

超声/紫外/O₃/H₂O₂ 处理去除水中 DDT 的研究

董华强¹, 黄剑波¹, 梁焯琮² (1. 佛山大学食品与园艺学院, 广东佛山 528231; 2. 广东省佛山市质量计量监督检验中心, 广东佛山 528225)

摘要 [目的] 研究超声/紫外/O₃/H₂O₂ 处理去除水中 DDT 的效果, 为建立新的去除水中 DDTs 的 AOPs 技术提供参考。[方法] 配制一定浓度的 DDT 水溶液, 分别采用超声、紫外、O₃/H₂O₂、超声/紫外和超声/紫外/O₃/H₂O₂ 组合处理, 并用超声/紫外/O₃/H₂O₂ 组合处理北江佛山段水样, 用 GC-EDC 方法检测 DDT 含量变化, 比较各处理方法的 DDT 去除率。[结果] 水中 DDT 去除率分别为: 超声处理为 45%~56%、紫外光处理近 70%、超声/紫外联合处理超过 80%、O₃/H₂O₂ 处理为 28%~32%、超声/紫外/O₃/H₂O₂ 处理为 91%, 而北江水样 DDT 去除率达到 85%。[结论] 超声/紫外/O₃/H₂O₂ 联合处理可有效去除水中 DDT。

关键词 DDTs; 超声波; 紫外光; 高级氧化

中图分类号 S271; TS201.2 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)10-04373-03

Eliminating DDT in Water with Ultrasonic/Ultraviolet/O₃/H₂O₂ Treatment

DONG Hua-qiang et al (College of Food and Horticultural Sciences, Foshan University, Foshan, Guangdong 528231)

Abstract [Objective] To investigate effects of ultrasonic (Us)/ultraviolet (Uv)/O₃/H₂O₂ treatments on eliminating DDT in water. [Method] Definite concentration of DDT water solution was prepared, which was treated with Us, Uv, O₃/H₂O₂, Us/Uv and Us/Uv/O₃/H₂O₂, respectively, and water sample from Foshan section of Bei River also was treated with Us/Uv/O₃/H₂O₂, the variation of DDT concentrations was detected with GC-EDC method, and the elimination rates of DDT were compared. [Result] The elimination rates of DDT in water were as the follow, Us treatment was 45% - 56%, Uv treatment was near to 70%, Us/Uv treatment was over 80%, O₃/H₂O₂ treatment was 28% - 32%, and Us/Uv/O₃/H₂O₂ treatment was 91%, and the elimination rate of DDT in water sample from Foshan section of Bei River reached 85%. [Conclusion] DDT in water could be eliminated effectively with Us/Uv/O₃/H₂O₂ treatment.

Key words DDT; Ultrasonic wave; Ultraviolet light; AOPs

有机氯农药 (OCPs) 是人们主动投放于环境中的使用量最大、污染最广泛的一类持久性有机污染物 (POPs), 具有高毒性、难降解性、生物积累性和半挥发性等特征, 可通过大气、水体等长距离迁移, 从而危害整个生态系统^[1-2]。DDTs (双对氯苯基三氯乙烷) 作为 OCPs 的典型代表, 曾在我国大量生产和使用, 虽然我国从 1983 年已禁止使用, 但由于它们不易被降解以及存在新的来源, 在珠江流域上下游的沉积物和农田土壤中仍存在一定浓度的 DDTs^[3-5], 虽然浓度不是很高, 但由于其易在生物体内富集并通过食物链传递, 对人类健康危害仍很大^[6-8]。

高级氧化工艺 (AOPs) 指水处理过程中将 ·OH 作为主要氧化剂的氧化过程。有研究报道采用 O₃/H₂O₂ 有效降解多种 OCPs^[9-11], 但却不能有效降解 DDTs^[12-13]。超声化学氧化法和光化学氧化法都是极具前景的深度氧化技术, 具有反应条件温和、氧化能力强、适用范围广等特点^[14-15]。笔者研究了超声/紫外/O₃/H₂O₂ 去除水中来自北江佛山段水样中 DDTs 的效果, 旨在为建立新的去除水中 DDTs 的 AOPs 技术提供参考。

1 材料与方

1.1 材料

1.1.1 药剂。 DDT 原药为 Sigma 公司产品, 有效成分 98%。

1.1.2 仪器。 BILON92-IIDL 型探头式超声发生器, 工作频率 20~25 kHz, 超声波功率 20~900 W; 低压汞灯 (9 W), 发射 254 nm 单色光。Agilent 6890N 气相色谱仪, 采用双柱双检测器 (ECD, 63Ni) 系统, 柱 1 为 DB-1701, 30 m × 0.53 μm ×

0.32 mm 毛细管柱; 柱 2 为 DB-608, 30 mm × 0.53 μm × 0.32 mm 毛细管柱。

1.2 方法

1.2.1 DDT 水溶液的配制。 用 DDT 原药, 以丙酮作溶剂配制成 500 mg/L 母液备用; 试验时用蒸馏水稀释母液配制成浓度 10 ng/L。溶液 pH 用 20 mmol/L 磷酸缓冲液调整。

1.2.2 水样采集与处理。 于北江佛山段石塘水厂上游取 5 L 水样于棕色玻璃瓶中, 运回实验室置冰箱 (0~4 °C) 保存以备处理和分析, 水样保存不超过 14 d。采用大流量过膜装置, 通过孔径 0.7 μm、直径 142 mm 的 Whatman GF/F 玻璃纤维滤膜使颗粒相与水相分离, 试验时用 DDT 母液调整水样 DDT 浓度为 10 ng/L。

1.2.3 处理方法。 超声波处理: 每超声 10 min, 停 5 min, 超声波功率分别为 50W (W₁), 100W (W₂) 和 150W (W₃); 紫外光处理: 1 只紫外灯照射 (V₁) 和 2 只紫外灯照射 (V₂); 臭氧-过氧化氢投量: 臭氧为 1.50 g/L, 过氧化氢为 0.75 g/L。

1.2.4 DDT 浓度测定。 主要参照美国 EPA8081A 方法^[16]。进样口温度 200 °C; 柱升温程序: 初始温度 150 °C, 保持 0.5 min, 第 1 阶段程序升温以 8.0 °C/min 升至 240 °C, 第 2 阶段程序升温以 3.0 °C/min 升至 270 °C, 并保持 8.0 min; 非分流进样, 进样量为 2.0 μL。

2 结果与分析

2.1 超声波处理去除水中 DDT 的效果 超声波处理降解水中有机污染物的原理是利用超声空化效应, 在气泡与水界面处产生高温、高压使高能化学键发生断裂, 并促使“水相燃烧”的发生^[14]。Jiang 研究表明, 超声波处理可快速有效地降解氯苯、1,4-二氯苯等^[17]。

从图 1 可知, 超声波处理 40 min 以上可去除水中 45%~56% 的 DDT。超声波功率和处理时间对去除 DDT 的效

基金项目 广东佛山市科技发展专项 (FZ2010035)。

作者简介 董华强 (1958 -), 男, 山东聊城人, 教授, 博士, 从事食品化学与食品安全研究, E-mail: huaqiangdong@163.com。

收稿日期 2013-03-07

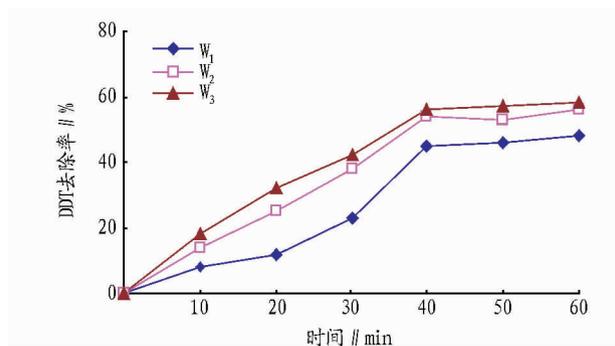


图1 超声波处理去除水中 DDT 的效果

果都有影响,功率 1 的 DDT 去除效果明显低于功率 2,而功率 3 与功率 2 的效果差别不明显。从超声波处理时间看,在处理 40 min 之前,DDT 去除效果随处理时间的延长而迅速提高,接近最高值之后随处理时间的延长,DDT 去除效果无明显提高。

2.2 紫外光处理去除水中 DDT 的效果 UV 处理是一种很有前景的去除水中有机污染物技术。UV 辐射可直接分解有机污染物,而当水中含有 NO_3^- 、 O_3 以及 H_2O_2 等物质时,UV 辐射将会产生大量具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$,氧化分解有机污染物^[18]。刘超等^[11]考察了 UV254 与多类农药的反应活性,结果表明 UV 对有机氯农药的降解率在 52.2% ~ 62.2%。

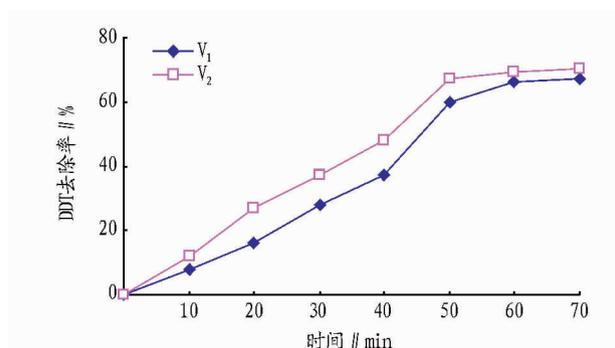


图2 紫外光处理去除水中的 DDT 效果

从图 2 可知,紫外光处理 50 ~ 60 min 可去除水中近 70% 的 DDT。DDT 去除效果与紫外光处理时间有关,在 10 ~ 50 min 范围内随处理时间延长而迅速上升,之后变化不明显。紫外光强度 1 和 2 对 DDT 的最大去除率影响不明显,但对达到最大去除率的处理时间有明显影响,强度 1 在处理 60 min 时接近最高去除率,达 66%,而强度 2 在处理 50 min 时达到 67%,接近最高去除率,比强度 1 提前 10 min。

2.3 超声波/紫外光联合处理去除水中 DDT 的效果 从图 3 可知,在 pH 7 和 pH 9 的溶液中,超声波 - 紫外光联合处理的 DDT 去除率超过 80%,明显高于超声波单独处理(58%,图 1)和紫外光单独处理(67%,图 2)。但在 pH 5 的酸性溶液中,超声波 - 紫外光联合处理的 DDT 去除率只有 70% 左右,去除效果明显低于 pH 7 和 pH 9 的中性和碱性环境下,而 pH 9 和 pH 7 之间的 DDT 去除效果无明显差别,说明酸性环境不利于超声波 - 紫外光联合处理去除溶液中 DDT。

同时,超声波 - 紫外光联合处理的 DDT 去除效果与两者分别处理一样,即在一定的处理时间范围内随处理时间延

长而迅速上升,接近最高值之后上升不明显。但超声波 - 紫外光联合处理的 DDT 去除率在 30 ~ 40 min 便接近最高值,所需时间明显短于二者分别处理,说明联合处理加速了溶液中 DDT 的去除。

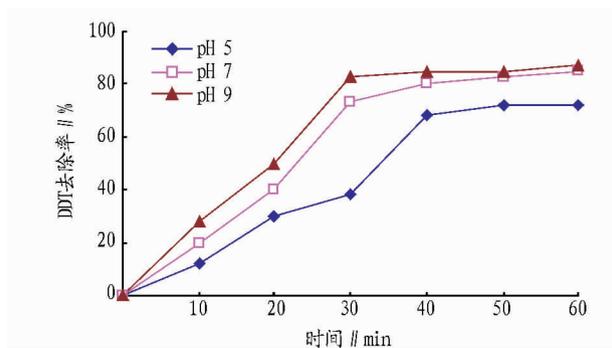


图3 超声波 - 紫外光联合处理去除水中 DDT 的效果

2.4 超声/紫外与 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 联合处理去除水中 DDT 的效果 李永峰^[19]认为仅靠单纯的超声波降解氯苯效率毕竟是有限的(仅为 40%),一般可通过超声波与 O_3 、 H_2O_2 等技术联用来提高氯苯类有机物的降解效率。任国宾等^[20]研究了超声波分别与 H_2O_2 、 O_2 、空气联用对氯苯降解效率的影响,结果表明超声波分别与 H_2O_2 、 O_2 、空气联用比单独使用超声波降解效率分别提高 40%、30% 和 18%,且随着 H_2O_2 用量的增加,降解效率明显提高。

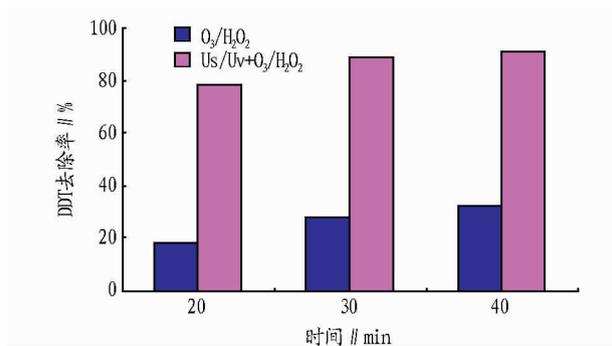


图4 超声/紫外与 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 联合处理去除水中 DDT 的效果

从图 4 可知, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理很难去除水中的 DDT,处理 30 ~ 40 min 的 DDT 去除率为 28% ~ 32%。而超声波/紫外光联合 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理的 DDT 去除率达到 89% ~ 91%,高于超声波 - 紫外光处理效果(图 3),说明在与超声波/紫外光联合处理过程中, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 的参与对提高水中 DDT 去除率也有贡献。

2.5 超声/紫外联合 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理去除北江水样中 DDT 的效果 从图 5 可知,超声波/紫外光与 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 联合处理 40 min 对水样中 DDT 的去除率可达 82%,继续延长处理时间对 DDT 去除率的提高无明显影响。比较相同条件对 DDT 溶液的处理效果(图 4),发现水样 DDT 去除率偏低,这可能与水样中存在其他物质从而影响处理效果有关。

3 结论

该研究表明,超声波和紫外光单独处理水中 DDT 去除率分别达到 45% ~ 56% 和近 70%,二者联合处理水中 DDT 去除率超过 80%; $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 处理水中 DDT 去除率为 28% ~

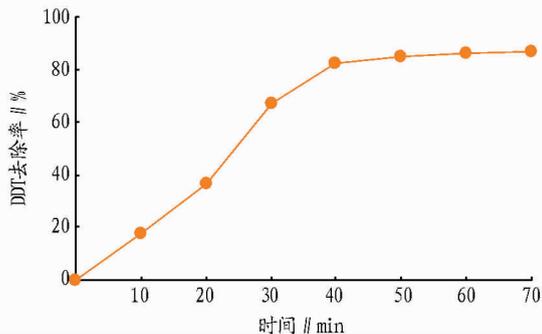


图5 超声/紫外与 O₃/H₂O₂ 联合处理去除北江水样中 DDT 的效果

32%；超声/紫外/O₃/H₂O₂ 处理水中 DDT 去除率达到 91%。可见，超声/紫外/O₃/H₂O₂ 联合处理具有产生协同提高 DDT 去除率的效果，可有效去除水中 DDT。超声/紫外/O₃/H₂O₂ 联合处理北江水样可有效去除其中 DDT，去除率达到 85%。

参考文献

[1] WANIA F, MACKAY D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants[J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30(9): 390-396.

[2] 安大成, 陈嘉鑫, 傅家谟, 等. 珠三角地区 POPs 农药的污染现状及控制对策[J]. *生态环境*, 2005, 14(6): 981-986.

[3] 乔梦, 安大成, 曾祥英, 等. 广东西江流域饮用水源中典型持久性有机污染物的含量与来源[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(3): 556-561.

[4] YU M, LUO X J, CHEN S J, et al. Organochlorine pesticides in the surface water and sediments of the Pearl River Estuary, South China[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2007, 27(1): 10-17.

[5] 岳强, 管玉峰, 涂秀云, 等. 广东北江上游流域农田土壤有机氯农药残留及其分布特征[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(2): 321-326.

[6] KELLY B C, IKONOMOU M G, BLAIR J D, et al. Food web-specific bio-magnification of persistent organic pollutants[J]. *Science*, 2007, 317: 236-239.

[7] TUSSCHER G W, KOPPE J G. Perinatal dioxin exposure and later effects—a review[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(9): 1329-1336.

[8] 张金良, 王舜钦. 中国 DDT 污染及对人群健康影响的研究现状[J]. *预防医学情报杂志*, 2004, 22(4): 416-421.

[9] ROCHE P, PRADOS M. Removal of pesticides by use of ozone or hydrogen peroxide ozone[J]. *Ozone Sci Eng*, 1995, 17(6): 657-672.

[10] ORMAD M P, MIGUEL N, CLAVER A, et al. Pesticides removal in the process of drinking water production[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(1): 97-106.

[11] 刘超, 强志民, 田芳, 等. 多类农药与紫外光、臭氧和高锰酸钾的反应活性研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(1): 127-133.

[12] REYNOLDS G, GRAHAM N, PERRY R, et al. Aqueous ozonation of pesticides—a review[J]. *Ozone Sci Eng*, 1989, 11(4): 339-382.

[13] ORMAD P, PUIG A, SARASA J, et al. Ozonation of waste-water resulting from the production of organochlorine plaguicides derived from DDT and trichlorobenzene[J]. *Ozone Sci Eng*, 1994, 16(6): 487-503.

[14] KRUIUS P, BURK R C, ENTEZARI M H, et al. Sonication of aqueous solutions of chlorobenzene[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1997, 4: 229-233.

[15] MURUGANANDHAM M, SWAMINATHAN M. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H₂O₂ oxidation[J]. *Dyes Pigments*, 2004, 62: 269-277.

[16] 夏凡, 胡雄星, 韩中豪, 等. 黄浦江表层水体中有机氯农药的分布特征[J]. *环境科学研究*, 2006, 19(2): 11-15.

[17] JIANG Y. Kinetics and mechanisms of ultrasonic degradation of volatile chlorinated aromatics in aqueous solution[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2002, 9: 313-323.

[18] BURROWS H D, CANLE L M, SANTABALLA J A, et al. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides[J]. *J Photoch Photobio B*, 2002, 67: 71-108.

[19] 李永峰. 超声波降解废水中氯苯的研究[D]. 郑州: 郑州工业大学化工学院, 2000: 12-14.

[20] 任国宾, 陈宜良, 李永峰. 超声波及其联用技术降解废水中的氯苯[J]. *环境污染与防治*, 2003, 25(3): 167-169.

(上接第 4372 页)

致癌污染物而受到健康危害(死亡)的人数不到 1 人。这表明非致癌化学物质(Hg、Pb、Cu)所引起的健康风险可接受，柳江中 Hg、Pb、Cu 重金属暴露对人群构成的危害可以忽略。

3 结论与讨论

该研究表明，柳江重金属平均浓度为 Cd 0.100 0 ~ 2.400 0 μg/L, As 0 ~ 0.004 0 μg/L, Cr 0.208 0 ~ 1.703 0 μg/L, Cu 0.882 0 ~ 10.702 0 μg/L, Hg 0 ~ 0.001 4 μg/L, Pb 0.035 0 ~ 20.609 0 μg/L。都柳江、龙江、寻江、洛清江、融江和柳江的重金属浓度平均值均能达到地表水环境质量标准(GB3838-2002)Ⅰ类或Ⅱ类标准，但龙江和柳江个别河段 Cd 超出Ⅱ类标准，对人群健康产生的危害不容忽视。经健康风险评价，柳江水体中引起致癌风险最大的为 Cd，致癌风险值最高在柳州市段，达 $110.16 \times 10^{-6}/a$ ，超出 ICRP 和 US EPA 的推荐值(5×10^{-5} 和 $1 \times 10^{-6}/a$)。重金属 Pb、Cu、Hg 的健康风险平均值集中在 $1 \times 10^{-11} \sim 1 \times 10^{-10}/a$ ，达到 US EPA 可接受的风险水平($1 \times 10^{-6}/a$)。总体上柳江 Cd 污染较严重，需要加强对水源地保护区及水源地上游区域集水地区污染企业的管理。

该研究仅计算了重金属通过饮用暴露途径对人体健康的风险，未把持久性有机物、放射性污染物等有害污染物的健康风险计算在内，低估了水体对人群的健康风险；而且只

研究了通过水体的健康风险，未把大气污染经口摄入、水体污染皮肤接触等途径计算在内，明显低估了重金属的暴露风险。另外，实际风险人群接触污染物的平均暴露剂量与人的工作、生活习惯有关，而且健康风险对于不同的人可能风险值是不同的，目前数据多为动物试验数据，差异性还有待进一步验证。因此，水体环境暴露风险对人群健康受损的研究仍需进一步研究和探索。

参考文献

[1] 周晓蔚. 河口生态系统健康与水环境风险评价理论方法研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2008: 85.

[2] 孙超, 陈振楼, 张翠, 等. 上海市主要饮用水源地水重金属健康风险初步评价[J]. *环境科学研究*, 2009, 22(1): 60-65.

[3] 倪彬, 王洪波, 李旭东. 湖泊饮用水源地水环境健康风险评价[J]. *环境科学研究*, 2010, 23(1): 74-79.

[4] 高继军, 张力平, 黄圣彪, 等. 北京市饮用水源地水重金属污染物健康风险的初步评价[J]. *环境科学*, 2004, 25(2): 47-50.

[5] 黄奕龙, 王仰麟, 谭启宇, 等. 城市饮用水源地水环境健康风险评价及风险管理[J]. *地学前缘*, 2006, 13(3): 162-167.

[6] 李祥平, 齐剑英, 陈永亨. 广州市主要饮用水源地中重金属健康风险的初步评价[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(3): 547-553.

[7] 周明耀. 柳江走廊开发初探[J]. *改革与战略*, 1992, 63(4): 17-20.

[8] 曾光明, 卓利, 钟政林. 水环境健康风险评价模型[J]. *水科学进展*, 1998, 9(3): 212-212.

[9] 邱小香, 朱海燕. 水体重金属的污染及其处理方法[J]. *湖南农业科学*, 2011(14): 34-35.

[10] 刘静, 刘强. 重金属污染对生态环境的影响及防治对策[J]. *农业灾害研究*, 2012, 2(1): 65-67.