

缓释技术在有机污染土壤-地下水原位化学氧化修复中应用的研究进展^①

姜贵达^{1,2}, 张宁², 赵玲^{2*}, 舒英格¹, 滕应², 骆润来³, 马文亭², 骆永明²

(1 贵州大学农学院, 贵阳 550025; 2 中国科学院南京土壤研究所, 南京 211135; 3 中国建筑第八工程局有限公司, 上海 200112)

摘要: 原位化学氧化是修复土壤-地下水中难降解有机污染物的主力技术, 但其实际应用中存在着停止施用氧化剂后拖尾反弹、无法控制污染羽流等问题。缓释技术通过在土壤-地下水污染区域缓慢释放氧化剂, 控制氧化剂长时间保持在有效作用浓度范围, 很好地解决了原位化学氧化在污染修复方面存在的瓶颈问题, 具有极为广阔的应用前景。因此, 本文从材料制备与应用研究的角度出发, 介绍了缓释型氧化剂的制备方法, 评述了缓释型氧化剂的释放性能及其主要影响因素, 综述了缓释技术在土壤-地下水有机污染物降解方面的应用效果, 并针对缓释技术的研究现状, 对其未来在原位化学氧化修复中的应用研究提出了建议。

关键词: 缓释技术; 原位化学氧化; 土壤; 地下水; 有机污染物

中图分类号: X53 **文献标志码:** A

Application Progress of Slow-release Technology *in situ* Remediation of Organic Pollutant-contaminated Soil and Groundwater

JIANG Guida^{1,2}, ZHANG Ning², ZHAO Ling^{2*}, SHU Yingge¹, TENG Ying², LUO Runlai³, MA Wenting², LUO Yongming²

(1 College of Agriculture, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 211135, China; 3 China Construction Eighth Engineering Division Co., Ltd., Shanghai 200112, China)

Abstract: *in situ* chemical oxidation (ISCO) is the main technology for the remediation of refractory organic pollutants in soil groundwater, but there are some problems in its practical application, such as tailing rebound and after the application of oxidizer is stopped and pollution plume cannot be controlled. The slow-release technology can release oxidizer slowly in soil-groundwater polluted area, control oxidizer to stay in the effective concentration range for a long time, and solve the bottleneck problem of ISCO application in pollution remediation, which indicates that the slow-release technology has a very broad application prospect. Therefore, from the perspective of material preparation and application research, this review introduced the preparation methods of slow-release oxidants, remarked the release properties and primarily influencing factors of slow-release oxidants, and summarized the application performances of slow-release oxidants for degrading the organic pollutants in soil and groundwater. Finally, some suggestions were put forward for future application of the slow-release technology in ISCO according to the research status.

Key words: Slow-release technology; *in situ* chemical oxidation; Soil; Groundwater; Organic pollutant

原位化学氧化(*in situ* chemical oxidation, ISCO)修复技术, 以其对难降解有机物处理的高效和对生物修复的促进作用, 成为有机污染土壤-地下水修复应用较多、颇受关注的主力技术之一。该技术通过将氧化剂直接注入到受污染土壤-地下水中, 再通过氧化剂形成的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)、超氧负离

子自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)等活性物质对有机污染物进行高效降解, 进而实现有机污染物快速去除的目的^[1-2]。常用的氧化剂有 Fenton 试剂、臭氧、高锰酸盐和过硫酸盐等。虽然 ISCO 能在短时间内去除土壤-地下水中大部分有机污染物, 但残留在介质中的有机污染物仍会持续不断地释放, 难以一次性达到修复目标, 从而需要增加

①基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3703703)和中国建筑生态环境工程研究中心土壤修复技术与装备项目(CSCEC-PT-009)资助。

* 通信作者(zhaoling@issas.ac.cn)

作者简介: 姜贵达(1998—), 女, 贵州黎平人, 硕士研究生, 主要从事土壤-地下水有机污染控制技术研究相关工作。E-mail: 1229005983@qq.com

氧化剂投加次数和延长修复周期,这不仅增加修复成本,而且在停止修复后还会出现拖尾反弹、无法控制污染羽流等问题^[3],大大限制了ISCO修复技术的实际应用。

缓释技术是指在一段时间内控制某种活性物质的释放速率,使其在维持一定的有效浓度范围,以达到提高活性物质利用率的技术。近年来,缓释技术在土壤-地下水环境修复领域引起了广泛关注。缓释材料的应用可以克服传统ISCO技术中氧化剂作用时效短、利用率低等缺陷造成的修复过程中出现的托尾、反弹现象,使缓释技术在有机污染土壤-地下水原位修复方面展现出巨大的应用潜力^[4]。缓释技术所用的缓释材料主要由活性组分(如氧化剂)和控制活性组分释放速率的结合材料(如黏合剂)组成^[5]。目前的研究显示,以缓释材料为核心的ISCO技术在土壤-地下水有机污染物修复方面均表现出良好性能,如减少土壤有机质非靶向性地消耗氧化剂^[6]、提高ISCO在地下水修复中的长效性^[7]等,尤其是针对低渗透含水层介质,施加缓释材料可以控制氧化剂的释放速率,一方面减少氧化剂的非选择性消耗^[8],另一方面能够更长时间地溶解和截留污染物,保持修复效果长达数月至数年,显著提高低渗透含水层ISCO的修复效果。为此,本文梳理了国内外有关缓释技术在ISCO修复有机污染土壤-地下水方面的研究成果,综述了缓释型氧化剂的制备方法、释放性能及其主要影响因素和其在有机污染修复方面的应用效果,并对该技术的未来研究提出了建议,以期缓释技术在有机污染土壤-地下水原位修复中的应用提供理论指导。

1 缓释型氧化剂的类型及其制备方法

缓释型氧化剂通常是由氧化剂和黏合剂按照一定比例形成的混合物。高锰酸钾是ISCO最常用的氧化剂之一,具有运输贮存方便,成本适中等优点。过硫酸盐可以通过加热、亚铁离子或碱活化产生强氧化性的硫酸根自由基,是近年来备受关注的ISCO氧化剂。过氧化氢也是ISCO中常用的氧化剂,但其作为液体试剂,在实际应用中存在诸多不便。碱土金属过氧化物(如过氧化钙、过氧化镁等)能生成过氧化氢,使其可用作缓释材料的活性物质^[9]。研究和应用最早的高锰酸钾缓释剂,应用过程中产生大量的MnO₂颗粒沉积在壳层基质孔隙内,会影响高锰酸钾的有效扩散范围及其修复效果。近年来过硫酸盐和碱土金属过氧化物缓释剂在有机污染土壤和地下水修复中的应用研究引起更多关注。

黏合剂作为缓释材料的重要组成部分,是控制活性组分缓慢释放的基础。黏合剂不能与活性物质发生化学反应,但需要控制活性物质的释放速率。常见的黏合剂有石蜡、矿物材料(如沙子、水泥、膨润土等)、聚合树脂、壳聚糖、海藻酸盐、聚乙烯醇、二氧化硅溶胶等^[10-11]。目前,缓释材料的制备方法主要包括加热法(适用于热稳定黏合剂)、硬化法(黏合剂为水泥类物质)、凝胶法(黏合剂为凝胶类物质)等^[12],得到的缓释材料有均匀型、包覆型和凝胶型等形式^[13]。

均匀型缓释材料的制作方法是将氧化剂均匀分散在缓释体系中,缓释时的顺序是先表面后内部,涉及的具体方法有熔化成型法/模具法^[14-16]和冻融法^[17]。曾秋生等^[15]采用熔化成型法,通过将石蜡加热至完全熔化,倒入40~70目的硅砂搅拌均匀,待硅砂被石蜡完全浸润后,再加入研磨好的高锰酸钾粉末(100目)搅拌均匀,并趁热快速倒入模具,捣实,冷却成型制成了圆柱形复合型高锰酸钾缓释材料。Septian等^[16]先将石蜡置于热水(70℃±5℃)中熔化,再加入过硫酸钠混合均匀,冷却后得到了缓释型过硫酸钠蜡烛。Lin等^[17]采用冻融法制备的CaO₂-微囊化释氧珠缓释材料比混合冷冻法制备的释氧珠缓释材料的氧释放能力大得多,而且不影响地下水的pH。

包覆型缓释材料是指使用结合材料将氧化剂封装起来,在表面形成包覆层,氧化剂与结合材料互不混合^[18-23],其制作方式多采用操作简便的喷涂法。王文丽^[18]在模具法制出的球形颗粒状过硫酸盐-石蜡缓释材料的基础上,进一步结合喷涂法,使用无水乙醇溶解的乙基纤维素、硬脂酸对制成的缓释材料进行喷涂,形成二次包膜,解决了缓释材料初期的过量释放问题。油相分离法和聚合法也常用于制备包覆型缓释剂,如陈艳美等^[20]采用油相分离法微胶囊技术,将硬脂酸和无水乙醇通过水浴加热充分溶解后加入适量聚乙二醇4000对高锰酸钾进行包覆,成功制成了高锰酸钾缓释剂;敖琢等^[21]通过原位聚合法成功制备了以过硫酸钾为核、聚吡咯为壳的微胶囊缓释材料。王贞^[22]以壳聚糖、尿素和过硫酸钠作为原料,采用乳化交联法制成新型包覆型缓释氧化剂,并能通过尿素用量控制缓释剂中过硫酸钠的释放速率。

凝胶型缓释材料是将缓释材料制备成半液体或半固体的状态,轻软的结构和丰富的含水量使其具有良好的生物相容性^[24-27],溶胶-凝胶法是其常见的制备方法。Shi等^[24]将海藻酸钠和十二烷基磺酸钠(SDS)溶解于60℃蒸馏水,形成均匀溶液后通入氮气以去除溶解氧,再加入过硫酸盐、黏土、丙烯酰胺混合3h,经

过醇洗和水洗去除模板 SDS，制成了超孔水凝胶。王天一^[25]将高锰酸钾(200 目)粉末加入到一定量的纳米二氧化硅溶胶中快速搅拌，使其均匀分散并溶解，并调节 pH 至中性条件后倒入模具静置至凝胶状态，制成了高锰酸钾凝胶缓释剂。表 1 总结了缓释型氧化剂

的几种典型制备方法，在实际应用时需要根据氧化剂的种类以及使用要求选择不同的制备方法与结合材料。总体而言，理想的缓释材料应具备在地下水环境中稳定性强、使用量小、去除效率高、释放周期长等优点^[28]。

表 1 缓释型氧化剂类型及其制备方法
Table 1 Types and preparation methods of slow-release oxidants

缓释型氧化剂类型	制备方法	常用原材料	制作过程	主要优势	文献
均匀型	熔化成型法/模具法	石蜡、聚合物树脂、水泥等	将结合材料熔化或加水搅拌，使其具有黏合力，加入氧化剂，混合均匀后注入模具成型	可塑造成各种形状	[14-16]
	冻融法	海藻酸盐、聚乙烯醇和柠檬酸	氧化剂被胶体均匀包覆后，对胶体材料进行重复冷冻和解冻过程数次以形成颗粒	能够制作许多小尺寸的颗粒	[17]
包覆型	喷涂法	石蜡	使用疏水性或扩散系数较低的材料，对氧化剂进行喷涂，在外层对其进行包覆	价格低廉、实用性强	[18-19]
	油相分离法	有机材料(如硬脂酸、海藻酸钠等)，稳定剂(如聚乙二醇)	将包覆材料放进加热状态下的溶液溶解，再加入氧化剂后降温，包覆材料在溶解度下降的情况下，会以氧化剂为凝结核析出，完成对氧化剂的包覆	缓释材料中氧化剂含量高	[20]
	聚合法	十二烷基硫酸钠、聚乙二醇 6000、盘司 80、吡咯	单体或单体和催化剂一起提供低聚物或初期缩聚物，通过一定条件在氧化剂的表面上进行缩聚反应形成微胶囊	形成核-壳结构，可通过对材料表面改性、接枝疏水基团等方式来延缓释放速率	[21]
	乳化交联法	海藻酸钠、壳聚糖	在黏合剂、氧化剂中加入交联剂，黏合剂在交联作用下将氧化剂均匀包裹	尺寸可控、调控释放速率	[22-23]
凝胶型	溶胶-凝胶法	二氧化硅、海藻酸盐、聚乙烯醇	将氧化剂与热解法制成的二氧化硅粉末搅拌形成凝胶	制作时间短，无需加热，使用方便	[24-27]

2 缓释型氧化剂的释放性能及其主要影响因素

缓释技术应用的目的是减缓氧化剂的释放速率，延缓氧化剂的有效作用时间^[8,29]。因此，持续释放时长是反映缓释材料缓释性能的关键性指标。表 2 列出了不同组成缓释型氧化剂的释放时长及其存在的问题。

从表 2 中不同组成缓释型氧化剂的释放时长可以看出，石蜡和水泥形成的缓释型氧化剂释放时长都在数十天以上，二氧化硅形成的缓释型氧化剂的释放时长较短，为数小时。然而，即使是由同种黏合剂与氧化剂组成的缓释型氧化剂，其释放时长也存在差异。研究表明，黏合剂种类及其在缓释型氧化剂中的占比^[44-46]，缓释型氧化剂的形状及其大小^[36,47]，环境条件^[48-49]如 pH、温度、溶解氧含量等均能影响缓释型氧化剂的释放性能。

黏合剂和氧化剂的种类和配比通过影响缓释材料的扩散系数而影响其释放性能。研究发现，一方面选用黏合剂的疏水性越强或黏合性越好，其与氧化剂

结合就越紧密，也就能够降低氧化剂释放速率，提高缓释时长。例如，黏合性好兼具疏水性的石蜡要比亲水性的水泥更有利于降低氧化剂的释放速率^[12]。另一方面，黏合剂在缓释型氧化剂中的占比越低，则氧化剂的释放速率越快，其释放时长也越短。Kang 等^[30]研究发现，在石蜡与高锰酸钾质量比为 1 : 1、2 : 1、5 : 1 的缓释型氧化剂中 90% 的高锰酸钾释放时长分别为 1.6 个月、19.3 年和 472 年。

缓释型氧化剂的性状和尺寸也显著影响其释放速率，进而影响其释放时长。一般表现为，相同组成和比例的黏合剂与氧化剂组成体积越大的缓释剂，其释放时间就越长。石蜡与高锰酸钾形成的缓释微球直径从 1 cm 增加到 2 cm 时，其完全释放的时间从 9 d 增长到 45 d^[12]，而在保证相同组成和质量的前提下，不同形状过硫酸盐缓释剂的释放能力从大到小依次为正方体>圆柱体>球体^[49]，表明体积相同状态下，缓释剂的比表面积越大，其与水分子接触的面积越大，从而更有利于过硫酸盐从缓释剂中释放。

表 2 不同缓释型氧化剂的释放时长及其存在的问题
Table 2 Release durations of different slow-release oxidants and their existing problems

缓释剂组成(<i>m</i> : <i>m</i>)	缓释剂形状	释放时长	存在的问题	文献
高锰酸钾+气相二氧化硅	凝胶状	60 h	高黏度而不能平流运输	[7]
高锰酸钾+树脂	圆柱形	约 3.7 a	实际现场应用横向扩散效果差	[19]
高锰酸钾+石蜡	棒状	约 482 d	石蜡不会被破坏,但产生的二氧化锰在壳层基 质孔隙内沉积,改变反应物的有效扩散	[30-32]
高锰酸钾+石蜡+硅砂	圆柱状	53 d	垂直放置缓释体不利于高锰酸钾均匀传质	[33]
高锰酸钾+聚己内酯+淀粉(2 : 1.14 : 0.96)	长方体	103 d	聚己内酯难降解,长期残存于复合材料中	[34]
高锰酸钾+硬脂酸(1 : 3)	颗粒状	138.5 d	释放的高锰酸钾没有横向扩散	[35]
过硫酸钠+硫酸亚铁+石蜡(2.25 : 1.2 : 1.0)	圆柱状	25 d	圆柱直径大小影响氧化剂释放速率	[36]
过硫酸盐+石蜡(73 : 27)	圆柱状	6 ~ 12 月	缓释剂安放位置影响缓释剂与污染物接触	[37]
过硫酸钠+水泥+砂+水(1 : 1.4 : 0.24 : 0.7)	长方体	48 d	释放速率不易控制	[38]
过硫酸钠+水泥+水(1 : 2 : 0.7)	圆柱体	21 d	阴离子和腐殖酸对缓释材料降解效果有抑制 作用,实际应用时需考虑地下水水质的影响	[39]
过硫酸钠+纳米零价铁(ZVI)+石蜡	圆柱体	>270 d	需要根据目标处理区的水文和环境条件优化 缓释剂组成	[40]
过氧化钙+柠檬酸盐+聚乙烯醇+生物质炭 (20 : 2.22 : 9.23 : 31.5)	珠状	104 d	适用于弱碱性环境	[41]
过氧化钙+水泥+砂+水(1.4 : 1.5 : 0.7 : 2)	立方体	>3 个月	适用于弱碱性环境	[42]
过氧化钙+聚羟基脂肪酸酯(1 : 1)	颗粒	>100 h	适用于弱碱性环境	[43]

环境条件也是缓释型氧化剂在实际地下水修复应用过程中不可忽视的影响因素。王金^[48]研究表明, pH 对石蜡负载的高锰酸钾缓释剂的影响表现为 pH 越大, 高锰酸钾释放越快。而严凯鑫^[49]研究发现, pH 越小越利于过硫酸盐缓释剂的释放, 同时其研究还发现, 温度和溶解氧含量对高锰酸钾和过硫酸盐缓释剂的释放表现出相似的规律, 均为低温抑制氧化剂的释放速率, 增加水中溶解氧含量有利于氧化剂的释放。

由上可知, 缓释型氧化剂的释放性能直接影响其对地下水环境中污染物的修复效果。因此, 在实际应用中要综合考虑缓释型氧化剂自身因素和环境因素对

缓释型氧化剂选取及其投加量、控制条件以及应用效果的影响。

3 缓释型氧化剂对土壤中有有机污染物的降解

缓释技术为克服有机污染土壤 ISCO 应用存在的氧化剂用量大、修复成本高等缺陷, 提供了有效的解决办法。表 3 汇总了缓释型氧化剂在土壤有机污染物修复方面的应用效果。从缓释技术对土壤中有有机污染物修复效果可知, 缓释型氧化剂或缓释型催化剂明显增强了 ISCO 在有机污染土壤修复方面的应用性。但目前缓释技术在有机污染土壤修复方面的研究还偏

表 3 缓释型氧化剂在土壤有机污染物修复方面的应用效果
Table 3 Application effects of slow-release oxidants on remediation of organic pollutants in soil

缓释剂组成	目标污染物	降解效果	文献
羧甲基纤维素+Fe ₃ O ₄ +生物质炭(CMC-Fe ₃ O ₄ /BC)	多环芳烃(PAHs)、林丹(γ -HCH)	含有 44.3 mg/kg PAHs 和 19.9 mg/kg γ -HCH 的场地污染土, 在 CMC-Fe ₃ O ₄ /BC 催化过氧化氢反应 10 d 后, 污染物总去除率为 66.1%, 比 Fe ₃ O ₄ /BC 与 H ₂ O ₂ 处理体系的修复效率提高 18.2%	[6]
壳聚糖+尿素+过硫酸钠(CS-U@PS)	砒	5 g 含初始浓度为 81.57 mg/kg 的砒污染土壤, 在 2 g CS-U@PS 和柠檬酸亚铁催化剂体系下, 在 40℃下反应 24 h, 在 pH 5 和 pH 7 条件下, 80% 以上的砒被降解	[50]
壳聚糖+尿素+过硫酸钠(CS-U@PS)	PAHs	含有 516.04 mg/kg PAHs 的工业污染土, 在 50 mg/g CS-U@PS 和 H ₂ O ₂ 体系处	[51]
过碳酸钠包覆磁性 Fe ₃ O ₄ (SPC-Fe ₃ O ₄)	石油烃	含有(842.7±20.0) mg/kg 石油烃污染土壤, 在投加 2.5% SPC-Fe ₃ O ₄ 反应 6 h 后, 60% 以上的石油烃被去除	[52]

少,涉及的有机污染物类型主要为多环芳烃和石油烃,需要加强缓释技术对更多类型有机污染土壤修复效果的研究。

4 缓释型氧化剂对地下水中有有机污染物的降解

相比于缓释技术在有机污染土壤修复方面开展

的有限研究,该技术在地下水原位修复方面已开展了大量研究,其中高锰酸钾缓释剂已有现场实际应用研究^[32]。过硫酸盐和碱土金属过氧化物缓释剂大多处于实验室研究阶段,但这几类缓释型氧化剂在地下水有机污染物修复方面显现出较好的应用前景。表 4 汇总了 3 类缓释型氧化剂在地下水有机污染物修复方面的应用效果。

表 4 缓释型氧化剂在地下水有机污染物修复方面的应用效果
Table 4 Application effects of slow-release oxidants on remediation of organic pollutant pollutants in groundwater

缓释剂组成	目标污染物	降解效果	文献
高锰酸钾+二氧化硅溶胶	三氯乙烯(TCE)	TCE 初始浓度为 3.6 mg/L, 经 10 g 缓释剂(含 0.1g 高锰酸钾)反应 10 h, TCE 完全去除	[25]
高锰酸钾+石蜡+硅砂	TCE	TCE 浓度为 87 ~ 172 μg/L 污染羽流, 经缓释剂处理 53 d 后, TCE 去除率为 65% ~ 74%	[33]
高锰酸钾+聚己内酯+淀粉	TCE	TCE 初始浓度为 0.5 mg/L, 经 200 g 缓释剂处理 73 d 后, TCE 去除率高达 95%	[34]
高锰酸钾+硬脂酸	TCE	TCE 初始浓度为 4.2 mg/L, pH 7.0 条件下经 24 g 柱状缓释剂处理 17 d 后, TCE 去除率达 70%	[35]
高锰酸钾+石蜡	苯酚	苯酚初始浓度为 50 mg/L, 经 0.39 g 缓释剂反应 6 d 后, 去除率达 99%	[53]
高锰酸钾+石蜡	间氨基苯磺酸钠	场地浓度 1 200 mg/L 的污染物, 经过 3.5 h 的缓释剂处理, 去除率接近 100%	[54]
高锰酸钾+石蜡	17β-雌二醇(E2)	E2 初始浓度为 20 mg/L, 经缓释剂处理 12 h, 去除率为 90.5%	[55]
过硫酸钠+石蜡	菲	缓释剂循环 3 次处理, 对 1 mg/L 菲降解率达 80% 以上	[13]
过硫酸钠+石蜡	2-甲基萘	氯离子促进缓释剂对 2-甲基萘的降解, 去除率达 75.2%	[16]
过硫酸钠+ZVI+石蜡	1,4-二恶烷	缓释剂处理 6 d, 1,4-二恶烷去除率达 100%, 最终矿化产物为草酸	[29]
过硫酸钠+ZVI+石蜡	苯系物	缓释剂对苯、甲苯、乙苯和二甲苯苯系物中的苯降解效果最弱; 苯初始浓度越大其降解速率越低, 处理 7 d, 苯的去除率≥98%	[38]
过硫酸钠+水泥	四氯乙烯(PCE)	PCE 初始浓度为 5 mg/L, 经缓释剂 3 次循环处理, 去除率为 96.2%	[39]
过硫酸钠+水泥	甲基叔丁基醚(MTBE)、苯	MTBE 和苯的去除率分别为 87% 和 99%	[56]
过硫酸钠+二氧化硅凝胶	2,4-二硝基甲苯(2,4-DNT)	含碳介质活化条件下缓释剂对 2,4-DNT 的最高降解率近 98%, 整体平均降解率达 66.7%	[27]
过硫酸钠+石蜡+硅砂	2,4-DNT	缓释剂对置换 5 次的 0.2 mg/L 2,4-DNT 降解率均为 100%, 从第 6 次置换降解率降低, 到第 16 次置换时降解率为 56.38%	[57]
过硫酸钠+硬脂酸	苯胺	缓释剂处理的苯胺去除率为 69.74%, 显著高于氧化剂直接投加的去除率 35.22%	[58]
过硫酸盐+介孔 MnO ₂ +石蜡	四环素	低浓度四环素(≤10 mg/L)被缓释剂 1 d 内去除 95% 以上; 高浓度四环素(≥10 mg/L)被缓释剂处理 12 d 后的去除率达 95% 以上	[59]
过硫酸钠+膨润土+聚乳酸	环丙沙星	环丙沙星初始浓度为 10 mg/L, 在 1.2 g 缓释剂处理下, 5 次循环的去除率为 57% ~ 64%	[60]
过硫酸钠+壳聚糖+尿素	茈	茈初始浓度为 0.5 mmol/L, 经缓释剂处理的去除率为 90.53%	[22]
过硫酸钠+硬脂酸	茈	茈初始浓度为 15 mg/L, 经缓释剂处理 2 h 的去除率达 99.48%	[61]
高锰酸钾+过硫酸钠+石蜡	1,4-二恶烷、氯代烃溶剂	场地试验, 经过 6 ~ 12 个月, 缓释剂对 1,4-二恶烷和氯代烃溶剂去除率达 99% 以上	[37]
海藻酸钠包封纳米过氧化镁	萘、甲苯	缓释剂处理 50 d, 萘和甲苯非生物降解率分别为 32% 和 36%	[62]
海藻酸钠包裹过氧化钙颗粒	苯	苯初始浓度为 50 mg/L, 缓释剂处理 70 d 后, 去除率达到 100%	[63]
海藻酸钠包覆过氧化钙	土霉素	土霉素初始浓度为 10 mg/L, 缓释剂结合循环井处理 56 d, 总降解率为 25%	[64]

从表4中不同黏合剂与氧化剂组成的缓释型氧化剂对不同有机污染物的降解效果来看,石蜡是一种在地下水修复应用中效果较好的包覆材料,其不溶于水但能被地下水中的有机污染物溶解,如氯代烃、苯系物等。此外,石蜡在环境中可以通过生物降解完全去除,且在潮湿条件下也不会快速溶解或发生不良反应。因此,石蜡成为目前研究较多的缓释型氧化剂包覆材料,其与高锰酸钾组成的缓释型氧化剂在地下水氯代烃污染修复研究中应用最多,也显现出较好的应用效果^[15,32]。虽然高锰酸钾在地下水ISCO修复中具有适用pH范围广、自身氧化性强且反应过程中产生的MnO₂可以通过吸附、氧化和助凝等作用协同高锰酸钾去除有机污染物的优势,但高锰酸钾应用过程中MnO₂以及CO₂气体的生成会降低介质的渗透性,影响高锰酸钾在地下水中的传质效率,降低其有效作用范围,限制了其实际应用。

相比于高锰酸钾缓释剂,过硫酸盐缓释剂是近年来的研究热点。从表4汇总的过硫酸盐缓释剂对不同有机污染物的降解效果来看,过硫酸盐可降解的污染物类型更多,处理效果也较好^[56-61]。但目前过硫酸盐缓释剂仍处于实验室研究阶段,在模拟地下水污染修复过程中对于过硫酸盐缓释剂的降解试验周期较短,其在实际场地地下水环境下的释放效果及其对有机污染物的去除效果也需要进一步开展研究。

碱土金属过氧化物缓释剂主要功能是释放氧或提供过氧化氢,起到提高地下水含氧量以促进微生物对有机污染物的修复或提供过氧化氢以实现原位化学氧化修复作用。其中CaO₂缓释剂具有供氧快速、操作简便等特点,使其研究及应用引起人们极大关注^[65]。但是,过氧化物缓释剂直接氧化降解有机污染物效率较低,目前有关过氧化物缓释剂在地下水有机污染物修复方面多侧重于释氧促进有机污染物微生物降解的研究,且其包覆材料主要为海藻酸钠^[62-64]。因此,包覆材料及其制备条件的控制、应用条件及效果等将是该缓释材料今后需要关注的研究重点。

5 结论与展望

缓释技术作为一种新兴的土壤-地下水原位修复技术,能够提高氧化剂的利用效率,使其长期维持在有效作用浓度范围内,改善了传统氧化剂使用过程中流失快、迁移路径短等缺陷,展现出了较为广阔的应用前景。但是,该技术在实际应用中也表现出很多不成熟的方面,需要进一步深入地系统研究加以解决,主要体现在以下几点:

1) 缓释型氧化剂在黏合剂选材方面虽然开展了较多尝试,但限于成本和应用效果,现有研究仍以石蜡等有机材料为主,开发控释性能好且经济环保的黏合剂材料是今后该技术研究的一个重要方向;同时在缓释剂制备方法上,目前大多数研究还处于实验使用量的制备方法阶段,需要开发更为简便高效的规模化或宏量化缓释氧化剂制备方法。

2) 缓释型氧化剂应用于土壤-地下水有机污染物修复的研究多侧重于修复效果,对于缓释剂中氧化剂的释放动力学研究还不够深入,降解反应过程中产生的子代产物如何影响水相物质在缓释剂核与壳之间的扩散,如何定量调控缓释剂在土壤-地下水中的释放时间及释放速率,地下水多孔介质体系下缓释剂的迁移能力,地下水中还原性物质以及目标污染物反向扩散等因素对缓释剂应用效果的影响,将是缓释型氧化剂未来研究需要考虑的重点。

3) 缓释型氧化剂应用研究多为实验室模拟试验,缺少实际场景条件下的工程应用研究,而污染场地的现场条件往往比在实验室柱体或箱体模拟条件更为复杂和不确定,因此,需加强小试、中试以及全面的实地研究,才有望实现该技术的规模化工程应用。

参考文献:

- [1] 李云飞, 聂天宏, 徐辰, 等. 原位化学氧化技术中不同氧化体系对土壤和地下水中挥发性有机物的去除效果[J]. 环境污染与防治, 2022, 44(11): 1467-1472.
- [2] 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[J]. 土壤, 2022, 54(4): 653-666.
- [3] Omoike A I, Harmon D. Slow-releasing permanganate ions from permanganate core-manganese oxide shell particles for the oxidative degradation of an algae odorant in water[J]. Chemosphere, 2019, 223: 391-398.
- [4] Christenson M, Kambhu A, Reece J, et al. A five-year performance review of field-scale, slow-release permanganate candles with recommendations for second-generation improvements[J]. Chemosphere, 2016, 150: 239-247.
- [5] O'Connor D, Hou D Y, Ok Y S, et al. Sustainable *in situ* remediation of recalcitrant organic pollutants in groundwater with controlled release materials: A review[J]. Journal of Controlled Release, 2018, 283: 200-213.
- [6] Gao Y, Xue Y N, Zhen K, et al. Remediation of soil contaminated with PAHs and γ -HCH using Fenton oxidation activated by carboxymethyl cellulose-modified iron oxide-biochar[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 453: 131450.
- [7] Yang S, Oostrom M, Truex M J, et al. Injectable silica-permanganate gel as a slow-release MnO₄⁻ source for groundwater remediation: Rheological properties and

- release dynamics[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2016, 18(2): 256–264.
- [8] Yuan B L, Chen Y M, Fu M L. Degradation efficiencies and mechanisms of trichloroethylene (TCE) by controlled-release permanganate (CRP) oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 192: 276–283.
- [9] 蒲生彦, 唐菁, 侯国庆, 等. 缓释型化学氧化剂在地下水 DNAPLs 污染修复中的应用研究进展[J]. *环境化学*, 2020, 39(3): 791–799.
- [10] Wang W R, Jia J L, Zhang, B, et al. A review of Sustained release materials for remediation of organically contaminated groundwater: Material preparation, applications and prospects for practical application[J]. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2024, 13, 100393.
- [11] Pham P T, Federico-Perez R A, Fine K L, et al. Sustained release of persulfate from inert inorganic materials for groundwater remediation[J]. *Chemosphere*, 2020, 259: 127508.
- [12] 马耀. 地下水缓释修复药剂研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2020.
- [13] 花港. 过硫酸盐缓释材料释放性能及在降解地下水中的非的应用[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2022.
- [14] Rauscher L, Sakulthaew C, Comfort S. Using slow-release permanganate candles to remediate PAH-contaminated water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 241: 441–449.
- [15] 曾秋生, 苑宝玲, 李飞, 等. 复合型高锰酸钾缓释体的制备及其缓释性能研究[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(5): 1249–1255.
- [16] Septian A, Shin W S. Slow-release persulfate candle-assisted electrochemical oxidation of 2-methylnaphthalene: Effects of chloride, sulfate, and bicarbonate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123196.
- [17] Lin C W, Wu C H, Tang C T, et al. Novel oxygen-releasing immobilized cell beads for bioremediation of BTEX-contaminated water[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 124: 45–51.
- [18] 王文丽. 以石蜡为载体缓释过硫酸盐在水溶液和砂孔介质的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2019.
- [19] Lee E S, Schwartz F W. Characteristics and applications of controlled-release KMnO_4 for groundwater remediation[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(11): 2058–2066.
- [20] 陈艳美, 李小婷, 苑宝玲. 高锰酸钾缓释剂的制备及其性能研究[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(5): 1052–1056.
- [21] 敖琢, 徐瑞, 谢先军. 过硫酸盐微胶囊缓释材料合成及其性能研究[J]. *安全与环境工程*, 2018, 25(6): 25–29, 35.
- [22] 王贞. 壳聚糖基缓释氧化材料开发及对有机物降解性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2021.
- [23] Lee C S, Le Thanh T, Kim E J, et al. Fabrication of novel oxygen-releasing alginate beads as an efficient oxygen carrier for the enhancement of aerobic bioremediation of 1, 4-dioxane contaminated groundwater[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 171: 59–65.
- [24] Shi X N, Wang W B, Wang A Q. pH-responsive sodium alginate-based superporous hydrogel generated by an anionic surfactant micelle templating[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 94(1): 449–455.
- [25] 王天一. 高锰酸钾凝胶缓释剂的制备及去除三氯乙烯的研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2017.
- [26] Lee E S, Gupta N. Development and characterization of colloidal silica-based slow-release permanganate gel (SRP-G): Laboratory investigations[J]. *Chemosphere*, 2014, 109: 195–201.
- [27] 万朔阳. 注入型过硫酸盐凝胶缓释剂的制备及降解 2, 4-DNT 性能研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2020.
- [28] 杨硕, 李广贺. 地下水修复中缓释氧化剂的制备与缓释性能评价[C]//2013 中国环境科学学会学术年会浦华环保优秀论文集. 昆明, 2013: 58–63.
- [29] Kambhu A, Gren M, Tang W, et al. Remediating 1, 4-dioxane-contaminated water with slow-release persulfate and zerovalent iron[J]. *Chemosphere*, 2017, 175: 170–177.
- [30] Kang N, Hua I, Rao P S C. Production and characterization of encapsulated potassium permanganate for sustained release as an *in situ* oxidant[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(17): 5187–5193.
- [31] Ross C, Murdoch L C, Freedman D L, et al. Characteristics of potassium permanganate encapsulated in polymer[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2005, 131(8): 1203–1211.
- [32] Christenson M D, Kambhu A, Comfort S D. Using slow-release permanganate candles to remove TCE from a low permeable aquifer at a former landfill[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(6): 680–687.
- [33] Lee B S, Kim J H, Lee K C, et al. Efficacy of controlled-release KMnO_4 (CRP) for controlling dissolved TCE plume in groundwater: A large flow-tank study[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(6): 745–750.
- [34] Liang S H, Chen K F, Wu C S, et al. Development of KMnO_4 -releasing composites for *in situ* chemical oxidation of TCE-contaminated groundwater[J]. *Water Research*, 2014, 54: 149–158.
- [35] Yuan B L, Li F, Chen Y M, et al. Laboratory-scale column study for remediation of TCE-contaminated aquifers using three-section controlled-release potassium permanganate barriers[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(5): 971–977.
- [36] 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.
- [37] Evans P J, Dugan P, Nguyen D, et al. Slow-release permanganate versus unactivated persulfate for long-term *in situ* chemical oxidation of 1, 4-dioxane and chlorinated solvents[J]. *Chemosphere*, 2019, 221: 802–811.
- [38] 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.

- [39] 顾建忠. 过硫酸盐缓释材料降解水溶液中四氯乙烯的效果[J]. 净水技术, 2018, 37(S1): 97-100.
- [40] Chokejaroenrat C, Sakulthaew C, Satapanajaru T, et al. Treating methyl orange in a two-dimensional flow tank by *In situ* chemical oxidation using slow-release persulfate activated with zero-valent iron[J]. Environmental Engineering Science, 2015, 32(12): 1007-1015.
- [41] Wu C H, Chang S H, Lin C W. Improvement of oxygen release from calcium peroxide-polyvinyl alcohol beads by adding low-cost bamboo biochar and its application in bioremediation[J]. CLEAN – Soil, Air, Water, 2015, 43(2): 287-295.
- [42] Kao C M, Chen S C, Wang J Y, et al. Remediation of PCE-contaminated aquifer by an *in situ* two-layer biobarrier: Laboratory batch and column studies[J]. Water Research, 2003, 37(1): 27-38.
- [43] 殷瑶, 朱煜. 过氧化钙缓释氧颗粒的制备及缓释氧过程调控[J]. 净水技术, 2019, 38(S1): 199-203.
- [44] 陈方义, 杨昱, 康新颖, 等. 过硫酸盐缓释材料释放性能的影响因素研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(5): 1187-1193.
- [45] Liang C J, Chen C Y. Characterization of a sodium persulfate sustained release rod for *in situ* chemical oxidation groundwater remediation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(18): 5271-5276.
- [46] 李宝城, 艾慧颖, 陈晨, 等. 高锰酸钾凝胶缓释剂的制备及其缓释去除水中三氯乙烯[J]. 环境科学学报, 2022, 42(8): 216-221.
- [47] 杨昱, 徐祥健, 韩旭, 等. 双层包覆型缓释材料中过硫酸盐释放性能研究[J]. 环境科学研究, 2020, 33(3): 652-658.
- [48] 王金. KMnO₄ 缓释型氧化剂的制备与释放性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2012.
- [49] 严凯鑫. 基于土壤及地下水修复的固载缓释剂制备及其降解四环素性能研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2021.
- [50] Tang X J, Yu C Y, Lei Y Y, et al. A novel chitosan-urea encapsulated material for persulfate slow-release to degrade organic pollutants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 426: 128083.
- [51] Tang X J, Li Z W, Wang Z, et al. Efficient remediation of PAHs contaminated site soil using the novel slow-release oxidant material[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 472: 144713.
- [52] 王安琪, 魏元博, 杨鹏, 等. 过碳酸钠——Fe₃O₄ 协同催化氧化降解石油污染土的应用研究[J]. 广东化工, 2023, 50(14): 10-12.
- [53] 王艳龙. 高锰酸钾缓释剂处理地下水中苯酚的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2014.
- [54] 牛娟婷. KMnO₄ 缓释剂去除地下水中间氨基苯磺酸钠实验研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2019.
- [55] Sakulthaew C, Chokejaroenrat C. Oxidation of 17 β -estradiol in water by slow-release permanganate candles[J]. Environmental Engineering Science, 2016, 33(4): 224-234.
- [56] Liang S H, Kao C M, Kuo Y C, et al. Application of persulfate-releasing barrier to remediate MTBE and benzene contaminated groundwater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(2/3): 1162-1168.
- [57] 杨苑, 张倩, 彭昌盛, 等. 过硫酸钠缓释材料的释放性能及其对2,4-二硝基甲苯的降解效果[J]. 环境科学研究, 2020, 33(3): 769-776.
- [58] 李坡, 蒲思淇, 李劲松, 等. 过硫酸钠缓释胶囊反应带修复苯胺污染地下水[J]. 中国环境科学, 2021, 41(12): 5718-5727.
- [59] 王挺, 徐坤苗, 吴礼光, 等. 基于地下水中四环素去除的缓释剂构建及其性能[J]. 环境科学学报, 2022, 42(6): 167-177.
- [60] 赵靛, 徐佰青, 乔显亮. 过硫酸盐缓释材料研发及其对水中环丙沙星的氧化[J]. 大连理工大学学报, 2023, 63(2): 253-260.
- [61] 邱钦. 亚铁活化缓释过硫酸盐降解焦化厂地下水中芘的研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.
- [62] Gholami F, Mosmeri H, Shavandi M, et al. Application of encapsulated magnesium peroxide (MgO₂) nanoparticles in permeable reactive barrier (PRB) for naphthalene and toluene bioremediation from groundwater[J]. Science of The Total Environment, 2019, 655: 633-640.
- [63] Mosmeri H, Alaie E, Shavandi M, et al. Bioremediation of benzene from groundwater by calcium peroxide (CaO₂) nanoparticles encapsulated in sodium alginate[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 78: 299-306.
- [64] 周文博. 缓释过氧化钙的制备及对土霉素降解效能研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2023.
- [65] Gallizia I, Vezzulli L, Fabiano M. Oxygen supply for biostimulation of enzymatic activity in organic-rich marine ecosystems[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2004, 36(10): 1645-1652.