

# 重度滴滴涕污染土壤低温等离子体修复条件优化研究

陈海红<sup>1,2</sup>, 骆永明<sup>1,3\*</sup>, 滕应<sup>1</sup>, 刘五星<sup>1</sup>, 潘澄<sup>1,2</sup>, 李振高<sup>1</sup>, 黄玉娟<sup>1</sup>

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤环境与污染修复重点实验室, 南京 210008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台 264003)

**摘要:** 采用介质阻挡放电产生的低温等离子体对重度滴滴涕 (DDTs) 污染土壤进行修复处理实验, 主要研究了土壤性质参数 (土壤粒径和土壤含水量) 和设备工作参数 (放电功率、处理时间和放电气氛) 对 DDTs 去除的影响. 结果表明, 采用介质阻挡放电产生的低温等离子体对土壤中的 DDTs 具有较好的去除作用, 去除率随着处理时间的增加而升高. 当处理时间增加至 20 min 时, DDTs 的去除率为 95.3% ~ 99.9%. 同时确定优化条件为: 放电功率 1 kW、处理时间 20 min、空气放电气氛、土壤粒径 0 ~ 0.9 mm 以及土壤含水量 4.5% ~ 10.5%. 研究结果还表明 *o,p'*-DDE 可能是 *o,p'*-DDT 氧化脱氯脱氢的中间产物.

**关键词:** 滴滴涕; 低温等离子体; 去除效率; 条件优化; 土壤修复

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)01-0302-06

## Optimizing Remediation Conditions of Non-thermal Plasma for DDTs Heavily Contaminated Soil

CHEN Hai-hong<sup>1,2</sup>, LUO Yong-ming<sup>1,3</sup>, TENG Ying<sup>1</sup>, LIU Wu-xing<sup>1</sup>, PAN Cheng<sup>1,2</sup>, LI Zhen-gao<sup>1</sup>, HUANG Yu-juan<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China)

**Abstract:** A series of experiments were carried out in a non-thermal reactor to remove DDTs in heavily contaminated soil by dielectric barrier discharge (DBD). The study aims to investigate the effects of soil properties (including soil particle size and soil water content) and equipment working parameters (e. g. the plasma power, the processing time and discharge atmosphere) on the removal of DDTs from soil. The results showed that DDTs in soil were significantly degraded by the non-thermal plasma produced by dielectric barrier discharge. Removal rate of DDTs increased with increasing processing time. The removal efficiency of DDTs ranged from 95.3% to 99.9% in 20 minutes. The optimum conditions were as follows: 1 kW of the plasma power, 20 minutes of processing time in air discharge atmosphere, 0-0.9 mm soil particle size and 4.5%-10.5% of soil moisture content. The results also showed that *o,p'*-DDE might be the intermediate dechlorination and dehydrogenation product of the *o,p'*-DDT after the oxidation.

**Key words:** DDTs; non-thermal plasma; removal efficiency; condition optimization; soil bioremediation

滴滴涕(dichloro-diphenyl-trichloroethane, DDTs)是一种广谱的、有效的有机氯农药,具有毒性强、降解难、易富集的特点. 我国是在 20 世纪 50 年代初开始广泛应用,1983 年才正式禁止 DDTs 的生产. 由于我国对 DDTs 的生产与使用时间较长,至今大部分农田土壤中均能检测出 DDTs 残留<sup>[1-3]</sup>,同时, DDTs 生产场地污染也相当严重<sup>[4,5]</sup>,对人类安全带来潜在危害. 因此,引起人们广泛的关注<sup>[6-9]</sup>. 目前尽管生物修复技术具有绿色环保无二次污染等优点,但应用于高浓度污染土壤,仍存在一定的局限性. 因此,物理化学方法仍然是对高浓度污染土壤的主要修复手段.

低温等离子体技术主要是在气体放电等离子体中,电子与空气中的氮、氧、水分子碰撞生成的高振动激发态或电子激发亚稳态  $N_2$  物质、强氧化性

物质. 这些物种作用于污染物,最终生成二氧化碳和水,除去污染物. 低温等离子体技术用于处理土壤有如下优点: ①等离子体技术属于干式工艺,能耗低,满足节能和环保的要求; ②处理的时间短,污染物去除效率高; ③对所处理的土壤无严格要求,具有普适性; ④可处理形状不规则的土壤,材料表面处理的均匀性好; ⑤处理的温度低. 因此,低温等离子体技术是一种具有良好发展及应用前景的有机类污染土壤修复技术. 刘增俊<sup>[10]</sup>和李秀华<sup>[11]</sup>分别对 PAHs 和 PCBs 污染土壤采用低温等离子体技术进行处理, Wang 等<sup>[12]</sup>采用低温等离子体-催化剂联合

收稿日期: 2012-03-31; 修订日期: 2012-07-30

基金项目: 江苏省自然科学基金创新学者攀登项目(BK2009016)

作者简介: 陈海红(1986~),女,硕士研究生,主要研究方向土壤环境污染与修复. E-mail: hhchen@issas.ac.cn

\* 通讯联系人. E-mail: ymluo@yic.ac.cn

技术处理对硝基苯酚污染土壤均取得良好的效果。而对于高浓度 DDTs 污染土壤采用低温等离子体氧化技术进行修复还鲜有报道。

本课题组前期研究工作取得了良好效果<sup>[13]</sup>, 但所针对的污染物种类有限, 只选取了 *p*-*p'*-DDE、*p*-*p'*-DDD、*o*-*p'*-DDT 和 *p*-*p'*-DDT 这 4 种污染物进行研究, 对于 *o*-*p'*-DDE 和 *o*-*p'*-DDD 等 DDTs 则未有涉及。此外, 重度污染场地土壤中 DDTs 含量较高, 总 DDT 含量可高达 665.9 mg·kg<sup>-1</sup>, 若不对处理条件进行优化, 仍不能达到场地土壤环境风险评价筛选值以及基于致癌和非致癌风险的场地土壤修复建议目标值。因此, 在前人的基础上, 本研究着重分析了土壤含水量和水蒸气放电气氛对低温等离子体处理 DDTs 污染土壤的影响, 并把目标污染物增加为 6 种 DDT 及其衍生物, 以期为重度 DDTs 污染土壤低温等离子体修复技术的开发提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验装置

低温等离子体反应装置由等离子体电源 (CTP-2000K, 南京荣曼电子有限公司)、介质阻挡放电装

置 (DBD-150, 南京荣曼电子有限公司) 和反应釜构成, 反应装置示意图如图 1 所示。等离子体电源输出功率为 0~2 000 W, 频率调节范围 5~30 kHz, 输出电压调节范围为 0~30 kV。介质阻挡放电装置由高压电极、接地电极以及不锈钢底座等组成。石英反应釜直径为 150 mm, 两介质之间的距离为 8 mm, 每批次的土壤处理量为 30 g。

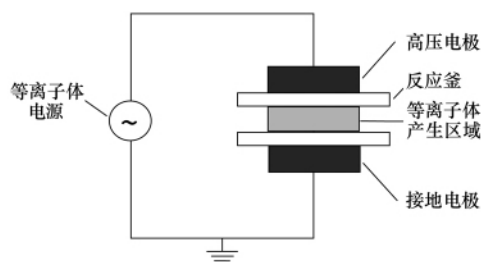


图 1 低温等离子体反应装置示意

Fig. 1 Diagram of reaction device for Non-thermal Plasma Discharge Technology

### 1.2 供试材料

供试土壤: 采自张家口某 DDTs 废弃生产场地, 其基本理化性质如表 1 所示。土壤中污染物主要包括 6 种滴滴涕及其衍生物等, 土壤经自然风干后, 过 20 目 (0.9 mm) 筛, 备用。

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of experimental soil

有机质 /%	土壤容重 /kg·dm <sup>-3</sup>	土壤含水量 /%	土壤密度 /kg·dm <sup>-3</sup>	黏粒 (<1 μm) /%	粉粒 (1~50 μm) /%	砂粒 (50~1 000 μm) /%	石砾 (>1 000 μm) /%
1.00	1.50	2.79	2.32	4.46	47.94	47.20	0.40

试剂: DDTs 混合标准样品 (包括 *o*-*p'*-DDE、*p*-*p'*-DDE、*o*-*p'*-DDD、*p*-*p'*-DDD、*o*-*p'*-DDT、*p*-*p'*-DDT) 购自德国 Dr 公司。正己烷、丙酮、二氯甲烷等有机溶剂均为分析纯, 重蒸后使用。浓硫酸为优级纯, 无水硫酸钠为分析纯。硅胶 100~200 目和无水硫酸钠参照美国 EPA 方法 3630C<sup>[14]</sup> 处理。

### 1.3 实验设计

本研究主要考察土壤含水量和水蒸气放电气氛等因素对 DDT 去除率的影响。基本参数设置: 放电功率 1 kW、处理时间 5 min、土壤粒径 0~0.9 mm、频率 50 Hz 和电压 220 V (标准市电电压); 土壤含水量: 设 4.5%、6.0%、7.5%、9.0%、10.5% 共 5 个水平, 每个水平做 4 个重复; 放电气氛包括空气放电与水蒸气放电, 其中水蒸气由电炉丝 (最大功率 1 kW) 加热纯净水产生, 通过控制加热电压以控制蒸气流量, 设置加热电压分别为 75、100、125、150、175 V, 每个水平做 4 个重复。低温等离子体处

理后土壤过 60 目筛, 供分析 DDTs 含量用。

### 1.4 DDTs 提取与分析

称取 1.00 g 土壤, 同时加入等量的无水硫酸钠, 用滤纸包装后放入索氏提取器内, 提取溶剂为丙酮/正己烷 (1:1, 体积比) 混合溶剂 70 mL, 水浴温度为 70℃。提取 24 h 后, 旋转蒸发近干, 加入 5 mL 正己烷替换 2 次并浓缩至 2 mL 左右后将浓缩液转移至复合净化柱 (无水硫酸钠与酸性硅胶质量比 4:3) 中, 利用固相萃取仪进行负压净化, 用正己烷-二氯甲烷 (9:1, 体积比) 混合溶液进行洗脱, 并控制真空度使洗脱速度保持在 5 mL·min<sup>-1</sup> 左右。收集洗脱液约 50 mL, 旋转蒸发近干, 并用正己烷 (色谱纯) 替换 2 次。最后稀释定容, 待上机分析。

测定条件: 参见文献 [15]。测试仪器为 Varian CP3800 气相色谱 (配 CP8410 自动进样器), ECD 检测器。色谱柱为弹性石英毛细管柱 DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 2 mm 内径衬管 (不带玻璃纤

维) 进样口温度 240℃, 检测器温度 280℃, 无分流进样. 采用程序升温, 初始温度 80℃, 以 100℃·min<sup>-1</sup> 升至 240℃, 再以 5℃·min<sup>-1</sup> 升至 270℃, 保持 0.6 min. 载气为高纯度氮(纯度 99.999%), 进样量为 1 μL.

质量控制: 在样品分析过程中进行基质加标和精密度测定. 加标含量为 500 μg·kg<sup>-1</sup> 的 6 种 DDTs 混标的基质加标平均回收率是 98.0% ~ 106.5%, 相对标准偏差 1.2% ~ 3.1%; 加标含量为 1000 μg·kg<sup>-1</sup> 的平均回收率是 87.9% ~ 98.7%, 相对标准偏差 2.0% ~ 2.9%; 加标含量为 2000 μg·kg<sup>-1</sup> 的平均回收率是 99.6% ~ 114.7%, 相对标准偏差 3.2% ~ 4.1%, 方法检出限 16.5 ~ 45.4 μg·kg<sup>-1</sup>. 根据标准样品的保留时间确定目标污染物的种类, 利用外标法峰面积定量. 配制 100 μg·kg<sup>-1</sup> 的 6 种 DDTs 混合标准溶液, 重复测定 7 次, 计算 DDTs 的相对标准偏差(RSD) 是 1.1% ~ 3.4%.

### 1.5 数据计算分析软件

所有实验数据采用 Microsoft Excel 2003 和 SPSS 16.0 统计软件分析.

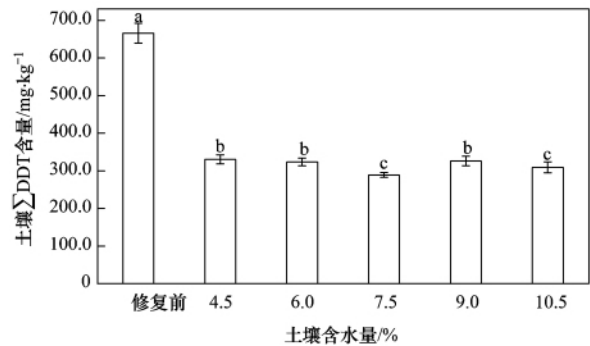
## 2 结果与分析

### 2.1 土壤含水量对 DDTs 去除效果的影响

与修复前相比, 经过低温等离子体处理后, 土壤中  $\sum$  DDT 浓度明显降低. 而对于不同土壤含水量处理,  $\sum$  DDT 去除效果存在一定的差异(图 2). 由图 2 可知, 当土壤含水量为 7.5% 和 10.5% 时, 其修复后土壤中  $\sum$  DDT 含量显著低于其余 3 种处理条件 ( $P < 0.05$ ). 通过对比可知, 在本研究中, 土壤含水量最佳优化条件为 7.5%.

为了全面考察土壤含水量对不同种类 DDT 去除效果的影响, 本研究对修复后土壤中 DDT 及其衍生物的含量分别进行分析(图 3). 由图 3 可知, 与对照相比, 污染物含量均有显著性差异, 而对于同一污染物各自处理之间则差异不明显. 其中  $p, p'$ -DDE、 $o, p'$ -DDT 和  $p, p'$ -DDT 三者含量均显著下降, 但  $o, p'$ -DDE 含量则有所上升.

由表 2 可知, 土壤中  $o, p'$ -DDD 和  $p, p'$ -DDD 含量较低, 污染土壤中  $o, p'$ -DDD 及其同分异构体  $p, p'$ -DDD 含量分别为  $(6.86 \pm 0.35)$  mg·kg<sup>-1</sup> 和  $(1.67 \pm 0.13)$  mg·kg<sup>-1</sup>, 均远远低于场地土壤环境风险评价筛选值 15 mg·kg<sup>-1</sup>[16], 故本研究中,  $o, p'$ -DDD 和  $p, p'$ -DDD 不作为主要考察对象.



$\sum$  DDT 为  $o, p'$ -DDE、 $p, p'$ -DDE、 $o, p'$ -DDD、 $p, p'$ -DDD、 $o, p'$ -DDT、 $p, p'$ -DDT 共 6 种 DDTs 总和; 图中不同字母表示不同处理之间差异达显著水平 ( $P < 0.05$ ), 下同

图 2 不同土壤含水量对  $\sum$  DDT 浓度的影响

Fig. 2 Effect of different soil moisture content on the concentration of  $\sum$  DDT

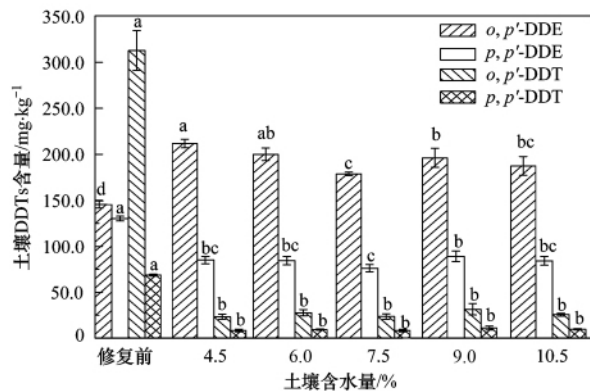


图 3 不同土壤含水量对  $o, p'$ -DDE、 $p, p'$ -DDE、 $o, p'$ -DDT 和  $p, p'$ -DDT 浓度的影响

Fig. 3 Effect of different soil moisture content on the concentration of  $o, p'$ -DDE,  $p, p'$ -DDE,  $o, p'$ -DDT and  $p, p'$ -DDT

表 2 不同土壤含水量对  $o, p'$ -DDD 和  $p, p'$ -DDD 去除效果的影响<sup>1)</sup>

Table 2 Effect of different soil moisture content on the concentration of  $o, p'$ -DDD and  $p, p'$ -DDD

土壤含水量/%	含量/mg·kg <sup>-1</sup>	
	$o, p'$ -DDD	$p, p'$ -DDD
修复前	6.86 ± 0.35 a	1.67 ± 0.13 a
4.5	1.45 ± 0.13 c	0.31 ± 0.02 b
6.0	1.74 ± 0.11 bc	0.32 ± 0.03 b
7.5	1.68 ± 0.52 bc	0.32 ± 0.07 b
9.0	2.11 ± 1.34 b	0.40 ± 0.13 b
10.5	1.93 ± 0.13 bc	0.36 ± 0.08 b

1) 不同字母表示不同处理之间差异达显著水平 ( $P < 0.05$ ), 下同

### 2.2 水蒸气放电气氛对 DDTs 去除效果的影响

由图 4 可知, 经过低温等离子体的氧化作用后,  $\sum$  DDT 含量有显著下降. 当水蒸气产生电压为 75

V(此时几乎没有水蒸气,即为空气放电气氛)时,  $\sum$  DDT 含量即可降至  $327.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 去除率为 40%。随着水蒸气放电电压的增加,  $\sum$  DDT 去除率并未产生显著变化,由此可见,水蒸气含量对于  $\sum$  DDT 的去除率影响不大。

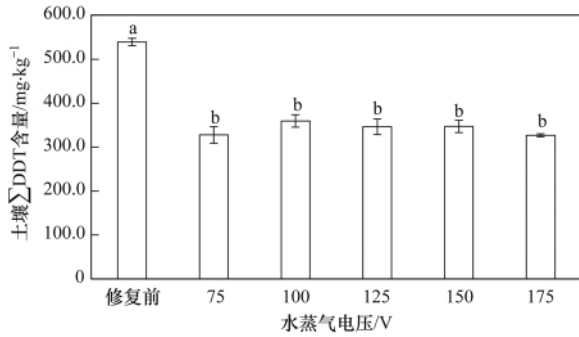


图4 不同水蒸气电压对  $\sum$  DDT 浓度的影响  
Fig. 4 Effect of different steam voltages on the concentration of  $\sum$  DDT

对于不同组分含量变化分别进行分析(图5和表3)。可知,各个处理中  $p, p'$ -DDE、 $o, p'$ -DDT 和  $p, p'$ -DDT 均有不同程度的去除。其中,空气放电气氛时  $p, p'$ -DDT 含量可降至  $27.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 去除率高达 91%。然而  $p, p'$ -DDE 浓度呈升高趋势。

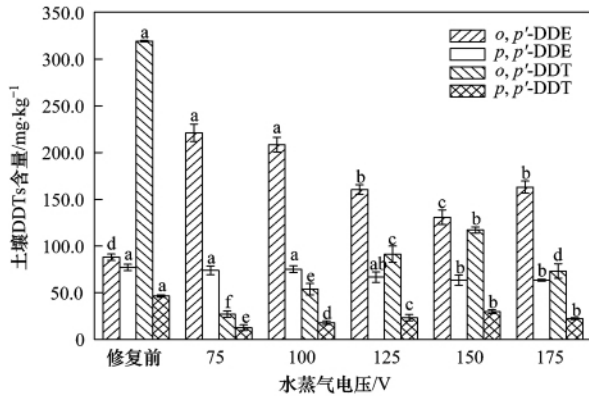


图5 不同水蒸气电压对  $o, p'$ -DDE、 $p, p'$ -DDE、 $o, p'$ -DDT 和  $p, p'$ -DDT 含量的影响

Fig. 5 Effect of different steam voltages on the concentration of  $o, p'$ -DDE,  $p, p'$ -DDE,  $o, p'$ -DDT and  $p, p'$ -DDT

### 2.3 处理时间对 DDTs 去除效果的影响

由图6可知,随着处理时间的增加,  $\sum$  DDT 含量呈显著下降趋势。在 0~15 min 时间段,  $\sum$  DDT 下降较为缓慢; 15~20 min 之间,  $\sum$  DDT 从  $207.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  下降为  $9.23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; 20 min 后,下降趋势平缓。当处理时间为 20 min 时,  $\sum$  DDT 的去除率

表3 不同水蒸气电压对  $o, p'$ -DDD 和  $p, p'$ -DDD 去除效果的影响  
Table 3 Effect of different steam voltages on the concentration of  $o, p'$ -DDD and  $p, p'$ -DDD

水蒸气电压/V	含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	
	$o, p'$ -DDD	$p, p'$ -DDD
修复前	$6.91 \pm 0.15 \text{ a}$	$1.43 \pm 0.11 \text{ a}$
75	$2.44 \pm 0.56 \text{ e}$	$0.45 \pm 0.03 \text{ e}$
100	$3.47 \pm 0.38 \text{ d}$	$0.57 \pm 0.12 \text{ de}$
125	$4.12 \pm 0.53 \text{ cd}$	$0.65 \pm 0.14 \text{ cd}$
150	$5.47 \pm 0.34 \text{ b}$	$1.00 \pm 0.09 \text{ b}$
175	$4.32 \pm 0.13 \text{ c}$	$0.76 \pm 0.07 \text{ c}$

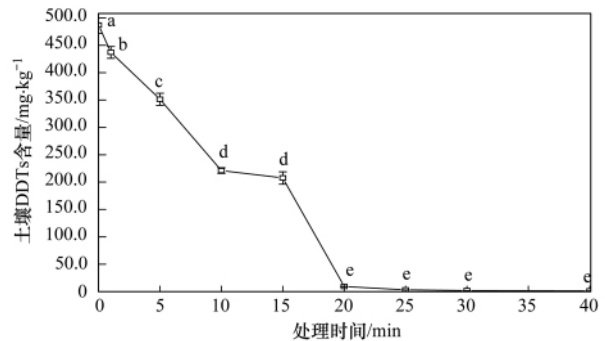


图6 处理时间对  $\sum$  DDT 含量的影响

Fig. 6 Effect of processing time on the concentration of  $\sum$  DDT

即可达到 98.1%。

对于不同组分污染物含量变化趋势如图7所示。其中  $p, p'$ -DDE、 $o, p'$ -DDT 和  $p, p'$ -DDT 浓度均随着处理时间的增加显著下降,而  $o, p'$ -DDE 含量则是在开始阶段有所上升,5 min 后逐渐下降。20 min 后各组分下降趋势均趋于平缓,其含量几乎不再发生变化。由图7可见,处理时间为 20 min 时,DDTs 含量急剧下降,之后小幅下降,去除率为 95.3%~99.9%。

由表4可知,当处理时间为 20 min 时,  $o, p'$ -DDD 和  $p, p'$ -DDD 的去除率为 99.3% 和 98.1%。

表4 处理时间对  $o, p'$ -DDD 和  $p, p'$ -DDD 去除效果的影响  
Table 4 Effect of processing time on the concentration of  $o, p'$ -DDD and  $p, p'$ -DDD

处理时间/min	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	
	$o, p'$ -DDD	$p, p'$ -DDD
0	$6462 \pm 692 \text{ a}$	$1194 \pm 116 \text{ b}$
1	$6671 \pm 295 \text{ a}$	$1505 \pm 134 \text{ a}$
5	$2706 \pm 463 \text{ b}$	$405 \pm 97 \text{ c}$
10	$1017 \pm 148 \text{ c}$	$251 \pm 32 \text{ d}$
15	$585 \pm 43 \text{ c}$	$167 \pm 21 \text{ d}$
20	$48 \pm 7 \text{ d}$	$23 \pm 6 \text{ e}$
25	$25 \pm 11 \text{ d}$	$22 \pm 9 \text{ e}$
30	$25 \pm 7 \text{ d}$	$24 \pm 7 \text{ e}$
40	$11 \pm 3 \text{ d}$	$15 \pm 1 \text{ e}$

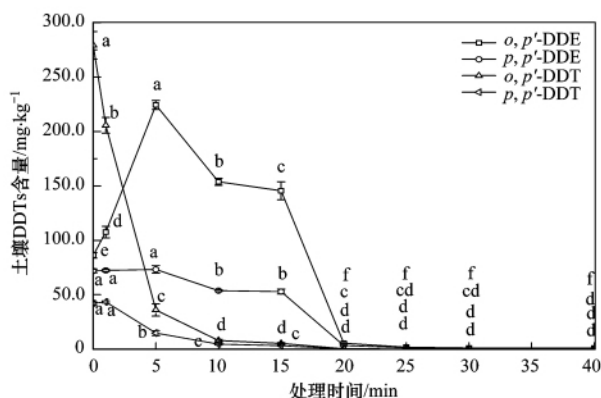


图7 处理时间对 *o, p'*-DDE、*p, p'*-DDE、*o, p'*-DDT 和 *p, p'*-DDT 含量的影响

Fig. 7 Effect of processing time on the concentration of *o, p'*-DDE, *p, p'*-DDE, *o, p'*-DDT and *p, p'*-DDT

### 3 讨论

从实验结果可以看出,土壤含水量为 7.5% 是一个较好的水平,含水量过低或过高均会降低 DDTs 的去除效果. Look 等<sup>[17]</sup> 研究结果表明,当其它条件相同,湿度从 0 增加到 0.5% 的过程中会促进甲醇和硫酸二甲酯的去除,湿度为 0.5% 时去除效果最好,湿度超过 0.5% 再继续增加反而会抑制其去除. 这可能与介质阻挡放电过程中含水土壤产生  $\cdot\text{OH}$  有关. 当土壤含水量过低时,低温等离子体作用产生的  $\cdot\text{OH}$  浓度有限,因此对 DDTs 的氧化能力不高. 过高的土壤含水量由于在有限的处理时间内,低温等离子体提供的能量可能大部分用于水分的蒸发,水分子产生的电子平均能量较低,生成有限的  $\cdot\text{OH}$ <sup>[18]</sup>. 对于同一污染物各自处理之间则差异不显著,考虑实际操作和工程应用,故选择自然条件下土壤含水量作为适宜水平.

放电气氛对 DDTs 去除效果的影响结果表明,水蒸气放电气氛并不利于低温等离子体去除土壤中的 DDTs,而采用空气放电气氛效果较好. 这可能是因为本实验属于半开放体系,反应体系中有  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  和少量水分存在,这些气体分子与低温等离子体系中的高能电子发生碰撞,生成了  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{HO}_2\cdot$  等活泼的自由基<sup>[19,20]</sup>,并对 DDTs 起到氧化去除的效果. 而在水蒸气放电气氛下,产生的自由基可能来不及与 DDTs 作用就被水蒸气带走进而影响去除效率. 此外,相关研究表明,水蒸气为电负性气体,能吸收电子,降低等离子体反应器内部的电子密度,并由此引发活性物质(如自由基、激发态原子、激发态分子等)数量的减少<sup>[21,22]</sup>,从而降

低了 DDTs 的去除率.

此外,在研究土壤含水量和水蒸气放电气氛对滴滴涕去除效果的影响时发现 *o, p'*-DDE 含量均呈不降反升的趋势,推测 *o, p'*-DDE 是 *o, p'*-DDT 氧化脱氯脱氢的中间产物. 因为本研究中低温等离子体处理滴滴涕污染土壤过程是一个有氧环境,相关研究<sup>[23-25]</sup> 表明,在有氧条件下 DDT 会氧化脱氯脱氢生成 DDE.

因此,在已有的实验结果上研究了处理时间对 DDTs 污染土壤修复效果的影响. 结果表明,在处理时间 5 min 时 *p, p'*-DDE 含量达最大,随后呈显著下降,这可能是因为 0~5 min 内产生的自由基、激发态原子、激发态分子等活性物质与能量有限,不能使 *o, p'*-DDT 完全氧化生成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{HO}_2$  等,仅有部分 C—H 键和 C—Cl 键发生断裂从而生成 *o, p'*-DDE. 而 *p, p'*-DDE 含量没有明显先增加后下降的趋势,也可能是由于土壤中的 *p, p'*-DDT 相对含量较低,生成的 *p, p'*-DDE 也较低因而变化趋势不明显. 当处理时间为 20 min, DDTs 去除率 95.3%~99.9%; 40 min 时,去除率 98%~100%. 而当处理时间增加到 40 min 时,虽然能耗加倍,但去除率只上升了 2.7%. 同时,20 min 时  $\sum$  DDT、*o, p'*-DDE、*p, p'*-DDE、*o, p'*-DDD、*p, p'*-DDD、*o, p'*-DDT 和 *p, p'*-DDT 含量分别为 9.23、5.36、3.39、0.048、0.023、0.29 和 0.13  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,均低于场地土壤环境风险评价筛选值<sup>[16]</sup> 和场地土壤修复建议目标值<sup>[26]</sup>. 因此从工程预算的角度可知 20 min 是最优化的处理时间,既能保证达到修复效果,同时也避免过多能源浪费.

### 4 结论

(1) 采用介质阻挡放电产生的低温等离子体的方法去除土壤中 DDTs 取得了较好的效果,污染物浓度随着处理时间的增加而显著降低. 在一定条件下,空气放电气氛处理效果优于水蒸气放电气氛;对于一般自然风干土壤,土壤含水量对修复效应影响不大.

(2) 当放电功率 1 kW、处理时间 20 min、空气放电气氛、土壤粒径 0~0.9 mm 和土壤含水量 4.5%~10.5% 时, DDTs 的去除率为 95.3%~99.9%,达到了相关标准,可作为低温等离子体处理 DDTs 污染土壤的适宜条件.

(3) *o, p'*-DDE 可能是 *o, p'*-DDT 脱氯脱氢的一个中间产物. 连同其它中间产物和终产物的鉴定,

以及低温等离子体处理 DDTs 污染土壤过程中产生的 O<sub>3</sub> 等方面均有待进一步的研究.

#### 参考文献:

- [1] Gao F, Jia J, Wang X. Occurrence and ordination of dichlorodiphenyltrichloroethane and hexachlorocyclohexane in agricultural soils from Guangzhou, China [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2008, **54**(2): 155-166.
- [2] Hu G J, Chen S L, Zhao Y G, et al. Persistent toxic substances in agricultural soils of Lishui County, Jiangsu Province, China [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2009, **82**(1): 48-54.
- [3] Hu L M, Zhang G, Zheng B H, et al. Occurrence and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in surface sediments of the Bohai Sea, China [J]. Chemosphere, 2009, **77**(5): 663-672.
- [4] Liu W B, Li C L, Zheng M H, et al. Distribution of DDT in a typical DDT waste contaminated site [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2008, **80**(3): 280-282.
- [5] 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.
- [6] Bidleman T F, Leone A D. Soil-air exchange of organochlorine pesticides in the Southern United States [J]. Environmental Pollution, 2004, **128**(1-2): 49-57.
- [7] Zhu Y F, Liu H, Xi Z Q, et al. Organochlorine pesticides (DDTs and HCHs) in soils from the outskirts of Beijing, China [J]. Chemosphere, 2005, **60**(6): 770-778.
- [8] Hoh E, Hites R A. Sources of toxaphene and other organochlorine pesticides in North America as determined by air measurements and potential source contribution function analyses [J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(15): 4187-4194.
- [9] Chen L G, Ran Y, Xing B S, et al. Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China [J]. Chemosphere, 2005, **60**(7): 879-890.
- [10] 刘增俊. 污染土壤中多环芳烃的微生物降解和低温等离子体氧化修复作用研究[D]. 南京: 中国科学院南京土壤研究所, 2009.
- [11] 李秀华. 土壤中多氯联苯的分析方法优化和物化及生物修复试验研究[D]. 南京: 中国科学院南京土壤研究所, 2009.
- [12] Wang T C, Lu N, Li J, et al. Plasma-TiO<sub>2</sub> catalytic method for high Efficiency remediation of p-nitrophenol contaminated soil in pulsed discharge [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(21): 9301-9307.
- [13] 罗飞. 滴滴涕废弃生产场地健康风险评估与土壤低温等离子体修复技术研究[D]. 南京: 中国科学院南京土壤研究所, 2011.
- [14] USEPA. 1996. Silica gel cleanup. Method 3630C.
- [15] 黄玉娟, 吴春发, 罗飞, 等. 气相色谱法检测地下水中六六六和滴滴涕[J]. 环境监测管理与技术, 2011, **23**(3): 81-84.
- [16] DBXX/XXX-2009 场地土壤环境风险评估筛选值[S].
- [17] Look E H, Saveliev A V, Kennedy A. Removal of methanol and dimethyl sulfide by pulsed corona discharge: energy efficiency and byproducts formation [A]. In: The Proceedings of 17<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry [C]. Toronto, Canada, 2005.
- [18] Ono R, Oda T. Measurement of hydroxyl radicals in pulsed corona discharge [J]. Journal of Electrostatics, 2002, **55**(3-4): 333-342.
- [19] Chang M B, Lee C C. Destruction of formaldehyde with dielectric barrier discharge plasma [J]. Environmental Science & Technology, 1995, **29**(1): 181-186.
- [20] Sun W M, Pashaie B, Dhali S K. Non-thermal plasma remediation of SO<sub>2</sub>/NO using a dielectric-barrier discharge [J]. Journal of Applied Physics, 1995, **79**(7): 3438-3444.
- [21] Ogata A, Einaga H, Kabashima H, et al. Effective combination of nonthermal plasma and catalysts for decomposition benzene in air [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, **46**(1): 87-95.
- [22] 周勇平, 高翔, 吴祖良, 等. 直流电晕自由基簇射治理甲苯的试验研究[J]. 环境科学, 2003, **24**(4): 136-139.
- [23] Foght J, April T, Biggar K, et al. Bioremediation of DDT-contaminated soils: a review [J]. Bioremediation Journal, 2001, **5**(3): 225-246.
- [24] Boul H L, Garnham M L, Hucker D, et al. Influence of agricultural practices on the levels of DDT and its residues in soil [J]. Environmental Science & Technology, 1994, **28**(8): 1397-1402.
- [25] Hitch R K, Day H R. Unusual persistence of DDT in some Western USA soils [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1992, **48**(2): 259-264.
- [26] 罗飞, 宋静, 潘云雨, 等. 典型滴滴涕废弃生产场地污染土壤的人体健康风险评估研究[J]. 土壤学报, 2012, **49**(1): 26-35.