

用酒石酸等有机酸清洗镉锌、镉镍复合污染土壤

吴 俭, 潘伟斌*, 林瑞聪, 赖彩秀, 詹淑威

(华南理工大学环境与能源学院 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州市水资源与水环境行业工程技术研究中心, 广州 510006)

摘 要:针对受镉锌复合污染的 A 区土壤和受镉镍污染的 B 区土壤, 借鉴 BCR 分级提取的思路, 设计了用醋酸、柠檬酸、酒石酸及琥珀酸四种有机酸与草酸组合两步振荡清洗工艺, 去除土壤中环境风险较大的重金属形态, 并比较了单独用柠檬酸、酒石酸振荡清洗的效果, 探讨了超声波对酒石酸清洗的强化作用。结果表明: 先用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸或酒石酸振荡清洗 16 h, 再用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸振荡清洗 16 h 的两步清洗法对 2 种土壤目标重金属去除率最高; 单独用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸振荡清洗 2 h 对 A 区 Cd、Zn 和 Ca 的清洗率分别为 30.74%、25.59% 和 15.86%, 对 B 区土壤 Cd、Ni 和 Ca 的清洗率分别为 47.36%、6.89% 和 23.92%。酒石酸能有效去除目标重金属, 同时洗出的常量元素 Ca 较柠檬酸少, 是较理想的清洗剂。超声波(功率 400 W, 频率 20 kHz)可以强化酒石酸对重金属的清洗效果, 超声 30 min 对 2 种土壤目标重金属的清洗率与单独用酒石酸振荡清洗 2 h 相当。

关键词: 重金属; 土壤清洗; 酒石酸; 超声波

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2015)06-1076-06 doi:10.11654/jaes.2015.06.009

Remediation of Soils Co-contaminated with Cd-Zn and Cd-Ni by Washing with Organic Acids

WU Jian, PAN Wei-bin*, LIN Rui-cong, LAI Cai-xiu, ZHAN Shu-wei

(School of Environmental and Energy, South China University of Technology, China; The Key Lab of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education; Engineering and Technology Research Centre of Guangzhou Water Resource and Water Environment, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Soil flushing is one of remediation techniques for metals contaminated soils. Here an effective soil washing process was studied in two metal-contaminated sites, namely soil A, which was polluted by Cd and Zn, and soil B, which was polluted by Cd and Ni. A two-step washing method using oxalic acid combined with four different acids, such as acetic acid, citric acid, tartaric acid and succinic acid, was evaluated in terms of removal of bioavailable portion of heavy metals. In addition, soil washing with citric acid or tartaric acid alone was conducted. Enhancing effect of ultrasonic wave on metal washing by tartaric acid was also investigated. Results showed that the removal efficiencies of two-step washing process using citric acid or tartaric acid ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, for 16 h) and oxalic acid ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, for 16 h) sequentially were the highest. Under tartaric acid alone ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $t=2 \text{ h}$), the removal of Cd, Zn and Ca was respectively 30.74%, 25.59%, and 15.86% for soil A, while that of Cd, Ni and Ca was respectively 47.36%, 6.89%, and 23.92% for soil B. Tartaric acid was an efficient washing agent with high heavy metals removal capacity but low Ca leaching. The introduction of ultrasonic wave enhanced the removal efficiencies of heavy metals in tartaric acid washing system, which shortened the washing time from 2 h to 30 min. The findings show that it is possible to develop an environmentally friendly soil washing technique for heavy metals contaminated soils.

Keywords: heavy metals; soil washing; tartaric acid; ultrasonic wave

土壤重金属污染对环境及人体健康的危害越来越受到人们的关注^[1-2]。清洗法采用物理分离和化学萃取去除土壤中污染物^[3], 操作简单, 能彻底去除污染

物, 已广泛应用在污染场地的修复上, 美国超级基金所开展的场地修复项目就有部分采用了清洗法^[4]。

影响清洗效率的因素涉及三方面: 其一、土壤的性质, 包括土壤质地、有机质含量、阳离子交换量等。土壤黏粒含量越高、阳离子交换量越大, 重金属与土壤结合得越紧密, 清洗效率越低^[4]。其二、重金属的性质, 包括重金属的种类、含量及形态。重金属种类不同与土壤的结合力不一样, 重金属含量越低与土壤

收稿日期: 2015-01-22

基金项目: 广东省中山市科技计划项目(2013A3FC0244)

作者简介: 吴 俭(1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向为生态工程与环境修复。E-mail: 434657701@qq.com

* 通信作者: 潘伟斌 E-mail: ppwbpan@scut.edu.cn

结合得越紧密,清洗效率也越低^[4-5]。重金属的清洗率还与其形态、活性密切相关,按照从大到小的顺序为弱酸提取态>可还原态>可氧化态>残渣态^[4]。其三,清洗剂与清洗条件。清洗剂的选择需要考虑清洗剂的作用效果、毒性、生物降解性及成本等。天然有机酸是土壤本身含有且广泛存在的一类有机物质,可与土壤中重金属发生络合反应且不破坏土壤结构,已引起越来越多学者的注意^[6-8]。有研究表明,用天然有机酸清洗受重金属污染的土壤,清洗效果与清洗剂浓度^[1,6,9]、pH 值^[7]、液固比^[10]、清洗时间^[10-12]等相关。

本研究以广东省某饮用水源保护区及某电池制造企业废弃厂区 2 个典型重金属污染场地为研究对象,选取醋酸(Acetic acid, HAc)、柠檬酸(Citric acid, CA)、酒石酸(Tartaric acid, TA)、琥珀酸(Succinic acid, SA)及草酸(Oxalic acid, OX)5 种天然有机酸为清洗剂,研究有机酸组合两步振荡清洗、单独振荡清洗及超声波强化有机酸清洗的效果,目的是去除污染场地中环境风险较大的重金属形态,为复合重金属污染场地修复治理提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试 2 种土壤分别采自广东省某饮用水源保护区(A 区)及某电池制造企业废弃厂区(B 区),采样深度为 0~20 cm。土壤风干后,研磨过 10 目及 100 目尼

龙筛,用于测定土壤理化性质和金属全量。采用 HCl+HNO₃+HClO₄+HF 消解,火焰原子吸收光谱仪(AAS)测定金属全量,分析全过程采用国家标准样品 GSS-5 进行质量控制。供试土壤基本理化性质见表 1,金属全量见表 2。A 区 Cd、Zn 污染较严重,B 区 Cd、Ni 污染较严重,因此本研究 A 区及 B 区土壤的目标重金属分别是 Cd、Zn 与 Cd、Ni。

1.2 试验和分析方法

1.2.1 重金属形态分析试验

以 BCR^[13-14]分级提取法对供试土壤重金属进行形态分析,提取程序如表 3 所示。

1.2.2 土壤清洗试验

(1) 4 种有机酸与草酸组合两步清洗

将 BCR 分级提取的思路应用到土壤清洗上,同时考虑到可氧化态重金属环境风险较小,去除条件较苛刻,如 BCR 法提取时需要两次加 H₂O₂ 且要水浴加热,难以实际应用。本研究重点在于去除土壤环境中风险较大的重金属形态,因此借鉴 BCR 分级提取前两步,采用两步清洗法清洗供试土壤,重点去除土壤中弱酸提取态及可还原态,同时保证所用试剂安全低价无毒。两步清洗试验的设置如下:

称取 1.00 g 供试土壤于 100 mL 聚丙烯离心管中,采用 4 种组合进行两步清洗试验,分别为:0.1 mol·L⁻¹ HAc+0.2 mol·L⁻¹ OX, 0.1 mol·L⁻¹ CA+0.2 mol·L⁻¹ OX, 0.1 mol·L⁻¹ TA+0.2 mol·L⁻¹ OX 以及 0.1 mol·L⁻¹

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Soil properties

土壤 Soil	含水率 Moisture content/%	pH	有机质 OM/%	阳离子交换量 CEC/cmole·kg ⁻¹	砂粒 Sand (0.02 mm<D≤2.0 mm)/%	粉粒 Silt (0.002 mm<D≤0.02 mm)/%	黏粒 Clay (D<0.002 mm)/%
A 区	3.90	6.62	3.73	16.94	49	34	17
B 区	1.23	7.53	2.83	10.38	76	16	8

表 2 供试土壤金属全量(mg·kg⁻¹)

Table 2 Metal concentrations in soils tested(mg·kg⁻¹)

土壤 Soil	Cd	Zn	Ni	Cu	Pb	Cr	Ca	Mg	Fe
A 区	2.60	214.18	36.28	62.12	90.52	92.73	3800	7000	50 000
B 区	44.74	406.64	1 958.57	89.78	256.82	147.17	4200	9600	65 000

表 3 BCR 提取程序

Table 3 BCR sequential extraction procedure

步骤 Step	试剂 Reagent	体积 Volume	温度 Temperature	时间 Extract time
第一步(弱酸提取态)	0.11 mol·L ⁻¹ 醋酸	40 mL	室温	振荡 16 h
第二步(可还原态)	0.5 mol·L ⁻¹ 盐酸羟胺(pH=2)	40 mL	室温	振荡 16 h
第三步(可氧化态)	8.8 mol·L ⁻¹ H ₂ O ₂	10 mL	室温	静置 1 h
		10 mL	85 ℃	静置 1 h
	1 mol·L ⁻¹ NH ₄ OAc	50 mL	85 ℃	静置 1 h
			室温	振荡 16 h

SA+0.2 mol·L⁻¹ OX。将草酸的 pH 调为 2, 液固比为 40:1, 室温下连续振荡 16 h (180 r·min⁻¹), 然后以 4000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 测定上清液目标重金属含量。

第一步使用柠檬酸、酒石酸、琥珀酸与醋酸对比, 因为它们酸性较醋酸强, 如表 4 所示。由解离常数来看, 酸性大小为醋酸<柠檬酸、酒石酸、琥珀酸<草酸; 同时它们与重金属整合的稳定常数大于醋酸, 意味着他们更易与重金属反应生成可溶螯合物, 从而将重金属从土壤转移到水溶液中。第二步使用草酸, 因为草酸是天然有机酸, 同时是提取可还原态重金属常用的提取剂^[13,15], 虽然其还原性不如盐酸羟胺 ($E_{\text{盐酸羟胺}} = -1.87 \text{ V}$, $E_{\text{草酸}} = -0.38 \text{ V}$), 但毒性较盐酸羟胺小。

(2) 单独用柠檬酸和酒石酸清洗

配制 0.1 mol·L⁻¹ 的柠檬酸、酒石酸作为清洗剂, pH 分别调为 5、3, 以 pH=3 的水作为对照。称取 1.00 g 供试土壤于 100 mL 聚丙烯离心管中, 分别加入 20 mL 清洗剂, 室温下连续振荡 2 h (180 r·min⁻¹), 然后以 4000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 测定上清液目标重金属及常量元素 Ca、Mg、Fe 的量。

清洗剂浓度、pH 值、液固比、清洗时间的设置参照了前人的研究成果: 在有机酸浓度的设置上, Gao 等^[1,6,9]研究表明有机酸在较低浓度下抑制重金属的解吸, 在较高浓度下促进重金属的解吸; 在清洗液 pH 的设置上, Wasay 等^[7]研究表明柠檬酸、酒石酸作用最佳 pH 分别为 5、3.6; 在液固比的设置上, Zou 等^[10]认为应避免液固比过大导致清洗废液的大量产生, 同时避免液固比过小导致土壤板结; 清洗动力学可分为快速反应阶段和慢速反应阶段^[10], Lim 等^[11]发现短时间 ($\leq 30 \text{ min}$) 就可以把易提取的重金属从污染土壤中去除, Poletti 等^[12]认为清洗时间 2 h 较合适。

(3) 超声波强化酒石酸清洗

称取 1.00 g 供试土壤于 100 mL 聚丙烯离心管中, 加入 20 mL 浓度为 0.1 mol·L⁻¹、pH=3 的酒石酸, 以纯水作对照, 于超声波细胞粉碎机分别作用 10、30 min, 超声功率为 400 W, 频率 20 kHz, 离心 10 min, 测

定上清液目标重金属。同时对比酒石酸振荡清洗 10、30 min 和 2 h 的效果。

1.2.3 数据分析

使用 Origin8.5 软件绘图, SPSS16.0 软件对试验结果进行差异显著性分析。

2 结果与讨论

2.1 重金属形态分布

2 种土壤目标重金属形态分布如表 5 所示。A 区土壤 Cd 主要以残渣态及弱酸提取态为主, Zn 以残渣态为主, 弱酸提取态、可还原态及可氧化态含量相当; B 区土壤 Cd 以弱酸提取态及残渣态为主, Ni 以残渣态及可氧化态为主。

表 5 供试土壤目标重金属形态分布 (%)

Table 5 Fractions of metals in soils tested (%)

提取态 Extracted fraction	A 区土壤 soil A		B 区土壤 soil B	
	Cd	Zn	Cd	Ni
弱酸提取态	24.60±5.21	15.64±0.40	46.12±2.60	6.50±0.09
可还原态	0.00	15.86±0.67	12.41±0.34	9.89±0.05
可氧化态	0.00	16.55±1.25	6.12±0.71	25.16±0.29
残渣态	75.4	51.95	35.35	58.45

注: 残渣态=100-[弱酸提取态+可还原态+可氧化态]_{平均值}。

Note: Residual=100-[acid extractable+reducible+oxidizable]_{mean}.

弱酸提取态及可还原态重金属迁移能力最大, 环境风险最大, 也最容易去除; 可氧化态重金属只有在强氧化条件下有机质被破坏时才可能释放出来; 残渣态重金属通常情况下不易释放。由 2 种土壤目标重金属形态分布可知, B 区土壤 Cd 的活性较 A 区大, 潜在危害性也更大, 可以预见在相同的清洗条件下清洗率会比 A 区大。

2.2 土壤清洗效果

2.2.1 4 种有机酸与草酸组合两步振荡清洗效果

4 种组合清洗效果如图 1 和图 2 所示。

对 A 区土壤而言, 柠檬酸、酒石酸对 Cd 的去除效果较好, 去除率分别为 34.69%、36.91%, 大于原土

表 4 供试有机酸性质

Table 4 Properties of organic acids used

有机酸 Organic acid	基团形式 Ligand form	解离常数 Dissociation constants			与重金属配合的稳定常数 Stability constants		
		pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃	lgK _{Cd}	lgK _{Zn}	lgK _{Ni}
醋酸	HL	4.75	—	—	1.5、2.3、2.4	1.5	1.12、1.81
柠檬酸	H ₃ L	3.13	4.76	6.40	3.5	5.0	1.75、3.36、5.11
酒石酸	H ₂ L	3.04	4.37	—	2.8	2.68、8.32	2.06
琥珀酸	H ₂ L	4.19	5.57	—	2.2	1.6	2.36
草酸	H ₂ L	1.23	4.19	—	3.52、5.77	4.89、7.60、8.15	5.3、7.64、8.5

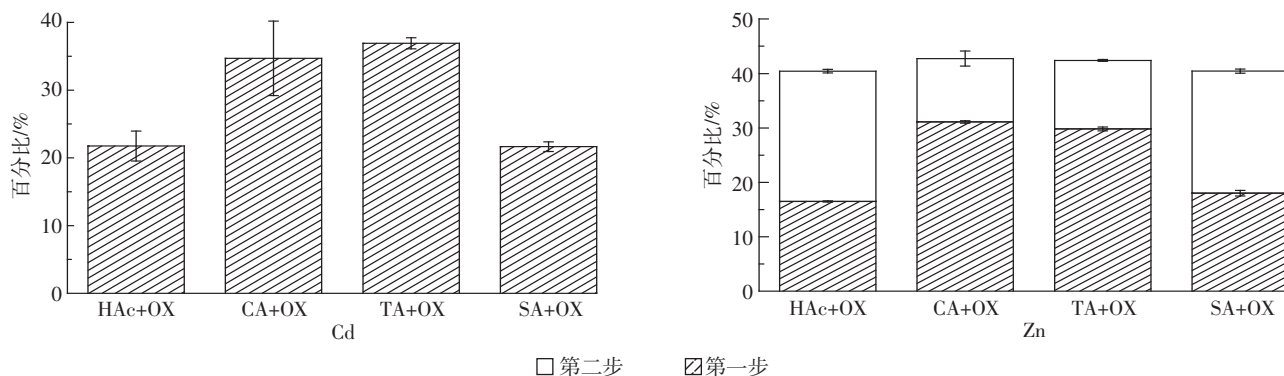


图 1 两步清洗对 A 土 Cd、Zn 的去除效果

Figure 1 Metal-removal efficiency in soil A by two-step washing

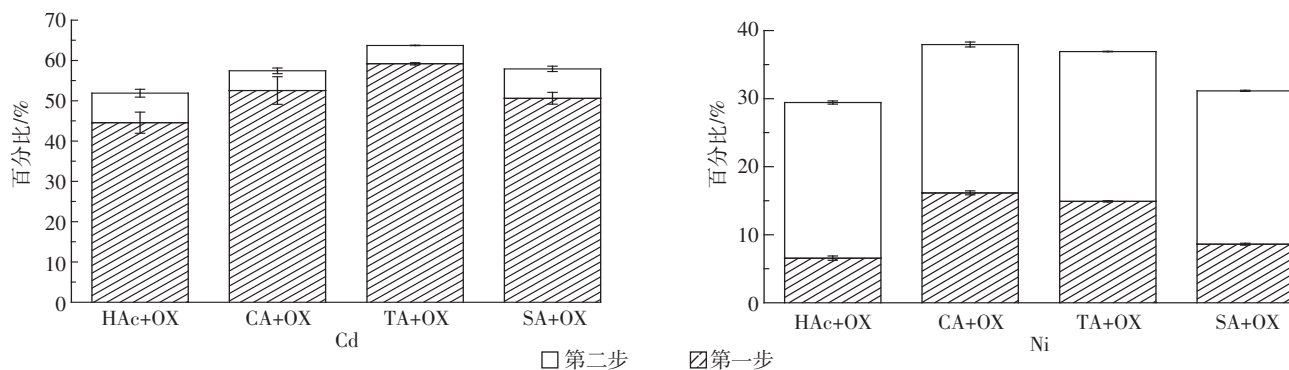


图 2 两步清洗对 B 土 Cd、Ni 的去除效果

Figure 2 Metal-removal efficiency in soil B by two-step washing

中弱酸提取态 Cd 含量,说明部分残渣态 Cd 也被清洗出来;第二步草酸未能洗出 Cd。柠檬酸、酒石酸对 Zn 的去除效果较好,去除率分别为 31.12%、29.83%,与原土中弱酸提取态及可还原态 Zn 之和接近,说明柠檬酸、酒石酸能有效去除弱酸提取态及可还原态 Zn;第二步草酸清洗能去除部分 Zn;CA+OX、TA+OX 组合对 Zn 的总去除率大于其他 2 种组合,分别为 42.77%、42.43%。

对 B 区土壤而言,柠檬酸、酒石酸对 Cd 的去除效果较好,去除率分别为 52.54%、59.17%,与原土中弱酸提取态及可还原态 Cd 之和接近;第二步草酸清洗对 Cd 的作用较小。柠檬酸、酒石酸对 Ni 的去除效果较好,去除率分别为 16.15%、14.90%,与原土中弱酸提取态及可还原态 Ni 之和接近;第二步草酸清洗对 Ni 的作用较大;CA+OX、TA+OX 组合对 Ni 的总去除率大于其他 2 种组合,分别为 37.95%、36.92%。

综合来看,柠檬酸、酒石酸对 Cd、Zn、Ni 的清洗率大于醋酸、琥珀酸;对 Cd、Zn 的清洗率大于 Ni;相同条件下,B 区土壤 Cd 的清洗率大于 A 区;柠檬酸、酒石酸可以有效去除弱酸提取态及可还原态重金属。草酸

对 3 种重金属的去除能力大小为 Ni>Zn>Cd,与草酸同这 3 种重金属配和的稳定常数大小一致。

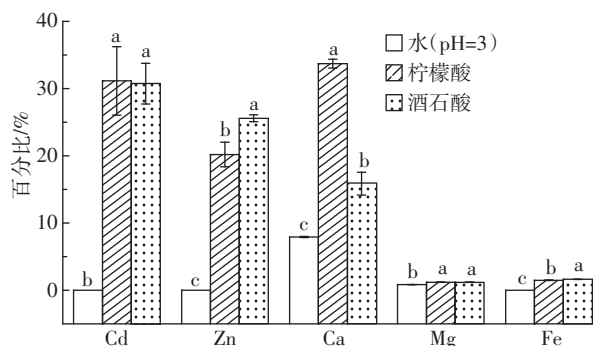
有机酸清洗重金属主要有两种机制:酸溶作用和螯合作用^[6]。有机酸的添加使吸附在黏土、腐殖质及其他成分上的重金属解吸或溶解,氢离子还可以促进碳酸盐矿物、氧化物、氢氧化物的溶解,释放这些成分结合的重金属;溶解的重金属扩散到溶液与有机酸根螯合,形成可溶性螯合物,从而降低土壤颗粒对重金属的吸附。这可以解释有机酸对弱酸提取态及可还原态重金属的去除作用。胡浩等^[17]、胡群群等^[18]研究表明,柠檬酸、酒石酸等有机酸对土壤重金属解吸的部分主要来自弱酸提取态;Wuana 等^[9]研究表明,柠檬酸能有效去除土壤中弱酸提取态、可还原态重金属,酒石酸则能有效去除土壤中弱酸提取态重金属。本研究结果与上述研究部分相符。

2.2.2 单独用柠檬酸和酒石酸振荡清洗效果

两步清洗试验结果表明,第一步柠檬酸、酒石酸清洗可以有效去除土壤重金属中环境风险最大的弱酸提取态及可还原态。上述两步清洗试验是参照 BCR 分级提取法设计,用时较长,每一步为 16 h,因

此本文研究柠檬酸、酒石酸单独作用清洗的方法,清洗条件的设置参考了 Gao 等^[1,6]、Wasay 等^[7]、Polettini 等^[12]的研究成果。

在两步清洗试验中,柠檬酸、酒石酸对 2 种土壤重金属的去除效果相当,为了便于比较两者的优劣,检测了常量元素 Ca、Mg、Fe 的洗出率。理想的清洗剂应具有较好的选择性,在最大去除重金属的同时对土壤理化破坏较小。本研究柠檬酸、酒石酸单独作用清洗的结果如图 3 和图 4 所示。实验条件下酒石酸对 Cd 的清洗率与柠檬酸相当,对 Zn、Ni 的去除率显著高于柠檬酸,对常量元素 Ca 的洗出率显著低于柠檬酸;柠檬酸、酒石酸对 2 种土壤中常量元素 Ca、Mg、Fe 的洗出都显著多于对照组,且 Ca 的洗出量最多。可见,天然有机酸作为清洗剂也会造成土壤常量元素的淋失。由本研究结果可知,酒石酸是较为理想的清洗剂,对重金属的去除效果较好,且对常量元素中 Ca 的洗出较柠檬酸少。



图中同一元素不同小写字母表示各处理组间差异显著 ($P<0.05$, $n=3$)。下同

Different lowercase letters for the same element indicate significant differences ($P<0.05$, $n=3$) between different treatments. The same below

图 3 A 区土壤金属清洗率

Figure 3 Metal-removal efficiency in soil A by different washing agents

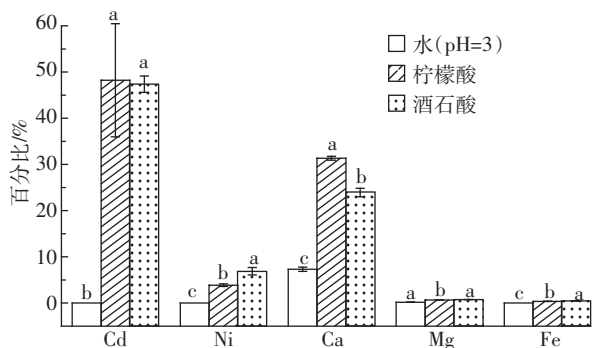


图 4 B 区土壤金属清洗率

Figure 4 Metal-removal efficiency in soil B by different washing agents

2.2.3 酒石酸不同作用条件下清洗率对比

将 TA+OX 两步清洗中第一步清洗结果与单独用酒石酸振荡清洗结果作对比,如表 6 所示。可以看出,延长作用时间,增加酒石酸用量,降低 pH 值可以增大酒石酸对重金属的清洗率,但以这样的代价换取清洗率的提高是否值得需要考量,在以后的工作中可以探讨这些因素对清洗效果的影响。

表 6 酒石酸不同作用条件下清洗率对比

Table 6 Metal removal rates by tartaric acid under different conditions

pH	浓度/ mol·L ⁻¹	液固时间/ 比	h	A 区土壤 Soil A		B 区土壤 Soil B	
				Cd/%	Zn/%	Cd/%	Ni/%
1.9	0.1	40	16	36.91±0.81	29.83±0.36	59.17±0.29	14.90±0.09
3.0	0.1	20	2	30.74±3.02	25.59±0.52	47.36±1.17	6.89±0.81

2.2.4 超声波强化酒石酸清洗效果

从图 5 和图 6 可以看出,相同时间作用下,酒石酸超声对重金属的清洗率大于振荡,与 Hwang 等^[19]的研究相符。对于 A 区土壤 Cd 和 Zn,酒石酸超声 30 min 清洗效率显著大于振荡 2 h;对于 B 区土壤 Cd,酒石酸超声 30 min 清洗效率略小于振荡 2 h,对于 Ni 超声 30 min 清洗率显著大于振荡 2 h。

纯水超声对于 A 区及 B 区土壤目标重金属并无作用,可见超声波与酒石酸共同作用清洗重金属污染土壤时,酒石酸的作用占主导地位,超声波的作用是辅助的。超声波的空化效应可以破坏固体碎屑使其露出新鲜表面而加剧反应^[10,19],因此超声波可以强化有机酸对重金属的清洗效果,在实际应用中具有可行性。

3 结论

(1)在有机酸组合两步清洗试验中,先用 0.1 mol·L⁻¹ 柠檬酸或酒石酸振荡清洗 16 h,再用 0.2 mol·L⁻¹ 草

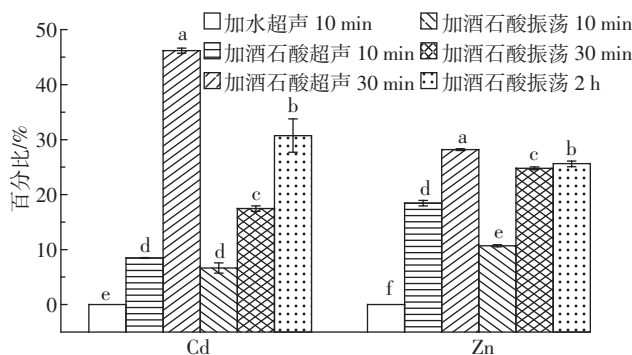


图 5 超声波对 A 区土壤金属清洗率的影响

Figure 5 Effect of ultrasonic wave on removal efficiency of metals from soil A

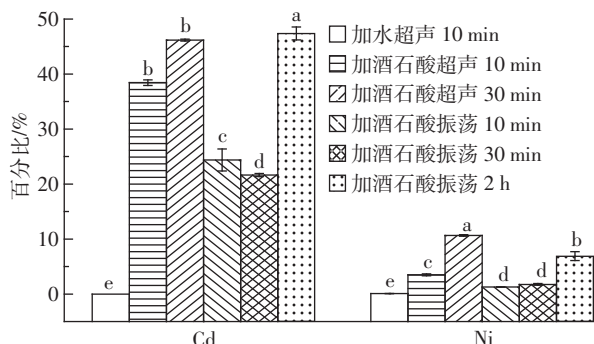


图 6 超声波对 B 区土壤金属清洗率的影响

Figure 6 Effect of ultrasonic wave on removal efficiency of metals from soil B

酸振荡清洗 16 h 的两步清洗法对 2 种土壤目标重金属去除率最高。柠檬酸+草酸组合对 A 区土壤 Cd、Zn 的去除率分别为 34.69%、31.12%;对 B 区土壤 Cd、Ni 的去除率分别为 52.54%、16.15%。酒石酸+草酸组合对 A 区土壤 Cd、Zn 的去除率分别为 36.91%、29.83%;对 B 区土壤 Cd、Ni 的去除率分别为 59.17%、14.90%。

(2)柠檬酸、酒石酸可以去除弱酸提取态及可还原态重金属,对 Cd、Zn 的清洗率大于 Ni;草酸对 3 种重金属的去除能力大小为 Ni>Zn>Cd。

(3)单独用酒石酸振荡清洗对 A 区土壤 Cd、Zn、Ca 的去除率分别为 30.74%、25.59%、15.86%,对 B 区土壤 Cd、Ni、Ca 的去除率分别为 47.36%、6.89%、23.92%。酒石酸对目标重金属的去除效果较好,同时洗出的 Ca 较柠檬酸少,是较为理想的清洗剂。

(4)功率 400 W、频率 20 kHz 的超声波可以强化酒石酸对重金属的清洗效果,超声 30 min 对 2 种土壤目标重金属的清洗率与单独用酒石酸振荡清洗 2 h 相当。

参考文献:

- [1] Gao Y Z, He J Z, Ling W T, et al. Effects of organic acids on copper and cadmium desorption from contaminated soils[J]. *Environment International*, 2003, 29(5):613-618.
- [2] Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, et al. Remediation of heavy metal (loid)s contaminated soils: To mobilize or to immobilize?[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 266C: 141-166.
- [3] Elliott H A, Shasti N L. Extractive decontamination of metal-polluted soils using oxalate[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1999, 110(3/4):335-346.
- [4] 高国龙, 张 望, 周连碧, 等. 重金属污染土壤化学淋洗技术进展[J]. 有色金属工程, 2013, 1(11):49-52.
GAO Guo-long, ZHANG Wang, ZHOU Lian-bi, et al. Research in heavy metal-contaminated soils by chemical leaching technology [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2013, 1(11):49-52.
- [5] Bassi R, Prosher S O, Simpson B K. Extration of metals from a contaminated sandy soil using citric acid[J]. *Environmental Progress*, 2000, 19(4): 275-282.
- [6] Wang J G, Lv J L, Fu Y L. Effects of organic acids on Cd adsorption and desorption by two anthropic soils[J]. *Frontiers of Environmental, Science and Engineering*, 2013, 7(1): 19-30.
- [7] Wasay S A, Barrington S, Tokunaga S. Organic acids for the in situ remediation of soils polluted by heavy metals; Soil flushing in columns[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2001, 127(1-4):301-314.
- [8] Pérez-Esteban J, Escolástico C, Moliner A, et al. Chemical speciation and mobilization of copper and zinc in naturally contaminated mine soils with citric and tartaric acids[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(2):276-283.
- [9] 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.
- [10] Zou Z L, Qiu R L, Zhang W H, et al. The study of operating variables in soil washing with EDTA[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(1): 229-236.
- [11] Lim T T, Tay J H, Wang J Y. Chelating-agent-enhanced heavy metal extraction from a contaminated acidic soil[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2004, 130(1):59-66.
- [12] Polettini A, Pomi R, Rolle E. The effect of operating variables on chelant-assisted remediation of contaminated dredged sediment[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(5):866-877.
- [13] Gleyzes C, Tellier S, Astruc M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments; A review of sequential extraction procedures[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2002, 21(6):451-467.
- [14] Rauret G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment[J]. *Talanta*, 1998, 46(3):449-455.
- [15] Sahuquillo A, Rigol A, Rauret G. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(3):152-159.
- [16] 易龙生, 王文燕, 陶 冶, 等. 有机酸对污染土壤重金属的淋洗效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(4):701-707.
YI Long-sheng, WANG Wen-yan, TAO Ye, et al. Removing heavy metals in contaminated soils by the organic acids[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(4):701-707.
- [17] 胡 浩, 潘 杰, 曾清如, 等. 低分子有机酸淋溶对土壤中重金属 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(4): 1611-1616.
HU Hao, PAN Jie, ZENG Qing-ru, et al. The effects of soil leaching with Low-Molecular-Weight organic acids on Pb, Cd, Cu and Zn[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(4):1611-1616.
- [18] 胡群群, 李志安, 黄宏星, 等. 柠檬酸促进土壤镉解吸的机理研究[J]. 生态环境学报, 2011, 20(8-9):1338-1342.
HU Qun-qun, LI Zhi-an, HUANG Hong-xing, et al. Effects of citric acid on the desorption of Cd from soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(8-9):1338-1342.
- [19] Hwang S S, Park J S, Wan N K. Ultrasonic-assisted extraction to release heavy metals from contaminated soil[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2007, 13(4):650-656.