

DOI:10.11766/trxb202004280200

杨珍珍, 耿兵, 田云龙, 李红娜. 土壤有机污染物电化学修复技术研究进展[J]. 土壤学报, 2021, .

YANG Zhenzhen, GANG Bing, TIAN Yunlong, LI Hongna. Progresses in Research on Remediation of Organic Contaminated Soils with Electrochemical Technologies[J]. Acta Pedologica Sinica, 2021,

## 土壤有机污染物电化学修复技术研究进展\*

杨珍珍, 耿兵, 田云龙, 李红娜<sup>†</sup>

(中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所农业清洁流域创新团队, 北京 100081)

**摘要:** 综述了有机污染土壤的电动力修复和微生物电化学修复的最新研究进展。分析了电动力修复中电极材料、运行条件等因素对污染物去除效果的影响, 总结了添加表面活性剂、引入具有降解能力的基质、与化学或生物联合等方式对土壤修复效果的强化作用, 阐述了微生物电化学修复的效果、影响因素和微生物群落演变的规律。电化学技术能够有效去除土壤中的有机污染物, 且电动力较微生物电化学具有更好的去除效果。为了实现电化学技术在污染土壤修复中的应用, 未来需要从土壤导电性、电极材料以及反应器构型等方面优化以提高修复效果; 此外, 电化学修复技术的机理、功能微生物的群落特征研究等也是下一步研究的重点。

**关键词:** 土壤修复; 有机污染物; 电动力; 微生物电化学

中图分类号: X53 文献标志码: A

## Progresses in Research on Remediation of Organic Contaminated Soils with Electrochemical Technologies

YANG Zhenzhen, GANG Bing, TIAN Yunlong, LI Hongna<sup>†</sup>

(Agricultural ClearWatershed Group, Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, CAAS, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The serious situation of soil pollution is now threatening the safety of agricultural products, human health and ecological environment, even though, increasing attention has been paid to remediation of soils polluted with organic chemicals in recent decades. The organic chemicals commonly found in the soil include mainly pesticides, petroleum hydrocarbons, antibiotics and so on. As an effective in-situ remediation technology, the technology of electrochemical remediation can be used to remediate organic chemical polluted soils without disturbing their ecological environments. In this paper a review is presented on recent advances in the research on use of electrochemical technologies to remediate polluted soils, including electrokinetic and microbial electrochemical system. Effects of electrode materials, operation conditions and electrode arrangement on pollutant removal efficiency in the process of electrokinetic remediation are analyzed. A conclusion has been reached that both the technologies of electrokinetic and microbial electrochemical remediations can be used to remediate organic chemical-polluted soils, when used in combination with certain facilitating agents, such as surfactants, co-solvents, nanoparticles, and oxidizing chemicals, or with in-situ chemical oxidation, bioremediation

\* 中国科协青年人才托举工程项目 (2018QNR001) 资助 Supported by the Young Elite Scientist Sponsorship Program by CAST(YESS) (No. 2018QNR001)

<sup>†</sup> 通讯作者 Corresponding author, E-mail: [lihongna828@163.com](mailto:lihongna828@163.com)

作者简介: 杨珍珍 (1992—), 女, 河南洛阳人, 硕士, 主要从事废水和土壤的电化学修复。E-mail: [yangzhenz@126.com](mailto:yangzhenz@126.com)

收稿日期: 2020-04-28; 收到修改稿日期: 2020-10-13; 网络首发日期 (www.cnki.net):

and phytoremediation, all of which show a synergistic effect on the removal or elimination of organic chemical contaminants in soil. Especially, relationships between variation of the soil microbial communities in the process of soil remediation and removal of pollutants in the process of microbial electrochemical remediation are discussed. Generally speaking, both electrokinetic remediation and microbial electrochemical remediation show good effects of removing organic pollutants from soils, and the former is better than the latter. All the experiments so far carried out show that the adoption of binary metallic oxidation electrodes, nanoparticles modified carbon felt electrode and that optimized electrode arrangement and reactor configuration can improve the pollutant removal efficiency, and the optimization of applied voltage, electrolyte type, operation time, external and internal resistance, electrode area and interval between electrodes can also significantly improve the electrochemical remediation efficacy. Compared with deionized water,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , citric acid and  $\text{NaOH}$ , the  $\text{NaCl}$  and  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  are preferable electrolyte during the electrokinetic remediation. Organic pollutants removal efficiency increases with decreasing internal resistance and external resistance. Addition of biochar, carbon fiber, graphene oxide and sand can increase the soil conductivity and mass transport capacity. And microbial electro-remediating cells without external resistance is one of the hot spots in future researches on electrochemical technologies. With the decreased electrode interval, both electricity generation and removal of organic pollutants increase. Microbial community analysis shows that the microorganisms at the anode decrease in diversity and increase in homogeneity in the process of the microbial electrochemical system removing organic pollutants from soil. The exoelectrogens play an important role in the anode cell, while degrading bacteria are effective in the soil near the cathode and anode. In addition, the coupling of electrochemical remediation with chemical oxidation, phytoremediation and bioremediation may make it possible to extrapolate the technology of electrochemistry on a large scale. In order to realize the practical application of the technology to remediation of organic-chemical polluted soils, it is necessary to improve the electrochemical remediation technology by optimizing configuration of the reactor, soil conductivity and electrode materials in the future. Moreover, it is anticipated that mechanisms of the electrochemical remediation technology and characteristics of the functional microbial community relative to type of organic pollutants will be one of the hot spots in the research on microbial electrochemical remediation.

**Key words:** Soil remediation; Organic contaminants; Electrokinetic; Microbial electrochemical system

土壤是人类赖以生存的基础。土壤有机污染物主要包括有机农药、石油烃类、塑料制品、染料、表面活性剂、增塑剂、阻燃剂以及抗生素等。其中一些农药和化工产品属于对人类健康危害较大的持久性有机污染物。它们具有毒性高、难降解等特点, 不仅可在植物体中积累, 还可通过食物链富集至动物和人体中, 对人畜健康和生态安全产生不利影响<sup>[1]</sup>。土壤修复是指通过物理、化学、生物、电化学等技术, 吸收、降解、转移转化土壤中的污染物, 使污染物浓度大幅度降低, 或将有毒有害的污染物转化为无害物质的过程<sup>[2]</sup>。目前常用的土壤有机污染物修复技术有物理化学修复和生物修复两大类。其中物理修复技术主要包括土壤置换<sup>[3]</sup>、土壤气相抽提<sup>[4-5]</sup>、热脱附<sup>[6-10]</sup>和生物炭吸附<sup>[11-12]</sup>等, 化学修复主要包括化学淋洗技术<sup>[13]</sup>、芬顿氧化<sup>[14-15]</sup>、过硫酸盐氧化<sup>[16-18]</sup>、高锰酸钾氧化<sup>[19]</sup>和光催化氧化等<sup>[20-21]</sup>技术。在物理化学修复中, 原位修复虽然对土壤结构影响不大, 但是耗能高, 而且外加化学物质会对土壤造成二次污染; 异位修复能彻底清除土壤中的有机污染物, 但会严重影响土壤结构, 且成本较高。无论原位还是异位, 物理化学修复技术均仅适用于修复小面积、有机污染物浓度高的土壤, 如何修复大范围受污染的土壤仍是一个问题。常用的生物修复包括植物修复 (phytoremediation) 和微生物修复<sup>[2]</sup>。相较于物理化学修复技术, 生物修复技术不会破坏生态系统, 但其过程非常缓慢、效率低, 不能满足快速修复的需要。特别是在比较密实的土壤中, 化学药剂和活性微生物均很难输送至受污染的区域<sup>[22]</sup>。

电化学修复作为一种既不破坏生态环境又能修复土壤污染的原位修复技术, 对于低渗透性土壤也具有较好的修复效果, 是近年来土壤污染修复的热点方向之一。其主要包括电动力

(electrokinetic, 简称EK) 修复和微生物电化学 (microbial electrochemical system, 简称MES) 修复, 其中以EK为主的研究较多。目前应用电化学技术修复土壤中重金属污染已有较多的研究报道, 但以去除土壤中有机物为目标的相对较少。本文对用EK、MES及其强化联合等电化学技术修复有机污染土壤的研究进行综述, 以期后续相关研究提供参考。

## 1 土壤有机污染物的电动力修复

土壤的EK修复是指利用电场驱动污染物在土壤中移动和转移, 将污染物转运至阴极、阳极或某一特定位置, 随后进一步处理的技术。转运的主要作用包括电迁移、电渗析、电泳<sup>[22]</sup>。如图1所示:

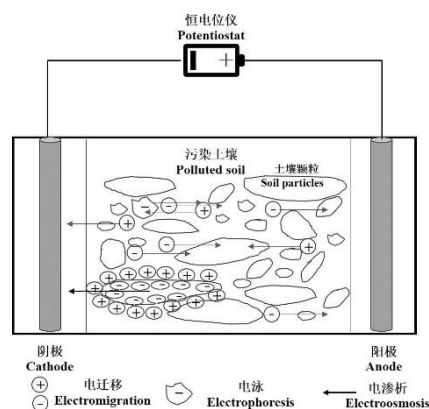


图1 电动力修复原理图

Fig. 1 Schematic diagram of electrokinetic remediation

其中, 电迁移是指带电离子在电场的作用下阳离子向阴极迁移, 阴离子向阳极迁移; 电渗析是指土壤颗粒表面的负电荷与孔隙水中的离子形成双电层, 扩散双电层使得孔隙水由阳极向阴极移动的现象; 电泳是指土壤中带电的胶体粒子(细小土壤颗粒、腐殖质和微生物细胞等)在电场作用下发生迁移。除了电动力过程, 在电极表面也发生着水电解过程, 电解反应的进行会使得阳极的pH降低, 阴极的pH升高<sup>[22]</sup>。在运行过程中电极材料、运行条件和污染物种类均将影响土壤中有有机污染物的去除。

### 1.1 电动力修复的影响因素

电极材料是影响电动力过程最重要的参数。常用的电极材料有石墨、碳毡、金属以及金属氧化物电极, 其中石墨以价格低廉、导电性良好且不需要复杂的处理, 在EK修复中广泛使用。Carboneras等<sup>[23]</sup>研究结果表明, 硼掺杂金刚石电极能完全降解莠去津, 而相同条件下碳毡、钎钽混合金属氧化物电极等约能降解75%; 所有的电极材料均能降低土样的生物毒性, 但仅有硼掺杂金刚石处理过的样品具有可生化性。对双酚A (bisphenol A, 简称BPA) 的降解研究表明, 二氧化钨/钽电极 (52.2%~67.3%) 要优于钽电极 (38.0%~51.2%)<sup>[24]</sup>。铁/铝氧化电极系统对污染土壤中布洛芬的去除率为70.1%~96.4%<sup>[25]</sup>, 这其中铝作为电子供体不断触发类芬顿反应, 产生羟基自由基, 加快布洛芬的降解, 该电极系统有效地扩大了电化学在土壤修复中的应用。金属及其氧化物电极, 相较于其他惰性电极材料具有更好的处理效果, 但是成本过高是这类电极材料实际应用的障碍。除此之外, 电极面积及电极排布等对EK修复也有一定影响, López-Vizcaíno等<sup>[26]</sup>研究发现利用EK修复被菲污染的土壤时, 实验室 (21.35%~33.25%) 和中试 (12.8%) 等不同规模的去除率有较大差异。实验室规模主要通过电渗析和电泳去除菲, 而中试规模试验中施加电压后引起的土壤产热造成有机物脱附及挥发是污染去除的主要机制。Risco等<sup>[27-28]</sup>研究了不同电极

排布对2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-dichlorophenoxy acetic acid, 简称2,4-D)去除的影响(图2), 结果表明, 当采用b)排列方式时, 运行40 d对2,4-D 的去除率达50%; 不同电极配置对pH和电导率的影响不明显, 但对水和除草剂的迁移有很大影响。其中d)的配置最有效, 运行35 d能去除土壤中70%的2,4-D, 而c)运行58 d仅能转移8%<sup>[29]</sup>。

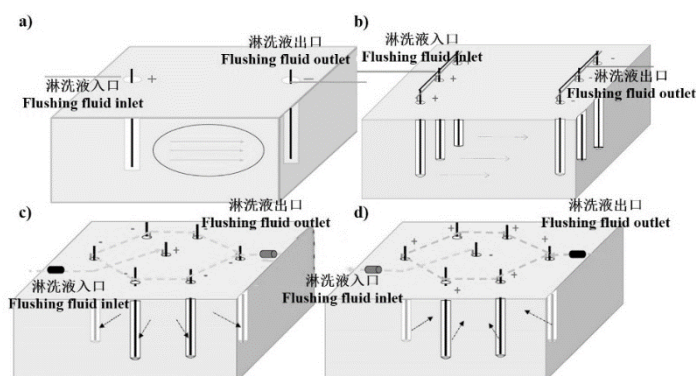


图 2 电动力修复示意图 (a) 传统的电极排布; b) 多电极对排排布<sup>[27]</sup>; c) 1个阳极6个阴极; d) 1个阴极6个阳极<sup>[29]</sup>

Fig. 2 Diagram of the electrokinetic remediation ( a ) typical electrodes, b) linear rows of electrodes<sup>[27]</sup>, c) rows of cathodes surrounding an anode, d) rows of anodes surrounding a cathode<sup>[29]</sup>

电场强度、处理时间、电解液类型以及土壤的pH等运行条件对有机污染物的去除也有很大影响。Yuan等<sup>[30]</sup>研究发现随着电场梯度由 $1 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 增加至 $3 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 电渗速率由 $1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 增至 $1.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , 布洛芬的降解率由65.4%提高至78.4%。Hung等<sup>[25]</sup>利用铁/铝氧化电极处理布洛芬时发现, 布洛芬的去除效率与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的添加量、电极面积和处理时间有关, 其中增加 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和延长反应时间能显著增强布洛芬的降解, 增大电极面积对布洛芬降解效果的提升有限。大量的研究表明, EK修复中合适的电场强度为 $1\sim 2 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 电场强度过大, 能耗高且对污染物的去除率提高不明显<sup>[25, 30-31]</sup>; 电极面积、电场强度和处理时间的优化在一定范围内可提高有机污染物的去除率, 但增加电极面积对污染物去除的影响有限。EK修复中常用的电解液类型有NaCl、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、去离子水、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、柠檬酸和NaOH等。Méndez等<sup>[32]</sup>发现以 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH为电解液, 经过4 h的电动力处理, 土壤中菲的去除率为30.48%。Yusni和Tanaka<sup>[31]</sup>研究以 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液为电解液时EK对土壤中有机染料的修复, 结果表明, 不同的电解液对染料的去除影响很大, 电解液为蒸馏水时染料的去除率为40%~55%, 加入 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 时为73%~76%, 加入磷酸二氢钾时为85%~89%。Yuan等<sup>[24]</sup>研究了去离子水、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、柠檬酸、NaOH和NaCl溶液为电解液时, EK对土壤中BPA的修复效果, 结果表明, 与去离子水、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、柠檬酸、NaOH等相比, 使用NaCl为电解液时的修复效果最好。即电解液中加入一些溶质(如NaCl和 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )时可提高EK的修复效果。

EK修复中由于电解水的发生会出现一系列的附加现象, 例如, EK运输过程导致土壤养分流失、电极附近pH变化大, 这些过程会对土壤中的生物修复过程造成很大影响, 因此需要对反应系统的pH进行调节。由于极性反转(即电场作用于土壤的极性周期性地变化)可控制污染物的迁移方向而且不会增加额外的费用, 是调节pH变化和改善土壤营养物分布的简单方法<sup>[33-34]</sup>。López-Vizcaíno等<sup>[35]</sup>利用极性反转对土壤中的2,4-D农药进行去除, 结果表明, 与恒极性处理相比, 在6 h内进行极性反转处理, 可加快农药的去除速度, 使其综合效率提高94.5%。极性反转条件下土壤中乙氧氟草醚有部分去除(5%~15%), 反转频率的增加对温度无影响, 但显著改善了土壤pH, 降低了电渗流; 较低的电场梯度和反转频率能激活生物降解过程, 最佳的反转频率为 $2\sim 3 \text{ d}^{-1}$ <sup>[36]</sup>。上述研究表明周期性地反转电极会改善电动修复的运行环境, 提高污染物的去除效率, 为电动力修复的长期稳定运行提供可能。

## 1.2 电动力修复的强化

对于不能溶解于孔隙水中的污染物, 可通过表面活性剂或助剂提高其溶解度从而实现有效去除。在土壤修复中常用的是离子和非离子表面活性剂, 非离子表面活性剂例如吐温80、Brij 35和聚乙二醇辛基苯基醚(TritonX-100)等通过电渗析作用进入土壤介质; 阴离子表面活性剂需要加入阴极电解液中通过电迁移方式输送至土壤中; 阳离子表面活性剂与土壤颗粒的相互作用, 限制了其活性, 因此不能使用<sup>[37]</sup>。Boulakradeche等<sup>[38]</sup>研究了利用不同表面活性剂对污染土壤中十六烷和葱的强化修复效果, 由强到弱依次为十二烷基磺酸钠、吐温80、TritonX-100; 十二烷基磺酸钠作为阴极液和吐温80作为阳极液同时使用, 可提高十六烷和葱的去除效果, 但当同样的操作施加于含两种污染物的土壤时, 十六烷和葱的去除效果变差。这表明土壤样品含有污染物种类较多时, 即使同时使用多种表面活性剂, 它们的相互作用也会使污染物溶解度降低, 但多种表面活性剂的组合为去除复杂疏水性有机污染物提供了参考。在选择表面活性剂时还需考虑表面活性剂的毒性, 最好使用可生物降解的表面活性剂, 例如从微生物中提取的表面活性剂<sup>[39-40]</sup>。Pourfadakari等<sup>[41]</sup>利用铜绿假单胞菌菌株PF2产生的生物表面活性剂对EK氧化进行强化, 从而实现土壤中多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, 简称PAHs)的去除。结果表明, 菌株产生的生物表面活性剂为鼠李糖脂, 当pH为5、电场强度 $0.3 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、修复时间6 h、电解液浓度为 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, PAHs的去除率大于99%。以上表明选用合适的表面活性剂可达到土壤中有有机污染物的高效去除, 生物表面活性剂是众多表面活性剂中的最佳选择, 是未来重要的研究方向之一。

引入具有降解或分解能力的基质使污染物原位分解, 是对电动力修复技术的强化措施之一。报道较多的是引入零价纳米铁(nZVI)和可渗透反应格栅(permeable reactive barrier, 简称PRB)。纳米材料的出现为土壤中污染物的修复提供了新的可能, 与其他纳米材料相比, nZVI因无毒、廉价易于生产受到广泛关注。nZVI由于其纳米尺寸对污染物具有更高的反应活性, 是一种很有前途的土壤修复技术<sup>[42]</sup>。Gomes等<sup>[43]</sup>研究结果表明电渗析与nZVI的结合对多氯联苯(polychlorinated biphenyls, 简称PCBs)的去除率高达83%, 而且相对于单独的电渗析处理需要施加的电压更低。PRB是目前国内外场地修复的热门技术, 主要通过活性材料墙体拦截污染羽, 使污染物被沉淀、吸附、还原或生物降解, 具有处理效果好、投资费用低等优点。不同材料制成的PRB对污染物的去除作用不同, 例如树脂类材料进行离子交换、零价金属进行氧化还原、活性炭以吸附为主等。Vidal等<sup>[44]</sup>研究了EK淋洗修复与nZVI组成的PRB组合对土壤中除草剂二氯吡啶酸的去除情况, 结果表明, 经一个月的处理后大部分未被去除的二氯吡啶酸在阳极处累积, 因此仅对15%的土壤进行再处理就可去除60%的二氯吡啶酸。Sun等<sup>[40]</sup>利用铁/碳作为PRB的填充材料和EK结合对土壤中的持久性有机污染物进行去除, 结果表明, EK-PRB中持久性有机污染物的去除效率为仅使用EK时的5倍。基于生物降解的PRB被称为Bio-PRB, Mena等<sup>[33]</sup>将EK与Bio-PBR结合对土壤中柴油烃进行去除, 结果表明在 $1.5 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电场梯度下, 运行两周对柴油烃的去除率可达36%。而且, 加入合适的表面活性剂能进一步提高柴油烃的去除效果<sup>[45]</sup>。

EK与化学修复的结合对低渗透性土壤中的污染物具有较好的去除效果, 解决了化学修复技术在低渗透性土壤中处理效果较差的缺点。其中化学技术主要包括化学淋洗、芬顿和过硫酸盐氧化等。Risco等<sup>[27-28]</sup>研究不同规模的EK与化学淋洗组合对2,4-D和乙氧氟草醚的影响, 取得了较好的效果。EK与化学淋洗和表面活性剂的组合能很好地去除土壤中的2,4-D、乙氧氟草醚等农药, 但需要将电极处的淋洗废水抽出, 进行表面活性剂的回收和污染物的去除<sup>[46]</sup>。Paixao等<sup>[47]</sup>研究了EK-芬顿对低渗透性土壤中石油类污染物的去除, 结果表明, EK-芬顿反应使得土壤中的氧化作用增强, 土壤中总石油烃的去除率高达89%。Sandu等<sup>[48]</sup>将EK-芬顿与表面活性剂进行组合, 表面活性剂的加入改善了烃类的溶解度, 显著提高了EK-芬顿对土壤中有机物的去除能力。此外, 以过硫酸盐为基础的原位化学氧化是土壤修复近些年来的研究热点之一, 但过硫酸盐在低渗透土壤中的迁移能力较低, 限制了过硫酸盐对土壤中有机污染物的降解能力。而EK修复可在低渗透性土壤中更好地促进过硫酸盐的传输迁移, 从而增强其对土壤中有机污染物的去除。过硫酸盐在

土壤中活性较低，需要选择合适的活化剂来加速过硫酸盐的反应。Fan等<sup>[49]</sup>研究了不同活化方式对EK传输迁移过硫酸盐的影响及土壤中PCBs的去除，结果表明，电渗析是过硫酸盐及其衍生物的主要迁移机制，而不同活化剂对过硫酸盐活化后电渗流由大到小依次为：氢氧化钠、零价铁、无活化、柠檬酸螯合 $\text{Fe}^{2+}$ 、过氧化氢；活化剂的加入加速了过硫酸盐的分解，从而促进了土壤中污染物的去除，其中加入氢氧化钠、过氧化氢、柠檬酸螯合 $\text{Fe}^{2+}$ 、零价铁和无活化处理对PCBs的去除率分别为40.5%、35.6%、34.1%、32.4%和30.8%。Suanon等<sup>[50]</sup>研究了非离子表面活性剂TritonX-100对EK-过硫酸钠修复技术进行强化以达到对土壤中有有机氯农药进行去除的目的，结果表明，由于TritonX-100的加入，EK-过硫酸钠修复技术对土壤中的有机氯农药的去除率由22.62%~55.78%增加至56.36%~88.05%。即利用表面活性剂强化EK-过硫酸盐是修复土壤有机污染物的可行方法。

与生物修复技术的结合也是对EK修复进行强化的一种方法。EK与PR的耦合，被称为电动力辅助的植物修复（electrokinetic-assisted phytoremediation，简称EKPR），其在重金属污染土壤修复中已有研究，但对有机污染物的研究相对较少<sup>[51-54]</sup>。目前研究中常用的植物为黑麦草和玉米，已有研究表明，EKPR对土壤中的PAHs、莠去津和总石油烃均有一定的去除效果，施加 $1\sim 2\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电场有利于植物的萌发和生长，进而增加污染物的去除，且交流电场优于直流电场<sup>[55-58]</sup>。除了在实验室规模的探索，Sánchez等<sup>[59]</sup>对EKPR也进行了中试规模的探究，结果表明，EKPR对莠去津的去除效率（61.01%）高于EK（40.20%）。Acosta-Santoyo等<sup>[60]</sup>在实验室、中试和大田等不同实验规模中，采用EK对受污染土壤进行修复，通过对玉米种子萌发数和萌发后植株生长数的统计来表征对土壤中污染物的修复情况，结果表明，中烃和重烃的去除率均大于80%，EKPR对土壤中污染物的去除高达90%；通过田间试验，建立了一种耦合的电植物修复技术EK+PR，成功地实现了烃类污染土壤的修复。微生物修复的核心是微生物，因此所施加的电压不能太高，有研究表明在较高电压下电子转移蛋白将会受到破坏<sup>[61]</sup>。Mohan等<sup>[62]</sup>研究了施加电压后枯草芽孢杆菌HV-3对人工土壤中BPA的去除效果，结果表明，在优化条件：初始BPA浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH为7、施加电压1 V时，BPA的降解效率接近98%。电压较高时BPA的去除效率增加可能是由于较高电压下，高能电子增多，从而加速了活性物质如臭氧的产生<sup>[63]</sup>。

## 2 土壤有机污染物的微生物电化学修复

MES 是新兴的一种微生物修复技术，其原理如图 3 所示。根据运行方式，MES 可分为微生物燃料电池（microbial fuel cells，简称 MFCs）和微生物电解池（microbial electrolysis cells，简称 MECs）两大类。

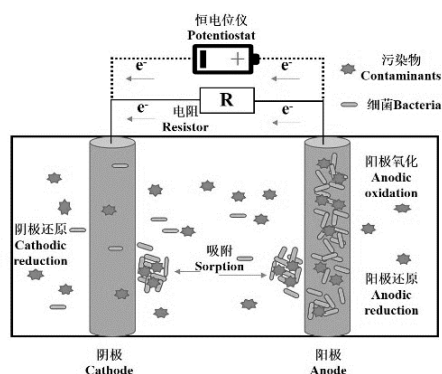


图 3 MES 原理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of MES

MFCs 是利用生物电化学技术来完成土壤中污染物的去除，同时还可产生电能。在土壤 MFCs 中，最常用的是空气阴极 MFCs，由于空气阴极 MFCs 有取之不尽的电子受体 ( $\text{O}_2$ )，同时利用微生物作为催化剂，将化学能直接转化为电能<sup>[64]</sup>。其原理为插入土壤中的阳极和空气阴极通过

外电路形成闭合回路，产电菌或降解菌在阳极催化降解有机污染物，并产生电子和质子，质子经土壤从阳极传递至阴极， $O_2$  作为电子受体接受由外电路传递来的电子，在阴极处形成  $H_2O$ <sup>[65]</sup>。MFCs 用于污水处理已日趋完善，但对于土壤的修复尚处于起始阶段，需要更多的研究和探索。MECs 是在 MFCs 的基础上发展来的，在一些情况下，由于阴极末端电子受体的氧化还原电位较低，电子流向阴极是热力学不利的，需要额外的电源来驱动整个氧化还原反应。Li 等<sup>[66]</sup>研究了中试规模下 MECs 对废弃焦化厂土壤中 PAHs 的去除，结果表明，MECs 提高了 PAHs，特别是大于 3 个环的 PAHs 的去除效果；MECs 处理后，总 PAHs 和 4、5、6 环 PAHs 的总毒性当量浓度分别降低了 49.0%、63.7%、48.2% 和 30.1%；即 MECs 不仅有效去除了焦化厂废弃地土壤中的 PAHs，而且降低了土壤的健康风险。目前对土壤 MECs 的研究少于土壤 MFCs，因此接下来以土壤 MFCs 为主进行介绍。

## 2.1 微生物电化学修复的效果及影响因素

土壤MFCs对土壤中的PAHs<sup>[67]</sup>、石油烃<sup>[68-69]</sup>、苯酚<sup>[70]</sup>、农药<sup>[71]</sup>等均有较好的去除效果。电极材料、反应器构型以及外接电阻和电极间距对土壤中有机污染物去除均有很大影响。李晓晶等<sup>[72]</sup>以碳布为电极材料利用空气阴极MFCs修复石油污染盐碱土壤，结果表明，烷烃和芳烃去除率分别为13%和6.4%。Yu等<sup>[73]</sup>以活化碳毡为空气阴极，以膨润土-Fe纳米颗粒改性碳毡为阳极运行45 d后，MFCs的输出电压和功率密度增加，内阻降低，对总石油烃、蒽、菲和芘的去除率分别提高至31.42%、36.62%、32.48%和26.24%。这表明传统电极材料经改性后可很大程度上提高MFCs的性能。除了使用传统电极材料，Chang等<sup>[74]</sup>利用生物炭代替碳毡作为空气阴极，发现制备后的生物炭可直接作为空气阴极，不需要昂贵的催化剂、黏结剂和气体扩散层；厚度为3.5 mm的生物炭空气阴极的最大功率密度为72  $mW \cdot m^{-2}$ ，相比于碳毡空气阴极提高了45%。但Khudzari等<sup>[75]</sup>利用生物炭作为阳极时发现，以生物炭为阳极的MFC，其功率密度低于以碳毡为阳极时的功率密度。因此需要更多的研究来证实生物炭作为电极材料的可靠性。Li等<sup>[76]</sup>研究了以碳网为电极的土壤MFCs中电极老化对土壤中污染物去除的影响，结果表明，MFCs运行300 d后，在碳网上观察到锈蚀，即钠、钙和铁等元素在电极处的积累使得电极老化，污染物去除能力降低。电极的老化可通过添加离子交换膜或其他阻隔材料来缓解，这方面仍需要进一步的研究。反应器构型会影响污染去除的作用半径。传统的反应器构型是双室MFC和单室MFC，随后又开发出U型MFC、柱型MFC和多阳极MFC，如图4所示。已有的研究结果表明，U型MFC仅对阳极附近 (<1 cm) 土壤中的污染物有去除效果，随着距阳极距离的增加，去除效率降低<sup>[69]</sup>。多阳极MFC可扩大作用范围，但是在土壤中不同深度设置平行的阳极，在实际应用中操作困难<sup>[77]</sup>。随后研究人员发现柱型MFC在污染物去除方面有更好的效果。该系统降低了内阻，改善了传质，将微生物降解的作用半径扩大至34 cm<sup>[77]</sup>。

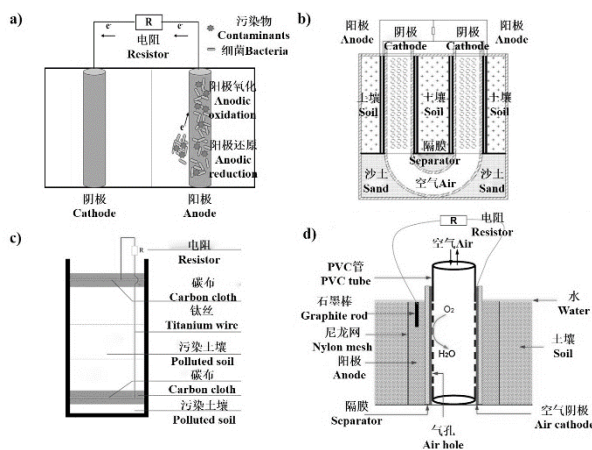


图 4 土壤MFCs常见构型 (a): 双室; b): U型<sup>[80]</sup>; c): 单室; d): 柱形<sup>[77]</sup>

Fig. 4 Mainstream configurations of soil MFCs (a): Dual-chamber; b): U-shape; c): Single-chamber; d): Column-type)

外加电阻对污染物的去除有影响,小外阻使得土壤中MFCs的电流增大,而污染物的降解速率随着电流的增加而加快<sup>[78]</sup>。Wang等<sup>[79]</sup>研究了不同外阻和氧化还原条件下土壤MFC对莠去津和六氯苯降解情况,结果表明,当外阻为20  $\Omega$ 时,莠去津和六氯苯去除效率分别为95%和78%,降解效率和速率随着外电阻的减小而增大。除此之外,电极间距也会影响土壤中有机污染物的去除。Yu等<sup>[67]</sup>探讨了电极间隔对修复的影响,结果表明,在电极间距4~10 cm内,产电和PAHs的去除随电极间距的减小而增加,这与李晓晶等<sup>[72]</sup>的研究一致。

以上研究表明,土壤MFCs对土壤中有机污染物具有显著的去除效果,电极材料、反应器构型、外阻和电极间距离均会影响土壤MFCs的产电和降解污染物的能力。在电极材料方面,改性后的碳毡处理效果较好,优于易老化的碳网和表面积较小的碳布,生物炭作为传统电极的替代材料,尚需要更多的研究;在外阻方面,外阻越小,土壤MFCs的电流越大,污染物去除率越高;反应器以柱型MFCs为最佳,不仅可改善传质、降低内阻,还能扩大微生物的作用半径;污染物的去除率随着电极间距离的减小而增加,但较小的间距需要更多的电极,会增加成本投入。

## 2.2 微生物电化学修复的强化

利用MFCs去除土壤有机污染物时,由于土壤的导电性较低或者有机污染物在土壤中的溶解度有限,常使得土壤MFCs去除污染物的能力受限。因此可通过增加土壤导电性、加入共基质或表面活性剂以及与其他技术联用等来对土壤MFCs进行强化。Li等<sup>[80]</sup>通过向土壤中加入导电的碳纤维来降低土壤内阻,研究发现,相较于未加入碳纤维的闭路和开路控制,石油烃的降解效率分别提高了100%和329%。随后他们利用活性炭空气阴极、石墨棒阳极构建柱型土壤MFCs,并向土壤中加入碳纤维进行强化,结果产生了土壤MFCs中迄今为止最高的电流密度( $637 \pm 19 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ );除草剂都尔的半衰期由21 d降低为4 d,完全去除时间由245 d缩短为109 d<sup>[81]</sup>。除了碳纤维,向土壤中加入氧化石墨烯,也取得了很好的效果<sup>[82]</sup>。为了增加土壤中基质的传输能力, Li等<sup>[83]</sup>向土壤中加入沙子,显著增加了土壤中氧和质子的传输,运行135 d后,石油烃的降解率为 $22\% \pm 0.5\%$ ,相较于对照提高了268%。此研究表明沙土改良是一种有效的土壤调质方法,可以提高土壤中烃类的电化学生物降解效果。

此外,研究发现向土壤MFCs中加入葡萄糖作为共基质,能使电压输出增加262%,石油烃的降解效率增加200%;外加碳源可促进盐渍土中石油烃的生物电化学降解,为治理贫瘠地区和极端环境中的土壤污染提供了有效途径<sup>[84]</sup>。利用MFCs和植物联合对废水中的污染物去除研究较多,但对于土壤中的有机污染去除研究较少。Zhao等<sup>[85]</sup>利用植物增强型MFCs对土壤中的石油类污染物进行去除,并研究了植物(银皇后)、碳源和表面活性剂对土壤中石油类污染物降解的影响。结果表明,菲和芘的降解速率随表面活性剂浓度的增加和植物的加入而提高;相比于葡萄糖, $\beta$ -环糊精作为碳源对污染物修复的促进作用更强;随着植物、葡萄糖和 $\beta$ -环糊精的加入,MFCs转移电荷的阻力降低,植物和表面活性剂的协同作用显著提高了土壤中石油类污染物的去除。Li等<sup>[86]</sup>研究不同表面活性剂对MFCs处理土壤中石油烃的影响,结果表明,相较于非离子表面活性剂和阳离子表面活性剂,两性表面活性剂具有较高的产电量( $0.321 \text{ C} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )、且能促进石油烃的降解,因而是最好的选择。

与微生物燃料电池产电有所不同,Rodrigo等<sup>[87]</sup>在2014年首先提出微生物电修复电池(microbial electro remedying cells,简称MERCs),即利用电极增强环境中污染物的生物降解,通过产生电流来增强原位生物修复,而不是像MFCs一样获取能量。Dominguez-Garay等<sup>[88]</sup>利用MERCs修复受莠去津污染的土壤,结果表明,电极作为电子受体存在,有效地激发了土壤的微生物活性,与土壤自然衰减相比,在MERCs中除草剂莠去津的生物降解提高了5倍,而且能在短时间内有效地清除被莠去津污染土壤的毒性。随后他们又对实验装置进行了改进,避免了土壤需要水淹来保证阴极、阳极的离子交换,2周后新的MERCs能去除土壤中超过98%的莠去津,相比



之下,自然衰减仅有58%的去除效率;毒性试验表明,经过生物电化学处理后,土壤毒性明显降低,而自然衰减不能达到无毒水平<sup>[89]</sup>。

### 2.3 土壤 MFCs 修复中的微生物分析

土壤中微生物的种类丰富,随着 MFCs 的运行,阳极微生物群落的多样性有所降低,因此,了解土壤修复过程中微生物群落的结构和演化是揭示微生物电化学降解机理的重要途径。Yu 等<sup>[67]</sup>利用 MFCs 对土壤中的 PAHs 进行修复时发现产电菌,特别是地杆菌在 MFCs 的阳极积累,并通过电刺激促进了土壤中非产电菌的生长。Yu 等<sup>[73]</sup>研究不同电极材料作为土壤 MFCs 阳极时,运行过程中微生物群落的变化,结果表明土壤 MFCs 的运行改变了微生物群落结构,是影响微生物群落特征的主要因素,阳极材料对微生物群落有一定的影响,但影响较小;污染物不仅可在阳极降解,一些特殊的污染物例如氯代污染物在接近阴极的还原脱氯作用下代谢得更好。Li 等<sup>[90]</sup>研究利用土壤 MFCs 去除土壤中氯化除草剂都尔时微生物群落的变化,结果表明 *Azohydromonas* sp.、*Sphingomonas* sp.和 *Pontibacter* sp.在阴极处富集,与都尔的降解相关;而阳极周围的梭状芽孢杆菌、*Romboutsia* sp.、*Terrisporobacter* sp.和 *Ruminiclostridium* sp.与 MFCs 的产电相关;此外, *Pontibacter* sp.、*Bacillus* sp.以及其他一些菌属不仅与降解菌的丰度呈正相关,与产电菌的丰度也呈正相关,表明这部分细菌在土壤 MFCs 参与的过程可能有多种。上述研究关注的是实验开始和结束后土壤微生物群落的改变,实际上在运行过程中,产电量先增加后降低,表明一些产电的功能微生物丰度可能也表现出与之对应的趋势。因此有必要关注运行过程中不同时间段微生物对生物电流刺激的响应。Li 等<sup>[81]</sup>分析了土壤 MFCs 在运行不同阶段的微生物群落,结果表明,产生的生物电流选择性地富集了一些特殊菌属例如地杆菌属和 *Thermincola* 负责产电,罗尔斯通氏菌、叶杆菌和寡养单胞菌负责降解污染物;黄色土源菌和芽单胞菌属是利用生物电流加强种间关系的重要菌属。以上研究表明,产电菌主要在阳极富集,降解菌可在阳极和阴极发挥作用,还有部分细菌同时参与降解污染物和产电。因此,在土壤 MFCs 中各种细菌是否与发电或降解有关,微生物群落在生物电流的刺激下如何演变、如何作为一个整体发挥作用,均有待于进一步的研究。

## 3 结论及展望

电化学技术的应用为土壤中有机污染物的去除提供了灵活、可持续、环保的解决方案,解决了低渗透性土壤难以修复的问题。电力(EK)修复是通过施加电场,利用电迁移、电渗析、电泳和电解等达到去除土壤中有机污染物的目的,针对土壤中石油类以及农药类污染物的去除,已有大量的研究,且取得了较好的成果。MES技术在土壤修复方面的研究尚处于起步阶段,它是通过不加或施加很低的电压来刺激微生物的活性,提高污染物的去除效果,同时能够获得电能。影响电化学反应的因素有很多,通过开发新的电极材料、优化运行参数及反应器构型可很大程度上提高土壤中有机污染物的去除效果。

首先,土壤的导电能力较差,若要实现电化学技术的大规模应用,有效半径是需要考虑的一个重要参数。在实际污染修复中,除了可通过优化电极排列或电池构型来扩大电极作用的有效半径,也可向土壤中加入生物炭、碳纤维、氧化石墨烯和沙子等增加土壤导电性和物质传输能力,进而扩大作用半径。特别地,作为增加土壤导电性的物质,生物炭具有来源广泛、制造简单、能耗低、多孔结构便于微生物附着以及环境友好和可持续发展的优点,具有不可替代的优势。

其次,为了维持土壤修复的长期运行,需要考虑电极的钝化和腐蚀问题。对于EK而言,虽然金属及其氧化物电极可显著提高EK的修复效果,但大大增加了成本,而且极易钝化和腐蚀。对于MES,目前常用的电极材料是碳材料,其他材料的探索尚鲜有报道。因此,开发新的电极

材料是未来的研究方向之一。

再次,添加表面活性剂能增加土壤中水溶性差的有机污染物的去除效果。其中生物表面活性剂由于可再生且对土壤无污染,具有很大的应用前景。MES中的MFCs运行时需要土壤水淹环境来保证阴阳极的离子交换,大大限制了MFCs修复的应用范围,因此需要开发其他的反应器构型以扩大其应用。

此外,电化学修复技术大量实验室规模的探索证明了其对土壤中有机污染物修复的显著作用,但增大规模对修复效果的影响尚需更多的探索。目前的研究表明,中试规模的EK对污染物的修复效果明显低于实验室研究,因此如何保证规模放大后的修复效果亦需要更多的研究。

最后,EK修复的机理是在电力辅助下土壤中的污染物迁移积累后通过化学氧化或生物修复去除,但施加电场后对于化学氧化和生物修复的影响尚不清楚,需要进一步研究。对于土壤MES而言,污染物的去除主要是通过微生物的阳极氧化和阴极还原,但是阴阳极不同微生物之间的协同竞争关系,尚不清楚。土壤功能微生物群落的发育是决定MES系统性能的关键,为了达到修复的目的,不同土壤污染物的降解需要不同种类的微生物,但土壤性质与群落特征的相关性研究,仍存在较大的空白,亦是未来研究的关键。

### 参考文献 (References)

- [1] Song J. Study on the present situation of soil pollution and the countermeasures[J]. *Environment and Development*, 2019(11): 23-24. [宋洁. 土壤污染现状危害及治理措施探究[J]. *环境与发展*, 2019(11): 23-24.]
- [2] Zhou J H, Yuan Y H, Zhu Z B, et al. A review on bioremediation technologies of organic pollutants contaminated soils[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, 24(2): 343-351. [周际海, 袁颖红, 朱志保, 等. 土壤有机污染物生物修复技术研究进展[J]. *生态环境学报*, 2015, 24(2): 343-351.]
- [3] Wei S M, Li C Q, Wang R B, et al. Research status of petroleum contaminated soil remediation technology[J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2019(10): 118-119. [魏淑梅, 李春琴, 王瑞兵, 等. 石油污染土壤修复技术的研究现状[J]. *绿色科技*, 2019(10): 118-119.]
- [4] Li P, Liao X Y, Yan X L, et al. Effect of thermal enhanced soil vapor extraction on benzene removal in different soil textures[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(10): 3888-3895. [李鹏, 廖晓勇, 阎秀兰, 等. 热强化气相抽提对不同质地土壤中苯去除的影响[J]. *环境科学*, 2014, 35(10): 3888-3895.]
- [5] Yang Y J, Wang C Y, Sha X H, et al. Desorption kinetics of thermal enhanced soil vapor extraction technology used in hydrocarbon contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(10): 2328-2335. [杨玉洁, 王春雨, 沙雪华, 等. 烃类污染土壤热强化气相抽提技术的脱附动力学[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(10): 2328-2335.]
- [6] Zhang L, Cui Y, Wang J, et al. A contaminated soil remediation system combined thermal desorption with mechanical grinding[J]. *Environment Protection Science*, 2019, 45(6): 119-123. [张磊, 崔勇, 王坚, 等. 热脱附与机械研磨联合作用的污染土壤修复系统[J]. *环境保护科学*, 2019, 45(6): 119-123.]
- [7] Jiang C, Meng X R, Shi W L, et al. In-situ low temperature thermal desorption for remediation of the chlorobenzene contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(7): 1720-1726. [蒋村, 孟宪荣, 施维林, 等. 氯苯污染土壤低温原位热脱附修复[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(7): 1720-1726.]
- [8] Shen Z Z, Chen Y J, Li S P, et al. Application of ex-situ thermal desorption technology and equipment in contaminated site remediation projects in China[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(9): 2060-2073. [沈宗泽, 陈有鑑, 李书鹏, 等. 异位热脱附技术与设备在我国污染场地修复工程中的应用[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(9): 2060-2073.]
- [9] Yang Z, Jin Q Q, Yi G M, et al. Application of in-situ ectopic pile thermal desorption technology and equipment in the petroleum-contaminated soil remediation[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(9): 2083-2091. [杨振, 靳青青, 衣桂米, 等. 原地异位建堆热脱附技术和设备在石油污染土壤修复中的应用[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(9): 2083-2091.]
- [10] Zhang X L, Liao P H, Li Q, et al. Remediation of complex organic compounds in contaminated plot with in-situ thermal

- desorption[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2018, 49(4): 993-1000. [张学良, 廖朋辉, 李群, 等. 复杂有机物污染地块原位热脱附修复技术的研究[J]. 土壤通报, 2018, 49(4): 993-1000.]
- [11] Ni N, Kong D, Wu W, et al. The role of biochar in reducing the bioavailability and migration of persistent organic pollutants in soil-plant systems: A review[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2020, 104(2): 157-165.
- [12] Zhang X, Wang H, He L, et al. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(12): 8472-8483.
- [13] Wang B Y, Wang J G. Advances in rehabilitation of petroleum polluted soil through in situ leaching[J]. Coal Geology of China, 2017, 29(7): 55-59. [王碧莹, 王锦国. 原位淋洗技术修复石油类污染土壤的研究进展[J]. 中国煤炭地质, 2017, 29(7): 55-59.]
- [14] Luo Y H, Lu N. Optimization of soil use conditions using fenton method for repairing oil-contaminated soil[J]. Land Development and Engineering Research, 2019, 4(4): 33-37. [罗玉虎, 卢楠. 芬顿法修复石油污染土壤使用条件优化的研究[J]. 土地开发工程研究, 2019, 4(4): 33-37.]
- [15] Pei X Z, Liu S Q. Remediation of trichlorophen-contaminated soils by fenton's oxidation process[J]. Journal of Suzhou University of Science and Technology (Natural Science), 2014, 21(3): 29-32. [裴晓哲, 刘守清. 芬顿氧化法修复敌百虫污染土壤的研究[J]. 苏州科技学院学报(自然科学版), 2014, 21(3): 29-32.]
- [16] Chen Y, Zhang F E, Dong L F. Remediation of organochlorine pesticides-contaminated soils by activated persulfate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(10): 5715-5721. [陈焱, 张凤娥, 董良飞. 活化过硫酸钠氧化修复有机氯农药污染土壤[J]. 环境工程学报, 2017, 11(10): 5715-5721.]
- [17] Li Y, Luo Y, Yue D. Thermo activated persulfate oxidation for remediation of diesel oil contaminated soil[J]. Environmental Pollution & Control, 2017, 39(10): 1142-1146. [李永涛, 罗进, 岳东. 热活化过硫酸盐氧化修复柴油污染土壤[J]. 环境污染与防治, 2017, 39(10): 1142-1146.]
- [18] Long H B, Gao H F, Li C, et al. Review on remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil with iron activated persulfate[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2019, 39(3): 241-246. [龙海波, 高焕方, 李聪, 等. 铁活化过硫酸盐修复石油烃污染土壤的研究进展[J]. 化工环保, 2019, 39(3): 241-246.]
- [19] Guo J, Yang Y S, Yang H Y, et al. Potassium permanganate oxidation of phenanthrene and pyrene in contaminated soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(3): 471-475. [郭涓, 杨玉胜, 杨红玉, 等. 高锰酸钾氧化修复污染土壤中菲和芘的研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(3): 471-475.]
- [20] Zhang W T, Chen Y, Chen C, et al. Utilizing nano-TiO<sub>2</sub> as photocatalytic materials for environmental soil remediation[J]. Cailliao Daobao A: Materials Review, 2015, 29(6): 49-54. [张文通, 陈勇, 陈超, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化材料在环境土壤修复中的应用研究进展[J]. 材料导报 A: 综述篇, 2015, 29(6): 49-54.]
- [21] Wang A N, Luo Y M. Application of nano TiO<sub>2</sub> in remediation of DPAA-contaminated soils[J]. Soils, 2015, 47(1): 107-112. [王阿楠, 骆永明. 纳米二氧化钛光催化修复二苯甲酸污染土壤的研究[J]. 土壤, 2015, 47(1): 107-112.]
- [22] Zhang X H, Wang H, Luo Q S. Electrokinetics in remediation of contaminated groundwater and soils[J]. Advances in Water Science, 2001, 12(2): 249-255. [张锡辉, 王慧, 罗启仕. 电力技术在受污染地下水和土壤修复中新进展[J]. 水科学进展, 2001, 12(2): 249-255.]
- [23] Carboneras C M B, Villasenor C J, Fernandez-Morales F J, et al. Biodegradability improvement and toxicity reduction of soil washing effluents polluted with atrazine by means of electrochemical pre-treatment: Influence of the anode material[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 255: 109895.
- [24] Yuan C, Chen C Y, Hung C H. Electrochemical remediation of bpa in a soil matrix by pd/ti and ruo<sub>2</sub>/ti electrodes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2013, 43: 1163-1174.
- [25] Hung C H, Yuan C, Wu M H, et al. Electrochemical degradation of ibuprofen-contaminated soils over fe/al oxidation electrodes[J]. Science of the Total Environment, 2018, 640/641(1): 1205-1213.
- [26] López-Vizcaíno R, Alonso J, Cañizares P, et al. Removal of phenanthrene from synthetic kaolin soils by electrokinetic soil flushing[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 132: 33-40.

- [27] Risco C, López-Vizcaíno R, Sáez C, et al. Remediation of soils polluted with 2,4-d by electrokinetic soil flushing with facing rows of electrodes: a case study in a pilot plant[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 285: 128-136.
- [28] Risco C, Rodrigo S, López Vizcaíno R, et al. Removal of oxyfluorfen from spiked soils using electrokinetic soil flushing with linear rows of electrodes[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 294: 65-72.
- [29] Risco C, Rodrigo S, López-Vizcaíno R, et al. Electrokinetic flushing with surrounding electrode arrangements for the remediation of soils that are polluted with 2, 4-d: a case study in a pilot plant[J]. Science of the Total Environment, 2016, 545-546: 256-265.
- [30] Yuan C, Hung C H, Huang T Y. Application of RuO<sub>2</sub>/Ni foam electrodes for remediation of ibuprofen in soil matrix-The effect of electrokinetic parameters[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(6): 5181-5190.
- [31] Yusni E M, Tanaka S. Removal behaviour of a thiazine, an azo and a triarylmethane dyes from polluted kaolinitic soil using electrokinetic remediation technology[J]. Electrochimica Acta, 2015, 181: 130-138.
- [32] Méndez E, García J A, Hernández G, et al. Study of electrochemical removal of phenanthrene in bentonite clay by physicochemical indicators[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 208: 92-99.
- [33] Mena E, Villaseñor J, Rodrigo M A, et al. Electrokinetic remediation of soil polluted with insoluble organics using biological permeable reactive barriers: effect of periodic polarity reversal and voltage gradient[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 299: 30-36.
- [34] Oonnittan A, Shrestha R A, Sillanp M. Removal of hexachlorobenzene from soil by electrokinetically enhanced chemical oxidation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2/3): 989-993.
- [35] López-Vizcaíno R, Yústres A, Sáez C, et al. Effect of polarity reversal on the enhanced electrokinetic remediation of 2,4-d-polluted soils: a numerical study[J]. Electrochimica Acta, 2017, 258: 414-422.
- [36] Barba S, López-Vizcaíno R, Sáez C, et al. Electro-bioremediation at the prototype scale: What it should be learned for the scale-up[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 2030-2038.
- [37] Cameselle C, Gouveia S. Electrokinetic remediation for the removal of organic contaminants in soils[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2018, 11: 41-47.
- [38] Boulakradeche M O, Akretche D E, Cameselle C, et al. Enhanced electrokinetic remediation of hydrophobic organics contaminated soils by the combination of non-ionic and ionic surfactants[J]. Electrochimica Acta, 2015, 174: 1057-1066.
- [39] Lin W, Guo C, Zhang H, et al. Electrokinetic-enhanced remediation of phenanthrene-contaminated soil combined with *Sphingomonas* sp. Gy2b and biosurfactant[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2016, 178(7): 1325-1338.
- [40] Sun Y C, Gao K, Zhang Y, et al. Remediation of persistent organic pollutant-contaminated soil using biosurfactant-enhanced electrokinetics coupled with a zero-valent iron/activated carbon permeable reactive barrier[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2017, 24: 28142-28151.
- [41] Pourfadakari S, Ahmadi M, Jaafarzadeh N, et al. Remediation of pahs contaminated soil using a sequence of soil washing with biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* strain pf<sub>2</sub> and electrokinetic oxidation of desorbed solution, effect of electrode modification with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 379: 120839.
- [42] Jiang D, Zeng G, Huang D, et al. Remediation of contaminated soils by enhanced nanoscale zero valent iron[J]. Environmental Research, 2018, 163: 217-227.
- [43] Gomes H I, Ottosen L M, Ribeiro A B, et al. Treatment of a suspension of pcb contaminated soil using iron nanoparticles and electric current[J]. Journal of Environmental Management, 2015, 151: 550-555.
- [44] Vidal J, Saez C, Cañizares P, et al. Zvi – reactive barriers for the remediation of soils polluted with clopyralid: are they really worth? [J]Chemical Engineering Journal, 2018, 350: 100-107.
- [45] Ramírez E M, Jiménez C S, Camacho J V, et al. Feasibility of coupling permeable bio-barriers and electrokinetics for the treatment of diesel hydrocarbons polluted soils[J]. Electrochimica Acta, 2015, 181: 192-199.
- [46] Cheng M, Zeng G, Huang D, et al. Advantages and challenges of tween 80 surfactant-enhanced technologies for the remediation of soils contaminated with hydrophobic organic compounds[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 314: 98-113.

- [47] Paixao I C, Lopez-Vizcaino R, Solano A M S, et al. Electrokinetic-fenton for the remediation low hydraulic conductivity soil contaminated with petroleum[J]. Chemosphere, 2020, 248: 126029.
- [48] Sandu C, Popescu M, Rosales E, et al. Electrokinetic-fenton technology for the remediation of hydrocarbons historically polluted sites[J]. Chemosphere, 2016, 156: 347-356.
- [49] Fan G, Cang L, Gomes H I, et al. Electrokinetic delivery of persulfate to remediate pcbs polluted soils: Effect of different activation methods[J]. Chemosphere, 2016, 144: 138-147.
- [50] Suanon F, Tang L, Sheng H, et al. Organochlorine pesticides contaminated soil decontamination using tritonx-100-enhanced advanced oxidation under electrokinetic remediation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 393: 122388.
- [51] Bi R, Schlaak M, Siefert E, et al. Influence of electrical fields (ac and dc) on phytoremediation of metal polluted soils with rapeseed (*Brassica napus*) and tobacco (*Nicotiana tabacum*) [J]. Chemosphere, 2011, 83(3): 318-326.
- [52] Cameselle C, Chirakkara R A, Reddy K R. Electrokinetic-enhanced phytoremediation of soils: Status and opportunities[J]. Chemosphere, 2013, 93(4): 626-636.
- [53] Long C, Hui X. Effects of electrokinetic-assisted phytoremediation of a multiple-metal contaminated soil on soil metal bioavailability and uptake by indian mustard[J]. Separation & Purification Technology, 2011, 79(2): 246-253.
- [54] Long C, Zhou D M, Wang Q Y, et al. Impact of electrokinetic-assisted phytoremediation of heavy metal contaminated soil on its physicochemical properties, enzymatic and microbial activities[J]. Electrochimica Acta, 2012, 86:41-48.
- [55] Acosta-Santoyo G, Cameselle C, Bustos E. Electrokinetic – enhanced ryegrass cultures in soils polluted with organic and inorganic compounds[J]. Environmental Research, 2017, 158: 118-125.
- [56] Huang H, Tang J, Niu Z, et al. Interactions between electrokinetics and rhizoremediation on the remediation of crude oil-contaminated soil[J]. Chemosphere, 2019, 229: 418-425.
- [57] Sánchez V, López-Bellido F J, Rodrigo M A, et al. Enhancing the removal of atrazine from soils by electrokinetic-assisted phytoremediation using ryegrass (*Lolium perenne* L.) [J]. Chemosphere, 2019, 232: 204-212.
- [58] Sánchez V, López-Bellido F J, Rodrigo M A, et al. Electrokinetic-assisted phytoremediation of atrazine: differences between electrode and interelectrode soil sections[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 211: 19-27.
- [59] Sánchez V, López-Bellido F J, Rodrigo M A, et al. A mesocosm study of electrokinetic-assisted phytoremediation of atrazine-polluted soils[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 233: 116004.
- [60] Acosta-Santoyo G, Solís S, Hernández-Silva G, et al. Analysis of the biological recovery of soils contaminated with hydrocarbons using an electrokinetic treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 371: 625-633.
- [61] TerAvest M A, Angenent L T. Oxidizing electrode potentials decrease current production and coulombic efficiency through cytochrome c inactivation in *Shewanella oneidensis* MR-1[J]. ChemElectroChem, 2014, 1(11): 2000-2006.
- [62] Mohan H, Lim J M, Lee S W, et al. Enhanced removal of bisphenol a from contaminated soil by coupling *Bacillus subtilis* hv-3 with electrochemical system[J]. Chemosphere, 2020, 249: 126083.
- [63] Suarasan I, Ghizdavu L, Ghizdavu I, et al. Experimental characterization of multi-point corona discharge devices for direct ozonization of liquids[J]. Journal of Electrostatics, 2002, 54(2): 207-214.
- [64] Zhang H H, Song X Y, Zhang Z Z, et al. Bioelectrochemical remediation technology of petroleum contaminated soil and its key factors[J]. Chemistry&Bioengineering, 2018, 35(7): 1-5. [张慧慧, 宋学勇, 张忠智,等. 石油污染土壤的生物电化学修复技术及其关键因素[J]. 化学与生物工程, 2018, 35(7): 1-5.]
- [65] Wang H M, Luo H P, Fallgren P H, et al. Bioelectrochemical system platform for sustainable environmental remediation and energy generation[J]. Biotechnology Advances, 2015, 33(3-4): 317-334.
- [66] Li F M, Guo S H, Wu B, et al. Pilot-scale electro-bioremediation of heavily PAH-contaminated soil from an abandoned coking plant site[J]. Chemosphere, 2020, 244: 125467.
- [67] Yu B, Tian J, Feng L. Remediation of PAH polluted soils using a soil microbial fuel cell: Influence of electrode interval and role of microbial community[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 336: 110-118.
- [68] Li X J, Wang X, Zhang Y Y, et al. Salinity and conductivity amendment of soil enhanced the bioelectrochemical

- degradation of petroleum hydrocarbons[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 32861.
- [69] Wang X, Cai Z, Zhou Q X, et al. Bioelectrochemical stimulation of petroleum hydrocarbon degradation in saline soil using U - tube microbial fuel cells[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2012, 109(2): 426-433.
- [70] Huang D Y, Zhou S G, Chen Q, et al. Enhanced anaerobic degradation of organic pollutants in a soil microbial fuel cell[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172(2/3): 647-653.
- [71] Cao X, Song H L, Yu C Y, et al. Simultaneous degradation of toxic refractory organic pesticide and bioelectricity generation using a soil microbial fuel cell[J]. Bioresource Technology, 2015, 189: 87-93.
- [72] Li X J, Zhao Q, Zhang Y Y, et al. Microbial fuel cell remediation for saline-alkaline soil contaminated by petroleum hydrocarbons[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(2): 1185-1191. [李晓晶, 赵倩, 张月勇, 等. 微生物燃料电池修复石油污染盐碱土壤[J]. 环境工程学报, 2017, 11(2): 1185-1191.]
- [73] Yu B, Li Y H, Feng L. Enhancing the performance of soil microbial fuel cells by using a bentonite-Fe and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modified anode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 377: 70-77.
- [74] Chang H C, Gustave W, Yuan Z F, et al. One-step fabrication of binder-free air cathode for microbial fuel cells by using *Balsa* wood biochar[J]. Environmental Technology & Innovation, 2020, 18: 100615.
- [75] Khudzari J M, Gariépy Y, Kurian J, et al. Effects of biochar anodes in rice plant microbial fuel cells on the production of bioelectricity, biomass, and methane[J]. Biochemical Engineering Journal, 2019, 141: 190-199.
- [76] Li X J, Li Y, Zhao X D, et al. Cation accumulation leads to the electrode aging in soil microbial fuel cells[J]. Journal of Soils and Sediments, 2018, 18(3): 1003-1008.
- [77] Li X, Wang X, Zhang Y, et al. Extended petroleum hydrocarbon bioremediation in saline soil using Pt-free multianodes microbial fuel cells[J]. RSC Advances, 2014, 4(104): 59803-59808.
- [78] Cao X, Song H L, Yu C Y, et al. Simultaneous degradation of toxic refractory organic pesticide and bioelectricity generation using a soil microbial fuel cell[J]. Bioresource Technology, 2015, 189: 87-93.
- [79] Wang H, Cao X, Li L, et al. Augmenting atrazine and hexachlorobenzene degradation under different soil redox conditions in a bioelectrochemistry system and an analysis of the relevant microorganisms[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 147: 735-741.
- [80] Li X J, Wang X, Zhao Q, et al. Carbon fiber enhanced bioelectricity generation in soil microbial fuel cells[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 85: 135-141.
- [81] Li X J, Li Y, Zhang X L, et al. The metolachlor degradation kinetics and bacterial community evolution in the soil bioelectrochemical remediation[J]. Chemosphere, 2020, 248: 125915.
- [82] Camedda C, Hoelzle R D, Carucci A, et al. A facile method to enhance the performance of soil bioelectrochemical systems using in situ reduced graphene oxide[J]. Electrochimica Acta, 2019, 324: 134881.
- [83] Li X J, Wang X, Ren Z J, et al. Sand amendment enhances bioelectrochemical remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil[J]. Chemosphere, 2015, 141: 62-70.
- [84] Li X J, Wang X, Wan L I, et al. Enhanced biodegradation of aged petroleum hydrocarbons in soils by glucose addition in microbial fuel cells[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2016, 91(1): 267-275.
- [85] Zhao L, Deng J H, Hou H J, et al. Investigation of PAH and oil degradation along with electricity generation in soil using an enhanced plant-microbial fuel cell[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 221: 678-683.
- [86] Li X J, Zhao Q, Wang X, et al. Surfactants selectively reallocated the bacterial distribution in soil bioelectrochemical remediation of petroleum hydrocarbons[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 344: 23-32.
- [87] Rodrigo J, Boltes K, Esteve-Núñez A. Microbial-electrochemical bioremediation and detoxification of dibenzothiophene-polluted soil[J]. Chemosphere, 2014, 101: 61-65.
- [88] Domínguez-Garay A, Boltes K, Esteve-Núñez A. Cleaning-up atrazine-polluted soil by using microbial electroremediating cells[J]. Chemosphere, 2016, 161: 365-371.
- [89] Domínguez-Garay A, Esteve-Núñez A. Designing strategies for operating microbial electrochemical systems to clean up polluted soils under non-flooded conditions[J]. Bioelectrochemistry, 2018, 124: 142-148.

- [90] Li Y, Li X J, Sun Y, et al. Cathodic microbial community adaptation to the removal of chlorinated herbicide in soil microbial fuel cells[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(17): 16900-16912.

(责任编辑: 陈荣府)