

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022060203

杨昕浩, 计丕霞, 陈全, 等. 土壤体系中生物炭吸附降解新烟碱农药的研究进展[J]. 环境化学, 2023, 42(12): 4304-4315.

YANG Xinhao, JI Pixia, CHEN Quan, et al. Advances in adsorption and degradation mechanism on neonicotinoids mediated by biochar in soil[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (12): 4304-4315.

土壤体系中生物炭吸附降解新烟碱农药的研究进展*

杨昕浩 计丕霞 陈全 吴敏**

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南省土壤固碳与污染控制重点实验室, 昆明, 650500)

摘要 作为一种有效的土壤修复材料, 生物炭可以吸附土壤中的新烟碱农药, 也可以通过直接或间接影响促进新烟碱农药的降解, 从而减小其环境风险. 目前, 新烟碱农药在生物炭上的吸附机制已被基本阐明, 但由于生物炭、新烟碱农药、土壤环境以及微生物之间相互作用的复杂性, 生物炭对土壤环境中新烟碱农药降解过程所产生的影响仍缺乏系统性研究. 本文简述了新烟碱农药在生物炭上的主要吸附机制, 综合分析了生物炭的 pH 值、矿物灰分、氧化还原能力和持久性自由基 (PFRs) 对新烟碱农药化学降解的影响, 以及生物炭通过调控酶活性、高丝氨酸内酯 (AHL) 传导和改变土壤养分组成等途径对新烟碱农药生物降解的影响. 值得注意的是, 生物降解作用是土壤环境中新烟碱农药降解的主要途径, 在土壤中添加生物炭, 将导致微生物生境变化以及群落结构改变, 进而影响酶的分泌、种类和活性并改变其生物降解作用. 最后, 本文对未来新烟碱农药污染的治理提出了合理的建议和展望, 将生物炭改性和微生物接种相结合的方式可能是解决农药残留更有效的方法.

关键词 农药, 吸附, 降解, 酶, 微生物.

Advances in adsorption and degradation mechanism on neonicotinoids mediated by biochar in soil

YANG Xinhao JI Pixia CHEN Quan WU Min**

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Yunnan Provincial Key Lab of Soil Carbon Sequestration and Pollution Control, Kunming, 650500, China)

Abstract As an effective soil amendment, biochar could be applied to adsorb neonicotinoids in soil, and promote the degradation of neonicotinoids by direct or indirect effect, thus reducing neonicotinoids' environmental risks. The adsorption mechanism of neonicotinoids on biochar has attracted many research attentions. However, the interaction between biochar and neonicotinoids may be controlled by soil chemical and biological environment, it is necessary to further study neonicotinoids' behavior mediated by biochar in this complex system to effectively control their environmental risks. This paper summarized the mechanisms of adsorption of neonicotinoids by biochar. The effects of pH value, mineral ash, and persistent free radicals (PFRs) relevant to biochar on chemical degradation of neonicotinoids were comprehensively analyzed. In addition, biochar could indirectly affect the biodegradation of neonicotinoids by regulating enzyme activity, Acyl-

2022年6月3日收稿(Received: June 3, 2022).

* 国家自然科学基金(41977334), 国家自然科学基金地区项目(42067055)和云南省重点科技计划项目(202101AW070008, 202001AS070015)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41977334), National Natural Science Foundation of China (42067055), and Yunnan Fundamental Research Project (202101AW070008, 202001AS070015).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: minwup@hotmail.com

homoserine lactone (AHL) conduction, and soil nutrient composition. It is worth noting that the degradation of neonicotinoids in soil is mainly controlled by biodegradation. The changes in microbial habitat and community structure caused by the addition of biochar will eventually affect the secretion, species, and activity of enzymes. This paper also put further suggestions and prospects for the treatment of neonicotinoid pollution in the future. Concretely speaking, the combination of biochar modification and microorganism inoculation may be a more effective method to solve pesticide residues.

Keywords insecticide, adsorption, degradation, enzyme, microorganism.

农药被广泛应用于农作物生产当中,是保证农作物产量不可或缺的产品.然而,施用的农药仅有不足 1/3 会发挥其作用,其余大部分则残留于土壤环境中,或通过蒸发、渗滤等多种途径迁移至地下水、地表水以及大气中,不仅对环境造成了严重的破坏,且可能通过食物链累积并最终对人类健康产生威胁^[1].因此,土壤农药污染已经成为亟需解决的重要环境问题^[2-3].新烟碱农药(neonicotinoid)是以烟碱结构为基础研发的一类高效内吸性杀虫剂,主要通过选择性控制昆虫中枢神经系统的烟碱型乙酰胆碱受体(nicotinic acetylcholine receptors, nAChRs),阻碍昆虫神经冲动的正常传导,进而造成昆虫的麻痹和死亡^[4-5].根据新烟碱农药的主要结构可将其分为氯吡啶基(吡虫啉、噻虫啉、烯啶虫胺、啉虫脒)、氯噻唑基(噻虫嗪、噻虫胺)和四氢呋喃基(呋虫胺)农药.同时,高水溶性的新烟碱农药,如烯啶虫胺($590 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)、呋虫胺($39.83 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)、噻虫嗪($4.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)和啉虫脒($2.95 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)更易迁移至地表水或地下水中,而低水溶性的新烟碱农药吡虫啉($0.51 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)、噻虫胺($0.327 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)和噻虫啉($0.185 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)则更容易与疏水性有机物发生相互作用而残留于土壤中^[6-7].据统计,新烟碱农药在农药化学品市场中约占 1/4 的份额,同时由于其高效、低毒等特点,被 120 多个国家/地区注册和使用^[8].然而,近年来有研究者发现新烟碱农药会对非靶标生物,如传粉昆虫、食虫鸟类和水生动物等产生不利影响^[9].此外,由于其高水溶性和低挥发性,新烟碱农药被认为具有较高的浸出潜力,不仅可以被植物的根叶迅速吸收并运输至果实,而且极易迁移以致污染地表水与地下水^[1,10].因此,新烟碱农药在环境中的迁移转化行为与环境风险亟需进一步研究关注.

生物炭是生物质在限氧条件下热解得到的具有高吸附能力和高芳香性的富碳固体颗粒^[11-12].作为一种具有高效修复能力并且原料易得的环境友好型材料,生物炭独特的理化性质使其在提高土壤肥力和污染物的固定化减量化等方面都具有不可忽视的作用和意义^[13-14].将生物炭应用于土壤污染修复时,不仅可以改变土壤的理化性质,有利于新烟碱农药在生物炭-土壤上的吸附,并能促进新烟碱农药的化学降解和生物降解^[15-18].因此,研究土壤体系中新烟碱农药与生物炭之间的相互作用对于控制新烟碱农药在土壤中的迁移转化等问题具有实际意义.

本文综述了生物炭添加到土壤中吸附新烟碱农药的作用和机理,如极性相互作用、氢键作用、阳离子- π /P(π)- π 电子供体-受体(electron donor-acceptor, EDA)相互作用和孔隙填充机制等,综合分析了生物炭的 pH 值、矿物灰分、持久性自由基(persistent free radicals, PFRs)对新烟碱农药化学降解作用的影响,以及生物炭通过调控酶活性、高丝氨酸内酯(acyl-homoserine lactone, AHL)传导和土壤养分组成等途径间接影响新烟碱农药的生物降解作用.其中,生物炭阻碍 AHL 传导可能是导致微生物群落结构组成变化的关键因素,同时生物炭通过改变土壤养分组成对新烟碱农药代谢途径及其产物的影响还需进一步研究.最后,本文对未来新烟碱农药污染的治理提出了合理的建议和展望,将生物炭改性和微生物接种相结合的方式可能是解决农药残留更有效的方法.

1 生物炭对新烟碱农药的吸附与缓释(Adsorption and slow release of biochar on neonicotinoids)

生物炭的芳香结构和多孔结构可以为新烟碱农药提供丰富的吸附位点^[19-20].虽然生物炭对新烟碱农药的吸附会降低其生物有效性,不利于微生物降解,但同时也降低了土壤中新烟碱农药的浓度,并可以通过缓释作用减少后期农药的重复施用,从根本上减小农药对土壤环境的污染.图 1 列举了新烟碱

农药在生物炭上的主要吸附机制,包括氢键作用、极性相互作用、阳离子- π /P(π)- π EDA 相互作用和孔隙填充机制,总结了生物炭理化性质对其吸附机制的影响。

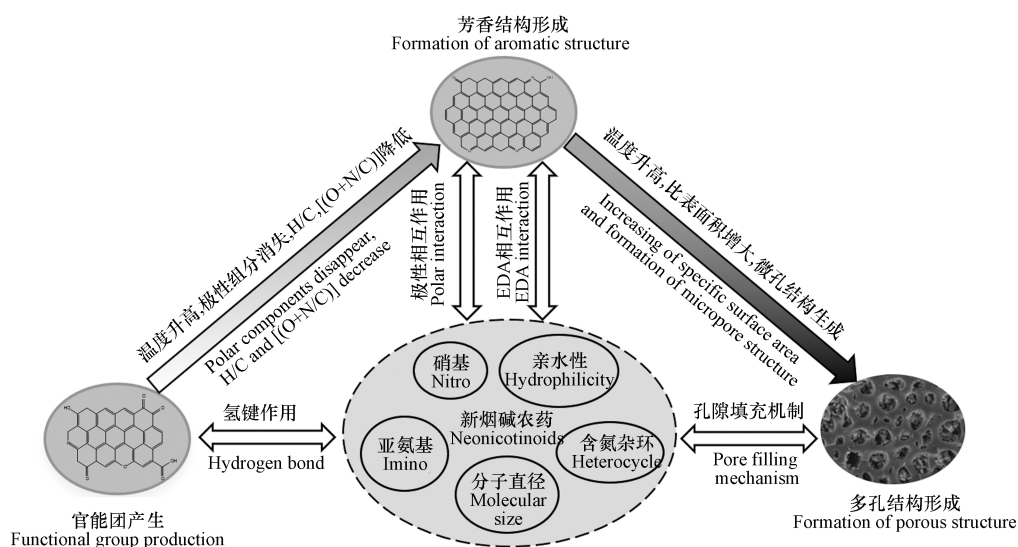


图 1 生物炭吸附新烟碱农药的机制及其理化性质随热解温度的变化

Fig.1 Mechanism of biochar adsorption on neonicotinoids and its physicochemical properties with pyrolysis temperature

1.1 土壤环境中生物炭对新烟碱农药吸附的影响

1.1.1 生物炭比表面积与孔隙结构对新烟碱农药吸附的影响

众所周知,生物炭具有丰富的孔隙结构以及巨大的比表面积(specific surface area, SSA),这是其具有高吸附能力的主要原因^[21-22].因此,生物炭的孔隙结构性质(孔体积、孔径等)可以直接影响新烟碱农药的吸附过程.生物炭的多孔结构意味着孔隙填充机制可以显著影响新烟碱农药的吸附,其吸附过程同时受农药的最小临界分子直径以及生物炭的孔径影响^[23].在孔隙填充过程中,新烟碱农药会被吸附到生物炭孔隙中,同时使一些封闭的孔隙发生不可逆变形而打开.虽然新烟碱农药分子也可以进入这些变形的孔隙之中,但这些孔隙可能会在解吸时发生收缩并重新封闭起来,使得被吸附的新烟碱农药难以解吸出来^[24-25].研究表明,当生物炭的孔径和新烟碱农药最小临界分子直径的比值在 10 以下时,新烟碱农药分子在生物炭孔隙中的扩散受到一定程度阻碍.当其比值接近 1 时,农药分子则很难进入到生物炭孔隙中,因此新烟碱农药可能更容易进入孔径更大的介孔(2—50 nm),而不是微孔(<2 nm)中^[25].因此,最小临界分子直径更大的新烟碱农药,如烯啶虫胺(0.97 nm)、噻虫啉(0.91 nm)在生物炭微孔中的扩散比呋虫胺(0.67 nm)、噻虫胺(0.66 nm)更慢,因而更难吸附到微孔更多的生物炭上^[24-25].也有文献报道称,生物炭对新烟碱农药的吸附亲和力随微孔的形成而增加^[7,26].Zhang 等^[27]发现 700 °C 的玉米秸秆生物炭和猪粪生物炭对噻虫啉的吸附亲和力 K_f 高于 300 °C 和 500 °C 的生物炭,其原因是微孔的形成产生了更多的吸附位点,这使得孔隙填充机制因阳离子- π /P(π)- π EDA 相互作用而增强,新烟碱农药分子更容易进入并吸附在生物炭微孔中^[7,27].然而,随着热解温度的升高,生物炭中残留的矿物灰分会逐渐增加,灰分覆盖堵塞生物炭表面和内部孔隙的吸附位点会对吸附过程产生负面影响^[28-29].因此,通常需要对此类生物炭进行脱灰处理才能暴露更多的吸附位点,进而有效吸附新烟碱农药.

当生物炭添加到土壤后,其部分孔隙不可避免地与土壤有机质(soil organic matter, SOM)以及土壤矿物发生相互作用而被堵塞覆盖,这导致生物炭-土壤混合物的吸附能力相较于纯生物炭显著降低^[17,30].Wang 等^[31]和 Yu 等^[32]发现,将生物炭添加到不同类型的土壤后,其吸附能力的降低比例与 SOM 含量呈正相关.也有学者发现,将辐射松生物炭添加到 SOM 含量不同而类型相同的土壤中,其吸附能力的降低同样与 SOM 含量呈正相关,这进一步表明土壤的 SOM 含量是影响生物炭-土壤混合物吸附能力的关键因素^[33].因此,有必要进一步研究生物炭与 SOM 之间的相互作用,从而正确地评估生物炭-土壤混合物的吸附能力,以避免对生物炭吸附能力的高估,这对于指导生物炭在土壤污染修复中的实际应用具有重要意义.

1.1.2 生物炭极性对新烟碱农药吸附的影响

新烟碱农药与生物炭、土壤之间的极性相互作用在一定程度上影响了其在生物炭和土壤中的分配,其本质是相似相溶所导致的分配(溶解)作用,这种作用与生物炭、新烟碱农药的极性、水溶性和辛醇水分配系数(octanol-water partition coefficient, K_{ow})等性质密切相关.生物炭的极性通常受其原料类型和热解温度的显著影响.一方面,在相同热解温度下,动物源生物炭的极性通常比植物源生物炭更高,这归因于动物源生物炭在热解过程中生成了更多的矿物灰分堵塞生物炭孔隙并覆盖芳香结构^[7].也有研究发现,灰分可以通过形成水团簇并附着于生物炭上增加其表面亲水性,从而增强了生物炭与新烟碱农药的极性相互作用^[34].另一方面,随着热解温度的升高,生物炭中高疏水性芳香碳的生成导致其极性迅速降低^[35].因此,高水溶性新烟碱农药(如噻虫嗪、烯啶虫胺、呋虫胺等)更易分配于土壤孔隙水和极性较高的生物炭上,而较低水溶性的新烟碱农药更倾向于分配到高疏水性的生物炭上.

1.1.3 生物炭官能团和芳香结构对新烟碱农药吸附的影响

生物质中的纤维素、半纤维素等有机物质通常在 200—500 °C 热解产生—COOH、—OH、C—O—C 和—CO 等官能团,有利于生物炭与新烟碱农药之间氢键作用的发生^[11].其中—OH、—COOH 等官能团中的氢原子与氧原子可以分别作氢键供体和受体,与新烟碱农药分子杂环中电负性较大的 N、O、S 原子,硝基或亚氨基等基团形成氢键,促进新烟碱农药的吸附^[23].由于新烟碱农药和生物炭可以同时作为氢键供体和受体,因此氢键作用是 200—400 °C 生物炭吸附新烟碱农药的主要驱动力之一^[7].然而,随热解温度的升高,生物炭的含氧官能团(—COOH、—OH、C=O 等)逐渐分解消失并产生了更多的芳香结构和微孔,这使得新烟碱农药的吸附机制由极性相互作用、氢键作用转变为阳离子- π /P(π)- π EDA 相互作用和孔隙填充机制^[36].

生物炭的芳香结构本身具有 π 电子供体和受体的性质,可以与新烟碱农药所发生阳离子- π /P(π)- π EDA 相互作用,其上连接的给电子官能团(如—OH)和吸电子官能团(如—COOH)通过改变芳香结构的 π 电子云密度,使其具有更多的 π 电子供体和受体,从而促进与新烟碱农药之间的阳离子- π /P(π)- π EDA 相互作用^[23, 37].同时,新烟碱农药的杂环氮原子、亚氨基等结构通过增加 π 电子云密度成为 π 电子供体,而硝基和氯原子则作为强吸电子基团使杂环具有更强的缺电子性质而成为 π 电子受体,促进了 π - π EDA 相互作用的发生.此外,生物炭可以与质子化的新烟碱农药发生阳离子- π EDA 相互作用,或与农药杂环中氮原子的 P 电子发生 P- π EDA 相互作用.据报道,吡虫啉和噻虫胺中的亚氨基在一定的 pH 条件下可以形成质子化胺(—NH₂⁺),促进新烟碱农药的吸附^[7].也有一些研究发现,生物炭在土壤中的老化会导致其芳香结构破坏以及芳香性降低,可能造成阳离子- π /P(π)- π EDA 相互作用的减弱,但仍在吸附机制中占据主导地位^[38].

1.2 生物炭对新烟碱农药的缓释作用

如前文所述,生物炭可以通过其高吸附能力将新烟碱农药固定于土壤中,以减小新烟碱农药对土壤环境的污染^[7].然而,生物炭上吸附的新烟碱农药仍有部分会缓慢解吸,这种现象被认为是生物炭的解吸滞后现象或缓释作用^[39].Yu 等^[32]观察到啉虫脒在红胶木生物炭上的解吸作用明显滞后于吸附作用.根据 Pignatello 等提出的有机质扩散理论,生物炭被认为是由结构致密、多孔、具有高吸附能力的“玻璃态”碳化部分和有较强变形能力的“橡胶态”未碳化部分组成^[40].新烟碱农药的解吸滞后现象通常发生在生物炭多孔的碳化部分上,这归因于孔隙在吸附-解吸过程中发生不可逆变形,导致新烟碱农药难以解吸出来^[24, 41].同时,生物炭碳化部分在土壤环境中的老化会破坏其孔隙结构并促进新烟碱农药的解吸,这种解吸作用会随时间逐渐增强^[39].

从另一方面考虑,生物炭的缓释作用不仅使得施用的新烟碱农药具有更长的使用寿命,降低其施用频率,而且能在保证杀虫效果的同时减少施用总量,从而减小农药施用所产生的环境污染风险^[42-43].Khorram 等^[44]发现生物炭的 SSA、微孔体积/总孔容(MPV/TPV)与其吸附作用呈正相关,而与解吸作用呈负相关,这归因于生物炭的 SSA 随微孔增多而增大,使得生物炭可以吸附更多的新烟碱农药,而在吸附过程中微孔发生的不可逆变形是解吸滞后现象产生的根本原因.因此,根据不同的土壤污染状况可选择合适的生物炭原料、热解温度以及改性方法控制其吸附-解吸和降解过程,从而充分利用生物炭的缓释能力.

综上所述,在进行土壤污染修复时有必要对生物炭的缓释作用进行深入研究.这不仅可以改变之前研究对于生物炭缓释作用及其老化作用所固有的消极态度,而且可以通过选择不同的生物炭调控其缓释作用,达到治理新烟碱农药污染和防治病虫害的双重目的,从而更科学地指导新烟碱农药的施用.

2 生物炭对新烟碱农药化学降解的影响(Effect in chemical degradation of biochar on neonicotinoids)

土壤环境中生物炭对新烟碱农药的化学降解作用如图2(1、2)过程所示,包括pH值、矿物灰分对新烟碱农药化学水解反应的影响和生物炭官能团、芳香结构以及自由基与新烟碱农药之间的电子转移作用.

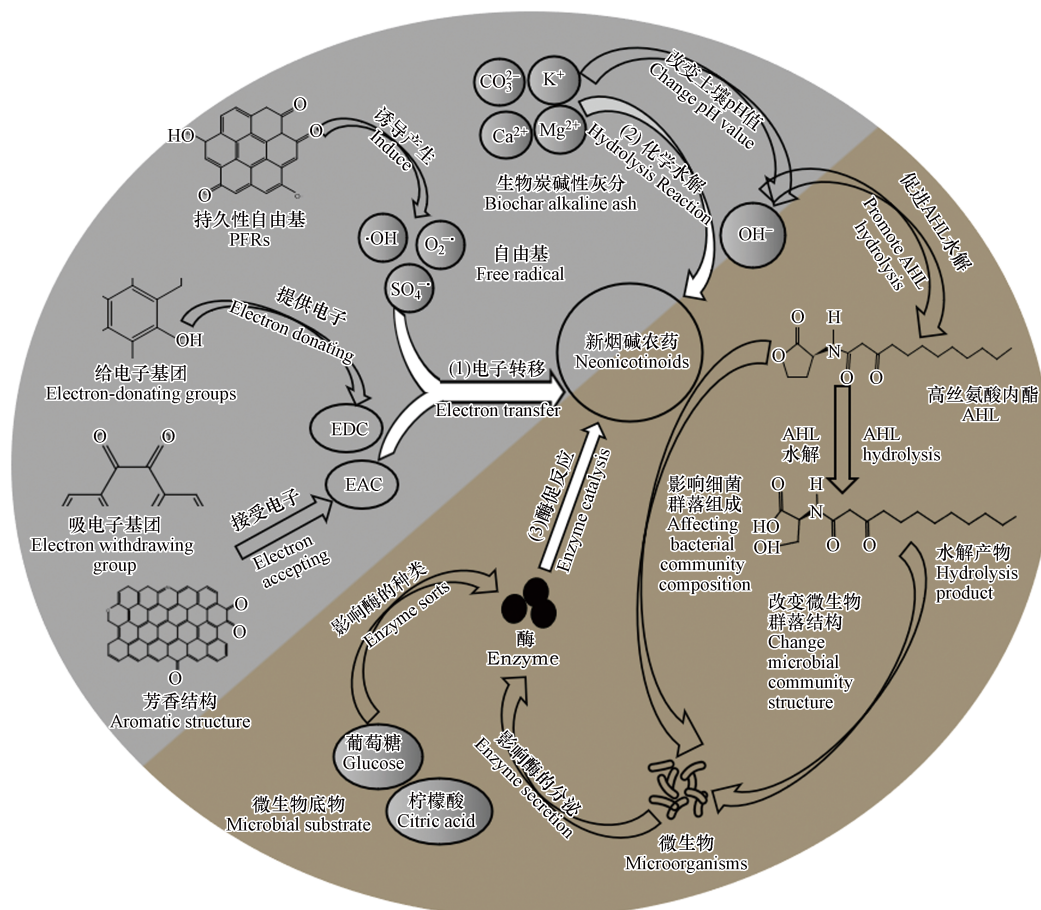


图2 土壤环境中生物炭对新烟碱农药降解的影响

Fig.2 Effect of biochar on the degradation of neonicotinoids in soil

2.1 生物炭促进新烟碱农药的化学水解

新烟碱农药化学水解的本质是亲核取代反应,在土壤环境中, OH^- 可以作为亲核体攻击新烟碱农药分子的碳原子,使其化学结构发生变化,因此新烟碱农药的化学水解过程在很大程度上受土壤pH环境的影响.据报道,生物炭的pH值与其碱性阳离子以及碳酸盐(白云石、方解石)、硅酸盐矿物(钠长石、钙霞石)等碱性灰分含量呈正相关,将高灰分含量的生物炭添加土壤后通常会导致其pH值上升,可以提供更多的 OH^- 促进新烟碱农药的化学水解^[27,29].动物源生物炭的pH值通常比植物源生物炭更高,对化学水解的促进作用更大^[7,45].

除pH环境的影响外,新烟碱农药的化学水解同时也受生物炭灰分中金属元素的影响.Zhang等^[27]发现噻虫啉在碱性条件下更易水解生成酰胺化噻虫啉,而在相同pH条件下,生物炭的灰分可以更大程度地促进噻虫啉水解,其降解率在10d内从12.7%增至37.6%.究其根本,因为生物炭灰分中含有的金属氧化物、过渡金属络合物可以使亲核体所带的负电更多,更容易攻击带正电的碳核,或者通过离去基团与金属中心的相互作用来促进离去基团的离解.

2.2 生物炭的氧化还原能力和持久性自由基可促进新烟碱农药降解

生物炭与新烟碱农药之间的氧化还原反应和电子转移作用通常受其电子供给能力 (electron donating capacity, EDC) 和电子接受能力 (electron donating capacity, EAC) 影响^[46]。生物炭的 EDC 一般在 400—500℃ 时达到最大值, 这源自于纤维素、半纤维素和木质素的高温分解使得给电子官能团 (如酚类) 数量迅速增加^[47-48]。与 EDC 不同, EAC 的最大值在更宽的温度范围 (400—700℃) 内出现, 这归因于吸电子官能团 (如醌类) 在 400—500℃ 时产生, 而作为电子供体的芳香结构则在 600℃ 以上形成^[47]。之前的研究已经充分证明生物炭可以促进硝基的还原转化, 因此更高的 EDC 有利于吡虫啉、噻虫嗪以及噻虫胺的硝基与生物炭的给电子官能团发生氧化还原反应, 或与芳香结构的电子供体部分发生电子转移^[49]。不同新烟碱农药之间理化性质的差异决定了其对生物炭的 EDC、EAC 具有不同需求。因此, 在制备生物炭或对其改性时, 关键在于如何选择合适的原料、热解温度和改性方法, 制备具有不同 EDC、EAC 的生物炭以促进降解, 在未来可对这一问题进行深入探究。

除此之外, 新烟碱农药也能通过与自由基发生反应而被降解, 其本质同样是电子转移作用。在热解过程中, 生物质中木质素、纤维素等有机物质会分解产生持久性自由基 (PFRs) 的前体分子 (包括醌、酚类、氯化/羟基苯和多环芳烃等), 其化学键断裂是 PFRs 产生的主要原因^[50]。PFRs 可以与分子氧反应, 最终产生具有高反应性的自由基, 如羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 促进新烟碱农药的降解^[15, 51]。因此, 通过控制生物炭的原料类型和热解程序可以有效调控 PFRs 的类型和强度, 进而影响由 PFRs 诱导产生的自由基对新烟碱农药的降解。有研究表明, 木质素的芳香结构会在 500℃ 以上分解产生 PFRs, 其强度与木质素含量呈正相关^[52]。也有 Fang 等^[53] 发现, 在 300—600℃ 的热解温度范围内, 生物炭的 PFRs 强度会随着热解时间的延长而减弱, 500℃ 和 600℃ 生物炭的 PFRs 强度在热解 2 h 后显著降低, 而 300℃ 和 400℃ 生物炭的 PFRs 强度在热解 1—12 h 内逐渐上升, 这可能是木质素分解产生的 PFRs 因长时间高温热解而消失。另一方面, 根据 PFRs 对氧的反应性不同, 可将其分为不同的自由基类型^[54]。在高热解温度 ($>500^\circ\text{C}$) 下产生的碳中心自由基 ($g < 2.0030$) 可与氧反应产生过氧化物, 进而产生 $\cdot\text{OH}$, 而在低热解温度 ($<500^\circ\text{C}$) 下产生的氧中心自由基 ($g > 2.0040$) 与氧反应则会产生更不稳定的臭氧化物^[52-53]。虽然高木质素含量的生物炭原料可以产生更多的官能团和 PFRs, 但较短的热解时间 (1—2 h) 可以制备具有更高 PFRs 强度的生物炭, 而较长的热解时间 (3—4 h) 可以使生物炭产生更多的官能团。然而, 也有研究发现使用 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂后, 生物炭上农药的降解并未受到抑制, 其原因是生物炭中 PFRs 可能通过直接接触或非自由基过程促进降解^[15]。值得注意的是, 新烟碱农药的化学降解作用与生物炭的吸附能力呈正相关, 因为两者之间的氧化还原反应和电子转移作用主要通过接触发生, 其中, 通过 π - π EDA 相互作用吸附的新烟碱农药可能更易与生物炭之间发生电子转移作用^[27, 46]。

综上所述, 生物炭官能团、芳香结构以及 PFRs 与新烟碱农药之间的氧化还原反应和电子转移作用都受生物炭的原料类型 (如纤维素、木质素含量)、热解程序 (包括热解温度和热解时间) 所控制, 因而根据具体的应用场景或研究目的制备合适的生物炭, 是调控新烟碱农药化学降解的一个重要途径, 在未来需要对其进行系统性的研究, 以阐明官能团、芳香结构以及 PFRs 等各因素在化学降解中的相对贡献大小。

3 生物炭对新烟碱农药生物降解的影响 (Effect in biodegradation of biochar on neonicotinoids)

生物降解是土壤环境中新烟碱农药的主要降解途径。当生物炭添加到土壤环境后, 其对新烟碱农药生物降解的影响可归因于微生物生境变化所导致的微生物群落结构改变, 进而影响新烟碱农药降解酶的分泌与活性。如图 2(3) 所示, 生物炭的添加可以通过改变土壤 pH 环境和微生物可利用底物类型, 或吸附和水解 AHL 并阻断其传导等多种方式改变微生物的群落结构, 影响新烟碱农药降解酶的种类、分泌及活性, 从而影响新烟碱农药的酶促反应及其降解过程。

3.1 生物炭通过调控土壤理化性质影响新烟碱农药的生物降解

3.1.1 生物炭改变土壤 pH 值

生物炭可以通过改变土壤 pH 环境, 影响土壤微生物的群落结构及其酶活性, 从而调控新烟碱农药代谢产物生成^[2, 55]。有研究者观察到生物炭-土壤混合物中噻虫啉的生物去除率与 pH 值 (7—8) 呈负

相关,其原因是一些降解新烟碱农药的微生物,如 α 变形菌(Alphaproteobacteria)、芽单胞菌门(Gemmatimonadetes)和酸杆菌门(Acidobacteria)的相对丰度(RA)与土壤pH值(微酸性到微碱性之间)呈负相关^[27]。除了对微生物相对丰度的影响外,Lu等^[56]发现恶臭假单胞菌(*Pseudomonas putida*)分泌的吡虫啉硝基还原酶—醛氧化酶(AOX)和羟基化酶—细胞色素P450(CYP450)在不同pH条件下的活性存在差异,这导致*P. putida*在pH 5—6的条件下仅将吡虫啉降解为亚硝基吡虫啉,而在pH 7—9的条件下还产生了5-羟基吡虫啉。此外,AOX和CYP450还可以通过不同的降解途径降解其他新烟碱农药。嗜麦芽窄食单胞菌(*Stenotrophomonas maltophilia*)分泌的CYP450可以将啶虫脒和噻虫啉分别降解为N-去甲基代谢物和羟基代谢物,也可使噻虫啉去甲基化,或使恶二嗪环裂解生成噻虫胺,而AOX则可以将噻虫啉降解为亚硝基噻虫啉、胍代谢物以及尿素代谢物^[57-58]。因此,通过添加生物炭调控土壤微生物群落结构及其代谢途径,产生更多低毒或无毒的新烟碱农药代谢产物可以降低其残留、迁移的环境风险。但由于土壤微生物群落结构的复杂性,以及酶促反应的多样性,有必要进一步研究添加生物炭对新烟碱农药降解酶及其代谢途径的影响。

3.1.2 生物炭改变土壤养分组成和微生物可利用底物类型

生物炭的溶解性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)和矿物灰分等养分可以释放到土壤环境中,增加土壤肥力、提高土壤质量并改善微生物生境^[59-60]。有研究发现,相比于700℃生物炭,300℃生物炭添加到土壤后为微生物提供了更多的DOC、有效氮,可以显著增加贫铜菌属(*Cupriavidus*)、假单胞菌属(*Pseudomonas*)、红球菌属(*Rhodococcus*)等可降解噻虫啉微生物的相对丰度^[27]。此外,生物炭添加到土壤后所发生的老化作用可能会导致其吸附的SOM或其本身的DOC释放到土壤环境中,从而改变土壤养分组成。因此,生物炭对土壤养分的吸附-解吸行为可能会导致降解微生物的共代谢底物数量先减少后增加,从而影响新烟碱农药降解酶的分泌以及代谢途径。其中,土壤环境中碳水化合物与三羧酸循环(tricarboxylic acid cycle, TAC)中间体的比例改变可以显著影响新烟碱农药代谢产物类型。据报道,*P. putida* KT2440能以葡萄糖等碳水化合物以及TAC中间体琥珀酸、苹果酸和柠檬酸作为共代谢底物,通过分泌CYP450和AOX将吡虫啉分别降解为5-羟基吡虫啉和亚硝基吡虫啉^[56]。然而,不同底物也会对同一代谢途径产生不同影响。*S. maltophilia* CGMCC 1.1788以葡萄糖作为共代谢底物仅能将吡虫啉降解为5-羟基吡虫啉,而以TAC的中间体琥珀酸、苹果酸、柠檬酸作为底物,则可以将吡虫啉降解为5-羟基吡虫啉,并进一步脱水生成烯炔吡虫啉^[61]。如表1所示,不同微生物可以通过生长代谢和共代谢作用产生不同代谢产物,这是由底物类型以及降解酶的差异性所致。

此外,生物炭对共代谢底物的吸附导致微生物可降解利用的底物减少。区别于之前对单一菌株降解新烟碱农药的研究,土壤中底物的变化可能会导致非降解菌占据主导地位,使新烟碱农药更加难以降解。值得注意的是,近年来有学者提出将生物炭的高吸附能力和微生物的污染物降解能力相结合,通过增强污染物吸附和降解之间的联系,使生物炭成为治理土壤污染问题的环境友好型材料^[72-73]。生物炭接种可降解新烟碱农药的微生物后,不仅可以吸附新烟碱农药和土壤养分,促进土壤团聚体的形成并使其成为新烟碱农药的快速降解场所,还能为微生物提供良好的栖息地和充足的底物^[74]。

3.2 生物炭通过影响信号分子传导,干扰新烟碱农药的生物降解

已有研究发现,革兰氏阴性菌是降解新烟碱农药的主要微生物,其群体感应(quorum sensing, QS)机制可以通过AHL传导影响革兰氏阴性菌的相对丰度。生物炭对土壤中AHL的吸附、水解或氧化行为将导致革兰氏阴性菌的细胞通讯失效^[16]。这一现象预示着在生物炭添加初期,革兰氏阴性菌的发展将受到一定程度上地抑制,而可分解难降解物质的革兰氏阳性菌和真菌可能占据微生物群落的主导地位,同时土壤环境中酶的分泌也因微生物群落结构改变而发生变化^[75]。有趣的是,随着老化作用的发生,AHL在生物炭上的吸附、水解作用将逐渐减弱,其传导功能恢复的同时革兰氏阳性菌和真菌通过分解SOM,或生物炭中的天然有机物(natural organic matter, NOM),如纤维素、半纤维素等,为革兰氏阴性菌提供易降解的共代谢底物,如碳水化合物以及TAC中间体,这一过程可能会使得革兰氏阴性菌相对丰度以及降解酶的分泌增加。同时,AHL的水解作用与新烟碱农药的化学水解相同,都属于亲核取代反应,因而添加高pH值的生物炭可以提供更多的OH⁻促进AHL的内酯环水解,产生不具有生物活性的酰基高丝氨酸,造成微生物细胞间的信号传导失效。

表 1 新烟碱农药的微生物降解和代谢
Table 1 Degradation and metabolism of microorganisms on neonicotinoids

农药 Insecticide	药效基团 Pharmacophore	微生物属名 Name of microorganisms	分类 Classification	培养环境 Culture environment	代谢方式 Metabolic mode	底物类型 Zymolyte type	降解酶 Degrading enzyme	代谢产物 Degradation products	杀虫活性 Insecticidal activity	参考文献 Reference	
吡虫啉	硝基亚胺 (=N—NO ₂)	假单胞菌属 <i>Pseudomonas</i>	革兰氏阴性菌	矿物盐培养基	共代谢	麦芽糖 柠檬酸	CYP450 AOX	5-羟基吡虫啉 亚硝基吡虫啉	— —	[56]	
		黄单胞菌属 <i>Xanthomonas</i>		LB培养基	共代谢	蔗糖 琥珀酸	— —	5-羟基吡虫啉 烯炔吡虫啉	— 增大19倍	[61]	
		假单胞菌属 <i>Pseudomonas</i>		LB培养基	共代谢	葡萄糖	—	—	尿素代谢物	—	[62]
		假黄单胞菌属 <i>Pseudoxanthomonas</i>		矿物盐培养基	共代谢	乳糖 丙酮酸	— —	— —	5-羟基吡虫啉 烯炔吡虫啉	— —	[63]
		假单胞菌属 <i>Pseudomonas</i>		基本培养基	生长代谢	—	—	尿素代谢物	降低5倍	[64]	
啉虫脒	氰基亚胺 (=N—CN)	红酵母 <i>Rhodotorula</i>	真菌	矿物盐培养基	共代谢	蔗糖	—	尿素代谢物	—	[65]	
		嗜染料菌属 <i>Pigmentiphaga</i>	革兰氏阴性菌	LB培养基	生长代谢	—	—	尿素代谢物	—	[66]	
		黄单胞菌属 <i>Xanthomonas</i>		LB培养基	共代谢	蔗糖	CYP450	去甲基代谢物	降低10倍	[67]	
噻虫啉	氰基亚胺 (=N—CN)	红酵母 <i>Rhodotorula</i>	真菌	矿物盐培养基	共代谢	蔗糖	—	酰胺代谢物	降低10倍	[65]	
		贫噬菌属 <i>Variovorax</i>	革兰氏阴性菌	土壤	生长代谢	—	NHase	酰胺代谢物	降低10倍	[68]	
		黄单胞菌属 <i>Xanthomonas</i>		LB培养基	共代谢	蔗糖	CYP450	4-羟基噻虫啉	降低156倍	[69]	
		根瘤菌属 <i>Rhizobium</i> Frank	矿物盐培养基	共代谢	葡萄糖	NHase	—	酰胺代谢物	降低10倍	[70]	
氯噻啉	硝基亚胺 (=N—NO ₂)	黄单胞菌属 <i>Xanthomonas</i>	革兰氏阴性菌	LB培养基	共代谢	蔗糖	—	5-羟基噻啉 烯炔噻啉	—	[71]	

注: 中出“—”代表参考文献中对该内容并未提及。

Note: "—" the content is not mentioned in the reference.

此外,生物炭中的 PFRs 或其诱导产生的自由基也可能会使 AHL 发生氧化而导致其失去效用^[76]. 有研究者发现,在中性土壤中添加 300 °C 生物炭后,新烟碱农药降解细菌的相对丰度及其活性增加,而添加 700 °C 生物炭则产生了相反的现象,这可能与 700 °C 生物炭的高吸附能力和高 pH 值对 AHL 的吸附、水解作用有关^[27]. 然而,土壤环境中新烟碱农药降解同时受土壤细菌和真菌的共同影响,虽然真菌的信号分子因为缺少易水解结构而受生物炭的吸附、水解作用影响较小,但并不能忽视真菌在新烟碱农药降解过程中所起的作用.

4 结语与展望(Conclusion and prospect)

生物炭对新烟碱农药的吸附作用以及对降解的促进作用与其理化性质有着密切联系. 生物炭的极性、官能团、芳香结构和孔隙结构通过氢键作用、极性相互作用、阳离子- π /P(π)- π EDA 相互作用和孔隙填充机制吸附新烟碱农药,这些作用通常与生物炭原料类型和热解温度密切相关. 在土壤环境中添加生物炭后,新烟碱农药的缓释作用可以减少后期农药的重复施用,正确认识缓释作用的环境意义可以指导新烟碱农药和生物炭的合理使用.

生物炭促进新烟碱农药的化学降解与生物降解是进一步解决农药污染问题的关键. 生物炭可以改变土壤 pH 环境,或诱导产生高反应性的自由基,加速新烟碱农药的化学降解过程. 然而,土壤环境中新烟碱农药的主要降解途径是生物降解,生物炭通过改变土壤理化性质、微生物可利用底物类型以及阻碍 AHL 传导等方式影响微生物的群落结构,进而使新烟碱农药的降解过程发生变化. 除此之外,增强新烟碱农药降解过程中的关键环节,如增加生物炭上的共代谢底物浓度或通过化学改性和接种可降解新烟碱农药的微生物对生物炭进行改性,可以更高效地降解新烟碱农药.

由于土壤环境中生物炭与新烟碱农药、微生物之间相互作用的复杂性,生物炭对新烟碱农药的降解机制尚未得到充分解释. 虽有研究发现生物炭 PFRs 可以促进新烟碱农药的化学降解,但其对土壤微生物造成的细胞损伤和氧化应激可能不利于新烟碱农药的生物降解. 值得关注的是,生物炭通过吸附和水解 AHL 会造成细菌细胞通讯失效以及土壤中细菌与真菌的比例改变,但对降解细菌活性及其酶分泌的影响尚未有相关研究进行验证. 其次,生物炭本身的可溶出养分和高吸附能力可以改变微生物共代谢底物类型,通过影响新烟碱农药降解酶的种类和活性,进而控制新烟碱农药的代谢途径以及代谢产物类型. 由于新烟碱农药的不同代谢产物具有不同的生态毒性和环境风险,相关研究不能仅关注生物炭对新烟碱农药母体降解的促进作用,对于毒性更高的代谢产物在土壤中的迁移转化也应给予更多关注和研究.

此外,为处理不同性质的农药污染物或应对不同的应用目的,可以对生物炭进行化学改性(包括酸改性、碱改性和氧化剂改性)或微生物改性. 化学改性可有针对性地改变生物炭理化性质,如通过调控其官能团种类和含量改变其氧化还原活性,进而影响生物炭上新烟碱农药的吸附与降解. 同时,我们需要思考,改性生物炭所吸附的新烟碱农药是否会更易与生物炭的氧化还原部分接触而被降解,还是会被生物炭更加牢固地吸附? 与未改性生物炭对比,改性生物炭是否会更快地老化、分解,从而失去对新烟碱农药的吸附、降解能力? 微生物改性生物炭在未来具有巨大的研究价值和应用前景,其高吸附能力和污染物降解能力相结合是解决新烟碱农药在生物炭上吸附和降解之间矛盾的有效方法. 同时需要思考,被大量吸附在生物炭上的高浓度新烟碱农药及其毒性代谢产物是否会抑制定殖的微生物生长甚至将其杀灭? 此外,定殖微生物的选择除了考虑其对于新烟碱农药的耐受性与降解能力,还有必要思考其对本土微生物的平衡发展与长远影响.

参考文献 (References)

- [1] ANDERSON J C, DUBETZ C, PALACE V P. Neonicotinoids in the Canadian aquatic environment: A literature review on current use products with a focus on fate, exposure, and biological effects [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 505: 409-422.
- [2] ZHU X M, CHEN B L, ZHU L Z, et al. Effects and mechanisms of biochar-microbe interactions in soil improvement and pollution remediation: A review [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 227: 98-115.
- [3] AHMAD M, RAJAPAKSHA A U, LIM J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review [J].

- [Chemosphere](#), 2014, 99: 19-33.
- [4] TOMIZAWA M, CASIDA J E. Molecular Recognition of Neonicotinoid Insecticides: The Determinants of Life or Death [J]. [Accounts of Chemical Research](#), 2009, 42(2): 260-269.
- [5] TOMIZAWA M, CASIDA J E. Unique Neonicotinoid Binding Conformations Conferring Selective Receptor Interactions [J]. [Journal of Agricultural and Food Chemistry](#), 2011, 59(7): 2825-2828.
- [6] ZHANG P, REN C, SUN H W, 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.
- [7] ZHANG P, SUN H W, REN C, et al. Sorption mechanisms of neonicotinoids on biochars and the impact of deashing treatments on biochar structure and neonicotinoids sorption [J]. [Environmental Pollution](#), 2018, 234: 812-820.
- [8] JESCHKE P, NAUEN R, SCHINDLER M, et al. Overview of the Status and Global Strategy for Neonicotinoids [J]. [Journal of Agricultural and Food Chemistry](#), 2011, 59(7): 2897-2908.
- [9] RUNDLÖF M, ANDERSSON G K S, BOMMARCO R, et al. Seed coating with a neonicotinoid insecticide negatively affects wild bees [J]. [Nature](#), 2015, 521(7550): 77-80.
- [10] MORRISSEY C A, MINEAU P, DEVRIES J H, et al. Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: A review [J]. [Environment International](#), 2015, 74: 291-303.
- [11] TOMCZYK A, SOKOŁOWSKA Z, BOGUTA P. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects [J]. [Reviews in Environmental Science and Bio-Technology](#), 2020, 19(1): 191-215.
- [12] 姜志翔, 郑浩, 李锋民, 等. 生物炭碳封存技术研究进展 [J]. [环境科学](#), 2013, 34(8): 3327-3333.
JIANG Z X, ZHENG H, LI F M, et al. Research Progress on Biochar Carbon Sequestration Technology [J]. [Environmental Science](#), 2013, 34(8): 3327-3333 (in Chinese).
- [13] HU B W, AI Y J, JIN J, et al. Efficient elimination of organic and inorganic pollutants by biochar and biochar-based materials [J]. [Biochar](#), 2020, 2(1): 47-64.
- [14] WANG J L, WANG S Z. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review [J]. [Journal of Cleaner Production](#), 2019, 227: 1002-1022.
- [15] YANG J, PAN B, LI H, et al. Degradation of *p*-Nitrophenol on Biochars: Role of Persistent Free Radicals [J]. [Environmental Science & Technology](#), 2016, 50(2): 694-700.
- [16] MASIELLO C A, CHEN Y, GAO X D, et al. Biochar and Microbial Signaling: Production Conditions Determine Effects on Microbial Communication [J]. [Environmental Science & Technology](#), 2013, 47(20): 11496-11503.
- [17] YANG F, ZHANG W, LI J M, et al. The enhancement of atrazine sorption and microbial transformation in biochars amended black soils [J]. [Chemosphere](#), 2017, 189: 507-516.
- [18] SUN D Q, MENG J, LIANG H, et al. Effect of volatile organic compounds absorbed to fresh biochar on survival of *Bacillus mucilaginosus* and structure of soil microbial communities [J]. [Journal of Soils and Sediments](#), 2015, 15(2): 271-281.
- [19] UCHIMIYA M, WARTELLE L H, LIMA I M, et al. Sorption of deisopropylatrazine on broiler litter biochars [J]. [Journal of Agricultural and Food Chemistry](#), 2010, 58(23): 12350-12356.
- [20] JIN J, KANG M J, SUN K, et al. Properties of biochar-amended soils and their sorption of imidacloprid, isoproturon, and atrazine [J]. [Science of the Total Environment](#), 2016, 550: 504-513.
- [21] LI X, LUO J W, DENG H, et al. Effect of cassava waste biochar on sorption and release behavior of atrazine in soil [J]. [Science of the Total Environment](#), 2018, 644: 1617-1624.
- [22] GAO Y, JIANG Z, LI J J, et al. A comparison of the characteristics and atrazine adsorption capacity of co-pyrolysed and mixed biochars generated from corn straw and sawdust [J]. [Environmental Research](#), 2019, 172: 561-568.
- [23] XIAO F, PIGNATELLO J J. Interactions of triazine herbicides with biochar: Steric and electronic effects [J]. [Water Research](#), 2015, 80: 179-188.
- [24] BRAIDA W J, PIGNATELLO J J, LU Y F, et al. Sorption Hysteresis of Benzene in Charcoal Particles [J]. [Environmental Science & Technology](#), 2003, 37(2): 409-417.
- [25] NGUYEN T H, CHO H H, POSTER D L, et al. Evidence for a Pore-Filling Mechanism in the Adsorption of Aromatic Hydrocarbons to a Natural Wood Char [J]. [Environmental Science & Technology](#), 2007, 41(4): 1212-1217.
- [26] WANG P P, LIU X G, YU B C, et al. Characterization of peanut-shell biochar and the mechanisms underlying its sorption for atrazine and nicosulfuron in aqueous solution [J]. [Science of the Total Environment](#), 2020, 702: 134767.
- [27] ZHANG P, SUN H W, MIN L J, et al. Biochars change the sorption and degradation of thiacloprid in soil: Insights into chemical and biological mechanisms [J]. [Environmental Pollution](#), 2018, 236: 158-167.
- [28] LI J, LIANG N, JIN X Q, et al. The role of ash content on bisphenol A sorption to biochars derived from different agricultural wastes [J]. [Chemosphere](#), 2017, 171: 66-73.
- [29] 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.

- [30] PIGNATELLO J J, KWON S, LU Y. Effect of Natural Organic Substances on the Surface and Adsorptive Properties of Environmental Black Carbon (Char): Attenuation of Surface Activity by Humic and Fulvic Acids [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(24): 7757-7763.
- [31] WANG T T, LI Y S, JIANG A C, et al. Suppression of Chlorantraniliprole Sorption on Biochar in Soil-Biochar Systems [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2015, 95(3): 401-406.
- [32] YU X Y, MU C L, GU C, et al. Impact of woodchip biochar amendment on the sorption and dissipation of pesticide acetamiprid in agricultural soils [J]. *Chemosphere*, 2011, 85(8): 1284-1289.
- [33] ZHANG H H, LIN K D, WANG H L, et al. Effect of *Pinus radiata* derived biochars on soil sorption and desorption of phenanthrene [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(9): 2821-2825.
- [34] REN X H, WANG F, ZHANG P, et al. Aging effect of minerals on biochar properties and sorption capacities for atrazine and phenanthrene [J]. *Chemosphere*, 2018, 206: 51-58.
- [35] CHEN B L, ZHOU D D, ZHU L Z. Transitional Adsorption and Partition of Nonpolar and Polar Aromatic Contaminants by Biochars of Pine needles with Different Pyrolytic Temperatures [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(14): 5137-5143.
- [36] ZHANG G X, ZHANG Q, SUN K, et al. Sorption of simazine to corn straw biochars prepared at different pyrolytic temperatures [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2594-2601.
- [37] XIAO F, PIGNATELLO J J. $\pi^+ - \pi$ Interactions between (Hetero)aromatic Amine Cations and the Graphitic Surfaces of Pyrogenic Carbonaceous Materials [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(2): 906-914.
- [38] LIU Y Y, SOHI S P, JING F Q, et al. Oxidative ageing induces change in the functionality of biochar and hydrochar: Mechanistic insights from sorption of atrazine [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 249: 1002-1010.
- [39] HUANG W L, PENG P A, YU Z Q, et al. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments [J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(7): 955-972.
- [40] PIGNATELLO J J, XING B S. Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(1): 1-11.
- [41] SANDER M, PIGNATELLO J J. An Isotope Exchange Technique to Assess Mechanisms of Sorption Hysteresis Applied to Naphthalene in Kerogenous Organic Matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(19): 7476-7484.
- [42] MARTIN S M, KOOKANA R S, ZWIETEN V L, et al. Marked changes in herbicide sorption-desorption upon ageing of biochars in soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 231-232: 70-78.
- [43] MENDES K F, SOUSA R N, GOULART M O, et al. Role of raw feedstock and biochar amendments on sorption-desorption and leaching potential of three ^3H - and ^{14}C -labelled pesticides in soils [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2020, 324(3): 1373-1386.
- [44] KHORRAM M S, SARMAH A K, YU Y L. The Effects of Biochar Properties on Fomesafen Adsorption-Desorption Capacity of Biochar-Amended Soil [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2018, 229(3): 60.
- [45] YUAN J H, XU R K, ZHANG H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 3488-3497.
- [46] YUAN Y, BOLAN N, PRÉVOTEAU A, et al. Applications of biochar in redox-mediated reactions [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246: 271-281.
- [47] KLÜPFEL L, KEILUWEIT M, KLEBER M, et al. Redox Properties of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(10): 5601-5611.
- [48] PRÉVOTEAU A, RONSSE F, CID I, et al. The electron donating capacity of biochar is dramatically underestimated [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 32870.
- [49] OH S Y, SON J G, CHIU P C. Biochar-mediated reductive transformation of nitro herbicides and explosives [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, 32(3): 501-508.
- [50] PAN B, LI H, LANG D, et al. Environmentally persistent free radicals: Occurrence, formation mechanisms and implications [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 248: 320-331.
- [51] FANG G D, ZHU C Y, DIONYSIOU D D, et al. Mechanism of hydroxyl radical generation from biochar suspensions: Implications to diethyl phthalate degradation [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 176: 210-217.
- [52] LIAO S H, PAN B, LI H, et al. Detecting Free Radicals in Biochars and Determining Their Ability to Inhibit the Germination and Growth of Corn, Wheat and Rice Seedlings [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(15): 8581-8587.
- [53] FANG G D, LIU C, GAO J, et al. Manipulation of Persistent Free Radicals in Biochar to Activate Persulfate for Contaminant Degradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(9): 5645-5653.
- [54] DELLINGER B, LOMNICKI S, KHACHATRYAN L, et al. Formation and stabilization of persistent free radicals [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, 31(1): 521-528.
- [55] 冯慧琳, 徐辰生, 何欢辉, 等. 生物炭对土壤酶活和细菌群落的影响及其作用机制 [J]. *环境科学*, 2021, 42(1): 422-432.
- FENG H L, XU C S, HE H H, et al. Effect of Biochar on Soil Enzyme Activity & the Bacterial Community and Its Mechanism [J].

- Environmental Science*, 2021, 42(1): 422-432(in Chinese).
- [56] LU T Q, MAO S Y, SUN S L, et al. Regulation of Hydroxylation and Nitroreduction Pathways during Metabolism of the Neonicotinoid Insecticide Imidacloprid by *Pseudomonas putida* [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(24): 4866-4875.
- [57] LIU Z H, DAI Y J, HUANG G D, et al. Soil microbial degradation of neonicotinoid insecticides imidacloprid, acetamiprid, thiacloprid and imidacloprid and its effect on the persistence of bioefficacy against horsebean aphid *Aphis craccivora* Koch after soil application [J]. *Pest Management Science*, 2011, 67(10): 1245-1252.
- [58] NAUEN R, EBBINGHAUS-KINTSCHER U, SALGADO V L, et al. Thiamethoxam is a neonicotinoid precursor converted to clothianidin in insects and plants [J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2003, 76(2): 55-69.
- [59] DING Y, LIU Y G, LIU S B, et al. Biochar to improve soil fertility. A review [J]. *Agronomy for Sustainable Development*, 2016, 36(2): 36.
- [60] EL-NAGGAR A, EL-NAGGAR A H, SHAHEEN S M, et al. Biochar composition-dependent impacts on soil nutrient release, carbon mineralization, and potential environmental risk: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 241: 458-467.
- [61] LIU Z H, DAI Y J, HUAN Y, et al. Different utilizable substrates have different effects on cometabolic fate of imidacloprid in *Stenotrophomonas maltophilia* [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2013, 97(14): 6537-6547.
- [62] PANDEY G, DORRIAN S J, RUSSELL R J, et al. Biotransformation of the neonicotinoid insecticides imidacloprid and thiamethoxam by *Pseudomonas* sp. 1G [J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2009, 380(3): 710-714.
- [63] MA Y, ZHAI S, MAO S Y, et al. Co-metabolic transformation of the neonicotinoid insecticide imidacloprid by the new soil isolate *Pseudoxanthomonas indica* CGMCC 6648 [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 2014, 49(9): 661-670.
- [64] GUPTA M, MATHUR S, SHARMA T K, et al. A study on metabolic prowess of *Pseudomonas* sp. RPT 52 to degrade imidacloprid, endosulfan and coragen [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 301: 250-258.
- [65] DAI Y J, JI W W, CHEN T, et al. Metabolism of the Neonicotinoid Insecticides Acetamiprid and Thiacloprid by the Yeast *Rhodotorula mucilaginosa* strain IM-2 [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(4): 2419-2425.
- [66] WANG G L, YUE W L, LIU Y, et al. Biodegradation of the neonicotinoid insecticide Acetamiprid by bacterium *Pigmentiphaga* sp. strain AAP-1 isolated from soil [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 138: 359-368.
- [67] CHEN T, DAI Y J, DING J F, et al. N-demethylation of neonicotinoid insecticide acetamiprid by bacterium *Stenotrophomonas maltophilia* CGMCC 1.1788 [J]. *Biodegradation*, 2008, 19(5): 651-658.
- [68] ZHANG H J, ZHOU Q W, ZHOU G C, et al. Biotransformation of the Neonicotinoid Insecticide Thiacloprid by the Bacterium *Variovorax boronicumulans* strain J1 and Mediation of the Major Metabolic Pathway by Nitrile Hydratase [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(1): 153-159.
- [69] ZHAO Y J, DAI Y J, YU C G, et al. Hydroxylation of thiacloprid by bacterium *Stenotrophomonas maltophilia* CGMCC1.1788 [J]. *Biodegradation*, 2009, 20(6): 761-768.
- [70] GE F, ZHOU L Y, WANG Y, et al. Hydrolysis of the neonicotinoid insecticide thiacloprid by the N₂-fixing bacterium *Ensifer meliloti* CGMCC 7333 [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014, 93: 10-17.
- [71] DAI Y J, ZHAO Y J, ZHANG W J, et al. Biotransformation of thianicotinyl neonicotinoid insecticides: Diverse molecular substituents response to metabolism by bacterium *Stenotrophomonas maltophilia* CGMCC 1.1788 [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(11): 3838-3843.
- [72] XIONG B J, ZHANG Y C, HOU Y W, et al. Enhanced biodegradation of PAHs in historically contaminated soil by *M. gilvum* inoculated biochar [J]. *Chemosphere*, 2017, 182: 316-324.
- [73] 易鹏, 吴国娟, 段文焱, 等. 生物炭的改性和老化及环境效应的研究进展 [J]. *材料导报*, 2020, 34(2): 3037-3043.
YI P, WU G J, DUAN W Y, et al. Research Progress on Modification and Aging of Biochar and Its Environmental Implications [J]. *Materials Reports*, 2020, 34(2): 3037-3043(in Chinese).
- [74] QIAO L, WEN D H, WANG J L. Biodegradation of pyridine by *Paracoccus* sp. KT-5 immobilized on bamboo-based activated carbon [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14): 5229-5234.
- [75] GAO X D, CHENG H Y, VALLE I D, et al. Charcoal Disrupts Soil microbial Communication through a Combination of Signal Sorption and Hydrolysis [J]. *ACS Omega*, 2016, 1(2): 226-233.
- [76] DECHO A W, FREY R L, FERRY J L. Chemical Challenges to Bacterial AHL Signaling in the Environment [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(1): 86-99.