李炜轩,陈余道,邓日添,等.过硫酸盐缓释材料修复岩溶水燃油污染效能 [J]. 中国环境科学, 2026,46(3):1387-1397.
Li W X, Chen Y D, Deng R T, et al. Effectiveness of persulfate slow-release material in remediating fuel contamination in karst water [J]. China Environmental Science, 2026,46(3):1387-1397.

过硫酸盐缓释材料修复岩溶水燃油污染效能

李炜轩[1,2],陈余道[1,2*],邓日添[1],汤东博[1],杨 威[1] (1.桂林理工大学环境科学与工程学院,广西 桂林 541006;2.桂林理工大学,岩溶区水污染控制与用水安全保障协同创新中心,广西 桂林 541006)

摘要：针对传统的原位化学氧化和增强生物修复技术在岩溶地下水中的应用效果受限问题,本文基于石蜡和混凝土两种粘合剂制备缓释体,通过开展模拟岩溶水环境的柱实验,研究缓释材料的缓释性能及其对典型燃油污染物(苯系物)的去除效能.结果表明:石蜡类缓释体表现出了显著的介质特异性释放行为,但其过硫酸盐的突释现象会导致非目标消耗增加;混凝土类缓释体缓释平稳,缓释修复体系中硝酸盐利用率高;亚铁盐缓释活化虽能够提升过硫酸盐的氧化效率,但仍然面临活化持续时间短(<72h)、空间范围有限及亚铁离子利用率低(形成氢氧化铁沉淀)的问题;岩溶动水中,缓释投注方式的苯系物浓度下降期准一级衰减速率常数($0.154d^{-1}$)高于连续投注方式($0.044d^{-1}$), 缓释投注方式的去除效率更高,其中石灰岩介质中出现的 pH 值缓冲作用延缓了过硫酸盐的衰减,而砂质介质则更利于富集功能菌增强生物修复效果.

关键词：过硫酸盐；缓释材料；燃油污染；岩溶水；微生物作用
中图分类号：X523 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)03-1387-11

Effectiveness of persulfate slow-release material in remediating fuel contamination in karst water. LI Wei-xuan[1,2], CHEN Yu-dao[1,2*], DENG Ri-tian[1], TANG Dong-bo[1], YANG Wei[1] (1.College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China；2.Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Safety in Karst Area, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China). *China Environmental Science,* 2026,46(3)：1387~1397

Abstract：In response to the constrained efficacy of traditional in situ chemical oxidation and enhanced bioremediation in karst groundwater, novel slow-release materials (SRMs) were prepared employing paraffin and concrete as binding agents. Simulated karst column experiments were performed to characterize the release kinetics and assess the removal performance of these SRMs against typical fuel pollutants (BTX)**.** In this study, slow-release materials were prepared using paraffin and concrete as binders. Column experiments simulating a dynamic karst aquatic environment were conducted to investigate the release behavior of these materials and their efficacy in removing typical fuel contaminants (BTX compounds). The results showed that: Paraffin-based slow-release materials exhibited significant media-specific release behaviour, but their initial burst release of persulfate resulted in increased non-target consumption. Concrete-based slow-release materials demonstrated a more stable release profile and achieved a higher nitrate utilization rate in the remediation system. Although ferrous salt activation improved the oxidation efficiency of persulfate, challenges such as short activation duration (<72hours), limited spatial influence, and low ferrous ion utilization (leading to iron hydroxide precipitation) remained. In karst groundwater, the first-order decay rate constant for benzene series concentration under the slow-release dosing method ($0.154d^{-1}$) was higher than that under the continuous dosing method ($0.044d^{-1}$), indicating superior removal efficiency with slow-release dosing. The pH buffering effect in the limestone medium delayed persulfate decay, while the sandy medium facilitated the enrichment of functional microorganisms, thereby enhancing bioremediation.

Key words：persulfate；slow-release materials；fuel contamination；karst water；microbial activity

燃油泄漏导致的地下水污染成为全球性环境问题.燃油泄漏的主要污染物为苯、甲苯、乙苯和二甲苯,统称为 BTEX[1].这些物质具有高水溶性和迁移性[2].岩溶区特殊的水文地质条件使得燃油污染物更易扩散并滞留,对生态环境和人类健康构成威胁[3-6].岩溶地下水系统的高度开放性导致污染物可随水流快速扩散[7].在石油类污染的实际岩溶地下水中,岩溶裂隙含水系统中的水动力条件和水体环境有利于有机污染物微生物降解的发生[8].传统地下水修复技术易忽略岩溶区这一特征,导致修复效果有限[9-11].

近年来,原位化学氧化(ISCO)和增强生物修复

收稿日期：2025-08-04
基金项目：国家自然科学基金项目(42367011,41967028);广西研究生教育创新计划项目(YCBZ2024173)
* 责任作者, 教授, cyd0056@vip.sina.com

(EBR)成为研究热点,但两种技术单独使用存在局限性[12-13].过硫酸盐(PS)因其强氧化性、稳定性和环境适应性成为 ISCO 技术常用氧化剂[14-16].然而,高浓度氧化剂抑制微生物活性,破坏自然降解能力[17-18];岩溶地下水流动速度快,氧化剂修复效果难以持久[19].EBR 技术修复效率受限于电子受体的供应和地下环境条件[20].在微氧或厌氧环境中,微生物可利用硝酸盐、硫酸盐等作为电子受体降解 BTEX[21-22].基于 ISCO 的高效性以及 EBR 的持久性,研究者提出 ISCO-EBR 联合修复策略[13,23].先利用化学氧化技术快速降低场地污染物浓度,随后补充电子受体,增强微生物代谢持续降解[24].PS 氧化的中间产物虽可作为电子受体,但高浓度 PS 可抑制微生物活性,平衡氧化剂投加与微生物活性维持成为技术优化的关键[25].

缓释材料(SRMs)能够缓慢释放活性物质,延长修复周期[22,26].近年来,过硫酸盐缓释材料(PS-SRMs)在有机污染修复中展现出良好前景[27].PS-SRMs 可控制 PS 的释放速率,延长作用时间,避免局部浓度过高对微生物作用抑制[22].然而,现有研究多关注单一氧化效率或生物降解过程,单一氧化体系易因氧化剂快速消耗导致作用周期短,单一生物降解体系则存在污染物降解速率慢的问题[28-29].为突破这一局限,利用 PS-SRMs 构建化学-生物协同体系成为新思路:体系中添加的硝酸盐及 PS 分解产生的硫酸盐,理论上均可作为电子受体被微生物梯级利用,显著增强还原作用[22].但在特殊的岩溶地下水环境中,这种氧化剂与电子受体的协同机制仍不明晰,现有的缓释适配性问题尚需进一步探讨.

因此,本研究面向岩溶地下水燃油污染修复需求,选取典型石灰岩与砂质介质作为含水层模拟材料,通过柱实验重点探究 SRMs 在岩溶条件下的缓释性能及对苯、甲苯、二甲苯(BTX)污染物的协同降解效能.

1 材料与方法

1.1 实验材料

构建实验装置所用的石灰岩、河砂、砂粒及土壤采集于广西桂林岩溶地下水系统,其中石灰岩粒径在 4.00~8.47mm 之间(过筛 3~5 目),河砂粒径在 0.11~0.30mm 之间(过筛 50~150 目),土壤有机质含量为 0.287%,经 X 射线荧光光谱仪(ZSX Primus II)检测,所用介质主要化学成分见表 1.

表 1 实验采用含水介质的化学成分(%)

Table 1 Chemical composition of the aqueous medium (%)

材料	$CaCO_3$	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	$MgCO_3$	其他
土壤	0.32	57.54	18.18	8.8	1.81	13.35
河砂	0.29	56.15	23.21	11.15	2.02	7.18
石灰岩	88.22	1.38	0.40	0.24	9.63	0.13

制备 SRMs 所用石蜡为半精炼颗粒状石蜡,所用的水泥规格为 GB 175-2007《通用硅酸盐水泥》,所用河砂经清洗、干燥后过筛处理,粒径在 0.11~0.30mm 之间(过筛 50~150 目).实验所用试剂溴化钾(KBr)、过硫酸钠($Na_2S_2O_8$)、七水合硫酸亚铁($FeSO_4·7H_2O$)和硝酸钠($NaNO_3$)为分析纯(AR),汽油为市售 92 号汽油.实验所用地下水取自桂林岩溶区未受污染的浅层岩溶地下水(井深约 45m),水化学指标如下:硝酸根 8.67mg/L,硫酸根 2.36mg/L,溶解氧 8.10mg/L,pH 8.20,电导率 290μS/cm,钙离子 62.00mg/L,重碳酸根 250.54mg/L.

1.2 缓释体的制备

实验采用的缓释体分石蜡和混凝土两类,具体制备参数见表 2.

表 2 缓释体配置

Table 2 Composition of the SRMs

粘合剂	缓释体类型	单个缓释体目标浓度(mg/L)	粘合剂/PS 质量比	尺寸(长×宽×高)cm
石蜡	PS-SRMs	1598	2	1×1×1
	Fe^{2+}-SRMs	310	2	1×1×1
混凝土	PS-SRMs	640	2	1×1×1

注:混凝土类缓释体水泥、河砂和水的质量比例为10/5/4.

1.2.1 石蜡类缓释体的制备 按照过硫酸钠/石蜡质量比 1:2 称取所用物质置于模具中,加热板升温至 90℃,左右轻微晃动以均匀混合,待石蜡熔化后,持续晃动 1h,在室温下静置 24h 冷却.依照瞬时投注 PS 修复实验设置目标浓度(假设完全释放后单位水体积中盐的质量,如表 2 所示),PS/Fe^{2+}物质的量比约为 3,PS/BTEX 物质的量比约为 30[36].单个石蜡类缓释体的 PS 目标浓度为 1598mg/L.硫酸亚铁石蜡类缓释体(Fe^{2+}-SRMs)制备方法同过硫酸盐

缓释体(PS- SRMs),单位缓释体 Fe^{2+}目标浓度为310mg/L.

1.2.2　混凝土类缓释体的制备　按照过硫酸钠/(水泥+河砂+水)质量比 1:2 称取所用物质,加入到 50mL 离心管中,以 1200r/min 的转速搅拌 10min 使其完全混合后倒入模具中,振荡模具排除气泡,静置于干燥箱中,在 30℃通风条件下固化 3d.称量所制备的缓释体,舍弃质量偏差超过±3%的缓释体,其余用于实验,单个混凝土类缓释体的 PS 目标浓度为 640mg/L.

1.3　实验装置及水文参数

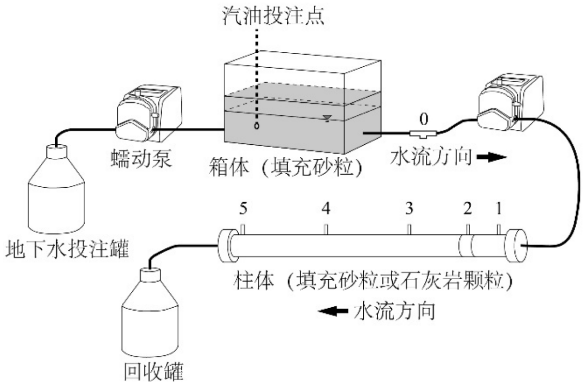


图 1　单个箱-柱实验装置示意

Fig.1　Schematic diagram of the box-column experimental setup

实验分前后两批次,共采用了 6 组联合装置,编号为 A、B、C、D、E 和 F.所用箱体长×宽×高为 16cm×25cm×15cm,柱体长为 120cm、内径为 4.2cm.其中,A、B、C 和 D 组为第一批实验,所用缓释体为石蜡类,A 和 B 组充填石灰岩颗粒(2~5mm),C 和 D 充填砂粒(1~2mm);第二批实验 E 和 F 组采用缓释体为混凝土类,E 组充填石灰岩颗粒,F 组充填砂粒.实验装置见图 1,设置参数见表 3.在箱体进水口一侧箱顶设置汽油投注孔,箱内汽油溶解组分通过蠕动泵随水流进入水平放置的柱体.柱体进水口一侧设置缓释体投注仓.箱体出水口和柱体上方设置取样口,箱体和柱体在实验期间相对密封.

表 3　箱柱装置水文地质参数

Table 3　Hydrogeological parameters of the box-column experimental setup

参数	箱体		柱体	
	石灰岩箱	砂箱	石灰岩柱	砂柱
孔隙度(n)	0.38	0.26	0.38	0.26
平均滞留时间(h)	95.66	95.57	52.51	60.92
平均迁移速度(m/d)	0.06	0.08	0.55	0.47
纵向弥散系数(m^2/s)	2.68×10^{-7}	3.14×10^{-8}	1.00×10^{-6}	6.60×10^{-7}
流量(L/h)	0.065	0.065	0.065	0.065

为模拟岩溶区岩溶水和孔隙水环境以及相关水文地质参数,利用溴化钾(KBr)开展未污染条件下的示踪实验,通过时间矩方法估算,获得非反应溶质的平均滞留时间、平均迁移速度和纵向弥散系数等参数,结果见表 3.

1.4　实验方案

在与示踪实验相同的水力条件下,分别开展 SRMs 缓释实验,在缓释体充分缓释、柱体出水水质趋于背景值后,再开展 SRMs 缓释-修复实验,如表 4 所示.

表 4　箱柱实验设置

Table 4　Box-column experimental setup

实验批次	实验阶段	编号	介质	SRM 粘合剂	汽油投注(mL)	总浓度(SRM 个数×单个目标浓度,mg/L)		
						PS	Fe^{2+}	NO_3^-
第一批次	缓释	A(s)	石灰岩	石蜡	-	2×1598	1×310	50
		B(s)	石灰岩	石蜡	-	2×1598	-	50
		C(s)	砂质	石蜡	-	2×1598	-	50
		D(s)	砂质	石蜡	-	2×1598	1×310	50
	缓释-修复	A(r)	石灰岩	石蜡	100	2×1598	1×310	50
		B(r)	石灰岩	石蜡	100	2×1598	-	50
		C(r)	砂质	石蜡	100	2×1598	-	50
		D(r)	砂质	石蜡	100	2×1598	1×310	50
第二批次	缓释	E(s)	石灰岩	混凝土	-	3×640	-	50
		F(s)	砂质	混凝土	-	3×640	-	50
	缓释-修复	E(r)	石灰岩	混凝土	10	3×640	-	50
		F(r)	砂质	混凝土	10	3×640	-	50

注: “编号(s)”与“编号(r)”中(s)为“slow release”首字母, (r)为“remediation”首字母; “-”表示未添加相应组分; 汽油投注量根据柱体PS目标总浓度设置.

1.4.1 SRMs 缓释实验 仅投放缓释体,不投注污染物.定时检测柱体各取样孔 NO_3^-、PS、SO_4^{2-}、Fe^{2+}浓度,分析缓释性能.

1.4.2 缓释−修复实验 第 1 批次 A、B、C、D 箱柱中,第 0~20d 持续通入汽油饱和溶液,第 20d 在各箱体进水侧上方瞬时注射 100mL 汽油,在进水中补充 50mg/L 硝酸盐溶液;第 27d 时投注 PS 及 Fe^{2+}缓释体,第 49d 二次投注缓释体.第 2 批次实验 E、F 箱体中,第 0d 瞬时注入 10mL 汽油,第 1d 向柱中投放 PS−SRMs.

1.5 取样分析

定期使用 20mL 一次性医用注射器在监测点处取 15mL 样品,其中 5mL 直接注入含 1g 氯化钠的透明顶空瓶内,使用气相色谱仪(Agilent7890B,美国安捷伦科技有限公司)分析苯系物浓度;其余 10mL 样品采用便携式水质分析仪(HQ30d,美国哈希公司)检测 DO、pH 值、EC 及 ORP 等水化学指标,取其中 5mL 样品分别使用默克化工 Calcium−test 和 Alkalinity−test 试剂盒测定 Ca^{2+}和 HCO_3^-浓度;取其中 2mL 样品使用碘量法和邻菲罗啉法检测 PS、Fe^{2+}和总铁含量,使用仪器为紫外分光光度计(UV−6000PC,上海元析仪器有限公司);取其中 1mL 样品用超纯水稀释标准倍数,使用离子色谱仪(ISC− 2100IC,美国赛默飞世尔科技有限公司)检测 SO_4^{2-}、NO_3^-和 NO_2^-浓度.实验使用 Tescan Mira4 场发射扫描电子显微镜(SEM)对释放前后的缓释体进行表征,结束后取 A、B、C、D 柱沉积物样品,由上海生工生物工程股份有限公司完成微生物 16S 测序工作.水样采集采用无菌操作,DNA 提取使用 PowerSoil® DNA Isolation Kit.扩增引物为 16S rRNA 基因 V3−V4 区段,PCR 条件为:95℃变性 3min,25 个循环(95℃ 30s、55℃ 30s、72℃ 1min),最后 72℃延伸 5min.样品通过 Illumina MiSeq 平台(2x300bp)进行双端测序,数据经质控后,使用 QIIME2 进行多样性分析.

2 结果与讨论

2.1 PS−SRMs 缓释动力学及影响因素

通过扫描电镜(SEM)分析石蜡类和混凝土类缓释体释放前后的微观结构和形貌(图 2).石蜡类缓释体表面光滑,相较于混凝土类缓释体,表现出显著的包裹性.二者在释放 PS 后均呈现出多孔结构.石蜡类缓释体对 PS 的负载能力优于混凝土类缓释体,其表征结果验证了缓释速率的差异性.

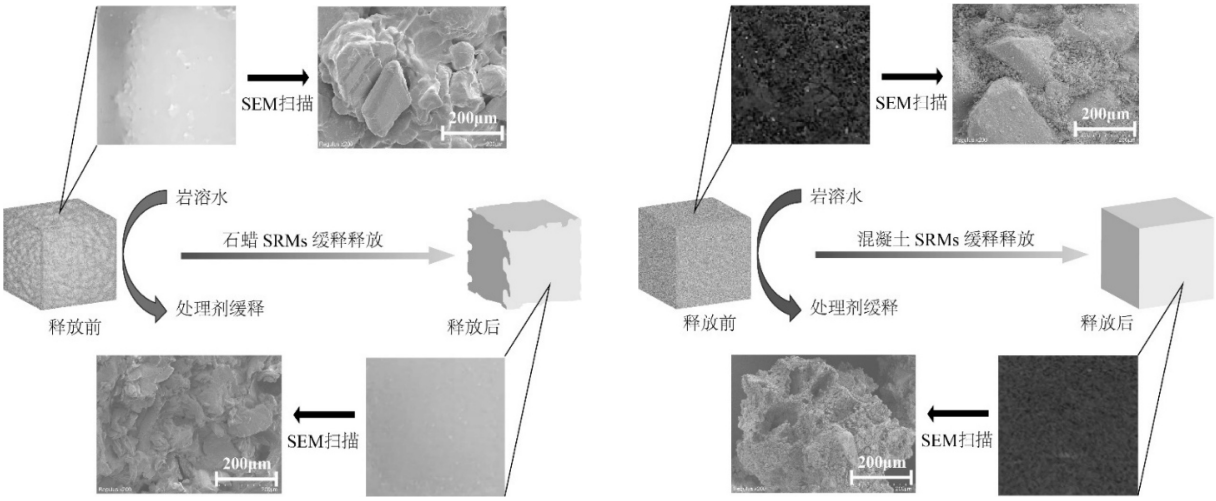
在 SRMs 缓释阶段,PS 总释放浓度为 PS 检出浓度和分解产生等量 SO_4^{2-}浓度之和.各柱 3 和 5 号取样口 PS 总释放浓度随时间变化如图 3 所示.第一批次(投注石蜡类 SRMs)A 柱(石灰岩)中 PS 浓度在快速上升后因活化作用迅速衰减,整体 PS 浓度高于 B 柱,C、D 柱(砂质)中 PS 浓度明显高于 A、B 柱;第二批次(投注混凝土类 SRMs)E 柱(石灰岩)中 PS 浓度呈现低峰值且时间分布均匀的特征,F 柱(砂质)则表现出早期高浓度释放后平稳下降的特征.

模拟浓度随时间变化曲线,PS 总释放浓度上升段符合零级动力学模型,下降段符合指数模型(表 5).第一批次 A、B、C、D 柱 3 和 5 号取样口平均释放速率分别为 691.3, 13.5, 64.5, 308.3mg/(L·d),平均衰减常数分别为 0.124, 0.039, 0.232, 0.485d^{-1}.第二批次 E、F 柱 3 和 5 号取样口的平均释放速率分别为 947.7,1317.9mg/(L·d),平均衰减常数分别为 1.219, 1.247d^{-1}.砂质介质(C、D 柱)中缓释体缓释衰减高于石灰岩介质(A、B 柱),原因是砂质介质较石灰岩介质渗透率高,有利于缓释剂扩散和释放[30].活化条件下的缓释体(A、B 柱)缓释速率高于非活化条件下的缓释体(C、D 柱),推测原因为活化加速了 PS 的消耗,导致缓释体缓释速率增大[22].混凝土类缓释体(E、F 柱)因多孔的本质特性[31],其缓释速率高于石蜡类缓释体(B、C 柱).

B 柱(石灰岩)PS 缓释速率、衰减速率低于 C 柱(砂质),这是石灰岩的 pH 值缓冲作用导致的.活化的 A、D 柱释放速率明显高于非活化的 B、C 柱,推测是 Fe^{2+}活化作用导致石蜡缓释体内 PS 快速溶于水体,同时微隙的扩展也加速了 PS 的释放.

对比第一批次拟合结果,混凝土类缓释体较石蜡类缓释体具有达峰后快速衰减的特征.第二批次 E、F 柱 3、5 号取样口平均释放速率分别为 947.7,1317.85mg/(L·d).对 B、C、E、F 柱 5 号取样口 PS 滞留时间进行计算(表 6).混凝土类缓释体的溶质滞留时间仅为石蜡类的 10%左右,同无介质流水柱中混凝土类缓释体释放结果对比[32],滞留时间基本一致.石蜡缓释体在岩溶动水条件下表

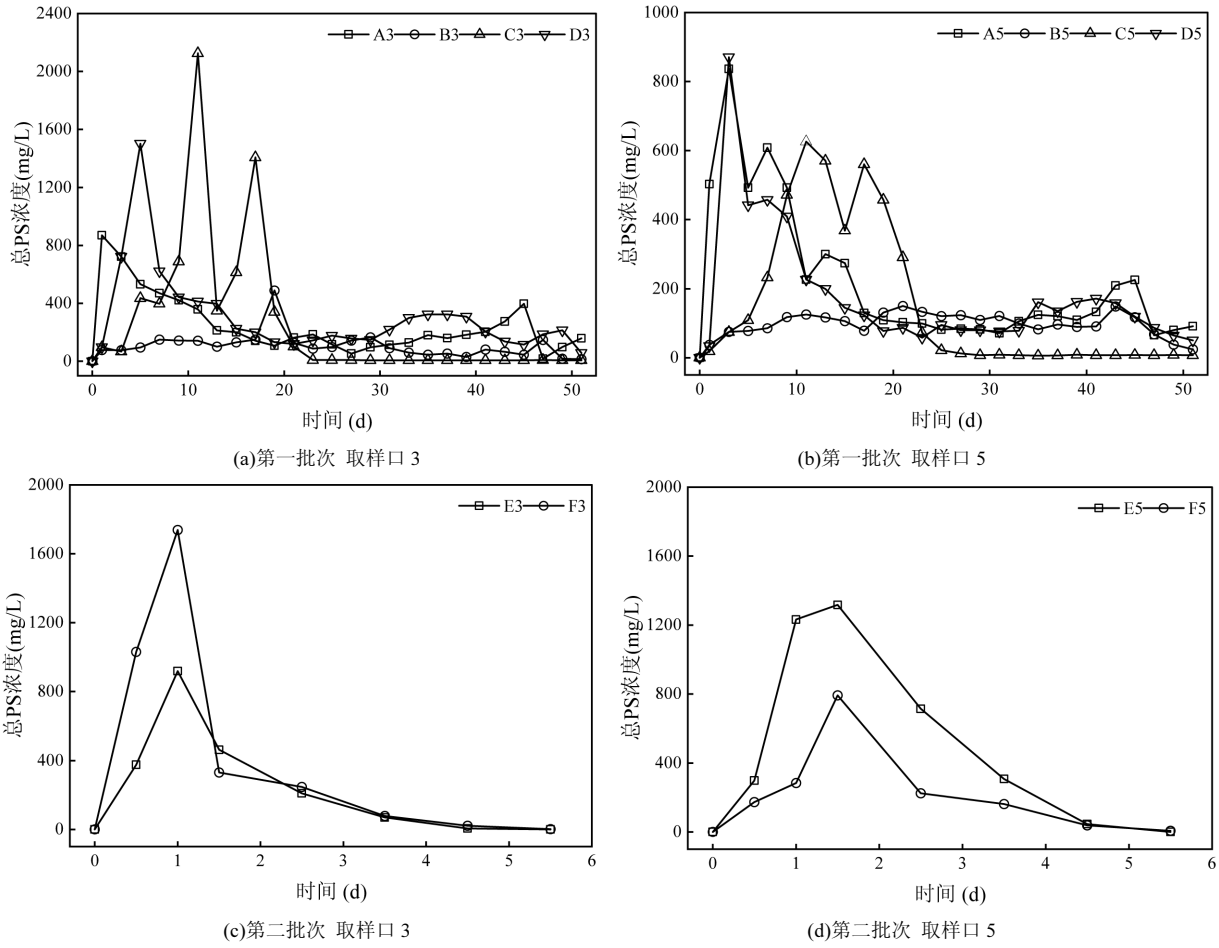
现出明显的缓释特性,这与石蜡材质致密的结构有关[33].粘合剂类型是控制岩溶动水中 PS 滞留时间的主要因素,而岩溶介质类型对滞留时间影响较小.



(a) 石蜡缓释体　　(b) 混凝土缓释体

图 2　两种缓释体变化示意

Fig.2　Schematic diagram of the morphological changes in two types of SRMs



(a)第一批次 取样口 3　　(b)第一批次 取样口 5

(c)第二批次 取样口 3　　(d)第二批次 取样口 5

图 3　SRMs 缓释阶段柱体内 PS 总释放浓度随时间的变化

Fig.3　Temporal dynamics of total PS release concentration in the column during the slow-release phase of SRMs

表 5 箱柱 PS 缓释总量线性拟合结果

Table 5 Parameters of the linear rtegression for total PS release from the box-column setup

柱体	取样口	上升段			下降段		
		峰值时间(d)	峰值浓度(mg/L)	释放速率[mg/(L·d)]	拟合方程	R^2	衰减常数(d^{-1})
A	A3	1	870.2	870.2	$Y=1033.7e^{-0.114X}$	0.979	0.114
	A5	3	1629.5	512.4	$Y=2445.4e^{-0.133X}$	0.926	0.133
B	B3	7	149.6	16.9	$Y=265.8e^{-0.049X}$	0.865	0.049
	B5	11	125.1	10.1	$Y=219.7e^{-0.029X}$	0.626	0.029
C	C3	9	687.7	72.8	$Y=6931.3e^{-0.224X}$	0.824	0.224
	C5	11	625.7	56.1	$Y=16758.3e^{-0.240X}$	0.898	0.240
D	D3	5	1500.9	308.2	$Y=1762.2e^{-0.125X}$	0.902	0.125
	D5	3	870.3	308.4	$Y=687.2e^{-0.086X}$	0.845	0.086
E	E3	1	918.3	918.3	$Y=4282.6e^{-1.347X}$	0.946	1.347
	E5	1.5	1316.9	977.0	$Y=8947.2e^{-1.090X}$	0.930	1.090
F	F3	1	2138.4	2138.4	$Y=6188.1e^{-1.376X}$	0.942	1.379
	F5	1.5	792.2	497.3	$Y=4719.1e^{-1.114X}$	0.960	1.114

表 6 PS 在柱体中的平均滞留时间

Table 6 Average retention time of PS in the column

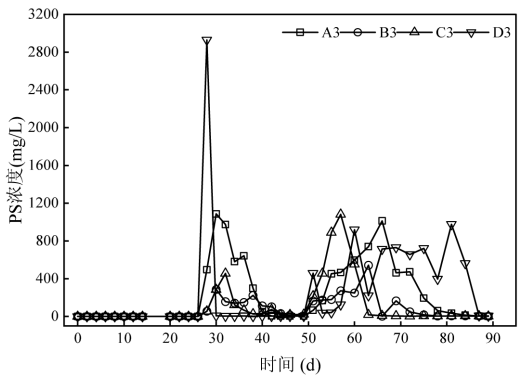
取样口	缓释体粘合剂	填充介质	平均滞留时间(h)
C5	混凝土	石灰岩	22.7
F5	混凝土	砂质	23.0
B5	石蜡	石灰岩	190.3
D5	石蜡	砂质	242.8

2.2 PS-SRMs 缓释修复效能

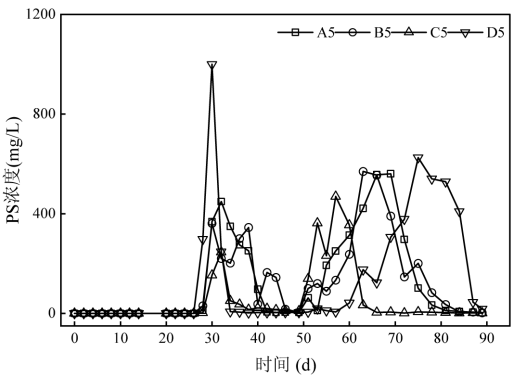
在 SRMs 缓释修复阶段,各柱中缓释行为表现出差异性(图 4).A 柱下游段约 58.6%的 PS 参与 BTX 的氧化降解,相比之下,B 柱在第 28d 时的 PS 分解率低于 A 柱.B3 取样口 PS 峰值浓度比 B1 降低约 59.5%,PS 参与 BTX 降解集中在 B1~B3 段.C 柱各取样口 PS 分解率较低,C2~C5 段 PS 浓度沿水流方向递减;D 柱内 PS 浓度在 5d 内迅速下降,D2~D5 段沿水流方向降低,反应时间短.第二批次 E 和 F 柱中 PS 浓度在第 48h 达到峰值,呈现快速上升后平稳下降的趋势.

A、D 柱内的活化过程导致了 PS 的非氧化性消耗[34].对比 SRMs 缓释阶段,第一批次在修复阶段各柱 PS 缓释速率明显增加,推测原因为汽油作为有机溶剂破坏了石蜡结构,导致 PS 突释.砂质(C 柱)渗透系数高于石灰岩介质(B 柱)[35],PS 与污染物接触反应时间短,非氧化性消耗增加.第二批次 E、F 柱整体 PS 浓度低于未投注污染物的 SRMs 缓释阶段,缓释时间接近,表明混凝土缓释体缓释修复行为未受汽油污染物影响.

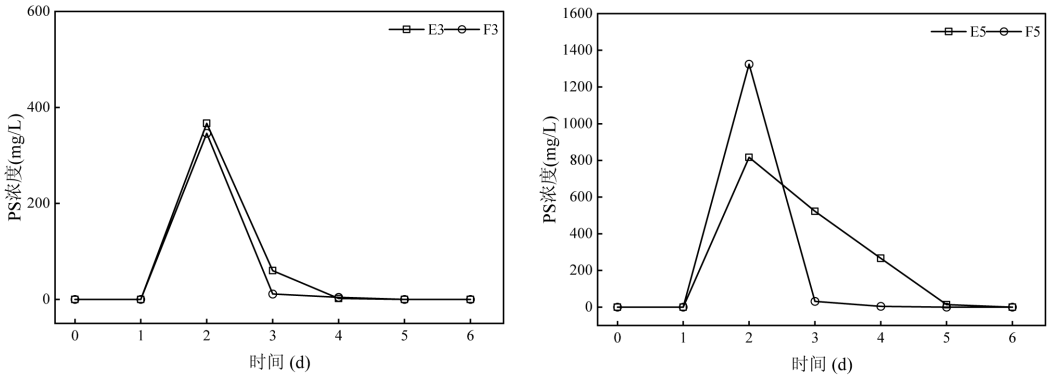
在 SRMs 缓释修复阶段,各柱体内 BTX 质量通量变化见图 5.第一批次 A、B 柱(石灰岩)中,A0 取样口 BTX 质量通量在第 34d 达到峰值(62.1mg/d),A1 取样口 BTX 质量通量为 A0 的 27.5%.B0 在第 30d 达到峰值(67.6mg/d),B1 取样口 BTX 质量通量为 B0 的 23.8%.但在相同时间段内,下游 A5、B5 取样口 BTX 通量仅比 A1、B1 取样口降低了 3.5%和 5.2%.从结果来看,PS 对 BTX 的氧化降解主要发生在柱体上游,下游 PS 平均浓度较低,推测为缓释的 PS 在 A1、B1 取样口及投注仓附近滞留,从而在该区域表现出明显的氧化降解作用.A1/B1 至 A3/B3 硝酸盐浓度沿程降低,且检测到 NO_2^-(反硝化作用中间产物)浓度为 0.16~2.97mg/L,证明 A、B 柱下游段生物降解作用较上游更明显.



(a)第一批次 取样口 3



(b)第一批次 取样口 5



(c)第二批次 取样口 3　　(d)第二批次 取样口 5

图 4　缓释修复阶段柱体 PS 浓度随时间的变化

Fig.4　Temporal variation of PS concentration in the column during the slow-release remediation phase

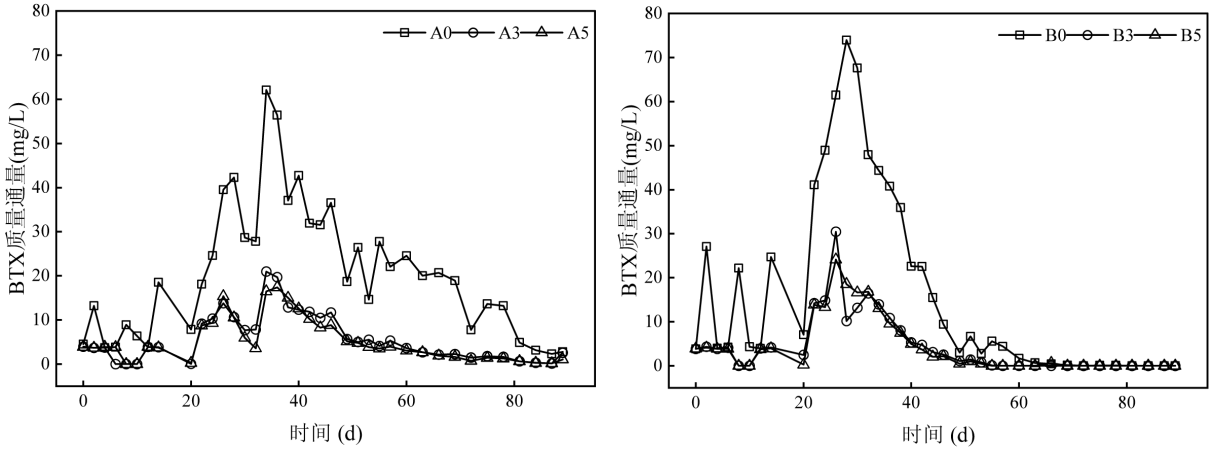
C、D 柱(砂质)BTX 通量呈现沿水流方向递减趋势.C 柱 C1 取样口 BTX 通量在缓释体投注前的 26d 内短暂达到峰值,后 3d 内降至与 C0 相近水平.第 26d 时,C1 取样口 BTX 质量通量比 C0 下降 18.1%.第 30d 时 C1 取样口通量较 C0 下降 68.4%,此时 C3 取样口通量仍维持较高水平(较 C1 高 61.9%),而 C5 取样口通量较 C3 下降 61.9%,反映下游修复效果与投注仓附近相当.D 柱内的 BTX 变化情况表现更强烈.D1 取样口在第 30d 时 BTX 质量通量比 D0 下降 87.8%.D3 取样口通量在 28~30d 出现断崖式下降,表明该时段氧化降解效率高,这归因于石蜡缓释体的 PS 突释.第二批次 E 柱(石灰岩)和 F 柱(砂质)比较,BTX 通量先上升然后平稳,整体修复效率无显著差异.在 E、F 柱下游,BTX 通量随取样距离的增大而略有降低,在砂质(F 柱)中这一现象更明显.

由表 7 可知,A、B 柱(石灰岩)BTX 浓度衰减速率平均值分别为 0.070 和 0.153d^{-1},高于同条件下石灰岩介质连续投注处理方式平均值 0.066,0.043d^{-1}[36].缓释投注方式有利于短期内 BTX 的去除,推测缓释方式有助于氧化还原反应与生物修复过程的有效结合[37].B 柱(石灰岩)整体衰减速率显著高于 C 柱(砂质),这说明沿水流方向 BTX 污染程度会因挥发、吸附、微生物作用降低,砂质介质会放大这一现象.

表 7　第一批次 BTX 浓度下降期准一级衰减速率常数(d^{-1})

Table 7　Pseudo-first-order decay rate constant for BTX concentration decline in the first batch (d^{-1})

编号	取样口 0	取样口 3	取样口 5
A 柱	0.049	0.066	0.071
B 柱	0.163	0.179	0.120
C 柱	0.097	0.117	0.075
D 柱	0.103	0.083	0.066



(a)第一批次 A 柱　　(b)第一批次 B 柱

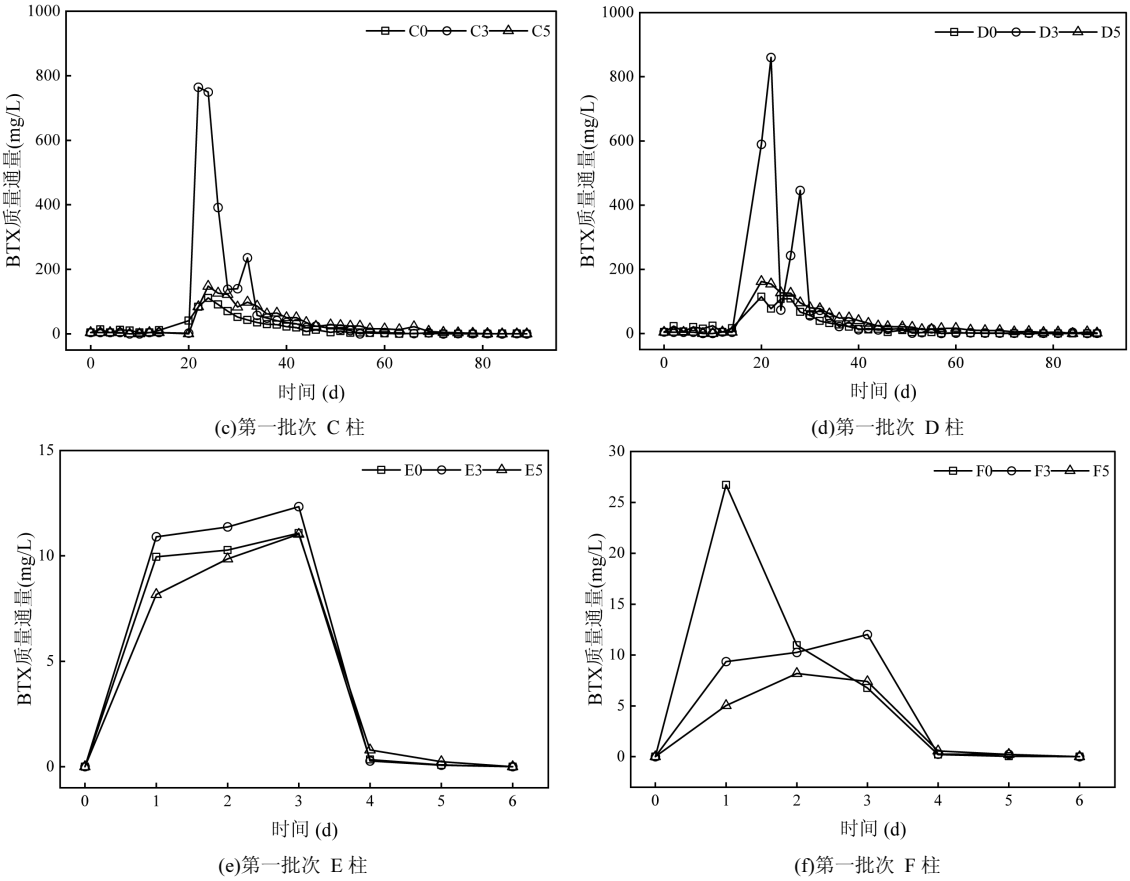


图 5 缓释修复阶段柱体 BTX 质量通量变化

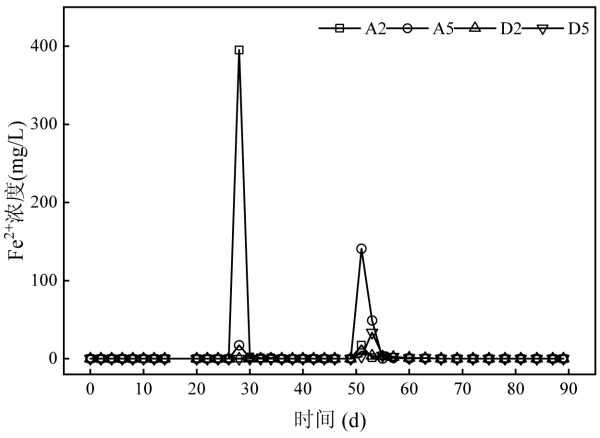
Fig.5 Change in BTX mass flux in the column during the slow-release remediation phase

2.3 Fe^{2+}-SRMs 对修复体系的影响

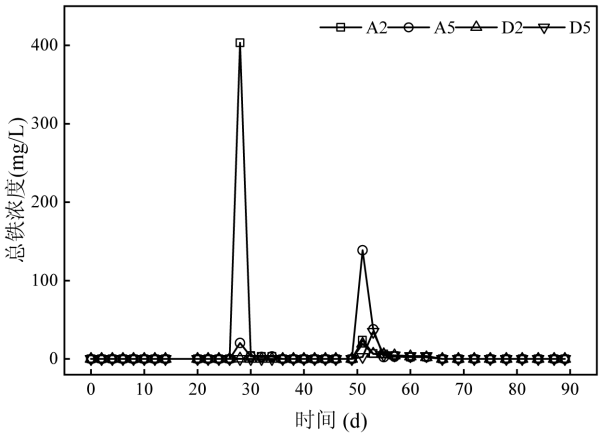
活化后 PS 氧化作用对岩溶介质的溶蚀更强烈[36].活化的 A、D 柱 pH 值维持在 8 左右,检测到 EC 值、Ca^{2+}浓度相对于非活化的 B、C 柱波动更大,其 Fe^{2+}及总铁浓度变化见图 6.在第 27 和 50d 两次缓释体投注时,体系内 Fe^{2+}作用时间仅持续 3d.A 柱内 A2 取样口 Fe^{2+}峰值浓度为 402.3mg/L,至 A5 时仅 17.4mg/L,有效活化作用范围限于柱体上游.D 柱中 Fe^{2+}动态变化与 A 柱一致,第一次投注缓释体时在第 28d 检测到 SO_4^{2-}浓度升高.在第二投注时检测到 Fe^{2+}在 1~2d 内被消耗殆尽.实验结束后取活化柱 A 与非活化柱 B 介质进行对照,A 介质呈红褐色.结果表明 Fe^{2+}迅速释放后转化为 Fe^{3+},在水体 pH≈8 条件下形成红褐色 $Fe(OH)_3$ 沉淀,导致总铁浓度下降.

A 柱 BTX 衰减速率低于 B 柱.推测 A 柱 PS 释放速率较高,在 Fe^{2+}活化作用下产生的硫酸根自由基被水环境中多种基质阴离子和天然有机物清除,降低了整体氧化强度.B 柱未受活化影响且 PS 释放浓度相对较低,有利于增强生物作用.

岩溶动水条件下,使用 Fe^{2+}-石蜡缓释体(质量比 2)虽能促进 PS 快速降解 BTX,但因缓释控制能力不足,导致活化持续时间短(<72h)、空间作用范围有限,整体 Fe^{2+}利用率低.Fe^{2+}缓释体材料可选择高吸附能力的天然高分子或无机材料[38],以提高负载量和缓释效果,同时考虑环境响应因素,提高 Fe^{2+}的利用率和修复体系的性能.



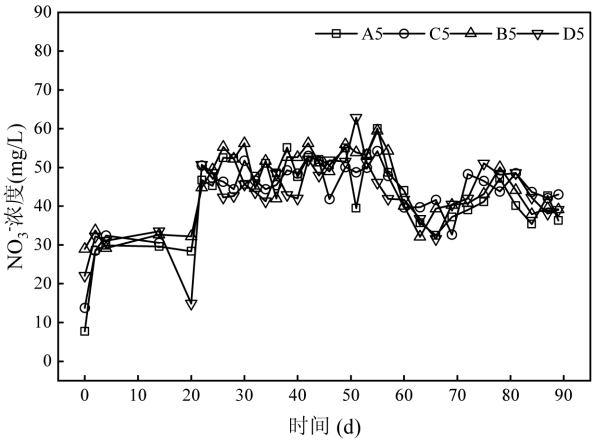
(a)第一批次 取样口 2 和 5 亚铁浓度



(b)第一批次 取样口 2 和 5 总铁浓度

图 6　活化组中 Fe^{2+}与总铁的浓度变化

Fig.6　Variation of Fe^{2+} and total iron concentrations in the activated group



(b)第一批次 取样口 5

图 7　NO_3^-浓度随时间的变化

Fig.7　Temporal variation of NO_3^- concentration

2.4　缓释体系的生物作用

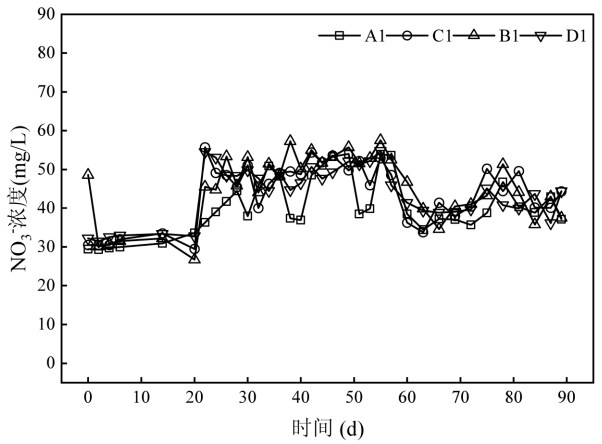
燃油污染岩溶地下水中,微生物可利用多种电子受体降解 BTX.反硝化菌属于兼氧菌,溶解氧对反硝化影响不明显[39].修复阶段第 0~20d,A、B、C、D 柱 NO_3^-平均浓度降至 29.3mg/L,在第 21d 恢复正常(图 7).A 柱(石灰岩)A1 取样口 NO_3^-浓度相对箱体下降约 2mg/L,A3 取样口有 NO_2^-检出.C 柱(砂质)NO_3^-浓度比 B 柱低,说明砂质介质中反硝化作用更强.

取 A、B、C、D 柱第 0、2、5 取样口处沉积物进行微生物 Alpha 多样性分析(表 8),物种总数由高到低顺序为:C、D、B、A.A 柱物种总数与微生物多样性低于 B 柱,主要原因为活化产生的硫酸根自由基抑制微生物生长[40].C、D 柱(砂质)的 Chao1 指数要远高于 A、B 柱(石灰岩),同样验证砂质介质更利于增强生物作用.

表 8　箱柱中微生物 Alpha 多样性分析

Table 8　Alpha diversity analysis of microorganisms in the box-column

编号	Chao1 指数	Shannon 指数	Coverage 指数
A0	64.5	1.01	1.0
A2	35.0	1.02	1.0
A5	33.0	1.00	1.0
B0	157.6	1.40	1.0
B2	66.0	1.13	1.0
B5	64.0	1.24	1.0
C0	917.6	3.43	1.0
C2	583.3	3.14	1.0
C5	678.0	3.28	1.0
D0	490.0	1.62	1.0
D2	671.5	4.09	1.0
D5	651.4	3.27	1.0



(a)第一批次 取样口 1

各柱微生物菌属的相对丰富度见图 8.A、B 柱(石灰岩)的物种组成相似,C、D 柱(砂质)优势菌属表现各异.C2 中是以降解和转化有机污染的假苯基杆菌 (*Phenylobacterium*) 为优势菌属(相对丰度 23.26%,),代谢特性暗示其具备降解苯系物的基因潜力,同时在复杂菌群中常与其他降解菌共存并呈现丰度增加趋势,表明其可能通过代谢互补、调节环境条件或去除抑制性中间产物等方式,协同增强苯系物整体降解效率;C5 中则是以具有降解有机污染物能力的食酸菌属(*Acidovorax*)为优势菌属(相对丰度 21.12%),其菌株因携带双加氧酶基因具备降解苯系物的潜在代谢能力,且其环境适应性(温度、pH 值范围)及共代谢特性利于在污染环境中协同降解苯系物;D2 和 D5 均是以能够降解有机污染物的鞘脂菌属 (*Sphingobium*) 为优势菌属(相对丰度

17.63%、20.06%),其菌株因携带芳香烃降解相关基因(如双加氧酶基因簇)具备降解苯系物的代谢潜力,其降解机制与苯系物存在共性,且在污染环境中常与其他降解菌协同作用,显示出在苯系物污染修复中的潜在应用价值.石灰岩介质中微生物物种组成较单一且附着总量少.砂质含水介质中对苯系物有降解能力的菌属较石灰岩介质更为丰富,生物作用明显.

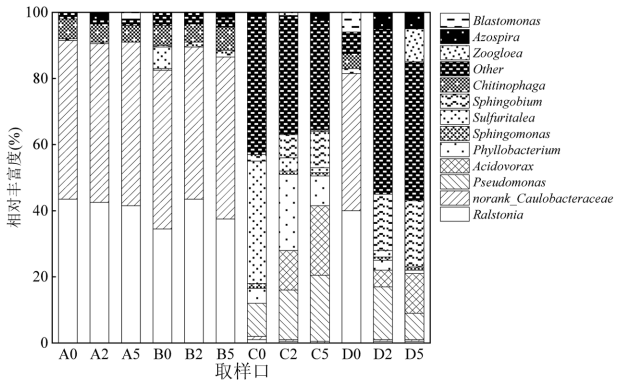


图 8 A、B、C、D 柱菌属相对丰度

Fig.8 Relative abundance of bacterial genera in columns A, B, C, and D

3 结论

3.1 缓释载体对释放行为的控制作用显著不同.燃油污染物会导致石蜡基缓释体产生过硫酸盐(PS)突释效应(初速度达 2081.9mg/(L·d)),增加非目标消耗.混凝土基缓释体在岩溶水中释放更平稳且不受污染物干扰,其溶质滞留时间仅为前者的 10.55%,显著提升了电子受体 NO_3^-的利用效率.

3.2 Fe^{2+}缓释活化在岩溶动水条件下面临效率低的问题.虽然 Fe^{2+}能提升氧化效率,但引发的快速释放导致其活化窗口期短(<72h)且作用范围局限于上游,易产生 $Fe(OH)_3$ 沉淀阻塞介质.这表明单一 Fe^{2+}缓释难以满足长效修复需求,需选择高吸附能力材料以提高负载量和缓释时长,提升修复体系性能.

3.3 岩溶动水条件下,缓释体系显著强化了 BTX 降解效能.相比连续投加,缓释体系使 BTX 衰减速率平均提升 71.9%.其中,石灰岩介质通过缓冲 pH 值(维持在 8.00 左右)延缓了 PS 无效分解,而砂质介质则通过促进功能菌群富集强化了生物降解,证实了不同岩溶介质与缓释技术存在特定的协同增效机制.

参考文献:

[1] Das A, Giri B S, Manjunatha R. Systematic review on benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) emissions; health impact assessment; and detection techniques in oil and natural gas operations [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2025,32(1):1-22.

[2] 郑师梅,周启星,杨凤霞,等.中国苯系物淡水水质基准推荐值的探讨 [J]. 中国科学:地球科学, 2017,47(12):1493-1508.
Zheng S M, Zhou Q X, Yang F X, et al. Discussion on the recommended value of the water quality of Chinese benzene system [J]. Scientia Sinica Terrae, 2017,47(12):1493–1508.

[3] Ambaye T G, Chebbi A, Formicola F, et al. Remediation of soil polluted with petroleum hydrocarbons and its reuse for agriculture: Recent progress, challenges, and perspectives [J]. Chemosphere, 2022,293:133572.

[4] Balseiro-romero M, Monterroso C, Casares J J. Environmental fate of petroleum hydrocarbons in soil: Review of multiphase transport, mass transfer, and natural attenuation processes [J]. Pedosphere, 2018,28(6):833-847.

[5] Ossai I C, Ahmed A, Hassan A, et al. Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review [J]. Environmental Technology & Innovation, 2020,17:100526.

[6] 罗炳佳,杨胜元,罗 维,等.岩溶地下水有机污染特征分析——以贵阳市某加油站为例 [J]. 地球学报, 2014,35(2):255-261.
Luo B J, Yang S Y, Luo W, et al. Analysis of organic pollution characteristics of karst groundwater: A case study of a gas station in Guiyang [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2014,35(2):255-261.

[7] Ewers R O, White K A, Fuller J F. Contaminant plumes and pseudoplumes in karst aquifers [J]. Carbonates and Evaporites, 2012,27(2):153-159.

[8] 郭永丽,肖 琼,章 程,等.石油类污染的岩溶地下水环境特征:以淄博市大武水源地为例 [J]. 地学前缘, 2023,30(2):539-547.
Guo Y L, Xiao Q, Zhang C, et al. Characteristics of petroleum hydrocarbon polluted karst groundwater environment: A case study of groundwater source in Dawu, Zibo City, northern China. Earth Science Frontiers, 2023,30(2):539 547.

[9] Kalhor K, Ghasemizadeh R, Rajic L, et al. Assessment of groundwater quality and remediation in karst aquifers: A review [J]. Groundwater for Sustainable Development, 2019,8:104-121.

[10] Zhao B, Sun Z, Liu Y. An overview of in-situ remediation for nitrate in groundwater [J]. Science of The Total Environment, 2022,804:149981.

[11] 张连凯,覃小群,黄奇波,等.岩溶区矿山污染地下水的水生植物修复初步研究 [J]. 中国岩溶, 2017,36(5):743-750.
Zhang L K, Qin X Q, Huang Q B, et al. Aquatic plants bioremediation to groundwater contaminated by mines in karst areas [J]. Carsologica Sinica, 2017,36(5):743-750.

[12] Mekonnen B A, Aragaw T A, Genet M B. Bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil: A review on principles, degradation mechanisms, and advancements [J]. Frontiers in Environmental Science, 2024,12:1354422.

[13] Wang H, Chen Y, He L, et al. Feasibility of nitrate reduction combined with persulfate oxidation in the remediation of groundwater contaminated by gasoline [J]. Hydrogeology Journal, 2022,30(1):151-161.

[14] Dong L, Xia Y, Hu Z, et al. Research progress of persulfate activation technology [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2024, 31(22):31771-31786.

[15] Wang J, Wang S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,334:1502-1517.

[16] 王文洋,汪溪远,师庆东,等.不同方式活化过硫酸盐修复有机污染土壤的研究进展 [J]. 应用化工, 2023,52(2):557-561,572.
Wang W Y, Wang X Y, Shi Q D, et al. Research progress of different activated persulfate methods for remediation of organic contaminated

soil [J]. Applied Chemical Industry, 2023,52(2):557−561,572.

[17] Chang Y C, Peng Y P, Chen K F, et al. The effect of different in situ chemical oxidation (ISCO) technologies on the survival of indigenous microbes and the remediation of petroleum hydrocarbon−contaminated soil [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022,163:105−115.

[18] 罗俊鹏,赵一澍,廖晓勇,等.化学预氧化−生物强化−生物刺激对土壤中菲降解的联合效应 [J]. 环境工程学报, 2019,13(10):2521−2529.
Luo J P, Zhao Y S, Liao X Y, et al. Joint degradation effects of phenanthrene in soil by chemical pre−oxidation bioaugmentation−biostimulation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019,13(10):2521−2529.

[19] 徐　康,陈余道,蒋亚萍,等.岩溶地下水中过硫酸盐持久性及其影响因素 [J]. 桂林理工大学学报, 2022,42(2):477−483.
Xu K, Chen Y D, Jiang Y P, et al. Persistence of persulfate and its effect in karst groundwater [J]. Journal of Guilin University of Technology, 2022,42(2):477−483.

[20] Dai X, Lv J, Fu P, et al. Microbial remediation of oil−contaminated shorelines: A review [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023,30(41):93491−93518.

[21] 张晟瑀,张朦幻,王利刚,等.微生物对地下水中萘的降解特性及动力学研究 [J]. 地学前缘, 2021,28(5):146−158.
Zhang S Y, Zhang M H, Wang L G, et al. Degradation of naphthalene by microorganisms in groundwater: Characteristics and kinetics [J]. Earth Science Frontiers, 2021,28(5):146−158.

[22] 邓　旭,陈余道,邓日添,等.PS 缓释处理岩溶水石油污染过程中电子受体的利用 [J]. 环境工程学报, 2024,18(6):1531−1540.
Deng X, Chen Y D, Deng R T, et al. Availability of electron acceptors in the persulfate slow−release treatment of petroleum pollution in karst groundwater [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2024, 18(6):1531−1540.

[23] Liu N, Wang L, Cao D, et al. Remediation of petroleum contaminated soil by persulfate oxidation coupled with microbial degradation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023,11(3):109910.

[24] Tan B, He Z, Fang Y, et al. Removal of organic pollutants in shale gas fracturing flowback and produced water: A review [J]. Science of The Total Environment, 2023,883:163478.

[25] Wu R, Wang S. Integration of microbial reductive dehalogenation with persulfate activation and oxidation (bio−RD−PAO) for complete attenuation of organohalides [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2022,16(2):22.

[26] 朱雪强,花　港,周　来,等.“蜡烛”型过硫酸盐缓释材料释放行为与机制 [J]. 中国环境科学, 2023,43(2):601−609.
Zhu X Q, Hua G, Zhou L, et al. Release behavior and mechanism of candle−shaped persulfate sustained−release material [J]. China Environmental Science, 2023,43(2):601−609.

[27] Wang W, Jia J, 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.

[28] 王山榕,王永剑,单广波.过硫酸钠−过氧化钙修复多环芳烃污染土壤 [J]. 化工环保, 2022,42(2):173−178.
Wang S R, Wang Y J, Shan G B. Remediation of PAHs contaminated soil with sodium persulfate−calcium peroxide [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2022,42(2):173−178.

[29] 曾　军,吴宇澄,林先贵.多环芳烃污染土壤微生物修复研究进展 [J]. 微生物学报, 2020,60(12):2804−2815.
Zeng J, Wu Y C, Lin X G. Advances in microbial remediation of soils polluted by polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Acta Microbiologica Sinica, 2020,60(12):2804−2815.

[30] 江文豪,李江山,黄　啸,等.考虑对流−扩散−吸附−降解时成层介质中有机污染物一维运移的解析模型 [J]. 岩土工程学报, 2023,45(2):262−272.
Jiang W H, Li J S, Huang X, et al. Analytical model for one−dimensional transport of organic contaminants in multilayered media considering advection−diffusion−adsorption−degradation [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2023,45(2):262−272.

[31] 黄维蓉,晏茂豪,仝　赞,等.混合砂对混凝土力学性能及孔隙结构的影响 [J]. 重庆交通大学学报(自然科学版), 2023,42(8):23−29.
Huang W R, Yan M H, Tong Z, et al. Effect of Mixed Sand on the Mechanical Properties and Pore Structure of Concrete [J]. Journal of Chongqing Jiaotong University (Natural Science), 2023,42(8):23−29.

[32] 刘圣荣,蒋亚萍,陈余道,等.石蜡和混凝土缓释材料过硫酸盐释放机理及性能对比 [J]. 材料科学与工程学报, 2025,43(2):245−253.
Liu S R, Jiang Y P, Chen Y D, et al. Mechanism and Performance Comparison of Persulfate Release from Paraffin and Concrete Slow−release Materials [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2025,43(2):245−253.

[33] 赵鹏翔,康新朋,李树刚,等.煤层开采“固−气”耦合相似材料特性分析 [J]. 西安科技大学学报, 2020,40(4):580−588.
Zhao P X, Kang X P, Li S G, et al. Characteristics analysis of “solid−gas” coupling similar materials of coal mining [J]. Journal of Xi’an University of Science and Technology, 2020,40(4):580−588.

[34] 程毅康,杨　磊,肖素萍,等.核壳铁碳材料活化过硫酸盐去除地下水中苯−萘复合污染物的性能与机制 [J]. 环境工程学报, 2025,19(6):1398−1412.
Cheng Y K, Yang L, Xiao S P, et al. Performance and mechanisms of core−shell iron−carbon materials for persulfate activation in remediating benzene−naphthalene co−contaminated groundwater [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2025,19(6):1398−1412.

[35] 杨轶群,李燊琰,戴君一,等.滦河口河岸砂质潜水含水层渗透系数尺度效应分析研究 [J]. 地学前缘, 2025,32(3):425−435.
Yang Y Q, Li S Y, Dai J Y, et al. Degradation of naphthalene by microorganisms in groundwater: Characteristics and kinetics [J]. Earth Science Frontiers, 2025,32(3):425−435.

[36] Jiang Y P, Lu R Q, Chen Y D, et al. Effect of Fe^{2+}−activated persulfate combined with biodegradation in removing gasoline BTX from karst groundwater: A box−column experimental study [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2024,31(38):50733−50745.

[37] Wang H, Chen Y, He L, et al. Feasibility of nitrate reduction combined with persulfate oxidation in the remediation of groundwater contaminated by gasoline [J]. Hydrogeology Journal, 2022,30(1):151−161.

[38] 夏玉瑾,胡志欣,董鲁钰,等.双包覆型过硫酸盐缓释材料的制备及其对地下水中磺胺甲恶唑的去除 [J]. 环境工程学报, 2025,19(3):568−577.
Xia Y J, Hu Z X, Dong L Y, et al. Preparation of a double−coated persulfate slow−release material for sulfamethoxazole removal from groundwater [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2025,19(3):568−577.

[39] Chen Y D, Cheng Y P, Jiang Y P, et al. Pump−and−treat method to remove nitrate from groundwater with liquor as the carbon source [J]. Environmental Earth Sciences, 2017,76(11):392.

[40] Guan N, Li J, Shin H dong, et al. Microbial response to environmental stresses: from fundamental mechanisms to practical applications [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2017,101(10):3991−4008.

作者简介：李炜轩(1992−),男,河南卫辉人,桂林理工大学博士研究生,主要从事污染水文地质学研究.发表论文 10 篇.liweixuan09@163.com.