土壤通报

Chinese Journal of Soil Science

我国农药生产场地污染土壤修复技术研究进展

朱国繁叫应蓉蓉3[[1]](#footnote-2) [[2]](#footnote-3)，叶 茂1\*，张胜田3,夏 冰4,钱家忠2,蒋 新1

（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，在许多城郊等地岀现了大量 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，指岀现有研究的不足，在预测未来修复技术的发展趋势的同时提岀了相关建议， 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](https://doi.org/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，在很多城郊岀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[1-2]；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-2。全国各地农药用量差异很

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 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 砜、三氯杀螨醇、杀菌剂五氯硝基苯、百菌清、 道丰宁、松节油为原料的莰烯类、毒杀芬、以 萜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、三氮 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、喹硫磷、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 | 农业杀虫脒 |
| 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、喹 禾灵、精喹禾灵、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、 氰氟草酯、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、啶虫脒、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［3］。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、P-六六六和p,p'-滴滴伊最高浓度可分别达 到15800 mg kg-1、 11600 mg kg-1、 467.54 mg kg-1、 743.23 mg kg-1、8260 mg kg-1、65.86 mg kg-1 和 14.69 mg kg-1，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-1)

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 灭蚁灵：19.6 ~ 212.9 | |
| --- | --- | --- |
| 江苏省某两处农药厂 | HCHs： | 160.8 |
|  | HCB:14.1 | |
|  | 七氯： | 107 |
|  | 艾氏剂 | ：118 |
| 江苏省某农药厂 | 氯丹： | 811.8 |
|  | 硫丹： | 233.6 |
|  | 灭蚁灵 | ：427 |
|  | 七氯： | 101 |
| 江苏某农药厂 | DDTs： | 1368.6 |
| 江苏南部某农药厂 | DDTs： | 2780 |
| 江苏省某农药厂 | DDTs： | 451.4 |
|  | 氯丹： | 731.1 |
|  | 灭蚊灵：212.9 | |
| 江苏某有机氯农药厂 | 氯丹： | 8.4 |
|  | 灭蚁灵 | ：1.6 |
| 重庆和江苏某两处农药厂 | HCHs： | 2 ~ 148.5 |
|  | 硫丹： | ND ~ 47.6 |
| 浙江杭州某农药厂 | HCHs： | 0.003 ~ 80.1 |
|  | DDTs： | ND ~ 54.4 |
| 北京市某农药厂 | HCHs： | ND ~ 0.3 |
|  | DDTs： | 0.1 ~ 287.4 |
| 北京市某农药厂 | HCHs： | 0.006 ~ 14.5 |
|  | DDTs： | 0.05 ~ 147 |
| 北京市某农药厂 | HCHs： | 1 ~ 440 |
|  | DDTs： | 5 ~ 966 |
| 北京市某有机氯农药厂 | HCHs： | 13.2 ~ 148.7 |
|  | DDTs： | 3.0 ~ 67.4 |
| 北京市某化工厂 | HCHs： | 0.02 ~ 1.7 |
|  | DDTs： | 0.04 ~ 125.7 |
|  | DOP： | 0.4 ~ 11023.6 |
| 北京某农药厂 | HCHs:32.9  DDTs:44.3 | |
| 北京某农药厂 | DDTs： | 51.2 |
| 天津市某农药厂 | HCBs： | 38420 ~ 41595 |
|  | HCHs： | 4266 ~ 29952 |
| 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 | |
| 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 | |
|  | 灭蚁灵 | ：9.4 |
| 河南某林丹生产企业 | HCH： | 0. 03 ~ 19. 6 |
| 河南省某农药厂 | HCHs： | 0.2 ~ 84.3 |
|  | DDTs： | 0.2 ~ 751.8 |
| 河南某农药精细化工厂 | DDTs： | 0.1 ~ 2510 |
|  | HCHs： | 0.1 ~ 29.4 |

有机氯农药 [4]

六氯苯、氯丹、七氯、艾氏剂、 [5]

狄氏剂、滴滴涕、灭蚁灵

有机氯农药 [6]

滴滴涕 [7]

滴滴涕 [8]

有机氯农药 [9]

氯丹和灭蚁灵 [10]

六六六、硫丹 [11]

六六六、滴滴涕、酰胺类除草剂、有机磷 [12]

杀虫剂、拟除虫菊酯杀虫剂

六六六、滴滴涕 [13]

六六六、滴滴涕 [14]

六六六、滴滴涕 [15]

有机氯农药 [16]

六六六、滴滴涕、邻苯二甲酸二辛酯 [17]

六六六、滴滴涕 [18]

滴滴涕 [19]

六氯苯、六六六、五氯酚钠、聚醚 [20]

有机磷农药 [21]

有机磷杀虫剂、菊酯类杀虫剂 [22]

六六六 [23]

六六六、滴滴涕 [24]

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-1) | 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 | 灭蚁灵： 47.7  硫丹： 174.5  氯丹： 140.1 | 灭蚁灵、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-1） 去除率达到99.8%［34］；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-1的DDTs 在热解吸温度340七时的去除率能达到99%,且温 度越高越有利于污染物的解吸去除［19］；通过采用五种 不同温度（200七、250七、300七、350七、400七） 对氯苯进行气流热解吸实验，发现DCB最佳解吸 温度为250 ^, HCBs最佳解吸温度为350七和 400 r［35］o此外，赵中华等［36］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400七、40 min 和500七、20 min,而DDTs的较佳脱附时间温度组 合为300七、40 min和400七、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 七高温处理 10、20、30、45、60、90 min。发 现500七时对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［37］。庄相宁等［38］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 r 时土壤中工HCHs的去除率达到97.8%o当土壤含水 率超过16%时，y-HCH、5-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 r、250 r 和400 r,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*Za“g- muir*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［22］。蒋村等［39］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 r时，热脱附后氯苯去除率高于99%； 土 壤粒径(6.3 gm、7.4 gm、9.4 gm)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等丽利用组合热解吸-熔融盐氧化反应器 系统(71 mol% Na2CO3 和 29 mol% K2CO3 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 r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(CaO、Na2CO3,高锰酸盐、 k2co3 )屈，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合于工业建筑用地 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、K2MnO4,巴。?、O3 等)或还原剂(FeO、SO2, 气态H?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［42］采用3种药剂( H2O2、 Fe2+、Fe2+/H2O2)活化过硫酸钠，组成复合氧化剂体 系用于降解土壤中的a-HCH,发现，当Fe2+/H2O2/ Na2S2O8的摩尔比为2 ： 10 ： 10, pH为7时，初始浓 度为73.5 mg kg-1的a-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LFC0.2催化剂*(*LaFe0.8Cu0.2O3-5),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%［43］。此外，以中国西南地区某HCHs ( 0.004〜 0.4 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H2O2投加量等因素对土壤中HCHs去除 率的影响。发现以FeSO『7H 2O晶体为催化剂、 Fenton氧化时间为100 min、催化剂投加量为5%、 H2O2投加量为20 g ml-1的最优条件下*,*HCHs的去 除率达到了51.3% 〜 96.7%［44］。虞敏达等［45］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 ml kg-1上升至 2 ml kg-1,氯苯类化合物整体去除率由82%提升至 85%o Yu等［46］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Fe(III)对PCP的还原 脱氯，使PCP的去除率从70% ( 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Fe(III)还原，而高浓度硝酸盐抑制还原性脱氮 和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的还原脱氯转化旳。李川 等［48］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-1，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［49］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-1)、 硫丹(6.2 mg kg-】)、灭蚁灵(41.8 mg kg-1)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 H2,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［50］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-1皂苷溶液中，初始浓度为 537.4 〜848.3 mg kg-1 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［51］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-1 的0CPs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［52］以六 氯苯(HCBs, Hexachlorobenzene )污染(50 mg kg-1) 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-1 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［4］构 建了一种新型的土壤清洗技术，在50 ml L-1玉米油 和45 g L-1羧甲基-环糊精的作用下，高温(60 ^) 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-1石油醚(60〜90七)，淋洗时间 180 min,搅拌速度100 rmin-1,液固比10 ： 1,温度 50七时，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%叫 张 瑞娟等［53］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0PCs。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［54-55］。田书磊等［56］在HCHs污染土壤中加入电 解质盐和P-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 mg kg-1的HCHs去除率达到51.7%〜 96.7%； Ni等［57］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: p-HCH(82.6%) > y-HCH(81.6%) > a-HCH(81.2%) > 5- 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、Na2SO4，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［58］。李娜等［59］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 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。 在实际场地修复期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［60］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 r,含氧量大于18%, DDTs的破坏 去除率超过99%。Li等［61］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 Effi­ciency： DRE)和烟气排放状况。发现在DDT浓度 为347810 mg kg-1的污染土壤的投加速率控制在 1.0 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 ng L- TEQ N m-3)要求［62］。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［63］，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［64］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4〜5株，辣根加入量为200 g m-2,有机肥施 用量约为0.75 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［65］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、苦荬菜、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 mg kg-1下降 至0.01〜0.03 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［66］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［67］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［54］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*(En- terobacter sp.*)来降解氯嘧磺隆污染土壤。在最佳条 件:碳浓度为9.2 g L-1, 温度26.2 ^, 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［68］将菌株YC-1 (*Stenotrophomonas sp.*)接种于初始含量为 100 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阿调查了赤子爱 胜蚓*(Eisenia foetida*)和壮伟远盲蚓(*Amynthas ro- bustus* )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［70］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［71］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“］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［4］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-B-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［73］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 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 mg kg-1) 和灭蚁灵(1.71 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1h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［74］ 研究阴一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 mg kg-1下降到0.5 mg kg-1,降解率达80%； 而添加混合表面活性剂(总浓度为0.4 mmol L-1、

SDBS与TX100配比为9 ： 1) , OCPs残留量为0.2 mg kg-1,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。

1. 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。
2. 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。
3. 有针对性地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。
4. 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 性及风险评价[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](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(12)60075-7), 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](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.08.055), 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](https://doi.org/10.3969/j.issn.1673-4831.2012.02.015),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](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.098), 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 禾等•花生油与羟丙基卩环糊精对有机氯 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蚁灵污染 场地土壤的工艺参数[J].环境工程学报,2014, 8(6): 2592 - 2596.

[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价[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 生动物群的影响[J].生态毒理学报,2012, 7(6): 603 - 608.

[ 14 ] 周 丽, 史双昕, 张 烃, 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. 农药污染场址土壤中有机氯化合物的 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 风险评价[J]•[生态学报](https://doi.org/10.3321/j.issn:1000-0933.2008.11.029),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 风险评价[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 Internat](https://doi.org/10.1080/15320383.2014.866933)ional [Journal](https://doi.org/10.1080/15320383.2014.866933), 2014, 23(7): 715 - 724.

[19 ]许端平，何依琳,庄相宁•热解吸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](https://doi.org/10.11857/j.issn.1674-5124.2015.10.009),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 ]

[ 24 ]

[ 25 ]

[ 26 ]

[ 27 ]

[ 28 ]

[ 29 ]

[ 30 ]

[ 31 ]

[ 32 ]

[ 33 ]

[ 34 ]

[ 35 ]

[ 36 ]

[ 37 ]

[ 38 ]

[ 39 ]

[ 40 ]

[ 41 ]

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.

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.

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.

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. 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. 胡柳梅，谢红彬•城市污染场地再利用的环境风险评价探析[J]. 城市环境与城市生态, 2013, 26(4): 6 - 9.

陈志良, 雷国建, 周建民, 等. 典型氯碱污染场地环境风险评 价[J].环境工程学报,2014, 8(6): 2579 - 2584.

朱小龙，魏小芳,陈其思，等•典型农药生产场地DDTs和H CHs残 留水平及垂直分布特征[J].地球与环境,2014, 42(4): 489 - 495. 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](https://doi.org/10.3969/j.issn.0254-5357.2013.04.023),2013, 32(4): 649 - 658.

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](https://doi.org/10.3969/j.issn.1671-1556.2014.02.010),2014, 21(2): 46 - 50.

Ye M, Sun M, Liu Z, et al. Evaluation of enhanced soil washing process and phytoremediation with maize oil, carboxymethyl-p- cyclodextrin, and vetiver grass for the recovery of organochlorine pesticides and heavy metals from a pesticide factory site[J]. [Journal of Environmental Management](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.03.025), 2014, 141: 161 - 168. 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.

Zhao Z, Ni M, Li X, et al. PCDD/F formation during thermal desorption of chlorobenzene contaminated soil[J]. [Environmental](https://doi.org/10.1007/s11356-017-9963-8) [Science and Pollution Research](https://doi.org/10.1007/s11356-017-9963-8), 2017, 24(29): 23321 - 23330. 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.

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,](https://doi.org/10.1007/s11356-012-0991-0) 2013, 20(3): 1482 - 1492.

庄相宁，许端平,谷庆宝•土壤中H CHs热解吸动力学研究[J].安 全与环境学报, 2014, 14(3): 251 - 255.

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](https://doi.org/10.12030/j.cjee.201810082),2019, 13(7): 1720 - 1726.

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](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.047), 2014, 97: 125 - 129.

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](https://doi.org/10.11934/j.issn.1673-4831.2016.04.024),2016, 32(4): [ 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 LaFe1-xCuxO3-5 perovskite activated peroxymonosulfate: Performance and mechanism[J]. [Science of](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.098) [the Total Environment](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.098), 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](https://doi.org/10.12030/j.cjee.20150878),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,

1. 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 Interfa](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.02.033)ce [Science](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.02.033), 2008, 321(2): 332 - 341.

[ 48 ] 李 川, 禹 媛, 万金忠, 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](https://doi.org/10.3975/cagsb.2015.04.12),

1. 36(4): 493 - 499.

[ 49 ] 万金忠, 马俞萍, 张胜田, 等. 阴/非离子表面活性剂强化微米 Cu/Fe对水及土壤泥浆中有机氯农药的降解[J].生态与农村环 境学报, 2014, 30(6): 754 - 760.

[ 50 ] Pei G, Zhu Y, Cai X, et al. Surfactant flushing remediation of o- dichlorobenzene and p-dichlorobenzene contaminated soil[J]. [Chemosphere](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.098), 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O CPs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](https://doi.org/10.12030/j.cjee.201605168),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 Safe](https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.02.005)ty, 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](https://doi.org/10.1039/C7RA01493G), 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](https://doi.org/10.1007/s11356-018-1479-3), 2018, 25: 12159 - 12168.

[ 58 ] Huang J, Asce M, Liao W, et al. Use of Hydraulic

670 - 674.

Pressure -Improved Electrokinetic Technique to Enhance the

Efficiencies of the Remediation of PCP-Contaminated Soil[J].

[Journal of Environmental Engineering](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000723), 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](https://doi.org/10.1080/09593330.2014.923515), 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](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.048), 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](https://doi.org/10.3969/j.issn.1674-991X.2013.05.068) [程技术学报](https://doi.org/10.3969/j.issn.1674-991X.2013.05.068), 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](https://doi.org/10.1021/jf204134w) [Agricultural and Food Chemistry](https://doi.org/10.1021/jf204134w), 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](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.177), 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](https://doi.org/10.1007/s11368-012-0473-5) and [Sediments](https://doi.org/10.1007/s11368-012-0473-5), 2012, 12(4): 576 - 585.

[71 ][郝月崎•蚯](https://doi.org/10.1007/s11368-012-0473-5)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](https://doi.org/10.1007/s11356-018-1236-7), 2018, 25: 31895 - [31905.](https://doi.org/10.1007/s11356-018-1236-7)

[ 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 氯丹和灭蚁灵污染场地土壤的研究[J].[农业环境科学学报](https://doi.org/10.11654/jaes.2015.09.013), 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-fan1, 2, YING Rong-rong3\*, YE Mao1\*, ZHANG Sheng-tian3,  
XIA Bin4, QIAN Jia-zhong2, JIANG Xin1

(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]

1. **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 资金项目（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: [zhuguofan@issas.ac.cn](mailto:zhuguofan@issas.ac.cn) [↑](#footnote-ref-2)
2. **通讯作者：** E-mail: [yrr@nies.org](mailto:yrr@nies.org); [yemao@issas.ac.cn](mailto:yemao@issas.ac.cn) [↑](#footnote-ref-3)