

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第11期

Vol.38 No.11

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

天津市非道路移动源污染物排放清单开发	张意, Andre Michel, 李东, 张欣, 吴琳, 张衍杰, 马超, 邹超, 毛洪钧 (4447)
基于移动监测和土地利用回归模型的上海市近地面黑碳浓度空间模拟	彭霞, 余倩楠, 龙凌波, 刘敏, 徐茜, 魏宁, 周陶冶 (4454)
鄂东典型工业城市大气 PM ₁₀ 中元素浓度特征和来源分析	占长林, 张家泉, 郑敬茹, 姚瑞珍, 刘红霞, 肖文胜, 刘先利, 曹军骥 (4463)
常州夏秋季 PM _{2.5} 中碳质气溶胶特征及来源	叶招莲, 刘佳澍, 李清, 马帅帅, 许澎 (4469)
徐州市冬季大气细颗粒物水溶性无机离子污染特征及来源解析	范美益, 曹芳, 张园园, 鲍孟盈, 刘晓妍, 张雯淇, 高嵩, 章炎麟 (4478)
南宁市一次污染过程大气颗粒物理化特性及来源	刘慧琳, 陈志明, 李宏姣, 蒋靖坤, 张强, 黄炯丽, 毛敬英, 梁桂云, 杨俊超, 张达标, 莫招育 (4486)
西安市秋冬季不同空气质量下可培养微生物气溶胶浓度和粒径分布	李婉欣, 路瑞, 谢铮胜, 王金龙, 范春兰, 刘鹏霞, 李彦鹏 (4494)
黄渤海海域秋季营养盐及有色溶解有机物分布特征	唐永, 孙语嫣, 石晓勇, 韩秀荣, 苏荣国 (4501)
华东沿海滩涂区表层沉积物重金属含量特征及风险评价	张明, 鲍征宇, 陈国光, 雍太健, 朱意萍, 梁晓红 (4513)
基于地球化学特性的海州湾海洋牧场沉积物重金属研究	李大鹏, 张硕, 张中发, 罗娜, 魏青青, 张瑞, 黄宏 (4525)
尼洋河流域水化学特征及其控制因素	张涛, 蔡五田, 李颖智, 张智印, 耿婷婷, 边超, 赵森, 蔡月梅 (4537)
南亚热带地区水库夏季铁、锰垂直分布特征	杨思远, 赵剑, 余华章, 彭亮, 肖利娟 (4546)
辽河流域地表水中典型抗生素污染特征及生态风险评估	张晓娇, 柏杨巍, 张远, 马淑芹, 郭昌胜, 张莉 (4553)
东太湖渔业养殖对沉积物营养盐的影响	何肖微, 储瑜, 曾巾, 赵大勇, 陆建明, 曹萍, 吴庆龙 (4562)
浑太河不同水生态区营养盐对底栖硅藻的影响及阈值	张莉, 林佳宁, 张远, 王书平, 臧小苗, 张晓娇 (4570)
水环境条件对三峡库区消落带狗牙根根磷养分淹水浸泡释放的影响	肖丽微, 朱波 (4580)
野鸭湖湿地芦苇根际微生物多样性与磷素形态关系	滕泽栋, 李敏, 朱静, 宋明阳 (4589)
人为扰动背景下城市边缘溪流底质硝化-反硝化潜力分析	李如忠, 郑侠, 高苏蒂, 叶舟 (4598)
不同扰动下外源磷在形态磷间的分布规律	蔡顺智, 李大鹏, 唐鑫煜, 李浩冉, 朱伟, 黄勇 (4607)
伊乐藻-高效脱氮微生物协同作用对污染水体氮素脱除机制的影响	王浩, 李正魁, 张一品, 丁帮璟 (4617)
零价铁活化过硫酸钠去除废水中的砷(V)	周孜迈, 邓文娜, 杨艺琳, 孙艳秋, 王悦, 柳听义, 王中良 (4623)
nZVI/AC 复合材料对水中锑的去除	蒋婷, 鲍玥, 李威, 方荣业, 史惠祥 (4632)
流态对生物添加强化硝化效果的影响	于莉芳, 杜倩倩, 张茹, 杨秀玲, 李初, 渭思思, 冯云堂 (4641)
温度对 SBR 生物脱氮效能及胞外聚合物的影响	孙洪伟, 陈翠忠, 吴长峰, 赵华南, 于雪, 方晓航 (4648)
温度对间歇曝气 SBR 短程硝化及硝化活性的影响	刘宏, 彭永臻, 卢炯元, 李慧, 南彦斌, 王瑾, 陈永志 (4656)
不同诱导模式下 CAST 工艺的亚硝酸盐型反硝化除磷能力	马娟, 王谨, 俞小军, 张伟, 魏雪芬, 陈永志, 田文清 (4664)
污水处理厂 CANON 工艺小试	李冬, 赵世勋, 王俊安, 朱金凤, 关宏伟, 张杰 (4673)
SBR 加载不同粒径磁性活性炭对其污泥颗粒化进程的影响机制	信欣, 管蕾, 郭俊元, 刘洁, 冯梅, 余婷婷 (4679)
常温下厌氧氨氧化污泥的储存及活性恢复	黄佳路, 王小龙, 高大文 (4687)
同步脱氮除磷好氧颗粒污泥培养过程微生物群落变化	高景峰, 王时杰, 樊晓燕, 潘凯玲, 张丽芳, 张树军, 高永青, 张帅 (4696)
硫酸盐和 Fe(II) EDTA-NO ₃ /Fe(III) EDTA 厌氧还原过程特性及微生物群落分析	张玉, 万方, 周集体 (4706)
SBR 系统外加磁场对微生物群落多样性和处理效果的影响	耿淑英, 付伟章, 王静, 郑书联 (4715)
安徽某铁矿排土场废矿石中产酸微生物群落	杜泽瑞, 郝春博, 裴理鑫, 卫朋飞, 张鑫, 鲁艳春 (4725)
典型集雨人饮地区窖水微生物群落多样性及差异解析	杨浩, 张国珍, 杨晓妮, 武福平, 赵炜, 张洪伟, 张翔 (4733)
表层沉积物中 6:2 氟调醇生物降解对细菌群落结构的影响	王丹, 侯珍, 张琪, 周莹, 卢晓霞 (4747)
外源环烷酸在土壤中的降解过程及对微生物群落结构的影响	刘艳秋, 赵嫣然, 刘梦娇, 樊灏, 黄艺 (4756)
1 株异养硝化-好氧反硝化细菌 DK1 的分离鉴定及其脱氮特性	牟东阳, 靳鹏飞, 彭永臻, 李夕耀, 张琼, 何建中 (4763)
重庆缙云山 4 种典型植被覆盖下汞的释放通量及影响因素	杨光, 孙涛, 安思危, 马明 (4774)
模拟氮沉降对闽江口淡水感潮沼泽湿地 CO ₂ 、CH ₄ 排放通量的短期影响	李冬冬, 仝川, 谭立山, 陈坤龙, 孙东耀, 黄佳芳 (4782)
地膜覆盖对稻-油轮作农田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放的影响	石将来, 郝庆菊, 冯迪, 张凯莉, 石孝均, 江长胜 (4790)
西安市公园土壤多环芳烃污染特征、来源及风险评价	周燕, 卢新卫 (4800)
不同沙生灌木下土壤颗粒及重金属空间分布特征	代豫杰, 郭建英, 董智, 李锦荣, 李红丽 (4809)
不同水分梯度下 UV-B 辐射对 2 个稻田土壤碳氮转化的影响	蒋梦蝶, 王秋敏, 徐鹏, 周维, 郭磊, 胡荣桂 (4819)
喀斯特灌丛土壤丛枝菌根真菌群落结构及丰度的影响因子	梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧, 胡亚军 (4828)
生物炭和草酸活化磷矿粉对镉镍复合污染土壤的应用效果	段然, 胡红青, 付庆灵, 寇长林 (4836)
反复冻融与高温老化对神污染土壤固化稳定化效果的影响	杨洁, 钱赵秋, 王旌 (4844)
皂角苷和柠檬酸联合对污泥中 Cu、Pb 和 Zn 的去除及其稳定性特征	叶涛, 黄丽, 张克强, 张斌, 常红, 刘智杰, 杜连柱 (4850)
针铁矿与胡敏酸的交互作用及其复合物的稳定性	王锐, 朱朝菊, 向文军, 方敦, 杨小洪, 吴少尉, 魏世勇 (4860)
塑胶跑道中有机磷酸酯的含量及健康风险	印红玲, 刘琴, 廖林群, 王震, 罗怡, 邓旭, 丁凌刚, 唐铭 (4868)
农业废物堆肥中理化参数对 GH6 家族基因影响	陈耀宁, 苟宇, 黎媛萍, 伍艳馨, 陈艳容, 李辉, 刘耀, 汪元南, 张道利, 朱福造, 曾光明 (4874)
F/M 及 HRT 对果蔬垃圾厌氧发酵产氢的影响	李标, 孔晓英, 李连华, 袁振宏, 孙永明, 吕鹏梅 (4882)
环境模型中敏感性分析方法评述	陈卫平, 涂宏志, 彭驰, 侯鹰 (4889)
《环境科学》征稿简则 (4462) 《环境科学》征订启事 (4672) 信息 (4647, 4705, 4789)	

皂角苷和柠檬酸联合对污泥中 Cu、Pb 和 Zn 的去除及其稳定性特征

叶涛¹, 黄丽^{1*}, 张克强², 张斌¹, 常红¹, 刘智杰¹, 杜连柱²

(1. 华中农业大学资源与环境学院, 农业部长江中下游耕地保育重点实验室, 武汉 430070; 2. 农业部产地环境质量重点实验室, 天津市农业环境与农产品安全重点实验室, 天津 300191)

摘要: 以武汉某污水处理厂的污泥为研究对象(S1 和 S2), 通过皂角苷和柠檬酸联合振荡淋洗试验, 研究不同体积比(20:1~1:20)、固液比(1:20~1:80)、淋洗时间(0~2 880 min)、淋洗次数(1~4)对污泥中重金属 Cu、Pb 和 Zn 去除的影响。分析淋洗前后各形态重金属的去除特点, 并通过计算稳定性指数(I_R 值)和移动性指数(MF 值)探究重金属稳定性和移动性的变化。结果表明, 在体积比(皂角苷:柠檬酸)为 5:1, 固液比为 1:60, 淋洗时间 1 440 min 时, 污泥中 Cu、Pb 和 Zn 的最高去除率分别可达 43.16% (S1)、32.45% (S2) 和 38.69% (S1)。增加淋洗次数对 Cu 和 Pb 的去除率有较大幅度提高, 而对 Zn 的影响较小, 尤其在 2~3 次淋洗后差异显著。4 次淋洗后 Cu、Pb 和 Zn 的最高去除率分别为 78.89% (S1)、77.08% (S2) 和 49.39% (S1)。单次淋洗后, 除酸溶态和可还原态外, 污泥中其余形态的去除率均较低。增加淋洗次数, 重金属的各形态去除率逐渐升高, 尤其是 Pb 中的残渣态去除率增长明显。淋洗改变了重金属的稳定性, 4 次淋洗后 Cu、Pb 和 Zn 的 I_R 值最大增长率分别为 43.63% (S1)、39.44% (S2) 和 32.00% (S1), MF 值减少 30.19%~79.45%。

关键词: 重金属; 皂角苷; 柠檬酸; 联合淋洗; 稳定指数; 移动指数

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)11-4850-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201702087

Evaluation of the Combined Removal of Heavy Metals by Saponin and Citric Acid from Municipal Sewage Sludges and Metal Stability Features

YE Tao¹, HUANG Li^{1*}, ZHANG Ke-qiang², ZHANG Bin¹, CHANG Hong¹, LIU Zhi-jie¹, DU Lian-zhu²

(1. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtze River), Ministry of Agriculture, Wuhan 430070, China; 2. Key Laboratory of Original Agro-environment Quality of Ministry of Agriculture, Tianjin Key Laboratory of Agro-environment and Safe-product, Tianjin 300191, China)

Abstract: Sewage sludge contains a high level of nutrients, such as nitrogen, phosphorus, potassium and organic matter, with a high recovery value. The presence of heavy metals in sludges has become a major limiting factor in the utilization of these sludges. Therefore, the removal of heavy metals before land application of sewage sludge has become very necessary. Two municipal sewage sludges (S1 and S2) were collected from municipal wastewater plants in Wuhan city and were studied by oscillation leaching experiments with combination of saponin and citric acid to evaluate their removal efficiencies for Cu, Pb and Zn at different volume ratios (20:1-1:20), ratios of solid to liquid (1:20-1:80), reaction times (0-2 880 min), and leaching times (1-4). The heavy metal fractions in the sewage sludges were analyzed before and after leaching to study changes in the stability and mobility of heavy metals by calculating a stability factor [relative bonding strength of heavy metals (I_R)] and a mobility factor (MF). The results show that the highest removal efficiency of Cu, Pb, and Zn was 43.16% (S1), 32.45% (S2) and 38.69% (S1), respectively under the removal conditions of a volume ratio (saponin: citric acid) of 5:1, solid-liquid ratio of 1:60, and leaching time of 1 440 min. The removal efficiencies of Cu and Pb were significantly enhanced and Zn had a small increase with longer leaching times, which was significantly different after two to three washing times. The highest removal rate of Cu, Pb, and Zn was 78.89% (S1), 77.08% (S2) and 49.39% (S1) after four washing times, respectively. Beyond acid soluble and reducible fractions, other forms of heavy metals have very low removal rates after a single leaching. The removal rates of heavy metal fractions increased by increasing the leaching time, particularly for Pb, which in the residual fraction was significantly increased. The stability and mobility of heavy metals changes after each leaching. For example, the I_R of Cu, Pb, and Zn increased to 43.63% (S1), 39.44% (S2) and 32.00% (S1), respectively, and the MF of these heavy metals decreased from 30.19% to 79.45% in the sewage sludges after four washing events.

Key words: heavy metal; saponin; citric acid; co-leaching; stability factor; mobility factor

收稿日期: 2017-02-16; 修订日期: 2017-06-07

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(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项目

作者简介: 叶涛(1992~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤环境化学, E-mail: yetao918921@163.com

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

城市污泥中富含有机质、氮、磷和钾等多种养分,其施入土壤能显著地提高土壤肥效,有较高的农业利用前景.此外污泥还能用于园林绿化、林地以及煤矿开采后土地的植被恢复,是一种很好的土壤改良剂^[1~3].但是污泥中含有较多的重金属,据报道我国城市污泥中 Zn 含量最高,其次是 Cu、Pb 在 9.3 ~ 370.0 mg·kg⁻¹,而 Cd 则在 0.4 ~ 39.9 mg·kg⁻¹之间^[4],这些重金属限制了污泥的土地利用^[5].目前化学淋洗因时间短、耗能低等优点被广泛应用于污泥中重金属的去除,其中皂角苷和柠檬酸因为其易降解,不会造成二次污染等特性备受关注^[6].但由于单一淋洗剂存在淋洗成本高、去除效果有限,以及对多种重金属复合污染的处理能力弱等问题^[7].目前已有学者将皂角苷和柠檬酸联合用于重金属的去除.研究表明,皂角苷和柠檬酸联合去除重金属,一方面能提高重金属的去除率^[8],另一方面柠檬酸提供的弱酸环境还能提高污泥中速效 N 和速效 P 的含量^[9].皂角苷和柠檬酸联合对重金属的去除机理主要是利用柠檬酸的酸溶、螯合作用以及皂角苷胶束的协同增溶作用^[10].

皂角苷和柠檬酸联合对重金属的去除效果容易受环境条件的影响(如体积比、固液比、pH、时间等)^[7,11~12].有研究表明,皂角苷和柠檬酸的体积比从 1:1 ~ 3:1 时,Cu、Pb 和 Zn 的去除率呈现波动性的变化^[13].柠檬酸和茶皂素在体积比 5:1 时,随着 pH 的增加,Cu、Pb 和 Zn 的去除率波动较大,并在 pH5,联合作用对重金属 Cu、Pb 和 Zn 的去除效果分别为 33.6%、84.8% 和 93.5%^[14].污泥中重金属的去除不仅仅局限于其含量的降低,还应该减少活动态金属存在所产生的环境风险.因此,重金属的稳定性指数(I_R)和移动性指数(MF)逐渐被用来评价重金属去除的成功与否^[15].已有研究表明,皂角苷对土壤进行多次淋洗后重金属结合的稳定性显著升高,移动性减弱^[15].

目前,皂角苷和柠檬酸联合对重金属的去除在

土壤中的应用较多而在污泥中较少,且环境条件对于联合淋洗效果的影响不明确,也缺乏对淋洗后重金属的稳定性和移动性变化的研究.因此,本文以城市生活污水处理厂的脱水污泥为研究对象,通过皂角苷和柠檬酸联合淋洗,选择污泥中含量相对较高的 Cu、Pb 和 Zn,分析联合淋洗对污泥中重金属的去除效果,探讨淋洗条件(体积比、固液比、pH、时间和淋洗次数)对污泥中重金属去除的影响,并通过研究多次淋洗后重金属形态的变化,评价淋洗对 Cu、Pb 和 Zn 的稳定性和移动性的影响,以期对污泥中重金属的有效去除及其合理利用提供理论参考.

1 材料与方法

1.1 供试材料

采集武汉市某污水处理厂 2 个脱水后的污泥样品,编号为 S1 和 S2.样品经风干、剔除植物残渣和石块,研磨过 100 目筛备用.污泥中的有机质采用重铬酸钾容量法-外加热法测定;pH 值采用 2.5:1 水土比,pH 计(Five easy,FE20)测定;总氮采用半微量开氏法测定;总磷采用钼锑抗比色法测定;总钾采用火焰光度法测定.重金属元素的全量分析采用 HF-HClO₄-HNO₃-HCl 消解,原子吸收光谱仪(240FS AA,美国瓦里安公司)测定^[16].供试污泥的基本理化性质和重金属含量如表 1 所示.

供试污泥有机质含量较高(表 1),含量为 20% ~ 30%,污泥中重金属的总量大小分别为 Zn > Cu > Pb.S1 和 S2 中重金属含量均满足国家农用泥质标准(CJ/T 309-2009)的限量要求,但 Zn 的含量高于国家绿化种植土壤的Ⅲ级标准(CJ/T 340-2011).城市污水的来源基本为生活污水,因此污泥中大部分重金属的含量并不是很高.由于城市污泥的产量较大,虽然重金属的含量较低,但其总量仍不可小觑,考虑到污泥长期土地施用可能会造成重金属的累积效应,因此需要对污泥中的重金属进行去除.

表 1 供试污泥的基本性质

Table 1 Basic properties of the tested sewage sludges

编号	pH	有机质 /g·kg ⁻¹	含水量 /%	总氮 /g·kg ⁻¹	总磷 /g·kg ⁻¹	总钾 /g·kg ⁻¹	Cu /mg·kg ⁻¹	Pb /mg·kg ⁻¹	Zn /mg·kg ⁻¹
S1	6.38	255.16	77.99	22.91	13.69	8.71	199.16	55.45	640.88
S2	7.73	297.15	80.30	29.03	19.82	9.32	234.18	45.82	1 114.72
农用泥质标准 ¹⁾	A 级						500	300	1 500
	B 级						1 500	1 000	3 000
绿化种植土壤标准 ²⁾	pH < 6.5						300	350	400
	pH ≥ 6.5						350	450	450

1)《CJ/T 309-2009 城镇污水处理厂污泥处置 农用泥质》; 2)《CJ/T 340-2011 绿化种植土壤标准》的Ⅲ级标准

1.2 试验方法

分别称取 S1 和 S2 污泥样品 ($0.5 \text{ g} \pm 0.0005 \text{ g}$) 于 50 mL 离心管中, 根据淋洗去除效果, 并考虑到淋洗后污泥的土地利用, 选取 1% 的皂角苷 (临界胶束浓度为 $2760 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 国药集团化学试剂有限公司, 纯度为 98%) 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柠檬酸 (AR, 国药集团化学试剂有限公司) 进行不同条件的影响试验。

体积比试验: 皂角苷和柠檬酸分别以 20:1、10:1、5:1、1:1、1:5、1:10、1:20 的体积比混合, 在固液比 1:40、 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温的条件下 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡对重金属进行去除, 样品在 $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 10 min, 测定上清液中的 Cu、Pb 和 Zn, 每个处理 3 次重复。

固液比试验: 皂角苷和柠檬酸的体积比选取上一步的优选值 5:1, 固液比梯度为 1:20、1:30、1:40、1:60、1:80, 其他条件同体积比试验。

淋洗时间试验: 固液比选取上一步的优选值 1:60, 淋洗时间设定为 0、10、20、40、60、120、360、720、1440、2880 min, 其他试验条件同上。

淋洗次数试验: 淋洗时间为优选值 1440 min, 其他实验条件相同, 利用皂角苷和柠檬酸混合溶液连续淋洗 4 次, 1~4 次淋洗后的污泥样品采用 BCR 连续提取法分析其重金属的形态^[16]。

设计皂角苷和柠檬酸的单一淋洗试验。皂角苷的质量分数为 0.83% (相当于体积比为 5:1 时混合体系中皂角苷的浓度), 柠檬酸浓度设置为 $0.017 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (相当于体积比为 5:1 时混合体系中柠檬酸的浓度), 固液比为 1:60, 淋洗时间为 1440 min, 淋洗次数为 1 次, 其他试验条件同上。

1.3 数据处理

MF 指数能评价重金属在环境中的生物有效性和相对移动性 (迁移的可能性), MF 值为重金属的活动态与总量的比值, 如公式 (1) 所示。其中, f_1 为酸溶态的相对含量, f_2 为可还原态的相对含量, f_3 为可氧化态的相对含量, f_4 为残渣态的相对含量。MF 值越高, 表明重金属的移动性和生物可利用性较高^[15]。

$$\text{MF} = \frac{f_1}{f_1 + f_2 + f_3 + f_4} \times 100\% \quad (1)$$

金属稳定性用 I_R 来表示^[17], 用公式 (2) 来表示基于连续提取后重金属的相对结合强度, i 为连续提取的次数 (在 BCR 中为 1~4), $k=4$, f_i 为元素的第 i 种形态的相对含量。

I_R 值的范围为 0~1, 能够定量地描述重金属与污泥的相对结合强度, 也能反映重金属有效性的的大小, I_R 值越低表明重金属与污泥结合的程度越弱, 越容易被作物吸收利用^[15]。

$$I_R = \frac{\sum_{i=1}^k i^2 f_i}{k^2} \quad (2)$$

数据用 Microsoft Excel、Origin Pro 9.0、SPSS 19.0 进行处理和分析。

2 结果与分析

2.1 体积比的影响

随着皂角苷和柠檬酸体积比的减小, 重金属去除率逐渐增加 (图 1)。体积比从 20:1~1:1 时, Cu 和 Zn 去除率的增加幅度较大, 体积比小于 1:1 后, 去除率基本趋于稳定。Cu 和 Zn 的最大去除率分别为 54.74% (S1) 和 43.80% (S1)。Pb 的体积比从

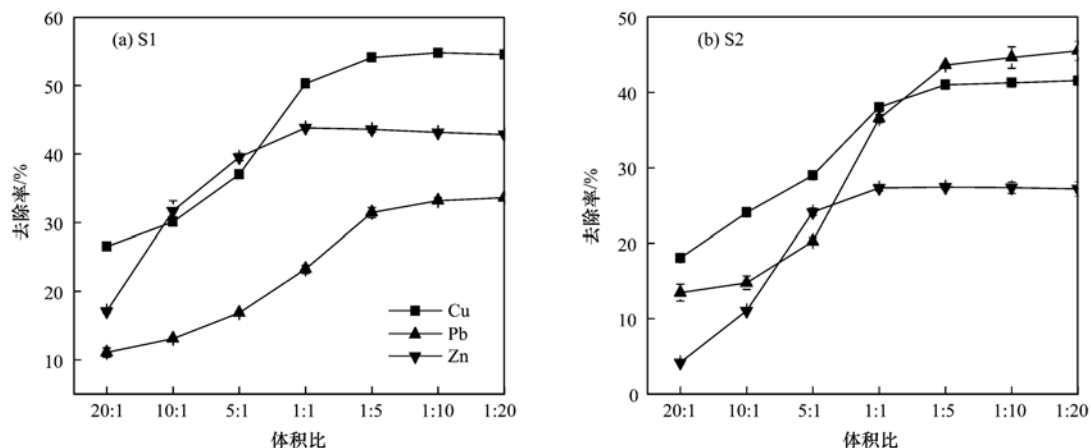


图 1 体积比对污泥中 Cu、Pb 和 Zn 的去除效果

Fig. 1 Effects of the volume ratio on the removal of Cu, Pb and Zn from the sewage sludges

20:1 ~ 1:5 时,去除率增加幅度较大,分别增加了 2.84 倍(S1)和 3.24(S2)倍. S1 和 S2 最大去除率均出现在体积比 1:20 时,分别为 33.60% 和 45.54%. 在低体积比(1:5 ~ 1:20)时,Cu、Zn 和 Pb 的去除率变化幅度较小,且基本趋于稳定. 这可能是因为污泥中存在的其他金属离子如(Ca、Al、Fe 等)大量溶出与目标重金属竞争络合点位^[18].

皂角苷和柠檬酸的体积比由大变小,混合体系的 pH 逐渐降低(表 2). 体积比在小于 5:1 后,淋洗前后溶液的 pH 下降幅度较大,不利于淋洗后污泥

的土地利用. 此外污泥中含量最高的 Zn 在体积比为 5:1 时,去除率能达到最大去除率的 90% 左右. 柠檬酸体积分数的增加虽可提高重金属的去除效果,但皂角苷的溶解度会随着 pH 的降低而降低. 这是因为在酸性溶液中,大量的 H⁺ 将与皂角苷发生反应形成分子构象^[19]. 而当皂角苷体积分数较大时,皂角苷的胶束与重金属结合后会产生沉淀,停留在污泥孔隙中,使淋洗液流动性降低以及淋洗出来的金属离子重新与污泥结合^[20~22]. 因此选择适宜的淋洗体积比为 5:1.

表 2 不同体积比淋洗前后淋洗液的 pH

淋洗液	体积比(皂角苷:柠檬酸)						
	20:1	10:1	5:1	1:1	1:5	1:10	1:20
淋洗前	3.52	3.12	2.81	2.37	2.18	2.14	2.11
淋洗后-S1	4.98	4.75	4.35	3.51	3.15	2.60	2.59
淋洗后-S2	5.62	5.22	4.94	3.78	3.25	2.80	2.77

2.2 固液比的影响

Cu 和 Pb 的去除率随着固液比的降低呈现显著递增的趋势(图 2),最大去除率均出现在固液比 1:80 时,分别为 50.75%(S1)和 55.36%(S2),这与尹雪等^[7]的研究结果相反. 与 Cu 和 Pb 不同,Zn 的去除率随着固液比的减小变幅较小,并在固液比为 1:60 时有趋于稳定的趋势,最大去除率分别为 40.73%(S1)和 25.46%(S2). 这说明增大淋洗液的用量更有利于 Cu 和 Pb 的去除,这可能是污泥中 Cu、Pb 和 Zn 在液相中的溶出特征不一致所造成的^[23]. 从图 2 中看出,在高固液比(1:20)下重金属的去除率普遍偏低. 一方面可能是因为皂角苷被吸附到污泥上,与吸附在污泥上的金属离子形成离子对,在污泥颗粒密集的情况下,胶束就很难通过污泥颗粒之间的孔隙聚集到淋洗液中,从而导

致重金属的去除率较低^[24]. 另一方面可能是高固液比时,皂角苷和柠檬酸的总量不够,导致淋洗能力较差^[25]. 由于污泥的缓冲能力有一定的限度,增加淋洗液的用量在一定程度上改变了体系的 pH(表 3),进而影响到重金属的去除. 在 1:60 时,淋洗液中每单位 pH 的下降所带来去除率的提升相对比较明显. 过低 pH 的污泥施入土壤后会引引起土壤理化性质的改变以及土壤结构的破坏^[26]. 较低的固液比虽有利于提高重金属的去除率,但是会导致淋洗费用的增加,综合考虑去除效果和能耗消费,选择 1:60 作为皂角苷和柠檬酸联合淋洗的适宜条件.

2.3 淋洗时间的影响

随着时间的增加,重金属的去除率逐渐增大(图 3). 淋洗时间 10 ~ 1440 min 时,Cu 和 Pb 的去

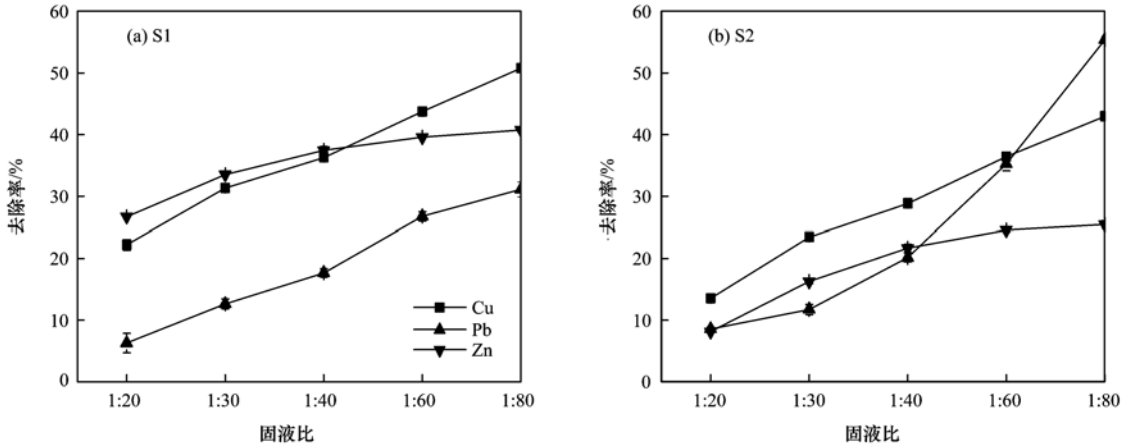


图 2 固液比对污泥中 Cu、Pb 和 Zn 的去除效果

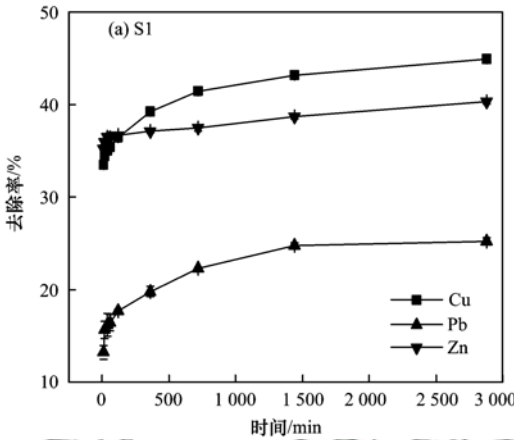
Fig. 2 Effects of solid to liquid ratio on the removal of Cu, Pb and Zn from the sewage sludge

除率增加幅度较大. 继续增加淋洗时间去除率增幅显著降低. 相比于 Cu 和 Pb, Zn 能在短时间内达到较高的去除率, S1 和 S2 在 60 min 时分别能达到最大去除率的 90.33% 和 91.73%, 最大去除率分别为 40.32% 和 24.66%.

表 3 不同固液比淋洗前后淋洗液的 pH

Table 3 The pH values of leaching solutions before and after leaching in different ratios of solid to liquid

淋洗液	固液比				
	1:20	1:30	1:40	1:60	1:80
淋洗前	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80
淋洗后-S1	5.11	4.87	4.41	4.24	3.63
淋洗后-S2	5.54	5.22	4.95	4.42	3.95



Cu、Pb 和 Zn 在 1 440 min 内能达到较好的去除效果, 这是柠檬酸外源质子的加入以及重金属与皂角苷形成有机配体的共同作用所致, 由于污泥与淋洗液之间的重金属存在较大的浓度梯度, 所以去除速率相对较快^[27]; 1 440 min 后重金属去除率的增长趋渐于平缓. 淋洗时间在一定的程度上决定了重金属去除的程度, 影响重金属的去除效果. 当时间大于 1 440 min 时, 3 种重金属的去除率随时间的增加变化较小(图 3). 有研究表明, 淋洗时间并不是影响重金属去除率的主要因素, 只要采用一个合适的淋洗时间, 则能获得较好的去除率^[28]. 因此, 综合考虑选择 1 440 min 比较适宜.

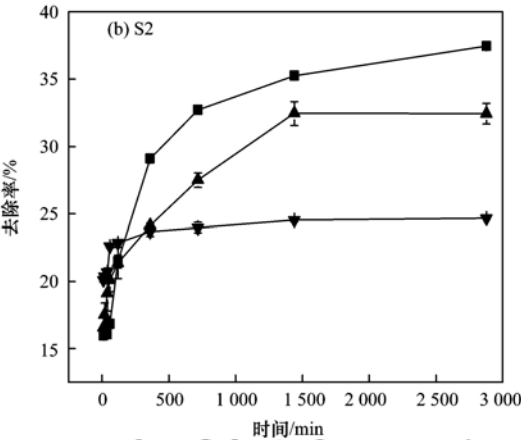


图 3 不同淋洗时间对污泥中 Cu、Pb 和 Zn 的去除效果

Fig. 3 Effects of the extraction time on the removal of Cu, Pb and Zn from the sewage sludges

2.4 淋洗次数的影响

初次淋洗 Cu 的去除率分别为 43.00% (S1) 和 31.93% (S2), 随着淋洗次数的增加, 单次淋洗去除率明显降低, 第 4 次淋洗去除率分别仅为 8.36% (S1) 和 7.55% (S2). 4 次淋洗后 Cu 的累积去除率分别为 78.89% (S1) 和 63.68% (S2). Pb 的去除主要以前 3 次的淋洗为主, 其去除率下降幅度较小, 第 3 次淋洗去除率仍达到 10.93% (S1) 和 21.11% (S2), 前 3 次淋洗分别占总累积去除率的 87.90% (S1) 和 94.06% (S2). 与 Cu 和 Pb 的趋势相反, Zn 主要以第 1 次淋洗为主, S1 和 S2 的去除率分别为 41.56% 和 26.56%, 其余 3 次淋洗累积去除率分别仅为 7.83% (S1) 和 4.05% (S2). 增加淋洗次数对 Zn 的去除率的提高并不明显, 与朱光旭等^[11]的研究结果一致, 这可能与污泥中 Zn 的形态分布及各形态去除程度有关.

多次淋洗后重金属的去除率都有不同程度的提高. 一些学者研究结果表明^[15,20]: 连续多次淋洗后重金属的不同形态间会产生再分配, 可显著增加重

金属的去除率. 邓红侠等^[29]的研究发现, 复合污染土壤经过 4 淋洗后 Cu 和 Pb 的去除率从 20.71% 和 25.14% 增加到 53.11% 和 65.32%. 增加淋洗次数即淋洗液与污泥中未去除的重金属再次发生反应, 使重金属从固相转移到液相中予以去除. 此外皂角苷在柠檬酸提供的酸性条件下能改变重金属的形态, 将稳定态的重金属活化予以去除, 从而提高重金属的去除效率^[22]. 但随着淋洗次数的增加, 单次淋洗的去除率逐渐降低, 这可能是污泥中重金属的活动态含量逐渐减少所致.

表 4 多次淋洗对污泥中 Cu、Pb 和 Zn 的去除率的影响/%

Table 4 Effects of multiple washing thimes on the removal of Cu, Pb and Zn from the sewage sludges/%

淋洗次数	Cu		Pb		Zn	
	S1	S2	S1	S2	S1	S2
1	43.00	31.93	25.05	30.71	41.56	26.56
2	16.74	14.57	15.24	20.58	5.70	3.06
3	10.79	9.63	10.93	21.11	1.30	0.64
4	8.36	7.55	7.06	4.69	0.83	0.35
累积去除率	78.89	63.68	58.27	77.08	49.39	30.61

2.5 多次淋洗对重金属各形态的去除

Cu 的残渣态 (F4) 含量最高 (图 4), 分别为 33.39% (S1) 和 35.83% (S2), 其次是可还原态 (F2), 最低的为酸溶态 (F1). Pb 以可还原态和残渣态为主, 两种形态之和分别达到 89.56% (S1) 和 82.66% (S2). 相比于 Cu 和 Pb, Zn 中酸溶态含量所占比例较高, S1 和 S2 的分别为 28.82% 和 26.76%, 较高的酸溶态含量表明 Zn 在污泥中具有

一定的溶解性和移动性.

初次淋洗后, S1 和 S2 中 Cu 的主导形态 F2 和可氧化态 (F3) 的去除率在 40% 左右 (图 5), F4 在 20% 左右. 增加淋洗次数各形态的去除率上升. 除 S2 中 F3 外, 4 次淋洗后 S1 和 S2 中 Cu 的 F2 和 F3 形态去除率超过 85%, 而相对于第 1 次淋洗 F4 形态去除率增加 1 倍左右. 第 1 次淋洗, Pb 的主导形态 F2 和 F4 的去除率不高, S1 和 S2 中 F4 仅在 10%

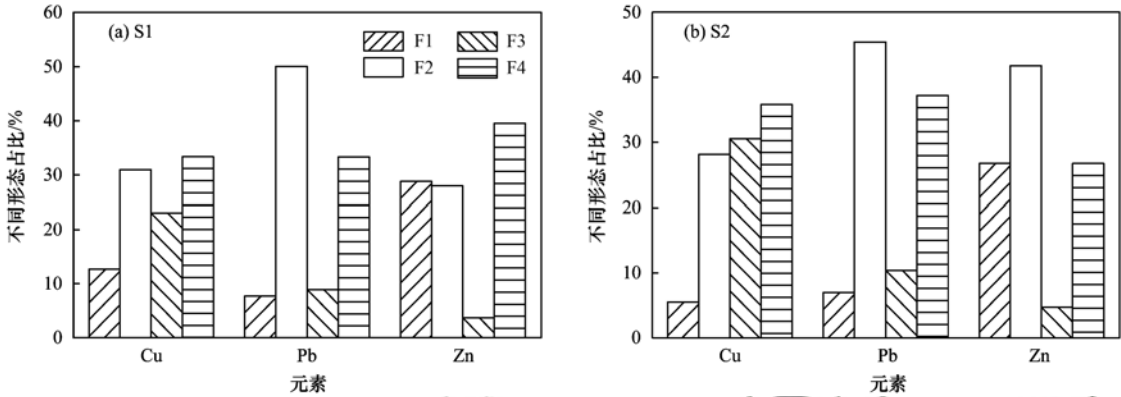
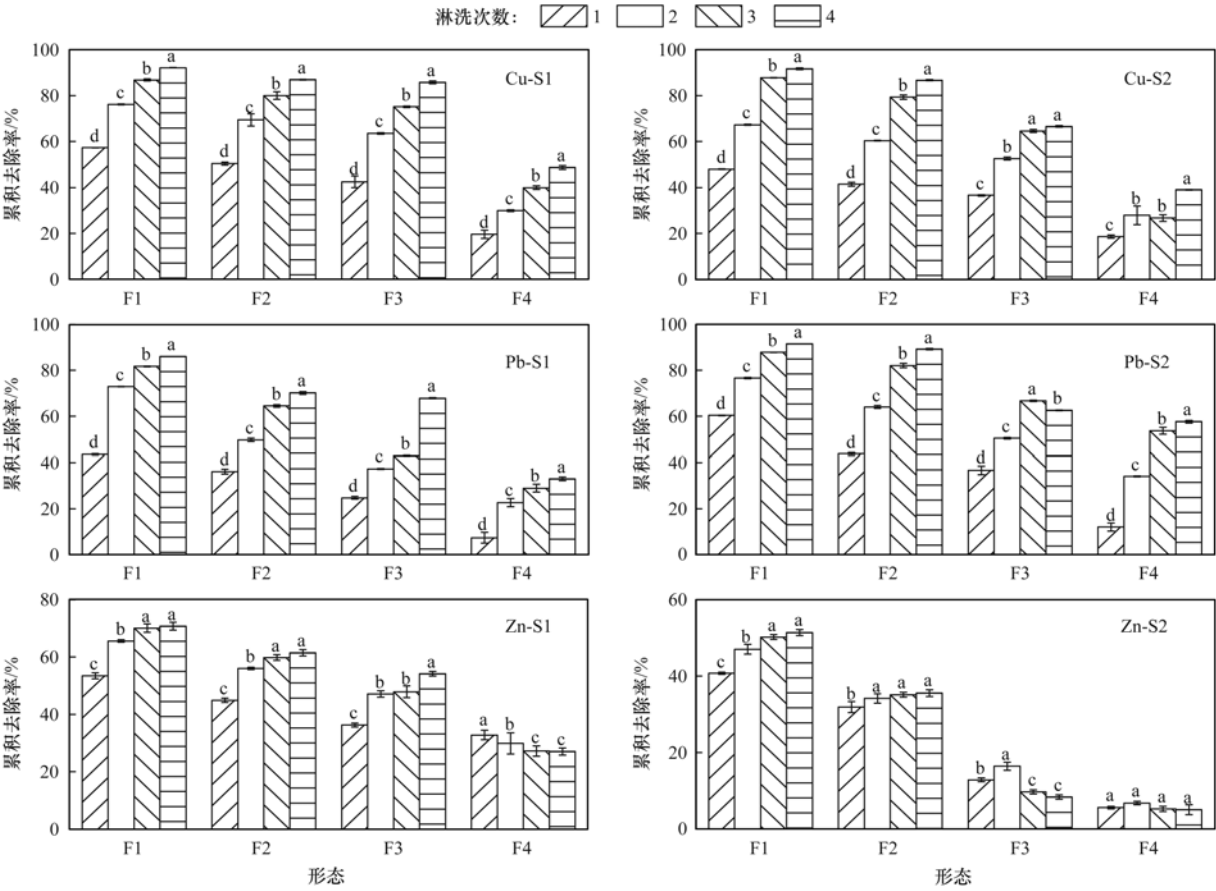


图 4 污泥中重金属的形态分布

Fig. 4 Distribution of heavy metal fractions in the sewage sludges



不同小写字母表示各形态重金属在不同淋洗次数下的差异水平 ($P < 0.05$)

图 5 多次淋洗后重金属各形态的去除

Fig. 5 Removal efficiencies of different heavy metal fractions during multiple washing events

左右,这也是第 1 次淋洗时 Pb 的整体去除率不高的原因. 在 2~3 次淋洗时 Pb 仍然有较好的去除率(表 4),这得益于这两种形态去除率的提高,尤其是 F4 形态. 在第 2 次淋洗后,S1 和 S2 中 F4 形态分别增长了 3.06 和 2.83 倍. 增加淋洗次数对 Zn 各形态去除率的提高不明显. 在第 2 次淋洗后 Zn 的 F4 形态以及 S3 的 F3 形态去除率出现不同程度的降低,这说明可能有部分活动态金属离子向稳定态转化,此时去除率增长主要是 F1 和 F2 形态所作的贡献.

2.6 皂角苷和柠檬酸联合淋洗与单一淋洗对比

柠檬酸单一淋洗的去除率明显高于皂角苷的,尤其是对 Zn 的去除两者差异更加明显(表 5). 柠檬酸单一淋洗对 Cu、Pb 和 Zn 的最大去除率分别为 43.36%(S1)、16.06%(S2)和 39.19%(S1). 联合

淋洗对 Cu、Pb 和 Zn 的去除率均高于皂角苷单一淋洗的. 与联合淋洗相比,柠檬酸单一淋洗对 Cu 的去除率大小与其基本一致;而 Pb 和 Zn 则表现出明显的差异,联合淋洗的去除率高于柠檬酸单一淋洗,其中联合淋洗对 Pb 的去除率是单一柠檬酸淋洗的 1 倍左右. 这表明皂角苷和柠檬酸联合对 Pb 和 Zn 的淋洗具有协同增溶作用,对 Cu 则表现为拮抗作用. 整体上皂角苷和柠檬酸联合淋洗效果比单一淋洗的好. 通过对淋洗前后淋洗液 pH 的监测发现,皂角苷和柠檬酸联合淋洗能够明显降低淋洗液的酸度,这一方面为皂角苷提供所需的酸性环境,增强了皂角苷配位、架桥以及降低界面张力等,从而提高皂角苷对重金属的去除率^[10];另一方面还能通过酸溶和螯合作用协同皂角苷去除重金属^[30].

表 5 皂角苷和柠檬酸联合淋洗与单一淋洗去除效果的对比

Table 5 Comparison of the effects of saponin and citric acid combined leaching with single leaching

淋洗处理	样品	淋洗前 pH	淋洗后 pH	去除率/%		
				Cu	Pb	Zn
皂角苷	S1	5.25	5.42	14.38	7.21	3.30
	S2		5.56	25.58	8.28	0.85
柠檬酸	S1	2.32	2.52	43.36	12.07	39.19
	S2		2.78	32.36	16.06	22.92
皂角苷+柠檬酸	S1	2.80	4.24	43.00	25.05	41.56
	S2		4.42	31.93	30.71	26.56

2.7 污泥中重金属的稳定性和移动性

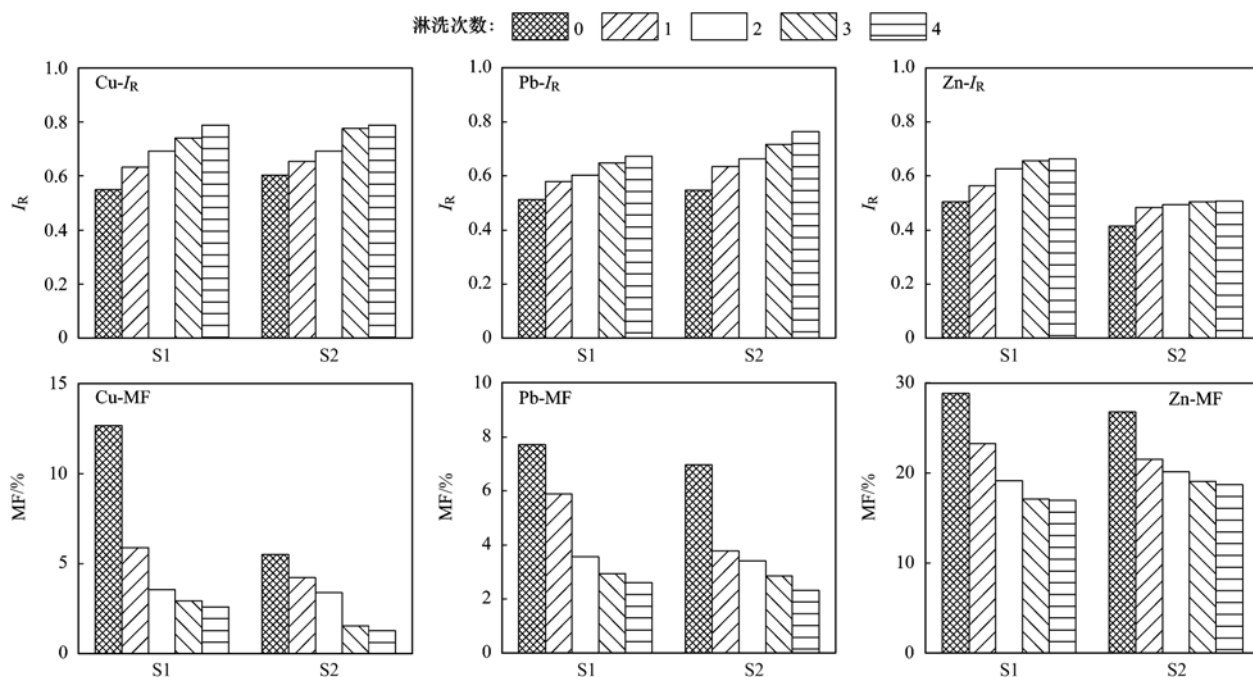
I_R 和 MF 指数被用来评价重金属的稳定性和移动性^[15,31]. Cu、Pb 和 Zn 的原始 I_R 值为 0.4~0.5 左右,表明重金属与污泥的结合强度较高. 王丹等^[31]的研究表明 Cu 在土壤中稳定性比较好,这可能与污泥中的有机质含量以及重金属在污泥中的存在形态有关. 3 种重金属的相对稳定性大小分别为 Cu>Pb>Zn. 随着淋洗次数的增加, I_R 值小幅度的升高. 一方面是由于酸溶态和可还原态的淋洗去除,另一方面可能有部分形态向着残渣态转变,使重金属与污泥的结合强度增加. 4 次淋洗后 Cu、Pb 和 Zn 的 I_R 最大增长率分别为 43.63%(S1)、40.74%(S2)和 32.00%(S1).

尽管各重金属的 I_R 值变化较小,但是在 MF 值上金属之间有着显著的不同. I_R 值与 MF 值相关,一般来说,重金属的移动性取决于重金属在介质中所处的形态以及结合强度. 随着淋洗次数的增加 I_R 值逐渐增大,重金属与污泥的结合程度进一步地加强,相应地重金属移动性减弱. MF 值与重金属的不稳定形态的大小有关,因此相比于 I_R ,MF 更加地灵敏^[15]. 从图 6 可知,淋洗前重金属的 MF 较高,金属

的移动性大小分别为 Zn>Cu>Pb, MF 的最大值分别为 28.82%、12.66%和 7.71%,这与原始污泥中 F1 形态所占比例的大小不同有关. 初次淋洗后,3 种重金属中 F1 形态去除率较高,尤其是 S1 中 Cu 的 F1 形态去除率能达到 57.32%,MF 在首次淋洗后下降幅度较快. 4 次淋洗后 Cu、Pb 和 Zn 的 MF 值最大分别减少 76%~79%、66%左右和 30.19%~41.15%,此时 Cu 和 Pb 中 F1 形态的去除率大于 80%,Zn 的去除率在 50%~70%之间. Udom 等^[32]的研究表明,较高含量的有机质会使重金属被吸附到复合物中的趋势增大,使重金属的移动性进一步减少,S1 和 S2 中有机质含量分别为 255.16 g·kg⁻¹和 297.15 g·kg⁻¹(表 1),这可能是 S1 和 S2 的移动性之间存在差异的原因之一.

3 讨论

在本文众多条件中,pH 是联合淋洗过程中对去除率影响较大的一个因素. 一方面 pH 促进了重金属离子不同形态间的转化,另一方面改变了皂角苷的性质,进而影响到重金属的去除^[33]. 从图 1 和图 2 可知,随着混合体系中柠檬酸体积分数和淋洗液

图6 多次淋洗对污泥中重金属稳定性(I_R)和移动性(MF)指数的影响Fig. 6 Effects of multiple washing on stability (I_R) and the mobility factor (MF) for Cu, Pb, Zn from the sewage sludge

的增加,其 pH 降低,重金属的去除率均有不同程度的增加,在体积比小于 5:1 和固液比大于 1:60 时更为明显。pH 降低使得皂角苷临界胶束浓度降低,有利于皂角苷与重金属结合形成胶束而去除。此外,低 pH 下,淋洗的效果主要取决于质子运动,柠檬酸中的羧基大部分发生分解而与重金属结合^[29]。在体积比为 20:1 和固液比为 1:20 时,皂角苷的体积分数增大以及淋洗液较少,体系的 pH 上升,重金属的去除率较低(图 1 和图 2)。这是因为高 pH 下,皂角苷分子呈负电性,相互之间存在静电斥力,使得分子之间不容易形成胶束,使得皂角苷吸附能力减弱,从而引起重金属去除率的下降^[34]。其次,随着 pH 的增大,胶束的尺寸变小、重金属溶解性降低以及重金属离子水解作用的加强,会进一步减小和抑制重金属的去除^[14,35]。综合对重金属去除的影响以及考虑到淋洗后污泥的土地利用,体积比 5:1,固液比 1:60,淋洗时间为 1 440 min 能作为供试污泥合适的淋洗条件。

重金属之间去除率的差异与其自身的化学性质和存在形态有关。从表 4 中可以看出,初次淋洗 Pb 的去除率明显低于 Cu 和 Zn 的,去除率的整体顺序为 Cu > Zn > Pb。一方面,Cu、Pb 和 Zn 自身电负性存在差异,由于 Pb 的电负性更高导致其活动性更低从而影响去除效果^[36]。其次,皂角苷和柠檬酸与 Cu、Pb 和 Zn 之间络合稳定常数的差异也会影响去

除率的大小。皂角苷与这 3 种重金属稳定常数分别为 6.6、3.9 和 4.3,柠檬酸与之分别为 5.9、4.3 和 5.0^[37~39]。此外,Cu、Pb 和 Zn 在污泥中的形态分布差异较大,导致在污泥中的传递扩散特性存在差异,使各重金属的去除率也表现出差异^[24]。污泥中 Pb 的残渣态含量相对较高,与污泥中的一些硅酸盐基质强烈地结合在一起,去除率相对较低^[16]。而 Cu 和 Zn 的酸溶态和可还原态所占比例较高,相对容易去除。联合淋洗后 Cu、Pb 和 Zn 的含量明显降低,Cu、Pb 以及 S1 中的 Zn 含量在农用泥质标准和绿化种植土壤标准范围内,而 S2 中 Zn 的含量仍高于绿化种植土壤标准。有报道可以通过物理强化化学淋洗等方法进一步提高重金属的去除率^[40],使得污泥中的重金属含量均能达标,从而可以进行农业利用。

4 结论

(1) 皂角苷与柠檬酸在体积比为 5:1,固液比为 1:60,淋洗时间为 1 440 min 时对 Cu、Pb 和 Zn 能达到较好的去除,最大去除率分别为 43.00% (S1)、30.71% (S2) 和 41.56% (S1)。除 Cu 外,皂角苷和柠檬酸联合对 Pb 和 Zn 的去除优于单一淋洗的。

(2) 增加淋洗次数,重金属的去除率明显升高,4 次淋洗后 Cu、Pb 和 Zn 的最大累积去除率分别为 78.89% (S1)、77.08% (S2) 和 49.39% (S1)。淋洗

次数的增加对 Cu 和 Pb 各形态去除率的提升较大, 4 次淋洗后 Cu 和 Pb 的酸溶态几乎完全去除, 可还原态去除率为 70% ~ 86%, 残渣态的去除率最低。整体上 Zn 的各形态去除率均低于 Cu 和 Pb 的。

(3) 淋洗后重金属的稳定性大大增强, 而移动性减弱, 且随着淋洗次数的增加, 趋势更加明显。4 次淋洗后 Cu、Pb 和 Zn 的稳定性指数(I_R) 在 0.6 ~ 0.8 之间, 而 S1 中 Cu、Pb 和 Zn 的 MF 值分别降低 79.45%、66.28% 和 41.15%, S2 的分别降低 77.09%、66.52% 和 30.19%。

参考文献:

- [1] 张灿, 陈虹, 余忆玄, 等. 我国沿海地区城镇污水处理厂污泥重金属污染状况及其处置分析[J]. 环境科学, 2013, **34**(4): 1345-1350.
Zhang C, Chen H, Yu Y X, *et al.* Pollution characteristics of heavy metals in sludge from wastewater treatment plants and sludge disposal in Chinese coastal areas [J]. Environmental Science, 2013, **34**(4): 1345-1350.
- [2] 李桃, 周俊, 李伟, 等. 生物沥浸对自然干化污泥重金属去除效果研究[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(2): 569-575.
Li T, Zhou J, Li W, *et al.* Removal of heavy metals from natural dried sludge by bioleaching method [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(2): 569-575.
- [3] Herzel H, Kruger O, Hermann L, *et al.* Sewage sludge ash-a promising secondary phosphorus source for fertilizer production [J]. Science of the Total Environment, 2016, **542**: 1136-1143.
- [4] 郭广慧, 陈同斌, 杨军, 等. 中国城市污泥重金属区域分布特征及变化趋势[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(10): 2455-2461.
Guo G H, Chen T B, Yang J, *et al.* Regional distribution characteristics and variation of heavy metals in sewage sludge of China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34**(10): 2455-2461.
- [5] 张惠芳, 孙玲, 蔡申健, 等. 城市污泥中重金属的去除及稳定化技术研究进展[J]. 环境工程, 2014, **32**(12): 82-86.
Zhang H F, Sun L, Cai S J, *et al.* Research progress on immobilization and removal of heavy metal from municipal sludge [J]. Environmental Engineering, 2014, **32**(12): 82-86.
- [6] 张斌, 黄丽, 张克强, 等. 皂角苷对几种生活污泥中 Cu 和 Zn 的去除[J]. 农业环境科学学报, 2016, **35**(6): 1180-1187.
Zhang B, Huang L, Zhang K Q, *et al.* Removal of Cu and Zn from sewage sludge by saponin [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, **35**(6): 1180-1187.
- [7] 尹雪, 陈家军, 蔡文敏. EDTA 与柠檬酸复配洗涤修复多重金属污染土壤修复效果研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(8): 3096-3101.
Yin X, Chen J J, Cai W M. Evaluation of compounding EDTA and citric acid on remediation of heavy metals contaminated soil [J]. Environmental Science, 2014, **35**(8): 3096-3101.
- [8] 平安, 魏忠义, 李培军, 等. 有机酸与表面活性剂联合作用对土壤重金属的浸提效果研究[J]. 生态环境学报, 2011, **20**(6-7): 1152-1157.
Ping A, Wei Z Y, Li P J, *et al.* Study on the extractive effect of soil heavy metals with organic acids and surfactants [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2011, **20**(6-7): 1152-1157.
- [9] Ren X H, Yan R, Wang H C, *et al.* Citric acid and ethylene diamine tetra-acetic acid as effective washing agents to treat sewage sludge for agricultural reuse [J]. Waste Management, 2015, **46**: 440-448.
- [10] 许中坚, 许丹丹, 郭素华, 等. 柠檬酸与皂素对重金属污染土壤的联合淋洗作用[J]. 农业环境科学学报, 2014, **33**(8): 1519-1525.
Xu Z J, Xu D D, Guo X H, *et al.* Combined leaching of heavy metals in soil by citric acid and saponin [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, **33**(8): 1519-1525.
- [11] 朱光旭, 郭庆军, 杨俊兴, 等. 淋洗剂对多金属污染尾矿土壤的修复效应及技术研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(9): 3690-3696.
Zhu G X, Guo Q J, Yang J X, *et al.* Research on the effect and technique of remediation for multi-metal contaminated tailing soils [J]. Environmental Science, 2013, **34**(9): 3690-3696.
- [12] 孙涛, 毛霞丽, 陆扣萍, 等. 柠檬酸对重金属复合污染土壤的浸提效果研究[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(8): 2573-2581.
Sun T, Mao X L, Lu K P, *et al.* Removal of heavy metals from co-contaminated soil by washing with citric acid [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(8): 2573-2581.
- [13] 吴烈善, 吕宏虹, 苏翠翠, 等. 环境友好型淋洗剂对重金属污染土壤的修复效果[J]. 环境工程学报, 2014, **8**(10): 4486-4491.
Wu L S, Lv H H, Su C C, *et al.* Remediation of heavy metals contaminated soil by washing with environmentally friendly washing liquids [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, **8**(10): 4486-4491.
- [14] 许丹丹, 许中坚, 邱喜阳, 等. 重金属污染土壤的柠檬酸-皂素联合修复研究[J]. 水土保持学报, 2013, **27**(6): 57-61.
Xu D D, Xu Z J, Qiu X Y, *et al.* Study on combined remediation of citric acid and saponin in heavy metal contaminated soil [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2013, **27**(6): 57-61.
- [15] Gusiati N 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.
- [16] 王兴栋, 林景江, 李智伟, 等. 水热处理时间对污泥中氮磷钾及重金属迁移的影响[J]. 环境科学, 2016, **37**(3): 1048-1054.
Wang X D, Lin J J, Li Z W, *et al.* Effects of hydrothermal treatment time on the transformations of N, P, K and heavy metals in sewage sludge [J]. Environmental Science, 2016, **37**(3): 1048-1054.
- [17] Aydin F, Gunduz B, Aydin I, *et al.* Application of modified BCR sequential extraction method for the fractionation and ICP-OES determination of copper in asphaltite combustion waste [J]. Atomic Spectroscopy, 2013, **34**(4): 140-145.
- [18] 商丹丹. 化学淋洗方法处理城市河道污染底泥试验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012. 40-56.
- [19] Yuan X Z, Meng Y T, Zeng G M, *et al.* Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, **317**(1-3):

- 256-261.
- [20] 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 X, Wang J T, Zhang M, *et al.* Remediation of Cu-Pb-contaminated loess soil by leaching with chelating agent and biosurfactant[J]. Environmental Science, 2013, **34**(4): 1590-1597.
- [21] 吴烈善, 咸思雨, 孔德超, 等. 单宁酸与柠檬酸复合淋洗去除土壤中重金属 Cd 的研究[J]. 环境工程, 2016, **34**(8): 178-181, 165.
- Wu L S, Xian S Y, Kong D C, *et al.* Remediation of Cd polluted soil by co-leaching of tannic acid and citric acid [J]. Environmental Engineering, 2016, **34**(8): 178-181, 165.
- [22] 李尤, 廖晓勇, 阎秀兰, 等. 鼠李糖脂淋洗修复重金属污染土壤的工艺条件优化研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, **34**(7): 1287-1292.
- Li Y, Liao X Y, Yan X L, *et al.* Optimization of technological conditions for remediation of heavy metal contaminated soil by rhamnolipid washing[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, **34**(7): 1287-1292.
- [23] 涂剑成. 污水厂污泥中重金属脱除技术及污泥特性变化的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011. 76-81.
- [24] Chen W J, Hsiao L C, Chen K K Y. Metal desorption from copper(II)/nickel(II)-spiked kaolin as a soil component using plant-derived saponin biosurfactant [J]. Process Biochemistry, 2008, **43**(5): 488-498.
- [25] 陈玉, 徐颖, 冯岳阳. 利用响应面法优化皂角苷浸提飞灰中重金属的处理条件[J]. 化工学报, 2014, **65**(2): 701-710.
- Chen Y, Xu Y, Feng Y Y. Optimizing extraction process of heavy metals in fly ash using saponins by response surface methodology[J]. CIESC Journal, 2014, **65**(2): 701-710.
- [26] 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.
- [27] 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 J Y, Li Z H, Chen J Y, *et al.* Study on dissolution processes of heavy metals from sewage sludge [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, **8**(8): 3437-3442.
- [28] 杨海琳, 廖柏寒. 低分子有机酸去除土壤中重金属条件的研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, **29**(12): 2330-2337.
- Yang H L, Liao B H. Extraction condition for heavy metals from contaminated soil by using low molecular organic acids [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, **29**(12): 2330-2337.
- [29] 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 H X, Yang Y L, Li Z, *et al.* Leaching remediation of copper and lead contaminated loess soil by saponin under different conditions[J]. Environmental Science, 2015, **36**(4): 1445-1452.
- [30] Palma L D, Mecozzi R. Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **147**(3): 768-775.
- [31] 王丹, 魏威, 梁东丽, 等. 土壤铜、铬(VI)复合污染重金属形态转化及其对生物有效性的影响[J]. 环境科学, 2011, **32**(10): 3113-3120.
- Wang D, Wei W, Liang D L, *et al.* Transformation of copper and chromium in co-contaminated soil and its influence on bioavailability for Pakchoi (*Brassica chinensis*) [J]. Environmental Science, 2011, **32**(10): 3113-3120.
- [32] Udom B E, Mbagwu J S C, Adesodun J K, *et al.* Distributions of zinc, copper, cadmium and lead in a tropical ultisol after long-term disposal of sewage sludge[J]. Environment International, 2004, **30**(4): 467-470.
- [33] Hong K J, Tokunaga S, Ishigami Y, *et al.* Extraction of heavy metals from MSW incinerator fly ash using saponins [J]. Chemosphere, 2000, **41**(3): 345-352.
- [34] 宋赛赛. 皂角苷对重金属-PAHs 复合污染土壤的强化修复作用及机理[D]. 杭州: 浙江大学, 2014. 35-45.
- [35] Ding Z H, Wang Q Y, Hu X. Extraction of heavy metals from water-stable soil aggregates using EDTA [J]. Procedia Environmental Sciences, 2013, **18**: 679-685.
- [36] 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.
- [37] 谢丹, 徐仁扣, 蒋新, 等. 有机酸对 Cu Pb Cd 在土壤表面竞争吸附的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, **25**(3): 704-710.
- Xie D, Xu R K, Jiang X, *et al.* Effect of organic acids on competitive adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by variable charge soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006, **25**(3): 704-710.
- [38] 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 Q Q, Shao C Y, Zhang Z, *et al.* Saponin biosurfactant-enhanced flushing for the removal of heavy metals from soils[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, **30**(12): 2491-2498.
- [39] 吴俭, 潘伟斌, 林瑞聪, 等. 用酒石酸等有机酸清洗镉锌、镉镍复合污染土壤[J]. 农业环境科学学报, 2015, **34**(6): 1076-1081.
- Wu J, Pan W B, Lin R C, *et al.* Remediation of soils co-contaminated with Cd-Zn and Cd-Ni by washing with organic acids [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, **34**(6): 1076-1081.
- [40] Wang X J, Chen J, Yan X B, *et al.* Heavy metal chemical extraction from industrial and municipal mixed sludge by ultrasound-assisted citric acid [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, **27**: 368-372.

CONTENTS

Development of a Non-Road Mobile Source Emissions Inventory for Tianjin	ZHANG Yi, Andre Michel, LI Dong, <i>et al.</i> (4447)
Spatial Simulation of Black Carbon Concentrations Based on a Land Use Regression Model and Mobile Monitoring over Shanghai, China	PENG Xia, SHE Qian-nan, LONG Ling-bo, <i>et al.</i> (4454)
Characteristics and Sources of Elements of a PM ₁₀ Measurements from a Typical Industrial City in Eastern Hubei Province	ZHAN Chang-lin, ZHANG Jia-quan, ZHENG Jing-ru, <i>et al.</i> (4463)
Characteristics and Source Identification of Carbonaceous Aerosols in PM _{2.5} Measurements During Summer and Fall in Changzhou	YE Zhao-lian, LIU Jia-shu, LI Qing, <i>et al.</i> (4469)
Characteristics and Sources of Water Soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter During Winter in Xuzhou	FAN Mei-yi, CAO Fang, ZHANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (4478)
Physicochemical Properties and Sources of Atmospheric Particulate Matter During Pollution Monitoring in Nanning, China	LIU Hui-lin, CHEN Zhi-ming, LI Hong-jiao, <i>et al.</i> (4486)
Concentration and Size Distribution Characteristics of Culturable Bioaerosols at Various Air Quality Levels During Fall and Winter in Xi'an, China	LI Wan-xin, LU Rui, XIE Zheng-sheng, <i>et al.</i> (4494)
Distribution Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter and Nutrients from the Yellow Sea and Bohai Sea in Autumn	TANG Yong, SUN Yu-yan, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (4501)
Characteristics and Risks of Heavy Metals Content in Surface Sediment of Tidal Flat Areas in Eastern China	ZHANG Ming, BAO Zhen-yu, CHEN Guo-guang, <i>et al.</i> (4513)
Heavy Metals in Sediments from the Haizhou Bay Marine Ranching Based on Geochemical Characteristics	LI Da-peng, ZHANG Shuo, ZHANG Zhong-fa, <i>et al.</i> (4525)
Major Ionic Features and Their Possible Controls in the Water of the Niyang River Basin	ZHANG Tao, CAI Wu-tian, LI Ying-zhi, <i>et al.</i> (4537)
Vertical Distribution Characteristics of Fe and Mn in Subtropical Reservoirs During Summer	YANG Si-yuan, ZHAO Jian, YU Hua-zhang, <i>et al.</i> (4546)
Occurrence, Distribution, and Ecological Risk of Antibiotics in Surface Water in the Liaohe River Basin, China	ZHANG Xiao-jiao, BAI Yang-wei, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4553)
Effects of Optimized Fish Farming on the Sediment Nutrients of Eastern Lake Taihu	HE Xiao-wei, CHU Yu, ZENG Jin, <i>et al.</i> (4562)
Responses of the Benthic Diatom Community to Nutrients and the Identification of Nutrient Thresholds in Three Aquatic Ecoregions of the Huntai River, Northeast China	ZHANG Li, LIN Jia-ning, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4570)
Impacts of Environmental Conditions on the Soaking Release of Nitrogen and Phosphorus from <i>Cynodon dactylon</i> (Linn.) Pers. in the Water-level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Region	XIAO Li-wei, ZHU Bo (4580)
Effects of Soil Microbial Diversity on the Phosphate Fraction in the Rhizosphere of <i>Phragmites communis</i> in the Yeyahu Wetland in Beijing, China	TENG Ze-dong, LI Min, ZHU Jing, <i>et al.</i> (4589)
Nitrification and Denitrification Potential of Benthic Sediments in a Suburban Stream under Intense Human Disturbance Scenarios	LI Ru-zhong, ZHENG Xia, GAO Su-di, <i>et al.</i> (4598)
Distribution of External Phosphorus in the Sedimentary Phosphorus forms Under Different Disturbances	CAI Shun-zhi, LI Da-peng, TANG Xin-yu, <i>et al.</i> (4607)
Effect of <i>Elodea nuttallii</i> -Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on the Mechanism of Nitrogen Removal in Polluted River Water	WANG Hao, LI Zheng-kui, ZHANG Yi-pin, <i>et al.</i> (4617)
Zero-Valent Iron (ZVI) Activation of Persulfate (PS) for Oxidation of Arsenic (V) Form Aqueous Solutions	ZHOU Zi-mai, DENG Wen-na, YANG Yi-lin, <i>et al.</i> (4623)
Removal of Antimony from Water by Nano Zero-Valent Iron/Activated Carbon Composites	JIANG Ting, BAO Yue, LI Wei, <i>et al.</i> (4632)
Effect of the Flow Patterns of Main-stream Reactors on the Efficiency of Nitrification Enhancement with Bioaugmentation	YU Li-fang, DU Qian-qian, ZHANG Ru, <i>et al.</i> (4641)
Effect of Temperature on Nitrogen Removal Performance and the Extracellular Polymeric Substance (EPS) in a Sequencing Batch Reactor (SBR)	SUN Hong-wei, CHEN Cui-zhong, WU Chang-feng, <i>et al.</i> (4648)
Effects of Temperature on Shortcut Nitrification and Nitrification Activity of Nitrification in an Intermittent Aeration Sequencing Batch Reactor	LIU Hong, PENG Yong-zhen, LU Jiong-yuan, <i>et al.</i> (4656)
Nitrite Type Denitrifying Phosphorus Removal Capacity of Cycle Activated Sludge Technology Processes Under Different Inducing Patterns	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (4664)
Laboratory-scale CANON Processes Applied to Wastewater Treatment Plants	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> (4673)
Effects of Magnetic Activated Carbon with Different Particle Sizes on Sludge Granulation in a SBR System	XIN Xin, GUAN Lei, GUO Jun-yuan, <i>et al.</i> (4679)
Storage and Reactivation of Anaerobic Ammonium Oxidation (ANAMMOX) Sludge at Room Temperature	HUANG Jia-lu, WANG Xiao-long, GAO Da-wen (4687)
Microbial Population Dynamics During Sludge Granulation in a Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal System	GAO Jing-feng, WANG Shi-jie, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (4696)
Anaerobic Reduction Process Characteristics and Microbial Community Analysis for Sulfate and Fe(II) EDTA-NO ₃ /Fe(III) EDTA	ZHANG Yu, WAN Fang, ZHOU Ji-ti (4706)
Treatment Efficiency and Microbial Community Diversity in a Magnetic Field Enhanced Sequencing Batch Reactor (SBR)	GENG Shu-ying, FU Wei-zhang, WANG Jing, <i>et al.</i> (4715)
Molecular Research of Acid-Generating Microbial Communities in Abandoned Ores in the Waste Dump of an Iron Mine in Anhui Province	DU Ze-rui, HAO Chun-bo, PEI Li-xin, <i>et al.</i> (4725)
Microbial Community Diversity and Differences in Cellar water of Typical Rainwater Harvesting Area	YANG Hao, ZHANG Guo-zhen, YANG Xiao-ni, <i>et al.</i> (4733)
Impact of the Biodegradation of 6:2 Fluorotelomer Alcohol on the Bacterial Community Structure of Surface Sediment	WANG Dan, HOU Zhen, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (4747)
Degradation Process of Exogenous Naphthenic Acids and Their Effects on Microbial Community Structure in Soil	LIU Yan-qiu, ZHAO Yan-ran, LIU Meng-jiao, <i>et al.</i> (4756)
Identification and Nitrogen Removal Characteristics of the Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacterial Strain DK1	MU Dong-yang, JIN Peng-fei, PENG Yong-zhen, <i>et al.</i> (4763)
Mercury Release Flux and Its Influencing Factors Under Four Typical Vegetation Covers at Jinyun Mountain, Chongqing	YANG Guang, SUN Tao, AN Si-wei, <i>et al.</i> (4774)
Short-term Effects of Nitrogen Deposition on CO ₂ and CH ₄ Fluxes from Wetlands in the Minjiang River Estuary	LI Dong-dong, TONG Chuan, TAN Li-shan, <i>et al.</i> (4782)
Effects of Plastic Film Mulching on Methane and Nitrous Oxide Emissions from a Rice-Rapeseed Crop Rotation	SHI Jiang-lai, HAO Qing-ju, FENG Di, <i>et al.</i> (4790)
Assessment of Pollution, Sources, and Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil from Urban Parks in Xi'an City, China	ZHOU Yan, LU Xin-wei (4800)
Spatial Distribution of Soil Particles and Heavy Metals Under Different Psammophilic Shrubs in the Ulan Buh Desert	DAI Yu-jie, GUO Jian-ying, DONG Zhi, <i>et al.</i> (4809)
Effects of UV-B Radiation on Soil Carbon and Nitrogen Transformation under Different Soil Moisture Contents from Two Paddy Fields	JIANG Meng-die, WANG Qiu-min, XU Peng, <i>et al.</i> (4819)
Various effects on the Abundance and Composition of Arbuscular Mycorrhizal Fungal Communities in Soils in Karst Shrub Ecosystems	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (4828)
Remediation of Cd/Ni Contaminated Soil by Biochar and Oxalic Acid Activated Phosphate Rock	DUAN Ran, HU Hong-qing, FU Qing-ling, <i>et al.</i> (4836)
Effects of Repeated Freezing and Thawing and High Temperature Aging on the Solidification and Stabilization of Arsenic Contaminated Soil	YANG Jie, QIAN Zhao-qiu, WANG Jing (4844)
Evaluation of the Combined Removal of Heavy Metals by Saponin and Citric Acid from Municipal Sewage Sludges and Metal Stability Features	YE Tao, HUANG Li, ZHANG Ke-qiang, <i>et al.</i> (4850)
Interactions between Goethite and Humic Acid and the Stability of Goethite-Humic Acid Complex	WANG Rui, ZHU Chao-ju, XIANG Wen-jun, <i>et al.</i> (4860)
Contents and Health Risks of Organic Phosphorus Esters in Plastic Runway Products	YIN Hong-ling, LIU Qin, LIAO Lin-qun, <i>et al.</i> (4868)
Effects on Physico-chemical Parameters of Glycoside Hydrolase Family 6 Genes During Composting of Agricultural Waste	CHEN Yao-ning, GOU Yu, LI Yuan-ping, <i>et al.</i> (4874)
Effect of the Food to Mass Ratio and Hydraulic Retention Time on Hydrogen Production from Fruit and Vegetable Waste	LI Biao, KONG Xiao-ying, LI Lian-hua, <i>et al.</i> (4882)
Comment on Sensitivity Analysis Methods for Environmental Models	CHEN Wei-ping, TU Hong-zhi, PENG Chi, <i>et al.</i> (4889)