高 欣,邓 芸,季蒙蒙,等. 氨基酸盐对镉污染土壤的淋洗效果[J].江苏农业学报,2020,36(2):366-372. doi:10.3969/j.issn.1000-4440.2020.02.016

氨基酸盐对镉污染土壤的淋洗效果

高 欣¹, 邓 芸¹, 季蒙蒙¹, 阮文权¹, 陆其林²

(1.江南大学环境与土木工程学院,江苏 无锡 214000; 2.光大生态资源(深圳)有限公司,广州 深圳 518000)

摘要: 以湖南湘潭受镉污染的农田土壤为研究对象,采用振荡淋洗技术,以氯化甘氨酸盐和硝酸甘氨酸盐作为淋洗剂,研究了在不同工艺条件下对农田土壤中重金属镉的去除效果,测定了淋洗前后土壤理化性质和结构的变化。结果表明,2种氨基酸盐对镉的去除率最高可分别达到84.3%和78.4%,淋洗后镉的有效态(可氧化态+酸溶态)质量分数显著减少。淋洗使土壤 pH 值显著下降,但有机质、碱解氮以及速效磷含量显著上升,阳离子交换量以及速效钾含量下降。淋洗对土壤结构无明显破坏,且淋洗修复后的农田土壤重金属含量大幅降低。说明,氨基酸盐作为淋洗剂对土壤中镉具有较高的去除率且是种新型的环保淋洗剂,具有巨大的应用价值。

关键词: 土壤淋洗; 镉; 氨基酸盐; 动力学

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1000-4440(2020)02-0366-07

Leaching effect of amino acid salts on cadmium contaminated soil

GAO Xin¹, DENG Yun¹, JI Meng-meng¹, RUAN Wen-quan¹, LU Qi-lin²

(1.School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214000, China; 2.Everbright Ecological Resources (Shenzhen) Co., Ltd., Shenzhen 518000, China)

Abstract: Taking the farmland soil polluted by cadmium(Cd) in Xiongtan of Hunan province as the reasearch object, the removal effect of amino acid salt on Cd in farmland soil under different technological conditions was studied by using oscillating washing technology. The glycine hydrochloride ([Gly][Cl]) and glycine nitrate ([Gly][NO₃]) were used as eluting reagents, and the changes of soil physical and chemical properties before and after leaching were measured. The results showed that the highest removal rate of Cd by the two amino acid salts was 84.3% and 78.4%, respectively, and the available Cd was significantly reduced after leaching. In addition, the pH value of the soil decreased significantly after leaching, the contents of organic matter, available nitrogen and available phosphorus increased significantly, and the content of available potassium and cation exchange capacity decreased. There was no obvious damage to soil structure by leaching, the content of heavy metals in the farmland soil after leaching and repairing was greatly reduced. In conclusion, the amino acid salt has a high removal rate of Cd in the soil.

Key words: soil washing; cadmium; amino acid salts; kinetics

近年来,土壤重金属污染已成为一个严重的环境问题^[1],土壤重金属污染对生态环境和人类健康造成了巨大威胁,因此修复重金属污染土壤是关系

国计民生的迫切需求。

主要分为物理修复、化学修复和生物修复^[2]。在这些土壤修复技术中,淋洗法是应用最广,技术最成熟、可彻底去除土壤中重金属的技术之一^[3]。其原理是通过解吸和增溶作用将结合在土壤上的污染物

转移到液相中,从而从土壤中将其去除[4]。对于现

按处理原理不同,重金属污染土壤的修复方法

通讯作者:邓 芸,(E-mail) dengyun@ jiangnan.edu.cn

收稿日期:2019-08-01

作者简介:高 欣(1994-),女,江苏连云港人,硕士研究生,从事土壤 重金属修复研究。(E-mail)571863076@qq.com

有的淋洗技术而言,最重要的是淋洗剂的选择。常 用的淋洗剂有无机酸、有机酸、无机盐、螯合剂和表 面活性剂等。无机酸和有机酸等淋洗剂主要通过酸 解、络合、阳离子交换等作用实现解吸和溶解,但无 机酸易破坏土壤结构,降低土壤肥力[5],有机酸去 除土壤中重金属的效率较低[6]。FeCl,、CaCl2等无 机盐通过络合(例如 Cd²⁺+ yCl⁻⇔ CdCl^{2-y})、阳离子 交换等作用实现解吸和溶解,但会造成土壤肥力降 低[7-8]。 螯合剂和表面活性剂通过配位、架桥以及降 低界面张力等作用实现解吸和溶解,但某些人工表 面活性剂和人工螯合剂[9-10]会影响土壤生物活性, 且长时间存在于土壤中,不易分解,易造成二次污 染,而皂角苷等天然螯合剂价格昂贵,难以大规模应 用。因此,寻找高效、成本低廉且对土壤环境破坏 (或风险)较小的淋洗剂,是当前土壤淋洗修复技术 的关键问题之一。

氨基酸盐作为一种有机盐,具有无毒无害、易生物降解、制备简单、成本比生物螯合剂等天然材料低的优点。氨基酸盐是强酸弱碱盐,其水溶液具有一定的酸性,阳离子中含有可与金属离子形成配位键的氨基和羧基[11]。因此,氨基酸盐作为淋洗剂,可发挥与无机盐和有机酸类似的作用,从而洗脱土壤中的重金属[12]。

因此,本研究以2种氨基酸盐为淋洗剂,探究其 去除土壤中镉的可行性,并测试不同淋洗剂浓度、淋 洗时间和液-土质量比条件下对镉的去除率,探究淋 洗对土壤理化性质的影响,进一步研究氨基酸盐对 土壤的修复效果。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采集自湖南省湘潭市水稻田中表层土 (0~20 cm),土壤样品剔除植物根系和石块后,自然风干、研磨后过 2 mm 尼龙筛备用。土壤中 Cd 的全量测定采用 HF-HNO₃-HCl 消解法,然后用火焰原子吸收进行含量测定。土壤理化性质的测定参照《土壤农业化学分析方法》^[13]。土壤重金属污染物主要是 Cd,其含量远高于《农用地土壤污染风险管控标准》中的土壤环境质量标准(GB15618—2018,pH≤6.5,Cd 含量≤0.4 mg/kg)。

供试土壤为弱酸性(pH=6.20),有机质含量仅为 12.42 mg/kg,阳离子交换量为 15.52 cmol/kg,属

于中等保肥能力土壤。供试土壤中砂粒占25.40%,粉粒占40.31%,黏粒占34.29%,为壤质黏土。供试土壤中全氮,全磷,全钾含量分别为1.07g/kg、0.63g/kg、17.95g/kg。

由于采样点为农田土壤,供试土壤中镉质量浓度为 1.25 mg/kg,根据土壤环境质量标准(GB15618—1996,pH \leq 6.5,Cd浓度 \leq 0.3 mg/kg),该土壤中镉含量超标4倍,需要对其进行处理。

1.2 氨基酸盐的制备和表征

分别在 250 ml 1 mol/L盐酸和硝酸溶液中加入 18.8 g 甘氨酸搅拌均匀,将得到的混合液倒入装有冷凝装置的 500 ml 圆底烧瓶中,60 ℃下恒温反应 8 h,最后用旋转蒸发仪减压蒸馏,产物用乙酸乙酯洗涤,然后抽滤,60 ℃下干燥,分别得到 25.40 g 和 31.75 g 白色固体粉末,即为氯化甘氨酸[Gly][Cl]和硝酸甘氨酸[Gly][NO₃],反应式如下^[14]:

 $[HCl]+[NH₂CH₂COOH] \rightarrow [COOHCH₂NH₃]+[Cl]^ [HNO₃]+[NH₂CH₂COOH] \rightarrow [COOHCH₂NH₃]+[NO₃]^-$

以氧化氘为溶剂,采用瑞士 Bruker 500 MHz 核磁共振谱仪测定氨基酸盐的¹H 谱(图 1)。图谱中仅有 2 个位移峰: δ_H 3. 77 (s,2H,-CH₂), δ_H 4. 71 (s,1H,-NH₃,-CH₂-COOH)^[14],未发现其他杂质峰,制备的氨基酸盐纯度>95%。

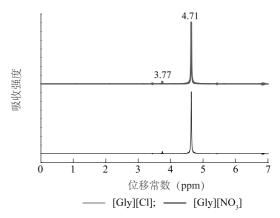


图 1 [Gly][Cl]和[Gly][NO,]的核磁氢谱图

Fig.1 Nuclear magnetic resonance spectra of [Gly][Cl] and [Gly][NO₃]

1.3 试验方法

采用振荡淋洗法对土壤进行淋洗。振荡淋洗法 利用振荡反应器使土壤与淋洗剂充分混合,可反映 淋洗剂对污染物的真实萃取能力[15]。每组设置 3 个重复,以不加淋洗剂的原土(Cd 含量 1.25 mg/kg)作为空白对照。

1.3.1 淋洗剂浓度对镉去除率的影响 取 5.00 g 供试土样于 50 ml 的塑料离心管中,再分别加入 10 ml 浓度为 0.1 mol/L、0.2 mol/L、0.3 mol/L、0.4 mol/L、0.5 mol/L、0.7 mol/L、1.0 mol/L的氨基酸盐。将离心管放置于恒温振荡箱中振荡 5 h(转速 200 r/min,温度 25 $^{\circ}$ C),再 4 000 r/min离心 3 min,离心后所得上清液用 0.45 $^{\circ}$ μm 的微孔滤膜进行过滤,过滤后的液体使用日本岛津 AA-7000 火焰原子分光光度计对镉含量进行测定。

1.3.2 淋洗时间对镉去除率的影响 取 5.00 g 供 试土样于 50 ml 离心管中,再分别加入 20 ml 最优浓度的 [Gly] [Cl]和 [Gly] [NO₃]。将其放置于振荡箱中分别振荡 1 min、5 min、15 min、30 min、45 min、60 min、90 min、120 min、180 min、240 min、360 min(转速 200 r/min,温度 25 $^{\circ}$),之后步骤同方法 1.3. 1。同时,采用动力学模型对淋洗过程进行描述,探求淋洗的动力学特征。

1.3.3 淋洗液与土壤的质量比(液-土质量比)对镉 去除率的影响 称过筛的 5.00 g 土到离心管中,按 2:1,3:1,4:1,5:1,6:1 的液-土质量比加人一定浓度的[Gly][Cl]和[Gly][NO₃]。淋洗步骤同 1.3.1。

1.3.4 土壤重金属形态和性质的测定 以[Gly][Cl] 和[Gly][NO₃]作为淋洗剂,在最优条件下淋洗土壤,淋洗后的土壤用去离子水漂洗后风干,土壤重金属元素的形态采用 BCR 连续浸提法,分为酸溶态、可还原态、可氧化态和残渣态^[16]。参照文献[13]测定土壤性质,如有机质、pH、CEC、速效氮、速效磷、速效钾和氯离子。

1.4 淋洗动力学模型

淋洗动力学根据以下方程进行拟合[17]: 一级动力学方程: $InS = InS_{max} + Bt$

双常数方程:InS=A+BInt

Elovich 方程:S=A+BInt

式中,S 为镉去除量, S_{max} 为达到淋洗平衡时镉 去除量;t 为淋洗时间。A 是常数,B 为淋洗速率系数。

2 结果与分析

2.1 淋洗剂浓度对镉去除效果的影响

从图 2 中可以看出,淋洗剂浓度为0.1~0.3

mol/L时, 镉去除率随着淋洗剂浓度增加而快速上升, 当淋洗剂浓度达到 0.3 mol/L时, [Gly][Cl] 和 $[Gly][NO_3]$ 对镉的去除率分别为 72.3% 和 58.6%。此后,随着淋洗剂浓度增加, [Gly][Cl] 对镉的去除率基本不变,而 $[Gly][NO_3]$ 对镉的去除率缓慢上升, 当浓度达到 1.0 mol/L时, 去除率为 64.5%。综合考虑技术经济性,选择[Gly][Cl] 和 $[Gly][NO_3]$ 浓度均为 0.3 mol/L作为最佳淋洗剂浓度进行后续试验。[Gly][Cl] 比 $[Gly][NO_3]$ 对镉去除率高的原因可能是因为 Cl^- 可以和Cd(II)形成溶于水的络合物 $CdCl_y^{2-y}$, 并且阻止已被解吸的 Cd(II) 与土壤颗粒再吸附,使其可以从土壤中被溶液洗脱出来。

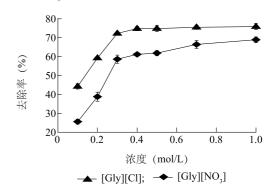


图 2 2 种淋洗剂在不同浓度下对土壤中镉的去除率 Fig 2 Removal rate of codmium in soil by two eluting reagge

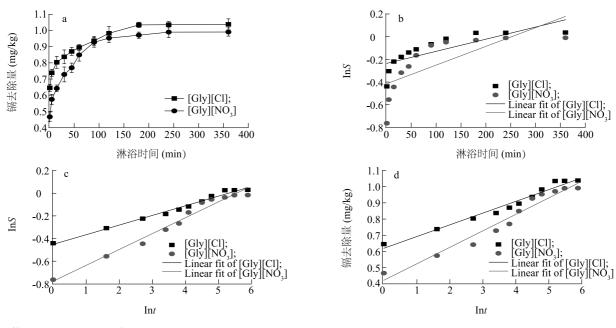
Fig.2 Removal rate of cadmium in soil by two eluting reagents at different concentrations

2.2 淋洗时间对镉污染土壤淋洗效果的影响

污染土壤的淋洗去除是吸附与解吸的动态变化过程^[18],所以时间也是影响重金属去除效率的重要因素之一。镉去除量随时间的变化如图 3a 所示,在淋洗初期,镉去除量随淋洗时间增加而增加,在 180 min 后基本达到平衡状态,[Gly][Cl]和[Gly][NO₃]对镉去除量分别为 0.935 mg/kg和 0.727 mg/kg。之后随着时间的延长,趋于平稳甚至出现下降趋势。一般而言,对土壤中重金属的淋洗过程首先是淋洗剂对土壤中重金属解吸,为快速过程;静电吸附态重金属的解吸较慢。重金属解吸后,由固相转移至液相,为慢速过程^[19-20]。去除量在淋洗后期不再增加,则可能是由于当淋洗液中镉达到溶解饱和时,解吸出来的镉没有结合位点,而重新被土壤吸附。因此,确定 2 种淋洗剂的最佳淋洗时间为 180 min。

为解析重金属在土壤中解吸的动力学特征,采用土壤淋洗动力学常用模型:一级动力学、双常数方程和 Elovich 方程,分别对淋洗过程进行拟合(图 3,表 1)。拟合效果依次为双常数方程>Elovich 方程>一级动力学方程。一级动力学方程偏差较大,说明

淋洗解吸过程为非均相扩散过程。双常数方程和 Elovich 方程的 R^2 值均较高, SE 较小,均能较好地拟 合氨基酸盐淋洗解吸过程,这 2 种模型适用于非均相扩散过程。



t:淋浴时间;S:镉去除量。

图 3 不同淋洗时间下土壤中镉去除量(a)以及一级动力学方程(b)、双常数方程(c)、Elovich 方程(d)

Fig.3 Removal amount of cadmium in soil under different leaching time (a) and first-order kinetic equation(b), dual constant equation (c), Elovich equation(d)

表 1 不同淋洗剂下镉淋洗动力学方程相关参数

Table 1 Related parameters of cadmium leaching kinetic equation for different eluents

动力学方程	参数	[Gly] [CI]	$[\;\mathrm{Gly}][\;\mathrm{NO}_3\;]$
一级动力学方程 lnS=lnA+Bt	R^2	0.634 2	0.551 6
	A	-0.235 7	-0.415 5
	B	0.001 1	0.001 7
	SE	0.097 6	0.178 7
双常数方程 lnS=A+Blnt	R^2	0.985 4	0.974 8
	\boldsymbol{A}	-0.448 1	-0.776 3
	B	0.086 0	0.141 4
	SE	0.019 5	0.042 3
Elovich 方程 $S = InS_{max} + Blnt$	R^2	0.970 2	0.958 3
	\boldsymbol{A}	0.619 8	0.422 4
	B	0.072 3	0.101 6
	SE	0.236 3	0.039 5

模型拟合度用决定系数(R^2)和标准误差(SE)来衡量, R^2 越大,SE 越小、该模型越优。

2.3 液-土质量比对镉污染土壤淋洗效果的影响

在土壤重金属的淋洗修复过程中,液-土质量比 是另一个重要的工艺参数。如果液-土质量比太小, 土壤中的重金属不能完全淋洗出来,如果液-土质量 比太大,就会增加淋洗废水的体积及处理难度,并增 加淋洗成本。如图 4 所示,随着液-土质量比的增 加,土壤中镉的去除率也随之增加,当淋洗剂 [Gly][Cl]和[Gly][NO,]液-土质量比从2:1增加 到4:1时,镉的去除率从74.5%和58.2%分别增加 到了84.3%和78.4%。淋洗剂液-土质量比大于4: 1后,随着液-土质量比的增加,镉的去除率无明显 变化。这主要是由于液-土质量比较低时,淋洗液无 法与土壤中镉充分接触,使得淋洗效果不佳,随着 液-土质量比的增加,土壤颗粒进一步分散,增加了 淋洗剂与重金属的接触概率,使更多的重金属被淋 洗出来,但当液-土质量比超过最优液-土质量比时, 由于淋洗剂已经与土壤充分接触,无法进一步淋洗 出重金属,所以继续增加液-土质量比对重金属镉的 去除效果增加不显著,因此最终选择最优液-土质量 比为4:1。

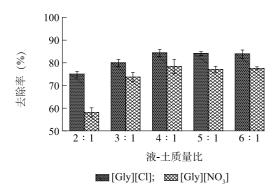


图 4 不同液-土质量比条件下土壤中镉的去除率

Fig.4 Removal rate of cadmium in soil by two at different liquid-soil mass ratios

2.4 淋洗前后土壤中镉形态分布

土壤中不同形态的重金属直接影响重金属在环境中的行为和潜在风险^[21-22]。酸溶态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)这3种形态都有一定的生物可利用性,三者之和反映重金属的生物活性;残渣态(F4)在环境中较稳定,不易被生物利用。酸溶态极易被生物吸收利用,是土壤重金属危害生物的主要来源,可还原态和可氧化态在氧化还原条件变化时容易转变和释放,是重金属危害生物的潜在来源^[23]。

淋洗后土壤中镉含量分别为 0.20 mg/kg 和 0.28 mg/kg,低于《农用地土壤污染风险管控标准》 (GB15618—2018,pH≤6.5,镉含量≤0.4 mg/kg)。 从表 2 中可以看出, 2 种淋洗剂对不同形态的镉去 除率大小顺序相同,都为:可还原态(F2)>可氧化态 (F3)>酸溶态(F1) >残渣态(F4)。通过淋洗前后 土壤中重金属镉的形态变化可以发现,2种氨基酸 盐淋洗剂修复重金属污染土壤,对土壤中可还原态 镉去除效果非常好,去除率达95%以上。其次是可 氧化态和酸溶态镉,去除效果最差的是残渣态镉,去 除率仅为44%和34%,这是因为残渣态镉在环境中 最为稳定,所以最难被去除。如图 5 所示,淋洗前后 土壤中镉的化学形态分布产生了显著的变化, [Gly][Cl]和[Gly][NO,]淋洗土壤后,最为稳定的 残渣态(F4)的百分比显著提高,此形态含量占总镉 含量的 46.86%、48.54%,有效态(F1+F2)镉质量分 数分别减少了89%和88%,有效降低了具有生物活 性的重金属含量,减少重金属通过生物链迁移的量。

2.5 淋洗前后土壤性质和结构变化

尽管淋洗修复技术对土壤中的重金属去除率较高,但是淋洗后土壤性质被破坏,是当前阻碍淋洗技术应用的主要障碍之一。对农田土壤而言,最主要的障碍是土壤肥力的流失。因此,本研究分析了该淋洗剂对土壤养分的影响。

表 2 2 种淋洗剂淋洗前后土壤中各形态镉质量分数和去除率

Table 2 Content and removal rate of cadmium before and after leaching by two eluting reagents

	酸溶态镉		可还原态镉		可氧化态镉		残渣态镉	
	含量 (mg/kg)	去除率 (%)	含量 (mg/kg)	去除率 (%)	含量 (mg/kg)	去除率 (%)	含量 (mg/kg)	去除率 (%)
原土	0.339±0.021	-	0.677±0.031	-	0.074±0.011	_	0.201±0.021	_
[Gly] [Cl]	0.098 ± 0.014	71±4	0.021 ± 0.002	97±2	0.008 ± 0.002	89±3	0.112±0.019	44±9
[Gly] [NO ₃]	0.102±0.009	70±3	0.019±0.001	97±1	0.020 ± 0.001	73±1	0.133±0.016	34±8

淋洗前后土壤理化性质见表 3,碱解氮、有效磷和速效钾可以理解为易被植物吸收的氮、磷和钾,其含量高低与土壤肥力直接相关;阳离子交换量一般作为评价土壤保持肥力的指标;有机质含量直接关系异养微生物含量的多少,即有机碳含量越高,能供给微生物的碳源越多,越有利于微生物生长;氯离子含量大小也会对土壤性质与结构产生影响。经[Gly][Cl]和[Gly][NO。]淋洗后,土壤pH值和速

效钾降低显著(P<0.05)。但有机质、碱解氮和有效磷含量显著提高(P<0.05),这是由于氨基酸盐本身含有有机碳和氮元素,通过淋洗增加了土壤中的碳和氮含量。有研究结果表明,土壤低分子量有机酸通过电离 H⁺、配位交换作用及络合作用可溶解和转化一些难溶性含磷矿物,达到释放及增加磷素生物有效性的效果^[24],而氨基酸盐也具有有机酸的性质,可溶解土壤中磷矿物。阳离子交换量的少量减

少是由于淋洗液中的 H⁺释放到土壤中取代土壤中 盐离子交换位,从而降低阳离子交换量。经[Gly] [Cl]淋洗后土壤中 Cl⁻含量显著增加,由 51.32 mg/kg上升到 571.31 mg/kg,由于水稻属于高耐氯 作物,其氯离子含量低于水稻产生氯毒害的限值 (800 mg/kg)^[25]。

利用扫描电镜仪对不同淋洗剂处理后的土壤进行表面微观形貌比较,发现,淋洗前土壤孔隙较少(图 6A),土壤孔隙由片状土层开裂构成,结构紧密,整体呈现团聚结构,表明土壤为黏性团聚土壤。经过[Gly][Cl]和[Gly][NO₃]淋洗后,土壤团聚结构与淋洗前相比没有明显变化,表明淋洗并没有破坏土壤原有的物理结构。

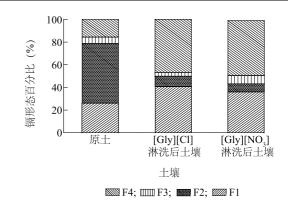


图 5 2 种淋洗剂淋洗前后土壤中各形态镉分布

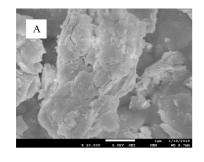
Fig.5 Distribution of cadmium in soil before and after leaching by two eluting reagents

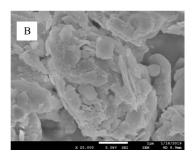
表 3 2 种淋洗剂淋洗前后土壤性质

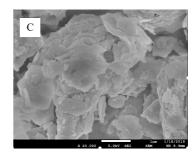
Table 3 Soil properties before and after leaching by two eluting reagents

土壤	рН	阳离子交换量 (cmol/kg)	有机质 (g/kg)	碱解氮 (mg/kg)	有效磷 (mg/kg)	速效钾 (mg/kg)	Cl (mg/kg)
原土	6.20±0.26a	15.52±0.71a	12.42±0.12b	48.32±1.31b	50.08±2.21b	142.07±0.26a	51.32±0.31b
[Gly][Cl]淋洗后土壤	$3.01 \pm 0.36 \mathrm{b}$	$14.48 \pm 1.13 ab$	15.34±0.23a	123.12±1.42a	114.28±1.42a	$114.39 \pm 0.38 \mathrm{b}$	571.31±3.25a
[Gly][NO ₃]淋洗后土壤	$3.21 \pm 0.37 \mathrm{b}$	$13.20 \pm 1.67 \mathrm{b}$	14.21±0.11a	137.14±1.53a	113.94±1.16a	111.85±0.50b	-

同一列数据后不同小写字母表示差异显著(P<0.05)。







A:淋洗前;B:[Gly][Cl]淋洗后;C:[Gly][NO3]淋洗后。

图 6 2 种淋洗剂淋洗前后土壤电镜图(×20 000)

 $Fig. 6 \quad Electron \ micrograph \ of \ soil \ before \ and \ after \ leaching \ by \ two \ eluting \ reagents (\times 20 \ 000)$

3 结论

本研究的 2 种氨基酸盐[Gly][Cl]和[Gly][NO₃] 淋洗土壤的最佳工艺条件,都为浓度 0.3 mol/L,液-土质量比4:1,反应时间 3 h,对镉的去除率分别达到了84.3%和 78.4%。通过对土壤中镉淋洗解吸动力学过程进行分析,发现 Elovich 方程和双常数方程的拟合较好,说明该淋洗解吸的动力学过程为非均相扩散过程。

2种氨基酸盐淋洗去除的主要重金属镉组分为

酸溶态、可还原态和部分可氧化态,尤其对可还原态的重金属镉去除效率最好,其去除率达 95%以上。 淋洗后土壤中镉的有效态的质量分数分别减少了89%和 88%,显著降低镉的生态环境风险。

氨基酸盐淋洗土壤后,对土壤的 pH 值和有效 钾降低显著,但有机质,碱解氮和速效磷含量显著提高,且对土壤物理结构破坏小。因此,氨基酸盐作为土壤淋洗剂,用于修复镉污染土壤,具有一定的可行性和工程应用前景。

参考文献:

- [1] 李 尤,廖晓勇,阎秀兰,等. 鼠李糖脂淋洗修复重金属污染土壤的工艺条件优化研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34 (7):1287-1292.
- [2] MARQUES A P G C, RANGEL A O S S, CASTRO P M L. Remediation of heavy metal contaminated soils: phytoremediation as a potentially promising clean-up technology. [J]. Critical Reviews in Environmental Science & Technology, 2009, 39(8):622-654.
- [3] YOO J C , PARK S M , YOON G S , et al. Effects of lead mineralogy on soil washing enhanced by ferric salts as extracting and oxidizing agents [J]. Chemosphere, 2017, 185:501-508.
- [4] CHAIYARAKSA C, SRIWIRIYANUPHAP N. Batch washing of cadmium from soil and sludge by a mixture of $Na_2S_2O_5$ and $Na_2EDTA[J]$. Chemosphere, 2004,56: 1129-1135.
- [5] 王海娟,宁 平,曾向东,等. 淋洗剂对土壤铅淋洗效率及养分损失的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2010,32(5);101-104.
- [6] XU Y, MAO X, SHAO X, et al. Enhanced techniques of soil washing for the remediation of heavy metal-contaminated soils[J]. Agricultural Research, 2018,12:1-6.
- [7] MENG F , YAN G , WEI J , et al. Humic substances as a washing agent for Cd-contaminated soils [J]. Chemosphere, 2017, 181;461-467.
- [8] KUO S, LAI M S, LIN C W. Influence of solution acidity and CaCl₂ concentration on the removal of heavy metals from metalcontaminatedrice soils [J]. Environmental Pollution, 2006, 144 (3): 918-925.
- [9] RÖMKENS P, BOUWMAN L, JAPENGA J, et al. Potentials and drawbacks of chelate-enhanced phytoremediation of soils[J]. Environmental Pollution, 2002, 116(1):109-121.
- [10] MAO X, RUI J, WEI X, et al. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 285:419-435.
- [11] 袁 瑾, 钟惠民. 镉离子氨基酸配合物对减轻环境污染机理研究[J]. 环境科学导刊, 1998(3):15-16.

- [12] KHODADOUST A P, REDDY K R, MATURI K. Effect of different extraction agents on metal and organic contaminant removal from a field soil[J]. Hazardous Materials, 2005, 117: 15-24.
- [13] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科技出版 社,2000:146-213.
- [14] 梁 升,纪欢欢,李 露,等. 氨基酸离子液体对壳聚糖溶解性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(2);70-72.
- [15] 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, 3(1):49-52.
- [16] 张朝阳,彭平安,宋建中,等. 改进 BCR 法分析国家土壤标准 物质中重金属化学形态[J]. 生态环境学报, 2012,21(11): 1881-1884.
- [17] 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.
- [18] 于 兵,门明新,刘霈珈,等. 有机酸对重金属污染土壤的淋洗效果[J].江苏农业科学,2018,46(13);284-287.
- [19] ZHANG W, TONG L, YUAN Y, et al. Influence of soil washing with a chelator on subsequent chemical immobilization of heavy metals in a contaminated soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(1):578-587.
- [20] 刘青林. 高浓度重金属复合污染土壤的复配淋洗技术研究 [D]. 杭州:浙江大学,2018.
- [21] 张东明,吕 新,王海江,等.工业区农田土壤有效态重金属相 关性分析及空间分布研究[J]. 江苏农业科学,2018,46(12): 223-227.
- [22] 王建才,朱荣生,王怀中,等. 畜禽粪便重金属污染现状及生物 钝化研究进展[J]. 山东农业科学,2018,50(10):156-161.
- [23] 许中坚,许丹丹,郭素华,等. 柠檬酸与皂素对重金属污染土壤的联合淋洗作用[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(8):1519-1525
- [24] 王永壮,陈 欣,史 奕,等. 低分子量有机酸对土壤磷活化及 其机制研究进展[J]. 生态学杂志, 2018, 37(7):2189-2198.
- [25] 程明芳,金继运,李春花,等. 氯离子对作物生长和土壤性质影响的研究进展[J]. 浙江农业科学, 2010, 1(1):12-14.

(责任编辑:陈海霞)