

土壤洗脱与光降解技术联合修复氯丹和灭蚁灵污染场地土壤的研究

徐君君¹, 郑冠宇¹, 徐峙晖², 占新华¹, 周立祥^{1*}

(1.南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095; 2.南京农业大学理学院, 南京 210095)

摘要:探讨土壤洗脱与光降解技术联合修复有机污染土壤的可行性,对于有效控制土壤中的有机污染物有重要意义。针对氯丹和灭蚁灵生产企业场地污染土壤,选取16种洗脱剂对其中的氯丹和灭蚁灵进行增效洗脱,优化了Triton X-100洗脱污染土壤的工艺条件,并进一步研究了采用光降解技术降解洗脱液中氯丹和灭蚁灵的可行性。结果表明,Triton X-100、Tween 80和HPCD对复合污染土壤中氯丹和灭蚁灵均有较好的洗脱效果,由于Triton X-100中的发色芳基可吸收紫外光,促进污染物的光降解,选取Triton X-100作为氯丹和灭蚁灵复合污染土壤的洗脱剂。Triton X-100洗脱氯丹和灭蚁灵复合污染土壤的最佳工艺参数为:浓度 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,洗脱时间60 min,固液比1:10,洗脱3次。在此最佳工艺条件下,污染土壤中氯丹和灭蚁灵的累计洗脱率分别为98.7%和45.3%。500 W汞灯照射洗脱液,反应3 h后氯丹完全降解,灭蚁灵在反应1 h后几乎完全降解,这表明土壤增效洗脱与光催化联合处理是一种修复氯丹和灭蚁灵污染场地土壤的有效技术。

关键词:氯丹;灭蚁灵;污染场地土壤;Triton X-100;光降解

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)09-1715-07 doi:10.11654/jaes.2015.09.013

Remediation of Chlordane and Mirex-contaminated Soil by Combined Soil Washing and Photodegradation Technique

XU Jun-jun¹, ZHENG Guan-yu¹, XU Zhi-hui², ZHAN Xin-hua¹, ZHOU Li-xiang^{1*}

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. College of Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Organochlorine pesticides (OCPs) in soil have posed severe risks to the environment and human health. In this paper, the use of soil washing coupled with photodegradation for the remediation of soil contaminated with chlordane and mirex was investigated. In the soil washing experiment, sixteen solubilizing agents were tested for their washing efficiencies. It was found that Triton X-100, Tween 80 and HPCD had good washing efficiencies for chlordane and mirex. Since the chromophoric aryl group in Triton X-100 could absorb ultraviolet light, which might promote the photodegradation of chlordane and mirex, Triton X-100 was selected for optimizing parameters for washing chlordane and mirex from soil. The optimum parameters for Triton X-100 were $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ of concentration, 60 min of washing period, 1:10 of soil to washing agent ratio, and three successive washings. Under the optimum conditions, the removal efficiencies of chlordane and mirex from contaminated soil were 98.7% and 45.3%, respectively. The eluate obtained was then subjected to photodegradation. Under the irradiation of Hg lamp, chlordane was completely degraded within only 3 h and nearly 100% of mirex was degraded in only 1 h. The present results suggest that soil washing combined with photodegradation could be a useful option for the remediation of soil contaminated with chlordane and mirex.

Keywords: chlordane; mirex; contaminated soil; Triton X-100; photodegradation

收稿日期:2015-04-01

基金项目:国家自然科学基金(21477055);国家高技术研究发展计划(863)项目(2009AA063103)

作者简介:徐君君(1986—),女,辽宁营口人,博士研究生,主要从事有机污染场地修复研究。E-mail: xujunjun1986@163.com

* 通信作者:周立祥 E-mail: lxzhou@njau.edu.cn

有机氯农药 (Organochlorine Pesticides, OCPs) 因为具有“三致”效应、高毒性、难降解性和生物累积性而对生态环境和人类健康构成严重威胁。2001年《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》规定禁止生产和使用的12种持久性有机污染物中有9种为有机氯农药。在履行《斯德哥尔摩公约》进程中,全国农药厂相继搬迁、关闭,出现大量有机氯农药污染的场地^[1],这些场地若不加治理,或治理不完全就加以开发利用,会极大危害人体健康。因此,快速修复有机氯农药污染场地已迫在眉睫。

在国内外应用较多的有机物污染土壤修复技术中,洗脱技术因其快速、高效、成本低等特点受到研究者广泛关注。土壤洗脱是污染物从土壤解吸出来,转移到溶液中的物理过程,该技术已被广泛应用于土壤修复中^[2-4],但在此过程中污染物并没有被消除,需进一步处理。关于洗脱液后处理技术研究较晚,现有技术如有机溶剂萃取、活性炭吸附、空气吹脱、膜分离等只是实现了污染物的转移,污染物仍然存在并可能危害生态环境^[5-7]。

光化学反应能够不可逆地改变有机污染物的结构,是有机污染物的真正分解过程。自然环境中的部分近紫外光(290~400 nm)极易被有机污染物吸收,与活性物种发生强烈的光化学反应,使有机污染物降解。目前,国外已有学者研究了氯丹和灭蚁灵在二丙醇、环己烷、异辛烷和腐植酸等体系中的紫外光降解^[8-10],但不同溶剂体系对农药光降解的影响尚不清楚。因此,尽管光降解技术具有处理土壤洗脱液中氯丹和灭蚁灵潜在可行性,但国内对于土壤增效洗脱与光降解技术联合修复氯丹和灭蚁灵污染场地土壤的研究还未见报道。

本文以某废弃农药厂的氯丹和灭蚁灵污染土壤为研究对象,广泛选取常用的土壤洗脱剂,比较其对氯丹和灭蚁灵污染场地土壤的修复效果,并筛选出高效的洗脱剂进行参数条件优化,进而应用光降解技术处理土壤洗脱液,旨在为土壤增效洗脱与光降解技术联合应用于处理有机氯农药污染场地土壤提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

土样采自江苏溧阳某有机氯农药生产厂搬迁后的场地。清除上部0.2 m覆土,采取0.2~0.4 m段土样,将土壤中的植物根茎、树叶残骸等去除,进行避光自然风干,混匀研磨过20目筛,密封备用。土壤的基

本理化性质为:pH值为7.16,有机碳含量为17.57 g·kg⁻¹,阳离子交换量为24.27 cmol·kg⁻¹,粘粒、粉粒和沙粒所占比例分别为7%、59%和34%。土样中的污染物主要为氯丹和灭蚁灵,其浓度分别为19.48 mg·kg⁻¹和1.71 mg·kg⁻¹。

1.2 试剂与仪器

正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、戊醇和无水硫酸钠(400℃烘4 h,冷却后储于密闭容器中备用)均为市售分析纯。十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、烷基酚聚氧乙烯醚(Triton X-100)、失水山梨醇脂肪酸酯聚氧乙烯醚(Tween 80)均为市售化学纯。鼠李糖脂(PS2)由大庆沃太斯化工有限公司提供,其鼠李糖含量为40.8%。羟丙基-β-环糊精(HPCD)购于西安德立生物化工有限公司。

Agilent 7890型气相色谱仪(配ECD检测器,安捷伦科技有限公司),KQ-2508型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),RE52CS-2旋转蒸发器(上海亚荣升华仪器厂),LP502A型电子天平(常熟市百灵天平仪器有限公司),GL-20G-II型上海安亭飞鸽牌离心机(上海安亭科学仪器厂),XPA-II光化学反应仪(南京胥江机电厂)等。

1.3 氯丹和灭蚁灵污染土壤洗脱剂筛选实验

称取2 g供试土壤于35 mL玻璃离心管(长100 mm,内径22 mm,盖帽顶部为聚四氟乙烯密封垫)中,分别加入20 mL浓度为10 mmol·L⁻¹的正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、戊醇、SDS、SDBS、Triton X-100、Tween 80、PS2、HPCD、SDS/Triton X-100混合溶液(摩尔比3:7)等洗脱剂。拧紧瓶盖,用铝箔纸包裹离心瓶(防止氯丹和灭蚁灵光解),涡旋30 s,超声45 min,控制温度25℃,将样品于3000 r·min⁻¹下离心15 min,上清液用0.45 μm滤膜抽滤。取2 mL液体用正己烷液液萃取3次,合并有机相,无水硫酸钠脱水,旋转蒸发,正己烷定容,过0.22 μm尼龙滤膜,测定其中氯丹和灭蚁灵含量。对照试验(CK)条件相同,将洗脱剂溶液用去离子水代替。每个处理重复3次。

1.4 Triton X-100洗脱工艺参数优化实验

1.4.1 洗脱浓度实验

称取2 g供试土壤于玻璃离心管中,加入20 mL Triton X-100溶液(其浓度梯度设为1、2、5、10、20 mmol·L⁻¹)。拧紧瓶盖,涡旋30 s,超声45 min,控制温度25℃。提取过程同1.3。

1.4.2 洗脱超声时间实验

Triton X-100 浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 超声时间分别设为 20、30、60、90、120 min。其余过程同 1.4.1。

1.4.3 洗脱固液比实验

Triton X-100 浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 超声时间为 45 min, 固液比分别设为 1:4、1:6、1:10、1:15 和 1:20。其他过程同 1.4.1。

1.4.4 洗脱次数实验

实验方法与 1.4.1 相同, 对污染土壤分别进行 1、2 次和 3 次洗脱。

1.5 洗脱液中氯丹和灭蚊灵的光解实验

取 50 mL 洗脱液(其中氯丹浓度 $8.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 灭蚊灵浓度 $0.66 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 置于石英反应管中(长 150 mm, 内径 18 mm), 放入一枚磁力搅拌转子, 将石英反应管放置于 XPA-II 光化学反应仪中(距离光源 100 mm)。反应溶液温度通过冷却水循环控制在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$, 500 W 中压汞灯(主波长为 365 nm 的紫外光)或 500 W 氙灯(波长为 300~800 nm 的模拟日光)作为发射光源。待反应 0、0.5、1、2、3、4 h 时, 取出 5 mL 反应液, 分别加入 8 mL 正己烷涡旋萃取 3 次, 定容, 过 $0.22 \mu\text{m}$ 尼龙滤膜, 用 GC 分析。每个试验设置 3 次重复。

1.6 色谱检测

采用 Agilent 7890 GC-ECD 测定氯丹和灭蚊灵^[2,11]。色谱柱 HP-5 (30.0 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm), 进样量为 1.0 μL (不分流进样), 载气流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (99.999%高纯氮, 恒流模式), 进样口温度 250°C 。升温程序: 初始温度 80°C , 以 $40^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温到 220°C , 以 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温到 240°C , 再以 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温到 270°C , 保持 10 min。

1.7 统计方法

所有数据均采用 Excel 软件中数据分析工具库进行统计、方差分析和 *t* 检验, 结果以 3 次重复的平均值 $\pm$ 标准偏差来表示。采用 Origin 绘图。

2 结果与讨论

2.1 洗脱剂对氯丹和灭蚊灵污染土壤的洗脱效果

在土壤增效洗脱过程中, 洗脱剂的选择是关乎洗脱效果的关键因素之一。由于阳离子表面活性剂增溶效果差, 生物毒性强, 且易吸附在土壤颗粒表面增强有机污染物的吸附。本研究选用了有机试剂、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂和环境友好洗脱剂 HPCD 进行土壤洗脱试验。

各种洗脱剂在均为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度下对复合

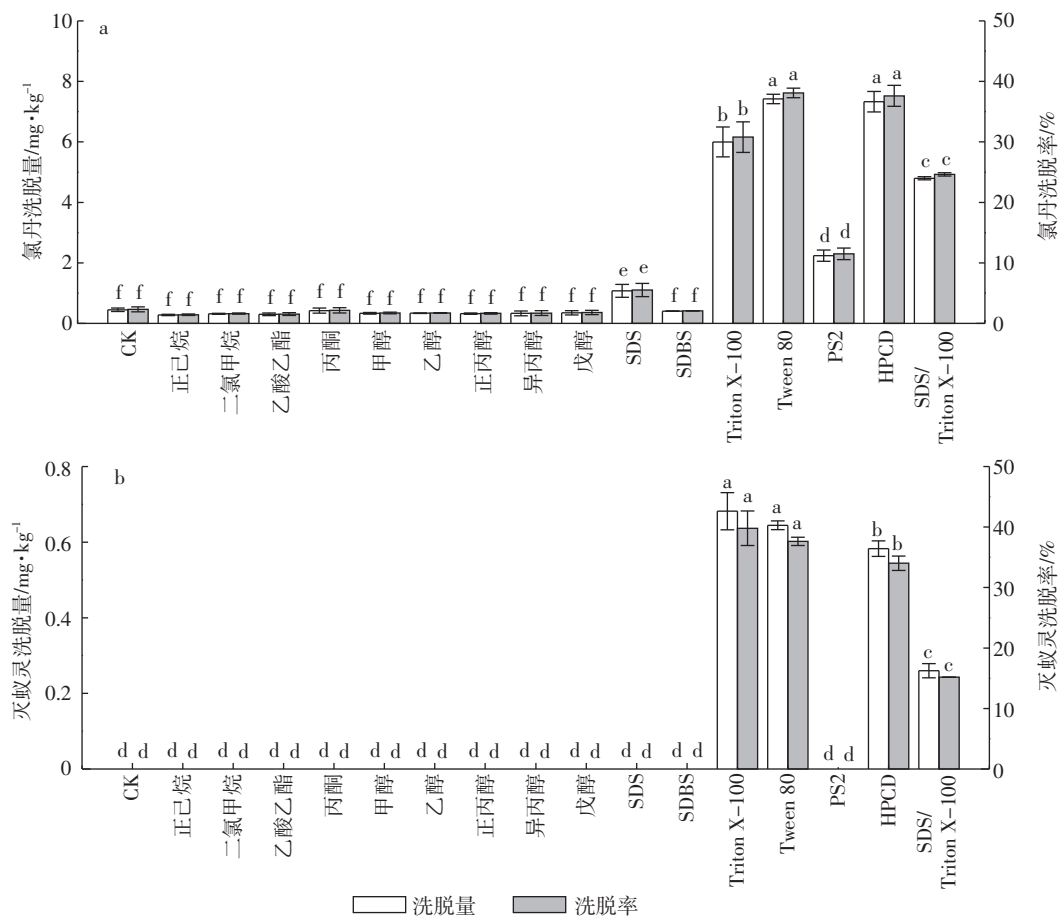
污染土壤中氯丹和灭蚊灵的洗脱效果如图 1 所示。非离子表面活性剂和 HPCD 对氯丹的洗脱效果最好, 其次是 SDS/Triton X-100 混合表面活性剂和阴离子表面活性剂, 最后是有机试剂。

非离子表面活性剂 Triton X-100 和 Tween 80 对氯丹的洗脱量分别为 $6.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $7.42 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其洗脱率分别为 30.78% 和 38.09%, 是对照 (2.31%) 的 13.32 倍和 16.49 倍; HPCD 对氯丹的洗脱效果仅次于 Tween 80, 其洗脱量和洗脱率分别为 $7.33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 37.62%, 比对照处理的洗脱量和洗脱率高出 $6.88 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 35.31%; 生物表面活性剂 PS2 对氯丹的洗脱率为 11.49%; 阴离子表面活性剂 SDBS 和 SDS 对氯丹洗脱效果较差。总体而言, 表面活性剂对氯丹洗脱效果依次为 Tween 80>Triton X-100>PS2>SDS>SDBS。该结果与熊雪丽等^[11]洗脱污染场地土壤中六六六和滴滴涕的结果类似, 其研究发现采用相同摩尔浓度的非离子表面活性剂优于阴离子表面活性剂。

非离子表面活性剂与其他类型表面活性剂有较好的相容性, 可混合复配使用。混合表面活性剂对有机物具有协同增溶作用^[12]。与单一表面活性剂相比, 阴离子-非离子复合表面活性剂可以减少吸附和沉淀作用, 增加有机物的溶解。另外, 混合表面活性剂的 CMC (Critical micelle concentration) 比单一表面活性剂低^[13]。但本文结果显示, SDS/Triton X-100 的混合表面活性剂对氯丹的洗脱效果虽优于单一阴离子表面活性剂体系, 却不如单一非离子表面活性剂体系。这与马婵媛等^[14]采用表面活性剂洗脱土壤中 PAHs, 效果依次为 Tween 80>Tween 80/SDS>SDS 的研究结果一致。这主要是由于实际土壤中存在多种无机电解质, 阴离子表面活性剂可能与 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等形成沉淀, 破坏了阴离子表面活性剂的洗脱效果^[15]。

有机试剂溶液对氯丹的洗脱率略低于对照, 但差异不显著 ($P>0.05$)。HPCD 溶液对氯丹、灭蚊灵均有较好的洗脱效果, 可能因为 OCPs 从土壤中解吸, 进入 HPCD 空腔, 在疏水作用力、氢键、偶极作用、范德华力等作用下, 达到稳定, 且羟基化改良的环糊精在水中溶解度大大增加^[16]。

对于灭蚊灵的解吸而言, 仅有 Triton X-100、Tween 80、Triton X-100/SDS 和 HPCD 对其有明显作用, 解吸能力从大到小依次为 Triton X-100 $\approx$ Tween 80>HPCD>SDS/Triton X-100。单独的阴离子表面活性剂体系和有机试剂溶液中未检测到灭蚊灵。由于灭蚊灵的辛醇/水分配系数明显低于氯丹, 导致其在洗脱



图中不同小写字母表示各处理间差异显著($P<0.05$)。下同

Different lowercase letters indicate significant differences ($P<0.05$) among different treatments. The same below

图1 不同洗脱剂对土壤中氯丹和灭蚊灵的洗脱量和洗脱率

Figure 1 Amounts and efficiencies of chlordane and mirex eluted from contaminated soil by different eluents during soil washing

剂溶液中洗脱量显著低于氯丹。

总之, Triton X-100、Tween 80 和 HPCD 对土样中的氯丹和灭蚊灵有较好的洗脱效果。由于 Triton X-100 中的发色芳基可吸收紫外光, 促进污染物的光降解, 选取 Triton X-100 作为氯丹和灭蚊灵污染土壤的洗脱剂既可取得较好的洗脱效果, 同时可以促进污染物的光降解^[17]。

2.2 Triton X-100 洗脱工艺参数优化

2.2.1 洗脱浓度对洗脱效果的影响

在土壤增效洗脱实践中, 洗脱剂的浓度是一个极重要的因素。如果表面活性剂浓度达不到 CMC, 其对污染物的增溶作用将十分有限, 而当表面活性剂浓度大于 CMC 时, 有机物在土壤上分配系数减小、在水中溶解度增大, 促进其解吸。因此, 若想取得显著洗脱效果, 洗脱剂浓度大于 CMC 是非常必要的。

Triton X-100 浓度对污染土壤中氯丹和灭蚊灵

的洗脱效果影响如图 2 所示。可见, 氯丹和灭蚊灵洗脱率均随着 Triton X-100 浓度的增加而增大, 在 0~2 mmol·L⁻¹ 浓度范围内 Triton X-100 对氯丹和灭蚊灵

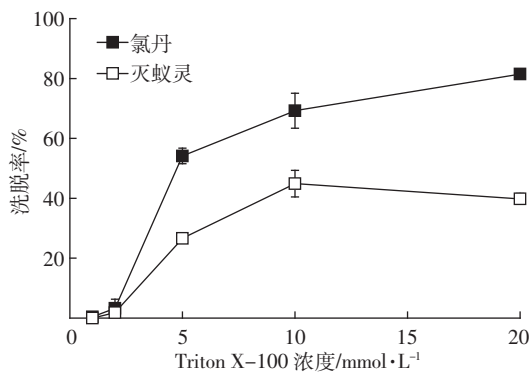


图2 Triton X-100 浓度对土壤中氯丹和灭蚊灵的洗脱效果影响

Figure 2 Influence of Triton X-100 concentrations on removal efficiencies of chlordane and mirex from soil during washing

均没有明显洗脱效果。这一方面可能是由于洗脱剂与土壤中其他有机物作用,减少了洗脱剂与氯丹和灭蚊灵的接触,另一方面可能是由于洗脱剂在土壤上的吸附,使得其在洗脱液中浓度降低,影响洗脱效果^[4]。Triton X-100 在 2~10 mmol·L⁻¹ 浓度范围内,氯丹和灭蚊灵洗脱率迅速增加,之后缓慢增加。20 mmol·L⁻¹ Triton X-100 对灭蚊灵的洗脱率略低于 10 mmol·L⁻¹ 处理,但差异不显著($P>0.05$)。虽然 Triton X-100 浓度在 20 mmol·L⁻¹ 对氯丹洗脱效果最好,但导致成本增加。一般情况下,污染物的去除率随洗脱剂浓度的增大而增加,并在达到某一浓度后,去除效果趋于稳定^[18]。基于此,在修复氯丹和灭蚊灵污染场地土壤时选用 10 mmol·L⁻¹ Triton X-100,可以在取得较好洗脱效果的同时兼顾成本。

2.2.2 超声洗脱时间对洗脱效果的影响

洗脱时间是影响土壤洗脱修复的另一个重要因素。超声可显著促进土壤中污染物的解吸,并已应用于土壤有机污染物的淋洗过程^[19]。在 Triton X-100 浓度为 10 mmol·L⁻¹, 固液比为 1:10 的条件下,120 min 内氯丹和灭蚊灵洗脱效果随时间变化见图 3。

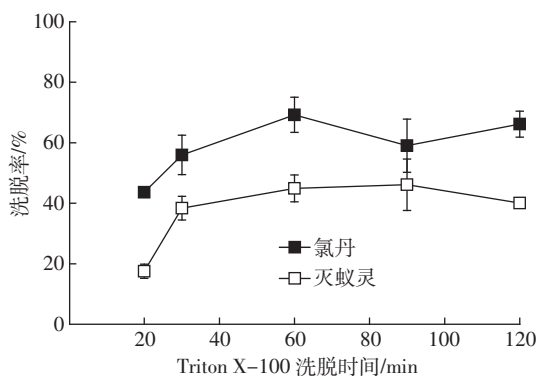


图 3 超声时间对土壤中氯丹和灭蚊灵的洗脱效果影响

Figure 3 Influence of ultrasonic time on removal efficiencies of chlordane and mirex by Triton X-100 solution during washing

Triton X-100 对氯丹和灭蚊灵的洗脱率随超声时间延长而呈现出:在初始 60 min 内,随时间增加,洗脱率增加;60 min 后,随洗脱时间延长洗脱效率轻微浮动。这与张方立等^[3]采用 Triton X-100 和 β -环糊精解吸土壤中 PCBs 的研究结果类似,在一定时间内洗脱效果随洗脱时间增加而增大,超过一定时间解吸过程缓慢。因此,氯丹和灭蚊灵污染土壤洗脱修复过程中,洗脱时间控制在 60 min 左右为宜。

2.2.3 固液比对洗脱效果的影响

固液比也是土壤增效洗脱的一个重要参数,选取

过大不利于搅拌,过小则增加设备负荷量,通常取值 1:4~1:20 之间^[20]。研究表明,适当的降低固液比,可以提高洗脱效果^[2];固液比增加,则需要添加大量的表面活性剂才能使界面张力降低到一定值^[21]。固液比对氯丹和灭蚊灵污染土壤的洗脱修复效果影响如图 4 所示。可见,Triton X-100 溶液对氯丹和灭蚊灵的洗脱率均随着固液比的减小而迅速增加,当达到 1:10 时氯丹和灭蚊灵的洗脱率分别达到 69.2%和 44.9%,继续降低固液比,氯丹洗脱率增加缓慢,灭蚊灵洗脱率无明显变化。这是因为固液比降低,相同质量土壤体系中表面活性剂加入量增加,其液相体积变大,污染物与表面活性剂可以充分接触,从而提高洗脱效率。综合考虑修复成本,1:10 是适宜的固液比。

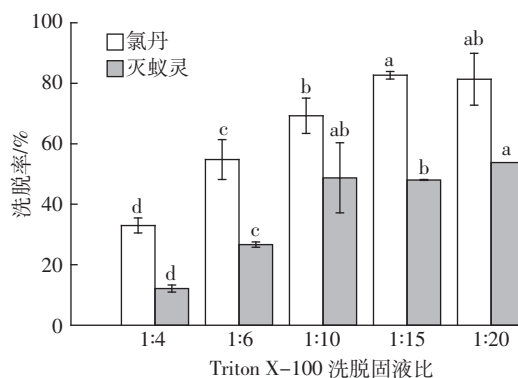


图 4 固液比对土壤中氯丹和灭蚊灵的洗脱效果影响

Figure 4 Influence of soil to solution ratio on removal efficiencies of chlordane and mirex by Triton X-100 solution during washing

2.2.4 洗脱次数对洗脱效果的影响

Triton X-100 溶液洗脱氯丹和灭蚊灵污染土壤次数对洗脱效果的影响见图 5。随洗脱次数的增加,氯丹和灭蚊灵的累计洗脱率增加,分别为 98.7%和 45.3%,但单次洗脱率明显减少。这与陈伟伟等^[22]用

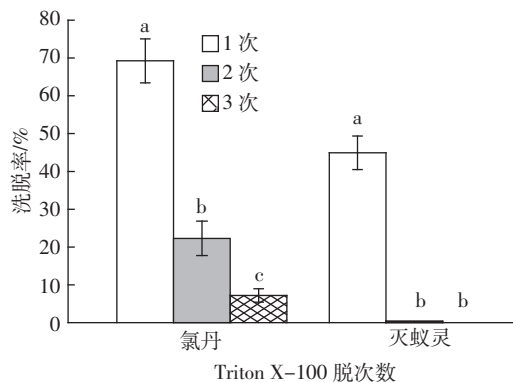


图 5 洗脱次数对土壤中氯丹和灭蚊灵的洗脱效果影响

Figure 5 Influence of number of washing on removal efficiencies of chlordane and mirex by Triton X-100 solution during washing

Tween 80 增溶洗脱 DDTs 污染场地土壤的结果相似。通常认为,土壤吸持的易解吸的 OCPs 随洗脱次数的增加而减少,而残留的固定态则很难被洗出^[2]。3 次洗脱后土壤中氯丹和灭蚁灵的残留量分别为 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.94 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,这部分污染物难以再次解吸到土壤水相之中^[23],因此潜在环境风险较低。叶茂等^[23]采用 Tenax TA 树脂连续提取法判断 OCPs 污染场地淋洗终点时认为 3 次淋洗较为合理。综合考虑洗脱率、洗脱剂消耗量、废液产生量以及残留物无明显效应浓度,建议 3 次洗脱是较适宜的。

2.3 洗脱液中氯丹和灭蚁灵的光解

光照可直接影响某些农药的降解。Yamada 等^[24]报道,顺式氯丹在 1.7 W 汞灯照射 1440 min 时矿化率达 99%,反式氯丹在汞灯照射 2880 min 可完全矿化。灭蚁灵在烷烃(环己烷/异辛烷)溶剂中,450 W 中压汞灯照射下可进行光解^[9]。图 6 显示了在汞灯或氙灯照射下,氯丹和灭蚁灵的降解率随时间变化的曲线。

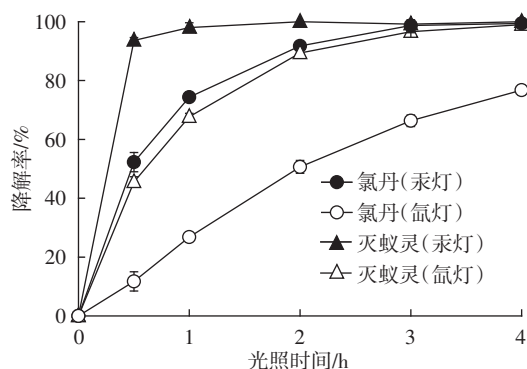


图 6 两种光照光源对氯丹和灭蚁灵的降解效率影响

Figure 6 Photodegradation rates of chlordane and mirex in Triton X-100 eluate under irradiation of different light sources

随光照时间的增加,洗脱液中氯丹和灭蚁灵的降解率逐渐增加。汞灯照射下,前 0.5 h 氯丹快速降解,降解率达到 52.3%,0.5 h 后降解速率减缓,至 3 h 时完全降解。在氙灯照射下,氯丹的降解率在前 2 h 呈直线升高,之后减慢,至 4 h 时氯丹的降解率为 76.8%。Yamada 等^[24]报道,溶解于乙醇中浓度为 $10 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的顺式氯丹和反式氯丹于 1.7 W 汞灯照射 60 min,两种污染物的去除率可达 97%,其降解速率为 $9.7 \sim 29.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,高于本实验中 500 W 汞灯光照射下氯丹的降解速率 $2.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,可能是由于两者的反应体系中污染物与溶剂的结合力不同。这与 Mudambi 等^[25]报道灭蚁灵与不同类型的腐植酸结合

的差异影响灭蚁灵和 DOM 之间电子的相互作用,从而影响灭蚁灵光解率的研究结果相似。在汞灯照射下,0.5 h 时灭蚁灵降解率高达 93.6%,并在 1 h 左右降解完全;在氙灯照射下,灭蚁灵在前 0.5 h 降解迅速,之后逐渐变缓,至 4 h 时其降解率可达 100%。这说明,光源对洗脱液中氯丹和灭蚁灵的降解有显著影响,汞灯对氯丹和灭蚁灵的降解效果均显著高于氙灯照射,因为紫外光的波长短于自然光的波长,具有更高的能量。该结果与 Lambrych 等^[26]的研究结果相似,波长的量子产率系数是影响灭蚁灵光解的关键因素,随着波长增大,灭蚁灵的光解率下降。

3 结论

(1) Triton X-100、Tween 80 和 HPCD 对复合污染土壤中的氯丹和灭蚁灵均有较好的洗脱效果,但由于 Triton X-100 中的发色芳基可吸收紫外光,促进污染物的光降解,选取 Triton X-100 作为氯丹和灭蚁灵复合污染土壤的洗脱剂。

(2) Triton X-100 洗脱氯丹和灭蚁灵复合污染土壤的最佳工艺参数为:浓度 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,洗脱时间 60 min,固液比 1:10,洗脱 3 次。在最佳工艺条件下,污染土壤中氯丹和灭蚁灵的累计洗脱率分别为 98.7% 和 45.3%。

(3) 汞灯对洗脱液中氯丹和灭蚁灵降解效果好于氙灯。500 W 汞灯照射洗脱液,反应 3 h 后氯丹完全降解,灭蚁灵在反应 1 h 后几乎完全降解。因此,土壤增效洗脱与光催化联合处理是一种修复氯丹和灭蚁灵复合污染场地土壤的有效技术。

参考文献:

- [1] Zhang L F, Dong L, Shi S X, et al. Organochlorine pesticides contamination in surface soils from two pesticide factories in Southeast China[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(5):628-633.
- [2] 洪俊,徐君君,李锦,等.鼠李糖脂洗脱氯丹和灭蚁灵污染场地土壤的工艺参数[J].环境工程学报,2014,8(6):2592-2596.
HONG Jun, XU Jun-jun, LI Jin, et al. Optimum parameters of rhamnolipid-washing for soils contaminated by chlordane and mirex[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(6):2592-2596.
- [3] 张立方,党志,孙贝丽,等.不同淋洗剂对土壤中多氯联苯的洗脱[J].环境科学研究,2014,27(3):287-294.
ZHANG Li-fang, DANG Zhi, SUN Bei-li, et al. Study on the desorption of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by different eluents from contaminated soils[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, 27(3):287-294.
- [4] 陆凡,胡清华,李廷强.生物表面活性剂皂角苷对柴油污染土壤脱

- 附的强化作用[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(1):37-43.
- LU Fan, HU Qing-hua, LI Ting-qiang. Enhancing removal efficiency of diesel contaminant from soil by biosurfactant saponin[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(1):37-43.
- [5] Ahn C K, Kim Y M, Woo S H, et al. Selective adsorption of phenanthrene dissolved in surfactant solution using activated carbon[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(11):1681-1688.
- [6] Lee D H, Cody R D, Kim D J. Surfactant recycling by solvent extraction in surfactant-aided remediation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2002, 27(1):77-82.
- [7] Ang C C, Abdul A S. Evaluation of an ultrafiltration method for surfactant recovery and reuse during in situ washing of contaminated sites: Laboratory and field studies[J]. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 1994, 14(3):160-171.
- [8] Mudambi A R, Hassett J P. Photochemical activity of mirex associated with dissolved organic matter[J]. *Chemosphere*, 1988, 17(6):1133-1146.
- [9] Alley E G, Dollar D A, Layton B R, et al. Photochemistry of mirex[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1973, 21(1):138-139.
- [10] Peterson D, Watson D, Winterlin W, et al. Destruction of pesticides and their formulations in water using short wavelength UV light[J]. *Environmental Contamination and Toxicology*, 1990, 44(5):744-750.
- [11] 熊雪丽, 占新华, 周立祥. 不同洗脱剂对有机氯农药污染场地土壤修复效果比较[J]. 环境工程学报, 2012, 6(1):347-352.
- XIONG Xue-li, ZHAN Xin-hua, ZHOU Li-xiang. Effectiveness comparison of different solvents in organochlorine pesticide contaminated soil flushing[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(1):347-352.
- [12] 闫瑞, 余晖, 黄国和, 等. 双子表面活性剂 CG12-3-12、鼠李糖脂与 TX-100 对多环芳烃增溶作用的比较研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(1):229-237.
- YAN Rui, YU Hui, HUANG Guo-he, et al. Effects of gemini surfactant CG12-3-12, rhamnolipid and triton X-100 on solubility enhancement of PAHs: A comparative study[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015 35(1):229-237.
- [13] Xu J, Xu Y, Dai S G, et al. Effect of surfactants on desorption of aldicarb from spiked soil[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(10):1630-1635.
- [14] 马婵媛, 赵保卫, 吴泳淇, 等. 表面活性剂对土壤中多环芳烃菲洗脱作用的比较研究[J]. 安全与环境学报, 2008, 8(4):19-24.
- MA Chan-yuan, ZHAO Bao-wei, WU Yong-qi, et al. Comparative study on washing PAHs from the soil by surfactants[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2008, 8(4):19-24.
- [15] Wang P, Keller A A. Partitioning of hydrophobic pesticides within a soil-water-anionic surfactant system[J]. *Water Research*, 2009, 43(3):706-714.
- [16] Fava F, Ciccotosto V F. Effects of randomly methylated- β -cyclodextrins(RAMEB) on the bioavailability and aerobic biodegradation of polychlorinated biphenyls in three pristine soils spiked with a transformer oil[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2002, 58(3):393-399.
- [17] Tanaka F S, Wien R G, Mansager E R. Survey for surfactant effects on the photodegradation of herbicides in aqueous media[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1981, 29(2):227-230.
- [18] 马晓红, 林志荣, 赵玲, 等. 不同洗脱剂对污染场地土中多氯联苯洗脱效果的研究[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(4):1047-1051, 1065.
- MA Xiao-hong, LIN Zhi-rong, ZHAO Ling, et al. Effect of different elution solvents on eluting PCBs from contaminated site soil[J]. *Journal of Anhui Agriculture Science*, 2014, 42(4):1047-1051, 1065.
- [19] 孙明明, 滕应, 骆永明, 等. 甲基 β 环糊精对污染场地土壤中多环芳烃的异位增效洗脱修复研究[J]. 环境科学, 2013, 34(6):2428-2435.
- SUN Ming-ming, TENG Ying, LUO Yong-ming, et al. Ex-situ remediation of PAHs contaminated site by successive methyl- β -cyclodextrin enhanced soil washing[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(6):2428-2435.
- [20] 籍国东, 周国辉. 异位化学淋洗修复石油类污染土壤[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2007, 43(6):863-871.
- JI Guo-dong, ZHOU Guo-hui. Remediation of soil contaminated with oil pollutants by ex-situ chemical washing[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinesis*, 2007, 43(6):863-871.
- [21] Laha S, Tansel B, Ussawarujikulchai A. Surfactant-soil interactions during surfactant-amended remediation of contaminated soils by hydrophobic organic compounds: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(1):95-100.
- [22] 陈伟伟, 王国庆, 章瑞英, 等. Tween 80 对 DDTs 污染场地土壤的增溶洗脱效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(2):276-281.
- CHEN Wei-wei, WANG Guo-qing, ZHANG Rui-ying, et al. Effect of nonionic surfactant Tween 80 on enhanced solubilization of DDTs from contaminated site soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(2):276-281.
- [23] 叶茂, 孙明明, 王利, 等. 花生油与羟丙基 β 环糊精对有机氯农药污染场地土壤异位增效淋洗修复研究[J]. 土壤, 2013, 45(5):918-927.
- YE Mao, SUN Ming-ming, WANG Li, et al. Remediation of organochlorine pesticides(OCPs) contaminated soil by successive peanut oil and hydroxypropyl- β -cyclodextrin enhanced soil washing[J]. *Soils*, 2013, 45(5):918-927.
- [24] Yamada S, Naito Y, Masafumi F. Photodegradation fates of cis-chlordane, trans-chlordane, and heptachlor in ethanol[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(9):1669-1675.
- [25] Mudambi A R, Hassett J P. Photochemical activity of mirex associated with dissolved organic matter[J]. *Chemosphere*, 1998, 17(6):1133-1146.
- [26] Lambrych K L, Hassett J P. Wavelength-dependent photoreactivity of mirex in lake Ontario[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(3):858-863.