

# 土壤性质对铜-芘复合污染土壤电动-氧化修复的影响研究

樊广萍<sup>1,2</sup>, 仓龙<sup>1</sup>, 周东美<sup>1\*</sup>, 周立祥<sup>2</sup>

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008; 2. 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

**摘要:** 重金属-有机复合污染土壤的修复是污染土壤修复的难点之一. 选取我国 3 种典型土壤(红壤、黄棕壤和黑土), 以铜和芘为模式污染物, 分别代表典型的重金属和有机污染物, 研究了不同土壤类型对电动-氧化技术处理铜和芘复合污染土壤的影响机制. 试验中阴、阳极电解液的组分均为 10% 的羟丙基- $\beta$  环糊精、12%  $H_2O_2$  和  $0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$   $NaNO_3$  溶液, 施加电压梯度为  $1 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 经过 15 d 电动修复后, 红壤、黄棕壤和黑土中总芘去除率分别为 38.5%、46.8% 和 51.3%, 总铜去除率分别为 85.0%、22.6% 和 24.1%. pH 较高的黑土产生高电渗流, 增加了氧化剂与污染物的接触, 同时较低的黏粒含量也有利于芘的解吸. 红壤的低 pH 和低有机质含量影响了重金属的形态分布, 提高了铜去除率. 研究表明不同土壤的 pH、黏粒含量和重金属的形态分布等是影响不同类型土壤上铜和芘迁移和修复效率的主导因素.

**关键词:** 电动; 氧化; 土壤; 铜; 芘; 修复

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)11-3435-05

## Effect of Different Soil Types on the Remediation of Copper-pyrene Compound Contaminated Soils by EK-oxidation Process

FAN Guang-ping<sup>1,2</sup>, CANG Long<sup>1</sup>, ZHOU Dong-mei<sup>1</sup>, ZHOU Li-xiang<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

**Abstract:** The effect of different soil types (red soil, yellow-brown soil and black soil) on the electrokinetic (EK)-oxidation remediation of heavy metals-organic pollutant contaminated soil was studied in laboratory-scale experiments. Copper and pyrene were chosen as model pollutant, and 12%  $H_2O_2$ , 10% hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin and  $0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$   $NaNO_3$  solution were added into the anode and cathode cell. The applied voltage was  $1 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ . After 15 days of EK remediation, the removal rate of pyrene and copper in red soil, yellow-brown soil and black soil were 38.5%, 46.8%, 51.3% for pyrene and 85.0%, 22.6%, 24.1% for Cu, respectively. The high pH of black soil produced high electroosmotic flow and increased the exposure of oxidants and pollutants, meanwhile the low clay content was also conducive to the desorption of pyrene. The low pH and organic matter of red soil affected the chemical species distribution of Cu and increased its removal rate. It is concluded that soil pH, clay content and heavy metal speciation in soil are the dominant factors affecting the migration and removal efficiency of pollutants.

**Key words:** EK; oxidation; soil; copper; pyrene; remediation

土壤复合污染的出现给土壤修复带来了挑战, 复合污染物通常包括有机污染物、重金属和放射性核素等. 由于污染物性质之间的巨大差异, 重金属-有机复合污染土壤的修复已成为污染土壤修复的难点之一.

电动(electrokinetic, EK)修复技术是 20 世纪 90 年代兴起的一门土壤修复技术, 它既能修复土壤重金属, 也能修复有机污染物<sup>[1-3]</sup>. 但电动修复仅能通过电场作用将污染物迁移出土体, 无法实时地对污染物进行降解处理<sup>[4,5]</sup>. 而原位化学氧化技术可以通过向土壤中加入氧化剂对有机污染物进行实时降解处理. 许多研究表明氧化剂(高锰酸钾、双氧水、Fenton 试剂等)可有效去除土壤中的有机污染

物<sup>[6,7]</sup>. 由于多数氧化试剂在较低的 pH 条件下氧化效率较高, 而电动过程中阳极电解产生的酸性环境将有利于氧化反应的发生. 另外, 电动过程中的电迁移和电渗流也加强了氧化剂在土壤中的迁移<sup>[8,9]</sup>. 因此, 电动-氧化技术结合了电动修复和化学氧化的优点, 大大提高了污染物去除效率. 笔者较早地将电动-氧化技术用于重金属-有机复合污染土壤的修复, 取得了很好结果<sup>[10]</sup>.

收稿日期: 2010-12-15; 修订日期: 2011-01-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(20807044); 国家高技术研究发展计划(863)重点项目(2007AA061101)

作者简介: 樊广萍(1985~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为复合污染土壤的修复, E-mail: north031404306@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: dmzhou@issas.ac.cn

红壤、黄棕壤和黑土是我国 3 种代表性的土壤, 土壤的 pH、有机质等理化性质存在巨大差异. 这些土壤基本性质的差异必然会对重金属-有机复合污染土壤的电动-氧化修复产生影响, 而这方面的研究在国内外还未见报道. 本研究选取 3 种典型土壤(红壤、黄棕壤、黑土)为供试土壤, 以铜和苾为重金属和有机物的模式污染物, 分析了不同土壤类型对电动-氧化技术处理复合污染土壤的影响, 旨在揭示和阐明不同类型土壤上影响污染物迁移和修复效率的主导因素, 为

表 1 土壤基本理化性质

Table 1 Physical and chemical characteristics of three soils

土壤	pH	电导率/ $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	有机质/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	阳离子交换量/ $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	黏粒含量/%
红壤	4.80	0.028	3.70	20.0	26.8
黄棕壤	5.50	0.400	27.4	40.4	24.1
黑土	5.92	0.270	48.2	45.1	19.4

通过人为添加铜和苾到土壤中, 培养铜-苾复合污染土壤. 具体方法为: 称取一定量土壤, 取其中的十分之一于玻璃器皿中进行拌土. 将定量苾(Sigma 公司, 纯度 > 98%) 溶于丙酮, 加入土中, 并快速搅拌使丙酮完全挥发, 在通风橱中平衡 1 d, 然后将一定量  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶于适量的去离子水(约 30 mL) 加入土壤, 搅拌均匀, 放入通风橱中平衡 1 d 至干. 将拌好的土与剩余土壤混匀, 过 20 目筛, 避光培养两周平衡, 此时土壤中的苾和铜的浓度均约为  $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 在试验开始时分别测定土壤中铜和苾的总量及各形态含量, 作为铜和苾的初始值.

## 1.2 试验装置和方法

试验装置详见文献[10]. 将培养后的土壤装入电动池中, 压实, 连接好外围设备, 装入电解液. 阴、阳极电解液的组分均为 10% 羟丙基- $\beta$  环糊精(hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin, HPCD) + 12%  $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaNO}_3$ , 土重为 570 ~ 580 g, 施加电压为  $1 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 处理时间为 15 d. 试验中定期测定每个土柱的电流、电渗流以及电解液的 pH、电导率

表 2 BCR 提取法分析步骤

Table 2 BCR three-step extraction processes

形态	提取剂	土壤/溶液(质量/体积)	反应条件
I 酸溶态	$0.11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HOAc	1:40	25℃ 恒温振荡 16 h
II 可还原态	$0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , pH = 2, $\text{HNO}_3$ 调节	1:40	25℃ 恒温振荡 16 h
	$8.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 2 ~ 3	1:10	( $85 \pm 2$ )℃ 水浴振荡 1 h
III 可氧化态	$8.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 2 ~ 3	1:10	( $85 \pm 2$ )℃ 水浴振荡 1 h
	$1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_4\text{Ac}$ , pH = 2, $\text{HNO}_3$ 调节	1:50	25℃ 恒温振荡 16 h
IV 残渣态	HF-HClO <sub>4</sub> -HNO <sub>3</sub> 消化		

## 2 结果与讨论

### 2.1 电动过程中电流和电渗流的变化

图 1(a) 显示的是电动处理后电流的变化. 红壤

该技术在不同土壤类型上的应用提供理论依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

供试土壤为红壤、黄棕壤和黑土, 分别采自中国科学院红壤生态试验站、南京东郊农田和中国科学院海伦农业生态试验站. 土壤均为 0 ~ 20 cm 表层土, 采回后经风干捣碎, 剔除草根和杂质后, 研磨过 20 目筛. 土壤基本理化性质见表 1.

等. 试验结束后, 切断电源和电解液, 将土柱从阳极到阴极分为 5 部分, 分别标记为 S1 ~ S5, 测定每部分土壤的 pH、电导率以及苾的全量和有效态浓度、铜的全量和各形态分布.

### 1.3 分析方法

土壤基本理化性质测定参考常规方法<sup>[11]</sup>: 土壤 pH 和电导率用无  $\text{CO}_2$  蒸馏水浸提土壤样品(土水比 1:2.5), 分别使用 pHS-2B 型精密 pH 计和 DDS-11A 型电导率仪测定; 阳离子交换量用乙酸铵提取法; 土壤有机碳含量(organic matter, OM) 用油浴- $\text{K}_2\text{CrO}_7$  热氧化法; 土壤黏粒含量采用美国 Coulter(库尔特)公司生产的 LS230 激光粒度仪测定(体积分数).

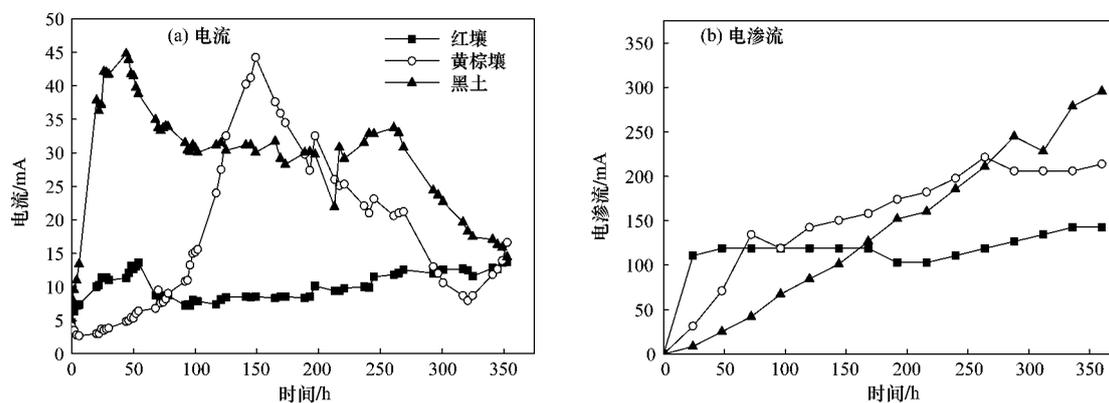
土壤中总苾、HPCD 提取态苾含量测定见文献[10]. 土壤中铜全量的测定采用 HF-HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> 法消化, 消化液用 Hitachi Z-2000 原子吸收分光光度计测定. 土壤中铜的形态分布测定方法参照欧共体标准物质局(European Community Bureau of Reference)的 BCR 连续提取法<sup>[12]</sup>, 具体步骤如表 2 所示.

中电流在最初的 54 h 达到最大值 13.6 mA, 然后逐渐降低并稳定在 10 mA 左右. 黄棕壤中电流在 149 h 达到峰值 42.9 mA, 然后迅速降低至 10 mA 左右, 随后又逐渐上升. 黑土中电流在开始的 44 h 迅速升

至 44.7 mA, 随后下降稳定在 30 mA 左右, 直到 269 h 才开始逐渐下降至 15 mA. 3 种土壤中, 黑土的电流值较大, 并且高电流持续的时间比较长. 这可能与黑土中较高的阳离子交换量有关. 红壤中电流较低可能是由于土壤本身的阳离子交换量和电导率均较低.

图 1(b) 显示的是电动过程中电渗流的变化. 由于土壤表面一般带负电荷, 所以电渗流方向一般从阳极流向阴极. 3 个处理中电渗流方向都是朝向阴极, 表明土壤表面电荷负电性未发生改变. 其中, 黑

土的电渗流量最大 (296 mL), 黄棕壤次之 (214 mL), 红壤最小 (143 mL). 由于黑土、黄棕壤和红壤的表面负电荷是黑土 > 黄棕壤 > 红壤, 较负的表面电荷有利于电渗流的产生, 所以电渗流的大小顺序是黑土 > 黄棕壤 > 红壤. 通常, 电渗流的变化趋势与电流大小是一致的, 电流强度大时, 电渗流相应增强. 黑土处理中电流一直保持较高的水平, 连续不断地产生电渗流, 同时黑土本身较高的 pH 也有利于产生更多的电渗流.



电渗流的正值表示电渗流由阳极向阴极移动

图 1 不同处理中电流和电渗流随时间的变化

Fig. 1 Change of electric current and cumulative electroosmotic flow with time in various treatments

## 2.2 土壤中 pH 和 EC

表 3 是电动处理后 3 种土壤各截面的 pH 和电导率分布. 电动处理后各截面土壤 pH 分布有从阳极到阴极逐渐升高的趋势, 总体范围在 2.4 ~ 3.6 之间, 均明显低于土壤起始 pH. 红壤中靠近阳极的部分 S1 的 pH 相对于黄棕壤和黑土都较高, 可能是因为红壤中电流最小, 阳极电解产生较少的  $H^+$ , 所以土壤的酸化不是很明显. 黄棕壤中各截面的 pH 低于红壤和黑土, 这可能跟试验后期电流的上升有关, 电流的上升表明电解产生更多的  $H^+$  和  $OH^-$  进入土壤, 而  $H^+$  相对较高的迁移速度使土壤酸面向阴极移动, 降低了整个系统的 pH. 黑土中靠近阴极附近较高的 pH 跟黑土自身较高的 pH 有关.

电动处理后 3 种土壤的电导率均明显高于土壤起始电导率 ( $0.025 \sim 0.400 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 表明电场作用和土壤酸化导致大量的离子释放到了土壤中, 从而提高了土壤电导率. 不同类型土壤的电导率各截面分布也存在差异. 红壤各截面的电导率变化不大, 而黄棕壤和黑土各截面电导率均从阳极向阴极逐渐下降, 这与 pH 的变化趋势是相对应的, 表现出 pH 越高则电导率越低的规律性变化.

表 3 土壤 pH 和电导率的变化

Table 3 Change of soil pH and electrical conductivity

土壤截面	pH			电导率/ $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$		
	红壤	黄棕壤	黑土	红壤	黄棕壤	黑土
S1	2.72	2.41	2.50	1.64	2.92	1.78
S2	2.58	2.46	2.63	1.86	2.56	1.87
S3	2.73	2.53	2.99	1.30	1.76	1.72
S4	3.29	2.94	3.25	1.89	1.90	1.20
S5	3.17	3.11	3.58	2.17	1.92	0.35

## 2.3 土壤中芫的去除

图 2(a) 显示的是电动处理后各截面的总芫含量分布. 红壤、黄棕壤和黑土中总芫的初始值分别为 487、474 和 467  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . 与初始值相比, 处理后各截面芫浓度均有明显下降, 红壤、黄棕壤和黑土中总芫的去除效率分别达到 38.5%、46.8% 和 51.3%. 3 个处理中靠近阳极附近的土壤芫含量相对较低, 这与阳极附近土壤较低的 pH 有关, 较低的 pH 使粘土颗粒形成开放的结构, 增加了土壤-溶液-有机污染物之间的反应, 从而有利于土壤中芫的去除<sup>[10, 13]</sup>. 3 种土壤比较, 红壤中芫的去除率最低, 这与红壤处理中较小的电渗流量有关, 氧化剂在土柱内的迁移和氧化效果均不如其他处理. 3 种土壤中

黑土的有机质含量最高,但芘的去除效率却最高,可能是人为污染土壤中有有机污染物与土壤有机质的结合比较疏松,所以 OM 含量没有成为限制总芘去除效率的因素。

图 2(b)所示为电动处理后各截面土壤 HPCD 提取态芘含量. 研究发现用 HPCD 提取多环芳烃的量与微生物降解的量呈现 1:1 的关系,因此 HPCD 提取是测定土壤多环芳烃有效态含量的有效方法<sup>[14,15]</sup>. 红壤、黄棕壤、黑土 HPCD 提取态含量的初始值分别为 337、304 和 262  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,其占总芘含量的质量分数分别为 69.2%、64.2% 和 56.2%. 随

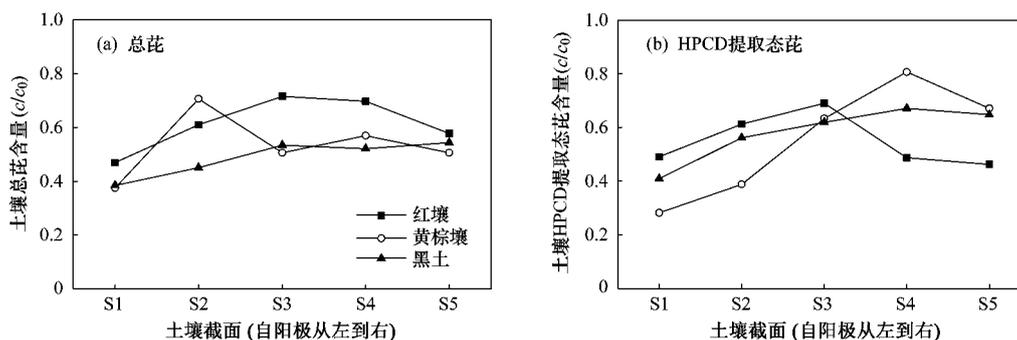


图 2 处理后土壤中的总芘和 HPCD 提取态芘含量分布

Fig. 2 Total pyrene concentration and HPCD extracted pyrene concentration after different treatments

## 2.4 土壤中铜的去除

图 3(a)是电动处理后各截面总铜含量的分布. 电动处理后各截面铜有从阳极到阴极逐渐升高的趋势,说明铜在电场的作用下发生了从阳极到阴极的迁移. 3 种土壤中红壤中铜的去除效率最高,达 85.0%,说明大部分铜已经迁移出土壤. 在黑棕壤中,虽然电动处理后土壤 pH 最低,但是铜集中在靠近阴极部分 (S5),只有少部分铜迁移出土体,去除率为 22.6%. 黑土中只有 S1 和 S2 部分铜有所降低, S3 和 S4 铜的迁移不明显, S5 部分有铜积聚,总铜去除率达 24.1%.

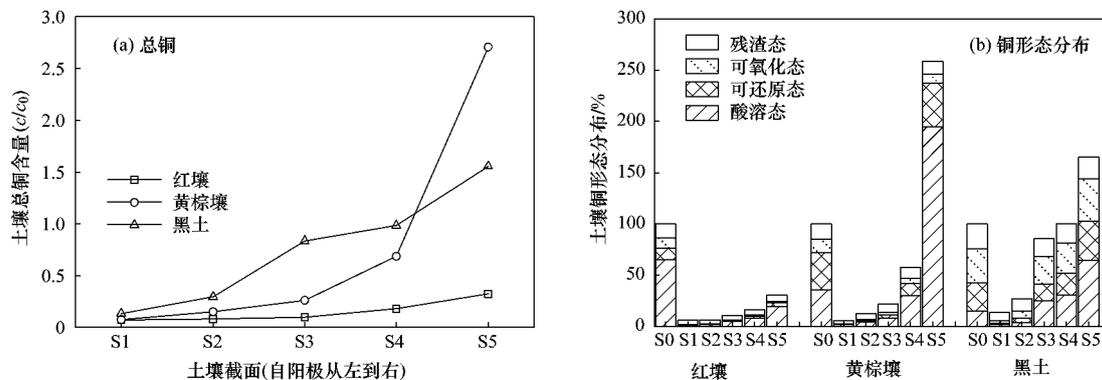


图 3 处理后土壤中的总铜含量和铜形态分布

Fig. 3 Total Cu concentration and Cu fractionations after different treatments

着 OM 含量的增加, HPCD 提取态芘占土壤总芘的质量分数逐渐减低,表明部分芘与 OM 结合成不易被 HPCD 解吸的形态. 电动处理后,土壤各截面有效态含量均有明显的降低,且各截面有效态含量与总芘含量有类似的分布. 红壤、黄棕壤和黑土中的 HPCD 提取态芘去除率分别为 45.1%、44.4% 和 41.8%,呈现随土壤中 OM 含量升高逐渐降低的趋势,表明高 OM 含量会降低 HPCD 提取态芘的去除. HPCD 提取态芘的去除率趋势与总芘去除率的规律相反,表明在电动-氧化强化修复中电动-氧化机制可以去除除有效态芘之外其他形态的芘。

图 3(b)是电动处理后各截面的铜的形态分布. 土壤重金属形态分布可为电动过程提供重要信息<sup>[16]</sup>. 红壤中酸溶态、可还原态、可氧化态和残渣态分别占总量的 65.0%、11.4%、10.0% 和 13.6%. 电动处理后,酸溶态和可还原态含量明显减少. 这与 Sah 等<sup>[17]</sup>的研究结果是一致的. 黄棕壤中初始酸溶态和可还原态含量较高,各占总量的 35.6% 和 36.2%,电动处理后,大部分酸溶态集中在 S5 截面,这跟电动处理后 S5 部分较低的 pH (3.11) 不一致,其原因有待进一步研究. 黑土中初始各形态铜分布比较均匀,其中酸溶态含量最低,占总量的 14.7%.

处理后 S1 和 S2 截面各形态铜明显减少,酸溶态的铜有向阴极迁移的趋势. 3 种土壤中,红壤中 Cu 的去除率最高,与其高比例的酸溶态 Cu 含量有直接关系. 而黄棕壤和黑土具有较高的 pH 和 OM 含量等,因此 Cu 的迁移和去除率均不如红壤中 Cu 的迁移和去除高. 可见土壤的基本理化性质影响了土壤中 Cu 的化学形态,从而影响了 Cu 在电场作用下的迁移和去除.

在本研究的讨论中,没有考虑 Cu 和芘相互作用对 EK-氧化处理的影响. 但在实际情况下,Cu 和芘进入到土壤中后可能存在着交互作用,从而影响了 Cu 和芘的吸附、降解和迁移以及污染物的同时去除. Luo 等<sup>[18]</sup>研究了重金属对菲在土壤上吸附的影响,其研究表明重金属进入到土壤后改变了土壤 DOC 的组成和结构,从而显著提高了菲在土壤上的吸附容量和非线性吸附. 而这方面的研究将有助于解释土壤中重金属和有机污染物的交互作用,并对重金属和有机污染物同时去除的研究和技术研发具有较好的参考价值和指导意义.

### 3 结论

(1)不同土壤中总芘的去除率为黑土 > 黄棕壤 > 红壤,而总铜的去除率则为红壤 > 黄棕壤 > 黑土.

(2)黑土中较高的 pH 有利于电渗流的产生, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 随电渗流迁移与芘的接触比较充分,芘的氧化效率也较高.

(3)红壤的低 pH 和低有机质含量使红壤中酸溶态铜含量明显高于其他土壤,从而促进了铜的迁移和去除.

(4)土壤的 pH、黏粒含量和 Cu 在土壤中的形态分布是影响有机污染物和重金属迁移和去除的主导因素.

#### 参考文献:

[ 1 ] Acar Y B, Alshawabkeh A N. Principles of electrokinetic remediation[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, **27** (13):2638-2647.

[ 2 ] Reddy K R, Chinthamreddy S. Sequentially enhanced electrokinetic remediation of heavy metals in low buffering clayey soils [ J ]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, ASCE, 2003, **129** (3):263-277.

[ 3 ] Reddy K R, Saichek R E. Enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from clay soil by periodic electric potential application [ J ]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2004, **A39** (5):1189-1212.

[ 4 ] 李泰平,袁松虎,林莉,等. 六氯苯和重金属复合污染沉积物

的电动力学修复研究 [ J ]. *环境工程*, 2009, **27** (2):105-109.

[ 5 ] 徐泉,黄星发,程炯佳,等. 电动力学及其联用技术降解污染土壤中持久性有机污染物的研究进展 [ J ]. *环境科学*, 2006, **27** (11):2363-2368.

[ 6 ] Arnold S M, Hickey W J, Harris R F. Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product quantification [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29** (8):2083-2089.

[ 7 ] Thepsithar P, Roberts E P L. Removal of phenol from contaminated kaolin using electrokinetically enhanced in situ chemical oxidation [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40** (19):6098-6103.

[ 8 ] Kim S S, Kim J H, Han S J. Application of the electrokinetic-Fenton process for the remediation of kaolinite contaminated with phenanthrene [ J ]. *Journal of Hazardous Material*, 2005, **118** (1-3):121-131.

[ 9 ] Kim J H, Han S J, Kim S S, *et al.* Effect of soil chemical properties on the remediation of phenanthrene-contaminated soil by electrokinetic-Fenton process [ J ]. *Chemosphere*, 2006, **63** (10):1667-1676.

[ 10 ] 樊广萍,仓龙,徐慧,等. 重金属-有机复合污染土壤的电动强化修复研究 [ J ]. *农业环境科学学报*, 2010, **29** (6):1098-1104.

[ 11 ] 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. 12-26.

[ 12 ] Ure A M, Quevauviller P H, Muntau H, *et al.* Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European communities [ J ]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, **51** (1-4):135-151.

[ 13 ] Maturi K, Reddy K R. Simultaneous removal of heavy metals and organic contaminants from soils by electrokinetics using a modified cyclodextrin [ J ]. *Chemosphere*, 2006, **63** (6):1022-1031.

[ 14 ] Doick K J, Clasper P J, Urmann K, *et al.* Further validation of the HPCD-technique for the evaluation of PAH microbial availability in soil [ J ]. *Environmental Pollution*, 2006, **144** (1):345-354.

[ 15 ] Stokes J D, Wilkinson A, Reid B J, *et al.* Prediction of PAH biodegradation in contaminated soils using anaqueous hydroxypropyl-beta-cyclodextrin extraction technique [ J ]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, **24** (6):1325-1330.

[ 16 ] Zhou D M, Deng C F, Cang L, *et al.* Electrokinetic remediation of a Cu-Zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte pH [ J ]. *Chemosphere*, 2005, **61** (4):519-527.

[ 17 ] Sah J G, Lin L Y. Electrokinetic study on copper contaminated soils [ J ]. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2000, **35** (7):1117-1139.

[ 18 ] Luo L, Zhang S Z, Christie P. New Insights into the Influence of Heavy Metals on Phenanthrene Sorption in Soils [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44** (20):7846-7851.