酸碱液具有较强的缓冲能力,从而减弱了 pH 变化带来的影响<sup>[18]</sup>。皂角苷溶液的 pH 对 Cu 的去除影响较小,在各 pH 条件下均有较好的去除率,而 Zn 只有在 pH 值较低(pH2)条件下才有明显的去除效果。

S1 和 S4 在皂角苷溶液 pH3~6、S2 和 S3 在皂角苷溶液 pH4~6 变化时,浸出液的 pH 并没有产生较大变化(图 4),说明污泥对环境 pH 变化的缓冲能力较强。只有当皂角苷溶液 pH 值达到 2 时,浸出液的 pH 才有明显的下降。S1、S4 的 pH 值分别为 7.53 和 7.73, S2、S3 的 pH 值分别为 6.25 和 6.38, 因此 S2 和 S3 对酸性的缓冲能力比另外两个样品小,表现为这两个样品浸出液的 pH 更低,且其对 Zn 的去除率整体上高于 S1 和 S4。

## 2.3 振荡时间的影响

以 3%的皂角苷溶液振荡浸提样品 0~48 h,随着时间的增加,4 个样品中 Cu 的去除率先增加而后趋

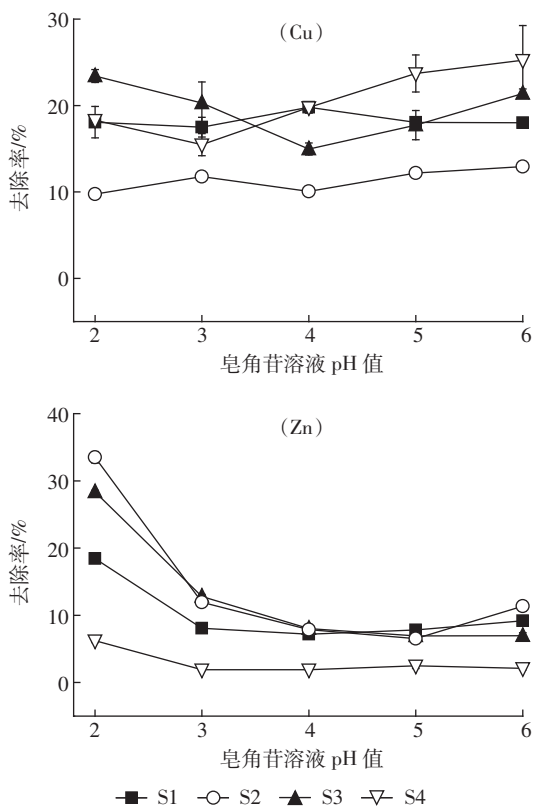


图3 皂角苷溶液 pH 值对污泥中 Cu 和 Zn 去除率的影响  
Figure 3 Effect of pH value in saponin solution on removal of Cu and Zn from sewage sludge

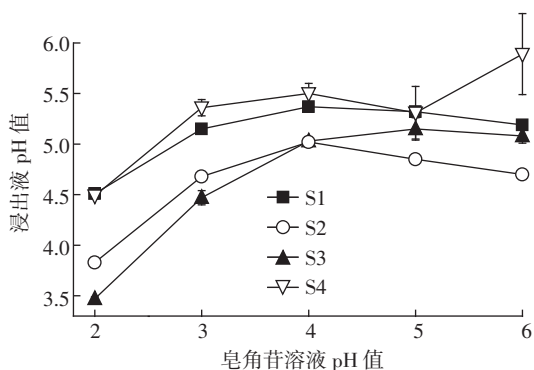


图4 不同 pH 皂角苷溶液去除污泥中 Cu 和 Zn 时浸出液 pH 的变化

Figure 4 Changes of effluent pH during removal of Cu and Zn from sewage sludge by saponin at different pH values

于稳定(图 5)。在振荡 6 h 后,去除率在 20%时出现了上下波动的情况,表明可能存在溶出和再吸附的过程。皂角苷在解吸重金属的同时,污泥中存在的其他可溶性物质,如有机络合剂、无机盐以及可与重金属发生共沉淀的阴离子、有机微粒等都可能随之溶出,而释放出来的重金属可能与这些可溶物发生络合、吸附凝聚、共沉淀等物理化学变化,导致 Cu 的去

除率产生波动<sup>[16-17,19]</sup>。

在振荡的前 12 h 内, Zn 的去除率较低且保持稳定, 振荡 24 h 后有所提高, 而经过 48 h 的振荡后 S1 和 S2 对 Zn 的去除率为振荡 12 h 时的 3~4 倍, 最高去除率达到 21.23%。通过测定不同振荡时间下各浸出液的 pH 发现(图 6), 在振荡的前 12 h 内, 偏碱性的 S1 和 S4 浸出液的 pH 明显高于另外两个样品, 四

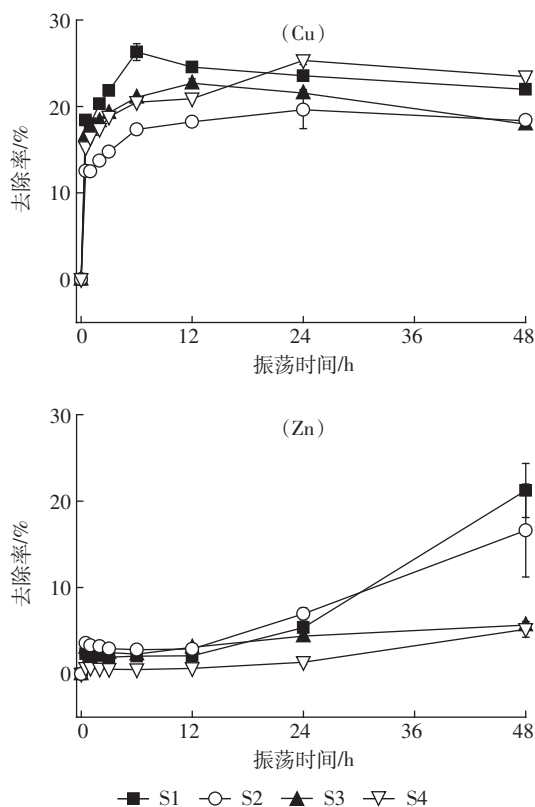


图5 振荡时间对污泥中 Cu 和 Zn 去除率的影响

Figure 5 Effect of contact time on removal of Cu and Zn from sewage sludge

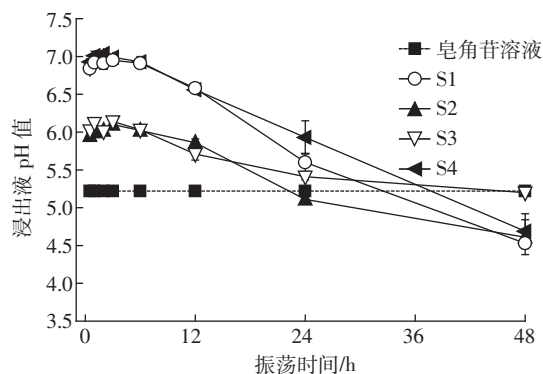


图6 皂角苷溶液去除污泥中 Cu 和 Zn 时浸出液 pH 随时间的变化

Figure 6 Changes of effluent pH during removal of Cu and Zn from sewage sludge by different contact times

个污泥样品在经过 24 h 和 48 h 的振荡后, 其浸出液的 pH 均有明显的下降。有研究表明, 表面活性剂的存在可以促进污泥产生有机酸<sup>[20-21]</sup>, 因此较长时间的振荡使得体系的 pH 降低, 从而提高了 Zn 的去除率。这与直接调节皂角苷溶液 pH 值到 2 得到的结果是类似的。

## 2.4 振荡温度的影响

从图 7 可以看出, 温度对两种重金属去除率的影响结果相反。随着体系温度从 15 °C 增至 40 °C, Cu 的去除率从 20% 左右下降到 10% 左右, 而 Zn 的去除率从 5% 增加至 15% 左右。高温能够在高浓度污泥条件下增加污泥产酸量<sup>[22-23]</sup>, 故虽然只有 24 h 的振荡, 但在 40 °C 条件下, 振荡后浸出液的 pH 值下降到接近 4 (图 8), Zn 的去除率在 40 °C 下有大幅度增加。可见, 升高温度和增加振荡时间均能促进污泥与皂角苷溶液间的相互作用, 使得体系的 pH 下降, 从而提高 Zn 的去除率。

升高温度会降低皂角苷对污泥中 Cu 的去除效果。一方面较高的温度可能对皂角苷溶液中已经形成的胶束或泡沫产生破坏, 不利于络合污泥中的 Cu, 另

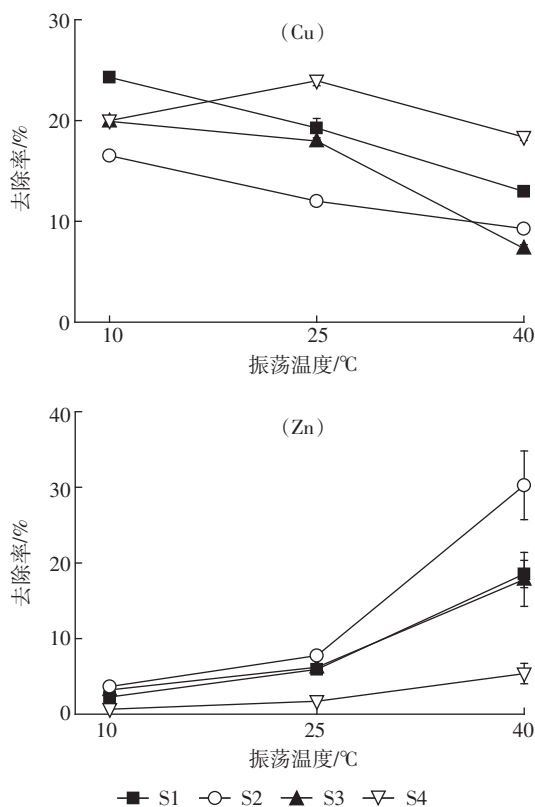


图7 振荡温度对污泥中 Cu 和 Zn 去除率的影响

Figure 7 Effect of temperature on removal of Cu and Zn from sewage sludge

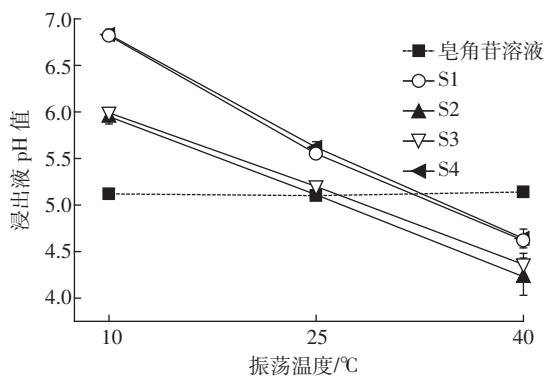


图8 皂角苷溶液去除污泥中 Cu 和 Zn 时浸出液 pH 随温度的变化

Figure 8 Changes of effluent pH during removal of Cu and Zn from sewage sludge by different temperatures

一方面低温能够降低皂角苷的临界胶束浓度(CMC),使得溶液中有更多的胶束而利于与 Cu 形成配合物<sup>[10]</sup>,故低温条件下 Cu 的去除效果较好。

## 2.5 提取次数的影响

用 3% 的皂角苷溶液对污泥连续进行 4 次提取,累积去除率见图 9。随着提取次数的增加,Cu 和 Zn

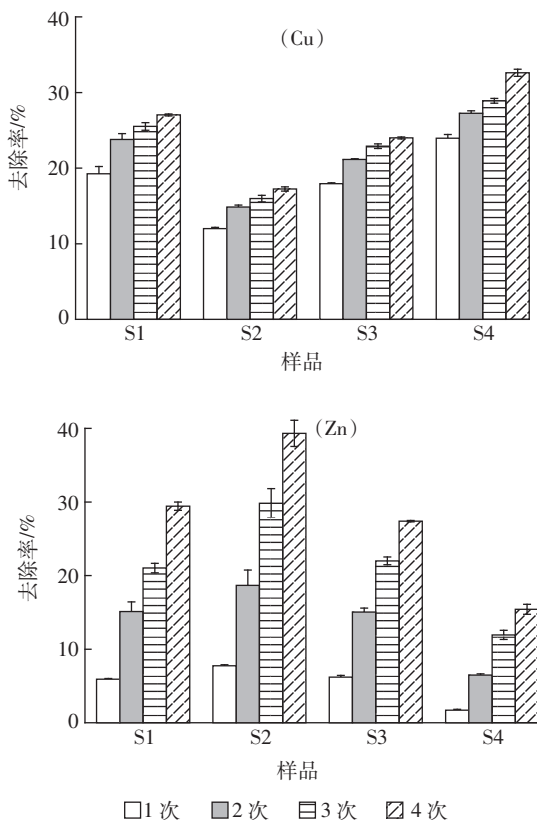


图9 提取次数对污泥中 Cu 和 Zn 去除率的影响

Figure 9 Effect of washing number on removal of Cu and Zn from sewage sludge

的去除率均有增加,Cu 和 Zn 的累积去除率最大能达到 32.61%(S4)和 39.32%(S2)。相比于 Cu 第 1 次提取就有 20%左右的去除率,皂角苷对 Zn 第 1 次提取的去除率仅在 5%左右,但第 2~4 次的提取效果较好,单次去除率为第 1 次的 1~2 倍。经 2~4 次的提取后,浸出液的 pH 明显降低(图 10)。本试验的 4 次提取为连续进行,增加提取次数,一方面增加了皂角苷的量,使得更多的皂角苷与重金属结合从而去除重金属,另一方面皂角苷溶液与污泥的作用时间增加,分解污泥组成,重金属不同形态间发生再分配,使体系 pH 降低。以上综合作用使得累积去除率增加<sup>[4,24]</sup>。

已有的研究表明,皂角苷去除不同质地土壤中的 Cu 和 Zn 时,Cu、Zn 的去除率分别为 90%~100%、85%~98%<sup>[3]</sup>。而本文的 4 个样品中,Cu、Zn 的累积去除率最高分别为 32.61%和 39.32%,相比于土壤中较高的去除率,皂角苷对污泥中 Cu 和 Zn 的去除率较低。这可能是由于供试污泥有机质的含量为不同质地土壤中的 4~20 倍,而且污水处理到脱水成泥过程中加入了化学试剂,即污泥更为复杂的成分以及更高含量的有机质导致皂角苷对污泥中重金属的去除率低于土壤<sup>[18]</sup>。

## 2.6 重金属形态的变化

原始污泥样品中 Cu 以可氧化态和残渣态为主(图 11),酸溶态最少,Zn 以残渣态和酸溶态为主,可氧化态最少。经过皂角苷溶液的淋洗,除 S4 样品中 Cu 的残渣态含量增加外,污泥中 Cu 的各形态含量均有减少,66%以上的酸溶态被去除,淋洗后活动态(酸溶态、可还原态和可氧化态)所占的比例减少。皂角苷对 Zn 的去除率整体均较低,淋洗后 S1 和 S4 的酸溶

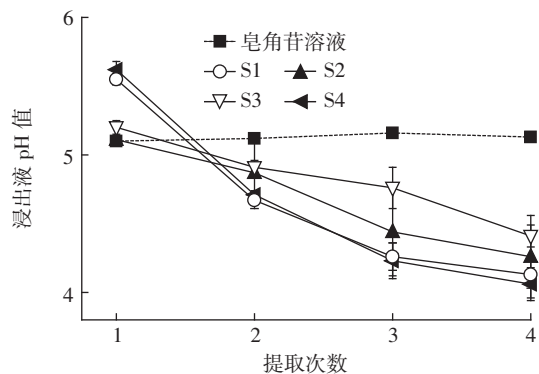
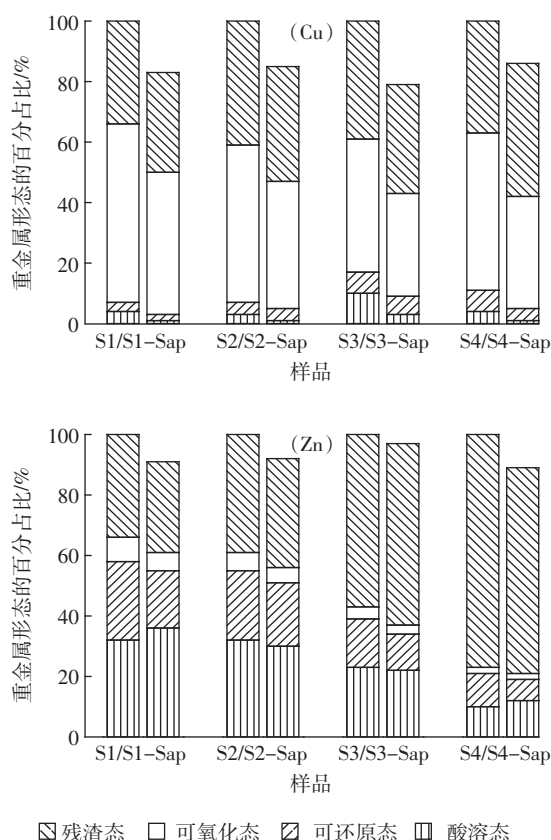


图10 不同提取次数下皂角苷去除污泥中 Cu 和 Zn 时浸出液 pH 的变化

Figure 10 Changes of effluent pH during removal of Cu and Zn from sewage sludge under different washing numbers



■ 残渣态 □ 可氧化态 ▨ 可还原态 ▩ 酸溶态

图 11 污泥淋洗前后 Cu 和 Zn 各形态含量对比  
(S: 淋洗前, S-Sap: 淋洗后)

Figure 11 Comparisons of Cu and Zn fractions in sewage sludge before and after washing(S: before washing, S-Sap: after washing)

态 Zn 含量增加,而 S2 和 S3 的降低不明显。样品中的 Zn 均以残渣态的去除为主,淋洗后活动态(酸溶态、可还原态和可氧化态)所占的比例增加。皂角苷溶液与污泥作用的过程中,污泥组成分解,重金属不同形态间发生再分配,且污泥在释放重金属的同时,其中存在的其他可溶性物质,如有机络合剂、无机盐、阴离子、有机微粒等都很可能会随之溶出,释放出来的重金属易与这些可溶物发生络合、吸附凝聚、共沉淀等物理化学变化,从而导致重金属的形态改变<sup>[16-17]</sup>。重金属的生物有效性和迁移性与其存在形态密切相关,酸提取态在环境中最不稳定,易受外界环境条件(pH、水分)变化的影响<sup>[25]</sup>。这表明皂角苷去除污泥中重金属的同时会影响重金属的有效性。

### 3 结论

(1)皂角苷对供试污泥中 Cu 和 Zn 均有一定的去除效果,单次淋洗条件下,皂角苷对 Cu 的去除率大于

Zn,在酸性条件(pH2~3)对 Zn 有明显的去除效果,皂角苷浓度越高,去除率越高;经过 4 次提取,Cu 和 Zn 的累积去除率最大能达到 32.61%和39.32%。

(2)淋洗体系的条件对污泥中 2 种重金属去除的影响不同。供试体系 pH 的变化对 Zn 去除的影响大于 Cu,增加振荡时间、温度和提取次数使得体系的 pH 降低而污泥中 Zn 的去除率增加,但提高温度会降低污泥中 Cu 的去除率。

(3)皂角苷在淋洗过程中会对污泥中重金属的形态产生影响。其中 Cu 的各形态含量均有减少,酸溶态减少的比例较大,而 Zn 的酸溶态比例减少不明显,其可还原态、可氧化态和残渣态均有降低,但以残渣态的减少为主;淋洗后 Cu 的活动态(酸溶态、可还原态和可氧化态)比例减少,Zn 的活动态比例增加。

### 参考文献:

- [1] 铁梅,宋琳琳,惠秀娟,等.施污土壤重金属有效态分布及生物有效性[J].生态学报,2013,33(7):2173-2181.  
TIE Mei, SONG Lin-lin, HUI Xiu-juan, et al. The available forms and bioavailability of heavy metals in soil amended with sewage sludge[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2013, 33(7):2173-2181.
- [2] 易龙生,王文燕,陶冶,等.有机酸对污染土壤重金属的淋洗效果研究[J].农业环境科学学报,2013,32(4):701-707.  
YI Long-sheng, WANG Wen-yan, TAO Ye, et al. Removing heavy metals in contaminated soils by the organic acids[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(4):701-707.
- [3] Hong K J, Tokunaga S, Kajiuchi T. Evaluation of remediation process with plant-derived biosurfactant for recovery of heavy metals from contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2002, 49(4):379-387.
- [4] Gusiati Z M, Klimiuk E. Metal(Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(4):383-391.
- [5] 朱清清,邵超英,张琢,等.生物表面活性剂皂角苷增效去除土壤中重金属的研究[J].环境科学学报,2010,30(12):2491-2498.  
ZHU Qing-qing, SHAO Chao-ying, ZHANG Zhuo, et al. Saponin-bio-surfactant-enhanced flushing for the removal of heavy metals from soils[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(12):2491-2498.
- [6] Maity J P, Huang Y M, Fan C W, et al. Evaluation of remediation process with soapberry derived saponin for removal of heavy metals from contaminated soils in Hai-Pu, Taiwan[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(6):1180-1185.
- [7] Cao M, Hu Y, Sun Q, et al. Enhanced desorption of PCB and trace metal elements(Pb and Cu) from contaminated soils by saponin and EDDS mixed solution[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 174:93-99.
- [8] 邓红侠,杨亚莉,李珍,等.不同条件下皂苷对污染壤土中 Cu, Pb 的淋洗修复[J].环境科学,2015,36(4):1445-1452.  
DENG Hong-xia, YANG Ya-li, LI Zhen, et al. Leaching remediation of copper and lead contaminated loess soil by saponin under different con-

- ditions[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(4): 1445–1452.
- [9] 陆凡, 胡清华, 李廷强. 生物表面活性剂皂角苷对柴油污染土壤脱附的强化作用[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(1): 37–43.
- LU Fan, HU Qing-hua, LI Ting-qiang. Enhancing removal efficiency of diesel contaminant from soil by biosurfactant saponin[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(1): 37–43.
- [10] Maity J P, Huang Y M, Hsu C M, et al. Removal of Cu, Pb and Zn by foam fractionation and a soil washing process from contaminated industrial soils using soapberry-derived saponin: A comparative effectiveness assessment[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(10): 1286–1293.
- [11] 蓝梓铭. 生物表面活性剂去除城市污水厂污泥重金属的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2013: 39–46.
- LAN Zi-ming. Study on the removal of heavy metals in excess sludge by biosurfactant[D]. Nanning: Guangxi University, 2013: 39–46.
- [12] 郭广慧, 杨军, 陈同斌, 等. 中国城市污泥的有机质和养分含量及其变化趋势[J]. 中国给水排水, 2009, 25(13): 120–121.
- GUO Guang-hui, YANG Jun, CHEN Tong-bin, et al. Concentrations and variation of organic matter and nutrients in municipal sludge of China[J]. *China Water & Wastewater*, 2009, 25(13): 120–121.
- [13] Dong B, Liu X, Dai L, et al. Changes of heavy metal speciation during high-solid anaerobic digestion of sewage sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 131: 152–158.
- [14] 蓝梓铭, 莫创荣, 段秋实, 等. 鼠李糖脂对剩余污泥中铜和镍的去除[J]. 环境工程学报, 2014, 8(3): 1174–1178.
- LAN Zi-ming, MO Chuang-rong, DUAN Qiu-shi, et al. Removal of copper and nickel from excess sludge by rhamnolipid[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(3): 1174–1178.
- [15] Wu Q, Cui Y, Li Q, et al. Effective removal of heavy metals from industrial sludge with the aid of a biodegradable chelating ligand GLDA[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 283: 748–754.
- [16] 俞慎, 厉红波. 沉积物再悬浮-重金属释放机制研究进展[J]. 生态环境学报, 2010, 19(7): 1724–1731.
- YU Shen, LI Hong-bo. Perspectives on the release of heavy metals via sediment resuspension[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(7): 1724–1731.
- [17] 李娟英, 李振华, 陈洁芸, 等. 污水污泥中重金属污染物的溶出过程研究[J]. 环境工程学报, 2014, 8(8): 3437–3442.
- LI Juan-ying, LI Zhen-hua, CHEN Jie-yun, et al. Study on dissolution processes of heavy metals from sewage sludge[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(8): 3437–3442.
- [18] Li X, Shen Z, Wai O W H, et al. Chemical forms of Pb, Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl River Estuary[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2001, 42(3): 215–223.
- [19] 刘霞, 王建涛, 张萌, 等. 螯合剂和生物表面活性剂对Cu、Pb污染壤土的淋洗修复[J]. 环境科学, 2013, 34(4): 1590–1597.
- LIU Xia, WANG Jian-tao, ZHANG Meng, et al. Remediation of Cu–Pb-contaminated loess soil by leaching with chelating agent and bio-surfactant[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(4): 1590–1597.
- [20] 张礼平, 陈银广, 姜苏, 等. 两种表面活性剂对剩余污泥产酸影响的比较研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(1): 96–100.
- ZHANG Li-ping, CHEN Yin-guang, JIANG Su, et al. A comparative study on the influence of two surfactants on acidogenesis of waste activated sludge[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(1): 96–100.
- [21] Feitkenhauer H, Meyer U. Anaerobic digestion of alcohol sulfate(an-ionic surfactant) rich wastewater—batch experiments. Part I: Influence of the surfactant concentration[J]. *Bioresource Technology*, 2002, 82(2): 115–121.
- [22] 苏高强, 王淑莹, 郑冰玉, 等. 温度和污泥浓度对碱性条件下剩余污泥水解酸化的影响[J]. 环境工程学报, 2013, 7(4): 1231–1236.
- SU Gao-qiang, WANG Shu-ying, ZHENG Bing-yu, et al. Effect of temperature and sludge concentration on hydrolysis and acidification of waste activated sludge under alkaline condition[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(4): 1231–1236.
- [23] Feng L, Wang H, Chen Y, et al. Effect of solids retention time and temperature on waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under alkaline conditions in continuous-flow reactors[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(1): 44–49.
- [24] Makino T, Sugahara K, Sakurai Y, et al. Remediation of cadmium contamination in paddy soils by washing with chemicals: Selection of washing chemicals[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(1): 2–10.
- [25] Alonso E, Aparicio I, Santos J L, et al. Sequential extraction of metals from mixed and digested sludge from aerobic WWTPs sited in the south of Spain[J]. *Waste Management*, 2009, 29(1): 418–424.