

DOI:10.13205/j.hjgc.202507025

苗思雨,杨新瑶,张巍巍,等.铁碳活化过硫酸盐修复有机污染土壤的Meta分析[J].环境工程,2025,43(7):232-241.

MIAO S Y, YANG X Y, ZHANG W W, et al. Meta-analysis of organic-contaminated soil remediation using iron-carbon activated persulfate[J]. Environmental Engineering, 2025, 43(7): 232-241.

铁碳活化过硫酸盐修复有机污染土壤的Meta分析

苗思雨¹ 杨新瑶¹ 张巍巍^{1*} 胡恩柱² 孙子程¹ 许佳瑶¹

(1. 沈阳大学 环境学院 区域污染环境生态修复教育部重点实验室, 沈阳 110044;

2. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819)

摘要:为了探讨化学活化过硫酸盐(PS)对土壤有机污染物的降解效能,对国内外46篇文献进行Meta分析,比较了不同活化剂的作用机理及其效能差异,并分析了PS浓度和水土比对活化效果的影响。结果表明:铁碳材料的应用使PS体系的降解效能平均显著提高了1.80倍,活化效能排序为:铁碳复合材料>碳材料~纳米零价铁~铁基复合材料>亚铁离子~铁矿物。尤其是铁碳复合材料活化PS时污染物降解效率大幅提升,较单独PS处理提高了2.51倍。该工艺对不同种类污染物的降解效果提升存在差异,对半挥发性有机物和总石油烃降解效果提升显著,分别平均提升了2.13, 2.79倍。回归结果表明:活化效能与污染物的正辛醇-水分配系数($\log K_{ow}$)呈显著正相关($P < 0.01$),对于 $\log K_{ow}$ 值>3.5的有机污染物去除效果提升最为显著,平均提升4.34倍。在工艺参数方面,当PS浓度<250 mmol/L、水土比为7.5~20 L/kg时化学活化效果最佳,而过高的PS浓度或者过低的水土比均不利于有机污染物的去除。化学活化PS对各类土壤来源污染物均表现出显著降解效果,人工配置污染土壤的效果优于实际场地污染土壤的提升效果。研究结果可为理解化学活化PS的修复机理和工艺条件优化提供参考,为实际场地土壤修复提供科学依据和技术指导。

关键词:过硫酸盐;化学活化;有机污染土壤;Meta分析;铁-碳复合材料

Meta-analysis of organic-contaminated soil remediation using iron-carbon activated persulfate

MIAO Siyu¹, YANG Xinyao¹, ZHANG Weiwei^{1*}, Hu Enzhu², SUN Zicheng¹, XU Jiayao¹

(1. Key Laboratory of Ecological Restoration of Regional Contaminated Environment, College of Environment, Shenyang University, Shenyang 110044, China; 2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: To investigate the degradation efficiency of chemically activated persulfate (PS) on various organic pollutants in soil, a Meta-analysis was conducted based on the data extracted from 46 global studies. The mechanisms of different activators were systematically compared, and their efficiency differences were evaluated. The effects of PS concentration and water-to-soil ratio on the activation performance were analyzed. The results showed that the application of various materials significantly increased the degradation efficiency of the PS system by an average of 1.80 times. The activation efficiency ranked as follows: iron-carbon composites > carbon materials, nano zero-valent iron, and iron-matrix composites > ferrous ions and iron minerals. Notably, when the iron-carbon composites activated PS, the degradation rate of pollutants was 2.51 times higher than that of PS alone. The degradation effects varied across different types of pollutants, especially for semi-volatile organic compounds and total petroleum hydrocarbons, which increased by an average of 2.13 and 2.79 times, respectively. The

收稿日期:2025-01-21; 修改日期:2025-04-09; 接收日期:2025-05-07

基金项目:国家重点研发计划项目(2020YFC1806400);辽宁省“兴辽英才计划”项目(XLYC2007127);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N2225037);辽宁省教育厅基本科研项目(LJKQZ20222367, LJ212411035015)

第一作者:苗思雨(2000—),女,硕士研究生,主要研究方向为有机污染土壤的修复。miaosiyu202202@163.com

* 通信作者:张巍巍(1982—),女,教授,主要研究方向为污染物环境行为与生态效应。zwwno_1@163.com

regression results showed that the activation efficiency was significantly positively correlated with the *n*-octanol-water partition coefficient ($\log K_{ow}$) of the pollutants ($P < 0.01$). The removal effect of organic pollutants with $\log K_{ow}$ value > 3.5 was the most significant, showing an average increase of 4.34 times. Regarding process parameters, optimal chemical activation occurred at PS concentrations below 250 mmol/L and water-to-soil ratios between 7.5 L/kg and 20 L/kg, whereas higher PS concentrations or lower water-to-soil ratios were less favorable for pollutant removal. Chemically activated PS exhibited a significant degradation effect on various soil-derived pollutants, with slightly better performance observed in artificially configured contaminated soils compared to in-situ contaminated soils. The research results provide a reference for understanding the restoration mechanism and optimizing the process conditions of chemically activated PS, thereby offering a scientific foundation and technical guidance for soil remediation efforts in actual sites.

Keywords: persulfate; chemical activation; organic-contaminated soil; Meta-analysis; iron-carbon composite material

0 引言

土壤是污染物重要的“汇”,含有多种难以降解的有机污染物,这些物质通常具有致畸、致癌、致突变等毒性特征,对生态安全和人体健康构成潜在威胁^[1]。高级氧化技术(advanced oxidation processes, AOPs)能够快速氧化分解土壤中的有机污染物,有效降低其对农作物和地下水的污染风险。AOPs操作简便,适用范围广,能够实现原位修复,对土壤的扰动和次生污染较小。修复后的土壤可再次用于农业、生态建设等方面,从而保障了土地资源的可持续利用,促进了生态系统的平衡^[2]。

在各种氧化剂中,过硫酸盐(persulfate, PS)具有化学性质稳定、氧化能力强、便于运输与储存等优点^[3],被广泛应用于有机污染土壤的原位修复中,对多环芳烃、石油烃、有机农药等顽固性污染物的去除效果尤为显著^[4]。通过化学或物理方法活化 PS 可生成氧化还原电位和选择性更高的硫酸根自由基($SO_4^{\cdot-}$),不仅能够显著提升污染物的降解效果,还能减少氧化剂用量。国内外学者围绕不同种类的化学活化剂(如过渡金属离子、金属氧化物、金属硫化物、炭质材料和金属有机框架材料等)开展了大量研究。但受污染物种类、土壤类型、氧化剂浓度等因素影响,研究结果存在较大差异。本文采用 Meta 分析方法,基于国内外已发表的相关研究数据,比较不同铁基和碳基活化剂在活化 PS 方面的效果差异,探讨 PS 浓度和水土比等关键因素对有机污染物降解效能的影响规律。研究结果旨在优化工艺条件,提升土壤有机污染物的降解效率,为推动 PS 活化技术在土壤修复中的实际应用提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 数据收集与分类标准

在 Web of Science 数据库中以“TI=soil AND TS=

(persulfate OR persulphate OR peroxysulphate OR peroxodisulfate)”为检索词进行检索;在中国知网(CNKI)数据库中以“TKA=‘土壤’ AND TKA=‘过硫酸盐’+‘过硫酸钠’+‘过硫酸钾’+‘过硫酸铵’+‘过硫酸根’”为检索词进行检索。按照以下原则对文献逐一筛选:1)对照组为单独 PS 氧化,处理组为化学活化 PS 氧化;2)文献中提供了有机污染物降解率的平均值、样本数、标准偏差(SD)或标准误差(SE);3)所涉及的活化剂局限于碳材料、亚铁离子、铁矿物、零价铁、铁基非碳复合材料和铁碳复合材料等 6 类。最终遴选出 37 篇英文文献和 9 篇中文文献,从中共整理出 470 条研究数据。

文献段落或表格中的数据直接摘录;图中的数据采用 GetData Graph Digitizer 软件(Version 2.18, <http://getdata-graph-digitizer.com>)进行数字化提取。同时提取分组变量数据,详见表 1。摘录数据中 PS 浓度单位涉及 mol/L、g/L、mol/kg 和 g/kg,水土比单位涉及 mL/g 和 L/kg,根据式(1)–(2)将不同文献报道的 PS 浓度单位统一换算为 mmol/L,水土比单位统一为 L/kg,反应时间统一为 h。若文献中提供的是 SE,则根据式(3)将其换算为 SD。

$$C = \frac{C_1}{1000} = \frac{C_2}{M \times 1000} \quad (1)$$

$$C = \frac{C_3 \times \rho}{1000} = \frac{C_4 \times \rho}{M \times 1000} \quad (2)$$

$$SD = SE \sqrt{n} \quad (3)$$

式中: C 为 PS 浓度,mmol/L; C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 分别为以 mol/L、g/L、mol/kg、g/kg 为单位的 PS 浓度; M 为 PS 相对分子质量; ρ 为土壤容重,kg/L; n 为样本数,即实验的重复数或平行数。

1.2 数据分析

采用自然对数响应比(lnR)量化活化效能的大小,

表1 各影响因素及其分组

Table 1 Influencing factors and their classifications

影响因素	分组方式
材料类型	碳材料、亚铁离子、铁矿物、零价铁、铁基(非碳)复合材料、铁碳复合材料
有机污染物种类	挥发性有机物类、半挥发性有机物类、总石油烃类、二噁英类、有机农药类
$\log K_{ow}$	低(<2)、中(2~3.5)、高(>3.5)
PS浓度	低(≤ 5 mmol/L)、中(5~250 mmol/L)、高(≥ 250 mmol/L)
水土比	低(<2.5 L/kg)、中(2.5~7.5 L/kg)、高(>7.5 L/kg)
污染土壤来源	场地原位、人工配制

该效应值及其方差(v)计算方法如式(4)、(5)所示:

$$\ln R = \ln(X_E/X_C) \quad (4)$$

$$v = \frac{S_E^2}{X_E^2 N_E} + \frac{S_C^2}{X_C^2 N_C} \quad (5)$$

式中:下标C和E分别为对照组和实验组; X 为有机污染物的平均降解率; S 为标准差; N 为样本数; R 为响应比。以污染物降解率相对对照组(单独PS氧化)的百分比变化,即 $(R-1) \times 100\%$ 为结果进行分析。

采用混合效应模型计算总合并效应值($\ln R_{++}$)和各分组的合并效应值($\ln R_{+}$),以及它们的95%置信区间(CI),如式(6)-(11)所示^[5]。若置信区间不包含0,表明该组的活化效果显著($P < 0.05$);若2个置信区间不重叠,则意味着2组之间存在显著差异($P < 0.05$)。采用 Q_T 统计量评价研究数据的总体异质性,如式(12)所示。 Q_T 服从自由度为 $n-1$ 的 χ^2 分布,并由组间异质性(Q_B)和组内异质性(Q_W)两部分构成,如式(13)、(14)所示。在分组分析中,要求组间异质性(Q_B)显著($P < 0.05$),且各分组的研究条数 ≥ 10 。此外,采用Meta回归分析揭示 $\ln R$ 与正辛醇-水分配系数($\log K_{ow}$)、PS浓度以及水土比之间的响应关系,当斜率的 P 值 < 0.05 表示回归结果显著。

$$\ln R_{++} = \frac{\sum_{i=1}^n \ln R_i \cdot \omega_i}{\sum_{i=1}^n \omega_i} \quad (6)$$

$$CI(\ln R_{++}) = \ln R_{++} \pm t_{0.025(n-1)} \sqrt{1/\sum_{i=1}^n \omega_i} \quad (7)$$

$$\ln R_{+} = \frac{\sum_{i=1}^{k_j} \ln R_{ij} \cdot \omega_{ij}}{\sum_{i=1}^{k_j} \omega_{ij}} \quad (8)$$

$$CI(\ln R_{+}) = \ln R_{+} \pm t_{0.025(k_j-1)} \sqrt{1/\sum_{i=1}^{k_j} \omega_{ij}} \quad (9)$$

$$\omega_{ij} = \frac{1}{v_{ij} + \tau^2} \quad (10)$$

$$\tau^2 = \frac{Q_B - (n - m)}{\sum_{j=1}^m \left(\sum_{i=1}^{k_j} \omega_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^{k_j} \omega_{ij}^2}{\sum_{i=1}^{k_j} \omega_{ij}} \right)} \quad (11)$$

$$Q_T = \sum_{i=1}^n \omega_i (\ln R_i - \ln R_{++})^2 \quad (12)$$

$$Q_B = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{k_j} \omega_{ij} (\ln R_{+i} - \ln R_{++})^2 \quad (13)$$

$$Q_W = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{k_j} \omega_{ij} (\ln R_{ij} - \ln R_{+j})^2 \quad (14)$$

式中: ω_{ij} 为第 j 个分组内第 i 条数据的权重; k_j 为第 j 个分组的总研究条数; n 为总研究数; m 为分组数; v_{ij} 为与 $\ln R_{ij}$ 对应的方差; τ^2 为研究间方差; $t_{0.025}$ 为置信水平为0.05时的 t 分位数。

1.3 数据处理

采用Microsoft Excel 2016整理数据;采用MetaWin软件(Version 3.0.15)进行分组分析和Meta回归计算;采用Origin 2021绘图。

2 结果与讨论

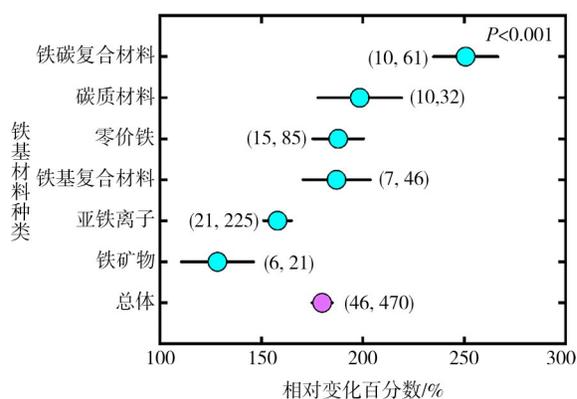
2.1 活化剂种类对有机污染物降解效能的影响

2.1.1 不同材料活化效能的差异

活化作用可使PS内部的分子键断裂,产生具有更高氧化性的 $\cdot OH$ 和 $SO_4^{\cdot -}$,从而通过氢抽提、分子加成、电子俘获等方式与大多数有机污染物发生反应,将其降解为小分子的有机物甚至彻底分解为 CO_2 和 H_2O 。不同种类材料活化过硫酸盐降解有机污染物的效能差异如图1所示。可知:与单独使用PS相比,6类材料活化PS,使有机污染物的降解率平均提高1.80倍($P < 0.05$)。不同材料的活化效果从大到小依次为:铁碳复合材料>碳材料 \approx 纳米零价铁 \approx 铁基复合材料>亚铁离子>铁矿物。其中,铁碳复合材料活化效能显著优于其他类别,其污染物降解率与对照相比显著提升2.51倍。碳材料、纳米零价铁和铁基复合材料的活化效果无显著差异,使得污染物降解率平均提升了1.91倍。亚铁离子和铁矿物则使污染物降解率分别提升1.58倍和1.28倍。并且,铁矿物的活化效能显著低于其他5种材料($P < 0.05$)。

2.1.2 不同材料活化效能差异的机理分析

不同材料活化机制的差异是造成污染物降解率存在差异的主要原因。碳材料/PS体系去除有机污染物的机制包括吸附和降解2方面。首先,碳材料凭借其高比表面积,能够通过孔隙填充、静电作用、疏水作用和氢键作用等方式吸附有机污染物。其次,碳材料活化PS还可以通过自由基和非自由基2种途径

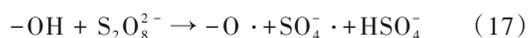
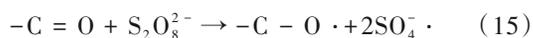


注:横坐标代表相对于单独PS氧化有机污染物降解率的相对变化百分比;误差线代表相对变化百分数的95%置信区间;括号中提供了相应分组的文献篇数和研究数据条数。

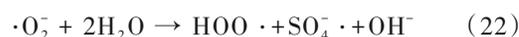
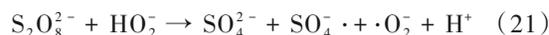
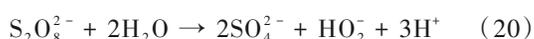
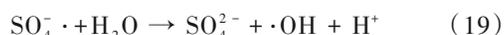
图1 不同材料活化过硫酸盐降解有机污染物的效能差异

Figure 1 Differences in organic pollutant degradation by persulfate activated with different activators

氧化降解有机污染物。自由基途径主要依赖碳材料表面的活性官能团(如羰基、羧基、羟基)与杂化电子的作用,使PS的—O—O—键断裂,生成高反应活性的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$,从而降解有机污染物,如式(15)–(17)所示。非自由基途径包括电子转移、形成表面活性络合物和生成单线态氧3种方式^[6]。在电子转移过程中,有机污染物作为电子供体,以碳材料为介质,将电子传递至PS,从而激活PS并促进污染物的降解。当碳材料的活化能力不足以完全断裂PS的—O—O—键时,会导致—O—O—键弱化并形成表面活性络合物,进而通过电子转移或抽氢反应降解有机污染物^[7]。此外,碳的石墨化结构、氧空位和晶格氧的存在,可促进 $^1\text{O}_2$ 的生成,从而有利于降解有机污染物^[8]。

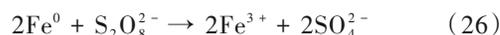
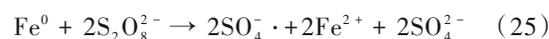
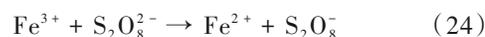


作为最常用的活化剂之一,亚铁离子(Fe^{2+})活化PS主要包括自由基和单线态氧2种机制^[9]。如式(18)、(19)所示,在自由基机制中,亚铁离子作为电子供体,通过电子转移激活PS,使其—O—O—键断裂产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,同时通过水解反应产生 $\cdot\text{OH}$ 。除了自由基机制以外,PS水解还能生成单线态氧($^1\text{O}_2$),如式(20)–(23)所示。



自然界中的铁矿物,如磁铁矿、赤铁矿和硫铁矿等,也可以活化PS。赤铁矿和磁铁矿中的 Fe^{3+} 不能直接活化PS,但其被硫酸根离子还原成 Fe^{2+} 可间接参与活化过程,如式(24)所示。然而反应过程中易在铁矿物表面形成氧化膜,阻止 Fe^{2+} 的释放,从而影响对目标污染物的降解效果^[10]。

如式(24)–(26)所示,零价铁(zerovalent iron, ZVI或 Fe^0)通过释放 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 活化PS生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,并通过循环反应将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,实现 Fe^{2+} 的可控释放。这种机制减少了 Fe^{2+} 与有机污染物竞争消耗 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,能有效降低PS的使用量。然而,ZVI在实际应用中容易团聚和氧化,从而影响其活化效果。

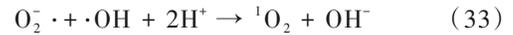
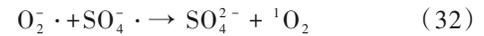
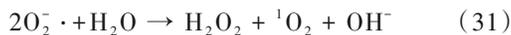
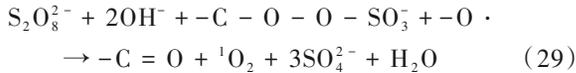
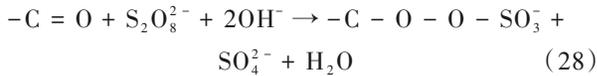
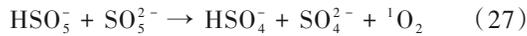


以植物提取物、果皮等替代传统化学试剂作为还原剂和稳定剂,利用其中的生物活性物质(如酶、有机酸、蛋白质等)将(亚)铁盐还原成以ZVI为核心的铁基复合材料^[11]。植物提取物或果皮中的多酚类成分,可以在ZVI表面形成涂层,防止颗粒团聚并提高其稳定性,从而增强其对PS活化能力。

类似地,可以在ZVI表面负载碳基材料形成铁碳复合材料。二者结合可以在材料表面形成碳化铁保护层。在特定条件下,铁与碳材料表面的含氧官能团可形成诸如—C—O—Fe的稳定结构。这种结构不仅能够有效减少铁离子的浸出,还能抑制颗粒团聚,提高材料的分散性和稳定性,并且强化ZVI在中性条件下的单电子转移过程,改善铁基材料易失活的问题^[12,13]。同时,适量的铁负载可显著增加碳材料的比表面积,改善孔隙结构,增加活性位点(如石墨化结构、含氧官能团和持久性自由基),从而显著增强碳基材料的活化效率^[8]。

铁碳复合材料活化PS降解有机物的机制主要涉及自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$)和非自由基($^1\text{O}_2$)的协同作用。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 通过电子转移、 Fe^{2+} 活化及含氧官能团活化等方式产生,而碳材料的石墨化结构和缺陷特性能够促进表面电子传递,加速自由基的生成。 $^1\text{O}_2$ 则主要通过PS自衰变、酮基官能团及其他官能团活化等方式生成,其中,酮基官能团是生成 $^1\text{O}_2$ 的重要活性

位点,反应过程如式(27)–(30)所示^[8]。此外,各种自由基也可以通过反应产生¹O₂,从而将自由基途径转化为非自由基途径,如式(31)–(33)所示^[14]。



不同种类材料在活化 PS 降解有机污染物方面存在各自特点,详见表 2。 Fe^{2+} 在反应过程中可能发生溶出,导致二次污染问题;铁基活化剂的降解效率受 pH 影响较大,且反应结束后通常需要调节体系 pH 值;碳材料活化剂效率相对较低,循环使用 4 次后需重新制备,而材料制备过程往往伴随较高的能耗;铁碳复合材料的回收率较低,并存在再生过程能耗的问题。

表 2 不同材料活化过硫酸盐降解有机污染物的优缺点

Table 2 Advantages and disadvantages of different agents in activating persulfate for the degradation of organic pollutants

材料种类	优点	缺点
Fe^{2+} ^[10]	成本较低:价格低廉且易获取; 操作简便:过程简单,易操作,适用于原位修复	易发生沉淀:在高 pH 环境中, Fe^{2+} 易生成不溶性氢氧化物沉淀导致活化效率下降,需严格控制 pH 值; 可能产生二次污染:过量添加会残留在土壤中引发二次污染; 受环境条件影响:活化效果易受土壤 pH、含水率、矿物组成等影响,导致活化性能不稳定
铁基材料 ^[15] (如零价铁、铁基纳米材料等)	稳定性高:化学稳定性良好,作用时间长,适合原位修复; 环境友好:具有良好的环境兼容性,不易产生二次污染,适合土壤、地下水修复; 成本较低:价格低廉,资源丰富且加工简单	活化效率有限:效率低于其他活化剂,在低污染浓度条件下需要增加投加量; 受环境条件影响:活化效果易受 pH 值和土壤性质影响,需优化使用条件; 材料性能较差:易发生团聚、浸出及失活,影响长期使用性能
碳质材料 ^[16] (如活性炭、水热炭等)	高效活化:促进 PS 分解生成 $\text{SO}_4\cdot$, 同时作为吸附剂可提升污染物去除效率; 环境友好:材料来源广泛且环境友好,不易引入有害物质	成本较高:高质量的碳质材料(如石墨烯)价格昂贵,限制大规模应用; 难以再生:使用后难以再重复利用,增加废弃物处理问题
铁碳复合材料 ^[17]	高效活化:吸附与降解协同作用; 使用范围广:耐受 pH、温度的变化,应用灵活; 材料性能较好:可重复使用、稳定性好且易于分离	回收率低:对催化剂磁性强度及体系杂质少等条件要求高,回收较困难; 成本较高:再生方法仍耗能较高

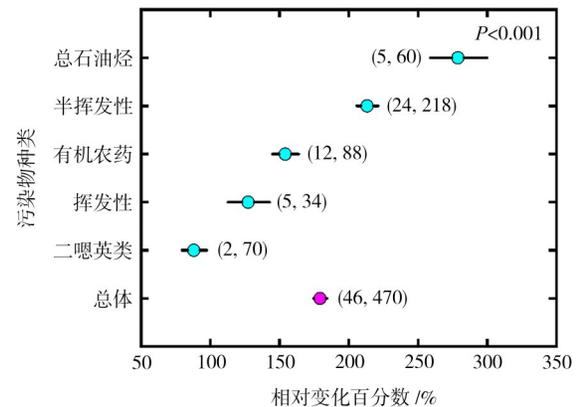
2.2 污染物种类和疏水性对其降解效能的影响

2.2.1 不同有机污染物的降解效能差异

与单一 PS 处理相比,化学活化 PS 使得各类有机污染物的降解率平均提升了 1.79 倍(图 2, $P < 0.05$)。其中,总石油烃和半挥发性有机物的去除效果提升最为显著,分别为 2.79, 2.13 倍($P < 0.05$)。对有机农药、挥发性有机物和二噁英降解率的提升幅度分别达到 1.54, 1.27, 0.88 倍($P < 0.05$)。

总石油烃中的烷烃、芳香烃、环烷烃和烯烃等,在与 $\text{SO}_4\cdot$ 反应时,分子中的 C–C 键和 C–H 键极易受到攻击,氢原子被抽提形成自由基中间体,从而引发链式反应,最终实现氧化降解^[18]。此外, $\text{SO}_4\cdot$ 也能高效降解含有氨基(–NH₂)、羟基(–OH)等活性官能团的芳香族化合物,包括部分半挥发性有机物和高环多环芳烃^[19]。

对于不易氧化的有机污染物,如饱和碳氢化合物、含有较强吸电子诱导效应或共轭效应基团



注:横坐标代表相对于单独 PS 氧化有机污染物降解率的相对变化百分比;误差线代表相对变化百分数的 95% 置信区间;括号中提供了相应分组的文献篇数和研究数据条数。

图 2 化学活化过硫酸盐技术降解不同种类有机污染物的效能差异
Figure 2 Differences in efficiencies of chemically activated persulfate in degrading various types of organic pollutants

(C=O、–NO₂) 的化合物(如硝基氯苯、硝基苯等)以及卤代烃(如多溴联苯醚、多氯联苯等),单一 PS 氧化

效果有限,此类污染物通常需要结合其他修复技术,或进行预还原处理后再氧化^[20]。例如,Li等^[21]发现采用超声/Fe协同活化PS技术,土壤中总石油烃的降解率达到82.23%,显著高于单一超声(16.21%)、单一PS活化(20.78%)和Fe/PS体系(58.09%)。李韬略等^[1]采用Fe²⁺耦合热活化PS技术降解土壤中的四溴双酚A,降解率相比单一热活化和单一Fe²⁺活化分别提高了52.7%和10.1%。

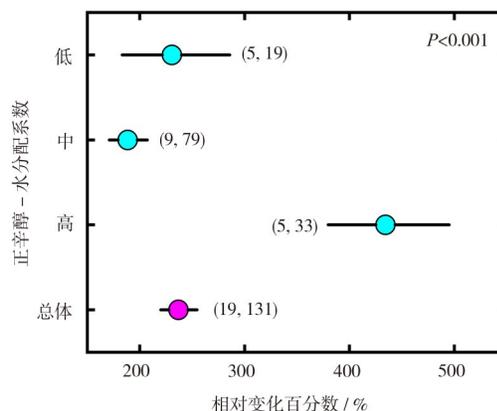
2.2.2 疏水性对有机污染物降解效能的影响

有机污染物的 $\log K_{ow}$ 与其水溶解度和生物富集系数密切相关。通常 $\log K_{ow}$ 值越大,污染物的疏水性越强,其在土壤或沉积物中的吸附系数也就越大,不易随土壤溶液迁移,因此常被用来评估污染物的环境行为。 $\log K_{ow}$ 对化学活化过硫酸盐体系下有机污染物降解效能的影响如图3所示。可知:本研究涉及的有机污染物 $\log K_{ow}$ 值范围为-0.855~6.04。与单独使用PS相比,化学活化PS对 $\log K_{ow}>3.5$ 的有机污染物去除效果好,与单独PS处理相比,污染物去除率平均提升4.34倍。回归分析表明:效应值($\ln R$)与 $\log K_{ow}$ 之间呈显著正相关(图3b, $P<0.05$)。

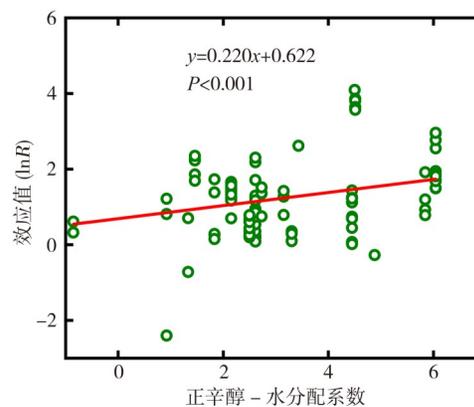
污染物的 $\log K_{ow}$ 越高,越有利于其与催化剂活性位点的有效接触,同时也有助于PS在催化剂界面的活化效率提升^[22]。在此吸附-催化协同机制作用下,即使PS浓度较低,体系仍能维持较高的污染物降解效率。例如,在PS浓度为1mmol/L的条件下,反应120min时 $\log K_{ow}<2$ 的阿莫西林、乙酰水杨酸和环丙沙星的降解率分别为64.08%、36.88%和77.43%,而 $\log K_{ow}>3$ 的红霉素、双氯芬酸和利福平都完全降解^[22]。类似地,在柠檬酸螯合Fe²⁺(摩尔比1:2)活化PS体系中,高分子量多环芳烃($5.91<\log K_{ow}<6.75$)的去除率远高于低分子量多环芳烃($3.37<\log K_{ow}<5.22$)^[23]。在化学活化PS体系中, $\log K_{ow}$ 较高的污染物因其疏水性高更易在催化剂表面或活化介质界面富集,从而显著提高其与活性自由基(如 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$)的接触效率^[24]。由于多相催化反应主要发生在催化剂表面,界面富集效应结合化学活化PS过程对氧化底物的高选择性,进而显著提升高疏水性有机污染物的降解效率^[25]。基于有机污染物的 $\log K_{ow}$ 值,结合图3b中公式,可以快速预测化学活化PS体系对该物质的降解效果。

2.3 过硫酸盐用量对有机污染物降解效能的影响

氧化剂用量是影响土壤有机污染物去除效果



a—相对变化百分数与正辛醇-水分配系数的关系



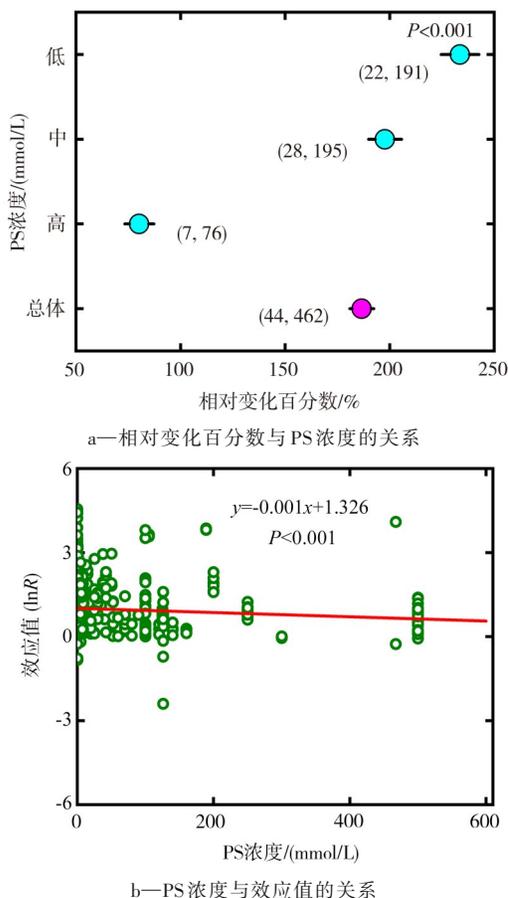
b—正辛醇-水分配系数与效应值的关系

注:图a横坐标代表相对于单独PS氧化有机污染物降解率的相对变化百分比;误差线代表相对变化百分数的95%置信区间;括号中提供了相应分组的文献篇数和研究数据条数。下同。

图3 $\log K_{ow}$ 对化学活化过硫酸盐体系下有机污染物降解效能的影响
Figure 3 Effects of $\log K_{ow}$ on degradation efficiency of organic pollutants in chemical persulfate activation systems

的关键因素之一。在化学活化PS条件下,低浓度(≤ 5 mmol/L)和中等浓度(5~250 mmol/L)的PS对污染物的降解效果提升显著,与单独PS体系相比,分别提高了2.34, 1.98倍($P<0.05$,图4a)。回归分析结果表明:PS浓度与效应值($\ln R$)之间呈显著负相关($P<0.05$,图4b),表明适量增加PS浓度虽可以产生充足的 $SO_4^{\cdot-}$,但过量使用PS不利于活化效果,反而会影响体系的氧化能力。Monteagudo等^[26]研究发现,当PS浓度从90 mg/L增加至120 mg/L时,双氯芬酸的降解率随之升高,但当浓度 >120 mg/L后,降解率未见显著提升。类似地,当PS浓度由0增加到1.5 mmol/g时,邻苯二甲酸酯的降解率呈上升趋势,而当PS浓度超过1.5 mmol/g时,邻苯二甲酸酯的降解率有所降低^[27]。Lu等^[25]研究表明:当PS投加量为0.5~1.0 mmol/L时,磺胺类化合物的降解率

随着 PS 用量的增加而升高,但当 PS 投加量增至 1.5 mmol/L 时,前 5 min 的降解速率显著低于 1.0 mmol/L 时的速率。此外,使用化学活化 PS 降解土壤中多环芳烃^[28,29]、石油烃^[30]和磷农药^[31]等的研究,均证明过量的 PS 会减弱体系对污染物的降解能力,降低了降解效果。这是因为过量的 PS 可能将高活性的·OH 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 转化为反应活性较低的 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 和 $\text{HSO}_4^{\cdot-}$,从而降低氧化速率。根据图 4b 的拟合结果,当 PS 浓度达到 1.3 mol/L 时,其活化作用与自由基淬灭作用接近抵消。此外,过量使用 PS 可能导致修复成本增加,并可能对土壤的化学和物理性质产生不利影响,如抑制植物生长或造成地下水污染等潜在环境风险。因此,在土壤修复过程中,合理控制 PS 浓度至关重要,以在最佳降解效果与环境安全之间取得平衡。



注:图 a 横坐标代表相对于单独 PS 氧化有机污染物降解率的相对变化百分比;误差线代表相对变化百分数的 95% 置信区间;括号中提供了相应分组的文献篇数和研究数据条数。

图 4 过硫酸盐浓度对其活化后降解有机污染物效能的影响

Figure 4 Effects of persulfate concentration on degradation efficiency of organic pollutants after activation

2.4 水土比对有机污染物降解效能的影响

水土比对化学活化过硫酸盐降解有机污染物效能的影响如图 5 所示。可知:适当增加水土比可显著提高化学活化 PS 对土壤中有机污染物的降解效率($P < 0.05$)。在低($< 2.5 \text{ L/kg}$)、中($2.5 \sim 7.5 \text{ L/kg}$)、高($> 7.5 \text{ L/kg}$)水土比条件下,有机污染物降解率与对照相比分别提升了 1.54, 2.12, 2.61 倍,并且 3 组之间存在显著差异($P < 0.05$)。回归分析显示:随着水土比的增加,效应值($\ln R$)逐渐增大,表明在一定范围内,更高的水土比能够促进 PS 与活化剂在土壤中的扩散,从而加快反应速率。

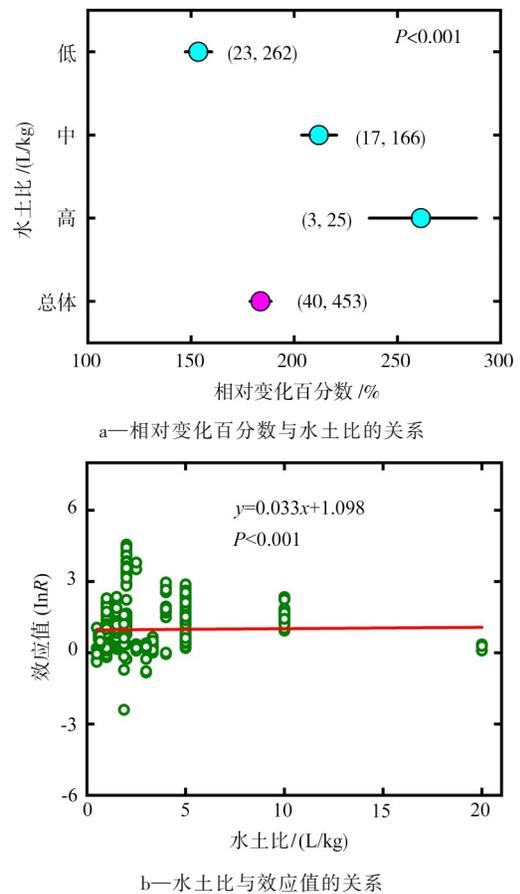


图 5 水土比对化学活化过硫酸盐降解有机污染物效能的影响

Figure 5 Effects of water-to-soil ratio on degradation efficiency of organic pollutants by chemically activated persulfate

张羽等^[28]研究发现,当水土比为 2:1 时,多环芳烃的降解效果趋于稳定,进一步增加水土比会稀释 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的浓度,降低 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与污染物的碰撞概率,不利于污染物的降解。此外,水土比还会影响有机污染物的氧化还原反应及吸附作用,改变反应体系中的物理化学条件,进而改变 PS 体系的氧化效果。例如,水分增加导致土壤孔隙充水,减少吸附表面积,进而

降低三氯乙烯等有机物的吸附量^[32]。由此可见,在应用高级氧化技术进行场地污染修复时,适当增加水土比可显著提高修复效果。同时,应充分考虑土壤含水量变化对 PS 和活化剂浓度及污染物浓度的影响,以确保反应条件达到最优平衡,实现高效且可持续的修复目标。

2.5 土壤来源对有机污染物降解效能的影响

场地土壤与人工配制污染土壤修复效能的差异如图 6 所示。可知:与单独 PS 处理相比,化学活化 PS 使得土壤中有机污染物的去除率平均提高 1.83 倍($P < 0.05$),对实际场地污染土壤和人工配制污染土壤的提升幅度分别为 1.59, 1.96 倍,二者之间差异显著($P < 0.05$)。

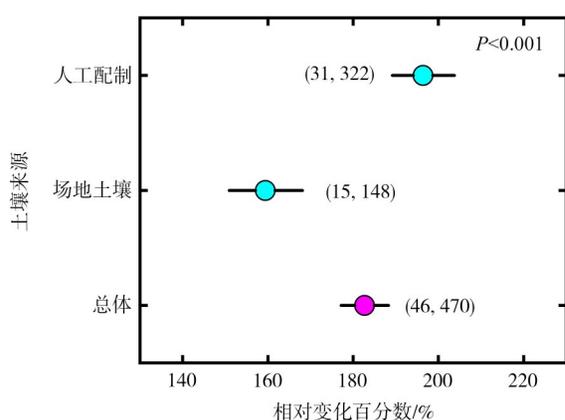


图 6 场地土壤与人工配制污染土壤修复效能的差异

Figure 6 Differences in remediation efficiencies between in-situ and artificially contaminated soils

使用人工配制污染土壤的实验结果可能使得有机污染物的降解效能被高估了 23%。人工配制污染土壤通常是向清洁土壤中添加污染物,经过短期老化处理后投入实验研究,该方法能够精确控制污染物的种类和浓度,能够在实验室条件保持土壤 pH、水分、温度等参数的恒定。在优化条件下,化学活化可显著提高自由基生成速率和反应速率,保证体系的稳定性,从而大幅度地促进土壤中有机污染物降解。相比之下,场地污染土壤具有历史性,污染物的种类复杂,其浓度和分布可能不均匀,加之污染物之间可能存在的相互作用或叠加效应,都可能使修复过程比实验室条件下的单一污染物修复更为复杂和耗时。例如, Peluffo 等^[33]研究发现,将未污染土壤配制成芘浓度为 2800 mg/kg 的单一污染土壤,使用 Fe^{2+} 和 EDTA 活化 PS, 芘的降解率可达到 47.9%。然而,徐源洲等^[34]研究南京某炼钢厂附近污染土壤[芘浓度

为 $(2.59 \pm 0.2) \text{ mg/kg}$] 时,利用 Fe^{2+} 活化 PS, 芘的最佳降解率仅为 37.32%, 表明实际场地污染土壤中可能存在更多的抑制因子或者竞争反应,降低了 PS 的活化效果。

不同类型土壤的物理化学性质(如含水量、有机质含量、pH 值等)存在差异,也会显著影响化学活化 PS 技术在实际污染场地修复中的效果。其中,有机质含量和 pH 被认为是影响 PS 化学氧化修复效果的关键因素。有机质的组成和分布复杂,可能吸附并包裹部分有机污染物,增加氧化体系与污染物的接触难度;也可能与目标污染物竞争消耗自由基,从而降低污染物降解效果^[35]。通常情况下,高有机质含量会显著增加氧化剂的消耗量^[34]。此外,土壤 pH 也对过渡金属类活化剂的活化效率具有重要影响。例如,碱性土壤环境不利于 Fe^{2+} 等铁基材料活化 PS^[9]。由于实际场地的土壤有机质和 pH 等背景值通常难以调节,实际场地土壤修复效率往往低于人工配制污染土壤实验结果。

3 结论与展望

1) 与单独 PS 处理相比,化学活化显著提升了 PS 体系对土壤有机污染物的降解效能,平均提升幅度为 1.80 倍。不同材料的活化效能的顺序为铁碳复合材料 > 碳材料 ≈ (纳米) 零价铁 ≈ 铁基复合材料 > 亚铁离子 ≈ 铁矿物。其中,铁碳复合材料的活化效果最佳,其降解率较单独使用 PS 处理显著提升 2.51 倍($P < 0.05$)。铁碳复合材料作为高效活化剂,可以增强污染物的降解速度,在对污染土壤的修复处理中具有显著优势。

2) 化学活化过硫酸盐体系对各类污染物的降解效果存在显著差异,对总石油烃、半挥发性有机物、有机农药、挥发性有机物和二噁英的去除效果分别提升 2.79, 2.13, 1.54, 1.27, 0.88 倍($P < 0.05$)。降解效率的提升程度与污染物的 $\log K_{ow}$ 值呈显著正相关($P < 0.05$),表明化学活化对疏水性污染物($\log K_{ow}$ 值较高)降解效果的提升更为显著。

3) PS 浓度 < 250 mmol/L 时,化学活化 PS 的降解效果显著优于高浓度 PS ($P < 0.05$),过量使用 PS 可能会抑制活化效率,甚至会影响污染物的降解。水土比为 0.5~20 L/kg 时能显著促进化学活化 PS 体系对污染物的去除,随着水土比的增加,活化效能逐渐增大。

4) 基于人工配制污染土壤开展的实验研究使得

化学活化PS被高估了约23%。实际场地条件的复杂性使单一活化方式难以实现对土壤中有有机污染物的完全去除。因此,需要进一步探索多种修复技术的联合作用,以提高目标污染物的降解效率。同时,加强对修复后土壤理化性质变化的研究,以全面评估修复技术的长期稳定性及其生态效益,从而为实际场地修复提供更加可靠的科学依据。

参考文献

- [1] 李韬略,袁雪红,陈传胜,等. Fe²⁺耦合热活化过硫酸盐降解土壤中四溴双酚A[J]. 环境化学, 2023, 42(8): 2730-2739.
LI T L, YUAN X H, CHEN C S, et al. Degradation of tetrabromobisphenol A by ferrous coupling thermally activated persulfate in soil[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(8): 2730-2739.
- [2] CRINA C, ANTI A F, GABRIELA L, et al. Recent developments in advanced oxidation processes for organics-polluted soil reclamation[J]. Catalysts, 2022, 12(1): 64.
- [3] 李炎璐,杨兴伦,卞永荣,等. 生物质炭负载硫化纳米零价铁活化过硫酸盐降解土壤中典型恶臭苯系物的规律与机制[J/OL]. 土壤学报. <https://link.cnki.net/urlid/32.1119.p.20240115.2231.002,2024-01-16>
LI Y L, YANG X L, BIAN Y R, et al. Mechanism of degradation of typical malodorous benzene congeners in soil by activated persulfate with sulfidized nano-zero-valent iron loaded on biochar [J/OL]. Acta Pedologica Sinica. <https://link.cnki.net/urlid/32.1119.p.20240115.2231.002,2024-01-16>
- [4] GUO Z H, WANG D, YAN Z C, et al. Efficient remediation of p-chloroaniline contaminated soil by activated persulfate using ball milling nanosized zero valent iron/biochar composite: performance and mechanisms [J]. Nanomaterials (Basel, Switzerland), 2023, 13(9): 1517.
- [5] HU E Z, REN Z M, WANG X K, et al. Effect of elevated tropospheric ozone on soil carbon and nitrogen: a meta-analysis [J]. Environmental Research Letters, 2022, 17(4): 043001.
- [6] YU D Y, ZENG S Q, WU Y F, et al. The remediation of organic pollution in soil by persulfate[J]. Water, Air & Soil Pollution, 2024, 235(11): 689.
- [7] DUAN X G, SUN H Q, SHAO Z P, et al. Nonradical reactions in environmental remediation processes: Uncertainty and challenges [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 224: 973-982.
- [8] ZHOU T H, SHI C, WANG Y Y, et al. Progress of metal-loaded biochar-activated persulfate for degradation of emerging organic contaminants[J]. Water Science & Technology, 2024, 90(3): 824-843.
- [9] 王肖磊,吴根华,方国东,等. 过渡金属活化过硫酸盐在环境修复领域的研究进展[J]. 生态与农村环境学报, 2021, 37(2): 145-154.
WANG X L, WU G H, FANG G D, et al. Transition metal activated persulfate for environmental remediation: a review[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2021, 37(2): 145-154.
- [10] 刘雪瑞,李卓然,李凯歌,等. 铁基材料活化过硫酸盐降解污染物的研究进展[J]. 浙江化工, 2023, 54(11): 36-40.
LIU X R, LI Z R, LI K G, et al. Research progress on activated persulfate degradation pollutants by Iron based materials [J]. Zhejiang Chemical Industry, 2023, 54(11): 36-40.
- [11] BOLADE O P, WILLIAMS A B, BENSON N U. Green synthesis of iron-based nanomaterials for environmental remediation: a review [J]. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2020, 13: 100279.
- [12] DIAO Z H, ZHANG W X, LIANG J Y, et al. Removal of herbicide atrazine by a novel biochar based iron composite coupling with peroxymonosulfate process from soil: Synergistic effect and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 409: 127684.
- [13] XIONG Y H, PEI D S. A review on efficient removal of phthalic acid esters via biochars and transition metals-activated persulfate systems[J]. Chemosphere, 2021, 277: 130256.
- [14] CAI S, WANG T S, WU C Y, et al. Efficient degradation of norfloxacin using a novel biochar-supported CuO/Fe₃O₄ combined with peroxydisulfate: Insights into enhanced contribution of nonradical pathway[J]. Chemosphere, 2023, 329: 138589.
- [15] 张洛红,熊鑫,柴易达,等. 铁及含铁化合物活化过硫酸盐的研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(3): 829-833.
ZHANG L H, XIONG X, CHAI Y D, et al. Research progress on persulfate activation by iron and iron-containing compounds[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(3): 829-833.
- [16] 李顺阳,代朝猛,张峻博,等. 碳质材料活化过硫酸盐降解有机污染物研究进展[J/OL]. 精细化工. <https://link.cnki.net/doi/10.13550/j.jxhg.20240442,2024-08-13>
LI S Y, DAI C M, ZHANG J B, et al. Research advances on activation of persulfates by carbon materials for degradation of organic pollutants[J/OL]. Fine Chemicals. <https://link.cnki.net/doi/10.13550/j.jxhg.20240442,2024-08-13>
- [17] 肖鹏飞,安璐,韩爽. 炭质材料在活化过硫酸盐高级氧化技术中的应用进展[J]. 化工进展, 2020, 39(8): 3293-3306.
XIAO P F, AN L, HAN S. Research advances on applying carbon materials to activate persulfate in advanced oxidation technology [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(8): 3293-3306.
- [18] HORI H, YAMAMOTO A, HAYAKAWA E, et al. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(7): 2383-2388.
- [19] 钱思佳,蒲生彦,杨顺美. FeS/过硫酸盐体系元素价态转化及其降解有机物机制[J]. 化工进展, 2020, 39(7): 2817-2827.
QIAN S J, PU S Y, YANG S M. Valence transition of ferrous sulfide/persulfate system and mechanism of degrading different organic species[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,

- 2020, 39(7): 2817-2827.
- [20] 杨世迎, 邵雪婷, 韩强, 等. 活性炭/过一硫酸盐降解水中金橙 II: 活性炭的循环利用[J]. 环境化学, 2012, 31(5): 692-696.
YANG S Y, SHAO X T, HAN Q, et al. Granular activated carbon (GAC) reuse in the degradation of Acid Orange 7 by GAC catalyzed peroxymonosulfate oxidation [J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(5): 692-696.
- [21] LI Y T, LI D, LAI L J, et al. Remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil by using activated persulfate with ultrasound and ultrasound/Fe [J]. Chemosphere, 2020, 238: 124657.
- [22] HATICE E, MEHMET E. Effect of $\log K_{ow}$ on the degradation of pharmaceutically active compounds in a heterogeneous catalytic persulfate activation system [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(1): 111720.
- [23] ZHAO D, LIAO X Y, YAN X L, et al. Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 254-255: 228-235.
- [24] JURATE V, S. R V, VEERIAH J. Treatment of micropollutants in water and wastewater[M]. IWA Publishing: 2010-08-14.
- [25] LU J, ZHOU Y, ZHOU Y B. Efficiently activate peroxymonosulfate by $Fe_3O_4@MoS_2$ for rapid degradation of sulfonamides [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 422: 130126.
- [26] MONTEAGUDO J M, EL-TALIAWY H, DURÁN A, et al. Sono-activated persulfate oxidation of diclofenac: degradation, kinetics, pathway and contribution of the different radicals involved [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 357: 457-465.
- [27] 李海峰, 刘河疆, 郭文博, 等. 零价铁活化过硫酸盐降解土壤中邻苯二甲酸酯[J]. 环境科学与技术, 2024, 47(7): 156-165.
LI H F, LIU H J, GUO W B, et al. Degradation of phthalates in soil by zero-valent iron activated persulfate [J]. Environmental Science & Technology, 2024, 47(7): 156-165.
- [28] 张羽, 高春阳, 陈昌照, 等. 零价铁活化过硫酸钠体系降解污染土壤中的多环芳烃[J]. 环境工程学报, 2019, 13(4): 955-962.
ZHANG Y, GAO C Y, CHEN C Z, et al. Degradation of PAHs in contaminated soil by zero valent iron activated sodium persulfate system [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(4): 955-962.
- [29] GUO J Y, GAO Q F, YANG S Q, et al. Degradation of pyrene in contaminated water and soil by Fe^{2+} -activated persulfate oxidation: Performance, kinetics, and background electrolytes (Cl^- , HCO_3^- and humic acid) effects [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 146: 686-693.
- [30] XUE Y J, LIU J, ZHOU Y, et al. Treatment of petroleum hydrocarbon contaminated soil by basic oxygen furnace slag activated persulfate oxidation in presence of electromagnetic induction heating [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(2): 107267.
- [31] ZHU C Y, ZHU F X, WANG F W, et al. Comparison of persulfate activation and Fenton reaction in remediating an organophosphorus pesticides-polluted soil [J]. Pedosphere, 2017, 27(3): 465-474.
- [32] UNGER D R, LAM T T, SCHAEFER C E, et al. Predicting the effect of moisture on vapor-phase sorption of volatile organic compounds to soils [J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30: 1081-1091.
- [33] PELUFFO M, MORA V C, MORELLI I S, et al. Persulfate treatments of phenanthrene-contaminated soil: effect of the application parameters[J]. Geoderma, 2018, 317: 8-14.
- [34] 徐源洲, 张力浩, 魏志敏, 等. 硫酸根自由基高级氧化技术对污染场地多环芳烃的修复效果研究[J]. 土壤, 2020, 52(3): 532-538.
XU Y Z, ZHANG L H, WEI Z M, et al. Effects of sulfate radical advanced oxidation technology on PAHs remediation in contaminated sites[J]. Soils, 2020, 52(3): 532-538.
- [35] WANG J L, TANG J T. Fe-based Fenton-like catalysts for water treatment: Preparation, characterization and modification [J]. Chemosphere, 2021, 276: 130177.