

警惕！硫酸根自由基用于土壤修复或造成二次污染

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/14685.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

警惕！硫酸根自由基用于土壤修复或造成二次污染。



硫酸根自由基氧化过程中，硝基副产物的生成。南京农大供图

面对环境中复杂的污染物，在处理过程中不仅要考虑各种处理方法的治理效率和综合成本，还需要考虑治理过程中可能产生的二次污染。

2021年7月15日，《水研究》（Water Research）在线发表了南京农业大学资源与环境科学学院教授陆隽鹤团队的最新研究成果，题为Transformation of Ammonium to Nitrophenolic Byproducts by Sulfate Radical Oxidation。他们研究发现，硫酸根自由基（ $\text{SO}_4 \cdot -$ ）的强氧化性使得它在有效降解污染物的同时，也能和环境中的某些无机离子反应，导致有毒、有害副产物的生成。

■ 被忽视的技术局限

近年来，基于硫酸根自由基的氧化技术是环境有机污染控制领域的研究热点。

论文通讯作者陆隽鹤介绍，硫酸根自由基具有和羟基自由基（ $\cdot\text{OH}$ ）相当强的氧化能力，可以降解绝大多数的有机污染物，甚至一些难以被羟基自由基降解的持久性有机污染物，如全氟化合物也可以被硫酸根自由基高效降解。

硫酸根自由基降解有机污染物时受pH的影响小，有利于在更广泛的环境条件中使用。此外，硫酸根自由基的前体物——过硫酸盐——是一种固态无机盐，稳定、易于运输，它们可以配置成浓度较高、密度较大的水溶液，有利于在土壤和地下环境中的扩散和传递。

因此，硫酸根自由基氧化技术在土壤和地下水污染的原位修复领域具有重要的应用前景。

然而，目前对于这一技术可能存在的问题及局限知之甚少。

目前针对硫酸根自由基氧化技术的研究很多，但绝大多数工作都围绕着证明其有效性和优化工艺进一步提高其处理效率这两个主题展开，对于这一工艺可能带来的二次污染的问题则很少关注。陆隼鹤在接受《中国科学报》采访时说，然而，他们前期研究发现，硫酸根自由基的强氧化性使得它在有效降解污染物的同时，也能和环境中的某些无机离子发生反应，导致有毒、有害副产物的生成。

陆隼鹤团队最早发现了硫酸根自由基氧化产生硝基副产物这一现象，其前期工作得到了广泛关注。

■ 首次发现亚硝酸盐、铵氮转化成硝基芳香化合物

论文第一作者、南京农大博士生杨培增告诉《中国科学报》，在缺氧的地下水环境中，由于反硝化作用，普遍含有亚硝酸盐（ NO_2^- ）。根据地质环境的不同，浓度从几个到几十ppm不等。

因此，研究团队首先关注到亚硝酸盐在硫酸根自由基氧化过程中的转化和归趋。通过 ^{15}N 同位素标记，结合质谱、傅里叶红外和核磁共振分析，他们发现亚硝酸盐能够被硫酸根自由基快速氧化，生成二氧化氮自由基（ $\text{NO}_2\cdot$ ）。二氧化氮自由基作为一种亲电性的自由基，能够迅速和环境介质中的腐殖质反应，转化为硝基酚、二硝基酚等一系列硝基芳香化合物。

杨培增介绍，硝基芳香化合物是一类优先控制污染物，具有持久性和致死、致畸、致突变的三致毒性，可对生态系统和人群健康带来潜在风险。因此，当硫酸根自由基应用于缺氧的地下环境过程中，生成硝基芳香化合物这样的二次污染值得引起重视。

立足于前期研究，科研人员将目光转向了环境中其他形态的氮元素在硫酸根自由基氧化过程中的转化和归趋。

陆隼鹤介绍，铵（ NH_4^+ ）是环境中含量最为丰富且普遍存在的无机氮。铵氮通常作为肥料被大量释放到环境中，是造成地表水富营养化的主要因素之一。土壤中的铵氮浓度可达几十至上百个ppm。

目前，有关铵在硫酸根自由基氧化过程中的转化的研究非常少。理论上，铵最终会被硫酸根自由基氧化成硝酸盐（ NO_3^- ），但这一过程需要多少步反应？经历那些中间体？尚未明确。陆隼鹤说。

该团队建立了一套 ^{15}N 标记结合质谱、核磁共振分析的方法，用以跟踪反应系统中氮元素的转化过程。研究发现，铵同样能够被硫酸根自由基氧化，转化为硝基酚等副产物。

杨培增解释道，这是一个自由基链式反应，铵与硫酸根自由基发生一系列反应后最终生成硝酸盐。在这个过程中，亚硝酸盐和二氧化氮自由基是重要的中间体。但在环境介质中，一部分二氧化氮自由基中间体可被腐殖质类的有机物捕获，转化为硝基酚等副产物。

结合前期研究来看，土壤和地下水环境中的无机氮元素，除了硝酸盐，都可以在硫酸根自由基氧

化过程中发生转化，生成活性较强的二氧化氮自由基，进而转化为硝基芳香化合物等副产物。

这也是首次发现亚硝酸盐、铵氮可以在硫酸根自由基的作用下转化生成硝基芳香化合物等二次污染。陆隼鹤说。

■ 二次污染应引起环境工程界重视

论文作者、南京农业大学副教授季跃飞告诉《中国科学报》，大多数情况下，环境背景氮的浓度远远高于有机污染物的浓度，它们能够消耗一部分的硫酸根自由基。此外，环境中普遍存在的腐殖质可为硝化反应提供大量的基质，这些都有利于硝基芳香化合物等二次污染的生成。

因此，当硫酸根自由基氧化技术用于土壤或地下水以修复污染物时，生成有机的硝基副产物很可能是一个普遍存在的现象。硝基是强吸电子基团，能钝化有机物分子，分子中硝基越多，就越难降解，生物富集性就越强。季跃飞说。

陆隼鹤说，在硫酸根自由基氧化过程中，硝基副产物一旦生成，便相对难以被优先降解，很可能在环境中累积，对生态环境和人体健康带来威胁。

我们的工作有望填补氮元素在基于硫酸根自由基高级氧化体系中的转化规律这方面的空白，并引起水处理和场地修复领域的重视。即当该技术用于污染场地的修复时，若存在亚硝酸盐或铵盐，如何减少、甚至避免带来二次污染是进一步需要思考的问题。杨培增说。

陆隼鹤强调，这一问题值得环境工程界的重视。

近年来，陆隼鹤团队围绕利用硫酸根自由基氧化技术降解水中的有机污染物及该过程中有毒、有害副产物的生成做了大量工作，深化了对这一技术的认识，为全面评价该技术在污染控制领域应用的可行性提供科学依据。（来源：中国科学报李晨）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117432>

版权声明：凡本网注明来源：中国科学报、科学网、科学新闻杂志的所有作品，网站转载，请在正文上方注明来源和作者，且不得对内容作实质性改动；微信公众号、头条号等新媒体平台，转载请联系授权。邮箱：shouquan@stimes.cn。

作者：陆隼鹤等 来源：《水研究》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发