

废弃铬盐厂土壤中铬的赋存特征及 异位淋洗修复可行性研究

王璇¹ 熊惠磊¹ 马骏^{1,2,*} 夏凤英² 裴宇²

(1. 北京建工环境修复股份有限公司, 北京 100015; 2. 北京建工环境工程咨询有限责任公司, 北京 100015)

摘要 土壤理化性质、污染物的分布及赋存特征是土壤异位淋洗技术是否可行的关键依据。以西北某废弃铬盐厂铬污染场地土壤作为研究对象, 测定了土壤基本理化参数及各粒径污染物的浓度, 探究总铬和六价铬在不同粒径土壤中的分布特征, 并通过铬的赋存形态分析确定清水作为淋洗剂, 开展异位清水淋洗实验。结果表明: 供试土壤粗颗粒物料(粒径分别为: $>9.50\text{ mm}$ 、 $2.00\sim 9.50\text{ mm}$ 、 $0.841\sim 2.00\text{ mm}$ 及 $0.25\sim 0.841\text{ mm}$) 占土壤总质量的比例达到 93.36%, 总铬和六价铬污染物富集于土壤细颗粒(粒径 $<0.25\text{ mm}$); 同时, 土壤各级粒径颗粒中水溶态和弱酸提取态铬所占比例均大于 50%; 以清水做淋洗剂时, 总铬和六价铬的去除率分别高于 60% 和 80%, 且淋洗后土壤各级粒径中六价铬含量均低于 $30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 达到修复标准要求。

关键词 铬污染; 粒径分布; 赋存特征; 异位土壤淋洗; 土壤修复

中图分类号 X53 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)11-6746-07 DOI 10.12030/j.cjee.201511159

Research on occurrence characteristics of Chromium in soils and feasibility study of ex-situ soil washing for an abandoned chrome chemicals manufacturing facility

WANG Xuan¹ XIONG Huilei¹ MA Jun^{1,2,*} XIA Fengying² PEI Yu²

(1. BCEG Environmental Remediation Co., Ltd., Beijing 100015, China; 2. BCEG Environmental Consulting Co., Ltd., Beijing 100015, China)

Abstract The physicochemical properties of soil, its distribution characteristics and the speciation of contaminants are the key factors for assessing the feasibility of the ex-situ soil washing technology. Soil samples were collected from an abandoned chrome chemicals manufacturing facility in Northwest China in order to study the distribution characteristics of total chromium and hexavalent chromium within the different soil particle size fractions, based on the test results of the physicochemical properties of soil and the associated contamination concentration for each particle size fraction. Based on the analysis of chromium speciation, water was selected as the soil washing reagent and the bench-scale test of ex-situ soil washing was subsequently developed. The results showed that the mass ratio of coarse particles (i. e., $>9.50\text{ mm}$, $2.00\sim 9.50\text{ mm}$, $0.841\sim 2.00\text{ mm}$ and $0.25\sim 0.841\text{ mm}$, combined) reached 93.36% and the total chromium as well as the hexavalent chromium accumulated on fine particles ($<0.25\text{ mm}$). Moreover, both the water-soluble and the weak acid-soluble fractions of total chromium in the coarse particle fractions were over 50%. After washing with deionized water, the removal efficiencies of total chromium and hexavalent chromium exceeded 60% and 80%, respectively. The concentrations of hexavalent chromium in all the soil particle size fractions were below 30 mg/kg , which met the standard requirement for remediation.

Key words Chromium contamination; particle size distribution; occurrence characteristics; ex-situ soil washing; soil remediation

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2012AA06A201)

收稿日期: 2015-11-22; 修订日期: 2016-01-07

作者简介: 王璇(1986—), 女, 硕士, 项目工程师, 研究方向: 污染场地调查、评估与修复技术。E-mail: wangxuan_bceer@163.com

* 通讯联系人, E-mail: majun@bceer.com

环境中的铬主要以三价或六价化合物的形式存在^[1,2],其中,六价铬因具有致癌、高毒性等被列为对人体危害最大的 8 种化学物质之一^[3]。我国是全球铬盐第一生产大国,每年新增铬渣及副产物量达数十万 t^[4],其六价铬含量约 0.5%~1%^[5],以可溶性铬酸钠形式存在,毒性较大。据公开资料显示,截止到 2012 年底,我国基本完成全国性的铬渣解毒处置工程,处理处置历史遗留铬渣逾 600 万 t。但是,铬渣堆积区周边的土壤和地下水污染问题并未得到有效的治理,环境风险依然严峻。据不完全统计,我国铬污染场地累计有上百处,部分土壤中铬含量高达 10 000 mg·kg⁻¹^[6-8],污染扩散深度达到 6 m 以上。

铬污染问题仍是我国重金属污染治理的重中之重^[9]。据 2014 年环保部、国土资源部联合发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示,铬污染点位超标率为 1.1%。与此同时,与铬渣堆放有关的环境污染、生态破坏事件时有发生,周边人群健康受到极大威胁。

土壤淋洗技术^[10]作为一种工艺简单、修复效率高、处理容量大的土壤修复技术,在欧美等发达国家已有较多成功的工程案例^[11-13]。国内的土壤淋洗技术研究尚且处于实验室小试阶段^[14-15],示范工程的研究更是鲜有报道。已有的淋洗技术以化学淋洗为主,研究多集中于淋洗剂的筛选^[16]、污染物的提取^[17-18]、污染物的吸附-解吸^[19]、污染物由固相向液相的转移及淋洗液的处理。化学淋洗技术的弊端在于可能会引入二次污染,增加土壤环境安全风险,同时,淋洗废液的收集与处置也会增加修复成本。针对土壤重金属污染治理,基于物理分离理论的淋洗技术因安全性高、成本低更具有工程应用潜力,但是,相关研究较少,缺乏能够指导工程实施的理论数据。从修复的角度来看,淋洗技术的应用与土壤理化性质、污染物的赋存形态、淋洗剂的类型密切相关。

本研究以西北某铬渣污染场地土壤为研究对象,开展室内干筛及异位淋洗实验,关注土壤中铬在不同粒径的分布特征及赋存形态,探索清水淋洗处理铬污染土壤的修复的可行性,以为淋洗技术应用与铬污染土壤治理工程提供依据。

1 实验部分

1.1 采样及处理

实验所用土样采自西北地区某铬污染场地,采

样时间为 2015 年 6 月。采样点位于重度污染区,垂直采样深度为 1.20~5.00 m。采用多点混合采样方式,采样时,运用阶梯型挖掘法挖掘土壤,逐渐深入,避开表层杂填土。

考虑到土壤淋洗修复工程的实际情况,所采土样去除石块(大于 10 cm)、树枝等杂物,风干并混匀。采用干筛法获得 6 级粒径土样备用,分别为:>9.50 mm(砾石)、9.50~2.00 mm(砂砾)、2.00~0.841 mm(粗砂)、0.841~0.25 mm(中粗砂)、0.25~0.075 mm(细砂)、<0.075 mm(粉土)。其中,砾石、砂砾、粗砂和中粗砂的总和统称为粗颗粒物料,细砂和粉土统称细颗粒物料。

1.2 样品检测方法

1.2.1 土壤基本理化参数测定

土壤含水量、密度和 pH 按照 ASTM 标准方法进行测定;阳离子交换量采用氯化钡缓冲液法测定(SL237-068-1999);粒径分布曲线采用干筛法;总有机碳(TOC)采用 TOC 分析仪(Elementar,德国)进行测定;每个样品做 3 次重复。

1.2.2 铬的检测方法

土壤样品中总铬的测定:微波辅助酸消解法(GB 5085.3-2007)预处理,消解液中的铬含量用 ICP-AES 测定(USEPA 6010C:2007)。

土壤中六价铬测定:采用碱式消煮法和共沉淀法做预处理,消解液中六价铬含量用 ICP-AES 测定(USEPA 6010C:2007)。

水体中总铬的测定采用 ICP-MS 法(USEPA 6020A:2007),水体中六价铬的测定采用二苯碳酰二肼分光光度法(GB/T7467-1987)。

1.2.3 铬的形态分析方法

采用改进的 BCR 顺序提取法^[20]提取土壤中酸可提取态、可还原态、可氧化态、残渣态和水溶态铬,然后采用 ICP-AES 测定各提取液中铬的浓度。

1.3 不同粒级土壤淋洗实验

以清水(去离子水)作为淋洗剂,分别清洗处理不同粒级土壤物料(>9.50 mm、2.00~9.50 mm、0.841~2.00 mm、0.25~0.841 mm、0.075~0.25 mm 及 <0.075 mm)。

同一级别粒径分别取 3 批次土壤物料进行淋洗处理,每批次取土壤物料 200 g(精准到 0.01 g),土壤物料置于同一级别标准筛上与下部筛底一起固定于 8411 型振筛机,采用去离子水作为淋洗剂,利用气压式喷壶喷出淋洗剂(体积 400 mL,精确到 0.01

mL)淋洗污染物料。其中,综合考虑淋洗效果及淋洗液后期处理成本,水土质量比确定为 2 : 1,淋洗时间确定为 15 min。

淋洗后,将淋洗混合液移入过滤器用 0.45 μm 微孔滤膜进行抽滤,分别收集滤液和滤膜上的 SS,4℃ 冰箱保存;淋洗的土壤样品风干、保存备用。

样品预处理后,分别测土样、水样及 SS 中六价铬、总铬,测试方法同 1.2。所有样品均设 3 个平行。

1.4 质量保证与控制

图表中所有测试数据均为 3 个平行样的均值,平行样的标准差均小于其平均值的 15%。

2 结果分析与讨论

2.1 土壤基本理化性质

土壤质地特征^[21-22]是决定淋洗效果的关键因素。土壤淋洗技术适用于多孔性、易渗透的土壤,尤其是沙地或砂砾土壤、冲积土和海滨土。据国外的经验,土壤淋洗技术尤其适用于砂和砾石含量达到 50% 以上的土壤^[23]。

表 1 为供试土壤主要理化参数。该土壤的 TOC 及 CEC 值均较低,有利于土壤淋洗修复。研究表明,土壤有机质的存在可将 Cr(VI)还原为 Cr(Ⅲ),降低土壤中铬的迁移性和有效性^[24-25]。因此,有机质含量越低,Cr(VI)迁移能力相对强^[26],由固相转移至液相相对较易。

表 1 供试土壤主要理化参数

Table 1 Main physicochemical parameters of test soil					
指标	密度 /(g·cm ⁻³)	含水率 /%	pH	TOC /%	CEC /(cmol·kg ⁻¹)
数值	3.21	3.58	9.3	1.0	1.5

土壤中主要污染物为铬(平均浓度为 196 mg·kg⁻¹),以六价铬(平均浓度为 111 mg·kg⁻¹)为主,占总铬比例高达 56.63%。基于风险控制的污染场地管理,六价铬对环境有持久危险性,修复目标通常以六价铬界定,本场地土壤六价铬修复目标值为 50 mg·kg⁻¹。

图 1 为土壤粒径分布直方图。该土壤以砾石、砂砾、粗砂和中粗砂为主,约占土壤总质量的 93.36%。其中,>9.50 mm 的颗粒约占土壤总质量 22.50%,2.00~9.50 mm 的颗粒约占土壤总质量 24.47%,0.841~2.00 mm 的颗粒约占土壤总质量

15.47%,0.25~0.841 mm 的颗粒约占土壤总质量 30.67%。参照《岩土工程勘察规范》,该土壤类型为砾砂。从土壤质地组成来看,适合采用淋洗法处理。

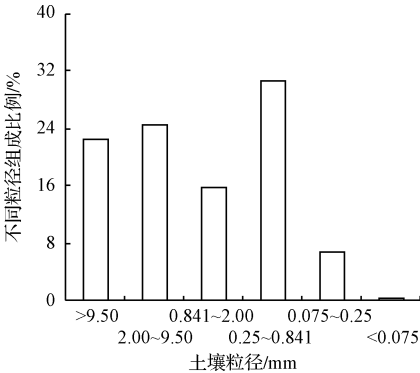


图 1 土壤粒径构成

Fig. 1 Particle size distribution of soil

2.2 铬在不同粒径土壤分布特征

掌握总铬和六价铬在不同粒径土壤中的分布特征是确定土壤淋洗修复方法可行的前提之一。由于土壤非均质的特性,原土总铬和六价铬的检测值与各粒径检测值存在一定偏差,但不影响结果分析。

图 2 为总铬和六价铬在不同粒径土壤中的分布。随着粒径减小,总铬和六价铬含量总体呈现同步上升趋势。同时,污染物在细颗粒(粒径<0.25 mm)上富集优势显著,表明可以通过淋洗处理分离得到大量相对干净的土壤粗颗粒组分,实现污染土壤“减量化”目的。

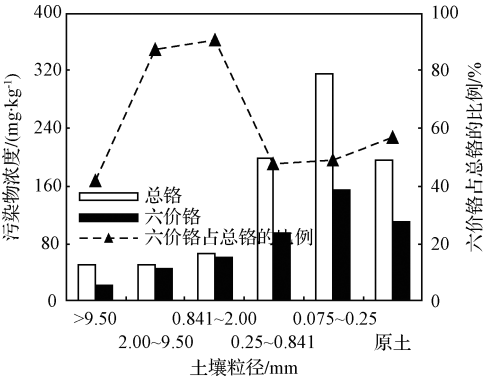


图 2 土壤各粒径总铬和六价铬的浓度及分布

Fig. 2 Concentrations and distribution of Cr and Cr(VI) in different soil size fractions

2.3 土壤中铬的类型及赋存形态分析

重金属对环境的危害除了与其总量有关外,更

大程度上由其形态分布所决定,重金属的存在形态直接影响重金属的毒性、迁移和转化及在自然界的循环^[27]。土壤中铬的存在形态直接影响淋洗剂的选择,是后续铬污染土壤修复的基础理论之一。通常情况下,环境中铬可划分为水溶态、可还原态、可氧化态、残渣态和弱酸提取态 5 种形态。不同的形态具有不同的性质,迁移性或转化性存在较大差别。

图 3 为土壤各粒径铬的形态分布,其中,砾石、中粗砂、细砂中弱酸提取态与水溶态所占比例之和分别为 56.50%、63.56% 和 57.73%。这也表明,土壤中 Cr 主要以水溶态存在,即毒性大的 Cr(VI)。土壤淋洗的重点应放在去除以有效态形式存在的重金属上。因此,选用清水作为淋洗剂具有可研究性。

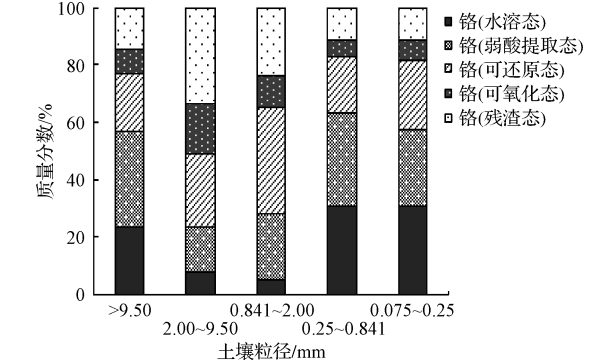


图 3 土壤各级粒径铬的 5 种形态分布比例
Fig. 3 Distribution proportion of five morphology of Cr in different soil size fractions

2.4 不同粒径土壤中铬的洗脱效率

按照元素质量守恒定律,洗脱量为淋洗前后土壤总铬和六价铬的减少量。

由图 4 和图 5 所示,当清水作为淋洗剂时,污染土壤中各粒径物料中总铬和六价铬洗脱率分别达到 60% 和 80% 以上,且物料中六价铬含量均低于 30 mg · kg⁻¹,低于污染土壤修复目标值(50 mg · kg⁻¹)。对于不同土壤粒径,总铬、六价铬的洗脱率并不一致,主要原因是不同粒径中铬的含量和形态不同造成的。从经济角度考虑,清水做淋洗剂应用于该场地土壤修复的工程实践具有指导意义。

因场地土壤修复目标值以六价铬制定,后文将重点针对六价铬污染物的去除量、洗脱量等进行物料衡算分析。

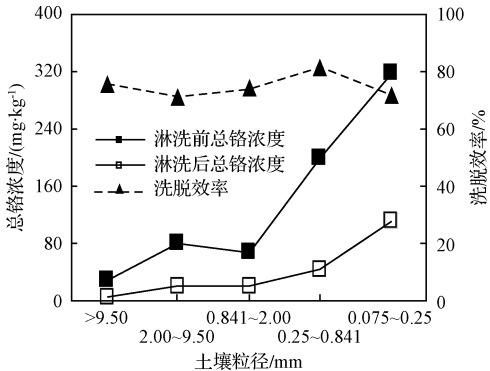


图 4 淋洗前后不同粒径土壤中总铬的变化
Fig. 4 Change of Cr in different soil size fractions before and after soil washing

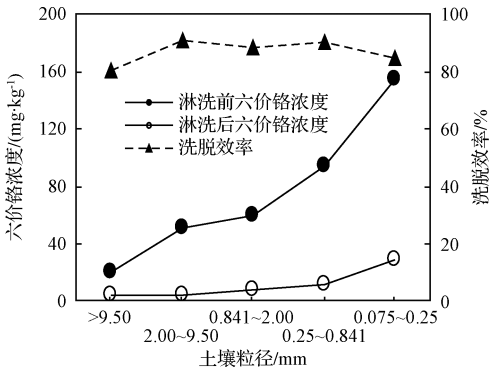


图 5 淋洗前后不同粒径土壤中六价铬的变化
Fig. 5 Change of Cr(VI) in different soil size fractions before and after soil washing

2.5 六价铬污染物去除贡献率衡算

已有研究多关注原状土各粒径的污染物分布情况^[2-29]。但实际淋洗过程中,部分粗颗粒表面粘附的小颗粒被淋洗进入液相,仅以洗脱率衡量并不能客观比较各粒径的污染物去除效果。

为了计算各粒径对土壤中六价铬去除的贡献率,将每个粒级的浓度减少量与其所占质量分数相乘并求和,记为 $\Sigma\text{Cr(VI)}$ 。各粒级对 $\Sigma\text{Cr(VI)}$ 的贡献率见表 2。对 $\Sigma\text{Cr(VI)}$ 贡献量最大的是粗砂(0.25 ~ 0.841 mm),以 30.67% 的质量分数贡献了 44.55% 的六价铬,其次是砂砾(2.00 ~ 9.50 mm),以 24.47% 的质量分数贡献了 19.88% 的六价铬。粒径大于 0.841 mm 的颗粒贡献了六价铬去除总量的 85.33%,粒径小于 0.841 mm 的颗粒贡献率六价铬去除总量的 14.67%。从不同粒级对 $\Sigma\text{Cr(VI)}$ 的贡献率来看,清水淋洗可以洗脱大部分粗粒径物料的六价铬,能够实现污染物料总量削减,同时可降低修复成本。

表 2 不同土壤粒径对六价铬去除的贡献率

Table 2 Relative contribution of individual particle size fractions to composite of removal of Cr (VI)					
土壤粒径/mm	>9.50	2.00~9.50	0.841~2.00	0.25~0.841	0.75~0.841
贡献率/%	6.50	19.88	14.40	44.55	14.67

2.6 六价铬污染物去除衡算

淋洗后,部分六价铬从固相转移到液相,因此,六价铬的质量衡算包括:淋洗前土壤物料、淋洗后土壤物料、淋洗液和淋洗液中微颗粒物料 4 部分。为统一水样和土样计量尺度,采用六价铬质量作为衡算依据,记做 $\Sigma\text{Cr(VI)}$,即符合以下元素质量守恒公式:

$$\Sigma\text{Cr(VI)}_{\text{淋洗前}} = \Sigma\text{Cr(VI)}_{\text{淋洗后土壤}} + \Sigma\text{Cr(VI)}_{\text{淋洗液六价铬}} + \Sigma\text{Cr(VI)}_{\text{淋洗液微颗粒物料六价铬}}$$

表 3 为淋洗前后,土壤-淋洗液体系六价铬的质量衡算。结果表明,淋洗后的污染物主要转移至淋洗液中,以悬浮微颗粒物料所吸附的六价铬量最多。因土壤污染物分布的非均一性造成的误差,理论质量守恒与实际质量守恒存在一定差异性。

表 3 淋洗前后六价铬质量衡算

Table 3 Mass balance of Cr (VI) before and after soil washing					
土壤粒径/ mm	淋洗前六价 铬质量/mg	淋洗后六价铬质量/mg			回收率/%
		土壤物料	淋洗液	淋洗液微 颗粒物料	
>9.50	4.43	0.65	0.15	3.61	99.58
2.00~9.50	9.97	0.99	0.29	8.70	100.13
0.841~2.00	13.81	1.57	1.99	11.25	107.24
0.25~0.841	21.09	1.54	2.73	16.83	100.00
0.075~0.25	33.18	4.99	2.82	25.35	99.95

注:回收率(%) = 淋洗后六价铬质量/淋洗前土壤六价铬质量 × 100%

如图 6 所示,六价铬主要存在于水体中处于附着状态的微颗粒 (<0.075 mm),微颗粒中六价铬的质量比例高于 60% (以总量计),可进一步采用化学还原法加以去除。同时,实验表明,淋洗形成的泥浆 SS 高达 37~50 g · L⁻¹,进一步沉淀脱水处理,减容率在 80% 以上,即可大大降低后续或终端处置体积。

3 结 论

- 1)从土壤质地组成来看,该土壤以砾石、砂砾、粗砂和中粗砂为主,约占土壤总质量的93.36%,适合采用淋洗方法修复。
- 2)从污染物浓度分布来看,随着土壤粒径减

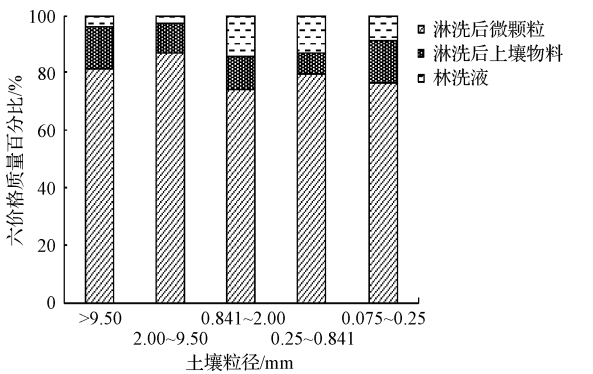


图 6 淋洗后六价铬污染物的去向与分布

Fig. 6 Fate and distribution of Cr (VI) after soil washing

小,总铬和六价铬含量总体呈现同步上升趋势,且在细颗粒(粒径<0.25 mm)上污染物富集优势显著,具有实现淋洗“减量化”与污染物浓缩于细颗粒物料的可行性。

3)土壤中铬主要以水溶态和弱酸提取态存在,可选用清水做淋洗剂。淋洗处理后,各粒径土壤总铬和六价铬去除率分别达到 60% 和 80% 以上,且物料中六价铬含量均低于 30 mg · kg⁻¹,达到污染土壤修复目标值(50 mg · kg⁻¹)标准。

4)从去除六价铬的贡献率来看,清水淋洗可以洗脱大部分的粗粒径物料中的六价铬。其中,粒径大于 0.841 mm 的颗粒贡献了六价铬去除总量的 85.33%。

5)清水淋洗后,六价铬主要集中于水中悬浮的微颗粒物料,所以淋洗出质量比例大于 60%。

参 考 文 献

[1] PELLERIN C., BOOKER S. M. Reflections on hexavalent chromium: Health hazards of an industrial heavyweight. Environmental Health Perspectives, 2000, 108(9): A402-A407

[2] 杨志辉,王兵,黄顺红,等. 铬渣堆场污染土壤中重金属铬的存在形态. 中国有色金属学报, 2008, 18(专辑 1): 372-376

YANG Zhihui, WANG Bing, HUANG Shunhong, et al. Chromium fractions in soils contaminated by chromium-containing slag. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(S1): 372-376(in Chinese)

- [3] 周保学, 周定. 铬与人体健康. 化学世界, **2000**, 41(3): 112
ZHOU Baoxue, ZHOU Ding. Chromium and people's health. Chemical World, **2000**, 41(3): 112(in Chinese)
- [4] 景学森, 蔡木林, 杨亚提. 铬渣处理处置技术研究进展. 环境技术, **2006**, 24(3): 33-36
JING Xuesen, CAI Mulin, YANG Yati. Current Development on technologies of chromite ore precessing residue treatment and disposal. Environmental Technology, **2006**, 24(3): 33-36(in Chinese)
- [5] MAKINO T., SUGAHARA K., SAKURAI Y., et al. Remediation of cadmium contamination in paddy soils by washing with chemicals: Selection of washing chemicals. Environmental Pollution, **2006**, 144(1): 2-10
- [6] 罗建峰, 曲东. 青海海北化工厂铬渣堆积场土壤铬污染状况研究. 西北农林学报, **2006**, 15(6): 244-247
LUO Jianfeng, QU Dong. Study on the soil Cr pollution in residue piling yard in Qinghai province. Acta Agriculturae Boreali-Occidentalis Sinica, **2006**, 15(6): 244-247(in Chinese)
- [7] 刘玉强, 李丽, 王琪, 等. 典型铬渣污染场地的污染状况与综合整治对策. 环境科学研究, **2009**, 22(2): 248-253
LIU Yuqiang, LI Li., WANG Qi, et al. Study on pollution situation at typical chrome residue contaminated sites and corresponding integrated remediation plan. Research of Environmental Sciences, **2009**, 22(2): 248-253(in Chinese)
- [8] 贾中民, 杨乐超, 周皎, 等. 某化工厂周边不同介质中铬含量及形态特征. 物探与化探, **2014**, 38(2): 339-344
JIA Zhongmin, YANG Lechao, ZHOU Jiao, et al. Speciation characteristics and content of chromium in different media around a chemical factory. Geophysical and Geochemical Exploration, **2014**, 38(2): 339-344(in Chinese)
- [9] 裴廷权, 王里奥, 钟山, 等. 典型铬渣简易掩埋场铬渣及土壤铬污染特征和处置分析. 环境工程学报, **2008**, 2(7): 994-999
PEI Tingquan, WANG Li'ao, ZHONG Shan, et al. Pollution characteristics and treatment analysis of chromium residue and soil chromium in typical chromium residue simple stock. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2008**, 2(7): 994-999
- [10] DERMONT G., BERGERON M., MERCIER G., et al. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. Journal of Hazardous Materials, **2008**, 152(1): 1-31
- [11] MANN M. J. Full-scale and pilot-scale soil washing. Journal of Hazardous Materials, **1999**, 66(1/2): 119-136
- [12] STURGES JR. S. G., MCBETH JR. P., PRATT R. C. Performance of soil flushing and groundwater extraction at the United Chrome Superfund site. Journal of Hazardous Materials, **1991**, 29(1): 59-78
- [13] 于颖, 周启星. 污染土壤化学修复技术与进展. 环境污染治理技术与设备, **2005**, 6(7): 1-7
YU Ying, ZHOU Qixing. A review on chemical remediation technology of contaminated soils. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, **2005**, 6(7): 1-7(in Chinese)
- [14] 可欣, 李培军, 巩宗强, 等. 重金属污染土壤修复技术中有关淋洗剂的研究进展. 生态学杂志, **2004**, 23(5): 145-149
KE Xin, LI Peijun, GONG Zongqiang, et al. Advances in flushing agents used for remediation of heavy metal-contaminated soil. Chinese Journal of Ecology, **2004**, 23(5): 145-149(in Chinese)
- [15] 荣伟英, 周启星. 铬渣堆放场地土壤的污染过程、影响因素及植物修复. 生态学杂志, **2010**, 29(3): 598-604
RONG Weiying, ZHOU Qixing. Soil pollution processes, their affecting factors, and phytoremediation of chromium slag heads: A review. Chinese Journal of Ecology, **2010**, 29(3): 598-604(in Chinese)
- [16] 王兴润, 刘雪, 颜湘华, 等. 铬渣污染土壤清洗剂筛选研究. 环境科学研究, **2010**, 23(11): 1405-1409
WANG Xingrun, LIU Xue, YAN Xianghua, et al. Selection of washing agents for remediation of chromium slag-contaminated soil. Research of Environmental Sciences, **2010**, 23(11): 1405-1409(in Chinese)
- [17] 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. 环境科学, **2006**, 27(5): 1008-1012
WANG Xianhai, LIU Yunguo, ZENG Guangming, et al. Extraction of heavy metals from contaminated soils with EDTA and their redistribution of fractions. Environmental Science, **2006**, 27(5): 1008-1012(in Chinese)
- [18] WASAY S. A., BARRINGTON S., TOKUNAGA S. Organic acids for the in situ remediation of soils polluted by heavy metals: Soil flushing in Columns. Water, Air, and Soil Pollution, **2001**, 127(1/2/3/4): 301-314
- [19] 魏世强, 木立坚, 青长乐. 几种有机物对紫色土镉的溶出效应与吸附-解吸行为影响的研究. 土壤学报, **2003**, 40(1): 110-117
WEI Shiqiang, MU Lijian, QING Changle. Effects of sev-

- eral organic substances on the solubility and adsorption-desorption behaviors of cadmium in purplish soil. *Acta Pedologica Sinica*, **2003**, 40(1): 110-117 (in Chinese)
- [20] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 25282-2010 土壤和沉积物 13 个微量元素形态顺序提取程序. 北京: 中国标准出版社, **2011**
- [21] 曹泉, 王兴润. 铬渣污染场地污染状况研究与修复技术分析. *环境工程学报*, **2009**, 3(8): 1493-1497
CAO Quan, WANG Xingrun. Study on pollution characteristics of contaminated sites with chrome and discussion on common remediation technologies. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2009**, 3(8): 1493-1497 (in Chinese)
- [22] 李合莲, 陈家军, 吴威, 等. 焦化厂土壤中多环芳烃分布特征及淋洗粒级分割点确定. *环境科学*, **2011**, 32(4): 1154-1158
LI Helin, CHEN Jiajun, WU Wei, et al. Distribution patterns of PAHs in soils from coking plant and the particle-size cut points of soil washing. *Environmental Science*, **2011**, 32(4): 1154-1158 (in Chinese)
- [23] MOUSSET E., OTURAN M. A., VAN HULLEBUSCH E. D., et al. Soil washing/flushing treatments of organic pollutants enhanced by cyclodextrins and Integrated treatments: State of the art. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **2014**, 44(7): 705-795
- [24] BOLAN N. S., ADRIANO D. C., NATESAN R., et al. Effects of organic amendments on the reduction and phytoavailability of chromate in mineral soil. *Journal of Environmental Quality*, **2003**, 32(1): 120-128
- [25] BANKS M. K., SCHWAB A. P., HENDERSON C. Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants. *Chemosphere*, **2006**, 62(2): 255-264
- [26] 刘雪, 王兴润, 张增强. pH 和有机质对铬渣污染土壤中 Cr 赋存形态的影响. *环境工程学报*, **2010**, 4(6): 1436-1440
LIU Xue, WANG Xingrun, ZHANG Zengqiang. Potential influences of pH and organic matter on the occurrence forms of chromium in chromium-contaminated soils. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2010**, 4(6): 1436-1440 (in Chinese)
- [27] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义. *生态学杂志*, **2005**, 24(12): 1499-1502
HAN Chunmei, WANG Linshan, GONG Zongqiang, et al. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance. *Chinese Journal of Ecology*, **2005**, 24(12): 1499-1502 (in Chinese)
- [28] 魏萌, 夏天翔, 姜林, 等. 焦化厂不同粒径土壤中 PAHs 的赋存特征. *生态环境学*, **2013**, 22(5): 863-869
WEI Meng, XIA Tianxiang, JIANG Lin, et al. Occurrence characteristics of PAHs in different particle size of soil from a coking plant. *Ecology and Environmental Sciences*, **2013**, 22(5): 863-869 (in Chinese)
- [29] 郝汉舟, 靳孟贵, 汪丙国. 铬在不同粒径土壤中的分布. *湖北农业科学*, **2007**, 46(4): 544-546
HAO Hanzhou, JIN Menggui, WANG Bingguo. Studies on the Cr(VI) distribution in different soil particle. *Hubei Agricultural Sciences*, **2007**, 46(4): 544-546 (in Chinese)