

农田土壤农药残留的原位化学氧化修复工艺参数优化研究

钱赵秋

上海建工环境科技有限公司

DOI:10.12238/as.v8i7.3163

[摘要] 农业生产的基础便是农田土壤,它的质量关系到农产品安全和人类健康。由于农业现代化的持续推进,农药的广泛使用导致农田土壤农药残留问题日益突出。而农药残留不单单会影响到土壤的生态功能,破坏土壤微生物群落结构,它还会通过农作物吸收进入食物链,对于人体健康构成了潜在的威胁。相关调查显示,我国部分地区农田土壤中农药残留超标率较高,特别是有机磷、有机氯等农药残留问题更加严重。基于上述背景来看,开展农田土壤农药残留的原位化学氧化修复工艺参数优化研究极其紧迫。

[关键词] 农田土壤; 农药残留; 原位化学氧化修复工艺; 参数; 优化

中图分类号: S27 文献标识码: A

Research on Optimization of In-situ Chemical Oxidation Remediation Process Parameters for Pesticide Residues in Farmland Soil

Zhaoqiu Qian

Shanghai Construction Group Environmental Technology Co., LTD.

[Abstract] The foundation of agricultural production is farmland soil, and its quality is related to the safety of agricultural products and human health. However, due to the continuous advancement of agricultural modernization and the extensive use of pesticides, the problem of pesticide residues in farmland soil has become increasingly prominent. Pesticide residues not only affect the ecological functions of the soil and disrupt the structure of soil microbial communities, but also can be absorbed by crops and enter the food chain, posing a potential threat to human health. According to relevant surveys, in some areas of our country, the rate of excessive pesticide residues in farmland soil is relatively high, especially the problems of organophosphorus and organochlorine pesticide residues are more serious. Based on the above background, it is extremely urgent to carry out research on the optimization of process parameters for in-situ chemical oxidation remediation of pesticide residues in farmland soil.

[Key words] Farmland soil Pesticide residue; In-situ chemical oxidation remediation process; Parameter; "Optimization

引言

原位化学氧化修复技术是一种高效、快速的土壤修复方法,当前该技术在农田土壤农药残留治理中展现出良好的应用前景。该技术的原理是向受污染土壤中注入氧化剂,然后利用氧化剂的强氧化性将农药残留分解为无害或低毒的物质,从而实现土壤的修复。与异位修复技术相比来看,原位化学氧化修复技术不需要搬运土壤,因此具有操作简便、成本较低、对周边环境影

响小等优势。裂,使复杂的有机农药分子分解为简单的无机物(如二氧化碳、水、无机盐等)或者毒性较低的中间产物^[1]。

不同的氧化剂具有不同的氧化能力和反应特性,目前常见的氧化剂包括过氧化氢(H_2O_2)、高锰酸钾($KMnO_4$)、臭氧(O_3)、过硫酸钠($Na_2S_2O_8$)等等。其中,过氧化氢在土壤中可通过 Fe^{2+} 等催化剂的作用产生羟基自由基($\cdot OH$),而羟基自由基具有极强的氧化性(氧化还原电位高达2.8V),它能够无选择性地氧化大多数有机农药。高锰酸钾则是一种强氧化剂,它可直接与有机农药发生反应,即通过电子转移将农药分子氧化分解。

1 原位化学氧化修复技术原理与优势

1.1 技术原理

原位化学氧化修复技术的核心原理是利用氧化剂与土壤中的农药残留发生氧化还原反应,以此将农药分子中的化学键断

1.2 技术优势

1.2.1 高效性: 原位化学氧化修复技术能够在较短的时间内将土壤中的农药残留分解,该技术的修复效率较高。甚至对于一

些高浓度的农药污染土壤,该技术还能够快速地降低土壤中农药的含量,此特点满足了土壤修复的要求。

1.2.2 原位性:该技术不需要将受污染的土壤搬运到其他地方进行处理,而是直接地在污染场地进行修复,因此减少了土壤搬运过程中对周边环境的二次污染风险,同时也降低了修复的成本。

1.2.3 适用性广:原位化学氧化修复技术适用于多种类型的农药残留污染土壤,当中包括有机磷、有机氯、拟除虫菊酯等不同种类的农药。同时该技术对不同质地的土壤(如砂土、壤土、黏土)也具有一定的适用性。

1.2.4 操作简便:与其他复杂的土壤修复技术相比来看,原位化学氧化修复技术的操作相对比较简便,该技术主要通过向土壤中注入氧化剂等方式实现,并不需要其余复杂的设备和工艺。

2 影响原位化学氧化修复效果的工艺参数

2.1 氧化剂种类与浓度

2.1.1 氧化剂种类:实践当中,不同种类的氧化剂对于农药残留的降解效果存在着显著的差异。如过氧化氢对有机磷农药的降解效果较好,而高锰酸钾对有机氯农药的降解效果更为突出。而上述差异出现的原因是不同氧化剂的氧化还原电位、反应机理不同,其与不同农药分子的反应活性也存在着差异。因此在选择氧化剂时,应当根据土壤中农药残留的种类和性质进行合理地选择。

2.1.2 氧化剂浓度:氧化剂浓度是影响原位化学氧化修复效果的关键参数之一。因为在一定范围之内,随着氧化剂浓度的增加,土壤中农药残留的降解率会逐渐地提高。这是因为较高浓度的氧化剂能够提供更多的活性氧化物质,然后会与农药分子发生更加充分的反应。但当氧化剂浓度超过一定限度之后,降解率的增加趋势会逐渐地减缓,甚至可能会出现下降。原因是过量的氧化剂可能会与土壤中的其他物质(如有机质、金属离子等)发生反应,此反应消耗了大量的氧化剂,从而降低了对农药残留的降解效率。同时过高的氧化剂浓度还可能对土壤中的有益微生物造成毒害作用,此时便会破坏土壤的生态环境^[2]。

2.2 氧化反应时间

氧化反应时间为氧化剂与土壤中的农药残留发生反应的持续时间。通常在反应初期,农药残留的降解率会随着反应时间的延长迅速地提高。因为此时氧化剂的浓度较高,其与农药分子的接触机会较多,所以反应较为剧烈。然而随着反应的进行,氧化剂的浓度会逐渐地降低,农药残留的浓度也随之逐渐地减少,反应速率便会逐渐减慢^[3]。当反应达到一定的时间之后,农药残留的降解率就会趋于稳定,此时继续延长反应时间对于降解率的提高作用并不大。

2.3 土壤pH值

在实际应用之中,土壤pH值对原位化学氧化修复效果的影响主要体现在以下几个方面:

2.3.1 影响氧化剂的稳定性和活性:理由是不同氧化剂在不

同pH值条件下的稳定性和活性存在差异。举个例子,过氧化氢在酸性条件下较为稳定,但在碱性条件下就容易分解,进而失去氧化能力;高锰酸钾在中性至碱性条件下的氧化活性较高,若在强酸性条件下就可能会发生分解。

2.3.2 影响农药分子的存在形态:农药分子在不同pH值条件下可能会发生解离或者质子化,从而改变其化学性质和与氧化剂的反应活性。例如一些有机磷农药在碱性条件下容易发生水解反应,此时会生成更加容易被氧化分解的产物。

2.3.3 影响土壤胶体的带电性质:当土壤胶体的带电性质受到pH值影响时,便会间接地影响到氧化剂和农药分子在土壤中的吸附与迁移行为。如酸性条件下土壤胶体带正电荷,此时可能会吸附带负电荷的氧化剂或农药分子,最终影响它们之间的反应接触。

2.4 土壤温度

土壤温度对于原位化学氧化修复效果的影响,主要是通过影响反应速率来实现的。以阿伦尼乌斯方程作为根据,反应速率会随着温度的升高而加快。但在一定范围之内,氧化剂与农药分子的反应速率会随着土壤温度的升高加快,使得农药残留的降解率提高。这是因为温度升高能够增加分子的运动能量,有助于提高分子间的碰撞频率和有效碰撞概率,从而促进反应的进行。可过高的温度可能会导致氧化剂的分解速率加快,此时便会降低氧化剂的有效利用率。甚至温度过高还可能对土壤的理化性质和微生物群落结构造成不利的影响。

2.5 土壤有机质含量

土壤有机质在土壤当中是极其重要的部分,它对原位化学氧化修复效果具有双重影响。一方面土壤有机质可能会与氧化剂发生反应,该反应会消耗部分氧化剂,从而降低对于农药残留的降解效率。另一方面土壤有机质可以吸附农药分子和氧化剂,然后便会影响它们在土壤中的迁移和扩散,最终影响反应的进行。此外土壤有机质还可能作为催化剂或助催化剂,用于促进氧化剂的活化,此时便能提高其氧化活性^[4]。比如,土壤中的腐殖质可以促进过氧化氢分解产生羟基自由基,然后增强农药残留的降解效果。

2.6 土壤质地

土壤质地(像砂土、壤土、黏土)能够影响氧化剂和农药分子在土壤中的迁移扩散速率,接着便会影响到修复的效果。其中,由于砂土的孔隙度较大,其透气性较好,因此氧化剂和农药分子在其中的迁移扩散速度较快,比较利于反应的进行。但黏土的孔隙度较小,它的透气性较差,并且含有较多的黏土矿物,因而容易吸附氧化剂和农药分子,导致它们在土壤中的迁移扩散速度比较慢,反应也不够充分,最终影响了修复的效果。壤土的性质则介于砂土和黏土之间,所以对于修复效果的影响也处于两者之间。

3 原位化学氧化修复工艺参数优化策略

基于上述内容来看,农田土壤农药残留的原位化学氧化修复效果受到了多种工艺参数的影响,其中包括氧化剂种类与浓

度、氧化反应时间、土壤pH值、温度、有机质含量和土壤质地等等。而通过对这些工艺参数进行优化,就能够显著地提高修复效率,还能降低修复的成本。具体的优化策略有根据农药种类选择适宜的氧化剂并确定最佳浓度、根据降解率曲线确定最佳反应时间、调节土壤pH值至适宜范围以及根据土壤质地和有机质含量采取相应的优化措施等,对于策略的相关内容则在下文进行阐述。

3.1 氧化剂种类与浓度的优化

从氧化剂种类的选择入手来看,要根据土壤中农药残留的种类和性质,再通过室内试验筛选出最适宜的氧化剂。例如对于有机磷农药污染土壤,建议优先选择过氧化氢作为氧化剂;对于有机氯农药污染土壤,则可考虑使用高锰酸钾。但在筛选的过程中,需要测定不同氧化剂对农药残留的降解率、反应速率等指标,目的是综合地评估其修复效果。

以氧化剂浓度为切入点,当选定了氧化剂种类后,需要通过设置不同浓度梯度的室内试验,来确定最佳的氧化剂浓度。其中,试验浓度范围应根据农药残留的初始浓度、土壤性质等因素进行合理地设置。并且在测定不同浓度下农药残留的降解率时,需要绘制降解率与氧化剂浓度的关系曲线,再根据曲线确定出最佳的浓度。一般最佳浓度在保证较高降解率的同时,还不会造成氧化剂的浪费和对土壤环境的不利影响。

3.2 氧化反应时间的优化

室内的动态试验可用于测定不同反应时间下农药残留的降解率,其关键在于试验人员绘制的降解率与反应时间的关系曲线。以曲线为依据确定出最佳的反应时间,即降解率达到稳定时的最短时间。随后在实际应用之中,应该根据该最佳反应时间来合理地安排修复工程的进度,以此提高修复的效率,并降低修复的成本。

3.3 土壤pH值的调节与优化

3.3.1 pH值的测定与分析:首先需要测定污染土壤的初始pH值,并分析其对所选氧化剂和农药残留的影响。然后根据分析的结果,再确定需要调节的pH值范围。

3.3.2 pH值调节方法:根据需要调节的pH值范围,选择出合适的调节剂,通常硫酸、盐酸用于降低pH值,氢氧化钠、氢氧化钙则用于提高pH值。接着要通过室内试验,确定出调节剂的最佳用量,并将土壤pH值调节至最佳范围之内。实际在调节的过程中,一定要避免pH值出现剧烈的变化,以免对土壤性质造成不利的影响。

3.4 土壤温度的控制与优化

在实际修复工程之中,由于土壤温度主要受到环境因素的影响,因此难以进行大规模的人工控制。但处于一些特定情况下,可以采取适当的措施对土壤温度进行调节。比如,在寒冷地区或冬季进行修复时,相关人员可通过覆盖保温材料等方式来提高土壤温度。同时在选择修复时间时,也可优先考虑温度适宜的季节进行修复,如此有助于提高修复效果。

3.5 考虑土壤有机质含量的优化措施

面对高有机质含量的土壤时,为了减少其对氧化剂的消耗,相关人员可以选择适当地提高氧化剂的浓度,或者是采用分步注入氧化剂的方式。即先注入一部分氧化剂与土壤有机质反应,随后再注入剩余的氧化剂用于降解农药残留^[5]。该过程当中,还可以考虑选用对有机质反应活性较低的氧化剂,此举能够减少氧化剂的无效消耗。但当土壤有机质含量较低时,则需要适当添加一些有机改良剂(如腐殖质、秸秆等),进而提高土壤有机质的含量,以促进氧化剂的活化,达到提高其氧化活性的效果。但添加的有机改良剂不应与氧化剂发生剧烈反应,以避免其影响到修复的效果。

3.6 针对不同土壤质地的优化策略

3.6.1 砂土:砂土的透气性和透水性较好,因此氧化剂在其中的迁移扩散速度较快。为了避免氧化剂过快流失,建议采用低浓度、多次注入的方式注入氧化剂,如此能够提高氧化剂的有效利用率。在此基础上,还可以适当地缩短反应时间,使得修复效率更高。

3.6.2 黏土:因为黏土的透气性和透水性较差,所以氧化剂在其中的迁移扩散速度较慢。此时可以采用高压注入、添加渗透剂等方式提高氧化剂在黏土中的迁移扩散能力。或者是适当地提高氧化剂的浓度,通过延长反应时间,来保证反应的充分进行。

3.6.3 壤土:壤土的性质较为适中,而根据其具体的理化性质,可综合采用砂土和黏土的优化策略,即合理地控制氧化剂的注入方式、浓度和反应时间。

4 结语

尽管原位化学氧化修复技术在农田土壤农药残留治理中取得了一定的成果,但使用过程中还存在一些问题需要进一步研究和解决。比如,氧化剂在土壤中的迁移扩散规律、与土壤组分的相互作用机制等仍需深入研究,以及如何提高氧化剂的利用效率,才能减少对土壤生态环境的影响。以后随着科技的发展,相关人员还可以将原位化学氧化修复技术与其他土壤修复技术(如生物修复技术、电动修复技术等)相结合,使其能够形成联合修复技术,进而提高修复效果和适用范围。

【参考文献】

- [1]刘鹏,桑春晖,张红振.SiteWise[®](TM)评估原位化学氧化修复地下水污染环境足迹研究[J].土壤学报,2025,62(2):448-458.
- [2]熊振乾.湖北大冶矿区镉污染农田土壤原位钝化修复及其稳定性[D].湖北省:华中农业大学,2021.
- [3]陈凯,刘菲,杨梓涵,等.原位化学氧化修复工程中氧化剂需求量的测算研究现状[J].岩矿测试,2023,42(02):271-281.
- [4]杨欣.场地修复中四类特征原位化学氧化剂的稳定性探究[D].北京市:中国石油大学(北京),2020.
- [5]宣言.原位化学氧化修复技术对有机污染土壤的应用[J].广州化工,2023,51(05):160-163.

作者简介:

钱赵秋(1992--),男,汉族,江苏靖江市人,硕士,职称:中级工程师,主要从事土壤地下水污染修复方面的研究。