

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第4期

Vol.34 No.4

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

唐山大气颗粒物中水溶性无机盐的观测研究 苗红妍,温天雪,王丽,李杏茹,王跃思(1225)

鼎湖山 PM_{2.5} 中水溶性离子浓度特征分析 赵亚南,王跃思,温天雪,刘全(1232)

北京夏冬季霾天气下气溶胶水溶性离子粒径分布特征 黄怡民,刘子锐,陈宏,王跃思(1236)

深圳市 PM_{2.5} 化学组成与时空分布特征 云慧,何凌燕,黄晓峰,兰紫娟,李响,曾立武(1245)

福州城市及郊区冬、夏两季大气中多环芳烃特征研究 易志刚,黄幸然,毕峻奇,郭萍萍,郑丽丽(1252)

河西走廊及兰州地区典型有机氯农药的大气残留及时空分布特征 丁中原,毛潇萱,马子龙,田慧,郭强,黄韬,高宏,李军,张干(1258)

淄博市大气污染特征模型模拟及环境容量估算 薛文博,王金南,杨金田,雷宇,燕丽,贺晋瑜,韩宝平(1264)

香溪河秋季水-气界面温室气体通量日变化观测及影响因素分析 黄文敏,朱孔贤,赵玮,余博识,袁希功,冯瑞杰,毕永红,胡征宇(1270)

变异系数法评价人类活动对地下水环境的影响 赵微,林健,王树芳,刘记来,陈忠荣,寇文杰(1277)

基于 ArcSWAT 模型的长乐江流域非点源氮素污染源识别和分析 邓欧平,孙嗣咏,吕军(1284)

西安周边河流溶解无机碳浓度及同位素组成初探 郭威,李祥忠,刘卫国(1291)

滇池流域宝象河暴雨径流初始冲刷效应 郭怀成,向男,周丰,王永华,李发荣,朱翔,毛国柱,于书霞,李娜,盛虎,杨永辉,何成杰,王翠榆(1298)

三峡库区沉积物秋冬初的磷释放通量估算 牛凤霞,肖尚斌,王雨春,刘德富,黎国育,王亮,纪道斌,杨正健(1308)

海南东部河流、河口及近岸水域颗粒态重金属的分布及污染状况 辛成林,任景玲,张桂玲,郭亚平,张国玲,刘素美(1315)

黄河口表层沉积物中重金属的环境地球化学特征 吴斌,宋金明,李学刚(1324)

扎龙湿地沉积物重金属空间分布特征及其潜在生态风险评价 叶华香,臧淑英,张丽娟,张玉红(1333)

上海市典型疏浚泥重金属生态风险评价 唐庆丽,程金平,高昊旻,姚磊,蒋真毅,吴旻,谢翠松,梁海,王鹤,皮帅帅,余朝毅(1340)

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 张灿,陈虹,余忆玄,王立军,韩建波,陶平(1345)

江苏某地长江、太湖水源水及出厂水中有机物雌激素活性的比较 金涛,吕学敏,曾一凡,张冰冰,马鲲鹏,姜朴,唐非(1351)

北京市污水处理厂中邻苯二甲酸酯污染水平及其归趋 周益奇,刘云霞(1357)

降解 DMF 引起污泥毒性及其毒性空间分布特性研究 胡园园,杨娜,丁毅,徐文璐,陈秀荣,艾奇峰,陈善佳,王利鹏,黄华(1363)

渤海湾有机锡污染对野生脉红螺的生态风险 安立会,张燕强,宋双双,刘玥,高俊敏,陈浩,赵兴茹,雷坤,郑丙辉(1369)

巨牡蛎(*Crassostrea* sp.)对燃煤电厂脱硫海水中汞的生物累积 刘锡尧,袁东星,陈耀瑾(1374)

咪唑氯盐离子液体对蚯蚓急性毒性及体重影响研究 黄若男,范军杰,涂宏志,谭凌燕,刘惠君,徐冬梅(1380)

铝盐混凝除砷影响因素及机制研究 陈桂霞,胡承志,朱灵峰,童华卿(1386)

混凝和活性炭吸附去除微污染源水中 DON 的研究 刘冰,余国忠,古励,赵承美,李清飞,翟慧敏(1392)

活性炭催化臭氧氧化扑热息痛的机制研究 王佳裕,戴启洲,鱼杰,颜亦舟,陈建孟(1402)

氯酚溶液的 γ 辐照还原降解研究 彭云霞,何仕均,龚文琪,王建龙(1411)

C/N 比对反硝化过程中亚硝酸盐积累的影响分析 袁怡,黄勇,邓慧萍,盛学敏,潘杨,李祥(1416)

以甲醇为碳源生物反硝化过程释放一氧化二氮的试验研究 翟晓峰,蒋成爱,吴光学,曾运涛(1421)

固体纤维素类废物作为反硝化碳源滤料的比选 李斌,郝瑞霞(1428)

基于能源回收的城市污水厌氧氨氧化生物脱氮新工艺 卢健聪,高大文,孙学影(1435)

多模式厌氧/缺氧/好氧污水处理工艺的稳态与动态模拟 周振,吴志超,王志伟,杜兴庄,蒋玲燕,邢灿(1442)

高氨氮废水与城市生活污水短程硝化系统菌群比较 赵志瑞,马斌,张树军,李滨,白志辉,王晓辉,庄国强,张洪助(1448)

活性污泥絮体的分形结构分析 阮晓东,刘俊新(1457)

负荷交替法快速培养好氧硝化颗粒污泥的研究 沈娜,杨昌柱,濮文虹,罗应东(1464)

预加不同比例不同粒径好氧颗粒对 SBR 中好氧颗粒污泥形成的影响 熊光城,濮文虹,杨昌柱(1472)

同时回收氮磷提高碱性发酵污泥脱水性能的机制研究 张超,陈银广,顾国维(1479)

利用流式细胞仪分选技术研究湖泊真核超微藻的遗传多样性 谢薇薇,袁伊,王志伟,孔繁翔,史小丽(1485)

阿魏酸和香豆素对铜绿微囊藻的化感作用 郭亚丽,傅海燕,黄国和,高攀峰,柴天,严滨,廖欢(1492)

象山港国华电厂强增温海域浮游动物群落结构和多样性的时空特征 朱艺峰,黄简易,林霞,杨莹,邢超,严小军(1498)

环氧树脂降解嗜盐菌的筛选及其处理高盐环氧树脂废水的特性研究 王进,徐真,彭书传,夏明山,岳正波,陈天虎(1510)

铜绿假单胞菌胞内酶粗提液对十溴联苯醚的降解 史广宇,尹华,叶锦韶,彭辉,张娜,何宝燕(1517)

酵母提取物对葡萄糖发酵生产生物破乳菌 *Alcaligenes* sp. S-XJ-1 的影响 黄翔峰,王凯,黎明霞,王彩林,陆丽君,刘佳(1524)

玉米秸秆厌氧降解复合菌系的微生物群落结构 乔江涛,郭荣波,袁宪正,师晓爽,许晓晖,范晓蕾,邱艳玲(1531)

红霉素对产甲烷菌的抑制及其驯化 刘子旭,孙力平,李玉友,邱春生(1540)

4 种 NAPLs 污染物在二维砂箱中的指进锋面形态特征研究 杨宾,李慧颖,伍斌,杜晓明,李发生(1545)

污灌区土壤中多环芳烃的垂直分布及可能来源 姚林林,张彩香,李佳乐,廖小平,王焰新(1553)

呼和浩特市不同功能区土壤重金属污染特征及评价 郭伟,孙文惠,赵仁鑫,赵文静,付瑞英,张君(1561)

水稻光合同化碳在土壤不同粒径、密度分组中的分配特征 李苗苗,聂三安,陈晓娟,罗璐,朱捍华,石辉,葛体达,童成立,吴金水(1568)

亚热带不同稻田土壤微生物量碳的剖面分布特征 盛浩,周萍,袁红,廖超林,黄运湘,周清,张杨珠(1576)

施用堆腐有机肥对水稻土中六氯苯脱氯降解影响 刘翠英,蒋新(1583)

螯合剂和生物表面活性剂对 Cu、Pb 污染壤土的淋洗修复 刘霞,王建涛,张萌,王力,杨亚提(1590)

不同温度下烧制的秸秆炭对可变电荷土壤吸附 Pb(II) 的影响 蒋田雨,姜军,徐仁扣,周立祥,王世梅(1598)

绿色木霉改性玉米秸秆溢油吸附剂的制备及其性能研究 蓝舟琳,彭丹,郭楚玲,朱超飞,薛秀玲,党志(1605)

改性与成型层状氢氧化镁铝对不同水体中 PO₄³⁻ 的脱除性能 邢坤,王海增(1611)

羧基化碳纳米管载铂催化剂对微生物燃料电池阴极氧还原性能的影响 涂丽杏,朱能武,吴平霄,李平,吴锦华(1617)

新型生物质活性炭烟气脱硫研究 刘洁岭,汤争光,陈杰,蒋文举,江霞(1623)

城市工业行业能源消费强度等级划分方法及应用 毛建素,马兰(1628)

厦门城市化进程中的居民食物碳消费及其环境负荷 闫祯,崔胜辉,李桂林,任引,徐礼来(1636)

《环境科学》征订启事(1283) 《环境科学》征稿简则(1332) 信息(1350,1509,1582,1644) 专辑征稿通知(1523)

螯合剂和生物表面活性剂对 Cu、Pb 污染壤土的淋洗修复

刘霞¹, 王建涛¹, 张萌¹, 王力¹, 杨亚提^{2*}

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100; 2. 西北农林科技大学理学院, 杨凌 712100)

摘要: 螯合剂和生物表面活性剂由于其具有较强的螯合、增溶等特征而被广泛用于土壤中重金属、有机物污染的修复, 为探明其对石灰性土壤中重金属污染的修复效果, 选用螯合剂乙二胺四乙酸 (EDTA) 和柠檬酸 (CIT) 以及生物表面活性剂二鼠李糖脂 (RL2) 作为淋洗剂, 采用批实验和柱实验方法, 研究了 3 种淋洗剂以及生物表面活性剂与螯合剂复合对壤土中 Cu、Pb 的淋洗修复效果. 结果表明, 不同淋洗剂对壤土中 Cu、Pb 的淋洗百分率大小表现为 EDTA > CIT > RL2, 在淋洗剂浓度为 0.02 mol·L⁻¹ 时, 3 种淋洗剂淋洗 Cu 的百分率分别为 62.74% (EDTA)、52.28% (CIT) 和 15.35% (RL2), 淋洗 Pb 的百分率分别为 96.10% (EDTA)、23.08% (CIT) 和 14.42% (RL2). 当 RL2 浓度在 100 CMC 时, 其对 EDTA、CIT 淋洗 Cu 具有协同增溶作用; 而当 RL2 浓度在 200 CMC 时, 对 EDTA 和 CIT 淋洗 Cu 表现为拮抗作用. RL2 与 EDTA 复合对 Pb 的淋洗影响类似于对 Cu 的影响; 而 RL2 的存在抑制了 CIT 对 Pb 的淋洗作用. EDTA、CIT 能有效去除污染壤土中交换态、吸附态、碳酸盐结合态和有机结合态的 Cu、Pb; RL2 可以去除壤土中交换态、吸附态结合的 Cu、Pb.

关键词: 螯合剂; 鼠李糖脂; 铜; 铅; 壤土; 淋洗

中图分类号: X131.3; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)04-1590-08

Remediation of Cu-Pb-Contaminated Loess Soil by Leaching with Chelating Agent and Biosurfactant

LIU Xia¹, WANG Jian-tao¹, ZHANG Meng¹, WANG Li¹, YANG Ya-ti²

(1. College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. College of Science, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: Because of its strong chelation, solubilization characteristics, the chelating agents and biosurfactant are widely used in remediation of heavy metals and organic contaminated soils. Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA), citric acid (CIT) and di-rhamnolipid (RL2) were selected as the eluent. Batch experiments and column experiments were conducted to investigate the leaching effect of the three kinds of eluent, as well as the mixture of biosurfactant and chelating agent for Cu, Pb contaminated loess soil. The results showed that the leaching efficiencies of different eluent on Cu, Pb contaminated loess soil followed the sequence of EDTA > CIT > RL2. At an eluent concentration of 0.02 mol·L⁻¹, the Cu leaching efficiency was 62.74% (EDTA), 52.28% (CIT) and 15.35% (RL2), respectively; the Pb leaching efficiency was 96.10% (EDTA), 23.08% (CIT) and 14.42% (RL2), respectively. When the concentration of RL2 was 100 CMC, it had synergistic effects on the other two kinds of chelating agent in Cu leaching, and when the concentration of RL2 was 200 CMC, it had antagonism effects. The effect of RL2 on EDTA in Pb leaching was similar to that in Cu leaching. Pb leaching by CIT was inhibited in the presence of RL2. EDTA and CIT could effectively remove Cu and Pb in exchangeable states, adsorption states, carbonate salts and organic bound forms; RL2 could effectively remove Cu and Pb in exchangeable and adsorbed states.

Key words: chelating agent; rhamnolipid; copper; lead; loess soil; leaching

由于有毒重金属在土壤环境中的污染过程具有隐蔽性、稳定性及不可逆性等特点, 因此会对人类健康及生态环境造成严重的危害, 探讨其有效的处理方法已经成为近几十年来环境科学领域的重要课题. 化学淋洗被认为是一项高效、能彻底地治理土壤重金属污染的技术. 用于化学淋洗的淋洗剂有无机酸溶液 (HCl 和 HNO₃ 等)、有机酸溶液 (柠檬酸和酒石酸等)、人工合成的络合剂 (EDTA 和 DTPA 等) 和表面活性剂等^[1-8]. 研究结果表明无机酸、EDTA 和 DTPA 能有效地去除土壤中的重金属离子, 但无机酸的使用会导致土壤结构的破坏, 化学合

成的络合剂、表面活性剂通常对环境有危害, 且大部分不能生物降解, 对土壤产生二次污染. 目前人们开始利用对生态环境无毒的生物表面活性剂修复受重金属污染的土壤.

生物表面活性剂由于对环境友好、无二次污染、易降解等优点, 近年来在污染土壤的化学、生物修复研究中得到广泛关注和研究^[9-17]. 生物表面

收稿日期: 2012-07-12; 修订日期: 2012-08-13

基金项目: 陕西省科技攻关计划项目 (2009K02-03)

作者简介: 刘霞 (1986 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境毒理与资源清洁利用, E-mail: liuxiaamilx@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yatiyang@nwsuaf.edu.cn

活性剂是由微生物、植物或动物产生的天然表面活性剂,其分子结构中由于具有羟基、羧基等特征基团以及表面活性,不仅可以络合重金属离子,还能增溶和促进多环芳烃等有机污染物的降解^[9]。例如通过振荡淋洗,Asçt 等^[10]研究发现在鼠李糖脂浓度为 $0.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 6.8 时对 Zn(II) 的淋洗率为 88%,Cd(II) 的淋洗率 82.1%。Juwarkar 等^[11]利用土柱淋洗方法研究表明,鼠李糖脂对土壤中 Pb、Cd 的去除率分别达到 88%、92%。陈洁等^[12]研究表明皂角苷可同时洗脱多环芳烃-重金属复合污染土壤中的菲、芘和 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} ,洗脱率分别达到 87.6%、83.5% 和 92.3%、78.6%。石福贵等^[13]研究结果表明,鼠李糖脂与 EDDS 的复合处理作用对土壤中重金属 Cu、Pb、Zn 和 Cd 的淋洗具有一定的协同增溶作用。然而关于生物表面活性剂以及其与螯合剂的复合用于石灰性土壤中重金属的淋洗修复还鲜有研究。

本研究从环境友好修复的角度,选用常用的螯合剂 EDTA、柠檬酸(CIT)和生物表面活性剂二鼠李糖脂(RL2)做为淋洗剂,分析了 3 种淋洗剂以及 RL2 与螯合剂复合对轻度重金属污染的石灰性土壤(壤土)中 Cu、Pb 的淋洗效果,以期为生物表面活性剂强化螯合剂原位植物修复石灰性土壤中重金属-有机物复合污染提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 主要试剂和材料

1.1.1 试剂

EDTA(分析纯,西安化学试剂厂);柠檬酸(分析纯,天津博远化工股份有限公司);鼠李糖脂(西安罗森伯科技有限公司),分子量 $650 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$,临界胶束浓度(CMC)为 $0.0001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。实验所用水为超纯水,用 UPW 表示。

1.1.2 土壤

供试原土采集于西北农林科技大学试验农场。采样深度为 0~20 cm,样品经自然风干、研碎过 1 mm 筛筛分,放入烘箱(105°C)烘干后储存于广口瓶

中备用。供试土壤 pH 为 8.66, CaCO_3 含量为 $75.5 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,有机质 $11.2 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,物理黏粒含量($<0.01 \text{ mm}$) $452.2 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,CEC $20.60 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[18];游离 Fe_2O_3 $59.10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,矿物组成以伊利石为主,含有少量蛭石^[19]。

1.1.3 污染土壤

参考《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995)中 3 级标准限值,设置外加重金属含量为 Cu $400.00 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Pb $500.00 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。称 30.0 g CuSO_4 和 23.97 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 加入到 30.0 kg 供试土壤中。上述污染土壤分别间歇搅拌一个星期后,放置 1 个月,自然风干,磨细过孔径 1 mm 筛备用。原土和模拟污染土壤中不同形态的重金属含量采用 Sposito 顺序提取法提取^[20],火焰原子吸收法(TAS-990 原子分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司,中国)测定不同形态 Cu、Pb 的含量(表 1)。

1.2 实验方法

1.2.1 振荡淋洗

(1) 不同浓度淋洗剂对污染壤土的淋洗

称取原土和污染壤土各 1.00 g,置于一系列 100 mL 塑料离心管中,分别加入 20 mL 不同浓度的 EDTA、CIT 和 RL2 溶液,浓度梯度为 0、0.0005、0.001、0.005、0.01、0.015 和 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。每处理重复 3 次,溶液的 pH 用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 或 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液调至 7.0。将上述溶液于 25°C 条件下振荡 4 h 后, $5000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min,过 $0.45 \mu\text{m}$ 膜,溶液中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的浓度用火焰原子吸收法测定。同时以超纯水及未污染土壤的淋洗作为对照。

(2) RL2 与螯合剂复合对污染壤土的淋洗

称取原土和污染壤土各 1.00 g,置于一系列 100 mL 塑料离心管中,分别加入 10 mL 不同浓度的 pH 为 7.0 的 EDTA、CIT 溶液,浓度梯度为 0、0.001、0.002、0.01、0.02、0.03、0.04 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,再分别加入 10 mL 浓度为 $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 RL2 (pH 7.0) 溶液。每处理重复 3 次,将上述溶液于 25°C 条件下振荡 4 h, $5000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min,过 0.45

表 1 壤土中不同形态 Cu、Pb 的含量 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 1 Content of Cu, Pb in different forms in loess soil / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

土壤	金属	交换态	吸附态	碳酸盐结合态	有机结合态	硫化物残余态	残余态	总量
原土	Cu	4.75	11.41	5.56	7.79	12.94	14.44	56.89
	Pb	3.15	2.95	1.64	4.13	8.86	5.41	23.19
污染土壤	Cu	16.56	42.35	91.55	134.65	116.94	47.51	450.56
	Pb	10.04	8.86	25.39	366.76	93.90	22.15	527.10

μm 滤膜(另作 RL2 溶液浓度 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

1.2.2 土柱淋洗

(1) 实验所用土柱

实验所用土柱为高 48 cm, 外径 43 mm, 内径 40 mm 的玻璃柱, 底层有开孔特弗龙垫片, 孔径 1 mm. 垫片下铺一张定性滤纸, 上铺一层脱脂棉以防止土壤泄漏. 脱脂棉上铺 4 cm 大石块再加 4 cm 小石头, 小石头上层再铺 8 cm 石英砂, 这样就形成了过滤层. 中间加入 20 g 土样, 最上层还垫有与下层高度一致的石英砂、小石头和大石块, 目的是防止土壤上浮. 顶部用加有导管木塞塞住, 导管与蠕动泵连接以控制流速.

(2) 淋洗液添加方式

分别配制 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 EDTA、CIT 和 RL2 溶液及螯合剂与 RL2 复合比 1:1 的混合溶液若干; 称取 20 g 污染土壤填入土柱中, 通过蠕动泵吸取上述溶液, 蠕动泵的流速控制为 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (预实验分别用 0.5 、 1 和 $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 综合考虑效率和时间等因素, 流速选用 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 每 20 mL 收集淋出液, 直至收集 400 mL 为止. 将淋出液过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 溶液中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的浓度用火焰原子吸收法测定. 同时以超纯水及未污染土壤的淋洗作为对照.

(3) 淋洗后土柱内重金属形态测定

将经土柱淋洗后的土样, 取出风干, 磨细过 1 mm 筛备用. 称取原污染壤土和淋洗后的污染土样 2.00 g 各 3 份, 采用 Sposito 顺序提取法^[20] 提取不同形态的重金属, 火焰原子吸收法测定不同形态 Cu、Pb 含量.

1.2.3 含有 RL2 的淋洗液消解

将振荡淋洗和土柱淋洗后的含有 RL2 的上清液 20 mL 倒入 150 mL 三角瓶中, 在通风橱中小心加入浓硝酸 10 mL, 高氯酸 2 mL. 加上小漏斗(以利于

酸液回流). 盖上保鲜膜过夜(防落灰). 次日, 在电热板上加热, 排空黄棕色烟雾, 消煮液澄清透明后, 煮至剩余 1~2 mL 消煮液, 取下稍凉后可移至实验室进行过滤定容至 25 mL. 溶液中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的浓度用火焰原子吸收法测定.

1.2.4 淋洗量及淋洗百分率的计算

$$q = \frac{c \times V}{m} \quad (1)$$

式中, q 为淋洗液中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的淋洗量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); c 为淋洗溶液中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V 为淋洗溶液体积(L); m 为土样质量(kg).

$$\text{淋洗百分率} = \left(\frac{\text{淋洗量}}{\text{土样中重金属总量}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 不同淋洗剂振荡淋洗壤土中 Cu、Pb 的效果

2.1.1 单一淋洗剂的作用

(1) 螯合剂

图 1 为 EDTA、CIT 和 RL2 对污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗百分率随淋洗剂浓度的变化曲线(由于各淋洗剂对原土中 Cu、Pb 淋洗百分率 $< 5\%$, 淋洗效果无差异, 略去原土的淋洗曲线). 从中可以看出, 随着 EDTA 浓度从 $0.0001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 土壤中两种重金属的淋洗百分率也相应增加, 且增加的比例较大. 当 EDTA 浓度从 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 继续增加到 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 淋洗百分率增加幅度较小, 实验最大浓度 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, EDTA 对 Cu、Pb 的淋洗百分率分别为 62.74%、96.10%. 由此可见 EDTA 对 Pb 的去除效果明显高于对 Cu 的去除效果. Mulligan 等^[16] 研究表明, 交换态、吸附态和碳酸盐结合态的重金属离子其移动能力和

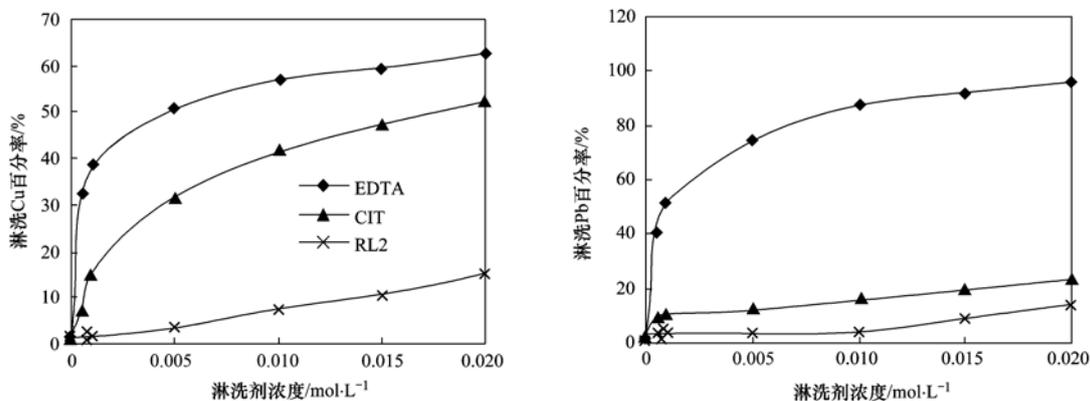


图 1 不同浓度淋洗剂对污染壤土中 Cu、Pb 淋洗的影响

Fig. 1 Effect of eluent at different concentrations on the leaching efficiency of Cu, Pb in contaminated loess soil

生物有效性都比较高,环境风险也较大,通过土壤淋洗能有效去除这部分结合的重金属;而有机态和残余态部分结合的重金属其移动能力和生物有效性都非常低,环境风险也较低,并且很难去除. 通过表 1 计算可知,污染壤土中 Cu 以交换态、吸附态、碳酸盐结合态和有机结合态含量占总量的 63.31%, Pb 为 77.97%;与图 1 比较,即可说明 EDTA 能有效地去除壤土中交换态、吸附态、碳酸盐结合态和有机结合态的 Cu;除残余态 Pb 外,EDTA 可去除所有形态的 Pb.

另外从图 1 可以看出,随着 CIT 浓度的增加,CIT 对污染壤土中 Cu 淋洗百分率的变化趋势与 EDTA 相同,但淋洗百分率低于 EDTA,实验最大浓度 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,淋洗 Cu 百分率为 52.28%;而随着 CIT 浓度的增加,CIT 对壤土中 Pb 的淋洗百分率增加的幅度较小,实验最大浓度 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,淋洗百分率为 23.08%,该结果较胡浩等^[21]研究的柠檬酸淋溶 Pb 的去除率(6.42%)高,说明柠檬酸对土壤中 Pb 的去除能力较差. 显然,CIT 对壤土中 Cu 的淋洗效果较强,这归因于 CIT 对 Cu 的络合能力($\lg K_{\text{稳}} = 14.2$)强于 Pb($\lg K_{\text{稳}} = 4.4$)^[22]. 通过表 1 计算可知,污染壤土中 Cu 以交换态、吸附态、碳酸盐结合态形式存在的量占总量的 33.46%,Pb 为 8.4%,说明 CIT 能有效地去除壤土中交换态、吸附态、碳酸盐结合态和少部分有机结合态的 Cu 和 Pb.

(2) 生物表面活性剂 RL2

图 1 表明,生物表面活性剂 RL2 对污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗能力远低于 EDTA. 当 RL2 浓度从 0 增加到 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,壤土中两种重金属的淋洗百分率增加幅度较小;当 RL2 浓度从 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 继续增加到 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,淋洗百分率增加幅度较

大,浓度为 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 RL2 溶液对壤土中 Cu、Pb 的淋洗百分率分别为 15.35%、14.42%,这一结果和 Neilson 等^[23]用鼠李糖脂淋洗被铅污染土壤中铅的去除率(14.2%)接近. Ochoalozza 等^[24]采用离子交换树脂技术对鼠李糖脂与各种金属离子络合的稳定常数进行研究,在 $\text{pH} = 6.9$ 时测得鼠李糖脂与各种金属离子络合的稳定常数大小顺序为 $\text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^{+}$,由此也说明本研究的结果,即 RL2 对 Cu 的淋洗能力稍大于 Pb. 通过表 1 计算可知,实验土壤中 Cu 以交换态、吸附态形式存在的量占总量的 13.1%,与 RL2 淋洗壤土中 Cu 的百分率接近,说明 RL2 能有效去除壤土中交换态、吸附态结合的 Cu;而 Pb 以交换态、吸附态和碳酸盐结合态形式存在的量占总量的 8.4%,说明 RL2 可以去除壤土中交换态、吸附态和碳酸盐结合态的 Pb.

Miller^[25]提出生物表面活性剂可能通过两种方式促进土壤中重金属的淋洗,一是与土壤液相中的游离金属离子络合;二是通过降低界面张力使土壤中重金属离子与表面活性剂直接接触,从而改变表面性质,削弱金属离子与土壤之间的粘附性,促进金属离子与土壤分离及金属离子与生物表面活性剂的络合. 本研究所用 RL2 浓度大于其 CMC ($0.0001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),因此土壤中的 Cu、Pb 是通过上述两种方式与鼠李糖脂结合而得以去除.

2.1.2 RL2 与螯合剂复合对污染壤土 Cu、Pb 的淋洗

(1) 复合淋洗剂对污染壤土中 Cu 的淋洗

图 2 表明,随着螯合剂 EDTA、CIT 浓度的增加,与 RL2 复合后淋洗 Cu 的百分率变化趋势与单一螯合剂淋洗趋势一致,其中复合比 2:1 时(淋洗液中螯合剂浓度为 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、RL2 浓度为 0.01

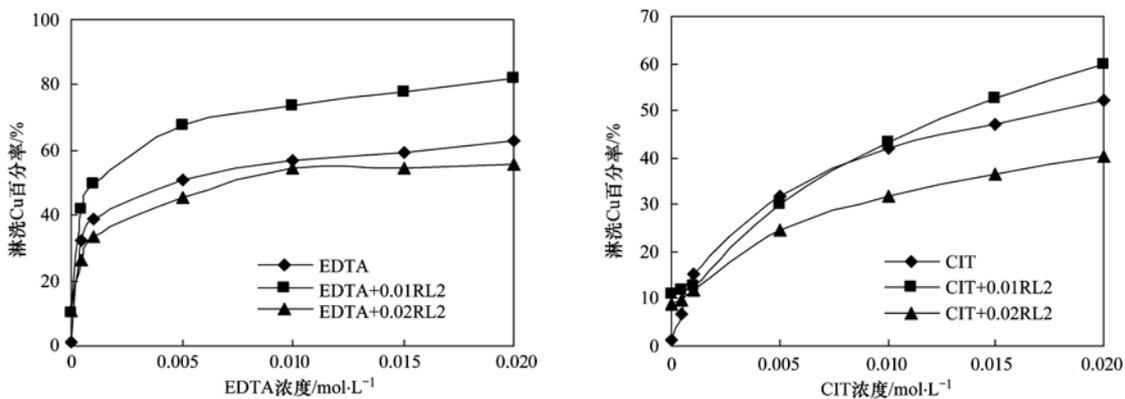


图 2 RL2 与螯合剂复配对污染壤土中 Cu 的淋洗效果

Fig. 2 Effect of RL2 and chelating agent complex on the leaching efficiency of Cu

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), EDTA、CIT 淋洗 Cu 百分率分别为 81.90%、59.97%, 且由图 2 可以看出, $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ RL2 与不同浓度的 EDTA 复合后对污染壤土中 Cu 的淋洗均表现为协同增溶作用, 即淋洗百分率均大于 EDTA 单一淋洗的百分率; 随着 CIT 浓度的增加, 与 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ RL2 复合后淋洗效果也大于单一 CIT 淋洗的百分率, 说明 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ RL2 对 CIT 淋洗污染土壤中 Cu 也具有协同增溶作用。

另外从图 2 可以看出, 随着 RL2 浓度增加, EDTA、CIT 分别与其复合后对 Cu 的淋洗百分率低于单一螯合剂淋洗的百分率. 如当 EDTA 浓度为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 与 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ RL2 复合后对 Cu 的淋洗百分率为 73.85%, 而与 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ RL2 复合后百分率只有 54.43%. CIT 与两种浓度下 RL2 复合后也有同样的规律, 其中当 CIT 浓度为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 与 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ RL2 复合后对 Cu 的淋洗百分率为 43.43%, 与 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ RL2 复合后百分率为 31.83%.

上述结果说明当 RL2 浓度在 100 CMC 时, 对两种螯合剂淋洗 Cu 具有协同增溶作用, 而当 RL2 浓度在 200 CMC 时, 对两种螯合剂淋洗 Cu 则表现为拮抗作用. 对于复合淋洗的情况下, 阴离子表面活

性剂淋洗机理主要为反相电荷和胶束共同作用的结果^[26]. 随着表面活性剂浓度的增加, 胶束会越来越大, 其与金属离子结合后会产生沉淀, 致使淋洗下的金属离子重新与土壤结合, 从淋洗悬液的浑浊可说明沉淀物的产生, 这与 Ramamurthy 等^[6]研究的阴离子表面活性剂 SDS 对土壤中 Cu 的淋洗影响结果一致。

(2) 复合淋洗剂对污染壤土中 Pb 的淋洗

从图 3 可知, 当 EDTA 的浓度从 0 变化到 $0.005\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其淋洗 Pb 的百分率明显上升, 且上升比例较大, 当 EDTA 浓度继续增加到 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其淋洗百分率的上升趋势逐渐平缓. 其中 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 与 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ RL2 复合淋洗 Pb 百分率达到 99.45%, 较单一 EDTA 淋洗 Pb 百分率 96.10% 有所提高, 几乎能全部淋洗出污染壤土中的 Pb. 同时 EDTA 与 RL2 复合后在其他浓度下对 Pb 的淋洗百分率也要高于单一 EDTA 的淋洗作用. 这与 Zhang 等^[27]研究单一 EDTA 淋洗 (97.9%) 以及在 SDS 存在下 EDTA 淋洗 (98.5%) 去除土壤中 Pb 的结果基本接近. 说明了 EDTA 可以适应不同质地 Pb 污染土壤的淋洗修复, 阴离子表面活性剂可以与金属离子的形成络合物以及通过离子交换而增加 EDTA 的淋洗效果。

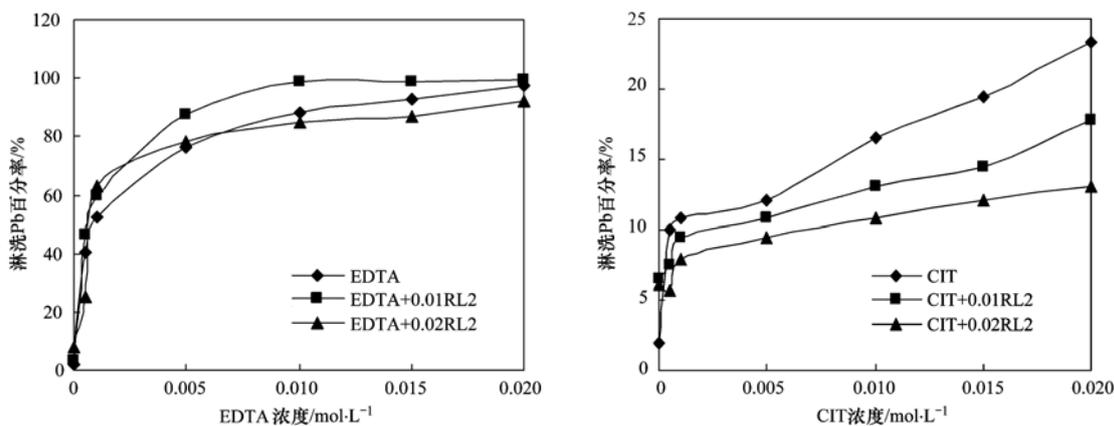


图 3 RL2 与螯合剂复配对污染壤土中 Pb 的淋洗效果

Fig. 3 Effect of RL2 and chelating agent complex on the leaching efficiency of Pb

图 3 表明, 不同浓度的 RL2 与不同浓度 CIT 复合后淋洗 Pb 的百分率均低于各浓度 CIT 单独作用淋洗 Pb 的百分率, 说明 RL2 对 CIT 淋洗 Pb 具有拮抗作用. 这可能与二者单独使用对 Pb 的淋洗效果较差有关。

另外从图 3 中可以看出, 随着 RL2 浓度增加, RL2 与 EDTA 复配后淋洗 Pb 百分率低于单一 EDTA 的淋洗百分率. 同样说明当 RL2 浓度在 100

CMC 时, 对 EDTA 淋洗 Pb 具有协同增溶作用, 而当 RL2 浓度在 200 CMC 时, 对 EDTA 淋洗 Pb 则表现为拮抗作用。

2.2 不同淋洗剂土柱淋洗污染壤土中 Cu、Pb 的效果

2.2.1 淋洗液中 Cu、Pb 含量的动态变化特征

图 4 表明, 当 EDTA 和 CIT 淋出液体积从 0 变化到 100 mL 时淋洗出 Cu 的量较高, 随着淋出液体

积的增加,每 20 mL 淋洗液中 Cu 的量逐渐减小. EDTA 淋洗出 Pb 的量从一开始就达到最高值 ($59.41 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),随着累积体积的增加而逐渐减少,这主要是由于 EDTA 有较强的配位能力,EDTA 一旦与土壤中 Pb 接触,就会马上与 Pb 发生配位反应,将吸附于土壤表面 Pb 淋洗到溶液中,进而增加了溶液中 Pb 的含量; CIT 淋洗 Pb 的量变化不大,每 20 mL 淋洗周期淋洗量在 $0.44 \sim 1.47 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,

进一步说明柠檬酸对土壤中 Pb 的去除能力差. 由此可见,EDTA 和 CIT 对重金属 Cu 的去除效果最明显的是在淋洗的初期,EDTA 对 Pb 的去除效果最明显的也是在淋洗的初期. 吴龙华等^[27]室内土柱模拟实验也表明,不同 EDTA 淋洗方式下,土壤中 Cu、Zn、Pb 和 Cd 在 EDTA 投入初期极易被 EDTA 溶解而发生迁移,随淋洗体积的增加,重金属淋洗量逐渐减少,差异也逐渐缩小.

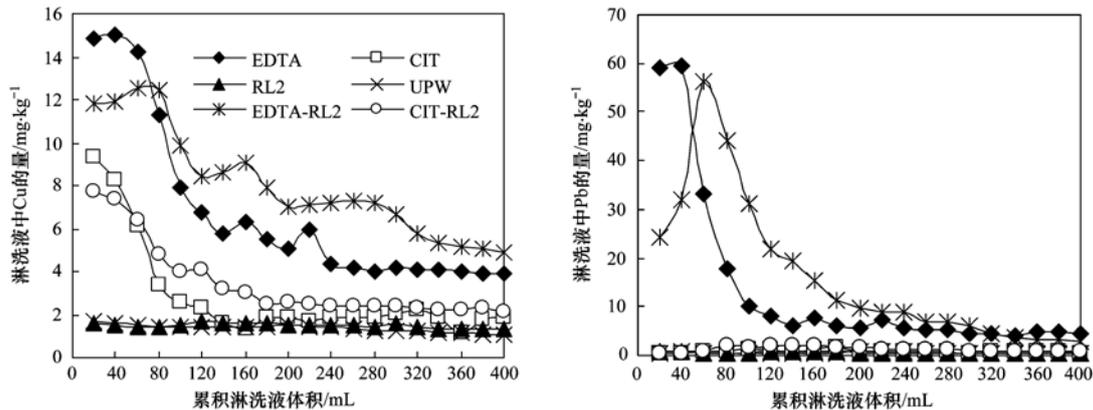


图 4 淋洗液中 Cu、Pb 含量的动态变化

Fig. 4 Changes curves of Cu, Pb contents in eluent

同时从图 4 中也能看出,UPW 和 RL2 淋洗 Cu 的量很低,且随淋洗液体积的增加变化不大,其范围为 $0.66 \sim 1.73 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; UPW 和 RL2 对 Pb 的淋洗作用随累积体积的增大,每 20 mL 淋洗液的淋洗量基本不变且都较小,淋洗量在 $1.00 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下. 其原因可能是因为本实验用到的 RL2 浓度较大 (100 CMC),土壤对 RL2 的吸附以及 RL2 黏度的增加^[29],导致其在土壤空隙流动时的阻力增加,致使其土柱淋洗效果低. 因此在土柱淋洗时 RL2 的浓度不宜太高.

另外从图 4 中还可以看出,RL2 分别与 EDTA、CIT 复合淋洗 Cu 的变化趋势与 EDTA 和 CIT 单独作用趋势相一致. 复合溶液淋洗出 Cu 的量比 EDTA 和 CIT 单独作用多,淋洗总量分别多 $26.02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $12.18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. EDTA 与 RL2 复合溶液淋洗 Pb 的总量也比单独作用时多 $57.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 而 CIT 和 RL2 复合溶液对污染土壤中 Pb 的淋洗量与 CIT 单独淋洗时相差不大,即 EDTA 与 RL2 复合对去除 Cu 和 Pb 均表现为协同增溶作用; CIT 与 RL2 复合对去除 Cu 表现为协同增溶作用,而对去除 Pb 的作用影响不大,这与振荡淋洗结果一致. 不同螯合剂与 RL2 复合溶液对污染壤土中 Cu、Pb 去除率差别较大,可能是由于重金属的存在形态以及重金属与螯

合剂、表面活性剂的络合能力不同造成的^[26,29]. 陈玉成等^[30]采用淋洗实验研究了螯合剂与表面活性剂对城市污泥中 Cd、Cr 去除的影响,表明 CIT 与 SDS、EDTA 与 SDS 混合,对去除污泥中 Cr 都表现为拮抗效应或独立效应,而对 Cd 的去除则表现出复杂的复合效应.

2.2.2 淋洗前后重金属形态的变化

图 5 表明,污染壤土经不同淋洗剂土柱淋洗后,各种形态 Cu、Pb 的量都有不同程度的降低. 由表 1 可知,淋洗前 Cu 以碳酸盐结合态、硫化物残渣态和有机结合态为主,通过计算其百分含量分别是 20.36% 、 29.85% 和 26.01% ; 其次为残渣态、吸附态和交换态. 经过 UPW、CIT、RL2 和 CIT-RL2 复合 4 种淋洗液分别淋洗后,其交换态和吸附态 Cu 含量降低较多,根据表 1 和图 5 可计算出这两种形态的 Cu 去除率在 $70\% \sim 92\%$ 之间; 有机结合态 Cu 去除率分别为 6.51% 、 30.67% 、 45% 和 77.11% ,碳酸盐结合态分别为 3.86% 、 72.83% 、 9.08% 和 77.12% ,硫化物残渣态和残渣态变化较小. 经过 EDTA 和 EDTA-RL2 复合溶液分别淋洗后,其总量下降较多,总去除率分别为 59.78% 和 63.85% ,其中碳酸盐结合态对总去除率贡献最大,分别为 69.52% 和 78.80% ,同样硫

化物残渣态和残余态变化较小. Pb 以有机结合态和硫化物残渣态为主,淋洗前百分含量分别为 69.58% 和 17.81%,经过 UPW、CIT、RL2 和 CIT-RL2 复合 4 种溶液分别淋洗后,Pb 的交换态、吸附态急剧减少,去除率在 60% ~ 80% 之间,有机结

合态去除率在 31% ~ 60% 之间,硫化物残渣态和残渣态变化不大. 与淋洗 Cu 相似的是,经 EDTA 和 EDTA-RL2 复合溶液分别淋洗后,各种形态的 Pb 都有显著的减少,其总去除率分别为 82.51% 和 85.36%.

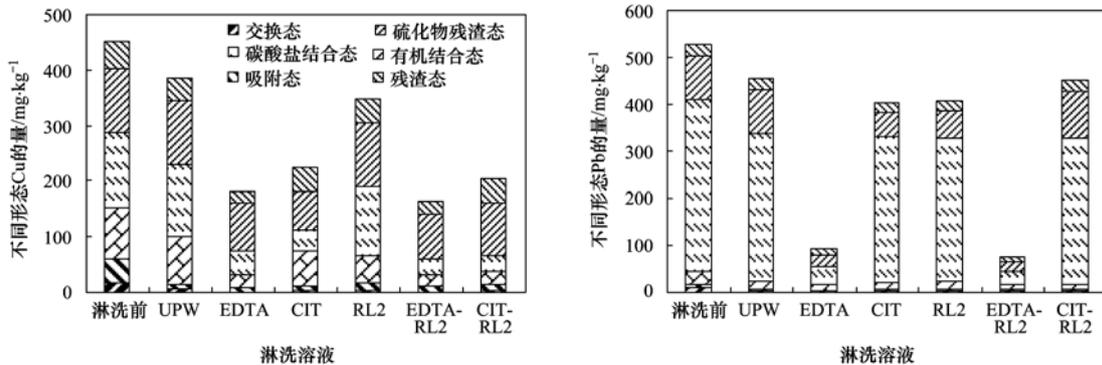


图 5 淋洗前后污染壤土中 Cu、Pb 的形态变化特征

Fig. 5 Variations of Cu, Pb contents in different forms before and after leaching

综上可知,利用 CIT、RL2 及 CIT-RL2 复合溶液土柱淋洗污染土壤后,交换态、吸附态和有机结合态的重金属最易被去除,碳酸盐结合态的 Cu 和 Pb 的量也有较大程度的降低. 这与振荡淋洗实验结果一致. 王显海等^[31]的研究结果表明,EDTA 是一种良好的化学萃取剂,对 Pb、Zn、Cu 和 Cd 均表现出较好的萃取效果. 本研究利用 EDTA 和 EDTA-RL2 混合溶液淋洗后,对各种形态 Cu 和 Pb 的去除率都较大. 这与可欣等^[32]研究结果中 EDTA 能有效去除各种形态重金属离子一致. 从图 5 还可以看出,RL2 与 EDTA 复合后,可提高 EDTA 对 Cu 和 Pb 的去除率;RL2 与 CIT 复合后提高了 CIT 对 Cu 的去除率,但降低 CIT 对 Pb 的去除率,即同样说明当 RL2 浓度在 100 CMC 时,对 EDTA 和 CIT 淋洗 Cu 具有协同增溶作用;对 EDTA 淋洗 Pb 具有协同增溶作用,RL2 与 CIT 的复合抑制了 CIT 对 Pb 的淋洗作用.

3 结论

(1) 不同淋洗剂淋洗 Cu、Pb 的能力表现为 EDTA > CIT > RL2. EDTA 对 Pb 的去除效果大于对 Cu 的去除效果. CIT 对壤土中 Cu 的淋洗效果较强,而对 Pb 的淋洗效果较差.

(2) 生物表面活性剂与螯合剂复合对污染壤土中 Cu、Pb 的振荡和土柱淋洗效果表明,当 RL2 浓度在 100 CMC 时,对 EDTA 和 CIT 淋洗 Cu 具有协同增溶作用;而当 RL2 浓度在 200 CMC 时,对

EDTA 和 CIT 淋洗 Cu 则表现为拮抗作用. RL2 与 EDTA 复合对 Pb 的淋洗影响类似于对 Cu 的影响. RL2 与 CIT 的复合抑制了 CIT 对 Pb 的淋洗作用.

(3) EDTA 与 CIT 能有效去除污染壤土中交换态,吸附态,碳酸盐结合态和有机结合态 Cu、Pb; RL2 能有效去除壤土中交换态、吸附态结合的 Cu 和 Pb 及部分碳酸盐结合态的 Pb.

参考文献:

- [1] Andrade M D, Prasher S O, Hendershot W H. Optimizing the molarity of a EDTA washing solution for saturated-soil remediation of trace metal contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2007, **147**(3): 781-790.
- [2] Elkhatib E A, Mahdy A M, Saleh M E, *et al.* Kinetics of copper desorption from soils as affected by different organic ligands[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **4**(3): 331-338.
- [3] 张华, 朱志良, 张丽华, 等. 天冬氨酸和柠檬酸对污泥中重金属萃取的比较研究[J]. *环境科学*, 2008, **29**(3): 733-737.
- [4] 黄细花, 卫泽斌, 郭晓方, 等. 套种和化学淋洗联合技术修复重金属污染土壤[J]. *环境科学*, 2010, **31**(12): 3067-3074.
- [5] 曾敏, 廖柏寒, 曾清如, 等. 3 种萃取剂对土壤重金属的去除及其对重金属有效性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2006, **25**(4): 979-982.
- [6] Ramamurthy A S, Vo D, Li X J, *et al.* Surfactant-enhanced removal of Cu(II) and Zn(II) from a contaminated sandy soil[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2008, **190**(1-4): 197-207.
- [7] Zhang W, Tsang D C, Lo I M. Removal of Pb by EDTA-washing in the presence of hydrophobic organic contaminants or anionic surfactant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **155**(3): 433-439.

- [8] 梁丽丽, 郭书海, 李刚, 等. 柠檬酸/柠檬酸钠淋洗铬污染土壤效果及弱酸可提取态铬含量的变化[J]. 农业环境科学学报, 2011, **30**(5): 881-885.
- [9] Pacwa-Płociniczak M, Płaza G A, Piotrowska-Seget Z, *et al.* Environmental applications of biosurfactants; recent advances [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2011, **12**(1): 633-654.
- [10] Aşçı Y, Nurbaş M, Açıkel Y S. Investigation of sorption/desorption equilibria of heavy metal ions on/from quartz using rhamnolipid biosurfactant [J]. *Journal of Environmental Management*, 2010, **91**(3): 724-731.
- [11] Juwarkar A A, Nair A, Dubey K V, *et al.* Biosurfactant technology for remediation of cadmium and lead contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(10): 1996-2002.
- [12] 陈洁, 杨娟娟, 周文军. 皂角苷增强洗脱复合污染土壤中多环芳烃和重金属的作用及机理[J]. 农业环境科学学报, 2010, **29**(12): 2325-2329.
- [13] 石福贵, 郝秀珍, 周东美, 等. 鼠李糖脂与 EDDS 强化黑麦草修复重金属复合污染土壤[J]. 农业环境科学学报, 2009, **28**(9): 1818-1823.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F. Heavy metal removal from sediments by biosurfactants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, **85**(1-2): 111-125.
- [17] Aşçı Y, Nurbaş M, Açıkel Y S. A comparative study for the sorption of Cd(II) by soils with different clay contents and mineralogy and the recovery of Cd(II) using rhamnolipid biosurfactant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **154**(1-3): 663-673.
- [18] 孟昭福, 杨亚提, 龚宁, 等. CTMAB 对壤土表面的修饰机制[J]. 土壤通报, 2008, **39**(5): 1002-1006.
- [19] 杨亚提, 张一平. 恒电荷土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的静电吸附与专性吸附特征[J]. 土壤学报, 2003, **40**(1): 102-109.
- [20] 孙西宁, 张增强, 张永涛, 等. 污泥堆肥过程中重金属的形态变化研究-Sposito 浸提法[J]. 农业环境科学学报, 2007, **26**(6): 2339-2344.
- [21] 胡浩, 潘杰, 曾清如, 等. 低分子有机酸淋溶对土壤中重金属 Pb Cd Cu 和 Zn 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(4): 1611-1616.
- [22] 李玉红, 宗良纲, 黄耀, 等. 不同有机酸对水稻吸收铅的影响[J]. 南京农业大学学报, 2002, **25**(3): 45-48.
- [23] Neilson J W, Artiola J F, Maier R M. Characterization of lead removal from contaminated soils by nontoxic soil-washing agents [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, **32**(3): 899-908.
- [24] Ochoaloza F J, Artiola J F, Maier R M. Stability constants for the complexation of various metals with a rhamnolipid biosurfactant [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, **30**(2): 479-485.
- [25] Miller R M. Biosurfactant-facilitated remediation of metal-contaminated soils [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1995, **103**(S1): 59-62.
- [26] 蒋煜峰, 展惠英, 袁建梅, 等. 表面活性剂强化 EDTA 络合洗脱污灌土壤中重金属的试验研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, **25**(1): 119-123.
- [27] 吴龙华, 骆永明, 章海波, 等. 有机络合强化植物修复的环境风险研究: II. 不同质地对 EDTA 淋溶土壤中重金属的动态作用[J]. 土壤, 2001, (4): 193-196.
- [28] Wang S L, Mulligan C N. Rhamnolipid foam enhanced remediation of cadmium and nickel contaminated soil [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2004, **157**(1-4): 315-330.
- [29] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F, *et al.* Metal removal from contaminated soil and sediments by the biosurfactant surfactin [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(21): 3812-3820.
- [30] 陈玉成, 郭颖, 魏沙平. 螯合剂与表面活性剂复合去除城市污泥中 Cd、Cr[J]. 中国环境科学, 2003, **24**(1): 100-104.
- [31] 王显海, 刘云国, 曾光明, 等. EDTA 溶液修复重金属污染土壤的效果及金属的形态变化特征[J]. 环境科学, 2006, **27**(5): 1008-1012.
- [32] 可欣, 李培军, 尹炜, 等. 利用皂素溶液淋洗修复重金属污染土壤[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2006, **25**(5): 769-772.

CONTENTS

Water-soluble Inorganic Salts in Ambient Aerosol Particles in Tangshan	MIAO Hong-yan, WEN Tian-xue, WANG Li, <i>et al.</i> (1225)
Characterization of Water-soluble ions in PM _{2.5} at Dinghu Mount	ZHAO Ya-nan, WANG Yue-si, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (1232)
Characteristics of Mass Size Distributions of Water-Soluble Inorganic Ions During Summer and Winter Haze Days of Beijing	HUANG Yi-min, LIU Zi-ru, CHEN Hong, <i>et al.</i> (1236)
Characterising Seasonal Variation and Spatial Distribution of PM _{2.5} Species in Shenzhen	YUN Hui, HE Ling-yan, HUANG Xiao-feng, <i>et al.</i> (1245)
Characteristics of PAHs in the Atmosphere in Winter and Summer in the Urban and Suburban of Fuzhou	YI Zhi-gang, HUANG Xing-ran, BI Jun-qi, <i>et al.</i> (1252)
Seasonal Variation and Spatial Distribution of Typical Organochlorine Pesticides in the Atmosphere of Hexi Corridor and Lanzhou, Northwest China	DING Zhong-yuan, MAO Xiao-xuan, MA Zi-long, <i>et al.</i> (1258)
Simulation of Air Pollution Characteristics and Estimates of Environmental Capacity in Zibo City	XUE Wen-bo, WANG Jin-nan, YANG Jin-tian, <i>et al.</i> (1264)
Diurnal Changes in Greenhouse Gases at Water-Air Interface of Xiangxi River in Autumn and Their Influencing Factors	HUANG Wen-min, ZHU Kong-xian, ZHAO Wei, <i>et al.</i> (1270)
Influence of Human Activities on Groundwater Environment Based on Coefficient Variation Method	ZHAO Wei, LIN Jian, WANG Shu-fang, <i>et al.</i> (1277)
Nitrogen Non-Point Source Pollution Identification Based on ArcSWAT in Changde River	DENG Ou-ping, SUN Si-yang, LÜ Jun (1284)
Study on the Content and Carbon Isotopic Composition of Water Dissolved Inorganic Carbon from Rivers Around Xi'an City	GUO Wei, LI Xiang-zhong, LIU Wei-guo (1291)
First Flush Effects of Storm Events of Baoxiang River in Lake Dianchi Watershed	GUO Huai-cheng, XIANG Nan, ZHOU Feng, <i>et al.</i> (1298)
Estimation of Releasing Fluxes of Sediment Phosphorus in the Three Gorges Reservoir During Late Autumn and Early Winter	NIU Feng-xia, XIAO Shang-bin, WANG Yu-chun, <i>et al.</i> (1308)
Distributions and Pollution Status of Heavy Metals in the Suspended Particles of the Estuaries and Coastal Area of Eastern Hainan	XIN Cheng-lin, REN Jing-ling, ZHANG Gui-ling, <i>et al.</i> (1315)
Environmental Characteristics of Heavy Metals in Surface Sediments from the Huanghe Estuary	WU Bin, SONG Jin-ming, LI Xue-gang (1324)
Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Zhalong Wetland	YE Hua-xiang, ZANG Shu-ying, ZHANG Li-juan, <i>et al.</i> (1333)
Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals of the Typical Dredged Mud in Shanghai	TANG Qing-li, CHENG Jin-ping, GAO Hao-min, <i>et al.</i> (1340)
Pollution Characteristics of Heavy Metals in Sludge from Wastewater Treatment Plants and Sludge Disposal in Chinese Coastal Areas	ZHANG Can, CHEN Hong, YU Yi-xuan, <i>et al.</i> (1345)
Comparison of the Estrogenic Activity of Organic Compounds in Source Water and Finished Water from the Yangtze River and Taihu Lake in Certain Areas of Jiangsu Province	JIN Tao, LÜ Xue-min, ZENG Yi-fan, <i>et al.</i> (1351)
Occurrence and Fate of Phthalates in Wastewater Treatment Plants in Beijing, China	ZHOU Yi-qi, LIU Yun-xia (1357)
Research on Sludge Toxicity Caused by DMF Biodegradation and Toxicity Spatial Distribution in Sludge Floes	HU Yuan-yuan, YANG Na, DING Yi, <i>et al.</i> (1363)
Study on the Ecological Risk of Wild Veined Rapa Whelk (<i>Rapana venosa</i>) Exposed to Organotin Compounds in Bohai Bay, China	AN Li-hui, ZHANG Yan-qiang, SONG Shuang-shuang, <i>et al.</i> (1369)
Bioaccumulation of Mercury in <i>Crassostrea</i> sp. Exposed to Waste Seawater Discharged from a Coal-fired Power Plant Equipped with a Seawater Flue-gas Desulfurization System	LIU Xi-yao, YUAN Dong-xing, CHEN Yao-jin (1374)
Effects of Imidazolium Chloride Ionic Liquids on the Acute Toxicity and Weight of Earthworm	HUANG Ruo-nan, FAN Jun-jie, TU Hong-zhi, <i>et al.</i> (1380)
Influencing Factors and Mechanism of Arsenic Removal During the Aluminum Coagulation Process	CHEN Gui-xia, HU Cheng-zhi, ZHU Ling-feng, <i>et al.</i> (1386)
Removal of DON in Micro-polluted Raw Water by Coagulation and Adsorption Using Activated Carbon	LIU Bing, YU Guo-zhong, GU Li, <i>et al.</i> (1392)
Mechanism of Catalytic Ozonation for the Degradation of Paracetamol by Activated Carbon	WANG Jia-yu, DAI Qi-zhou, YU Jie, <i>et al.</i> (1402)
Reductive Degradation of Chlorophenols in Aqueous Solution by Gamma Irradiation	PENG Yun-xia, HE Shi-jun, GONG Wen-qi, <i>et al.</i> (1411)
Effect of C/N Ratio on Nitrite Accumulation During Denitrification Process	YUAN Yi, HUANG Yong, DENG Hui-ping, <i>et al.</i> (1416)
Nitrous Oxide Emission During Denitrification for Activated Sludge Acclimated with Methanol as the Organic Carbon	ZHAI Xiao-feng, JIANG Cheng-ai, WU Guang-xue, <i>et al.</i> (1421)
Comparison and Optimization of Cellulose Carbon Source for Denitrification Filter	LI Bin, HAO Rui-xia (1428)
A Novel Municipal Wastewater Treating Process for Energy Production and Autotrophic Nitrogen Removal Based on ANAMMOX	LU Jian-cong, GAO Da-wen, SUN Xue-ying (1435)
Modeling and Dynamic Simulation of the Multimode Anaerobic/Anoxic/Aerobic Wastewater Treatment Process	ZHOU Zhen, WU Zhi-chao, WANG Zhi-wei, <i>et al.</i> (1442)
Comparing Microbial Community of High Ammonia Wastewater and Municipal Sewage in a Partial Nitrification System	ZHAO Zhi-rui, MA Bin, ZHANG Shu-jun, <i>et al.</i> (1448)
Analysis of the Fractal Structure of Activated Sludge Floes	RUAN Xiao-dong, LIU Jun-xin (1457)
Rapid Cultivation of Aerobic Nitrifying Granular Sludge with Alternate Loading Method	SHEN Na, YANG Chang-zhu, PU Wen-hong, <i>et al.</i> (1464)
Acceleration of the Formation of Aerobic Granules in SBR by Inoculating Different Proportions and Different Diameters of Mature Aerobic Granules	XIONG Guang-cheng, PU Wen-hong, YANG Chang-zhu (1472)
Mechanisms of the Improvement in Dewaterability of Alkaline Fermented Sludge by Simultaneous Ammonium and Phosphate Recovery	ZHANG Chao, CHEN Yin-guang, GU Guo-wei (1479)
Use of Flow Cytometric Sorting to Assess the Diversity of Eukaryotic Picophytoplankton of Lakes	XIE Wei-wei, GONG Yi, WANG Zhi-wei, <i>et al.</i> (1485)
Allelopathy Effects of Ferulic Acid and Coumarin on <i>Microcystis aeruginosa</i>	GUO Ya-li, FU Hai-yan, HUANG Guo-he, <i>et al.</i> (1492)
Spatiotemporal Characteristics of Zooplankton Community Structure and Diversity in the Strong Temperature Increment Seawaters near Guohua Power Plant in Xiangshan Bay	ZHU Yi-feng, HUANG Jian-yi, LIN Xia, <i>et al.</i> (1498)
Screening of Epoxy-degrading Halophiles and Their Application in High-salt Wastewater Treatment	WANG Jin, XU Zhen, PENG Shu-chuan, <i>et al.</i> (1510)
Biodegradation of Decabromodiphenyl Ether by Intracellular Enzyme Obtained from <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	SHI Guang-yu, YIN Hua, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (1517)
Influence of Yeast Extract on the Fermentation of Glucose by the Demulsifying Strain <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1	HUANG Xiang-feng, WANG Kai, LI Ming-xia, <i>et al.</i> (1524)
Phylogenetic Analysis of Methanogenic Corn Stalk Degrading Microbial Communities	QIAO Jiang-tao, GUO Rong-bo, YUAN Xian-zheng, <i>et al.</i> (1531)
Inhibition of Methanogenium by Erythromycin and Its Domestation	LIU Zi-xu, SUN Li-ping, LI Yu-you, <i>et al.</i> (1540)
Sand Box Study on Fingering Front Morphology for NAPLs Infiltrated in Homogeneous Porous Media	YANG Bin, LI Hui-ying, WU Bin, <i>et al.</i> (1545)
Vertical Distribution and Possible Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Sewage Area Soil	YAO Lin-lin, ZHANG Cai-xiang, LI Jia-le, <i>et al.</i> (1553)
Characteristic and Evaluation of Soil Pollution by Heavy Metal in Different Functional Zones of Hohhot	GUO Wei, SUN Wen-hui, ZHAO Ren-xin, <i>et al.</i> (1561)
Distribution Characteristics of Rice Photosynthesized Carbon in Soil Aggregates of Different Size and Density	LI Miao-miao, NIE San-an, CHEN Xiao-juan, <i>et al.</i> (1568)
Profile of Soil Microbial Biomass Carbon in Different Types of Subtropical Paddy Soils	SHENG Hao, ZHOU Ping, YUAN Hong, <i>et al.</i> (1576)
Effect of Composting Organic Fertilizer Supplies on Hexachlorobenzene Dechlorination in Paddy Soils	LIU Cui-ying, JIANG Xin (1583)
Remediation of Cu-Pb-Contaminated Loess Soil by Leaching with Chelating Agent and Biosurfactant	LIU Xia, WANG Jian-tao, ZHANG Meng, <i>et al.</i> (1590)
Effects of Different Temperatures Biochar on Adsorption of Pb(II) on Variable Charge Soils	JIANG Tian-yu, JIANG Jun, XU Ren-kou, <i>et al.</i> (1598)
Preparation and Performance Investigation of <i>Trichoderma viride</i> -Modified Corn Stalk as Sorbent Materials for Oil Spills	LAN Zhou-lin, PENG Dan, GUO Chu-ling, <i>et al.</i> (1605)
Removal of PO ₄ ³⁻ from Solution, Wastewater and Seawater by Modification and Granulation Magnesium and Aluminium Layered Double Hydroxide	XING Kun, WANG Hai-zeng (1611)
Influence of Carboxylic Carbon Nanotube Supported Platinum Catalyst on Cathode Oxygen Reduction Performance of MFC	TU Li-xing, ZHU Neng-wu, WU Ping-xiao, <i>et al.</i> (1617)
Flue Gas Desulfurization by a Novel Biomass Activated Carbon	LIU Jie-ling, TANG Zheng-guang, CHEN Jie, <i>et al.</i> (1623)
Method for Grading Industrial Sectors in Energy Consumption and Its Application	MAO Jian-su, MA Lan (1628)
Dynamics and Environmental Load of Food Carbon Consumption During Urbanization: A Case Study of Xiamen City, China	YAN Zhen, CUI Sheng-hui, LI Gui-lin, <i>et al.</i> (1636)

《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4月15日 34卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 4 Apr. 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