

光催化降解表土层中 DDT 的影响因素研究

潘淑颖¹,高宝玉¹,岳钦艳¹,辛佳¹,于洪艳²,冯秀娟²

(¹ 山东大学环境科学与工程学院,济南 250100; ² 山东师范大学人资环学院,济南 250014)

摘要:通过选用添加适量滴滴涕(DDT)的棕壤土,以紫外灯为光源进行光催化降解实验,研究土壤的水分含量、溶解性有机质(DOM)含量、pH值、不同的外源投加物质以及翻动土壤等各因素对于土壤中DDT光催化降解的影响,探讨光催化降解DDT的最优化条件。实验结果表明:随着水分含量的增加,DDT的降解率呈逐渐增大的趋势;当水分含量达50%时,DDT降解率达到最高,达67.5%;当水分含量超过50%后,DDT降解率呈缓慢下降趋势。在一定范围内,DDT的光催化降解率随溶解性有机质含量的增加而增加,但当溶解性有机质的含量超过1.0%时,降解率反而降低;和中性条件相比,DDT在酸性和碱性条件下都具有更高的光催化降解率;投加铁粉、TiO₂对土壤中DDT的降解速率有明显的提高;溶解性有机质、Fe₂O₃、全元素肥料混合溶解性有机质对DDT的光催化降解效果略有提高,而单独加入全量元素肥料几乎对降解率没有影响;DDT的光催化降解率随着土层深度的增加而降低;定期翻动土壤可以有效提高DDT的光催化降解率。

关键词:光催化;光降解;DDT;紫外光照射

中图分类号:x131.3 文献标识码:A

Effects of Various Factors on the Photocatalytic Degradation of DDT on Surface Layer of Soil

Pan Shuying¹, Gao Baoyu¹, Yue Qinyan¹, Xin Jia¹, Yu Hongyan², Feng Xiujuan²

(School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100;

²College of Populations Resources and Environment, Shandong Normal University, Jinan 250014)

Abstract: In order to get the optimum conditions for photodegradation experiment, the effects of various factors, including soil pH, Dissolved Organic Matter (DOM), water content, soil depth, exogenous components and husbandry on the degradation performance of dichloro-diphenyl-trichloroethane (DDT) were studied by choosing the brown soil samples spiked with DDT and exposed to the UV-light irradiation. The results indicated that the degradation rate increases with the increasing of the water content of the soil, but when it exceeds over 50%, the degradation rate decreases. The photocatalytic degradation rate of DDT increases with the rising of the concentration of DOM, however, when the concentration of DOM exceeds over 1.0%, the degradation rate reduces slightly. Acidic or alkaline environment is more effective for the photodegradation than the neutral environment. Fe and TiO₂ greatly accelerate the photodegradation of DDT in soil, DOM, Fe₂O₃ and all element fertilizer+DOM slightly positively influence the photodegradation, while the all element fertilizer scarcely provides contributions. The degradation rate of DDT decreases with the rise of the soil depth; regular husbandry can enhance the degradation capacity of DDT effectively.

Key words: Photocatalysis, Photodegradation, DDT, UV-radiation

第一作者简介:潘淑颖,女,1967年出生,博士研究生,研究员,主要研究方向为有机氯农药污染土壤的修复。通信地址:250100 山东省济南市闵子骞路21号 山东省土壤肥料总站, Tel: 0531-82355203, E-mail: eastvenuspsy@163.com。

通讯作者:高宝玉,男,1961年生,山东鄄城人,教授,博士,山东大学环境科学与工程学院院长,2001年11月被聘为山东大学博士生导师。享受国务院特殊津贴,山东省有突出贡献的中青年专家,国家注册环保工程师。

收稿日期:2008-8-20,修回日期:2008-9-4。

发生在土壤表层的光降解反应是土壤中各种有机污染物的一个重要降解途径^[1]。有机物在土壤中的光降解受到光照强度、土壤的组成和理化性质、有机污染物的性质及其各种环境因素的综合作用。在这个光降解过程中,由于土壤的异质性,同在溶液中发生的光解反应相比,光更容易被土壤中的固体分子消减而使得光解过程很难研究。系统、定量地研究有机污染物在土壤中的光降解是非常必要和十分迫切的。目前,研究各种光敏剂对持久性有机污染物在大气和水中的光催化降解作用已有大量的报道,早在1986年就有Faust和Hoffmann^[2,3]指出Fe(III)的氧化物具有半导体的物理、化学和光学特性,Fe(III)的氧化物的光解过程实质是一个从被吸附的有机还原性配体到金属氧化物表面Fe(III)原子中心的电荷转移过程。李爱梅^[4]等人用Fe₂O₃做光敏剂对造纸废水进行光催化降解,发现Fe₂O₃/UV/H₂O₂体系能快速、有效地降低造纸废水的COD。王君^[5]等也利用Fe₂O₃掺杂TiO₂进行催化降解甲基橙溶液的研究,在超声波条件下,COD的去除率高达99.0%。刘海鸥等用α-Fe₂O₃作为光催化剂,进行光催化降解二苯胺的研究,研究结果表明,在适宜的酸度条件下,二苯胺的降解效率可以达到94%^[6]。利用纳米TiO₂对空气和溶液中的有机污染物进行光催化降解反应的研究更为广泛,在室内空气、染料废水、污染海水、制药废水等领域的研究都有较多报道,亦均取得了较理想的效果^[7-10]。成绍鑫^[11]认为,光化学激发生成的腐植酸类物质碎片或瞬时自由基,对自然界的某些反应能否发生或转化起决定性的作用,而且这种降解行为对环境和生物有重要影响。余刚等也认为,环境中的腐植酸类物质,在有机污染物的降解过程中起着光敏剂的作用。但是,有关持久性有机污染物在土壤介质中的光催化降解研究还鲜有报道^[12-14]。由于在20世纪60—80年代,滴滴涕(DDT)曾经作为杀虫剂广泛使用过,因此,笔者选择DDT作为有机氯农药的典型代表,根据有机氯农药的环境行为,模拟紫外光照射条件,研究土壤的水分含量、溶解性有机质含量、pH值、投加不同外源物质作为光敏剂以及采取翻动土壤等农艺措施对于光催化降解具有的影响,探索光降解土壤中DDT的最优化条件,从而更加有效地利用太阳光这种取之不尽、用之不竭的清洁能源,通过光催化降解的途径,最大限度地降解土壤中的持久性有机污染物,实现污染土壤修复的最终目的。

1 材料与方法

1.1 试验时间、地点

2008年3月15日至4月10日,实验地点:山东

省土壤肥料总站测试中心。

1.2 试验材料

1.2.1 DDT 原药,含有效成分71%,经过细沙土分散处理。

1.2.2 光催化反应试剂 纳米TiO₂ CYC21。白色粉末,平均晶粒尺寸12nm,平均颗粒尺寸≤30nm,锐钛型二氧化钛基复合物≥98%,深圳市成殷高新技术有限公司生产;溶解性有机质(水溶性腐植酸)分子量5000 Dalton;Fe粉;全量元素肥料(均为AR级试剂);Fe₂O₃;全量元素肥料+溶解性有机质

1.2.3 土壤 选定壤质土,风干,过2mm筛,灭菌,备用。经测定,土壤有机质含量为0.6%。

1.2.4 20cm×9cm 半月形玻璃管和黑光纸。

1.3 试验方法

1.3.1 实验仪器与装置 安捷伦7890A/5975C气相色谱-质谱联用仪,ECD检测器,安捷伦科技公司生产;1/10000全自动分析天平;SB2651旋转蒸发仪;220V、500W的紫外光源,实验室常用玻璃和石英仪器。

1.3.2 试验设计 称取土壤样品适量,分别向里加入一定量的DDT,混匀,再分别加入水分、溶解性有机质及调节p进行处理。在220V,500W的紫外灯下照射,每间隔24小时就翻动一次土样,并且通过称重法补充水分,以保持含水量不变。连续照射168小时,取出土样,充分混匀,进行DDT的测定。

1.3.3 样品中DDT的分析方法 GC色谱条件:Agilent 6890N气相色谱(ECD检测器);进样口温度210℃;分流比30:1;HP-5毛细管色谱柱(柱长30.0m、内径320μm、液膜厚度0.25μm);炉温在150℃恒定2min,然后以6℃/min的速率升温至270℃,保持10min;检测器温度320℃;进样量:1.0μl。

2 结果与讨论

2.1 紫外光照射条件下,水分含量、溶解性有机质含量及pH值对光解效果的影响

2.1.1 紫外光照射条件下,土壤水分含量对光解的影响在已进行DDT老化处理的土壤中,保持溶解性有机质含量均为2%,土壤pH不变,改变土壤水分含量,得到土壤中DDT的降解率随含水量的变化规律(见图1)。

从图1可以看出,随着土壤中水分含量的增加,DDT的降解率呈逐渐增大的趋势。当土壤中水分含量达50%时,DDT降解率达到最高67.5%;当土壤中水分含量超过50%后,DDT降解率呈缓慢下降趋势。E.Romero等人^[14]研究了两种杀菌剂在表层土壤中的光降解情况,也得出了相似的结论。出现这种现象的原因是土壤作为一个整体,是由土壤固体物、土壤水和土壤

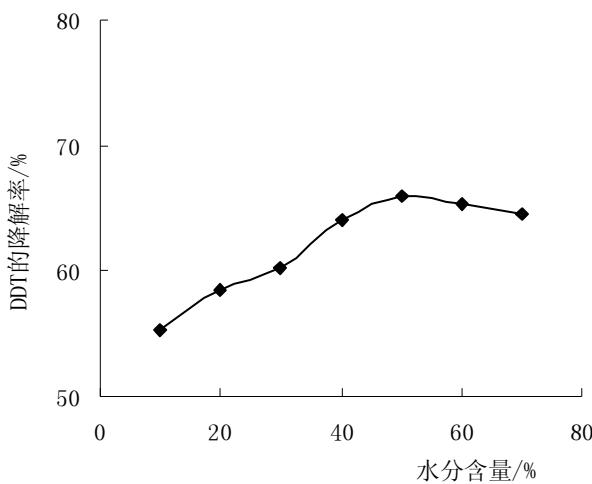


图1 水分含量与 DDT 降解率的关系

空气组成的综合体。DDT 在土壤水、土壤空气、土壤固体物和大气之间存在一个分配平衡。DDT 的降解反应是在土壤固体物表面进行的。湿润的土壤表面在光照条件下容易形成大量自由基如过氧基、羟基、过氧化物和单重态氧,这些物质都可以加速有机物的光解。在土壤中其他物质的光诱导下,水分子也可以产生羟基氧化剂,氧化土壤中的污染物^[15]另外,在有溶解性有机质等表面活性剂存在的条件下,土壤表面对有机污染物的吸附效应减弱,水分含量的增加增强了被表面活性剂吸附的有机物在土壤中的移动性,有利于有机物的光解^[16],同时还能刺激和增加生物降解。因此随着土壤中水分含量的增加,土壤中 DDT 降解率增高。但是,当土壤中水分的含量超过 50%以后,土壤固体物的间隙里充满了水分子,土壤空气和土壤固体物的接触表面积大幅度减少,过氧基、羟基、过氧化物和单重态氧等自由基不再容易形成,对 DDT 的激发作用不再容易实现,因而 DDT

的降解率呈下降趋势。

2.1.2 紫外照射条件下,土壤溶解性有机质含量对光解的影响 在已进行 DDT 老化处理的土壤中,保持水分含量均为 30%(经验数据),改变溶解性有机质的加入量,得到土壤中 DDT 的降解率随溶解性有机质的变化规律,结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,当土壤中溶解性有机质的百分含量从 0.5%增加到 1.0%时,DDT 的去除率逐渐升高,在溶解性有机质含量达到 1.2%时,DDT 的去除率达到最大值;当溶解性有机质的百分含量从 1.2%增加到 10%时,DDT 的去除率先急速下降,而后下降速率逐渐趋于平缓。这是由于,当土壤中加入适量的溶解性有机质时,在适宜的温度和湿度条件下,适量的溶解性有机质作为光敏物质吸收紫外光后,由基态变为激发态,处于激发态的光敏物质将它所吸收的能量传递给基态的化学物质,使之成为激发态并发生改变其分子结构的分解反应,而光敏物质又回到原来的基态^[17]。当溶解性有机质的百分含量超过最佳值而继续上升时,DDT 的光催化降解率反而会有所下降的原因,是由于当溶解性有机质的含量增加时,每个 DDT 分子可能同时被几个溶解性有机质分子吸附,形成包含状态,产生屏蔽效应,使溶解性有机质分子无法将激发态的能量正常传递给 DDT 分子,光降解过程不能顺利进行。

2.1.3 紫外照射条件下,土壤 pH 值对光解的影响 在已进行 DDT 老化处理的土壤中,保持土壤含水量在 30%不变,溶解性有机质含量保持在 2%不变,改变土壤 pH 值,得到土壤中 DDT 的降解率随 pH 值的变化规律见图 3。

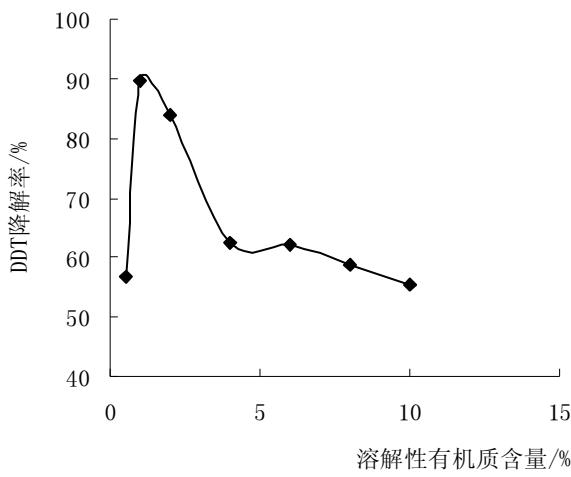


图2 溶解性有机质含量与 DDT 光催化降解率的关系

图 3 表明,当 pH 值从 5.0 上升至 7.0 时,DDT 的降解率呈逐渐下降的趋势,而当 pH 值从 7.0 上升至

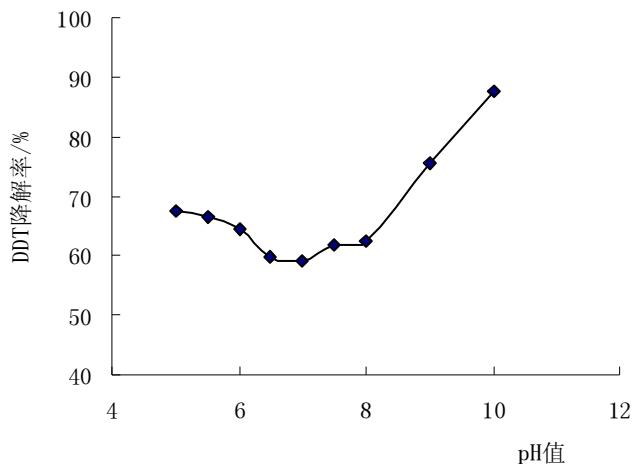


图3 pH 值与 DDT 光催化降解率的关系

10.0 时,DDT 的降解率又开始逐渐上升。即和中性条件相比,DDT 在酸性和碱性条件下都具有更高的光催

化降解率。Lihong Zhang 等^[18]和 Fan et al.^[19]对 PAHs 进行的光催化降解实验也得出了类似的结论。

通常情况下, pH 值通过影响光催化剂的表面电荷特性, 控制了半导体颗粒表面发生反应的速率, 而成为影响污染物降解的重要参数。实质上, pH 值最终作用的结果, 还是促使光催化剂产生更多的电子 - 空穴对, 进而诱发产生 OH, 从而使有机污染物发生降解。在中性条件下, pH 值不会影响在此反应中作为光催化剂的溶解性有机质分子的各个基团, 光降解反应得以平稳进行; 在不同的酸性或碱性条件下, 溶解性有机质所带的组成复杂的功能团, 就会受到不同程度的影响, 有些基团上的电子对就会发生转移, 形成更多的电子 - 空穴对, 产生更多的·OH, 从而促使更多的 DDT 发生降解。随着 pH 值变大, 产生的 OH- 可以充当光致空穴的俘获剂(H++OH- →·OH), 在光敏剂表面容易生成光致羟基自由基, 从而加强了其氧化效果, 加速了光催化降解过程^[20]。

2.2 紫外光照射条件下, 外源物质以及翻动土壤对土壤光催化降解过程及降解深度的影响

2.2.1 紫外光照射条件下, 投加外源物质对土壤表面光催化降解过程的影响 将经过表 1 处理的土样调节含水量均达到 30%, 将样品均匀装入带刻度的半月形玻璃管, 用黑光纸将玻璃管包住, 阻止光线从侧面进入。每照射 24h, 就重新混合一次土壤, 同时取样, 进行 DDT 的测定。就得到在不同的外源物质作用下, DDT 的降解率随时间的变化规律, 实验结果见图 4。

表 1 土壤处理方法

编号	添加成分组成
1	980g 棕壤土+20g 掺 DDT 沙质土
2	960g 棕壤土+20g 掺 DDT 沙质土+20g TiO ₂
3	960g 棕壤土+20g 掺 DDT 沙质土+20g 腐植酸
4	960g 棕壤土+20g 掺 DDT 沙质土+20g Fe ₂ O ₃
5	980g 棕壤土+20g 掺 DDT 沙质土+0.375g 全元素肥料
6	960g 棕壤土+20g 掺 DDT 沙质土+20g 腐植酸+0.375g 全元素肥料
7	960g 棕壤土+20g 掺 DDT 沙质土+20g Fe ₂ O ₃

从图 4 可以看出, 在单纯的土壤条件下, 一定强度的紫外光照射对 DDT 的降解也有一定的效果, 投加这几种外源物质都能不同程度的提高土壤中 DDT 的降解率。投加铁粉、TiO₂ 作为光敏剂对土壤中 DDT 的降解效果较好, 168 小时后的 DDT 降解率均可达到 75% 以上。Fe₂O₃、全元素肥料与溶解性有机质混合、溶解性有机质对 DDT 的光催化降解效果也都有一定程度的提高, 其中投加溶解性有机质的光催化反应中, 照射 168h 后, DDT 的降解率可达到 73%, 而加入 Fe₂O₃ 和

全量元素肥料与溶解性有机质的混合样品, DDT 降解率可达到 69%。单独加入全元素肥料对 DDT 降解的贡献不大, 与空白对照组降解效果比较相近, 说明全量元素肥料本身不具备光催化剂的功能, 但是从图 4 也可以看出, 它和溶解性有机质混合使用, 在降解的初期, 一定程度上提高了 DDT 的降解率。

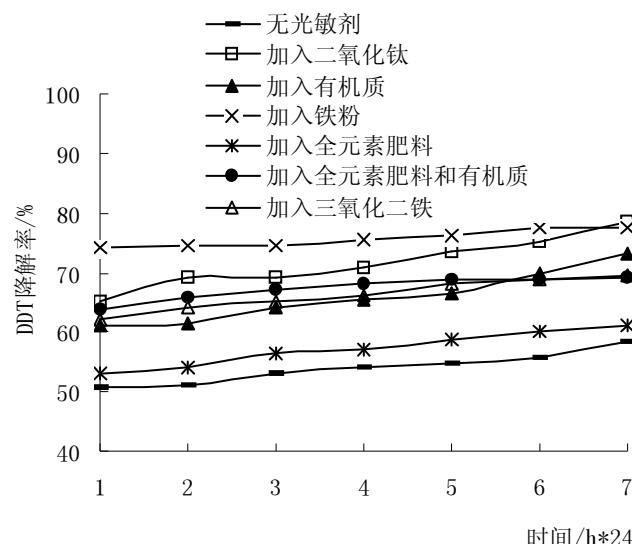


图 4 在不同外源投加物质作用下, DDT 的降解率随时间变化

有研究表明^[21], Fe₂O₃ 和 TiO₂ 作为半导体光催化剂可以加速林丹在底泥中光降解过程, 牛军峰等^[22]指出 γ-666 光解速率常数随 Fe₂O₃ 含量的增加而增大。这些都表明土壤中存在的 Fe₂O₃、TiO₂ 对有机污染物的光降解起着不容忽视的作用。但同时, 也有研究^[9]指出, 干燥土壤中加入肥料和铁, 贝螺壳的半衰期会受到较大的影响, 根据土壤组成计算的半衰期延长 30%, 加入铁的干燥土壤比加入硝酸盐的半衰期延长 33%, 比未处理的土壤延长 4 倍。由此可知, 受试土壤保持一定的湿度条件对 Fe₂O₃、TiO₂ 作为光敏剂光催化降解有机污染物是十分必要的。

2.2.2 紫外光照射下, 土层深度对光催化降解效果的影响 按照表 1 对土样进行相同的处理, 在照射过程中不翻动土壤。实验结束, 从上层开始, 以 0.5cm 为一个取样单元, 进行 DDT 的测定。就得到投加各种外源物质条件下, DDT 的降解率与光照表面距离的关系曲线, 实验结果见图 5。

图 5 反映出, 在加入各种不同的外源物质情况下, 强紫外光源照射 168h 后土壤中 DDT 的降解状况。从图中可以看出一个共同的趋势就是, DDT 的光催化降解率均随着土层深度的增加而降低。未加入外源物质的土壤, 光催化反应只能发生在 1cm 的土壤深度范围内, 更深处发生的 DDT 的降解应该是在较高的温度和

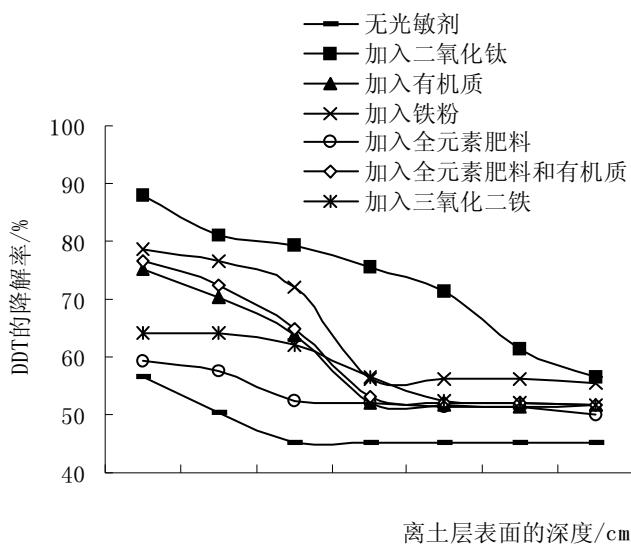


图 5 土层深度对 DDT 光催化降解率的影响

湿度条件下, 氧化还原降解所做的贡献。加入 TiO_2 的土壤, DDT 的降解率随土壤深度的增加呈接近线性的降低趋势, 在该实验取样深度范围内还没有趋于平稳的迹象, 并且还维持着相对较高的降解率。由此可见, 土壤中加入 TiO_2 作为光敏剂, 能够使光催化降解反应在较深的土层中进行; 加入还原铁粉的一组, 经过 168h 在紫外光下的连续照射后, 表层土中 DDT 的降解率也达到 78.5%, 而距土壤表面 1.5cm 处的 DDT 的降解率为 56.4%, 此后, 随着土层深度的增加, DDT 降解率基本保持在这个水平不再发生变化, 说明在距土壤表面 1.5cm 以下的部分, 光降解反应无法进行, DDT 的较高降解率依赖于氧化还原反应的贡献。加入溶解性有机质与加入溶解性有机质和全量元素肥料混合物的两组降解趋势与其类似, 并且这两组的降解趋势非常接近。加入 Fe_2O_3 的一组, 表层土壤降解率不高, 仅为 64.5%, 但从图上可以看出, 光催化降解的深度却远超其它几种外源物质存在的情况, 仅是弱于加入 TiO_2 的那组。加入全量元素肥料的一组, 降解率变化趋势与土壤本身的变化相似, 但它氧化还原降解的程度要超出不加外源物质的土壤。从图上还可以看出, 土壤深层所发生的氧化还原降解反应, 也都因光敏剂的加入使 DDT 的降解率略高于单纯的土壤条件下的降解率。

光化学降解是在可见光和紫外光作用下的降解过程, 按照其激发态产生的方式可以分为直接光解和间接光解。直接光解是当有机污染物吸收光子后, 导致此类化合物的化学键断裂, 进而形成新的稳定的光化学产物; 间接光解主要是通过土壤中存在的光敏物质如水溶性有机质、过渡金属氧化物等在紫外光的照射下,

本身被激发, 再将激发能传递给有机污染物, 导致污染物的降解。当土壤的温湿度条件适宜时, 这种传递过程就能持续的更远, 光降解就能发生在土壤更深处。不同的外源物质接受光子后被激发的难易程度不同, 激发能被传递给污染物的效果就有差别, 就导致污染物的降解效率的差异。

有关的研究也表明^[23], 土壤样品深度的增加直接导致半衰期的延长和降解速率常数的降低。这与笔者实验得出的结论是相一致的。

2.2.3 翻动土壤对土壤中 DDT 的光催化降解效率的影响

在投加不同的外源物质条件下, 通过搅拌操作, 模拟田间的耕作措施, 来研究定期翻动土壤对 DDT 光催化降解效果的影响, 实验结果见图 6。

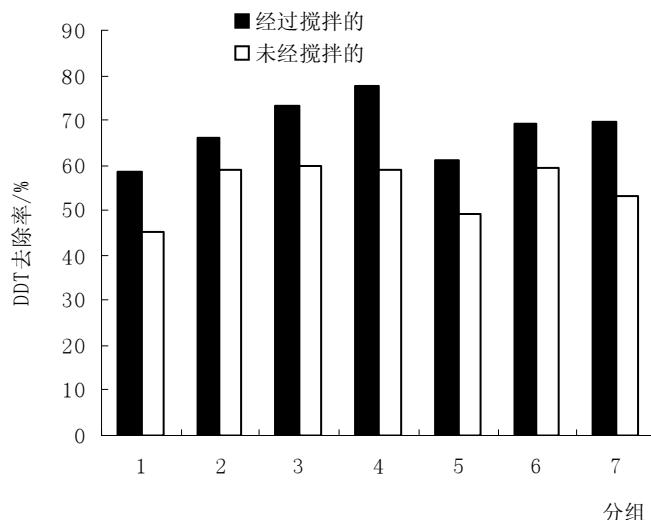


图 6 比较定期搅拌的土壤和未经搅拌的土壤中的 DDT 的降解效果

注: 各组处理分别为 1- 空白组; 2- 加 TiO_2 ; 3- 加溶解性有机质; 4- 加 Fe_2O_3 ; 5- 加全量元素肥料; 6- 加溶解性有机质 + 全量元素肥料; 7- 加 Fe_2O_3 。

如图 6 所示, 在加入不同外源物质的各组实验中, 未经搅拌组的 DDT 的去除率均明显小于经过搅拌组的 DDT 的去除率, 说明定期翻动土壤有助于光催化降解的进行。这是由于: 一方面, 定期翻动土壤, 土壤暴露面积增大, 有利于光敏物质接受紫外光, 从而加速了光催化降解过程; 另一方面, 定期翻动土壤, 有利于增加土壤的孔隙度和疏松性, 增加了光照所能达到的深度, 从而提高了 DDT 的光催化降解率。

3 结论

3.1 随着土壤水分含量的增加, DDT 的降解率呈逐渐增大的趋势, 当水分含量达 50% 时, DDT 降解率达到最高, 当水分含量超过 50% 后, DDT 降解率呈缓慢下降趋势。

3.2 溶解性有机质在 DDT 的光催化降解过程中有个

最佳的加入量,当土壤中溶解性有机质的含量为1.2%时,降解率达到最大值;溶解性有机质的加入量过大或过小,都不利于光催化降解反应的进行。

3.3 在以溶解性有机质作为光敏剂的条件下,和中性条件相比,DDT在酸性和碱性条件下都具有更高的光催化降解率。

3.4 以铁粉、TiO₂作为光敏剂对土壤中DDT的降解率有明显的提高。溶解性有机质、Fe₂O₃、全元素肥料和溶解性有机质混合物质对DDT的光催化降解效果略有提高,而单独加入全元素肥料对DDT降解率的贡献不大,全量元素肥料不适合用作光敏物质。

3.5 DDT的光催化降解率随着土层深度的增加而降低,不加入任何光敏剂的土壤,光催化效应只发生在1cm以内的浅层土壤中;加入光敏剂的土壤,光催化反应能够在更深的土层范围内进行。

3.6 定期翻动土壤有助于光催化降解的进行,可以有效提高DDT的光催化降解率。

参考文献

- [1] 余刚,牛军峰,黄俊,等.持久性有机污染物——新的全球性环境问题[M].北京:科学出版社,2005:91-130.
- [2] FAUST B C , HOFFMANN M R. Photoinduced reductive dissolution of α - Fe₂O₃ by bisulfite [J].Environ Sci Technol, 1986 ,20 (9) : 943-948.
- [3] LELANG J K, BARD A J . Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxid polymorphs [J] . J Phys Chem , 1987 , 91 (19) : 5076-5083.
- [4] 李爱梅,朱亦仁,于昕,等. Fe₂O₃/UV/H₂O₂光催化法降解造纸废水的研究[J].安全与环境学报,2007,7(5):39-42.
- [5] 王君,韩建涛,赵迪,等. Fe₂O₃掺杂 TiO₂催化超声降解甲基橙溶液的研究[J].应用基础与工程科学学报,2003,11(4):345-351.
- [6] 刘海鸥,肖举强,王建军.光催化降解二苯胺的研究[J].广东化工,2006,33(162):15-19.
- [7] 赵春禄,王培霞,张鹏.光催化降解模拟室内挥发性有机污染物研究[J].环境工程学报,2008,2(2):249-252.
- [8] 方靖淮,邵旭萍,袁莉,等.敏化光催化降解曙红Y染料的研究[J].南通大学学报(自然科学版).2006,5(2): 4-6.
- [9] 尚静,朱永法,徐自力,等.用 TiO₂,ZnO 及 Fe₂O₃ 纳米离子光催化氧化庚烷的反应[J].催化学报,2003,24(5):369-373.
- [10] Hotchandani S,Kamat P V. Charge - transfer processes incoupled semiconductor systems. photochemistry andphotoelectrochemistry of the colloidal cadmium sulfide - zinc oxide system[J].J.Phys.Chem., 1992,96:6834-6839.
- [11] 成绍鑫.腐植酸类物质概论 [M]. 北京: 化学工业出版社,2007: 129-158.
- [12] 陈耀华,葛成军,林伟.有机氯农药污染土壤的修复研究进展[J].华南热带农业大学学报,2006,12(4):54-58.
- [13] 刘文通,张洪芹.太阳能在处理水、大气及土壤中有机污染物方面的应用[J].海岸工程,1995,14(3):13-18.
- [14] Romero E, Dios G, Mingorance MD, et al .Photodegradation of mecoprop and dichloprop on dry, moist and amended soil surfaces exposed to sunlight [J].Chemosphere ,1998,37(3):577-589.
- [15] 赵旭,全燮,于秀超.表层土壤中有机污染物的光化学行为.环境污染治理技术与设备,2002,3(10):6-10.
- [16] 张利红,李培军,李雪梅,等.有机污染物在表层土壤中光降解的研究进展[J].生态学杂志,2006,25(3):318-322.
- [17] 余刚,牛军峰,黄俊,等.持久性有机污染物[M].北京:科学出版社,2005: 91-93.
- [18] Zhang Lihong, Li Peijun, Gong Zongqiang, et al. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO₂ under UV light [J].Journal of Hazardous Materials,2008 (126):345-354.
- [19] X.Z. Fan, B. Lu, A.J. Gong.Dynamics of solar light photodegradation behavior of atrazine on soil surface[J]. Hazard. Mater, 2005 (117):75 - 79.
- [20] ZHAO Xu, QUAN Xie,, CHEN Shuo, ZHAO Hui-min, et al. Photocatalytic remediation of γ -hexachlorocyclohexane contaminated soils using TiO₂ and montmorillonite composite photocatalyst[J].Journal of Environmental Sciences, 2007 (19):358 - 361.
- [21] Quan Xie, Niu Junfeng, Chen Shuo, et al.Effects of Fe₂O₃,organic matter and carbonate on photocatalytic degradation of lindane in the sediment from the Liao River[J]. China Chemosphere, 2003,52:1749 - 1755.
- [22] 牛军峰,全燮,陈景文,等.低有机碳含量表层土中 Fe₂O₃ 对 γ -666 光解的催化作用[J].环境科学,2002,23 (2) :92-95.
- [23] Zhang Lihong, LI Peijun, Gong Zongqiang. Photochemical behavior of benzo [a]pyrene on soil surfaces under UV light irradiation [J]. Journal of Environmental Sciences,2006,18(6):1226-1232.