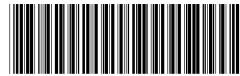


(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102941223 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 27

(21) 申请号 201210485404. 5

(22) 申请日 2012. 11. 25

(71) 申请人 西安费斯达自动化工程有限公司

地址 710075 陕西省西安市高新区科技路金
桥国际广场 12101 号

(72) 发明人 史忠科 山丹

(51) Int. Cl.

B09C 1/08 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

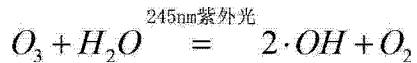
一种稻田土壤残留农药的紫外臭氧处理方法

(57) 摘要

本发明提出了一种稻田土壤残留农药的紫外臭氧处理方法,针对稻田土壤这种长期水淹缺氧的环境,采用紫外光照臭氧水溶液,利用紫外光照射下臭氧在水中分解为具有强氧化性的羟基自由基对受农药污染的稻田土壤进行光催化氧化,在水稻土壤进行灌水前期采用该方式生成的臭氧水溶液进行“翻耕——灌溉——排水”的方式进行预处理,能够克服现有残留农药处理方法存在活性受限、稳定性差、易产生二次污染的技术缺陷,解决稻田土壤这种长期水淹缺氧环境残留农药处理的技术问题。

1. 一种稻田土壤残留农药的紫外臭氧处理方法,主要包括以下特征:

(1) 在 245nm 紫外光照下臭氧在水中最大程度的分解为具有强氧化性的羟基自由基 • OH, 反应方程式如下式所示:



根据上述反应方程建立一个关系式: 波长 245nm 紫外光照的条件下, 1mol 臭氧在水中完全分解可以生成 2mol 羟基自由基;

(2) 在水稻插秧前采用“翻耕——灌溉——排水”的方式进行残留农药处理, 翻耕的目的是使含有羟基自由基的臭氧水溶液能与深层土壤充分接触, 由于水稻土壤农药残留有 95% 以上都集中在土壤表层 0~400mm 深度的土壤中, 选择翻耕深度大于 300mm 小于 400mm, 可以促使臭氧水溶液中的羟基自由基与 95% 以上的残留农药充分反应, 按表 1 所示的污染情况分类处理表中所示的处理时间反应完全后排去该臭氧水溶液, 可以减小残留羟基自由基对植物生长造成的影响;

(3) 根据受污染水稻土壤污染程度的不同, 选择羟基自由基浓度为 0.5~2g/L 的臭氧水溶液进行“翻耕—灌溉—排水”处理方式, 灌溉使用的臭氧水溶液的量为 100L/m², 按照表 1

表 1 污染情况分类处理表

每 kg 土壤总残留农药含量	污染情况	选用臭氧水溶液浓度	处理时间
小于 5mg	轻度污染	0.5g/L	150min
大于等于 5mg 小于 20mg	中度污染	1g/L	180min
大于等于 20mg	高度污染	2g/L	240min

给出的污染情况分类及灌溉方式进行。

一种稻田土壤残留农药的紫外臭氧处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种稻田土壤残留农药的紫外臭氧处理方法,该方法通过紫外光照射的臭氧水溶液对待处理土壤进行灌溉,使土壤中的残留农药被氧化分解,属于环境保护技术领域。

背景技术

[0002] 稻田土壤残留农药会对农业经济的发展和环境保护造成严重的危害,农药残留吸附在土壤颗粒中会对土质、生物、农作物等方面造成危害,在土质方面,长期污染的土壤呈酸性化,土壤中的养分(氮、磷、钾等)会随着污染程度的加重而减少,土壤空隙度变小,造成土壤结构板结,在生物方面,农药在土壤中的残留将对土壤中的微生物、原生动物、节肢动物、环节动物和线形动物等产生危害,破坏生态系统,在农作物方面,残存于土壤中的农药会对农作物生长产生不利影响,农药毒素在农作物里累积,最终经食物链的逐步富集进入人体引起慢性中毒,对人体健康造成威胁;稻田土壤在我国分布很广,占全国耕地面积的25%以上,稻田土壤不同于普通农田土壤,是经过人为水耕熟化、淹水种稻而形成的耕作土壤,具有长期水淹缺氧的特性,细菌微生物更容易滋生,虫害更严重,农药使用量大,而目前没有一种有效针对稻田土壤特性的农药处理方法,因此,一种稻田土壤残留农药的紫外臭氧处理方法在农业和环境保护领域有着重要的意义。

[0003] 现有的土壤农药残留处理方法主要有生物分解法、物理处理法、化学处理法、氧化分解法等;生物分解法现有作用机理主要为细菌代谢的方式,细菌降解农药的本质是酶促反应,工作原理是化合物通过一定的方式进入细菌体内,然后在各种酶的作用下,经过一系列的生理生化反应,最终将农药完全降解或分解成分子量较小的无毒或毒性较小的化合物的过程,但是降解酶在土壤中容易受非生物变性、土壤吸附等作用而失活,难以长时间保持降解活性,而且酶在土壤中的移动性差,这都限制了生物处理法在土壤残留农药处理中的应用;物理处理法可分为萃取法和吸附法两种,萃取法又称液液萃取法,是一种从水溶液中提取、分离和富集有用物质的分离技术,吸附法是采用不同的吸附剂,常见的有硅藻土、明胶、活性炭、树脂等的吸附能力从土壤中转移,物理法的原理是将农药污染物从土壤水溶液的水相中转移到其它相,并没有实现农药的处理,仍然会对环境产生危害;化学处理方法采用加碱、加氯、加次氯酸盐等方法与农药发生化学反映破坏分解农药,但是有的农药性质稳定,是不易生物降解的顽固性化合物,该方法处理的农药种类有限,而且采用的化学试剂在分解农药的同时,会产生对环境污染的副产物,对环境造成破坏;氧化分解法主要采用臭氧氧化的方式,由于臭氧具有强氧化性,能与大多数农药发生氧化还原反应,将有毒的农药氧化分解为无毒的化合物,而且臭氧自身分解生成氧气,不会对环境造成危害,但是臭氧在水中的溶解度很小,直接将臭氧通入水稻土壤中氧化效率很低。

[0004] 专利“陈优明.一种臭氧溶于水改良土壤的方法[P].中国:CN101607261A. 2009-12-23”提出了一种臭氧溶于水灌溉土壤处理农药残留的方法,该方法将臭氧通过水气混合器和气液混合泵,将水混于2-8PPM浓度的臭氧水立即灌溉土壤,重复

2-6 次,达到处理农药残留的目的,该方法采用的臭氧水灌溉技术存在臭氧与土壤混合不均匀,臭氧利用率低,对深层土壤处理效果差,造成水资源浪费的缺点,而且臭氧在水中溶解度低、易分解为氧气,不适用于具有长期水淹缺氧的稻田土壤环境。

[0005] 综上所述,现有的土壤农药残留处理方法存在活性差、易变质,处理农药种类少,对环境产生严重二次污染等缺点,而且现有的处理方法主要针对普通土壤,不能解决稻田土壤这种长期水淹缺氧环境中残留农药处理的技术问题。

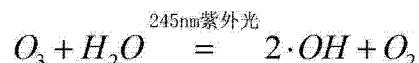
发明内容

[0006] 为了解决现有残留农药处理方法不能适用于稻田土壤这种长期水淹缺氧环境的技术问题,本发明提出了一种稻田土壤残留农药的紫外臭氧处理方法,针对稻田土壤这种长期水淹缺氧的环境,采用紫外光照臭氧水溶液,利用紫外光照下臭氧在水中分解为具有强氧化性的羟基自由基对受农药污染的稻田土壤进行光催化氧化,在水稻土壤进行灌水前期采用该方式生成的臭氧水溶液进行“翻耕——灌溉——排水”的方式进行预处理,能够克服现有残留农药处理方法存在活性受限、稳定性差、易产生二次污染的技术缺陷,解决稻田土壤这种长期水淹缺氧环境残留农药处理的技术问题。

[0007] 本发明解决该技术问题所采用的技术方案:一种稻田土壤残留农药的紫外臭氧处理方法,主要包括以下特征:

[0008] 1、在 245nm 紫外光照下臭氧在水中最大程度的分解为具有强氧化性的羟基自由基 $\cdot OH$,反应方程式如下式所示:

[0009]



[0010] 根据上述反应方程建立一个关系式:波长 245nm 紫外光照的条件下,1mol 臭氧在水中完全分解可以生成 2mol 羟基自由基;

[0011] 2、在水稻插秧前采用“翻耕——灌溉——排水”的方式进行残留农药处理,翻耕的目的是使含有羟基自由基的臭氧水溶液能与深层土壤充分接触,由于水稻土壤农药残留有 95% 以上都集中在土壤表层 0~400mm 深度的土壤中,选择翻耕深度大于 300mm 小于 400mm,可以促使臭氧水溶液中的羟基自由基与 95% 以上的残留农药充分反应,按表 1 所示的污染情况分类处理表中所示的处理时间反应完全后排去该臭氧水溶液,可以减小残留羟基自由基对植物生长造成的影响;

[0012] 3、根据受污染水稻土壤污染程度的不同,选择羟基自由基浓度为 0.5~2g/L 的臭氧水溶液进行“翻耕—灌溉—排水”处理方式,灌溉使用的臭氧水溶液的量为 100L/m²,按照表 1 给出

[0013] 表 1 污染情况分类处理表

每 kg 土壤总残留农药含量	污染情况	选用臭氧水溶液浓度	处理时间
小于 5mg	轻度污染	0.5g/L	150min
大于等于 5mg 小于 20mg	中度污染	1g/L	180min
	高度污染	2g/L	240min

[0015] 的污染情况分类及灌溉方式进行。

[0016] 本发明的有益效果是：由于采用紫外光照臭氧水溶液，臭氧在水中分解为具有强氧化性的羟基自由基对受农药污染的稻田土壤进行光催化氧化，在水稻土壤灌水前期采用该臭氧水溶液进行“翻耕——灌溉——排水”的方式处理，能够克服现有残留农药处理方法存在活性受限、稳定性差、易产生二次污染的技术缺陷，解决现有残留农药处理方法不能适用于稻田土壤这种特殊环境的技术问题。

[0017] 下面结合实施例对本发明作详细说明。

具体实施方式

[0018] 以呋喃丹残留污染处理为例进行说明。

[0019] 1. 呋喃丹又名克百威($C_{12}H_{15}NO_3$ 分子量 221. 38)是一种常用的氨基甲酸酯类农药，具有速效性好、作用持续时间长、对多种农业害虫病毒都有较强作用的特点，因而被广泛应用于现代农业领域，对一块受呋喃丹残留污染的水稻土壤进行实验研究，选择其中表面积为 1 平方米(1m×1m)的一块水稻土壤作为试验田，灌溉前先采用犁耕机对该块土壤进行翻耕，翻耕深度约为 30mm，目的是增大待处理土壤与臭氧水溶液之间的接触面积；

[0020] 2. 首先通过气相色谱法测得该土壤中的呋喃丹浓度为 0. 479mg/kg，一般土壤的密度在 $2.6 \sim 2.8 g/cm^3$ ，可计算得到本块试验田中残留呋喃丹的含量约为 0. 002mol，假设不考虑其它残留农药，根据表 1 可知本块试验田属于轻度污染，在波长 254nm 的紫外光照下配制羟基自由基浓度为 0. 5g/L 的臭氧水溶液 100L，计算获得其中羟基自由基的含量约为 2. 94mol，足够将本块试验田中的呋喃丹完全氧化，灌溉处理 150min 后排去多余的反应溶液，减小残留羟基自由基和臭氧对植物生长的影响，其它残留农药反应过程原理类似，不再单独进行说明。

[0021] 3. 150min 后，对该块试验田采用气相色谱法测得呋喃丹的含量小于 0. 001mg/kg，因此该方法对本块试验田中残留农药呋喃丹的处理效率在 99. 7% 以上，能够有效解决稻田土壤这种特殊环境农药残留处理的技术问题。