

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2024.06.004

黄金鹏, 韦行, 孙梦强, 等. 重金属污染土壤电动修复技术研究进展及展望. 土壤, 2024, 56(6): 1173–1183.

重金属污染土壤电动修复技术研究进展及展望^①

黄金鹏^{1,2}, 韦行^{2*}, 孙梦强², 黄玲², 邹奇², 陈志良^{1,2*}

(1 中国环境科学研究院, 北京 100020; 2 广东省农田重金属污染土壤治理与修复工程技术研究中心, 生态环境部华南环境科学研究所, 广州 510535)

摘要: 土壤重金属污染因其隐蔽性、长期性和不可降解性已经成为全球土壤治理的主要挑战。电动修复技术是一种原位修复土壤重金属污染的高效修复方法, 然而在实际应用中却也存在一定的局限性。本文围绕电动修复技术的局限性(重金属溶解能力差、“聚焦”效应、能耗高)分别列举了当前应用较多的强化方法, 同时比较了几种类型的电动修复联用技术, 并介绍了电动修复技术在实际污染场地中的应用效果。最后, 对电动修复技术的相关研究进行了回顾总结, 展望了电动修复技术未来的发展方向。

关键词: 重金属污染; 土壤; 电动修复技术; 强化方法

中图分类号: X53 文献标志码: A

Research Progresses and Prospects of Electrokinetic Remediation Technology for Heavy Metal Contaminated Soil

HUANG Jinpeng^{1,2}, WEI Hang^{2*}, SUN Mengqiang², HUANG Ling², ZOU Qi², CHEN Zhiliang^{1,2*}

(1 Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100020, China; 2 Guangdong Province Engineering Research Center for Treatment and Remediation of Heavy Metal Contaminated Farmland Soil, South China Institute of Environmental Science, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510535, China)

Abstract: Soil heavy metal pollution has become a major challenge in global soil management because of its concealment, long-term and non-degradability. Electrokinetic remediation technology is an efficient method for in-situ remediation of soil heavy metal pollution, but there are some limitations in its practical application. In this paper, the limitations of electric remediation technology (poor heavy metal dissolution ability, “focusing” effect, high energy consumption) are listed respectively, and several types of electrokinetic combined technology are compared, and the application effect of electric remediation technology in actual contaminated sites is introduced. Finally, a comprehensive review and synthesis of the pertinent research on electric remediation technology is conducted.

Key words: Heavy metal pollution; Soil; Electrokinetic remediation; Strengthening methods

土壤是重要的自然资源, 可以提供广泛的商品和服务, 是人类赖以生存和发展的物质基础。伴随着社会经济的不断发展, 土壤重金属污染已经成为人类最为关注的生态环境问题之一^[1-2]。人为活动如废水排放、燃料燃烧、采矿等一系列行为造成了土壤中不同程度的重金属污染, 而进入土壤环境中的重金属又会通过食物链、食物网富集, 从而对人体健康产生危害; 长期的土壤重金属污染会导致土壤的肥力逐渐下降, 更有甚者会影响作物的正常生长进程, 最终导致作物减产, 引发粮食问题^[3]。

与有机污染物不同, 重金属在环境中不可生物降解, 因此土壤重金属污染修复主要有两种途径: ①改变重金属在土壤中的有效性, 常用的修复技术有固化/稳定化技术、玻璃化技术等; ②降低土壤中重金属总量, 代表性的修复技术包括土壤淋洗、电动修复、植物修复、微生物修复等。然而, 现有修复技术在应用中遇到一系列问题: 填埋、固化/稳定化技术等长效性难以保证, 可能造成二次污染^[4-5]; 土壤淋洗技术、玻璃化技术能耗和成本较高, 对土壤性质破坏较大, 容易造成土壤退化^[6-7]; 植物修复和微生物修复见效

①基金项目: 国家自然科学基金项目(42307337, 42377262, U22A20606)资助。

* 通讯作者(weihang@scies.org; chenzhiliang@scies.org)

作者简介: 黄金鹏(1999—), 男, 河南南阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤重金属污染修复与治理。E-mail: huangjp2022@163.com

缓慢,修复周期长,难以满足场地修复的时效性需求^[8]。因此,亟需探索一种能够将重金属从土壤中彻底去除、见效快、低成本的修复方法。

电动修复技术是一种适用于原位且能够快速修复重金属污染土壤的技术手段,尤其是在低渗透性土壤如高岭土等的修复应用中,表现出不俗的性能,具有广阔的应用前景^[9]。但是重金属的赋存形态和种类的多样性使得常规的电动修复技术往往不能很好地实现重金属的活化和迁移,无法达到理想的修复效果^[10]。此外,电动修复过程中还会出现“聚焦”现象、电极极化等增加能耗并且降低电动修复效率的不良效应。针对传统电动修复所面临的局限性,现已开展了大量的研究工作,提出了各种各样的强化方法,诸如电极优化、电解液强化、离子交换膜、可渗透反应屏障(PRB)等,实现了电动修复性能的增强,但对电动修复强化方法的研究却鲜有系统性的综合分析。因此,本文围绕电动修复的局限性,列举相关的强化方法以

及电动修复联用技术,同时介绍电动修复技术在实际污染场地修复中的案例,最后对电动修复技术进行总结和前景的展望,以期为电动修复技术在重金属污染场地修复中的绿色、高效应用提供科学的理论参考。

1 电动修复技术原理及局限性

1.1 电动修复技术原理

电动修复即通过电场的作用将重金属迁移富集至电极附近,随后去除,实现重金属与土壤分离的技术手段^[11]。试验装置如图 1 所示,使用两个相反的电极,即阳极和阴极,随后施加一定的电压梯度,由此产生强电流密度,驱动重金属活化,促使电场中的重金属污染物迁移至与其带相反电荷的电极附近,在相关电极附近积聚,以达到被去除或进一步回收^[12]。污染物的迁移是由电迁移、电渗流、电泳决定的,对于土壤重金属修复,通常是通过电迁移和电渗流作用向阴极移动^[13]。

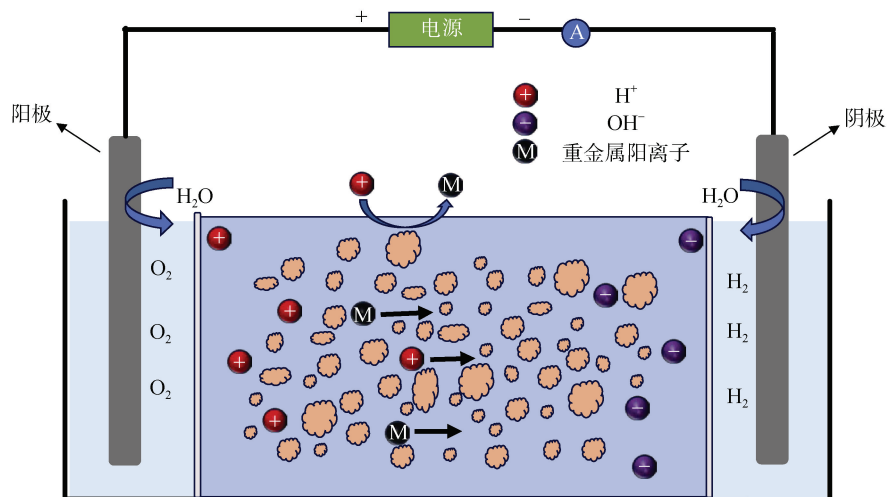


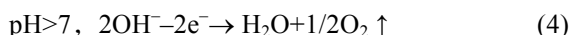
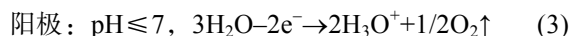
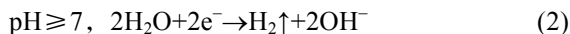
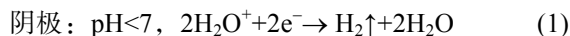
图 1 电动修复试验装置

Fig. 1 Schematic diagram of electrokinetic laboratory apparatus

1.2 电动修复技术局限性

电动修复的本质即通过外加电场的作用来加速污染物的迁移,重金属溶解能力的强弱及土壤溶液中重金属离子的含量是影响修复效率的限制性因素^[14]。传统电动修复技术将去离子水或是土壤孔隙水作为电解液,通过电解去离子水或土壤孔隙水产生 H^+ 来实现重金属的溶解,但是,在实际应用中去离子水或土壤孔隙水溶解重金属的能力有限,导致该方法对重金属的去除效果不佳^[15]。

电动修复的过程中,阴极和阳极所处的区域会发生相对应的电解水反应,阳极发生氧化反应,阴极发生还原反应,具体电解反应如下^[16]:



在电动修复过程中, H^+ 和 OH^- 通过电渗透和电迁移向相反的电极移动,将被修复土壤划分为酸性区域和碱性区域。而重金属的吸附沉淀等化学行为通常发生在碱性区域,在此情况下,重金属沉淀化合物的生成会堵塞土壤孔隙,导致“聚焦”现象的产生。另外, H^+ 和 OH^- 在迁移过程中,会产生 pH 突变区,电极的峰值 pH 区会改变离子的 Zeta 电位,带正电荷的离子可能会在高 pH 区变成负电

荷, 然后反向迁移, 这也会导致电动修复中的“聚焦”现象^[17]。此外, 整个电动修复过程均需要外加电场的存在, 因此电动修复也常常因为能耗问题被诟病。同样前两个限制性条件(重金属的溶解能力差以及“聚焦”现象的存在)也均会在无形中延长修复时间, 增加能耗。

2 电动修复技术强化方法

强化方法的使用可以消除电动修复过程中的不良效应, 提高修复效率。表 1 围绕重金属的溶解性、

“聚焦”现象和能耗 3 个电动修复的限制性因素进行了汇总, 列举了相关的强化方法及其特点。下文重点介绍各种强化方法的应用案例和修复效果。

2.1 重金属溶解性促进方法

土壤 pH 影响重金属的吸附和解吸过程, 较低的土壤 pH 有利于金属阳离子的解吸和溶解^[20,42]。现有研究中, 通常加入无机酸或有机酸降低土壤 pH, 促进重金属的解吸; 或者通过增溶剂如螯合剂及表面活性剂, 增加重金属在土壤介质中的迁移能力来提高电动修复对污染土壤中重金属的去除效果。

表 1 不同强化方法的原理及优点
Table 1 Principles and advantages of different enhanced methods

限制性因素 改善分类	强化方法	原理及优点	实例及相关参考文献
促进重金属 溶解性	酸性剂调节	pH 可以通过影响土壤重金属的吸附、解吸、沉淀、溶解等化学过程来控制其迁移转化, 添加试剂调节 pH, 可以增加重金属的溶解性, 促使污染物处于易去除状态	[18-20]
	螯合剂强化	螯合剂的加入可以与重金属形成水溶性金属螯合物, 增加重金属的迁移性, 使其有土壤固相进入土壤液相, 增加重金属在土壤液相中的溶解性, 提高重金属的去除效率	[21-23]
	表面活性剂 强化	表面活性剂可以改变土壤颗粒表面性质, 降低其表面张力, 促进重金属溶解, 提高重金属的迁移能力	[24-25]
避免“聚焦” 效应	电极接近法	一个电极逐渐接近另一个电极, 推移酸性区域或碱性区域, 消除 pH 突变区, 促进土壤 pH 均匀分布, 削减“聚焦”现象的不良影响	[26-27]
	极性交换法	短时间连续交换电极促进水电解产生的 H ⁺ 中和碱性区域, 消除“聚焦”现象	[28-31]
	离子交换膜	利用离子交换膜的选择透过性, 避免非目标离子进入修复系统, 选择不同的离子交换膜不仅可以消除“聚焦”现象, 也可以提高重金属的溶解性, 提高修复效率	[32-33]
能耗优化	脉冲电场	脉冲电力修复下, 可以很好地将土壤表面残余组分转化为弱结合组分, 提高修复效率	[34-37]
	太阳能电源	太阳能作为一种清洁能源可以避免直流电源带来的能耗高的问题, 将太阳能板与电力装置相连接即可使用, 没有传统直流电源的电损损耗和成本问题	[38-40]
	微生物燃料 电池	微生物燃料电池能够将无机物或有机物的化学能转化为电能, 具有反应条件温和、生物兼容性好、无污染等特点, 可以很好地优化电动修复的能耗问题, 具有广阔的应用前景	[41]

2.1.1 酸性剂 电动修复过程中酸性剂的加入可以调节 pH, 通过影响土壤重金属的环境行为和改变其化学形态, 促使污染物处于易去除状态。如 Bahemmat 等^[18]使用硝酸作为阴极电解质, 一方面可以降低 pH, 阻止金属氢氧化物沉淀的形成, 另一方面提高了土壤中 Co 和 Pb 的去除率(73.84% 和 62.88%)。Cameselle 等^[19]研究发现, 柠檬酸的加入能够活化重金属, 提高重金属的去除效率, 机理可归因于其对电渗流强度的增强作用, 也有利于土壤酸化, 增强了重金属的溶解性和迁移能力。Zhang 等^[20]的研究还指出, 除降低土壤 pH 外, 柠檬酸与重金属形成了可溶性的配合物, 在氯化钠和柠檬酸共同存在下土壤具有更高的氧化还原电位, 重金属的迁移能力增强, 更容易从土壤中解吸, 二者共同施加下土样中 Pb 和 Cd 的去除效率

分别达到了 80.37% 和 90.68%。一般来说, 无机酸要比有机酸具有更强的酸性, 但是无机酸会对土壤的理化性质和土壤原有生态系统造成不利的影响^[43], 因此, 综合修复效果和对土壤的影响, 开发利用可生物降解的有机酸将会是调节土壤 pH、增强电动修复的可行手段。

2.1.2 螯合剂 螯合剂是具有多基团的有机或无机配位体, 加入到土壤中可以与土壤中的重金属形成螯合物, 活化重金属, 增强其迁移能力。乙二胺四乙酸(EDTA)是最具代表性的螯合剂, 与大多数重金属都有很强的螯合性。Chang 等^[21]的研究揭示了 EDTA 可以和重金属形成络合物, 增加其迁移性, 在适当的电渗以及电迁移作用下, 添加了 EDTA 的土壤溶液 pH 可以保持在相对中性范围内, 不会引起土壤介质

的酸化。Zhang 等^[22]证明了 EDTA 对重金属的溶出作用优于柠檬酸, 与对照组相比, EDTA 对 Cd、Cu 和 Pb 的溶解能力最强, 同时重金属的生物可利用性得到了显著改善。但 EDTA 不易生物降解, 大量使用可能会造成土壤二次污染, 故研发使用高效绿色的新型螯合剂是目前的研究热点。如 Wang 等^[23]使用可生物降解螯合剂海藻酸钠和壳聚糖增强电动修复效果, 其中海藻酸钠凭借其丰富的官能团通过离子交换、络合等过程从土壤中解吸 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} , 二者总去除率分别为 95.69% 和 95.05%; 而壳聚糖则能在电场力作用下络合重金属离子形成交联壳聚糖凝胶, 提高重金属的去除效率; 证明了生物可降解螯合剂在修复重金属污染土壤中的适宜性。

2.1.3 表面活性剂 表面活性剂有亲水基团和疏水基团, 可以改变土壤颗粒表面特性和重金属的赋存形态, 增强重金属的溶解性和迁移效率。周建等^[24]的研究指出, 表面活性剂鼠李糖脂通过吸附在土壤颗粒上与重金属离子络合形成胶束, 降低土壤表面张力, 使得重金属离子解吸, 增加其迁移性。Tang 等^[25]采用鼠李糖脂、皂苷和槐脂 3 种表面活性剂强化电动修复, 结果显示, 3 种增强剂在酸性条件下均具有螯合能力, 这种特性归因于三者表面皆具有羧基和羟基官能团, 能够与重金属形成稳定的络合物, 增强重金属的去除效率, 以 Ni 和 Zn 为例, 经 3 种表面活性剂共同强化后二者的去除效率分别为 $60.8\% \pm 2.12\%$ 和 $73.8\% \pm 6.23\%$, 均高于空白组, 验证了生物表面活性剂在重金属污染土壤修复中的可用性。

2.2 “聚焦”现象避免方法

“聚焦”现象主要有两个解决思路, 一种是通过物理方法改善聚焦区域内的离子迁移, 如电极接近法, 缩短阴阳两极之间的距离, 实现增大电压梯度, 电场力增加, 增强金属离子的迁移能力; 另一种则是调节 H^+ 、 OH^- 的分布, 避免土壤中重金属氢氧化物沉淀的形成, 如极性交换和离子交换膜, 前者通过极性交换过程利用 H^+ 中和 OH^- , 后者则是限制 H^+ 和 OH^- 的迁移。

2.2.1 电极接近法 电极接近法即在电动修复过程中将某一个极性的电极进行固定, 随着修复的进行, 将另一个极性的电极不断向该固定的电极移动接近^[44]。根据移动电极的差异, 可分为阳极接近法和阴极接近法。在修复阳离子型重金属(如 Cd^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Pb^{2+} 等)污染土壤时, 可以采用阳极接近法; 而对于一些阴离子型重(类)金属如砷酸根时, 则需要应用阴极接近法进行修复。

采用阳极接近法进行强化修复时, 一方面移动过程中阳极所产生的 H^+ 将促进重金属的溶解, 随着修复的进行, 更多的重金属进行解吸和溶解; 另一方面阳极的移动也压缩了“聚焦”现象的区域, 将其逼近阴极附近, 由此重金属在阴极附近大量积累沉淀^[45]。Rajić 等^[26]同时应用了移动阳极和延长阴极室长度的强化技术, 通过产生更多的 H^+ 促进 Pb^{2+} 解吸, 同时氧的生成导致氧化还原电位升高, Pb 得以转化为更可溶的形态组分, 相较于常规处理下 Pb 的总体去除率提升了 24%。

相对应的另一种强化方法为阴极接近法。阴极接近法可以通过推移碱性区, 促进 pH 均匀分布, 消除“聚焦”效应, 增强重金属离子的电渗流和电迁移过程。Yao 等^[27]研究了阴极接近法强化修复 As 污染土壤的效果, 试验发现阴极在移动过程中可以形成碱性环境, 碱性峰的存在可以促进 As 的迁移, 在土壤中部以及阳极区域土壤 As 的含量均有降低, 采用阴极接近法和 Fe^0 -PRB(可渗透反应屏障)组合的电动强化修复技术对 As 的去除率是单独使用电动修复技术的 9 倍。

2.2.2 极性交换法 极性交换法是指在电动修复的过程中短时间内连续切换阴阳两个电极的极性。在改变两极极性后, 水电解反应生成的 H^+ 和 OH^- 会在阴阳两极均有生成, 由此土壤的 pH 可以处于一个稳定的中性范围, 避免阴极区域 OH^- 大量聚集引起重金属沉淀^[28-29], 同时避免土壤中还原电位降低, 而有利于电渗机制^[30]。

Cai 等^[28]采用极性交换的强化方法对 Pb 污染土壤进行电动修复, 结果表明, 当电压梯度为 1 V/cm 、电极交换间隔 48 h 时, Pb 的去除效率最高为 87.7%, 远远高于常规电动修复处理下的 61.85%。极性交换电场的应用导致 Cd 污染物由电极附近迁移至中间段, 且这部分 Cd 多以可交换态存在, 在此区域可以联用植物修复技术, 采用超富集植物去除 Cd 污染物; 而在电极附近仍可以通过电化学过程实现 Cd 的去除^[30]。极性交换技术不需要添加其他的化学试剂和应用复杂的设备, 而且易自动化, 仅需要控制好电流强度和电极室中的 pH 就可以实现, 是一种经济有效的强化修复方法^[29]。极性交换频率对电解质和土壤 pH 也会有影响, 极性交换可以解决电动修复过程中对土壤 pH 的不利影响, 在合理的极性交换频率下可以使土壤 pH 维持中性, 但是极性交换强化方法的应用会增强电流, 导致重复的电迁移, 电解液中的 Cr 可能会在电解过程中回到土壤中^[31]。

2.2.3 离子交换膜 对于传统的电动修复装置,通常在电极室和土样室之间加装滤纸来隔离土壤样品和电解质,但是滤纸的存在并不能避免水电解产生的 H^+ 和 OH^- 的迁移。因此,在重金属污染土壤的电动修复过程中加入离子交换膜,利用离子交换膜的特异选择性,可以避免多余非目标离子在电动修复过程中进入电解室。

阳离子交换膜可以阻止阴离子的透过迁移,而阴离子交换膜则会阻止阳离子透过膜运动。Song等^[32]的研究中采用了双阳离子交换膜来强化电动修复技术,一方面阴极附近的阳离子交换膜可以阻止 OH^- 从阴极到土壤的迁移,同时也不会和螯合剂EDTA竞争吸附重金属离子;另一方面阳极附近的阳离子交换膜允许 H^+ 的通过,与阴极电解质混合中和,维持低pH环境,增加重金属离子的解吸,此外该阳离子交换膜的存在也可以阻止去除的重金属-EDTA配合物进一步迁移至阳极。Liu等^[33]提出了双极膜(BPM),即由阴离子交换膜、阳离子交换膜和中间层组成的离子交换膜,采用双极膜法可以同时去除污染土壤中的Cr(III)和Cr(VI),去除效率均达99.8%,同时还具有电流效率高、能耗低的优点,在几乎相同的装置空间内可以处理更多的土壤。在电动修复过程中离子交换膜的存在可以控制 H^+ 和 OH^- 在土壤中的迁移,无需添加化学试剂等来避免土壤环境pH的变化,且不影响整体去除效率。

2.3 电动修复能耗优化方法

电动修复的本质即通过将电能转化为势能,促进目标污染物的迁移,因此能耗问题是电动修复方法实际应用过程中必须面对的一个重要限制因素^[46]。不同的供能电源、电极材料、电压值等都会对电耗产生影响,本文主要列举了脉冲电场、太阳能电源以及微生物燃料电池3种强化方法对电动修复能耗的优化。

2.3.1 脉冲电场 脉冲电动力学修复相比较于普通电动力学修复虽然没有表现出更高的电渗透流量,但整体的去除效率却更高,具体表现为在脉冲电动力学修复下,土壤表面残余组分更易转化为弱结合馏分,由此提高去除效率^[34-35]。而且在相同的条件下,脉冲电动力学修复电能消耗仅为普通电动力学修复的50%,在能耗方面显现出更大的优势,有利于降低电能的消耗。在脉冲占空比对重金属污染土壤脉冲电动力学修复影响的相关研究中,脉冲占空比的提高可以增加重金属的去除效率^[36];然而脉冲占空比的提高也带来了电压梯度和电导率的提高,给能耗带来压力^[37]。因此,选择适当的脉冲占空比,才能在达到低能耗的条

件下实现高效的重金属去除。

2.3.2 太阳能电源 太阳能作为一种清洁的可再生能源可以避免直流电源带来的高能耗问题。太阳能技术通过将光能转化为电能,将太阳能板与电力装置相连接即可使用,没有传统直流电源的电能损耗和成本问题。Zhou等^[38]对太阳能和直流电供应下的电动修复效果进行对比,结果表明,太阳能供应下足以维持电动修复含Cr污染土壤所需的电场强度。Jeon等^[39]通过试验对比计算了太阳能和传统直流电源在修复As污染土壤中的耗电量,结果显示,太阳能发电的能源成本仅为直流电源的50%。Hassan等^[40]的试验表明,在相同能耗的基础上,相比使用传统的直流电源,来自太阳能的间歇电流导致土壤所有区域的pH更低,对Cu的去除效率也更高,加上双阳极技术的应用可以成功从75%的土壤中去Cu,最高去除率可达92%。

2.3.3 微生物燃料电池 微生物燃料电池(MFC)是一种新型的发电技术,已经逐步进入土壤重金属修复领域。MFC常见的双室结构由阳极室、质子交换膜、阴极室组成,其工作原理是微生物通过氧化有机物产生电子和质子,由于阴极和阳极之间的电势差,电子经由外部通路传递到阴极,在阴极区供给电子受体,而质子则通过溶液或者质子交换膜迁移至阴极区,与最终的电子受体(通常是 O_2)结合接受电子生成水,形成回路,产生电能^[47]。在阳极,微生物多以氧化有机底物为主,如乙酸钠和葡萄糖,来产生电子。常用的微生物多以具有转移电子能力的地杆菌和希瓦氏菌等生物菌群为主^[48-49]。MFC代替直流电源放在电动装置的阳极室中,将有机物等营养物质加入阳极室,微生物通过氧化作用产生并释放电子,经由外部导线传递至阴极,当重金属在阴极作为电子受体时,可以实现对重金属的回收。Habibul等^[41]研究证明MFC产生的电流可以为驱动重金属从阳极到阴极的电迁移过程提供动力,然而MFC产生的低电压会使修复时间拉长,经过143 d和108 d的运行,阳极区域Cd和Pb的去除效率分别为31.0%和44.1%。MFC作为动力驱动电动修复技术具有成本效益和环保性,在土壤重金属修复中具有广阔的应用前景。

3 电动修复技术与其他技术的耦合

在某些情况下,电动修复技术处理后的土壤并不足以达到可接受的环境水平。电动修复技术与其他技术的耦合已经被证明可以有效去除污染土壤中的重金属,相较于电动技术的单独使用,联用技术的开展

可以弥补电动修复技术的不足,放大其优点,提高电动修复的效率以及污染重金属的去除率。表 2 列举并总结了电动技术与其他技术耦合的作用、优缺点和影响修复效果的关键点,概括为以下几个方面。

表 2 电动技术与耦合技术的作用、优缺点和影响修复应用的关键点
Table 2 Roles, advantages and disadvantages of electrokinetic and coupled technology, and key points affecting their repair application

技术	电动的作用	耦合技术的作用	优点	缺点	关键点
电动-淋洗	提高重金属迁移性	吸附重金属	去除效率高	对土壤环境的干扰	淋洗剂的选择
电动-微生物	提高重金属迁移性	解吸释放重金属	去除效率高	修复周期长	微生物适宜的生存环境
电动-植物	提高重金属的溶解度和可利用度	解吸释放重金属	环境扰动小	修复周期长	植物的选择, 试验参数的设置
电动-PRB	提高重金属迁移性	吸附富集重金属	去除效率高	PRB 材料难以再生	PRB 的选用及安放位置

3.1 电动修复与土壤淋洗耦合

土壤淋洗通常在土壤渗透性低于 1.0×10^{-4} cm/s 时修复效率不佳,需要和其他技术联用增强修复性能^[50]。电动修复可以在土壤中形成电渗流,与土壤淋洗联用可以有效提升土壤中重金属的去除效率。在淋洗剂 EDTA 作用下大多数金属可以被络合进入土壤溶液,结合电动过程可以显著提高金属离子的溶解和迁移能力,从而提升去除效率^[51]。马强等^[10]的研究表明,采用 KCl 和 KNO₃ 作为淋洗剂处理后的污染土壤可以显著提升后续电动修复的效率,对于重金属 Cu 和 Cd 的效果尤为明显。Yang 等^[52]将有机酸提取与电化学吸附结合,在 pH 8.3 的柠檬酸钠和 0.9 V 电压的共同作用下,土壤中 Cu 和 Zn 的总量分别降低了 64.1% 和 20.8%,生物有效态含量分别降低了 81.6% 和 23.5%。此外, Xu 等^[53]构建了一种不对称交流电化学耦合土壤淋洗修复平台,在制备的氨脲化多孔碳功能电极和非对称交流电的协同作用下实现了对螯合态重金属的非破坏性解络和目标重金属的选择性还原沉积,同时淋洗剂循环再生,土壤中的养分离子(如 Ca²⁺、Mg²⁺)得益于还原电位的差异保留在土壤溶液中,由此,该修复技术实现了高效、绿色、可持续的土壤重金属修复。

3.2 电动修复与微生物修复耦合

电动-微生物联用技术建立在微生物的生物浸出作用之上,微生物通过生物浸出作用改变重金属的赋存形态,增强其迁移能力,然后通过电动过程去除。Chen 等^[54]发现,电动-微生物联用修复技术可以通过电动力学效应输送营养物质或电子受体至污染区域,为微生物与污染物的后续过程提供优良环境,提高微生物修复的效率,且研究结果显示,30 d 修复后,土壤中超过 60% 的金属和 90% 的持久性有机污染物被去除。马永松等^[55]研究了不同的电压梯度下电动-微生物法在修复石油和 Ni 污染土壤中的效果,结果表明,一方面有效的电场强度可以激发微生物的活

性,使得微生物对石油烃的降解能力随着电压升高而升高,但在高电压下(>1 V/cm)时,会表现出抑制作用;另一方面,电场和微生物作用下对重金属的赋存形态有很大影响,电压升高更有利于残渣态重金属的迁移,提高重金属 Ni 的去除效率。

3.3 电动修复与植物修复耦合

植物修复即通过植物的提取、吸收、分解、转化或固定等一系列过程,降低或是消除土壤中的重金属。其中,主要是利用超积累植物提取土壤中重金属污染物蓄积在植物体内,然后收获植物,以达到去除污染物的目的^[56]。植物根系对重金属的吸收利用在很大程度上依赖于重金属的生物可利用性,电动修复的加入可以缓解这部分限制^[57]。Mao 等^[58]的研究证实,电动过程下 Pb、As、Cs 的溶解度和生物可利用度明显提升,植物的根部和茎部均积累更多的重金属,电动处理是增强植物对 Pb、As、Cs 提取效率的可行手段。Luo 等^[59]的研究发现,植物组织中重金属含量与电压强度存在线性关系,即适宜的电场可以强化植物修复的生物量和累积的重金属含量,然而在一定程度上这也提升了非目标富集金属的蓄积量,因此,在修复多重金属污染土壤时,要注意电压强度对非目标蓄积重金属活性增强导致的浸出风险。

3.4 电动修复与可渗透性反应墙耦合

可渗透反应屏障(PRB)去除重金属的作用机理主要有沉淀、络合和电化学还原。通过将电动修复技术与 PRB 技术联用,PRB 在电渗流和电迁移过程中充当吸附剂的角色,吸附捕捉污染土壤中的目标金属离子,可以在一定程度上避免由于大量重金属离子迁移至电极所造成的电极腐蚀现象^[46]。

电动修复与 PRB 联用技术可以提高整体的修复效率,较为广泛的 PRB 材料主要有:沸石^[60]、零价铁^[61]、活性炭^[62]、雾化渣^[63]等。Ghobadi 等^[64]利用堆肥作为新型反应性过滤介质(RFM)研究其对污染土壤中 Cu 的去除率,结果表明,恒定电流下堆肥是

一种很有前途的绿色 RFM,可以在土壤中产生低 pH 环境,增强电动修复过程中重金属的去除,土壤中 Cu 的提取率提高至 84.09%,且堆肥得到了再生和利用。Wang 等^[65]合成了一种新型材料——胺化电纺丝纳米纤维膜(PAN/ HPEIENFM),并将其作为 PRB 材料与电动修复联用原位修复 Cr(VI) 污染土壤,结果表明,该膜对 Cr(VI) 有很强的吸附能力,Cr 可以与膜上的含氮官能团发生氧化还原反应,与电动修复联用大大提升了该材料对 Cr(VI) 的固定能力,

同时该体系对土壤原有生境扰动不大,并且可以再生循环使用。

4 电动修复技术在污染场地中的应用

近年来,国内外不乏有污染场地电动修复的实际案例,相比单独电动修复,强化技术的应用往往能够更好地凸显电动修复的优势,同时也表现了优异的修复效果。表 3 总结并罗列了强化电动修复技术在实际污染场地修复的案例。

表 3 电动修复技术的实际修复案例
Table 3 Practical case studies of electric remediation technology

试验方法	污染场地	污染物种类	污染物初始浓度(mg/kg)	修复时间(d)	修复效率(%)	参考文献
电动修复	矿区附近污染稻田	Cd	3.68	14	74	[66]
电动+植物(桉树)	电子废弃物污染场地	Cd	0.89 ± 0.19	120	—	[67]
		Pb	102.5 ± 21.6			
		Cu	96.1 ± 18.2			
电动+植物(玉米)	陶瓷厂附近污染农田	Pb	5.672	114	63	[68]
电动+阴极强化	电镀厂	Cu	172.9	30	85.7	[69]
电动+电极强化	废弃军事射击场	Pb	1 596.3 ± 194.8	100	39.5 ± 35	[70]
电动+电极强化	重金属污染水稻土	As	12.65 ± 7.36	28	71.0	[71]
		Cu	19.21 ± 12.88		6.0	
		Pb	53.84 ± 45.83		32.0	
电动+电化学氧化工艺	废弃钢铁厂回填场地	Ni	148.3 ± 16.5	120	40.9 ~ 49.1	[72]
		Cr	204.7 ± 19		7.7 ~ 32.7	

电动修复技术应用于污染土壤的修复已有 30 多年的历史,是一种极佳的原位修复技术,特别是应用于面积小、土壤表层和要求快速处理的场地污染土壤修复中,具有极强的适用性。Cai 等^[66]对 Cd 污染水稻土进行实地电动修复,修复前后分别在 0 ~ 10、10 ~ 20 和 40 ~ 50 cm 土层的阳极附近、阴极附近和电场中间位置采集土壤样品,经过为期 14 d 的修复周期,结果显示,在中试规模(4 m²)下,所有土层中 Cd 均被大部分去除,去除率自上而下分别为 87%、72% 和 54%,然而在全尺度规模(200 m²)下,仅在表层(0 ~ 10 cm)实现了 74% 的去除率。在实际污染场地如水田中应用高电压梯度是不现实的,因此在低电压和低能量的需求下,原位电动修复在土壤表层可以取得较好的修复效果,但是有必要根据现场进行更多相关的电压梯度研究,扩大其适用性及适用范围。

电动修复与植物修复联用可以提高重金属污染场地土壤的修复效果和经济效益。Luo 等^[67]利用太阳能电池和传统蓄电池提供的电场与桉树联用修复了一个电子垃圾污染的场地,两种电源的电场作用下

Cd、Pb、Cu 的生物富集系数(BCFs)从 0.63、0.38、0.51 分别提高到了 1.49、0.59、0.75 和 1.66、0.70、0.84,大大提高了植物对污染物的去除效率。Chang 等^[68]在 Pb 实际污染农田中应用电动修复与植物修复交替的方法,通过电动修复—玉米—电动修复 3 个阶段的处理,其中每个阶段对 Pb 的去除效率分别为 25%、5% 和 30%,实现了对 Pb 约 63% 的去除,同时土壤 pH 保持在一个稳定的范围,且耗电量较低。但是电动联合植物修复在污染场地中的应用也存在局限性,比如修复时间通常较长,也需要考虑植物的存活率和生长期问题,在扩大试验规模后存在种植和技术难度。

电动修复的电极强化方法在实际污染场地中也有相关应用。刘惠等^[69]利用乳酸和柠檬酸为阴极池强化液对某电镀厂 Cu 污染场地进行修复,结果显示,乳酸处理(24 d)下阳极和阴极区域 Cu 的去除效率分别为 52.6% 和 35.7%,明显优于柠檬酸(17d)处理下的 27.2% 和 17.5%,且与已有修复研究相比,乳酸强化修复相对能耗较低,Cu 的去除率也高于平均水平。Lee 等^[70]制备了两个六角形排列的电极系统(外

侧 10 个阳极, 中间 2 个阴极), 同时添加浓硝酸作为增强剂调节 pH, 历时 100 d 实现了对废弃军事靶场污染土壤的原位修复, Pb 和 Cu 的平均去除率分别为 $39.5\% \pm 35\%$ 和 $63.8\% \pm 12\%$ 。Kim 等^[71]评估了一维平行电极在污染稻田原位电动修复的可行性, 经过 24 周的持续修复, Cu(48.7%) 和 Pb(54.5%) 的平均水平降低至调控水平, 但 As 的修复效果虽然实现了 48.9% 的去除率, 但并未达到规定水平, 归因于土壤下层(>0.4 m)区域重金属的去除受到地下水的影响, 且平行电极结构电流强度表现也不如二维六边形结构电极。Hsueh 等^[72]开发了电动修复和电化学氧化(ECGO)相结合原位去除重金属污染的工艺, 采用六边形电极结构和 Fe/Al 氧化电极强化对 Ni 和 Cr 的修复去除, 分别实现了最高 49.1% 和 32.7% 的修复效率, 证明电动修复/ECGO 工艺与 Fe/Al 氧化电极相结合是一种值得开发的原位技术, 此外, 修复过程中发现深层土壤重金属向浅层垂直迁移的行为, 为深层次土壤原位修复开辟了新途径, 未来可以联合其他修复技术建立完整的修复系统, 实现对深层次土壤的高效修复。

近年来, 不乏有污染场地电动修复的成功案例出现, 但污染场地现场修复的案例体系还不够完整, 工程案例也不够丰富。这主要是因为实施的技术要求较高, 试验设计过于复杂, 处理的土壤或地下水规模相对较小, 导致电动修复技术难以在大型工程中应用。此外, 土壤类型、土壤结构和实际现场条件下土壤本身的不均一性也会大大影响污染物在电场中的迁移转化。另外, 从工程案例目标出发, 大面积修复时电极数量需求大、场地布置的难度和设备成本也是一个重要的制约因素。电极材料的选择还需要符合长期耐腐蚀的特点和良好的工程性能, 这也是电动修复工程应用中面临的难题^[73]。

5 总结与展望

电动技术在修复重金属污染土壤方面是一种极具潜力的重金属分离方法, 在实验室规模已经得到了充分的验证, 同时在污染场地修复应用方面也取得了不错的修复成效。尽管存在一定的限制性因素, 但已经有了相当丰富的强化技术予以克服, 同时还能与其他修复技术联用增强修复效果, 有望应用于更广泛的场景。为此, 建议未来应更加关注以下几个研究方向:

1) 电动修复过程中, 增加重金属的溶解主要通过降低土壤 pH 或使用增溶剂来实现, 但在调节土壤 pH 的同时要避免过度酸化导致对土壤环境的破坏。

另外, 螯合剂和表面活性剂的使用也应避免其与土壤和电极发生反应。因此, 未来有必要积极探寻研究环保友好型增溶剂在土壤修复中的应用。

2) 电动修复过程中, pH 和离子浓度分布不均会导致“聚焦”效应的产生, 与之对应的 3 种强化方法中极性交换法可能会引起污染物的反复迁移, 而离子交换膜也需考虑膜污染和堵塞等问题, 相比之下电极接近法是通过物理手段来解决或规避“聚焦”效应, 没有额外添加试剂, 是一种经济、环保的强化方法。电极接法增加场强的同时也能增强离子的迁移能力, 但目前的应用范围多为实验室阶段, 将其扩大到工程应用中必然会增加操作的复杂性。因此, 有必要进一步厘清电极接近法的工作原理和适用范围, 完善并简化电极接近法的技术体系, 以在场地修复中与工程设施相结合实现污染场地的原位修复, 这也将为重金属污染场地修复提供一种新的可行的修复手段。

3) 作为修复手段, 能耗和修复效果一样重要, 脉冲电场方法可以显著降低能耗, 提高电能的有效利用率, 开发利用太阳能以及微生物燃料电池等可再生能源作为动力源可以节约成本。然而还需要注意的一项则是电极材料, 在整个修复过程中电极与电源相连且进行一系列电化学反应, 电极消耗、损坏都会带来整体能耗的升高和修复效率的降低。目前已有研究通过化学改性制备功能化电极, 凭借其高比表面积和丰富的表面官能团显著提升对重金属的去除效率^[74]。因此, 能耗优化的同时选用电导率高、表面积大等特性的新型高效电极材料也是未来电动修复技术的优化方向。

4) 污染土壤的治理和修复是一个受多种因素影响的复杂过程。单一电动修复技术效率较低, 多种技术的联合使用更受青睐, 构建联合协同修复技术平台, 各种技术之间互补可以更高效地修复土壤。近年来, 电动修复技术与不对称交流电化学的一体化修复平台为修复回收污染土壤中的重金属提供了更多的可能性, 在低成本的优势下甚至可以实现对重金属的选择性还原回收^[75-76]。因此, 电动修复联用技术仍有很大的发展空间, 在联用技术的基础上, 辅以强化技术或者新型材料及工艺以达到低成本、可持续修复的目的将会是未来的研究重点。

5) 尽管污染场地重金属修复工作引起了研究人员的广泛关注, 但现场规模的电动修复技术仍然存在一些问题, 现场修复的案例较少, 还需进一步的应用研究, 如电解液中的重金属回收和电解液的循环利用, 实际应用过程中电源的供给、电极材料的选择等。

此外, 大部分污染场地多以重金属、有机物复合污染为主, 因此, 发展强化电动修复技术对多种污染物土壤的修复研究也是必不可少的。

参考文献:

- [1] 张江周, 李奕赞, 李颖, 等. 土壤健康指标体系与评价方法研究进展[J]. 土壤学报, 2022, 59(3): 603–616.
- [2] 保欣晨, 马骄阳, 徐武美, 等. 西南某矿区土壤重金属的人体生物有效性及健康风险评估[J]. 土壤学报, 2023, 60(2): 458–468.
- [3] 陈世宝, 王萌, 李杉杉, 等. 中国农田土壤重金属污染防治现状与问题思考[J]. 地学前缘, 2019, 26(6): 35–41.
- [4] Shi J J, McGill W B, Chen N, et al. Formation and immobilization of Cr(VI) species in long-term tannery waste contaminated soils[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(12): 7226–7235.
- [5] 常春英, 曹浩轩, 陶亮, 等. 固化/稳定化修复后土壤重金属稳定性及再活化研究进展[J]. 土壤, 2021, 53(4): 682–691.
- [6] Xiao R, Ali A, Wang P, et al. Comparison of the feasibility of different washing solutions for combined soil washing and phytoremediation for the detoxification of cadmium (Cd) and zinc (Zn) in contaminated soil[J]. Chemosphere, 2019, 230: 510–518.
- [7] Hu L Y, Ma J L, Yue Y, et al. Fixation stability of glass matrix co-existent with crystal phases for heavy metals formed by high-temperature vitrification[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2021, 28(11): 13660–13670.
- [8] 王赛怡, 王逸君, 赵亚洲, 等. 土壤重金属污染及其植物修复研究进展[J]. 农学学报, 2023, 13(2): 20–23, 32.
- [9] 张益硕, 周仲魁, 杨顺景, 等. 重金属污染土壤修复原理与技术[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(10): 124–134.
- [10] 马强, 卫泽斌, 吴启堂. 化学淋洗联合电动技术修复重金属污染土壤的效果及其机制[J]. 环境科学, 2023, 44(3): 1668–1677.
- [11] 赵鹏, 肖保华. 电动修复技术去除土壤重金属污染研究进展[J]. 地球与环境, 2022, 50(5): 776–786.
- [12] 周东美, 邓昌芬. 重金属污染土壤的电动修复技术研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(4): 505–508.
- [13] Virkutyte J, Sillanpää M, Latostenmaa P. Electrokinetic soil remediation—critical overview[J]. Science of the Total Environment, 2002, 289(1/2/3): 97–121.
- [14] Wen D D, Fu R B, Li Q. Removal of inorganic contaminants in soil by electrokinetic remediation technologies: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 401: 123345.
- [15] Cameselle C, Pena A. Enhanced electromigration and electro-osmosis for the remediation of an agricultural soil contaminated with multiple heavy metals[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2016, 104: 209–217.
- [16] Pomes V, Fernandez A, Costarramone N, et al. Fluorine migration in a soil bed submitted to an electric field: Influence of electric potential on fluorine removal[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 159(2/3): 481–490.
- [17] Wu J N, Wei B, Lv Z W, et al. To improve the performance of focusing phenomenon related to energy consumption and removal efficiency in electrokinetic remediation of Cr-contaminated soil[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 272: 118882.
- [18] Bahemmat M, Farahbakhsh M. Catholyte-conditioning enhanced electrokinetic remediation of Co and Pb polluted soil[J]. Environmental Engineering and Management Journal, 2015, 14(1): 89–96.
- [19] Cameselle C, Gouveia S, Cabo A. Enhanced electrokinetic remediation for the removal of heavy metals from contaminated soils[J]. Applied Sciences, 2021, 11(4): 1799.
- [20] Zhang Y J, Chu G H, Dong P, et al. Enhanced electrokinetic remediation of lead- and cadmium-contaminated paddy soil by composite electrolyte of sodium chloride and citric acid[J]. Journal of Soils and Sediments, 2018, 18(5): 1915–1924.
- [21] Chang J H, Dong C D, Huang S H, et al. The study on lead desorption from the real-field contaminated soil by circulation-enhanced electrokinetics (CEEK) with EDTA[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 383: 121194.
- [22] Zhang X W, Zhong B, Shafi M, et al. Effect of EDTA and citric acid on absorption of heavy metals and growth of Moso bamboo[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2018, 25(19): 18846–18852.
- [23] Wang Y C, Han Z J, Li A, et al. Enhanced electrokinetic remediation of heavy metals contaminated soil by biodegradable complexing agents[J]. Environmental Pollution, 2021, 283: 117111.
- [24] 周建, 魏利闯, 詹芳蕾, 等. 生物表面活性剂及其与柠檬酸联合用于污泥重金属电动修复[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2019, 46(6): 109–119.
- [25] Tang J, He J G, Xin X D, et al. Biosurfactants enhanced heavy metals removal from sludge in the electrokinetic treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 2579–2592.
- [26] Rajić L, Dalmacija B, Dalmacija M, et al. Enhancing electrokinetic lead removal from sediment: Utilizing the moving anode technique and increasing the cathode compartment length. Electrochimica Acta, 2012, 86: 36–40.
- [27] Yao W K, Cai Z P, Sun S Y, et al. Electrokinetic-enhanced remediation of actual arsenic-contaminated soils with approaching cathode and Fe0 permeable reactive barrier[J]. Journal of Soils and Sediments, 2020, 20(3): 1526–1533.
- [28] Cai Z P, van Doren J, Fang Z Q, et al. Improvement in electrokinetic remediation of Pb-contaminated soil near lead acid battery factory[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(9): 3088–3095.
- [29] Pazos M, Sanromán M A, Cameselle C. Improvement in electrokinetic remediation of heavy metal spiked Kaolin with the polarity exchange technique[J]. Chemosphere, 2006, 62(5): 817–822.

- [30] Luan Y J, Xu J Z, Zhou J, et al. Migration and removal of labile cadmium contaminants in paddy soils by electrokinetic remediation without changing soil pH[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022, 19(7): 3812.
- [31] Sun R, Gong W Q, Chen Y X, et al. Influence of polarity exchange frequency on electrokinetic remediation of Cr-contaminated soil using DC and solar energy[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 153: 117–129.
- [32] Song Y, Cang L, Zuo Y L, et al. EDTA-enhanced electrokinetic remediation of aged electroplating contaminated soil assisted by combining dual cation-exchange membranes and circulation methods[J]. Chemosphere, 2020, 243: 125439.
- [33] Liu Y X, Ke X, Wu X Y, et al. Simultaneous removal of trivalent chromium and hexavalent chromium from soil using a modified bipolar membrane electrodialysis system[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(20): 13304–13313.
- [34] Ryu B G, Yang J S, Kim D H, et al. Pulsed electrokinetic removal of Cd and Zn from fine-grained soil[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2010, 40(6): 1039–1047.
- [35] Ryu B G, Park S W, Baek K, et al. Pulsed electrokinetic decontamination of agricultural lands around abandoned mines contaminated with heavy metals[J]. Separation Science and Technology, 2009, 44(10): 2421–2436.
- [36] Usman A K, Mu'azu N D, Lukman S, et al. Removal of lead and copper from contaminated mixed clay soils using pulsed electrokinetics[J]. Soil and Sediment Contamination, 2020, 29(5): 465–480.
- [37] Mu'azu N D, Usman A, Jarrah N, et al. Pulsed electrokinetic removal of chromium, mercury and cadmium from contaminated mixed clay soils[J]. Soil and Sediment Contamination, 2016, 25(7): 757–775.
- [38] Zhou M, Xu J M, Zhu S F, et al. Exchange electrode-electrokinetic remediation of Cr-contaminated soil using solar energy[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 190: 297–306.
- [39] Jeon E K, Ryu S R, Baek K. Application of solar-cells in the electrokinetic remediation of As-contaminated soil[J]. Electrochimica Acta, 2015, 181: 160–166.
- [40] Hassan I, Mohamedelhassan E, Yanful E K. Solar powered electrokinetic remediation of Cu polluted soil using a novel anode configuration[J]. Electrochimica Acta, 2015, 181: 58–67.
- [41] Habibul N, Hu Y, Sheng G P. Microbial fuel cell driving electrokinetic remediation of toxic metal contaminated soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 318: 9–14.
- [42] López Vizcaino R, Yustres A, Asensio L, et al. Enhanced electrokinetic remediation of polluted soils by anolyte pH conditioning[J]. Chemosphere, 2018, 199: 477–485.
- [43] 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.
- [44] Li G, Guo S H, Li S C, et al. Comparison of approaching and fixed anodes for avoiding the ‘focusing’ effect during electrokinetic remediation of chromium-contaminated soil[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 203: 231–238.
- [45] Wei X N, Guo S H, Wu B, et al. Effects of reducing agent and approaching anodes on chromium removal in electrokinetic soil remediation[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2016, 10(2): 253–261.
- [46] Wang Y C, Li A, Cui C W. Remediation of heavy metal-contaminated soils by electrokinetic technology: Mechanisms and applicability[J]. Chemosphere, 2021, 265: 129071.
- [47] Logan B E, Hamelers B, Rozendal R, et al. Microbial fuel cells: Methodology and technology[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(17): 5181–5192.
- [48] Jiang Z, Shi M M, Shi L. Degradation of organic contaminants and steel corrosion by the dissimilatory metal-reducing microorganisms *Shewanella* and *Geobacter* spp[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2020, 147: 104842.
- [49] Engel C, Schattenberg F, Dohnt K, et al. Long-term behavior of defined mixed cultures of *Geobacter sulfurreducens* and *Shewanella oneidensis* in bioelectrochemical systems[J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2019, 7: 60.
- [50] Abumaizar R J, Smith E H. Heavy metal contaminants removal by soil washing[J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, 70(1/2): 71–86.
- [51] Faisal A A H, Alkhateeb R W, Al-Hashimi O A, et al. Removal of zinc, lead and nickel from contaminated soil by electro-kinetic technology under the influence of washing and buoyance forces with different purging solutions[J]. Separation Science and Technology, 2022, 57(8): 1290–1303.
- [52] Yang X, Liu L H, Tan W F, et al. Remediation of heavy metal contaminated soils by organic acid extraction and electrochemical adsorption[J]. Environmental Pollution, 2020, 264: 114745.
- [53] Xu J W, Liu C, Hsu P C, et al. Remediation of heavy metal contaminated soil by asymmetrical alternating current electrochemistry[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 2440.
- [54] Chen F, Zhang Q, Ma J, et al. Effective remediation of organic-metal co-contaminated soil by enhanced electrokinetic-bioremediation process[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2021, 15(6): 113.
- [55] 马永松, 李琦, 罗廷, 等. 电动微生物法修复石油和镍污染土壤的研究[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(8): 201–208.
- [56] Xu L, Dai H P, Skuza L, et al. Optimal voltage and treatment time of electric field with assistant *Solanum nigrum* L. cadmium hyperaccumulation in soil[J]. Chemosphere, 2020, 253: 126575.
- [57] Sarwar N, Imran M, Shaheen M R, et al. Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives[J]. Chemosphere, 2017, 171: 710–721.

- [58] Mao X Y, Han F X, Shao X H, et al. Electro-kinetic remediation coupled with phytoremediation to remove lead, arsenic and cesium from contaminated paddy soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 125: 16–24.
- [59] Luo J, Xing X L, Qi S H, et al. Comparing the risk of metal leaching in phytoremediation using *Noccaea caerulea* with or without electric field[J]. *Chemosphere*, 2019, 216: 661–668.
- [60] Zhang Y T, Boparai H K, Wang J G, et al. Effect of low permeability zone location on remediation of Cr(VI)-contaminated media by electrokinetics combined with a modified-zeolite barrier[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 426: 127785.
- [61] 纪冬丽, 张竞, 孟凡生, 等. EK/PRB 修复砷污染土壤影响因素及机理[J]. *环境科学研究*, 2019, 32(11): 1895–1903.
- [62] Ghobadi R, Altaee A, Zhou J L, et al. Copper removal from contaminated soil through electrokinetic process with reactive filter media[J]. *Chemosphere*, 2020, 252: 126607.
- [63] Chung H I, Lee M. A new method for remedial treatment of contaminated clayey soils by electrokinetics coupled with permeable reactive barriers[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(10): 3427–3431.
- [64] Ghobadi R, Altaee A, Zhou J L, et al. Enhanced copper removal from contaminated kaolinite soil by electrokinetic process using compost reactive filter media[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123891.
- [65] Wang J, Hou L A, Yao Z K, et al. Aminated electrospun nanofiber membrane as permeable reactive barrier material for effective *in situ* Cr(VI) contaminated soil remediation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126822.
- [66] Cai Z P, Sun Y, Deng Y H, et al. *In situ* electrokinetic (EK) remediation of the total and plant available cadmium (Cd) in paddy agricultural soil using low voltage gradients at pilot and full scales[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 785: 147277.
- [67] Luo J, Yang D, Qi S H, et al. Using solar cell to phytoremediate field-scale metal polluted soil assisted by electric field[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 165: 404–410.
- [68] Chang J H, Dong C D, Shen S Y. The lead contaminated land treated by the circulation-enhanced electrokinetics and phytoremediation in field scale[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 368: 894–898.
- [69] 刘慧, 仓龙, 郝秀珍, 等. 铜污染场地土壤的原位电动强化修复[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(7): 3877–3883.
- [70] Lee K Y, Kim H A, Lee W C, et al. Ex-situ field application of electrokinetics for remediation of shooting-range soil[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2012, 34(Suppl 1): 151–159.
- [71] Kim B K, Park G Y, Jeon E K, et al. Field application of *in situ* electrokinetic remediation for As-, Cu-, and Pb-contaminated paddy soil[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2013, 224(12): 1698.
- [72] Hsueh Y S, Chen X C, Dai Y D, et al. Comparison of Cr/Ni removal by electrokinetic (EK) and electrochemical geooxidation (ECGO) processes: Remediation performance and economic analysis in an *in situ* system[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(1): 107018.
- [73] Sun Z Y, Zhao M M, Chen L, et al. Electrokinetic remediation for the removal of heavy metals in soil: Limitations, solutions and prospect[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 903: 165970.
- [74] Wu T, Liu C, Kong B, et al. Amidoxime-functionalized macroporous carbon self-refreshed electrode materials for rapid and high-capacity removal of heavy metal from water[J]. *ACS Central Science*, 2019, 5(4): 719–726.
- [75] Lu L, Xie Y H, Yang Z, et al. Sustainable decontamination of heavy metal in wastewater and soil with novel rectangular wave asymmetrical alternative current electrochemistry[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 442: 130021.
- [76] Xie Y H, Lu L, Chen B L. Asymmetrical alternating current electrochemically-mediated washing method for sustainable remediation of Cr(VI)-contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 437: 129088.