

有机酸对污染土壤重金属的淋洗效果研究

易龙生¹, 王文燕¹, 陶冶¹, 刘阳², 温建¹, 肖娟²

(1.中南大学资源加工与生物工程学院, 长沙 410083; 2.长沙威保特环保科技有限公司, 长沙 410005)

摘要:以湖南水口山某铅锌选矿厂附近受 Zn、Pb、Cu、Cd 严重污染土壤为对象,采用振荡淋洗技术,研究了有机酸在不同浓度、时间和液固比条件下对重金属的去除效果。实验结果表明,柠檬酸和酒石酸对重金属具有很好的去除效果,而草酸的去除能力很低;柠檬酸和酒石酸对 Cd 的去除效果最好,分别为 61.5%和 55.25%。随着时间的增加,有机酸对重金属的去除效率逐步提高,8 h 效果最好。柠檬酸和酒石酸对重金属的去除能力均依次为 Cd>Zn>Pb>Cu, 柠檬酸对重金属的去除率分别为 59.5%、49.33%、43.48%、26.25%,酒石酸对重金属去除率分别为 58.75%、46.4%、35.86%、34.4%。实验还发现固液比对重金属的淋洗效果影响很小。

关键词:有机酸;重金属;严重污染土壤;淋洗;去除率

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)04-0701-07 doi:10.11654/jaes.2013.04.007

Removing Heavy Metals in Contaminated Soils by the Organic Acids

YI Long-sheng¹, WANG Wen-yan¹, TAO Ye¹, LIU Yang², WEN Jian¹, XIAO Juan²

(1.School of Minerals Processing & Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2.Changsha Well-Point Environment Protection Science & Technology Co Ltd, Changsha 410005, China)

Abstract: Soil washing is considered as one of the most suitable and functional techniques for removing heavy metal. In this paper, contaminated soils by the heavy metals of Pb, Zn, Cu, Cd were collected from the surroundings of a lead-zinc dressing plant in Shuikou Hill, Hunan Province. And the removal effects of the organic acid on heavy metal as a function of concentration, time and liquid-solid ratio by soil washing were studied. The results showed that the citric acid and the tartaric acid had a sound effectiveness, whereas the removal rate of oxalic acid was very low. The Cd removal rate by the citric acid and the tartaric acid were the best, with the removal rate 61.5% and 55.25% respectively. The removal efficiency was gradually improved as a function of time. Best effect was obtained in 8 hours. The removal capacity order of the citric acid and the tartaric acid was: Cd>Zn>Pb>Cu, for the citric acid, the removal rate was 59.5%, 49.33%, 43.48% and for the tartaric acid, the removal rate was 58.75%, 46.4%, 35.86% and 34.4%, separately. Meanwhile, it was also found that solid-liquid ratio had little influence on the removal rate of heavy metal.

Keywords: organic acid; heavy metals; severely contaminated soil; washing; removal rate

土壤重金属污染是当今社会面临的一大环境问题。工农业以及人类活动产生了大量的重金属,这些重金属在土壤中不断积聚并以食物链的形式进入生物组织,对人体健康和生态环境构成严重威胁^[1-4]。据资料显示,我国重金属污染的土壤约 2000 万 hm²,占耕地总面积的 1/6 左右,每年因重金属污染的粮食更

是高达数百万吨^[5]。

土壤淋洗修复技术是一种应用范围广、效果显著的修复技术,其中淋洗剂主要包括强酸、天然有机酸、人工螯合剂、生物表面活性剂和人工表面活性剂。强酸虽然成本低,对重金属的去除效果好,但会引起土壤 pH 的改变、土壤基质的溶解以及土壤肥力的下降;EDTA 等人工螯合剂和人工合成表面活性剂则因其价格昂贵,生物降解性差,容易在土壤中残留造成二次污染等原因,很难得到广泛应用;生物表面活性剂对重金属有一定的去除能力,生物降解性好,但是产量较低、发酵液中的成分复杂,使其规模化应用不

收稿日期:2012-08-13

基金项目:2011 年环境保护部环保公益性科研专项项目(201109052);
国家自然科学基金项目(51274256)

作者简介:易龙生(1964—),男,湖南长沙人,教授,研究方向为固体废物处理处置与再生资源利用。E-mail:cmiyls@163.com

具有优势^[6-7]。

相比较而言,柠檬酸、草酸、酒石酸等是自然界中常见的有机酸,不仅对重金属具有较好的去除效果,而且容易生物降解。Jia Wen 等^[8]研究了鼠李糖脂、EDTA 和柠檬酸在 Cd、Zn 污染土壤中的可降解性,结果表明,柠檬酸的降解速度最快,在 1~4 d 内平均可降解 20%,20 d 内可降解 70%;EDTA 的降解能力非常差,20 d 后仅可降解 14%,鼠李糖脂的累积降解能力介于两者之间。因此,本文针对 Pb、Zn、Cu、Cd 4 种重金属严重污染的土壤,研究了在不同浓度、时间和液固比条件下柠檬酸、草酸和酒石酸对重金属的去除效果。

1 材料与方法

1.1 供试土样

供试土壤采自湖南水口山某铅锌选矿厂附近的旱地,采样深度为 0~20 cm。土样经自然风干后,剔除其中的石块和动植物残体,部分大颗粒经碾碎过孔径为 2 mm 的标准筛贮存备用;部分土样需要进一步研磨过孔径为 100 目的尼龙筛(0.149 mm),供元素全量分析。

土壤 pH 值采用酸度法测定;土壤有机质采用重铬酸钾容量法测定;土壤阳离子交换量采用醋酸铵淋洗法测定;土壤颗粒组成采用比重计法测定^[9];重金属元素全量采用 HNO₃+HClO₄+HF 三酸消化分析,采用 ICP-AES 测定^[10]。土壤基本理化性质见表 1。

1.2 仪器设备

SHZ-型数显水浴恒温振荡器;TD5Z 台式低速离心机;PS-6 真空型等离子体发射光谱仪。

1.3 试验方法

1.3.1 不同浓度有机酸的淋洗试验

称取 1.00 g 过 2 mm 筛土样装入一系列 50 mL 离心管中,加入 25 mL 浓度分别为 0.05、0.1、0.2、0.4、0.6、1.0、2.0 mol·L⁻¹ 的柠檬酸、酒石酸和草酸(L/S=25)。然后在振荡器上以 150 r·min⁻¹ 恒温(25 ℃)振荡 12 h,所得样品以 3000 r·min⁻¹ 离心 15 min,取上清液测定重金属 Pb、Zn、Cu、Cd 的含量。每处理重复 3 次,同时做空白实验。

1.3.2 不同时间的淋洗试验

称取 1.00 g 过 2 mm 筛土样装入一系列 50 mL 离心管中,加入 25 mL 浓度均为 0.6 mol·L⁻¹ 的柠檬酸和酒石酸溶液,分别在 25 ℃振荡 0.5、1、2、4、8、12 h,所得样品以 3000 r·min⁻¹ 离心 15 min,取上清液测定重金属 Pb、Zn、Cu、Cd 的含量。每处理重复 3 次。

1.3.3 不同固液比的淋洗试验

称取 1.00 g 过 2 mm 筛土样装入一系列 50 mL 离心管中,分别加入 5、10、15、20、25、30 mL 的柠檬酸和酒石酸,其中有机酸的浓度均为 1.0 mol·L⁻¹。然后以 150 r·min⁻¹ 的速度恒温(25 ℃)振荡 12 h,所得样品以 3000 r·min⁻¹ 离心 15 min,取上清液测定重金属 Pb、Zn、Cu、Cd 的含量。每处理重复 3 次。

1.4 数据分析

数据采用 SPSS19.0 统计软件进行分析,采用单因素 ANOVA 分析法对同一淋洗剂在不同浓度或不同时间下重金属的去除率数据进行差异显著性分析。

2 结果与分析

2.1 不同浓度有机酸对重金属的去除效果

由图 1 可见,重金属 Pb、Cd 的去除率随着柠檬酸浓度的增加显著提高,Zn、Cu 的去除率随着柠檬酸浓度的增加表现出先增加后保持平稳的变化趋势。其中 Cd 的去除效果最好,最大去除率为 65.25%。其次为 Zn,在柠檬酸浓度小于 0.6 mol·L⁻¹ 时,Zn 去除率大幅提高;当浓度从 0.6 mol·L⁻¹ 上升到 2.0 mol·L⁻¹ 时,Zn 的去除率几乎保持稳定。因此,在柠檬酸浓度为 0.6 mol·L⁻¹ 时最好,为 44.16%。Cu 也有类似的变化趋势,在 0.6 mol·L⁻¹ 时去除率为 37.65%。Pb 的去除率最大为 46.67%。统计分析表明,当柠檬酸的浓度<0.6 mol·L⁻¹ 时,各浓度对 4 种重金属的去除率之间的差异均达显著性水平($P<0.05$),但 0.6 mol·L⁻¹ 和 2.0 mol·L⁻¹ 的柠檬酸对重金属 Zn、Cu 的去除效果差异不显著($P>0.05$)。

由图 2 可见,随着酒石酸浓度的增加,Cu、Pb、Zn 和 Cd 去除率均大幅提高,最大去除率分别为 45.44%、49.28%、41.82%和 55.25%。当酒石酸的浓度小于 0.2 mol·L⁻¹ 时,Zn、Cd 的去除率近似直线增加,随后变化相对缓慢。当酒石酸的浓度小于 0.6 mol·L⁻¹

表 1 土壤基本理化性质

Table 1 Physical-chemical properties of the contaminated soil

pH	有机质/g·kg ⁻¹	阳离子交换容量/cmol·kg ⁻¹	粘粒/%	粉粒/%	砂粒/%	铅/mg·kg ⁻¹	锌/mg·kg ⁻¹	铜/mg·kg ⁻¹	镉/mg·kg ⁻¹
7.74	41.44	11.42	19.07	25.98	54.95	6100	10 500	840	100

时,Zn、Cd 的淋洗效果远远高于 Cu、Pb,其浓度为 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,4 种金属的去除率分别为 46.84%、34.72%、36.4%和 46%。统计分析表明,除 0.2、1.0、2.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酒石酸对重金属 Zn 的去除率无显著性差异 ($P>0.05$),0.2、0.4、0.6 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酒石酸对重金属 Cd 的去除率无显著性差异 ($P>0.05$),其他各浓度对重金属的去除率均具有显著性差异 ($P<0.05$)。

由图 3 可见,与柠檬酸和酒石酸相比,草酸对重

金属的去除率比较低。随着草酸浓度的增加,4 种重金属表现出了不同的变化行为。其中 Pb、Cd 的去除率随草酸浓度的增加而缓慢提高,最大去除率分别为 5.8%、11.25%;Zn 和 Cu 的去除率则表现出先显著降低然后逐渐稳定的变化趋势,在草酸浓度为 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时降到最低,分别为 2.78%、11.07%。

2.2 有机酸在不同时间对重金属的去除效果

从图 4 可以看出,随着淋洗时间的延长,柠檬酸

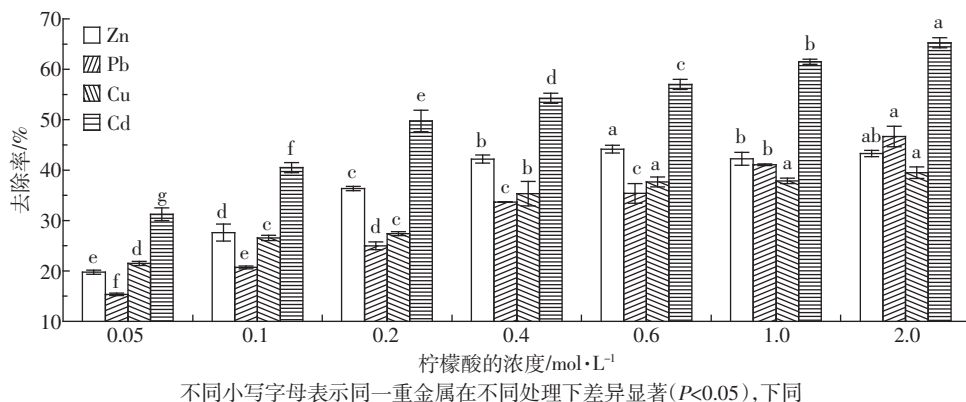


图 1 不同浓度柠檬酸对重金属去除率的影响

Figure 1 Effects of the citric acid on the removal rate of heavy metal at different concentrations

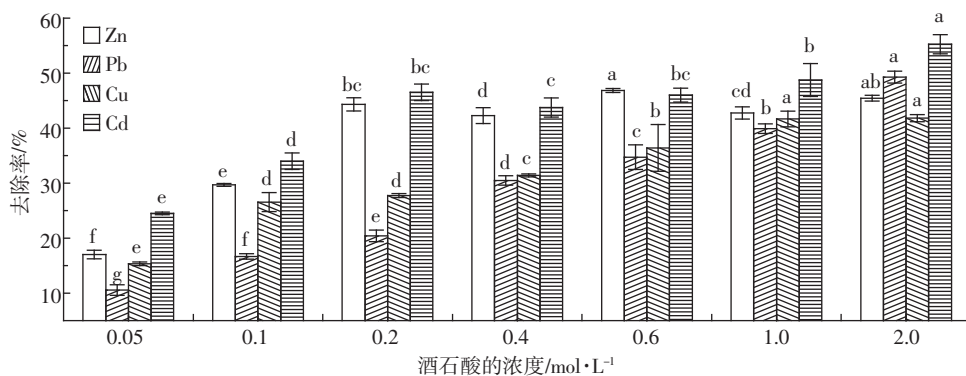


图 2 不同浓度酒石酸对重金属去除率的影响

Figure 2 Effects of the tartaric acid on the removal rate of heavy metal at different concentrations

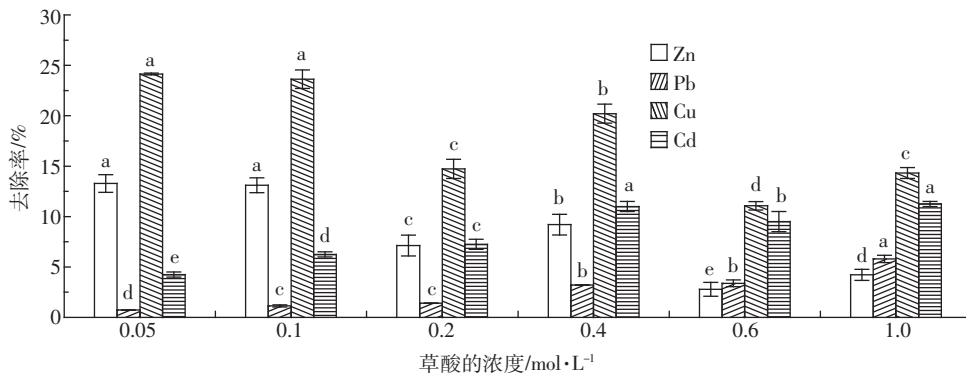


图 3 不同浓度草酸对重金属去除率的影响

Figure 3 Effects of the oxalic acid on the removal rate of heavy metal at different concentrations

对 Zn、Pb、Cu、Cd 4 种重金属的去除率具有相同的变化趋势,去除能力依次为: Cd>Zn>Pb>Cu。在 0.5~8 h 内,重金属的去除率缓慢增加;从 8 h 延长到 12 h,重金属 Zn、Cu、Cd 的去除率逐渐平稳略有下降,8 h 时,柠檬酸对 Zn、Pb、Cu、Cd 4 种重金属的去除率最好,分别为 44.16%、35.38%、37.65%、57%。此时,柠檬酸对重金属的去除效果与其他各淋洗时间均具有显著性差异($P<0.05$),但与 4 h 时对 Cd 的去除率不具有显著性差异($P>0.05$)。

从图 5 可以看出,随着淋洗时间的延长,酒石酸对重金属 Zn、Pb、Cu、Cd 的去除效果显著,去除能力依次为: Cd>Zn>Pb>Cu。因此,酒石酸对 Cd、Zn 的去除率效果明显,在 8 h 时最好,分别为 58.75%、46.4%,然后 Zn 保持平稳,Cd 有所下降。此时,与酒石酸在 12 h 时对 Zn 的去除效果不具有显著性差异($P>0.05$),与其他时间对 Cd 的去除率均达显著性水平($P<0.05$)。而对于 Pb、Cu,酒石酸对其去除率随着时间的增加而缓慢升高。统计分析数据表明,酒石酸除了在 8 h 和 12 h 对 Pb,4 h 和 12 h 对 Cu 的去除率不具有显著性差异($P>0.05$),在其他各时间对 Pb、Cu 的

去除率均具有显著性差异($P<0.05$)。

2.3 不同固液比对重金属的去除效果

由图 6、图 7 可见,当柠檬酸的浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,固液比从 1/5 降低到 1/30,重金属 Zn、Pb、Cu 和 Cd 的去除效果变化不大,表明固液比对重金属去除效果的影响很小。在固液比为 1/5 和 1/10 时,四种重金属的去除率相对较小,其中 Zn 的分别为 35.45% 和 32.19%,Pb 的分别为 38.77% 和 40.57%;Cu 的分别为 32.15% 和 29.1%;Cd 的分别为 48.1% 和 44.2%。在固液比为 1/15~1/30 的范围内,4 种重金属的去除率较高且相对稳定,其中 Zn、Pb、Cu、Cd 的平均去除率分别为 48.35%、44.62%、38.51%、57.91%。当酒石酸的浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,固液比从 1/5 降低到 1/30,重金属 Zn、Pb、Cu 和 Cd 的去除效果变化不大,其中 Zn、Pb、Cu 和 Cd 4 种重金属的平均去除率分别为 38.64%、32.92%、35.52% 和 46.96%。

3 讨论

柠檬酸、酒石酸对 4 种重金属具有较好的淋洗效果,这是因为有机酸对重金属的解吸包括两个方面:

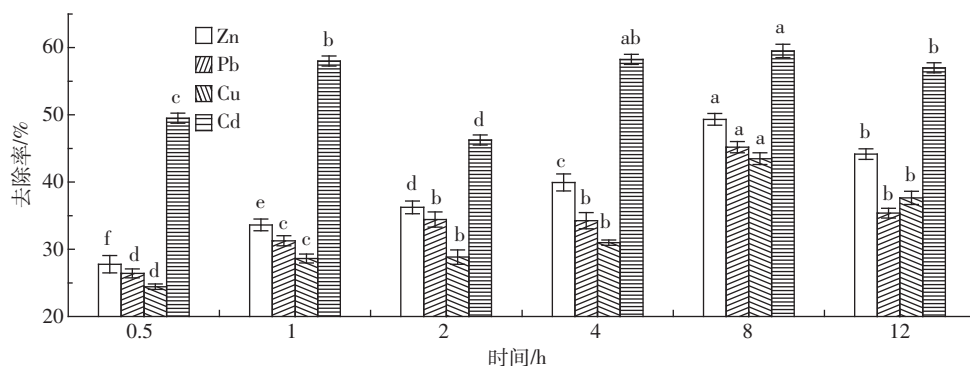


图 4 不同反应时间柠檬酸对重金属去除率的影响

Figure 4 Effects of the citric acid on the removal rate of heavy metal with changing contact time

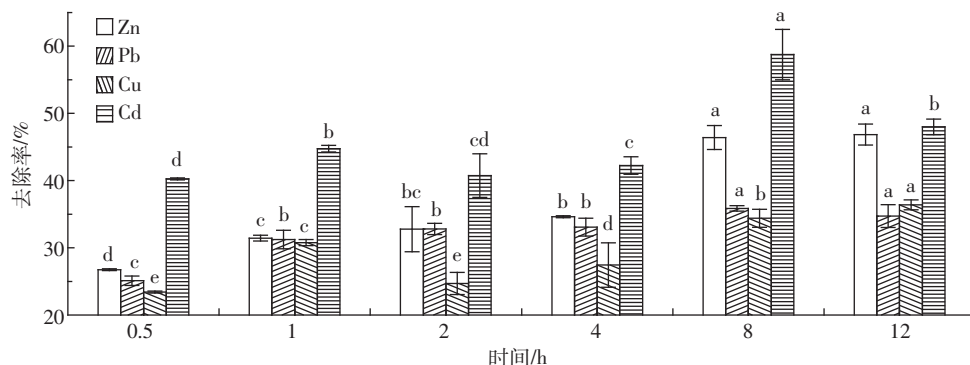


图 5 不同反应时间酒石酸对重金属去除率的影响

Figure 5 Effects of the tartaric acid on the removal rate of heavy metal with changing contact time

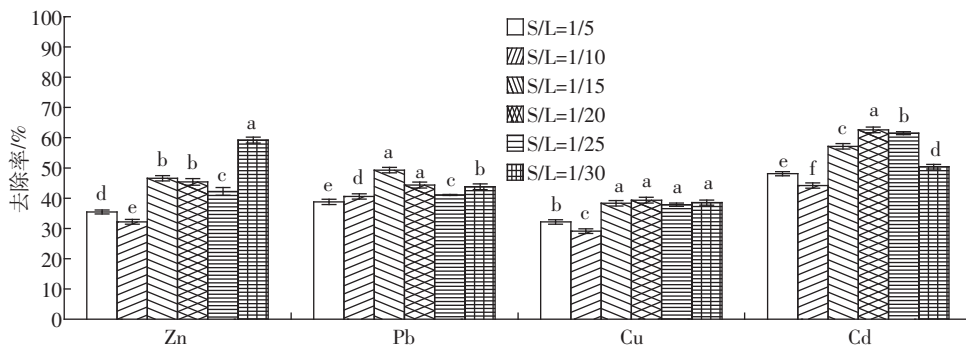


图 6 在不同固液比下柠檬酸对重金属去除率的影响

Figure 6 Effects of the citric acid on the removal rate of heavy metal at different solid-liquid ratio

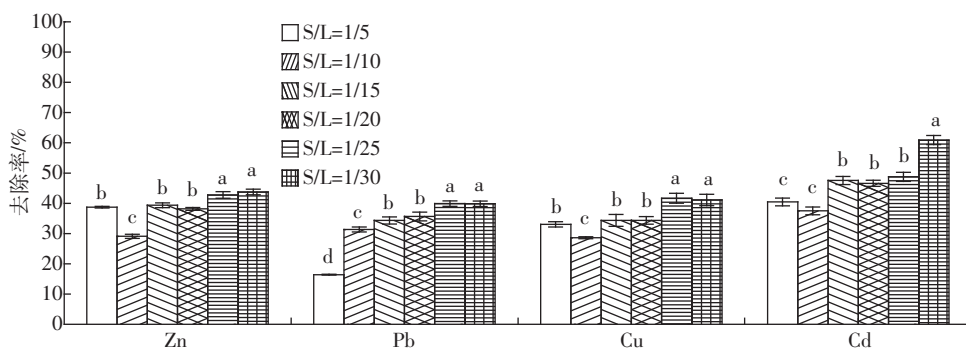


图 7 在不同固液比下酒石酸对重金属去除率的影响

Figure 7 Effects of the tartaric acid on the removal rate of heavy metal at different solid-liquid ratio

(1)酸溶作用。在本实验中,浓度为 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸的初始 pH 为 1.6,酒石酸为 1.3,此时重金属的去除效果较好。Veeken 等采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸以及硝酸去除污泥中的重金属表明,当草酸和柠檬酸的 pH 值为 3~4 时,对重金属的去除率较高(Cu 分别为 60%和 70%;Zn 分别为 70%和 90%)^[11]。

(2)螯合作用。由于有机酸一般含有多个配位体,它的螯合作用一般要强于酸溶作用^[12]。当柠檬酸和酒石酸的浓度为 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,4 种重金属的去除率依次为: $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$,其中 Zn、Cd 的去除率比 Pb、Cu 的去除率要高很多,这是由于重金属 Zn、Pb、Cu、Cd 的去除效果不仅与有机酸的浓度和类型密切相关,同时还受有机酸与重金属离子配位能力的影响。有机酸与重金属离子形成的配合物越稳定越难被土壤吸附固定,重金属的去除效果就越好^[13]。陈英旭等也指出,一般而言,重金属的有效态含量越大,其去除效果也就越好^[14]。Yobouet 等通过研究污染土壤中 Cd、Pb、Zn 的形态分布,得出 Cd 进入土壤中后容易形成碳酸盐结合态,Pb 形成氧化物结合态和残渣态,Zn 形成金属氢氧化态;同时发现交换态、碳酸盐结合态、氧化物结合态的重金属离子通过土壤淋洗的方法能够有效去

除^[15]。Romos、吴燕玉、Ruan、徐明岗等研究结果表明 Cd 具有较强的移动能力,多数研究结果认为重金属 Cd、Pb、Zn 的移动能力大小为 $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb}$ ^[16-20],这与本实验中采用柠檬酸和酒石酸作为淋洗剂的结果是一致的。

但是,草酸对 Zn、Pb、Cu、Cd 的去除率都非常低,最大去除率分别为 13.28%、5.8%、24.14%、11.25%,这可能是由于草酸与重金属离子形成难溶的草酸盐沉淀造成的^[21],其中草酸与重金属离子的溶度积越小,去除率越低 [$K_{\text{sp}}(\text{CuC}_2\text{O}_4) = 2.87 \times 10^{-8}$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{PbC}_2\text{O}_4) = 2.74 \times 10^{-11}$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{ZnC}_2\text{O}_4) = 1.35 \times 10^{-9}$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{CdC}_2\text{O}_4) = 2.53 \times 10^{-8}$]。鉴于草酸的去除率很低,在此后的液固比和时间试验中,不予考虑。

从图 4 和图 5 可以看出,随着淋洗时间的延长,柠檬酸对 4 种重金属的去除率具有相同的变化趋势即:先缓慢增加然后逐渐平稳并略有下降(Pb 除外)。而酒石酸对于 Pb、Cu 的去除率随着时间的增加而缓慢升高。当重金属吸附在土壤中时他们在淋洗过程首先必须被解析或溶解,然后溶解的重金属扩散到溶液中,因此在反应初期去除率缓慢增加,随着反应的进行螯合反应逐渐达到平衡。梁丽雨等在研究柠檬酸/

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时发现淋洗初期阶段(0~8 h)快速而有效,淋洗后期阶段(12~24 h)降低缓慢^[22]。这可能是因为相对于离子交换,无机沉积物溶解,螯合作用需要更长的时间;也可能是因为有机螯合剂的分子量相对较大,在进入土壤基质时相对困难^[23]。

由图6和图7可知,有机酸和土壤的固液比对重金属的淋洗效果影响很小。这可能是因为减小固液比,实际上增加了有机酸总的摩尔量,这与有机酸的浓度实验中,在较高浓度下重金属的去除率保持平稳的实验结果一致。Dickson等的研究表明,EDDS-土壤的摩尔比为0.5时,随着固液比的降低,Cu从71%增加到74%,Zn从18%增加到25%,Pb从14%增加到22%^[24]。因此,降低固液比对提高重金属的去除率几乎没有任何效果。

4 结论

(1)柠檬酸和酒石酸对重金属的去除率随浓度的增加而显著提高,对Cd的去除效果最好。草酸对重金属的去除率很低,不适于用来去除重金属Pb、Zn、Cu和Cd。当柠檬酸和酒石酸浓度为 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,重金属的去除效果最好,柠檬酸对其去除率分别为46.84%、34.72%、36.4%和46%,酒石酸对其去除率分别为46.84%、34.72%、36.4%和46%。因此, $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柠檬酸和酒石酸是最佳的淋洗浓度。

(2)在最佳的浓度下,随着淋洗时间从0.5 h增加到8 h,柠檬酸和酒石酸对重金属的去除效果显著,在8 h时效果最好,其中柠檬酸和酒石酸对重金属具有相同的去除能力,即: $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu}$ 。因此,最佳的淋洗时间为8 h。

(3)固液比对重金属的淋洗效果影响很小。在实际场地修复应用中,固液比不是工程设计的主要因素。

参考文献:

- [1] 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): 366-370.
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): 366-370.
- [2] 张继彪, 郑正, 彭晓成, 等. 土壤重金属污染修复技术研究进展[G]. 中国环境科学学会学术年会优秀论文集, 2006: 3397-3400.
ZHANG Ji-biao, ZHENG Zheng, PENG Xiao-cheng, et al. Research progress of remediation on soil contaminated by heavy metal [G]. The Excellent Proceedings of the Annual Conference of China Environment & Science Society, 2006: 3397-3400.
- [3] Panagiotis, Misaelides. Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011: 269-279.
- [4] 李增新, 梁强, 孟韵, 等. 壳聚糖对污染土壤中吸附态 Pb(II) 的解析[J]. 生态环境, 2008, 17(3): 1049-1052.
LI Zeng-xin, LIANG Qiang, MENG Yun, et al. Desorption on Pb(II) in contaminated soil by chitosan[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(3): 1049-1052.
- [5] 易龙生, 陶冶, 刘阳, 等. 重金属污染土壤修复淋洗剂研究进展[J]. 安全与环境学报, 2012, 8(4): 42-46.
YI Long-sheng, TAO Ye, LIU Yang, et al. Research progress of washing reagents used for remediation of heavy metal contaminated soil[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2012, 8(4): 42-46.
- [6] 孙英杰, 宋菁, 何亚红. 重金属污染土壤修复清洗剂的研究进展[J]. 青岛理工大学学报, 2009, 30(5): 75-78.
SUN Ying-jie, SONG Jing, HE Ya-hong. Research progress of washing agents used for remediation of heavy metal contaminated soil[J]. *Journal of Qingdao Technological University*, 2009, 30(5): 75-78.
- [7] Kyung-Jin Hong, Shuzo Tokunaga, Toshio Kajiuchi. Evaluation of remediation process with plant-derived biosurfactant for recovery of heavy metals from contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2002: 379-387.
- [8] Jia Wen, Samuel P Stacey, Mike J McLaughlin, et al. Biodegradation of rhamnolipid, EDTA and citric acid in cadmium and zinc contaminated soils[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2009, 41: 2214-2221.
- [9] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978: 132-502.
Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences. Soil physical and chemical analysis[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1978: 132-502.
- [10] 鲁如坤. 土壤农业化学分析[M]. 北京: 中国农业科学出版社, 2000.
LU Ru-kun. Assay on agro-chemical properties of soil[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [11] Veeken A H M, Hamelers H V M. Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids[J]. *Water Science and Technology*, 1999, 40: 129-136.
- [12] Di Palma L, Mecozzi R. Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147: 768-775.
- [13] 高彦征, 贺纪正, 凌婉婷, 等. 几种有机酸对污染土中 Cu 解吸的影响[J]. 中国环境科学, 2002, 22(3): 244-248.
GAO Yan-zheng, HE Ji-zheng, LING Wan-ting, et al. Effect of organic acids on copper desorption from soils[J]. *China Environment Science*, 2002, 22(3): 244-248.
- [14] 陈英旭, 林琦, 陆芳, 等. 有机酸对铅、镉植株危害的解毒作用研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(4): 467-472.
CHEN Ying-xu, LING Qi, LU Fang. Study on detoxication on organic acid to raddish under the stress Pb and Cu[J]. *Acta Science Circumstance*, 2000, 20(4): 467-472.
- [15] Yobouet Y A, Adouby K, Trokourey A, et al. Cadmium, copper, lead and zinc speciation in contaminated soils[J]. *International Journal of Engineering Science and Technology*, 2010: 802-812.

- [16] Ramos L, Hernandez L M, Gonzalez M J. Sequential fractionation of Cu, Pb, Cd and Zn in soils from or near Donana National Park[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1994, 23:50-57.
- [17] 吴燕玉, 王 新, 梁仁禄, 等. Cd、Pb、Cu 和 As 复合污染在农田生态系统的迁移动态研究[J]. 环境科学学报, 1998, 18(4):407-414.
WU Yan-yu, WANG Xin, LIANG Ren-lu, et al. Dynamic migration of Cd, Pb, Cu, Zn and As in agricultural ecosystem[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1998, 18(4):407-414.
- [18] RUAN Xin-ling, ZHANG Gan-lin, NI Liu-jian, et al. Distribution and migration of heavy metals in undisturbed forest soils: A high resolution sampling method[J]. *Pedosphere*, 2008, 18(3):386-393.
- [19] 徐明岗, 李菊梅, 张 青. pH 对黄棕壤重金属解吸特征的影响[J]. 生态环境, 2004, 13(3):312-315.
XU Ming-gang, LI Ju-mei, ZHANG Qing. Effect of pH on desorption of heavy metals from yellow brown earth[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2004, 13(3):312-315.
- [20] 徐明岗, 张 青, 王伯仁. 改良剂对重金属污染红壤的修复效果及评价[J]. 植物营养与肥料学报, 2009, 15(1):121-126.
XU Ming-gang, ZHANG Qing, WANG Bai-ren. Evaluation the remediation effects of amendments in heavy metal polluted red soil[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2009, 15(1):121-126.
- [21] 刘 磊, 胡少平, 陈英旭, 等. 淋洗法修复化工厂遗留地重金属污染土壤的可行性[J]. 应用生态学报, 2010, 21(6):1537-1541.
LIU Lei, HU Shao-ping, CHEN Ying-xu, et al. Feasibility of washing as a remediation technology for the heavy metals-polluted soils left by chemical plant[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2010, 21(6):1537-1541.
- [22] 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.
LIANG Li-li, GUO Shu-hai, LI Gang, et al. The effects of Cr removal from contaminated soil and the content changes of acid extractable fraction by citric/sodium citrate leaching[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(5):881-885.
- [23] Marius Gheju, Rodica Pode, Florica Manea. Comparative heavy metal chemical extraction from anaerobically digested biosolids[J]. *Hydrometallurgy*, 2011(108):115-121.
- [24] Dickson Y S Yan, Theo C M Yip, Matthew M T Yui, et al. Influence of EDDS-to-metal molar ratio, solution pH, and solid-to-solution ratio on metal extraction under EDDS deficiency[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010(178):890-894.