

目次

气候变化对中国夏季臭氧影响	胡安琪, 谢晓栋, 龚康佳, 侯宇晖, 胡建林 (1801)
基于 EOF 分解和 KZ 滤波的 2019~2021 年中国臭氧时空变化及驱动因素分析	王浩琪, 张裕芬, 罗忠伟, 王艳阳, 戴启立, 毕晓辉, 吴建会, 冯银厂 (1811)
华北工业城市夏季大气臭氧生成机制及减排策略	郑镇森, 姜建平, 张国涛, 李丽明, 徐勃, 杨文, 白志鹏 (1821)
2015~2020 年中国城市 PM _{2.5} -O ₃ 复合污染时空演变特征	牛笑笑, 钟艳梅, 杨璐, 易嘉慧, 慕航, 吴倩, 洪松, 何超 (1830)
2015~2021 年京津冀及周边地区 PM _{2.5} 和臭氧复合污染时空特征分析	宋小涵, 燕丽, 刘伟, 贺晋瑜, 王亚晨, 黄同林, 李园园, 陈敏, 孟静静, 侯战方 (1841)
2000~2020 年中国典型经济区 PM _{2.5} 时空变化及其与植被景观格局的关系	徐勇, 李欣怡, 黄雯婷, 郭振东, 盘钰春, 郑志威, 戴强玉 (1852)
北京市核心区冬春季大气离子沉降量特征及来源解析	赵宇, 李贝贝, 黄玉虎, 梁静, 杨洪玲, 秦建平, 朱玲 (1865)
南京近郊农田大气颗粒物及金属干沉降输入特征	刘翠英, 靳浩, 樊建凌 (1873)
西安冬季 PM _{2.5} 中不同极性水溶性有机物的污染特征及氧化潜势	罗玉, 黄沙沙, 张甜, 孙健, 沈振兴 (1882)
机动车源和民用燃料源颗粒物中有机碳和元素碳的排放特征	王红磊, 刘思略, 孙杰娟, 刘煥武, 赵天良, 裴宇僊, 可玥, 武自豪, 刘诗云 (1890)
伊犁河谷核心区春季 PM _{2.5} 组分特征及来源解析	谷超, 徐涛, 马超, 伊布提哈尔·加帕尔, 郭丽瑶, 李新琪, 杨文 (1899)
基于高分辨率网格的郑州市城镇居民 PM _{2.5} 暴露浓度与健康风险变化评估	李媛, 徐艺斐, 袁明浩, 苏方成, 王申博, 王克, 张瑞芹 (1911)
基于多源数据融合的河南省建材行业排放清单	刘晓, 胡京南, 王红梅, 杨丽, 张皓 (1924)
开封市城区冬季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	施雨其, 郑凯允, 丁玮婷, 刘金平, 陈洪光, 高光, 王玲玲, 王楠, 马双良, 郑瑶, 谢绍东 (1933)
2020 年和 2021 年南京城区臭氧生成敏感性和 VOCs 来源变化分析	陆晓波, 王鸣, 丁峰, 喻义勇, 张哲海, 胡崑 (1943)
北京市城区夏季大气 VOCs 变化特征及臭氧生成潜势	张蕊, 孙雪松, 王裕, 王飞, 罗志云 (1954)
青岛市臭氧污染与非污染期间 VOCs 化学特征及来源解析	贾智海, 顾瑶, 孔翠丽, 宋江邦, 孟赫, 石来元, 吴建会, 刘保双 (1962)
基于总过氧自由基观测研究合肥市西郊夏季 O ₃ 生成特征	俞辉, 韦娜娜, 徐学哲, 刘芊芊, 姚易辰, 赵卫雄, 张为俊 (1974)
“大气十条”政策的节能降碳效果评估与创新中介效应	李少林, 王齐齐 (1985)
北京市减污降碳协同控制情景模拟和效应评估	俞珊, 张双, 张增杰, 翟艳芝, 刘桐坤 (1998)
基于不同排放清单的长三角人为 CO ₂ 排放模拟	马心怡, 黄文晶, 胡凝, 肖薇, 胡诚, 张弥, 曹畅, 赵佳玉 (2009)
武汉汉江水源水质变化趋势及风险分析	卓海华, 姜保峰, 徐杰, 陈洁, 陈杰, 兰秀薇, 范文重, 欧阳雪姣, 兰静 (2022)
长江武汉段水源地典型抗生素及抗性基因污染特征与生态风险评价	李柏林, 张贺, 王俊, 沙雪妮, 陈晓飞, 卓海华 (2032)
陕北矿区典型河流多环芳烃的赋存特征、来源及毒性风险分析	吴喜军, 董颖, 赵健, 刘静, 张亚宁 (2040)
典型湖泊有机聚集体时空特征及驱动因子	谢贵娟, 龚伊, 朱富成, 刘昌利, 卢宝伟, 邓辉, 汤祥明 (2052)
桂林市不同功能型公园水体微塑料的分布特征及风险评估	李沛钊, 吴莉, 黄菲菲, 林才霞, 舒小华, 张倩 (2062)
长江流域浮游植物群落的环境驱动及生态评价	张静, 胡愈圻, 胡圣, 黄杰 (2072)
环境异质性对三峡库区支流香溪河附石硅藻群落的影响及驱动作用	纪璐璐, 赵璐, 欧阳添, 杨宋琪, 郑保海, 杜雨欣, 李玉鑫, 李佳欣, 施军琼, 吴忠兴 (2083)
武汉市 3 种类型湖泊浮游植物群落特点及关键影响因素	张浩坤, 闵奋力, 崔慧荣, 彭雪, 张心怡, 张淑烟, 李竹栖, 葛芳杰, 张璐, 吴振斌, 刘碧云 (2093)
重金属污染对不同生境中微生物群落结构的影响	何一凡, 肖新宗, 王佳文 (2103)
亳清河水体细菌群落的结构和分布特征	王森, 陈建文, 张红, 李君剑 (2113)
微塑料暴露对小棒指软珊瑚 (<i>Sinularia microclavata</i>) 共附生细菌群落结构和功能的影响	刘敏, 车文学, 曾映旭, 边伟杰, 吕淑果, 穆军 (2122)
上海市从源头到龙头的饮用水新型污染物分布特征及健康风险评价	严棋 (2136)
铝改性生物炭对水体低浓度氟的吸附特性	刘艳芳, 高玮, 刘蕊, 尹思婕, 张妙雨, 刘晓帅, 李再兴 (2147)
典型雌激素在微塑料上的吸附特征及位点能量分布	刘姜艳, 郑密密, 胡嘉梧, 柳玉荣, 贺德春, 潘杰 (2158)
面向工业园区废水臭氧氧化深度处理性能评价的模型污染物选择与评估	辛勃, 单超, 吕路 (2168)
基于地理探测器和多源数据的耕地土壤重金属来源驱动因子及其交互作用识别	张宏泽, 崔文刚, 刘绥华, 崔瀚文, 黄月美 (2177)
基于 APCS-MLR 和 PMF 模型的煤矸山周边耕地土壤重金属污染特征及源解析	马杰, 沈智杰, 张萍萍, 刘萍, 刘今朝, 孙静, 王玲灵 (2192)
基于蒙特卡罗模拟的铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属健康风险评估	黄剑波, 姜登登, 温冰, 王磊, 石佳奇, 周艳 (2204)
基于 BP 神经网络预测北京市加油站周边土壤多环芳烃含量	马赛炎, 魏海英, 马瑾, 刘奇缘, 吴颐杭, 屈雅静, 田雨欣, 赵文浩 (2215)
石家庄市土壤中喹诺酮类抗生素时空分布及其风险评估	赵鑫宇, 陈慧, 赵波, 宋圆梦, 卢梦淇, 崔建升, 张璐璐, 李双江 (2223)
典型黑色岩系地质高背景区土壤和农产品重金属富集特征与污染风险	邓帅, 段佳辉, 宁墨兔, 谭林, 蒲刚, 陈际行, 齐小兵, 蒋尚智, 谢桃园, 刘意章 (2234)
岩溶区不同母质土壤 Cd 地球化学特征及玉米籽实 Cd 含量预测	戴亮亮, 徐宏根, 巩浩, 彭志刚, 肖凯琦, 吴欢欢, 许青阳, 郭军, 汤媛媛, 张俊 (2243)
龙岩市不同利用类型土壤及农作物 Pb、Cd 和 As 污染风险与贡献分析	王蕊, 陈楠, 张二喜 (2252)
小麦籽粒镉含量影响因素 Meta 分析和决策树分析	刘娜, 张少斌, 郭欣宇, 宁瑞艳 (2265)
黄土高原次生林演替过程土壤有机碳库及其化学组成响应特征	刘涵宇, 刘颖异, 张琦, 封伦, 高起乾, 任成杰, 韩新辉 (2275)
短期氮磷添加对祁连山亚高山草地土壤呼吸组分的影响	江原, 甘小玲, 曹丰丰, 赵传燕, 李伟斌 (2283)
黄河源区斑块退化高寒草甸土壤微生物多样性对长期封育的响应	杨鹏年, 李希来, 李成一, 段成伟 (2293)
不同海拔箭筈锦鸡儿根际和非根际土壤细菌群落多样性及 PICRUSt 功能预测	李媛媛, 徐婷婷, 艾喆, 魏庐璐, 马飞 (2304)
模拟酸雨及氮沉降对马尾松林土壤细菌群落结构及其多样性的影响	王楠, 钱少郁, 潘小承, 陈一磊, 白尚斌, 徐飞 (2315)
磷石膏和碱蓬对盐渍化土壤水盐及细菌群落结构的影响	刘月, 杨树青, 张万峰, 姜帅 (2325)
菌渣与化肥肥施对稻田土壤微生物群落组成及多样性的影响	耿和田, 王旭东, 石思博, 叶正钱, 周文晶 (2338)
增氧对不同秸秆还田稻田田面水养分动态及温室气体排放的影响	胡锦涛, 薛利红, 钱聪, 魏利祥, 曹帅 (2348)
外源褪黑素对胁迫下水稻幼苗生长和抗氧化系统的影响	储玉檀, 李颜, 黄益宗, 保琼莉, 孙红羽, 黄永春 (2356)
面向 2035 的节能与新能源汽车全生命周期碳排放预测评价	付佩, 兰利波, 陈颖, 郝卓, 邢云翔, 蔡旭, 张春梅, 陈轶嵩 (2365)
农田土壤微塑料分布、来源和行为特征	薄录吉, 李冰, 张凯, 马荣辉, 李彦, 王艳芹, 孙斌, 刘月岩 (2375)
农田土壤除草剂污染的修复技术研究进展	胡芳雨, 安婧, 王宝玉, 徐明恺, 张惠文, 魏树和 (2384)
我国黑土地农田土壤除草剂残留特征研究及展望	李睿, 吴秋梅, 赵归梅, 胡文友, 田康, 黄标, 吴祥为, 刘峰, 赵玉国, 赵永存 (2395)
《环境科学》征订启事(1910)	《环境科学》征稿简则(1984)
信息(2167, 2191, 2324)	

农田土壤除草剂污染的修复技术研究进展

胡芳雨^{1,2}, 安婧^{1*}, 王宝玉^{1,2}, 徐明恺¹, 张惠文¹, 魏树和¹

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所污染生态与环境工程重点实验室, 沈阳 110016; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 除草剂主要用于保护农作物免受杂草的侵害, 是现代农业生产中用量最多的一类农药。然而, 随着全球粮食需求的增加, 除草剂的用量逐年增大, 药效也不断增强, 导致除草剂在农田土壤中出现累积、迁移转化和毒害作用等问题。为了降低除草剂给土壤-作物系统带来的生态风险, 根据除草剂污染特征和区域农业生产规律研发绿色低碳修复技术, 是目前生态环境领域需要关注的问题。基于此, 整理了近年来关于农田土壤除草剂污染治理的相关报道, 重点分析了修复技术的研究进展和应用案例, 并对除草剂修复领域未来的发展动态进行了展望。目前应用于农田除草剂的修复技术主要有基于微生物修复、酶修复和植物修复的生物修复技术, 以及基于生物炭基材料的吸附固定技术。其中, 生物修复技术的发展相对成熟, 已经应用于实际农田除草剂的修复治理工作, 并形成了成功的修复案例。为了提升对农田土壤除草剂污染的修复效果, 修复技术逐渐从单一模式向物理化学-生物多技术耦合模式发展, 以充分发挥多技术集成应用的协同作用。

关键词: 除草剂; 农田土壤; 污染; 修复技术; 生物修复

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)04-2384-11 DOI: 10.13227/j.hjks.202205323

Research Progress on the Remediation Technology of Herbicide Contamination in Agricultural Soils

HU Fang-yu^{1,2}, AN Jing^{1*}, WANG Bao-yu^{1,2}, XU Ming-kai¹, ZHANG Hui-wen¹, WEI Shu-he¹

(1. Key Laboratory of Pollution Ecology and Environmental Engineering, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: As the most-used pesticides in the agricultural production process, herbicides are mainly applied to protect crops from weeds. However, with the increased global demand for food, the dosage of herbicides is rising annually, and the efficacy of herbicides is getting stronger, which can cause some environmental issues including the accumulation, migration and transformation, and toxic effects of herbicides in agricultural soils. According to the characteristics of herbicide contamination and regional agricultural production, developing green and low-carbon technologies to reduce the ecological risks of herbicides to the soil-crop systems is a current concern in the ecological environment field. In this paper, relevant studies in recent years on herbicide pollution management in agricultural soils were identified and reviewed, the research progress and application cases of remediation technologies for herbicide pollution was analyzed and demonstrated, and future research and development tendency regarding the remediation of herbicides pollution was also prospected. Current remediation technologies for herbicides mainly include bioremediation technologies (e.g., microbial remediation, enzyme remediation, and phytoremediation), adsorption, and immobilization technologies (e.g., biochar-based materials). The bioremediation technologies were rather mature and had been applied to the herbicide-contaminated soil in fields. Additionally, many successful bioremediation cases have been reported. Moreover, in order to enhance the remediation effect on herbicide pollution in agriculture soils, remediation technologies have been gradually developed from a single model to a coupled model with physical, chemical, and biological technology, which can maximize the synergy of the multi-technology application.

Key words: herbicide; agricultural soils; pollution; remediation technology; bioremediation

农药是为了消灭、预防或控制有害的真菌、杂草或动物害虫而生产合成的物质, 根据目标生物的不同, 可以分为除草剂、杀虫剂和杀菌剂等^[1]。以上农药被广泛用于农业生产过程中, 保护作物免受各种害虫和杂草的侵害, 为人类粮食供给做出了巨大贡献。在各类农药产品中, 除草剂占全球产量的比例最高, 已经成为现代农业实践中不可或缺的一部分。据统计, 2019年除草剂的销售额约占全球农药市场份额的52%^[2,3]。除草剂在集约农业中的使用, 保证了农作物的产量和质量, 但随着全世界日益增长的粮食需求, 除草剂的种类和用量都在持续增加。中国除草剂年使用量在1995年时仅为4.6万t, 2015年就达到了100多万t。2014年累计使用除草剂的作物面积达到了1.07亿hm², 相当于同年作物总面积的65%左右^[4]。2000年农田的除草剂用量约为

0.41 kg·hm⁻², 而这一数值在2015年时增加了近15倍, 农田除草剂用量达到了6.08 kg·hm⁻²^[5,6]。

大量且频繁的使用除草剂, 会使其在农田土壤中残留, 并通过土壤、水和空气等介质迁移扩散。有研究表明, 喷洒的除草剂对杂草靶向性不到1%, 99%以上的除草剂分布在周围的环境中, 最终汇入土壤, 并残留在土壤中^[7,8]。在现有报道中乙草胺和莠去津等是目前我国农田土壤中检出率和检出浓度较高的除草剂。Geng等^[9]研究发现吉林省迁安和公主岭地区农田土壤中莠去津的检出率为97%, 检出

收稿日期: 2022-05-30; 修订日期: 2022-07-07

基金项目: 黑土地保护与利用科技创新工程专项(XDA28010503); 国家重点研发计划项目(2019YFC1804101); 国家自然科学基金项目(31971515)

作者简介: 胡芳雨(1996~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为黑土地农田土壤除草剂污染修复, E-mail: hf19961222@163.com

* 通信作者, E-mail: anjing@iae.ac.cn

浓度为 $11.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; 而且土壤中残留的除草剂会向地下水中迁移, 上述地区地下水中莠去津的检出率为 89%, 检出浓度为 $106.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Sun 等^[10] 在松花江流域河岸带采集了 189 个农田、草地、林地和裸地的土壤样品, 并分析了土壤中莠去津和乙草胺的残留情况, 结果表明 97% 的土壤样品中检测到除草剂残留, 其中乙草胺和莠去津在农田土壤中的平均残留量分别为 $26.10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $11.28 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 农田系统中除草剂的残留与区域土壤性质、作物类型、气候条件和农业生产模式等多种因素密切相关. 棉花田常用除草剂氟乐灵在我国几个主要产棉区土壤中的残留存在显著差异, 有研究表明河北省的氟乐灵检出率最高 (75%), 其次是新疆 (60%) 和山东 (40%), 含量平均值 (以 dw 计) 大小为: 新疆 ($5.98 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 河北 ($5.06 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 山东 ($3.19 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[11].

农田土壤中除草剂的残留会给农业生态系统带来不可逆的生态效应和健康风险^[12]. 首先, 除草剂长期大量地施用会使种植系统过度依赖除草剂, 使农田杂草种群迅速更迭, 加速杂草除草剂抗性的演变^[13]. 根据“国际抗除草剂杂草调查”, 全球已经报道了 486 例独特的抗除草剂杂草生物型, 其中包括 147 例双子叶杂草和 106 例单子叶杂草^[14]. 其次, 土壤中的除草剂残留会显著影响土壤微生物群落结构和功能, 抑制酶的活性^[15,16]. Carpio 等^[17] 研究了绿麦隆和氟噻草胺复合吡氟酰草胺这两种商用配方除草剂对田间条件下土壤微生物活性、生物量和结构的影响, 结果表明除草剂的施用使土壤中微生物总量急剧下降, 土壤微生物群落结构发生了明显的变化. 除草剂残留还会降低土壤中氮磷等养分的有效性, 从而减少后茬作物对养分的吸收和积累, 不利于后茬作物的生长. Guan 等^[18] 研究发现长期使用乙草胺降低了红壤旱地中花生和大豆幼苗的出苗率、叶片数、茎粗和株高, 明显抑制了作物幼苗的生长. 更为重要的是, 土壤中残留的除草剂还可以通过土壤-作物系统进入食物链, 对人类健康构成潜在威胁^[19,20].

综上所述, 农田土壤中的除草剂污染普遍存在, 对生态系统和人类健康构成潜在威胁, 如何去除农田土壤中的除草剂残留并降低其危害成为了目前需要研究的重点, 本文从可实际应用的和具有应用前景的技术类型进行了综述. 其中, 微生物修复、酶修复、植物修复和生物炭修复技术比较成熟, 已经开展了大量的实验, 并有研究将相关技术应用到实际农田土壤除草剂污染的修复中去, 得到了不错的修复效果. 而近几年新型的植物-微生物和材料-微生

物等联合修复技术, 仍处于起步阶段, 针对农田土壤除草剂修复的研究还较少, 基本上是在实验室条件下开展的模拟实验. 但联合修复技术可以突破单一修复技术存在的一些限制, 提升修复效果, 是一种非常具有研究价值的修复技术^[21]. 因此本文将重点综述目前可实际应用的技术类型, 并对具有应用潜力技术的作用机制、修复效果和应用可行性进行相关的阐述.

1 微生物修复技术

微生物修复技术是指通过增加微生物的代谢活性来去除环境中有机污染物的方法, 主要包括生物刺激和生物强化^[22,23]. 生物刺激是通过添加有限的营养物质来刺激本地微生物的降解, 生物强化则是接种外源降解微生物菌剂来加速土壤中污染物的降解, 其中生物强化是目前应用较多的微生物修复方式. 在修复过程中, 微生物对除草剂的作用方式主要有两种, 一种是微生物通过酶促反应直接作用于除草剂, 即化合物通过一定途径进入微生物体内, 然后在各种酶的作用下, 最终将除草剂完全分解为无毒或毒性较小的小分子化合物; 另一种是微生物通过矿化作用和共代谢作用等非酶促反应间接作用于除草剂^[24~27].

随着微生物筛选鉴定和分析检测技术的不断发展, 关于对除草剂降解菌株的相关报道越来越多, 许多具有除草剂降解能力的细菌和真菌被从环境中分离出来. 例如, 从污水厂污泥和土壤中分离出了 *Paracoccus* sp. Y3B-1、*Pseudomonas oleovorans* LCa2、*Achromobacter* sp. D-12 和 *Serratia ureilytica* AS-1 等可降解除草剂的细菌^[28~37]. 还有一些真菌也被鉴定出具有降解除草剂的能力, 如 *Umbelopsis isabellina*、*Aspergillus niger*、*Hypholoma dispersum* ECS-705 和 *Paecilomyces marquandii* 等^[38~41]. 以上菌株对不同种类除草剂的去除效果如表 1 所示. 在修复过程中, 这些除草剂降解菌株发挥了较为显著的作用. Chen 等^[42] 研究了菌株 *Paenarthrobacter* sp. W11 对莠去津的去除效果, 结果表明 $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的莠去津污染土壤培养 49 d 后, *Paenarthrobacter* sp. W11 使土壤中莠去津的降解率从 75.7% 增加到了 96.0%, 显著促进了土壤中莠去津的降解, 减轻了莠去津残留对小麦生长的毒害作用, 并且矿化莠去津产生的 NH_4^+ 作为氮源增加了土壤中微生物的数量. Zheng 等^[43] 研究表明菌株 *Catellibacterium caeni* sp. nov DCA-1T 对丁草胺具有较好的降解效果, 在培养基条件下, 84 h 内对 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 丁草胺的降解率达到了 81.2%, 并且对土壤中丁草胺的降解也有显著

的促进作用. Dwivedi 等^[44]研究发现菌株 *Stenotrophomonas acidaminiphila* JS-1 能以丁草胺为唯一碳源和能源,可将土壤中1 000 mg·kg⁻¹的丁草胺在 20d 内完全去除.

近年来,为了提高微生物对除草剂的降解效果,研究人员针对目标除草剂的特点,将具有不同功能的菌株有机结合,发挥菌群对除草剂的协同降解作用. Jiang 等^[45]研究了莠去津降解菌 *Arthrobacter* sp. DNS10 和解磷菌 *Enterobacter* sp. P1 对莠去津的降解特性,结果表明混合菌株对 100 mg·L⁻¹ 莠去津的降解率为 99.2%,而单一菌株 *Arthrobacter* sp. DNS10 的降解率仅为 38.6%,这种现象是两个菌株之间的代谢产物交换造成的,菌株 *Arthrobacter* sp. DNS10 降解莠去津产生的代谢产物乙胺和异丙胺可以作为氮源支撑 *Enterobacter* sp. P1 的生长, *Enterobacter* sp. P1 释放的某些次生代谢物也能促进 *Arthrobacter* sp. DNS10 对莠去津的降解.

目前,也有研究将微生物添加到实际农田中进行原位修复. 曹博^[46]用莠去津降解菌剂 DNS10 来消减玉米田间土壤中的莠去津,莠去津按推荐用量施用,结果发现菌剂的添加可以有效增加莠去津在农田土壤中的降解速率,并能增加玉米产量. 王歆鑫^[47]将由莠去津降解菌 DNS10、溶磷菌 P1、植物

促生菌 JD37 组成的固定化复合菌剂 SP I 1 添加到以莠去津为除草剂的玉米田中,在莠去津正常施用的情况下,复合菌剂的添加降低了玉米拔节期土壤中莠去津的残留浓度,并对土壤中的有机质、TN、碱解氮和 TP 等含量有一定程度的提升.

虽然微生物修复具有范围广、操作简单、成本低和环境友好等优点,但同时也受很多因素的制约,包括内部因素和外部环境因素. 内部因素主要包括微生物种类和除草剂自身. 首先,微生物的种类会直接影响除草剂的降解转化,不同种类的微生物或同一种类的不同菌株对除草剂的降解能力和适应性也有所差异. 其次是除草剂的种类、性质和结构等因素影响着微生物降解的效率,除草剂作为人工合成的生物异源有机物,往往对微生物的降解表现出抵抗力,这让微生物对除草剂的降解速度远远达不到环境和人类的需求^[48]. 另外,微生物的生存受很多外部环境因素的影响,例如,温度、湿度、盐度、pH、氧气和营养等都会影响微生物的生长^[49]. 并且,外源微生物添加到土壤中会和土著微生物产生竞争关系,这可能导致接种微生物的数量迅速减少,影响修复效果^[50]. 因此在微生物修复过程中,高修复效率、高环境耐受性微生物的筛选、适宜的降解方法和降解环境是需要不断研究的问题.

表 1 可降解除草剂的微生物
Table 1 Herbicide-degrading microbes

微生物种类	菌株	除草剂降解效果	文献
细菌	<i>Paracoccus</i> sp. Y3B-1	培养 3 d,对 100 mg·L ⁻¹ 乙草胺、丙草胺和丁草胺的降解率可达 86.7%、69.1% 和 65.5%	[28]
	<i>Pseudomonas oleovorans</i> LCa2	培养 7 d,对 7.6 mg·L ⁻¹ 乙草胺的降解率为 98.03%,并且对乙草胺的耐受浓度可达 200 mg·L ⁻¹	[29]
	<i>Paracoccus</i> sp. Strain FLY-8	能降解并利用 100 mg·L ⁻¹ 的甲草胺、乙草胺、丁草胺、异丙草胺、异丙甲草胺和丙草胺作为碳源生长	[30]
	<i>Achromobacter</i> sp. D-12	培养 5 d,对 10 mg·L ⁻¹ 乙草胺的降解率为 95%	[31]
	<i>Serratia ureilytica</i> AS-1	培养 10 d,能完全降解 500 mg·L ⁻¹ 的丁草胺	[32]
	<i>Sphingomonas</i> sp. DC-6	培养 48 h,对 100 mg·L ⁻¹ 丁草胺、乙草胺和甲草胺的降解率分别为 76.7%、93.6% 和 98.6%	[33]
	<i>Bacillus</i> sp. CY	培养 30 d,对 50 mg·L ⁻¹ 丙酯草醚的降解率为 65%	[34]
	<i>Hansschlegelia</i> sp. CHL1	培养 4 d,对 50 mg·L ⁻¹ 氯嘧磺隆的降解率超过 95%	[35]
	<i>Ammoniphilus</i> sp. JF	培养 24 h,可完全降解 100 mg·L ⁻¹ 的丁草胺	[37]
	<i>Pseudomonas putida</i> G3	培养 360 h,可完全降解 700 mg·L ⁻¹ 的丁草胺	[36]
真菌	<i>Umbelopsis isabellina</i>	培养 5 d,对 25 mg·L ⁻¹ 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)的降解率为 98%	[38]
	<i>Aspergillus niger</i>	培养 7 d,可将 20 mg·L ⁻¹ 乙草胺完全降解	[39]
	<i>Hypholoma dispersum</i> ECS-705	培养 12 d,对 100 mg·L ⁻¹ 百草枯的降解率达 70.7%	[40]
	<i>Paecilomyces marquandii</i>	培养 7 d,对 50 mg·L ⁻¹ 甲草胺降解率为 96.7%,对 100 mg·L ⁻¹ 甲草胺的降解率为 79.9%	[41]

2 酶修复技术

微生物降解除草剂的潜力来源于微生物中存在的功能酶. 例如,假单胞菌 *Pseudomonas* sp. strain ADP 在降解莠去津的过程中,AtzA、AtzB 和 AtzC 这

3 种酶共同作用把莠去津逐步转化成羟基莠去津、N-异丙基三聚氰胺、三聚氰酸和异丙胺,最终被分解为 CO₂ 和 NH₃^[49]. 相较于微生物降解,酶的直接作用效率高得多,因此研究人员将从微生物细胞中分离出来的功能酶应用于除草剂污染修复^[51].

Pizzul 等^[52]通过体外实验研究发现漆酶、纯锰过氧化物酶对除草剂草甘膦均有一定的降解潜力,漆酶在 MnSO_4 、Tween 80 和 ABTS [2, 2'-azino-bis (3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonic acid)] 存在的情况下,24 h 可将 $0.06 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草甘膦降解 90.1%,纯锰过氧化物酶在 MnSO_4 和 Tween 80 存在的情况下,24 h 可将 $0.06 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草甘膦完全降解. Scott 等^[53]发现莠去津脱氯酶和三嗪水解酶可以将莠去津代谢成氯化物、 NH_3 和 CO_2 .

在实际应用中,游离酶存在着稳定性差和失活快等缺点^[54,55]. 为了克服这些缺点,可以通过吸附、包封、封装、交联、共价结合和附着等方法将酶固定在载体上,来增加其稳定性、回收率和可重复使用性^[56]. Yu 等^[57]用交联明胶 (GLT) 和壳聚糖 (CTS) 作为酯酶 *SulE* 的固定化载体,并通过微观实验评测了 GLT/CTS-*SulE* 对甲基苯磺隆和甲磺隆污染土壤的修复效果,结果表明 GLT/CTS-*SulE* 相较于单独的酶表现出更好的 pH 和温度适应性以及更高的除草剂降解率,说明这是一种对甲基苯磺隆和甲磺隆污染土壤进行原位强化修复的可行方法. Yang^[58]等利用菌株 *Hansschlegelia* sp. CHL1 表达了一种可以初级降解磺酰脲类除草剂的酯酶 *SulE*,将其包埋在一环境友好、生物相容性好和可生物降解的交联聚谷氨酸/明胶水凝胶体系 (CPE) 中,并以氯嘧磺隆为研究对象,研究了 CPE-*SulE* 和游离 *SulE* 在土壤和水中的降解能力,结果发现, CPE-*SulE* 和游离 *SulE* 相比,热稳定性、pH 稳定性和可重复使用性明显提高,同时也提高了氯嘧磺隆的降解效率.

目前,已有研究将酶修复技术应用到田间土壤中来验证其修复效果. Yu 等^[59]利用简单纯化的酶和金属有机框架低成本合成用于除草剂污染土壤修复的纳米生物催化剂,通过进一步亲和层纯化了芳氧苯氧丙酸酯除草剂水解酶 *QpeH*,通过仿生矿化将其嵌入了两种类型的沸石咪唑酯骨架材料 (ZIFs) 中,形成了十字花状形状的 *QpeH*@ZIF-10 和菱形十二面体的 *QpeH*@ZIF-8 两种复合材料,并应用于清除西瓜田中的精喹禾灵 (推荐用量施用),结果表明,添加 *QpeH*@ZIF-10 和 *QpeH*@ZIF-8 复合材料分别清除了土壤中 88% 和 84% 的精喹禾灵,并且发现复合材料的使用还可以恢复土壤中的细菌群落.

以上研究说明酶修复技术用来修复除草剂污染土壤是可行的方法,但酶在环境中的脆弱性和不可重复利用性限制其在农田土壤中的应用,因此常用固定酶方法来增加其可使用性. 在酶固定化方法中,固定化载体是一个非常关键的因素,它需要满足以下条件:良好的稳定性和机械强度,利于酶的回收和

重复利用;较大的比表面积或多孔结构,来增加酶的固定化量;易于修饰和涂布,方便酶的固定;成本低,来源丰富,环境友好等^[54,60]. 因此,在酶修复技术的实际应用中,固定化载体的研究显得尤为重要.

3 植物修复技术

利用植物修复环境中污染物的方法被称为植物修复,这是一种被动的且低成本的就地修复方法,在保持土壤现有的活性、物理结构和肥力的同时,对污染土壤进行修复^[61,62]. 植物主要通过植物积累、植物稳定、植物降解、植物挥发和根际降解等过程来修复污染土壤^[63]. 植物积累是指植物通过其根系吸收土壤中的除草剂,并将其储存在其体内的过程. 植物挥发则是指除草剂从土壤中吸收后通过植物的蒸腾作用挥发的过程. 植物稳定是指通过根系吸附等形式来固定土壤中的除草剂,降低其移动性和生物有效性. 植物降解,又称植物转化,指在植物体内酶的作用下将除草剂转化为无毒或低毒性物质的过程^[64]. 根际降解,又称植物刺激,根系分泌物和植物根部释放的酶可以改变除草剂的生物有效性以及刺激根际细菌和真菌的活动,帮助降解除草剂^[65]. 因此理想的修复植物应该具有生长迅速、场地适应性强、根系发达和积累能力强等特征.

植物修复技术的首要工作就是筛选出对除草剂同时具有耐受能力和降解能力的植物品类. 目前报道较多的除草剂修复植物种类主要有禾本科和豆科. 在以往的研究中,黑麦草和狼尾草等禾本科牧草被证明对除草剂具有较好的去除能力^[66,67]. Mimmo 等^[68]研究了黑麦草对特丁津的去除效果,结果表明尽管除草剂对黑麦草地上部的长度和重量产生负面影响,但黑麦草还是能去除 30%~40% 的特丁津. Lin 等^[69]通过盆栽试验发现狼尾草的种植使莠去津的降解率由 15.22% 提高到了 51.46%. 豆科植物由于根部常有固氮作用的根瘤,并且还是优良的绿肥和饲料作物,也常被用于土壤除草剂的去除. Souto 等^[70]研究发现洋刀豆、大豆、箭筈豌豆、百脉根和白三叶草组合的种植促进了土壤中咪唑乙烟酸、甲咪唑烟酸和灭草烟的微生物降解,这 3 种除草剂的平均降解率分别达到了 91%、92% 和 93%. Teófilo 等^[71]研究发现大托叶猪屎豆和白羽扇豆对环嗪酮污染土壤具有一定的修复潜力,可分别去除 2.5% 和 8.6% 的环嗪酮.

植物因其自身的生长规律和生理特性各不相同,对不同类型除草剂的耐受能力和富集能力也有所差异. 以旱田中检出率和检出浓度最为突出的除

草剂莠去津为例,不同禾本科牧草对其吸收和降解的能力差异显著. Khrunyk 等^[72]研究了柳枝稷、大蓝茎和黄印度草对莠去津的去除能力,结果表明柳枝稷和大蓝茎是比较有修复潜力的植物,水培条件下对莠去津的去除率为 40%,沙培条件下为 20%~33%,而黄印度草则表现出对莠去津的低抗性和低吸收量. 同时,相同植物对不同除草剂的修复效果也存在差异. Teófilo 等^[71]研究了黑麦草和狼尾草对敌草隆、环嗪酮和甲嘧磺隆的去除效果,结果表明黑麦草和狼尾草对环嗪酮的修复潜力较大,分别去除了土壤中 7.3% 和 1.1% 的环嗪酮,而对敌草隆和甲嘧磺隆的吸收率均低于 1%. Mendes 等^[73]研究了大托叶猪屎豆、洋刀豆、豇豆和白羽扇豆对除草剂快杀稗和丁噻隆的修复效果,结果表明 4 种植物分别吸收了 4.48%、22.49%、16.71% 和 15.00% 的丁噻隆,1.75%、13.44%、6.20% 和 10.02% 的快杀稗,其中对丁噻隆的修复效果要优于快杀稗.

由于除草剂主要应用于农业生产过程中,来保证农作物的生长免受杂草的危害^[71],因此有学者研究了农作物本身对土壤除草剂残留的耐受性和去除能力. 例如,虞云龙等^[74]研究了棉花、水稻、小麦和玉米种植过程中作物根际土壤和非根际土壤丁草胺浓度的差异,发现作物根系显著促进了丁草胺的降解,使其降解半衰期缩短了 26.6%~57.2%. 有研究发现不同作物对除草剂的吸收能力还有差异. Sánchez 等^[75]研究了大麦和玉米对莠去津的修复效果,结果表明大麦和玉米对莠去津均有一定的吸收和解毒作用,但玉米对莠去津的吸收能力要大于大麦,能够积累土壤中 38.4% 的莠去津. 作物生物量和叶表面积的不同可能是造成这一差异的主要原因,较大的生物量往往能吸收更多的除草剂,而较大的叶表面积代表着更高的蒸腾速率,这可能会增加作物对除草剂的吸收^[75,76].

随着转基因技术的发展,相继出现了将特定外源基因导入植物以提高植物对除草剂的耐受性和降解效率的相关研究. 沙特阿拉伯 Azab 的研究团队对特定基因导入植物植株来修复除草剂污染的方面进行了一系列研究,结果表明转 CYP1A2 基因拟南芥对苯脲类除草剂利谷隆具有更高的活体代谢和解毒能力,人类 CYP1A2 基因的过表达增加了拟南芥对利谷隆的修复能力和耐受性;此外,表达人体细胞色素 P450-1A2 转基因海棠对除草剂异丙隆也表现出较强的耐受性,即使高剂量异丙隆处理下,转基因海棠依然能旺盛生长,并且能够代谢异丙隆^[77,78]. Siminszky 等^[79]研究也发现同时表达 CYP71A10 和大豆 P450 还原酶基因的烟草植株相比单独表达

CYP71A10 的植株,对苯脲型除草剂利谷隆、伏草隆和绿麦隆的降解能力提高了 20%~23%. 转基因植物对除草剂的代谢为提高植物修复能力提供了高效、环保的手段,转基因植物修复是一种非常有力的修复方式.

目前,也有一些研究对实际田间条件下植物修复的效果进行了验证. Madalão 等^[80]在田间条件下用洋刀豆来修复甲磺草胺,甲磺草胺用量为 1 000 g·hm⁻² 的有效成分,约为 1.4 倍最大商业剂量,并以高粱为指示植物来评估其修复效果,结果表明洋刀豆修复过污染土壤中高粱的干物质产量、植物数量、生产力和高度等指标与未污染土壤相当,而未修复污染土壤中高粱的干物质质量等指标均有所下降,这说明洋刀豆可以修复土壤中的甲磺草胺污染,减少其对作物的危害. Shimazu 等^[81]研究表明在稻田条件下,携带 CYP2B6 基因的转基因水稻植株能代谢除草剂异丙甲草胺,显著降低异丙甲草胺在植物和土壤中的残留.

植物修复具有成本低、环境友好和无二次污染等优点. 但同时植物修复在应用过程中也存在一些局限性. 例如,植物修复通常缺乏对除草剂全面降解的能力;植物修复应用在除草剂修复时,除草剂本身会对植物造成一定的危害,其中一些可能是永久性损伤,会降低植物修复的有效性,并对植物修复系统的稳定性构成威胁;当除草剂污染向土壤剖面深处延伸时,植物的根部难以接近,会导致植物修复效率低;修复场地的环境和气候条件会影响植物的生长情况,很大程度上决定了植物修复的效率;不同除草剂的性质也会影响植物修复的效率,当植物修复一些难降解和生物可利用性低的除草剂时,往往得不到理想的效果;并且不同的植物对除草剂的修复效果也存在差异^[82,83]. 因此,在植物修复过程中,要根据污染地区的实际情况来选择适当的植物的品种和适宜的修复方法,以达到预期的修复效果.

4 生物炭修复技术

吸附是除草剂进入土壤后发生的第一个过程,会影响除草剂的生物利用度和对非目标物的毒性^[84]. 因此,用环境友好的材料来吸附土壤中的除草剂被认为是一种经济有效的修复方法. 生物炭是一种在限氧条件下热解生物质得到的碳质材料,具有较大的比表面积和发达的孔隙结构,可以有效地吸附土壤中的除草剂^[21]. 近几年有关生物炭在除草剂修复中的应用被广泛研究. 首先,生物炭可以通过吸附、固定除草剂和其代谢物,控制除草剂在土壤中的迁移和生物有效性,从而降低人类接触除草剂

和环境污染的风险^[85,86]。其次,生物炭的添加可以改善土壤的通气条件,为土壤中的微生物提供碳源、无机营养和微量元素,增强了微生物的活动和新陈代谢,有利于土壤微生物对除草剂降解过程的发生^[87~90]。生物炭作为土壤改良剂还可以提高土壤肥力,增加作物产量,恢复退化的土壤^[91,92]。目前生物炭的原材料主要有作物秸秆、动物粪便和木质材料^[93]。

水稻、玉米、小麦和豆科等植物秸秆是大量且易于获取和可再生的潜在资源,常被制成生物炭用来修复除草剂污染土壤。Jiao 等^[94]研究了具有高比表面积的茶秆生物炭和石墨化茶秆生物炭对莠去津的吸附固定性能,结果表明茶秆生物炭和石墨化茶秆生物炭改良的土壤中莠去津的释放显著减少了 3.5%~36.0%。添加到土壤中的生物炭在吸附除草剂,限制其迁移的同时,还会对土壤中的微生物群落产生影响。Meng 等^[95]研究了添加小麦秸秆制成生物炭对氟磺胺草醚胁迫下小麦幼苗的生长、生理特性和根际微生物群落的影响,生物炭在土壤中的添加量为 1%、2% 和 4%,结果表明生物炭可以显著降低小麦对氟磺胺草醚的吸收,减轻其对小麦幼苗的毒害作用,还增加了小麦幼苗根际有益细菌和真菌群落的丰富度和多样性,其中 2% 生物炭添加量得到的效果最好,这说明在修复过程中需要确定合适的生物炭添加量以达到最佳的修复效果。Yang 等^[96]研究了小麦秸秆制成生物炭对黑土中莠去津吸附和微生物降解的影响,结果表明生物炭的添加明显增强了莠去津的去除,激活了土壤功能微生物的降解,并且提高了土壤有机质的吸附。而含有大量 N、P 元素和其他营养物质的畜禽粪便也是制备生物炭的优良原料^[97]。Zhang 等^[98]以猪粪为原料,分别在 350℃ 和 700℃ 的热解温度下制得 BC350 和 BC700 的生物炭样品,用来测试对莠去津的吸附性能,结果发现两种材料均对莠去津有较好的吸附性能,但 BC700 的吸附性能要优于 BC350,这是因为在较高的热解温度下,生物炭的灰分比较高,这说明生物炭的性质会影响其对除草剂的吸附性能。Martin 等^[99]研究发现了用家禽粪便制成生物炭改良的土壤对除草剂敌草隆和莠去津的吸附量是未改良土壤的 2~5 倍,但观察到土壤中生物炭的老化会降低它们的吸附性能,经过 32 个月的老化生物炭处理的土壤和对照土壤有着相似的吸附-解吸性能,而新改良的土壤对除草剂的吸附增加,解吸滞后性较大。也有一些研究用木质材料制成的生物炭来修复除草剂污染土壤。Wang 等^[100]评估了用木屑和木炭制成的生物炭对特丁津在森林土壤上吸附的影响,

结果显示生物炭的添加增强了土壤对特丁津的吸附。Sopeña 等^[101]报道了木炭制成的生物炭改性土壤对异丙隆的吸附容量为非改性土壤的 5 倍,生物炭的添加大大增加了土壤的吸附性能。

已有研究将生物炭修复应用到实际田间土壤中。解钧^[102]研究了水稻壳制成的生物炭对自然条件下田间土壤中莠去津和乙氧氟草醚环境行为的影响,结果表明生物炭的添加使除草剂在农田中的消散速率加快,莠去津的半衰期从 119 d 缩短到 52 d,乙氧氟草醚的半衰期从 260 d 缩短到了 102 d,对莠去津和乙氧氟草醚淋溶现象的阻控率为 81.1% 和 28.4%,对横向扩散的阻控率为 89% 和 40%。并且对莠去津和乙氧氟草醚污染土壤进行了田间修复试验,结果表明生物炭的添加减少了大豆对莠去津 37%~90% 的吸收量和玉米对乙氧氟草醚 50%~86% 的吸收量,减轻了除草剂污染对大豆和玉米的药害,提高了农产品的产量和质量。

上述研究证明了生物炭的添加能够吸附土壤中的除草剂,减少作物吸收,增强微生物降解过程,并且可以改良土壤,在农田土壤除草剂的修复中具有广阔的前景。但生物炭修复在应用中还存在一些问题。一方面生物炭的吸附作用降低了土壤中除草剂的生物利用度,减缓了生物降解速度,另一方面生物炭又可以通过提供碳源和其他营养物质增加微生物的活性,加速除草剂的微生物降解过程。因此关于生物炭对土壤中除草剂命运的影响和其机制还需进一步研究。并且生物炭在制造过程中会产生如生物油和灰烬等副产品,热解时会留在生物炭的表面,而这些物质进入土壤后是否会对土壤造成影响,还没有得到充分的了解^[103~105]。在实际应用过程中还需要考虑制备条件、添加量和修复时间等限制因素对生物炭修复效率造成的影响以及成本控制^[89,92]。因此,如何将生物炭安全和高效地应用到农田土壤除草剂污染的修复中,还需要进行不断的研究。

5 联合修复技术

为了弥补单一修复技术在土壤除草剂降解方面的不足,研究人员将不同的修复技术进行有机耦合,以达到对土壤除草剂的强化处理效果。

目前研究的热点是植物-微生物联修复技术应用于除草剂的去除,该技术结合了植物修复和微生物修复的优势,充分发挥了植物和微生物在修复过程中的作用,并且成本低,能耗低,可大面积应用,适用于农田土壤面源除草剂污染的修复。植物-微生物联合修复技术是利用植物在土壤中构成一个特异的根际系统。首先,植物根系可以为微生物的生长提供

有利场所,植物在生长过程中会分泌一些氨基酸、糖和小分子酸等物质,为根际中的微生物提供生长必须的碳源和氮源,促进微生物的生长代谢活动,加速除草剂的微生物降解过程.与此同时,根际土壤微生物对除草剂的降解矿化作用可以改变一些难利用或高毒性除草剂的形态,增强植物对除草剂诱导的氧化损伤的抗性,减少除草剂对植物的毒害作用,还可以增加植物对除草剂的吸收,增强植物修复效果^[21,106,107].植物根系和根际的微生物的协同作用加速了除草剂的降解.

James 等^[108]用菖蒲、芦苇和香蒲与从它们根部分离的菌株 *A. calamus-Pseudomonas* sp. strain ACB 联合修复莠去津,结果表明植物-假单胞菌的组合对 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 莠去津的去除率分别为 91%、72% 和 86%,对 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 莠去津的去除率分别为 87%、64% 和 80%,显著高于单独植物或微生物的处理. Zhang 等^[109]从东北黑土中筛选出 1 株莠去津降解菌株 *Arthrobacter* sp. strain DNS10 和狼尾草联合修复莠去津,结果表明植物-微生物联合作用对莠去津的降解率为 98.10%,而单独菌株或植物的降解率只有 87.38% 和 66.71%. 这表明植物-微生物联合修复的效果要优于单一修复技术. 近几年,为了降低除草剂对修复植物的氧化损伤,具有高耐受性的转基因植物被用于除草剂的修复. Yan 等^[50]研究了组合转基因植物-微生物联合修复除草剂异丙隆,使拟南芥叶绿体中表达细菌的 N-demethylase PdmAB 基因,结果表明转基因后的拟南芥对异丙隆表现出了显著的耐受性,和细菌菌株 *Sphingobium* sp. Strain 1017-1 联合修复异丙隆污染土壤,可在 20d 内完全降解 $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的异丙隆,而单独植物处理的去除率分别为 75% 和 44.8%,单独微生物处理的去除率分别为 81.2% 和 51.2%. 也有研究用作物自身和微生物联合来修复除草剂. Ahmad 等^[110]研究了作物小麦和双草醚降解细菌联合体 (BDAM) 对双草醚的联合修复效果,结果表明在 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 双草醚的污染土壤中,在种植小麦和接种降解菌 45d 后,根际土壤中双草醚的降解率均为 100%. 而相同时间内,只接种降解菌的污染土壤中双草醚的降解率分别为 96% 和 90%,只种植小麦的污染土壤中双草醚的降解率分别为 93% 和 84%.

除此之外,还有一些联合技术也具有农田土壤除草剂修复应用的潜力. 例如,材料和微生物联合修复技术. Tao 等^[111]用秸秆制成的生物炭与 4 种磷酸盐溶解菌和莠去津降解菌 *Acinetobacter lwoffii* DNS32 联合修复莠去津污染土壤,结果表明生物炭的添加

增加了微生物的活性,在水溶液和土壤实验中,微生物-生物炭联合作用相比于单独的微生物作用,在 24 h 内降解 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 莠去津的能力提高了 49%,在 3 d 内降解 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 莠去津的能力提高了 27%. Fang 等^[112]利用纳米 Fe_3O_4 和土壤原生微生物联合降解污染土壤中的 2,4-D,并研究了纳米 Fe_3O_4 对土壤微生物种群和酶活性的影响,结果表明纳米 Fe_3O_4 和土壤原生微生物联合处理 2,4-D 的降解效率要高于单独纳米 Fe_3O_4 处理或土壤原生微生物处理,而纳米 Fe_3O_4 的添加不仅降解了土壤中的 2,4-D,还提高了土壤微生物数量和酶活性.

上述研究结果证实了联合修复技术对除草剂的降解效率要高于相对应的单一修复技术. 但目前植物-微生物和材料-微生物等联合修复技术仍处于研发阶段,仅在实验室条件下进行了模拟实验. 不过有研究表明联合修复技术具有较好发展潜力和应用前景.

6 展望

(1) 继续筛选具有高效降解和转化能力的植物和微生物种类; 利用基因技术将除草剂降解的关键基因导入到微生物或植物体内,增强其耐受性和降解能力.

(2) 研究生物炭修复除草剂的机制和老化效应,及其对土壤肥力和作物生产力的长期影响,了解生物炭对土壤动植物的负面影响,并筛选合适的原材料.

(3) 加强联合修复技术的研究,尤其是植物-微生物联合修复技术,探究联合修复作用的机制.

(4) 修复技术在实际农业生产过程中大规模应用时,要和区域农艺管理措施有机结合,在注重修复效果的同时,也要充分考虑技术应用的经济成本.

7 结论

(1) 农田土壤中除草剂的去除受土壤类型,除草剂理化性质、残留浓度、污染范围和气候条件等因素的影响,要因地制宜地选取适合的技术或集成技术. 目前研究较多技术主要有生物修复技术和生物炭吸附固定技术. 其中微生物修复、酶修复和植物修复等生物修复技术具有无破坏性、成本低、环境友好和易于操作等优点,是一种消减农田土壤除草剂残留的可持续修复技术. 但目前研究中仍存在一些问題. 比如,修复植物和微生物种类繁多,并且对除草剂的去除往往具有专一性,导致修复效果存在差异. 生物炭具有出色的吸附性能,能够吸附固定土壤中的除草剂,还能增加土壤养分和保水能力,改

善土壤结构,因此被广泛研究.但在实际应用中也存在一些问题,例如附着在生物炭上的副产品是否会对土壤造成负面影响还不清楚,还有生物炭制备的条件、修复的时间和成本的控制等.

(2)植物-微生物和材料-微生物等联合修复技术将不同的修复技术进行有机耦合.其中植物-微生物联合修复技术是目前研究的热点,结合了植物和微生物修复的优点,并且可规模化应用,具有广泛的应用前景.但目前研究中仍存在一些问题.对植物-微生物联合技术在土壤除草剂残留修复应用中的相关研究还比较少,植物和微生物联合方式多种多样,对不同组合方式的作用机制仍不明确.而关于材料-微生物等联合修复技术,虽然已证明对除草剂具有良好的降解效果,但相关研究较少,对作用机制还不清楚.

参考文献:

- [1] Brillas E. Recent development of electrochemical advanced oxidation of herbicides. A review on its application to wastewater treatment and soil remediation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, **290**, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.125841.
- [2] Mohanty S S, Jena H M. A systemic assessment of the environmental impacts and remediation strategies for chloroacetamide herbicides [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, **31**, doi: 10.1016/j.jwpe.2019.100860.
- [3] Qu R Y, He B, Yang J F, *et al.* Where are the new herbicides? [J]. *Pest Management Science*, 2021, **77**(6): 2620-2625.
- [4] Huang J K, Wang S K, Xiao Z H. Rising herbicide use and its driving forces in China [J]. *The European Journal of Development Research*, 2017, **29**(3): 614-627.
- [5] Duan X W, Xie Y, Feng Y J, *et al.* Study on the method of soil productivity assessment in black soil region of Northeast China [J]. *Agricultural Sciences in China*, 2009, **8**(4): 472-481.
- [6] 韩晓增, 李娜. 中国东北黑土地研究进展与展望[J]. *地理科学*, 2018, **38**(7): 1032-1041.
Han X Z, Li N. Research progress of black soil in Northeast China[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2018, **38**(7): 1032-1041.
- [7] Morillo E, Villaverde J. Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **586**: 576-597.
- [8] Baxter J, Cummings S P. The degradation of the herbicide bromoxynil and its impact on bacterial diversity in a top soil [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2008, **104**(6): 1605-1616.
- [9] Geng Y, Ma J, Jia R, *et al.* Impact of long-term atrazine use on groundwater safety in Jilin Province, China [J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2013, **12**(2): 305-313.
- [10] Sun X Y, Zhou Q X, Ren W J. Herbicide occurrence in riparian soils and its transporting risk in the Songhua River Basin, China [J]. *Agronomy for Sustainable Development*, 2013, **33**(4): 777-785.
- [11] Li Y, Li C, Li B R, *et al.* Trifluralin residues in soils from main cotton fields of China and associated ecological risk [J]. *Chemosphere*, 2021, **284**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131300.
- [12] Jin S Q, Bluemling B, Mol A P J. Information, trust and pesticide overuse: Interactions between retailers and cotton farmers in China [J]. *NJAS: Wageningen Journal of Life Sciences*, 2015, **72-73**(1): 23-32.
- [13] Busi R, Beckie H J, Bates A, *et al.* Herbicide resistance across the Australian continent [J]. *Pest Management Science*, 2021, **77**(11): 5139-5148.
- [14] Fartyal D, Agarwal A, James D, *et al.* Developing dual herbicide tolerant transgenic rice plants for sustainable weed management [J]. *Scientific Reports*, 2018, **8**(1), doi: 10.1038/s41598-018-29554-9.
- [15] 孙青, 史淳星, 石坤, 等. 添加不同 N 源条件下典型除草剂对土壤呼吸和 N₂O 排放的影响 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(6): 1994-1999.
Sun Q, Shi C X, Shi K, *et al.* Effects of typical herbicides on soil respiration and N₂O emissions from soil added with different nitrogen fertilizers [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(6): 1994-1999.
- [16] Seghers D, Verthé K, Reheul D, *et al.* Effect of long-term herbicide applications on the bacterial community structure and function in an agricultural soil [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2003, **46**(2): 139-146.
- [17] Carpio M J, García-Delgado C, Marín-Benito J M, *et al.* Soil microbial community changes in a field treatment with chlorotoluron, flufenacet and diflufenican and two organic amendments [J]. *Agronomy*, 2020, **10**(8), doi: 10.3390/agronomy10081166.
- [18] Guan X J, Chen X M, Qiu C F, *et al.* Effects of long-term herbicide application on the crops in soybean-peanut rotations in the red soil upland of Southern China [J]. *Field Crops Research*, 2020, **248**, doi: 10.1016/j.fcr.2020.107723.
- [19] Liu Y H, Shen D Y, Li S L, *et al.* Residue levels and risk assessment of pesticides in nuts of China [J]. *Chemosphere*, 2016, **144**: 645-651.
- [20] Liu Y H, Li S L, Ni Z L, *et al.* Pesticides in persimmons, jujubes and soil from China: residue levels, risk assessment and relationship between fruits and soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **542**: 620-628.
- [21] He H J, Liu Y P, You S H, *et al.* A review on recent treatment technology for herbicide atrazine in contaminated environment [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, **16**(24), doi: 10.3390/ijerph16245129.
- [22] Xu X H, Zarecki R, Medina S, *et al.* Modeling microbial communities from atrazine contaminated soils promotes the development of biostimulation solutions [J]. *The ISME Journal*, 2019, **13**(2): 494-508.
- [23] Odukkathil G, Vasudevan N. Toxicity and bioremediation of pesticides in agricultural soil [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2013, **12**(4): 421-444.
- [24] Tang W X, Ji H M, Hou X Y. Research progress of microbial degradation of organophosphorus pesticides [J]. *Progress in Applied Microbiology*, 2017, **1**: 29-35.
- [25] 卢向明, 陈萍萍. 有机氯农药微生物降解技术研究进展 [J]. *环境科学与技术*, 2012, **35**(6): 89-93.
Lu X M, Chen P P. Progress in degradation of organo-chlorinated pesticides by microorganism [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **35**(6): 89-93.
- [26] 赵卫松. 烟嘧磺隆和噻吩磺隆微生物降解研究 [D]. 北京: 中国农业大学, 2015.
Zhao W S. Studies on biodegradation of nicosulfuron and thifensulfuron-methyl by microorganism [D]. Beijing: China Agricultural University, 2015.
- [27] 王新, 孙诗雨, 张惠文. 微生物降解磺酰脲类除草剂的研究

- 进展[J]. 生态学杂志, 2018, **37**(11): 3449-3457.
- Wang X, Sun S Y, Zhang H W. Advances in the research on microbial degradation of sulfonylurea herbicides [J]. Chinese Journal of Ecology, 2018, **37**(11): 3449-3457.
- [28] 倪盈盈, 郑金伟, 张隽, 等. 氯代酰胺类除草剂降解菌的分离及降解性能[J]. 应用与环境生物学报, 2011, **17**(5): 711-716.
- Ni Y Y, Zheng J W, Zhang J, *et al.* Isolation of chloracetanilide herbicides-degrading bacterium Y3B-1 and its degradability to chloracetanilide herbicides [J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2011, **17**(5): 711-716.
- [29] Xu J, Qiu X H, Dai J Y, *et al.* Isolation and characterization of a *Pseudomonas oleovorans* degrading the chloroacetamide herbicide acetochlor [J]. Biodegradation, 2006, **17**(3): 219-225.
- [30] Zhang J, Zheng J W, Liang B, *et al.* Biodegradation of chloroacetamide herbicides by *Paracoccus* sp. FLY-8 in vitro [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, **59**(9): 4614-4621.
- [31] Xu C, Ding J H, Qiu J G, *et al.* Biodegradation of acetochlor by a newly isolated *Achromobacter* sp. strain D-12 [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2013, **48**(11): 960-966.
- [32] Mohanty S S, Jena H M. Evaluation of butachlor biodegradation efficacy of *Serratia ureilytica* strain AS1: a statistical optimization approach [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2019, **16**(10): 5807-5816.
- [33] 陈青, 姚利, 王成红, 等. 乙草胺降解菌 *Sphingomonas* sp. DC-6 的分离鉴定及其代谢途径的初步研究 [J]. 中国农业科技导报, 2013, **15**(5): 67-74.
- Chen Q, Yao L, Wang C H, *et al.* Isolation and characterization of acetochlor-degrading strain *Sphingomonas* sp. DC-6 and preliminary studies on its metabolic pathway [J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2013, **15**(5): 67-74.
- [34] Cai Z Q, Shi S, Li S S, *et al.* Microbial degradation characteristics and kinetics of novel pyrimidinyloxybenzoic herbicide ZJ0273 by a newly isolated *Bacillus* sp. CY [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, **20**(12): 8831-8838.
- [35] Yang L Q, Li X Y, Li X, *et al.* Bioremediation of chlorimuron-ethyl-contaminated soil by *Hansschlegelia* sp. strain CHL1 and the changes of indigenous microbial population and N-cycling function genes during the bioremediation process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, **274**: 314-321.
- [36] Mohanty S S, Jena H M. Degradation kinetics and mechanistic study on herbicide bioremediation using hyper butachlor-tolerant *Pseudomonas putida* G3 [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, **125**: 172-181.
- [37] Singh J, Nandabalan Y K. Prospecting *Ammoniphilus* sp JF isolated from agricultural fields for butachlor degradation [J]. 3 Biotech, 2018, **8**(3), doi: 10.1007/s13205-018-1165-7.
- [38] Nykiel-Szymańska J, Stolarek P, Bernat P. Elimination and detoxification of 2, 4-D by *Umbelopsis isabellina* with the involvement of cytochrome P450 [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, **25**(3): 2738-2743.
- [39] Torra-Reventós M, Yajima M, Yamanaka S, *et al.* Degradation of the herbicides thiobencarb, butachlor and molinate by a newly isolated *Aspergillus niger* [J]. Journal of Pesticide Science, 2004, **29**(3): 214-216.
- [40] Camacho-Morales R L, Guillén-Navarro K, Sánchez J E. Degradation of the herbicide paraquat by macromycetes isolated from southeastern Mexico [J]. 3 Biotech, 2017, **7**(5), doi: 10.1007/s13205-017-0967-3.
- [41] Ślaba M, Szweczyk R, Piatek M A, *et al.* Alachlor oxidation by the filamentous fungus *Paecilomyces marquandii* [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **261**: 443-450.
- [42] Chen S M, Li Y Y, Fan Z W, *et al.* Soil bacterial community dynamics following bioaugmentation with *Paenarthrobacter* sp. W11 in atrazine-contaminated soil [J]. Chemosphere, 2021, **282**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130976.
- [43] Zheng J W, Li R, Zhu J C, *et al.* Degradation of the chloroacetamide herbicide butachlor by *Catellibacterium caeni* sp. nov. DCA-1T [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2012, **73**: 16-22.
- [44] Dwivedi S, Singh B R, Al-Khedhairi A A, *et al.* Isolation and characterization of butachlor-catabolizing bacterial strain *Stenotrophomonas acidaminiphila* JS-1 from soil and assessment of its biodegradation potential [J]. Letters in Applied Microbiology, 2010, **51**(1): 54-60.
- [45] Jiang Z, Zhang X Y, Wang Z Y, *et al.* Enhanced biodegradation of atrazine by *Arthrobacter* sp. DNS10 during co-culture with a phosphorus solubilizing bacteria: *Enterobacter* sp. P1 [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, **172**: 159-166.
- [46] 曹博. 基于阿特拉津降解菌构建功能菌剂及其原位修复污染土壤研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2017.
- Cao B. Study on construction of functional microbial inoculum based on atrazine degrading bacteria and in-situ remediation of contaminated soil [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2017.
- [47] 王歆鑫. 复合功能菌剂制备及其原位修复阿特拉津污染农田的应用[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2020.
- Wang X X. Preparation of compound functional bacterial agent and its application in repairing atrazine contaminated farmland in situ [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2020.
- [48] Ye X L, Dong F, Lei X Y. Microbial resources and ecology-microbial degradation of pesticides [J]. Natural Resources Conservation and Research, 2018, doi: 10.24294/nrcr.v1i1.242.
- [49] Huang Y C, Xiao L J, Li F Y, *et al.* Microbial degradation of pesticide residues and an emphasis on the degradation of cypermethrin and 3-phenoxy benzoic acid: a review [J]. Molecules, 2018, **23**(9), doi: 10.3390/molecules23092313.
- [50] Yan X, Huang J W, Xu X H, *et al.* Enhanced and complete removal of phenylurea herbicides by combinational transgenic plant-microbe remediation [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2018, **84**(14), doi: 10.1128/AEM.00273-18.
- [51] Ghosh A, Dastidar M G, Sreekrishnan T R. Bioremediation of chromium complex dyes and treatment of sludge generated during the process [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2017, **119**: 448-460.
- [52] Pizzul L, del Pilar Castillo M, Stenström J. Degradation of glyphosate and other pesticides by ligninolytic enzymes [J]. Biodegradation, 2009, **20**(6): 751-759.
- [53] Scott C, Lewis S E, Milla R, *et al.* A free-enzyme catalyst for the bioremediation of environmental atrazine contamination [J]. Journal of Environmental Management, 2010, **91**(10): 2075-2078.
- [54] Liu D M, Dong C. Recent advances in nano-carrier immobilized enzymes and their applications [J]. Process Biochemistry, 2020, **92**: 464-475.
- [55] Sui Y, Cui Y, Xia G M, *et al.* A facile route to preparation of immobilized cellulase on polyurea microspheres for improving

- catalytic activity and stability[J]. *Process Biochemistry*, 2019, **87**: 73-82.
- [56] Datta S, Christena L R, Rajaram Y R S. Enzyme immobilization: an overview on techniques and support materials [J]. *3 Biotech*, 2013, **3**(1): 1-9.
- [57] Yu Z X, Zhang H W, Fu X H, *et al.* Immobilization of esterase SuE in cross-linked gelatin/chitosan and its application in remediating soils polluted with tribenuron-methyl and metsulfuron-methyl[J]. *Process Biochemistry*, 2020, **98**: 217-223.
- [58] Yang L Q, Li X Y, Li X, *et al.* Improved stability and enhanced efficiency to degrade chlorimuron-ethyl by the entrapment of esterase SuE in cross-linked poly (γ -glutamic acid)/gelatin hydrogel[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **287**: 287-295.
- [59] Yu T, Ma H Y, Zhang H, *et al.* Fabrication and characterization of purified esterase-embedded zeolitic imidazolate frameworks for the removal and remediation of herbicide pollution from soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, **288**, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112450.
- [60] Sirisha V L, Jain A, Jain A. Enzyme immobilization: an overview on methods, support material, and applications of immobilized enzymes [J]. *Advances in Food and Nutrition Research*, 2016, **79**: 179-211.
- [61] Rostami S, Jafari S, Moeini Z, *et al.* Current methods and technologies for degradation of atrazine in contaminated soil and water: a review[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, **24**, doi: 10.1016/j.eti.2021.102019.
- [62] Ouvrard S, Barnier C, Bauda P, *et al.* In situ assessment of phytotechnologies for multicontaminated soil management [J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2011, **13**(S1): 245-263.
- [63] 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 and Bio/Technology*, 2016, **15**(2): 299-326.
- [64] Dzanter E K. Phytoremediation: the state of rhizosphere 'engineering' for accelerated rhizodegradation of xenobiotic contaminants [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2007, **82**(3): 228-232.
- [65] Singh T, Singh D K. Phytoremediation of organochlorine pesticides: concept, method, and recent developments [J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2017, **19**(9): 834-843.
- [66] Merini L J, Bobillo C, Cuadrado V, *et al.* Phytoremediation potential of the novel atrazine tolerant *Lolium multiflorum* and studies on the mechanisms involved [J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(11): 3059-3063.
- [67] Li H, Sheng G Y, Sheng W T, *et al.* Uptake of trifluralin and lindane from water by ryegrass [J]. *Chemosphere*, 2002, **48**(3): 335-341.
- [68] Mimmo T, Bartucca M L, Del Buono D, *et al.* Italian ryegrass for the phytoremediation of solutions polluted with terbuthylazine [J]. *Chemosphere*, 2015, **119**: 31-36.
- [69] Lin Z, Zhen Z, Chen C E, *et al.* Rhizospheric effects on atrazine speciation and degradation in laterite soils of *Pennisetum alopecuroides* (L.) spreng [J]. *Environment Science and Pollution Research*, 2018, **25**(13): 12407-12418.
- [70] Souto K M, Jacques R J S, Zanella R, *et al.* Phytostimulation of lowland soil contaminated with imidazolinone herbicides [J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2020, **22**(7): 774-780.
- [71] da Silva Teófilo T M, Mendes K F, Fernandes B C C, *et al.* Phytoextraction of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl from the soil by green manure species[J]. *Chemosphere*, 2020, **256**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127059.
- [72] Khrunyk Y, Schiewer S, Carstens K L, *et al.* Uptake of C¹⁴-atrazine by prairie grasses in a phytoremediation setting [J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2017, **19**(2): 104-112.
- [73] Mendes K F, Maset B A, Mielke K C, *et al.* Phytoremediation of quinclorac and tebuthiuron-polluted soil by green manure plants [J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2021, **23**(5): 474-481.
- [74] 虞云龙, 杨基峰, 潘学冬, 等. 作物种类对根际土壤中丁草胺降解的影响(英文)[J]. *农药学学报*, 2004, **6**(1): 46-52.
- 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.
- [75] Sánchez V, López-Bellido F J, Cañizares P, *et al.* Assessing the phytoremediation potential of crop and grass plants for atrazine-spiked soils[J]. *Chemosphere*, 2017, **185**: 119-126.
- [76] Lin C H, Lerch R N, Garrett H E, *et al.* Bioremediation of atrazine-contaminated soil by forage grasses: transformation, uptake, and detoxification [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2008, **37**(1): 196-206.
- [77] Azab E, Kebeish R, Hegazy A K. Expression of the human gene CYP1A2 enhances tolerance and detoxification of the phenylurea herbicide linuron in *Arabidopsis thaliana* plants and *Escherichia coli*[J]. *Environmental Pollution*, 2018, **238**: 281-290.
- [78] Azab E, Hegazy A K, Gobouri A A, *et al.* Impact of transgenic *Arabidopsis thaliana* plants on herbicide isoproturon phytoremediation through expressing human cytochrome P450-1A2 [J]. *Biology*, 2020, **9**(11), doi: 10.3390/biology9110362.
- [79] Siminsky B, Freytag A M, Sheldon B S, *et al.* Co-expression of a NADPH: P450 reductase enhances CYP71A10-dependent phenylurea metabolism in tobacco [J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2003, **77**(2): 35-43.
- [80] Madalão J C, de Souza M F, Silva A A, *et al.* Action of *Canavalia ensiformis* in remediation of contaminated soil with sulfentrazone[J]. *Bragantia*, 2017, **76**(2): 292-299.
- [81] Shimazu S, Inui H, Ohkawa H. Phytomonitoring and phytoremediation of agrochemicals and related compounds based on recombinant cytochrome P450s and aryl hydrocarbon receptors (AhRs)[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, **59**(7): 2870-2875.
- [82] Del Buono D, Terzano R, Panfilì I, *et al.* Phytoremediation and detoxification of xenobiotics in plants: herbicide-safeners as a tool to improve plant efficiency in the remediation of polluted environments. A mini-review [J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2020, **22**(8): 789-803.
- [83] Wuana R A, Okieimen F E. Phytoremediation potential of maize (*Zea mays*L.). A review [J]. *African Journal of General Agriculture*, 2010, **6**(4): 275-287.
- [84] Villaverde J, Van Beinum W, Beulke S, *et al.* The kinetics of sorption by retarded diffusion into soil aggregate pores [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(21): 8227-8232.
- [85] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, *et al.* Biochar as a

- sorbent for contaminant management in soil and water: a review [J]. *Chemosphere*, 2014, **99**: 19-33.
- [86] Tatarková V, Hiller E, Vaculík M. Impact of wheat straw biochar addition to soil on the sorption, leaching, dissipation of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid and the growth of sunflower (*Helianthus annuus* L.) [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, **92**: 215-221.
- [87] Zhu X M, Chen B L, Zhu L Z, *et al.* Effects and mechanisms of biochar-microbe interactions in soil improvement and pollution remediation: a review [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **227**: 98-115.
- [88] Noyce G L, Basiliko N, Fulthorpe R, *et al.* Soil microbial responses over 2 years following biochar addition to a north temperate forest [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2015, **51** (6): 649-659.
- [89] Varjani S, Kumar G, Rene E R. Developments in biochar application for pesticide remediation: current knowledge and future research directions [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **232**: 505-513.
- [90] Xie S G, Wan R, Wang Z, *et al.* Atrazine biodegradation by *Arthrobacter* strain DAT1: effect of glucose supplementation and change of the soil microbial community [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20** (6): 4078-4084.
- [91] Xie Y, Wang L, Li H, *et al.* A critical review on production, modification and utilization of biochar [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, **161**, doi: 10.1016/j.jaap.2021.105405.
- [92] Agegnehu G, Srivastava A K, Bird M I. The role of biochar and biochar-compost in improving soil quality and crop performance: a review [J]. *Applied Soil Ecology*, 2017, **119**: 156-170.
- [93] Ogura A P, Lima J Z, Marques J P, *et al.* A review of pesticides sorption in biochar from maize, rice, and wheat residues: current status and challenges for soil application [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, **300**, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113753.
- [94] Jiao W B, Zhang Y Q, Yu K, *et al.* Porous graphitic biomass carbons as sustainable adsorption and controlled release carriers for atrazine fixation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7** (24): 20180-20189.
- [95] Meng L L, Sun T, Li M Y, *et al.* Soil-applied biochar increases microbial diversity and wheat plant performance under herbicide fomesafen stress [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **171**: 75-83.
- [96] Yang F, Zhang W, Li J M, *et al.* The enhancement of atrazine sorption and microbial transformation in biochars amended black soils [J]. *Chemosphere*, 2017, **189**: 507-516.
- [97] Huang G Q. Existing problems of agricultural development in China and recommendations [J]. *Asian Agricultural Research*, 2015, **7** (4): 13-17.
- [98] Zhang P, Sun H W, Yu L, *et al.* Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure-derived biochars: Impact of structural properties of biochars [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **244-245**: 217-224.
- [99] Martin S M, Kookana R S, Van Zwieten L, *et al.* Marked changes in herbicide sorption-desorption upon ageing of biochars in soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **231-232**: 70-78.
- [100] Wang H L, Lin K D, Hou Z N, *et al.* Sorption of the herbicide terbuthylazine in two New Zealand forest soils amended with biosolids and biochars [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, **10** (2): 283-289.
- [101] Sopena F, Semple K, Sohi S, *et al.* Assessing the chemical and biological accessibility of the herbicide isoproturon in soil amended with biochar [J]. *Chemosphere*, 2012, **88** (1): 77-83.
- [102] 解钧. 农田土壤中莠去津和乙氧氟草醚污染的生物炭修复研究 [D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2020.
- Xie J. Remediate atrazine and oxyfluorfen pollution with biochar in farmland soil [D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2020.
- [103] Li J F, Li Y M, Wu Y L, *et al.* A comparison of biochars from lignin, cellulose and wood as the sorbent to an aromatic pollutant [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **280**: 450-457.
- [104] Tang J C, Zhu W Y, Kookana R, *et al.* Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2013, **116** (6): 653-659.
- [105] Giori F G, Tornisielo V L, Regitano J B. The role of sugarcane residues in the sorption and leaching of herbicides in two tropical soils [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2014, **225** (4), doi: 10.1007/s11270-014-1935-8.
- [106] 黄俊伟, 阎绍闯, 陈凯, 等. 有机污染物的植物-微生物联合修复技术研究进展 [J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2017, **43** (6): 757-765.
- Huang J W, Chuang S C, Chen K, *et al.* Progress on plant-microorganism combined remediation of organic pollutants [J]. *Journal of Zhejiang University (Agriculture & Life Sciences)*, 2017, **43** (6): 757-765.
- [107] Fan X X, Chang W, Feng F J, *et al.* Responses of photosynthesis-related parameters and chloroplast ultrastructure to atrazine in alfalfa (*Medicago sativa* L.) inoculated with arbuscular mycorrhizal fungi [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **166**: 102-108.
- [108] James A, Singh D K, Khankhane P J. Enhanced atrazine removal by hydrophyte-bacterium associations and in vitro screening of the isolates for their plant growth-promoting potential [J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2018, **20** (2): 89-97.
- [109] Zhang Y, Ge S J, Jiang M Y, *et al.* Combined bioremediation of atrazine-contaminated soil by *Pennisetum* and *Arthrobacter* sp. strain DNS10 [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21** (9): 6234-6238.
- [110] Ahmad F, Ashraf N, Zhou R B, *et al.* Enhanced remediation of bispyribac sodium by wheat (*Triticum aestivum*) and a bispyribac sodium degrading bacterial consortium (BDAM) [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **244**: 383-390.
- [111] Tao Y, Han S Y, Zhang Q, *et al.* Application of biochar with functional microorganisms for enhanced atrazine removal and phosphorus utilization [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **257**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120535.
- [112] Fang G D, Si Y B, Tian C, *et al.* Degradation of 2,4-D in soils by Fe₃O₄ nanoparticles combined with stimulating indigenous microbes [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, **19** (3): 784-793.

CONTENTS

Impact of Climate Change on Summer Ozone in China	HU An-qi, XIE Xiao-dong, GONG Kang-jia, <i>et al.</i> (1801)
Spatial-temporal Variation and Driving Factors of Ozone in China from 2019 to 2021 Based on EOF Technique and KZ Filter	WANG Hao-qí, ZHANG Yu-fen, LUO Zhong-wei, <i>et al.</i> (1811)
Photochemical Mechanism and Control Strategy Optimization for Summertime Ozone Pollution in an Industrial City in the North China Plain	ZHENG Zhen-sen, DOU Jian-píng, ZHANG Guo-tao, <i>et al.</i> (1821)
Spatiotemporal Evolution Characteristics of PM _{2.5} -O ₃ Compound Pollution in Chinese Cities from 2015 to 2020	NIU Xiao-xiao, ZHONG Yan-mei, YANG Lu, <i>et al.</i> (1830)
Spatiotemporal Distribution Characteristics of Co-pollution of PM _{2.5} and Ozone over BTH with Surrounding Area from 2015 to 2021	SONG Xiao-han, YAN Li, LIU Wei, <i>et al.</i> (1841)
Spatio-temporal Variation in PM _{2.5} Concentration and Its Relationship with Vegetation Landscape Patterns in Typical Economic Zones in China from 2000 to 2020	XU Yong, LI Xin-yi, HUANG Wen-ting, <i>et al.</i> (1852)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Ion Deposition During Winter and Spring in the Core Area of Beijing	ZHAO Yu, LI Bei-bei, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i> (1865)
Input Characteristics of Dry Deposition of Atmospheric Particulates and Metals in Farmland in the Suburb of Nanjing	LIU Cui-ying, JIN Hao, FAN Jian-ling (1873)
Pollution Characterizations and Oxidative Potentials of Water-Soluble Organic Matters at Different Polarity Levels in Winter PM _{2.5} Over Xi'an	LUO Yu, HUANG Sha-sha, ZHANG Tian, <i>et al.</i> (1882)
Emission Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM ₁₀ and PM _{2.5} from Vehicle Exhaust and Civil Combustion Fuels	WANG Hong-lei, LIU Si-han, SUN Jie-juan, <i>et al.</i> (1890)
Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in the Core Area of Ili River Valley in Spring	GU Chao, XU Tao, MA Chao, <i>et al.</i> (1899)
Evaluation of Changes in PM _{2.5} Exposure Concentration and Health Risk for Urban Resident in Zhengzhou Based on High Spatial Resolution Grids	LI Yuan, XU Yi-fei, YUAN Ming-hao, <i>et al.</i> (1911)
Emission Inventory of Building Material Industry in Henan Province Based on Multi-source Data Integration	LIU Xiao, HU Jing-nan, WANG Hong-mei, <i>et al.</i> (1924)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Winter in Kaifeng City	SHI Yu-qi, ZHENG Kai-yun, DING Wei-ting, <i>et al.</i> (1933)
Changes in O ₃ -VOCs-NO _x Sensitivity and VOCs Sources at an Urban Site of Nanjing Between 2020 and 2021	LU Xiao-bo, WANG Ming, DING Feng, <i>et al.</i> (1943)
Variation Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Urban Beijing in Summer	ZHANG Rui, SUN Xue-song, WANG Yu, <i>et al.</i> (1954)
Chemical Characteristics and Source Apportionment for VOCs During the Ozone Pollution Episodes and Non-ozone Pollution Periods in Qingdao	JIA Zhi-hai, GU Yao, KONG Cui-li, <i>et al.</i> (1962)
Characteristics of O ₃ Production in the Western Suburb of Hefei in Summer Based on the Observation of Total Peroxy Radical	YU Hui, WEI Na-na, XU Xue-zhe, <i>et al.</i> (1974)
Evaluation of Energy Saving and Carbon Reduction Effect of Air Pollution Prevention and Control Action Plan and Innovation Intermediary Effect	LI Shao-lin, WANG Qi-qi (1985)
Scenario Simulation and Effects Assessment of Co-control on Pollution and Carbon Emission Reduction in Beijing	YU Shan, ZHANG Shuang, ZHANG Zeng-jie, <i>et al.</i> (1998)
Simulation of Anthropogenic CO ₂ Emissions in the Yangtze River Delta Based on Different Emission Inventories	MA Xin-yi, HUANG Wen-jing, HU Ning, <i>et al.</i> (2009)
Water Quality Change Trend and Risk Analysis of Wuhan Hanjiang River Water Source	ZHUO Hai-hua, LOU Bao-feng, XU Jie, <i>et al.</i> (2022)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics and Resistance Genes in Different Water Sources in the Wuhan Section of the Yangtze River	LI Bo-lin, ZHANG He, WANG Jun, <i>et al.</i> (2032)
Occurrence Characteristics, Sources, and Toxicity Risk Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Typical Rivers of Northern Shaanxi Mining Area, China	WU Xi-jun, DONG Ying, ZHAO Jian, <i>et al.</i> (2040)
Spatio-temporal Characteristics of Organic Aggregates and the Driving Factors in Typical Lakes	XIE Gui-juan, GONG Yi, ZHU Fu-cheng, <i>et al.</i> (2052)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Microplastics in Water of Different Functional Parks in Guilin	LI Pei-zhao, WU Li, HUANG Fei-fei, <i>et al.</i> (2062)
Environmental Driving Factors and Assessment on the Aquatic Ecosystem of Periphytic Algae of Six Inflow Rivers in Yangtze River Basin	ZHANG Jing, HU Yu-xin, HU Sheng, <i>et al.</i> (2072)
Influence and Driving of Environmental Heterogeneity on the Epilithic Diatom Community in Xiangxi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir Area	JI Lu-lu, ZHAO Lu, OUYANG Tian, <i>et al.</i> (2083)
Characteristics of Phytoplankton Communities and Key Impact Factors in Three Types of Lakes in Wuhan	ZHANG Hao-kun, MIN Fen-li, CUI Hui-rong, <i>et al.</i> (2093)
Effects of Heavy Metal Pollution on the Structure of Microbial Communities in Different Habitats	HE Yi-fan, XIAO Xin-zong, WANG Jia-wen (2103)
Structure and Distribution Characteristics of Bacterial Community in Boqing River Water	WANG Sen, CHEN Jian-wen, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2113)
Effects of Microplastic Exposure on the Community Structure and Function of Symbiotic Bacteria in <i>Sinularia microclavata</i>	LIU Min, CHE Wen-xue, ZENG Ying-xu, <i>et al.</i> (2122)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Emerging Contaminants from Raw Water to Drinking Water in Shanghai	YAN Qi (2136)
Adsorption Characteristics of Fluoride in Low-Concentration Water by Aluminum and Zirconium-Modified Biochar	LIU Yan-fang, GAO Wei, LIU Rui, <i>et al.</i> (2147)
Sorption Characteristics and Site Energy Distribution Theory of Typical Estrogens on Microplastics	LIU Jiang-yan, ZHENG Mi-mi, HU Jia-wu, <i>et al.</i> (2158)
Selection and Evaluation of Model Pollutants for Performance Assessment of Advanced Treatment of Industrial Park Wastewater by Ozonation	XIN Bo, SHAN Chao, LÜ Lu (2168)
Identifying Driving Factors and Their Interacting Effects on Sources of Heavy Metal in Farmland Soils with Geodetector and Multi-source Data	ZHANG Hong-ze, CUI Wen-gang, LIU Sui-hua, <i>et al.</i> (2177)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils Around the Gangue Heap of Coal Mine Based on APCS-MLR and PMF Receptor Model	MA Jie, SHEN Zhi-jie, ZHANG Ping-ping, <i>et al.</i> (2192)
Contamination and Probabilistic Health Risk Assessment of Heavy Metals in Agricultural Soils Around a Lead-Zinc Smelter	HUANG Jian-bo, JIANG Deng-deng, WEN Bing, <i>et al.</i> (2204)
Prediction of PAHs Content in Soil Around Gas Stations in Beijing Based on BP Neural Network	MA Sai-yan, WEI Hai-ying, MA Jin, <i>et al.</i> (2215)
Spatial-temporal Distribution and Risk Assessment of Quinolones Antibiotics in Soil of Shijiazhuang City	ZHAO Xin-yu, CHEN Hui, ZHAO Bo, <i>et al.</i> (2223)
Accumulation and Pollution Risks of Heavy Metals in Soils and Agricultural Products from a Typical Black Shale Region with High Geological Background	DENG Shuai, DUAN Jia-hui, NING Mo-huan, <i>et al.</i> (2234)
Geochemical Characteristics of Cd in Different Parent Soils in Karst Area and Prediction of Cd Content in Maize	DAI Liang-liang, XU Hong-gen, GONG Hao, <i>et al.</i> (2243)
Pollution Risk and Contribution Analysis of Pb, Cd, and As in Soils and Crops Under Different Land Use Types in Longyan City	WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi (2252)
Influencing Factors of Cadmium Content in Wheat Grain: A Meta-analysis and Decision Tree Analysis	LIU Na, ZHANG Shao-bin, GUO Xin-yu, <i>et al.</i> (2265)
Response Characteristics of Soil Organic Carbon Pool and Its Chemical Composition During Secondary Forest Succession in the Loess Plateau	LIU Han-yu, LIU Ying-yi, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (2275)
Effects of Short-Term Nitrogen and Phosphorus Addition on Soil Respiration Components in a Subalpine Grassland of Qilian Mountains	JIANG Yuan, GAN Xiao-ling, CAO Feng-feng, <i>et al.</i> (2283)
Response of Soil Microbial Diversity to Long-term Enclosure in Degraded Patches of Alpine Meadow in the Source Zone of the Yellow River	YANG Peng-nian, LI Xi-lai, LI Cheng-yi, <i>et al.</i> (2293)
Diversity and Predictive Functional of <i>Caragana jubata</i> Bacterial Community in Rhizosphere and Non-rhizosphere Soil at Different Altitudes	LI Yuan-yuan, XU Ting-ting, AI Zhe, <i>et al.</i> (2304)
Effects of Simulated Acid Rain and Nitrogen Deposition on Soil Bacterial Community Structure and Diversity in the Masson Pine Forest	WANG Nan, QIAN Shao-yu, PAN Xiao-cheng, <i>et al.</i> (2315)
Effects of Phosphogypsum and <i>Suaeda salsa</i> on the Soil Moisture, Salt, and Bacterial Community Structure of Salinized Soil	LIU Yue, YANG Shu-qing, ZHANG Wan-feng, <i>et al.</i> (2325)
Effects of Combined Application of Fungal Residue and Chemical Fertilizer on Soil Microbial Community Composition and Diversity in Paddy Soil	GENG He-tian, WANG Xu-dong, SHI Si-bo, <i>et al.</i> (2338)
Effects of Aeration on Surface Water Nutrient Dynamics and Greenhouse Gas Emission in Different Straw Returning Paddy Fields	HU Jin-hui, XUE Li-hong, QIAN Cong, <i>et al.</i> (2348)
Effects of Exogenous Melatonin Treatment on the Growth and Antioxidant System of Rice Seedlings Under Antimony Stress	CHU Yu-tan, LI Yan, HUANG Yi-zong, <i>et al.</i> (2356)
Life Cycle Prediction Assessment of Energy Saving and New Energy Vehicles for 2035	FU Pei, LAN Li-bo, CHEN Ying, <i>et al.</i> (2365)
Distribution, Sources, and Behavioral Characteristics of Microplastics in Farmland Soil	BO Lu-ji, LI Bing, ZHANG Kai, <i>et al.</i> (2375)
Research Progress on the Remediation Technology of Herbicide Contamination in Agricultural Soils	HU Fang-yu, AN Jing, WANG Bao-yu, <i>et al.</i> (2384)
Research Progress and Prospect of Herbicide Residue Characteristics in Black Soil Region of China	LI Rui, WU Qiu-mei, ZHAO Gui-mei, <i>et al.</i> (2395)