

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.04.004

农药污染场地治理技术体系与安全利用模式及方案

段立民, 蔡博睿, 邬文浩, 杨坤

(浙江大学 环境与资源学院 环境科学系, 杭州 310058)

摘要: 农药污染场地具有污染成分复杂、异味问题突出、修复治理难度大、安全利用风险高的特点, 是当前亟待解决的重点土壤环境问题。“十三五”期间, 我国农药污染场地治理技术趋近成熟, 安全利用模式初步形成。在总结归纳农药场地治理技术和成功案例的基础上, 针对污染物类型和土质特性, 构建了农药污染场地治理技术体系, 提出了基于用地规划、敏感受体和污染物类型的安全利用模式与方案, 以期指导农药场地污染风险管控与治理修复工作, 为农药污染场地安全利用和科学管理提供依据。

关键词: 农药污染场地; 技术体系; 安全利用; 研究进展

中图分类号: X53; X786

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2024)04-0030-11

Treatment Technology System and Safe Utilization Pattern and Scheme for Pesticide Contaminated Sites

DUAN Limin, CAI Borui, WU Wenhao, YANG Kun

(Department of Environmental Sciences, College of Environmental & Resource Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: The site contaminated by pesticides has the characteristics of complex pollution components, prominent odor problems, difficult restoration and treatment, and high risk of safe utilization, which are the key soil environmental problems to be solved urgently. During the “13th Five-Year Plan” period, the treatment technology of pesticide polluted sites in China has been improved, and the safe utilization model has initially formed. On the basis of summarizing pesticide site treatment technologies and successful cases, a technical system for pesticide contaminated site treatment was constructed according to pollutant types and soil characteristics, and a safe utilization model and scheme based on land use planning, sensitive receptors and pollutant types were proposed. It not only can guide the pesticide site pollution risk control, treatment and restoration, but also can provide the basis safe utilization and scientific management for pesticide contaminated sites.

Key words: pesticide contaminated sites; technology system; safe utilization; research progress

随着我国城市化进程的加快, 农药生产企业停产或搬迁后遗留的污染场地逐年增多。相比一般工

业污染地块, 农药污染场地具有污染成分复杂、异味问题突出、修复治理难度大、安全利用风险高的特

收稿日期: 2024-01-22

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC1809204); 杭州城西科创大走廊创新发展专项资金资助项目

作者简介: 段立民(1997-), 男, 博士生; 通信作者: 杨坤(1975-), 男, 教授

点,严重威胁人体健康和生态环境安全,已成为当前亟待解决的重点土壤环境问题^[1]。在我国《土壤污染防治法》《土壤污染防治行动计划》《污染地块土壤环境管理办法(试行)》等一系列法律法规政策的推动下,已有部分农药污染地块运用阻隔、固化稳定化、热脱附、气相抽提、化学淋洗、氧化还原、水泥窑协同处置和生物修复等技术开展了修复工作,为农药场地污染风险管控与治理修复提供了宝贵经验^[2]。近年来出现了常州外国语学校“毒地”、苏州钢铁厂“毒地”事件和原重庆农药厂治理后开发利用中多项污染物超标等事件,说明农药污染场地修复治理后开发利用的安全性需引起高度重视^[3]。生态环境部出台的《关于促进土壤污染风险管控和绿色低碳修复的指导意见》也指出:鼓励农药、化工等行业重污染地块优先规划用于拓展生态空间,对暂不开发利用的关闭搬迁企业地块及时采取制度控制、工程控制、土地复绿等措施。因此,针对污染程度大、暂缓开发、治理修复效果具有不确定性和二次污染防治难度大的农药污染场地宜采取风险管控模式,而对于迫切需要开发和治理的农药污染场必要时开展强化修复。

本文在系统总结农药场地治理技术和成功案例的基础上,构建了针对不同污染物类型的农药场地污染治理技术体系,结合农药场地的用地规划、周围敏感受体和地质水文特点,提出了农药场地的安全利用模式及系统解决方案,以期指导农药场地污染风险管控与治理修复工作,为农药污染场地安全利用和科学管理提供依据,推动我国农药场地的可持续利用与发展。

1 农药场地污染物

随着农药生产和加工企业搬迁,其遗留场地往往含有较高浓度的农药产品,主要有有机氯农药、有机磷农药和杂环类农药等。其中有机氯农药在我国已被禁止使用,但由于其历史使用时间较长、生产数量较大、应用范围较广,在土壤中仍存在较高的历史残留量,常见的有机氯农药有滴滴涕、六六六、狄氏剂和艾氏剂等,这些有机氯农药毒性大、在环境中难以降解,属于典型的持久性有机污染物^[4]。目前有机磷农药在农业生产中广泛使用,占中国农药市场份额最大,常见有机磷农药有草甘膦、甲胺磷、甲基对硫磷和对硫磷等,种类超过150种。某有机磷农药生产企业遗留场地污染调查结果显示,土壤中甲基对硫磷浓度最高达10 300 mg/kg,地下水中最高浓度达35.2 mg/L^[5]。杂环类农药由于具有较好的生物活性,并作为高活性和广谱农药而广泛使用,是

近年来发展最为迅速的一类农药,常见的杂环类农药有莠去津、莠灭净、百草枯等^[6]。农药在合成、分离和纯化过程中使用的苯系物、多环芳烃、苯酚、氯代烃、石油烃等原料和溶剂,也会长期残留于土壤中,例如常州某农药生产场地土壤调查结果显示,苯系物和卤代烃浓度分别最高达56.7和1.14 mg/kg^[7]。除有机原料,某些农药场地也检测到单质磷,其遇到空气后极易自燃,一旦处理不当,会出现大面积明火和浓烟,不仅带来环境风险,还会引发社会舆论和恐慌^[8]。农药合成通常使用重金属催化剂进行有机催化反应,这些重金属会随时间在土壤中累积残留,造成重金属污染^[9]。朱朝云等^[10]对某农药场地重金属进行了监测,发现厂区周围表层土壤中均含有较高浓度的Cu、Ni、Cd、Zn、Cr、Pb、Hg和As,其中As最高浓度可达103.63 mg/kg。

农药生产过程涉及的原辅材料、中间体和产品等有机物通常具有刺激性气味,进入土壤后成为新的异味物质释放源,影响周边居民生活,容易引起群体投诉,备受社会关注。异味物质具有嗅阈值低、反应活性高、极性差异大、同分异构体多等特点。李佳音等^[11]对某有机磷农药场地异味VOCs污染特征与关键致臭物质开展识别,发现异味VOCs组分为氯代烃与苯系物,其中氯苯、苯、二苯醚以及四氯化碳等占比较高。孟洁等^[5]通过臭气浓度测定对某有机磷农药场地异味污染开展调查,发现异味主要来源为有机硫化物、芳香化合物和含氧有机物。2020年,天津市生态环境科学研究院编制了《农药污染地块异味物质识别技术指南》^[12],给出了优控异味物质清单,主要为嗅阈值低的含硫化合物、含氮化合物和含氧化合物,这些物质来源于农药生产原辅料、中间产物或降解产物,是农药场地重点关注的异味物质。

2 农药场地污染治理技术体系

目前我国农药场地治理主要采取风险管控和治理修复两种模式,其中风险管控常用技术为阻隔和固化/稳定化,治理修复技术主要有热脱附、气相抽提、淋洗、化学氧化、水泥窑协同处置和生物修复。另外,针对农药场地异味突出问题,在已有技术的基础上,也发展了系列组合技术用于农药场地修复中的异味控制。

2.1 风险管控技术

2.1.1 阻隔技术

阻隔技术适用于农药污染地块中各类污染物、各种介质类型的风险管控,分为垂直阻隔和水平阻隔^[13-14]。垂直阻隔层采用竖向布置的形式,阻断污

染介质向周边环境的迁移扩散,垂直阻隔形式包括土-膨润土隔离墙、高压喷射灌浆墙、搅拌桩墙、水泥帷幕注浆墙、土工膜墙、渗透反应墙等技术。倪浩等^[15]采用高压旋喷与注浆法构造了活性氧化镁激发矿粉-膨润土阻隔屏障竖向阻隔屏障,成功实现了对江苏某在产农药厂的风险管控。水平阻隔层采用水平敷设布置的形式,包括混凝土水平阻隔、黏土水平阻隔、柔性水平阻隔等技术^[16]。臧常娟等^[17]利用喷涂型隔气膜材料,对苯污染场地采取水平阻隔工程,工程设施完工一年内工程性能指标及污染物指标均符合评估标准要求,达到风险管控目的。

2.1.2 固化/稳定化技术

固化/稳定化技术是运用物理、化学或生物的方法将固体废物中的重金属等有害物质固定,或者将其转化成惰性态,阻止其在环境中迁移扩散的技术^[18]。常用的固化材料包括水泥、无机盐、金属氧化物、有机聚合物等,主要通过吸附、共生和化学置换等方法固化重金属。水泥因较强的实用性、高效性和长期稳定性,是最常用的固化材料,几乎适用于所有的重金属污染土壤^[19]。余锦涛等^[20]对上海某重金属污染场地进行水泥固化/稳定化处理,治理之后镉、砷、铅、锌等污染物均未检出,固化体强度达 3.5 MPa,均符合相关标准。常用的固化材料包括水泥、无机盐、金属氧化物、有机聚合物等,主要通过吸附、共生和化学置换等方法固化重金属。重庆某铬污染场地^[21],国内某磷化砷、汞、镍等污染场地^[22],上海某镉污染场地^[23]等均采用复配药剂进行固化/稳定化重金属,浸出浓度和强度均符合相关标准。

2.2 治理修复技术

2.2.1 热脱附技术

根据修复方式,热脱附技术分为原位和异位热脱附技术。原位热脱附技术的原理为通过直接加热污染土壤至目标污染物沸点,使目标污染物气化和挥发,主要适用于处理苯系物、卤代烃类、氯代苯类、石油烃类、多环芳烃类等挥发、半挥发有机污染物的农药污染场地^[24]。原位热脱附加热方式可分为蒸气加热、热传导加热和电阻加热。蒸气加热受土壤渗透性影响较大,渗透性高的土壤中污染物更易脱附出来,热脱附效率更高;而热传导加热和电阻加热受土壤渗透性影响较小,特别适用于低渗均质性差的黏质土壤^[25]。王勇等^[26]针对含有苯、氯仿等挥发性污染物的农药污染场地,采用电阻加热的原位热脱附技术进行治理,污染物均满足修复目标值要求;苏南某含有黏质土壤的污染场地实施电加热原位热脱

附技术后,土壤中氯代烷烃等污染物均未检出^[27]。

异位热脱附技术是将污染土壤挖出之后转移至合适位置对其进行加热,使污染物脱附并处理,异位热脱附技术适用于含有石油烃类、多环芳烃类、有机氯/磷农药类等污染物的农药污染场地。根据加热方式的不同可以分为直接热脱附和间接热脱附。直接热脱附是用火焰将污染土壤直接加热,使有机污染物从土壤中脱附出来。直接热脱附技术具有传热效率高、能耗低、处理能力大的优点,比较适合大型农药污染场地^[28]。而间接热脱附是通过加热回转窑等中间媒介对土壤进行间接加热,从而蒸发去除有机污染物。相对于直接热脱附,间接加热过程会损耗部分热量,因此其能耗较高,处理能力有限。王国锋等^[29]利用回转窑热脱附技术成功修复了某化工厂苯系物和石油烃污染土壤,修复后土壤质量满足一类用地标准。胡孙等^[30]使用我国自主研发的螺旋式间接热脱附装备对有机氯农药污染场地进行中试,热脱附温度为 350 ℃时,六六六、滴滴涕等污染物去除率达 95%以上,污染物浓度均低于修复目标值。倪冲等^[31]以异位热脱附技术修复某农药厂污染土壤为例,通过中试研究了间接热脱附工艺参数对污染物脱附率的影响,结果表明,加热温度为 400 ℃、有效停留时间为 20 min、水分≤20%、粒径≤30 mm 时,土壤中 α -六六六等污染物脱附率均在 99.5%及以上。

2.2.2 气相抽提技术

气相抽提技术是一种原位处理技术,通过设置抽提井并利用其进行真空抽气产生负压,空气流经土壤时会解吸并夹带土壤中的有机污染物,最终经收集至地面集中处理^[32]。气相抽提技术修复效果受土壤性质影响较大,土壤渗透性越好,产生负压的污染土壤面积会越大,污染物去除速率越高,因此粉砂质土壤修复效果强于黏性低渗土壤^[33]。土壤中的水分子会堵塞土壤中的孔隙通道,不利于空气在土壤中的传质,降低气相抽提修复效果,土壤中水分子的极性大于大多数有机污染物,会与有机污染物产生竞争吸附,含水率适度增加反而增大有机物挥发速率,提高气相抽提修复效果^[34]。有机污染物性质也会影响气相抽提效果,有机物分子量越大、结构越复杂,土壤有机质对其吸附能力越强,越不易解吸,气相抽提技术主要用于苯系物、卤代烃类等挥发性较强的农药污染场地,且要求土壤质地均一、渗透性好、孔隙率大、含水率小及地下水位较低的场地。例如某有机氯污染场地为粉砂质土且含水率较低,

氯代烷烃和石油烃污染物等污染物饱和蒸气压高,通过对污染土壤进行气相抽提,土壤中氯代烷烃和石油烃等污染物去除率达92.0%~99.1%^[35]。

2.2.3 化学氧化技术

化学氧化技术原理是通过向土壤中添加过氧化氢、芬顿试剂、高锰酸盐、过硫酸盐等氧化剂,通过活化产生活性物种或直接氧化将有机污染物矿化或转化为小分子量有机物^[36-37]。化学氧化技术适用于处理农药污染场地中的大部分有机污染物。许石豪等^[38]针对某工业场地土壤有机污染问题,使用过硫酸盐氧化技术进行修复,将土壤中苯并(a)芘、乙苯、2-氯甲苯、4-氯甲苯等多种污染物降到修复目标值以下。化学氧化效果取决于化学氧化药剂在土壤中的传质,高渗透性粉砂土壤有利于药剂的传质,更适合用原位化学氧化修复方法,而渗透性差的淤泥和黏土,需要采用高压旋喷施工等方法,增强化学氧化药剂在土壤中的传质速率,提高修复效果^[38]。对于吸附性强、水溶性差的有机污染物,需要开展必要的增溶、洗脱工序。林思劼等针对长三角地区黏性土壤孔隙致密导致的氧化效率低、传质性能差、持续时间短的共性技术难点和农药污染场地普遍存在的高浓度、高风险典型污染物,研发了钛基类芬顿纳米催化氧化材料、含铁双金属过硫酸盐催化氧化材料^[39],并通过构建纵向一维柱和二维箱装置设计了评估指标和体系一套,对材料的传质性进行评估及优化,将其成功应用于苯、1,2-二氯苯和1,4-二氯苯等污染场地的修复。

化学氧化技术还适用于单质磷污染土壤。为避免磷在存储、装卸、运输和处置过程中发生燃烧,造成人员伤害和环境污染,宜采用原位修复或原地异位修复模式。杭州某农药场地出现单质磷冒烟自燃现象,以次氯酸钠为氧化剂氧化处理后,冒烟得到有效控制。单质磷通常被包裹在土壤中,其含量、位置分布较不均匀,需采取相应的手段增加化学药剂与土壤混合的均匀性,增强化学氧化效果。叶聪等^[40]开发了一种含单质磷污染土壤前端化学氧化处理设备,通过设置箱体和搅拌刀轴位置,对污染土壤进行搅拌、氧化操作,既能解决单一氧化法药剂成本高、单质磷粒及磷块氧化不彻底的问题,又能避免单一燃烧法烟雾量大,减少尾气净化药剂用量。

2.2.4 淋洗技术

淋洗技术原理是向土壤中注入化学淋洗剂,通过与污染物的溶解或络合作用,使污染物从土壤中迁移分离。淋洗技术主要适用于处理含重金属类、苯系物、多环芳烃类、部分农药类等污染物的农药污染场

地。重金属淋洗剂为无机酸、乙二胺四乙酸(EDTA)及柠檬酸等^[41]。马先芮等^[42]以EDTA为淋洗剂,对上海某大型重金属污染场地进行土壤机械淋洗,淋洗之后重金属污染物均降至修复目标值以下。有机污染淋洗剂主要为表面活性剂。曲丹等对比鼠李糖脂、Tween-80、TX-i00三种常见的表面活性剂对苯系物污染土壤的修复效果^[41],结果表明,鼠李糖脂淋洗效果最佳,使用质量分数为0.2%的鼠李糖脂对实际污染土样进行冲洗修复,苯的流出浓度最低为0.29 mg/L。淋洗技术适用于污染面积较小、污染程度较高的土壤^[43]。淋洗效果也受到土壤性质的影响,土壤粒径越小,比表面积越大,对各类物质的吸附作用越强;砂土土壤淋洗效率最高,黏性土壤淋洗效率最低。淋洗技术一般不适用于土壤细粒含量高于30%的土壤。

2.2.5 水泥窑协同处置技术

水泥窑协同处置技术原理是污染土壤作为原料,在生产熟料的同时实现污染物去除的目的。对于含有重金属、有机污染物的复合污染场地,采用单一的修复技术往往很难达到要求,而水泥窑协同处置技术能适用于复合污染场地。TIAN等^[44]统计了96个水泥窑协同处置应用案例,重金属污染土壤应用率占20.4%,半挥发性有机污染土壤应用率占33.3%,重金属/半挥发性有机物的复合污染土壤应用率占46.2%。但水泥窑协同处置技术对入窑重金属、氟元素、氯元素、硫元素等有严格要求。例如配料系统投加物料中硫化物与有机硫总含量要少于0.014%,含有六价铬的污染土壤入窑要求为10 mg/kg-cem(单位水泥投加量),入窑物料中氟元素和氯元素含量分别不大于0.5%和0.04%^[45]。水泥窑协同处置技术应用农药污染场地时,首先要考虑污染土壤处理量是否满足当地水泥窑接收处置的能力,通常水泥产量为5 000 t/d的水泥窑,污染土壤处置能力一般不大于400 t/d,还需综合考虑污染物浓度及污染物中氟、氯、硫、铬等元素的含量,进一步确定水泥窑协同处置能力^[46]。

2.2.6 微生物修复技术

将有机污染物作为微生物新陈代谢碳源的微生物修复技术因成本较低、简单易行、不易产生次生污染得到广泛关注,其主要适用于含有石油烃类、苯系物等易生物降解的农药污染场地,由于黏性土壤氧气含量较低且传质较差,不适于生物的生长,因此微生物修复技术不适用于黏性土壤^[47]。王琪等^[48]向土壤添加乙酸碳源,利用水淹法厌氧降解污染土壤中六氯苯,结果表明六氯苯降解率最高可达52.6%。对于含

2.3 异味控制技术

应慢导致的修复周期长等问题。常玉虎等^[51]开发了一种用于农药污染场地阻隔墙施工过程的异味控制装置,在装置主体内设置氧化剂喷射装置,氧化去除异味污染物质,减少阻隔墙施工过程中异味扩散。李梅等^[52]开发了一种用于农药污染土壤异味清除控制的原位氧化修复方法,修复药剂是将高锰酸钾溶液、环糊精溶液、氯化铁溶液、过硫酸钠溶液、半胱氨酸和膨润土细粉相互配合,不仅能够有效清除甲苯、苯酚、氯代烃、邻苯二甲酸酯和多环芳烃等有机污染土壤修复中散发刺激性气味,而且不会对土壤造成二次污染,对于土壤结构的改善具有促进作用。另外,还可以利用一些气味抑制剂减少异味扩散。例如杭州某农药厂退役场地修复时,将气味抑制剂注入具有异味的污染土壤中,有效减少了土壤开挖、转运和处置过程中的异味污染。

2.4 技术体系

根据农药场地风险管控与治理修复技术特点、优势和适应性,结合农药场地治理案例,并参考江苏省环境科学研究院牵头编制的团体标准《农药污染地块修复与风险管控技术指南》^[53],构建了农药污染场地治理技术体系,如图 1 所示。

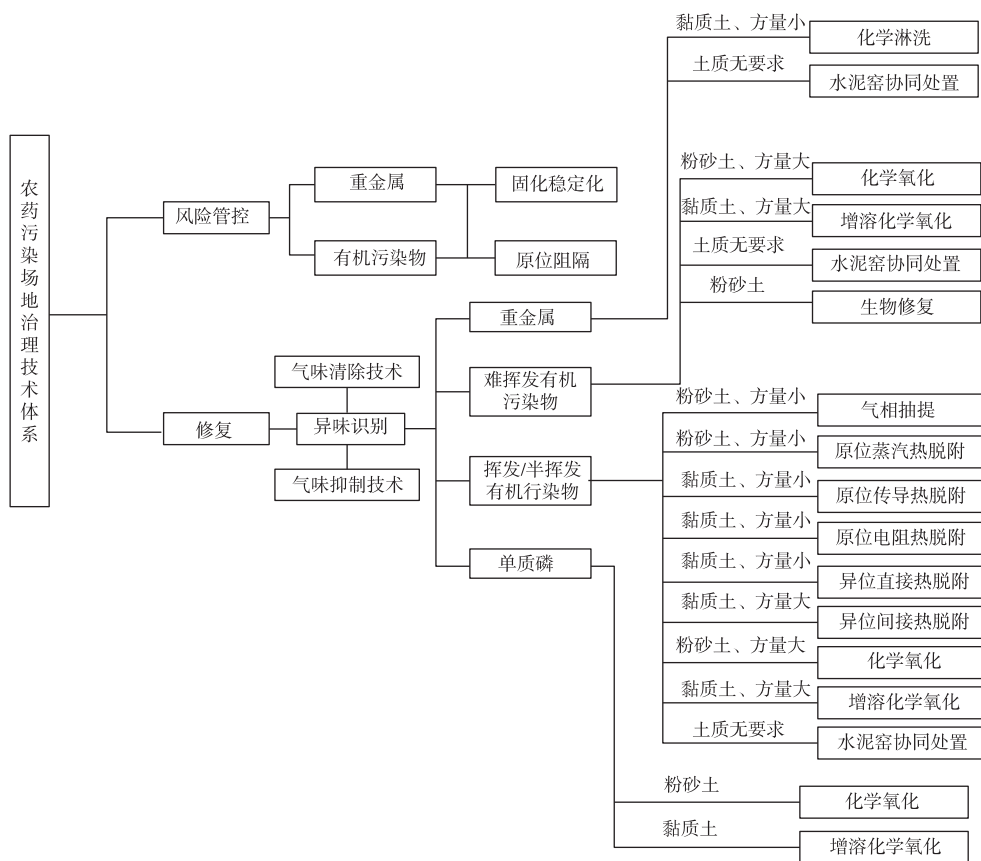


图 1 农药污染场地治理技术体系^[53]

Fig. 1 Treatment technology system for pesticide contaminated sites^[53]

3 农药污染场地综合防治与安全利用模式及方案

根据农药场地用地规划、周围敏感受体以及

污染物类型,并综合考虑地块开发的需求、治理修复的难度以及水文地质条件类型等,提出了农药场地综合防治与安全利用模式及方案,如图2所示。

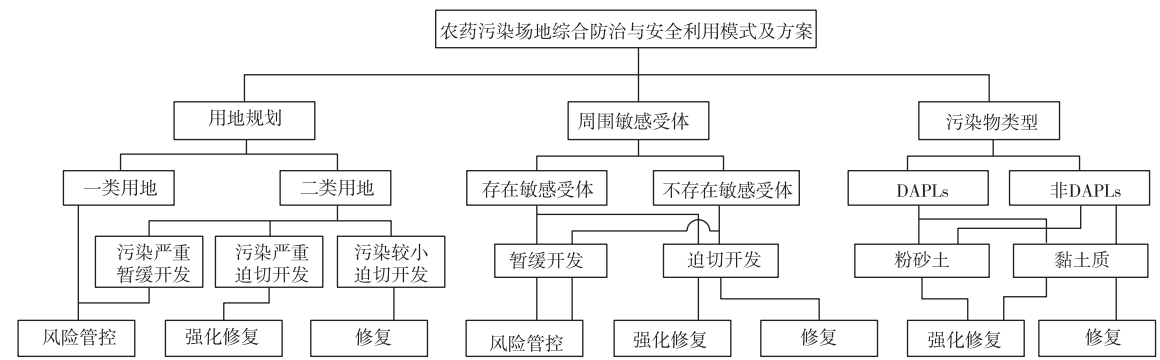


图2 农药污染场地综合防治与安全利用模式及方案

Fig. 2 Comprehensive control and safe utilization pattern/scheme for pesticide contaminated sites

3.1 基于用地规划的综合防治与安全利用模式及方案

不同土地再利用类型中污染物的暴露对象和途径不同,生态环境与健康风险也有很大差异,在对农药场地进行再利用时,必须考虑土地的利用类型。于靖靖等^[3]通过对我国近十年来污染场地修复再利用的类型进行统计,发现土地利用类型最多的是第一类用地(有331个污染地块,占65.9%),其次是第二类用地(有181个污染地块,占33.7%),且在一类用地中,居住用地作为敏感用地所占比例最大(59.2%)。在实际的农药场地修复中,敏感用地的修复标准往往异常严格,远低于筛选值,但也发现当达到农药场地修复的标准后,农药场地异味问题仍然无法避免^[54]。我国部分省份也对农药场地规划为敏感用地进行了规定。例如浙江省生态环境厅文件和浙江省自然资源厅颁布的《浙江省建设用地土壤污染风险管控和修复监督管理办法》文件指出,地块用途为“敏感用地地块”,化学农药制造等行业关停搬迁、淘汰破产企业的原址用地,不宜进行修复。规划为一类用地的农药场地,宜采取风险管控模式,利用阻隔等技术,阻断污染物的迁移扩散,以时间换空间。对于规划为二类用地的农药场地,但存在污染严重、治理难度较大、二次污染风险高的地块、暂缓开发的地块,也应采取风险管控模式;污染严重但亟待开发的地块,可考虑采取强化治理修复以及修复后长期监控的模式;而污染不严重且需要开发的地块,可采取修复治理模式。

3.2 基于周围敏感受体的综合防治与安全利用模式及方案

农药的安全利用不仅要考虑用地规划,其次还需充分考虑周围敏感受体。例如,2016年发生的常州外国语学校“毒地”事件中,该学校位置靠近原农药厂的修复场地,修复场地挥发出的污染物导致了周围学生出现严重健康问题^[55]。若农药场地周围有敏感受体时,应优先考虑风险管控模式,采用阻隔等措施阻断污染物的暴露途径,必要时增加强化修复技术。例如南京常丰农化污染地块周边分布有1处国家地质公园,地理位置敏感,该地块开展了生物阻隔技术,实施后对土壤中污染物指标去除率可达70%。若农药场地不得不进行修复,但场地周围有敏感受体时,尽量采用异位修复模式,同时应制定科学的异味控制方案,必要时采用强化修复+风险管控技术组合模式。

3.3 基于污染物类型的综合防治与安全利用模式及方案

污染物类型及空间分布会通过影响施工周期、工程成本、施工风险与安全性、异味强度、二次污染防治等方面综合影响农药场地的安全利用。以污染土壤中的非水相液体(NAPLs)为例,其会长期缓慢释放并向地下水中迁移,造成农药污染场地原位修复后存在浓度反弹、长期拖尾等风险。场地开发后,受干湿交替、温度变化、地下水位波动等因素影响,残留的NAPLs也会以蒸气形式通过污水坑和排水沟等途径进入上覆建筑物,再次危害人体健康^[56]。对于明确存在NAPLs农药污染场地,必须彻底清

挖清除 NAPLs 相的污染源头,才可能实现场地的安全利用。低渗黏性土层传质导热较差,一旦存在 NAPLs 类污染物,污染源将难以捕捉,例如抽提、化学氧化等原位修复技术效果不佳,适合采用异位修复模式,对于重污染地区可采取组合技术对场地进行修复。在江阴凯江农化污染地块,污染物主要为苯、1,2-二氯苯和 1,4-二氯苯等,土壤和地下水污染超标倍数最大为 13 倍和 93 倍,土壤类型主要为粉黏土层,渗透性较差,采用撬装式集成药剂注射装备,配合增溶、抽出循环和高压注射等工艺进行原位高效氧化修复,经 3 个月修复后,土壤和地下水均达到修复目标。而渗透性较好的厚层砂质土层,地下水污染扩散范围和深度均较大,修复治理成本高,需从源头切断污染源,优先修复污染土壤,最大程度降低风险。对于污染较轻的土壤,可暂缓开发的区域进行自然衰减修复。另外,这类场地一旦存在 DNAPLs 污染物,其迁移扩散较快,修复难度较大,必须考虑地下水的流场分布,必要时进行阻隔。

4 总结与展望

在分析农药场地污染物类型的基础上,总结归纳了农药污染场地治理技术的特点和适用性,构建了农药污染场地治理技术体系,提出了农药污染场地的综合防治与安全利用模式及方案。总体而言,我国农药场地污染治理技术已逐渐成熟,污染场地安全利用管理模式已初步形成,未来应从以下方面加强和完善:

1)发展绿色低碳可持续的治理技术。目前农药场地污染治理技术主要以最大限度去除土壤中污染物为目的,但治理过程中的土壤扰动、药剂注入、原材料不仅会导致能耗和碳排放增加,还会破坏土壤理化性质,影响土壤固碳性能。未来的农药场地污染治理技术不仅要经济和技术适用性,同时应关注治理过程的绿色低碳及可持续性。

2)开发治理修复与安全利用耦合技术。农药场地土壤性质多样,污染物种类多、特征复杂,单一修复技术往往效果差、周期长、成本高,无法满足农药场地治理修复与安全利用的需求。将多项技术耦合联用进行土壤修复,技术优势互补,可显著提升修复治理效果,缩短工程周期,降低能耗和成本,同时减少二次污染,环境友好,将成为农药场地治理修复与安全利用的主要趋势。

3)完善农药污染场地利用管理指南。目前农药场地治理修复后再利用的安全性主要考虑污染物是

否达到修复目标值,但忽视了残留污染物累积、迁移和扩散带来的风险。未来应制定农药场地安全利用的管理指南,建立农药场地修复后的长期环境监测体系,科学评估农药场地利用的安全性条件。

参考文献

- [1] 王鑫,于东升,马利霞,等.基于万维网大数据的农药场地土壤污染快速预测方法研究[J].土壤学报,2022,59(3):708-721.
WANG X, YU D S, MA L X, et al. Research on the method of rapid prediction of soil pollution in pesticide polluted-sites based on network big data [J]. Acta Pedologica Sinica, 2022, 59(3): 708-721.
- [2] 生态环境部.污染场地修复技术应用指南: HJ 25.4—2014[S].北京:中国环境科学出版社,2014.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Guideline on technology application in contaminated sites remediation: HJ 25.4—2014[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2014.
- [3] 于靖靖,梁田,罗会龙,等.近 10 年来我国污染场地再利用的案例分析与环境管理意义[J].环境科学研究,2022,35(5):1110-1119.
YU J J, LIANG T, LUO H L, et al. Case analysis and environmental management significance of contaminated site reuse in China from 2011 to 2021[J]. Research of Environmental Sciences, 2022, 35(5): 1110-1119.
- [4] 赵玲,滕应,骆永明.我国有机氯农药场地污染现状与修复技术研究进展[J].土壤,2018,50(3):435-445.
ZHAO L, TENG Y, LUO Y M. Status of organochlorine pesticide contaminated sites in China and advances in site remediation[J]. Soils, 2018, 50(3): 435-445.
- [5] 孟洁,王静,肖威德,等.有机磷农药污染地块异味污染调查与健康风险评估[J].岩矿测试,2021,40(6):907-918.
MENG J, WANG J, XIAO X D, et al. Investigation of the major odor contributors and health risk assessment in the organophosphorus pesticide field[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(6): 907-918.
- [6] 陈邦.三种含氮杂环化合物对麦田土壤细菌的影响及对铜绿假单胞菌基因调节[D].西安:西北大学,2009.
CHEN B. The impact of tested three nitrogenous heterocyclic compounds on the soil bacterial diversity in the cornfield and its regulation on pseudomonas aeruginosa genome[D]. Xi'an: Northwest University, 2009.
- [7] 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.

- ZHANG L Z, WANG R J, DING Q. Investigation of volatile organic compounds contamination in soil of a pesticide production site in Changzhou[J]. Environmental Monitoring in China, 2012, 28(3): 67-71.
- [8] 俞栋, 姚文冲, 苏思慧, 等. 一种单质磷污染土壤的原位修复方法及可移动装置: CN202211713521. 2[P]. 2023-05-16.
- YU D, YAO W C, SU S H, et al. An in-situ remediation method for soil contaminated by elemental phosphorus and a mobile device: CN202211713521. 2[P]. 2023-05-16.
- [9] 丰土根, 郑柳钦, 张箭, 等. 废弃农药厂重金属污染土风险评价及焙烧修复效果研究[J]. 环境工程, 2022, 40(2): 132-138.
- FENG T G, ZHENG L Q, ZHANG J, et al. Risk assessment of heavy metal in the soil of an abandoned pesticide factory and its remediation effect by calcination[J]. Environmental Engineering, 2022, 40(2): 132-138.
- [10] 朱朝云, 王铁宇, 徐笠, 等. 农药企业场地土壤重金属污染状况及风险评价[J]. 中国人口·资源与环境, 2013, 23(4): 67-72.
- ZHU Z Y, WANG T Y, XU L, et al. Contamination and risk assessment of heavy metals in soils from pesticide factory[J]. China Population Resources and Environment, 2013, 23(4): 67-72.
- [11] 李佳音, 李伟芳, 宁晓宇, 等. 某有机磷农药场地异味 VOCs 污染特征与关键致臭物质识别[J]. 环境化学, 2022, 41(9): 3075-3082.
- LI J Y, LI W F, NING X Y, et al. Odour VOCs pollution characteristics and identification of key odorant in an organophosphorus pesticide site[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(9): 3075-3082.
- [12] 天津市生态环境科学研究院. 农药污染地块土壤异味物质识别技术指南: T/ACEF 027—2021[S]. 北京: 中华环保联合会, 2021(试行).
- Tianjin Academy of Environmental Sciences. Technical guide for identification of soil odorous substances in pesticide-contaminated plots: T/ACEF 027—2021 [S]. Beijing: All-China Environment Federation, 2021(Interim).
- [13] 甄胜利, 霍成立, 贺真, 等. 垂直阻隔技术的应用与对比研究[J]. 环境卫生工程, 2017, 25(1): 51-56.
- ZHEN S L, HUO C L, HE Z, et al. Application and comparison of vertical barrier technology[J]. Environmental Sanitation Engineering, 2017, 25(1): 51-56.
- [14] 安徽省生态环境科学研究院. 农药污染地块风险阻隔技术指南: 征求意见稿[S]. 南京: 江苏省环境科学学会, 2022(试行).
- Anhui Society For Environmental Sciences. Technical guide for risk control of pesticide-contaminated land: draft for comments [S]. Nanjing: Jiangsu Society For Environmental Sciences, 2022(Interim).
- [15] 倪浩, 范日东, 刘登峰, 等. 碱激发矿粉-膨润土竖向阻隔屏障在某风险阻隔工程中的应用[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2021, 51(4): 625-630.
- NI H, FAN R D, LIU D F, et al. Vertical barrier made of reactive magnesium-activated slag-bentonite for risk control project [J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2021, 51(4): 625-630.
- [16] 郑颖, 赵亮, 郝砚华, 等. 膜阻隔技术在土壤污染风险管控中应用的可行性研究[J]. 环境生态学, 2021, 3(3): 60-64.
- ZHENG Y, ZHAO L, HAO Y H, et al. Study on applicability of technology of the membrane enclosure barrier in soil contamination risk management [J]. Environmental Ecology, 2021, 3(3): 60-64.
- [17] 臧常娟, 孙玉超, 刘志阳, 等. 原位水平阻隔风险管控技术在某退役工业污染场地治理中的应用[J]. 环境工程技术学报, 2023, 13(4): 1497-1505.
- ZANG C J, SUN Y C, LIU Z Y, et al. Application of in-situ horizontal barrier risk control technology in the treatment of a decommissioned industrial contaminated site[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2023, 13(4): 1497-1505.
- [18] 黄占斌, 赵鹏, 王颖南, 等. 土壤重金属固化稳定化材料研发及其应用基础研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(3): 435-445, 430.
- HUANG Z B, ZHAO P, WANG Y N, et al. Progress in basic research & development and its application on solidification and stabilization materials of heavy metals in soil [J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2022, 39(3): 435-445.
- [19] 刘泽权, 李成明, 朱湖地, 等. 固化稳定化修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 环境保护科学, 2022, 48(4): 13-20.
- LIU Z Q, LI C M, ZHU H D, et al. Research progress on heavy metal solidification and stabilization in the contaminated soil [J]. Environmental Protection Science, 2022, 48(4): 13-20.
- [20] 余锦涛, 倪晓芳, 张长波. 重金属污染场地固化/稳定化修复技术研究及工程实践[J]. 工业技术创新, 2016, 3(4): 613-616.
- YU J T, NI X F, ZHANG C B. Research on remediation of heavy metal-contaminated soil by solidification/stabilization and engineering practice [J]. Industrial Technology Innovation, 2016, 3(4): 613-616.
- [21] 龚亚龙, 范敏, 高晓梅, 等. 铬污染土壤还原固化稳定化

- 药剂的筛选[J]. 土木与环境工程学报, 2021, 43(5): 187-195.
- GONG Y L, FAN M, GAO X M, et al. Screening for reduction and solidification/stabilizing agents of chromium-contaminated soil[J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2021, 43(5): 187-195.
- [22] 李云飞, 张璐, 吴玉娇, 等. 典型电镀场地含氟重金属污染土壤固化/稳定技术研究与应用[J]. 浙江农业科学, 2022, 63(10): 2429-2432.
- LI Y F, ZHANG L, WU Y J, et al. Solidification/stabilization technology of soil contaminated by fluorinated heavy metals in typical electroplating site technical research and engineering application [J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2022, 63(10): 2429-2432.
- [23] 梁颖. 锑污染土壤固化-稳定化的影响因素[J]. 化工环保, 2021, 41(1): 61-65.
- LIANG Y. Factors affecting solidification/stabilization of antimony contaminated soil [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2021, 41(1): 61-65.
- [24] 胡正, 沈青. 原位热脱附技术在有机污染地块中的修复效果研究[J]. 环境科技, 2020, 33(6): 30-34.
- HU Z, SHEN Q. Study on remediation effect of in-situ thermal desorption technology in organic contaminated land[J]. Environmental Science and Technology, 2020, 33(6): 30-34.
- [25] 生态环境部南京环境科学研究所. 污染土壤修复工程技术规范 原位热脱附: HJ 1165—2021[S]. 北京: 生态环境部环境标准研究所, 2021.
- Nanjing Institute of Environmental Science, Ministry of Ecology and Environment. Technical specifications for contaminated soil remediation in-situ thermal desorption: HJ 1165—2021[S]. Beijing: Institute of Environmental Standards, Ministry of Ecology and Environment, 2021.
- [26] 王勇, 陈日, 高月昆, 等. 天津某复杂有机污染地块原位热脱附修复技术中试研究[J]. 环境污染与防治, 2023, 45(4): 458-463.
- WANG Y, CHEN R, GAO Y K, et al. Pilot-scale research of in-situ thermal desorption remediation technology applied on a complex organic contaminated site in Tianjin[J]. Environmental Pollution and Control, 2023, 45(4): 458-463.
- [27] 叶志成, 周艳, 陈明高. 电加热原位热脱附修复技术的应用及效果分析[J]. 宁波工程学院学报, 2022, 34(3): 40-46.
- YE Z C, ZHOU Y, CHEN M G. Application and effect analysis of electric heating in-situ thermal desorption repair technology[J]. Journal of Ningbo University of Technology, 2022, 34(3): 40-46.
- [28] 刘仁华, 朱开贞, 孙加山, 等. 热脱附技术分类及应用[J]. 广州化工, 2021, 49(13): 23-26.
- LIU R H, ZHU K Z, SUN J S, et al. Classification and application of thermal desorption technology [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2021, 49(13): 23-26.
- [29] 王国锋, 李媛, 周礼亚, 等. 热脱附技术在某污染地块土壤修复工程中的应用[J]. 江西科学, 2021, 39(6): 994-998.
- WANG G F, LI Y, ZHOU L Y, et al. Application of thermal desorption technology in soil rememation in a pollution site [J]. Jiangxi Science, 2021, 39(6): 994-998.
- [30] 胡孙, 陈纪赛, 周永贤, 等. 异位热脱附技术在某污场地中试试验[J]. 环境科技, 2017, 30(4): 33-38.
- HU S, CHEN J S, ZHOU Y X, et al. Pilot experiment of ectopic thermal desorption technique in contaminated sites[J]. Environmental Science and Technology, 2017, 30(4): 33-38.
- [31] 倪冲, 周虹. 异位热脱附技术在农药污染土壤的应用研究[J]. 广东化工, 2022, 49(11): 141-145.
- NI C, ZHOU H. Study on the pesticide contaminated soil with ex-situ thermal desorption [J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(11): 141-145.
- [32] 何睿, 杨勇, 梁文莲, 等. 苯系物污染土壤热强化气相抽提技术研究[J]. 环境保护科学, 2021, 47(2): 167-171.
- HE R, YANG Y, LIANG W L, et al. Study on thermal intensified vapor extraction technology of soil contaminated by benzene series [J]. Environmental Protection Science, 2021, 47(2): 167-171.
- [33] 姚佳斌, 张语情, 蒋尚, 等. 气相抽提技术在有机物污染场地中的应用[J]. 节能与环保, 2021(1): 69-70.
- YAO J B, ZHANG Y Q, JIANG S, et al. Application of gas phase extraction in organic polution sites [J]. Energy Conservation and Environmental Protection, 2021(1): 69-70.
- [34] 罗成成, 张焕祯, 毕璐莎, 等. 气相抽提技术修复石油类污染土壤的研究进展[J]. 环境工程, 2015, 33(10): 158-162.
- LUO C C, ZHANG H Z, BI L S, et al. Progress on rehabilitating oil contaminated soil by SVE method[J]. Environmental Engineering, 2015, 33(10): 158-162.
- [35] 杨乐巍, 张晓斌, 郭丽莉, 等. 异位土壤气相抽提修复技术在北京某地铁修复工程中的应用实例[J]. 环境工程, 2016, 34(5): 170-172, 142.
- YANG L W, ZHANG X B, GUO L L, et al. An application case of ex-situ soil vapor extraction in a subway remediation project in Beijing [J]. Environmental

- Engineering, 2016, 34(5): 170-172, 142.
- [36] 李倩, 杨璐, 姜越, 等. 农药生产场地污染土壤的化学氧化修复技术研究进展[J]. 生态与农村环境学报, 2021, 37(1): 19-29.
- LI Q, YANG L, JIANG Y, et al. Chemical oxidation techniques for soil remediation of contamination at pesticide-production sites[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2021, 37(1): 19-29.
- [37] 颜廷韵, 孙维振, 韩俊彦, 等. 原位化学氧化土壤修复工程施工技术总结分析[J]. 环境保护与循环经济, 2023, 43(1): 19-22.
- YAN T Y, SUN W Z, HAN J Y, et al. Summary and analysis of in situ chemical oxidation soil remediation engineering construction technology[J]. Environmental Protection and Circular Economy, 2023, 43(1): 19-22.
- [38] 许石豪, 张道利, 张文艺. 有机污染土壤异位化学氧化修复技术研究[J]. 节能与环保, 2023(4): 94-97.
- XU S H, ZHANG D L, ZHANG W Y. Study on heterotopic chemical oxidation remediation of organic contaminated soil [J]. Energy Conservation and Environmental Protection, 2023(4): 94-97.
- [39] JIANG Y, DIDAR B, JIN S, et al. In situ turning defects of exfoliated Ti_3C_2 MXene into Fenton-like catalytic active sites[C]//Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States, 2023, 120(1): e2210211120. DOI: 10.1073/pnas.2210211120.
- [40] 叶聪, 陈一文, 黄祥平, 等. 一种含单质磷污染土壤前端化学氧化器设备: CN202111354750. 5[P]. 2022-02-18.
- YE C, CHEN Y W, HUANG X P, et al. The utility model relates to a front-end chemical oxidizer device for soil contaminated with elemental phosphorus: CN202111354750. 5[P]. 2022-02-18.
- [41] 陈梦巧, 籍龙杰, 孙静, 等. 重金属污染土壤淋洗技术的基础研究与工程应用进展[J]. 环境污染与防治, 2022, 44(2): 238-243.
- CHEN M Q, JI L J, SUN J, et al. Progress in basic research and engineering application of washing/flushing technology for heavy metal contaminated soil remediation[J]. Environmental Pollution and Control, 2022, 44(2): 238-243.
- [42] 马先芮. 抽提处置和土壤淋洗技术在上海某大型污染场地中的应用[J]. 广东化工, 2020, 47(15): 123-125, 114.
- MA X R. Application of extraction disposal and soil leaching technology in a large polluted site in Shanghai[J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(15): 123-125, 114.
- [43] 洪祖喜. 土壤淋洗技术分析及应用现状[J]. 节能与环保, 2022(9): 88-89.
- HONG Z X. Analysis and application of soil leaching technology[J]. Energy Conservation and Environmental Protection, 2022(9): 88-89.
- [44] TIAN L, YANG F H, DING A Z, et al. Cement kiln co-processing promotes the redevelopment of industrially contaminated land in China spatio-temporal features and efficiency analysis[J]. Science of the Total Environment, 2022, 817: 152788. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.152788.
- [45] 中国环境科学研究院. 水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范: HJ 662—2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- Chinese Research Academy of Environmental Sciences. Environmental protection technical specification for co-processing of solid wastes in cement kiln: HJ 662—2013[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2014.
- [46] 郭宝蔓, 黄旋, 顾爱良, 等. 水泥窑协同处置技术在土壤修复中的应用进展[J]. 环境科技, 2022, 35(6): 66-71.
- GUO B M, HUANG X, GU A L, et al. Progress of cement kiln co-processing technology in application of contaminated soil remediation [J]. Environmental Science and Technology, 2022, 35(6): 66-71.
- [47] 王新, 侯佳文, 宋磊, 等. 植物-微生物联合修复化学农药污染土壤的研究进展[J]. 生物安全学报, 2022, 31(3): 217-223.
- WANG X, HOU J W, SONG L, et al. Research progress on plant-microbe remediation of soils contaminated by chemical pesticides[J]. Journal of Biosafety, 2022, 31(3): 217-223.
- [48] 王琪, 刘辉, 姜林, 等. 外源营养物质对土壤中六氯苯炔氧降解效能的影响[J]. 环境工程学报, 2014, 8(10): 4480-4485.
- WANG Q, LIU H, JIANG L, et al. Effect of exotic nutrient on anaerobic degradation of hexachlorobenzene in soil[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(10): 4480-4485.
- [49] 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.
- LEI M, LIANG Q, YANG S C, et al. Effect of carbon sources on the degradation of HCHs and DDTs in industrial polluted field soil [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(2): 386-393.
- [50] 姚清. 一种有机物污染土壤修复用异味抑制装置: CN202110883138. 0[P]. 2021-11-02.
- YAO Q. The utility model relates to an odor suppression device for repairing soil contaminated by organic matter: CN202110883138. 0[P]. 2021-11-02.

- [51] 常玉虎,张瀚元,张蒋维,等.一种用于农药污染场地阻隔墙施工过程的异味控制装置;CN202220128585.5[P]. 2022-08-12.
- CHANG Y H,ZHANG H Y,ZHANG J W,et al. The utility model relates to a barrier wall construction process for a pesticide-contaminated site flavor control device;CN202220128585.5[P]. 2022-08-12.
- [52] 李梅,张胜田,杨璐,等.一种用于农药污染土壤异味清除控制的原位氧化修复方法;CN202210167491.3[P]. 2022-08-16.
- LI M,ZHANG S T,YANG L,et al. The invention relates to an in situ oxidation repair method for odor removal and control of pesticide-contaminated soil; CN202210167491.3[P]. 2022-08-16.
- [53] 江苏省环境科学研究院.农药污染地块修复与风险管控技术指南:征求意见稿[S].南京:江苏省环境科学学会,2022(试行).
- Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science. Technical guide for remediation and risk management of pesticide-contaminated sites; draft for comments[S]. Nanjing: Jiangsu Society For Environmental Sciences, 2022(Interim)
- [54] ARMISTEAD S J, RAWLINGS A E, SMITH C C, et al. Biopolymer stabilization/solidification of soils: a rapid, micro-macro, cross-disciplinary approach [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(21): 13963-13972.
- [55] 常州外国语学校化工污染事件[J].绿色中国B版, 2016(4):78-79.
- Chemical contamination in Changzhou Foreign Language School[J]. Green China, 2016(4):78-79.
- [56] 何飞,燕永利,张家明,等.土壤含水层NAPLs污染修复技术的研究进展[J].油气田环境保护,2008,18(3): 46-50.
- HE F,YAN Y L,ZHANG J M,et al. Research progress of remediation technology of soil aquifer NAPLs pollution[J]. Environmental Protection of Oil, 2008, 18(3):46-50.

(上接第21页)

- [66] 朱昌达,高明秀,王文倩,等.基于GIS的滨海盐渍化农田土壤空间变异及其分区管理[J].生态学报,2020, 40(19):6982-6990.
- ZHU C D, GAO M X, WANG W Q, et al. Spatial variability and zoning management of coastal salinized farmland soil based on GIS[J]. Acta Ecologica Sinica, 2020, 40(19):6982-6990.
- [67] HONG Y, LI D, XIE C, et al. Combined apatite, biochar, and organic fertilizer application for heavy metal co-contaminated soil remediation reduces heavy metal transport and alters soil microbial community structure[J]. The Science of the Total Environment, 2022, 851(P1): 158033. DOI: 10. 1016/J. SCITOTENV. 2022. 158033.
- [68] 张启蒙,吴勇,刘琴,等.基于VG-TSM模型的不同灌水模式下土壤镉迁移模拟及适用性研究[J].中国农村水利水电,2023(4):221-227,234.
- ZHANG Q M, WU Y, LIU Q, et al. Simulation and applicability of soil cadmium migration under different irrigation modes based on VG-TSM Model[J]. China Rural Water and Hydropower, 2023(4):221-227,234.
- [69] 刘欢,孙洪广.重金属砷在饱和土壤中迁移过程模拟[J].科学技术与工程,2022,22(20):8980-8985.
- LIU H,SUN H G. Simulation of migration process of heavy metal arsenic in saturated soil [J]. Science Technology and Engineering, 2022, 22(20):8980-8985.