

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2021.03.018

# 生物负载微孔渗水型混凝土对土壤中残留毒死蜱的去除试验

潘 翔<sup>1,2</sup>, 饶 磊<sup>3</sup>, 王沛芳<sup>1,2</sup>, 蒋 涛<sup>1,2</sup>, 顾振锋<sup>1,2</sup>

(1. 河海大学环境学院, 江苏南京 210098; 2. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏南京 210098; 3. 河海大学力学与材料学院, 江苏南京 211100)

**摘要:**为了解决农村农药面源污染问题,利用小流量渗透法将毒死蜱降解菌负载在微孔渗水型混凝土上,研究不同降雨强度下不同孔隙率混凝土对毒死蜱的降解截留效果。结果表明:对于3种不同透水系数的微孔混凝土,微孔渗水型混凝土负载生物量和生物活性随孔隙率增大呈先升高后降低趋势;对于两种不同的降雨强度,毒死蜱降解率最优的都是孔隙率为48.1%的试样;降雨强度较大时,土壤中毒死蜱析出质量浓度较高,且降雨强度越大析出速度越快,试样对析出的毒死蜱降解效果越差。微孔渗水型混凝土对土壤中残留毒死蜱具有较好的去除效果,材料本身具有高强度、高寿命、低成本等特点,在土壤护坡、河流护岸等方面具有较好的应用前景。

**关键词:**微孔混凝土; 降解菌微生物; 土壤; 毒死蜱

**中图分类号:**X53    **文献标志码:**A    **文章编号:**1004-6933(2021)03-0115-06

**Removal experiment of residual chlorpyrifos in soil by bio-loaded microporous permeable concrete//PAN Xiang<sup>1,2</sup>, RAO Lei<sup>3</sup>, WANG Peifang<sup>1,2</sup>, JIANG Tao<sup>1,2</sup>, GU Zhenfeng<sup>1,2</sup> (1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China; 3. College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 211100, China)**

**Abstract:** In order to solve the problem of pesticide non-point source pollution in rural areas, the microporous concrete was loaded with chlorpyrifos degrading bacteria by small flow infiltration method to study the degradation and retention effect of chlorpyrifos by concrete with different porosity under different rainfall intensity. The results show that, for 3 kinds of microporous concrete with different permeability coefficient, the loading biomass and biological activity first increased and then decreased with the increase of the microporous concrete porosity. For two different rainfall intensities, the porosity of the sample with the best degradation rate of chlorpyrifos is 48.1%. When the rainfall intensity is larger, the concentration of Chlorpyrifos in soil is higher, the precipitation speed is faster with the rainfall intensity, and the degradation effect of chlorpyrifos is worse. The microporous concrete has a good removal effect on the residual chlorpyrifos in the soil. The material itself has the characteristics of high strength, long service life and low cost, which has good application prospects in soil slope protection and river bank protection.

**Key words:** microporous concrete; degrading bacteria; soil; chlorpyrifos

化学农药作为一种重要的农业生产资料,对防控作物病虫草害、提高作物产量、改善农产品品质及保障农业可持续发展有着重要的意义。大量研究表明,我国在施用农药的过程中,只有平均36.6%的农药被有效利用,超过60%的农药成分进入到土

壤、水体、沉积物和大气等介质中并产生严重的环境污染和生态安全问题<sup>[1]</sup>。水体中的农药污染来源是多方面的,其中农田流失的农药为水体中农药的主要来源<sup>[2]</sup>。常见难降解农药有机物污染物处理方法有化学法、光催化法<sup>[3]</sup>、微生物降解法等,其中

基金项目:国家水体污染防治与治理科技重大专项(2017ZX07204003);国家自然科学基金(51421006)

作者简介:潘翔(1995—),男,硕士研究生,研究方向为环境生态材料。E-mail: 181305020063@hhu.edu.cn

通信作者:王沛芳(1973—),教授,博士,主要从事农业面源防控与治理研究。E-mail: pfwang2005@hhu.edu.cn

特别是微生物降解法具有温和、有效和不产生二次污染等特性,在土壤和水体污染治理中得到广泛应用<sup>[4-6]</sup>。毒死蜱是一种广泛应用的有机磷酸酯类农药,我国年施用量高达1.8万t<sup>[7]</sup>。研究表明毒死蜱对鱼类、水生无脊椎动物、藻类甚至人类都有很大毒性,对人体的健康影响主要体现在抑制乙酰胆碱酯酶的活性从而影响人体神经系统,特别对新生儿还可能造成畸形、癌症等风险<sup>[8-10]</sup>。为降低毒死蜱的环境影响和生物效应,许多国内外学者针对毒死蜱的高效降解菌开展了大量鉴别筛选研究<sup>[11-13]</sup>。实际应用中载体形态对毒死蜱降解效率也有着直接的影响。有研究者将降解菌固定于海藻酸钠上进行了毒死蜱净化性能研究,但由于材料强度不够,不能多次重复利用,难以应用于实际工程<sup>[14]</sup>。孙永利等<sup>[15]</sup>采用包埋的方法,利用6%聚乙烯醇、4%海藻酸钠固定降解菌降解五氯苯酚。张秀霞等<sup>[16]</sup>利用表面吸附固定化法将纳米多孔氧化硅作为载体,对降解菌进行固定化后对喹啉的去除率有很大提高,但是这种材料难制备而且价格较高,难以应用于实际工程。汪玉等<sup>[17]</sup>以黏土矿物为载体,采用吸附挂膜法对苍白杆菌属阿特拉津降解菌(*Ochrobactrum sp.*)进行固定化后降解土壤中的阿特拉津,发现降解率相比游离菌具有很大提高,但是黏土难以回收,而且降解菌可能会对土壤中的原生微生物生态系统造成影响。苗令占等<sup>[18]</sup>分析了金属纳米材料对污水处理系统(活性污泥和生物膜)和自然水生态系统(自然生物膜)中微生物聚集体的毒性作用研究现状,提出应开展金属纳米材料对自然生物膜微生物群落结构和功能特性影响的研究。

本文针对土壤残留农药面源污染的迁移扩散问题,选取农药毒死蜱作为研究对象,制备了具有透水微孔结构的微孔渗水型混凝土材料,并将降解菌和微孔渗水型混凝土载体进行有机结合,探讨其对毒死蜱的净化效率提升机理和方法,以期对农药面源控制及水体和土壤中的生态安全问题提供参考,为生态复合材料在环境保护中的应用提供借鉴。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料

- a. 试验土壤:花泥营养土,pH值为6.45,有机质质量分数为28%。
- b. 菌株:选用专用毒死蜱降解菌株(Dsp-2)作为微孔渗水材料的负载菌株,该菌株从长期受毒死蜱污染的污泥中分离得到,为鞘氨醇单胞菌属(*Sphingomonas sp.*)细菌。
- c. 毒死蜱:质量分数为40%,产自湖北仙隆化

工股份有限公司。

d. LB培养基:酵母提取物5g,胰蛋白胨10g,氯化钠10g,加去离子水溶解后调pH值至7.0,定容至1L。该培养基用于菌株分离。

e. 以毒死蜱为唯一碳源的富集培养液:氯化钠1g,磷酸氢二钾1.5g,磷酸二氢钾0.5g,硫酸镁0.2g,氯化铵0.7g,硝酸钠1.1g,毒死蜱10mg,去离子水1L,设置pH值为7.0。该培养液用于毒死蜱降解菌富集培养及后续负载过程中为毒死蜱降解菌的生长繁殖提供营养源。

f. 微孔渗水型混凝土:水泥、砂浆、碳酸氢钠、减水剂、玻璃纤维胶砂采用特殊工艺制备而成,选取3种典型孔隙率的混凝土作为毒死蜱降解菌载体。

### 1.2 微孔渗水型混凝土的制备与性能

#### 1.2.1 材料制备方法

a. 制浆。称量一定量的水泥、砂、碳酸氢钠、减水剂和玻璃纤维胶砂用搅拌机干拌,然后加水搅拌,混合制得水泥砂浆。

b. 发泡。将发泡剂稀释60倍后加入发泡机的储液罐中,然后将空气压缩机加压并同时打开液阀使发泡液和空气在发泡枪中混合制得气泡高度稳定、泡沫细小且均匀的泡沫。

c. 混合。将已制备好的泡沫加入浆体中混合搅拌,最后将混合好的料浆浇筑到模具中,刮平表面并静置2h后,将模具放到旋转凝固装置上间歇缓慢转动,防止浆料分层,使得泡沫在浆体中分布均匀。

d. 凝固。在转动凝固过程中,水泥水化产生的热量会使碳酸氢钠热分解产生CO<sub>2</sub>,将部分泡沫冲破,从而增加开孔率。旋转凝固后将试样筒取下静置后脱模,制得微孔渗水型混凝土。

e. 养护。每天定时喷水养护并用塑料薄膜覆盖保湿。所制得微孔渗水混凝土具有较高的机械强度、良好的透水性和水力滞留性能<sup>[19]</sup>。

#### 1.2.2 微生物负载方法

利用毒死蜱降解菌剂对浸泡去碱后的不同孔隙率的微孔混凝土进行挂膜培养10d(菌液体积比为80mL/L,负载流量为0.714mL/s,即蠕动泵滴漏连续培养)。根据挂膜情况选取孔隙率为38.2%、48.1%和51.2%的微孔混凝土进行后续试验(孔隙率过小则易闭孔不具有透水性,孔隙率过大则通孔过多,材质难以成型,经对比分析上述3种孔隙率负载效果较好,混凝土成型孔径分布较为均匀,更利于研究)。试验初期还做过浸泡负载与潜水泵大流量负载试验,发现二者都不如蠕动泵负载效果好。

### 1.2.3 性能测试

a. 孔隙率。采用排水法检测,根据阿基米德的水中置换法原理利用陶瓷密度测试仪测定材料的孔隙率。

b. 透水系数。采用常水头法检测,采用直径为8 cm、高度为10 cm的微孔渗水型混凝土圆柱体进行透水系数的测定。所测的透水系数可按下式计算:

$$K_T = \frac{HQ}{hA\Delta t} \quad (1)$$

式中: $K_T$ 为材料的透水系数; $H$ 为水头高度,cm; $Q$ 为 $\Delta t$ 时间内透过微孔渗水型混凝土的水量, $\text{cm}^3$ ; $h$ 为微孔渗水型混凝土试样高度,cm; $A$ 为微孔渗水型混凝土试样的过水断面面积, $\text{cm}^2$ ; $\Delta t$ 为时间间隔,s。

c. 生物量。采用可挥发灰分重量法检测,用无菌水将附着有毒死蜱降解菌株的微孔渗水型混凝土试样冲洗三四次后,放置到恒温干燥箱中105 °C干燥并称重;然后将微孔渗水型混凝土试样放入烘箱干燥,最后放于550 °C的马弗炉中加热90 min,两者差值即为微孔渗水型混凝土试样上所附着的毒死蜱降解菌量的近似值。

d. 生物活性。采用耗氧速率法检测,将附着有毒死蜱降解菌株的微孔渗水型混凝土试样和已充氧的培养液放入烧杯中,然后迅速将溶解氧仪插入并用胶带将溶解氧仪尾部与烧杯口接触处密封,防止空气进入对试验结果产生影响,所测得的溶解氧变化值为培养液中毒死蜱降解菌及微孔渗水型试样上菌株的耗氧速率;同时将另一份充氧量相同的培养液放入另一个烧杯中,作为空白试验,所测得的溶解氧的变化值为培养液中毒死蜱降解菌的耗氧速率,两者差值即为微孔渗水型混凝土试样上所附着的毒死蜱降解菌株的耗氧速率。

### 1.3 试验装置及分组

如图1所示,有机玻璃管高35 cm、直径为8 cm,管的底部用开孔的有机玻璃板密封,用硅胶管与其相连,共分为3层,底部加入粒径为2~3 cm的石子,高5 cm;然后将已负载的混凝土试样放入砾石层上方,高10 cm;最后将含有农田污水的土壤层放到试样层上方,高10 cm。土壤层制作方法如下:使用电子秤称量8份500 g的土壤,使用40%毒死蜱配制毒死蜱质量浓度为20 mg/L的模拟农药污水,分别将配制的200 mL农田污水均匀拌入8份土壤中,并向土壤中加水至饱和,静置平衡。试验通过脉动泵将去离子水分别以10.6 mL/(min·m<sup>2</sup>)和2.75 mL/(min·m<sup>2</sup>)的降雨强度滴进有机玻璃管

中,并在下方用锥形瓶接引出水。

试验共设置两大组(L组、S组)8小组,分别标记为A<sub>L</sub>、B<sub>L</sub>、C<sub>L</sub>、K<sub>L</sub>和A<sub>S</sub>、B<sub>S</sub>、C<sub>S</sub>、K<sub>S</sub>,其中A、B、C表示不同孔隙率负载后的微孔渗水型混凝土试样,L、S分别表示降雨强度为10.6 mL/(min·m<sup>2</sup>)和2.75 mL/(min·m<sup>2</sup>)的组。K<sub>L</sub>、K<sub>S</sub>为空白对照组,管中只含有土壤层与砾石层,不含有试样层。试验时环境温度为25.6 °C,pH值为7.32。

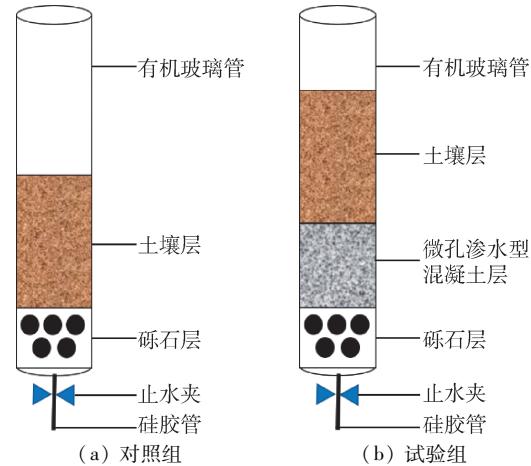


图1 试验装置示意图

Fig. 1 Design diagram of test equipment

如图1所示,每组有机玻璃管上方设置脉动泵,保证不同试验组与对照组能同时进行降雨试验,防止试验过程中室内温度及其他条件对试验造成影响。每个蠕动泵设置多条管道,保证每个试验组与对照组都有多条进水管,减少不均匀降雨对试验造成的偶然误差。设置砾石层的原因是防止对照组中土壤由于强降雨造成水土流失严重而导致下口硅胶管堵塞。

### 1.4 实验采样及分析测定方法

a. 采样方法。L组每隔30 min采样,共采5次并且每次采集250 mL水样。S组每隔2 h采样,共采5次并且每次采集250 mL水样。测得各水样的毒死蜱质量浓度并根据水样体积计算每个时间段的毒死蜱质量浓度。

b. 毒死蜱质量浓度采用高效液相色谱法测定。色谱条件:试验仪器为高效液相色谱仪(HPLC Waters e2695 USA),分离柱为SunFireTu C18柱(5 μm, 4.6 mm × 150 mm),柱温为25 °C,可变紫外检测器的检测波长为300 nm,流动相为甲醇和水(二者体积比为85:15)<sup>[20]</sup>。

c. 毒死蜱去除率 $\eta$ 的计算公式为

$$\eta = \frac{\rho_{ek} - \rho_x}{\rho_{ek}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\rho_{ek}$ 为反应器中加入的初始毒死蜱质量浓度,

$\text{mg/L}$ ;  $\rho_x$  为 1 d 后反应器中的毒死蜱质量浓度,  $\text{mg/L}$ 。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 孔隙率对负载效果的影响

相同负载流量、相同培养液浓度的条件下,不同孔隙率的微孔渗水型混凝土的透水系数、孔径大小、闭孔数目、比表面积不同,导致样品上负载的微生物数量和生物活性不同。表 1 为微孔渗水混凝土参数及负载情况。

表 1 微孔渗水混凝土参数及负载情况

Table 1 Microporous permeable concrete parameters and load conditions

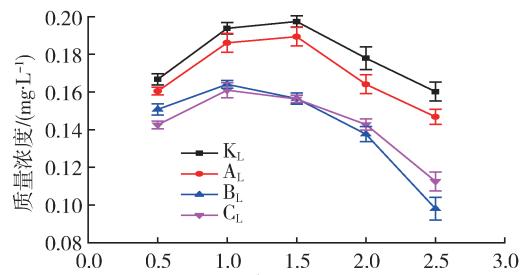
试样 编号	孔隙率/ %	透水系数/ ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	生物量/ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	生物活性/ ( $\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ )
A	38.2	0.677	4.9	11.433
B	48.1	1.320	5.6	13.120
C	51.2	1.552	5.1	12.125

从表 1 可以看出,孔隙率越大,试样中通孔越多,试样的透水系数越大。但是试样中负载的生物量和生物活性不随试样的透水系数的增大而增大,而是均为 B 组最大,C 组次之,A 组最小。分析原因,可能是透水系数为  $1.320 \text{ cm/s}$  的微孔渗水型混凝土内部孔洞分布均匀且孔径较小,开孔和闭孔并存,孔结构较为完整,具有良好的吸水性和水力滞留性能,一方面在接种时可以吸附大量毒死蜱降解菌株,另一方面可以使培养液在试样表面及内部保持较长时间,进而菌株生长繁殖较快,相应的生物量和生物活性较大;而透水系数为  $1.552 \text{ cm/s}$  的微孔渗水型混凝土虽然孔隙率大通孔较多,但由于孔径过大导致不能长时间保留住培养液,培养液在砌块上的滞留时间较短,菌株不能完全吸收培养液,因而菌株生长较为缓慢,生物量和生物活性较低。A 组微孔渗水型混凝土则是由于其中透水系数太低,闭孔较多而且孔洞较小导致比表面积较小,进而负载生物量较小,生物活性较差。

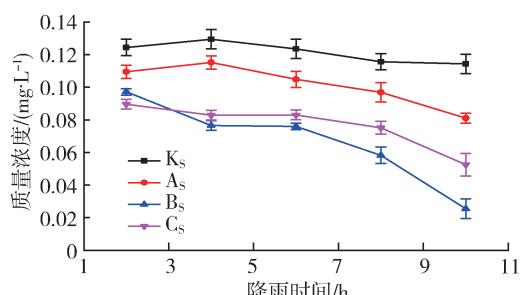
### 2.2 降雨时间和孔隙率对毒死蜱去除的影响

相同降雨强度下,随着降雨过程的持续,土壤中毒死蜱的析出速率不同,由此造成不同阶段的毒死蜱析出质量浓度不同;再加上不同孔隙率的影响造成试样透水性能不同,最终导致试样吸附净化效能不同,所以对出水中毒死蜱质量浓度产生综合影响。

从图 2(a)可知,降雨强度为  $10.6 \text{ mL}/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$  时,随着降雨过程的持续,4 组试验出水中毒死蜱质量浓度均呈现先增大后减小的趋势;分析在大降水量下,雨水冲刷力度大,土壤中的毒死蜱会随着雨水



(a) L 组



(b) S 组

图 2 出水中毒死蜱质量浓度动态变化

Fig. 2 Dynamic changes of chlorpyrifos mass concentration in effluent

冲刷析出,即整个过程是被吸附的毒死蜱从上层土壤被冲刷到下层土壤,然后再冲刷试样的过程,导致出现毒死蜱质量浓度先上升后下降的过程。 $K_L$  和  $A_L$  组在  $1.5 \text{ h}$  时达到峰值, $B_L$  和  $C_L$  组在  $0.5 \text{ h}$  时达到峰值。猜想是由于  $B_L$  和  $C_L$  组试样孔隙率大,试样吸附和净化效果好,这两组的峰值受净化效果影响,随着时间的持续降解菌已经吸附降解了部分毒死蜱,所以这两组峰值提前到达。

由图 2(a)可以看出整个降雨过程中,对照组  $K_L$  的出水中毒死蜱质量浓度始终大于  $A_L$ 、 $B_L$ 、 $C_L$  组,说明微孔渗水型混凝土对土壤中渗流的毒死蜱具有一定的截留净化效果。由各试验组与对照组差值可得每个时间间隔各个试样层对毒死蜱的去除量,由此可知各组毒死蜱总去除量, $B_L$  组的去除效果最好,为  $0.189 \text{ mg}$ , $C_L$  组次之,为  $0.181 \text{ mg}$ , $A_L$  组最差,为  $0.049 \text{ mg}$ 。当试样透水系数较小时,试样的孔隙率较小,负载的毒死蜱降解菌落较少,与反应液的接触效果差,传质效果差,所以毒死蜱降解率低。当透水系数过大时,试样内部孔径过大,反而不利于毒死蜱降解菌生长负载,另外,若透水性过大,使得反应液和试样的反应接触时间较小,所以毒死蜱降解率会变小。

从图 2(b)可知,降雨强度为  $2.75 \text{ mL}/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$  时,随着降雨过程的持续, $K_S$ 、 $A_S$  组的出水毒死蜱质量浓度呈现先上升后下降的趋势,而且总体趋势平稳,在  $4 \text{ h}$  时达到峰值。 $B_S$ 、 $C_S$  组中出水毒死蜱质量

浓度逐渐降低。分析两种不同变化原因,可能是由于小降水量下雨水的冲刷力度小,土壤中析出的毒死蜱质量浓度较低,而且相同降水量降雨时间较长,所以毒死蜱降解菌对析出毒死蜱的降解较完全,所以在第二次取水时就达到峰值。而B<sub>s</sub>、C<sub>s</sub>组的试样孔隙率较大,且吸水性以及生物量较大,对土壤中析出的毒死蜱具有较好的吸附净化作用,所以没有达到峰值。可能是在4 h之前提前达到了峰值,也可能是渗流过程中对下渗毒死蜱的净化效果较好,整个过程中毒死蜱质量浓度逐渐降低。

同理,整个降雨过程中,对照组K<sub>s</sub>的出水中毒死蜱质量浓度始终大于A<sub>s</sub>、B<sub>s</sub>、C<sub>s</sub>组,可见在小降水量下,试样对土壤中的渗流毒死蜱依旧具有较好的截留净化作用。同理得到每个时间间隔毒死蜱去除量,可计算整个过程每个试验组的毒死蜱去除总量,A<sub>s</sub>、B<sub>s</sub>、C<sub>s</sub>组分别为0.999 5 mg、0.273 97 mg和0.224 37 mg。小降水量下对毒死蜱的去除效率也是B<sub>s</sub>组最大、C<sub>s</sub>组次之、A<sub>s</sub>组最小。原因与降雨强度为10.6 mL/(min·m<sup>2</sup>)的L组相同。

### 2.3 降雨强度对毒死蜱去除率的影响

由于不同降雨强度下相同降雨时间的降水量不同,而且整个降雨过程中毒死蜱质量浓度始终在变化,所以通过分析整个过程中不同降雨强度不同试样的总毒死蜱去除效率来分析降雨强度对毒死蜱析出及去除的影响。K<sub>s</sub>、K<sub>L</sub>、A<sub>s</sub>、A<sub>L</sub>、B<sub>s</sub>、B<sub>L</sub>、C<sub>s</sub>和C<sub>L</sub>组总毒死蜱去除率分别为39.26%、10.38%、49.26%、15.31%、66.66%、29.29%、61.70%和28.49%。由此可知,相同降水量的条件下,毒死蜱去除率都为弱降雨组大于强降雨组,所以对于相同降水量,弱降雨对土壤下渗的毒死蜱的去除效果更好。而且土壤对毒死蜱的截留效率受降雨强度的影响较大,强降雨下对照组对毒死蜱的截留效率只有10.38%,弱降雨组为39.26%,二者相差近4倍,而试样对毒死蜱的去除率受降雨强度的影响较小。从总的截留降解效率来看,弱降雨下B、C两组毒死蜱的去除率能达到60%以上,而强降雨下B、C两组毒死蜱的去除率只有30%以下。由于强降雨下冲刷效应强,土壤中的毒死蜱下渗更快,而且强降雨下水流流速较快,导致试样与下渗水中毒死蜱的接触时间较短,所以造成强降雨组毒死蜱的去除率较低。对比A、B、C 3组试样对毒死蜱的去除率,亦为B组最大,C组次之,A组最小,与前面分析结果相同。

## 3 结 论

a. 在相同负载条件下,并非透水系数越大微

孔渗水型混凝土负载的生物量和生物活性最好,而是随着透水系数的增大呈现先升高后降低的趋势。

b. 不同降雨强度下,降雨强度小时微孔渗水型混凝土对毒死蜱去除率更高,所以在实际应用中对雨量较大的地区可以通过设置多级混凝土护岸以及渗水集水槽来减缓降雨流速、增强毒死蜱降解效率。

c. 在模拟降雨过程中,降雨强度大的反应装置中的出水毒死蜱质量浓度较大。

d. 在两种降雨强度下,对毒死蜱去除量最佳的试样都是负载生物量和生物活性最好的B组(孔隙率为48.1%)。

## 参 考 文 献:

- [1] 梁禄,白雪,华祖林.烟碱类农药对水生生物的毒理研究进展[J].河海大学学报(自然科学版),2017,45(2):122-128. (LIANG Lu, BAI Xue, HUA Zulin. Advances in research on toxicity of neonicotinoids to aquatic organisms [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2017, 45 (2): 122-128. (in Chinese))
- [2] 周一明,赵鸿云,刘珊,等.水体的农药污染及降解途径研究进展[J].中国农学通报,2018,34(9):141-145. (ZHOU Yiming, ZHAO Hongyun, LIU Shan, et al. Research progress of pesticide pollution and degradation pathway in water [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2018,34(9):141-145. (in Chinese))
- [3] 戴莞萱,刘颖,丁珊珊,等.光催化降解水环境中多环芳烃的研究进展[J].水资源保护,2018,34(5):63-68. (DAI Yuanxuan, LIU Ying, DING Shanshan, et al. Research progress on photocatalytic degradation of PAHs in water environment [J]. Water Resources Protection, 2018,34(5):63-68. (in Chinese))
- [4] MAYA Y, AWADHESH K S, NAVNITA S, et al. Utilization of microbial community potential for removal of chlорpyrifos: a review [J]. Critical Reviews in Biotechnology, 2016,36(4):727-742.
- [5] 李鲜珠,沈玉冰,马溪平,等.苯酚降解菌筛选及降解特性研究[J].水资源保护,2015,31(3):22-26. (LI Xianzhu, SHEN Yubing, MA Xiping, et al. Screening of phenol-degradation bacteria and study of its degradation characteristics [J]. Water Resources Protection, 2015, 31 (3):22-26. (in Chinese))
- [6] 吴珣,施建勇,何俊.考虑生物降解作用时GCL+AL衬垫中有机污染物的扩散规律[J].河海大学学报(自然科学版),2015,43(1):16-21. (WU Xun, SHI Jianyong, HE Jun. Rule of diffusion of organic pollutants through

- GCL + AL liners considering biodegradation [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2015, 43 (1): 16-21. (in Chinese)
- [7] 侯俊, 王岩博, 许伊, 徐余洁. 微生物-物化耦合系统强化降解毒死蜱研究进展 [J]. 水资源保护, 2021, 37 (2): 15-20. ( HOU Jun, WANG Yanbo, XU Yi, et al. Research progress on enhanced degradation of chlorpyrifos by microbial-physicochemical coupling system [J]. Water Resources Protection, 2021, 37(2):15-20. (in Chinese) )
- [8] SEARLES NIELSEN S, CHECKOWAY H, ZHANG J, et al. Blood  $\alpha$ -synuclein in agricultural pesticide handlers in central Washington State [J]. Environmental Research, 2015, 136:75-81.
- [9] CRANE A L, KLEIN K, ZANGER U M, et al. Effect of CYP2B6 \* 6 and CYP2C19 \* 2 genotype on chlorpyrifos metabolism [J]. Toxicology, 2012, 293 (1/2/3): 115-122.
- [10] 张明浩, 付国强, 田小溪, 等. 急性毒死蜱中毒诊治进展 [J]. 医学综述, 2019, 25 (4): 763-768. ( ZHANG Minghao, FU Guoqiang, TIAN Xiaoxi, et al. Advances in diagnosis and treatment of acute chlorpyrifos poisoning [J]. Medical Recapitulate, 2019, 25 (4): 763-768. ( in Chinese) )
- [11] 陈琳, 李祖明, 刘彦霞, 等. 枯草芽孢杆菌降解毒死蜱特性研究 [J]. 微生物学杂志, 2018, 38(2):15-20. ( CHEN Lin, LI Zuming, LIU Yanxia, et al. Degradation feature of chlorpyrifos bacillus subtilis [J]. Journal of Microbiology, 2018, 38(2):15-20. ( in Chinese) )
- [12] 吴祥为, 花日茂, 操海群, 等. 毒死蜱降解菌的分离鉴定与降解效能测定 [J]. 环境科学学报, 2006 (9): 1433-1439. ( WU Xiangwei, HUA Rimao, CAO Haiqun, et al. Isolation, identification and degradation-efficiency measurement of chlorpyrifos-degrading bacteria [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006 ( 9 ): 1433-1439. ( in Chinese) )
- [13] 李纂, 尚建超, 蓝潇, 等. 毒死蜱降解菌的筛选及降解特性 [J]. 江苏农业科学, 2016, 44 (9): 479-481. ( LI Zuan, SHANG Jianchao, LAN Xiao, et al. Isolation and characterization of chlorpyrifos degrading bacteria [ J ]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2016, 44(9):479-481. ( in Chinese) )
- [14] 段海明. 海藻酸钠固定化细菌对毒死蜱的降解特性 [J]. 中国生态农业学报, 2012, 20 (12): 1636-1642. ( DUAN Haiming. Biodegradation characteristics of chlorpyrifos by sodium alginate immobilized bacteria [ J ]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2012, 20 (12): 1636-1642. ( in Chinese) )
- [15] 孙永利, 李鑫钢, 李洪, 等. 五氯苯酚降解菌体固定化及降解动力学 [J]. 化工进展, 2010, 29 (2): 370-374. ( SUN Yongli, LI Xingang, LI Hong, et al. Bacteria immobilization and kinetics for the degradation of pentachlorophenol [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(2):370-374. ( in Chinese) )
- [16] 张秀霞, 房苗苗, 赵朝成, 等. 固定化降解菌 Q5 去除喹啉的性能研究 [J]. 环境工程学报, 2008 (9): 1265-1268. ( ZHANG Xiuxia, FANG Miaomiao, ZHAO Chaocheng, et al. The capability of removing quinoline of immobilized bacteria Q5 [ J ]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2008 ( 9 ): 1265-1268. ( in Chinese) )
- [17] 汪玉, 王磊, 司友斌, 等. 黏土矿物固定化微生物对土壤中阿特拉津的降解研究 [J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11):2401-2406. ( WANG Yu, WANG Lei, SI Youbin, et al. Biodegradation of atrazine in soils by clay minerals immobilized a degradation bacterium [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, 28 ( 11 ): 2401-2406. ( in Chinese) )
- [18] 苗令占, 王沛芳, 侯俊, 等. 金属纳米材料对不同微生物聚集体的毒性研究进展 [J]. 水资源保护, 2019, 35 (1):73-78. ( MIAO Lingzhan, WANG Peifang, HOU Jun, et al. Research progress on toxicity of metallic nanomaterials to different microbial aggregates [J]. Water Resources Protection, 2019, 35(1):73-78. ( in Chinese) )
- [19] 蒋涛, 饶磊, 王超, 等. 透水型泡沫混凝土的制备及其水分保持性能研究 [J]. 硅酸盐通报, 2018, 37 (1): 115-121. ( JIANG Tao, RAO Lei, WANG Chao, et al. Preparation of water-permeable foam concrete and its water-retention performance [ J ]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018,37(1):115-121. ( in Chinese) )
- [20] MAYA K, SINGH R S, UPADHYAY S N, et al. Kinetic analysis reveals bacterial efficacy for biodegradation of chlorpyrifos and its hydrolyzing metabolite TCP [ J ]. Process Biochemistry, 2011, 46 (11):2130-2136.

(收稿日期:2020-10-13 编辑:彭桃英)

