

DOI: 10.11766/trxb201911120506

徐腾, 南丰, 蒋晓锋, 唐余玲, 张文华, 石碧. 制革场地土壤和地下水中铬污染来源及污染特征研究进展[J]. 土壤学报, 2020, 57 (6): 1341–1352.

XU Teng, NAN Feng, JIANG Xiaofeng, TANG Yuling, ZHANG Wenhua, SHI Bi. Advances on Sources and Characteristics of Chromium Pollution in Soils and Groundwater of Tannery Sites[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57 (6): 1341–1352.

制革场地土壤和地下水中铬污染来源及污染特征研究进展*

徐 腾¹, 南 丰¹, 蒋晓锋¹, 唐余玲², 张文华^{1, 2†}, 石 碧^{1, 2}

(1. 四川大学制革清洁技术国家工程实验室, 成都 610065; 2. 四川大学皮革化学与工程教育部重点实验室, 成都 610065)

摘 要:近年来, 制革场地土壤和地下水中的铬污染引起了国内外广泛关注。通过分析制革工艺流程、废水和固废的性质及其处置的历史与现状, 提出制革场地的铬污染源来自含铬溶液和废水的滴漏以及固废和污泥的不当堆置与填埋。制革场地土壤铬污染以三价铬为主, 六价铬含量相对较低, 但部分仍远超国家标准限值。污染主要集中于生产车间、污泥存放点和废水排放点, 场地表层土壤全铬远高于深层土, 且污染时间短的场地土壤中有效态铬(交换态铬和水溶态铬)含量较高; 而地下水中的总铬和六价铬, 受土壤铬分布、污染时间、水文地质等多种因素影响。针对制革场地伴有酸碱和有机物污染的特点, 进一步论述了有机物和土壤 pH 对铬在土壤中环境效应(迁移、形态转化和氧化)的影响, 指出应重点关注有效态铬和六价铬的含量和形成机制。最后讨论了制革场地铬的环境风险防控主要面临的挑战和对策。

关键词: 制革场地; 土壤; 地下水; 有效态铬; 六价铬

中图分类号: X53 **文献标志码:** A

Progresses in Research on Sources and Characteristics of Chromium Pollution in Soils and Groundwater of Tannery Sites

XU Teng¹, NAN Feng¹, JIANG Xiaofeng¹, TANG Yuling², ZHANG Wenhua^{1, 2†}, SHI Bi^{1, 2}

(1. National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: In recent years, the issue of chromium pollution in tannery sites has attracted widespread attention. Through analyzing their tanning process, properties of the wastewater and solid waste discharged from tanning and history and status quo of their disposal, this paper points out that irrational disposal of these chromium-containing wastes and inadvertent dripping and leaking of chromium-containing liquor are the main sources of chromium pollution in tannery sites, and characterizes the chromium pollution in their soils and groundwater. The soils are mainly polluted by trivalent chromium rather than hexavalent chromium.

* 国家重点研发计划项目(2018YFC1802201)资助 Supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2018YFC1802201)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: zhangwh@scu.edu.cn

作者简介: 徐 腾(1991—), 男, 博士研究生, 主要从事土壤铬污染机理的研究。E-mail: xuteng6558@163.com

收稿日期: 2019–11–12; 收到修改稿日期: 2020–02–28; 优先数字出版日期(www.cnki.net): 2020–04–03

However, the contents of total chromium and hexavalent chromium in some tannery sites far exceed the limit set in the national standards for soil environmental safety. Soil chromium content is characterized by site regional distribution, vertical distribution, and fractionation. Chromium polluted soil is mainly located in sludge disposal sites, workshops, and waste water discharge sites. The content of total chromium is high in the surface soil, and decreases gradually with soil depth. In the soils short in exposure to pollution, the content of available chromium (e.g., water soluble and exchangeable) is higher, while in the soils long in exposure to pollution, stable fractions, such as residue, dominate in content. Total chromium and hexavalent chromium are detected in groundwater, and the content of chromium is affected by factors, such as soil chromium content, time of exposure to pollution, and hydrogeology. As tannery sites are also exposed to organic pollution and acid-base pollution, this paper further elaborates effects of organic pollutants and soil pH on chromium behaviors, such as redox, fractionation, and transport in the soil. This paper points out that researches should be focused on contents and formation mechanism of available chromium and hexavalent chromium. In the end, the paper discusses the main challenges faced and countermeasures to be adopted in preventing the environmental risk of chromium pollution in tannery sites.

Key words: Tannery site; Soil; Groundwater; Available chromium; Hexavalent chromium

随着产业结构调整, 中国已发展为世界公认的制革大国^[1], 据统计, 近年我国皮革鞣制加工企业共 604 家, 主要分布于浙江(100 家)、河南(93 家)、广东(86 家)等地。在产业结构调整过程中, 关停了部分集中程度较低的中小型制革企业。例如, 海宁市腾退制革厂土地 13.2 hm², 拆除旧厂房 1.6 万 m², 新建改建厂房 4.99 万 m²; 辛集市新建制革工业区 173.3 hm², 汇集企业 106 家^[2-3]。关停的制革厂土地可能会被重新规划为农业、商业和居住等用地, 制革场地的污染逐渐引起人们广泛的关注^[4]。三价铬(Cr(III))是制革鞣制工艺中使用的主要化学试剂^[5], 作为铬使用量较大的行业, 我国“土十条”中明确规定制革行业是重点监查的行业^[6]。制革过程仅使用三价铬, 但如果不慎进入土壤, 由于其不能被微生物分解, 会在土壤中不断累积, 有转变为高毒性的六价铬(Cr(VI))的潜在风险^[7], 对制革场地周边环境以及人类健康造成潜在威胁。制革过程会使用和生产种类繁多的有机物^[8], 例如蛋白质、油脂、聚丙烯酸等, 易与铬产生相互作用; 并且制革过程溶液的 pH, 因工序的需要, 呈现出酸碱性的交替变化, 使铬存在的化学形态随制革工序的变化而不同。若铬伴随这些有机物和酸碱性物质同时进入土壤, 必定会影响铬在土壤中的迁移、形态转化和氧化还原行为, 环境效应复杂。本文介绍了制革场地土壤中铬的主要来源, 综述了国内外制革场地土壤和地下水中铬污染特征, 以及影响铬在土壤中污染行为的有机质因素, 并提出了制革场地铬环境风

险防控的相关建议。

1 制革场地铬污染的来源及处置

1.1 制革各工序产生的主要废弃物

皮革和毛皮种类繁多, 根据其原料、产品种类不同, 加工工艺差异较大。制革过程大致分为准备、鞣制和染整三个工段^[9], 各工段又含有多个工序, 如图 1 所示, 其中鞣制是将生皮转变为具有化学和生物稳定性的皮革的关键工序。由于铬鞣工艺操作简单, 成革耐湿、热稳定性高, 应用最广, 约占整个鞣制工艺的 80%~90%^[10]。而为进一步提高成革质量, 染整工段也常使用铬复鞣。例如, 绵羊服装革鞣制工序中铬鞣剂用量约占灰皮干重的 4%(铬鞣剂约含 17.1%的铬), 黄牛沙发革复鞣工序中铬鞣剂用量约为削匀革重的 4%^[11]。

受铬鞣剂自身化学反应特性和化学反应平衡的影响, 仅有 60%~80%的 Cr(III)被皮坯有效利用^[12], 并且各工序基本均是在水溶液中进行, 因此鞣制工段和染整工段均会产生大量含铬废液, 其中铬鞣和铬复鞣工艺废液中铬浓度较高, 染整综合废液中铬浓度较低, 而鞣制前各工序产生的废液中不含铬, 含铬废液的理化性质如表 1 所示。处理制革废液之后会形成制革污泥, 理化性质见表 2。同时, 为了获得厚度、质地均匀的皮革产品, 需要对铬鞣后的皮坯进行片皮、削匀、修边, 产生含铬固体废弃物, 这些废弃物的理化性质见表 3。据统计, 某裘革生

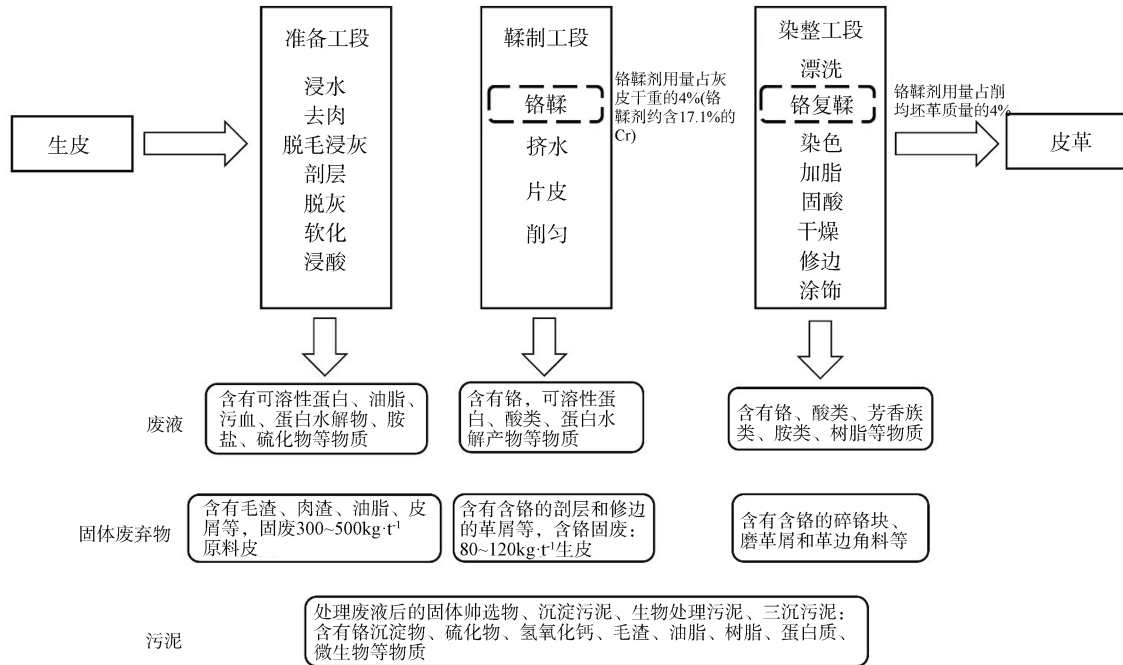


图 1 典型皮革生产工序以及产生的主要废弃物

Fig. 1 Typical leather tanning process and major wastes generated

产过程中，每加工 2 500 kg 毛皮，会使用 102 kg 铬粉(含 17.1%的铬)，排放 16 400 kg 含铬废液、398 kg 含铬革屑，每处理 300 kg 污水会产生 1 kg 污泥(含水率 70%)。因此，制革过程会产生大量的含铬废弃物，如何合理处置这些废弃物成为人们面临的巨大挑战。

表 1 典型皮革制革过程产生的含铬废液的理化性质^[8, 13-15]

Table 1 Physicochemical properties of the chromium-containing waste liquid produced in the typical leather tanning process^[8, 13-15]

废液种类 Waste liquid type	pH	总铬 Total Cr / (g·L ⁻¹)	Cr (VI) / (g·L ⁻¹)	悬浮物 Suspended solids / (g·L ⁻¹)	COD _{Cr} / (g·L ⁻¹)	BOD ₅ / (g·L ⁻¹)	油脂 Grease / (g·L ⁻¹)	氨氮 Ammonia nitrogen / (g·L ⁻¹)
铬鞣废液 ^①	2.5~4.0	0.7~3	ND	0.38~1.4	0.4~1.3	0.1~0.25	NT	0.05~0.07
铬复鞣废液 ^②	3.5~4.0	1~2	ND	1~1.6	2.2~2.8	1~2	NT	0.2~0.3
综合废液 ^③	8~10	0.03~0.1	ND	2~4	3~4	1.2~1.8	0.25~2	0.2~0.6

注：COD_{Cr}：化学需氧量（重铬酸钾），BOD₅：生物需氧量（5 天），ND：未检出，NT：未测定。下同。Note: COD_{Cr}: Chemical Oxygen Demand (K₂Cr₂O₇), BOD₅: Biochemical Oxygen Demand (5 days). ND: Not detected. NT: Not tested. ①Cr tanning waste liquid. ②Cr retanning waste liquid. ③Integrated waste liquid. The same below.

表 2 制革污泥的理化性质^[8, 16-21]

Table 2 Physicochemical properties of the tannery sludge^[8, 16-21]

污泥种类 Sludge type	pH	总铬 ¹⁾ Total Cr / (mg·g ⁻¹)	Cr (VI) ¹⁾ / (mg·g ⁻¹)	总氮 ¹⁾ Total nitrogen / (mg·g ⁻¹)	水分含量 ¹⁾ Water content / (mg·g ⁻¹)	有机物 ¹⁾ Organic matter / (mg·g ⁻¹)	挥发性固体 ¹⁾ Volatile solid / (mg·g ⁻¹)
综合污泥 ^①	6.9~9.7	8~44.9	0~0.6	0.7~28	700~800	764	400~740

注：¹⁾以污泥干重计。Note: ¹⁾ On dry matter basis. ①Integrated sludge.

表 3 含铬革屑的理化性质^[22-26]Table 3 Physicochemical properties of the chromium-containing leather shavings^[22-26]

革屑种类		总铬 ¹⁾	Cr(VI) ¹⁾ /	氮含量 ¹⁾	蛋白质 ¹⁾	灰分 ¹⁾	水分含量 ²⁾
Type of leather shavings	pH	Total Cr /	(mg·g ⁻¹)	Nitrogen content /	Protein /	Ash content /	Water content /
		(mg·g ⁻¹)	(mg·g ⁻¹)	(mg·g ⁻¹)	(mg·g ⁻¹)	(mg·g ⁻¹)	(mg·g ⁻¹)
含铬革屑 ^①	3.6~6.6	13~39	ND	137~157	913~983	49~156	49~407

注: ¹⁾以革屑干重计, ²⁾以革屑湿重计。Note: ¹⁾On dry matter basis. ²⁾On wet matter basis. ①Chromium-containing leather shavings.

1.2 制革废液和污泥的处置现状

近年来,我国制革企业年废液排放量可达2亿t以上^[27],随生产时间和生产工序的变化,水质波动较大。制革废液处理工艺通常分为一级处理和二级处理工艺^[28]。一级处理工艺通常回收典型工序废液中高含量的有毒有害物质,如针对前处理工段废液,油水分离回收油脂,碱法吸收回收硫化物;而铬鞣和铬复鞣工序废液中高含量的铬,则采用碱法沉淀回收。一级处理后的废液与其他工序产生的废液合并,称为制革综合废液。二级处理工艺通常采用物化和生化技术相结合,处理综合废液,处理后的综合废液中COD_{Cr}(重铬酸钾化学需氧量)值、BOD₅(五日生化需氧量)值和色度等指标可大幅降低。制革综合废液的处理过程形成制革综合污泥,即通常所说的制革污泥。20世纪中后期,制革污泥的处置方式粗放而消极,主要为无序倾倒和简单填埋,对环境危害大^[29]。随着制革规模扩大,我国每年产生制革污泥(含水率70%)约100万t,且每年增长约10%^[30],目前主要处置方式为防渗漏填埋。为了降低处理成本和危害,有研究者将制革污泥和其他物质按一定比例混合,制备砖、陶瓷和水泥等材料,虽然污泥中的铬可较好地固定在材料中,但是由于材料质量的限制,制革污泥掺入比例通常低于10%,限制了其大规模应用。考虑到制革污泥中富含重金属铬和有机质,有研究采用化学浸出-萃取、生物淋滤等方法回收污泥中的铬,以及利用制革污泥堆肥、农用和焚烧发电。这些方法可进一步扩大制革污泥的资源化利用范围,但由于实际过程中存在成本、周期和二次污染等问题,同样限制了制革污泥的使用^[21]。

对制革污泥的处置方法分析可知,在无适当的防渗措施下,经过长期雨淋、地表径流的侵蚀,污

泥可能会产生含铬沥出液进入土壤。并且,在制革过程中含铬溶液的滴漏以及含铬废液的不当排放,也会使铬通过漫流、径流和污灌等方式流入场地土壤造成污染,构成制革场地土壤铬污染的直接来源。对于20世纪80年代前的制革企业,铬鞣剂是在场地内通过葡萄糖还原Cr(VI)制备的,不同于目前直接采用化工厂生产的碱式硫酸铬鞣剂,因此,不同制革场地铬污染还与企业制革历史有关。同时,铬鞣配套工艺可变性大,这也导致不同制革场地铬污染特征存在差异。

2 制革场地土壤铬污染特征

2.1 土壤中全铬和六价铬的含量特征

表4为国内外制革场地污染土壤中全铬和Cr(VI)含量的调查结果。对土壤铬含量分析可知,部分场地土壤中全铬和Cr(VI)含量较高,超过国家对农业用地和建设用土壤环境质量的限值(GB 36600-2018和GB 15618-2018)^[31-32]。例如,在全铬和Cr(VI)污染最严重的浙江某关停制革厂的污染土壤中^[33],最高的全铬含量(59400mg·kg⁻¹)约超过我国农用地标准最低限值(350mg·kg⁻¹)的170倍,最高的Cr(VI)含量(827mg·kg⁻¹)约超过我国建设用地标准最低限值(5.7mg·kg⁻¹)的145倍。制革场地土壤铬污染主要以Cr(III)为主,Cr(VI)含量相对较低。如在浙江海宁某制革污泥堆存场地中^[35],Cr(VI)含量最高仅占全铬含量的8%。然而,大部分对制革场地土壤的调查结果中依然缺乏Cr(VI)的相关数据,Cr(VI)对生态环境的危害性远高于Cr(III),也是人们最为关心的铬的存在价态,需要对制革场地污染土壤中Cr(VI)的含量给予更多的关注。

制革场地特别是近年来的污染场地出现 Cr (VI)，可能与 MnO₂ 或制革废弃物中含有的特征有机物有

关，但场地物质组成复杂，Cr (III) 的氧化机理有待进一步研究。

表 4 国内外制革场地土壤中铬含量调查结果

Table 4 Chromium content in soil at tannery sites at home and abroad

场地名称和土壤采样位置 ^①	土壤 pH Soil pH	全铬 Total Cr / (mg·kg ⁻¹)	Cr (VI) / (mg·kg ⁻¹)	当地土壤全铬背 景值 ^② / (mg·kg ⁻¹)	污染年代 Pollution age	参考文献 References
浙江某关停制革厂，内部区域	— ¹⁾	33.4~59 400	<0.5~827	52.9	1948—1998	[33-34]
浙江海宁某制革厂，污泥堆存点	5.56~8.70	32~23 000	1~251	9	1991—1998	[35]
美国加利福尼亚某关停制革厂，内部区域	4.57~7.80	140~22 000	<1~187	130	1905—1986	[36]
河北辛集某制革厂，污泥堆存点	7.94~8.42	70~29 500	0.6~75	68.3	2016—2017	[37]
巴基斯坦卡苏尔某制革园区，污水处理区域	—	6.4~48.8	2.6~8.1	—	—	[38]
埃塞俄比亚孔博勒查某制革厂，周边区域	—	22.6	0.02	—	1967—2017	[39]
澳大利亚阿德莱德某制革厂，污泥堆存点	—	382~61 931	+2)	—	20 世纪初期 Early 20 th century	[40]
意大利威内托某制革园区，冲积平原	7.2~7.9	42.9~10 594	—	100	1900s—2004	[41]
巴基斯坦木尔坦某制革工业园区，污水处理区域	—	0.9~1 157	—	4	—	[42]
印度拉尼贝特某制革工业园区，污水处理区域	—	170.9~551.9	—	100	—	[43]

注：¹⁾ 未报道相关数值，²⁾ 检测到六价铬。Note: ¹⁾ No value reported. ²⁾ Cr (VI) detected. ①Site name and soil sampling location. ②Background value of total Cr in local soil.

2.2 场地土壤中铬含量的区域分布特征

对铬污染土壤所属区域的分析可知，污染主要集中于制革污泥堆放点、生产车间区域以及制革废水排放点附近。这些区域的生产活动会产生大量含铬的污泥和污水，导致土壤受到铬污染。其中，制革污泥堆放点的铬污染程度相对较高，例如，河北辛集某制革厂的污泥堆存点的土壤中全铬含量可达 29 500 mg·kg⁻¹，Cr (VI) 含量可达 75 mg·kg⁻¹ [37]。而污水处理区域污染土壤中铬含量较低，例如巴基斯坦木尔坦某制革工业园区的污水处理区域土壤中，全铬含量最高仅为 1 157 mg·kg⁻¹ [42]。土壤铬污染程度的差异可能是由于相关区域产生的废弃物中铬含量的差异所致。对制革场地土壤铬污染的

调查中，应分别调查场地各生产区域土壤中铬的污染程度。

2.3 土壤中铬含量的纵向分布特征

对污染土壤中铬的纵向分布特征进行分析可知，铬在土壤中存在垂直方向的迁移，但受土壤类型和人类活动的影响，其分布规律有一定差异，但总体上呈现表层土壤铬含量高，随着埋深增加，铬含量逐渐降低的特点。例如，在美国加利福尼亚某制革生产车间污染土壤中，埋深约 15 cm 处的土壤中 Cr (III) 含量可达 22 000 mg·kg⁻¹，埋深约 75 cm 的土壤中 Cr (III) 含量为 7 000 mg·kg⁻¹ [36]。河北辛集某制革污泥堆放点的污染土壤中，埋深 10 cm 处的铬污染程度最为严重，全铬含量达到 29 500 mg·kg⁻¹，

但埋深超过 40 cm 后, 全铬含量迅速降低至 $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下^[37]。在澳大利亚阿德莱德某制革废弃物污染的土壤中, 表层土壤 (<10 cm) 的全铬含量大于 $61\,000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 明显高于深层土壤 (> 60 cm) 的全铬含量 ($362 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 其中 Cr (VI) 的含量变化也呈现相似的特征^[40]。铬在土壤中垂直迁移能力可能受土壤 pH、土壤质地及同时造成污染的有机质种类等因素的影响, 导致不同制革场地土壤中铬含量在垂直方向上的差异, 但影响制革场地土壤中铬迁移的特征因素尚未得到详细研究。

2.4 土壤中铬的形态分布特征

Mandal 等^[43]分析了印度拉尼贝特某制革园区受制革污泥堆放影响的土壤中铬的形态分布。研究发现, 在持续受制革污泥污染的土壤中, 水溶态和可交换态铬含量最高可占全铬含量的 55.7% 和 27.2%。Castillo 等^[44]研究了西班牙拉里奥哈某废弃多年的制革园区中受制革废水污染的土壤中铬的形态分布, 研究表明, 该土壤的 pH 为 7.27, 污染土壤中可交换态铬含量仅占全铬含量的 0.3%, 而可氧化态和残渣态铬占比较高, 分别为 86.9% 和 10.9%。Thangavel 和 Naidu^[40]分析了澳大利亚阿德莱德某地区受制革废弃物污染土壤中铬的形态分布, 发现该地区土壤受污染的年限较长, 导致土壤中超过 90% 的铬以残渣态的形式存在, 而水溶态和可交换态铬占比低于 0.5%。

从上述分析结果可知, 不同制革场地土壤中铬的存在形态差异较大。这是由于制革场地实际环境复杂, 铬的存在形态可能受到多种因素的协同影响, 例如, 污染时间、土壤 pH、场地特征有机污染物等。然而, 大部分针对制革场地污染土壤中铬存在形态的研究是将自然土壤与含铬的制革废弃物简单混合, 以模拟实际污染场地土壤, 但这不能客观地反应铬在实际污染场地中的存在形态。只有对实际制革场地污染土壤中的铬的存在形态进行调查研究, 并进一步确定影响铬形态转化的主要因素, 才能更好地为铬污染土壤的防控和治理提供有效参考。

3 制革场地地下水铬污染特征

由于环境因素和人类活动的影响, 污染土壤中的铬可能会通过纵向迁移进入地下水中造成污染。

表 5 为文献中报道的制革场地附近地下水中铬含量。从表中数据可知, 受人类活动方式和自然条件所影响, 制革场地内部或者周边地下水均受到不同程度的铬污染。部分场地地下水发现 Cr (VI) 的存在, 例如印度金奈某制革园区地下水中 Cr (VI) 最高浓度达 $220.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[45], 是我国标准最低限值 ($0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, GB 14848-2017)^[53] 的 2 205 倍; 印度甘吉布勒姆某制革园区地下水中 Cr (VI) 最高浓度达 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[46], 是我国标准最低限值的 2 倍。地下水含有的 Cr (VI) 可能来源于两方面, 一是土壤中的 Cr (VI) 随着降雨的淋滤作用迁移至地下水中, 二是地下水含有的 Cr (III) 被氧化为 Cr (VI)。但是, 大部分的场调结果中未报道地下水中 Cr (VI) 的含量, 而 Cr (VI) 对环境的危害性远高于 Cr (III), 也是人们最关心的铬存在价态, 人们在制革场地地下水的调查中更应该关注 Cr (VI) 的含量。从表 5 中数据还可以发现, 制革场地地下水中均检测到一定浓度的总铬, 但我国国家标准中未对地下水中总铬浓度限值做出规定。高浓度的 Cr (III) 会影响植物的正常生长^[54], 并且在一定条件下有转变为 Cr (VI) 的风险。因此, 需要对制革场地周边水域中的总铬含量给予持续关注。

对调查结果的分析可知, 仅有较少的文献报道了同一区域土壤铬含量和地下水铬含量的数据, 土壤中铬含量与地下水中铬含量之间无明显的相关性。除此之外, 当地降水量、场地铬污染时间、土壤性质、水文地质等因素均会导致地下水中的铬含量差异。因此, 在对制革场地地下水中铬含量进行调查研究时, 应同时调查研究制革场地的环境因素和场地污染的历史, 综合分析造成地下水铬污染的原因。

4 铬在土壤中环境效应的影响因素

为了减少制革场地污染土壤中铬对生态安全和人类健康的潜在风险, 政府机构要求修复受到铬污染的土壤。了解铬在土壤中环境效应 (迁移、形态转化和氧化) 的影响因素对场地铬污染的防控和确定修复策略具有重要意义。根据污染物质的组成可知, 制革场地的土壤在受到铬污染的同时, 会受到与制革相关的有机废弃物 (例如蛋白质、油脂和聚

丙烯酸等)和酸碱性物质(例如氢氧化钠、硫酸和硫化钠等)的污染。因此,研究制革场地土壤中铬

的环境效应影响因素时,应重点关注有机物和土壤 pH 的影响。

表 5 国内外制革场地地下水铬含量调查结果

Table 5 Chromium content in groundwater at tannery sites at home and abroad

场地名称及地下水区域 ^①	地下水埋深 Groundwater depth/m	总铬 Total Cr / (mg·L ⁻¹)	Cr(VI) / (mg·L ⁻¹)	相关区域土壤铬 含量 ^② / (mg·kg ⁻¹)	污染时间 Pollution age	参考文献 References
印度金奈西南部某制革园区, 场地附近	3.3~14.2	19.0~291.5	12.6~220.5	— ¹⁾	—2007	[45]
印度甘吉布勒姆某制革园区, 场地附近	—	—	0.09~0.2	—	—2013	[46]
孟加拉国达卡某制革园区,场 地附近	18~168	1.0~133.6	—	—	—2010	[47]
美国马萨诸塞某关停制革厂, 场地附近	—	<3~115	—	—	1927—1968	[48]
巴基斯坦木尔坦某制革工业 园区,厂房内部	20~35	0.1~29.8	—	0.9~1 157	—	[42]
巴基斯坦卡苏尔某制革工业 区,附近住宅区	—	0.05~9.8	—	—	—2003	[49]
巴基斯坦卡苏尔某制革厂,场 地附近	—	0.8~2.3	—	1 970~2 980	—	[50]
印度赫尔德瓦尔某制革园区, 污水排放区域	—	0.7~1.2	—	630.9~815.3	—2007	[51]
巴基斯坦舍库普拉某制革工 业园区,场地附近	—	0.05	—	31.1	—2012	[52]

注: ¹⁾ 未报道相关数值。Note: ¹⁾ No value reported. ^① Site name and groundwater area. ^② Soil Cr content in related areas.

4.1 有机物对铬在土壤中环境效应的影响

4.1.1 Cr(III)的氧化 实际的制革场地污染土壤以及制革污泥中含有一定量的 Cr(VI),而现代制革过程中仅使用 Cr(III),并未外加 Cr(VI)。制革场地产生的废弃物中含有大量未被皮坯吸收的合成鞣剂、染料和不饱和加脂剂等有机质,这些含有不饱和键的有机物可能会造成土壤和制革污泥中 Cr(III)的氧化^[55]。制革污泥中含有大量的有机物,约占污泥干重的 76.4%,Milacic 和 Stupar^[56]发现在加入含铬制革污泥的土壤中出现 Cr(VI),经过 5 个月培育后,土壤中 Cr(VI)的含量增加到全铬含量的 1.1%。Apte 等^[57]发现新鲜的含铬制革污泥中未出现 Cr(VI)或含量很低,而随着污泥堆放时间的延

长,污泥中 Cr(VI)含量可达 22.5 mg·g⁻¹。这些研究仅采用制革污泥作为 Cr(III)氧化因素的研究对象,而对于是否是其中带有不饱和键的有机化合物造成 Cr(III)的氧化却不得而知,也并未揭示其中的氧化机理,导致人们缺乏对制革场地土壤或污泥中 Cr(VI)形成机制的深入认识。

4.1.2 形态转化 已有研究表明,土壤中铬的形态分布与其迁移性和生物可利用性密切相关,若有效态铬(包括水溶态和可交换态)含量较高,土壤中的铬将具有较强的迁移性和生物可利用性;若稳定结合态的铬(如残渣态或有机结合态)含量较高,则土壤中的铬对环境的影响较小。Balasoiu 等^[58]研究了铬在天然有机质(腐殖酸和富里酸)含量较高的

土壤中的结合形态,发现铬主要以有机结合态的形式存在,而可交换态铬含量较低。小分子有机酸对铬在土壤中结合形态的影响与天然有机质不同,人们发现,乙二胺四乙酸、柠檬酸/柠檬酸钠和组氨酸均可降低土壤中残渣态等稳定结合形态铬的含量^[59-60],而增加可交换态铬的含量,聚天冬氨酸^[61]则会增加土壤中碳酸盐结合态铬的含量。不同的现象表明,有机物对铬形态转化的影响各异,因此,需要分别研究制革场地产生的特征有机质对铬在土壤中形态变化的影响。

4.1.3 迁移 有机质与铬形成复合物后同样会影响铬在土壤中的迁移能力,铬在土壤中的迁移能力越强,铬的污染范围越容易扩大,进而污染更深层的土壤或者地下水。微生物胞外有机质可与Cr(III)形成复合物^[62],显著地降低土壤对铬的吸着能力和增加溶解度,形成有机复合物后的Cr(III)在碱性(pH 7.9)土壤中的迁移能力明显高于未结合的Cr(III)。天然有机质(腐殖酸和富里酸)^[63]可降低Cr(VI)在酸性(pH约4~6)土壤中的迁移能力,这是由于天然有机质可将迁移能力较强的Cr(VI)还原为稳定的Cr(III),Cr(III)容易形成沉淀并且被土壤吸附从而固定在土壤中。制革场地产生的有机质种类众多,但少有研究报道制革废弃物(例如污泥)或制革特征有机物对铬在土壤中迁移能力的影响。

制革过程会产生种类繁多的有机物,并且有机物的存在确实会影响Cr(III)在土壤中的环境效应。在关注制革过程产生的特征有机物对铬在土壤中环境效应的影响时,应重点研究有效态铬和Cr(VI)形成机制,以探明场地环境风险构成,为开发适合制革场地复合污染土壤的修复剂提供基础,也为清洁制革的化工材料的选用和开发提供生态性参考。

4.2 土壤 pH 对铬在土壤中环境效应的影响

早在1979年,Bartlett和James^[64]研究了Cr(III)在不同pH的土壤悬浊液中的氧化规律,他们发现悬浊液的pH越低越容易促进Cr(VI)的形成,在pH为3.2时,Cr(III)全部转化为Cr(VI)。Reijonen和Hartikainen^[65]同样研究了pH分别为4.4、5.5和6.2的土壤悬浊液对Cr(III)的氧化行为,他们发现在这三个pH条件下,土壤并未使Cr(III)转变为Cr(VI)。然而这些实验均是在土壤悬浊液体系中进行,与实际的土壤体系有差异,需要进一步研

究土壤pH对铬在真实的半干燥土壤中的氧化行为的影响。并且,现有的文献中未系统地报道土壤pH对铬的迁移和形态转化行为的影响,而制革场地实际污染的土壤具有酸性到碱性反复变化的特点(表4)。因此,有必要研究土壤pH对铬环境效应的影响,并进一步探明有效态铬和Cr(VI)的形成与土壤pH之间的联系。

5 制革场地铬的环境风险防控

我国经济增长的资源环境约束不断加剧,基本国情仍然是土地资源紧缺、人口众多,粮食和住房安全保障的压力持续增大,制革场地铬的环境风险防控面临诸多挑战^[66]。针对上述挑战,应加强制革场地铬的环境风险防控对策研究。可通过:(1)加强制革场地铬污染来源的控制,例如:积极推进无铬鞣剂的开发和使用,切断铬污染源头,以及执行更严格的产业准入制度,限制含铬废弃物治理能力不足企业的生产活动;(2)严格管控制革场地铬污染土壤的环境风险,例如:以城市周边、治污设施周边、重金属铬防治重点区域、饮用水水源地周边、含铬污泥堆存地块等被铬污染地块为重点,开展污染地块再利用的环境风险评估,禁止未经评估和无害化治理的铬污染地块进行土地流转和开发利用;(3)开展制革场地土壤治理与修复试点示范,例如:国家应根据皮革加工企业的区域分布、土地利用现状等因素,在全国建设典型土壤铬污染综合防治示范区,逐步建立和完善土壤铬污染防治技术和政策体系,积累实践经验;(4)加快完善制革场地土壤铬污染防治法规标准,例如:针对当前制革场地土壤铬污染问题,要建立健全现行的全国性土壤污染防治的法规体系,各地应针对突出的制革场地土壤铬污染问题,探索制定切实可行的土壤污染防治地方性法规。

6 结论与展望

制革过程使用Cr(III)作为鞣剂,由于制革工序的生产特点以及皮坯对化工试剂有限的吸收能力,制革过程会产生大量的含铬废弃物,对这些废弃物的不当处理,是造成制革场地土壤和地下水中铬污染的主要原因。对制革场地土壤中铬污染特征

的分析结果表明：制革场地土壤以 Cr (III) 污染为主，同时含有少量的 Cr (VI)；制革污泥堆存场地污染的土壤中铬含量高于其他位置；表层土壤中铬含量较高，随着土壤埋深增加，铬含量迅速降低；制革场地污染土壤中铬的形态分布与污染时间、土壤 pH 以及场地特征有机物等因素相关；制革场地的铬污染程度也与污染历史密切相关，早期制革厂对土壤的污染程度较大。对制革场地地下水中铬污染特征的分析结果表明：地下水中检测到总铬和 Cr (VI) 的存在，与土壤铬含量无明显相关性，制革场地地下水中铬含量受到土壤铬含量、污染时间、水文地质等因素的共同影响。制革场地土壤同时还伴随有机物和酸碱性质物质的污染，有机物和土壤 pH 均会影响铬在土壤中的环境效应（迁移、形态转化和氧化）。在研究铬的环境效应时，应重点关注制革场地土壤中 Cr (VI) 和有效态铬的形成机制，以探明场地环境风险构成，为开发适合制革场地复合污染土壤的修复剂提供基础，也为清洁制革的化工材料的选用和开发提供生态性参考。

参考文献 (References)

- [1] Zhu Q. Analysis on market scale and competition pattern of China's leather industry development in 2017[OL]. 2017-09-26[2019-01-23]. <https://www.qianzhan.com/analyst/detail/220/170925-b5cefb58.html>. [朱茜. 2017 年中国皮革产业发展市场规模与竞争格局分析[OL]. 2017-09-26[2019-08-23]. <https://www.qianzhan.com/analyst/detail/220/170925-b5cefb58.html>.]
- [2] Tang Y G, Gong H H. Economic situation analysis of Haining leather industry[J]. West Leather, 2014, 36 (10): 8-11. [唐勇刚, 龚慧红. 海宁皮革行业经济形势分析[J]. 西部皮革, 2014, 36 (10): 8—11.]
- [3] Liu P J, Chen X K, Chen G P. Re-launching of Ship-Xinji leather industry zone for environmental protection improvement[J]. China Leather, 2014, 43 (15): 51—57. [刘鹏杰, 陈小珂, 陈国平. 重新启航—辛集制革工业区环保整改进行时[J]. 中国皮革, 2014, 43 (15): 51—57.]
- [4] Li F S. Analysis on the remediation technology decision and industry development of the contaminated site in China under the new situation[J]. Environmental Protection, 2016, 44 (20): 12—15. [李发生. 新形势下我国污染场地修复技术决策和产业发展探析[J]. 环境保护, 2016, 44 (20): 13—15.]
- [5] Panda R C, Selvasekhar S, Murugan D, et al. Cleaner production of basic chromium sulfate—with a review of sustainable green production options[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 112: 4854—4862.
- [6] The State Council: Notice of the State Council on Printing and Discharging the Action Plan for Soil Pollution Control[OL]. 2016-05-31[2019-08-27]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2016-05/31/content_5078377.htm. [国务院. 国务院关于印发土壤污染防治行动计划的通知[OL]. 2016-05-31[2019-08-27]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2016-05/31/content_5078377.htm.]
- [7] Liu Z J, Liu H M, Xia X, et al. Optimal conditions of sodium hyposulfite remediation on Cr-contaminated soil and bioavailability change of Cr in soil[J]. Soils, 2016, 48 (3): 523-528. [刘增俊, 刘红敏, 夏旭, 等. 连二亚硫酸钠对铬污染土壤修复条件优化及生物有效性研究[J]. 土壤, 2016, 48 (3): 523—528.]
- [8] Li W X. Environmental protection engineering in leather industry[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2015: 20-24. [李闻欣. 皮革环保工程概论[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2015: 20—24.]
- [9] Shi B, Wang X C. Clean production technology and principle of leather[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 1-11. [石碧, 王学川. 皮革清洁生产技术与原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 1—11.]
- [10] Cao S, Wang K, Zhou S T, et al. Mechanism and effect of high-basidity chromium agent acting on Cr-wastewater-reuse system of leather industry[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6 (3): 3957-3963.
- [11] Liao L L. Tannery Chemistry and Technology[M]. Beijing: Science Press, 2005: 88-93. [廖隆理. 制革化学与工艺学[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 88—93.]
- [12] Zhang C, Xia F, Long J, et al. An integrated technology to minimize the pollution of chromium in wet-end process of leather manufacture[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 154: 276—283.
- [13] Jiang H, Zhou J F, Liao X P, et al. Wastewater pollution sources apportionment of cowhide processing based on equal-standard pollution load method[J]. China Leather, 2018, 47 (5): 39-45. [姜河, 周建飞, 廖学品, 等. 基于等标污染负荷法的牛皮加工过程废水污染源解析[J]. 中国皮革, 2018, 47 (5): 39—45.]
- [14] Religa P, Kowalik A, Gierycz P. Application of nanofiltration for chromium concentration in the tannery wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186 (1): 288—292.
- [15] Durai G, Rajasimman M. Biological treatment of tannery wastewater - A review[J]. Journal of Environmental Science and Technology, 2011, 4 (1): 1—17.
- [16] Zhou J J, Ma H R, Zhu C, et al. Cr speciation and hazardous waste identification in tannery sludge[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36 (4): 1476—1481. [周建军, 马宏瑞, 朱超, 等. 制革污泥铬的形态与危险废物识别方法[J]. 化工进展, 2017, 36 (4): 1476—1481.]
- [17] Chuan M C, Liu J C. Release behavior of chromium from tannery sludge[J]. Water Research, 1996, 30 (4): 932—938.
- [18] Apte A D, Tare V, Bose P. Extent of oxidation of Cr (III)

- to Cr (VI) under various conditions pertaining to natural environment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 128 (2/3): 164—174.
- [19] Alibardi L, Cossu R. Pre-treatment of tannery sludge for sustainable landfilling[J]. *Waste Management*, 2016, 52: 202—211.
- [20] Kiliç E, Font J, Puig R, et al. Chromium recovery from tannery sludge with saponin and oxidative remediation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185 (1): 456—462.
- [21] Zhou J F. The transformation and control of Cr in heating treatment of tannery sludge[D]. Chengdu: Sichuan University, 2014.[周建飞. 制革污泥热处理过程铬的形态转化及控制研究[D]. 成都: 四川大学, 2014.]
- [22] Qu J L. Study on the preparation of degreasing agent for leather with leather shavings[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2013.[曲家乐. 利用废弃铬革屑制备制革用脱脂剂的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2013.]
- [23] Yuan W H, Zhang L P, Li H W, et al. Dechroming process of chrome shavings by oxidation[J]. *Leather and Chemicals*, 2011, 28 (2): 6—9. [袁文慧, 张丽平, 李宏伟, 等. 含铬革屑氧化法脱铬工艺研究[J]. *皮革与化工*, 2011, 28 (2): 6—9.]
- [24] Su D Q, Hu Y, Wang K Y, et al. Extraction of collagen hydrolysate from chrome shavings with sodium hydroxide[J]. *Leather Science and Engineering*, 2008, 18 (5): 8—11, 26. [苏德强, 胡杨, 王坤余, 等. 氢氧化钠水解铬革屑提取水解胶原的研究[J]. *皮革科学与工程*, 2008, 18 (5): 8—11, 26.]
- [25] Luan J, Yuan Y, Ge S H, et al. Preparation of amino acid solution by alkali-acid hydrolysis of chrome shavings[J]. *Leather and Chemicals*, 2019, 36 (3): 11—16, 20. [栾俊, 袁艳, 葛淑华, 等. 含铬革屑碱-酸水解制备氨基酸液工艺探究[J]. *皮革与化工*, 2019, 36 (3): 11—16, 20.]
- [26] Luo Y H, Wang Q J, Chen P H. Comparison for hydrolysis effect of chrome shaving between CaO and NaOH[J]. *Leather and Chemicals*, 2017, 34 (3): 1—12. [罗艳华, 王全杰, 陈沛海. CaO、NaOH 对铬革屑水解效果的对比[J]. *皮革与化工*, 2017, 34 (3): 1—12.]
- [27] Wu N N, Zheng L, Li Y F, et al. Research progress in the treatment technologies of tannery wastewater[J]. *Technology of Water Treatment*, 2017, 43 (1): 1—5, 21. [吴娜娜, 郑璐, 李亚峰, 等. 皮革废水处理技术研究进展[J]. *水处理技术*, 2017, 43 (1): 1—5, 21.]
- [28] Xia H, Yang D M. Review of tanning wastewater and its treatment situation[J]. *Leather and Chemicals*, 2014, 31 (1): 25—29. [夏宏, 杨德敏. 制革废水及其处理现状综述[J]. *皮革与化工*, 2014, 31 (1): 25—29.]
- [29] Yang W H, Cheng B Z. Research of chromium extraction in sludge from tannery[J]. *China Leather*, 2019, 48 (5): 38—41, 48. [杨文华, 程宝箴. 制革污泥中铬的提取探究[J]. *中国皮革*, 2019, 48 (5): 38—41, 48.]
- [30] Zhou J J, Ma H R, Dong H X, et al. Research progress on resourceful treatment and disposal of tannery sludge[J]. *China Leather*, 2018, 47 (4): 44—49. [周建军, 马宏瑞, 董贺翔, 等. 制革污泥资源化处理和处置研究进展[J]. *中国皮革*, 2018, 47 (4): 44—49.]
- [31] Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Soil environmental quality-Risk control standard for soil contamination of development land: GB 36600-2018 [S]. Beijing: China Standard Press, 2018.[生态环境部. 土壤环境质量-建设用地土壤污染风险管控标准: GB 36600-2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.]
- [32] Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Soil environmental quality-Risk control standard for soil contamination of agricultural land: GB 15618-2018[S]. Beijing: China Standard Press, 2018.[生态环境部. 土壤环境质量-农用地土壤污染风险管控标准: GB 15618—2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.]
- [33] Wang Y F, Liu L, Wang J Y, et al. Study on pollution characteristics of decommissioned sites of typical tanning enterprises[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2019, 37 (6): 153—155. [王宇峰, 刘磊, 汪俊玉, 等. 典型制革企业退役场地污染特征研究[J]. *中国资源综合利用*, 2019, 37 (6): 153—155.]
- [34] Zhang X M, Zhang X Y, Zhong T Y, et al. Spatial distribution and accumulation of heavy metal in arable land soil of China[J]. *Environmental Science*, 2014, 35 (2): 692—703. [张小敏, 张秀英, 钟大洋, 等. 中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究[J]. *环境科学*, 2014, 35 (2): 692—703.]
- [35] He Y F, Wang H C, Chen J, et al. Preliminary investigation report on three tannery sludge dumps and their surrounding environment in Shanglin Village, Zhouwangmiao Town, Haining City[R]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.[何云峰, 王洪才, 陈杰, 等. 海宁市周王庙镇上林村三处制革污泥堆场及其周围环境初步调查报告[R]. 杭州: 浙江大学, 2015.]
- [36] Makdisi R S. Tannery wastes definition, risk assessment and cleanup options, Berkeley, California[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1991, 29 (1): 79—96.
- [37] Kong X K, Huang G X, Han Z T, et al. Vertical distribution characteristics of pollutants in a typical soil profile in the tannery sludge landfill site[J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2017, 15 (6): 96—100. [孔祥科, 黄国鑫, 韩占涛, 等. 制革污泥堆存场地典型土壤剖面中污染物的垂向分布特征[J]. *南水北调与水利科技*, 2017, 15 (6): 96—100.]
- [38] Rashid H, Farooqi A, Takemura J. Seasonal variation and seepage identification of chromium from tanneries effluent into groundwater in District Kasur Pakistan[J]. *World Applied Sciences Journal*, 2013, 24 (4): 436—443.
- [39] Asfaw T B, Tadesse T M, Ewnetie A M. Determination of total chromium and chromium species in Kombolcha Tannery wastewater, surrounding soil, and lettuce plant samples,

- South Wollo, Ethiopia[J]. *Advances in Chemistry*, 2017, 2017: 1—7.
- [40] Thangavel P, Naidu R. Fate and behaviour of chromium at the long-term tannery waste-contaminated site near Adelaide//Naidu R[C]. *Towards Better Management of Soils Contaminated with Tannery Waste*. Canberra: ACIAR, 1998: 71—74.
- [41] Bini C, Maleci L, Romanin A. The chromium issue in soils of the leather tannery district in Italy[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2008, 96 (2/3): 194—202.
- [42] Tariq S R, Shaheen N, Khaliq A, et al. Distribution, correlation, and source apportionment of selected metals in tannery effluents, related soils, and groundwater—A case study from Multan, Pakistan[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, 166 (1/2/3/4): 303—312.
- [43] Mandal B K, Vankayala R, Uday Kumar L. Speciation of chromium in soil and sludge in the surrounding tannery region, ranipet, Tamil Nadu[J]. *ISRN Toxicology*, 2011, Article ID: 697980.
- [44] Castillo N A, Garcia-Delgado R A, Cala Rivero V. Electrokinetic treatment of soils contaminated by tannery waste[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 86: 110—114.
- [45] Kumar A R, Riyazuddin P. Chromium speciation in a contaminated groundwater: Redox processes and temporal variability[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 176 (1/2/3/4): 647—662.
- [46] Sivakumar D. Groundwater quality assessment around Nagalkeni tannery Industrial Belt[J]. *International Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2014, 8(3): 320—325.
- [47] Halim M A, Sumayed S M, Majumder R K, et al. Study on groundwater, river water and tannery effluent quality in Southwestern Dhaka, Bangladesh: Insights from multivariate statistical analysis[J]. *Journal of Natural Science and Sustainable Technology*, 2011, 5 (3): 125—147.
- [48] Davis A, Kempton J H, Nicholson A, et al. Groundwater transport of arsenic and chromium at a historical tannery, Woburn, Massachusetts, USA[J]. *Applied Geochemistry*, 1994, 9 (5): 569—582.
- [49] Tariq S R, Shah M H, Shaheen N, et al. Statistical source identification of metals in groundwater exposed to industrial contamination[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, 138 (1/2/3): 159—165.
- [50] Afzal M, Shabir G, Iqbal S, et al. Assessment of heavy metal contamination in soil and groundwater at leather industrial area of kasur, Pakistan[J]. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 2014, 42 (8): 1133—1139.
- [51] Deepali K K, Gangwar K. Metals concentration in textile and tannery effluents, associated soils and ground water[J]. *New York Science Journal*, 2010, 3 (4): 82—89.
- [52] Muhammad A, Rakhshan K, Ikhtiar K, et al. Effect of heavy metals from tannery effluent on the soil and groundwater using multivariate analysis in district Sheikhpura, Pakistan[J]. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 2015, 19 (1): 48—55.
- [53] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Standard for groundwater quality: GB 14848-2017 [S]. Beijing: China Standard Press, 2017.[中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 地下水质量标准: GB 14848-2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.]
- [54] Yang L, Chen Z M, Liu Y P, et al. Effects of lime and activated carbon on remedying chromium contaminated soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(3): 518—525.[杨林, 陈志明, 刘元鹏, 等. 石灰、活性炭对铬污染土壤的修复效果研究[J]. *土壤学报*, 2012, 49 (3): 518—525.]
- [55] Li R, Deng H X, Na R S, et al. Effect of light aging on some toxic substances and shrinkage temperatures of fur goods[J]. *Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition*, 2016, 48 (5): 217—222.[李瑞, 邓航霞, 那日苏, 等. 光老化对毛革制品毒性物及收缩温度的影响[J]. *四川大学学报: 工程科学版*, 2016, 48 (5): 217—222.]
- [56] Milacic R, Stupar J. Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste-and sewage sludge-amended soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29 (2): 506—514.
- [57] Apte A D, Verma S, Tare V, et al. Oxidation of Cr (III) in tannery sludge to Cr (VI): Field observations and theoretical assessment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 121 (1/2/3): 215—222.
- [58] Balasoiu C, Zagury G, Deschenes L. Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA-contaminated soils: Influence of soil composition[J]. *The Science of the Total Environment*, 2001, 280 (1/2/3): 239—255.
- [59] Jean L, Bordas F, Bollinger J C. Chromium and nickel mobilization from a contaminated soil using chelants[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147 (3): 729—736.
- [60] Li G, Yang X L, Liang L L, et al. Evaluation of the potential redistribution of chromium fractionation in contaminated soil by citric acid/sodium citrate washing[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10: S539—S545.
- [61] Fu R B, Wen D D, Xia X Q, et al. Electrokinetic remediation of chromium (Cr) -contaminated soil with citric acid (CA) and polyaspartic acid (PASP) as electrolytes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 601—608.
- [62] Kantar C, Demiray H, Dogan N M. Role of microbial exopolymeric substances (EPS) on chromium sorption and transport in heterogeneous subsurface soils: II. Binding of Cr (III) in EPS/soil system[J]. *Chemosphere*, 2011, 82 (10): 1496—1505.
- [63] Jardine P M, Fendorf S E, Mayes M A, et al. Fate and transport of hexavalent chromium in undisturbed heterogeneous soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33 (17): 2939—2944.

- [64] Bartlett R, James B. Behavior of chromium in soils: III. Oxidation[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1979, 8(1): 31—35.
- [65] [65] Reijonen I, Hartikainen H. Oxidation mechanisms and chemical bioavailability of chromium in agricultural soil - pH as the master variable[J]. *Applied Geochemistry*, 2016, 74: 84—93.
- [66] Zhao L, Teng Y, Luo Y M. Present pollution status and control strategy of pesticides in agricultural soils in China: A review[J]. *Soils*, 2017, 49 (3): 417—427. [赵玲, 滕应, 骆永明. 中国农田土壤农药污染现状和防控对策[J]. *土壤*, 2017, 49 (3): 417—427.]

(责任编辑: 陈荣府)