

低分子有机酸淋溶对土壤中重金属 Pb Cd Cu 和 Zn 的影响

胡 浩, 潘 杰, 曾清如, 马云龙, 刘小燕

(湖南农业大学资源环境学院, 湖南 长沙 410128)

摘 要:采用原状土柱进行模拟淋溶试验,比较研究了 3 种低分子有机酸条件对土壤中重金属 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的影响,以及 HPO_4^{2-} 对低分子有机酸淋溶土壤中重金属的影响。结果表明,3 种低分子有机酸淋溶液对供试土壤中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 都具有解吸作用。相同低分子有机酸浓度淋溶条件下,在对 Pb 和 Cd 的淋溶中,各低分子有机酸能力大小顺序为柠檬酸>酒石酸>草酸;Cu 的解吸顺序为柠檬酸>草酸>酒石酸;Zn 的解吸顺序为酒石酸>柠檬酸>草酸。低分子有机酸浓度的增加有利于对土壤中重金属的解吸。重金属形态分析结果表明,土壤中重金属的解吸部分主要来自水溶态、可交换态和碳酸盐结合态 3 种形态,淋溶过程与重金属的形态分布情况有关。 HPO_4^{2-} 的加入对解吸过程产生抑制作用。

关键词:低分子有机酸;淋溶;土壤;重金属

中图分类号:X53 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2008)04-1611-06

The Effects of Soil Leaching with Low Molecular Weight Organic Acids on Pb, Cd, Cu and Zn

HU Hao, PAN Jie, ZENG Qing-ru, MA Yun-long, LIU Xiao-yan

(College of Environment and Resource, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: The effects of three low molecular weight organic acids (LMWOAs) and the medium condition ($-\text{HPO}_4^{2-}$) on Pb, Cd, Cu and Zn leaching in contaminated soil were investigated by simulated leaching experiment. The results showed that Pb, Cd, Cu and Zn in the contaminated soil can be partly dissolved by different LMWOAs solutions in batch experiment. The leaching trends of Pb, Cd, Cu and Zn by LMWOAs in soils were: citric acid>trataric acid>oxalic acid for Pb and Cd, citric acid>oxalic acid>trataric acid for Cu, trataric acid>citric acid>oxalic acid for Zn. The desorption rate of Pb, Cd, Cu and Zn increased with the increase of concentration of LMWOAs, and the desorption was restrained by the addition of HPO_4^{2-} . Results of sequential extraction procedure showed that heavy metals dissolved by LMWOAs mainly came from water soluble, exchangeable and carbonate fractions.

Keywords: low molecular weight organic acid; leaching; soil; heavy metal

低分子有机酸(LMWOA)又被称为小分子有机酸,是指分子量<250 的有机酸,土壤中低分子有机酸主要来源于植物根系的分泌、植物残体的分解和土壤微生物的代谢^[1-2]。低分子有机酸广泛存在于土壤中,它们可以通过自身的吸附并改变土壤表面的电荷性质来影响重金属离子的吸附;另一方面,一些有机酸阴离子可与重金属阳离子形成稳定络合物,从而影响

重金属离子在固液相间的分布^[3]。不同的有机酸对土壤中重金属的影响不同^[4]。

柱淋溶试验能通过控制进液速率,模拟植物根系连续的分泌过程以及溶液在土壤中的自然渗滤过程,因而能更真实地反映根际土壤中低分子有机酸对重金属解吸影响的动态过程。通过测定不同量溶液加入土壤时淋出液中重金属的含量,可以比较不同水土比条件下重金属的解吸效率,分析解吸规律。本研究选取柠檬酸、酒石酸和草酸 3 种低分子有机酸,通过进行柱淋溶试验,研究了各低分子有机酸对土壤中重金属 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的动态解吸过程,以及 HPO_4^{2-} 对低分子有机酸淋溶土壤中重金属的影响。

收稿日期:2007-07-23

基金项目:国家自然科学基金(20677080)

作者简介:胡 浩(1982—),男,硕士,研究方向为土壤重金属及有机污染的化学、生物修复。E-mail:greatzorro@163.com

通讯联系人:曾清如 E-mail:qrzeng@163.com

1 材料与方法

1.1 试验材料

土壤样品采集和制备:供试土样采自湖南省郴州某铅锌矿区(采样地点为白露塘)。将采得的土壤去除植物残体和砂粒,自然风干后粉碎,为更接近土壤在自然条件下的颗粒形状,体现土壤原本的淋溶性状,本试验采用过 10 目标准筛的土壤。土壤的基本理化性质见表 1。

表 1 供试土样基本理化性质(pH、重金属含量)

Table 1 Some physical and chemical properties of experimental soil

样品	pH(水土 比5:1)	有机质/ g·kg ⁻¹	CEC/ cmol·kg ⁻¹	重金属含量/mg·kg ⁻¹			
				Pb	Cd	Cu	Zn
白露塘污染土	6.41	44.07	8.49	421.01	7.70	89.15	57.04

所用低分子有机酸包括柠檬酸、酒石酸和草酸 3 种,均为分析纯。

1.2 试验装置

本试验所用装置如图 1 所示。试验装置主要由蠕动泵、淋溶柱和过柱液收集器 3 部分组成。淋溶柱为内径 3 cm,高 9 cm 的聚乙烯塑料注射器,淋溶柱的底部依次垫加“滤纸-多孔聚乙烯玻璃滤片(Frits)-滤纸”,均匀加入 30 g 供试土样后,再依次垫“滤纸-多孔聚乙烯玻璃滤片(Frits)-滤纸”。土样上方垫层起到均匀分布淋溶液和消除液滴对土样柱冲击的作用,下方垫层起到过滤淋溶液的作用,使淋溶液不需其他处理就能用原子吸收仪测定重金属含量。同时与土样接触的滤纸起到消除淋溶液中微小颗粒对 Frits 的堵塞作用,使淋溶过程能顺利进行。淋溶液由蠕动泵匀速加入。装柱时,保证土壤分布均匀,以试验过程中不出现侧流现象为准。淋溶液收集器由 45 只编号的 4 mL 聚乙烯塑料具塞刻度管组成,依次收集过柱液。

1.3 试验方法

1.3.1 柠檬酸、酒石酸和草酸对土壤中重金属的淋溶

分别配置浓度为 5 mmol·L⁻¹ 的柠檬酸、酒石酸和草酸溶液各 200 mL,以 0.5 mL·min⁻¹ 匀速过柱。用聚乙烯塑料具塞刻度管收集过柱液,每管收集 4 mL。过柱液于原子吸收分光仪上测定重金属 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的含量。当过柱液收集完毕(即 180 mL)时,移走低分子有机酸淋溶液。再用蠕动泵以原速率向淋溶柱中过蒸馏水 80 mL。待不再有液体从淋溶柱中流出后,取出淋溶柱中土样,放在滤纸上于无污染处自然风干,依据 Tessier 方法^[6],进行重金属形态分级分析。

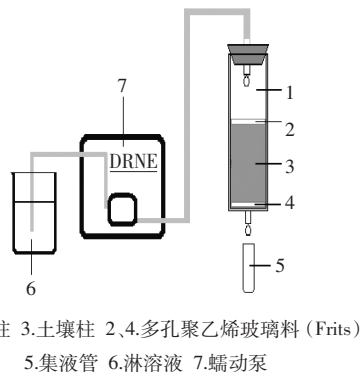


图 1 试验装置图

Figure 1 Diagram of the experiment system

1.3.2 不同浓度柠檬酸对土壤中重金属的淋溶

分别配置浓度为 1、2.5、5 mmol·L⁻¹ 的柠檬酸溶液各 200 mL,试验操作同 1.3.1。

1.3.3 柠檬酸-HPO₄²⁻混合液对土壤中重金属的淋溶

配置柠檬酸-HPO₄²⁻混合溶液,HPO₄²⁻以 K₂HPO₄ 形式加入,P 浓度为 460 mg·kg⁻¹。试验操作同 1.3.1。

2 结果与分析

2.1 柠檬酸、酒石酸和草酸对土壤中重金属的淋溶

分别用 5 mmol·L⁻¹ 的柠檬酸、酒石酸和草酸对白露塘土壤进行淋溶试验,淋溶曲线见图 2,不同水土比时土壤中重金属的解吸量以及相对解吸百分率(以柠檬酸的总解吸量为相对 100%)见表 2。

试验结果表明,3 种低分子有机酸淋溶液对供试土壤中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 都具有解吸作用。以 5 mmol·L⁻¹ 的柠檬酸为例,当水土比为 6:1 时,重金属 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的解吸量分别为 27.02、0.884、5.480 和 4.480 mg·kg⁻¹, 分别只占土壤中各重金属总含量的 6.42%、11.48%、6.15%和 7.85%。对 Pb、Cd、Cu 的解吸,柠檬酸的解吸能力要大于其他两种有机酸,当水土比达到 6:1 时,酒石酸和草酸对 Pb、Cd、Cu 的解吸量分别只有柠檬酸的 19.10%、29.41%、20.62%和 9.77%、14.71%、43.80%,酒石酸对 Pb、Cd 的解吸能力要强于草酸,而对 Cu 的解吸量,草酸则大于酒石酸。酒石酸对 Zn 的解吸作用最大,依次高出柠檬酸和草酸 64.96%和 102.24%。这与高彦征^[7]、倪才英^[8]等的研究结果相似。

从淋溶曲线可以看出,解吸量的变化具有一定的规律性。在试验所用浓度和水土比条件下,柠檬酸溶出液中重金属浓度快速增高,当达到一定值后增长变缓,其对 4 种重金属离子的解吸量都要高于其他两种

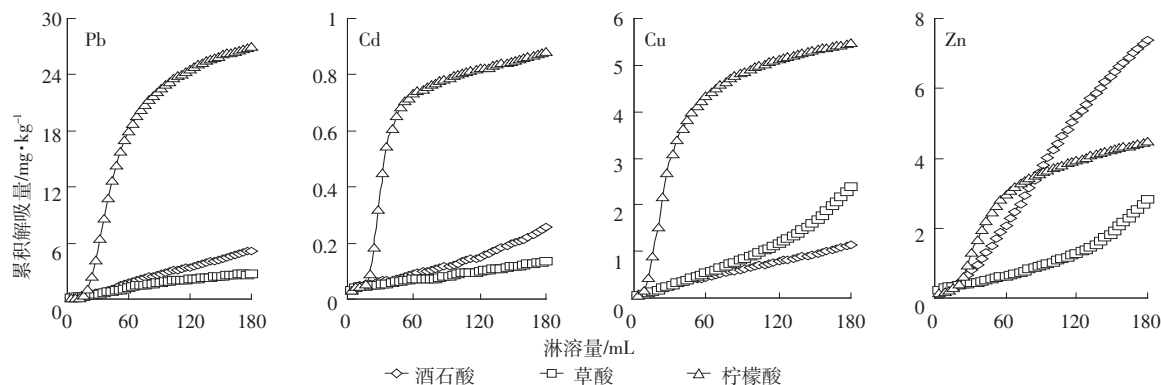


图 2 柠檬酸、酒石酸和草酸对土壤中重金属的淋溶曲线

Figure 2 Desorption curves of heavy metals from soil by citric acid, tartaric acid and oxalic acid

低分子有机酸。酒石酸、草酸对重金属的解吸量变化与柠檬酸不同,除酒石酸对 Zn 的解吸速度较快外,对其他离子的解吸速度相对柠檬酸都较缓。酒石酸对 Pb、Cd 和 Zn 的解吸量要高于草酸,对 Cu 则相反。这可能与土壤中重金属各形态部分的溶出快慢程度不一以及不同有机酸对各形态重金属溶出速率不同有关。不同水土比之间,溶出液中重金属解吸率的变化量可以表征各种淋溶液的解吸速率。以柠檬酸淋溶液为例,在水土比为 1:1、2:1、3:1 时,铅的最高解吸量的百分比分别为 23.8%、66.7%、83.6%,前后两者之间的变化量分别为 42.9 和 16.9 个百分点,说明淋溶过程中水土比从 1:1 到 2:1 阶段的淋溶量要大于 2:1 到 3:1 阶段,淋溶液匀速过柱,因此淋溶速率为前者大于后者。此阶段解吸量曲线的增长趋势是由快到慢。各有机酸淋溶速率之间的差异可用同一水土比条件下各

淋溶液解吸量与总解吸量之间的比值表征。柠檬酸淋溶液在水土比为 2:1 时的解吸量均达到总解吸量的 60%以上,而酒石酸和草酸则不到 50%甚至更低。柠檬酸的淋溶速率要大于其他两种供试淋溶液。

2.2 不同浓度柠檬酸对土壤中重金属的淋溶

分别用 1、2.5、5 mmol·L⁻¹ 的柠檬酸对白露塘土壤进行淋溶试验,研究不同浓度条件对低分子有机酸淋溶土壤中重金属作用的影响。淋溶曲线见图 3,不同水土比时土壤中重金属的解吸量以及相对解吸百分率(以柠檬酸的累积解吸量为相对 100%)见表 3。低分子有机酸浓度的增加提高了有机酸根阴离子和质子的强度,有利于对土壤中重金属的解吸过程。从试验数据可以看出,浓度的增加使得柠檬酸对土壤中重金属的解吸量有所增加。Pb 和 Cd 解吸量随浓度增加而增加的趋势要大于 Cu 和 Zn。在水土比达到 1:6

表 2 不同水土比条件下不同低分子有机酸对重金属的解吸量和相对解吸率

Table 2 Desorption of heavy metals by different low molecular organic acids at different ratios of water to soil

重金属	有机酸	累积解吸量/		不同水土比时的解吸量/mg·kg ⁻¹ 和相对解吸率/%					
		mg·kg ⁻¹	%	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
Pb	柠檬酸	27.02	6.42	6.424(23.8)	18.02(66.7)	22.59(83.6)	24.60(91.0)	26.15(96.8)	27.02(100)
	酒石酸	5.160	1.23	0.670(2.48)	1.730(6.40)	2.720(10.1)	3.430(12.7)	4.330(16.0)	5.160(19.1)
	草酸	2.640	0.63	0.570(2.11)	1.200(4.44)	1.730(6.40)	2.110(7.81)	2.440(9.03)	2.640(9.77)
Cd	柠檬酸	0.884	11.48	0.450(50.9)	0.734(83.0)	0.789(89.3)	0.824(93.2)	0.851(96.3)	0.884(100)
	酒石酸	0.260	3.38	0.070(7.92)	0.090(10.2)	0.120(13.57)	0.150(16.8)	0.200(22.6)	0.260(29.4)
	草酸	0.130	1.69	0.050(5.66)	0.070(7.92)	0.080(9.05)	0.100(11.3)	0.120(13.6)	0.130(14.7)
Cu	柠檬酸	5.480	6.15	3.100(56.6)	4.350(79.4)	4.870(88.9)	5.140(93.8)	5.340(97.5)	5.480(100)
	酒石酸	1.130	1.27	0.200(3.56)	0.440(8.03)	0.630(11.5)	0.780(14.2)	0.950(17.3)	1.130(20.6)
	草酸	2.401	2.69	0.280(5.11)	0.540(9.85)	0.850(15.5)	1.170(21.4)	1.690(30.8)	2.400(43.8)
Zn	柠檬酸	4.480	7.85	1.300(29.0)	2.960(66.1)	3.610(80.6)	3.950(88.2)	4.260(95.1)	4.480(100)
	酒石酸	7.390	12.96	0.780(17.4)	2.070(46.2)	3.810(85.0)	5.200(116.1)	6.470(144.4)	7.390(164.9)
	草酸	2.810	4.93	0.440(9.82)	0.630(14.1)	0.940(21.00)	1.270(28.4)	1.930(43.1)	2.810(62.7)

注:()内为相对解吸率。

Note: Values in brackets are relative desorption rates.

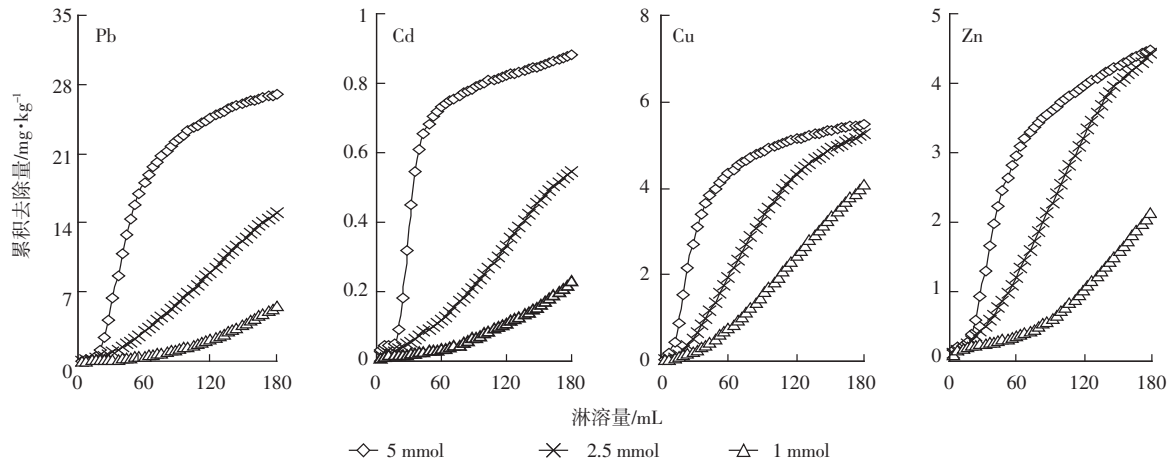


图 3 1、2.5 和 5 mmol·L⁻¹ 柠檬酸对土壤中重金属的淋溶曲线

Figure 3 Desorption curves of heavy metals from soils by citric acid with different concentrations

时,1、2.5 mmol·L⁻¹ 柠檬酸处理中 Pb 的解吸量只占 5 mmol·L⁻¹ 柠檬酸处理的 20.54%、55.59%,Cd 占 26.13%、26.88%,Cu 和 Zn 则分别达到 74.45%、95.80%和 47.54%、98.88%。随着柠檬酸浓度的降低,各水土比条件下的解吸效率也相应降低。

2.3 土壤中重金属形态的变化

按 Tessier 方法^[6]进行重金属形态分级,土壤中重金属的形态可分为:水溶态(Ⅰ)、可交换态(Ⅱ)、碳酸盐结合态(Ⅲ)、铁锰氧化物结合态(Ⅳ)、有机结合态(Ⅴ)、残渣态(Ⅵ)。供试土壤中 Pb、Cd、Cu、Zn 4 种重金属各形态含量依序为残渣态(Ⅵ)>铁锰氧化物结合态(Ⅳ)>碳酸盐结合态(Ⅲ)>有机结合态(Ⅴ)>可交换态(Ⅱ)>水溶态(Ⅰ)。图 4 和图 5 分别列出了经各类型低分子有机酸和不同浓度柠檬酸淋溶后土壤中

Pb、Cd、Cu、Zn 4 种重金属各种形态的分布情况。

从图 4 可以看出,低分子有机酸淋溶作用主要减少了水溶态(Ⅰ)、可交换态(Ⅱ)、碳酸盐结合态(Ⅲ)3 种形态重金属的含量。水溶态重金属基本上全部溶出,可交换态和碳酸盐结合态都存在相应的溶出,因水溶态的含量较低,溶出重金属主要来源于可交换态和碳酸盐结合态。图 5 中数据表明随着柠檬酸浓度的增加,土壤中 Pb、Cd 的水溶态、可交换态和碳酸盐结合态的含量都有相应降低。但 Cu 和 Zn 3 种形态在柠檬酸浓度为 2.5 mmol·L⁻¹ 和 5 mmol·L⁻¹ 时的变化不大,这与两个处理中 Cu 和 Zn 总解吸量变化不大一致。

2.4 HPO₄³⁻对柠檬酸淋溶土壤中重金属的影响

磷素是植物生长的主要营养元素之一,在土壤中

表 3 不同水土比条件下不同浓度柠檬酸对重金属的解吸量和相对解吸率

Table 3 Desorption concentrations and rates of heavy metals by citric acid at different ratios of water to soil									
重金属	柠檬酸/ mmol·L ⁻¹	累积解吸量/ mg·kg ⁻¹		不同水土比时的解吸量/mg·kg ⁻¹ 和相对解吸率/%					
		mg·kg ⁻¹	%	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
Pb	1.0	5.551	1.32	0.176(0.65)	0.550(2.04)	1.274(4.72)	2.194(8.12)	3.883(14.4)	5.551(20.5)
	2.5	15.02	3.56	0.919(3.40)	2.983(11.0)	6.024(22.3)	9.022(33.4)	12.49(46.2)	15.02(55.6)
	5.0	27.02	6.42	6.424(23.8)	18.02(66.7)	22.59(83.6)	24.60(91.0)	26.15(96.8)	27.02(100)
Cd	1.0	0.231	3.00	0.022(2.49)	0.034(3.85)	0.068(7.69)	0.110(12.4)	0.164(18.6)	0.231(26.1)
	2.5	0.547	7.10	0.056(6.33)	0.117(13.2)	0.223(25.2)	0.334(37.8)	0.466(52.7)	0.547(61.9)
	5.0	0.884	11.5	0.450(50.9)	0.734(83.0)	0.789(89.3)	0.824(93.2)	0.851(96.3)	0.884(100)
Cu	1.0	4.080	4.58	0.260(4.74)	0.760(13.9)	1.590(29.0)	2.430(44.3)	3.360(61.3)	4.080(74.5)
	2.5	5.250	5.89	0.651(11.9)	1.950(35.6)	3.390(61.9)	4.310(78.7)	4.920(89.8)	5.250(95.8)
	5.0	5.481	6.15	3.100(56.6)	4.350(79.4)	4.870(88.9)	5.140(93.8)	5.340(97.5)	5.480(100)
Zn	1.0	2.130	3.73	0.250(5.58)	0.360(8.04)	0.620(13.8)	1.020(22.8)	1.580(35.3)	2.130(47.5)
	2.5	4.430	7.77	0.510(11.4)	1.210(27.0)	2.260(50.5)	3.210(71.7)	4.020(89.7)	4.430(98.9)
	5.0	4.480	7.85	1.30(29.0)	2.960(66.1)	3.610(80.6)	3.950(88.2)	4.260(95.1)	4.480(100)

注:()内为相对解吸率。
Note: Values in brackets are relative desorption rates.

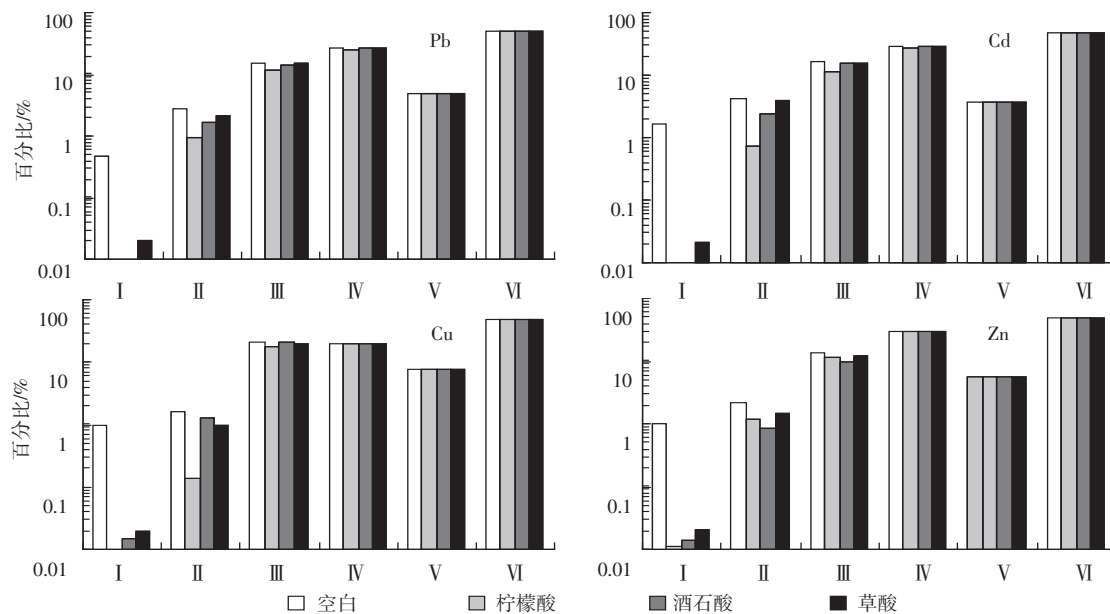


图 4 不同类型有机酸淋溶对土壤中重金属形态变化的影响

Figure 4 The speciation percentages of heavy metals in soil after leaching by different low molecular weight organic acids

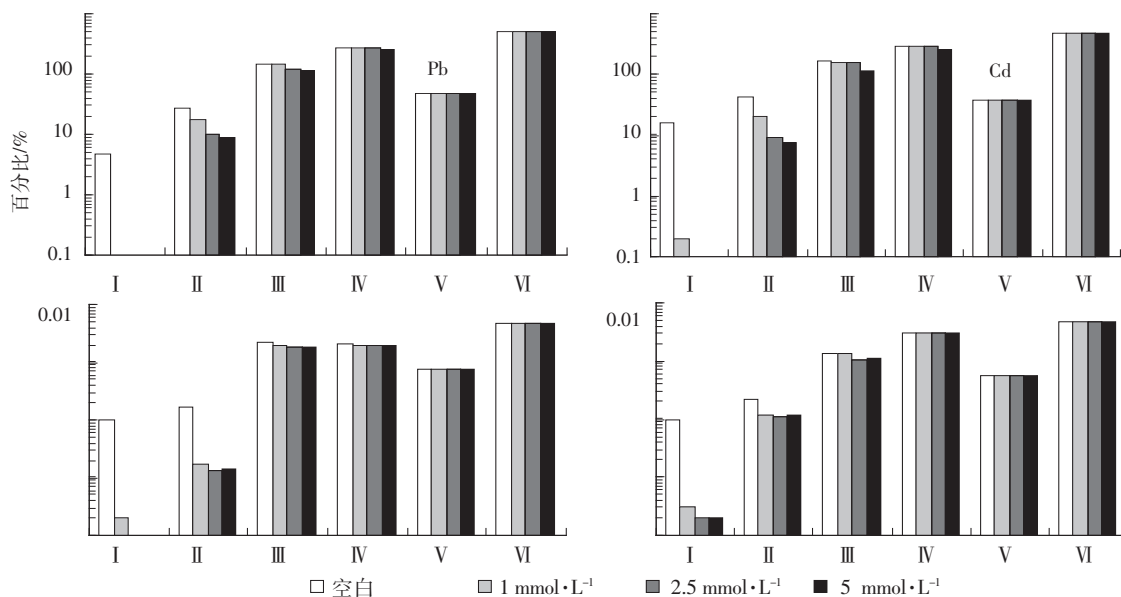


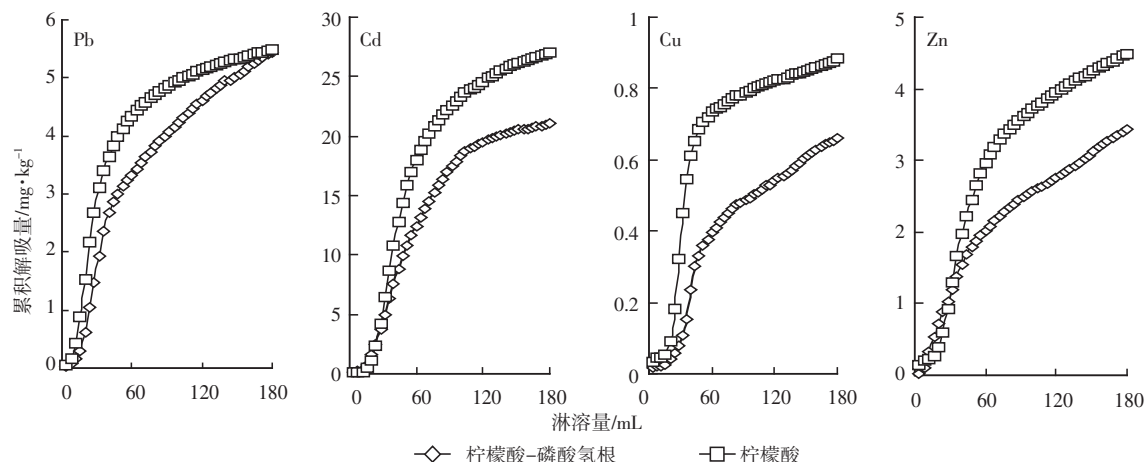
图 5 不同浓度柠檬酸对土壤中重金属形态的影响

Figure 5 Speciation percentages of heavy metals in soil after leaching by citric acid with different concentrations

含量很高。但土壤中有效态磷的含量却相对较低,这主要是因为磷易与金属离子形成难溶性沉淀^[9]。以 Pb 为例,在常见含 Pb 矿物中,Pb 的磷酸盐矿物在表生环境中最为稳定,而且其溶解度低 Pb 的氧化物、氢氧化物、碳酸盐和硫酸盐,当有足够多的磷酸盐存在时,土壤中的方铅矿通过风化作用最终可以形成极难溶的 Pb 的磷酸盐矿物^[10]。Ma 等^[11]的研究指出在 Pb 污染土壤中加入含磷矿物能降低 Pb 的可溶出性。McGowen

等^[9]通过在重金属污染土壤中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 使重金属的可溶性和迁移性大大降低。可见磷素对低分子有机酸解吸土壤中重金属可能会产生抑制效应。

图 6 为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸单独以及和 P 浓度为 $460 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 HPO_4^{2-} 混合液对土壤中重金属淋溶情况的比较。两者对 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的总解吸量分别为 $21.02, 0.66, 5.45, 3.44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (混合液)和 $27.02, 0.88, 5.48, 4.48 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (单独)。可见在 HPO_4^{2-} 存在的情况下,

图 6 柠檬酸和 HPO_4^{2-} 对土壤中重金属的淋溶曲线Figure 6 Desorption curves of heavy metals from soil by citric acid and HPO_4^{2-}

柠檬酸对各重金属的解吸量都有所降低,但降低的程度不大,这可能与磷的浓度有关。从解吸曲线来看,在淋溶初期,磷素对柠檬酸解吸作用的影响不大,但随着淋溶过程的继续进行,抑制作用增强。磷素与有机酸根对重金属离子存在竞争作用,两者相互抑制。

3 结论

(1) 3 种低分子有机酸淋溶液对供试土壤中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 都具有解吸作用。相同低分子有机酸浓度淋溶条件下,在对 Pb 和 Cd 的淋溶中,各低分子有机酸能力大小顺序为柠檬酸>酒石酸>草酸;Cu 的解吸顺序为柠檬酸>草酸>酒石酸;Zn 的解吸顺序为酒石酸>柠檬酸>草酸。

(2) 通过对土壤中不同浓度下柠檬酸对 4 种金属离子的淋溶试验可知,随着低分子有机酸浓度的增加,各水土比条件下,重金属的解吸量有所增加,降低低分子有机酸的浓度,解吸量则减少。

(3) 重金属形态分析结果表明,土壤中重金属的解吸部分主要来自水溶态、可交换态和碳酸盐结合态 3 种形态,淋溶过程与重金属的形态分布情况有关。

(4) HPO_4^{2-} 的加入对解吸过程产生抑制作用。

参考文献:

- [1] Strom L. Root exudation of organic acids: importance to nutrient availability and the calcifuge and calcicole behavior of plants[J]. *Oikos*, 1997, 80(3): 459-466.
- [2] 徐仁扣,肖双成,李九玉. 低分子量有机酸对两种可变电荷土壤吸附铜的影响[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(2): 304-307.
Xu R K, Xiao S C, Li J Y. Effect of low molecular organic carboxylic acids on adsorption of copper by variable charge soils [J] (in Chinese).

- Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(2): 304-307.
- [3] Naidu R, Kookana R S, Summer M W, et al. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: a review[J]. *J Environ Qual*, 1997, 26: 602-617.
- [4] 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, 19(6): 819-822.
- [5] 曾清如,周细红,廖柏寒,等. 低分子有机酸对茶园土壤中 Al、F、P、Cu、Zn、Fe、Mn 的活化效应[J]. 茶叶科学, 2001, 21(1): 48-52.
Zeng Q R, Zhou X H, Liao B H, et al. Activation effects of low molecular weight organic acids on Al, F, P, Cu, Zn, Fe and Mn in soils of tea garden[J] (in Chinese). *Journal of Tea Science*, 2001, 21(1): 48-52.
- [6] Tessier A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [7] 高彦征,贺纪正,凌婉婷. 几种有机酸对污染土中 Cu 解吸的影响[J]. 中国环境科学, 2002, 22(3): 244-248.
Gao Y Z, He J Z, Ling W T. Effect of organic acids on Cu desorption in contaminated soils[J] (in Chinese). *China Environmental Science*, 2002, 22(3): 244-248.
- [8] 倪才英,田光明,骆永明,等. 有机化合物和硝酸溶液对复合污染土壤中 Cu、Zn、Pb 释放的影响[J]. 土壤学报, 2004, 41(2): 237-244.
Ni C Y, Tian G M, Luo Y M, et al. Influences of organic compounds and nitric acid solutions on release of copper, zinc and lead from a mixed metal-polluted agricultural soil[J] (in Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(2): 237-244.
- [9] McGowan S L, Basta N T, Brown G O. Use of diammonium phosphate to reduce metal solubility and transport in smelter-contaminated soil [J]. *J. Environ. Qual*, 2001, 30: 493-500.
- [10] Ruby M V, Davis A, Nicolson A. In situ formation of lead phosphate in soils as a method to immobilize lead [J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28: 646-654.
- [11] Lena Q Ma, Gade N Rao. Aqueous Pb reduction in Pb-contaminated soils by Florida phosphate rocks[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1999, 110: 1-16.