

柠檬酸/柠檬酸钠淋洗铬污染土壤效果及弱酸可提取态铬含量的变化

梁丽丽^{1,2}, 郭书海^{1*}, 李刚¹, 李淑彩^{1,2}, 吴波^{1,2}, 张玲妍¹

(1.中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016; 2.中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 研究了用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸/柠檬酸钠(摩尔比为 1:1)复合淋洗剂对污染土壤中铬的淋洗效果, 及淋洗过程中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 $\text{Cr}(\text{III})$ 以及弱酸可提取态的含量随淋洗时间的变化。污染土壤取自于沈阳市沈北新区铬渣堆放场地污染土壤。结果表明, 在该复合淋洗剂的解吸附与络合的双重作用下, 总铬的短时间去除效率较高, 淋洗 8 h 和 24 h 的去除率分别为 33.6% 和 36.0%, 其中淋洗 24 h 时 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 $\text{Cr}(\text{III})$ 的去除率分别达到 38.5% 和 30.0%。淋洗过程中土壤中铬的形态发生了重新分配, 弱酸可提取态占总铬比例增加, 从而有利于铬在土壤中的迁移。

关键词 铬; 柠檬酸; 柠檬酸钠; 复合淋洗剂; 弱酸可提取态

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2011)05-0881-05

The Effects of Cr Removal from Contaminated Soil and the Content Changes of Acid Extractable Fraction by Citric/Sodium Citrate Leaching

LIANG Li-li^{1,2}, GUO Shu-hai^{1*}, LI Gang¹, LI Shu-cai^{1,2}, WU Bo^{1,2}, ZHANG Ling-yan¹

(1. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. Graduated School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The Cr removal effect of contaminated soil collected from a chromite ore processing residue (COPR) deposited site in Shenbei district, Shenyang, was studied by using $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ citric/sodium citrate (mole ratio 1:1) leaching. Batch experiments were also performed to determine the content changes of $\text{Cr}(\text{VI})$, $\text{Cr}(\text{III})$ and acid extractable fraction during the leaching process. Results demonstrated that a high removal efficiency of total Cr was achieved in a short contact time, being 33.6% within 8 h and 36.0% within 24 h, partially due to the desorption and complexation of citric/sodium citrate. The removal efficiency was 38.5% for $\text{Cr}(\text{VI})$ and 30.0% for $\text{Cr}(\text{III})$ by the end of the experiment. During the leaching process, the fractions of Cr were redistributed, and the amount of the acid extractable fraction in total Cr increased. It seemed that Cr was extracted from inaccessible fractions and was redistributed in accessible fractions, which enhanced the mobility of Cr in COPR soil.

Keywords Cr; citric acid; sodium citrate; composite leaching agent; acid extractable fraction

铬渣堆放场地土壤由于缺少防雨、防渗措施, 经过雨水冲淋、渗透, 对周边土壤和水环境造成了十分严重的污染。自 20 世纪 50 年代起, 全国多个省份先后有 70 余家铬盐企业, 累计产生铬渣 600 多万 t^[1]。铬渣

长期堆放引起的土壤污染, 因其中铬的含量高、与土壤矿物结合紧密等特点, 增大了其无害化处理的难度, 成为我国环境保护工作中一个十分突出的问题。

目前, 治理和修复铬污染土壤的方法有化学固定法、化学还原法、化学淋洗法、生物修复法、电修复法等。其中, 淋洗法因具有适用范围广、见效快、效果显著等特点, 有较好的实际应用前景^[2]。淋洗法的关键是找出有效的淋洗剂, 既要易于与土壤中铬元素结合, 又要符合对土壤理化性质无强破坏作用、经济实用和无二次污染等特点。目前研究和应用较多的淋洗剂主

收稿日期: 2010-11-15

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(09ZY441YZ); 国家高技术研究发展计划(863)(2009AA06310); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07208)

作者简介: 梁丽丽(1985—), 女, 硕士研究生, 主要从事土壤重金属污染治理的研究。E-mail: spring13@163.com

* 通讯作者: 郭书海 E-mail: shuhaiguo@iae.ac.cn

要包括柠檬酸^[3]和酒石酸^[4]等有机酸,以及 EDTA^[5]和 NTA^[6]类螯合剂。其中 柠檬酸作为一种环境友好型淋洗剂具有上述特点,淋洗效果也具有一定的优势。主要原因在于柠檬酸含有较多的羧基,可以很好的解吸土壤中吸附的磷,这与土壤中重金属的解吸机制十分相似^[7]。同时,柠檬酸还能通过络合作用去除土壤中重金属,而且适当增加柠檬酸根的浓度可以提高其去除效率。另外,复合淋洗剂比单一淋洗剂具有更优的效果。比如以 CaCl_2 和 HCl 复合淋洗剂修复重金属土壤,对 Cd 和 Pb 的去除率分别达到 70.8% 和 29.3%,与单一淋洗剂对比去除率均有所提高^[8]。因此,本实验针对铬污染土壤采用柠檬酸/柠檬酸钠(摩尔比为 1:1)复合淋洗剂。

尽管对淋洗法处理重金属污染土壤已经做了很多研究,但是仅局限于对淋洗剂的筛选^[9-10],而对于淋洗过程中价态和形态变化缺乏深入研究。原因在于铬在土壤中以 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 两种化学价态存在,其中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 为阴离子形式^[11],而且在一定条件下铬的价态和形态均会发生变化,这些都增大了研究的复杂性。Jean 等^[12]用柠檬酸淋洗铬-镍复合污染土壤,发现弱酸可提取态和可还原态的铬有所增加。同时,淋洗法普遍对于重金属的弱酸可提取态具有很好的去除能力^[13-14],也就是说,弱酸可提取态含量的变化是淋洗效果优劣的一个重要因素。因此,本文研究复合淋洗剂对污染土壤中铬去除效率的基础上,针对淋洗过程中铬弱酸可提取态的变化做了着重考察。

1 材料与方法

1.1 样品采集及分析方法

实验土壤取自于沈阳市沈北新区铬渣堆放场地($42^\circ 04' 04'' \text{N}$, $123^\circ 30' 15'' \text{E}$),采样深度为 0~20 cm。土样经自然风干后,除去其中石子和动植物残体等异物,通过 20 目尼龙筛(孔径 0.850 mm)。进行淋洗实验,并分别采用重铬酸钾容量法^[15]、酸度法^[15]和醋酸铵淋洗法^[15]测定土壤有机质、pH 和阳离子交换量等土壤理化性质(表 1)。再过 100 目筛(孔径 0.149 mm),经 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$ (优级纯)三酸消化^[15]后,用火焰原子吸收光谱仪测定土壤中总铬含量。土壤六价铬的测量用碱式消煮法^[16]。土壤中铬的形态分析用 BCR 连续分级提取法^[17]。

1.2 批处理淋洗实验方法

取 10 g 过 20 目筛的土样放入 100 mL 离心管中,按 2:1 液土比加入 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柠檬酸/柠檬酸钠

表 1 实验土壤基本理化性质

Table 1 Physical-chemical characteristics of the contaminated soil

有机质/%	pH	阳离子交换量/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	总 Cr/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
1.32	8.5	60.94	768.53

复合淋洗剂(柠檬酸与柠檬酸钠的摩尔比为 1:1)。用漩涡混合器(QILINBEIER 牌 QL-861 型)混合均匀,样品放在摇床(精宏牌 ZDP-250 型振荡培养器)上以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度恒温($25^\circ \text{C} \pm 2^\circ \text{C}$)振荡 4、8、12、16、20、24 h,所得样品以 $4500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 20 min(TIAN LI 牌 LD5-2A 型低速离心机),待样品固液分离静止后,弃去上清液,自然风干土壤。分别测定不同淋洗时间土壤中总铬和六价铬含量,以及总铬各形态含量。样品均有 3 个平行。

2 结果与分析

2.1 柠檬酸/柠檬酸钠复合淋洗剂淋洗效果

如图 1 所示,土壤中总铬含量随着淋洗时间的延长而降低。淋洗 8 h 后土壤中的总铬含量为 $511 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,此时总铬的去除率达到 33.6%。24 h 时总铬去除率为 36.0%。可以看出淋洗 8 h 后土壤总铬的去除率仅略有增长。

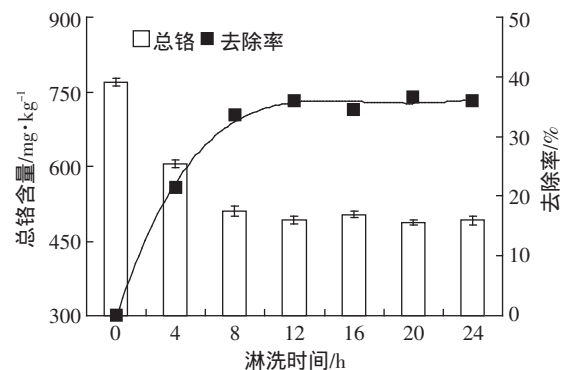


图 1 淋洗过程中土壤总铬的去除率和含量变化

Figure 1 Removal of Cr and content of Cr in the soil with changing contact time

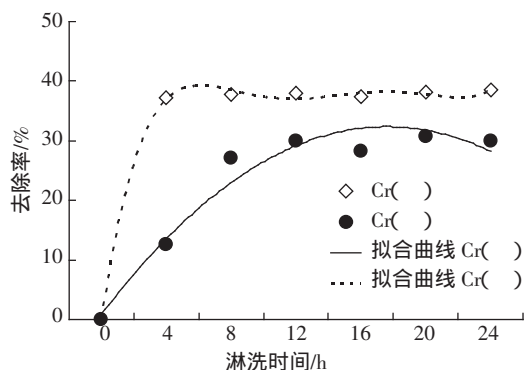
2.2 柠檬酸/柠檬酸钠淋洗过程中土壤 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 含量的变化

从表 2 可见, $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的含量均随着淋洗时间的延长而减少。图 2 显示, $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除率均呈现先快后慢的变化趋势。在柠檬酸/柠檬酸钠复合淋洗剂淋洗 24 h 后, $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除率分别达到 38.5% 和 30.0%。 $\text{Cr}(\text{III})$ 优先于 $\text{Cr}(\text{VI})$ 达到去除率平衡, $\text{Cr}(\text{III})$ 淋洗 4 h 后其去除率基本保

表 2 淋洗过程中土壤 Cr_T 、 Cr(III) 和 Cr(VI) 的含量变化Table 2 Contents of Cr_T , Cr(III) and Cr(VI) in the soil with changing contact time

淋洗时间/h	0	4	8	12	16	20	24
$\text{Cr}_T/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	769±55	604±46	510±48	493±38	503±35	487±23	492±44
$\text{Cr(VI)}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	74.6±5.06	46.9±3.17	46.4±3.91	46.3±2.89	46.8±1.58	46.2±1.43	45.9±2.90
$\text{Cr(III)}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	694	557	464	447	456	441	446

注: Cr_T 为总铬。

图 2 淋洗过程中 Cr(VI) 和 Cr(III) 的去除率趋势变化Figure 2 Removal of Cr(VI) and Cr(III) in the soil with changing contact time

持不变, Cr(III) 在淋洗 12 h 后基本保持平衡。

2.3 柠檬酸/柠檬酸钠淋洗过程中土壤里铬的弱酸可提取态变化

如图 3 所示, 弱酸可提取态铬(R1)含量经过该复合淋洗剂淋洗后呈现先增加后缓慢减小的趋势。淋洗 4 h 后土壤中 R1 含量增加量最为显著, 淋洗 12 h 时 R1 含量与总铬的比例达到最高, 即 32.9%, 而淋洗 12 h 后 R1 含量有所减少。

3 讨论

如图 1 所示, 土壤中总铬的浓度随着淋洗时间的

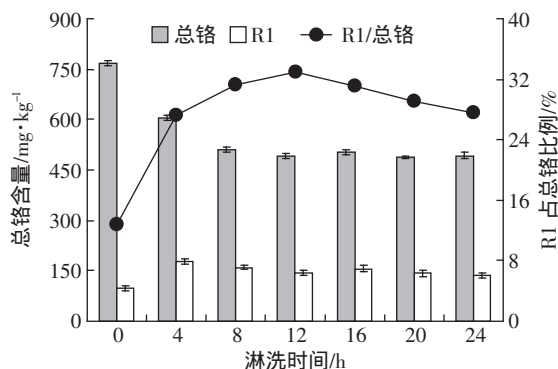


图 3 柠檬酸/柠檬酸钠淋洗过程中土壤中 R1 形态变化

Figure 3 Content of fraction R1 in the soil with changing contact time

延长而降低。淋洗 8 h 土壤中总铬含量为 $511 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 此时总铬的去除率达到 33.6%, 为 24 h 时总铬去除率的 93.4%, 表明该复合淋洗剂在短时间内可达到较理想效果。淋洗初期阶段淋洗快速而有效(如 0~8 h), 原因可能在于淋洗剂主要是作用于易接近状态的铬(可交换态和被土壤胶体吸附的铬^[12]), 随着淋洗时间延长, 淋洗剂必须通过溶解土壤矿物基质, 才能进一步释放难接近状态的铬(主要是靠价键结合的铬以及被土壤矿物晶格包裹的铬), 因此土壤中总铬含量在淋洗后期降低缓慢。与同类环境友好淋洗实验比较, 如周井刚等^[18] 研究发现, 用 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 EDTA 在 pH7、液土比为 10:1、淋洗时间为 18 h 的条件下处理重金属实际污染土壤, Cr 的去除率为 6.29%。Neale 等^[9] 用 HNO_3 、NaOH、柠檬酸、EDTA、DTPA、NTA 和氟硅酸做萃取剂, 对分别以沙土、泥沙土和粘土为主的 3 种类型被 Cr、Pb 和 Cd 污染的土样进行萃取, 结果表明, 只有氟硅酸和柠檬酸对 Cr 有一定的萃取率。可以看出, 柠檬酸/柠檬酸钠复合淋洗剂对 Cr 的淋洗效果优于其他同类型淋洗剂。

从表 2 可见, Cr(III) 和 Cr(VI) 的含量均随着淋洗时间的延长而减少。图 2 显示, Cr(III) 和 Cr(VI) 的去除率均呈现先快后慢的变化趋势。在柠檬酸/柠檬酸钠复合淋洗剂淋洗 24 h 后, Cr(III) 和 Cr(VI) 的去除率分别达到 38.5% 和 30.0%。由于原土中 Cr(III) 所占比例仅为总铬的 9.71%, 从绝对去除量看, 去除的铬绝大部分是 Cr(VI) 。可能原因在于, 该淋洗剂 pH 为 3.5~4.0, Cr(III) 在此 pH 条件下主要以 Cr^{3+} 存在, 难于与 OH^- 形成 Cr(OH)_3 沉淀^[19], 所以经过该复合淋洗剂的络合后, Cr(III) 可以有效地洗出。 Cr(VI) 在 pH<6 时主要以 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式存在, 在该 pH 条件下, 土壤对 Cr(VI) 的吸附量相对较多, 当 pH>6.5 时, 土壤吸附量随着 pH 的升高而大量减少, 因而利于 Cr(VI) 的去除。而本实验所用淋洗剂的 pH 属于不利于 Cr(III) 的洗出。

Cr(III) 和 Cr(VI) 在淋洗过程中去除率的变化存在明显差异(图 2), Cr(VI) 在淋洗 4 h 时已达到最终

去除率的96.4%,而从Cr(Ⅲ)的拟合曲线($R^2=0.98$)来看,淋洗12 h后,土壤中Cr(Ⅲ)的去除率才基本保持不变。其原因在于Cr(Ⅲ)通过柠檬酸溶解土壤中部分矿物基质,以及竞争表面活性位点作用而得到解吸,Cr(Ⅵ)则主要是与柠檬酸形成Cr(柠檬酸盐)的络合物^[20]得以去除。在淋洗初级阶段,柠檬酸/柠檬酸钠复合淋洗剂对土壤中铬的吸附作用快于络合,因此Cr(Ⅲ)先于Cr(Ⅵ)达到去除率平衡。同时,Cr(Ⅲ)在原土中比例达到了90.3%,且其去除率随淋洗时间不断增加,所以提高总铬去除率的关键在于提高Cr(Ⅲ)的去除效果,即提高复合淋洗剂的络合效果。

加拿大学者 Tessier 等^[21]在1979年提出了Tessier形态分析分类法。该方法把沉积物中的金属元素形态分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机硫化物结合态和残渣态。1986年Forstner^[22]等在此基础上提出了改进的六步提取法,将重金属形态分为可交换态、碳酸盐结合态、易可还原态、中等可还原态、氧化态及残渣态。但这两种方法的测试结果均存在可比性较差的缺点。1993年欧共体标准物质局提出了一种三级四步连续提取法(简称BCR连续分级提取法)^[23],具有良好的重现性。该方法将Tessier法中的可交换态和碳酸盐结合态结合为弱酸可提取态(R1),铁锰氧化物结合态为可还原态(R2),有机硫化物结合态为可氧化态(R3),而残渣态(R4)未变。本实验采取的是1998年修正后的BCR连续分级提取法^[12]测定R1含量。

如图3所示,R1经过该复合淋洗剂淋洗后含量显著增加,原土中R1含量占总铬的12.8%,淋洗时间为12 h时,R1含量与总铬的比例达到最高,即32.9%,是原土中R1与总铬比例的2.57倍。其原因可能是:柠檬酸/柠檬酸钠复合淋洗剂在反应初期会将土壤中的易淋洗部分(如水可溶态和离子交换态)的铬先去除,而后随着土壤矿物基质在淋洗剂作用下缓慢溶解,不易接近形态的铬逐渐释放出来,成为R1形态的一部分,从而造成淋洗之后R1形态含量增加的现象。

但随着淋洗时间的延长,R1所占比例有所降低。可能原因在于初期复合淋洗剂溶解土壤矿物基质速率大于R1形态铬去除的速率,随着淋洗时间的增加,R1的淋洗去除率逐渐高于溶解矿物基质释放的铬的速率,从而造成了R1随着淋洗时间先增后降的变化趋势。Jean等^[12]用柠檬酸做淋洗剂淋洗铬-镍复合污染土壤,发现R1形态的铬含量有所增加,但该

实验原始土样中R1含量所占总铬比例极低(0.069%),与本实验相比R1形态的增多比例存在明显差异,所以本实验对于该现象的验证更具代表性。R1含量增加的主要原因还需后续实验深入研究。

综上所述,本实验铬污染土壤经过柠檬酸/柠檬酸钠复合淋洗剂处理后,土壤中铬的R1形态含量显著增加,使铬的可迁移性有所提高,这就为该土壤的进一步修复提供了有利的条件。

4 结论

(1)柠檬酸/柠檬酸钠复合淋洗剂对本实验铬污染土壤的短时间去除效率较高。淋洗24 h时总铬的去除率为36.0%,但8 h的去除率已占总去除率的93.4%。

(2)该复合淋洗剂对于Cr(Ⅲ)和Cr(Ⅵ)均具有良好的去除率,分别达到38.5%和30.0%。由于土样中Cr(Ⅲ)的高比例(90.3%),且Cr(Ⅲ)相对Cr(Ⅵ)较慢达到去除平衡的动力学变化,使提高Cr(Ⅲ)的去除率成为增加总铬去除率的关键。

(3)弱酸可提取态(R1)经过淋洗后含量明显增加。原因可能在于土壤矿物基质在淋洗剂作用下缓慢溶解,使其中不易接近形态的铬逐渐释放出来,转化为易淋洗状态(弱酸可提取态)。

参考文献:

- [1] 张厚坚,王兴润,陈春云,等.高原地区铬渣污染场地污染特性研究[J].环境工程学报,2010,4(4):915-918.
ZHANG Hou-jian, WANG Xing-run, CHEN Chun-yun, et al. Study on the polluting property of chrome residue contaminated sites in plateau section[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(4): 915-918.
- [2] Wasay S A, Barrington S, Tokunaga S. Organic acids for the in situ remediation of soils polluted by heavy metals: Soil flushing in columns[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2001, 127: 301-314.
- [3] Bassi R, Prasher S, Simpson B K, et al. Extraction of metals from a contaminated sandy soil using citric acid[J]. *Environmental Progress*, 2000, 19(4): 275-282.
- [4] Ke XIN, LI Pei-jun, ZHOU Qi-xing, et al. Removal of heavy metals from a contaminated soil using tartaric acid[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, 18(4): 727-733.
- [5] Brown G A, Elliott H A. Influence of electrolytes on EDTA extraction of Pb from polluted soil [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1992, 62: 157-165.
- [6] Tandy S, Bossart K, Mueller R, et al. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(3): 937-944.
- [7] Hu H Q, He J Z, Li X Y, et al. Effect of several organic acids on phos-

- phate adsorption by variable charge soils of central China[J]. *Environment International*, 2001, 26: 353–358.
- [8] 李海波, 李培军, 孙铁珩, 等. 用淋洗法修复张士灌区 Cd Pb 污染沉积物的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24(2): 328–332.
- LI Hai-bo, LI Pei-jun, SUN Tie-heng, et al. Remediation of sediment contaminated by Cd and Pb in Zhangshi irrigation area using a washing technology[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(2): 328–332.
- [9] Neale C N, Bricka R M, Chao A C. Evaluating acids and chelating agents for removing heavy metals from contaminated soils[J]. *Environmental Progress*, 1997, 16(4): 274–280.
- [10] Reddy K R, Chinthamreddy S. Comparison of extractants for removing heavy metals from contaminated clayey soils[J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2000, 9(5): 449–462.
- [11] 陈英旭, 何增耀, 吴建平. 土壤中铬的形态及其转化[J]. *环境科学*, 1994, 15(3): 53–57.
- CHEN Ying-xu, HE Zeng-yao, WU Jian-ping. Forms and transformation of chromium species in soils[J]. *Environmental Science*, 1994, 15(3): 53–57.
- [12] Jean L, Bordas F, Bollinger J C. Chromium and nickel mobilization from a contaminated soil using chelants[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147: 729–736.
- [13] 王显海, 刘云国, 曾光明, 等. EDTA 溶液修复重金属污染土壤的效果及金属的形态变化特征[J]. *环境科学*, 2006, 27(5): 1008–1012.
- WANG Xian-hai, LIU Yun-guo, ZENG Guang-ming, et al. Extraction of heavy metals from contaminated soils with EDTA and their redistribution of fractions[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(5): 1008–1012.
- [14] 可欣, 李培军, 张昀, 等. 酒石酸淋洗过程中重金属形态变化[J]. *辽宁工程技术大学学报*, 2008, 27: 289–291.
- KE Xin, LI Pei-jun, ZHANG Yun, et al. Change of heavy metals speciation during tartaric acid leaching[J]. *Journal of Liaoning Technical University*, 2008, 27: 289–291.
- [15] 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: 107–108, 12–14, 24–26, 225.
- LU Ru-kun. Chemical analysis of soil agriculture[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000: 107–108, 12–14, 24–26, 225.
- [16] USEPA. SW-846. Method 3060A Alkaline digestion for hexavalent chromium[S]. US EPA, 1996.
- [17] Rauret G, Sahuquillo A, Davidson C, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1998: 57–61.
- [18] 周井刚, 蔡信德, 王永强, 等. 利用 EDTA 溶液淋洗修复重金属污染土壤[J]. *广州环境科学*, 2009, 24(2): 32–36.
- ZHOU Jing-gang, CAI Xin-de, WANG Yong-qiang, et al. Heavy metal removal in contaminated soil with EDTA leaching[J]. *Guangzhou Environmental Sciences*, 2009, 24(2): 32–36.
- [19] 陈英旭, 骆永明, 朱永官, 等. 土壤中铬的化学行为研究 V. 土壤对 Cr() 吸附和沉淀作用的影响因素[J]. *土壤学报*, 1994, 31(1): 77–84.
- CHEN Ying-xu, LUO Yong-ming, ZHU Yong-guan, et al. Study on chemical behavior of chromium in soils. V. Factors affecting Cr() adsorption and precipitation in soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1994, 31(1): 77–84.
- [20] 卢静, 朱琨, 侯彬, 等. 络合剂对铬污染土壤电动修复作用的影响[J]. *环境科学与技术*, 2009, 32(2): 16–19.
- LU Jing, ZHU Kun, HOU Bin, et al. Influence of complexes on electrokinetic remediation in chromium contaminated soil[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 32(2): 16–19.
- [21] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51: 844–851.
- [22] Forstner U, Kernsten M. Chemistry and biology of solid waste[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1988: 219–237.
- [23] Quevauviller P, Rauret G, Muntau H. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments[J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1994, 349: 808–814.