

螯合剂与低分子有机酸复配淋洗修复Cr(VI)污染土壤

杨宗政, 李文轩, 董春婷, 赵润谦, 王春虎, 仇荣亮

引用本文:

杨宗政, 李文轩, 董春婷, 赵润谦, 王春虎, 仇荣亮. 螯合剂与低分子有机酸复配淋洗修复Cr(VI)污染土壤[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(3): 543-552.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0219>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

磷酸氨基酸盐对Cd污染土壤的淋洗效果

季蒙蒙, 王星星, 马欢欢, 张长波, 阮文权, 任洪艳, 邓芸

农业环境科学学报. 2021, 40(2): 329-337 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0833>

EDTA、皂素及其混剂淋洗去除猪粪中Cu、Zn的研究

李振东, 刘东方, 黄文力, 魏孝承, 孙瑜

农业环境科学学报. 2019, 38(1): 220-228 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0309>

混合淋洗剂对污染土壤中重金属的去除及植物生长的影响

郭晓方, 韩玮, 赵国慧, 张桂香, 何秋生

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1486-1493 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0116>

畜禽粪便中铜和锌污染现状及风险分析

袁凯, 熊苏雅, 梁静, 李彦明, 乔玉辉, 李花粉, 陈清

农业环境科学学报. 2020, 39(8): 1837-1842 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0142>

模拟酸雨下生物炭添加对土壤盐基离子淋失的影响

郑梅迎, 彭玉龙, 刘明宏, 李彩斌, 胡贲, 耿伟, 张久权, 杨继鑫, 郭先锋, 张继光

农业环境科学学报. 2021, 40(1): 163-173 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0622>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

杨宗政, 李文轩, 董春婷, 等. 螯合剂与低分子有机酸复配淋洗修复Cr(VI)污染土壤[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(3): 543–552.

YANG Z Z, LI W X, DONG C T, et al. Washing remediation of polluted Cr(VI)-containing soil using chelators compounded with low-molecular weight organic acids[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2024, 43(3): 543–552.



开放科学 OSID

螯合剂与低分子有机酸复配淋洗修复Cr(VI)污染土壤

杨宗政^{1,2,3}, 李文轩¹, 董春婷¹, 赵润谦¹, 王春虎^{2,3}, 仇荣亮^{4,5*}

(1. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457; 3. 天津市卤水化工与资源生态化利用重点实验室, 天津 300457; 4. 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室(中山大学), 广州 510275; 5. 华南农业大学资源环境学院, 广东省农业农村污染治理与环境安全重点实验室, 广州 510642)

摘要:为探究可生物降解螯合剂氨基三乙酸(NTA)替代乙二胺四乙酸二钠(EDTA)在复配淋洗剂中的作用,本文研究了NTA和EDTA与草酸和酒石酸所配制的复配淋洗剂在不同浓度、固液比、pH值和淋洗时间下对Cr(VI)污染土壤淋洗效果的影响及淋洗动力学,此外还使用顺序提取方案(BCR)分析了淋洗前后土壤中重金属的形态、迁移率和稳定性变化。结果表明:混合等体积的0.25 mol·L⁻¹ NTA和0.3 mol·L⁻¹草酸在固液比为1:9、pH为3、淋洗时长为240 min条件下达到最大Cr(VI)去除效率82.94%,这与使用EDTA淋洗时的效率相近;该复配淋洗剂淋洗Cr(VI)污染土壤时的动力学符合拟二级动力学方程;BCR实验结果表明,NTA和草酸复配淋洗后土壤中Cr的弱酸可提取态、可氧化态和残渣态组分含量分别从6 346.67、4 280.00、2 387.67 mg·kg⁻¹下降至1 161.67、433.35、741.00 mg·kg⁻¹,可还原态组分从2 746.67 mg·kg⁻¹上升至6 016.67 mg·kg⁻¹,污染土壤重金属迁移率下降。淋洗后土壤有机质含量从13.47%上升至30.56%,脲酶和脱氢酶活性分别从46.32、329.09 μg·d⁻¹·g⁻¹降低至29.36、131.98 μg·d⁻¹·g⁻¹,土壤结构基本与原土一致。因此,NTA与草酸复配淋洗剂是一种高效且对土壤影响较小的淋洗剂。

关键词:土壤淋洗; Cr(VI); 复配淋洗剂; 淋洗动力学; BCR提取法

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2024)03-0543-10 doi:10.11654/jaes.2023-0219

Washing remediation of polluted Cr(VI)-containing soil using chelators compounded with low-molecular weight organic acids

YANG Zongzheng^{1,2,3}, LI Wenxuan¹, DONG Chunting¹, ZHAO Runqian¹, WANG Chunhu^{2,3}, QIU Rongliang^{4,5*}

(1. College of Marine and Environmental Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 3. Tianjin Key Laboratory of Brine Chemical Engineering and Resource Eco-utilization, Tianjin 300457, China; 4. Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 5. Guangdong Provincial Key Laboratory of Agricultural & Rural Pollution Abatement and Environmental Safety, College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: To explore the role of the biodegradable chelating agent nitrilotriacetic acid(NTA) for the substitution of ethylenediaminetetraacetic acid disodium (EDTA) in mixed reagents, this study evaluated the washing kinetics of these mixed reagents, alongside the effects of concentration, solid-liquid ratios, pH values, and washing times, on their corresponding removal efficiencies of Cr(VI)-polluted soil, specifically by treating soil with NTA and EDTA compounded with oxalic acid and tartaric acid, respectively. In addition, the BCR sequential extraction procedure was used to analyze the differences in chemical states, mobility, and stability of heavy metals within the soil

收稿日期: 2023-03-22 录用日期: 2023-05-29

作者简介: 杨宗政(1974—),男,河北易县人,博士,教授,主要从事土壤重金属修复研究。E-mail: yz320@tust.edu.cn

*通信作者: 仇荣亮 E-mail: cesqrl@mail.sysu.edu.cn

基金项目: 天津市科技支撑计划项目(20YDTPJC01820); 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室开放研究基金项目(2020B1212060022)

Project supported: Science and Technology Support Program of Tianjin, China(20YDTPJC01820); Research Fund Program of Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology(2020B1212060022)

before and after washing. The corresponding results demonstrated that a maximum Cr(VI) removal efficiency of 82.94% could be achieved by using a mixed solution of $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NTA and $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ oxalic acid in equal volume with a solid-liquid ratio of 1:9, pH of 3, and washing time of 240 min, which was consistent with that of EDTA. The Pseudo-second-order kinetic equation could be applied in the washing kinetic process. Meanwhile, the BCR results demonstrated that the Cr contents of the mild acid-soluble, oxidizable, and residual fractions in the soil were reduced from 6 346.67, 4 280.00 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and 2 387.67 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ to 1 161.67, 433.35 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and 741.00 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively, after washing; in contrast, the reducible fraction increased from 2 746.67 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ to 6 016.67 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ following washing, thereby indicating that heavy metal mobility was inhibited in the contaminated soil. Additionally, the organic matter content in the soil rose significantly after washing (from 13.47% to 30.56%), as the content of urease and dehydrogenase declined from $46.32 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ and $329.09 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ to $29.36 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ and $131.98 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively; nonetheless, soil composition predominantly remained the same. Therefore, this compound of NTA and oxalic acid is an efficient eluant which has little effect on the soil.

Keywords: soil washing; chromium(VI); mixed reagent; washing kinetic; BCR

据估计,在过去50年内,全球有超过3万t的铬(Cr)排放到环境中,其中大部分在土壤中积累,造成严重的Cr污染^[1],同时Cr会通过农作物及生物富集作用影响人类健康^[2]。2014年发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示,全国土壤总超标率为16.1%,无机重金属污染物点位超标率为21.7%,其中Cr占1.1%;污染类型以无机污染为主,占全部超标点位的82.8%^[3]。我国工业区Cr污染土壤主要集中在东南丘陵、云贵高原和长江以南地区;农业区Cr污染土壤主要集中在安徽、湖北和四川等地^[1]。陈雅丽等^[4]分析了我国近十年土壤重金属污染来源发现Cr的人为污染源贡献较少,主要受土壤母质的控制,同时伴随少量的工农业和大气沉降活动。土壤中的Cr主要以Cr(III)或Cr(VI)形式存在。其中,Cr(III)主要以 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 、 CrOH^{2+} 、 $\text{Cr}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的形式存在;Cr(VI)主要以 CrO_4^{2-} 和 HCrO_4^- 等阴离子形式存在^[5]。Cr(VI)因具有致癌性、高毒性而被列为对人体危害最大的8种化学物质之一^[6]。

目前,Cr(VI)污染土壤主要通过以下两种方式修复:将Cr(VI)还原为Cr(III)和直接将Cr(VI)从土壤中去^[7]。这些修复方式又衍生出一系列修复技术,如固化/稳定化、淋洗、电动修复和生物修复等。土壤淋洗技术是使淋洗剂穿过污染土壤,通过溶解、螯合、解吸等作用将土壤中的重金属提取至淋洗剂中,然后对淋洗液进行回收、再利用,并最终进行处理和处置的过程^[8]。根据淋洗剂不同的特性和修复机制将其分为4类^[9]。无机淋洗剂主要包括水、酸、碱和盐^[10]。螯合剂主要包括天然螯合剂和人工合成螯合剂,可与土壤中的重金属形成稳定的强络合物,促进重金属的解吸^[11]。低分子有机酸主要包括草酸、酒石酸和柠檬酸等,其去除重金属的方式主要分为3种:(1)与重金属直接形成带正电的络合物;(2)有机酸官

能团与重金属形成络合物;(3)与重金属形成高度溶解的络合物^[7]。表面活性剂主要分为阴离子型、阳离子型、非离子型和两性表面活性剂^[12]。

乙二胺四乙酸二钠(EDTA)是目前应用最广泛的人工螯合剂,其对土壤中大部分重金属都具有较好的淋洗效果^[13]。EDTA降解周期长,大量使用易影响土壤性质,并对生态造成二次污染^[14]。而氨基三乙酸(NTA)是一种可生物降解的天然多羧基氨基酸类螯合剂,它在土壤环境中的半衰期为3~7 d^[15],二次污染较小。草酸、酒石酸等有机酸可以促进土壤颗粒物中重金属的迁移和转化^[16]。Shukla等^[17]用EDTA与N-乙酰-L-半胱氨酸淋洗Cr(VI)污染土壤,发现二者对Cr(VI)的去除率分别为14.3%和65.7%。近年来,多种土壤淋洗剂的联合使用已经成为研究重点,郭晓方等^[18]将谷氨酸二乙酸四钠-EDTA-柠檬酸按摩尔比1:1:3进行复配,其对Cd、Pb、Cu、Zn的去除率分别为44.30%、28.78%、26.44%、11.49%。

本文主要使用NTA、EDTA和两种有机酸(草酸、酒石酸)混合的复配淋洗剂处理重金属污染土壤。探究淋洗剂浓度、固液比、pH值、淋洗时间等因素对淋洗效果的影响及动力学特征,同时结合最佳反应条件下淋洗前后土壤中Cr的形态变化来分析土壤重金属的迁移率及稳定性,以此来确定可生物降解的螯合剂NTA是否能够有效替代EDTA在淋洗剂中的作用。

1 材料与方法

1.1 试验材料和药剂

受试土壤采自天津某铬渣污染场地。土壤在室温下风干,去除石块等杂物,用破碎机破碎过100目筛后混匀,密封保存。

试剂包括EDTA、NTA、酒石酸、草酸、NaOH、三氯化六氨合钴、硫酸、磷酸、二苯碳酰二肼等,试剂均为

分析纯;试验溶液均采用去离子水配制。

1.2 试验方法

1.2.1 土壤理化性质测定方法

受试土壤pH值采用电位法测定;土壤中Cr(VI)的前处理使用《土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法》(HJ 1082—2019)中的碱溶液提取法,再用二苯碳酰二肼分光光度法测定;土壤中总Cr的测定采用火焰原子吸收分光光度法;上清液中Cr(VI)的测定采用二苯碳酰二肼分光光度法;上清液中总Cr的测定采用高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法;土壤有机质采用烧灼减量法测定;土壤中阳离子交换量采用三氯化六氨合钴浸提-分光光度法测定;土壤淋洗前后重金属形态分析采用BCR提取法;土壤脲酶和脱氢酶活性采用对应试剂盒(购自苏州格锐思生物科技有限公司)进行测定;采用毒性浸出实验(TCLP提取法)评价淋洗前后重金属的迁移性。

受试土壤基本理化性质见表1。

表1 受试土壤基本理化性质

Table 1 Physicochemical properties of soil samples

pH	总Cr Total Cr/(mg·kg ⁻¹)	Cr(VI)/ (mg·kg ⁻¹)	有机质 Organic matter/%	阳离子交 换量CEC/ (cmol·kg ⁻¹)
7.23	15 615.35	2 895.00	13.47	2.02

1.2.2 土壤淋洗试验

将7种浓度的NTA和EDTA溶液(浓度分别为0.005、0.01、0.05、0.1、0.2、0.25、0.3 mol·L⁻¹)依次与6种浓度的草酸和酒石酸溶液(浓度分别为0.01、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4 mol·L⁻¹)每两种浓度为一组按1:1的体积比混合均匀配制成168种复配淋洗剂,并将pH调整至4.0。称取2.00 g污染土壤于50 mL离心管中,并加入14 mL上述复配淋洗剂。将离心管置于转速为40 r·min⁻¹的翻转混合仪中振荡1 h,振荡完毕后以转速8 000 r·min⁻¹离心5 min后取上清液,检测其中Cr(VI)的浓度,确定最佳淋洗剂浓度。在最佳淋洗剂浓度条件下,通过改变固液比(1:5、1:7、1:9、1:12、1:15、1:20)、pH值(3、4、5、6、7、8、9、10)和淋洗时间(5、15、30、60、120、240、480、720、960、1 440 min)优化淋洗条件。在最佳淋洗条件下测定复配淋洗剂对Cr(VI)和总Cr的去除效果,每组试验设3个平行样取平均值。

此外,本文采用Elovich模型和拟二级动力学模型拟合淋洗剂对土壤中Cr(VI)的淋洗动力学数据。Elovich模型如式(1)所示:

$$S = a + blnt \quad (1)$$

式中: S 为淋洗量,mg·g⁻¹; a 、 b 为常数,分别表示一定时间内的淋洗量和淋洗速率; t 为淋洗时间,min。 b 越大,淋洗速率越大,反之亦然。

拟二级动力学模型如式(2)所示:

$$q_t = \frac{kq_e^2 t}{1 + kq_e t} \quad (2)$$

式中: q_t 为 t 时刻的Cr(VI)淋洗量,mg·g⁻¹; t 为淋洗时间,min; q_e 为平衡时淋洗量,mg·g⁻¹; k 为反应速率常数。

1.2.3 重金属迁移率和稳定性分析

在上述试验所确定的最佳淋洗条件下,采用BCR提取法,分析淋洗前后土壤样品中Cr(VI)形态分布的变化。

土壤重金属迁移率(M_F)是土壤中重金属迁移率和生物有效性的重要指标^[9],其定义如下:

$$M_F = \frac{F_1}{F_1 + F_2 + F_3 + F_4} \quad (3)$$

式中: F_1 、 F_2 、 F_3 、 F_4 是BCR提取法中不同组分的含量。

稳定性通过土壤重金属稳定性(I_R)的简化分配指数来评估^[9],其定义如下:

$$I_R = \frac{\sum_{i=1}^k i^2 F_i}{k^2} \quad (4)$$

式中: i 是特定提取步骤的编号; k 是最后一个提取步骤的编号(在BCR提取法中, $k=4$); F_i 是对应提取步骤中组分的含量。

2 结果与分析

2.1 淋洗剂浓度对土壤中Cr(VI)淋洗效果的影响

2.1.1 单一淋洗剂

图1表示不同浓度的NTA、EDTA、草酸和酒石酸

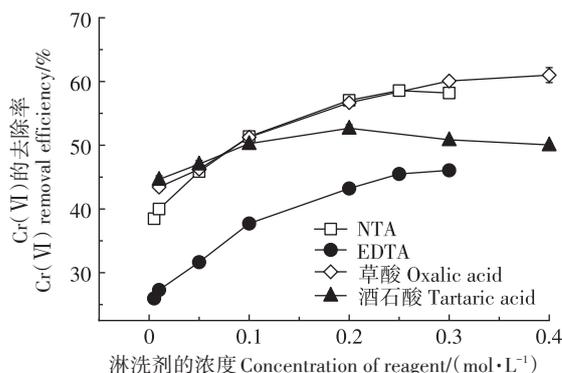


图1 不同淋洗剂对土壤中Cr(VI)的去除率

Figure 1 Removal efficiency of various reagents for Cr(VI) in the soil

对土壤中Cr(VI)的去除率。当NTA和EDTA的浓度从 $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,Cr(VI)的去除率分别持续增加至60.69%和46.87%,之后淋洗剂的浓度进一步增加并不能提高重金属的去除率。草酸在 $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时去除率最大为60.69%,但其浓度为 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,去除率同样能达到60.09%,与 $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 几乎没有差别,因此从经济角度以及对土壤的影响程度来看,后续选择 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的草酸为最佳浓度。此外以酒石酸为淋洗剂在 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 达到最佳去除效果,去除率为52.66%。这是因为有机酸根会与土壤颗粒表面的阳离子吸附位点以及其他阴离子竞争Cr(VI),并通过酸溶作用和螯合作用将Cr(VI)从固相转移至液相中^[20]。由于EDTA是一种金属阳离子螯合剂,高浓度的EDTA会与土壤中的Cr(III)形成稳定的络合物从而抑制以阴离子形式存在的Cr(VI)的释放,因此EDTA对土壤中Cr(VI)的去除效果较差^[21]。

2.1.2 复配淋洗剂

复配淋洗剂浓度对土壤中Cr(VI)的去除有较大的影响。当4种复配淋洗剂浓度较低时,土壤中Cr(VI)的去除效果较差,只有50%左右。如图2a和

图2b所示,等体积 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NTA与 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸或 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 酒石酸混合配制的复配淋洗剂对受试土壤Cr(VI)的去除率分别为76.17%和71.29%,比单一淋洗剂NTA、草酸和酒石酸有更好的重金属淋洗效果。同样由图2c和图2d可知,EDTA($0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)与草酸($0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)或酒石酸($0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)所配制的复配淋洗剂对受试土壤Cr(VI)的淋洗效果最好,分别为79.46%和77.76%,并且同样优于单一淋洗剂。之后继续增加几种复配淋洗剂的浓度,Cr(VI)的淋洗率基本维持不变,此时认为淋洗剂的浓度达到最佳。

从图2整体来看,当有机酸的浓度一定时,增加螯合剂的浓度,去除率增加不明显。而当螯合剂的浓度一定时,增加有机酸的浓度,复配淋洗剂去除率的增幅能够达到10~20个百分点。与单一淋洗剂相比,复配淋洗剂对土壤中重金属的去除有显著的提升,造成这一现象的原因是有机酸提供的氢离子可以促进碳酸盐矿物和氧化物、氢氧化物溶解,然后释放出的重金属离子与 $-\text{COO}$ 键结合生成5环或6环结构的螯合物^[19,22],在此基础上,添加NTA或EDTA可以提高复配淋洗剂对重金属的螯合能力。由于Cr的最外层电子排布为 $[\text{Ar}]3\text{d}^5 4\text{s}^1$,当Cr与螯合剂反应时,其3d、

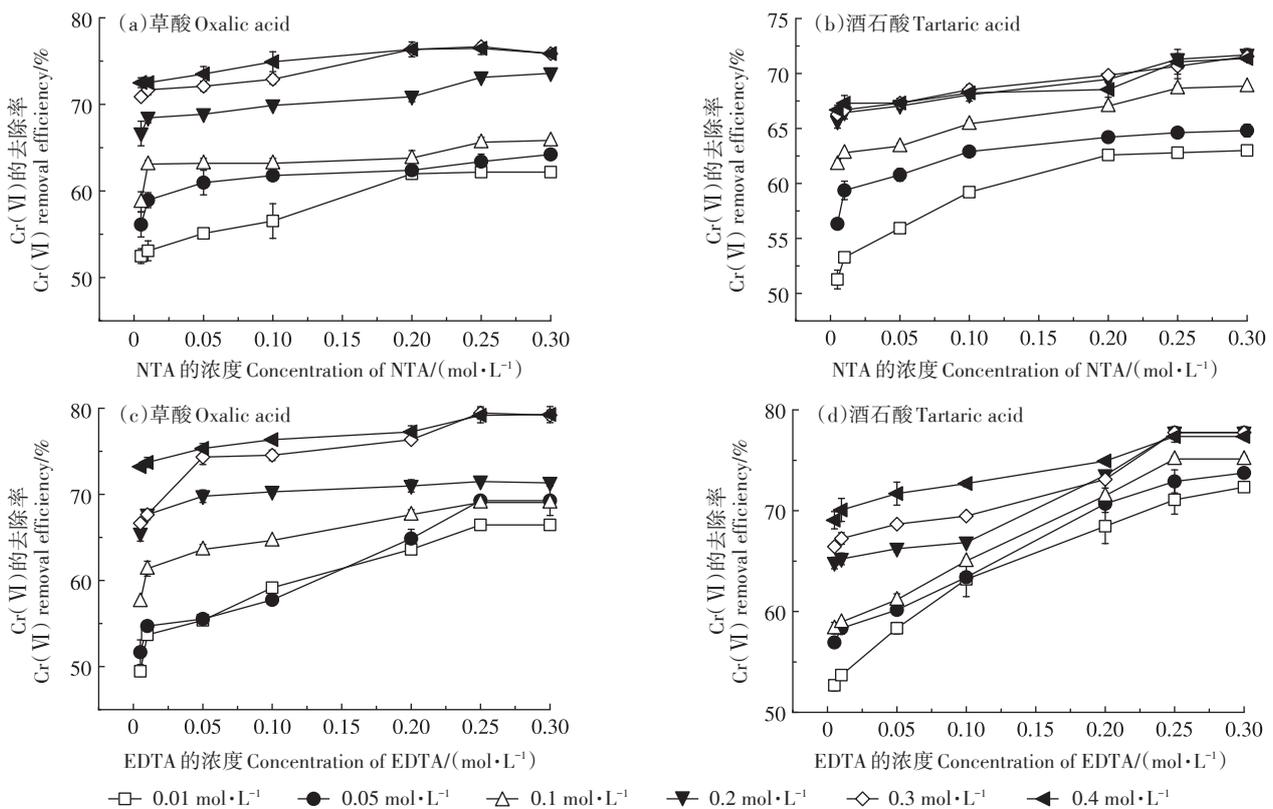


图2 复配淋洗剂对土壤中Cr(VI)去除率的影响

Figure 2 Removal efficiency for Cr(VI) by mixed reagents

4s与4p轨道发生 d^2sp^3 杂化,从而生成6个可接受孤对电子的杂化空轨道,其可与配体形成变形八面体的空间构型。其中NTA的3个端基O与1个N一共可提供4对孤电子,占据Cr的4个杂化空轨道,剩下两个空轨道则由水中羟基O提供的孤对电子占据,形成3个螯合环。同理,EDTA由3个O、1个N与1个C提供6对孤电子占据Cr的杂化空轨道,形成1个螯合环的变形八面体构型,其具体结构如图3所示^[23]。

2.2 固液比对土壤中Cr(VI)淋洗效果的影响

固液比是影响淋洗效率的一个关键因素,固液比越大,土壤颗粒与淋洗剂的接触面积也越大,使得淋洗剂能够更加深入至土壤孔隙中与Cr(VI)作用^[24]。固液比过小时,所用的淋洗剂不足以将土壤中的Cr(VI)带离。同时固液比也会直接影响到后续淋洗液的处理成本,因此尽可能减少复配淋洗剂的用量,同时尽量提高Cr(VI)的去除率是此部分的重点。固液比对土壤中Cr(VI)的淋洗效果如图4所示。

由图4可见,随着固液比的增加,土壤中Cr(VI)的去除率先缓慢上升,而后基本维持不变。当NTA与草酸、酒石酸的固液比增加至1:9时,复配淋洗剂对Cr(VI)去除率最大,分别为76.60%、72.09%。而EDTA与草酸、酒石酸的固液比为1:15时对Cr(VI)淋洗效果最佳,去除率分别为81.20%、81.46%。Cr(VI)的去除率由淋洗剂与重金属的摩尔比确定^[22],NTA的分子量为191.14,比EDTA的332.61要低,因此在同样固液比的条件下,NTA的摩尔数更大,所以比EDTA更快到达固液平衡。当固液比增加到一定值后,淋洗剂已经过量与土壤颗粒混合,从而去除率达到平衡。综上结合工程实际和考虑经济因素,NTA与草酸、酒石酸复配淋洗剂最佳固液比为1:9,EDTA与

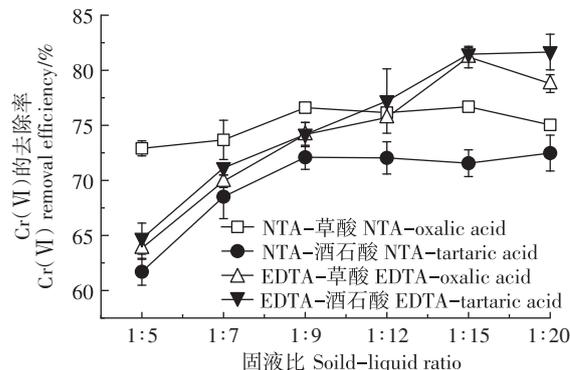


图4 复配淋洗剂固液比对土壤中Cr(VI)去除率的影响
Figure 4 Effects of solid-liquid ratio of mixed reagents on Cr(VI) removal

草酸、酒石酸复配淋洗剂最佳固液比为1:15。

2.3 pH值对土壤中Cr(VI)去除效果的影响

如图5所示,NTA与草酸和酒石酸对Cr(VI)的去除率随着pH值的增加逐渐降低;EDTA与草酸和酒

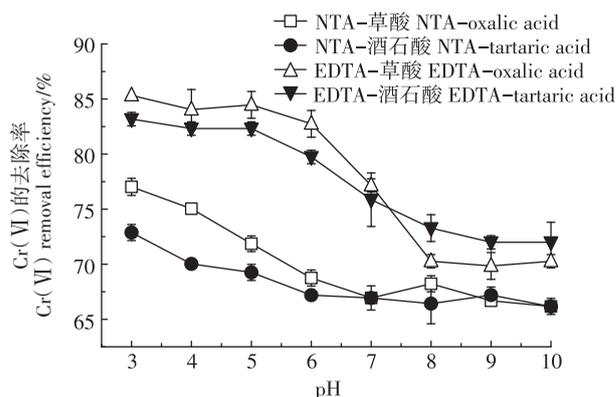


图5 不同pH对土壤中Cr(VI)去除率的影响
Figure 5 Effects of pH values on Cr(VI) removal by various reagents

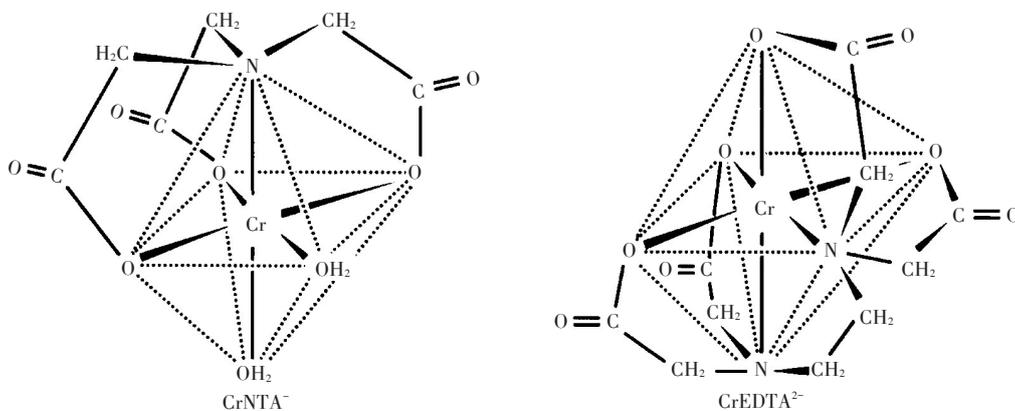


图3 NTA和EDTA配合物的理想八面体结构

Figure 3 Octahedral configuration of CrNTA^- and CrEDTA^{2-}

石酸对Cr(VI)的去除率随着pH值的增加先缓慢下降,然后快速下降,最后维持不变。这是因为pH值会对螯合剂的溶解度、金属离子的吸附和解吸、离子的交换行为产生影响^[25]。此外,在pH<5时,碳酸盐完全可溶,因此土壤中以碳酸盐形式存在的重金属更易与螯合剂络合^[26]。本研究中,pH值从3增加到10时,NTA与草酸所配制的复配淋洗剂对Cr(VI)的去除率从77.03%下降到66.17%,NTA与酒石酸所配制的复配淋洗剂对Cr(VI)的去除率从72.88%下降到66.16%。EDTA与草酸、酒石酸所配制的复配淋洗剂在pH值范围为3~5时,去除率几乎没有差别,之后继续增大淋洗剂的pH值至10时,去除率分别下降至70.27%和71.99%。综上所述,在本研究中pH值为3时,NTA与草酸、酒石酸的去除率最高,pH值为5时,EDTA与草酸、酒石酸的去除率最高。

2.4 Cr(VI)淋洗动力学特征

将前期筛选出的4种复配淋洗剂的最优使用条件用于淋洗动力学分析。淋洗时间对土壤中Cr(VI)淋洗量的影响见图6。

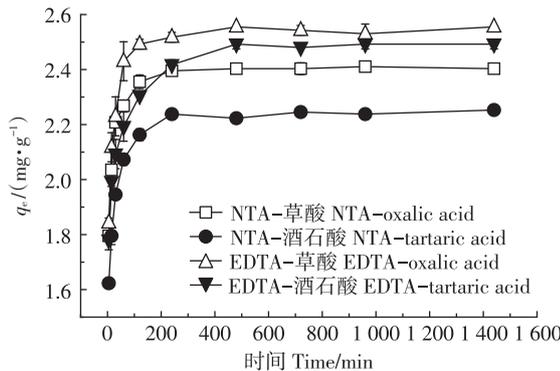


图6 淋洗时间对土壤中Cr(VI)淋洗量的影响

Figure 6 Effects of washing time on Cr(VI) removal

在淋洗初期,NTA与草酸、酒石酸配制的两种复配淋洗剂对土壤中Cr(VI)的淋洗速率较快,增幅明显。随着时间的逐渐延长,淋洗的增幅速率逐渐降低,在120 min后逐渐趋于平缓,240 min后增长至最高点,后续不随时间延长而增加,Cr(VI)淋洗率即达到淋洗平衡阶段。根据淋洗速率的不同,可将Cr(VI)的淋洗过程分为快速反应(0~120 min)、慢速反应(120~240 min)和淋洗平衡(>240 min)3个阶段^[27]。同样可将EDTA与草酸、酒石酸的淋洗过程分为快速反应(0~120 min)、慢速反应(120~480 min)和淋洗平衡(>480 min)3个阶段。

两种动力学模型拟合得到的各淋洗剂对土壤中

Cr(VI)的淋洗动力学参数如表2所示。

由表2可知,当使用Elovich模型进行拟合时,NTA-酒石酸、EDTA-酒石酸两种淋洗剂的R²值相对较高,拟合度良好,说明此动力学过程是以非均相扩散为主的过程^[28]。EDTA-酒石酸的a值大于NTA-酒石酸,说明前者的淋洗量要更多,b值也呈现同样的规律,则说明EDTA-酒石酸的淋洗速率更大^[29]。使用拟二级动力学方程进行拟合,NTA-草酸、EDTA-草酸两种淋洗剂的R²值比Elovich模型高,这两种淋洗剂的实际平衡淋洗量分别为2.418 mg·g⁻¹和2.555 mg·g⁻¹,与拟合得到的理论淋洗量接近,说明拟二级动力学更适合这两种复配淋洗剂^[30]。

2.5 复配淋洗剂对Cr(VI)和总Cr的去除率

将复配淋洗剂在最佳使用条件下用于污染土壤,探究其对Cr(VI)和总Cr的去除效果,实验结果如图7所示。

NTA-草酸、NTA-酒石酸、EDTA-草酸和EDTA-酒石酸对Cr(VI)的去除率分别为82.75%、78.60%、

表2 不同淋洗剂下Cr(VI)淋洗动力学方程的相关参数

Table 2 Kinetic parameters of Cr(VI) washing by different reagents

动力学方程 Kinetic equation	参数 Parameter	NTA-草酸 NTA-oxalic acid	NTA-酒石酸 NTA-tartaric acid	EDTA-草酸 EDTA-oxalic acid	EDTA-酒石酸 EDTA-tartaric acid
Elovich	R ²	0.830 7	0.892 0	0.839 7	0.958 0
	a	1.788	1.542	1.181	1.640
	b	0.098	0.110	0.116	0.129
拟二级动力学方程	R ²	0.953 0	0.889 0	0.935 0	0.828 0
	k	0.223	0.199	0.183	0.180
	q _e	2.388	2.210	2.524	2.420

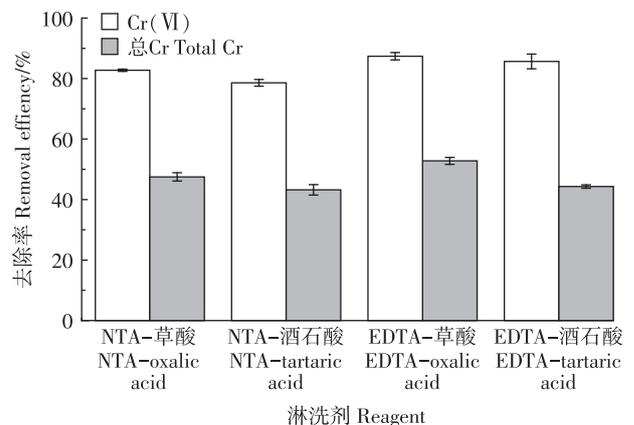


图7 复配淋洗剂对Cr(VI)和总Cr的去除率

Figure 7 Removal efficiency for Cr(VI) and total Cr using mixed reagents

87.39%和85.66%;对总Cr的去除率分别为47.49%、43.21%、52.79%和44.31%。由此可见,两种螯合剂与两种有机酸所配制的复配淋洗剂对Cr(VI)和总Cr的去除率均差别不大,进一步说明NTA替代EDTA的可行性。

2.6 淋洗前后重金属稳定性和迁移率的变化

为了探究土壤淋洗前后重金属稳定性和迁移率的变化,将4种复配淋洗剂在其对应的最佳淋洗条件下与受试土壤进行振荡淋洗。原土和淋洗后的土壤用BCR提取法分析其中Cr的含量。淋洗前后土壤中Cr的形态变化如图8所示。

如图8所示,原土中的Cr主要以弱酸提取态的形式存在,其次是可氧化态。经4种复配淋洗剂淋洗处理后,弱酸提取态、可氧化态和残渣态的组分有所下降,可还原态含量都有所上升。Li等^[31]发现,使用草酸和柠檬酸作淋洗剂,可以有效去除土壤中可氧化态和残渣态的Cr,并且Cr在弱酸可提取态和可还原态中重新分布,这与本研究中可还原态组分增加呈现一致的结果。

土壤中重金属迁移率和稳定性分析通过 M_f 值和 I_R 值进行评估,结果如图9所示。 M_f 值高的土壤其毒性与生物有效性也很高, I_R 值越低说明重金属与土壤结合强度较弱,易被生物吸收^[32]。

原土的 M_f 值为0.41,经过4种复配淋洗剂淋洗后NTA-草酸、NTA-酒石酸、EDTA-草酸、EDTA-酒石酸的 M_f 值分别下降至0.14、0.15、0.13、0.12,重金属迁移率和生物有效性大幅度降低,这主要是因为土壤中大量的弱酸可提取态重金属被去除,残余组分中剩余金属与土壤间的强键合作用造成的^[33]。与此同

时,4种复配淋洗剂淋洗后的 I_R 值由原土的0.369分别下降为0.307、0.309、0.289和0.309,淋洗后土壤中重金属的稳定性有所下降。由BCR提取法得到的结果可知, I_R 值下降的原因是土壤中较稳定的可氧化态和残渣态组分减少,其转化为了较不稳定的可还原态。这与郑复乐等^[34]使用EDTA和柠檬酸对重金属污染土壤进行淋洗后发现Cr的可还原态含量有所上升,重金属稳定性下降的结果一致。综上所述,螯合剂和有机酸所形成的复配淋洗剂能够有效降低土壤中重金属的迁移率和潜在风险。

2.7 淋洗前后土壤理化性质变化

使用淋洗法修复重金属污染土壤过程中,不仅要关注淋洗效果,同时还需要关注淋洗前后土壤理化性质的变化。土壤有机质含量是体现土壤肥力的重要指标^[35],土壤脲酶和脱氢酶能够作为微生物学

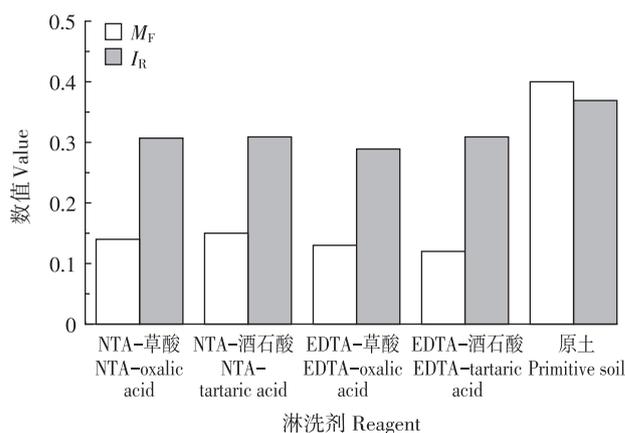


图9 土壤淋洗前后 M_f 和 I_R 值的变化

Figure 9 Comparison of the M_f and I_R values in the soil before and after washing

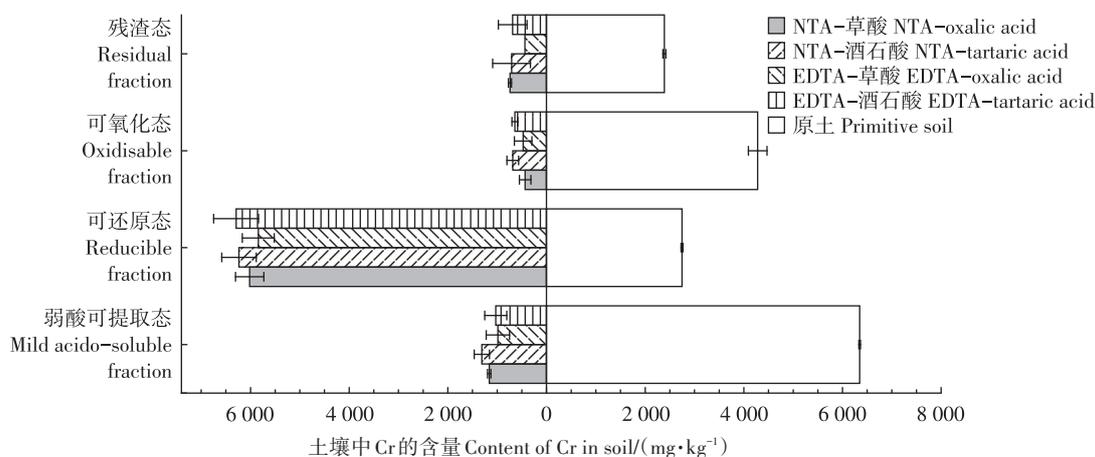


图8 土壤淋洗前后不同形态Cr的变化

Figure 8 Transformation of chemical states of Cr in the soil before and after washing

指标反映土壤的环境变化^[36]。土壤理化性质变化如表3所示。

由表3可知,淋洗后土壤中的有机质含量明显上升,一方面草酸和酒石酸本就是有机酸,另一方面土壤重金属会与有机酸结合并在土壤中残留,从而使得土壤有机质增加^[37]。在本研究中,淋洗后土壤中脲酶和脱氢酶的活性降低,这与高一丹等^[38]的研究结果一致。其中使用NTA与有机酸进行淋洗,土壤有机质含量和脲酶、脱氢酶活性均比EDTA与有机酸要高;TCLP提取态中Cr(VI)和总Cr的浓度均比EDTA与有机酸低,NTA-草酸复配相较于原土Cr(VI)和总Cr浸出率降低92.50%和91.75%。综上所述,NTA-草酸对土壤毒性更低,淋洗后可降低生态环境风险。

淋洗前后土壤的扫描电镜图见图10。如图10a所示,淋洗前,土壤表面轮廓清晰可见且较为光滑。经过淋洗处理后,有一些土壤颗粒表面变得粗糙,但整体的土壤结构仍然清晰可见。这表明了使用4种复配淋洗剂进行淋洗,对土壤侵蚀作用小,对土壤结构的破坏也较小。

2.8 淋洗剂成本核算

结合前文研究,选取 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NTA与 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸进行药剂成本核算,调查得到市面上大部分工业级NTA和草酸的价格分别为 $11.8 \text{ 元} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.95 \text{ 元} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。处理每千克污染土壤所需淋洗剂的体积为9 L,按等体积复配,投加两种试剂量分别为0.22 kg和0.17 kg,故淋洗剂所需成本为 $2.76 \text{ 元} \cdot \text{kg}^{-1}$ 污染土壤。

表3 土壤淋洗前后理化性质的变化

Table 3 Comparison of physicochemical properties of soil before and after washing

项目 Item	有机质 Organic matter/%	脲酶 Urease/ ($\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)	脱氢酶 Dehydrogenase/ ($\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)	TCLP提取Cr(VI)浓度 Concentration of Cr(VI) extracted by TCLP/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TCLP提取总Cr浓度 Concentration of total Cr extracted by TCLP/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
原土 Primitive soil	13.47	46.32	329.09	69.33	75.17
NTA-草酸 NTA-oxalic acid	30.56	29.36	131.98	5.20	6.20
NTA-酒石酸 NTA-tartaric acid	31.42	34.16	126.05	5.70	6.70
EDTA-草酸 EDTA-oxalic acid	27.00	19.76	89.68	7.20	9.03
EDTA-酒石酸 EDTA-tartaric acid	24.01	21.20	86.29	8.87	10.03

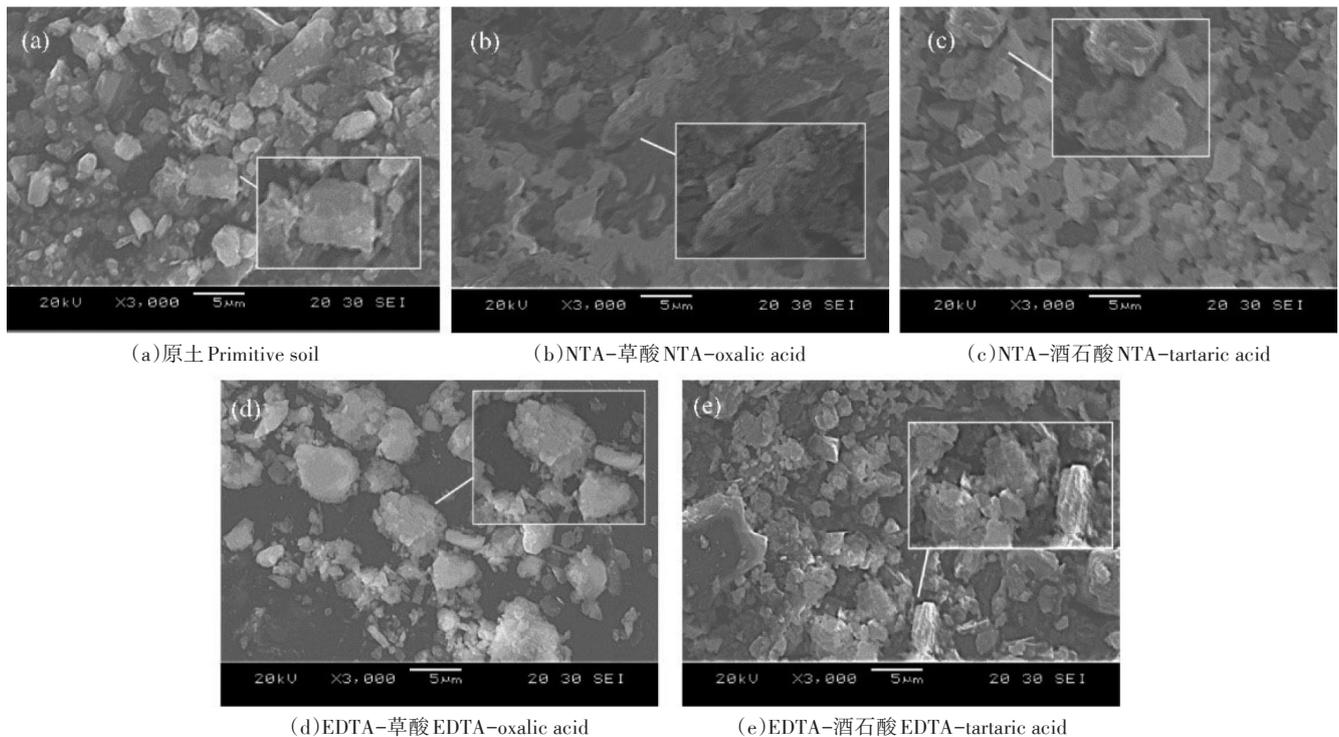


图10 淋洗前后土壤的扫描电镜图($\times 3\ 000$ 倍)

Figure 10 Scanning electron microscopy (SEM) of soil before and after washing ($\times 3\ 000$ times)

3 结论

(1) NTA、EDTA与草酸、酒石酸所配制的复配淋洗剂对Cr(VI)污染土壤的去除率明显高于单一淋洗剂。淋洗剂浓度、固液比、pH值和淋洗时间对Cr(VI)淋洗效果影响较大,混合等体积 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NTA和 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸在固液比为1:9、pH值为3、淋洗240 min时对污染土壤Cr(VI)的最大去除率为82.75%,EDTA与草酸在最佳淋洗条件下对污染土壤Cr(VI)的去除率为87.39%,两者去除效果相差较小。

(2) Elovich模型更适合NTA或EDTA与酒石酸对Cr(VI)的淋洗动力学过程;拟二级动力学模型更适合NTA或EDTA与草酸对Cr(VI)的淋洗动力学过程,并且理论平衡淋洗量与实际平衡淋洗量接近。

(3) BCR结果表明,淋洗后土壤中弱酸可提取态、可氧化态和残渣态的Cr含量降低,重金属迁移率和生物有效性大幅度降低,可还原态Cr含量上升,说明重金属稳定性下降。

(4) 淋洗后,土壤中的有机质含量上升,酶活性降低,土壤颗粒结构变化较小,淋洗后TCLP提取态Cr(VI)和总Cr含量大幅度降低。其中NTA与有机酸复配对土壤的危害较小,证明NTA能够替代EDTA在复配淋洗剂中的作用,及其在土壤淋洗过程中应用的可行性。

参考文献:

[1] YANG Q Q, LI Z Y, LU X N, et al. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: pollution and risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 642: 690–700.

[2] LI X Y, ZHANG J R, MA J, et al. Status of chromium accumulation in agricultural soils across China (1989–2016) [J]. *Chemosphere*, 2020, 256: 127036.

[3] 中华人民共和国生态环境部. 全国土壤污染状况调查公报[EB/OL]. (2014-04-17)[2023-02-22]. https://www.mee.gov.cn/gkml/stjbgw/qt/201404/t20140417_270670.htm. Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Survey communique of national land pollution status[EB/OL]. (2014-04-17)[2023-02-22]. https://www.mee.gov.cn/gkml/stjbgw/qt/201404/t20140417_270670.htm.

[4] 陈雅丽, 翁莉萍, 马杰, 等. 近十年中国土壤重金属污染源解析研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(10): 2219–2238. CHEN Y L, WENG L P, MA J, et al. Review on the last ten years of research on source identification of heavy metal pollution in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(10): 2219–2238.

[5] 刘仕业, 岳昌盛, 彭森, 等. 铬污染毒性土壤清洁修复研究进展与综合评价[J]. 工程科学学报, 2018, 40(11): 1275–1287. LIU S Y, YUE C S, PENG B, et al. Research progress on remediation technolo-

gies of chromium-contaminated soil: a review[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2018, 40(11): 1275–1287.

[6] 何雨江, 陈德文, 张成, 等. 土壤重金属铬污染修复技术的研究进展[J]. 安全与环境工程, 2020, 27(3): 126–132. HE Y J, CHEN D W, ZHANG C, et al. Research development of remediation technology of heavy metal chromium polluted soils[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2020, 27(3): 126–132.

[7] 王鑫. 铬污染土壤的修复技术研究综述[J]. 环境工程, 2015, 33(增刊1): 847–849. WANG X. Review on remediation technologies on chromium contaminated soil[J]. *Environmental Engineering*, 2015, 33(Suppl 1): 847–849.

[8] 徐雷, 代惠萍, 魏树和. 淋洗剂在重金属污染土壤修复中的研究进展[J]. 中国环境科学, 2021, 41(11): 5237–5244. XU L, DAI H P, WEI S H. Advances of washing agents in remediation of heavy metal contaminated soil[J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(11): 5237–5244.

[9] LIU J, ZHAO L, LIU Q, et al. A critical review on soil washing during soil remediation for heavy metals and organic pollutants[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2022, 19(1): 601–624.

[10] 李双玉, 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 S Y, HU X J, SUN T H, et al. Soil washing/flushing of contaminated soil: a review[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2011, 30(3): 596–602.

[11] 胡造时, 莫创荣, 戴知友, 等. 螯合剂GLDA对土壤Cr的淋洗修复研究[J]. 西南农业学报, 2016, 29(10): 2422–2426. HU Z S, MO C R, DAI Z Y, et al. Leaching chromium from soil using GLDA as eluting agent[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2016, 29(10): 2422–2426.

[12] 刘江红, 薛健, 魏晓航. 表面活性剂淋洗修复土壤中重金属污染研究进展[J]. 土壤通报, 2019, 50(1): 240–245. LIU J H, XUE J, WEI X H. Research progress of surfactant washing for remediation of heavy metal pollution in soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2019, 50(1): 240–245.

[13] YANG X, LIU L H, WANG Y, et al. Remediation of As-contaminated soils using citrate extraction coupled with electrochemical removal[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 817: 153042.

[14] YUAN Z W, VAN BRIESEN J M. The formation of intermediates in EDTA and NTA biodegradation[J]. *Environmental Engineering Science*, 2006, 23(3): 533–544.

[15] 陈伟, 廖洁, 杨玉霞, 等. 螯合剂对青葙吸收富集土壤中镉、铅、锌和铜的影响[J]. 南方农业学报, 2021, 52(9): 2447–2456. CHEN W, LIAO J, YANG Y X, et al. Effects of chelators on the uptake and accumulation of cadmium, lead, zinc and copper in soil by *Celosia argentea* L.[J]. *Journal of Southern Agriculture*, 2021, 52(9): 2447–2456.

[16] JIANG H, LI T Q, 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.

[17] SHUKLA M, BAKSI B, MOHANTY S P, et al. Remediation of chromium contaminated soil by soil washing using EDTA and N-acetyl-L-

- cysteine as the chelating agents[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 165:106704.
- [18] 郭晓方, 韩玮, 赵国慧, 等. 混合淋洗剂对污染土壤中重金属的去除及植物生长的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(7):1486-1493. GUO X F, HAN W, ZHAO G H, et al. Effect of mixed chelators on the removal of heavy metals from contaminated soil and on the growth of plants[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(7):1486-1493.
- [19] CHENG S L, LIN Q T, WANG Y P, et al. The removal of Cu, Ni, and Zn in industrial soil by washing with EDTA-organic acids[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(4):5160-5170.
- [20] 杜丽琼, 刘东方, 黄文力, 等. 有机酸对猪粪中重金属的浸提[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(10):2121-2128. DU L Q, LIU D F, HUANG W L, et al. Removal of heavy metals from pig manure by organic acid[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(10):2121-2128.
- [21] 王东辉, 李光辉, 秦仕强, 等. Cr(VI)污染细粒土壤化学淋洗修复效果与经济成本分析[J]. *生态学杂志*, 2020, 39(7):2309-2315. WANG D H, LI G H, QIN S Q, et al. Remediation effect of chemical leaching on Cr(VI)-contaminated fine soil and its economic cost[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2020, 39(7):2309-2315.
- [22] JIANG J G, YANG M, GAO Y C, et al. Removal of toxic metals from vanadium-contaminated soils using a washing method: reagent selection and parameter optimization[J]. *Chemosphere*, 2017, 180:295-301.
- [23] BUCHELI-WITSCHERL M, EGLI T. Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids[J]. *Fems Microbiology Reviews*, 2001, 25(1):69-106.
- [24] 蒋越, 李广辉, 王东辉, 等. 天然有机酸和DTPA组合工艺对Cr(VI)污染土壤的淋洗修复[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(7):1903-1914. JIANG Y, LI G H, WANG D H, et al. Washing remediation of Cr(VI) contaminated soil by the combination process of natural organic acid and DTPA[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, 14(7):1903-1914.
- [25] FENG W J, ZHANG S R, ZHONG Q M, et al. Soil washing remediation of heavy metal from contaminated soil with EDTMP and PAA: properties, optimization, and risk assessment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381:120997.
- [26] BEGUM Z A, RAHMAN I M M, TATE Y, et al. Remediation of toxic metal contaminated soil by washing with biodegradable aminopolycarboxylate chelants[J]. *Chemosphere*, 2012, 87(10):1161-1170.
- [27] 陈欣园, 仵彦卿. 不同化学淋洗剂对复合重金属污染土壤的修复机理[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(10):2845-2854. CHEN X Y, WU Y Q. Remediation mechanism of multi-heavy metal contaminated soil by using different chemical washing agents[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(10):2845-2854.
- [28] 王国伟, 李义连, 杨森, 等. 不同淋洗剂对砷污染土壤的淋洗试验研究[J]. *安全与环境工程*, 2021, 28(6):182-187. WANG G W, LI Y L, YANG S, et al. Experimental study on washing of arsenic-contaminated soil with different washing agents[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2021, 28(6):182-187.
- [29] 许端平, 李晓波, 王宇, 等. FeCl₃-柠檬酸对土壤中Pb和Cd淋洗动力学特征[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(11):6753-6760. XU D P, LI X B, WANG Y, et al. Washing kinetics characteristics of Pb and Cd from contaminated soil with FeCl₃-citric acid[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(11):6753-6760.
- [30] CAO Y R, ZHANG S R, ZHONG Q M, et al. Feasibility of nanoscale zero-valent iron to enhance the removal efficiencies of heavy metals from polluted soils by organic acids[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 162:464-473.
- [31] LI G, YANG X L, LIANG L L, et al. Evaluation of the potential redistribution of chromium fractionation in contaminated soil by citric acid/sodium citrate washing[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10: S539-S545.
- [32] WANG Y P, LIN Q T, XIAO R B, et al. Removal of Cu and Pb from contaminated agricultural soil using mixed chelators of fulvic acid potassium and citric acid[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 206:111179.
- [33] GUO J Y, YUAN C R, ZHAO Z Y, et al. Soil washing by biodegradable GLDA and PASP: effects on metals removal efficiency, distribution, leachability, bioaccessibility, environmental risk and soil properties [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 158:172-180.
- [34] 郑复乐, 姚荣江, 杨劲松, 等. 淋洗液对沿海滩涂设施土壤重金属的洗脱效应[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(11):4218-4227. ZHENG F L, YAO R J, YANG J S, et al. Eluting effects of different eluents on heavy metals in greenhouse soils from coastal mudflat area[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(11):4218-4227.
- [35] 刘恋, 张建峰, 姜慧敏, 等. 无害化污泥施用对土壤有机质、微生物量碳和氮含量的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(5):978-984. LIU L, ZHANG J F, JIANG H M, et al. Effects of non-hazardous sewage sludge application on soil organic matter and soil microbial biomass carbon and nitrogen[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5):978-984.
- [36] 杨佳佳, 安韶山, 张宏, 等. 黄土丘陵区小流域侵蚀环境对土壤微生物量及酶活性的影响[J]. *生态学报*, 2015, 35(17):5666-5674. YANG J J, AN S S, ZHANG H, et al. Effect of erosion on soil microbial biomass and enzyme activity in the Loess Hills[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2015, 35(17):5666-5674.
- [37] 谢冬燕, 曹斐妹, 陈建平, 等. 低分子有机酸对高浓度砷污染土壤的林洗效率及机理研究[J]. *环境科学研究*, 2023, 36(1):117-127. XIE D Y, CAO F S, CHEN J P, et al. Washing efficiency and mechanisms of low molecular organic acid on soil contaminated with high antimony and arsenic content[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2023, 36(1):117-127.
- [38] 高一丹, 袁旭音, 汪宜敏, 等. 不同螯合剂对两类Cd和Ni污染土壤的淋洗修复对比[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(1):250-257. GAO Y D, YUAN X Y, WANG Y M, et al. Leaching remediation efficiency of biodegradable chelating agents for the Cd and Ni contaminated soils [J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(1):250-257.

(责任编辑:李丹)