

重金属-有机复合污染土壤的电动强化修复研究

樊广萍^{1,2}, 仓 龙², 徐 慧^{2,3}, 周东美², 周立祥¹

(1. 南京农业大学资源与环境学院, 南京 210095; 2. 土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 3. 山东师范大学人口·资源与环境学院, 济南 250014)

摘 要:许多污染场地都呈现重金属和有机污染物叠加的趋势,给修复带来了困难和挑战。以红壤为供试土壤,以铜和芘为代表性污染物,研究了添加表面活性剂羟丙基- β -环糊精(HPCD)和氧化剂 H_2O_2 对电动修复该复合污染土壤的影响,其目的是实现重金属和有机污染物的同时去除。结果表明,在所有的处理中,芘和铜都有向阴极迁移的趋势;当提高土柱的 pH 时降低了芘的氧化和降解,同时也阻碍了土壤中铜的迁移和去除;阳极加 10% HPCD,阴极控制酸性条件 pH3.5 有助于土壤中污染物的解吸和迁移,芘和铜的去除率分别可达到 51.3%和 80.5%;由于 H_2O_2 的不稳定性,添加 6% H_2O_2 并未明显提高芘和铜的去除率。

关键词:电动修复;表面活性剂;复合污染;重金属;多环芳烃;红壤

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)06-1098-07

Enhanced Electrokinetic Remediation of Heavy Metals-organic Pollutants Compound Contaminated Red Soils

FAN Guang-ping^{1,2}, CANG Long², XU Hui^{2,3}, ZHOU Dong-mei², ZHOU Li-xiang¹

(1.College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2.State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3.College of Population, Resource and Environment, Shandong Normal University, Ji'nan 250014, China)

Abstract:Thousands of sites are contaminated with both heavy metals and organic compounds, which brought the difficulties and challenges to soil remediation. Previous studies had shown that electrokinetic(EK) remediation technology has potential to remove heavy metals and organic compounds simultaneously. In this paper, red soil was selected as a test soil and it was spiked with pyrene and copper at a concentration of $500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ to simulate typical compound pollutants. The impact of the biosurfactant hydroxypropyl- β -cyclodextrin(HPCD) and oxidant H_2O_2 on the EK remediation of compound polluted soil with pH control was studied. A voltage gradient of $1\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ was applied for all the tests of 15 days duration. In all the tests, both pyrene and copper had the trend of migrating towards the cathode. The results showed that increasing soil pH reduced the oxidation and degradation of pyrene and hindered the removal of copper. The treatment of 10% HPCD and controlling catholyte pH at 3.5 was efficient for the desorption and migration of contaminants, and the removal rate of pyrene and copper reached 51.3% and 80.5%, respectively. The use of 6% H_2O_2 was found to be ineffective for the removal of pyrene and copper because of the instabilities of H_2O_2 . The increase of H_2O_2 concentration and dose could be considered to increase the removal efficiency of PAHs.

Keywords:electrokinetic remediation; biosurfactant; compound pollution; heavy metals; organics; red soil

随着经济的发展,许多场地都呈现出重金属和有机污染物复合污染的趋势^[1-3]。电动修复技术是近年来发展起来的一种污染土壤修复技术,主要通过电迁移、电渗流和电泳等方式将污染物迁移出土壤。土壤

中的重金属污染物主要通过电迁移方式迁移出土体,而有机污染物则通过电渗流机制迁移出土体^[4-5]。由于电动修复技术可以同时去除土壤中的重金属和有机污染物,而且操作简单、处理效率高,明显优于其他修复技术(如植物修复、微生物修复等),因此越来越受到人们的重视^[6-8]。

但电动修复技术仅将土壤中的污染物迁移出土体而无法同时对污染物进行降解等处理^[9],因此将电动修复技术与其他技术相结合实现污染物的同时迁移和处理成为该项技术的发展方向之一。Fenton 氧化

收稿日期:2010-01-06

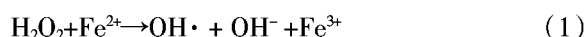
基金项目:国家自然科学基金项目(20807044);国家高技术研究发展计划 863 重点项目(2007AA061101)

作者简介:樊广萍(1985—),女,河南新密人,硕士研究生,研究方向为重金属-有机复合污染土壤的修复。

E-mail:north031404306@163.com

通讯联系人:周东美 E-mail:dmzhou@issas.ac.cn

技术是一种常用的化学氧化方法,Watts等^[10]已经对不同有机物污染土壤的Fenton氧化做了深入研究。在Fenton反应过程中, Fe^{2+} 催化 H_2O_2 产生羟基自由基:



同样的,过氧化氢与含有铁矿物的土壤反应可以定义为“类Fenton反应”^[11]:



因此利用电动-Fenton技术有望在重金属迁移出土体的同时实现有机污染物的原位化学氧化,从而减少有机污染物的后续处理。

环糊精是细菌代谢淀粉过程中产生的一种环状多聚糖,它能把疏水性有机化合物包合进内部的空腔从而增加有机物的水溶性^[12]。羟丙基- β -环糊精(HPCD)对多种多环芳烃都有很强的增溶能力,同时水溶性增强有利于其在土壤中的迁移。HPCD毒性小、生物降解性高以及在土壤固相中吸附性小且有较宽的pH范围,因此优于一般的表面活性剂^[13]。

本研究选择铜和苾为模式污染物,分别代表典型的重金属和有机污染物,通过不同处理研究HPCD和类Fenton氧化在重金属和PAHs复合污染土壤电动处理中的作用,旨在实现污染物的同时去除,同时揭示污染物在不同条件下的迁移和转化规律。

1 材料与方法

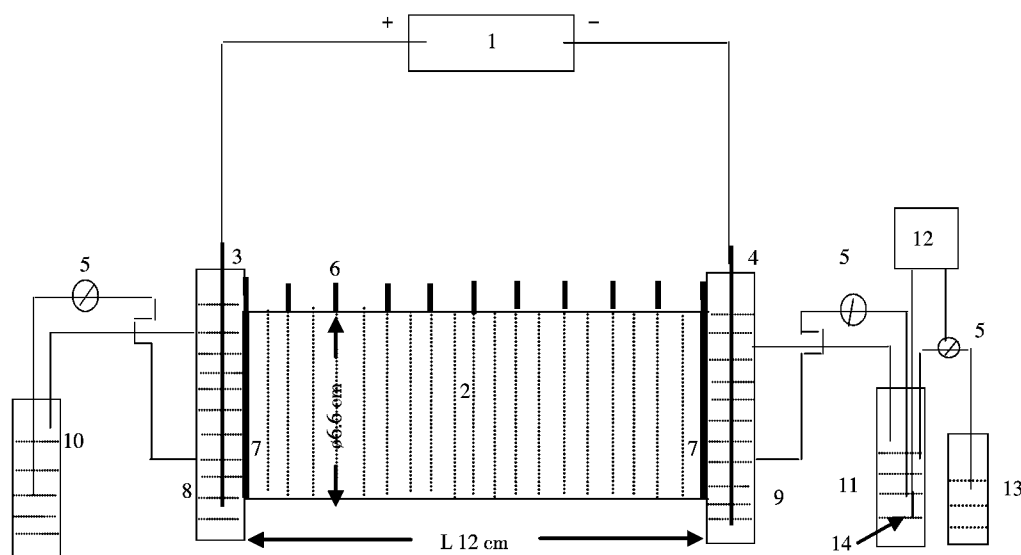
1.1 供试土壤

供试土壤为红壤,采自中国科学院江西红壤生态实验站。土壤采回后经风干捣碎,剔除草根和杂质后,研磨过20目筛。土壤pH为4.8,电导率 $28 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,有机质含量 $3.75 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,CEC含量 $24.8 \text{ cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$,土壤粘粒含量为24.6%,土壤中铁含量为 $35.7 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,游离态铁含量为 $9.74 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

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3 kg土,取其中的1/10(300 g)于玻璃器皿中进行拌土。将1.5 g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3.996 g $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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,放入通风橱中培养两周平衡,此时土壤中的苾和铜的浓度均为 $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。试验开始时重新测定土壤中苾和铜的全量,作为土壤中苾和铜的起始浓度。

1.2 试验装置和方法

试验装置如图1所示,电动处理池体为长12 cm、内径6.6 cm的圆柱型有机玻璃,内装土500 g左



1.直流电源;2.土柱;3.阳极;4.阴极;5.蠕动泵;6.钛网电极;7.烧结玻璃膜;8.阳极池;9.阴极池;10.阳极溶液库;11.阴极溶液库;12.pH控制系统;13.酸液瓶;14.pH电极

1.DC power; 2.Soil column; 3.Anode; 4.Cathode; 5.Peristaltic pump; 6.Titanium electrode; 7.Flitted glass membrane; 8.Anolyte cell; 9.Catholyte cell; 10.Anolyte reservoir; 11.Catholyte reservoir; 12.pH controller; 13.Acrid stock bottle; 14.pH electrode

图1 电动处理装置图

Figure 1 A schematic diagram of electrokinetic apparatus

右;土柱两端分别放上烧结玻璃以隔离土体和溶液;阴、阳两极各有一电解池,每个池体体积约为 78 cm³;电极为面积 4 cm × 4 cm 的钛网。电解池及其两旁的溶液库(约 1 L)采用蠕动泵进行循环更新溶液,转速为 60 r·min⁻¹;在需调节 pH 的溶液库中插入 pH 电极监测其中溶液的 pH,而 pH 控制采用自行设计的 pH 控制系统,通过自动加入酸液可以有效地将溶液 pH 控制在需要的范围内^[8]。试验开始时测定人为污染土壤中的铜和芘总量。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。试验电压梯度为 1 V·cm⁻¹,持续时间为 15 d。试验设计见表 1。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、电导率以及芘和铜的全量和有效态浓度。

1.3 分析方法

土壤基本理化性质测定:参考常规方法^[14];pH 和电导率用无 CO₂ 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;土壤有机碳含量用油溶-K₂CrO₇ 热氧化法;土壤粘粒含量采用美国 Coulter(库尔特)公司生产的 LS230 激光粒度仪测定。

土壤中芘总量的测定:采用改进的 USEPA3550B 的方法进行提取。称取过 20 目筛风干土样 2.00 g,加入 2 g 无水硫酸钠,混匀;加入 10 mL 丙酮和二氯甲烷体积比为 1:1 的提取剂,在频率为 45 kHz,功率为 100 W 的条件下超声提取 30 min,4 000 r·min⁻¹ 离心 10 min。上述提取过程重复两次,合并提取液。提取液经旋转蒸发浓缩后,转移至 3 mL 环己烷中,过 SPE 柱(Supelclean SPE,USA)净化,淋洗液为 5 mL 体积比为 1:1 的正己烷和二氯甲烷。经净化后的提取液再次旋转蒸发,氮气吹干,最后定容至 2 mL 乙腈中,过 0.22 μm 滤膜,用高效液相色谱(Agilent 1100,USA)进行分析。色谱柱为反相 C18 柱(LC-PAH 250 mm×4.6

mm,5 μm,Supelco USA),紫外检测器,波长 254 nm,流动相为 100%乙腈,流速 1.5 mL·min⁻¹,柱温 30 ℃。

土壤中芘有效态的测定^[15]:称取 2 g 土样于玻璃瓶中,加入 20 mL 10%的 HPCD,25 ℃下振荡 24 h,以 4 000 r·min⁻¹ 的速度离心 30 min。取离心后的上清液 10 mL 于玻璃离心管中,加入 10 mL 正己烷,涡流振荡 1 min,4 000 r·min⁻¹ 离心 10 min,取上层有机相 5 mL 氮吹浓缩至干,加入 2 mL 乙腈,过 0.22 μm 滤膜,用高效液相色谱(Agilent 1100,USA)进行分析,分析条件同芘总量的测定。

土壤中铜和铁全量的测定采用 HF-HClO₄-HNO₃ 法消化,消化液用 Hitachi180-80 原子吸收分光光度计测定。土壤中铜的有效态的测定步骤:称取 2.000 g 土样于 50 mL 塑料管中,加入 pH7.0 的 Mg(NO₃)₂ 20 mL,室温振荡 2 h,于 5 000 r·min⁻¹ 离心 10 min,过滤后用 Hitachi180-80 原子吸收分光光度计测定^[8]。

2 结果与分析

2.1 电动过程中电流和电渗流量的变化

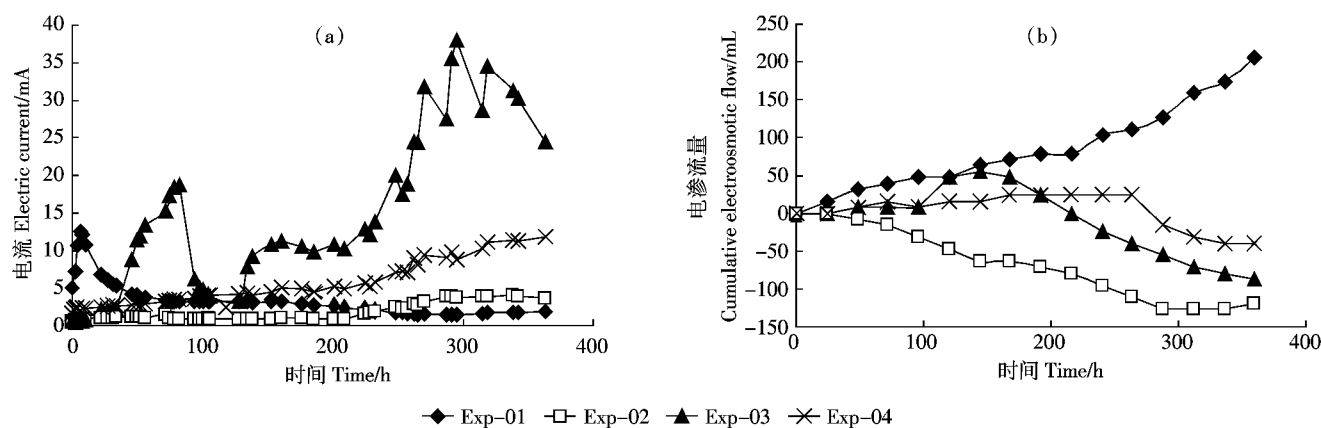
电动过程中电流的变化如图 2(a)所示。对照处理(Exp-01)中电流在最初的 6 h 达到最大值 12 mA,随后逐渐降低至 2 mA 左右。Exp-02 处理中阳极控制在 pH10,电流较小,一直保持在 5 mA 以下。Exp-03 处理中控制阴极 pH 值为 3.5,电流要明显高于其他处理,在 82 h 电流达到一个峰值 18 mA 后急剧下降至 3 mA,随后逐渐上升,在 315 h 达到最大值 38 mA。Exp-04 阳极加入 H₂O₂ 的处理中,电流也呈稳定上升趋势,但要小于 Exp-03,试验结束时达到 12 mA。

图 2(b)显示的是电动过程中电渗流量的变化。Exp-01 处理中的电渗流向阴极移动,最大电渗流量为 222 mL。而在 Exp-02 处理中阳极控制碱性条件,电渗流却向阳极移动,这与通常情况下控制土壤高 pH 导致电渗流向阴极移动的一般规律并不一致。Exp-03 处理中电渗流在前 8 d 是向阴极移动,随后反向向阳极移动,表明土壤表面电荷发生了变化,使电渗流方向改变。Exp-04 与 Exp-03 有相同趋势,前

表 1 复合污染土壤的电动处理试验设计

Table 1 Experimental design of electrokinetic treatments

处理 Treatments	阳极池溶液 Anolyte	阴极池溶液 Catholyte	pH 控制 pH control	土重 Soil weight/g
Exp-01	0.01 mol·L ⁻¹ NaNO ₃	0.01 mol·L ⁻¹ NaNO ₃	不控酸	510
Exp-02	10%HPCD+0.01 mol·L ⁻¹ NaNO ₃	0.01 mol·L ⁻¹ NaNO ₃	阳极控碱(pH10)	535
Exp-03	10%HPCD+0.01 mol·L ⁻¹ NaNO ₃	0.01 mol·L ⁻¹ NaNO ₃	阴极控酸(pH3.5)	535
Exp-04	10%HPCD+6%H ₂ O ₂ +0.01 mol·L ⁻¹ NaNO ₃	0.01 mol·L ⁻¹ NaNO ₃	阴极控酸(pH3.5)	525



电渗流量的正负值分别表示电渗流向阴极和阳极移动

Positive and negative values in (b) represent the electroosmotic flow toward the cathode and the anode, respectively

图2 不同处理中电流(a)和电渗流(b)随时间的变化

Figure 2 Change of electric current (a) and cumulative electroosmotic flow (b) with time in various treatments

10 d 电渗流向阴极移动,随后改变方向。

2.2 土壤 pH、电导率

图 3(a)显示试验结束后土壤各截面的 pH 分布。不同处理中土壤各截面的 pH 均呈现出从阳极到阴极逐渐升高趋势,表明阳极产生的 H^+ 在电场作用下向土体中不断迁移。Exp-01 处理中阳极附近土壤 (S1) 的 pH 为 2.5,到阴极附近逐渐升高至 4.3(S5),阴极附近土壤的 pH 并没有超过土壤起始 pH(4.8),这主要是因为红壤本身是酸性土壤,对阴极产生的 OH^- 具有较强的缓冲能力,同时阳极产生的 H^+ 迁移到了截面 S5,导致 S5 截面土壤的 pH 有所下降。Exp-02 处理中由于控制阳极池溶液 pH 为 10,部分抑制了 H^+ 向土体移动,该处理中土壤各截面的 pH 均高于其他处理,特别是阴极附近土壤的 pH 升高到了 7.9^[6]。

Exp-03 和 Exp-04 中土壤各截面 pH 的变化具有相同趋势,阳极附近 pH 分别是 1.6 和 2.0,阴极附近 pH 分别是 3.4 和 3.5。与 Exp-04 相比,Exp-03 中 pH 较低。

图 3(b)显示土壤各部分电导率的分布。不同处理中土壤的电导率均高于土壤起始电导率 ($28 \mu S \cdot cm^{-1}$),且各处理中土壤各截面的 EC 均呈现从阳极到阴极逐渐下降的趋势。各处理中以 Exp-03 的土壤电导率最高,而 Exp-02 的土壤电导率最低,这与各处理中土壤 pH 的变化规律是相对应的。

2.3 土壤中花的去除

不同处理土壤中总花含量的分布如图 4 (a) 所示。处理后,不同截面土壤中总花含量均明显下降,Exp-01 至 Exp-04 的总花去除率分别为 38.9%、37.9%、51.3%和 42.6%。从不同截面土壤的总花含量

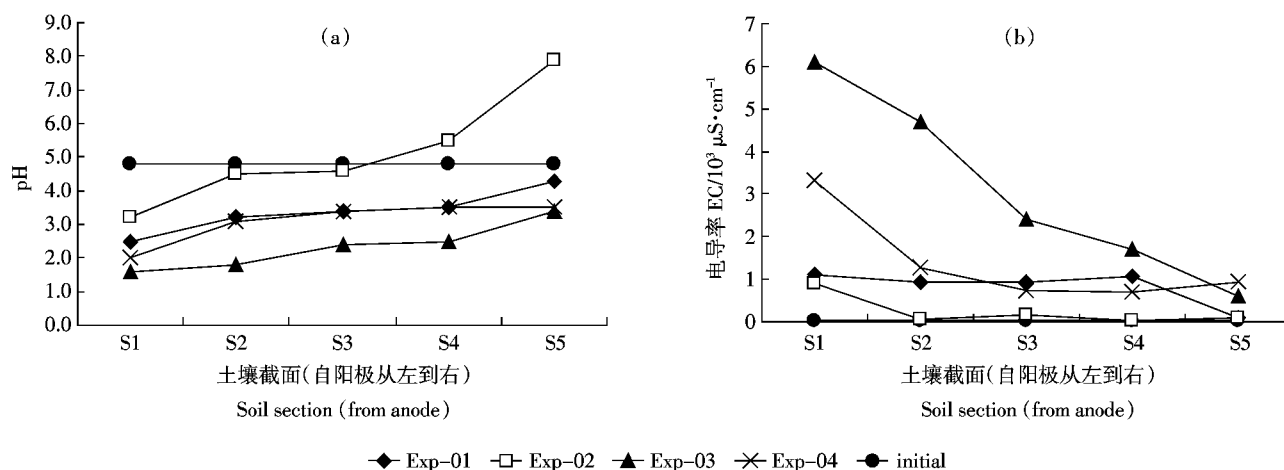


图3 土壤 pH(a)和电导率(b)

Figure 3 Soil pH (a) and electrical conductivity (b)

来看,土壤中剩余的芘含量从阳极到阴极逐渐升高,表明芘在降解的同时有逐渐向阴极迁移的趋势。Exp-03 中芘的迁移最明显,表明酸性环境更有利于芘的去除。Exp-04 中各截面土壤中的芘含量分布比较均匀,和对照试验 Exp-01 相比,类 Fenton 氧化的作用不大。

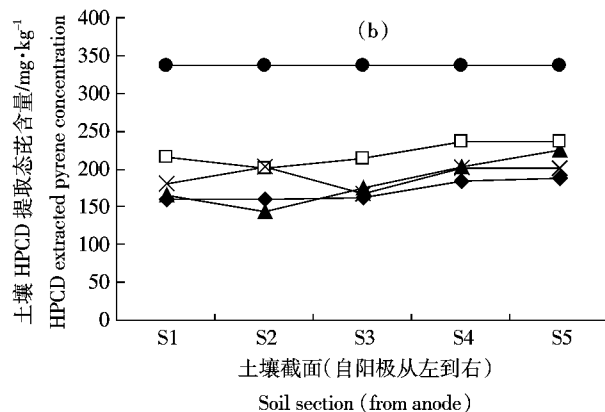
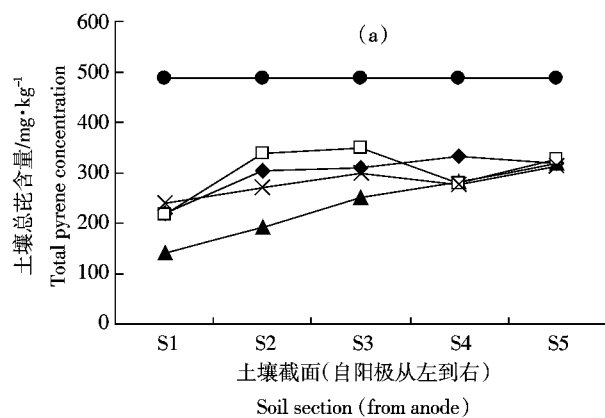
用 HPCD 提取土壤中多环芳烃的量与可生物降解部分的含量呈现 1:1 的关系,因此 HPCD 提取法是测定土壤中多环芳烃生物有效性含量的有效方法^[17-18]。图 4(b)所示为处理后土壤各截面的 HPCD 提取态芘含量。与土壤中 HPCD 提取态的起始值相比,处理后土壤中 HPCD 提取态芘均有明显下降。从不同处理来看,Exp-02 中土壤各截面的 HPCD 提取态芘含量最高,其余 3 个处理比较接近,表明偏碱的条件虽然有利于 HPCD 对土壤中芘的解吸^[13],但不利于芘的降解,相比较而言酸性条件有利于芘的降解。

2.4 土壤中铜的去除

图 5(a)显示的是电动处理后土壤中总铜含量的

分布。4 个处理中靠近阳极部分的铜含量均明显减少,表明酸化解离下来的铜离子(带正电荷)在电场的作用下向阴极移动。Exp-01 处理中铜主要集中在靠近阴极部分,主要是阴极电解产生大量 OH 使阴极池 pH 变碱,铜离子形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀,铜的总去除率为 46.4%。Exp-02 处理中铜的移动不明显,表明碱性条件不利于铜离子的溶出,铜主要集中在土壤中部和靠近阴极的地方,土壤中铜的含量为初始含量的 100.5%,没有铜从土壤中去掉。Exp-03 和 Exp-04 中由于阴极控制 pH3.5,铜的迁移非常明显,土壤各截面的铜含量均低于初始铜含量,大部分铜迁移出了土体,铜的去除率分别达到 80.5%和 66.3%,表明电动处理中控制阴极池 pH 可以有效地减少重金属在靠近阴极部分形成沉淀,加快重金属污染物的迁移速率,这与前人的研究结果一致^[8]。

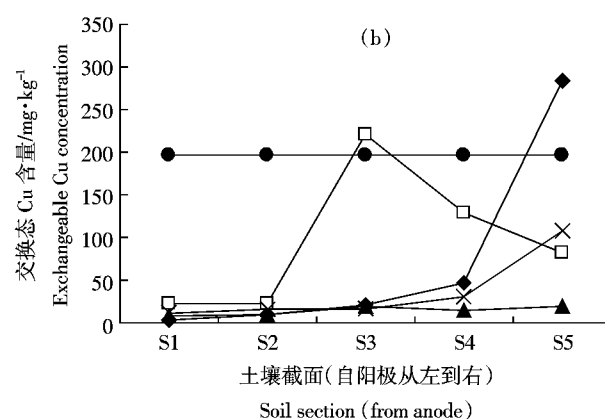
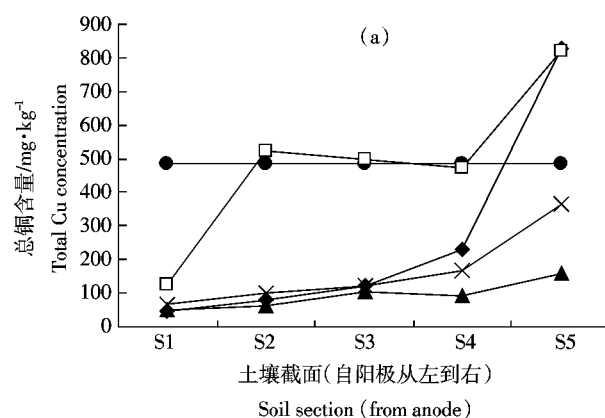
土壤中重金属的形态是电动现象的重要信息。土壤重金属的交换态是指被土壤胶体表面非专性吸附且能被中性盐取代的部分,也是最容易移动的一部分^[19]。



◆ Exp-01 □ Exp-02 ▲ Exp-03 × Exp-04 ● initial

图 4 不同处理后土壤中的总芘(a)和 HPCD 提取态芘(b)的含量

Figure 4 The total pyrene concentration(a) and HPCD extracted pyrene concentration(b) after different treatments



◆ Exp-01 □ Exp-02 ▲ Exp-03 × Exp-04 ● initial

图 5 不同处理后土壤中的总铜(a)和交换态铜(b)含量

Figure 5 The total Cu concentration(a) and exchangeable Cu concentration(b) after different treatments

图5(b)显示不同处理后土壤中交换态铜的分布。电动处理前土壤交换态铜的含量是 $197 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 处理后 Exp-03 和 Exp-04 中交换态铜含量明显减少, 大部分已经迁移出土体。Exp-02 中 S4 和 S5 中交换态含量明显降低, 而总铜含量则仍较高, 这表明土壤 pH 的升高使部分交换态铜转变为其他不容易移动的形态。

3 讨论

在污染土壤的电动修复过程中, 污染物的迁移和去除与电场施加的强度(即电流的大小)和土壤性质的变化等密切相关。通过各种处理条件的改变, 可以有效控制电流、电渗流的大小和改变土壤的 pH 等相关性质, 从而提高强化修复过程, 提高处理效率。

在本研究中, 对照处理 Exp-01 中电流先增大后减小是因为试验开始时土壤中的离子在电场作用下移动, 而随着处理时间的延长, 可移动离子不断消耗, 向阴阳两极的迁移也逐渐减小, 从而降低了土壤中的电流^[20-21]。Exp-02 中控制碱性条件, 抑制了土壤中离子的溶出, 减少了离子的迁移, 所以电流一直很小。Exp-03 中阴极控制酸性条件, 使土壤酸化, 导致土壤矿物溶解, 大量离子进入土壤, 增加了整个系统的电导率, 从而使电流增加^[8]。Exp-04 中的电流小于 Exp-03, 可能是由于 H_2O_2 发生类 Fenton 反应时产生氢氧根离子, 降低了整个体系的电导率, 从而减缓了体系电流的升高。在不同的试验处理中, 虽然施加的电压梯度是一致的, 但由于不同的控制条件使各处理的电流明显不同, Exp-03 电流最高, 而 Exp-01 和 Exp-02 则较低。随着电流的变化, 土壤 pH 和 EC 也会发生相应变化, 这是因为在电动处理过程中, 电极发生电解反应在阳极产生 H^+ , 阴极产生 OH^- , 这些离子向相反方向的电极移动, 使靠近阳极附近的 pH 降低, 靠近阴极的 pH 升高。与 Exp-04 相比, Exp-03 中 pH 较低, 主要是因为 Exp-03 中的电流要明显高于 Exp-04, 试验中产生的 H^+ 要远高于 Exp-04, 对土壤的酸化作用也强于 Exp-04。土壤各部分电导率从阳极到阴极有逐渐下降的趋势, 这主要是因为靠近阳极的土壤 pH 较低, 土壤的酸化导致溶出了较多的物质, 从而导致土壤的电导率较高^[8], 而阴极附近土壤 pH 较高, 因此相应地土壤 EC 较低。

电动处理后, 土壤各截面中的铜含量从阳极向阴极明显升高, 主要是铜离子在电场作用下向阴极迁移的结果, 这与土壤 pH 的变化一致。由于电解使靠近阴极区域 pH 升高, Exp-01 中铜离子在 S5 部分形成

沉淀。Exp-02 中控制碱性条件, 减少了金属离子的溶出, 从而抑制了铜离子的迁移。Exp-03 和 Exp-04 中阴极控酸使靠近阴极部分的沉淀溶解, 大大提高了铜的去除效率, 这一结果要明显优于 Maini 等^[6]和 Maturi 等^[22]的研究结果。在他们的研究中, 由于未对阴极池溶液的 pH 进行控制, 导致阴极附近土壤的 pH 显著升高, 重金属沉淀在阴极附近, 因此去除率不高。从土壤中铜的形态来看, 在电场作用下, 土壤各截面中大部分的交换态铜能够迁移出土体, 但在 Exp-02 中由于截面 S4、S5 的土壤 pH 明显升高, 土壤有效态铜占总铜的比率分别为 27.2% 和 10.0%, 远低于起始土壤的 40.4%, 这表明在碱性条件下, 交换态铜容易向其他不容易移动的形态转化, 不利于铜的迁移, 这与 Zhou 等^[23]的结果也是一致的。不同土壤截面土壤的总砷含量从阳极到阴极逐渐升高, 这可能是因为靠近阳极附近的 HPCD 浓度较高, 导致阳极附近截面 S1 中砷的迁移比较明显。Exp-03 中砷的迁移最明显, 主要是因为土壤中比较低的 pH 使粘土颗粒形成开放的结构, 增加了土壤-溶液-砷之间的反应^[24]。Exp-04 中类 Fenton 氧化的作用不大, 可能是因为 H_2O_2 不稳定容易分解导致氧化效率的降低, 也可能是 H_2O_2 浓度过低, 致使反应速率不高^[25]。

4 结论

铜-砷复合污染土壤的电动修复研究中, 土壤酸度的控制是决定污染物去除效率的关键。较高的土壤酸度不仅有利于土壤重金属的解吸和迁移, 还有利于有机污染物的迁移和降解, 而碱性的土壤环境导致土壤重金属的沉淀不利于重金属的迁移, 对有机污染物的解吸也没有显著的促进作用。添加 H_2O_2 并未明显提高砷和铜的去除率, 类 Fenton 技术对砷的氧化降解作用不明显, 这与土壤复杂的组分和结构有关, 也可能与 H_2O_2 自身的易降解性有关。可以考虑增加 H_2O_2 的浓度, 以增强其氧化速率。

参考文献:

- [1] 孙立波, 郭观林, 周启星, 等. 某污灌区重金属与两种持久性有机污染物(POPs)污染趋势评价[J]. 生态学杂志, 2006, 25(1): 29-33.
SUN Li-bo, GUO Guan-lin, ZHOU Qi-xing, et al. Assessment of heavy metals and POPs contamination in a sewage irrigation area[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2006, 25(1): 29-33.
- [2] 张甘霖, 赵玉国, 杨金玲, 等. 城市土壤问题及其研究进展[J]. 土壤学报, 2007, 44(5): 925-933.
ZHANG Gan-lin, ZHAO Yu-guo, YANG Jin-ling, et al. Urban soil environment issues and research progress[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007,

- 44(5):925-933.
- [3] Khodadoust A P, Reddy K R, Maturi K. Removal of nickel and phenanthrene from kaolin soil using different extractants[J]. *Environmental Engineering Science*, 2004, 21(6):691-704.
- [4] Probst R F, Hicks R E. Removal of contaminants from soils by electric fields[J]. *Science*, 1993, 260:498-503.
- [5] Acar Y B, Alshawabkeh A N. Principles of electrokinetic remediation[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27:2638-2647.
- [6] Maini G, Sharman A K, Knowles C J, et al. Electrokinetic remediation of metals and organics from historically contaminated soil[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2000, 75(8):657-664.
- [7] Chung H I, Kamon M. Ultrasonically enhanced electrokinetic remediation for removal of Pb and phenanthrene in contaminated soils[J]. *Engineering Geology*, 2005, 77:233-242.
- [8] Zhou D M, Deng C F, Cang L, et al. Electrokinetic remediation of a Cu contaminated red soil by conditioning catholyte pH with different enhancing chemical reagents[J]. *Chemosphere*, 2004, 56:265-273.
- [9] Reddy K R, Ala P R. Electrokinetic remediation of contaminated dredged sediment[J]. *Journal of ASTM International*, 2006, 3(6):1-14.
- [10] Walling C. Fenton's reagent revisited[J]. *Accounts Chemical Research*, 1975, 8(4):125-131.
- [11] Tyre B W, Watts B J, Miller G C. Treatment of four biorefractory contaminants in soils using catalyzed hydrogen peroxide[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1991, 20:832-838.
- [12] Ko S, Schlautman M A, Carraway E R. Cyclodextrin-enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from a model clay soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34:1535-1541.
- [13] Kranti M, Reddy K R. Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with a modified cyclodextrin[J]. *Chemosphere*, 2006, 63:1022-1031.
- [14] 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.
- LU Ru-kun. Methods of soil agricultural chemical analysis[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [15] Paton G I, Reid B J, Semple K T. Application of a luminescence-based biosensor for assessing naphthalene biodegradation in soils from a manufacturing gas plant[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 117:1643-1648.
- [16] Saichek R E. Electrokinetically enhanced in-situ flushing for HOC contaminated soils[D]. Ph. D Dissertation, Dept. of Civil and Materials Engineering, University of Illinois at Chicago:Chicago, Illinois, USA. 2001.
- [17] Stokes J D, Wilkinson A, Reid B J, et al. Prediction of PAH biodegradation in contaminated soils using aqueous hydroxypropyl-beta-cyclodextrin extract technique[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(6):1325-1330.
- [18] Kieron J D, Paula J C, Karina U, et al. Further validation of the HPCD-technique for the evaluation of PAH microbial availability in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144:345-354.
- [19] 陈怀满, 等. 环境土壤学[M]. 北京:科学出版社, 2005.
- CHEN Huai-man, et al. Environmental soil science[M]. Beijing:Scientific Press, 2005.
- [20] Hamed J T, Acar Y B, Gale R J. Pb(II) removal from kaolinite using electrokinetics[J]. *Journal of Geotechnical Engineering ASCE*, 1991, 117(2):241-271.
- [21] Acar Y B, Alshawabkeh A N. Electrokinetic remediation. I: Pilot-scale tests with lead spiked kaolinite[J]. *Journal of Geotechnical Engineering*, 1996, 122(3):173-185.
- [22] Maturi K, Reddy K R. Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with a modified cyclodextrin[J]. *Chemosphere*, 2006, 63:1022-1031.
- [23] 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, 61:519-527.
- [24] Maturi K, Reddy K R, Cameselle C. Surfactant-enhanced electrokinetic remediation of mixed contamination in low permeability soil[J]. *Separation Science and Technology*, 2009, 44:2385-2409.
- [25] Reddy K R, Karri M R. Effect of oxidant dosage on integrated electrochemical remediation of contaminant mixtures in soil [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2008, 43:481-493.