

矿区附近农田土壤中重金属和矿质元素浸提研究

丁竹红^{1,3}, 尹大强¹, 胡忻², 吴熙³, 陈良燕¹

(1. 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 江苏南京 210093; 2. 南京大学现代分析中心, 江苏南京 210093;
3. 南京工业大学环境学院, 江苏南京 210009)

摘要:采用3种生物可降解螯合剂[S,S-乙二胺二琥珀酸(EDDS)、氨三乙酸(NTA)和柠檬酸(CIT)]和2种生物难降解螯合剂[乙二胺四乙酸(EDTA)和二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)]对南京市栖霞山铅锌矿和汤山铜矿区附近农田土壤中重金属和矿质元素进行了浸提研究,比较不同螯合剂对重金属Cu、Pb和Zn的浸提率及对矿质元素的溶出效应。结果表明,EDDS、EDTA、DTPA对各土壤样品中Cu、Pb和Zn3种重金属提取率高于NTA,CIT的提取率最低。EDDS对Cu和Zn的提取率与EDTA、DTPA相当,但其对Pb的提取率明显低于EDTA和DTPA。对矿质元素的浸提结果表明,螯合剂的存在明显增加Mn和Fe的提取率;Al、Si的提取率也有所增加。对于实验中的4种土壤样品EDDS对Mn的溶出率低于EDTA和DTPA;但EDDS对Fe溶出作用高于其他螯合剂。NTA对Fe、Mn的溶出作用低于EDDS、EDTA和DTPA。Ca、Al、Mg和Si的各螯合剂提取率之间没有显著性的差异($P>0.05$)。

关键词:重金属; 矿质元素; 融合剂; 浸提

中图分类号:X830.2 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2008)05-1774-05

Extraction of Heavy Metals and Mineral Elements in Agricultural Soils Around Mine Area Using Biodegradable and Non-biodegradable Chelators

DING Zhu-hong^{1,3}, YIN Da-qiang¹, HU Xin², WU Xi³, CHEN Liang-yan¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control & Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China;
2. Center of Material Analysis, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 3. School of Environment, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Heavy metals (Cu, Pb and Zn) and mineral elements (Fe, Mn, Ca, Al, Mg and Si) in four agricultural soil samples collected from the lead-zinc mine area of Qixiasan and copper mine area of Tangshan in Nanjing were extracted by biodegradable chelators [S, S-ethylene diamine disuccinate (EDDS), nitrilotriacetate (NTA) and citrate (CIT)] and non-biodegradable chelators [ethylene diamine tetraacetate (EDTA) and diethylenetriaminepentaacetate (DTPA)], respectively. The results showed that contents of some heavy metals in these soils were above the threshold values announced by national environmental quality standard for soils. The presence of the chelators enhanced the solubility of Cu, Pb and Zn evidently. Among the five chelators, the extraction efficiency for heavy metals by EDDS, EDTA and DTPA were higher than NTA, and CIT had the lowest extraction efficiency. Extraction efficiency by EDDS were 0.42%~41.7% and 0.68%~24.8% for Cu and Zn, respectively, similar to that of EDTA (0.36%~38.6% for Cu and 0.54%~23.7% for Zn) and DTPA (0.75%~42.6% for Cu and 0.71%~26.4% for Zn). But the extraction efficiency for Pb by EDDS (1.90%~16.6%) was obviously lower than that by EDTA (1.75%~34.4%) and DTPA (2.42%~25.9%). Therefore, EDDS was more effective for the remediation of soil contaminated by Cu and Zn than other chelators. The extraction rates of Mn and Fe increased evidently at the presence of the five chelators, and the solution of Al and Si were also slightly enhanced. Extraction efficiency for Mn from four soil samples by EDDS was lower than that by EDTA and DTPA. But the extraction efficiency for Fe by EDDS was higher than other chelators. So the dissolution of Mn and Fe should be considered in the utilizing of chelators for the remediation of heavy metal-contaminated soil. The extraction efficiency for Fe and Mn by NTA was lower than EDDS, EDTA and DTPA. Combining with its medium extraction efficiency for Cu, Pb and Zn, NTA had prospect on the remediation of heavy metal-contaminated soil. No significant difference was found among the extraction efficiency for Ca, Al, Mg and Si ($P>0.05$) by the five chelators.

Keywords: heavy metals; mineral elements; chelators; extraction

收稿日期:2007-10-08

基金项目:国家自然科学基金(20607010);污染控制与资源化研究国家重点实验室开放研究基金(PCRRF06001)

作者简介:丁竹红(1977—),女,江苏大丰人,在职博士研究生,讲师,主要从事元素环境化学行为分析及生态毒理学研究。

E-mail:dzhuhong@sohu.com

农业生态系统土壤重金属污染后不仅能造成农作物品质下降、减产等,而且可能通过食物链对人类健康产生潜在的损害。据报道,我国目前重金属污染土壤超过 0.2 亿 hm²,约占耕地总面积的 1/6^[1],已经成为限制我国农业可持续发展的重大障碍之一。因而,近年来我国农田土壤重金属污染修复研究受到广泛的关注。在诸多土壤重金属污染修复的技术中,螯合剂的应用受到广泛的关注。其作用机理就是通过螯合作用,与土壤颗粒及胶体束缚的重金属离子络合形成螯合物,从土壤固相中进入土壤溶液中,从而增加金属离子的溶解性。对螯合剂的选择,除了要关注重金属的修复效果以及螯合剂的残留可能造成的土壤和地下水的二次污染问题^[2-6],还必须关注及螯合剂对土壤理化性质的影响和对结构、肥力的可能的破坏^[7-9]。目前在利用螯合剂进行修复的研究上,对螯合剂对土壤基本性质以及矿物元素的影响关注较少。因而,本文通过浸提试验研究 3 种生物可降解螯合剂(EDDS、NTA 和 CIT)和 2 种生物难降解螯合剂(EDTA 和 DTPA)对南京市栖霞山铅锌矿和汤山铜矿区附近农田土壤中重金属的提取效率和对矿质元素的溶出效应,为选取合适的螯合剂修复重金属污染土壤的可行性提供科学参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

土壤样品采集自栖霞山铅锌矿区(S1、S2)和汤山废弃铜矿区(S3、S4)附近农田。土壤样品经风干,剔除杂物,磨碎过 18 目尼龙筛,装入玻璃瓶放在阴凉干燥处待用。

1.2 土壤样品基本理化性质测试

用常规方法^[6]测定样品阳离子交换容量(CEC)、pH 值、有机碳含量、总 Cu、总 Pb 和总 Zn,结果见表 1。其中样品 S1 pH 值低于 6.5,其余样品 pH 值在 6.5~7.5 之间。根据国家土壤环境质量标准(GB15618—1995)样品 S1 Pb 含量未超过土壤环境质量标准二级标准,但 Cu、Zn 含量超过二级标准。样品 S2、S3 和 S4,Cu、Zn 含量均超过土壤环境质量标准三级标准,样品 S2 Pb 含量超过土壤环境质量标准三级标准,S3、S4 Pb 含量低于土壤环境质量标准二级标准。试验土样均有一种或以上重金属污染比较严重。

1.3 土壤样品中矿质元素总量分析

将风干的土壤样品过 100 目筛,取 0.125 g 分别置于 25 mL 带有盖子的聚四氟乙烯烧杯,加入浓盐酸

表 1 土壤样品的基本理化性质

Table 1 Physicochemical properties of the tested soil samples

	S1	S2	S3	S4
pH	5.67	7.38	7.01	7.29
CEC/cmol·kg ⁻¹	19.9	25.2	62.4	65.3
有机碳/%	1.96	0.26	0.44	2.43
总 Cu/mg·kg ⁻¹	80.5	462.6	891.9	1 260.2
总 Pb/mg·kg ⁻¹	212.5	1 077.3	125.9	136.1
总 Zn/mg·kg ⁻¹	305.5	5 561.1	543.4	575.9

2 mL 加热半小时后,冷却加入浓硝酸(2 mL)、氢氟酸(6 mL)和浓高氯酸(0.5 mL)于电热板加热消化,至白烟赶尽,冷却,残留物用 7% 盐酸溶解,定容。0.45 μm 微孔滤膜过滤后置入洁净的塑料离心管,用 ICP-OES (Optima 5300DV, PerkinElmer, USA) 测定上清液中元素 Al、Ba、Ca、Fe、Mg、Mn、Si 的含量。

1.4 土壤样品中重金属元素以及矿质元素的浸提试验

采用《固体废物浸出毒性浸出方法》(GB 5086.2—1997)水平振荡法作适当修改后进行浸提试验:固液比为 1:10(*m*:*V*);按土样中重金属 Cu、Pb、Zn 摩尔浓度和确定螯合剂用量(即螯合剂摩尔数与土样中重金属 Cu、Pb、Zn 总摩尔数比约为 1:1);振荡频率(110±10)次·min⁻¹;室温振荡 8 h 后静置 16 h,4 000 r·min⁻¹的速度离心分离 15 min,将上清液 0.45 μm 微孔滤膜过滤后入洁净的塑料离心管,待测。具体操作为:分别称取 3 g 土壤样品放入 50 mL 的离心管中,向各离心管中分别各加含有浸提剂 EDDS、EDTA、DTPA、NTA 和 CIT 的 0.01 mol·L⁻¹ 硝酸钾 30 mL。其中 EDDS 为三钠盐、EDTA 为二钠盐、DTPA 和 NTA 以原形通过加氢氧化钠配置到溶液 pH 为 5、CIT 为三钠盐。螯合剂实际使用量:土样 S1 融合剂使用量为 10 mmol·kg⁻¹,S2 为 100 mmol·kg⁻¹,S3 和 S4 为 30 mmol·kg⁻¹。同时以 0.01 mol·L⁻¹ 硝酸钾对各土样进行浸提作为对照(CK)。各组均平行 2 份。用 ICP-OES(Optima 5300DV, PerkinElmer, USA) 测定溶液中元素的含量。

1.5 数据处理

采用 SPSS10.0 软件统计。

2 结果与讨论

2.1 土壤样品重金属元素提取率

表 2 列出了土壤样品重金属元素提取率。对于各土壤样品,S1 水提取态(0.01 mol·L⁻¹ 硝酸钾)Cu 含量最高;S3 水提取态(0.01 mol·L⁻¹ 硝酸钾)Pb、Zn 含量

最高;S2水提取态($0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸钾)Cu、Pb和Zn的含量是4种土样中最低的。螯合剂的存在明显增加各金属的提取率。各提取剂对Cu提取率大小顺序为DTPA>EDDS>EDTA>NTA>CIT(S2和S4),EDTA>DTPA>EDDS>NTA>CIT(S1),EDDS>EDTA>DTPA>NTA>CIT(S3);各提取剂对Pb提取效率大小顺序为:DTPA>EDTA>EDDS>NTA>CIT(S2,S3和S4),EDTA>DTPA>EDDS>NTA>CIT(S1);各提取剂对Zn提取率大小顺序为:DTPA>EDDS>EDTA>NTA>CIT(S1和S2),EDDS>EDTA>DTPA>NTA>CIT(S3),DTPA>EDTA>EDDS>NTA>CIT(S4)。各提取剂对相应金属的提取率与该金属的螯合常数大小密切相关。如DTPA、EDTA、EDDS、NTA和CIT对Pb的螯合常数分别为18.8、18.04、12.7、11.39和6.9;对Cu的螯合常数分别为21.55、18.8、18.4、12.96和14.2。但各提取剂的提取效率并非完全与螯合常数大小相一致,如EDDS对S2、S3和S4中Cu提取率以及对S1、S2和S3中Zn提取率均高于EDTA,这可能是由于土壤性质的差异以及螯合剂与土壤作用的复杂性所导致。螯合剂从土壤固相中分离金属时,将与土壤有机质、粘土矿物等土壤组分以及土壤组分结合的各种物质发生一系列的物理化学作用,因此,土壤组分及其结构和理化性能的差异将很大程度地影响螯合剂的作用效果^[2,11]。Hauser等曾报道,在pH7时EDDS对土壤中Cu、Zn的溶出作用高于EDTA(金属/螯合剂等摩尔比应用)^[8]。钱猛等在模拟重金属污染土壤中分别施加5 mmol·kg⁻¹EDDS和5 mmol·kg⁻¹EDTA,也发现EDDS处理后土壤中水溶性Cu、Zn的增加高于EDTA处理^[9]。5种提取剂中CIT对各金属的提取效率最低,虽然其与Cu、Zn的螯合常数分别高达14.2、11.4。这可能是由于属于小分子有机酸的柠檬酸在实验中剂量相对比较低的缘故。研究表明,除了对金属U有很好的活化效应之外^[14],相同条件下,对金属达到最大结合率的柠檬酸小分子有机酸的浓度要远高于EDTA等氨基多羧酸的浓度^[15]。

2.2 土壤样品矿质元素的总量以及提取率

2.2.1 土壤样品中矿质元素总量

土壤样品的矿质元素总量见表3。

2.2.2 土壤样品中矿质元素提取率

表4列出了土壤样品矿质元素提取率。与对照相比,螯合剂的存在明显增加Mn和Fe的提取率;Al、Si的提取率也有所增加,Ca和Mg的提取率受到的影响很小。EDTA以及EDTA-金属配合物的存在可增加

表2 土壤样品重金属元素提取率(%)
Table 2 The extractable percentage of Cu, Pb and Zn extracted by chelators from the tested soils(%)

		S1	S2	S3	S4
Cu	CK	0.19	0.02	0.12	0.33
	EDDS	8.98	0.42	6.92	41.7
	NTA	7.32	0.23	5.04	27.8
	CIT	1.48	0.20	0.48	5.31
	EDTA	12.7	0.36	6.68	38.6
	DTPA	9.92	0.75	5.76	42.6
Pb	CK	0.32	0.08	0.28	0.24
	EDDS	16.6	1.90	1.60	16.0
	NTA	12.3	1.20	1.05	1.77
	CIT	1.14	0.23	1.02	0.81
	EDTA	34.4	2.60	1.75	20.5
	DTPA	25.9	2.82	2.42	21.8
Zn	CK	0.57	0.02	0.14	0.32
	EDDS	24.8	0.68	3.84	7.09
	NTA	21.3	0.39	2.18	4.31
	CIT	2.72	0.10	0.45	0.76
	EDTA	23.7	0.54	3.72	7.23
	DTPA	26.4	0.71	3.22	7.98

表3 各土壤样品矿质元素总量(g·kg⁻¹)
Table 3 Total contents of selected mineral elements in the tested soil samples(g·kg⁻¹)

	Al	Ba	Ca	Fe	Mg	Mn	Si
S1	57.0	0.47	7.84	28.7	5.36	0.88	0.61
S2	446	3.97	83.2	318	81.5	6.89	2.53
S3	37.4	0.26	100	80.0	5.85	0.71	2.10
S4	48.1	0.51	67.4	41.6	5.61	0.72	1.08

Fe(Ⅲ)氧化物的溶解。形态计算表明,由于Zn-EDTA在水合Fe(Ⅲ)氧化物表面的吸附作用,使得溶出的Fe(Ⅲ)甚至可以在较高的pH范围(pH>7)以Fe(Ⅲ)-EDTA形式稳定存在^[16]。Mayes等也曾报道^[17],EDTA-金属配合物的存在,会导致矿物组分中Al的迅速溶出。EDDS、EDTA和DTPA对Mn的提取率明显高于NTA以及CIT。EDDS对Mn的提取率在0.206%~17.02%之间,EDTA对Mn的提取率在0.241%~20.67%之间,DTPA对Mn的提取率在0.528%~31.95%之间;对于S1、S2和S4,EDDS、EDTA和DTPA对Mn的提取率大小顺序为:EDDS<EDTA<DTPA。与其他提取剂相比,EDDS和DTPA对Fe有较高的提取率,分别为:0.006%~0.809%和0.009%~0.486%。EDTA对铁的也有比较高的提取率,为0.005%~0.257%。EDTA、DTPA和EDDS等对于Fe的

表 4 各土壤样品矿质元素提取率(%)

Table 4 The extractable percentage of selected mineral elements extracted by chelators from the tested soils(%)

		Ca	Al	Mg	Mn	Si	Fe
S1	CK	8.747	0.017	1.728	0.033	6.658	0.026
	EDDS	7.636	0.151	1.626	17.02	18.56	0.412
	NTA	10.338	0.470	2.197	0.895	7.077	0.316
	CIT	8.120	0.071	1.601	0.099	13.83	0.090
	EDTA	8.270	0.044	1.705	20.67	9.846	0.257
	DTPA	9.357	0.054	1.697	31.95	12.29	0.329
S2	CK	1.523	0.001	0.157	0.002	1.553	0.001
	EDDS	1.398	0.007	0.224	0.206	1.988	0.006
	NTA	1.800	0.002	0.162	0.004	1.838	0.001
	CIT	1.539	0.003	0.161	0.006	1.950	0.001
	EDTA	1.895	0.002	0.173	0.241	2.214	0.005
	DTPA	2.155	0.002	0.179	0.528	2.298	0.009
S3	CK	6.456	0.051	13.80	0.942	2.279	0.011
	EDDS	6.402	0.887	13.57	12.55	3.680	0.090
	NTA	6.641	0.098	13.98	1.423	1.939	0.022
	CIT	5.988	0.218	13.18	0.768	2.856	0.014
	EDTA	7.167	0.078	13.85	6.927	2.382	0.036
	DTPA	7.030	0.122	14.04	9.967	2.617	0.079
S4	CK	1.928	0.047	0.967	0.040	2.111	0.055
	EDDS	1.622	0.165	1.850	2.572	9.453	0.809
	NTA	2.730	0.069	0.879	0.343	5.203	0.069
	CIT	2.000	0.115	1.015	0.747	5.749	0.098
	EDTA	3.782	0.025	1.203	3.543	4.150	0.094
	DTPA	4.276	0.020	1.184	7.776	3.500	0.486

螯合常数都比较大(均大于 20),对 Mn 的螯合常数也比较大(DTPA 和 EDTA 对 Mn 的螯合常数分别高达 15.6 和 13.9)。有报道在天然水体中 EDTA 主要以 Fe(Ⅲ)螯合物存在^[16]。因此 EDDS 以及 DTPA 的应用中应当综合考虑到其对土壤中矿质元素的溶出作用,尤其是对 Fe 体系、Mn 体系的作用。NTA 对 Fe、Mn 的溶出作用低于 EDDS、EDTA 和 DTPA,各螯合剂之间对 Ca、Al、Mg 和 Si 的提取率没有显著性的差异($P>0.05$)。

3 结论

(1)生物难降解螯合剂 EDTA、DTPA 以及生物可降解性螯合剂 EDDS 和 NTA 对重金属 Cu、Pb 和 Zn 均表现出较高的浸提作用。其中 EDDS、EDTA、DTPA 对各土壤样品中 3 种重金属提取率高于 NTA。EDDS 对 Cu 和 Zn 的提取率与 EDTA、DTPA 相当,但对 Pb 的提取率低于后两者。CIT 对 3 种重金属的提取效率最低。

(2)各螯合剂的存在明显增加 Mn 和 Fe 的提取率;Al、Si 的提取率也有所增加。因此,螯合剂的存在对部分矿质元素影响较大,如 Mn 和 Fe。铁锰氧化物是土壤体系中比较重要的铁锰化学形态,Fe 和 Mn 的溶出将对土壤体系产生不可忽视的影响。同时,螯合剂的存在还可能会导致粘土矿物的组分 Al、Si 部分溶出,进而影响粘土矿物的结构。

(3)对于 3 种土壤样品生物可降解性螯合剂 EDDDS 对 Mn 的溶出率低于生物难降解螯合剂 EDTA 和 DTPA;但 EDDS 对 Fe 表现出较高的溶出作用。NTA 对 Fe、Mn 的溶出作用低于 EDDS、EDTA 和 DTPA。

(4)各螯合剂对 Ca、Al、Mg 和 Si 的提取率之间没有显著性的差异($P>0.05$)。

参考文献:

- [1] 叶常明,王春霞,金龙珠. 21 世纪的环境化学[M]. 北京:科学出版社,2004.90-106.
YE Changming, WANG Chunxia, JIN Longzhu. The twenty-first century's environment chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2004. 90-106.

- [2] Nowack B, Schulin R, Robinson B H. Critical assessment of chelant-enhanced metal phytoextraction [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(17): 5225–5232.
- [3] Tandy S, Ammann A, Schulin R, et al. Biodegradation and speciation of residual SS-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) in soil solution left after soil washing [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 142: 191–199.
- [4] 孙小峰, 吴龙华, 骆永明. EDDS 对海州香薷修复重金属复合污染土壤的田间效应[J]. 土壤, 2006, 38(5): 609–613.
SUN Xiaofeng, WU Longhua, LUO Yongming. Effect of EDDS on *Elsholtzia splendens* remediation efficiency on multiply heavy metal contaminated soil—a field trial [J]. *Soils*, 2006, 38(5): 609–613.
- [5] Zhou D M, Chen H F, Cang L. Ryegrass uptake of soil Cu/Zn induced by EDTA/EDDS together with a vertical direct-current electrical field [J]. *Chemosphere*, 2007, 67: 1671–1676.
- [6] Luo C L, Shen Z G, Li X D, et al. Enhanced phytoextraction of Pb and other metals from artificially contaminated soils through the combined application of EDTA and EDDS [J]. *Chemosphere*, 2006, 63: 1773–1784.
- [7] Wu L H, Luo Y M, Christie P, et al. Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil [J]. *Chemosphere*, 2003, 50: 819–822.
- [8] 孙小峰, 吴龙华, 骆永明. 有机修复剂在重金属污染土壤修复中的应用[J]. 应用生态学报, 2006, 17(6): 1123–1128.
SUN Xiaofeng, WU Longhua, LUO Yongming. Application of organic agents in remediation of heavy metal-contaminated soil [J]. *Chinese J Applied Ecology*, 2006, 17(6): 1123–1128.
- [9] 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 Peijun, GONG Zongqiang. Advances in flushing agents used for remediation of heavy metal-contaminated soil [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2004, 23(5): 145–149.
- [10] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- LU Rukun. Analysis methods for soil and agricultural chemistry [M]. Beijing: Chinese Agricultural Press. 2000.
- [11] Fernandes M C, Cox L, Hermosin M C, et al. Adsorption-desorption of metalaxyl as affecting dissipation and leaching in soils: role of mineral and organic components [J]. *Pest Management Science*, 2003, 59(5): 545–552.
- [12] Hauser L, Tandy S, Schulin R, et al. Column extraction of heavy metals from soils using the biodegradable chelating agent EDDS [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 6819–6824.
- [13] 钱猛, 沈振国, 魏岚. 融合剂 EDDS 和 EDTA 诱导海州香薷积累土壤重金属的比较研究[J]. 农业环境科学报, 2006, 25(1): 113–118.
QIAN Meng, SHEN Zhenguo, WEI Lan. Comparison of EDDS- and EDTA-assisted uptake of heavy metals by *elsholtzia haichowensis* [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(1): 113–118.
- [14] Huang J W, Blaylock M. J, Kapulnik Y, et al. Phytoremediation of uranium-contaminated soils: role of organic acids in triggering uranium hyperaccumulation in plants [J]. *Environ Sci Technol*, 1998a, 32: 2004–2008.
- [15] 方晓航, 仇荣亮, 曾晓雯, 等. EDTA、小分子有机酸对蛇纹岩发育土壤 Ni、Co 活性的影响[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2005, 44(4): 111–114, 128.
FANG Xiaohang, QIU Rongliang, ZEN Xiaowen, et al. Effect of EDTA and LMWOA on availability of nickel and cobalt in serpentine soil [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2005, 44 (4): 111–114, 128.
- [16] Nowack B. Environmental chemistry of aminopolycarboxylate chelating agents [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(19): 4009–4016.
- [17] Mayes M A, Jardine P M, Larsen I L, et al. Multispecies transport of metal-EDTA complexes and chromate through undisturbed columns of weathered fractured saprolite [J]. *J Contam Hydrol*, 2000, 45: 243–251.