

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2022.04.001

周明珠, 仓龙. 过一硫酸盐的化学氧化机理及在有机污染土壤修复中应用研究进展. 土壤, 2022, 54(4): 653–666.

过一硫酸盐的化学氧化机理及在有机污染土壤修复中应用研究进展^①

周明珠^{1,2}, 仓龙^{1*}

(1 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008; 2 贵州师范大学贵州省山地环境信息系统与生态环境保护重点实验室, 贵阳 550001)

摘要: 基于过一硫酸盐(PMS)的高级氧化技术因反应快速高效、降解有机污染物效果优越, 在环境修复领域拥有广阔的应用潜能。经过活化的 PMS 化学氧化技术在有机污染废水处理中被广泛应用, 污染物的去除机制也在不断被发现并完善, 其在有机污染土壤修复中也已得到应用。本文综述了 PMS 对有机污染物的化学氧化机制, 分析了有机污染物降解的自由基和非自由基反应过程, 探讨了不同活化方式(碱、过渡金属、碳基材料、辐射等)对 PMS 降解有机污染物的影响, 阐述了 PMS 在有机污染土壤修复中的研究进展和存在问题, 并进行了研究展望。

关键词: 过一硫酸盐; 化学氧化; 有机污染土壤; 修复

中图分类号: X131.3 **文献标志码:** A

Progress of Chemical Oxidation Mechanism of Peroxymonosulfate and Its Application in Remediation of Organic Contaminated Soil

ZHOU Mingzhu^{1,2}, CANG Long^{1*}

(1 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 Key Laboratory for Information System of Mountainous Area and Protection of Ecological Environment of Guizhou Province, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

Abstract: Advanced oxidation technology based on peroxymonosulfate (PMS) has broad application potential in the field of environmental remediation due to its rapid and efficient reaction and superior degradation effect of organic pollutants. Activated PMS chemical oxidation technology has been widely used in organic contaminated wastewater, and the removal mechanism of pollutants has been constantly discovered and improved, and it has also been applied in the remediation of organic contaminated soil. This paper reviews PMS chemical oxidation of organic pollutants and analyzes the free radical and the nonradical degradation mechanism. The different activation methods (alkali, transition metal and carbon material, radiation, etc.) for PMS and influence mechanism are discussed, and PMS application in the remediation of organic contaminated soil is also elucidated and prospected.

Key words: Peroxymonosulfate; Chemical oxidation; Organic contaminated soil; Remediation

随着工业的发展与进步, 在过去的几十年中, 越来越多的有机污染物被排放到环境中。这些污染物大多具有持久性与难以生物降解性, 对生态系统和人类的健康造成了巨大威胁, 引起了人们越来越多的关注^[1-4]。土壤中的有机污染物常常来源于大气沉降、污水灌溉、工业泄漏和工业废物倾倒等, 这些污染物在土壤中积聚, 与土壤有机质紧密结合, 稳定

且难以降解, 拥有显著的生物累积性与三致效应。常用的有机污染场地修复技术有热脱附^[5]、化学氧化^[6]和水泥窑协同处置技术^[7]等, 这些处理技术各有所长, 其中化学氧化技术由于其可原位修复、设备简单易操作, 具有较为广泛的应用前景。鉴于传统的氧化工艺具有处理效率低、难以去除复杂的有机污染物等局限性, 高级氧化工艺(advanced oxidation process,

^①基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1802005)和国家自然科学基金项目(42177032)资助。

* 通讯作者(canglong@issas.ac.cn)

作者简介: 周明珠(1995—), 女, 江苏宿迁人, 硕士研究生, 研究方向为有机污染土壤的化学氧化修复。E-mail: 253932863@qq.com

AOPs)逐渐发展起来,并有效运用于处理高浓度有机污染废水及土壤^[8-10]。高级氧化工艺是一种基于自由基反应,可快速有效降解污染物的技术,其在反应时可以产生多种自由基,例如羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、硫酸根自由基($\text{SO}_4\cdot^-$)和超氧阴离子自由基($\text{O}_2\cdot^-$)等,该技术已有较多的工程应用。因为自由基具有反应速率较快、氧化能力强等特征,水体或土壤中的有机污染物能够得到非选择性的快速降解^[11-13]。

目前用于高级氧化技术的氧化剂主要有 H_2O_2 、过二硫酸盐(peroxodisulfate, PDS)、高锰酸盐和臭氧等。过一硫酸盐(peroxymonosulfate, PMS)是一种新型的无机硫酸盐氧化剂,其作为 $\text{SO}_4\cdot^-$ 良好的产生前体,在降解污染物的速率和活化方式上,展现出比 PDS 降解污染物更优越的性能。基于 PMS 的高级氧化技术已被认为是应对有机污染物的有效手段之一,探究 PMS 在降解污染物过程中的化学氧化机理也成为了当前研究的热点^[11-13]。本文从 PMS 的结构和性质出发,分析其高级氧化机理,论述目前活化 PMS 的主要方法,并探讨其降解有机污染物的机理,分析其在有机污染土壤修复中的优势及存在问题,以期推动 PMS 在有机污染土壤修复中的应用。

1 PMS 的氧化反应机制

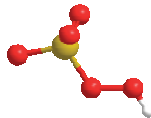
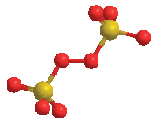
1.1 PMS 的结构和化学反应特点

目前常用的 PMS 为过一硫酸盐复合物 $\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$, 又称为卡罗酸(Caro's acid), 其主要活性成分为 KHSO_5 , 呈白色粉末状。过一硫酸根离子(HSO_5^-)是过氧化氢(H_2O_2)的衍生物, 其中一个 H 原子被 SO_3 基团所取代, 因此其参与化学反应时的一些特性也兼具了 H_2O_2 的反应特点^[14]。PMS 在 $\text{pH}<6$ 和 $\text{pH}=12$ 时不稳定, 而在 $\text{pH}<1$ 时容易水解成过氧化氢^[15]。PMS 的氧化还原电位介于 $\text{H}_2\text{O}_2(1.76\text{ V})$ 和 $\text{PDS}(2.01\text{ V})$ 之间, 为 1.82 V , 故在不活化的情况下它本身的氧化能力比 H_2O_2 强, 但稍弱于 PDS。

PMS 与 PDS 的物质结构中均包含了 O—O 键, 不同的是 PMS 具有不对称的分子结构, 而 PDS 是对称的, 这种结构上的差异使得 PDS 比 PMS 更加稳定, 需要获得更高的输入能量才可以使其结构中的 O—O 键断裂生成自由基。与 PDS 相比, PMS 由于本身分子结构和键解离能的差别, 相对更容易被活化剂活化^[16], 且活化后产生的活性物质种类更丰富。在催化活化 PMS 和 PDS 的过程中, PMS 也可以降低活化剂的消耗, 例如在使用非均相催化剂(常见的 Fe^0)活化 PDS 时, Fe^0

生成 Fe^{3+} 的过程是不可逆的转化^[17]。活化 PMS 的非均相活化剂则可以通过氧化还原循环过程得以再生(例如 Co^{2+} 到 Co^{3+} 到 Co^{2+})^[18], 这不仅减少了活化剂的消耗, 还降低了修复后的环境风险。PMS 和 PDS 的性质比较见表 1。

表 1 PMS 和 PDS 的性质比较
Table 1 Basic properties of PMS and PDS

特性	PMS	PDS
CAS 号	37222-66-5	7727-21-1
化学式	$\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
分子量	614.76	270.31
溶解度	>250 g/L	520 g/L
氧化还原电位	1.82 V	2.01 V
结构特征	不对称结构	对称结构
价格	754.42 元/kg	664.19 元/kg
化学结构图		

注: 价格来源于 Sigma-Aldrich 官网(2021 年 8 月 23 日)。

在对有机污染物进行氧化降解的过程中, PMS 主要从 2 种不同的途径参与污染物的降解, 即自由基过程与非自由基过程。区分这两种过程的标准就在于, 其降解反应是否依赖于体系中自由基的产生。如果 PMS 参与的降解有机物反应, 自由基完全不负责体系中有有机物的降解(可用淬灭实验判断), 则该反应过程可以被定义为完全非自由基过程。换言之, 如果体系中产生的自由基可造成有机污染物的 100% 降解, 则该系统可以被定义为完全自由基过程。如果是体系中的自由基和非自由基都有助于目标有机污染物的降解, 则称为混合反应。

1.2 PMS 氧化的自由基反应机制

在利用 PMS 作为化学氧化剂时, 可采取多种方式对其进行活化产生自由基, 从而实现有机污染物的高效降解^[19-21]。热^[22]、碱^[23]、金属离子^[24]、辐射^[25]等方式均可以使 PMS 内部的分子键断裂生成具有高氧化性的自由基团。 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 基被认为是参与反应的主要自由基, 产生自由基的过程可归结为如下反应方程式^[21]:



这两种自由基都有很强的得电子能力, 可与大多数有机物发生化学反应, 将有毒物质降解为小分子无

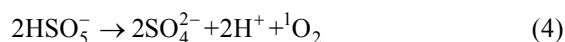
毒的有机物或者直接矿化为无机物。当 $\text{pH} < 9$ 时，参与反应的主要自由基是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ；而当 $\text{pH} > 9$ 时则主要是 $\cdot\text{OH}$ 参与反应。因为兼具了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ ，PMS 对污染物的降解适用 pH 范围也更加广泛。利用不同的方法活化 PMS 可以生成氧化还原电位不同的自由基^[21]。

1.3 PMS 氧化的非自由基反应机制

PMS 的直接氧化过程属于非自由基氧化反应。由于 PMS 具有相对较高的氧化电势，其拥有通过电子转移途径直接氧化有机污染物的潜力，尤其是对含有醌类官能团的有机物^[26]。在 Yin 等^[27]的研究中，PMS 的非自由基降解过程被首次系统地证明，该研究采用理论计算及实验检测相结合的方法验证了 PMS 的直接氧化反应。该研究通过淬灭反应，将体系中的自由基几乎完全清除后，仍观察到磺酰胺类抗生素(SAs)被 PMS 高效强力降解的效果，从而证明了非自由基的氧化过程是 SAs 被 PMS 降解的有效途径。此外，该研究还通过降解苯酚的试验验证了单线态氧($^1\text{O}_2$)的贡献，进而证明 PMS 降解 SAs 的机制为直接氧化的非自由基过程。

基于活化 PMS 产生自由基降解污染物的过程虽然高效，但因为自由基的寿命过于短暂以至于在实际污染物降解过程中有很多自由基还来不及与污染物作用就已经被淬灭，致使氧化剂的利用率降低。此外，在处理实际水体和土壤时，一些环境中存在的无机阴离子(Cl^- ^[28]、 SO_4^{2-} ^[22]等)也可以起到淬灭自由基的作

用，或先于污染物与氧化剂发生反应，从而影响最终降解效果。因为自由基寿命短暂，近年来 PMS 的非自由基氧化过程越来越受到关注。其中， $^1\text{O}_2$ 被认为是在其非自由基反应中的主要活性物质，其反应过程如下：



$^1\text{O}_2$ 是一种强力的、有选择性的氧化剂，其与一些难降解的污染物——苯酚、胺类、多环芳烃等化合物具有较高的反应性。PMS 除被激发生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 然后反应生成 $^1\text{O}_2$ 之外，还可通过自身分解产生这种强氧化物质(如方程式(4)所示)。

与自由基氧化相比，非自由基的氧化过程对环境的适应能力更强。PMS 生成的 $^1\text{O}_2$ 对反应溶液的 pH 有更宽泛的适应范围。根据 Liu 等^[29]的研究，由 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}/\text{PMS}$ 体系产生 $^1\text{O}_2$ 去除左氧氟沙星，左氧氟沙星可以在 $\text{pH} 3 \sim 9$ 的范围内获得有效降解。生活污水和工业废水往往含有大量的无机阴离子或者背景有机物，PMS 的自由基降解过程往往会因此而受影响，而根据 Ma 等^[30]的研究发现，在 NCNTFs/PMS 的非自由基氧化系统中，添加常见的阴离子作为背景值几乎不会影响目标污染物的降解。对于实际的污染废水处理，这两项特征充分表明了 PMS 基于非自由基的催化氧化反应在未来的实用前景。图 1 归纳了 PMS 在氧化有机污染物过程中的自由基和非自由基反应过程。

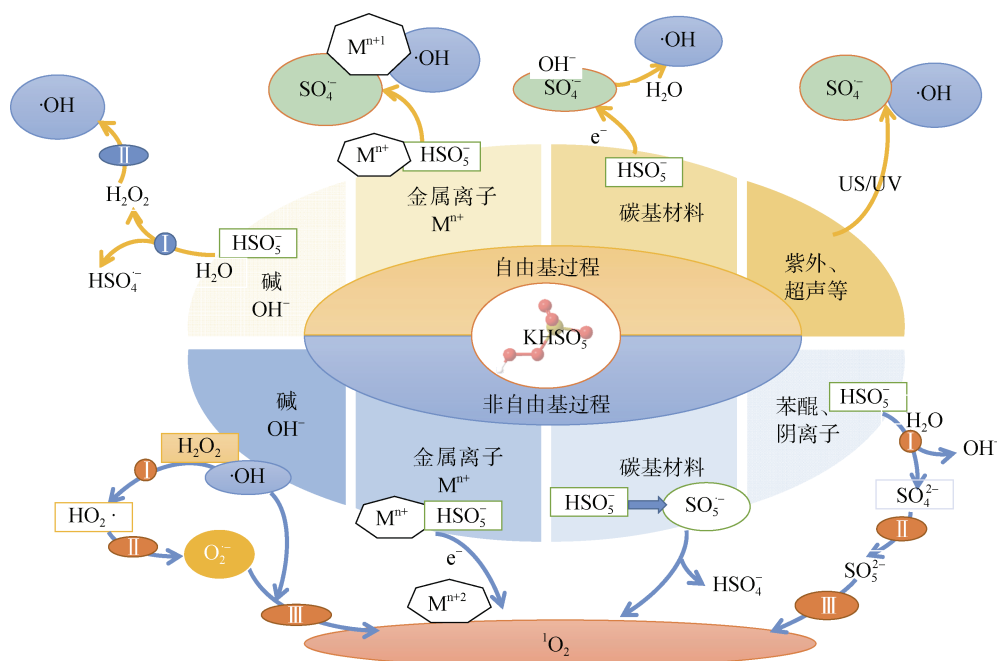


图 1 PMS 氧化的自由基和非自由基过程

Fig. 1 PMS oxidation of free radical and non-free radical processes

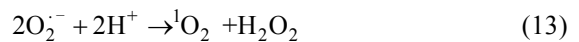
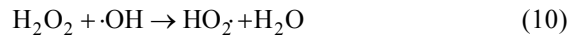
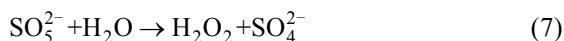
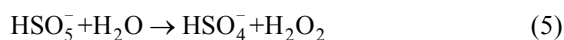
2 PMS 的活化机制

利用 PMS 进行氧化的活化机制多种多样, 一般可通过活化措施攻击 PMS 的 O-O 键使其断裂生成自由基, 也可通过表面电子转移和 $^1\text{O}_2$ 的生成来加强 PMS 对有机污染物的降解性能。通过活化作用, 可以在使用相对较少的氧化剂的情况下达到较为理想的修复效果。

2.1 碱活化机制

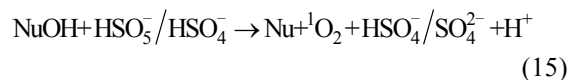
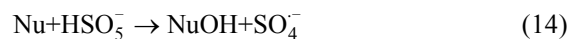
在 PMS 的分解反应中, pH 起着关键作用。在碱性条件下, PMS 所分解的 SO_4^- 可以进一步转化为 $\cdot\text{OH}$ 。尽管 SO_4^- 是 PMS 在酸性条件下的主要反应物种, 但在中性条件下, SO_4^- 和 $\cdot\text{OH}$ 都有助于有机污染物的降解。碱活化的 PMS 被认为是降解有机污染物的有效方法, 其通常需要与其他活化方法(例如金属离子)结合使用, 以获得更好的降解有机污染物的效果^[21]。在 Nie 等^[31]的研究中, 利用 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{PMS}$ 系统, 在体系 pH 为 8.95 的碱性条件下去除废水中的双酚 A(BPA), 该研究实现了在复杂废水体系(多种阴离子的高背景值)中对 BPA 的高效去除, 其中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 还和废水中的磷反应并生成了不溶性沉淀物作为磷的絮 o 凝剂。

PMS 在碱性条件下被活化的机理主要可以用反应方程式(3)表示。在仅有碱活化 PMS 的基础系统中, Qi 等^[32]利用 PMS 表明, 在 pH 从 6.22 增加到 10.86 的条件下, 碱活化 PMS 的效果随 pH 的增加而增强。根据自由基淬灭实验和电子顺磁研究结果, 可以推断 PMS 碱活化生成自由基有多种途径, 首先是通过碱催化 PMS 水解生成 HSO_4^- 和 H_2O_2 (式 5 ~ 式 7), H_2O_2 再生成 $\cdot\text{OH}$ (式 8 ~ 式 9), 随后过量的 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 O_2^- (式 10 ~ 式 11), 最后前一阶段生成的 $\cdot\text{OH}$ 与 O_2^- 反应生成 $^1\text{O}_2$ 和 OH^- (式 12 ~ 式 13), 具体反应方程如下^[32]:



由上述反应式可以看出, 在碱性条件下, PMS 活化产生的自由基主要是 $\cdot\text{OH}$, 此外, 生成的 O_2^- 还可以自发反应生成 H_2O_2 和 $^1\text{O}_2$ 。

在碱性条件下, 活化后的 PMS 也可以通过非自由基过程参与有机物的降解反应^[23]:



式中: Nu 为焦磷酸盐(PA)和三聚磷酸盐(PB)反应过程中的中间体。

值得注意的是, 碱性条件下不同浓度的 OH^- 的存在对活化 PMS 有着复杂的影响。Zhou 等^[33]发现, 在 pH 为 8.5 的情况下, 2 ~ 10 mmol/L 的 Cl^- 显著促进了甾体雌激素的降解。相比之下, Yin 等^[27]的研究表明, pH 为 7 的情况下, 5 mmol/L 的 HCO_3^- 和 PO_4^{3-} 对 PMS 降解磺酰胺类抗生素存在显著抑制。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 活化 PMS 降解 BPA 的试验也表明了无机阴离子对体系的影响, 体系中 Cl^- 的存在显著加速了 PMS 对 BPA 的降解, 而随着 HCO_3^- 含量的增加, 降解效果减弱^[31]。这种现象的产生可能与背景中无机阴离子的含量有关。Zhou 等^[33]的研究指出, 无机阴离子对 PMS 活化的促进或者抑制作用取决于有机污染物与 PMS 反应的速率常数(k_1)和反应性氧化剂的生成速率常数(k_2), 若 $k_2 > k_1$, 则与单独的 PMS 相比, 无机离子的存在和相应反应性氧化剂的形成可以促进有机污染物的降解; 若 $k_1 > k_2$, 则无机离子的存在可能不利于有机污染物的降解, 且当无机离子的浓度过高时, 甚至会抑制有机污染物的降解^[33]。表 2 汇总了基于碱活化的 PMS 降解有机污染物案例。

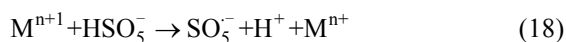
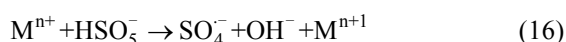
表 2 基于碱活化的 PMS 降解有机污染物案例
Table 2 Cases of degradation of organic pollutants by alkaline activated PMS

活化剂种类	pH	自由基/非自由基氧化途径	污染物	污染物浓度 (mmol/L)	活化剂用量	PMS 浓度 (mmol/L)	去除率(%)	文献
碳纳米管(CNT)/NaOH	10	$\cdot\text{OH}$ 、 SO_4^-	金橙 G	0.08	0.1 g/L	1.6	99	[34]
焦磷酸盐+三聚磷酸盐	9.5	$\text{O}_2^-/^1\text{O}_2$	酸橙 7	0.05	0.1 mol/L	2.5	98.2	[23]
NaOH	10.72	$\text{O}_2^-/^1\text{O}_2$	酸橙 7/双酚 A/苯酚	0.1	1 mmol/L	0.25	78.6	[32]
NaOH	8.23	$\text{O}_2^-/^1\text{O}_2$	环丙沙星	0.015	0.5 mmol/L	0.5	100	[35]
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	10.93	$\text{O}_2^-/^1\text{O}_2$	双酚 A	0.02	1.5 mmol/L	1	100	[31]

2.2 过渡金属活化机制

在氧化剂活化产生自由基的方式中,在反应体系中添加过渡金属的方法在室温下即可高效进行,无需外加能量,因此这种方法被广泛应用。其中,研究较广的 Fenton 反应就是利用 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 并在室温下高效降解污染物^[36]。但基础 Fenton 反应的局限性就在于其 pH 利用范围较小,仅在 pH 2~4 之间才能反应,故利用 Fenton 反应原理而使用其他过渡金属或活性物质的类 Fenton 技术逐渐发展起来。

过渡金属离子活化 PMS 的过程是通过金属表面的电子转移来实现的。金属表面的电子被转移至氧化剂上,此时金属失去电子价态升高,而氧化剂被还原生成自由基。理论上,过渡金属其氧化形式的还原电位越高,其活化 PMS 的效率就越高。该类反应机理可以描述为以下方程^[37]。

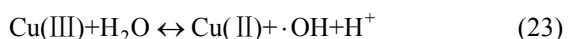
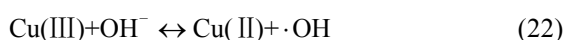
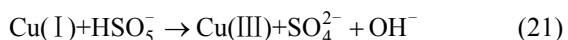
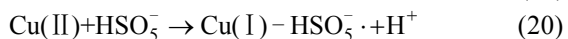
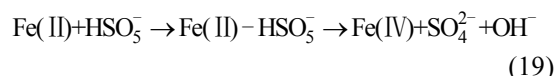


Anipsitakis 等^[24]研究发现, Co^{2+} 是活化 PMS 效果较好的金属离子;随后其进一步研究了 Ag^+ 、 Ce^{3+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ru^{3+} 和 V^{3+} 共 9 种过渡金属对 PMS 活化降解 2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)的效果^[37],研究表明,对 PMS 活化效果最强的是 Co^{2+} 和 Ru^{3+} ,几种过渡金属离子介导的活化降解效果为 $\text{Ni}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Mn}^{2+} < \text{V}^{3+} < \text{Ce}^{3+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Ru}^{3+} < \text{Co}^{2+}$ 。虽然 Co^{2+} 表现出了相当优秀的活化效果,但因为其毒性较大且价格较为昂贵,因此实用性仍待商榷,故研究最广泛的仍是 Fe^{2+} 介导的活化 PMS 工艺^[38]。在使用过渡金属离子活化 PMS 的过程中,金属离子与 PMS 的使用比例是其活化效果的决定性因素。相关文献报道,PMS 和 Fe^{2+} 的最佳激活摩尔比例为 1:1^[39-40],且在加入金属离子的过程中,逐次加入活化剂比直接全部加入可以获得更优的降解效果(使用相同量的金属离子)^[41]。除了单纯运用 Fe^{2+} 作为活化剂外,螯合剂和还原剂也可以被加入到反应系统中,从而提高降解效率。

大量的高浓度污染废水和原位有机污染土壤使用这种方法往往需要大量的金属离子参与,金属离子回收的困难及可能造成的潜在环境风险往往成为掣肘。在此背景下,非均相的活化技术得到了越来越广泛的关注。金属离子能够以各种形式负载在不同载体上(例如氧化物、分子筛、碳质材料和金属有机骨架等),以在载体表面发生电子转移的方式进行 PMS 的活化,在反应之后还可以进行重复利用。Anipsitakis

等^[42]首次使用了固体 Co_3O_4 对 PMS 进行了活化,在中性 pH 条件下,2 h 内实现了 2,4-DCP 污染物的全部降解,且钴的总溶出量低至 $70 \mu\text{g/L}$ 。且在此试验的过程中,固体 Co_3O_4 表面的 Co^{2+} 活化 PMS 产生 SO_4^- , Co^{2+} 被氧化为 Co^{3+} ,接着 Co^{3+} 与 SO_4^- 反应又变成 Co^{2+} ,通过 Co^{3+} 和 Co^{2+} 循环来获得可重复使用的活化能力。铁基非均相活化剂的形式多种多样,纳米零价铁、铁硫化物、纳米铁酸铜等物质均表现出了良好的催化活化效果。

在过去的研究中,大量的文献报道了金属离子活化 PMS 生成自由基从而参与降解反应,而对于 PMS 与金属离子的非自由基氧化过程则关注较少。迄今为止,仅对高价金属铁(IV)、铜(III)催化的 PMS 活化体系提出了非自由基介导的氧化过程^[43-44],其反应方程式如下:



相较于单纯的金属离子,金属氧化物对 PMS 的非自由基活化机理在最近被更多地报道出来。 MnO_2 ^[45]、铁掺杂的 MnO_2 ^[46-47]、 CuO ^[48]、 Cu_2O ^[49]、 $\text{CuOMgO/Fe}_3\text{O}_4$ ^[50] 等金属氧化物均可通过非自由基途径活化 PMS 并产生活性物质。金属氧化物活化 PMS 的非自由基过程主要是在金属氧化物的表面发生络合作用,在激活的状态下削弱 PMS 内部的 O-O 键,使电子转移过程得以发生^[49]。除了电子转移过程,生成 $^1\text{O}_2$ 的过程也是 PMS 被金属氧化物活化的途径,金属氧化物表面生成的高价金属反应位(Cu(III) 和 Mn(IV)),是 PMS 生成 $^1\text{O}_2$ 的关键^[45,47,50]。表 3 汇总了基于过渡金属活化的 PMS 降解有机污染物案例。

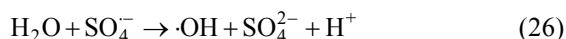
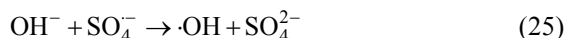
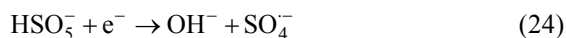
2.3 碳基材料活化机制

碳基材料因其表面积大、稳定性高和环境友好从而被广泛用作环境修复的吸附剂和催化剂^[66]。碳基材料种类繁多,基质材料的不同和组成结构的差异会影响材料本身的氧化还原电位,进而影响其与 PMS 之间的电子传递。常用的碳基材料包括氧化石墨烯、碳纳米管、活性炭等物质,活化 PMS 的机理主要是电子在其表面传递生成 OH^- 和 SO_4^- (式 24),一部分生成的物质可以通过自发反应生成 $\cdot\text{OH}$ 和 SO_4^{2-} (式 25),

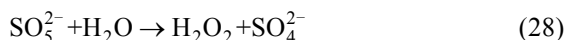
表 3 基于过渡金属活化的 PMS 降解有机污染物案例
Table 3 Cases of degradation of organic pollutants by transition metal activated PMS

活化剂种类	自由基/非自由基氧化途径	污染物种类	污染物浓度	PMS 浓度	活化剂用量	去除率(%)	文献
CuFe ₂ O ₄	·OH	双酚 A	50 mg/L	0.3 g/L	0.4 g/L	92.3	[51]
CuS	·OH	邻苯二甲酸二乙酯	20 mg/L	2 mmol/L	1 g/L	65	[52]
纳米复合 Fe ₃ O ₄ -MnO ₂	·OH、SO ₄ ⁻	4-氯苯酚	50 mg/L	0.5 g/L	0.2 g/L	>95	[53]
CoMn ₂ O ₄	·OH、SO ₄ ⁻	罗丹明 B	0.03 g/L	0.2 g/L	0.02 g/L	>95	[54]
Co ₃ O ₄	·OH、SO ₄ ⁻	氯霉素	30 μmol/L	1.0 mmol/L	0.1 g/L	100	[55]
CoFe ₂ O ₄ /TNTs	·OH、SO ₄ ⁻	罗丹明 B	100 mg/L	4 g/L	0.2 g/L	100	[56]
Pd/Al ₂ O ₃	·OH、SO ₄ ⁻	1,4-二噁烷	0.55 mmol/L	5.5 mmol/L	0.2 g/L	100	[57]
CuOMgO/Fe ₃ O ₄	¹ O ₂	4-氯苯酚	40 mg/L	2 mmol/L	0.2 g/L	100	[50]
Cu ⁰ /Fe ₃ O ₄	¹ O ₂	罗丹明 B	20 μmol/L	2.5 mmol/L	0.1 g/L	100	[58]
CoOOH	¹ O ₂	2,4-二氯苯酚	50 mg/L	6 mmol/L	0.2 g/L	100	[59]
非晶态 MnO ₂	表面电子转移	双酚 A	40 μmol/L	0.4 mmol/L	17.4 mg/L	94	[60]
掺 Fe(III)的 C ₃ N ₄	高价铁-氧表面电子转移	4-氯苯酚	0.10 mmol/L	1.0 mmol/L	0.1 g/L	100	[61]
Al ₂ O ₃ 或 TiO ₂ 负载 Pd	金属表面电子转移	4-氯苯酚	0.1 mmol/L	0.25 mmol/L	0.25 g/L	100	[62]
FePcCl ₁₆	高价铁-氧表面电子转移	吡啶美辛	20 μmol/L	200 μmol/L	0.1 g/L	100	[63]
生物炭负载 nZVI	O ₂ ⁻ / ¹ O ₂	三氯乙烯	0.1 mmol/L	5 mmol/L	1 g/L	100	[64]
CuCo @ ZnO	·OH、SO ₄ ⁻ / ¹ O ₂	4-氯苯酚	40 mg/L	2 mmol/L	0.2 g/L	96.0	[65]

SO₄⁻和水也可以发生反应生成·OH 和 SO₄²⁻(式 26), 主要反应过程如下:



碳基材料具有相当大的比表面积,且含有众多的含氧官能团,这使它除具有良好的物理吸附能力之外,化学吸附能力也很强大。在降解有机污染物时,这些材料不仅可以将有有机物从污染介质中分离出来吸附在其材料表面,还能将 PMS 等氧化物一同吸附在表面,从而发生化学反应。含碳物质可以通过方程式(27)~ 式(33)激活 PMS 生成 O₂⁻以氧化有机污染物。在污染物的降解中, O₂⁻通常充当形成其他活性物质(例如 SO₄⁻、·OH 和 ¹O₂)的中间体而非直接氧化污染物^[32]。自由基的产生过程如下:



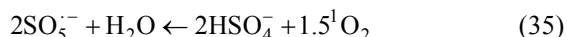
Sun 等^[67]研究了表面氮改性的碳纳米管,发现原始的多壁碳纳米管(MWCNT)可以有效地激活 PMS,

通过硝酸铵对其进行表面氮改性后,可以将 PMS 对苯酚的降解效率显著提升 7.8 倍。颗粒状的活性炭(GAC)同样可以对 PMS 起到强力的催化效果。在降解偶氮染料酸性橙 7(AO7)的过程中,GAC/PMS 组合系统可以拥有显著的协同作用,且活性炭在重复利用 4 次、基本失去吸附活性后,仍对 PMS 具有强力的催化活化作用,使整个体系比单独使用 PMS 对 AO7 的脱色效果更快速^[68]。

基于碳基材料的非自由基活化反应,一般有 3 种,分别是形成碳质催化剂和 PMS 的络合物、直接电子转移和生成 ¹O₂。在氮的掺杂域上,拥有大量流动电子的未掺杂碳晶格和具有不成对电子的边缘位点,这些位点均可以激活 PMS 分子,从而生成少量的 SO₄⁻ 和·OH,如果改变掺杂物质的种类或者缺陷位点,氮掺杂碳材料对 PMS 的自由基活化可由自由基途径转变为非自由基途径,主要活化原理是材料表面的电子转移^[69]。Duan 等^[70]发现,纳米石墨的退火温度不同对其催化活化性能有很大影响,将纳米级石墨的碳化程度提高甚至会将 PMS 的活化主导机制由自由基机制转变为非自由基的催化氧化机制。在 400~900℃ 的高温下煅烧碳纳米管时,其 sp³ 杂化碳可能转变为 sp² 杂化碳,从而有助于有机污染物与 PMS 之间通过导电性碳网络进行电子转移,实现非自由基机制的活化^[71]。

Gao 等^[72-73]研究了 PMS 在氧掺杂石墨氮化碳

(O-CN)上的混合(非自由基和自由基)活化途径:



首先, PMS 在缺电子的碳原子上单电子氧化诱导 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 的形成, 进而和 H_2O 反应转化为 $^1\text{O}_2$; 或者在富电子的氧原子上, PMS 通过单电子还原导致 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 两种自由基的生成。有机物中存在的 $\text{C}=\text{O}$

基团、碳基材料的结构缺陷和添加带有负电性的氮均可以成为 PMS 分解生成 $^1\text{O}_2$ 的反应位点^[74]。表 4 汇总了基于碳基材料活化的 PMS 降解有机污染物案例。

2.4 其他活化机制

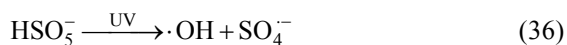
除了以上活化机制外, 许多物理方法例如辐射、超声、加热等也可以对 PMS 进行活化。

表 4 基于碳基材料活化的 PMS 降解有机污染物案例

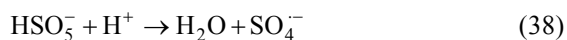
Table 4 Cases of degradation of organic pollutants by carbon-based materials activated PMS

活化剂种类	自由基/非自由基氧化途径	污染物种类	污染物浓度	活化剂用量(g/L)	PMS 浓度	去除率(%)	文献
生物炭	$\cdot\text{OH}$	1,4-二噁烷	200 $\mu\text{mol/L}$	1	8 mmol/L	85.2	[75]
纳米金刚石	$\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$	苯酚	20 mg/L	0.2	6.5 mmol/L	100	[76]
无定形碳球	$\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$	苯酚	20 mg/L	0.2	2 g/L	40	[77]
碳纳米管	$^1\text{O}_2$ 、表面电子转移	2,4,6-三氯苯酚	0.05 mmol/L	0.1	1 mmol/L	100	[78]
3D 多孔碳	表面电子转移	双酚 A	50 $\mu\text{mol/L}$	0.2	2 mmol/L	100	[79]
氮掺杂碳纳米球	表面电子转移	苯酚	20 mg/L	0.1	3.25 mmol/L	97	[80]
碳纳米管	$\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ / $^1\text{O}_2$	溴苯酚	10 $\mu\text{mol/L}$	0.5	500 $\mu\text{mol/L}$	100	[81]
生物炭负载 C_3N_4	$\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ / $^1\text{O}_2$	酸橙 7	50 mg/L	0.2	0.4 g/L	96.4	[82]
氧掺杂石墨氮化碳(O-CN)	$\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ / $^1\text{O}_2$	双酚 A	0.05 mmol/L	1	10 mmol/L	100	[73]
Ni @ NCNTs	$\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ /表面电子转移	磺胺氯哒嗪	20 mg/L	0.2	2 g/L	100	[83]

包括紫外线、伽马射线在内的辐射均可以激活 PMS, 这些不同的辐射技术中, 紫外线被认为是良好的且具有成本效益的活化方式。量子产率是表征 PMS 被激活的重要因素, 紫外波长对量子产率有重要影响, 在光化学反应中, 量子产率越低表示其对光量子的利用率越低(量子产率=(荧光发射量子数)/(被物质吸收的光子数))。在 248 ~ 351 nm 范围内, 随着紫外波长的增加, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的量子产率逐渐降低, 因此通常采用 248 和 254 nm 作为紫外活化 PMS 的波长^[84]。紫外活化 PMS 可能涉及两个机制, 其一是通过紫外线输入的能量破坏 PMS 分子结构中的 $\text{O}-\text{O}$ 键, 生成 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$:



另一个机制是紫外线照射水分子产生电子, 然后通过电子传导使 PMS 活化产生自由基:



伽马辐射是废水处理中的一项新兴技术, 适用于去除有毒有机污染物^[85]。在伽马射线的辐射过程中, PMS 会产生 $\cdot\text{OH}$ 、水合电子氢原子等活性物质, 这些物质可以参与降解有机污染物的反应^[86]。伽马射线比紫外线拥有更好的穿透能力, 因此在实际污水处理和有机污染土壤修复中, 可能会有更大的应用潜力。

超声也是活化 PMS 的有效方法。超声活化因为在空化气泡破裂时会产生局部高温, 因此其活化机制与热活化相似, 主要是依靠高温来破坏 PMS 中的 $\text{O}-\text{O}$ 键, 使其裂变产生自由基。一般来说, 超过 50°C 的温度就可以使 PMS 活化^[87]。超声活化 PMS 还可以与其他活化条件产生协同效果, 在 200 W 超声的条件下, 在 PMS 体系中加入磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒后, 可以在 30 min 内将 AO7 的降解效率从 39.6% 提升至 90%^[88]。降解效率的提升与超声的功率有重要关系, 在此项研究^[88]中, 还研究了超声功率从 160 ~ 240 W 对 AO7 降解效果的影响, 当超声作用于溶液时, 溶液中会产生空化气泡和微流, 这两者都会产生湍流效果并增强溶液中的传质反应, 从而提高氧化剂与活化剂间的反应速率。与此同时, 超声功率的增加会加速氧化剂分解产生自由基。

除以上物理方式活化 PMS 外, 一些无机阴离子和有机物也可以对 PMS 产生活化效果, 这种活化机制与活化剂的浓度密切相关。Yang 等^[22]研究了多种阴离子(HPO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^-)对 PMS 降解 AO7 的影响, 发现低浓度(0.001 mol/L)的 HPO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 对 PMS 有活化作用, 且由 HPO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 活化的 PMS 降解 AO7 比被 HCO_3^- 活化拥有更快的降解速率, 这是因为阴离子对 PMS 的活化主要是通过亲核攻击引发的^[89]。在具有不对称

结构的 PMS 中, HPO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 有两个亲核原子可以攻击 PMS 中的 O-O 键, 而 HCO_3^- 只有一个。实验中的阴离子在水体系中是自由基的清除剂^[22], 因此, 通过阴离子活化 PMS 降解有机污染物的过程主要是非自由基机制, 活性物质为 $^1\text{O}_2$ 。娄等^[90]还考察了 Cl^- 活化 PMS 降解水中罗丹明 B(RhB), 通过投加 120 mmol/L 的 NaCl 来为体系中添加 Cl^- , 研究发现, RhB 的降解速率随着 PMS 浓度的升高而加快, 5 min 的脱色率可以达到 95.7%。苯醌也被发现是活化 PMS 的有效物质, 在碱性条件下, 苯醌可以活化 PMS 产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 来加速对磺胺甲恶唑 (SMX) 的降解^[91]。

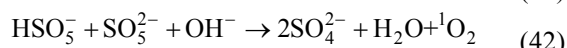
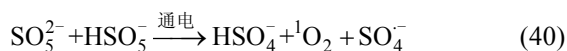
电催化技术也可以和高级氧化技术耦合去除有机污染物。在污染体系中添加外部电场可有效启动或加速氧化还原反应, 这种反应主要涉及两种氧化过程: 一是污染物在电极阳极表面直接氧化, 二是通过电场将氧化剂激活并生成自由基等活性物质, 参与氧化反应。Li 等^[92]研究了光催化燃料电池(PFC)与 PMS 协同去除四环素的机制, 在引入 PMS 进入体系后, 总碳去除率增加了 82.83%; 同时, 其研究了多种变量对总碳去除率的影响, 包括光强度、PMS 剂量及 pH 等, 通过淬灭实验发现, 不同 pH 下反应途径不同, 酸性条件下 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 起关键作用; 中性条件下

反应依赖于 PMS 的直接氧化; $^1\text{O}_2$ 和 O_2^- 在碱性环境中起主导作用。

PMS 在通电的阳极室和阴极室均可以被激活产生自由基, 如式(39)所示^[93]:



碱性条件下 PMS 主要是通过电活化生成 $^1\text{O}_2$ 来降解有机污染物, $^1\text{O}_2$ 的生成除依靠 PMS 的自分解外, 阴极区域电解水产生的 OH^- 也起到了重要作用。



在电活化 PMS 体系中, 电场参数对反应效率有很大影响, 电压过低可能导致活化反应效率低下, 而过高的电压会导致电化学过程与活化 PMS 过程之间产生竞争反应从而限制活性物质的产生^[94], 合适的电场条件能有效增加 PMS 与电极的协同作用。利用电场活化 PMS, 不仅可以利用活性阳极去除有机物污染物, 也可以利用阴极用于还原重金属并去除, 这种技术为有机污染物和重金属共存污染体系提供了新的污染去除途径。表 5 汇总了基于其他活化机制的 PMS 降解有机污染物案例。

表 5 基于其他活化机制的 PMS 降解有机污染物案例
Table 5 Cases of degradation of organic pollutants by PMS based on other activation mechanisms

活化剂种类	自由基/非自由基氧化途径	污染物种类	污染物浓度	活化剂用量	PMS 浓度	去除率(%)	文献
UV-254 nm	$\text{SO}_4^{\cdot-}$	氧化环丙沙星	50 $\mu\text{mol/L}$	$9.3 \times 10^{-7} \text{ E/(L}\cdot\text{s)}$	2.5 mmol/L	100	[95]
MPUV	$\cdot\text{OH}$	磺胺甲恶唑	23.69 $\mu\text{mol/L}$	200 mJ/cm^2	1 mmol/L	100	[96]
UV-254 nm	$\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$	林丹	3.43 $\mu\text{mol/L}$	0.10 mW/cm^2	250 $\mu\text{mol/L}$	92	[97]
UV-254 nm	$\text{SO}_4^{\cdot-}$	磺胺类抗生素	0.2 $\mu\text{g/L}$	43 $\mu\text{W/cm}^2$	1 mg/L	100	[98]
EC	$\text{SO}_4^{\cdot-}$	磺胺甲恶唑	5 $\mu\text{mol/L}$	100 A/cm^2	5 mmol/L	95.79	[99]
EC / Fe^{3+}	$\text{SO}_4^{\cdot-}$	氯纤维酸	50 mg/L	16.8 mA/cm^2	10 mmol/L	64.7	[100]
O_3	$\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$	阿特拉津	1 $\mu\text{mol/L}$	1 mg/L	10 $\mu\text{mol/L}$	81	[101]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{US}$	$\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$	酸橙 7	0.06 mmol/L	0.4 g/L, 200 W	0.4 g/L	90	[88]
伽马射线	$\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$	氯菌酸	1.4 $\mu\text{mol/L}$	296 Gy/h	140 $\mu\text{mol/L}$	95	[86]
EC/ α - MnO_2 电极	$\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$	总碳/铬 Cr	200/20 mg/L	电压 1.5 V	0.2 g/L	97.32/74	[94]
苯醌(BQ)	$^1\text{O}_2$	磺胺甲恶唑	8 $\mu\text{mol/L}$	25 $\mu\text{mol/L}$	0.44 mmol/L	100	[91]
EC/CNT-nZVC 电极	O_2^- / $^1\text{O}_2$	刚果红	0.015 mmol/L	电压 0.5 V	1.5 mmol/L	100	[102]
EC/BDD 电极	$\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}\cdot$	卡马西平	5 $\mu\text{mol/L}$	电流 100 A/cm^2	5 mmol/L	100	[103]

3 PMS 在污染土壤化学氧化修复中的应用

基于 PMS 被活化降解有机污染物的高级氧化过程已被应用于污水处理, 其在土壤修复领域的应用也引起了研究者的关注(表 6)。2009 年, Do 等^[104]首

次在土壤中应用 PMS 作为氧化剂处理柴油污染, 并且采用 Fe^{2+} 和 Co^{2+} 对 PMS 进行了活化, 研究表明, 选用的 4 种过渡金属活化剂(FeCl_2 、 FeSO_4 、 CoCl_2 和 CoSO_4)均可以增强 PMS 的反应活性, 其增强顺序分别为 $\text{CoCl}_2 > \text{CoSO}_4 > \text{FeSO}_4 > \text{FeCl}_2 >$ 无活化剂; 其次

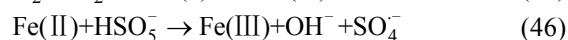
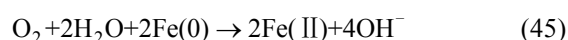
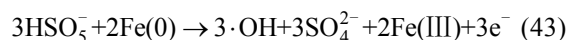
表6 PMS 在土壤修复中的应用
Table 6 Remediation application of PMS in organic contaminated soil

活化方式	自由基/非自由基氧化途径	污染物种类	污染物浓度	活化剂用量	PMS 浓度	去除率(%)	文献
Co(II)	SO ₄ ⁻	柴油	4 530(±40) mg/kg	3 mmol/L	200 mmol/L	88	[104]
-	-	三氯乙烯	100 mg/kg	-	5 mmol/L	95.25	[105]
CoOOH	SO ₄ ⁻ 、O ₂ ⁻ / ¹ O ₂	石油	78 ~ 99 mg/kg	1.0 g/L	0.1 mol/L	88.3	[106]
BC-nZVI	·OH、SO ₄ ⁻ / ¹ O ₂	阿特拉津	23.6 mg/kg	2.0 g/L	4.0 mmol/L	96	[107]
高铁酸盐-FeS	SO ₄ ⁻ /高价铁-氧表面电子转移	邻二氯苯	7.34 mmol/kg	高铁酸盐: 0.187 mmol/g, FeS: 0.093 mmol/g	0.187 mmol/g	93	[108]
nZVI	·OH、SO ₄ ⁻	石油烃	5 058 mg/kg	0.2%	3%	96	[109]

固定活化剂浓度、调节 PMS 浓度梯度(0 ~ 0.5 mol/L) 试验说明,增加氧化剂与活化剂的摩尔比可以提高降解效率,试验中以 200 : 3 的 PMS/Co²⁺ 摩尔比成功地将原始浓度为 4 530(±40) mg/kg 的柴油降解了 47%;此外,增加注入氧化剂的次数(注入总量不变)能够实现更高的柴油降解率,最高可达 88%。Oba 等^[105]研究了未经活化的 PMS 对三氯乙烯(TCE)污染土壤的降解,在装有 3 g TCE 污染土壤(100 mg/kg)的小瓶中,分别加入 10 ml 不同浓度的 PMS 溶液(2 ~ 15 mmol/L),发现 PMS 浓度越高,对 TCE 的降解效果越好;分 5 次向土壤中注射比直接一次性注射相同浓度的 PMS 效果更好,可以将 TCE 的降解率从 86.90% 提高到 95.25%,且在 pH 3 ~ 11 的较宽范围下均观察到有效降解。

Lyu 等^[106]研究了天然氧化物 CoOOH 作为非均相活化剂活化 PMS 降解石油烃污染,在实验室条件下,将 5 g 的石油烃污染土壤和 10 ml 的 PMS 溶液(0.1 mol/L)以及 1.0 g/L CoOOH 混合,24 h 内初始浓度为 78 ~ 99 mg/kg 的石油烃被降解了 88.3%;在系统温度升高至 50℃时,去除效率提高至 90%;为了进一步评估此体系的除油效率,试验还比较了不同化学氧化体系(PS/Fe²⁺、PS/Fe⁰、PMS/Co²⁺和 PMS/CoOOH)降解石油烃的效果,降解效率依次为 PMS/CoOOH > PMS/Co²⁺ > PS/Fe⁰ > PS/Fe²⁺。在 PMS 被活化降解石油烃的过程中,多种自由基被检测到参与了降解反应,非均相活化剂表面的电子转移和 SO₄⁻、·OH 及 ¹O₂ 的生成都被认为是此反应的有效机理,因此 PMS/CoOOH 系统中同时发生了自由基和非自由基过程,这种协同修复效果是石油烃污染土壤高修复率的关键。Diao 等^[107]研究了生物质炭负载零价铁(BC-nZVI)作为非均相催化剂,用以活化 PMS 在土壤中降解阿特拉津(ATZ),成功证明了 BC/PMS 与 nZVI/PMS 过程之间具有协同效应,在最佳反应条件下去除了接近 96% 的 ATZ,这个反应也兼具了自

由基过程和非自由基过程,同时土壤中低浓度的铜还加速了 ATZ 的降解进程;除目标污染物外,BC-nZVI/PMS 系统还从土壤中清除了例如 2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)、Cu 和 Cd 这些共存的污染物。Diao 等^[107]还提出了在土壤中 nZVI 活化 PMS 的机制,如式(43)~式(46)所示:



在土壤修复的过程中,被卤化后的碳氢化合物污染的土壤往往更难以修复。He 等^[108]选用了邻二氯苯作为典型污染物,发现新型的 PMS/高铁酸盐/FeS(PFI)杂化氧化系统对其具有较好的修复效果;同时该研究使用正交试验来探究了不同氧化剂浓度和催化剂浓度对邻二氯苯降解效果的影响,得出最佳反应体系为 PMS : Fe(VI) : FeS : 邻二氯苯 = 20 : 20 : 10 : 1(摩尔浓度),这一系统可以在 10 min 内达到反应平衡,并去除 93% 的邻二氯苯。FeS 的加入不仅可以促进 PMS 的活化,还可以提高高铁酸盐的转化率,从而生成 Fe(V)和 Fe(IV)来进一步降解邻二氯苯。在这一过程中,多种活化剂和氧化剂之间存在协同或抑制作用,从而共同控制活化催化反应的进程,以获得理想的降解效果。对于老化土壤的修复,PMS 也有着优秀的处理效果。在投加了纳米零价铁(nZVI)后,0.3% PMS 和 0.2% nZVI 的组合可使土壤总石油烃(TPH)从最初的 6 625 mg/kg 降低至 2 573 mg/kg,在分 5 次投加相同剂量的氧化剂和活化剂后,观察到超过 96% 的 TPH 被降解^[109]。

添加活化措施对 PMS 的化学氧化性能都有相对积极的影响,且 PMS 活化同时存在自由基机制和非自由基机制,这与氧化剂的施加量、污染土壤背景值的复杂性有关。过量氧化剂的使用会向土壤中释放过

多的活性物质,可能会起到自由基清除剂的作用,从而降低 PMS 的降解效率。当前 PMS 活化技术的一个方向就是多种活化方式的协同使用,期望通过不同活化途径的协同作用来高效彻底地降解目标污染物。上述 PMS 对于土壤中有有机污染物的修复,均发现处理后土壤的总有机碳含量显著下降,这可能是 PMS 的非选择性强氧化作用导致的。

目前, PMS 应用于土壤中的研究仍略显不足,主要集中在实验室规模的人为添加污染物的降解研究,较少应用于实际污染土壤体系。在原位污染土壤中,老化后的有机污染物相对于人工添加的污染更难去除,低渗透性土壤中氧化剂的迁移也有一定的难度。此外,与水体的均相体系不同,土壤体系更复杂且具有更高的有机物、无机物背景值,这使得氧化剂的投入成本和注入难度大大提升。基于 PMS 在污染废水中的优秀表现及其在实验室规模的土壤试验中达到的良好效果,未来将其应用于治理实际有机污染土壤非常有前景。随着催化活化 PMS 研究的深入,基于活化 PMS 的高级氧化技术会有更好的发展。

4 展望

目前看来, PMS 应用于污染土壤修复仍有难点,主要存在以下 3 点:

1) PMS 活化的自由基和非自由基过程有待进一步明确。PMS 经活化进行自由基或非自由基的氧化过程仍难以区分,虽然各氧化机制可以通过不同的方式进行定性或定量分析,但是各种鉴定方法都或多或少地存在争议或缺陷。此外,在同一个基于 PMS 的多相催化体系中,往往多种反应机制并存,这些机理在反应体系中的分布不均,使得氧化机理的分析变得困难。随着研究的不断深入,应聚焦于开发更加可靠、准确的鉴定方法,以期人为把控 PMS 的多相催化进程。

2) 土壤体系的复杂性对 PMS 降解有机污染物的影响仍不清楚。已有研究表明,土壤本身体系的复杂性对 PMS 修复有机污染物的效果有很大影响,但仅少量研究关注土壤背景的不同对 PMS 降解修复效果的影响。基于此,应该逐步分析不同土壤的理化性质(有机质、矿物组成、pH 等)对 PMS 降解有机污染物效果的影响,对影响较大的变量有针对性地使用活化剂,从而提高修复效率。

3) 针对不同有机污染土壤的 PMS 最适施用条件有待进一步研究。在实际污染土壤中施用 PMS 对有机污染物的降解研究仍偏少,相应反应条件的摸索

仍需要研究人员的不断努力。PMS 无论是通过自由基机制还是非自由基机制降解有机污染物均需要被活化,因此,开发高效、稳定的多相催化剂是当前的研究热点。未来的活化技术应该具有低成本、高效率、环境友好等特性,并且在实际修复过程中能够适用于较广泛的污染背景。

参考文献:

- [1] Davies J, Davies D. Origins and evolution of antibiotic resistance[J]. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*: MMBR, 2010, 74(3): 417–433.
- [2] Li W C. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 187: 193–201.
- [3] Petrie B, Barden R, Kasprzyk-Hordern B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring[J]. *Water Research*, 2015, 72: 3–27.
- [4] Tian N, Tian X K, Nie Y L, et al. Biogenic manganese oxide: An efficient peroxymonosulfate activation catalyst for tetracycline and phenol degradation in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352: 469–476.
- [5] Sun M M, Luo Y M, Teng Y, et al. Remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon and metal-contaminated soil by successive methyl- β -cyclodextrin-enhanced soil washing-microbial augmentation: A laboratory evaluation[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2013, 20(2): 976–986.
- [6] Xu H T, Song Y, Cang L, et al. Ion exchange membranes enhance the electrokinetic *in situ* chemical oxidation of PAH-contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121042.
- [7] 葛亚男, 张弛, 袁进, 等. 水泥窑协同处置危险废物的环境影响研究[J]. *安全与环境工程*, 2021, 28(4): 201–206.
- [8] Ayoub K, van Hullebusch E D, Cassir M, et al. Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1/2/3): 10–28.
- [9] Cheng M, Zeng G M, Huang D L, et al. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 582–598.
- [10] Jeong J, Song W H, Cooper W J, et al. Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(5): 533–540.
- [11] Gogate P R, Pandit A B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions[J]. *Advances in Environmental Research*, 2004, 8(3/4): 501–551.
- [12] Oller I, Malato S, Sánchez-Pérez J A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for

- wastewater decontamination—A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(20): 4141–4166.
- [13] Pérez G, Ibáñez R, Urriaga A M, et al. Kinetic study of the simultaneous electrochemical removal of aqueous nitrogen compounds using BDD electrodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197: 475–482.
- [14] Yu M, Teel A L, Watts R J. Activation of peroxymonosulfate by subsurface minerals[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2016, 191: 33–43.
- [15] Feng Y, Liao C Z, Kong L J, et al. Facile synthesis of highly reactive and stable Fe-doped g-C₃N₄ composites for peroxymonosulfate activation: A novel nonradical oxidation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 354: 63–71.
- [16] Oh W D, Dong Z L, Lim T T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 169–201.
- [17] Wu J X, Wang B, Cagnetta G, et al. Nanoscale zero valent iron-activated persulfate coupled with Fenton oxidation process for typical pharmaceuticals and personal care products degradation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 239: 116534.
- [18] Hu P D, Long M C. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 103–117.
- [19] Guan C T, Jiang J, Pang S Y, et al. Formation and control of bromate in sulfate radical-based oxidation processes for the treatment of waters containing bromide: A critical review[J]. *Water Research*, 2020, 176: 115725.
- [20] Waclawek S, Lutze H V, Grübel K, et al. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 44–62.
- [21] Wang J L, Wang S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502–1517.
- [22] Yang S Y, Wang P, Yang X, et al. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1/2/3): 552–558.
- [23] Lou X Y, Fang C L, Geng Z N, et al. Significantly enhanced base activation of peroxymonosulfate by polyphosphates: Kinetics and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2017, 173: 529–534.
- [24] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(20): 4790–4797.
- [25] Criquet J, Karpel Vel Leitner N. Electron beam irradiation of aqueous solution of persulfate ions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 169(1/2/3): 258–262.
- [26] Steele W V, Appelman E H. The standard enthalpy of formation of peroxymonosulfate (HSO₅⁻) and the standard electrode potential of the peroxymonosulfate-bisulfate couple[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 1982, 14(4): 337–344.
- [27] Yin R L, Guo W Q, Wang H Z, et al. Selective degradation of sulfonamide antibiotics by peroxymonosulfate alone: Direct oxidation and nonradical mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 2539–2546.
- [28] Lee J, von Gunten U, Kim J H. Persulfate-based advanced oxidation: Critical assessment of opportunities and roadblocks[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(6): 3064–3081.
- [29] Liu Y, Guo H G, Zhang Y L, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by sillenite Bi₂₅FeO₄₀: Singlet oxygen generation and degradation for aquatic levofloxacin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 343: 128–137.
- [30] Ma W J, Wang N, Fan Y N, et al. Non-radical-dominated catalytic degradation of bisphenol A by ZIF-67 derived nitrogen-doped carbon nanotubes frameworks in the presence of peroxymonosulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336: 721–731.
- [31] Nie M H, Deng Y W, Nie S H, et al. Simultaneous removal of bisphenol A and phosphate from water by peroxymonosulfate combined with calcium hydroxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 35–45.
- [32] Qi C D, Liu X T, Ma J, et al. Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants[J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 280–288.
- [33] Zhou Y, Jiang J, Gao Y, et al. Oxidation of steroid estrogens by peroxymonosulfate (PMS) and effect of bromide and chloride ions: Kinetics, products, and modeling[J]. *Water Research*, 2018, 138: 56–66.
- [34] 张黎明, 陈家斌, 李文卫, 等. 碳纳米管活化过一硫酸盐降解金橙 G 过程及动力学[J]. *环境科学*, 2016, 37(7): 2601–2609.
- [35] 葛勇建, 蔡显威, 林翰, 等. 碱活化过一硫酸盐降解水中环丙沙星[J]. *环境科学*, 2017, 38(12): 5116–5123.
- [36] Pignatello J J, Oliveros E, MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2006, 36(1): 1–84.
- [37] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13): 3705–3712.
- [38] Xiao S, Cheng M, Zhong H, et al. Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123265.

- [39] Rastogi A, Al-Abed S R, Dionysiou D D. Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 85(3/4): 171–179.
- [40] Zhu J P, Lin Y L, Zhang T Y, et al. Modelling of iohexol degradation in a Fe(II)-activated persulfate system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 367: 86–93.
- [41] Vicente F, Santos A, Romero A, et al. Kinetic study of diuron oxidation and mineralization by persulfate: Effects of temperature, oxidant concentration and iron dosage method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170(1): 127–135.
- [42] Anipsitakis G P, Stathatos E, Dionysiou D D. Heterogeneous activation of oxone using Co_3O_4 [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(27): 13052–13055.
- [43] Wang Z, Qiu W, Pang S Y, et al. Relative contribution of ferryl ion species (Fe(IV)) and sulfate radical formed in nanoscale zero valent iron activated peroxydisulfate and peroxymonosulfate processes[J]. *Water Research*, 2020, 172: 115504.
- [44] Ahn Y Y, Bae H, Kim H I, et al. Surface-loaded metal nanoparticles for peroxymonosulfate activation: Efficiency and mechanism reconnaissance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 241: 561–569.
- [45] Zhu S S, Li X J, Kang J, et al. Persulfate activation on crystallographic manganese oxides: Mechanism of singlet oxygen evolution for nonradical selective degradation of aqueous contaminants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(1): 307–315.
- [46] Huang K Z, Zhang H C. Galvanic oxidation processes (GOPs): An effective direct electron transfer approach for organic contaminant oxidation[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 743: 140828.
- [47] Yu L, Zhang G, Liu C L, et al. Interface stabilization of undercoordinated iron centers on manganese oxides for nature-inspired peroxide activation[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(2): 1090–1096.
- [48] Du X D, Zhang Y Q, Hussain I, et al. Insight into reactive oxygen species in persulfate activation with copper oxide: Activated persulfate and trace radicals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 1023–1032.
- [49] Li H R, Tian J Y, Xiao F, et al. Structure-dependent catalysis of cuprous oxides in peroxymonosulfate activation via nonradical pathway with a high oxidation capacity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 121518.
- [50] Jawad A, Zhan K, Wang H B, et al. Tuning of persulfate activation from a free radical to a nonradical pathway through the incorporation of non-redox magnesium oxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(4): 2476–2488.
- [51] Xu Y, Ai J, Zhang H. The mechanism of degradation of bisphenol A using the magnetically separable CuFe_2O_4 /peroxymonosulfate heterogeneous oxidation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 309: 87–96.
- [52] Wang X L, Ding Y Z, Dionysiou D D, et al. Efficient activation of peroxymonosulfate by copper sulfide for diethyl phthalate degradation: Performance, radical generation and mechanism[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 749: 142387.
- [53] Liu J, Zhao Z W, Shao P H, et al. Activation of peroxymonosulfate with magnetic Fe_3O_4 - MnO_2 core-shell nanocomposites for 4-chlorophenol degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 854–861.
- [54] Yao Y J, Cai Y M, Wu G D, et al. Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by cobalt manganese oxides ($\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$) for Fenton-Like reaction in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 296: 128–137.
- [55] Deng J, Feng S F, Zhang K J, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate using ordered mesoporous Co_3O_4 for the degradation of chloramphenicol at neutral pH[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 505–515.
- [56] Du Y C, Ma W J, Liu P X, et al. Magnetic CoFe_2O_4 nanoparticles supported on titanate nanotubes (CoFe_2O_4 /TNTs) as a novel heterogeneous catalyst for peroxymonosulfate activation and degradation of organic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 308: 58–66.
- [57] Feng Y, Lee P H, Wu D L, et al. Surface-bound sulfate radical-dominated degradation of 1, 4-dioxane by alumina-supported palladium ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) catalyzed peroxymonosulfate[J]. *Water Research*, 2017, 120: 12–21.
- [58] Nie G, Huang J, Hu Y Z, et al. Heterogeneous catalytic activation of peroxymonosulfate for efficient degradation of organic pollutants by magnetic $\text{Cu}_0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ submicron composites[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(2): 227–239.
- [59] Zhang Q H, He D, Li X R, et al. Mechanism and performance of singlet oxygen dominated peroxymonosulfate activation on CoOOH nanoparticles for 2, 4-dichlorophenol degradation in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121350.
- [60] Wang L H, Jiang J, Pang S Y, et al. Oxidation of bisphenol A by nonradical activation of peroxymonosulfate in the presence of amorphous manganese dioxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352: 1004–1013.
- [61] Li H C, Shan C, Pan B C. Fe(III)-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mediated peroxymonosulfate activation for selective degradation of phenolic compounds via high-valent iron-oxo species[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(4): 2197–2205.
- [62] Ahn Y Y, Yun E T, Seo J W, et al. Activation of peroxymonosulfate by surface-loaded noble metal nanoparticles for oxidative degradation of organic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(18): 10187–10197.
- [63] Chen H, Lin T, Chen W, et al. Significant role of

- high-valent iron-oxo species in the degradation and detoxification of indomethacin[J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 126451.
- [64] Li Z, Sun Y Q, Yang Y, et al. Biochar-supported nanoscale zero-valent iron as an efficient catalyst for organic degradation in groundwater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121240.
- [65] Zhou X Q, Luo C G, Luo M Y, et al. Understanding the synergetic effect from foreign metals in bimetallic oxides for PMS activation: A common strategy to increase the stoichiometric efficiency of oxidants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122587.
- [66] Zhao Q X, Mao Q M, Zhou Y Y, et al. Metal-free carbon materials-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review on heterogeneous catalysts and applications[J]. *Chemosphere*, 2017, 189: 224–238.
- [67] Sun H Q, Kwan C, Suvorova A, et al. Catalytic oxidation of organic pollutants on pristine and surface nitrogen-modified carbon nanotubes with sulfate radicals[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 154/155: 134–141.
- [68] Zhang J, Shao X T, Shi C, et al. Decolorization of Acid Orange 7 with peroxymonosulfate oxidation catalyzed by granular activated carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 232: 259–265.
- [69] Li D G, Duan X G, Sun H Q, et al. Facile synthesis of nitrogen-doped graphene via low-temperature pyrolysis: The effects of precursors and annealing ambience on metal-free catalytic oxidation[J]. *Carbon*, 2017, 115: 649–658.
- [70] Duan X G, Ao Z M, Zhang H Y, et al. Nanodiamonds in sp²/sp³ configuration for radical to nonradical oxidation: Core-shell layer dependence[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 222: 176–181.
- [71] Han C, Duan X G, Zhang M J, et al. Role of electronic properties in partition of radical and nonradical processes of carbocatalysis toward peroxymonosulfate activation[J]. *Carbon*, 2019, 153: 73–80.
- [72] Gao Y W, Chen Z H, Zhu Y, et al. New insights into the generation of singlet oxygen in the metal-free peroxymonosulfate activation process: Important role of electron-deficient carbon atoms[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(2): 1232–1241.
- [73] Gao Y W, Zhu Y, Lyu L, et al. Electronic structure modulation of graphitic carbon nitride by oxygen doping for enhanced catalytic degradation of organic pollutants through peroxymonosulfate activation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(24): 14371–14380.
- [74] Cheng X, Guo H G, Zhang Y L, et al. Insights into the mechanism of nonradical reactions of persulfate activated by carbon nanotubes: Activation performance and structure-function relationship[J]. *Water Research*, 2019, 157: 406–414.
- [75] da Ouyang, Chen Y, Yan J C, et al. Activation mechanism of peroxymonosulfate by biochar for catalytic degradation of 1, 4-dioxane: Important role of biochar defect structures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 614–624.
- [76] Duan X G, Ao Z M, Li D G, et al. Surface-tailored nanodiamonds as excellent metal-free catalysts for organic oxidation[J]. *Carbon*, 2016, 103: 404–411.
- [77] Wang Y X, Ao Z M, Sun H Q, et al. Activation of peroxymonosulfate by carbonaceous oxygen groups: Experimental and density functional theory calculations[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 198: 295–302.
- [78] Yun E T, Lee J H, Kim J, et al. Identifying the nonradical mechanism in the peroxymonosulfate activation process: Singlet oxygenation versus mediated electron transfer[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(12): 7032–7042.
- [79] Chu C H, Yang J, Huang D H, et al. Cooperative pollutant adsorption and persulfate-driven oxidation on hierarchically ordered porous carbon[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(17): 10352–10360.
- [80] Hu P D, Su H R, Chen Z Y, et al. Selective degradation of organic pollutants using an efficient metal-free catalyst derived from carbonized polypyrrole via peroxymonosulfate activation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(19): 11288–11296.
- [81] Guan C T, Jiang J, Luo C W, et al. Oxidation of bromophenols by carbon nanotube activated peroxymonosulfate (PMS) and formation of brominated products: Comparison to peroxydisulfate (PDS)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 40–50.
- [82] Wei M Y, Gao L, Li J, et al. Activation of peroxymonosulfate by graphitic carbon nitride loaded on activated carbon for organic pollutants degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 316: 60–68.
- [83] Kang J, Duan X G, Wang C, et al. Nitrogen-doped bamboo-like carbon nanotubes with Ni encapsulation for persulfate activation to remove emerging contaminants with excellent catalytic stability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 332: 398–408.
- [84] Herrmann H. On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O⁻/OH, SO_x⁻ and Cl in aqueous solution[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(30): 3935–3964.
- [85] Wang J L, Chu L B. Irradiation treatment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in water and wastewater: An overview[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2016, 125: 56–64.
- [86] Shah N S, Khan J A, Al-Muhtaseb A H, et al. Synergistic effects of HSO₅⁻ in the gamma radiation driven process for the removal of chlorendic acid: A new alternative for water treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 512–521.
- [87] Antoniou M G, de la Cruz A A, Dionysiou D D. Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e⁻ transfer

- mechanisms[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 96(3/4): 290–298.
- [88] Liu J, Zhou J H, Ding Z X, et al. Ultrasound irradiation enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate with Fe_3O_4 for degradation of azo dye[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 34: 953–959.
- [89] Betterton E A, Hoffmann M R. Kinetics and mechanism of the oxidation of aqueous hydrogen sulfide by peroxymonosulfate[J]. *Environmental Science & Technology*, 1990, 24(12): 1819–1824.
- [90] 娄晓祎. 无机阴离子活化过硫酸盐氧化降解典型有机污染物的研究[D]. 上海: 东华大学, 2016.
- [91] Zhou Y, Jiang J, Gao Y, et al. Activation of peroxymonosulfate by benzoquinone: A novel nonradical oxidation process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(21): 12941–12950.
- [92] Li N, Tang S F, Rao Y D, et al. Peroxymonosulfate enhanced antibiotic removal and synchronous electricity generation in a photocatalytic fuel cell[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 298: 59–69.
- [93] Liu Z, Ding H J, Zhao C, et al. Electrochemical activation of peroxymonosulfate with ACF cathode: Kinetics, influencing factors, mechanism, and application potential[J]. *Water Research*, 2019, 159: 111–121.
- [94] Bai C W, Yang G, Zhang S R, et al. A synergistic system of electrocatalytic-anode/ $\alpha\text{-MnO}_2$ /peroxymonosulfate for removing combined pollution of tetracycline and Cr(VI)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 423: 130284.
- [95] Mahdi-Ahmed M, Chiron S. Ciprofloxacin oxidation by UV-C activated peroxymonosulfate in wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 265: 41–46.
- [96] Ao X W, Liu W J. Degradation of sulfamethoxazole by medium pressure UV and oxidants: Peroxymonosulfate, persulfate, and hydrogen peroxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 629–637.
- [97] Khan S, He X X, Khan J A, et al. Kinetics and mechanism of sulfate radical- and hydroxyl radical-induced degradation of highly chlorinated pesticide lindane in UV/peroxymonosulfate system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 318: 135–142.
- [98] Cui C Z, Jin L, Jiang L, et al. Removal of trace level amounts of twelve sulfonamides from drinking water by UV-activated peroxymonosulfate[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 572: 244–251.
- [99] Song H R, Yan L X, Wang Y W, et al. Electrochemically activated PMS and PDS: Radical oxidation versus nonradical oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123560.
- [100] Lin H, Wu J, Zhang H. Degradation of clofibric acid in aqueous solution by an EC/ Fe^{3+} /PMS process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 244: 514–521.
- [101] Yang Y, Jiang J, Lu X L, et al. Production of sulfate radical and hydroxyl radical by reaction of ozone with peroxymonosulfate: A novel advanced oxidation process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(12): 7330–7339.
- [102] Zheng W T, Liu Y B, Liu W, et al. A novel electrocatalytic filtration system with carbon nanotube supported nanoscale zerovalent copper toward ultrafast oxidation of organic pollutants[J]. *Water Research*, 2021, 194: 116961.
- [103] Song H R, Yan L X, Jiang J, et al. Electrochemical activation of persulfates at BDD anode: Radical or nonradical oxidation? [J]. *Water Research*, 2018, 128: 393–401.
- [104] Do S H, Jo J H, Jo Y H, et al. Application of a peroxymonosulfate/cobalt (PMS/Co(II)) system to treat diesel-contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(8): 1127–1131.
- [105] Oba B T, Zheng X H, Aborisade M A, et al. Remediation of trichloroethylene contaminated soil by unactivated peroxymonosulfate: Implication on selected soil characteristics[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 285: 112063.
- [106] Lyu C, He D, Chang Y M, et al. Cobalt oxyhydroxide as an efficient heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate activation for oil-contaminated soil remediation[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 680: 61–69.
- [107] 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.
- [108] He C F, Zhang X Y, Lv P, et al. Efficient remediation of o-dichlorobenzene-contaminated soil using peroxymonosulfate-ferrate-FeS hybrid oxidation system[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021, 119: 23–32.
- [109] Bajagain R, Jeong S W. Degradation of petroleum hydrocarbons in soil via advanced oxidation process using peroxymonosulfate activated by nanoscale zero-valent iron[J]. *Chemosphere*, 2021, 270: 128627.