

农田土壤重金属 Cd 的环保淋洗剂筛选研究

胡园^{1,2}, 林莉^{1,2}, 胡艳平^{1,2}, 黎睿^{1,2}

(1.长江科学院 流域水环境研究所, 武汉 430010;

2.长江科学院 流域水资源与生态环境科学湖北省重点实验室, 武汉 430010)

摘要:土壤淋洗是一种有效修复重金属污染土壤的方法,而淋洗剂的选择是淋洗过程的关键因素,直接影响淋洗效率。研究了4种淋洗剂(乙酸、柠檬酸、 CaCl_2 、 FeCl_3)对Cd轻度污染的农田土壤淋洗性能及影响因素。结果表明:淋洗效果依次为 FeCl_3 >柠檬酸>乙酸> CaCl_2 ; FeCl_3 的淋洗机理是 Fe^{3+} 与土壤中的 Cd^{2+} 离子交换,其水解出的 H^+ 可促进碳酸盐结合态Cd溶出, Cl^- 还可与 Cd^{2+} 形成稳定的螯合物;经优化后的最佳的淋洗条件是固液比为1:5,浸提时间为4 h,此时乙酸、柠檬酸、 CaCl_2 和 FeCl_3 的最大土壤Cd去除率分别为30.24%、24.62%、24.82%、81.90%;pH值对淋洗效果的影响较大,除 CaCl_2 外,3种淋洗剂的淋洗效果都随pH值的升高而降低(pH值在2.5~5.0范围内), FeCl_3 的淋洗效果降低最为显著。研究成果可为Cd污染农田土壤修复提供技术支撑。

关键词:农田土壤;重金属镉污染;土壤淋洗; FeCl_3 ;有机酸

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:1001-5485(2019)09-0023-06

Selecting Ferric Chloride as an Environmental-friendly Washing Agent for Heavy Metal Cadmium in Farmland Soil

HU Yuan^{1,2}, LIN Li^{1,2}, HU Yan-ping^{1,2}, LI Rui^{1,2}

(1.Basin Water Environment Department, Yangtze River Scientific Research institute, Wuhan 430010, China;

2.Hubei Provincial Laboratory of Basin Water Resources and Eco-environmental Sciences,

Yangtze River Scientific Research institute, Wuhan 430010, China)

Abstract: Soil washing is an effective approach for the remediation of heavy metal contaminated soil. Soil washing agent is a crucial factor which directly affects the efficiency of washing. We examined the performances of four washing agents, inclusive of acetic acid, citric acid, CaCl_2 , and FeCl_3 , in purifying farmland soil slightly contaminated by Cadmium (Cd) and the influential factors. We found that the effect of FeCl_3 is the optimum, followed by citric acid, acetic acid, and CaCl_2 in sequence. The H^+ hydrolyzed from the exchange between Fe_3^+ from FeCl_3 solution and Cd^{2+} from the soil stimulated the dissolution of carbonate bounded form of Cd; Cl^- together with Cd^{2+} could also form a stable chelate. In optimized operation condition (solid-liquid ratio at 1:5, and washing for 4 hours), the maximum removal rate of Cd was 30.24%, 24.62%, 24.82%, and 81.90% by acetic acid, citric acid, CaCl_2 , and FeCl_3 , respectively. The pH value of soil had large impact on the washing effect. Apart from CaCl_2 , the washing effects of the other three washing agents all declined with the rising of pH value within 2.5-5.0, among which the washing effect of FeCl_3 underwent the most severe decline.

Key words: farmland soil; cadmium contamination; soil washing; FeCl_3 ; organic acids

收稿日期:2018-02-07;修回日期:2018-04-17

基金项目:水利部公益性行业科研专项(201501019)

作者简介:胡园(1988-),女,湖北麻城人,助理工程师,主要从事土壤修复技术研究。E-mail:agilent1005@126.com

通信作者:林莉(1983-),女,湖北咸宁人,教授级高级工程师,博士,主要从事水环境治理研究。E-mail:artemis066@163.com

1 研究背景

土壤重金属污染成为全球关注的焦点问题,污水灌溉、工业排放、生活垃圾堆放等都有可能造成土壤重金属污染^[1-3]。据统计,我国每年有超过 1.0×10^7 t 的粮食是因土壤重金属污染而造成减产的,此外,每年被重金属污染的粮食也多达 1.2×10^7 t,造成的经济损失多达 200 亿元^[4]。尤其是近年来伴随着采矿、冶金等工业的发展,我国农业土壤受重金属污染状况日趋严重。在所有重金属污染中,以铬、铜、铅、锌、镉、砷等重金属污染最为突出。其中,镉(Cd)是土壤重金属污染较突出、毒性最强的重金属元素之一,被镉污染的空气和食物会对人体产生严重的危害,引发日本“痛痛病”的罪魁祸首就是镉中毒。土壤中过量的镉会抑制植物的正常生长,其在可食部分的残留还可通过食物链影响人体健康^[5]。

土壤淋洗是一种有效修复重金属污染土壤的方法。土壤淋洗修复法具有成本低、工期短、工艺简单、效果显著等优点,是一种常见的实用技术^[6-7],已被欧美等发达国家应用于实际工程中。其原理是利用化学药剂通过解吸和溶解作用把重金属从固相土壤转移到液相的淋洗液中,以达到去除土壤重金属的目的^[8]。采用无机酸、碱溶液作为淋洗剂,极易引起土壤结构破坏、pH 值变化、肥力下降;人工螯合剂和表面活性剂则因难生物降解、使用成本过高等原因,难以普遍应用^[9-12]。而中性盐因化学性质较温和、价格偏低、对土壤的破坏性小,是较理想也是应用最多的淋洗剂。Makino 等^[13-15]的研究显示,CaCl₂溶液能有效提取土壤中的 Cd,且对农作物(水稻、大豆)的生长不产生影响;Isoyama 等^[16]得出的结论是:采用 1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L CaCl₂ 依次对土壤进行淋洗,发现铅(Pb)的淋洗效果显著。低分子量有机酸是根系分泌物中重要的组成部分,属于天然螯合剂,虽其络合能力弱,但易降解,使用安全^[17],主要包括乙酸、草酸、苹果酸和柠檬酸等,也是目前研究较多的对象。罗冰等^[18]研究发现,用 0.4 mol/L 的柠檬酸浸提 1 h 后,对 Cu 和 Zn 的去除率分别可达 65.3% 和 74.8%。Moon 等^[19]发现:2 mol/L 的酒石酸对土壤中

Zn 的去除率可达 83.1%,而 1 mol/L 的草酸对土壤中 Zn 的去除率可达 72.9%。易龙生等^[20]进行试验研究发现:用 0.6 mol/L 的柠檬酸淋洗振荡重金属污染土壤 8 h 后,能同时去除污染土壤中 37.7% 的 Cu、35.4% 的 Pb 以及 44.2% 的 Zn。但目前无论是利用中性盐还是利用低分子有机酸进行的化学淋洗土壤修复研究大多针对重金属含量较高的土壤^[21-22]。针对重金属轻度污染农田土壤的修复研究相对较少。

本文尝试利用中性盐与低分子有机酸淋洗修复 Cd 轻度污染的农田土壤,开展淋洗剂的筛选研究,并探讨了固液比、浸提时间、pH 等因素对淋洗效果的影响,分析了淋洗剂对 Cd 的洗脱机理。研究成果可为我国 Cd 污染农田土壤修复提供技术支撑。

2 材料与方法

2.1 供试材料

本文以湖南省长沙县北山镇(28°26′38″N, 113°03′50″E)的湖南省农业科学院重金属污染水稻试验田土壤为供试土壤,对该区域内水田采用“S”形布点法进行采样,布设多个采样点,采样深度为 0~20 cm,将各点采集的土样混合均匀后,经自然风干、研磨、过 4 mm 筛,备用。该土壤的理化性质如表 1 所示。从表 1 可以看出,供试土壤为酸性土壤,其中土壤 Cd 含量为 1.04 mg/kg,严重超出了《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)中农田土壤二级标准的 Cd 限值 0.30 mg/kg,但其他重金属含量未超标。淋洗试验所用乙酸、柠檬酸、CaCl₂、FeCl₃均为分析纯,试验用水为电阻率>18.2 MΩ·cm 的超纯水。

2.2 试验方法

2.2.1 淋洗方法

称取 5.00 g 过 2 mm 筛的土壤置于 50 mL 离心管中,按 1:5 的固液比,分别加入配制好的淋洗剂(乙酸、柠檬酸、CaCl₂、FeCl₃) 25 mL,均设置 6 个浓度梯度(0.00, 0.02, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 mol/L)。将其置于恒温摇床上,在 25 ℃ 和 200 r/min 条件下提取 24 h。然后以 6 000 r/min 离心 10 min,上清液用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤,上机检测滤液中 Cd 含量。每个处理重复 3 次。

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Physicochemical properties of test soil

项目	重金属含量/(mg·kg ⁻¹)						pH 值	氧化还原 电位/mV	电导率/ (mS·cm ⁻¹)	有机质含量/ (g·kg ⁻¹)
	Cd	Pb	As	Cr	Cu	Ni				
实测值	1.04	63.98	24.88	37.85	22.42	19.64	5.20	310	2.03	13.4
土壤环境质量标准值(二级)	0.30	250.00	30.00	250.00	50.00	40.00	<6.50	—	—	—

2.2.2 淋洗条件的优化

(1) 固液比: 称取2.00 g过2 mm筛的土壤置于50 mL离心管中, 按1:2.5, 1:5, 1:10, 1:20的固液比, 分别加入5, 10, 20, 40 mL淋洗剂(淋洗剂浓度分别为: 1.00 mol/L的乙酸、0.10 mol/L的柠檬酸、0.05 mol/L的CaCl₂和0.05 mol/L的FeCl₃)。其他步骤与2.2.1节相同。

(2) 浸提时间: 称取5.00 g过2 mm筛的土壤置于50 mL离心管中, 分别加入25 mL最优淋洗剂。在25℃和200 r/min条件下, 浸提提取时间设置为0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0 h, 其他步骤与2.2.1节相同。

(3) 淋洗液pH值: 用0.1 mol/L的HNO₃和1.0 mol/L的NaOH溶液分别调节最优淋洗液pH值为2.5, 3.0, 4.0, 5.0, 称取5.00 g过2 mm筛的土壤置于50 mL离心管中, 分别加入已调好pH值的淋洗剂25 mL。其他步骤与2.2.1节相同。

2.2.3 测定项目与方法

2.2.3.1 土壤Cd总量及淋洗液中Cd含量测定

土壤Cd总量的测定采用HNO₃-HF-H₂O₂微波消解, 微波等离子体发射光谱仪法(简称MP-AES, Agilent MP4200, 美国)测定^[23-24]。淋洗液中的Cd含量直接上机测定^[24]。分析过程中加入国家标准土壤样品(标样GBW07427(GSS—13)华北平原、标样GBW07428(GSS—14)四川盆地)进行质量控制, 采用国家标准物质中心提供的Cd标准储备液(100 mg/L)配制标准系列溶液。

2.2.3.2 土壤基本理化指标测定

土壤pH值、氧化还原电位、有机质、土壤颗粒组成等指标依据《土壤农业化学分析方法》^[25]测定。

2.2.4 数据处理

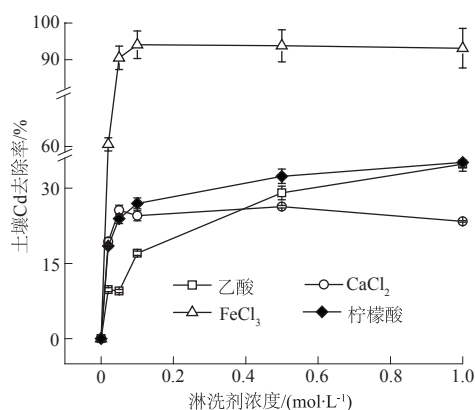
试验数据采用Excel 2010进行分析处理, 采用origin 9.0进行绘图。试验结果以3个重复的平均值±方差(SD)的形式表示。

3 结果与分析

3.1 不同淋洗剂对土壤中Cd的洗脱效果

图1为不同淋洗剂浓度下土壤Cd去除率。从图1可以看出, 4种淋洗剂中FeCl₃的淋洗效果最佳, 这与Makino等^[13]对多种淋洗剂的试验研究得出的结论类似。当FeCl₃浓度为0.05 mol/L时, 土壤Cd去除率可达90%以上, 其他3种淋洗剂淋洗效果较差, Cd去除率仅为20%~30%。

用超纯水作为淋洗剂的对照组中Cd的浓度都未检出, 说明目标土壤中水溶态Cd含量很少。4种



注: 固液比为1:5, 浸提时间为12 h。

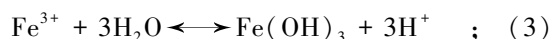
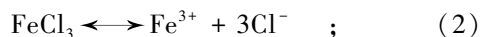
图1 不同淋洗剂浓度下土壤Cd去除率
Fig.1 Removal rate of Cd at varying concentration of leaching agent

淋洗剂对Cd都有一定的洗脱效果, 主要是因为FeCl₃、CaCl₂、乙酸、柠檬酸都能提供阳离子, 且能与土壤中的阳离子发生离子交换, 使得Cd²⁺活化到溶液中。而Cd²⁺又会与溶液中的阴离子基团发生螯合反应, 生成稳定的螯合物, 使其不宜再被土壤或植物吸附。4种淋洗剂的螯合反应方程式为



式中: M为阴离子基团; y, x分别为阴阳离子基团个数; n为阴离子基团带电数(n=1, 2, 3), x, y, n皆为整数且≥1。

由于低分子有机酸仅能提供H⁺, 而H⁺置换土壤中Cd²⁺的能力较弱, 使得溶液中的有机阴离子基团能结合的Cd²⁺较少, 淋洗效率较低; 而CaCl₂和FeCl₃能提供金属离子Ca²⁺和Fe³⁺, 且置换土壤中Cd²⁺的能力强, 因此淋洗效率较好。但相比而言, FeCl₃的淋洗效果更佳, 这是因为FeCl₃淋洗剂不仅能提供Fe³⁺, Fe³⁺还可以水解出更多的H⁺, 以维持低pH值的反应环境, 可以溶解出更多的碳酸盐结合态Cd²⁺, Cd²⁺又能与溶液中的Cl⁻形成稳定螯合物^[13, 26-28]。FeCl₃淋洗反应过程可能的反应方程式如式(2)一式(7)所示。



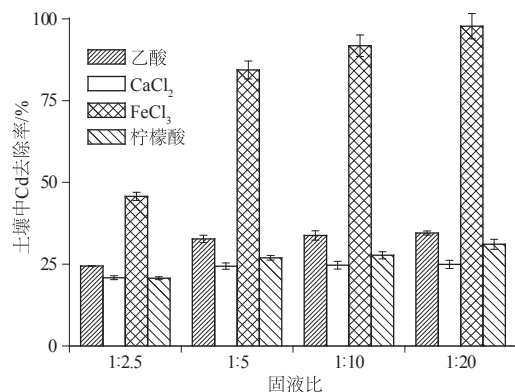
淋洗反应过程中存在上述反应方程式, 但由于各种因素的影响, 实际发生的化学反应过程中按方程式(4)一式(7)依次进行, 但化学反应的进行会越来越困难。

从图 1 可知,淋洗剂的淋洗效果随着淋洗剂浓度的增加而增加,但达到一定程度后,淋洗剂效果增速减缓甚至不再增加,此时的淋洗剂浓度为最优淋洗浓度。图 1 中,FeCl₃ 的最优淋洗浓度为 0.05 mol/L, CaCl₂ 的最优淋洗浓度为 0.05 mol/L, 柠檬酸的最优淋洗浓度为 0.10 mol/L, 而在所选试验浓度中,乙酸的淋洗效果随淋洗剂浓度的增加呈上升趋势,故选择最大的淋洗剂浓度作为乙酸的最优淋洗浓度,即为 1.00 mol/L。故后续试验中乙酸、柠檬酸、CaCl₂ 和 FeCl₃ 所选浓度分别为 1.00, 0.10, 0.05, 0.05 mol/L。

3.2 浸提影响因素

3.2.1 固液比的影响

探究不同固液比(1:2.5, 1:5, 1:10, 1:20)条件下,4 种淋洗剂对土壤中 Cd 的去除效果,试验结果见图 2。由图 2 可知,0.05 mol/L FeCl₃ 的淋洗效果最优,且淋洗效果随固液比的增大而增加。对比其他 3 种淋洗剂,1.00 mol/L 乙酸的淋洗效果较好,且在固液比为 1:5 时,基本可以达到最佳淋洗效果,继续增大淋洗剂体积对淋洗效果的改变并不显著;对于 0.05 mol/L CaCl₂, 0.10 mol/L 柠檬酸而言,淋洗效果也类似。因此,供试土壤淋洗时固液比选择 1:5 较为合适。



注:乙酸、柠檬酸、CaCl₂ 和 FeCl₃ 淋洗剂浓度分别为 1.00, 0.10, 0.05, 0.05 mol/L, 浸提时间为 4 h。

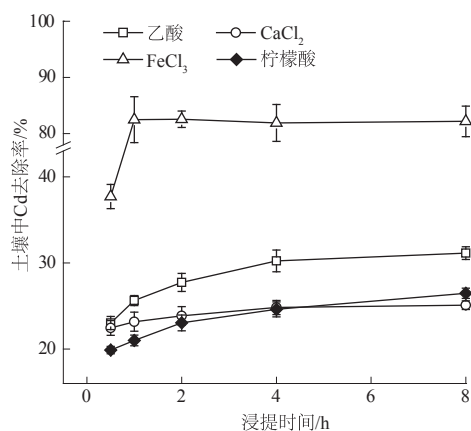
图 2 不同固液比下土壤中 Cd 的去除率

Fig.2 Removal rate of Cd at varying solid-liquid ratio

3.2.2 浸提时间的影响

浸提时间是淋洗过程中影响淋洗效率的一个重要因素,淋洗剂和土壤重金属的交换传质与淋洗浸提时间紧密相关^[29],不同的浸提时间意味着淋洗剂与土壤相互作用的时间不同。选用最优淋洗浓度,开展了不同浸提时间条件下 4 种淋洗剂对土壤中 Cd 去除效果的研究,试验结果见图 3。由图 3 可见,0.05 mol/L FeCl₃ 达到反应平衡所需的时间最短,仅需 1 h,其反应过程可以分为 2 个阶段:前 1 h 内为

快速反应阶段,1 h 时 Cd 的去除率可达 82.5%,1 h 后反应达到平衡,平衡时的去除率维持在 82% 左右;而 0.05 mol/L CaCl₂ 的反应平衡时间为 2 h;而 1.00 mol/L 乙酸和 0.10 mol/L 柠檬酸的反应平衡时间均为 4 h;平衡后,各淋洗剂的淋洗效果变化不大。孙涛等^[10]研究了淋洗浸提时间对淋洗效果的影响,发现浸提时间为 4 h 时,淋洗效果最佳。因此,为保证反应充分,后续试验的设置浸提时间为 4 h。在此条件下,乙酸、柠檬酸、CaCl₂ 和 FeCl₃ 对土壤中 Cd 的最大去除率分别为 30.24%, 24.62%, 24.82%, 81.90%。



注:乙酸、柠檬酸、CaCl₂ 和 FeCl₃ 淋洗剂浓度分别为 1.00, 0.10, 0.05, 0.05 mol/L, 固液比为 1:5。

图 3 不同浸提时间下土壤中 Cd 去除率

Fig.3 Removal rate of Cd at varying leaching time

3.2.3 pH 值的影响

淋洗剂的 pH 值是另一个影响去除率的重要因素^[30],pH 值影响淋洗剂中重金属的存在形态、淋洗剂的溶解能力以及对土壤重金属吸持和结合能力。一般而言,淋洗剂的 pH 值越低,淋洗溶解能力越强^[31],但土壤 pH 值过低或过高都会影响作物生长^[32]。由图 4 可知,FeCl₃ 溶液为酸性且 pH 值较低,调节 pH 值时,FeCl₃ 极易发生团聚沉淀,特别是

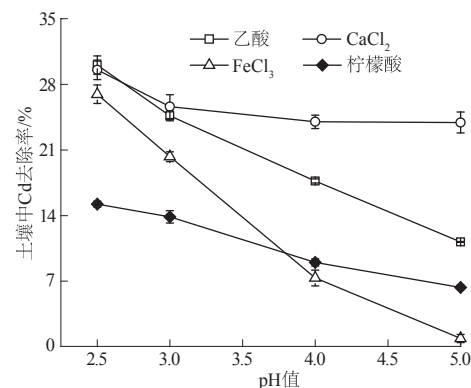


图 4 不同淋洗剂 pH 值下土壤中 Cd 的去除率

Fig.4 Removal rate of Cd at different pH values

pH 值>3 时, FeCl_3 淋洗剂的淋洗效果显著降低, 这是因为淋洗剂中的主要作用离子 Fe^{3+} 和 H^+ 都被 OH^- 中和, 溶液中的有效含量显著减少, 致使淋洗效果大大降低。

从图4可以看出, 低 pH 值有利于土壤中 Cd 的洗脱, 随 pH 值的升高, 土壤的淋洗效果逐渐降低。这可能是因为 pH 值升高不利于土壤中的碳酸盐结合态 Cd 的溶出, 且溶液中的 H^+ 浓度降低, 即与土壤中 Cd^{2+} 置换的离子量减少。乙酸、柠檬酸淋洗效果随 pH 值变化显著, 这与王叶^[33] 的试验研究结果相似。

对于 0.05 mol/L CaCl_2 而言, 其本身呈弱酸性, 一般 pH 值为 5~6; 而降低其 pH 值, 有利于土壤中的碳酸盐结合态镉的溶出, 使得其淋洗效果得到提升, 随 pH 值的升高, 逐渐接近其原始溶液 pH 值, 其淋洗效果变化不大。

4 结 论

针对 Cd 含量较低的农田土壤进行了淋洗修复研究, 开展了淋洗剂的筛选, 分析了淋洗剂对土壤重金属 Cd 洗脱工艺参数和洗脱机理。主要结论如下。

(1) 乙酸、柠檬酸、 FeCl_3 及 CaCl_2 4 种淋洗剂中, FeCl_3 对 Cd 污染农田土壤的淋洗效果最优, 最大去除率可达 90%, 此时的 FeCl_3 最优淋洗浓度为 0.05 mol/L。

(2) 淋洗剂 FeCl_3 的去除机理为: Fe^{3+} 不仅可以离子交换土壤中的 Cd^{2+} , 其水解出的 H^+ 可维持低 pH 值的反应环境, 使得碳酸盐结合态 Cd 可以有效溶出, Cl^- 还可与 Cd^{2+} 重金属形成稳定的螯合物。

(3) 乙酸、柠檬酸、 CaCl_2 及 FeCl_3 4 种淋洗剂优化后的淋洗条件为: 固液比为 1:5、浸提时间为 4 h, 在此条件下, 土壤中 Cd 的最大去除率分别达 30.24%, 24.62%, 24.82%, 81.90%; 当固液比为 1:5 时, FeCl_3 的反应平衡时间最短, 仅为 1 h。

(4) 低 pH 值有利于土壤中 Cd 的洗脱, 随 pH 值的升高, 目标土壤的淋洗效果逐渐降低, 且 FeCl_3 不适于 pH 值>3 的反应环境。

参考文献:

[1] 孙庆瑚, 汪再娟, 金 锋, 等. 环境镉污染对人体健康影响的研究[J]. 医学研究通讯, 2003(11): 20-21.
[2] LI Xiao-yu, LIU Li-juan, WANG Yu-gang, *et al.* Heavy Metal Contamination of Urban Soil in an Old Industrial

City (Shenyang) in Northeast China [J]. *Geoderma*, 2013, 192(1): 50-58.
[3] WANG Shuai-long, XU Xiang-rong, SUN Yu-xin, *et al.* Heavy Metal Pollution in Coastal Areas of South China: A Review[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 76(1/2): 7-15.
[4] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 北京出版社, 1996.
[5] 曾咏梅, 毛昆明, 李永梅. 土壤中镉的危害及其防治对策[J]. 云南农业大学学报, 2005, 20(3): 360-365.
[6] ABUMAIZAR R J, SMITH E H. Heavy Metal Contaminants Removal by Soil Washing[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 70(1/2): 71-86.
[7] VAN BENSCHOTEN J E, MATSUMOTO M R, YOUNG W H. Evaluation and Analysis of Soil Washing for Seven Lead-contaminated Soils [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1997, 123(3): 217-224.
[8] REED B E, CARRIERE P C, MOORE R. Flushing of a Pb(II) Contaminated Soil Using HCl, EDTA, and CaCl_2 [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1996, 122(1): 48-50.
[9] 曾 敏, 廖柏寒, 曾清如, 等. 3 种萃取剂对土壤重金属的去除及其对重金属有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(4): 979-982.
[10] 孙 涛, 毛霞丽, 陆扣萍, 等. 柠檬酸对重金属复合污染土壤的浸提效果研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(8): 2573-2581.
[11] 陈春乐, 王 果, 王珺玮. 3 种中性盐与 HCl 复合淋洗剂对 Cd 污染土壤淋洗效果研究[J]. 安全与环境学报, 2014, 14(5): 205-210.
[12] 陈海凤, 莫良玉, 范稚莲. 有机酸对重金属污染耕地土壤的修复研究[J]. 现代农业科学, 2009, 16(3): 141-143.
[13] MAKINO T, SUGAHARA K, SAKURAI Y, *et al.* Restoration of Cadmium Contamination in Paddy Soils by Washing with Chemicals: Selection of Washing Chemicals [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(1): 2-10.
[14] MAKINO T, KAMIYA T, TAKANO H, *et al.* Restoration of Cadmium Contaminated Paddy Soils by Washing with Calcium Chloride: Verification of On-site Washing [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147(1): 112-119.
[15] MAKINO T, KAMIYA T, TAKANO H, *et al.* Restoration of Cadmium Contaminated Paddy Soils by Washing with Chemicals: Effect of Soil Washing on Cadmium Uptake by Soybean [J]. *Chemosphere*, 2007, 67(4): 748-754.
[16] ISOYAMA M, WADA S I. Remediation of Pb-contaminated Soils by Washing with Hydrochloric Acid and Subsequent Immobilization with Calcite and Allophonic Soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143: 636-642.

- [17] 史志鹏.低分子量有机酸对两种污染土壤铅释放的影响[D].武汉:华中农业大学,2012.
- [18] 罗 冰,张清东.柠檬酸浸出土壤中铜、锌的优化设计[J].环境工程学报,2013,7(9):3629-3634
- [19] MOON D H, LEE J R, WAZNE M, *et al.* Assessment of Soil Washing for Zn Contaminated Soils Using Various Washing Solutions [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18(2): 822-825 .
- [20] 易龙生,王文燕,刘 阳,等.柠檬酸、EDTA 和茶皂素对重金属污染土壤的淋洗效果[J].安全与环境学报,2014,14(1): 225-228.
- [21] 李丹丹,郝秀珍,周东美.柠檬酸土柱淋洗法去除污染土壤中 Cr 的研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(10): 1999-2004.
- [22] 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.
- [23] GB/T 17141—1997,土壤质量铅、镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法[S].北京:中国环境出版社,1997.
- [24] HJ 700—2014,水质 65 种元素的测定电感耦合等离子体质谱法[S].北京:中国环境出版社,2014.
- [25] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业出版社,1999.
- [26] MAKINO T, TAKANO H, KAMIYA T, *et al.* Restoration of Cadmium Contaminated Paddy Soils by Washing with Ferric Chloride: Cd Extraction Mechanism and Bench-scale Verification [J]. Chemosphere, 2008, 70 (6): 1035-1043.
- [27] YANG Z, ZHANG S, LIAO Y, *et al.* Remediation of Heavy Metal Contamination in Calcareous Soil by Washing with Reagents: A Column Washing [J]. Procedia Environmental Sciences, 2012, 16(4): 778-785.
- [28] TOKUNAGA S, HAKUTA T. Acid Washing and Stabilization of an Artificial Arsenic Contaminated Soil [J]. Chemosphere, 2002, 46(1): 31-38.
- [29] 罗 希,林 莉,李青云.镉污染稻田土壤土柱淋洗修复研究[J].长江科学院院报,2017,34(6):24-28,34.
- [30] 严世红. 酸化土壤中镉化学形态特征与钝化研究[D]. 淮南:安徽理工大学,2014.
- [31] 李玉姣,温 雅,郭倩楠,等. 有机酸和 FeCl₃ 复合浸提修复 Cd、Pb 污染农田土壤的研究[J].农业环境学报, 2014,33(12):2335-2342.
- [32] 杨忠芳,陈岳龙,钱 鏊,等. 土壤 pH 对镉存在形态影响的模拟实验研究[J].地学前缘, 2005,12(1):252-260.
- [33] 王 叶.柠檬酸废水作为淋洗剂对土壤重金属镉的协同去除研究[D].青岛:中国石油大学,2014.

(编辑:姜小兰)

(上接第 17 页)

- [4] 郑西来,吴新利.西安市潜水污染的潜在性分析与评价[J].工程勘察,1997(4):22-25.
- [5] 景秀俊.考虑气候变化影响的空间水资源脆弱性指标体系的建立[J].水利水电快报,2012,33(6):9-14.
- [6] 夏 军,邱 冰,潘兴瑶,等.气候变化影响下水资源脆弱性评估方法及其应用[J].地理科学进展,2012,27(4):443-451.
- [7] 刘瑜洁,刘俊国,赵 旭,等.京津冀水资源脆弱性评价[J].水土保持通报,2016,36(3):211-218.
- [8] 周念清,赵 露,沈新平,等.基于压力驱动模型评价长株潭地区水资源脆弱性[J].同济大学学报(自然科学版),2013,41(7):1061-1066.
- [9] 唐国平,李秀彬,刘燕华.全球气候变化下水资源脆弱性及其评估方法[J].地球科学进展,2000,15(3):313-317.
- [10] 邓慧平,赵明华.气候变化对莱州湾地区水资源脆弱性的影响[J].自然资源学报,2001,16(1):9-15.
- [11] 夏 军,刘春蓁,任国玉.气候变化对我国水资源影响研究面临的机遇与挑战[J].地球科学进展,2011,26(1):1-11.
- [12] 潘争伟.区域水环境系统脆弱性评价的集对分析方法研究[D].合肥:合肥工业大学,2010.
- [13] 廖 强,张士锋,陈俊旭.北京市水资源短缺风险等级评价与预测[J].资源科学,2013,35(1):140-147.
- [14] 张学霞,武鹏飞,刘奇勇.基于空间聚类分析的松辽流域水资源利用风险评价[J].地理科学进展,2010,29(9):1032-1040.
- [15] 邹 君,郑文武,杨玉蓉.基于 GIS/RS 的南方丘陵区农村水资源系统脆弱性评价:以衡阳盆地为例[J].地理科学,2014,34(8):1010-1017.

(编辑:占学军)