

◆ 专论:农药应用风险控制(特约稿) ◆

## 农药环境行为与风险控制研究进展

史豪杰,王 威,石浩玉,毛连纲\*,张 兰,朱丽珍,吴 迟,刘新刚\*

(中国农业科学院植物保护研究所,植物病虫害综合治理全国重点实验室,北京 100193)

**摘要:**农药的使用促进了我国农业的快速发展,保障了粮食安全,但农药的不合理使用也导致了农药对生态环境的污染。厘清农药在环境中的迁移、转化、降解等环境行为,可以为农药的环境风险评估以及风险控制提供理论基础。本文阐述了农药在土壤、水以及环境非靶标生物体内的环境归趋,分析了影响农药环境行为的主要因素;总结了目前修复环境中农药污染的主要方法,包括物理修复(吸附法、膜处理法)、化学修复(光催化、芬顿、活化过硫酸盐)、微生物修复和植物修复。最后,对农药及其复合污染的环境行为研究和风险控制的未来发展方向进行了展望。

**关键词:**农药;环境行为;吸附;光催化;生物修复;风险控制

**中图分类号:**TQ 450.2+6 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1671-5284.2024.06.002

### Research progress on environmental behavior and risk control of pesticides

SHI Haojie, WANG Wei, SHI Haoyu, MAO Liangang\*, ZHANG Lan, ZHU Lizhen, WU Chi, LIU Xingang\*

(State Key Laboratory for Biology of Plant Disease and Insect Pests, Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China)

**Abstract:** The application of pesticides has promoted the development of Chinese agriculture and guaranteed the food security, but the irrational use of pesticides has led to the pollution of ecological environment. Clarified environmental behaviors such as migration, transformation and degradation of pesticides in the environment can provide a theoretical basis for risk assessment and risk control of pesticides. The environmental fate of pesticides in soil, water, environmental non-target animals and plants were described in this paper, and the factors affecting the environmental behavior of pesticides were analyzed. The main methods of pesticide pollution control were summarized, including physical method (adsorption method, membrane treatment method), chemical method (photocatalysis, Fenton, activated persulfate), microbial method and plant method. Finally, the future development direction of environmental behavior research and risk control of pesticides and their combined pollution were prospected.

**Key words:** pesticide; environmental behavior; adsorption; photocatalysis; bioremediation; risk control

农药是一类被广泛用于农业生产,防治病、虫、草、鼠害的化学品<sup>[1]</sup>。由于我国的农药使用总量大,且种类复杂,农药污染问题也较为突出<sup>[2]</sup>。当农药被使用到农田后,绝大部分农药会通过吸附、淋溶、降解等方式迁移转换进入环境,这部分农药及代谢物会对生态环境造成潜在危害<sup>[3]</sup>。Huang等<sup>[4]</sup>研究结果显示,我国不同省份地区土壤中的农药污染水平

表现出东北和中部污染程度高于其他地区,虽然各地土壤中的农药残留量远低于土壤中农药标准要求,但一些常见农药如吡虫啉、噻虫胺的潜在环境风险需要引起重视。

土壤中的农药会随着降水或通过地表径流进入水生生态系统,危害水生生物<sup>[5]</sup>。Li等<sup>[6]</sup>系统调查了106种农药在中国胶东半岛地表水中的检出情

收稿日期:2024-05-28

基金项目:国家自然科学基金项目(32372604)

作者简介:史豪杰(1998—),男,山东菏泽人,硕士研究生,从事农药环境影响及污染修复相关研究。E-mail: 1339772153@qq.com

通信作者:毛连纲(1987—),男,山东潍坊人,博士,副研究员,主要从事农药生态毒理与环境风险评估。E-mail: lgmao@ippcaas.cn

共同通信作者:刘新刚(1978—),男,山东潍坊人,博士,研究员,主要从事农药环境影响和污染防控等研究。E-mail: liuxingangal@caas.cn

况、时空分布和生态风险。研究结果表明:胶东半岛地表水中检出农药有52种,包括21种杀虫剂、10种杀菌剂和21种除草剂;其中,污染最严重、分布最广的2种农药是五氯硝基苯(最高质量浓度481.46 ng/L,检出率94%)和莠去津(最高质量浓度465.73 ng/L,检出率100%)。水体中高浓度暴露的农药会对鱼等水生生物产生潜在威胁<sup>[7-8]</sup>。因此,研究农药在环境中的归趋行为并制定有效的修复策略,对于控制其对生态系统的环境风险至关重要。本文阐述了农药在农田使用后的环境行为,并总结了目前环境中农药残留的主要去除修复方法,以最终实现农药环境风险安全可控。

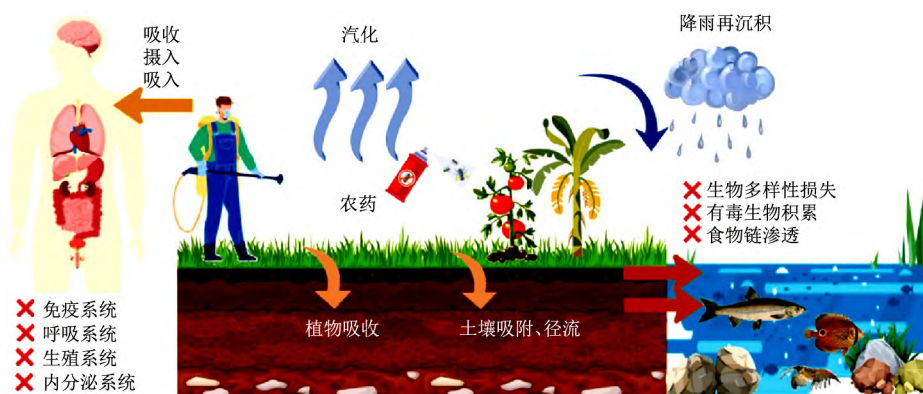


图1 农药施用后在环境中的行为示意图<sup>[10]</sup>

### 1.1 农药在土壤中的环境行为

作为最为重要的环境组成之一,土壤承载着重要的功能,无论以何种方式施用,农药最终都会直接或间接渗透至土壤<sup>[14]</sup>。农药在土壤中的环境行为主要包括3个过程:吸附,结合残留等滞留过程;挥发、脱附、淋溶等迁移过程;生物、化学及光降解等转化过程<sup>[15-16]</sup>。

#### 1.1.1 吸附和解吸

土壤中的吸附过程是指农药分子在土壤颗粒表面被吸附或分散的物理化学过程,它调节着农药在土壤中的分布,是土壤基质与农药之间相互作用的关键环节<sup>[17-18]</sup>。土壤中的主要吸附剂包括有机物和矿物,而土壤腐殖质则在有机农药的吸附过程中扮演着至关重要的角色<sup>[19]</sup>。例如,腐殖物质羟基上的氢原子可与吡虫啉中的硝基氧、吡啶环中的氮形成氢键,腐殖物质羟基上的氧原子可与咪唑啉环中氨基上的氢形成氢键<sup>[20]</sup>。目前,有关农药在土壤中吸附机理的理论主要包括传统吸附理论和分配理论。传统吸附理论认为,农药与土壤通过分子作用力而将农药吸附,土壤颗粒表面对农药分子的吸附是固定

### 1 农药的环境行为

农药的环境行为包括农药在环境中发生的各种物理和化学现象<sup>[9]</sup>。农药进入环境系统后,会经历溶解、吸附、沉积、挥发和渗透等一系列过程,从大气、水体、土壤到沉积物,完成迁移和转化,如图1所示<sup>[10]</sup>。最终,部分农药残留在环境介质中,引发各种环境和生态效应<sup>[11]</sup>。了解农药在自然环境中的迁移、转化和降解等环境行为,准确判定影响药物降解的各种因素和规律,对评估农药对环境的影响至关重要。这为农药的安全使用与管理、环境安全保护以及环境风险评估提供了重要的科学基础<sup>[12-13]</sup>。

位点吸附,包括物理吸附和化学吸附2种形式。其中,物理吸附速度快,但作用力(范德华力)较弱,吸附位点在单分子层或多分子层;而化学吸附则具有较强的作用力和选择性,吸附位点仅限于单分子层。分配理论则认为,农药分子在土壤中的吸附实际上是这些农药在土壤有机质中均匀分布的过程<sup>[21]</sup>。农药在土壤中的吸附速率受其结构,以及土壤性质(包括成分和类型、pH、温度、含水量)的影响而表现出差异<sup>[22-23]</sup>。马畅等<sup>[24]</sup>研究表明,壤土对农药的吸附能力大于砂质土壤。石先罗<sup>[25]</sup>研究表明,噁嗪草酮在土壤中的降解与黏粒含量、pH、阳离子交换量、有机质及有机碳含量呈正相关。土壤中农药的解吸是吸附的反向过程,决定了农药分子在土壤中的移动和释放。土壤吸附能力的增强可能会导致其解吸能力的削弱<sup>[26]</sup>。

#### 1.1.2 迁移和淋溶

农药进入土壤后,可能通过降水等途径向深层迁移,甚至渗入地下水,或挥发至空气中<sup>[18]</sup>。迁移是指农药在土壤中随水分的机械运动,而淋溶则是指与入渗水方向相同的向下运动,通常发生在降雨

或灌溉时。农药进入土壤后,可通过地表径流的方式进入水环境,也可通过根吸收在农作物体内积累,从而实现迁移<sup>[24]</sup>。在土壤-水-植物系统中,农药的迁移形式主要有:由高浓度向低浓度扩散的不规则运动过程;农药随水和土壤微粒发生的水平和垂直质体流动,并在土壤中逐层分布<sup>[27]</sup>。农药的迁移和淋溶行为都受到诸多因素影响,包括水分、土壤理化性质、农药种类以及表面活性剂等<sup>[28]</sup>。

### 1.1.3 降解

农药在环境中的降解可以分为生物降解和非生物降解2种方式<sup>[29]</sup>。一般来说,耕作层中的养分供应充足,有机质含量较高,气体交换充分,微生物种类和数量较多,则农药的生物降解相对活跃。而在耕作层以下,由于缺乏必需的营养和水汽条件,微生物种群较少。当农药淋溶至耕作层以下时,化学降解就可能成为主要的降解途径。

农药在动植物体内或微生物体内的降解作用属于生物降解<sup>[30]</sup>。生物降解的途径包括氧化、还原、脱卤缩合、脱羧、水解、异构化等。微生物比表面积大,能够发生好氧性、厌氧性、无机营养型代谢以及发酵和胞外酶代谢等多种代谢形式,因此,可以适应不同的生态条件,甚至在深度为5 cm以下的土壤层,微生物仍然可能进行农药的降解<sup>[31]</sup>。影响生物降解的主要因素包括土壤温度、含水量、有机物含量、有机碳浓度以及微生物的组成等。

在光、热及化学因子作用下发生的降解现象为非生物降解,包括有氧或无氧情况下的化学降解(氧化、还原反应),光解和水解作用。农药的化学降解大多通过氧化、还原反应,而农药的氧化、还原反应与土壤中的氧化、还原电势密切相关。当土壤透气性好时,有利于氧化反应进行,反之则利于还原反应进行<sup>[32]</sup>。农药在光照条件下被光子能量激发,导致化学键的断裂,从而触发光解反应。这一过程可能会导致农药分子结构的改变,最终影响其毒性和稳定性<sup>[33]</sup>。光解只可能发生在土壤表层(即1~5 mm)暴露于阳光下的那部分化合物<sup>[34]</sup>。环境中的一些物质可以作为光敏剂或催化剂,促进农药分子的光解反应,这一过程也会对农药的毒性和稳定性产生影响<sup>[35]</sup>。农药在土壤中发生的水解反应主要是由酸催化或碱催化引发的反应。所以,影响水解反应的主要因素是pH<sup>[36]</sup>。在自然状态下,温度变化范围相对较小,因此,pH成为决定环境中农药水解速率的主要因素。土壤中,pH越低,即土壤酸性越大,水解的速率就越低<sup>[37]</sup>。综上所述,农药在环境中降解的影响

因素包括光源的特性以及各种环境介质,如pH、温度、有机溶剂、水体类型等。Man等<sup>[38]</sup>探究了氟啶菌酯在环境中降解的影响因素。研究发现,碱性环境有利于氟啶菌酯的降解,腐殖酸(HA)、 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 等天然物质影响氟啶菌酯的光解行为。除此之外,他们还在探究苯醚甲环唑在环境中降解的影响因素时得出相似结论,苯醚甲环唑在中性或碱性溶液中降解较快。因此,苯醚甲环唑在土壤中较稳定,在好氧条件下的降解速率高于在厌氧条件下<sup>[39]</sup>。

### 1.2 农药在水体中的环境行为

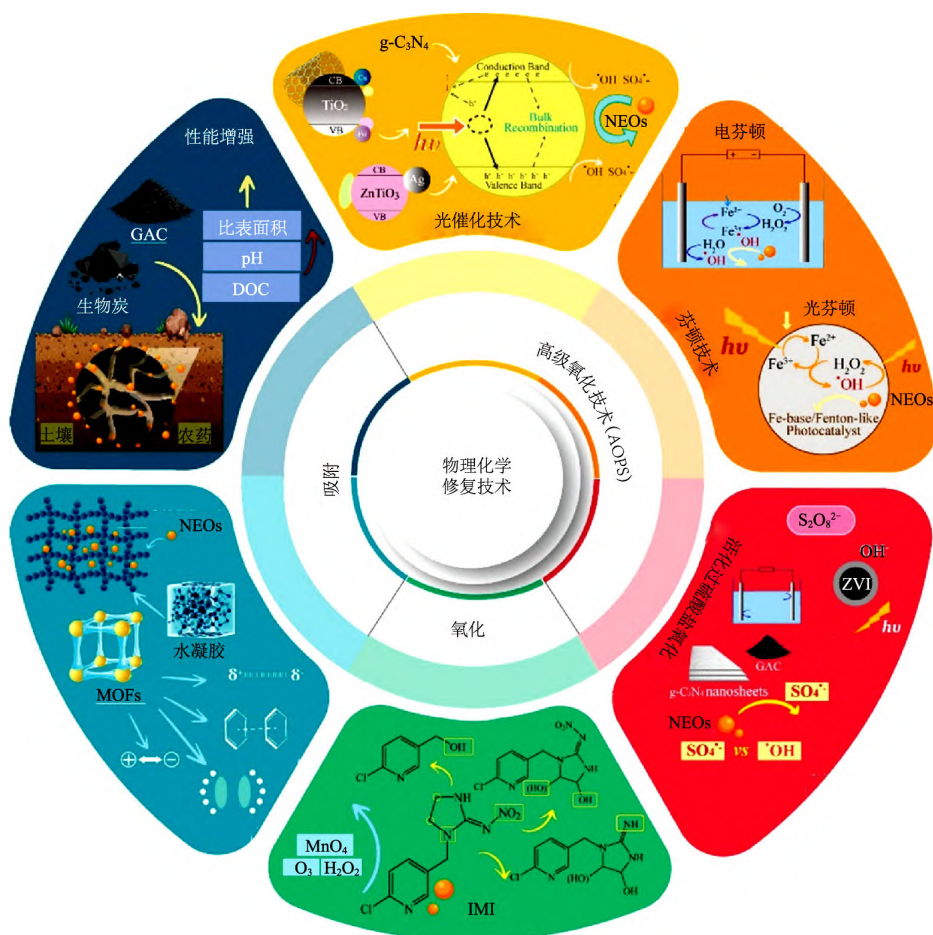
农药可经各种途径进入水体,如直接施用,土壤中的农药通过地表径流进入水体,或渗入地下水。此外,农药生产和加工企业的废水排放也是重要途径。一旦进入水体,农药将经历一系列环境行为,包括迁移、降解和代谢<sup>[23]</sup>。因此,对农药在水中的行为进行综合研究和监测至关重要,以保护水体生态系统和人类健康<sup>[40]</sup>。评估农药的环境安全性时,水体中的农药行为至关重要,这直接影响了农药的持久性和在环境中的降解速度<sup>[41]</sup>。

### 1.3 农药在环境非靶标生物体中的行为

有些农药在环境中难以降解,导致其逐渐在环境中积累,并通过多种途径进入环境非靶标生物体内。一般情况下,生物体对农药的富集主要通过以下3种途径:(1)藻类、多种微生物和原生动物等主要通过体表直接吸收富集;(2)植物主要通过根系吸收富集;(3)大多数动物主要通过进食吸收富集。前2种途径是通过直接吸收环境中的农药,而动植物体内的生物富集主要通过食物链。其中,植物吸收是决定农药通过食物链转移的一个重要过程。植物吸收农药的主要影响因素包括有机农药的正辛醇/水分配系数( $K_{ow}$ )、亲脂亲水性、农药分子结构等<sup>[42]</sup>。农药在动植物体内的行为是评价农药环境安全性不可或缺的内容,研究重点是农药在动植物体内的分布、迁移、富集、代谢转化和残留情况<sup>[43]</sup>。

## 2 农药在环境中的去除修复方法

农药在环境中发生迁移、转化和归趋,因此,对于环境中农药残留的去除修复技术也应运而生。目前,修复环境中农药的方法主要有物理、化学、生物法。物理和化学方法是通过一些功能型材料对环境中的农药进行吸附或催化降解,如图2所示<sup>[44]</sup>。而生物降解则是以农药在环境中的自然降解为基础,筛选出耐农药的微生物或植物,以实现环境中农药的去除。

图 2 农药污染常用物理和化学修复方法分类<sup>[44]</sup>

## 2.1 物理修复

### 2.1.1 吸附法

吸附法是通过多孔材料将污染物吸附在材料表面,从而去除污染的一种方法<sup>[45-46]</sup>。吸附法凭借使用简单、成本较低、效率高等优点被广泛研究<sup>[47]</sup>。常用的吸附剂有生物炭<sup>[48]</sup>、活性炭<sup>[49]</sup>、金属有机框架材料<sup>[50]</sup>。其中,生物炭由于原材料易于获得、比表面积大、含氧官能团丰富、稳定性强等优点,一直是环境修复中农药污染问题的研究热点,如图3所示<sup>[51-52]</sup>。Wang等<sup>[46]</sup>采用一步法制备了P掺杂水稻秸秆生物炭,该生物炭对乙草胺的吸附容量达到51.34 mg/g,具有良好的实际应用潜力。生物炭不仅可以直接吸附农药,还可以通过改变土壤微生物群落,修复农药污染。Wang等<sup>[53]</sup>成功制备了H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>改性花生壳生物炭,H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>改性后生物炭的比表面积大幅增加。H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>改性花生壳生物炭增加了具有降解功能的微生物群落的丰度,加速了微生物对莠去津的去污染修复。生物炭对农药的吸附机理主要有孔隙填充、 $\pi$ - $\pi$ 共轭效应、农药和生物炭之间的氢键作用力等,农药结构、pH、有机质含量等对生物炭的吸附

性能有影响<sup>[53-54]</sup>。金属有机框架是一种具有配体和金属可变、孔隙率高、结构可调节等优点的多孔材料,对农药具有较强的吸附性能<sup>[55]</sup>。葛梦圆等<sup>[56]</sup>研究了三维Al-TCPP MOF纳米片对16种三唑类杀菌剂的吸附性能。结果显示,该材料在30 min内对三唑类杀菌剂的去除率可达到92%。虽然金属有机框架材料对农药有较强的去除能力,但是生产成本低、结构易塌陷、金属元素浸出危害环境等限制了其在实际生产中的应用。

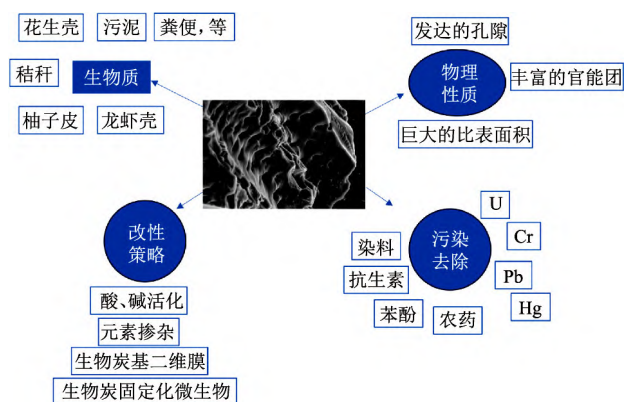


图3 生物炭特性和在环境中的适用性

### 2.1.2 膜分离法

膜分离法是以膜为介质对污染物进行分离、过滤的一种技术<sup>[57]</sup>。分子不同,化学性质不同,在膜上的相互作用也不同,对污染物的分离去除效果也存在差异。膜分离技术具有高效、低能耗、均匀、制备过程简单、对环境友好等优势,在工业废水处理中得到广泛应用<sup>[58]</sup>。高春梅等<sup>[59]</sup>研究了膜工艺浓缩处理灭草松废水的效果,废水依次通过超滤膜、RO膜、纳滤膜之后,灭草松的平均去除率为99.8%;经清洗,超滤膜、RO膜和纳滤膜的通量恢复率分别为96.8%、89.3%和99.8%。Peng等<sup>[60]</sup>通过溶剂热法制备了一种COFs-MOFs PVDF混合膜,该混合膜对废水中苯醚甲环唑和四氟醚唑的去除率分别为93.2%和90.9%。COFs-MOFs PVDF混合膜对农药的去除机制主要为拦截和吸附,FS-50分子优异的疏水性不仅可以排斥非极性污染物,而且在各种力的共同作用下,还可以将污染物有效地吸附在多孔COFs和MOFs的众多吸附位点上。膜处理技术越来越多地被用于水环境中处理农药污染。在实际农药污水处理中,由于农药性质、水体理化性质和农药-膜相互作用的复杂性,将其应用于各种水环境中去除农药仍具有挑战性。

## 2.2 化学修复

### 2.2.1 光催化技术

光催化材料在吸收紫外光或者可见光后引起光激发, $e^-$ 从价带(VB)被激发到导带(CB),留下1个 $h^+$ 在VB中。CB中的 $e^-$ 和VB中的 $h^+$ 分别参与还原和氧化反应产生氧化能力强的超氧自由基和羟基自由基,进而对农药进行降解去除<sup>[61]</sup>。常见的光催化材料有 $TiO_2$ <sup>[62]</sup>、 $g-C_3N_4$ <sup>[63]</sup>、 $Bi_2WO_6$ <sup>[64]</sup>等。单一光催化剂由于比表面积小、光吸收范围窄导致光催化效果不理想,研究人员通过元素掺杂、形貌控制、异质结构建等方式增强材料的光催化能力<sup>[65]</sup>。Esfandian等<sup>[66]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了Cu掺杂 $TiO_2$ /GO复合纳米光催化材料。在pH=2、紫外光照射条件下,该材料在80 min内对毒死蜱的去除率达到91.4%;在可见光条件下,对毒死蜱的去除率为78.25%。罗力莎等<sup>[67]</sup>采用水热法制备的 $ZnO/g-C_3N_4$ 复合材料在氙灯光源照射120 min后,对氧乐果的去除率达到96.7%。光催化对大多数废水中残留的有毒农药可实现降解,降解效率高且彻底。但目前对光催化降解农药的研究多集中在紫外光,其成本较高。因此,需要开发可见光利用率高、光催化性能强的新型光催化材料。

### 2.2.2 芬顿技术

芬顿氧化是一种高级氧化技术,被广泛应用于废水处理。其主要通过2个步骤来实现对农药的氧化降解。在酸性条件下, $Fe^{2+}$ 与过氧化氢( $H_2O_2$ )反应生成羟基自由基( $\cdot OH$ ); $\cdot OH$ 与有毒农药发生氧化反应,并将其分解为 $CO_2$ 、 $H_2O$ 等无机小分子<sup>[68]</sup>。 $Fe^{2+}$ 作为催化剂在芬顿氧化中起到关键作用,近年来,研究人员利用一些含铁矿物,以及将 $Fe^{2+}$ 与其他一些过渡金属如Cd、Co、Cu、Mn、Ag、Ni等复合为非均相催化剂,能够达到更强的催化效果<sup>[69]</sup>。孙聪聪等<sup>[70]</sup>利用钢铁行业酸洗废酸和 $H_2O_2$ 组成氧化体系处理农药废水。反应55.9 min后,COD的去除率为47.79%。 $Fe^{2+}$ 与 $H_2O_2$ 反应产生的 $Fe(OH)_3$ 废渣对环境会产生危害,因此,光辅助和电辅助 $H_2O_2$ 芬顿体系被开发用于农药废水的处理<sup>[71]</sup>。Wang等<sup>[72]</sup>利用紫外发光二极管(UV-LED)作为一种新型的紫外光源活化 $H_2O_2$ ,实现了对农药的高效去除。双波长(265 nm和280 nm)UV-LED照射起到了双波长协同效应,加速了 $H_2O_2$ 光解成 $\cdot OH$ 。芬顿技术能够在较短时间内降解农药,无论是在实验室还是工程运用上都取得了显著成效,但其同时也存在一些技术难点,如需要酸性环境、产生 $Fe(OH)_3$ 废渣等问题。

### 2.2.3 活化过硫酸盐氧化技术

过硫酸盐是 $H_2O_2$ 的衍生物,两者都有O-O键。磺酸基( $-SO_3^-$ )取代 $H_2O_2$ 的1个H原子形成过氧单硫酸盐(PMS), $-SO_3^-$ 取代 $H_2O_2$ 的2个H原子形成过氧二硫酸盐(PDS),PMS和PDS统称为过硫酸盐(PS)<sup>[73]</sup>。PS可以通过2种方式被活化产生高氧化还原能力的硫酸盐自由基( $\cdot SO_4^-$ )。一种是利用热、光波、超声波等,通过能量转移使过硫酸盐阴离子中的过氧化物键断裂,形成2个 $\cdot SO_4^-$ ;另一种是利用过渡金属、碳基材料等作为电子给体,通过电子转移产生单个 $\cdot SO_4^-$ <sup>[74]</sup>。相较于传统高级氧化技术产生的羟基自由基, $\cdot SO_4^-$ 具有更高的pH灵活性、更强的氧化还原电位和更好的稳定性,且固体PS比液态 $H_2O_2$ 和气态 $O_3$ 更容易运输和储存<sup>[75]</sup>。基于以上优势,活化过硫酸盐氧化技术被广泛用于水体和土壤中有毒农药的去除。Thirumurugan等<sup>[76]</sup>使用热等离子体(STP)活化PS,水体中克百威(CBF)的降解率达到99.55%,矿化率为65.2%。Kan等<sup>[77]</sup>利用微波活化过硫酸盐氧化法修复有机磷农药污染的土壤,在处理90 min后,有机磷农药的降解率达到90%。在使用过硫酸盐技术降解有毒农药的过程中,仍然存在中间产

物毒性较强的问题。部分农药在降解过程中会产生一些毒性更强的中间体,这是该技术需要解决的问题。

### 2.3 微生物修复

微生物修复技术是将自然环境中存在的微生物或者人为改善的微生物优化后,通过微生物的代谢活动实现对有毒农药的降解,如图4所示<sup>[78-79]</sup>。对农药有降解能力的微生物有细菌、真菌、放线菌等,其中,细菌是最主要的降解微生物。受农药污染场地中的微生物群落也可以起到降解农药的作用,因为农药污染创造了一种筛选作用的环境,导致了耐药微生物的生长繁殖<sup>[79]</sup>。因此,污染地比较容易分离出特定菌株。Zhan等<sup>[80]</sup>从污水和污泥中分离出的鲍曼不动杆菌菌株ZH-14,在72 h内降解了50 mg/L的

拟除虫菊酯类杀虫剂。确认与农药降解有关的功能基因的存在是选择和分离菌株的另一种策略<sup>[81]</sup>。对于选定的降解菌使用富集技术使其达到可检测水平,该技术的原理是自然选择,将混合微生物种群在含有目标农药污染物的培养基中培养,将该培养基放置在规定的条件(pH、温度、光线、空气供应)下,并将混合微生物进行连续转移,直到少数细菌被富集,并在规定的条件下确立优势地位<sup>[82]</sup>。菌株富集完成后,需要进行降解过程优化,这包括将选择的菌株增加到本地微生物群落中以辅助生物降解或添加营养物质来刺激本地细菌种群的降解活性<sup>[83]</sup>。降解过程开始后,进行农药残留物分析、转化代谢物风险评估和生态毒理学研究,从而进行过程监测和安全评估<sup>[84]</sup>。



图4 微生物修复土壤农药污染流程图<sup>[79]</sup>

### 2.4 植物修复

植物修复技术是基于植物本身活动以及共存微生物群体对污染物的耐受和富集,将环境中的污染物吸收、固定或降解的一项绿色生态污染处理技术,如图5所示<sup>[85-86]</sup>。植物对农药的修复机制可以分为直接机制和间接机制<sup>[87]</sup>。直接机制包括植物提取、植物积累、植物降解、植物转化和植物挥发过程。在这些过程中,农药与水会一起被植物根系吸收,并在蒸腾流的驱动下转运到木质部。在这一过程中,农药穿过细胞膜和细胞壁,最终到达植物的各个组织,并在植物体内细胞色素P450氧化酶、谷胱甘肽-S-转移酶的作用下分解为小分子化合物<sup>[88]</sup>。间接机制为植物由于根系的存在改善了周围环境,使其相关细菌能够降解农药,还包括通过植物刺激和根降解等过程<sup>[89]</sup>。植物通过微生物活动在促进农药去除方面起着协同作用。植物根系为根际微生物降解农药提供养分和栖息地,根际微生物对农药进行降解。植物与根际微生物之间的这种相互作用大大促进了植物修复农药污染的效率<sup>[90]</sup>。通过植物修复环境中农药污染的关键是对特定植物的选择。Jia等<sup>[88]</sup>系统地分析了72篇关于植物修复及其影响因素的文献。结果表明,一年生植物对农药残留的修复效

果优于多年生植物。草坪草的修复成本较低,是修复污染土壤的更好选择。此外,水生植物是修复农药污染水体的最佳选择。相反,木本树木不适合修复农药污染的环境。植物修复具有安全性和成本效益。此外,植物修复可以就地实施,在不干扰微生物种群的情况下,还可以改善土壤环境。然而,植物修复的效果取决于植物对污染物的耐受性,高残留量或者高毒性的农药会阻碍植物生长,减弱植物修复的效果<sup>[91]</sup>。此外,植物修复一般需要漫长的周期。因此,需要更有效的方案来解决植物修复不稳定、周期长的问题,以提高植物修复的有效性和实用性。

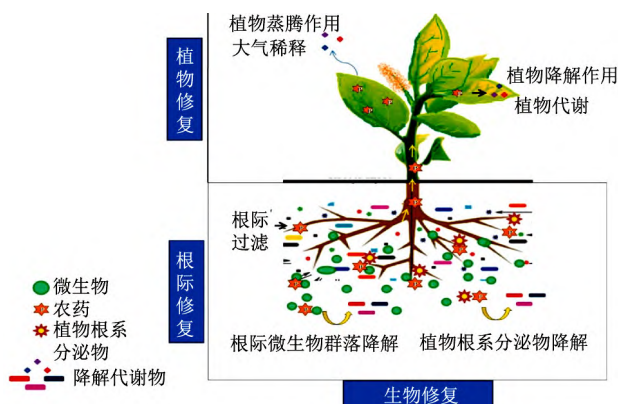


图5 植物修复农药污染流程图<sup>[86]</sup>

### 3 未来展望

农药的使用是保障我国粮食生产总量的重要手段,但不合理使用农药产生的污染会对生态环境和人体健康产生负面影响。掌握农药在进入农田后的迁移、转化和降解等过程,对于治理农药在环境中的污染问题具有重要意义。本文阐述了农药在土壤、水体和非靶标动植物体内的环境行为。农药在进入土壤后发生吸附、解吸、迁移、淋溶、生物和非生物降解等行为。农药结构、土壤性质都会影响农药在土壤中的行为。土壤中的农药通过渗透、迁移,大部分将进入水体,对水生生物造成危害。植物可以直接吸收环境中的农药,动物一般通过食物链对农药进行富集。通过环境行为,明确了农药在环境中生命周期及关键环节,为污染控制提供了科学依据。未来还应加大对农药主要代谢产物及其农药复合污染(多种农药或农药与重金属、微塑料等其他类型污染物)的环境行为及环境安全评价的研究。

环境中农药的去除修复主要通过物理吸附、化学催化降解、微生物和植物净化等技术。其中,物理和化学修复方法具有高效、可控等优点,但存在材料制作成本高,易产生二次污染等问题;微生物和植物修复方法成本较低、不易产生二次污染,但存在修复见效慢和修复效果不稳定等不足。目前,对农药污染治理的研究大多仅针对环境中只存在单一农药污染物的修复效果评价,未来应加大对实际环境中多种农药或者农药与其他污染物(重金属、抗生素)共存的去除效果研究。在实际环境中,任何一种单一处理技术都很难达到理想的农药去除效果,未来需要综合多种不同的修复技术,从而实现对环境中农药等多种污染物的高效去除。

#### 参考文献

- [1] 徐汉虹. 植物化学保护[M]. 北京: 中国农业出版社, 2007.
- [2] 杨孔谈, 丰谷粮, 王许蜜, 等. 生物炭在农药残留吸附方面的研究进展及影响因素[J]. 浙江农业科学, 2023, 64(11): 2801-2806.
- [3] 熊志乾, 李奇蔚, 贝学友, 等. 生态环境中农药运动行为及污染现状[J]. 中国资源综合利用, 2023, 41(1): 114-116.
- [4] HUANG Y, ZHANG X, LI Z. Analysis of nationwide soil pesticide pollution: insights from China[J]. Environmental Research, 2024, 252: 118988.
- [5] 张涵钦, 赵元吉, 袁野, 等. 溴氰虫酰胺在土壤中的环境行为特性[J]. 农药, 2024, 63(5): 351-355; 362.
- [6] LI W, WANG B, YUAN Y, et al. Spatiotemporal distribution patterns and ecological risk of multi-pesticide residues in the surface water of a typical agriculture area in China[J]. Science of the Total Environment, 2023, 870: 161872.
- [7] 潘莉璇, 郭志芯, 毛连纲, 等. 噻菌酯与硒代蛋氨酸复合暴露对斑马鱼胚胎及仔鱼的发育毒性[J]. 农药学报, 2023, 25(5): 1122-1129.
- [8] 郭志芯, 毛连纲, 张兰, 等. 噻菌酯与三种外源硒对不同生命阶段斑马鱼的联合毒性[J]. 农药学报, 2021, 23(6): 1159-1167.
- [9] 毛萌. 阿特拉津在室内滴灌施药条件和农田尺度下运移的数值模拟[D]. 北京: 中国农业大学, 2004.
- [10] GOH P S, AHMAD N A, WONG T W, et al. Membrane technology for pesticide removal from aquatic environment: status quo and way forward[J]. Chemosphere, 2022, 307: 136018.
- [11] 笪春年. 黄河入海口环境介质中有机氯农药环境地球化学行为研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
- [12] 周自豪. 叶菌唑环境行为及在麦田的残留分析方法研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2017.
- [13] 吴欢琪, 文红, 王许蜜, 等. 杀螺剂的环境行为及毒理研究进展[J]. 浙江农业科学, 2023, 64(11): 2795-2800.
- [14] 付建涛, 孙东磊, 卢颖林, 等. 蔗田杀虫剂吡虫啉的环境行为研究进展[J]. 甘蔗糖业, 2020(2): 32-38.
- [15] 刘俊华. 丁噻隆、毒草胺在土壤环境中的行为特性研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2009.
- [16] 陈易晖. 手性农药敌草胺和异丙甲草胺及其高效体金都尔的微生物降解研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2004.
- [17] 张传琪. 烯啶虫胺环境行为研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2011.
- [18] 潘莉璇, 毛连纲, 张兰, 等. 噻虫嗪及其代谢物噻虫胺在土壤中的环境归趋及对非靶标生物的毒性效应研究进展[J]. 现代农药, 2022, 21(3): 20-24.
- [19] JING T F, ZHANG D X, ZHANG Y Z, et al. Adsorption behaviour and mechanism of avermectin-based pesticides in soil driven by H-bonds formed between the compounds and humus[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 459: 141647.
- [20] 汪海珍, 徐建民, 谢正苗. 农药与土壤腐殖物质的结合残留及其环境意义[J]. 生态环境, 2003, 12(2): 208-212.
- [21] 于嘉兴, 刘旭东, 韩磊, 等. 敌草隆土壤环境行为研究进展[J]. 世界农药, 2021, 43(12): 1-11.
- [22] 盛佳联. 氟氯氰酰胺的环境行为研究[D]. 广州: 华南农业大学, 2020.
- [23] 陈凤, 王平平, 刘新刚, 等. 吡氟酰草胺水解及土壤降解研究[J]. 现代农药, 2022, 21(1): 42-46.
- [24] 马畅, 刘新刚, 吴小虎, 等. 农田土壤中的农药残留对农产品安全的影响研究进展[J]. 植物保护, 2020, 46(2): 6-11.
- [25] 石先罗. 噁嗪草酮环境行为与毒性响应研究[D]. 南昌: 江西农业大学, 2023.
- [26] 向发椿, 张清东, 张思林, 等. 氟唑菌酰胺在四川黄壤和紫色土上的吸附与解吸特性[J]. 西南科技大学学报, 2020, 35(4): 63-70.
- [27] 白英, 刘铮, 孟浩贤, 等. 拟除虫菊酯类农药在土壤中的环境行为[J]. 甘肃科技, 2020, 36(17): 24-26; 41.
- [28] 张瑾, 闫书军. 农药在土壤中淋溶迁移影响因素研究进展[J]. 安徽建筑工业学院学报(自然科学版), 2008, 16(4): 38-45.
- [29] 张韩杰, 闫艳春. 农药残留及微生物在农药降解中的应用与展望[J]. 湖北植保, 2004(1): 31-35.

- [30] 竺利红. 硫丹残留及其微生物降解研究进展[J]. 中国农学通报, 2011, 27(18): 242-245.
- [31] 郭敏. 氟虫腈在环境中的降解特性与降解机制研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2008.
- [32] 方晓航, 仇荣亮. 农药在土壤环境中的行为研究[J]. 土壤与环境, 2002, 11(1): 94-97.
- [33] 朱艳燕. 单噻磺隆的光化学降解研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2007.
- [34] 刘娟, 张乃明. 噻虫嗪在农田土壤中环境行为的研究进展[J]. 土壤, 2020, 52(5): 883-890.
- [35] 肖曲, 郝冬亮, 刘毅华, 等. 农药水环境化学行为研究进展[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2008, 18(3): 58-61.
- [36] 沈俭龙, 纪明山, 田宏哲. 农药的水环境化学行为研究进展[J]. 农药, 2015, 54(4): 248-250.
- [37] 刘景坤, 武春媛, 邓晓, 等. 烯啶虫胺水解和土壤降解环境行为研究[J]. 热带作物学报, 2014, 35(5): 1029-1033.
- [38] MAN Y, WU C, YU B, et al. Abiotic transformation of kresoxim-methyl in aquatic environments: structure elucidation of transformation products by LC-HRMS and toxicity assessment[J]. Water Research, 2023, 233: 119723.
- [39] MAN Y, STENR D M, WU C, et al. Degradation of difenoconazole in water and soil: kinetics, degradation pathways, transformation products identification and ecotoxicity assessment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 418: 126303.
- [40] 孟秀柔, 宋青梅, 王飞, 等. 草铵膦和草甘膦在水环境中的行为和毒性效应研究进展[J]. 生态毒理学, 2021, 16(3): 144-154.
- [41] 张季. 6%敌百虫·辛硫磷颗粒剂在烟草上的残留及消解动态研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2015.
- [42] LIU Q, LIU Y, DONG F, et al. Uptake kinetics and accumulation of pesticides in wheat (*Triticum aestivum* L.): impact of chemical and plant properties[J]. Environmental Pollution, 2021, 275: 116637.
- [43] 孟志远. 螺虫乙酯的环境行为研究[D]. 江苏扬州: 扬州大学, 2017.
- [44] WEI J, WANG X, TU C, et al. Remediation technologies for neonicotinoids in contaminated environments: current state and future prospects[J]. Environment International, 2023, 178: 108044.
- [45] 马雯莹, 仇雁翎. 农药废水处理技术研究进展[J]. 化学工程师, 2024, 38(3): 72-75.
- [46] WANG W, WANG P, WU C, et al. Adsorption of acetochlor-contaminated water systems using novel P-doped biochar: effects, application, and mechanism[J]. Chemosphere, 2024, 350: 141027.
- [47] 吴浩然, 韩月, 王思浩, 等. 不同生物炭对水中吡虫啉、噻虫嗪、呋虫胺的吸附研究[J]. 现代农药, 2023, 22(6): 46-51.
- [48] DONG X, CHU Y, TONG Z, et al. Mechanisms of adsorption and functionalization of biochar for pesticides: a review[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2024, 272: 116019.
- [49] LI W, DONG C, HAO Z, et al. The effectiveness and feasibility of ball-milled powdered activated carbon (BPAC) for removal of organic pesticides in conventional drinking water treatment process [J]. Chemosphere, 2024, 359: 142229.
- [50] LI J, LV Q, BI L, et al. Metal-organic frameworks as superior adsorbents for pesticide removal from water: the cutting-edge in characterization, tailoring, and application potentials[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2023, 493: 215303.
- [51] 张楠, 殷进, 高润, 等. 生物质炭对水环境中有机污染物去除的研究进展[J]. 化工新型材料, 2023, 51(5): 61-67.
- [52] LIANG L, XI F, TAN W, et al. Review of organic and inorganic pollutants removal by biochar and biochar-based composites [J]. Biochar, 2021, 3(3): 255-281.
- [53] WANG P, CAO J, MAO L, et al. Effect of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-modified biochar on the fate of atrazine and remediation of bacterial community in atrazine-contaminated soil[J]. Science of the Total Environment, 2022, 851: 158278.
- [54] 董旭, 褚玥, 童舟, 等. 生物炭对农药吸附机理及功能化研究进展 [J]. 中国农学通报, 2023, 39(13): 117-124.
- [55] 陈莲芬, 陈梦涵, 康健. 金属-有机框架材料在有机磷农药检测和吸附中的应用进展[J]. 肇庆学院学报, 2023, 44(5): 20-28.
- [56] 葛梦圆, 刘真真, 狄伟轩, 等. 三维Al-TCPP MOF纳米片对16种三唑类杀菌剂的吸附去除研究[J]. 农药学报, 2024, 26(2): 1-17.
- [57] ASGARI S, KHODABAKHSHI A R, RASOULI A, et al. Removal of organochlorine pesticides by nanofiltration membranes modified with NH<sub>2</sub>-MWCNTs[J]. Colloid and Interface Science Communications, 2024, 59: 100777.
- [58] 邓致远. 工业废水处理中的膜分离技术研究[J]. 化学工程与装备, 2024(2): 122-124.
- [59] 高春梅, 张先进, 冀世锋, 等. 膜工艺浓缩灭草松农药废水中试 [J]. 水处理技术, 2017, 43(11): 103-106.
- [60] PENG S, MA H, HAO X, et al. Constructing green superhydrophilic and superoleophobic COFs-MOFs hybrid-based membrane for efficiently emulsion separation and synchronous removal of microplastics, dyes, and pesticides[J]. Environmental Research, 2024, 243: 117777.
- [61] VAYA D, SUROLIA P K. Semiconductor based photocatalytic degradation of pesticides: an overview[J]. Environmental Technology & Innovation, 2020, 20: 101128.
- [62] CUI M, WANG H, FAN X, et al. Photocatalytic degradation of four organophosphorus pesticides in aqueous solution using D-cys/Au NPs modified TiO<sub>2</sub> by natural sunlight[J]. Applied Surface Science, 2024, 663: 160197.
- [63] QIE H, REN M, YOU C, et al. High-efficiency control of pesticide and heavy metal combined pollution in paddy soil using biochar/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photoresponsive soil remediation agent[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 139579.
- [64] GOKULAKRISHNAN S A, ARTHANAREESWARAN G, DEVI D R. Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanoparticles anchored on membrane by grafting via in-situ polymerization for the treatment of antibiotic and pesticides wastewater[J]. Chemosphere, 2024, 351: 141214.
- [65] ZESHAN M, BHATTI I A, MOHSIN M, et al. Remediation of pesticides using TiO<sub>2</sub> based photocatalytic strategies: a review[J]. Chemosphere, 2022, 300: 134525.
- [66] ESFANDIAN H, MIRZAEI S, CHARI A S, et al. Photocatalytic degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solution using Cu-doped TiO<sub>2</sub>/GO photocatalysis vicinity of UV and visible light [J]. Materials Science and Engineering: B, 2024, 305: 117385.
- [67] 罗力莎, 陈宇溪, 辛丙靖, 等. ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的制备及光催

- 化降解农药废水性能研究[J]. 南方农机, 2021, 52(20): 137-139.
- [68] 林宝春, 陈学勤, 钟永芬. 芬顿催化氧化在高浓度废水预处理中的应用[J]. 清洗世界, 2024, 40(3): 83-86; 90.
- [69] 张雪纯, 熊秉红, 黎华寿. 类芬顿反应降解除草剂研究进展[J]. 农药, 2020, 59(5): 317-321; 38.
- [70] 孙聪聪, 张宇峰, 赵泽华, 等. 酸洗废硫酸/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>处理农药废水研究[J]. 能源与环保, 2018, 40(3): 34-39.
- [71] NI Y, ZHOU C, XING M, et al. Oxidation of emerging organic contaminants by in-situ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fenton system[J]. Green Energy & Environment, 2024, 9(3): 417-434.
- [72] WANG J, PANG L, GAO Y, et al. Dual-wavelength synergy and mechanism analysis of ultraviolet light-emitting diode (UV-LED) /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process for pesticide wastewater treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 327: 124974.
- [73] LIU Z, REN X, DUAN X, et al. Remediation of environmentally persistent organic pollutants (POPs) by persulfates oxidation system (PS): a review[J]. Sci Total Environ, 2023, 863: 160818.
- [74] ZHOU Z, LIU X, SUN K, et al. Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 372: 836-851.
- [75] 何弈雪, 秦先超, 马伟芳. 过硫酸盐高级氧化原位修复地下水中卤代烃污染研究进展[J]. 化工进展, 2024, 43(7): 4072-4088.
- [76] THIRUMURUGAN N, NANDY N, AMARNATH P, et al. Expeditive carbofuran pesticide degradation by submerged thermal plasma and its accelerated mineralization by persulfate addition[J]. Environmental Pollution, 2024, 347: 123779.
- [77] KAN H, WANG T, YU J, et al. Remediation of organophosphorus pesticide polluted soil using persulfate oxidation activated by microwave[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 401: 123361.
- [78] 陈莉, 李超, 马海峰. 有机农药污染土壤的修复方法研究进展[J]. 环境保护与循环经济, 2015, 35(7): 39-42.
- [79] BOKADE P, GAUR V K, TRIPATHI V, et al. Bacterial remediation of pesticide polluted soils: exploring the feasibility of site restoration[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 441: 129906.
- [80] ZHAN H, WANG H, LIAO L, et al. Kinetics and novel degradation pathway of permethrin in *Acinetobacter baumannii* ZH-14[J]. Front Microbiol, 2018, 9: 98.
- [81] GANGOLA S, SHARMA A, BHATT P, et al. Presence of esterase and laccase in *Bacillus subtilis* facilitates biodegradation and detoxification of cypermethrin[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 12755.
- [82] SHAHID M, KHAN M S, SINGH U B. Pesticide-tolerant microbial consortia: potential candidates for remediation/clean-up of pesticide-contaminated agricultural soil[J]. Environmental Research, 2023, 236: 116724.
- [83] GANGOLA S, BHANDARI G, JOSHI S, et al. Esterase and ALDH dehydrogenase-based pesticide degradation by *Bacillus brevis* 1B from a contaminated environment[J]. Environmental Research, 2023, 232: 116332.
- [84] ZHANG Y, XU Z, CHEN Z, et al. Simultaneous degradation of triazophos, methamidophos and carbofuran pesticides in wastewater using an *Enterobacter bacterial* bioreactor and analysis of toxicity and biosafety[J]. Chemosphere, 2020, 261: 128054.
- [85] 薛江鹏, 蔡吉祥, 李有文, 等. 植物修复环境污染技术应用研究进展[J]. 北方园艺, 2024(2): 131-138.
- [86] DASH D M, OSBORNE W J. A systematic review on the implementation of advanced and evolutionary biotechnological tools for efficient bioremediation of organophosphorus pesticides[J]. Chemosphere, 2023, 313: 137506.
- [87] BARROSO G M, DOS SANTOS E A, PIRES F R, et al. Phytoremediation: a green and low-cost technology to remediate herbicides in the environment[J]. Chemosphere, 2023, 334: 138943.
- [88] JIA F, LI Y, HU Q N, et al. Factors impacting the behavior of phytoremediation in pesticide-contaminated environment: a meta-analysis[J]. Science of the Total Environment, 2023, 892: 164418.
- [89] SINGH T, SINGH D K. Phytoremediation of organochlorine pesticides: concept, method, and recent developments[J]. Int J Phytoremediation, 2017, 19(9): 834-443.
- [90] BHATT K, SUYAL D C, KUMAR S, et al. New insights into engineered plant-microbe interactions for pesticide removal[J]. Chemosphere, 2022, 309: 136635.
- [91] WANG J, AGHAJANI DELAVAR M. Techno-economic analysis of phytoremediation: a strategic rethinking[J]. Science of the Total Environment, 2023, 902: 165949.

(编辑:顾林玲)

## 咯菌腈、精噁唑禾草灵符合欧盟再评审内分泌干扰标准

2024年11月,欧盟食品安全局(EFSA)发布了活性物质咯菌腈(fludioxonil)和精噁唑禾草灵(fenoxaprop-P-ethyl)再评审风险评估结论。

咯菌腈的EFSA同行评议结论报告于2024年11月4日发布。报告结果如下:咯菌腈代谢物CGA227731显示体内外遗传毒性。咯菌腈被识别为人类和非靶标生物的雌激素、雄激素和类固醇激素合成(EAS)途径的内分泌干扰物。EFSA评估指出,消费者膳食风险评估和地下水暴露评估仍有关键数据缺口。申请人尚未提交咯菌腈在代表性用途范围内对人类和非靶标生物暴露的完整评估数据。

精噁唑禾草灵的EFSA同行评议结论报告于2024年11月13日发布。报告结果如下:精噁唑禾草灵被识别为人类雄激素途径的分泌干扰物,但不太可能具有甲状腺、雌激素和类固醇激素合成介导的内分泌干扰作用。

(来源:瑞欧科技)