

鼠李糖脂淋洗修复重金属污染土壤的工艺条件优化研究

李 尤^{1,2}, 廖晓勇^{1*}, 阎秀兰¹, 龚雪刚^{1,2}

(1.中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:以湖南某冶炼厂周边重金属-砷复合污染土壤为对象,应用表面活性剂鼠李糖脂为主要淋洗剂,研究了不同 pH 值、温度和淋洗次数等工艺条件对重金属及砷淋洗效果的影响。结果表明:Zn、Cd、As 在淋洗剂 pH 为 2 时提取能力最高,分别可达 397、30、21 mg·kg⁻¹,但 Cu 的洗脱能力随着 pH 值的升高而增加;淋洗剂对 Cd、Zn、Cu、As 的洗脱能力在 40 ℃时达到最大值,在 30 ℃时淋洗液中 Pb 浓度最高,为 54 mg·kg⁻¹;多次淋洗有助于土壤中重金属及砷的洗脱,Pb、Cd、Zn、Cu、As 的 3 次淋洗效率分别可达 23.1%、53.8%、44.7%、63.2%和 34.4%;淋洗后土壤中重金属的酸可提取态、氧化物结合态及有机物结合态浓度大幅降低,砷的残渣态和氧化物结合态浓度明显下降。试验研究确定的最优淋洗条件为污染土壤淋洗修复工程应用提供了可借鉴的工艺参数。

关键词:土壤;重金属;鼠李糖脂;淋洗修复;形态;工艺条件

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)07-1287-06 doi:10.11654/jaes.2015.07.009

Optimization of Technological Conditions for Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil by Rhamnolipid Washing

LI You^{1,2}, LIAO Xiao-yong^{1*}, YAN Xiu-lan¹, GONG Xue-gang^{1,2}

(1. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Science, Beijing 100101, China; 2. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract: Rhamnolipid biosurfactant has showed to be effective in removing heavy metals from soils. Here a study was initiated to optimize pH, temperature and washing time for removal of heavy metals and arsenic by rhamnolipid from contaminated soil collected from a smelter in Hunan. At solution pH 2, the extraction of Zn, Cd, and As was the greatest, which was 397, 30, and 21 mg·kg⁻¹, respectively. However, the washing rates of Cu increased with increasing pH values. At the temperature of 40 ℃, the maximum elution for Cd, Zn, Cu, and As was obtained, which was 36, 438, 33, and 29 mg·kg⁻¹, respectively, whereas the highest leaching concentration of Pb (54 mg·kg⁻¹) was obtained at 30 ℃. Three successive washing cycles with the mixture solutions of rhamnolipid and HCl were shown to remove 23.10% of Pb, 53.78% of Cd, 44.74% of Zn, 63.19% of Cu, and 34.37% of As. Successive washing resulted in significant declines in acid extractable, oxides bound and organic bound heavy metals, while in residual and oxides bound arsenic. The present results could provide a technical guidance for remediation of heavy metal contaminated soils by rhamnolipid washing.

Keywords: soil; heavy metals; rhamnolipid; soil washing; speciation; technological conditions

在经济社会高速发展过程中,采矿、冶炼、电镀、煤炭燃烧以及农业高效生产等剧烈的人类活动导致土壤重金属污染加剧。2014年,全国土壤污染状况调查公报数据显示,重污染企业用地、工业废弃地、工业园区及采矿区等典型区域内的调查点位,重金属超标率均超过 30%^[1]。土壤重金属污染具有污染范围广、

污染隐蔽性、持续时间长、不可逆性、危害大等特点,土壤一旦受到污染,会影响植物的生长发育及农产品品质,还能够通过食物链传递在生物体内富集,对人类健康造成极大威胁^[2]。

土壤淋洗是一种能够永久去除土壤中重金属的修复技术,具有对污染物浓度不敏感、修复周期短、修复成本相对较低等优点,主要适用于重度污染、多孔隙、易渗透的砂性土壤中污染物的去除^[3-5],在荷兰、美国、英国等国家已开展实际修复应用并取得较好的处理效果。影响土壤淋洗过程的关键因素很多,除土壤颗粒大小、粘土矿物含量、有机质含量、阳离子交换

收稿日期:2015-03-01

基金项目:国家高技术研究发展(863)计划(2012AA06A201);北京市科技计划课题(Z141100000914011)

作者简介:李 尤(1989—),女,辽宁凤凰城人,硕士研究生,从事重金属污染土壤修复研究。E-mail:liyout@igsnrr.ac.cn

* 通信作者:廖晓勇 E-mail:liaoxy@igsnrr.ac.cn

量、重金属含量及其结合形态等土壤基本性质^[6-7]外,淋洗剂的种类、淋洗温度、pH 值、淋洗周期等可控工艺条件^[8-10]对淋洗修复效果也有极大影响。

鼠李糖脂是目前研究较多、应用广泛的生物表面活性剂,其对土壤中重金属有较好的洗脱效果^[11-12]。鼠李糖脂主要通过其特殊的羟基及羧基结构与土壤中的重金属离子络合,降低溶液表面张力,使重金属从土壤表面解吸出来以达到修复的目的^[13]。我们前期研究发现,应用鼠李糖脂和酸配合淋洗能够同时有效洗脱复合污染土壤中的镉、铅、锌、砷等多种重金属。本研究针对我国湖南某冶炼厂周边的重金属复合污染土壤,以鼠李糖脂为主要淋洗剂研究不同 pH 值、淋洗温度、淋洗次数对淋洗效果的影响,确定最佳淋洗修复工艺条件,通过了解淋洗前后重金属结合形态的变化,分析淋洗修复的作用机制。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤样品:采自湖南省株洲市某冶炼厂周边土壤(113°04'24"E;27°52'38"N),采样深度 0~50 cm。采样后去除土壤表面覆盖物及石块、植物残根等杂物,将土样置于室温条件下风干,混匀后放入密封的自封袋,待用。按照国际制土壤质地分类标准,供试土壤可认定为砂性土壤。土壤基本理化性质见表1。

试剂:鼠李糖脂(淮安红玛生物科技有限公司),含量为 180 g·L⁻¹;盐酸羟胺(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);乙酸铵(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);氧化钙(分析纯,天津市福晨化学试剂厂)。实验用水为超纯水,所用盐酸、氢氟酸、硝酸、高氯酸、醋酸、双氧水均为优级纯。

表1 土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of used soil

参数	数值	单位
Pb	3696±11	mg·kg ⁻¹
Cd	235±6	mg·kg ⁻¹
Zn	9253±69	mg·kg ⁻¹
Cu	1221±24	mg·kg ⁻¹
As	556±37	mg·kg ⁻¹
有机质	61.6	g·kg ⁻¹
CEC	15.7	cmol·kg ⁻¹
pH	6.65	
总氮	1.8	g·kg ⁻¹
总磷	1.1	g·kg ⁻¹
总钾	10.5	g·kg ⁻¹

1.2 仪器

电感耦合等离子体发生光谱仪(Optima 5300DV型);全温翻转式振荡器(TCLP-12B 型);水浴恒温振荡器(SHA-BA 型);数显水浴加热锅(HH-8 型);高速离心机(Thermo D-37520 型)。

1.3 方法

1.3.1 pH 值对土壤重金属淋洗效果的影响试验

称取土壤样品 2 g 置于一系列 100 mL 塑料离心管中。淋洗剂选用质量浓度 0.5% 的鼠李糖脂,通过 1 mol·L⁻¹ HCl 和 NaOH 调节体系 pH,使淋洗剂初始 pH 值分别达到 2、4、6、8、10、12,按照液固比为 10:1 向各离心管中投加相应剂量调节后的淋洗液,室温条件下在全温翻转振荡器(TCLP-12A 型)上以 30 r·min⁻¹ 振荡 30 min,每个处理做 3 个重复。振荡后土壤溶液以 3000 r·min⁻¹ 离心 15 min,过 0.45 μm 微孔滤膜,溶液中的重金属用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定。

1.3.2 温度对土壤重金属淋洗效果的影响试验

称取土壤样品 2 g 置于一系列 100 mL 塑料离心管中,将淋洗剂调节至上述实验所得的最佳 pH 值,设置淋洗液温度分别为 20、30、40、50 ℃,其他淋洗步骤同 1.3.1。

1.3.3 重金属污染土壤的多次淋洗试验

称取土壤样品 2 g 置于一系列 100 mL 塑料离心管中,将淋洗剂调节至上述实验所得的最佳 pH 值及温度值,其他淋洗步骤同 1.3.1。离心去除上清液后继续加入已调至最佳 pH 值及温度、质量浓度 0.5% 的鼠李糖脂溶液,总共淋洗 3 次,每次淋洗时间均为 30 min。

将未经淋洗处理及不同淋洗次数淋洗后的土壤样品均置于室温条件下风干,以 BCR 三步提取法^[14]将土壤中重金属按照酸可提取态、氧化物结合态、有机结合态进行逐级提取并分离测定,提取后的土壤样品进一步通过 HNO₃-HF-HClO₄ 三酸法进行消解,分析其中残渣态重金属含量。各步骤浸提液中重金属含量均通过电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定。

BCR 形态分析法的提取过程详见表 2。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对土壤重金属淋洗效果的影响

图 1 反映了淋洗剂在不同 pH 值条件下对供试土壤中重金属的洗脱能力。淋洗剂 pH 为 2 时对 Zn、Cd、

表 2 BCR 逐步提取法

Table 2 BCR procedure

重金属形态	提取步骤
酸可提取态	1 g 土壤样品加入 0.11 mol·L ⁻¹ HAc 提取液 40 mL,室温条件下振荡 16 h,离心分离测定
氧化物结合态	第一步提取后的残余物中加入 0.5 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl 提取液(HNO ₃ 酸化,pH 为 1.5)40 mL,室温条件下振荡 16 h,离心分离后测定
有机结合态	向第二步提取后的残余物加入 10 mL 8.8 mol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ (HNO ₃ 酸化, pH 为 2)室温下反应 1 h;水浴加热(85 ℃)消解 1 h,升温加热至溶液近干(3 mL),重复以上步骤;加入 1 mol·L ⁻¹ NH ₄ OAc 提取液 50 mL(HNO ₃ 酸化, pH 为 2),室温下振荡 16 h,离心分离后测定
残渣态	HNO ₃ -HF-HClO ₄ 三酸法消煮

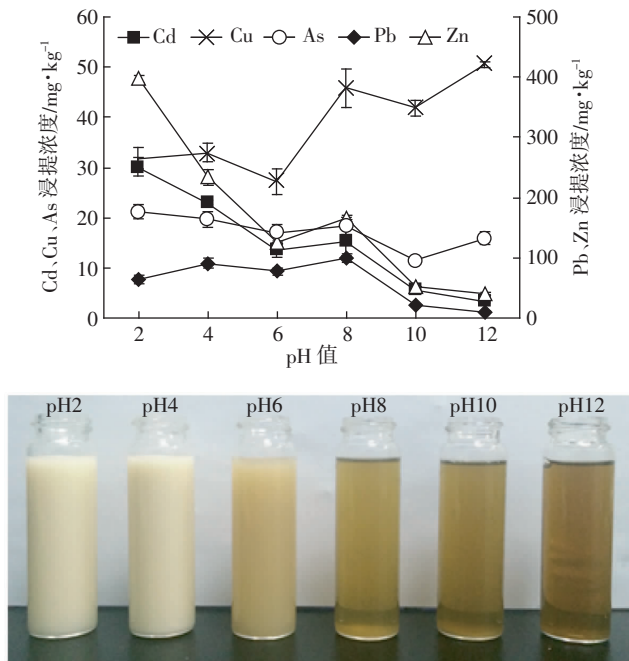


图 1 不同 pH 值对土壤重金属洗脱能力的影响

Figure 1 Effect of pH on leaching of heavy metals from contaminated soil by washing

As 的提取能力最高,分别可达 397、30、21 mg·kg⁻¹,随着 pH 值的增加,其提取能力迅速下降,在 pH 为 6~8 时趋于平缓,继而再次降低。在 pH 为 2~8 时,淋洗液中 Pb 浓度变化幅度不大,之后随 pH 值升高,Pb 浓度急剧下降。随着 pH 值的升高,鼠李糖脂对 Cu 的提取能力呈逐渐增加的趋势,最高可达 51 mg·kg⁻¹。土壤淋洗液的颜色随着 pH 值的增大不断加深,由最初白色微乳液逐渐转为淡黄色乳浊液、黄褐色清液直至深褐色清液。土壤淋洗液颜色的不断加深可能是土壤中有有机质不断溶出的结果^[15-16]。

淋洗液的 pH 值会影响淋洗剂与重金属结合及络合物的形成,进而影响土壤中砷及重金属的解析和洗脱效率。一般情况下,金属阳离子的溶解度随着 pH 的升高而降低,而具有含氧阴离子的砷、硒、磷等物质溶解度会随着 pH 的增高而增高,因此很难确定淋洗方法同时去除金属阳离子和含氧阴离子的最优条件。

件^[17]。本研究中,鼠李糖脂与酸配合淋洗能够在酸性或碱性条件下通过酸解、络合或离子交换作用来破坏土壤表面官能团与重金属形成的络合物,使污染物发生交换解吸,从而同时获得重金属及砷较好的去除效果。结果表明,Pb、Cd、Zn、As 在酸性条件下具有较好的洗脱效率。这一方面可能是由于这些重金属在土壤中多以酸可提取态及氧化物结合态形式存在,便于移动及洗脱,另一方面鼠李糖脂在酸性条件下形成微乳液,其性质均一稳定,利于重金属与鼠李糖脂及酸充分反应。土壤中 Cu 多以有机结合态形式存在,其在碱性条件下有机结合态的 Cu 和鼠李糖脂结合能力较强,使得 Cu 的洗脱能力增加^[18],可能是本研究中对 Cu 的提取能力随着 pH 增高逐渐增加的原因。

2.2 温度对土壤重金属淋洗效果的影响

依据 2.1 的研究结果,选择淋洗剂的 pH=2 开展温度影响实验。土壤中各重金属的淋洗液浓度随着温度的增高均呈现先升高后降低的规律(图 2)。土壤中 Cd、Zn、Cu、As 的洗脱能力在 40 ℃时达到最大值,分别为 36、438、33、29 mg·kg⁻¹;Pb 在 30 ℃时淋洗浓度最高,为 54 mg·kg⁻¹,之后随着温度升高其洗脱能力骤降。

在一定范围内,温度的升高能够加快反应速率,从而提高土壤中重金属的洗脱效果。与 20 ℃淋洗温

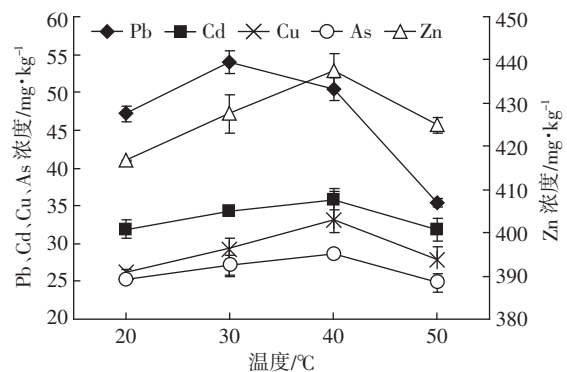


图 2 温度对淋洗效果影响

Figure 2 Effect of temperature on leaching of heavy metals from contaminated soil by washing

度相比,在最佳温度条件下 Cd、Zn、Cu、As 和 Pb 增幅分别为 14.6%、12.6%、5.0%、27.0%和 13.2%。重金属及砷在 30~40 ℃达到最大淋洗浓度可能是由于表面活性剂鼠李糖脂的发酵温度通常也在该温度区间内,此时能够发挥其最佳分离纯化作用,提高重金属的淋洗效果。当温度继续升高时,鼠李糖脂活性降低,其洗脱效果也随之下降。

2.3 淋洗次数对土壤重金属淋洗效果的影响

根据上述结果选择 pH=2, 淋洗温度=40 ℃的条件, 分别对供试土壤开展 1 次淋洗、2 次淋洗和 3 次淋洗实验。表 3 为不同淋洗次数下淋洗液中重金属浓度及淋洗效率。随着淋洗次数的增加,淋洗液中重金属及砷的浓度均有不同程度的下降,与首次淋洗相比,Pb、Cd、Cu、As 降幅较大, 降幅分别达到 70.1%、43.5%、61.0%和 59.1%。淋洗 3 次后,淋洗液中 Zn 的浓度有所下降,但降幅较小,可能是由于供试土壤中 Zn 的浓度过高导致。土壤中重金属和砷的淋洗效率随着淋洗次数增加呈阶梯式递增。经 3 次淋洗后,土壤中 Pb、Cd、Zn、Cu、As 的累计去除效率分别可达 23.10%、53.78%、44.74%、63.19%和 34.37%, 分别比第 1 次淋洗增加了 11.2%、36.2%、34.6%、30.2%和 18.4%。

一次淋洗往往不能取得去除土壤中污染物的最佳效果,需通过增加淋洗次数实现淋洗效率的提高。Ye 等^[19]研究发现,经 4 次淋洗后,土壤中的污染物去除效率得到显著提高,Pb、Cd、Cr 的淋洗效率分别从首次淋洗的 67.1%、54.7%和 53.4%增加到 97.2%、93.4%和 97.2%。增加土壤淋洗次数实质是改变了土壤淋洗时的液固比,然而由于新淋洗剂的加入,能够显著增加污染物与淋洗剂的反应时间。本研究发现,土壤中各种金属的单次淋洗浓度随着淋洗次数的增加逐渐降低,是由土壤中酸可提取态及氧化物结合态重金属逐渐减少造成的。土壤中重金属去除效率随淋洗次数增加而提高,是因为不断补给的淋洗剂能够与

土壤中未解析出的重金属再次反应,使更多重金属污染物从固相转移到液相中。另外,在鼠李糖脂配酸的作用下,土壤中部分重金属发生形态改变,使不易提取的残渣态或有机结合态转换为活性较高的酸可提取态或氧化物结合态,从而提高淋洗效率。

2.4 淋洗前后土壤中重金属形态变化

采用 BCR 连续提取法研究不同淋洗次数下土壤中重金属形态变化。由图 3 可知,在淋洗前,Pb 主要以氧化物结合态及有机结合态形式存在,所占比例分别为 50.58%和 20.48%;Cd 和 Zn 主要为酸可提取态(Cd 65.28%、Zn 35.95%)及氧化物结合态(Cd 22.61%、Zn 27.73%);有机结合态的 Cu 所占比例最大,残渣态次之,分别占 Cu 总量的 44.43%和 29.87%;而 74.26%的 As 则分布在残渣态组分中,氧化物结合态次之,占总量的 20.68%,酸可提取态的 As 含量甚低,仅占总量的 1.48%。通过多次土壤淋洗,土壤中重金属各形态组分发生改变及再分配现象。随着淋洗次数的增加,除了残渣态 Pb、有机结合态 Cd 以及有机结合态和酸可提取态 As,重金属其他形态的浓度均发生下降。经过 3 次淋洗后,土壤中 Pb、Cd、Zn、Cu 的酸可提取态分别由 595、143、2495、102 mg·kg⁻¹ 降至 124.48、1610、32 mg·kg⁻¹,氧化物结合态分别由 1931、50、1925、179 mg·kg⁻¹ 降至 1107、20、751、36 mg·kg⁻¹,最高降幅可达 80%。

土壤中重金属的化学形态能够直接影响其在土壤中的解析状态及其后续的环境风险^[20]。以往研究多集中于污染物淋洗效果的优化,关于评价残留于土壤中污染物的二次风险鲜有报道。本研究发现,淋洗修复前 Cd、Zn、Pb 的移动性及生物可利用性高,对地下水或生物造成极大风险及潜在危害,而 Cu 和 As 多以残渣态或有机结合态形式存在。关天霞等^[21]研究指出,有机结合态组分需在强氧化条件下才能够得以释放,而残渣态组分多存在于矿物晶格中,其化学性质较稳定,不易释放,对环境危害相对较小。经多次淋洗

表 3 单次淋洗下土壤中各重金属的洗脱浓度及淋洗效率

Table 3 Concentrations and efficiencies of heavy metals leached from contaminated soil by single washing

项目	第 1 次淋洗		第 2 次淋洗		第 3 次淋洗		3 次合计 淋洗效率/%
	洗脱浓度/mg·kg ⁻¹	淋洗效率/%	洗脱浓度/mg·kg ⁻¹	淋洗效率/%	洗脱浓度/mg·kg ⁻¹	淋洗效率/%	
Pb	110.0±11.8	11.89	55.4±4.8	9.87	32.9±3.6	1.34	23.1
Cd	74.1±3.6	17.57	54.9±4.1	5.18	41.9±1.3	31.03	53.78
Zn	942.5±35.5	10.11	877.3±24.7	20.93	852.8±28.4	13.70	44.74
Cu	67.9±5.3	32.97	43.2±4.4	16.50	26.5±3.6	13.72	63.19
As	55.2±3.9	16.02	36.6±4.8	10.52	22.6±1.0	7.83	34.37

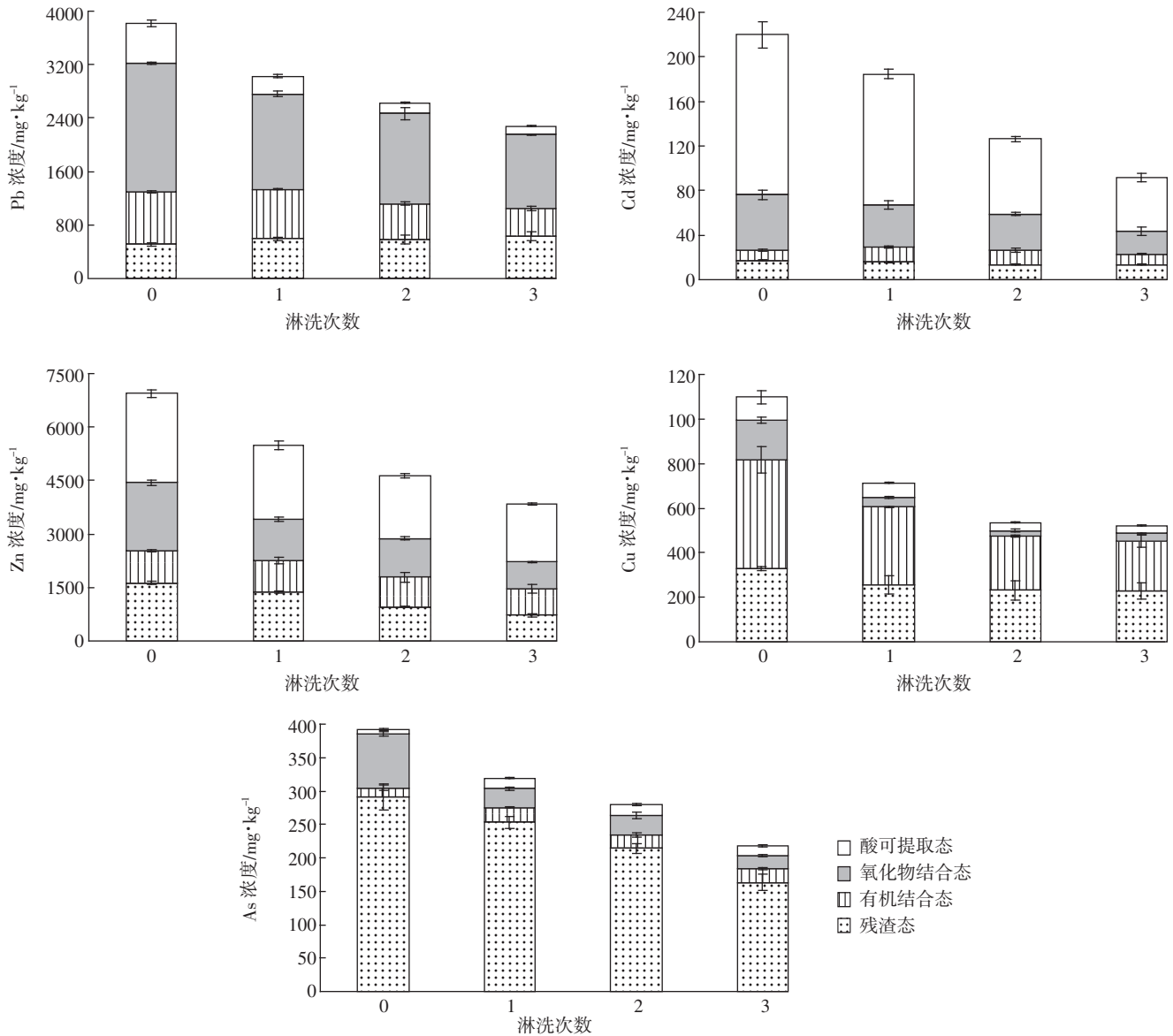


图3 淋洗前后土壤中重金属形态变化

Figure 3 Changes of heavy metal forms before and after washing

后,土壤中重金属的有机结合态及残渣态占总量的比例也发生不同程度的提高,土壤中重金属的移动性及解析能力降低,稳定性增加,从而降低了对环境的二次风险。

3 结论

不同 pH 值条件下,鼠李糖脂配合酸淋洗修复重金属复合污染土壤的淋洗效果有较大差异:Zn、Cd、As 的淋洗效果随着 pH 值的增大逐渐降低;Pb 在 pH 为 2~8 范围内其洗脱浓度变化较平缓,随后急剧下降;Cd 的洗脱浓度随着 pH 值的增加而增大。污染土壤中各重金属的洗脱效果随着淋洗温度的升高呈现

先升高后降低的趋势,在 30~40 °C 时淋洗效果最佳。多次淋洗有利于增加土壤中重金属的洗脱,相对于单次淋洗,Cd、Zn、Cu 经 3 次淋洗后其淋洗效率增幅均提高 30% 以上,As 和 Pb 次之。经多次淋洗后,污染土壤中 Pb、Cd、Zn 的酸可提取态和氧化物结合态、Cu 的有机结合态和氧化物结合态、As 的残渣态和氧化物结合态均大幅降低,生物有效性和环境风险相应降低。鼠李糖脂配合酸淋洗修复重金属复合污染土壤具有环境友好、成本低、效果显著等特点,通过模拟实际修复工程开展室内研究,筛选出最佳淋洗工艺参数组合,能够为该类土壤重金属修复提供技术指导及科学依据,具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国环境保护部和国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R], 2014. http://www.mep.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/t20140417_270670.htm
Ministry of Environmental Protection and the Ministry of Land. National survey bulletin soil pollution, China[R]. 2014. http://www.mep.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/t20140417_270670.htm.
- [2] Maity J P, Huang Y M, Hsueh C M, et al. Removal of Cu, Pb and Zn by foam fractionation and a soil washing process from contaminated industrial soils using soapberry-derived saponin: A comparative effectiveness assessment[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(10): 1286–1293.
- [3] Lestan D, Luo C L, Li X D. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 153(1): 3–13.
- [4] Peng J F, Song Y H, Yuan P, et al. The remediation of heavy metals contaminated sediment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2/3): 633–640.
- [5] 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.
- [6] Matera V, He'cho I L, Laboudigue A, et al. A methodological approach for the identification of arsenic bearing phases in polluted soils[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 126(1): 51–64.
- [7] Alam M G M, Tokunaga S, Maekawa T. Extraction of arsenic in a synthetic arsenic-contaminated soil using phosphate[J]. *Chemosphere*, 2001, 43(8): 1035–1041.
- [8] 李海波, 李培军, 孙铁珩, 等. 用淋洗法修复张士灌区 Pb, Cd 污染沉积物的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24(2): 328–332.
LI Hai-bo, LI Pei-jun, SUN Tie-heng, et al. Remediation of sediment contaminated by Cd and Pb in Zhangshi irrigation area using a washing technology[J]. *Journal of Agro-Environment Sciences*, 2005, 24(2): 328–332.
- [9] Peng S, Wu W, Chen J J. Removal of PAHs with surfactant-enhanced soil washing: Influencing factors and removal effectiveness[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(8): 1173–1177.
- [10] Asha A, Juwarkar, Anupa N, et al. Biosurfactant technology for remediation of cadmium and lead contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(10): 1996–2002.
- [11] Wang S L, Mulligan C N. Rhamnolipid biosurfactant-enhanced soil flushing for the removal of arsenic and heavy metals from mine tailings[J]. *Process Biochemistry*, 2009, 44(3): 296–301.
- [12] 孟 蝶, 万金忠, 张胜田, 等. 鼠李糖脂对林丹-重金属复合污染土壤的同步淋洗效果研究[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(1): 229–237.
MENG Die, WAN Jin-zhong, ZHANG Sheng-tian, et al. Simultaneous removal of lindane and heavy metals from contaminated soils by rhamnolipids enhanced washing[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(1): 229–237.
- [13] Mulligan C N. Environmental applications for biosurfactants[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 133(2): 183–198.
- [14] 张朝阳, 彭平安, 宋建中, 等. 改进 BCR 法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(11): 1881–1884.
ZHANG Chao-yang, PENG Ping-an, SONG Jian-zhong, et al. Utilization of modified BCR procedure for the chemical speciation of heavy metals in Chinese soil reference material[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(11): 1881–1884.
- [15] 戴树桂, 董 亮, 王 臻. 表面活性剂在土壤颗粒物上的吸附行为[J]. *中国环境科学*, 1999, 19(5): 392–396.
DAI Shu-gui, DONG Liang, WANG Zhen. The adsorption of surfactants on soil[J]. *China Environmental Science*, 1999, 19(5): 392–396.
- [16] 时进钢, 袁兴中, 曾光明, 等. 鼠李糖脂对沉积物中 Cd 和 Pb 的去除作用[J]. *环境化学*, 2005, 24(1): 55–58.
SHI Jin-gang, YUAN Xing-zhong, ZENG Guang-ming, et al. The removal of Cd and Pb in sediment by rhamnolipid[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(1): 55–58.
- [17] Ko I, Chang Y Y, Lee C H, et al. Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As, Zn and Ni using the BCR three-step sequential extraction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 127: 1–13.
- [18] Ochoa-Loza 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.
- [19] Ye M, Sun M M, Kengara F O, et al. Evaluation of soil washing process with carboxymethyl- β -cyclodextrin and carboxymethyl chitosan for recovery of PAHs/heavy metals/fluorine from metallurgical plant site[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(8): 1661–1772.
- [20] Wuana R A, Okieimen F E, Imborvungu J A. Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2010, 7(3): 485–496.
- [21] 关天霞, 何红波, 张旭东, 等. 土壤中重金属元素形态分析方法及形态分布的影响因素[J]. *土壤通报*, 2011, 42(2): 503–512.
GUAN Tian-xia, HE Hong-bo, ZHANG Xu-dong, et al. The fractionation analysis method of heavy metals in soils and influence factors of formation distribution[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2011, 42(2): 503–512.