

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0589

邱琼瑶,周航,邓贵友,等.2014.污染土壤中重金属的超声波强化 EDTA 洗脱及形态变化[J].环境科学学报,34(9):2392-2397

Qiu Q Y, Zhou H, Deng G Y, et al. 2014. Washing of heavy metals from a contaminated soil and changes in species with ultrasound-enhanced EDTA solutions[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 34(9): 2392-2397

污染土壤中重金属的超声波强化 EDTA 洗脱及形态变化

邱琼瑶,周航,邓贵友,廖柏寒*

中南林业科技大学环境科学与工程研究所,长沙 410004

收稿日期:2013-11-01

修回日期:2014-01-15

录用日期:2014-01-18

摘要:以 EDTA 为洗脱剂,对重金属污染土壤进行超声波强化洗脱正交实验,并用 Tessier 连续提取法研究了洗脱前后 Cd、Cu、Pb、Zn 的形态变化.结果表明,在 EDTA 浓度 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、固液比 1:20、超声波作用时间 16 min、超声波功率 54%、洗脱次数 4 次的条件下,对 4 种重金属洗脱率最大,分别为: Cd 83.6%、Cu 58.8%、Pb 98.0%、Zn 43.0%.在实验所设浓度范围内,随着 EDTA 浓度的升高,重金属洗脱率均有降低.形态分析结果显示,超声波强化 EDTA 洗脱能显著降低土壤重金属的残渣态含量.除土壤中 Zn 残渣态去除率只有 5.7%以外,超声波强化 EDTA 洗脱对土壤中 Cd、Cu、Pb 的残渣态去除率都很高,分别为 81.6%、62.3%、93.8%.

关键词:污染土壤;重金属;超声波;EDTA;形态分析

文章编号:0253-2468(2014)09-2392-06

中图分类号:X53

文献标识码:A

Washing of heavy metals from a contaminated soil and changes in species with ultrasound-enhanced EDTA solutions

QIU Qiongyao, ZHOU Hang, DENG Guiyou, LIAO Bohan*

Institute of Environmental Sciences and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004

Received 1 November 2013;

received in revised form 15 January 2014;

accepted 18 January 2014

Abstract: A washing orthogonal experiment of heavy metals from a contaminated soil was conducted with ultrasound-enhanced EDTA solutions, and changes in species of Cd, Cu, Pb and Zn in the soil were analyzed using the Tessier sequential extraction procedures before and after washing. Results showed that with 4 times of washing, the highest washing ratios for soil Cd, Cu, Pb, and Zn were 83.6%, 58.8%, 98.0%, and 43.0%, respectively, at EDTA concentration of $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, soil to liquid rate of 1:20, irradiation time of 16 min, and ultrasound power of 54%. Washing ratios of heavy metals decreased with increasing concentrations of EDTA solutions. The results of species analysis of heavy metals in the soil before and after washing indicated that residual fraction of heavy metals decreased significantly by using ultrasound-enhanced EDTA solutions. Except for Zn (only 5.7%), 81.6% of residual Cd, 62.3% of residual Cu, and 93.8% of residual Pb were removed from the tested soil in this experiment.

Keywords: contaminated soil; heavy metal; ultrasound; EDTA; species analysis

1 引言(Introduction)

土壤重金属污染一直是受到广泛关注的环境问题.在诸多土壤重金属污染的治理方法中,土壤淋洗修复技术是一种行之有效的污染土壤治理技术,具有修复效果稳定、易于操作等优点,适合于快速

修复受高浓度重金属和有机物污染的土壤与沉积物.土壤淋洗技术通常通过振荡等强化措施,提高土壤中重金属转移到洗脱液中的效果.常用的洗脱剂有无机酸(HCl、HNO₃等)、螯合剂(EDTA、柠檬酸等)、表面活性剂(SDS、鼠李糖脂等)、氧化剂(O₃、ClO₂等)等(李玉双等,2011).其中,EDTA(乙二胺

基金项目:国家环保部公益性行业科研专项(No.201009047);湖南省重点学科建设项目(No.2006180)

Supported by the Special Fund for Public Service Sector of National Environmental Protection Ministry (No.201009047) and the Provincial Key Course Projects (No.2006180)

作者简介:邱琼瑶(1988—),女,E-mail: qiuqiongyao1988@sina.com; * 通讯作者(责任作者),E-mail: liaobh1020@163.com

Biography: QIU Qiongyao(1988—), female, E-mail: qiuqiongyao1988@sina.com; * Corresponding author, E-mail: liaobh1020@163.com

四乙酸二钠盐)是目前最常用的洗脱剂之一,它能有效地去除污染土壤中的重金属元素,与强酸相比,其对土壤结构和理化性质影响较小,且容易回收和再生利用(Zhang *et al.*, 2007; Hong *et al.*, 2002).但是,传统的洗脱方法时间较长且容易造成地下水污染,使土壤淋洗技术很难大范围应用.如能找到一种可以在较短时间内高效去除土壤重金属的洗脱方法,将是非常有意义的.

超声波是频率高于 2 kHz 的声波,它具有方向性好、穿透能力强等特点.工业上,利用超声波进行清洗、干燥、杀菌、雾化等,是一种非常成熟且广泛应用的技术.超声波可直接作用于样品内部,且超声波作用于液体时会产生激烈而快速变化的机械运动,有利于土壤颗粒与洗脱剂的充分混合,比一般的机械搅拌更有效(金余其等, 2012; 席细平等, 2007).另一方面,超声空化作用可改变土壤结构以及细胞壁释放胞内物质,明显改变液体中的溶解态和颗粒态物质的特征,可以解吸附着在土壤颗粒及表面的固着态重金属离子而成为游离态,因而增加重金属的去除率(刘丽丽, 2010).利用超声波的这些特点,近年来已有一些应用超声波进行土壤重金属形态分析方面的研究. Benita Pérez-Cid 等(Benita *et al.*, 1999)将超声波加速应用到底泥样品的重金属形态提取,发现在第一和第二个阶段,振荡时间从 1 h 和 5 h 分别减少到 1 min 和 7 min;在第三和第四个阶段,提取时间从 6 h 和 5 h 减少到 9 min,并

且不需要温度控制过程;最后加醋酸铵提取只需要 2 min.彭靖茹等(2011)建立了超声波提取-火焰原子吸收光谱法快速测定土壤提取液中有效态 Cu、Fe、Zn、Mn 的方法,前处理时间由 120 min 缩短至 15 min,提高了分析效率.He 等(2011)发现,相比机械振动,超声波强化了底泥沉积物中 Hg 向水相的释放;藻类存在的情况下,超声作用 15 min 之内, Hg^{2+} 的洗脱率与机械振动作用 60 min 后 Hg^{2+} 的洗脱率相同.然而利用超声波辅助洗脱土壤中重金属的研究却鲜有报道.本研究采用正交实验研究超声波强化 EDTA 洗脱土壤重金属的最优条件,并采用 Tessier 连续提取法(Tessier *et al.*, 1979)分析洗脱前后土壤中重金属形态变化,以期超声波在土壤重金属洗脱方面的应用提供科学参考.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 实验材料

土壤样品采自湘南某矿区附近农田土壤.土样经风干去除杂质,研磨后分别过 2 mm 尼龙筛和 0.149 mm 尼龙筛,在塑料封口袋中保存待测.供试土壤基本理化性质见表 1.选用 EDTA 作为洗脱剂,在超声波(超声波细胞粉碎机:JY92-II DN,宁波新芝生物科技股份有限公司,频率 20~25 kHz;功率 60~650 W)作用下,对供试土壤进行实验室洗脱实验.

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the tested soil

土壤类型	pH	有机质/ ($g \cdot kg^{-1}$)	CEC/ ($cmol \cdot kg^{-1}$)	黏粒	粉粒	细砂	重金属总量/($mg \cdot kg^{-1}$)				内梅罗 污染指数
							Pb	Cd	Cu	Zn	
菜园土	6.25	12.07	10.82	20%	46%	30%	1067	28.8	79.0	1571	15
土壤Ⅲ级标准	>6.5	—	—	—	—	—	500	1.0	400	500	
供试土壤重金属形态分布											
交换态							15.3	6.35	0.41	115	
碳酸盐结合态							179	1.14	4.48	189	
铁锰结合态							169	2.13	18.6	745	
有机结合态							53.3	0.43	4.22	48.5	
残渣态							650	18.7	51.4	474	

注:本文内梅罗污染指数法(涂剑成等, 2012)评价均采用《土壤环境质量标准 GB15618—1995》(夏家淇等, 1996)Ⅲ级标准.

2.2 实验方法

2.2.1 实验设计 选用 EDTA 作为洗脱剂,参照 $L_{16}(4^5)$ 型正交表进行实验设计,选择对土壤重金属 Pb、Cd、Cu 和 Zn 洗脱效率有影响的 5 个因素: EDTA 浓度、固液比($g:mL$)、超声波作用时间、超声波功率和洗脱次数进行分析,每个因素均设置 4 个

水平,共 16 个实验处理,每个处理设 3 次重复.1~16 号实验为正交实验,17 号实验采用振荡 2 h 的洗脱方法,18 号实验采用超声波强化洗脱方法.实验设计详见表 2.

准确称取一系列 10.00 g 土样分别置于一系列 250 mL 离心瓶中,按照正交实验设计表中所列实验

条件进行超声波强化洗脱实验.然后 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 2 h(室温), $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 15 min, 过 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜, 保存滤液待测.

2.2.2 重金属形态分析 采用 Tessier 连续提取法 (Tessier *et al.*, 1979), 对最优条件下洗脱后的土壤中重金属进行形态分析.对比超声波强化 EDTA 洗脱前后土壤中 5 种形态的重金属含量变化.

2.3 样品分析方法

土壤 pH 值测定用酸度计 (pHs-3C, 上海精密科学仪器) 测定, 固液比为 $m(\text{固}):V(\text{液}) = 1:2.5$; 有机质含量采用水合热重铬酸钾氧化-比色法测定 (鲍士旦, 2005); 土壤中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 总量采用王水-

高氯酸消煮.所有样品中重金属 Pb、Cd、Cu 和 Zn 含量用 ICP-OES 测定 (ICP 6300, Thermo), 同时全程做空白实验.

3 结果与分析 (Results and analysis)

3.1 超声波强化 EDTA 对土壤重金属洗脱的影响

不同的重金属对人体健康的危害程度不同.为综合评价超声波强化 EDTA 对土壤中 Cd、Cu、Pb、Zn 的洗脱效果, 本文根据《土壤环境质量标准 GB15618-1995》(夏家淇等, 1995) III 级标准, 采用内梅罗污染指数法 (涂剑成等, 2012) 评价了超声强化洗脱后各土壤的污染状况, 结果列于表 2.

表 2 正交实验设计与结果 $L_{16}(4^5)$

Table 2 Design and results of the orthogonal experiment $L_{16}(4^5)$

编号	EDTA 浓度 (A) /($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	固液比 (B) /g:mL	时间 (C) /min	功率 (D)	洗脱次数 (E)/次	洗脱率				温度/ $^{\circ}\text{C}$	内梅罗 污染指数
						Cd	Cu	Pb	Zn		
1	20	1/5	0	2%	1	68.6%	38.8%	76.5%	21.3%	15.0	4.8
2	20	1/10	4	6%	2	73.9%	47.2%	84.1%	29.5%	18.5	4.0
3	20	1/15	8	18%	3	80.4%	53.0%	90.5%	36.7%	20.8	3.0
4	20	1/20	16	54%	4	83.6%	58.8%	98.0%	43.0%	29.5	2.5
5	50	1/5	4	18%	4	68.2%	50.2%	82.6%	34.3%	26.1	4.8
6	50	1/10	0	54%	3	66.0%	47.4%	77.9%	30.5%	19.0	5.1
7	50	1/15	16	2%	2	69.5%	47.9%	80.4%	29.5%	22.5	4.6
8	50	1/20	8	6%	1	63.0%	40.9%	71.9%	22.5%	20.0	5.6
9	100	1/5	8	54%	2	61.8%	47.7%	75.7%	28.3%	38.0	5.8
10	100	1/10	16	18%	1	60.7%	44.0%	72.0%	23.6%	29.9	5.9
11	100	1/15	0	6%	4	66.1%	49.7%	76.6%	30.0%	19.1	5.1
12	100	1/20	4	2%	3	52.4%	41.2%	62.7%	27.1%	17.0	7.2
13	200	1/5	16	6%	3	60.4%	49.9%	75.3%	29.6%	30.7	6.0
14	200	1/10	8	2%	4	58.2%	47.7%	70.7%	28.0%	20.6	6.3
15	200	1/15	4	54%	1	53.1%	40.3%	62.7%	18.4%	23.0	7.1
16	200	1/20	0	18%	2	56.4%	45.7%	68.2%	26.6%	17.0	6.6
17	50	1/10	0	0%	1	42.8%	26.4%	15.8%	11.1%	16.5	8.7
18	50	1/10	10	20%	1	79.8%	44.0%	61.8%	16.9%	24.7	3.1
	\bar{K}_1	21.0	27.5	17.5	18.8	22.0					
	\bar{K}_2	21.9	22.0	22.1	22.1	24.0					
温度	\bar{K}_3	26.0	21.4	23.4	23.4	21.9					
	\bar{K}_4	22.8	20.9	28.1	27.4	23.8					
	R	5.0	6.6	10.6	8.6	2.1					
内梅	\bar{K}_1	3.56	5.33	5.40	5.71	5.84					
罗污	\bar{K}_2	5.04	5.33	5.75	5.16	5.23					
染指	\bar{K}_3	6.00	4.95	5.16	5.08	5.31					
数	\bar{K}_4	6.48	5.46	4.76	5.12	4.69					
	R	2.92	0.51	1.00	0.64	1.16					

注: $\bar{K}_1, \bar{K}_2, \bar{K}_3, \bar{K}_4$ 表示各因素 4 个水平下的平均值, R 为同一因素各水平下平均值的极差.

采用综合平均法(庄楚强,2005)对正交实验结果进行直观分析,结果列于表 2.从表 2 可以看出,4 号实验(A₁B₄C₄D₄E₄)条件下,土壤重金属的综合洗脱效果最好.对污染土壤中 Cd、Cu、Pb、Zn 的洗脱率分别达到 83.6%、58.8%、98.0%和 43.0%.综合洗脱效果随着 EDTA 溶液浓度减小而变得更好,随着固液比、超声波作用时间、超声波功率和洗脱次数增大而变得更好.比较 5 个因素 4 个水平下洗脱后各土壤内梅罗污染指数平均值的极差,可知 $R_A > R_E > R_C > R_D > R_B$,说明 EDTA 溶液浓度对土壤重金属的综合洗脱效果影响最大,其次是洗脱次数,再其次是超声波作用时间和超声波功率,固液比对土壤重金属的综合洗脱效果的影响最小.方差分析结果(表 3)表明,EDTA 浓度对综合洗脱效果影响极显著,固液比、超声波作用时间、超声波功率和洗脱次数对土壤重金属综合洗脱效果的影响未达显著水平.

表 3 超声波强化 EDTA 洗脱后土壤内梅罗污染指数的方差分析
Table 3 Variance analysis for Nemerow pollution index of washed soil with ultrasound-enhanced EDTA solutions

方差来源	平方和	自由度	均方和	F	P
洗脱液浓度(A)	19.920	3	6.638	11.89	<0.05
固液比(B)	0.615	3	0.205	0.095	>0.05
时间(C)	2.205	3	0.735	0.361	>0.05
功率(D)	1.100	3	0.367	0.172	>0.05
洗脱次数(E)	2.775	3	0.925	0.466	>0.05

注: $F_{0.05}(3, 12) = 4.50$.

3.2 超声波作用前后重金属形态分布变化

重金属在土壤中的移动能力越强,其环境风险越大,而重金属的移动性直接与其在土壤中的存在形态相关(Mulligan *et al.*, 2001;雷鸣等,2005).人们普遍认为,生物可利用态主要指水溶态和交换态,这部分重金属易被作物吸收;生物潜在可利用态主要是碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机物结合态之和,该形态的重金属在较强酸性介质及适当的环境条件下会释放出来,是生物可利用态重金属的直接提供者;不可利用态一般指残渣态(Jung and Thornton, 1996;何孟常和云影,2003).为分析超声波强化 EDTA 洗脱对土壤中重金属形态的影响,采用 Tessier 连续提取法分析了洗脱前及采用最优条件(A₁B₄C₄D₄E₄)洗脱后土壤中重金属 Cd、Cu、Pb、Zn 各形态的含量.从图 1 可以看出,洗脱前土壤中 Cu、Pb 和 Zn 的生物可利用态都不高,但是潜在生物可利用态较高,存在潜在生物可利用风险.洗脱前,

土壤中 Cd 主要以残渣态存在,其次是交换态,其含量分别占土壤总 Cd 含量的 65.1%和 22.1%;采用最优条件洗脱后,土壤中 Cd 的残渣态和交换态去除率分别为 81.6%和 95.2%,剩余含量分别为 3.44 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 0.31 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.Cu 在土壤中主要以残渣态存在,其次是铁锰氧化物结合态,其含量分别占土壤总 Cu 含量的 65.0%和 23.5%;采用最优条件洗脱后,土壤中 Cu 的残渣态和铁锰氧化物结合态去除率分别为 62.3%和 71.9%,剩余含量分别为 19.3 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 5.22 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.Pb 在土壤中主要以残渣态存在,其含量占土壤中 Pb 含量的 60.9%;采用最优条件洗脱后,土壤中残渣态 Pb 的去除率为 93.8%,剩余含量为 40.15 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.Zn 在土壤中主要以铁锰结合态和残渣态存在,其含量分别占土壤总 Zn 含量的 47.4%和 30.1%;采用最优条件洗脱后,土壤中 Zn 的残渣态和铁锰氧化物结合态去除率分别为 5.7%和 63.1%,剩余含量分别为 446.6 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 274.8 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

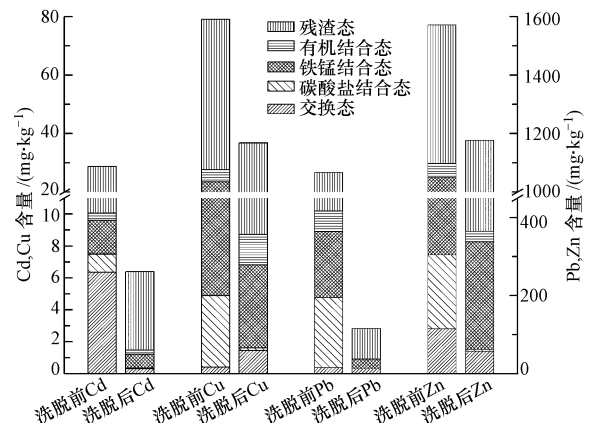


图 1 超声波强化 EDTA 洗脱作用前后土壤中重金属形态分布
Fig.1 Species of heavy metals in the tested soil before and after washing with ultrasound-enhanced EDTA solutions

洗脱后的土壤中,Cu 总量为 28.06 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,Pb 总量为 77.87 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别达到国家土壤环境质量一级标准和二级标准(GB15618—1995)(夏家淇等,1995).Cd 和 Zn 总量分别为 4.91 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 811.7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,仍然超过土壤环境质量三级标准.主要原因可能是原土污染程度太高(内梅罗污染指数为 15),其中 Cd 和 Zn 总量分别为 28.8 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 1571 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

4 讨论(Discussion)

EDTA 是一种非选择性金属螯合剂,其分子能

和绝大部分重金属离子形成稳定的 1:1 的螯合物 (Sun *et al.*, 2001; 许超等, 2009). 本实验中, 在 EDTA 浓度为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 固液比 1:20 的条件下, 采用常规方法振荡 2 h 后, Cd、Cu、Pb、Zn 的去除率分别为 42.8%、26.4%、15.8% 和 11.1%, 而在相同条件下, 采用超声波作用振荡 2 h 后, Cd、Cu、Pb、Zn 的平均去除率分别为 79.8%、44.0%、61.8% 和 16.9%. 这说明超声波对土壤中重金属的洗脱有强化作用, 促进了重金属向洗脱液的扩散, 能提高土壤中 Cd、Cu、Pb、Zn 的解吸率.

许多研究结果表明, 在一定的浓度范围内, EDTA 溶液浓度越高, 洗脱效果越好, 最后达到平衡 (董汉英等, 2010; 可欣等, 2007). 本实验中, 随着 EDTA 浓度的增加, 4 种金属的洗脱率均呈现下降趋势. 出现这种情况的原因目前尚不明确. 超声波作用时间和超声波功率这 2 个与超声波作用相关的参数, 对土壤重金属综合洗脱效果的影响未达显著水平. 这可能是由于, 随着超声波作用时间的延长和功率的增大, 超声波产生的热效应明显增大, 即损失的超声波能量越大. 也有可能是由于实验所选用的 EDTA 溶液浓度偏高, 在一定程度上掩盖了超声波作用时间和功率对洗脱率的提高效果.

有研究表明, EDTA 能有效地去除土壤中交换态、碳酸盐结合态和氧化物结合态重金属, 而对有机态和残余态部分重金属作用效果不明显 (Newman *et al.*, 1997). 本实验中, 超声波强化 EDTA 洗脱不仅对 4 种重金属前 4 种形态去除率较高, 对其残渣态去除率也很高. 这说明超声波可提高固体颗粒表面的剪切力, 破坏土壤颗粒表面, 与土壤结合较为稳定的重金属也被释放出来.

5 结论 (Conclusions)

1) 超声波对 EDTA 洗脱土壤中重金属有强化作用, 在实验所设 EDTA 浓度范围内 ($20 \sim 200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 供试土壤中 Cd、Cu、Pb、Zn 的洗脱率随着 EDTA 浓度降低而增大.

2) 超声波强化 EDTA 洗脱土壤中重金属的最优条件为: EDTA 浓度 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 固液比 1:20, 超声波作用时间 16 min, 超声波功率 54%, 洗脱 4 次. 此时, 土壤中 Cd、Cu、Pb、Zn 的洗脱率最高分别为 83.6%、58.8%、98.0% 和 43.0%.

3) 超声波强化 EDTA 洗脱不仅能有效去除交换态、碳酸盐结合态和氧化物结合态重金属, 也有助

于有效去除有机结合态和残渣态重金属. 本实验中, 除土壤中 Zn 残渣态去除率只有 5.7% 以外, 超声波强化 EDTA 洗脱对土壤中残渣态 Cd、Cu、Pb 的去除率分别达到 81.6%、62.3%、93.8%.

责任作者简介: 廖柏寒 (1957—), 男, 博士, 教授, 主要从事重金属在土壤植物系统中化学行为、重金属污染土壤修复治理的研究. E-mail: liaobh1020@163.com.

参考文献 (References):

- 鲍士旦. 2005. 土壤农化分析 [M]. 北京: 中国农业出版社. 30-35
- 董汉英, 仇荣亮, 赵芝灏, 等. 2010. EDTA 淋洗修复 Cu 污染土壤的去除效率与适宜淋洗剂用量的选取 [J]. 中山大学学报 (自然科学版), 49(3): 136-139
- 何孟常, 云影. 2003. 镉矿区土壤中镉的形态及生物有效性 [J]. 环境化学, 22(2): 126-130
- He Z Q, Siripornadulsil S, Sayre R T, *et al.* 2011. Removal of mercury from sediment by ultrasound combined with biomass (*Transgenic Chlamydomonas reinhardtii*) [J]. *Chemosphere*, 83(9): 1249-1254
- Hong P K A, Li C, Jiang W M. 2002. Chelating agents for Extraction of Heavy Metals from Soil [M]. Berlin: Springer. 9-20
- 金余其, 褚晓亮, 郑晓园, 等. 2012. 超声波辅助萃取油泥回收原油的试验研究 [J]. 浙江大学学报 (工学版), 46(12): 2178-2183
- Jung M C, Thornton I. 1996. Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead-zinc mine in Korea [J]. *Applied Geochemistry*, 11(1/2): 53-59
- 可欣, 李培军, 张昀, 等. 2007. 利用乙二胺四乙酸淋洗修复重金属污染的土壤及其动力学 [J]. *应用生态学报*, 18(3): 601-606
- 雷鸣, 廖柏寒, 曾清如, 等. 2005. 两种污染土壤中重金属 Pb, Cd, Zn 的 EDTA 萃取及形态变化 [J]. *农业环境科学学报*, 24(6): 1233-1237
- 李玉双, 胡晓钧, 孙铁珩, 等. 2011. 污染土壤淋洗修复技术研究进展 [J]. *生态学杂志*, 30(3): 596-602
- 刘丽丽. 2010. 土壤中重金属的形态分析及重金属污染土壤的修复 [D]. 苏州: 苏州科技学院. 24
- Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F. 2001. Heavy metal removal from sediments by bio-surfactants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 85(1/2): 111-125
- Newman A P, Lorimer J P, Mason T J, *et al.* 1997. An investigation into the ultrasonic treatment of polluted solids [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 4(2): 153-156
- 彭靖茹, 甘志勇, 农耀京. 2011. 超声波提取-火焰原子吸收光谱法连续测定土壤中有效铜铁锌锰 [J]. *分析科学学报*, 27(2): 261-263
- Pérez-Cid B, Lavilla I, Bendicho C. 1999. Use of ultrasonic energy for

- shortening the sequential extraction of metals from river sediments [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 73(2): 79-92
- Sun B, Zhao F J, Lombi E, *et al.* 2001. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA [J]. *Environmental Pollution*, 113(2): 111-120
- Tessier A, Campbell P G, Blason M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844-851
- 涂剑成, 赵庆良, 杨倩倩, 等. 2012. 东北地区城市污水处理厂污泥中重金属的形态分布及其潜在生态风险评价[M]. *环境科学学报*, 32(3): 689-695
- 席细平, 马重芳, 王伟. 2007. 超声波技术应用现状[J]. *山西化工*, 27(1): 25-29
- 夏家洪, 蔡道基, 夏增禄, 等. 1996. GB15618—1995 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社
- 许超, 夏北成, 林颖. 2009. EDTA 对中低污染土壤中重金属的解吸动力学[J]. *农业环境科学学报*, 28(8): 1585-1589
- Zhang W, Tsang D C, Lo I M. 2007. Removal of Pb by EDTA-washing in the presence of hydrophobic organic contaminants or anionic surfactant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 155(3): 433-439
- 庄楚强. 2005. 应用数理统计基础[M]. 广州: 华南理工大学出版社. 230-239