

我国有机氯农药场地污染现状与修复技术研究进展^①

赵 玲, 滕 应*, 骆永明

(中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008)

摘 要: 有机氯农药是一类毒性大、残留期长, 较难处理的一类化学品。有机氯农药生产企业搬迁遗留的污染场地是我国城市发展进程中面临的新环境问题。本文分析了我国有机氯农药污染场地中主要污染物种类及其残留特征, 介绍了欧美发达国家应用于此类污染场地的修复技术, 着重评述了我国有机氯农药污染场地的修复技术研发与应用情况, 并就今后该类场地修复发展提出建议。

关键词: 污染场地; 有机氯农药; 有机磷农药; 残留特征; 修复技术

中图分类号: X53

文献标识码: A

我国曾是有机氯农药的生产和使用大国,《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》首批列入控制的 12 种持久性有机污染物(POPs)中, 有 9 种为有机氯杀虫剂, 即艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、滴滴涕、六氯苯、七氯、氯丹、灭蚊灵、毒杀芬^[1]。POPs 由于其毒性、难降解性、生物累积性等在全球范围内受到广泛关注。我国除艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂未生产, 七氯少量生产外, 曾大量生产过滴滴涕、六氯苯、毒杀芬、氯丹和灭蚊灵。例如, 有机氯农药六六六和滴滴涕在我国的总产量曾分别达 490 万吨和 46 万吨, 占世界生产量的 33%和 20% 左右^[2]。这使得生产和流通等环节都曾产生大量的污染场地。随着签署执行斯德哥尔摩公约, 大批农药生产和使用企业停产或搬迁后留下了大量受到有机氯农药污染的场地, 成为环境风险极大的潜在污染源, 迫切需要治理。这些污染场地很多距离民居或水源地很近, 处于生态环境敏感区域。而企业搬迁后遗留于城市中心的工业场地又具有极高的土地开发价值, 在商业开发过程中易产生二次污染问题。例如, 2004 年 4 月北京五号线地铁工程宋家庄附近掘出含“六六六”、“滴滴涕”的污泥与土壤 1 万多吨, 后查明此地是北京农药厂原址^[3]。由此可见, 农药污染场地再开发过程中如果不注意二次污染防治, 往往会造成严重的社会经济影响。

欧美等发达国家自 20 世纪 70 年代开始, 针对发展过程中曾出现的大量因企业搬迁而废弃遗留的工

业污染场地的治理, 研发并应用了一系列卓有成效的修复技术^[4-5], 积累了较为丰富的污染场地修复经验。我国自 2001 年以来, 初步建立了部分重金属、POPs、石油烃、农药污染土壤的修复技术体系^[6], 2009 年设立了第一个关于典型工业场地污染土壤修复技术和示范的研发项目, 其中就包括有机氯农药污染场地土壤淋洗和氧化修复技术, 这标志着我国工业污染场地土壤修复技术与产业化发展的开始。但同欧美等发达国家相比, 我国在工业污染场地方面的法律法规体系、现状调查和特征分析、修复技术研发水平以及实际工程应用经验上还存在较大差距^[7]。污染场地土壤修复技术是决定污染场地修复成败的关键环节之一。土壤修复技术的选择不仅受场地污染特征、水文地质条件、场地周边条件等的影响, 还受到政治、经济、社会等多种因素影响。虽然国外已经建立了不少较为成熟的有机污染土壤的修复技术, 然而针对我国有机氯农药污染场地特征以及国情需要, 仍需要研发和完善国外的土壤修复技术, 使之能实现更好的修复效果。因此, 本文针对目前我国污染场地中有机氯农药的残留特征, 在分析国外有机污染土壤修复技术应用现状的基础上, 重点评述我国在有机氯污染场地方面的技术研发现状、实际应用情况及其存在问题, 并对今后有机氯农药污染场地治理与修复提出建议, 以期为我国农药污染场地修复技术产业化发展和政府决策提供科学依据。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41571308) 和江苏省自然科学杰出青年基金项目 (BK20150049)资助。

* 通讯作者(yteng@issas.ac.cn)

作者简介: 赵玲(1977—), 女, 江苏金湖人, 博士, 副研究员, 主要从事有机污染土壤修复研究。E-mail: zhaoling@issas.ac.cn

1 农药污染场地中污染物种类及其残留特征

1.1 六六六的残留分布特征

我国曾是生产和使用六六六(HCH)的大国, 20 世纪 60 年代 HCH 产量为 68 310 t、70 年代为 171 672 t、80 年代为 241 613 t^[8]。我国存在多个历史上生产 HCH 的企业形成的污染场地, 但有关这

些污染场地的分布、数量、污染情况及其清理、修复情况的报道还较少, 仅有部分报道废弃农药厂场地中 HCH 残留特征的。表 1 列出了国内不同农药生产场地土壤中 HCH 含量。对比已报道的不同农药企业场地土壤中的 HCH 残留浓度, 除了有机氯农药生产企业, 在一些氯碱、氯酚和其他类型的农药企业场地中也能检测到浓度较高的 HCH。

表 1 国内不同农药生产场地土壤中六六六含量
Table 1 Concentrations of HCHs in different production sites of pesticides in China

来源	介质	ΣHCHs (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	文献来源
某废弃农药生产场地	土壤	13.2 ~ 148.7	—	阳文锐等 ^[2]
某六六六生产企业	土壤	0.3 ~ 2 287.6	467.8	马运等 ^[9]
新乡市某林丹生产企业	土壤	0 ~ 19.6	—	潘峰等 ^[10]
杭州某农药厂	土壤	0 ~ 80	0.3 ~ 1.6	余世清等 ^[11]
某大型 HCHs 生产企业	土壤	0 ~ 272	3.9 ~ 33.3	李常亮等 ^[12]
华东某农药厂	土壤	0 ~ 83	—	丁琼等 ^[13]
北京某农药厂	土壤	1.0 ~ 440	—	丛鑫等 ^[14]
西南地区某大型农药厂	土壤	nd ~ 90.8	3.7	朱小龙等 ^[15]
某大型氯碱生产企业	土壤	nd ~ 440	—	陈志良等 ^[16]
天津某五氯酚钠生产场地	土壤	1 906 ~ 29 952	2 231 ~ 17 109	刘海萍等 ^[17]
福建某电化厂	土壤	27.8 ~ 29.5	28.7	胡柳梅等 ^[18]
河南某农药生产企业	土壤	0.2 ~ 57.7	—	张春玲等 ^[19]
重庆某典型废弃农药厂	土壤	0 ~ 13.4	1.9	蓬丹等 ^[20]
重庆某农药厂	土壤	2.0 ~ 148.5	19.1	方艳艳 ^[21]

污染场地土壤中 HCHs 各同分异构体的残留浓度也存在着较大的差异。一般没有新源输入的污染场地, 土壤中 HCHs 4 种异构体检出率和残留浓度由高到低依次为 β-HCH、α-HCH、δ-HCH、γ-HCH, 这主要是因为 β-HCH 水溶性低且难以被生物降解, 且环境中的 α-HCH 能转化为 β-HCH, 所以 β-HCH 往往在土壤中有很高的残留^[22]。HCH 在污染场地区域内的水平分布也存在差异, 整体来看生产区域和存储区域受到的污染最为明显, 这主要是生产过程中的“跑冒滴漏”影响, 农药存放区的污染主要是因为早年农药原料和产品的存储条件非常简陋, 常常以麻袋或纸袋包装, 包装破损容易造成农药混入土壤, 造成土壤的严重污染。此外, 粉剂农药加工过程中产生的含有污染物质的粉尘也会随风扩散到厂区地面, 也相应地造成了土壤污染。胡柳梅等^[18]报道了场地周围 100 m 处土壤中 HCH 浓度范围是 5.7 ~ 921 mg/kg, 平均浓度为 271 mg/kg。一般, 随着距离场地远近程度不同, 土壤中 HCHs 的质量分数随距离大小呈幂函数下降, 说明场地周边一定范围内有机氯农药污染较严重, 在今后进行场地清理和修复时, 不仅关注场地内, 还需对场地周边一定范围内的农药污染与环境

风险性进一步关注。

场地土壤中的 HCH 除了水平分布呈现出生产车间和库房高于其他区域, 在土壤垂直分布上也呈现出不同的残留特征。马运等^[9]报道了 HCHs 生产企业的污染场地因存在极高浓度的污染物从渗漏点向深层土壤的垂直迁移, 深层土壤的污染物浓度也相当高。总体趋势上, HCHs 污染主要集中在表层及亚表层土壤; β-HCH 含量最高, 远高于其他 3 种异构体^[12]; 但是也存在因为企业的生产车间改扩建造成地层扰动剧烈或库存地面无硬化处理, 导致中层土壤中 HCH 浓度高于表层、亚表层和深层土壤^[15]。通常污染物在土壤中的淋溶快慢和持留主要与土壤中沙粒含量和有机质含量有关, 在沙粒含量低、有机质含量高的土壤中淋溶较慢, 反之则较快。有机质含量较高的淤泥质黏土层会有利于土壤对 HCH 的吸附, 也会增强 HCH 在土壤中的累积持留。

1.2 滴滴涕的残留特征

1983 年起我国开始停止生产和限制使用滴滴涕 (DDT) 杀虫剂。国内绝大多数生产厂家已经停产关闭, 目前仅剩 4 家企业进行 DDT 原粉生产和粉剂加工, DDT 仅被容许作为封闭生产三氯杀螨醇的中间体, 或

用于控制疟疾^[23]。DDT 生产企业在过去数十年的工业活动中,其生产场地、有害废弃物堆放和处理场地、产品存放仓库等均可能受到严重污染。近年来也有一些污染场地中 DDT 在土壤空间分布的报道,表 2 比较了国内不同污染场地土壤中 DDT 的含量。从目前已报

道的国内不同污染场地土壤中 DDT 的残留浓度可以看出,DDT 原药企业生产场地中污染状况较为严重。据统计,1995 年后 DDT 原粉生产量大体仍维持在 5 000 ~ 6 000 t/a^[28],因此,DDT 企业的生产场地的污染状况与环境风险也是近年来关注的焦点。

表 2 国内不同污染场地土壤中滴滴涕含量
Table 2 Concentrations of DDTs in different contaminated sites in China

来源	介质	∑DDTs (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	文献来源
某废弃农药生产场地	土壤	3.0 ~ 67.4	—	阳文锐等 ^[2]
杭州某农药厂	土壤	nd ~ 54.4	1.5 ~ 2.3	余世清等 ^[11]
华东某农药厂	土壤	0.1 ~ 1 300	—	丁琼等 ^[13]
北京某农药厂	土壤	5.0 ~ 996	—	丛鑫等 ^[14]
西南地区某大型农药厂	土壤	nd ~ 465.0	11.2	朱小龙等 ^[15]
河南某农药生产企业	土壤	0.1 ~ 251	—	张春玲等 ^[19]
重庆某典型废弃农药厂	土壤	22.7 ~ 11 186.1	2 481.7	蓬丹等 ^[20]
滴滴涕废弃生产场地	土壤	0 ~ 7 825	0.1 ~ 1 561	罗飞等 ^[23]
某化工厂	土壤	1.5 ~ 14 271.9	830.9	赵娜娜等 ^[24]
北京某废弃化工厂	土壤	0 ~ 125	0.1 ~ 20.7	臧振远等 ^[25]
某滴滴涕企业	土壤	0.6 ~ 2 682.9	—	Liu 等 ^[26]
武汉某废弃农药厂	土壤	0 ~ 24 107	0.9 ~ 1 405	欧丽等 ^[27]

DDT 在不同污染场地中的分布特征较为相似,DDTs 总量在表层土壤中的含量最高,其浓度随着土壤深度增加而急剧下降。DDT 分子量较高、体积较大、溶解度低,因此易被土壤胶体吸附,使其在土壤中垂向迁移不如 HCH 明显。同一个厂区不同采样点间 DDTs 浓度相差很大,从几个 mg/kg 到几百个 mg/kg 不等,这可能与厂区各采样点所在功能区不同以及 DDT 在土壤中的迁移性相对较弱有关。DDT 各组成在土壤中的水平和垂向分布还与场地的表面硬化措施和土壤黏度有关^[27]。对于场地 DDT 的组成,大多数污染场地土壤 4 种衍生物的检出率由大到小依次为 p,p'-DDD>p,p'-DDT>p,p'-DDE>o,p'-DDT。一般,DDT 工业品中包含 75% 的 p,p'-DDT、15% 的 o,p'-DDT、5% 的 p,p'-DDE、<0.5% 的 p,p'-DDD 及其他物质^[29]。Hitch 等^[30]研究表明,DDT 在好氧条件下脱氯脱氢转化为 DDE,在厌氧条件下还原脱氯降解为 DDD,由此可知,没有新源输入的情况下,随着土壤深度的增加,场地的土壤处于相对厌氧环境,使得 DDT 在厌氧条件下还原脱氯转化成 DDD,因此 DDD 检出率和平均浓度较高。

1.3 六氯苯的残留特征

六氯苯(HCB)在我国已有 50 多年的生产历史,是我国 POPs 污染场地的主要污染物之一。目前已被列入环境内分泌干扰物,其健康危害已引起广泛的

重视。对于污染场地土壤中 HCB 浓度分布的研究报道还比较少。马运等^[31]对我国一家 1958 年投产、年产 7 000 t 的 HCB 企业的生产场地不同深度土壤中的 HCB 浓度进行了分析,纵观整个污染场地 HCB 的污染分布情况,生产车间附近污染严重,HCB 的最高浓度为 25 911 mg/kg,平均为 4 944 mg/kg,在风力作用下 HCB 浓度向东南方向扩散;地下 3 m 土层中 HCB 最高浓度为 369 mg/kg,平均为 55 mg/kg,HCB 浓度较表土层迅速下降,HCB 污染中心位置与表土层对应;地下 5 m 土层由于土壤质地为黏土或淤泥质黏土,HCB 浓度相对于地下 3 m 土层反而升高,平均浓度为 92.1 mg/kg,表明 HCB 在垂直方向的迁移和浓度与土壤有机质含量相关。此外,陈志良等^[16]报道了广东某氯碱化工污染场地中 HCB 的最高浓度达到 62.3 mg/kg。刘海萍等^[17]报道了我国天津某五氯酚钠生产企业搬迁遗留场地土壤中有机氯农药的污染状况,场地内表层土中 HCB 的浓度高达 30 936 ~ 42 725 mg/kg;场地周边 100 m 处 HCB 的浓度范围为 571 ~ 1 450 mg/kg,检出率为 100%,是场地内 HCB 浓度的 2%,可见在场地周边一定范围内 HCB 的污染与《土壤环境质量标准》(GB 15168—2008)中 HCB 工业用地标准值 3.0 mg/kg 相比仍较为严重,存在较大的安全隐患和风险。

1.4 氯丹和灭蚊灵的残留特征

据记载,我国于 20 世纪 50 年代开始研制氯丹,历史上共有近 20 家小规模生产企业,1974 年产量达到 465 t,1975 年逐步停产。由于南方地区白蚁危害十分严重,1988 年后又相继建立了一些生产装置,到 1999 年我国的氯丹原油产量达到 834 t,2004 年产量为 363 t。2001—2003 年期间氯丹原油产量的 95% 主要用于建筑物白蚁防治,4% 用于堤坝防护,1% 用于电线电缆保护^[32]。我国灭蚊灵的生产研制始于 20 世纪 60 年代末,1975 年逐步停产,1997 年因白蚁防治需要相继建成生产装置并投产,2000 年灭蚊灵原粉产量达到 31 t,2004 年产量为 15 t。灭蚊灵作为常用的毒杀白蚁的杀虫剂,其在环境中不易进行生物降解及化学转化,在土壤中它具有很高的迁移性,能从湿的土壤及水体表面挥发出来,在模拟河流中不考虑悬浮固体及沉积物对它的吸附,其挥发半衰期约为 10.7 h,如考虑吸附的因素,其挥发半衰期约为 1 143 a^[33]。

由于氯丹和灭蚊灵的生产工艺类似,生产装置相同,因此两种物质往往同时在一个企业内生产。目前有关污染场地中氯丹和灭蚊灵残留状况的报道较少。王琪等^[34]报道了某超过十年生产氯丹和灭蚊灵历史的化工厂污染场地土壤中,生产厂区表层土中氯丹浓度分布在 2.1 ~ 2 928 mg/kg 之间,造成的表土污染面积与生产厂区的面积基本相当。灭蚊灵浓度分布与氯丹浓度分布呈现相同规律,污染以生产车间为中心,向四周扩散,并主要集中在生产车间的日常操作区。灭蚊灵浓度最大点也是氯丹浓度的最大点,表土中灭蚊灵浓度范围分布在 0.3 ~ 61.9 mg/kg 之间,由于灭蚊灵的生产量远远小于氯丹,因此每个土样中灭蚊灵的浓度均比氯丹小数十倍。氯丹和灭蚊灵随水的淋溶作用存在明显的垂直迁移,能扩散到深层土壤中。厂区 5 m 深和 10 m 深土壤样品中氯丹浓度为 0.1 ~ 105.3 和 0.1 ~ 5.2 mg/kg,可见氯丹的污染已超过 10 m;灭蚊灵在 5 m 和 10 m 深土样中的浓度分布在 0 ~ 0.5 和 0 ~ 0.6 mg/kg 之间,可见氯丹在深层土壤中迁移能力较弱,而灭蚊灵在土壤中垂直下渗能力相对较强。唐小亮等^[35]报道了国内某规模较大的氯丹和灭蚊灵生产企业搬迁场地表层土中氯丹和灭蚊灵的浓度分别为 0.1 ~ 67.6 和 0 ~ 10 mg/kg,平均浓度分别为 4.5 和 0.6 mg/kg。同样,污染严重区域集中在生产车间附近,随着离生产车间距离的增大,污染物浓度迅速降低。氯丹和灭蚊灵在土壤中有明显的水平迁移,污染范围与风向呈现一定相关性。

1.5 农药场地土壤中挥发性有机污染物的残留特征

农药企业在生产中大量用到有机溶剂,包括苯类、卤代烃类溶剂,甚至包括已经列入环保部“双高”(高污染、高环境风险)名录的溶剂,除了会因挥发造成无组织排放外,企业生产、生活还会排放一定量的挥发性有机物(VOCs)废气。同时,由于大气 VOCs 不是国家相关空气质量标准中的受控物质,长期以来在我国缺乏系统规范的监测,对 VOCs 的水平、组成变化及其环境影响也缺乏深入研究。因此,农药行业等工业区的 VOCs 污染一直是研究工作的难点。章霖之等^[36]调查了常州某农药生产场地土壤发现,该场地土壤中挥发性有机物污染以苯系物和卤代烃为主。苯系物浓度为 nd ~ 56.7 mg/kg,卤代烃浓度为 nd ~ 1.1 mg/kg,有潜在风险。谭冰等^[37]对河北省 3 个代表性农药企业场地内外土壤的苯系物进行分析,3 个企业场地土壤中的苯系物,除苯和苯乙烯外,甲苯、乙苯、二甲苯均有检出。苯系物总含量分别为 673.5 ~ 32 363.5、nd ~ 6 461.8、461.7 ~ 8 740.8 mg/kg,检出的甲苯和乙苯含量(4 619.5 ~ 7 234.3 和 364.6 ~ 7 944.6 mg/kg)超过加拿大工业用地指导值(370 和 82 mg/kg),场地生产区灰尘中二甲苯含量甚至超过荷兰土壤干预值(17 000 mg/kg)。

2 有机氯农药污染场地修复技术研究进展

2.1 国外有机污染场地修复技术

有机氯农药场地的修复技术大多是从具有类似性质的其他有机污染物的修复技术发展形成的^[38]。欧美等发达国家对于污染土壤修复技术的研发和应用经历了 3 个阶段: 20 世纪 80 年代之前以物理、化学修复为主的土壤治理方式,主要采用的技术有挖掘填埋、客土法、固化/稳定化、土壤气提、化学萃取; 20 世纪 80 年代至 21 世纪初,发展为物理、化学和生物修复并重的土壤治理方式,主要采用隔离、维护和控制(IMC)、淋洗、化学萃取、化学氧化还原、玻璃固化和热脱附; 21 世纪以来,虽然仍为物理、化学和生物修复并存的土壤治理方式,但已开始广泛关注经济高效的修复方法,研究重点为植物修复及自然转化和衰减^[39]。表 3 列出了一些适用于有机污染土壤治理的修复技术。

目前,国外应用较为成熟的 POPs 污染场地的原位修复技术主要有热处理技术、土壤蒸汽抽提/地下水曝气技术、玻璃化技术、微生物修复以及植物修复技术等。其中, SVE 和热脱附技术是应用最为广泛的有机土壤修复技术^[41],但是 SVE 技术多用于卤

表 3 常见的有机污染土壤修复技术^[39-40]
Table 3 Principal remediation technologies for organic polluted soils

分类	名称	成熟度	适用对象	污染物清除率	费用(美元/t)	修复周期(月)
原位修复技术	土壤蒸汽抽提	较成熟	渗透性强,地下水位较低的土壤中挥发性有机物	99.9% 以上	80 ~ 230	6 ~ 24
	原位热处理	较成熟	土壤中挥发性污染物	可达到检测不出污染物的效果	90 ~ 450	6 ~ 12
	客土法	较成熟	对大部分污染土壤适用	只能降低污染物含量,不能去除污染物	20 ~ 50	< 3
	固化/稳定化	较成熟	高污染区的 PCBs、农药等污染物,修复后需要长期监测	处理效果较好	70 ~ 200	< 6
	玻璃化技术	较成熟	含水率低、污染深度<6 m 的土壤	99.9% 以上	430 ~ 950	< 5
	生物通风法	技术较新	黏土含量少,深度<1 m 的土壤	90% 以上	5 ~ 65	> 12
异位修复技术	高温焚烧	较成熟	所有形态 POPs 废物及污染土壤	99.99% 以上	260 ~ 860	< 3
	低温热解吸技术	较成熟	VOCs、SVOCs、PAHs、农药等污染土壤	99.99% 以上	86 ~ 360	6 ~ 12
	堆肥法	较成熟	POPs 污染土壤	90% 以上	127 ~ 166	> 12
原位/异位 均可的修复技术	化学氧化还原	较成熟	重污染土壤治理	90% 以上	150 ~ 450	< 6
	淋洗法	较成熟	高渗透性土壤	90% 以上	55 ~ 165	<12
	化学萃取	较成熟	重污染土壤治理	99.9% 以上	90 ~ 400	< 6
	微生物修复	较成熟	不宜用于高浓度污染物,但可与物理或化学修复技术联用于污染场地的修复	—	50 ~ 140	6 ~ 24
	植物修复	较成熟	难以处理深层污染	—	< 20	> 12

代和非卤代挥发性和半挥发性有机物的修复效果较好;而热脱附技术对于处理卤代有机物、非卤代挥发性有机物以及高浓度疏水性液体等污染物有优势,但这项技术会破坏土壤结构和生物系统。土壤淋洗有浓缩污染物的能力,适用于大多数有机污染物,也可作为其他技术的预处理,减少待处理的土壤体积,降低费用^[42]。应用较为成熟的异位修复技术有高温焚烧技术、低温热解吸技术、异位生物修复以及地下水抽出处理系统。而对半挥发性的有机氯农药而言,采用原位修复可能造成的气体扩散等二次污染风险低于异位修复。欧洲环境署 2006 年统计数据显示,采用原位修复技术的污染场地占 43%,而采用异位修复技术的污染场地占 42%,二者比重相当;在实际工程中,原位生物处理技术运用得最多,达到 22%,将污染土壤作为废弃物而非可再生资源处理(如挖掘-处置技术、污染场地管制等)的工程项目在欧洲仍然占有较大比重,达到 37%^[43]。美国在 2002—2005 年间 60% 的污染源处理工程项目采用的是原位修复技术,比 1982—2005 年期间提高了 13%^[5],主要是由原位修复具有的无需挖运土壤、修复成本低、适宜对深层污染介质修复、对施工人员健康影响小等特点

所决定;在所有原位污染源处理项目中,30% 以上采用的是土壤蒸汽抽提技术,最近多相抽提和化学处理技术受到了更多关注,而现场焚烧技术因可能产生二次污染已无工程项目采用。

2.2 国内农药污染场地修复技术

我国土壤修复技术研究起步较晚,由于区域发展不均衡性以及土壤类型多样性,污染场地特征变异性与污染类型复杂性等原因,全国各地针对工业污染场地开展了为数不多的修复工程,主要位于经济发达城市,如北京化工三厂的土壤修复工程、常州市染化厂地块污染场地土壤及地下水修复工程项目、江苏省溧阳市光华化工有限公司 POPs 污染场地清理修复项目和兰州市中国石油兰州石化分公司硝基苯装置拆除污染土壤修复工程等^[44],但大部分修复工程采取的是挖掘和焚烧处置技术,其二次风险高且处理成本高。目前,国内对于有机氯农药污染场地修复研究较多的技术有土壤淋洗、化学氧化还原、热脱附、土壤气相抽提以及微生物修复等。

2.2.1 土壤淋洗技术 淋洗技术是将水、表面活性剂溶液或含有助溶剂的溶液直接作用于土壤或注入到地表以下,以洗脱或解吸附污染物的过程,是一种

高效的修复方法。章瑞英等^[45]运用 Tween60, Triton X-100 和十二烷基硫酸钠(SDS)对高污染土壤中的 DDTs 进行淋洗修复研究,发现 3 种淋洗剂对 DDTs 最大洗脱率为 40% 左右。田齐东等^[46]也研究了这 3 种表面活性剂对有机氯农药生产企业工业场地污染土中氯丹、灭蚁灵、七氯、硫丹的增溶洗脱效应,结果显示有机氯农药的洗脱率随表面活性剂浓度的增加而增大,其中表面活性剂对土壤中氯丹、硫丹和七氯的去除率明显高于灭蚁灵, TritonX-100 对灭蚁灵的去除率明显高于 SDS 和 Tween80。Tween80 和 TritonX-100 添加量为 10 g/L、SDS 添加量为 8.50 g/L 时,对土壤中 4 类有机氯农药的总去除率最高,分别为 32.8%、59.7% 和 60.1%。Ye 等^[47]运用成本低廉且易获得的有机溶剂花生油和甲基 β -环糊精(MCD)作为土壤淋洗剂,对武汉市某废弃农药污染场地土壤进行淋洗研究,发现使用 100 ml/L 花生油和 25 g/L MCD 通过连续 4 次淋洗,土壤中 DDTs、硫丹、六六六、七氯和氯丹的去除率都达到 99%。虽然化学淋洗剂对 POPs 类农药的增溶洗脱效果较好,但淋洗剂普适性差、修复费用昂贵、易造成二次污染的问题也制约其发展,研发和筛选更加环境友好、成本低廉和广谱性的淋洗剂成为其研究热点。生物表面活性剂因具有环境友好的特点而成为洗脱修复技术的首选洗脱剂。洪俊等^[48]报道了生物表面活性剂鼠李糖脂对有机氯农药污染场地洗脱修复效果,初始浓度分别为 8.41 和 1.57 mg/kg 的氯丹和灭蚁灵的洗脱量随鼠李糖脂浓度的增加呈现先增加后降低的趋势;最佳洗脱工艺参数为鼠李糖脂浓度 10 mmol/L,搅拌速度 80 r/min,固液比 1:10,洗脱时间 20 min,洗脱 3 次,氯丹和灭蚁灵的洗脱量分别达到 6.5 和 0.23 mg/kg 左右,洗脱率为 77% 和 15%。

目前国内对淋洗技术方面主要集中于实验室模拟的机制研究,包括不同表面活性剂对目标污染物的增溶作用、影响修复效果的因素、对微生物降解的影响、与其他修复技术的联用等。研发高效、专性的表面活性剂,与其他方法的联合运用,修复试剂的循环再利用,以及二次污染等问题也是淋洗技术需要解决的重要内容。此外,修复前必须进行翔实的现场调查和大量资料的收集以确定可行性,以防止污染物向未污染区域扩散。

2.2.2 化学氧化还原修复技术 化学氧化还原修复技术是指将氧化剂(过硫酸盐、Fenton 试剂、臭氧、过氧化氢、高锰酸钾等)或还原剂(零价金属、亚铁、

硫系还原剂、多硫化物等)注入或掺进地下环境中,通过氧化反应或还原反应破坏地下水或土壤中的污染物质、使其降解成无毒或危害较小物质的化学处理技术。化学氧化还原修复以其修复效率高、对污染物的类型不敏感、易于同其他修复技术联合使用等特点,得到广泛地研究与应用。曹梦华等^[49]以某农药厂旧址的实际污染土壤为对象,研究 Fenton 氧化法对土壤中有机氯农药的去除效果,通过实验得出最优工艺条件下,土壤中六六六、DDT 去除率均在 80% 以上。万金忠等^[50]报道了阴/非离子表面活性剂强化微米 Cu/Fe 对实际污染场地土壤泥浆中有机氯农药的降解,对于土壤泥浆体系,偏酸性 pH 对微米 Cu/Fe 的还原活性有重要作用;加入 TX-100 显著促进了微米 Cu/Fe 双金属对土壤中有机氯农药的还原降解,在最佳处理条件下对 γ -氯丹、硫丹、 α -氯丹和灭蚁灵的降解率分别为 83.5%、68.1%、86.8% 和 70.1%。王利^[51]研究了过硫酸钠对武汉某高浓度 DDTs 污染场地土壤的正丙醇与羟丙基- β -环糊精洗脱液的氧化降解效果,发现当过硫酸钠浓度达到 800 mmol/L 时,DDTs(251.4 $\pm$ 15.6 mg/kg)的去除率达到了 95%;热活化(50)过硫酸钠体系中,酸性(pH = 3)和中性(pH = 7)条件对 DDTs 的降解没有显著性差异,但是碱性(pH = 12)条件会抑制氧化过程;在体系中添加赤铁矿会促进反应进行,而添加菱铁矿效果则相反。徐君君等^[52]探讨了土壤洗脱联合光降解技术修复氯丹和灭蚁灵生产企业场地污染土壤的可行性,结果显示 Triton X-100、Tween 80 和 HPCD 对复合污染土壤中氯丹和灭蚁灵均有较好的洗脱效果,且 Triton X-100 能促使洗脱液中氯丹和灭蚁灵在 500 W 汞灯照射 3 h 和 1 h 后发生完全降解。

近年来,利用微波热效应修复污染土壤的新修复技术逐渐受到人们的关注,其中微波催化氧化修复土壤中 PCBs 污染场地土壤的效果显著^[53]。相比于淋洗或气相抽提等修复技术,微波催化氧化修复技术具有安全、无二次污染的优势;不同于化学添加修复方法会对土壤本体结构和功能造成破坏,微波催化氧化修复技术对土壤的物化性质影响较小;与微生物/植物修复只能对单一污染物进行修复不同,微波催化氧化修复技术可以满足不同有机污染土壤的处理要求。Yuan 等^[54]使用微波修复技术对 HCB 污染土壤进行修复研究,实验表明,在酸性条件下,HCB 的最高去除率为 95.6%;王世强等^[55]研究了微波法对土壤中氯丹降解的影响,结果表明,微波法对氯丹去除

率能达到 89%。戴博文等^[56]采用微波催化氧化修复技术分别处理常州某农药厂和南通某化工厂有机氯污染场地土壤,结果显示在微波功率 18 kW、微波辐射时间 20 min、土壤处理量 400 kg/h、土壤含水率 15%、活性炭添加量 0.03 kg/kg 的最佳条件下,实验装置运行稳定,有机氯农药污染土壤中氯丹去除率可达 70% 左右;有机氯污染土壤中邻二氯苯、石油烃总量、1,2-二氯乙烷、苯酚去除率分别可达到 99.9%、91.3%、98.5%、74.7%,处理后的土壤达到了 GB 15618-2008 中二级标准工业用地要求。

2.2.3 热脱附技术 热脱附技术是通过加热土壤使其中的有机污染物转化为气体,再通过特殊装置对有害气体进行无害化处理的修复方法。热脱附技术对挥发性有机物、PCBs、有机农药等具有良好的去除效果,对高污染场地有机污染土壤的修复具有优势。张新英等^[57]选择了北京某农药厂旧址的 POPs 农药污染土壤,研究了不同温度下热脱附处理后土壤中 DDTs 和 HCHs 各组分的去除率以及土壤理化性质的变化,发现热脱附修复技术可有效去除土壤中 POPs 农药,其中 p,p'-DDE 与 α -HCH 组分去除率受热解吸温度的影响比其他组分更为明显。 Σ HCH 与 Σ DDT 在 310、340 时分别达到 97%、99% 的去除率,且此时土壤中的污染物含量低于我国《展览会用地土壤环境质量评价标准》,此后去除率受温度的影响不明显。热解吸温度对修复后土壤的理化性质有一定的影响,但是选择适当的热解吸温度对土壤的可耕作性影响有限,说明热解吸技术可以用于 POPs 污染土壤的修复,是一种潜在的绿色修复技术。

胡孙等^[58]运用我国自主研发的 SRO2A 异位热脱附设备,对镇江某化工搬迁遗留场地土壤中的六六六、滴滴涕、氯苯和汞进行了中试修复试验,当热脱附出土温度为 350℃,处理量为 3 t/h,停留时间为 30 min 时,该设备对土壤中污染物的处理效果最佳,修复之后的污染物浓度低于场地修复目标值,去除效率达到 95% 以上。郑桂林等^[59]采用异位热脱附技术对某化工搬迁场地中 HCH 进行修复,污染土壤 HCH 经过热脱附的处理,去除率高达 99% 以上,含量达到《建设用地土壤污染风险筛选指导值》的要求;尾气经过多重处理,除尘率可达 99%,气体排放符合《大气污染物综合排放标准》。

由于热脱附处理过程要求专业的设计和、操作、能耗较高、会使土壤物理结构变差,以及土壤水分、质地均影响蒸发过程,因而该技术在脱附工艺和设备研

发方面尚需改进。但另一方面,热脱附技术能够快速、有效、稳定地去除土壤中的污染,且不需要添加药剂,从而避免土壤受到二次污染。考虑到农药污染场地敏感性、治理任务的急迫性、周边居民的人体健康安全问题,原位热脱附技术是较为适宜的修复技术之一。

2.2.4 土壤气相抽提技术 土壤气相抽提(SVE)及其衍生技术是工业污染场地应用最为广泛的技术之一。该技术是将新鲜空气通过注射井注入到污染区域,再通过抽提井在污染区域抽气,将挥发性有机污染物从土壤中解吸至气相并引至地面上处理的原位修复技术。SVE 具有成本低、可操作性强、不破坏土壤结构等特点,适用于绝大多数挥发性有机物在非黏质土壤中的污染治理,修复效果可达到 90%^[60]。而对于低挥发性有机污染物,SVE 可以通过气体的流动,改善其微生物原位修复的条件,也有一定的作用。

王彭等^[61]采用土壤气相抽提原位修复技术将污染场地包气带中的挥发性和某些半挥发性污染物抽出,修复 8 个月后主要污染物苯在土壤中的去除率达 95.2%~99.9%,在土壤有机废气中苯的去除率达 80.7%。抽提出的有机废气浓度高(>1 000 mg/m³)时采用催化燃烧技术进行处理,当修复系统运行一定时间,土壤气体浓度达不到催化燃烧技术所需浓度时,通过进气管路切换采用蜂窝状活性炭吸附脱附装置进行吸附处理,吸附一定时间活性炭饱和后借用催化燃烧技术的催化燃烧室对活性炭进行脱附,脱附后的活性炭可重复利用。处理后气体的浓度满足北京市废气排放标准(苯排放浓度<100 mg/m³),可直接排空。

2.2.5 微生物修复技术 微生物修复技术就是微生物以有机污染物为唯一碳源和能源或者与其他有机物质进行共代谢而降解土壤、污泥、固体废物以及地下水中有有机污染物的方法。刘辉等^[62]以乙酸为碳源,探讨了水淹法厌氧降解某染料厂污染土壤中 HCB 的效果,结果表明,初始 pH 对土壤中 HCB 的降解率影响最大。在初始 pH 为 5,反应温度为 45℃,固液比为 1:1 的最佳反应条件下,六氯苯(2.0~2.8 mg/kg)的降解率最高达到 52.6%。雷梅等^[63]研究了不同的碳源添加对工业污染场地土壤中 HCHs 和 DDTs 的降解影响,结果显示添加 3 种不同的有机修复剂都能显著促进 HCHs 和 DDTs 的降解。与 DDTs 相比,HCHs 较易降解。90 d 内, Σ HCH(73.37~85.71 mg/kg)的降解率最高可达 81%,降解率比未添加修复剂的对照提高了 19%~52%;相同处理中 Σ DDT(91.68~119.79 mg/kg)降解率最高可达到 51%,与未添加修复剂的对照相比提高了

39%~45%。就不同碳源的有机修复剂而言,C/N 最高,且含水率最低的修复剂的促进效果最好。

堆肥是农药污染土壤的一种常用的生物修复方法。Daramend 工艺是一种原位、异地均可的堆肥技术^[64]。该技术是将堆料循环地进行好氧和厌氧堆肥过程。添加 Daramend 调理剂、水和多种金属元素,利用土著的好氧和兼性微生物消耗氧气,可创造强还原性环境。我国西南某有机氯农药废弃场地土壤采用

Daramend 药剂反应 40 d 后,HCH 和 DDT 浓度分别从 4 664 和 24 107 mg/kg 降解到 1 和 5.0 mg/kg,降解率分别达到了 91.1% 和 89.8%。

2.3 国内有机氯农药污染场地修复的工程案例

我国已经开始采取措施来控制污染场地,并结合一些污染场地的再开发开展了修复工程与示范^[65](表 4),但采用的修复技术主要是异位处理,包括挖掘-填埋处理和水泥窑共处置、生物修复技术等。

表 4 我国已开展的有机氯农药污染场地修复工程
Table 4 Executed remediation projects of organochlorine pesticide contaminated sites in China

省市	年份	污染类型	主要污染物	主要技术	处理规模(万 m ³)	处理目标
北京	2007	涂料厂污染土壤	滴滴涕、六六六	水泥窑焚烧、固化处理技术	14	居住用地标准
	2009	农药厂污染土壤	滴滴涕、六六六	焚烧固化处理	2.7	公共交通枢纽建设用地标准
	2010	农药厂及油漆厂污染土壤	滴滴涕、六六六	异位修复	8.3	公共交通枢纽建设用地标准
湖北	2011	农药厂污染土壤	滴滴涕、六六六	水泥窑焚烧技术和生物化学还原修复技术	29.7	场地风险评估标准
江苏	2010	化工厂污染土壤	氯丹、灭蚊灵	干馏热解气化焚烧和新型干法水泥窑焚烧法	1 400	《美国第九区土壤初级修复目标值(2004 版)》标准

这些工程案例为我国有机氯农药污染场地的修复和再开发提供了宝贵的工程管理经验,但是现状反映出的没有专门的污染场地评价标准体系、修复工程之间的处理标准选取不一等问题,也要求我国在污染场地管理方面尽快建立和完善监管体系、政策法规体系和技术保障体系,积极研发能够商业化应用的原位修复等技术,以实现污染场地的无害化处理的修复要求。

3 研究与应用展望

自从 2016 年国务院公布《土壤污染防治行动计划》(简称“土十条”),彰显了国家为切实加强土壤污染防治,逐步改善土壤环境质量的重大决心。而按照国外相关经验进行保守估计,我国的农药污染场地在 1 200 个以上^[66]。目前,我国农药污染场地修复治理方面存在着修复技术种类单一,大多数修复技术还只是处于实验室小试以及现场实验阶段,工程化应用进展缓慢等问题,现有的修复技术不能满足污染场地土壤修复的巨大市场需求。因此,结合国外污染场地修复经验以及工业场地修复技术和成套设备的需求,我国农药污染场地修复技术研究与应用在以下几方面需要加强:

1)农药污染场地中有机污染物是最主要的修复对象,但这类场地中不仅有有机污染物组分复杂多样,而且还存在其他类型的污染物,因此,单一的修复技术往往难以胜任这类场地的修复,需要研发多技术联合的原位修复技术、综合集成的工程修复技术。

2)由于我国污染场地修复工作起步晚,目前大多数修复技术都处于实验室研发阶段,技术的实用性和工程应用缺乏,现场实践经验的积累缺乏,因此,今后修复技术的研发与应用方面需要发展多种污染物复合或混合污染土壤的组合式修复技术,从单一类型场地修复走向复杂场地修复,从单一介质类型的修复技术发展到大气、水体同步监测的多技术、多设备协同的场地土壤-地下水一体化修复。

3)我国针对污染场地修复注重修复技术的开发,而对修复设备和装备的研发不足。目前用于工业场地修复的设备严重缺乏,主要依靠引进欧美等发达国家的成套修复技术和装备,费用昂贵,且受到国外知识产权保护的制约。而考虑到国内土壤类型多样、污染场地复杂、污染特征差异、修复要求的不同,现成的技术装备可能缺乏适宜性。因此,加强研发适合国情的修复设备应作为今后我国污染场地土壤修复领域的工作重心之一。

参考文献：

- [1] UNEP, Stockholm convention on persistent organic pollution (POPs) [M]. Geneva, Switzerland: United Nations Environmental Program, 2001
- [2] 阳文锐, 王如松, 李锋. 废弃工业场地有机氯农药分布及生态风险评价[J]. 生态学报, 2008, 28(11): 5454-5460
- [3] 新京报. 北京地铁5号线掘出有毒气体, 工期影响尚难定论[EB/OL]. <http://news.tom.com/1002/3291/200451-875492.html>. 2004-05-01
- [4] European Commission. The soil thematic strategy [EB/OL]. http://ec.europa.eu/environment/soil/three_en.htm. 2006
- [5] Office of Solid Waste and Emergency Response. Treatment technologies for site cleanup: Annual status report (12th edition) [R]. Washington DC: US Environmental Protection Agency, 2007
- [6] 谷庆宝, 郭观林, 周友亚, 等. 污染场地修复技术的分类、应用与筛选方法探讨[J]. 环境科学研究, 2008, 21(2): 197-202
- [7] 骆永明. 污染土壤修复技术研究现状与趋势[J]. 化学进展, 2009, 21(2/3): 558-565
- [8] 华小梅, 单正军. 我国农药的生产、使用状况及其污染环境因子分析[J]. 环境科学进展, 1996(4): 33-35
- [9] 马运, 黄启飞, 王琪, 等. 六六六在典型污染场地中空间分布研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(8): 1562-1566
- [10] 潘峰, 王利利, 赵浩, 等. 某林丹生产企业搬迁遗留场地土壤中六六六的残留特征[J]. 环境科学, 2013, 34(2): 705-711
- [11] 余世清, 唐伟, 卢滨. 某农药厂废弃场地六六六和滴滴涕污染分布特征及风险评价[J]. 环境科学, 2011, 32(9): 2645-2653
- [12] 李常亮, 刘文彬, 汪莉, 等. 典型污染场地六六六残留特征分析[J]. 环境科学, 2008, 29(3): 809-813
- [13] 丁琼, 余立风, 田亚静, 等. 某农药生产场地中特征 POPs 的环境风险研究[J]. 环境科学研究, 2010, 23(12): 1528-1534
- [14] 丛鑫, 薛南冬, 梁刚, 等. 某有机氯农药企业搬迁遗留场地表层土壤中污染物残留特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(3): 850-854
- [15] 朱小龙, 魏小芳, 陈其思, 等. 典型农药生产场地 DDTs 和 HCHs 残留水平及垂直分布特征[J]. 地球与环境, 2014, 42(4): 489-495
- [16] 陈志良, 雷国建, 周建民, 等. 典型氯碱污染场地环境风险评价[J]. 环境工程学报, 2014, 8(6): 2579-2584
- [17] 刘海萍, 鲁炳闻, 徐鹏, 等. 我国某工业场地有机氯残留调研[J]. 中国测试, 2015, 41(10): 39-43
- [18] 胡柳梅, 谢红彬. 城市污染场地再利用的环境风险评价探析[J]. 城市环境与城市生态, 2013, 26(4): 6-9
- [19] 张春玲, 杨晓文, 谷中鸣, 等. 农药生产企业废弃场地浅层土壤污染情况调查[J]. 农药, 2014, 53(6): 460-462
- [20] 蓬丹, 姜世中, 唐阵武, 等. 废弃生产场地有机氯农药的残留与迁移特征[J]. 岩矿测试, 2013, 32(4): 649-658
- [21] 方艳艳. 典型杀虫剂类 POPs 污染场地及其周边污染特征与环境风险评估研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2015
- [22] Wu W Z, Xu Y, Schramm K W, et al. Study of sorption, biodegradation and isomerization of HCH in stimulated sediment /water system[J]. Chemosphere, 1997, 35(9): 1887-1894
- [23] 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
- [24] 赵娜娜, 黄启飞, 王琪, 等. 滴滴涕在我国典型 POPs 污染场地中的空间分布研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(10): 1669-1674
- [25] 臧振远, 赵毅, 尉黎, 等. 北京市某废弃化工厂的人类健康风险评价[J]. 生态毒理学报, 2008, 3(1): 48-54
- [26] Liu W B, Li C L, Zheng M H, et al. Distribution of DDT in a typical DDT waste contaminated site[J]. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 2008, 80: 280-282
- [27] 欧丽, 李义连. 武汉某废弃农药厂土壤中 DDT 及其代谢产物的空间分布特征研究[J]. 安全与环境工程, 2014, 21(2): 46-50
- [28] 胡建信, 龚艳伟, 赵子鹰, 等. 中国淘汰滴滴涕的环境影响分析[J]. 环境污染与防治, 2006, 8(3): 222-225
- [29] Yang R Q, LV A H, Shi J B, et al. The levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from the Haihe River, China[J]. Chemosphere, 2005, 61(3): 347-354
- [30] Hitch R K, Day H P. Unusual persistence of DDT in some Western USA soils[J]. Environ. Contam. Toxicol., 1992, 48: 255-264
- [31] 马运, 黄启飞, 赵秀兰. 六氯苯在中国典型持久性有机污染物污染场地中空间分布研究[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(3): 32-35
- [32] 郑丽萍. 氯丹和灭蚊灵污染场地土壤生物毒性诊断方法研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2010
- [33] 田齐东. 氯丹/灭蚊灵污染场地土壤增效洗脱修复技术研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2011
- [34] 王琪, 赵娜娜, 黄启飞, 等. 氯丹和灭蚊灵在污染场地中的空间分布研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(5): 1630-1634
- [35] 唐小亮, 吴以中, 张瑜, 等. 氯丹和灭蚊灵在典型污染场地的空间分布研究[J]. 土壤通报, 2012, 43(4): 942-948
- [36] 章霖之, 王荣俊, 丁倩. 常州某农药生产场地土壤中挥发性有机物污染状况调查[J]. 中国环境监测, 2012, 28(3): 67-71
- [37] 谭冰, 王铁宇, 李奇峰, 等. 农药企业场地土壤中苯系物污染风险及管理对策[J]. 环境科学, 2014, 35(6): 2272-2280
- [38] Castelo-Grande T, Paulo Monteiro A, Estevez A M, et al. Remediation of soils contaminated with pesticides: A review[J]. Int. J. Environ. Anal. Chem., 2010, 90: 438-467

- [39] 杨勇, 何艳明, 栾景丽, 等. 国际污染场地土壤修复技术综合分析[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(10): 92–98
- [40] 白利平, 罗云, 刘俐, 等. 污染场地修复技术筛选方法及应用[J]. 环境科学, 2015, 36(11): 4218–4224
- [41] Rathfelder K, Lang J R, Abriola L M. Soil vapor extraction and bioventing: Applications, limitations, and future research directions[J]. Reviews of Geophysics, 1995, 33(S2): 1067–1081
- [42] Anderson W C. Innovative site remediation technology, soil washing / soil flushing[A]. Annapolis, Md: American Academy of Environmental Engineering, 1993
- [43] EEA. Progress in management of contaminated sites[EB/OL]. <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/progress-in-management-of-contaminated-sites/progress-in-management-of-contaminated-1>, 2007
- [44] 廖晓勇, 崇忠义, 阎秀兰, 等. 城市工业污染场地: 中国环境修复领域的新课题[J]. 环境科学, 2011, 32(3): 784–794
- [45] 章瑞英, 王国庆, 陈伟伟, 等. 三种表面活性剂对高浓度 DDTs 污染土壤的洗脱作用[J]. 生态环境学报, 2009, 18(6): 2166–2171
- [46] 田齐东, 王国庆, 赵欣, 等. 3 种表面活性剂对有机氯农药污染场地土壤的增效洗脱修复效应[J]. 生态与农村环境学报, 2012, 28(2): 196–202
- [47] Ye M, Sun M M, Hu F, et al. Remediation of organochlorine pesticides (OCPs) contaminated site by successive methyl- β -cyclodextrin (MCD) and sunflower oil enhanced soil washing-*Portulaca oleracea* L. cultivation[J]. Chemosphere, 2014, 105: 119–125
- [48] 洪俊, 徐君君, 李锦, 等. 鼠李糖脂洗脱氯丹和灭蚁灵污染场地土壤的工艺参数[J]. 环境工程学报, 2014, 8(6): 2592–2596
- [49] 曹梦华, 王琳玲, 陈静, 等. 有机氯农药污染土壤的 Fenton 氧化修复研究[J]. 环境工程, 2012, 30(5): 127–130
- [50] 万金忠, 马俞萍, 张胜田, 等. 阴/非离子表面活性剂强化微米 Cu/Fe 对水及土壤泥浆中有机氯农药的降解[J]. 生态与农村环境学报, 2014, 30(6): 754–760
- [51] 王利. 高浓度 DDTs 污染场地土壤复配洗脱&洗脱-氧化联合修复技术研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2014
- [52] 徐君君, 郑冠华, 徐峙晖, 等. 土壤洗脱与光降解技术联合修复氯丹和灭蚁灵污染场地土壤的研究[J]. 农药环境科学学报, 2015, 34(5): 1715–1721
- [53] Lin Z R, Zhao L, Dong Y H. Application of microwave-irradiated manganese dioxide in the removal of polychlorinated biphenyls from soil contaminated by capacitor oil[J]. Environ. Technol., 2013, 34(5): 637–644
- [54] Yuan S, Tian M, Lu X. Microwave remediation of soil contaminated with hexachlorobenzene[J]. J. Hazard. Mater., 2006, 137(2): 878–885
- [55] 王世强, 赵浩, 朱骏, 等. 微波法不同影响因素对土壤中氯丹降解的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2013(4): 524–528
- [56] 戴博文, 郭蒙蒙, 赵贤广, 等. 微波催化氧化修复技术处理有机氯污染土壤[J]. 环境污染与防治, 2014, 36(9): 13–17
- [57] 张新英, 李发生, 许端平, 等. 热解吸对土壤中 POPs 农药的去除及土壤理化性质的影响[J]. 环境工程学报, 2014, 6(4): 1381–1386
- [58] 胡孙, 陈纪赛, 周永贤, 等. 异位热脱附技术在某污场地中试验[J]. 环境科技, 2017, 30(4): 33–38
- [59] 郑桂林, 谢焱, 薛天利, 等. 热脱附技术在化工场地六六六污染土壤中的工程应用研究[J]. 广东化工, 2017, 44(11): 222–223
- [60] Khan F I, Husain T, Hejazi R. An overview and analysis of site remediation technologies[J]. Journal of Environmental Management, 2004, 71(2): 95–122
- [61] 王彭, 王峰, 陈素云, 等. 土壤气相抽提技术在修复污染场地中的工程应用[J]. 环境工程, 2011, 29(增刊): 171–174
- [62] 刘辉, 王琪, 姜林, 等. 染料厂污染土壤中六氯苯的水淹法厌氧降解[J]. 环境工程学报, 2014, 8(4): 1605–1612
- [63] 雷梅, 梁琪, 杨苏才, 等. 碳源对工业污染场地土壤中 HCHs 和 DDTs 降解的促进作用[J]. 环境科学学报, 2012, 32(2): 386–393
- [64] 宁春燕, 赵建夫. 农药污染土壤的生物修复技术介绍[J]. 农业环境保护, 2001, 20(6): 473–474
- [65] 王琳, 李自安, 陶艳, 等. 持久性有机污染物污染场地修复现状分析[J]. 环境教育, 2011(9): 56–59
- [66] 高胜达. 农药污染场地修复亟须加快[J]. 化工管理, 2013(2): 53–54

Status of Organochlorine Pesticide Contaminated Sites in China and Advances in Site Remediation

ZHAO Ling, TENG Ying^{*}, LUO Yongming

*(Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science,
Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)*

Abstract: Organochlorine pesticides are highly toxic, persistent and recalcitrant chemicals. Contamination of industrial lands with organochlorine pesticides is a new environmental problem in China during the process of urban development. This paper analyzed the categories and residual characteristics of pesticides at contaminated sites, summarized the remediation technologies for organochlorine pesticide contaminated sites in developed countries, discussed in detail the major remediation technologies and case studies for pesticide contaminated sites in China, and proposed the suggestions on reuse of pesticide contaminated sites in the future.

Key words: Contaminated site; Organochlorine pesticides; Organophosphorus pesticide; Residual characteristic; Remediation technology