

柠檬酸土柱淋洗法去除污染土壤中 Cr 的研究

李丹丹, 郝秀珍*, 周东美

(中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室, 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要:为降低铬渣污染场地土壤中高含量铬向其周围农田、水体迁移的风险,我国急需修复铬渣污染土壤的关键技术和数据支撑。采用柠檬酸进行模拟土柱间歇式淋洗的方法,研究滤液中总 Cr 含量和 pH 值的变化规律,分析了淋洗前后不同深度土壤中重金属形态的变化,并对淋洗后土壤中 Cr(VI)含量随深度变化的迁移规律进行了研究。结果表明,间歇淋洗方式造成滤液中总 Cr 含量和 pH 值跳跃式变化,提高了去除率。淋洗后土壤 pH 值从 11.9 降至 8.8,土壤 Cr(VI)从土柱顶部向底部强烈迁移。当淋洗量达到 5.4 个孔隙体积(水土比为 2.88)时,土壤总 Cr 去除率为 29.3%,且土壤中主要污染物 Cr(VI)的去除率达到 50.8%。柠檬酸淋洗能有效去除酸可提取态部分 Cr,降低原场地污染土壤的环境风险,柠檬酸间歇淋洗法可作为修复高污染铬渣场地土壤的初步措施。

关键词:淋洗;重金属;土壤污染;柠檬酸;化学形态

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)10-1999-06 doi:10.11654/jaes.2013.10.014

Column Leaching of Chromium from a Contaminated Soil Using Citric Acid

LI Dan-dan, HAO Xiu-zhen*, ZHOU Dong-mei

(Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: In order to reduce the chromium transfer risk from chromium residue contaminated site to the surrounding farmland and water, the relevant technologies and data support for contaminated site cleanup are urgently needed in China. In this paper, simulated soil column intermittent leaching experiment using citric acid was conducted to study the change of chromium concentration and pH value in the leachate. And the chemical forms of chromium and Cr(VI) content in contaminated soil with depth were determined after leaching. The results showed total Cr concentration and pH in leachate had a jump change in the intermittent leaching and increased the removal rate of chromium. The soil pH value changed from 11.9 to 8.8, and soil Cr(VI) had strong migration from the top to the bottom of soil column during leaching. When leaching volume achieved approximately five pore volumes (water-soil ratio was 2.88), the total Cr and Cr(VI) removal rates of the soil were 29.3% and 50.8%, respectively. Citric acid leaching could effectively remove the chromium bound to the acid extractable fraction and reduced the environmental risk of the chromium residue contaminated site. Thus, it is feasible that applying the citric acid intermittent leaching method as the preliminary measure to remediate the polluted soil with high level of chromium.

Keywords: leaching; heavy metal; soil pollution; citric acid; chemical forms

由于污染问题或者城市规划等原因,我国 40 多家生产铬盐的企业先后停产或转产,同时,遗留了大量铬渣。据统计,在全国 20 多个省市自治区遗留了 600 多万吨铬渣^[1-3],到 2005 年尚有 400 多万吨堆存铬渣未得到无害化处理。由于铬渣中主要污染物 Cr(VI)是高迁移能力的致癌物质,对长期堆放地周围的土

壤、河流及地下水源构成极大的威胁^[4-5]。研究表明,旧铬渣 Cr(VI)的浸出率明显高于新出厂铬渣^[6],铬渣长期堆存风化会增加堆场内土壤污染扩散的风险。铬渣场地土壤已经列为我国土壤污染重点治理对象,我国目前急需修复铬渣污染场地土壤的关键技术。

铬渣污染场地土壤铬含量极高,普通生物难以正常生长,因此,绿色环保的生物修复技术难以实施。比较而言,土壤淋洗不仅可单独应用于面积小的高污染土壤的治理,还可作为其他污染土壤修复方法的前期处理技术,是一种有效且切实可行的修复技术。近年来,较多研究涉及土壤中重金属的解吸及淋洗剂筛

收稿日期:2013-03-06

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2009AA063101)

作者简介:李丹丹(1987—),女,黑龙江省鹤岗市人,硕士,主要研究方向为农业环境保护与污染控制。

E-mail:lidandan6966@126.com

*通信作者:郝秀珍 E-mail:xzhao@issas.ac.cn

选,常用淋洗剂包括强酸^[6]、人工合成螯合剂^[7-9]和小分子有机酸^[10-13]。强酸虽然淋洗效果好,但易造成土壤性质的不可逆破坏,而 EDTA(Ethylene diamine teraacetic acid)会造成土壤养分的流失和二次污染。天然有机酸类由于具有易降解、环境友好的特点,正逐渐取代无机酸和人工螯合剂,成为土壤淋洗剂研究的热点和发展方向之一^[14]。研究表明,酒石酸等有机酸可以通过螯合反应将污染土壤中的重金属离子解吸出来^[15-16]。由于不同有机酸性质不同,对不同来源以及不同重金属污染类型土壤的提取或淋洗效率差异较大。本研究小组早先关于螯合剂和有机酸等的筛选结果表明,在柠檬酸浓度为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、土水比 1:20、反应时间为 24 h、淋洗次数为 2 次的条件下,土壤 Cr 去除率可达到 82.8%^[17]。由于室内振荡淋洗时所用的土壤质量较小,土水比较低,因而与实际场地土壤修复有一定的差距。场地土壤淋洗修复方式分为原位和异位两种,而土壤原位淋洗修复以柱淋洗或堆积淋洗较为实际和经济^[18-19]。因此,本研究采用土柱模拟实际原位淋洗修复过程,研究土壤质量和土水比均较大条件下, $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸淋洗土柱过程中 Cr 迁移淋溶规律、去除效果以及淋洗前后土壤中重金属 Cr 的形态变化,旨在探讨柠檬酸淋洗法修复铬渣污染场地土壤的可行性,为淋洗技术应用于实际污染土壤上提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采自浙江某化工厂,土样风干后磨碎,过 20 目筛的土样供土柱淋洗实验用,过 100 目筛的土样用于重金属全量分析。供试土壤基本理化性质见表 1。

1.2 实验方法

1.2.1 土柱装置

实验所用土柱为有机玻璃层析柱,其高为 20 cm,直径为 10 cm。为保证土壤在土柱中均匀分布,防止淋洗时出现侧流现象,柱内侧面处理成毛面,装填土柱时分多次装入并夯实,使其接近场地实际情况。装填结束后,淋洗柱中装土 1.50 kg,土层高度为 18 cm,土柱中土壤容重为 $1.06\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,接近场地土壤容

重。试验土柱内土样上方铺一层定量滤纸,便于溶液均匀扩散,土样底部用 200 目尼龙筛网和滤纸过滤淋溶液,试验土柱两端分别与蠕动泵溶液进样管和溶液自动收集器连接。淋洗实验开始前用 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 从底部用蠕动泵泵入该溶液对土柱进行饱和,在土壤吸收溶液达到饱和平衡后通过计算溶液被土壤吸收前后体积的差值作为土柱内土壤孔隙体积,经测定土壤孔隙体积为 800 mL。土柱装置如图 1 所示。

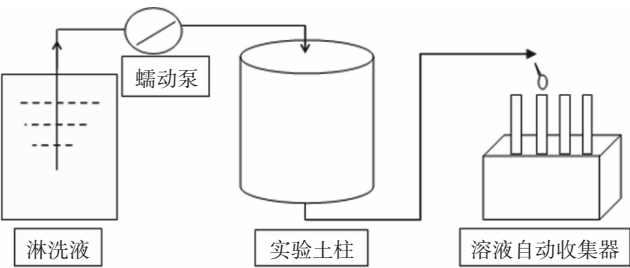


图 1 土柱装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of soil column experiment

1.2.2 淋洗实验方法

配制浓度为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的柠檬酸溶液作为淋洗剂。溶液通过蠕动泵的压力均匀进入土柱,设定溶液流速为 $1.07\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。淋洗过程在室温(25 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 下采用间歇淋洗方式,每淋洗一个土壤孔隙体积后(即 800 mL),间隔 1 d 进行第 2 次淋洗。由于前期已经用 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 饱和好土柱土壤,淋洗开始时先用去离子水作为淋洗剂淋洗第一个土壤孔隙体积的溶液量,以解吸土壤中重金属水溶态和离子交换态部分,然后再用 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸淋洗。淋滤液通过自动收集器收集,每 10 min 收集一份滤液样品(约 10 mL),将收集到的 4 份样品混合约 40 mL 作为一个指标测定单位并过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜,对收集到的淋滤液进行总 Cr 和 pH 值测定。间歇式淋洗过程中,土柱内土壤的压实效应导致淋滤液的溶出速率变慢,因此,实验过程终止,共收集淋滤液 4328 mL(约 5.4 个空隙体积)。待淋滤液收集完毕后,淋洗实验土柱顶部及底部的螺丝拆卸开,小心取出土柱土壤,均分为 5 层,每层土样深度为 3.6 cm,以每层土样选取中心圆直径为 5.5 cm 的样品作为土柱中心样品,其余的作为外侧样品。以淋洗液进样点的土壤样品作为 0 cm 的起点,向

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Physico-chemical characteristics of the contaminated soil

pH	有机质 Organic matter/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	黏粒 Clay/%	粉粒 Silt/%	砂砾 Sand/%	总 Cr/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Cr(VI)/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
11.9	22.0	9.32	83.3	7.38	11 167	4887

下距其 3.6、7.2、10.8、14.4、18 cm 处记录取样深度。土样取出自然风干后,玛瑙研钵磨碎过 20 目尼龙筛进行土壤 pH 值的测定,过 60 目尼龙筛的样品用于重金属形态分级,过 100 目尼龙筛的样品用于全量分析。

样品分析采用常规方法^[20],其中土壤 pH 用无 CO₂ 蒸馏水浸提(土水比 1:2.5),溶液 pH 用 pHS-2B 型精密 pH 计进行测定。土壤碱消解法参照美国国家环保局(EPA)(EPAMETHOD 3060A)方法消解土壤中 Cr(VI),消解溶液或淋滤液中 Cr(VI)含量的测定均采用 GB/T 1555.4—1995 二苯碳酰二肼分光光度法测定。采用 BCR 连续提取法(European Community Bureau of reference sequential extraction procedure)测定土壤重金属形态^[21],对其中残渣态部分采用 HF-HClO₄-HNO₃(体积比为 2:1:1)三酸消化,溶液中 Cr 含量用原子吸收光谱仪测定(HitachiZ-2000,Japan)。

1.3 数据计算与作图

土壤总 Cr 和 Cr(VI)去除率采用淋洗后每层(包括内外侧)土壤中的重金属含量乘以每层土壤质量,进行累加后除以原始土壤重金属含量进行计算。采用 Origin Pro8.0 绘图。

2 结果与讨论

2.1 淋洗过程中滤液总 Cr 含量和 pH 值的变化

图 2 显示淋洗过程中滤液总 Cr 和 pH 值随淋洗量的变化。淋洗初期阶段淋洗量小于 800 mL(即第 1 个空隙体积)时,虽然用去离子水淋洗,但是滤液中总 Cr 含量较高,并且滤液中总 Cr 含量随淋洗量的增大而增大随后逐渐降低。在淋洗量为 800 mL 时,淋滤液中 Cr 溶出量占整个淋洗过程中总 Cr 溶出量的 36.9%。这是因为用去离子水淋洗时去除的总 Cr 中

主要以水溶态和离子交换态的形式存在^[22],去除快速而有效。环境中的铬元素有 Cr(Ⅲ)和 Cr(VI)两种价态,Cr(Ⅲ)在土壤中常以难溶氢氧化物的形式存在,而 Cr(VI)溶解度大且毒性强,其在土壤中主要以 CrO₄²⁻、HCrO₄⁻、Cr₂O₇²⁻等易溶于水的阴离子形态存在^[23]。因此,淋洗初期阶段,去除的总 Cr 以 Cr(VI)为主。研究人员位菁^[4]在溶浸实验中也发现,铬渣中水溶性 Cr(VI)的溶出是一个十分迅速的过程,并且铬渣溶于水后,主要发生了铁铝酸钙、硅酸二钙、方镁石、铬酸钙或四水铬酸钠的水化作用。

随着淋洗过程的延长,当淋洗量达到 1600~2400 mL 时,滤液中 Cr 含量较低,随着淋洗量的增大而增加的量非常小,此时,水溶态和离子交换态存在的 Cr 大部分已经去除。柠檬酸与去离子水混合后,稀释效应导致柠檬酸浓度降低,未来得及充分与土壤中 Cr 反应,此时,滤液 pH 相对较低,导致 Cr 释放缓慢^[12]。当淋洗量达到 2400 mL 左右,即达到 3 个土壤孔隙体积时,总 Cr 含量随淋洗量的增加而增加。这是因为随着淋洗过程的继续,土柱内土壤中的淋洗剂柠檬酸浓度升高(已接近泵入柠檬酸浓度 0.5 mol·L⁻¹),促进了土壤中总 Cr 的溶解释放。这一结果也在关于柠檬酸浓度梯度实验中得到证实,当柠檬酸浓度小于 0.25 mol·L⁻¹ 时,对土壤 Cr 的去除主要以 Cr(VI)为主;当柠檬酸浓度大于 0.25 mol·L⁻¹ 时,对土壤 Cr 的去除主要以 Cr(Ⅲ)为主^[17]。高浓度的柠檬酸作为淋洗剂同时具有淋溶和还原去除的双重作用,在整个原位土柱淋洗中水土比仅为 2.88 的情况下(大大减少所产生的废液体积),土柱土壤中总 Cr 去除率仍然达到 29.3%,并且土壤中 Cr(VI)去除率达到 50.8%。

从图 2 还可看出,淋洗过程中滤液 pH 值始终保持碱性。由于土壤本身呈强碱性(pH 值 11.9),大量碱

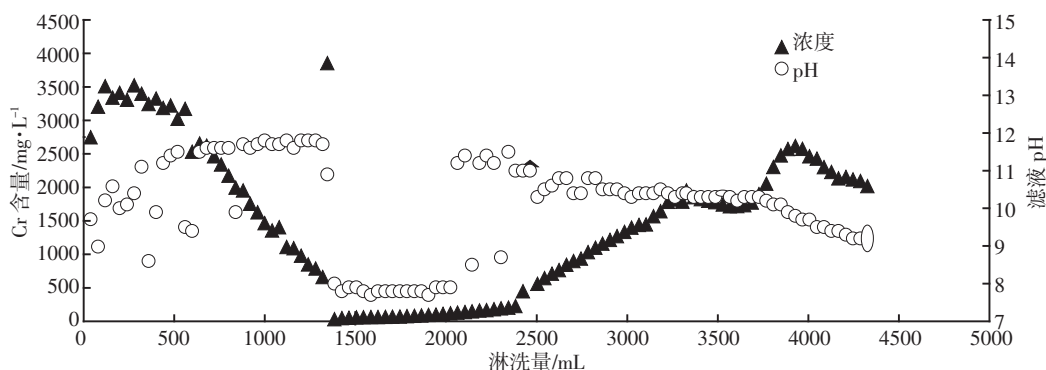


图 2 滤液中总 Cr 含量和 pH 值随淋洗量的变化

Figure 2 Change of total Cr and pH value in leachate with leaching volume

基离子的溶出导致淋滤液 pH 值呈碱性。间歇淋洗方式会造成两次淋洗之间出现滤液 Cr 含量或者 pH 值跳跃式变化的现象,这在淋洗量达到 1600 mL 和 2400 mL 时非常明显,主要是因为间歇淋洗在淋洗过程中与土壤充分接触反应,土壤中的可溶性物质有充足的时间溶解于柠檬酸溶液中并随之运移出土壤。在淋洗实验后期,观察到淋滤液中出现沉淀,可能是由于此时淋滤液仍为碱性,柠檬酸与金属阳离子如 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 等形成的络合物从淋滤液中沉淀出来的结果。

Yalcin 和 Unlu^[24]研究认为铬渣污染土壤中 Cr 的溶解是由溶液中的浓度和饱和浓度所控制,当大部分溶解下来的 Cr 仍然存在于土壤固相时,Cr 的溶解速率保持稳定。Papassiopi 等^[25]认为,淋洗剂与污染土壤之间的接触反应时间是影响土壤淋洗效率的重要因素。在淋洗剂浓度、pH 值和土水比等因素固定时,要实现高的去除率,足够长的接触反应时间是必须的。本实验中采用间歇淋洗方式增加了淋洗剂与污染土壤的接触时间,因此,提高了土壤中 Cr 和 Cr(VI) 的去除率。

2.2 淋洗后土壤 pH 和 Cr(VI) 含量随土柱深度的变化

淋洗后土壤 pH 值随土柱深度的变化列于表 2。随着土柱深度的增加,土柱中心土壤 pH 值稍微小于或等于外侧土壤 pH 值,但差异不大。淋洗前土壤呈强碱性,pH 值为 11.9,淋洗后土壤 pH 值降至 8.7~8.9 之间,说明淋洗剂柠檬酸淋洗过程中淋溶或者中和掉土壤中一部分碱基离子,使土壤 pH 从强碱性降至接近弱碱性。

表 2 土壤 pH 值随土柱深度的变化

Table 2 Change of soil pH value with the depth of the soil column

深度/cm	中心土壤 pH 值	外侧土壤 pH 值
3.6	8.7	8.9
7.2	8.7	8.8
10.8	8.7	8.7
14.4	8.8	8.8
18.0	8.8	8.8

不同深度土壤中 Cr(VI) 含量测定结果如图 3 所示。随着土柱深度的增加,中心和外侧土壤中 Cr(VI) 含量都在增加,这是因为 Cr(VI) 活性较高,淋洗过程中容易从土柱顶部向底部迁移。当土柱深度小于 7.2 cm 时,外侧土壤 Cr(VI) 含量大于中心土壤 Cr(VI) 含量;当土柱深度大于 10.8 cm 时,中心土壤 Cr(VI) 含量大于外侧土壤 Cr(VI) 含量。土柱深度较小时,由蠕动泵所泵入管道的溶液水力负荷较大,淋洗剂对表层

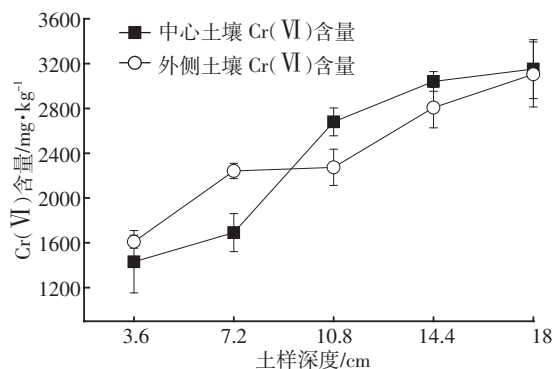


图 3 土柱内土壤 Cr(VI) 含量随土柱深度的变化

Figure 3 Change of soil Cr(VI) content with the depth of the soil column

土壤产生的压力较大,有助于离子形态存在的 Cr(VI) 向四周扩散。随着土柱深度的增加,水力负荷逐渐减小,溶液在重力作用下使得 Cr(VI) 在垂直方向上的扩散变得更容易,因此到达一定深度后,中心土壤 Cr(VI) 含量等于或者大于外侧土壤 Cr(VI) 含量。

2.3 淋洗后土壤 Cr 形态分析

重金属进入土壤后,通过溶解、沉淀、凝聚、络合吸附等各种反应,形成不同的化学形态^[26]。土壤中重金属的存在形态直接影响其在土壤中的迁移能力,分析测定重金属在土壤中的存在形态,不仅有助于淋洗剂的选择和理解作用机理,而且还可为淋洗后土壤的环境风险评价提供参考。

采用 BCR 连续提取法测定淋洗前后土柱中心和外侧土壤中各种 Cr 形态的比例,见图 4。中心和外侧土壤中不同 Cr 形态所占比例相差不大,未淋洗土壤中有有机结合态所占比例最高,其次是酸可提取态,氧化物结合态和残渣态所占比例较小。王兴润等^[6]研究认为,对于以酸可提取态和可氧化态(即有机结合态)为主的铬渣土壤,柠檬酸是最佳淋洗剂,与本实验中选用柠檬酸作为淋洗剂的原理是一致的。与未淋洗土壤样品比较,无论是土柱中心还是土柱外侧土壤,除最底层土壤(18.0 cm)以外,经过柠檬酸淋洗后表层土壤中酸提取态的重金属含量降低,氧化物结合态的增加。交换态和碳酸盐结合态部分(酸可提取态)的重金属与土壤结合较弱,这部分重金属对 pH 值变化敏感,最易被释放^[27]。刘雪等^[28]对铬渣污染土壤的淋洗研究也有类似的结果,随着 pH 值降低,土壤中酸可提取态 Cr 含量减小,有机结合态 Cr 含量增加。许超等^[29]对矿区污染土壤的解吸实验也表明,柠檬酸去除的重金属主要以酸提取态存在。淋洗后表层土壤的酸可提取态和有机结合态的绝对量低于底层土壤,说明

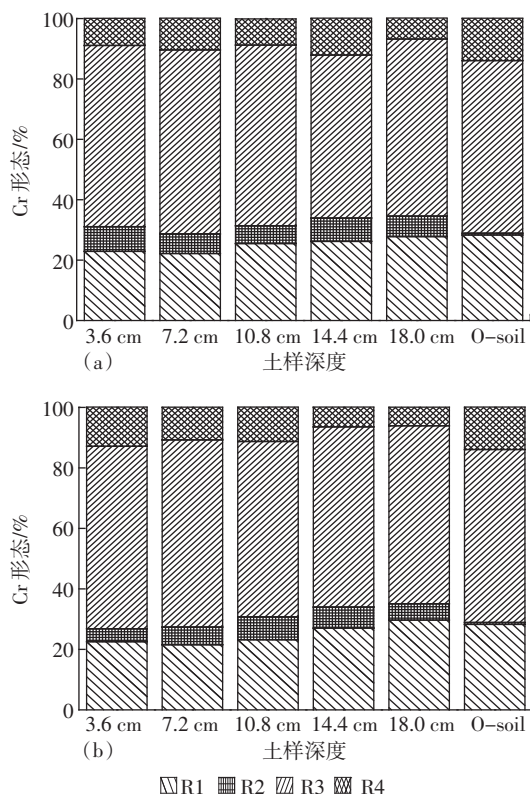


图 4 淋洗后土柱的中心(a)和外侧(b)土壤 Cr 形态随土柱深度的变化

Figure 4 Change of Cr distribution and speciation in both core(a) and outer(b) sections of soil column with the depth

这两种形态的 Cr 容易淋溶向底层迁移累积。淋洗后不同位置(包括不同深度、土柱中心和外侧)土壤中氧化物结合态所占比例都有所增加,大部分土壤中有有机结合态所占比例也有所增加,土柱中心与外侧不同深度土壤的残余态所占比例降低。与未淋洗土壤相比,淋洗后土壤中氧化物结合态的绝对量增加,而残渣态的绝对量减少。经过柠檬酸的还原淋洗,将一部分土壤矿物组分溶解^[30],促使其向氧化物结合态和有机结合态转化。与未淋洗土壤相比,淋洗后土柱中心、外侧土壤中 Cr 的各形态分布差异不大。这表明在淋洗过程中淋洗剂与土壤各组分的反应相对均匀,本研究中这套土柱淋洗装置保证了铬渣污染场地土壤淋洗的均匀和有效。

3 结论

(1)淋洗初始阶段淋洗量为 800 mL 时,Cr 溶出较快,淋滤液中 Cr 溶出量占整个淋洗过程中总 Cr 溶出量的 36.9%。采用去离子水淋洗降低了成本,随后

采用 0.5 mol·L⁻¹ 柠檬酸的间歇淋洗法增加了淋洗剂与污染土壤的接触时间,提高了去除率。当淋洗量达到 5.4 个土壤孔隙体积时(水土比为 2.88),土壤总 Cr 去除率为 29.3%,且土壤中主要污染物 Cr(VI)去除率达到 50.8%。

(2)柠檬酸淋洗后降低土壤 pH 值,使其从强碱性的 pH11.9 降至 pH8.8。土壤 Cr(VI)容易从土柱顶部向底部迁移并累积,使得底部土壤 Cr 酸可提取态和有机结合态的绝对量增加,导致土柱底层土壤 Cr(VI)的污染风险较高。

(3)柠檬酸去除的重金属主要以酸提取态存在,因而有效降低了原场地污染土壤的环境风险。淋洗后土壤重金属从残渣态向氧化物结合态和有机结合态转化,土柱中心和外侧土壤中 Cr 的各形态分布比例无显著差异,此套淋洗装置保证土壤与淋洗剂均匀反应,因此,柠檬酸间歇淋洗法可作为修复高污染铬渣场地土壤的初步措施。

参考文献:

- [1] 古昌红,单振秀,王瑞琪. 铬渣对土壤污染的研究[J]. 矿业安全与环保, 2005, 32(6): 18-20.
GU Chang-hong, SHAN Zhen-xiu, WANG Rui-qi. Investigation on pollution of chromic slag to local soil[J]. *Mining Safety & Environmental Protection*, 2005, 32(6): 18-20.
- [2] 刘玉强,李丽,王琪,等. 典型铬渣污染场地的污染状况与综合整治对策[J]. 环境科学研究, 2009, 22(2): 248-253.
LIU Yu-qiang, LI Li, WANG Qi, et al. Study on pollution situation at typical chrome residue contaminated sites and corresponding integrated remediation plan[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2009, 22(2): 248-253.
- [3] 王振兴. 重金属 Cr(VI)迁移模型及健康风险动态评价预警研究[D]. 长沙:中南大学, 2011: 6-7.
WANG Zhen-xing. Transport modeling of hexavalent chromium and dynamic evaluating/early-warning of health risk[D]. Changsha: Central South University, 2011: 6-7.
- [4] 位菁. 淋滤作用下铬渣中 Cr(VI)在地下水中迁移的反应-运输模拟研究:以湖北某无机盐厂为例[D]. 武汉:中国地质大学, 2008: 41-42.
WEI Jing. Reaction-transport modeling of migration of chromium(VI) in groundwater system under the leaching process of chrome slag: A case study of inorganic salt factory in Hubei Province [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2008: 41-42.
- [5] 荣伟英,周启星. 铬渣堆放场地土壤的污染过程、影响因素及植物修复[J]. 生态学杂志, 2010, 29(3): 598-604.
RONG Wei-ying, ZHOU Qi-xing. Soil pollution processes, their affecting factors, and phytoremediation of chromium slag heads: A review[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2010, 29(3): 598-604.
- [6] 王兴润,刘雪,颜湘华,等. 铬渣污染土壤清洗剂筛选研究[J]. 环境科学研究, 2010, 23(11): 1405-1409.

- WANG Xing-run, LIU Xue, YAN Xiang-hua, et al. Selection of washing agents for remediation of chromium slag-contaminated soil[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010, 23(11): 1405-1409.
- [7] Polettini A, Pomi R, Rolle E, et al. A kinetic study of chelant-assisted remediation of contaminated dredged sediment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137: 1458-1465.
- [8] Udovic M, Lestan D. Pb, Zn and Cd mobility, availability and fractionation in aged soil remediated by EDTA leaching[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(10): 1367-1373.
- [9] 郭晓方, 卫泽斌, 许田芬, 等. 不同 pH 值混合螯合剂对土壤重金属淋洗及植物提取的影响[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(7): 96-100.
- GUO Xiao-fang, WEI Ze-bin, XU Tian-fen, et al. Effects of mixture of chelating agents with different pH values on phytoextraction and heavy metals removal[J]. *Transactions of the CSAE*, 2011, 27(7): 96-100.
- [10] Lee M, Paik I S, Do W, et al. Soil washing of As-contaminated stream sediments in the vicinity of an abandoned mine in Korea[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2007, 29(4): 319-329.
- [11] 杨海琳, 廖柏寒. 低分子有机酸去除土壤中重金属条件的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(12): 2330-2337.
- YANG Hai-lin, LIAO Bo-han. Extraction condition for heavy metals from contaminated soil by using low molecular organic acids[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(12): 2330-2337.
- [12] 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.
- [13] 甘文君, 何跃, 张孝飞, 等. 电镀厂污染土壤重金属形态及淋洗去除效果[J]. *生态与农村环境学报*, 2012, 28(1): 82-87.
- GAN Wen-jun, HE Yue, ZHANG Xiao-fei, et al. Speciation analysis of heavy metals in soils polluted by electroplating and effect of washing to the removal of the pollutants[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2012, 28(1): 82-87.
- [14] 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.
- [15] Qin F, Shan X Q, Wei B. Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd and Pb from soils[J]. *Chemosphere*, 2004, 57(4): 253-263.
- [16] 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.
- KE Xin, ZHANG Yun, LI Pei-jun, et al. Leaching remediation of a heavy metal contaminated soil using tartaric acid[J]. *Journal of Shenzhen University: Science and Engineering*, 2009, 26(3): 240-245.
- [17] 李丹丹, 郝秀珍, 周东美, 等. 淋洗法修复铬渣污染场地实验研究[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(12): 2451-2457.
- LI Dan-dan, HAO Xiu-zhen, ZHOU Dong-mei, et al. Remediation of chromium residue contaminated soil using a washing technology[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(12): 2451-2457.
- [18] 杨元根, Paterson E, Campbell C. 城市土壤中重金属元素的积累及微生物效应[J]. *环境科学*, 2001, 22(3): 44-48.
- YANG Yuan-gen, Paterson E, Campbell C. Accumulation of heavy metals in urban soils and impacts on microorganisms[J]. *Environmental Science*, 2001, 22(3): 44-48.
- [19] 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.
- [20] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 12, 480-482.
- [21] Nemati K, Abu Bakar N K, Bin Abas M R, et al. Comparison of unmodified and modified BCR sequential extraction schemes for the fractionation of heavy metals in shrimp aquaculture sludge from Selangor, Malaysia[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 176(1-4): 313-320.
- [22] Jean L, Bordas F, Bollinger J C. Chromium and nickel mobilization from a contaminated soil using chelants[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147: 729-736.
- [23] Rai D, Sass B M, Moore D A. Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of Chromium(III) hydroxide[J]. *Inorganic Chemistry*, 1987, 26(3): 345-349.
- [24] Yalcin S, Unlu K. Modeling chromium dissolution and leaching from chromite ore-processing residue[J]. *Environmental Engineering Science*, 2006, 23(1): 187-201.
- [25] Papassipi N, Tambouris S, Kontopoulos A. Removal of heavy metals from calcareous contaminated soil by EDTA leaching[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 1999, 109: 1-15.
- [26] 魏树和, 周启星. 重金属污染土壤植物修复基本原理及强化措施探讨[J]. *生态学杂志*, 2004, 23(1): 65-72.
- WEI Shu-he, ZHOU Qi-xing. Discussion on basic principles and strengthening measures for phytoremediation of soils contaminated by heavy metals[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2004, 23(1): 65-72.
- [27] 吴新民, 潘根兴. 影响城市土壤重金属污染因子的关联度分析[J]. *土壤学报*, 2003, 40(6): 921-928.
- WU Xin-min, PAN Gen-xing. The correlation analysis between the content of heavy metals and the factors influence the pollution of heavy metals in Nanjing City[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(6): 921-928.
- [28] 刘雪, 王兴润, 张增强. pH 和有机质对铬渣污染土壤中 Cr 赋存形态的影响[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(6): 1436-1440.
- LIU Xue, WANG Xing-run, ZHANG Zeng-qiang. Potential influences of pH and organic matter on the occurrence forms of chromium in chromium-contaminated soils[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(6): 1436-1440.
- [29] 许超, 夏北城, 林颖. 柠檬酸对低污染土壤中重金属的淋洗动力学[J]. *生态环境学报*, 2009, 18(2): 507-510.
- XU Chao, XIA Bei-cheng, LIN Ying. Kinetics of heavy metals in medium and slight pollution load soils under effects of citric washing[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(2): 507-510.
- [30] Jean-Soro L, Bordas F, Bollinger J C. Column leaching of chromium and nickel from a contaminated soil using EDTA and citric acid[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 164: 175-181.