

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021121502

陈芒, 籍龙杰, 杨顺美, 等. 有机磷农药污染土壤降解修复研究进展[J]. 环境化学, 2023, 42(5): 1484-1491.

CHEN Mang, JI Longjie, YANG Shunmei, et al. The research of organophosphorus pesticide degradation and remediation in soil[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (5): 1484-1491.

有机磷农药污染土壤降解修复研究进展*

陈芒^{1,2} 籍龙杰^{1,3} 杨顺美¹ 詹明秀¹ 李承志³
李书鹏³ 万梦雪¹ 焦文涛^{1,2}**

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085; 2. 中国科学院大学, 北京, 100049;
3. 北京建工绿色能源环境科技有限责任公司, 北京, 100015)

摘要 有机磷农药的大量生产和使用, 导致其在土壤环境中累积, 从而危害人类健康. 通常, 有机磷农药会在环境中发生光解、水解、生物降解等自然降解反应, 但对于较高浓度的有机磷农药污染, 其自然降解程度远远不足, 无法在短时间内实现污染土壤的安全利用, 因此发展了多种人工强化修复有机磷农药技术. 本文在解析有机磷农药自然降解机理的基础上, 综述了其主流的人工强化修复技术的原理与研究现状, 并对未来研究方向提出建议, 为有机磷农药降解人工强化技术的研究与工程应用提供技术支撑.

关键词 有机磷农药, 降解, 化学氧化, 耦合技术.

The research of organophosphorus pesticide degradation and remediation in soil

CHEN Mang^{1,2} JI Longjie^{1,3} YANG Shunmei¹ ZHAN Mingxiu¹ LI Chengzhi³
LI Shupeng³ WAN Mengxue¹ JIAO Wentao^{1,2}**

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 2. University of Chinese Academy of Science, Beijing, 100049, China; 3. Beijing Construction Engineering Group Green Energy Environmental Technology Co. Ltd., Beijing, 100015, China)

Abstract Massive production and usage of organophosphorus pesticides (OPPs) has led to their accumulation in the soil, which endangers human health. Normally, OPPs undergo decomposition reactions such as photolysis, hydrolysis, and biodegradation in the natural environment. But natural decomposition may be insufficient to achieve a safe level for highly contaminated soil by OPPs in a short period. A variety of OPPs remediation enhancement techniques have been developed. Based on the understanding of natural degradation mechanisms of OPPs, this paper reviewed the principles and technical advances in OPP remediation enhancement techniques, and gave suggestions on future research areas. This study will provide technical support for the scientific research and engineering of enhanced OPP degradation.

Keywords organophosphorus pesticides, degradation, chemical oxidation, coupling technique.

2021年12月15日收稿(Received: December 15, 2021).

* 国家重点研发计划资助项目(2020YFC1807405)和中国博士后科学基金(2019M660823)资助.

Supported by the National Key Research and Development Project (2020YFC1807405) and China Postdoctoral Science Foundation (2019M660823).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: 010-6284981, E-mail: wtjiao@rcees.ac.cn

有机磷农药(organophosphorus pesticides, OPPs), 是一类硫代羟基衍生物或有机酯类化合物^[1-2], 因其对胆碱酯酶较强的抑制活性而被广泛应用于害虫防治. 据 2020 年中国统计年鉴数据显示, 2008 年至 2020 年我国农药总产量年均近 300 万 t, 其中 OPPs 约占 80%^[3]. 在农业施用过程中, 由于喷洒、遗漏等方式使 OPPs 暴露在大环境中^[4-5], 并最终在沉降、迁移的作用下富集到土壤介质中, 造成累积和污染. 同时, 在我国“退二进三”和“产业转移”等政策的实施下, OPPs 生产企业的搬迁所遗留的污染地块, 也严重影响后续土地的开发和使用. 残留在土壤环境中的 OPPs 被人体吸收后, 抑制体内胆碱酯酶的活性, 造成神经生理功能紊乱, 对人类产生危害^[6], 因此开展 OPPs 污染土壤修复技术研究十分必要.

目前, 已有较多针对 OPPs 污染土壤的修复方法研究, 如对于毒死蜱^[7]、氧乐果^[8]、二嗪农^[9-11]、对硫磷^[12] 等的光催化氧化、微生物降解及协同修复等方法, 对其降解效率及关键影响因素进行了分析, 但多未考虑 OPPs 的自然降解过程. 因此, 本文梳理 OPPs 的自然降解过程, 重点阐述已有的人工强化修复技术的研究进展, 进而分析了人工强化修复技术的相互耦合作用, 并基于此对下一阶段的研究提出建议, 以期推动我国 OPPs 污染土壤人工强化修复技术的研究与应用.

1 自然降解反应(Natural degradation reaction)

OPP 通常在生产和使用过程中向土壤环境中传递污染. 企业生产过程中由于原辅材料的遗撒、泄露、排放等长期累积, 使 OPP 最终富集到土壤和地下水中. 在农业生产使用时, 喷洒的农药除少数被农作物吸收和作用于靶向生物外, 其余的 80%—90% 通过土壤吸附、大气挥发、降水淋溶以及生物富集等途径在土壤环境中积累^[13]. 同时, OPP 会在物理、化学、生物等自然因素的影响下发生光解、水解、微生物降解等过程, OPP 分子通过磷脂键结构的破坏逐步转化成无害的 CO_2 、 PO_4^{3-} 、 H_2O 等小分子, 降低残留浓度^[14]. 以下从光解、化学降解和微生物降解 3 个方面对 OPP 的自然降解过程进行解析.

1.1 自然光解

由于 OPP 分子结构中 P—S、P—O 键键能相对较低, 对光的敏感程度比其他农药更加明显, 在太阳光的作用下, OPP 分子吸收光量子形成激发态分子, 容易引发结构变化而生成其他物质, 可使土壤表层的部分 OPP 发生降解.

光解包括光电离、光解离、光异构化等反应, 又分为初级和次级反应. 反应物吸收光量子直接引发的变化为初级反应, 产生的活性中间体再引发其他反应的过程为次级反应. 如辛硫磷在 253.7 nm 波长的紫外光下照射 30 h, 发生初级反应生成一硫代特普中间产物, 继续照射 80 h 后, 中间产物又发生次级反应, 使其逐渐消失^[15]. 同时, 除了由光直接作用而发生降解外, 研究表明土壤中存在的 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe^{2+} 等催化剂和氧化剂都能对 OPP 的光降解起到促进作用, 即光催化反应. 例如李雪银^[16] 的研究用 TiO_2 做敌百虫和毒死蜱(CP)光降解催化剂, TiO_2 添加量越多, 两种 OPP 的降解率增加越明显, 即 TiO_2 对光降解有促进作用.

1.2 自然化学降解

大部分的 OPP 都属于酯类化合物, 偏酸性, 因此容易发生水化学降解. OPP 的水解包括酸性水解和碱性水解, 是羟基或羟基上的氢原子与磷原子相连的有机基团发生的取代反应, 且 OH⁻ 要比 H⁺ 取代容易的多, 因此碱性水解比酸性水解容易, 这与化学结构以及 OH⁻ 的氧化能力有关^[17]. 例如硫代磷酸脂类 OPP 在土壤中发生的碱性水解的化学反应如图 1 所示. 同时, 土壤中氧化物(如 O_3 、 H_2O_2 、 N_2O_x 以及有机质等)的存在会产生更多的 OH⁻, 从而促使 OPP 水解的发生. 如丁烯磷在 38 °C、pH 9.1 的纯水体中水解 50% 需 35 h, 而在土壤体系中水解 87% 只需 24 h^[18].

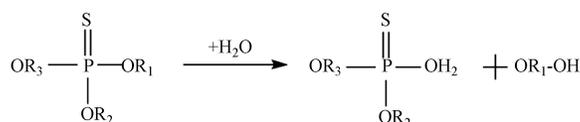


图 1 有机磷农药碱性水解过程

Fig.1 Alkaline hydrolysis process of organophosphorus pesticides

OPPs 进入土壤后,即使在没有微生物参与的情况下,有氧或无氧条件下都会发生氧化还原反应,它是与土壤自身的氧化还原电位(Eh)密切相关的,当土壤透气性好时,其 Eh 高,有利于氧化反应的进行,反之则有利于还原反应的进行.同时土壤含水量、土壤质地等均会影响土壤透气性能.另外,由于 OPPs 结构和性质的不同,在土壤中的氧化还原降解性能也不一样.例如特丁磷、甲拌磷、异丙胺磷等在土壤氧气充分时会很快氧化,而对硫磷、杀螟磷等则在厌氧条件下会很快分解.

1.3 自然微生物降解

土壤环境中微生物的作用也是 OPPs 降解的重要途径之一.土壤微生物系包括细菌、真菌、放线菌、藻类等,它们均对环境中的农药残留有降解作用,其中细菌由于其生化上的多种适应能力以及容易诱发突变菌株,从而在降解农药的微生物中占主导地位.

自然微生物降解方式可分为两种:一种是直接分解,微生物本身含有可降解该农药的酶系基因,通过酶促反应直接作用于 OPPs,降解过程可分为 3 步:化合物吸附于细胞膜表面、进入细胞膜、与细胞内的降解酶发生酶促反应,酶促反应的主要机制为脱氢、氧化、还原、合成等.另一种是微生物本身并无可降解该 OPPs 的酶系,可通过自身活动结合环境中的其他物质间接分解 OPPs,通过矿化、共代谢和种间协同作用等方式间接分解.

综上所述,土壤环境中残留的 OPPs 会在自然因素下发生降解过程,但由于化合物的稳定性和水溶性,仍会有大量农药残留在土壤环境中,自然降解仅适用于低浓度污染的自然恢复,无法满足高浓度污染土壤环境的快速降解.因此人们在自然降解原理的基础上通过人为的增强或改变降解环境来提高其降解效率.

2 人工强化修复技术(Artificial reinforcement repair technology)

人工强化修复技术是在其降解原理基础上更有针对性、目的地施加外界因素使其更高效、快速地降解土壤中 OPPs,满足污染土壤修复时间短的需求.

2.1 化学修复

2.1.1 水解修复

OPPs 的水解包括碱性水解和酸性水解.酸性水解使 OPPs 的硫代磷酸酯水解成二烷基磷酸,再进一步水解成正磷酸和硫化氢,然后再加石灰乳中和生成硫酸氢钙和磷酸钙.而碱性水解法是取代其单键结构上的有机基团,常用的碱解药剂有 NaOH 和石灰乳. Muff 等^[19]的研究表明,碱性条件比酸性或中性条件更容易发生水解,也可通过添加表面活性剂的方式来增加土壤中 OPPs 的水溶性进一步促进其水解反应的发生.且甲基对硫磷和马拉松比对硫磷和治螟磷的水解速率更快,也进一步表明 OPPs 分子结构的不同其降解效率也会不同.此外,温度的升高, Cu^{2+} 的添加等都会在同条件下促进 OPPs 的水解^[17].

前期对于 OPPs 水解的研究更多是应用于水体介质,在明晰其降解原理的基础上,有研究者通过向 OPPs 污染的土壤环境介质中添加一定量水分和碱解药剂提高土壤 pH 值来进行 OPPs 的降解研究,如于小新等^[20]向 OPPs 污染土壤中添加不等量的 25%NaOH 并加水搅拌将土壤环境调节至不同 pH 的碱性环境,得出在 pH 值为 12.5 的条件下甲拌磷和对硫磷的去除率最高可达 39.9% 和 20.8%.可以看出水解技术在土壤介质中对 OPPs 具有一定的降解效果但效果不高,且单一的水解技术对污染物的矿化度不高,容易产生毒性更强更持久的中间产物造成二次污染.但水解形成的中间产物一般更容易被氧化,例如 Zhu 等^[1]研究表明毒死蜱本身不易被氧化自由基所降解,但其与 NaOH 反应生成的 3-5-6-三氯吡啶-2-醇钠中间产物更容易被过硫酸盐氧化.因此将水解与其他技术的耦合应用对 OPPs 污染土壤的修复在经济和时间上都会有效提高.

2.1.2 化学氧化修复

利用化学药剂的强氧化作用可高效降解 OPPs,氧化剂产生的氧化自由基不仅使化学键断裂而破坏分子,并为他们的矿化提供了足够能量,可大幅度缩短修复时间,且修复更加彻底.常见的氧化药剂包括 O_3 、芬顿(Fenton)、过硫酸盐(persulfate, PS)等,但目前常用于研究 OPPs 污染土壤修复且效果较

好的主要为 PS 氧化剂及与其相结合的活化技术. 表 1 列出了几种不同 PS 活化技术对不同 OPPs 污染土壤的降解情况.

过硫酸盐(PS)是一种较稳定且具有选择性的氧化剂, 近年来在有机污染土壤修复中应用广泛. 但由于自身稳定性使其很难活化产生氧化自由基, 因此研究者探索了多种活化方式来激活 PS 产生自由基, 包括紫外线^[21]、热^[22]、碱^[23]、过渡金属^[24]和微波活化^[12, 25], 其激活反应过程如公式(1)所示.

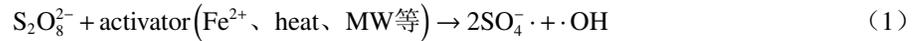


表 1 氧化法降解 OPPs 方法及降解情况

Table 1 Oxidation method and condition of OPPs

方法 Method	污染物 Pollutants	最佳反应条件 Optimal reaction conditions	降解率/% Degradation rate	影响因素 Influencing factors	相关文献 References
MW/PS	对硫磷	PS 浓度为 0.1 mmol·g ⁻¹ ; MW 60 °C; 80 min	77.3	温度、时间、PS 浓度、 腐殖酸含量、土壤水分	[12]
MW/PS	对硫磷	MW 80 °C; 土壤含水率 20%, 90 min	90	PS 浓度、温度、有机质含量、 土壤水分	[25]
UV/热/PS	二嗪农	C ₀ = 50 mg·kg ⁻¹ ; T = 65 °C; PS 剂量 250 mmol·L ⁻¹ ; t = 60 min	90	温度、时间、光照强度、 氧化剂、初始浓度	[11]
碱/Fenton/PS	CP/BCP	NaOH 7 mol·L ⁻¹ 、PS 0.21 mol·L ⁻¹ 、固/液=1	92/97	NaOH 浓度、PS 浓度、固液比	[1]

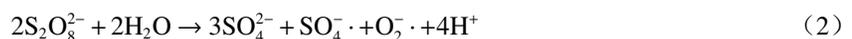
热活化使 PS 的 O—O 键在热辐射作用下断裂, 生成 SO₄^{·-}, 成为一种主要的活化方式. Rasoulifard 等^[11]在 PS 氧化法去除土壤中农药二嗪农的研究中, 对比分析了紫外线光照(UV)和热活化两种方式对 PS 的活化效果, 表明二者共同作用的效果最好, 并通过 Taguchi 分析法得出热和 UV 在对 PS 活化过程中各自的贡献率分别为 82.99% 和 2.23%, 可见温度是其活化的主要因素. 有研究称, 在酸性和中性条件下, PS 体系中与有机物发生反应的主要物质为 S₂O₈²⁻, 而碱性条件下为氧化自由基, 原因在于碱性条件有利于 PS 的活化, 其活化过程如公式(2—7)所示^[23]. ZHU 等^[21]的研究表明碱活化 PS 可有效降解 OPPs 毒死蜱和氯苯酚(丙溴磷的前驱体), 且增加 NaOH/PS 的比值可促进 PS 活化产生更多的氧化自由基, 提高降解率. 近两年又有研究者发现微波辐射对 PS 也有很好的活化作用, Miao 等^[12]对土壤中乙基对硫磷农药的降解研究表明在 60 °C 微波辐射温度下活化 PS 可降解 77.32% 的污染物, 而同样温度下去除微波后仅有 19.43% 的去除率, 表明微波对 PS 具有一定的活化作用. 同时 Kan 等^[25]的研究也通过降解效率和能源效率对常规加热和微波加热进行对比证明微波对 PS 的活化作用.

此外, 土壤环境中游离的 Fe/Mn 氧化物、SOM、Cl⁻以及过渡金属离子等均能一定程度促进 PS 活化^[26]. 并且不同污染物在不同活化方式下的效果明显不同, 如碱活化 PS 降解土壤中的 CP 和 BCP, 降解效率可达 92% 和 97%; 但在 Fe²⁺活化方式下, CP 可完全降解而 BCP 只有 60%^[1]. 表 2 列出 PS 各活化方法的原理与优缺点.

表 2 PS 不同活化方法的原理与优缺点

Table 2 The principle, advantages and disadvantages of activation methods of PS

活化方法 Activation methods	原理 Principle	优点 Advantage	缺点 Shortcoming	相关文献 References
热活化	O—O 键断裂	活化同时热降解	热能量需求高	[11, 27]
碱活化	链式反应	活化同时碱解	pH 要求高	[1, 28]
过渡金属	电子转移	不需额外能量	存在自身消解, 过量抑制反应	[29]
微波活化	水分子极化	能量需求低、耗时短、选择性强	成本高	[12]
自然因素	链式反应	随反应发生	存在自身消解	[27, 30]





2.2 微生物修复

土壤中土著微生物对 OPPs 的降解作用是缓慢且有限的,人们利用自然环境中微生物对 OPPs 的降解机理,对其降解菌进行目的性的筛查与培养,进而接种降解菌可加快 OPPs 的降解.在肯定微生物对 OPPs 降解作用的基础上,近年来从环境污染样品中分离出许多 OPPs 降解菌株,表 3 列出几种常见 OPPs 降解菌种及其最佳降解条件.

表 3 常见 OPPs 降解菌种及降解效果

Table 3 Common OPPs degrading strains and degradation conditions

菌种 Bacterium	降解污染物 Pollutants	最优降解条件 Optimal degradation conditions	降解率/% Degradation rate	相关文献 References
芽孢杆菌	辛硫磷	$T=35\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.5\text{--}8$, 接种量4.17%	99	[32]
苏云金杆菌	毒死蜱、三唑磷、乐果	$T=37\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=11$	81—94.6	[33]
短乳杆菌	二嗪农、甲基对硫磷	$T=42\text{ }^\circ\text{C}$, $t=24\text{ h}$	50	[34]
鞘脂单胞菌、短波单胞菌	毒死蜱、蝇毒磷	$T=60\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=10$	75.4	[35]
枯草芽孢杆菌、纤维化纤维 微生物、热带芽孢杆菌	敌敌畏	$\text{pH}=5\text{--}6$, $T=30\text{--}37\text{ }^\circ\text{C}$, 接种量2%—4%, 复合菌剂中3株菌最优配比4: 2: 3	60	[36]
假单胞菌、绿脓杆菌、	丙溴磷、毒死蜱、百治磷	$C_0=20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T=30\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7$	>90, 33—73	[37]
粪产碱菌、麻疹孪生球菌	乐果	$T=37\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7\text{--}8$, $t=14\text{--}16\text{ h}$	71.8, 54.9	[38]

生物修复是一种环境友好型修复技术,且该技术相对化学或物理修复技术成本低,对环境的二次污染小、土壤破坏性小,是一种可持续发展的绿色修复技术^[31].但由于降解菌在室内和自然界环境中的降解能力存在很大的差异,且反应周期较长,降解效率低,仅适用于低分子量污染的情况,在实际应用中限制因素较大.

2.3 物理修复

在 OPPs 污染土壤的人工强化修复技术应用中,除了以上在其自然降解原理的基础上施加外界条件促进其降解外,也有研究者利用促进其挥发的原理,使污染物从土壤介质中脱离出来,达到修复目的.

目前对于 OPPs 污染土壤的物理修复技术的研究主要为热脱附技术,即通过加热的方式使污染物从土壤中气化脱附出来集中处理的一种物理修复方法,已较多地应用于挥发性和半挥发性有机污染物.门晓晔^[3]利用该技术对农药厂周边甲拌磷、特丁硫磷和对硫磷的污染土壤进行研究,表明加热温度和停留时间是影响污染物脱附效果的主要因素,并采用 1000 °C 高温对尾气进行高温裂解处理,为热脱附技术应用于 OPPs 污染土壤的应用提供理论依据.在此基础上,杨成良^[39]将原位热脱附技术应用于有机磷农药厂污染场地的修复,污染物去除率可达 99.9%,取得远优于国家土壤修复标准的效果,并对施工过程中可能存在的问题进行提醒,为后续技术的应用实施提供借鉴.

3 多技术耦合应用(Multi-technology coupling application)

人工强化修复技术的降解率在自然降解的基础上得到了大幅提升,但单一的修复技术仍存在无法克服的缺陷,例如物理法修复不完全,化学法成本高、条件苛刻、运行维护复杂,生物降解效率低、作用时间长等.从而发展多技术耦合应用的技术研究,为 OPPs 污染土壤修复提供了新的思路.

对于中高浓度的污染体系,物理法可先去除部分 OPPs 使浓度降低或降解为更易被氧化的中间产物,在此基础上再进行化学处理,处理效率和处理费用都会得到改善. Huang 等^[40]对电动力修复与 Fenton 氧化、表面活性剂、生物技术以及超声波技术等联合技术对土壤中 OPPs 的降解进行论述,讨论了这几种耦合技术的原理、特点和适用范围.此外,超声波协同 O₃ 氧化与传统的生物滤膜法^[41]、UV 协同氧化剂^[42]、微波-Fenton-活性炭组合工艺^[43]、环糊精对水解的协同^[44]等物理化学耦合技术的应用都被证明较单一修复技术在降解效率上的提升.

植物和微生物修复都是廉价且有效的土壤污染修复方法,但二者在修复过程中均存在周期长、修复不完全等局限。对于微生物降解,单一菌落的修复效果不明显,复合菌又存在菌落间的相互作用,且外加功能菌与土著菌落也会产生竞争,影响处理效果。植物修复受土质、温度、水分、pH 等土壤环境影响大,容易受植物生长速度的限制。而植物与微生物耦合,可在植物根部形成一个特异的根际系统,直接或间接地吸收和降解土壤中的 OPPs,其原理在于植物为微生物提供良好的生存环境,增加可依附的表面积,且根际分泌物提供碳源并增加 SOM,有利于微生物的存活;同时微生物可将植物不能利用的污染物改变形态利于植物吸收或降低污染物的毒性而促进植物生长。二者相互提供有利条件,弥补各自在修复过程的不足,提高生物修复技术。Wang 等^[45]采用植物-微生物耦合技术对土壤中 CP 降解技术进行研究,通过筛选真菌和植物,得出其耦合技术比单一技术的降解率可提高 20% 左右的结论。Liu 等^[46]对人工湿地去除 OPPs 污染的分析中也提及植物-微生物的联用技术。

侯俊等^[47]对微生物耦合电化学、零价铁(ZVI)、植物及光催化等技术降解 CP 的运行效果、作用机理进行综述,表明耦合技术具有降解效率高、作用时间短、功能菌种有效富集等优势,为优化 CP 的修复技术提供科学依据。其中,单独从处理效率来看,微生物耦合光催化系统的效果是最好的,但受限于光催化技术严格的运行条件,目前在应用方面还具有一定的局限性;微生物耦合植物系统对 CP 降解效率较单一体系虽然也有所提高,但所需处理时间长且最优植物的选取与大面积栽培存在一定的难度,在应用推广方面也具有一定的局限性;微生物耦合 ZVI 对 CP 的降解效率高、作用时间短且运行能耗低,是最具应用前景的环境友好型处理技术。

4 结果与展望(Results and perspectives)

利用人工强化修复技术和耦合技术降解土壤中 OPPs 为农业发展对人类生活及生态环境带来的危害提供了有效处理方法,以上主要从方法原理和修复效果等方面对目前修复技术进行总结梳理,为以后土壤中 OPPs 修复技术的研究提供参考。根据现有研究基础,从理论和工程应用两方面对 OPPs 污染土壤修复技术的研究提出建议。

4.1 基础理论研究建议

(1)目前多数研究仅针对污染后 OPPs 的降解研究,对其在土壤中吸附迁移过程即污染过程的机理尚不明确。因此应在此基础上进行前趋性研究,以获得进一步的突破。

(2)不同化学结构的 OPPs 性质差异较大,降解路径和效果也会有所不同。后期研究应针对不同的结构进行差异化研究,以获得更高的时间和经济效益。

(3)耦合技术的应用目前更多的研究在于其降解效率的提升,对不同技术间耦合机理的研究较为薄弱,应进一步探明相互间促进作用的内在因素,以理论指导实践促进技术更好地应用于修复项目。

(4)土壤中 OPPs 降解的内在机理和降解动力学的研究还不成熟,有些研究仅对 OPPs 的降解过程进行了初步的探讨,因此掌握 OPPs 降解的内在机理和降解动力学还面临着巨大的挑战。

4.2 工程应用研究建议

(1)强化应用前的实验性研究。由于污染物性质、污染状况以及工程环境的多变复杂性,较难实现固定统一的工程应用参数,为提高工程应用的处理效果和实现节能降耗的绿色修复,可通过增加小试实验或中试实验对具体工程参数进行探索性研究,提高修复有效性。

(2)灵活处置多技术的耦合应用。在将两种或两种以上的技术协同进行时,应考虑不同技术结合时可能存在的问题,如前后处理顺序的不同是否会造成效果差异、在施工设备或实施条件上是否存在制约因素等。

(3)增强理论研究与实际应用的结合。例如对于微生物降解技术,随着分子生物学技术的发展,可利用基因工程技术定向分解和培育可降解菌株,但由于降解菌在室内和自然环境中的降解能力存在很大的差异导致微生物修复的局限性。因此,如何将理论研究更好地应用于实际工程,是值得关注的方向。

参考文献 (References)

- [1] ZHU C Y, ZHU F X, WANG F W, et al. Comparison of persulfate activation and Fenton reaction in remediating an organophosphorus pesticides-polluted soil [J]. *Pedosphere*, 2017, 27(3): 465-474.
- [2] WANG J W, TENG Y G, ZHANG C X, et al. Activation of manganese dioxide with bisulfite for enhanced abiotic degradation of typical organophosphorus pesticides: Kinetics and transformation pathway [J]. *Chemosphere*, 2019, 226: 858-864.
- [3] 门晓晔. 有机磷农药污染土壤风险评估及热脱附修复研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2016.
MEN X Y. Risk assessment and thermal desorption of organophosphorus pesticide contaminated soils[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2016(in Chinese).
- [4] 李凯, 潘宁, 梅如波, 等. 泰安市大气挥发性有机物污染特征及来源解析 [J]. *环境化学*, 2022, 41(2): 482-490.
LI K, PAN N, MEI R B, et al. Characteristics and source apportionment of ambient volatile organic compounds in Taian [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(2): 482-490(in Chinese).
- [5] 庄红娟, 周鹏飞, 陈弘扬, 等. 农田9种农药残留特征及对土壤环境指标影响 [J]. *环境化学*, 2021, 40(8): 2439-2449.
ZHUANG H J, ZHOU P F, CHEN H Y, et al. Characteristics of soil pesticide residues and their influence on soil environmental indicators [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(8): 2439-2449(in Chinese).
- [6] WEE S Y, ARIS A Z. Ecological risk estimation of organophosphorus pesticides in riverine ecosystems [J]. *Chemosphere*, 2017, 188: 575-581.
- [7] FEMIA J, MARIANI M, ZALAZAR C, et al. Photodegradation of chlorpyrifos in water by UV/H₂O₂ treatment: Toxicity evaluation [J]. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2013, 68(10): 2279-2286.
- [8] 凌文翠. 水中典型有机磷农药的预处理方法及机理研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2011.
LING W C. Pretreatment of organophosphorous pesticides in water: Methods and Mechanisms [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2011(in Chinese).
- [9] FADAEI A, DEGHANI M, MAHVI A, et al. Degradation of organophosphorus pesticides in water during UV/H₂O₂ treatment: Role of sulphate and bicarbonate ions [J]. *E-Journal of Chemistry*, 2012, 9: 958750.
- [10] BADAWEY M I, GHALY M Y, GAD-ALLAH T A. Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater [J]. *Desalination*, 2006, 194(1/2/3): 166-175.
- [11] RASOULIFARD M H, AKRAMI M, ESKANDARIAN M R. Degradation of organophosphorus pesticide diazinon using activated persulfate: Optimization of operational parameters and comparative study by Taguchi's method [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 57: 77-90.
- [12] MIAO D, ZHAO S, ZHU K C, et al. Activation of persulfate and removal of ethyl-parathion from soil: Effect of microwave irradiation [J]. *Chemosphere*, 2020, 253: 126679.
- [13] 杨璇. 珠江河口水体常见有机磷农药污染现状及风险评价[D]. 广州: 暨南大学, 2011.
YANG X. Organophosphate pesticide residue monitoring and risk assessment in the Pearl River Estuary[D]. Guangzhou: Jinan University, 2011(in Chinese)
- [14] STANGROOM S J, COLLINS C D, LESTER J N. Abiotic behaviour of organic micropollutants in soils and the aquatic environment. A review: II. transformations [J]. *Environmental Technology*, 2000, 21(8): 865-882.
- [15] 戴树桂. 环境化学[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 2006.
DAI S G. Environmental chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2006(in Chinese).
- [16] 李雪银. TiO₂和ZnO光催化有机磷农药敌百虫及毒死蜱的降解效应[D]. 南京: 南京林业大学, 2015.
LI X Y. The photocatalytic degradation of trichlorfon and chlorpyrifos by TiO₂ and ZnO[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2015(in Chinese).
- [17] 刘媛. 典型有机磷农药的水解行为研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2016.
LIU Y. The hydrolysis behavior of typical organophosphorus pesticides[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2016(in Chinese).
- [18] H. H. 麦尔尼科夫, 等著. 李巍岷, 等译. 农药与环境[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985.
H. H. Melnikov. Pesticides and the environment [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1985(in Chinese).
- [19] MUFF J, MACKINNON L, DURANT N D, et al. Solubility and reactivity of surfactant-enhanced alkaline hydrolysis of organophosphorus pesticide DNAPL [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 27(3): 3428-3439.
- [20] 于小新, 田齐东, 卜凡阳, 等. 有机磷农药污染土壤的氧化及水解修复技术初步研究 [J]. *绿色科技*, 2020(14): 152-155.
YU X X, TIAN Q D, BU F Y, et al. Preliminary study on oxidation and hydrolysis remediation technology of organophosphorus pesticide contaminated soil [J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2020(14): 152-155(in Chinese).
- [21] XIAO Y J, ZHANG L F, ZHANG W, et al. Comparative evaluation of iodoacids removal by UV/persulfate and UV/H₂O₂ processes [J]. *Water Research*, 2016, 102: 629-639.
- [22] FANG G D, DIONYSIOU D D, ZHOU D M, et al. Transformation of polychlorinated biphenyls by persulfate at ambient temperature [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(5): 1573-1580.
- [23] FURMAN O S, TEEL A L, WATTS R J. Mechanism of base activation of persulfate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16): 6423-6428.
- [24] ZHU C Y, FANG G D, DIONYSIOU D D, et al. Efficient transformation of DDTs with persulfate activation by zero-valent iron nanoparticles: A mechanistic study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 316: 232-241.

- [25] KAN H S, WANG T C, YU J X, et al. Remediation of organophosphorus pesticide polluted soil using persulfate oxidation activated by microwave [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401: 123361.
- [26] YU M, TEEL A L, WATTS R J. Activation of peroxydisulfate by subsurface minerals [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2016, 191: 33-43.
- [27] 李旭伟. 热活化过硫酸盐对水体和土壤中毒死蜱的化学氧化研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2016.
LI X W. Removal of chlorpyrifos via thermo activated persulfate oxidation processes in water and soil[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2016(in Chinese).
- [28] FURMAN O S, TEEL A L, AHMAD M, et al. Effect of basicity on persulfate reactivity [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2011, 137(4): 241-247.
- [29] KU Y, LIN H S. Decomposition of phorate in aqueous solution by photolytic ozonation [J]. *Water Research*, 2002, 36(16): 4155-4159.
- [30] FANG G D, CHEN X R, WU W H, et al. Mechanisms of interaction between persulfate and soil constituents: Activation, free radical formation, conversion, and identification [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(24): 14352-14361.
- [31] MARICAN A, DURÁN-LARA E F. A review on pesticide removal through different processes [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25(3): 2051-2064.
- [32] 孟迪. *Bacillus amyloliquefaciens* YP6在降解有机磷农药中的作用及机理 [D]. 无锡: 江南大学, 2020.
MENG D. The role and mechanism of *Bacillus amyloliquefaciens* YP6 in the degradation of organophosphorus pesticides [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2020(in Chinese).
- [33] AMBREEN S, YASMIN A, AZIZ S. Isolation and characterization of organophosphorus phosphatases from *Bacillus thuringiensis* MB497 capable of degrading chlorpyrifos, triazophos and dimethoate [J]. *Heliyon*, 2020, 6(7): e04221.
- [34] ZHANG Y H, XU D, LIU J Q, et al. Enhanced degradation of five organophosphorus pesticides in skimmed milk by lactic acid bacteria and its potential relationship with phosphatase production [J]. *Food Chemistry*, 2014, 164: 173-178.
- [35] SANTILLAN J Y, ROJAS N L, GHIRINGHELLI P D, et al. Organophosphorus compounds biodegradation by novel bacterial isolates and their potential application in bioremediation of contaminated water [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 317: 124003.
- [36] 张亚亚. 有机磷农药降解菌的筛选及菌剂的制备 [D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2019.
ZHANG Y Y. Screening of bacteria for degradation of organophosphorus pesticides and preparation of fungicides [D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2019(in Chinese).
- [37] SIRIPATTANAKUL-RATPUKDI S, VANGNAI A S, SANGTHEAN P, et al. Profenofos insecticide degradation by novel microbial consortium and isolates enriched from contaminated chili farm soil [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(1): 320-328.
- [38] 姜华, 石爽, 胡晓静. 有机磷农药降解菌的筛选及其降解能力的研究 [J]. 辽宁师范大学学报(自然科学版), 2011, 34(1): 93-97.
JIANG H, SHI S, HU X J. Selection and degradation capacity analysis of organophosphorus pesticide degradation strains [J]. *Journal of Liaoning Normal University (Natural Science Edition)*, 2011, 34(1): 93-97(in Chinese).
- [39] 杨成良. 原位热脱附技术在有机磷农药污染场地修复中的应用及二次污染防治措施 [C]. 中国环境科学学会, 中国天津, 2021.
YANG C L. Secondary pollution control for organophosphorus pesticide contaminated soil remediation using in-situ thermal desorption [C]. Chinese Society for Environmental Sciences, Tianjin, 2021(in Chinese).
- [40] HUANG D Q, XU Q, CHENG J J, et al. Electrokinetic remediation and its combined technologies for removal of organic pollutants from contaminated soils [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7(5): 4528-4544.
- [41] 杨燕. O_3/US 与生物法组合降解有机磷农药废水研究 [D]. 上海: 上海师范大学, 2011.
YANG Y. Study on degradation of organophosphorus pesticide wastewater by combination of O_3/US and biological method [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2011(in Chinese).
- [42] 梁欣然. 多种UV-AOPs工艺降解马拉硫磷与马拉氧磷的动力学及机理研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
LIANG X R. Comparison of photochemical degradation characteristics of malathion and malaoxon via UV assisted advanced oxidation processes in aqueous solution [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018(in Chinese).
- [43] 李亚峰, 春艳, 张晓宁, 等. 微波-Fenton-活性炭法降解有机磷农药混合废水试验研究 [J]. *工业水处理*, 2012, 32(3): 45-47,51.
LI Y F, CHUN Y, ZHANG X N, et al. Experimental study on the treatment of organophosphorus pesticide mixed wastewater by microwave-Fenton-activated carbon process [J]. *Industrial Water Treatment*, 2012, 32(3): 45-47,51(in Chinese).
- [44] LETORT S, BOSCO M, CORNELIO B, et al. Structure-efficiency relationships of cyclodextrin scavengers in the hydrolytic degradation of organophosphorus compounds [J]. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2017, 13: 417-427.
- [45] WANG X, HOU J W, LIU W R, et al. Plant-microbial remediation of chlorpyrifos contaminated soil [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 2021, 56(10): 925-931.
- [46] LIU T, XU S R, LU S Y, et al. A review on removal of organophosphorus pesticides in constructed wetland: Performance, mechanism and influencing factors [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 651: 2247-2268.
- [47] 侯俊, 王岩博, 张明, 等. 微生物-物化耦合降解毒死蜱研究进展 [J]. *水资源保护*, 2021, 37(2): 15-20,42.
HOU J, WANG Y B, ZHANG M, et al. Research progress on degradation of chlorpyrifos by microbial-physicochemical coupling method [J]. *Water Resources Protection*, 2021, 37(2): 15-20,42(in Chinese).