

三嗪类除草剂污染现状、毒性及环境修复研究进展

万红友, 李心茹

(郑州大学 生态与环境学院, 郑州 450001)

摘要:为减少病虫害发生, 农药被广泛应用于农业生产活动. 三嗪类除草剂从 20 世纪 50 年代使用以来, 常被用于玉米、高粱等作物. 该类除草剂具有结构稳定、半衰期长、难降解等特点, 带来粮食安全问题和土壤污染风险, 对动物和人类造成生殖毒性, 被列入 3 类致癌物清单. 深入研究其环境行为, 探索有效去除方法, 对环境保护具有重要意义. 对三嗪类除草剂污染现状、毒性进行综述, 总结现有处理技术的优势与局限性, 并对未来的研究进行展望, 为后续三嗪类除草剂的监测和治理提供参考和建议.

关键词:三嗪类除草剂; 环境污染; 修复技术; 高级氧化; 微生物降解

中图分类号:X502

文献标志码:A

文章编号:1000-2367(2025)02-0131-08

三嗪类除草剂是含有 3 个氮原子的六元杂环化合物, 又被称为三氮苯类除草剂, 一共有 36 种, 按照其三氮苯环上取代基 R1 的差别, 可以分为 3 大类: “津” “净” 和 “通”, 常见的有西玛津、阿特拉津、扑草净、特丁津等^[1] (见表 1). 在 19 大类除草剂中, 三嗪类除草剂的用量仅次于苯氧乙酸类, 位居世界第二. 大量使用农药会对环境造成严重的危害, 从而给人类健康带来风险.

三嗪类除草剂在有效去除杂草的同时, 化学稳定性极强, 能长期存在环境中. 例如阿特拉津 ($C_8H_{14}ClN_5$), 又名莠去津, 在水中半衰期 30~100 d, 在土壤中半衰期 18~148 d, 毒性作用主要是由三氮苯环上的氯原子发挥, 在自然环境中转化主要依靠化学以及生物降解, 降解产物有脱乙基阿特拉津 (DEA)、脱异丙基阿特拉津 (DIA)、脱乙基脱异丙基阿特拉津 (DDA) 和羟基阿特拉津 (ATZ-OH)^[2], 其中 DEA、DIA 和 DDA 的结构中依旧含有氯原子, 毒性效应同本体类似, 同样对生态环境造成破坏. 通过生物富集作用干扰人类内分泌系统, 导致异常生理现象, 甚至可能导致乳腺癌, 对人体健康构成极大威胁^[3]. 由于该类除草剂及部分降解产物损害植物免疫系统^[4] 且对人类有致癌风险, 欧盟于 2003 年开始禁止阿特拉津的使用, 于 2007 年停止在农业生产中使用三嗪类除草剂, 而我国仍在大量使用. 因此, 监测该类除草剂的环境浓度, 寻求有效的降解方法对于环境安全和人类健康至关重要. 图 1 (本图由 Figdraw 绘制) 显示了阿特拉津的环境行为.

本文系统梳理了三嗪类除草剂在环境中的污染问题, 在此基础上, 对其生态风险进行分析. 进一步对比研究近年来针对三嗪类除草剂的降解技术, 评估它们的优势和局限性. 最后, 基于当前的研究进展和存在的挑战提出了对未来研究方向的建议, 期望对推动该领域的科学发展和技术创新起到指引作用.

1 三嗪类除草剂的污染现状

美国是最早对水体中阿特拉津进行监测的国家, 鉴于阿特拉津严重的危害性, 规定一级饮用水中所含阿

收稿日期: 2024-09-02; 修回日期: 2024-10-26.

基金项目: 国家自然科学基金 (42277394).

作者简介 (通信作者): 万红友 (1977—), 男, 江西进贤人, 郑州大学副教授, 博士生导师, 博士, 研究方向为环境修复、水污染治理处理, E-mail: hywan@zzu.edu.cn.

引用本文: 万红友, 李心茹. 三嗪类除草剂污染现状、毒性及环境修复研究进展[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2025, 53(2): 131-138. (Wan Hongyou, Li Xinru. Research progress on the pollution status, toxicity and environmental remediation of triazine herbicides[J]. Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition), 2025, 53(2): 131-138. DOI: 10.16366/j.cnki.1000-2367.2024.09.02.0001.)

特拉津的质量浓度不能超过 3 μg/L^[5].RYBERG 等^[6]在 1992—2010 年间对美国 38 条主要河流中的农药进行了浓度检测,阿特拉津的用量在调查期间趋于稳定,年平均用量为 3.5 万 t,大部分用于玉米地,西玛津的用量从 2008 年开始下降,2010 年用量减少 50%,西玛津还有许多非农业用途,每年总计超过 500 t,包括草坪、工业用地、商业和住宅草坪的杂草控制.

波兰禁止使用阿特拉津 7 年后,虽然未在沉积物、土壤以及地表水中检测到阿特拉津,但是检测出了 DEA、DIA 等毒性降解产物^[7].ANTIC 等^[8]在塞尔维亚监测了包括西玛津在内的 38 种农药,检测到了高质量浓度的阿特拉津(188 ng/L)和特丁津(180 ng/L).SHI 等^[9]监测了夏季南极边缘海和南印度洋的 10 种三嗪类除草剂,结果显示三嗪类除草剂的空间异质性较强,空间分布范围为 20~790 pg/L,均值为(31±66) pg/L.LEE 等^[10]监测发现泰国北部湄河雨季时阿特拉津质量浓度高达 2 256 ng/L,对水生生物有严重风险.

三嗪类除草剂从 20 世纪 80 年代引入我国.以西玛津为例,西玛津可以被玉米酮酶分解,对玉米等抗药性作物无毒害作用.然而,残留在土壤中的西玛津会对豆类、土豆和其他植物产生严重影响,毒害轮作植物,威胁粮食安全.WANG 等^[11]经过一系列优化实验使用固相萃取法测定了废水中 11 种三嗪类除草剂的残留量,结果发现城市污水处理厂废水中三嗪类除草剂的残留浓度已超过阿特拉津和西美特罗对藻类或水蚤的“高风险”(ERPWI>1).WANG 等^[12]采集了沈阳市近郊农田 168 个表层土壤样品,其中检测到了阿特拉津、西玛津在内的 5 种三嗪类除草剂.

由此可见,三嗪类除草剂依旧是常见的难降解有机污染物,并且持续对生态环境和人体健康构成威胁.

2 三嗪类除草剂的危害

国内外的许多研究都表明三嗪类除草剂对植物、两栖类动物、哺乳类动物以及人类都有不同程度的危害^[13].

SUN 等^[14]通过测定小球藻在阿特拉津胁迫下的生长速率以及光和参数,发现阿特拉津破坏光系统反应中心,抑制供受体两侧电子传递.有研究发现^[15]拟南芥能够吸收阿特拉津并将其转移到地上组织.另外,阿特拉津的存在会干扰捕光蛋白,减少叶绿素的产生,造成植物生长缓慢甚至生物量减少.杨秀彪等^[16]用水培法研究了香草根对扑草净污染胁迫的生理响应,结果显示叶绿素含量在扑草净胁迫下呈波动下降趋势.HE 等^[17]发现在稗草吸收阿特拉津的过程中土壤吸附起着重要作用,稗草中阿特拉津浓度随着土壤中阿特拉津浓度的增加而增加.SÁNCHEZ 等^[18]对比研究了黑麦草、高羊茅草、大麦等对阿特拉津的去除能力,结果发现在实验浓度下植物出现不同程度的毒性效应.文献[19—20]将菲律宾蛤仔分别暴露于不同浓度的阿特拉津溶液和扑草净溶液中,实验表明菲律宾蛤仔对扑草净的富集能力要强于阿特拉津.此外,贝类对于阿特拉津的富集能力要比海参高得多.郑旭颖等^[21]发现太平洋牡蛎内脏以及鳃对于阿特拉津的富集能力高于外套

表 1 常见的三嗪类除草剂及降解产物特性

Tab. 1 Characteristics of the common triazine herbicides and degradation products

类型	名称	分子式	结构式
常见三嗪类除草剂	阿特拉津	C ₈ H ₁₄ N ₅ Cl	
	西玛津	C ₇ H ₁₂ N ₅ Cl	
	扑草净	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	
	特丁津	C ₉ H ₁₆ N ₅ Cl	
常见阿特拉津降解产物	脱乙基阿特拉津	C ₆ H ₁₀ N ₅ Cl	
	脱异丙基阿特拉津	C ₅ H ₈ N ₅ Cl	
	三聚氰酸	C ₃ H ₃ N ₃ O ₃	

膜、性腺和闭壳肌,并且环境浓度越低富集能力越强;接触的浓度越高,太平洋牡蛎排泄阿特拉津的速度越快,通过鳃的接触过滤可能是阿特拉津的主要消除途径.CLEARY 等^[22]发现尽管早期暴露于阿特拉津中的日本青鱼没有出现显著的毒性特征,但后代鱼类产生了生殖功能障碍.阿特拉津对内分泌系统有强烈的干扰性,影响类固醇激素的合成,低剂量的阿特拉津会导致两栖类动物的雄性幼虫出现卵巢,发生雌雄同体和去雄化现象.精氨酸可以抑制肿瘤的生长,谷氨酰胺是白细胞发挥功能的必需营养素,而阿特拉津显著改变了精氨酸的生物合成以及谷氨酰胺的含量,影响蝌蚪的新陈代谢,对蝌蚪的健康构成威胁^[23].孙胜男等^[24]研究了阿特拉津对东北林蛙毒性效应,发现林蛙在低质量浓度组(1.7 mg/L)中随着暴露时间的增加,死亡率增至 42.85%,而高质量浓度组(140 mg/L)的林蛙在 24 h 后全部死亡.有研究表明^[25-26],在环境浓度下,阿特拉津暴露会改变叶酸代谢,影响嘌呤和嘧啶的合成进而抑制各种生理过程.另外,高温与 CO₂ 和阿特拉津的相互作用会导致斑马鱼的睾丸功能被显著破坏.在生殖能力受到影响的情况下,一些物种面临更大的挑战和灭绝风险.阿特拉津代谢组学和转录组学综合分析显示,阿特拉津破坏了花生四烯酸代谢途径,而花生四烯酸是细胞膜中一种必需脂肪酸,是生物合成具有生物活性的化合物前体^[27].



图1 阿特拉津的环境行为

Fig.1 Environmental behavior of atrazine

及谷氨酰胺的含量,影响蝌蚪的新陈代谢,对蝌蚪的健康构成威胁^[23].孙胜男等^[24]研究了阿特拉津对东北林蛙毒性效应,发现林蛙在低质量浓度组(1.7 mg/L)中随着暴露时间的增加,死亡率增至 42.85%,而高质量浓度组(140 mg/L)的林蛙在 24 h 后全部死亡.有研究表明^[25-26],在环境浓度下,阿特拉津暴露会改变叶酸代谢,影响嘌呤和嘧啶的合成进而抑制各种生理过程.另外,高温与 CO₂ 和阿特拉津的相互作用会导致斑马鱼的睾丸功能被显著破坏.在生殖能力受到影响的情况下,一些物种面临更大的挑战和灭绝风险.阿特拉津代谢组学和转录组学综合分析显示,阿特拉津破坏了花生四烯酸代谢途径,而花生四烯酸是细胞膜中一种必需脂肪酸,是生物合成具有生物活性的化合物前体^[27].

3 三嗪类除草剂降解工艺

三嗪类除草剂结构稳定,在自然界中分解速度缓慢,长期存在于环境中.为了高效、快速、彻底地降解该类除草剂,更好地解决三嗪类除草剂环境污染问题,学者们进行了大量研究.目前常用的去除方法有吸附法、化学法和生物法(见表 2).

3.1 吸附法

生物炭近年来被广泛应用于环境修复,但是通常单纯的生物炭达不到较好的去除效果.因此,学者们对生物炭进行改性放大其原有优势.YANG 等^[28]以小麦秸秆为原料,采用一锅法制备了 N 掺杂多孔生物炭,改性材料对溶液中阿特拉津的吸附容量达到 82.8 mg/g,是原始生物炭吸附容量的 2 倍,这归因于生物炭材料的多孔结构和含 N 基团的存在.WANG 等^[29]以花生壳为原料,通过化学浸渍制备了 P 改性生物炭,改性生物炭加入土壤后,具有降解功能的微生物丰度增加,促进微生物对阿特拉津的胁迫修复.SUO 等^[30]用 H₃PO₄ 活化玉米秸秆制备的生物炭对于溶液中阿特拉津和西玛津的去除率高达 96% 和 95%,远远高于原始生物炭,这是因为 P 掺杂增加了生物炭的表面积和表面基团的数量.此外,该方法制备的生物炭可重复使用至少 5 个循环,作为一种可持续的吸附剂具有巨大的潜力.除了生物炭材料,黏土矿物因为储备量大,价格低廉也被广泛应用于环境,但是未经改性的黏土矿物吸附性能较差.因此,通常对其进行改性来增加吸附容

量.AJALA 等^[31]分别用 H₂SO₄ 和 NaOH 对膨润土改性制备出酸改性和碱改性材料,发现酸改性膨润土对水溶液中的阿特拉津有较好的去除效果.类水滑石负载的蒙脱石表面增加了含氧官能团,孔隙结构增加,结构更加稳定,对阿特拉津的吸附能力也有明显提升^[32].文献[33]分别用表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵和十八烷基苄基二甲基氯化铵对沸石和黏土进行改性来研究其对阿特拉津的去除能力,结果表明有机改性后的材料对阿特拉津有更高的吸附能力.

吸附法具有操作简单、处理时间短等优点,但是只能在一定时间内将污染物富集,不能破坏污染物的分子结构,无法从根本上解决环境污染问题,并且吸附剂在使用后需要进一步处理.总的来说,改性吸附材料在环境应用中处于蓬勃发展的阶段,在材料比例和制备方法以及后续处理等方面还需要进一步探究.

表 2 常见三嗪类除草剂降解技术、机理及优缺点

Tab. 2 Common degradation techniques, mechanisms, and comparative evaluation			
降解技术	机理	优点	缺点
吸附法	范德华力、静电作用、孔隙填充	材料制备方法简单,去除率高	不能破坏污染物结构,有二次释放风险
臭氧氧化法	$O_3 + H_2O \rightarrow O_2 + 2 \cdot OH; O_3 + \cdot OH \rightarrow O_2 + \cdot HO_2;$ $O_3 + \cdot HO_2 \rightarrow 2O_2 + \cdot OH; 2 \cdot HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O_2$	反应速度快,去除率高, 不会造成二次污染	臭氧实际利用率低,成本高
芬顿法	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \cdot OH;$ $\cdot OH + RH \rightarrow \cdot R + H_2O$	反应速度快,去除率高	受 pH 影响较大,产生铁泥造成 二次污染,污染物矿化率低
光降解法	能量转移、空穴氧化、歧化反应	降解性能高,重复利用率高	能耗高
过硫酸盐氧化法	$S_2O_8 \rightarrow \cdot SO_4^-; \cdot SO_4^- + H_2O \rightarrow \cdot OH$	反应速度快,去除率高	污染物矿化率低
微生物降解法	(1)基因 <i>trzN</i> , <i>trzB</i> , <i>trzC</i> 将三嗪类除草剂降解为小分子有机物;(2) <i>trzD</i> , <i>atzE</i> 和 <i>atzF</i> 进而将小分子有机物转化为 CO ₂ 和 NH ₃	无二次污染	微生物活性受环境条件影响大
植物修复法	(1)根茎吸收并将污染物转移到地上部分; (2)植物释放的酶促进污染物去除	能耗低,可以大规模使用	后续植物处理可能造成二次污染

3.2 化学法

近年来,高级氧化工艺(AOPs)吸引了国内外学者的关注,原理是利用反应过程中产生的 $\cdot OH$ 、 $\cdot SO_4^-$ 、 1O_2 等具有强氧化能力的活性物种将大分子有机物分解成低毒小分子物质.根据氧化剂和催化条件的差异,常用的高级氧化手段有臭氧氧化、芬顿反应、光催化反应和过硫酸盐氧化等.

臭氧氧化降解污染物已有几十年历史,主要包括两种机制:一是臭氧的强氧化性可以将污染物直接氧化,另一种是臭氧分解产生 $\cdot OH$,进而氧化有机物.YANG 等^[34]研究发现羟胺的存在强化了臭氧体系对阿特拉津的降解,归因于羟胺和臭氧反应生成了大量 $\cdot OH$,低浓度的羟胺促进 $\cdot OH$ 的产生,促进阿特拉津降解.ZHU 等^[35]采用纳米铸造法制备了有序介孔 Fe₃O₄ 催化剂,结合臭氧氧化阿特拉津.结果表明,与单臭氧体系相比,介孔 Fe₃O₄ 催化剂的存在极大地改善了臭氧的氧化性能.

芬顿法是利用 Fe²⁺在酸性环境下催化 H₂O₂ 产生活性氧物种,产生的含氧自由基具有较高的氧化还原电位,可以有效地去除有机污染物.催化剂 Fe/TiO₂ 在可见光体系^[36]中,阿特拉津在 30 min 内降解率达到 95%以上,并且最终降解产物全部为三聚氰酸,有机物的矿化率为 35%.文献[37]以 Fe(NO₃)₃·9H₂O 为铁源,采用初始浸渍法将铁负载到生物炭表面制备出铁负载型光催化剂,考察了包括有无紫外光的非均相芬顿反应在内的 5 种反应体系,结果表明,在非均相紫外光辅助的芬顿反应体系中,阿特拉津的降解率高达 96%.文献[38]发现紫外—可见发光二极管—Fenton 反应器在 240 min 内降解了 98%的阿特拉津,并且矿化率达到 60%.芬顿反应具有反应速度快、去除率高等优点,但是容易受到 pH 的限制,并且反应过程中容易产生大量铁泥,也会造成二次污染.另外,过量引入 Fe²⁺会淬灭 $\cdot OH$,降低反应效果.

目前,UV 光解被广泛地应用于农药处理中,主要分为直接光降解和高级氧化技术两大类.陈颖^[39]对比研究了阿特拉津在 UV 体系和 UV/H₂O₂ 复合体系中的降解情况.实验结果显示,不管加入多少浓度的 H₂O₂,UV/H₂O₂ 体系都能够在 90 min 后完全降解阿特拉津.在 UV 体系中,相同时间的情况下阿特拉津的降解率只达到了 42%.然而,在 UV/H₂O₂ 体系中,生成的产物中有 40.8%仍然是有毒的脱烷基产物 DDA,

在单 UV 体系中,反应 300 min 后,生成的产物中 90.4% 都是无毒的脱氯产物 ATZ-OH.虽然 UV/H₂O₂ 体系降解速度快,但是 UV 直接光解可以实现阿特拉津高选择性生成无毒的产物,降低阿特拉津对人体和生物的危害.洪冉^[40]研究了在铁饱和蒙脱土和富里酸同时存在的体系中阿特拉津溶液的光降解情况,在 pH 为 3 的条件下,大约有 60% 的 Fe²⁺ 吸附在蒙脱土的表面,增强了体系的氧化能力,24 h 内阿特拉津得到完全降解,体系中产生的 ·OH 和 ¹O₂ 是降解的主要原因.DENG 等^[41]以尿素和 KH₂PO₄ 为原料采用简便的热缩聚法制备了含氰基和氮空位的 g-C₃N₄,光照条件下该材料通过能量转移、空穴氧化和歧化反应 3 种途径产生 ¹O₂,在 pH 为 5 的条件下,阿特拉津几乎完全降解,矿化率达到 67%,并且循环 4 次后,该材料对阿特拉津依旧有较好的去除效果.

过硫酸盐氧化法(SR-AOP)是一种很有前途的原位化学氧化技术,通过向地下注入或溶液中加入过硫酸盐产生 ·SO₄⁻ 来修复受污染土壤和地下水.JIANG 等^[42]用热激活过硫酸盐法来降解土壤中三嗪类除草剂,西玛津和阿特拉津的降解率分别达到 82% 和 67.7%.在这个过程中,·SO₄⁻ 和 ·OH 均参与 ATZ 的降解,且降解效率随土壤深度的增加而提高.ZENG 等^[43]采用球磨法制备的负载纳米零价铁生物炭材料 nZVI/BC 活化过硫酸盐被应用于阿特拉津原位中试土壤修复中,其降解率达到 99% 以上,并且土壤酶活性受到的影响较小.黄铁矿活化过硫酸盐降解阿特拉津^[44]在反应 90 min 后,体系中阿特拉津基本完全降解,并且能够适应宽泛的 pH 条件.其中,黄铁矿在反应过程中持续释放 Fe²⁺ 是活化过硫酸盐的关键,产生的活性氧化物中 ·SO₄⁻ 占主导地位.但是通过对降解产物进行鉴定,发现仍存在含有毒性的未脱氯降解产物.WU 等^[45]采用 Fe(VI)/PMS 体系处理阿特拉津,结果表明,与单独使用 Fe(VI)或 PMS 相比,复合体系显著提高了阿特拉津的降解效率,并且适应较宽的 pH 范围.

对比发现,化学法可以快速高效地去除三嗪类除草剂,为环境修复提供潜力,但是反应结束仍有部分未脱氯的降解产物存在,同样会对环境造成危害,未来研究中对提升高级氧化工艺中污染物的矿化率还需要进一步探究.

3.3 生物法

生物处理技术可以高效地将有机污染物矿化,包括植物修复、微生物修复等.

微生物具有显著的代谢能力,可以利用三嗪类除草剂作为碳源和能源.YANG 等^[46]从农药厂废水排放口附近的土壤中分离到的菌株 TT3 可以利用阿特拉津作为唯一氮源,完全去除阿特拉津.YU 等^[47]发现玉米秸秆生物炭强化了 ZXY-2 微球对阿特拉津的降解能力,60 min 内阿特拉津的降解率达到 61%.ZHAO 等^[48]从土壤中分离出尿素芽孢杆菌 ZY,该菌株对阿特拉津在液体介质和土壤中都表现出显著的降解效果,归因于菌株内的 *trzN*, *trzB*, *trzC* 基因可以将阿特拉津转化为三聚氰酸.KANG 等^[49]从施用农药频繁的玉米田土壤中分离出 1 株高效阿特拉津降解菌,可以在寒冷条件下完全降解阿特拉津,并且彻底消除了阿特拉津对植物的毒性.微生物对于三嗪类除草剂具有明显的降解能力,对于含有 *trzN*, *trzB*, *trzC* 基因的菌株可以将除草剂转化为三聚氰酸,含有 *trzD*、*atzE* 和 *atzF* 基因的菌株可以进而将三聚氰酸矿化成 CO₂ 和 NH₃^[50].微生物处理可以高效修复受污染场地,但是微生物的活性以及其对污染物的降解效果受环境影响较大,因此筛选耐药性强,寻找对有机物矿化率高的微生物是后续该处理方法的目标.

植物修复技术是通过植株根、茎、叶的吸收、积累、挥发、转化和降解等方法转移或降解环境中的污染物.ZHANG 等^[51]利用基因编辑技术制备了一种新型工程水稻,与普通水稻相比,新水稻对于阿特拉津有更高的耐受性.王庆海等^[52]发现黄菖蒲的根系可以有效吸收阿特拉津并将其转运到茎叶中,茎叶中阿特拉津含量能够与根系相当,并且阿特拉津可以在植物的根系和茎叶中发生降解.文献^[53]研究发现香蒲可以将阿特拉津从根部吸收到地上部分,引起植物毒性作用,并且香蒲可能通过不同的代谢途径生物降解阿特拉津.植物修复具有操作简单、环境友好等优点,但是植物修复周期长,且部分植物对于污染物处理具有特异性,此外,植物修复过后仍需进行焚烧处理,这个过程可能会造成二次污染.筛选抗药性强、去除能力好的植物,缩短植物降解周期,以及寻求合适的后处理工艺是今后植物修复的重点.

4 总结和展望

面对气候变化导致病虫害问题日益复杂化以及人口增长带来的巨大粮食需求,人类对人工合成除草剂

的依赖性正逐步增强.特别是在农村劳动力减少的背景下,三嗪类除草剂以其高效的除草效果、较长的应用窗口期以及低廉的使用成本引起人们的关注,成为控制杂草的主要选择.环境中三嗪类除草剂的分布、生物毒害作用以及污染修复技术经过数年研究已经取得了一定成果,但是未来仍需进一步研究:(1)目前对于三嗪类除草剂的监测主要集中于土壤和水体,忽视了植物通过根茎将污染物从土壤转移到叶片甚至果实的问题,导致污染物通过食物链在生物体内富集.学者们可对植物中的三嗪类除草剂残留进行监测,以期减少对人体造成的毒性风险.(2)目前学者大多关注除草剂阿特拉津,忽视其他种类三嗪类除草剂,并且对于该类除草剂的毒性研究主要集中在污染物本身.鉴于三嗪类除草剂的多样性及在环境中的持久性,丰富污染物监测种类的同时,需同步开展对降解产物的潜在毒性研究.(3)采用两种或两种以上技术协同处理可以达到更理想的降解效果.在吸附和化学降解方面,制备性能优异、对环境影响小且方便回收重复利用的降解材料是未来研究的重点.在生物降解领域,研究的关键在于筛选出具有强适应性和降解周期短的菌种和植物.(4)目前仅在光降解和具有特定基因的微生物的参与下,污染物的降解才能达到较高的矿化率.相比之下,其他研究中的矿化率普遍较低.未来研究中,提高降解能力并实现污染物较高矿化率也有重要意义.(5)黏土矿物价格低廉、储量大,在环境修复领域的应用具有巨大潜力.学者们可以对黏土矿物进行改性制备成新的吸附材料,研究其对废水中三嗪类除草剂的降解能力,在此基础上提高该类除草剂在降解过程中的矿化率,为该类污染物的去除提供有效的解决方案.

参 考 文 献

[1] GRINEVICH O,KHESINA Z,BURYAK A.Abnormal retention of s-triazine herbicides on porous graphitic carbon[J].Reviews in Analytical Chemistry,2022,41(1):1-9.

[2] WANG Z Y,LI J,SONG W,et al.Rapid degradation of atrazine by a novel advanced oxidation process of bisulfite/chlorine dioxide:efficiency,mechanism,pathway[J].Chemical Engineering Journal,2022,445:136558.

[3] ROHR J R.The atrazine Saga and its importance to the future of toxicology,science,and environmental and human health[J].Environmental Toxicology and Chemistry,2021,40(6):1544-1558.

[4] SINGH S,KUMAR V,CHAUHAN A,et al.Toxicity,degradation and analysis of the herbicide atrazine[J].Environmental Chemistry Letters,2018,16(1):211-237.

[5] AGGELOPOULOS C A,TATARAKI D,RASSIAS G.Degradation of atrazine in soil by dielectric barrier discharge plasma-Potential singlet oxygen mediation[J].Chemical Engineering Journal,2018,347:682-694.

[6] RYBERG K R,GILLIOM R J.Trends in pesticide concentrations and use for major rivers of the United States[J].Science of the Total Environment,2015,538:431-444.

[7] BARCANSKA H,SAJDAK M,SZCZYPKA K,et al.Atrazine,triketone herbicides,and their degradation products in sediment,soil and surface water samples in Poland[J].Environmental Science and Pollution Research International,2017,24(1):644-658.

[8] ANTIĆ N,RADIŠIĆ M,RADOVIĆ T,et al.Pesticide residues in the Danube river basin in Serbia-a survey during 2009-2011[J].CLEAN-Soil,Air,Water,2015,43(2):197-204.

[9] SHI D D,MA Y X,ZHU J C,et al.Occurrence,sources and transport of triazine herbicides in the Antarctic marginal seas[J].Marine Pollution Bulletin,2024,207:116820.

[10] LEE T H Y,ZIEGLER A D,LI C X,et al.Riverine pesticides in an agricultural catchment in northern Thailand:with focus on atrazine and metabolites[J].ACS ES&T Water,2024,4(9):3758-3772.

[11] WANG M,LV J P,DENG H W,et al.Occurrence and removal of triazine herbicides during wastewater treatment processes and their environmental impact on aquatic life[J].International Journal of Environmental Research and Public Health,2022,19(8):4557.

[12] WANG X C,LIU Q L.Spatial and temporal distribution characteristics of triazine herbicides in typical agricultural regions of Liaoning, China[J].Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,2020,105(6):899-905.

[13] 王坡,王芳,张瑞华,等.阿特拉津对泥鳅性腺及性别分化相关基因的影响[J].河南师范大学学报(自然科学版),2017,45(3):109-117.

WANG P,WANG F,ZHANG R H,et al.Effects of atrazine on sex differentiation and expression pattern of related genes in loach[J].Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition),2017,45(3):109-117.

[14] SUN C,XU Y F,HU N T,et al.To evaluate the toxicity of atrazine on the freshwater microalgae *Chlorella* sp.using sensitive indices indicated by photosynthetic parameters[J].Chemosphere,2020,244:125514.

[15] PENG L,XIE D Y,LI C,et al.Effects of graphene oxide on atrazine phytotoxicity effects of graphene oxide on photosynthetic response of *iris pseudacorus* to atrazine stress and accumulation of atrazine in the plant[J].Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,2022,108(6):1033-1038.

- [16] 杨秀彪,吴珂,欧朝蓉,等.香根草对镉-扑草净复合污染胁迫的生理响应[J].生态与农村环境学报,2024,40(7):964-974.
YANG X B, WU K, OU Z R, et al. Physiological response of *Vetiveria zizanioides* to cadmium-prometryn composite pollution stress[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2024, 40(7): 964-974.
- [17] HE S H, LANG H B, SHEN J T, et al. Herbicidal activity of atrazine to barnyard grass depends upon soil characteristics[J]. Pest Management Science, 2022, 78(8): 3287-3293.
- [18] SÁNCHEZ V, LÓPEZ-BELLIDO F J, CAÑIZARES P, et al. Assessing the phytoremediation potential of crop and grass plants for atrazine-spiked soils[J]. Chemosphere, 2017, 185: 119-126.
- [19] 王玮云,刘丽娟,张华威,等.菲律宾蛤仔对阿特拉津的富集与消除规律[J].中国渔业质量与标准,2016,6(4):12-16.
WANG W Y, LIU L J, ZHANG H W, et al. Accumulation and elimination of atrazine in *Ruditapes philippinarum*[J]. Chinese Fishery Quality and Standards, 2016, 6(4): 12-16.
- [20] 刘丽娟,王玮云,张华威,等.菲律宾蛤仔对扑草净的生物富集与消除规律[J].食品科学,2016,37(21):252-256.
LIU L J, WANG W Y, ZHANG H W, et al. Accumulation and elimination of prometryn in *Ruditapes philippinarum*[J]. Food Science, 2016, 37(21): 252-256.
- [21] 郑旭颖,孙晓杰,郭萌萌,等.阿特拉津在太平洋牡蛎体内的蓄积、分布与消除[J].食品科学,2022,43(14):329-337.
ZHENG X Y, SUN X J, GUO M M, et al. Accumulation, distribution and elimination of atrazine in oysters (*Crassostrea gigas*) [J]. Food Science, 2022, 43(14): 329-337.
- [22] CLEARY J A, TILLITT D E, VOM SAAL F S, et al. Atrazine induced transgenerational reproductive effects in medaka (*Oryzias latipes*) [J]. Environmental Pollution, 2019, 251: 639-650.
- [23] HUANG M Y, YIN J W, DAI F G, et al. Influences of continuous and pulse atrazine exposure on intestinal flora and metabolites of *Pelophylax nigromaculatus* tadpoles[J]. Science of the Total Environment, 2023, 901: 165757.
- [24] 孙胜男,张治斌,王倩,等.阿特拉津和毒死蜱对东北林蛙的急性毒性研究[J].黑龙江畜牧兽医,2017(5):205-208.
SUN S N, ZHANG Z B, WANG Q, et al. Study on acute toxicity of atrazine and chlorpyrifos to *Rana chensinensis* [J]. Heilongjiang Animal Science and Veterinary Medicine, 2017(5): 205-208.
- [25] DE SOUZA V V, MOREIRA D P, BRAZ-MOTA S, et al. Simulated climate change and atrazine contamination can synergistically impair zebrafish testicular function[J]. Science of the Total Environment, 2024, 946: 174173.
- [26] LU Y S, YANG S L, GOU C L, et al. Integrated metabolomics and transcriptomics analysis reveals new biomarkers and mechanistic insights on atrazine exposures in MCF-7 cells[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022, 232: 113244.
- [27] HORZMANN K A, REIDENBACH L S, THANKI D H, et al. Embryonic atrazine exposure elicits proteomic, behavioral, and brain abnormalities with developmental time specific gene expression signatures[J]. Journal of Proteomics, 2018, 186: 71-82.
- [28] YANG F, SUN L L, XIE W L, et al. Nitrogen-functionalization biochars derived from wheat straws via molten salt synthesis: an efficient adsorbent for atrazine removal[J]. Science of the Total Environment, 2017, 607: 1391-1399.
- [29] WANG P P, CAO J L, MAO L G, et al. Effect of H_3PO_4 -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.
- [30] SUO F Y, YOU X W, MA Y Q, et al. Rapid removal of triazine pesticides by P doped biochar and the adsorption mechanism[J]. Chemosphere, 2019, 235: 918-925.
- [31] AJALA O J, NWOSU F O, AHMED R K. Adsorption of atrazine from aqueous solution using unmodified and modified bentonite clays [J]. Applied Water Science, 2018, 8(7): 214.
- [32] 李照松.蒙脱石处理农药废水吸附机理研究[D].淄博:山东理工大学,2023.
LI Z S. Study on adsorption mechanism of montmorillonite in treating pesticide wastewater[D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2023.
- [33] TOLEDO-JALDIN H P, BLANCO-FLORES A, SÁNCHEZ-MENDIETA V, et al. Influence of the chain length of surfactant in the modification of zeolites and clays. Removal of atrazine from water solutions[J]. Environmental Technology, 2018, 39(20): 2679-2690.
- [34] YANG J X, LI J, DONG W Y, et al. Study on enhanced degradation of atrazine by ozonation in the presence of hydroxylamine[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 316: 110-121.
- [35] ZHU S M, DONG B Z, YU Y H, et al. Heterogeneous catalysis of ozone using ordered mesoporous Fe_3O_4 for degradation of atrazine[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 328: 527-535.
- [36] YANG N, LIU Y P, ZHU J, et al. Study on the efficacy and mechanism of Fe-TiO₂ visible heterogeneous Fenton catalytic degradation of atrazine[J]. Chemosphere, 2020, 252: 126333.
- [37] MORALES-PÉREZ A A, ARIAS C, RAMÍREZ-ZAMORA R M. Removal of atrazine from water using an iron photo catalyst supported on activated carbon[J]. Adsorption, 2016, 22(1): 49-58.
- [38] FLOREZ P L S, ALVES S A, WEINERT P L, et al. Assessment of UV-vis LED-assisted photo-Fenton reactor for atrazine degradation in aqueous solution[J]. Orbital: the Electronic Journal of Chemistry, 2021, 13(2): 160-169.
- [39] 陈颖.三嗪类除草剂阿特拉津在 UV 和 UV/H₂O₂ 体系中降解的对比研究[D].南昌:南昌航空大学,2020.

CHEN Y.Comparative study of degradation of s-triazine herbicide atrazine in the systems of UV and UV/H₂O₂[D].Nanchang:Nanchang Hangkong University,2020.

[40] 洪冉.蒙脱石介导的阿特拉津催化降解机理研究[D].南京:南京大学,2019.

HONG R.Degradation mechanism of atrazine catalyzed by montmorillonite[D].Nanjing:Nanjing University,2019.

[41] DENG Y C,ZHOU Z P,ZENG H,et al.Phosphorus and kalium Co-doped g-C₃N₄ with multiple-locus synergies to degrade atrazine:in-sights into the depth analysis of the generation and role of singlet oxygen[J].Applied Catalysis B:Environmental,2023,320:121942.

[42] JIANG C L,YANG Y,ZHANG L,et al.Degradation of atrazine,simazine and ametryn in an arable soil using thermal-activated persulfate oxidation process:optimization,kinetics,and degradation pathway[J].Journal of Hazardous Materials,2020,400:123201.

[43] ZENG Y,LI T,DING Y Z,et al.Biochar-supported nano-scale zerovalent iron activated persulfate for remediation of aromatic hydrocarbon-contaminated soil:an in situ pilot-scale study[J].Biochar,2022,4(1):64.

[44] 涂志红,周妹,吴奇,等.天然黄铁矿活化过硫酸盐降解阿特拉津性能及影响因素[J].金属矿山,2022(7):233-239.

TU Z H,ZHOU S,WU Q,et al.The performance and influencing factors of degradation of atrazine with pyrite-activated persulfate[J].Metal Mine,2022(7):233-239.

[45] WU S H,HE H J,LI X,et al.Insights into atrazine degradation by persulfate activation using composite of nanoscale zero-valent iron and graphene:performances and mechanisms[J].Chemical Engineering Journal,2018,341:126-136.

[46] YANG X Y,WEI H Y,ZHU C X,et al.Biodegradation of atrazine by the novel *Citricoccus* sp. strain TT3[J].Ecotoxicology and Environmental Safety,2018,147:144-150.

[47] YU T M,WANG L,MA F,et al.A bio-functions integration microcosm:self-immobilized biochar-pellets combined with two strains of bacteria to remove atrazine in water and mechanisms[J].Journal of Hazardous Materials,2020,384:121326.

[48] ZHAO Y,LI X,LI Y Y,et al.Rapid biodegradation of atrazine by a novel *Paenarthrobacter ureafaciens* ZY and its effects on soil native microbial community dynamic[J].Frontiers in Microbiology,2022,13:1103168.

[49] KANG Z C,YANG Y,WANG C X,et al.Atrazine decontamination by a newly screened psychrotroph *Paenarthrobacter* sp. KN0901 in an aquatic system;metabolic pathway,kinetics,and hydroponics experiment[J].Journal of Hazardous Materials,2023,457:131764.

[50] MA L M,CHEN S S,YUAN J,et al.Rapid biodegradation of atrazine by *Ensifer* sp. strain and its degradation genes[J].International Biodeterioration & Biodegradation,2017,116:133-140.

[51] ZHANG J J,GAO S,XU J Y,et al.Degrading and phytoextracting atrazine residues in rice(*Oryza sativa*) and growth media intensified by a phase II mechanism modulator[J].Environmental Science & Technology,2017,51(19):11258-11268.

[52] 王庆海,夏凡,李翠,等.黄菖蒲对水中阿特拉津污染的去除贡献研究[J].农业环境科学学报,2020,39(11):2613-2620.

WANG Q H,XIA F,LI C,et al.Contribution of iris pseudacorus to atrazine dissipation in water:effects of initial atrazine concentrations [J].Journal of Agro-Environment Science,2020,39(11):2613-2620.

[53] PÉREZ D J,DOUCETTE W J,MOORE M T.Atrazine uptake,translocation,bioaccumulation and biodegradation in cattail(*Typha latifolia*) as a function of exposure time[J].Chemosphere,2022,287:132104.

Research progress on the pollution status, toxicity and environmental remediation of triazine herbicides

Wan Hongyou, Li Xinru

(School of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: To reduce the occurrence of pests and diseases, pesticides are widely used in agricultural production activities. Since the 1950s, triazine herbicides have been commonly used for crops such as corn and sorghum. These herbicides are notable for their stable structure, long half-life, and difficulty in degradation, leading to issues like food safety and soil pollution. They exhibit reproductive toxicity in both animals and humans and are classified as Group 3 carcinogens. Conducting in-depth research into their environmental behaviors and exploring effective removal strategies are crucial for environmental conservation. This paper reviews the advantages and limitations of existing treatment technologies, and offers perspectives for future research, providing references and suggestions for the subsequent monitoring and management of triazine herbicides.

Keywords: triazine herbicides; environmental pollution; remediation technology; advanced oxidation processes; microbial degradation