

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2023.082



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



植物-电动耦合修复重金属污染土的效能及其强化机制

李敏^{a,b}, 赵博华^a, 于禾苗^a, 齐振霄^a, 李辉^a

(河北工业大学 a. 土木与交通学院; b. 河北省土木工程技术研究中心, 天津 300401)

摘要: 重金属污染土壤的净化效果直接影响修复后土体的再利用。以 Cd、Cu、Ni、Zn、Pb 污染土壤为研究对象, 采用改进环绕式电极布置, 以植物-电动耦合修复下土壤的净化度及土壤性质为重点, 厘清关键因素, 揭示耦合强化修复机制。结果表明: 植物-电动耦合修复下不同重金属的去除率均较单一修复有所提高, 重金属赋存形态及植物对重金属的响应是影响修复效果的关键因素。改进环绕式电场的施加能积极调动更大范围土壤中的重金属向植物根系迁移聚集, 解决了植物修复中重金属可及性和生物活性低的问题; 植物修复的协助有利于改善电动修复对土壤性质的不利影响, 解决聚焦效应和高能耗问题。植物-电动耦合修复联合了重金属的空间分布改善、重金属生物利用度提升、植物生长代谢强化及土壤微生物生命活动调节等作用机制, 有效提高了重金属污染土壤的净化度, 修复后土体可维持稳定的 pH 值(6.27~7.91)、电导率(108~159 $\mu\text{s}/\text{cm}$)及低能耗(13.76~18.81 $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$), 有助于推进污染土壤的可持续利用。

关键词: 土壤污染; 净化修复; 植物修复; 电动修复; 强化机制; 重金属污染

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2024)05-0026-12

Remediation efficiency and strengthening mechanism of heavy metal contaminated soil under phytore-electric coupling treatment

LI Min^{a,b}, ZHAO Bohua^a, YU Hemiao^a, QI Zhenxiao^a, LI Hui^a

(a. School of Civil and Transportation Engineering; b. Hebei Research Center of Civil Engineering Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, P. R. China)

Abstract: The purification degree of heavy metal contaminated soil directly affects its reuse. This paper took the soil contaminated with Cd, Cu, Ni, Zn and Pb as the research object, and the improved surround electrode arrangement as the testing method. The purification degree and soil properties of contaminated soil under phytore-electric coupling remediation were used as indicators to examine the key factors and reveal the enhancing mechanism. The results demonstrate that the removal rate of phytore-electric coupling remediation is higher than that of single one, and the occurrence form of heavy metals and the response of plants to heavy

收稿日期: 2023-01-20

基金项目: 国家自然科学基金(52278341, 51978235); 河北省自然科学基金(E2018202274); 河北省科技创新战略基金(20180602)

作者简介: 李敏(1985-), 女, 博士, 教授, 主要从事污染土的处置研究, E-mail: limin0409@hebut.edu.cn.

Received: 2023-01-20

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (Nos. 52278341, 51978235); Natural Science Foundation of Hebei (No. E2018202274); Science and Technology Innovation Strategic Foundation of Hebei (No. 20180602)

Author brief: LI Min (1985-), PhD, professor, main research interest: disposal of contaminated soil, E-mail: limin0409@hebut.edu.cn.

metals are the key factors. The method of improved surround electrode arrangement can actively mobilize the migration and then accumulation of heavy metals in a larger range of soil to plant roots, and then solve the problem of low accessibility and biological activity of heavy metals in sole phytoremediation. The assistance of phytoremediation is beneficial to relieve the adverse effects of electrokinetic remediation on soil properties, and solves the problem of concentrating effect and high energy consumption. The coupling remediation combined the improvement of spatial distribution and bioavailability of heavy metals, metabolism of plant, and life activities of soil microbial, which effectively improve the purification of heavy metal contaminated soil. After remediation, the soil can maintain a stable pH of 6.27-7.91, and a conductivity of 108-159 $\mu\text{s}/\text{cm}$. In addition, the energy consumption is only 13.76-18.81 $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$. The phytore-electric coupling remediation method helps to promote the sustainable use of contaminated soil.

Keywords: soil contamination; purification and remediation; phytoremediation; electrokinetic remediation; strengthening mechanism; heavy metals pollution

随着农业和工业现代化进程的加快,土壤重金属污染日益严重。《2021 中国生态环境状况公报》显示,影响农用地土壤环境质量的主要污染物是重金属^[1]。针对重金属污染土壤的修复,一些物理、化学技术,如原位固化、土壤淋洗、热解吸等,已被广泛应用于处理重污染场地^[2]。但受到成本较高、可能造成二次污染等限制,迫切需要建立一种低成本的环境友好可持续解决方案,以处理大面积轻度污染土壤。在这种背景下,以植物修复及电动修复为代表的净化修复技术不断发展,表现出良好的应用前景^[3]。

超富集植物作为植物修复技术的首选,对于跨膜转运蛋白有着不同的调节和表达形式,吸收重金属离子的能力强。同时,超富集植物能将重金属离子从植物根部转运到茎叶,固定于液泡或细胞壁中^[4]。然而,植物只能积累根际附近可溶性重金属,其修复效率受到土壤中重金属可及性和生物有效性的限制。为了克服植物修复技术的不足,研究人员初步探索了植物修复与电动修复相结合的方法,利用电场刺激植物生长,通过电迁移和电渗透促进深层土壤中的重金属离子迁移到植物根部^[5]。He等^[6]发现,低频电场可以提高玉米超氧化物歧化酶活性,降低丙二醛含量。在电场的影响下,黑麦草和芫菁的修复能力也得到提高^[7]。在实际污染土壤处理方面,Siyar等^[8]利用香根草对矿区周边重金属污染土壤进行修复,发现施加直流电场时香根草重金属积累量与单一植物修复相比增加了50%。Putra等^[9]建立了一种二维的电极布置形式,有效促进了 Pb^{2+} 向表面的迁移,降低淋溶风险的同时促进了植物对重金属的富集与转运。尽管研究证明了电场与超富集植物耦合修复的可行性,但作为一种新兴技术,植物-电动耦合对土壤性质的影响尚不明朗,且现有研究多是分析植物的生长性、生理性指

标,对土壤中不同类型重金属在植物-电动耦合作用下的形态分布及迁移规律鲜少讨论。

基于此,选用超富集植物龙葵为试验植物,采用改进环绕式电极布置形式,以典型重金属污染物Cd、Cu、Ni、Zn、Pb为研究对象,通过测定不同土壤区域pH值、电导率、重金属形态及残余浓度等指标,研究植物-电动耦合修复效能,厘清关键因素并揭示耦合强化修复机制,以期为重金属污染土壤的治理提供科学依据。

1 试验材料与方法

1.1 供试植物

供试植物采用龙葵(*Solanum nigrum* L.),为茄科家族,属一年或多年生草本植物,其已被证实为Cd的超富集植物^[10],并对Cd、Pb、Zn复合土壤也有一定耐受性^[11]。试验植物购自寿光金果农业科技有限公司,经一段时间培育后,选用大小均匀、带叶片、高度10 cm左右的植株作为供试材料。

1.2 供试土壤

试验用土采自天津市北辰区,取0~20 cm的表层土壤,阴凉处风干后,过2 mm筛备用,土壤的基本理化性质如表1所示。重金属浓度的配制参考《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)^[12]管控值。将 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 ZnCl_2 、 CuCl_2 、 $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以溶液的形式均匀拌入土壤,密封静置平衡28 d。平衡后土壤中Cd、Cu、Ni、Zn、Pb的浓度分别为3.11、193.76、196.85、513.40、694.54 mg/kg。

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Physic-chemical properties of soil

pH值	总氮/(g/kg)	有效磷/(mg/kg)	速效钾/(mg/kg)	电导率/(\(\mu\text{s}/\text{cm}\))
7.11	1.02	12.88	92.56	115

1.3 试验设计

采用改进环绕式电极布置形式(图 1(a)),4 个柱状石墨阳极沿边缘垂直插入土壤底部,不锈钢网阴极插入植物根部附近。石墨阳极与直流电源阳极串联,不锈钢网阴极与直流电源阴极连接。试验在底径为 12 cm、高为 16.5 cm 的花盆中进行(图 1(b)),每盆放置 1.5 kg 土壤,深度约为 15 cm。盆内土壤沿垂直方向分为 3 层(无任何物理分离,每层深度为 5 cm),分别标记为表层、中间层和底层(图 1(d)),植物根系位于中间层。每一层被划分为 3 个区域,分别为阳极区、中间区和阴极区(图 1(c)),植物位于阴极区。

植物移栽至重金属污染土壤 2 周后,施加电场。基于文献[13]与预实验结果,将电压强度设置为 5 V,每天通电 6 h,通电 28 d。同时进行无电场对照试验,共计 10 个处理,每组处理设置 3 个重复。

试验过程中定期添加自来水,通过称重法使土壤含水量保持在田间持水量的 65%,每天记录电流。试验结束后,对各区域土壤取样,取样位置如图 1(e)所示,为减小取样误差,在每个区域设置 2 个取样点(水平方向对称),将 2 个取样点的土壤混合后作为该区域的代表性土壤。每个点位取样约 5 g,烘干研磨过筛后进行 pH 值、电导率及重金属形态的测定。为进一步研究植物-电动耦合作用下重金属的迁移分布规律,重金属残余浓度采用多点位取样(图 1(f)),每个点位取样约 5 g,烘干研磨过筛后进行重金属残余浓度的测定。植物样品采集后,用去离子水洗净,沥干水分后将其置于烘箱 105 °C 杀青 30 min,再于 70 °C 烘干至恒重,用电子天平测定地下和地上部分干重,研磨过筛后进行植物重金属含量的测定。

1.4 分析方法

用德国希玛 848 型 pH 计测定土壤 pH 值(土水比为 1:2.5);用上海雷磁 DDS-307 型电导率仪测定电导率(土水比为 1:5);用改进 BCR 法连续提取土样 Cd、Cu、Ni、Zn、Pb 化学形态^[14],即弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态,用北京普析通用仪器有限责任公司 TAS-900 型原子吸收分光光度计测定提取液中的重金属浓度。用手持式 X 射线荧光光谱仪(Expiorer 9000,江苏天瑞仪器股份有限公司)测定土壤中的重金属残余浓度。为探究手持式 X 射线荧光光谱仪对重金属元素测定结果的准确性,进行预试验,即用 XRF 法和传统实验室方法(Cu、Ni、Zn、Pb 为火焰原子吸收分光光度法^[15];Cd 为石墨炉原子吸收分光光度法^[16])测定土壤中的重金属。测定前将土样充分烘干研磨,过 100 目筛,以

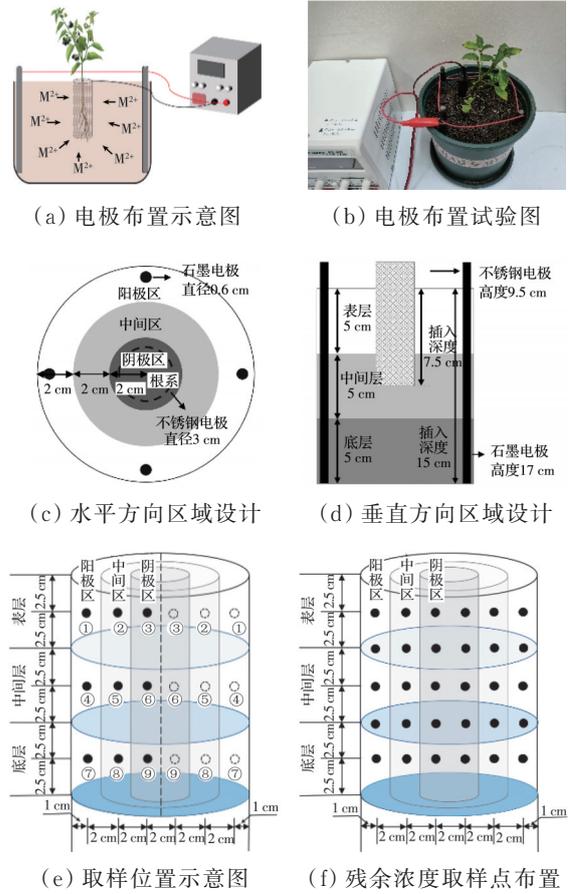


图 1 电极布置形式及取样区域设计

Fig. 1 Electrode layout and sampling area design

减小样品水分含量、表面凹凸性、粒度不均所造成的误差。预试验结果表明手持式 X 射线荧光光谱法对 Cd、Cu、Ni、Zn、Pb 重金属元素的测定值与传统实验室测定值具有良好的相关性,5 种重金属元素的决定系数(R^2)均大于 0.7,测试精密度标准误差的最大值(RSD_{max})均小于 20%,因此,X 射线荧光光谱法数据质量能达到定量水平^[17],可满足试验需要。

植物样品采用 HNO_3-HClO_4 法消解(体积比为 3:1),用原子吸收分光光度计测定消解液中重金属浓度(TAS-900,北京普析通用仪器有限责任公司)。

所有样品数据均由 3 份平行样的平均值计算得到。

修复过程中的能耗按式(1)计算^[18]。

$$E = \frac{1}{V_s} \int V I dt \quad (1)$$

式中: E 为处理单位体积土壤消耗的电能, $kW \cdot h/m^3$; I 为电流, mA ; V 为施加的电压, V ; t 为修复时间, h ; V_s 为处理土壤体积, m^3 。

用迁移系数(式(2))描述重金属在土壤中迁移能力的大小^[19]。

$$K_j = \sum_{i=1}^n \frac{F_i/T_i}{n} \quad (2)$$

式中: K_j 为重金属 j 的迁移系数; i 为被采样土壤; F_i 为 j 金属在土壤 i 中弱酸提取态的含量,mg/kg; T_i 为 j 金属在土壤 i 中的全量,mg/kg; n 为土壤采样点的数量。

土壤经修复后的平均去除率按式(3)计算。

$$\eta_j = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{C_0 - C_i}{C_0}}{n} \times 100\% \quad (3)$$

式中: η_j 为重金属 j 的平均去除率; i 为被采样土壤; C_i 为 j 金属在土壤 i 中的含量,mg/kg; C_0 为 j 金属在土壤中的初始含量,mg/kg; n 为土壤采样点的数量。植物对重金属的富集系数按式(4)计算^[11]。

$$F_{BC} = \frac{C_{p1}}{C_0} \quad (4)$$

式中: F_{BC} (Factor of Bioconcentration)为植物的富集系数; C_{p1} 为植物重金属含量,mg/kg; C_0 为重金属在土壤中的初始含量,mg/kg。

2 结果与分析

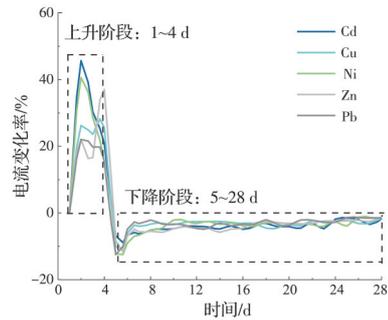
2.1 植物-电动修复过程中电流的变化

电流的变化可以反映植物-电动耦合系统中离子浓度的波动^[13],修复初期,不同重金属污染土壤电流变化率均为正值(图2(a))。土壤中可迁移离子的增加是电流上升的主要原因,一方面植物释放了带有电化学基团的根系分泌物,增大了土壤的孔隙度,水分和离子的传输性增强^[20];另一方面,电场作用下水解反应产生的 H^+ 和 OH^- 促进了土壤中重金属离子的解吸。

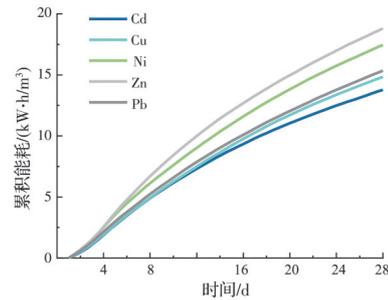
随着修复的进行,电流变化率由正转负,电流急速下降,而后趋于稳定。电流随时间衰减的原因主要有以下几点。1)土壤中可迁移离子的减少:植物-电动作用下,部分离子被植物吸收,部分离子与电解产生的 OH^- 结合形成不可迁移的沉淀。2)电阻增加:沉淀会堵塞土壤孔隙,阻碍离子的迁移^[21]。3)电极导电性降低:水解反应产生的小气泡和不溶盐类会附着在电极表面,降低电极的导电性。尽管不同重金属污染土壤电流的变化趋势相同,但上升阶段的变化幅度存在差异。对比发现Cd污染土壤的电流变化率较高,最大增幅达到45.64%,而Pb的电流波动较为平缓,说明植物-电动耦合作用对不同重金属的激活效应存在差异。

植物-电动耦合修复累积能耗随修复时间不断升高(图2(b))。修复前期,土壤中电流急剧增加,能耗增幅较大。随着植物-电动修复的进行,电流不断降低,累积能耗的增幅也逐渐放缓。修复后期,

电流变化率趋于稳定,此时整个系统的可迁移离子趋于一种动态平衡状态,然而累积能耗仍在持续增加,除消耗于促进重金属离子的迁移外,部分能量被消耗在水电解、非目标离子的迁移等反应上,造成额外的能量损失。不同重金属污染土壤在前4 d的能耗相当,其差值小于 $1 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$;4 d后,不同污染土壤的能耗差异愈加显著,最终呈现为 $E_{Zn} (18.81 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3) > E_{Ni} (17.45 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3) > E_{Pb} (15.35 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3) > E_{Cu} (14.83 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3) > E_{Cd} (13.76 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3)$ 。



(a) 电流随修复时间的变化情况



(b) 累积能耗随修复时间的变化情况

图2 电流和累积能耗随修复时间的变化

Fig. 2 Current and cumulative energy consumption Vs time

2.2 植物-电动修复过程中土壤pH值和电导率的变化

仅植物修复时,由于超富集植物可以分泌有机酸等物质,酸化根际环境^[22],土壤pH值略有下降,保持在6.84~7.07之间(图3)。同一土层中,植物根系所在的阴极区域pH值显著降低,而离根系较远的阳极区域pH值变化较小。垂直方向上,植物根系所在中间层土壤酸化较为显著。植物对不同重金属污染土壤的酸化效果存在一定差异,酸化效果的差异源于植物对不同重金属的响应存在差别,作为Cd的超富集植物,Cd污染土壤中龙葵根际分泌物增加,产生螯合作用并且区隔化^[23]。Cu、Ni、Zn作为植物生长发育必要的营养元素,对龙葵的生长或生理代谢有直接促进作用。而Pb胁迫导致龙葵产生大量活性氧(Ros)自由基,包括超氧阴离子自由基(O_2^-)、过氧化氢(H_2O_2)和羟自由基($\cdot OH$)等,从而减轻了酸化现象^[24]。

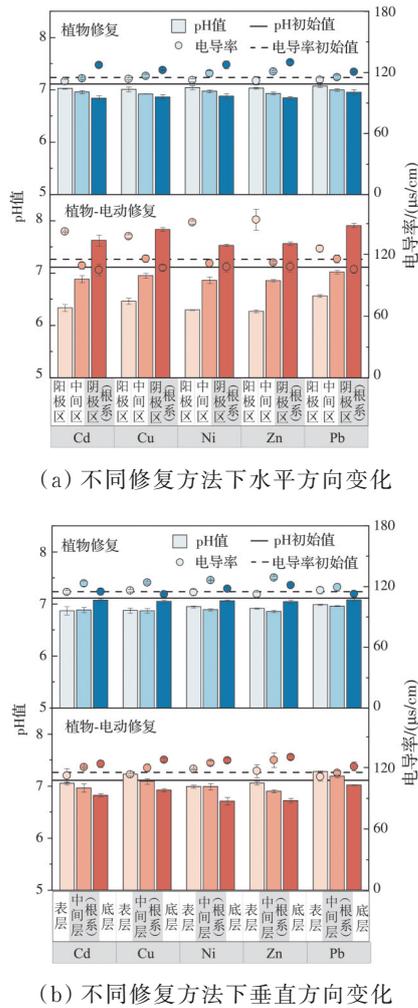


图 3 不同土壤剖面 pH 值、电导率的变化
Fig. 3 Variation of pH and electrical conductivity
in different soil profiles

电场的施加使不同土壤区域内 pH 值的分布产生显著变化。水平方向上, pH 值从阳极到阴极逐渐升高, 由于电极表面发生了水解反应, 阳极和阴极分别释放出 H^+ 和 OH^- 离子, 这些离子在电场的作用下不断迁移, 引起土壤酸碱化。 H^+ 的迁移速度比 OH^- 快 1.75 倍^[25], 致使阳极和中间区域 pH 值均低于初始值, 仅阴极区域 pH 值高于初始值。随着土壤深度的增加, pH 值逐渐降低, 底层 pH 值的降低与电极布置形式有关, 由于阴极不锈钢电极位于靠近地表的的上半区域, 底层阳极区域水解产生的 H^+ 未能及时被中和, 聚集在底层。

土壤电导率是土中可发生迁移离子含量的半定量表征指标, 通常情况下, 较低的土壤电导率意味着土壤中可发生迁移的离子数量较少^[26]。仅植物修复时, 植物根际区域电导率显著高于其他区域, 植物根系分泌物在直接增加电导率的同时通过酸化根际环境激活了土壤中的重金属。不同重金属污染土壤在根际区域电导率相差较大, 依次为

$Zn(130 \mu s/cm) > Ni(127 \mu s/cm) = Cd(127 \mu s/cm) > Cu(122 \mu s/cm) > Pb(121 \mu s/cm)$, 植物根系对不同重金属活化作用的差异是电导率产生差别的重要原因。随着与根系距离的增加, 电导率逐渐降低, 不同重金属污染土电导率的差异也逐渐减小。

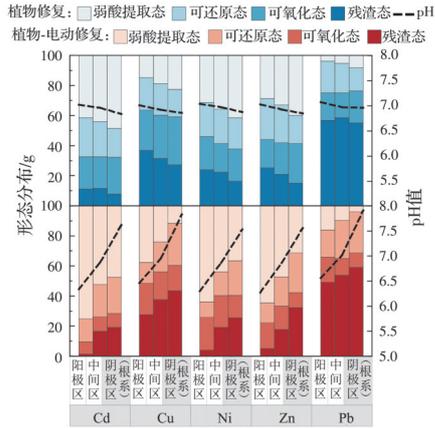
植物-电动耦合修复下, 电导率产生了明显的再分布, 各区域土壤电导率与 pH 值呈显著负相关 ($p < 0.05$)。同一土层中, 阳极区域电导率显著增加, 这与阳极区域土壤酸化, 大量阳离子溶解和释放有关。垂直方向上, 电导率按照由上向下递增分布, 与 pH 值相对应。由于底层 pH 值较低, 土壤颗粒表面离子解吸增多, 被活化的离子在电场的驱动下不断迁移, 增加了土壤电导率。施加电场后, 不同重金属电导率的差异增加, 相差最大区域由根际区域转变为阳极区域, 说明电场对土壤电导率的影响更大, 不同重金属污染土壤在阳极区域电导率依次为 $Zn(159 \mu s/cm) > Ni(151 \mu s/cm) > Cd(142 \mu s/cm) > Cu(137 \mu s/cm) > Pb(126 \mu s/cm)$, 此时, 不同重金属从土壤表面解吸、在土壤孔隙中迁移能力的差异成为电导率产生差别的主要原因。

2.3 植物-电动修复过程中重金属形态的分布

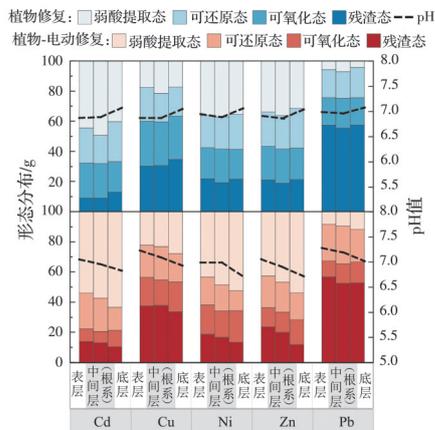
重金属在土壤中的赋存形态决定着其在土壤-植物耦合系统的迁移转化及生物毒性^[27]。仅植物作用下, 各金属形态分布具有显著差异(图 4), Cd 主要以生物活性较高的弱酸提取态(40.21%~49.32%)形式存在; Cu 主要以易发生形态转化的可氧化态(26.67%~32.09%)和难溶稳定的残渣态(27.24%~37.06%)形式存在; Ni 和 Zn 形态分布相似, 弱酸提取态的占比分别为 31.31%~41.43%、28.55%~39.73%, 略高于其余 3 个形态; 而 Pb 主要以残渣态(55.14%~58.69%)的形式存在土壤中, 由于与有机质的络合和在土壤中的吸附作用, Pb 在土壤中的可溶性形式和植物有效性非常有限。

同种重金属在根际和非根际土壤中化学形态的分布也有所差异。在植物根际附近, 可还原态向弱酸提取态转变, 而非根际区域的形态变化并不显著。植物根系提高生物利用度是几方面原因共同引起的: 植物分泌物可以与金属竞争土壤颗粒上的氧化物/氢氧化物和离子交换位点^[22]; 有机酸的分泌也会降低根际土壤 pH 值, 从而增加金属的生物利用度; 此外, 根际微生物也可以通过催化氧化还原反应和分泌有机配体来提高金属的生物利用度^[28]。

施加电场后, 弱酸提取态金属占比由阴极向阳极递增, 残渣态金属占比随 pH 值的降低逐渐下降。pH 值是影响土壤中重金属形态的关键因素, 阴极区



(a) 不同修复方法下水平方向变化



(b) 不同修复方法下垂直方向变化

图 4 不同土壤剖面重金属形态的分布

Fig. 4 Speciation distribution of heavy metals in different soil profiles

域 pH 值升高会增加土壤胶体负电荷,土壤中有有机质、黏土矿物、铁锰氧化物等对重金属的吸附由普通吸附转变为专性吸附^[29],同时,阴极电解产生的 OH⁻与重金属反应生成氢氧化物沉淀,增强了重金属的稳定性,降低其生物活性;阳极区域 pH 值的降低使土壤胶体所带负电荷减少, H⁺的竞争作用增强,土壤中弱酸提取态重金属含量增加。

随着深度的增加,弱酸提取态占比提高, Cd、Cu、Ni、Zn、Pb 在底层的占比分别提高了 23.25%、10.44%、16.94%、22.29%、7.35%。电场的施加调动了底层重金属的活性,不同重金属可还原态及残渣态的占比均出现一定程度的下降。可还原态重金属一般以较强的离子键结合吸附在土壤中的铁或锰氧化物上;残渣态重金属则常赋存于硅酸盐、原生和次生矿物等土壤晶格中^[26]。重金属稳定形态含量下降说明电场不仅能将重金属物质从土壤颗粒表面解吸到土壤溶液中,还能在一定程度上破坏土壤某些矿物晶格的组成结构,并使部分重金属溶出释放。

与单一植物修复相比,植物-电动耦合作用下重金属在各区域的形态转化更为显著,土壤中重金属形态总体上呈现由稳定形态向不稳定形态的转化, Cd、Cu、Ni、Zn、Pb 弱酸提取态在土壤中的平均占比分别提高了 13.58%、5.63%、11.92%、13.89%、4.14%。重金属形态的转化源于植物与电动的耦合作用:一方面,电动力学作用可以改变土壤团聚体、胶体颗粒的组成结构,进而影响重金属的形态特征,促进重金属解离及转化;另一方面,植物在电场的刺激下会改变根系及根际微生物的代谢分泌特征,尤其是固定或活化重金属的有机酸类物质^[28],通过改变土壤颗粒重金属吸附/解吸平衡,进一步促进重金属离子溶解,增加生物有效态含量。

2.4 电场对植物生长及富集重金属的影响

植物对重金属的修复效果取决于植物生物量及植物体内重金属含量。不同修复方法下龙葵的生物量见图 5。Cd、Cu、Ni、Zn、Pb 污染土壤中龙葵的生物量分别为 2.10、1.62、1.75、1.79、1.63 g。电场的施加对龙葵的生长有一定的促进作用,在电场的影响下, Cd、Cu、Ni、Zn、Pb 污染土壤中植物的生物量分别增加了 17.14%、17.90%、19.43%、16.20%、13.50%。这一试验结果与 Xu 等^[30]的研究不一致,植物所在区域的差异是造成结果不一致的重要原因,阳极附近土壤的酸化和大量重金属的溶解活化会对植物的生长发育产生负面影响,植物位于阴极区域可以避免重金属高生物有效性对植物产生的毒性胁迫。

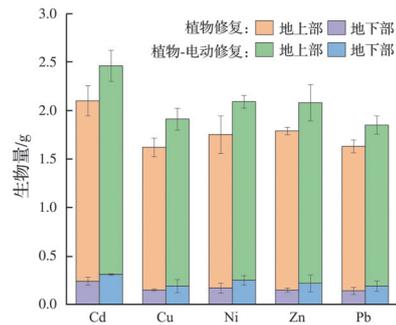


图 5 电场对植物生物量的影响

Fig. 5 Effect of electric field on plant biomass

植物对不同重金属均有一定的富集能力(图 6),重金属可以通过共质体或质外体途径进入根部细胞^[31],致使植物地下部 Cd、Cu、Ni、Zn、Pb 含量分别达到 15.64、139.84、159.47、507.40 及 451.36 mg/kg。富集在地下部的重金属通过木质部及韧皮部向地上部分转运^[31],植物地上部 Cd、Cu、Ni、Zn、Pb 含量分别为 17.56、64.38、71.74、375.21、132.62 mg/kg。但受重金属在土壤中本底浓度的影响,植物体内不同重金属含量呈现出较大差别,因此,利

用富集系数表示植物对不同重金属的富集效果,植物地下部富集系数依次为Cd(5.03)>Zn(0.99)>Ni(0.81)>Cu(0.72)>Pb(0.65),地上部富集

系数依次为Cd(5.65)>Zn(0.73)>Ni(0.36)>Cu(0.33)>Pb(0.19)。

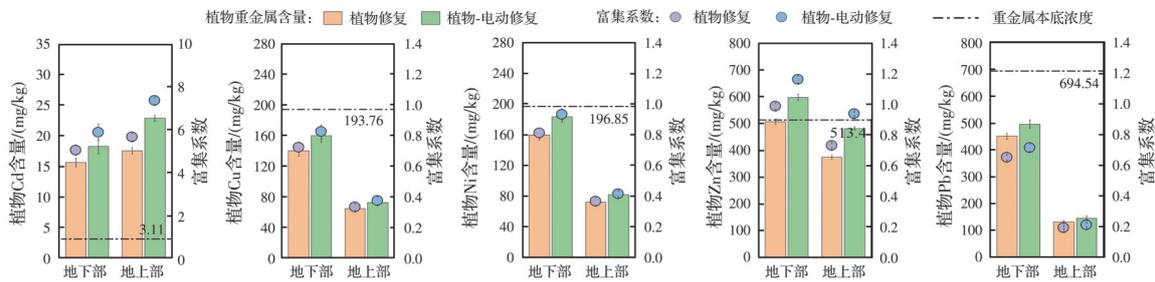


图 6 电场对植物富集重金属的影响

Fig. 6 Effect of electric field on heavy metal accumulation in plants

植物对不同重金属的富集能力具有较大差异,这是因为植物对不同重金属的响应机制不同:龙葵对Cd有良好的富集能力,其体内可以形成高分子量络合物或是调节相关重金属转运蛋白,实现对Cd的富集^[23];龙葵对Ni、Zn、Cu污染土壤也有一定的修复效果,Ni、Zn、Cu等营养元素是部分酶和蛋白质的组分,参与植物中多种化合物的形成、氧化还原反应及基本代谢活动^[31],植物根系可以主动吸收一些营养物质以满足自身生长需要;Pb的毒性较强,Pb胁迫下龙葵会激活多种防御策略抵抗重金属的生物毒性^[32],防止Pb向地上部分的转运,因此,Pb在地上部的富集系数较低,富集的重金属大部分滞留在根部。此外,发现龙葵对重金属的富集能力排序与土壤中重金属弱酸提取态占比顺序基本一致,具有相关性,说明植物对重金属的富集效果一定程度上取决于重金属生物有效态的含量。

施加电场后,植物体内重金属含量均有所增加,地下部Cd、Cu、Ni、Zn、Pb含量分别提高了16.75%、14.17%、15.02%、17.76%、10.00%,地上部分别提高30.12%、12.64%、13.63%、28.40%、9.89%,富集系数也相应增加。重金属赋存形态及植物对重金属的响应差异是影响修复效果的关键因素。但是电场的施加并未提高植物根系区域重金属生物有效态占比,这可能会限制植物对重金属的进一步吸收。植物-电动耦合修复中植物富集能力的提高主要归因于电场对植物的刺激作用。

电场对植物的刺激作用可能是多方面原因引起的:1)电场处理后植物的超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化氢酶(CAT)、过氧化物酶(POD)等活性均会得到提高^[6];2)电场影响下植物体内自由基含量增加,这些自由基与脂质发生过氧化反应,使膜通透性增加,促进了营养物质渗入植物,加速植物的生长代谢^[32];3)电场作用下根系活力提高,根系释放的CO₂增多,CO₂和H₂O结合生成H⁺和

HCO₃⁻,H⁺浓度增加使其与土壤中阳离子交换的速度增大,植物对重金属离子的吸收量也随之增加^[20]。

此外,微生物可以通过促进植物对营养物质的吸收、提高金属生物利用度、优化根际环境等方式增强植物对重金属的吸收。适宜的电场可丰富根际微生物多样性、促进微生物代谢水平,间接增强植物修复效率^[28]。

2.5 植物-电动修复后土壤的净化度及耦合机制

植物作用下,不同重金属根际区域残余浓度均有所降低(图7(a))。根系分泌物可以通过还原、酸化、螯合等作用方式活化根际区域重金属,解吸的重金属经共质体或质外体途径进入根部细胞,通过木质部及韧皮部由根部向地上部分转运^[31](图8(a))。在重金属胁迫下,超富集植物会调控体内基因表达,诱导植物体内有机酸、植物络合素(PCs)、金属硫蛋白(MT)等含硫基物质合成,并与重金属形成稳定的重金属有机复合物^[33],实现重金属在植物体内运输、转化、富集和解毒。植物修复对不同重金属污染土壤均有一定修复效果,但植物仅能富集根际范围内的重金属,严重影响了修复效率(图7(a)),Cd、Cu、Ni、Zn、Pb的平均去除率分别为16.67%、10.61%、12.57%、11.89%、6.17%。除植物对重金属的富集外,溶解的重金属在日常灌溉时向下浸出也会导致重金属残余浓度的下降,具有一定的淋溶风险。

施加电场后,重金属在植物根系、电迁移、电渗流等耦合作用下移动,单一植物修复中未能被调动的重金属在电场的影响下不断向根系迁移,水平方向上,不同重金属在阳极区域均得到了明显的去除;垂直方向上,Cd、Cu、Ni、Zn、Pb在底层的平均残余浓度分别降低了49.25%、21.84%、37.17%、36.87%、13.89%,一定程度上缓解了重金属污染物的淋溶风险,起到净化深层土壤的作用(图7(b)),解决了重金属可及性问题,为植物全方位吸

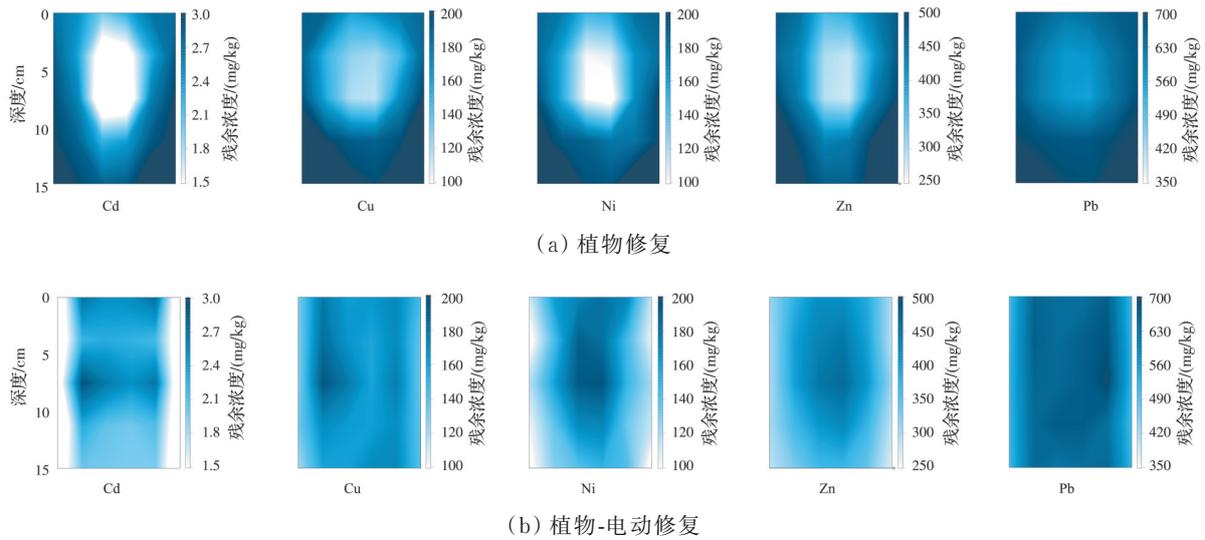


图 7 不同修复方法中土壤重金属残余浓度分布

Fig. 7 Residual concentration distribution of heavy metals in soil under different remediation methods

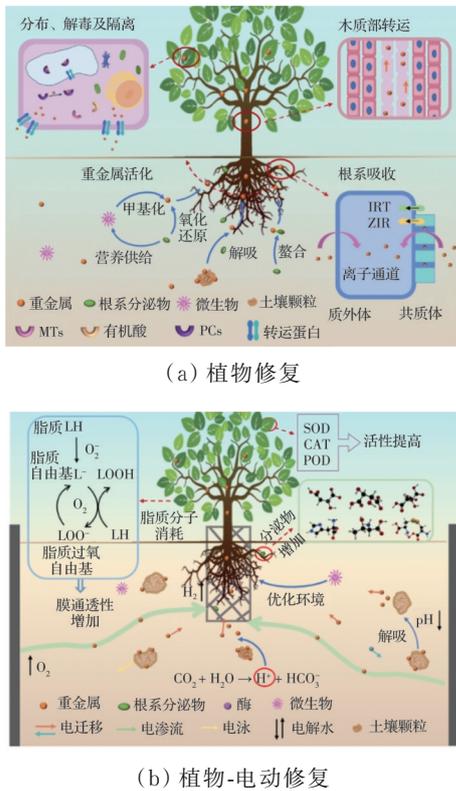


图 8 不同修复方法的作用机制

Fig. 8 Mechanism of different remediation methods

收重金属创造可能。

重金属的活化迁移是植物富集重金属的关键,土壤中重金属必须解吸释放并迁移吸附于根细胞表面,才能进入植物细胞,此过程与土壤重金属的形态显著相关。植物-电动耦合作用下,土壤中重金属形态总体上呈现由稳定形态向不稳定形态的转化,重金属的生物利用度提高。同时,适宜的电场可丰富根际微生物多样性、促进微生物代谢水平^[28]。

电场作用有助于增强植物酶活性、改变植物膜通透性、提高植物根系活力,进而间接增强植物生物量及其对重金属的吸收和转运效果(图 8(b))。

植物-电动耦合作用下重金属空间分布、重金属生物利用度、植物生长代谢及土壤微生物生命活动均得到了一定程度的改善和增强,植物-电动耦合修复效果较单一植物修复显著提高,Cd、Cu、Ni、Zn、Pb 的平均去除率分别提高了 20.4%、11.49%、16.5%、15.91%、7.01%(见图 9(a));迁移系数 K 分别提高了 30.41%、30.18%、33.00%、41.15%、72.69%(见图 9(b))。

3 讨论

土壤理化性质在很大程度上决定着重金属的赋存形态及植物养分条件等,其中,pH 值是影响修复效果的重要因素之一。pH 值的降低有利于土壤中重金属离子的溶解和迁移,提高其生物有效态含量,但植物生长受到 pH 值降低的抑制:当 pH 值 < 4.5 时,植物根系开始表现出衰老的迹象^[34]。pH 值升高促使重金属发生沉淀,抑制重金属迁移,不利于其被超富集植物吸收累积。此外,植物养分有效性的最高值大多出现在 pH 值 6~8 之间^[35],土壤 pH 值过高或过低,会导致某些营养元素失调,不利于修复。改进环绕式电场的施加可以减缓 pH 值变化带来的负面影响,植物-电动耦合修复过程中土壤 pH 值维持在 6.27~7.91 之间,可满足植物生长的环境需求。与文献[7]、文献[8]研究的一维电场处理相比(表 2),土壤的 pH 值变化范围相对较小,表明改进环绕式电场更有助于提供稳定 pH 值,为植物富集重金属创造一个更加友好的环境。

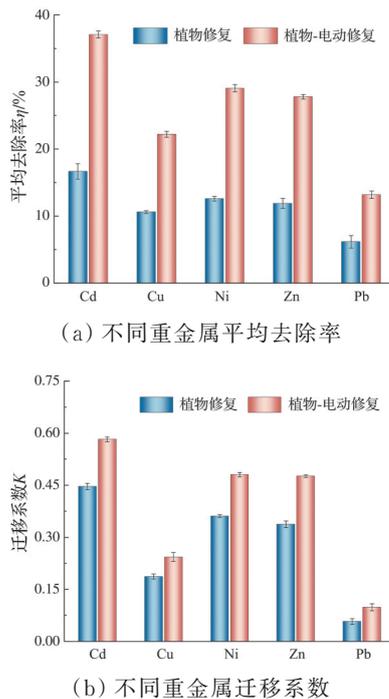


图 9 不同重金属的平均去除率及迁移系数

Fig. 9 Average removal rate and migration coefficient of heavy metals

电导率作为衡量土壤中盐浓度水平的指标,过高会形成反渗透压,造成植物根系细胞脱水,当电导率达到 $800 \mu\text{s}/\text{cm}$ 时,多数作物的正常生长就会受到抑制^[36]。而电导率过低表现为土壤可供植物吸收的营养成分较少,导致植物发育不良。施加改进环绕式电场后,土壤中电导率变化范围为 $108\sim 159 \mu\text{s}/\text{cm}$,其变化范围较小,有利于植物的生长及其对重金属的富集。

与植物修复相比,施加电场后重金属单位去除量有所提高。目前研究较多的一维水平电场仅能实现重金属离子的水平迁移,由于植物根系较浅,可修复土壤范围受到严重限制,且修复过程中存在淋溶风险;一维垂直电场具有稳定的逆重力路径,土壤表面有更多的金属积累,但需要挖土安装电

极,采用成本高,不易实施。环绕式的电极布置形式可以有效调动重金属离子向植物根系的迁移,Cd、Cu、Ni、Zn、Pb在底层的平均残余浓度分别降低了 49.25% 、 21.84% 、 37.17% 、 36.87% 、 13.89% ,缓解植物-电动作用下重金属离子因溶解性组分增加而造成的淋溶问题;同时,改进环绕式电极安装操作简便,不受深度限制,适合作为现场修复技术。

电动修复具有较高的单位去除量,但是阴阳极电解液电解后引起土壤 pH 值的变化会对土壤产生负面影响。栾常慧^[37]采用固定阳极的电动修复方法对重金属污染土壤进行修复,修复后土体的 pH 值为 $3.84\sim 7.84$,接近阳极室土壤酸化明显。为减小 pH 值影响,Saber 等^[18]利用不同增强剂和 pH 值控制的方法对污染土壤进行电动修复,修复后土体 pH 值为 $4.12\sim 6.99$,土壤仍呈酸性。较低的 pH 值会导致土壤团聚体稳定性降低,有机质淋失增加,而植物根系可以改善土壤结构,增加土壤中微生物和酶的活性,部分抵消了电场对土壤性质的影响,有利于土壤的可持续利用。

运行成本较高是电动修复工程应用的另一个障碍,聚焦效应、极化作用等现象的发生会造成能耗浪费的问题,增加运行成本,由表 2 可知,在单位去除量相差一倍的情况下,植物-电动修复的能耗远小于单一电动修复,可见植物-电动修复是一种更加低碳及经济环保的修复方法。

综合考虑节能环保、去除效率和运行成本,超富集植物与改进环绕式电场耦合修复是针对重金属污染土的绿色生态修复技术。为进一步优化修复效果,后续试验应围绕以下方面开展:1)明确通电时间对土壤理化性质、植物生长富集、重金属迁移转化等的影响,在保证修复效果的同时进一步减少电能消耗;2)提升植物根系区域生物有效态含量,在促进植物生长和增加植物对重金属的吸收间找到平衡。

表 2 不同修复方法修复效果

Table 2 Repair effect of different repair methods

修复方法	pH 值变化范围	电导率变化范围/ $(\mu\text{s}/\text{cm})$	重金属单位去除量	能耗/ $(\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3)$
植物修复(本文)	6.84~7.08	111~130	Cd (0.17)、Cu (0.11)、Ni (0.13)、Zn (0.12)、Pb (0.06)	
植物修复 ^[38]	7.9~8.6	13~126	Cd (0.07)、Cr (0.24)、Pb (0.06)	
电动修复 ^[18]	4.12~6.99		Ni (0.57)、Zn (0.63)、Pb (0.54)	2.534
电动修复 ^[37]	3.84~7.84	25~102	Cu (0.44)、Ni (0.07)、Zn (0.69)、Pb (0.03)	40.19
一维布置植物-电动修复 ^[8]	2~13		Cd (0.03)、Cu (0.05)、As (0.19)、Sb (0.03)、Zn (0.00)、Pb (0.17)	
一维布置植物-电动修复 ^[7]	2.76~7.69	20~126	Cd (0.17)、Cu (0.14)、Co (0.18)、Pb (0.14)、Cr (0.11)、Zn (0.16)	11.04
改进环绕式植物-电动修复(本文)	6.27~7.91	108~159	Cd (0.37)、Cu (0.22)、Ni (0.29)、Zn (0.28)、Pb (0.13)	13.76~18.81

4 结论

1) 龙葵对不同重金属的富集能力存在较大差异,其中,Cd富集系数最大(地下部为5.03,地上部为5.65),Pb富集系数最小(地下部为0.65,地上部为0.19),重金属赋存形态及植物对重金属的响应差异是影响植物富集重金属的关键因素。施加电场后,植物生物量及植物体内重金属含量均有所提高,富集系数也相应增加。

2) 改进环绕式电场的施加解决了植物修复中重金属可及性问题,为植物全方位富集重金属创造了可能;植物-电动耦合作用促使稳定形态的重金属逐渐向不稳定形态转化,迁移系数也随之增加,有效提高了重金属的生物利用度;此外,电场可通过影响植物及微生物生长代谢的方式促进植物对重金属的富集。植物-电动耦合作用下Cd、Cu、Ni、Zn、Pb的去除率较单一植物修复分别提高了20.4%、11.49%、16.5%、15.91%、7.01%。

3) 植物根系能改善土壤结构,增加土壤中微生物和酶的活性,部分抵消电场对土壤性质的影响,植物-电动耦合修复下,土壤pH值可稳定在6.27~7.91,土壤电导率可稳定在108~159 $\mu\text{s}/\text{cm}$,能耗为13.76~18.81 $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$,不仅有效解决单一电动修复的聚焦效应及高能耗问题,而且有助于实现土壤的可持续利用,具备一定经济优势及应用前景。

参考文献

- [1] 生态环境部. 2021年中国生态环境状况公报(摘录)[J]. 环境保护, 2022, 50(12): 61-74.
Ministry of Ecology and Environment. Bulletin on ecological environment in China in 2021 (excerpt) [J]. Environmental Protection, 2022, 50(12): 61-74. (in Chinese)
- [2] XU D M, FU R B, LIU H Q, et al. Current knowledge from heavy metal pollution in Chinese smelter contaminated soils, health risk implications and associated remediation progress in recent decades: A critical review [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 286: 124989.
- [3] 王泓博, 苟文贤, 吴玉清, 等. 重金属污染土壤修复研究进展: 原理与技术[J]. 生态学杂志, 2021, 40(8): 2277-2288.
WANG H B, GOU W X, WU Y Q, et al. Progress in remediation technologies of heavy metals contaminated soil: Principles and technologies [J]. Chinese Journal of Ecology, 2021, 40(8): 2277-2288. (in Chinese)
- [4] BURGESS A, ALKORTA I, EPELDE L, et al. From phytoremediation of soil contaminants to phytomanagement of ecosystem services in metal contaminated sites [J]. International Journal of Phytoremediation, 2018, 20(4): 384-397.
- [5] O'CONNOR C S, LEPP N W, EDWARDS R, et al. The combined use of electrokinetic remediation and phytoremediation to decontaminate metal-polluted soils: A laboratory-scale feasibility study [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2003, 84(1): 141-158.
- [6] HE R R, XI G, LIU K. Alleviating effect of extremely low frequency pulsed electric field on drought damage of maize seedling roots [J]. Journal of Luminescence, 2017, 188: 441-447.
- [7] CAMESELLE C, GOUVEIA S, URRÉJOLA S. Benefits of phytoremediation amended with DC electric field. Application to soils contaminated with heavy metals [J]. Chemosphere, 2019, 229: 481-488.
- [8] SIYAR R, DOULATI ARDEJANI F, FARAHBAKHS M, et al. Potential of Vetiver grass for the phytoremediation of a real multi-contaminated soil, assisted by electrokinetic [J]. Chemosphere, 2020, 246: 125802.
- [9] PUTRA R S, OHKAWA Y, TANAKA S. Application of EAPR system on the removal of lead from sandy soil and uptake by Kentucky bluegrass (*Poa pratensis* L.) [J]. Separation and Purification Technology, 2013, 102: 34-42.
- [10] 魏树和, 周启星, 王新, 等. 一种新发现的镉超积累植物龙葵(*Solanum nigrum* L.) [J]. 科学通报, 2004, 49(24): 2568-2573.
WEI S H, ZHOU Q X, WANG X, et al. *Solanum nigrum* L, a newly discovered cadmium hyperaccumulator [J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(24): 2568-2573. (in Chinese)
- [11] 林诗悦, 冯义彪. 镉锌铅复合污染土壤的超富集植物修复能力研究[J]. 环境工程, 2017, 35(3): 168-173.
LIN S Y, FENG Y B. Study on phytoremediation of hyperaccumulators for cadmium, zinc and lead in the multiple contaminated soils [J]. Environmental Engineering, 2017, 35(3): 168-173. (in Chinese)
- [12] 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行): GB 15618—2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
Soil environmental quality: Risk control standard for soil contamination of agricultural land: GB 15618—2018 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2018. (in Chinese)
- [13] FAN G P, ZHOU D M, ZHANG Z H, et al. Effect of two-dimensional electric field on the growth and cadmium uptake of *Sedum plumbizincicola* [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 259: 118121.
- [14] RAURET G, LÓPEZ-SÁNCHEZ J F, SAHUQUILLO A, et al. Improvement of the BCR

- three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1(1): 57-61.
- [15] 土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法: HJ 491—2019 [S]. 北京: 中国环境出版社, 2019.
Soil and sediment-Determination of copper, zinc, lead, nickel and chromium-Flame atomic absorption spectrophotometry: HJ 491—2019 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2019. (in Chinese)
- [16] 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法: GB/T 17141—1997 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
Soil quality-Determination of lead, cadmium-Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry: GB/T 17141—1997 [S]. Beijing: Standards Press of China, 1997. (in Chinese)
- [17] BERNICK M B, GETTY D, PRINCE G, et al. Statistical evaluation of field-portable X-ray fluorescence soil preparation methods [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1995, 43(1/2): 111-116.
- [18] SABERIN, AGHABABAEI M, OSTOVAR M, et al. Simultaneous removal of polycyclic aromatic hydrocarbon and heavy metals from an artificial clayey soil by enhanced electrokinetic method [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 217: 897-905.
- [19] 郭观林, 周启星. 污染黑土中重金属的形态分布与生物活性研究[J]. *环境化学*, 2005, 24(4): 383-388.
GUO G L, ZHOU Q X. Speciation distribution and bioactivity of heavy metals in contaminated phaeozem [J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(4): 383-388. (in Chinese)
- [20] DANNEHL D. Effects of electricity on plant responses [J]. *Scientia Horticulturae*, 2018, 234: 382-392.
- [21] 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.
- [22] 王亚, 冯发运, 葛静, 等. 植物根系分泌物对土壤污染修复的作用及影响机理[J]. *生态学报*, 2022, 42(3): 829-842.
WANG Y, FENG F Y, GE J, et al. Effects and mechanisms of plant root exudates on soil remediation [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2022, 42(3): 829-842. (in Chinese)
- [23] 杨晓远, 王海娟, 王宏斌. 龙葵(*Solanum nigrum* L.)超富集镉的生理和分子机制研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2020, 15(6): 72-81.
YANG X Y, WANG H J, WANG H B. Advances in physiological and molecular mechanisms of cadmium hyperaccumulation by *Solanum nigrum* L. [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2020, 15(6): 72-81. (in Chinese)
- [24] 莫思琪, 曹旖旎, 谭倩. 根系分泌物在重金属污染土壤生态修复中的作用机制研究进展[J]. *生态学杂志*, 2022, 41(2): 382-392.
MO S Q, CAO Y N, TAN Q. Research progress on root exudates and their effects on ecological remediation of heavy metal contaminated soil [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2022, 41(2): 382-392. (in Chinese)
- [25] DING L, LV W Y, YAO K, et al. Remediation of Cd(II)-contaminated soil via humin-enhanced electrokinetic technology [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(4): 3430-3436.
- [26] 倪静, 王子腾, 耿雪玉. 植物-生物聚合物联合固土的试验研究[J]. *岩土工程学报*, 2020, 42(11): 2131-2137.
NI J, WANG Z T, GENG X Y. Experimental study on combined plant-biopolymer method for soil stabilization [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2020, 42(11): 2131-2137. (in Chinese)
- [27] 关天霞, 何红波, 张旭东, 等. 土壤中重金属元素形态分析方法及形态分布的影响因素[J]. *土壤通报*, 2011, 42(2): 503-512.
GUAN T X, HE H B, ZHANG X D, et al. The methodology of fractionation analysis and the factors affecting the species of heavy metals in soil [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2011, 42(2): 503-512. (in Chinese)
- [28] MAO X Y, HAN F X, SHAO X H, et al. Electrokinetic remediation coupled with phytoremediation to remove lead, arsenic and cesium from contaminated paddy soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 125: 16-24.
- [29] 彭之晟, 曹智国, 章定文. 碳化作用对固化/稳定化污染土中铅的化学溶出特性的影响[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2022, 44(3): 195-202.
PENG Z S, CAO Z G, ZHANG D W. Effect of carbonation on chemical dissolution characteristics of lead in solidified/stabilized contaminated soil [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2022, 44(3): 195-202. (in Chinese)
- [30] XU L, DAI H P, SKUZA L, et al. The effects of different electric fields and electrodes on *Solanum nigrum* L. Cd hyperaccumulation in soil [J]. *Chemosphere*, 2020, 246: 125666.
- [31] 何玉君, 孙梦荷, 沈亚婷, 等. 超富集植物与重金属相互作用机制及应用研究进展[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(5): 639-657.
HE Y J, SUN M H, SHEN Y T, et al. Research progress on the interaction mechanism between hyperaccumulator and heavy metals and its application

- [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(5): 639-657. (in Chinese)
- [32] 谢菊芳, 易伟松, 熊钢, 等. 高压静电场对植物细胞跨膜电位的影响及机理初探[J]. *武汉科技学院学报*, 2002, 15(3): 16-18.
XIE J F, YI W S, XIONG G, et al. The effect of high electrostatic field on plant cellular transmembrane voltage and micro principles [J]. *Journal of Wuhan Institute of Science and Technology*, 2002, 15(3): 16-18. (in Chinese)
- [33] YAASHIKAA P R, KUMAR P S, JEEVANANTHAM S, et al. A review on bioremediation approach for heavy metal detoxification and accumulation in plants [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 301: 119035.
- [34] HUSSON O. Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems: A transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy [J]. *Plant and Soil*, 2013, 362(1): 389-417.
- [35] 张丽芳, 胡海林. 土壤酸碱性对植物生长影响的研究进展[J]. *贵州农业科学*, 2020, 48(8): 40-43.
ZHANG L F, HU H L. Research progress on effect of soil pH on plant growth [J]. *Guizhou Agricultural Sciences*, 2020, 48(8): 40-43. (in Chinese)
- [36] WANG C Z, LUO Y Y, HUO Z L, et al. Salt accumulation during cropping season in an arid irrigation area with shallow water table depth: A 10-year regional monitoring [J]. *Water*, 2022, 14(10): 1664.
- [37] 栾常慧. 人工电场下土壤中重金属元素迁移规律研究[D]. 长春: 吉林大学, 2022.
LUAN C H. Study on migration law of heavy metal elements in soil under artificial electric field [D]. Changchun: Jilin University, 2022. (in Chinese)
- [38] CHIRAKKARA R A, REDDY K R, CAMESELLE C. Electrokinetic amendment in phytoremediation of mixed contaminated soil [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 181: 179-191.

(编辑 胡英奎)