

目次

复合污染条件下人为源 VOCs 的 SOA 生成研究进展	陈天增, 刘俊, 马庆鑫, 楚碧武, 张鹏, 刘永春, 刘昌庚, 贺泓 (1201)
全氟和多氟烷基化合物微生物降解与转化研究进展	孙红文, 方博, 陈浩, 赵茂森, 张耀之, 乔碧汀, 喻蒙 (1214)
湖泊水质参数遥感监测研究进展	王思梦, 秦伯强 (1228)
淡水环境中微塑料与重金属的“木马效应”研究进展	赵伟高, 田一梅, 赵鹏, 赵令铨, 金超 (1244)
长江经济带二氧化碳净排放时空演变特征及脱钩效应	吴一帆, 许杨, 唐洋博, 贾宁, 李玮, 李翀, 殷国栋 (1258)
中国土地利用碳排放变化及协调分区	李缘缘, 魏伟, 周俊菊, 郝瑞军, 陈帝伯 (1267)
基于 STIRPAT 模型天津减污降碳协同效应多维度分析	刘茂辉, 岳亚云, 刘胜楠, 李婧, 刘佳泓, 孙猛 (1277)
基于燃料生命周期的中国铁路排放趋势	佟惠, 范朝阳, 梁晓宇, 孙露娜, 门正宇, 赵肖阳, 毛洪钧 (1287)
浙江省大气颗粒物 PM _{2.5} 化学组分污染特征分析	周菁清, 余磊, 陈书鑫, 陆佳峰, 许亚璐, 季海冰, 张柳芳, 刘劲松, 王静 (1297)
南京亚微米级颗粒物化学组成的季节变化、粒径分布和来源	徐振麒, 尚玥, 丁峰, 谢鸣捷, 王勤耕 (1310)
洛阳地区碳质组分季节特征及来源解析: 棕碳的重要贡献	闫广轩, 侯明阳, 张朴真, 王洁琦, 王虎, 李崇浩, 王跃思 (1319)
江苏省 2019 年 S/IVOCs 排放清单及分布特征	宋童艾, 张佳颖, 关璐, 胡建林, 于兴娜 (1328)
珠三角典型工业区挥发性有机物 (VOCs) 组成特征: 含氧挥发性有机物的重要性	宋鑫, 袁斌, 王思行, 何贤俊, 李小兵, 彭钰雯, 陈钰彬, 齐吉朋, 蔡嘉骅, 黄山, 胡丹, 魏文, 刘可旋, 邵敏 (1336)
2000 ~ 2020 年天津市机动车全过程 VOCs 排放特征及演变	孙露娜, 仲崇智, 孙世达, 刘妍, 佟惠, 吴亚君, 宋鹏飞, 张丽娜, 黄旭, 吴琳, 毛洪钧 (1346)
港口自有移动源大气污染物排放清单	徐小凡, 王宝庆, 吴俊成, 李怡诺 (1357)
基于改进水资源生态足迹模型的中国水资源可持续利用仿真及调控	欧阳兴涛, 廖浩宇, 姜秋香, 王子龙 (1368)
黄河流域入海口典型区域有机磷酸酯分布特征和风险评估	曹渺, 郭昌胜, 张恒, 刘士清, 陈苗, 吕佳佩, 侯嵩, 尤新军, 徐建 (1378)
桂林会仙岩溶湿地水体与沉积物中有机氯农药污染特征	余悦, 邢新丽, 程铖, 刘威杰, 张标, 孔祥胜, 李森, 余海阔, 罗为群, 祁士华 (1387)
广东茂名主要水系表层沉积物重金属风险评估及源解析	陈小霞, 张敏, 李蓓, 温鹏翀, 丁平, 姚玲爱, 马千里, 李廷真, 蔡丹, 胡国成 (1397)
宁波市地表水重金属时空分布特性和健康风险评价	徐美娟, 杨佳, 任晓景, 赵红燕, 高夫燕, 蒋跃军 (1407)
典型西北山地-绿洲系统不同水体水化学特征及其水力关系分析	王诗语, 孙从建, 陈伟, 周思捷, 张鑫 (1416)
车汶河中上游孔隙水化学特征及控制因素	刘元晴, 周乐, 吕琳, 李伟, 王新峰, 邓启军, 郑一迪, 李常锁 (1429)
石河子-昌吉地区地下水水质时空变化及污染源解析	丁启振, 周金龙, 季彦桢, 杨方源, 张淑霞 (1440)
北方富营养分层型水库藻类季节性暴发机制及其阈值分析	温成成, 黄廷林, 孔昌昊, 张志刚, 田鹏飞 (1452)
拉林河流域底栖硅藻群落结构特征及水生态健康评价	单涛, 袁安龙, 黄子芮, 周静怡, 陆欣鑫, 范亚文 (1465)
南昌市湖泊丰水期浮游细菌群落结构及影响因素	高鹏飞, 王鹏, 黄伟, 丁明军, 张华, 聂明华, 黄高翔 (1475)
调蓄水库细菌群落季节变化特征与影响因素	丁宁, 杨莹莹, 万年新, 徐爱玲, 葛建华, 宋志文 (1484)
典型城市内河细菌群落组成与氮循环功能垂直分布及溯源分析	谭秋阳, 吕金燕, 白献宇, 程莉蓉, 李晓艳, 郭蕾 (1497)
滇中高原水库外源污染负荷贡献解析与环境容量核算	郭玉静, 李红兵, 王树明, 白乙娟, 任良锁, 丁爱中 (1508)
窄孔径含磷棉秆生物质炭的制备及对四环素的吸附机制	曾少毅, 李坤权 (1519)
高比表面疏脲改性花生壳炭的制备及对四环素和铜的吸附	闵炳坤, 李坤权 (1528)
不同供水管材生物膜抗生素抗性基因分布特征	刘晨旭, 白晓慧 (1537)
水蚀环境植被恢复对土壤有机碳固存和团聚体稳定的影响: Meta 分析	杨睿哲, 杨世龙, 翁希哲, 徐灵颖, 刘雪健, 杜运田, 张雪辰, 郑伟, 翟丙年, 王朝辉, 李紫燕 (1542)
增温施肥对稻麦农田土壤有机碳及其活性组分的影响	邓旭哲, 韩晨, 薛利祥, 侯朋福, 薛利红, 杨林章 (1553)
三江源地区高寒草地土壤功能的水平分异特征及其沿发生层的垂直变化	李柏键, 申聪聪, 刘四义, 吴华勇, 王继琛, 赵冬辉, 葛源 (1562)
鄱阳湖平原直播稻 CH ₄ 通量及其与 CO ₂ 通量的综合温室效应	时元智, 崔远来, 时硕, 洪大林, 程婕 (1572)
不同土地利用类型土壤多环芳烃的纵向污染特征及来源解析	周芷嫣, 张秀秀, 王飞, 朱昌达, 潘剑君 (1583)
石家庄道路灰尘中全氟/多氟化合物及其新型替代品的污染特征及健康风险评估	李鹏飞, 王媛, 杨晨, 史亚利, 崔建升 (1593)
南方典型矿区农业小流域耕地土壤重金属空间分布特征及污染评价	杨宇, 郭婷婷, 刘孝利, 铁柏清 (1602)
三峡库区(重庆段)菜地土壤重金属污染特征、潜在生态风险评估及源解析	石雨佳, 方林发, 方标, 叶莘莘, 范晓霞, 高坤鹏, 陈征, 肖然 (1611)
兰州市耕地表层土壤重金属的积累特征及其影响因素分析	康乐, 彭鑫波, 马延龙, 张利瑞, 张妍娥, 王泉灵, 张松林 (1620)
粤北典型工矿区土壤重金属富集特征、来源解析及风险评价	王越, 莫莉, 余新晓, 师华定, 费杨 (1636)
三门峡某铝业厂遗留场地土壤重金属空间分布特征及来源解析	卢小慧, 余方中, 范一鸣, 杨阳 (1646)
某试验场土壤重金属分布特征及其污染评价	王诗雨, 李淳, 赵洪伟, 陈希, 张慧君, 朱勇兵, 赵三平, 计超, 刘晓东 (1657)
化学淋洗联合电动技术修复重金属污染土壤的效果及其机制	马强, 卫泽斌, 吴启堂 (1668)
再生铜冶炼过程中重金属排放特征和控制	林炳丞, 吴广龙, 郑明辉, 刘国瑞 (1678)
长江流域(安徽段)土壤-作物系统重金属污染特征及健康风险评价	刘海, 魏伟, 黄健敏, 赵国红 (1686)
稻-麦轮作模式下不同钝化材料对镉污染农田土壤的原位钝化效应	张路, 唐婵, 余海英, 李廷轩, 张锡洲, 黄化刚 (1698)
巯基化蒙脱石用于镉污染农田安全生产的效果及其持久性	冯先翠, 陈亚刚, 焦洪鹏, 曹鹏, 朱凤榕, 李媛媛, 江海燕 (1706)
蚯蚓、秸秆和柠檬酸对少花龙葵与韭菜修复铅镉污染土壤的影响	陈敏妮, 袁小奇, 张金峰, 何川黔, 高波 (1714)
地质高背景区富 Se 耕地可利用性研究及区划建议	王锐, 李瑜, 余京, 周蛟, 余飞, 张云逸, 蒋玉莲 (1727)
张家口市北新屯地区蔬菜种植区镉元素富集特征及成因分析	安永龙, 殷秀兰, 金爱芳, 李文娟, 鲁青原 (1735)
三峡库区消落带落叶杉人工林土壤细菌群落结构多样性及动态变化	谭雪, 董智, 张丽苗, 袁中勋, 李昌晓 (1748)
黄土丘陵区退耕还林对土壤真菌群落的影响	张蕾, 王强, 杨新月, 吕俊平 (1758)
化肥减量配施有机肥对土壤功能微生物和柠檬产量及品质的影响	王蕊燕, 熊子怡, 罗东海, 王子芳, 高明 (1768)
鸡粪和猪粪生物发酵过程中抗生素抗性基因的动态变化	张丹, 彭双, 王丹青, 王一鸣, 林先贵 (1780)
牛粪还田对土壤微生物群落特征的影响	张雅丽, 郭晓明, 胡慧, 郭暖, 徐小涛, 李建林 (1792)
《环境科学》征订启事(1406) 《环境科学》征稿简则(1592) 信息(1635, 1667, 1677)	

化学淋洗联合电动技术修复重金属污染土壤的效果及其机制

马强^{1,2}, 卫泽斌¹, 吴启堂^{1*}

(1. 华南农业大学资源环境学院, 广州 510642; 2. 南华大学资源环境与安全工程学院, 衡阳 421001)

摘要: 采用化学淋洗与电动技术联合修复重金属污染土壤, 以明确其效果及其机制。试验选择了 5 种化学淋洗剂 FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 KCl 、 KNO_3 和 HCl 溶液, 分析比较 Fe^{3+} 、 K^+ 、 H^+ 和 Cl^- 对土壤中 4 种重金属 (Cd 、 Pb 、 Cu 和 Zn) 的去除效果, 其后, 对化学淋洗后的土壤进行垂直电动修复, 研究化学淋洗对重金属污染土壤电动修复去除效率的影响。结果表明, Fe^{3+} 、 K^+ 、 H^+ 和 Cl^- 对土壤中 4 种重金属的淋洗效果不同, 对于 Cd 和 Zn , H^+ 去除效果最好, 对于 Pb 和 Cu , Fe^{3+} 去除效果最好。整体上比较, 对于土壤中 Cd 、 Pb 和 Cu 的去除, 化学淋洗剂 FeCl_3 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 去除效果最好。对于土壤中 Zn 的去除, 5 种淋洗剂处理效果的区分不明显。 HCl 溶液对土壤中 4 种重金属去除效果差于 FeCl_3 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理效果, 但是好于中性盐 KCl 和 KNO_3 处理效果。 KCl 和 KNO_3 可提高后续电动修复的效率, 尤以 Cd 和 Cu 最为明显, 电动修复可使表层土壤 (0 ~ 10 cm) 重金属向下迁移, 但在 10 ~ 20 cm 土层和 20 ~ 30 cm 土层产生富集, 有待进一步改进。

关键词: 化学淋洗; 电动修复; 重金属; 污染土壤; 作用机制

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)03-1668-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202204269

Effectiveness and Mechanisms of Chemical Leaching Combined with Electrokinetic Technology on the Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil

MA Qiang^{1,2}, WEI Ze-bin¹, WU Qi-tang^{1*}

(1. College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. School of Resource Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: In this study, chemical leaching and electrokinetic technology were used to remediate heavy metal contaminated soil to elucidate its effectiveness and mechanisms. Chemical leaching agents of FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, KCl , KNO_3 , and HCl solutions were selected, and the effects of Fe^{3+} , K^+ , H^+ , and Cl^- on four heavy metal (Cd , Pb , Cu , and Zn) removals were compared and analyzed. Then, the influence of the speciation of heavy metals in soil after chemical leaching on the electrokinetic remediation efficiency was studied. The results showed that Fe^{3+} , K^+ , H^+ , and Cl^- had different effects on the four heavy metal removals; for Cd and Zn , the removal effect of H^+ was the most effective, but for Pb and Cu , the effect of Fe^{3+} was the most obvious. On the whole, FeCl_3 and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ showed the best removal effect for Cd , Pb , and Cu . For the removal of Zn from the soil, the difference in the removal effect of the five leaching agents was not obvious. In comparison with that of FeCl_3 and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, the HCl solution had a moderate removal effect on the four heavy metals in the soil, and the neutral salts KCl and KNO_3 had little removal effect on the four heavy metals. Especially for Cd and Cu , KCl and KNO_3 addition significantly increased the removal of heavy metals through the subsequent electrokinetic remediation. After the chemical leaching, electrokinetic remediation could make heavy metals in the topsoil (0-10 cm) migrate downward and enrich the 10-20 cm and 20-30 cm soil layers, which requires further studies to resolve.

Key words: chemical leaching; electrokinetic remediation; heavy metal; contaminated soil; mechanism

随着人类社会的快速发展, 越来越多重金属被排放到土壤中, 土壤中过量的重金属会导致粮食作物和蔬菜对其过量吸收, 从而间接地可能对人类造成严重健康危害^[1,2]。摄入过量的重金属会引起人类的多种疾病, 包括心血管疾病、癌症、认知障碍、慢性贫血、肾脏损伤和神经紧张等^[3,4]。土壤中重金属的来源包括自然来源和人为来源。自然来源来自于基岩风化和火山爆发等自然活动, 重金属含量可能超过当地土壤背景值, 如孟加拉国、巴基斯坦和印度这些地区母岩含有砷岩石, 造成当地土壤和水域中存在高的砷含量^[5,6]。人为来源指人类活动有意识或无意识地将重金属排放到环境中, 如人类对重金属的开采、冶炼、加工和商业制造活动日益增多, 造成重金属进入大气、水和土壤中, 引起环境污

染。重金属污染土壤修复目标是指清除土壤中的重金属或者降低土壤中重金属活性或生物有效性, 恢复土壤正常的生产功能以及环境生态功能。土壤修复技术的选择, 受诸多因素影响, 主要有: ①土壤中重金属的种类、性质以及污染程度等; ②土壤的物理、化学和生物性质, 修复后土壤的使用方式; ③技术经济上的可行性; ④各自环境、法律、地理和社会因素进一步决定修复技术的选择^[7]。目前, 修复重金属污染土壤的技术多种多样, 化学淋洗作

收稿日期: 2022-04-22; 修订日期: 2022-06-05

基金项目: 广东省特支计划本土创新团队项目 (2019BT021218); 广东省科技计划项目 (2018B030324003)

作者简介: 马强 (1986 ~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为重金属污染土壤治理和元素地球化学迁移, E-mail: qiangma738@qq.com

* 通信作者, E-mail: wuqitang@scau.edu.cn

为一种操作较简单、快速和高效的污染土壤修复技术,受到持续关注^[8,9]. 同时,电动修复技术可以把重金属从污染土壤中去除,也受到了研究者的青睐^[10~12]. 本研究前期试验结果发现,田间试验 1 选择稻草秸秆厌氧发酵、稻草秸秆好氧发酵、氯化钾 (KCl) 和醋酸 (HAc) 对重金属 (Cd、Pb、Cu 和 Zn) 污染土壤进行田间试验,KCl 对土壤中 4 种重金属去除效果最好^[13]. 田间试验 2 选择 FeCl₃、KCl 和 HAc 对 4 种重金属污染土壤进行淋洗,FeCl₃ 去除效果最好 (数据未发表). 室内试验 3 选择不同用量 KCl (土壤质量的 0.2%、0.5% 和 1%) 进行土柱垂直淋洗,当 KCl 的用量从土壤质量的 0.2% 增加到 1% 的时候,Cd 的去除率从 38.6% 增加到 84.1%,淋洗后的土壤进行电动修复,Cd 的去除效率达到 94.8%^[14]. 从以上研究结果可以得知,不同淋洗剂对土壤中不同重金属的去除效果不同,化学淋洗后残存重金属的形态影响电动修复的效率. 因此,本文采用化学淋洗与电动技术联合修复重金属污染水稻土,选择常见化学淋洗剂 FeCl₃、Fe(NO₃)₃、KCl、KNO₃ 和 HCl 溶液,在离子量浓度相等条件下,比较 Fe³⁺、K⁺、H⁺ 和 Cl⁻ 对污染水稻土中重金属的去除效果,其后,对化学淋洗后的土壤进行垂直电动修

复,研究化学淋洗对重金属污染土壤电动修复去除效率的影响,旨在寻找一种成本低、环境友好和去除率高的污染土壤修复技术.

1 材料与方法

1.1 土壤来源

清远土壤:采集广东省清远市清城区某村,全村工业经济主要以废旧五金拆解行业为主,农业主要种植水稻、花生等,农田遭受冶炼废水污染,对比土壤环境质量标准 (GB 15618-2018),研究区土壤 Cd 和 Cu 分别超标 14.16 倍和 2.22 倍. 韶关土壤:采集广东省韶关市翁源县某村,全村经济主要以农业为主,主要种植水稻、甘蔗等,该村农田遭受酸性矿山废水污染,对比土壤环境质量标准 (GB 15618-2018),研究区 Cd、Pb、Cu 和 Zn 分别超标 1.27、4.32、5.13 和 1.22 倍. 采样方式为去除土壤表层的杂物,用铁锹取 (0~20 cm) 表层土,用干净的蛇皮袋盛装,做好标记. 土壤采回后,摊开放置于干净的塑料布上,并置于带有隔雨棚的透明房室内,自然透风风干后,除去植物碎屑,大颗粒杂质,先用木棒敲碎,再用陶瓷研钵研磨,过 20 目和 100 目尼龙网筛,储存于密封袋中备用,土壤理化性质见表 1.

表 1 供试土壤基本理化性质¹⁾
Table 1 Basic physical and chemical properties of tested soil

项目	清远土壤	韶关土壤	广东省土壤 背景值	GB 15618-2018 (pH≤5.5)
土壤质地	粉砂质壤土	黏壤土		
pH 值	5.23 ± 0.02	4.86 ± 0.02		
CEC/cmol·kg ⁻¹	12.44 ± 1.32	8.67 ± 0.86		
ω(有机质)/g·kg ⁻¹	20.90 ± 3.47	23.21 ± 2.62		
ω(全氮)/g·kg ⁻¹	1.161 ± 0.22	1.174 ± 0.16		
ω(全磷)/g·kg ⁻¹	1.287 ± 0.31	0.461 ± 0.05		
ω(全钾)/g·kg ⁻¹	17.29 ± 1.04	9.27 ± 0.74		
ω(Cd)/mg·kg ⁻¹	4.25 ± 0.13	0.38 ± 0.04	0.094	0.30
ω(Pb)/mg·kg ⁻¹	79.86 ± 4.37	345.29 ± 7.21	35.87	80
ω(Cu)/mg·kg ⁻¹	111.27 ± 6.41	256.26 ± 8.14	17.65	50
ω(Zn)/mg·kg ⁻¹	163.79 ± 5.32	243.79 ± 6.82	49.71	200

1) 数据为平均值 ± 标准差 (n = 3)

1.2 试验方法

本试验总体分为两步进行,第一步先对土壤进行化学淋洗,第二步对淋洗后的土壤进行电动修复,化学试剂搅拌淋洗试验与电动修复试验示意如图 1 所示.

第一步进行土壤化学搅拌淋洗. 本试验共设计 6 个处理,每个处理重复 3 次. 淋洗剂用量和 pH 值如表 2 所示,所有化学试剂均为分析纯,淋洗剂配制好,测定溶液 pH. 试验具体操作,将研磨过 20 目尼龙网筛的土壤装入 3 000 mL 玻璃烧杯中,每个烧杯

装 0.5 kg 土壤,用量筒加入 2 500 mL 已经配制好的化学淋洗剂,用电动搅拌机 (带有聚四氟乙烯搅拌棒),转速 120 r·min⁻¹,搅拌 3 h 后,用布氏漏斗进行抽滤. 滤液 L1 测定 pH 值后,取 100 mL 中层溶液放于塑料瓶中,加入 2 滴优级纯浓 HNO₃,用于测定滤液 L1 的重金属 (Cd、Pb、Cu 和 Zn). 抽滤后的沉淀物继续装入原先使用的 3 000 mL 烧杯,由于是湿润土壤,加入 2 000 mL 的蒸馏水,用电动搅拌机 (带有聚四氟乙烯搅拌棒),转速 120 r·min⁻¹,搅拌 3 h 后,用布氏漏斗进行抽滤. 滤液 L2 测定 pH 值后,取

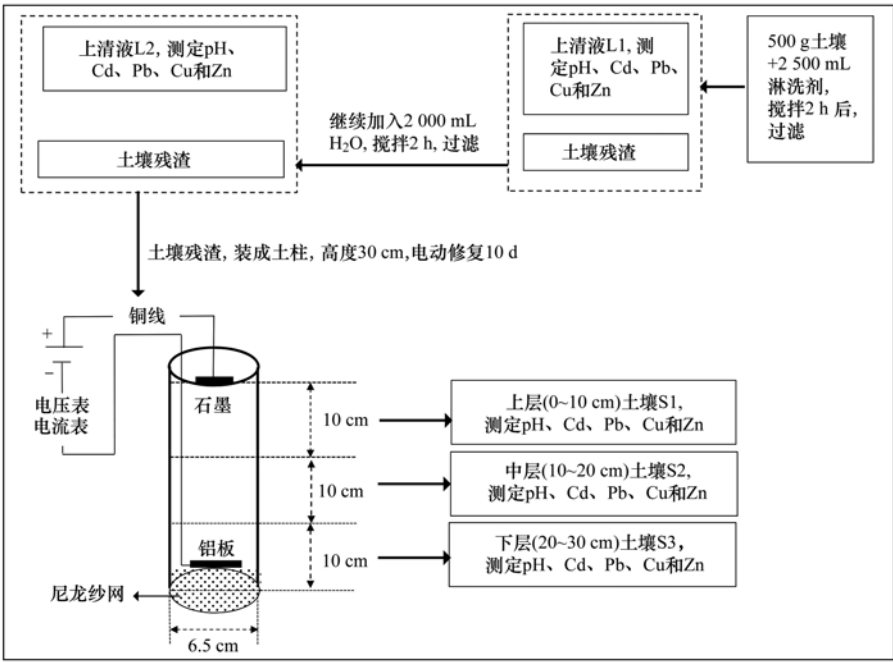


图 1 化学淋洗联合电动修复示意

Fig. 1 Schematic diagram of chemical leaching combined with electrokinetic remediation

表 2 淋洗剂用量和 pH 值¹⁾

Table 2 Washing agent dosage and pH

编号	淋洗剂	用量	淋洗剂 pH
处理 1	FeCl ₃	25 mmol·kg ⁻¹ (干重土壤)	2.25 ± 0.01
处理 2	Fe(NO ₃) ₃	25 mmol·kg ⁻¹ (干重土壤)	2.35 ± 0.01
处理 3	KCl	75 mmol·kg ⁻¹ (干重土壤)	5.80 ± 0.02
处理 4	KNO ₃	75 mmol·kg ⁻¹ (干重土壤)	6.30 ± 0.03
处理 5	HCl	2 500 mL 酸化蒸馏水 (3 mmol·L ⁻¹ HCl)	2.25 ± 0.01
处理 6	H ₂ O	2 500 mL 蒸馏水	6.70 ± 0.02

1) 数据为平均值 ± 标准差 (n = 3)

100 mL 中层溶液放于塑料瓶中,加入 2 滴优级纯浓 HNO₃,用于测定滤液重金属 (Cd、Pb、Cu 和 Zn),两份溶液放入 4℃ 冰箱中保存,待检。

第二步进行电动修复. 由第一步每个处理的 3 个重复 (每个重复土壤质量 0.5 kg) 土壤样品混合在一起,55℃ 烘干后,研磨过 20 目尼龙网筛,研磨后的土壤装入有机玻璃柱子 (规格: 内径 7 cm, 高度 33 cm), 土柱底部用尼龙网裹住, 装土质量约为 1.4 kg, 轻微摇动玻璃柱子, 使土壤密实, 土柱高度为 30 cm. 填充土柱用来自底部的蒸馏水浸泡一夜, 蒸馏水液面升至土柱上层土壤. 阳极是石墨板 (直径 6.5 cm, 厚度 0.5 cm), 并直接放置在土柱的上表面上. 阴极是铝板 (直径 6.5 cm, 厚度 0.5 cm) 直接放在土柱的底部, 土壤柱子垂直放置于塑料盆中, 用于收集土柱电动渗滤液. 蓄电池 (64 V, 12 A) 提供电源, 电动修复期间, 每隔 1 d 蓄电池进行充电. 电动修复过程中, 每天 3 次 (08:00、14:00 和 20:00) 将水位由蒸馏水调节至 2 cm 高, 以补偿蒸发损失. 电

动装置 (处理期间的电流通过安培表每 8 h 从 08:00 ~ 20:00 测量. 电动修复 10 d, 电流趋于稳定, 结束试验, 土柱分为 S1 ~ S3 (见图 1).

1.3 样品收集与分析

电动修复试验结束后, 有机玻璃柱子水平放置于干净试验台面上, 将干净的石墨板放在土柱一侧, 然后用力推出土柱内的土壤, 土壤分 3 层, 每层土壤长度 10 cm, 每层土壤装入玻璃烧杯, 杯口用滤纸密封, 于 105℃ 烘箱中烘干, 烘干后的土壤研磨过 20 目和 100 目尼龙网筛, 储存于塑料密封袋中备用, 用于测定土壤 pH 值和重金属含量 (Cd、Pb、Cu 和 Zn). 按照 GB/T 14171-1997 方法测定 Cd 和 Pb, 按照 GB/T 17138-1997 方法测定 Cu 和 Zn, 测试仪器为火焰法原子吸收分光光度计 (日立 Z-2300) 和石墨炉原子吸收分光光度计 (日立 Z-2700), 国家标准物质 GSS-5 和 GSS-16 用于检验方法的准确度. 用 Excel 2013 处理数据和 Origin 9.0 进行绘图。

化学淋洗去除率计算公式为:

$$\omega_1 = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\%$$

式中, ω_1 表示第一步化学淋洗去除率, C_0 表示初始土壤重金属含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), C_1 表示土壤化学淋洗后土壤中剩余的重金属含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

电动修复去除率计算公式为:

$$\omega_2 = \frac{C_1 - C_s}{C_1} \times 100\%$$

式中, ω_2 表示第二步电动修复去除率, C_1 表示第一次化学淋洗后土壤中剩余重金属含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), C_s 表示电动修复结束后土柱中某一层重金属含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

总去除率计算公式为:

$$\omega_3 = \frac{C_0 - C_{s1}}{C_0} \times 100\%$$

式中, ω_3 表示化学淋洗联合电动修复总去除率, C_0 表示初始土壤重金属含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), C_{s1} 表示电动修复结束后土柱中 0 ~ 10 cm 土层重金属含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

2 结果与分析

2.1 pH 值的变化

化学淋洗淋出液与电动修复后土壤的 pH 如图 2 所示. pH 值是影响土壤解吸的重要因素, pH 值通常低于 4, 可以实现目标金属 Cu 和 Pb 的解吸, 所以酸化率是确保土壤重金属解吸的重要参数之一^[15]. FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 HCl 处理后, 土壤残留的离子多, 包括 H^+ 以及重金属阳离子等, 所以第二次进行蒸馏水淋洗后, 淋洗液的 pH 值较低. 与之对应的, 中性盐 KCl 和 KNO_3 第一次淋洗后, 第一次淋洗液 pH 低于初始土壤 pH 值, 表明 KCl 和 KNO_3 处理下, K^+ 离子与土壤中的阳离子发生了交换作用^[16].

FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 HCl 淋洗后土壤的 pH 值偏低, 所以在电动修复结束后, FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 HCl 处理下, 0 ~ 10 cm 土层 pH 值反而升高, 同时, 在电动修复过程中, 由于从土壤柱子上表层加 H_2O 导致 pH 值升高(蒸馏水 pH 值为 6.70), KCl、 KNO_3 和 H_2O 处理下, 土壤 pH 值由上表层至下层土壤逐渐升高. 整体上, KCl、 KNO_3 和 H_2O 的 pH 值变化比较大. 化学淋洗联合电动技术修复韶关土壤后 pH 变化规律与清远土壤 pH 变化规律相似.

2.2 土壤中 Cd 去除效果

化学淋洗联合电动技术对土壤中 Cd 的去除率见表 3, 对于清远土壤, 化学淋洗后, FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 HCl 的去除率比较高, 清远土壤初始 $\omega(\text{Cd})$ 为 $4.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 HCl 分别淋洗后, 剩余 $\omega(\text{Cd})$ 分别是 0.36、0.19 和 $1.13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 只有 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 淋洗土壤 Cd 含量低于国家土壤环境质量标准^[17]. 电动修复后各土层 Cd 含量分布见图 3, 0 ~ 10 cm 土层都有下降, S2 和 S3 产生了明显积累, FeCl_3 处理条件下, 0 ~ 10 cm 土层 $\omega(\text{Cd})$ 为 $0.24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 低于国家土壤环境质量标准 Cd 的限定值 $0.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 韶关土壤, 初始 $\omega(\text{Cd})$ 为 $0.38 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 HCl 淋洗后, 剩余 $\omega(\text{Cd})$ 为 0.19、0.19 和 $0.28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 结果说明, 韶关土壤经过 FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 HCl 处理后, 达到中国土壤环境质量标准, 可能原因是韶关土壤 Cd 含量较低; 经过第二步电动修复后, 其余 3 个处理(KCl、 KNO_3 和 H_2O), 0 ~ 10 cm 土层 Cd 含量低于中国土壤环境质量标准 Cd 限定值. 无论对于 Cd 高污染的清远土壤($4.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 还是 Cd 低污染的韶关土壤($0.38 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 HCl 淋洗效果明显高于 KCl 和 KNO_3 . 但是 KCl 和 KNO_3 淋洗后, Cd 的电动迁移效率最高, 0 ~ 10 cm 土层 Cd 的总去除率高(表 3).

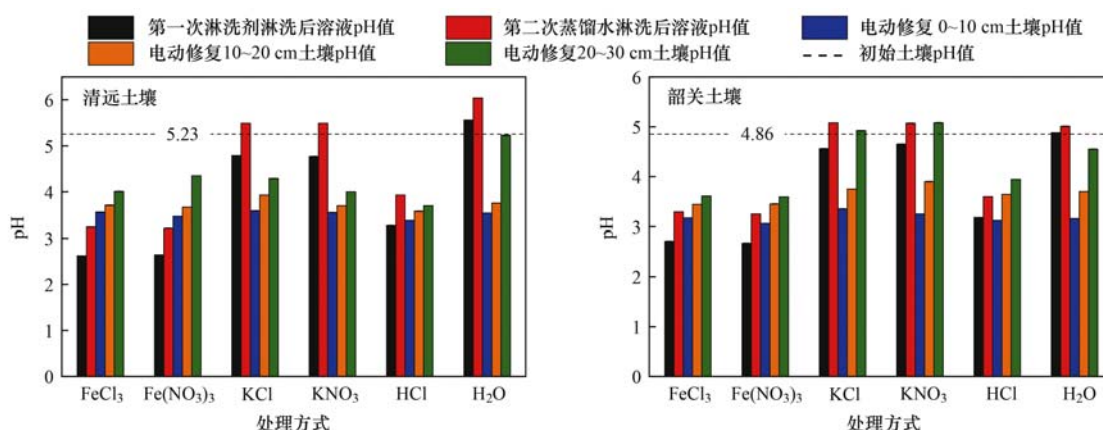


图 2 化学淋洗淋出液与电动修复后土壤的 pH 值

Fig. 2 The pH of chemical leachates and soils after electrokinetic remediation

表 3 化学淋洗联合电动技术对土壤中 Cd 的去除率/%

Table 3 Removal rate of Cd in soil by chemical leaching combined with electrokinetic technology/%

土壤	淋洗剂	化学淋洗去除率	电动技术去除率			总去除率 (0~10 cm)
			0~10 cm	10~20 cm	20~30 cm	
清远土壤	FeCl ₃	91.36	34.44	-12.15	-7.86	94.35
	Fe(NO ₃) ₃	94.94	17.81	-17.35	-7.57	96.24
	KCl	23.70	87.01	-53.46	-22.48	90.35
	KNO ₃	15.61	65.04	-54.44	-27.64	73.41
	HCl	73.85	46.51	-36.37	-31.67	85.88
	H ₂ O	0.96	30.56	-22.26	-11.03	37.18
韶关土壤	FeCl ₃	53.37	17.44	-25.34	-2.19	57.89
	Fe(NO ₃) ₃	51.76	14.52	-21.52	-11.53	57.89
	KCl	18.42	59.02	-34.73	-23.43	65.79
	KNO ₃	14.06	43.72	-30.54	-11.04	50.00
	HCl	29.24	27.01	-10.61	-18.65	52.63
	H ₂ O	8.97	12.26	-12.94	-13.45	26.32

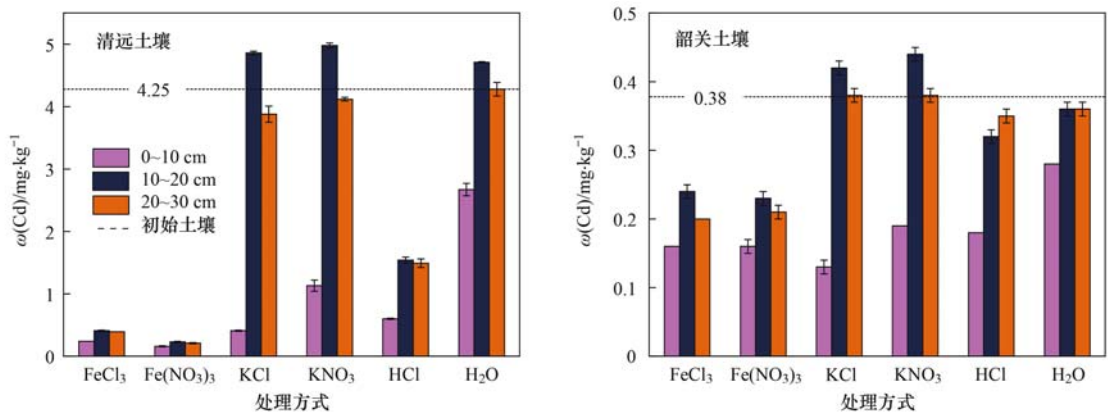


图 3 电动修复后各土层 Cd 含量

Fig. 3 Cd content of each soil layer after electrokinetic remediation

2.3 土壤中 Pb 去除效果

化学淋洗联合电动技术对土壤中 Pb 的去除率见表 4,整体上,Pb 的去除率较低. 第一步化学淋洗,无论是低含量的清远土壤 Pb(79.86 mg·kg⁻¹),还是高含量的韶关土壤 Pb(345.29 mg·kg⁻¹),FeCl₃ 和 Fe(NO₃)₃ 处理呈现了最好的去除效果,HCl 溶液去除效果次之,KCl、KNO₃ 和 H₂O 去除效果最差.

电动修复后各土层 Pb 含量分布见图 4,S1 土层的 Pb 均有下降,但在 S2 土层和 S3 土层产生了积累. 值得注意的是,第一步 FeCl₃ 和 Fe(NO₃)₃ 处理条件下,清远土壤 Pb 含量低,化学淋洗去除率是 12.19%,韶关土壤的 Pb 含量高,化学淋洗去除率是 5.06%,韶关土壤的高含量 Pb 反而呈现出了较低的去除率,可能原因是清远土壤为粉砂质壤土,韶关土

表 4 化学淋洗联合电动技术对土壤中 Pb 的去除率/%

Table 4 Removal percentage of Pb in soil by chemical leaching and electrokinetic technology/%

土壤	淋洗剂	化学淋洗去除率	电动技术去除率			总去除率 0~10 cm
			0~10 cm	10~20 cm	20~30 cm	
清远土壤	FeCl ₃	12.19	5.05	-1.38	-2.82	16.62
	Fe(NO ₃) ₃	13.03	3.65	-2.07	-2.46	16.10
	KCl	0.18	4.35	-3.75	-4.70	4.52
	KNO ₃	0.27	7.21	-4.36	-4.23	7.45
	HCl	2.40	2.37	-0.42	-0.33	4.72
	H ₂ O	0.17	1.47	-1.77	-2.40	1.64
韶关土壤	FeCl ₃	5.06	4.98	-5.41	-2.74	9.79
	Fe(NO ₃) ₃	4.23	1.52	-3.33	-3.86	5.69
	KCl	0.05	3.71	-2.60	-3.13	3.76
	KNO ₃	0.06	6.05	1.29	-3.96	6.11
	HCl	0.25	4.75	-1.85	-4.15	4.99
	H ₂ O	0.03	1.28	0.58	-2.61	1.31

壤为黏壤土,黏壤土对 Pb 的吸附率强于粉砂质土壤.中性盐 KCl 和 KNO₃ 在第一步的化学淋洗效果不明显,但是在第二步的电动修复过程中,无论是低含量

的清远土壤 Pb(79.86 mg·kg⁻¹),还是高含量的韶关土壤 Pb(345.29 mg·kg⁻¹),KCl 和 KNO₃ 在第二步的电动修复过程中均呈现了较好的去除效果.

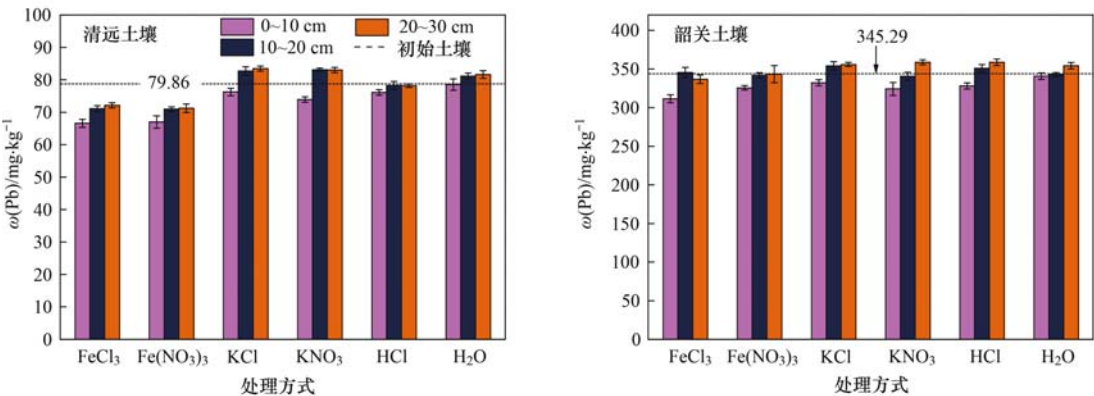


图4 电动修复后各土层 Pb 含量
Fig. 4 Pb content of each soil layer after electrokinetic remediation

2.4 土壤中 Cu 去除效果

化学淋洗联合电动技术对土壤中 Cu 的去除率见表 5,清远土壤 ω(Cu)为 111.27 mg·kg⁻¹,韶关土壤 ω(Cu)为 256.26 mg·kg⁻¹,FeCl₃ 和 Fe(NO₃)₃ 处理呈现了最好的去除效果,HCl 对于清远土壤也呈现了较好的去除效果,但对于韶关土壤 Cu 的去除

效果不明显.其余 3 个处理(KCl、KNO₃ 和 H₂O)效果不明显.电动修复后各土层 Cu 含量见图 5,6 个处理条件下,S1 土层的 Cu 均有下降,但是在 S2 和 S3 土层产生了积累.KCl 和 KNO₃ 的处理条件下,第一步的化学淋洗去除效果不明显,但是,显著增强了第二步的电动修复去除率.

表5 化学淋洗联合电动技术对土壤中 Cu 的去除率/%

Table 5 Removal percentage of Cu in soil by chemical leaching and electrokinetic technology/%						
土壤类型	处理方式	化学淋洗去除率	电动技术去除率			总去除率 0~10 cm
			0~10 cm	10~20 cm	20~30 cm	
清远土壤	FeCl ₃	32.69	2.46	0.69	-1.32	34.34
	Fe(NO ₃) ₃	37.20	6.31	-4.22	-3.35	41.17
	KCl	0.50	12.09	-14.25	-5.15	12.54
	KNO ₃	0.86	11.11	-9.98	-4.21	11.87
	HCl	10.23	4.15	-7.16	-0.39	13.97
	H ₂ O	0.27	8.98	-3.60	-1.78	9.22
韶关土壤	FeCl ₃	13.52	2.27	-6.35	-1.14	15.48
	Fe(NO ₃) ₃	14.29	0.66	-1.14	-1.03	14.86
	KCl	0.22	8.30	-3.91	-0.79	8.50
	KNO ₃	0.31	6.96	-4.19	-1.41	7.25
	HCl	1.23	4.23	-9.01	-3.20	5.41
	H ₂ O	0.14	4.00	-2.90	-1.15	4.13

2.5 土壤中 Zn 去除效果

化学淋洗联合电动技术对土壤中 Zn 的去除率见表 6,整体来看,化学淋洗对土壤中的 Zn 均有一定的去除,但是效果区别不明显,其中,Fe(NO₃)₃ 对清远土壤 Zn 的去除效果最好,HCl 对韶关土壤 Zn 的去除效果最好.电动修复后各土层 Zn 含量见图 6,两种类型的土壤(粉砂质壤土和黏壤土),S1 土层 Zn 含量均有降低,大部分 S2 和 S3 土层有所增加,少量 S2 土层和 S3 土层有所减少.对比清远土壤和韶关土壤,韶关土壤 Zn 含量高(243.79 mg·kg⁻¹),清远土壤 Zn 含量低(163.79 mg·kg⁻¹),但是,无论

是第一步的化学淋洗还是第二步的电动修复,清远土壤的 Zn 去除率高于韶关土壤的 Zn 去除率.此外,清远土壤除 FeCl₃ 处理外,其它 5 个处理对 S1 土层土壤中 Zn 的去除率比较高.以上结果说明了黏壤土对 Zn 的吸附性能强于粉砂质土壤对 Zn 的吸附.对比 Cd、Pb、Cu 和 Zn 的去除率,整体上看, Cd 的总去除率排第一,Zn 的总去除率排第二,Cu 的总去除率排第三,Pb 的总去除率排第四,可以发现,化学淋洗和电动修复对 Cd 和 Zn 的去除率高于 Pb 和 Cu 的去除率,可能原因是 Zn 和 Cd 属于同一 II B 族元素,两者具有相似的化学性质,因此 Zn 也具有较高

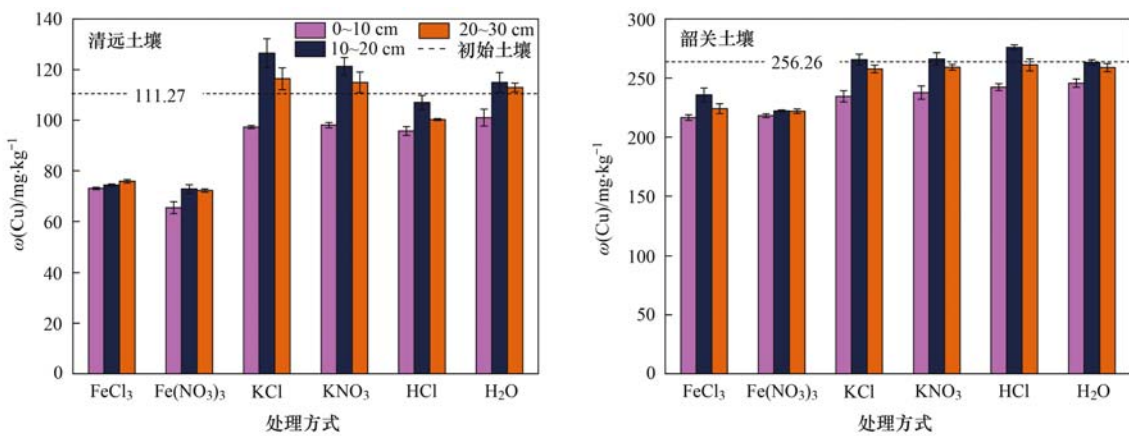


图 5 电动修复后各土层 Cu 含量

Fig. 5 Cu content of each soil layer after electrokinetic remediation

表 6 化学淋洗联合电动技术对土壤中 Zn 的去除率/%

Table 6 Removal percentage of Zn in soil by chemical leaching and electrokinetic technology/%

土壤类型	处理方式	化学淋洗 去除率	电动技术去除率			总去除率 0~10 cm
			0~10 cm	10~20 cm	20~30 cm	
清远土壤	FeCl ₃	4.53	8.93	6.70	-11.87	13.13
	Fe(NO ₃) ₃	9.66	27.59	12.81	-28.92	34.49
	KCl	1.44	32.46	-15.11	-17.67	33.50
	KNO ₃	1.73	30.26	9.54	-35.04	31.53
	HCl	7.00	20.84	-2.31	-13.99	26.36
	H ₂ O	0.36	30.15	-24.73	-10.31	30.48
韶关土壤	FeCl ₃	2.20	11.42	-3.64	-16.68	13.36
	Fe(NO ₃) ₃	2.41	9.93	-8.80	-7.11	12.08
	KCl	1.57	7.58	-3.05	-5.29	9.02
	KNO ₃	1.89	13.56	-1.55	-8.63	15.19
	HCl	4.20	6.67	-12.73	-9.28	10.57
	H ₂ O	0.76	11.92	-8.30	-4.38	12.59

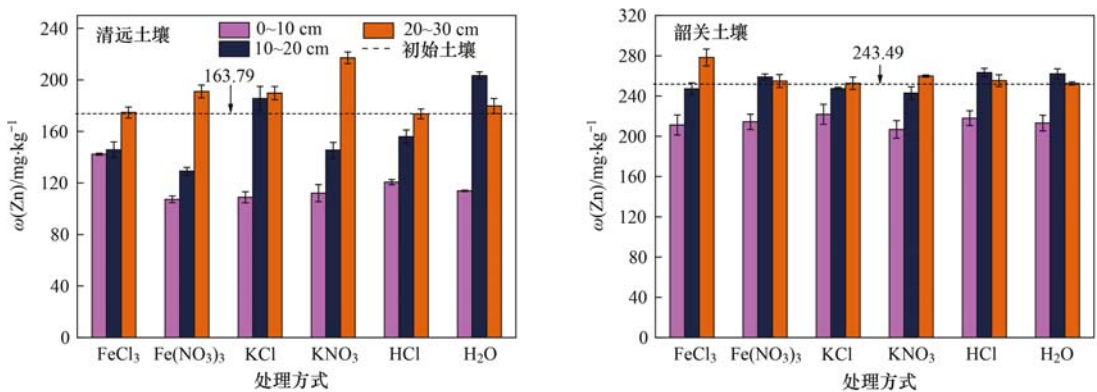


图 6 电动修复后各土层 Zn 含量

Fig. 6 Zn content of each soil layer after electrokinetic remediation

的去除率^[18].

3 讨论

3.1 化学淋洗剂的不同离子对土壤重金属淋洗去除率的贡献

从表 2 可以知道, FeCl₃ 的酸性较强 (pH = 2.25), 其对土壤中重金属的去除作用包含 pH 降低的作用, 或者说 H⁺ 的作用, 还有 Fe³⁺ 的交换作用以

及 Cl⁻ 对 Cd 的络合作用. 而与 FeCl₃ 具有同一 pH 值的稀 HCl 作用, 则包含 H⁺ 的作用和 Cl⁻ 的络合作用, 因此, FeCl₃ 与稀 HCl 的差值为 Fe³⁺ 的作用. KCl 的作用包含 K⁺ 的交换作用和 Cl⁻ 的络合作用. KNO₃ 的作用主要包含 K⁺ 的交换作用, NO₃⁻ 的络合作用可以忽略不计, 因此, KCl 与 KNO₃ 的差值为 Cl⁻ 的络合作用. 中性盐 KNO₃ 的 pH 与蒸馏水接近, KNO₃ 与蒸馏水的淋洗作用差值可认为是 K⁺ 的

交换作用, H^+ 的作用则可用稀 HCl 的作用减去 Cl^- 的作用得到.

例如,表3 清远土壤中的 Cd 在 $FeCl_3$ 的去除率为 91.36%,HCl 的去除率为 73.85%,根据前面的假设, $FeCl_3$ 的去除率减去 HCl 的去除率 ($91.36\% - 73.85\% = 17.51\%$),即是 Fe^{3+} 的单独作用. Cl^- 的作用为 KCl 的去除率减去 KNO_3 的去除率,即 $23.70\% - 15.61\% = 8.09\%$. K^+ 的作用为 KNO_3 的去除率减去 H_2O 的去除率 ($15.61\% - 0.96\%$),为 14.65%. H^+ 作用为 HCl 的去除率减去 Cl^- 的去除率 ($73.85\% - 8.09\%$),为 65.76%. 同理得到韶关土壤以及 Pb、Cu 和 Zn 的数值,从而得到表 7 化学淋洗剂的不同离子对土壤中 4 种重金属淋洗去除率的贡献. 通过表 7 可知,化学淋洗剂的不同离子 (Fe^{3+} 、 Cl^- 、 K^+ 和 H^+),对土壤中 Cd 去除率作用

的大小为: $H^+ > Fe^{3+} > K^+ > Cl^-$,虽然清远土壤和韶关土壤的理化性质不同,但是淋洗剂的不同离子对土壤中 Cd 的去除作用,清远土壤和韶关土壤呈现的去除作用效果相同. 对于 Pb,化学淋洗剂的不同离子对土壤中 Pb 的去除效率作用的大小为: $Fe^{3+} > H^+ > K^+ > Cl^-$,清远土壤和韶关土壤呈现的去除作用效果相同. 对于 Cu,化学淋洗剂的不同离子对土壤中 Cu 的去除效率作用大小为: $Fe^{3+} > H^+ > K^+ > Cl^-$,清远土壤和韶关土壤的呈现的作用效果相同. 对于 Zn,化学淋洗剂的不同离子对土壤中 Zn 的去除效率作用大小为: $H^+ > K^+ > Cl^- > Fe^{3+}$,清远土壤和韶关土壤的作用效果相同. 因此,可以总结出,对于 Cd 和 Zn 污染严重的土壤,可以优先选择酸性低的淋洗剂,对于 Pb 和 Cu 污染严重的土壤,可以优先选择含 Fe 的淋洗剂.

表 7 化学淋洗剂的不同离子对土壤中重金属去除率的贡献/%

Table 7 Contribution of different ions of chemical leaching reagent to the removal rate of heavy metals in soil/%									
作用因素	估算式子	Cd 去除率		Pb 去除率		Cu 去除率		Zn 去除率	
		清远土壤	韶关土壤	清远土壤	韶关土壤	清远土壤	韶关土壤	清远土壤	韶关土壤
Fe^{3+}	$FeCl_3 - HCl$	17.51	24.13	9.79	4.81	22.46	12.29	-2.17	-1.99
Cl^-	$KCl - KNO_3$	8.09	4.36	-0.09	-0.01	-0.36	-0.09	-0.28	-0.32
K^+	$KNO_3 - H_2O$	14.65	5.12	0.10	0.03	0.59	0.08	1.35	1.12
H^+	$HCl - Cl^-$	65.76	24.88	2.49	0.26	10.59	1.32	10.59	4.50

3.2 化学淋洗对重金属电动去除的影响

化学淋洗技术可快速的将污染物从土壤中移除,由于操作简单,运行周期短,已经成为土壤快速修复技术的热点和研究之一,该技术适合修复大面积、重度污染土壤,对大粒径级别的污染土壤具有较好的效果,如砂土和砂壤土^[19~21]. 淋洗剂主要分为无机淋洗剂、螯合剂和表面活性剂. 无机淋洗剂是利用淋洗剂对土壤中的污染物的溶解、离子交换以及络合作用等作用机制来去除土壤中的重金属及其化合物. 土壤质地影响其与重金属的结合力,黏土比砂土更容易吸附重金属,难以从土壤中解吸下来,不利于污染物的去除^[19,20]. 本文选择的清远土壤为粉砂质壤土,韶关土壤为黏壤土,清远土壤的 Cd 含量高于韶关土壤,韶关土壤的 Pb、Cu 和 Zn 高于清远土壤,但是,在不同化学淋洗剂处理下,清远土壤 Cd、Pb、Cu 和 Zn 的去除率高于韶关土壤 Cd、Pb、Cu 和 Zn 的去除率,正是因为两种地区土壤类别的不同所导致. $FeCl_3$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 和 HCl 溶液对两种类型的土壤中 Cd、Pb、Cu 和 Zn 去除率高于其它 3 个处理(KCl 、 KNO_3 和 H_2O). 原因是 3 个淋洗剂都显示强的酸性, H^+ 的酸化作用溶解了土壤表面的部分矿物质,使得重金属竞争表面活性位点释放, H^+ 和 Fe^{3+} 能促进重金属在土壤颗粒表面的离子交换,

同时 Cl^- 和重金属形成稳定的络合物进入液相,阻碍已被释放的重金属与土壤颗粒再次吸附^[21,22]. 土壤中重金属的含量越低,其与土壤的结合作用越强,重金属的淋洗效果则越差^[23]. 电动修复技术是在污染土壤两端垂直或者水平插入两根电极,然后施加直流电压,利用土壤空隙中的水分或者外加电解液作为导电介质,溶液导电的同时,污染物以电渗析、电迁移和电泳等方式移动到特定区域. 为了提高电动修复效率,通常需要一些增强措施,如控制阴极和阳极电极液 pH、增强金属的移动性、改变电动修复参数以及电动技术与其它技术联用等. 化学淋洗可有效促进固相组分释放重金属,增大电动修复中电解质含量,增强金属的移动性,促进电动修复中金属离子从土壤中脱离出来,并减少淋洗剂的使用,降低淋洗废液二次处理的问题^[24,25]. 如本研究结果表明,化学淋洗联合电动修复, KCl 和 KNO_3 可提高后续电动修复的效率,尤以 Cd 和 Cu 最为明显,垂直电动修复可使表层土壤 (0 ~ 10 cm) 重金属向下迁移.

4 结论

(1)化学淋洗剂 $FeCl_3$ 和 $Fe(NO_3)_3$ 对土壤中 Cd、Pb 和 Cu 的去除效果最好,HCl 溶液对土壤中

Cd、Pb 和 Cu 的去除效果次之,中性盐 KCl 和 KNO_3 处理效果最差. 对于 Zn, 5 种淋洗剂处理效果区别不明显.

(2) 淋洗剂离子 Fe^{3+} 、 K^+ 、 H^+ 和 Cl^- 对土壤中 4 种重金属 (Cd、Pb、Cu 和 Zn) 的淋洗效果不同, 对土壤中 Cd 去除作用大小为: $\text{H}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{K}^+ > \text{Cl}^-$; 对土壤中 Pb 去除作用大小为: $\text{Fe}^{3+} > \text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Cl}^-$; 对土壤中 Cu 去除作用大小为: $\text{Fe}^{3+} > \text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Cl}^-$; 对于 Zn 去除作用大小为: $\text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{Fe}^{3+}$.

(3) 化学淋洗联合电动修复, KCl 和 KNO_3 可提高后续电动修复的效率, 尤以 Cd 和 Cu 最为明显, 垂直电动修复可使表层土壤 (0 ~ 10 cm) 重金属向下迁移, 在 10 ~ 20 cm 土层和 20 ~ 30 cm 土层产生富集, 有待进一步改进.

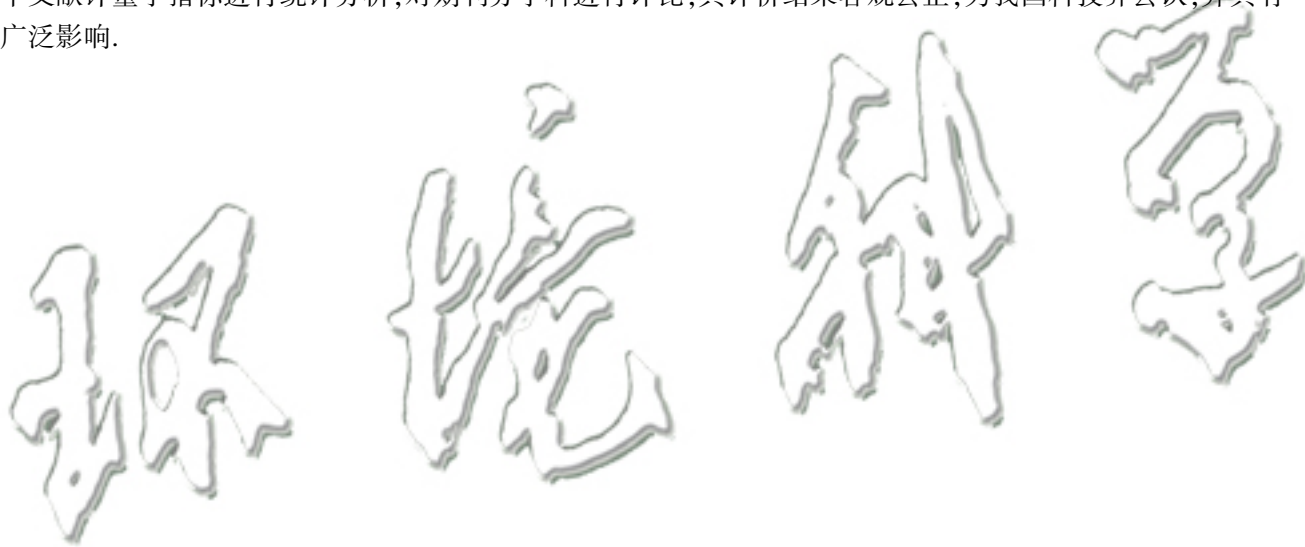
参考文献:

- [1] Xiong T T, Austruy A, Pierart A, *et al.* Kinetic study of phytotoxicity induced by foliar lead uptake for vegetables exposed to fine particles and implications for sustainable urban agriculture [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, **46**: 16-27.
- [2] Pierart A, Shahid M, Séjalon-Delmas N, *et al.* Antimony bioavailability: knowledge and research perspectives for sustainable agricultures [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **289**: 219-234.
- [3] Järup L. Hazards of heavy metal contamination [J]. *British Medical Bulletin*, 2003, **68**(1): 167-182.
- [4] Zhao T Q, Zhang K, Chen J W, *et al.* Changes in heavy metal mobility and availability in contaminated wet-land soil remediated using lignin-based poly (acrylic acid) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **368**: 459-467.
- [5] Shakoor M B, Niazi N K, Bibi I, *et al.* Unraveling health risk and speciation of arsenic from groundwater in rural areas of Punjab, Pakistan [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2015, **12**(10): 12371-12390.
- [6] Shakoor M B, Niazi N K, Bibi I, *et al.* Remediation of arsenic-contaminated water using agricultural wastes as biosorbents [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2016, **46**(5): 467-499.
- [7] 吴启堂. 环境土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2011.
- [8] 曹坤坤, 张沙沙, 胡学玉, 等. 复合淋洗条件下农用地耕作层土壤去镉效率及其功能调节 [J]. *环境科学*, 2022, **43**(2): 1023-1030.
- [9] Cao K K, Zhang S S, Hu X Y, *et al.* Effect of composite leaching on cadmium removal efficiency in plow layer soil of agricultural land and its functional regulation [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(2): 1023-1030.
- [10] 张金永, 朱玉婷, 王明新, 等. 还原增溶强化 EGTA 淋洗修复重金属污染土壤 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(5): 2390-2397.
- [11] Zhang J Y, Zhu Y T, Wang M X, *et al.* Remediation of heavy-metal-contaminated soil by EGTA washing enhanced with reduction solubilization [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(5): 2390-2397.
- [12] Ghobadi R, Altaee A, Zhou J L, *et al.* Effective remediation of heavy metals in contaminated soil by electrokinetic technology incorporating reactive filter media [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **794**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.148668.
- [13] 温东东, 付融冰, 张卫, 等. 不锈钢电极对重金属污染土壤的强化电动修复及电极腐蚀结晶现象与机制 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(3): 1209-1217.
- [14] Wen D D, Fu R B, Zhang W, *et al.* Enhanced electrokinetic remediation of heavy metals contaminated soils by stainless steel electrodes as well as the phenomenon and mechanism of electrode corrosion and crystallization [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(3): 1209-1217.
- [15] Wang Y C, Li A, Cui C W. Remediation of heavy metal-contaminated soils by electrokinetic technology: Mechanisms and applicability [J]. *Chemosphere*, 2021, **265**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129071.
- [16] 马强, 陈思涵, 吴启堂, 等. 化学淋洗技术修复重金属污染土壤的田间试验 [J]. *南华大学学报 (自然科学版)*, 2020, **34**(6): 30-35.
- [17] Ma Q, Chen S H, Wu Q T, *et al.* Field experiment on remediation of heavy metal contaminated soil by chemical leaching technology [J]. *Journal of University of South China (Science and Technology)*, 2020, **34**(6): 30-35.
- [18] Ma Q, Li J, Lee C C C, *et al.* Combining potassium chloride leaching with vertical electrokinetics to remediate cadmium-contaminated soils [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, **41**(5): 2081-2091.
- [19] Pedersen K B, Jensen P E, Ottosen L M, *et al.* The relative influence of electrokinetic remediation design on the removal of As, Cu, Pb and Sb from shooting range soils [J]. *Engineering Geology*, 2018, **238**: 52-61.
- [20] Kabata C, Muszyfaga E, Galka B, *et al.* Conversion of soil pH 1 : 2.5 KCl and 1 : 2.5 H_2O to 1 : 5 H_2O : conclusions for soil management, environmental monitoring, and international soil databases [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2016, **25**(2): 647-653.
- [21] GB 15618-2018, 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准 (试行) [S].
- [22] GB 15618-2018, Soil environmental quality risk control standard for soil contamination of agricultural land [S].
- [23] Zhai X Q, Li Z W, Huang B, *et al.* Remediation of multiple heavy metal-contaminated soil through the combination of soil washing and in situ immobilization [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **635**: 92-99.
- [24] Guo X F, Wei Z B, Wu Q T, *et al.* Effect of soil washing with only chelators or combining with ferric chloride on soil heavy metal removal and phytoavailability: field experiments [J]. *Chemosphere*, 2016, **147**: 412-419.
- [25] Wang G Y, Zhang S R, Zhong Q M, *et al.* Effect of soil washing with biodegradable chelators on the toxicity of residual metals and soil biological properties [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **625**: 1021-1029.
- [26] Yoo J C, Beiyuan J, Wang L, *et al.* A combination of ferric nitrate/EDDS-enhanced washing and sludge-derived biochar stabilization of metal-contaminated soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **616-617**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.310.
- [27] 翟秀清. 化学淋洗和钝化技术联合修复重金属污染土壤 [D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [28] Zhai X Q. Remediation of multiple heavy metal-contaminated soil through the combination of soil washing and in situ immobilization [D]. Changsha: Hunan University, 2018.
- [29] 刘青林. 高浓度重金属复合污染土壤的复配淋洗技术研究

- [D]. 杭州：浙江大学，2018.
- Liu Q L. Remediation of highly contaminated soil with multi-heavy metals by complex leaching agents [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [24] Han C J, Li H L, Yan Y J, *et al.* Effect of different pretreatment solutions on electrokinetic remediation of heavy metals from municipal solid waste incineration fly ash [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2020, **15**: 8694-8709.
- [25] Ma D G, Su M Z, Qian J J, *et al.* Heavy metal removal from sewage sludge under citric acid and electroosmotic leaching processes [J]. Separation and Purification Technology, 2020, **242**, doi: 10.1016/j.seppur.2020.116822.

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2022 年 12 月 29 日, 中国科技论文统计结果发布会在北京举行, 会议发布了“百种中国杰出学术期刊”获奖名单. 《环境科学》连续 21 次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号. “百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定. 该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析, 对期刊分学科进行评比, 其评价结果客观公正, 为我国科技界公认, 并具有广泛影响.



CONTENTS

Research Progress of SOA Formation from Anthropogenic VOCs Under Complex Pollution Condition	CHEN Tian-zeng, LIU Jun, MA Qing-xin, <i>et al.</i>	(1201)
Advances in Microbial Degradation and Transformation of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)	SUN Hong-wen, FANG Bo, CHEN Hao, <i>et al.</i>	(1214)
Research Progress on Remote Sensing Monitoring of Lake Water Quality Parameters	WANG Si-meng, QIN Bo-qiang	(1228)
Research Progress on Trojan-horse Effect of Microplastics and Heavy Metals in Freshwater Environment	ZHAO Wei-gao, TIAN Yi-mei, ZHAO Peng, <i>et al.</i>	(1244)
Temporal and Spatial Characteristics of Net CO ₂ Emissions and Decoupling Analysis in Yangtze River Economic Belt	WU Yi-fan, XU Yang, TANG Yang-bo, <i>et al.</i>	(1258)
Changes in Land Use Carbon Emissions and Coordinated Zoning in China	LI Yuan-yuan, WEI Wei, ZHOU Jun-ju, <i>et al.</i>	(1267)
Multi-dimensional Analysis of the Synergistic Effect of Pollution Reduction and Carbon Reduction in Tianjin Based on the STIRPAT Model	LIU Mao-hui, YUE Ya-yun, LIU Sheng-nan, <i>et al.</i>	(1277)
Railway Emission Trends in China Based on Fuel Life Cycle Analysis	TONG Hui, FAN Zhao-yang, LIANG Xiao-yu, <i>et al.</i>	(1287)
Pollution Characteristics of PM _{2.5} Chemical Composition in Zhejiang Province	ZHOU Jing-qing, YU Lei, CHEN Shu-xin, <i>et al.</i>	(1297)
Seasonal Variations, Size Distributions, and Sources of Chemical Components of Submicron Particulate Matter in Nanjing	XU Zhen-qi, SHANG Yue, DING Feng, <i>et al.</i>	(1310)
Seasonal Variations and Source Apportionment of Carbonaceous Components in Luoyang: Implication for Brown Carbon Contribution	YAN Guang-xuan, HOU Ming-yang, ZHANG Pu-zhen, <i>et al.</i>	(1319)
Establishment and Spatial Distribution of S/IVOCs Emission Inventory in Jiangsu Province in 2019	SONG Tong-ai, ZHANG Jia-ying, GUAN Lu, <i>et al.</i>	(1328)
Compositional Characteristics of Volatile Organic Compounds in Typical Industrial Areas of the Pearl River Delta: Importance of Oxygenated Volatile Organic Compounds	SONG Xin, YUAN Bin, WANG Si-hang, <i>et al.</i>	(1336)
Evolution and Characteristics of Full-process Vehicular VOCs Emissions in Tianjin from 2000 to 2020	SUN Lu-na, ZHONG Chong-zhi, SUN Shi-da, <i>et al.</i>	(1346)
Port-owned Mobile Source Air Pollutant Emission Inventory	XU Xiao-fan, WANG Bao-qing, WU Jun-cheng, <i>et al.</i>	(1357)
Simulation and Regulation of Sustainable Utilization of Water Resources in China Based on Improved Water Resources Ecological Footprint Model	OUYANG Xing-tao, LIAO Hao-yu, JIANG Qiu-xiang, <i>et al.</i>	(1368)
Occurrence Distribution and Risk Assessment of Organophosphate Esters in A Typical Area of the Estuary in the Yellow River Basin	CAO Miao, GUO Chang-sheng, ZHANG Heng, <i>et al.</i>	(1378)
Pollution Characteristics of Organochlorine Pesticides in Water and Sediments of Huixian Karst Wetland in Guilin	YU Yue, XING Xin-li, CHENG Cheng, <i>et al.</i>	(1387)
Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Surface Sediments from Major River Systems in Maoming City, Guangdong Province	CHEN Xiao-xia, ZHANG Min, LI Bei, <i>et al.</i>	(1397)
Temporal-spatial Distribution and Health Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Water of Ningbo	XU Mei-juan, YANG Jia, REN Xiao-jing, <i>et al.</i>	(1407)
Analysis of Water Chemistry Characteristics and Hydraulic Relationships of Different Water Bodies in Typical Mountain-oasis Systems in the Northwest Inland Area	WANG Shi-yu, SUN Cong-jian, CHEN Wei, <i>et al.</i>	(1416)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Pore-water in the Middle and Upper Reaches of Muwen River	LIU Yuan-qing, ZHOU Le, LÜ Lin, <i>et al.</i>	(1429)
Spatial-temporal Variation in Groundwater Quality and the Contamination Source Analysis in Shihezi-Changji Area	DING Qi-zhen, ZHOU Jin-long, JI Yan-zhen, <i>et al.</i>	(1440)
Analysis of Mechanism and Start-up Thresholds of Seasonal Algal Blooms in a Northern Eutrophic Stratified Reservoir	WEN Cheng-cheng, HUANG Ting-lin, KONG Chang-hao, <i>et al.</i>	(1452)
Characteristics of Benthic Diatom Community Structure and Water Ecological Health Evaluation in the Lalin River Basin	SHAN Tao, YUAN An-long, HUANG Zi-rui, <i>et al.</i>	(1465)
Bacterioplankton Communities and Assembly Mechanisms in Wet Season of Lakes, Nanchang	GAO Peng-fei, WANG Peng, HUANG Yi, <i>et al.</i>	(1475)
Seasonal Variation and Influencing Factors of Bacterial Communities in Storage Reservoirs	DING Ning, YANG Ying-ying, WAN Nian-xin, <i>et al.</i>	(1484)
Vertical Distribution and Source Tracking Analysis of Bacteria Composition and Nitrogen Metabolism Function of a Typical Urban Inland River	TAN Qiu-yang, LÜ Jin-yan, BAI Xian-yu, <i>et al.</i>	(1497)
Contribution Analysis of External Source Pollution Load and Environmental Capacity Estimation of Reservoirs in Central Yunnan Plateau	GUO Yu-jing, LI Hong-bing, WANG Shu-ming, <i>et al.</i>	(1508)
Preparation of Narrow Pore Diameter Phosphorus Containing Cotton Stalk Carbon and Its Adsorption Mechanism for Tetracycline	ZENG Shao-yi, LI Kun-quan	(1519)
Preparation of High Specific Surface Thiourea Modified Peanut Shell Carbon and Adsorption of Tetracycline and Copper	MIN Bing-kun, LI Kun-quan	(1528)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes on Different Water Supply Pipes	LIU Chen-xu, BAI Xiao-hui	(1537)
Effects of Vegetation Restoration on Soil Organic Carbon Sequestration and Aggregate Stability in Water-Eroded Environment: A Meta-analysis	YANG Rui-zhe, YANG Shi-long, WENG Xi-zhe, <i>et al.</i>	(1542)
Effects of Warming and Fertilization on Soil Organic Carbon and Its Labile Components in Rice-wheat Rotation	DENG Xu-zhe, HAN Chen, XUE Li-xiang, <i>et al.</i>	(1553)
Horizontal Variation Characteristics of Alpine Grassland Soil Function and Vertical Changes Along Soil Genetic Horizons in the Three-River Headwaters Region	LI Bo-jian, SHEN Cong-cong, LIU Si-yi, <i>et al.</i>	(1562)
CH ₄ Fluxes and Their Comprehensive Greenhouse Effects with CO ₂ Fluxes in Direct-seeded Rice in Poyang Lake Plain	SHI Yuan-zhi, CUI Yuan-lai, CAI Shuo, <i>et al.</i>	(1572)
Vertical Pollution Characteristics and Source Analysis of Soil PAHs in Different Land Use Types	ZHOU Zhi-yan, ZHANG Xiu-xiu, WANG Fei, <i>et al.</i>	(1583)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Per- and Polyfluoroalkyl Substances and Emerging Alternatives in Road Dust, Shijiazhuang	LI Peng-fei, WANG Yuan, YANG Chen, <i>et al.</i>	(1593)
Spatial Distribution Characteristics and Assessment of Heavy Metal Pollution in Cultivated Soil of Agricultural Small Watershed in Typical Mining Area in South China	YANG Yu, GUO Ting-ting, LIU Xiao-li, <i>et al.</i>	(1602)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Vegetable Field in the Three Gorges Reservoir Area (Chongqing Section)	SHI Yu-jia, FANG Lin-fa, FANG Biao, <i>et al.</i>	(1611)
Accumulation Characteristics and Influencing Factors of Heavy Metals in Cultivated Land Surface Soil in Lanzhou	KANG Le, PENG Xin-bo, MA Yan-long, <i>et al.</i>	(1620)
Enrichment Characteristics, Source Apportionment, and Risk Assessment of Heavy Metals in the Industrial and Mining Area of Northern Guangdong Province	WANG Yue, MO Li, YU Xin-xiao, <i>et al.</i>	(1636)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Soil of a Lead Plant in Sanmenxia	LU Xiao-hui, YU Fang-zhong, FAN Yi-ming, <i>et al.</i>	(1646)
Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals in Soils of a Testing Range	WANG Shi-yu, LI Chun, ZHAO Hong-wei, <i>et al.</i>	(1657)
Effectiveness and Mechanisms of Chemical Leaching Combined with Electrokinetic Technology on the Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil	MA Qiang, WEI Ze-bin, WU Qi-tang	(1668)
Emission Characteristics and Control of Heavy Metals in Secondary Copper Smelting Process	LIN Bing-cheng, WU Guang-long, ZHENG Ming-hui, <i>et al.</i>	(1678)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Soil-crops System in Anhui Section of the Yangtze River Basin	LIU Hai, WEI Wei, HUANG Jian-min, <i>et al.</i>	(1686)
In-situ Remediation Effect of Cadmium-polluted Agriculture Land Using Different Amendments Under Rice-wheat Rotation	ZHANG Lu, TANG Chan, YU Hai-ying, <i>et al.</i>	(1698)
Effect and Persistent Effect of Thiolated Montmorillonite on Safe Production in Cadmium-contaminated Cropland	FENG Xian-cui, CHEN Ya-gang, JIAO Hong-peng, <i>et al.</i>	(1706)
Effects of Earthworm, Straw, and Citric Acid on the Remediation of Zn, Pb, and Cd Contaminated Soil by <i>Solanum photeinocarpum</i> and <i>Pterocypsla indica</i>	CHEN Min-ni, NIE Xiao-qi, ZHANG Xing-feng, <i>et al.</i>	(1714)
Availability of Se-rich Arable Land in High Geological Background Area and Suggestions for Zoning	WANG Rui, LI Yu, YU Jing, <i>et al.</i>	(1727)
Characteristics and Causes of Ge Enrichment in Vegetable Growing Areas of Beixintun Town, Zhangjiakou City	AN Yong-long, YIN Xiu-lan, JIN Ai-fang, <i>et al.</i>	(1735)
Structural Diversity and Its Temporal Variation in the Soil Bacterial Community Under Plantations of <i>Taxodium distichum</i> in the Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir Area	TAN Xue, DONG Zhi, ZHANG Li-miao, <i>et al.</i>	(1748)
Effect of the Process of Returning Farmland to Forest in the Loess Hilly Area on Soil Fungal Communities	ZHANG Lei, WANG Qiang, YANG Xin-yue, <i>et al.</i>	(1758)
Effects of Chemical Fertilizer Reduction Substitute with Organic Fertilizer on Soil Functional Microbes and Lemon Yield and Quality	WANG Ying-yan, XIONG Zi-yi, LUO Dong-hai, <i>et al.</i>	(1768)
Dynamic Changes in Antibiotic Resistance Genes During Biological Fermentation of Chicken Manure and Pig Manure	ZHANG Dan, PENG Shuang, WANG Dan-qing, <i>et al.</i>	(1780)
Effects of Cow Manure Application on Soil Microbial Community in Farmland	ZHANG Ya-li, GUO Xiao-ming, HU Hui, <i>et al.</i>	(1792)