第 34 卷第 9 期 环 境 科 学 Vol．34，No． 9

2°13 年 9 月 ENVIRONMENTAL SCIENCE Sep・，013

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，对土壤中铅全量及各形态含量进 行分析.在 0. 1 mol"LEDTA， 30 min， 25t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-jie1，2 ，HUANG Jin-lou2，LIU Zhi-qiang1 ，YUE Xi2，3

( 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壬)， 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45，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 中的重金属物质一11 ,Elik C2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C3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,以期为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
2. 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0~60cm.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值采用玻璃电极法计测定，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 25T、超声波频率25 kHz、功率75 W）与传统振荡 （水浴25°C、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．

1. 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 | 1 601 | 50. 5 | 46. 3 | 3. 2 | 砂质壤土 |
| A | 7. 018 | 1. 39 | 8. 37 | 14. 15 | 2 568 | 65. 1 | 28. 1 | 5. 8 | 砂质壤土 |
| B | 7. 124 | 2. 30 | 6. 86 | 15. 17 | 6 818 | 54. 4 | 32. 3 | 13. 3 | 砂质壤土 |
| C | 7. 075 | 1. 96 | 2. 32 | 18. 77 | 2 958 | 22. 5 | 55. 3 | 22. 2 | 粉质壤土 |
| BZ | 7. 354 | 2. 45 | 3. 06 | 15. 34 | 2 905 | 34. 4 | 52. 6 | 13. 0 | 粉质壤土 |

供试土壤铅形态分布

1. 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

表**2**

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.

Table 2 Lead speciation distribution of tested soil

酸溶态/mg・kg-1 铁锰态/mg・kg-1 有机态/mg・kg-1 残渣态/mg・kg-1 形态全量/mg・kg-1

*尽二* 质量分数 几二 质量分数 质量分数 质量分数 质量分数/ .1 -

含量 /% 含量 /% 含量 /% 含量 /% 含量 /% /mg,kg

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| WS | 45. 66 | 2. 86 | 223. 25 | 14. 0 | 33. 94 | 2. 1 | 1 294 | 80. 9 | 1 599 | 99. 8 | 1 601 |
| A | 782. 0 | 29. 5 | 1 300 | 49. 0 | 62. 33 | 2. 35 | 506. 2 | 19. 1 | 2 651 | 103. 0 | 2 568 |
| B | 811. 1 | 12. 23 | 4 421 | 66. 6 | 157. 3 | 2. 37 | 1 428 | 21. 5 | 6 634 | 97. 3 | 6 818 |
| C | 732. 0 | 25. 1 | 1 216 | 41. 7 | 81. 89 | 2. 81 | 619. 7 | 21. 2 | 2 917 | 98. 6 | 2 958 |
| BZ | 520. 3 | 18. 0 | 1 557 | 53. 7 | 142. 6 | 4. 92 | 738. 5 | 25. 5 | 2 897 | 99. 7 | 2 905 |

1. 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 |
|  | 清洗后/mg・kg-1 | 1 242 | 533.9 | 1 977 | 754.6 | 825. 6 |
| UCE | 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 |
|  | 清洗后/mg・kg-1 | 1 439 | 1 327 | 3 491 | 1 381 | 1 851 |
| CCE | 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夕卜,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1 5 % ，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.

nm残渣态

**7 000**

**6 000**

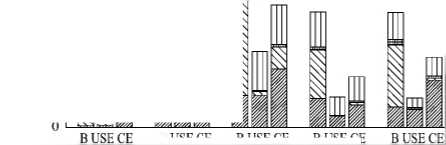
oooooooooo o o o o o

5 4 3 2 1 -'ootE 血如宰

h有机物及硫化物结合态

0铁猛氧化物结合态

遂酸可提取态

图 **1 UCE** 与 **CCE** 清洗前后铅形态含量变化

B USE CE B USE CE B USE CE 清洗前后铅形态分布变化

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

1. 结论
2. 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%.
3. 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.
4. 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 .

1. 苏绍玮，陈尊贤. 土壤清洗法整治重金属污染土壤国内夕最

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.

1. 可欣，李培军，张昀，等. 利用乙二胺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.

1. 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 ) : 205­210.

[8 ] Swamy K M， Narayana K L. Ultrasonically assisted leaching

[A]. In: Mason T J， Tiehm A ( Eds. ) . Advances in

Sonochemistry， 6， Theme Issue--Ultrasound 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.

1. 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.
2. 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.
3. Elik A. Ultrasonic-assisted leaching of trace metals from sediments as a function of pH[J]. Talanta， 2007， **71**(2) : 790­794.
4. 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

| 14] | 鲍士旦.土壤农化分析M .（第三版）.北京：中国农业出 | [18 |
| --- | --- | --- |
|  | 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- | [19 |
| 16] | 20 .  李艳梅，雷梅，陈同斌，等. 钢铁工业遗留场地土壤重金属 | [20 |
|  | 洗脱剂筛选研究J -生态环境学报，2011, **20** （4） : 696- |  |
|  | 700. | [21 |

sequential extraction procedure [ J ． Journal of Hazardous Materials，2008 ，**154** ( 1-3 ) : 998-1006．

17 USEPA. Guide for conducting treatability studies under CERLA：

Soil Washing Interim Guidance， EPA /540 /2- 91 /020A， Washington DC，1991 .

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.

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.

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.

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.