

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第9期

Vol.34 No.9

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

利用PUF被动采样技术研究长三角城市群大气中多环芳烃的时空分布及来源	张利飞, 杨文龙, 董亮, 史双昕, 周丽, 张秀蓝, 李玲玲, 钮珊, 黄业茹 (3339)
FTIR对大气颗粒物PM _{2.5} 中硝酸盐的定量分析	刘娜, 魏秀丽, 高闽光, 徐亮, 焦洋, 李胜, 童晶晶, 程已阳 (3347)
福建茫荡山地区春季大气O ₃ 、HONO、HCHO、H ₂ O ₂ 对·OH的贡献率研究	刘昊, 王会祥 (3352)
水体类固醇雌激素污染现状研究进展	都韶婷, 金崇伟, 刘越 (3358)
嘉兴市地表水中兽用抗生素的污染现状调查	闫幸, 余卫娟, 兰亚琼, 李立, 吕升, 叶朝霞, 张永明, 刘锐, 陈吕军 (3368)
上海食用鱼中短链氯化石蜡的污染特征	姜国, 陈来国, 何秋生, 孟祥周, 封永斌, 黄玉妹, 唐才明 (3374)
水体环境内毒素活性的鲎法定量检测及影响因素研究	张灿, 刘文君, 张明露, 田芳, 孙雯, 钱令嘉, 战锐 (3381)
四环素类抗生素对淡水绿藻的毒性作用	徐冬梅, 王艳花, 饶桂维 (3386)
光照对东海典型赤潮藻生长及硝酸还原酶活性的影响	李鸿妹, 石晓勇, 丁雁雁, 唐洪杰 (3391)
围隔实验中浒苔在不同营养盐条件下的生长比较	庞秋婷, 李凤, 刘湘庆, 王江涛 (3398)
长江口及邻近海域浮游植物色素分布与群落结构特征	赖俊翔, 俞志明, 宋秀贤, 韩笑天, 曹西华, 袁涌铨 (3405)
长江中下游湖泊超微型真核藻类遗传多样性研究	李胜男, 史小丽, 谢微微, 龚伊, 孔繁翔 (3416)
峡谷型水源水库的氮、磷季节变化及其来源分析	黄廷林, 秦昌海, 李璇 (3423)
九龙江河流-库区系统沉积物磷特征及其生态学意义	鲁婷, 陈能汪, 陈朱虹, 王龙剑, 吴杰忠 (3430)
氮在高含沙水向人工浅水湖泊补水期间的变化规律	陈友媛, 申宇, 杨世迎 (3437)
石灰石和黄铁矿-石灰石人工湿地净化河水的研究	张菁, 李睿华, 李杰, 胡俊松, 孙茜茜 (3445)
杭州湾潮滩湿地3种优势植物碳氮磷储量特征研究	邵学新, 李文华, 吴明, 杨文英, 蒋科毅, 叶小齐 (3451)
滇池优势挺水植物茭草和芦苇降解过程中DOM释放特征研究	谢理, 杨浩, 渠晓霞, 朱元荣, 鄢元波, 张明礼, 吴丰昌 (3458)
自来水处理工艺对溶解相中全氟化合物残留的影响	张鸿, 陈清武, 王鑫璇, 柴之芳, 沈金灿, 杨波, 刘国卿 (3467)
J市饮用水氯消毒副产物分析及其健康风险评价	李晓玲, 刘锐, 兰亚琼, 余素林, 文晓刚, 陈吕军, 张永明 (3474)
水中硫酸根及溶解氧质量浓度变化对管垢金属元素释放的影响	吴永丽, 石宝友, 孙慧芳, 张枝焕, 顾军农, 王东升 (3480)
重金属捕集剂对水中微量Hg(II)的处理研究	胡运俊, 盛田田, 薛晓芹, 谭丽莎, 徐新华 (3486)
聚合氯化铁-聚(环氧氯丙烷-二甲胺)复合絮凝剂在模拟水处理中的混凝特性研究	刘新新, 杨忠莲, 高宝玉, 王燕, 岳钦艳, 李倩 (3493)
镁铝复合脱色絮凝剂的微观结构形态及絮凝机制	桑义敏, 常雪红, 车越, 谷庆宝 (3502)
钴掺杂铁酸铋活化过硫酸盐降解水中四溴双酚A的研究	欧阳磊, 丁耀彬, 朱丽华, 唐和清, 廖海星 (3507)
以海泡石为载体的双金属多相类芬顿催化剂的制备及表征	宿程远, 李伟光, 刘兴哲, 王恺尧, 王勇 (3513)
氧化还原介体调控亚硝酸盐反硝化特性研究	赵丽君, 马志远, 郭延凯, 席振华, 杜海峰, 刘晓宇, 郭建博 (3520)
缓释碳源滤池用于二级出水的深度脱氮	唐蕾, 李彭, 左剑恶, 袁琳, 李再兴 (3526)
微膨胀对好氧颗粒污泥脱氮过程中N ₂ O产生量的研究	陈丽丽, 高大文 (3532)
Fenton试剂与CPAM联合调理对污泥脱水效果的影响研究	马俊伟, 刘杰伟, 曹芮, 岳东北, 王洪涛 (3538)
高效厌氧氨氧化颗粒污泥的动力学特性	唐崇俭, 熊蕾, 王云燕, 郑平 (3544)
内蒙古温带草原氮沉降的观测研究	张菊, 康荣华, 赵斌, 黄永梅, 叶芝祥, 段雷 (3552)
湘中矿区不同用地类型面源Cd输出负荷的原位实验研究	刘孝利, 曾昭霞, 陈喆, 铁柏清, 陈求稳, 叶长城 (3557)
蠡湖沉积物重金属形态及稳定性研究	王书航, 王雯雯, 姜霞, 宋倩文 (3562)
密云县境内潮河流域土壤重金属分析评价	于洋, 高宏超, 马俊花, 李迎霞, 莫雁, 孔彦鸿 (3572)
西北干旱区黄河沿岸典型工业带表土磁性特征及其环境意义	许淑婧, 张英, 余晔, 王博, 夏敦胜 (3578)
复合稳定剂对砷污染土壤的稳定研究	王浩, 潘利祥, 张翔宇, 李萌, 宋宝华 (3587)
湖南下水湾铅锌尾矿库优势植物重金属含量及富集特征	何东, 邱波, 彭尽晖, 彭亮, 胡凌雪, 胡瑶 (3595)
安太堡露天矿复垦地不同人工植被恢复下的土壤酶活性和肥力比较	王翔, 李晋川, 岳建英, 周小梅, 郭春燕, 卢宁, 王宇宏, 杨生权 (3601)
三苯基锡的微生物降解及其对降解菌的影响	叶锦韶, 田云, 尹华, 彭辉, 黄捷, 麻榆佳 (3607)
二氯甲烷降解菌Methylobacterium rhodesianum H13的分离鉴定及降解特性研究	刘洪霞, 朱润晔, 欧阳杜娟, 庄庆丰, 陈东之, 陈建孟 (3613)
引物选择对污泥微生物多样性分析的影响	徐爱玲, 吴等等, 宋志文, 任杰, 夏岩, 董珊珊, 刘梦 (3620)
钙铝类水滑石衍生复合氧化物的SO ₂ 储存性能研究	曹琳, 王海林, 解强 (3627)
基于转运站满负荷的北京市新东西城区生活垃圾物流优化方案研究	袁京, 李国学, 张红玉, 罗一鸣 (3633)
重金属污染土壤治理与生态修复论坛会议论文	
多证据分析技术在地表重金属污染评价中的应用研究	姜林, 钟茂生, 朱笑盈, 姚珏君, 夏天翔, 刘辉 (3641)
我国城市不同功能区地表灰尘重金属分布及来源	李晓燕, 刘艳青 (3648)
黄河下游滩区开封段土壤重金属分布特征及其潜在风险评价	张鹏岩, 秦明周, 闫江虹, 胡长慧, 赵亚平 (3654)
青岛北站规划区原场地表层土壤重金属污染研究	朱磊, 贾永刚, 潘玉英 (3663)
某铅蓄电池厂土壤中铅的含量分布特征及生态风险	郑立保, 陈卫平, 焦文涛, 黄锦楼, 魏福祥 (3669)
某铅冶炼厂对周边土壤质量和人体健康的影响	周小勇, 雷梅, 杨军, 周广东, 郭广慧, 陈同斌, 万小铭, 梁琪, 乔鹏伟 (3675)
某铅蓄电池厂表土不同粒径中铅分布规律研究	岳希, 孙体昌, 黄锦楼 (3679)
原位生物稳定固化技术在铬污染场地治理中的应用研究	张建荣, 李娟, 许伟 (3684)
淋洗剂对多金属污染尾矿土壤的修复效应及技术研究	朱光旭, 郭庆军, 杨俊兴, 张晗芝, 魏荣菲, 王春雨, Marc Peters (3690)
铅蓄电池厂污染土壤中重金属铅的清洗及形态变化分析	任贝, 黄锦楼, 苗明升 (3697)
超声波辅助化学萃取对某工业场地铅污染土壤修复效果研究	王鑫杰, 黄锦楼, 刘志强, 岳希 (3704)
摩擦清洗修复铅污染土壤的参数优化及清洗效率评价	杨雯, 黄锦楼, 彭会清, 李思拓 (3709)
土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究	郭文娟, 梁学峰, 林大松, 徐应明, 王林, 孙约兵, 秦旭 (3716)
无机稳定剂对重金属污染土壤的化学稳定修复研究	曹梦华, 祝玺, 刘黄诚, 王琳玲, 陈静 (3722)
《环境科学》征稿简则(3404) 《环境科学》征订启事(3444) 信息(3492, 3551, 3696, 3715)	

超声波辅助化学萃取对某工业场地铅污染土壤修复效果研究

王鑫杰^{1,2}, 黄锦楼^{2*}, 刘志强¹, 岳希^{2,3}

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085; 3. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 以某铅蓄电池厂污染场地5个铅污染区域(WS、A、B、C及BZ)的土壤为研究对象, 对土壤中铅含量及各形态含量进行分析。在0.1 mol·L⁻¹ EDTA, 30 min, 25℃相同条件下, 使用超声波辅助化学洗脱(ultrasonic-assisted chemical extraction, UCE)与传统化学洗脱(conventional chemical extraction, CCE)两种不同的作用方式, 对铅的去除效率进行比较, 并对两种不同清洗方式后铅的形态变化进行了探讨。结果表明, UCE对铅的去除效率显著优于CCE。在CCE作用下, 5份污染土壤WS、A、B、C、BZ铅的去除效率依次为10.06%、48.29%、48.69%、53.28%及36.26%, 而UCE作用下铅的去除效率依次为22.42%、69.31%、71.00%、74.49%及71.58%, 平均效率高出22%。通过对比两种清洗方式后土壤中的铅形态发现, 酸可提取态在UCE作用后持平或有所降低, 但CCE后使酸溶态有增高的趋势; 对于铁锰氧化态, UCE对其有着极好的去除能力, 可达98%左右, 同时对有机物及硫化物结合态、残渣态也具有较好的去除能力。因此, UCE在化学萃取中的应用具有一定的可行性, 是一种简单、极快速去除污染场地中重金属铅的增效手段。

关键词: 超声波辅助化学洗脱; 传统化学洗脱; 铅污染土壤; 铅形态; 增效洗脱

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)09-3704-05

Remediation Efficiency of Lead-Contaminated Soil at an Industrial Site by Ultrasonic-assisted Chemical Extraction

WANG Xin-jie^{1,2}, HUANG Jin-lou², LIU Zhi-qiang¹, YUE Xi^{2,3}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. Civil and Environment Engineering Institute, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: This research chose five lead-contaminated sites of a lead-acid battery factory to analyze the speciation distribution and concentration of lead. Under the same conditions (0.1 mol·L⁻¹ EDTA, 30 min, 25℃), the removal effect of heavy metal was compared between ultrasonic-assisted chemical extraction (UCE) and conventional chemical extraction (CCE), and the variation of lead speciation was further explored. The results showed that the lead removal efficiency of UCE was significantly better than CCE. The lead removal efficiency of WS, A, B, C and BZ was 10.06%, 48.29%, 48.69%, 53.28% and 36.26% under CCE. While the removal efficiency of the UCE was 22.42%, 69.31%, 71.00%, 74.49% and 71.58%, with the average efficiency higher by 22%. By comparing the speciation distribution of the two washing methods, it was found that the acid extractable content maintained or decreased after UCE, whereas it showed an increasing trend after CCE. The reduction effect of the reducible was as high as 98% by UCE. UCE also showed a more efficient reduction effect of the organic matter-sulfite bounded form and the residual form. Hence, it is feasible to improve the washing efficiency of heavy metal contained in soil by conducting the cleaning process with the help of ultrasonic wave, which is a simple and fast mean to remove lead from contaminated sites.

Key words: ultrasonic-assisted chemical extraction; conventional chemical extraction; lead-contaminated soil; lead speciation; efficiency elution

随着工业发展和城市化进程的加快, 工业污染场地土壤重金属铅污染的问题日益突出。传统的土壤重金属铅污染的修复方法主要以化学萃取为主。针对土壤重金属铅污染的修复方法主要有固定稳定化、电化学修复、植物修复、化学萃取等^[1], 化学萃取以其快速高效、成本适中等优点得到广泛的认可, 被认为是一种很有发展潜力的修复方法^[2,3]。清洗剂是影响化学萃取过程中重金属去除效率的关键

因子^[4,5], 相关研究表明, EDTA 因其高效性已成为重金属常用清洗剂^[6]。

土壤污染物主要吸附于土壤的细颗粒中: 粉粒、黏粒和腐殖质等, 这些细颗粒又会附着于粗砂粒与

收稿日期: 2012-07-31; 修订日期: 2012-10-07

作者简介: 王鑫杰(1989~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤重金属污染修复, E-mail: wang.xin.jie@163.com

* 通讯联系人, E-mail: jlhuang@rcees.ac.cn

碎石颗粒上. 传统的化学萃取时试剂只会在颗粒外部反应,若结合超声波,则能从两方面实现土壤的增效清洗^[7]:摩擦土壤颗粒促进附着于表面的细粒或杂质与大颗粒的分离;作用于土壤颗粒内部反应以提高化学萃取效果,促使试剂渗透到微粒中并加速污染物物质溶解^[8].

超声波可在极短时间内有效提取土壤及底泥中的重金属物质^[9~11],Elik^[12]研究指出,相当回收率目标下,超声波可将传统振荡萃取时间由 12 h 降至 25 min; Arain 等^[13]将 BCR 序列萃取中传统振荡处理过程改以超声波振动代替,将总时间由 51 h 缩短至 16 h. 但目前将其应用于重金属污染土壤修复的研究相对较少,若将超声波辅助应用于重金属污染土壤的化学萃取修复中将具有一定的实际意义. 因此,本研究针对某铅蓄电池厂铅污染土壤为对象,选取 EDTA 作为化学萃取剂,在相同的作用时间下,对比超声波辅助萃取与传统化学萃取对土壤中铅的去除效果以及清洗前后铅形态的变化,探讨短时间内超声波辅助化学萃取的优势所在,以期工业重金属污染场地土壤的有效修复提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

本研究以某铅蓄电池企业场地为对象,选定 5 处铅污染土壤(WS、A、B、C、BZ),其中 WS 为废水处理车间排污口附近土壤,A、B、C 均为生产车间硬化地表下土壤,BZ 为包装车间附近土壤,采样深度 0~60 cm. 将采集的土壤样品除去大块石砾、植物根系等异物后自然风干,经研磨过 2 mm 标准筛后,混匀后避光保存.

1.2 实验方法

(1)土壤基本性质的测定

土壤 pH 值采用玻璃电极法测定,水土比为 1:2.5;土壤有机质采用加热重铬酸钾法;CEC 采用乙酸铵交换法;土壤质地的划分采用美国农业部标准;粒径分布采用虹吸法进行测定^[14].

(2)铅全量及形态测定

铅全量测定采用微波消解法,分别称取 0.25 g 供试土壤样品于 MARS 微波消解仪中(美国 CEM 公司),加入 5 mL 硝酸、2 mL 30% 过氧化氢及 1 mL 氢氟酸,冷却后转移至 50 mL 比色管,完全冷却后定容至标线,摇匀后过滤,用 ICAP-6300 型 ICP-AES (英国 Thermo 公司)测定铅全量. 铅形态测定采用 BCR 三步提取法,测定方法见文献^[15],将 Pb 形态分为(酸可提取态、Fe-Mn 氧化物态、有机物和硫化物结合态,残渣态).

(3)土壤清洗实验

为比较 UCE 与 CCE 的去除效果的差异,分别取供试土壤 2 g 于 150 mL 三角瓶中,将其置于超声波水浴清洗槽固定位置,样品均设置 3 重复. 以超纯水作为对照,采用 0.1 mol·L⁻¹ EDTA(分析纯)作为清洗剂,固液比为 1:10^[16],以超声波振动(水浴 25℃、超声波频率 25 kHz、功率 75 W)与传统振荡(水浴 25℃、150 r·min⁻¹)进行化学萃取 30 min,转移至 50 mL 离心管中,离心后去掉上清液的土样自然风干后研磨过筛,进行铅全量分析及形态分析.

1.3 数据分析

采用 Origin 7.5 软件进行数据统计与图表分析. 铅的去除效率以土样清洗后铅去除量除以污染土壤原铅总量表示.

2 结果与讨论

2.1 土壤基本性质

供试土壤基本性质如表 1 所示,土壤的 pH 值有较大的差异,其中 WS 由于排污口处泄漏受到酸污染,土壤为酸性土壤,其余车间土壤均为中性偏碱性. 土壤有机质含量为 A>B>WS>BZ>C. 土壤的质地将影响对铅的吸附能力,并决定土壤清洗的难易程度^[17,18],A、B、C 土壤样品均为砂质壤土,DE 土壤为粉质壤土. 供试土壤的阳离子交换量在 14.15~18.34 cmol·kg⁻¹之间. 各土壤样品铅含量均超过《展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行)》(HJ350~2007)A 级标准 140 mg·kg⁻¹.

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of tested soil

土壤编号	pH	含水率%	有机质 /g·kg ⁻¹	CEC /cmol·kg ⁻¹	铅含量 /mg·kg ⁻¹	粒径组成/%			土壤质地
						砂粒	粉粒	黏粒	
WS	4.100	2.63	3.78	14.9	1601	50.5	46.3	3.2	砂质壤土
A	7.018	1.39	8.37	14.15	2568	65.1	28.1	5.8	砂质壤土
B	7.124	2.30	6.86	15.17	6818	54.4	32.3	13.3	砂质壤土
C	7.075	1.96	2.32	18.77	2958	22.5	55.3	22.2	粉质壤土
BZ	7.354	2.45	3.06	15.34	2905	34.4	52.6	13.0	粉质壤土

2.2 供试土壤铅形态分布特征

由表 2 中 5 个土壤样品铅形态分布特征发现, 土壤初始 pH 值对重金属化学形态分布有明显影响. WS 土样样品长期处于含铅酸性废液的污染之中, 在酸性土壤中酸溶态铅(如可溶性铅及铅的碳酸盐结合物)极易受到土壤 pH 的影响, 致使酸溶态铅含量极低, 仅占到总量的 2.86% (质量分数, 下同), 残渣态铅的比例极大, 占总量 81.8%, 有学者也得出了相似的结论^[9~21]. 其余样品残渣态比例大

致在 20% 左右, 酸溶态比例在 11% ~ 30% 不等. 除 WS 样品外, 土壤中铅的形态分布较为相似, 铁锰氧化态占有极大的比例, 其范围在 45.9% ~ 64.8% 左右. 其次为酸溶态及残渣态, 其中酸溶态占总量的不等. 有机态在 5 个土壤样品中均占有极小的比例, 均在 5% 以内. 多数报道认为铅在土壤中主要以残渣态存在. 但在该污染场地中, 酸溶态及铁锰氧化态铅同样占有较大比重, 推测外源铅进入土壤中主要以活动态形式存在.

表 2 供试土壤铅形态分布

Table 2 Lead speciation distribution of tested soil

土壤编号	酸溶态/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		铁锰态/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		有机态/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		残渣态/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		形态全量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		全量 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
	含量	质量分数 /%	含量	质量分数 /%	含量	质量分数 /%	含量	质量分数 /%	含量	质量分数 /%	
WS	45.66	2.86	223.25	14.0	33.94	2.1	1294	80.9	1599	99.8	1601
A	782.0	29.5	1300	49.0	62.33	2.35	506.2	19.1	2651	103.0	2568
B	811.1	12.23	4421	66.6	157.3	2.37	1428	21.5	6634	97.3	6818
C	732.0	25.1	1216	41.7	81.89	2.81	619.7	21.2	2917	98.6	2958
BZ	520.3	18.0	1557	53.7	142.6	4.92	738.5	25.5	2897	99.7	2905

2.3 超声波振荡与传统振荡清洗效率比较

如表 3 所示, 参照超纯水为对照空白样, 两种清洗方式对各土壤样品的清洗效率极低, 均在 0.5% 以下, 而使用清洗剂 EDTA 在不同清洗作用下铅的去除率均有十分显著的提高, 由此说明, 清洗剂 EDTA 对铅清洗效率有着极高的贡献度. 在使用清洗剂 EDTA

的情况下, UCE 清洗效率显著高于 CCE 清洗效率, 除 WS 样品外, CCE 的铅去除效率在 36% ~ 53%, 而 UCE 的铅去除率均在 70% 左右, 清洗效率提高 21% ~ 35%. 而 WS 样品, 长期的酸性环境, 使易于去除的活动态铅含量极低, 样品中大比例的残渣态铅难以去除因而影响了 UCE 对铅的去除效果.

表 3 超声波辅助清洗与传统化学萃取铅变化

Table 3 Lead reduction efficiency of ultrasound washing and oscillation washing

项目	指标	WS	A	B	C	BZ
UCE	清洗后/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	1242	533.9	1977	754.6	825.6
	清洗效率/%	22.42	69.31	71.00	74.49	71.58
	空白效率/%	0.349	0.255	0.089	0.134	0.018
CCE	清洗后/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	1439	1327	3491	1381	1851
	清洗效率/%	10.06	48.29	48.69	53.28	36.26
	超纯水/%	0.422	0.235	0.094	0.176	0.021

2.4 超声波振荡与传统振荡清洗后铅形态分布变化比较

通过 EDTA 清洗后, 部分土壤样品酸溶态铅含量有所升高, 有研究表明, EDTA 会增加土壤可交换酸可提取态铅的含量, 提高铅的活性. 对于酸性土壤样品 WS 在酸溶态铅含量极低的初始情况下, 以 EDTA 清洗后土壤 pH 值有所上升, 是由于铅与酸可提取态(如碳酸盐)之间的沉淀反应比铅与 EDTA 的螯合反应具有一定优势, 因此增加了土壤中酸溶态铅的含量. 对于其余呈弱碱性的土壤, 推测清洗后大量游离态铅更易于与碳酸盐等结合, 其

作用能力大于与 EDTA 的螯合作用. 对于铁锰氧化态及有机结合态有较好的去除, 残渣态含量有所下降, 但效果不明显.

通过图 1 所示, 对比 CCE 和 UCE 两种清洗各形态铅含量的变化情况, 清洗后土壤以酸可提取态与残渣态为主, UCE 对各形态的去除均有着极好的增效作用. 酸可提取态铅的含量 UCE 处理后与处理前相当, 而 CCE 处理后却有极大的升高, 推测 UCE 有助于抑制铅向酸可提取态转化或具有较好的去除效果. UCE 对铁锰氧化态铅的去除效率很高, 除 WS 样品对铁锰氧化物去除效率较低在 80%

以外,其余各样品中去除效率均高达 98% 左右;除 WS 外,UCE 有机物结合态去除效率在 69% ~ 85% 不等,较 CCE 相比效率平均高出 20% 左右;残渣态铅较难去除,WS、A、B、C 及 BZ 样品在 UCE 与 CCE 两种方式下的去除率分别为 14.5%、69.1%、20.7%、48.5%、65.2% 及 4.2%、48.4%、19.4%、31.5%、30.4%。对比样品 A、C 与 BZ,残渣态 CCE 去除效果前者明显高于后两者,通过 UCE 后,样品 A 与 BZ 残渣态的去除率相当,高于样品 C 约 15%,推测是由于土壤质地及黏粒的含量对残渣态的去除有所影响。

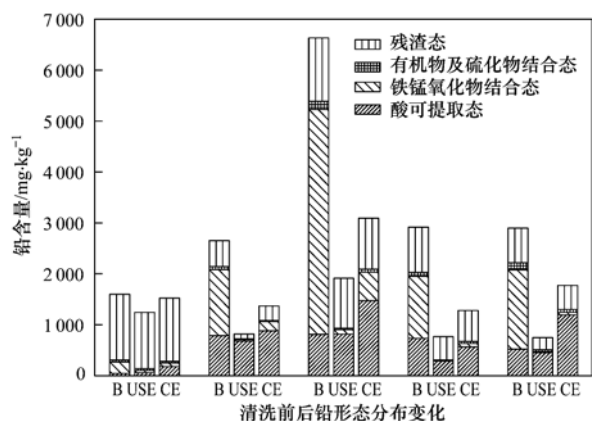


图1 UCE 与 CCE 清洗前后铅形态含量变化

Fig. 1 Change of lead speciation before and after UCE and CCE

3 结论

(1)在 30 min 的作用时间下,UCE 对铅的去除效率显著优于 CCE. 5 份污染土壤样品 WS、A、B、C、BZ 在 CCE 作用下对铅的去除效率依次为 10.06%、48.29%、48.69%、53.28% 及 36.26%,而 UCE 对铅的去除效率依次为 22.42%、69.31%、71.00%、74.49% 及 71.58%,平均效率高出 22%。

(2)通过对比两种方式清洗后土壤中铅形态发现,UCE 对各形态的去除都起到了一定的增效作用. 酸可提取态在 UCE 作用后持平或有所降低,但 CCE 处理后使酸溶态有增高的趋势. 对于铁锰氧化态,UCE 对其有着极好的去除能力,除 WS 样品对铁锰氧化物去除效率较低在 80%,其余样品可达 98% 左右;有机物及硫化物结合态也具有较好的去除能力,UCE 与 CCE 相比效率平均高出 20% 左右. 残渣态的去除效果受土壤质地影响较大,去除效率波动较大。

(3)UAE 在化学萃取中的应用具有一定的可行性,是一种简单、极快速去除污染场地中重金属铅

的增效手段. 但处理后酸可提取态铅含量在不同作用方式下均有不同程度的提高,该现象应特别注意。

(4)将超声波辅助应用于重金属污染土壤的化学萃取修复,去除率比传统化学萃取明显升高,但该结论仅在短时间周期内的超声波辅助化学萃取过程中得到了验证. 随着萃取时间的增长,该超声波辅助化学萃取的最终去除效率及优势有待进一步验证。

参考文献:

- [1] 孙铁珩,李培军,周启星. 土壤污染形成机理与修复技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [2] Dermont G, Bergeron M, Mercier G, *et al.* Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **152**(1): 1-31.
- [3] 苏绍玮,陈尊贤. 土壤清洗法整治重金属污染土壤国内外最新研究与整治案例之回顾 [J]. 台湾土壤及地下水环境保护协会简讯, 2008, (27): 4-12.
- [4] 可欣,李培军,张昀,等. 利用乙二醇四乙酸淋洗修复重金属污染的土壤及其动力学 [J]. *应用生态学报*, 2007, **18**(3): 601-606.
- [5] 可欣,张昀,李培军,等. 利用酒石酸土柱淋洗法修复重金属污染土壤 [J]. *深圳大学学报(理工版)*, 2009, **26**(3): 240-245.
- [6] Zou Z L, Qiu R L, Zhang W H, *et al.* The study of operating variables in soil washing with EDTA [J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(1): 229-236.
- [7] Mason T J, Collings A, Sumel A. Sonic and ultrasonic removal of chemical contaminants from soil in the laboratory and on a large scale [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2004, **11**(3-4): 205-210.
- [8] Swamy K M, Narayana K L. Ultrasonically assisted leaching [A]. In: Mason T J, Tiehm A (Eds.). *Advances in Sonochemistry*, 6, Theme Issue--Ultrasonics in Environmental Protection [C]. New York: Elsevier, 2001.
- [9] Kazi T G, Jamali M K, Siddiqui A, *et al.* An ultrasonic assisted extraction method to release heavy metals from untreated sewage sludge samples [J]. *Chemosphere*, 2006, **63**(3): 411-420.
- [10] Kazi T G, Jamali M K, Arain M B, *et al.* Evaluation of an ultrasonic acid digestion procedure for total heavy metals determination in environmental and biological samples [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **161**(2-3): 1391-1398.
- [11] Al-Merey R, Al-Masri M S, Bozou R. Cold ultrasonic acid extraction of copper, lead and zinc from soil samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, **452**(1): 143-148.
- [12] Elik A. Ultrasonic-assisted leaching of trace metals from sediments as a function of pH [J]. *Talanta*, 2007, **71**(2): 790-794.
- [13] Arain M B, Kazi T G, Jamah M K, *et al.* Speciation of heavy metals in sediment by conventional, ultrasound and microwave assisted single extraction methods: a comparison with modified

- sequential extraction procedure [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **154**(1-3): 998-1006.
- [14] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社, 2005.
- [15] 刘甜田, 何滨, 王亚韩, 等. 改进 BCR 法在活性污泥样品重金属形态分析中的应用[J]. *分析试验*, 2007, **26**(S1): 17-20.
- [16] 李艳梅, 雷梅, 陈同斌, 等. 钢铁工业遗留场地土壤重金属洗脱剂筛选研究[J]. *生态环境学报*, 2011, **20**(4): 696-700.
- [17] USEPA. Guide for conducting treatability studies under CERLA; Soil Washing Interim Guidance, EPA/540/2- 91/020A, Washington DC, 1991.
- [18] Semer R, Reddy K R. Evaluation of soil washing process to remove mixed contaminants from a sandy loam [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1996, **45**(1): 45-57.
- [19] 董汉英. 工业废弃地多金属污染土壤的化学淋洗修复研究 [D]. 广州: 中山大学, 2008.
- [20] 周聪, 赵敏. 蔬菜产地酸性土壤中 Pb、Cd、Cr 形态分析研究 [J]. *热带作物学*, 2011, **32**(7): 1272-1277.
- [21] 陈茂林, 马楫. pH 变化对污泥中重金属 Pb、Ni 形态及迁移性的影响[J]. *安徽农业科学*, 2011, **39**(26): 16063-16065.

CONTENTS

PUF Passive Air Sampling of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmosphere of the Yangtze River Delta, China: Spatio-Temporal Distribution and Potential Sources	ZHANG Li-fei, YANG Wen-long, DONG Liang, <i>et al.</i> (3339)
Quantitative Analysis of Nitrate in Atmospheric Particulates PM _{2.5} with Fourier Transform Infrared Spectroscopy	LIU Na, WEI Xiu-li, GAO Min-guang, <i>et al.</i> (3347)
Study on Contribution Factor to Atmospheric ·OH by O ₃ , HONO, HCHO and H ₂ O ₂ in Spring at Mangdang Mountain, Fujian Province	LIU Hao, WANG Hui-xiang (3352)
A Review on Current Situations of Steroid Estrogen in the Water System	DU Shao-ting, JIN Chong-wei, LIU Yue (3358)
A Study on the Veterinary Antibiotics Contamination in Groundwater of Jiaxing	LÜ Xing, YU Wei-juan, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3368)
Contamination Characteristics of Short-Chain Chlorinated Paraffins in Edible Fish of Shanghai	JIANG Guo, CHEN Lai-guo, HE Qiu-sheng, <i>et al.</i> (3374)
Detection of Endotoxin Activity in Water Environment and Analysis of Influence Factors for TAL Assay	ZHANG Can, LIU Wen-jun, ZHANG Ming-lu, <i>et al.</i> (3381)
Cellular Response of Freshwater Green Algae to the Toxicity of Tetracycline Antibiotics	XU Dong-mei, WANG Yan-hua, RAO Gui-wei (3386)
Illumination's Effect on the Growth and Nitrate Reductase Activity of Typical Red-Tide Algae in the East China Sea	LI Hong-mei, SHI Xiao-yong, DING Yan-yan, <i>et al.</i> (3391)
Compare the Growth of <i>Enteromorpha prolifera</i> Under Different Nutrient Conditions	PANG Qiu-ting, LI Feng, LIU Xiang-qing, <i>et al.</i> (3398)
Phytoplankton Pigment Patterns and Community Structure in the Yangtze Estuary and Its Adjacent Areas	LAI Jun-xiang, YU Zhi-ming, SONG Xiu-xian, <i>et al.</i> (3405)
Genetic Diversity of Picoeukaryotic Phytoplankton in the Lakes Along the Middle-lower Reaches of the Yangtze River	LI Sheng-nan, SHI Xiao-li, XIE Wei-wei, <i>et al.</i> (3416)
Studies on Seasonal Variation and Sources of Nitrogen and Phosphorus in a Canyon Reservoir Used as Water Source	HUANG Ting-lin, QIN Chang-hai, LI Xuan (3423)
Characteristics of Sediment Phosphorus in the Jiulong River-Reservoir System and Its Ecological Significance	LU Ting, CHEN Neng-wang, CHEN Zhu-hong, <i>et al.</i> (3430)
Variation of Nitrogen During the High Suspended Sediments Concentration Water Supply in an Artificial Shallow Lake	CHEN You-yuan, SHEN Yu, YANG Shi-ying (3437)
Limestone and Pyrite-Limestone Constructed Wetlands for Treating River Water	ZHANG Jing, LI Rui-hua, LI Jie, <i>et al.</i> (3445)
Dynamics of Carbon, Nitrogen and Phosphorus Storage of Three Dominant Marsh Plants in Hangzhou Bay Coastal Wetland	SHAO Xue-xin, LI Wen-hua, WU Ming, <i>et al.</i> (3451)
Dissolved Organic Matter Release of <i>Zizania caduciflora</i> and <i>Phragmites australis</i> from Lake Dianchi	XIE Li, YANG Hao, QU Xiao-xia, <i>et al.</i> (3458)
Influence of Tap Water Treatment on Perfluorinated Compounds Residue in the Dissolved Phase	ZHANG Hong, CHEN Qing-wu, WANG Xin-xuan, <i>et al.</i> (3467)
Study on Chlorinated Disinfection Byproducts and the Relevant Health Risk in Tap Water of J City	LI Xiao-ling, LIU Rui, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3474)
Effect of the Change in Sulphate and Dissolved Oxygen Mass Concentration on Metal Release in Old Cast Iron Distribution Pipes	WU Yong-li, SHI Bao-you, SUN Hui-fang, <i>et al.</i> (3480)
Research on Low-level Hg(II) Removal from Water by the Heavy Metal Capturing Agent	HU Yun-jun, SHENG Tian-tian, XUE Xiao-qin, <i>et al.</i> (3486)
Coagulation Characteristics of Polyferric Chloride-Poly (Epichlorohydrin-Dimethylamine) Composite Flocculant for Simulated Water Treatment	LIU Xin-xin, YANG Zhong-lian, GAO Bao-yu, <i>et al.</i> (3493)
Microstructure Morphology and Flocculation Mechanism of the Decolorizing Flocculant Poly-aluminum(III)-magnesium(II)-sulfate	SANG Yi-min, CHANG Xue-hong, CHE Yue, <i>et al.</i> (3502)
Efficient Degradation of Tetrabromobisphenol A in Water by Co-doped BiFeO ₃	OUYANG Lei, DING Yao-bin, ZHU Li-hua, <i>et al.</i> (3507)
Preparation Bimetallic Heterogeneous Fenton-Like Catalyst as Sepiolite Supported and Its Surface Chemical Characterization	SU Cheng-yuan, LI Wei-guang, LIU Xing-zhe, <i>et al.</i> (3513)
Nitrite Denitrification Characteristics with Redox Mediator	ZHAO Li-jun, MA Zhi-yuan, GUO Yan-kai, <i>et al.</i> (3520)
Advanced Nitrogen Removal Using Innovative Denitrification Biofilter with Sustained-Release Carbon Source Material	TANG Lei, LI Peng, ZUO Jian-e, <i>et al.</i> (3526)
N ₂ O Production in Nitrogen Removal by Micro-expansion of Granular Sludge	CHEN Li-li, GAO Da-wen (3532)
Sludge Dewaterability with Combined Conditioning Using Fenton's Reagent and CPAM	MA Jun-wei, LIU Jie-wei, CAO Rui, <i>et al.</i> (3538)
Kinetic Characteristics of High-rate ANAMMOX Granules	TANG Chong-jian, XIONG Lei, WANG Yun-yan, <i>et al.</i> (3544)
Monitoring Nitrogen Deposition on Temperate Grassland in Inner Mongolia	ZHANG Ju, KANG Rong-hua, HUANG Bin, <i>et al.</i> (3552)
Non-Point Loads of Soluble Cadmium by <i>in situ</i> Field Experiment with Different Landuses, in Central Hunan Province Mining Area	LIU Xiao-li, ZENG Zhao-xia, CHEN Zhe, <i>et al.</i> (3557)
Heavy Metal Speciation and Stability in the Sediment of Lihu Lake	WANG Shu-hang, WANG Wen-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (3562)
Analysis and Evaluation of Heavy Metals Along the Chaohe River in Miyun County	YU Yang, GAO Hong-chao, MA Jun-hua, <i>et al.</i> (3572)
Magnetic Properties of Topsoils in Typical Industrial Belt Along the Yellow River in Arid Regions in Northwest China and Their Environmental Significance	XU Shu-jing, ZHANG Ying, YU Ye, <i>et al.</i> (3578)
Study on Composite Stabilization of Arsenic (As) Contaminated Soil	WANG Hao, PAN Li-xiang, ZHANG Xiang-yu, <i>et al.</i> (3587)
Heavy Metal Contents and Enrichment Characteristics of Dominant Plants in a Lead-Zinc Tailings in Xiashuiwan of Hunan Province	HE Dong, QIU Bo, PENG Jin-hui, <i>et al.</i> (3595)
Comparison of Soil Fertility Among Open-pit Mine Reclaimed Lands in Antaibao Regenerated with Different Vegetation Types	WANG Xiang, LI Jin-chuan, YUE Xiang-yi, <i>et al.</i> (3601)
Biodegradation of Triphenyltin and Its Effect on <i>Klebsiella pneumoniae</i>	YE Jin-shao, TIAN Yun, YIN Hua, <i>et al.</i> (3607)
Isolation and Degradation Characteristics of Dichloromethane-Degradation Bacterial Strain by <i>Methylobacterium rhodesianum</i> H13	LIU Hong-xia, ZHU Run-ye, OUYANG Du-juan, <i>et al.</i> (3613)
Effect of Different Primers on Microbial Community of Activated Sludge	XU Ai-ling, WU Deng-deng, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i> (3620)
Reaction of SO ₂ over CaAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites Samples	CAO Lin, WANG Hai-lin, XIE Qiang (3627)
Optimization for MSW Logistics of New Xicheng and New Dongcheng Districts in Beijing Based on the Maximum Capacity of Transfer Stations	YUAN Jing, Li Guo-xue, ZHANG Hong-yu, LUO Yi-ming <i>et al.</i> (3633)
Application of Multiple Lines of Evidence Analysis Technology in the Assessment of Sites Contaminated by Heavy Metals	JIANG Lin, ZHONG Mao-sheng, ZHU Xiao-ying, <i>et al.</i> (3641)
Heavy Metals and Their Sources in Outdoor Settled Dusts in Different Function Areas of Cities	LI Xiao-yan, LIU Yan-qing (3648)
Study on Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Soil Heavy Metals in the Yellow River Beach Region in Kaifeng City	ZHANG Peng-yang, QIN Ming-zhou, YAN Jiang-hong, <i>et al.</i> (3654)
Study on Pollution Evaluation of Heavy Metal in Surface Soil of the Original Site of Qingdao North Station	ZHU Lei, JIA Yong-gang, PAN Yu-ying (3663)
Distribution Characteristics and Ecological Risk of Pb in Soils at a Lead Battery Plant	ZHENG Li-bao, CHEN Wei-ping, JIAO Wei-tao, <i>et al.</i> (3669)
Effect of Lead on Soil Quality and Human Health Around a Lead Smeltery	ZHOU Xiao-yong, LEI Mei, YANG Jun, <i>et al.</i> (3675)
Distribution Characteristics of Lead in Different Particle Size Fractions of Surface Soil of a Lead-acid Battery Factory Contaminated Site	YUE Xi, SUN Ti-chang, HUANG Jin-lou (3679)
Research on the Application of <i>In-situ</i> Biological Stabilization Solidification Technology in Chromium Contaminated Site Management	ZHANG Jian-rong, LI Juan, XU Wei (3684)
Research on the Effect and Technique of Remediation for Multi-Metal Contaminated Tailing Soils	ZHU Guang-xu, GUO Qing-jun, YANG Jun-xing, <i>et al.</i> (3690)
Analysis of Washing Efficiency and Change in Lead Speciation in Lead-contaminated Soil of a Battery Factory	REN Bei, HUANG Jin-lou, MIAO Ming-sheng (3697)
Remediation Efficiency of Lead-Contaminated Soil at an Industrial Site by Ultrasonic-assisted Chemical Extraction	WANG Xin-jie, HUANG Jin-lou, LIU Zhi-qiang, <i>et al.</i> (3704)
Parameters Optimization and Cleaning Efficiency Evaluation of Attrition Scrubbing Remediation of Pb-Contaminated Soil	YANG Wen, HUANG Jin-lou, PENG Hui-qing, <i>et al.</i> (3709)
Adsorption of Cd ²⁺ on Biochar from Aqueous Solution	GUO Wen-juan, LIANG Xue-feng, LIN Da-song, <i>et al.</i> (3716)
Effect of Inorganic Amendments on the Stabilization of Heavy Metals in Contaminated Soils	CAO Meng-hua, ZHU Xi, LIU Huang-cheng, <i>et al.</i> (3722)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年9月15日 34卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 9 Sep. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人