

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019082102

贺艳, 邓月华. 水环境中新烟碱类农药去除技术研究进展[J]. 环境化学, 2020, 39(7): 1963-1976.

HE Yan, DENG Yuehua. A review on the removal technologies of neonicotinoid pesticides from aquatic environment[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(7): 1963-1976.

水环境中新烟碱类农药去除技术研究进展*

贺 艳** 邓月华

(西安科技大学地质与环境学院, 西安, 710054)

摘 要 新烟碱类农药的大量使用导致其在水环境中普遍存在, 对生态系统和人体健康构成巨大威胁. 传统的生物处理技术对新烟碱类农药几乎没有去除效果, 高效的去除技术成为目前水环境领域的研究热点. 本文系统分析了水环境中新烟碱类农药的来源、危害及污染现状, 综述了物理、化学和生物去除技术的研究进展, 重点讨论了高级氧化技术, 详细阐述了不同技术对新烟碱类农药的去除效果、机理及影响因素等, 并指出了各技术的应用优势和限制, 最后对新烟碱类农药去除技术的研究提出了展望.

关键词 新烟碱类农药, 水环境, 污染现状, 去除技术.

A review on the removal technologies of neonicotinoid pesticides from aquatic environment

HE Yan** DENG Yuehua

(College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an, 710054, China)

Abstract: The widespread use of neonicotinoid pesticides has resulted in their ubiquitous occurrence in aquatic environments, which may pose a significant risk to both ecosystems and human health. Neonicotinoids appear to be poorly removed via conventional biological treatment, and thus exploring an effective method has become a research hotspot in the field of water environment. This paper reviewed the sources and hazards of neonicotinoid contamination as well as the concentration levels in the global water bodies. The research progresses on the existing treatment techniques including physical, chemical and biological methods were summarized, of which the advanced oxidation technologies were described in detail. The removal efficiency, mechanism, and influencing factors of different technologies were discussed, and then the advantages and limitations of these treatments were presented. Finally, the future prospect was proposed.

Keywords: neonicotinoid pesticides, aquatic environment, pollution status, removal techniques.

新烟碱类农药是一类作用于昆虫烟碱乙酰胆碱受体的杀虫剂, 具有高效、广谱、内吸性强、且与常规农药无交互抗性等优点, 被广泛用于农作物的保护、城市园林绿化及兽医用药等^[1], 该农药自 20 世纪 80 年代进入市场后, 目前已经历了三代发展, 正逐步取代高毒有机磷、氨基甲酸酯和拟除虫菊酯类农药, 成为新一代农药^[2].

新烟碱类农药施用后仅有 5% 的有效成分被植物吸收, 大部分直接进入土壤环境, 再经雨水冲刷随

2019 年 8 月 21 日收稿 (Received: August 21, 2019).

* 西安科技大学教师科研启动资金 (6310118039) 资助.

Supported by the Scientific Research Foundation of Xi'an University of Science and Technology (6310118039).

* ** 通讯联系人, Tel: 15011457381, E-mail: nkheyang@163.com

Corresponding author, Tel: 15011457381, E-mail: nkheyang@163.com

地表径流进入水中^[3],且这类农药分子量小、水溶性高,加速了其从最初使用地迁移至水环境中,目前已在全球多个国家水体中检测出此类污染物的存在,除农业区外,在远离农业活动的自然水体,甚至地下水和饮用水中都有检出报道^[4-6]. 进入水中的新烟碱类农药会危害水生生物,并通过营养级联效应引发自然生态系统灾害^[7],还可经饮水或食物等方式威胁人体健康. 我国作为传统的农业大国,是全球最大的新烟碱类农药生产、出口和消费国^[8],且随着农业现代化进程的推进及高毒农药品种替代步伐的加快,其使用量将与日俱增,与此同时,我国农药施用不合理现象严重,进一步加剧了水污染的风险. 因此,如何去除水中新烟碱类农药的残留是目前亟需解决的问题.

传统的污水处理工艺不能有效地去除水中新烟碱类农药,国内外学者尝试采用各种物理、化学和生物技术以提高去除效率,而目前国内外关于新烟碱类农药去除技术的最新研究进展论述较少,基于此,本文主要针对当前水环境中新烟碱类农药的污染状况,综述了主要去除技术的研究进展,阐述了其去除效果及影响因素,分析比较了各技术的优缺点,并对今后去除技术的研究进行了展望.

1 新烟碱类农药的结构与性质 (Structure and properties of neonicotinoid pesticides)

新烟碱类农药根据化学结构可分为 3 类: N-硝基胍类(吡虫啉、噻虫胺、噻虫嗪和呋虫胺)、硝基亚甲基类(烯啶虫胺)和 N-氰基胍类(啉虫脒和噻虫啉)(图 1),这类化合物蒸气压低(<0.002 MPa, 25 ℃),即挥发的可能性较小,在水中溶解度高(185—590000 mg·L⁻¹, 20 ℃),沉积物吸附性能较低(lg*K_{oc}*: 1.41—3.67)^[9],中性或酸性 pH 条件下不易水解,具体物理化学性质如表 1 所示. 新烟碱类农药在水中的削减半衰期为 4.7—40.3 d^[4],且氰基取代的化合物降解时间比硝基取代的长 1—2 个数量级^[10],在水环境中表现出一定持久性.

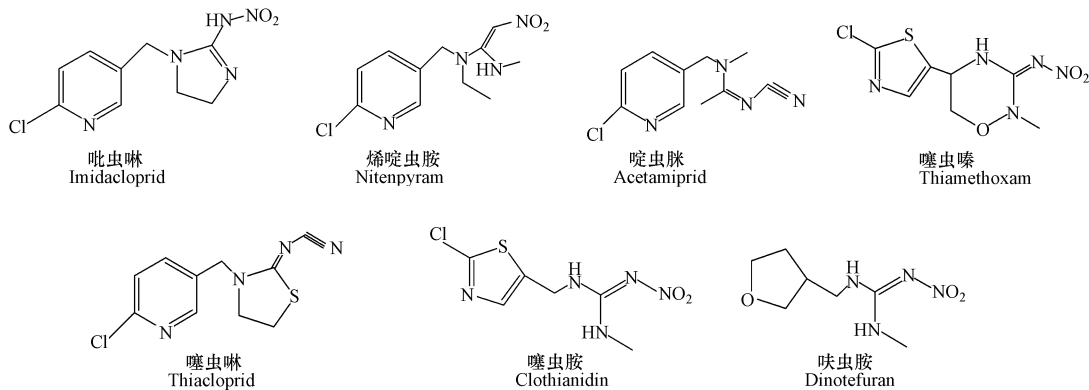


图 1 新烟碱类农药的化学结构

Fig.1 Chemical structure of neonicotinoid pesticides

表 1 新烟碱类农药的物理化学性质

Table 1 Physicochemical properties of neonicotinoid pesticides

农药 Pesticides	CAS	分子量 Molecular weight/ (g·mol ⁻¹)	蒸气压 Vapour pressure (20 ℃)/MPa ^a	溶解度 Water solubility (20 ℃)/ (mg·L ⁻¹) ^a	辛醇/水分配系数 Octanol-water partition coefficient (lg <i>K_{ow}</i> , pH = 7, 20 ℃) ^a	土壤吸附常数 Soil affinity (lg <i>K_{oc}</i>) ^b
吡虫啉	138261-41-3	255.7	4.0×10 ⁻⁷	610	0.57	2.19—2.90
烯啶虫胺	150824-47-8	270.7	1.1×10 ⁻³	590000	-0.66	1.78
啉虫脒	135410-20-7	222.7	1.7×10 ⁻⁴	2950	0.80	2.30
噻虫啉	111988-49-9	252.7	3.0×10 ⁻⁷	185	1.26	3.67
噻虫嗪	153719-23-4	291.7	6.6×10 ⁻⁶	4100	-0.13	1.75
噻虫胺	210880-92-5	249.7	2.8×10 ⁻⁸	340	0.91	2.08
呋虫胺	165252-70-0	202.2	1.7×10 ⁻³	54300	-0.55	1.41

注: a. 数据来源 Data source: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/>; b. Morrissey et al., 2015^[10].

2 水环境中新烟碱类农药的来源及危害 (Sources and possible hazards of neonicotinoid pesticides in aquatic environment)

新烟碱类农药是一种内吸性农药,主要施用方式有叶面喷洒、种子包衣、土壤浇灌和树木注射等,可通过以下几种途径进入水环境中,一是喷洒时的雾滴直接或随风进入水体;二是播种农药处理过的种子时产生的扬尘漂移进入水中^[11-12];三是通过地表径流进入地表水,在城市或居民区,用于害虫防治的农药,如家庭害虫、景观植物等,在降雨或灌溉期间通过不透水地面随径流进入水体,在农业区域,喷洒农药后作物表面的残留、受污染的扬尘或土壤残留随降雨径流进入地表水,后者被认为是新烟碱类农药进入水环境的主要途径;四是直接淋滤至地下水或经地下排水管道输送至地表水^[13]。大量研究表明,传统的污水处理单元对新烟碱类农药的去除率低,出水中检出浓度较高,如北京市 5 个污水处理厂出水中吡虫啉的平均浓度为 45—106 ng·L⁻¹^[14];美国 13 个污水处理厂出水中噻虫胺、吡虫啉和啉虫脒的平均浓度分别高达 (70.2±121.8)、(58.5±29.1)、(2.3±1.4) ng·L⁻¹^[15],因此污水处理厂出水的排放也是主要污染源之一。

进入水中的新烟碱类农药会对水生生物产生毒害作用,其中水生无脊椎动物对农药污染较敏感,以水生昆虫最为敏感,主要原因是新烟碱类农药与昆虫中枢神经系统突出后膜的烟碱乙酰胆碱受体结合,导致受体阻断、麻痹和死亡^[16]。除直接的致死作用外,水生昆虫的行为、繁殖、活动性、摄食抑制及羽化延迟等都受到新烟碱类农药的影响^[17-21],同时,鱼类健康也受到威胁,研究发现吡虫啉可诱导斑马鱼体内活性氧含量显著上升,导致其抗氧化酶系统紊乱,引起脂质过氧化和基因损伤^[22]。新烟碱类农药对水生生物类群也产生一定影响,基于 48 种受试生物的 214 项急性和慢性毒性测试的结果显示,蜉蝣目、毛翅目和双翅目是最敏感的类群,且水中新烟碱类农药的平均浓度大于 35 ng·L⁻¹,则可能严重影响敏感水生无脊椎动物类群^[9];另一研究表明,当吡虫啉的浓度为 13—67 ng·L⁻¹时,水生大型无脊椎动物群落数量急剧下降^[23]。新烟碱类农药污染还可通过营养级联效应引发自然生态系统灾害,如在吡虫啉污染严重的水域环境,无脊椎昆虫大量死亡,进而导致食虫鸟类的数量也急剧下降^[7],且水中多种新烟碱类农药同时存在,其危害效应会产生协同作用^[24]。此外,新烟碱类农药可经饮食、饮水或土壤/粉尘误食等途径进入人体,目前在人体尿液和血清中都已检测出一定浓度的农药^[25],如在日本的一项研究中,3 岁儿童尿液中噻虫胺的检出率高达 58%,最大残留浓度为 62.3 μg·L⁻¹^[26],且研究发现长期接触新烟碱类农药对人体健康造成不良影响,如儿童神经系统发育异常,老人患帕金森综合症和阿尔茨海默病的几率增加^[27]。

3 水环境中新烟碱类农药的污染现状 (The pollution status of neonicotinoid pesticides in aquatic environment)

由于新烟碱类农药的水溶性、稳定性和持久性,目前在全球范围水体环境中均被检出。表 1 列出了不同国家和地区新烟碱类农药的污染水平。由表 1 可以看出,吡虫啉是研究最多且检出频率最高的化合物,主要是由于吡虫啉是第一代开发出来的新烟碱类杀虫剂,也是目前全球使用最广泛的杀虫剂之一,其次,噻虫胺和噻虫嗪也有较高的检出率。已有研究中,以地表水中新烟碱类农药的分析检测较多,结果显示河流、溪流、河口、水库等都受到不同程度的污染,其中吡虫啉的最高浓度可达 10400 ng·L⁻¹^[28],且农业地区水体浓度高于城市地区,主要与这类农药的农业种植用途直接相关,如美国加州农业区河流中吡虫啉的浓度高达 3290 ng·L⁻¹^[29],德国中部农业区溪流中噻虫嗪浓度高达 2827.8 ng·L⁻¹^[30]。Hladik 和 Kolpin 对整个美国溪流进行全面调查,发现噻虫胺和噻虫嗪污染水平与周围农作物种植面积呈显著正相关^[31],进一步证实了农业活动直接导致水环境中农药污染。除地表水外,地下水和饮用水源也都检测到一定浓度的新烟碱类农药,如美国威斯康星州中部地下水中吡虫啉和噻虫胺的平均浓度为 270—1230 ng·L⁻¹和 180—1330 ng·L⁻¹^[6];美国爱荷华州自来水样中吡虫啉、噻虫嗪和噻虫胺的浓度范围分别为 1.22—39.5 ng·L⁻¹、0.24—4.15 ng·L⁻¹和 3.89—57.3 ng·L⁻¹^[5];加拿大安大略省饮用水原水样品中噻虫嗪的平均浓度高达 280 ng·L⁻¹^[32],因此地下水和饮用水中新烟碱类农药的污染风险不容忽视。

目前,关于我国水环境中新烟碱类农药污染的调查研究尚处于起步阶段,已有研究表明,我国珠江流域、广州市河流、长江流域及东海岸河流水体均受到不同程度的污染(表 2)^[33-36],如珠江流域地表水

中 5 种新烟碱类农药的浓度范围为 24.0—322 ng·L⁻¹,其中吡虫啉和噻虫嗪检出频率和浓度最高,当地农业活动以及污水处理厂的出水被认为是主要污染源^[33]. 长江流域地表水中检测出了 9 种新烟碱类农药,旱季总浓度为(990±490) ng·L⁻¹,雨季总浓度为(390±360) ng·L⁻¹,旱季浓度较高可能是由于稀释效应和杀虫剂的消耗,检出浓度最高的化合物为呋虫胺((1730±28.5) ng·L⁻¹)和烯啶虫胺((1250±1220) ng·L⁻¹),且水中浓度主要受农业活动强度的影响^[35]. 最新一项研究中,我国东海岸从北到南 16 条河流中,27%和 84%的水样中新烟碱类农药浓度超过了急性和慢性生态风险阈值(362 ng·L⁻¹和 58 ng·L⁻¹),污染形势严峻^[36]. 总体而言,关于新烟碱类农药污染的研究主要集中于南方地区,且仅有地表水环境样品,对于我国重要的农业区,如东北平原、华北平原和渭河平原等,其水环境污染状况未知,同时我国地下水和饮用水中新烟碱类农药的浓度水平尚无报道.

表 2 不同国家水环境中新烟碱类农药的浓度水平
Table 2 Concentration of neonicotinoid pesticides in the aquatic environment from different countries

采样地点 Sampling site	样品类型 Sample type	主要化合物 Main compounds	浓度 Concentration/ (ng·L ⁻¹)	参考文献 Reference
美国	五大湖主要支流	噻虫胺	平均 ND—27.0	[37]
		吡虫啉	平均 ND—10.3	
		噻虫嗪	平均 ND—4.2	
	加州城市河流	吡虫啉	3.8—96.8	[38]
	加州农业区河流	吡虫啉	ND—3290	[29]
	中西部农业区溪流	噻虫胺	最高 257	[39]
		吡虫啉	最高 42.7	
		噻虫嗪	最高 185	
	马萨诸塞州郊区	吡虫啉	最高 6900	[40]
	明尼苏达州中西部草原湿地	噻虫胺	平均 ND—11.1	[41]
		吡虫啉	平均 ND—23.0	
		噻虫嗪	平均 ND—24.0	
	爱荷华洲	噻虫胺	3.89—57.3	[5]
		吡虫啉	1.22—39.5	
		噻虫嗪	0.24—4.15	
加拿大	农业区	噻虫胺	210—3340	[42]
		吡虫啉	260—3340	
		噻虫嗪	200—8930	
	威斯康星州中部	噻虫胺	平均 180—1330	[6]
		吡虫啉	平均 270—1230	
		噻虫嗪	平均 150—1430	
	安大略省河流	啉虫脒	ND—491	[28]
		噻虫胺	ND—399	
		吡虫啉	ND—10400	
		噻虫啉	ND—427	
		噻虫嗪	ND—1340	
	五大湖流域	啉虫脒	最高 249	[43]
		噻虫胺	最高 740	
		吡虫啉	最高 972	
		噻虫啉	最高 4	
		噻虫嗪	最高 914	
	萨斯喀彻温省湿地	啉虫脒	平均 ND—4.2	[44]
		噻虫胺	平均 ND—142	
		吡虫啉	平均 ND—15.9	
		噻虫嗪	平均 ND—121	

续表2

采样地点 Sampling site	样品类型 Sample type	主要化合物 Main compounds	浓度 Concentration/ (ng·L ⁻¹)	参考文献 Reference
加拿大	安大略省南部农业区	饮用水	噻虫胺	ND—0.64
			噻虫嗪	ND—7.55
			吡虫啉	ND—0.76
			噻虫啉	ND—0.19
			啉虫脒	ND—0.51
中国	珠江	地表水	吡虫啉	ND—162
			噻虫嗪	6.21—102
			噻虫胺	0.55—67.2
			啉虫脒	3.13—67.6
			噻虫啉	ND—9.35
	广州市河流	地表水	吡虫啉	32.9±11.6—249±19
			噻虫嗪	ND—52.4±9.4
			噻虫胺	14.8±3.7—47.6±10.0
			啉虫脒	18.8±1.9—157±31
	长江流域	地表水	啉虫脒	ND—22.9±13.6
			噻虫嗪	ND—157±124
			吡虫啉	0.292±0.232—71.4±58.5
			噻虫胺	ND—81.3±54.4
			噻虫啉	ND—7.83±6.90
			呋虫胺	ND—1730±28.5
	东海岸河流	地表水	烯啶虫胺	ND—1250±1220
			啉虫脒	ND—118.49±74.65
			噻虫嗪	1.17±0.88—95.85±21.67
			吡虫啉	0.86±0.65—354.86±233.56
			噻虫胺	ND—93.86±59.13
日本	大阪市河流	地表水	噻虫啉	ND—3.84±2.42
			呋虫胺	ND—1022.20±643.99
			烯啶虫胺	ND—672.90±423.93
			啉虫脒	ND—1.4
			噻虫胺	ND—12
澳大利亚	悉尼市河流	地表水	呋虫胺	3.7—100
			吡虫啉	ND—25
			噻虫嗪	ND—11
			啉虫脒	ND—380
			噻虫嗪	ND—200
德国	中部农业区溪流	地表水	吡虫啉	ND—4560
			噻虫胺	ND—420
英格兰	西南部河流	地表水	噻虫啉	ND—1370
			噻虫嗪	最高 2827.8
瑞士	高原中型河流	地表水	噻虫胺	最高 311.8
			吡虫啉	ND—5.5±0.5
瑞士	高原中型河流	地表水	噻虫啉	5.8±0.4—17.5±0.5
			噻虫嗪	最高 65
瑞士	高原中型河流	地表水	噻虫啉	最高 47
			噻虫嗪	最高 47

续表2

采样地点 Sampling site		样品类型 Sample type	主要化合物 Main compounds	浓度 Concentration/ (ng·L ⁻¹)	参考文献 Reference
希腊	塞萨利县	地表水	吡虫啉	最高 306	[49]
			噻虫啉	最高 120	
			啉虫脒	最高 27	
			噻虫嗪	最高 330	
西班牙	埃布罗河流域	地表水	吡虫啉	1.64—14.96	[50]
	加泰罗尼亚	地表水	吡虫啉	2.71—66.53	[51]
葡萄牙	阿拉德河口	地表水	吡虫啉	1—8	[52]
比利时	贝宁水库	地表水	啉虫脒	200—7700	[53]
罗马尼亚	多瑙河及其支流	地表水	啉虫脒	0.84—12.7	[54]
			噻虫嗪	0.9—3.8	
			吡虫啉	0.5—8.2	
			噻虫胺	0.84—9.6	
			烯啉虫胺	0.39—11.1	
巴西	马托格罗索州河流	地表水	吡虫啉	平均 23.9 和 31.4	[55]
	杜拉多斯溪流	地表水	噻虫嗪	1230—1580	[56]
越南	湄公河三角洲	地表水	噻虫嗪	最高 950	[57]

注:ND., 未检出. ND., not detected.

4 水环境中新烟碱类农药的去除技术 (The removal technologies of neonicotinoid pesticides from aquatic environment)

基于新烟碱类农药在水环境中的广泛分布及其生态毒理危害,对其去除技术的研究十分必要. 常规处理技术主要是典型的生物处理技术,研究显示活性污泥法,如 A²O 工艺(厌氧-缺氧-好氧法)、氧化沟等很难将其有效去除^[14-15],国内外学者采用多种去除方法以提高处理效率,目前根据去除机理的不同,主要有物理法、化学法和生物法.

4.1 物理法

物理法是将污染物从水相中分离至其他相而将其去除的方法,其中吸附和膜分离技术是最常用的方法. 活性炭具有比表面积大,孔隙结构发达等特点,是最常用的吸附剂,研究显示颗粒活性炭、粉末活性炭和磁性活性炭对吡虫啉都有较好的去除效果^[58-59]. 与传统的碳材料相比,碳纳米管是由石墨片层沿轴向卷曲形成的一维中空管状结构,因其特殊的结构及纳米尺寸效应,表现出高效的吸附性能,Panic 等^[60-61]利用多壁碳纳米管吸附水中噻虫嗪,最大吸附量为 59.09 mg·g⁻¹,吸附机理是芳香 π - π 相互作用,且吸附效率受接触时间、噻虫嗪初始浓度、吸附剂用量、温度和 pH 值的影响,但在实际水处理中,活性炭和碳纳米管由于使用成本高及再生困难限制了其广泛应用.

近年来,作为低成本的生物质吸附剂,来源广、能耗低、可回收利用且环境友好,是一种极具潜力的替代吸附材料,其中以生物炭研究最多. 生物炭是生物质材料在缺氧或无氧条件下经热解后的产物,具有高度的芳香化结构并富含各种表面官能团,为污染物提供了丰富的吸附位点^[62-63]. Zhang 等^[64]以玉米秸秆和猪粪作为原料进行热解,并用酸脱灰处理,获得 24 个生物炭样品,系统研究了 3 种典型新烟碱类农药吡虫啉、噻虫胺和噻虫啉的吸附行为,结果表明所有生物炭均能有效吸附这 3 种农药,但吸附能力和机理与生物炭结构和性质以及农药的种类直接相关. 此外,农业废弃物如米糠、稻壳等主要由多糖类(纤维素和半纤维素)和木质素构成,表面疏松、多孔,化学性能稳定,且含有羟基、羧基等极性官能团,是一种天然、环保和经济的吸附剂^[65]. Mandal 等^[66]研究了桉树皮、玉米芯、竹片、稻草和稻壳对吡虫啉的吸附行为,结果显示不同吸附材料对其吸附行为存在较大差异,其中桉树皮的吸附效率最高. 为进一步提高去除效率,部分研究者合成了复合吸附剂用于去除水中新烟碱类农药,如生物聚合物-纳米黏土复合材料^[67],磁性石墨烯氧化物-环糊精复合材料^[68]等. 虽然吸附法去除效率高且相对稳定,但在实

际应用中存在着其他污染物的竞争吸附以及吸附剂的再生问题,且处理不当易引起二次污染。

膜分离法是利用膜两侧溶液的渗透速率差以及膜的选择透过性来实现污染物分离的方法,常见的膜分离过程主要有微滤、超滤、纳滤、反渗透、电渗析等,其中高压膜滤技术如纳滤和反渗透,运行压力大,成本高;而低压膜技术包括超滤和微滤能耗小,工艺成本低,成为目前研究的热点,如张媛媛等^[69]研究了微滤对水中吡虫啉和啉虫脒的去除效果,结果显示在最佳条件下,两种农药的去除率均可达 100%,微滤膜孔径、操作压力和农药初始浓度对去除率均有显著影响。膜分离技术的去除效率高,且不会产生副产物,设备简单,易于实现自动化,但膜的价格昂贵,易发生堵塞,需对膜进行及时清洗和更换,在实际应用的推广上受到制约。总体看来,物理法仅实现了新烟碱类农药的相间转移,并没有真正消除污染物,同时增加了额外处理和成本。

4.2 化学法

紫外光照射是有机污染物降解最常用的一种技术,李斌等^[70]研究发现紫外光照射可有效降解纯水中吡虫啉,最佳条件下去除率为 100%,但啉虫脒的去除率仅为 46.3%。该方法简单易行,无二次污染,但紫外光能量有限,对污染物的降解效果十分有限,通常是与其他技术联用。化学氧化法是利用化学氧化剂如臭氧(O_3)、次氯酸($HOCl$)、双氧水(H_2O_2)等氧化水中有机污染物。Cruz-Alcalde 等^[71]研究发现, O_3 分子与啉虫脒直接攻击反应的速率较低,表明单独 O_3 不能有效降解啉虫脒,且氧化降解效果受 pH 值的影响显著。在酸性及中性 pH 条件下, O_3 对噻虫嗪的去除率不高,主要原因是产生的羟基自由基数量较少^[72]。Yin 等^[73]研究发现,单独氯($HOCl/OCl^-$)对吡虫啉和噻虫啉的氧化作用可以忽略,总之氧化剂的氧化能力不强,且具有选择性氧化的特性,使得化学氧化不能有效去除新烟碱类农药。高级氧化技术因降解有机物具有高效性、普适性和彻底性,已成为国内外学者研究的重点,目前用于降解新烟碱类农药的高级氧化技术包括 Fenton 氧化、电化学氧化、光催化氧化、过硫酸盐高级氧化技术等。

4.2.1 Fenton 氧化技术

Fenton 氧化技术是在酸性条件下, Fe^{2+} 催化分解 H_2O_2 生成具有强氧化性的羟基自由基($\cdot OH$),将有机污染物氧化分解,该体系具有操作简单,原料易得等优点,被用于处理水中新烟碱类农药,如 Mitsika 等^[74]利用 Fenton 氧化降解水中啉虫脒,研究发现在 Fe^{2+} 和 H_2O_2 比例为 3:40, pH 值为 2.9 的条件下, $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 啉虫脒 10 min 内完全降解,但随着啉虫脒初始浓度的增加,去除效率降低, $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 啉虫脒去除率为 93.5%。传统的 Fenton 法处理时需要消耗大量的 Fe^{2+} 和 H_2O_2 ,对溶液 pH 要求严格(一般 pH 值在 2—3 左右),且反应后会生成铁泥,造成二次污染。

近年来,很多科研工作者致力于改进 Fenton 法,如将光、电等与 Fenton 法协同作用,可提高传统 Fenton 法的处理效率,同时减少化学试剂的用量,即类 Fenton 氧化技术。光 Fenton 法是将紫外光或可见光引入 Fenton 体系,一方面光照射 H_2O_2 可直接产生 $\cdot OH$,另一方面光照可加速 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 之间的循环,提高该体系的氧化降解能力,已有研究表明该方法可有效降解水中吡虫啉、啉虫脒等^[75-76],与此同时,引入紫外光可在一定程度上拓宽 Fenton 法的 pH 应用范围,如 Carra 等^[77]以高强度紫外发光二极管灯($20\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$)作为光源,利用光 Fenton 法去除水中啉虫脒,结果显示在中性 pH 条件下,20 min 内啉虫脒完全降解。为进一步降低能耗和操作成本,Carra 等^[78]以跑道池反应器(raceway pond reactors, RPRs)用于太阳光 Fenton 反应,研究表明 240 min 内 91% 的啉虫脒被去除,并检测出 7 种降解中间产物,表明其矿化程度不高。综上所述,光 Fenton 体系具有反应快速、条件温和等优点,但也存在对可见光利用效率低,且处理高浓度有机废水能力有限等问题。与光 Fenton 法相比,电 Fenton 氧化技术是通过电化学反应生成的 Fe^{3+} 与 H_2O_2 作为 Fenton 试剂的持续来源, H_2O_2 产生机制较完善,且系统中 $\cdot OH$ 氧化、电吸附、电絮凝和阳极氧化等过程均能降解有机物,矿化程度高。Meijide 等^[79]以硼掺杂金刚石薄膜(BDD)为阳极,碳毡为阴极,以硫酸亚铁为外加铁催化剂,氧化降解水中噻虫嗪,研究表明去除效率受外加电流强度和 Fe^{2+} 浓度的影响,在最佳条件下(pH 值:2.8,电流:300 mA, Fe^{2+} : $0.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),10 min 内 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 噻虫嗪完全降解,且在 8 h 后矿化程度达 92%。在电 Fenton 反应中,随着时间的延长,大量铁泥沉淀至电极会导致电流效率降低,且铁泥的无害化处理也增加了运行成本。

均相 Fenton 和类 Fenton 体系都是以溶解性金属离子作为催化剂,存在催化剂难以回收利用以及铁泥污染等问题,从而限制了其广泛应用。非均相 Fenton 氧化技术是以含铁的固体物质作为催化剂,克服

了上述问题,逐渐被研究者所关注,如 Wang 等^[80]制备了有序介孔 CuFe_2O_4 作为 Fenton 催化剂,可将水中 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 吡虫啉完全去除,但反应过程中生成了一系列中间产物,这些中间产物可能会抑制 $\cdot\text{OH}$ 的生成,进而影响吡虫啉的矿化. 非均相电 Fenton 体系是以制备的负载铁电极作为阴极材料,电解过程中阴极产生的 H_2O_2 与阴极表面的铁物质反应产生 $\cdot\text{OH}$,从而将有机污染物降解,如 Zhao 等^[81]以合成的 FeCuC 作为阴极,BDD 为阳极,形成的非均相电 Fenton 体系可有效降解水中吡虫啉,去除率为 88%. 非均相 Fenton 氧化反应受 pH 值、农药初始浓度、催化剂投加量等因素的影响,其中催化剂及具有高催化性能的阴极材料是主要影响因素,目前已有方法制备繁琐,成本高,不利于大规模生产利用,且反应过程中 Fe 元素易从催化剂中浸出,导致其催化活性降低,因此制备高效稳定、可重复利用的催化剂及阴极材料是今后需解决的主要问题.

4.2.2 电化学氧化技术

电化学氧化技术是在外加电场的作用下,污染物在阳极表面直接氧化或/和由产生的强氧化性物质间接氧化而被去除的方法,该体系中无需添加氧化还原剂,避免了二次污染,运行设备简单,可控性强,具有较好的应用前景. 电极材料是决定电化学氧化体系性能的关键因素,直接影响污染物在电极表面的反应速率^[82]. 近年来,不同非活性电极材料用于新烟碱类农药的去除,包括金属氧化物电极,如氧化铅电极(PbO_2)和氧化锡电极(SnO_2)以及掺硼金刚石薄膜(BDD)电极等^[83-85]. 金属氧化物电极实用价廉,但在长期使用过程中易出现金属离子溶出,电极失活等问题,元素掺杂可有效改善其稳定性,提高电化学活性. Yao 等^[83]利用电沉积法制备了镱(Yb)掺杂的 PbO_2 电极,具有较高的活性表面积、析氧电位和稳定性,利用此电极对水中啉虫脒进行降解,120 min 后去除率为 98.96%, $\cdot\text{OH}$ 的间接氧化将 19 种中间产物全部转化为 CO_2 和 H_2O ,显示了较好的矿化能力. Gayen 等^[84]制备了铋(Bi)掺杂 $\text{SnO}_2\text{-Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 活性电化学膜,用于降解水中噻虫胺,反应停留时间为 3.6 s,噻虫胺完全矿化,高效的传质、直接的电子传递及 $\cdot\text{OH}$ 氧化是其快速完全矿化的主要原因. BDD 电极因具有良好的化学稳定性、耐腐蚀性和电化学特性,如较高的析氧电位和宽电势窗口,极低的背景电流等,被用于难降解有机污染物的电化学处理^[86],研究表明 BDD 电极对噻虫嗪有较高的去除效率(100%),溶液总有机碳(TOC)的去除率为 91%^[85],但受电极面积和制备成本的制约导致其在实际水处理中的应用受阻. 随着研究的深入,具有较好传质效果、高电流效率及较大体面比的三维电极受到广泛关注,如三维多孔 $\text{PbO}_2\text{-CeO}_2$ 复合电极已被用于去除水中噻虫嗪,90 min 内其完全矿化^[87]. 除电极材料外,新烟碱类农药的降解还受电流密度、农药的初始浓度、pH 值、支持电解质等因素的影响. 综上所述,电化学氧化法能有效去除水中新烟碱类农药,且矿化程度较高,但在实际应用过程中,尚存在能耗高、电极价格昂贵、易腐蚀消耗等问题,开发新型高效、廉价、耐腐蚀的电极材料成为今后研究的重点.

4.2.3 光催化氧化技术

光催化氧化技术是在紫外或可见光的照射下,光催化剂上的电子受激发离开价带形成电子-空穴对,空穴具有强氧化性,可直接氧化吸附在催化剂表面的有机物,空穴还可与水和 OH^- 作用产生 $\cdot\text{OH}$,水中氧气可俘获电子生成超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$),这些自由基可将新烟碱类农药氧化降解,该方法具有操作简单,反应时间短,处理效果好等优点. 在诸多半导体光催化剂中,二氧化钛(TiO_2)因化学稳定性好、活性高、安全无毒等特点,成为目前研究最为广泛的催化剂. Yang 等^[88]以 300 W 氙灯作为光源,利用 TiO_2 光催化氧化水中噻虫嗪,结果表明 90 min 内噻虫嗪的去除率为 98.0%,并生成了 7 种降解中间产物,且研究发现 TiO_2 用量、pH 值、温度、噻虫嗪初始浓度、金属离子(Cu^{2+} 和 Fe^{3+})和无机阴离子(I^- 、 Br^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 NO_2^- 和 CrO_3^{2-})等都会影响光催化反应速率. 有研究者对比了 TiO_2 光催化、真空紫外光降解、 γ 辐射分解水中噻虫啉和吡虫啉,结果显示 TiO_2 光催化的作用效率最高,如 20 min 内吡虫啉完全降解,但 TOC 分析显示矿化程度为 30%,表明生成了几种难降解的中间产物^[89-90]. 除 TiO_2 外,氧化锌(ZnO)也被用于去除水中新烟碱类农药,研究显示在含有电子受体 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系中,在自然光和人工光(8 W 低压汞灯)照射下, ZnO 对于噻虫嗪、吡虫啉和啉虫脒的降解效率高于 TiO_2 ,且吡虫啉的降解速率最快,其次为噻虫嗪和啉虫脒,但溶解性有机碳(DOC)分析表明矿化程度不高^[91]. 虽然宽带隙半导体催化剂能有效去除新烟碱类农药,但光响应范围窄、光能利用率低及降解不彻底等仍是制约其实际应用的最大问题.

为提高太阳能在光催化体系的利用效率,高催化活性的可见光催化剂的制备与应用,已成为目前研

究的热点. 石墨相氮化碳(CN)以其可见光响应、低成本、无毒等优点受到广泛关注,但因光生电子与空穴复合速率高,表面积小导致光催化活性不足^[92]. 酸化氮化碳(ACN)一方面增加了表面积,另一方面引入含氧官能团作为新的吸附位点,在此基础上,Sun 等^[93]制备了磷钨酸/酸化氮化碳(HPW/ACN)复合材料,HPW 的结合提高了光生电荷分离效率,研究表明在可见光照射下,HPW/ACN 降解吡虫啉的反应速率常数是 ACN 的 16 倍,降解啉虫脒的反应速率常数是 ACN 的 30 倍,体现了较高的光催化活性. 随着光催化剂在水处理中的大量应用,催化剂的有效分离及其回收利用成为另一大难题,有研究者将催化剂固定在玻璃片上,但显著降低了其催化活性^[94],将磁性材料引入光催化剂中,得到可磁性分离的复合光催化剂,可有效解决这一问题. Banić 等^[95]利用化学沉淀法合成了 4 种不同三氧化钨(WO_3)含量的 $\text{WO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂,在模拟太阳光照射下, $6.1\text{WO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 对吡虫啉的降解效率最高,除非均相光 Fenton 过程外,半导体的耦合效应也在很大程度上影响降解效率, $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是主要作用的活性物质,且在外加磁场作用下,催化剂可从反应混合物中快速分离. 最新研究合成的可见光催化剂 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Ag}_3\text{PO}_4$ 可快速降解水中吡虫啉和噻虫啉,且 4 次循环实验后,该催化剂仍能降解 83.9% 的吡虫啉,显示了较好的光催化活性、稳定性和可回收性^[96]. 由此可见,新型可见光催化剂可有效去除新烟碱类农药,但存在的主要问题是催化剂制备过程复杂,成本高,降解后可能产生毒性更大的中间产物;此外,光催化反应设备相对复杂,这也是制约光催化技术实现工业化应用的一大因素.

4.2.4 过硫酸盐高级氧化技术

过硫酸盐高级氧化技术是近年来发展起来的新技术,主要通过加热、紫外辐射、过渡金属等方式活化过硫酸盐产生硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$),过硫酸盐包括单过硫酸盐(PMS, HSO_5^-)和过二硫酸盐(PS, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$),常温条件下为固态,相对稳定,易于储存和运输. 与羟基自由基($\cdot\text{OH}$, 2.8 V)相比, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有较高的氧化还原电位(2.5—3.1 V),较长的存活时间(半衰期 4 s),pH 适用范围广,受水环境中天然有机物影响小等优点^[97-98],受到越来越多的关注. 已有研究表明过硫酸盐高级氧化技术可有效去除水中新烟碱类农药,如郑立庆等^[99]利用热活化过硫酸钾降解水中呋虫胺,研究表明升高温度或增加过硫酸钾投加量,呋虫胺的降解显著加快,最高去除率为 100%;陈晓旻等^[100]利用过渡金属离子 Co^{2+} 活化单过硫酸盐降解水中吡虫啉,在最佳反应条件下其半衰期为 27 min,且降解速率与单过硫酸氢钾和 Co^{2+} 浓度呈正相关,并检测出 2 种主要的中间产物,证实了该技术的高效性.

在众多活化方式中,热活化的能耗大,设备运行维护成本高;过渡金属活化经济高效,但易造成二次污染^[101]. 紫外光活化较其他方式所需的设备简单,对温度和压力无要求,且无二次污染,从经济和水质安全的角度来说,有较大的发展与应用前景,也是目前研究较多的活性方式之一,如 Carra 等^[102]选取不同的高级氧化技术降解水中啉虫脒,结果表明紫外/过硫酸盐体系的去除效果最好;且对于实际水体,如地表水和二级出水中的噻虫啉和啉虫脒,紫外/过二硫酸钠(UV/PS)的降解效率高于紫外/双氧水(UV/ H_2O_2)^[103]. Chen 等^[104]进一步深入研究了啉虫脒在 UV/PS 体系中的降解行为,结果显示 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 参与了啉虫脒的降解,60 min 内其完全去除,且去除率受 pH 值、无机阴离子和有机质的影响,但 TOC 去除率仅为 50%,表明啉虫脒在降解过程中生成了一系列中间产物. 为进一步降低能耗和成本,有研究者尝试利用太阳能活化过硫酸盐,研究显示该方法可有效去除水中吡虫啉、噻虫啉和啉虫脒等 17 种农药,42 d 后农药残留量仅为初始质量的 3%,DOC 降低了 87%^[105]. 总体而言,过硫酸盐高级氧化技术对新烟碱类农药降解效果较好,但降解过程中会产生一系列中间产物,目前关于这些中间产物的毒性状况未知,需进一步深入研究. 此外,经济高效的新型活化方式的探索,最大限度地降低成本,提高农药的去除效率并减少有毒副产物的生成,也是未来研究的主要方向.

4.3 生物法

生物法主要通过微生物的催化或代谢作用而使有机污染物分解的方法,该方法具有处理成本低、代谢产物稳定、无二次污染等特点. 活性污泥法是当前最常用的一种废水好氧生物处理方法,通过污泥吸附、微生物降解等作用将污染物去除,Sadaria 等^[15]研究发现活性污泥法对吡虫啉、啉虫脒和噻虫胺的去除率较低,导致其长期存在于污水处理厂中;另一项研究显示吡虫啉经氧化沟、厌氧-缺氧-好氧(A^2O)和膜生物反应器(MBR)等工艺后几乎没有降解^[14],进一步表明传统的生物处理法对新烟碱类农药的处理效果十分有限.

为提高降解效率,国内外研究人员从受污染环境中分离出对新烟碱类农药有高效降解能力的菌株,已报道的高效降解菌多为细菌类^[106],细菌以新烟碱类农药作为其生长的唯一碳源或氮源进行分解代谢,或通过共代谢作用完成降解过程. 细菌特性是影响降解的重要因素,细菌种类不同,代谢过程或途径不同,导致降解效率及其产物不同,如 Wang 等^[107-108]从污染土壤中分离出降解啉虫脒的两种细菌, *Pigmentiphaga* sp. AAP-1 以啉虫脒作为生长基质,在 2.5 h 内可将 100 mg · L⁻¹ 啉虫脒完全降解, *Pseudoxanthomonas* sp. AAP-7 则通过共代谢过程将 100 mg · L⁻¹ 啉虫脒在 60 h 内完全去除,两者的代谢终产物均为 N-甲基-(6-氯-3-吡啶)-甲基胺;Zhou 等^[109]研究发现 *Ensifer meliloti* CGMCC 7333 通过胍水合酶作用将啉虫脒降解为 N-乙酰硝基亚胺衍生物(IM-1-2). 除细菌本身的特性外,pH 值、温度、农药的初始浓度等都会影响微生物降解效率,如 Phugare 等^[110]研究发现酸性或碱性条件,过高或过低温度均会抑制细菌 *Klebsiella pneumoniae* strain BCH1 的生长,影响酶活状态,从而导致吡虫啉的降解率下降,同时吡虫啉初始浓度的增加也会抑制微生物降解作用,由此可以看出,从自然界中筛选出的降解菌易受外界环境因素的影响,难以直接应用于实际污染修复工程. 高效工程菌的构建在保持较高降解能力的同时,可增强微生物在环境中的适应能力,扩大应用范围,如 He 等^[111]利用限制性内切酶介导的整合技术(REMI)构建了高效降解吡虫啉的木霉菌突变菌株 T23,最高降解率可达 95%. 但目前为止,关于新烟碱类农药高效工程菌的构建研究较少,同时,高效工程菌的环境安全性也未知,这方面的研究有待加强.

近年来,新烟碱类农药高效降解菌的研究主要集中于降解菌株的分离鉴定及其降解途径. 吡虫啉、啉虫脒等商品化较早的农药筛选得到的降解菌株较多,对于呋虫胺等农药,由于使用量少、环境残留量低,导致其降解菌筛选难度较大. 已有研究证实新烟碱类农药主要通过硝基还原、羟基化、氰基和亚氨基水解等过程实现生物降解^[112],但在降解过程中,通常会伴随一些中间产物的生成,研究者开始关注这些产物的毒性,如 Phugare 等^[113]利用 *Rhodococcus* sp. BCH2 降解啉虫脒,8 d 内去除率为 84.65%,且啉虫脒转化为对家蚕毒性相对较小的代谢产物;Kanjilal 等^[114]研究发现啉虫脒的微生物降解产物对铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)无抑菌性,但目前对于微生物降解产物毒性方面的研究十分有限. 综上所述,生物处理法降解过程复杂,周期长且不彻底,难以满足水质净化的要求,高效降解菌或工程菌选择性好,处理效率高,但需要培养和选取特定的菌种,成本高,操作难度大,从而限制了其实际工程应用.

5 结论与展望(Conclusions and prospects)

新烟碱类农药在世界范围水环境中高频率和高浓度的检出,对水生态环境和人体健康构成潜在危害. 目前已有物理、化学和生物处理技术可有效去除新烟碱类农药,且都存在各自的优势,其中以高级氧化技术的去除效率最高. 现有研究在去除效果、影响因素及降解机理等方面取得了一定成果,但主要局限于室内模拟,且处于理论实验阶段. 为实现新烟碱类农药高效、环境友好的处理,未来亟需研究和解决的问题有:

- (1) 加强我国水环境中新烟碱类农药污染现状的调查研究,探索迁移转化规律,为该农药的风险评估和污染控制提供基础数据.
- (2) 深入研究新烟碱类农药在高级氧化体系中的降解机理,重点关注降解中间产物及其综合毒性,减少有毒副产物的生成,实现新烟碱类农药的无害化处理.
- (3) 开发经济高效的新型处理方法,改进现有成熟工艺,研发联用技术体系,提高新烟碱类农药的去除效率,降低技术应用成本.
- (4) 开展高效处理技术对实际废水中新烟碱类农药去除效果的研究,优化工艺参数,推动技术转向工程实践应用.

参考文献(References)

[1] JAMES K L, RANDALL N P, WALTERS K F A, et al. Evidence for the effects of neonicotinoids used in arable crop production on non-target organisms and concentrations of residues in relevant matrices: A systematic map protocol[J]. Environmental Evidence, 2016, 5(1): 22-31.

[2] 李田田, 郑珊珊, 王晶, 等. 新烟碱类农药的污染现状及转化行为研究进展[J]. 生态毒理学报, 2018, 13(4): 9-21.

LI T T, ZHENG S S, WANG J, et al. A Review on occurrence and transformation behaviors of neonicotinoid pesticides[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2018, 13(4): 9-21 (in Chinese).

- [3] SHAO X, LIU Z, XU X, et al. Overall status of neonicotinoid insecticides in China: Production, application and innovation[J]. Journal of Pesticide Science, 2013, 38: 1-9.
- [4] HLADIK M L, MAIN A R, GOULSON D. Environmental risks and challenges associated with neonicotinoid insecticides[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(6): 3329-3335.
- [5] KLARICH K L, PFLUG N, DEWALD E M, et al. Occurrence of neonicotinoid insecticides in finished drinking water and fate during drinking water treatment[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2017, 4(5): 168-173.
- [6] BRADFORD B Z, HUSETH A S, GROVES R L. Widespread detections of neonicotinoid contaminants in central Wisconsin groundwater [J]. PLoS ONE, 2018, 13(10): e0201753.
- [7] HALLMANN C A, FOPPEN R P B, TURNHOUT C A M V, et al. Declines in insectivorous birds are associated with high neonicotinoid concentrations[J]. Nature, 2014, 511: 341-343.
- [8] GOULSON D. Review: An overview of the environmental risks posed by neonicotinoid insecticides[J]. Journal of Applied Ecology, 2013, 50(4): 977-987.
- [9] 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.
- [10] WOOD T J, GOULSON D. The environmental risks of neonicotinoid pesticides: A review of the evidence post 2013[J]. Environmental Science & Pollution Research International, 2017, 24(21): 17285-17325.
- [11] KRUPKE C H, HUNT G J, EITZER B D, et al. Multiple routes of pesticide exposure for honey bees living near agricultural fields[J]. PLoS One, 2012, 7(1): e29268.
- [12] NUYTTENS D, DEVARREWAERE W, VERBOVEN P, et al. Pesticide-laden dust emission and drift from treated seeds during seed drilling: A review[J]. Pest Management Science, 2013, 69(5): 564-575.
- [13] BONMATIN J M, GIORIO C, GIROLAMI V, et al. Environmental fate and exposure, neonicotinoids and fipronil[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(1): 35-67.
- [14] QI W, SINGER H, BERG M, et al. Elimination of polar micropollutants and anthropogenic markers by wastewater treatment in Beijing, China[J]. Chemosphere, 2015, 119: 1054-1061.
- [15] SADARIA A M, SUPOWIT S D, HALDEN R U. Mass balance assessment for six neonicotinoid insecticides during conventional wastewater and wetland treatment: Nationwide reconnaissance in U.S. Wastewater[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(12): 6199-6206.
- [16] 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.
- [17] ALEXANDER A C, CULP J M, LIBER K, et al. Effects of insecticide exposure on feeding inhibition in mayflies and oligochaetes[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2007, 26(8): 1726-1732.
- [18] BEKETOV M A, LIESS M. Potential of 11 pesticides to initiate downstream drift of stream macroinvertebrates [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2008, 55: 247-253.
- [19] KREUTZWEISER D P, GOOD K P, CHARTRAND D T, et al. Are leaves that fall from imidacloprid-treated maple trees to control Asian Longhorned Beetles toxic to non-target decomposer organisms? [J]. Journal of Environmental Quality, 2008, 37: 639-646.
- [20] ROESSINK I, MERGA L B, ZWEERS H J, et al. The neonicotinoid imidacloprid shows high chronic toxicity to mayfly nymphs[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2013, 32: 1096-1100.
- [21] CAVALLARO M C, MORRISSEY C A, HEADLEY J V, et al. Comparative chronic toxicity of imidacloprid, clothianidin, and thiamethoxam to *Chironomus dilutus* and estimation of toxic equivalency factors[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2017, 36: 372-382.
- [22] GE W, YAN S, WANG J, et al. Oxidative stress and DNA damage induced by imidacloprid in zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(6): 1856-1862.
- [23] DIJK T C V, STAALDUINEN M A V, SLUIJS J P V D. Macro-invertebrate decline in surface water polluted with imidacloprid[J]. PLoS One, 2013, 9(2): e89837.
- [24] VAN DER SLUIJS J P, AMARAL-ROGERS V, BELZUNCES L P, et al. Conclusions of the worldwide integrated assessment on the risks of neonicotinoids and fipronil to biodiversity and ecosystem functioning[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(1): 148-154.
- [25] HAN W, TIAN Y, SHEN X. Human exposure to neonicotinoid insecticides and the evaluation of their potential toxicity: An overview[J]. Chemosphere, 2018, 192: 59-65.
- [26] OSAKA A, UHEYAMA J, KONDO T, et al. Exposure characterization of three major insecticide lines in urine of young children in Japan—neonicotinoids, organophosphates, and pyrethroids[J]. Environmental Research, 2016, 147: 89-96.
- [27] CASIDA J E, DURKIN K A. Neuroactive insecticides: Targets, selectivity, resistance, and secondary effects[J]. Annual Review of Entomology, 2013, 58(1): 99-117.
- [28] STRUGER J, GRABUSKI J, CAGAMPAN S, et al. Factors influencing the occurrence and distribution of neonicotinoid insecticides in surface waters of southern Ontario, Canada[J]. Chemosphere, 2017, 169: 516-523.
- [29] STARNER K, GOH K S. Detections of the neonicotinoid insecticide imidacloprid in surface waters of three agricultural regions of California, USA, 2010-2011[J]. Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology, 2012, 88(3): 316-321.
- [30] NAEEM S, MARTIN B J, MARTIN K, et al. Pesticide body burden of the crustacean *Gammarus pulex* as a measure of toxic pressure in agricultural streams[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(14): 7823-7832.
- [31] HLADIKA M L, KOLPIN D W. First national-scale reconnaissance of neonicotinoid insecticides in streams across the USA [J].

- Environmental Chemistry, 2016, 13: 12-20.
- [32] SULTANA T, MURRAY C, KLEYWEGT S, et al. Neonicotinoid pesticides in drinking water in agricultural regions of southern Ontario, Canada[J]. Chemosphere, 2018, 202: 506-513.
- [33] ZHANG C, TIAN D, YI X, et al. Occurrence, distribution and seasonal variation of five neonicotinoids insecticides in surface water and sediment of the Pearl Rivers, South China[J]. Chemosphere, 2019, 217: 437-446.
- [34] XIONG J, WANG Z, MA X, et al. Occurrence and risk of neonicotinoid insecticides in surface water in a rapidly developing region: Application of polar organic chemical integrative samplers[J]. Science of the Total Environment, 2019, 648: 1305-1312.
- [35] CHEN Y, ZANG L, SHEN G, et al. resolution of the ongoing challenge of estimating nonpoint source neonicotinoid pollution in the yangtze river basin using a modified mass balance approach[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(5): 2539-2548.
- [36] CHEN Y, ZANG L, LIU M, et al. Ecological risk assessment of the increasing use of the neonicotinoid insecticides along the east coast of China[J]. Environment International, 2019, 127: 550-557.
- [37] HLADIK M L, CORSI S R, KOLPIN D W, et al. Year-round presence of neonicotinoid insecticides in tributaries to the Great Lakes, USA [J]. Environmental Pollution, 2018, 235: 1022-1029.
- [38] BATIKIAN CM, WATANABE A L K, PITT J, et al. Temporal pattern in levels of the neonicotinoid insecticide, imidacloprid, in an urban stream[J]. Chemosphere, 2019, 223: 83-90.
- [39] HLADIK M L, KOLPIN D W, KUIVILA K M. Widespread occurrence of neonicotinoid insecticides in streams in a high corn and soybean producing region, USA[J]. Environmental Pollution, 2014, 193: 189-196.
- [40] WIJNJA H, DOHERTY J J, SAFIE S A. Changes in pesticide occurrence in suburban surface waters in Massachusetts, USA, 1999-2010 [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2014, 93(2): 228-232.
- [41] WILLIAMS N, SWEETMAN J. Distribution and concentration of neonicotinoid insecticides on waterfowl production areas in west central Minnesota[J]. Wetlands, 2019, 39(2): 311-319.
- [42] HUSETH A S, GROVES R L, SALICE C J. Environmental fate of soil applied neonicotinoid insecticides in an irrigated potato agroecosystem[J]. PLoS One, 2014, 9(5): e97081.
- [43] METCALFE C D, HELM P, PATERSON G, et al. Pesticides related to land use in watersheds of the Great Lakes basin [J]. Science of the Total Environment, 2019, 648: 681-692.
- [44] MAIN A R, HEADLEY J V, PERU K M, et al. Widespread use and frequent detection of neonicotinoid insecticides in wetlands of Canada's Prairie Pothole Region[J]. PLoS One, 2014, 9(3): e92821.
- [45] YAMAMOTO A, TERAOKA T, HISATOMI H, et al. Evaluation of river pollution of neonicotinoids in Osaka City (Japan) by LC/MS with dopant-assisted photoionisation[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2012, 14(8): 2189-2194.
- [46] SÁNCHEZ-BAYO F, HYNE R V. Detection and analysis of neonicotinoids in river waters-Development of a passive sampler for three commonly used insecticides[J]. Chemosphere, 2014, 99(3): 143-151.
- [47] CASADO J, SANTILLO D, JOHNSTON P. Multi-residue analysis of pesticides in surface water by liquid chromatography quadrupole-Orbitrap high resolution tandem mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2018, 1024: 1-17.
- [48] MOSCHET C, WITTMER I, SIMOVIC J, et al. How a complete pesticide screening changes the assessment of surface water quality [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(10): 5423-5432.
- [49] TSABOULA A, PAPADAKIS E N, VRYZAS Z, et al. Environmental and human risk hierarchy of pesticides: A prioritization method, based on monitoring, hazard assessment and environmental fate[J]. Environment International, 2016, 91: 78-93.
- [50] CCANCCAPA A, MASÍÁ, A, NAVARRO-ORTEGA, A, et al. Pesticides in the Ebro River basin: Occurrence and risk assessment[J]. Environmental Pollution, 2016, 211: 414-424.
- [51] MASÍÁ A, CAMPO J, NAVARRO-ORTEGA A, et al. Pesticide monitoring in the basin of Llobregat River (Catalonia, Spain) and comparison with historical data[J]. Science of the Total Environment, 2015, 503/504: 58-68.
- [52] GONZALEZREY M, TAPIE N, LE M K, et al. Occurrence of pharmaceutical compounds and pesticides in aquatic systems[J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 96(1-2): 384-400.
- [53] ZOUMENOU B Y M, AÍNA M P, TOKO I I, et al. Occurrence of acetamiprid residues in water reservoirs in the cotton basin of northern benin[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2019, 102: 7-12.
- [54] IANCU V I, PETRE J, GALAON T, et al. Occurrence of neonicotinoid residues in Danube river and tributaries[J]. Revista De Chimie, 2019, 70(1): 313-318.
- [55] SPOSITO J C V, MONTAGNER C C, CASADO M, et al. Emerging contaminants in Brazilian rivers: Occurrence and effects on gene expression in zebrafish (*Danio rerio*) embryos[J]. Chemosphere, 2018, 209: 696-704.
- [56] ROCHA M P, DOURADO P L R, RODRIGUES M S, et al. The influence of industrial and agricultural waste on water quality in the Água Boa stream (Dourados, Mato Grosso do Sul, Brazil) [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2015, 187(7): 442-454.
- [57] CHAU N D G, SEBESVARI Z, AMELUNG W, et al. Pesticide pollution of multiple drinking water sources in the Mekong Delta, Vietnam: Evidence from two provinces[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(12): 9042-9059.
- [58] ZAHOOR M. Adsorption of imidacloprid on powdered activated carbon and magnetic activated carbon [J]. Chemical & Biochemical Engineering Quarterly, 2011, 25(1): 55-63.
- [59] VOORHEES J P, ANDERSON B S, PHILLIPS B M, et al. Carbon treatment as a method to remove imidacloprid from agriculture runoff [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2017, 99(2): 1-3.
- [60] PANIC S, RAKIĆ D, GUZSVÁNY V, et al. Optimization of thiamethoxam adsorption parameters using multi-walled carbon nanotubes by means of fractional factorial design[J]. Chemosphere, 2015, 141: 87-93.

- [61] PANIC S, GUZSVÁNY V, KÓNYA, Z, et al. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of thiamethoxam adsorption by multi-walled carbon nanotubes[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2017, 14(6): 1297-1306.
- [62] TAHA S M, AMER M E, ELMARSAFY A E, et al. Adsorption of 15 different pesticides on untreated and phosphoric acid treated biochar and charcoal from water[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(4): 2013-2025.
- [63] MANDAL A, SINGH N. Optimization of atrazine and imidacloprid removal from water using biochars; Designing single or multi-staged batch adsorption systems[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2017, 220(3): 637-645.
- [64] ZHANG P, SUN H, 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.
- [65] TRAN V S, NGO H H, GUO W, et al. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 182: 353-363.
- [66] MANDAL A, SINGH N, NAIN L. Agro-waste biosorbents: Effect of physico-chemical properties on atrazine and imidacloprid sorption[J]. *Journal of Environmental Science and Health (Part B)*, 2017, 52(9): 671-682.
- [67] NARAYANAN N, GUPTA S, GAJBHIYE V T, et al. Optimization of isotherm models for pesticide sorption on biopolymer-nanoclay composite by error analysis[J]. *Chemosphere*, 2017, 173: 502-511.
- [68] LIU G, LI L, XU D, et al. Metal-organic framework preparation using magnetic graphene oxide- β -cyclodextrin for neonicotinoid pesticide adsorption and removal[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 175: 584-591.
- [69] 张媛媛, 路海燕, 王兵, 等. 微滤去除水中吡虫啉和啉虫脒[J]. *中国食品学报*, 2015, 15(7): 125-130.
- [70] ZHANG Y Y, LU H Y, WANG B, et al. Removal of imidacloprid and acetamiprid in aqueous solution by microfiltration[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2015, 15(7): 125-130 (in Chinese).
- [71] 李斌, 殷桃, 张媛媛, 等. 紫外光照射降解水中吡虫啉和啉虫脒的研究[J]. *现代食品科技*, 2014(5): 145-149.
- [72] LI B, YIN T, ZHANG Y Y, et al. Degradation of imidacloprid and acetamiprid in aqueous solution by ultraviolet irradiation[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2014(5): 145-149 (in Chinese).
- [73] CRUZ-ALCALDE A, SANS C, ESPLUGAS S. Priority pesticides abatement by advanced water technologies: The case of acetamiprid removal by ozonation[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599/600: 1454-1461.
- [74] ZHAO Q, GE Y, ZUO P, et al. Degradation of Thiamethoxam in aqueous solution by ozonation: Influencing factors, intermediates, degradation mechanism and toxicity assessment[J]. *Chemosphere*, 2016, 146: 105-112.
- [75] YIN K, DENG Y X, LIU C B, et al. Kinetics, pathways and toxicity evaluation of neonicotinoid insecticides degradation via UV/Chlorine Process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 346: 298-306.
- [76] MITSIKA E E, CHRISTOPHORIDIS C, FYTIANOS K. Fenton and Fenton-like oxidation of pesticide acetamiprid in water samples: Kinetic study of the degradation and optimization using response surface methodology[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(9): 1818-1825.
- [77] PAPOUTSAKIS S, PULGARIN C, OLLER I, et al. Enhancement of the Fenton and photo-Fenton processes by components found in wastewater from the industrial processing of natural products: The possibilities of cork boiling wastewater reuse[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 890-896.
- [78] ZBILJIC J, GUZSVÁNY V, VAJDLE O, et al. Determination of H_2O_2 by MnO_2 modified screen printed carbon electrode during Fenton and visible light-assisted photo-Fenton based removal of acetamiprid from water[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 755: 77-86.
- [79] CARRA I, SÁNCHEZ PÉREZ J A, MALATO S, et al. Application of high intensity UVC-LED for the removal of acetamiprid with the photo-Fenton process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 264: 690-696.
- [80] CARRA I, SIRTORI C, PONCE-ROBLES L, et al. Degradation and monitoring of acetamiprid, thiabendazole and their transformation products in an agro-food industry effluent during solar photo-Fenton treatment in a raceway pond reactor[J]. *Chemosphere*, 2015, 130: 73-81.
- [81] MEIJIDE J, GÓMEZ J, PAZOS M, et al. Degradation of thiamethoxam by the synergetic effect between anodic oxidation and Fenton reactions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 319: 43-50.
- [82] WANG Y, ZHAO H, LI M, et al. Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147: 534-545.
- [83] ZHAO H, QIAN L, CHEN Y, et al. Selective catalytic two-electron O_2 reduction for onsite efficient oxidation reaction in heterogeneous electro-Fenton process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 332: 486-498.
- [84] O'BOCKRIS M J. A primer on electrocatalysis[J]. *J Serb Chem Soc*, 2005, 70: 475-487.
- [85] YAO Y, TENG G, YANG Y, et al. Electrochemical oxidation of acetamiprid using Yb-doped PbO_2 electrodes: Electrode characterization, influencing factors and degradation pathways[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 211: 456-466.
- [86] GAYEN P, CHEN C, ABIADI J T, et al. Electrochemical oxidation of Atrazine and Clothianidin on Bi-doped $SnO_2-Ti_n O_{2n-1}$ electrocatalytic reactive electrochemical membranes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(21): 12675-12684.
- [87] LEBIK-ELHADI H, FRONTISTIS Z, AIT-AMAR H, et al. Electrochemical oxidation of pesticide thiamethoxam on boron doped diamond anode: Role of operating parameters and matrix effect[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 116: 535-541.
- [88] SHESTAKOVA M, SILLANPAA M. Electrode materials used for electrochemical oxidation of organic compounds in wastewater[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2017, 16(2): 223-238.
- [89] YAO Y, HUANG C, YANG Y, et al. Electrochemical removal of thiamethoxam using three-dimensional porous PbO_2-CeO_2 composite electrode: Electrode characterization, operational parameters optimization and degradation pathways[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350: 960-970.
- [90] YANG H, LIU H, HU Z, et al. Consideration on degradation kinetics and mechanism of thiamethoxam by reactive oxidative species

- (ROs) during photocatalytic process[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 245: 24-33.
- [89] RÓZSA G, NÁFRÁDI M, ALAPI T, et al. Photocatalytic, photolytic and radiolytic elimination of imidacloprid from aqueous solution: Reaction mechanism, efficiency and economic considerations[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 250: 429-439.
- [90] RÓZSA G, KOZMÉR Z, ALAPI T, et al. Transformation of Z-thiacloprid by three advanced oxidation processes: Kinetics, intermediates and the role of reactive species[J]. Catalysis Today, 2017, 284: 187-194.
- [91] JOSÉ FENOLL, GARRIDO I, PILAR HELLÍN, et al. Photodegradation of neonicotinoid insecticides in water by semiconductor oxides[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(19): 15055-15066.
- [92] ONG W, TAN L, NG Y, et al. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability? [J]. Chemical Reviews, 2016, 116(12): 7159-7329.
- [93] SUN Y, MENG P, LIU X. Self-assembly of tungstophosphoric acid/acidified carbon nitride hybrids with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity for the degradation of imidacloprid and acetamiprid[J]. Applied Surface Science, 2018, 456: 259-269.
- [94] ŽABAR R, KOMEL T, FABJAN J, et al. Photocatalytic degradation with immobilised TiO₂ of three selected neonicotinoid insecticides: Imidacloprid, thiamethoxam and clothianidin[J]. Chemosphere, 2012, 89: 293-301.
- [95] BANIĆ N D, ABRAMOVIĆ B F, KRSTIĆ J B, et al. Novel WO₃/Fe₃O₄ magnetic photocatalysts: Preparation, characterization and thiacloprid photodegradation[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2019, 70: 264-275.
- [96] SHI E, XU Z, WANG W, et al. Ag₂S-doped core-shell nanostructures of Fe₃O₄@Ag₃PO₄ ultrathin film: Major role of hole in rapid degradation of pollutants under visible light irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 366: 123-132.
- [97] MATZEK L W, CARTER K E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review[J]. Chemosphere, 2016, 151: 178-188.
- [98] FAIZA R, MURTAZA S, ALI K J, et al. Oxidative removal of brilliant green by UV/S₂O₈²⁻, UV/HSO₅⁻, and UV/H₂O₂, processes in aqueous media: A comparative study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 357: 506-514.
- [99] 郑立庆, 林宜动, 李春立, 等. 利用热激活过硫酸钾技术降解噻虫胺[J]. 工业水处理, 2016, 36(3): 66-70.
- ZHENG L Q, LIN Y D, LI C L, et al. Degradation of clothianidin by heat-activated potassium persulfate process[J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(3): 66-70 (in Chinese).
- [100] 陈晓畅, 陈景文, 杨萍, 等. 均相 Co/PMS 系统降解吡虫啉的影响因素及降解途径研究[J]. 环境科学, 2007, 28(12): 2816-2820.
- CHEN X Y, CHEN J W, YANG P, et al. Influential factors and degradation pathway of imidacloprid by homogeneous Co/PMS system [J]. Environmental Science, 2007, 28(12): 2816-2820 (in Chinese).
- [101] WANG J, WANG S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1502-1517.
- [102] CARRA I, SÁNCHEZ PÉREZ J, MALATO S, et al. Performance of different advanced oxidation processes for tertiary wastewater treatment to remove the pesticide acetamiprid[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2014, 91: 72-81.
- [103] ACERO J L, REAL F J, JAVIER BENITEZ F, et al. Degradation of neonicotinoids by UV irradiation: Kinetics and effect of real water constituents[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 211: 218-226.
- [104] CHEN L, CAI T, CHENG C, et al. Degradation of acetamiprid in UV/H₂O₂ and UV/persulfate systems: A comparative study[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 351: 1137-1146.
- [105] VELA N, FENOLL, JOSÉ, GARRIDO I, et al. Reclamation of agro-wastewater polluted with pesticide residues using sunlight activated persulfate for agricultural reuse[J]. Science of The Total Environment, 2019, 660: 923-930.
- [106] 邝凡, 张宁, 胡威. 微生物降解新烟碱类农药研究进展[J]. 赣南师范大学学报, 2019(3): 85-89.
- KUANG F, ZHANG N, HU W, et al. Advances in biodegradation of neonicotinoid pesticides[J]. Journal of Gannan Normal University, 2019(3): 85-89 (in Chinese).
- [107] WANG G, YUE W, 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.
- [108] WANG G, ZHAO Y, GAO H, et al. Co-metabolic biodegradation of acetamiprid by *Pseudoxanthomonas* sp. AAP-7 isolated from a long-term acetamiprid-polluted soil[J]. Bioresource Technology, 2013, 150: 259-265.
- [109] ZHOU L, ZHANG L, SUN S, et al. Degradation of the neonicotinoid insecticide acetamiprid via the N-carbamoylimine derivate (IM-1-2) mediated by the nitrile hydratase of the nitrogen-fixing bacterium *Ensifer meliloti* CGMCC 7333 [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(41): 9957-9964.
- [110] PHUGARE S S, KALYANI D C, GAIKWAD Y B, et al. Microbial degradation of imidacloprid and toxicological analysis of its biodegradation metabolites in silkworm (*Bombyx mori*) [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 230: 27-35.
- [111] HE X, WUBIE A J, DIAO Q, et al. Biodegradation of neonicotinoid insecticide, imidacloprid by restriction enzyme mediated integration (REMI) generated *Trichoderma* mutants[J]. Chemosphere, 2014, 112: 526-530.
- [112] HUSSAIN S, HARTLEY C J, SHETTIGAR M, et al. Bacterial biodegradation of neonicotinoid pesticides in soil and water systems[J]. FEMS Microbiology Letters, 2016, 363(23): 1-13.
- [113] PHUGARE S S, JADHAV J P. Biodegradation of acetamiprid by isolated bacterial strain *Rhodococcus* sp. BCH2 and toxicological analysis of its metabolites in silkworm (*Bombax mori*) [J]. CLEAN-Soil, Air, Water, 2015, 43(2): 296-304.
- [114] KANJILAL T, BHATTACHARJEE C, DATTA S. Bio-degradation of acetamiprid from wetland wastewater using indigenous *Micrococcus luteus* strain SC 1204: Optimization, evaluation of kinetic parameter and toxicity[J]. Journal of Water Process Engineering, 2015, 6: 21-31.