

微波辐照技术修复氯丹污染土壤

刘爱宝, 孙文全, 王世强, 赵贤广, 赵 浩, 徐炎华

(南京工业大学 环境学院江苏省工业节水减排重点实验室, 江苏 南京 210009)

[摘要] 采用微波辐照技术修复氯丹污染土壤。以 α -氯丹和 γ -氯丹的去除率为评价指标, 采用正交实验设计确定土壤中氯丹去除的最佳微波辐照条件。实验结果表明, 当微波辐照强度为5.83 W/g、微波辐照时间为20 min、土壤含水率为15%时, 土壤中氯丹的去除效果最好, 去除率达到85%以上。微波辐照技术简单高效, 易于控制, 且无二次污染, 具有可行性, 可作为修复氯丹污染土壤的新方法。

[关键词] 氯丹; 微波辐照; 土壤修复; 农药残留

[中图分类号] X53 [文献标志码] A [文章编号] 1006-1878(2013)04-0285-04

Microwave Remediation Technology for Chlordane-contaminated Soil

Liu Aibao, Sun Wenquan, Wang Shiqiang, Zhao Xianguang, Zhao Hao, Xu Yanhua

(Jiangsu Key Laboratory of Industrial Water Conservation and Waste Reduction, College of Environment,

Nanjing University of Technology, Nanjing Jiangsu 210009, China)

Abstract: Chlordane-contaminated soil was treated by microwave irradiation technology. According to the removal rates of α -chlordane and γ -chlordane, the optimum microwave irradiation conditions for removal of chlordane from soil were determined by orthogonal tests. The experimental results show that when the microwave irradiation intensity is 5.83 W/g, the microwave irradiation time is 20 min, and the water content of the soil is 15%, the chlordane removal rate is the best (above 85%). Microwave irradiation technology is simple, efficient, easy to control, without secondary pollution and feasible. It could be a new remediation technology for chlordane-contaminated soil.

Key words: chlordane; microwave irradiation; soil remediation; pesticide residue

氯丹是一种有机氯杀虫剂, 毒性大, 性质稳定, 且具有生物蓄积性、半挥发性和长距离迁移性等特点, 自20世纪50年代开始使用以来^[1-2], 对环境产生了严重危害^[3-4], 因此成为《斯德哥尔摩公约》中限制生产和使用的12种持久性有机污染物之一。我国自1982年实施农药登记制度以后, 停止了氯丹的生产和使用^[1], 但由于企业多年的生产实践, 已造成厂区及其周边土壤中氯丹的高浓度残留。王琪等^[5]的研究表明, 在靠近生产车间的表层土壤中氯丹的浓度高达2 927.95 mg/kg, 而且氯丹在土壤中具有明显的迁移性; 李军等^[6]研究表明, 由于迁移、扩散以及在大气—土壤间的相互作用, 使得氯丹在珠江三角洲土壤中普遍存在, 检出率达

到100%。由此可见氯丹的存在对环境的影响不可忽略。

微波辐照技术具有快速、高效和环境友好等特点^[7], 可直接作用于介质分子的内部。采用微波辐照技术对污染土壤进行加热, 可使其中的污染物

[收稿日期] 2012-11-05; [修订日期] 2012-12-26。

[作者简介] 刘爱宝(1987—), 女, 山东省潍坊市人, 硕士生, 研究方向为土壤修复。电话 15251853351, 电邮 liuaibao0611@163.com。联系人: 孙文全, 电话 13815894989, 电邮 coneflower@163.com。

[基金项目] 国家高技术研究发展计划(“863计划”)项目(2009AA063103); 江苏省自然科学基金(BK2010084)。

得以富集、固定或破坏,从而达到治理土壤中污染物的目的^[8]。

本工作以氯丹污染土壤为研究对象,采用正交实验方法研究了微波辐照技术对氯丹污染土壤的修复效果,探讨了各影响因素对土壤中氯丹去除效果的影响,得出氯丹去除的最佳微波辐照条件,为微波修复技术的工程化应用提供可靠的理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氯丹标样:质量浓度为20 μg/mL,农业部环境保护科研检测所研制;氯丹标准品:纯度为99.5%;丙酮、石油醚(沸程为60~90℃)、浓硫酸、无水硫酸钠等:分析纯。

MG08S-2B型微波实验仪:南京汇研微波系统工程有公司;GC-2010型气相色谱仪:电子俘获检测器(ECD),日本岛津公司。

1.2 土样的采集与制备

实验用土壤按照文献[9]的方法采自南京市老山森林公园,采用布点法^[5,10]取样,将采集到的土样风干后储藏备用。土样的基本理化性质见表1。

表1 土样的基本理化性质

pH	w(黏粒)/%	w(粉粒)/%	w(砂粒)/%
6.7	15	73	12

将500 mg氯丹标准品溶于100 mL丙酮溶液中,加入1.5 L水,混匀,再加入2 500 g风干后的土样,密封浸泡两周,以制备氯丹污染模拟土样。两周后将制备的模拟土样在实验室条件下自然风干,研碎过60目筛,密封存于干燥器内待用。氯丹污染模拟土样的质量浓度为:α-氯丹136.38 mg/kg,γ-氯丹175.80 mg/kg。

1.3 实验方法

取120 g制备好的氯丹污染模拟土样,放入石英瓶中,加入一定量的活性炭和水等吸波介质,混合均匀后放入微波实验仪中,在一定的微波辐照强

度下反应一段时间,进行土壤修复。对修复产生的实验尾气采用二级吸收剂及活性炭吸附柱进行处理。实验装置见图1。

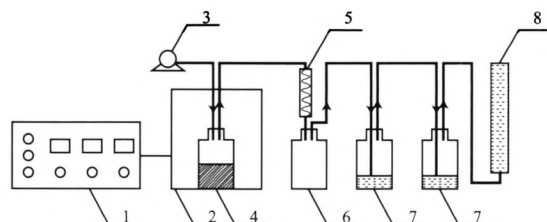


图1 实验装置示意

- 1 微波电源; 2 多功率微波实验仪; 3 鼓风机; 4 反应瓶;
5 冷凝器; 6 冷凝液收集瓶; 7 尾气收集瓶; 8 活性炭吸附柱

采用索氏提取法^[11]提取经微波辐照修复后土壤中残留的氯丹,用浓硫酸净化处理后定容,用气相色谱法测定氯丹的残留浓度,按公式(1)计算氯丹的去除率。按公式(2)计算土壤含水率。

$$\text{氯丹去除率} = \frac{\text{土样中氯丹浓度} - \text{修复后氯丹残留浓度}}{\text{土样中氯丹浓度}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{土壤含水率} = \frac{\text{土壤湿重} - \text{土壤干重}}{\text{土壤湿重}} \times 100\% \quad (2)$$

1.4 气相色谱分析条件

色谱柱:Rtx-1701(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)毛细管柱;进样口温度250℃;检测器温度300℃;程序升温条件:140℃保持2 min,以10℃/min的升温速率升至200℃,然后以5℃/min的升温速率升至265℃;分流比1:35;载气为高纯N₂,流量为1.5 mL/min;进样量0.8 μL,采用外标法进行定量分析^[3,11-15]。

2 结果与讨论

2.1 正交实验

采用正交实验法,选用L₁₆(4⁴)正交设计表,考察了微波辐照强度、微波辐照时间、土壤含水率和m(活性炭):m(土壤)4个因素对氯丹污染土壤修复效果的影响,正交实验因素水平见表2。正交实验结果见表3。

表2 正交实验因素水平

水平	因素A	因素B	因素C	因素D
	微波辐照强度/(W·g ⁻¹)	微波辐照时间/min	土壤含水率/%	m(活性炭):m(土壤)
1	1.67	10	15	0:120
2	2.50	15	20	3:120
3	3.33	20	25	6:120
4	4.17	25	30	9:120

表3 正交实验结果

实验号	因素水平				α -氯丹去除率/%	γ -氯丹去除率/%
	A	B	C	D		
1	1	1	1	1	39	43
2	1	2	2	2	6	9
3	1	3	3	3	19	21
4	1	4	4	4	21	18
5	2	1	2	3	7	10
6	2	2	1	4	37	35
7	2	3	4	1	63	68
8	2	4	3	2	28	23
9	3	1	3	4	14	16
10	3	2	4	3	27	29
11	3	3	1	2	51	48
12	3	4	2	1	61	64
13	4	1	4	2	56	51
14	4	2	3	1	76	78
15	4	3	2	4	79	76
16	4	4	1	3	74	70
k_{a1}	21.25	29.00	50.25	59.75		
k_{a2}	33.75	36.50	38.25	35.25		
k_{a3}	38.25	53.00	34.25	31.75		
k_{a4}	71.25	46.00	41.75	37.75		
$R_a^{(1)}$	50.00	24.00	16.00	28.00		
k_{b1}	22.75	30.00	49.00	63.25		
k_{b2}	34.00	37.75	39.75	32.75		
k_{b3}	39.25	53.25	34.50	32.50		
k_{b4}	68.75	43.75	41.50	36.25		
$R_b^{(2)}$	46.00	23.25	14.50	30.75		

1) k_{a1} , k_{a2} , k_{a3} , k_{a4} , R_a 以 α -氯丹去除率为考察指标。

2) k_{b1} , k_{b2} , k_{b3} , k_{b4} , R_b 以 γ -氯丹去除率为考察指标。

由表3可知,影响 α -氯丹去除效果的因素大小顺序为:微波辐照强度 $>m$ (活性炭): m (土壤) $>$ 微波时间 $>$ 土壤含水率,最佳方案为 $A_4D_1B_3C_1$;影响 γ -氯丹去除效果的因素大小顺序为:微波辐照强度 $>m$ (活性炭): m (土壤) $>$ 微波时间 $>$ 含水率,最佳方案为 $A_4D_1B_3C_1$ 。

2.2 正交实验结果的讨论

在正交实验最优水平条件下,即当微波辐照强度为4.17 W/g,不添加活性炭,微波辐照时间为20 min、土壤含水率为15%时,土壤中 α -氯丹和 γ -氯丹的去除效果最好,通过实验得到在此条件下 α -氯丹和 γ -氯丹的去除率分别为72%和69%。

不同的吸波介质介电常数不同,表现出的吸波效果也就有很大的差异^[7]。活性炭是典型的吸波介质,存在于微波场中时,几分钟内便迅速升

至1 000 $^{\circ}\text{C}$ ^[17],但从正交实验结果来看,活性炭的存在反而使氯丹去除率减小,表明在水相介质存在条件下活性炭的升温速率不能瞬间增大,活性炭的存在对土壤中氯丹去除效果的影响并不是特别显著,相反具有一定的抑制效果。

水属于电介质,导电性能介于导体和绝缘体之间,土壤含水率的变化可改变材料的电导率和介电常数,对微波具有吸收、穿透、反射作用,能够使一部分能量转化为分子热运动的能量,使分子热运动加剧,从而可以使土壤温度快速升高,加之水分可吸收微波能而发热蒸发,这些因素都会影响到氯丹在土壤修复过程中的降解和挥发^[12]。孙磊^[18]等研究发现,当土壤的含水率达到一定程度后,其污染物的去除率随含水量的增加而减少,这与本实验的研究结论相似。实验得到当土壤的含水率达到

15%后,土壤中氯丹的去除率随含水率的增加而减少。

在正交实验最佳条件下,微波辐照强度对氯丹去除率的影响见表4。由表4可见:随着微波辐照强度的增大,氯丹去除率增大;当微波辐照强度为5.83 W/g时, α -氯丹和 γ -氯丹的去除率分别达到89%和85%。从实验要求和节约能源的角度分析,实验已达到预期的效果。

表4 微波辐照强度对氯丹去除率的影响

微波辐照强度/ (W·g ⁻¹)	α -氯丹去除率/%	γ -氯丹去除率/%
4.17	72	69
4.58	75	73
5.00	79	77
5.42	84	81
5.83	89	85

3 结论

a) 采用正交实验法研究微波辐照技术对氯丹污染土壤的修复效果,各个因素对氯丹去除效果的影响大小顺序依次为微波辐照强度> m (活性炭): m (土壤)>微波时间>土壤含水率。

b) 最优实验条件为:微波辐照强度5.83 W/g;不添加活性炭;微波辐照时间20 min;土壤含水率15%;此实验条件下 α -氯丹和 γ -氯丹的去除率分别达到89%和85%。

参 考 文 献

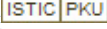
- [1] 黄绣娟,孟先贵,姚琳.持久性有机污染物的危害与污染现状及对策研究[J].内蒙古环境科学,2009,21(3):21-24.
- [2] 黑笑涵,徐顺清,马照民,等.持久性有机污染物的危害及污染现状[J].环境科学与管理,2007,32(5):38-42.
- [3] 李娟,章勇.GC/MS法测定环境空气中痕量POPs类有机氯农药及降解产物[J].环境监测管理与技术,2008,20(6):33-36.
- [4] 曹启民,王华,张黎明,等.中国持久性有机污染物污染现状及治理技术进展[J].中国农学通报,2006,22(2):361-365.
- [5] 王琪,赵娜娜,黄启飞,等.氯丹和灭蚁灵在污染场地中的空间分布研究[J].农业环境科学学报,2007,26(5):1630-1634.
- [6] 李军,张干,祁士华,等.珠江三角洲土壤中氯丹的残留特征[J].土壤学报,2007,44(6):1058-1062.
- [7] 马海云,韩永忠,李茂,等.污染土壤的微波辐照技术研究进展[J].环境污染与防治,2007,29(3):221-225.
- [8] 查安霞,孙少云,来侃.含水率对微波屏蔽效能的影响[J].西安工程科技学院学报,2008,22(2):136-138.
- [9] 农业部环境监测总站,湖北省农业环保站.NY/T 395-2000农田土壤环境质量监测技术规范[S].北京:中国标准出版社,2000.
- [10] 徐甜甜,孙先锋,沈旭丰,等.西安市革命公园土壤重金属含量及污染评价[J].西安工程大学学报,2011,25(4):523-526.
- [11] 农业部环境保护科研监测所.GB/T 14550—2003土壤中六六六和滴滴涕测定的气相色谱法[S].北京:中国标准出版社,2004.
- [12] 陈洁文,柯常亮,甘居利.气相色谱法测定水产品中氯丹残留量[J].生态与农村环境学报,2011,27(3):98-102.
- [13] 张焱,董亮,史双昕,等.土壤样品有机氯农药残留GC/MS测定方法的优化[J].环境科学研究,2010,23(8):1055-1061.
- [14] Wang Xiaofei, Li Xinghong, Cheng Hangxin, et al. Organochlorine pesticides in particulate matter of Beijing, China[J]. J Hazard Mater, 2008, 155(1/2): 350-357.
- [15] 杨丽莉,邓延慧.超声波提取-气相色谱法测定土壤中残留六六六和滴滴涕[J].环境监测管理与技术,2002,14(3):33-34.
- [16] Genevieve S B, Laurie Coady, Josée Doucet, et al. Enantioselective and gender-dependent depletion of chlordane compounds from rat tissues[J]. J Toxicol Environm Health, 2005, 68(22): 1917-1938.
- [17] Liu Xitao, Yu Gang. Combined effect of microwave and activated carbon on the remediation of polychlorinated biphenyl contaminated soil[J]. Chemosphere, 2006, 63(2): 228-235.
- [18] 孙磊,蒋新,周健民,等.五氯酚污染土壤的热修复初探[J].土壤学报,2004,41(3):462-465.

(编辑 张艳霞)

微波辐照技术修复氯丹污染土壤

作者: [刘爱宝](#), [孙文全](#), [王世强](#), [赵贤广](#), [赵浩](#), [徐炎华](#), [Liu Aibao](#), [Sun Wenquan](#), [Wang Shiqiang](#),
[Zhao Xianguang](#), [Zhao Hao](#), [Xu Yanhua](#)

作者单位: [南京工业大学环境学院江苏省工业节水减排重点实验室, 江苏南京, 210009](#)

刊名: [化工环保](#) 

英文刊名: [Environmental Protection of Chemical Industry](#)

年, 卷(期): 2013, 33(4)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_hghb201304001.aspx