

Detection and Remediation of Micro Pesticide Polluted Groundwater

Bing He^{1,2*}, Linnan Zhang^{1,2}, Ying Zhang¹, Fang Liang², Nan Zhang², Li Yuan²

¹Shenyang University of Technology College of Science, Shenyang Liaoning

²Shenyang Sciencreat Chemicals CO., LTD., Shenyang Liaoning

Email: *hebing19881102@163.com

Received: Dec. 17th, 2017; accepted: Jan. 4th, 2018; published: Jan. 22nd, 2018

Abstract

The groundwater of Liaohe River basin was detected and water quality was restored with the PRB column for the clethodim in groundwater. And the ratio of zero valent iron and active material was selected so as that the removal rate of clethodim in underground water was 83.5% - 90.8%.

Keywords

Clethodim, Groundwater Detection, Permeable Reactive Barrier

农药微污染地下水的检测与修复

何冰^{1,2*}, 张林楠^{1,2}, 张颖¹, 梁芳², 张楠², 元丽²

¹沈阳工业大学理学院, 辽宁 沈阳

²沈阳科创化学品有限公司, 辽宁 沈阳

Email: *hebing19881102@163.com

收稿日期: 2017年12月17日; 录用日期: 2018年1月4日; 发布日期: 2018年1月22日

摘要

本研究对辽河流域的地下水进行检测, 对地下水中存在的烯草酮选择PRB柱的方式进行水质修复, 选择好零价铁与活性材料的比率, 使烯草酮在地下水去除率在83.5%~90.8%之间。

*通讯作者。

关键词

烯草酮, 地下水修复, 可渗透反应墙

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着现代化工业水平的提高, 社会经济迅速发展的同时环境问题却日趋恶化, 不合理的固体废弃垃圾的填埋和堆放、工业生产排放出的大量不达标的废水、使用化肥和农药的不合理、家禽养殖的不合理, 这些状况的出现, 导致许多国家都被地下水的污染和残留的农药所困扰, 然而人们普遍关心农药在各种食品与作物中的残留, 在环境介质中残留以及对人类和环境生物的毒性与危害性, 而农药在地下水中的残留虽有检出, 但从未引起足够的重视[1]。烯草酮(clethodim)其中文商品名为收乐通、赛乐特, 最初是由美国 Chevron Chemical 公司首先开发的环己烯酮类除草剂。2010 年环己烯酮类除草剂的国际市场销售额为 4.1 亿美元, 约占全球农药市场销售额的 1% [2]。然而烯草酮有着成分复杂、浓度高、以及含有的高浓度有机化合物难以生物降解、污染性强等特点。长期以来, 广泛适用的经济有效的处理该类污染的方法, 国内外尚无普遍推广。目前, 国内针对农药的污染处理工程主要是以处理污水为主, 普遍使用好氧生物处理技术为主, 但是这种方式大部分存在投资成本高, 处理成本高, 处理实际效率低等通病且不适用于地下水[3]。本文采用可渗透反应墙(Permeable Reactive Barrier, 简称 PRB)对农药微污染的地下水进行处理, 这项技术一般垂直安装于地下水水流方向, 在自然水力梯度的影响下, 污染物被动迁移, 固定到反应墙中的反应材料上, 与填料发生反应, 从而达到去除地下水中污染物的目的[4]。PRB 可有效地去除多种污染物, 包括水中溶解的重金属和放射性物质、有机物、无机阴离子等, 具有成本低廉、无需外加动力、可持续原位修复、无需储水容器、处理效果好、对生态环境干扰小、性价比高等优势, 逐步取代了传统的修复技术[5]。

2. 农药污染地下水的监测现状及国内外研究现状

地下水资源是水资源的重要组成部分, 也是人类赖以生存的宝贵资源。地下水可作为引用水、可用于农业灌溉, 并且地下水在工业生产中也处于十分重要的位置。然而随着人口的日益增多和中国现代化的发展进程, 地下水资源受到过度的开采。与此同时, 随着工业化的进程, 排放到地下水中的污染物越来越多, 地下水的污染日益严重。

我国从 70 年代末期起就开始进行地下水的监测工作, 之后监测力度不断的加强, 全国地下水监测位点不断增多, 随着科学技术的不断发展, 我国的监测仪也迈上了新的台阶, 在数据处理和自动控制系统方面有大的发展。2015 年 4 月 16 日, 我国在水环境保护方面出台“水十条”, 实施最严格的源头保护和生态处理制度, 主要内容包括全面控制污染物排放, 着力节约保护水资源, 全力保障水生态安全, 充分发挥市场机制作用, 明确和落实各方责任。

国外对地下水水质也很重视, 尤其美国在地下水的监测和处理方面拥有丰富的实际经验。自 20 世纪 80 年代, 美国创立“超级基金”联邦计划, 每年投入 3 到 8 亿美元用于治理被污染的环境, 大力支持环保产业的发展。据统计, 1983 年到 2008 年期间, 超级基金项目共治理垃圾渗滤液、地下水、地表水约

12.9 亿立方米，为数万人提供了洁净的饮用水水源。美国在地下水处理方面比中国经验丰富，自从设立“超级基金”，开展地下水的处理工程，有许多技术在不断的提高和创新[6]。

2.1. 监测地点分布

根据地下水监测实际情况的需要，在研究区内选取了 8 个监测井监测地下水水质。其中，在沈阳选取 2 个监测点：沈阳工业大学和沈阳市浑南区深井子镇于胜村。在朝阳选取 4 个监测点：朝阳市凌源县东五官镇、朝阳市建平县太平庄村、朝阳市喀左县平房子镇平房子村、朝阳市双塔区燕北街道。在抚顺选取 2 个监测点：抚顺市顺城区前甸镇甲邦村、抚顺市新宾木奇镇。

2.2. 监测数据

沈阳和朝阳地区的六个地下水监测点水样中，pH、总硬度与烯草酮的含量如表 1 所示。

3. 实验内容

3.1. 含烯草酮污染地下水的 PRB 修复

试验以配水为主。试验中使用的烯草酮配水溶液以烯草酮原药来配置模拟污染的地下水，这次试验分两种：一是同等比例条件下不同烯草酮浓度的去除率对比，二是在不同的铁 - 活性材料比和初始混合液浓度条件下进行的即不同铁 - 活性材料质量比的影响。

3.2. PRB 柱实验装置及运行方法

试验装置为总长度为 20 cm，内径为 2 cm 的树脂柱，底部用一根胶皮管引出作为进水口。配好的烯草酮溶液置于比试验柱高 1 m 的玻璃容器中，在自然重力下，利用止水夹调节装置流速，水流由柱子底部进入柱子，再经过反应区，最后由柱子顶部流出。每隔一定的体积，测定出水的 pH 值以及烯草酮含量。烯草酮含量采用液相色谱外标定量方法进行含量分析。

4. 实验结果与讨论

4.1. 不同浓度的烯草酮过滤效果

试验固定铁粉投加量为 2 g，按照铁 - 活性材料质量比为 1:1, 1:2, 1:4, 以及 4:1 进行反应，来探究不同的铁 - 活性材料质量比对零价铁去除烯草酮的影响。

有表 2 的数据可以看出，在一定范围内，硝酸盐氮的去除率会随着投加铁粉的量增加而增加。但过量增加会导致“铁粉过量”过程实际上是烯草酮在铁粉表面发生氧化还原反应，一个重要的影响因素就是接触表面。

Table 1. The results of monitor water sample

表 1. 监测水样结果表

项目/监测点	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	《地下水质量标准》 (GB/T 14848-9) III 类标准
pH	7.02	6.97	7.01	6.98	7.2	7.13	6.5~8.5
总硬度 (mg/L)	220	221	319	219	221	175	450
烯草酮 (mg/g)	0.0135	0.0126	0.0185	0.0169	0.0104	0.0144	-

Table 2. The effect of different proportions of iron powder on the removal rate of clethodim
表 2. 不同铁粉比例对烯草酮去除率影响

加入铁粉的质量	2 g	4 g	6 g	8 g	10 g
去除率%	35.87	38.88	41.62	43.52	50.63

4.2. 不同浓度的烯草酮过滤效果

本次取烯草酮原药与超纯水配置实验用水, 调配 5 个不同浓度。对这 5 个浓度的调配水进行浓度分析, 经计算后初始浓度分别为 1391.9 mg/L、895.6 mg/L、533.6 mg/L、225.6 mg/L、19.54 mg/L。将这三个浓度的实验用水为入水, 分别通过 PRB 柱, 以过滤 1 h 后的过滤液为出水, 并对这三个出水进行浓度分析, 结果分别为 226.7 mg/L、135.3 mg/L、79.8 mg/L、30.2 mg/L、1.784 mg/L。

从表 3 可以看出, 烯草酮的去除率分别为 83.7%~90.8%。在同一条件下浓度低的烯草酮的去除率比较高。

由于活性木屑首先对烯草酮具有一定的吸附作用, 在铁粉量一定的时候, 活性木屑的存在可以更多的吸附。除此之外, 活性木屑主要是由木质素和纤维素构成, 是良好的电子给体也是良好的生物碳源, 去除率的提高也可能和某种生物反应有关。由此, 使得系统对烯草酮的去除率得到很大的提升。

4.3. 结论

1) 以铁粉或者铁粉和活性木屑联用为反应介质的 PRB 系统在一定时间内对烯草酮的去除都能达到很好的效果, 但随着反应的进行, 铁粉的消耗, 系统逐渐失去处理作用, 约为每 150 ml 处理水需投加 8 g 铁粉。

2) 反应过程中出水的 pH 值会升高, 出水大约在 8~9 之间。

3) 产物分析表明: 随着反应的进行, 污染物逐渐积累在砂子和系统中。虽然加入活性木屑会降低副产物的产出, 但是净化后的水质仍然达不到生活饮用水标准。

总的看来, 零价铁对烯草酮的去除是能够起到一定的作用的, 但也存在着一定的问题。但从本次实验来看, 如果并不是单纯的采用零价铁粉作为唯一的 PRB 介质来进行去除运行, 而是再联用一些物质, 比如本实验中的活性木屑, 不仅相应地提高了对烯草酮的去除率, 而且也减少了出水的副产物浓度。而且在试验中发现, 填充了一些物质之后会导致整个装置出水流速的降低, 这个问题也会在实际应用中产生问题。除此之外, 在试验过程中溶液的 pH 值会逐渐地升高, 砂子中也会积累吸附物, 这也是实际问题之一。解决地下水中农药的污染最根本的方法是要利用自然界的循环, 因此可以考虑利用小麦秸秆或是玉米秸秆代替活性木屑与零价铁组合作为 PRB 反应介质, 组合原位生物处理技术和 PRB 技术协同应用, 避免应用 Fe⁰-PRB 过程中产生毒副产物, 对生态造成二次污染。

5. 展望

农药污染是面源污染, 其治理起来很困难, 对一些残留期长、迁移性强、不易被吸附的农药治理起来更难。不过农药在土壤中的淋溶及其对地下水污染的影响已越来越被重视, 在以后很长一段时期里, 会成为当今农药环境研究领域中的一个极为重要的课题。但是大多数研究还处于检测地下水中农药的含量的阶段。PRB 技术自发明应用以来, 在地下水可持续治理方面备受关注。PRB 的结构和反应材料可根据不同的处理目标污染物进行改进, 并可结合其它新兴处理技术用于处理复杂污染组分的场地, 使得该技术具有非常广阔的应用前景。结合我国地下水污染现状, 对 PRB 技术的应用提出展望。

Table 3. The removal rate of different concentrations of clethodim
表 3. 不同浓度烯草酮去除率

烯草酮初始浓度(mg/L)	1391.9	895.6	533.6	225.6	19.54
去除率%	83.72	84.89	85.05	86.61	90.87

目前我国对 PRB 技术的应用主要集中在实验室,但是在 PRB 的动力学、柱试验、去除过程模拟以及对反应材料的选择和优化等方面,与国外还有较大差距。

零价铁是应用最多的 PRB 填料,对新型材料的开发和去除机理的进一步探索,如何增加 PRB 技术可处理污染物的种类,并应用于复杂污染组分的地下水治理是目前的一道难题。

如何保持 PRB 的长期可持续使用,并解决 PRB 现阶段的维修和运行中可能出现的问题需开展大量的研究工作。同时对运行完成的 PRB 系统如何处置也是需解决的难题。

参考文献 (References)

- [1] 单兰渐. 农药污染的危害与生物修复[J]. 资源节约与环保, 2017(6): 112-113.
- [2] 杨玉廷, 高爽, 张宗俭. 除草剂烯草酮的应用技术研究[J]. 农药, 2005, 44(4): 186-189.
- [3] 刘倩, 吴建芝, 李芳. 园林绿地土壤的农药污染与植物修复技术[J]. 农药科学与管理, 2016, 37(1): 36-40.
- [4] 李鹏, 何江涛, 陈鸿汉, 等. 某农药厂场地土壤地下水污染修复指导值探讨[J]. 水文地质工程地质, 2011, 38(3): 98-103.
- [5] 张晓慧, 葛芳州, 董玉婧, 等. 可渗透反应墙原位修复污染地下水研究进展[J]. 工业用水与废水, 2015, 46(3): 1-5.
- [6] Spalding, R.F., Exner, M.E., Snow, D.D., *et al.* (2003) Herbicides in Ground Water Beneath Nebraska's Management Systems Evaluation Area. *Journal of Environmental Quality*, 32, 92-99. <https://doi.org/10.2134/jeq2003.9200>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
 下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2332-8010, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
 左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: wpt@hanspub.org