

应欢畅, 冯英. 基于专利申请分析的有机磷农药污染土壤修复技术研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2023, 29 (6): 1490-1497

Ying HC, Feng Y. Advances in research on remediation technology of organophosphorus pesticide contaminated soil based on patent application analysis [J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2023, 29 (6): 1490-1497

基于专利申请分析的有机磷农药污染土壤修复技术研究进展

应欢畅 冯 英✉

浙江大学环境与资源学院, 污染环境修复与生态健康教育部重点实验室 杭州 310058

摘 要 有机磷农药 (organophosphorus pesticide, OPP) 的生产量和使用量高, 但回收率与利用率低, 且毒性较强, 土壤累积量大、污染面积大, 已严重威胁人类健康与生态系统平衡, 因此OPP污染土壤的修复是健康土壤行动的重要内容。以专利分析为切入点, 分析我国2010-2021年OPP污染土壤修复相关申请专利, 梳理该方面技术发展情况, 综述生物、物理、化学主流技术修复OPP污染土壤现状。分析发现, 专利时空分布、隶属分布等反映了该领域技术的现状与需求, 利用磷酸水解酶、木霉属、假单胞菌属、芽孢杆菌属等微生物对OPP进行水解、共代谢的生物修复技术, 应用生物刺激、化学氧化、光催化等化学修复技术, 以及联合修复方法为当前OPP污染土壤的主流修复方法。现有修复技术受环境、修复材料与污染土壤的相互作用变化等影响, 未来仍需进一步研究OPP在土壤-生物系统中的降解作用及其物理、化学、生物降解机理, 明确OPP与其代谢产物的运输、扩散、转移途径; 并将理论研究应用于实际修复工程, 加大原位修复技术研发力度, 根据污染场地环境、土著微生物、土壤污染程度选择合适的修复技术方案, 以促进有机磷污染土壤修复行业的发展。(图7 表1 参66)

关键词 有机磷农药; 生物修复; 化学修复; 物理修复; 专利分析

Advances in research on remediation technology of organophosphorus pesticide contaminated soil based on patent application analysis

YING Huanchang & FENG Ying✉

MOE Key Laboratory of Environment Remediation and Ecological Health, College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China

Abstract Organophosphorus pesticides (OPPs) have high production and usage but low recovery and utilization. Additionally, OPPs have high toxicity, large soil accumulation, and large contaminated areas, which threaten human health and ecosystem balance. Therefore, the remediation of organophosphorus contaminated soil is a key component of healthy soil management. This study used patent analysis as a starting point to understand the development of OPP contaminated soil remediation technology in China by analyzing relevant patent applications from 2010 to 2021 for soil remediation after organophosphorus pesticide use. The current status of biological, physical, and chemical remediation of OPP contaminated soil was also reviewed. According to the comprehensive analysis of patents, the temporal and spatial distribution and subordinates of patents reflected the current situation and technological needs in this field. The bioremediation technology of hydrolysis and co-metabolism of OPPs by phosphohydrolase, *Trichoderma*, *Pseudomonas*, and *Bacillus*; chemical remediation techniques such as biological stimulation, chemical oxidation, and photocatalysis; and combined remediation techniques are presently the main methods to improve OPP contaminated soil. In the future, the degradation of OPPs in the soil-biological system and their physical, chemical, and biological degradation mechanisms need to be further studied to understand the transport, diffusion, and transfer of OPPs and their metabolites. It is also necessary to apply theoretical research to remediation practices and enhance the research and development of in situ repair technology to choose the appropriate remediation scheme according to the polluted site environment, indigenous microorganisms, and degree of soil pollution and to promote the development of the remediation industry of organophosphorus contaminated soil.

Keywords organophosphorus pesticide; bioremediation; chemical remediation; physical remediation; patent analysis

收稿日期 Received: 2022-11-25 接受日期 Accepted: 2023-03-08

国家自然科学基金项目 (42277002) 和浙江省自然科学基金重点项目 (LZ22D010002) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (42277002) and Key Project of Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (LZ22D010002)

✉通信作者 Corresponding author (E-mail: yfeng@zju.edu.cn)

随着农田生产力水平的提高,农药加工工厂回收率低、农业投入品用量持续增加以及不合理施用导致了严重的土壤农药污染问题。据统计,我国农药使用量超过130万吨/年^[1],其中有机磷杀虫剂占杀虫剂总用量的60%以上^[2]。有机磷农药(organophosphorus pesticide, OPP)是我国使用量最高的农药,也是禁止有机氯农药后全球使用最广泛的农药之一^[3]。OPP进入土壤后被土壤胶体与矿物质吸附而长期滞留^[4],其降解受土壤类型和植物的影响,半衰期从几分钟到几年不等^[5],亦可转化为稳定态持久存在于土壤中^[6]。因其具有高毒性,OPP严重危害土壤微生物和动物的生存,破坏土壤生态系统稳定^[7]。OPP还具有生物易积累性,土壤中残留的OPP不仅影响作物生长,而且易经食物链富集之后进入人体,对人类健康产生危害,如高浓度的OPP会降低生物体内乙酰胆碱酶的活性,从而使生物体出现神经中毒和器官病变等现象^[8]。虽然我国采取禁用、少用、替用等手段已有效缓解了农药的环境残留,仍有诸多农药在生产实践中被排入环境,原本残留的农药也难以被有效降解,不仅影响土地后续利用,更威胁着生态健康与人类安全。因此,由OPP造成的土壤污染治理修复仍是当前健康土壤行动的重要目标之一。

2019年我国农药污染土壤达1 600万hm²^[9],其中在多个省份检出不同程度的OPP残留。曾阿莹等采集了福州市蔬菜基地共43个土壤样品,敌百虫、敌敌畏、甲胺磷和毒死蜱检出率达97.67%^[10];Pan等对长江三角洲农业土壤OPP污染展开研究,采集的241个样品中OPP检出率为93%,残余最高的OPP为聚二甲酸酯、甲基对硫磷和对硫磷^[11];Li等在我国15个省、3个自治区、2个直辖市的露天农田与温室土壤样品中均检测出8种OPP,即三乙基硫代磷酸酯、硫磷嗪、治螟磷、甲拌磷、乙拌磷、甲基对硫磷、对硫磷和伐灭磷,它们的总浓度为22.1-335 ng/g^[4]。可见,OPP污染在我国农田中普遍存在,严重威胁着农产品安全 and 人体健康。

目前对OPP污染土壤修复技术研究已有大量报道,如利用硅藻土、环糊精等物质作为吸附剂的物理修复^[12],化学物质刺激功能微生物活性的化学修复^[13],利用木霉属分泌胞外酶降解OPP的生物修复^[14]等,并且无二次污染、绿色、效率高的修复治理方法已在农业环境领域受到持续关注。石墨烯基材料等新兴材料因其吸附能力强、吸附速率快^[15]得到了较快发展,相关领域的研究论文近年来爆发式增长。然而,与之相对应的专利技术发展相对滞后,数量仍然较少。专利信息反映了所在领域需求的时空分布与技术最新发展情况,对预测未来发展趋势具有很高的借鉴和参考价值。因此本文从专利申请视角对2010-2021年我国有机磷类农药污染土壤修复技术进行梳理,并阐述已有OPP污染土壤修复进展,为该领域技术发展提供理论支撑。

1 从专利申请情况看修复行业的发展

以“OPP/有机磷农药”“土壤”“污染”为关键词于中国国家知识产权局(<http://www.sipo.gov.cn/>)、中国国家知识基础设施(<https://www.cnki.net/>)和万方数据(<http://www.wanfangdata.com.cn/index.html>)对2010-2021年申请专利进行检索。筛选出与土壤OPP污染修复相关的国家发明专利申请数量为76项,其中39项专利被终止、驳回或撤回,9项专利涉及专利权转移,专利权人由高校转移至公司的为2项,申请人由个人转移至学校1项,个人转移至公司2项,公司间的专利权人转移3项。专利权转移涉及专利中7项为生物修复,2项化学修复。

统计分析发现,申请专利的时空分布在一定程度上反映了OPP污染土壤修复行业的发展需求与态势,并与政策资金息息相关。从数量上看,2010年-2015年相关专利数较少,2016-2018年增长态势迅猛,3年申请数占总数的51.28%,说明这段时间OPP污染土壤修复受到了广泛关注,成为研究热点之一。而2019-2021年,相关专利数显著下降(图1),这可能与国家下达的专利相关政策有关。如2019年国家知识产权局制定了《提升发明专利审查质量和审查效率专项实施方案(2019-2022年)》,明确要提高专利质量,严格专利审查。并且2021年1月,中国知识产权主管部门发布了《关于进一步严格规范专利申请行为的统治》,要求2021年6月底前全面取消各级专利申请阶段的资助。严格的审查以及取消申请阶段的资助等政策显著降低了专利申请的热情。从时间来看,2010-2014年申请专利13项中,有12项专利为单一生物修复技术,6项专利涉及微生物;2015年及以后化学修复技术相关专利数量显著增加,这期间涉及化学修复技术专利申请数为34项,2014-2017年化学修复技术相关专利中以生物刺激为主,2018年及以后化学修复方法包含化学氧化、催化、表面活性剂、淋洗等,方法选择上更为多样。

从地域分布来看,76项专利的隶属关系分别来自18个省市(图2),并且呈现不均匀分布态势。大多数来自中部地区

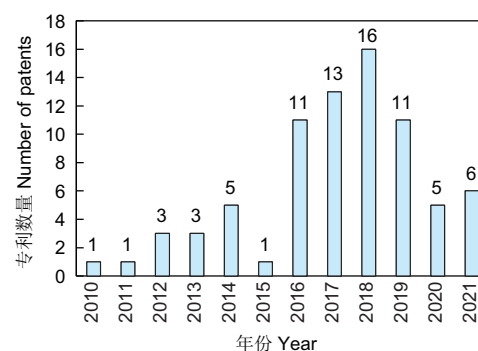


图1 2010-2021年期间每年相关专利申请数。

Fig. 1 The number of patent applications in each year from 2010 to 2021.

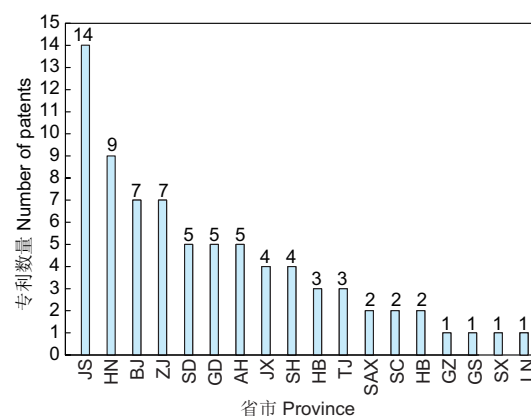


图2 2010-2021年期间各省份相关专利申请数。JS、HN、BJ、ZJ、SD、GD、AH、JX、SH、HB、TJ、SAX、SC、HB、GZ、GS、SX、LN分别代表江苏、河南、北京、浙江、山东、广东、安徽、江西、上海、河北、天津、陕西、四川、湖北、贵州、甘肃、山西、辽宁。

Fig. 2 Number of related patent applications by provinces from 2010 to 2021. JS, HN, BJ, ZJ, SD, GD, AH, JX, SH, HB, TJ, SAX, SC, HB, GZ, GS, SX, and LN represent Jiangsu, Henan, Beijing, Zhejiang, Shandong, Guangdong, Anhui, Jiangxi, Shanghai, Hebei, Tianjin, Shaanxi, Sichuan, Hubei, Guizhou, Gansu, Shanxi, Liaoning, respectively.

及东部沿海地区,其中江苏、河南专利数量最多,相关专利主要分布在我国的中、东部地区。据李志恒等对全国20个地区农业区土壤样本调查结果表明,各个农业区均可检测到有机磷农药污染,其中东北、北部和中部地区OPP污染浓度较高^[4]。可见专利的分布态势与有机磷农药污染土壤程度与范围紧密相关,专利数量排名前列的地区亦是污染较为严重的地区,说明需求带动了技术探索与创新。专利对不同种类OPP的研究也佐证了这一观点,76项专利中,有50项在说明书实例中提出有关不同种类有机磷农药的污染修复效果,共28种有机磷农药(图3)。其中甲基对硫磷、甲拌磷、对硫磷、毒死蜱等OPP是出现次数最多的OPP,与土壤污染实际状况相匹配,在Sabzevari等研究中,全球9 000个土壤样品中甲基对硫磷、对硫磷、毒死蜱、马拉硫磷在样品中检出率最高,且乙基对硫磷、草甘膦、甲基对硫磷、毒死蜱在土壤中检测含量均已超过了美国环境保护局(EPA)或荷兰限值^[16]。

从专利发明人(图4)来看,33项(55.93%)专利属于大学或研究机构,32项(54.24%)专利属于公司,11项(18.64%)专利属于个人申请人。OPP污染土壤修复专利以企业与高校为主导,这一现象的出现,一方面由于知识产权于企业是强有力的竞争武器,并且资助奖励政策可提高被鼓励行业中企业专利申请数量^[17],另一方面可能是由于高校重视基础研究,科技创新能力不断提升。

同一机构或个人拥有的多项相关专利具有内容相似的特征(图5),如睢宁新威农业机械有限公司的5项专利均为非离子表面活性剂与化学氧化,通过添加秸秆、非离子表面活性剂等物质,再加入强氧化剂处理有机污染土壤,秸秆经氧化后可提高土壤疏松度,可使OPP降解更为彻底。但5项专利但涉及重点不同,分别为联合处理方法、表面活性剂应用、土壤改良剂与过氧化氢的应用等。杭州富阳佳畅机械有限公司3项专利为配比不同的用于OPP残留的生物修复剂,由复合菌剂、聚乙烯醇、脂肪醇聚氧乙烯醚、甘油、吐温组成,复合菌剂中包含解淀粉芽孢杆菌、副球菌、哈茨木霉菌、假单胞菌,通过不

同菌株的复配实现优势互补,利用各菌株不同降解特性,提高OPP降解率。

2 OPP污染土壤修复技术研究进展

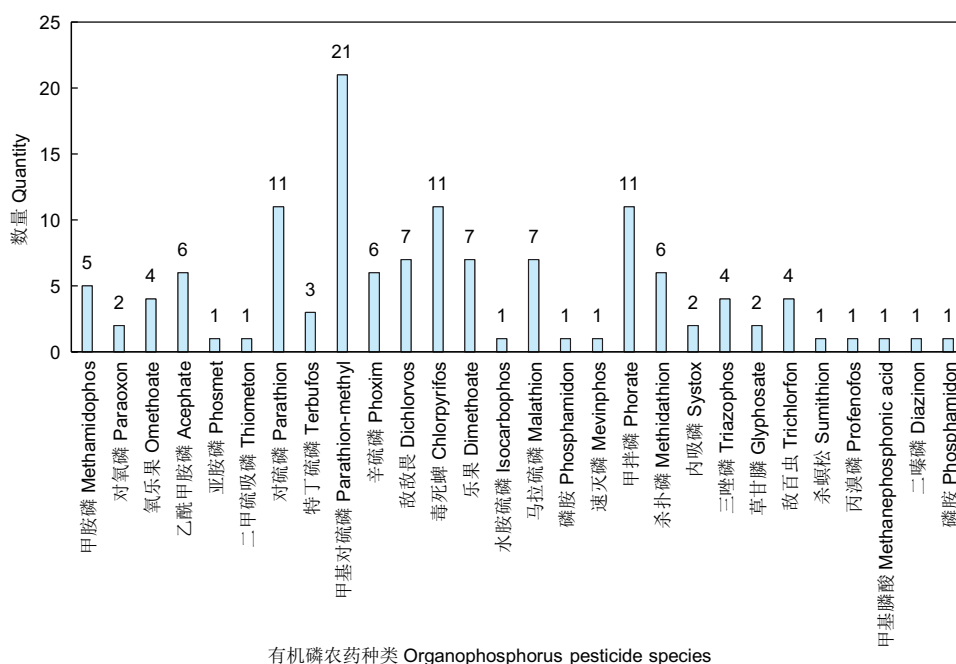
OPP污染土壤的治理主要有物理、化学、生物技术等,在所分析的76项专利中,有35项申请专利涉及化学修复,53项专利涉及生物修复,5项专利涉及物理修复。分析发现,物理吸附等物理修复技术,以磷酸水解酶、木霉菌、假单胞菌属、芽孢杆菌属、苜蓿等为修复材料的生物修复技术,以生物刺激、化学氧化、光催化为主的化学修复技术为当前修复技术热点。

2.1 物理修复技术

物理修复是指通过改变温度等物理因素从而将污染物从土壤中分离或降低有机污染物浓度的修复技术,常用的有热脱附技术、微波技术、热解析修复技术、物理吸附技术等^[18]。从专利数推测物理修复技术在OPP污染修复中应用较少,相关专利仅5项,且均为联合修复技术。物理修复相关专利中利用电解修复、微波修复、搅拌深耕、物理吸附等方法应用于有机磷农药污染场地修复。微波修复技术通过土体对微波的吸收从而将微波转化为热能,提高土体温度从而使有机磷污染物受热后分解、挥发^[19]。物理吸附方法中常用硅藻土、环糊精等材料对OPP进行物理吸附^[12],降低OPP移动性,提高OPP水解速度。近年来石墨烯基材料、金属有机骨架化合物、纳米纤维素等新型吸附材料的出现以及天然黏土矿物的改性等研究,材料的吸附能力显著提升、所需接触时间缩短,因此,新型吸附材料作为有机磷污染土壤修复材料具有较大发展潜力^[20]。

2.2 化学修复技术

化学修复技术是利用化学试剂或化学反应原理,减少或者去除土壤中有机污染物,从而修复污染土壤。化学修复技术主要包括化学淋洗修复技术、生物刺激、化学氧化修复技术以及光催化降解技术等。有46.05%的专利使用化学修复技



有机磷农药种类 Organophosphorus pesticide species

图3 不同有机磷农药种类涉及专利次数。

Fig. 3 Number of patents involved in different types of organophosphorus pesticides.

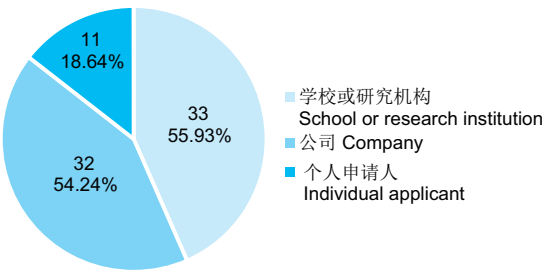


图4 相关专利隶属单位数量分布。
Fig. 4 Distribution of the number of subordinate units of the related patents.

术，其中21项（27.63%）专利单一利用化学修复技术（图6），14项（18.42%）专利结合了物理/生物修复技术。

专利涉及有机物质5项，主要依靠有机物质改良土壤性质或有机质互作，提高OPP降解率。2项专利涉及生物炭，生物炭可吸附OPP作降解催化剂中的成分施入土壤，具有改良土壤、提高土壤氮磷水平、改善土壤理化性质、提高生物量和活性、恢复微生物原始群落等能力^[21]，通过改善土壤生境来提高微生物降解活性以及吸附催化，提高OPP降解效率。化学氧化的化学修复技术专利占了总数的15.79%，因大多有机磷类农药为易发生水解的硫代磷酸酯类或磷酸酯类，可以较好地与化学氧化剂反应。化学氧化主要靠高铁酸盐、过氧化氢、过硫酸盐等强氧化剂氧化降解有机磷残留农药污染物，这些氧化剂可以打破农药污染物与土壤颗粒之间的吸附、解析平衡，并高效地产生活性氧化自由基，使土壤中的有机农药污染物被氧化为低毒或无毒的小分子化合物^[22]。光催化为在可见光、太阳辐射等照射源作用下激活具有高活性、耐光腐蚀性、化学惰性、低毒、低成本的TiO₂、Fe₃O₄、ZnO等催化剂^[23]，催化剂

表面电子被激发从而产生更活跃的氧化剂，实现土壤中OPP的降解。但目前激活催化剂的照射源主要为紫外辐射，在一定程度上限制了光催化在实际污染修复中的应用^[24-25]。OPP及其代谢物会对土壤中的土著微生物或外源施加的微生物产生负面影响，此时微生物对OPP的降解作用效率低下，生物刺激则可解决微生物活力下降的问题。76项专利中有12项（20.34%）专利利用了生物刺激进行化学修复，即向污染土壤中加入一种或多种营养底物、表面活性剂等，外加通氧、控制水分等外部措施改善土壤环境并刺激土著微生物或外源共同施加的复合微生物菌剂活性、提高农药生物可利用性，从而提高土壤中功能菌群降解残留农药的效果^[13]。其中营养底物是添加微生物生长所必需的营养元素，如氮、磷、钾等元素，改善土壤土著及外源施加微生物的生活环境，提高微生物活性，改变微生物群落结构；具有固定亲水亲油基团的表面活性剂可提高疏水性农药溶解性，促进微生物吸收利用疏水性农药^[26-27]。因土壤理化性质、农药自身性质对土著微生物影响不同，要合理地进行生物刺激剂的选择。

2.3 生物修复技术

生物修复是指利用动植物、微生物对OPP进行吸收、降解和转化，将有毒有害物质转化为无害物质或降低土壤污染物含量的过程。生物修复有机磷类农药土壤污染具有无二次污染、经济效益高、修复彻底等优点，具有较大的修复研究潜力。本研究发现，76项专利中，共有53项（69.74%）专利使用生物修复技术，14项（18.42%）专利结合了物理/化学修复技术。单一生物技术中应用微生物有26项（34.21%），植物2项（2.63%），酶9项（11.84%），植物与微生物互作2项（2.63%）（图7）。其中芽孢杆菌属（27.63%）、假单胞菌属（14.47%）、木霉属（9.21%）、有机磷降解酶以及苜蓿等速生

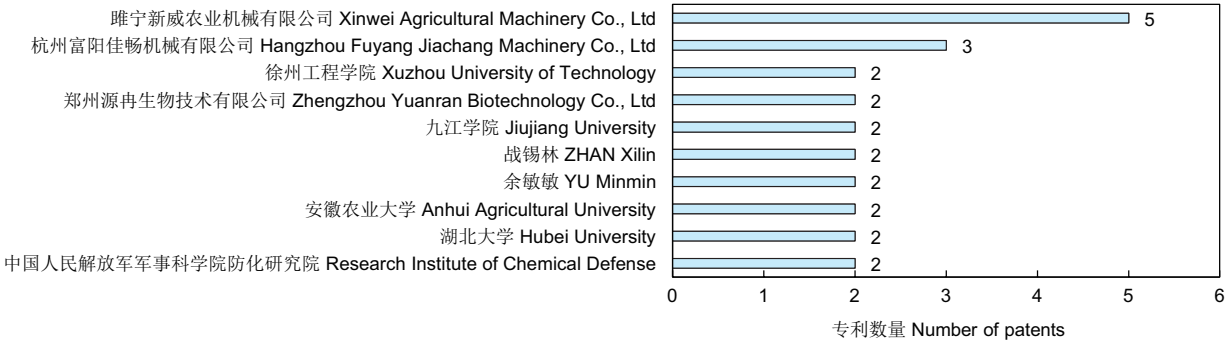


图5 专利主要隶属关系。
Fig. 5 The top affiliations of the patents.

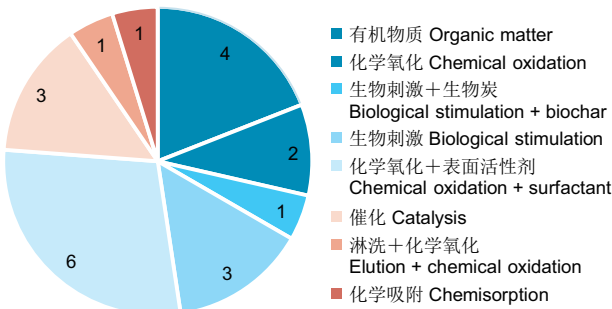


图6 不同化学修复技术类专利的数量分布。
Fig. 6 Distribution of the number of patents for different chemical remediation technologies.

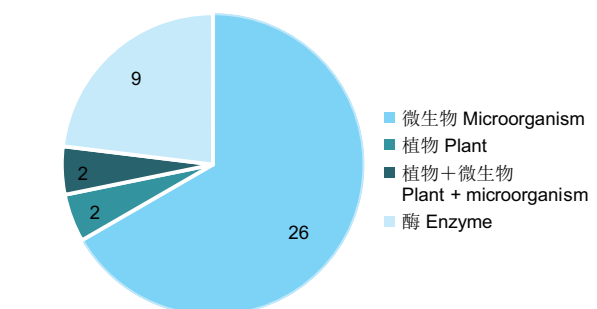


图7 不同生物修复技术类专利的数量分布。
Fig. 7 Distribution of the number of patents for different bioremediation technologies.

植物是最常用的修复材料。

微生物修复则是微生物通过氧化、水解、烷基化、脱烷基化等过程利用OPP作为碳氮源、能源或磷源进行代谢,或与其他有机物共代谢实现对OPP的降解^[28-30]。通过专利分析发现,生物修复相关专利中芽孢杆菌属、木霉属、假单胞菌属应用最多。表1列出了降解有机磷的部分微生物及其降解模式,发现窄食单胞菌属、青霉属、黄杆菌属、节杆菌属等亦被用于降解OPP,对草甘膦、毒死蜱等OPP具有较好矿化效果^[39]。青霉属、木霉属等是常见的真菌,真菌在OPP污染土壤修复应用中存在优势,因真菌具有较高污染物耐受性、菌丝网络大、胞外酶合成旺盛、比表面积大等特点^[40]。真菌通过产生丰富的非特异性胞外酶可在恶劣环境中生存并去除多种类型OPP^[41]。对污染土壤修复多以混合微生物修复为主,不同微生物具有不同降解特性,且因一种微生物的代谢产物可供其他微生物利用^[42-43],提高微生物降解能力,更利于OPP降解。多种微生物进行土壤污染修复还可保证OPP降解全过程的顺利完成,避免降解生成具有毒性的初级、次级代谢产物残留在土壤中,对土壤造成二次污染^[44]。Nandhini等指出毒死蜱(Chlorpyrifos, CPF)降解过程中的副产物三氯吡啶酚(3,5,6 trichloro-2-pyridinol, TCP)比毒死蜱具有更高的毒性、更易溶解于水,而CPF与TCP的组合会对土壤生态系统产生更大的危害^[45]。

有机磷农药污染物是亲酯化合物,具有磷酸酯基、酰胺基、酯基等官能团,酶通过催化水解P—O键、P—S键^[46-47]使有机磷污染物降解为无毒无害或危害较小的小分子物质,可利用有机磷酸水解酶、有机磷酸脱水酶和甲基对硫磷水解酶等通过酶促反应进行OPP污染土壤修复。因有机磷水解酶可水解磷原子、磷酸键^[48],具有高催化活性与广泛的底物特异性^[49],是OPP污染土壤修复的有效工具。但因酶存在易失活、纯化要求高、成本高等难题阻碍了酶的实际修复应用^[50]。目前用于修复的微生物、酶与其功能基因间的相关关系尚不明确以及外源微生物、酶与土著微生物之间的相互影响等因素在一定程度上阻碍了生物修复农药污染土壤发展进程^[51]。

植物修复利用植物降解、植物提取、植物挥发、根际作用等来去除土壤中残留农药的方法。植物对农业污染土壤修复主要机制^[27, 52-54]为:一是,植物直接吸收溶解于土壤溶液中的污染物,非挥发性OPP在植物体内转化为无毒中间体贮存于生物体内,挥发性OPP通过蒸散作用进入大气;二是,植物释放根际分泌物(糖、蛋白质、有机酸等)、酶到土壤中,通过改善土壤生境,促进微生物生长繁殖,降解、去除吸附在植物根际的污染物,微生物也可将污染物转化为植物可利用形式或低毒形式;三是,植物根际与内生菌联合矿化,其次植物根系

在土壤中的穿插可以改善土壤通气,增加微生物活性,微生物活动也会促进植物根际分泌物的增加。通过专利归纳分析发现苜蓿等速生植物被广泛应用于OPP污染土壤的治理,主要利用其较强的运输能力和富集能力去除土壤中的OPP^[55]。Agostini等研究发现土壤内有机污染物的降解是由根系引起的,因此根系发达、根冠比大的植物更适宜用于土壤OPP污染的降解修复^[56]。因植物生长态势优劣受到土壤环境影响大,利用转基因植物参与特定污染物的代谢在植物修复污染土壤上具有广阔前景,Doty获得了表达特定农药降解酶的转基因植物^[57]。

生物修复周期较长,修复效果受土壤理化性质、环境条件等影响大^[58],实际污染土壤成分复杂,可能存在重金属等污染物会影响植物、微生物、酶活性,因此可利用基因组学、转录组学、代谢组学、蛋白质组学、微生物固定化^[59]、微生物生物膜技术^[60]等实现修复生物在不同土壤环境中保持高活性、提高代谢效率、控制环境污染,或与其他技术联合应用^[61-62]。

2.4 联合修复技术

物理、化学生物修复技术各有优缺点,联合修复能尽可能满足绿色经济的同时达到高效,是土壤修复技术研发中的新方向。从专利分析归纳结果看,近年来OPP污染土壤修复以生物、化学修复方法为主,利用物理吸附、电解进行物理修复,利用芽孢杆菌属、木霉属、假单胞菌属、有机磷降解酶等进行生物修复,通过化学氧化、生物刺激、催化等进行化学修复。为提高修复效率、降低修复成本,共有16项专利(21.05%)结合物理、化学、生物方法对污染土壤进行联合修复。其中化学生物联合修复技术主要为复合菌剂与壳聚糖、甘蔗渣等物质之间相互作用,通过聚乙烯醇、甘蔗渣等物质直接提高微生物活力或通过间接改善土壤理化性质,提高微生物活性,从而提高OPP降解率;物理生物修复技术主要是利用电解、深耕等物理措施加上植物/酶/微生物的降解特性;物理化学修复技术主要是微波热效应与高效活性氧化剂共同作用,或吸附剂与生物刺激、化学氧化共用;物理化学生物修复技术,则是通过化学催化、生物刺激与生物修复中的酶、微生物,联合珍珠岩、膨润土进行污染土壤修复。物理、生物、化学技术联合使用,可促进修复进程,从而达到去除或降低土体中污染物的目的。

物理修复实际应用率较低以及对技术设备要求较高,虽实用性强、效率高,但客土、热脱附技术等在一定程度上会对物理处理单元产生破坏,产生二次污染。吸附法虽对土体本身友好,但无法将污染物从土壤中除去;化学修复技术普遍修复周期短、成效快,但部分方法成本较高,可能导致土壤质量变化、重金属溶出等二次污染问题^[63],不适用于低浓度扩散污

表1 常见OPP降解微生物

Table 1 Common OPP degrading microorganisms

微生物 Microorganism	降解模式 Mode of degradation	降解污染物 Pollutant	参考文献 Reference
窄食单胞菌属 <i>Stenotrophomonas</i> sp.	分解 Catabolic	甲基对硫磷、毒死蜱、对硫磷 Parathion-methyl, chlorpyrifos, and parathion	31
假单胞菌属 <i>Pseudomonas</i> sp.	分解、共代谢 Catabolic and co-metabolic	甲基对硫磷 Parathion-methyl	32
芽孢杆菌属 <i>Bacillus</i> sp.	分解 Catabolic	毒死蜱 Chlorpyrifos	33
木霉属 <i>Trichoderma</i> sp.	分解 Catabolic	草甘膦 Glyphosate	34
黄杆菌属 <i>Flavobacterium</i> sp.	分解, 共代谢 Catabolic and co-metabolic	氧乐果 Omethoate	35
节杆菌属 <i>Arthrobacter</i> sp.	共代谢 Co-metabolic	毒死蜱、甲基对硫磷 Chlorpyrifos and parathion-methyl	36, 37
曲霉菌属 <i>Aspergillus</i> sp.	分解 Catabolic	草甘膦 Glyphosate	34
青霉菌属 <i>Penicillium</i> sp.	分解 Catabolic	对硫磷 Parathion	38

染物;生物修复对环境友好,成本低,但修复周期长、单一微生物/植物/酶修复技术无法100%降解OPP,在土壤中OPP降解到较低浓度时,其降解速率明显下降,导致部分OPP无法被降解。其次部分残留有机磷农药吸附在土壤颗粒上,残留在土壤环境中^[64]。且微生物、酶、植物的活性受土壤环境与土著微生物影响较大^[65],部分微生物可能发生变异导致降解能力的丧失。Huang等讨论了电动力修复与原位化学氧化、植物修复等联合技术可有效去除土壤中有有机污染物^[66],说明多种方法联合修复是未来OPP污染土壤修复技术的研究热点。

3 结论与展望

在土壤中高残留的OPP时刻威胁着生态环境与人类健康。虽然目前OPP污染土壤修复技术研究取得了长足发展,但其工程应用仍存在较大局限性。生物修复技术和化学修复技术是甲基对硫磷、甲拌磷、对硫磷等有机磷农药污染土壤的主流修复技术,芽孢杆菌属、木霉属、假单胞杆菌属等微生物应用广泛,有机磷降解酶、速生植物等是有机磷绿色、可持续降解的有效材料,但在实际应用中仍需关注受污染土壤中土著微生物、化学物质等是否会对加入的修复生物产生抑制作用,并根据实际土壤原位污染状况选择合适的修复生物。生物刺激、光催化、化学氧化等方法为目前化学修复的主流方法,需注意加入的化学物质对原有生态系统不产生刺激与危害。近年来,联合修复、新型修复材料、遗传工程菌株、转基因生物、酶/微生物固定化为污染土壤修复提供了新的选择方案,使得有机

磷降解快速、彻底,提高有机磷降解生物稳定性与OPP代谢活性。联合方法可弥补单一修复技术存在的不足,更为高效、经济、环保,可以预见,绿色低碳的修复材料以及生物修复技术与高效的物理/化学联合修复技术将成为未来OPP污染土壤修复技术的主流。

无论从授权专利数还是从专利转化数量来看,OPP污染土壤修复仍然任重道远。结合当前国内外该领域的研究进展及对申请专利的分析,我们认为未来研究还需要关注以下几个方面的问题:

(1) 大多数OPP的降解路径和降解机理尚未完全明晰,需进一步厘清酶降解、微生物降解等生化步骤,重点关注其降解产物和中间代谢产物的环境生态风险,探索某些微生物将OPP作为磷源消耗的作用机制,明确修复过程中使用的微生物、酶、植物对土壤土著微生物及生态系统的影响。

(2) 研究有机磷农药及其代谢物在土壤中的运输、扩散、转移途径,明确污染物在植物体内、微生物群落中的转移机制,避免修复过程中出现二次污染、修复不彻底等问题。

(3) 目前多数研究集中于单一OPP污染土壤的修复材料研发和技术效果验证,难以推广应用。受气候条件与土壤实际污染状况影响,热点的生物修复技术和化学修复技术在大规模工程应用中均面临重大挑战,因此在现有研究基础上,宜加大原位修复技术、材料与装备的研发力度,以期提出针对不同现场条件、土壤类型、OPP种类、污染程度和修复目标的污染土壤修复技术方案,促进OPP污染土壤修复产业的快速发展。

参考文献 [References]

- 1 中华人民共和国国家统计局. 国家数据 [DB/OL]. [2020-07-27]. <http://www.stats.gov.cn> [National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. National data [DB/OL]. [2020-07-27]. <http://www.stats.gov.cn>]
- 2 束放,熊延坤,韩梅. 2015年我国农药生产与使用概况[J]. 农药科学与管理, 2016, 37 (7): 1-6 [Shu F, Xiong YK, Han M. Overview of pesticide production and use in China in 2015 [J]. *Pest Sci Admin*, 2016, 37 (7): 1-6]
- 3 Lian LN, Jiang B, Xing Y, Zhang NN. Identification of photodegradation product of organophosphorus pesticides and elucidation of transformation mechanism under simulated sunlight irradiation [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2021, 224: 112655
- 4 Li ZH, Sun JT, Zhu LZ. Organophosphorus pesticides in greenhouse and open-field soils across China: distribution characteristic, polluted pathway and health risk [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 765: 8
- 5 Kazemi M, Tahmasbi AM, Valizadeh R, Naserian AA, Soni AP, Moheghi MM. Importance and toxicological effects of organophosphorus pesticides: A comprehensive review [J]. *Basic Res J Agric Sci*, 2012, 1 (3): 43-57
- 6 方晓航,仇荣亮. 有机磷农药在土壤环境中的降解转化[J]. 环境科学与技术, 2003, 26 (2): 57-59+62+66 [Fang XH, Qiu RL. Degradation and transformation of organophosphorus pesticides in soil environment [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 26 (2): 4]
- 7 Ali D, Ali H, Alifiri S, Alkahtani S, Alkahtane AA, Huasain SA. Detection of oxidative stress and DNA damage in freshwater snail *Lymnaea leuteola* exposed to profenofos [J]. *Front Environ Sci Eng*, 2018, 12 (5): 1-7
- 8 Colović MB, Krstić DZ, Lazarević-Pašti TD, Bondžić AM, Vasić VM. Acetylcholinesterase Inhibitors: pharmacology and Toxicology [J]. *Curr Neuropsychopharmacol*, 2013, 11 (3): 315-335
- 9 蔡冬清,崔梦佳,叶静宏,姚夏,张靖,李若晗,王冬芳. 土壤农药污染与新型农药制剂的发展趋势[J]. 东华大学学报, 2023, 45 (5): 105-114 [Cai DQ, Cui MJ, Ye JH, Yao X, Zhang J, Li RH, Wang FD. Soil pesticide pollution and the development trend of new pesticide formulations [J]. *J Donghua Univ*, 2023, 45 (5): 105-114]
- 10 曾阿莹,翁玲玲,王珍,肖清碧,杨柳明,倪进治. 福州蔬菜基地土壤中有有机磷农药残留状况调查[J]. 亚热带水土保持, 2015, 27 (1): 27-31 [Zeng AY, Weng LL, Wang Z, Xiao QB, Yang LM, Ni JZ. Investigation on the organophosphorus pesticides residues in the soil of vegetable cultivation bases in Fuzhou Municipality [J]. *Subtrop Soil Water Conserv*, 2015, 27 (1): 27-31]
- 11 Pan LL, Sun JT, Li ZH, Zhan Y, Xu S, Zhu LZ. Organophosphate pesticide in agricultural soils from the Yangtze River Delta of China: concentration, distribution, and risk assessment [J]. *Environ Sci Pollut R*, 2018, 25 (1): 4-11
- 12 Marican A, Durán-Lara EF. A review on pesticide removal through different processes [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2018, 25: 2051-2064
- 13 Gkorezis P, Daghighi M, Franzetti A, Van Hamme JD, Sillen W, Vangronsveld J. The interaction between plants and bacteria in the remediation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective [J]. *Front Microbiol*, 2016, 7: 1836
- 14 Wang XW, Sial MU, Bashir MA, Bilal M, Raza Q-U-A, Ali Raza

- HM, Rehim A, Geng Y. Pesticides xenobiotics in soil ecosystem and their remediation approaches [J]. *Sustainability*, 2022, **14** (6): 3353
- 15 Lazarević-Pašti T, Aniđijević V, Baljžović M, Aniđijević DV, Gutić S, Vasić V, Skorodumova NV, Pašti IA. The impact of the structure of graphene-based materials on the removal of organophosphorus pesticides from water [J]. *Environ Sci Nano*, 2018, **5** (6): 1482–1494
- 16 Sabzevari S, Hofman J. A worldwide review of currently used pesticides' monitoring in agricultural soils [J]. *Sci Total Environ*, 2021, **812**: 152344
- 17 龙小宁, 王俊. 中国专利激增的动因及其质量效应[J]. 世界经济, 2015, **38** (6): 115-142[Long XN, Wang J. The motivation of china's patent proliferation and its mass effect [J]. *J World Econ*, 2015, **38** (6): 115-142]
- 18 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]//中国环境科学学会环境工程分会. 中国环境科学学会2021年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分会场论文集(二). 天津: 天津渤化环境修复股份有限公司, 2021: 7 [Yang CL. Secondary pollution control for organophosphorus pesticide contaminated soil remediation using *in-situ* thermal desorption [C]// Environmental Engineering Branch of the Chinese Society of Environmental Science. Proceedings of the 2021 Annual Scientific and Technical Conference of the Chinese Society of Environmental Science - Environmental Engineering Technology Innovation and Application Session (II). Tianjin: Tianjin Bohua Environmental Remediation Co, Ltd, 2021: 7]
- 19 Farag S, Mudraboyina BP, Jessop PG, Chaouki J. Impact of the heating mechanism on the yield and composition of bio-oil from pyrolysis of kraft lignin [J]. *Biomass Bioenergy*, 2016, **95**: 344-353
- 20 Bondžić AM, Lazarević Pašti TD, Pašti IA, Bondžić BP, Momčilović MD, Loosen A, Parac-Vogt TN. Synergistic effect of sorption and hydrolysis by NU-1000 nanostructures for removal and detoxification of chlorpyrifos [J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2022, **5** (3): 3312-3324
- 21 Ahmad S, Ahmad HW, Bhatt P. Microbial adaptation and impact into the pesticide's degradation [J]. *Arch Microbiol*, 2022, **204** (5): 1-25
- 22 李倩, 杨璐, 姜越, 温东东, 李梦雪, 王潇潇, 覃彩蝶, 钱雨婷, 赵美, 付融冰, 张胜田, 林思劫. 农药生产场地污染土壤的化学氧化修复技术研究进展[J]. 生态与农村环境学报, 2021, **37** (1): 19-29 [Li Q, Yang L, Jiang Y, Wen DD, Li MX, Wang XX, Qin CD, Qian YT, Zhao M, Fu RB, Zhang ST, Lin SJ. Research progress of chemical oxidation remediation technology of contaminated soil in pesticide production site [J]. *J Ecol Rural*, 2021, **37** (1): 19-29]
- 23 Ibhadon AO, Fitzpatrick P. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications [J]. *Catalysts*, 2013, **3** (1): 189-218
- 24 Yeganeh M, Charkhloo E, Sobhi HR, Esrafil A, Gholami M. Photocatalytic processes associated with degradation of pesticides in aqueous solutions: Systematic review and meta-analysis [J]. *Chem Eng J*, 2022, **428**: 130081
- 25 Li WX. Photocatalysis of oxide semiconductors [J]. *J Aust Ceram Soc*, 2013, **49** (2): 41-46
- 26 祁慧娟, 朱国繁, 王鑫伟, 孙明明, 王风贺, 张胜田, 叶茂, 蒋新. 农药污染土壤生物刺激修复技术研究进展[J]. 土壤, 2021, **53** (2): 221-228 [Qi HY, Zhu GF, Wang XW, Sun MM, Wang FH Zhang ST, Ye M, Jiang X. Research progress of biological stimulation for remediation of pesticide contaminated soil [J]. *Soils*, 2021, **53** (2): 221-228]
- 27 Morillo E, Villaverde J. Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils [J]. *Sci Total Environ*, 2017, **586**: 576-597
- 28 Cycon M, Żmijowska A, WÓJCIK M, Piotrowska-Seget Z. Biodegradation and bioremediation potential of diazinon-degrading *Serratia marcescens* to remove other organophosphorus pesticides from soils [J]. *J Environ Manag*, 2013, **117**: 7-16
- 29 Guo QW Zhang JX, Wan R, Xie SG. Impacts of carbon sources on simazine biodegradation by *Arthrobacter* strain SD3-25 in liquid culture and soil microcosm [J]. *Int Biodeter Biodegr*, 2014, **89**: 1-6
- 30 Simon-Delso N, Amaral-Rogers V, Belzunces LP, Bonmatin JM, Chagnon M, Downs C, Furlan L, Gibbons DW, Giorio C, Girolami V, Goulson D, Kreutzweiser DP, Krupke CH, Liess M, Long E, McField M, Mineau P, Mitchell EA, Morrissey CA, Noome DA, Pisa L, Settele J, Stark JD, Tapparo A, Van Dyck H, Van Praagh J, Van der Sluijs JP, Whitehorn PR, Wiemers M. Systemic insecticides (neonicotinoids and fipronil): trends, uses, mode of action and metabolites [J]. *Environ Sci Pollut R*, 2014, **22** (1): 5–34.
- 31 Yang C, Liu N, Guo XM, Qiao C. Cloning of mpd gene from a chlorpyrifos-degrading bacterium and use of this strain in bioremediation of contaminated soil [J]. *Fems Microbiol Lett*, 2006, **265** (1): 118-125
- 32 Liu H, Zhang JJ, Wang SJ, Zhang XE, Zhou NY. Plasmid-borne catabolism of methyl parathion and p-nitrophenol in *Pseudomonas* sp. strain WBC-3 [J]. *Biochem Biophys Res Commun*, 2005, **334** (4): 1107-1114
- 33 Lakshmi CV, Kumar M, Khanna S. Biotransformation of chlorpyrifos and bioremediation of contaminated soil [J]. *Int Biodeter Biodegr*, 2008, **62** (2): 204-209
- 34 Krzyśko-Lupicka T, Strof W, Kubś K, Skorupa M, Wieczorek P, Lejczak B, Kafarski P. The ability of soil-borne fungi to degrade organophosphonate carbon-to-phosphorus bonds [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1997, **48**: 549-552
- 35 Brown KA. Phosphotriesterases of *Flavobacterium* sp. [J]. *Soil Biol Biochem*, 1980, **12**: 105-112
- 36 Mallick K, Bharati K, Banerji A, Shakil NA, Sethunathan N. Bacterial degradation of chlorpyrifos in pure cultures and in soil [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1999, **62**: 48-54
- 37 Misra D, Bhuyan S, Adhya TK, Sethunathan N. Accelerated degradation of methyl parathion, parathion and fenitrothion by suspensions from methyl parathion- and p-nitrophenol-treated soils [J]. *Soil Biol Biochem*, 1992, **24**: 1035-1042
- 38 Rao A V, Sethunathan N. Degradation of parathion by *Penicillium waksmani* zaleski isolated from flooded acid sulphate soil [J]. *Arch Microbiol*, 1974, **97**: 203-208
- 39 Nayak SK, Dash B, Baliyarsingh B. Microbial remediation of persistent agro-chemicals by soil bacteria: an overview [J]. *Microb Biotechnol*, 2018, **2**: 275-301
- 40 Kumar SS, Ghosh P, Malyan SK, Kumar V. A comprehensive review on enzymatic degradation of the organophosphate pesticide malathion in the environment [J]. *J Environ Sci Heal*, 2019, **37** (4): 288-329
- 41 Dhiman N, Jasrotia T, Sharma P, Negi S, Chaudhary S, Kumar R, Mahnashi MH, Umar A, Kumar R. Immobilization interaction between xenobiotic and *Bjerkandera adusta* for the biodegradation of atrazine [J]. *Chemosphere*, 2020, **257**: 127060
- 42 Saez JM, Bigliardo AL, Raimondo EE, Briceño GE, Polti MA,

- Benimeli CS. Lindane dissipation in a biomixture: Effect of soil properties and bioaugmentation [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2018, **156**: 97-105
- 43 Doolotkeldieva T, Konurbaeva M, Bobusheva S. Microbial communities in pesticide-contaminated soils in Kyrgyzstan and bioremediation possibilities [J]. *Environ Sci Pollut R*, 2018, **25** (32): 31848-31862
- 44 Jia TC, Guo JT, Wang Z, Zhu XS, Zhang QX, Chen P, Yao K, Lv WY, Liu GG. Photodegradation mechanisms of acyclovir in water and the toxicity of photoproducts [J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2019, **320** (3): 823-830
- 45 Nandhini AR, Harshiny M, Gummadi SN. Chlorpyrifos in environment and food: a critical review of detection methods and degradation pathways [J]. *Environ Sci-Proc Imp*, 2021, **23** (9): 1255-1277
- 46 Bhadbhade BJ, Sarnaik SS, Kanekar PP. Biomineralization of an organophosphorus pesticide, *Monocrotophos*, by soil bacteria [J]. *J Appl Microbiol*, 2002, **93** (2): 224-234
- 47 柏文琴, 何凤琴, 邱星辉. 有机磷农药生物降解研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2004, **10** (5): 675-680 [Ba WQ, He FQ, Qiu XH. Advances in biodegradation of organophosphates [J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2004, **10** (5): 675-680]
- 48 Dar MA, Baba ZA, Kaushik G. A review on phorate persistence, toxicity and remediation by bacterial communities [J]. *Pedosphere*, 2022, **32**: 171-183
- 49 Mali H, Shah C, Rudakiya DM, Patel DH, Trivedi U, Subramanian RB. A novel organophosphate hydrolase from *Arthrobacter* sp. HM01: characterization and applications [J]. *Bioresour Technol*, 2022, **349**: 126870
- 50 Fu HY, Tan P, Wang RJ, Li SL, Liu HZ, Yang Y, Wu ZL. Advances in organophosphorus pesticides pollution: current status and challenges in ecotoxicological, sustainable agriculture, and degradation strategies [J]. *J Hazard Mater*, 2021, **424**: 127494
- 51 Malla AM, Dubey A, Kumar A, Yadav S. Metagenomic analysis displays the potential predictive biodegradation pathways of the persistent pesticides in agricultural soil with a long record of pesticide usage [J]. *Microbiol Res*, 2022, **261**: 127081
- 52 Eevers N, White JC, Vangronsveld J, Weyens N. Bio- and phytoremediation of pesticide-contaminated environments: a review [J]. *Adv Bot Res*, 2017, **83**: 277-318
- 53 Weyens N, Van Der Lelie D, Taghavi S, Newman L, Vangronsveld J. Exploiting plant-microbe partnerships to improve biomass production and remediation [J]. *Trends Biotechnol*, 2009, **27** (10): 591-598
- 54 Glick BR. Using soil bacteria to facilitate phytoremediation [J]. *Biotechnol Adv*, 2010, **28** (3): 367-374
- 55 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** (3): 417-427 [Zhao L, Teng Y, Luo YM. Current situation and prevention and control countermeasures of farmland soil pesticide pollution in China [J]. *Soils*, 2017, **49** (3): 417-427]
- 56 Agostini E, Talano MA, González PS, Oller AL, Medina MI. Application of hairy roots for phytoremediation: what makes them an interesting tool for this purpose? [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2013, **97** (3): 1017-1030
- 57 Doty SL. Enhancing phytoremediation through the use of transgenics and endophytes [J]. *New Phytol*, 2008, **179** (2): 318-333
- 58 Chishti Z, Hussain S, Arshad KR, Khalid A, Arshad M. Microbial degradation of chlorpyrifos in liquid media and soil [J]. *J Environ Manag*, 2013, **114**: 372-380
- 59 Bilal M, Iqbal HMH, Guo SQ, Hu HB, Wang W, Zhang XH. State-of-the-art protein engineering approaches using biological macromolecules: a review from immobilization to implementation view point [J]. *Int J Biol Macromol*, 2018, **108**: 893-901
- 60 Sharma R, Talukdar D, Bhardwaj S, Jaglan S, Kumar R, Kumar R, Akhtar MS, Beniwal V, Umar A. Bioremediation potential of novel fungal species isolated from wastewater for the removal of lead from liquid medium [J]. *Environ Technol Innov*, 2020, **18**: 100757
- 61 Pailan S, Gupta D, Apte S, Krishnamurthi S, Saha P. Degradation of organophosphate insecticide by a novel *Bacillus aryabhatai* strain SanPS1, isolated from soil of agricultural field in Burdwan, West Bengal, India [J]. *Int Biodeter Biodegr*, 2015, **103**: 191-195
- 62 De Sousa CS, Hassan SS, Pinto AC, Silva WM, De Almeida SS, De Castro SS, Azevedo MSP, Rocha CS, Barh D, Azevedo V. Omics Technologies and Bio-Engineering [M]. Cambridge: Academic Press, 2018: 3-20
- 63 Usman M, Tascone O, Faure P, Hanna K. Chemical oxidation of hexachlorocyclohexanes (HCHs) in contaminated soils [J]. *Sci Total Environ*, 2014, **476-477**: 434-439
- 64 Cycoń M, Mroziak A, Piotrowska-Seget Z. Bioaugmentation as a strategy for the remediation of pesticide-polluted soil: a review [J]. *Chemosphere*, 2017, **172**: 52-71
- 65 Marican A, Durán-Lara EF. A review on pesticide removal through different processes [J]. *Environ Sci Pollut R*, 2018, **25** (3): 2051-2064
- 66 Huang DQ, Xu Q, Cheng JJ, Lu XC, Zhang H. Electrokinetic remediation and its combined technologies for removal of organic pollutants from contaminated soils [J]. *Int J Electrochem Sci*, 2012, **7** (5): 4528-4544