

# 土壤农药污染原位生物修复技术及其研究进展

王新<sup>1</sup>, 姚梦琴<sup>1</sup>, 祝虹钰<sup>1</sup>, 曹宇<sup>1</sup>, 鲍佳<sup>1\*</sup>, 张惠文<sup>2</sup>

(1. 沈阳工业大学, 辽宁沈阳 110870; 2. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 辽宁沈阳 110016)

**摘要** 介绍了农药污染土壤的生物修复和原位生物修复技术及其研究现状, 分析了其研究方向与发展趋势, 以期对农药污染土壤原位生物修复技术的理论研究和应用提供参考。

**关键词** 生物修复; 农药; 污染土壤

中图分类号 S181 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2016)31-0067-05

## In-situ Bioremediation Technology for Soil Pesticide Pollution and Its Research Progress

WANG Xin, YAO Meng-qin, ZHU Hong-yu, BAO Jia\* et al (School of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang, Liaoning 110870)

**Abstract** Based upon a review on the pesticide contaminated soil bioremediation and in situ bioremediation technology research progress, the research direction and development trend could be demonstrated, in order to provide a reference for theory research and application of pesticide-contaminated soil and in situ bioremediation technology.

**Key words** Bioremediation; Pesticides; Contaminated soil

现代化种植模式、农业科学技术的发展, 化肥和农药的使用, 虽然大幅度提高了农作物产量, 但随之而来的是一系列环境问题。人们在使用农药防治病虫害草害的同时, 也导致了粮食、蔬菜、瓜果等农产品中的农药残留超标, 给非靶生物带来伤害, 每年造成的农药中毒事件及职业性中毒病例不断增加<sup>[1-4]</sup>。当农药中的有机磷进入人体后, 其磷酰基会与酶的活性部分结合, 形成磷酰胆碱酯酶, 从而丧失了分解乙酰胆碱的能力, 致使乙酰胆碱大量积蓄, 并抑制乙酰胆碱酯酶的活力, 使中枢神经系统及胆碱能神经过度兴奋, 最后转入抑制和衰竭, 导致神经死亡<sup>[3]</sup>。同时因大量使用化肥、农药导致土壤污染日趋严重, 已经严重威胁到人们的健康及生活环境<sup>[6-7]</sup>。

目前, 用于土壤农药污染治理的方法包括物理修复、化学修复和生物修复。虽然物理、化学的方法可以达到一定的效果, 但其存在能耗大、环境不友好等问题。生物修复利用生物的生命代谢活动减少土壤环境中有毒有害物质的浓度或使其完全无害化, 从而使被污染的土壤环境能够部分或完全恢复到初始状态<sup>[8]</sup>, 具有操作简单、处理费用低、效果好、可以就地进行处理等优点。笔者介绍了土壤农药生物修复的类型及其降解机理、相关修复技术的原理与特点, 综述了这些技术在修复农药污染土壤方面的研究进展, 以期为该领域的相关研究提供参考。

## 1 农药污染土壤的生物修复

**1.1 微生物修复** 微生物修复是利用筛选、驯化的专性微生物或基因工程菌去除或降解土壤有机污染物, 实现修复的目的。由于微生物对环境有极强的适应性, 可以在各种条件下进行生长繁殖, 并具有较强的变异性, 因此在生存过程中

分化出多种多样的代谢类型, 并能较强地适应生存环境。在有机物污染土壤中, 经过自然驯化, 存在大量能降解污染物的微生物, 对污染物的去除起着重要作用<sup>[9-11]</sup>。土壤中微生物类群、数量分布, 由于土质、肥力、季节、种植作物、土壤深度和层次不同有很大差异。肥沃土壤中含有微生物  $10^7 \sim 10^9$  个/kg, 而贫瘠土壤中仅有微生物  $10^3 \sim 10^6$  个/kg, 甚至更低。其中, 以细菌数量最多(70%~90%)、分布最广、作用强度和影响最大; 放线菌和真菌次之(5%~30%); 藻类原生动物等较少, 影响较小。土壤中生物种类见表1。

在微生物对农药降解的过程中酶促反应起到了直接作用。许多微生物具有强大的酶降解体系, 农药降解的每个过程均由酶催化完成。参加反应的酶一种是微生物本身含有可降解该农药的酶系, 可以直接降解进入土壤中的农药; 另一种是微生物本身无酶系, 当农药进入环境后, 经诱导或环境存在选择压力, 基因发生重组产生新的降解酶系。研究发现, 真菌中的白腐真菌, 可以在次生代谢阶段释放锰过氧化物酶、木质素过氧化物酶、漆酶等降解酶至细胞外, 形成胞外酶降解系统<sup>[12]</sup>, 促使一些难降解的有机物转化成其他无毒或易降解的物质<sup>[13]</sup>。除酶促反应外, 微生物还通过自身的活动改变土壤的理化性质, 而间接作用于农药。常见的作用方式有3种: ①矿化作用。指在土壤微生物作用下, 土壤有机态化合物(农药)转化为无机态化合物( $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等)的过程。解秀平等<sup>[14]</sup>分离到1株能以甲基对硫磷及其降解中间产物对硝基苯酚为唯一生长碳源, 且能够将其彻底降解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的细菌 X4。②共代谢作用。共代谢微生物不能从非生长基质的转化作用获得能量、碳源或其他营养, 但在可利用生长基质存在时, 对非生长基质也伴随发生氧化或其他反应。微生物共代谢反应的关键是能产生非专一性酶, 这些酶在共代谢反应中不但能代谢转化生长基质, 还能催化氧化目标污染物。Ali 等<sup>[15]</sup>从含有有机磷农药污染土壤中分离出1株细菌菌株, 经鉴定为短小芽孢杆菌 W1, 对其生化特性研究发现, 其能够在甲基对硫磷(250 mg/L)中生长。将

**基金项目** 国家自然科学基金面上基金项目(31670515); 国家自然科学基金青年基金项目(21507092)。

**作者简介** 王新(1973-), 女, 辽宁沈阳人, 副教授, 博士, 从事环境生物治理技术及污染土壤修复研究。\* 通讯作者, 副教授, 博士, 硕士生导师, 从事环境污染化学及污染控制化学研究。

**收稿日期** 2016-08-17

表 1 土壤中微生物种类  
Table 1 Biological species in soil

类别 Classification	种类 Species	作用 Effect
细菌 Bacterium	硝化细菌 (Nitrobacteria)、氨化细菌 (Ammonifier)、固氮菌属 ( <i>Azotobacter</i> ) 等	细菌在有机物的分解、腐殖质的合成和各种矿质元素的转化方面具有重要作用。在硝化细菌的作用下,土壤中能出现较多的酸性物质,从而提高多种磷肥在土壤中的速效性和持久性,可以防治马铃薯等植物病害,使碱性土壤得到一定程度的改良;氨化细菌可分解有机物并产生氨气,促进氮循环;固氮细菌是将氮气转化为氨,以促进植物的吸收;腐生细菌是将有机物分解成 CO <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> O 和其他物质等
放线菌 Actinomycetes	链霉菌属 ( <i>Streptomyces</i> )、小单孢菌属 ( <i>Micromonospora</i> ) 等	耐干燥能力较细菌强,能存在于干燥土壤乃至沙漠等极端环境中,且随土壤深度的增加而减少的速度比细菌慢,在修复干燥深层土壤时放线菌起到关键作用
真菌 Fungus	丝状真菌 (Mold)、酵母菌 ( <i>Saccharomycetes</i> ) 和担子菌 ( <i>Basidiomycetes</i> ) 等	具有很强的分解能力,有不少真菌能分解许多微生物所不能分解的纤维素、木质素等物质,从而有助于改善土壤结构、提高土壤肥力;真菌的代谢产物可以改善土质,对植物、病虫害防治起到关键性作用
藻类 Algae	蓝绿藻 ( <i>Cyanobacterias</i> )、硅藻 ( <i>Diatoms</i> )、绿藻 ( <i>Scenedesmus obliquus</i> ) 等	藻类含有叶绿素,能利用光能将 CO <sub>2</sub> 合成有机质,这对缓解温室效应具有重要生态意义;不少蓝藻能固定空气中的游离氮素,在积水水面和水稻田中常用大量的藻类,为土壤积累有机物质
原生动物 Protozoa	鞭毛虫类 ( <i>Flagellate</i> )、根足虫类 ( <i>Rhizopod</i> ) 和纤毛虫类 ( <i>Infusoria</i> ) 等	吞食各种有机物、藻类和菌类,对土壤中物质转化和在藻类、菌类数量调节方面起着重要作用;可以提高微生物、植物和动物的活力;可用于生物防治捕食病原菌,其分泌的生长调节剂可以促进植物生长

其用于降解对硝基苯酚,发现在有氧条件且葡萄糖存在下,24 h 内超过 70% 的对硝基苯酚被降解。③种间协同代谢。有时单一的微生物不足以降解农药,需要环境中其他菌种将其代谢产物进一步降解。培养混合菌是解决该问题的可行

方法。刘蛟等<sup>[16]</sup>混合培养恶臭假单胞菌和热带假丝酵母,可同时降解苯酚、间甲酚和 4-氯酚。微生物对部分农药的降解情况见表 2。

表 2 微生物对农药的降解情况  
Table 2 Study on the degradation of pesticides by microorganisms

农药种类 Pesticide Species	微生物 Microorganism	降解效果 Degradation Effect	文献 Reference
有机磷 Organophosphates	顶孢霉菌 ( <i>Acremonium</i> sp.)	顶孢霉菌利用毒死蜱为唯一的碳源和氮源,最高降解率可达 83.9%	[17]
	芽孢杆菌 ( <i>Bacillus</i> )	以有机磷农药为培养基唯一氮源,筛选出 10 株能降解有机磷农药的芽孢杆菌,既能降解农药又有抑制霉菌	[18]
	嗜麦芽窄食单胞菌 ( <i>Stenotrophomonas maltophilia</i> )	在嗜麦芽窄食单胞菌的作用下,毒死蜱初浓度为 50 mg/L,2 h 开始降解,48 h 完全降解;初始浓度为 100 mg/L,6 h 开始降解,96 h 降解率可达 50%	[19]
氨基甲酸酯 Carbamates	枯草芽孢杆菌 ( <i>Bacillus subtili</i> )	培养 5 d 时对 100 mg/L 克百威降解率为 97.7%	[20]
	异常毕赤酵母菌 ( <i>Pichia anomala</i> )	在克百威初始浓度 50 mg/L、温度 30 °C 和 pH 7.5 的条件下,48 h 异常毕赤酵母菌 HQ-C-01 对克百威的降解率可达 95.2%	[21]
有机氯 Organochlorines	尖孢镰刀菌 ( <i>Fusarium oxysporum</i> )	其对有机氯的耐受性可达 29.2 mg/L,降解率可达 40%	[22]
	白耙齿菌 ( <i>Ligninolytic fungus Irpex lacteus</i> )	木质素降解菌产生的锰过氧化物酶对具有 3~6 个苯环的有机氯农药有显著的降解效果	[23]
拟除虫菊酯 Pyrethroids	荧光假单胞菌 ( <i>Pseudomonas fluorescens</i> )	在自由悬浮条件下,荧光假单胞菌能利用硫丹为唯一碳源和能源,12 d 内能有效降解初始浓度为 (350.24 ± 0.83) μg/L 的硫丹	[24]
	枯草芽孢杆菌 ( <i>Bacillus subtili</i> )	从活性污泥中分离出的枯草芽孢杆菌,能有效利用高效氯氰菊酯作为唯一的碳源,7 d 内对 50 mg/L 氯氰菊酯降解率达 89.4%。经鉴定该菌株能够降解多种拟除虫菊酯类杀虫剂,包括氯氰菊酯、溴氰菊酯、氟氯氰菊酯、高效氯氟氰菊酯和类似于氯氰菊酯的危险化学品	[25]
	节杆菌 ( <i>Arthrobacter</i> )	从农药厂污水中分离得到的节杆菌属细菌,可降解氯氰菊酯、甲氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、联苯菊酯、功夫菊酯、溴氰菊酯 (按降解速率排序)	[26]

**1.2 植物修复** 植物修复以植物积累、代谢、转化某些有机物的理论为基础,通过有目的地优选种植植物,利用植物并与根际微生物协同作用,去除、转移或降解土壤有机污染物,以恢复土壤系统正常功能的污染环境治理措施<sup>[27-29]</sup>。植物修复的类型和过程见图 1。实际上对于农药的修复,植物往往与微生物共同完成。在整个植物修复系统,由于存在植物、微生物、多样性的酶类物质、土壤胶体等,系统活性很高,可通过一系列的物理、化学和生物过程去除污染物。

农药被植物根部吸收后<sup>[30]</sup>,有多条转化途径:可转化为

植物体的组成部分,无毒的中间产物如木质素等在植物细胞中储存,或者通过挥发、代谢或矿化作用使其转化成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,达到去除环境中有机污染物的目的<sup>[31]</sup>。同时植物根部可以分泌低分子有机物(氨基酸等)来刺激微生物的大量繁殖,使微生物活性得以提高,同时也为微生物生长提供稳定的生长环境,间接促进了有机污染物的根际微生物降解,更利于其对农药污染物质的降解<sup>[32-33]</sup>。另外,植物的存在使土壤变得疏松,提高了土壤中酶的活性从而大大提高了土壤肥力,根系的输水性能也为微生物生长提供更为适宜的湿度

环境。一些农药植物修复情况见表 3。

**1.3 动物修复** 在实际土壤修复时,土壤的生物修复除常见的微生物修复及植物修复外,土壤中还存在一定数量的动物类群,如蚯蚓、线虫、昆虫、蚂蚁和蜗牛等<sup>[43]</sup>。这些动物以植物、其他动物的排泄物和无生命的物质为食料,在土壤中打洞挖巢,搬运大量的土壤物质,从而改善土壤的通气、排水和土壤结构形状。同时,还将作物残渣和枯枝落叶浸软、嚼碎,并以一种较易为土壤微生物利用的形态排出体外。动物对某种毒物的积累及代谢符合一级动力学,某种农药经某种动物体内的代谢,有一定的半衰期,一般经过 5~6 个半衰期后,动物积累农药达到极限值,意味着动物对土壤中污染农药的去除作用已完成<sup>[44]</sup>。

土壤是一个复杂的环境系统,其中,各种矿物质及有机物质颗粒并不是单独存在的,一般通过多种途径相互结合形成各种团聚体。土壤的结构组成、温度、pH 均影响各种生物的种类和数量及与生物间的相互作用。随着人们对土壤的认知与了解的不断深入,探索农药在进入土壤介质后发生的多种复杂转变、生物群落组成的转变,对土壤生物修复的关

注不再局限于表观的现象,而是更深入地研究机理,在理论研究的基础上开发多样化的生物修复形式则是今后研究的热点。

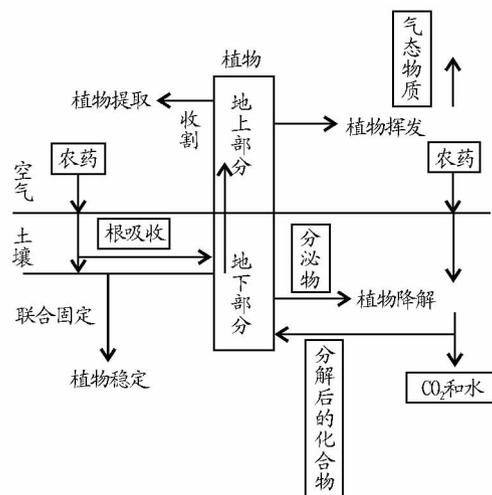


图 1 植物修复的类型和过程

Fig. 1 Types and processes of phytoremediation

表 3 一些农药植物修复情况

Table 3 Phytoremediation of some pesticides

农药种类 Pesticide Species	代表产品 Plant uptake	植物种类 Plantspecies	文献 Reference
有机氯 Organochlorines	艾氏剂 (Aldrin) 滴滴涕 (DDT)	甘薯 ( <i>Ipomoea batatas</i> )、芋头 ( <i>Colocasia esculenta</i> ) 豇豆 ( <i>Vigna unguiculata</i> )、芦苇 ( <i>Phragmites australis</i> )、水稻 ( <i>Oryza sativa</i> )	[34] [35-36]
有机磷 Organophosphates	毒死蜱 (Chlorpyrifos) 三唑磷 (Triazophos) 敌百虫 (Trichlorfon)	番茄 ( <i>Lycopersicon esculentum</i> ) 美人蕉 ( <i>Canna indica</i> ) 凤眼莲 ( <i>Eichhornia crassipes</i> (Mart.) Solms)	[37] [38] [39]
氨基甲酸酯 Carbamates	甲萘威 (Carbaryl)	狭叶羽扇豆 ( <i>Lupinus angustifolius</i> )	[40]
沙蚕毒素类	杀螟腈	车前草 ( <i>Plantago major</i> L.)	[41]
酰胺 Amides	丁草胺 (Butachlor)	棉花 ( <i>Gossypium</i> spp)、水稻 ( <i>Oryza sativa</i> )、小麦 ( <i>Triticum aestivum</i> )、玉米 ( <i>Zea mays</i> )	[42]

## 2 农药污染的生物原位修复技术

由于生物修复具有其独有的特点,近 20 多年来发展尤为迅速,给农药污染土壤的修复技术带来了丰富的研究内容和发展前景。从修复场地分,土壤生物修复技术主要分为 2 类,即原位修复 (in-situ) 和异位修复 (ex-situ)。异位修复技术处理污染土壤时,需要对污染的土壤进行大范围的扰动,主要技术包括预制床技术、生物反应器技术、厌氧处理和常规的堆肥法。其特点在于修复效率较快、污染物降解彻底、处理时间短,但其操作复杂、运行维护困难、修复费用高,会破坏土壤的原始形态结构,限制其在修复技术上的应用。而原位修复技术无须将土壤挖走而直接向污染土壤中接入生物体,并投加氮、磷等营养物质和供氧,该方法不仅操作简单、成本低,而且不破坏植物生长所需要的土壤环境,污染物氧化安全、无二次污染,处理效果好,是一种高效、经济和生态可接受的清洁技术,是未来农药污染土壤修复的趋势。

**2.1 生物通风** 该项技术源于 20 世纪 90 年代的美国,是一种加压氧化的生物降解方法。主要操作是将空气强行排入土壤中,然后抽出,土壤中的挥发性有机物也随之去除。其结合了土壤通风的物理过程和增强的生物降解过程,成为一

种应用广泛的革新性原位修复技术<sup>[45-46]</sup>。美国艾斯特技术工程公司运用生物通风工艺,实践证明该工艺是行之有效的石油类污染土壤修复技术。但处理期一般较长,通常 180 d 后,TPHs 浓度降低 60%~70%,2~3 a 后降低 80% 以上。目前该项技术在国外发展较为成熟,国内对该工艺的研究还是以实验室和中小试验居多。隋红等<sup>[47]</sup>运用生物通风技术去除土壤中甲苯,结果显示,通风流量为 20 mL/min 时,挥发去除的甲苯与生物降解去除比例约为 1.5:1.0。在土柱通风操作的 226 h 期间,共有 96.68% 的甲苯被去除,同时产生了 128.13 mg CO<sub>2</sub>,生物降解去除的甲苯为初始加入甲苯的 42%~49%。

**2.2 生物喷淋** 将微生物 (细菌、真菌) 和植物提取物喷洒在土壤中,这些提取物实际上是一些表面活性剂,在促进污染物生物降解的同时,自身也能被生物降解。与传统的人工化学合成类表面活性剂相比,生物表面活性剂<sup>[48-50]</sup>的生物相容性好、可降解性好、不产生二次污染,有利于土壤的后续复垦和利用<sup>[51]</sup>。

**2.3 生物投菌法** 该工艺直接向受污染的土壤中接入农药污染物降解菌,同时投加微生物生长所需的营养物质,通过

微生物对污染物的降解和代谢达到去除污染物的目的。直接投加的方法操作简单易行,成本较低,但多数生物对环境较敏感,其对于污染物的降解需要在一定的环境条件下进行,直接将生物菌体投加到受污染环境往往受温度和土壤类型的影响而具有一定的局限性,因此生物投菌法常联合其他工艺对土壤农药进行修复。尹盘基等<sup>[52]</sup>提出了一种表面活性剂淋洗与投菌法相结合的土壤修复方法。该方法采用表面活性剂淋洗污染土壤,使高浓度氯酚得到部分去除后再加入微生物降解菌,从而实现低浓度氯酚的持续降解。25 d内土壤中的2,4,6-三氯苯酚从190.4 mg/kg降至3.1 mg/kg,去除率达98.4%。

异位修复是土壤修复早期常用的方法,由于其涉及挖土和运土,处理成本高,很难治理深度污染特别是污染物渗入至饱和层土壤及地下水的场合,不能处理建筑物下面的土壤污染,破坏原土壤结构及生态环境等<sup>[53]</sup>,因而存在明显的不足。针对异位修复的这些问题,原位修复成为国内外十几年来发展的重点,也是未来发展的方向。但其处理效率相对较低、对环境条件要求较高、修复时间较长等问题是未来研究中需要解决的。作为一种生物处理技术,原位生物修复能否取得成功,由多种相关因素共同决定。因此,要达到较好的污染去除效果,必须因地制宜,设计有针对性的原位生物修复方案。

### 3 展望

土壤原位生物修复技术是一种绿色、节能、环保的修复手段,具有巨大的发展潜力。但也存在一些问题,如植物、微生物是活的生物体,需要有合适的生存条件;生物修复过程通常比物理、化学修复过程缓慢;不同区域修复差异较大等。因此,原位生物修复还存在许多局限性及有待完善之处,今后应从以下几个方面加强研究和应用。

(1) 高效生物的选育。应有针对性地选育修复不同种类和不同浓度农药污染物的生物。应用分子生物学和基因工程技术<sup>[54]</sup>加强具有高效修复能力的微生物的研究,培养出有高效转化和吸附农药能力的功能菌,尤其是微生物细胞表面技术以及胞外酶的研究的不断成熟与完善将会极大地提高微生物对有机农药的吸附能力。筛选对污染物耐受性强、去除率高、生物量大的植物,研究环境因素对其修复效果的影响。从基因水平上筛选出能同时耐受并降解多种污染物的“超级植物”也将是未来科学研究的一个方向。

(2) 生物的循环利用。无论是微生物还是植物,用以修复时,往往受到环境高负荷的冲击使得活性下降甚至死亡,从而导致修复效果不理想。如果增加生物的降解时间和周期,不仅提高处理效果也将改善其应用问题。系统地研究污染物在生物体内的代谢转化机理是关键。土壤基质中有害物质通过吸收与代谢从土壤转移到微生物细胞及植物组织中,在生物体内迁移、转化和代谢的动力学,确定控速步骤,建立研究模型<sup>[55]</sup>以及分析测定方法,也是很有意义的课题。

(3) 强化生物修复技术。除选育功能性植物外,也有许多的强化生物技术。其中固定化是目前研究较多且较为有

效的一种技术<sup>[56-57]</sup>。固定化技术的出现不仅提高了微生物的活性,而且还实现了微生物的可重复使用性,克服了微生物颗粒小、机械强度低的缺点,它使微生物的应用领域逐渐扩大。固定化的方式、固定化载体将推进材料、化学、环境等跨学科的合作。

(4) 多种修复技术的联合。植物的分泌物和酶有助于微生物的生命活动<sup>[58]</sup>,而微生物的活动为植物提供各种营养成分,这两者能互助共进,对污染物的降解和去毒化有很大的潜力,土壤中的一些大型土生动物也能吸收或富集土壤中的残留农药,因此,研究生物在生态系统组成中相互关系,加强各修复技术有效的集成,充分发挥技术各自的优势,会大大提高土壤中污染物的清除效率。此外,研究土壤环境条件变化对农药转化的影响,通过应用化学试剂(络合剂、螯合剂)或土壤改良剂、酸碱调节剂等加速生物修复作用。

除在技术上进行研究外,农药的结构、不同地理区位土壤的环境条件也不可忽略。虽然农药污染土壤的原位微生物修复技术还存在一定问题,目前的应用和市场还很有限,但因其具有高效、安全、成本低、无二次污染等优点而具有巨大潜力和发展前景,无论从经济上和生态上都是物理和化学方法所不及的。随着研究的深入,土壤农药污染原位生物修复将在农药环境污染治理中发挥更大的作用,成为一种环境友好和经济有效的农药污染土壤修复方法。

### 参考文献

- [1] COK I, DURMAZ T C, DURMAZ E, et al. Determination of organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl levels in adipose tissue of infertile men[J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2009, 162(1/2/3/4): 301-309.
- [2] ATREYA K, JOHNSEN F H, SITAULA B K. Health and environmental costs of pesticide use in vegetable farming in Nepal[J]. *Environment development & sustainability*, 2012, 14(4): 477-493.
- [3] ARORA S, MUKHERJI I, KUMAR A, et al. Pesticide residue analysis of soil, water, and grain of IPM basmati rice[J]. *Environmental monitoring & assessment*, 2014, 186(12): 8765-8772.
- [4] CHAU N D G, SEBESVARI Z, AMELUNG W, et al. Pesticide pollution of multiple drinking water sources in the Mekong Delta, Vietnam: evidence from two provinces[J]. *Environmental science & pollution research*, 2015, 22(12): 9042-9058.
- [5] 阿依努尔·阿德力汗, 别力克波力·阿德力汗, 加依娜古丽·夏依拉提. 农药残留对人体健康的危害效应及毒理机制[J]. *黑龙江科技信息*, 2012(19): 48-49.
- [6] ZHANG X J, ZHAO W Y, JING R W, et al. Work-related pesticide poisoning among farmers in two villages of Southern China: A cross-sectional survey[J]. *Bmc Public Health*, 2011, 11(1): 429.
- [7] MOHIDDIN G J, SRINIVASULU M, MADDELA N R, et al. Influence of the insecticides acetamiprid and carbofuran on arylamidase and myrosinase activities in the tropical black and red clay soils [J]. *Environmental monitoring and assessment*, 2015, 187(6): 1-9.
- [8] ONNEBY K, JONSSON A, STENSTROM J. A new concept for reduction of diffuse contamination by simultaneous application of pesticide and pesticide-degrading microorganisms[J]. *Biodegradation*, 2010, 21(1): 21-29.
- [9] ODUKATHIL G, VASUDEVAN N. Toxicity and bioremediation of pesticides in agricultural soil[J]. *Reviews in environmental science & biotechnology*, 2013, 12(4): 421-444.
- [10] FUENTES M S, ALVAREZ A, SAEZ J M, et al. Methoxychlor bioremediation by defined consortium of environmental *Streptomyces* strains[J]. *International journal of environmental science & technology*, 2014, 11(4): 1147-1156.
- [11] SILAMBARASAN S, ABRAHAM J. Ecofriendly method for bioremediation of chlorpyrifos from agricultural soil by novel fungus *Aspergillus terreus* JASI[J]. *Water air & soil pollution*, 2013, 224(1): 1-11.
- [12] LEE S Y, KIMS H, HONG C Y, et al. Biotransformation of (-)- $\alpha$ -pinene

- and geraniol to  $\alpha$ -terpineol and p-menthane-3,8-diol by the white rot fungus, *Polyporus brumalis* [J]. Journal of microbiology, 2015, 53 (7): 462 – 467.
- [13] GILL P, ARORA D. Effect of culture conditions on manganese peroxidase production and activity by some white rot fungi [J]. Journal of industrial microbiology and biotechnology, 2003, 30 (1): 28 – 33.
- [14] 解秀平, 闫艳春, 刘萍萍. 甲基对硫磷彻底降解菌 X4 的分离、降解性及系统发育研究[J]. 微生物学报, 2006, 46 (6): 979 – 983.
- [15] ALI M, NAQVI T A, KANWAL M, et al. Detection of the organophosphate degrading gene opdA in the newly isolated bacterial strain *Bacillus pumilus* W1 [J]. Annals of microbiology, 2011, 62 (1): 233 – 239.
- [16] 文峻, 贾晓强, 闻建平. 双菌种协同代谢酚类化合物的机制研究[J]. 环境科学, 2011, 32 (10): 3053 – 3058.
- [17] KULSHRESTHA G, KUMARI A. Fungal degradation of chlorpyrifos by *Acremonium* sp. strain (GFRC-1) isolated from a laboratory-enriched red agricultural soil [J]. Biology & fertility of soils, 2010, 47 (2): 219 – 225.
- [18] 慕敏敏, 代岩石, 刘宇. 芽孢杆菌降解有机磷农药的研究[J]. 中国卫生工程学, 2014, 13 (5): 414 – 415.
- [19] DUBEY K K, FULEKARM H. Chlorpyrifos bioremediation in Pennisetum rhizosphere by a novel potential degrader *Stenotrophomonas maltophilia* MHF ENV20 [J]. World journal of microbiology & biotechnology, 2012, 28 (4): 1715 – 1725.
- [20] 李宝庆, 鹿秀云, 李社增, 等. 克百威降解菌 CYW-44 的分离及其酶促降解研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29 (S1): 196 – 200.
- [21] YANG L, CHEN S H, HU M Y, et al. Biodegradation of carbofuran by *Pichia anomala* strain HQ-C-01 and its application for bioremediation of contaminated soils [J]. Biology & fertility of soils, 2011, 47 (8): 917 – 923.
- [22] MERLIN C, DEVERS M, CROUZET O, et al. Characterization of chlordecone-tolerant fungal populations isolated from long-term polluted tropical volcanic soil in the french west indies [J]. Environmental science and pollution research, 2014, 21 (7): 4914 – 4927.
- [23] CAJTHAML T, ERBANOVÁ P, KOLLMANN A, et al. Degradation of PAHs by ligninolytic enzymes of *Irpex lacteus* [J]. Folia microbiologica, 2008, 53 (4): 289 – 294.
- [24] JESITHA K, NIMISHAK M, MANJUSHA C M, et al. Biodegradation of Endosulfan by *Pseudomonas fluorescens* [J]. Environmental processes, 2015, 2 (1): 225 – 240.
- [25] XIAO Y, CHEN S H, GAO Y Q, et al. Isolation of a novel beta-cypermethrin degrading strain *Bacillus subtilis* BSF01 and its biodegradation pathway [J]. Applied microbiology & biotechnology, 2014, 99 (6): 2849 – 2859.
- [26] 李恋, 郑金伟, 杭宝剑, 等. 菊酯类杀虫剂降解菌 JZL-3 (*Arthrobacter* sp.) 的分离鉴定与降解特性研究[J]. 安全与环境学报, 2010, 10 (6): 67 – 71.
- [27] CHIRAKKARA R A, CAMESELLE C, REDDY K R. Assessing the applicability of phytoremediation of soils with mixed organic and heavy metal contaminants [J]. Reviews in environmental science & biotechnology, 2016, 15 (2): 299 – 326.
- [28] LEE J H. An overview of phytoremediation as a potentially promising technology for environmental pollution control [J]. Biotechnology & bio-process engineering, 2013, 18 (3): 431 – 439.
- [29] ADKI V S, JADHAV J P, BAPAT V A. At the cross roads of environmental pollutants and phytoremediation: A promising bio remedial approach [J]. Journal of plant biochemistry & biotechnology, 2013, 23 (2): 125 – 140.
- [30] AGOSTINI E, TALANO M A, GONZÁLEZ P S, et al. Application of hairy roots for phytoremediation: What makes them an interesting tool for this purpose? [J]. Applied microbiology & biotechnology, 2013, 97 (3): 1017 – 1030.
- [31] ILAZ A, IMRAN A, HAQM A U, et al. Phytoremediation: Recent advances in plant-endophytic synergistic interactions [J]. Plant & soil, 2016, 405 (1): 179 – 195.
- [32] KANG J W. Removing environmental organic pollutants with bioremediation and phytoremediation [J]. Biotechnology letters, 2014, 36 (6): 1129 – 1139.
- [33] VERMA J P, JAISWAL D K, SAGAR R. Pesticide relevance and their microbial degradation: A state-of-art [J]. Reviews in environmental science & biotechnology, 2014, 13 (4): 429 – 466.
- [34] FLORENCE C, PHILIPPE L, MAGALIE L J. Organochlorine (chlordecone) uptake by root vegetables [J]. Chemosphere, 2014, 118 (1): 96 – 102.
- [35] MIGUEL A S, ROY J, GURY J, et al. Effects of organochlorines on microbial diversity and community structure in *Phragmites australis* rhizosphere [J]. Applied microbiology & biotechnology, 2014, 98 (9): 4257 – 4266.
- [36] CHU W K, WONG M H, ZHANG J. Accumulation, distribution and transformation of DDT and PCBs by *Phragmites australis* and *Oryza sativa* L.: I. Whole plant study [J]. Environmental geochemistry and health, 2006, 28 (1): 159 – 168.
- [37] 赵杰宏, 赵德刚, 韩洁. 转基因表达 OPH 提高番茄果实降解有机磷农药能力的研究[J]. 生物技术通报, 2010 (12): 213 – 216.
- [38] 成水平, 肖瑾, 肖惠萍, 等. 美人蕉对水体三唑磷降解作用研究[J]. 水生生物学报, 2008, 32 (3): 437 – 439.
- [39] 刘浩, 赵旭德, 刘梦琳, 等. 水体敌百虫污染的植物修复及其生理生化特性研究[J]. 湖北理工学院学报, 2015, 31 (3): 31 – 36.
- [40] GARCINUÑO R M, FERNÁNDEZ-HERNANDO P, CÁMARA C. Evaluation of pesticide uptake by *Lupinus* seeds [J]. Water research, 2003, 37 (14): 3481 – 3489.
- [41] ROMEH A A. Phytoremediation of cyanophos insecticide by *Plantago major* L. in water [J]. Journal of environmental health science & engineering, 2014, 12 (1): 1 – 8.
- [42] YU Y L, YANG J F, PAN X D, et al. Effect of plant species on degradation of butachlorin rhizosphere soils collected from agricultural field [J]. Chinese journal of pesticide science, 2004, 6 (1): 46 – 52.
- [43] 刘军, 刘春生, 纪洋, 等. 土壤动物修复技术作用的机理及展望[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2009, 40 (2): 313 – 316.
- [44] 刘惠君, 刘维屏. 农药污染土壤的生物修复技术[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2 (2): 74 – 80.
- [45] TZOVOULOU D N, THEODOROPOULOU M A, BLANCHET D, et al. In situ bioventing of the vadose zone of multi-scale heterogeneous soils [J]. Environmental earth sciences, 2015, 74 (6): 4907 – 4925.
- [46] ZHOU W J, YANG J J, LOU L J, et al. Solubilization properties of polycyclic aromatic hydrocarbons by saponin, a plant-derived biosurfactant [J]. Environmental pollution, 2011, 159 (5): 1198 – 1204.
- [47] 隋红, 徐世民, 李鑫钢, 等. 生物通风技术去除土壤中甲苯[J]. 化工进展, 2003, 22 (10): 1112 – 1114.
- [48] MESBAIAH F Z, EDDOUAOUDA K, BADIS A, et al. Preliminary characterization of biosurfactant produced by a PAH-degrading *Paenibacillus* sp. under thermophilic conditions [J]. Environmental science & pollution research international, 2016, 23 (14): 14221 – 14230.
- [49] BARIN R, TALEBI M, BIRIA D, et al. Fast bioremediation of petroleum-contaminated soils by a consortium of biosurfactant/bioemulsifier producing bacterial International [J]. Journal of environmental science & technology, 2014, 11 (6): 1701 – 1710.
- [50] OJEDA-MORALES M E, DOMINGUEZ-DOMINGUEZ M, HERNÁNDEZ-RIVERAM A, et al. Biosurfactant synthesized by *Azospirillum lipoferum* ALM1B2: Characterization and application for environmental protection [J]. Water air & soil pollution, 2016, 227 (6): 181.
- [51] MNIF I, SAHNOUN R, ELLOUZE S C, et al. Evaluation of *B. subtilis* SPB1 biosurfactants' potency for diesel-contaminated soil washing: Optimization of oil desorption using Taguchi design [J]. Environmental science & pollution research, 2014, 21 (2): 851 – 861.
- [52] 尹盘基, 周王救, 潘瑞, 等. 表面活性剂淋洗与投菌法联合修复 2,4,6-三氯苯酚污染土壤[J]. 环境保护科学, 2016, 42 (1): 104 – 110.
- [53] LEE K Y, KIM H A, LEE W C, et al. Ex-situ field application of electrokinetics for remediation of shooting-range soil [J]. Environmental geochemistry & health, 2012, 34 (1): 151 – 159.
- [54] LAN W S, LU T K, QIN Z F, et al. Genetically modified microorganism *Spingomonas paucimobilis* UT26 for simultaneously degradation of methylparathion and  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane [J]. Ecotoxicology, 2014, 23 (5): 840 – 850.
- [55] 李少南. 农药对土壤微生物群落的副作用的研究方法[J]. 生态毒理学学报, 2010, 5 (1): 18 – 25.
- [56] ELDIN M S M, SEUROR E I, NASR M A, et al. Affinity covalent immobilization of glucoamylase onto p-benzoquinone-activated alginate beads: II. Enzyme immobilization and characterization [J]. Applied biochemistry and biotechnology, 2011, 164 (1): 45 – 57.
- [57] MARTINS S C S, JUNIOR E G D A, MARTINS C M. Immobilization of a yeast strain isolated from a petrochemical wastewater and effect of phenol on attached cells [J]. BMC proceedings, 2014, 8 (4): 216.
- [58] SINGH V, SINGHP, SINGHN. Synergistic influence of *Vetiveria zizanioides* and selected rhizospheric microbial strains on remediation of endosulfan contaminated soil [J]. Ecotoxicology, 2016, 25 (7): 1327 – 1337.