



文章栏目：土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202301074 中图分类号 X53 文献标识码 A

曾辉, 程凤莲, 张学军, 等. 电动修复过程中电极逼近对土壤砷迁移与形态转化的影响[J]. 环境工程学报, 2023, 17(4): 1294-1302. [ZENG Hui, CHENG Fenglian, ZHANG Xuejun, et al. Effect of the approaching electrode on the soil arsenic migration and speciation transformation during electrokinetic remediation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(4): 1294-1302.]

电动修复过程中电极逼近对土壤砷迁移与形态转化的影响

曾辉^{1,2,3}, 程凤莲^{2,3}, 张学军¹, 吴波^{2,3}, 郭书海^{2,3}✉

1. 沈阳化工大学环境与安全工程学院, 沈阳 110142; 2. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016; 3. 污染土壤生物-物化协同修复技术国家地方联合工程实验室, 沈阳 110016

摘要 以高浓度砷污染土壤为修复对象, 探究电极逼近法耦合捕集室对砷污染土壤的修复效果。实验设置 4 个处理, 分别为固定电极 (FE-EK)、阴极逼近 (AC-EK)、阳极逼近 (AA-EK) 和两极逼近 (AAC-EK)。结果表明, AC-EK、AA-EK 以及 AAC-EK 对总砷 [As(T)] 的迁移具有促进作用, 表现为捕集室中 As(T) 质量分数与初始值相比显著升高 ($p < 0.05$), 而 FE-EK 捕集室中 As(T) 质量分数与初始值相比无显著性差异 ($p > 0.05$), As(T) 整体迁移率以 AAC-EK 最高 (31.50%), FE-EK 最低 (15.38%)。由于土壤整体氧化还原电位升高, 使得 FE-EK、AC-EK、AA-EK、AAC-EK 处理组三价砷平均质量分数较初始值分别降低 9.78%、7.81%、13.65%、4.09%。砷的生物有效性在 Fe_2O_3 和电动效应的联合作用下不断降低, 表现为可交换态砷、铝结合态砷、钙结合态砷向铁结合态砷、残渣态砷转化。本研究结果表明, AAC-EK 促进 As(T) 迁移的效果最好, 可交换态砷占比最低, 且单位修复能耗最低, 具有良好的砷污染土壤修复潜力。

关键词 电动修复; 电极逼近; 砷污染土壤; 砷赋存形态

砷来源广泛, 包括火山喷发、岩石风化等自然来源以及采矿、冶金等人为来源^[1-2]。在全球范围内, 土壤中砷的平均质量分数为 $1.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而我国土壤中砷平均质量分数达到 $9.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 超过世界水平的 5 倍^[3]。我国云南、贵州、四川等西南地区的土壤中砷背景值远超全国土壤背景值^[4]。土壤中的砷通过食物链进入人体后, 可引发色素沉着、慢性肺病、心血管疾病和神经系统紊乱等健康问题^[5]。因此, 对砷污染土壤的修复十分迫切。

电动修复是常用的一种砷污染土壤修复方法, 其利用电渗析、电迁移等电动效应使砷酸根和亚砷酸根定向迁移, 从而降低土壤中砷的总量^[6-7]。但常规电动修复技术对砷的修复效果有限, KARACA 等^[8]对沉积物中的砷进行电动修复时发现, 运行 18 d 后砷几乎没有被去除。电极逼近法为电动修复的一种, 其在电动过程中每隔一段时间将电极向某一方向移动一定距离, 以此来影响土壤 pH、氧化还原电位 (E_h) 等环境因子, 而砷的溶解性和迁移性与环境因子密切相关。YAO 等^[9]发现, 相比于固定电极法 (FE-EK), 阴极逼近法 (AC-EK) 通过提高阴极区域 pH 可将砷的去除率提高 4 倍。付博等^[10]发现, 当 $\text{pH} < 4$ 时, 随着 pH 的降低, 粗砂和细砂中砷的溶出量不断增加。周一敏等^[11]发现, 当 E_h 较低时, 五价砷 [As(V)] 会转化为移动性更高的三价砷 [As(III)], 另外还能驱动土壤中砷的释放。由此可见, 电动逼近技术对提高砷污染土壤修复效果具有很大潜力。

收稿日期: 2023-01-18; 录用日期: 2023-03-20

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2020YFC1806400)

第一作者: 曾辉 (1995—), 男, 硕士研究生, zeng131507@163.com; ✉通信作者: 郭书海 (1964—), 男, 博士, 研究员, shuhaiguo@iae.ac.cn

目前，常采用向土壤中加入化学药剂^[2,7]、增设渗透反应墙^[6,12]等方式提高砷去除率，但基于电极逼近技术对砷污染土壤进行修复的研究尚很缺乏。基于此，本研究采用不同的电极逼近方式对砷污染土壤进行修复。研究不同逼近方式对总砷 [As(T)] 的分布以及 As(III)、As(V) 迁移转化的影响，探究捕集室土壤中砷赋存形态的转化，以期对砷污染场地修复提供技术参考和理论依据。

1 材料与方 法

1.1 实验原料

供试土壤采自辽宁大连某污染场地，经风干并研磨后过 20 目标准筛备用。供试土壤基本理化性质为：pH 为 7.17， E_h 为 273.5 mV，电导率为 $2\ 012.5\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，Al、Fe、Ca 质量分数分别为 40.13、44.17、102.55 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，As(T)、As(III)、As(V) 质量分数分别为 355.08、120.32、234.76 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。其中，As(T) 质量分数超过《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 36600-2018）^[13] 第一类用地筛选值（20 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ）的 17 倍。

1.2 实验装置及取样点位置

如图 1(a) 所示，实验装置主体由土壤室和捕集室组成，捕集室置于实验装置中部，可自由取出，2 侧为土壤室。取样点位置如图 1(b) 所示，从阳极到阴极划分为阳极区 (S1~S3)、捕集室 (S4)、阴极区 (S5~S7) 3 部分，S1~S7 每个区域设置 3 个取样点，将 3 个取样点的土壤混合后作为该区域的代表性土壤。

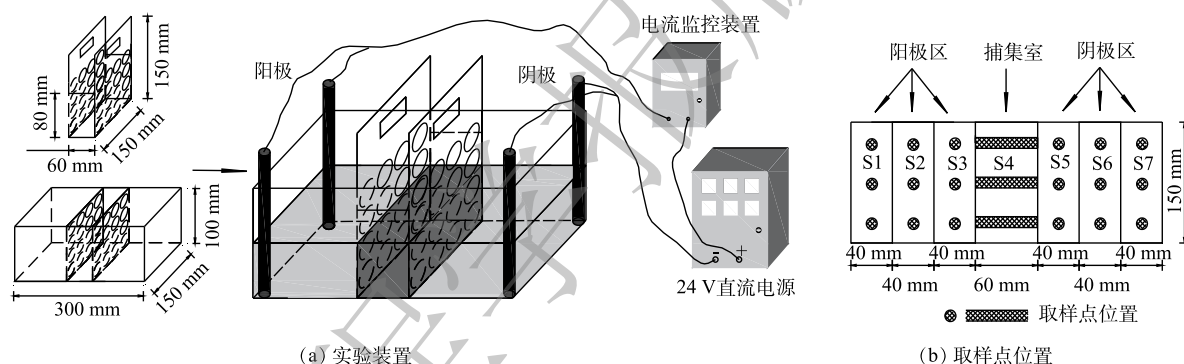


图 1 实验装置及取样点位置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup and sampling positions

1.3 实验方法

实验共设置 4 个电动处理组，分别为 FE-EK、AC-EK、阳极逼近处理组 (AA-EK)、两极逼近处理组 (AAC-EK)。其中，FE-EK 处理组不移动电极；AC-EK 处理组的阴极电极每隔 10 d 向阳极方向移动 4 cm，共移动 2 次；AA-EK 处理组的阳极电极每隔 10 d 向阴极方向移动 4 cm，共移动 2 次；AAC-EK 处理组的阳极电极和阴极电极每隔 10 d 相向各移动 4 cm，共移动 2 次。各电动处理组土壤室内均填装 1 600 g 污染土壤，捕集室内填装 400 g 混有质量分数为 20% Fe_2O_3 的污染土壤。另取 400 g 混有 Fe_2O_3 的污染土壤，不通电，作为电动处理组的对照组 (CK)。

实验以不锈钢电极为电极，电压恒定为 24 V，处理时间 30 d。实验过程中每隔 4~5 d 采用重量法补充去离子水，保持土壤含水率为 30%。取样间隔为 10 d，移动电极后的无电场区域不再继续取样。

1.4 能量消耗

本研究中总能耗和单位修复能耗的计算方法见式 (1) 和式 (2)^[14]。

$$E = \int U I dt \quad (1)$$

式中： E 为总能耗，kWh； U 为实验电压，V； I 为电流，A； t 为修复时间，h。

$$E_0 = \frac{E}{(c_{30} - c_0) \times m} \quad (2)$$

式中： E_0 为单位修复能耗， $\text{kWh} \cdot \text{mg}^{-1}$ ； c_0 和 c_{30} 为第 0 天和第 30 天时捕集室中 As(T) 质量分数， $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ； m 为捕集室中土壤质量， kg 。

1.5 分析方法

电流使用电流监控装置监测并记录。pH 和电导率使用 pH 计 (PHS-3C 型, 上海仪电科学仪器股份有限公司) 和电导率仪 (CON700, 美国 Eutech 公司) 测定^[6]。 E_h 参考《土壤氧化还原电位的测定电位法》(HJ 746—2015)^[15], 使用便携式 ORP 测定仪 (TR-901 型, 上海仪电科学仪器股份有限公司) 测定。As(T) 质量分数利用 HNO_3 -HF- HClO_4 对土壤进行分步消解^[16], 并用电感耦合等离子体质谱仪 (ICAPRQ, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司) 测定。As(III) 质量分数参考 ZHENG 等^[17] 以及张静等^[18] 的提取方法, 并用原子荧光光谱仪 (AFS-9700A, 北京海光仪器有限公司) 测定^[19]。As(V) 质量分数为 As(T) 与 As(III) 的差值。砷赋存形态参考 XU 等^[7] 的方法依次提取可交换态砷 (Ex-As)、铝结合态砷 (Al-As)、铁结合态砷 (Fe-As) 以及钙结合态砷 (Ca-As), 并用 ICP-OES (Avio 220 Max, 美国 PerkinElmer 公司) 测定。残渣态砷 (Res-As) 测定方法同 As(T)。

2 结果与讨论

2.1 电流与电导率变化

如图 2 所示, 各处理组在移动电极前的电流值相似, 表明各处理组间的平行性较好。通电后电流在短时间内即达到最大值, 约为 100 mA; 随后电流值迅速下降, 至第 5 d 时仅为 9.42~14.04 mA; 第 5 d 补水后电流值又迅速上升。这是因为, 电动初始时土壤中含有大量可移动离子; 而后电解水产生的 H^+ 和 OH^- 被不断中和, 孔隙水中的离子强度降低^[9]; 补水后土壤中的可移动离子数量又有所增加^[20-21]。电导率常用来表示土壤孔隙液中溶解离子的数量^[22]。各处理组的电导率变化如图 3 所示, 表现为两极高、中间低。这归因于阴离子和阳离子不断迁往两极^[6], 降低了中间区域可溶性离子数量。各处理组电导率在 S1、S4、S5 区域存在显著差异 ($p < 0.05$)。

运行 10 d 后, 电极逼近处理组的电流值高于固定电极处理组, 以第 20 d 为例, FE-EK、AC-EK、AA-EK 以及 AAC-EK 的电流值分别为 27.36、42.64、50.74、57.68 mA。这主要是因为, 随着电极的移动, 土壤有效长度缩短, 提高了系统电流^[9]。因 AAC-EK 的两极间距最短, 所以 AAC-EK 的电流值又高于 AC-EK 和 AA-EK。AC-EK 的电流值低于 AA-EK 主要是因为 AC-EK 能提高阴极区 pH, 容易生成氢氧化物、碳酸盐等不溶性和非导电物质, 降低系统电流^[21]。

2.2 pH 变化

土壤室土壤初始 pH 为 7.17, 捕集室土壤

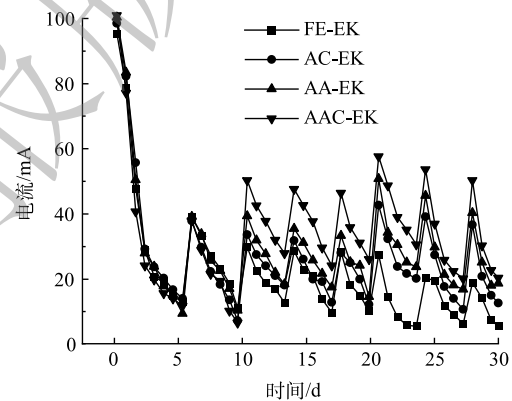
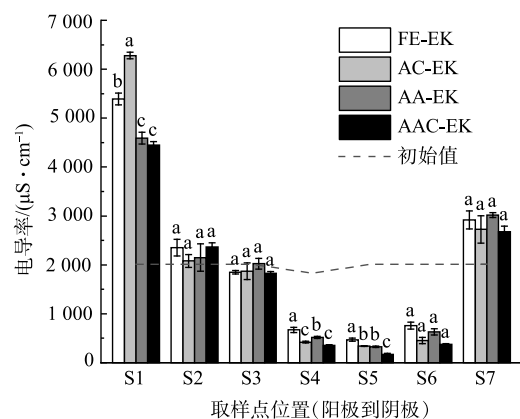


图 2 实验过程中电流变化

Fig. 2 Current changes during experiment



注: 不同小写字母表示具有显著性差异 ($p < 0.05$)。

图 3 电动修复后土壤电导率分布

Fig. 3 Distribution of conductivity in soil after electrokinetic treatment

初始 pH 为 7.11。如图 4 所示, 土壤 pH 从阳极至阴极呈逐渐增大趋势, 且阴极区变化幅度高于阳极区。这是因为, 在外加电场作用下, 阳极和阴极因发生水解反应分别生成 H^+ 和 OH^- ^[9]。AA-EK 能够促进阳极区 pH 降低, 例如其 S2 区域在 10~20 d 降低 0.47, 高于 FE-EK 下降幅度, 但 AA-EK 并未能阻止阴极区的 pH 升高, 这可能是由于土壤的酸缓冲性能较高, 向阴极移动的 H^+ 在到达阴极区前就被消耗殆尽。反之, AC-EK 的阴极电极不断向阳极靠近, 使其阴极区 pH 随时间的推移逐渐升高。由于 AAC-EK 电流值最高, 导致其 S2~S6 区域的 pH 变化幅度一般高于 AC-EK、AA-EK 或 FE-EK。

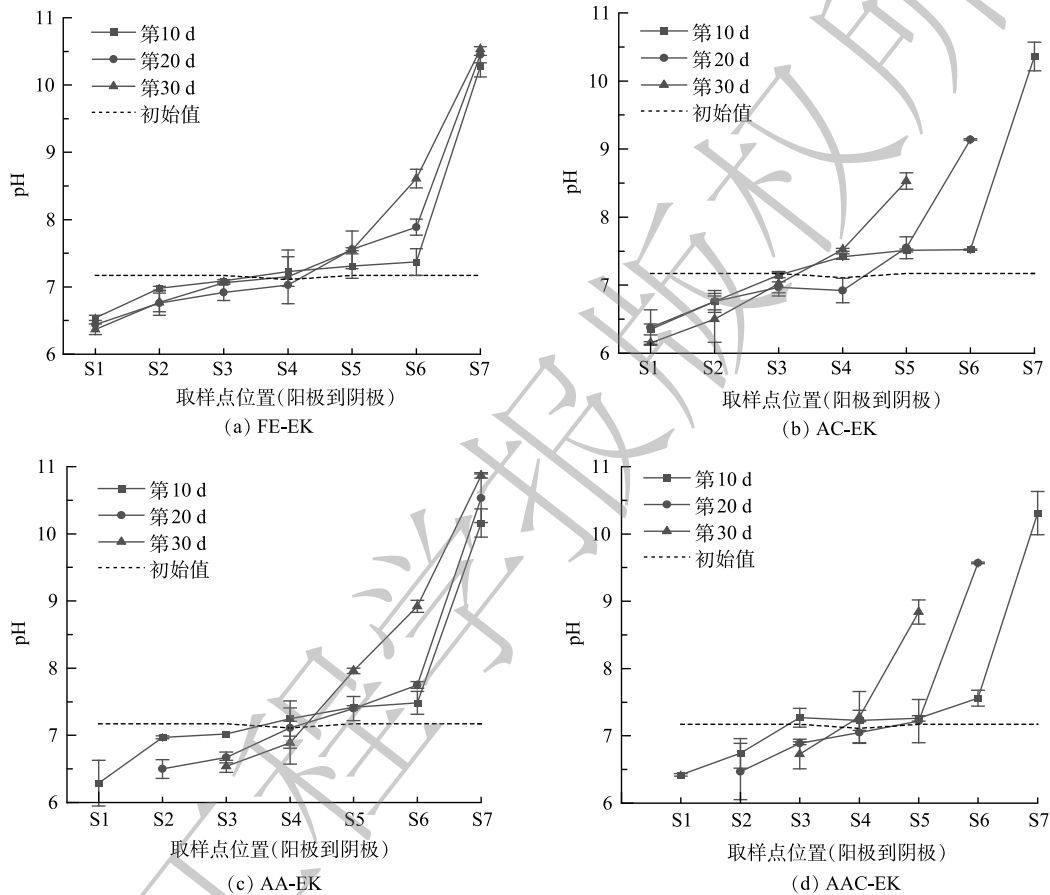


图 4 实验过程中 pH 变化

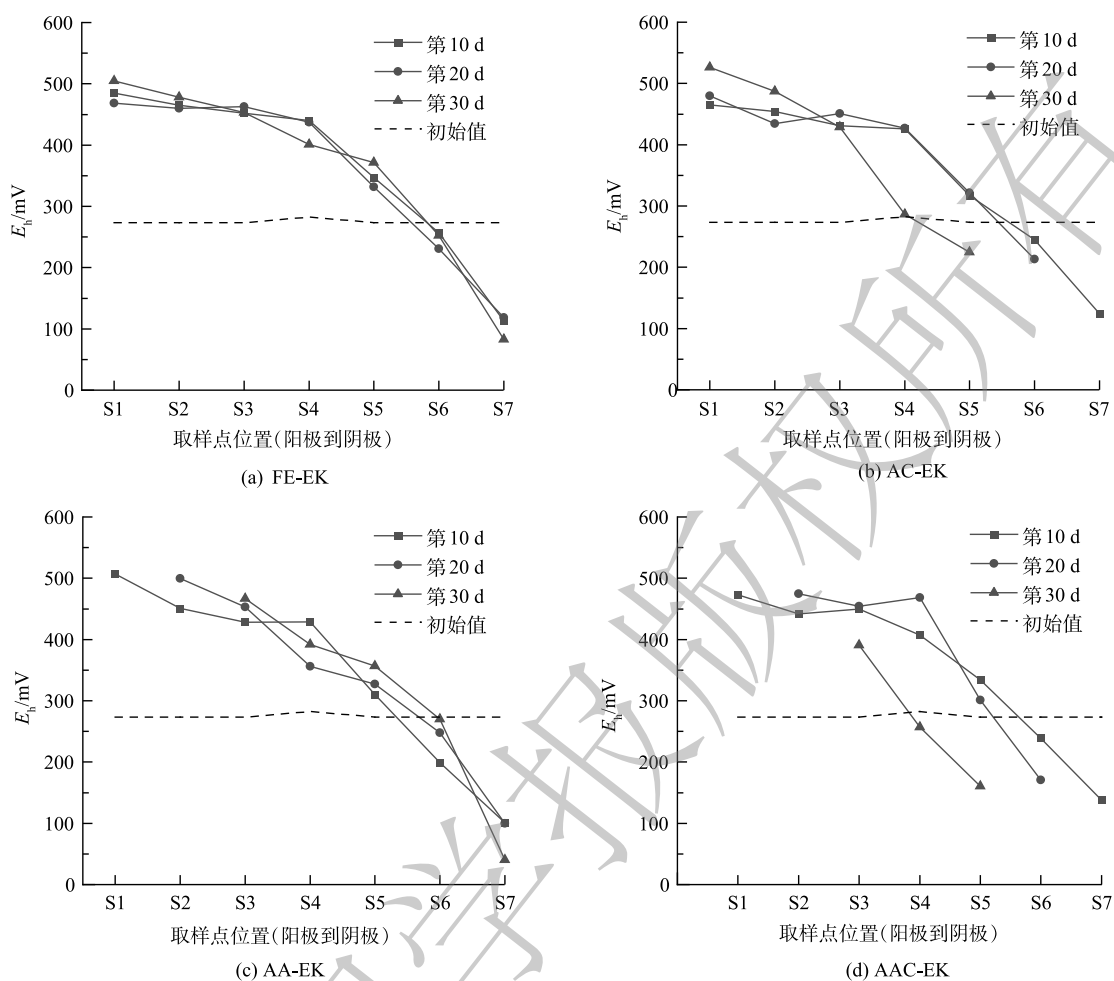
Fig. 4 pH changes during experiment

2.3 E_h 变化

如图 5 所示, 土壤室土壤初始 E_h 为 273.5 mV, 捕集室土壤初始 E_h 为 282.5 mV。电动结束后, 土壤 E_h 表现为从阳极到阴极逐渐降低的分布趋势。其中, S1~S5 区域的 E_h 一般高于初始值, S6~S7 区域的 E_h 低于初始值。阳极 E_h 的升高主要源于水电解反应产生的氧气及活性自由基; 而阴极 E_h 的降低主要源于水解反应产生氢气, 使阴极土壤处于还原气氛。与 FE-EK 相比, 阳极电极的移动促进阳极区 E_h 升高, 而阴极电极的移动促进阴极区 E_h 降低。以 AC-EK 为例, 其第 30 d 时 S5 区域的 E_h 比 FE-EK 低 147 mV, 与 SHEN 等^[23] 的研究结果一致。

2.4 As(T) 质量分数变化及能量消耗

如图 6 所示, 土壤室土壤初始 As(T) 质量分数为 355.08 $mg \cdot kg^{-1}$, 捕集室土壤初始 As(T) 质量分数为 283.97 $mg \cdot kg^{-1}$ 。修复过程中, 土壤中 As(T) 从两极区域向中间区域聚集, 并最终呈现两极低、中间高的分布趋势。As(T) 分布的变化是因为, As(T) 在电场作用下同时受到电迁移和电渗析作用, 一方面, 带负电荷的 $H_2AsO_4^-$ 、 $HAso_4^{2-}$ 、 $H_2AsO_3^-$ 等随电迁移往阳极; 另一方面, 溶解于

图 5 实验过程中 E_h 变化Fig. 5 E_h changes during experiment

土壤孔隙水中的砷随电渗流迁往阴极^[24], 导致两极及其附近区域 As(T) 质量分数降低。由于土壤中对砷吸附能力较强的铝、铁、钙等元素较多, 可与砷形成不可移动的沉淀, 导致砷移动性显著降低; 此外, 捕集室中 Fe_2O_3 对砷具有很强的吸附能力, 迁移至此的砷难以继续向两极迁移, 使得捕集室中 As(T) 质量分数不断升高。运行 30 d 后, AC-EK、AA-EK 以及 AAC-EK 捕集室中 As(T) 质量分数与初始值相比显著升高 ($p < 0.05$), S1、S7 区域 As(T) 质量分数显著性降低 ($p < 0.05$), 以 AAC-EK 处理组 As(T) 质量分数显著性降低点位最多 (S1、S2、S5、S6、S7), 而 FE-EK 捕集室中 As(T) 质量分数与初始值相比无显著性差异 ($p > 0.05$), 仅 S1 区域 As(T) 显著性降低 ($p < 0.05$), 这表明电极逼近对 As(T) 的迁移具有显著促进作用。

运行 30 d 后, FE-EK 的 As(T) 整体迁移率最低 (15.38%), AAC-EK 的 As(T) 整体迁移率最高 (31.50%), AC-EK 与 AA-EK 居于二者之间 (27.25%、21.65%)。AC-EK 之所以能促进砷的迁移主要是因为以下几个方面: 首先, 电极间距的缩短增大了系统电流, 加速了砷的迁移; 其次, 阴极电极的移动增大了阴极区土壤 pH, 使土壤对带负电荷的砷酸根和亚砷酸根吸附能力减弱^[2], 且 OH⁻ 能置换出以含氧阴离子形式存在的砷^[25]; 此外, 阴极电极的移动还降低了土壤 E_h , 使 Fe(III) 向 Fe(II) 转化, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等铁系物因此发生溶解^[26], 砷因失去吸附相被释放到土壤溶液中, 有利于砷的迁移。AA-EK 因电极间距的缩短增大了系统电流, 同样能促进 As(T) 的迁移; 但因为其阳极区域 pH 不断降低, 增强了土壤对砷的吸附, 导致促进效果不明显。虽然 AAC-EK 阳极区 pH 也较低, 但它的电流值最高, 且其阴极区 pH 最高, E_h 最低, 有利于砷的解吸, 所以 AAC-EK 对

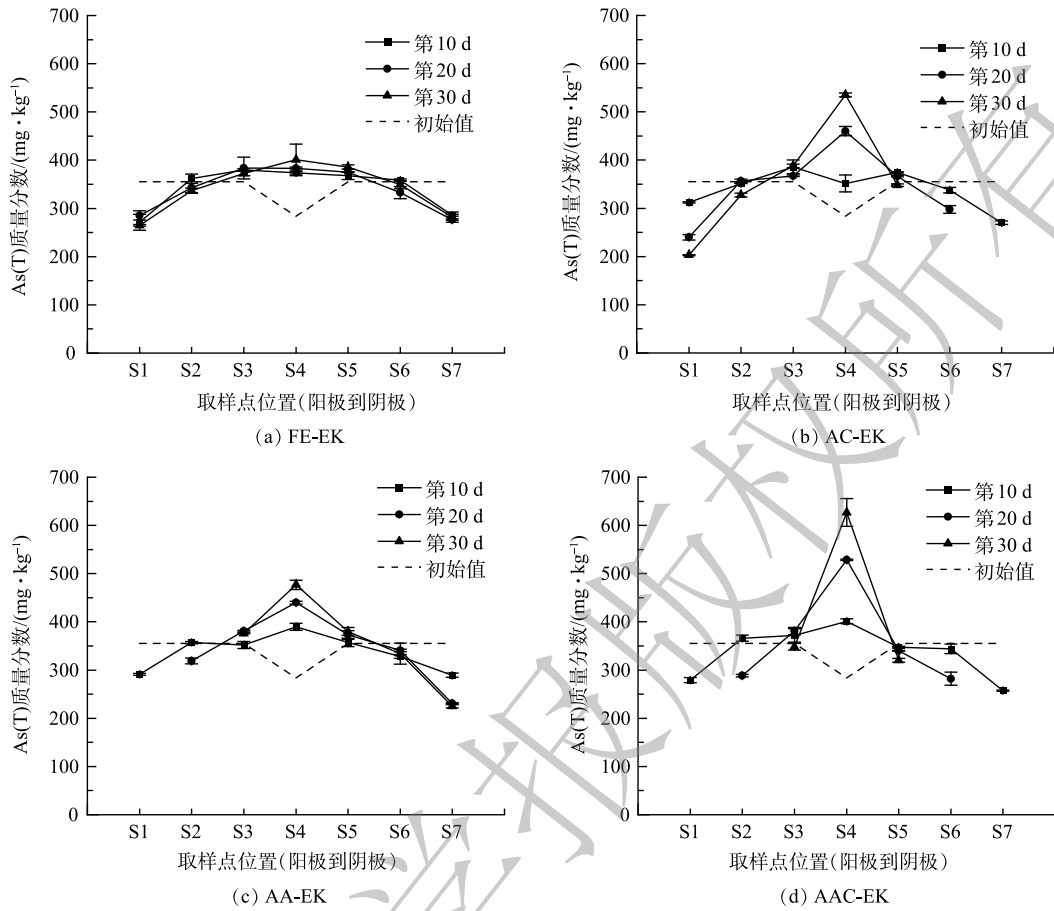


图 6 土壤中 As(T) 分布
Fig. 6 Distributions of As(T) in soil

As(T) 的迁移效果优于 AC-EK 和 AA-EK。

如图 7 所示，FE-EK、AC-EK、AA-EK、AAC-EK 的总能耗依次为 373.46、449.59、496.46、572.64 kWh，单位修复能耗依次为 7.98、4.47、6.44、4.18 kWh·mg⁻¹。可见，总能耗最高的 AAC-EK 的单位修复能耗最低。这是因为，当电压一定时，单位修复能耗除了与电流强度有关还与污染物迁移量有关，AAC-EK 捕集室中的 As(T) 的增加量为 FE-EK 的 2.93 倍。

2.5 砷价态分布

初始土壤中，As(V) 为无机砷的主要形式，约为 As(III) 的 1.95 倍。电动处理 30 d 后 As(V) 的分布如图 8(a) 所示。As(V) 表现为中间高、两极低的分布趋势，FE-EK、AC-EK、

AA-EK、AAC-EK 捕集室中 As(V) 质量分数依次升高 60.62%、120.61%、93.99%、162.86%。这是因为，阴极带负电荷的 As(V) 不断移向阳极，在迁移过程中，pH 逐渐降低，As(V) 迁移能力随之下降；且中间区域的 Fe₂O₃ 对 As(V) 有强亲和力，导致 As(V) 移动至捕集室后难以继续移动，并最终

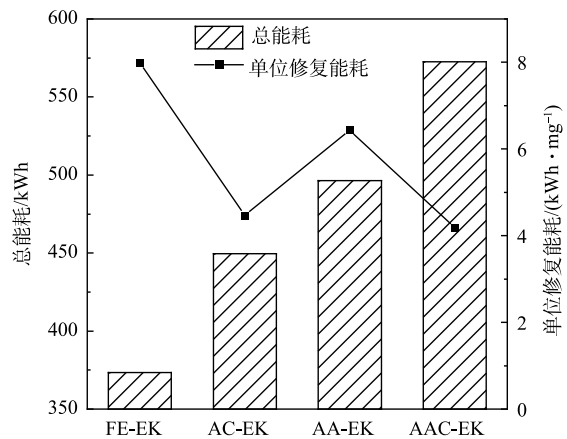


图 7 不同电动处理组总能耗及单位修复能耗
Fig. 7 Total energy consumption and energy consumption per unit of remediation of different electrokinetic treatments

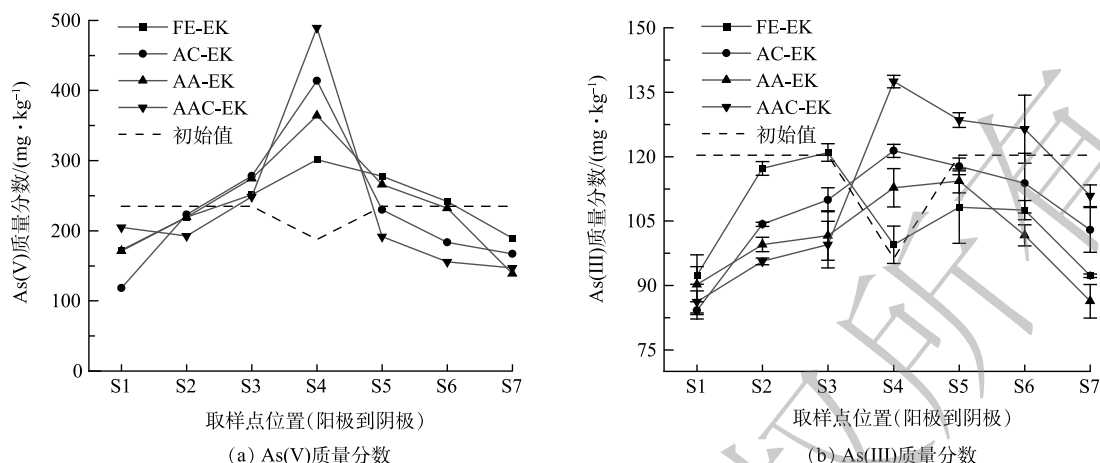


图8 电动结束后土壤中As(V)和As(III)分布

Fig. 8 Distributions of As(V) and As(III) in soil after electrokinetic treatment

停滞在捕集室；另外，由于电渗析会带动部分溶解于土壤间隙液中As(V)向阴极迁移，导致阳极区的As(V)也有不同程度的降低。各处理组间As(V)分布差异主要集中在阴极区，AC-EK和AAC-EK能够升高阴极区pH，进而提高砷的移动性，所以这2个处理组阴极区的As(V)质量分数低于AA-EK和FE-EK；又因为AA-EK电流较大，所以其阴极区的As(V)质量分数又低于FE-EK。

As(III)的分布如图8(b)所示。As(III)与As(V)分布趋势一致，为中间高、两极低。这是因为，阳极区土壤pH<9.2，As(III)以不带电的分子形式(H_3AsO_3)存在，主要受电渗析作用迁往阴极^[27]；在阴极区，越接近阴极土壤pH越高，As(III)又以分子形式向含氧酸根形式转化，带负电荷的亚砷酸根($H_2AsO_3^-$ 、 $HAsO_3^{2-}$ 、 AsO_3^{3-})逐渐增多，并随电迁移迁往阳极，导致S6、S7区域的As(III)质量分数低于S5区域。对比来看，各处理组阳极区As(III)质量分数从低到高依次为AAC-EK、AA-EK、AC-EK、FE-EK。处理组间的差异可能与电流强度有关，当电流较大时电渗析作用较强，更多的As(III)受电渗析作用迁移向阴极，所以电流越大阳极区的As(III)残留量越低，同时使得捕集室中As(III)质量分数越高。

由于土壤 E_h 普遍升高，导致部分As(III)转化为As(V)。运行30 d后，FE-EK、AC-EK、AA-EK、AAC-EK各点位As(III)平均质量分数较初始值分别降低9.78%、7.81%、13.65%、4.09%。与此同时，As(V)质量分数随之升高。有研究指出，As(III)的毒性高于As(V)^[3]，因此，经电动修复土壤中砷的毒性被降低。比较而言，AA-EK因能提高阳极区 E_h ，所以对As(III)的削减量最高；AAC-EK虽然也能提高阳极区 E_h ，但其阴极区 E_h 明显降低，所以对As(III)的总体削减效果较差。

2.6 捕集室中砷形态变化

各处理组捕集室中砷的形态分布如图9所示。初始土壤中各形态砷占比从低到高依次为Ex-As(0.84%)、Al-As(5.16%)、Fe-As(9.05%)、Res-As(40.88%)、Ca-As(44.07%)。砷在电场的作用下不断向捕集室中迁移，并在 Fe_2O_3 的作用下发生赋存形态的明显转化，表现为Ex-As、Al-As、Ca-As占比下降，Fe-As和Res-As占比上升。对比各处理组砷赋存形态占比可知，FE-EK处理组的Ex-As最终占比最高，AA-EK、AAC-EK处理组的Ex-As最终占比较低，分别为0.44%和0.36%；FE-EK处理组的Res-As最终占比最低，AAC-EK处理组Res-As占比最终最高，达64.98%，为CK

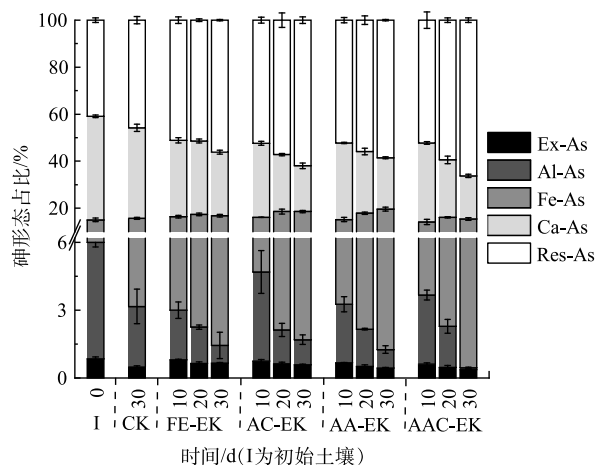


图9 捕集室中砷形态变化

Fig. 9 Fractionation change of arsenic in capture chamber

的1.42倍。

Ex-As 占比的降低是因为 Fe_2O_3 的加入为砷提供了更多的吸附位点, 使 Ex-As 转化为 Fe-As。由于 AA-EK、AAC-EK 的电流较大, 且阳极区 pH 相对较低, 电极腐蚀后产生的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 在随电迁移迁往阴极的过程中因 pH 逐渐增大而被沉淀于捕集室中, 进一步加强了对 Ex-As 的吸附, 导致其 Ex-As 占比较低。Al-As 占比的降低也可能是受 Fe_2O_3 的影响。胡丽琼等^[28] 研究发现, 当向砷污染水稻土中加入 Fe_2O_3 的量达到 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, Al-As 已降至检测限以下。Res-As 占比的升高一方面是由于 Al-As、Ca-As 向 Res-As 转化; 另一方面, 砷被铁吸附后形成 Fe-As 双核或单基配体化合物, 或通过发生化学反应使沉淀于铁氧化物表面的砷酸盐形成砷酸铁沉淀, 进而生成 Res-As^[29-31]。不同赋存形态砷的生物有效性从大到小依次为 Ex-As>Ca-As>Al-As>Fe-As>Res-As^[29]。可见, 经电动修复后, 砷的生物有效性大幅度降低。因 AAC-EK 处理组 Ex-As 占比最低, Res-As 占比最高, 所以处理效果最好。

3 结论

1) 相比于固定电极, 3 种电极逼近方式通过影响环境因子 (pH、 E_h) 以及系统电流, 对 As(T) 的迁移具有促进作用, 以 AAC-EK 的 As(T) 整体迁移率最高 (31.50%), 且单位修复能耗最低。

2) 砷的价态转化受 E_h 影响, 电动修复后, 各处理组 As(III) 平均质量分数较初始值有所降低, As(V) 平均质量分数较初始值有所升高。

3) 电动联合 Fe_2O_3 施用可使砷的形态从 Ex-As、Al-As、Ca-As 向 Fe-As、Res-As 转化, 降低捕集室中的砷的生物有效性, 以 AAC-EK 的稳定化效果最佳。由此可见, AAC-EK 在修复砷污染土壤方面具备很大潜力。

参考文献

- [1] 赵宇, 艾雯妍, 文思颖, 等. 微生物-植物联合修复镉污染农田土壤技术与应用[J]. 生态毒理学报, 2022, 17(6): 144-162.
- [2] LI J P, DING Y, WANG K L, et al. Comparison of humic and fulvic acid on remediation of arsenic contaminated soil by electrokinetic technology[J]. *Chemosphere*, 2020, 241: 125038.
- [3] 吕紫娟, 王华伟, 吴雅静, 等. 纳米零价铁物相转变对砷污染土壤稳定化效果和潜在毒性的影响[J]. 环境工程, 2022, 40(3): 24-31.
- [4] 骆永明, 滕应. 我国土壤污染的区域差异与分区治理修复策略[J]. 中国科学院院刊, 2018, 33(2): 145-152.
- [5] ALKA S, SHAHIR S, IBRAHIM N, et al. Arsenic removal technologies and future trends: A mini review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 278: 123805.
- [6] MA C Z, LI J P, XIA W, et al. Effect of additives on the remediation of arsenic and chromium co-contaminated soil by an electrokinetic-permeable reactive barrier[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(8): 11966-11975.
- [7] XU Y F, LU Q Q, LI J P, et al. Effect of humus on the remediation of arsenic-contaminated soil by electrokinetic technology[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 21(14): 101297.
- [8] KARACA O, CAMESELLE C, BOZCU M. Opportunities of electrokinetics for the remediation of mining sites in Biga peninsula, Turkey[J]. *Chemosphere*, 2019, 227: 606-613.
- [9] YAO W K, CAI Z P, SUN S Y, et al. Electrokinetic-enhanced remediation of actual arsenic-contaminated soils with approaching cathode and Fe^0 permeable reactive barrier[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2020, 20(3): 1526-1533.
- [10] 付博, 王刚, 张志彬, 等. pH与Eh对郑州北郊水源地沉积物中砷溶出的影响[J]. 青岛理工大学学报, 2013, 34(4): 99-103.
- [11] 周一敏, 黄雅媛, 刘凯, 等. 典型铁、锰矿物对稻田土壤砷形态与酶活性的影响[J]. 环境科学, 2022, 43(5): 2732-2740.
- [12] JI D L, ZHANG J, MENG F S, et al. Species and distribution of arsenic in soil after remediation by electrokinetics coupled with permeable reactive barrier[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2020, 231(12): 567.
- [13] 中华人民共和国生态环境部. 土壤环境质量建设用土壤污染风险管控标准(试行): GB 36600—2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [14] 尹静玄, 王平, 徐海音, 等. 耐镉细菌联合电动技术修复镉污染土壤的研究[J]. 环境科学学报, 2020, 40(6): 2212-2219.
- [15] 中华人民共和国生态环境部. 土壤氧化还原电位的测定 电位法: HJ 746—2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [16] 刘向磊, 孙文军, 文田耀, 等. 三酸分步消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤详查样品中23种金属元素[J]. 岩矿测试, 2020, 39(5): 793-800.
- [17] ZHENG J, HINTELMANN H, DIMOCK B, et al. Speciation of arsenic in water, sediment, and plants of the Moira watershed, Canada, using HPLC coupled to high resolution ICP-MS[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, 377(1): 14-24.
- [18] 张静, 刘晓端, 江林. 土壤中不同形态砷的分析方法[J]. 岩矿测试, 2008(3): 179-183.
- [19] 黄中情, 杨常亮, 张璟, 等. 碳酸氢盐对沉积物中砷迁移转化的影响

- [J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(11): 69-75.
- [20] 孟欣, 李刚, 高鹏, 等. 高羊茅对电动-微生物修复石油污染土壤的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(7): 1532-1539.
- [21] BESSAIM M M, KARACA O, MISSOUM H, et al. Effect of imposed electrical gradient on removal of toxic salt contaminants from alkaline low permeable soil during electrokinetic remediation[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2020, 13(14): 1-12.
- [22] XU H T, CANG L, SONG Y, et al. Influence of electrode configuration on electrokinetic-enhanced persulfate oxidation remediation of PAH-contaminated soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(35): 44355-44367.
- [23] SHEN Z M, ZHANG J D, QU L Y, et al. A modified EK method with an I-1/2 lixiviant assisted and approaching cathodes to remedy mercury contaminated field soils[J]. *Environmental Geology*, 2009, 57(6): 1399-1407.
- [24] 周丽玮, 王航, 刘阳生. 转换电极的电动力强化植物修复高浓度砷污染土壤[J]. *环境工程*, 2020, 38(10): 228-233.
- [25] SHIN S Y, PARK S M, BAEK K. Electrokinetic removal of As from soil washing residue[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2016, 227(7): 223.
- [26] 周实际, 杜延军, 倪浩, 等. 压实度对铁盐稳定化砷、镉污染土特性的影响及机制研究[J]. *岩土力学*, 2022, 43(2): 432-442.
- [27] RYU S R, JEON E K, BAEK K. A combination of reducing and chelating agents for electrolyte conditioning in electrokinetic remediation of As-contaminated soil[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 70: 252-259.
- [28] 胡立琼, 曾敏, 雷鸣, 等. 含铁材料对污染水稻土中砷的稳定化效果[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(4): 1599-1604.
- [29] 蒋毅, 刘雅, 辜娇峰, 等. 三元复合调理剂对土壤镉砷赋存形态和糙米镉砷累积的调控效应[J]. *环境科学*, 2021, 42(1): 378-385.
- [30] 邓天天, 胡焯, 刘帅霞, 等. Fe₂O₃@GO聚合物对水中As³⁺的吸附特性表征[J]. *生态与农村环境学报*, 2018, 34(10): 930-938.
- [31] 蒋成爱, 吴启堂, 陈杖榴. 土壤中砷污染研究进展[J]. *土壤*, 2004, 36(3): 264-270.

(责任编辑: 金曙光)

Effect of the approaching electrode on the soil arsenic migration and speciation transformation during electrokinetic remediation

ZENG Hui^{1,2,3}, CHENG Fenglian^{2,3}, ZHANG Xuejun¹, WU Bo^{2,3}, GUO Shuhai^{2,3,*}

1. School of Environment and Safety Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 3. National-Local Joint Engineering Laboratory of Contaminated Soil Remediation by Bio-physicochemical Synergistic Process, Shenyang 110016, China

*Corresponding author, E-mail: shuhaiguo@iae.ac.cn

Abstract The remediation effect of the approaching electrode technique coupled with a capture chamber was evaluated using soil contaminated with a high concentration of arsenic. Four treatments were set up in the experiment: fixed-electrode electrokinetic (FE-EK), approaching cathode electrokinetic (AC-EK), approaching anode electrokinetic (AA-EK), and approaching anode and cathode electrokinetic (AAC-EK) techniques. The results demonstrated that AC-EK, AA-EK, and AAC-EK techniques promoted the migration of total arsenic [As(T)]: the mass fraction of As(T) in their capture chambers was significantly higher than the initial value ($p < 0.05$), while that in the capture chamber of FE-EK did not differ significantly from the initial value ($p > 0.05$). The overall migration rates of As(T) in AAC-EK was the highest (31.50%), and that in FE-EK was the lowest (15.38%). The average mass fraction of trivalent arsenic in FE-EK, AC-EK, AA-EK, and AAC-EK techniques decreased by 9.78%, 7.81%, 13.65%, and 4.09%, respectively, compared with the initial value owing to an increase in the overall soil redox potential. Under the combined influence of Fe₂O₃ and electric-influence, the bioavailability of arsenic was continuously reduced, as evidenced by the conversion of exchangeable arsenic, aluminum-bound arsenic, and calcium-bound arsenic to iron-bound arsenic and residual arsenic. This study showed that AAC-EK was associated with the highest As(T) migration, lowest proportion of exchangeable arsenic, and lowest energy consumption per unit of remediation. Thus, the AAC-EK technique had good potential for remediating arsenic-contaminated soil.

Keywords electrokinetic remediation; approaching electrode; arsenic-contaminated soil; arsenic speciation