

柠檬酸与皂素对重金属污染土壤的联合淋洗作用

许中坚, 许丹丹, 郭素华, 邱喜阳, 李方文

(湖南科技大学化学化工学院, 湖南 湘潭 411201)

摘要:以重金属 Zn、Pb、Cu 复合污染土壤为对象, 采用淋洗方法, 研究了柠檬酸与皂素对人工污染土壤的联合淋洗修复效果。结果表明, 40 mmol·L⁻¹ 的柠檬酸与质量分数为 3% 的皂素在体积比为 1:5 的情况下对重金属 Zn、Pb 淋洗的累计去除效率较高, 分别为 67.2%, 68.8%; 在体积比为 1:1 时对 Cu 的累积去除率较高, 为 37.7%, 不及单独用柠檬酸淋洗的效果好。柠檬酸与皂素对土壤中重金属淋洗的联合效应与二者的体积比和重金属种类有关, 两者的联合淋洗可去除 Zn 的 96% 酸溶态、38.9% 可氧化态, 淋洗后可还原态显著增加; Pb 酸溶态、可还原态均减少了 80% 左右; Cu 的酸溶态、可还原态减少了 80% 以上, 可氧化态和残渣态则没有显著性变化。

关键词: 重金属; 污染土壤; 柠檬酸; 皂素; 联合作用; 淋洗

中图分类号: X171.5 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2014)08-1519-07 doi:10.11654/jaes.2014.08.008

Combined Leaching of Heavy Metals in Soil by Citric Acid and Saponin

XU Zhong-jian, XU Dan-dan, GUO Su-hua, QIU Xi-yang, LI Fang-wen

(Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: Soil contamination with heavy metals has become an increasingly severe global environmental issue. Considerable efforts have been made to remediate contaminated soils. In this study, Zn, Pb and Cu spiked soil was employed to evaluate leaching of metals from the soil with citric acid and saponin. First, optimal concentration of citric acid or saponin was determined in mono-leaching experiments with single citric acid or saponin. Second, removal rates of heavy metals were examined by co-leaching of citric acid and saponin at their optimal concentrations. Finally, chemical species of heavy metals in soils after co-leaching were analyzed using BCR procedure. The optimal concentration of citric acid was 40 mmol·L⁻¹ and saponin 3%. The removal rates of Zn and Pb were greatest at 1:5 volume ratio of citric acid to saponin solution, being 67.2% and 68.8%, respectively. However, the greatest removal rate of Cu was 37.7%, at 1:1 volume ratio of citric acid to saponin, less than that of citric acid alone. Compared to the control, combined leaching removed 96% of acid soluble, 38.9% of oxidizable and 51.5% of residual Zn, but increased reducible Zn significantly. Leaching reduced both acid soluble and reducible Pb and Cu by 80%. Oxidizable and residue Cu did not change significantly after leaching.

Keywords: heavy metals; contaminated soil; citric acid; saponin; combined effect; leaching

土壤重金属污染会导致严重的生态环境和人类健康风险。因此, 必须有效控制土壤重金属污染并对已污染的土壤进行恰当的修复。重金属污染土壤修复的原理有清除、稀释、固定化及转化为低毒的形态, 修复方法大致可分为物理修复、化学修复和生物修复^[1-3]。化学修复中的淋洗技术是一种操作简单、快速有效的土壤重金属污染修复方法^[4-5]。EDTA 等人工合成螯合

剂虽然淋洗效果好, 但因其自身的化学稳定性、难生物降解性及缺乏离子选择性所带来的环境和健康风险而受到质疑^[6]。天然有机酸和生物表面活性剂是一类环境友好型淋洗剂, 它们可与土壤中的重金属络合, 随土壤淋洗液被淋出, 以达到去除重金属的效果, 而且它们还可以被生物降解, 不会造成土壤二次污染, 从而使这类淋洗剂具有良好的应用前景。单一有机酸或表面活性剂淋洗修复重金属污染土壤的研究已有较多报道, 单用有机酸或生物表面活性剂作淋洗剂时, 虽然无毒、易降解, 但存在成本高以及有时修复效果有限等问题, 很多学者已开始研究利用有机酸和表面活性剂复合淋洗去除土壤环境中的重金属。现有

收稿日期: 2014-01-12

基金项目: 国家自然科学基金(20577008); 湖南省自然科学基金(05JJ30017)

作者简介: 许中坚(1967—), 男, 湖南洞口人, 博士, 教授, 主要从事生态环境污染与修复研究。E-mail: xu67zj@126.com

的研究表明有机酸与表面活性剂的联合作用会进一步促进土壤中重金属的释放,有助于提高重金属的去除率^[6-8]。在有机酸中,对柠檬酸的研究比较多,虽然其修复效果低于酒石酸,但其相对成本低;表面活性剂中,皂素的研究也比较多,修复效果也比较好。因此,本文重点研究柠檬酸与皂素联合作用对污染土壤中重金属的淋洗效果。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为湖南省湘潭市九华区红壤,土样经自然风干后,剔除植物残体和石块,磨碎过 2 mm 筛,将部分土样磨细过 0.125 mm 筛,供重金属元素全量分析。土壤有机质(SOM)采用重铬酸钾容量法测定;土壤 pH 采用酸度法测定;土壤粘粒(Clay)采用比重计法测定;土壤阳离子交换量(CEC)测定采用醋酸铵淋洗法。重金属元素全量分析采用王水+HClO₄ 消解,用 Pb(II)-二硫脲-PAR 水相光度法测定样品中铅,用镉试剂分光光度法测样品中镉,用 2,9-二甲基-1,10-菲啉分光光度法测定样品中铜。土壤理化性质见表 1。

表 1 土壤基本理化性质

Table 1 Main physicochemical properties of soil used in experiment

pH (H ₂ O)	pH (KCl)	CEC/ cmol·kg ⁻¹	SOM/ %	Clay/ %	Pb/ mg·kg ⁻¹	Zn/ mg·kg ⁻¹	Cu/ mg·kg ⁻¹
4.75	3.89	9.56	3.10	35.45	257	127	106

称取上述过 2 mm 筛的土样 1.0 kg,加入 Pb(NO₃)₂ (7.50 mg·mL⁻¹), Zn(NO₃)₂·6H₂O (6.00 mg·mL⁻¹), Cu(NO₃)₂·3H₂O (1.50 mg·mL⁻¹) 各 100 mL 的混合液,充分拌匀,室温静置 7 d,自然风干后过 2 mm 筛,密封保存并陈化一年,制得重金属 Pb、Zn、Cu 复合污染土壤。

1.2 试剂与仪器

试剂:一水合柠檬酸(柠檬酸)(Citric acid monohydrate);皂素(阿拉丁)(Saponin, BR, 10%~25%);其他试剂均为市售分析纯试剂,实验用水为去离子水。

仪器:T6 新世纪紫外可见分光光度计(北京普析通用责任有限公司);TDZ5-WS 型台式低速离心机(上海维尔康乡麓离心机有限公司)。

1.3 淋溶实验

选用 500 mL 医用输液瓶盛装淋洗液,用一次性医用输液管控制淋洗速度,普通三角漏斗(开口直径 6 cm,斗高 6 cm)上铺放一层慢速滤纸,滤纸上填放过

2 mm 筛的人工合成污染土壤(5.000 0±0.000 2)g。轻轻摇动漏斗,铺平土样后,上方放置一层慢速滤纸(大小刚好盖住土样),用以承接淋溶液并使淋溶液均匀下渗,防止产生管渗。填装土样前,用 60 目尼龙布(经稀盐酸浸泡)将一张滤纸固定在漏斗管底部,以进一步过滤淋出液。

首先用洗液瓶滴入去离子水至土样饱和,并垂直悬挂平衡 48 h。分别配制浓度为 20、40、60 mmol·L⁻¹ 的柠檬酸溶液和质量分数为 1%、3%、5% 的皂素溶液,注入淋洗瓶中,以 1 mL·min⁻¹ 左右的流速进行连续淋洗,用 50 mL 烧杯依次收集淋出液,每次收集 20 mL,收集 10 次共 200 mL,测定每份淋出液中的 Zn、Pb、Cu 含量。选取去除效果好的柠檬酸浓度和皂素浓度,然后在最佳浓度下柠檬酸与皂素以体积比为 10:1、1:5、1:1、1:5 的溶液再进行淋洗,每个处理重复 3 次,并做空白对照试验。根据以前的研究^[9],在 pH=5.0 左右的环境下有利于提高重金属去除率,故将淋溶液用稀 NaOH 溶液和稀 HCl 溶液调节 pH=5.0 左右。

待淋出液收集完毕后,移去淋洗溶液,而后用 50 mL 去离子水以原速率流过土柱,待淋洗装置中不再有液体流出时,停止淋洗,取出土样,自然风干,并采用 BCR 连续萃取法^[10]对用柠檬酸、皂素联合淋洗剂淋洗前后的土壤进行重金属形态分析。

2 结果与讨论

2.1 柠檬酸的淋洗效果

低分子的有机酸对土壤中重金属迁移性和形态的影响,因有机酸和重金属种类与浓度、土壤类型以及所处环境条件而异^[11-13]。不同浓度的柠檬酸对土壤重金属的淋洗效果如图 1 所示。用去离子水淋洗土壤中重金属 Zn、Pb、Cu 的累积去除率都在 10% 以下,淋洗去除效果不明显;而柠檬酸淋洗液对土壤中重金属的释放有明显的促进作用。20 mmol·L⁻¹ 的柠檬酸对 Zn、Pb、Cu 的累积去除率分别为 26.0%、37.2%、30.0%;40 mmol·L⁻¹ 的柠檬酸对三者的累积去除率分别为 47.3%、54.6%、41.3%;60 mmol·L⁻¹ 的柠檬酸对三者的累积去除率分别为 44.6%、60.6%、39.4%。随着柠檬酸浓度的增大,重金属 Zn、Cu 去除率先增大后减小,而 Pb 则表现出累积去除率持续增大。这可能是因为土壤中重金属的化学形态分布、溶解度不同以及土壤中氧化物、有机质、粘粒等对重金属 Zn、Pb、Cu 的化学吸附能力不同^[14]。从淋洗剂的用量来看,不同浓度的柠檬酸在淋洗量为 100 mL 时 Zn 的累积去除

率分别为 24.7%、44.3%、41.5%,已经达到最大累积去除率(淋洗量为 200 mL 时的累积去除率)的 90.0%以上。Pb 的去除率一直保持着较高的增长量,在淋洗量为 140 mL 时累积去除率分别达到 36.7%、49.8%、58.0%,占最大累积去除率的 95.0%以上。Cu 的去除效果没有 Zn 和 Pb 好,但在 40~60 mmol·L⁻¹ 的浓度下累积去除率也可到 40%。可见,柠檬酸浓度为 40 mmol·L⁻¹ 时,Zn 和 Cu 去除率较高,而 Pb 的去除效果在柠檬酸浓度为 60 mmol·L⁻¹ 时较好。考虑到研究对象是重金属复合污染土壤,且柠檬酸浓度为 40 mmol·L⁻¹ 时对 Pb 的累积去除率与 60 mmol·L⁻¹ 时相

比相差不到 6%,因此选取柠檬酸浓度为 40 mmol·L⁻¹ 为最佳淋洗浓度。

2.2 皂素的淋洗效果

选用 1%、3%、5% 的皂素溶液对上述重金属污染土壤进行淋洗,其淋洗效果见图 2。Hong 等^[15]认为生物表面活性剂可以被生物降解,当有重金属存在的情况下,表面活性剂本身在土壤上的被吸附性较弱,因此皂素可以与土壤中重金属络合,且会被淋洗液淋出,从而达到去除重金属的效果。

本实验中,皂素质量分数为 1% 时,重金属 Zn、Pb、Cu 的最大累积去除率分别为 33.5%、31.8%、

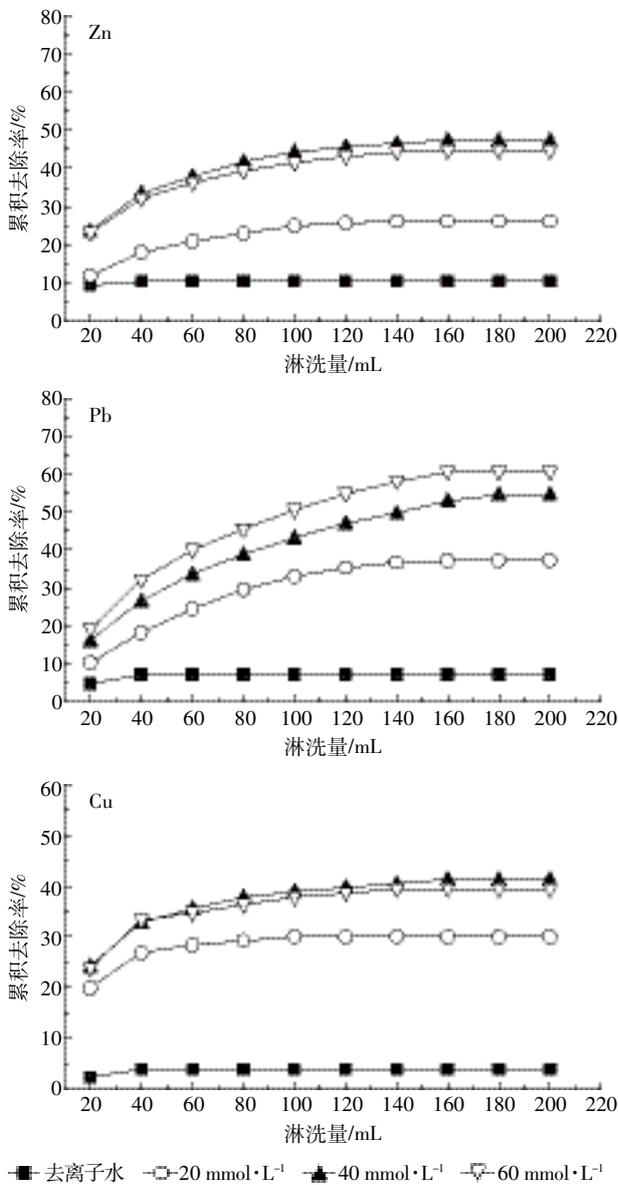


图 1 柠檬酸浓度对重金属 Zn、Pb、Cu 去除率的影响

Figure 1 Effects of citric acid concentrations on removal rates of soil Zn, Pb and Cu

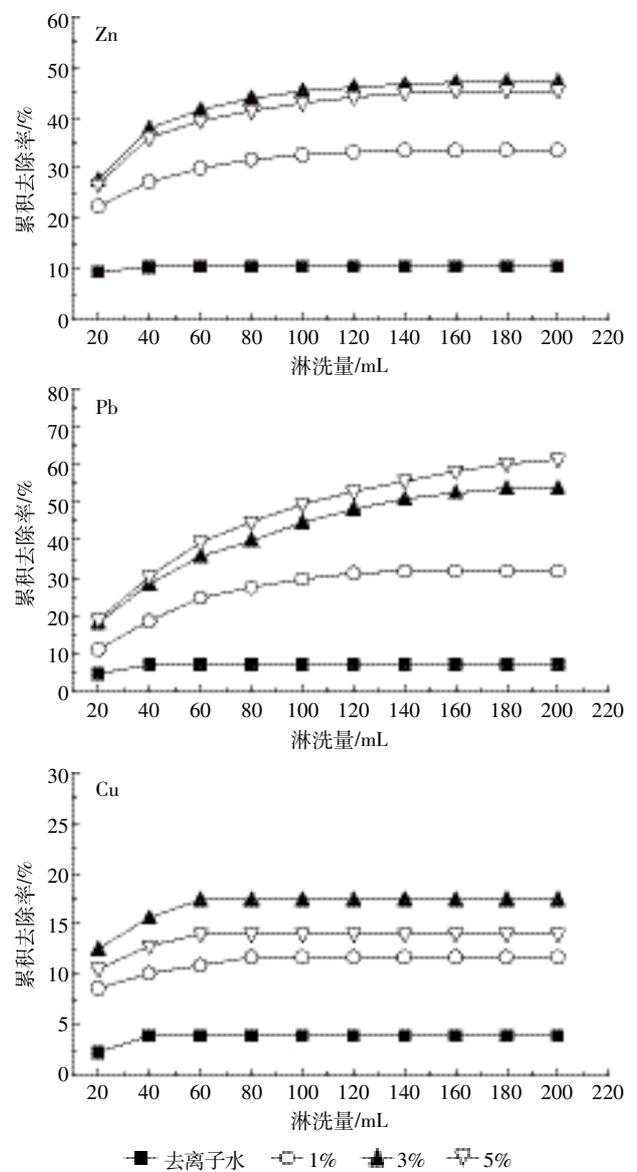


图 2 皂素浓度对重金属 Zn、Pb、Cu 去除率的影响

Figure 2 Effects of saponin concentrations on removal rates of soil Zn, Pb and Cu

11.7%；皂素质量分数为3%时，三者的最大去除率分别为47.0%、53.6%、17.4%；皂素质量分数为5%时，三者的最大累积去除率分别达45.3%、61.3%、14.0%。随着皂素浓度的增大，Zn和Cu的累积去除率呈先增大再减弱现象，皂素的质量分数为1%时，土壤颗粒吸附的还是单分子皂素，此时的浓度还无法改变固液界面性质，重金属Zn、Cu很难脱离土壤颗粒，从而导致Zn、Cu的去除率较低；随着皂素浓度增大到3%，此时超过其临界胶束浓度，形成的胶团把重金属Zn、Cu包围在多个皂素分子之间，使其与土壤颗粒很难再结合，Zn、Cu会随着这种胶团转移到土壤液相中，使得重金属Zn、Cu的去除率增加；当皂素浓度增加到5%时，重金属Zn、Cu向更加难以解吸的形态转化，导致其对Zn、Cu的解吸效率相对较低，减弱了皂素与Zn、Cu的络合能力，从而使得重金属Zn、Cu的去除率降低^[7,15-16]。而Pb的累积去除率一直呈增大的趋势。这是因为皂素的亲水性羧基与重金属Pb形成的络合物要比Zn、Cu的更加稳定^[17]，皂素与重金属Pb生成的亲水性胶束相，降低了Pb与土壤的表面张力，从而使其随表面活性剂胶束进入土壤液相；随着皂素浓度的增加，这种作用也会增强，重金属Pb解吸率也不断增加，从而使得Pb的去除率增大。总的来说，皂素对Zn和Pb的去除效果比较好，而对Cu的去除效果要相对差一些。根据皂素质量分数对这3种重金属去除率的影响规律，并考虑到虽然5%的皂素去除Pb的效果要稍好于3%的皂素，但相差不大，故选择质量分数为3%的皂素溶液为最佳淋洗浓度。

2.3 柠檬酸与皂素联合作用的淋洗效果

在柠檬酸最佳浓度为40 mol·L⁻¹和皂素最佳质量分数为3%的条件下，进行体积配比为1:10、1:5、1:1、5:1的淋洗实验，结果如图3所示。不同体积配比的柠檬酸与皂素，随着淋洗液量的增加，累积去除率一直增大，去除率的增加量在第一次淋洗时最大，以后重金属去除率的增加量越来越小。

柠檬酸与皂素的体积配比为1:10时，重金属Zn、Pb、Cu累积去除率分别为47.2%、48.8%、18.3%；体积比为1:5时的累积去除率分别达67.2%、68.8%、30.5%。增大柠檬酸与皂素的体积比到1:1时，Zn、Pb、Cu累积去除率分别为51.2%、57.4%、37.7%；当体积比达到5:1时，累积去除率分别为45.8%、59.3%、24.6%。可以看出随着体积配比的增大，Zn和Cu的淋洗累积去除率呈现的规律并不完全一致。从淋洗的累积去除效果来看，三者达到最大浸提率所需的体积配比不同。设柠檬酸的

累积去除率为 m ，皂素的累积去除率为 n ，两者联合时的去除率为 w ，定义联合效应的贡献值 E 为：

$$E = \frac{w - \max(m, n)}{w}$$

上式中 $|E|$ 越大表明联合效应越强；若 $E > 0$ ，联合效应为协同效应； $E < 0$ ，联合效应为拮抗效应。如果 $|E|$ 很小，则表示为独立效应^[18]。计算所得联合淋洗的贡献值见表2。

表2 不同体积比复合作用的贡献值

Table 2 Contribution values of co-leaching at various volume ratios of citric acid and of saponin

柠檬酸与皂素 体积比	贡献值 E		
	Zn	Pb	Cu
1:10	0.000	-0.118	-1.255
1:5	0.297	0.230	-0.359
1:1	0.073	0.050	-0.093
5:1	-0.055	0.082	-0.682

从表2可以发现，柠檬酸与皂素体积配比为1:1、1:5时，对Zn表现出协同作用，且在1:5时协同作用更为强烈；在体积比为5:1时，两者存在微弱的拮抗作用，在1:10时对Zn表现出独立效应。这说明柠檬酸与皂素的体积配比为1:5时，对Zn去除效果最好，后随着体积比的增大，累积去除率反而有所降低。对于重金属Pb而言，在体积比为1:10时表现为微弱的拮抗作用，其他情况均表现出协同作用，且在体积比为1:5时协同作用最大。这也验证了柠檬酸和皂素的联合作用比单独作用对Zn、Pb的淋洗效果好这一实验结果。陈玉成等^[7]采用淋洗和振荡离心试验研究了螯合剂与表面活性剂等对城市污泥中Cd、Cr的去除影响，结果表明两者联合作用比单一的处理效果好。但对Cu的淋洗，联合作用的效果并不比单独使用柠檬酸的效果好。两者的联合作用均表现出拮抗作用。一方面柠檬酸与皂素对彼此的性质产生了影响，另一方面柠檬酸和皂素作为外源质子和有机配体加入，会与胶体表面的Cu发生一系列复杂的化学反应，影响了Cu在土壤中形态分布。其解吸机理可能是质子的溶解作用和有机配体与土壤胶体对重金属的竞争吸附作用^[19]，减少了对Cu的解吸，降低了Cu在溶液中的浓度，从而降低了Cu的淋洗去除率。

2.4 淋洗前后土壤重金属的形态分析

利用BCR法分析了用40 mol·L⁻¹的柠檬酸与3%的皂素以体积比为1:5的混合液淋洗前后土壤中

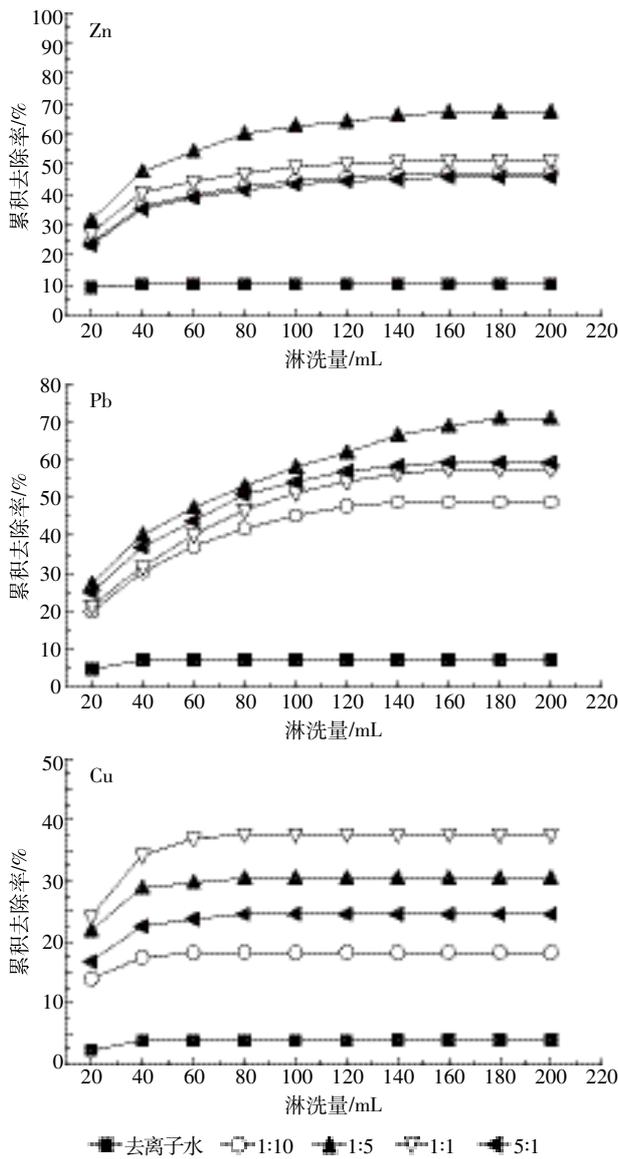


图3 不同体积配比的柠檬酸和皂素联合淋洗对重金属 Zn、Pb、Cu 去除率的影响

Figure 3 Removal rates of Zn, Pb and Cu influenced by co-leaching with citric acid and saponin at various volume ratios

Zn、Pb、Cu 各形态变化,实验结果如图4所示。淋洗前后重金属 Zn、Pb、Cu 的各个形态的含量比例均发生了变化,说明柠檬酸与皂素的联合作用改变了重金属的形态。在淋洗前 Zn 主要以酸溶态和残渣态存在,分别为总量的 43.9%和 41.4%;其次为可氧化态和可还原态,分别为 13.5%和 1.2%。淋洗后 Zn 则主要以可氧化态和残渣态存在,分别占总量的 25.8%、52.8%,其次为可还原态和酸溶态,分别占总量的 16.6%和 4.8%。淋洗后,Zn 的酸溶态几乎全部被淋洗掉,柠檬酸与皂素的联合作用可以去除 38.9%可氧化态的 Zn

和 51.5%残渣态的 Zn;但 Zn 的可还原态由淋洗前的 1.2%增大到淋洗后的 16.6%,说明重金属 Zn 的其他形态会部分向可还原态转化。淋洗前 Pb 的酸溶态、可还原态、可氧化态和残渣态分别为总量的 24.3%、36.9%、13.3%和 25.5%,而淋洗后 Pb 的各个形态分别占总量的 15.0%、23.5%、11.6%和 49.9%。柠檬酸与皂素的联合作用会有效去除 80%以上酸溶态 Pb、81.4%的可还原态 Pb、74.6%的可氧化态 Pb 和 52.1%的残渣态 Pb,可见淋洗对 Pb 的形态影响较大。Cu 在淋洗前也主要以残渣态为主,占总量的 69.5%,其次为酸溶态,占 20.7%,可还原态与可氧化态分别占 8.20%和 1.60%;淋洗后,酸溶态 Cu 的含量占总量的 4.5%,即可去除 85.0%的酸溶态,可还原态仅为总量的 2.20%,去除率达到 80%以上,而可氧化态从淋洗前的 1.6%提高到淋洗后的 4.5%,说明有少量的其他形态变成了可氧化态。可见虽然能除去一部分残渣态,但去除率仅为 11.0%。

总的来说,柠檬酸与皂素的联合作用对 Zn、Pb 有很好的淋洗效果,酸溶态和残渣态的 Zn、Pb 的各个形态均有很大的贡献率,明显降低了它们的环境风险。杨忠芳等^[20]研究发现土壤 pH 会在很大程度上影响重金属的形态分布。柠檬酸与皂素的联合作用会影响土壤的 pH,很大程度上改变了 Zn、Pb 在土壤中的形态分布,柠檬酸和皂素均可对重金属 Zn、Pb、Cu 进行络合作用,且向土壤中输入的 H⁺能改变土壤中重金属的形态^[4]。因此,淋洗后导致了土壤中重金属 Zn、Pb、Cu 的有效性发生变化。此外,土壤类型、无机和有机胶体含量等因素均可影响重金属在土壤中的化学行为。对于 Cu,其酸溶态贡献率最大,达到了 84.9%,还原态含量也减少了 80.9%,可氧化态和残渣态含量几乎没有变

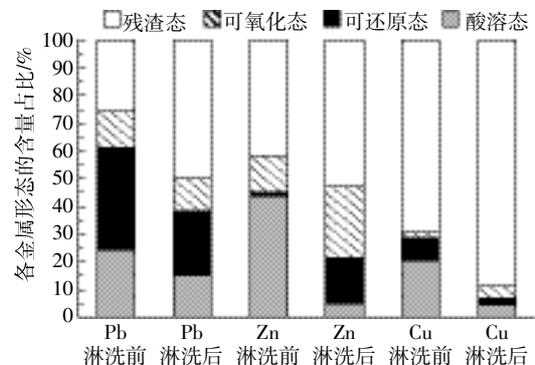


图4 柠檬酸与皂素联合淋洗前后土壤中重金属形态分布
Figure 4 Distribution of heavy metal fractionations in soil before and after co-leaching with citric acid and saponin

化,说明柠檬酸和皂素的联合作用没有单独的柠檬酸或皂素的效果好。有研究表明,重金属的酸溶态和可还原态含量越高,环境风险越大^[21]。在本实验研究中柠檬酸和皂素的联合作用能有效去除重金属 Zn、Pb、Cu 酸溶态和重金属 Pb、Cu 的可还原态,从而为以后的具体修复试验做理论指导。

3 结论

(1)柠檬酸溶液和皂素溶液以一定的体积配比配制成混合溶液对 Zn 和 Pb 有较好的淋洗效果,而对 Cu 的淋洗效果稍差。当柠檬酸与皂素的体积配比为 1:5 时,Zn、Pb 的累积去除率较高,分别达 67.2%、68.8%;其体积比为 1:1 时,Cu 的累积去除率较高,为 37.7%。

(2)柠檬酸与皂素对土壤中重金属淋洗的联合效应与二者的体积比和重金属种类有关。二者体积配比为 1:5 时,对 Zn、Pb 均表现出强的协同作用,5:1 时对 Zn 表现出弱的拮抗作用,1:10 时对 Pb 表现出较强的拮抗作用;而二者联合淋洗对 Cu 均表现出拮抗作用。

(3)两者的联合作用改变了重金属的形态分布。淋洗后的重金属 Zn 的酸溶态几乎全部去除;Pb 的酸溶态和可还原态含量都减少了 80% 左右,可氧化态含量降低了 70% 以上;Cu 的酸溶态与可还原态均降低了 80% 以上,其他形态的去除率极低。

参考文献:

- [1] 韩春梅,王林山,巩宗强,等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 2005, 24(12): 1499-1502.
HAN Chun-mei, WANG Lin-shan, GONG Zong-qiang, et al. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2005, 24(12): 1499-1502.
- [2] Chu W, Chan K H. The mechanism of the surfactant-aided soil washing system for hydrophobic and partial hydrophobic organics[J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 307(1-3): 83-92.
- [3] 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.
- [4] 李玉双,胡晓钧,孙铁珩,等. 污染土壤淋洗修复技术研究进展[J]. 生态学杂志, 2011, 30(3): 596-602.
LI Yu-shuang, HU Xiao-jun, SUN Tie-heng, et al. Soil washing/flushing of contaminated soil: A review[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2011, 30(3): 596-602.
- [5] 崔德杰,张玉龙. 土壤重金属污染现状与修复技术研究进展[J]. 土壤通报, 2004, 35(3): 365-370.
CUI De-jie, ZHANG Yu-long. Current situation of soil contamination by heavy metals and research advances on the remediation techniques [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2004, 35(3): 365-370.
- [6] 陈玉成. 污染环境生物修复工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
CHEN Yu-cheng. Contaminated environment bioremediation engineering[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [7] 陈玉成,郭颖,魏少平,等. 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.
CHEN Yu-cheng, GUO Ying, WEI Shao-ping. Removal of Cd and Cr from municipal sludge by complexing of chelators and surfactants[J]. *China Environmental Science*, 2003, 24(1): 100-104.
- [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 An, WEI Zhong-yi, LI Pei-jun. 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] 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, 12(6): 57-61.
XU Dan-dan, XU Zhong-jian, QIU Xi-yang, et al. Study on combined remediation of citric acid and saponin in heavy metal contaminated soil [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2013, 12(6): 57-61.
- [10] 刘恩峰,沈吉,朱育新,等. 重金属元素 BCR 提取法及在太湖沉积物研究中的应用[J]. 环境科学研究, 2005, 18(2): 57-60.
LIU En-feng, SHEN Ji, ZHU Yu-xin, et al. Determination of heavy metal chemical forms by BCR method for Taihu Lake sediments[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2005, 18(2): 57-60.
- [11] 杨亚提,王旭东,张一平,等. 小分子有机酸对恒电荷土壤胶体 Pb²⁺ 吸附-解吸的影响[J]. 应用生态学报, 2003, 14(11): 1921-1924.
YANG Ya-ti, WANG Xu-dong, ZHANG Yi-ping, et al. Effect of low molecular weight organic acids on Pb²⁺ adsorption and desorption by constant charge soil colloid[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(11): 1921-1924.
- [12] 高彦征,贺纪正,凌婉婷. 有机酸对土壤中镉的解析及影响因素[J]. 土壤学报, 2003, 40(5): 731-737.
GAO Yan-zheng, HE Ji-zheng, LING Wan-ting. Effect of organic acids on cadmium desorption from soils [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(5): 731-737.
- [13] 王淑君,胡红青,李珍,等. 有机酸对污染土壤中铜和镉的浸提效果[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(4): 1627-1632.
WANG Shu-jun, HU Hong-qing, LI Zhen, et al. Cu and Cd extraction from contaminated soils by organic ligands[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(4): 1627-1632.
- [14] 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.
ZENG Min, LIAO Bo-han, ZENG Qing-ru, et al. Effects of three extractants on removal and availabilities of heavy metals in the contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(4): 979-982.
- [15] Hong K J, Tokunaga S, Kajinchi T. Evaluation of remediation process with plant-derived biosurfactant for recovery of heavy metals from contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2002, 49(4): 379-387.

- [16] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F. Metal removal from contaminated soil and sediments by the biosurfactant surfactin[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 133:3812-3820.
- [17] 蒋煜峰, 展惠英, 张德懿, 等. 皂角苷络合洗脱污灌土壤中重金属的研究[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(8):1315-1319.
JIANG Yu-feng, ZHAN Hui-ying, ZHANG De-yi, et al. Study on desorption of heavy metal in sewage-irrigated soil by complexing with saponin[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(8):1315-1319.
- [18] Wallace A. Additive, protective and synergistic effects on plants with excess elements[J]. *Soil Science*, 1982, 139(5):319-323.
- [19] Naidu R, Hater R D. Effect of different organic ligands on cadmium sorption by and extractability from soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1998, 62:644-650.
- [20] 杨忠芳, 陈岳龙, 钱 鏖, 等. 土壤 pH 对镉存在形态影响的模拟实验研究[J]. *地学前缘*, 2005, 12(1):252-260.
YANG Zhong-fang, CHEN Yue-long, QIAN Xun, et al. A study of the effect of soil pH on chemical species of cadmium by simulated experiments[J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(1):252-260.
- [21] 可 欣, 李培军, 巩宗强, 等. 重金属污染土壤修复技术中有关淋洗剂的研究进展[J]. *生态学杂志*, 2004, 23(5):145-149.
KE Xin, LI Pei-jun, GONG Zong-qiang, et al. Advances in flushing agents used for remediation of heavy metal-contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2004, 23(5):145-149.



新书推介



村镇集雨饮水安全保障适用技术

本书主要介绍了村镇集雨饮水系统组成、村镇集雨水污染成因及水质特征、村镇集雨水源地保护与污染防控、村镇集雨饮水生物慢滤处理技术、村镇集雨饮水安全保障政策、村镇集雨饮水安全保障技术应用案例;涵盖集雨水源地防护、集雨水前处理技术及深度处理技术等内容,为集雨水饮用安全保障提供了技术支撑。

※书号:9787122204660 ※定 价:80.0 元
※开本:16 ※出版日期:2014年8月



城镇污水处理厂设计基础及参考图集

本书介绍了污水处理厂设计文件的组成、各主要设计构筑物的设计要点,并收集了大量实际工程中的典型构筑物设计图纸,可作为环境工程、给排水科学与工程、市政工程专业高年级学生及从事污水处理设计的人员的设计入门参考书。

※书号:9787122197382 ※定 价:59.0 元
※开本:横 8 ※出版日期:2014年7月



污水分析与检测

本书以培养环境工程与检测类专业人员污水污染分析与检测能力为目的。全书由五个项目十五个任务组成,即污水 pH 值的测定、污水 BOD 及 COD 的检测、色度的检测、悬浮物的检测、重金属离子含量的检测。每个项目任务都体现了一个完整的工作与学习过程,突出知识的应用性和实用性,注重实际能力的培养。

※书号:9787122207876 ※定 价:30.0 元
※出版日期:2014年9月

如需更多图书信息,请登录 www.cip.com.cn

服务电话:010-64518888,64518800(销售中心)

网上购书可登录化学工业出版社天猫旗舰店:<http://hxgyCBS.tmall.com>

邮购地址:(100011)北京市东城区青年湖南街13号 化学工业出版社

如要出版新著,请与编辑联系,联系电话:010-64519525。