◆ 综述与进展 ◆

咪唑啉酮类除草剂残留污染修复研究进展

徐从玲，杨 勇，鞠 超，郑永权，张清明*

（青岛农业大学植物医学学院，山东省植物病虫害绿色防控工程研究中心，青岛 266109）

摘要：咪唑啉酮类除草剂是用于防治一年生禾本科杂草及阔叶类杂草的高效、广谱性除草剂，但其在土壤中不易降解，残留期长，易对后茬作物产生药害，也会对土壤和水环境中非靶标生物产生不同程度的毒性效应。因此，控制及修复咪唑啉酮类除草剂污染对于环境及粮食安全具有重要意义。本文综述了国内外咪唑啉酮类除草剂污染修复的方法，探究了各种消除咪唑啉酮类除草剂污染修复技术的机制、影响因素及优缺点，并对未来发展方向进行了展望。该研究对咪唑啉酮类除草剂污染的高效修复提供了科学参考。

关键词：咪唑啉酮类除草剂；残留污染；修复技术；修复机制

中图分类号：TQ 457 **文献标志码：**A doi：10.3969/j.issn.1671-5284.2023.05.005

Research Progress in Remediation of Imidazolinone Herbicide Residues

XU Congling, YANG Yong, JU Chao, ZHENG Yongquan, ZHANG Qingming*

(College of Plant Health and Medicine, Qingdao Agricultural University, Shandong Engineering Research Center for Environment-Friendly Agricultural Pest Management, Qingdao 266109, China)

Abstract: Imidazolinone herbicide is a kind of efficient and broad-spectrum herbicide used to control annual gramineous weeds and broad-leaved weeds. However, imidazolinone herbicide is not easy to degrade in soil, and has a long residual period, which is easy to cause injury to subsequent crops, and also produce different degrees of toxic effects on non-target organisms in soil and water environment. Therefore, it is of great significance to control and repair imidazolinone herbicide contamination for environment and food security. In this paper, the remediation methods of imidazolinone herbicide contamination at home and abroad were reviewed, and the mechanisms of various remediation techniques to eliminate imidazolinone herbicide contamination were explored. The influencing factors, advantages and disadvantages were discussed, and the future development direction was prospected. This paper provides scientific reference for efficient remediation of imidazolinone herbicide contamination.

Key words: imidazolinone herbicide; residual contamination; remediation technique; remediation mechanism

咪唑啉酮类除草剂是20世纪80年代初美国氰胺公司研发的一种乙酰乳酸合成酶抑制剂除草剂，因其具有广谱、高效、选择性强等特点而被广泛应用于大豆、花生、甘蔗等旱地作物杂草防治[1]。咪唑啉酮类除草剂目前主要有6个商品化产品：咪唑乙烟酸（imazethapyr）、甲氧咪草烟（imazamox）、咪唑烟酸（imazapyr）、甲基咪草烟（imazapic）、咪草酯（imazamethabenz-methyl）和咪唑喹啉酸（imazaquin），其中咪唑乙烟酸和甲氧咪草烟使用最为广泛。由中国农药信息网（http://www.icama.org.cn/）查询，截止到2022年底咪唑啉酮类除草剂的登记药剂共有5个，分别是咪唑乙烟酸、甲氧咪草烟、甲基咪草烟、咪唑烟酸、咪唑喹啉酸，其中登记种类最多的是咪唑乙烟酸，共79种，其他药剂分别是25、24、16、4种。该类除草剂可以被杂草的根和叶吸收，通过韧皮部和木质部运输积累在植物的分生组织内，通过抑制

收稿日期：2023-03-06
基金项目：国家自然科学基金项目（32372593，32202364）；青岛农业大学研究生创新计划项目（QNYCX21045）
作者简介：徐从玲（1997—），女，山东莒县人，硕士研究生，研究方向为农药污染修复。E-mail：Xucling00@163.com
通信作者：张清明（1978—），男，山东博兴人，博士，教授，从事农药残留与污染修复研究。E-mail：qmzhang@qau.edu.cn

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

乙酰羟基丁酸合成酶或乙酰乳酸合成酶的活性从而影响蛋白质和DNA的合成，抑制植物细胞分裂和生长，使植物生长受限，甚至植株死亡[2]。

咪唑啉酮类除草剂的半衰期较长，其中咪唑乙烟酸、甲基咪草烟和咪唑烟酸的平均半衰期分别为90、120 d和142 d[3]。该类除草剂不易挥发和降解，在长期反复使用的情况下，土壤中的残留时间和浓度逐渐增强，对后茬敏感作物产生药害，造成减产或死亡。有研究测定了咪唑啉酮类除草剂对后茬作物生长的影响，发现若上一茬作物施用一定量的咪唑啉酮类除草剂，其土壤中的农药残留会对多种轮作后茬作物如甜菜、辣椒、玉米、小麦、大豆等造成损害[4-5]。陈旭艳等[6]研究发现在施用甲氧咪草烟的土地上，两年内种植的作物都会产生不同程度的药害，小麦和燕麦的“安全间”混作都需要540 d的间隔期。咪唑啉酮类除草剂的长期使用除产生药害，影响后茬作物的生长之外，农业的种植模式因打破了原有的轮作模式而受到影响，造成长期重茬，并使种植作物的其他病虫害发生率明显提高，作物的产量和品质也相应降低。另外，咪唑啉酮类除草剂对土壤和水中非靶标生物也具有毒性效应。多项研究发现在稻田和实验室中暴露于咪唑乙烟酸和甲基咪草烟下的鲤鱼明显表现出乙酰胆碱酯酶活性的改变以及随着组织氧化应激的发展而发生的代谢和氧化变化。当咪唑乙烟酸的浓度和暴露时间达到一定的限度时，青蛙和蝌蚪都出现不同程度的肝体指数下降，肝脏中蛋白质羰基含量，循环红细胞中微核和遗传损伤指数增加[7-10]。暴露于咪唑啉酮类除草剂的非靶标植物绿藻、莴苣等也会产生细胞增殖紊乱、有丝分裂染色体异常等现象[11]。除此之外，连续2年施用咪唑乙烟酸的土壤的微生物量和总磷脂肪酸均显著高于其他土壤，其中细菌、真菌、革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌的总磷脂脂肪酸明显高于其他样品，土壤微生物的丰度和群落结构发生改变[12-13]。当甲基咪草烟与毒死蜱1∶1混用时，联合毒性增长1 100多倍，对土壤的呼吸抑制作用显著增加[14]。

因此，采取适当措施消除咪唑啉酮类除草剂在土壤中的残留，降低对后茬敏感作物的影响是非常有必要的。国内外的研究表明，农药污染土壤修复技术主要有生物修复、物理修复、化学修复[15]。为此，本文对咪唑啉酮类除草剂残留污染修复的研究进展进行了综述，为咪唑啉酮类除草剂在土壤环境中的高效降解提供信息和研究思路。

1　生物技术修复咪唑啉酮类除草剂残留污染的途径、作用机制及影响因素

1.1　生物技术修复咪唑啉酮类除草剂残留污染进展

生物修复又称生物治理，是指利用生物的生命代谢活动吸收、降解、转化环境中的污染物，使受污染的环境得到改善[16]。按照生物种类可以划分为微生物修复、植物修复、动物修复[17]。微生物修复咪唑啉酮除草剂污染是目前主要的生物修复手段，表1中列举了不同种类的咪唑啉酮类除草剂降解菌株类别、来源、最适降解条件和降解率。可以发现目前分离的降解菌主要为细菌，包括丙酸杆菌属（*Propionibacterium*）、海球菌属（*Marinococcus*）、酸单胞杆菌属（*Acidomonas*）、拜叶林克氏菌属（*Beijerinckia*）等；除细菌以外，曹知平等[27]研究发现真菌中曲霉属黑曲霉对咪唑乙烟酸具有修复能力，在以咪唑乙烟酸为唯一碳源的基础盐培养液中，当咪唑乙烟酸初始浓度为200 mg/L，培养温度为25～35℃，pH为5～7，接种量（*V*/*V*）≥2%时，8 d内降解率可达72.5%。

然而随着农药类型和农田情况的不断发展与变化，环境中咪唑啉酮类除草剂的残留变得复杂。以上菌株均只针对单一种类的除草剂具有高效的降解能力，对其他农药的降解效率都不高。但也有个别微生物对咪唑啉酮除草剂均表现出较好的降解效果，如Huang等[29]分离出的假单胞菌（*Pseudomonas* sp.）IM-4不仅对咪唑乙烟酸有高的降解率，对甲氧咪草烟、甲基咪草烟、咪唑烟酸都有比较高的降解效率，在4 d内的降解率均达到了60%及以上。大量研究证明，土壤微生物对土壤中农药的降解具有明显效果，对有机污染物的残留修复具有重大意义。

植物修复主要通过植物吸收、植物提取、植物挥发、根系分泌物同根际微生物联合修复环境中污染物残留[30-32]。植物修复技术具有明显的优点，一方面它可以应用于空气、地表水、地下水、土壤中的污染物的修复；另一方面除了可以清除无机污染物如重金属等，也可以清除有机污染物如农药等。植物修复技术具有广泛的适用性，且成本低，技术难度小，生态价值和成本效益较高，更容易被大众接受。目前利用植物作为修复剂进行咪唑啉酮类除草剂修复的研究还相对较少，如Galon等[33]在探究不同种类的植物对咪唑啉酮类除草剂的修复潜力时发现，咪唑烟酸和甲基咪草烟的混合毒力要高于咪唑乙烟酸和甲基咪草烟的混合毒力。试验植物中耐受性

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

较强的是箭筈豌豆（*Vicia sativa*）、多花黑麦草（*Lolium multiflorum*），这两种植物对以上两种混合药剂都表现出较强的耐性，可作为植物修复剂的最佳选择。百脉根（*Lotus corniculatus*）和白车轴草（*Trifolium repens*）的耐受性处于中等水平，欧洲油菜（*Brassica napus*）、高羊茅（*Festuca arundinaceae*）表现出对除草剂的不耐受性。Souto等[34]将不同品种的植物分为夏季和冬季两组，夏季组中的矮刀豆（*Canavalia ensiformis*）对土壤中不同污染水平之下的咪唑乙烟酸、咪唑烟酸、甲基咪草烟3种除草剂的去除率均超过98%，大豆（*Glycine max*）的去除率为96%。冬季组中的白车轴草和百脉根组合的根际土壤平均去除率达到了97%，箭筈豌豆根际土壤中的除草剂减少了94%，同样表现出较强的修复潜力。虽然植物修复被认为是一种成本低廉、环境友好型的修复方法，利用植物及其相关菌群净化水、土壤中的农药残留已经取得不少的成功，但在高污染区对污染物的耐受程度、修复能力等都将受到限制。除此之外，修复周期有时需要几年甚至更久，因此在早期阶段很难评估是否成功[35]。

表 1　可降解咪唑啉酮类除草剂的微生物种类、来源及其降解特性

除草剂	微生物	来源	降解条件及降解率	参考文献
甲氧咪草烟	鲍氏不动杆菌（*Acinetobacter baumannii* IB5）	土壤	37℃，pH 7.0，400 mg/L，48 h：98.6%	[18]
	烟曲霉（*Aspergillus fumigatus* Jx02、Jx06）	土壤	30℃，pH 7.0，50～400 mg/L，3.5 d，＞95%	[19]
咪唑乙烟酸	哈夫尼希瓦菌（*Shewanella decolorationis* P14）	药厂排污口污泥	30℃，pH 6.0，100 mg/L，5 d：92.0%	[20]
	大宫链霉菌（*Streptomyces omiyaensis* S181）	土壤	30℃，pH 7.0，200 mg/L，5 d：84.0%	[21]
	荧光假单胞杆菌（*Pseudomonas fluorescens* qsun-1）	菌株诱变	28℃，pH 6.0，100 mg/L，72 h：88%	[22]
	拜叶林克氏菌（*Beijerinckia* sp. P310-1）	药厂排污口污泥	28℃，pH 6.0，100 mg /L，5 d：＞80%	[23]
	短密木霉（*Trichoderma brevicompactum*）	药厂排污口污泥	25℃，pH 8.0，100 mg/kg，7 d：78.4%	[24]
	表皮短杆菌（*Brevibacterium epidermidis* IM9603）	土壤	26.2℃，pH 5.5，50 mg/L，7 d：＞90.0%	[25]
	粪产碱菌（*Alcaligenes faecalis* P2）	药厂排污口污泥	30℃，pH 7.0，100 mg/kg，2 d：87.8%	[26]
	曲霉属真菌黑曲霉（*Aspergillus niger* LZ1）	土壤	30℃，pH 7.0，200 mg/L，8 d：72.5%	[27]
咪唑烟酸	荧光假单胞菌Ⅱ型（*Pseudomonas fluorescenes* biotype Ⅱ ZJX-5）	土壤	30 ℃，pH较高，100 mg/L，5 d：89.4%	[28]
甲基咪草烟 甲氧咪草烟 咪唑烟酸 咪唑乙烟酸	假单胞菌（*Pseudomonas* sp. IM-4）	土壤	4 d内的降解率均达到了60%及以上	[29]

1.2　生物技术修复咪唑啉酮类除草剂残留污染的作用机制

酶促反应是微生物降解农药的首要机制，微生物通过利用本身的酶系将农药作为唯一的碳源分解成无毒或毒性较小的物质[36]。氧化作用和还原作用作为酶促反应中的重要组成部分，如Liu等[18]在研究中根据降解产物推测出甲氧咪草烟的降解中间体经历了氧化还原反应，最终生成了毒性较弱的4种产物。其降解途径推测：甲氧咪草烟咪唑环部分的C-N键断裂开环，产生中间产物**1**（$C_{15}H_{21}N_3O_4$），继续脱去氨基甲酰基形成中间体**2**（$C_{14}H_{18}N_2O_3$）；将中间体**2**吡啶环上的羧基还原成醛基，得到产物**a**（$C_{14}H_{18}N_2O_2$）；由产物**a**的C=N双键水解形成羧基，得到产物**b**（$C_9H_9NO_4$）；羟基取代产物**b**吡啶环上的甲氧基后生成产物**c**（$C_8H_7NO_4$）；最后产物**c**脱羧形成产物**d**（$C_7H_7NO_2$）（图1）。

植物对于污染物的作用多种多样（图2），可以通过将污染物固定、储存在植物根际来降低污染物的生物利用度，阻止污染物向深层土壤或地下水中扩散，进而达到修复的作用，这个过程称为植物固定。除此之外，植物提取和植物降解也是较为重要的修复途径，通过利用植物将土壤中的污染物提取、转移、积累到植物的地上部分，在植物的体内被分解成无毒或毒性较小的成分，从而从植物组织的表面挥发。植物大多数的营养成分都集中在植物的根系，因此会有较多的微生物，尤其是根表面1～3 mm的地方，微生物在根际区和根系土壤中的差别很大，一般为5～20倍，有的高达100倍，其中一些微生物可以与植物相结合促进污染物的降解、矿化[37]。但有机物在植物体内的形态较难分析，形成的中间代谢物也较复杂，很难观察其在植物体内的转化[38]。植物修复在物种选择上存在一定的难度，除了要求植物耐受度高以外，植物根系分布、植物的生物量及收获后植物生物量的处理都需要考虑。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

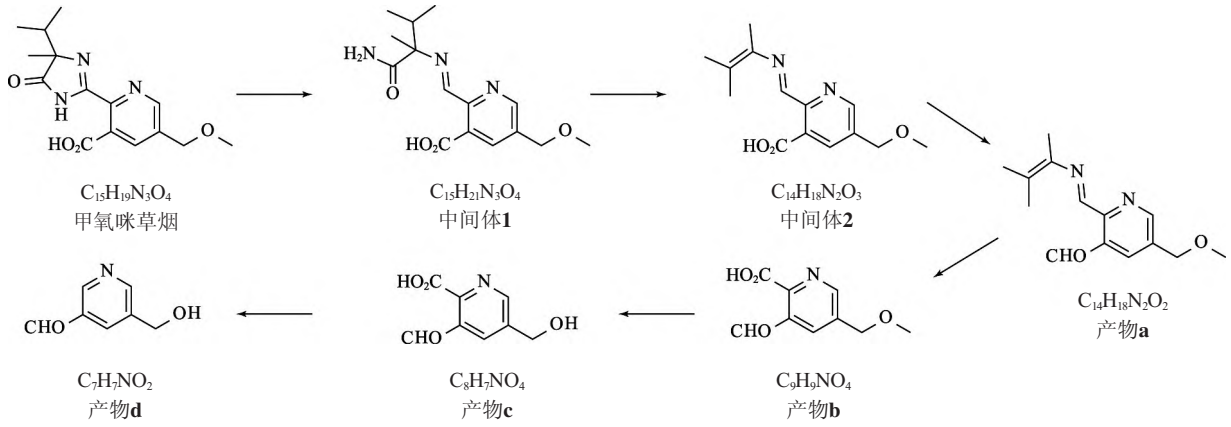

图 1　甲氧咪草烟的降解途径[18]

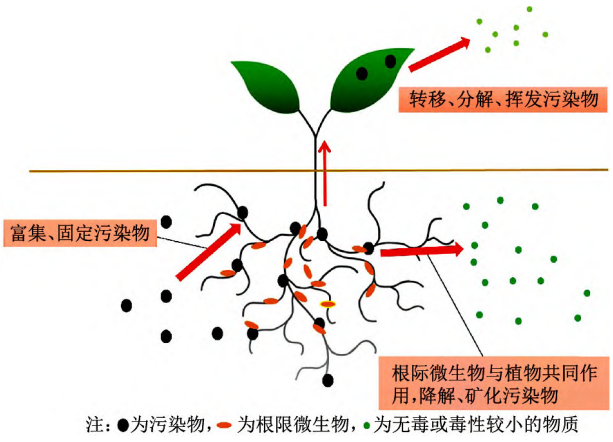

图 2　植物修复降解机制

1.3　生物技术修复咪唑啉酮类除草剂污染的影响因素

利用生物技术就是通过利用微生物或通过种植修复性植物进而改变土壤微生物的成分、比例来达到污染修复的目的。在整个过程中除了生物本身的影响之外，还受到外界环境等因素的影响。

1.3.1　生物自身的影响

因土壤中适宜的生活环境，微生物的种类和数量非常可观。微生物降解除草剂的能力会随着菌株种类和生长环境的变化而产生差异。此外，微生物的接种量、生物活性等是影响降解能力的重要因素。臧海莲等[23]研究分离出的拜叶克林氏菌属的菌株P310-1在28℃，pH值为6，NaCl浓度为0.05 g/L，当接种量为5%时，该菌株在含100 mg/L咪唑乙烟酸的无机盐基础培养液中培养5 d后，可使咪唑乙烟酸降解80%以上。杨鑫[39]从甲氧咪草烟药害土壤中分离出23株降解菌，其中降解细菌IB1-8在48 h内对甲氧咪草烟的降解率达到了92.46%，降解真菌IF1-6在7 d内对甲氧咪草烟的降解率仅为20.11%，真菌的降解效率明显低于细菌。

1.3.2　农药的影响

底物的化学结构与浓度同样决定了微生物的降解能力。Huang等[29]研究发现不同底物对微生物的降解效率影响明显，当咪唑乙烟酸作为唯一碳源时，假单胞菌IM-4的降解率7 d内约73.4%；当以甲基咪草烟作为唯一碳源时，在相同条件下4 d内的降解率高达81.2%。底物浓度的影响不容小觑，低浓度底物主要作为可利用物质供菌体生长，而高浓度的除草剂在反应过程中易产生有毒中间体对微生物产生毒害作用，严重影响了微生物的活性和降解能力[40]。由此可见，根据底物的种类选择适合的微生物进行修复可有效提高降解率。

1.3.3　温度和pH的影响

生物修复农药污染的方式有酶促与非酶促两种。大部分的生物降解除草剂的方式主要是酶促反应，通过植物或微生物本身的酶，并且将除草剂作为唯一的碳源，经过一系列反应将除草剂分解成更小的分子[41]。丁伟等[42]研究分离出降解咪唑乙烟酸碱菌属的高效降解菌在72 h内对500 mg/L的咪唑乙烟酸降解率达到90%以上，25℃和30℃条件下，降解菌对咪唑乙烟酸的降解效率较高。微生物修复受温度条件影响较大，当温度过高或过低时，酶活性受到抑制甚至变性失活，影响除草剂的降解能力。

不同微生物种群的生长环境受pH的影响各不相同，过酸过碱都会影响微生物的生活环境，多数细菌在pH值5～7的条件下生长更加适宜。研究表明，咪唑啉酮类除草剂呈负电荷，当土壤中pH＞6.5时，有机质吸附除草剂的能力减弱，呈现游离状态易被植物、微生物降解[43]。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2　物理技术修复咪唑啉酮类除草剂残留污染的途径、作用机制及影响因素

2.1　物理技术修复咪唑啉酮类除草剂残留污染修复进展

物理修复法是采用一定的技术和手段，将污染物从土壤中分离出来使土壤恢复可利用价值的方法[44]。根据污染物种类的不同，物理修复的技术手段各不相同，如针对土壤中挥发性有机污染物的土壤蒸汽浸提修复技术[45]、处理污染物种类广谱且无二次污染的热脱附技术[46]、着重修复土壤中重金属积累或重金属复合污染的固定或稳定化土壤修复技术[47]、对有机污染物和无机污染物都具有吸附效果的生物炭修复技术[48]等。目前，利用生物炭修复咪唑啉酮类除草剂残留污染成为了研究热点。

生物炭是生物质衍生的一种高碳含量的材料，是热解过程中能量产生的副产品[49]。研究表明生物炭可以通过其微孔结构、高比表面积、异质表面化学和高离子交换容量作为土壤改良剂来改善土壤理化性质[50-51]。生物炭具有较高的吸收和保留水、矿物质、气体以及各种可溶物质的能力，常常可为土壤微生物提供多样化的能量、水分和营养资源，同时生物炭的微孔结构也可为微生物提供适宜的栖息地[52]。生物炭作为一种新型的可再生利用的吸附材料，因具有价格低廉，来源广泛，吸附效果好等特点成为目前有机农药污染修复较为理想的选择，目前多种生物炭对水中或土壤环境中的有机农药的吸附潜力已得到证实[53-54]。Yavari等[55-56]选用了以棕榈壳和稻壳生物质作为生物炭原料修复咪唑啉酮类除草剂污染，首先通过调整生物炭的合成变量，利用响应面法对生物炭的有机碳含量、阳离子交换容量、比表面积和孔隙体积等参数进行优化，发现热裂解温度对生物炭的影响最大。当棕榈壳和稻壳的热裂解温度达到300℃，加热速率为3℃/min，保留时间分别为1 h和3 h时，生物炭的吸附性能达到最大限度。利用不同条件对生物炭材料改性进而优化生物炭的各项参数的研究日益增加，研究表明在氮气环境中利用壳聚糖修饰生物炭，使其总表面积减少、阳离子交换能力提高，显著提高了对咪唑啉酮类除草剂的吸附效果[57]。王亮等[58]利用大豆秸秆作为原材料制备生物炭，在700℃的热解温度下，加热速率为10℃/min，保留时间分别为2 h，同时利用酸、碱、氨基修饰和铁磁化4种方法对其进行改性。研究发现在pH值为2～4的酸性环境中，生物炭的吸附效果较好；相对于其他3种方法，铁磁化改性大豆秸秆生物炭对咪唑乙烟酸具有更好的吸附性能，吸附符合准一级动力学模型和Langmuir模型，且Langmuir模型拟合结果表明，其对咪唑乙烟酸的最大吸附量可达338.785 mg/g；与未添加生物炭相比，添加1%铁磁化改性的大豆秸秆生物炭对土壤咪唑乙烟酸吸附量提高了2.37倍。

相比较于其他修复技术，利用更加经济、环保的生物炭技术降低污染物的生物利用度更容易被大众接受。不足之处在于：一方面由于生物炭的周期性，在短时间内很难对生物炭的修复效果进行评价；另一方面生物炭修复是否将咪唑啉酮类除草剂真正有效的降解仍旧值得考虑。

2.2　物理技术修复咪唑啉酮类除草剂残留污染的作用机制

生物炭具有原料来源丰富，制备工艺相对简单，比表面积和孔隙率较高，吸附能力强等特点，成为一种高效廉价的吸附剂，在土壤和水体中有机污染物控制方面具有巨大潜能。有研究总结了近几年不同种类生物炭材料吸附不同农药的作用机制，研究表明不同的生物炭因其在物理化学性质上的差异而具有不同吸附行为[59-60]。生物炭对污染物的吸附主要分为化学吸附和物理吸附，吸附作用主要分为π-π相互作用、H键、孔隙填充和疏水作用等（图3）。Yavari等[61]利用棕榈壳和稻壳生物炭吸附土壤中残留的咪唑乙烟酸时，发现吸附等温线符合Freundlich方程且吉布斯自由能为负值，此时生物炭主要进行物理吸附。而王亮等[58]发现大豆秸秆生物炭及碱、铁磁化改性生物炭对咪唑乙烟酸的吸附更符合Langmuir等温吸附模型，呈现单层均质吸附。

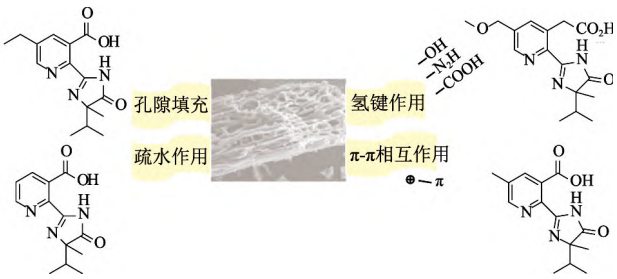

图 3　生物炭吸附农药机理

吸附法是大多数修复方法中最简单、最有效、应用最广泛的技术。因生物炭的理化性质可调，越来越多的研究致力于生物炭对有机污染物的去除。利用生物炭去除土壤中咪唑啉酮类除草剂残留时也取得了巨大的成效，但是目前关于生物炭对咪唑

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

啉酮类除草剂的吸附机制研究较少，其吸附机理还不够明确，仍需要进一步研究。

2.3 利用物理技术修复咪唑啉酮类除草剂污染的影响因素

生物炭的制备中，许多有机资源包括农业残余物、森林残余物、牲畜粪便、烹饪废物、工业生物废物、城市生物废物和动物尸体等都可作为生物炭的原材料。生物炭的热解通常分为快速热解和慢速热解[62]。随着研究的进展，传统的生物炭吸附能力有限，改性生物碳逐渐成为生物炭修复领域的重要研究内容，而改性方法也成为了继生物炭原材料和热解温度之后影响生物炭结构和吸附能力的主要因素。

2.3.1 生物炭原料的影响

生物炭原材料的种类影响其产量、灰分、元素含量、比表面积、孔隙度等性质，这些性质会改变生物炭的阳离子交换能力、吸附能力等，进而决定生物炭的吸附效果[63]。Yavari等[64]在相同热解条件下利用棕榈壳和稻壳生物质制备生物炭，研究两种不同原材料的生物炭对咪唑啉酮类除草剂的修复效果，通过比较发现稻壳生物炭的产量、比表面积、孔隙半径等均高于棕榈壳生物炭，吸附效果也明显优于棕榈壳。除此之外，棕榈壳生物炭高含量的灰分容易堵塞微孔，导致表面积降低。稻壳、秸秆等农业残留物中因含有大量的纤维素和木质素，在热解过程中分解成较小的分子，使秸秆生物炭中的O/C和H/C较低，木质素的热稳定性保持了孔隙结构，因此具有更高的比表面积和孔隙率[65]。生物炭的原料广泛，通过对众多原料进行实验比较，筛选出吸附效率高的材料是有效去除污染物的方法之一。

2.3.2 热解条件的影响

生物炭的热裂解温度的范围一般在300～700℃，其也是影响生物炭表面的物理化学性质和结构以及表面吸附能力的关键因素。Yavari等[55]研究评价了3个热解变量（温度、升温速率和保留时间）条件下所制备的稻壳和棕榈壳生物炭对去除土壤中咪唑啉酮类除草剂能力的影响。研究发现，当温度降低到300℃，保留时间分别为1 h和3 h，升温速率3℃/min时，为两种生物炭吸附去除咪唑啉酮类除草剂的最佳条件。此时棕榈壳生物炭的阳离子交换容量值、极性指数等理化性质均优于稻壳生物炭，具有较高的表面极性，对极性除草剂的吸附效果较好。生物炭具有极强的可调性，改变生物炭的热解条件也是改变生物炭对有机污染物吸附效率的有效途径。

2.3.3 改性方法的影响

传统方法制备的生物炭理化性质不稳定，其表面带负电导致阴离子交换量不高，吸附不稳定，容易分解释放污染离子而造成二次污染。生物炭主要通过物理活化方法、酸、碱、金属离子、电化学辅助金属离子、微生物、有机化合物等方法进行改性，通过改变生物炭比表面积、官能团、孔隙率等来增强生物炭的吸附能力[66]。

在咪唑啉酮类除草剂污染修复研究中，利用酸、碱、金属离子等方法进行生物炭改性较为常见。Kaur等[67]探讨了未经处理、化学处理、热处理和化学热处理的稻壳生物炭对水中咪唑乙烟酸和甲氧咪草烟的吸附效果。研究发现，与未改性生物炭相比，化学和热改性生物炭的表面积增加了10倍，由原来的16.164 m^2/g增加到160.956 m^2/g，孔径与孔隙体积也均有不同幅度的增加，吸附能力明显优于未改性生物炭。相同的生物质原料经过不同的改性处理可以表现不同的特性，对生物炭进行改性可以显著提高其活性，增加其在农药污染环境修复中的应用潜力。

3 化学技术修复咪唑啉酮类除草剂残留污染的途径、作用机制及影响因素

3.1 化学技术修复咪唑啉酮类除草剂残留污染进展

利用化学技术修复有机污染物也是社会关注的热点。咪唑啉酮类除草剂的化学修复主要通过利用光催化剂如溶胶-凝胶法包覆氧化钛、利用合成纤维和溶胶-凝胶法在玻璃和无纺布纸包覆TiO_2、通过$TiCl_4$水解Q-TiO_2颗粒的胶体溶液、金属有机化学负载的微纤维TiO_2等增强降解效率[68]。El Madani等[69]以TiO_2作为光催化剂进行咪唑乙烟酸降解试验，使用了Millennium PC500（100%锐钛矿）和Degussa P25（80%锐钛矿，20%金红石）两种类型的TiO_2，研究发现不同类型的二氧化钛的降解效率不同，且随着TiO_2-PC500剂量的增加，咪唑乙烟酸降解率也逐渐提高。El Madani等[69]也比较了载体对农药降解的影响，发现以浆液为负载体降解的效率高于无纺布纤维素纸，在无纺布纤维素纸上涂覆TiO_2降解咪唑乙烟酸所需的时间是浆液的两倍。然而化学修复中所添加的催化剂是否会造成二次污染以及其原子经济性仍然是制约化学修复实际应用的主要限制因素。化学修复具有高效、快速的特点，能在相对较

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

短的时间内将有机污染物降解，但成本高，工作量较大，容易造成二次污染同样是不可忽视的问题。因此相比较于生物修复，物理和化学修复更适用于农药残留浓度较高的土壤，如农药场地污染修复等[70]。

3.2　化学技术修复咪唑啉酮类除草剂残留污染的作用机制

Bougarrani等[71]采用化学共沉淀法利用CaxMnOy层封装TiO_2粒子制备了CaxMnOy-TiO_2异质结构。在紫外-可见和可见光照射下对咪唑烟酸进行光催化降解，并确定了4条相应的降解途径和反应中间体。首先，咪唑烟酸吡啶环脱羧形成产物**1**；随后产物**1**芳香环连续羟基化反应，生成了产物**2**；咪唑环和氮的质子化反应遭到破环后，脂肪链进行连续的去甲基化反应，产生了产物**3**；途径2中，咪唑烟酸经过羟基化和连续的去甲基化形成了产物**4**；在产物**4**的咪唑环上进一步去甲基化和去羟基化得到产物**5**，咪唑环和吡啶环之间的C-C键分裂形成了产物**6**、**7**；羟基自由基攻击导致吡啶和咪唑环之间的键断裂，随后与CO_2反应，生成产物**8**、**9**，而产物**4**羟基化后产生了产物**10**（图4）。该途径主要以咪唑烟酸的阴离子形式存在，验证了CaxMnOy-TiO_2存在下咪唑烟酸的降解途径。

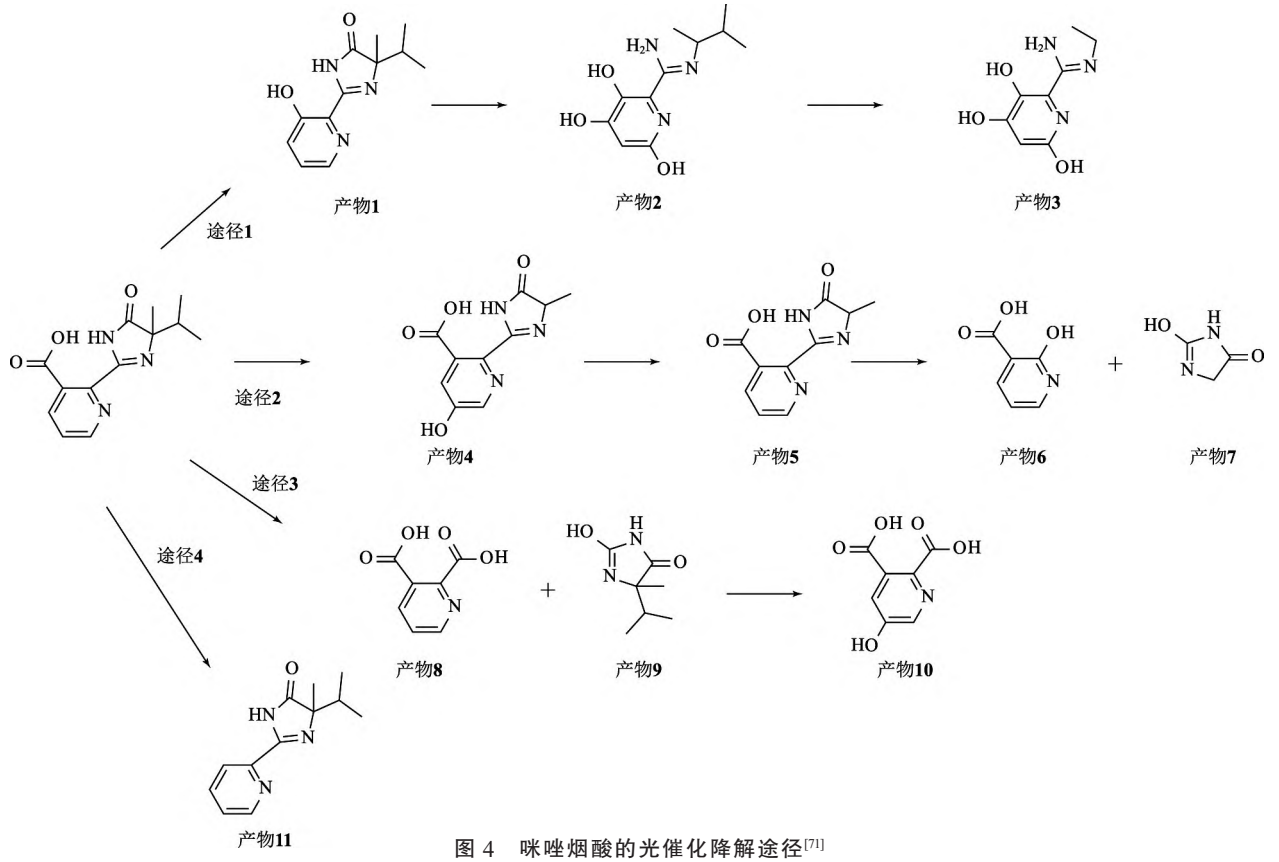

图 4　咪唑烟酸的光催化降解途径[71]

3.3　利用化学技术修复咪唑啉酮类除草剂污染的影响因素

通过使用光催化剂来增强光降解效率是咪唑啉酮类除草剂污染修复的主要化学手段。在众多光催化材料中，不同种类光催化剂的降解能力不同，锐钛矿型TiO_2是目前公认最有效半导体催化剂之一，其具有光活性高，化学性质稳定，价廉无毒，可以有效吸收太阳光谱中弱紫外辐射等优点[72]。然而，原始TiO_2的催化效果具有一定的局限性，对其进行化学修饰或改性是提高催化效率的主要手段之一。如Ismail等[73]利用H_2WO_4对TiO_2改性合成了WO_3-TiO_2复合材料。在紫外光照下，3% WO_3-TiO_2纳米复合材料可以在120 min内完全降解咪唑烟酸除草剂，光子效率高达8%；在可见光光照下，0.5% WO_3-TiO_2纳米复合材料是最佳的光催化剂，其光催化效率可达46%。由此可见，通过对TiO_2改性以提高其催化活性，增强其催化效果已成为必然趋势。

4　小结与展望

长残效除草剂的长期使用会使土壤存在农药污染风险，尤其与敏感作物交替轮作时，作物的安全性受到严重威胁。本研究主要介绍了微生物、植

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

物、物理、化学方面对咪唑啉酮类除草剂污染的修复技术以及国内外在该领域的研究现状，综合分析了不同修复手段的作用机制以及影响因素。

目前各种咪唑啉酮类除草剂污染修复技术大多数还停留在实验室阶段，还需进行大量的基础性工作。各种修复技术都存在着优劣，能否投入田间并产生客观的经济和社会效益仍旧是较为重要的问题。生物修复经济环保、不易破坏生态系统，在农药残留浓度较低的农田土壤修复中占据较大的优势，但几年甚至更久的修复周期仍旧是制约生物修复的重要影响因素。物理化学修复周期短，效果显著，高成本且易产生二次污染，更适用于农药场地污染修复。

单一方法往往具有局限性，只适用于有限类型的土壤和污染物，几种方法的组合应用具有更广的适用范围、更高的效率、更好的经济效益。有研究发现当生物和电动力学方法（电渗透、电迁移、电泳和电解）结合后促进了水、微生物、营养物质和有机污染物的运输，克服了生物修复周期长、降解缓慢的缺点[73]。虽然不同修复方法的组合也有成本增加等问题，但不可否认的是，它为高效降解土壤中有机污染物提供了新型的可行方法，是极具发展前景的研究方向。越来越多的研究证实现有技术的有效整合或有助于开发新型高效的修复技术，在未来有机污染土壤修复中具有广阔的应用前景。因此，如何高效、安全、低成本地降解咪唑啉酮类除草剂在土壤中的残留，延缓或消除其对后茬作物的影响，对控制农田咪唑啉酮类除草剂污染和生态环境安全具有重要的意义。

参考文献

[1] TAN S, EVANS R R, DAHMER M L, et al. Imidazolinone-tolerant crops: history, current status and future[J]. Pest Management Science: Formerly Pesticide Science, 2005, 61(3): 246-257.

[2] KRAEMER A F, MARCHESAN E, AVILA L A, et al. Destino ambiental dos herbicides do grupo das imidazolinonas: revisão[J]. Planta Daninha, 2009, 27: 629-639.

[3] SHANER D L. Herbicide handbook[M]. Champajgn: Weed Science Society of America, 2014.

[4] 苏旺苍. 甲咪唑烟酸残留对后茬作物的影响及土壤修复研究[C]//中国植物保护学会杂草学分会, 湖南省农业科学院, 湖南农业大学, 湖南人文科技学院第十一届全国杂草科学大会论文摘要集. 2013: 101.

[5] ALISTER C, KOGAN M. Efficacy of imidazolinone herbicides applied to imidazolinone-resistant maize and their carryover effect on rotational crops[J]. Crop Protection, 2005, 24(4): 375-379.

[6] 陈旭艳, 葛宝坤, 常春艳. 咪唑啉酮类除草剂环境行为研究进展[J]. 精细化工中间体, 2010, 40(2): 1-6.

[7] MORAES B S, CLASEN B, LORO V L, et al. Toxicological responses of *Cyprinus carpio* after exposure to a commercial herbicide containing imazethapyr and imazapic[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2011, 74(3): 328-335.

[8] PÉREZ-IGLESIAS J M, SOLONESKI S, NIKOLOFF N, et al. Toxic and genotoxic effects of the imazethapyr-based herbicide formulation Pivot H® on montevideo tree frog *Hypsiboas pulchellus* tadpoles (Anura, Hylidae)[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 119: 15-24.

[9] PÉREZ-IGLESIAS J M, BRODEUR J C, LARRAMENDY M L. An imazethapyr-based herbicide formulation induces genotoxic, biochemical, and individual organizational effects in *Leptodactylus latinasus* tadpoles (Anura: Leptodactylidae)[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27: 2131-2143.

[10] PÉREZ-IGLESIAS J M, FANALI L Z, FRANCO-BELUSSI L, et al. Multiple level effects of imazethapyr on *Leptodactylus latinasus* (Anura) adult frogs[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2021, 81(3): 492-506.

[11] MAGDALENO A, PERALTA GAVENSKY M, FASSIANO A V, et al. Phytotoxicity and genotoxicity assessment of imazethapyr herbicide using a battery of bioassays[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22: 19194-19202.

[12] ZHANG C, LIU X, DONG F, et al. The effect of imazethapyr on soil microbes in soybean fields in Northeast China[J]. Chemistry and Ecology, 2010, 26(3): 173-182.

[13] PERTILE M, SOUSA R M S, MENDES L W, et al. Response of soil bacterial communities to the application of the herbicides imazethapyr and flumyzin[J/OL]. European Journal of Soil Biology, 2021, 102: 103252. DOI: 10.1016/j.ejsobi.2020.103252.

[14] 高川. 咪唑啉酮类除草剂对土壤微生物和蚯蚓的毒性及其环境行为[D]. 北海: 广西大学, 2013.

[15] SU N S, SIDHU V, RONG Y, et al. Pesticide pollution in agricultural soils and sustainable remediation methods: a review[J]. Current Pollution Reports, 2018, 4(3): 240-250.

[16] 周际海, 袁颖红, 朱志保, 等. 土壤有机污染物生物修复技术研究进展[J]. 生态环境学报, 2015, 24(2): 343-351.

[17] 陈思尹. 多环芳烃降解菌的筛选及生物炭固定化菌剂对土壤的修复[D]. 上海: 上海师范大学, 2017.

[18] LIU C, XIN Y, YANG L, et al. Imazamox microbial degradation by common clinical bacteria: *Acinetobacter baumannii* IB5 isolated from black soil in China shows high potency[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2016, 15(8): 1798-1807.

[19] 倪子钧. 烟嘧磺隆和甲氧咪草烟优势菌的筛选及其降解特性研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2020.

[20] 陈玉洁, 束长龙, 刘新刚, 等. 咪唑乙烟酸降解菌的分离, 鉴定及

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

降解特性研究[J]. 农药学学报, 2011, 13(4): 387-393.
[21] 霍莹, 许景钢, 李淑芹, 等. 咪唑乙烟酸降解菌S181的分离鉴定及其降解特性[J]. 环境科学, 2011, 32(5): 1518-1523.
[22] 宗娟, 孙庆元, 杨红, 等. 一株降解咪唑乙烟酸荧光假单胞杆菌的特性研究[J]. 大连工业大学学报, 2009, 28(6): 408-411.
[23] 臧海莲, 熊明华, 成小松. 一株咪唑乙烟酸降解菌的分离鉴定及其降解特性[J]. 作物杂志, 2010, 26(3): 40-44.
[24] 刘晴, 刘宇彤, 邓世林, 等. 短密木霉降解咪唑乙烟酸候选基因的筛选[J]. 华中农业大学学报, 2019, 38(4): 63-70.
[25] 吕翻洋, 许泽华, 毛晓洁, 等. 咪唑乙烟酸降解菌的分离鉴定及降解条件优化[J]. 生物技术通报, 2017, 33(10): 163-168.
[26] 李志国. 降解菌、大豆和咪唑乙烟酸对土壤微生物多样性的影响[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2018.
[27] 曹知平, 许景钢, 李淑芹, 等. 黑曲霉 LZ1 降解咪唑乙烟酸的特性[J]. 东北农业大学学报, 2010, 41(7): 66-70.
[28] 王学东, 欧晓明, 王慧利, 等. 除草剂咪唑烟酸高效降解菌的筛选及其降解性能的研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(1): 102-105.
[29] HUANG X, PAN J, LIANG B, et al. Isolation, characterization of a strain capable of degrading imazethapyr and its use in degradation of the herbicide in soil[J]. Current Microbiology, 2009, 59: 363-367.
[30] SARAVANAN A, JEEVANANTHAM S, NARAYANAN V A, et al. Rhizoremediation-a promising tool for the removal of soil contaminants: a review[J/OL]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(2): 103543. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103543.
[31] JEEVANANTHAM S, SARAVANAN A, HEMAVATHY R V, et al. Removal of toxic pollutants from water environment by phytoremediation: a survey on application and future prospects[J]. Environmental Technology & Innovation, 2019, 13: 264-276.
[32] DIETZ A C, SCHNOOR J L. Advances in phytoremediation[J]. Environmental Health Perspectives, 2001, 109(S1): 163-168.
[33] GALON L, LIMA A M, GUIMARAES S, et al. Potential of plant species for bioremediation of soils applied with imidazolinone herbicides[J]. Planta Daninha, 2014, 32(4): 719-726.
[34] 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.
[35] VIDALI M. BIOREMEDIATION. An overview[J]. Pure and Applied Chemistry, 2001, 73(7): 1163-1172.
[36] 郭晓青, 王秀娟, 孙爱丽, 等. 环境中拟除虫菊酯类农药微生物降解技术研究进展[J]. 中国生物工程杂志, 2017, 37(5): 126-132.
[37] KANG J W. Removing environmental organic pollutants with bioremediation and phytoremediation[J]. Biotechnology Letters, 2014, 36: 1129-1139.
[38] CAMPOS V M, MERINO I, CASADO R, et al. Phytoremediation of organic pollutants[J]. Spanish Journal of Agricultural Research, 2008 (1): 38-47.
[39] 杨鑫. 咪唑啉酮类除草剂降解菌的分离鉴定及降解特性研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2011.
[40] 范聪, 肖炜, 张仕颖. 微生物修复污染土壤的应用研究进展[J]. 贵州农业科学, 2017, 45(8): 53-58.
[41] 张金萍. 微生物降解农药残留技术研究[J]. 种子科技, 2017, 35(3): 84-85.
[42] 丁伟, 白鹤, 程苗, 等. 咪唑乙烟酸降解菌的分离、鉴定及其降解特性研究[J]. 环境科学, 2008, 29(5): 1359-1362.
[43] 苏少泉. 长残留除草剂对后茬作物安全性问题[J]. 农药, 1998, 37(12): 4-7.
[44] 陈进. 利用花卉植物修复土壤的研究现状及趋势[J]. 南方农业, 2017, 11(20): 41-42.
[45] ZHOU S H, FANG P. Overview of patented technologies for remediation of soil pollution[J]. Meteorological and Environmental Research,2015,6(S1):58-62.
[46] 骆永明. 污染土壤修复技术研究现状与趋势[J]. 化学进展, 2009, 21(21): 558-565.
[47] 刘甜甜, 陈剑雄, 陈晨, 等. 固定/稳定化土壤修复技术的应用与优化分析[J]. 土壤, 2014, 46(3): 407-412.
[48] 金梁, 魏丹, 李玉梅, 等. 生物炭对有机无机污染物的修复作用与机理研究进展[J]. 土壤通报, 2016, 47(2): 505-510.
[49] KONG L L, LIU W T, ZHOU Q X. Biochar: an effective amendment for remediating contaminated soil[J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2014, 228: 83-99.
[50] GARCí A-JARAMILLO M, COX L, KNICKER H E, et al. Characterization and selection of biochar for an efficient retention of tricyclazole in a flooded alluvial paddy soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 286: 581-588.
[51] EGAMBERDIEVA D, JABBAROV Z, ARORA N K, et al. Biochar mitigates effects of pesticides on soil biological activities[J]. Environmental Sustainability, 2021, 4(2): 335-342.
[52] ZHANG P, REN C, SUN H, et al. Sorption, desorption and degradation of neonicotinoids in four agricultural soils and their effects on soil microorganisms[J]. Science of the Total Environment, 2018, 615: 59-69.
[53] WU C, LIU X, WU X, et al. Sorption, degradation and bioavailability of oxyfluorfen in biochar-amended soils[J]. Science of the Total Environment, 2019, 658: 87-94.
[54] LIU N, CHARRUA A B, WENG C H, et al. Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: a comparative study[J]. Bioresource Technology, 2015, 198: 55-62.
[55] YAVARI S, MALAKAHMAD A, SAPARI N B, et al. Synthesis optimization of oil palm empty fruit bunch and rice husk biochars for removal of imazapic and imazapyr herbicides[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 193: 201-210.

（下转第 58 页）

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

参考文献

[1] 罗华, 王杰, 宋勇, 等. 玉米-大豆间套作模式研究现状及其展望[J]. 作物研究, 2020, 34(5): 502-506.

[2] 杨峰, 娄莹, 廖敦平, 等. 玉米-大豆带状套作行距配置对作物生物量、根系形态及产量的影响[J]. 作物学报, 2015, 41(4): 642-650.

[3] 雍太文, 杨文钰. 玉米大豆带状复合种植技术的优势、成效及发展建议[J]. 中国农民合作社, 2022(3): 20-22.

[4] 丁祖军, 张洪进, 张夕林, 等. 玉米田杂草发生规律、经济防除阈值及竞争临界期研究[J]. 杂草科学, 2003(2): 16-18.

[5] 胡冀宁, 孙备, 李建东, 等. 植物竞争及在杂草科学中的应用[J]. 作物杂志, 2007(2): 12-15.

[6] 大豆玉米带状复合种植除草剂使用技术指导意见[J]. 中国植保导刊, 2022, 42(4): 111.

[7] 张玉, 谷莉莉, 曹丽, 等. 大豆玉米带状复合种植田除草剂的种类及其应用[J]. 中国植保导刊, 2022, 42(7): 71-75.

[8] 徐淑芬, 苏少泉, 翟琦, 等. 大豆苗前除草剂多元混用的研究[J]. 植物保护学报, 1987(1): 65-70.

[9] 李春宏, 陆相龙, 张培通, 等. 防除甜高粱田杂草的除草剂筛选[J]. 作物杂志, 2018 (6): 158-161.

[10] 林郁. 农药应用大全[M]. 北京: 农业出版社, 1989.

（责任编辑：徐娟）

（上接第 45 页）

[56] YAVARI S, SAPARI N B, MALAKAHMAD A, et al. Degradation of imazapic and imazapyr herbicides in the presence of optimized oil palm empty fruit bunch and rice husk biochars in soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 366: 636-642.

[57] YAVARI S, ABUALQUMBOZ M, SAPARI N, et al. Sorption of imazapic and imazapyr herbicides on chitosan-modified biochars [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2020, 17: 3341-3350.

[58] 王亮, 田伟君, 乔凯丽, 等. 改性大豆秸秆生物炭对咪唑乙烟酸的吸附[J]. 中国环境科学, 2020, 40(10): 4488-4495.

[59] PAN L, MAO L, ZHANG H, et al. Modified biochar as a more promising amendment agent for remediation of pesticide-contaminated soils: modification methods, mechanisms, applications, and future perspectives[J/OL]. Applied Sciences, 2022, 12(22): 11544. DOI: 10.33901 app 122211544.

[60] 李力, 陆宇超, 刘娅, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd(Ⅱ) 的吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11): 2277-2283.

[61] YAVARI S, SAPARI N B, MALAKAHMAD A, et al. Adsorption-desorption behavior of polar imidazolinone herbicides in tropical paddy fields soils[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2020, 104: 121-127.

[62] LI J, LI Y, WU M, et al. Effectiveness of low-temperature biochar in controlling the release and leaching of herbicides in soil[J]. Plant and Soil, 2013, 370: 333-344.

[63] JI M Y, WANG X X, USMAN M, et al. Effects of different feedstocks-based biochar on soil remediation: a review [J/OL]. Environ mental Pollution, 2022, 294: 118655. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.118655.

[64] YAVARI S, KAMYAB H, ABD MANAN T S B, et al. Bio-efficacy of imidazolinones in weed control in a tropical paddy soil amended with optimized agrowaste-derived biochars[J/OL]. ChemospHere, 2022, 303: 134957. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134957.

[65] ÖZÇIMEN D, ERSOY-MERICBOYU A. Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials[J]. Renewable Energy, 2010, 35(6): 1319-1324.

[66] 李春娇, 侯玉双. 改性生物炭复合材料研究进展[J]. 高师理科学刊, 2022, 42(9):49-54.

[67] KAUR P, KAUR P, KAUR K. Adsorptive removal of imazethapyr and imazamox from aqueous solution using modified rice husk [J/OL]. Journal of Cleaner Production, 2020, 244: 118699. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118699.

[68] DEVI L G, KOTTAM N, KUMAR S G. Preparation and characterization of Mn-doped titanates with a bicrystalline framework: correlation of the crystallite size with the synergistic effect on the photocatalytic activity[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(35): 15593-15601.

[69] EL MADANI M, HARIR M, ZRINEH A, et al. Photodegradation of imazethapyr herbicide by using slurry and supported TiO_2: efficiency comparison[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2015, 8 (2): 181-185.

[70] 赵玲, 滕应, 骆永明. 中国农田土壤农药污染现状和防控对策[J]. 土壤, 2017, 49(3): 417-427.

[71] BOUGARRANI S, SHARMA P K, HAMILTON J W J, et al. Enhanced photocatalytic degradation of the imidazolinone herbicide imazapyr upon UV/Vis irradiation in the presence of $CaxMnO_y$-TiO_2 hetero-nanostructures: degradation pathways and reaction intermediates[J]. Nanomaterials, 2020, 10(5): 896.

[72] 李倩, 杨璐, 姜越, 等. 农药生产场地污染土壤的化学氧化修复技术研究进展[J]. 生态与农村环境学报, 2021, 37(1): 19-29.

[73] ISMAIL A A, ABDELFATTAH I, HELAL A, et al. Ease synthesis of mesoporous WO_3-TiO_2 nanocomposites with enhanced photocatalytic performance for photodegradation of herbicide imazapyr under visible light and UV illumination[J]. Journal of hazardous materials, 2016, 307: 43-54.

（责任编辑：金兰）

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net