

# 我国农药生产场地污染土壤修复技术研究进展

朱国繁<sup>1,2</sup>, 应蓉蓉<sup>3\*</sup>, 叶茂<sup>1\*</sup>, 张胜田<sup>3</sup>, 夏冰<sup>4</sup>, 钱家忠<sup>2</sup>, 蒋新<sup>1</sup>

(1. 中国科学院南京土壤研究所, 江苏南京 210008; 2. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽合肥 230009;

3. 生态环境部南京环境科学研究所, 江苏南京 210042; 4. 安徽省环境科学研究院, 安徽合肥 230022)

**摘要:** 我国是农药生产和使用大国, 随着“退二进三”、“退城进园”等政策的深入实施, 在许多城郊等地出现了大量由于企业关闭、搬迁遗留下的农药污染场地, 这些场地土壤中残留有高浓度高毒性复合农药污染物, 给生态环境安全和人体健康带来了较严重的风险隐患。随着《中华人民共和国土壤污染防治法》的颁布和实施, 加速开展针对这类农药污染场地土壤修复技术的研究十分必要和迫切。在介绍农药污染场地现状的基础上, 综述了近年来我国农药污染场地土壤物理、化学及生物修复技术的研究进展, 指出现有研究的不足, 在预测未来修复技术的发展趋势的同时提出了相关建议, 以期为我国农药污染场地土壤绿色修复技术的发展提供科学依据。

**关键词:** 农药污染; 场地土壤; 修复技术; 综述

**中图分类号:** X      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0564-3945(2021)02-0462-12

DOI: 10.19336/j.cnki.trtb.2020073102

朱国繁, 应蓉蓉, 叶茂, 张胜田, 夏冰, 钱家忠, 蒋新. 我国农药生产场地污染土壤修复技术研究进展 [J]. 土壤通报, 2021, 52(2): 462 - 473

ZHU Guo-fan, YING Rong-rong, YE Mao, ZHANG Sheng-tian, XIA Bin, QIAN Jia-zhong, JIANG Xin. Research Progress on Remediation Technology of Contaminated Soil in Pesticide Production Sites in China[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2021, 52(2): 462 - 473

我国是农药生产和使用大国, 由国家统计局统计, 农药生产和使用大省主要集中在中东部的江苏、山东、河南、湖北、湖南、安徽、广东、江西、河北、黑龙江等省。随着《土壤污染防治行动计划》、《中华人民共和国土壤污染防治法》等法律法规深入实施, 在很多城郊出现了大量由于企业搬迁、关闭导致的农药污染场地, 据统计仅在长江三角洲(江苏、浙江、安徽、上海)就有近 500 家, 这些场地土壤中残留的高浓度高毒性复合农药污染物, 已对生态环境安全和人体健康带来了极大的风险隐患。现有多种修复技术修复此类农药污染场地土壤, 但针对不同污染区域、污染源和污染程度的农药污染场地土壤进行修复还需要大量的理论依据和科学验证。因此, 本文从物理、化学和生物层面对相关土壤修复技术进行总结、判断和评述, 以期能为农药污染场地土壤修复提供科学依据, 对农药类污染场地土壤科学合理的再开发利用提供科学参考。

## 1 我国农药生产场地土壤污染现状

### 1.1 我国农药生产历史、种类和特点

农药, 是指用于预防、消灭或者控制农、牧、林、渔业等中病、虫、草和其他有害生物为害, 由化学合成或者来源于生物及其他天然物质的一种或者几种物质的混合物及其制剂。我国农药生产历史经历了从最初有机氯农药、有机磷农药、氨基甲酸酯类农药, 再到菊酯类农药的发展衍化过程<sup>[1-2]</sup>; 这一过程一方面受到了履行斯德哥尔摩国际公约的影响, 另一方面是向着更加靶向高效、对人类低毒、可快速降解、成本低廉等方向发展的要求驱使。依据理化性质与用途特征不同, 可将我国农药主要种类划分为表 1。

根据《中国农村统计年鉴》统计数字, 2016 年我国农药产量高达 378 万吨, 占世界 1/3 以上; 2018 年农药使用量达 150.4 万吨, 全国农田农药平均施用量超过 14 kg hm<sup>-2</sup>。全国各地农药用量差异很

收稿日期: 2020-07-31; 修订日期: 2020-11-14

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018FYC1803100)、2017 年度江苏省环保科研重点项目(2017005)、2017 年江苏省农业科技自主创新基金项目(CX(17)3047)、国家自然科学基金面上项目(41771350)和中国科学院青年创新促进会项目(2018350)资助

作者简介: 朱国繁(1995-), 女, 安徽安庆人, 研究生在读, 主要研究方向为农药污染场地的微生物修复。E-mail: zhuguoan@issas.ac.cn

\*通讯作者: E-mail: yrr@nies.org; yemao@issas.ac.cn

表 1 我国主要农药种类、性质与用途  
Table 1 Classification and application of main pesticides in China

农药名称 Pesticide	理化性质 Physicochemical property	主要种类 Variety	用途 Application
有机氯类农药	半挥发性; 脂溶性强, 难溶于水; 氯苯架构稳定, 不易为体内酶降解, 在生物体内消失缓慢	六六六、滴滴涕、六氯苯、林丹、七氯、氯丹、艾氏剂、狄氏剂、灭蚁灵、毒杀芬、三氯杀螨砒、三氯杀螨醇、杀菌剂五氯硝基苯、百菌清、道丰宁、松节油为原料的茚烯类、毒杀芬、以萘烯为原料的冰片基氯	农林业杀虫剂
有机磷类农药	挥发性强, 有大蒜味; 多为油状液体, 微溶于水, 易溶于有机溶剂(苯、丙酮、乙醚、三氯甲烷及油类); 遇碱破坏	毒死蜱、乙酰甲胺磷、乐果、丙溴磷、敌敌畏、敌百虫、啶硫磷、马拉硫磷、草甘膦	防治植物病、虫、害
拟除虫菊酯	多不溶于水或难溶于水, 可溶于多种有机溶剂; 对光热和酸稳定, 遇碱(pH > 8)时易分解	高效氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、氯氰菊酯、联苯菊酯和氯菊酯、胺菊酯、右旋反式烯丙菊酯	杀灭棉花、蔬菜、果树、茶叶等农作物类害虫
酰胺类化合物	多为无色晶体; 可以溶解有机和无机化合物, 是良好的溶剂	乙草胺、丁草胺	农业杀虫剂
苯氧羧酸类	呈弱酸; 微溶于水	2, 4-D 丁酯、2 甲 4 氯、2, 4-D 丙酸、2 甲 4 氯丙酸、2, 4-D 丁酸、2, 4-D、2, 4-D 异辛酯、啶禾灵、精啶禾灵、禾草灵、吡氟禾草灵、精吡氟禾草灵、恶唑禾草灵、氟吡甲禾灵、恶草醚、氟氟草酯、炔草酯	农作物、森林和草场防除杂草
氨基甲酸酯	在水中溶解度较高; 在酸性环境下稳定, 遇碱性环境分解; 具有致癌性	灭多威、克百威、杀螟丹、丁硫克百威	农业广谱杀虫、杀螨、除草剂
新烟碱类	纯品为无色油状液体, 有焦灼味, 工业品为黄色、棕色; 溶于水、乙醇、氯仿、乙醚油类	噻虫嗪、吡虫啉、噻虫胺、啉虫脒、噻虫啉、呋虫胺、烯啶虫胺	害虫防治
三嗪类	在中性、弱酸、弱碱中稳定, 高温下能被强酸和强碱水解	莠去津、环嗪酮、嗪草酮、扑灭通、扑草净、西玛津、阿特拉津、特丁津、扑灭津、草达津、特丁通、莠灭净、扑草净、扑莠净、杀草净	农业除草剂

大, 例如 2009 年江苏、安徽、广东、河南、湖北、湖南、江西、河北、山东等 9 个省农药消费总量超过 8.5 万吨, 占全国农药消费总量的 61.7%, 而同期西北部 7 个省(甘肃、内蒙古、宁夏、青海、陕西、西藏和新疆)使用量仅占全国总量的 5.4%。总体上, 我国东南部地区农药产量和消费量普遍高于西北地区。

## 1.2 农药污染场地土壤现状

被《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》首批列入的受控制的 12 种持久性有机污染物 (POPs, Persistent Organic Pollutants) 中有 9 种为有机氯杀虫剂, 这 9 种杀虫剂为艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、滴滴涕 (DDTs, Dichlorodiphenyltrichloroethane)、六氯苯、七氯、氯丹、灭蚁灵、毒杀芬。其中有机氯农药六六六 (HCHs, Hexachlorocyclohexane) 和 DDTs 在我国的总产量 (从 20 世纪 50 年代至 1983 年) 曾分别达 490 万吨和 40 万吨, 占世界生产量的 33% 和 20% 左右<sup>[9]</sup>。随着《土壤污染防治行动计划》、《中华人民共和国土壤污染防治法》等法律法规的深入实施, 鼓励中心城市“退二进三”“退城进园”, 以协调城市市区用地结构, 加快经济结构调整为目的, 减少第二产业工业企业用地比重, 将老城区工业企业搬迁至工业园区或郊区、开发区, 其

中包括改造和关闭大批与农药生产相关的污染企业, 这些企业停产或搬迁后留下了大量农药污染场地, 成为环境风险极大的潜在污染源。因此开展此类农药污染场地土壤修复研究对保护土壤资源十分必要。统计国内一些农药污染场地相关情况, 如表 2 所示。

这些农药污染场地土壤中, 最主要的农药污染物以 DDTs 和 HCHs 等有机氯农药为主, 集中在长江三角洲地区 (简称长三角) 和我国东北地区。其中长三角作为我国第一大经济区, 历来是农药原药的主产区, 总产量长年占据全国的 50% 左右。据统计 (国家重点研发计划项目, 2018FYC1803100), 长三角农药污染场地地面广量大 (其中江、浙、皖、上海地区农药污染地块高达 475 块), 尤其是江苏省, 农药地块总计达 326 处, 其中废弃的农药生产企业超 100 家, 其土壤高风险污染物如 1,2-二氯苯、氯苯、4-氯苯胺、间-硝基氯苯、邻-硝基氯苯&对硝基氯苯、 $\beta$ -六六六和 p, p'-滴滴伊最高浓度可分别达到 15800 mg kg<sup>-1</sup>、11600 mg kg<sup>-1</sup>、467.54 mg kg<sup>-1</sup>、743.23 mg kg<sup>-1</sup>、8260 mg kg<sup>-1</sup>、65.86 mg kg<sup>-1</sup> 和 14.69 mg kg<sup>-1</sup>, 均超出我国土壤环境风险管控值范围。此类农药污染场地具有生产历史长、污染组分复杂、土壤粘度高等特点, 相比一般污染场地土壤, 危害

表 2 国内不同农药生产场地土壤中农药含量  
Table 2 Pesticide contents in soil of different pesticide production sites in China

农药场地 Pesticide site	农药类别及浓度 Type and concentration of pesticides (mg kg <sup>-1</sup> )	主要污染物 Major contaminant	参考文献 Reference
江苏省某四处农药厂	DDTs: 83.0 ~ 5967.8 氯丹: ND ~ 483.1 灭蚊灵: 19.6 ~ 212.9	有机氯农药	[4]
江苏省某两处农药厂	HCHs: 160.8 HCB: 14.1 七氯: 107 艾氏剂: 118	六氯苯、氯丹、七氯、艾氏剂、狄氏剂、滴滴涕、灭蚊灵	[5]
江苏省某农药厂	氯丹: 811.8 硫丹: 233.6 灭蚊灵: 427 七氯: 101	有机氯农药	[6]
江苏某农药厂	DDTs: 1368.6	滴滴涕	[7]
江苏南部某农药厂	DDTs: 2780	滴滴涕	[8]
江苏省某农药厂	DDTs: 451.4 氯丹: 731.1 灭蚊灵: 212.9	有机氯农药	[9]
江苏某有机氯农药厂	氯丹: 8.4 灭蚊灵: 1.6	氯丹和灭蚊灵	[10]
重庆和江苏某两处农药厂	HCHs: 2 ~ 148.5 硫丹: ND ~ 47.6	六六六、硫丹	[11]
浙江杭州某农药厂	HCHs: 0.003 ~ 80.1 DDTs: ND ~ 54.4	六六六、滴滴涕、酰胺类除草剂、有机磷杀虫剂、拟除虫菊酯杀虫剂	[12]
北京市某农药厂	HCHs: ND ~ 0.3 DDTs: 0.1 ~ 287.4	六六六、滴滴涕	[13]
北京市某农药厂	HCHs: 0.006 ~ 14.5 DDTs: 0.05 ~ 147	六六六、滴滴涕	[14]
北京市某农药厂	HCHs: 1 ~ 440 DDTs: 5 ~ 966	六六六、滴滴涕	[15]
北京市某有机氯农药厂	HCHs: 13.2 ~ 148.7 DDTs: 3.0 ~ 67.4	有机氯农药	[16]
北京市某化工厂	HCHs: 0.02 ~ 1.7 DDTs: 0.04 ~ 125.7 DOP: 0.4 ~ 11023.6	六六六、滴滴涕、邻苯二甲酸二辛酯	[17]
北京某农药厂	HCHs: 32.9 DDTs: 44.3	六六六、滴滴涕	[18]
北京某农药厂	DDTs: 51.2	滴滴涕	[19]
天津市某农药厂	HCBs: 38420 ~ 41595 HCHs: 4266 ~ 29952	六氯苯、六六六、五氯酚钠、聚醚	[20]
天津市某农药厂	甲拌磷: 0.022 ~ 294.4 甲磺隆: 0.003 ~ 0.4 对硫磷: 0.05 ~ 52.1 氯氰菊酯: 0.5 ~ 208.6	有机磷农药	[21]
天津市某农药厂	甲胺磷: 3.1 敌敌畏: 4.9 氧化乐果: 5.1 乐果: 2.5 甲基对硫磷: 2.6 马拉硫磷: 128 对硫磷: 134 水胺硫磷: 2.5 硫丹: 7.6 硫丹2: 9.0 狄氏剂: 4.7 异狄氏剂: 1.1 艾氏剂: 2.0 异艾氏剂: 6.7 灭蚊灵: 9.4	有机磷杀虫剂、菊酯类杀虫剂	[22]
河南某林丹生产企业	HCH: 0.03 ~ 19.6	六六六	[23]
河南省某农药厂	HCHs: 0.2 ~ 84.3 DDTs: 0.2 ~ 751.8	六六六、滴滴涕	[24]
河南某农药精细化工厂	DDTs: 0.1 ~ 2510 HCHs: 0.1 ~ 29.4	氯碱、氧乐果、敌敌畏、六六六	[25]

续表 2

农药场地 Pesticide site	农药类别及浓度 Type and concentration of pesticides (mg kg <sup>-1</sup> )	主要污染物 Major contaminant	参考文献 Reference
山东省某农药厂	DDTs: 0.6 ~ 6071 三氯杀螨醇: 0.5 ~ 1440	三氯杀螨醇	[26]
华东某农药厂	DDTs: ND ~ 1238.8 HCHs: DN ~ 69.4	滴滴涕、三氯杀螨醇	[27]
福州某电化厂	HCHs: 27.8 ~ 29.5	烧碱、聚氯乙烯、氯乙醇、隔腊液碱、六六六、	[28]
广东某氯碱化工厂	HCHs: ND ~ 440 六氯苯: ND ~ 62.3	烧碱、液氯、盐酸、次氯酸钠(漂水)、压缩氢	[29]
西南某农药厂	HCHs: ND ~ 90.8 DDTs: ND ~ 465	滴滴涕、六六六、敌敌畏、敌百虫	[30]
重庆市某农药厂	HCHs: 0.004 ~ 13.4 DDTs: 0.02 ~ 11.2	有机氯农药	[31]
武汉某农药厂	DDTs: 0.01 ~ 24107.3	滴滴涕	[32]
湖北某农药厂	灭蚊灵: 47.7 硫丹: 174.5 氯丹: 140.1	灭蚊灵、硫丹、氯丹	[33]

注: ND:未提及或未检测出; HCBs, 六氯苯; DOP, 邻苯二甲酸二辛酯; OCPs, 有机氯农药; TCB, 三氯苯; PCP, 五氯酚; DCB, 二氯苯; SDBS, 十二烷基苯磺酸钠; MCD, 甲基环糊精; TCE, 三氯乙烯; PCP, 五氯酚

更大, 风险更高, 严重威胁人类健康和生态环境安全。因此, 针对此类农药污染场地加速开展土壤修复工作十分迫切。

## 2 农药污染场地土壤修复技术

我国农药污染场地土壤修复的研究与国外相比起步较晚, 是由于国内区域发展差异、污染场地土壤多变, 系统的农药污染场地土壤修复工作较为复杂。早期北京化工三厂、常州市染化厂和江苏省溧阳市化工厂等经济发达城市已经进行污染土壤修复工作, 是对农药污染场地土壤修复技术方案的积极探索。目前, 我国就此类农药污染场地采用的土壤修复技术包括物理化学修复技术、微生物修复技术和联合修复技术等。

### 2.1 农药污染场地土壤的物理化学修复技术

土壤污染的物理化学修复技术是指利用污染物或污染介质的物理化学特性, 以破坏(如改变化学性质和物理形态)、分离或同化污染物的方式来实现治理和修复的过程。具有处理周期短、去除效率高, 可同步去除土壤中多种复合污染物等优点。该技术包括热脱附技术、氧化还原修复技术、淋洗技术、电动修复和水泥窑协同处置技术等。

**2.1.1 热脱附技术** 热脱附技术是指通过直接或间接加热, 将污染土壤加热至目标污染物的沸点以上, 通过控制系统温度和物料停留时间有选择地促使污染物气化挥发, 使目标污染物与土壤颗粒分离、去除。热脱附技术的修复效果最主要的影响因素是温度, 如某退役生产氢化三联苯溶剂厂污染区域, 针

对场地土壤氯苯进行燃气热脱附修复, 结果显示热脱附处理 33 天后土壤中氯苯 (9.6 ~ 1560 mg kg<sup>-1</sup>) 去除率达到 99.8%<sup>[34]</sup>; 北京某农药厂污染场地土壤采用热解吸技术研究热解吸温度对土壤中 DDTs 的去除效果, 研究表明初始浓度为 140.9 mg kg<sup>-1</sup> 的 DDTs 在热解吸温度 340 °C 时的去除率能达到 99%, 且温度越高越有利于污染物的解吸去除<sup>[19]</sup>; 通过采用五种不同温度 (200 °C、250 °C、300 °C、350 °C、400 °C) 对氯苯进行气流热解吸实验, 发现 DCB 最佳解吸温度为 250 °C, HCBs 最佳解吸温度为 350 °C 和 400 °C<sup>[35]</sup>。此外, 赵中华等<sup>[36]</sup> 在小型热脱附设备中对 DDTs、氯苯污染土壤进行热脱附实验。结果显示 HCBs 脱附最佳温度和时间分别为 400 °C、40 min 和 500 °C、20 min, 而 DDTs 的较佳脱附时间温度组合为 300 °C、40 min 和 400 °C、10 min。通常来说, 污染物沸点越低, 蒸汽压越大, 相同条件下越容易挥发。同时污染物特性对热修复过程中脱附效率也有重要影响, 因此, 要综合考虑农药污染物的不同性质来提高脱附效果。江苏省溧阳市某废弃有机氯农药生产企业 HCHs 和 DDTs 污染土壤, 采用外置温控器在马弗炉内对污染土壤在 225、325、400 和 500 °C 高温处理 10、20、30、45、60、90 min。发现 500 °C 时对 HCHs 和 DDTs 的脱附效果最好, 去除率达到 99%。此外, 风干土壤 (含水率 0.7%) 与 3.0wt% (约为风干土壤水分的 4.5 倍) 在同样条件下, 对 HCHs 和 DDTs 的去除率分别为 61.1% ~ 95.8% 和 56.7% ~ 93.8%, 这是因为土壤含水量高时, 耗水量大, 污染物余热相对减少<sup>[37]</sup>。庄相宁等<sup>[38]</sup> 在北京某

农药厂污染场地上开展 HCHs 的热解吸动力学以及土壤含水率对修复效果的影响研究。发现, 在 310 °C 时土壤中  $\Sigma$ HCHs 的去除率达到 97.8%。当土壤含水率超过 16% 时,  $\gamma$ -HCH、 $\delta$ -HCH 的去除率明显降低 (降低 20% 左右)。低温下水分对土壤中农药的挥发去除主要有两方面原因: 土壤矿物表面吸附点位对极性水和非极性有机农药的竞争吸附, 以及土壤颗粒中水分和有机农药的竞争蒸发作用。因此, 有必要保持处理后的土壤尽可能干燥, 以提高热效率。通过研究热脱附温度和土壤粒径对天津某农药厂土壤中有机磷农药的去除效果。发现敌敌畏、氧化乐果和对硫磷的热脱附较佳温度分别为 200 °C、250 °C 和 400 °C, 热脱附进行 30 min 时去除率均大于 90%, 而且土壤粒径越大 (粒径范围在 0~0.5 mm), 越有利于土壤中有机磷的去除, 这可能是由于在大粒径基质中, 氧化的农药主要存在于溶解相中, 而对于小粒径的基质来说, 农药主要存在于孔隙填充相中, 在孔隙填充相中的有机磷农药吸附规律遵从 *Langmuir* 吸附等温模型, 不利于有机污染物的脱附, 从而使农药的脱附效率大大降低<sup>[22]</sup>。蒋村等<sup>[39]</sup>利用低温原位热脱附技术修复氯苯污染土壤。表明在最佳温度 100 °C 时, 热脱附后氯苯去除率高于 99%; 土壤粒径 (6.3  $\mu\text{m}$ 、7.4  $\mu\text{m}$ 、9.4  $\mu\text{m}$ ) 越小, 其比表面积大, 对污染物吸附效率越高, 所需热脱附时间越长。Li 等<sup>[40]</sup>利用组合热解吸-熔融盐氧化反应器系统 (71 mol%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和 29 mol%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  组成的二元盐混合物) 来修复三氯苯 (1, 2, 3-TCB, 1, 2, 3-Trichlorobenzene) 污染土壤。发现热解吸-熔融盐组合系统在 850 °C 时, TCB 去除率达到 99% 以上。其中熔融盐能为 TCB 提供活性位点, 并与其发生化学反应来促进 TCB 的降解。因此, 在热脱附体系中适当添加相关氧化试剂 ( $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、高锰酸盐、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ )<sup>[41]</sup>, 通过促进氧化作用、升温、降低含水率、提供活性点位能够提高农药污染土壤的修复效果。但是, 热脱附技术目前在国内尚处于发展阶段, 由于场地土壤修复过程及修复后深层土壤具有较高温度, 且较短时间内温度难以下降, 对实际场地土壤性质和生态功能影响较大。此外热脱附修复过程可能会产生毒性更强的农药衍生物, 增加土壤的环境风险。因此热脱附技术可能更适用于工业建筑用地等污染场地土壤修复, 且需要制定详细的实施方案和修复后恢复措施。

**2.1.2 氧化还原修复技术** 氧化还原修复技术主要通过向污染土壤中添加化学氧化剂 (包括 Fenton 试剂、 $\text{K}_2\text{MnO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$  等) 或还原剂 ( $\text{FeO}$ 、 $\text{SO}_2$ 、气态  $\text{H}_2\text{S}$  等), 使土壤中的污染物转化为无毒或相对毒性较小的物质。陈垚等<sup>[42]</sup>采用 3 种药剂 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) 活化过硫酸钠, 组成复合氧化剂体系用于降解土壤中的  $\alpha$ -HCH, 发现, 当  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的摩尔比为 2 : 10 : 10, pH 为 7 时, 初始浓度为 73.5  $\text{mg kg}^{-1}$  的  $\alpha$ -HCH 的降解率可达 86.1%。利用溶胶-凝胶合成法可成功将铜离子镶嵌在钙钛矿中形成  $\text{LFC}_{0.2}$  催化剂 ( $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ ), 通过活化硫酸盐来降解土壤废液中的阿特拉津。发现在 pH 为 2~10 范围内, 反应 60 min 的条件下, 随着催化剂的加入, 阿特拉津的去除率迅速从 61% 提高到 100%<sup>[43]</sup>。此外, 以中国西南地区某 HCHs (0.004~0.4  $\text{mg kg}^{-1}$ ) 生产企业厂区污染土壤为研究对象, 分析 Fenton 氧化作用下反应时间、催化剂种类、催化剂投加量和  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量等因素对土壤中 HCHs 去除率的影响。发现以  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  晶体为催化剂、Fenton 氧化时间为 100 min、催化剂投加量为 5%、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为 20  $\text{g ml}^{-1}$  的最优条件下, HCHs 的去除率达到了 51.3%~96.7%<sup>[44]</sup>。虞敏达等<sup>[45]</sup>采用不同投放方式、不同水土比、不同氧化剂用量来研究高锰酸钾对某化工企业场地土壤中氯苯类污染物的去除效果, 研究表明泥浆化投放方式好于喷洒; 适当提高水土比能增强修复效果, 且当水土比为 3 : 10 时, 氯苯、邻二氯苯的去除率分别在 80%~86% 和 75%~85%, 相对于水土比条件为 1 : 10 时提高了 5% 左右; 高锰酸钾使用浓度从 1.2  $\text{ml kg}^{-1}$  上升至 2  $\text{ml kg}^{-1}$ , 氯苯类化合物整体去除率由 82% 提升至 85%。Yu 等<sup>[46]</sup>在铁转化的条件下, 通过间歇培养试验研究硝酸盐的添加对广东某农药污染场地土壤中 PCP 还原脱氯的影响, 结果发现低浓度 (0、0.5、1 mM) 的硝酸盐添加可以促进  $\text{Fe(III)}$  对 PCP 的还原脱氯, 使 PCP 的去除率从 70% ( $\text{Fe(III)}$  还原降解) 提高到 75%~85%, 而高浓度 (5、10、20 和 30 mM) 的硝酸盐添加则相反, 去除率降低了 10%~58%。这是由于低浓度硝酸盐可作为氮源来促进还原性脱氮和  $\text{Fe(III)}$  还原, 而高浓度硝酸盐抑制还原性脱氮和  $\text{Fe(III)}$  还原。通过缺氧非生物反应器研究多元羧酸对 PCP 与氧化铁反应的还原脱氯转化的增强作用, 发现添加多元羧酸后, PCP 的去除率提高至 30%~

70% (氧化铁的去除率在 9% ~ 65%)。这种促进作用是因为多元羧酸具有很强的络合能力,它们可以与铁氧化物反应,在铁氧化物表面形成表面结合的 Fe(II) 物质来促进 PCP 的还原脱氯转化<sup>[47]</sup>。李川等<sup>[48]</sup>采用 Cu 作为催化金属与微米铁制成双金属体系,探讨两种表面活性剂鼠李糖脂与 Triton X-100 (TX-100) 对微米 Fe/Cu 双金属体系还原降解土壤中有有机氯农药 HCHs 和 DDTs 的影响,结果表明当 Fe 投加量为 5% (w/w), Cu 负载 1% (w/w), TX-100 浓度 5 mmol L<sup>-1</sup>, 初始 pH 4.5, 处理 55 天后, HCHs 与 DDTs 的去除率分别为 92.2% ~ 100% 和 85.4% ~ 95.7%。这种双金属体系添加表面活性剂的强化作用主要在于其在零价铁表面的吸附形成了疏水性的吸附位点,增加了有机氯污染物向零价铁表面的吸附,促进了接触反应,从而达到较好的修复效果;万金忠等<sup>[49]</sup>在江苏省农药污染场地开展了使用表面活性剂强化微米 Cu/Fe 双金属对土壤中氯丹 (18.5 mg kg<sup>-1</sup>)、硫丹 (6.2 mg kg<sup>-1</sup>)、灭蚁灵 (41.8 mg kg<sup>-1</sup>) 的降解修复效果研究,结果表明在泥浆体系中加入非离子表面活性剂 TX-100 显著促进了微米 Cu/Fe 双金属对土壤中氯丹、硫丹、灭蚁灵的还原降解,处理 72 h 后,3 种有机氯农药的降解率达到 68.1% ~ 86.8%。一方面, TX-100 对零价铁土壤中有有机氯农药通过其对难溶污染物的增溶作用和强化解吸来促进降解;另一方面,双金属的负载能提高零价铁活性:利用金属电位差,使电子更加容易从金属表面传递到有机氯分子上;表面形成的第 2 金属富集反应中生成 H<sub>2</sub>, 并催化加氢脱氯反应的进行;第 2 金属的负载增大了零价铁的比表面积,加快了吸附过程,有利于有机氯传递到金属表面的电子被还原。化学氧化还原技术应用范围广泛,主要依赖于氧化剂和还原剂的特性以及土壤性质,探索更为高效、安全的试剂或混合试剂是提高化学氧化还原技术修复效果的关键因素,但同时还应注意在修复周期使用氧化还原修复试剂存在的二次污染现象。

**2.1.3 洗脱法** 洗脱法作为一种重要的土壤修复技术,是指将污染土壤用特定洗脱剂进行洗涤,土液分离后,再对土壤和洗脱液进行安全化处置的修复方式。Pei 等<sup>[50]</sup>通过土柱实验研究了三种生物表面活性剂(皂苷、烷基糖苷胶束溶液与化学合成表面活性剂 Tween 80)去除污染土壤中 DCBs。表明在水土比为 1:1 的 4 g L<sup>-1</sup> 皂苷溶液中,初始浓度为

537.4 ~ 848.3 mg kg<sup>-1</sup> 的 DCB 去除率达到了 76.3% ~ 80.4%,且皂苷去除 DCB 的效果要优于烷基糖苷和 Tween 80。朱利中等<sup>[51]</sup>使用生物表面活性剂鼠李糖脂、阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS, Sodium dodecyl benzene sulfonate)、非离子表面活性剂 Tween 80 或 SDBS 和 Tween 80 按照质量比 1:2,组成混合表面活性剂来清洗初始浓度为 385 mg kg<sup>-1</sup> 的 OCPs 污染土壤;发现一次清洗过程能够同时去除土壤中 85% 以上的 7 种有机氯农药。肖鹏飞等<sup>[52]</sup>以六氯苯(HCBs, Hexachlorobenzene)污染(50 mg kg<sup>-1</sup>)黑土为修复对象,利用三种表面活性剂(Tween 80、Triton X-100 和 SDBS)洗脱土壤中的六氯苯。发现,5.0 g L<sup>-1</sup> 的 Tween 80、Triton X-100 和 SDBS 对 HCBs 的洗脱率分别为 75.3%、67.4% 和 50.2%。Ye 等<sup>[4]</sup>构建了一种新型的土壤清洗技术,在 50 ml L<sup>-1</sup> 玉米油和 45 g L<sup>-1</sup> 羧甲基-环糊精的作用下,高温(60 °C)和超声波(40 kHz, 20 min)联合处理江苏溧阳某复合污染区有机氯农药场地土壤,发现经过两个连续的洗涤循环,灭蚁灵、硫丹、氯丹的最大去除率分别为 87.2%、98.5% 和 92.3%。同时,通过采取来自中国江苏省溧阳、丽水、盐城四家废弃农药工厂的 OCPs 污染土壤样本,研究了用不同有机溶剂(乙醇、1-丙醇和石油醚)对复合农药的去除效果。发现淋洗条件为 100 ml L<sup>-1</sup> 石油醚(60 ~ 90 °C),淋洗时间 180 min,搅拌速度 100 rmin<sup>-1</sup>,液固比 10:1,温度 50 °C 时,对三处 OCPs 污染场地进行四次淋洗后,4 种 OCPs 的去除率能达到 50.83% ~ 95.26%<sup>[33]</sup>。张瑞娟等<sup>[53]</sup>用 3 种淋洗溶剂(二氯甲烷:丙酮 = 1:1、二氯甲烷:正己烷 = 1:1、正己烷:丙酮 = 1:1)来淋洗土壤中 17 种 OPCs。发现用丙酮:正己烷 = 1:1 为淋洗溶剂时的净化效果最好,17 种 OCPs 去除率为 71.0% ~ 97.6%。因此,洗脱法应用于有机氯类农药污染土壤是一种可靠的修复方法,且相比较黏土含量较高的农药残留土壤,淋洗技术更适用于沿江沿河沿湖等沙性场地土壤的修复。但是合适洗脱剂的选择,螯合剂残留引起的二次污染以及无机酸、碱影响土壤性质等问题还有待解决,故绿色高效淋洗药剂的研发、淋洗集成设备的研制是未来该技术发展的主要方向。

**2.1.4 电动修复技术** 电动修复技术通过向污染土壤两端植入惰性电极形成直流电场,利用电场去除土壤中的无机或者有机污染物进行现场修复的一种

技术<sup>[54-55]</sup>。田书磊等<sup>[56]</sup>在 HCHs 污染土壤中加入电解质盐和  $\beta$ -环糊精, 并调节 pH 值为 5.07, 置于电动装置进行电动修复。电动修复 190~200 h 后, 土壤中初始浓度为  $1.6 \text{ mg kg}^{-1}$  的 HCHs 去除率达到 51.7%~96.7%; Ni 等<sup>[57]</sup>采用单独电动和增强的 EK-Fenton 处理对 HCHs 和 DDTs 污染土壤进行修复, 表明单独电动处理对 HCHs (30.5%) 和 DDTs (25.9%) 的去除率较低; 增强的 EK-Fenton 整体修复效果较好:  $\beta$ -HCH(82.6%) >  $\gamma$ -HCH(81.6%) >  $\alpha$ -HCH(81.2%) >  $\delta$ -HCH(80.0%) > p, p-DDD (73.8%) > p, p-DDE (73.1%) > p, p-DDT (72.6%) > o, p-DDT (71.5%); 此外, 电动力学技术在低渗透性土壤中的应用也有相关研究。采用 NaOH、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、自来水三种电解液对 PCP 处理 72 h 的总去除率分别为 81.74%、29.81% 和 11.47%。不同电解液的修复效果差异主要是因为影响电流的产生、电解液的 pH 值、土壤的 pH 值以及电渗流速, 从而影响电动修复效果<sup>[58]</sup>。李娜等<sup>[59]</sup>以重庆市某废弃 DDTs 生产企业污染土壤为研究对象, 分析土壤中 DDTs 的电动修复效果, 表明在最佳电压梯度  $3 \text{ V cm}^{-1}$ , 电动 192 h 的条件下, DDTs 的去除率为 28.0%~45.9%。电动法修复农药污染场地土壤的影响要素主要涉及修复条件参数的设定以及土壤组成的性质, 主要集中在实验室尺度的模拟场景下开展。在实际场地修复周期通常会改变土壤的 pH, 造成土壤环境的扰动; 在促进污染物迁移富集的同时却不能实现污染物即时分离倒排, 因此实际农药污染场地土壤的原位电动修复还需进一步的研究。

**2.1.5 水泥窑协同处理技术** 水泥窑协同处置技术是利用水泥回转窑内的高温、气体长时间停留、热容量大、热稳定性好、碱性环境、无废渣排放等特点, 在生产水泥熟料的同时, 焚烧固化处理污染土壤。Li 等<sup>[60]</sup>利用一种新型干法回转窑式分解炉, 在不同操作条件下对 DDTs 污染土壤进行协同处理。发现温度超过  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , 含氧量大于 18%, DDTs 的破坏去除率超过 99%。Li 等<sup>[61]</sup>在不影响熟料质量的前提下, 研发一种同时具备预处理设施(干燥、研磨)和 DDTs/HCHs 蒸发能力的新型水泥窑设备, 对某农药生产厂场地 DDTs 和 HCHs 污染土壤进行了处置, 发现 DDTs 和 HCHs 混合污染体系的破坏去除率和封存去除率均高于 99.99%。此外通过控制 DDTs 污染土壤投加速率, 考察水泥窑协同处置 DDTs 废物的焚毁去除率 (Destruction Removal Effi-

ciency: DRE) 和烟气排放状况。发现在 DDT 浓度为  $347810 \text{ mg kg}^{-1}$  的污染土壤的投加速率控制在  $1.0 \text{ t h}^{-1}$  时, DDT 的 DRE 达 99.9% 以上, 且烟气中二噁英排放浓度平均值远低于标准限值 ( $0.1 \text{ ng L-TEQ N m}^{-3}$ ) 要求<sup>[62]</sup>。水泥窑协同处理技术可以大幅降低有机类农药污染土壤的修复成本, 是一种经济、高效的修复技术<sup>[63]</sup>, 其中污染土壤进入水泥焚烧的用量配比是影响本技术处理效果的重要参数。此项修复技术存在的问题是水泥窑运营过程中存在二噁英等其它二次污染物的产生, 需要进行尾气净化处理。

## 2.2 农药污染场地土壤的生物修复技术

目前, 针对中高浓度农药污染土壤的治理常采用物化修复方法。但对于低浓度(高于筛选值, 低于管控值)农药污染场地土壤的治理, 如果仍然采用物化修复方法, 则可能会造成修复成本的增加及二次污染的风险。因而, 生物修复法因具有经济低耗、适用范围广、无二次污染、对环境扰动性小等优点在农药污染场地土壤治理中具有巨大应用潜力。目前, 生物修复技术包括植物修复、微生物修复、动物修复以及生物联合修复等。

**2.2.1 农药污染场地土壤的植物修复** 农药污染场地的土壤植物修复 (phytoremediation) 是利用植物进行提取、根际滤除、挥发和固定等方式移除、转变和破坏土壤中的污染物质, 使污染土壤恢复其正常功能。任丽静等<sup>[64]</sup>针对某企业污染场地的农药产物硝基苯进行植物修复。在金丝垂柳种植密度为每平方米  $4 \sim 5$  株, 辣根加入量为  $200 \text{ g m}^{-2}$ , 有机肥施用量约为  $0.75 \text{ kg m}^{-2}$  的条件下, 通过 330 天的种植, 金丝垂柳对硝基苯的降解率达到 92.5%, 而在此基础上施加有机肥, 降解率提高了 4.8%; 金丝垂柳和辣根间作后硝基苯的降解率提高了 2.6% 达到 95.1%。汪小勇<sup>[65]</sup>在 HCHs 污染土壤中种植 12 种植物(多花黑麦草、紫花苜蓿、柱花草大翼豆、苦苣菜、籽粒苋、谷稗、木豆、鲁梅克斯、御谷、菊苣、高丹草), 90 天后土壤中 HCHs 浓度从  $0.05 \text{ mg kg}^{-1}$  下降至  $0.01 \sim 0.03 \text{ mg kg}^{-1}$ , 其中多花黑麦草、紫花苜蓿和谷稗降解效果最好, 分别达到 79.1%、78.5%、67.6%。

**2.2.2 农药污染场地土壤的微生物修复** 农药污染场地土壤的生物刺激与生物强化修复技术是生物修复法中常见的两种方法。生物刺激是通过采用一些可促进微生物繁殖与生长的手段, 如营养物或通

气等,来增加本土微生物活动从而增强土壤对农药污染物降解能力的一种技术;生物强化技术主要是应用一种有高效降解能力的菌株,或由几种菌株组成的具有降解农药类污染物能力的微生物组群,来增强土壤污染物降解能力的技术。生物强化通常比生物刺激的修复效率高,但两者修复效率的高低均与多方面的因素有关,因此研究最佳的修复条件是这两种修复技术的关键。Chen 等<sup>[66]</sup>探讨在富铁土壤中,利用电子给体和穿梭子加速 PCP 转化的生物刺激机制,结果表明添加乳酸盐和蒽醌-2,6-二磺酸盐(AQDS)5 天后提高了土壤中脱氯和还铁细菌等土著菌群对 PCP 脱氯的速率,使土壤中 PCP 降解率从 23%~78% 提高至 100%。余震等<sup>[67]</sup>选用农业废物稻草秸秆、菜叶、麸皮和土壤作为原料,对五氯酚污染土壤进行 60 天的堆肥处理,发现土壤中五氯酚的去除率为 72.3%,在此基础上接种黄孢原毛平革菌(*P. chrysosporium*),土壤中五氯酚总去除率提高了 25.2%。Li<sup>[54]</sup>使用两种氯嘧磺隆-乙基降解细菌菌株红球菌属(*Rhodococcus sp.*)和肠杆菌属(*Enterobacter sp.*)来降解氯嘧磺隆污染土壤。在最佳条件:碳浓度为  $9.2 \text{ g L}^{-1}$ ,温度  $26.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,pH 7.0,两种菌株对氯嘧磺隆的生物降解率分别为 76.4% 和 74.8%,进行混合培养(1:1)发现氯嘧磺隆降解率提高了 8.3%~9.9%,这表明两种细菌菌株能够相互促进,增强对氯嘧磺隆的降解作用。Yang 等<sup>[68]</sup>将菌株 YC-1(*Stenotrophomonas sp.*)接种于初始含量为  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  的毒死蜱污染土壤,发现该菌株能够以毒死蜱为唯一碳源和磷源,接种 15 d 后,相较之对照组,毒死蜱去除率由 24% 上升至 100%。

**2.2.3 农药污染场地土壤的动物修复** 农药污染场地的动物修复是指利用土壤动物的直接作用(如吸收、转化和分解)或间接作用(如改善土壤理化性质、提高土壤肥力、促进植物和微生物的生长)来修复农药污染场地土壤的过程。Lin<sup>[69]</sup>调查了赤子爱胜蚓(*Eisenia foetida*)和壮伟远盲蚓(*Amyntas robustus*)两种蚯蚓对土壤中阿特拉津的生物降解效果,两种蚯蚓通过中和土壤 pH 值,消耗土壤腐殖质,改变细菌群落结构,能够去除土壤中 94.9%~95.7% 的莠去津,而对照组中莠去津的降解率仅为 39.0%。Zhou 等<sup>[70]</sup>研究菌食性线虫(*Cephalobus Bastian*)对农药污染土壤中扑草净的降解作用,通过在灭菌的污染土壤中同时接种线虫和两种细菌(*Ochrobactrum*

*sp.*和 *Bacillus sp.*)进行 5 个月的饲养,发现有线虫处理的扑草净的降解率约为 50%~66%,与无线虫处理相比,去除率提高了 5%~7%。

**2.2.4 农药污染场地土壤的联合修复** 针对农药污染场地土壤采用植物-微生物-动物联合修复技术,或物化与生物联合修复的技术是深度综合治理与可持续修复技术发展的要求。郝月崎等<sup>[71]</sup>以赤子爱胜蚓和土壤土著菌群为实验对象,研究蚯蚓和土著菌群对土壤中乙草胺农药的降解作用,发现通过两周的培养,在无菌土中乙草胺的自然降解率达到 31.2%;在加入蚯蚓后乙草胺的降解率提高到 52.9%;在加入蚯蚓的基础上再添加本土菌种,乙草胺的降解率提高了 45% 达到 76.2%,这表明蚯蚓和土壤土著菌群能够协同促进农药的降解。Xie 等<sup>[72]</sup>以黑麦草和寡养单胞菌菌株 DXZ9(*Stenotrophomonas sp.*)为试验材料,在盆栽条件下对土壤中 DDTs 进行了去除试验,发现培养 210 天后单独菌株对 DDTs 的降解率为 52%~77%;单独种植黑麦草的降解率为 48%~72%;菌株和黑麦草联合修复 DDTs 污染土壤的降解率为 81%。Ye 等<sup>[4]</sup>研发了一种新型土壤原位淋洗结合植物修复技术,采集湖北十堰市老城区的一家废弃农药工厂场地污染土壤,以玉米油、羧甲基- $\beta$ -环糊精为淋洗剂对污染土壤进行两个连续的洗涤循环后,总 OCPs 的去除率达到 92.3%~98.5%;在经淋洗后的污染土壤中种植香根草 3 个月后,OCPs 进一步降解,去除率达到 95.0%~99.0%,表明这种综合修复方法能够提高修复效果,应用于农药污染土壤的修复。徐君君等<sup>[73]</sup>使用土壤洗脱和光降解技术联合修复江苏某生产氯丹和灭蚁灵农药企业污染场地土壤。表明,在最佳工艺条件:TX-100 洗脱剂浓度  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ ,洗脱时间 60 min,固液比 1:10 的情况下,对场地污染土壤洗脱 3 次,氯丹( $19.48 \text{ mg kg}^{-1}$ )和灭蚁灵( $1.71 \text{ mg kg}^{-1}$ )的累积洗脱率分别为 98.7% 和 45.3%;使用 500 W 汞灯照射洗脱液 3 h 后,氯丹完全降解,而灭蚁灵在反应 1 h 后几乎完全降解,这表明土壤增效洗脱与光催化联合处理是一种修复氯丹和灭蚁灵污染场地土壤的有效技术。周溶冰等<sup>[74]</sup>研究阴-非离子混合表面活性剂 SDBS-TX100 强化植物修复有机氯农药(HCHs 和 DDTs)污染土壤的修复效果,发现经过 20 天的黑麦草种植,OCPs 的浓度从  $2.5 \text{ mg kg}^{-1}$  下降到  $0.5 \text{ mg kg}^{-1}$ ,降解率达 80%;而添加混合表面活性剂(总浓度为  $0.4 \text{ mmol L}^{-1}$ 、

SDBS 与 TX100 配比为 9 : 1), OCPs 残留量为 0.2 mg kg<sup>-1</sup>, 降解率提高 12%。无论是污染土壤的生物修复及生物联合修复, 还是物化生物修复联合修复, 都是污染土壤修复技术的热点, 探索最佳的生物修复组合也是研究土壤修复人员所必须关注的, 更是今后工作的难点。

### 3 展望

基于当前我国农药类污染场地土壤修复实际需求与发展方向, 今后相关技术研究的重点如下:

(1) 进一步充实我国农药污染场地土壤基础现状信息调查资料, 基于我国农药区域生产和使用历史及现状特征, 构建大数据库联动的修复技术参考平台。

(2) 区域农药污染场地土壤修复, 充分结合地下水、地表水和大气污染状况, 合理制定土壤—水体—大气综合修复方案, 减少土壤修复过程存在的环境风险。

(3) 深入研发农药污染场地土壤检测、给药、物化修复设备, 如菌剂精准注入设备, 高效淋洗设备, 热脱附自动控温设备等, 设计要求运行稳定、操作简单、便于移动, 能够适应我国区域地理气候条件变化, 同时提高修复工艺, 精简修复过程, 达到方便、快捷有效地修复农药污染场地土壤。

(4) 有针对性结合不同农药污染场地污染物和环境的差异, 以低成本、靶向、高效为基本原则, 筛选环境友好型氧化还原试剂、生物表面活性剂、催化剂等修复试剂和高效修复植物、动物和菌剂, 优化修复方式和条件参数, 建立健全农药污染场地土壤修复技术方案体系。

(5) 结合场地水文地质条件、气候参数、工期要求, 研发农药污染场地土壤物化修复、生物修复和联合修复技术智能工艺包软件, 优选最佳修复技术的多元组合方式, 探索构建符合我国国情的低成本、高效能、绿色修复治理模式。

#### 参考文献:

[1] 赵玲, 滕应, 骆永明. 中国农田土壤农药污染现状和防控对策[J]. 土壤, 2017, 49(03): 417 - 427.

[2] 陈玉荣. 农药污染现状与环境保护措施探究[J]. 环境与发展, 2018, 1(3): 75 - 83.

[3] 程彤. 沈阳城郊设施农业区土壤有机氯农药污染空间分布特性及风险评估[D]. 沈阳大学, 2014.

[4] Ye M, Yang X L, Sun M M, et al. Use of Organic Solvents to Extract Organochlorine Pesticides (OCPs) from Aged Contaminated Soils[J]. *Pedosphere*, 2013, 23(1): 10 - 19.

[5] Zhang L, Dong L, Shi S, et al. Organochlorine pesticides contamination in surface soils from two pesticide factories in Southeast China[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(5): 628 - 633.

[6] 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.

[7] Cao M, Wang L, Wang L, et al. Remediation of DDTs contaminated soil in a novel Fenton-like system with zero-valent iron[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(8): 2303 - 2308.

[8] 陈伟伟, 王国庆, 章瑞英, 等. Tween 80对DDTs污染场地土壤的增溶洗脱效果研究[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(2): 276 - 281.

[9] 叶茂, 孙明明, 王利, 等. 花生油与羟丙基β环糊精对有机氯农药污染场地土壤异位增效淋洗修复研究[J]. *土壤*, 2013, 45(5): 918 - 927.

[10] 洪俊, 徐君君, 李锦, 等. 鼠李糖脂洗脱氯丹和灭蚊灵污染场地土壤的工艺参数[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(6): 2592 - 2596.

[11] 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]. 重庆交通大学, 2015.

[12] 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估[J]. *环境科学*, 2011, 32(9): 2645 - 2653.

[13] 黄敦奇, 史雅娟, 张强斌, 等. 污染场地中有机氯农药对土壤原生动物的影响[J]. *生态毒理学报*, 2012, 7(6): 603 - 608.

[14] 周丽, 史双昕, 张焱, 等. 污染场地有机氯农药残留特征及对周边大气的影响[C]//持久性有机污染物论坛暨持久性有机污染物全国学术研讨会. 2009.

[15] 丛鑫, 薛南冬, 李发生. 农药污染场地土壤中有有机氯化物的空间异质性及其对修复的指导意义[C]//持久性有机污染物论坛2009暨第四届持久性有机污染物全国学术研讨会论文集. 2009.

[16] 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估[J]. *生态学报*, 2008, 28(11): 5454 - 5460.

[17] 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估[J]. *生态毒理学报*, 2008, 3(1): 48 - 54.

[18] Yang S C, Lei M, Chen T B. Effect of Surfactant Tween 80 on the Anaerobic Degradation and Desorption of HCHs and DDX in Aged Soil under Saturated Condition with Low Liquid/Solid Ratio[J]. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2014, 23(7): 715 - 724.

[19] 许端平, 何依琳, 庄相宁. 热脱附修复污染土壤过程中DDTs的去除动力学[J]. *环境科学研究*, 2013, 26(2): 202 - 207.

[20] 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.

[21] 盖利亚, 冯文娟, 丁艳梅, 等. 典型污染场地土壤农药含量的空间分布[J]. *地球与环境*, 2014, 42(4): 484 - 488.

[22] 刘新培. 热脱附技术在有机磷农药污染土壤修复过程中的应用

- 研究[D]. 天津化工, 2017.
- [23] 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.
- [24] 陈学斌. 典型污染场地及周边土壤中几种持久性有机污染物环境行为研究[D]. 河南农业大学, 2016.
- [25] 张春玲, 吕晓华, 王晓慧, 等. 化工厂场地土壤污染情况调查及修复的研究[J]. 河南科学, 2014, (8): 1613 – 1617.
- [26] Liu L, Bai L, Man C, et al. DDT Vertical Migration and Formation of Accumulation Layer in Pesticide-Producing Sites[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(15): 9084 – 9091.
- [27] 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.
- [28] 胡柳梅, 谢红彬. 城市污染场地再利用的环境风险评估探析[J]. 城市环境与城市生态, 2013, 26(4): 6 – 9.
- [29] 陈志良, 雷国建, 周建民, 等. 典型氯碱污染场地环境风险评估[J]. 环境工程学报, 2014, 8(6): 2579 – 2584.
- [30] 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.
- [31] 蘧 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.
- [32] 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.
- [33] Ye M, Sun M, Liu Z, et al. Evaluation of enhanced soil washing process and phytoremediation with maize oil, carboxymethyl- $\beta$ -cyclodextrin, and vetiver grass for the recovery of organochlorine pesticides and heavy metals from a pesticide factory site[J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 141: 161 – 168.
- [34] 张学良, 李 群, 周 艳, 等. 某退役溶剂厂有机物污染场地燃气热脱附原位修复效果试验[J]. 环境科学学报, 2018, 38(7): 2868 – 2875.
- [35] Zhao Z, Ni M, Li X, et al. PCDD/F formation during thermal desorption of chlorobenzene contaminated soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(29): 23321 – 23330.
- [36] 赵中华. 含氯有机污染土壤热脱附及联合处置研究[D]. 浙江大学, 2018.
- [37] Gao Y F, Yang H, Zhan X H, et al. Scavenging of BHCs and DDTs from soil by thermal desorption and solvent washing[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(3): 1482 – 1492.
- [38] 庄相宁, 许端平, 谷庆宝. 土壤中HCHs热解吸动力学研究[J]. 安全与环境学报, 2014, 14(3): 251 – 255.
- [39] 蒋 村, 孟宪荣, 施维林, 等. 氯苯污染土壤低温原位热脱附修复[J]. 环境工程学报, 2019, 13(7): 1720 – 1726.
- [40] Jin H L, Xiao F S, Zhi T Y, et al. Remediation of 1,2,3-trichlorobenzene contaminated soil using a combined thermal desorption–molten salt oxidation reactor system[J]. *Chemosphere*, 2014, 97: 125 – 129.
- [41] 王湘徽, 祝 欣, 龙 涛, 等. 氯苯类易挥发有机污染土壤异位低温热脱附实例研究[J]. 生态与农村环境学报, 2016, 32(4): 670 – 674.
- [42] 陈 垚, 张凤娥, 董良飞. 活化过硫酸钠氧化修复有机氯农药污染土壤[J]. 环境工程学报, 2017, 11(10): 35 – 40.
- [43] Wang G Y, Cheng C, Jiao C Z, et al. Enhanced degradation of atrazine by nanoscale LaFe<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  perovskite activated peroxymonosulfate: Performance and mechanism[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 673: 565 – 575.
- [44] 倪茂飞. Fenton氧化技术修复六氯环己烷污染土壤特性研究[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(10): 47 – 52.
- [45] 虞敏达, 李定龙, 王继鹏, 等. 不同化学氧化剂对氯苯类污染土壤修复效果比较[J]. 环境工程学报, 2015, 9(8): 4075 – 4082.
- [46] Yu H Y, Chen P C. Effect of nitrate addition on reductive transformation of pentachlorophenol in paddy soil in relation to iron(III) reduction[J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 132: 42 – 48.
- [47] Li F, Wang X, Li Y, et al. Enhancement of the reductive transformation of pentachlorophenol by polycarboxylic acids at the iron oxide–water interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 321(2): 332 – 341.
- [48] 李 川, 禹 媛, 王金忠, 等. 土壤污染的修复方法研究-以表面活性剂强化微米Fe/Cu对有机氯农药的降解为例[J]. 地球学报, 2015, 36(4): 493 – 499.
- [49] 王金忠, 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.
- [50] Pei G, Zhu Y, Cai X, et al. Surfactant flushing remediation of o-dichlorobenzene and p-dichlorobenzene contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2017, 185: 1112 – 1121.
- [51] 朱利中, 王凌文, 陆海楠, 等. 表面活性剂增溶洗脱-强化微生物修复OCPs污染土壤的方法[P]. 中国. CN 104923558 B. 2017.
- [52] 肖鹏飞, 宋玉珍. 表面活性剂洗脱/类Fenton氧化对六氯苯污染黑土的处理[J]. 环境工程学报, 2017, 11(7): 4383 – 4389.
- [53] 张瑞娟, 姚宇霞, 党晋华, 等. 速溶剂萃取-固相萃取净化-气相色谱法测定土壤中17种有机氯农药[J]. 安全与环境工程, 2017, 24(4): 74 – 78.
- [54] Li C, Lv T, Liu W, et al. Efficient degradation of chlorimuron-ethyl by a bacterial consortium and shifts in the aboriginal microorganism community during the bioremediation of contaminated-soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 139: 423 – 430.
- [55] Zhao Z, Ni M, Li X, et al. Combined mechanochemical and thermal treatment of PCBs contaminated soil[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(34): 21180 – 21186.
- [56] 田书磊, 聂志强, 迭庆杞, 等. 一种修复六六六污染土壤的方法[P]. 中国. CN 105798058 A. 2016.
- [57] Ni M, Tian S, Huang Q, et al. Electrokinetic-Fenton remediation of organochlorine pesticides from historically polluted soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25: 12159 – 12168.
- [58] Huang J, Asce M, Liao W, et al. Use of Hydraulic Pressure–Improved Electrokinetic Technique to Enhance the

- Efficiencies of the Remediation of PCP-Contaminated Soil[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2013, 139(9): 1213 – 1221.
- [ 59 ] 李 娜, 倪茂飞, 俞哲彬, 等. 农药污染土壤中DDTs的电动力学迁移去除特性[J]. *环境科学研究*, 2016, 29(12): 1904 – 1912.
- [ 60 ] Li Y, Wang Q, Huang Q, et al. The primary evaluation and characterization of obsolete DDT pesticide from a precalciner of a cement kiln[J]. *Environmental Technology*, 2014, 35(22): 2805 – 2812.
- [ 61 ] Li Y Q, Zhang J, Miao W J, et al. Disposal of historically contaminated soil in the cement industry and the evaluation of environmental performance[J]. *Chemosphere*, 2015, 134: 279 – 285.
- [ 62 ] 蔡木林. 水泥窑协同处置DDT废物的工厂试验研究[J]. *环境工程技术学报*, 2013, 3(5): 437 – 442.
- [ 63 ] 马福俊, 丛 鑫, 张 倩, 等. 模拟水泥窑工艺对污染土壤热解吸尾气中六氯苯的去除效果[J]. *环境科学研究*, 2015, 28(8): 1311 – 1316.
- [ 64 ] 任丽静. 搬迁企业遗留典型有机污染场地土壤修复研究[D]. 南京大学. 2012.
- [ 65 ] 汪小勇. 有机氯农药(六六六)污染土壤植物修复技术研究[D]. 广西大学. 2006.
- [ 66 ] Chen M, Shih K, Hu M, et al. Biostimulation of Indigenous Microbial Communities for Anaerobic Transformation of Pentachlorophenol in Paddy Soils of Southern China[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(12): 2967 – 2975.
- [ 67 ] 余 震. 五氯酚污染土壤的堆肥修复及其微生物群落组成研究[D]. 湖南大学. 2012.
- [ 68 ] Yang C, Liu N, Guo X, et al. Cloning of mpd gene from a chlorpyrifos-degrading bacterium and use of this strain in bioremediation of contaminated soil[J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2010, 265(1): 118 – 125.
- [ 69 ] Lin Z, Zhen Z, Ren L, et al. Effects of two ecological earthworm species on atrazine degradation performance and bacterial community structure in red soil[J]. *Chemosphere*, 2018, 196: 467 – 475.
- [ 70 ] Zhou J, Hu F, Jiao J, et al. Effects of bacterial-feeding nematodes and prometryne-degrading bacteria on the dissipation of prometryne in contaminated soil[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12(4): 576 – 585.
- [ 71 ] 郝月崎. 蚯蚓对土壤中乙草胺降解的作用及机理研究[D]. 中国农业科学院. 2018.
- [ 72 ] Xie H, Zhu L, Wang J. Combined treatment of contaminated soil with a bacterial *Stenotrophomonas* strain DXZ9 and ryegrass (*Lolium perenne*) enhances DDT and DDE remediation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25: 31895 – 31905.
- [ 73 ] 徐君君, 郑冠宇, 徐峙晖, 等. 土壤洗脱与光降解技术联合修复氯丹和灭蚊灵污染场地土壤的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(9): 1715 – 1721.
- [ 74 ] 周溶冰, 王方海, 祁 龙, 等. 表面活性剂与植物联合修复有机氯农药污染土壤[C] // 持久性有机污染物论坛暨持久性有机污染物全国学术研讨会. 2011.

## Research Progress on Remediation Technology of Contaminated Soil in Pesticide Production Sites in China

ZHU Guo-fan<sup>1,2</sup>, YING Rong-rong<sup>3\*</sup>, YE Mao<sup>1\*</sup>, ZHANG Sheng-tian<sup>3</sup>,  
XIA Bin<sup>4</sup>, QIAN Jia-zhong<sup>2</sup>, JIANG Xin<sup>1</sup>

(1. *Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China*; 2. *School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China*; 3. *Nanjing Institute of Environmental Sciences, Nanjing 210042, China*;  
4. *Anhui Academy of Environmental Science Research, Hefei 230022, China*)

**Abstract:** China is a big producer and user of pesticides. With the in-depth implementation of China's policy of "returning two into three" and "retreating into the city", a large number of soils are contaminated by pesticides due to closure and relocation of enterprises in many suburbs. High concentrations of highly toxic composite pesticides remain in the soils, which poses serious risks to ecological environment and human health. At the same time, with the promulgation and implementation of the Law of the People's Republic of China on Soil Pollution Prevention and Control, it is necessary and urgent to accelerate the research on remediation technology for contaminated soil. Based on the current situation of pesticide contaminated sites in China, this review summarized the research progress of soil physical-, chemical- and bio-remediation technologies in China in recent years. At the same time, based on the shortcomings of existing researches, the development trend of future remediation technology was proposed. This review can provide a scientific basis for the development of green sustainable remediation technology for pesticide contaminated soils in China.

**Key words:** Pesticide; Site soil; Remediation technology; Review

[ 责任编辑: 张玉玲 ]