

过硫酸盐在地下水和土壤修复中的应用

刘红梅¹, 褚华强^{2*}, 陈家斌², 周雪飞², 张亚雷², 董林林³

(1. 同济大学环境学院长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092;

2. 同济大学污染控制与资源研究国家重点实验室, 上海 200092;

3. 中油辽河工程有限公司环境工程所, 辽宁 盘锦 124010)

摘要:比较了双氧水(H₂O₂)、高锰酸钾(KMnO₄)、臭氧(O₃)、过硫酸盐等常见氧化剂在地下水和土壤修复中的优缺点, 综述了过渡性金属、热等主要方式活化过硫酸盐修复地下水和土壤的反应机理以及国内外研究现状, 并就过硫酸盐实际应用的新思路以及实际应用问题作了进一步的详细探讨, 最后提出对过硫酸盐在地下水和土壤修复中的展望。

关键词:过硫酸盐; 活化方法; 地下水和土壤修复; 实际应用

中图分类号: X506

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)04-0042-05

Application of persulfate in remediating groundwater and soil

LIU Hong-mei¹, CHU Hua-qiang^{2*}, CHEN Jia-bin², ZHOU Xue-fei²,
ZHANG Ya-lei², DONG Lin-lin³

(1. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment for Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. State Key Laboratory of pollution Control and Resources Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

3. Environmental Engineering Institute, China Liaohe Petroleum Engineering Co., Ltd., Panjin 124010, China)

Abstract: The advantages and disadvantages of H₂O₂, KMnO₄, O₃ and persulfate in groundwater and soil remediation are compared. The reaction mechanism, the up-to-date research and the practical application of transition metal and heat activated persulfate in restoring groundwater and soil are explained. Moreover, new ideas and problems of practical application of persulfate are discussed in further detail. Finally, the outlooks to persulfate in groundwater and soil remediation are presented.

Key words: persulfate; activation methods; groundwater and soil remediation; practical application

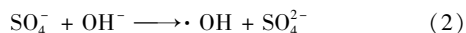
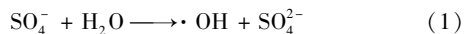
近年来, 有机污染物如药品和个人护理用品^[1]、油类^[2]等日益增加地排入地下水和土壤, 难生物降解性和累积效应, 加速水质超标和土壤恶化。原位化学氧化法(in situ chemical oxidation, ISCO)克服传统环境修复技术持续时间长、成本高的难点, 成为目前修复地下水和土壤最具潜力的方法之一^[3], 其常用的氧化剂有 H₂O₂、KMnO₄、O₃ 等^[2], 而过硫酸盐作为新型的氧化剂应用于 ISCO, 则是国内外最近才发展起来的新领域^[4]。

本文中就过硫酸盐应用于地下水和土壤修复的国内外研究现状及趋势进行了全面的综述, 并对过硫酸盐修复地下水和土壤存在的问题提出了一些建议和展望。

1 过硫酸盐的概述

过硫酸盐包括过一硫酸盐(PMS, HSO₅⁻)和过二硫酸盐(过硫酸盐, S₂O₈²⁻)。本文中过硫酸盐指的是过二硫酸盐。自然界中的过硫酸根通常以钠

盐、钾盐和铵盐形式存在。过硫酸钾水溶性不大, 过硫酸铵不稳定易分解产生氨, 一般选用过硫酸钠修复地下水和土壤。过硫酸盐本身氧化性稍弱于 O₃, 强于 H₂O₂ 和 KMnO₄, 却很容易被过渡性金属^[5-6]、热^[1]、UV 等条件激活产生强氧化剂过硫酸根(SO₄⁻, E₀ = 2.6 V), 理论上完全有能力降解大多数的有机污染物, 并将其矿化为 CO₂ 和无机酸^[7]。利用 SO₄⁻、·OH 与甲醇、叔丁醇反应速率的不同或通过电子顺磁共振(EPR)技术检测^[5]发现, 在基于 SO₄⁻ 的高级氧化体系中, 酸性条件下, SO₄⁻ 是主要自由基; 中碱性条件下, ·OH 是主要自由基, 反应机理如式(1)、式(2):



根据目标污染物对 SO₄⁻ 和 ·OH 敏感度的不同调节 pH, 从而控制体系中的主要自由基, 以期达到最大去除率。卡马西平等含氮杂环化合物可能对 ·OH 更敏感, pH 9.0 更有利于过硫酸盐对它们的降

表1 常用氧化剂在地下水和土壤修复中的优缺点比较

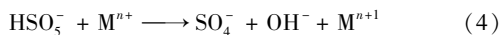
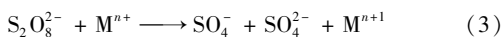
	优点	缺点
H ₂ O ₂	E ₀ = 1.70 V, 易产生·OH (E ₀ = 2.8 V), O ⁻ 等强氧化剂 ^[8] ; 氧化产物 H ₂ O 无毒无害	仅在酸性条件下才具有较强的氧化能力, 在中碱性条件下, 由于铁聚集和沉淀会形成含铁污泥, 不利于碱性地下水和土壤的修复; 市场价格昂贵, 不宜大规模使用
O ₃	E ₀ = 2.07 V; 无二次污染问题	长期储备不便, 经注射井以气体的形式注入到污染区, 存在气相传质的问题
KMnO ₄	E ₀ = 1.68 V; 固体强氧化剂, 便于运输, 水溶性好, 存在时间长, pH 适应范围广	强氧化性溶解地下水和土壤中的重金属, 加剧污染, 改变土壤结构, 使其渗透性下降; 固态还原产物 MnO ₂ 容易堵塞含水层
过硫酸盐	E ₀ = 2.01 V, 易产生 SO ₄ ⁻ (E ₀ = 2.6 V); 良性的终产物 SO ₄ ²⁻ ; 比 Fenton 试剂的分解速率慢 ^[9] , 且 SO ₄ ⁻ 表现出比·OH 更高的选择性 ^[10]	过硫酸盐氧化之后会引起地下水和土壤 pH 下降, 硫酸根超标等问题

解^[1], 既可利用自然呈碱性的环境, 又能克服 Fenton 法 pH 范围的限制。表 1 对 H₂O₂、KMnO₄、O₃、过硫酸盐等氧化剂用于修复地下水和土壤的优缺点进行了比较。

2 不同方式活化过硫酸盐修复地下水和土壤

2.1 过渡性金属离子活化过硫酸盐修复地下水和土壤

过渡性金属离子活化过硫酸盐体系简单, 反应条件温和, 外投氧化剂和过渡性金属离子便能达到很好的效果。且地下水和土壤本身就含有大量的过渡性金属离子 (Fe²⁺ 等), 正好以废治废。它类似于 Fenton 体系 (H₂O₂/Fe²⁺), 反应方程如式 (3)、式 (4):



(上接第 41 页)

- [19] 赵峰, 李华举, 宋焕玲, 等. 三聚甲醛与甲醇在 SO₄²⁻/Fe₂O₃ 固体超强酸上的开环缩合反应研究[J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 2013, 38(1): 1-6.
- [20] 夏春谷, 宋焕玲, 赵峰, 等. 一种聚甲氧基二甲醚的合成方法: CN, 103288607A [P]. 2013-09-11.
- [21] 李丰冯, 伟樑, 高焕新, 等. 聚甲醛二甲醚的合成方法: CN, 102040490A [P]. 2011-05-04.
- [22] Rhodes A C N, Brown D R, Plant S, et al. Sulphonated polystyrene resins: Acidities and catalytic activities[J]. Reactive & Functional Polymers, 1999, 40: 187-193.
- [23] Arvidson M, Fakley M E, Spencer M S. Lithium halide-assisted formation of polyoxymethylene dimethyl ethers from dimethoxymethane and formaldehyde[J]. Journal of Molecular Catalysis, 1987, 41: 391-393.
- [24] Zheng Yanyan, Tang Qiang, Wang Tiejing. Synthesis of a green diesel fuel additive over cation resins [J]. Chem Eng Technol, 2013, 36(11): 1951-1956.
- [25] 陈婷, 王亮, 陈群, 等. 大孔强酸性阳离子交换树脂催化甲缩醛

一般认为 PMS/Co²⁺ 体系和过硫酸盐/Ag⁺ 体系是产生 SO₄⁻ 的最佳组合, 但 Co²⁺ 和 Ag⁺ 的毒性致使水体和土壤具有潜在危险性, Fe²⁺ 环境友好, 资源丰富, 是过硫酸盐常用的活化剂。在 PS/Fe²⁺ 体系中, 过量的 Fe²⁺ 反而不利于目标污染物的降解, 原因可能是过量的 Fe²⁺ 会和目标污染物竞争 SO₄⁻。为此, 研究学者探讨了许多解决方案, Liu 等^[5] 发现 PS/Cu²⁺ 代替 PS/Fe²⁺ 在 66 h 内能持续缓慢去除毒草胺。另一种思路是减缓 Fe²⁺ 的释放, 从而促进 SO₄⁻ 的持续产生。比较简单的方法是改变 Fe²⁺ 的投加模式, 序批式比一次性地投加 Fe²⁺ 使 BPA 的去除率从 49% 增加到 97%^[11]。其次, 自然界中零价铁 (Fe⁰) 缓慢释放 Fe²⁺, 作用也显而易见, Fe⁰ 比 Fe²⁺ 使 2, 4-二硝基甲苯的去除率从 20% 增加到了 98%^[12]。再者, 通过投加铁的氧化物 (如磁铁矿^[7] 等) 和有机螯合剂的方式提高对目标污染物的去

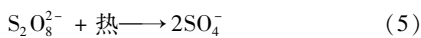
- 和三聚甲醛合成聚甲醛二甲醚的研究[J]. 离子交换与吸附, 2012, 28(5): 456-462.
- [26] 施敏浩, 刘殿华, 赵光, 等. 甲醇和甲醛催化合成聚甲氧基二甲醚[J]. 化工学报, 2013, 64(3): 933-935.
- [27] 时云萍. 离子交换树脂负载型催化剂催化合成二氢月桂烯醇的研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
- [28] 李晓云, 于海斌, 孙彦民, 等. 一种以负载氧化铈催化剂制备聚甲醛二甲醚的方法: CN, 101972644 [P]. 2011-02-16.
- [29] 沈俭一, 赵宇培, 徐铮, 等. 一种合成聚甲醛二甲醚的方法: CN, 102775284A [P]. 2012-11-14.
- [30] 高晓晨, 杨为民, 刘志成, 等. 制备聚甲醛二甲醚的方法: CN, 103880613A [P]. 2014-06-25.
- [31] 史高峰. 一种稀土元素催化合成聚甲氧基甲缩醛的方法: CN, 103833532A [P]. 2014-06-04.
- [32] 赵铁, 应国强. 低聚合度甲氧基二甲醚合成方法及催化剂: CN, 103739461A [P]. 2014-04-23.
- [33] 刘殿华, 房鼎业, 罗万明, 等. 一种由甲醇和甲醛制备聚甲氧基二甲醚的方法: CN, 103508860A [P]. 2014-01-15. ■

除。目前选择最合适的螯合剂问题还需进行更深入的研究,螯合剂如 EDTA 不但不能生物降解,而且还对微生物有害,环境友好型材料 EDDS 对某些污染物作用又不明显,甚至有抑制作用^[13],240 min 后 Fe(II)、EDDS、CA、EDTA 对 CIP 的去除率分别为 71.2%、68.6%、60.4% 和 42.1%,对 SMX 的去除率分别为 29.8%、29.5%、35.5% 和 49.7%。Liu 等^[14]研究发现天然存在的金属氧化物[如含 Fe(III)和 Mn(IV)的水铁矿和软锰矿]会提高过硫酸盐的分解速率 2~20 倍,30 d 后过硫酸盐本身分解率为 2%,而在二氧化硅、针铁矿、水铁矿和软锰矿的催化作用下,32 d 之后其分解率分别为 3%、12%、65%、45%。与目标污染物的接触也会加速过硫酸盐的分解,在苯的初始浓度为 0、100、1 000 $\mu\text{mol/L}$ 时,30 d 之后过硫酸盐的分解率分别为 15%、45%、75%。这说明过硫酸盐的稳定性便于其长距离运输直至长时间释放低浓度污染物的地区,有利于对地下水和土壤的修复。

过渡性金属离子活化过硫酸盐修复地下水和土壤已有成功的案例。在美国加利福尼亚州洛杉矶查诺克子流域检测到 TPH-g、苯的浓度分别为 70 650、8 360 $\mu\text{g/L}$,FMC 公司^[15]于 2008 年 3 月、2009 年 4 月分别在受污染区域内 10、12 个布点处高压注射 38、45 m^3 的过硫酸钠和 EDTA-铁螯合物,3 个月之后 TPH-g、苯的去除率均大于 90%。

2.2 热活化过硫酸盐(TAP)修复地下水和土壤

在所有活化过硫酸盐的方法中,热活化方式是最容易产生 SO_4^- 的方法之一,并已经日益增加地应用于地下水和土壤的修复中,TAP 反应方程如式(5):



TAP 作用的目标污染物不同,热力学性质不同,温度对其热动力学方程以及反应速率的影响也有所不同,但其温度和反应速率基本上都符合 Arrhenius 方程式。TAP 并不是对所有的污染物都有效,对含不饱和碳碳双键和苯环的污染物,如地下水和土壤中常见的 CE_s、BTEX_s、三氯乙烯效果显著,40℃ 时去除效率在 90% 以上,而对含饱和碳氢键和卤化烷烃如 CTC、三氯甲烷去除率却在 20% 以下^[16]。对某些难降解物质选取适宜温度很重要。升温会提高过硫酸盐的分解速率,而温度过高也会使副反应作用逐渐明显,加速 SO_4^- 的淬灭,反而降低 PFOA^[17] 等难降解物质的去除率。室温(25℃)下,铁活化方式基本不能降解 PFOA,80℃ 却能使 PFOA 在 30 h 的

去除率达到 93.5%。另外,温度过高缩短过硫酸盐的存在时间,限制其不能长距离输送至污染区^[18]。地下水中普遍存在的 0.82~6.60 mmol/L HCO_3^- 并不影响过硫酸盐的热分解速率。但土壤中的过硫酸盐热降解速率比在水中快了 6~10 倍,30、50、70℃ 时,其 K_0 的比值分别为 0.002 2/0.000 23、0.055/0.006 2、0.566/0.094。

目前,TAP 已有应用于小型污水处理的成功案例,如医院污水和制药厂的出水等。并且我国每年排放大量的高温废水,较高的温度又不利于后续生物的处理,热活化过硫酸盐技术为利用余热提供可能。因此,TAP 应用于地下水和土壤修复具有很可观的前景。

2.3 光活化过硫酸盐修复地下水和土壤

紫外活化过硫酸盐的方法简单便捷,室温条件下,经小于 270 nm 的紫外光照射使过硫酸盐中的双氧键断裂,产生硫酸根自由基,化学反应式如式(6):

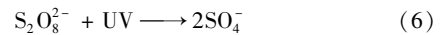


表 2 光活化过硫酸盐修复地下水和土壤

目标污染物	体系	考虑因素	衡量标准
碘普罗胺 ^[19]	UV _{254 nm} /PS	光强,反应物浓度,pH	η
BA ^[20]	UV _{254 nm} /PMS	pH	η_{BA}
SMT ^[21]	UV _{254 nm} /PS	反应物浓度,pH	TOC, η_{SMT}
TFP ^[22]	UV _{254 nm} /PS	波长,反应物浓度,pH	TOC, η_{TFP} , η_{F}
SDBS ^[23]	UV _{254 nm} /PS	波长,pH	反应速率, η_{SDBS}

研究发现(表 2),低压紫外灯(254 nm)活化过硫酸盐的效果最好,初始 pH 的影响随物质结构不同而不同,pH 对 BA 的影响显著,对 TFP 的影响却可以忽略,这就意味着实际工程应用中处理 TFP 污水可以省去 pH 调节的前处理。紫外光活化过硫酸盐也可以和其他处理方式联用,比如光辅助强化过渡性金属离子(如 Fe^{2+})活化过硫酸盐。

目前,光活化过硫酸盐法在应用方面还不如过渡性金属离子、热活化过硫酸盐法广泛,这主要是由于光的转化利用率不高的限制,但若用于那些已经装有 UV 消毒系统的水厂或者污水处理厂优势显然很大。

3 原位修复地下水和土壤新思路

3.1 氧化墙技术

相比于改变催化剂,改型氧化剂形成氧化墙,拦截目标污染物的扩散是原位修复地下水和土壤的新

思路。这种方法可有效地防止在低渗透的污染区直接注射液态氧化剂,因土壤阻力太大出现回喷的问题^[24]。实验室中制备的氧化墙有的缓慢释放高锰酸钾材料,也有的缓慢释放过硫酸盐水泥立方体^[25],但实际氧化墙应用于地下水和土壤修复才刚刚开始。

Liang 等^[25]制备过硫酸盐:水泥:沙:水最佳质量比为1:14:0.24:0.7的材料,过硫酸盐长时间连续释放,平均释放速率为7.26 mg/(d·g),且呈现先快后慢的趋势,使得甲基叔丁基醚和苯前期的去除率分别在86%~92%和95%~99%,后期的去除率分别在40%~56%和85%~93%,甲基叔丁基醚的中间产物丙酮最终能够完全降解。在这种新材料的拦截氧化下,石油污染的重灾区可以尽量少地外向扩散污染其他地区。Kambhu 等^[24]通过加热混合质量比为2.5:1的过硫酸盐和石蜡,缓慢释放的过硫酸盐在质量比为4.7:1的零价铁和石蜡作用下,可以完全去除地下水中的BTEX。研究过程中发现,过硫酸盐的释放率与烛台的大小有关,浸没在水中4 d后,大烛台过硫酸盐释放率是117 mg/d,25 d全部释放,小烛台3 d的释放率为189 mg/d,6 d释放82%左右。这表明,通过改变氧化墙所含组分的质量比或调整氧化墙的尺寸可以更好地控制过硫酸盐释放速率,石蜡的溶解模式以及影响范围的实验为实际应用提供更好的思路。

3.2 联用技术

过硫酸盐原位修复地下水和土壤技术还存在很多挑战,与其他技术联用更能彰显其优势。生物修复技术具有成本低,对土壤干扰少等特点。每千克新鲜干土壤被140 mg PAHs 污染,0.86~41.70 g 过硫酸盐以水溶液形式加入其中培养28 d,并没有恶化土壤的物理化学和生物性质,使其与生物处理技术联用成为可能^[26]。与电动力学技术联用克服黏性土的低渗透性,45℃时PCB的去除率为77.9%^[16]。

FMC 公司^[15]的Klozur[®]品牌产品过硫酸盐与Ca₂O₂氧化剂,在1.8~4.3 m深的饱和区直接注入土壤,在小于1.8 m深的渗透层中,用挖土机将其与土壤物理混合,有效地去除了BTEX、萘等污染物,总碳氢化合物的去除率为90%~99%。当在沙斯塔湖某地下储存罐附近检测到MTBE和TAME等超标后,在12个注射井先后投入5 t的过硫酸盐和44 m³质量分数10%的H₂O₂,实测温度在48~65℃,210 d后MTBE、TAME和苯的去除率分别为77%、96%和81%^[15]。

4 过硫酸盐修复地下水和土壤需考虑的问题

过硫酸盐应用于地下水和土壤修复,可能引起地下水和土壤物化特性的改变,并在地下水和土壤中残留大量的H⁺和SO₄²⁻。一般而言,经过高级氧化处理后的地下水和土壤生物可降解性会增加,但总的微生物量会有所减少,过硫酸盐质量浓度在10 g/L之内对土著微生物的影响不大,但却不利于过硫酸盐 *eudomonas putida* KT2440 的生存^[27]。金属离子(如Fe²⁺)活化过硫酸盐修复地下水和土壤,还可能产生大量的铁污泥,降低土壤的渗透性^[7]。尽管铁螯合剂EDTA有利于污染物的氧化,但残留EDTA不被生物降解,会随生态循环而流动,对生态系统和人类健康具有潜在的威胁,也需要引起足够的重视。

实验数据表明,在过硫酸氧化处理之后pH会有明显的下降趋势^[5,26],强酸条件会增加重金属的水溶性,导致土壤中的重金属向地下水析出,pH 2.2时镍在地下水中的质量浓度高达8.19 mg/L^[28]。过硫酸盐终产物SO₄²⁻会导致地下水和土壤盐含量增加,呈腐蚀性,影响酸碱度。当超过美国环保署有关饮用水二级标准中的最大允许质量浓度250 mg/L,居民长期饮用高浓度SO₄²⁻(500~1 000 mg/L)的地下水会引发临时性疾病如痢疾等^[4]。Liang 等^[29]将反渗透、纳滤等膜技术与过硫酸盐活化技术相结合处理地下水,有效防止SO₄²⁻等溶解性离子超标。

另外,天然地下水和土壤中存在大量Cl⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻等无机酸根离子,经常也是过硫酸盐及SO₄²⁻氧化污染物的产物,一般认为它们是SO₄²⁻的淬灭剂,加速终止自由基链式反应,同时降低污染物处理效率。3种离子对热活化过硫酸盐去除水中敌草隆^[7]的抑制作用顺序为CO₃²⁻>HCO₃⁻>Cl⁻,但Bennedsen 等^[30]发现Cl⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻对不同方式活化过硫酸盐的影响不止传统意义上的抑制作用,对不同目标污染物还需要进行具体的分析。

5 结论与展望

就过硫酸盐应用于地下水和土壤修复技术中的反应机理、存在的问题和研究趋势进行了全面的阐述。结果表明,虽然现阶段过硫酸盐修复地下水和土壤的技术还存在许多有待解决的问题,但过硫酸盐因具有许多优异的特性,如很容易被激发产生SO₄²⁻,与Fenton、H₂O₂相比,对土壤微生物的影响更小,使其在环境领域的应用必定会愈来愈广泛。由

于实际污染场地的复杂性,活化过硫酸盐的协同技术、与其他技术的联用以及优化实际应用的各种条件使污染物的去除率达到最高等仍将是今后研究的热点。

参考文献

- [1] 杨照荣,崔长征,李炳智,等.热激活过硫酸盐降解卡马西平和奥卡西平复合污染的研究[J].环境科学学报,2013,33(1):98-104.
- [2] Yen C H, Chen K F, Kao C M, *et al.* Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2/3): 2097-2102.
- [3] 梁花梅,孙德栋,郑欢,等.利用硫酸根自由基处理剩余污泥[J].大连工业大学学报,2013,32(1):47-50.
- [4] 杨世迎,杨鑫,王萍,等.过硫酸盐高级氧化技术的活化方法研究进展[J].现代化工,2009,29(4):13-19.
- [5] Liu C S, Shih K, Sun C X, *et al.* Oxidative degradation of propachlor by ferrous and copper ion activated persulfate[J]. The Science of the Total Environment, 2012, 416: 507-512.
- [6] Liang C, Guo Y Y. Remediation of Diesel-contaminated soils using persulfate under alkaline condition [J]. Water Air Soil Pollut, 2012, 223(7): 4605-4614.
- [7] 刘桂芳,孙亚全,陆洪宇,等.活化过硫酸盐技术的研究进展[J].工业水处理,2012,32(12):6-10.
- [8] Fang G D, Dionysiou D D, Al-Abed S R, *et al.* Superoxide radical driving the activation of persulfate by magnetite nanoparticles: Implications for the degradation of PCBs[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 129: 325-332.
- [9] De Laat J, Le T G. Kinetics and modeling of the Fe(III)/H₂O₂ system in the presence of sulfate in acidic aqueous solutions[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(6): 1811-1818.
- [10] Mora V C, Rosso J A, Carrillo Le Roux G, *et al.* Thermally activated peroxydisulfate in the presence of additives: A clean method for the degradation of pollutants[J]. Chemosphere, 2009, 75(10): 1405-1409.
- [11] Jiang X, Wu Y, Wang P, *et al.* Degradation of bisphenol A in aqueous solution by persulfate activated with ferrous ion[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2013, 20(7): 4947-4953.
- [12] Oh S Y, Kang S G, Chiu P C. Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron[J]. The Science of the Total Environment, 2010, 408(16): 3464-3468.
- [13] Ji Y F, Ferronato C, Salvador A, *et al.* Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics[J]. Science of the Total Environment, 2014, 472: 800-808.
- [14] Liu H Z, Bruton T A, Doyle F M, *et al.* In situ chemical oxidation of contaminated groundwater by persulfate: Decomposition by Fe(III)- and Mn(IV)-containing oxides and aquifer materials[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(17): 10330-10336.
- [15] FMC. Home/Persulfates/Klozur Persulfate/Case Studies[EB/OL]. <http://www.peroxychem.com/chemistries/persulfates/products/klozur-persulfate#>.
- [16] Huang K C, Zhao Z, Hoag G E, *et al.* Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation[J]. Chemosphere, 2005, 61(4): 551-560.
- [17] Liu C S, Higgins C P, Wang F, *et al.* Effect of temperature on oxidative transformation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by persulfate activation in water[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 91: 46-51.
- [18] Johnson R L, Tratnyek P G, Johnson R O. Persulfate persistence under thermal activation conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(24): 9350-9356.
- [19] Chan T W, Graham N J, Chu W. Degradation of iopromide by combined UV irradiation and peroxydisulfate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1/2/3): 508-513.
- [20] Guan Y H, Ma J, Li X C, *et al.* Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/peroxymonosulfate system [J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(21): 9308-9314.
- [21] Gao Y Q, Gao N Y, Deng Y, *et al.* Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 195/196: 248-253.
- [22] Shih Y J, Putra W N, Huang Y H, *et al.* Mineralization and defluorination of 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol (TFP) by UV/persulfate oxidation and sequential adsorption [J]. Chemosphere, 2012, 89(10): 1262-1266.
- [23] Méndez-Díaz J, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, *et al.* Advanced oxidation of the surfactant SDBS by means of hydroxyl and sulphate radicals[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 163(3): 300-306.
- [24] Kambhu A, Comfort S, Chokejaroenrat C, *et al.* Developing slow-release persulfate candles to treat BTEX contaminated groundwater [J]. Chemosphere, 2012, 89(6): 656-664.
- [25] Liang S H, Kao C M, Kuo Y C, *et al.* In situ oxidation of petroleum-hydrocarbon contaminated groundwater using passive ISCO system [J]. Water Research, 2011, 45(8): 2496-2506.
- [26] Mora V C, Madueno L, Peluffo M, *et al.* Remediation of phenanthrene-contaminated soil by simultaneous persulfate chemical oxidation and biodegradation processes [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(12): 7548-7556.
- [27] Tsitonaki A, Smets B F, Bjerg P L. Effects of heat-activated persulfate oxidation on soil microorganisms[J]. Water Research, 2008, 42(4/5): 1013-1022.
- [28] Fang S C, Lo S L. Application of sodium persulfate as the in-situ remediation for groundwater contamination at a gasoline service station[J]. Research Journal of Chemistry and Environment, 2011, 15(2): 280-290.
- [29] Liang C, Huang C F, Mohanty N, *et al.* A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO[J]. Chemosphere, 2008, 73(9): 1540-1543.
- [30] Bennedsen L R, Muff J, Søgaard E G. Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate [J]. Chemosphere, 2012, 86(11): 1092-1097. ■