

城市工业污染场地：中国环境修复领域的新课题

廖晓勇¹, 崇忠义^{1,2}, 阎秀兰¹, 赵丹^{1,2}

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:城市工业污染场地是我国产业结构升级和城市布局调整过程中出现的新环境问题, 制约着城市土地资源的安全再利用, 并威胁着周边居民的身体健康. 本文分析我国城市工业场地的污染特征, 探讨我国场地修复产业的市场潜力, 比较欧美国家应用于城市工业场地污染土壤修复主要技术的优缺点, 在此基础上初步提出了我国城市工业污染场地修复技术发展建议.

关键词:污染场地; 修复技术; 城市工业; 有机污染物; 重金属

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)03-0784-11

Urban Industrial Contaminated Sites: a New Issue in the Field of Environmental Remediation in China

LIAO Xiao-yong¹, CHONG Zhong-yi^{1,2}, YAN Xiu-lan¹, ZHAO Dan^{1,2}

(1. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Contamination of urban industrial lands is a new environmental problem in China during the process of upgrade of industrial structure and adjustment of urban layout. It restricts the safe re-use of urban land resources, and threatens the health of surrounding inhabitants. In the paper, the market potential of contaminated-site remediation was known through analysis of spatial distribution of urban industrial sites in China. Remediation technologies in the Occident which were suitable for urban industrial contaminated sites were discussed and compared to evaluate their superiority and inferiority. And then, some advices of remediation technologies for urban industrial contaminated sites in China were proposed.

Key words: contaminated sites; remediation technologies; urban industry; organic pollution; heavy metal

我国以往所关注的城市工业环境问题主要是废水、废气、废渣等工业污染物的排放以及对周边环境的影响, 而较少涉及工业场地土壤及地下水的污染状况. 在我国城市化和城居环境的改善过程中, 因产业结构升级、城市布局调整以及污染扰民企业搬迁所遗留在城市区域的工业污染场地, 给周边环境和居民健康带来严重的威胁^[1].

欧美等发达国家城市, 在郊区化和逆城市化的过程中, 也曾出现大量因工业企业搬迁而废弃遗留下来的“棕地”. 自20世纪70年代开始, 欧美等发达国家采取了一系列措施应对这类环境问题, 包括制定政策法规、编制行业标准、设立修复基金、鼓励修复技术与装备创新等^[2~5]. 我国对污染场地问题关注的比较晚, 2004年原国家环保总局才开始要求对搬迁遗留的污染场地必须进行监测和修复后方可再使用(“关于做好企业搬迁过程中污染防治工作的通知”环办[2004]47号). 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^[1].

城市工业场地污染已成为我国许多大中城市土

地资源安全再利用的限制因素. 但污染场地修复在我国还属新兴领域, 尚未有很好的基础积累和技术储备, 更缺乏系统有效的解决方案. 本文将分析我国城市工业污染特征, 评估修复产业市场前景, 并在比较欧美国家先进土壤修复技术(限于篇幅, 本文暂不涉及地下水修复技术)的基础上, 结合我国国情提出污染场地修复未来发展方向, 以期为我国污染场地修复技术产业发展及政府决策提供借鉴.

1 中国城市工业场地的空间分布

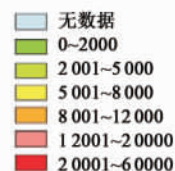
2008年, 中国城市工业企业数近37.51万个^[6], 工业用地面积为8 035 km²^[7], 其中分布于市辖区的企业数占48.52%(图1). 广东省城市工业用地面积超过1 000 km², 市辖区工业企业数位居全国第一, 达到36 173个. 浙江、江苏、上海和山东等东部沿海地区, 市辖区工业企业数均超过1万个. 新

收稿日期: 2010-07-14; 修订日期: 2010-09-20

基金项目: 北京市科技计划重大项目(D08040900360803); 国家高技术研究发展计划(863)重点项目(2009AA063102); 院地合作重大项目(PXM2010-178203-096006)

作者简介: 廖晓勇(1977~), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为污染场地修复技术与原理, E-mail: liaoxxy@igsnrr.ac.cn

图例
全省(区、市)工业企业数/个



市辖区工业企业数/个



图1 2008年中国工业企业分布

Fig.1 Distribution of industrial enterprises in China in 2008

疆、青海、海南和西藏等地的工业企业最少,低于600个。

石油化工及炼焦、化学原料及化学制品制造、医药制造、金属(黑色金属和有色金属)冶炼及压延加工等工业污染较严重的企业占到我国规模以上(年产品销售收入500万元以上)工业企业数(426 113个)近12.53%^[8]。石油化工及炼焦工业规模以上企业以辽宁省为最多,有2 416个,占全国该行业规模以上企业总数的12.25%;化学原料及化学制品制造和金属冶炼及压延加工工业规模以上企业则以江苏省为最多,分别有4 943个和2 908个,占到17.51%和17.94%;而医药制造企业最多的是山东省,有665个,占10.19%。4个行业中位于西藏的企业数最少。从图2中可以看出,4类污染较严重行业规模以上企业主要集中于东部沿海,其中江苏省4类行业规模以上企业数均位列全国各地区前列。

根据《中国环境年鉴》(2002~2009年),2001~2008年,我国关停并转迁企业数由6 611迅速增加到22 488个,增速为1 984个/a,总数达到10万以上,仅2007年就约有2.5万个(图3)。8年期间,山西省关停并转迁企业数最多,达到12 000个以上;另外还有河北、江苏、浙江、山东、河南和重庆等地区关停并转迁企业数均超过6 000个。2008年,北

京、天津、上海、重庆这4个直辖市关停并转迁企业数分别占当年工业企业数的0.68%、0.50%、2.78%、2.66%,均小于全国的6%。已有的大量工业场地遗址,以及将来随城市化推进和产业结构调整而不断出现的工业遗址,尤其是发达地区的重污染行业遗留工业场地,将是未来我国城市必须面对的社会、经济和生态环境问题。

2 中国城市工业场地污染特征及污染研究现状

污染场地指因堆积、储存、转运、处理、处置等方式而承载了有害物质的,对人体健康和环境产生危害或具有潜在风险的空间区域^[9]。行业类型、工艺水平、企业历史、土壤特征、水文地质条件等均影响着城市工业场地污染特征^[10]。根据污染物类型大致可以将城市工业场地污染分为有机污染、无机污染及二者均存在的复合污染,其中有机污染物主要是指石油类、多环芳烃(PAHs)、有机氯农药、多氯联苯、二噁英等,无机污染物主要指Pb、Cd、Hg、As等重金属元素。工业场地污染存在与其他类型的土壤污染不同的特点,包括:①污染物可达到非常高浓度,且空间变异大;②以复合污染为主,常出现重金属和有机污染物共存;③污染区域不大,但可能污染土体深,修复难度高;④土壤和地下水均被污染。

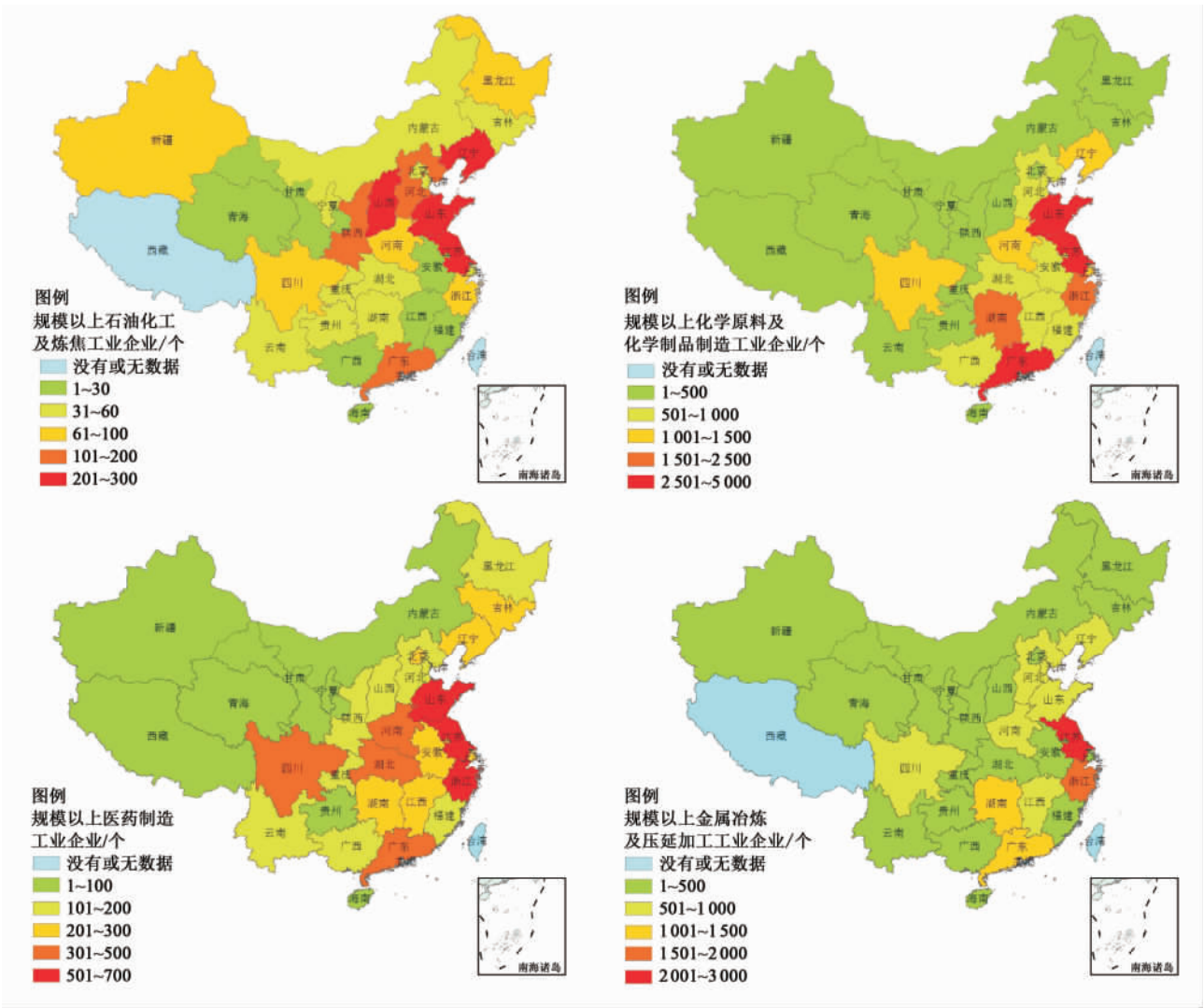


图 2 2008 年中国污染较重行业规模以上企业分布

Fig. 2 Distribution of above-scale enterprises of several serious pollution industries in China in 2008

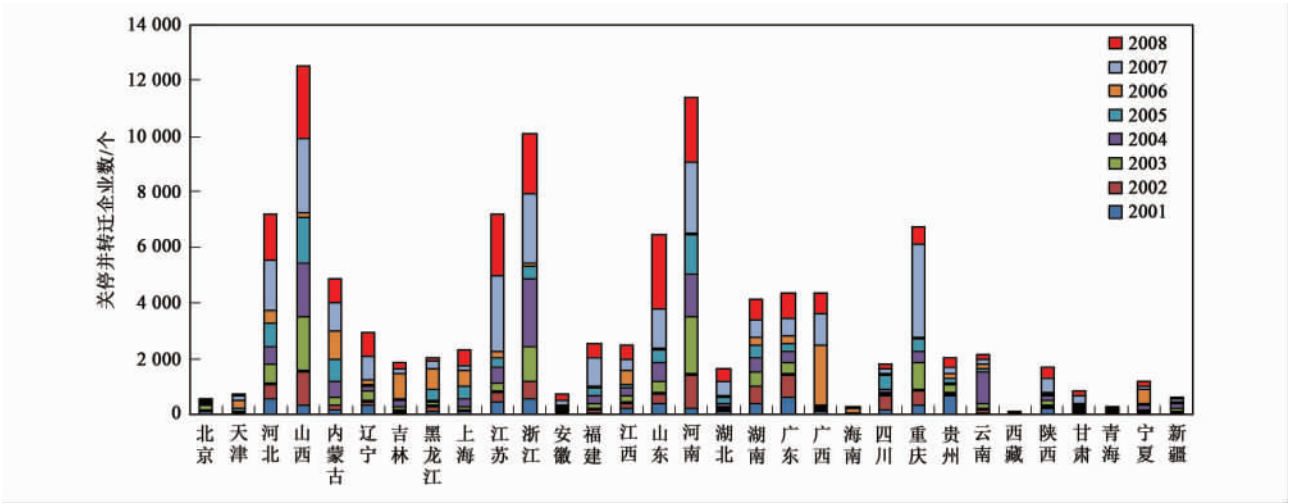


图 3 2001 ~ 2008 年中国关停并转企业数量变化情况

Fig. 3 Quantity of China's enterprises which were closed down, suspended, merged or switched to other lines of production, moved to other sites from 2001 to 2008

2000 年以后,我国城市工业污染场地问题才凸现,至今为止,开展场地环评工作的主要是北京、上海、南京、重庆等大中城市. 总结近年来我国在城市工业污染场地方面的研究与报道,主要结果如下.

(1)集中在表层土壤污染的调查研究

关于城市工业场地污染状况的研究集中于表层

0~20 cm 土壤,而对污染场地中建筑设施、机械设备、地下水状况的研究比较少. 工业污染场地表层土壤中,PAHs 平均浓度可以达到 $17.64\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表 1),远高于美国某煤气厂表层土中 PAHs 含量($4.18\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[11];重金属 Pb、Cu 浓度分别可达到 $10605\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $1098\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 这种高污染土壤中

表 1 中国部分城市工业场地污染情况¹⁾

Table 1 Contamination of some urban industrial sites in China						
地点	工业类型	污染介质	样品数	取样深度/cm	污染物及平均浓度 ¹⁾ /mg·kg ⁻¹	文献
南京	磷肥厂	土壤	1(混合)	0~10	Cu(417)、As(385)、PAHs(0.29)	[21,22]
南京	炼焦厂	土壤	1(混合)	0~10	Zn(1189)、PAHs(17.64)	[21,22]
南京	钢铁厂	土壤	1(混合)	0~10	Cd(0.92)、PAHs(1.77)	[21,22]
天津	塘沽化工区	土壤	(混合)	0~20	PAHs(5.99)	[23]
天津	汉沽化工区	土壤	(混合)	0~20	PAHs(3.37)	[23]
天津	大港采油区	土壤	(混合)	0~20	PAHs(1.45)	[23]
香港	工业区	土壤	18	0~5	PAHs(0.59,2.79*)	[24]
汕头	工业区	土壤	—	表层土	PAHs(0.58,1.26*)	[25]
广州	废弃化肥厂	土壤	3	0~10	PAHs(5.54*)	[26]
广州	某氮肥厂	土壤	33	0~60	PAHs(7.80*)	[27]
广州	电子厂	土壤	—	表层	PAHs(2.09)	[28]
上海	上南船厂	土壤	4	0~15	Zn(7952)、Cu(883)、Pb(752)	[29]
上海	浦东钢铁有限公司	土壤	11	0~15	Zn(16478)、Pb(697)、Cd(13)	[29]
上海	港口机械制造厂	土壤	11	0~15	Zn(3256)、Pb(1269)、Cd(24)	[29]
上海	江南造船厂	土壤	4	0~15	Zn(4893)、Cu(505)、Pb(976)、Cd(14)	[29]
厦门	湖里工业区电子厂	土壤	3(混合)	0~20	Ni(3511*)、Hg(7.76*)	[30]
厦门	湖里工业区机械区	土壤	2(混合)	0~20	Cr(857.7)、Cu(477.65)	[30]
厦门	工业区	土壤	(混合)	0~10	PAHs(4.97,8.84*)	[31]
沈阳	冶炼厂	土壤	1(混合)	15~20	Pb(10605)、Cd(73.64)、Cu(1098.29)、Zn(3552.34)、As(244.46)	[32]
沈阳	化工厂	土壤	1(混合)	15~20	Cr(1545.72)	[32]
北京	某农药厂	土壤	—	0~400	六六六(148.7*)、滴滴涕(67.4*)	[10]
北京	某农药厂	土壤	16	表层	六六六(440*)、滴滴涕(966*)	[33]
北京	某焦化厂	土壤	108	0~1200	PAHs(16417*)、BTEX(5402*)、As(24.42*)	未发表
常州	某化工厂	土壤	—	0~200	氯丹(4.16,73.60*)、灭蚊灵(1.06,47.50*)	[34]
常州	某厂	土壤、地下水	15	0~62	BTEX(7.82*)	[35]
—	某化工厂	土壤	60	20~100	氯丹(2927.95*)、灭蚊灵(61.90*)	[36]
—	某氯碱厂	土壤	148	0~400	VOC:四氯化碳、四氯乙烯和六氯丁二烯;SVOC:六氯乙烷和六氯苯	[37]
—	六六六生产厂	土壤	72	0-500	六六六(2287.6*)	[38]
—	六氯苯生产厂	土壤	72	0-500	六氯苯(25911.95*)	[39]
—	某石油化工厂	土壤、地下水	—	0~400	VOC、SVOC、TPH(总石油烃)	[40,41]
重庆	某铬盐化工厂(地下铬渣填埋场)	土壤	—	600~2400	Cr(136.85)	[42]
青海	化工厂(铬渣堆放场地)	土壤、地下水	—	0~1400	Cr(5164.64*)、六价 Cr(107.2mg/L)	[43]

1) * 表示最大值

的污染物会不断向下迁移,最终影响地下水^[12,13]. 在美国国家优先控制场地名录(National Priorities List, NPL)中,63%的污染场地实施了修复处理,同时进行土壤和地下水控制、处理的污染场地有427个,占清单总数的28%^[2]. 可见,土壤和地下水均受到污染的场地占有较大比重. 目前,我国对地下水污染的研究也刚起步,地下水污染的修复尚未开展^[14].

(2) 重金属和 PAHs 污染的研究较多

由于受到加工原料、加工工艺、最终产品等因素的影响,工业场地中污染物种类繁多. 然而,在收集到的相关研究中(表1),对重金属和 PAHs 进行单独研究的分别占到31%、28%,复合污染研究占到9%,而对苯系物(BTEX)、二噁英等强致癌物质的研究相对较少. 在美国超级基金计划中,1982~2005年财政年度中,针对重金属和 PAHs 的污染源处理工程仅仅占到23%^[2]. 在欧洲,受到重金属污染的场地占37%,受到 PAHs 污染的场地仅占到13%^[15].

(3) 开始关注城市搬迁工业场地的修复工作

近年来,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,如北京化工三厂土壤修复工程^[16]、重庆市启动的持久性有机污染物污染场地治理修复工程^[17]、常州市染化厂地块污染场地土壤及地下水修复工程项目^[18]、江苏省溧阳市光华化工有限公司持久性有机污染物污染场地清理修复项目^[19]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^[20]等. 但大部分修复工程采取的是挖掘和焚烧处置技术,其二次风险高且并不一定经济. 2008年,笔者在北京焦化厂修复示范工程中率先开展了我国城市工业污染场地化学氧化、生物通风等原位修复技术与装备的研究开发与工程中试.

3 欧美发达国家工业场地修复技术及对我国的启示

3.1 欧美发达国家工业场地修复技术的兴起

在工业化和城市化的过程中,欧美等发达国家较早关注了工业污染场地的修复问题. 欧洲环境署2006年统计数据显示^[15],约有300万个场地有潜在污染问题,其中有250万个场地对人和生态系统有健康威胁而需要修复. 据估计,每年约有21.1亿欧元用于污染场地的修复及管理工作. 在英国,2002

年有66 000 hm²的棕地,经过4年多的修复和开发再利用,2007年仍然有62 130 hm²^[44]. 据统计^[15],在欧洲,43%的污染场地采取了原位修复技术(生物、物理/化学、热处理技术),而采用异位修复技术(生物、物理/化学、热处理技术)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的最多,达到22%. 另外,将污染土壤作为废弃物而非可再生资源处理(包括挖掘-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%.

美国约存在294 000个污染场地^[45],其中,1982~2005年间,共有1 536个场地列入NPL. 仅2007年,美国超级基金项目耗费3.8亿美元用于场地修复项目^[46]. 据估计,美国完成所有污染场地的修复将需要投资2 089亿,且大部分场地修复需要经过30~35 a^[45]. 美国于20世纪80年代之后进行了大量的场地修复工程^[2]. 美国超级基金计划所实施的场地修复技术已经成为世界各国了解最新场地修复技术变化的重要窗口. 2002~2005年财政年度中,60%的污染源处理工程项目采用的是原位修复技术,比1982~2005年财政年度高了13个百分点. 这主要是因为原位修复具有无需挖运土壤、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. 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.

3.2 城市工业污染场地常见修复技术分析

污染场地修复技术是决定污染场地修复成败的关键环节^[47]. 工业污染场地修复技术的选择不仅受工业场地污染特征的影响,还受到政治、经济、社会等多种因素影响. 目前,污染土壤修复方法虽多,但部分技术因修复周期、二次风险、或其他限制条件而不适宜在工业污染场地中使用. 如焚烧过程中容易产生二噁英已被限制应用;植物修复技术因其修复深度和修复周期的局限很少应用于工业污染场地. 对于城市工业污染场地,受到城市土地经济价值的驱动,修复技术应该具有周期短、二次风险小、稳定性高、对土壤结构破坏性小(部分建筑用地要求)等特点. 下面对几种常见且比较适宜城市工业污染场地修复的技术进行阐述(表2、表3).

表 2 不同场地修复技术的比较
Table 2 Comparison of different site remediation technologies

序号	技术名称	类型	修复条件	适应对象 ¹⁾	估算费用 /元·t ⁻¹	估计修复 周期/月	优势	不足	备注
1	土壤气提/ 生物提气	原位和 异位	通风设备、 气体收集 与处理设备	SVOCs, VOCs, PAHs	150 ~ 800	6 ~ 24	针对挥发性有机 物效果好、可与 生物降解方法 联用	要求污染土层渗 透性强,地下水 位影响修复	难以达到高修 复效率(90%)
2	化学氧化	原位和 异位	氧化剂、注 入装置	VOCs, SVOCs, PAHs, PCBs, Pest., Diox/Fur.	300 ~ 1 500	<6	修复效率高、速 度快	难以深层处理	
3	植物修复	原位	特殊植物	SVOCs, VOCs, Inorg., H. M., PAHs, PCBs	100 ~ 500	>12	操作简便、修复 费用低	处理深度有限、 处理时间长	
4	微生物修复	原位和 异位	微生物、堆 置设备	SVOCs, VOCs, PAHs	250 ~ 750	6 ~ 24	操作简便、修复 效果好、环境 友好	不宜处理高浓度 污染物(>5%)	
5	热处理	异位和 原位	加热设备、 废气收集 装置	VOCs, SVOCs, PAHs, PCBs, Pest., Diox/Fur., Hg H. M., PAHs,	400 ~ 3 000	6 ~ 12	处理效率较高、 浓度范围适 应广	水分和土壤质 地影响处理 效率	该技术发展较 快,尤其是新 兴的热脱附法
6	固化/稳 定化	异位和 原位	修复剂、固 化设备	PCBs, Pest., Diox/Fur., Inorg.	300 ~ 3 000	<6	处理重金属效 果较好	难以处理有机 污染物,修复后 需要长期监测	随深度,成本 急剧增加,修 复难度提高
7	土壤淋洗	异位和 原位	水、化学溶 剂;清洗 设备	PAHs, PCBs, H. M., Diox/Fur.	75 ~ 210	<12	适宜砂性土壤、 费用较低、 常与其它修复 技术联用	扩散过程要求 准确控制(避免 污染物向非污 染区扩散)	欧洲应用较广 泛,美国限制 使用

1) Pest. (pesticides), Diox/Fur. (dioxin/furin), Inorg. (inorganic compounds), H. M. (heavy metals)

3.2.1 土壤气相抽提/生物通风

土壤气相抽提(soil vapor extraction, 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。SVE 技术是一种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。该技术的第一个专利产生于 20 世纪 80 年代^[48],当时被美国环保署认定为具有“革命性”的环境修复技术,具有成本低、可操作性强、不破坏土壤结构等特点,得到迅速发展。SVE 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%^[49]。从 1982 ~ 2005 年,美国 977 个超级基金场地中有 26% 的场地采用了 SVE 技术,是实际运用最多的场地污染修复技术。通常,利用 SVE 技术修复 1t 土壤,在美国需要 20 ~ 220 美元,在欧盟需要花费

20 ~ 60 欧元^[50]。

生物通风(Bioventing)则是继 SVE 后又一种“革命性”土壤修复技术,它实际上是生物增强式 SVE 技术,该技术结合了原位气相抽提与生物降解的特点,使土著微生物利用抽提过程中补充新鲜的氧对残余有机污染物进行好氧降解;也可以利用土壤渗流外加液态营养元素或其它氧源来强化降解。生物通风技术可以大大降低抽提过程尾气处理的成本,同时扩展了处理对象范围,不仅适用于处理挥发性有机物,而且适用于修复半挥发行有机物污染的土壤。由于土壤通风强化生物修复技术存在巨大的应用前景,美国于 1992 年对此开展了庞大的研究计划,在全美油区设立了 135 个现场生物通风修复计划,平均每处投资超过 500 万美元。欧洲、澳洲、加拿大、日本、南非、以色列、印度等地先后进行了与生物通风修复相关的研究和应用。

表 3 场地修复技术的工程案例

Table 3 Project cases of different site remediation technologies									
修复技术	地点	污染物及平均浓度 ¹⁾ /mg·kg ⁻¹	修复装备	修复材料	规模 /m ³	费用 /美元·m ⁻³	修复时间 (月)	修复效果	文献
SVE	美国,加州	TCA(3 530 [*]) Xylenes(941 [*])	SVE 装备	—	32 111	121	16	去除约 7.26t 污染物溶液	[75]
SVE	美国,密西根州	VOC(1 661.03 [*])	SVVS® 设备	—	16 285	24	12	去除率>81%	[76]
生物通风	美国,得克萨斯州,Kelly AFB	BTEX(52 [*]) TRPH (3 500 [*])	空气注入装置	—	22 937	5	6	BTEX(<0.36 mg·kg ⁻¹) TRPH(<84 mg·kg ⁻¹)	[77]
生物通风	美国,阿拉斯加州	BTEX TEPH	空气注入装置	—	3 440	20	6	BTEX(<0.5 mg·kg ⁻¹), TEPH 平均减少 80%,打井及运输增加成本	[77]
化学氧化	美国,亚拉巴马州,陆军仓库	TCE(1 760,20 100 [*])	Geo-Cleanse® 专利方法	Fenton 试剂	32 971	173	4	TCE 浓度降低到检测限以下	[78]
化学氧化	美国,南卡罗来纳州	PCE(0.150 [*])	Geo-Cleanse® 专利方法	Fenton 试剂	1 812	282	3	DNAPL 降解了 94%	[78]
化学氧化	美国,俄亥俄州	TCE(54,302 [*])	—	KMnO ₄	3 058	183	1	TCE 降低到检测限以下	[78]
化学氧化	北京焦化厂	PAHs(2 100)	自主开发的化学氧化修复设备	KMnO ₄	12 000	—	3	PAHs 去除 70% ~98%	待发表
化学氧化	美国,加利福尼亚,工业遗址	PAHs(1 800) PCP(3 300)	—	臭氧	8 361m ²	300 000 (总计)	1	PAHs 去除 67% ~99.5%; PCP 去除 39% ~98%	[78]
原位热脱附	美国,南卡罗来纳州	氯代烃溶液(3 000 [*])	—	—	39 759	22.17	12	去除 31t PCE 和 TCE	[79]
原位热脱附	美国,伊里诺斯州,A.G. Communication Systems	DCE (160 mg·L ^{-1*})、 TCE (130 mg·L ^{-1*})、 TCA(150 mg·L ^{-1*})	电加热装备	—	252 318	19.62	10	DCE (< 35.5mg·L ⁻¹) TCE (< 8.85 mg·L ⁻¹) TCA(<17.5 mg·L ⁻¹)	[80]
原位淋洗	美国,得克萨斯州	CTET(1 000 mg·L ⁻¹)	P&T 装备	Witconol 2722, Tergitol 15-S02	—	—	21	去除 276 L CTET,好于预期效果	[81]
原位淋洗	加拿大,魁北克省	切削油	P&T 装备	表面活性剂	1 800	667	12	去除 160 t 油	[81]

1) * 表示最大值; TCA(1,1,1-trichloroethane), BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylene), TRPH(total recoverable petroleum hydrocarbons), TEPH(total extractable petroleum hydrocarbons), TCE(trichloroethene), PCE(perchloroethylene), PCP(phenocyclidine), CTET(carbon tetrachloride), DCE(1,2-dichloroethene)

3.2.2 原位化学氧化技术

原位化学氧化修复技术是指将氧化剂(Fenton试剂、臭氧、过氧化氢、高锰酸钾等)注入或掺进地下环境中,通过氧化反应使地下水或土壤中的污染物质被破坏、降解成无毒或危害较小物质的化学处理技术。化学氧化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^[51,52]等特点,而被广泛地研究与应用。通常可应用于石油类碳氢化合物、苯、酚类、含氯有机溶剂、PAHs等^[53]在环境中长期存在,难于被生物降解的污染物质的修复。从2002~2005年财政年度,美国超级基金的126个污染源控制处理工程项目中,有10%的项目采用了化学(氧化/还原)处理技术,数量仅次于SVE和固化/稳定化技术。Liang等^[53]研究发现过硫酸盐能够有效去除土壤中的BTEX,尤其是苯,在用过硫酸钠处理70 min后,土壤中的苯几乎全部被去除。Ferrarese等^[54]比较了H₂O₂、改良的Fenton试剂、高锰酸钾和活化的过硫酸盐等氧化剂对沉积物中PAHs的氧化效果,发现H₂O₂、改进的Fenton试剂以及高锰酸钾对于沉积物中PAHs的去除率都较高,达到96%以上。在北京焦化厂污染场地原位修复示范工程中,笔者的研究发现应用高锰酸钾可以有效去除土体中的PAHs,修复效率可高达95%。

3.2.3 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和特定金属元素蒸发转化为气体,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、燃油、PAHs、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。热脱附过程并不处理掉污染物而只是将污染物变得更易后续处理。该技术对有机污染土壤修复具有普适性,且处理效率高(可达到99%以上)^[55]。但是,由于热脱附处理过程要求专业的设计和作、能耗较高、会破坏土壤生物系统,以及土壤水分、质地均影响蒸发过程^[56],因而该技术在脱附工艺和设备研发方面尚需改进。从2002~2005年财政年度,美国超级基金中有1%的污染源控制处理工程采取了热脱附技术,在近几年中(2002~2005年财政年度)比重有所提高,达到4%。

3.2.4 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从而降解土壤、污泥、固体废物以及地下水中有有机污染物

的方法,同时微生物可以通过改变环境条件或者直接改变金属元素形态而降低金属元素的毒性、增强金属元素的迁移能力。污染土壤微生物修复技术具有成本低、不破坏植物生长所需土壤环境、处理效果好、环境友好等特点^[57]。生物修复方法主要有生物堆技术、生物反应器技术、氧气强化技术等。目前,除了常规方式的高效降解菌的筛选和驯化外,利用分子生物学手段开展遗传调控机制和高效基因工程菌的研究已经成为生物修复技术研究的一个热点^[58,59]。刘春等^[60]通过绿色荧光蛋白标记法,研究了阿特拉津降解基因工程菌的特性。陆鹏等^[61]通过转座子介导同源重组的方法,构建了能同时降解六六六和甲基对硫磷的基因工程菌。Weyen等^[62]研究了基因工程菌(W629-TCE)与植物联用技术对TCE污染土壤的修复作用,认为可以有效促进TCE的生物降解。在生物修复过程中,通过调节温度及湿度、注入营养元素、提高氧气含量等优化措施,可以明显提高修复效率。总体上,对微生物修复技术的研究主要集中在对菌种的筛选和驯化、运用方法的拓新以及修复过程环境条件的控制和优化。

3.2.5 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,是一种完善且高效的修复方法,可运用到对有机物和重金属污染土壤的修复。淋洗剂主要有化学表面活性剂、生物表面活性剂、酸、碱或络合剂等。国际上最早于20世纪70年代后期出现了关于淋洗技术运用到修复地下含水层的报道^[63],而国内关于此技术的论述晚于国外近20年^[64~66]。1982~1985年,美国开展了表面活性剂淋洗方法研究,并确定表面活性剂增效修复可作为土壤和地下水有机污染治理技术^[67]。国内学者在淋洗技术方面集中于实验室模拟的机制研究^[68~73],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是目前淋洗技术的重要研究内容。通过对Alameda海军航空站遗址和Spartan化学公司超级基金场地的研究,淋洗技术对地下水非水相液体(NAPLs)污染的修复效率可以达到99%^[74]。虽然该方法具有不受污染物深度限制、修复效率高等特点,但是事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,主要是为防止污染物向未污

染区域扩散.

4 我国城市工业污染场地修复技术发展建议

我国城市工业污染场地修复蕴含着巨大的市场需求,然而,针对污染场地的修复技术及工程应用则刚刚起步,现阶段无论是引进国际上的技术还是自主开发技术都需要理性思考.成套引进国外的现成技术及装备,费用昂贵,会受到国外知识产权保护的制约,且缺乏适宜性.应该在借鉴国外成熟修复技术的基础上,从我国场地污染特征、国家经济社会发展、国家科研水平以及现阶段技术储备等多方面综合考虑修复技术的选择和发展方向.

4.1 发展高效、廉价、绿色和低能耗的修复技术

高效、廉价一直是修复技术发展的重要方向.如今,“节能减排”已经成为世界环境保护领域的主旋律.发展绿色修复技术既是环境保护本身的需要,同时也是降低修复成本的需要.如微生物修复技术通过自然界本身存在的发生过程而消除污染,且在修复过程中不破坏土壤的结构和生态功能,不产生二次污染,具有廉价、绿色、低能耗的特点.

4.2 应用多种修复技术集成的解决方案治理土壤污染

因为场地污染的复杂性,如污染物种类多、存在复合污染、污染物浓度变化范围大、土壤结构复杂且存在严重的空间差异性,这些给场地污染修复带来巨大挑战.单一的修复方法往往受到场地特征的限制,因而发展结合多种修复技术的集成解决方法,突破单一修复技术的局限性,如土壤淋洗-化学氧化联合修复技术、化学氧化-微生物联合修复技术、生物通风技术等,是未来场地修复的重要发展方向.

4.3 研发适合我国国情且具有自主知识产权的修复设备

“十一五”后期,国家高技术研究发展计划(863)项目和北京市等地方政府才开始支持土壤气提、化学氧化、热脱附、淋洗等修复设备的研发,至今为止,我国污染场地修复设备多停留在科研装备开发或实验样机中试阶段,修复设备的产业化应用甚少.欧美等国家的修复设备虽然先进,但价格昂贵且不一定适合在我国应用.我国的土壤类型多、污染场地复杂、污染特征各异,这对修复设备提出了更多和更高的要求,开发适合国情的修复设备应是我国污染场地修复领域的工作重心之一.

4.4 将污染场地的土壤及地下水作为有机整体设计修复方案

土壤与地下水有着不可分割的联系.通常,工业场地中土壤的污染最终会影响地下水质量.台湾立法机构重视土壤和地下水的关系,于2000年颁布并实施了《土壤及地下水污染整治法》,将土壤和地下水作为有机整体,进行污染防治管理.国内将土壤和地下水污染进行分别处理的现状,不符合环境的一体化保护思想.我国城市工业场地污染形势越来越严峻,土壤资源和地下水资源均面临巨大考验,必须将土壤和地下水综合考虑,设计出有机整体的修复方案,进行工业污染场地的修复工作.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear. Federal soil protection act and ordinance [EB/OL]. http://www.bmu.de/english/soil_conservation_contaminated_sites/downloads/doc/3286.php, 1999.
- [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. Brownfields technology primer: requesting and evaluating proposals that encourage innovative technologies for investigation and cleanup [R]. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, 2001.
- [6] 国家统计局城市社会经济调查司. 中国城市统计年鉴 2009 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2010.
- [7] 住房和城乡建设部计划财务与外事司. 中国城市建设统计年鉴 2008 年 [M]. 北京: 中国计划出版社, 2009.
- [8] 国家统计局工业交通统计司. 中国工业经济统计年鉴 2009 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2010.
- [9] 李发生, 颜增光. 污染场地术语手册 [M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [10] 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.
- [11] Yeom I T, Ghosh M M, Cox C D. Kinetic aspects of surfactant solubilization of soil-bound polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Environmental Science & Technology, 1996, **30**(5): 1589-1595.
- [12] Cousins I T, Gevaio B, Jones K C. Measuring and modelling the vertical distribution of semi-volatile organic compounds in soils. I: PCB and PAH soil core data[J]. Chemosphere, 1999, **39**(14): 2507-2518.
- [13] 陈静, 王学军, 陶澍. 天津地区土壤有机碳和粘粒对 PAHs 纵向分布的影响[J]. 环境科学研究, 2005, **18**(4): 79-83.
- [14] 赵勇胜. 地下水污染场地污染的控制与修复[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2007, **37**(2): 303-310.
- [15] 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.
- [16] 中国环境修复网. 北京原化工三厂土壤修复工程[EB/OL]. http://www.hjxf.net/case/2008/0807/article_2.html,2008.
- [17] 新华网. 重庆市双管齐下狠抓持久性有机污染物污染场地防治工作[EB/OL]. http://zt.xinhua023.com/sthb/Content/2009-04/03/content_189621.htm,2009.
- [18] 中国环境修复网. 彰化厂地块污染场地土壤及地下水修复工程项目[EB/OL]. http://www.hjxf.net/case/2010/0315/article_32.html,2010.
- [19] 常州市环境保护研究所. 常州将启动 POPs 污染场地清理修复工作[EB/OL]. http://www.czeri.com/news_show.aspx?newsid=549&newstypeid=1,2010.
- [20] 中国环境修复网. 中国石油兰州石化分公司硝基苯装置拆除污染土壤修复项目[EB/OL]. http://www.hjxf.net/case/2009/1201/article_29.html,2009.
- [21] 张孝飞,林玉锁,俞飞,等. 城市典型工业区土壤重金属污染状况研究[J]. 长江流域资源与环境,2005,14(4):512-515.
- [22] 俞飞,林玉锁. 城市典型工业生产区及附近居住区土壤中 PAHs 污染特征[J]. 生态环境,2005,14(1):6-9.
- [23] 焦文涛,吕永龙,王铁宇,等. 化工区土壤中多环芳烃的污染特征及其来源分析[J]. 环境科学,2009,30(4):1166-1172.
- [24] Chung M K, Hu R, Cheung K C, et al. Pollutants in Hong Kong soils: polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Chemosphere,2007,67(3):464-473.
- [25] 郝蓉,彭少麟,宋艳敏,等. 汕头经济特区土壤中优控多环芳烃的分布[J]. 生态环境,2004,13(3):323-326.
- [26] 杨秀虹,李适宇,李岚,等. 广州市工业、交通区表层土壤中多环芳烃分布特征初探[J]. 中山大学学报(自然科学版),2008,47(1):93-97.
- [27] 李慧,蔡信德,罗琳,等. 某氮肥厂场地土壤 PAHs 污染特征研究[J]. 农业环境科学学报,2009,28(4):702-706.
- [28] Maskaoui K, Hu Z, Zhou J, et al. Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in some agricultural, industrial and urban areas along Xiamen coastal waters, China[J]. Journal of Environmental Science,2006,18(2):318-322.
- [29] 龚惠红,邓泓,邓丹,等. 城市工业遗留地土壤重金属污染及修复研究[J]. 城市环境与城市生态,2008,21(2):30-33.
- [30] 陈江奖,林守雄,欧阳通. 厦门湖里工业区土壤重金属污染特征及淋溶特性分析[J]. 厦门大学学报(自然科学版),2007,46(3):376-381.
- [31] 芦敏,袁东星,欧阳通,等. 厦门岛表土中多环芳烃来源分析及健康风险评估[J]. 厦门大学学报(自然科学版),2008,47(3):451-456.
- [32] 王磊. 工业城市污染土壤评估技术应用研究[J]. 污染防治技术,2008,21(1):26-28.
- [33] 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.
- [34] 张瑜,吴以中,宗良纲,等. POPs 污染场地土壤健康风险评估[J]. 环境科学与技术,2008,31(7):135-140.
- [35] 谌宏伟,陈鸿汉,刘菲,等. 污染场地健康风险评价的实例研究[J]. 地学前缘,2006,13(1):230-235.
- [36] 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.
- [37] 郭观林,王翔,关亮,等. 基于特定场地的挥发/半挥发有机化合物(VOC/SVOC)空间分布与修复边界确定[J]. 环境科学学报,2009,29(12):2597-2605.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] 李凌波,林大泉,籍伟,等. 某石油化工厂区有机污染物的表征 II. 地下水[J]. 石油学报(石油加工),2001,17(6):84-90.
- [41] 李凌波,林大泉,曾向东,等. 某石油化工厂区有机污染物的表征 I. 土壤[J]. 石油学报(石油加工),2001,17(4):87-96.
- [42] 裴廷权,王里奥,钟山,等. 典型铬渣简易填埋场铬渣及土壤铬污染特征和处置分析[J]. 环境工程学报,2008,2(7):994-999.
- [43] 张厚坚,王兴润,陈春云,等. 高原地区铬渣污染场地污染特性研究[J]. 环境工程学报,2010,4(4):915-918.
- [44] DCLG. Previously-developed land that may be available for development: England 2007 [R]. London: Department for Communities and Local Government,2008.
- [45] Office of Solid Waste and Emergency Response. Cleaning up the nation's waste sites: markets and technology trends (2004 edition) [R]. Washington, DC: US Environmental Protection Agency,2004.
- [46] US EPA. Building on success: protecting human health and the environment (FY 2007 Superfund annual report) [R]. Washington, DC: US Environmental Protection Agency,2008.
- [47] 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.
- [48] Thornton J S, Wootan W L. Venting for the removal of hydrocarbon vapors from gasoline contaminated soil[J]. Journal of Environmental Science and Health,1982,17(1):31-44.
- [49] 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.
- [50] Wang L K, Hung Y, Shammass N K. Handbook of advanced industrial and hazardous wastes treatment[M]. Boca Raton: CRC Press,2009. 519-570.
- [51] Goi A, Kulik N, Trapido M. Combined chemical and biological treatment of oil contaminated soil[J]. Chemosphere,2006,63(10):1754-1763.
- [52] 高大文,卜春红,程国玲. 类 Fenton 预氧化强化多氯联苯污染土壤生物修复的研究[J]. 现代化工,2007,27(21):190-193.
- [53] Liang C, Huang C F, Chen Y J. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination[J]. Water Research,2008,42(15):4091-4100.

[54] Ferrarese E, Andreottola G, Oprea I A. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **152** (1) : 128-139.

[55] Office of Solid Waste and Emergency Response. How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites [R]. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, 1995.

[56] Office of Solid Waste and Emergency Response. A citizen's guide to in situ thermal desorption [R]. Washington, DC. : US Environmental Protection Agency, 1996.

[57] 程国玲, 李培军. 石油污染土壤的植物与微生物修复技术 [J]. 环境工程学报, 2007, **1** (6) : 91-96.

[58] 滕应, 骆永明, 李振高. 污染土壤的微生物修复原理与技术进展 [J]. 土壤, 2007, **39** (4) : 497-502.

[59] 叶国青, 唐文伟, 曾新平. 高效工程菌的构建及其降解有机农药的研究进展 [J]. 环境保护科学, 2010, (1) : 31-33.

[60] 刘春, 黄霞, 王慧. 绿色荧光蛋白标记阿特拉津降解基因工程菌的特性 [J]. 环境科学, 2006, **27** (7) : 1439-1443.

[61] 陆鹏, 洪源范, 洪青, 等. 遗传稳定型六六六、甲基对硫磷降解基因工程菌的构建及特性研究 [J]. 环境科学, 2008, **29** (7) : 1973-1976.

[62] Weyens N, Van Der Lelie D, Artois T, *et al.* Bioaugmentation with engineered endophytic bacteria improves contaminant fate in phytoremediation [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43** (24) : 9413-9418.

[63] Fortin J, Jury W A, Anderson M A. Enhanced removal of trapped non-aqueous phase liquids from saturated soil using surfactant solutions [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1997, **24** (3-4) : 247-267.

[64] 王晓蓉, 盛光遥. 有机粘土矿物对污染环境修复的研究进展 [J]. 环境化学, 1997, **16** (1) : 1-14.

[65] 戴树桂, 董亮. 表面活性剂对受污染环境修复作用研究进展 [J]. 上海环境科学, 1999, **18** (9) : 420-424.

[66] 高士祥. 环糊精和表面活性剂对有机污染物的增溶及在土壤修复中的应用研究 [D]. 南京: 南京大学, 1999.

[67] Sabatini D A, Knox R C, Harwell J H. Surfactant-enhanced DNAPLs remediation: surfactant selection, hydraulic efficiency, and economic factors [R]. Washington, DC: U. S. Environmental Protection Agency, 1996.

[68] 马满英, 施周, 刘有势. 生物表面活性剂修复 HOCs 污染土壤的研究进展 [J]. 生态学杂志, 2008, **27** (5) : 835-840.

[69] 欧阳科, 张甲耀, 戚琪, 等. 生物表面活性剂和化学表面活性剂对多环芳烃的生物降解作用研究 [J]. 农业环境科学学报, 2004, **23** (4) : 806-809.

[70] 卫泽斌, 郭晓方, 吴启堂. 化学淋洗和深层土壤固定联合技术修复重金属污染土壤 [J]. 农业环境科学学报, 2010, **29** (2) : 407-408.

[71] 杨建, 陈家军, 卢毅. 表面活性剂去除土壤和地下水中 LNAPLs 作用机制研究 [J]. 环境科学, 2009, **30** (7) : 2153-2159.

[72] Sun Y, Ji L, Wang W, *et al.* Simultaneous removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and copper from soils using ethyl lactate-amended EDDS solution [J]. Journal of Environmental Quality, 2009, **38** : 1591-1597.

[73] Chen J, Wang X, Hu J, *et al.* Numerical simulation of PAHs sorption/desorption on soil with the influence of Tween80 [J]. Journal of Environmental Sciences, 2006, **18** (4) : 716-720.

[74] Henry S M, Bennett C R. Field demonstration of surfactant-enhanced DNAPL remediation case studies [R]. San Diego: American Chemical Society, 2001.

[75] Office of Solid Waste and Emergency Response. Cost and performance report: soil vapor extraction at the Fairchild Semiconductor Corporation Superfund Site, San Jose, California [R]. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, 1995.

[76] Tetra Tech EM Inc. . Analysis of selected Enhancements for soil vapor extraction [R]. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, 1997.

[77] Parsons Engineering Science Inc. . Bioventing performance and cost results from multiple air force test sites [R]. Brooks: Air Force Center for Environmental Excellence, 1996.

[78] Office of Solid Waste and Emergency Response. Field applications of in situ remediation technologies: chemical oxidation [R]. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, 1998.

[79] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review [J]. Engineering Geology, 2001, **60** (9) : 371-380.

[80] Office of Solid Waste and Emergency Response. In situ thermal treatment of chlorinated solvents: fundamentals and field applications (EPA 2004) [R]. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, 2004.

[81] Office of Solid Waste and Emergency Response. In situ remediation technology: electrokinetics [R]. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, 1995.