

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2023.03.001

李婉怡, 於维维, 余琼阳, 等. 土壤重金属-有机物复合污染环境效应与修复技术研究进展. 土壤, 2023, 55(3): 453–463.

土壤重金属-有机物复合污染环境效应与修复技术研究进展^①

李婉怡¹, 於维维¹, 余琼阳², 赵玲^{3*}, 王月梅³, 宋家音³, 马文亭³, 张宁³, 张光华², 董荷玲², 滕应³, 骆永明³

(1 台州市路桥区农(渔)技总站, 浙江台州 318000; 2 台州市农业技术推广中心, 浙江台州 318000; 3 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008)

摘要: 重金属-有机物复合污染已是土壤污染的一种普遍形式, 其环境危害和治理难度远大于单一污染土壤, 因此, 重金属-有机物复合污染土壤修复治理是我国环保领域亟需解决的现实难题。基于此, 本文首先介绍了重金属与有机污染物在土壤中的复合污染现状; 其次, 分析了土壤中重金属与有机污染物的交互作用及其环境效应; 然后, 从物化修复、生物修复和联合修复这 3 方面综述了不同技术手段对重金属-有机物复合污染土壤修复的研究进展; 最后, 提出了重金属-有机物复合污染土壤修复研究的发展方向。

关键词: 重金属; 有机污染物; 复合污染; 土壤修复

中图分类号: X53 文献标志码: A

Environmental Effects and Remediation Technologies of Heavy Metal-Organic Pollutant Co-contaminated Soil: A Review

LI Wanyi¹, YU Weiwei¹, YU Qiongyang², ZHAO Ling^{3*}, WANG Yuemei³, SONG Jiayin³, MA Wenting³, ZHANG Ning³, ZHANG Guanghua², DONG Heling², TENG Ying³, LUO Yongming³

(1 Luqiao Agricultural Technology Extension Station, Taizhou, Zhejiang 318000, China; 2 Taizhou Agricultural Technology Extension Centre, Taizhou, Zhejiang 318000, China; 3 CAS Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Heavy metal and organic pollutant co-contamination has become a primary form of soil pollution in China. The environmental harm and remediation difficulty of heavy metal-organic pollutant co-contaminated soil is much larger than that of single contaminated soil. Therefore, the remediation of heavy metal-organic pollutant co-contaminated soil in China is an urgent problem that needs to be solved in environmental protection field. For this reason, this paper firstly introduced the current situation of heavy metals and organic pollutants co-contamination in soil, and secondly analyzed the interaction process and correspondingly environmental effects between heavy metals and organic pollutants in soil, and thirdly summarized the research progresses of remediation technologies for heavy metal-organic pollutant co-contaminated soil from three sides including physical-chemical remediation, bioremediation and joint remediation, and finally proposed the future research directions of remediation of heavy metal-organic pollutant co-contaminated soil.

Key words: Heavy metal; Organic pollutant; Co-contamination; Soil remediation

我国工农业的快速发展导致多种污染物进入土壤环境, 造成复合污染已成为一种普遍的土壤污染形式, 重金属-有机物复合污染是其主要类型之一。Duce 等^[1]1972 年在 *Science* 上首次报道了土壤重金属-有机物复合污染现象。土壤复合污染并不是指污染物简单的叠加, 其内涵是共存在土壤中不同污染

物之间会发生协同、拮抗或加合等相互作用^[2], 这使得复合污染土壤的环境效应比单一污染更为复杂, 产生的危害及其相应的治理难度也更大。因此, 重金属-有机物复合污染土壤的治理亦成为环境保护与土壤修复领域关注的重点^[3-4]。

重金属和有机污染物的理化性质和环境行为存

①基金项目: 台州市农业科技项目(2023-12)和国家重点研发计划项目(2019YFC1803705)资助。

* 通讯作者(zhaoling@issas.ac.cn)

作者简介: 李婉怡(1993—), 女, 浙江台州人, 学士, 助理农艺师, 主要从事污染耕地分类管控相关工作。E-mail: 237518733@qq.com

在较大差异,使两者的修复机理也不尽相同。土壤中的重金属难以被降解,一般通过固定、提取或转化其形态的方式进行修复。不同于重金属,通过化学或生物学手段可以将有机污染物降解成无毒无害的小分子物质。鉴于复合污染物的差异性和土壤组成的复杂性,如何采用有效的修复技术手段,实现重金属-有机物复合污染土壤修复的突破性进展,成为当前环境修复领域的研究热点之一。为此,本文介绍了土壤中重金属与有机物复合污染现状,分析了土壤中重金属与有机污染物的交互作用及其环境效应,着重评述了不同技术手段对重金属-有机物复合污染土壤修复的研究进展,并在此基础上提出了重金属-有机物复合

污染土壤修复研究的发展方向,以期复合污染土壤修复研究与实践提供借鉴和思路。

1 土壤重金属-有机物复合污染来源及现状

土壤环境中污染物种类繁多,其中重金属包括镉(Cd)、砷(As)、汞(Hg)、铅(Pb)、铬(Cr)、铜(Cu)、锌(Zn)、镍(Ni)等,有机污染物包括多环芳烃(PAHs)、农药(如六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)等)、抗生素、多氯联苯(PCBs)、多溴联苯醚(PBDEs)等。表 1 列举了我国土壤中典型的重金属与有机物复合污染现状^[5-13]。重金属与 PAHs 复合污染是土壤中分布较为广泛的一种复合污染类型,主要分布在冶炼、焦化、

表 1 重金属-有机物复合污染土壤现状
Table 1 Current situation of heavy metal-organic pollutant co-contaminated soil

污染类型	土壤来源	重金属		有机污染物		文献
		元素	含量(mg/kg)	种类	含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)	
重金属-多环芳烃复合污染	陕西省榆林市矿区	Cd	14.08 \pm 1.4	Σ PAHs	94 500 \pm 400	[5]
		Hg	2.64 \pm 0.2			
		Pb	200.21 \pm 12.5			
	郴州冶炼类工业场地	Cd	1.8 ~ 249.2	Σ PAHs	1 390 \pm 1 390	[6]
		As	50.6 ~ 880.2			
		Cr	33.3 ~ 172.8			
		Pb	126.3 ~ 40 600			
	山西省太原市小店污灌区	Cu	35.3 ~ 6 367	Σ PAHs	108 ~ 3 821	[7]
		As	4.1 ~ 23.5			
		Cr	40.3 ~ 113.8			
		Cd	0.057 ~ 0.715			
	重金属-农药复合污染	湖北省某农药厂	Pb	18.4 ~ 53.4	灭蚊灵	362 300 \pm 25 100
Cd			18.2 \pm 0.8	硫丹	47 700 \pm 2 300	
Pb			1 252.7 \pm 87.6	氯丹	174 500 \pm 15 600	
长春市表层土壤		Cd	未检出 ~ 19.4	HCHs	50 ~ 7 580	[9]
		Pb	120 ~ 6 380	DDTs	未检出 ~ 160	
		Cu	27.5 ~ 492.2	土霉素	未检出 ~ 2 845.2	
重金属-抗生素复合污染	畜禽养殖场土壤	Zn	104.3 ~ 995.2	环丙沙星	未检出 ~ 849.5	[10]
		Cr	92.6 ~ 224.63	恩氟沙星	0.3 ~ 528.9	
		Cu	184.61 \pm 29.68	四环素	18.26 ~ 40.46	
	江西高量粪肥施用稻田土壤	Zn	364.71 \pm 24.08	土霉素	38.04 ~ 41.27	[11]
		Cu	184.61 \pm 29.68	金霉素	247.42 ~ 460.80	
		Zn	364.71 \pm 24.08	PCBs	2.1 ~ 7 023.4	
重金属-持久性有机污染物复合污染	清远市某电子垃圾拆解作坊附近及周边农田	Cd	0.06 ~ 10.4	PBDEs	259.9 ~ 3 321	[12]
		Pb	23.83 ~ 987.8			
		Cu	10.6 ~ 2 106.3			
	上海市某电路板拆解企业周边土壤	Zn	39.8 ~ 1 486.3	PBDEs	259.9 ~ 3 321	[13]
		Pb	17.48 ~ 65.02			
		Cr	46.47 ~ 185.55			
Zn	76.76 ~ 217.59					

污灌区和加工企业等周边土壤中^[5-7]。调查发现,场地重金属-PAHs复合污染土壤中,重金属污染最严重为冶炼厂,PAHs污染最严重为焦电厂,而As和PAHs是煤矿厂的主要污染物^[6]。农田土壤中也发现存在着重金属与PAHs复合污染,如太原市小店污灌区农田土壤存在Hg、As、Cd与PAHs的复合污染现象^[7]。

在现代农业中农药施用是必不可少的生产环节,而喷施的农药通常仅有30%~40%被利用,绝大部分农药最终进入了土壤环境。大量持续的使用导致毒性高、难降解的农药易在土壤长期残留。以有机氯农药为例,尽管20世纪90年代中期就已禁用,但至今在我国土壤中仍有检出。如某农药场地土壤中呈现出显著的Pb和有机氯农药复合污染^[8]。同样,在长春市表层土壤中存在Cd、As、Ni、Hg、Zn、Cr、Cu污染,且也以Pb、Cd污染程度最为严重,同时还残留了较高含量的六六六和滴滴涕^[9]。

在集约化畜禽养殖业中,Cu、Zn、Cr、As等重金属以及氟喹诺酮类、四环素类和磺胺类抗生素常作为饲料添加剂使用,绝大多数重金属和抗生素最终被排泄到动物粪尿中,导致畜禽粪便中的重金属和抗生素残留严重,如我国畜禽粪便中重金属超标率达21.3%~66.0%^[14],而四环素类抗生素残留量高达764.4 mg/kg^[15],氟喹诺酮类抗生素残留量高达225.45 mg/kg^[16]。这些含有重金属和抗生素的粪肥回田利用,导致重金属和抗生素在土壤中累积形成了复合污染^[10-11]。

中国是世界上最大的电器电子产品生产国和消费国,被誉为“城市矿山”的电子废物产量快速增长。早期电子废物粗放式拆解的强酸浸提处理,使电子器件中的Cd、Cu、Pb、Zn等重金属溶出并随拆解液进入土壤环境,而拆解过程中的热处理产生的PCBs、PBDEs、PAHs和二噁英等持久性有机污染物,导致电子废物拆解场地及其周边土壤呈现出Cd、Cu等重金属与PCBs、PBDEs等有机污染物共存的复合污染状态^[12]。研究发现,印刷电路板生产企业周边土壤中Pb、Cr和Zn的浓度范围为17.48~65.02、46.47~185.55和76.76~217.59 mg/kg,12种PBDEs的浓度范围为259.9~3321 μg/kg,其中十溴联苯醚(BDE209)占77.82%~96.45%^[13]。

2 土壤中重金属与有机污染物交互作用方式及其生态环境效应

进入土壤环境中的重金属和有机污染物,除了自身的毒性效应外,重金属与有机污染物之间还发生复

杂的交互作用,导致复合污染产生不同于单一污染物的环境行为和生态毒性效应,其复合污染效应包含加合作用、协同作用和拮抗作用3种类型^[17]。由于重金属-有机物复合污染的复杂性,开展其交互作用研究相对于重金属复合污染研究偏少。土壤中重金属与有机污染物的交互作用主要表现在吸附、化学反应以及微生物过程等方面^[18]。然而,在实际体系中这些过程并不是孤立的,而是同时存在于交互作用的总过程之中。

2.1 吸附行为的交互作用

有机污染物在土壤中的吸附机理与其极性和疏水性有关。一般来说,疏水性强的非极性有机污染物通过在土壤憎水微环境与水界面上分配,进入到土壤有机质的碳链结构所构成的憎水微环境;而疏水性较差的极性有机污染物往往与土壤表面发生静电作用或在黏土矿物表面形成氢键而被吸附。重金属在土壤中的吸附机理包括阳离子交换、静电作用等。因此,重金属对于以分子形态存在的疏水性有机污染物(如PAHs、HCHs、DDTs、PCBs等)在土壤有机质上的吸附因吸附机理不同而不会产生相互影响^[18]。但是,重金属能与通过静电作用以及在土壤黏土矿物上形成氢键等方式被吸附在土壤表面的极性有机污染物(如抗生素、农药等)发生竞争吸附^[19]。

2.2 化学作用过程的交互作用

重金属与有机污染物在土壤中化学作用过程的交互作用主要体现为阳离子- π 作用、氧化还原、络合以及沉淀等。通常苯环的 π 键周围形成的负电势区对阳离子具有一定的吸引力,且吸引力的大小随着阳离子半径的增大而减小^[20]。如Cu、Ag离子的存在提高了溶液中的游离态菲含量以及Pb的存在增强了膨润土表层腐殖质对菲的吸附能力和结合强度,这些都是菲与重金属离子之间的阳离子- π 作用的结果^[21-22]。

土壤中的重金属,尤其是络合能力较强的Hg、Cu、Ni和Cd,能与与极性有机污染物(如农药、抗生素等)分子中的含氧官能团(如羧基、羟基等)以及胺基等基团之间的络合作用,形成重金属-有机络合物^[23],进而影响污染物在土壤中的水溶性、迁移性和生物有效性等。

此外,一些重金属还能与有机污染物作用导致有机化,如Hg、Sn(锡)能与有机污染物发生作用形成毒性更大的金属有机化合物(如甲基汞、三甲基锡等)^[24]。在一定条件下,土壤中的重金属Cr(VI)、As(V)等与有机污染物(如苯酚类、苯胺类等)能发生氧化还

原反应,重金属在得到电子后向低毒或无毒的价态转化,起到重金属污染修复的效果;同时重金属还能诱导有机物形成活性氧,从而促进有机污染物的氧化降解^[25]。例如,Zhou 和 Chen^[26]报道了土壤胶体能够作为 Cr(VI)与苯酚类、苯胺类有机物之间的催化作用中心,使土壤中有机污染物的反应速度比其水相溶液中的要显著得多。

2.3 微生物作用过程的交互作用

除了吸附行为和化学作用过程中的交互作用外,重金属与有机污染物在土壤微生物作用过程中也存在着交互作用。重金属和有机污染物都能改变细胞膜的通透性,这会更利于重金属离子进入细胞内部,对微生物产生毒害作用并减少其数量,导致有机污染物的降解受到抑制。Gauthier 等^[27]研究指出,PAHs 通过诱导产生的活性氧破坏细胞膜结构而增强膜的流动性,或改变与重金属跨膜运动相关的蛋白酶活性,影响细胞对重金属的吸收。复合污染对土壤酶活性的影响程度还与重金属种类、有机污染物的结构以及两者的浓度配比和土壤类型等因素密切相关^[28]。

2.4 交互作用产生的生态环境效应

土壤复合污染的环境效应包括对土壤表面性质、污染物存在形态及其生物有效性、植物生长以及土壤微生物活性的影响。重金属-有机物复合污染会在不同程度上改变单一污染物的环境行为和生态毒性^[28]。例如,重金属可通过催化加快有机污染物的非生物降解,或通过影响微生物活性而影响有机污染物的生物降解^[29]。研究发现,Cu²⁺和Fe²⁺能加快土壤中死蟀的光解速率,且Cu²⁺的影响比Fe²⁺的更显著^[30]。此外,重金属与有机污染物在土壤表面的竞争吸附能改变重金属的吸附性能,如共存的土霉素能影响土壤中4种代表性重金属元素(Cu、Zn、Pb、Cd)的解吸量,进而影响重金属的有效性和生物毒性^[31]。

在生态毒性方面,不同类型和浓度的重金属-有机物复合污染对土壤微生物、植物和动物产生拮抗、协同或加合等更复杂的影响。重金属与难降解有机污染物的复合作用对土壤微生物的影响主要表现为对土壤微生物呼吸作用、酶活性和微生物种群数量和群落结构的影响。Gogolev 和 Wilke^[32]发现,单一的荧蒽对土壤中细菌增殖无明显影响,但荧蒽与重金属共存时显著增强了生物毒性。重金属与农药污染都会影响土壤微生物的呼吸强度,且二者之间还存在一定的互作效应。如Cd和丁草胺复合暴露对东北地区黑土呼吸强度的影响表现为0~14d时的激活作用,14~

28d时的抑制作用和28d后从抑制作用减轻到逐渐恢复正常^[33]。此外,低浓度的Pb与莠去津复合暴露对土壤呼吸强度有较强的激活作用,高浓度时却表现出抑制作用^[34]。除了影响土壤呼吸作用,重金属-有机物复合污染对土壤酶活性影响也较为显著。闫雷等^[35]研究发现,土霉素与Cd复合水平在低浓度和高浓度时均对土壤酶活性的影响表现为拮抗作用,在中浓度的复合水平下则为协同作用。重金属与抗生素的复合污染对土壤微生物的影响不仅表现在个体上,还表现在种群、群落的优势种及整个土壤生态系统上。如低剂量的Cu和磺胺甲基嘧啶复合暴露诱导土壤微生物产生双重抗性,而高剂量复合污染却显著抑制土壤微生物群落的整体代谢活性,并改变其代谢功能和群落结构^[36]。

重金属-有机物复合污染通过改变土壤结构或影响植物根际土壤酶活性等方式间接或者直接地影响植物的正常生长。Cu与草甘膦的络合作用可以导致低浓度的草甘膦和Cu复合暴露对植物生长发育产生拮抗作用;高浓度时Cu与草甘膦的络合作用趋于饱和而使复合暴露呈现出协同作用^[37]。同时,高浓度复合暴露会诱导植物体内过氧化氢酶水平显著升高而发生氧化应激反应。除了影响植物生长外,重金属-有机物复合污染还能影响植物对污染物的吸收累积特征。范紫嫣^[38]研究了全氟化合物(PFASs)与Cd复合暴露对农作物生长发育和富集污染物能力的影响,发现复合污染降低了小麦和油菜对PFASs的富集能力,但显著增强对Cd的吸收与富集能力,这可能归因于Cd的存在促进了PFASs在土壤上的吸附,降低了PFASs的生物可利用性,导致Cd的生物可利用性和环境风险增加。

重金属-有机物复合污染对土壤动物的生态毒性影响较为复杂。例如,多种农药与Cd复合暴露对赤子爱胜蚓的毒性效应表现为,莠去津-Cd和高效氯氟氰菊酯-Cd复合暴露对蚯蚓的毒性产生不同程度的拮抗作用;莠去津+毒死蜱-Cd和毒死蜱+阿维菌素-Cd复合暴露组则表现出了不同程度的协同作用;莠去津+毒死蜱+高效氯氟氰菊酯-Cd和毒死蜱+高效氯氟氰菊酯+阿维菌素-Cd复合暴露组也呈现出不同程度的协同作用,并且所有组合的复合暴露毒性也会随着暴露时间的延长而增强^[39]。而李助之^[40]也发现,环草隆和Cd复合暴露对蚯蚓的可溶性蛋白含量产生抑制作用,且其复合暴露在较低的浓度下存在明显的拮抗作用,但高浓度时对蚯蚓的联合毒性表现为协同作用。

综上所述, 土壤中的重金属与有机污染物在物理、化学和生物过程中的交互作用, 使复合污染的环境效应变得更为复杂, 也加剧了重金属-有机物复合污染土壤修复的难度。因此, 针对不同的复合污染组成及其特性, 需要采取不同的修复措施, 才能有效治理重金属-有机物复合污染土壤。

3 重金属-有机物复合污染土壤修复技术

传统的土壤修复方法包括换土/客土、填埋、热解吸等物理修复技术, 化学淋洗、固化稳定化、氧化/还原等化学修复技术以及植物修复、微生物修复等生物修复技术。目前, 对于土壤复合污染的修复仍处于初始阶段, 相关的机理和修复技术的研究还不够深入。因此, 寻找高效率、低成本、绿色可持续的复合污染土壤修复技术具有极其重要的现实意义。由于常规物理、化学修复技术成本太高, 且产生二次污染的风险较高, 因而以植物修复、微生物修复等生物修复技术为主, 以化学、物理方法为辅的生物强化技术将是重金属-有机物复合污染土壤修复, 尤其是农田土壤修复研究的热点和发展方向。

3.1 物化修复技术

3.1.1 淋洗技术 淋洗技术被认为是高效、可靠且能同时去除高浓度重金属与有机物的土壤修复技术^[41], 但选用难以生物降解的淋洗剂, 会产生二次污染风险问题。近年来, 土壤淋洗研究更多地集中于不同淋洗剂组合的添加顺序和浓度配比对淋洗效果的影响^[42]。研究发现, 皂角苷对土壤中的苳、菲、Cu、Cd、Zn 具有较好的洗脱效果^[43]。N-十二酰基乙二胺三乙酸钠盐(LED3A)对复合污染土壤中 Cu 和菲的同步洗脱率超过 60%^[44]。同样, LED3A 对重金属和 BDE209 复合污染土壤的洗脱试验结果显示, LED3A 既能螯合重金属也能增溶有机污染物, 可以实现复合污染土壤中 Cu 和 BDE209 的高效同步洗脱^[45]。孙贝丽等^[46]选用增溶物质吐温 80(Tween 80)、曲拉通 100(TX-100)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、 β -环糊精与螯合剂柠檬酸进行依次组合, 对电子垃圾拆解区的复合污染土壤进行淋洗处理, 发现在 pH 6.0 且 Tween 80 和柠檬酸均为 10 g/L 时, 经过 12 h 淋洗的效果最佳, 对 Cu、Pb、Cd 及 PCBs 的洗脱率分别达到 98.8%、55.9%、66.8% 和 58.0%。

3.1.2 固化/稳定化技术 固化/稳定化技术是场地污染土壤修复的主要技术之一, 通常以普通硅酸盐水泥掺加膨润土/活性炭/粉煤灰等吸附性材料为固化剂^[47]。目前, 国内外针对重金属-有机物复合污染土

壤修复的固化剂、固化控制机理和复杂环境下的稳定性已开展了一些相关研究。研究发现, 添加粉煤灰能改善水泥固化土的有机污染物浸出毒性, 但对重金属固化不利, 表明有机污染物和重金属固定机制存在显著差异^[48]。以掺量为 30% 的硅酸盐水泥与膨润土为固化剂修复 Pb 与石油烃复合污染泥浆, Pb 和总石油烃(TPHs)的浸出毒性最低^[49]。针对重金属-有机物复合污染土壤, 国内也开展了一些固化/稳定化修复研究, 如以无机胶凝材料生石灰、硅酸盐水泥、高炉矿渣和粉煤灰分别混合过硫酸盐制成固化剂, 对 Cd 和苯胺复合污染土的修复试验结果显示, 添加过硫酸盐能阻止无定型水化硅酸钙(CSH)的生成, 减小土体裂隙, 通过物理封闭作用提高 Cd 固定率和苯胺去除率^[50]。再如, 夏威夷等^[51]研究了新型固化剂 CST 对重金属-有机物复合污染土壤的修复效果, 发现 CST 能够显著提高污染土 pH 和耐酸侵蚀能力, 并通过有效减少弱酸提取态重金属含量、氧化分解 TPHs, 显著降低土壤重金属和有机污染物的浸出毒性, 改善复合污染土壤的环境安全性。

此外, 黏土矿物材料(如海泡石、沸石等)和生物质炭等常被用作重金属-有机物复合污染土壤的稳定剂, 通过吸附、络合以及氧化还原等反应, 降低土壤中复合污染物的迁移性和生物有效性。例如, 秦旭^[52]在土壤中添加海泡石和生物质炭后, 发现有效钝化和固定了土壤中的 Cd 和莠去津复合污染物, 使两者失去了生物有效性, 取得了具有较好稳定性的修复效果。陈富凯^[53]研究发现, 生物质炭不仅能显著降低 Cd-苳复合污染土壤中有效态 Cd 含量, 还能显著提高土壤微生物群落丰富度, 促进苳的降解, 表明利用生物质炭修复重金属-有机物复合污染土壤是一种非常有应用前景的新途径。

3.1.3 化学萃取-氧化技术 化学萃取-氧化技术是指同时使用萃取剂和氧化剂从重金属-有机物复合污染土壤中提取重金属并氧化有机污染物, 但化学萃取与氧化之间并不存在联合作用。研究表明, 利用 0.1 mol/L 的 EDTA 和 3% 的 H_2O_2 进行批次萃取-氧化处理, 可以去除复合污染土壤中 70% 的石油和 60% 的 Cu 和 Pb^[54]。同样, 采用化学萃取-氧化技术对某废弃电子垃圾回收工厂复合污染土壤进行修复, 发现柠檬酸与 Fe^{2+} 和过硫酸钠活化氧化同步应用提高了重金属和有机污染物的复合去除效率, 而柠檬酸-螯合 Fe^{2+} 活化过程对于提取金属和降解残留的有机污染物是有效的, 在最优条件下可去除 69.4% Cu、78.1% Pb、74.6% Ni、97.1% PCBs、93.8% PAHs

和 96.4% PBDEs^[55]。

3.1.4 电动强化修复技术 常规的电动修复方法对土壤重金属-有机物复合污染物的去除效率较低,通过在电解液中添加表面活性剂、螯合剂等形成的强化电动修复技术,可以提高污染物的去除效率。目前,电动强化修复技术对于重金属-有机物复合污染土壤修复应用研究仍处于发展阶段。樊广萍等^[56]研究了添加表面活性剂羟丙基-β-环糊精(HPCD)和氧化剂 H₂O₂ 对电动修复 Cu-砷复合污染土壤的影响,发现阳极加 10% HPCD,阴极控制在 pH 3.5 时提高了土壤中污染物的解吸和迁移,使 Cu 和砷的去除率分别达到 80.5% 和 51.3%,而添加 6% H₂O₂ 的作用不明显。同样,在电解液中添加 SDBS 能够将 Cr-菲复合污染土壤中 Cr(VI) 的去除率由 76.9% 提高到 82.0%,添加 TritonX-100 能够将有机物菲的去除率由 12.7% 提升至 27.0%^[57]。

3.2 生物修复技术

3.2.1 植物修复技术 植物修复是一种低成本、应用范围广且易被大众接受的土壤修复技术。利用植物修复重金属-有机物复合污染土壤,植物种类的选择十分重要。目前,国内外已发现 100 多种重金属超积累植物,如我国发现的主要代表性植物有 Cu 超积累植物海州香薷、鸭跖草,As 超积累植物蜈蚣草、大叶井口草, Cd、Zn 超积累植物东南景天、龙葵以及伴矿景天等。超积累植物虽可显著富集重金属,但往往不是有机污染物的高效修复植物,且通常存在生物量小、生长缓慢和易受地域气候制约等缺点^[58]。而一些周期短、生物量大且适应性强的草本植物常被用于污染土壤修复研究中,如黑麦草、高羊茅、紫花苜蓿、苏丹草、孔雀草等^[59-64](表 2)。相较于重金属超积累植物研究,国内外有关有机物污染土壤高效修复植物种类的筛选研究仍较为缺乏。

表 2 重金属-有机物复合污染土壤的植物修复研究
Table 2 Phytoremediation of heavy metal-organic pollutant co-contaminated soil

污染土壤来源	污染物种类及浓度	修复植物种类	土壤修复效率	文献来源
电子垃圾厂	Cd ²⁺ : 8.46 mg/kg Cu ²⁺ : 468 mg/kg PCBs: 323 μg/kg	东南景天	Cd ²⁺ : > 56% Cu ²⁺ : >50% PCBs: 25.2%	[59]
徐州市污灌区农田	Cd ²⁺ : 66.8 mg/kg Zn ²⁺ : 460 mg/kg PAHs: 55.16 mg/kg	黑麦草	Cd ²⁺ : 36.1% Zn ²⁺ : 12.7% PAHs: 96.4%	[60]
贵阳市乌当区长期使用畜禽养殖场 养殖废水灌溉的蔬菜种植基地	Zn: 139.81 mg/kg Cd: 0.56 mg/kg Pb: 52.45 mg/kg TTC: 2.57 μg/kg OTC: 3.08 μg/kg DOC: 2.33 μg/kg SMZ: 1.54 μg/kg SMM: 3.88 μg/kg SMD: 2.00 μg/kg OFC: 10.92 μg/kg EFC: 5.42 μg/kg	伴矿景天	Zn: 13.2% Cd: 17.8% Pb: 12.2% TTC: 70.5% OTC: 57.4% DOC: 76.0% SMZ: 62.3% SMM: 54.2% SMD: 48.6% OFC: 35.8% EFC: 46.6%	[61]
天津市某公园表层土壤	Cd ²⁺ : 100 mg/kg PCBs: 6.72 mg/kg	孔雀草	Cd ²⁺ : >39% PCBs: 42.7%	[62]
某农业示范区农田土壤	Cd ²⁺ : 6.04 mg/kg 砷: 50.08 mg/kg	苏丹草	Cd ²⁺ : 14.13% 砷: 76.89%	[63]
南京市某野外试验小区	Cd ²⁺ : 0.42 mg/kg 砷: 0.35 mg/kg	金丝垂柳	Cd ²⁺ : >50% 砷: 88.6%	[64]

注: TTC 为四环素; OTC 为土霉素; DOC 为强力霉素; SMZ 为磺胺甲恶唑; SMM 为磺胺间甲氧嘧啶; SMD 为磺胺对甲氧嘧啶; OFC 为氧氟沙星; EFC 为恩诺沙星。

植物修复效率一般与污染物的生物可利用性和植物的生物量有关,因此常利用螯合诱导剂、酸碱调节剂或生长调节剂等,改善土壤污染物的生物可利用性或有效促进植物生长,以提高植物对污染土壤中重金属和有机污染物复合的修复性能。王银等^[65]和刘兴瑞等^[66]综述了提高重金属-有机物复合污染土壤植物修复效率的强化措施,如向土壤中投加表面活性剂,促进疏水性有机污染物从土壤中解吸进入土壤溶液而提高其生物可利用性;加入螯合剂使其与土壤溶液中的重金属形成螯合物,促进重金属转变为水溶态,以利于植物根系吸收、积累与转运。研究表明,Tween 80 可以强化龙葵对 Cd-PAHs 复合污染土壤的修复效果;而 EDTA、半胱氨酸与 Tween 80 或水杨酸混合施加,不仅能提高龙葵积累 Cd 量,还能促进 PAHs 的降解^[67]。此外,环糊精及其衍生物也能强化植物对重金属-有机物复合污染土壤的修复效率,如半胱氨酸- β -环糊精(CCD)和巯基化 β -环糊精(TCD)能促进黑麦草修复 Pb-菲复合污染土壤^[68-69],天冬氨酸- β -环糊精(ACD)能提高紫花苜蓿对芬和 Cd 的吸收^[70]。基于此,无毒、易生物降解的环糊精及其衍生物与其他修复技术的结合也成了土壤修复发展的新趋势。

3.2.2 微生物修复技术 微生物修复通常是利用土著微生物或具有特定功能的驯化微生物降解有机污染物或改变重金属的赋存形态,降低土壤中污染物的生态毒性和环境风险^[71]。土壤中的微生物类型多样,其中部分微生物能够实现在降解土壤中有机污染物的同时吸收或吸附一定量的重金属,达到共同去除有机污染物和重金属的目的。如根瘤菌的沉积作用能够将土壤中的水溶态 Pb 转化为其他形态,同时还能显著降解土壤中的芘^[72]。而菌群的修复效果比单菌更为显著,如从某焦化厂土壤中分离得到 1 株菌群,能在 48 h 内同时去除 96.2% 的 As(III)和 71.4% 的菲^[73]。顾玲峰^[74]将芽孢杆菌属的 3 株菌构建混合菌群,发现其对土壤中的 Cr(VI) 和芘的去除率分别达 46.4% 和 40.2%。添加苏云金芽孢杆菌(*Bacillus thuringiensis*) FQ1 的细菌-真菌处理中, Cd 的累积量增加了 14.29%~97.67%,且有 95.07% 的菲被去除^[75]。此外,研究还表明,包括放线菌、真菌和细菌都已显示出修复重金属和农药复合污染土壤的能力。例如,添加了从重金属和农药复合污染的环境中分离出来的链霉菌 M7 后,林丹和 Cr(VI)的生物有效性分别降低了 42% 和 52%^[76];而由链霉菌 M7、MC1、A5 和土库曼拟青霉 ABO 组成的放线菌

群被接种在 6 种不同程度的林丹与 Cr(VI)的复合污染土壤中,14 d 后使 5 种复合污染土壤被成功修复,而且利用细菌或真菌对 Cd、Cu、Pb、Zn、As 等重金属与农药的复合污染土壤同样取得了较好的修复效果^[77]。

3.3 联合修复技术

对于重金属-有机物复合污染土壤的修复,采用单一的修复技术常常难以同时高效去除土壤中重金属和有机污染物,因此,以经济环保的植物修复和微生物修复为核心,开发了一些成本较低且易推广应用的重金属-有机物复合污染土壤联合修复,如电动-生物联合修复、化学还原-植物联合修复、微生物-植物联合修复等已成为复合污染土壤修复发展的新方向。

3.3.1 电动-生物联合修复 电动-生物联合修复通过参数优化,将电动修复与生物修复进行优势互补和技术整合,提高复合污染土壤的修复效率。研究发现,实验室条件下电动-生物联合修复 Pb 和石油烃复合污染土壤的效果显著,在最佳条件下运行 30 d 后,复合污染土壤中 Pb 和 TPHs 的去除率分别达到 81.7% 和 88.3%^[78]。进一步应用生物刺激和选择性膜发展的增强型电动修复技术,在室内最佳操作条件下,电动-生物联合修复 30 d 后, Ni 和 TPHs 的去除率分别是 58.5% 和 77.4%^[79]。此外,将堆肥处理后含有 Pb、Cd、Cr、萘和菲的复合污染土壤置于电动池中,播撒燕麦或向日葵种子,发芽后 30 d 内每天采用交流电场进行电动处理,不仅提高了燕麦和向日葵的生物量,而且提升了重金属和有机污染物的去除率^[80]。

3.3.2 化学还原-植物联合修复 化学还原-植物联合修复特别适用于以重金属为主的酸性复合污染土壤。如美国北卡罗来纳州 Elizabeth 市海岸警卫飞机场污染点,利用零价胶体修复 Cr(VI)和三氯乙烯(TCE),使 TCE 的浓度从 4 320 $\mu\text{g/L}$ 下降到了 < 5 $\mu\text{g/L}$, Cr(VI) 浓度也有显著下降^[81]。高园园^[82]利用纳米零价铁(nZVI)强化凤仙花和孔雀草修复 Pb、Cd 与 PCBs 复合污染土壤, nZVI 的加入促进了 PCBs 还原脱氯降解,且原位修复产生的二次污染物进一步被植物的根际圈生物和土壤中本身的微生物降解,最终生成 CO₂、H₂O、脂肪酸等无毒产物,消除了二次污染风险。

3.3.3 微生物-植物联合修复 微生物-植物联合修复是利用微生物与植物的互利共生关系,实现对土壤中重金属和有机污染物的高效去除。目前微生物-植物联合修复技术已开展了重金属与 PAHs、石油、

抗生素或农药等复合污染土壤的修复研究。例如,添加非降解菌促进了蜈蚣草对土壤中 As 的吸收,并加速了 As(V)的还原^[83]。王传花^[84]利用水蜈蚣与生物炭固定化菌群联合修复 Cr(VI)-砒复合污染土壤,发现两者具有协同效应,该联合处理对 Cr(VI)和砒的去除率分别为 80% 和 63.6%。此外,在复合污染土壤种植黑麦草,并定期接种微杆菌 KLS 和热带假丝酵母 C10,不仅促进了土壤酶活性及植物的生长,而且 96.4% 的 PAHs 被降解,36.1% 的 Cd 和 12.7% 的 Zn 被植物提取去除^[60]。

在碱蓬-石油降解菌剂联合处理重金属-石油污染土壤的研究中,发现联合修复对石油的降解效果比单一的植物或微生物处理好,但是 Cd 或 Ni 的存在会降低联合修复效率;进一步加入纳米黑炭改良剂处理后,降低了重金属对石油降解菌的毒害作用,显著提升了黑麦草-石油降解菌对石油烃的修复效率^[85]。加入土霉素降解菌不仅有利于提高修复植物孔雀草和紫茉莉的生物量,还增强了重金属 Cd 和土霉素的修复效率^[86]。此外,盆栽试验发现,接种 DDT 降解菌增加了东南景天的根系生物量,土壤中 Cd 和 DDT 的去除率达到 32.1%~40.3% 和 33.9%~37.6%;随之进行的农田原位修复试验中,土壤中 Cd 和 DDT 的含量分别降低了 31.1% 和 53.6%,表明应用东南景天与 DDT 降解菌联合修复技术能有效修复 Cd-DDT 复合污染土壤^[87]。

总体而言,针对重金属-有机物复合污染土壤,在实际应用中应该根据污染土壤的理化性质、污染物浓度、污染土壤的利用方式、经济条件以及修复时间等要求,选择适宜的修复方法对复合污染土壤进行有效的治理。

4 研究展望

重金属-有机物复合污染作为污染土壤中较为普遍存在的形式,其环境效应和修复治理研究越来越受到重视,相关研究也取得了一定的进展,但是还存在以下几方面的问题亟待开展深入研究。

1)目前对于重金属-有机物复合污染土壤修复研究更多地侧重于单一或联合处理对污染物的去除效率方面,而已有研究表明重金属和有机污染物的交互作用显著影响各自的环境行为和生态毒性,但是关注修复过程中复合污染物交互作用效应的研究较为缺乏。因此,需要加强重金属与有机污染物交互作用对复合污染土壤修复机理的影响研究,以便于充分利用重金属与有机污染物共存时的协同作用,提高复合污

染土壤的修复效率。

2)植物修复及其联合修复满足当前污染土壤治理领域对于绿色可持续修复技术的需求,但大多数超富集植物存在生物量小、环境适应性差、修复后处置成本高等问题。研究发现一些生物量大、生长快的植物不仅对污染土壤具有一定的修复价值,修复后的植物资源化利用还能产生一定的经济价值,如对 Cd 富集能力较强的油葵生物量远大于超富集植物,且其籽粒提取的食用油也符合食用安全标准。因此,对于农田复合污染的植物修复,需多关注这些生物量大且能产生一定经济价值的农作物的修复效果和应用推广研究。

3)现有污染修复主要关注重金属和有机污染物的去除效率,很少有讨论不同修复技术在复合污染土壤修复过程中导致污染物形态变化或产物组成可能引起的环境风险,如修复后对土壤理化性质及土著微生物的影响等。因此,今后的研究还需要关注修复后土壤的生态及环境风险。

参考文献:

- [1] Duce R A, Quinn J G, Olney C E, et al. Enrichment of heavy metals and organic compounds in the surface microlayer of Narragansett Bay, Rhode Island[J]. *Science*, 1972, 176(4031): 161-163.
- [2] Zheng Z, Zhou P, Wu Z. New advances in research of combined pollution[J]. *Ying Yong Sheng Tai Xue Bao = the Journal of Applied Ecology*, 2001, 12(3): 469-473.
- [3] 吴志能, 谢苗苗, 王莹莹. 我国复合污染土壤修复研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(12): 2250-2259.
- [4] 薛成杰, 方战强, 王伟. 电子废物拆解场地复合污染土壤修复技术研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2021, 43(1): 103-108.
- [5] 袁文森. 陕北能源化工基地土壤中重金属与多环芳烃污染现状及其污染风险分析[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.
- [6] 朱岗辉, 孙璐, 廖晓勇, 等. 郴州工业场地重金属和 PAHs 复合污染特征及风险评价[J]. *地理研究*, 2012, 31(5): 831-839.
- [7] 党晋华, 刘利军, 赵颖, 等. 太原市小店污灌区土壤重金属和多环芳烃复合污染现状评价[J]. *山西农业科学*, 2013, 41(10): 1085-1088.
- [8] Ye M, Sun M M, Liu Z T, et al. Evaluation of enhanced soil washing process and phytoremediation with maize oil, carboxymethyl- β -cyclodextrin, and vetiver grass for the recovery of organochlorine pesticides and heavy metals from a pesticide factory site[J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 141: 161-168.
- [9] Peng J Y, Chen Y N, Xia Q, et al. Ecological risk and early warning of soil compound pollutants (HMs, PAHs, PCBs and OCPs) in an industrial city, Changchun, China[J].

- Environmental Pollution, 2021, 272: 116038.
- [10] Zhang X R, Gong Z Q, Allinson G, et al. Environmental risks caused by livestock and poultry farms to the soils: Comparison of swine, chicken, and cattle farms[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 317: 115320.
- [11] Guo T, Lou C L, Zhai W W, et al. Increased occurrence of heavy metals, antibiotics and resistance genes in surface soil after long-term application of manure[J]. Science of the Total Environment, 2018, 635: 995–1003.
- [12] 张金莲, 丁疆峰, 林浩忠, 等. 电子垃圾不当处置的重金属和多氯联苯污染及其生态毒理效应[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(5): 891–899.
- [13] 周鹏. 印刷电路板生产企业多溴联苯醚和重金属污染排放特征以及对典型区域环境的影响研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
- [14] 刘荣乐, 李书田, 王秀斌, 等. 我国商品有机肥料和有机废弃物中重金属的含量状况与分析[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(2): 392–397.
- [15] Pan X, Qiang Z M, Ben W W, et al. Residual veterinary antibiotics in swine manure from concentrated animal feeding operations in Shandong Province, China[J]. Chemosphere, 2011, 84(5): 695–700.
- [16] Zhao L, Dong Y H, Wang H. Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China[J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(5): 1069–1075.
- [17] Otitoloju A A. Evaluation of the joint-action toxicity of binary mixtures of heavy metals against the mangrove periwinkle *Tympanotonus fuscatus* var *radula* (L.) [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2002, 53(3): 404–415.
- [18] 周玉璇, 龙涛, 祝欣, 等. 重金属与多环芳烃复合污染土壤的分布特征及修复技术研究进展[J]. 生态与农村环境学报, 2019, 35(8): 964–975.
- [19] Fábrega José R, Jafvert Chad T, Hui L, et al. Modeling short-term soil-water distribution of aromatic amines[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(18): 2788–2794.
- [20] Dougherty D A. The cation- π interaction [J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(4): 885–893.
- [21] Tao Y Q, Xue B, Yang Z, et al. Effects of metals on the uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons by the *Cyanobacterium Microcystis aeruginosa* [J]. Chemosphere, 2015, 119: 719–726.
- [22] Zhang W H, Zheng J, Zheng P P, et al. The roles of humic substances in the interactions of phenanthrene and heavy metals on the bentonite surface[J]. Journal of Soils and Sediments, 2015, 15(7): 1463–1472.
- [23] Gu C, Karthikeyan K G. Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(23): 9166–9173.
- [24] Cai Y, Jaffe B, Jones R. Ethylmercury in the soils and sediments of the Florida everglades[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31: 302–305.
- [25] Vanbroekhoven K, Van Roy S, Gielen C, et al. Microbial processes as key drivers for metal (im)mobilization along a redox gradient in the saturated zone[J]. Environmental Pollution, 2007, 148(3): 759–769.
- [26] Zhou D M, Chen H M. Effect of Cr(VI) and p-chloroaniline interaction on their reaction behaviors on soil colloids[J]. Pedosphere, 1999, 9(3): 233–242.
- [27] Gauthier P T, Norwood W P, Prepas E E, et al. Metal-PAH mixtures in the aquatic environment: A review of co-toxic mechanisms leading to more-than-additive outcomes[J]. Aquatic Toxicology, 2014, 154: 253–269.
- [28] 谷盼妮, 王美娥, 陈卫平. 环草隆与镉复合污染对城市绿地重金属污染土壤有机氮矿化量、基础呼吸和土壤酶活性的影响[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(4): 65–87.
- [29] Wang Y P, Shi J Y, Wang H, et al. The influence of soil heavy metals pollution on soil microbial biomass, enzyme activity, and community composition near a copper smelter[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2007, 67(1): 75–81.
- [30] Rafique N, Tariq S R, Ahad K, et al. Cu^{2+} and Fe^{2+} mediated photodegradation studies of soil-incorporated chlorpyrifos[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(5): 4473–4480.
- [31] 陈励科, 马婷婷, 潘霞, 等. 复合污染土壤中土霉素的吸附行为及其对土壤重金属解吸影响的研究[J]. 土壤学报, 2015, 52(1): 104–111.
- [32] Gogolev A, Wilke B M. Combination effects of heavy metals and fluoranthene on soil bacteria [J]. Biology and Fertility of Soils, 1997, 25(3): 274–278.
- [33] 王金霞. 丁草胺—镉复合污染对土壤微生物的分子生态毒理效应与生物修复研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2007.
- [34] Chen Q L, Wang H, Yang B S, et al. The combined effects of atrazine and lead (Pb): Relative microbial activities and herbicide dissipation[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, 102: 93–99.
- [35] 闫雷, 毕世欣, 赵启慧, 等. 土霉素及镉污染对土壤呼吸及酶活性的影响[J]. 水土保持通报, 2014, 34(6): 101–108.
- [36] 李明珠, 廖强, 董远鹏, 等. 铜和磺胺嘧啶复合污染对土壤酶活性及微生物群落功能多样性的影响[J]. 土壤, 2020, 52(5): 987–993.
- [37] Liu N, Zhong G D, Zhou J N, et al. Separate and combined effects of glyphosate and copper on growth and antioxidative enzymes in *Salvinia natans* (L.) All[J]. Science of the Total Environment, 2019, 655: 1448–1456.
- [38] 范紫嫣. PFASs-Cd 复合污染对土壤-植物系统的生态效应研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- [39] Yu Y J, Li X F, Yang G L, et al. Joint toxic effects of cadmium and four pesticides on the earthworm (*Eisenia fetida*) [J]. Chemosphere, 2019, 227: 489–495.
- [40] 李勛之. 城市土壤重金属与环草隆复合污染对蚯蚓的生态效应研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
- [41] 彭立君, 杨涛, 刘云国, 等. 淋洗修复重金属和多环芳烃复合污染土壤的研究进展[J]. 化工环保, 2008, 28(5):

- 418–423.
- [42] 邢宇, 党志, 孙贝丽, 等. 柠檬酸淋洗去除电子垃圾污染土壤中的重金属[J]. 化工环保, 2014, 34(2):110–113.
- [43] 宋赛赛. 皂角苷对重金属-PAHs 复合污染土壤的强化修复作用及机理[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [44] 刁静茹. LED3A 的增溶/螯合性能及其对 Cu(II)-菲复合污染黄土的洗脱作用及机理[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2017.
- [45] 李超, 刘冠宏, 黄凯, 等. 复合污染土壤中十溴二苯醚、铜的同步洗脱[J]. 环境污染与防治, 2021, 43(2):161–165, 170.
- [46] 孙贝丽, 党志, 郭楚玲, 等. 重金属-多氯联苯复合污染土壤同步洗脱[J]. 环境工程学报, 2015, 9(3):1463–1470.
- [47] Mouedhen I, Coudert L, Blais J F, et al. Study of factors involved in the gravimetric separation process to treat soil contaminated by municipal solid waste[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 209: 23–36.
- [48] Wang F, Wang H L, Jin F, et al. The performance of blended conventional and novel binders in the *in situ* stabilisation/solidification of a contaminated site soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 285: 46–52.
- [49] Ghasemi S, Gitipour S, Ghazban F, et al. Treatment of petroleum drill cuttings using stabilization/solidification method by cement and modified clay mixes[J]. Iranian Journal of Health, Safety and Environment, 2017, 4(3): 781–787.
- [50] Ma Y, Liu Z H, Xu Y Q, et al. Remediating potentially toxic metal and organic Co-contamination of soil by combining *in situ* solidification/stabilization and chemical oxidation: Efficacy, mechanism, and evaluation[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2018, 15(11): 2595.
- [51] 夏威夷, 丁亮, 朱迟, 等. CST 固化剂修复重金属和有机复合污染土壤试验研究[J]. 绿色科技, 2021, 23(4):10–14.
- [52] 秦旭. 农田土壤镉与莠去津复合污染钝化修复效应研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2019.
- [53] 陈富凯. 生物炭对镉-蒽复合污染土壤修复效果研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2020.
- [54] Yoo J C, Lee C, Lee J S, et al. Simultaneous application of chemical oxidation and extraction processes is effective at remediating soil Co-contaminated with petroleum and heavy metals[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 186: 314–319.
- [55] Chen F, Luo Z B, Liu G J, et al. Remediation of electronic waste polluted soil using a combination of persulfate oxidation and chemical washing[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 204: 170–178.
- [56] 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.
- [57] 杜玮, 张光生, 邹华, 等. 铬-菲复合污染土壤的电动修复效果[J]. 环境科学研究, 2016, 29(8): 1163–1169.
- [58] 韦朝阳, 陈同斌. 重金属超富集植物及植物修复技术研究进展[J]. 生态学报, 2001, 21(7): 1196–1203.
- [59] Wu L H, Li Z, Han C L, et al. Phytoremediation of soil contaminated with cadmium, copper and polychlorinated biphenyls[J]. International Journal of Phytoremediation, 2012, 14(6): 570–584.
- [60] Chen F, Tan M, Ma J, et al. Efficient remediation of PAH-metal co-contaminated soil using microbial-plant combination: A greenhouse study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 302: 250–261.
- [61] 周显勇, 刘鸿雁, 刘艳萍, 等. 植物修复重金属和抗生素复合污染土壤微生物数量和酶活性的变化[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(6): 1248–1255.
- [62] 苗欣宇, 李潇. 孔雀草修复重金属-多氯联苯复合污染土壤的实验研究[J]. 科学技术与工程, 2019, 19(18): 361–368.
- [63] 贾婵, 呼世斌, 张春慧, 等. 苏丹草对镉-蒽复合污染土壤的修复作用[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(6): 1139–1145.
- [64] 谢探春, 王国兵, 尹颖, 等. 柳树对镉-蒽复合污染土壤的修复潜力与耐受性研究[J]. 南京大学学报(自然科学), 2019, 55(2): 282–290.
- [65] 王银, 王光辉, 胡苏杭. 重金属和有机污染土壤植物增效修复技术研究进展[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(16): 5074–5076, 5108.
- [66] 刘兴瑞, 刁静茹, 张淋淋, 等. 化学强化植物修复复合污染土壤研究进展[J]. 环境化学, 2022, 41(4): 1335–1347.
- [67] Yang C J, Zhou Q X, Wei S H, et al. Chemical-assisted phytoremediation of Cd-PAHs contaminated soils using *Solanum nigrum* L[J]. International Journal of Phytoremediation, 2011, 13(8): 818–833.
- [68] Wang G H, Wang Y, Hu S H, et al. Cysteine- β -cyclodextrin enhanced phytoremediation of soil co-contaminated with phenanthrene and lead[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(13): 10107–10115.
- [69] 王银. 巯基化- β -环糊精的制备及对铅-菲复合污染土壤修复的强化作用[D]. 抚州: 东华理工大学, 2014.
- [70] Wang G H, Jiang Y, Hu S, et al. Aspartic acid- β -cyclodextrin-assisted phytoremediation of soil cocontaminated with cadmium and fluorene using alfalfa (*Medicago sativa* L.) [J]. Environmental Engineering Science, 35(4): 279–288.
- [71] 梁奔强, 薛花. 重金属-有机物复合污染土壤修复研究进展[J]. 广东化工, 2020, 47(15): 126–128.
- [72] Li H B, Zhang X Y, Liu X Y, et al. Effect of rhizodeposition on alterations of soil structure and microbial community in pyrene-lead co-contaminated soils[J]. Environmental Earth Sciences, 2016, 75(2): 169.
- [73] 汤军芝, 冯天才, 刘世友, 等. 菌群降解菲和氧化三价砷的双功能验证[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2013, 39(4): 450–456.
- [74] 顾玲峰. 生物炭固定化菌群研制及其修复蒽-Cr(VI)复合污染土壤研究[D]. 上海: 上海大学, 2016.
- [75] Jiang J, Liu H Y, Li Q, et al. Combined remediation of Cd-phenanthrene co-contaminated soil by *Pleurotus cornucopiae* and *Bacillus thuringiensis* FQ1 and the antioxidant responses in *Pleurotus cornucopiae*[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 120: 386–393.

- [76] Polti M A, Aparicio J D, Benimeli C S, et al. Simultaneous bioremediation of Cr(VI) and lindane in soil by Actinobacteria[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014, 88: 48–55.
- [77] Aparicio J D, Raimondo E E, Gil R A, et al. Actinobacteria consortium as an efficient biotechnological tool for mixed polluted soil reclamation: Experimental factorial design for bioremediation process optimization[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342: 408–417.
- [78] Dong Z Y, Huang W H, Xing D F, et al. Remediation of soil co-contaminated with petroleum and heavy metals by the integration of electrokinetics and biostimulation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260: 399–408.
- [79] Ma Y, Li X, Mao H, et al. Remediation of hydrocarbon-heavy metal co-contaminated soil by electrokinetics combined with biostimulation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 410–418.
- [80] Chirakkara R A, Reddy K R, Cameselle C. Electrokinetic amendment in phytoremediation of mixed contaminated soil[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 181: 179–191.
- [81] U. S. Environmental Protection Agency. Proceedings of demonstrated and emerging technologies for the treatment of contaminated land and groundwater, EPA-542-R-98-003 [C]. Washington, DC: Office of Solid Waste and Emergency Response, 1998.
- [82] 高园园. 纳米零价铁强化植物修复电子垃圾污染土壤的效果和机理[D]. 天津: 南开大学, 2014.
- [83] 孙璐. 砷和菲复合污染土壤的植物-微生物联合修复机理[D]. 北京: 中国科学院大学, 2012.
- [84] 王传花. 固定化菌群联合水蜈蚣修复砷-铬复合污染土壤实验研究[D]. 上海: 上海大学, 2016.
- [85] 高宪雯. 微生物-植物在石油-重金属复合污染土壤修复中的作用研究[D]. 济南: 山东师范大学, 2013.
- [86] 陈苏, 陈宁, 晁雷, 等. 土霉素、镉复合污染土壤的植物-微生物联合修复实验研究[J]. *生态环境学报*, 2015, 24(9): 1554–1559.
- [87] 朱治强. Cd-DDT 复合污染土壤的植物与微生物联合修复及机理[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.