

夏振华, 张世熔, 曹雅茹, 等. 低分子量有机酸及其共聚物去除土壤重金属研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(8): 1660–1666.

XIA Zhen-hua, ZHANG Shi-rong, CAO Ya-ru, et al. Study on the removal of heavy metals in soil by low molecular weight organic acid and organic acid polymer[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(8): 1660–1666.

低分子量有机酸及其共聚物去除土壤重金属研究

夏振华, 张世熔*, 曹雅茹, 钟钦梅, 刘西萌

(四川农业大学环境学院, 成都 611130)

摘 要:为探究低分子量有机酸以及其共聚物对土壤中重金属的去除效果,通过振荡淋洗法研究了富马酸和丙烯酸-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸共聚物在不同浓度、pH 和时间条件下对土壤中 Cd、Pb 和 Zn 的去除率,并采用传统人工螯合剂乙二胺四乙酸做对比。结果表明,土壤中 Cd、Pb 和 Zn 的去除率随着有机酸浓度的增加呈现先上升后趋于平稳的趋势。丙烯酸-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸共聚物和富马酸在浓度为 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对 Cd、Pb 和 Zn 的去除率分别为 54.75%、69.60%、51.42% 和 42.03%、55.00%、46.97%,乙二胺四乙酸对 Cd 和 Pb 的去除率与富马酸趋于一致,但其对 Zn 的去除率显著低于富马酸 ($P<0.05$),仅为 34.11%。两种有机酸对重金属去除率受 pH 的影响较大,其在 pH 为 4~5 时能有效去除土壤中 Cd、Pb 和 Zn;富马酸在 60 min 时达到最大去除率,而丙烯酸-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸共聚物在大于 120 min 时去除率最高。此外,经过两种有机酸和人工螯合剂乙二胺四乙酸淋洗后,土壤中 Cd、Pb 和 Zn 的可交换态和碳酸盐结合态含量大幅度下降。因此,富马酸和丙烯酸-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸共聚物对重金属污染土壤具有潜在修复能力。

关键词:淋洗;富马酸;丙烯酸-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸共聚物;重金属

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)08-1660-07 doi:10.11654/jaes.2018-0083

Study on the removal of heavy metals in soil by low molecular weight organic acid and organic acid polymer

XIA Zhen-hua, ZHANG Shi-rong*, CAO Ya-ru, ZHONG Qin-mei, LIU Xi-meng

(College of Environmental Sciences, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China)

Abstract: It is necessary to remove heavy metals from contaminated soils. The effects of fumaric acid (FA) and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid copolymer (AMPS-AA) on the removal of Cd, Pb, and Zn from soils at different concentrations, pH, and time durations were studied by soil washing, and compared with those of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). The results indicated that the efficiency of Cd, Pb, and Zn removal from the soil increased at first, and then became steady with the increase in the concentrations of organic acid. The Cd, Pb, and Zn removal efficiencies at the leaching concentration of $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ were 42.03%, 55.00%, and 46.97% respectively for FA, and 54.75%, 69.60%, and 51.42% respectively for AMPS-AA, compared with those of EDTA, which were 45.44%, 38.29%, and 34.11% respectively. The two organic acids can effectively remove Pb, Zn, and Cd in the soil at a pH ranging from 4 to 5, and their removal abilities were greatly affected by the pH. The leaching times of their maximum efficiencies were 60 minutes for FA and over 120 minutes for AMPS-AA. In addition, the exchangeable and carbonate bound fractions of Cd, Pb, and Zn in the soil decreased significantly after leaching with the agents. Therefore, FA and AMPS-AA have potential for the remediation of heavy metals in contaminated soils.

Keywords: leaching; fumaric acid; 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid copolymer; heavy metal

收稿日期:2018-01-15 录用日期:2018-03-12

作者简介:夏振华(1992—),男,四川成都人,从事土壤重金属修复研究。E-mail:XZHNick@163.com

*通信作者:张世熔 E-mail:rsz@163.com

基金项目:四川省科技支撑计划项目(2014NZ0044)

Project supported: The Science and Technology Support Program of Sichuan Province, China (2014NZ0044)

近年来,随着矿山开发、冶炼和电镀等人为活动的加剧,土壤重金属污染日益严重。这不仅威胁土壤生态系统安全,而且其可通过食物链危害人体健康^[1]。因此,重金属污染土壤的修复问题亟待解决。目前,土壤重金属污染的修复技术主要有电动力法、固化、淋洗、植物修复等^[2-3]。其中,淋洗技术是淋洗剂通过吸附和螯合等作用将土壤重金属去除的一种技术。其操作便捷、效率较高且能快速降低土壤重金属含量^[4-5]。然而,该技术的关键就是寻找效率较高且环境友好的淋洗剂^[6]。

常用的淋洗剂主要包括无机淋洗剂、表面活性剂、人工螯合剂、有机酸等^[7]。其中,无机淋洗剂分为无机酸淋洗剂和无机盐淋洗剂,因其成本低廉且去除效率较高,成为了早期使用的淋洗剂。但无机酸易破坏土壤的物理、化学和生物学性质,并导致土壤养分大量流失;无机盐则要求淋洗剂浓度较高,因而易导致土壤盐渍化^[8]。为克服无机淋洗剂的缺陷,生物表面活性剂凭借其易降解的特点被应用于土壤淋洗中。研究表明,生物表面活性剂如鼠李糖脂对重金属有一定去除效果^[9]。但多数表面活性剂成本过高,对重金属的去除效率不稳定,因而难以规模化使用^[10]。人工螯合剂(例如EDTA等)凭借着其较强的络合能力,已成为目前较有效的络合提取剂^[11]。然而,EDTA生物降解性差,容易造成地下水污染^[12]。因此,寻找某些去除率高且环境友好的材料具有较为重要的实用价值。

天然有机酸螯合剂如柠檬酸、草酸等,其不仅对土壤重金属有着较高的去除率,同时环境友好,是一种具有发展前景的淋洗剂^[13]。这些有机酸及聚合物易于生物降解,因而环境友好。由于它们在物质结构上拥有羧基、羟基、磺酸基等基团,容易与重金属离子形成可溶性的络合物,因而具有较高的去除效率^[14-15]。然而,关于有机酸聚合物去除土壤重金属的研究却鲜有报道。因此,有必要探究有机酸及其聚合物对土壤重金属Cd、Pb和Zn的去除率。

本研究选用低分子量有机酸螯合剂富马酸(FA)和有机酸聚合物丙烯酸-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸共聚物(AMPS-AA)两种材料做为淋洗剂,并用传统人工螯合剂乙二胺四乙酸(EDTA)做对比。采用异位淋洗技术,研究它们在不同浓度、pH和时间的情况下对土壤中Cd、Pb和Zn的提取能力,并探究土壤在淋洗前后重金属形态的变化,以期为实际工程提供具有较高修复能力且对环境友好的材料。

1 材料与方法

1.1 供试土样

污染土壤采自四川省雅安市汉源县唐家铅锌矿区表层0~20 cm。污染土壤样品的处理步骤如下:经自然风干后,剔除其中的碎石及杂草,磨碎过2 mm尼龙筛,混匀,放在封口袋中备用。

经测定,供试土壤基本理化性质:pH 7.32,有机质 $38.36\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,阳离子交换量 $12.64\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,全氮 $0.772\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,全磷 $0.96\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,土壤Cd、Pb和Zn的总量分别为 18.82 、 $2\,809.80\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1\,175.63\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.2 试验方法

1.2.1 淋洗剂制备

FA淋洗剂:称取FA 1.00、2.00、4.00、6.00、8.00 g和10.00 g,分别溶解于100 mL容量瓶中,定容后制得10、20、40、60、80 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和100 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 6种浓度的淋洗剂。

AMPS-AA淋洗剂:用移液管移取原液浓度为30%的AMPS-AA溶液3.33、6.67、13.33、20.00、26.67 mL和33.33 mL分别于100 mL容量瓶中,定容后制得10、20、40、60、80 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和100 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 6种浓度的淋洗剂。

EDTA淋洗剂:称取EDTA 1.00、2.00、4.00、6.00、8.00 g和10.00 g,分别溶解于100 mL容量瓶中,定容后制得10、20、40、60、80 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和100 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 6种浓度淋洗剂。

1.2.2 淋洗剂浓度对淋洗率的影响试验

取浓度为10、20、40、60、80 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和100 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液各20 mL,按固液比1:10分别加入到2 g土壤中,用5%的 HNO_3 或者NaOH调至pH为 3 ± 0.05 。同时以水溶液作空白对照。在25 $^{\circ}\text{C}$ 、200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下恒温振荡90 min后在4000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率下离心5 min,然后将上清液用0.45 μm 微孔滤膜过滤,滤液用原子吸收光度法测定,每个处理设置3次重复。

1.2.3 pH对淋洗率的影响试验

取浓度为60 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的3种试剂20 mL,按固液比1:10分别加入到2 g土壤中,用5%的 HNO_3 或者NaOH调至pH为3、4、5、6、7和8。同时以水溶液作空白对照。在25 $^{\circ}\text{C}$ 、200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下恒温振荡90 min,4000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心5 min,然后将上清液用0.45 μm 微孔滤膜过滤,滤液用原子吸收光度法测定,每个处理设置3次重复。

1.2.4 淋洗时间对淋洗率的影响试验

取浓度为60 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的2种试剂各20 mL,按固液比1:10分别加入到2 g土壤中,用5%的 HNO_3 或者

NaOH调至pH为 3 ± 0.05 。同时以水溶液作空白对照。在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $2000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下恒温振荡10、20、30、60、120 min和180 min,在 $4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率下离心5 min,然后将上清液用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,滤液用原子吸收光度法测定,每个处理设置3次重复。

1.2.5 土壤重金属形态测定和含量计算

土壤中重金属总量的分析采用 $\text{HNO}_3\text{-HCl}_4\text{-HF}$ 三酸法消煮,用火焰分光光度法(FAAS, M6型)进行测定^[16];土壤重金属形态采用Tessier法^[17]进行测定。

淋出液中Cd、Pb和Zn含量的计算公式:

$$M = \frac{C \times V \times D}{m} \quad (1)$$

式中: M 为淋出液中Cd、Pb或Zn含量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,即从土壤上去除的金属量; C 为原子吸收分光光度计测得的Cd、Pb或Zn含量, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为淋出液体积,mL; D 为样品的稀释倍数; m 为淋洗土壤的质量,g。

淋洗剂对土壤中Cd、Pb和Zn去除率的计算公式:

$$R = \frac{M}{M_{\text{总}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为Cd、Pb或Zn的去除率; M 为淋出液中Cd、Pb或Zn的含量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; $M_{\text{总}}$ 为土壤中Cd、Pb或Zn的总量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.3 数据处理

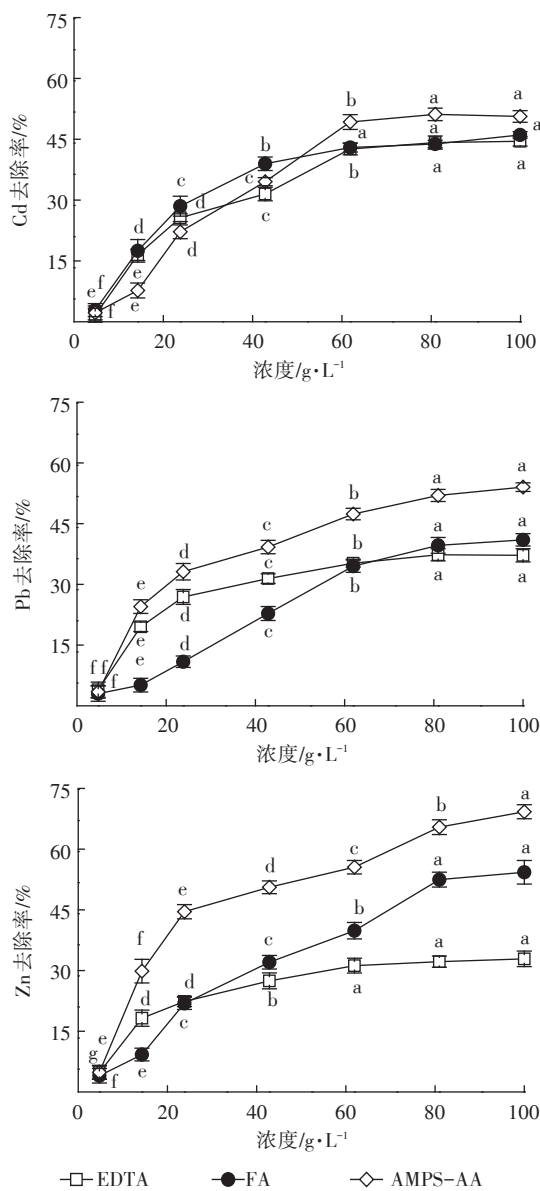
运用SPSS 19.0对数据进行统计分析,采用Origin 9.0绘制数据图。数据平均值和标准差采用单因素方差分析,差异显著性分析采用S-N-K法($P < 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 淋洗剂在不同浓度下对土壤重金属的去除率

传统人工螯合剂EDTA和两种有机酸淋洗剂对土壤重金属的去除率如图1所示。重金属Cd、Pb和Zn的去除率随着淋洗剂浓度增加呈先上升而后趋于平缓的趋势。这是由于有机酸可同土壤中重金属形成可溶性络合物,因此随着淋洗剂浓度的增加,重金属络合量增加。而Cd、Pb和Zn的去除率在淋洗剂浓度为 $80\sim 100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时明显减缓,可能是因为土壤中大部分活性较高的重金属已被去除^[18]。

由于不同淋洗剂对土壤中重金属的吸附能力不同,因此3种淋洗剂在浓度为 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的淋洗率呈现出显著差异($P < 0.05$)。对比3种淋洗剂,AMPS-AA对重金属Cd、Pb和Zn的去除率最高,在浓度 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时为49.75%、54.60%和68.42%。FA的去除率低于AMPS-AA,其对Cd、Pb和Zn最大去除率分别为



不同小写字母表示处理间平均数差异显著($P < 0.05$)。下同

图1 淋洗剂在不同浓度下对重金属的去除率

Figure 1 Removal efficiency of heavy metals by leaching agent at different concentrations

44.62%、38.67%和48.97%。在本试验中,虽然传统淋洗剂EDTA对Cd和Pb的去除率与FA趋于一致,但是EDTA对Zn的去除率显著低于FA和AMPS-AA($P < 0.05$),仅为34.11%。

3种淋洗剂在浓度为 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对重金属Cd、Pb和Zn的淋洗效率差异显著($P < 0.05$)。其中淋洗剂FA和AMPS-AA对Zn的总体去除率优于Pb和Cd。这种差异可能是两方面原因所致:(1)土壤中黏粒、有机质等物质对Cd、Pb和Zn的吸附能力不同。该矿区土壤中黏粒和有机质对Pb和Cd的吸附和络合能力较强,

因此导致淋洗剂对 Pb 和 Cd 的去除率低于 Zn^[19-20];
(2) 重金属在土壤中的形态分布不同,当土壤中大量存在重金属可交换态和碳酸盐结合态时,将有利于淋洗剂与重金属结合^[21]。

2.2 淋洗剂在不同 pH 下对重金属的去除率

pH 值是影响淋洗效率的重要因素^[22]。在本研究中,FA 和 AMPS-AA 对土壤重金属的去除率显著高于对照(图 2)。随着淋洗液 pH 增加,土壤 Cd、Pb 和 Zn 的去除率逐渐降低。原因可能是在酸性条件有利于重金属离子从土壤胶体中解离下来,因此在低 pH 下淋洗剂对重金属有较高的去除率^[23]。

FA 和 AMPS-AA 在 pH 为 3 时对 Cd、Pb 和 Zn 的去除率分别为 44.9%、40.8%、40.5% 和 48.6%、52.4%、50.2%,但在 pH 为 8 时的去除率仅为 9.69%、8.29%、12.10% 和 22.3%、17.9%、20.49%,两种淋洗剂对重金属的去除率受 pH 影响较大。其原因可能是有机酸分子中的质子活化了土壤中的重金属,促使其解吸^[24],因此,FA 和 AMPS-AA 在酸性条件下与 Cd、Pb 和 Zn 的结合能力更强。两种淋洗剂在中性以及碱性条件下同重金属的结合能力较弱,可能是由于 pH 升高,有机酸中与重金属结合的官能团解离出 H⁺ 的能力较弱,从而导致淋洗剂中官能团与重金属的结合能力下降^[25]。在本试验中,淋洗剂在中性或弱碱性的条件下仍有结合重金属的能力,可能是因为去除过程中存在物理吸附作用和离子交换作用^[26]。

综上,低 pH 下重金属 Cd、Pb 和 Zn 有较高的去除率,但在实际应用中,较低的 pH 会破坏土壤结构,导致养分流失和土壤酸化。因此,选用淋洗剂 pH 为 4~5 时,既能有效去除土壤中有害重金属,也能尽量减少对土壤理化性质的破坏。

2.3 淋洗剂在不同时间下对重金属的去除率

FA 和 AMPS-AA 对重金属的淋洗率均高于对照,且随着淋洗时间的延长,两种淋洗剂对重金属的去除率在前具有大致相同的趋势,即在 10~60 min 期间重金属去除率随着时间的延长显著上升 ($P < 0.05$),但在 60~120 min 时段呈现两种不同的变化趋势(图 3)。其中 AMPS-AA 的去除率在 60~120 min 期间仍缓慢上升,在 120 min 时对 Cd、Pb 和 Zn 的去除率可达 84.72%、74.31% 和 57.14%。这是因为当重金属被吸附在土壤中时,其在淋洗过程中首先发生解吸和溶解,随后溶解的重金属逐渐扩散到溶液中^[27]。因此,在反应的过程中去除率会先缓慢增加,随着反应的进行螯合逐渐达到平衡。相比较而言,FA 对 Cd、

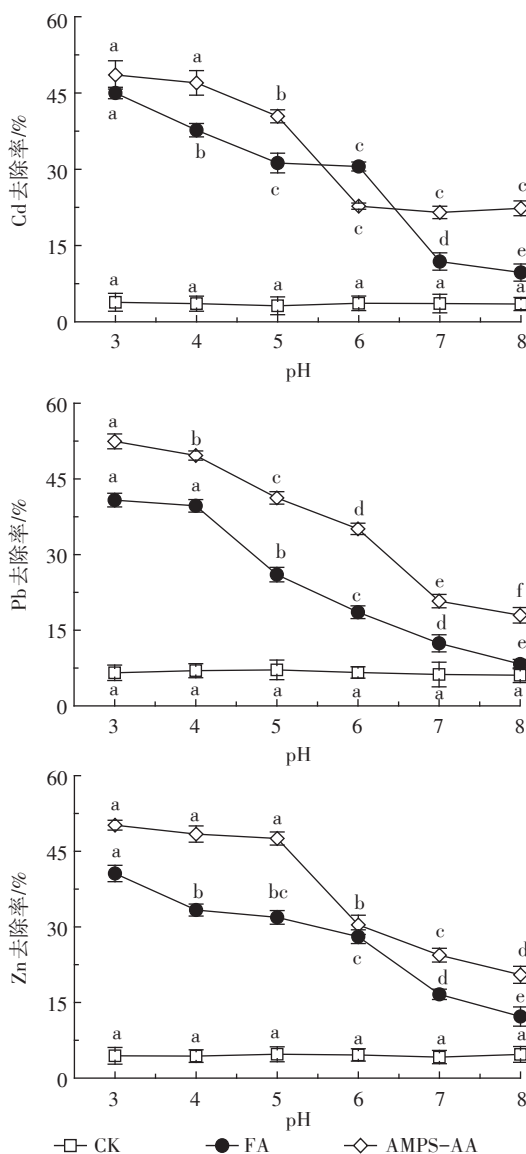


图 2 淋洗剂在不同 pH 条件下对重金属的去除率

Figure 2 Removal efficiency of heavy metals by leaching agent under different pH conditions

Pb 和 Zn 的去除率在 60 min 时达到最高,分别为 54.23%、42.64% 和 45.21%,从 60 min 到 120 min, Cd、Pb 和 Zn 的去除率均有些下降,在 120 min 时去除率为 46.92%、36.14% 和 42.78%。其原因可能是螯合反应达到平衡后,重金属被土壤重新吸附,从而导致去除率略有下降^[28]。结果表明,FA 在实际应用中的淋洗时间不应过长,宜在 60 min 左右,而 AMPS-AA 的最佳淋洗时间应大于 120 min。

2.4 淋洗前后土壤中重金属组分变化

土壤重金属的组分分布采用 Tessier 法测定,结果如图 4 所示。经两种有机酸 AMPS-AA、FA 和人工螯合剂 EDTA 淋洗后,土壤 Pb、Zn 和 Cd 的形态分布均

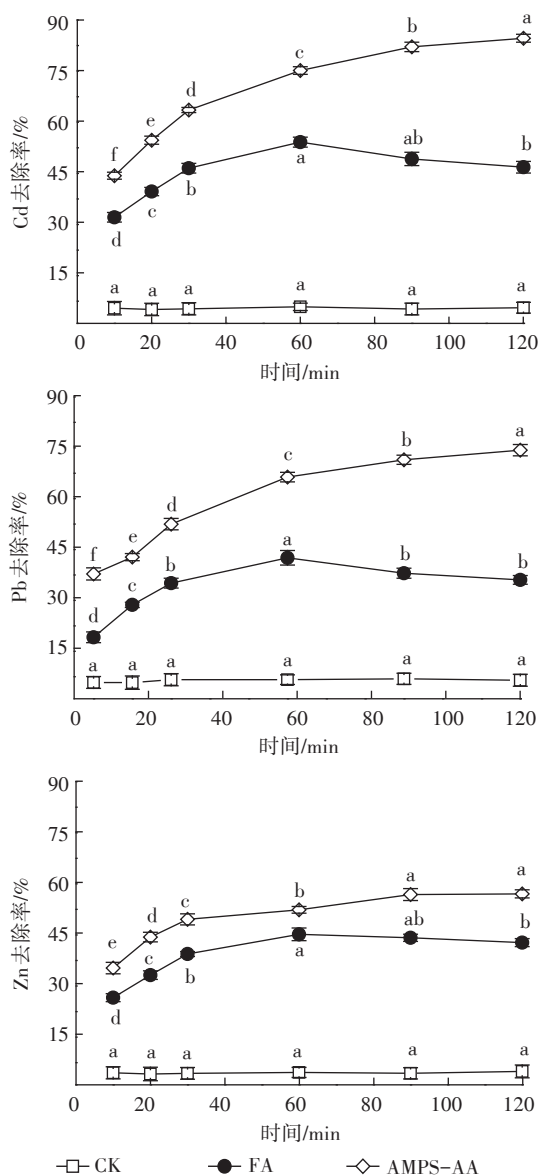


图3 淋洗剂在不同时间对重金属去除率

Figure 3 Removal efficiency of heavy metals by leaching agent at different time

有不同程度的变化。

淋洗前土壤中Pb主要以残渣态为主,其含量为45.47%,其次是铁锰氧化态、可交换态、碳酸盐结合态和有机态,含量分别为18.32%、18.44%、11.11%和6.65%。经过FA、AMPS-AA和EDTA淋洗后,土壤中Pb的可交换态和碳酸盐结合态含量显著降低($P < 0.05$),下降率分别为84.61%、80.51%、82.05%和79.75%、75.83%、73.67%。表明在淋洗初期,大量重金属的可交换态和碳酸盐结合态被迅速酸解进入到淋洗剂中。相反,土壤中Pb的有机态和残渣态含量在淋洗后下降率较低,其中最大为14.15%,这表明有

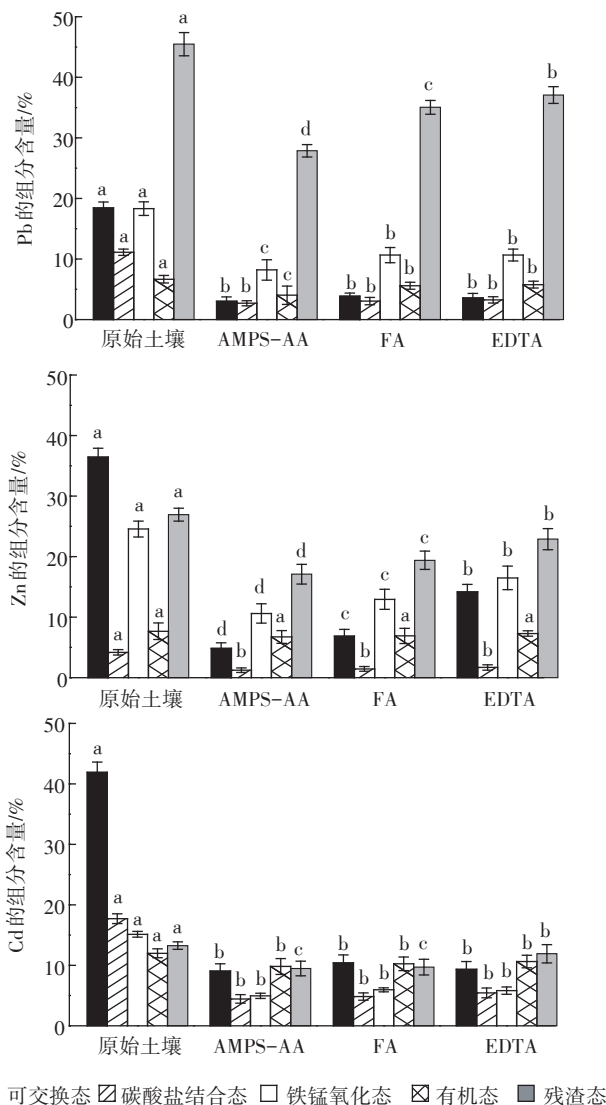


图4 不同淋洗处理后土壤的Pb、Zn和Cd组分分布

Figure 4 Distribution of Pb, Zn and Cd components in soil after different leaching

机酸淋洗剂和人工整合剂只能去除土壤中Pb的少部分有机态和残渣态。

土壤中Zn主要以可交换态、残渣态和铁锰氧化态为主,含量分别为36.44%、26.92%和24.57%。与Pb组分的变化相似,Zn的可交换态在淋洗后大幅下降,但有机酸AMPS-AA与FA淋洗后的下降率大于人工整合剂EDTA淋洗后的下降率,分别高31.67%和25.82%。然而,土壤中Zn的铁锰氧化态和残渣态含量在淋洗后只有部分减少,最大下降率分别为57.59%和37.21%。

与Pb和Zn不同,土壤中Cd主要以可交换态为主,其含量为41.91%,而其余4种形态的含量均在

13.26%~17.71%。同时,在有机酸和人工螯合剂淋洗后各形态的变化程度都具有相似性。其中,可交换态的去除率最高,下降幅度为74.62%~77.52%,残渣态的去除率最低,仅为23.67%~26.74%。

3 结论

(1)本研究中,2种有机酸以及人工螯合剂EDTA对铅锌矿区污染土壤均有较好的淋洗效果。总体上,AMPS-AA对该矿区土壤重金属的去除率高于FA和EDTA。

(2)2种有机酸对土壤重金属的去除率受浓度、pH和时间的影 响。随着浓度升高、pH减小和反应时间的延长,淋洗率呈现上升趋势。

(3)矿区土壤经过2种有机酸和人工螯合剂EDTA淋洗后,土壤中重金属可交换态和碳酸盐结合态能被有效去除,表明3种材料可降低该土壤中重金属的有效态。

参考文献:

- [1] Li Z, Ma Z, Kuijp T J V D, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468/469: 843–853.
- [2] Khalid S, Shahid M, Niazi N K, et al. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, 86(4): 521–534.
- [3] Sun Y B, Xu Y, Xu Y M, et al. Reliability and stability of immobilization remediation of Cd polluted soils using sepiolite under pot and field trials[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 208(Part B): 739–746.
- [4] Alghanmi S I, Sulami A F A, El-Zayat T A, et al. Acid leaching of heavy metals from contaminated soil collected from Jeddah, Saudi Arabia: Kinetic and thermodynamics studies[J]. *International Soil and Water Conservation Research*, 2015, 3(3): 196–208.
- [5] Omar M, Shanableh A. Evaluation of methods used for reducing heavy metal leaching from sandy soil[J]. *Geotechnical and Geological Engineering*, 2016, 34(5): 1413–1423.
- [6] 冯 静, 张增强, 李 念, 等. 铅锌厂重金属污染土壤的螯合剂淋洗修复及其应用[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(11): 5617–5625.
FENG Jing, ZHANG Zeng-qiang, LI Nian, et al. Washing of heavy metal contaminated soil around a lead-zinc smelter by several chelating agents and the leached soil utilization[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(11): 5617–5625.
- [7] Chen Y, Zhang S R, Xu X X, et al. Effects of surfactants on low-molecular-weight organic acids to wash soil zinc[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2015, 23(5): 4629–4638.
- [8] 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.
- [9] 刘 霞, 王建涛, 张 萌, 等. 螯合剂和生物表面活性剂对Cu、Pb污染壤土的淋洗修复[J]. *环境科学*, 2013, 34(4): 1590–1597.
LIU Xia, WANG Jian-tao, ZHANG Meng, et al. Leaching remediation of chelating agent and biological surfactants on Cu and Pb pollution in Lou soil[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(4): 1590–1597.
- [10] Bezza F A, Chirwa E M N. The role of lipopeptide biosurfactant on microbial remediation of aged polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs)-contaminated soil[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 563–576.
- [11] Li J S, Xue Q, Wang P, et al. Enhanced washing for Cr(VI) removal from contaminated soil using EDTA and microwave radiation[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(3): 2167–2172.
- [12] Naghipour D, Gharibi H, Taghavi K, et al. Influence of EDTA and NTA on heavy metal extraction from sandy-loam contaminated soils [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(3): 3512–3518.
- [13] Ash C, Tejnecký V, Borůvka L, et al. Different low-molecular-mass organic acids specifically control leaching of arsenic and lead from contaminated soil[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2016, 187: 18–30.
- [14] Mao L J, Wang Y Q, Qiu Y R. Removal of chromium from aqueous solution by polymer enhanced ultrafiltration using copolymer of maleic acid and acrylic acid[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 668: 241–245.
- [15] Qiu Y R, Mao L J. Removal of heavy metal ions from aqueous solution by ultrafiltration assisted with copolymer of maleic acid and acrylic acid[J]. *Desalination*, 2013, 329(22): 78–85.
- [16] Page A L, Miller R H, Dennis R K. Methods of soil analysis[J]. *Catena*, 1982, 15(1): 99–100.
- [17] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844–851.
- [18] 梁金利, 蔡焕兴, 段雪梅, 等. 有机酸土柱淋洗法修复重金属污染土壤[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(9): 3339–3343.
LIANG Jin-li, CAI Huan-xing, DUAN Xue-mei, et al. Remediation of heavy metal contaminated soil by soil column leaching with organic acid[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(9): 3339–3343.
- [19] Li X M, Meng Q J, Gao B, et al. Effects of dissolved organic matter on adsorption and migration of heavy metals in soil[J]. *Science Technology and Engineering*, 2016, 34: 319–324.
- [20] Benselhouh A, Kharytonov M, Bounouala M, et al. Estimation of soil's sorption capacity to heavy metals in Algerian megacities: Case of Algiers and Annaba[J]. *INMATEH-Agricultural Engineering*, 2015, 46(2): 147–154.
- [21] Fernández M A, Soulages O E, Acebal S G, et al. Sorption of Zn(II) and Cu(II) by four argentinean soils as affected by pH, oxides, organic matter and clay content[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(5): 4201–4214.
- [22] Azouzi R, Charef A, Hamzaoui A H. Assessment of effect of pH, temperature and organic matter on zinc mobility in a hydromorphic soil[J].

- Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(4):2967-2980.
- [23] Jiang H, Li T, Han X, et al. Effects of pH and low molecular weight organic acids on competitive adsorption and desorption of cadmium and lead in paddy soils[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, 184(10):6325-6335.
- [24] 许端平, 李晓波, 孙璐. 有机酸对土壤中Pb和Cd淋洗动力学特征及去除机理[J]. *安全与环境学报*, 2015, 15(3):261-266.
XU Duan-ping, LI Xiao-bo, SUN Lu. Washing kinetics and mechanism of removing Pb and Cd from the contaminated soil with the organic acids[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2015, 15(3):261-266.
- [25] Xu P, Sun C X, Ye X Z, et al. The effect of biochar and crop straws on heavy metal bioavailability and plant accumulation in a Cd and Pb polluted soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 132:94-100.
- [26] Lin Z B, Zhang R D, Huang S, et al. Impact of chemical leaching on permeability and cadmium removal from fine-grained soils[J]. *Environmental Science and Pollution Research international*, 2017, 24(22):18229-18239.
- [27] 吴烈善, 咸思雨, 孔德超, 等. 单宁酸与柠檬酸复合淋洗去除土壤中重金属Cd的研究[J]. *环境工程*, 2016, 34(8):178-181.
WU Lie-shan, XIAN Si-yu, KONG De-chao, et al. Removal of heavy metal Cd in soil by tannic acid and citric acid[J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(8):178-181.
- [28] 邓红侠, 杨亚莉, 李珍, 等. 不同条件下皂苷对污染壤土中Cu、Pb的淋洗修复[J]. *环境科学*, 2015, 36(4):1445-1452.
DENG Hong-xia, YANG Ya-li, LI-Zhen, et al. Leaching of Cu, Pb in contaminated loess soil by saponin under different conditions[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(4):1445-1452.