

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

中国主要城市土壤重金属累积特征与风险评价

彭驰, 何亚磊, 郭朝晖, 肖细元, 张严



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年1月

第43卷 第1期
Vol.43 No.1

目次

中国主要城市土壤重金属累积特征与风险评价	彭驰, 何亚磊, 郭朝晖, 肖细元, 张严 (1)
植物生长调节剂在土壤中的环境行为综述	陈亮, 侯杰, 胡晓蕾, 张纪兆, 王浩达 (11)
基于铁泥的磁性水处理材料制备及应用进展	曾辉平, 翟龙雪, 李冬, 张杰 (26)
不同臭氧度量指标对我国人群总死亡影响的 Meta 分析	阮芳芳, 刘纪新, 陈芷薇, 曾贤刚 (37)
北京市海坨山冬季不同污染过程下气溶胶化学组分及其潜在来源分析	赵德龙, 王飞, 刘丹彤, 田平, 盛久江, 周崑, 肖伟, 杜远谋, 卢俐, 黄梦宇, 何晖, 丁德平 (46)
武汉冬季大气 PM _{2.5} 小时分辨率源贡献识别及潜在影响域分析	蒋书凝, 孔少飞, 郑煌, 曾昕, 陈楠, 祁士华 (61)
运城市 PM _{2.5} 时空分布特征和潜在源区季节分析	王姝涛, 张强, 温肖宇, 冀乃超, 赵文婷, 罗淑贞, 陈志, 翟程凯 (74)
中国东部冷锋推进中的 PM _{2.5} 三维结构变化特征	牟南南, 朱彬, 卢文 (85)
粤港澳大湾区大气中硝基多环芳烃污染特征与风险评估	李彦希, 谢丹平, 黎玉清, 金梦, 丁紫荣, 闫雅楠, 赵波 (93)
西南地区大型综合工业区和周边区域大气 VOCs 污染特征及健康风险评估	李陵, 张丹, 胡伟, 徐芹, 吴虹, 袁睿, 蒲茜, 郝宇杭, 唐志欣, 赖明敏 (102)
拉萨市挥发性有机物的组成特征、季节变化和来源解析	余家燕, 韩燕, 陈木兰, 张惠芳, 陈阳, 刘建国 (113)
杭州 COVID-19 期间大气 VOCs 体积分数变化特征	林旭, 严仁娣, 金嘉佳, 许凯儿, 何曦, 叶辉, 何纪平 (123)
上海城郊夏季大气 VOCs 在臭氧生成中的作用	金丹 (132)
铜川市秋冬季大气 VOCs 特征及其 O ₃ 和 SOA 形成潜势分析	易宵霄, 李姜豪, 李光华, 路珍珍, 孙智钢, 高健, 邓顺熙 (140)
电子垃圾拆解回收 VOCs 排放特征与排放因子	谢丹平, 黄忠辉, 刘旺, 聂鹏, 黄钟坤, 贺辉, 陈晓燕 (150)
不同传输通道下珠江三角洲臭氧与前体物非线性响应关系	伍永康, 陈伟华, 颜丰华, 毛敬英, 袁斌, 王伟文, 王雪梅 (160)
淄博市城郊臭氧污染特征及影响因素分析	王雨燕, 杨文, 王秀艳, 王帅, 白瑾丰, 程颖 (170)
昭通市周边扬尘重金属污染特征及健康风险	庞晓晨, 韩新宇, 史建武, 包宇斋, 宁平, 张朝能, 向峰 (180)
城市路面积尘微塑料污染特征	方芹, 牛司平, 陈予东, 于江华 (189)
塔里木河流域东部降水稳定同位素特征与水汽来源	宋洋, 王圣杰, 张明军, 石玉东 (199)
赤水河流域水体抗生素污染特征及风险评估	吴天宇, 李江, 杨爱江, 李彦澄, 陈瑀, 何强, 马凯, 胡霞, 王斌, 艾佳, 钟雄 (210)
无定河流域地表水地下水的水化学特征及控制因素	李书鉴, 韩晓, 王文辉, 李志 (220)
白洋淀府河影响区沉积物营养盐和重金属污染特征及风险评估	陈兴宏, 李立青, 张美一, 张伟军, 王东升, 王洪志 (230)
九龙江口红树林湿地表层沉积物中微塑料赋存特征与重金属的关系	刘倡君, 罗专溪, 闫钰, 林惠荣, 胡恭任, 于瑞莲 (239)
北京市北运河水系底栖动物群落与水环境驱动因子的关系及水生态健康评价	胡小红, 左德鹏, 刘波, 黄振芳, 徐宗学 (247)
城市河道再生水特征水质因子空间变异机制分析	刘全忠, 彭柯, 苏振华, 邸琰茗, 郭道宇 (256)
苏州景观河道表层沉积物间隙水-上覆水中 DOM 特性分析	李超男, 何杰, 朱学惠, 李学艳 (267)
苏州城区雨水管道沉积物典型污染物分布特征	叶蓉, 盛铭军, 姜永波, 武宇圣, 黄天寅 (277)
信号分子强化改性挂膜沸石持续抑制沉积物中氨氮释放	徐金兰, 许洋, 李修民, 国森, 刘成海 (285)
三峡水库调度对支流水体叶绿素 a 和环境因子垂向分布的影响	田盼, 李亚莉, 李莹杰, 李虹, 王丽婧, 宋林旭, 纪道斌, 赵星星 (295)
李家水库春季分层期 nirS 型反硝化菌群特征分析	梁伟光, 黄廷林, 张海涵, 杨尚业, 刘凯文, 李程遥, 温成成, 李伟涛, 蔡晓春 (306)
岗南水库沉积物好氧反硝化菌群落时空分布特征	张紫薇, 陈召莹, 张甜娜, 周石磊, 崔建升, 罗晓 (314)
宁夏地区地下水金属元素分布特征及健康风险评估	王晓东, 田伟, 张雪艳 (329)
快速城镇化三角洲地区高碘地下水赋存特征及驱动因素;以珠江三角洲为例	吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 周冰, 李备 (339)
长三角一体化示范区青浦区水环境中 22 种 PPCPs 的多介质分布特征及风险评估	张智博, 段艳平, 沈嘉豪, 俞文韬, 罗鹏程, 涂耀仁, 高峻 (349)
洞庭湖及入湖河流中 209 种多氯联苯同类物分布特征与风险评估	黄智峰, 郑丙辉, 尹大强, 崔婷婷, 赵兴茹 (363)
基于流量和溶存浓度的河流水系氧化亚氮释放量估算	李冰清, 胡敏鹏, 王铭烽, 张育福, 吴昊, 周佳, 吴铭彬, 戴之舟, 陈丁江 (369)
三峡库区万州段河流水-气界面 CO ₂ 通量支干流对比及影响机制初探	秦宇, 欧阳常悦, 王雨潇, 方鹏 (377)
功能化凹凸棒吸附材料的制备及其对重金属废水中 Pb ²⁺ 的吸附行为	廖晓峰, 钟静萍, 陈云嫩, 邱廷省, 任嗣利 (387)
铁氮共掺杂生物炭对二级水溶解性有机物的吸附特性与长效性评价	吴晨曦, 许路, 金鑫, 石烜, 金鹏康 (398)
沸石悬浮填料生物移动床的亚硝化特性	邓翠兰, 郭露, 汪晓军, 陈振国 (409)
温度对 ANAMMOX 生物膜工艺的脱氮影响与菌群结构分析	吴珊, 王淑雅, 王芬, 季民 (416)
填料对 ANAMMOX 污泥活性恢复的影响及菌群特征	罗景文, 杨津津, 李绍康, 赵昕宇, 杨一飞, 韩嘉琛, 李翔 (424)
基于 PMF 模型的宁南山区小流域土壤重金属空间分布及来源解析	夏子书, 白一茹, 王幼奇, 高小龙, 阮晓晗, 钟艳霞 (432)
浙中典型硫铁矿农田土壤重金属含量特征及健康风险	成晓梦, 孙彬彬, 吴超, 贺灵, 曾道明, 赵辰 (442)
农产品视角的城郊黑土地农田重金属风险分区	吴松泽, 王冬艳, 李文博, 王兴佳, 闫卓冉 (454)
基于 DGT 技术的广西碳酸盐岩区稻米镉含量主控因素	宋波, 肖乃川, 马丽钧, 李龙, 陈同斌 (463)
调理剂耦合水分管理对双季稻镉和铅累积的阻控效应	李林峰, 王艳红, 李义纯, 唐明灯, 李奇, 艾绍英 (472)
设施叶菜类蔬菜重金属镉、铅和砷累积特征及健康风险评估	董俊文, 高培培, 孙洪欣, 周昶, 张香玉, 薛培英, 刘文菊 (481)
电子垃圾拆解固废-土壤-蔬菜中多氯联苯污染特征与健康风险评估	张亚萍, 吕占禄, 王先良, 张峰, 郭凌川, 丁秀丽, 张金良 (490)
雷州半岛南部典型农用地土壤-作物的有机氯农药残留特征和健康风险评估	梁晓晖, 解启来, 郑芊, 杨北辰, 叶金明, 唐成金 (500)
重金属含量对城市土壤真菌群落结构的影响	郭大陆, 张建, 申思, 余子洁, 杨军顺, 罗红燕 (510)
长期施肥对黄土高原梯田土壤养分特征和微生物资源限制的影响	吴春晓, 高小峰, 闫本帅, 梁彩群, 陈佳瑞, 王国梁, 刘国彬 (521)
土地利用变化后不同种植年限香榧土壤微生物群落的组成及多样性	姜宽雯, 梁辰飞, 张勇, 蒋仲龙, 董佳琦, 吴家森, 傅伟军 (530)
化肥和有机肥配施生物炭对土壤磷酸酶活性和微生物群落的影响	杨文娜, 余添, 罗东海, 熊子怡, 王莹燕, 徐曼, 王子芳, 高明 (540)
秦岭中段撂荒地植被恢复过程中土壤微生物代谢特征	薛悦, 康海斌, 杨航, 冰德叶, 晁志, 张凯, 王得祥 (550)
全生物降解地膜原料颗粒对土壤性质、小麦生长和养分吸收转运的影响	闵文豪, 王春丽, 王莉玮, 易廷辉, 卞京军, 支梅, 孙琪惠, 宿锦锦, 赵秀兰 (560)
秸秆还田对冬小麦-夏玉米农田土壤固碳、氧化亚氮排放和全球增温潜势的影响	万小楠, 赵珂悦, 吴雄伟, 白鹤, 杨学云, 顾江新 (569)

植物生长调节剂在土壤中的环境行为综述

陈亮¹, 侯杰¹, 胡晓蕾¹, 张纪兆², 王浩达³

(1. 天津大学建筑工程学院, 水利工程仿真与安全国家重点实验室, 天津 300072; 2. 天津大学求是学部, 天津 300072; 3. 天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 为保障粮食生产安全, 植物生长调节剂在全球农业生产中发挥的作用越来越重要, 近 10 年全球销售额的平均增长率高达 14% 以上。一直以来, 大多数植物生长调节剂一直都被认为是低毒或者微毒农药, 而近期研究发现很多植物生长调节剂及其在环境中的降解中间产物对人体或生物安全都存在直接或潜在威胁。作为植物生长调节剂进入食物链的关键环节, 植物生长调节剂在土壤中的环境行为影响着其对环境安全的风险, 研究植物生长调节剂在土壤中的环境行为对探索此类物质的环境归趋及安全都具有重要意义。系统地调研了植物生长调节剂在土壤中的吸附、解吸、水解、光解和微生物降解等环境行为, 分析了其影响因素, 并对未来关于植物生长调节剂环境行为研究的方向及重点提出了展望。

关键词: 植物生长调节剂; 土壤; 地下水; 吸附; 降解

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)01-0011-15 DOI: 10.13227/j.hjxx.202104051

Environmental Behaviors of Plant Growth Regulators in Soil: A Review

CHEN Liang¹, HOU Jie¹, HU Xiao-lei¹, ZHANG Ji-zhao², WANG Hao-da³

(1. State Key Laboratory of Hydraulic Engineering Simulation and Safety, School of Civil Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Qishi Honors College, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 3. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: At present, plant growth regulators play an increasingly important role in global agricultural production. The average growth rate of global sales of plant growth regulators has been above 14% in the past decade. For many years, most plant growth regulators have been considered low-toxicity or slight-toxicity pesticides. However, recent studies have found that many plant growth regulators and their degradation products in the environment are potentially harmful to humans, animals, and plants. As the key factors to control the entering of plant growth regulators into the environment, the environmental behaviors of plant growth regulators in soil could make a significant influence on the risk of plant growth regulators to environmental safety. Therefore, it is critical to investigate the environmental behaviors of plant growth regulators in soil. This study systematically summarizes the environmental behaviors of plant growth regulators in soil from recent research, including the adsorption, desorption, hydrolysis, photolysis, and microbial degradation. Additionally, the factors affecting the environmental behaviors of plant growth regulators in the soil are discussed in detail. Moreover, the future research focus and direction to plant growth regulators are suggested.

Key words: plant growth regulators; soil; groundwater; absorption; degradation

植物生长调节剂是人工合成的具有植物激素活性的一类物质, 可在较低浓度条件下对植物生长发育起到调节作用。据报道, 现正式登记的植物生长调节剂截至 2017 年年底, 已高达 908 个^[1]。除此之外, 还有一些糅合多种植物生长调节剂的复合药剂。植物生长调节剂按照使用效果可分为 5 种, 包括植物生长促进剂、植物生长延缓剂、植物生长抑制剂、保鲜剂和杀雄剂, 不同类别植物生长调节剂的作用与相关信息见表 1^[2]。目前, 尽管植物生长调节剂在农药总销售额中占比不大, 但近年来我国植物生长调节剂产量和使用连年激增, 2010 ~ 2016 年年均用量近 4 000 t^[1]。

相比杀虫剂与除草剂, 大部分植物生长调节剂多年来一直被认为是低毒或微毒农药, 而近期相关研究发现很多植物生长调节剂对动物或人体都有潜在危害: 如硫脲慢性投药可引起大白鼠肝长瘤等不良反应, 是早期诱癌可疑物^[3]; 水稻杀雄剂含有有毒成分砷^[4]; 高浓度的 7841 对怀孕大鼠胚胎有一定胚胎毒性^[5]; 赤霉酸对大鼠的神经系统和免疫系

统均有一定毒害作用, 可影响机体内分泌, 并且可能会增加人体亚硝胺的含量, 引发癌症等^[6~8]。除此之外, 也有研究认为现有研究结论并不充分, 如青鲜素对动植物都有致突变与致癌作用但对人类的毒性作用却无实例, 仍需进一步研究^[9]; 15 种基于吡啶氮氧化物的衍生物而合成的新型植物生长调节剂与金属盐和有机酸形成的络合物均为中度毒性物质 (LC_{50} : 2.76 ~ 13.92 mg·L⁻¹) 等^[10]。而且, 植物生长调节剂的环境行为较为复杂, 各种过程尚不明确, 一些植物生长调节剂在环境中降解的中间产物可能会有更大的毒性^[2], 如赤霉酸在环境中的主要水解产物异构赤霉酸及副产物赤霉烯酸和羟基赤霉酸等均比赤霉酸有更强的毒性^[11], 这对植物生长调节剂的绿色安全使用提出了新的挑战。

相比杀虫剂和除草剂, 植物生长调节剂的施用浓度并不高, 但它们的施用浓度也基本超过了百万

收稿日期: 2021-04-06; 修订日期: 2021-06-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41772245)

作者简介: 陈亮 (1985 ~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为植物生长调节剂的污染与场地修复, E-mail: liangchen@tju.edu.cn

表 1 植物生长调节剂的种类及其作用^[2]

Table 1 Types and functions of plant growth regulators

种类	作用	典型产品
植物生长促进剂	促进植物细胞分裂、分化和伸长	生长素类化合物:吲哚乙酸、萘乙酸(NAA)、2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)和2,4,5-三氯苯氧基乙酸(2,4,5-T) 赤霉素类化合物:赤霉素等62种同分异构体(其中赤霉素活性最高)
植物生长延缓剂	抑制植物茎部亚顶端分生组织的分裂和扩大而不抑制顶端分生组织的生长	细胞分裂素类化合物:苄基腺嘌呤、玉米素、激动和疏脉 油菜素甾醇类化合物:芸苔素内酯和水杨酸 吡啶醇、矮壮素、多效唑和烯效唑
植物生长抑制剂	阻碍植物顶端分生组织细胞的分裂和生长	青鲜素、增甘磷和形态素
保鲜剂	抑制果蔬的呼吸和代谢,降低体内酶的活性,控制潜伏性病害的扩展和致腐菌的生长、繁殖和有毒物质的积累	洗果剂:碳酸氢钠和邻苯基酚钠 浸果剂:多菌灵和虎皮灵 熏蒸剂:过氧乙酸、仲丁胺、臭氧和溴甲烷 涂覆剂:抑霉唑和苯菌灵
杀雄剂	在植物一定的生长发育时期喷洒于母体上,杀伤或抑制雄性器官的发育而不妨碍雌蕊的正常功能	津奥琳、氨基磺酸和杀雄唑

分之一的数量级,有些甚至接近千分之一(部分植物生长调节剂的用途及用量见表2^[2]).在植物生长调节剂施用过程中,70%以上会落入土壤,只有不到30%会落在植物表面^[12,13].而且,植物生长调节剂大多具有较高的水溶性,会伴随饱和土壤壤中流

进行横向和纵向迁移,在包气带中发生吸附、解吸和降解等物理化学过程,若在流出包气带之前不能全部去除,就会进入地下水,威胁地下水安全^[11~18].植物生长调节剂在土壤中的环境行为概况如图1所示.

表 2 部分植物生长调节剂用途及用量^[2]

Table 2 Usage and dosage of some plant growth regulators

植物生长调节剂名称	使用植物	功效	施用浓度/mg·L ⁻¹
生长素	黄瓜	增加雌花数目	500
脱落酸	大豆	提高抗逆性	2
多效唑	水稻	防止秧苗徒长	800
	甘薯	防止薯苗徒长	50~100
赤霉素	甘薯	打破种薯休眠	10~15(浸泡)
	油菜	提高产量	20~25
	柑橘	控制落果	250~500
萘乙酸(NAA)	蚕豆	减少脱落	10
	大豆	减少落花落荚	5~10
	西瓜	促进坐果,防止落果	20~30
乙烯利	高粱	防止倒伏	250
	棉花	催熟	500~800
	香蕉	催熟	500~1 000
三十烷醇	韭菜	增产	0.5
	芹菜	促进生长	0.5
芸苔素内酯	黄瓜	抗病增产	0.01~0.05
	芹菜	增产,提高抗逆性	0.01
西维因	梨	疏花疏果	1 000~1 500
矮壮素	葡萄	促进花芽分化	500
水杨酸	大豆	增产	20
调节膦	花生	促进荚果增大、增产	500
2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)	番茄	防治落花落果	10~20
	茄子	防治落花落果	5~30

因此,研究植物生长调节剂的环境行为,对预测植物生长调节剂环境效应和保障土壤与地下水环境安全具有重要意义.本文系统调研了植物生长调节剂在土壤中的吸附、解吸、水解、光解和微生物降解等环境行为,分析了其影响因素,并对植物生长调节剂未来的研究重点和方向提出了展望.

1 植物生长调节剂在土壤中的吸附

1.1 植物生长调节剂在土壤中的吸附概述

土壤对植物生长调节剂的吸附行为是植物生长

调节剂分子在土壤固-液两相中的重新分配,进而部分被土壤固体颗粒持留的物理化学过程.由于植物生长调节剂或植物生长调节剂水剂大多易溶于水,因此土壤对植物生长调节剂的吸附能力对其在包气带中的迁移有重要影响,也因此影响着它们进入地下水的风险.由于植物生长调节剂种类繁多,结构差异性大,因此不同植物生长调节剂在不同类型土壤中的吸附性能差异较大.比如,多效唑在红色石灰土、红壤和黑土等5种土壤中的吸附率都在50%~75%之间(土水比1:5)^[19];烯效唑在花生土、油菜

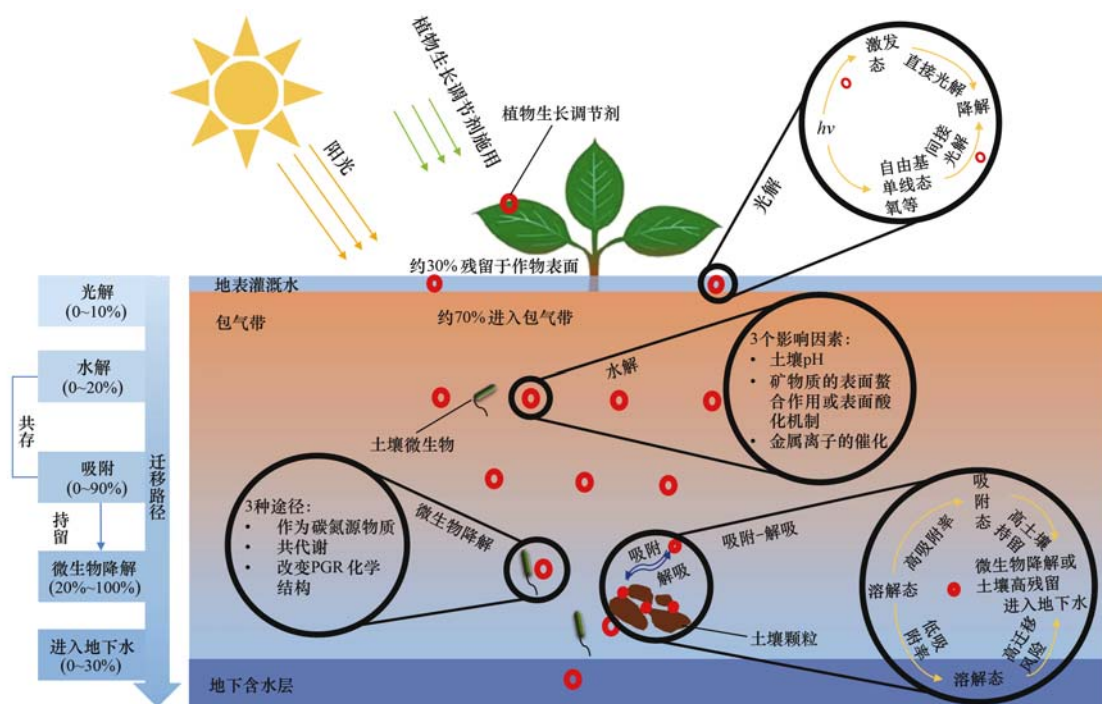


图1 植物生长调节剂在土壤中的环境行为示意

Fig. 1 Schematic of environmental behavior of plant growth regulators in soil

土和稻田土中的吸附率在 40%~90% 之间(土水比 1:20)^[20];西维因在红土、黄土、水稻土和黑土中的吸附率均在 22%~60% 之间(土水比 1:5)^[15];而赤霉酸与我国 6 种标准土与 5 种典型矿物均未呈现明显吸附^[11](土水比 1:10).但是,植物生长调节剂在土壤中的吸附也有一些共性,比如它们的等温吸附大多符合 Freundlich 模型^[11,15,19,20].因此,研究土壤中影响植物生长调节剂吸附的因素对于探究植物生长调节剂的环境行为很有必要,包括土壤成分、pH 和特殊物质添加等.关于植物生长调节剂吸附的具体数据见表 3.

1.2 影响植物生长调节剂在土壤中吸附的因素

1.2.1 土壤成分

土壤颗粒的成分主要包括矿物质与有机质.矿物质包含原生矿物与次生矿物,占土壤固相物质的大部分;有机质包含腐殖质与非腐殖质,一般占土壤固相总质量的 10% 以下^[27].

土壤有机质中存在多种不同有机物,使得其表面分布着各种各样的基团,可以通过与溶质发生络合反应、产生静电引力和多种物理化学作用发生吸附,因此有机质虽然仅占土壤成分的一小部分,但对植物生长调节剂与土壤的吸附有重要影响^[15,21,28,29].Islam 等^[28]和 Gaultier 等^[29]的研究表明,2,4-D 吸附随着土壤有机质的增加而增加.有机质的不同也造成了土壤类型的不同,从而影响吸附过程,如西维因与多效唑在黑土中吸附率最高^[15,21].其中,多效唑在黑土中的吸附率最高的主

要原因是在土壤中以分子态存在的多效唑与土壤有机质之间的范德华力是其吸附作用的主要作用机制,而黑土的有机质相比潮土与黄棕壤含量最高,高达 6.5%,土壤有机质含量越高,土壤与多效唑分子的范德华力越大.

部分矿物质也会对植物生长调节剂的吸附产生促进作用.土壤原生硅酸盐类矿物一般晶格结构稳定,吸附点位较少,不易与植物生长调节剂发生物理化学作用,因此对吸附有促进作用的一般是次生黏土矿物和铁、铝氧化物.例如,赤霉酸会在不同 pH 条件下与水铁矿因络合作用形成表面水合离子对或表面水合分离离子对而产生吸附,这种现象的出现与水铁矿的弱结晶形态有关,也与水铁矿的大比表面积和其表面存在较多的不饱和配位点有关^[30].

目前关于土壤固相成分对植物生长调节剂的吸附作用的研究与有机质相关较多,然而对于吸附机制的揭示大多停留在溶液行为层面,还需要从界面化学、分子动力学和热力学等层面进一步深入研究.同时,由于矿物质对于许多植物生长调节剂的吸附并不典型,现有的研究仍然较少,但一些矿物质如水铁矿有良好的吸附性能,该领域有一定深入研究的潜力.

1.2.2 pH

土壤 pH 可以通过影响接触固液界面的土壤固体颗粒表面不同基团的电位或形态,并影响土壤液相中溶质的电位与形态,来影响因静电引力产生的吸附^[31,32];也可以通过影响土壤有机质表面的一OH

表 3 植物生长调节剂的吸附¹⁾
Table 3 Adsorption of plant growth regulators

名称	吸附介质	初始含量	分配常数	等温吸附模型	温度/℃	文献
多效唑	黑土	0.2 ~ 10 mg·kg ⁻¹	9.87 mL·g ⁻¹	Freundlich	25	[21]
	潮土		0.694 mL·g ⁻¹			
	黄棕壤		0.649 mL·g ⁻¹			
烯效唑	花生土	0.1 ~ 25 mg·kg ⁻¹	14.9 mL·g ⁻¹	Freundlich	25	[20]
	油菜土		92.7 mL·g ⁻¹			
	稻田土		113.8 mL·g ⁻¹			
赤霉酸	水铁矿	10 ~ 200 mg·L ⁻¹	2.05 L·g ⁻¹	Freundlich	25	[22]
西维因	红土	0.05 ~ 5 mg·L ⁻¹	0.127 mL·g ⁻¹	Freundlich	25 ± 1	[15]
	黄土		0.381 mL·g ⁻¹			
	水稻土		9.652 mL·g ⁻¹			
	黑土		15.54 mL·g ⁻¹			
	PBC	1 ~ 40 mg·L ⁻¹	2.06 ± 0.029 *	Freundlich	350	[23]
	PBC		2.85 ± 0.018 *		700	
	DAPBC		3.35 ± 0.045 *		350	
	DAPBC		3.70 ± 0.071 *		700	
	MBC		3.40 ± 0.003 *		350	
	MBC		4.09 ± 0.040 *		700	
	DAMBC		3.81 ± 0.023 *		350	
	DAMBC		4.32 ± 0.029 *		700	
	RBC		3.17 ± 0.018 *		350	
	RBC		4.18 ± 0.069 *		700	
	DARBC		3.65 ± 0.014 *		350	
	DARBC		4.45 ± 0.024 *		700	
2,4,5-T	MgFe	100 mg·L ⁻¹	0.59 L·g ⁻¹	Freundlich	室温	[24]
	MgFeTi 0.5		0.28 L·g ⁻¹			
	MgFeTi 1.0		0.17 L·g ⁻¹			
2,4-D	BC	10 ~ 60 mg·L ⁻¹	(94.37 ± 6.81) L·g ⁻¹ (pH = 1.25) (34.16 ± 2.43) L·g ⁻¹ (pH = 5.9)	Freundlich	约 25	[25]
	100TA-BC	10 ~ 60 mg·L ⁻¹	(46.8 ± 4.24) L·g ⁻¹ (pH = 1.26) (10.55 ± 1.1) L·g ⁻¹ (pH = 5.10)			
	300TA-BC	10 ~ 60 mg·L ⁻¹	(11.43 ± 1.99) L·g ⁻¹ (pH = 1.27) (2.48 ± 0.45) L·g ⁻¹ (pH = 5.11)			
	100GA-BC	10 ~ 60 mg·L ⁻¹	(91.44 ± 7.12) L·g ⁻¹ (pH = 1.28) (30.92 ± 2.18) L·g ⁻¹ (pH = 5.12)			
	300GA-BC	10 ~ 60 mg·L ⁻¹	(80.12 ± 5.82) L·g ⁻¹ (pH = 1.29) (27.5 ± 2.48) L·g ⁻¹ (pH = 5.12)			
	PW200	60 ~ 300 mg·L ⁻¹	(0.116 ± 0.009) L·g ⁻¹	Freundlich	25 ± 0.1	[26]
	PW350		(1.55 ± 0.11) L·g ⁻¹			
	PW500		(1.64 ± 0.12) L·g ⁻¹			

1) * 表示该值为 lg K_F, K_F 单位为 L·g⁻¹

和—COOH 等阳离子交换基团的电离来影响离子交换吸附。植物生长调节剂溶解在水中后,其形态与浓度可能会随 pH 变化,进而影响其被土壤吸附的机制,如带—COOH 的有机农药在水铁矿上的吸附机制主要是电离后带负电的—COOH 与水铁矿表面存在静电引力或者表面络合作用,pH 值越大,分子态的—COOH 越少,静电引力所起的作用越大^[28,30,32~34]。而 pH 除了直接影响作为吸附质的物质本身的形态外,还会影响溶液中其他离子的形态与浓度进而影响吸附载体表面电荷分布,从而影响静电引力,如在 pH 为 6~9 的典型地下水中硝酸根离子易产生积累,而赤霉酸在水铁矿表面形成的少量静电引力主导的外圈络合物容易被硝酸根离子等阴离子竞争^[30]。

pH 对于植物生长调节剂的作用差异较大,不仅

与土壤类型相关,也与农药分子性质有关^[28,29],针对 pH 对于不同种类的植物生长调节剂的吸附作用机制仍需进一步研究。

1.2.3 特殊物质添加

确定类型土壤的自身性质相对固定,所以确定类型的土壤与确定类型的植物生长调节剂之间的吸附行为往往是固定的。近年来的研究发现,在土壤添加一些特殊物质可以显著改善植物生长调节剂在土壤中的效果来实现农药减量增效,或通过改变植物生长调节剂在土壤中吸附性能来促进可能存在毒害的植物生长调节剂的降解。所添加的特殊物质多为生物炭,根据需求与环境条件有时也会添加层状双氢氧化物(LDH)纳米材料和亲水凝胶等。

(1)生物炭 生物炭是近年来兴起的一种制备

方便、原料易得和效果显著的吸附剂,其基体结构由纳米级类的石墨微晶无序排列而成,含有大量的芳香环.在生物炭制备过程中,伴随着小分子热解产物的气化逸出和碳基体结构的规整化,生物炭中会逐渐形成包含大量不同孔径的多分散性孔隙结构,使其比表面积增大,有利于吸附植物生长调节剂分子^[34~37].通常,生物炭通过两种机制吸附有机分子,即在碳化有机基质上的表面吸附和在非碳化有机物中的分离阻隔,因此生物炭的吸附能力主要与其表面积和有机物含量有关.Zhang 等^[23]的研究发现,猪粪生产的生物炭可通过疏水性作用、孔填充作用和无机灰分与有机碳的综合作用来改良西维因在土壤中的吸附;Li 等^[26]的研究发现,350℃处理得到的生物炭由于比200℃条件处理得到的生物炭具有更明显的多孔结构,比500℃条件处理得到的生物炭具有更高的有机物含量而对2,4-D具有更好的吸附性,从而可以在实际的农业活动中通过作为吸附剂来改良2,4-D的浸出,显著减少其对地下水的潜在污染.然而,植物生长调节剂可能也会影响生物炭本身的性质从而影响其吸附效果,如Qiu 等^[25]的研究发现将2,4-D施加到生物炭上之后,生物炭的孔隙体积大大减小,并且孔隙表面受到阻塞,造成其吸附作用大大降低;而且,pH变化影响了2,4-D的形态,2,4-D电离之后,带负电的石墨烯片与阴离子之间的排斥作用使得吸附量减少.除此之外,pH变化也会影响生物炭表面的电位.总之,植物生长调节剂在生物炭上的吸附行为受生物炭的理化性质、土壤性质和吸附质性质的影响较大,如何通过生物炭进一步改良植物生长调节剂的环境行为需结合具体问题分析^[38].

(2)LDH 纳米材料 层状双氢氧化物(LDH)在过去的几十年中由于其诸如吸附剂^[39~41]、催化剂和催化剂载体^[42~44]等多种应用而作为新兴材料受到了广泛关注.LDH在环境修复应用方面比其他材料具有许多优势,如无毒、成本低且易于制备.经制备得到的LDH材料往往是高度结晶的纳米材料,具有较高的比表面积,吸附能力良好.Nejati 等^[45]研究制备的Cu-Fe层状双氢氧化物纳米材料对2,4-D有良好的吸附性能,10 min内吸附能力为744.26 mg·g⁻¹,吸附机制主要为物理吸附,进一步研究表明吸附受温度和pH影响很大;Phuong 等^[24]的研究制备的MgFe掺Ti的层状双氢氧化物纳米材料对2,4,5-T有良好的吸附性能,其吸附能力在7.71~12.03 mg·g⁻¹之间,吸附机制为化学吸附.进一步研究表明,溶液pH可能会影响LDH的层状结构,也会影响溶液中各粒子的形态和LDH表面的电位,这些都会大大影响LDH与植物生长调节剂的吸附性

能,在使用过程中需着重注意控制.

(3)亲水凝胶 亲水凝胶是一种不溶性凝胶高分子聚合物,具有极强的吸水性和较好的保水性,现阶段可用于作为农药的缓释材料,改善农药的使用情况与环境行为.亲水凝胶分子链上通常含有大量的—COOH、—OH和—NH₂等活性基团,可以通过氢键、电荷转移、离子键和范德华力等作用与植物生长调节剂分子结合.从理论上讲,亲水凝胶可以对土壤基质和农药的结合产生竞争作用,进而可能会改变农药在土壤环境中的降解、生物效应和转化归趋^[46~49].Yang 等^[50]的研究发现多菌灵在与亲水凝胶混施的情况下,可以显著增加多菌灵在中性黄松土与碱性泥田土的吸附,吸附符合Freundlich模型.在土壤微生物作用下,亲水凝胶材料、多菌灵母体及其降解产物可物理结合在土壤有机质和无机质中,从而形成有机黏土复合体和土壤团聚体,导致土壤结合残留的形成^[51].从化学角度来看,带有极性基团—COOH、—NH₂和—OH的亲水凝胶材料,会与植物生长调节剂及其降解产物通过表面活性位点互相作用形成化学复合物,这些化学复合物也可能通过离子键、氢键和共价键等与土壤基质形成结合残留.施加亲水凝胶后,植物生长调节剂与土壤的作用可能会变成其本身和其与亲水凝胶形成的复合物两者与土壤的综合作用^[52~54].

2 植物生长调节剂在土壤中的解吸

植物生长调节剂在土壤中的解吸过程是吸附行为的反过程,然而与吸附逆时间发展不同的是,等温情况下的解吸曲线与吸附曲线很多都会分支分离,即解吸滞后^[55~57].解吸滞后很大程度上影响着植物生长调节剂在土壤中迁移和多次释放,植物生长调节剂的解吸能力极大地影响着其穿透包气带的速度与时间,从而影响着其进入地下水的风险.解吸滞后的发生和吸附质与吸附剂的吸附机制有着重要的联系,其中以物理吸附为主导的依赖范德华力、氢键和静电引力这一类相对较弱的结合力发生的非特异性吸附,解吸比例较高,解吸滞后较弱,如赤霉酸在水铁矿表面容易发生解吸的部分主要为以弱结合力留在水铁矿孔隙中的部分^[22];而以化学吸附为主导的通过电荷转移、配位体交换和离子交换等形成共价键或者较强的静电引力作用的特异性吸附,往往不易发生解吸,解吸率低,解吸滞后明显,如赤霉酸在水铁矿表面不易发生解吸的部分是主要与水铁矿表面不饱和配位点发生表面络合反应和以弱结合力滞留在水铁矿的孔隙中的部分;导致2,4-D在杨木生物炭上不易解吸的强吸附作用机制是2,4-D和

炭化羰基体的强静电作用^[26,30].

解吸过程决定了农药分子在土壤中的流动和释放,在决定农药迁移率方面的作用比吸附更大^[58],而现有的研究大多没有涉及这一方面.植物生长调节剂的吸附-解吸是评估植物生长调节剂的迁移能力与评估其进入地下水的风险的重要参考,未来的研究可以多进行相关的研究.

3 植物生长调节剂在土壤中的光解

尽管植物生长调节剂在土壤中光解的比例并不高,但光解是植物生长调节剂在土壤中降解的重要组成部分.可发生光解的植物生长调节剂的来源主要为两部分:一是存在于土壤饱和之前时土壤表面液相中的植物生长调节剂;二是存在于土壤饱和之后由于土壤表面的吸附或截留作用留在土壤表面的土体颗粒中的植物生长调节剂.植物生长调节剂在土壤中的光解的可能性比在水中的更大,由于许多植物生长调节剂分子的最大吸收波长 $< 290 \text{ nm}$,难以直接光解,然而分子在土壤中的存在形式一部分变为吸附态之后,其光谱红移,使得其光解的可能性大大增加^[59].关于植物生长调节剂光解的具体数据见表4.

植物生长调节剂在土壤中的光解途径分为直接光解和间接光解,直接光解是由于光能作用在植物

生长调节剂分子键上从而使分子发生裂解转化,而间接光解则是因为光能激发了土壤中一些具有强氧化性的物质如自由基($\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 等)和单线态氧等从而使植物生长调节剂分子裂解.植物生长调节剂吸光转化的途径可能有多种,部分植物生长调节剂的光解途径如图2所示.植物生长调节剂在土壤中的光解主要发生在土表 1 mm 左右,而由于自由基和单线态氧等不稳定基团对能量的传递作用,植物生长调节剂通过这种间接光解的方式土表以下有时也有显著光氧化物产生,如代森锰锌的主要代谢产物乙撑硫脲在湿润性较低的次生棕壤土表下 $2 \sim 5 \text{ mm}$ 可以产生乙撑脲及两种未知光解产物^[59~61].尽管自由基与单线态氧在自然界中的存在时间都极短,而且土壤中的许多物质如 Cl^- 、 HCO_3^- 、腐殖酸和 Fe 与 Mn 等金属离子等物质可以作为这些基团的猝灭剂^[62,63],但这些强氧化性基团的角色类似于光敏剂,可以大大促进植物生长调节剂的间接光解,它们的形成与土壤成分有关,如腐殖酸和富马酸由于富含自由基核心接受光照时瞬时自由基浓度增加^[64],黏壤土在光照时会在土壤表面形成单线态氧^[65]等.在土壤中添加相应的复合材料可以促进此过程,如掺 Ti 的 MgFe 层状双氢氧化物纳米材料可以促进 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的产生促进 2,4,5-T 的光解^[24]; N-RGO/TiO_2 纳米复合材料可以促进 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的

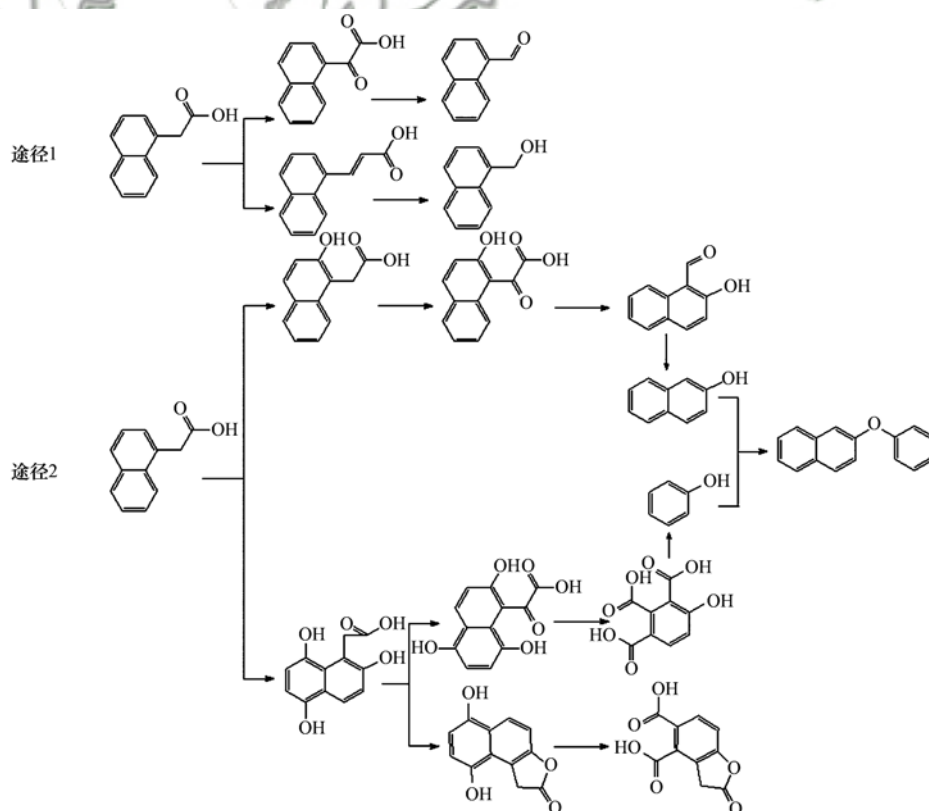


图2 NAA光解的两种途径^[71]

Fig. 2 Two photolysis pathways of NAA

表 4 植物生长调节剂的光解
Table 4 Photolysis of plant growth regulators

名称	初始浓度	反应条件	半衰期	光解机制	文献
2-(1-萘基)乙酰胺 (NAAm)	3 × 10 ⁻⁴ mol·L ⁻¹	254 nm 紫外光	7.7 min	NAAm 通过光电离形成 NAD ⁺ · 和溶剂化电子,然后在曝气条件下通过超氧阴离子歧化产生 H ₂ O ₂ ,或通过键断裂形成自由基中间体,这些中间体在曝气条件下重组生成 NAD 低聚物	[71]
		日光	4.8 h		
		日光, c(β-环糊精) = 5 × 10 ⁻³ mol·L ⁻¹	19 h	β-环糊精浓度的增加,在环糊精腔内的 NAAm 增多,降解程度降低	[72]
西维因	10 mg·L ⁻¹	70 000 lx 高压汞灯	1.99 h		
	20 mg·L ⁻¹	70 000 lx 高压汞灯	2.43 h		
	5 mg·L ⁻¹	pH = 5, 70 000 lx 高压汞灯	2.14 h		
		pH = 7, 70 000 lx 高压汞灯	1.56 h		
		pH = 9, 70 000 lx 高压汞灯	0.12 h		
		ρ(NO ₃ ⁻) = 5 mg·L ⁻¹ , 70 000 lx 高压汞灯	3.08 h		
		ρ(NO ₃ ⁻) = 25 mg·L ⁻¹ , 70 000 lx 高压汞灯	4.36 h		
		ρ(NO ₂ ⁻) = 5 mg·L ⁻¹ , 70 000 lx 高压汞灯	2.24 h		
		ρ(NO ₂ ⁻) = 25 mg·L ⁻¹ , 70 000 lx 高压汞灯	2.74 h	—1)	[15]
		ρ(SDS) = 5 mg·L ⁻¹ , 70 000 lx 高压汞灯	2.82 h		
		ρ(SDS) = 25 mg·L ⁻¹ , 70 000 lx 高压汞灯	3.41 h		
		ρ(H ₂ O ₂) = 5 mg·L ⁻¹ , 70 000 lx 高压汞灯	0.22 h		
		ρ(H ₂ O ₂) = 25 mg·L ⁻¹ , 70 000 lx 高压汞灯	0.04 h		
		溶于正己烷中, 70 000 lx 高压汞灯	0.17 h		
		溶于乙醇中, 70 000 lx 高压汞灯	1.21 h		
		溶于乙腈中, 70 000 lx 高压汞灯	1.78 h		
	0.1 mg·L ⁻¹	254 nm 紫外光, pH = 10	约 5 min	光照氧化 P=S 键,生成 P=O 键;其中溶液 pH 值可通过改变农药的存在形态及 P=S 键的稳定性影响农药的降解效率	[73]
	50 mg·L ⁻¹	254 nm 紫外光	1 h	溶解氧生成 ·OH 和 ·O ₂ ⁻ 之后氧化 NAA 上萘环 α 位烷基并以 -OH 取代萘环上的氢,之后进行 α 位脱羧反应,接着萘环进一步被氧化,开环断裂为邻-苯二甲酸及其衍生物	[74]
		254 nm 紫外光,添加 100 mg·L ⁻¹ 的 TiO ₂ 粉末	0.65 h		
2,4,5-T	100 mg·L ⁻¹	卤素灯全光谱照射, MgFe	16.5 h		
		卤素灯全光谱照射, MgFeTi 0.5	19.25 h		
		卤素灯全光谱照射, MgFeTi 1.0	23.1 h		
		c(H ₂ O ₂) = 2.73 mmol·L ⁻¹ , MgFe	3.73 h	在可见光照射和 H ₂ O ₂ 的存在下, LDHS 通过光催化过程和芬顿反应产生 ·OH,进而氧化 2,4,5-T	[24]
		c(H ₂ O ₂) = 2.73 mmol·L ⁻¹ , MgFeTi 0.5	5.02 h		
		c(H ₂ O ₂) = 2.73 mmol·L ⁻¹ , MgFeTi 1.0	5.5 h		
		光照与芬顿反应同时进行, MgFe	1.65 h		
		光照与芬顿反应同时进行, MgFeTi 0.5	2.46 h		
黄腐酸 (FA)	溶液 ρ(DOC) = 10 mg·L ⁻¹	紫外线照射,添加 0.6 g·L ⁻¹ 的 TiO ₂	2 h	—	[68]
	50 mg·L ⁻¹	TiO ₂	3 h (衰减 84%)	光生电子-空穴对氧化水分子产生 ·OH 或 ·O ₂ ⁻ ; 污染物吸附在材料表面直接被激发态材料氧化	[66]
		纳米石墨烯复合材料(N-RGO)	3 h (衰减 93%)		

1) “—”表示文献中没有相关说明

形成促进黄腐酸的光解^[66];低分子羟基化合物(LMHCs)可以促进·OH的形成促进黄腐酸的光解等^[67].

尽管植物生长调节剂在土壤中的光解比例并不高,然而光解对于部分相对易于光解的植物生长调节剂的作用仍有负面影响,有时在土壤中或水中也会添加一些物质作为植物生长调节剂的光抑制剂,

如 Valencia 等^[68]的研究发现 NAAm 与 β-环糊精的包合物在受到紫外光和模拟太阳光的照射时光稳定性显著提高,由于 NAAm 可进入 β-环糊精的疏水空腔中与之形成配合物,进而减弱水对溶液中芳香族分子的荧光猝灭作用^[69],从而显著增加 NAAm 的荧光寿命与光稳定性.结果表明,β-环糊精的浓度越高,NAAm 的光解速率越慢.

由于土壤体系本身的复杂性与不稳定性,实验表征以及控制变量对比分析很难进行,当下大多依然是研究植物生长调节剂在水溶液中的光解.尽管难于研究,而由于一些物质在吸光转化之后会生成很多毒性更大的中间产物继续向下迁移,如西维因的光解产物1-萘酚^[70],因此研究植物生长调节剂在土壤中的光解很有必要.如何设置可行性高、与实际条件吻合和影响因素清晰的科学实验,是进行植物生长调节剂在土壤中光解研究的重中之重.

4 植物生长调节剂在土壤中的水解

水解是植物生长调节剂的天然衰减方式之一,主要是反应物中的亲电基团(C、S和P等)受到亲核试剂(H_2O 或 OH^-)的影响,进而失去带有负电性的强吸电子基团而引发的水解反应过程^[75].不同植物生长调节剂的水解差异较大,部分物质如多菌灵和多效唑难于水解,多菌灵在pH为5~9的条件下30 d仅降解2%^[76],多效唑在pH为3~9的条件下5 d仅降解不到10%^[27];部分物质如西维因的水解受pH影响较大,其中性条件下168 h水解率为14.1%,而在碱性条件下18 h水解率达到81.5%^[23];部分物质易于水解,如赤霉素仅在pH=3.3的条件下半衰期为24.6 d,除此之外在2~8的pH梯度中半衰期均在16.1~20 d之间,属于易降解农药^[30].

由于植物生长调节剂的水解机制与 OH^- 密切相关,因此有水解作用的植物生长调节剂都与pH有关(一般在碱性条件下易水解).而无论灌溉水中的pH的情况如何,在包气带中,土壤都会对 H^+ 进行重新分配进而改变进入土壤液相的pH,使得该液相的pH与土壤pH相近或达成一致.因此,土壤pH是植物生长调节剂在土壤中水解的主要影响因素.除此之外,矿物表面可通过表面螯合作用或表面酸化机制影响农药的水解^[77],表面吸附或表面微层水可能导致反应物在固相表面的聚集从而促进水解反应进行^[23,78].溶液的金属离子也可能会影响植物生长调节剂的水解.一方面,金属可以通过类似于质子催化的方式促进亲核反应的进行;另一方面,化合物离去基团与金属相互作用可以促进离去基团从化合物分离.而且,与金属或金属配位羟基离子结合的亲核试剂比其单独在溶液中的亲核性更强^[79].但是,土壤中植物生长调节剂水解作用的强弱,更多取决于植物生长调节剂的性质,比如赤霉素等更容易水解.

5 植物生长调节剂在土壤中的微生物降解

5.1 植物生长调节剂在土壤中的微生物降解概述

微生物降解是大部分植物生长调节剂在土壤降

解的最主要途径^[15,21,80~83].由于光解和水解受植物生长调节剂自身性质局限太大,所以光解和水解作为植物生长调节剂降解的主要机制的情况很少,而微生物降解由于对环境的适应性更强、对环境条件的要求更低,在包气带甚至地下水中广泛存在.现阶段对微生物降解植物生长调节剂的研究主要是培养基中的研究,培养基中发生的降解行为与土壤中仍有较大区别,如贪铜菌CY-1可以在 $\rho(2,4-D)$ 为 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的培养基中在48 h内降解100%的2,4-D,而在 $\omega(2,4-D)$ 为 $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的土壤中,该菌只能在3 d内降解90%的2,4-D^[84].不同菌种对同一植物生长调节剂的降解也有差异,如在 ρ (多菌灵)为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的液体培养基中,其他条件相似的情况下,红球菌djl-6在48 h内可以降解74%的多菌灵^[85],而短小芽孢杆菌NY97-1在24 h内就可以降解83.6%的多菌灵^[86].

影响植物生长调节剂在土壤中的微生物降解的因素众多,如土壤中的环境条件会影响微生物的驯化过程和降解活性,土壤中是否有植物生长调节剂的施用历史会大大影响土壤中出现相应降解菌的可能性等.现阶段的研究中,影响植物生长调节剂在土壤中降解的因素主要包含土壤含氧环境、土壤成分、底物性质、底物与微生物的空间分布和是否进行生物强化等.关于植物生长调节剂微生物降解的具体数据见表5.

5.2 影响植物生长调节剂在土壤中微生物降解的影响因素

5.2.1 土壤含氧环境

土壤含氧环境主要指土壤在一定理化状态下的含氧量水平.大部分微生物对于氧气含量较为敏感,因此土壤含氧环境的差异可能会影响土壤中的微生物类型和微生物降解效率等结果.徐瑞薇等^[21]的研究发现在南京黄棕壤中以多效唑为碳源培养得到的部分放线菌在淹水厌氧状态下的低pH黑土中对多效唑的降解作用更缓慢,因为放线菌是好氧、耐旱且不耐酸的异养型微生物.Chen等^[87]的研究发现假单胞菌在有氧条件下比厌氧条件下对多效唑的降解效率更高,在有氧条件下48 h内降解率约90%,而在无氧条件下28 d内降解率仅为2.3%.除此之外,含氧条件的差异还会导致假单胞菌代谢产物的差异,表现为有氧条件下环境pH升高,无氧条件下pH降低.土壤含氧环境的差异还会影响污染物的降解途径,如2,4,5-T在厌氧环境下第一步往往是还原性脱氯,而好氧环境下则可能会通过裂解醚键来进行^[103,104].

5.2.2 土壤成分

土壤成分影响着土壤pH,而pH是影响微生物

表 5 植物生长调节剂的微生物降解

Table 5 Microbial degradation of plant growth regulators

名称	细菌种类	pH	温度/℃	其他反应条件	初始含量	降解时间	降解率/%	文献
多效唑	微生物集团	7	30		60 mg·L ⁻¹	60 h	60	
	微生物集团	7	30	培养基	3.4 mg·L ⁻¹	36 h	98	[87]
	假单胞菌	— ¹⁾	—		3.4 mg·L ⁻¹	60 h	约 60	
赤霉酸	黑曲霉菌 TJ-1	5	30	培养基	200 mg·L ⁻¹	5 d	56.9	[88]
	黑曲霉菌 G-6	7	30	培养基	200 mg·L ⁻¹	120 h	60.6	[89]
2,4-D	贪铜菌 CY-1	—	28	培养基	300 mg·L ⁻¹	48 h	100	
					500 mg·L ⁻¹	72 h	100	
					700 mg·L ⁻¹	120 h	40	[84]
	贪铜菌 CY-1	—	—	土壤	100 mg·kg ⁻¹	3 d	90	
2,4-D	肯彭贪铜菌 BJ71						100	
	贪铜菌 HH05	—	30	培养基	500 mg·L ⁻¹	168 h	85	[90]
	贪铜菌 QH05						90	
	芽孢杆菌 BJ02						100	
	洋葱假单胞菌	—		培养基	221 mg·L ⁻¹	51 h	100	[91]
	洋葱伯克霍尔德菌 DS-1	6.08 ~ 7.22					69	
	假单胞菌 DS-2	4.97 ~ 7.22	30 ± 1	培养基	50 mg·L ⁻¹	10 d	73	[80]
	少动鞘氨醇单胞菌 DS-3	3.2 ~ 7.24					54	
	代尔夫特菌	—	28	培养基	100 mg·L ⁻¹	24 h	100	
					200 mg·L ⁻¹	28 h	100	[92]
2,4-D	肯彭贪铜菌 BJ71	7	30	培养基	350 mg·L ⁻¹	6 d	99.6	[93]
	无色杆菌 LZ35	7	30	培养基	200 mg·L ⁻¹	24 h	约 80	[94]
	新鞘氨醇杆菌 DY4	—	30	培养基	200 mg·L ⁻¹	94 h	>99.5	
			25	土壤	200 mg·kg ⁻¹	3 d	78.8 ± 2.8	[95]
	土著微生物 (包含细菌, 真菌与放线菌)	4.95		红土			12	
				红土 (添加纳米Fe ₃ O ₄)			84	
		8.42	25	变性土	100 mg·kg ⁻¹	7 d	约 12	[96]
				变性土 (添加纳米Fe ₃ O ₄)			72	
		6.78		淋溶土			约 11	
				淋溶土 (添加纳米Fe ₃ O ₄)			60	
多菌灵	西维因 地衣芽孢杆菌 B-1	—	40	培养基	100 mg·L ⁻¹	48 h	99.79	[91]
	拉乌尔菌 MBC	7 ~ 7.2	25	培养基	500 mg·L ⁻¹	24 h	41.5	[97]
						72 h	100	
	红球菌 djl-6	—	30	培养基 (多菌灵作氮源)	100 mg·L ⁻¹		约 62	
				培养基 (多菌灵作碳源)		48 h	约 94	[85]
				培养基 (多菌灵作碳源和氮源)			约 74	
	王家玲红球菌 djl-6-2	—	30	培养基 (多菌灵作碳源和氮源)	100 mg·L ⁻¹	60 h	约 94	[98]
				灭菌土壤		6 d	约 54	
					10 mg·kg ⁻¹	20 d	约 94	
				未灭菌土壤		6 d	约 76	
多菌灵	红串红球菌 djl-11	—	28	培养基 (多菌灵作碳源)	1 000 mg·L ⁻¹	48 h	约 95	
				培养基 (以等量 CuSO ₄ 代替 MgSO ₄)		48 h	约 80	[99]
				培养基 (多菌灵作碳源和氮源)		48 h	约 90	
	类诺卡氏菌 SG-4G	—	28	培养基	41.8 μmol·L ⁻¹	5 h	100	[100]
	短小芽孢杆菌 NY97-1	7	30	培养基	100 mg·L ⁻¹		83.6	
					300 mg·L ⁻¹	24 h	90.1	[86]
		4					61.6	
		6 ~ 10			100 mg·L ⁻¹		约 88	
	罗尔斯通菌 1-1	7	30	培养基 (添加酵母提取物)	500 mg·L ⁻¹	24 d	96	
				培养基 (不添加酵母提取物)			19.2	[101]
假单胞菌 CBW		7	30	培养基	1 mg·L ⁻¹		87.1	
					10 mg·L ⁻¹	3 d	99.1	
					100 mg·L ⁻¹		9.9	[102]
		5					54.7	
		9			10 mg·L ⁻¹	4 d	83	

1) “—”表示文献中没有相关数据

活性与底物形态的关键指标^[80,91,94,104]。除此之外,有研究发现土壤总微生物的活性与土壤中的有机碳高度相关.有机碳的含量不仅会影响微生物活性,还会影响植物生长调节剂与土壤的吸附.在有机碳含量较高的土壤中,由于 2,4-D 的吸附量增加,自由分子减少所以 2,4-D 的降解效率并没有增加^[29].因此,在实际的土壤体系中,污染物的微生物降解是多种因素综合影响的结果.通过人为添加一些特殊物质改变土壤的成分能够有效地达到目标污染物降解的目的,如纳米 Fe_3O_4 在加入土壤后,不仅可以直接降解 2,4-D,还增加了土壤微生物的数量与酶活性,土壤对 2,4-D 的降解效率显著增强^[96].因此,可以在农田中全面提升土壤有机质含量,进而提高土壤微生物活性,增强土壤微生物对植物生长调节剂的降解作用.

5.2.3 植物生长调节剂性质

植物生长调节剂性质对微生物的影响主要在于其作为底物的浓度以及产生的降解中间产物.底物浓度较高时,会对微生物细胞内外产生较高渗透压,菌株生长会因胁迫压力而抑制,就会降低降解能力^[80,84,104].对于植物生长调节剂降解的中间产物来说,很多中间产物比母体的毒性大很多,进而会抑制微生物的生长来降低微生物降解效率^[80,85].例如, Ditzelmüller 等^[105]、Short 等^[106]和 Baarschers 等^[107]的研究分别发现真菌木霉、木霉菌和拟腐腐霉对 2,4-D 降解的中间产物 2,4-DCP 的敏感性是对 2,4-D 的 8~35 倍;龚平等^[108]的研究发现多效唑经假单胞杆菌作用 96 h 后其降解代谢产物有致突变性,室内条件下土壤微生物脱氢酶活性会受到抑制,而在田间条件下脱氢酶活性会受到促进.

5.2.4 生物强化

不同地区的土壤环境受其历史发展的缘由,会产生适应各自环境的土著菌落,长期施用确定类型农药的土壤中往往会产生能降解相应农药的微生物.使目标污染物降解的有效菌群的形成需要很多条件的成熟,如 pH、温度和离子环境等条件,因此在被污染环境中施加已被证明对目标污染物有良好降解作用的微生物来进行环境整体降解效率的提升的生物强化手段被广泛采用.比如,经含 *Cupriavidus* sp. CY-1 菌株的土壤强化后的土壤对 2,4-D 的降解效率相比未强化土壤提高了 100%^[84];经 *Achromobacter* sp. 菌株强化的污泥颗粒对 2,4-D 的降解率相比未强化土壤提高了 36%~62%^[109].而且,由于微生物集团往往具有更高的降解效率,与之对应的多重生物强化也是一种高效的手段,如铜绿细菌群和 *Ralstonia eutropha* JMP134 细菌等菌株均

可与 *Cupriavidus* sp. CY-1 共同组合作为双重生物强化手段增强对 2,4-D 的降解^[84];复合微生物群落比单独的假单胞菌对多效唑的降解效率提高了约 170%^[87];复合降解菌群(枯草杆菌、副球菌、黄杆菌和假单胞菌)的加入显著缩短了土壤中多菌灵的降解半衰期,分别是未添加菌群的灭菌和非灭菌土壤的 5% 和 63%^[110].生物强化相比于光解和吸附等需外加材料的方式而言,成本低且效果好,但是扩繁后的微生物对原生土壤环境的适应性以及对土壤原生微生物群里的影响仍需要系统考虑和研究,微生物种群之间的最佳配合组合也需在实验室与实际条件中进行检验.

5.2.5 反应物与微生物的空间分布

大部分关于植物生长调节剂微生物降解实验,只能通过对反应体系进行物质总量或者抽样代替整体的监测来进行过程监控,一般通过监测反应物、中间产物和最终生成物来确定反应过程,但是对于反应物的实际三维空间分布与反应过程是未知的. Babey 等^[111]的研究发现土壤微生物的空间分布对于 2,4-D 降解的限制,发现农药与降解剂之间的初始分离距离是降解的主要控制手段.当此距离从 0 增加到 3 cm 时,矿化作用最多减少 200 倍,而大多数降解发生在处理前两周.因此,农药本身的扩散机制对农药的真实效果或残留具有重要影响,而且微生物的空间迁移会大大影响农药的降解效率.因此,在进行植物生长调节剂的微生物降解时必须要考虑这一点,如在生物强化时需要依据植物生长调节剂的添加位置引入微生物种群或群落.

6 展望

植物生长调节剂在土壤中的环境行为包含吸附-解吸、光解、水解和微生物降解.对于植物生长调节剂在环境中的归趋,植物生长调节剂的吸附行为与水解行为多同时发生,而水解约占进入环境后的植物生长调节剂 0~20% 的比重,吸附约占 0~90% 的比重.在土壤表面,部分植物生长调节剂可以发生微弱的光解,约占 0~10% 的比重.对于持留在土壤中的植物生长调节剂,大多可以通过微生物降解的方式消散,约占 20%~100% 的比重.若植物生长调节剂不能完全降解或吸附,就会随壤中流进入地下水,约占 0~30% 的比重.显而易见,微生物降解是植物生长调节剂最普遍最主要的环境行为.因此,对于农田土壤中植物生长调节剂的污染防控,可以结合生物强化的手段来进行控制,同时也可以通过增加土壤有机质的含量增加植物生长调节剂的吸附量.然而,由于降解中间产物毒性的存在,最好的

方法是合理地控制植物生长调节剂的用法与用量。

对植物生长调节剂在土壤中的环境行为而言,以下4个方面内容还需要进一步研究。

(1) 毒性探究仍需深化,中间产物亟待探索

对于植物生长调节剂及其降解中间产物在环境中的生态毒性的探索,仍存在很大的欠缺。植物生长调节剂的种类丰富,多年来一直被认为是低毒或微毒农药,然而近年来的很多研究发现了很多植物生长调节剂对人体和生物的潜在毒性;而且部分植物生长调节剂中在环境中的降解产物比母体的毒性更高,存在形式更稳定,这些都对植物生长调节剂的施用与控制提出了新的挑战。对于植物生长调节剂毒性方面的深入研究,不仅可以为其广泛使用提供更准确的理论依据,还可以为其下一步的环境行为研究指出重点污染物与方向。

(2) 研究焦点需要扩大,重视程度需要加强

对于植物生长调节剂在设施农业区中的环境行为的探索,还没有引起足够的重视。由于毒性的未知以及植物生长调节剂长久以来被广泛认为是低毒农药,植物生长调节剂的使用在许多地区缺乏有效管制。在我国设施农业区高强度且密集的农业活动中,使得相当一部分地区存在植物生长调节剂滥用的现象。在设施农业的高强度施用条件下,植物生长调节剂在作物表面和土壤中有大量的残留,可通过食用或者包气带迁移进入地下水的方式进入人体,而现阶段对植物生长调节剂环境行为的研究,仅仅聚焦于几种典型的物质如赤霉素、2,4-D和多效唑等,大部分的植物生长调节剂的环境行为并没有得到系统地探索。在进一步探索植物生长调节剂毒性的同时,对植物生长调节剂的管控也应加强。植物生长调节剂的高施用强度与本身的潜在毒性,对探索植物生长调节剂在土壤中的环境行为与进入地下水的风险提出了客观要求;进行设施农业区的土壤与地下水的长期数据监测,并加强对植物生长调节剂施用剂量的管制,对设施农业区的生态安全保障具有重要意义。

(3) 实验探究囿于室内,实验条件不够真实

现阶段已进行的关于植物生长调节剂的环境行为的研究,大多是在实验室规模下进行的,与实际的农业条件相差甚远,这就使得其研究结果不具有足够的代表性。因此,进行与实际农业条件更相符的二维-三维模拟实验或田间试验,施加包括干湿交替、温度变化和多种农药混施等因素在内的实验条件,以此得出的实验结果,将更有代表性,更具现实意义。

(4) 新型材料不够成熟,着重控制成本效益

在土壤中进行植物生长调节剂的降解行为,一般周期较长,尤其是没有植物生长调节剂施用史的土壤,由于土壤中对应的降解菌较少,其降解周期会更长。因此,改良植物生长调节剂的环境行为是一个研究重点,国内外对于这一方面的研究主要分为两块,分别为生物强化和添加如生物炭或亲水凝胶等特殊物质。其中,生物强化由于成本低、效果好且使用方式简单而被广泛采用;生物炭虽然制备材料来源方便,制备过程较为简单,但是现如今主要仍停留在实验室阶段,大规模生产的技术条件与市场还没有形成;添加亲水凝胶和层状双氢氧化物等纳米材料的方面虽然效果出色,而且以亲水凝胶为代表的部分物质还可以作为植物生长调节剂的缓释剂来改良其使用效果,但是由于材料和加工成本相对较高,其施用方式对施用者的能力与环境条件都有相对苛刻的要求,有着很大的使用局限性。因此,进一步开发出低成本、施用方式简单且施用环境普适性更强的材料,并且对新型材料进行商业化改造以便大规模推广,对改良植物生长调节剂的环境行为有重要意义。

参考文献:

- [1] 张义,刘云利,刘子森,等.植物生长调节剂的研究及应用进展[J].水生生物学报,2021,45(3):700-708.
Zhang Y, Liu Y L, Liu Z S, et al. The research and application progress of plant growth regulators [J]. Acta Hydrobiologica Sinica, 2021, 45(3): 700-708.
- [2] 毛景英,闫振领.植物生长调节剂调控原理与实用技术[M].北京:中国农业出版社,2005.
- [3] 潘瑞焱.重视植物生长调节剂的残毒问题[J].生物学通报,2002,37(4):4-7.
Pan R C. Pay great attention to the problem of residual toxin of plant growth regulators [J]. Bulletin of Biology, 2002, 37(4): 4-7.
- [4] 刘乾开,王昌松,陈佩琳,等.“水稻杀雄剂二号”在化学杀雄杂交水稻中残留的试验研究[J].浙江农业大学学报,1983,9(4):331-337.
Liu Q K, Wang C S, Chen P L, et al. Studies on the arsenic residue of “male-gametocide No.2” used to induce male-sterility in the production of hybrid rice [J]. Acta Agriculturae Universitatis Zhejiangensis, 1983, 9(4): 331-337.
- [5] 吴树明,张韧,孙晓晨.植物生长调节剂3-(2-吡啶基)-丙醇对大豆药效的研究[J].农药工业,1980,(3):45-57.
Wu S M, Zhang R, Sun X C. Study on the effect of plant growth regulator 3-(2-pyridyl)-propanol on soybean [J]. Pesticide Industry, 1980, (3): 45-47.
- [6] Hanson J R. Stereochemical aspects of some rearrangements of gibberellic acid [J]. Journal of Chemical Research, 2018, 42(6): 285-290.
- [7] Premalatha R, Jubendradass R, Srikumar K, et al. Gibberellic acid acts as an agonist of steroidogenesis in male rats [J]. Andrologia, 2014, 46(8): 902-909.
- [8] 卢春霞,罗小玲,陈霞.赤霉素的研究进展[J].世界科技研究与发展,2012,34(1):45-49.
Lu C X, Luo X L, Chen X. Research progress of gibberellic acid

- [J]. World Sci-Tech R & D, 2012, **34**(1): 45-49.
- [9] 徐爱东. 我国蔬菜中常用植物生长调节剂的毒性及残留问题研究进展[J]. 中国蔬菜, 2009, (8): 1-6.
- Xu A D. Research advance in the toxicity and residue of plant growth regulator in vegetables in China[J]. China Vegetables, 2009, (8): 1-6.
- [10] Vasetska O, Prodanchuk M, Zhminko P. Acute toxicity of the new plant growth regulators-derivatives of pyridine N-oxide[J]. Toxicology Letters, 2016, **258** (Suppl 1), doi: 10.1016/j.toxlet.2016.06.1727.
- [11] Zhang L, Sun Y J, Xu Z M, *et al.* Insights into pH-dependent transformation of gibberellic acid in aqueous solution: Transformation pathway, mechanism and toxicity estimation[J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, **104**: 1-10.
- [12] Young A L, Newton M. Long overlooked historical information on agent orange and TCDD following massive applications of 2,4,5-T-containing herbicides, eglin air force base, Florida [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2004, **11**(4): 209-221.
- [13] Rademacher W. Plant growth regulators: Backgrounds and uses in plant production[J]. Journal of Plant Growth Regulation, 2015, **34**(4): 845-872.
- [14] Jiang X L, Wang Y N, Xie H, *et al.* Environmental behavior of paclobutrazol in soil and its toxicity on potato and taro plants[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, **26**(26): 27385-27395.
- [15] 武霓. 甲萘威环境行为及在稻田中的残留动态研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2013.
- Wu N. Study on the environmental behavior of carbaryl and residual dynamics in paddy field environment[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2013.
- [16] 于声, 程波, 袁志华. 多效唑 15% 可湿性粉剂在小白菜和土壤中残留动态研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, **26**(5): 1768-1771.
- Yu S, Cheng B, Yuan Z H. Residual dynamics of 15% paclobutrazol wettable powder on cabbage and soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, **26**(5): 1768-1771.
- [17] 姚丽贤, 黄连喜, 李国良, 等. 广东省荔枝园土壤农药残留现状研究[J]. 环境科学, 2010, **31**(11): 2723-2726.
- Yao L X, Huang L X, Li G L, *et al.* Pesticide residual status in litchi orchard soils in Guangdong, China [J]. Environmental Science, 2010, **31**(11): 2723-2726.
- [18] 刘乾开, 朱国念, 施海萍. 多效唑在稻田环境中的动态研究[J]. 浙江农业大学学报, 1993, **19**(4): 413-418.
- Liu Q K, Zhu G N, Shi H P. Dynamic of paclobutrazol in paddy field[J]. Journal of Zhejiang Agricultural University, 1993, **19**(4): 413-418.
- [19] 周风帆, 蔡后建, 金琦, 等. 多效唑土壤吸附及在模拟生态系统分布动态的研究[J]. 南京大学学报, 1994, **30**(1): 55-62.
- Zhou F F, Cai H J, Jin Q, *et al.* Study on absorption of PP333 in soil and distribution dynamics in model ecosystem[J]. Journal of Nanjing University (Natural Sciences Edition), 1994, **30**(1): 55-62.
- [20] 刘传飞, 金乐红, 曾晓春, 等. 烯效唑和多效唑在大豆叶片和土壤中的降解动态比较(简报)[J]. 植物生理学通讯, 1998, **34**(5): 350-352.
- Liu C F, Jin L H, Zeng X C, *et al.* Decomposition of uniconazole and poclobutrazol in soybean fields [J]. Plant Physiology Communications, 1998, **34**(5): 350-352.
- [21] 徐瑞薇, 胡钦红, 靳伟, 等. 多效唑在土壤中降解、吸附和淋溶作用[J]. 环境化学, 1994, **13**(1): 53-59.
- Xu R W, Hu Q H, Jin W, *et al.* Study on degradation, adsorption and leaching of paclobutrazol in soils [J]. Environmental Chemistry, 1994, **13**(1): 53-59.
- [22] Zhang L, Liu F, Chen L. Sorption specificity and desorption hysteresis of gibberellic acid on ferrihydrite compared to goethite, hematite, montmorillonite, and kaolinite [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, **24**(23): 19068-19075.
- [23] 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.
- [24] Phuong N T K, Beak M W, Huy B T, *et al.* Adsorption and photodegradation kinetics of herbicide 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid with MgFeTi layered double hydroxides[J]. Chemosphere, 2016, **146**: 51-59.
- [25] Qiu Y P, Xiao X Y, Cheng H Y, *et al.* Influence of environmental factors on pesticide adsorption by black carbon: pH and model dissolved organic matter [J]. Environmental Science and Technology, 2009, **43**(13): 4973-4978.
- [26] Li J F, Li Y M, Wu M J, *et al.* Effectiveness of low-temperature biochar in controlling the release and leaching of herbicides in soil[J]. Plant and Soil, 2013, **370**(1-2): 333-344.
- [27] 包媛媛, 张新永, 邵金良, 等. 多效唑在番茄和土壤中的残留与降解动态研究[J]. 生态环境学报, 2014, **23**(5): 864-869.
- Bao Y Y, Zhang X Y, Shao J L, *et al.* Dynamics of the residue and degradation of paclobutrazol in tomato and soil[J]. Ecology and Environment Sciences, 2014, **23**(5): 864-869.
- [28] Islam F, Wang J, Farooq M A, *et al.* Potential impact of the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems[J]. Environment International, 2018, **111**: 332-351.
- [29] Gaultier J, Farenhorst A, Cathcart J, *et al.* Degradation of [carboxyl-¹⁴C] 2, 4-D and [ring-U-¹⁴C] 2, 4-D in 114 agricultural soils as affected by soil organic carbon content[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2008, **40**(1): 217-227.
- [30] Zhang L, Chen L, Huang G X, *et al.* Gibberellic acid surface complexation on ferrihydrite at different pH values: Outer-sphere complexes versus inner-sphere complexes [J]. Science of the Total Environment, 2019, **650**: 741-748.
- [31] Aşçi Y, Açıkel Ü, Açıkel Y S. Equilibrium, hysteresis and kinetics of cadmium desorption from sodium-feldspar using rhamnolipid biosurfactant[J]. Environmental Technology, 2012, **33**(16): 1857-1868.
- [32] Celis R, Hermosín M C, Cox L, *et al.* Sorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by model particles simulating naturally occurring soil colloids[J]. Environmental Science & Technology, 1999, **33**(8): 1200-1206.
- [33] Hanna K, Carteret C. Sorption of 1-hydroxy-2-naphthoic acid to goethite, lepidocrocite and ferrihydrite: Batch experiments and infrared study[J]. Chemosphere, 2007, **70**(2): 178-186.
- [34] Cornelissen G, Gustafsson O, Bucheli T D, *et al.* Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(18): 6881-6895.
- [35] Yu X Y, Ying G G, Kookana R S. Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, **54**(22): 8545-8550.

- [36] Rajkovich S, Enders A, Hanley K, *et al.* Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2012, **48**(3): 271-284.
- [37] Brockhoff S R, Christians N E, Killorn R J, *et al.* Physical and mineral-nutrition properties of sand-based turfgrass root zones amended with biochar[J]. *Agronomy Journal*, 2010, **102**(6): 1627-1631.
- [38] 王茜, 唐翔宇, 关卓, 等. 生物炭对土壤中农药的吸附-解吸行为和生物有效性的影响综述[J]. *世界科技研究与发展*, 2015, **37**(2): 200-205.
Wang Q, Tang X Y, Guan Z, *et al.* Reviews on effects of biochar on pesticide sorption-desorption and bioavailability in soil[J]. *World Sci-Tech R & D*, 2015, **37**(2): 200-205.
- [39] Inacio J, Taviot-Gu  ho C, Forano C, *et al.* Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides[J]. *Applied Clay Science*, 2001, **18**(5-6): 255-264.
- [40] Shao L, Yao Y H, Quan S, *et al.* One-pot in situ synthesized TiO₂/layered double hydroxides (LDHs) composites toward environmental remediation[J]. *Materials Letters*, 2014, **114**: 111-114.
- [41] Xiang X, Li F, Huang Z Q. Recent advances in layered-double hydroxide-based materials as versatile photocatalysts[J]. *Reviews in Advanced Sciences and Engineering*, 2014, **3**(2): 158-171.
- [42] Dvininov E, Ignat M, Barvinschi P, *et al.* New SnO₂/MgAl-layered double hydroxide composites as photocatalysts for cationic dyes bleaching[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **177**(1-3): 150-158.
- [43] Huang Z J, Wu P X, Lu Y H, *et al.* Enhancement of photocatalytic degradation of dimethyl phthalate with nano-TiO₂ immobilized onto hydrophobic layered double hydroxides: A mechanism study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **246-247**: 70-78.
- [44] Xu X, Xie L S, Li Z W, *et al.* Ternary MgO/ZnO/IN₂O₃ heterostructured photocatalysts derived from a layered precursor and visible-light-induced photocatalytic activity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **221**: 222-229.
- [45] Nejati K, Davary S, Saati M. Study of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) removal by Cu-Fe-layered double hydroxide from aqueous solution[J]. *Applied Surface Science*, 2013, **280**: 67-73.
- [46] Agaba H, Orikiriza L J B, Obua J, *et al.* Hydrogel amendment to sandy soil reduces irrigation frequency and improves the biomass of *Agrostis stolonifera*[J]. *Agricultural Sciences*, 2011, **2**(4): 544-550.
- [47] 吉林. 保水剂对干旱矿区土壤改良的试验研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2014.
Ji L. Study of improvement of super absorbent polymer on soil in drought mine region[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2014.
- [48] 谢丽华. 小麦秸秆基新型缓控释肥料的制备及其性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2013.
Xie L H. Preparation and properties of novel wheat straw based slow/controlled release fertilizer [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2013.
- [49] 弗洛里 P J. 高分子化学原理[M]. 北京: 世界图书出版公司, 2003.
Flory P J. Principles of polymer chemistry[M]. Beijing: World Publishing Corporation, 2003.
- [50] Yang Y T, Zhang S F, Yang J Y, *et al.* Superabsorbent hydrogels coating increased degradation and decreased bound residues formation of carbendazim in soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **630**: 1133-1142.
- [51] Yang Y T, Wang H Y, Huang L, *et al.* Effects of superabsorbent polymers on the fate of fungicidal carbendazim in soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **328**: 70-79.
- [52] Aouada F A, De Moura M R, Orts W J, *et al.* Polyacrylamide and methylcellulose hydrogel as delivery vehicle for the controlled release of paraquat pesticide[J]. *Journal of Materials Science*, 2010, **45**(18): 4977-4985.
- [53] Sheng W B, Ma S H, Li W, *et al.* A facile route to fabricate a biodegradable hydrogel for controlled pesticide release[J]. *RSC Advances*, 2015, **5**(18): 13867-13870.
- [54] Kumar V, Singh A, Das T K, *et al.* Release behavior and bioefficacy of imazethapyr formulations based on biopolymeric hydrogels[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 2017, **52**(6): 402-409.
- [55] Huang W L, Yu H, Weber W J. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. 1. A comparative analysis of experimental protocols[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1998, **31**(1-2): 129-148.
- [56] Burton E D, Phillips I R, Hawker D W. Sorption and desorption behavior of tributyltin with natural sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(24): 6694-6700.
- [57] Martin S M, Kookana R S, Van Zwi  ten L, *et al.* Marked changes in herbicide sorption-desorption upon ageing of biochars in soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **231**: 70-78.
- [58] 程浩森, 成凌, 朱腾义, 等. 新烟碱类农药在土壤中环境行为的研究进展[J]. *中国环境科学*, 2020, **40**(2): 736-747.
Cheng H M, Cheng L, Zhu T Y, *et al.* Research progress on environmental behaviors of neonicotinoids in the soil[J]. *China Environmental Science*, 2020, **40**(2): 736-747.
- [59] 岳永德, 刘根凤. 农药的环境光化学及其应用[J]. *安徽农业大学学报*, 1995, **22**(4): 339-345.
Yue Y D, Liu G F. The environmental photochemistry of pesticides and its application[J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 1995, **22**(4): 339-345.
- [60] Hebert V R, Hoonhout C, Miller G C. Use of stable tracer studies to evaluate pesticide photolysis at elevated temperatures[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, **48**(5): 1916-1921.
- [61] 岳永德. 乙撑硫脲在土壤中光解的影响因素[J]. *环境科学学报*, 1989, **9**(3): 338-345.
Yue Y D. Factors affecting the photodegradation of ethylenethiourea in soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1989, **9**(3): 338-345.
- [62] Posp  silov   L, Hor  kov   E, Fi  sera M, *et al.* Effect of selected organic materials on soil humic acids chemical properties[J]. *Environmental Research*, 2020, **187**, doi: 10.1016/j.envres.2020.109663.
- [63] Zhu C Y, Wang D X, Zhu F X, *et al.* Rapid DDTs degradation by thermally activated persulfate in soil under aerobic and anaerobic conditions: Reductive radicals vs. oxidative radicals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **402**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123557.
- [64] Stewart A J. Humic substances. structural, photophysical, photochemical and free radical aspects and interactions with environmental chemicals. current topics in environmental and toxicological chemistry. Volume 7[J]. *Journal of Environmental*

- Quality, 1984, **13**(3): 709-712.
- [65] Gohre K, Miller G C. Singlet oxygen generation on soil surfaces [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1983, **31**(5): 1104-1108.
- [66] Yan W Y, Zhou Q, Chen X, *et al.* Size-Controlled TiO₂ nanocrystals with exposed {001} and {101} facets strongly linking to graphene oxide via *p*-phenylenediamine for efficient photocatalytic degradation of fulvic acids [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **314**: 41-50.
- [67] Dong Y F, Li J H, Li X J, *et al.* The promotion effect of low-molecular hydroxyl compounds on the nano-photoelectrocatalytic degradation of fulvic acid and mechanism [J]. Nano-Micro Letters, 2016, **8**(4): 320-327.
- [68] Valencia S, Marín J M, Restrepo G, *et al.* Evaluations of the TiO₂/simulated solar UV degradations of XAD fractions of natural organic matter from a bog lake using size-exclusion chromatography[J]. Water Research, 2013, **47**(14): 5130-5138.
- [69] Eastman J W, Rehfeld S J. Interaction of the benzene molecule with liquid solvents. Fluorescence quenching parallels (0-0) ultraviolet absorption intensity [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1970, **74**(7): 1438-1443.
- [70] 王一茹, 刘长武, 蔡罗保, 等. 光诱导下农药的化学转化及其环境意义[J]. 环境科学, 1991, **12**(2): 68-72.
Wang Y R, Liu C W, Cai L B, *et al.* Photochemical transformation of pesticides and its environmental implication [J]. Environmental Science, 1991, **12**(2): 70-75, 99.
- [71] Da Silva E S, Wong-Wah-Chung P, Burrows H D, *et al.* Photochemical degradation of the plant growth regulator 2-(1-naphthyl) acetamide in aqueous solution upon UV irradiation [J]. Photochemistry and Photobiology, 2013, **89**(3): 560-570.
- [72] Da Silva E S, Burrows H D, Wong-Wah-Chung P, *et al.* β -Cyclodextrin as a photostabilizer of the plant growth regulator 2-(1-naphthyl) acetamide in aqueous solution [J]. Journal of Inclusion Phenomena & Macroscopic Chemistry, 2014, **79**(3): 329-336.
- [73] 刘昆, 段晋明, 刘玉灿, 等. 不同氧化方式对 4 种常见农药的降解效果[J]. 环境工程学报, 2017, **11**(1): 78-84.
Liu K, Duan J M, Liu Y C, *et al.* Influences of different oxidation methods on degradation of four commonly used pesticides [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, **11**(1): 78-84.
- [74] 周祖飞, 蒋伟川, 刘维屏. 水溶液中 α -萘乙酸的光降解研究 [J]. 环境科学, 1997, **18**(1): 35-37, 41.
Zhou Z F, Jiang W C, Liu W P. Photolysis of α naphthaleneacetic acid in aqueous solution [J]. Environmental Science, 1997, **18**(1): 35-37, 41.
- [75] 杨亚天. 亲水凝胶共存下多菌灵的环境行为与转化归趋 [D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
Yang Y T. The effects of superabsorbent polymers on the environmental fate and transformation of carbendazim in soils [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- [76] 郭振华, 王健, 贾临芳, 等. 多菌灵在不同水环境中的残留降解动态分析——以京郊地区为例 [A]. 见: 农业环境与生态安全——第五届全国农业环境科学学术研讨会论文集 [C]. 南京: 中国农业生态环境保护协会, 2013.
- [77] 刘维屏. 农药环境化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [78] Liu W P, Gan J Y, Papiernik S K, *et al.* Sorption and catalytic hydrolysis of diethyl-ethyl on homoionic clays [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, **48**(5): 1935-1940.
- [79] Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M. Environmental organic chemistry [M]. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2016.
- [80] Cycoń M, Zmijowska A, Piotrowska-Seget Z. Biodegradation kinetics of 2,4-D by bacterial strains isolated from soil [J]. Open Life Sciences, 2011, **6**(2): 188-198.
- [81] Chong N M, Chang H W. Plasmid as a measure of microbial degradation capacity for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid [J]. Bioresource Technology, 2009, **100**(3): 1174-1179.
- [82] Sandmann E R I C, Loos M A, Van Dyk L P. The microbial degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in soil [A]. Ware G W (Ed.). Reviews of Environmental Contamination and Toxicology [M]. New York, NY: Springer, 1988, **101**: 1-53.
- [83] Olson B M, Lindwall C W. Soil microbial activity under chemical fallow conditions: Effects of 2,4-D and glyphosate [J]. Soil Biology and Biochemistry, 1991, **23**(11): 1071-1075.
- [84] Chang Y C, Reddy M V, Umemoto H, *et al.* Bio-augmentation of *Cupriavidus* sp. CY-1 into 2,4-D contaminated soil: Microbial community analysis by culture dependent and independent techniques [J]. PLoS One, 2015, **10**(12), doi: 10.1371/journal.pone.0145057.
- [85] Xu J L, Gu X Y, Shen B, *et al.* Isolation and characterization of a carbendazim-degrading *Rhodococcus* sp. djl-6 [J]. Current Microbiology, 2006, **53**(1): 72-76.
- [86] 张丽珍, 乔雄梧, 马利平, 等. 多菌灵降解菌 NY97-1 的鉴定及降解条件 [J]. 环境科学学报, 2006, **26**(9): 1440-1444.
Zhang L Z, Qiao X W, Ma L P, *et al.* Identification of a carbendazim-degrading strain and its degradation performance [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, **26**(9): 1440-1444.
- [87] Chen J, Xu L, Giesy J P, *et al.* Biodegradation of paclobutrazol by a microbial consortium isolated from industrially contaminated sediment [J]. Toxicological & Environmental Chemistry, 2010, **92**(8): 1487-1494.
- [88] 唐洁, 姚开, 贾冬英, 等. 黑曲霉 TJ-1 降解赤霉酸的条件优化及其特性研究 [J]. 四川大学学报 (工程科学版), 2012, **44**(5): 184-189.
Tang J, Yao K, Jia D Y, *et al.* Condition optimization and properties of gibberellic acid degradation by *Aspergillus niger* TJ-1 [J]. Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition), 2012, **44**(5): 184-189.
- [89] 李清平, 马丽莉, 唐洁, 等. 赤霉酸降解菌的筛选及其适宜降解条件的确定 [J]. 安徽农业科学, 2012, **40**(27): 13360-13362.
Li Q P, Ma L L, Tang J, *et al.* Screening of gibberellic acid-degrading strains and the potimization of its degradation conditions [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2012, **40**(27): 13360-13362.
- [90] Han L Z, Liu Y B, He A G, *et al.* 16S rRNA gene phylogeny and *tfdA* gene analysis of 2,4-D-degrading bacteria isolated in China [J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2014, **30**(10): 2567-2576.
- [91] Greer C W, Hawari J, Samson R. Influence of environmental factors on 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by *Pseudomonas cepacia* isolated from peat [J]. Archives of Microbiology, 1990, **154**(4): 317-322.
- [92] González A J, Gallego A, Gemini V L, *et al.* Degradation and detoxification of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by an indigenous *Deftia* sp. strain in batch and continuous systems [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2012, **66**(1): 8-13.
- [93] Han L Z, Zhao D G, Li C C. Isolation and 2,4-D-degrading

- characteristics of *Cupriavidus campinensis* BJ71 [J]. Brazilian Journal of Microbiology, 2015, **46**(2): 433-441.
- [94] Xia Z Y, Zhang L, Zhao Y, *et al.* Biodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by a new isolated strain of *Achromobacter* sp. LZ35[J]. Current Microbiology, 2017, **74**(2): 193-202.
- [95] Dai Y, Li N N, Zhao Q, *et al.* Bioremediation using *Novosphingobium* strain DY4 for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid-contaminated soil and impact on microbial community structure [J]. Biodegradation, 2015, **26**(2): 161-170.
- [96] 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.
- [97] 王玉军, 马卉, 李业东, 等. 一株高效降解菌对多菌灵的降解机理[J]. 农药, 2014, **53**(1): 49-51, 57.
Wang Y J, Ma H, Li Y D, *et al.* Degradation mechanism of a newly isolated efficient degrading bacterial strain to carbendazim [J]. Agrochemicals, 2014, **53**(1): 49-51, 57.
- [98] Wang Z C, Wang Y Y, Gong F F, *et al.* Biodegradation of carbendazim by a novel actinobacterium *Rhodococcus jialingiae* djl-6-2[J]. Chemosphere, 2010, **81**(5): 639-644.
- [99] Zhang X J, Huang Y J, Harvey P R, *et al.* Isolation and characterization of carbendazim-degrading *Rhodococcus erythropolis* djl-11 [J]. PLoS One, 2013, **8**(10), doi: 10.1371/journal.pone.0074810.
- [100] Pandey G, Dorrian S J, Russell R J, *et al.* Cloning and biochemical characterization of a novel carbendazim (methyl-1H-benzimidazol-2-ylcarbamate)-hydrolyzing esterase from the newly isolated *Nocardioide* sp. strain SG-4G and its potential for use in enzymatic bioremediation [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2010, **76**(9): 2940-2945.
- [101] 张桂山, 贾小明, 马晓航, 等. 一株多菌灵降解细菌的分离、鉴定及系统发育分析[J]. 微生物学报, 2004, **44**(4): 417-421.
Zhang G S, Jia X M, Ma X H, *et al.* Isolation, identification and phylogenetic analysis of carbendazim-degrading bacterium strain[J]. Acta Microbiologica Sinica, 2004, **44**(4): 417-421.
- [102] Fang H, Wang Y Q, Gao C M, *et al.* Isolation and characterization of *Pseudomonas* sp. CBW capable of degrading carbendazim[J]. Biodegradation, 2010, **21**(6): 939-946.
- [103] Lechner U, Türkowsky D, Dinh T T H, *et al.* Desulfotobacterium contributes to the microbial transformation of 2, 4, 5-T by methanogenic enrichment cultures from a Vietnamese active landfill[J]. Microbial Biotechnology, 2018, **11**(6): 1137-1156.
- [104] 苏赵, 胡凯弟, 朱佳雯, 等. 地衣芽孢杆菌 B-1 降解西维因的环境条件[J]. 江苏农业学报, 2018, **34**(3): 585-590.
Su Z, Hu K D, Zhu J W, *et al.* Environmental conditions of carbaryl degradation by *Bacillus licheniformis* B-1 [J]. Jiangsu Journal of Agricultural Sciences, 2018, **34**(3): 585-590.
- [105] Ditzelmüller G, Loidl M, Streichsbier F. Isolation and characterization of a 2,4-dichlorophenoxyacetic acid-degrading soil bacterium[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1989, **31**(1): 93-96.
- [106] Short K A, Doyle J D, King R J, *et al.* Effects of 2, 4-dichlorophenol, a metabolite of a genetically engineered bacterium, and 2, 4-dichlorophenoxyacetate on some microorganism-mediated ecological processes in soil [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1991, **57**(2): 412-418.
- [107] Baarschers W H, Donnelly J G, Heitland H S. Microbial toxicity of triclopyr and related herbicides [J]. Toxicity Assessment: An International Journal, 1988, **3**(2): 127-136.
- [108] 龚平, Beudert G. 多效唑的土壤微生物生态效应[J]. 环境科学, 1996, **17**(4): 36-38.
Gong P, Beudert G. Ecological effects of multi-effects-triazole on soil microbe[J]. Environmental Science, 1996, **17**(4): 36-38.
- [109] Quan X C, Ma J Y, Xiong W C, *et al.* Bioaugmentation of half-matured granular sludge with special microbial culture promoted establishment of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid degrading aerobic granules[J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2015, **38**(6): 1081-1090.
- [110] 肖文丹, 杨肖娥, 李廷强. 多菌灵在农田土壤中的降解及其影响因子研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(11): 3983-3989.
Xiao W D, Yang X E, Li T Q. Degradation of carbendazim in paddy soil and the influencing factors [J]. Environmental Science, 2012, **33**(11): 3983-3989.
- [111] Babey T, Vieublé-Gonod L, Rapaport A, *et al.* Spatiotemporal simulations of 2,4-D pesticide degradation by microorganisms in 3D soil-core experiments [J]. Ecological Modelling, 2017, **344**: 48-61.

CONTENTS

Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Urban Soils of Major Cities in China	PENG Chi, HE Ya-lei, GUO Zhao-hui, <i>et al.</i> (1)
Environmental Behaviors of Plant Growth Regulators in Soil: A Review	CHEN Liang, HOU Jie, HU Xiao-lei, <i>et al.</i> (11)
Preparation and Application of Magnetic Water Treatment Materials Based on Iron Sludge	ZENG Hui-ping, ZHAI Long-xue, LI Dong, <i>et al.</i> (26)
Meta-analysis of the Impact of Different Ozone Metrics on Total Mortality in China	RUAN Fang-fang, LIU Ji-xin, CHEN Zhi-wei, <i>et al.</i> (37)
Variation Characteristics and Potential Sources of the Mt. Haituo Aerosol Chemical Composition in Different Pollution Processes During Winter in Beijing, China	ZHAO De-long, WANG Fei, LIU Dan-tong, <i>et al.</i> (46)
Real-time Source Apportionment of PM _{2.5} and Potential Geographic Origins of Each Source During Winter in Wuhan	JIANG Shu-ning, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i> (61)
Spatiotemporal Distribution and Seasonal Characteristics of Regional Transport of PM _{2.5} in Yuncheng City	WANG Yun-tao, ZHANG Qiang, WEN Xiao-yu, <i>et al.</i> (74)
Three-dimensional Structure Variation of PM _{2.5} During Cold Front Advance in Eastern China	MOU Nan-nan, ZHU Bin, LU Wen (85)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	LI Yan-xi, XIE Dan-ping, LI Yu-qing, <i>et al.</i> (93)
Atmospheric VOCs Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Large-scale Integrated Industrial Area and Surrounding Areas in Southwest China	LI Ling, ZHANG Dan, HU Wei, <i>et al.</i> (102)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Lhasa	YU Jia-yan, HAN Yan, CHEN Mu-lan, <i>et al.</i> (113)
Variation Characteristics of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) Volume Fraction During Hangzhou COVID-19 Period	LIN Xu, YAN Ren-chang, JIN Jia-jia, <i>et al.</i> (123)
Role of Atmospheric VOCs in Ozone Formation in Summer in Shanghai Suburb	JIN Dan (132)
Characteristics of VOCs and Formation Potentials of O ₃ and SOA in Autumn and Winter in Tongchuan, China	YI Xiao-xiao, LI Jiang-hao, LI Guang-hua, <i>et al.</i> (140)
Emission Characteristics and Emission Factors of Volatile Organic Compounds from E-waste Dismantling and Recycling Processes	XIE Dan-ping, HUANG Zhong-hui, LIU Wang, <i>et al.</i> (150)
Nonlinear Response Relationship Between Ozone and Precursor Emissions in the Pearl River Delta Region Under Different Transmission Channels	WU Yong-kang, CHEN Wei-hua, YAN Feng-hua, <i>et al.</i> (160)
Characteristics of Ozone Pollution and Influencing Factors in Urban and Suburban Areas in Zibo	WANG Yu-yan, YANG Wen, WANG Xiu-yan, <i>et al.</i> (170)
Pollution Characteristics and Health Risk of Heavy Metals in Fugitive Dust Around Zhaotong City	PANG Xiao-chen, HAN Xin-yu, SHI Jian-wu, <i>et al.</i> (180)
Characteristics of Microplastic Present in Urban Road Dust	FANG Qin, NIU Si-ping, CHEN Yu-dong, <i>et al.</i> (189)
Stable Isotopes of Precipitation in the Eastern Tarim River Basin and Water Vapor Sources	SONG Yang, WANG Sheng-jie, ZHANG Ming-jun, <i>et al.</i> (199)
Characteristics and Risk Assessment of Antibiotic Contamination in Chishui River Basin, Guizhou Province, China	WU Tian-yu, LI Jiang, YANG Ai-jiang, <i>et al.</i> (210)
Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Surface Water and Groundwater in Wuding River Basin	LI Shu-jian, HAN Xiao, WANG Wen-hui, <i>et al.</i> (220)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of the Fuhe River Influenced Area, Baiyangdian Lake	CHEN Xing-hong, LI Li-qing, ZHANG Mei-yi, <i>et al.</i> (230)
Occurrence Characteristics of Microplastics in Mangrove Sediments in the Jiulong River Estuary and the Association with Heavy Metals	LIU Chang-jun, LUO Zhuan-xi, YAN Yu, <i>et al.</i> (239)
Quantitative Analysis of the Correlation Between Macrobenenthos Community and Water Environmental Factors and Aquatic Ecosystem Health Assessment in the North Canal River Basin of Beijing	HU Xiao-hong, ZUO De-peng, LIU Bo, <i>et al.</i> (247)
Analysis on the Spatial Variability Mechanism of the Characteristic Water Quality Factors of Urban River Channel Reclaimed Water	LIU Quan-zhong, PENG Ke, SU Zhen-hua, <i>et al.</i> (256)
DOM Characteristics Analysis of Surface Sediment-overlying Water in Suzhou Landscape River Course	LI Chao-nan, HE Jie, ZHU Xue-hui, <i>et al.</i> (267)
Distribution of Typical Pollutants from Rainwater Sewer Sediments in Suzhou City	YE Rong, SHENG Ming-jun, JIANG Yong-bo, <i>et al.</i> (277)
Persistent Inhibition of Ammonium Released from Contaminated Sediments Through a Modified Zeolite and Biofilm System Enhanced by Signaling Molecules	XU Jin-lan, XU Yang, LI Xiu-min, <i>et al.</i> (285)
Effects of the Three Gorges Reservoir Operation on Vertical Distribution of Chlorophyll a and Environmental Factors in Tributaries	TIAN Pan, LI Ya-li, LI Ying-jie, <i>et al.</i> (295)
Characteristic Analysis of <i>nirS</i> Denitrifying Bacterial Community in Lijiahe Reservoir During Stratification	LIANG Wei-guang, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, <i>et al.</i> (306)
Spatial and Temporal Distribution of Aerobic Denitrification Bacterial Community in Sediments of Gangnan Reservoir	ZHANG Zi-wei, CHEN Zhao-ying, ZHANG Tian-na, <i>et al.</i> (314)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metal Elements for Groundwater in the Ningxia Region of China	WANG Xiao-dong, TIAN Wei, ZHANG Xue-yan (329)
Geochemical Characteristics and Driving Factors of High-Iodine Groundwater in Rapidly Urbanized Delta Areas: A Case Study of the Pearl River Delta	LU Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i> (339)
Multimedia Distribution Characteristics and Risk Assessment of 22 PPCPs in the Water Environment of Qingpu District, Yangtze River Delta Demonstration Area	ZHANG Zhi-bo, DUAN Yan-ping, SHEN Jia-hao, <i>et al.</i> (349)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of 209 Polychlorinated Biphenyls in Dongting Lake and the Inflow Rivers	HUANG Zhi-feng, ZHENG Bing-hui, YIN Da-qiang, <i>et al.</i> (363)
Estimation of Nitrous Oxide Emission from River System Based on Water Discharge and Dissolved Nitrous Oxide Concentration	LI Bing-qing, HU Min-peng, WANG Ming-feng, <i>et al.</i> (369)
Comparison Between Tributary and Main Stream and Preliminary Influence Mechanism of CO ₂ Flux Across Water-air Interface in Wanzhou in the Three Gorges Reservoir Area	QIN Yu, OUYANG Chang-yue, WANG Yu-xiao, <i>et al.</i> (377)
Preparation of Functional Attapulgite Composite and Its Adsorption Behaviors for Congo Red	LIAO Xiao-feng, ZHONG Jing-ping, CHEN Yun-nen, <i>et al.</i> (387)
Adsorption Characteristics and Long-term Effectiveness Evaluation of Iron-nitrogen Co-doped Biochar for Secondary Water-Soluble Organic Matter	WU Chen-xi, XU Lu, JIN Xin, <i>et al.</i> (398)
Nitrification Performance of Zeolite Moving Bed Biofilm Reactor for Ammonium Wastewater Treatment	DENG Cui-lan, GUO Lu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (409)
Effect of Temperature on ANAMMOX Process in Sequencing Batch Biofilm Reactors: Nitrogen Removal Performance and Bacterial Community	WU Shan, WANG Shu-ya, WANG Fen, <i>et al.</i> (416)
Effects of Carriers on ANAMMOX Sludge Activity Recovery and Microbial Flora Characteristics	LUO Jing-wen, YANG Jin-jin, LI Shao-kang, <i>et al.</i> (424)
Spatial Distribution and Source Analysis of Soil Heavy Metals in a Small Watershed in the Mountainous Area of Southern Ningxia Based on PMF Model	XIA Zi-shu, BAI Yi-ru, WANG You-qi, <i>et al.</i> (432)
Heavy Metal Concentration Characteristics and Health Risks of Farmland Soils in Typical Pyrite Mining Area of the Central Zhejiang Province, China	CHENG Xiao-meng, SUN Bin-bin, WU Chao, <i>et al.</i> (442)
Risk Zoning of Heavy Metals in a Peri-urban Area in the Black Soil Farmland Based on Agricultural Products	WU Song-ze, WANG Dong-yan, LI Wen-bo, <i>et al.</i> (454)
Main Control Factors of Cadmium Content in Rice in Carbonate Rock Region of Guangxi Based on the DGT Technique	SONG Bo, XIAO Nai-chuan, MA Li-jun, <i>et al.</i> (463)
Inhibitory Effects of Soil Amendment Coupled with Water Management on the Accumulation of Cd and Pb in Double-Cropping Rice	LI Lin-feng, WANG Yan-hong, LI Yi-chun, <i>et al.</i> (472)
Characteristics and Health Risk Assessment of Cadmium, Lead, and Arsenic Accumulation in Leafy Vegetables Planted in a Greenhouse	DONG Jun-wen, GAO Pei-pe, SUN Hong-xin, <i>et al.</i> (481)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls in E-waste Disposal Residue-Soil-Vegetable	ZHANG Ya-ping, LÜ Zhan-lu, WANG Xian-jiang, <i>et al.</i> (490)
Soil-crop Distribution and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides on Typical Agricultural Land in Southern Leizhou Peninsula	LIANG Xiao-hui, XIE Qi-lai, ZHENG Qian, <i>et al.</i> (500)
Effects of Heavy Metal Content on Fungal Community Structure in Urban Soil	GUO Da-lu, ZHANG Jian, SHEN Si, <i>et al.</i> (510)
Effects of Long-term Fertilization on Soil Nutrient Characteristics and Microbial Resource Restrictions in a Terrace on the Loess Plateau	WU Chun-xiao, GAO Xiao-feng, YAN Ben-shuai, <i>et al.</i> (521)
Microbial Composition and Diversity in Soil of <i>Torreya grandis</i> cv. <i>Merrillii</i> Relative to Different Cultivation Years After Land Use Conversion	JIANG Ni-wen, LIANG Chen-fei, ZHANG Yong, <i>et al.</i> (530)
Effect of Combined Application of Biochar with Chemical Fertilizer and Organic Fertilizer on Soil Phosphatase Activity and Microbial Community	YANG Wen-na, YU Luo, LUO Dong-hai, <i>et al.</i> (540)
Extracellular Enzyme Stoichiometry and Microbial Metabolism Limitation During Vegetation Restoration Process in the Middle of the Qinling Mountains, China	XUE Yue, KANG Hai-bin, YANG Hang, <i>et al.</i> (550)
Effects of Biodegradable Film Raw Material Particles on Soil Properties, Wheat Growth, and Nutrient Absorption and Transportation	MIN Wen-hao, WANG Chun-li, WANG Li-wei, <i>et al.</i> (560)
Effects of Stalk Incorporation on Soil Carbon Sequestration, Nitrous Oxide Emissions, and Global Warming Potential of a Winter Wheat-Summer Maize Field in Guanzhong Plain	WAN Xiao-nan, ZHAO Ke-yue, WU Xiong-wei, <i>et al.</i> (569)